

專 題 綜 合 評 述

煤中鎳的地球化學研究概況

中國科學技術情報研究所

1960年2月

煤中锆的地球化学研究概况
(专题综合评述)

*

中国科学技术情报研究所編輯出版
北京朝内大街117号

北京外文印刷厂印刷 全国各地新华书店发行

787×1092 1/16 1 14/16印张 32000字

1959年5月北京第1版 1959年5月北京第1次印刷

印数: 00001—00500

科研版: 2 -00409

定 价: 0.35 元

前 言

电子学、自动装置和遥控机械学的发展是与利用半导体有关的，近年来，随着科学技术的日益发展，半导体科学得到了飞速的发展。半导体的使用范围很广，而且日益扩大。使用半导体就能大大节省资金，为技术发展开辟广阔前途。

目前已知的半导体原料有数十种，包括许多元素、合金及化合物等，但应用的最广的为锗。在煤中都普遍发现有锗，含锗较富的煤可以成为锗的极重要的巨大来源之一。

近年来，各国都开展了有关煤中锗的研究，并有所报导，在我国，也正在开展这项工作。本文的编写就是为了便于研究者们在工作中参考。

在本文中根据一些主要文献归纳成几个专门问题来进行叙述。

限于编者的水平和时间，错误在所难免，敬希读者提出宝贵的意见。

目 录

一、煤中锆的地球化学研究主要文献概述.....	(1)
二、煤中的锆与煤岩成分的关系.....	(4)
三、锆与煤的灰分的关系.....	(6)
四、锆在煤中存在的形式.....	(10)
五、煤中锆的聚积方式和聚积来源.....	(13)
六、锆在煤层中的分布特性.....	(15)
七、煤中锆的研究任务.....	(18)
参考文献.....	(18)

一、煤中锆的地球化学研究主要文献概述

在叙述一些专门问题之前，先概述一下各研究者的工作概况

还在1895—1896年，A.居列逊就研究了煤中的稀有元素，分析了煤灰的挥发部分，并确定煤灰中有许多稀有元素富集，但是他没有发现煤灰分中有锆。

V. M. 戈尔德斯密特进行了锆的地球化学的研究，他研究了許多德国和英国的煤产地，（1930—1933），除了研究烟煤的灰分以外，他还研究了褐煤和泥炭的灰分，发现在褐煤和泥炭的灰分中也有锆的聚积，但是比在烟煤中要少得多。他认为，煤中锆的含量大部分与煤本身有关，仅仅只有一小部分与混杂物质有关，因此，灰分越低，则煤灰中锆的含量越高。

W. 福克斯（1935）进行研究德国褐煤灰中的稀有元素，作者只指出了煤中锆的存在，而没有进行锆含量的定量测定。

1935年，G. 摩尔根和G. 戴维斯研究了含大量锆（达1%）的诺尔特胡勃利安（英国）煤，在研究时发现，在各种煤样中，锆的含量变化很大。G. 摩尔根认为这是由于锆矿物含量的变化所致。作者推测，锆在煤中部分成为硫化物，部分成为氧化物，但是他没有来证实自己的推测。

T. 庫克（1938）主要是对澳大利亚煤的挥发部分进行了大量的研究，研究了澳大利亚石炭二迭纪烟煤的灰分。澳大利亚煤灰中锆（和铀）的含量较G. 摩尔根和G. 戴维斯所研究的英国煤的煤灰中的含量要低得多。但是在所有的煤样中这二种元素都存在。在锆最富集的煤灰中， GeO_2 的含量为0.034—0.041%。塔斯马尼亚中生代烟煤煤灰中 GeO_2 的含量为0.005%。而在第三纪褐煤的煤灰中，只有锆（和铀）的痕迹。

在苏联，1933年，全苏矿物原料研究所矿物研究室首次研究了苏联煤中的锆。在頓巴斯西部进行了系统的研究，在许多标本中发现锆很富集。頓巴斯东部的无烟煤区没有进行研究（B. A. 齐尔伯明茨、A. K. 魯桑諾夫、B. M. 科斯特里金）。

1935年，继续研究頓巴斯西部煤中的锆，继续研究煤层平均煤样、焦炭化学加工产品、煤灰、煤烟和炉渣中的锆。所进行的煤层平均煤样的研究是很有意义的，可以得出结论：在某些煤层中，在一定间隔上可以发现高含量的锆。

除了頓涅茨煤田西部以外，B. A. 齐尔伯明茨还研究了高加索煤产地的煤，以及分析了许多煤产地的陈列标本。

B. M. 科斯特里金（1939）研究了烏拉尔煤中锆的含量，研究了244个煤样。在244个煤样中，有34个煤样锆的含量高，为0.1—1.0%，大部分为木質煤。B. M. 科斯特里金进行很大规模的试验，在頓巴斯焦炭苯玉厂的焦油废液中提取锆。

頓巴斯煤中锆的富集，B. A. 齐尔伯明茨试图用煤田的构造来解释，认为煤田边缘部分小褶皱地区锆的含量最高，而主要背斜区（中央地区）锆的含量最低。B. M. 拉屯斯基（1946）指出，B. A. 齐尔伯明茨等对頓巴斯所指出的锆的富集与煤田构造的关系，在庫茲巴斯情况下没有得到证实，对待这个问题是应该十分谨慎的。而认为頓巴斯西部煤中锆含量的变化，是由于各地区煤中镜煤含量的不同，或者是镜煤中锆的含量的不同所造成的。

B. A. 齐尔伯明茨试图根据外部特征来划分出富锆的煤，他们认为，只有在烏拉尔煤中能观

察到可作为特征的外貌标志，烏拉尔煤是亮煤—鏡煤，常常保存碳化木質部結構。B. A. 齐尔伯明茨叙述了许多原因，每一种原因都能导致鎘在煤中聚积，但他沒有說出那一种原因較为主要，他們沒有提出煤中鎘的成因的假說。

A. И. 叶戈洛夫和 C. K. 加里宁研究了哈薩克斯坦煤中的鎘 (1940)，研究了500个样品，采自35个煤产地，这些煤产地的时代屬於下石炭紀、二迭紀、下和中侏羅紀、上白堊紀和第三紀。分析了木質煤、褐煤、烟煤和半无烟煤。在35个煤产地中，只在11个煤产地中發現有鎘 (表1)

