

华北晚古生代成煤沼泽微环境与煤中硫的成因关系研究*

汤达祯 杨 起 周春光 康西栋 刘大锰 黄文辉

(中国地质大学, 北京 100083)

摘要 通过采用新建和改造后的煤相参数(凝胶化程度、植物结构保存指数、植物指数、搬运指数、地下水影响指数、水介质指标和沼泽类型指数等), 探讨了华北晚古生代成煤沼泽微环境与煤中硫的成因关系. 研究表明, 受海水明显影响的煤层, 对于煤中硫的聚集, 水介质特征在诸多沼泽微环境控制因素中发挥着主导作用; 淡水沼泽中硫的聚集与植物类型、水动力条件及覆水深度关系更为密切. 硫同位素地质分馏效应反映出煤中硫的聚集经历了多阶段演化. 煤中黄铁矿硫的形成早于有机硫, 其硫同位素 $d^{34}S_p$ 值明显低于有机硫的 $d^{34}S_p$ 值. 海水影响的煤中, 硫聚集时间的跨度大, 硫同位素分布发散, 煤的含硫量高. 受淡水影响的煤, 硫的聚集主要发生在同生-准同生阶段和早期成岩阶段, 硫的含量低且以有机硫为主.

关键词 华北 晚古生代煤 煤相 煤中硫 聚硫机制

1 地质背景

华北晚古生代含煤岩系分布区域辽阔, 煤炭资源量大, 在我国煤炭生产中占有重要地位^[1]. 随着储量的消耗和开采深度的加大, 区内高硫煤和中高硫煤在保有储量中的比例不断增多, 煤中硫的赋存特征和地质成因研究对于低硫煤的生产、加工和利用意义十分重要. 本文分别以大同矿区 5、8 号煤层, 太原西山矿区 8 号煤层, 霍州矿区 9、10 号煤层及淮南矿区 B 煤组主采煤层为对象, 分别就不同含硫类型煤的原始泥炭沼泽环境与硫的成因关系进行了对比研究.

1.1 大同矿区 5、8 号煤层

5、8 号煤分别位于石炭系太原组中部和下部. 8 号煤层位稳定, 厚度变化小, 煤厚 3~11 m, 一般 6 m. 直接顶板为碳质泥岩或砂质泥岩, 局部为海相泥灰岩; 直接底板为砂质泥岩或泥岩. 8 号煤层主要在三角洲平原基础上发育, 泥炭堆积后, 海水侵漫导致煤的硫分明显增高, 硫分平均值为 2.09%. 5 号煤厚 0.7~16.6 m, 一般厚 7 m, 其厚度变化大, 煤层结构复杂, 含粉砂岩、泥岩夹矸 3~5 层. 顶底板由碳质泥岩、砂质泥岩和粉砂岩构成. 5 号煤总体聚集于三角洲平原, 硫分平均值仅 0.5%.

1.2 西山矿区 8 号煤层

煤层产于太原组中部毛儿沟段, 煤厚 2.0~4.4 m, 平均 2.9 m. 顶、底板分别为庙沟灰岩和

2000-05-23 收稿

* 国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 49632090)和国家自然科学基金资助项目(批准号: 49572129)

屯兰砂岩。煤层形成于三角洲平原环境, 泥炭聚集时海水影响明显, 海相盖层发育过程进一步促进了硫在煤层中的富集, 煤的硫分平均为 2.63%。

1.3 霍州矿区 9, 10 号煤层

9, 10 号煤层位于太原组中下部, 前者厚 1 m 左右, 直接顶板为灰岩, 局部为薄层海相泥岩; 后者厚 1.83~4.17 m, 富含黄铁矿结核, 底板为泥岩。两煤层之间常为一平均厚约 20 cm 的泥岩或粉砂岩隔开, 在局部地区发生合并。9, 10 号煤层聚积于滨岸带的泻湖潮坪环境, 海水影响强烈, 平均硫分分别高达 3.05% 和 4.08%。

1.4 淮南矿区 B 煤组

研究的 B₆, B₇ 和 B₈ 煤层位于下石盒子组二煤段, 各层煤平均厚度都在 2~3 m 之间; 顶、底板大多为泥岩, 局部是砂岩; 三层煤沉积背景相似, 都是形成于以淡水为主、局部受半咸水影响的三角洲平原环境, 煤的硫分平均值仅为 0.24%~0.50%。B₆ 煤层顶板泥岩有时产出舌形贝, 海水曾明显介入。

