

文章编号 : 0379 - 1726(2000)05 - 0490 - 05

黔西南高砷煤的分布及地球化学特征研究

丁振华¹, 郑宝山¹, R. B. Finkelman²,
H. E. Belkin², 陈朝刚³, 周代兴⁴, 周运书⁴

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 956 MS, National Center U. S. Geological Survey, Reston VA. 20192. USA; 3. 贵州省 黔西南黄金管理局, 贵州 兴义 562400; 4. 贵州省 黔西南卫生防疫站, 贵州 兴义 562400)

摘 要: 根据野外地质特征结合中子活化成分分析结果, 探讨了黔西南高砷煤的分布特征、影响因素和某些地球化学特征。高砷煤严格受构造(褶皱和断层)地层(二叠系龙潭组)沉积相(海陆交互相)的控制, 分布于平行背斜长轴的断层两侧, 愈靠近断层面砷的含量愈高。砷在煤中的分布极不均匀, 即使同一煤层变化也极大。在时空关系与元素组合上高砷煤与区内卡林型金矿密切相关。

关键词: 高砷煤; 分布规律; 地球化学; 贵州省

中图分类号: P595 文献标识码: A

0 引 言

中国是世界上砷中毒病类型最全的国家, 也是受砷中毒危害最严重的国家之一。砷是煤中重要的微量元素, 在煤的开采、储运和使用过程中会对大气、水体和土壤产生污染, 对环境也有重要破坏作用。20 世纪 70 年代以来, 在我国陆续发现了因生活用煤污染引起的燃煤型地方性砷中毒^[1,2]。其中黔西南地区发病面积大、已知砷中毒患者近 3 000 人、已有十数人死亡。而现阶段在世界范围内还没有有效的方法来治疗砷中毒。所能采取的方法主要是划定禁采区, 禁止开采使用高砷煤。

高砷煤在外观上和正常煤无明显区别, 必须经过化学分析才能辨别。尽管许多学者都对黔西南高砷煤进行了研究^[3-6], 但对高砷煤的分布规律、控制因素和地球化学特征尚缺乏系统的研究。这些高砷煤附近常常发现有小规模的金矿点, 在开采过程中又常常造成二次污染。因此, 研究高砷煤的分布规律和地球化学特征具有现实的和理论的意义。

1 地质特征

黔西南位于扬子克拉通的边缘, 元古宙结晶基底上覆古生界至上一中三叠统的海相沉积和上三叠统的陆相沉积地层。泥盆纪到三叠纪的浅海相碳酸盐广泛沉积在扬子克拉通边缘的台地上。在晚三叠世, 该区隆起并接受大面积的陆相沉积, 其中包括煤及其母体。在 195 ~ 65 Ma 的燕山期, 区内岩石普遍经历褶皱及断层运动。地表岩石主要为三叠系地层。二叠系地层主要出露在背斜的核部, 部分则在三叠纪时即为地势较高的露头^[7]。研究区内没有发现火成岩。

高砷煤产于贵州省的兴义、安龙、兴仁等县, 位于滇、黔、桂微细浸染状金矿区。高砷煤为上二叠统龙潭组的无烟煤。区内地层主要为二叠系茅口组灰岩、龙潭组粘土岩、砂岩, 夹有煤层及灰岩, 长兴组燧石灰岩, 大隆组硅质页岩和三叠系夜郎组细砂岩。高砷煤附近有一些小的金矿点。其中样品 H2 附近的金矿床中发现有透镜状的雄黄矿化, 雄黄透镜体

收稿日期: 2000 - 03 - 13; 修订日期: 2000 - 06 - 12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49873007); 中国科学院重点资助项目; 王宽诚教育基金资助项目; 美国地质调查局 Venture Capitol Found 资助项目

之间以细脉相连。

2 样品与测试

本研究共分析样品 29 个,其中煤样 19 个,岩石及黄铁矿样品 10 个。样品 GCQ-1、GCQ-2、GCQ-4、GCQ-5、GCQ-clay、TW、As7-97-2 均产自兴仁县,样品 RF96As105、RF96As106、H2、H4、H7、H3、ML-1、ML1-2、HM-2#、ML-2、ML3、H10、H11、HH1、HH2、HH3、HG、LC-1、LC-2、LC-3 均产自安龙县;样品 G4 产自兴义县。煤样经过破碎后过筛,用国标法^[8]/中子活化法(INAA)测定部分样品中砷及其他微量元素含量。国标法实质上是砷钼蓝比色法,比较适于中低含量砷的测定。INAA 是利用放射辐照后元素残留放射剂量经计算后得出的。近年来,美国地质调查所基本上是利用 INAA 来测定全煤中的总砷含量,由于成本较高,国内较少单位利用此法。

