

内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现

代世峰 任德贻 李生盛

(中国矿业大学煤炭资源教育部重点实验室, 北京 100083; 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系, 北京 100083.
E-mail: dsf@mail.edu.cn)

摘要 运用仪器中子活化分析、电离耦合等离子体质谱、X射线荧光光谱、带能谱仪的扫描电子显微镜等方法对内蒙古准格尔煤田主采 6 号煤层的矿物学和地球化学进行了研究. 结果表明, 镓在全层煤样中的含量均值为 $44.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 镓在主采分层(亦是镓富集的分层)中的含量为 $30.1\sim 76.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值为 $51.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 远超出煤中镓的工业品位($30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 这些分层的厚度占整个煤层厚度的 81.9%. 煤的高温(550)灰化产物中镓亦显著富集, 主采分层灰化产物中镓的含量为 $62.2\sim 178 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值为 $89.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 煤中超常富集的勃姆石是镓的主要载体, 镓在勃姆石中的含量均值为 0.09%, 勃姆石在全层煤样中的含量为 6.1%, 在主采分层中的含量均值为 7.5%. 勃姆石是泥炭聚积期间盆地北部隆起的本溪组风化壳铝土矿的三水铝石胶体溶液被短距离带入泥炭沼泽中, 在泥炭聚积阶段和成岩作用早期经压实脱水凝聚而形成. 初步估算表明, 该镓矿床镓的保有储量为 $6.3 \times 10^4 \text{ t}$, 预测储量为 $8.57 \times 10^5 \text{ t}$, 为超大型镓矿床. 准格尔煤田所处的特殊的古地理位置和煤中镓的特殊地质载体, 决定了该矿床是目前为止世界上独特的镓矿床类型. 与镓共伴生的稀土元素在主采分层及其灰化产物中的含量均值分别为 255 和 $830.36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 由于勃姆石的主要组成为 Al, 因此铝和稀土元素亦是可资利用资源.

关键词 煤 超大型镓矿床 勃姆石 准格尔煤田

镓、锗、钒和铀是煤中的伴生的有益元素. 20 世纪 50 年代到 70 年代, 中国煤炭和地矿部门在地质勘探中, 对煤中 U, Ge 和 Ga 等有用的伴生元素进行过调查研究. 近 20 年来, 中国学者对煤中微量元素的富集机理及其环境影响进行了大量的深入研究. 在煤中金属元素成矿研究和利用方面, 锗是开发利用最好的元素, 并陆续发现了几个大型和超大型煤锗矿床, 如云南临沧锗矿床和内蒙古乌兰图嘎锗矿床. 但对煤中镓的成矿机理和煤型镓矿床的发现一直未有突破性进展.

镓属于典型分散元素, 自然界中很难形成独立的矿床, 镓资源的主要来源为铝土矿^[1]. 根据唐修义等^[2]、Finkelman^[3]、Swaine^[4]、Bouška等^[5]、Spears等^[6]和Palmer等^[7]的资料, 自然界多数煤中镓的含量小于 $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均为 $5\sim 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 虽然有些学者报道过自然界一些煤中镓达到了工业品位($30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 但这些煤层仅仅是局部富集镓, 不足以达到成矿规模, 不具有开采利用价值. 对煤中 Ga 的赋存状态研究的较少, 由于 Ga 和 Al 地球化学性质的相似, 煤中 Ga 一般与黏土矿物有关, Ga 主要以类质同象取代铝而赋存在含铝矿物中; 另外, 硫化物矿物(如闪锌矿)

中也可能含有镓^[4]. 近来, 作者在内蒙古准格尔煤田发现了与煤伴生的超大型镓矿床, 准格尔煤田所处的特殊的古地理位置和煤中超常富集 Ga 的特殊载体, 决定了该镓矿床是目前国际上发现的独特的镓矿床类型.

1 地质背景

准格尔煤田地处鄂尔多斯盆地东北缘, 煤田南北长 65 km, 东西宽 26 km, 面积 1700 km^2 , 根据原国家煤炭工业局规划发展司提供的资料¹⁾, 截止 1996 年底, 该矿区已探明的煤炭保有储量为 $2.51 \times 10^{10} \text{ t}$. 它是鄂尔多斯盆地中煤层最富集的地带, 也是沉积相变最明显的地带, 石灰岩在煤田内全部尖灭, 逐渐相变为陆相碎屑岩^[8]. 准格尔煤田的含煤岩系包括上石炭统本溪组、太原组和下二叠统山西组, 含煤岩系总厚 110~160 m, 之底为中奥陶统石灰岩, 之上为上石盒子组、下石盒子组、石千峰组、刘家沟组等非含煤地层. 该区主采煤层 6 号煤位于太原组的顶部, 厚度为 2.7~50 m, 平均厚度为 30 m, 是在三角洲沉积体系的背景下形成的一巨厚煤层.

1) 国家煤炭工业局规划发展司. 中国煤矿主要矿区图集 (上册). 1998

2 研究方法

按照 GB482-1995 的采样规范和矿区煤层开采的实际情况, 对准格尔煤田 6 号煤层进行了分层样品的采集. 本文选取了准格尔煤田黑岱沟矿一个典型剖面进行了详尽的岩石学、矿物学和地球化学分析, 该剖面样品的编号、厚度及特征如图 1 所示. 煤分层自上而下的编号为 ZG6-1, ZG6-2, ZG6-3, ZG6-4, ZG6-5, ZG6-6 和 ZG6-7.

用仪器中子活化分析(INAA)、电离耦合等离子体质谱(ICP-MS)和X射线荧光光谱(XRF)对煤、煤的灰化产物、电厂燃煤产物中的镓同时进行检测, 结果表明, 这 3 种方法对镓的检测结果相吻合, 它们之间的最大误差为 8%. 用ICP-MS对样品中的稀土元素进行测定, 同时用INAA对稀土元素中的La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb和Lu进行复检, 这 2 种检测方法对稀土元素的检测结果亦吻合, 最大误差为 12%. 由于不同方法所检测的Ga和稀土元素的结果近似, 因此, 文中所采用的元素含量为这几种方法的算术均值. ICP-MS, INAA和XRF对镓的检测限分别为 0.001, 1 和 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 允许最大误差均为 10%.

