



## 论文

# 煤微量元素地球化学的一个重要规律 ——以渭北 5 号煤层为例

杨建业

西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054

E-mail: yjyxust@163.com

收稿日期: 2010-10-20; 接受日期: 2011-03-09

国家自然科学基金(批准号: 40872101)、陕西省科技厅自然科学基金(编号: 109-DK07JK322)和西安科技大学博士启动基金(编号: A5039)资助

**摘要** 通过数理统计的方法, 计算了渭北晚古生代太原组 5 号煤层 Li 等 51 种微量元素和煤中有机碳、灰分的相关系数, 根据对渭北 5 号煤层 Li 等 51 种微量元素-有机碳相关系数平方、微量元素-灰分相关系数平方变化曲线与相应元素的第一电离能、离子半径变化曲线的对比研究, 确认煤中微量元素在有机质和矿物质的分布、分配及赋存, 总体服从元素周期律, 并对此规律作了较完整的理论表述. 研究认为, 煤的微量元素地球化学周期律至少在鄂尔多斯盆地晚古生代这类统一稳定的聚煤环境里是适用的.

**关键词**  
煤  
微量元素  
元素周期律

近些年来, 国内外学者在煤中微量元素的时空分布规律、赋存状态和富集因素, 在开采、洗选、燃烧及加工利用过程中煤的潜在有害微量元素的迁移转化、再分配及其对环境和人类健康的影响, 在与煤共生的金属矿床中, 煤(有机质)与成矿金属元素富集的成因联系, 以及聚煤盆地的各期演化与成矿作用的关系等方面进行了深入的研究工作<sup>[1~18]</sup>. 但从元素内部结构变化的角度探索上述规律, 则比较鲜见. 自 2007 年以来, 笔者在对渭北 5 号煤层中的微量元素与生烃的相关性研究中, 取得了一些较为重要的认识. 其中, 对煤中镧系元素的地球化学效应揭示尤为重要<sup>[19~21]</sup>. 它表明, 包括镧系元素在内的煤中所有的微量元素的分布赋存, 都可能受其内部某种结构的演变支配而呈规律性变化. 众所周知, 由于锝(Tc)、钷(Pm)、砹(At)、钫(Fr)尚未在地壳岩石中发现, 实际上在自然界的地壳中可供统计的元素只有 88 种. 而用现代分析技术, 除两种短寿命的放射性元素铀(U)和钚(Pu)还未从煤中检出外, 从煤的样品(含内在水)和煤层气样品中已检测到 86 种元素<sup>[22]</sup>. 也就是说, 在地壳中见到的元素, 在煤中几乎都可以见到. 而自然界所有元素性质都服从一个共同的规律——元素周期律, 煤中元素当然也不例外. 煤中微量元素的赋存和分布在统计上也符合元素周期律.

## 1 样品采集和实验

9 个煤样品采自素有“渭北黑腰带”之称的陕西省中部的渭北聚煤区韩城、蒲白、澄合、铜川等矿区的 5 号煤层, 属石炭系太原组海陆交互相含煤岩系. 样品采集点和综合柱状图见图 1 和 2. 煤样为全层混合样, 按 15 cm×10 cm 刻槽法采取<sup>[24,25]</sup>. 镜质组随机反射率  $R_{o,ran}$  为 1.48%~1.76%, 平均 1.62%, 达到了中级煤化程度. 运用电离耦合等离子质谱(ICP-MS)方法分析了 Li 等 49 种微量元素, 由核工业北京地质研究

