



# 济宁许厂煤矿伴生分散元素 铼的富集成矿探析

田立强<sup>1</sup>, 范士彦<sup>2</sup>, 王红梅<sup>1</sup>, 刘松良<sup>1</sup>

(1. 山东省煤田地质局第三勘探队, 山东 泰安 271000; 2. 山东省煤田地质局, 山东 泰安 271000)

**摘要:**铼是一种分散金属, 目前尚没有在煤层中富集成矿的案例。该文依据山东省济宁煤田许厂煤矿 16<sub>上</sub>、17 煤层光谱分析成果, 结合铼元素的性质、物质来源和石炭-二叠纪太原组的聚煤环境等因素进行综合分析, 论证了其富集可能性。简要阐述了铼富集成矿的意义, 建议煤田地质勘查工作中加强对煤中伴生铼元素的分析研究。

**关键词:**铼元素; 伴生分散元素; 富集成矿; 许厂煤矿

**中图分类号:** O614.7<sup>+</sup>13 **文献标识码:** A

**引文格式:**田立强, 范士彦, 王红梅, 等. 济宁许厂煤矿伴生分散元素铼的富集成矿探析[J]. 山东国土资源, 2016, 32(2): 35-38. TIAN Liqiang, FAN Shiyan, WANG Hongmei, etc. Study on Enrichment of Scattered Rhenium in Xuchang Coal Mine in Jining City[J]. Shandong Land and Resources, 2016, 32(2): 35-38.

铼(Re)是一种贵重分散金属元素, 在地壳中含量极少。铼硬度大、耐腐蚀、耐磨且具有良好的延展性, 在国防和航空航天、超高温发射、特种灯的热离子材料等方面具有广泛应用。在自然界中, 铼主要分布在辉钼矿、稀土矿和铌钽矿中, 含量都很低。对于煤层中是否有利于铼元素的富集, 以往文献中较少提及。该文通过对山东省济宁煤田许厂煤矿太原组 16<sub>上</sub>、17 煤层中铼元素的光谱分析结果, 分析煤层中伴生铼元素的富集成矿可能性及开发前景。

## 1 铼元素富集的地层层位

许厂煤矿位于济宁煤田的中东部, 该井田勘探阶段在 X7-8 号孔石盒子群—奥陶纪马家沟群, X15-3 号孔第四系—奥陶纪马家沟群中共采 180 件光谱分析样进行了元素含量分析<sup>[1]</sup>。

分析结果显示, 分散元素铼的富集层位为 16<sub>上</sub>煤层(X15-3 孔 83072 号样品)和 17 煤层(X15-3 孔 89077 号样品), 铼元素含量均为  $1 \times 10^{-3}\%$ 。根据郟明才、迟清华《中国东部地壳与岩石和化学组成》, 我国东部地壳铼元素丰度值为  $4 \times 10^{-8}\%$ <sup>[1]</sup>; 一

般地壳中铼元素丰度值为  $1 \times 10^{-7}\%$ 。其富集系数达 10 000~25 000。许厂煤矿 16<sub>上</sub>、17 煤层中铼元素含量远大于钼矿和铜钼矿, 矿石中铼的最低工业品位值 0.000 2%。许厂煤矿下组煤(16<sub>上</sub>、17 煤层)铼元素含量光谱分析结果参见表 1。

表 1 许厂煤矿下组煤(16<sub>上</sub>、17 煤层)  
铼元素含量光谱分析成果

采样号	煤层/ m	厚度/ m	深度/ m	采样深 度/m	层位	Re/ %	丰度 值/%
83072	16 <sub>上</sub>	1.17	613.44	613.44	太原组	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-8}$
89077	17	0.89	620.44	620.44	太原组	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-8}$

