

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

煤中黄铁矿的成因研究

唐跃刚 任德贻

(中国矿业大学北京研究生部)

内容提要 本文在系统地研究四川晚二叠世高硫煤中黄铁矿矿物学的基础上,运用微区电子探针、中子活化、X光电子能谱和硫同位素等多种方法综合地研究煤中黄铁矿的结构、成分、价态及同位素等成因标型特征,对黄铁矿标型特征进行了成因探讨,有效地判别了成岩期形成的Ⅰ型脉状黄铁矿及后生热液Ⅱ型脉状黄铁矿。同时提出直接沉淀系列(自形晶→集合→聚晶)和复杂成因(微粒、莓粒→圆球→结核→团块)等两大类成因演化模式。它不仅对不同类型黄铁矿成分的差异加以解释,而且对了解黄铁矿物性(磁性、表面性)形成机制等都具有重要的理论及现实意义。

关键词 黄铁矿 成因 煤 二叠纪

我国每年排入大气SO₂放出量为1795万吨,其中燃煤排放的约占90%(1993)。燃煤所造成的大气污染,导致某些地区常出现酸雨,pH值有时低至3左右(如重庆市)。按地区分布,以西南地区炼焦煤的平均硫分最高^[1]。就时代而言,高硫煤主要形成于南方晚二叠世和北方晚石炭世两个成煤期。我国石炭纪和二叠纪的高硫煤,一般以硫铁矿硫为主,约占全硫的2/3,有机硫约占1/3。随着矿区开采深度的增加,高硫煤产量比例将日益增多。我国许多优质炼焦用煤由于形成于还原环境,硫含量高,只能用作动力用煤,使得资源不能充分合理利用,造成资源浪费。因此,如何充分地利用高硫煤资源,减少燃煤对大气的污染,将是需要深入开展的重要课题。

煤中各种硫的含量是重要的沉积地球化学标志,也是成煤环境的重要指标。然而,硫的形成受多种因素影响,硫形成的多期次、多源性表明了以往笼统地用硫来作为沉积地球化学标志有其局限性。因此,正确区分和判别煤中不同来源、不同期次形成的硫及黄铁矿,正确评价硫的沉积地球化学意义,丰富成煤环境和成煤理论均具有重要的理论和现实意义。为此,本文选择四川南桐、松藻、安县五一矿、筠连和沐川等地晚二叠世煤及顶底板中黄铁矿为研究对象,运用电子探针(SEM-EDS, WDX)、中子活化(INAA)、X光电子能谱(XPS)和硫同位素等多种方法综合地研究其结构、成分、价态及同位素等成因标型特征及演化发展形式和成因模式,筛分出不同来源、不同世代的黄铁矿。

1 煤中黄铁矿成因标志

关于煤中硫的成因研究可追溯到本世纪初 White(1913)的报道。Cohen^[2]和Casagrande^[3]

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号49372124)。

本文1995年5月收到,8月改回,刘淑春编辑。

等人对现代泥炭研究的成果证明了硫含量这个指标的指相性。如何使用煤中各种硫的指标来解决 pH, Eh 值等介质条件问题, 我们将从以下几方面进行探讨。

1.1 结构和构造标志

与其它沉积型黄铁矿相似, 煤中黄铁矿的结构有粒状、胶状、生物组构、聚型聚晶、交代、充填、纤维等, 尤其以胶状、生物结构充填及粒状为主。构造上, 最发育浸染状、层状、结核状、脉状。显微镜下, 以分散状、集合状自形和半自形晶、莓粒、结核和脉状为多, 生物组构黄铁矿占一定比例。不同类型黄铁矿在不同环境下形成煤中的分布如图 1 所示, 沐川低硫煤中, 莓粒状黄铁矿占主导地位, 且基底大多为粘土, 反映了沐川低硫煤的特征。南桐 5 号、6 号煤中硫含量高, 黄铁矿大多以结核状、细胞充填型黄铁矿为主, 表明其形成成岩早期, 顶板海相的影响不可忽视。五一矿煤中以自形晶、莓粒为主, 并有黄铁矿集合块体, 自形晶多以八面体为主, 其成煤环境为受海水影响明显^[4]。由晶体、莓粒、结核、脉状, 大致判别黄铁矿成因为原生, 成岩, 后生 3 个阶段。

1.2 成分标志

由黄铁矿的电子探针(SEM-EDS)和中子活化(INAA)分析表明:

(1) 自形晶黄铁矿及其集合体 S/Fe 原子比多在 2 左右, 机械混入元素较少, 伴生元素总量不超过 1%。而结核状、砂层状、透镜状黄铁矿的伴生元素较多, 晶形越差, 亲石元素 Al, Ca, Mg 等含量越高。

(2) 形成于近陆源的筠连 C₈₋₁ 煤顶板的集合状黄铁矿中 Al, Ti, V, Ce, Hf, Zr, Th, Ba 等亲石元素及 Co, Cr 等亲铜元素含量高。

形成于泻湖潮坪的南桐 4

号、5 号、6 号煤中及其顶板中结核状、砂层状、透镜状黄铁矿中 Ca 含量高, 大多在 1% 以上, 有的 Mn, As, Br, Na, Se 及 U 含量亦高, 伴生元素总量均超过 2%, 反映海水及还原环境对黄铁矿的伴生元素组成的影响。

(3) 煤中热液型脉状黄铁矿的 $\Sigma(\text{As}+\text{Sb}+\text{Se})$ 值高, 接近于热液型矿床黄铁矿及夕卡岩型矿床黄铁矿。一般, 沉积型黄铁矿 S/Se 值 $>10^4$ ^[5], 而煤中同生和早期成岩黄铁矿 S/Se 值 $>10^4$, 后生脉状黄铁矿的 S/Se 值 $<10^4$, 多在 10^3-10^4 之间。

1.3 化学价态标志

通过 X 光电子能谱(XPS)分析煤中各种黄铁矿硫, 可得出:

(1) 不同时期不同类型的黄铁矿, 其氧谱峰态各异, 主峰位及强度也不同(图 2)。原生黄铁矿氧谱峰态是以 531.5eV 峰为主的正态峰形, I 型次生热液脉状黄铁矿氧谱峰态向高电子伏

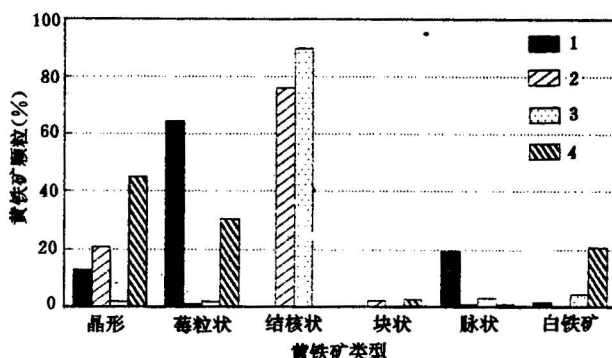


图 1 煤中不同类型黄铁矿的分布

Fig. 1 Distribution of different types of pyrites in coal

1. 沐川 C₂ 煤层; 2. 南桐 5 号煤层;

3. 南桐 6 号煤层; 4. 安县五一矿头连子煤层

1. Muchuan C₂ coal bed; 2. Nantong #5 coal bed; 3. Nantong #6 coal bed;

4. Toulanzi coal bed at Wuyi colliery of Anxian County

特方向偏态,主峰为 533.0eV。成岩期黄铁矿结核及 I 型成岩期地下水型脉状黄铁矿氧谱峰态宽广,强度也不如前两种^[6]。

(2)煤及其顶底板中黄铁矿表面主要有 FeS_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO})_3$, Fe_2O_3 , FeOOH 以及过渡态的 FeO , FeSO_3 。I 型脉状黄铁矿以硫酸盐硫峰(168eV),硫酸盐铁峰(711.30eV)及单氧化铁峰 FeO (710.15eV)为特征;白铁矿以铁的 706.15eV 为特征峰。

(3)黄铁矿的硫及铁的氧化速度不一致。不同类型黄铁矿的铁硫氧化比值(OR)^[7]各不相同,其依 II 型脉状黄铁矿→菊花状黄铁矿(结核)→晶形黄铁矿→I 型脉状黄铁矿→矿床黄铁矿→白铁矿,OR 逐渐降低。氧含量,脉状黄铁矿>结核黄铁矿>晶体块状黄铁矿。显然煤源黄铁矿由原生→成岩→后生(次生)表面氧化程度逐渐增加。黄铁矿表面 S/Fe 原子比与其氧含量大致呈反比。

(4)X 光电子能谱中氧谱峰态、主峰位,结合含氧量、硫铁原子比、硫铁氧化峰、铁硫氧化比值等参数能较好地判别不同成因的黄铁矿,亦可为矿物脱硫工艺及利用指明方向^[8]。

