

## 贵州煤中 Pb 浓度与同位素组成特征

戴余优<sup>1,3</sup>, 朱建明<sup>2,\*</sup>, 谭德灿<sup>1,3</sup>, 任堃<sup>2</sup>, 陶发祥<sup>1</sup>, 王静<sup>1</sup>

(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, 贵阳 550081; 2. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 燃煤型 Pb 已成为我国大气 Pb 最主要的人为来源, 高精度 Pb 同位素是示踪燃煤 Pb 排放的强有力工具, 但我国煤中 Pb 同位素的数据报道还较少。本文研究了贵州晚二叠纪不同矿区煤中的 Pb 浓度和 Pb 同位素比值。结果表明 样品 Pb 浓度为 2.03~35.6 mg/kg, 几何均值 5.4±3.3 mg/kg, 低于我国煤中 Pb 的平均值。煤中 <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 为 1.195 9~1.277 4, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 为 1.950 0~2.089 5, 与 U/Pb 比、全硫、黄铁矿含量有显著相关性, 说明煤中 U 含量和硫化物结合态 Pb 对 Pb 同位素组成的影响较大, 偏放射性成因。比较分析了贵州省不同 Pb 来源的同位素组成, 初步明确了大方、盘县、水城煤中的 Pb 主要来源于低温热液流体、玄武岩; 毕节、安顺、桐梓煤中的 Pb 主要来源于陆源玄武岩、低温热液流体, 少部分来自海相白云岩; 六枝、瓮安煤中的 Pb 最主要来源于白云岩; 晚二叠火山灰可能是兴仁煤的主要来源之一。本研究数据补充了贵州煤中 Pb 同位素数据的匮乏, 并为利用 Pb 同位素示踪贵州地表环境 Pb 的来源奠定了基础。

**关键词:** 贵州; 煤; 铅浓度; 铅同位素

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)03-0290-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.03.006

铅(Pb)是一种非生命必需的有毒重金属元素, 具有非生物降解性和较长的生物半衰期, 被列为煤中的 13 种有害元素之一。煤中 Pb 含量不高, 中国煤中 Pb 平均含量约为 13 mg/kg<sup>[1]</sup>, 但燃煤型 Pb 中毒在我国时有发生<sup>[2-4]</sup>。这主要是因为我国煤炭消耗基数巨大, 是世界最大的煤炭生产国和消费国, 在我国一次能源结构中的比例约高达 76%<sup>[5]</sup>。另一重要原因是燃煤过程中 95% 的 Pb 富集在飞灰中, 排放至大气中的 Pb 可直接沉降地面和经呼吸途径进入人体, 从而对人体及其生存的环境产生毒害效应。我国自 2000 年开始禁售含 Pb 汽油, 大气中汽车尾气源的 Pb 排放量逐渐降低, 燃煤型排放的铅却以 10% 的速度增加, 占全年大气人为源 Pb 的一半以上<sup>[6]</sup>。燃煤排放的铅已成为我国大气 Pb 的重要人为源。因此, 煤中 Pb 同位素研究是监测燃煤 Pb 排放和示踪大气 Pb 来源的重要依据, 具有重要的现实和科学意义。

铅在自然界中有 4 个稳定同位素, 分别为

<sup>208</sup>Pb (51.28%)、<sup>207</sup>Pb (17.62%)、<sup>206</sup>Pb (20.84%)、<sup>204</sup>Pb (1.04%)。其中 <sup>204</sup>Pb 是后期没有放射性成因叠加的稳定同位素, <sup>208</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb 分别是 <sup>232</sup>Th、<sup>235</sup>U、<sup>238</sup>U 的放射衰变终体, 其放射性成因同位素的叠加使 Pb 同位素成为独特的示踪剂, 广泛用于地球、环境与生态科学的各个领域。相较于传统的地球化学方法如元素含量变化规律、空间分布特征、相关元素的含量比值等, Pb 同位素示踪法能更有效甄别不同 Pb 污染源和量化各污染源的贡献率<sup>[7-8]</sup>。已有研究表明, Pb 同位素组成在迁移、转化过程中不会发生显著的同位素分馏, 铅同位素也因此常作为 Pb 污染源和亲硫元素的示踪剂<sup>[9-10]</sup>。煤中 Pb 同位素组成主要取决于以下 3 个因素: ①煤中 U/Pb 和 Th/Pb 含量比值; ②U、Th 进入煤中后的衰变时间; ③后期地质作用过程中 U、Th、Pb 的混入或流失<sup>[11]</sup>。Pb 同位素早在 20 世纪 90 年代末已被广泛应用于环境科学中铅的来源研究, 早期受限于仪器分析技术, Q-ICP-MS 的分析精度 <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 仅为

收稿日期: 2016-04-20; 改回日期: 2017-03-08

基金项目: 国家国家重点基础研究发展计划项目(2014CB238903); 国家自然科学基金项目(41473028, 41273029)。

第一作者简介: 戴余优(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为非传统稳定同位素与环境地球化学。E-mail: daiyuyou@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者: 朱建明(1969-), 男, 教授, 研究方向为非传统稳定同位素地球化学、环境与生物地球化学。E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

0.2%<sup>[9]</sup>, 并由此认为, 煤中 Pb 的同位素组成基本不会变化 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.181 \pm 0.011$ )<sup>[12]</sup>, 煤中 Pb 同位素组成的研究也没有受到相应的重视。近年来, 随着质谱和化学分离技术的进步, 特别是高分辨 MC-ICP-MS 的出现, Pb 同位素组成的高精度测定已成为现实, 如 Díaz-Somoano 等<sup>[13]</sup> 应用 MC-ICPMS 对煤中 Pb 同位素进行分析, 发现西班牙煤中铅同位素的比值变化范围为  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.172 \sim 1.548$ 。