2 煤相参数与煤的含硫性变化

2.1 凝胶化程度与硫

泥炭聚集时的生物化学凝胶化作用取决于原始质料、相、水及离子供给、酸碱性和氧化还原条件^[2-4]。镜质组含量是衡量凝胶化程度最直接的标尺。煤的全硫量(S_{td})与镜质组含量(V)明显呈正相关(图 1a)。

2.2 成煤植物类型与硫

植物结构保存指数 $TPI = (\text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{丝质体} + \text{半丝质体}) / (\text{基质镜质体} + \text{粗粒体} + \text{碎屑惰质体} + \text{碎屑镜质体})$ 是反映植物类别的参数, 其数值越大, 表示成煤植物中木本植物比草本植物所占的比例越大。在 TPI 与煤的全硫量之间未能建立确定的关系, 相对于泥炭沼泽其它因素如沼泽水介质来说, 成煤植物类型对硫聚集作用的影响相对较小(图 1(b))。

根据与木本植物和草本植物亲疏关系不同的显微组分组合, 可以构建另一个反映成煤植物类型的参数——植物指数 $VI = (\text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{树脂体} + \text{木栓质体} + \text{团块镜质体} + \text{丝质体} + \text{半丝质体}) / (\text{基质镜质体} + \text{碎屑镜质体} + \text{碎屑惰质体} + \text{碎屑壳质体} + \text{孢子体} + \text{角质体})$ 。大同 5, 8 号煤层和霍州 9 号煤层的 VI 值较高(> 1), 显示木本植物所占比例较多。与 TPI 同样的原因, VI 与煤的含硫性之间关系也不确定。

2.3 水文条件与硫

沼泽水动力条件越强, 流水携带的氧越易破坏利于硫聚集的还原环境。搬运指数 $TI = (\text{碎屑壳质体} + \text{碎屑镜质体} + \text{碎屑丝质体} + \text{团块镜质体} + \text{树脂体} + \text{孢子体} + \text{角质体}) / (\text{丝质体} + \text{半丝质体} + \text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{基质镜质体} + \text{粗粒体})$ 反映的是沼泽水动力状况, 它与煤的全硫量互为消长(图 1c)。搅动的水流在对植物遗体破碎改造的同时, 会带入更多的无机碎屑, 导致煤的灰分增加, 在研究样品中, 煤的灰分与硫分成反比。

沼泽覆水条件可由地下水影响指数 $GWI = (\text{胶质镜质体} + \text{团块镜质体} + \text{碎屑镜质体} + \text{原煤灰分}) / (\text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{基质镜质体})$ 表征。地下水位越高, GWI 值越大, 硫的富集性越低, 这与水动力条件对硫的制约关系一致。