哈薩克斯坦煤中鎘的含量

表1

(据叶戈洛夫和加里宁, 1940)

煤产地	时代	煤的类型	灰分%	灰中鎘的含量%
克兹尔奥尔达州巴依霍热	上Cr	木質煤	1.56	0.1—0.5
克兹尔奥尔达州薩依斯, 吉里也夫	中J	褐煤	5.00	0.1
阿克秋宾斯克州唐克果—别尔根	中J	褐煤	6.00	0.05—0.1
阿克秋宾斯克州彼斯泰尼克	中J	褐煤	6.60	0.05—0.1
阿克秋宾斯克州德热尼斯卡	中J	褐煤	8.30	0.01—0.05
南哈薩克斯坦州察克拉恩	下J	褐煤与烟煤之間	12.50	0.005
南哈薩克斯坦州庫姆桑	下J	褐煤	12.50	0.005
阿克秋宾斯克州西巴也夫斯克	中J	褐煤	16.30	0.01—0.05
阿克秋宾斯克州別斯庫巴	中J	褐煤	17.00	0.01—0.05
阿克秋宾斯克州罗特尼克	中J	褐煤	18.30	0.01—0.05
阿克秋宾斯克州阿納斯塔西也夫	中J	褐煤	18.50	0.008

A. И. 叶戈洛夫和 C. K. 加里宁同意 V. M. 戈尔德斯密特所指出的，最高含量的鎘是在灰分最低的煤中。如巴依霍热煤产地的木質煤。随着灰分的增高，鎘的含量有规律地降低，而在灰分19%以上的煤中，沒有发现鎘。

根据所进行的研究，A. N. 叶戈洛夫和 C. K. 加里宁認為，在哈薩克斯坦古生代煤中，鎘不富集，通常哈薩克斯坦古生代煤的灰分很高，但是不能用灰分高来解释古生代煤中沒有鎘，因为甚至在低灰分的古生代煤 (卡拉干达，埃基巴斯土茨) 中也沒有发现鎘。哈薩克斯坦中生代煤中鎘最为富集。他們指出，在砂岩和泥質岩中找到的煤的薄层和透鏡体以及个别的煤块中，发现鎘的含量較高，他們認為这是由于煤由围岩和循环的溶液中吸附鎘，而将鎘聚积在較小的容积内所造成的。

正如 B. M. 拉电斯基 (1946) 所指出的，对于含量高于 0.005% 的鎘只在 11 个煤产地中發現这一点表示怀疑。在与其他研究者的資料对比时，对这些研究的正确性更值得怀疑了。例如，A. И. 叶戈洛夫和 C. K. 加里宁在馬梅特煤产地沒有发现鎘，可是 B. A. 齐尔伯明茨指出該煤产地的灰分中鎘的含量为 0.1—1.0%。

B. A. 拉电斯基認為，煤田和煤产地中鎘的富集与其他質时代无关。例如，頓巴斯和胡馬林煤产地，在时代上是不同的，但都是富鎘的，而在时代上較接近的叶戈尔辛斯克和契利亚宾斯克煤田，是貧鎘的。因而，在各地質时期，对各煤田和煤产地說来，有利于鎘聚积的条件是各种各样的。

B. A. 拉电斯基 (1946) 在自己的論文“煤中的鎘”中很詳尽地总结了1946年以前关于煤中鎘的研究工作。

B. A. 拉电斯基进行研究烏拉尔、高加索和庫茨巴斯具有工业价值的大的煤产地。除了直接

采自煤产地的煤样外，还研究了庫茲巴斯許多煤层的平均煤样以及許多煤产地的陈列标本。在文中叙述了高加索胡馬林煤产地煤中鋅的測定資料。如B. A. 拉屯斯基（1946）所正确指出的，所有煤中稀有元素的研究工作都沒有考虑到煤的煤岩成分。而作者在研究时考虑到了煤的煤岩结构。高加索胡馬林煤产地的煤主要是由亮煤分层組成，与薄的用肉眼勉强可見的炭質和泥質頁岩的薄层和鏡煤透鏡体互层。根据这种煤的研究，可以得出关于煤中鋅的分布問題的結論，因而能得出关于煤中鋅的成因問題的結論。

除了高加索胡馬林煤产地的煤以外，B. M. 拉屯斯基还研究了直接采取的契利亚宾斯克和叶戈尔辛斯克煤田的煤样中的鋅，以及陈列館內各煤产地的煤样。文內（1946）列表叙述了各煤产地煤中鋅的含量。

B. M. 拉屯斯基的一些研究結果，在各有关問題上都將分別談到，这里就不再詳細叙述了。

A. J. W. 黑德利（1953）进行研究煤中鋅和其他元素的研究，指出煤中鋅的聚积情况是其他元素完全不同的。鋅集中在煤层的頂部和底部，在大多数情况下，煤层靠頂部和靠底部一时的地方，鋅最富集。为了說明这点，专门选择两层含鋅較富的煤层，对其頂、底部按每 $\frac{1}{4}$ 吋采一样进行分析。并进行鋅含量区域变化的研究，編制出了煤层二氧化鋅等值綫图。

J. E. 郝英（1955）研究了諾瓦斯扣坦煤田的煤，研究了主要煤层中鋅的含量，研究了煤层中鋅含量的縱向和橫向的变化。

在日本也进行了很多关于煤中鋅的研究（如：稻垣胜，1953，福恒胜，1955，伊藤尚和柳瀬健次郎，1956）。

A. B. 特拉文（1957）研究了苏联东部地区的煤，証明煤中鋅的富集与煤中鏡煤的含量之間有着直接的联系。A. B. 特拉文研究了煤中鋅的聚积与煤岩組份的关系。由于鋅在煤的岩石成因（岩相）类型中的分布是不均匀的，观察了沿煤层垂直方向和走向鋅的不均匀的分布。根据这些研究，得出了有关煤中鋅的聚积方式的結論。