用光学显微镜对煤中显微组分和矿物进行了定量分析和形态观察, 用带能谱仪的扫描电子显微镜(SEM-EDX)和 X 射线衍射分析(XRD)对煤中矿物组成和成分特征进行了分析, SEM-EDX 对元素成分的检测限为 0.01%.

3 结果与讨论

3.1 煤岩学和煤化学特征

准格尔煤田 6 号煤层的煤化学和镜质组反射率如表 1 所示. 从中可以看出, 该煤层属于低等煤化程度的烟煤, 镜质组反射率 $R_{o,ran}$ 为 0.57%~0.6%, 均值为 0.58%, 它是鄂尔多斯盆地晚古生代煤中变质程度最低的煤. 鄂尔多斯盆地晚古生代煤的镜质组反射率范围较大, 从盆地东北缘的准格尔煤田($R_{o,ran}=0.58\%$)到盆地西南缘的韦州煤田($R_{o,ran}=4\%$)逐渐增大^[9].

根据 6 号煤层各分层在整个煤层中所占的厚度比例(7 个分层厚度占的比例自上而下依次为 9.6%, 11.3%, 8.4%, 24.3%, 31.5%, 6.4%和 8.5%)和各分层的挥发分, 计算出 6 号煤层的挥发分均值为 33.5%, 它是鄂尔多斯盆地晚古生代煤中最高的(表 1); 灰分产率的均值为 17.72%.

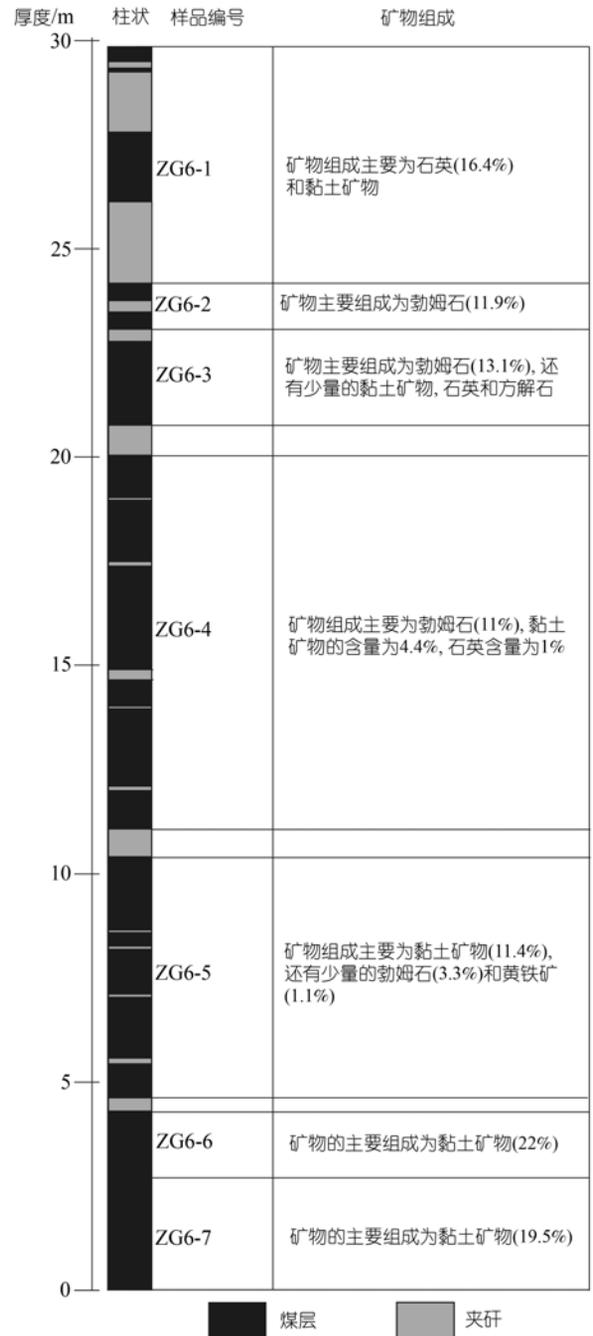


图 1 准格尔煤田黑岱沟矿 6 号煤层柱状

除ZG6-5 分层为中硫煤外, 其余各分层均属于低硫煤($S_{t,d}<1$). ZG6-5 分层的硫以硫化物硫为主($S_{p,d}=0.8\%$). 按照厚度权重的方法, 计算出整个煤层的全硫含量为 0.73%, 属于低硫煤. 通过对 ZG6-1, ZG6-2 和 ZG6-3 分层基质镜质体中有机硫的 SEM-EDX 定量分析, 发现基质镜质体中有机硫的含

量为 0.63%，同煤化学分析结果基本一致，表明这些分层煤中的硫主要为有机硫。

准格尔煤田 6 号煤层各分层的显微组分和矿物组成如表 2 所示。该煤层显微组分的最显著特点是惰质组和壳质组含量高。各分层惰质组的含量为 20.4%~46.6%，按照厚度权重的方法，计算出整个煤层的情质组含量为 37.4%。壳质组的含量为 2.3%~10.8%，均值为 7.1%。与鄂尔多斯盆地其他煤田晚古生代煤的显微组成相比，该煤层的情质组和壳质组含量是最高的，而镜质组含量是最低的。

镜质组以基质镜质体和均质镜质体为主，其含

量分别为 9.3%~40.1% (均值为 19.1%) 和 1.7%~16.8% (均值为 10.9%)。在 ZG6-2 中，团块状镜质体占优势(22.9%)。

在 ZG6-1 和 ZG6-2 分层中，镜质组含量大于惰质组含量，在 ZG6-3, ZG6-5, ZG6-6 和 ZG6-7 分层中，惰质组含量大于镜质组含量，在 ZG6-4 中，镜质组含量和惰质组含量接近。