3 高砷煤的成分特征

3.1 高砷煤中砷含量特征

高砷煤成碎块状产出,烟灰色,肉眼难以辨别出矿物,在显微镜下可以见到石英、黄铁矿等,而毒砂的含量则极少。高砷煤及相关岩石的产状和砷含量见表 1。分析结果表明,高砷煤中的砷含量极高,达到 3.2%~3.5%,远远高于世界、中国及美国煤的平均砷含量(见表 1 注),并比世界上已报道过的高砷煤中砷含量还要高许多。

高砷煤中的砷含量与岩石类型、地质构造和矿化有关。HH1、HH2、HH3、HG 均为安龙一金矿点的不同岩石,角砾岩的含砷量($606.6 \times 10^{-6} \sim 848.9 \times 10^{-6}$)要比碳质页岩(200×10^{-6})

高得多。表明高渗透性的构造角砾岩对于砷含量的影响十分明显。

煤与岩石的含砷量极不均匀,在同一矿点,甚至同一煤层中的含砷量也是极不均匀的。样品 TW($1\ 622.0 \times 10^{-6}$)和 As-7-97-2($3\ 395.8 \times 10^{-6}$)从同一个煤洞采集;GCQ-1、GCQ-2、GCQ-4、GCQ-5、GCQ-clay 为同一产地的不同种类的样品,GCQ-1、GCQ-2 均为煤样,其砷含量从 $1\ 442.6 \times 10^{-6}$ 到 $2\ 099.0 \times 10^{-6}$,而与它们有关的岩石(GCQ-4、

表 1 黔西南高砷煤的产地及特征、砷含量

Table 1 Location, characteristics, and arsenic contents of high arsenic coals in Southwest Guizhou

样号	灰分(%)	As($\times 10^{-6}$)		产地	特征
		国标法	INAA		
GCQ-1		1 442.6		兴仁	煤样,样品稍亮
GCQ-2		2 099.0		兴仁	煤样,样品发灰
GCQ-4		516.7		兴仁	砂岩
GCQ-5		152.6		兴仁	沉积细粒黄铁矿层
GCQ-clay		590.3		兴仁	粘土
TW		1 622.0		兴仁	田伟长煤洞煤
As7-97-2		3 395.8		兴仁	田伟长煤洞口捡煤
H2	14		32 316	安龙	高砷煤洞
RF96As105	14		35 037	安龙	煤,同 H2
RF96As106	14		33 885	安龙	煤,同 H2
H4	9.6	52.75	47.58	安龙	煤,位于 H2 西 50 m
H7		287.9	318.24	安龙	煤,H2 东南约 10 m
H3		57.06		安龙	砂岩,H2 西 5 m
ML		13 721.7		安龙	煤,H2 洞内采样
ML-1		11 479.5		安龙	煤,H2 洞内采样
ML1-2		13 315.3		安龙	煤,H2 洞口捡样
HM-2#		74.1		安龙	H2 上伏页岩
ML-2		105.3		安龙	H2 旁 10 m 另一煤洞煤
ML3		94.5		安龙	H2 旁煤
H10	30	124.3	124.47	安龙	煤洞煤
H11		5.30		安龙	灰岩,H10 下伏围岩
HH1		606.6		安龙	金矿紫色角砾岩
HH2		758.0		安龙	金矿黄褐色角砾岩
HH3		848.9		安龙	金矿深灰色角砾岩
HG		186.6		安龙	金矿碳质页岩
LC-1		862.2		安龙	煤洞煤,煤发灰
LC-2		572.1		安龙	煤洞煤,含黄铁矿
LC-3		276.0		安龙	煤洞煤,煤发亮
G4	26	1 099	1 103	兴义	煤洞口煤层煤

注:世界^[9]、中国^[9]、美国^[10]煤的平均值分别为 5.0×10^{-6} 、 7.79×10^{-6} 、 24×10^{-6} 。研究区内硅化角砾岩金矿和角砾状粘土金矿石中的砷含量^[11]分别为 200×10^{-6} 和 732×10^{-6} 。

