

安徽省卧龙湖煤矿煤中过渡金属元素地球化学特征

冯松宝^{1,2}, 余磊¹, 车青松¹, 刘茂钱¹

(1.宿州学院资源与土木工程学院,安徽 宿州 234000;2.合肥工业大学资源与环境学院,安徽 合肥 230009)

摘要:为了深入了解煤中过渡金属元素的地球化学特征及其对煤成烃的影响,对卧龙湖煤矿二叠系10煤层的23个煤样进行了过渡金属元素含量和灰分产率测试。结果表明:煤中主量过渡金属元素Fe和Ti含量明显较上地壳中元素含量低,微量过渡金属元素中只有Ni和Cu的富集系数大于1,整体上看煤中过渡金属元素含量普遍较低。Co、Ni、Y、Cr、Cu与煤中灰分产率呈正相关,以无机结合状态存在。Cu和Fe的含量与煤层瓦斯含量有一定的相关性,初步认定两者在煤成烃过程中具有催化作用,但需进一步证实。

关键词:10煤层;过渡金属元素;地球化学特征;卧龙湖煤矿

中图分类号: P618.11

文献标识码: A

Transition Metal Elements Geochemical Characteristics in Coal from Wolonghu Coalmine, Anhui Province

Feng Songbao^{1,2}, Yu Lei¹, Che Qingsong¹ and Liu Maoqian¹

(1. School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009)

Abstract: For insight into coal transition metal elements geochemical characteristics and their impacts on hydrocarbon from coal, carried out transition metal elements content and ash yield testing for 23 coal samples from Permian coal seam No.10, Wolonghu coalmine. The result has shown that contents of main transition metal elements Fe and Ti obviously lower than those in upper crust, only concentration coefficient of trace transition metal elements Ni and Cu >1, on the whole, content of transition metal elements in coal is generally low. Content of Co, Ni, Y, Cr and Cu presents positive correlation with coal ash yield and in inorganic binding state. Content of Cu and Fe has certain dependency with coal seam gas content. Initially determined the two can provide catalysis on coal hydrocarbon formation process, but need to be confirmed.

Keywords: coal seam No.10; transition metal element; geochemical characteristics; Wolonghu coalmine

0 引言

煤中过渡金属研究具有重要的意义,例如有些元素如Pt等,在特定的地质条件下,可以富集达到工业利用的品位;元素在煤演化过程中迁移、聚集、分布规律可用来判断和恢复成煤环境等。近年来很多地球化学家针对煤中过渡金属元素进行了探讨,取得一些认识^[1-3]。肖芝华^[4]通过开放模拟实验指出,微量元素中的钡元素含量与产气率具有很好的相关关系。宁占武^[5]通过热模拟实验指出氧化镍的存在可以降低热解成烃的表现活化能,使成烃温度提前,同时可以改变热解产物的组成。柴永明^[6]从

过渡金属硫化物催化剂的活性相结构和反应物在催化剂表面活性位上的吸附-催化反应机理方面阐述了过渡金属硫化物的催化作用。张敏^[7]指出轻烃和天然气是由富含干酪根矿物基质过渡金属的催化作用形成,而不是干酪根和重质烃的热催化作用所致。

目前针对安徽省卧龙湖煤矿煤中过渡金属元素地球化学特征没有全面、详细的报道,基于此,作者以卧龙湖煤矿晚古生代煤为研究对象,通过对煤种过渡金属含量和赋存状态的研究,探讨过渡金属元素在煤成烃过程中的作用。

1 地质背景

卧龙湖煤矿位于安徽省濉溪县铁佛、岳集境内,东距百善煤矿约15 km,北以省界与河南省永城县毗邻,南北长8~9 km,东西宽3.5~4 km,面积约28 km²。本矿井含煤地层为二叠系山西组、下石盒子组及上石盒子组,含10个煤层(组),平均总厚7.35 m,其中1、2、3、4、5及11煤层为不可采煤层,6、7、8、10为可采煤层,可采煤层平均总厚5.86 m。6煤层