勘探时所采取的 180 件光谱分析样品中, 除 16<sub>上</sub> 和 17 煤层 2 件样品中铼元素含量高外, 其余层位岩石中铼元素含量均未见异常。

## 2 下组煤(16<sub>上</sub>、17 煤层)地质特征

### 2.1 地层

许厂煤矿内地层自下而上依次发育奥陶纪马家沟群, 石炭-二叠纪月门沟群本溪组、太原组和山西组, 二叠纪石盒子群, 侏罗-白垩纪淄博群三台组, 第四系。

收稿日期: 2015-05-05; 修订日期: 2015-05-26; 编辑: 曹丽丽

作者简介: 田立强(1968—), 男, 山东文登人, 高级工程师, 从事煤田地质勘查工作; E-mail: 15053813980@139.com

①山东省煤田地质勘探公司第三勘探队, 物探测量队, 山东省济宁煤田许厂井田精查地质报告, 1986 年。

下组煤(16<sub>上</sub>、17 煤层)位于太原组的下部。石炭—二叠纪太原组:为区内主要含煤地层之一。钻孔揭露厚度 156.22~190.72 m,平均 177.18 m。岩性由深灰、灰黑色粉砂岩、泥岩、灰色砂岩、薄层石灰岩及煤层组成,具有多旋回交替的特点,反映了当时地壳小振荡运动十分活跃的特征,属海陆交互相沉积建造。

该组含石灰岩 15 层,含煤 23 层,可采、局部可采煤层 3 层(15<sub>上</sub>、16<sub>上</sub>、17 煤层)。

太原组与下伏本溪组及上覆山西组均呈整合接触关系。

## 2.2 构造

许厂井田受区域性构造的控制,区内发育一组走向 NE、向 SW 向倾伏的宽缓褶曲和一组 NW 向次级褶曲,断层为走向近 SN 的西倾高角度正断层组和走向 NW 的 SW 倾高角度正断层组,使含煤地层向西、向南呈阶梯式下降。构造复杂程度中等。

## 2.3 煤层

### 2.3.1 16<sub>上</sub> 煤层

位于太原组下部,下距 17 煤层平均间距 1.01~10.35 m,平均 4.53 m,十<sub>下</sub>灰为其直接顶板,层位稳定,对比可靠。煤层厚度 0.39~2.67 m,平均厚度 1.24m,属于薄煤层。煤层可采性指数  $K_m=0.96$ ,煤层厚度变异系数  $\gamma=28.11\%$ ,煤层结构较复杂,含夹石见煤点占 55%,含夹石 0~3 层,夹石岩性为炭质砂岩和泥岩或砂质泥岩。底板以泥岩和砂质泥岩为主,其次为粉砂岩。16<sub>上</sub>煤层的 1 163 采区作为矿井接续采区,主要巷道已经完成开拓,2014 年回采过,现停采。

### 2.3.2 17 煤层

位于太原组下部,下距十二灰 7.85~21.65 m,平均 13.65 m,十一灰为其直接顶板,煤层厚度 0.60~1.61 m,平均 0.90 m,属薄煤层。煤层可采性指数  $K_m=0.96$ ,煤层厚度变异系数  $\gamma=14.96\%$ 。煤层结构简单,含夹石 0~1 层,夹石为泥岩或粉砂岩。直接顶板主要为薄层石灰岩,部分相变为泥岩、粉砂岩;底板以泥岩和砂质泥岩为主,其次为粉砂岩。

17 煤层计划与 16<sub>上</sub> 煤层联合开拓、开采,目前尚未开采。

## 3 煤层中铼元素富集成矿的成因探析

铼元素的来源,主要与煤层形成过程中以及形

成后的带入为主;煤层中铼元素的富集成因与铼元素的性质、煤质特性、物源区、聚煤环境与岩石组合、煤层硫份含量和地下水作用等密切相关。

### 3.1 煤层与铼元素的伴生关系

目前,在煤中检测到 86 种微量元素<sup>[3]</sup>,已查明了 80 多种伴生元素,其中许多在煤中形成富集,有的可形成工业矿床,如富锗煤、富铀煤、富钒石煤等。曾爱花等研究认为:含煤碎屑岩的沉积地层中,成矿元素铀、硒、铼等在层间氧化带各个亚带中的不均匀分布,主要与有机碳的氧化-还原程度有关<sup>[4]</sup>。