分析单位:国标法(GB3058-82)由中国科学院地球化学研究所分析;INAA 法由美国地

质调查所分析。

表 2 部分样品的微量元素含量及有关比值

Table 2 Contents of trace and minor elements in high arsenic coals

样品号	K(%)	Ba($\times 10^{-6}$)	Rb($\times 10^{-6}$)	Sr($\times 10^{-6}$)	Th($\times 10^{-6}$)	U($\times 10^{-6}$)	Sr/Ba	Th/U	Rb/K
H4	0.20	< 70	8.97	60.16	1.58	47.51		0.03	4.49E-03
RF96As105		< 260	< 80	< 200	1.26	16.69		0.08	
RF96As106		< 250	< 80	131.16	1.14	21.69		0.05	
H2	< 28	< 130	5.46	73.93	1.16	28.56		0.04	
H10	0.73	154.05	28.94	106.58	5.85	66.08	0.69	0.09	3.96E-03
H7	0.61	78.86	26.45	80.12	4.87	42.99	1.02	0.11	4.34E-03
G4	0.24	47.49	9.19	52.29	4.40	1.87	1.10	2.35	3.83E-03

注:由美国地质调查所(USGS)用 INAA 法分析。

GCQ-5、GCQ-clay,分别为与煤相邻的砂岩、沉积的 10~15 cm 厚细粒黄铁矿层和粘土)的砷含量从 $152.6 \times 10^{-6} \sim 590.3 \times 10^{-6}$ 。同时该地为一金矿采场,值得引起人们注意的是砂岩、粘土的砷含量都比黄铁矿要高出许多,说明金矿化作用对煤中砷的含量有极大的影响。

样品 LC-1(862.2×10^{-6})、LC-2(572.1×10^{-6})、LC-3(276.0×10^{-6})均为同一层,从外观上看,LC-1 颜色发灰,LC-2 含有较多的黄铁矿,LC-3 光洁度较高,但从分析的结果看,含黄铁矿较多的煤(LC-2)中的砷含量也并非是最高的。

样品 ML、ML-1、ML-2、H2、RF96As105、RF96As106 实际上均采自同一煤洞,尽管由于分析方法不同造成测定结果相差较大,但它们中的砷含量都很高($11479.5 \times 10^{-6} \sim 35037 \times 10^{-6}$)。而与其相邻的 ML-2、ML3、H7、H4 煤中的砷含量相比之下就显得很低,造成这种情况的原因还不清楚。

矿化点处碳质页岩(HG)砷含量为 186.6×10^{-6} 。采样点东 100 余 m 为断层面。沿煤层层面延伸十余 m 外的两个采煤点煤样(ML-2、ML3)的砷含量仅为 105.3×10^{-6} 和 94.5×10^{-6} 。煤层顶板为含黄铁矿的页岩(HM-2#),其含砷量为 74.1×10^{-6} ,其附近的砂岩(H4)的砷含量为 52.75×10^{-6} 。

尽管高砷煤的出露点距金矿化点、断层面都很近,但我们推测这种异常高的含砷煤可能不是单纯的金矿化作用或沿断层面热液活动造成的结果。

3.2 高砷煤的微量元素特征

微量元素的比值(表 2)可以从一个侧面反映沉积岩的沉积环境,通常认为^[12, 13]海相页岩中 $Sr/Ba > 1$ 、 $Th/U < 2$ 、 $Rb/K > 0.006$,而陆相页岩中 $Sr/Ba < 1$ 、 $Th/U > 7$ 、 $Rb/K < 0.006$ 。

从表 2 可以看出,有的高砷煤中的 $Sr/Ba < 1$ 、 $Rb/K < 0.006$,具有陆相沉积的特点,但大多数 $Th/U < 2$,具有明显的海相沉积的特点。因此,可以说高砷煤兼有海相沉积岩和陆相沉积岩的特征,这与宏观地质特征是一致的。高砷煤产于龙潭相区,为一海陆交互相。

4 高砷煤的分布

高砷煤的分布严格受沉积层位(上二叠统龙潭组)沉积相(龙潭相区的滨海交互相)、地质构造(断裂和断层)控制。周代兴等¹⁾对数百个样品进行了分析,得出兴仁地区的高砷煤与构造关系(图 1,据周代兴等¹⁾修改)。高砷煤分布于平行背斜长轴的断层两侧,越靠近断层面,砷含量越高。

高砷煤的附近发现了一些小型的金和(或)其他(Sb、As、Hg、Tl)矿床。高砷煤产于上二叠统龙潭组地层中,而龙潭组地层也是附近的戈塘金矿的主要含矿地层^[11]。高砷煤和这些矿床中的 As、Au、Sb、Hg 含量都比较高^[14, 15],它们之间可能有某种成因联系。Fleet *et al.* 认为卡林型金矿中硫化物中的 Au 主要以吸附的方式与富 As 贫 Fe 的硫化物形成亚稳状态的固溶体^[16]。何明友等²⁾认为含有 Au、As 等成矿元素的深源流体沿裂隙上升,萃取矿源层中的成矿元素,在适宜的条件下发生分离矿化。

