



论文

内蒙古准格尔煤田煤中镓的分布赋存与富集成因

王文峰^{①②*}, 秦勇^{①②}, 刘新花^②, 赵建岭^②, 王钧漪^②, 吴国代^②, 刘炯天^③

① 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 徐州 221116;

② 中国矿业大学资源与地球科学学院, 徐州 221116;

③ 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 徐州 221116

* E-mail: wenfwang@vip.163.com

收稿日期: 2010-11-25; 接受日期: 2010-09-18

国家自然科学基金(批准号: 40772102, 40730422)、新世纪优秀人才支持计划项目(编号: NCET-08-0839)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB209400)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 采集了内蒙古准格尔煤田黑岱沟矿区 6 煤层剖面样品以及选煤厂的系列样品, 并收集该煤田勘探期的大量钻孔资料, 运用电离耦合等离子体发射光谱、X 射线衍射、带能谱仪的扫描电子显微镜等方法, 对煤中镓的分布、赋存、富集成因进行了研究. 结果表明: (1) Ga 在研究区煤中明显富集, 各煤层中 Ga 的平均含量在 18.8~26.0 $\mu\text{g/g}$ 之间, 但分布很不均匀, 尽管 Ga 在黑岱沟煤矿主采煤层中富集成矿, 但其他矿区煤中未达到成矿规模; (2) 平面上, 主采煤层中 Ga 在研究区北部以及中部富集; 垂向上, 太原组底部煤层(8, 9)与山西组煤层(3, 4)中 Ga 的含量较太原组中上部煤层(6_上, 6, 6_下)中高; 同一煤层中, 靠近顶底板的煤分层中 Ga 含量较中部分层中高; (3) 煤中 Ga 主要存在于勃姆石与高岭石等矿物中. 此外, 腐殖酸对 Ga 有一定的吸附作用, 从而造成风化煤中 Ga 含量较高; (4) 物源区母岩性质、沉积环境、有机质、构造和岩浆热液等诸多地质因素控制着研究区煤中 Ga 的富集, 其中物源区 Ga 含量水平起主导作用; (5) 微量元素 Ga 迁移沉淀主要受控于主量元素 Al, 陆相与海侵相的环境都能产生铝土矿的沉淀, 而海陆交互的环境可能造成 Ga 与 Al 的分离. 此外, Ga 可能还以气相形式迁移, 受地温影响, 故高挥发分煤较低挥发分煤相对富集 Ga.

关键词
煤
镓
分布
赋存
富集
成因
准格尔

镓作为稀有金属广泛应用于现代化学和电子工业中, 被誉为“电子工业的脊梁”^[1], 近年来, 全世界对镓的需求量不断增加^[2]. 然而, 镓在自然界中分布极其分散, 本身不单独形成矿物, 因而也很难形成独立的矿床, 目前, 一般从铝土矿、铅锌矿、明矾石矿、煤灰中进行镓的回收^[3]. 煤中镓的含量并不高, 据研究^[4~11], 世界上多数煤中镓的含量小于 20 $\mu\text{g/g}$, 平均为 5~10 $\mu\text{g/g}$. 然而, 少数煤中镓的含量超过其工业

边界品位(30 $\mu\text{g/g}$)^[12~15]. 近来, 在内蒙古准格尔煤田黑岱沟区发现了与煤伴生的超大型镓矿床^[11,16,17], 说明稀散元素在特殊的地质条件下可以成矿, 使处于停滞的镓的成矿研究^[14]前进了一步, 然而, 此文献的结论是基于准格尔煤田中黑岱沟露天煤矿以及电厂灰样的研究, 对整个准格尔煤田或有相同沉积背景的其他矿区, 是否也富集成矿, 数据尚待补充. 此外, 虽然近来国内煤中 Ga 的地球化学研究取得了一些

进展^[4,5,14], 但大多注重 Ga 的含量、分布、富集^[11,15~18]以及从煤的副产品(矸石与粉煤灰)中分离镓的实验研究^[19~21], 而对其赋存方式以及富集成因的研究尚显不足.

本文基于大量煤田地质勘探期的钻孔资料, 结合黑岱沟矿区实采煤层剖面样品及其选煤厂系列样品的分析研究, 进一步讨论准格尔煤田各煤层中镓的分布、赋存特征, 对真正揭示煤中镓的富集成因、探讨自然界同类矿化中的成矿作用, 并指导该煤田未开采区 Ga 资源的勘查预测及其综合利用、避免煤中伴生 Ga 资源的损失具有现实意义.

1 地质背景

准格尔煤田位于内蒙古自治区西南部, 是鄂尔

多斯聚煤盆地的重要组成部分, 属晚古生代石炭、二叠纪特大型煤田, 南北长约 73 km, 东西宽约 40 km, 面积 2900 km². 在大地构造位置上, 准格尔煤田处于华北地台鄂尔多斯台向斜的东缘, 总体构造形式为一走向近于南北, 倾向西, 倾角小于 10°的单斜构造. 在这一单斜构造内部, 发育一系列小型波状起伏的褶曲构造, 区内断层稀疏, 规模不大, 发育的断层均为正断层, 主要有龙王沟、石圪咀和田家石畔等正断层(图 1).

准格尔煤田由北向南划分有: 东孔兑、窑沟、牛连沟、唐公塔、龙王沟、黑岱沟、哈尔乌素、南部等勘探区(图 1). 含煤岩系包括上石炭统本溪组、太原组和下二叠统山西组, 为一套夹有石灰岩层的陆源碎屑含煤沉积, 总厚 110~160 m, 含煤 11 层, 其中以太原组含煤性最好, 该组地层厚度 44.5~124.6 m, 平



图 1 准格尔煤田构造纲要简图与含煤地层岩性柱状图

据内蒙古准格尔煤田勘探地质报告(1985)与文献[17]修改

均 81 m, 含煤 6 层, 为 6_上, 6, 6_下, 8, 9, 10 号煤层, 以 6_上和 6 为主要可采煤层, 6_下, 8, 9 煤层局部可采. 山西组厚度 23.7~95m, 平均 67 m, 一般含煤 5 层, 其中具有工业意义的为 3 和 5 号煤层, 不稳定、局部可采. 本溪组地层一般厚 15~20 m, 含有一层不稳定的薄煤层, 其底部为灰色—灰白色铝土质泥岩与一层鸡窝状褐铁矿层. 含煤地层的底板为中奥陶统石灰岩, 之上则发育了下石盒子组、上石盒子组、石千峰组和刘家沟组等非含煤地层^[11].

2 样品与分析方法

收集了准格尔煤田勘探期的大量钻孔煤芯煤质资料(表 1), 其中的 Ga 含量用罗丹明 B 比色法(GB/T8208-1987)测定. 需要说明的是, 这种测试方法可能会造成 Ga 的损失, 虽然通常条件下金属镓不易挥发, 但若在供氧不足时进行灰化或燃烧时, 煤会发生局部气化干馏而分解出氢、丙烷及其他还原性强的原子团, 镓及其氧化物遇到这些物质时, 就会生成镓的氢化物和低价氧化物或其有机衍生物而挥发^[22]. 即便氧气充足条件下的灰化 Ga 也会部分逸散, 如: 张勇等^[23]使用准格尔黑岱沟富镓煤在通风良好的条件下进行的灰化试验, 发现 300~500℃温度区间, 镓的损失率逐渐增大, 灰化温度 1200℃, 损失率超过 50%, 显然 Ga 具有挥发性.

按照 GB482-1995 的采样规范, 采集准格尔煤田黑岱沟煤矿 6 号煤层分层样品, 并收集该矿配套选煤厂的原料煤、精煤、中煤、煤泥与矸石样. 采样点煤厚约 30 m, 但由于是分层开采, 故只采集了顶板以下 5.5 m 的分层开采厚度样. 用带能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)和 X 射线衍射法(XRD)分析了煤中矿物组成, 用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)测试了样品中 Ga 等 20 余种微量元素含量, 绝大多数被分析的元素误差小于 5%. 样品的基本性质与元素含量分析见表 2.

3 结果与讨论

3.1 煤层的基本性质

准格尔煤田各勘探区不同煤层的基本化学性质见表 1, 显微组分统计见表 3. 由表 1 知, 各煤层挥发分大多在 37%~43%之间, 为高挥发分烟煤(煤级为长

焰煤), 各煤层灰分多在 20%~30%之间, 山西组 3~5 煤层硫分较低, 多在 0.7%以下, 太原组 8 和 9 煤层硫分较高, 多在 1.5%以上, 6 煤层硫分一般在 0.7%左右. SiO₂ 与 Al₂O₃ 一般构成灰成分的主体, 对多数煤层而言, 主要是 SiO₂, 其次是 Al₂O₃, 但窑沟、牛连沟、龙王沟、黑岱沟、哈尔乌素矿区 6 煤层的灰成分中 Al₂O₃ 含量要明显大于 SiO₂, 其他矿物 Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂ 等含量较低.

准格尔煤田各煤层的显微组分有如下特征(表 3):

(1) 山西组煤层(4, 5)的镜质组含量总体上要高于太原组煤层(6_上, 6, 6_下, 8, 9), 而惰质组分布正好与镜质组相反. 就太原组煤层而言, 其上部煤层中的镜质组含量一般要高于下部煤层.

(2) 各煤层明显富集惰质组, 而镜质组含量则相对较低. 惰质组和壳质组含量明显高于华北聚煤盆地晚石炭世太原组的煤, 华北聚煤盆地太原组煤中镜质组含量一般为 60%~85%, 惰质组含量一般小于 25%, 壳质组含量为 5%左右^[24], 而哈尔乌素 6 煤层中惰质组的含量均值达 37.1%(表 3), 与 Dai 等^[18]与代世峰等^[25]的研究一致.

(3) 煤中矿物组成主要是粘土矿物, 而硫化物、氧化物、碳酸盐矿物含量较低. 需要说明的是, 所收集的煤田勘探地质报告资料, 可能将煤中的氢氧化物(如勃姆石)统计到粘土矿物中, 因为光学显微镜下, 勃姆石和高岭石非常近似, 难以区别^[18].