惰质组以半丝质体和碎屑惰质体为主，其含量分别为 6.3%~36.2% (均值为 18.6%) 和 5.7%~11.8% (均值为 8.2%)。在 ZG6-4 分层中，有的丝质体发生膨化 (图 2(a))，部分为菌解半丝质体；丝质体胞腔中有时

表 1 准格尔煤田黑岱沟矿 6 号煤层的煤化学特征和镜质组反射率^{a)}

分层样品	M _{ad} /%	A _d /%	V _{daf} /%	S _{t,d} /%	S _{p,d} /%	S _{s,d} /%	S _{o,d} /%	R _{o,ran} /%
ZG6-1	5.22	25.13	39.9	0.50	nd	nd	nd	0.59
ZG6-2	5.95	23.3	29.12	0.31	nd	nd	nd	0.58
ZG6-3	5.15	18.88	36.16	0.56	nd	nd	nd	0.58
ZG6-4	5.59	16.86	33.63	0.34	nd	nd	nd	0.57
ZG6-5	5.02	11.07	33.04	1.41	0.8	0.14	0.47	0.58
ZG6-6	4.43	24.89	35.59	0.38	nd	nd	nd	0.57
ZG6-7	4.32	22.99	30.12	0.63	nd	nd	nd	0.60
权衡均值	5.19	17.72	33.5	0.73	nd	nd	nd	0.58

a) M: 水分, A: 灰分, V: 挥发分, S_t: 全硫, S_p: 硫化物硫, S_s: 硫酸盐硫, S_o: 有机硫, ad: 收到基, daf: 干燥无灰基, d: 干燥基, R_{o,ran}: 镜质组随机反射率, nd: 未检测

表 2 准格尔煤田黑岱沟矿 6 号煤层的显微组分和矿物组成^{a)}

显微组成	ZG6-1	ZG6-2	ZG6-3	ZG6-4	ZG6-5	ZG6-6	ZG6-7	权衡均值
结构镜质体/%	bdl	0.7	bdl	0.8	1.3	0.2	0.2	0.7
均质镜质体/%	11.5	1.7	8.9	12.4	14.5	16.8	2.5	10.9
团块镜质体/%	0.2	22.9	2.9	0.4	2.2	2.2	9	4.5
基质镜质体/%	40.1	16.2	20.8	22.3	14.9	13.1	9.3	19.1
碎屑镜质体/%	1.5	1.7	1.6	1	1.5	0.6	1.5	1.3
镜质组总量/%	53.3	43.2	34.2	36.9	34.4	32.9	22.5	36.6
孢子体/%	2.2	1.5	3.1	7.5	6.4	6.1	9	5.6
角质体/%	0.4	0.8	1	1	1.4	0.8	1.2	1.0
树脂体/%	1	0.4	0.2	0.8	bdl	bdl	0.6	0.4
木栓质体/%	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0
壳质组总量/%	3.8	2.3	4.3	9.3	7.8	6.9	10.8	7.1
丝质体/%	5	1.2	5.2	6.6	5.9	7.3	2.3	5.2
半丝质体/%	6.3	9	16.5	16.5	23	19.7	36.2	18.6
粗粒体/%	0.4	3.4	3.5	2	1.5	1.3	1.7	1.9
菌类体/%	0	0	0	0	0.2	0	0	0.1
微粒体/%	3	5.8	5.3	4.4	2.9	0.9	1.5	3.5
碎屑惰质体/%	5.7	11.8	11.1	7.2	8.9	7.1	4.9	8.2
惰质组总量/%	20.4	31.2	41.6	36.7	42.2	36.5	46.6	37.4
黏土矿物/%	5.5	4.3	3.6	4.4	11.4	22	19.5	9.0
黄铁矿/%	0	0	0	0	1.1	0.4	0.4	0.4
石英/%	16.4	4.5	1.6	1	bdl	0.2	0.2	2.5
方解石/%	0.7	0.5	0.8	bdl	bdl	1.1	bdl	0.3
勃姆石/%	bdl	11.9	13.1	11	3.3	bdl	bdl	6.1
菱铁矿/%	0	bdl	0.8	bdl	bdl	0	bdl	0.1
金红石/%	bdl	1.6	bdl	0.8	bdl	bdl	bdl	0.4
矿物总量/%	22.6	22.8	19.9	17.2	15.8	23.7	20.1	18.8

