

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0441- 04

煤中的矿物学研究

孔洪亮¹, 曾荣树¹, 庄新国²

(1. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029; 2. 中国地质大学 资源学院,
湖北 武汉 430074)

摘要: 阐述了煤中矿物学的研究意义, 讨论了煤中常见矿物(粘土类、碳酸盐、石英和硫化物类矿物)的成分、性质特征及其与含煤盆地地质背景、含煤岩系所经历的各种地质过程及煤层的古沉积环境之间的关系, 详述了国内外煤中矿物学的研究概况, 并对其进行总结。

关键词: 煤; 矿物; 粘土矿物; 硫化物

中图分类号: P618. 1104 **文献标识码:** A

煤炭是我国的主要燃料。煤的主要成分是有机质, 同时还含有少量的无机成分。煤中的无机成分对煤的性质有很大的影响, 尤其是其中的硫化物在燃烧过程中会产生二氧化硫, 形成酸雨, 造成对环境的破坏。同时, 煤中的硫还会对锅炉造成危害, 甚至发生爆炸。当然, 如果煤中的某种稀有元素或放射性元素含量较高(如锗、铀), 达到工业品位时, 又可以作为有用成分加以开采利用。因此, 对煤中的无机成分, 尤其是矿物成分的研究具有重要意义。

1 煤中的无机成分

煤中的无机成分是指煤中的矿物质及与有机质相结合的各种金属、非金属元素和化合物。煤中的无机成分主要以矿物的形式存在, 煤燃烧后, 绝大部分矿物质进入煤灰中。

煤中常见的矿物为石英、粘土类、碳酸盐和硫化物类矿物, 其中粘土类最为常见。这些硅酸盐矿物有蒙脱石、伊利石和高岭石, 也常见混层矿物, 如伊利石-蒙脱石混层矿物, 它们常含有 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等各种阳离子。常见的碳酸盐矿物包括方解石、白云石、铁白云石和菱铁矿。在许多情况下, 煤中碳酸盐矿物由于固态溶解而形成复杂的混合型矿物。煤中最常见的无机硫是黄铁矿硫, 也有白铁矿, 偶尔可见到方铅矿和闪锌矿。硫酸盐类矿物比较少见, 只在风化煤中出现。氧化物有金红石等。

2 煤中矿物学研究在识别煤田地质特征上的应用

煤中的矿物成分、性质特征与含煤盆地的地质背景、含煤岩系所经历的各种地质过程及煤层的古沉积环境密切相关。研究煤中的矿物可以有效地识别煤田的地质特征, 其中粘土矿物的成分和产状有助于对成煤古地理的认识, 也有助于对成煤环境的分析, 并为煤层对比提供依据。

按照形成时间的不同, 煤中矿物可分为同生矿物和后生矿物。同生矿物是指在泥炭堆积期及早期成岩作用阶段在煤中形成的矿物, 包括高岭石、黄铁矿、菱铁矿、方解石及部分氧化硅类矿物。同生矿物的形成主要取决于以下几个因素: ①地表水和地下水向泥炭沼泽提供的物质成分(不同的阳离子和阴离子);

收稿日期: 2001- 05- 16; 修订日期: 2001- 09- 25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49772174)

作者简介: 孔洪亮(1973-), 男, 博士研究生, 矿物学专业。

②泥炭沼泽特定的物理化学条件,如温度、 Eh 值、 pH 值等。如高岭石的产生需要煤盆地周围地区强烈风化,氧化铝和氧化硅供应充足^[1],同时,泥炭沼泽的沉积速度不能太快,以便为植物碎屑分解提供相当酸性的介质;另外,还要求有容纳和排除 Ca^{2+} 、 Na^+ 的条件。这些条件通常与湿热的气候有关,可作为石炭纪一二叠纪煤盆地所共有的特征。

菱铁矿是煤中典型的同生矿物,形成于早期成岩阶段,是较缺氧条件下的产物。常呈放射状或同心圆状的小结核,有时能见到微晶镶嵌集合体,常赋存于亮煤或半亮煤中。方解石与菱铁矿相反,充填于各种裂隙中,是煤中典型的后生矿物。它的形成一方面要求有足够的二氧化碳,同时还要有相应的弱碱性环境,这些条件在泥炭阶段(泥炭层上部有足够的二氧化碳,但介质为酸性)及成岩阶段(二氧化碳不足)往往都不具备。所以,煤中的方解石主要是后生的,有时可见方解石交代细胞腔内高岭石的现象。