3.2 Ga 的总体分布特征

准格尔煤田各勘探区不同煤层中 Ga 的平均含量见表 1, 全区各煤层样品总数 805 件, Ga 含量在 3.5~70 μg/g 之间, 其中 ≥30 μg/g 有 121 件; 主采 6 煤层以及可采 8 与 9 煤层样品总数分别为 479, 44 与 162 件, ≥30 μg/g 分别有 58, 9 与 41 件. 从各勘探区看, 仅有东孔兑勘探区 3 煤层、牛连沟区 8 煤层与龙王沟区 6_上煤层中 Ga 的平均含量超过 30 μg/g, 从全区范围来看, 各煤层中 Ga 的平均含量在 18.8~26.0 μg/g 之间, 均明显大于其地壳丰度(15 μg/g)^[26]、也大于中国煤^[18]与世界煤^[27]中 Ga 的含量平均值(9 与 5.8 μg/g). 由此可见, Ga 在准格尔煤田明显富集, 但分布很不均匀, 尽管有部分样品中 Ga 的含量超过其工业边界品位, 存在黑岱沟主采煤层富集成矿区^[11,17], 但准格尔煤田其他矿区煤层中 Ga 含量总体上并未达到其工

表 1 准格尔煤田各勘探区不同煤层的基本性质^{a)}

勘探区	煤层	化学分析(%)				灰成分分析(%)							Ga 含量(μg/g)		
		A _d	M _{ad}	V _{daf}	S _{t,d}	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	极值	样品数	平均值
东孔兑	3	31.62	5.62	40.89	0.66	52.49	2.08	39.44	2.94	1.94			27.5~53.8	4(2)	35.95
	4	42.05	5.37	40.7	0.55	55.4	0.95	43.03	0.67	0.19			16.5~45	5(2)	29.7
	5	28.58	5.24	39.27	1.75	51.24	5.62	39.03	1.59	0.23			18.3~22	7	21.7
	6	23.77	6.71	38.36	1	44.12	4.54	43.46	3.83	0.63			4~50	192(19)	18.7
	8	34.42	5.25	39.85	1.48	50.54	2.29	45.2	1.04	0.13			22~35	20(4)	26.53
	9	28.76	5.92	37.83	1.15	46.88	4.38	43.78	1.85	0.44			9~35	77(26)	28.2
窑沟	6	22.04	5.17	37.31	0.76	43.17	3.4	46.83	3.29	0.512	1.38				18
	9	21.75	4.33	37.18	1.58	45.16	5.11	44.49	2.31	3.94	1.62				25
牛连沟	6	21.17	6.04	37.14	0.73	40.14	3	49.86	1.95	0.75	1.75	1.23	7.5~70	31(4)	21.9
	8	29.1	4.29	37.97	1.2	49.86	6.54	45.27	0.16	0.4			20~37.5	3(2)	32
	9	26.48	5.21	37.51	1.32	45.48	6.61	42.67	0.11	0.53	1.53	0.27	19.5~32.5	15(1)	23.4
唐公塔	3	25.85	5.47	43.79	0.45	55.1	1.82	40.7	1.24	0.08			12.5~32	8(1)	19.75
	6 _上	29	7.75	43	0.5	49.83	3.08	42.17	2.48	0.21			12.5~38	15(3)	22.8
	6	25.3	3.7	39.98	0.63	45.79	4.32	40.7	4.39	0.54			4~37.5	65(5)	17.4
	8	32.7	6.33	36.56	1.53	51.95	1.07	44.09	0.89	0.07			15~35	5(2)	26.36
	9	36.6	4.32	36.69	1.65	44.72	6.59	41	2.88	0.63			17.5~31	18(3)	24
	10	38.28	3.44	39.93	2.31									1	24
龙王沟	3	30.29	5.71	43.13	0.56	49.76	2.44	39.33	4.05	0.71				1	12.5
	5	25.96	5.82	42.08	0.46	55.52	1.3	39.38	2.14	0.39	0.93	0.01	17.5~22.5	2	20
	6 _上	27.95	6.01	42	0.82	49.81	4.47	37.88	3.4	0.34	1.27	1.04	10.5~45.3	5(2)	30.86
龙王沟	6	23.57	5.95	39.7	0.69	34.07	4.37	46.35	8.62	0.83	1.81	2.23	7.5~42.5	66(8)	20.1
	8	20.95	4.14	42.07	3.6	38.79	4.6	42.92	7.02	0.82			19.5~22.1	3	19.69
	9	30.56	4.5	40.54	2.07	46.89	4.1	40.77	2.74	0.3	1.49	1.5	19~24	3	20.1
黑岱沟	3	28.37	6.17	44.26	0.4	56.01	0.5	41.99	1.06	0.04			15.5~23.3	2	19.4
	5	25.3	6.02	44.99	0.46	52.99	1.34	43.3	1.15	0.39			16~21.3	5	18.9
	6 _上	22.63	5.78	42.24	0.53	72.47	0.51	25.2	0.61	0.12				1	18
	6	20.11	5.84	38.52	0.58	32.61	3.15	53.87	5.59	0.52	2.02		5.8~42	54(11)	20.5
	8	25.47	4.91	40.85	1.78									1	25
	9	30.69	4.1	42.2	2.14	45.11	9.16	41.24	1.76	0.39	0.75		21.5~27.5	2	25.9
哈尔乌素	3	36.12	5.02	41.2	0.38	59.68	0.77	36.56	0.26	0.22	0.96	0.02	15~40	3(2)	26.67
	4	27.2	5.73	41.95	0.3	55.3	0.76	39.04	0.84	0.28	1.17	0.32	17.5~25	6	22.03
	5	29.3	3.49	42.76	0.4	53.31	1.22	38.13	0.95	0.33	0.66	1.29	10~27.5	5	16.66
	6 _上	23.22	3.97	40.87	0.48	53.4	2.28	36.77	1.5	0.52	1.09	1.4	15~30.5	8(1)	19.43
	6	18.58	3.9	37.7	0.61	35.6	3.91	44.8	6.54	0.62	3.78	1.49	8.2~70	41(11)	22.31
	6 _下	25.8	3.19	39.64	0.98	48.15	4.8	38.83	2.57	0.42	2.17	1.74	15~30	7(1)	21.01
	8	29.85	2.63	42.16	1.82	42.6	5.56	34.14	8.14	0.1	7.22	1.04	14.5~30	10(1)	20.58
	9	30.19	3.05	38.86	2.09	45.6	9.25	36.68	3.13	0.35	2.12	1.49	8.2~45	37(10)	25.58
南部	3	30.63	5.71	38.62	0.32								9.0~20	6	12.8
	4	27.77	7.02	40.06	0.44								12.5~18.8	6	16.9
	5	26.49	6.39	43.51	0.57								11.5~22.7	9	17.5
	6 _上	20.6	6.59	41.54	0.72								8.3~16.5	6	11.9
	6	20.64	5.42	38.07	0.71	39.8	11.49	31.16	6.84	0.5	0.95	6.62	5.4~20.9	30	13.7
	6 _下	25.47	5.38	39.5	1.05	54.8	0.57	42.56	0.2	0.18			17.5~29	7	21.6
	8	26.12	4.04	41.27	1.68	50.38	2.55	40.59	0.21	0			22.5~26.1	2	24.3
	9	30.15	3.71	42.06	2.18	29.38	14.72	20.09	21.53	1.6			3.5~30	10(1)	19.7
	10	33.88	2.55	47.54	12.54	23.28	46.79	16.08	5.6	0.5	0.6	5.64		1	29.5

a) 据内蒙古准格尔煤田勘探地质报告(1978, 1979, 1983, 1985, 1986, 1989)中钻孔数据统计; A_d, 灰分, 干燥基; M_{ad}, 水分, 空气干燥基; V_{daf}, 挥发分, 干燥无灰基; S_{t,d}, 全硫, 干燥基; 样品数列括号内的为 Ga 含量大于工业边界品位的样品数

表 2 准格尔黑岱沟煤矿 6 煤层的样品性质、部分元素含量以及 XRD 分析

样号	样品类型	厚度 (m)	微量元素(μg/g)							常量元素(%)						XRD(%)	
			Cr	Cu	Ga	Pb	Sc	Ti	Zn	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	高岭石	勃姆石
1	煤	0.5	23.27	47.28	30.64	98.66	8.86	5433	24.67	10.09	0.18	1.10	0.28	0.13	0.04	14	23
2	高岭土	0.25	7.77	58.12	16.78	73.99	4.05	1692	14.88	19.60	0.08	0.23	0.04	0.04	0.06		
3	煤	0.4	15.25	60.28	22.76	59.71	7.69	3763	29.37	5.04	0.14	0.24	0.07	0.05	0.03	15	16
4	高岭土	0.15	5.52	41.85	28.26	80.63	2.14	1168	31.97	20.49	0.07	0.26	0.04	0.04	0.06	91	6
5	煤	0.2	6.96	52.02	20.35	32.61	3.35	468.0	17.27	1.44	1.08	2.36	0.02	0.40	0.02	≤2	3
6	碳质泥岩	0.15	5.71	53.06	10.77	17.59	1.53	131.8	13.21	1.28	3.21	0.89	0.02	0.37	0.02		
7	煤	1.7	10.14	44.24	14.22	34.16	3.02	1195	20.20	2.52	1.35	0.21	0.05	0.08	0.02	21	12
8	煤	0.8	9.41	55.94	12.51	29.05	3.19	422.9	16.16	1.68	1.36	1.99	0.04	0.10	0.03	20	13
9	煤	0.6	11.26	61.05	15.85	55.61	9.41	4762	18.10	4.82	0.56	0.18	0.05	0.04	0.03	30	≤1
10	煤	0.5	7.65	33.64	16.57	26.68	6.21	417.4	18.75	2.43	0.45	0.10	0.02	0.02	0.02	18	≤1
11	砂质泥岩	0.25	9.55	51.68	26.08	82.41	3.66	2673	18.82	17.73	0.11	0.28	0.04	0.03	0.03	96	≤1
12	块中煤		16.97	49.61	26.91	74.11	7.17	4509	23.01	9.78	0.29	0.61	0.25	0.08	0.04	23	11
13	矸石		12.11	56.87	29.86	92.49	7.88	4503	19.53	17.40	0.14	0.30	0.30	0.06	0.05	56	13
14	煤泥		53.85	33.97	21.22	4.13	8.21	2729	62.25	5.77	0.84	0.77	0.13	0.10	0.04		
15	原料煤		42.96	22.48	17.77	2.77	5.84	1652	48.35	5.11	0.73	0.55	0.05	0.04	0.03	26	≤1