#### 3.1.1 铼元素的性质

铼是难熔金属,密度 21,熔点 3 180℃,沸点 5 690℃。金属铼非常硬(纯铼质软)、耐磨、耐腐蚀。常温下,铼的化学性质稳定,300℃时开始氧化,高温下与硫蒸气化合成二硫化铼,与氟、氯、溴形成卤化物。铼不溶于盐酸和氢氟酸,但溶于硝酸和热的浓硫酸,生成高铼酸( $HReO_4$ )。化合价有+3,+4,+6和+7,能被氧化成七氧化二铼( $Re_2O_7$ ),七氧化二铼的挥发性很高,很容易溶解于水和含氧溶剂中,铼的水溶液呈酸性,铁和锌可使铼在水溶液中沉淀。

铼化合物的高挥发性,是铼元素在地壳中难以单独成矿、高度分散的主要原因。自然界中铼元素往往富集于中温和低温成因的钼矿床中<sup>[5]</sup>。对于低温沉积成因的泥炭、煤层,相对于高温条件成因的岩浆岩,更有利于铼化合物的富集。

#### 3.1.2 泥炭、褐煤的强吸附性

环保部门成功利用泥炭和褐煤处理污水中的  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  等有害元素离子,利用腐殖质能吸附土壤中的金属元素<sup>[6]</sup>。国内外报道的从煤中鉴定的矿物达 166 种<sup>[6]</sup>,充分说明泥炭、褐煤的强吸附性。推断成煤的泥炭沼泽以及地下水中,泥炭及褐煤吸附铼等金属离子的可能性是很大的。

#### 3.1.3 煤中有机质与微量元素的缔合性

缔合意指相同或不同分子之间不牢固的化学结合,具有不牢固的键力<sup>[6]</sup>。目前一般公认的能与有机质缔合的元素有锗、铀、硒和硼等,推断铼元素有与煤中有机质缔合的可能性。

#### 3.1.4 铼与煤中硫元素的化学反应

自然界中迄今只发现辉铼矿( $ReS_2$ )和铜铼硫化矿( $CuReS_4$ )2 种独立的铼矿物<sup>[7]</sup>。均为铼的硫化物,太原组 16<sub>上</sub>、17 煤层中硫离子、硫酸根离子等

的含量均较高,在漫长的地质演化历史中,各种地质作用形成的高温、高压环境,具备生成辉铼矿( $\text{ReS}_2$ )和铜铼硫化矿( $\text{CuReS}_4$ )的条件。

### 3.2 物质来源

铼在地壳中含量极少,现今发现的含铼矿物有硫铜矿、辉钼矿,个别黄铁矿、钼铁矿等<sup>[4]</sup>。从目前的文献资料分析,绝大部分煤层中铼元素的含量并不高,聚煤盆地周边具有上述含铼矿物的物源供给区,是铼元素在煤中富集的先决条件。

井田内 X7-8 钻孔光谱分析结果显示,位于  $16_{\text{上}}$  煤层顶部 30~70 m 层段的泥岩、粉砂岩、砂岩以及石灰岩中,钼元素含量均较高<sup>[1]</sup>,均达到  $\leq 20 \times 10^{-4}\%$ ,为其余层段的 10~20 倍,丰度系数 40(图 1)。说明井田周边存在钼、铼元素富集物源区,煤层中铼元素主要来源于成煤后的渗入。

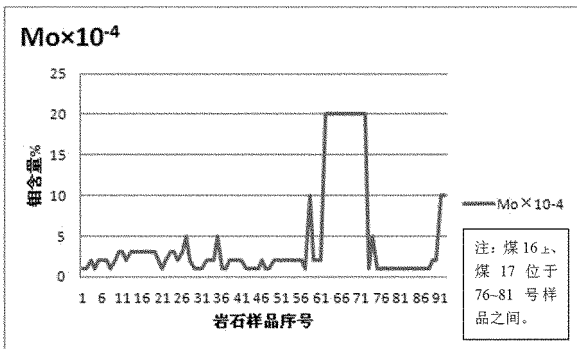


图 1  $16_{\text{上}}$  煤层顶部 30~70 m 区间钼元素含量异常示意图

山东省内著名的微山县稀土矿就位于该矿区南部不到 100 km 的范围内,已证明其为早白垩世基性岩浆岩侵入到新太古代片麻岩后形成的伟晶岩型稀土矿床,其物源区不可能来自地壳,而是来源于稀土矿富集的上地幔。