a) bdl: 低于检测极限

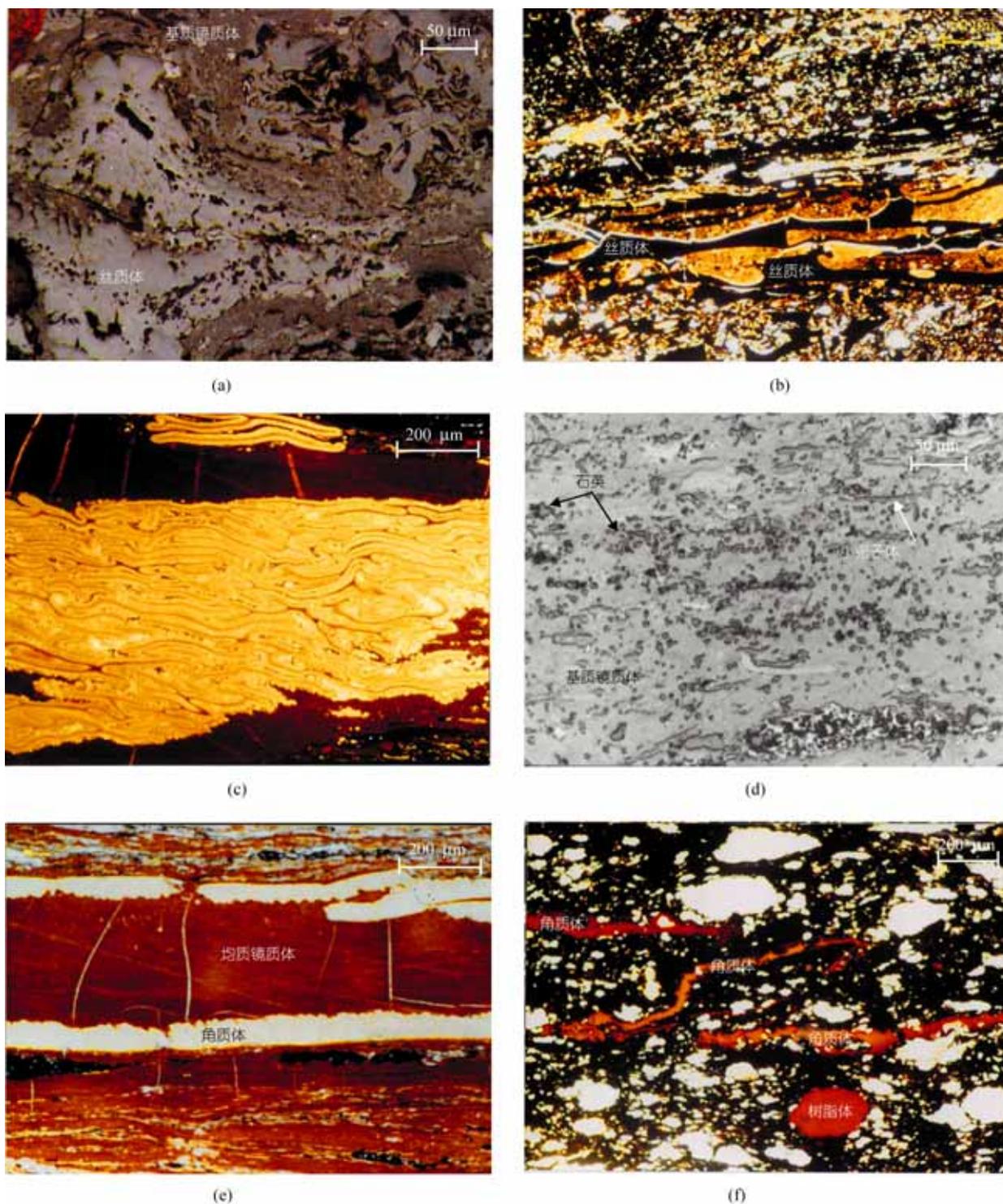


图2 准格尔6号煤层中的显微组分和矿物特征

(a) 膨化的丝质体(油浸, 反射单偏光); (b) 丝质体胞腔中充填腐殖质(透射光); (c) 成群出现的大孢子体(透射光); (d) 小孢子体和石英(反射单偏光); (e) 镶在均质角质体边缘的角质体(透射光); (f) 被氧化的树脂体、角质体和孢子体(透射光)

充填腐殖质(图 2(b)); 微粒体在 ZG6-2, ZG6-3 和 ZG6-4 中含量也较高, 顺层理分布于基质镜质体中. 在 ZG6-1 分层中有菌类体. ZG6-2 和 ZG6-3 中的碎屑惰质体含量较高, 其含量分别为 11.8% 和 11.1%.

6 号煤层的壳质组含量为 2.3% ~ 10.8%, 均值为 7.1%. 以 ZG6-7 中壳质组含量最高(10.8%), 而 ZG6-2 中壳质组含量最低(2.3%). 壳质组以孢子体和角质体为主, 大孢子体一般成堆出现(图 2(c)), 而小孢子体主要分布在基质镜质体中(图 2(d)), 角质体主要是厚壁角质体, 有薄壁角质体, 主要镶在均质镜质体边缘(图 2(e)); 有树脂体, ZG6-1 的树脂体含量为 1%; 在 ZG6-1 和 ZG6-3 中有少量的树皮体, 但树皮体含量甚微, 低于检测限. 在 ZG6-2 中树脂体和角质体有被氧化的现象(图 2(f)).

在矿物组成上, 准格尔 6 号煤层剖面自上而下明显分成 4 段, 第 1 段由 ZG6-1 组成, 第 2 段由 ZG6-2, ZG6-3 和 ZG6-4 组成, 第 3 段由 ZG6-5 组成, 第 4 段由 ZG6-6 和 ZG6-7 组成. 这 4 段的矿物组成有很大差别(图 1). 自上而下的特征如下:

() X 射线衍射分析和光学显微镜下测定 ZG6-1 分层的矿物组成以石英为主, 含量高达 16.4%(表 2), 略有顺层理分布的特征, 石英造成煤的矿化现象比较严重(图 2(d)), 其存在形态表明, 可能属于陆源碎屑成因.

() ZG6-2, ZG6-3 和 ZG6-4 的组成以超常富集的勃姆石为主, 其含量分别为 11.9%, 13.1% 和 11%(表 2), 如此高含量的勃姆石存在于煤中, 在国内外尚无报道. 另外, 这 3 个分层中高岭石含量分别为 4.3%, 3.6% 和 4.4%.

() ZG6-5 的矿物组成以高岭石为主, 含量为 11.4%, 含少量的勃姆石(3.3%)以及痕量的黄铁矿.

() ZG6-6 和 ZG6-7 的矿物以高岭石为主, 含量分别为 22% 和 19.5%, 有痕量的黄铁矿、石英和方解石, 未见勃姆石.

3.2 煤及其高温灰化产物中镓的含量

按照各成煤时代和各矿区煤炭储量权衡的方法, 对中国 2322 个样品的进行了分析统计, 发现中国煤中镓的常见值一般为 1~20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 算术均值为 6.64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 各成煤时代煤中镓的含量均值都小于 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 3). 唐修义等^[2]认为中国煤中镓的算术均值为 9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Swaine^[4]提出世界多数煤中镓的含量为 1~20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值约为 5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Finkelman^[3]报道的美国煤中 Ga 的算术均值为 5.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高值仅为 45 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (7565 个样品). 英国主要煤田煤中镓的算术均值为 3.42 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高值仅为 7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[6]. 土耳其煤中镓的均值 5.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高含量仅为 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 最低值为 0.85 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[7].