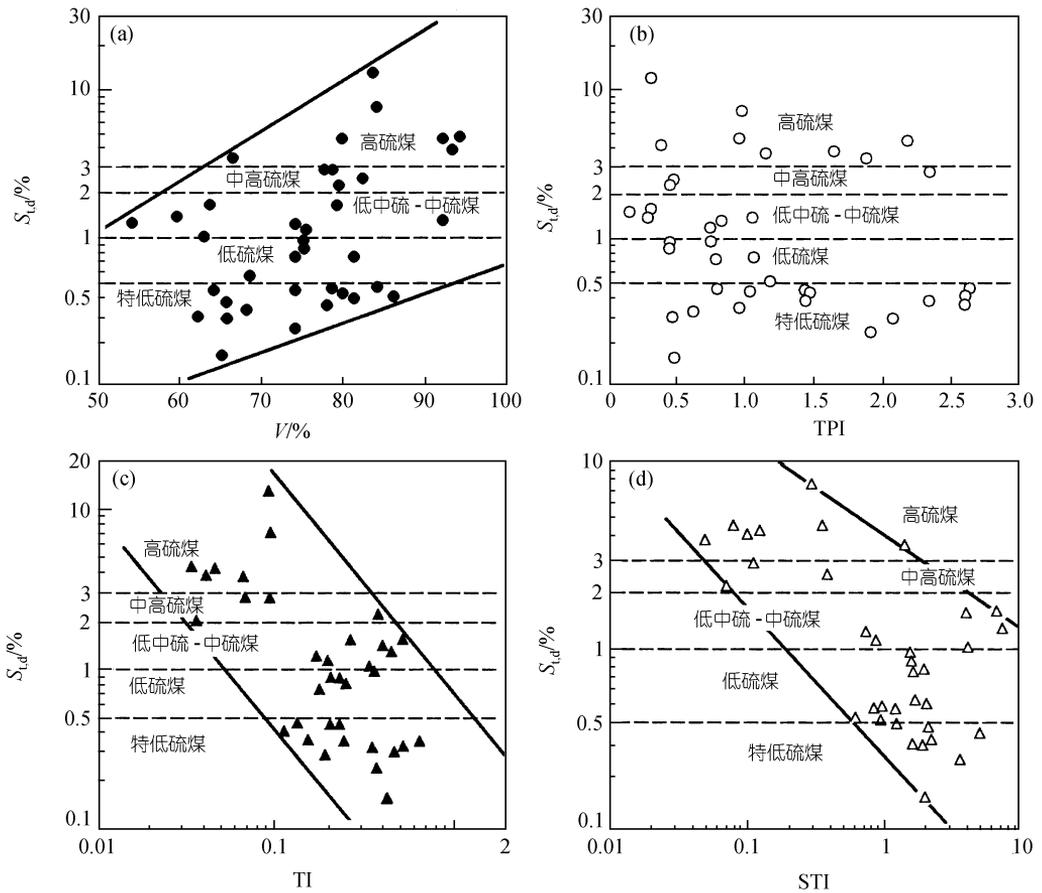


图 1 煤的含硫量与煤相参数关系图

2.4 沼泽水介质与硫

受海水影响的煤层, 其 Sr/Ba 比值大于受淡水影响的煤层. 煤的全硫量随着 Sr/Ba 比值增大而增高(图 2a). 咸水沉积富集重稀土, 淡水沉积富集轻稀土. 随着稀土配分比值 $(La/Lu)_n$ 的减小, 即随着海水影响程度的增强, 煤的含硫量增高(图 2b).

2.5 泥炭沼泽类型与硫

根据煤岩成分的组合, 这里采用沼泽类型指数 $STI = (\text{微壳质煤} + \text{微亮煤} + \text{微暗煤} + \text{微碎屑惰质煤} + \text{微粗粒煤} + \text{微三合煤} + \text{原煤灰分}) / (\text{微镜煤} + \text{微丝煤} + \text{微半丝煤})$, 可区分出停滞沼泽 ($STI < 0.1$)、过渡沼泽 ($1 \geq STI \geq 0.1$) 和流水沼泽 ($STI > 1$) 3 种类型. 煤的含硫量随着沼泽类型指数的降低而增高, 即停滞沼泽利于中高硫煤和高硫煤的形成, 而流水沼泽利于特低硫煤和低硫煤的形成(图 1d).

3 泥炭沼泽演化与硫的聚集

煤层含硫性垂直向上的变化是沼泽微环境演化的结果. 以下通过分别形成于淡水背景和微咸水~咸水背景下的两层煤的重点解剖, 探讨这种内在成因的关系.

