

中国煤中稳定同位素地球化学研究

周 强

(中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083)

Application of Stable Isotopes Geochemistry in Chinese Coals

ZHOU Qiang

(State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract : Stable isotopes geochemistry in Chinese coals was widely applied in the recent years. Researches on stable isotopes of coals aim at studying coal-forming environment, coal-related gas, oil derived coal, and environmental protection.

Key words : stable isotopes; geochemistry; Chinese coals

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-11-02

有机质是中国煤中最重要也最丰富的成份, 煤中有机质主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素组成, 其中碳、氢、氧的总和占有有机质的 95% 以上, 本工作集中在轻元素稳定同位素研究。

1 煤中氢、氧同位素组成及研究

从泥炭到无烟煤, 与其他元素相比, 有机键合氧的含量变化最大。伴随这种变化, 可能会有氧同位素的分馏。成熟度相同的煤, 氧同位素组成的变化范围是很大的, 这意味着煤的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不适宜评价煤内生物残留物的保存程度。

虽然对煤中的氢同位素组成研究已有大量的文献报道, 而且对其分馏特点也有了较为清楚的认识, 但是煤的氢同位素组成是否可反映其形成时的气候条件尚存争议。

我国许多煤矿的水文地质条件十分复杂, 给矿井水的预测造成了很大困难。受到经济和技术条件的限制, 目前还不能够对矿井水进行及时有效地预测和控制, 重大透水事故常常造成生命和财产的重大损失。应用氢氧同位素 (δD 、 $\delta^{18}\text{O}$) 方法来判断水的补给源以及补给方式, 是一种经济、快速、准确性高的方法。地下水中氢氧稳定同位素用于大范围的地下水天然示踪, 可测定地下水的来源、补给的局部地域及地下水的滞留年龄等。经验认为, 高于 5 个 TU(氚单位) 的地下水为 50 a 以内形成的地下水, 较低的氚含量可能表示其滞留年龄超过 50 a 或现代雨水与古老的地下水发生混合。

2 煤中氮同位素组成及研究

煤的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $-2.5\text{‰} \sim 6.3\text{‰}$, 与有机物的来源和煤的变质程度有关。陆生植物形成的煤的 $\delta^{15}\text{N}$ 低, 浮游生物形成的煤的 $\delta^{15}\text{N}$ 高。煤的级别越高, $\delta^{15}\text{N}$ 越高, 但成熟度最高的煤 $\delta^{15}\text{N}$ 反而降低, 这说明煤中含有两种热稳定性不同、 $\delta^{15}\text{N}$ 也不同的含氮组分。

3 煤中硫同位素组成及研究

煤中硫同位素组成是稳定同位素地球化学研究中较为关注的对象之一。煤在聚积过程中,生物化学分馏作用对煤中硫同位素组成产生决定性影响。对于不同成煤环境中所形成的煤层,其硫含量及其同位素组成明显不同。形成于海水影响较小的环境中的煤层,以低的硫含量、偏正的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为特点;而形成于海相或受海水影响较大的环境中的煤层,则具有高的硫含量和偏负的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。煤中有机硫的同位素组成取决于植物生长时的硫酸盐浓度与 ^{34}S 的含量,以及植物死亡后沉积时所处环境中的硫酸盐浓度与硫同位素组成。因而对煤中硫同位素的研究可以确定煤中不同形态硫的来源及其演化、提供水介质特征、沉积环境、成煤环境等方面的信息,还可提供有关黄铁矿形成时代的信息。早期黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值更偏负值,晚期黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 更偏正值, $\delta^{34}\text{S}$ 离散程度越大越能反映煤中多时代黄铁矿共存的局面。

我国煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 。北方煤具有较大的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,总硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均为 3.68‰ ;长江以南地区煤具有较小的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均为 -0.32‰ 。煤燃烧过程中的同位素分馏使得燃煤释放的 SO_2 气体相对富集 ^{32}S ,燃煤烟尘颗粒物中明显富集 ^{34}S ,而燃煤炉渣中硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值和煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近。低硫煤中有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较均一,高硫煤中有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化较大。另外,我国高硫煤产区与酸雨分布区一致。

4 煤中碳同位素组成及研究

煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与现代陆生植物相似,平均为 -25‰ 左右,与煤化程度、变质程度和地质年代无关。我国不同时代煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-35\text{‰} \sim -20\text{‰}$,平均为 -24.4‰ ,其中藻类形成的腐泥煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-35\text{‰} \sim -30\text{‰}$,由木质素-纤维素形成的腐植煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-23.5\text{‰} \sim -25.5\text{‰}$ 。煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应该是其先质陆生植物的生活时期大气、气候条件以及水圈的碳同位素组成的继承,或者演变趋势的继承。我国华北晚古生代煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的负迁移,可能指示当时大气中 CO_2 和 CH_4 浓度较高,并通过它们的温室效应使古气候变暖。当代大气 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定可以评估因利用煤等化石燃料而释放入大气环境的甲烷量。

煤的碳同位素组成可作为研究有机质(煤)性质和划分干酪根的一项指标,用来研究煤岩中的各种显微组分的贡献。一般情况下随壳质组含量增加,煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低。煤热解气中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值先随温度上升而减小,然后再增加, CO_2 和 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈负相关关系。

有机包裹体碳同位素分析可追溯煤成油的成因。碳同位素动力学模型可以很好地再现天然气同位素演化过程、恢复天然气的聚散历史,我国大、中型煤成气田烷烃气中碳同位素系列只有两种形式,即正碳同位素系列和同位素倒转系列,煤成气与油型气相比,具有低的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 主频率峰值,高的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值。

5 煤中其他同位素研究

利用 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 可研究铅的来源。我国燃煤飞灰中 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 为 $1.06 \sim 1.08$,也可达到 1.17 左右。对于大气颗粒物测试,如 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 数值趋高,则可认为燃煤飞灰和土壤扬尘的贡献增大。

测定煤中黄铁矿样品的 Re、Os 含量及其同位素年龄,可以表明黄铁矿的形成时代,揭示黄铁矿所赋存的地质体是否受到来自地壳物质的显著污染。

6 结论

由于我国煤质变化大、种类多、成煤时代长、成煤植物门类多、成煤环境和控煤因素复杂、煤田和聚煤盆地内构造、水文地质、岩浆活动等差异较大,所以对煤中稳定同位素的研究还远不能满足生产与科研的需要。研究的样品、地点、煤种煤类和成煤类型不全面,有待进一步研究和讨论。随着研究手段和研究方法的不断改进,稳定同位素地球化学在煤炭科学领域会取得更多的成果。