黄铁矿一般出现在与海相沉积关系密切的煤层里,特别是煤层顶板为海相沉积时,黄铁矿的含量明显增高,而在内陆泥炭中硫含量则很低。同生矿物的形态是多种多样的,有的呈细分散状,有的充填于植物的细胞腔内,有的呈结核状、透镜状或层状,后几种往往有一定的层位,因此,通常作为煤层的辨认标志。

后生矿物也标识不同的形成环境。有的学者认为,初期沉积的蒙脱石在亚沥青煤阶段就可能变为混层矿物;无烟煤阶段以后,长石类强烈绢云母化;在较高的温度和压力下,某些固相矿物可相互反应,产生新矿物,如铁白云石。后生矿物主要是硫化物,如黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等。这类矿物的产状常呈沿层或穿层的脉状,产出在裂隙发育带和断裂构造带中,或者在这些区域附近呈浸染状矿体。这些矿物对某个矿区或某个地段可能十分特征,但由于在横向不够稳定,因此难于作为煤层的辨认标志。

由表生作用形成的次生矿物在煤中较常见,如褐铁矿、针铁矿等。次生矿物的出现常可作为煤遭受氧化的表现,因而也是煤质有所降低的一种标志。

3 国内外研究现状

长时间来,国内外学者对煤中的矿物进行了广泛的研究,先后发现和报导了磷灰石、磷锶铝石、稀土磷酸盐矿物、纤磷钙铝石组矿物、独居石等矿物。有人认为磷酸盐是在需氧和厌氧过渡条件下形成的,但更接近于厌氧条件。Belkin 等在黔西南高砷煤中发现了含 As 的铁磷酸盐矿物和含 As 的钾、铁硫酸盐^[2]。Querol 对 Turel 区的煤进行了研究,发现其中的主要矿物相为高岭土、斜绿泥石、伊利石、石膏、黄铁矿、白铁矿、石英、微斜长石、Na-Ca 长石、方解石、白云石、金红石、锐钛矿、电气石、锆石,并发现 SAMCT 与 CT 煤中的微量元素含量较高,分别与粘土矿物(Li、V、Cr、Ga、Rb、Sr、Y、Sn、Cs、Ba、REEs、Ta 与 Th)、硫化物(Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Cd、Sb、Tl 与 Pb)及有机成分(Be 与 Ge)相关;通过光学与电子显微镜进行的岩相分析给出了早期共生阶段、中期共生阶段、晚期共生阶段以及表生阶段的矿物组合顺序;进行了密度组分分离,在 $< 1.3 \text{ g/cm}^3$ 和 $> 2.8 \text{ g/cm}^3$ 的密度之间采用重液分为 11 组,每个密度组有不同的矿物相,同时进行了微量元素分析;在确定了矿物与微量元素成分的关系之后推断出每种微量元素的亲和性^[3]。Rao 等在阿拉斯加库克湾煤中发现纤磷钙铝石^[4]。Ward 对澳大利亚悉尼盆地与美国伊利洛易斯盆地腐植煤中的矿物进行研究发现,它们主要为硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐以及其他矿物组^[5]。部分矿物来源于碎屑,代表进入泥炭沼泽的火山碎屑;然而,另外的矿物成分,包括大量的黄铁矿、石英、菱铁矿以及结晶良好的高岭石,可能是由沼泽中水或者泥炭沉积物中的孔隙水沉淀而形成的。Creelman 应用新开发的扫描电镜图像分析系统(QEM SEM)对煤中的矿物进行了自动定量分析^[6]。Ward 对澳大利亚煤中的矿物采用 X 射线衍射进行了定量分析^[7]。Gentzis 等对希腊煤中的矿物进行研究发现主要是硅酸盐矿物和含硫矿物,低温灰化产物中主要是石英、伊利石和石膏,而高温灰化后的产物主要是硅酸盐、含铁矿物和硬石膏^[8]。Helle 等在智利南方煤田中发现矿物质在数量及成分上随煤形成过程中沉积物来源发生不同的变化^[9]。

① Querol X, Alastuey A, Juan R, et al. The occurrence and distribution of trace elements in the Teruel Mining District Coals and their behavior during coal combustion. (Final report), 1995: 1~50.