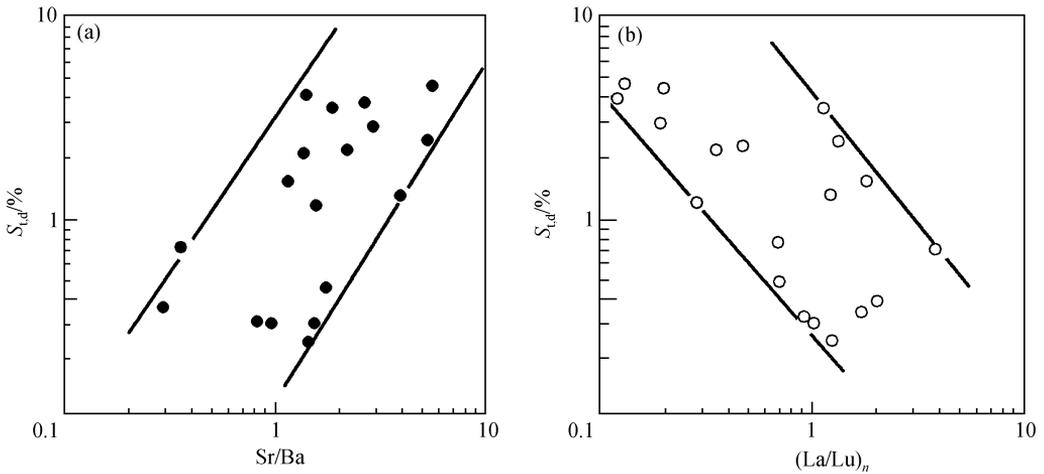


图 2 煤的全硫量与沼泽水介质参数关系图

3.1 大同 5 号煤层泥炭沼泽演化与硫的聚集

煤层顶部和底部镜质组含量(V)最高, 分别为 78%和 86%; 惰质组含量(I)则在煤层中部最高, 达到 29%; 煤层下部壳质组含量(E)高于上部, 最大值为 16%. 泥炭堆积早期, 水体流动性较大, 覆水较深, 流水携带大量以孢子体为主的壳质组在沼泽中堆积. 煤层最底部, GI 值和 V/I 值分别为 16.23 和 23.68, 代表了泥炭沼泽化始于分流间地区的浅水湖岸环境; GI 值和 V/I 值自下而上减小, 凝胶化作用在泥炭沼泽演化过程中呈减弱趋势. 沼泽地下水位经历了两次由高→低→高的变化, 但总体表现为水位上升的变化, 从地下水影响指数 GWI 的由大→小→大两次波动得以体现. 沼泽演化过程中曾出现 3 次草本植物占很大比例和两次木本植物占绝对优势的沼泽类型, 以 TPI 值出现 3 次最低值(分别为 1.02, 1.17 和 0.94)和两次最高值(均为 2.60)为特征. TI 值垂直向上由小增大, 反映了水动力条件由弱增强的变化. 值得指出的是, 高的 TI 值正好对应于 TPI 低值, 说明覆水加深、草本植物繁盛和水体搅动增强发生密切联系. 有机硫同位素 $d^{34}S_o$. 垂向显示高→低→高数值变化, 指示了沼泽水介质的还原性低→高→低的交替过程. 5 号煤层偏上部分受微咸水影响迹象明显, 不仅煤分层出现 $d^{34}S_o$ 最低值, 其中的两层夹矸含量分别为 83×10^{-6} 和 70×10^{-6} , Sr/Ba 比值分别为 1.39 和 0.58, 也都明显高于顶、底板及其它夹矸层. 泥炭沼泽演化末期, 还原性突然降低, $d^{34}S_o$ 值的增高表明淡水影响程度加强, 这与煤层顶板为冲积平原决口扇沉积相吻合(图 3)^[5-7].

5 号煤层总体形成于淡水环境, 煤的含硫量虽然较低, 但硫在煤层中的分布变化仍然明显受控于沼泽微环境的演化, 表现出淡水沼泽中硫的聚集与植物类型、水动力条件及覆水深度关系更为密切.

3.2 霍州 9, 10 号煤层泥炭沼泽演化与硫的聚集

煤相参数(图 4)反映出, 煤层形成过程泥炭沼泽演化特点是: 凝胶化程度呈逐渐增强趋势; 主要成煤植物经历了从木本植物→草本植物→木本植物→草本植物的变化; 沼泽水动力状态由强变弱; 地下水位由高降低.