表 4 列出了准格尔矿区 6 煤层各分层及其高温(550)灰化产物中镓的含量. 从中可以看出, 除顶部分层 ZG6-1 和底部分层 ZG6-7 中镓的含量较低外(但亦高出中国煤中镓含量的 2 倍), 其他 5 个煤分层中镓的含量均超出了工业品位(30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 其中 ZG6-5 中镓的含量为 30.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ZG6-2, ZG6-3, ZG6-4 和 ZG6-6 中镓的含量接近或超出工业品位的 2 倍, 以 ZG6-3 分层镓的含量最高(76.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); 这 5 个分层亦是矿区的主采煤分层, 占整个煤层厚度的 81.9%.

按照分层厚度所占的比例, 计算出镓在超过工业品位的分层(从 ZG6-2 到 ZG6-6)的权衡均值为 51.9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在全层煤样中的含量为 44.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 4).

准格尔煤矿区 6 号煤层中镓的含量远远超过中国大多数煤、美国煤、土耳其煤、英国煤和世界煤中镓的算术均值, 如此高含量的 Ga 在巨厚煤层中广泛分布是罕见的.

镓在煤的高温(550)灰化产物中亦富集, 按照厚度权衡的方法, 计算出镓在全层煤样灰化产物中的含量为 81.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在超过工业品位的所有煤分层中的权衡均值为 89.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 镓在 ZG6-3 的灰化产物

表 3 中国煤中的镓^{a)}

时代	样品数	算术均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	储量比例	各时代煤中 Ga 含量分值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
C-P	1026	9.88	0.381	3.764
P ₂	336	8.27	0.075	0.620
T ₃	11	9.48	0.004	0.038
J ₁₋₂	775	2.77	0.396	1.097
J ₃ -K ₁	141	7.48	0.121	0.905
E-N	33	4.77	0.023	0.110
总数	2322		1	6.64

a) 各时代煤中 Ga 含量分值 = 各时代镓的算术均值 × 储量比例; 中国煤中镓的算术均值等各时代煤中 Ga 含量分值之和

表 4 各煤分层及其高温灰化产物中镓的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^{a)}

样品	煤	高温灰化产物
ZG6-1	12.0	27.5
ZG6-2	57.3	99.5
ZG6-3	76.0	178
ZG6-4	65.4	73.6
ZG6-5	30.1	76.6
ZG6-6	65.4	62.2
ZG6-7	15.0	nd
权衡均值 1	51.9	89.2
权衡均值 2	44.8	81.8

a) nd: 未检测, 权衡均值 1: 对镓超过工业品位的煤分层(ZG6-2 到 ZG6-6)的权衡均值, 权衡均值 2: 对所有煤分层(ZG6-1 到 ZG6-7)的权衡均值

中高达 $178 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 4).

镓在灰化产物中分布特征与准格尔电厂燃煤产物飞灰和底灰中镓的含量分布一致, 在飞灰中镓的含量为 $99.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在底灰中镓的含量为 $28.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 准格尔电厂飞灰与底灰的产出比例一般在 4:1 左右. 由于准格尔电厂所用的原煤来自准格尔煤田各个矿井, 该电厂飞灰和底灰中高含量的镓亦可作为镓在整个煤田主采 6 号煤层中普遍富集的辅证.

稀土元素在准格尔煤田主采 6 号煤层中亦富集(表 5), 在全层煤样中的均值为 $255 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 ZG6-3 分层煤样中的含量高达 $715.10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 而中国华北晚

古生代煤中的均值为 $111.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[10], 中国大多数煤中稀土元素总量为 $137.9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 美国煤中稀土元素总量为 $62.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[13], Valkovic^[11]估算的世界大多数煤中稀土元素的总量为 $46.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

全层样品灰化产物中稀土元素的总量为 $763.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 ZG6-3 分层煤样灰化产物中的含量高达 $2586.03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 稀土元素在电厂燃煤产物飞灰中的总量为 $508.92 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在底灰中总量为 $206.36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 电厂燃煤产物中高含量的稀土元素, 亦表明稀土元素在整个矿区主采 6 号煤层中普遍富集.

煤、煤的灰化产物和电厂燃煤产物中稀土元素的分配具有类似特征, δEu 和 δCe 一般小于 1(ZG6-7 煤分层中的 δCe 为 1.10), 表现出 Eu 和 Ce 的负异常; 轻重稀土元素之比(L/H)较高, 明显富集轻稀土元素.

由于勃姆石的主要成分是 Al, 因此准格尔矿区煤中高含量的稀土元素和铝也是可资利用资源.

3.3 煤中镓的主要载体-勃姆石

虽然勃姆石(AlOOH)可以存在于某些煤系地层的黏土岩夹矸中, 并对其进行了一些研究工作^[12], 但是对煤中勃姆石的赋存、成因在国内外尚未见公开报道的资料, 其主要原因就是它在煤中较为罕见. Bouška等^[13]认为勃姆石在煤中是非常稀少的; Ward^[14,15]认

表 5 煤、煤灰化产物和燃煤产物中稀土元素^{a)}

样品编号和种类	LREEs/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	HREEs/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	L/H	REEs/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	δEu	δCe
ZG6-1 煤	72.24	35.31	2.05	107.55	0.51	0.70
ZG6-1 灰化产物	228.83	87.69	2.61	316.52	0.48	0.78
ZG6-2 煤	527.66	93.20	5.66	620.86	0.51	0.67
ZG6-2 灰化产物	834.28	173.08	4.82	1007.36	0.60	0.81
ZG6-3 煤	649.61	65.49	9.92	715.10	0.58	0.74
ZG6-3 灰化产物	2364.7	221.33	10.68	2586.03	0.61	0.75
ZG6-4 煤	124.11	32.32	3.84	156.43	0.70	0.73
ZG6-4 灰化产物	583.56	86.48	6.75	670.04	0.68	0.66
ZG6-5 煤	53.4	15.07	3.54	68.47	0.51	0.69
ZG6-5 灰化产物	329.96	114.99	2.87	444.95	0.72	0.78
ZG6-6 煤	232.05	59.92	3.87	291.97	0.72	0.73
ZG6-6 灰化产物	430.04	105.12	4.09	535.16	0.65	0.80
ZG6-7 煤	193.41	47.49	4.07	240.9	0.74	1.10
ZG6-7 灰化产物	nd	nd	nd	nd	nd	nd
权衡均值 1 煤	199.4	39.89	4.31	239.29	0.59	0.74
权衡均值 1 灰化产物	704.41	125.94	5.25	830.36	0.68	0.75
权衡均值 2 煤	215.3	39.7	4.61	255	0.59	0.71
权衡均值 2 灰化产物	643.03	120.78	4.92	763.81	0.65	0.75
飞灰	408.88	100.04	4.09	508.92	0.57	0.72
底灰	166.32	40.04	4.15	206.36	0.52	0.75