A. B. 特拉文認為有根据推測，由于鋅由煤层上部携帶到增碳带，在煤层的氧化带金屬发生次生富集。而現在A. B. 特拉文正在研究鋅在煤矿床氧化带中的性状。

A. B. 特拉文指出了許多决定煤中鋅的含量和分布的地質成因因素。这些因素有找矿意义。認識和考虑它們，是順利找寻含鋅煤的必备条件。現在已經利用其中某些因素，在庫茲涅茨煤田煤产地的某些煤层中，根据初步資料，有助于查明在鋅方面的远景。这一种情况提出了从研究的观点重新来评价煤田在鋅的聚积有利条件方面的問題。

同时，A. B. 特拉文（1957）也指出了今后研究的某些任务。

C. A. 戈尔登、K. IO. 沃尔科夫和M. A. 門科夫斯基（1958）从1955年起开始进行鋅在煤中分布規律的地球化学的研究。确定了鋅的分布与植物資料在泥炭阶段的腐植化（成煤作用）的程度和条件的关系，以及与供給区和供給条件的关系。

根据所进行的研究，上述学者得出了結論，鋅在所研究的煤中成为两种形式：1) 成为与煤的有机物質有关的形式，成为鋅的腐植酸盐；2) 成为与煤的矿物部分有关的形式。与腐植酸一起跑到溶液中去的那一部分鋅属于第一种。并对所研究的煤样中鋅的这些存在形式作了大致的定量鑑定。

B. M. 叶尔紹夫（1958）研究了鋅与煤炭有机物質的关系的特性。根据所获得的关于在煤的吸附組份中沒有鋅的資料，B. A. 叶尔紹夫得出結論，煤中的鋅与有机物質的結合比吸附要堅固，最可能是化学結合，并成为鋅有机化合物。

在我国,关于煤中鎳的問題的报导是很少的。杜明达、梁天佑(1958)就鎳在煤层中的分布和其他一些問題,初步归納了一些有关材料作一簡略的叙述。

下面就几个專門問題分別来談談有关煤中鎳的地球化学研究的概况。

二、煤中的鎳与煤岩成分的关系

如B.M.拉屯斯基(1946)所指出的,过去所有的煤中稀有元素的研究工作,其中也包括鎳,在研究时沒有考虑到煤的煤岩成分。

V.M.戈尔德斯密特(1933)指出,鎳的富集可以作为低灰分煤、如亮煤-鏡煤的特点。V.M.戈尔德斯密特的这个說法,以后也为許多其他的研究者所証实。

B.M.拉屯斯基研究了高加索胡馬林煤产地的煤,胡馬林煤主要是由亮煤条带組成的,与薄的肉眼勉强可見的炭質泥質頁岩的条带和鏡煤透鏡体互层,在研究时考虑到了煤的煤岩結構,可以得到更好的資料来檢驗V.M.戈尔德斯密特的推測。

胡馬林煤的分析結果表明,鎳并不富集于亮煤-鏡煤中,鎳富集在鏡煤中。如表2所示。

鎳的含量与煤岩結構的关系
(据B.M.拉屯斯基, 1946)

表2

煤样号	煤 的 类 型	灰 分 %	灰分中 Ge 的含量, %	同一标本各部分 灰分含量的比例	同一标本各部分 Ge含量的反比例
21	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩的夾层	18.2	0.008	1.3	3.25
21	同上, 含較多的鏡煤	16.8	0.026		
46	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩的夾层	17.3	0.003	5.2	37.7
46	鏡煤	3.3	0.113		
54	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩的夾层	16.1	0.009	1.3	6.0
54	同上, 含較多的鏡煤	12.1	0.054		
55	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩的夾层	34.6	0.003	9.9	196.0
55	鏡煤	3.5	0.588		
160	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩的夾层	9.8	0.004	7.0	246.5
160	純鏡煤	1.4	0.986		

各煤产地的鏡煤可以通过各种方式形成, 因而可以解释鏡煤中鎳的含量的不同。

在鏡煤含量各种各样的亮煤-鏡煤中, 鎳的含量与鏡煤的相对含量相适应。

在胡馬林煤产地条带状煤中, 鎳在鏡煤中的富集特別明显, 如表3所示。

胡馬林煤产地煤样的逐层分析
(据 B. M. 拉屯斯基, 1946)

表3

編 号	煤 样 名 称	灰 分 %	灰分中 Ge 的含量, %
1	純鏡煤	1.44	0.986
2	鏡煤, 含薄的泥質頁岩的夾层	16.1	0.007
3	泥質頁岩夾层, 厚2公分, 含鏡煤包体	67.6	0.005
4	炭質頁岩夾层, 厚1公分	40.8	0.002
5	平均煤样	15.5	0.010

鎢的富集与鏡煤的含量有直接的关系,应当指出,炭質頁岩与灰分較高的、含肉眼勉强可見的小鏡煤透鏡体的泥質頁岩比較,炭質頁岩所含的鎢要低。

A. B. 特拉文 (1957) 研究了苏联东部地区的煤,証明煤中鎢的富集与煤中鏡煤的含量之間有着直接的联系。但是如初步观察所証明,不是在一切实鏡煤化物質中鎢的聚积都是最大数量的,最大数量的鎢主要是在那些在成煤作用泥炭阶段沒有遭受原始氧化作用的那一部分,是結構隱蔽或結構明显的鏡煤,往往是薄壁組織性質的 (表 4)。

某些煤的成因类型和某些拚分中鎢的含量
(据光谱分析資料, A. B. 特拉文, 1957)

