

用煤层中铁、钴、镍的含量 计算成煤沼泽的古 pH 值和古 Eh 值

许 琪

(中国矿业大学北京研究生部)

提要 对滇东—黔西晚二叠世煤层中 Fe、Co、Ni 的研究表明,煤层中它们含量的比值,尤其是取自然对数后的比值可以作为推算成煤沼泽古 pH 值和古 Eh 值的指标,并推导出三个可分别作为计算陆相、海陆过渡相和海相等三种不同环境介质古 pH 值的经验公式。而成煤沼泽环境中氧的氧化还原电位可以根据 $X\text{Eh}_i = 1.229 - 0.059 \times \text{pH}_i$ 进行计算。

关键词 铁 钴 古 pH 值 古 Eh 值 成煤沼泽。

作者简介 许琪 男 27岁 博士 讲师 煤地球化学

引 论

Fe、Co、Ni 同属第Ⅷ族元素,其物理、化学性质相近。正是由于它们既存在相似性又有微小的差异,因而,在沉积物和沉积介质中,它们含量的细微变化更具有灵敏的指示意义。

有意思的是,在内生矿床中,Fe、Co、Ni 通常总是以二价状态密切共生,但在风化剥蚀和迁移沉淀过程中,它们便按照不同的水介质条件发生分离。在地表条件下,环境的氧化还原电位主要取决于大气中的游离氧(殷纯嘏,1980)。在酸性介质中,游离氧的标准氧化还原电位 $E^\circ = 1.23\text{V}$,而 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的氧化还原电位 $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77\text{V}$; 同样, $E^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1.82\text{V}$, $E^\circ \text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 1.75\text{V}$ 。所以,在酸性条件下,游离氧只能将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (因为 $E^\circ > E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$),经水解后形成褐铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 沉淀。但游离氧不能使 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 生成三价氧化物,因为 $E^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $E^\circ \text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 均大于 E° 。然而,在碱性介质中,游离氧的 $E^\circ = 0.40\text{V}$,而 $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = -0.56\text{V}$, $E^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 0.17\text{V}$, $E^\circ \text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 0.49\text{V}$ (殷纯嘏,1980)。因此,在碱性条件下,游离氧不仅能氧化 Fe^{2+} ,还能使 Co^{2+} 氧化并水解形成水钴矿 ($\text{CoO} \cdot \text{OH}$) 沉淀,但基本不能使 Ni^{2+} 氧化,从而 Ni^{2+} 能迁移得更远,进一步与 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 发生分离。

由此可见,Fe、Co、Ni 在表生作用条件下会按照不同的 pH 值和 Eh 值分别沉淀或迁移。而且,在特定的 pH 值和 Eh 值的情况下,各元素沉淀量的相对多少是不同的。因此,可以根据 Fe、Co、Ni 含量的相对多少来推断沉积物形成时介质的古 pH 值和古 Eh 值,从而推断沉积时期的地球化学微环境。只是应当仔细查明并设法消除成岩后生变化的影响。

一、实例分析

由滇东至黔西, 晚二叠世含煤建造的沉积环境由陆相向海陆过渡相和海相逐渐变迁, 因此, 是含煤建造沉积地球化学研究的极好场所, 而形成于这些不同沉积环境中的煤层则是最适合本课题研究的重要对象。

对滇东—黔西晚二叠世含煤建造的 6 个具有代表性的煤层自顶板向下至底板进行刻槽分层取样。各分层样品中 Fe、Co、Ni 的含量均由原子吸收光谱予以测定。在此基础上, 计算了 $Fe/Co/Ni$ 、 $Fe/(Co+Ni)$ 、 Fe/Co 、 Fe/Ni 、 Co/Ni 、 $\ln Fe/\ln Co/\ln Ni$ 、 $\ln Fe/(\ln Co+\ln Ni)$ 、 $\ln Fe/\ln Co$ 、 $\ln Fe/\ln Ni$ 以及 $\ln Co/\ln Ni$ 等十种共 1520 个比值 (部分比值列于表 1)。

