

前 言

中国是世界上最早发现和利用煤炭的国家,现在也是世界上的主要产煤和消费煤的国家。中国煤炭资源非常丰富,根据中国煤田地质总局所做的第三次煤田预测统计,至1992年末全国保有储量和资源量为10176.54亿吨,居世界前列。由于煤炭在我国化石能源资源量中占很大的优势,石油和天然气的储采比远低于煤炭的储采比,因此估计到21世纪中叶,煤炭在一次能源结构中所占的比例不可能低于50%。

然而,燃煤排入大气的二氧化硫、氮氧化物、烟尘和一些重金属元素造成了较严重的环境污染。西南地区是中国酸雨危害的重灾区,西南地区煤中不仅硫分含量高,个别地区煤中有害微量元素(如砷)也异常富集。西南地区燃煤型地方病氟中毒和砷中毒更引人注目,不仅是因为它们对当地居民造成了严重的身体危害,地方病氟中毒的氟源的探讨也一直是煤地球化学和环境地球化学专家所关注的重要问题。因此,加强煤的地球化学研究,具有重要的理论和实际意义。

煤地球化学研究是煤地质学研究的重要内容之一。近些年来,中国学者在此方面取得了长足进展,在国内外一些重要学术期刊上发表了若干具有重要价值的学术论文。这些论文涉及煤中微量元素的时空分布规律、赋存状态、富集因素及成因类型,煤在开采、洗选、燃烧及各种加工利用过程中潜在有害微量元素的迁移转化、再分配及其对环境的影响、对人类健康的影响,与煤共生的金属矿床中,煤(有机质)与成矿金属元素富集的成因联系,聚煤盆地的各期演化与成矿作用的关系等,应用高新技术研究煤中微量元素等方面。

作者在国家重点基础研究发展计划(编号:2006CB202201)和国家自然科学基金重点项目(编号:40133010)支持下,进行了西南地区煤中微量元素,特别是潜在有害微量元素及其对环境影响研究,积累了不少重要的基础资料,发现了一些有意义的现象和规律,得出了一些新观点,以此作为编撰本书的基础。本书的特色主要体现在以下4个方面:

(1)对中国西南地区12种微量有害元素(包括Be, F, Cl, Cr, Th, U, As, Se, Cd, Hg, Tl和Pb)进行了丰度和分布规律研究,并同中国煤、美国煤和世界大部分煤进行了对比讨论。影响西南煤中As的富集的主要因素有陆源供给、成煤植物、成煤环境、煤化作用、构造运动和低温热液活动等因素。其中陆源供给、成煤植物、成煤环境是影响煤中As背景值的主要因素,而在构造活动基础上发育的低温热液流体活动是影响中国西南地区,特别是贵州西南部高砷煤的主控地质因素。

(2)对煤中微量元素富集的地质因素进行了总结,认为影响煤中微量元素富集的因素主要有9种,分别是:成煤植物、陆源碎屑供给、岩浆热液、深循环热液、低等生物、同沉积火山灰(包括Tonsteins)、风化氧化作用、海水、地下水。

(3)贵州晴隆矿区上二叠统含煤岩系8号煤层中的矿物主要包括黄铁矿、高岭石以

及少量的石英,其中黄铁矿充填于煤的裂隙中,属于后生成因,没有发现呈浸染状分布于煤的基质镜质体中属于同生的黄铁矿;黄铁矿硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -5.2‰ ,表明该黄铁矿属于低温热液成因。该煤层中的 Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, U, Zn 和 Zr 等元素异常富集。该煤层中 Hg, Mo, Ni, Pb, Se 和 Zn 元素主要赋存在低温热液成因的黄铁矿脉中; Cr, U 和 Zr 主要存在于粘土矿物中,其中 Cr 和 Zr 可能与康滇古陆陆源碎屑供给有关; Cu 不仅与粘土矿物有关,而且也与煤中黄铁矿有关。表明低温热液流体和陆源碎屑供给对该煤中主要微量有害元素的含量和赋存特征起了决定作用。

(4) 在贵州西部晴隆矿区晚二叠世 K6 煤层中发现了由火山灰、陆源碎屑和有机质紧密混杂的“集合体”,进一步证实了这种“集合体”在煤层中是存在的。该集合体属于火山灰成因。在该煤中发现了含量较高的斑铜矿,属于基性火山灰成因,斑铜矿是煤中 Cu, Fe, S, Bi 和 Pb 的主要载体。由火山成因的特殊“集合体”是造成晴隆矿区 K6 煤层中常量元素 Fe, Si, Al 和微量元素 Cr, Cu, F, U 和 Zr 富集的主要因素。

在本书编写工作中,始终得到了中国矿业大学众多老师的关怀和支持。任德贻教授给予了悉心指导,并提出了很多宝贵的建议;代世峰教授、秦勇教授、邵龙义教授、赵峰华教授、傅雪海教授、周强老师等给予了大力支持和无私帮助。非常感谢中国石油大学(北京)王铁冠院士、钟宁宁教授,中国科学院地质与地球物理研究所曾荣树教授,中国地质大学(北京)张爱云教授、汤达桢教授,中国科学院地理科学与资源研究所雒昆利研究员,安徽理工大学唐修义教授等众位专家的指导和鼎力帮助。衷心感谢重庆地质矿产研究院的领导 and 同事们,他们在样品采集、测试和数据提供方面给予的全力支持。

由于时间和学术水平有限,本书难免存在一些错误和不足之处,敬请各位读者批评指正。

作 者
2007 年 10 月

目 次

前 言

1 绪论	(1)
1.1 煤地球化学研究的意义	(1)
1.2 国内外研究的现状和发展趋势	(2)
1.3 中国煤中微量元素研究的不足和潜在研究的切入点	(8)
1.4 研究路线、主要工作量和主要创新点	(10)
2 中国西南地区的地质背景	(13)
2.1 研究区所处大地构造位置	(13)
2.2 含煤地层	(13)
2.3 构造特征	(19)
2.4 主要深大断裂	(21)
2.5 岩浆热液活动	(21)
2.6 煤田或含煤区的划分	(23)
3 西南地区煤中主要有害微量元素的分布特征	(24)
3.1 样品的选择与实验方法	(24)
3.2 煤中的砷 (As)	(28)
3.3 煤中的氟 (F)	(38)
3.4 煤中的汞 (Hg)	(41)
3.5 煤中的铍 (Be)	(45)
3.6 煤中的镉 (Cd)	(49)
3.7 煤中的氯 (Cl)	(50)
3.8 煤中的铬 (Cr)	(52)
3.9 煤中的铊 (Tl)	(53)
3.10 煤中的铀 (U)	(56)
3.11 煤中的铅 (Pb)	(58)
3.12 煤中的硒 (Se)	(59)
3.13 煤中的钍 (Th)	(61)
4 重庆煤中稀土元素的地球化学特征研究	(63)
4.1 煤中稀土元素的含量和赋存状态	(63)
4.2 重庆煤中稀土元素的地球化学特征	(66)