表 3 准格尔矿区各煤层煤岩显微组分 a)

勘探区	煤层号	样品数	镜质组	半镜质组	惰质组	壳质组	粘土组	硫化物组	碳酸盐组	氧化物组
哈尔乌素	5	12	51.9	2.5	25.3	6.5	13.3	0.2	0.1	0.2
	6 上	10	64.0	3.0	20.2	4.1	8.3	0.1	0.3	0
	6	33	46.5	5.8	37.1	4.5	5.8	0.1	0.2	0
	6 下	10	40.8	5.7	30.2	13.4	9.3	0.5	0.1	0
	8	3	36.0	3.5	36.8	8.0	14.8	0.8	0.1	0
	9	24	40.2	4.3	36.1	5.0	13.1	1.2	0.1	0
南部	4		48.9	4.4	24.6	5.5	16.2	0.1	0.2	0.1
	5		53.6	4.2	23.8	5.1	13	0.1	0.1	0.1
	6 上		51.8	4.3	30.5	4.8	8.2	0.2	0.2	0
	6		44.4	6.7	34	5.4	9	0.2	0.3	0
	6 下		31.9	4.7	35.7	8.3	18.6	0.3	0.4	0.1
	8		36.9	7.9	33.8	8.9	9.4	1.1	1.5	0.5
	9		41.9	5.3	29.1	3.5	18.2	1.6	0.3	0.1
北部	6		35.5	4.1	37.6	7.2	14.6	0.7	0.3	0
	9		40.4	4.2	29.4	8.5	16.2	1	0.3	0

a) 据内蒙古准格尔煤田勘探地质报告(1985). 单位: %

业边界品位, 与 Dai 等^[18]对哈尔乌素区以及代世峰等对准格尔煤田的官板乌苏和额刀亥矿区(6 煤层中镓的平均含量分别为 22 和 19 μg/g, 私人交流)的研究一致. 但由于研究区 6 煤层为巨厚煤层, 镓在某些分层中已经富集成矿.

不象其他岩层中的成矿作用, 煤中金属作为资源可以从煤的处理副产品以及燃烧产物(再次富集)中提取. 多数研究发现燃煤电厂中的 Ga 虽然在底灰中亏损, 但在飞灰中富集^[28], 富集到 6~10 倍^[29], 甚至在燃煤烟道灰(飞灰)检测到含量高达 1.5%的镓^[1]. 就准格尔燃煤电厂来说, 其飞灰与底灰中 Ga 含量分

别为 99.1 与 28.7 μg/g^[11], 相当富集. Ratafia-Brown^[30]认为 Ga 为较易挥发性元素(Ⅱ类), 正是由于 Ga 的挥发性, 在电厂燃煤过程中, 因不均一的冷凝作用以及飞灰表面的吸附作用, 镓从烟气流中分异出来富集于细粒飞灰中, 而且飞灰颗粒越细, 镓的含量越高^[31~33]. 假设燃煤后仍有 1/3 的 Ga 留在固体产物中, 鉴于准格尔煤中灰分大多为 20%~30%, 那么如使煤灰中 Ga 达到 30 μg/g 的工业边界品位, 经推算燃煤中的 Ga 含量应在 18~27 μg/g 之间, 与我们统计的全区各煤层中 Ga 的平均含量 18.8~26.0 μg/g 非常接近, 实际上, 有除尘脱硫装置的电厂燃烧系统能使煤中

的 Ga 基本留在固体产物中^[34]。目前, 美国和加拿大已成功地从火力发电厂的煤灰中回收镓^[31], 然而, 黑岱沟矿作为我国最大的露天煤矿之一, 随着每年 2000 万吨的开采, 主采 6 煤层中富镓成矿部分的资源已经越来越少了, 如何保护这部分资源, 回收燃煤产物中高含量的镓, 建立从富镓煤的分层开采到燃煤产物中镓的有效分离等整套技术是较为迫切的课题, 这对准格尔煤田其他矿区煤中镓资源的回收利用具有借鉴意义。

3.3 Ga 的平面分布

Ga 在各勘探区不同煤层中含量分布规律不甚明显, 从稳定程度较好的 6, 8, 9 号煤层来看(图 2), 处于盆地东北边缘的东孔兑与牛连沟区(图 1)煤中 Ga 含量较高, 可能是靠近北部阴山古陆物源区的缘故; 处于中部的黑岱沟区煤中 Ga 含量也相对较高, 是否受区内相对多的褶曲、断层等构造影响(图 1)? 南部勘探区煤中 Ga 含量相对较低, 可能是远离物源区的缘故。

3.4 Ga 的垂向分布

(1) 各煤层中镓的垂向分布. 图 3 反映了准格尔煤田各区不同煤层 Ga 的垂向分布, 总体上看, 处于太原组中上部的 6_上, 6 和 6_下煤层中 Ga 的平均含量较低, 而处于太原组底部的 8 和 9 煤层以及山西组 3 和 4 煤层中 Ga 的含量相对较高。统计了全区各煤层中 Ga、灰分、硫分的含量平均值(图 4), Ga 的上述分布趋势更为明显。Ga 的这种分布是否与煤灰分有关?

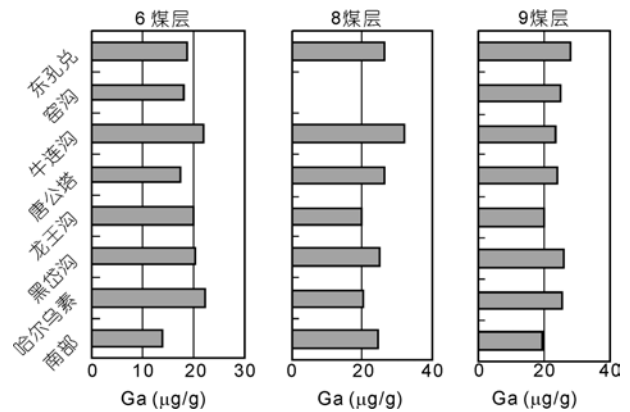


图 2 准格尔各勘探区中 6, 8, 9 煤层中镓的含量

因为从图 4 中可看出, 各煤层中 Ga 与灰产率变化趋势基本一致, 反映了 Ga 的亲石性。此外, 众多研究认为煤中 Ga 主要以无机相赋存^[4,5], 可见灰分高低对煤中 Ga 的分布有一定的影响, 然而我们认为还是沉积环境对煤/含煤岩系中 Ga 含量影响显著。因为不仅是煤中, 煤系地层的泥岩以及煤层顶底板与夹矸中 Ga 也有类似分布特征(表 4)。刘焕杰等^[35]在研究准格尔煤田含煤建造岩相古地理时指出, 处于太原组中段泥岩中的 Ga 含量较低(29.6 μg/g), 而太原组上段与下段、山西组下段、本溪组上段泥岩中 Ga 含量较高(31.4~44.8 μg/g)。张国斌^[36]与李春阳^[37]研究华北不同地区的 C-P 系煤中 Ga 的分布时认为, 相对于太原组煤, 山西组煤层及其顶底板中有 Ga 的富集点。含煤岩系泥岩中 Ga 的这种分布规律显然不能由灰分高低来解释。

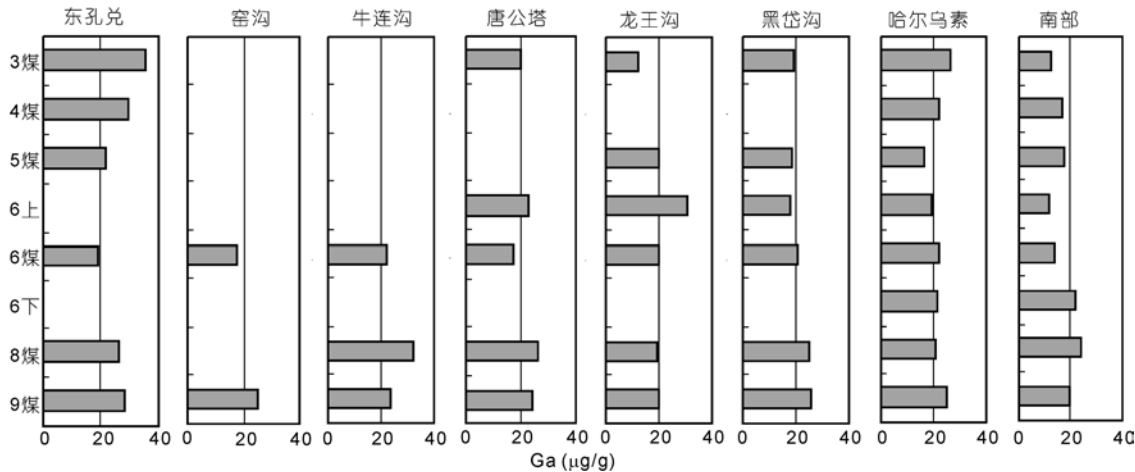


图 3 准格尔各勘探区不同煤层中镓的含量

表 4 准格尔煤田 C-P 系泥岩中微量元素 Sr, Ba, B 与 Ga 的含量

层位	样品	Ga (μg/g)	Sr (μg/g)	Ba (μg/g)	B (μg/g)	B/Ga	Sr/Ba	沉积环境
山西组	P ₁ S ³	37.00	44.86	185.60	40.77	1.10	0.24	陆相
	P ₁ S ²	24.23	60.36	259.26	43.19	1.78	0.23	
	P ₁ S ¹	33.30	44.00	129.07	24.11	0.72	0.34	
	平均值	31.50	49.70	191.30	36.00	1.20	0.27	
太原组上段	窑-24-1	22.8	29.89	181.7	22.53	0.96	0.16	海陆交互相
	七-52-1	26.4	33.95	145.5	38.26	1.45	0.23	
	榆-46-1	26.1	62.98	312.8	60.27	2.31	0.20	
	平均值	25.1	42.27	213.33	40.35	1.57	0.20	
太原组下段	榆-44-1	32.9	95.55	228.0	77.70	2.36	0.42	海陆交互相
	黑-48-1	51.5	34.26	58.92	33.12	0.64	0.58	
	龙-54-1	35.2	122.6	206.4	22.43	0.64	0.59	
	房-42-1	27.4	359.6	381.9	33.62	1.23	0.94	
	平均值	36.75	153.0	218.81	41.72	1.22	0.63	
本溪组	龙-19-1	34.8	388.4	98.63	40.94	1.18	3.94	海相
	七-48-2	36.6	115.5	198.1	46.14	1.26	0.58	
	房-28-1	50.5	38.96	64.91	67.27	1.33	0.60	
	房-28-2	37.1	152.3	128.1	24.37	0.66	1.19	
	房-32-1	51.1	35.54	107.9	30.83	0.60	0.33	
	榆-28-1	52.6	27.84	46.56	15.70	0.30	0.60	
	平均值	43.8	126.4	107.4	37.5	0.86	1.18	