a) nd: 未检测, 权衡均值 1: 对 ZG6-2 到 ZG6-6 的权衡均值, 权衡均值 2: 对所有煤分层(ZG6-1 到 ZG6-7)的权衡均值, LREE=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu, HREE=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu+Y, L/H=LREE/HREE, REE=LREE+HREE

为在个别煤中存在痕量的勃姆石，但高含量的勃姆石在煤中是非同寻常的。Goodarzi等^[16]、Harvey等^[17]、Palmer等^[18]、Patterson等^[19]、Hower等^[20]、Vassilev等^[21]等分别对加拿大、澳大利亚、美国和保加利亚的煤中矿物进行了研究，未发现勃姆石。Tatsuo等^[22, 23]在日本的北海道的石狩湾煤田古近纪煤的低温灰化产物中发现了少量勃姆石。除此之外，国内外对煤中勃姆石的研究再无公开报道。

勃姆石在ZG6-2、ZG6-3和ZG6-4异常富集，含量分别达 11.9%、13.1%和 11%，在ZG6-5 中的含量为 3.3%，如此高含量的勃姆石在煤中是非常罕见的，而这些分层也是Ga富集的分层。根据王双明^[9]的研究表明，在准格尔煤田 6 号煤层的形成初期(对应的煤分层为ZG6-7和ZG6-6)，准格尔煤田的北偏西方向的地势高，而南偏东的地势低，陆源碎屑物质主要来自北西方向的阴山古陆广泛分布的中远古代钾长花岗岩，因此在ZG6-7和ZG6-6分层中所形成的矿物和鄂尔多斯盆地其他地区煤的矿物组成差别不大，以陆缘碎屑黏土矿物为主。在煤层形成的中期(相对应的煤分层为ZG6-5、ZG6-4、ZG6-3和ZG6-2)，煤田的北

东部开始隆起，并有本溪组铝土矿出露，煤田处于北偏西的阴山古陆和北偏东本溪组隆起的低洼地区，聚煤作用持续进行，古河流的方向为北偏东^[9]，陆源碎屑主要来自北偏东的隆起。根据石炭纪石灰岩氧、碳同位素值及其环境意义，石炭纪石灰岩是在正常海相环境中形成的，太原组形成期古水温平均为 29~32^{°C}，说明当时该地区气候为炎热^[8, 24]。根据林万智^[25]和程东等^[24]对该区石炭系古地磁研究，准格尔煤田晚石炭世的古纬度在北纬 14°左右。这种热带湿热气候利于本溪组风化壳三水铝石的形成。三水铝石为氧化的开放环境的产物。三水铝石以及少量的黏土矿物在水流的作用下，以胶体的形式经过短距离的搬运到准格尔泥炭沼泽中。准格尔煤田距离风化壳的距离仅为 50 km左右。随着泥炭的持续聚积，到对应的煤分层为ZG6-1 时，北偏东方向的本溪组隆起下降，陆源碎屑的供给又转变为北偏西方向的阴山古陆的中远古代钾长花岗岩，除在ZG6-1 分层中的大量石英外，主要为黏土矿物。泥炭聚积作用结束后，成岩作用成为影响煤中矿物组成和变化的主控因素。ZG6-5、ZG6-4、ZG6-3和ZG6-2 分层中三水铝石胶体