5 微量元素富集的低温热液流体和陆源碎屑作用	(73)
5.1 煤中微量元素富集的影响因素	(73)
5.2 低温热液流体和陆源碎屑供给作用	(82)
6 贵州晴隆矿区 K6 煤层的矿物学和地球化学特征.....	(88)
6.1 煤岩学和煤化学特征	(88)
6.2 晴隆矿区 K6 号煤层中特殊“集合体”的形貌特征.....	(90)
6.3 晴隆矿区 K6 煤层的元素含量特征	(94)
6.4 晴隆矿区 K6 煤层的元素的赋存状态及成因	(95)
7 结论与展望	(98)
参考文献及资料	(100)
英文摘要	(110)

1 绪 论

讨论了煤炭资源在国民经济中的地位和煤地球化学研究的意义,总结了煤中微量元素的含量分类。详细总结和归纳了煤中微量元素的研究状况、发展趋势以及不足之处,根据以上分析和国家自然科学基金任务的要求,提出了本书研究思路和技术路线,并对研究的主要工作量进行了总结。

1.1 煤地球化学研究的意义

煤炭是我国最主要的一次能源,近几年来煤炭产量在持续增长。2000 年我国煤炭产量为 10 亿吨,2001 年为 11 亿吨,2002 年为 13 多亿吨,2003 年为 17.6 亿吨。2004 年为 19.5 亿吨。煤炭在我国一次性能源消费结构中所占的比例总体保持在 68% 左右,是我国主体能源的重要物质基础。由于煤炭在我国化石能源资源量中占 95%,石油和天然气的储采比远低于煤炭的储采比,因此估计到 21 世纪中叶,煤炭在一次能源结构中所占的比例仍不可能低于 50%^[1]。对中国煤的地球化学研究的主要意义体现在 3 个方面。

1.1.1 煤中有害微量元素对环境和人体健康的危害

煤中微量有害元素对环境和人体健康的危害日益受到重视。煤中微量有害元素引起的生物中毒和环境污染在许多国家发生过。如美国大气硒污染主要来源是燃煤,燃煤引起的大气硒排放量占总量的 62%,燃煤过程向大气的排汞量占了人为总量的 1/3,成为大气中汞的最大污染源;燃煤也是大气中砷的主要来源^[1],美国近年正研究燃煤造成的砷、汞污染,并降低大气及水域中可造成砷污染的下限值。美国燃煤过程向大气的排汞量占了人为总量的 1/3,成为大气中汞的最大单独污染源。我国在煤炭加工和利用过程中,部分地区有害微量元素造成危害的严重性超出国外,煤烟型硒中毒主要以湖北的恩施为代表,俗称“脱甲风”。据卫生部门调查,贵州部分地区由于高 As 煤 ($As > 100 \mu\text{g/g}$) 的使用,已经造成 3000 多例砷中毒事件,有 30 余人因砷中毒而死亡。医学界把“煤烟型砷中毒”、“煤烟型硒中毒”等定为一个地区流行的“地方病”。

根据唐修义和黄文辉^[2]和任德贻等(2005,未发表)的资料表明,我国大多数煤田和矿区煤中有害微量元素含量并不高,As, F, Se, U, Hg, Cd 等元素在多数煤中含量和国外大多数煤中含量近似,但在特殊的地质条件下,这些元素可能在煤中富集,并可能通过多种途径,即所谓的环境地球化学食物链对环境和人类健康造成影响(图 1.1)并可能对环境对人体健康造成危害^[3,4]。此外,我国煤田地质条件复杂,煤中的有害微量元素分布不均,从我国一些地区检测到的 As 和 Se 的特高含量值世界罕见。因此,研究我国煤中有害微量元素在什么样的地质条件下可能形成局部的异常富集,及其对环境和人体健康的影响,具有重大的实际价值。

1.1.2 煤中某些微量元素可以富集,并可能成矿,成为新型的矿产资源类型

20 世纪 80 年代以来,随着全球矿产资源日趋紧缺,我国矿产资源也面临国民经济快

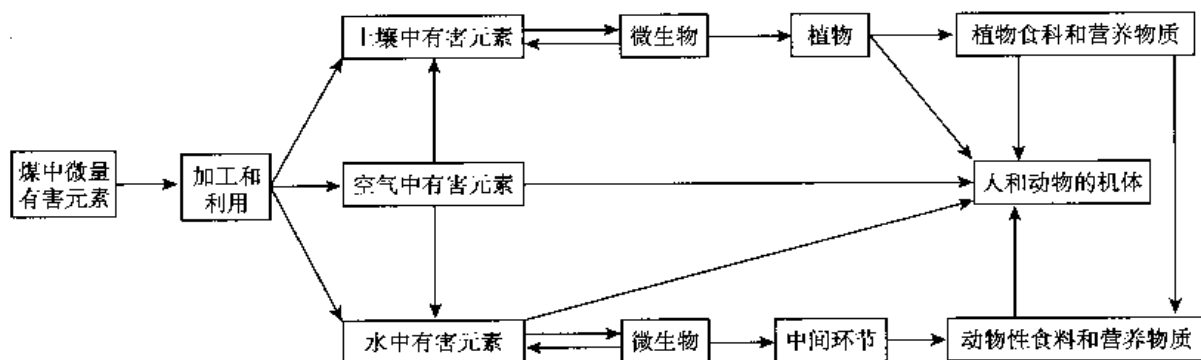


图 1.1 煤中微量有害元素从环境到有机体作用路线示意图

(据李生盛^[3], 代世峰^[1], 略改)

Fig. 1.1 Sketch map of ways of chemical elements on organism

(Modified from Li^[3], Dai^[1])

速发展带来的巨大压力, 新矿床类型的研发对建立保证国家资源安全体系具有重要意义。由于煤的形成环境具有高度吸附障和还原障性能, 在特定地质条件下可以富集某些金属元素, 并可能富集成矿, 并发现了一些与煤共伴生的新型金属矿床类型, 如在俄罗斯远东地区发现了含煤洼地型铂族元素矿床。在我国, 20 世纪 50 年代到 70 年代, 煤炭和地矿部门在地质勘探工作中对煤中 U, Ge, Ga 等有用的伴生元素进行过调查研究, 普查勘探工作初步探明了我国煤中某些伴生元素的含量范围, 确定 U, Ge 和 Ga 等元素在一些矿区的煤层中富集的工业品位或综合利用品位。近些年来我国学者在煤中伴生有用元素的方面取得了丰硕成果, 如对煤中贵金属 (如铂族元素、金和银) 的研究、对云南临沧超大型锆矿床和内蒙古乌兰图嘎锆矿床的研究等。