表 4

編 号	煤田、煤区、煤产地	牌 号	煤 的 特 征	灰 分 %	Ge 含 量, %
1	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	Д	成因类型 I 的煤*	10.4	0.008 和 >
2	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	Д	成因类型 II 的煤	3.52	0.004—0.008
3	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	Г	成因类型 I 的煤	5.94	0.002—0.004
4	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	Г	成因类型 II 的煤	2.61	0.008 和 >
5	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	ПЖ	成因类型 I 的煤	7.08	0.008 和 >
6	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	ПЖ	成因类型 II 的煤	15.9	< 0.001
7	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	К	成因类型 I 的煤	12.09	0.008 和 >
8	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	К	成因类型 II 的煤	5.6	0.002—0.004
9	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	ПС	成因类型 I 的煤	9.28	0.004—0.008
10	頓巴斯, 克拉斯諾阿尔梅依区	ПС	成因类型 II 的煤	6.81	< 0.001
11	庫茲巴斯, 列宁区	Г	薄壁組織煤	2.80	0.002—0.004
12	庫茲巴斯, 列宁区	Г	与上述煤接触处的鏡煤	1.10	< 0.001
13	庫茲巴斯, 列宁区	Г	鏡煤	1.45	0.004—0.008
14	庫茲巴斯, 列宁区	Г	薄壁組織煤	4.73	0.004—0.008
15	庫茲巴斯, 列宁区	Г	孢子暗煤質亮煤	3.88	< 0.001
16	庫茲巴斯, 托姆-烏辛区	К	夾层中的鏡煤	2.05	0.004—0.008
17	庫茲巴斯, 托姆-烏辛区	К	夾层中的絲煤	17.92	< 0.001
18	丘尔摩—叶尼塞煤田, 烏林区	Б	絲煤	6.79	< 0.001

* 成因类型 I 与成因类型 II 比較, 是較还原的 (原生氧化較弱的) 和含树叶薄壁組織較多的煤。

胶质体 (десмит) 是植物組織最大凝胶化作用的产物, 常常在某种程度上受到原始氧化作用, 根据許多間接标志, 胶质体在鎢的含量上比未氧化的鏡煤 (煤中鎢元素的主要载体) 要低。在比較嫌氧条件下形成的、并含有較多未氧化的鏡煤化物質的光亮煤和半亮煤, 照例比在强氧化条件下形成的、含有大量原生氧化的植物物質的半暗煤和暗淡煤, 含有較多的鎢。典型的絲煤, 根据光谱分析資料, 不含鎢 (< 0.001%)。

鎢的可見系数和富集系数按如下的順序减小: 光亮煤—半亮煤—綫理状半暗煤—块状半暗煤—矿化暗淡煤—岩石 (表 5)。这与由光亮煤到暗淡煤, 甚至到岩石, 鏡煤含量的順序减少和灰分的增加有关。在煤层的岩石底板和頂板中, 以及在煤层內的矿物夾层中, 鎢很少找到。选煤时的尾煤也是如此, 在尾煤中只是有时才有, 显然这与在破碎煤和选煤时进入尾煤中的含鎢的硫化物有关。

从 J. E. 郝萊 (1955) 所作的表 (表 6) 中, 也可以看出鎢与煤岩成分的关系, 可以看出鏡煤及亮煤 (如許多炼焦煤) 含鎢較高, 亮暗煤及暗煤含鎢次之。

C. A. 戈尔登、K. IO. 沃尔科夫和 M. A. 門科夫斯基 (1955) 也指出, 按所含的鎢的数量, 煤岩类型按如下的順序排列: 亮煤、暗亮煤、亮暗煤、含凝胶化樹茎部分 (含鏡煤) 的暗煤、暗煤、腐泥煤、絲煤。在絲煤中实际上是沒有鎢的。

西西伯利亚各煤田煤岩成因类型和煤层岩石夹层中锆的相对可见系数和相对富集系数
(平均资料)

表5

系 数	光 亮 煤	半 亮 煤	纤维状半暗煤	块状半暗煤	与煤伴生的陆源岩石
6/a	91/134	131/198	25/74	31/98	4/48
F _B	0.7	0.6	0.3	0.3	0.1
B/6	2089/91	1581/131	208/25	116/31	4/4
F _K	23.0	12.1	8.7	3.7	1.0

附注: a——进行光谱分析的煤样总数
6——含锆的煤样数目
B——表示锆 Σ 含量的标准单位的总数
F_B——锆的可见系数
F_K——锆的富集系数

加拿大诺瓦斯扣坦省悉尼煤田哈密煤岩煤样Ⅺ—13, 带状拼分与锆之关系, 按岩性分段
(据 J. F. 郝莱, 1955)

表6

分段	时	灰分%	各 种 拼 分 %								灰中 Ge %	煤中 Ge ppm
			镜 煤	亮 煤 (亮)	亮 煤 (暗)	亮暗煤	暗 煤	丝 煤	半丝煤	不纯煤		
Ⅷ	6.6	30.80	14	16	—	43	25	—	—	2	0.005	14
Ⅶ	13.8	4.26	26	39	5	2	2	3	3	—	0.001	5
Ⅵ	10.1	2.26	21	48	7	9	5	5	5	—	0.004	1
Ⅴ	8.3	2.00	33	57	5	3	1	1	—	—	0.003	1
Ⅳ	5.2	3.57	20	26	2	34	12	5	1	—	0.002	1
Ⅲ	21.1	1.98	38	51	3	2	1	4	2	—	0.008	2
Ⅱ	1.6	11.86	12	5	—	66	17	—	—	—	0.004	4
I	3.3	3.78	48	12	36	—	—	2	2	—	0.25(?)	94(?)

三、锆与煤的灰分的关系

V. M. 戈尔德斯密特研究了許多德国和英国的煤矿床, 除了研究烟煤的灰分以外, 他还研究了褐煤和泥炭的灰分, 发现在褐煤和泥炭的灰分中也有锆的聚积, 但是比在烟煤中要少得多。他认为, 煤中锆的含量大部分与煤本身有关, 仅仅只有一小部分与混杂物质有关, 因此, 灰分越低, 则煤灰中锆的含量越高。例如西里西亚同一煤层的各种不同灰分的煤样的分析结果所示(表7)。

煤 的 灰 分 与 GeO_2 含量的对比
(据戈尔德斯密特和彼得斯)

表7

西里西亚同一煤层中煤的灰分	灰分中 GeO_2 的含量(按伦琴射线法)%
含灰分1.6%的煤样	0.2
含灰分3.6%的煤样	0.1
含灰分8.8%的煤样	0.01
含灰分14.1%的煤样	0.01
含灰分27.5%的煤样	0.001—0.01