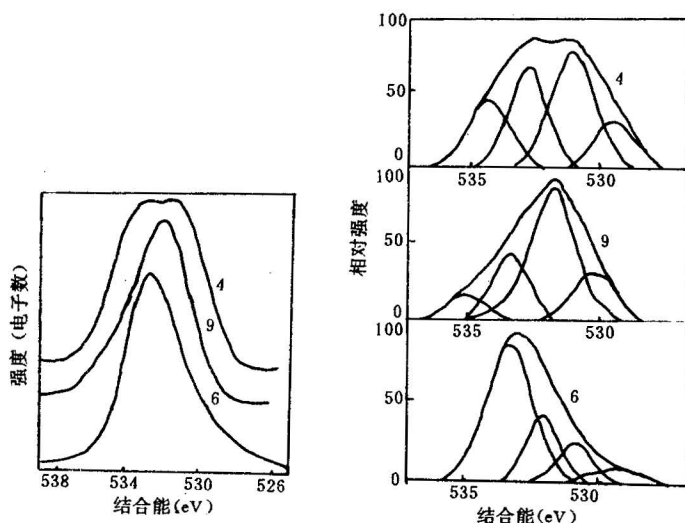


图 2 典型成因黄铁矿的 XPS 氧谱和拟合曲线

Fig. 2 XPS oxygen spectrum and analytic curve of typical genetic pyrites

4. 结核状黄铁矿; 9. 立方晶形黄铁矿; 6. 脉状黄铁矿

4. Nodular pyrite; 9. cube crystal pyrite; 6. vein-like pyrite

1.4 硫同位素

煤中硫同位素的测定能为硫的起源、各种硫包括黄铁矿硫所形成的快慢,甚至世代及形成环境介质条件等问题提供依据。对四川晚二叠世煤中和黄铁矿中硫同位素分析^[9]表明:

(1)煤及其顶底板中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化很大,由 -32.3% — $+39.5\%$ 。南桐煤田南桐矿 6 号、5 号和 4 号主采煤层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 有由下而上,由负值向正值变化的总趋势,反映其成煤环境由开放体系向封闭体系方向变化(图 3)。

煤中黄铁矿,由筠连至松藻到五一煤矿, $\delta^{34}\text{S}$ 由正小值→负较大值→负大值变化,反映随着受海水影响的增大,硫酸盐还原菌活动越来越强烈。

(2)成岩型脉状黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 都为正值,与其相邻的结核状黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 相近,表明具有同一硫源,形成于成岩期。而与热液有关的脉状黄铁矿,其 $\delta^{34}\text{S}$ 约为 $+6\text{‰}$ — $+9\text{‰}$,其同位素值变化狭窄。

(3)美国佛罗里达的泥炭研究表明,由 Okefenokee 淡水泥炭→Everglades 微咸水泥炭→Everglades 咸水泥炭,其有机硫的同位素比值逐渐变轻^[10],即更富 ^{32}S 。四川晚二叠世煤中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,由筠连湖泊相 C₈ 煤中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $+4.1\text{‰}$,到潮坪相的南桐 5 号煤中的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -9.2‰ ,受海水影响的南桐 6 号煤(残积平原)中 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -13.9‰ ,海相的五一煤中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -19.0‰ ,亦反映出由淡水向咸水方向 $\delta^{34}\text{S}$ 变负,同位素逐渐变轻而富 ^{32}S 。

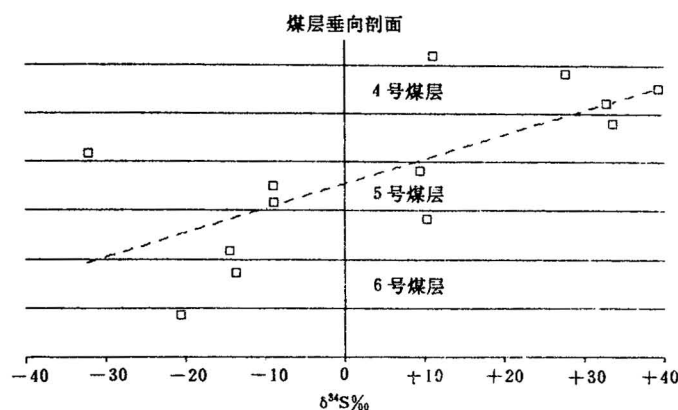


图3 南桐主采煤层中及顶底板中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 分布

Fig. 3 $\delta^{34}\text{S}$ distribution of pyrites in coals and roof or floor rocks of Nantong coal field