1.1.3 煤中微量元素的研究可以为煤层的成因提供基础地质信息

煤中微量元素是泥炭聚积、陆源供给, 煤层演化等各种地质作用的产物。它记录了煤的形成地质历史, 因此, 煤中微量元素的含量和赋存状态, 既反映聚煤环境的地质背景, 有时又反映煤层形成后所经历的各种地质作用过程, 有助于阐明成煤母质、煤层的成因、煤化作用、区域地质历史演化等基本理论问题。

1.2 国内外研究的现状和发展趋势

煤中元素分为常量元素 ($>0.1\%$) 和微量元素 ($\leq 0.1\%$)^[1]。煤中微量元素的研究由来已久, 用现代分析技术已经从煤的样品和从煤解吸出来的气体样品中检测到 86 种元素 (图 1.2)。其中绝大多数 (74 种) 元素属煤中的微量元素^[1,2]。

从 20 世纪 30 年代, 国外一些学者就开始研究煤中微量元素, 在 20 世纪 40 年代至 90 年代, 国外学者逐渐重视对煤中微量元素的赋存状态及其地质成因方面的研究。美国和前苏联从 20 世纪六、七十年代起对本国主要煤田煤中伴生元素 (包括有害元素) 进行系统研究, 如美国联邦地质调查所到 1999 年已积累各州有代表性的煤层煤样数据 1 万个以上。同时, 分析化学中的许多先进技术被用于直接分析煤的样品。如 Zubovic 等曾先后研

氢 ^1H																	氦 ^4He				
锂 ^7Li	铍 ^9Be															硼 ^{10}B	碳 ^{12}C	氮 ^{14}N	氧 ^{16}O	氟 ^{19}F	氖 ^{20}Ne
钠 ^{23}Na	镁 ^{24}Mg															铝 ^{27}Al	硅 ^{28}Si	磷 ^{31}P	硫 ^{32}S	氯 ^{35}Cl	氩 ^{36}Ar
钾 ^{39}K	钙 ^{40}Ca	钪 ^{45}Sc	钛 ^{48}Ti	钒 ^{51}V	铬 ^{52}Cr	锰 ^{55}Mn	铁 ^{56}Fe	钴 ^{59}Co	镍 ^{58}Ni	铜 ^{63}Cu	锌 ^{65}Zn	镓 ^{69}Ga	锗 ^{72}Ge	砷 ^{75}As	硒 ^{78}Se	溴 ^{80}Br	氪 ^{84}Kr				
铷 ^{85}Rb	锶 ^{88}Sr	钇 ^{89}Y	锆 ^{91}Zr	铌 ^{93}Nb	钼 ^{96}Mo	锝 ^{98}Tc	钌 ^{101}Ru	铑 ^{103}Rh	钯 ^{106}Pd	银 ^{107}Ag	镉 ^{112}Cd	铟 ^{115}In	锡 ^{119}Sn	锑 ^{121}Sb	碲 ^{128}Te	碘 ^{127}I	氙 ^{131}Xe				
铯 ^{133}Cs	钡 ^{137}Ba	镧 ^{139}La	铪 ^{140}Hf	钽 ^{181}Ta	钨 ^{184}W	铼 ^{186}Re	锇 ^{190}Os	铱 ^{192}Ir	铂 ^{195}Pt	金 ^{197}Au	汞 ^{200}Hg	铊 ^{205}Tl	铅 ^{208}Pb	铋 ^{209}Bi	钋 ^{210}Po	砒 ^{210}At	氡 ^{222}Rn				
钫 ^{223}Fr	镭 ^{226}Ra	锕 ^{227}Ac	^{232}Th	^{235}U	^{238}Pu	^{241}Am	^{244}Cm	^{247}Bk	^{250}Cf	^{253}Es	^{256}Fm	^{259}Md	^{262}No	^{265}Lr							

铈 ^{140}Ce	镨 ^{142}Pr	钕 ^{144}Nd	钐 ^{150}Sm	铕 ^{152}Eu	镱 ^{173}Yb	镱 ^{175}Lu
钍 ^{232}Th	镤 ^{231}Pa	铀 ^{238}U	镎 ^{237}Np	钚 ^{244}Pu	镅 ^{243}Am	锔 ^{242}Cm

常量元素

微量元素

煤中未曾检测到的元素

煤层气中检测到的惰性气体元素

图 1.2 煤中元素的分布状况

(据代世峰^[1], 略改)

Fig. 1.2 Distribution of elements in coal

(Modified from Dai^[1])

究了美国伊利诺伊煤田、北部大平原聚煤区和内陆煤田东部, 阿巴拉契亚煤田, 内陆煤田西部和西南部煤中的微量元素分布特征^[3-7]; 20 世纪 50 ~ 70 年代, 苏联学者 Зильберманн 和 Безруков, Егоров 和 Калинин 等先后研究了前苏联顿涅茨、库兹涅茨、卡拉干达等煤田以及乌拉尔等一系列矿区许多煤层中 Ga, Ge, V 等元素的含量和分布; Gluskoter 等发表了美国伊利诺伊州煤中 45 种微量元素的分析数据^[8]; Юдович Я. Э. 著的《煤地球化学》中论述了前苏联研究成果^[9]。80 年代煤中微量元素研究得到了很大发展, 尤其加强了煤中微量元素的调查、煤中微量元素和粉煤灰中微量元素及其对环境的影响。美国化学学会地球化学委员会于 1981 年在《与环境质量和健康有关的煤中微量元素地球化学》一书中, 第一次估算了世界煤中微量元素的平均值。美国、澳大利亚、前苏联、英国、荷兰、保加利亚等许多国家的专家也开展一系列的研究^[10-29]。

20 世纪 90 年代以来, 应人类、资源与环境可持续发展的要求, 各个国家都越来越重视煤中有害微量元素对环境的影响, 煤的地球化学研究更趋向与环境评价相结合。1990