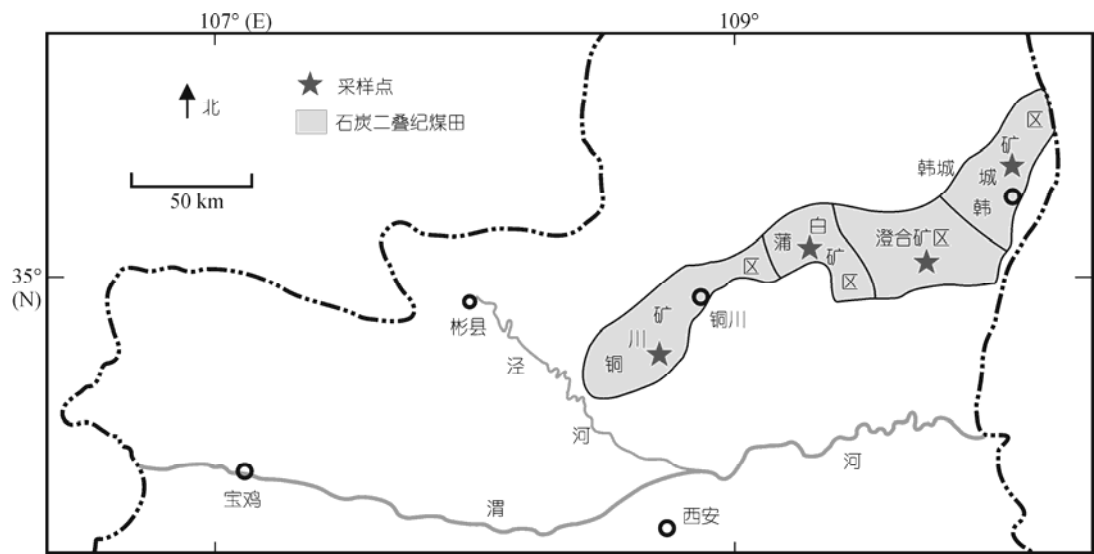


图 1 渭北煤矿采样点位置图

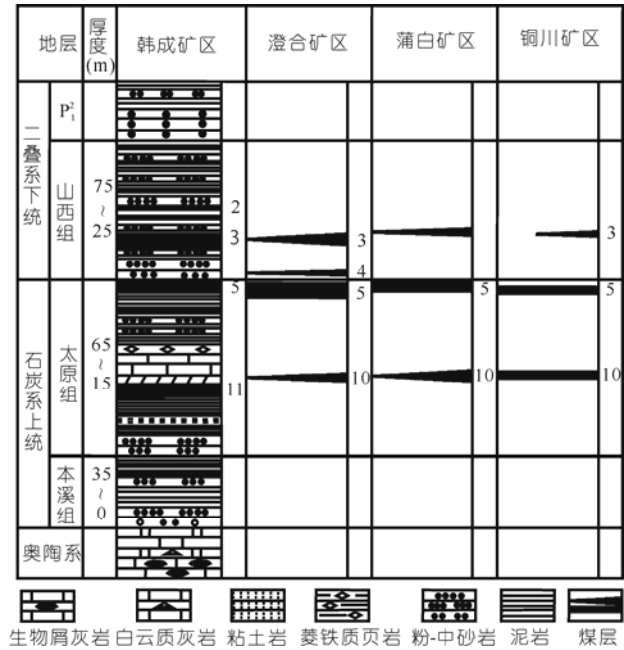


图 2 渭北晚古生代煤系地层综合柱状图  
据 Yao 等<sup>[23]</sup>

所测试; Hg 用冷原子吸收光谱法(CV-AAS)测定, 在中国疾病预防控制中心完成; F 用离子选择电极(ISE)法测定, 在煤炭资源与安全开采国家重点实验室测试. 共计 51 种微量元素. CV-AAS 的最低检测限为  $0.001 \mu\text{g g}^{-1}$ , ISE 最低检测限为  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ . 并同时进行有机碳、灰分测定. 以上分析样品均破碎研磨到 200 目. 分析结果见表 1. Li 等 51 个微量元素与有机碳、

灰分的相关系数平方及重要的原子参数列于表 2.

## 2 结果与讨论

### 2.1 渭北 5 号煤层中微量元素分布、赋存的一个重要规律——元素周期律

如前所述, 在对煤中镧系元素和煤生烃性能相关性研究时, 笔者曾发现了一个重要的现象——镧系元素的煤地球化学效应, 即 LREE (La-Eu) 随着离子半径减小, 其有机亲附性规律性地增大, 而 HREE (Gd-Lu) 则随着离子半径减小, 其无机亲附性呈规律性地增大<sup>[19,20]</sup>. 这使人很容易想到, 如果煤中其他微量元素也呈现类似变化规律的话, 其意义则非同寻常. 元素的某种性质随着其内部结构的周期性变化而呈周期性变化, 正是元素周期律最基本的理论要点. 而元素的普遍共性又决定着, 服从这种变化规律的, 绝不会只是镧系元素. 这就暗示着, 煤中微量元素在有机质和矿物质的分布和赋存, 极可能也存在一个“元素周期律”.

将表 2 所获得的微量元素-有机碳相关系数平方、微量元素-灰分相关系数平方等数据和其相应的元素第一电离能和离子半径变化趋势分别进行对比, 结果发现, 所对比的两种曲线同步变化性良好(图 3, 4).

图 3 显示的是渭北 5 号煤层中 Li 等 51 种微量元素的元素-有机碳相关系数平方和元素的第一电离能

表1 渭北5号煤层51种微量元素、有机碳、灰分分析结果一览表( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