由于不同地区或煤层的地质地球化学背景不同, 因此, 直接对不同地区或煤层进行比较是不妥当的。笔者认为, 对经历过同种或近似地质作用的煤层和岩层采取同一标准, 而对经历过不同地质作用的煤层和岩层分别选择不同的标准进行比较将在很大程度上减少地区因素和后生变化的影响。通过对不同矿区和井田分别选取各自的参照系, 果然从众多的比值中发现了明显的规律性

1. 在没有取自然对数的情况下, 各比值虽然变化较大, 但仍然可以看到, $Fe/Co/Ni$ 在各煤层剖面上均表现为: 煤分层中的比值往往大于顶底板岩石中的比值 (表 1)。表明在成煤泥炭沼泽偏酸性的 pH 值条件下, 该比值较大。不过, $Fe/(Co+Ni)$ 、 Fe/Co 和 Fe/Ni 的情况较为复杂, 其变化规律不如 $Fe/Co/Ni$ 明显。

2. Co/Ni 的比值在各煤层的煤分层中均变化不大 (表 1)。这与它们的相关性较大 (表 2) 有着必然的联系。可见, 在成煤泥炭沼泽酸性或偏酸性介质条件下, Co 和 Ni 基本上没有发生明显的分异, 而主要以碎屑形式共同沉淀, 继续保持着内生矿床中那种密切共生和相关的关系。但是, 在顶底板岩石中, Co/Ni 的变化较为明显, 表明在沉积介质偏碱性的条件下, Co 和 Ni 发生了一定程度的分离。

3. 当各元素的含量取自然对数后再求比值时, 这些规律更趋明显。除 $\ln Co/\ln Ni$ 保持大致的恒定以外, 在各煤层剖面上, $\ln Fe/\ln Co/\ln Ni$ 、 $\ln Fe/(\ln Co+\ln Ni)$ 、 $\ln Fe/\ln Co$ 以及 $\ln Fe/\ln Ni$ 等在煤分层中的比值一般大于顶底板岩石中的比值 (表 1)。也就是说, 对于在酸性或偏酸性介质中形成的煤分层, 这些比值较大, 而且比值越大反映其母体形成时水介质的酸性也应当越强, 反之, 则碱性较大。在这些比值中, 尤以 $\ln Fe/(\ln Co+\ln Ni)$ 的规律性最为明显。可见, 煤层中 Fe、Co、Ni 含量的比值, 尤其是取自然对数后的比值, 可以作为推算成煤沼泽古 pH 值的指标。

为什么取自然对数后会突出这些规律呢? 这与对数运算的实质有关。因为对数运算可以使大的数值缩小数量级, 而且数值愈大, 取对数后缩小的量级也越大。因此, 如果一组数据具有后生叠加 (如 Fe 的后生叠加, 这种后生叠加可以根据元素在煤层或岩层中的成因分布类型予以确定 (许琪, 1990)), 那么取自然对数后便可以缩小该数据组的变异性, 从而缩小这种后生叠加的影响。同时, 这种后生叠加的成分越多, 取自然对数后缩小的比例也越大。这样, 如果在取样的时候尽量避免开岩浆热液活动等后期影响较大的部位, 并尽可能剔除样品中的后生矿物杂质, 而且, 对经历过大致相同地质作用的煤层和岩层选取同一参考标准进

比较, 以及对元素含量的分析测试结果进行自然对数运算, 即可在相当大的程度上消除后生变化的干扰, 为导出计算古 pH 值和古 Eh 值的经验公式奠定坚实的基础。

表 1 六个煤层剖面上各分层样品中 Fe, Co, Ni 含量的各种比值

Table 1 Various kinds of ratios of Fe, Co, and Ni contents in division samples of six coal seam profiles (to be continued)