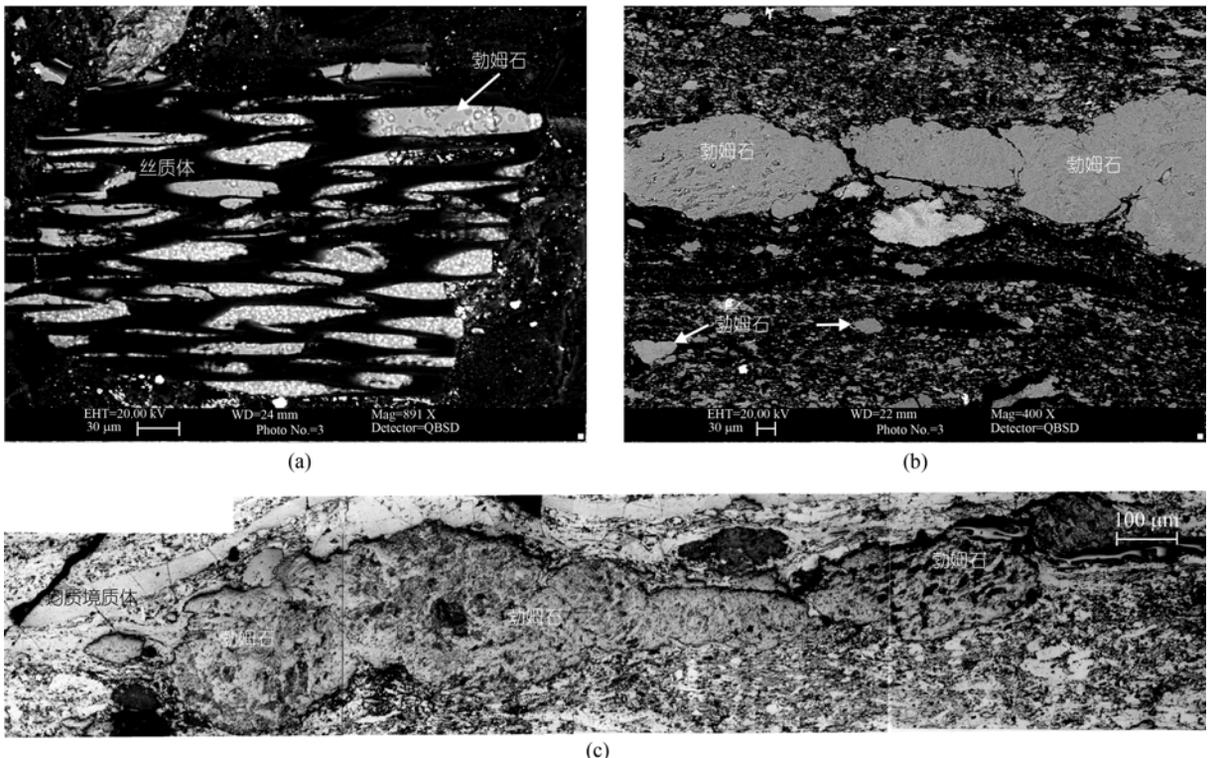


图 3 准格尔 6 号煤中勃姆石的赋存特征

(a) 充填植物胞腔中的勃姆石(SEM, 二次电子像); (b) 团块状勃姆石(SEM, 二次电子像); (c) 串珠状连续分布的勃姆石(反射单偏光)

溶液在上覆沉积物的压实作用下,发生脱水作用形成勃姆石。勃姆石在煤中呈各种形态,有的充填在成煤植物的胞腔中(图 3(a)),但主要以团块状分布于基质镜质体中,有的以单独的团块状或不规则的团块状出现,并呈絮凝状特征(图 3(b)),也有的以连续的团块状或串珠状出现(图 3(c))。勃姆石的这些分布特征反映了它的胶体成因的特点。刘长龄等^[26]认为,勃姆石形成主要与成岩阶段的弱酸性至弱氧化至弱还原的介质环境有关,勃姆石在泥炭沼泽中更易形成。山西河曲本溪组铝土矿富含勃姆石,华北地区本溪组铝土矿和准格尔煤田富集勃姆石分层中的重矿物组合特征相似,均有锆石、金红石和方铅矿等,亦是6号煤层中勃姆石来源于本溪组铝土矿的佐证。

煤中的菱铁矿、黄铁矿、石英等矿物中均不富集镓^[2,27],镓主要富集在黏土矿物中^[4,13,28]。SEM-EDX定量测试结果表明,Ga在勃姆石中的含量为0.01%~0.22%,均值为0.09%。除6号分层(ZG6-6)中的黏土矿物外,Ga在各分层中的显微组分、黏土矿物、金红石、方铅矿和磷锶铝石等组成中含量很低或低于检测极限(0.01%)。ZG6-6煤分层中的Ga的含量为65.4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,但主要赋存在黏土矿物中,Ga在黏土矿物中的含量为0.02%~0.06%,均值为0.03%。由于ZG6-6的厚度仅占全层厚度的6.4%,是7个分层中最薄的分层,而富含勃姆石的分层(ZG6-2, ZG6-3, ZG6-4和ZG6-5)的厚度占全层厚度的75.5%,因此煤中超常富集的勃姆石是煤中Ga的主要载体,少量的Ga赋存于黏土矿物中。

铝土矿中的镓是世界镓资源的最主要来源,全世界铝土矿中镓的含量一般为50~250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,而中国的铝土矿成矿时代主要集中在石炭纪,占中国全部铝土矿总数的70%^[4]。如前所述,煤中镓的含量一般小于10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,通常情况下不具有工业价值。准格尔煤田特殊的古地理位置和古气候条件,导致了煤中高含量的Ga,Ga主要来源于本溪组的铝土矿,Ga和Al具有较大的惰性,绝大部分可转到残积物中,再以胶体的形式搬运到泥炭沼泽中,并再次在煤中得以富集。

3.4 镓储量的初步估算

根据原国家煤炭工业局规划发展司提供的资料,到1996年底,准格尔煤田黑岱沟矿6号煤层保有储量为 1.42×10^4 t,而整个准格尔煤田6号主采煤层的保有储量为 1.91×10^{10} t,按照6号煤层的全层煤样中

Ga的权衡均值44.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 计算,该镓矿床镓的保有储量为 6.3×10^4 t,预测储量为 8.57×10^5 t,初步证实为超大型镓矿床。

虽然作者在准格尔煤田北部和中部均得以证实主采6号煤中镓的富集,电厂燃煤产物中镓的富集也为准格尔煤田煤中镓的普遍富集与成矿提供了佐证,但该超大型镓矿床的储量仅仅是初步估算结果,尚须进一步加密采样点,准确圈定镓的成矿范围和计算镓的储量。

4 结论

() 内蒙古准格尔6号主采煤层镓异常富集。镓在全层煤样中的含量均值为44.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在主采分层(亦是镓富集的分层)中的含量为30.1~76.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为51.9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,远超出煤中镓的工业品位(30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),这些分层的厚度占整个煤层厚度的81.9%。

() 煤的高温(550)灰化产物和燃煤产物飞灰中镓亦显著富集,主采分层灰化产物中镓的均值为89.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,最高含量为178 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;准格尔电厂燃煤产物飞灰中镓的含量为99.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于准格尔电厂所用的原煤来自准格尔煤田各个矿井,该电厂飞灰中高含量的镓可以作为镓在整个矿区主采6号煤层中普遍富集的辅证。

() 稀土元素在6号煤层、煤的灰化产物和电厂燃煤产物中亦富集。稀土元素总量在主采分层及其高温灰化产物中的含量分别为255和830.36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;在燃煤产物飞灰中稀土元素的含量为508.92 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于勃姆石的主要成分是Al,因此,稀土元素和Al亦是与该煤层伴生的可资利用资源。