| 样品     | HX5 <sub>1</sub> | HX5 <sub>2</sub> | CC5-中 | CC5-底 | CW-5  | PB-5  | PZ-5   | TW-5   | TX5-2  |
|--------|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 位置     | 韩城象山             | 韩城象山             | 澄合二矿  | 澄合二矿  | 澄合王村  | 蒲白白水  | 蒲白朱家河矿 | 铜川王石凹矿 | 铜川徐家沟矿 |
| Li     | 24.4             | 136              | 60.9  | 112   | 146   | 109   | 156    | 92.2   | 75.1   |
| Be     | 0.446            | 2.66             | 1.2   | 1.89  | 1.55  | 1.54  | 1.44   | 2.03   | 2.56   |
| F      | 137.1            | 96.19            | 64.83 | 575.4 | 209.2 | 76.32 | 122.3  | 317.9  | 79.28  |
| Sc     | 2.37             | 10.5             | 5.53  | 6.54  | 5.14  | 5.26  | 8.08   | 6.19   | 4.77   |
| Ti     | 520              | 2266             | 1381  | 1970  | 1407  | 1968  | 2084   | 1503   | 1917   |
| V      | 10.9             | 46               | 26.1  | 21.2  | 15.3  | 22.3  | 21.5   | 31.7   | 18.7   |
| Cr     | 8.66             | 28.8             | 11    | 16.8  | 13    | 14.9  | 16.7   | 20     | 11.7   |
| Mn     | 187              | 41.6             | 18.8  | 28.9  | 89.3  | 30.7  | 621    | 102    | 28.5   |
| Co     | 1.42             | 1.81             | 2.14  | 1.76  | 0.94  | 1.33  | 1.02   | 6.01   | 1.44   |
| Ni     | 6.55             | 6.3              | 2.88  | 3.18  | 5.55  | 4.96  | 5.87   | 11.6   | 5.69   |
| Cu     | 7.18             | 32.2             | 15.4  | 19.6  | 12.6  | 12.2  | 15.4   | 25.5   | 17.7   |
| Zn     | 21.2             | 21.1             | 22.7  | 18.1  | 21.4  | 22.7  | 20.2   | 37.1   | 18.6   |
| Ga     | 3.25             | 15.5             | 11.6  | 11    | 12.3  | 14.3  | 15.8   | 15.1   | 11.3   |
| As     | 3.75             | 4.61             | 4.89  | 2.68  | 2.32  | 2.9   | 3.39   | 5.27   | 2.43   |
| Se     | 0.51             | 1.48             | 0.9   | 1.11  | 0.55  | 0.85  | 0.78   | 0.69   | 0.49   |
| Rb     | 0.95             | 1.92             | 2.58  | 2.2   | 1.25  | 1.76  | 2.19   | 11.1   | 1.34   |
| Sr     | 276              | 141              | 141   | 1283  | 540   | 142   | 554    | 233    | 98.3   |
| Y      | 8.13             | 27.4             | 12.8  | 18    | 12.9  | 12.3  | 17.1   | 18.7   | 15.4   |
| Zr     | 35.4             | 313              | 160   | 240   | 175   | 200   | 283    | 142    | 143    |
| Nb     | 3.1              | 14.9             | 9.41  | 15.5  | 13.5  | 16.2  | 16.6   | 9.7    | 14.3   |
| Mo     | 7.55             | 18.3             | 6.97  | 6.21  | 6.34  | 30.8  | 2.67   | 4.64   | 28.6   |
| Ag     | 0.05             | 0.25             | 0.16  | 0.26  | 0.21  | 0.26  | 0.28   | 0.2    | 0.25   |
| Cd     | 0.08             | 0.19             | 0.12  | 0.11  | 0.09  | 0.22  | 0.09   | 0.13   | 0.16   |
| Sn     | 0.69             | 3.62             | 2.94  | 2.89  | 2.28  | 3.11  | 2.68   | 2.58   | 1.93   |
| Sb     | 0.32             | 0.51             | 0.36  | 0.31  | 0.24  | 0.31  | 0.26   | 0.43   | 0.32   |
| Cs     | 0.06             | 0.12             | 0.1   | 0.15  | 0.12  | 0.1   | 0.29   | 0.82   | 0.16   |
| Ba     | 67.8             | 83.5             | 70.3  | 117   | 89.6  | 86.7  | 104    | 72.8   | 64.3   |
| La     | 7.96             | 38.4             | 11.5  | 35.6  | 25.8  | 16.3  | 23.5   | 30.2   | 25.1   |
| Ce     | 15.5             | 78.4             | 27.2  | 65.2  | 49.1  | 31.4  | 47.7   | 57.1   | 45.8   |
| Pr     | 1.78             | 8.13             | 3     | 6.55  | 4.89  | 3.23  | 4.95   | 6.03   | 4.68   |
| Nd     | 7.16             | 29.7             | 10.8  | 22.9  | 16    | 11.3  | 17.3   | 21.3   | 15.6   |
| Sm     | 1.52             | 6.61             | 2.43  | 4.17  | 3.04  | 2.34  | 3.74   | 3.97   | 3.23   |
| Eu     | 0.29             | 1.47             | 0.42  | 0.63  | 0.5   | 0.41  | 0.64   | 0.69   | 0.56   |
| Gd     | 1.42             | 6                | 2.41  | 4.07  | 2.9   | 2.45  | 3.52   | 3.74   | 3.37   |
| Tb     | 0.21             | 0.89             | 0.43  | 0.63  | 0.45  | 0.41  | 0.59   | 0.58   | 0.54   |
| Dy     | 1.28             | 5.13             | 2.64  | 3.57  | 2.51  | 2.39  | 3.48   | 3.61   | 3.08   |
| Ho     | 0.26             | 1.06             | 0.52  | 0.7   | 0.5   | 0.46  | 0.67   | 0.7    | 0.59   |
| Er     | 0.77             | 2.88             | 1.43  | 1.93  | 1.48  | 1.29  | 1.87   | 2      | 1.54   |
| Tm     | 0.12             | 0.42             | 0.2   | 0.28  | 0.21  | 0.18  | 0.27   | 0.28   | 0.21   |
| Yb     | 0.78             | 2.54             | 1.22  | 1.69  | 1.38  | 1.16  | 1.65   | 1.86   | 1.29   |
| Lu     | 0.11             | 0.36             | 0.17  | 0.23  | 0.2   | 0.16  | 0.23   | 0.27   | 0.19   |
| Hf     | 0.65             | 4.59             | 2.6   | 4.04  | 3.34  | 3.54  | 4.54   | 2.73   | 2.42   |
| Ta     | 0.25             | 1.37             | 0.7   | 1.16  | 1.15  | 1.33  | 0.95   | 0.85   | 1.5    |
| W      | 8.27             | 1.74             | 2.04  | 2.02  | 1.98  | 3.68  | 2.06   | 3.15   | 2.6    |
| Au     | 0.02             | 0.08             | 0.03  | 0.07  | 0.06  | 0.07  | 0.06   | 0.04   | 0.08   |
| Hg     | 0.21             | 0.38             | 0.31  | 0.27  | 0.13  | 0.33  | 0.35   | 0.58   | 0.28   |
| Tl     | 0.29             | 0.23             | 0.1   | 0.05  | 0.02  | 0.03  | 0.05   | 0.31   | 0.06   |
| Pb     | 3.4              | 34.9             | 15.4  | 17.6  | 27.7  | 13.7  | 17.1   | 17.5   | 11     |
| Bi     | 0.11             | 0.71             | 0.32  | 0.48  | 0.5   | 0.88  | 0.56   | 0.48   | 0.4    |
| Th     | 2.45             | 14.3             | 7.25  | 13.1  | 17.7  | 14.2  | 19.5   | 13.4   | 12.4   |
| U      | 1.16             | 6.47             | 2.72  | 2.86  | 3.47  | 2.89  | 4.16   | 3.5    | 2.77   |
| 有机碳(%) | 80.23            | 66.98            | 73.65 | 72.82 | 62.71 | 74.28 | 72.16  | 61.62  | 73.26  |
| 灰分(%)  | 13.76            | 22.99            | 16.7  | 17.3  | 29.37 | 16.8  | 22.9   | 23.62  | 20.86  |