煤层	云南宣威羊场矿区沙背冲井田 K9 煤层							云南宣威羊场矿区曲古都井田 K9 煤层						
环境	陆 相							陆 相						
分 层 号	岩 性	Fe CO Ni	CO Ni	lnFe lnCO lnNi	lnFe lnCo + lnNi	lnFe lnCO	lnFe lnNi	岩 性	Fe CO Ni	Co Ni	lnFe lnCO lnNi	lnFe lnCo + lnNi	lnFe lnCo	lnFe lnNi
1	砂质泥岩	8	0.63	0.55	1.23	2.60	2.35	砂质泥岩	12	0.38	0.59	1.28	2.89	2.31
2	菱铁条带	98	0.60	0.82	1.59	3.40	2.98	菱铁结核	48	0.67	0.67	1.45	3.04	2.77
3	泥岩	7	0.61	0.52	1.21	2.55	2.30	泥岩	16	0.33	0.64	1.33	3.06	2.34
4	炭质泥岩	7	0.61	0.56	1.23	2.60	2.32	亮暗煤	40	0.65	1.13	1.63	3.52	3.04
5	暗煤	7	1.22	0.62	1.24	2.41	2.54	暗煤	27	1.10	0.99	1.53	3.02	3.12
6	亮暗煤	49	0.81	1.26	1.71	3.56	3.30	暗煤	31	1.33	1.00	1.55	2.97	3.26
7	亮暗煤	32	0.92	1.07	1.59	3.22	3.13	亮暗煤	12	1.27	0.91	1.41	2.71	2.93
8	暗煤	34	0.99	1.35	1.70	3.41	3.40	暗煤	18	1.15	1.03	1.49	2.92	3.06
9	亮暗煤	33	1.08	1.30	1.68	3.30	3.40	暗煤	13	0.94	1.09	1.47	2.99	2.91
10	亮暗煤	29	0.77	1.31	1.66	3.50	3.16	亮暗煤	19	1.10	1.03	1.50	2.96	3.06
11	暗煤	23	0.79	1.14	1.57	3.27	3.00	暗煤	40	0.86	1.41	1.75	3.61	3.39
12	暗煤	47	0.70	1.24	1.70	3.64	3.20	暗煤	30	1.11	1.30	1.66	3.26	3.39
13	亮暗煤	18	0.69	0.89	1.44	3.06	2.73	暗煤	76	0.91	1.28	1.78	3.62	3.50
14	暗煤	50	0.61	1.23	1.70	3.73	3.13	亮暗煤	45	0.79	1.11	1.64	3.42	3.16
15	亮暗煤	41	0.56	1.11	1.63	3.61	2.97	暗煤	44	0.95	1.20	1.68	3.39	3.32
16	暗煤	25	0.62	1.01	1.53	3.33	2.84	暗煤	31	0.77	0.99	1.55	3.23	2.97
17	暗煤	19	0.51	0.79	1.41	3.11	2.57	亮暗煤	26	0.79	0.92	1.50	3.11	2.89
18	泥岩	11	0.36	0.70	1.31	3.03	2.31	亮暗煤	25	0.75	0.36	1.47	3.07	2.82
19	暗煤	25	0.59	0.90	1.48	3.22	2.75	断层泥	9	0.33	0.62	1.27	2.93	2.23
20	暗煤	26	0.60	0.90	1.44	3.22	2.76	暗煤	11	0.41	0.64	1.29	2.90	2.33
21	亮暗煤	15	0.87	0.81	1.40	2.85	2.74	泥岩	9	0.33	0.63	1.27	2.94	2.24
22	暗煤	25	0.47	0.84	1.46	3.27	2.64	泥岩	12	0.33	0.66	1.30	3.03	2.29
23	泥岩	14	0.37	0.74	1.35	3.13	2.39	泥岩	14	0.38	0.66	1.33	3.01	2.37
24	暗煤	38	0.50	1.01	1.57	3.54	2.83	泥岩	14	0.35	0.68	1.34	3.07	2.36
25	泥岩	24	0.36	0.79	1.43	3.31	2.51	炭质泥岩	14	0.34	0.67	1.33	3.06	2.34
26	砂质泥岩	11	0.36	0.74	1.39	3.22	2.45	泥岩	10	0.50	0.55	1.26	2.72	2.33
27	菱铁结核	33	0.75	0.60	1.38	2.85	2.68	泥岩	14	0.38	0.69	1.34	3.05	2.38
28	砂质泥岩	10	0.40	0.58	1.26	2.82	2.30	菱铁结核	39	0.72	0.65	1.42	2.95	2.74
29	砂质泥岩	12	0.42	0.61	1.29	2.88	2.35	泥岩	19	0.48	0.66	1.35	2.97	2.49