年美国国会制定了《洁净空气法修正案》，列出了要求严格排放的 16 种有害微量元素。国际上出版了一系列煤中微量元素与环境的论著。例如：Keefer 在 1993 年出版的《煤及燃烧产物中的微量元素》专著，1993 年“Fuel”杂志出版的《煤利用及其环境影响》的国际论文集，1994 年“Fuel Processing Technology”杂志发表的“煤及其燃烧产物中微量元素”专刊，1994 年美国能源部发表的《高硫煤燃烧残渣处理》等。许多国家也都系统调查了本国主要煤田煤中及燃烧产物中微量元素的分布状况，做到有的放矢。特别是先进测试技术的出现和广泛使用，如扫描电镜加能谱，波谱分析，电子探针微区分析，高分辨率透射电镜加能谱分析，X 射线吸收精细结构分析等，更促进了煤中微量元素赋存状态的研究。代表性的著作有 Swaine 的《煤中微量元素》^[30]、Swaine 和 Goodarzi 的《煤中微量元素对环境的影响》^[31]。其他专家学者对煤中有害微量元素（也包括其他微量元素）的分布、赋存状态及成因类型进行了大量研究^[32~58]。1999 年国际煤地质学杂志发表了“煤的地球化学及其对环境和人类健康的影响”专刊，报道了中国、英国、俄罗斯、乌克兰、捷克、加拿大和印度等国的煤中伴生元素的分布和地质成因，基本上反映了 20 世纪 90 年代煤地球化学的研究成果。

到 2000 年，美国仅联邦地质调查所已积累各州有代表性的煤层煤样数据 1 万个以上。Bouška 等根据已有的资料和捷克煤盆地的分析数据，系统总结了煤中 138 种矿物和所有元素可能的赋存状态，并对煤中矿物的成因进行了阐释^[59]。关于煤和使用煤对人类健康的影响，Finkelman 等论述了可能的解决办法^[60]。Ward 对煤中矿物质的含量、赋存特征、检测方法以及矿物质在燃煤过程中的影响进行了系统总结^[61]。Huggins 对煤中微量元素含量和赋存状态的测试方法进行了总结和评述^[62]。Yudovich 对煤中砷的地球化学特征及其环境污染的影响进行了总结^[63]。Yudovich 和 Ketris 对煤中汞的地球化学特征、含量、赋存状态及其在燃烧过程中的习性进行了研究^[64,65]。近年来，美国、澳大利亚、加拿大、西班牙、俄罗斯、土耳其、新西兰、保加利亚、乌克兰、印度、希腊、巴西、伊朗等国相继对煤中伴生元素分布开展了系列研究^[66~79]。俄罗斯的 Юдович 和 Кетрис 于 2002 年出版了《煤中无机质》的专著，其中对无机质的成因、分类、当代煤的微矿物学、煤包体地球化学及煤层、煤产地、煤田的地球化学均有新的论述。煤的地球化学研究，已成为当前国际上煤田地质学领域的前沿课题之一。另外，值得关注的是，Середин 等在 20 世纪 90 年代初以及 21 世纪初，发表了一系列论文，陈述了远东地区新生代聚煤盆地中共生的锆矿床及铂族元素、金等伴生元素地球化学特征，揭示了煤地球化学研究另一个重要方向。

我国煤炭资源丰富，各地区煤田的地质、地球化学背景复杂，时空分布广，煤中微量元素富集的成因类型多样，有些煤矿区实例十分特殊，具有明显的地域特色和优势，为国际所少见。但我国于 20 世纪 50 年代才开始较为系统地研究煤中微量元素。1956 年，我国开始煤中伴生元素的调查和研究工作，而且仅限于 Ga, Ge, U 和极个别样品中的 V, Ni, Mo 等元素。60 年代和 70 年代，我国部分学者对煤中微量有害元素开始进行地质成因研究^[80~83]，但对煤中毒害元素对环境和人类身体健康的影响并没有得到真正重视；80 年代，开始有关于煤中有害元素的报道^[84~88]。90 年代以来，由于国家自然科学基金的大力资助，加强了研究，在有害元素分布、赋存状态及 As, Se 等元素的环境影响等方面取得了明显进展^[89~108]。王起超等对东北、内蒙古自治区东部煤中微量元素分布规律进行了研究^[101]。王运泉等对煤中微量元素的赋存和燃烧产物进行了研究^[97~99]。冯新斌等，曾荣

树等,张军营等对贵州晚二叠世煤中 Hg, As, Sb 和 F 等有害元素分布特征的研究,表明 Hg, As, Sb 主要存在于硫化物矿物中^[107-110]。任德贻等初步提出了煤中有害微量元素富集的 5 种成因类型,即陆源富集型、沉积的生物作用富集型、岩浆热液作用富集型、深大断裂-热液作用富集型和地下水作用富集型^[111,112]。丁振华等对黔西煤中砷等微量元素的赋存状态进行了详细研究^[113]。黄文辉等系统总结了山东、淮南等矿区晚古生代煤中硫及伴生元素分布特征,指出高硫煤中富集 As, U, Mo, Ni 和 Zn 等有害元素,As 主要赋存于硫化物中,U 的富集与海水有关^[114,115]。

秦勇等、唐跃刚等、代世峰等对煤田中微量元素的含量、赋存状态及其在洗选加工过程中的习性进行了研究^[116-118]。煤炭科学研究总院北京煤化学研究所对我国不同时代、不同地区的 441 个煤矿的 1018 个煤样(以煤层煤样为主)进行了 31 种微量元素的抽样调查,成为《中国煤种资源数据库》重要组成部分,较为全面地反映了中国大、中型煤矿煤中微量元素分布的基本特征。2000~2003 年中国煤田地质总局组织中煤第一勘探局、江苏煤田地质研究所和中国矿业大学开展“中国洁净煤地质研究”,其中包括“中国煤中主要有害微量元素的分布特征和赋存规律”的内容。除补充采集了一批新的煤样外,为了定量评价煤炭的洁净趋势,筛选出煤的灰分、硫分及砷、汞等 11 种潜在有害元素作为评价指标,量化了它们在煤中环境标准含量限值,提出了煤中有害元素潜在污染综合指数的概念,对煤炭洁净评价的方法进行了有益的探索。

代世峰等、丁振华等对煤中砷的研究^[119-120];李生盛等、代世峰等对煤中铂族元素的研究^[121-122];雒昆利等、代世峰等、郑宝山等对煤中氟的含量及其与地方流行病氟中毒的关系进行了讨论^[123-125]。在地质成因方面,代世峰等在煤中微量元素富集的低等生物作用、低温热液流体作用和同沉积火山灰作用等方面进行了系统的研究工作^[126-130]。徐文东通过对华北某大型燃煤电厂原料煤以及燃煤各级产物的研究,发现由于极细颗粒在燃煤过程中的粘结,减少了细飞灰的比例,按气态、PM_{2.5}、PM₁₀ 的分类对有害元素潜在环境影响进行了评估^[131]。唐跃刚等按照储量权衡的方法,对开滦矿区煤中微量元素的含量进行了评价^[132]。代世峰等对黔西晚二叠世煤中微量元素的含量和分布特征进行了研究,对黔西煤中 As, Hg, F 等有害元素进行了客观评估^[133]。唐修义和黄文辉在系统总结国内外煤中微量元素地球化学基础上,结合自己的实际工作,出版了《中国煤中微量元素》的专著^[2]。