表 2 渭北 5 号煤层中 Li 等 51 种微量元素的两种相关系数平方及元素的重要参数一览表

| 元素 | 微量元素-有机碳<br>相关系数平方 | 微量元素-灰分<br>相关系数平方 | 第一电离能 <sup>a)</sup><br>( $10^{-4} \text{ kJ mol}^{-1}$ ) | 离子半径 <sup>b)</sup><br>( $\text{Pm}^{-2}$ ) |
|----|--------------------|-------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Li | 0.34               | 0.51              | 5.19                                                     | 0.68                                       |
| Be | 0.28               | 0.21              | 9                                                        | 0.31                                       |
| F  | 0.05               | 0.0006            | 16.8                                                     | 1.36                                       |
| Sc | 0.21               | 0.17              | 6.32                                                     | 0.81                                       |
| Ti | 0.09               | 0.1               | 6.61                                                     | 0.76                                       |
| V  | 0.22               | 0.05              | 6.48                                                     | 0.59                                       |
| Cr | 0.3                | 0.15              | 6.53                                                     | 0.52                                       |
| Mn | 0.01               | 0.03              | 7.16                                                     | 0.8                                        |
| Co | 0.26               | 0.01              | 7.57                                                     | 0.63                                       |
| Ni | 0.27               | 0.13              | 7.36                                                     | 0.62                                       |
| Cu | 0.34               | 0.13              | 7.45                                                     | 0.72                                       |
| Zn | 0.32               | 0.05              | 9.08                                                     | 0.74                                       |
| Ga | 0.41               | 0.33              | 5.77                                                     | 0.62                                       |
| As | 0.04               | 0.01              | 9.66                                                     | 2.22                                       |
| Se | 0.02               | 0.003             | 9.41                                                     | 1.98                                       |
| Rb | 0.34               | 0.05              | 4.02                                                     | 1.48                                       |
| Sr | 0.00007            | 0.0004            | 5.48                                                     | 1.13                                       |
| Y  | 0.26               | 0.16              | 6.36                                                     | 0.83                                       |
| Zr | 0.11               | 0.14              | 6.69                                                     | 0.79                                       |
| Nb | 0.08               | 0.16              | 6.53                                                     | 0.7                                        |
| Mo | 0.05               | 0.03              | 6.94                                                     | 0.62                                       |
| Ag | 0.14               | 0.18              | 7.32                                                     | 0.99                                       |
| Cd | 0.0009             | 0.01              | 8.66                                                     | 0.97                                       |
| Sn | 0.19               | 0.07              | 7.07                                                     | 0.71                                       |
| Sb | 0.24               | 0.04              | 8.33                                                     | 0.62                                       |
| Cs | 0.36               | 0.11              | 3.76                                                     | 1.69                                       |
| Ba | 0.01               | 0.02              | 5.02                                                     | 1.35                                       |
| La | 0.4                | 0.31              | 5.4                                                      | 1.14                                       |
| Ce | 0.42               | 0.31              | 6.65                                                     | 1.07                                       |
| Pr | 0.42               | 0.29              | 5.56                                                     | 1.06                                       |
| Nd | 0.36               | 0.23              | 6.07                                                     | 1.04                                       |
| Sm | 0.28               | 0.2               | 5.4                                                      | 1                                          |
| Eu | 0.21               | 0.15              | 5.48                                                     | 0.98                                       |
| Gd | 0.27               | 0.19              | 5.94                                                     | 0.97                                       |
| Tb | 0.26               | 0.19              | 6.48                                                     | 0.93                                       |
| Dy | 0.28               | 0.18              | 6.57                                                     | 0.92                                       |
| Ho | 0.27               | 0.17              | 5.74                                                     | 0.91                                       |
| Er | 0.33               | 0.21              | 5.81                                                     | 0.89                                       |
| Tm | 0.31               | 0.2               | 5.89                                                     | 0.87                                       |
| Yb | 0.38               | 0.24              | 5.98                                                     | 0.86                                       |
| Lu | 0.43               | 0.29              | 4.81                                                     | 0.85                                       |
| Hf | 0.1798             | 0.21              | 5.31                                                     | 0.78                                       |
| Ta | 0.12               | 0.18              | 5.77                                                     | 0.7                                        |
| W  | 0.33               | 0.33              | 7.7                                                      | 0.65                                       |
| Au | 0.09               | 0.16              | 8.91                                                     | 0.91                                       |
| Hg | 0.14               | 0.002             | 10.1                                                     | 1.1                                        |
| Tl | 0.001              | 0.03              | 5.9                                                      | 1.44                                       |
| Pb | 0.53               | 0.5               | 7.16                                                     | 0.84                                       |
| Bi | 0.12               | 0.09              | 7.74                                                     | 0.96                                       |
| Th | 0.38               | 0.57              | 6.74                                                     | 0.99                                       |
| U  | 0.34               | 0.33              | 3.85                                                     | 0.93                                       |

a) 据刘英俊等<sup>[26]</sup>; b) 据高胜利等<sup>[27]</sup>. 除个别元素外, 一般变价元素取常见的离子半径数值

变化态势对比图. 为突出对比结果, 对元素-有机碳相关系数平方乘以系数 10, 下面的元素-灰分相关系数平方也作了同样的处理. 结果显示, 除少数几个元素, 如 Ti, Mn, Sr, Ag, Sb, Ba, Ce, Eu, W, Hg, Tl, Th 有所变异外, 整个元素-有机碳相关性变化趋势与其第一电离能的变化趋势十分吻合, 且也像第一电离能一样, 有着明显的变化周期性. 只不过变化趋势刚好相反. 第一电离能的波峰, 往往对应的是元素-有机碳相关系数平方的波谷.

由于煤中灰分和有机碳有着近似的互补关系, 故除 Cr, Rb, Sr, Mo, Ba, Ce, Eu, W, Tl, Th 变化稍有不同外, 元素-灰分相关系数平方也显示了与第一电离能同样的周期性变化态势(图 4). 同样的周期性变化, 还反映在图 5 的元素-灰分相关系数平方与其元素的离子半径变化趋势的对比上. 其中 Li, Ti, V, Cr, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Sb, Ba, Eu, Hf, Ta, W, Th 虽稍有变异, 但总体不影响这些元素-灰分相关系数平方随元素离子半径变化而呈现出周期性变化的态势. 元素-有机

碳相关系数平方与离子半径变化趋势和图 5 基本相同, 见图 6. 在上述图件中, 假如去掉那些变异元素, 不仅上述的参数和元素的第一电离能、离子半径呈现出良好的相关性, 而且在图 3 和图 5 显示的曲线对比更为一致和协调. 例如, 在去掉了图 3 中的 Ti, Mn, Sr, Ag, Sb, Ba, Ce, Eu, W, Hg, Ti, Th 等 12 个元素后, 元素-有机碳相关系数平方乘以 10 与元素第一电离能两条折线几乎完全吻合. 未去掉 12 个元素前, 元素-有机碳相关系数平方和元素的第一电离能相关系数为 0.367, 按 51 个数据计算, 置信度  $\alpha=0.01$  时, 已达到了相关水平. 去掉这 12 个元素后, 相关系数为 0.534, 按 40 个数据计算, 置信度  $\alpha=0.01$  时, 也达到了相关水平(图 7).

众所周知, 元素的几个重要原子参数, 如第一电离能、原子半径、离子半径、电负性等, 随原子序数增加而呈周期性变化, 是元素周期律存在的一个重要根据. 本次研究中, 所绘制的元素-有机碳相关系数平方和元素-灰分相关系数平方变化态势完全可和