续

30	菱铁条带	51	0.61	0.70	1.47	3.12	2.77	含炭泥岩	16	0.44	0.70	1.35	3.02	2.45
31	泥岩	18	0.42	0.65	1.34	3.00	2.43	炭质泥岩	46	0.57	1.04	1.61	3.54	2.96
32	炭质泥岩	11	0.39	0.59	1.27	2.85	2.30	暗煤	28	0.71	1.37	1.68	3.61	3.13
33	亮暗煤	45	0.57	1.10	1.64	3.62	2.99	亮暗煤	8	0.86	1.13	1.43	2.94	2.77
34	暗煤	29	0.75	1.06	1.57	3.30	2.99	暗亮煤	29	0.96	1.55	1.75	3.53	3.46
35	暗煤	21	0.92	1.01	1.51	3.05	2.97	亮暗煤	145	0.73	2.60	2.36	5.18	4.34
36	暗煤	17	0.99	0.92	1.45	2.90	2.89	亮暗煤	103	0.83	3.22	2.49	5.31	4.70
37	暗煤	15	0.95	1.08	1.49	3.00	2.95	亮暗煤	184	0.84	3.66	2.74	5.82	5.17
38	暗煤	20	1.00	1.18	1.56	3.13	3.13	亮暗煤	74	1.27	2.88	2.33	4.34	5.02
39	暗煤	14	1.07	1.09	1.49	2.93	3.01	亮暗煤	248	1.29	4.39	3.00	5.50	6.60
40	暗煤	14	0.89	0.94	1.43	2.92	2.81	亮暗煤	235	1.42	4.81	3.09	5.45	7.13
41	亮暗煤	24	0.93	1.13	1.57	3.19	3.10	亮暗煤	201	1.30	6.07	3.36	6.03	7.60
42	亮暗煤	34	0.91	1.26	1.66	3.38	3.27	亮暗煤	147	1.13	5.21	3.09	5.89	6.52
43	亮暗煤	35	0.93	1.19	1.64	3.33	3.24	亮暗煤	215	1.23	1.67	2.08	3.99	4.33
44	亮暗煤	87	0.89	1.58	1.92	3.93	3.75	亮暗煤	163	1.26	6.02	3.30	5.89	7.36
45	亮暗煤	16	0.93	0.97	1.46	2.96	2.89	暗亮煤	122	1.44	4.22	2.79	4.91	6.44
46	暗煤	11	0.87	0.85	1.37	2.81	2.68	亮暗煤	132	1.19	4.75	2.95	5.53	6.34
47	暗煤	4	0.86	0.67	1.18	2.40	2.31	亮暗煤	125	1.18	4.38	2.85	5.37	6.08
48	暗煤	13	0.95	0.82	1.38	2.78	2.74	亮暗煤	95	1.08	3.99	2.69	5.23	5.54
49	亮暗煤	12	0.92	0.78	1.35	2.74	2.67	暗亮煤	114	0.85	1.31	1.84	3.79	3.58
50	亮暗煤	10	0.87	0.82	1.35	2.77	2.65	亮暗煤	187	0.68	1.83	2.12	4.63	3.92
51	泥岩	38	0.90	0.69	1.44	2.91	2.83	亮暗煤	120	0.48	1.30	1.83	4.30	3.19
52	泥岩	15	0.32	0.73	1.36	3.18	2.36	暗煤	16	0.56	0.75	1.38	2.98	2.55
53	泥岩	17	0.35	0.70	1.36	3.14	2.41	泥岩	10	0.82	0.71	1.32	2.70	2.57
54	菱铁结核	36	1.01	0.63	1.40	2.80	2.80	泥岩	12	0.49	0.70	1.33	2.92	2.43
55	砂质泥岩	9	0.34	0.56	1.25	2.83	2.23	砂质泥岩	10	0.53	0.65	1.29	2.80	2.38
56	粉砂岩	11	0.40	0.56	1.27	2.92	2.30	含炭泥岩	11	0.61	0.65	1.30	2.76	2.45
57	泥岩	18	0.44	0.65	1.35	2.98	2.45	燧石灰岩	199	0.45	4.77	2.95	8.38	5.55
58	含炭泥岩	20	0.54	0.77	1.40	3.07	2.59	灰岩	273	0.35	1.48	2.00	4.92	3.37
59	炭质泥岩	78	0.71	1.40	1.83	3.92	3.44	暗亮煤	28	0.71	0.71	1.42	2.96	2.72
60	暗煤	13	0.89	0.96	1.43	2.91	2.80	亮煤	354	0.60	4.48	3.07	7.48	5.22
61	亮暗煤	17	0.78	1.10	1.51	3.17	2.89	暗亮煤	255	0.55	2.68	2.47	5.86	4.26
62	暗煤	4	0.85	0.97	1.26	2.60	2.44	亮煤	128	0.67	4.75	2.92	6.93	5.06
63	亮暗煤	59	1.00	1.68	1.90	3.80	3.80	亮煤	1259	0.48	2.61	2.68	6.47	4.58