高砷煤的分布范围可能要比已知的更广。周义平等^[17]研究云南煤中砷的分布规律时,发现滇东有高砷煤的存在。Cunningham *et al.* 在黔西南贞丰县

1) 周代兴,朱绍廉,周运书,等,黔西南地方性砷中毒与高砷煤的关系研究,1993。

2) 何明友,吴晓铮,黔西南含砷金矿床 Au、As 矿化分离机理研

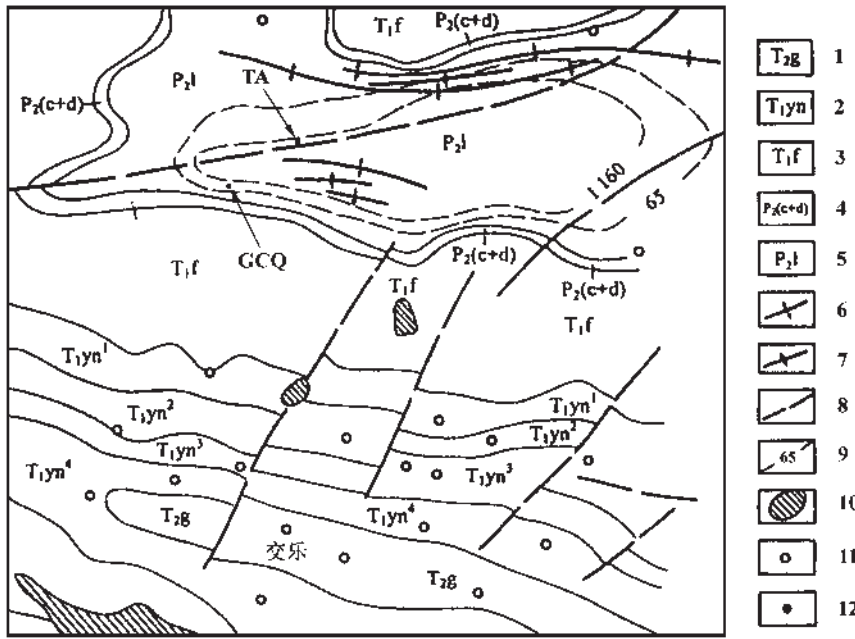


图 1 兴仁地区高砷煤的分布与地质构造关系图

Fig. 1 Relation between the distribution of high arsenic coals and geological structures, Xingyi, Guizhou Province

1. 中三叠统关岭组白云质灰岩、泥质白云岩；
2. 下三叠统永宁组白云岩、白云质灰岩、砂岩夹页岩；
3. 下三叠统飞仙关组砂岩、页岩夹灰岩；
4. 上二叠统长兴组、大隆组砂质粘土岩、页岩、泥灰岩；
5. 上二叠统龙潭组泥岩、页岩、煤；
6. 背斜及背斜轴；
7. 向斜及向斜轴；
8. 断层；
9. 砷含量等值线及数值 ($\times 10^{-6}$)；
10. 水库、湖泊；
11. 村庄；
12. 取样点。取样点 GCQ 代表 GCQ-1、GCQ-2、GCQ-4、GCQ-5、GCQ-clay, 这五个样品的取样范围约数十 m^2 ；TA 代表样品 TW 和 As7-97-2, 两者在同一煤洞。

内金矿区也曾发现高砷煤及高砷碳质页岩和泥岩^[18]。亦即在滇黔桂金矿区的贵州和云南部分都发现了高砷煤的存在，但在贞丰和滇东都没有发现砷中毒患者。

5 结 论

根据黔西南高砷煤的产状特征与成分特征可以得出以下结论。

(1) 高砷煤严格受构造、地层、沉积相的控制，分布于平行背斜长轴的断层两侧，产于上二叠统龙潭组的海陆交互相地层中。

(2) 砷在煤中的分布极不均匀，即使同一煤层，砷含量变化也极大，同时高砷煤的分布区域也要比已知的大。

(3) 高砷煤在时代（地层）、空间和元素组合（Au、As、Sb、Hg）上都与区内的卡林型金矿相似。黔西南（特）高砷煤的形成演化与卡林型金矿的成矿过程有一定联系。

参考文献:

[1] 周代兴, 刘定南, 朱绍廉, 等. 高砷煤污染引起慢性砷中毒的调查[J]. 中华预防医学杂志, 1993, 27: 147 ~ 150.
 [2] Zheng Baoshan, Ding Zhenhua, Huang Ronggui, et al. Issues of health and disease relating to coal use in Southwestern China [J]. Int J Coal Geol, 1999, 40: 119 ~ 132.