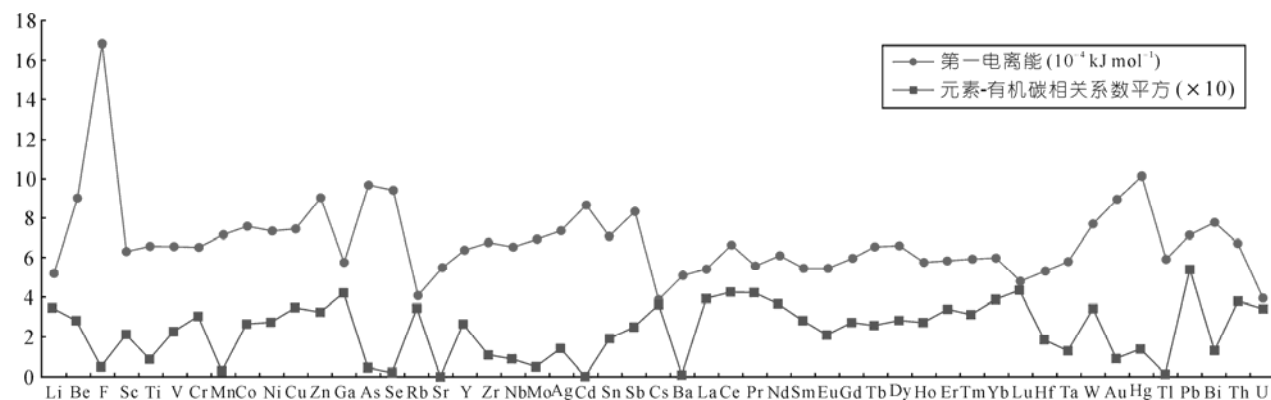


图 3 渭北 5 号煤层中 Li 等 51 种微量元素的元素-有机碳相关系数平方和元素第一电离能变化趋势对比

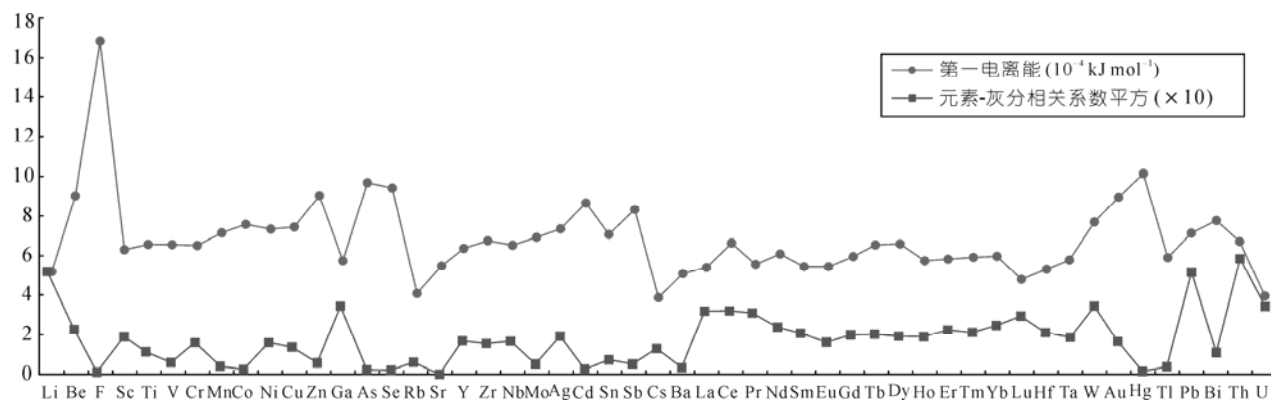


图 4 渭北 5 号煤层中 Li 等 51 种微量元素的元素-灰分相关系数平方和元素第一电离能变化趋势对比

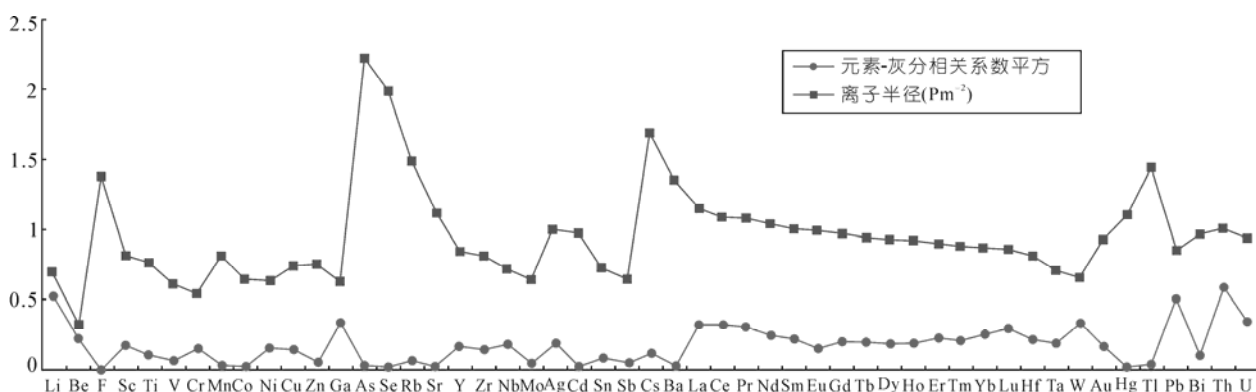


图 5 渭北 5 号煤层中 Li 等 51 种微量元素的元素-灰分相关系数平方和元素离子半径变化趋势对比

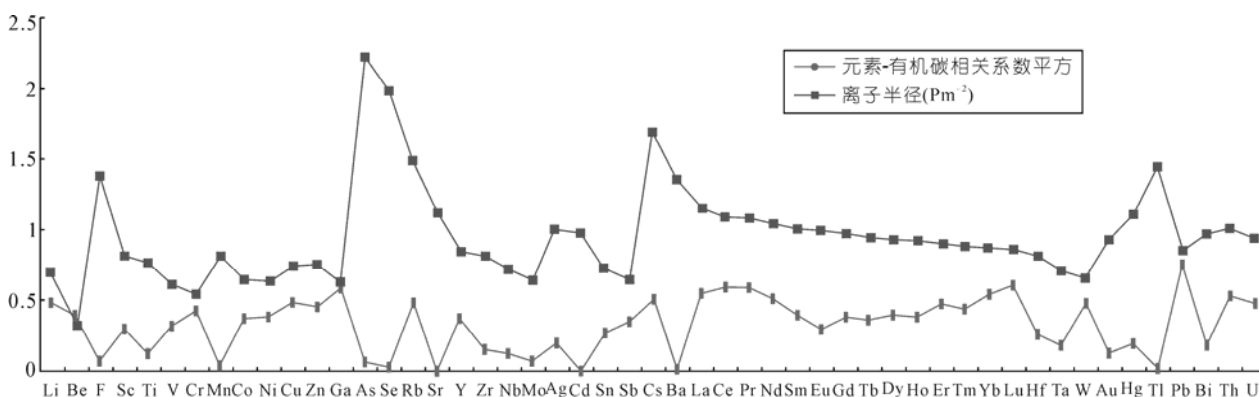


图 6 渭北 5 号煤层中 Li 等 51 种微量元素的元素-有机碳相关系数平方和元素离子半径变化趋势对比

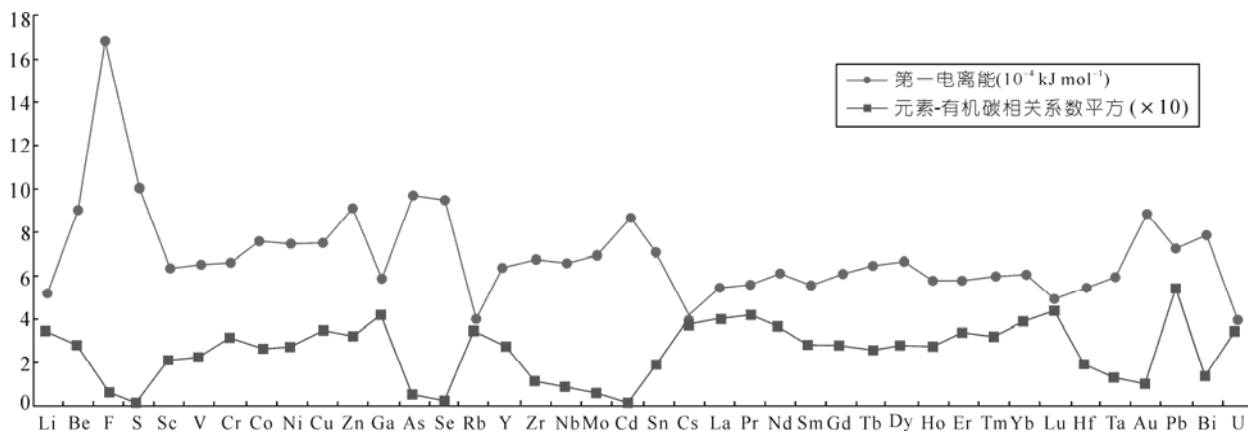


图 7 渭北 5 号煤层去掉个别微量元素后的元素-有机碳相关系数平方和元素第一电离能变化趋势对比

这些原子参数周期性变化的曲线对比. 这就充分说明, 煤中微量元素的确存在着某种契合于元素周期律那样的分布赋存规律.

在没有后生、外源物质干扰的前提下, 当一个稳定的沼泽盆地内有机质和矿物质达到某种生物化学-地球化学平衡后, 至少在同一地质时代中等变质的

海陆交互相煤中, 微量元素在煤中有机质和矿物质的分布、分配及赋存之变化规律, 服从于元素周期律. 即随着微量元素的金属活泼性周期性减弱和增强(或离子半径周期性变大和变小), 其与煤中有机质的线性负相关系数变大和减小(和煤中矿物质线性正相关系数则相应地发生周期性变小和增大). 此即为“煤地

球化学中的微量元素周期律”。

笔者推测,煤地球化学微量元素周期律可能还有其他多种表征形式。

“煤地球化学元素周期律”的确认,使混沌成为有序,将煤中看似分布杂乱的微量元素统一在一个共同遵循规律之中。这对于深化认识煤中微量元素的富集成矿规律及其开发利用,可能有较大的理论意义和应用价值。