贵州省是我国已查明的第五大煤炭储量区<sup>[14]</sup>, 也是我国典型的燃煤型地方病高发区之一。该地区含煤面积大、成煤期跨度长、成因机制复杂、空间分布不均匀。其中, 晚二叠纪是贵州最主要的成煤期, 其煤炭资源占全省总量的 70% 以上, 煤类以烟煤、无烟煤为主。本文对贵州主要煤矿区的晚二叠世煤的 Pb 浓度和同位素组成进行了分析, 初步调查了  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、Pb 浓度、煤质、(U+Th) 之间的相关性, 利用煤中 Sr/Ba、全硫含量变化特征反演了煤的沉积环境, 并用 Pb 同位素比值初步探讨了煤中 Pb 的可能来源。同时, 也旨在填补贵州煤中的高精度 Pb 同位素数据, 为今后贵州燃煤区 Pb 等重金属来源的示踪研究提供依据。

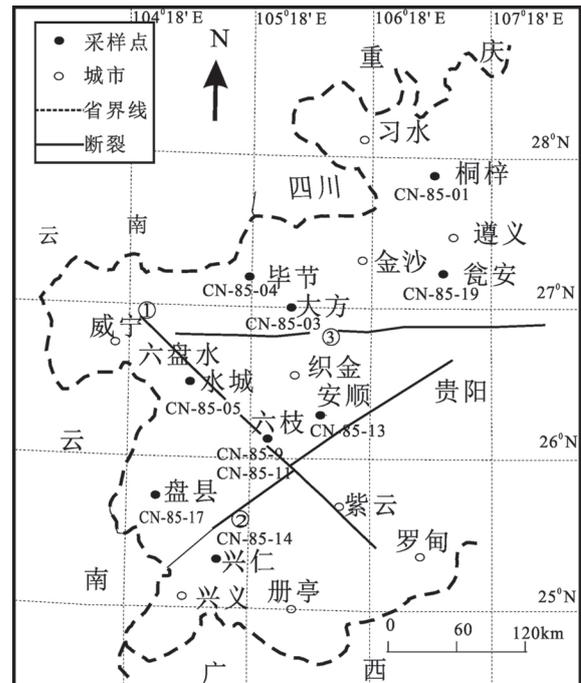
## 1 研究区地质概况与样品采集

### 1.1 研究区地质概况

贵州省地处扬子板块的西南缘, 是南方比较稳定的板块。如图 1 所示, 贵州聚煤盆地主要受 3 个断裂控制: 纳雍-瓮安断裂、师宗-贵阳断裂和紫云-水城断裂。晚二叠世康滇古陆抬升, 使上扬子盆地形成西高东低的格局, 由西向东依次发育陆相向海相逐渐过渡的沉积环境, 康滇古陆是晚二叠世聚煤期唯一的陆源供给区<sup>[15]</sup>。晚二叠世含煤地层分布广泛, 自下而上分别是峨眉山玄武岩组、龙潭组(宣威组中、下段或吴家坪组)和长兴组(宣威组上段或汪家寨组)<sup>[16]</sup>。峨眉山玄武岩主要由晚二叠世火山喷发的基性岩、辉绿岩组成, 常与龙潭组地层呈假整合界面; 龙潭组含煤地层由陆源碎屑岩、内源沉积岩及煤层组成, 陆源碎屑岩在全含煤地层均有分布, 内源沉积岩龙潭组的上段和下段发育。长兴组含煤地层主要由灰色、褐灰色和黄灰色粉砂岩、粉砂质泥岩及灰岩、燧石灰岩和煤层组成。

### 1.2 样品采集

样品均为晚二叠纪煤样, 采集地点分别位于贵州西南的兴仁、盘县煤矿、西北部的毕节、西部的六



①师宗-贵阳断裂; ②紫云-水城断裂; ③纳雍-瓮安断裂

图 1 贵州省晚二叠世同沉积构造分布图(据文献[46]修改)

Fig.1 Distribution of sedimentary tectonics in late Permian of Guizhou Province (modified after ref. [46])

枝、水城, 东北部的桐梓、瓮安, 共 10 个样品(图 1)。其中 4 个无烟煤, 6 个烟煤。采集的煤样干燥后依次用粉碎机、玛瑙研钵进行样品的粗碎、细碎处理, 最后过 200 目筛, 装入密封袋保存。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

煤样中 Pb 的分离与纯化使用 Bio-Rad 公司的 AG1-X8 阴离子交换树脂(200~400 目)。柱子是自制的 FEB 微柱。实验所用的硝酸、盐酸、氢氟酸均经过酸纯化器(型号 DST-1000, 美国 Savillex)二次蒸馏, 氢溴酸为优级纯, 购自阿拉丁公司。Pb 同位素标准是 NIST SRM 981, Tl 同位素标准是 NIST SRM 997 以及地质标样 BCR-2, BHVO-2。实验用水均为 18.2 MΩ 的 Milli-Q 水。实验所用试管、离心管、枪头都经过 10% HNO<sub>3</sub>、4 mol/L HCl 和 MQ 水洗涤。