续表 1

64	亮暗煤	150	0.64	2.76	2.41	5.53	4.28	亮煤	153	0.77	10.09	4.05	9.64	7.00
65	亮暗煤	231	0.82	3.10	2.61	5.55	4.93	亮煤	2558	1.07	8.34	4.57	8.88	9.43
66	暗亮煤	83	0.77	2.58	2.26	4.87	4.21	暗亮煤	522	0.58	7.34	3.82	10.18	6.11
67	亮暗煤	38	0.88	1.73	1.85	3.82	3.59	Tonstein	775	0.39	1.50	2.14	5.08	3.69
68	亮暗煤	14	0.84	1.16	1.51	3.12	2.91	亮煤	835	0.44	2.90	2.72	6.88	4.49
69	暗煤	14	0.92	1.06	1.47	2.99	2.90	亮煤	673	0.62	7.34	3.91	9.99	6.43
70	亮暗煤	14	0.99	1.05	1.47	2.95	2.94	亮煤	377	0.73	4.81	3.20	7.23	5.74
71	亮暗煤	10	0.94	0.86	1.36	2.75	2.69	Tonstein	3476	0.45	2.51	2.78	6.74	4.75
72	亮暗煤	6	0.86	0.74	1.26	2.57	2.46	亮煤	—	—	—	—	—	—
73	暗煤	8	0.95	0.71	1.28	2.58	2.54	暗亮煤	181	0.39	1.37	1.91	4.56	3.27
74	断层泥	26	0.73	0.81	1.45	3.04	2.78	含炭泥岩	11	0.93	0.76	1.34	2.71	2.65
75	暗煤	41	0.47	0.74	1.47	3.24	2.68	炭质粉砂岩	18	0.38	0.64	1.34	3.03	2.41
76	泥岩	14	0.51	0.64	1.32	2.87	2.44	注: 表中“—”代表无数据						
77	断层泥	11	1.05	0.73	1.33	2.65	2.68							
78	高炭质泥岩	53	0.66	1.66	1.87	4.12	3.48							

表 2 各煤层中 Fe、Co、Ni 的相关系数

Table 2 The correlation coefficient of Fe, Co, and Ni in various coal seams

煤层	云南宣威羊场矿区 K9 煤层			贵州盘县火烧铺井田 7 号煤层		贵州安顺轿子山井田 8 号煤层
	沙背冲井田	曲古都井田	杨家井田	四采区	三采区	
$r_{Fe, Co}$	0.63	0.84	0.89	0.79	0.68	0.14
$r_{Fe, Ni}$	0.55	0.43	0.49	0.83	0.87	0.23
$r_{Co, Ni}$	0.88	0.74	0.75	0.97	0.90	0.91

二、计算古 pH 值和古 Eh 值的经验公式

由于 $\ln Fe / (\ln Co + \ln Ni)$ 反映酸碱性变化的规律最为明显, 因此, 可将其作为推算古 pH 值的指标。欲使计算出的比值与 pH 值的大小相对应, 可以取该比值之倒数, 即, $(\ln Co + \ln Ni) / \ln Fe$ 。这样, 较小的比值对应较酸性的环境, 而较大的比值与碱性更强的环境相对应。