## 2.2 煤地球化学周期律常数的求出

渭北 5 号煤的微量元素-有机碳相关系数平方等重要参数之所以和元素的第一电离能等重要的原子参数具有同样的变化周期,却刚好相反的变化趋势,从数学上看,是因为二者之积是个常数。笔者暂将此常数称之为“煤地球化学周期律常数”。该常数的求出有两种方法,现以图 3 为例说明之。方法一,选取与元素周期律参数变化曲线吻合最好的某元素的地球化学参数作对比基准,如图 3 中 Cs 和第一电离能变化趋势吻合较好,就以 Cs 的有机碳相关系数平方( $\times 10$ ) 3.578 乘以其第一电离能 3.76,得出二者之积 13.45 为常数,再以此常数除以其他元素各自的第一电离能得出各自相关系数平方,才是各微量元素本应具有的相关系数平方的“理论值”或“理想值”。方法二,将所有微量元素各自的元素-有机碳相关系数平方( $\times 10$ )乘以各自的第一电离能得出一个积,再将这些积加和后,除以本次实验检测出的微量元素数(如本次研究渭北 5 号煤测出的是 51 种微量元素,除以 51),得出的平均值就可以作为煤地球化学周期律常数。笔者用这种方法求出的该常数为 14.6887,再以此常

数按上述方法求出各微量元素相关系数平方的“理论值”或“理论值”,并以这些“理论值”作图,也能得到较为满意的拟合效果(图 8)。

因此,“煤地球化学微量元素周期律”也可表述为:在上述的理想情况下,凡是与煤中微量元素有关的任何重要参数,如果和反映元素本身某种属性的具有周期性变化的某原子参数之积为一个常数,则此种微量元素的地球化学参数变化必符合元素周期律。

应该指出,不同成煤环境所产生的这种“常数”可能并不相同。但正是这种“常数”差异,才使其具有某种理论研究和应用价值。

## 2.3 问题和讨论

(1) 煤中有机物中的微量元素分布和赋存真的存在一个统一的变化规律吗?煤是由高等植物或低等植物死亡后的遗体经复杂的生物化学作用和煤化作用后形成的一种有机可燃岩。生命活动是地球自然界的重要现象之一。汉密尔顿曾发现,任何一种人体组织中的元素丰度与地壳的元素丰度是相似的<sup>[26]</sup>。而世界的统一性正在于其物质性。故煤中的微量元素的赋存分布亦存在一个某种形式的元素周期律,应该说是符合自然界变化、发展内在逻辑的。至于微量元素在煤中矿物里是否完全服从这种规律,要视矿物的来源和成因而定。一般来说,赋存在沼泽盆地原生矿物中的微量元素,应该服从这种统计规律。当然,这个规律还受什么因素影响及其适用范围,还有待于后续研究来确定。

(2) 煤中常量元素服从这个规律吗?外源碎屑矿物的加入以及煤的变质程度会影响这个规律吗?