### 2.2 Pb 浓度和同位素组成分析

#### 2.2.1 Pb 浓度测试

样品的所有前化学处理均在中国地质大学(北京) 科学研究院同位素地球化学实验室的 100 级超净工作台上完成。因考虑到煤低温灰化(200 °C) 需

要较长时间,且灰发过程可能存在 Pb 损失,本次研究的煤样消解均采用高温高压密罐溶样法。一般称取  $0.1 \text{ g} \pm 5\%$  煤样于 30 mL 特氟龙内胆中,加入 2.5 mL  $\text{HNO}_3$  + 0.8 mL HF 后放入  $185^\circ\text{C}$  烘箱密闭加热 18 h,然后补加 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解有机质,蒸干后继续加入 3 mL  $\text{HNO}_3$  并密闭加热 10 h,进行 2 次消解,冷却后转移至 15 mL PFA 杯子,补加 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0.5 mL HF 混合酸以便彻底除去硅质和有机质,  $130^\circ\text{C}$  蒸干后用 1 mL 10%  $\text{HNO}_3$  定容作为储备液。取 0.1 mL 已消解好的储备液,稀释至 3%  $\text{HNO}_3$  介质待测。Pb 的浓度和微量元素含量测试均在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的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)上完成。利用国际煤地质标样(USGS CLB-1)和平行样对数据进行监控。95%置信水平上,该仪器的分析误差在 5%以内,平行样的相对偏差在 5%以内。

### 2.2.2 Pb 同位素测试

一般取含 400 ngPb 的样品储备液(10%  $\text{HNO}_3$  介质),蒸干后转换为 1.0 mol/L HBr 介质,利用 0.3 mL AG1-X8 阴离子交换树脂对 Pb 进行分离,分离流程见参考文献[17]。简言之,就是用 6 mol/L HCl 和 MQ 水依次交替清洗柱子 3 次后,用 1 mol/L HBr 平衡树脂和淋洗基体,最后用 6 mol/L HCl 洗涤 Pb 元素,Pb 回收率基本为 100%。将纯化后的样品溶解于 3%  $\text{HNO}_3$ ,待上机测试。Pb 同位素测试在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内进行,使用 Nu Plasma II 型多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行测定。Pb 同位素测试采用静态模式,以  $^{206}\text{Pb}$  为中心杯,同时接收  $^{202}\text{Hg}$  的信号,监控  $^{204}\text{Hg}$  对  $^{204}\text{Pb}$  的干扰。进样系统采用

Cetac Aridus II 膜去溶进样系统,雾化器进样速率为  $100 \mu\text{L}/\text{min}$ 。仪器的质量歧视效应通过外标 Tl 同位素标准溶液(NIST SRM 997)进行校正。其中,Pb/Tl 浓度比为 4:1,Tl 同位素的真实值取  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}=2.388\ 65$ (Nu Plasma II)[26],采用指数律进行分馏校正。本次测试 NBS 981 的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为  $1.093\ 2 \pm 0.000\ 2$  ( $n=80, 2\text{sd}$ ),  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  为  $2.167\ 4 \pm 0.000\ 7$  ( $n=80, 2\text{sd}$ ),玄武岩标准 BCR-2 的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为 1.200 6,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  为 2.065 0 ( $n=2$ ),BHVO-2 的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为 1.200 4,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  为 2.050 6 ( $n=1$ ),全流程空白  $\leq 300 \text{ pg}$ ,该空白下检测 SRM981 的 Pb 同位素标准值并无变化。为了监测  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  对 Pb 的贡献量以及方便与其他文献中 Pb 同位素组成对比,本文 Pb 同位素组成用  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值表示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 煤中 Pb 浓度

煤中的 Pb 浓度为 2.03~35.6 mg/kg,几何均值  $5.4 \pm 3.3 \text{ mg}/\text{kg}$  ( $n=9$ ,未计算异常值 35.6 mg/kg)。如表 1 所示,最高浓度来自大方无烟煤 35.6 mg/kg,有研究认为是富铁钙质热液导致煤中富集 Pb 元素[18];兴仁的烟煤中 Pb 含量最低,为 2.03 mg/kg。如此大的浓度变化应不仅与煤变质程度有关,也与 Pb 来源和成煤环境有关。除了大方和水城煤样品,其他样品中 Pb 含量都低于全国煤平均值  $13 \text{ mg}/\text{kg}$ [1]。煤中微量元素与物理化学参数的相关性分析是研究煤中微量元素含量变化和赋存状态常用的方法。本文统计了煤中物理化学参数,如表 2。一般而言,Pb 含量与灰分相关性可以在一定程度上指示 Pb 与有机/无机的亲和性。本次结果并

表 1 煤中微量元素含量和铅同位素比值

Table 1 Trace elemental values and lead isotope in coal

mg/kg

样品编号	采样点	煤级	Pb	Th	U	Sr	Ba	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
CN-85-01	桐梓	无烟煤	6.2	8.9	2.3	175.0	36.6	2.032 5	1.237 1
CN 85-03	大方	无烟煤	35.6	8.4	1.4	174.0	130.0	2.084 5	1.202 2
CN-85-04	毕节	无烟煤	3.0	5.8	1.2	140.0	86.2	2.052 1	1.226 8
CN 85-05	水城	烟煤	13.6	7.6	1.4	87.8	70.6	2.089 5	1.195 9
CN-85-09	六枝	烟煤	6.6	6.8	4.9	146.0	228.0	1.964 3	1.273 2
CN-85-11	六枝	无烟煤	7.2	6.4	6.1	193.0	258.0	1.991 5	1.259 0
CN 85-13	安顺	烟煤	4.8	3.1	3.3	271.0	193.0	2.032 3	1.235 1
CN 85-14	兴仁	烟煤	1.8	2.2	15.7	179.0	294.0	1.950 0	1.273 6
CN-85-17	盘县	烟煤	9.3	6.5	1.9	105.0	98.4	2.075 4	1.204 0
CN-85-19	瓮安	烟煤	4.0	4.8	7.4	47.0	16.1	1.952 9	1.277 4