总之,运用黄铁矿结构构造特征,黄铁矿的 S, Fe, S/Fe, S/Se, $\Sigma(\text{As}+\text{Sb}+\text{Se})$ 值及元素组合等成分标志,依据黄铁矿的 XPS 氧谱峰态、铁硫氧化峰及氧化程度为判别标志,以硫同位素组成判别硫源、形成先后及介质条件等,进而判别黄铁矿的形成期次及成因等。一般原生黄铁矿为自形、半自形或莓粒状;成分上主元素高伴生元素少,具正态的 XPS 氧峰,主峰为 531.5eV,表面氧化弱,硫同位素基本上可反映成煤介质条件。成岩期黄铁矿多为结核状、腔填充状和部分脉状黄铁矿, S 及 S/Fe 值较低,具宽广的 XPS 氧峰,伴生元素组合以 Si, Al, Mn, Mo 为主,伴生元素较少,硫同位素能大致反映成煤环境尤其是煤顶板环境的介质条件。后生黄铁矿多为脉状、裂隙或丝炭充填状为主,伴生元素组合为 Sr, Te, Se, As, Sb, 且 S/Se, $\Sigma(\text{As}+\text{Sb}+\text{Se})$ 值高等反映热液性质指标, XPS 呈向高伏特方向偏态,主峰为 533.0eV, 硫同位素多为常数,可大致反映硫源及介质。成岩期或地下水型脉状黄铁矿与后生热液型脉状黄铁矿主要依据其 S/Se, S/Fe, $\Sigma(\text{As}+\text{Sb}+\text{Se})$ 值及元素组合特征、XPS 氧谱峰、氧化程度等标型特征加以判别。

2 两大成因类型黄铁矿的演化模式

2.1 直接沉淀黄铁矿成因演化模式

当介质含有由硫酸盐还原的饱和 H_2S 及铁,且还原环境 $\text{pH} < 6.5$, Fe^{2+} 与 H_2S 不超过 FeS 的浓度积时,水介质环境中可直接沉淀出具有晶形的黄铁矿,晶形常见立方体(a)、五角十

二面体(e)、八面体(o)。黄铁矿晶形受结晶习性及其介质条件影响,由于立方体(a)表面能最小,所以黄铁矿雏晶为简单立方体,即饱和状态形成立方体。Donnay 和 Harker^[11]认为八面体是黄铁矿最稳定的状态,a 应向 o 转化。黄铁矿雏晶在稳定的、过饱和度较低的介质环境中,立方体上出现八面体结晶面。形成 a+o 聚形晶,实现 $a \rightarrow (a+o) \rightarrow o$ 的转变。一般黄铁矿化的演化完整序列是: $a \rightarrow (a+e) \rightarrow e \rightarrow (e+a) \rightarrow a \rightarrow (a+o) \rightarrow o$ 。黄铁矿雏晶 a 在不稳定的过饱和度高的介质环境中, {100} 面生长层边缘构成高指数 {hk0} 面,形成 {100} + {hk0} 聚形晶^[11]。

沐川 C₂ 煤和筠连 C_{8-2,3} 低硫煤大多形成于陆源淡水酸性环境 (pH < 6.5) 中,硫酸盐浓度低,Fe 供应较足,在局部小环境中,一旦介质中 S²⁻ 与 Fe²⁺ 达到饱和态,则形成立方体雏晶,呈星点状散布。由于介质浓度低,它不会再向 e, o 转变,因此沐川、筠连低硫煤中的黄铁矿晶体多为立方体,即使是莓子微晶也是如此。五一高硫煤,由于受海水影响,硫源供应充足,硫酸盐还原菌活动强烈, S²⁻ 以及 Fe²⁺ 供给充足,呈过饱和态。黄铁矿晶体向最稳定的八面体方向转化,因此所见晶体多为八面体。黄铁矿与白铁矿共生,说明介质呈中偏酸性。

随着黄铁矿生成环境介质浓度的增加,空间黄铁矿个数增加,相互集合,呈现透镜状、层状集合体,进一步溶化、空间浓度增加,形成聚晶,由点连生体向部分连生体及完全连生体方向演化。

由上述,可推断晶体黄铁矿形成及演化模式如图 4 所示。

图 4 中箭头指向为浓度增加, e 与 a+e, a, a+o 线相交,表示 e 变 o 经历了 $e \rightarrow a+e \rightarrow a \rightarrow a+o \rightarrow o$ 。由 Fe, S 转变为 a, 则取决于介质条件,并经历了硫酸盐还原作用及黄铁矿成矿