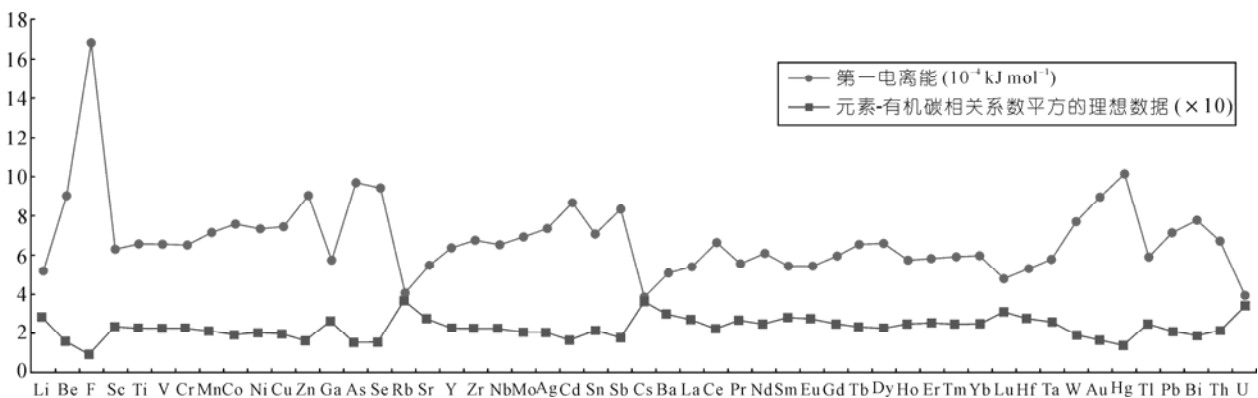


图 8 根据煤地球化学周期律常数求出的渭北 5 号煤层中 51 种微量元素理想相关系数平方拟合的变化曲线和元素第一电离能变化曲线之对比

这要看植物生命过程需要吸收哪些元素. 如汉密尔顿在对比人体血液和地壳的元素丰度后就发现, C, H, O, N, 和 Si 几种元素的含量在这两者之间的差别还是较大的<sup>[28]</sup>. 因此, 如果计入煤中的常量元素, 可能会对这种统计性的元素周期律产生较大的“干扰”. 即使是微量元素, 如果是外源性的或后生的, 也会影响到盆地内部矿物-有机质的元素平衡, 因而也可能在一定程度上影响微量元素的元素周期律. 但影响程度的大小, 则视具体情况而定. 如本次研究中的渭北韩城矿区象山矿太原组 5-1 煤中(HX51)Sr, Mo, W 较富集; 5-1(HX51)下覆的 5-2 煤层(HX52)中 Sc, Cr, Cu, Mo, Hg, Pb, Th 和 U 较富集. 总体而言, Mo, Hg, Th 普遍在 5 号煤层中富集, F, Pb, Mn, Cu 和 Cr 在某些矿的 5 号煤层中富集<sup>[29]</sup>. 而上述元素中的 Mn, Sr, W, Hg, Th, 可能是造成图 3 中微量元素-有机碳相关系数平方与微量元素第一电离能曲线走势局部有所背离的原因之一. 上述元素中的 Cr, Mo, W, Th 是造成微量元素-灰分相关系数和元素第一电离能曲线局部不相吻合的原因之一(图 4). 而上述元素中的 Cr, Sr, Mo, Th, 可能是造成图 5 中微量元素-有机碳相关系数平方及微量元素-灰分相关系数平方与元素离子半径变化曲线局部不太协调的原因之一. 渭北 5 号煤层中的 Mn, Sr, Mo, Ba, Tl 的地球化学行为令人感到意外, 既和灰分无相关性, 也和有机碳及  $S_1$  无相关性, 以至于无法判断其有机-无机亲和性<sup>[21]</sup>. 这几种元素恰恰是上文所提到的引起其相关系数平方曲线“变异”者, 现在看来, 这种现象出现绝不是偶然的. 但从图 3-6 任何一个图件看, 这些变异并没有影响到微量元素相关系数整体呈周期性变化的趋势.

至于煤的变质程度, 可能会影响到某种元素与有机碳或矿物之间相关的正负性, 但只要不是那种有大量物质交换(如接触交代、热液作用等)的煤变质作用, 其相关系数平方曲线的整体走势, 仍应服从这种元素周期性变化规律, 不会有太大影响.

有学者在中国西南地区晚古生代煤的研究中, 发现了大量后期火山喷发和热液作用对煤中一些微量元素地球化学行为影响的有力证据, 说明后生地质作用对煤中微量元素的富集与赋存的影响十分显著<sup>[2,5-8]</sup>. 但是, 渭北煤田所在的鄂尔多斯盆地和构造复杂、各种后期地质作用十分强烈的下扬子地块相比, 有着截然不同的地质发育史, 其晚古生代是一个统一、稳定的大型聚煤区. 在整个成煤中和成煤后, 几

乎没有经历过大的热-构造事件, 受后期改造影响较少. 因而, 其晚古生代煤中微量元素的集散, 原生地质作用的影响应起主导作用. 这可能也是渭北 5 号煤层元素和有机碳等相关系数平方曲线的整体态势和元素周期律相关参数曲线吻合较好的原因之一. 在一个后期改造十分强烈的煤层中是否还会有这样完美的统计规律, 有待于进一步研究.

(3) “煤地球化学周期律常数”真的存在吗? 它的提出有什么意义? 只要前述的煤中微量元素地球化学周期律存在, 这种常数就肯定是存在的. 但由此种常数再反推出的某种煤元素地球化学参数值, 只是一个理想值或理论值. 实际考察中, 由于地质因素的多元和多变性, 可能很多微量元素都或多或少地偏离这个理论值. 渭北 5 号煤层中微量元素也不例外. 笔者认为, 偏离的原因可能有, 选取的参数本身不十分准确, 如本次研究中用有机碳作为煤中有机质代表, 只有近似的意义, 这样得出的微量元素-有机碳相关系数肯定会有所偏离由煤地球化学周期律常数所得出的理想值. 外源碎屑和次生作用带来的微量元素的影响, 也是造成这种偏离的重要影响因素之一. 如渭北 5 号煤属中灰-高硫煤, 并不能排除后生矿物和外源碎屑的影响, 并且常数本身的求法还缺少严格的数学规范和推导, 也会带来一定的问题. 但无论如何, 该常数的提出应该有着潜在的理论意义和实践价值. 至少它可以给我们提供一种新的分析思路.

(4) 变价元素的存在, 会影响这种周期律的表达吗? 对于以离子半径变化曲线为基准而获得的煤中微量元素周期律而言, 肯定会有较大的影响(如本文中的图 5). 但也可以反过来用不同价态元素的离子半径来进行“调试”, 使之拟合的曲线更接近实际. 如图 5 中的 Ga, 有两种价态: +3 价和+1 价. 如果用+1 价态的离子半径数据拟合, 其元素离子半径变化曲线和元素-有机碳和元素-灰分相关系数平方曲线对比的效果就不是很好. 如果用+3 价态的 Ga 离子半径进行拟合, 则效果较好. 这表明 Ga 在煤中与某种矿物或有机质正是以+3 价形式结合的. 事实上, Ga 的+1 价态在自然界不稳定, 也确实不大可能存在于煤中<sup>[30-32]</sup>. 如果不是变价元素, 或虽是变价元素但经“调试”仍然对比效果不好, 就要考虑这种微量元素与矿物或有机质之间是否还存在着另外一种不符合化合价规律的结合方式? 即, 它们并非以离子交换或配位化合物的形式存在于煤大分子结构中, 如合

金中的“间隙化合物”, 就不能用化合价表示. 煤中的有机质或矿物中是否也会存在类似的元素结合方式? 此外, 元素两种价态的同时存在, 也会影响到两种曲线的对比. 如 Ce 和 Eu, 前者可能是+4 和+3 价同时存在, 而后者是+2 和+3 价同时存在. 这样只考虑用+3 价 Ce 和 Eu 离子半径, 制出的图 5 的微量元素离子半径的变化曲线, 在稀土元素这部分, 就显得过于“平滑”了.