一般说来, Fe 的物源和成岩后生变化比 Co 和 Ni 更大, 故有必要在 $(\ln Co + \ln Ni) / \ln Fe$ 式中乘上一个大于 1 的比例因子予以校正, 同时将比值调整到与沼泽或其它相应环境介质的实际 pH 值相一致的数值范围。但是, 要求得这样的比例因子, 必须先确定出参考 pH 值。

以往的研究表明, 成煤泥炭沼泽介质的 pH 值较之形成顶底板岩石的沉积环境的 pH 值更小, 前者常小于 7 甚至小于 6, 而后者多近于 7 或大于 7 (Юловиц, 1978)。而且, 陆相环境的酸性一般较强, 海相环境的碱性较大 (勒斯勒, 1985, 希什金娜, 1975)。所以, 含煤建造各岩、煤层形成时介质 pH 值的平均值应当接近于 7 或略小于 7。这种平均 pH 值正是参考 pH 值的最佳选择。据此, 选择 6.5、6.8 和 7.0 分别作为陆相 (羊场矿区 Kq 煤层, 表 1 和表 3)、过渡相 (火显烧铺井田 7 号煤层) 和海相 (轿子山井田 8 号煤层) 这三个不同成煤环境的参考 pH 值以求得比例因子。现以云南宣威羊场矿区 K9 煤层为例说明具体方法:

先令待求的比例因子为 K, 选定参考 pH 值为 6.5, 即假定该煤层各煤分层形成时介质的 pH 值和顶底板及夹矸岩石形成时介质的 pH 值的平均值为 6.5。再计算该矿区 K9 煤层 84 个分层样品中 $(\ln Co + \ln Ni) / \ln Fe$ 的平均值, 设为 \bar{X} , 求得 $\bar{X} = 0.69$ 。于是, \bar{X} 与 K 的乘积应当等于所选的参考 pH 值, 即 $K \cdot \bar{X} = 6.5$ 。计算后得出 $K = 9.49$ 。由此导出云南宣威羊场矿区陆相 K9 煤层的古 pH 值经验公式应为:

$$X_{pH_1} = \frac{9.49(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe} \quad (1)$$

同理, 若选择参考 pH 值为 6.8 和 7.0, 可以分别导出贵州盘县火烧铺井田过渡相 7 号煤层和安顺轿子山井田海相 8 号煤层的古 pH 值经验公式为:

$$X_{pH_2} = \frac{13.09(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe} \quad (2)$$

$$X_{pH_3} = \frac{19.15(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe} \quad (3)$$

由上述公式计算出的六个煤层剖面上各分层形成时介质的可能 pH 值列于表 3。从表 3 中可以看出, 所求得的 152 个古 pH 值基本上落在实际酸碱度的范围之内, 只有安顺轿子山井田 8 号煤层底板岩石二个分层的古 pH 值超过 14。这是因为该煤层受后生变化影响较大而该方法本身又没能完全消除这些干扰的缘故。

为了进一步验证上述经验公式的实际效用, 这里以美国乔治亚州 Okefenokee 沼泽两种主要的泥炭形成环境——Minnie's 湖和 Chesser Prairie——的泥炭中 Fe、Co、Ni 的平均含量 (据 Casagrande & Erchull, 1976) 代入经验公式进行计算。由于 Okefenokee 沼泽为淡水沼泽, 两个主要泥炭形成环境的泥炭中全硫含量分别为 0.187% 和 0.18% (据 Casagrande et al, 1977), 而且主要为有机硫 (约 70%)。所有这些都与陆相成因的羊场矿区 K9 煤层的特点 (许琪, 1990) 十分相似, 因此, 将其 Fe、Co、Ni 的含量代入 (1) 式中计算它们的 pH 值。

Minnie's 湖泥炭中 Fe、Co、Ni 的平均含量分别为 1562、8 和 4ppm, 代入 (1) 式求得其形成时介质的可能 pH 值为 4.47; Chesser Prairie 泥炭中 Fe、Co、Ni 的平均含量分别为 3640、8 和 3ppm, 代入 (1) 式求得其可能的 pH 值等于 3.68。这一结果与 Casagrande 等所描述的“这种淡水泥炭 (Okefenokee 沼泽) 的 pH 约为 4 (Casagrande, 1976) 的情形