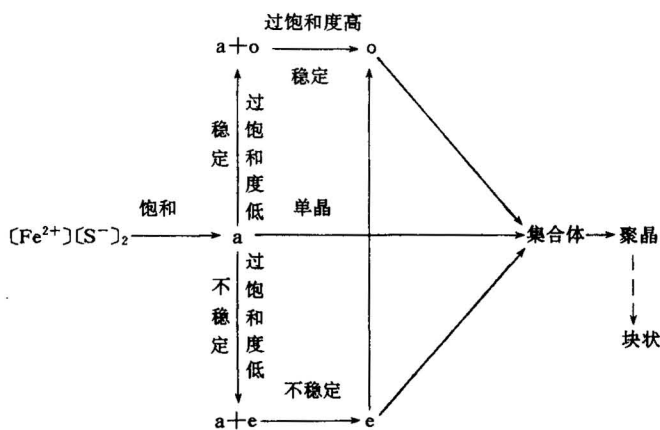


图 4 晶形黄铁矿形成的演化模式

Fig. 4 Evolutionary mode of crystal pyrite formation

作用,其中可能经历了不稳定的单硫化铁阶段(低饱和度)。

直接沉淀而成的黄铁矿晶体,形成较快。相对而言,立方体形成快,而由立方体形成五角十二面体、八面体的过程则较为缓慢。且各阶段形成的黄铁矿,介质条件要求很高,形成矿物质纯,伴生元素少。

2.2 复杂成因黄铁矿的形成模式

在咸水及 pH > 6.5 的条件下,当介质中溶解的硫离子浓度也高时,黄铁矿的形成经历了由单硫化物到四方硫铁矿 (Fe₉S₈) 至等轴硫铁矿 (Fe₃S₄), 最后形成黄铁矿的过程。尽管 Fe₉S₈ 和 Fe₃S₄ 分别属四方晶系和立方晶系,但宏观及显微镜下常呈“胶态”,由此演化成的黄铁矿亦不显晶形,呈“胶状”。由于所经历的阶段多而复杂,形成多较为缓慢。Bailey^[12]研究表明,大的单晶黄铁矿 S/Fe 值多近于 2.0, 而小的微粒状黄铁矿或细微莓粒黄铁矿则为高浓度微氧化的介质条件下形成, S/Fe 值 < 2.0, 且含有一定量的氧。此时,单硫化物沉淀要求超饱和度。

随着结晶作用的加强,莓粒状黄铁矿中的莓子由微粒状(胶态)转变为立方体半自形晶、自形晶,以至具较稳定状态的十二面体或八面体单晶转变为球状黄铁矿。

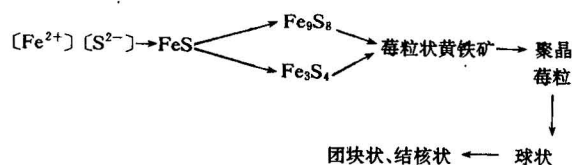


图5 缓慢复杂成因的黄铁矿形成模式

Fig. 5 A formation mode of complex genetic pyrites

在许多结构中,常可见到多个圆球的集合。南桐5号煤底板中的黄铁矿结核,由波谱测定,其成分为 $\text{FeS}_{1.061} \approx \text{Fe}_8\text{S}_9$, $\text{FeS } 0.834 \approx \text{Fe}_9\text{S}_8$ 等低硫硫化铁矿物,并呈圆球,不显晶粒的颗粒,它们显然是复杂成因黄铁矿形成的雏形。由此可知结核的形成之一可为莓粒演化而成。由上述可知,在介质饱和状态, $\text{pH} > 6.5$, 复杂成因的

黄铁矿其形成较慢,形成模式如图5所示。

然而低硫煤形成时,泥炭沼泽环境 pH 值大多 < 6.5 , 仍然有许多莓粒状黄铁矿,且多分布于粘土薄层中。Canfield^[13]指出, H_2S 能与层状硅酸盐中格子上铁反应而形成 FeS_2 , 其形成速度比沉积物中最活的氢氧化铁与 H_2S 的反应要慢 10^8 倍。由此可推知,沐川 C_2 煤中莓粒状黄铁矿中 Fe 主要来源于粘土,莓子皆为微粒,形成过程缓慢。