基金项目:国家油气科技重大专项(2011ZX05007-02);中国博士后基金(2014M561821);合肥工业大学博士后科研项目(2013HGBH0030);2014省级创新创业训练计划项目(AH201410379052)

作者简介:冯松宝(1982—),男,安徽宣城人,博士,讲师,从事煤地质学、有机地球化学研究。

收稿日期:2015-01-30

责任编辑:唐锦秀

属不稳定煤层,7、8、10煤层为较稳定煤层。

2 样品及实验方法

按照 GB482-2008 煤层煤样采取方法和卧龙湖煤矿实际开采情况,运用刻槽法以煤矿南一采区 10 煤层为目标层,共采集了 23 个样品,样品按照 10 cm×10 cm×50 cm 采集,采集后立即储存在棉麻采样袋中。对所采取的样品按照四分法混合均匀,用小型粉碎机粉碎至 200 目进行煤的地球化学分析。运用鼓风干燥箱和马弗炉,对煤的灰分和水分进行了测定;运用 XRF 测定了煤中的主量过渡金属元素含量;运用 ICP-2000 测定了煤中微量过渡金属元素。

表 1 卧龙湖煤矿煤中过渡金属元素测试结果

Table 1 Tested results of transition metal elements in coal from Wolonghu coalmine							/μg·g ⁻¹
测试元素	最小值	最大值	均值	中国上陆壳均值	中国煤中均值	世界煤中均值	富集系数
Fe	1 947	12 178	3 947.5	27 600	/	/	/
Ti	392	2 235	800	2 530	/	/	/
Co	6.5	48.4	13	24	7.08	5.1	0.542
Ni	11.6	109.3	23.9	13	13.7	13	1.84
Mn	5.4	179	89	500	47	72.9	0.178
Y	6.4	20	10	37	9	15	0.27
Zn	4	20	11	51	41.4	23	0.216
Cr	6.3	118	18	25	15.4	16	0.72
V	6.8	84.9	22	63	35.1	25	0.349
Cu	16.2	89.8	32.5	32	17.5	16	1.102

从 1 947~12 178 μg/g,平均值为 3 947.5 μg/g。这与其他矿区中煤中的铁含量差别较大。河北峰峰矿区万年矿 4 号煤层中的黄铁矿的平均值为 23 200μg/g,黔西织纳矿区煤中 Fe₂O₃ 的含量平均值为 18 800 μg/g,鄂尔多斯盆地北缘晚古生代煤中 Fe₂O₃ 含量平均值为 10 900 μg/g,河北开滦矿区 Fe₂O₃ 的含量平均值为 13 600 μg/g^[8]。

Ti 与其他常量元素相比,在卧龙湖煤矿煤中含量较低,但是与其他地区煤相比属于正常值。美国煤中 Ti 的含量算术平均值为 800 μg/g,英国主要煤田中 Ti 的含量算术平均值为 300 μg/g,原苏联煤中 Ti 的含量算术平均值为 1 600 μg/g,Swaine 统计的世界煤中 Ti 的含量范围为 10~2 000 μg/g,中国晚古生代煤中含量多大于 1 000 μg/g,中生代和新生代煤也有一部分 Ti 含量大于 1 000 μg/g。本次研究者中卧龙湖煤矿二叠系煤中 Ti 的含量平均值为 800 μg/g,这与前人的研究一致。

3.2.2 微量过渡金属元素特征

采用富集系数法研究了煤中微量过渡金属元素的富集与分散程度。由表 1 可知,卧龙湖煤矿二叠系煤层中富集的过渡金属元素只有 Ni 和 Cu,其它元素的均值小于中国上陆壳均值。按照煤中微量元素