结合铼矿往往与辉钼矿、铜矿、稀土矿及部分黄铁矿伴生的特点,可以得出一个重要推断:许厂井田周边可能存在来自富集地幔的基性侵入岩体,其形成时代与形成晚石炭世太原组的九灰—六灰层段相当。根据北高南低的古地形特征,很可能分布于井田西北、北部或东北部。

### 3.3 聚煤环境与岩石组合

许厂井田太原组主要由深灰、灰黑色粉砂岩、泥岩、粘土岩、灰色细砂岩、夹薄层灰岩及煤层组成。泥质含量较高,砂岩比率较低,属海陆交互相沉积。

地层厚度由北向南有逐渐变厚趋势,证明海水是从南向北逐渐进入该区的。经过了 3 次海陆交互相沉积后,进入了十二灰层位的碳酸盐浅海台地相,此后进入比较漫长而相对稳定的海退期,形成相对闭塞的泻湖海湾环境,主要为浅海相细砂岩、粉砂岩,潮坪相泥岩、粘土岩及泥炭沼泽相沉积,含 3 个小旋回:从十二灰顶板到  $18_{\text{上}}$  煤层顶板为第一个小旋回,第  $18_{\text{上}}$  煤层顶板到十一灰为第 2 个小旋回,从十一灰顶到  $10_{\text{下}}$  灰为第 3 个小旋回,  $17, 16_{\text{上}}$  煤层分别位于第二、三 2 个小旋回的顶部。  $17, 16_{\text{上}}$  煤层厚度相对较大,说明当时的沉积环境经历了相对稳定的时期,随着海进后厚层  $10_{\text{下}}$  石灰岩台地相的形成,标志着该区  $16_{\text{上}}$ 、 $17$  煤层的聚煤期结束。

从  $16_{\text{上}}$ 、 $17$  煤层的聚煤环境及岩石组合,可以分析如下:①闭塞的泻湖海湾环境有利于铼氧化物的溶解和沉积;②富硫的海相环境有利于形成铼的硫化物;③  $16_{\text{上}}$ 、 $17$  煤层的顶板均为石灰岩( $17$  煤层顶板石灰岩局部相变为泥质岩),为较好的导水层,有利于地下水的搬运作用为煤层提供铼化合物。

### 3.4 $16_{\text{上}}$ 和 $17$ 煤层硫份富集成因

$16_{\text{上}}$  煤层全硫含量为 2.52%~6.91%,平均 3.64%; $17$  煤层全硫含量为 2.26%~7.20%,平均 3.70%,均为高硫煤。原煤硫分中,  $16_{\text{上}}$ 、 $17$  煤层以有机硫为主,黄铁矿硫次之。硫的富集为形成铼的硫化物提供了物质保障。

#### 3.4.1 煤中黄铁矿的成因

煤中黄铁矿的形成极为复杂,按 Bemer(1970)发表的“沉积黄铁矿的形成”的文中观点,一般具有  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  以及有机质三要素,且多数要经历几个阶段:首先要有机质与硫酸反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  与沉积物中的铁反应生成四方硫铁矿(即硫铁矿的前身)。硫化亚铁在转化为  $\text{FeS}_2$  时,可能还要经历胶黄铁矿阶段。上述过程需在低温、浅埋还原菌的作用下才能实现<sup>[8]</sup>。煤中黄铁矿既有结晶状黄铁矿,又有具生物结构黄铁矿以及团块状黄铁矿等,说明煤中黄铁矿为多成因、不同演化阶段的产物。

#### 3.4.2 煤中有机硫的成因

有机硫主要来源于植物以及微生物的蛋白质中的含硫氨基酸,其次为海水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子。闭塞的泻湖海湾环境为还原环境,动植物及还原类微生物繁盛,导致盐生植物的硫分含量高,有利于有机硫分

的富集。

### 3.5 地下水作用

铼元素属氧化还原敏感性变价元素,在氧化条件下具有较强的活动性,在水中易形成  $\text{Re}^{7+}$ ,  $\text{ReO}_4^-$  等离子<sup>[9]</sup>,地下水从物源区经导水断层、破碎带进入煤层顶板含水层后,容易被泥炭、煤层吸附、缔合、被较强的还原剂(如 S)还原而在煤层中富集。