总体而言,可以看出煤中微量元素的研究主要体现在 6 个方面。

1.2.1 关于煤中微量元素的丰度

在这方面,美国、澳大利亚、英国等发达国家的研究广度和深度均胜于我国。国外研究者曾试图研究煤中微量元素的丰度的本国及世界平均值,但各学者所依据的资料都很有有限,资料主要还是来源于美国、澳大利亚等研究程度较高的国家。

近 30 多年来,我国已有相当多的单位和个人参与分析研究煤中微量元素,但主要集中在华北石炭-二叠纪和西南二叠纪煤产地。很多学者先后发表过全国煤中微量元素的数据。虽然各研究者所依据的测试分析样品数有限,但还是从总体上反映了我国煤中微量元素含量的丰度。

就我国而言,部分学者对不同煤田、不同煤种、不同时代的、全层及分层样中的微量元素含量的丰度均有所研究。但是我国煤炭资源分布广泛,煤田地质条件较复杂,与国外

相比,我国煤具有自己的煤田地质特点,煤中微量元素的迁移、富集、异常区的分布可能具有自己的特色。研究分析我国煤中微量元素是一项艰巨浩大的系统工程,还需要大量的测试分析数据,还需要系统大量采样分析工作。

1.2.2 关于煤中微量元素的成因、成因模式、赋存状态

煤中微量元素的富集受多种因素和多期作用控制,往往是多因素叠加的结果。一些学者开始注重低温热液流体作用下煤中微量元素的地球化学行为,把流体动力学的原理应用于煤中微量元素富集成因的研究中^[126,129,130]。注重流/岩反应、流/流反应以及沉积有机物自身的有机反应、有机物-水-岩石多相反应和有细菌参与的生物有机化学反应。

对煤中微量元素的形成机理在绝大多数的研究报告中和发表的论文中均涉及。绝大多数学者的共识认为:影响煤中微量元素迁移、富集的因素很多,包括成煤植物的种类、成煤环境、泥炭沼泽的环境条件、煤化过程中的各种热液活动、煤与围岩的物质交换等。

煤中微量元素既可以参与到煤结构中去,也可以呈吸附状态或呈单矿物出现。不同学者针对不同样品的不同微量元素做过研究。如 Dreher 和 Finkman 等在分析美国怀俄明州煤中硒时,分为水溶态、离子交换态、黄铁矿结合态、细分散硫化物和硒酸盐结合态、粘土和硅酸盐结合态、有机态^[134]。Querol 研究西班牙煤时,将煤中微量元素的赋存状态分为水溶态、离子交换态、碳酸盐及氧化物结合态、有机态和硫化物结合态^[53]。Swaine 研究了煤中元素的有机结合问题,认为煤中元素可以与 ($-\text{COOH}$), ($-\text{OH}$), ($-\text{SH}$), ($=\text{NH}$) 相结合^[32]。Gluskoter 等计算了煤中元素的有机亲和指数 (OAI),间接来表述微量元素与煤有机质的结合状态^[8]。Finkelman 等根据自己多年来的研究并结合他人的研究成果,提出了 25 种元素的主要赋存状态^[135]。王运泉等研究了晋城矿区和梅田矿区煤中 As, Cu, Pb, Co, Ni, Cl, Mn, Br 等元素的赋存状态,发现大多数元素具有一种以上的赋存状态,不能简单地用亲有机和亲无机来划分^[136]。代世峰等将煤中微量元素的赋存状态分为水溶态、离子交换态、有机态、碳酸盐结合态、硅铝化合物结合态、硫化物结合态^[1,129]。

在现有的测试技术条件下,对煤中微量元素赋存状态的检测较为困难。现在采用的方法一般都是间接检测,还没有一种行之有效的直接检测方法,更谈不上某元素在各种赋存状态中所占的比例。

1.2.3 关于煤中微量元素的检测分析技术

由于煤中微量元素的平均含量较低,加上煤本身不均匀的自然特性,以及煤组成的复杂性,给煤中微量元素的定量定性检测带来很大困难。煤中微量元素的定量定性检测主要靠先进的仪器分析方法。在“Analytical Methods for Coal and Coal Products”一书中对煤中微量元素的测试方法和有缺点等进行了详细介绍,如仪器中子活化分析 (NAA),火花源质谱法 (SSMS),X 射线光电子能谱 (XPS),原子吸收光谱法 (AAS)。等离子体技术的应用,使电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES),电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS) 等技术已成为一类分析煤中微量元素的有效方法。X 射线荧光光谱法 (XRF)、质子诱导 X 射线发射光谱 (PIXE) 等 X 射线非破坏性检测技术也得到应用。此外,粉末光谱法、旋光光谱法、荧光光谱法、穆斯堡尔谱仪等技术也是采用的分析方法。化学方法和电化学方法在分析煤中微量元素时一般很少使用,只是在检测煤中元素含量相对较高时尚在应用。

由于特定的仪器往往对一些特定的元素检测灵敏度较高,各种仪器有其适宜的检测范围,不同的元素有其适宜的检测仪器。所以研究不同的元素时常选用不同的检测手段。有些元素还需要特殊的处理技术。

对煤中微量元素的定量定性检测,样品的前处理往往比检测技术本身还重要。目前国内主要有以下几种方法:①封溶坩埚直接消解法;②氧弹燃烧吸收法;③低温灰化法。有学者建议尝试使用微波萃取高效液相色谱-等离子体-质谱(HPLC-ICP-MS)联用技术,溶剂萃取与离子交换树脂相结合的分选技术等应用于煤中微量元素的定量定性检测。

SEM-EDX(扫描电镜-能谱)等微束分析技术可被用作煤样的微区成分分析,这种技术对煤中微矿物的发现及其赋存状态的研究具有重要的作用。

微量元素的赋存状态的研究方法可以分为直接法和间接法两种。①间接方法包括浮沉实验、单组分分析、逐级化学提取、低温灰化+X射线衍射、数理统计分析。②直接方法包括光谱分析、电子微探针(EMPA)和扫描电镜-能谱分析(SEM-EDX)等显微分析法。激光烧蚀电力耦合等离子体质谱、离子探针和质子探针等高精度微区分析技术是煤中微量元素赋存状态研究的重要方法。