B. A. 齐尔伯明茨、A. K. 鲁桑诺夫和 B. M. 科斯特里金 (1936) 在研究頓涅茨煤田的煤时, 证实了 V. M. 戈尔德斯密特关于锆在低灰分煤中富集的結論 (表 8)。

煤的灰分与煤的含量的对比
(据齐尔伯明茨、鲁桑诺夫和科斯特里金, 1936)

表 8

灰分中 Ge 的含量, %	测 定 数 目	灰 分 范 围, %	平 均 灰 分, %
0.1—1	11	1.40—5.36	2.97
0.01—0.1	42	1.01—25.15	4.95
< 0.01	62	0.66—27.00	5.34
0	78	0.92—28.70	5.70

与 V. M. 戈尔德斯密特一致, B. M. 科斯特里金 (1939) 认为锆含量最高可以作为低灰分煤的特征。

但是, B. M. 拉屯斯基 (1946) 在研究高加索胡馬林煤产地时所指出的, 沒有发现有锆的含量与煤的灰分之間的对比关系, 如表 9 所示。在对比同一标本中挑选出来的鏡煤和亮煤-鏡煤时, 在所有情况下, 当灰分越低时, 鏡煤中锆越富集。可是, 亮煤-鏡煤与鏡煤的灰分比如个位时, 它們的锆的含量的比例为几十倍和几百倍 (表 2, 煤样 46, 55, 160)。在鏡煤含量各种各样的亮煤-鏡煤中, 锆的含量比例也通常高于灰分的比例, 与鏡煤的相对含量相适应 (表 2, 煤样 21 和 54)。

在甚至是污染的因而灰分高的鏡煤样与其他灰分相同或甚至較低的煤的組分对比时, 鏡煤中锆的含量也往往較高, 如表 9 所示。

鏡煤和亮煤-鏡煤中锆含量与灰分的对比
(据 B. M. 拉屯斯基)

表 9

煤 样 号	煤 的 类 型	灰 分, %	灰分中的 Ge %
17	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩夾层	4.3	0.004
24	鏡煤	6.5	0.153
8	鏡煤透鏡体	3.16	0.168
32	純的亮煤-鏡煤	2.5	0.054
45	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩夾层	3.1	0.011
46	鏡煤	3.3	0.113
55	同上	3.5	0.588
67	純的亮煤-煤亮	1.8	0.051
132	亮煤-鏡煤, 含薄的泥質頁岩夾层	3.7	0.003
190	鏡煤	2.3	0.815

在鏡煤中锆的富集极高时, 在灰分中锆的含量約为 1% 的情况下 (V. M. 戈尔德斯密特指出, 在倫琴光谱法测定时, 煤中最大的锆含量为 1.1%), 平均煤样中锆的含量总共只有 0.010%。锆含量的变化与煤組分灰分的变化不相适应; 例如, 在灰分增高十倍时, 锆的含量降低到原来的百分之一 (表 3, №1 和 №5 煤样)。

J. W. 黑德利 (1953) 在研究加拿大諾瓦斯扣坦省悉尼煤田时, 曾对巴斯克比特煤层底部三吋作过筛选試驗, 按去灰后計算出的含锆量几乎是不变的, 为 104 ± 18 p. p. m. (表 10)。从底部往上按每 1/4 吋采一样进行分析, 分析的结果表明, 煤中锆的含量与灰分成反比, 与揮发份成正比。

巴基斯坦煤层往2 锆含量的变化

表10

(据 A. J. W. 黑德利, 1953)

	煤的灰分%	GeO ₂	
		灰分中 GeO ₂ , %	去灰煤中 GeO ₂ , %
从底板往上第15个1/4吋	2.41	0.022	5
从底板往上第14 " " "	4.75	0.008	4
从底板往上第13 " " "	3.47	0.037	13
从底板往上第12 " " "	7.83	0.025	21
从底板往上第11 " " "	5.71	0.045	27
从底板往上第10 " " "	4.00	0.08	33
从底板往上第9 " " "	4.15	0.09	39
从底板往上第8 " " "	2.79	0.25	72
从底板往上第7 " " "	4.09	0.20	65
从底板往上第6 " " "	4.73	0.19	96
从底板往上第5 " " "	6.58	0.12	87
从底板往上第4 " " "	8.99	0.10	99
从底板往上第3 " " "	6.15	0.194	127
从底板往上第2 " " "	6.15	0.083	54
从底板往上第1个1/4吋	5.59	0.064	38

I. A. 布萊格和 J. M. 斯科普特 (1955) 在上泥盆紀黑色頁岩中, 很仔細的把極薄的 (2—5 厘米) 的煤與極薄的 (2—10 厘米) 的頁岩分開分別進行分析, 所得的結果如表 11 所示。從表中可以看出鈾和灰分成反比關係, 而銻與鈾相同, 但有一個例外, 也可以看出頁岩中所含的銻和鈾, 都比在煤中要少得多。

Chattonoga 頁岩中頁岩與煤條帶之分析結果

表11

樣 品	順 序	灰 分 %	U %		Ge %	
			灰 中	樣 品 中	灰 中	樣 品 中
煤	2	4.23	0.42	0.0178	0.6	0.0025
煤	8	3.80	0.55	0.0209	2.0	0.0076
煤	6	2.45	0.57	0.0140	1.5	0.0037
煤	4	1.69	0.32	0.0223	3.0	0.0051
頁岩 (未風化)	1	77.32	0.0068	0.0053	0.001	0.0008
頁岩 (風化甚烈)	9	56.17	0.0038	0.0021	—	—
頁岩 (風化甚烈)	5	55.46	0.0049	0.0027	—	—
頁岩 (風化甚烈)	3	54.19	0.0083	0.0045	—	—
頁岩 (風化甚烈)	7	43.83	0.0099	0.0043	0.004	0.0018

注 順序號表示由下而上之地層順序

為了了解煤中的銻和灰分的關係, 稻垣性對日本煤中銻的含量進行了研究, 對北海道茅田煤田和日本本州最上煤坑的楊煤進行了定量鑑定。根據下列三個表 (表 12, 13, 14) 也可以大致表明, 煤的灰分越低, 銻的含量越高。