表2 煤中物理化学参数  
Table 2 Proximate analysis of coal

样品编号	干燥无灰基	灰分	挥发分	全硫	硫化盐	黄铁矿	有机硫
CN-85-01	65.94	18.90	11.44	2.83	0.47	1.59	0.77
CN 85-03	64.49	23.82	6.72	0.27	0.01	0.06	0.24
CN-85-04	58.88	25.45	7.96	0.99	0.05	0.49	0.39
CN 85-05	54.87	21.18	21.28	0.73	0.11	0.39	0.26
CN-85-09	52.67	26.43	16.50	4.02	1.32	1.47	1.23
CN-85-11	54.67	28.43	12.18	3.65	1.11	1.51	1.03
CN 85-13	58.80	19.42	10.69	2.78	1.22	0.43	0.83
CN 85-14	65.18	21.44	9.77	2.50	0.25	1.41	1.03
CN-85-17	55.52	25.22	12.61	0.27	0.01	0.09	0.17
CN-85-19	51.20	15.37	29.69	3.47	0.61	1.55	1.14

注: 数据来源于郑宝山等未发表资料。

没有发现 Pb 与灰分间存在明显的相关性 ( $R^2 = 0.29$ ) ,Díaz-Somoano 等<sup>[13]</sup> 和 Dai 等<sup>[19]</sup> 研究结果也表明二者间没有明显的相关性。Pb 是一种亲铜元素,在煤中主要以黄铁矿或者其他硫化物形式赋存<sup>[20]</sup>。Wei 等<sup>[21]</sup> 在贵州海子煤矿中发现硫化物结合态 Pb 占总铅的 22.6%~30.1% ,本次研究却没有发现 Pb 浓度与全硫有显著线性相关 ( $R^2 = 0.31$ )。但高硫煤中 Pb 与全硫含量呈弱正相关性 ( $R^2 = 0.44$ ) ; 而低硫煤中,全硫与 Pb 含量有负相关趋势 ( $R^2 = 0.49$ )。这是因为低硫的大方、毕节煤中 Pb 主要赋存在碳酸盐中<sup>[18-21]</sup>。样品中黄铁矿同样与 Pb 含量没有相关性。赵峰华<sup>[20]</sup> 指出煤中的 Pb 很可能以有机结合态形式存在。本研究中除瓮安 (CN-85-19)、大方 (CN-85-03) 煤外,其他样品中 Pb 含量与挥发分相关性较高 ( $R^2 = 0.75$ ) ,表明煤中 Pb 可能与有机质具有一定的关系,这也说明了瓮安、大方煤中 Pb 含量与有机质不相关。为了了解兴仁煤的高挥发分、高硫、低灰分、低 Pb 的异常,我们统计了 Dai 等<sup>[19]</sup> 已经发表的晚二叠世兴仁煤的 Pb 浓度、灰分、全硫含量的数据,结果表明,该地区 Pb 浓度与灰分 ( $R^2 = 0.18, n=9$ )、全硫 ( $R^2 = 0.23, n=9$ ) 都没有显著的关系。这说明兴仁煤中 Pb 的主要赋存状态并不是硫化物矿物。兴仁煤矿是热液活动的典型地区,很可能与大方、毕节煤矿区一样,主要赋存在富钙质热液形成的碳酸盐中<sup>[18-21]</sup>。Pb 是 U、Th 的衰变子体,但 Pb 含量与 (U+Th) 相关性并不明显 ( $R^2 = 0.04$ ) ,说明衰变成因的 Pb 对总 Pb 浓度的贡献率不大。Chow 和 Earl<sup>[22]</sup> 也发现了美国部分煤中的 Pb 浓度并未受 U、Th 衰变的影响。