虽然国内外对煤中微量元素的赋存状态的研究已经取得了相当多的成果,但这方面的研究还远远不够深入,有待于新的检测手段和技术的发展。

1.2.4 关于煤中微量元素研究的应用及研究意义

煤中微量元素的地球化学指相作用。微量元素的含量及特性可以探讨煤田地质的许多问题。微量元素可作为煤层对比的标志;微量元素对煤炭开采、加工利用(选煤、洗煤、型煤、水煤浆、燃烧、焦化、气化、液化)都会产生影响。人们最关注的一是资源利用,二是环境污染。

煤中微量元素在绝大多数煤中的含量较低,同时在煤中的分布不均匀,所以要发现有商业开发价值的并非易事。但也有在少数特殊地质条件下微量元素的含量达到工业品位。此外,在加工利用中的产物中可能富集,达到综合利用的水平。

由于煤的开采量和利用量很大,在其过程中从煤中释放到环境的毒害元素能够长期积累,运移,缓慢地造成危害。对矿区、用户及城市造成环境污染。煤烟型地方病的存在、电厂附近居民发生的中毒事件、空气中烟尘的污染。

1.2.5 关于研究对象、角度的变化,向其他学科渗透发展

不同学者从不同角度研究煤中微量元素。煤田地质勘探工作者主要研究煤产地原地煤中的微量元素特征;从事煤炭加工利用的学者主要研究燃烧体系和燃烧产物等煤转化过程中地球化学效应;从事地球化学的学者主要研究矿区或井田范围内煤中的微量元素的迁移变化规律,而环保工作者则重点关注空气中煤粒微量元素的环境地球化学特征;医学工作者则重点关注煤中微量元素在人体、动物中的生物化学行为和作用。

煤中微量元素的研究已向其他学科(医学、环境科学、煤化学、农业科学等)渗透、交差,形成多门类的交叉的边缘学科。如与医学结合,形成医学地质(地理医学)。它主要是以与人类和动物有关的,探索其来源、迁移、富集及其环境和健康的效应。煤中微量元素污染空气、水体和土壤,危及动植物和人体健康。在捷克一电厂排放过量的砷和铅引起儿童骨骼生长缓慢;前苏联一电厂工作人员因吸收过量铍,引起肺部发生病理变化。在我国一些地区因生活用煤,造成“煤烟型砷中毒”、“煤烟型硒中毒”、“煤烟型氟中毒”

等地方病较为严重。此外，煤的放射性污染在个别地方也存在。

由于大多数煤中微量元素的含量较低，且直接影响人体健康的实例极少，所以一般不会引起人们的关注。但是由于煤炭的开采量和利用量很大，在其过程中从煤中释放到环境的毒害元素经生物链的作用能够长期积累，运移，最终造成危害。对这方面的研究，特别是在国内的研究甚少。

与环保的结合，出现了“煤颗粒学”的研究。对大气中煤颗粒的识别与研究，有利于环境污染源的控制和治理。同时，对于预防呼吸道疾病也有利。

煤中一些有益元素，如稀土元素对于农作物生长，一些毒害元素，如重金属元素，对于土壤和农作物不利。但对原地煤产区（煤田），煤中微量元素的迁移、富集、变化，对土壤、农作物的吸收和影响。形成了生态学、农业科学的结合。

如何实现整体上的衔接，研究整个过程中的迁移变化特征，实现从原地煤到加工利用以及所影响的整个空间范围的整体研究，统一标准和规范，实现优势互补、资源共享，有待于时间、技术手段的完善、社会经济的发展。

1.2.6 关于评价、评价体系

对煤中微量元素含量及其影响的评价目前研究较少。一部分学者采取谨慎的态度，给出了煤中微量元素的含量变化范围。一部分学者利用最小值、最大值、算术平均值、几何平均值、标准差、变异系数、富集系数等参数来描述评价煤中微量元素特性。任德贻（未发表）等采用储量权重的方法计算煤中微量有害元素的丰度和分布特征，为正确认识煤中有害元素提供了新的思路。此外，煤中微量元素具有量小、分布不均、赋存状态多种多样的特点。由于受经费、时间等因素影响，一般样品数量较少。一般正常值与异常值的关系，煤中某种元素的背景值情况，数理统计方法的使用范围，分析测试方法的选择合理性就有可能受到制约。

煤中微量元素种类多，现有的检测分析手段多。一种检测手段对一些元素的测值是可靠的，而对另外一些元素的测试可能就不适宜。目前，我国对大多数煤中微量元素的采样与测定尚无国家标准，这需要研究人员在工作中探索，以找到最合适的测试方法，所以难免出现基础不一，其测试值的对比性和可信度就可能受到质疑。美国在这方面的情况要好些。一是他们的检测手段较先进，二是他们的数据较多，样品相对较系统，能够区分一般正常值与异常值，发现异常富集区范围，掌握富集程度，确定富集因素。而这些工作没有广泛大量的取样测试工作是难办到的。

煤中微量元素及其在利用过程中对环境的影响一般定性的表达，没有一个定量的轮廓。而这涉及原地煤、开采、储存、运输、加工、燃烧以及深加工过程中微量元素的迁移、富集、转化情况，涉及对水体、土壤、大气、工业设备、对人体及生态环境的显著的和缓慢潜在的影响和影响程度以及范围等。

如何寻找一个相对科学全面的评价指标和建立一套合理的评价体系，是煤中微量元素对环境影响的一个重要潜在的发展方向。

1.3 中国煤中微量元素研究的不足和潜在研究的切入点

(1) 我国学者对煤中微量有害元素的研究很不均衡，研究程度较高的有华北的东部

和中部、云南、贵州、四川以及东北个别煤田，部分学者也对西部地区的部分矿区煤中微量元素进行了研究，积累了不少煤中有害元素分布的基础数据，掌握了一些有害元素的局部的富集规律。但总体而言，全国积累的系统研究数据较少，并且多数集中于煤中微量元素高异常区，也容易使人产生误解，认为中国煤中有害元素普遍偏高。因此，要全面评价我国煤中微量元素的含量及其环境效应，充分合理地利用我国丰富的煤炭资源，已有的研究成果和数据显然不足。全面准确地评价我国的煤中微量元素含量及其对环境的影响，必须既有针对性又要全面地开展研究工作。

值得特别关注的是，虽然对西南地区煤中微量元素（特别是潜在的有害微量元素）研究较多，但同同西南地区丰富的煤炭资源相比，这些研究尚不能反映西南地区煤中微量元素的丰度、赋存状态和地质成因。另外，对西南地区煤中微量元素的研究缺乏时空上的对比研究，时间上表现为不同聚煤时代煤中微量元素的差异，空间上表现为不同省市或聚煤区煤中微量元素的丰度和赋存状态的各异。