A. B. 維斯捷里烏斯 (1947) 研究了有關銻與煤的灰分的關係問題。A. B. 維斯捷里烏斯利用了 B. M. 拉屯斯基 (1946) 的資料, 編制了對數對比表, 並計算了高加索胡馬林煤產地煤灰中銻的含量與煤的灰分之間的對比係數。這係數等於 -0.52 ± 0.05 。因此與 B. M. 拉屯斯基相反, A. B. 維斯捷里烏斯得出結論: 胡馬林煤產地煤中銻的含量與煤的灰分之間存在着明顯的對比關

按煤中灰分分组之平均含锆量

表12

(据 Aubrey, 1952)

灰分分组之上下限, %	样品数目	平均含锆量 ppm
0—2	11	11↑
2—4	38	6·
4—6	35	8
6—8	41	6·
8—10	23	6·
10—12	18	7
12—14	13	7
14—16	14	8
16—18	15	5·
18—20	6	6
>20	3	6

日本北海道茅沼煤中含锆量与灰分的关系 表13

灰分, %	Ge, %
1.09—1.98	0.05—0.26
3.92—4.62	0.02—0.05
6.45—12.86	0.003—0.008
20.56—23.29	0.001—0.003
>30.0	0.000—

日本最上煤坑的褐煤 表14

灰分, %	Ge, %
1.67—3.11	0.03—0.30
4.30—6.82	0.01—0.30
7.69—9.73	0.003—0.20
10.10—38.78	0.001—0.03
>46.80	<0.001

系, 这种关系对于对数含量具有第一级近似线形公式。

但是, B. M. 叶尔绍夫 (1959) 指出, A. B. 维斯捷里乌斯的这个结论是错误的, 因为他是研究灰中锆的含量与煤的灰分之间的关系, 而结论却推论到煤中锆的含量与煤的灰分之间的关系上。按照 B. M. 拉屯斯基和其他研究者的资料, 煤中锆的聚积与锆被有机物质所富集有关。因此, 在煤灰化时所得到的灰分中锆的含量, 与原煤中锆的含量成正比, 与灰分成反比。这可用下列公式表示:

$$C_{\text{灰}} = \frac{C_{\text{煤}}}{Ac} \times 100,$$

式中 $C_{\text{煤}}$ —— 煤中锆的含量, $C_{\text{灰}}$ —— 同一煤的煤灰中锆的含量, Ac —— 煤灰分的百分数。

由公式可以看出, A. B. 维斯捷里乌斯所确定的关系与他的结论所推论的函数之间存在着原则区别。

B. M. 叶尔绍夫重新计算了 B. M. 拉屯斯基关于煤中锆的含量的资料, 编制了对数对比表, 用与 A. B. 维斯捷里乌斯相同的方法, 计算出了煤的灰分与灰中锆的含量之间的对比系数。得出对比系数等于 -0.15 ± 0.1 。这证明胡马林煤产地的煤的灰分与灰中锆的含量之间没有对比关系, 而且证明 A. B. 维斯捷里乌斯的结论是错误的。

A. M. 叶尔绍夫指出, 根据对基泽尔煤田的研究, 对基泽尔煤田的煤说来, 煤的灰分和灰中锆的含量之间的对比系数等于 -0.1 ± 0.11 , 也就是说, 煤中锆的含量与煤的灰分之间也是没有关系的。

因此, B. M. 叶尔紹夫 (1959) 得出結論, 認為 B. M. 拉屯斯基关于“鎘的含量与煤的灰分之間沒有发现有对比关系”的結論, 不仅对胡馬林煤产地是正确的, 而且对于其他煤产地看来也是有意义的。

四、鎘在煤中存在的形式

G. 摩爾根和 G. 戴維斯 (1935) 研究了英国含大量鎘 (达1%) 的諾尔 特胡勃利安煤, 发现在各种煤样中, 鎘的含量变化很大。G. 摩爾根認為这是由于鎘矿物含量的变化所致。他推測, 鎘在煤中部分成为硫化物, 部分成为氧化物, 但是他沒有来証实自己的結論。

B. M. 科斯特里金 (1939) 在研究烏拉尔煤中的鎘的含量时发现, 甚至在送去炼焦的配煤的灰分中在分析时沒有发现鎘的情况下, 但在煤焦油和重油产品中鎘往往很富集。B. M. 科斯特里金把鎘由炼焦室挥发出来而在焦油和重油产品中富集, 与煤中硫的含量連系起来。但是如 B. M. 拉屯斯基 (1946) 所指出的, 虽然不否認硫对鎘化合物挥发性的影响, 但重油产品中鎘的含量更大的可能是与原始配煤中鎘的含量有关, 这为庫茲涅茨煤田煤中鎘的低含量的資料所証实。

如 C. A. 戈尔登、K. IO. 沃尔科夫和 M. A. 門科夫斯基 (1958) 所指出的, 到目前为止, 关于鎘在煤中的存在形式和化合物問題, 沒有統一的概念。在文献中也沒有指出试图用实验方法来說明这个問題。最流传的意見是鎘替代了腐植酸的羧基的氢, 而它在煤中成为二种形式存在——成为鎘腐植酸盐, 在較少的情况下成为矽酸盐、鎘酸盐或矽鎘酸盐 (W. A. 基尔克布, 1950)。这个概念的根据是, 在处理时, 例如用碱处理褐煤时, 与腐植酸一起进行鎘的提取。在重液中重力分离煤时, 鎘的主要物質富集在較輕級別的灰中 (F. H. 居斯特曼, J. C. 哈梅斯馬, 1955) 这些事实間接指出鎘与煤的有机物質存在着联系。

C. A. 戈尔登、K. IO. 沃尔科夫和 M. A. 門科夫斯基 (1958) 进行試驗确定鎘在煤中的存在特点和存在特式。作为实验的对象的是褐煤、褐煤的光亮煤 (鏡煤) 和暗淡煤 (暗煤)、褐煤的精煤, 烟煤、气煤和焦煤; 它們的特征如表15所示。