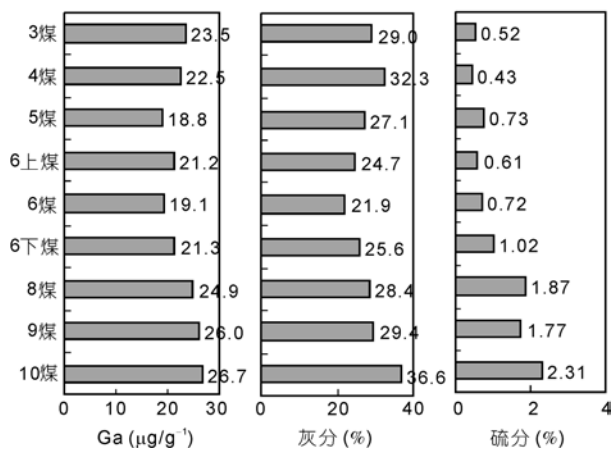


图 4 准格尔煤田不同煤层中镓、灰分、硫分的平均含量

我们在研究大同、西山等矿区 C-P 系煤中 Ga 的分布时,也有类似的规律:即就 C-P 系煤而言,基本不受海水影响的陆相沉积(山西组下部)以及明显受海水影响的近海沉积(太原组下部)的煤层中 Ga 的含量相对较高,而介于两者之间的海陆交互相沉积(太原组中上部)的煤层中 Ga 含量较低.卫宏等^[38]在研究太原西山煤田煤系地层镓的垂向分布时也有类似认识:本溪组铁铝岩段镓含量最高,可达 45~50 μg/g,山西组各煤层中的镓含量也较高,一般大于 20 μg/g,最高可达 44.2 μg/g,而太原组各煤层中镓含量较低,

一般低于 20 μg/g.

就准格尔煤田 C-P 系煤而言,从上到下,煤中硫含量有增高的趋势(图 4),显然这与海水的影响有关,从图 4 可看出就整个 C-P 系煤层而言,硫与镓不显相关性,但就太原组煤层来说,两者变化趋势一致,一定程度上反映了 Ga 的亲硫性.然而,钻孔数据统计分析表明,太原组 6~10 煤层中的硫与 Ga 含量之间不显相关性.易同生等^[15]在研究贵州凯里富镓高硫煤时,认为较高盐度、碱度和还原性的沉积水介质化学条件有利于镓的沉积富集.但有多数研究认为 Ga 富集在淡水沉积物中^[39],海水中的 Ga 含量较低^[14,26],所以常用 B/Ga 比值作为判别沉积相的地球化学指标^[26,40,41].

Ga 在 C-P 煤系地层中的上述分布特征,暗示其富集可能不仅仅是由老的陆源风化物(铝土矿)在成煤沼泽再次富集沉淀那样简单,还必须考虑 Ga 本身的地球化学学习性(易挥发性、亲硫、亲铁、亲石性)以及有机质的作用.

(2) 主采 6 煤层中 Ga 的分布.准格尔煤田主采 6 煤层厚度为 2.7~50 m,平均厚度 30 m,是在三角洲沉积体系背景下形成的一巨厚煤层^[42].部分 6 煤层钻孔煤芯样中 Ga、灰分、硫分以及主要灰成分(SiO₂ 与 Al₂O₃)含量随埋深增加的变化见图 5,可看出接近顶

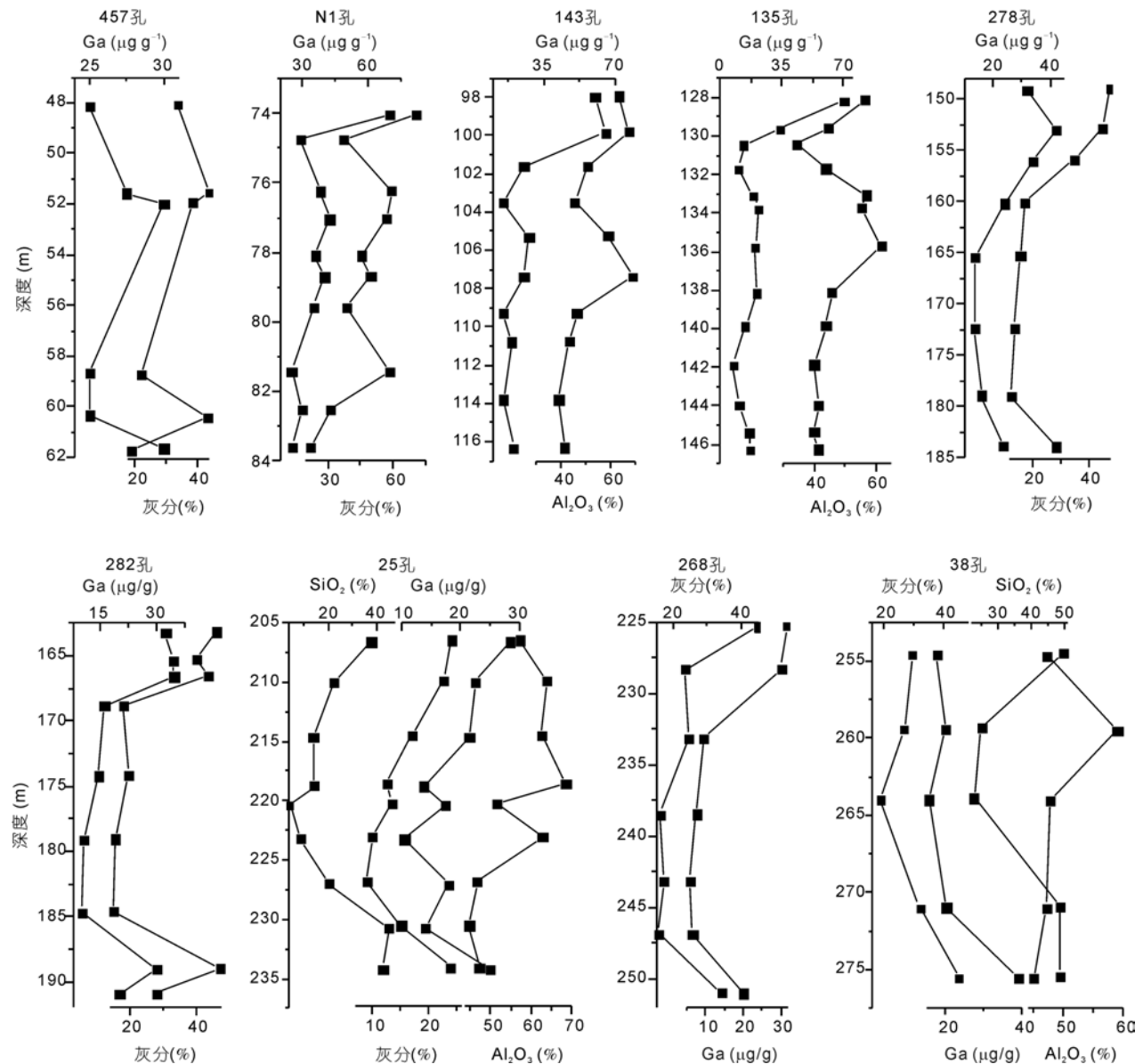


图5 准格尔煤田一些钻孔煤芯(6煤层)中镓、灰分、硫分以及主要成灰矿物的垂向分布

底板(尤其是顶板)的煤分层中 Ga 的含量高,一般大于 $30 \mu\text{g/g}$, 而煤层中部 Ga 的含量相对较低; 随埋深增加, 多数钻孔煤芯中 Ga 含量基本与灰分同步变化, 与 SiO_2 有一定的相关性, 而与 Al_2O_3 相关性不甚明显; 埋深 150 m 以浅的煤中 Ga 含量与灰分、 Al_2O_3 在垂向上同步变化不明显(见 457, N1, 143, 135 孔), 而且此埋深煤中 Ga 含量要明显高于深部, 这可能是风化煤中含有较多的腐殖酸吸附了 Ga 的缘故, 统计钻孔数据也显示风氧化煤中 Ga 含量一般要高于未风化的

煤。

从 6 煤层实测数据可看出(表 2, 图 6), 靠近顶板的第一分层煤样中 Ga 含量略大于 $30 \mu\text{g/g}$, 其他样品中 Ga 的含量在 $10.77\sim 29.86 \mu\text{g/g}$ 之间。夹矸与矸石中 Ga 含量一般要大于煤分层, 反映了 Ga 的矿物亲和性。由图 6 可看出, 6 煤层剖面上 Ga 与 Pb 基本同步变化, 与 Zn, Al, Na, K, Cr, Ti, Sc 有一定关联, 而与 Ca, Mg, Fe, Cu 几乎没有同步变化。由于 Pb 与 Zn 有相近的离子构型, 故在一些硫化物矿床中(如铅锌矿、方铅矿)