除了上述因素, 煤层受水介质条件的影响特别显著. 煤层底部 $d^{34}S_o$ 为低的正值, 反映泥

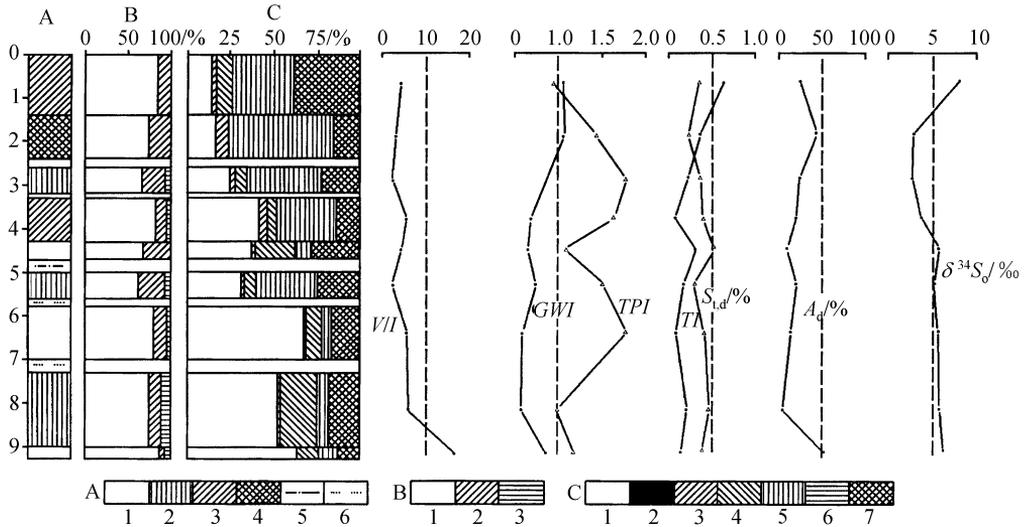


图 3 大同吴家窑矿 5 号煤层泥炭沼泽演化与含硫性关系图

A. 宏观煤岩柱状: 1—光亮煤; 2—半亮煤; 3—半暗煤; 4—暗淡煤; 5—砂质泥岩; 6—粉砂岩. B. 显微组分分布: 1—镜质组; 2—惰质组; 3—壳质组. C. 显微煤岩类型: 1—微镜煤; 2—微壳质煤; 3—微惰煤; 4—微亮煤; 5—微镜惰煤; 6—微暗煤; 7—微三合煤

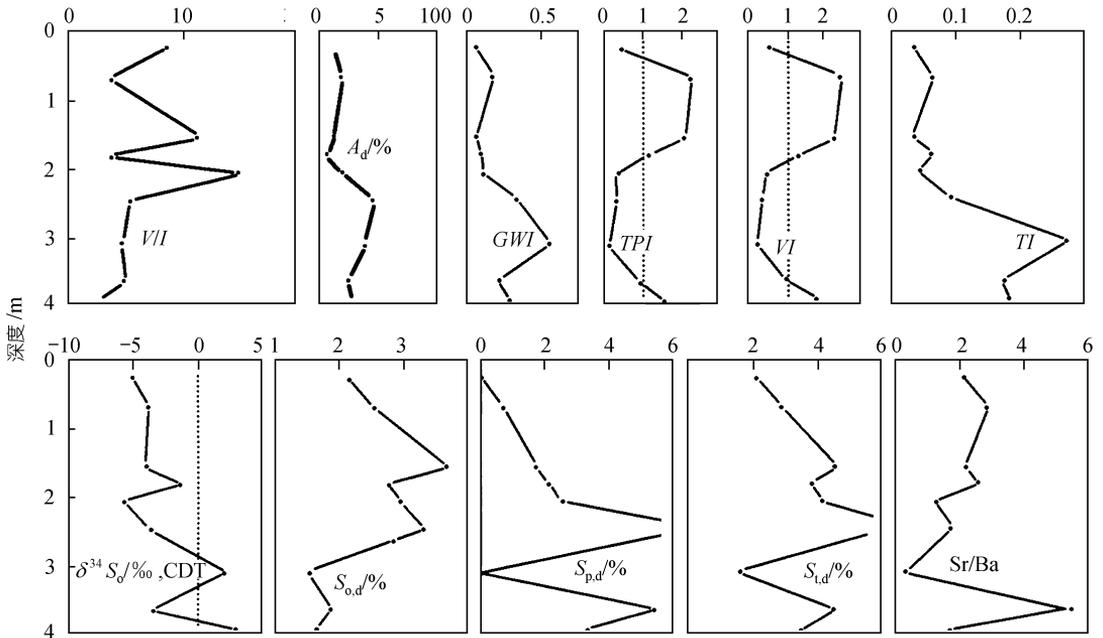


图 4 霍州曹记矿 9, 10 号煤层煤相参数与含硫性垂向变化

炭堆积的初始阶段, 淡水影响使硫还原菌的活动性受到限制, 生物化学硫同位素分馏效应不强, 随后海水影响导致硫还原菌活动性大为增强, $\delta^{34}S_o$ 一直呈现为负值. 在煤层的下部, Sr/Ba 比值显示一个突出的最大值(5.68), 其它煤相参数也同时有极值出现, 这是泥炭堆积过程一次海侵的证据, 除开此分层, Sr/Ba 比值往上成增大的总变化趋势. 对应于海水影响较弱的煤层

发育早期, 轻稀土相对富集, $(La/Lu)_n = 1.405$; 随着海水影响的加强, 煤层中、上部重稀土相对富集, $(La/Lu)_n$ 分别为 0.124 和 0.256。