煤的原始煤样的特点

表15

煤 样 名 称	瀝 青 A %	腐 植 酸 %	矿 物 杂 質 %	灰分中鎘的含量%
褐煤, 原煤	1.34	35.7	19.05	0.00666
上一种褐的鏡煤	2.27	39.0	7.6	0.0100
上一种煤的暗煤	3.1	28.2	8.2	0.0016
褐煤的精煤	2.7	64.3	12.1	0.016
气煤	3.3	沒有	11.9	0.0125
同上, 在 H_2O_2 氧化后	3.1	51.0	—	—
焦煤	1.4	沒有	5.36	0.0100
同上, 在 H_2O_2 氧化后	1.3	沒有	—	—

在析出腐植酸时, 鎘的提取的动态特征如16表所示。

这些資料表明, 基本上用碱提取 5 次, 有时是 6 次之后, 鎘的提取过程就結束了。煤的光亮部分是一种特殊的情况, 其中的鎘在第一次提取后就已經提取出来了。

提取鍍与腐植酸的动态特征

表16

煤 样 名 称	煤样中鎇 的含量 r	煤 与 腐 植 酸 的 出 率												鎇的总提取量占 原煤中的含量的 %
		腐植酸 盐 I		腐植酸 盐 II		腐植酸 盐 III		腐植酸 盐 IV		腐植酸 盐 V		腐植酸 盐 VI		
		r	%*	r	%*	r	%*	r	%*	r	%*	r	%*	
褐煤	266.4	60.2	28.4	79.0	36.5	41.0	19.2	33.0	15.5	10.0	4.7			83.3
上一种煤的鏡煤	174.0	137.0	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	79.0
褐煤的精煤	459.4	23.0	51.3	12.0	24.9	72.0	15.7	21.6	4.7	15.8	3.4			97.3
气煤、在 H ₂ O ₂ 氧化后	223.0	14.6	6.5	52.4	23.8	65.2	29.2	36.1	16.4	23.3	10.6	3.0	1.2	87.2

* 在这一栏中表示鍍的出率占鍍总提取量的百分数。

有意义的是, 各种各样的鍍的提取速度与煤中光亮煤的含量相适应, 如表17所示。

煤的抽提速度与煤中鏡煤的含量

表17

煤 样 名 称	光 亮 煤 的 含 量 %	在第一次抽提后所提取得到的 Ge 的数量, %
鏡煤	100	100.0
褐煤原煤	15	28.4
褐煤原煤的精煤	65	51.3

所以, 随着煤中鏡煤含量的增高, 煤中鍍的提取速度也增加。

用碱处理煤的、按煤炭物質和按鍍的物質平衡表, 如表18所示。

煤中腐植酸和鍍抽提的物質平衡表

表18

煤 样 名 称	按 煤 炭 物 質, %				按 鍍 %		
	可溶腐植酸的出率	殘余煤的数	进入溶液中的矿物杂质	平衡的差額和閉合差	在 殘 余 中	由腐植酸中提取	平衡的閉合差
褐煤, 原煤	35.7	46.8	10.5	-7.0	16.2	83.3	-0.5
上一种煤的鏡煤	39.0	57.5	7.0	+3.5	29.7	79.0	+8.7
暗煤	28.2	—	—	—	—	55.2	—
褐煤的鏡煤	64.3	19.0	9.4	-7.3	12.8	97.3	+11.8
氧化以后的气煤	51.6	43.7	4.64	-0.6	7.5	87.2	-5.3
氧化以后的焦煤	0.0	97.0	3.4	+0.4	100.0	0.0	—

这些資料証明, 随着所提取的腐植酸数量的增加, 鍍的提取程度也增加, 同时在褐煤的精煤中, 鍍的提取程度达到最大, 为97.3%。

似乎这些事实应当完全証实这样的概念, 煤炭物質中的鍍, 煤炭物質基質中的鍍, 与腐植酸分子成化学連系。但是, 考虑到鍍有两性性質的存在, 也可以推測, 鍍变为腐植酸溶液, 与它在碱溶液中的可能的溶解度直接有关, 在矿物部分与可溶的鈉鍍酸盐的形成有关。

为了檢驗这个概念, 褐煤灰分样 (含鍍0.00615%) 用1%氢氧化鈉溶液处理, 温度条件大致与提取腐植酸的条件相同。在这样的处理后, 鍍在这煤的灰分中的含量降低到0.0038%, 应当指出, 在煤用碱处理后煤灰中鍍的含量由0.0066%降低到0.00225%, 与煤灰用碱处理后灰中鍍的含量由0.00615%降低到0.0038%, 是同一个变化次序。

根据所获得的实验資料, 也可以进行分析关于煤用碱处理后煤变为鍍酸盐形式的概念的可能性。研究烟煤时所获得的資料可以回答这个问题, 这些資料如表19所示。

在用碱处理这两种在自然条件下不含可溶在碱中的物質的烟煤 (焦煤和气煤) 时, 不能提取

煤中锆的溶解度与可溶腐植酸形成的关系

表19

	烟 煤	
	焦 煤	气 煤
原煤灰中锆的含量%	0.010	0.0126
同上, 用碱处理煤之后	0.010	0.0126
氧化之后形成的腐植酸的数量, 与原煤的重量%	0.0	51.6
煤灰中锆的含量, 在用碱处理后的百分数	0.010	0.00155
变为碱溶液的锆, 在灰中占煤的原始含量的百分数	0.0	87.2

出锆; 在碱溶液中用过氧化氢处理后, 仅在其中一种(气煤)中形成50%以上的可溶在碱中的酸性产物。焦煤煤样在所采用的用过氧化氢处理的条件下, 不能形成可溶在碱中的氧化产物。由表19的资料可见, 如果在煤氧化之后不能形成可溶在碱中的酸性产物, 那么在这种情况下就不能提取出锆。同时应当指出, 锆变为溶液成为锆酸盐的形式(Ge^{4+})的可能性比变为锆石(Ge^{2+})要容易得多。大家知道, 锆酸盐 Me_2GeO_3 、 Me_4GeO_4 , 相当于 H_2GeO_3 、 H_4GeO_4 类型的酸, 在与碱的水溶液相互作用时很容易形成。但是为了变为金属锆的溶液或其氧化物, 必须在熔化的碱中进行严格的处理。因此这个事实, 即甚至在煤强烈氧化处理之后, 在这之后, 毫无疑问由 Ge^{2+} 变为 Ge^{4+} , 碱的处理不能形成锆酸盐, 证明与腐植酸一起跑到溶液中去锆与煤的有机部分有关, 而碱不能提取的那一部分锆, 可能存在于煤的矿物包体中成为复杂的矽锆酸盐组合。