就西南地区而言，对四川盆地（包括四川和重庆地区）煤中微量元素的调查研究开展的极少，四川盆地产煤时代多，特别是晚三叠世煤系地层分布广，是我国中生代大型聚煤盆地之一。其盆地的形成和发展演化有其特定的历史。对四川盆地这个特定地质背景下煤中微量元素的调查研究，也具有重要的理论意义。

(2) 对煤中有害微量元素的来源和富集机理的研究显得十分薄弱，特别是在有机质聚积、成岩、各种变质作用、热液作用过程中煤中有害微量元素的富集机理及其地质背景探讨等方面显得尤为不足。对源岩、围岩、岩浆热液活动产物的地球化学研究有待深入。我国黔西、滇东、湘南等地岩浆、构造热液作用是导致局部地区煤中有害元素富集的主要因素，华北地区区域岩浆热变质作用是决定煤级分布的主因，但它们对煤中有害微量元素富集的影响研究甚少。所以从含煤盆地（煤产地）所处的区域地质、地球化学背景和地质发展史等角度进行理论总结，归纳出煤中有害元素富集的成因类型或地质模式，尚须深入研讨。

(3) 由于煤中微量元素成因的多样性导致它赋存状态的复杂性，对煤中有害元素的赋存状态研究难度大，主要是因为测试手段还不够先进和完善，尚未采用国际上先进的离子探针质谱仪、质子探针、微区同位素分析等技术，以至对一些微量元素的赋存状态及其成因难以深入论证。

(4) 对煤中微量有害元素富集的主要载体-煤中微矿物，尚须进一步结合并加以研究。煤中微矿物的来源及其所反映的地质地球化学背景比较复杂，值得深入研究。

低温热液流体运移对煤中物质，特别是煤中微量元素的影响及其作用尚不明确，对流体动力学的模拟和示踪技术尚需深入探讨，对侵入煤层中的不同性质的低温热液流体的来源需要深入探讨。

(5) 如何正确评价煤中潜在有害微量元素的环境效应是一个前瞻性研究课题。煤中潜在有害微量元素到底富集到什么程度才能对环境造成危害；煤中有害微量元素的含量相同，如果赋存状态不同，对环境是否会造成相同的影响；在含量和赋存状态方面，煤中有害微量元素对环境的影响孰轻孰重；这些问题都值得进一步探讨和研究。

从地球化学角度，研究微量元素在煤中潜在有害微量元素的赋存特征、富集机理及其在表生环境中的迁移规律和环境效应，对预防有害元素对环境和人类健康的影响，对保护

生态和人类生存环境具有理论和现实意义。煤中微量元素地球化学的研究已成为能源和环境科学的热点，是国际上的前沿课题之一，也是 21 世纪实现环境保护与可持续发展的必然要求。本次研究以国家自然科学基金重点项目“中国煤平均化学成分及煤中有害微量元素有机物地球化学（编号 40133010）”为依托，在经费保证、研究可行的前提下，根据国家课题任务的要求，选择中国西南地区（云南、贵州、四川和重庆）为重点研究对象，力图对煤中微量元素的地球化学行为和地质成因进行深入而系统研究，为煤炭的洁净利用提供理论依据。

1.4 研究路线、主要工作量和主要创新点

1.4.1 研究的技术路线

研究思路按照①充分收集国内外已有文献，分析他们的学术观点和思路、②进行研究区野外地质调研和各种样品的系统采集、③样品的预处理（煤岩学样品和地球化学样品）、④进行室内的精密测试、并对同一元素进行不同测试方法的重复检验、⑤多学科综合分析。具体技术路线见图 1.3 所示。