本文在研究和成文过程中得到中国科学院地质研究所叶连俊院士、应育浦研究员和我部韩德馨院士、张鹏飞教授的关注和指导;北京科技大学金属材料国家重点实验室、中国科学院高能物理研究所、北京理化分析测试中心和中国科学院地质研究所等为样品的测试提供了实验条件;国家自然科学基金委及北京中关村分析测试基金委提供了经费资助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 李文华,翟炯. 中国煤中硫的分布. 全国煤炭系统第二届青年科技工作者学术讨论会文集. 北京:煤炭工业出版社, 1993. 456—490 页.
- 2 Cohen A D, Spackman W, Dolsen P. Occurrence and distribution of sulfur in peat-forming environments of southern Florida. International Journal of Coal Geology, 1983, 4: 73—96.
- 3 Casagrande D J. Sulfur in peat and coal. In: Coal and coal-bearing strata: recent advance. Scott, Ed; Geol. Soc. Spec. Publ., London, 1987, (32): 87—105.
- 4 Yuegang Tang, Deyi Ren. Research on different pyrites in Late Permian coal of Sichuan Province, Southwest China. In: Processing and Utilization of High-sulfur Coals V, Edited by B. K. Parekh and J. G. Groppo, Elsevier Science Publishers, 1993. 37—46.
- 5 王奎仁. 地球与宇宙成因矿物学. 合肥:安徽教育出版社, 1989.
- 6 唐跃刚, 邵绪新, 雷加锦, 任德贻. 煤中各种成因硫的 X 光电子能谱研究. 燃料化学学报, 1993, 21(4): 413—419.
- 7 Khan S N M, Baltrus J P, Lai R W, Richard A G. X-ray photoelectron spectroscopic study of the interaction of xanthate with coal pyrite and mineral pyrite surfaces. Applied Surface Science, 1991, 47(4): 355—363.
- 8 Xuxin Shao, Yuegang Tang. Studies on surface properties in coal. In: Processing and utilization of high-sulfur coals V, Edited by B. K. Parekh and J. G. Groppo, Elsevier Science Publisher, 1993, 579—586.
- 9 储雷霄, 赵瑞, 臧文秀, 雷加锦, 唐跃刚. 煤和沉积岩中各种形式硫的提取和同位素样品制备. 科学通报, 1993, 38(20): 1889—1891.
- 10 Price F T, Casagrande D J. Sulfur distribution and isotopic composition in peats from the Okefenokee Swamp, Georgia and the Everglade, Florida. International Journal of Coal Geology. 1991, 17: 1—20.
- 11 陈光远等. 胶东金矿成因矿物学与找矿. 重庆出版社, 1988. 271—274 页.

- 12 Bailey A M, Sherrill J F, Blackson J H, Kisters E C. Sulfur and pyrite in precursors for coal and associated rocks. In: Symposium on geochemistry of sulfur in fossil fuels. Edited by Orr W L & White C M, American Chemical Society, Washington D C, 1990. 186—203.
- 13 Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. American Journal of Science, 1992, 292: 659—683.

THE GENESIS OF PYRITES IN COAL

Tang Yuegang and Ren Deyi

(Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing)

Abstract

On the basis of a systematic study of the mineralogy of pyrites in Late Permian high-sulfur coals in Sichuan, such topomorphic characteristics as the textures, composition, chemical valence and isotopes of pyrites in coals have been studied by using multiple techniques including the SEM-EDS, WDX INAA, XPS and sulfur isotope technique. Using these topomorphic characteristics, the genesis of the pyrites is discussed and I-type (diagenetic) pyrite veins and II-type (epigenetic and hydrothermal) pyrite veins may be distinguished effectively. Besides, the authors also propose two models of genetic evolution, i. e. , the pyrite series of direct precipitation (euhedral crystals → aggregates → glomerocrysts) and the pyrite series of complex origin (microparticles and framboidal spherules → globules → nodules). The two models have important theoretical and practical significance not only in the explanation of the difference in composition of different types of pyrites but also in the understanding of the formative mechanisms of physical properties (magnetism and surface properties) of pyrites.

Key words: pyrite, genesis, coal, Permian

作者简介

唐跃刚,男,生于1958年。1993年于中国矿业大学北京研究生部煤田、油气地质与勘探专业获博士学位。现为中国矿业大学北京研究生部副教授。通讯处:北京学院路丁11号中国矿业大学北京研究生部,邮政编码:100083。