所以根据所进行的研究, C. A. 戈尔登、K. IO. 沃尔科夫和 M. A. 門科夫斯基 (1958) 得出结论, 锆在所研究的煤中成为两种形式: 1) 成为与煤的有机物质有关的形式, 成为锆的腐植酸; 2) 成为与煤的矿物部分有关的形式。与腐植酸一起跑到溶液中去的那一部分锆属于第一种。锆在所研究的煤样中这些存在形式的大致的定量鉴定, 如表20所示。

煤 中 锆 的 存 在 形 式

表20

煤 样 名 称	在有机部分成为锆腐植酸盐元素 有机化合物, %	在煤的矿物部分成为矽酸盐或锆 酸盐或锆矽酸盐, %
褐煤, 原煤	83.3	16.7
镜煤	79.0	21.0
暗煤	55.2	44.8
褐煤的精煤	97.3	2.7
烟煤, 气煤	87.2	12.8

对比褐煤的原煤及其精煤之间锆的存在形式的资料, 是特别有意义的。在选煤时精煤富集, 有机形式的锆的含量由83.3增加到97.3%。光亮的和暗淡的煤的类型的比较, 也是有意义的, 在它们的灰分大致相同时, 矿物形式的锆的含量在暗淡煤中比在光亮煤中大两倍, 这可以用煤化作用初期阶段的各种条件来解释。

B. M. 叶尔绍夫 (1958) 研究了锆与煤炭有机物质的关系的特性。他指出, 煤中的锆与有机物质的关系, 曾由许多研究工作者所确定。这种关系反映在锆富集在轻组份中 (J. E. 郝菜, 1955, A. J. W. 黑德利, 1953) 和煤中锆的含量与镜煤组煤岩组份的数量关系上 (B. M. 拉屯斯基, 1946, A. E. 特拉文, 1957)。但是, 关于这种关系的特性有各种的概念。有一些研究者认为, 煤中的锆是处于吸附状态 (A. J. W. 黑德利, 1953, H. J. 罗斯列, 1955), 其他的, 研究者认为有锆有机化合物存在。

因此, B. M. 叶尔绍夫研究了与煤是吸附联系的化学元素组合。为了把这种元素组合与煤分

开,曾应用了电渗析法。用电渗析法,与煤分离的化学元素的某些部分,可以成为可溶解在水中的矿物。

在B.M.叶尔紹夫所研究的基泽尔煤田中,十分明显地确定了鎘富集在輕組份中。确定了鎘与鏡煤組数量的关系。因此可以認為,在与鎘的关系的特性上,基泽尔煤田的煤与其他煤产地的煤没有区别。

在煤电渗析时所获得的阳极和阴极电极液中,确定有下列化学元素:鉍、鈉、鎂、鋁、硅、磷、鈣、鈦、釩、鉻、錳、鉄、鈷、鎳、銅、鉀、鋇、錫、鋇、鐳、鉛、鉍。但是在化学元素中没有发现与煤完全或部分地成吸附关系的鎘。

在去除了吸附元素組合的煤灰中,发现了所有上述的元素。因此有根据認為,这些元素在煤中成为吸附联系的化学元素組合和成为可溶于和不能溶于水中的化合物,其中也包括金屬有机化合物。

B.M.拉屯斯基在苏联某一个煤产地的褐煤煤样中对B.M.叶尔紹夫所获得的结果的可靠性进行檢驗。这些煤1吨中含100克鎘(而基泽尔煤1吨中含鎘1到9克),并进行电渗析。但是在这个煤中没有分析出鎘来。

在煤样已进行电渗析的情况下,低温燃烧时所获得的灰分的电渗析表明,鎘在阳极室中分离出。而在二氧化鎘水溶液电解时,鎘在阳极析出。因此可以認為鎘在灰分中可能成为二氧化物,是在煤烧成灰时形成的,而在这煤中曾取出了吸附的元素。

根据所获得的关于在煤的吸附組份中没有鎘的資料, B.M.叶尔紹夫(1958)得出結論,煤中的鎘与有机物質的結合比吸附要坚固,最可能是化学結合,并成为鎘有机化合物。

五、煤中鎘的聚积方式和聚积来源

V.M.戈尔德斯密特(1930—1933)認為,煤中鎘的含量大部分与煤本身有关,仅仅只有一小部分与混雜物質有关。关于煤中鎘的来源。他提出有:1)由于植物生长时期所吸收的原因所致;2)較易溶的元素經過土壤的淋濾之后而形成的残余富化;3)煤层被埋藏后,由于地下水所含元素与煤层中的碳質发生选择反应而富集。在較晚的著作(1937)中, V.M.戈尔德斯密特得出結論,鎘的聚积和树木植物的生活活动有关。W.杰尔曼和K.勃罗吉(1932)指出植物很容易从土壤中攫取鎘。

按照B.A.齐尔伯明茨、A.K.魯桑諾夫和B.M.科斯特里金(1936)的看法,頓巴斯煤中鎘的富集的原始来源是与噴发岩有关的水溶液。噴发岩在頓涅茨煤田地区广泛发育。利用了 V.M.戈尔德斯密特关于鎘在低温溶液形成的閃鋅矿中富集的看法,这些研究者用煤层中循环水的存在和煤层各个部分硫化矿物的分布性質来解释鎘的聚积。研究者們在許多情况下所观察到的煤层下部鎘的含量比上部高的現象,也用循环水的状况来解释。

与V.M.戈尔德斯密特一致, B.M.科斯特里金(1939)对于煤中鎘的聚积,用在植物生活活动过程中聚积以及在煤化过程中煤的吸收来解释。

A.N.叶戈洛夫和C.K.加里宁(1940)也認為煤中鎘的成因是煤由围岩和由在煤层中,循环的溶液中吸收鎘。