基本相符, 而且与泥炭水的 pH 值范围也完全一致 (勒斯勒等, 1985)。这便从一个侧面证明上述公式接近于实用。因此, 笔者建议将上述公式 (1)、(2) 和 (3) 分别作为计算陆相、海陆过渡相和海相等三种不同沉积环境介质古 pH 值的经验公式。

表 3 由经验公式计算的六个煤层剖面上各分层样品的古 pH 值

Table 3 Paleo-pH values of the division samples in six coal seam profiles calculated through the empirical formulae

参考 pH 值	6.5			6.8		7.0
经验公式	(1)			(2)		(3)
煤层 古 pH 值	云南宣威羊场矿区 K9 煤层			盘县火烧铺井田 7 号煤层		贵州安顺轿子山 井田 8 号煤层
	沙背冲井田	曲古都井田	杨家井田	四采区	三采区	
分层号						
1	7.0	7.39	7.34	9.68	9.73	6.49
2	5.98	6.55	6.46	9.68	9.32	9.59
3	7.85	7.16	7.06	8.13	7.15	13.52
4	7.74	5.81	7.45	7.81	9.19	6.31
5	7.67	6.19	5.80	9.19	8.66	7.76
6	5.54	6.11	6.05	7.50	10.39	6.55
7	5.98	6.75	6.30	5.55	6.89	7.14
8	5.58	6.35	6.55	5.26	5.43	4.72
9	5.66	6.44	6.38	4.78	5.02	4.19
10	5.71	6.31	6.07	5.63	5.80	5.02
11	6.06	5.43	6.39	4.37	7.07	8.96
12	5.58	5.70	6.63	4.24	8.70	7.05
13	6.58	5.34	6.03	3.89	8.89	4.40
14	5.58	5.78	5.70	4.23	8.89	5.99
15	5.83	5.66	5.77	6.30	9.63	6.88
16	6.19	6.13	4.94	3.97	10.43	—
17	6.74	6.33	6.49	4.70	10.21	10.05
18	7.24	6.45	6.92	4.43	9.01	14.29
19	6.41	7.49	8.06	4.59	8.94	14.26
20	6.38	7.34	6.87	4.87	9.93	
21	6.80	7.46	7.01	7.11	9.84	注: 表中“—”代表
22	6.50	7.27	7.01	6.17	7.00	无数据
23	7.01	7.15	6.61	7.15		
24	6.03	7.11	7.00	9.51		
25	6.65	7.15	6.97	9.95		
26	6.82	7.56	6.78	9.86		
27	6.87	7.10	7.61	10.17		
28	7.51	6.69	7.49	10.09		

最后, 由于 Eh 值与 pH 值之间存在一定的关系: $Eh = E^{\circ} - 0.059pH$ (南京大学地质系, 1979), 即 Eh 值随介质的 pH 值的改变而发生变化。例如, 在 25℃ 的开放体系 ($P_{O_2} = 1$ 大气压) 水溶液中, 氧的氧化还原电位 $Eh = 1.229 - 0.059pH$ (殷纯嘏, 1980)。所以, 同样可以用煤层中 Fe、Co、Ni 的含量来推算成煤沼泽的古 Eh 值。成煤沼泽环境中氧的氧化还原电位可以按下式予以计算:

$$XEh_i = 1.229 - 0.059XpH_i, \text{ 即}$$

$$XEh_1 = 1.229 - \frac{0.56(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe} \quad (\text{陆相})$$

$$XEh_2 = 1.229 - \frac{0.77(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe} \quad (\text{过渡相})$$

$$XEh_3 = 1.229 - \frac{1.13(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe} \quad (\text{海相})$$

本文承蒙叶连俊学部委员、刘东生学部委员、杜乐天研究员、韩德馨教授、张鹏飞教授、金奎励教授、任德贻教授以及周义平高级工程师等的关心、指导和审阅, 笔者表示衷心的感谢。