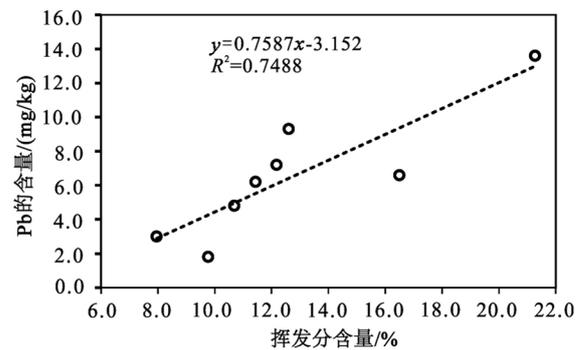


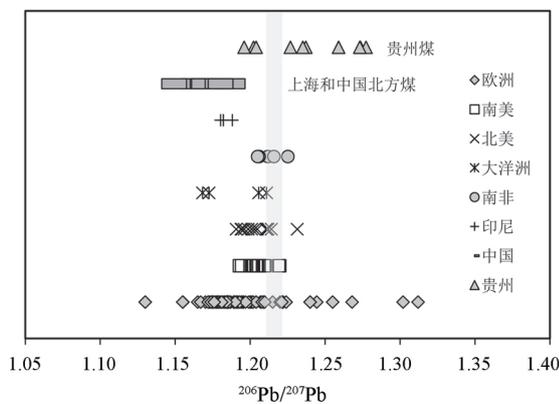
图2 煤中挥发分-Pb 浓度关系

Fig.2 Relationship between Pb concentration and volatile composition in coal

### 3.2 煤中 Pb 同位素组成

煤中 Pb 同位素组成见表 1。 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的比值变化较大,分别为 1.195 9~1.277 4、1.950 0~2.089 5。水城烟煤的 Pb 同位素比值最低, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为 1.195 9; 最高的是瓮安无烟煤, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为 1.277 4。与我国广东煤 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.141 0 \sim 1.180 0$ )<sup>[11]</sup>、上海煤 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.161 0 \sim 1.167 0$ )<sup>[31]</sup> 以及世界其他地区如苏格兰煤 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.181 \pm 0.011$ )<sup>[21]</sup>、西班牙煤 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.13 \sim 1.268$ )<sup>[20]</sup> 和捷克共和国煤 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.19 \pm 0.006$ )<sup>[45]</sup> 相比较,贵州煤中 Pb 同位素明显偏放射性 (见图 3)。这主要是因为贵州煤中微量元素有区域性特点,U 含量显著高于全国煤平均值<sup>[3]</sup>。Mihaljevič 等<sup>[23]</sup> 在捷克共和国煤中也发现 5 个由高 U (U/Pb=2.5~222) 导致的同位素比值异常 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.24 \sim 5.34$ )。除了 U/Pb 大于 1 的兴仁 (CN-85-14)、瓮安 (CN-85-19) 煤样,其他

样品 U/Pb 与  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为显著相关性 ( $R^2 = 0.84$ ) ,但本次研究中  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  与  $1/\text{Pb}$  的相关性并不明显 ( $R^2 = 0.33$ ) ,推测煤中 U 是成煤后期进入的,且说明贵州煤矿区的 Pb 可能有多种来源。贵州省煤中 Pb 可能存在多种来源,沉积环境复杂,但总体上烟煤  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值大于无烟煤,其主要原因有两个:①煤中主要以有机结合态的 Pb 含量随着煤变质程度升高而减少,而煤中有机结合态 Pb 与含 Pb 矿物的同位素组成并不一致<sup>[20]</sup>;②煤中 U 也主要以有机结合形式存在<sup>[24]</sup>,随着煤变质程度变高,有机质含量减少,煤中以有机质形式存在的 U 重新活化、流失。 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  与全硫、黄铁矿含量有显著相关性  $R^2 = 0.80, 0.75$  ,表明硫化物结合态 Pb 对 Pb 同位素影响很大,但与灰分、挥发分含量并没有显著相关性 ( $R^2 = 0.02, 0.09$ ) 。表明贵州煤中的 Pb 同位素变化主要受控于煤中 U 含量和硫化物结合态的 Pb,这与 Mihaljević 等<sup>[23]</sup>、Diaz-Somoano 等<sup>[25]</sup> 研究认为煤中  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  主要与惰质组 ( $R^2 = 0.8$ ) 相关的认识基本一致。



煤中欧洲同位素值来自文献 [13, 23, 26-28] ,  
南美洲数据来自文献 [12, 22, 25] ,北美数据来自文献 [29] ,  
大洋洲数据来自文献 [29] ,南非数据来自文献 [12, 25, 30] ,  
中国数据来自文献 [11, 29, 31-32]

图3 世界煤中 Pb 同位素组成

Fig.3 Lead isotope in coal of world

### 3.3 煤的沉积环境与 Pb 的来源分析

煤的沉积环境对微量元素富集有重要的控制作用,不同沉积环境的煤沼泽体系直接受到输送物源的影响。因此,反演煤的沉积环境是厘定煤中 Pb 来源的关键因素之一。前人通过岩石学特征、垂向岩序特征、古生物特征、地球化学特征等方法<sup>[23]</sup>,对贵州晚二叠世成煤环境已取得了一些重要认识。晚二叠世峨眉山地幔柱活动改变了贵州古地理格局,