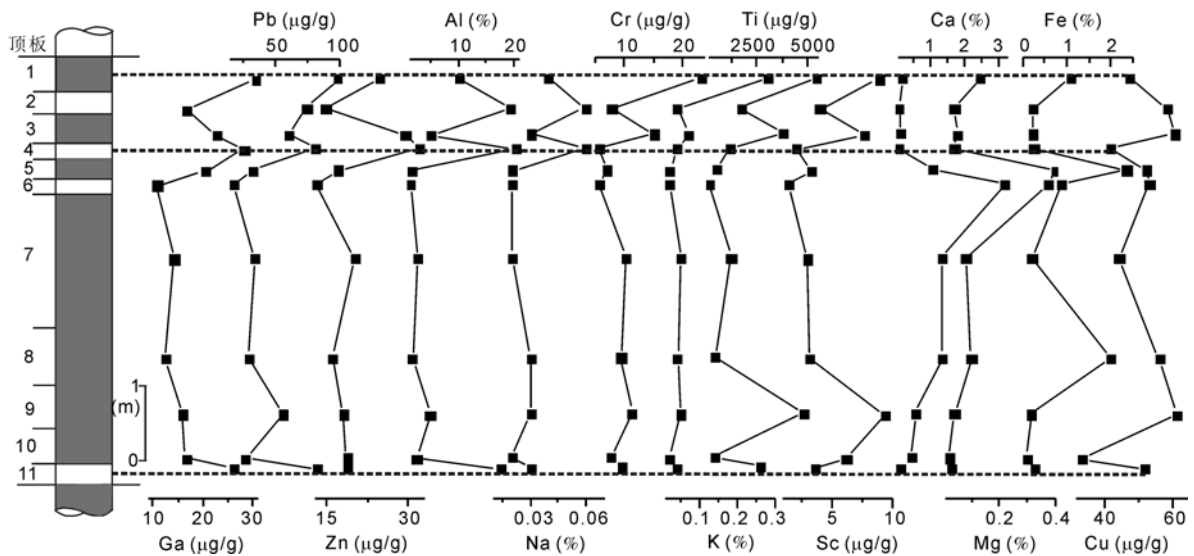


图 6 准格尔黑岱沟煤矿 6 煤层上部分层剖面中元素含量垂向分布(样品号同表 2)

紧密共生, 而 Ga 多富集在铅锌矿(类质同象替代其中的 Zn), 因而 Pb 与 Ga 相关. 王乾^[43]与付绍洪^[44]研究西南典型硫化物(铅锌)矿床时也发现 Ga 与 Pb 呈正相关关系. 此外, 地球化学性质相近的元素在煤层剖面上同步变化(图 6), 如 Ga, Pb 与 Zn, Al 与 Na, Cr 与 K, Ti 与 Sc, Ca 与 Mg. 除了 Ca 与 Mg, 其它元素在接近顶板的位置含量高, 这可能是成煤前或成煤期煤层与围岩物质交换的结果, 而 Ca 与 Mg 可能受成煤期后的影响比较大, 如在煤层裂隙中流通的灰岩水.

3.5 煤中 Ga 的赋存方式

研究区煤中的 Ga 显然主要赋存在无机组分中, 因为钻孔数据显示它与灰分密切相关(图 7(a)), 与 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等主要成灰矿物也有一定的正相关性(图 7(b)~(d)), 与三者同时相关, 表示煤中 Ga 主要富集在粘土矿物中. Ga 与挥发分也存在一定的正相关性(图 7(e)), 可能表示两层含义: 部分 Ga 可能与煤的有机质有关; Ga 的熔点较低(29.78°C), 与煤的挥发分一样受地温控制.

XRD 分析显示(图 8 与表 2), 6 煤层中主要矿物为高岭石与勃姆石, 也包含一些菱铁矿、方解石和伊利石等, 而且高岭石与勃姆石和 Ga 也有一定的正相关性(图 7(f)), 表明 6 煤层中的 Ga 主要赋存在高岭石与勃姆石中. 代世峰等^[11,16]认为黑岱沟 6 煤层中超常富集的勃姆石是镓的主要载体之一. 勃姆石又名一水

软铝石($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), 形成于酸性介质, 主要产于沉积铝土矿中, 其特征是与菱铁矿共生. SEM^[16]以及 XRD 分析(图 8)均显示黑岱沟 6 煤层中存在菱铁矿.

自然界风化溶液中镓和铝总是以 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式存在^[45], 三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)在区域变质中是不稳定的, 很容易脱水转变为一水软铝石, 再受压实作用后变成一水硬铝石($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), 在此转变过程中矿物的密度增加了 40%~50%^[2], 三者是铝土矿中主体矿物. 同样地, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 也不稳定, 只需在水下陈化 6~7 周就能转变成 $\text{GaO}(\text{OH})$. 相比较 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 和 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ (尤其是后者)与 $\text{GaO}(\text{OH})$ 的晶胞参数更为接近^[46], 因此, 同一矿床中一水硬铝石比三水铝石更富镓^[2]. Ga 在一水硬铝石中以 $\text{GaO}(\text{OH})$ 的形式存在, 二者分别是 Al 和 Ga 的最稳定的氢氧化物, 具有相同的晶体结构和相似的晶体化学特征. 显然, 沉积作用过程中, 微量元素 Ga 的迁移富集主要受主量元素 Al 的控制.

从表 2 中可看出, 6 煤层第一分层中 Ga 的含量异常, 同时勃姆石含量也较高, 说明勃姆石是 Ga 的主要载体, 但在其它分层中, 如 Ga 含量较高的 4, 11 号样品的 XRD 图谱中没有勃姆石的响应(表 2), 说明 6 煤层中勃姆石可能并非是 Ga 的唯一载体. 此外, 一些钻孔(图 5 中 25, 38, 135 孔)数据显现 Ga 与 Al_2O_3 在垂向上几乎没有同步变化, 说明 Ga 还有其他非含铝矿物控制的赋存方式.

在 6 煤层中, Al 主要存在粘土矿物与勃姆石中,

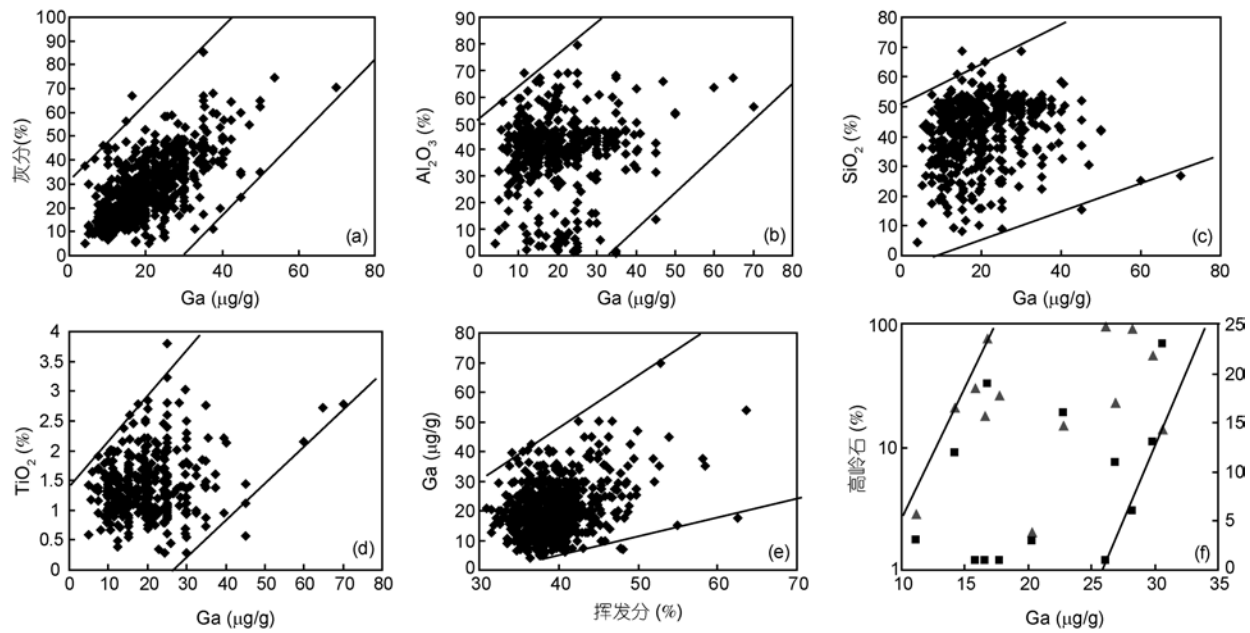


图7 准格尔煤田各煤层中 Ga 与灰分、挥发分、成灰矿物的相关性

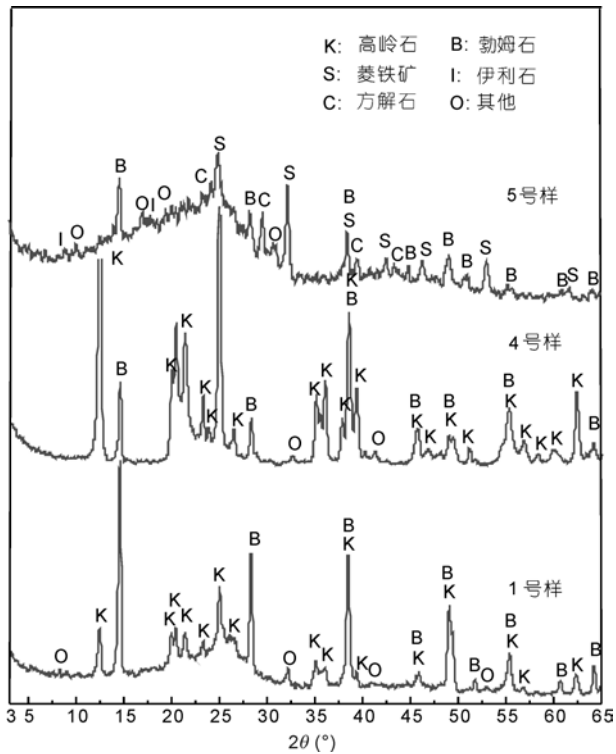


图8 准格尔煤田黑岱沟6号煤部分分层样的XRD图谱(样品号同表2)

部分可能存在明矾石中; K 主要存在于伊利石、云母、长石中; Ti 除了以金红石存在以外多与粘土矿物有关;

Cr 主要赋存在粘土矿物(一般是伊利石^[47])中; Pb 部分与粘土矿物有关(类质同象替代 K 或 Ca), 部分可能存在铅锌矿或方铅矿中. 从表 2 中数据分析, Ga 与 Al, K, Cr, Ti, Pb 正相关, 与 Ca 负相关(图 9), 这基本与各元素在 6 煤层垂向上分布特征一致(图 6), 这也反映了煤中 Ga 的多种矿物亲和性: 即主要存在于高岭石与勃姆石中、但可能也赋存于伊利石/绢云母、方铅矿/铅锌矿、闪锌矿、明矾石、长石中, 本文以及前人的研究^[16,18]显示准格尔煤中这些矿物是存在的.