[J]. 中华公共卫生杂志(台北), 1996, 15 (3- 附册): 44 ~ 48.
 [4] 郑宝山, 王华东. 砷的地球化学性质[A]. 王连方. 地方性砷中毒与乌脚病[C]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社(W), 1997. 13 ~ 33.
 [5] 赵峰华, 任德贻, 郑宝山, 等. 高砷煤中砷赋存状态的扩展 X 射线吸收精细结构谱研究[J]. 科学通报, 1998, 43(14): 1 549 ~ 1 551.
 [6] Ding Zhenhua, Zheng Baoshan, Zhang Jie, et al. Study on geological and geochemical characterisation of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwest Guizhou Province, P. R. China [A]. Li Xiangdong. Programme and abstracts of the first Asia and Pacific symposium on environmental geochemistry [C]. Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University, 1998. 7.
 [7] 贵州省地质矿产局. 贵州省地质图(1 : 500 000)[M]. 北京: 地质出版社, 1986.
 [8] GB 3058-82 中华人民共和国国家标准: 煤中砷的测定[S].
 [9] 王运泉. 煤及其燃烧物中微量元素分布赋存特征研究[D]. 北京: 中国矿业大学北京研究生部, 1994.
 [10] Bragg L J, Oman J K, Tewalt S J, et al. U. S. Geological Survey Coal Quality Database [M]. U. S. : Geological Survey Open File Report, 1997. 97 ~ 134.
 [11] 李文亢, 姜信顺, 具然弘, 等. 黔西南地区微细金矿地质特征及成矿作用 [A]. 沈阳地质矿产研究所. 中国金矿主要类型区域成矿条件文集 6, 黔西南地区 [C]. 北京: 地质出版社, 1989. 32.
 [12] 刘宝. 沉积岩石学 [M]. 北京: 地质出版社, 1980. 286 ~ 292.
 [13] 南京大学地质系. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1979. 357 ~ 359.
 [14] 丁振华, 郑宝山, 张杰. 黔西南高砷煤中砷存在形式的初步研究[J]. 中国科学(D 辑), 1999, 29(5): 421 ~ 425.

- [15] Belkin H E, Zheng B S, Finkelman R B. Geochemistry of Coals Causing Arsenism in Southwest China [M]. U. S. : Geological Survey Open File Report, 1997. 97 ~ 496.
- [16] Fleet M E, Mumin H. Gold bearing arsenic-pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis [J]. *Am Mineral*, 1997, 82: 182 ~ 193.
- [17] Zhou Y-P, Ren Y-L. Distribution of arsenic in coals of Yunnan Province, China, and its controlling factors [J]. *Int J Coal Geol*, 1992, 20: 85 ~ 98.
- [18] Cunningham C G, Ashley R P, Chou I-M, *et al.* Newly discovered sedimentary rock-hosted disseminated gold deposits in the People 's Republic of China [J]. *Econ Geol*, 1988, 83: 1 462 ~ 1 467.

Distribution of high arsenic coals from Southwest Guizhou Province

DING Zhen-hua¹, ZHENG Bao-shan¹, R. B. FINKELMAN², H. E. BELKIN²,
CHEN Chao-gang³, ZHOU Dai-xing⁴, ZHOU Yun-shu⁴

(1. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *956 MS, National Center U. S. Geological Survey, Reston VA. 20192. USA*; 3. *Administration of Gold in Qianxinan Autonomous Prefecture, Xingyi 562400, China*; 4. *Sanitation and Anti-epidemic Station in Qianxinan Autonomous Prefecture, Xingyi 562400, China*)

Abstract: Based on field geology and chemical analysis, the distribution, controlling factors and some geochemical characters of high arsenic coals in southwestern Guizhou Province are discussed in this paper. Geological structures, such as anticlines and faults and sedimentary stratum, control the distribution of high arsenic coals. High arsenic coals distribute in the two sides of striking faults that are parallel to the anticlinal axes. The closer to the fault plane the coal is, the higher the arsenic content of coal. The arsenic content of coal changes greatly in different coal beds and in different locations of the same bed, even if in the same seam. High arsenic coals belong to Longtan facies that is alternation of marine and terrestrial facies. Trace elements analysis results show that the sedimentary environment of high arsenic coals is mainly terrestrial origin with some interchange of marine characteristics. Small gold, arsenic, antimony and mercury, deposits/mineralizations are found near high arsenic coals, showing that high arsenic coals may be associated with the Carlin-type gold deposits in the study area.

Key words: high arsenic coals; distribution; geochemistry; Guizhou Province