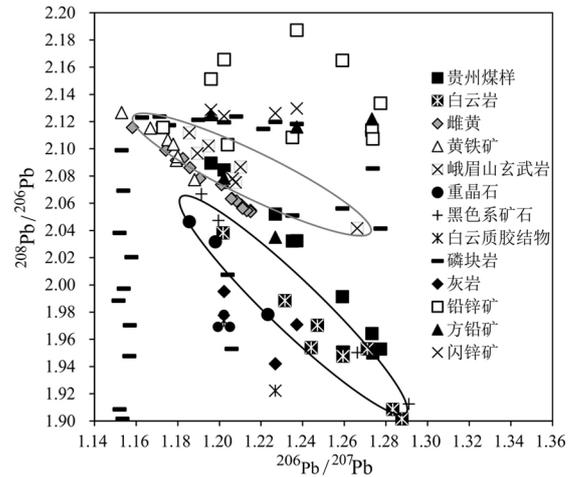
形成西北高、东南低的古地理格局,沉积相由西向东,由陆相渐变为海陆交替相,最后变为海相的沉积环境。依据溶液中锶的迁移能力及其硫酸盐化合物的溶度积都远大于钡的地球化学性质, Sr/Ba 比值常被用来判别当时水体所处的盐度,判别条件为  $0.6 < \text{Sr}/\text{Ba} < 1$  是,为半咸水(过渡相);  $\text{Sr}/\text{Ba} < 0.6$  为微咸水(河流相);  $\text{Sr}/\text{Ba} > 1$  为咸水(海相)<sup>[33-35]</sup>。郑建军<sup>[15]</sup>、程伟等<sup>[35]</sup> 指出煤中硫的分布特征可以指示古地理沉积环境,海水的侵入是形成中-高硫煤的主要原因,中-低硫煤主要形成于没有或者很少受到海水影响的三角洲平原的沉积环境。桐梓、瓮安、安顺样品全硫含量为 2.83%、3.47%、2.78%,属于中高硫煤(根据 GB/T 215-2003)。从煤形态上分析,桐梓、安顺煤的硫酸盐硫含量很高,分别占全硫的 16.6%、43.9%,远高于贵州上二叠统主要煤层中的硫酸盐硫含量 0.1%~1.5%<sup>[9]</sup>。同时,煤中  $\text{Sr}/\text{Ba} > 1$ ,其沉积相应为海相沉积。两个六枝煤  $\text{Sr}/\text{Ba}$  为 0.64、0.75,全硫含量为 3.65%、4.02%,属于中高硫煤(根据 GB/T 215-2003);而水城、盘县、大方、毕节属于低硫煤,全硫含量分别为 0.73%、0.27%、0.27%、0.99%;  $\text{Sr}/\text{Ba}$  略高于 1,分别为 1.24、1.04、1.34、1.62。在长兴期发生大规模海侵事件,海水侵入六枝、毕节成煤盆地,而水城、盘县盆地远离海岸线,受海水影响较小<sup>[15]</sup>。同时,大方煤中微量元素是主要受控于低温热液地区,热液会带入大量 Sr、Ba 元素。这说明六枝、毕节样品的沉积环境为受海水影响很严重的过渡沉积相,盘县、水城、大方为受海水影响较小的过渡沉积相。兴仁煤中全硫量为 2.5%,属于中硫煤,其  $\text{Sr}/\text{Ba}$  比值为 0.61,应为过渡沉积相。综上分析,可以得出,桐梓、瓮安、安顺为海相沉积;六枝、毕节、盘县、水城、大方、兴仁煤为海陆过渡相沉积环境,其中六枝、毕节受海水影响较严重,盘县、水城、大方受海水影响较少,这基本与前人的研究结论一致。

不同成煤环境中 Pb 的来源、形成机理是煤科学中的难点问题。由于不同潜在源的 Pb 同位素比值不同,可利用 Pb 同位素比值对不同潜在来源的 Pb 进行有效区分<sup>[37]</sup>。相关研究表明,贵州煤中微量元素背景值的决定因素包括陆源碎屑供给、低温热液流体、火山灰等几方面<sup>[28]</sup>。因晚二叠纪峨眉山玄武岩是贵州煤主要的陆源物质来源,我们选取峨眉山玄武岩、塌积角砾岩中的同位素代表煤中陆源

碎屑来源的 Pb 同位素组成, 低温热液形成的含 Pb 硫化物矿物作为煤中低温流体来源的 Pb 同位素组成, 这些硫化物矿物包括雌黄、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、铅锌矿; 其白云岩、灰岩、白云质凝胶岩、黑色岩系矿石、磷块岩的同位素值代表主要的沉积岩 Pb 同位素值。我们把煤和潜在的 Pb 源同位素比值投在  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  关系图上(图 4)。可以观察到, 受海水影响较小的过渡沉积环境相的大方、盘县、水城煤铅同位素(A) 与峨眉山玄武岩、铅锌矿、黄铁矿同位素值接近。表明其 Pb 主要来源于陆源的玄武岩或低温热流体。过渡沉积相的毕节、安顺煤和海相沉积桐梓煤的铅同位素值在海相沉积物白云岩、方铅矿、玄武岩变化区间(B), 但更偏向陆源物质, 说明煤中 Pb 主要来源于陆源的玄武岩、热液流体和少部分的海相白云岩。受海水影响较大的六枝、瓮安煤的同位素与海相沉积物白云岩非常接近, 和玄武岩、硫化物矿物同位素值相差很大。这说明白云岩风化释放或海相中的 Pb 可能是六枝、瓮安煤中 Pb 的最主要来源。虽然过渡沉积相兴仁煤的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  与白云岩相近, 但  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} - 1/\text{Pb}$  并不相关, 说明白云岩并不是兴仁煤的主要 Pb 来源, 因煤中高  $\text{U}/\text{Pb} = 7.7$  比可导致较高的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 。而这种较高的  $\text{U}/\text{Pb}$  比, 有可能是兴仁煤由晚二叠的玄武岩火山灰混入导致的。因此, 火山灰来源的铅也有可能是兴仁煤中 Pb 的来源之一。

#### 4 结论

本文对贵州主要成煤区晚二叠世煤样的 Pb 浓度变化和同位素比值进行了分析, 结果表明煤中 Pb 浓度变化很大, 为  $2.03 \sim 35.6 \text{ mg/kg}$ , 除了水城、大方煤, 其他样品都低于我国煤的平均值。煤中  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  为  $1.1959 \sim 1.2774$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  为  $1.9500 \sim 2.0895$ , 受 U 含量的影响较为明显。贵州煤中 Pb 含量与全硫、灰分、挥发分等相关系数不明显, 表明不同矿区的煤中 Pb 赋存状态不同。



黄铁矿、雌黄中 Pb 同位素数据源于文献[38], 峨眉山玄武岩源于文献[39], 白云岩源于文献[40-41], 重晶石源于文献[42], 黑色系矿石源于文献[43], 白云质胶结物、磷块岩来源于文献[44], 灰岩源于文献[41], 铅锌矿来源于文献[45], 方铅矿、闪锌矿来源于文献[46]