Dill 在德国高灰分褐煤中发现早第三纪化学风化与单一高岭土-云母-针铁矿矿物组合相关, 含煤盆地中与之相连的更加多样化的矿物包括黄铁矿、高岭石、伊利石、蒙脱石、伊利石-蒙脱石混层矿物, 菱铁矿是由火山作用形成的^[10]。Pollock 对加拿大 Alberta 的煤应用低温灰化(LTA) X 射线衍射(XRD) X 射线荧光反射(XFR) 进行定量研究发现, 其中矿物可分为两个组合, 一个包括石英、方解石和高岭土, 微量元素含量很低, REE 主要为重稀土元素(HREE); 另一个包括石英、方解石、高岭土、伊利石、粘土矿物混层、长石、石膏等, 微量元素含量高, REE 主要为轻稀土元素(LREE)^[11]。Stanislav 等对 Bulgarian 煤的化学和矿物特征进行了研究, 发现主要矿物为石英、高岭土、伊利石、方解石、黄铁矿、斜长石、钾长石、石膏, 以及少量的白云石、菱铁矿、铁的氢氧化物和铁的硫化物^[12]。

曾荣树等对鲁西含煤区中部煤中的矿物组成进行了研究, 发现由于受海水影响, 山西组煤层比太原组煤层的石英含量更低, 黄铁矿由山西组向太原组煤层表现出垂向增加的趋势^[13]。赵志根等对淮南矿区煤的稀土元素地球化学进行研究, 发现煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑, 稀土元素在粘土矿物中含量高, 主要赋存于高岭石中^[14]。雒昆利等对渭北石炭二叠系煤中汞的含量及其分布特征进行了研究, 发现汞主要以 HgS 形式存在, 与煤中无机硫成正比关系^[15]。张慧等对大青山巨厚煤层夹矸中高岭石的显微特征及其成因意义进行了研究^[16]。刘大锰等对华北晚古生代煤中的黄铁矿进行了研究, 根据黄铁矿形态、大小、共生组合关系, 与其他组分的空间配置关系, 黄铁矿的 S、Fe 含量及 S/Fe 原子比以及伴生元素等特征, 划分为 4 个世代: 同生-准同生阶段、早期成岩阶段、晚期成岩阶段和后生阶段, 并应用 S 同位素研究了煤中黄铁矿硫的形成世代^[17]。张军营等对黔西南煤层主要伴生矿物中汞的分布特征进行了研究, 发现汞主要分布在黄铁矿和方解石中, 而且不同成因的黄铁矿中汞的含量明显不同, 主要以无机态为主。在黔西南煤矿中发现有磷灰石、胶磷矿、磷铈铝石及石膏、水绿矾^[18, 19]。邵靖邦在内蒙平庄矿区煤中发现有独居石、锆石、磷灰石、磷钇矿和磷铈铝石^[20]。刘钦甫等对华北石炭二叠纪含煤地层中的铵伊利石进行了研究^[21]。唐跃刚等对煤中的黄铁矿的磁性及其机理进行了研究^[22]。李河名等在内蒙东胜中生代煤田唐公沟煤矿 3# 煤中发现了磷灰石^[23]。任德贻、雷加锦在贵州晚二叠世煤中发现了磷灰石^[24]。笔者在对辽宁北票侏罗系煤中的矿物成分进行 XRD 研究时发现矿物相主要为高岭石、石英、方解石, 以及少量的伊利石, 没有发现黄铁矿, 这与北票煤中含硫低、为陆相沉积是一致的。

总之, 当前煤中的矿物学研究, 主要是通过对煤中的矿物成分进行光学显微镜、XRD、电子探针、穆斯堡尔谱、扫描电镜、透射电镜等的分析, 与灰分、成煤的古环境相联系, 判别煤形成的条件, 确定煤质特征, 以加强对煤的综合利用, 并通过分析载体矿物与微量元素之间的关系, 确定微量元素的赋存状态。

参考文献:

- [1] 杨 起. 煤地质学进展[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 196~ 208.
- [2] Belkin H E, Zheng B S, Zhou D X, et al. Preliminary results on the geochemistry and mineralogy of arsenic in mineralized coals from endemic arsenics areas in Guizhou province, P. R. China[A]. 14th annual international Pittsburgh coal conference & workshop[C]. Taiyuan, Shanxi, China., 1997.
- [3] Querol X, Whateley M K G, Fernandez-Turiel J I, et al. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, Central Anatolia, Turkey[J]. Int. Coal Geol., 1997, 33: 255~ 271.
- [4] Rao P D, Walsh D E. Nature and distribution of phosphorus minerals in Cook Inlet coals, Alaska[J]. Int. J. Coal Geol., 1997, 33: 19~ 42.
- [5] Ward C R. Minerals in bituminous coals of the Sydney basin(Australia) and the Illinois basin(U. S. A)[J]. International Journal of Coal Geology. 1989, 13: 455~ 479.
- [6] Creelman R A, Ward C R. A scanning electron microscope method for automated, quantitative analysis of mineral matter in coal[J]. International Journal of Coal Geology. 1996, 30: 249~ 269.
- [7] Ward C R, Taylor J C. Quantitative mineralogical analysis of coals from the Callide Basin, Queensland, Australia using X-ray diffractometry and normative interpretation. International Journal of Coal Geology. 1996, 30: 211~ 229.

- [8] Gentzis T, Goodarzi F, Koukouzas C N, et al. Petrology, mineralogy, and geochemistry of lignites from Crete, Greece [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 30: 131~ 150.
- [9] Helle S, Alfaro G, Kelm U, et al. Mineralogical and chemical characterization of coals from Southern Chile[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 44: 85~ 94.
- [10] Dill H G, Wehner H. The depositional environment and mineralogical and chemical compositions of high ash brown coal resting on early Tertiary saprock[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 39: 301~ 328.
- [11] Pollock S M, Goodarzi F, Riediger C L. Mineralogical and elemental variation of coal from Alberta, Canada: an example from the No. 2 seam, Genesee Mine[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 43: 259~ 286.
- [12] Vassilev S V, Christina G . Comparative chemical and mineral characterization of some Bulgarian coals[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 55: 55~ 69.
- [13] 曾荣树, 庄新国, 杨生科. 鲁西含煤区中部煤的煤质特征[J]. 中国煤田地质, 2000, 12(6): 10~ 15.
- [14] 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 淮南矿区煤的稀土元素地球化学[J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 453~ 459.
- [15] 雒昆利, 王五一, 姚改焕, 等. 渭北石炭二叠系煤中汞的含量及分布特征[J]. 煤田地质与勘探, 2000, 28(3): 12~ 14.
- [16] 张慧, 贾炳文, 周安朝, 等. 大青山巨厚煤层夹矸中高岭石的显微特征及其成因意义[J]. 矿物学报, 2000, 20(2): 117~ 120.
- [17] 刘大锰, 杨起, 周春光, 等. 华北晚古生代煤中黄铁矿赋存特征与地质成因研究[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 340~ 349.
- [18] 张军营, 任德贻, 许德伟, 等. 黔西南煤层主要伴生矿物中汞的分布特征[J]. 地质论评, 1999, 45(5): 539~ 542.
- [19] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究[D]. 中国矿业大学(北京校区), 1999.
- [20] 邵靖邦, 曾凡桂, 王宇林, 等. 平庄煤田煤中稀土元素地球化学特征[J]. 煤田地质与勘探, 1997, 4: 13~ 15.
- [21] 刘钦甫, 张鹏飞, 丁树理, 等. 华北石炭二叠纪含煤地层中的铵伊利石[J]. 科学通报, 1996, 41(8): 717~ 719.
- [22] 唐跃刚, 任德贻, 郑建中, 等. 煤中黄铁矿的磁性及其机理研究[J]. 科学通报, 1995, 40(16): 1483~ 1486.
- [23] 李河名, 费淑英, 王素娟, 等. 鄂尔多斯中侏罗世含煤岩系煤的无机地球化学研究[M]. 北京: 地质出版社, 1993, 52.
- [24] 雷加锦. 贵州晚二叠世煤中硫的赋存规律——兼论高有机硫煤的结构、组成和成因[D]. 中国矿业大学(北京校区), 1993.

Research on the Minerals in Coals

KONG Hong_liang¹, ZENG Rong_shu¹ and ZHUANG Xin_guo²

(1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China; 2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

Abstract: In this paper, the significance of studying minerals in coals is expounded, the components and characteristics of such major minerals in coals as clay mineral, carbonate, quartz and sulfide are described, and the relationship between minerals and archaic sedimentary environment is also discussed. In addition, the new advances made both at home and abroad in mineral research of coals are recounted, and the present mineral researches on coal are summed up.

Key words: coal; mineral; clay mineral; sulfide