受海水明显影响的霍州 9, 10 号煤层, 水介质特征在诸多沼泽微环境控制因素中起到了决定性作用。

4 煤中硫的聚集机制

煤中硫的聚集是从泥炭化阶段开始, 到成岩阶段甚至变质阶段才最终定型, 这期间发生了极其复杂的生物化学和物理化学变化。

4.1 同生—准同生阶段硫的聚集

随着泥炭的堆积, 早期形成的泥炭被上覆泥炭或水体覆盖, 在厌氧细菌, 尤其是硫酸盐还原菌的作用下, SO_4^{2-} 被还原成 H_2S 。还原条件下, 活性的 Fe^{2+} 比有机质具有优先与 H_2S 反应的能力, 生成铁硫化物。当 H_2S 的产生速率很大, 而 Fe^{2+} 供给十分有限时, 过量的 H_2S 就会与有机质反应生成有机硫^[8-10]。

以霍州 9, 10 号煤层为例, 因其形成于咸水-半咸水环境, 黄铁矿的富集直接起因于海水的影响。首先, 海水富含硫酸盐, 浓度可达 0.03 mol/L, 海水为泥炭沼泽硫酸盐的输入提供了物质保证; 其次, 海水造成了低 Eh 和高 pH 的还原环境, 厌氧细菌尤其是硫酸盐还原菌在偏碱性的还原介质中异常活跃, SO_4^{2-} 迅速被还原而产生大量 H_2S ; 再者, 随泥炭沉积的粘土矿物, 其表面氧化铁被膜及晶格中的高价铁在还原条件下发生迁移, 进而转变成活性 Fe^{2+} ; 此外, 泥炭沼泽的潜水位附近, 富氧水体易与 H_2S 反应, 形成元素硫, 这些元素硫向下渗滤并与泥炭表层以下沉积的非晶质硫化物 $FeS \cdot nH_2O$ 反应, 经历足够的时间(一般需两年以上)完成向黄铁矿的转化。由于海水硫酸盐的供给充足, 此阶段形成的黄铁矿多以自形粒状、莓球状和鱼子状为主, 且硫同位素 $d^{34}S_p$ 值较低。

就形成于淡水影响为主的煤如大同 5 号煤层来说, 由于 SO_4^{2-} 供给有限, 偏酸性的水介质不利于厌氧细菌特别是硫酸盐还原菌的繁殖, 陆源碎屑中含铁矿物的高价铁难以转变成可利用的活性 Fe^{2+} , 虽有丰富的有机质, 也难以产生足够的 H_2S , 故煤层中在此阶段很少有黄铁矿硫和有机硫的聚集。

如图 5 所示, 煤中黄铁矿硫与有机硫同位素有区别, 前者的 $d^{34}S$ 值总是低于后者, 可能反映了最早产生的富 ^{32}S 的 H_2S 首先与 Fe^{2+} 反应生成黄铁矿; 晚期产生的富 ^{34}S 的 H_2S 才与有机质结合, 即有机硫的聚集总是滞后于黄铁矿硫。

4.2 早期成岩阶段硫的聚集

本阶段是黄铁矿硫和有机硫聚集强度相对显著的时期, 对于顶板为海相沉积的煤层更是如此。当泥炭刚刚被上覆海相沉积物覆盖时, 海水硫酸盐的下渗作用会导致泥炭层硫酸盐还原菌异常繁盛, 造成泥炭层的 Eh 值更低, H_2S 的生成量也越大, 加之还原程度的增高促使泥炭中含铁矿物(主要是粘土)的高价铁极大限度的转变为低价铁, 黄铁矿得以大量生成。由于一部分 Fe^{2+} 在同生—准同生阶段被消耗, 此时还原出的 H_2S 超出形成铁硫化物需求, 剩余的 H_2S 便与有机质结合呈有机硫形式产出。桑树勋等人^[11]在研究海南岛红树林泥炭时发现, 埋深 1.5 m 处的泥炭全硫含量和黄铁矿硫含量最高, 有机硫含量在埋深 2 m 处达最大值, 而堆积性泥