3.6 煤中 Ga 的富集成因

煤中元素富集是多种因素叠加的结果. 一些研究^[11,15-18,48]以及本文前面的分析均证明煤中的 Ga 无一例外地都与灰分正相关, 主要受含铝矿物的控制, 说明煤中富集的 Ga 主要源于物源区.

(1) 陆源区母岩性质. 研究区物源主要来自北边的阴山古陆与东边的吕梁半岛, 物源区母岩类型多样, 总体上为中性或中酸性岩, 主要有中元古代钾长花岗岩、黑云母花岗岩, 还有火山岩和火山喷出岩、沉积岩和变质岩. 主要的重矿物有紫苏辉石、普通辉石、透辉石、普通角闪石、黑云母、赤铁矿、褐铁矿、黄铁矿、锆石、金红石、磷灰石等. 中酸性岩中 Ga 的含量要略高于地球丰度 15 μg/g, 造岩矿物中长石、云母类矿物是镓的主要载体^[14]. 据研究^[26]在中酸性

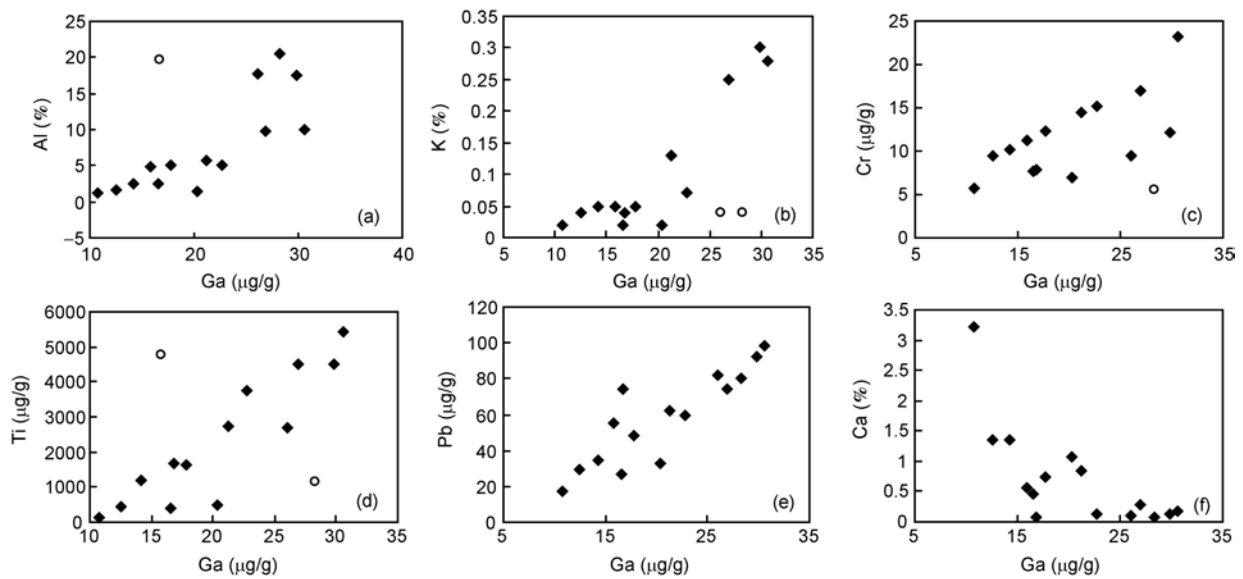


图 9 准格尔煤田黑岱沟 6 煤层以及选煤厂系列样品中 Ga 与 Al, K, Cr, Ti, Pb, Ca 的相关性

岩中 65%~90% 的镓集中在长石中: 斜长石(18~25 $\mu\text{g/g}$), 钾长石(12~15 $\mu\text{g/g}$); 高含量的镓见于白云母(100~200 $\mu\text{g/g}$)和黑云母(45~70 $\mu\text{g/g}$)中. 原岩中镓的含量决定了岩石风化产物中的镓含量. 据勘探资料, 煤系不同层位 4 个粘土岩中的矿物成分经 XRD 与红外光谱分析为: 高岭石、微量伊利石、微量绢云母、长石(样 1); 石英、高岭石、绢云母和微量明矾石(样 2); 石英、高岭石、少量绢云母、微量叶腊石和长石(样 3); 勃姆石、高岭石、三水铝石、绢云母、明矾石和微量碳酸盐(样 4); 据代世峰等^[11,16]与 Dai 等^[17,18]准格尔 6 煤层中存在石英、金红石、方铅矿、闪锌矿等矿物. 上述的矿物组合除了碳酸盐外大都是富 Ga 矿物, 如明矾石中 Ga 含量为 10~30 $\mu\text{g/g}$, 有时达 50 $\mu\text{g/g}$. 同时, 这种矿物组合也反映了沉积物的物质来源于阴山古陆的中性或中酸性岩, 部分煤层(如 6 煤层)可能有老沉积物(如本溪组铝土矿)的物源^[11]. 因而, 研究区 6 煤层中的 Ga 才与这些载体矿物中的元素 Al, Na, K, Pb 等正相关(图 6 与 9).

在一些不活泼的特征元素当中, Ti, Sc 被认为最能反映碎屑物源特征^[49~51]. Ga^{3+} (0.62Å) 与 Ti^{4+} (0.68Å) 离子半径接近, 故在风化、搬运和沉积过程中地球化学行为非常相似. 已有研究表明^[26,52], Sc 能以类质同像形式进入铝土矿, 以二价阳离子取代 Al 成为矿物中阳离子的组成部分. 因此, 钻孔数据显示煤中 Ga 与 TiO_2 正相关(图 7(d)), 6 煤层剖面分析显示

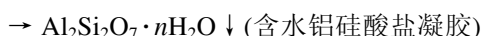
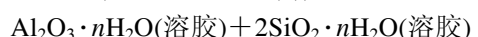
Ga 与 Ti 和 Sc 同步变化(图 6), 是它们有同一物源的反映. 因此, 一般铝土矿中不仅 Ga 的含量较高, Ti, Sc 等不活泼元素也富集^[52,53].

(2) 沉积环境. 前已述及, 处于太原组上部的煤系地层中 Ga 的平均含量较低, 而山西组地层以及处于太原组底部与本溪组地层中 Ga 的含量相对较高(表 4), 显然这与沉积环境有关, 山西组为陆相、太原组底部以及本溪组受海水影响明显, 而太原组中上部基本为海陆交互环境. 鉴于 Ga 与 Al 的亲密关系, 沉积物中 Ga 的含量主要受含 Al 矿物的控制, 特别是受 Al 的氢氧化物的控制.

由胶体化学知, 两性胶体聚沉受介质水的 pH 值影响极大. 当介质水 pH 值较大时, 两性胶体带负电荷; 溶液 pH 值较小时, 两性胶体带正电荷. 当介质水的 pH 值与两性胶体的等电 pH 值(使两性体呈现中性时的 pH 值)相差愈大, 愈不易聚沉, 反之则易于聚沉. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为两性胶体, 其等电 pH 值为 8.1^[54], 显然当沼泽水的 pH 值接近 8.1 时便有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 这是自然界中大多数铝土矿都赋存于本溪组中的主要原因之一, 本区本溪组底部为灰色-灰白色铝土质泥岩. 由于海水的入侵, 造成了碱性环境, SiO_2 的溶解度在 pH 值为 9~10 时有极大提高^[55], 从而得以迁移, 而 Al_2O_3 溶解度极低不会迁移, 即便在溶液中以胶体形式存在的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 也聚沉下来. 因而在本溪组以及受海水明显影响的太原组底部地层中 Ga 的含量较

高.

处于陆相环境的沼泽水, 水体较浅, 氧化反应较强烈, 水体呈酸性, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体带正电荷, 部分在有机质负胶体的护胶作用下, 不会与负胶体的 SiO_2 溶胶聚沉, 但在后来的成岩作用过程中沉积成铝土矿物. SEM下可见Al的氢氧化物与植物残体(丝质体)紧密共生(图 10(a)). 当有机质不足时或沉积作用使腐殖酸减少时, 正胶体 Al_2O_3 会与负胶体 SiO_2 凝聚形成水铝英石(见下式, 图 10(b)):



水铝英石进一步脱水就变成埃洛石或高岭石. 作者^[56]在所研究的各地不同煤级煤中均发现存在亚微米级的球形胶体状的水铝英石(图 10(c)), 说明它作为高岭石的前驱物, 如同高岭石一样在煤中普遍

存在的. Bates^[57]认为水铝英石可以形成三水铝石. Wang等^[58]认为煤(Wyodak 亚烟煤)中Ga部分或主要赋存在可溶于醋酸的粘土矿物(水铝英石)中. 此外, 煤形成初期, 有大量腐殖酸存在, 造成局部强酸环境, 能使Al从粘土矿物等含Al矿物中淋滤出来, 在成岩过程造成铝土矿矿物的富集. 所以, 山西组陆相环境中也存在铝土矿矿物^[59], 并富集Ga. 据统计^[60], 我国绝大多数铝土矿床, 都赋存于古生代石炭系及二叠系底部地层中, 个别赋存于中生代三叠系地层中.