综上,较丰富的铼元素化合物物源补给,经过地下水的搬运作用进入煤层,通过泥炭、褐煤的吸附、缔合等作用,在煤层中得以富集,在煤层的形成及形成后的演化过程中,能够为铼和硫元素进行化学反应提供高温、高压等条件,为铼元素在煤层中的富集成矿提供了可能。

## 4 煤层中铼元素富集成矿的意义

铼为地壳中绝对稀有金属,全世界总计约有 10 000t, 目前我国的铼储量不到 300 t(2008 年我国铼储量仅 237 t), 目前国产铼金属每吨市值约 5 000 万元。

许厂煤矿 16<sub>上</sub> 煤层资源/储量 8 875.9 万 t, 17 煤层资源/储量 6 432.2 万 t, 按铼元素  $1 \times 10^{-3}\%$  的含量估算铼矿资源/储量为 1 530.8 t。假如煤炭价格按 500 元/t, 其总价值为 765 亿元; 假如铼金属价格按 5 000 万元/t, 其总价值为 765 亿元, 开采铼金属的价值与开采煤炭的价值大致相当, 两者联合开采, 效益可观。如果济宁煤田其他井田也具有相似性, 其成矿研究及经济意义将非常巨大。

## Study on Enrichment of Scattered Rhenium in Xuchang Coal Mine in Jining City

TIAN Liqiang<sup>1</sup>, FAN Shiyan<sup>2</sup>, WANG Hongmei<sup>1</sup>, LIU Songliang<sup>1</sup>

(1.No.3 Exploration Team of Shandong Coal Geology Bureau, Shandong Tai'an 271000, China; 2. Shandong Coal Geology Bureau, Shandong Tai'an 271000, China)

**Abstract:** The Rhenium is a rare scattered metal. There is no example that this metal can enrich in coal strata. According to spectral analysis results of the upper part of No.16 coal stratum and No.17 stratum in Xuchang coal mine in Jining coal field in Shandong province, combining with the properties of rhenium elements, material source and the Carboniferous - Permian Taiyuan formation coal accumulating environment, comprehensive analysis has been carried out. The possibility of its enrichment is demonstrated, and the significance of rhenium enrichment and mineralization has been introduced briefly. It is suggested that analysis and study of associated rhenium should be strengthened in geological exploration work.

**Key words:** Associated scattered trace rhenium; enrichment; analysis; Xuchang coal mine

## 5 结语

(1) 许厂煤矿下组煤(16<sub>上</sub>、17 煤层)中铼元素富集成矿的依据来源于该矿勘探地质报告中的光谱分析成果, 数据可靠, 但取样数量较少, 今后尚需做进一步的取样验证工作。

(2) 通过目前掌握的资料分析了煤层中富集铼元素的可能性较大。

(3) 煤层中铼金属的富集成矿的意义巨大, 建议今后的煤田勘查工作, 加强对煤中伴生分散元素铼的分析和研究工作。

## 参考文献:

- [2] 郇明才, 迟清华. 中国东部地壳与岩石和化学组成[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [3] 周强. 中国煤中微量元素的研究[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(1): 12-14.
- [4] 曾爱花, 潘家永. 有机碳与微量元素成矿作用机理研究——以新疆 511 砂岩型铀矿床某号勘探线为例[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2014, 37(4): 367-372.
- [5] 吴贤, 李来平, 张文钰, 等. 铼的性质及铼资源分布[J]. 矿业快报, 2008, (475): 67-69.
- [6] 唐修义, 赵继尧. 微量元素在煤中的赋存状态[J]. 中国煤田地质, 2002, 14(增刊): 14-17.
- [7] 屠海令, 赵国权, 郭青蔚. 有色金属—冶金、材料、再生与环保[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [8] 曹新鑫, 柳菲, 高艳芳, 等. 煤中硫的赋存状态及成因[J]. 安徽化工, 2008, 34(2): 1-3.
- [9] 王其正, 潘家永, 曹双林, 等. 层间氧化带分散元素铼与硒的超常富集机制探讨——以伊犁盆地扎吉斯坦层间氧化带砂岩型铀矿床为例[J]. 地质论评, 2006, 52(3): 358-362.