炭硫含量却低得多, 这有力地说明早期成岩阶段是煤中硫聚集的顶峰时期。

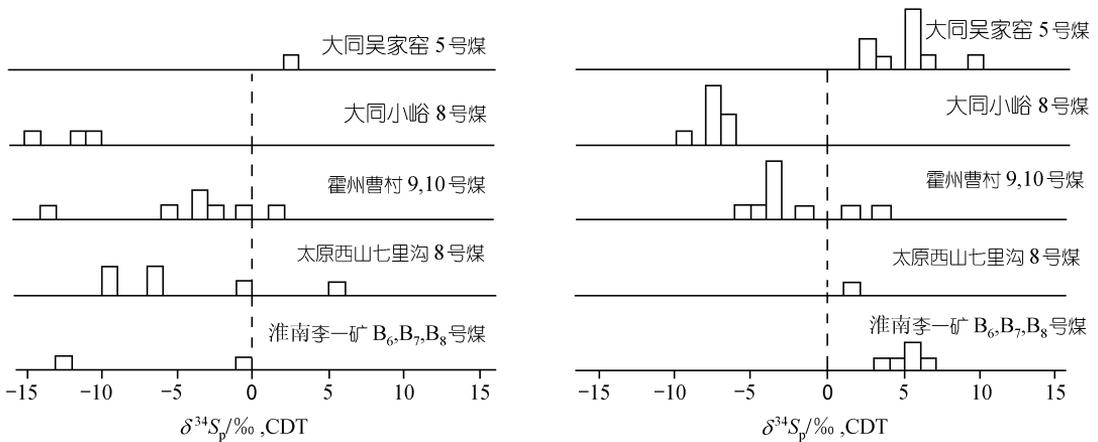


图 5 煤的黄铁矿硫和有机硫同位素分布直方图

霍州煤层的近底部出现一层不含黄铁矿硫的煤分层, 这种现象可能起因于: (1)泥炭沼泽演化初期, 潮坪上的小型水流虽能带入大量的含铁粘土矿物(煤分层的灰分含量高达 19.10%), 但由于流水同时带入新鲜的氧, 形成了不利于高价铁向低价铁转化的弱还原甚至弱氧化的环境, 低价铁的不足, H_2S 只能转向与有机质结合, 造成煤的有机硫含量偏高(1.53% $S_{o,d}$); (2)沼泽的水动力条件很强($TI = 0.275$), 动荡的环境不利于黄铁矿的生成. 在 9, 10 号煤层的顶部也出现一层不含黄铁矿硫的煤分层, 其有机硫含量高达 2.18%, 但其成因却有别于底部分层, 顶部分层以低灰分(5.66% A_d)表明原始铁的供给就相当紧缺, 此外, 上覆海相灰岩或海相泥岩也是贫铁沉积, 其中富含正常海相生物化石, 足以表明其处在一种供氧正常、并非停歇的环境, 不利于高价铁向低价铁转化. 所以, 分层的高有机硫是当时充足的 H_2S 转化取向的必然选择.

早期成岩阶段形成的黄铁矿, 一旦反应时间充分、物质供给(硫酸盐、二价铁)丰富、还原条件满足, 往往以粒径或块度较大的块状和结核状黄铁矿为特征, S/Fe 原子比和 S, Fe 含量高, 硫同位素 $\delta^{34}S_p$ 值偏低. 对于淡水影响的煤层, 随着泥炭埋藏, 层内还原性增强, 硫酸盐还原菌在一定深度范围内活动性加强, 陆源粘土表面的 Fe_2O_3 被膜转化为 Fe^{2+} , 在此阶段黄铁矿硫和有机硫都有一定程度增加, 但其强度无法与海水影响的煤层相比.

4.3 晚期成岩阶段硫的聚集

随着上覆沉积物的增厚, 泥炭进一步被压实和固结. 泥炭层内部的还原性仍然很强, 但由于盖层阻隔, 沉积场所向下的物质供应已受到限制, 反应体系开始封闭, 泥炭孔隙水中富 ^{34}S 的硫酸盐还原产生 H_2S , 由此形成的黄铁矿和有机硫其硫同位素($\delta^{34}S_p$ 和 $\delta^{34}S_o$)更偏正值. 在压实影响下, 凝胶化程度较高的镜质组和粗粒体孔隙小, 丝质体孔隙大, 这一阶段形成的黄铁矿明显承袭植物细胞组织形态、呈孔隙充填状产出, 而有机硫的形成已不重要.