收稿日期: 1989 年 11 月 13 日

参 考 文 献

- (1) 殷纯嘏, 1980, 地质中的基础化学问题, 地质出版社, 52-69页。
- (2) 许琪, 1990, 论煤中伴生元素的成因分布类型, 地球化学, 第1期
- (3) 南京大学地质系, 1979, 地球化学 (修订本), 科学出版社, 203-211页
- (4) 勒斯勒H.J., 朗格H., 1985, 地球化学表, 卢焕章、徐仲伦译, 科学出版社, 106-117页
- (5) 希什金娜O.B., 1975, 海洋软泥水的地球化学, 王成厚译, 地质出版社, 58-93页
- (6) Casagrande D.J. & Erchull L.D., 1976, Geochim. Cosmochim. Acta, V.40, N.4, p.387-393.
- (7) Casagrande D.J., Siefert K., Berschinski C. & Sutton N., 1977, Geochim. Cosmochim. Acta, V.41, N.1, p.161-167.
- (8) Юдович Я. Э., 1978, Геохимия Ископаемых Углей (Неорганические Компоненты), Ленинград, «Наука», Ленинградское Отделение

Using Iron, Cobalt, and Nickel Contents in Coal Seam to Calculate the Palaeo-pH Value and Palaeo-Eh Value of Coal-Forming Swamp

Xu Qi (X. Q. Powered)

(Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing)

Abstract

In endogenic deposits, Fe, Co, and Ni are closely paragenetic at the valences of two. But in the process of

they will deposit or migrate separately according to different pH and Eh conditions of the water-medium. And, in a certain pH and Eh condition, the relative amount of deposition of these three elements are quite different. Thus, the paleo-pH value and the paleo-Eh value of the water-medium during sedimentation could be indicated by Fe, Co, and Ni contents in the sediment.

From eastern Yunnan Province to western Guizhou Province in southwestern China, the sedimentary environments of the Late Permian Coal-bearing Formation change gradually from a continental environment to a marine one. Therefore, these are right sites for the study of sedimentary geochemistry of coal-bearing formation. And, coal seams formed in these different sedimentary environments are the important targets for the study of this topic.

Six representative coal seams of the coal-bearing formation were sampled separately from roof down to floor. Each division sample was analyzed for Fe, Co, and Ni with an atomic absorption spectrometer. Then, 1520 ratios of 10 kinds (Fe/Co/Ni, Fe/(Co+Ni), Fe/Co, Fe/Ni, Co/Ni, lnFe/lnCo/lnNi, lnFe/(lnCo+lnNi), lnFe/lnCo, lnFe/lnNi, and lnCo/lnNi) were computed. The results showed that the ratio of Fe, Co, and Ni contents in a coal seam, especially the ratios after taking the natural logarithm, might serve as the paleo-pH indicator of the coal-forming swamp. Among these ratios, lnFe/(lnCo+lnNi) is the best.

A series of studies, inferences, and calculations arrived at three empirical formulae which are recommended for calculating the paleo-pH value of the water-medium of continental facies, transitional facies, and marine facies, respectively.

According to formula (1), the pH values of Minnie's Lake site and Chesser Prairie site, the two major peatforming environments in Okefenokee Swamp, Georgia, USA, were calculated, which are 4.47 and 3.68, respectively. This is basically coincident with the description that "the freshwater peat (Okefenokee Swamp) is at the pH 4" by Casagrande et al. (1977). And it is then proved from one aspect that the above mentioned empirical formulae are close to practically useful.

Finally, since there is a certain relationship between Eh and pH: $Eh = E^{\circ} - 0.059pH$, such as in an open-system ($P_{O_2} = 1$ atmospheric pressure) of $25^{\circ}C$, the oxygen in water solution has the $Eh = 1.229 - 0.059pH$, the paleo-Eh value of the coal-forming swamp may then similarly be determined by the Fe, Co, and Ni contents in the coal seam. And the paleo-Eh value of oxygen in a coal-forming swamp could be calculated according to other formula.

$$XEh_1 = 1.229 - \frac{0.56(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe}$$

$$XEh_2 = 1.229 - \frac{0.77(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe}$$

$$XEh_3 = 1.229 - \frac{1.13(\ln Co + \ln Ni)}{\ln Fe}$$