图 4 煤和各潜在 Pb 源  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的投影  
Fig.4 Coal and the potential source of Pb  
 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  projection

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  与  $\text{U}/\text{Pb}$  比、全硫、黄铁矿含量有显著相关性, 而与 Pb 浓度、灰分、固定碳相关性不明显, 表明煤中 U 含量和硫化物结合态 Pb 对 Pb 同位素组成的影响较大。利用全硫含量、 $\text{Sr}/\text{Ba}$  比的分布特征初步解析了煤的沉积环境, 利用不同沉积环境煤中 Pb 的同位素特征区分了不同来源, 大方、盘县、水城煤中 Pb 主要来源于低温热流体和玄武岩的风化; 毕节、安顺、桐梓煤来源于陆源玄武岩的风化、热液流体, 少部分来自海相成因的白云岩; 白云岩是六枝、瓮安煤中 Pb 最主要的来源, 晚二叠火山灰可能是兴仁煤中 Pb 的主要来源之一。

致谢: 梁良博士、徐文坡博士、路凯硕士、赵博硕士对本实验浓度数据的测定提供了无私的帮助, 曾理和凌宏文高工在仪器的维护和使用上给予了极大支持, 在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Fang T, Liu G, Zhou C, *et al.* Lead in Chinese coals: Distribution, modes of occurrence, and environmental effects[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 36(3): 563-581.
- [2] Chen J, Liu G, Jiang M, *et al.* Geochemistry of environmentally sensitive trace elements in Permian coals from the Huainan coalfield, Anhui, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 88(1): 41-54.
- [3] Yan Z, Qiyang F, Qingjun M, *et al.* Distribution and bioavailability of metals in subsidence land in a Coal Mine China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 89(6): 1225-1230.
- [4] Cao S, Duan X, Zhao X, *et al.* Levels and source apportionment of children's lead exposure: Could urinary lead be used to identify the levels and sources of children's lead pollution? [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 18-25.
- [5] 高连芬, 刘桂建, Chou C L, 等. 中国煤中硫的地球化学研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(1): 79-87.
- [6] Li Q, Cheng H, Zhou T, *et al.* The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990-2009[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46: 1-8.
- [7] 常向阳, 朱炳泉, 陈毓蔚 等. 元素-同位素示踪在环境科学研究中的应用[J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2002, 1(3): 67-70.
- [8] 刘敬勇, 罗建中. 元素-铅同位素示踪环境中铅污染物来源的研究[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(8): 3743-3746.
- [9] Komarek M, Ettler V, Chrastny V, *et al.* Lead isotopes in environmental sciences: A review[J]. *Environment International*, 2008, 34(4): 562-577.
- [10] 刘敬勇. 云浮硫铁矿土壤中铀迁移行为的元素-铅同位素示踪研究[D]: 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2006.
- [11] Cheng H, Hu Y. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1134-1146.
- [12] Farmer J G, Eades L J, Graham M C. The lead content and isotopic composition of british coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 1999, 21(3): 257-272.
- [13] Diaz-Somoano M, Suárez-Ruiz I, Alonso J I G, *et al.* Lead isotope ratios in Spanish coals of different characteristics and origin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71(1): 28-36.
- [14] 关四维, 张笑一. 贵州省原煤中环境关注的痕量元素含量与分布研究[J]. *中国煤炭*, 2012, 38(12): 34-37.
- [15] 郑建军. 贵州晚二叠世低硫煤沉积环境及聚煤规律[J]. *中国煤炭地质*, 2013, 6(6): 16-19+35.
- [16] 邵龙义, 高彩霞, 张超, 等. 西南地区晚二叠世层序——古地理及聚煤特征[J]. *沉积学报*, 2013, 31(5): 856-866.
- [17] 李世珍, 马健雄, 朱祥坤, 等. 离子交换分离过程中铅同位素分馏评估及针对 MC-ICPMS 铅同位素测定的分离纯化方法的修正[J]. *岩石矿物学杂志*, 2015, 34(5): 785-792.
- [18] 代世峰, 任德胎, 李丹, 等. 贵州大方煤田主采煤层的矿物学异常及其对元素地球化学的影响[J]. *地质学报*, 2006, 80(4): 589-597.
- [19] Dai S, Ren D, Tang Y, *et al.* Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61(1-2): 119-137.
- [20] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 1997.
- [21] 程伟, 杨瑞东, 张覃, 等. 毕节地区晚二叠世煤中微量元素的分布赋存规律及控因分析[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(1): 103-113.
- [22] Chow T J, Earl, J L. Lead isotopes in North American coals[J]. *Science*, 1972, 176(4034): 510-511.
- [23] Mihaljević M, Ettler V, Strnad L, *et al.* Isotopic composition of lead in Czech coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(1): 38-46.
- [24] 黄文辉, 唐修义. 中国煤中的铀、钍和放射性核素[J]. *中国煤田地质*, 2002, 14(S1): 56-64.
- [25] Diaz-Somoano M, Kylander M E, Lopez-Anton M A, *et al.* Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing[J]. *Environmental Sciences & Technology*, 2009, 43(4): 1078-1085.
- [26] Chiaradia M, Cupelin F. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): Comparison of anthropogenic versus natural processes[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(6): 959-971.
- [27] Novák M, Emmanuel S, Vile M A, *et al.* Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources[J]. *Environmental Sciences & Technology*, 2003, 37(3): 437-445.
- [28] Walraven N, van Os B J H, Klaver G T, *et al.* Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graft-De Rijp, the Netherlands[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 59(1): 47-58.
- [29] Diaz-Somoano M, Kylander M E, Lopez-Anton M A, *et al.* Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(4): 1078-1085.
- [30] Monna F, Poujol M, Losno R, *et al.* Origin of atmospheric lead in Johannesburg, South Africa[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(34): 6554-6566.
- [31] Chen J, Tan M, Li Y, *et al.* A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(7): 1245-1253.