相对来说, 处于太原组中上部的海陆交互环境可能不利于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 两性胶体聚沉, 甚至可能引起 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分离. Kopeykin^[45]研究指出, 在pH为3~7的范围内风化溶液中 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 更容易溶解. 另据报道^[26,52]: 镓和铝在表生带中有完全分离的现象, 如形成于不同物理化学条件的多水

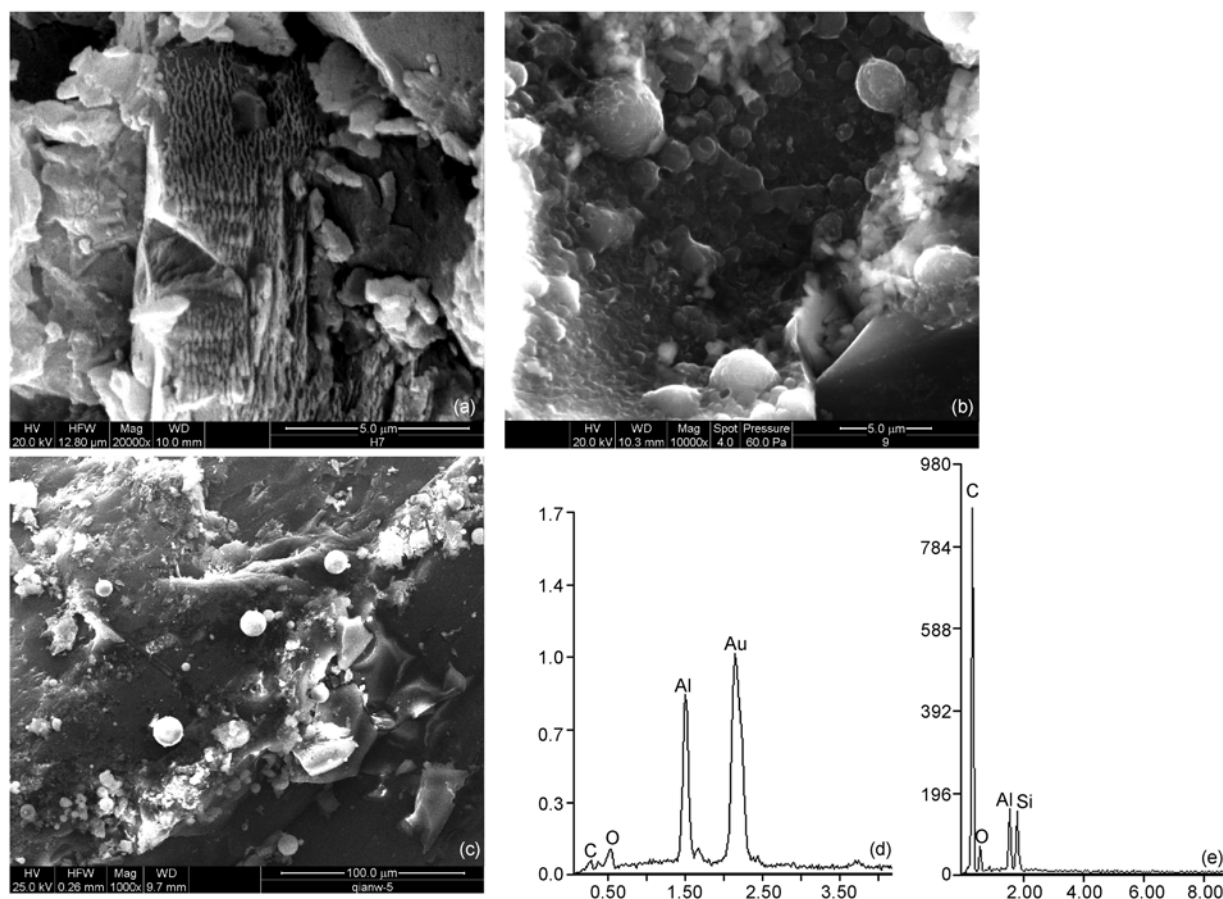


图 10 煤中Al的氢氧化物与水铝英石的SEM/EDX分析

(a)与(b)为黑岱沟6煤层, (c)为贵州织金煤; (a) Al的氢氧化物与丝质体紧密共生, 喷金; (b)与(c) 圆球状胶体成因的水铝英石, 喷碳; (d)与(e) 分别对应a与b的能谱

高岭土中几乎没有镓;在碱性地下水及地表水中当几乎没有铝却有镓,可能是由于更具酸性的镓离子在碱性溶液中溶解度稍大于铝的缘故^[61].由于镓比铝更容易被淋滤,因此Ga在铝土矿层的上部会向下部迁移^[14].这也是煤层靠近顶底板分层中Ga含量较中部分层高的主要原因:煤层与围岩通过流体进行物质交换,接近围岩的煤分层优先吸附.

由于Ga可能在受海水影响的煤与煤系中富集,因此用B/Ga比值作为判别沉积相的地球化学指标值得商榷.孙镇城等^[62]指出依据粘土中B/Ga值在划分海相、陆相的实际工作中已暴露颇多矛盾.B/Ga值在煤系中也不能很好地适用,从表4中数据可知,Sr/Ba值基本能反映沉积相,而B/Ga值则不能反映.

(3) 有机质.与其他沉积岩比较,煤有富集Ga的倾向^[48],主要是煤中镓铝比值($Ga \times 10^4 / Al$)较其他岩石中高,而在各种岩石和多种沉积矿产中镓与铝之间的联系密切,二者的比值比较稳定.本研究也有类似结果,从表2中数据可算出,煤样中镓铝比值为2.8~14.1,而夹矸样中除了碳质泥岩中为8.4外,其他的镓铝比值在0.7~1.7之间,明显小于煤样,说明Ga有一定的机质亲和性.周义平和任友谅^[48]基于两煤层样的浮沉试验,发现低比重样品中镓含量大于高比重样品,也表明镓具有一定的亲有机质倾向.

据研究,煤中Ga主要赋存在凝胶化镜质组分中^[5].但从表1与表3数据分析,研究区煤中镜质组分与Ga相关性不明显.Bonnett等^[63]从煤中发现Ga卟啉,是镓与有机质结合的直接证据,这可能是继承了植物中的Ga,但成煤原始植物中并不富集Ga,已测定海洋浮游植物中含镓量($\mu\text{g/g}$,干物质)为15,海洋褐藻为0.5,地衣为2.2,苔藓植物是2.7,蕨类植物为0.23,裸子、被子植物为0.01~0.1,草本植物是0.03~1.8^[64].

有实验证实腐殖酸对Ga有较强的吸附能力,并在溶液pH为4.0~5.5时吸附率最高^[65].Eskenazy^[66]基于泥炭和腐殖酸吸附镓试验,认为当介质的pH为4~7之间,泥炭和腐殖酸均能从溶液中吸附镓离子.Given和Miller^[67]认为泥炭中高Ga含量主要是腐殖酸吸附造成的.研究区煤级较低为长焰煤,煤中含有一定的腐殖酸,一般未风化的煤中腐殖酸含量小于1%,但风化的煤中腐殖酸含量较高,以哈尔乌素区为例,28个钻孔风化煤样中腐殖酸含量在9.56%~57.06%,平均30.08%,为中腐殖酸煤,统计数据显示

研究区煤中的腐殖酸与Ga含量之间不存在正相关关系,然而,风化煤中Ga含量要明显高于未风化煤中,从图5中可看出大约150m以浅的煤中的Ga含量与灰分、 Al_2O_3 在垂向上几乎没有同步变化,但Ga含量要明显高于深部,显然这是与风化煤中高腐殖酸有关,而与含Al的矿物关系不明显.杨伟林等^[13]研究登封煤田山西组的二₁煤中的Ga含量时有类似的发现,未风化的二₁煤中的Ga平均含量为9 $\mu\text{g/g}$,而同层风化煤中Ga平均含量高达30 $\mu\text{g/g}$.

以上分析说明腐殖酸对Ga有明显的吸附作用,从而造成煤中Ga富集,尽管后来随煤化作用增强,部分与腐殖酸结合的Ga可能转变为无机亲和性,但绝大部分Ga仍保留在煤中.

(4) 其他地质作用.除上面的因素外,煤中元素富集还与构造、岩浆热液等地质作用有关.前面探讨Ga的平面分布特征时,发现处于研究区中部的黑岱沟勘探区6,8,9号煤层中Ga含量相对较高,而整个准格尔煤田构造较简单,仅有黑岱沟勘探区的褶曲、断层相对发育(图1).断层能产生裂隙并沟通了煤层与深部岩体的联系,而Ga是低熔点的金属,能随热液流体挥发分沿裂隙扩散.煤层一方面具有还原障和吸附障的性能,成煤过程中释放或裂解出大量渗透能力很强的有机与无机气体,能萃取出围岩中的分散金属;另一方面煤是多孔介质,裂隙发育,能使流体压力剧降而快速卸载,形成Ga的沉淀.王宏伟和刘焕杰^[68]在准格尔煤田的山西组与太原组地层中发现多层火山碎屑岩,说明含煤地层与深部岩体是有物质联系的.在新西兰的Taupo火山带,由地热流形成的淤泥与熔结物中也发现镓富集^[1].某些温泉形成的硅华中有较高的镓含量^[48].卫宏等^[38]指出太原西山煤田2煤层中镓的高值(>20 $\mu\text{g/g}$)区主要位于煤田西部的岩浆岩体附近.据研究^[14],富镓的明矾石矿床主要发育在我国东南沿海火山岩地区.由于Ga的熔点较低,温度对它的迁移影响显著.有研究^[26]认为闪锌矿中的镓与温度和围岩成分有一定的依赖关系,低温(100~200℃以下)和碳酸盐围岩有利于镓的富集;刘金钟和许云秋^[69]认为次火山热变质煤中Ga的丰度随煤变质程度增高而下降.本区煤中大量的钻孔数据显示煤中Ga与挥发分显著正相关(图7(e)),均说明Ga可能随着地气由地下深部向地表迁移,此外,同一煤层,处于浅部的风化煤中的Ga的含量要明显高于深部煤,可能就是由于Ga的气相迁

移才被腐殖酸吸附而富集的。

4 结论

(1) Ga 在准格尔煤田明显富集, 全区各煤层中 Ga 平均含量在 18.8~26.0 $\mu\text{g/g}$ 之间, 明显大于其地壳丰度以及中国煤、世界煤中 Ga 的含量平均值, 但分布很不均匀, 尽管有一些样品中 Ga 含量超过其工业边界品位, 存在部分煤层局部富集区(如黑岱沟 6 煤层), 但在准格尔整个煤田的主采煤层中 Ga 含量总体上并未达到工业边界品位。然而考虑到煤中 Ga 会在燃煤产物中二次富集, 故怎样保护、回收准格尔煤田伴生的 Ga 资源值得关注。

(2) 平面上, 研究区东北边缘靠近物源区的东孔兑与牛连沟勘探区、中部构造较为发育的黑岱沟矿区煤中 Ga 含量较高, 而远离物源区的南部勘探区煤中 Ga 含量相对较低; 垂向上, 处于太原组上部的煤与煤系中 Ga 的平均含量较低, 而处于太原组底部、本溪组与山西组煤与煤系中 Ga 的含量相对较高; 同一

煤层中, 处于煤层中部分层中 Ga 含量较低, 而靠近顶底板的煤分层中 Ga 含量较高。

(3) 煤中 Ga 与灰分正相关, 主要赋存于粘土矿物等含 Al 的矿物中。在主采 6 煤层中, Ga 主要存在于勃姆石与高岭石中、可能也赋存于伊利石、绢云母、方铅矿、闪锌矿、明矾石、长石等矿物中。此外, 腐殖酸对 Ga 有一定的吸附作用, 从而造成风化煤中 Ga 含量较高。