3 实验结果与讨论

3.1 煤质与煤岩特征

卧龙湖煤矿整体为中高变质程度的煤,镜质组反射率的分布范围为:1.74 %~2.66 %。灰分为 5.88 %~34.37 %。显微组分以镜质组为主。

3.2 过渡金属元素地球化学特征

对 23 个样品共测试了 10 种过渡金属元素,测试结果如表 1 所示。

3.2.1 主量过渡金属元素特征

本次研究中主要测了过渡金属元素中的 Fe 和 Ti。煤中 Fe 在卧龙湖煤矿中的含量分布范围较大,

含量高于地壳克拉克值 6 倍以上为富集的原则^[9-12],卧龙湖煤矿煤中微量过渡金属元素的富集系数都小于 6,过渡金属元素都不富集。

3.3 过渡金属元素的赋存状态

煤中过渡金属元素的赋存状态较复杂,它们既可以参与到煤的结构中去,也可呈吸附态、单矿物在煤中出现。当与煤中有机质结合时,形成有机结合态,与矿物结合时呈无机结合态。数理统计方法常用来研究煤中过渡金属元素在煤中赋存状态,此方法是根据煤灰分产率、硫含量等与煤中微量元素含量的关系来判别元素的赋存状态,常用的数理统计方法包括相关分析、聚类分析、因子分析和多元判别分析等。

此次研究运用相关分析判断了煤层中各测试元素的赋存状态。一般认为在所分析的煤样中,在灰分产率变化范围不大的条件下,当所测得的元素含量与灰分呈负相关时,表明元素主要赋存在有机质中;当所测得的元素含量与灰分呈正相关时,表明元素主要赋存在矿物中。根据所测得的元素含量与灰分产率数据(表 1),分析了灰分与元素含量之间的相关系数(表 2),与灰分呈正相关的元素有 Co, Ni, Y, Cr, Cu,表明这些元素大部分与煤中矿物有关。

表2 灰分与过渡金属之间的相关系数
Table 2 Correlation coefficients between ash content and transition metal elements

元素	相关系数	元素	相关系数
Co	0.593	Cr	0.807
Ni	0.820	V	0.315
Mn	-0.143	Cu	0.537
Y	0.524	Ti	-0.147
Zn	0.281	Fe	0.355

与灰分相关性不大的元素有 Mn、Zn、V、Ti 和 Fe,表明这些元素可能既与矿物有关,又与有机质有关。

3.4 过渡金属元素对煤成烃的指示意义

3.4.1 铁元素

铁是煤中的常量过渡金属元素,通过对卧龙湖煤矿中铁元素含量与煤中瓦斯赋存量的对比研究,发现整体上铁元素含量高的地方,煤层瓦斯赋存量较大。关于铁元素在有机质成烃过程中的作用,杨建业^[13]指出煤中 Fe 与岩石热解参数呈正相关,张在龙^[14]等通过对多个油田中 Fe 对未熟生油岩脂肪酸脱羧生烃的催化作用指出,Fe 的存在会使这种脱羧生烃的活性增大,但也与 Fe 在矿物质中的赋存形式有关。本次研究认为卧龙湖煤矿 Fe 元素在煤成烃过程中可能起了催化生烃作用。

3.4.2 铜元素

铜是过渡金属元素,容易得失电子,是固体催化剂中的导体催化剂,它自身和它的化合物是主要的金属催化剂、金属氧化物催化剂和络合物催化剂。铜元素可以催化加氢、脱氢、氧化以及氢解的反应。就铜元素的本身而言,具备作为煤成烃反应催化剂的条件,但是在煤成烃反应中是否起到了催化作用已经做了少量的研究。美国俄勒冈州立大学海洋学院石油组发现外来的热液流体中的 Cu 等金属元素的存在,可以加大有机碳向烃类物质转化的程度,增加生烃量^[15]。卧龙湖煤矿中煤中铜元素富集系数大于1,具有催化生烃的条件,作者把去除铜元素的煤和未去除铜元素的煤进行热模拟实验,实验结果表明未去除铜元素的煤生烃量较大。对于热模拟这样一个快速升温的过程,铜元素在煤生烃的过程中起了一定的催化作用,但是对于地质漫长的生烃过程是否具有同样的作用,有待进一步证实。