4.4 后生阶段硫的聚集

本阶段硫的加入主要是黄铁矿硫, 它是由地下水携带溶解的 Fe^{2+} 沿煤层节理或裂隙渗滤时与煤层中产生的 H_2S 反应形成的. 这种 H_2S 明显是最富 ^{34}S 的残余硫酸盐还原而成, 此时

产生的黄铁矿没有固定晶形, 充填节理或裂隙, 斜穿层理甚至切割显微组分, 黄铁矿的 $d^{34}S_p$ 也呈最大值。

5 结论

(1) 形成于淡水环境的煤, 其含硫量虽然较低, 但硫在煤层中的分布变化仍然明显受控于沼泽微环境的演化, 具体表现为淡水沼泽中硫的聚集与植物类型、水动力条件及覆水深度关系更为密切。受海水明显影响的煤层, 对于煤中硫的聚集, 水介质特征在诸多沼泽微环境控制因素中发挥着主导作用。

(2) 煤中硫的聚集经历了多阶段演化。通常情况下, 煤中硫的聚集开始于同生—准同生阶段, 在早期成岩阶段达到最高潮, 晚期成岩和后生阶段只有少量硫的聚集。煤中黄铁矿硫早于有机硫形成, 其硫同位素 $d^{34}S_p$ 值明显低于有机硫的 $d^{34}S_o$ 值。煤中硫聚集时间的跨度越大, 硫同位素分布越发散, 煤的全硫量越高。

(3) 受海水直接或间接影响的华北晚古生代煤(如大同 8 号煤层、太原西山 8 号煤层、霍州 9、10 号煤层以及淮南 B_6 煤层), 硫的聚集在上述 4 个阶段都曾发生, 导致煤的含硫量偏高。泥炭沼泽演化及其后续影响使硫的聚集过程中硫酸盐的供给充足, 泥炭在体系开放和体系封闭状态都有聚硫作用发生, 不同阶段黄铁矿形态大小各异, 而煤中有机硫则主要形成于早期成岩阶段。

(4) 受淡水影响的煤(如大同 5 号煤层、 B_7 、 B_8 煤层), 硫的聚集主要发生在同生—早期成岩阶段, 硫的含量低且以有机硫为主。可利用 Fe^{2+} 的原始不足, 加之与有机质结合形成螯合物的消耗, Fe^{2+} 和 H_2S 反应后生成黄铁矿的量有限; 淡水介质中厌氧细菌不活跃, 硫酸盐的转化产物 H_2S 也较有限, 除煤的全硫量总体受到限制外, 有机硫含量也很低。

参 考 文 献

- 1 杨 起. 中国的煤炭资源. 见:《共同走向科学》——百名院士科技系列报告集(上). 北京: 新华出版社, 1997. 276~286
- 2 Flores R M. Geologic and geomorphic controls of coal development in some Tertiary Rocky Mountain basins, USA. *Int J Coal Geol*, 1993, 23: 43~73
- 3 Hacquebard P A. Petrology and facies studies of the Carboniferous coals at Mabou Mines and the Port Hood, St. Rose and Sydney coalfields of Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada. *Int J Coal Geol*, 1993, 24: 7~46
- 4 Kalkreuth W D, McIntyre D J, Richardson R J H. The geology, petrography and palynology of Tertiary coals from the Eureka Sound Group at Strathcona Fiord and Bache Peninsula, Ellesmere Island, Arctic Canada. *Int J Coal Geol*, 1993, 24: 75~111
- 5 Price F T, Shieh Y H. Correlation between the $d^{34}S$ of pyritic and organic sulfur in coal and oil shale. *Chemical Geology (Isot Geosci Sect)*, 1986, 58: 333~337
- 6 Prosser D J, Daws J A, Fallick A E, et al. The occurrence and $d^{34}S$ of authigenic pyrite in Middle Jurassic Brent Group sediments. *Journal Petrol Geol*, 1994, 17(4): 407~428
- 7 Spiker E C, Pierce B S, Bates A L, et al. Isotopic evidence for the source of sulfur in the Upper Freeport coal bed (west-central Pennsylvania, USA). *Chemical Geology*, 1994, 114: 115~130
- 8 Berner R A. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 605~615
- 9 Francois R. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 17~27
- 10 Canfield D E, Berner R A. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 645~660
- 11 桑树勋, 刘焕杰, 施 健. 海南岛红树林泥炭中硫及其成因研究. *煤田地质与勘探*, 1993, 21(1): 12~17