(4) 煤中 Ga 的富集受物源区母岩性质、沉积环境、有机质、构造、岩浆热液诸多地质因素的控制, 其中物源区 Ga 含量水平起主导作用。在煤系地层中, 用 B/Ga 比值作为判别沉积相的地球化学指标值得商榷。

(5) 微量元素 Ga 迁移沉淀主要受主量元素 Al 的控制, 陆相与海侵相的环境都能产生铝土矿的沉淀, 相比较而言, 海陆交互相的环境可能造成 Al 与 Ga 的分离。此外, Ga 的低熔性决定其可能以气相形式迁移, 受地温控制, 因而高挥发分的煤较低挥发分的煤富集 Ga。

致谢 本文是国土资源部科技项目“首批煤炭国家规划矿区资源评价”的部分研究成果。中国煤炭地质总局信息中心在收集煤田地质勘探资料时给予支持, 审稿专家提出宝贵意见, 在此一并致谢。

参考文献

- 1 Moskalyk R R. Gallium: The backbone of the electronics industry. *Miner Eng*, 2003, 16: 921-929
- 2 罗泰义, 戴向东, 朱丹, 等. 镓的成矿作用及其在峨眉山大火成岩省中的成矿效应. *矿物学报*, 2007, 27: 281-286
- 3 Holl R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium——A review. *Ore Geol Rev*, 2007, 30: 145-180
- 4 任德貽, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学. 北京: 科学出版社, 2006. 191-196
- 5 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素. 北京: 商务印书馆, 2004. 93-98
- 6 Palmer C A, Tuncaly E, Dennen K O, et al. Characterization of Turkish coals: A nationwide perspective. *Int J Coal Geol*, 2004, 60: 85-115
- 7 Bouška V, Pešek J, Sykorova I. Probable modes of occurrence of chemical elements in coal. *Acta Montana Ser B*, 2000, 10: 53-90
- 8 Spears D A, Zheng Y. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int J Coal Geol*, 1999, 38: 161-179
- 9 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
- 10 Swaine D J. Trace Elements in Coal. London: Butterworths, 1990. 113-115
- 11 代世峰, 任德貽, 李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现. *科学通报*, 2006, 51: 177-185
- 12 李河名, 费淑英, 王素娟, 等. 鄂尔多斯盆地中侏罗世含煤岩系煤的无机地球化学研究. 北京: 地质出版社, 1993. 27-50
- 13 杨伟林, 朱绍军. 登封煤田主要煤层中镓的赋存规律及综合利用. *中国煤田地质*, 1993, 5: 34-36
- 14 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
- 15 易同生, 秦勇, 吴艳艳, 等. 黔东凯里梁山组煤层及其底板中镓的富集与地质成因. *中国矿业大学学报*, 2007, 36: 330-334
- 16 代世峰, 任德貽, 李生盛, 等. 鄂尔多斯盆地东北缘准格尔煤田煤中超常富集勃姆石的发现. *地质学报*, 2006, 80: 294-300
- 17 Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 coal (Pennsylvanian) in the Jungar Coalfield, Ordos Basin, China. *Int J Coal Geol*, 2006, 66: 253-270
- 18 Dai S F, Li D, Chou C L, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar

- Coalfield, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2008, 74: 185–202
- 19 田爱杰. 煤矸石/粉煤灰中镓的提取与分离. 硕士学位论文. 济南: 山东科技大学, 2005
 - 20 曾青云. 从粉煤灰中提取金属镓的实验研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 2007
 - 21 黄忠静. 准格尔矸石电厂 CFB 灰中镓提取工艺研究. 硕士学位论文. 长春: 吉林大学, 2008
 - 22 段云龙. 煤炭试验方法标准及说明. 北京: 中国标准出版社, 2004. 291–295
 - 23 张勇, 王西勃, 孙莹莹, 等. 煤灰化过程中有益元素镓的迁移和变化特征——以内蒙古准格尔富镓煤为例. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27: 133–136
 - 24 韩德馨, 任德贻, 王延斌, 等. 中国煤岩学. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996. 108–111
 - 25 代世峰, 任德贻, 李生盛, 等. 内蒙古准格尔黑岱沟主采煤层的煤相演替特征. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37(增刊): 119–126
 - 26 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 378–386
 - 27 Ketris M P, Yudovich Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int J Coal Geol*, 2009, 78: 135–148
 - 28 方正, Gesser H. 煤烟尘中镓的醛浸及一种泡沫海绵的提取. *中南矿冶学院学报*, 1994, 25: 762–766
 - 29 Conzemius F J. Elementary partitioning in fly ash depositories and material balances for a coal burning facility by spark source mass-spectrometry. *Environ Sci Technol*, 1984, 18: 12–18
 - 30 Ratafia-Brown J A. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers. *Fuel Process Technol*, 1994, 39: 739–758
 - 31 Fang Z, Gesser H D. Recovery of gallium from coal fly ash. *Hydrometallurgy*, 1996, 41: 187–200
 - 32 Gutiérrez B, Pazos C, Coca J. Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process. *Waste Manage Res*, 1997, 15: 371–382
 - 33 Dai S F, Zhao L, Peng S P, et al. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2010, 81: 320–332
 - 34 Llorens J F, Fernandez-turiel J L, Querol X. The fate of trace elements in a large coal-fired power plant. *Environ Geol*, 2000, 40: 409–415
 - 35 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. 1–49
 - 36 张国斌. 大高庄井田煤系稀有元素赋存特征与开发利用前景. *中国煤田地质*, 2001, 13: 19–20
 - 37 李春阳. 滕县煤田石炭二叠纪煤系锆镓分布特征. *中国煤田地质*, 1991, 3: 30–36
 - 38 卫宏, 陆昌后, 窦随兵. 太原西山煤田煤层中的镓元素及其工业意义. *山西矿业学院学报*, 1990, 8: 382–386
 - 39 王益友, 郭文莹, 张国栋. 几种地化标志在金湖凹陷阜宁群沉积环境中的应用. *同济大学学报*, 1979, 7: 51–60
 - 40 刘宝珺. 沉积岩石学. 北京: 地质出版社, 1980
 - 41 程安进. 安徽巢县二叠纪地层的硼含量及硼镓比. *地层学杂志*, 1994, 18: 299–300
 - 42 刘钦甫, 张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究. 北京: 海洋出版社, 1997. 24–38
 - 43 王乾. 康滇地轴东缘典型铅锌矿床分散元素镉锆镓的富集规律及富集机制. 博士学位论文. 成都: 成都理工大学, 2008
 - 44 付绍洪. 扬子地块西南缘铅锌成矿作用与分散元素镉锆镓富集规律. 博士学位论文. 成都: 成都理工大学, 2004
 - 45 Kopeykin V A. Geochemical features of the behavior of gallium in laterization. *Geochem Int*, 1984, 21: 162–166
 - 46 吕云阳, 曾文臻. 无机化学丛书, 第二卷, 镓分族. 北京: 科学出版社, 1998
 - 47 Palmer C A, Lyons P C. Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INAA: Implications for removing environmentally sensitive elements from coal. *Int J Coal Geol*, 1996, 32: 151–166
 - 48 周义平, 任友谅. 晚二叠世煤田煤中镓的分布和煤层氧化带内镓的地球化学特征. *地质论评*, 1982, 58: 47–59
 - 49 Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell: Melbourne, 1985. 28–29
 - 50 Murray R W, Leinen M. Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3869–3878
 - 51 韦刚健, 陈毓蔚, 李献华, 等. NS93-5 钻孔沉积物不活泼微量元素记录与陆源输入变化探讨. *地球化学*, 2001, 30: 208–217
 - 52 叶霖, 潘自平, 程增涛. 贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素分布规律研究. *矿物学报*, 2008, 28: 105–111
 - 53 刘长龄, 覃志安. 我国铝土矿中微量元素的地球化学特征. *沉积学报*, 1991, 9: 25–33
 - 54 韩吟文, 马振东. 地球化学. 北京: 地质出版社, 2003. 107–118
 - 55 廖士范, 梁同荣, 张月恒. 论我国铝土矿床类型及其红土化风化壳形成机制问题. *沉积学报*, 1989, 7: 1–8
 - 56 王文峰. 煤中有害元素溶出分配规律及其地球化学控制. 博士学位论文. 徐州: 中国矿业大学, 2005
 - 57 Bates D A. *Geology*. In: Wills J B, ed. *Agriculture and Land Use in Ghana*. Accra: Oxford University Press, 1962. 51–61
 - 58 Wang J, Li C Q, Sakanishi K, et al. Investigation of the remaining major and trace elements in clean coal generated by organic solvent

- extraction. *Fuel*, 2005, 84: 1487–1493
- 59 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: 478–485
- 60 刘中凡, 杜雅君. 我国铝土矿资源综合分析. *轻金属*, 2000, 12: 8–12
- 61 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 豫西地区铝土矿中镓的分布规律研究. *矿物岩石*, 2002, 22: 15–20
- 62 孙镇城, 曹春潮, 梁新献, 等. 关于沉积物中硼、镓含量划相指标的探讨. *石油学报*, 1992, 13: 42–46
- 63 Bonnett R, Czechowski F. Gallium porphyrins in bituminous coal. *Nature*, 1980, 283: 465–467
- 64 Bowen H J M. *Environmental Chemistry of the Elements*. London: Academic Press, 1979
- 65 邹光中, 杜冬云, 刘建平. 腐植酸与镓、铟的吸附模型. *稀有金属*, 1999, 3: 398–400
- 66 Eskenazy G M. Adsorption of gallium on peat and humic Acids. *Fuel*, 1967, 46: 187–191
- 67 Given P H, Miller R N. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. III. Trace elements in four lignites and general discussion of all data in this study. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1843–1853
- 68 王宏伟, 刘焕杰. 内蒙准格尔煤田太原组地层中火山事件沉积研究. *中国矿业大学学报*, 1989, 18: 53–61
- 69 刘金钟, 许云秋. 次火山热变质煤中 Ge, Ga, As, S 的分布特征. *煤田地质与勘探*, 1992, 20: 27–32