3.5 过渡金属元素的环境意义

Finkelman^[16]提出根据 V/(V+Ni)的值划分沉积环境,0.84~0.89 为水体分层的厌氧环境,;0.54~0.82 为水体分层不强的厌氧环境;0.46~0.60 划分为水体分层弱的贫氧环境;V/Cr 值可以用来反应古环境的氧化还原条件,大于2时表示煤形成时的环境为还原环境,小于2时表示当时为古氧化环境;Ni/Co 值可

以作为恢复水体氧化还原条件的地球化学指标,此值的高表示当时的条件为还原条件。

卧龙湖煤矿煤中 V/(V+Ni)均值为 0.458;V/Cr 均值为 1.651;Ni/Co 均值为 2.078,三个比值均显示,卧龙湖矿煤的沉积环境为氧化环境。

4 结论

①卧龙湖煤矿煤中主量过渡金属元素 Fe 与 Ti,与中国陆壳均值相比较小。微量过渡金属元素只有 Ni 和 Cu 富集系数大于1,整体上看,卧龙湖矿煤中过渡金属元素含量较低。

②卧龙湖煤矿煤中过渡金属元素与灰分关系密切,主要以无机状态存在于煤中。Fe 和 Cu 的含量与煤层中瓦斯含量有一定的相关性,表明 Fe 和 Cu 在煤成烃过程中可能起了一定的催化作用,但是具体的催化机理,有待进一步的分析、确认。

③V/(V+Ni)、V/Cr 和 Ni/Co 的含量总体上反应出卧龙湖煤矿泥炭沉积环境为氧化环境。

参考文献:

- [1] 唐修义,黄文辉.煤中微量元素及其研究意义[J].中国煤炭地质(原中国煤田地质),2002,14(S1).
- [2] 唐修义,赵继尧,黄文辉.中国煤中的九种金属元素[J].中国煤炭地质(原中国煤田地质),2002,14(S1).
- [3] 赵志根,唐修义.中国煤中的稀土元素[J].中国煤炭地质(原中国煤田地质),2002,14(S1).
- [4] 肖芝华,胡国艺,钟宁宁,等.矿物中的微量元素对有机质产气的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2008,32(1):33-36.
- [5] 宁占武,王卫华,温美娟,等.过渡金属对有机质热解生烃过程的影响[J].天然气地球科学,2004,15(3):317-319.
- [6] 柴永明,安高军,柳云骐,等.过渡金属硫化物催化剂催化加氢作用机理[J].化学进展,2007,19(2):234-242.
- [7] 张敏,林王子.试论轻烃形成过程中过渡金属的催化作用[J].地质科技情报,1994,13(3):75-80.
- [8] 任德贻,赵峰华,代世峰,等.煤的微量元素地球化学[M].北京:科学出版社,2006,09:73-74.
- [9] 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[J].中国矿业大学学报,2003,32(2):111-114.
- [10] 张时珍,刘桂建,严智操,等.淮南丁集煤矿 A 组煤中稀土元素地球化学特征[J].中国煤炭地质,2012,24(01).
- [11] 姜尧发,雒洋冰,李金刚,等.淮北朔里煤矿岩床附近煤的光学性质和稀土元素分布特征[J].中国煤炭地质,2010,22(04).
- [12] 姜松,刘文,严家平,等.淮北花沟西井田煤中微量元素及其环境意义分析[J].中国煤炭地质,2010,22(04).
- [13] 杨建业,李璐.低熟煤中常量、微量元素与煤生烃潜力参数的相关性研究[J].燃料化学学报,2007,35(1):10-15.
- [8] 张在龙,孙燕华,劳永新,等.未熟生油岩中含铁矿物对脂肪酸低温催化脱羧生烃的作用[J].科学通报,1998,43(23):10-15.
- [14] SIMONEIT B R T.加利福尼亚湾古亚依玛斯盆地不成熟硅藻土沉积物中的热液石油[C]//中国科学院贵阳地球化学研究所国家开放实验室年报.贵阳:贵州人民出版社,1986.
- [15] Finkelman R B. Trace element in coal[J]. Biological Trace Element Research,1999,67(3):197-204.