() 煤中超常富集的勃姆石是镓的主要载体,镓在勃姆石中的含量均值为0.09%。勃姆石在全层煤样中的含量为6.1%,在主采分层中的含量均值为7.5%。勃姆石是泥炭聚积期间盆地北部隆起的本溪组风化壳铝土矿的三水铝石胶体溶液被短距离带入泥炭沼泽中,在泥炭聚积阶段和成岩作用早期经压实作用脱水凝聚而形成。

() 初步估算表明,该镓矿床镓的保有储量为 8.57×10^5 t,为超大型镓矿床。准格尔煤田所处的特殊的古地理位置和煤中镓的特殊地质载体,决定了该矿床是目前为止世界上独特的镓矿床类型。

致谢 感谢美国伊利诺伊州地质调查研究所 Chen-Lin Chou 博士、安徽理工大学唐修义教授和中国科学院地质与

地球物理研究所曾荣树研究员的帮助和指导。本工作受国家自然科学基金(批准号: 40472083)、教育部科学技术研究重点项目(批准号: 105020)和高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 200448)资助。

参 考 文 献

- 1 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 2004. 368~395
- 2 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素. 北京: 商务印书馆, 2004. 6~11, 136~141, 293~310
- 3 Finkelman R B. Trace and Minor Elements in Coal. In: Engel M H, Macko S A, eds. Organic Geochemistry. New York: Plenum Press, 1993. 593~607
- 4 Swaine D J. Trace Elements in Coal. London: Butterworths, 1990. 1~292
- 5 Bouška V, Pešek J. Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40: 211~235 [\[DOI\]](#)
- 6 Spears D A, Zheng Y. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 38: 161~179 [\[DOI\]](#)
- 7 Palmer C A, Tuncalý E, Dennen K O, et al. Characterization of Turkish coals: a nationwide perspective. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 60: 85~115 [\[DOI\]](#)
- 8 刘焕杰, 张瑜瑾, 王宏伟, 等. 准格尔煤田含煤建造岩相古地理研究. 北京: 地质出版社, 1991. 22~49
- 9 王双明. 鄂尔多斯盆地聚煤规律及煤炭资源评价. 北京: 煤炭工业出版社, 1996. 254~312
- 10 代世峰, 任德贻, 李生盛, 等. 华北地台晚古生代煤中微量元素及 As 的分布. *中国矿业大学学报*, 2003, 32 (2): 111~114
- 11 Valkovic V. Trace Elements in Coal. Boca Raton: CRC Press, 1983. I, 1~210; II, 1~281
- 12 梁绍暹, 任大伟, 王水利, 等. 华北石炭-二叠纪煤系黏土岩夹矸中铝的氢氧化物矿物研究. *地质科学*, 1997, 32(4): 478~485
- 13 Bouška V, Pešek J, Sykorova I. Probable modes of occurrence of chemical elements in coal. *Acta Montana, Ser B. Fuel Carbon Mineral Process Praha*, 2000, 10 (117): 53~90
- 14 Ward C R. Minerals in bituminous coals of the Sydney basin (Australia) and the Illinois basin (USA). *International Journal of Coal Geology*, 1989, 13: 455~479 [\[DOI\]](#)
- 15 Ward C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50: 135~168 [\[DOI\]](#)
- 16 Goodarzi F, Foscolos A E, Cameron A R. Mineral matter and elemental concentrations in selected western Canadian coals. *Fuel*, 1985, 64: 1599~1605 [\[DOI\]](#)
- 17 Harvey R D, Ruch R R. Mineral matter in Illinois and other US coals. In: Vorres K S, ed. Mineral Matter in Coal Ash and Coal. American Chemical Society Symposium Series 301, 1986. 10~40
- 18 Palmer C A, Lyons P C. Selected elements and major minerals from bituminous coal as determined by INAA: implications for removing environmentally sensitive elements from coal. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 32: 151~166 [\[DOI\]](#)
- 19 Patterson J H, Corcoran J F, Kinealy K M. Chemistry and mineralogy of carbonates in Australian bituminous and sub-bituminous coals. *Fuel*, 1994, 73: 1735~1745 [\[DOI\]](#)
- 20 Hower J C, Williams D A, Eble C F, et al. Brecciated and mineralized coals in Union County, Western Kentucky coal field. *International Journal of Coal Geology*, 2001, 47: 223~234 [\[DOI\]](#)
- 21 Vassilev S V, Yossitora M G, Vassileva C G. Mineralogy and geochemistry of Bobov Dol coals, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology*, 1994, 26: 185~213 [\[DOI\]](#)
- 22 Tatsuo K. Relationships between inorganic elements and minerals in coals from the Ashibetsu district, Ishikari coal field, Japan. *Fuel Processing Technology*, 1998, 56(1-2): 1~19 [\[DOI\]](#)
- 23 Tatsuo K, Makoto K. Mineralogical composition of the Ashibetsu coals in the Ishikari coalfield, Japan. *Shigen Chishitsu*, 1996, 46(1): 13~24
- 24 程东, 沈芳, 柴东浩. 山西铝土矿的成因属性及地质意义. *太原理工大学学报*, 2001, 32(6): 576~579
- 25 林万智. 中朝板块晚古生代的古地磁特征. *物探与化探*, 1984, (5): 297~305
- 26 刘长龄, 时子祯. 山西、河南高铝黏土铝土矿矿床矿物学研究. *沉积学报*, 1985, 3(2): 18~36
- 27 Sun Y Z, Püttmann W, Kalkreuth W, et al. Petrologic and Geochemical Characteristics of Seam 9-3 and Seam 2, Xingtai Coalfield, Northern China. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 49: 251~262 [\[DOI\]](#)
- 28 Sun Y Z, Püttmann W, Kucha H. Geochemical characteristics of a veinlet Kupferschiefer profile from the Lubin mine, southwestern Poland. *Acta Geologica Sinica*, 2001, 75(1): 66~74

(2005-04-30 收稿, 2005-11-16 接受)