- [32] Duzgoren-Aydin N S. Sources and characteristics of lead pollution in the urban environment of Guangzhou [J]. *Science of the Total Environment*, 2007 (1): 182-195.
- [33] 范玉海, 屈红军, 王辉, 等. 微量元素分析在判别沉积介质环境中的应用——以鄂尔多斯盆地西部中区晚三叠世为例 [J]. *中国地质*, 2012 (2): 382-389.
- [34] 郑荣才, 柳梅青. 鄂尔多斯盆地长 6 油层组古盐度研究 [J]. *石油与天然气地质*, 1999 (1): 22-27.
- [35] 程伟, 杨瑞东, 崔玉朝, 等. 贵州毕节地区晚二叠世煤质特征及其成煤环境意义 [J]. *地质学报*, 2013 (11): 1763-1777.
- [36] Walraven N, van Gaans P F M, van der Veer G, *et al.* Tracing diffuse anthropogenic Pb sources in rural soils by means of Pb isotope analysis [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 37: 242-257.
- [37] 王泽鹏, 夏勇, 宋谢炎, 等. 黔西南灰岩堡卡林型金矿田硫铅同位素组成及成矿物质来源研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, (6): 746-752.
- [38] 张招崇, 王福生. 峨眉山玄武岩 Sr、Nd、Pb 同位素特征及其物源探讨 [J]. *地球科学*, 2003 (4): 431-439.
- [39] 季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面的铅同位素组成及物源的指示 [J]. *地质论评*, 2011 (1): 109-117.
- [40] 刘建清, 陈文斌, 杨平, 等. 羌塘盆地隆额尼-昂达尔错古油藏的白云岩组构特征及铅同位素意义 [J]. *地球学报*, 2008 (1): 72-80.
- [41] 夏菲, 马东升, 潘家永, 等. 天柱大河边重晶石矿床铅同位素特征及来源探讨 [J]. *地球化学*, 2005 (5): 501-507.
- [42] 张庆华, 张伦尉, 鲍森. 贵州下寒武统黑色岩系多金属矿层成矿物质来源的铅同位素示踪 [J]. *矿产与地质*, 2012 (2): 144-147.
- [43] 陈多福, 陈光谦, 陈先沛. 贵州瓮福新元古代陡山沱期磷矿床铅同位素特征及来源探讨 [J]. *地球化学*, 2002 (1): 49-54.
- [44] 汤世凯, 马筱, 李学刚, 等. 黔西北福来厂铅锌矿床 Pb 同位素研究及地质意义 [J]. *大地构造与成矿学*, 2012 (4): 549-558.
- [45] 金灿海, 李坤, 黄林, 等. 黔西北纳雍铅锌矿硫铅同位素组成特征及成矿物质来源 [J]. *矿物岩石*, 2015 (3): 81-88.
- [46] 熊孟辉, 秦勇, 易同生. 贵州晚二叠世含煤地层沉积格局及其构造控制 [J]. *中国矿业大学学报*, 2006, 35(6): 778-782.

## Preliminary Investigation on Concentration and Isotopic Composition of Lead in Coal from Guizhou Province, China

DAI Yuyou<sup>1,3</sup>, ZHU Jianming<sup>2</sup>, TAN Decan<sup>1,3</sup>, REN Kun<sup>2</sup>, TAO Faxiang<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The emission of lead (Pb) during coal combustion is one of the most important anthropogenic sources of atmospheric Pb, and Pb isotopes with high precision provide a powerful tool to trace different sources of Pb in the environment. However, Pb isotopes in coal from China are poorly reported. In this paper, Pb concentrations and isotopic ratios in coals from Upper Permian coal mines, Guizhou Province were investigated. The Pb concentrations in studied samples range from 2.03 mg/kg to 35.58 mg/kg, with a geo-mean of  $5.4 \pm 3.3$  mg/kg ( $n=9$ ), lower than the average values of coal from China. The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  isotope ratios range between 1.1959-1.2774 and 1.9500-2.0895, respectively, with significant relations with U/Pb, bulk sulfur and pyrite-S. This indicates that Pb isotopes in Guizhou coals have higher radiogenic Pb, controlled by U content and Pb associated with sulfide. On the basis of comparing Pb isotopic composition with different potential sources, we preliminarily suggest that Pb in coal from Dafang, Panxian, and Shuicheng counties mainly come from the low temperature hydrothermal fluid and the basalt; Pb in coal from Bijie, Anshun, and Tongzi counties derived from the basalt, the low temperature hydrothermal fluid and few dolomite; the main Pb source of coal from Liuzhi and Wengan counties is dolomite, and the volcano ash of the Later Permian is one of the major source of Pb in coal from Xingren County. These results fill up the gap of Pb isotopes in coal from Guizhou Province, and provide the basic Pb isotopes data for comparing and tracing the sources of Pb in the different environment of Guizhou, China.

**Key words:** Guizhou; coal; lead concentration; lead isotopes