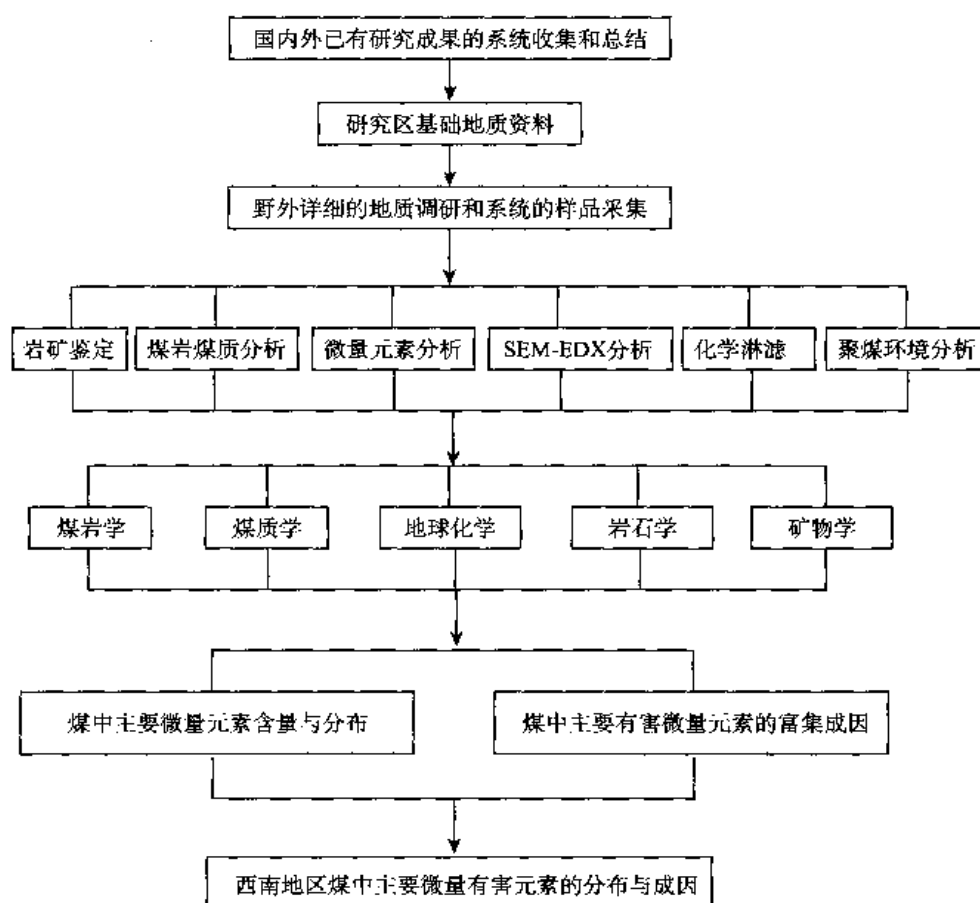


图 1.3 技术路线

Fig. 1.3 Technical way of research

1.4.2 主要工作量

本次研究的主要工作量如表 1.1 所示。

表 1.1 主要工作量
Table 1.1 The main work of this study

项 目	实验内容或目的	工作量	完成者
野外采样	煤（全层样、分层样和钻孔样）、夹矸、顶底板样	627 个	李大华、杨光荣等
组分观察、定量	块煤光片：煤分层的定量与观察	85 个	李大华
	粉煤光片：煤全层的定量与观察	124 个	李大华、杨光荣等
显微照相	特征组分和煤成因的结构和构造标志	152 张	李大华
煤质分析	形态硫的测定和煤的工业分析	554 个	李大华、重庆煤田地质研究所
X 射线衍射分析	煤样、顶底板样、岩石样	38 个	李大华、重庆煤田地质研究所
扫描电镜及能谱分析	显微组分及矿物	30 小时	李大华、石油勘探开发研究院
冷原子吸收光谱分析	Hg	452 个	李大华、中国预防医学研究院环境卫生研究所、核工业北京地质研究院
等离子体质谱分析	大部分微量元素	553 个	李大华、核工业北京地质研究院
仪器中子活化分析	REE, U, Th, As, Se, Br 等 28 种元素	553 个	成都理工大学、李大华
化学淋滤试验	元素的赋存状态	18 个	核工业北京地质研究院、重庆煤田地质研究所、李大华
浮沉试验	元素的赋存状态	32 个	核工业北京地质研究院、重庆煤田地质研究所、李大华
X 射线荧光光谱	煤中的常量元素	248	核工业北京地质研究院、李大华

1.4.3 主要创新点

(1) 系统研究了西南地区（四川、重庆、贵州和云南）煤中 12 种主要有害微量元素（包括 As, F, Hg, Be, Cd, Cl, Cr, Tl, U, Pb, Se 和 Th）的含量和分布特征，分析了它们的赋存状态和地质成因，为煤的洁净利用和环境评估提供了基础地球化学资料和依据。

认为西南地区煤中 As 的含量均值为 4.57 $\mu\text{g/g}$ ，贵州西南地区虽然局部地区煤中 As 的含量很高，但高砷煤的分布非常局限，均为不可采煤层，并且高砷煤中砷的来源主要与热液流体有关。

西南地区煤中氟含量的算术均值为 152.23 $\mu\text{g/g}$ ，煤中氟主要以无机状态存在。

煤中 Be 含量较低时，主要以无机状态存在；煤中 Be 含量为正常值时，Be 表现出有机和无机亲和的双重属性，有机和无机结合态的量相当；当煤中 Be 富集时，主要表现为有机亲和特征。

西南地区煤中 Cr 的算术均值为 50.16 $\mu\text{g/g}$ ，Cr 的高背景值主要和陆源区母岩有关。

西南地区煤中 U 的含量均值为 $8.26 \mu\text{g/g}$ 。西南地区煤中 U 的富集有 5 种类型：陆源供给、局限碳酸盐台地型煤、锆-铀-煤共生矿床、硅质低温热液流体、同沉积火山灰。

(2) 发现贵州晴隆矿区上二叠统含煤岩系 8 号煤层中 Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, U, Zn 和 Zr 等元素异常富集（而 As 和 F 的含量不高），该煤层中 Hg, Mo, Ni, Pb, Se 和 Zn 元素主要赋存在低温热液成因的黄铁矿脉中；Cr 和 Zr 可能与康滇古陆陆源碎屑供给有关；表明低温热液流体和陆源碎屑供给对该煤中主要微量有害元素的含量和赋存特征起了决定作用。

(3) 在贵州晴隆矿区晚二叠世 K6 煤层中发现了受火山灰影响的“集合体”，进一步证实了这种“集合体”在煤层中是存在的；根据火山灰在“集合体”中的形态，划分为 4 种结构类型，并首次在该煤中发现了含量较高的斑铜矿，属于基性火山灰成因。

2 中国西南地区的地质背景

在充分收集研究区地质背景研究资料以及众多专题研究报告基础上,结合本次大量和详细的野外实际考查,对研究区所处的大地构造位置、含煤地层、岩浆热液活动等基础地质状况进行了简介。

2.1 研究区所处大地构造位置

研究区在全球构造中处于特提斯构造域与太平洋构造域的交接复合部位。东部为华南板块,西部为冈底斯中间板块,北以城口-房县断裂带和玛沁-略阳断裂带为界与秦岭碰撞山系相邻,西以雅鲁藏布江缝合带与印度陆块相隔,东南以南盘江断裂带与华南褶皱系分界。龙门山断裂带和下关、红河一线以西则分别为松潘-甘孜褶皱山系和三江碰撞山系,即处于欧亚板块与冈瓦纳板块相碰撞的结合带,在碰撞过程中,分属上述两大超级构造单元的扬子、印支、保山、腾冲、印度等板(陆)块分期依次相继启开碰撞,使该区地质构造极为复杂。

2.2 含煤地层

西南三省一市的含煤地层东、西南差异很大,可划分为扬子区、华南区、巴颜喀拉秦岭区和藏东滇西区等4个一级地层分区(图2.1)。

西南地区地层由老至新简述如下:

2.2.1 震旦系

在重庆城口县的修齐、复兴、高燕一带的震旦系上统陡山沱组中产石煤,在黔北地区也产石煤。在城口地区,石煤产于陡山沱组炭质页岩之顶,锰磷矿之底,厚达10 m左右。据本次在修齐新红观测,石煤(俗称岩炭)厚12.5 m,顶板为灰岩,底板为炭质泥岩。石煤外观似炭质泥岩,质硬,呈层状,似层状,断口参差不齐,含较多钙质结核。

2.2.2 寒武系

寒武系下统下部在川东北(水井沱组)及黔东南(牛蹄塘组)含有石煤,在巴颜喀拉秦岭地层区的广元以北至汶川一带(邱家河组)局部含石煤。据在城口高楠采样观察,石煤(俗称沙炭)可分为上、下两个分层(图2.2A)。厚度变化大,常呈鸡窝状。邱家河组由三段含炭质板岩与薄层状结晶灰岩的类复理石层和三段厚大的结晶白云岩层相间而成,石煤即产于类复理石层中,构成3个石煤组,每个石煤组有1~2层石煤,煤层呈透镜状、豆芽状产出,厚度及煤质变化均较大。据本次在青山房石采样观察,石煤分为二个分层(图2.2B)。

2.2.3 奥陶系

奥陶系中统在贵州铜仁黑岩和岭巩水屋等含石煤。