此外, 同一元素不同同位素的存在, 也可能是变异的原因之一. 需要深入研究.

### 3 结语

根据对渭北 5 号煤层 Li 等 51 种微量元素-有机碳相关系数平方、微量元素-灰分相关系数平方变化曲线和元素的第一电离能、元素的离子半径变化曲线的对比研究, 可确认煤中微量元素在有机质和矿物

质的分布、分配及赋存, 总体服从元素周期律.

在没有外源物质干扰的前提下, 当一个稳定的沼泽盆地内有机质和矿物质达到某种生物化学-地球化学平衡后, 至少在同一地质时代中等变质的海陆交互相煤中, 微量元素在煤中有机质和矿物质的分布、分配及赋存之规律, 应服从于元素周期律, 即随着微量元素的金属活泼性周期性减弱和增强(或离子半径周期性变大和变小), 其与煤中有机质的线性负相关系数和煤中矿物质线性正相关系数也相应地发生周期性变小和增大. 此谓之“煤地球化学中的微量元素周期律”. 据推测, “煤地球化学微量元素周期律”可能还有其他多种表征形式.

“煤地球化学元素周期律”潜在的重要理论价值在于, 将煤中微量元素的宏观分布规律的研究和元素的微观粒子结构参数有机地联系在一起, 从而为研究和开发煤中微量元素提供了一种新思路、新方法.

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

### 参考文献

- 1 Dai S F, Ren D Y, Li S S, et al. Coal facies evolution of the main minable coal-bed in the Heidaigou Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, northern China. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 2007, 50(Supp. II): 144–152
- 2 Dai S F, Chou C L. Occurrence and origin of minerals in a chamosite-bearing coal of Late Permian age, Zhaotong, Yunnan, China. *Am Mineral*, 2007, 92: 1253–1261
- 3 Dai S F, Wang X B, Chen W M, et al. A high-pyrite semianthracite of Late Permian in the Songzao Coalfield, southwestern China: Mineralogical and geochemical relations with underlying mafic tuffs. *Int J Coal Geol*, 2010, 83: 430–445
- 4 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
- 5 Dai S F, Ren D Y, Zhou Y P, et al. Mineralogy and geochemistry of a superhigh-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: Evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation. *Chem Geol*, 2008, 255: 182–194
- 6 Dai S F, Tian L W, Chou C L, et al. Mineralogical and compositional characteristics of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuanwei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite. *Int J Coal Geol*, 2008, 76: 318–327
- 7 Dai S F, Li W W, Tang Y G, et al. The sources, pathway, and preventive measures for fluorosis in Zhijin County, Guizhou, China. *Appl Geochem*, 2007, 22: 1017–1024
- 8 Dai S F, Zhou Y P, Ren D Y, et al. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, southwestern China. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 2007, 50: 678–688
- 9 Dai S F, Ren D Y. Effects of magmatic intrusion on mineralogy and geochemistry of coals from the Fengfeng-Handan Coalfield, Hebei, China. *Energy Fuels*, 2007, 21: 1663–1673
- 10 Seredin V V, Finkelman R B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *Int J Coal Geol*, 2008, 76: 253–289
- 11 Ketris M P, Yudovich Ya 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
- 12 Yudovich Ya E, Ketris M P. Valuable Trace Elements in Coal (in Russian). Ekaterinburg: Ural Division RAS, 2006. 1–538
- 13 Klika Z. Geochemistry of Coal from the Region of the Red Beds Bodies of the Upper Silesian Coal Basin. VSB Technical University, HGF, Ostrava, 1998. 1–85

- 14 Querol X, Whateley M K G, Fernández-Turiel J L, et al. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. *Int J Coal Geol*, 1997, 33: 255–271
- 15 Seredin V V. The first data on abnormal Niobium content in Russian coals. *Nauk: Dokl, Russian Akad*, 1994. 634–636
- 16 Spears D A, Zheng Y. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int J Coal Geol*, 1999, 38: 161–179
- 17 Hower J C, Ruppert L F, Eble C F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the fire clay coal bed, Eastern Kentucky. *Int J Coal Geol*, 1999, 39: 141–153
- 18 Seredin V V. Metalliferous coals: Formation conditions and outlooks for development (in Russian). *Coal Resources of Russia*, Vol. VI. Moscow: Geoinformmark, 2004. 452–519
- 19 杨建业. 镧系元素的煤地化效应——以渭北中熟煤为例. *中国稀土学报*, 2008, 26: 486–490
- 20 杨建业. 煤可溶烃中一种特殊的稀土元素地球化学现象——以渭北中熟煤为例. *燃料化学学报*, 2009, 37: 527–532
- 21 杨建业, 邓军平, 李璐, 等. 渭北中阶煤中微量元素残留烃-无机矿物亲和性及其对煤成烃影响的研究. *地球学报*, 2008, 29: 235–240
- 22 唐修义, 黄文辉, 等. *中国煤中微量元素*. 北京: 商务印书馆, 2004
- 23 Yao Y B, Liu D M, Tang D Z, et al. Preliminary evaluation of the coalbed methane production potential and its geological controls in the Weibei Coalfield, Southeastern Ordos Basin, China. *Int J Coal Geol*, 2009, 78: 1–15
- 24 国家技术监督局. 煤层采样方法 GB482-1995. 北京: 中国标准出版社, 1995
- 25 国家技术监督局. 煤样的制备方法 GB474-1996. 北京: 中国标准出版社, 1996
- 26 刘英俊, 曹励明, 主编. *元素地球化学导论*. 北京: 地质出版社, 1987
- 27 高胜利, 陈三平, 谢钢, 编著. *化学元素周期表使用指南*. 北京: 科学出版社, 2007
- 28 南京大学地质系, 编. *地球化学*. 北京: 科学出版社, 1979
- 29 王西勃. 陕西渭北和重庆长河碛煤的地球化学特征. 硕士学位论文. 北京: 中国矿业大学, 2007
- 30 任德贻, 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
- 31 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
- 32 Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int J Coal Geol*, 2011, doi:10.1016/j. coal.2011.02.003