

# 煤的微量元素地球化学

任德贻 赵峰华 代世峰 张军营 雒昆利 著



科学出版社  
www.sciencep.com

# 煤的微量元素地球化学

王德林 李俊 李海 李俊 李俊 李俊 著



地质出版社

# 煤的微量元素地球化学

任德贻 赵峰华 代世峰 张军营 雒昆利 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书系统论述了中国煤中 22 种主要微量元素的地球化学性质、赋存状态和地质成因,引入了储量权值的概念,评估了中国煤中微量元素的含量和分布,使其较为接近实际。提出了煤中微量元素的优先测定方法,简述了煤中共伴生有益矿产。对煤中微量元素富集的地质成因进行了典型实例解剖,提出了煤中微量元素富集的成因类型。对煤中微量有害元素在洗选过程中的迁移和分布习性进行了深入研究。本书兼具理论性、资料性和实践性。

本书可供地球化学、煤化学、环境学、煤田地质学、矿床学、地质医学等领域科研工作者和研究生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

煤的微量元素地球化学/任德贻等著. —北京:科学出版社, 2006

ISBN 7-03-017621-9

I. 煤… II. 任… III. 煤-微量元素-地球化学 IV. P618.110.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 076713 号

责任编辑:胡晓春 胡省英/责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2006年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006年9月第一次印刷 印张:35 1/4 插页 4

印数:1—1 500 字数:824 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

# 前 言

中国是世界上最早发现和利用煤炭资源的国家。中国煤炭资源丰富,据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。中国也是世界煤炭生产量和消费量最大的国家,2005年煤炭产量约为21.1亿吨。2004年燃煤电厂的发电量占全国发电量的82.5%。中国煤炭资源的储采比远高于石油和天然气。因此,立足国内,以煤炭为主体,以电力为中心,显著提高能源利用效率是我国能源工业发展的基本方针。

长期以来,中国煤炭工业快速发展对国民经济和社会发展发挥了重要作用。与此同时,燃煤排入大气的二氧化硫、氮氧化物和烟尘造成了较严重的环境污染。我国煤炭入洗率低,2004年仅占煤炭总产量的31%,能源利用效率偏低,这些使环境污染问题更突出。国家十分重视煤炭的高效和洁净化利用,十分重视循环经济和有序地利用资源。这要求人们对煤炭资源中各种有害的元素和组成、各种有益的元素和组成进行更深入的研究。

煤的微量元素地球化学是煤炭科学和地球化学研究中的重要组成部分,近二十年来,在中国取得了较快的发展。作者在国家自然科学基金重点项目子项目(编号:49632090)和多个面上项目(编号:49372124、49902013、40072054、40202014和40472083)以及煤炭科学基金项目等科研项目的支持下,进行了煤中微量元素,特别是潜在有害微量元素及其对环境影响和有益伴生元素的研究,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,提出了一些新的观点,以此作为编撰本书的基础。同时我们也竭尽全力收集和综合了国内外研究的新进展和重要成果。

本书由任德贻、赵峰华、代世峰、张军营和雒昆利分工执笔完成。分工如下:任德贻撰写了前言、第一章、第三章和第四章的部分内容、第六章、第八章,编制了第五章我国煤中Be、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sb、Hg、Pb、Th和U等元素含量表,图版的部分内容。赵峰华撰写了第二章,第三章和第五章的大部分内容,第七章第一、二节,第十章第四节,第十章第一节的部分内容,编制了第五章中Cl、Mn、Tl等元素含量表。代世峰撰写了第四章、第五章的部分内容,第七章第三节,第九章,展望,图版部分内容,编制了第五章中B、F、V、Ga、Ge、Th、U以及稀土元素、铂族元素和Au、Ag等元素含量表。张军营撰写了第十章第一节部分内容和第二、三节,图版部分内容。雒昆利撰写了第十一章。全书由任德贻统稿,代世峰负责整理并协助定稿。

本书的特色和取得的一些新认识主要包括以下5个方面:

## 1. 煤中微量元素的含量的评估

较为正确地表示中国煤中微量元素的含量,这是评价煤中潜在有害微量元素的环境效应的重要依据,也是评估煤中有益元素作为共伴生矿产资源可能性的重要基础。

中国有北方的石炭—二叠纪、南方的晚二叠世、晚三叠世及北方的早、中侏罗世和东北的晚侏罗世—早白垩世以及古近纪—新近纪等6个主要聚煤期。各聚煤期在成煤植

物、古气候、大地构造和古地理环境等方面有其差异性，因而不同聚煤期煤的元素地球化学也有各自不同的特点。本次按不同聚煤期煤进行煤中元素含量分布的研究。

以煤矿区或煤田、勘查区为统计单元。煤样资料来自我们的科研成果、国内外公开发表出版物、博士和硕士的学位论文以及兄弟单位提供的数据。所获得的煤样样品种类较多，有煤层煤样、生产煤样、煤层分层煤样及块煤样等，在数据处理时，尽量归结到煤层煤样，如煤层分层样数据按分层厚度加权获全层煤样值。

由于全国煤样分布的不均匀，不同聚煤期内的煤样数占全国总样品数的百分比，并不一定能和该聚煤期储量在全国总储量中所占百分比相匹配。同时各矿区（煤田）不同样品的储量代表性有时差异很大，如有的老矿区有 10 个以上煤样，但其保有储量仅几百万吨，而有的样品采自大型矿井，其保有储量达亿吨以上。有时，不同煤层的厚度亦相差一倍以上，而薄煤层煤中微量元素丰度往往偏高。因此，如果简单地计算算术均值，可能导致元素含量的全国或地区的算术均值偏离实际情况。为此，引入“储量权值”的概念，以采样点所代表的保有储量作为权值依据，计算出矿区（煤田、勘查区）的元素平均含量。在进行全国汇总时，也按每个聚煤期保有储量在全国总储量中所占比例，求出元素在该聚煤期煤中的分值，最终获得全国煤中元素的平均含量，这样较为接近实际值。

本书统计了煤中 22 种潜在有害微量元素和有益元素在各聚煤期和全国煤中的平均含量，并将其与美国煤、世界煤中微量元素含量作了比较。在各聚煤期煤中，早、中侏罗世煤及石炭—二叠纪煤和晚侏罗世—早白垩世煤总体上微量元素含量较低。

在煤中微量元素各论中，介绍了元素的简要地球化学特征、在煤中的含量、赋存状态和研究意义。测定了中国一些煤中铂族元素含量，对其特点进行了讨论。

## 2. 煤中微量元素的测试方法和赋存状态的研究方法

较详细地介绍了微量元素含量的测定方法，结合国内外经验和作者的体会，提出了不同元素优选的测定方法。介绍了确定煤中微量元素赋存状态的直接方法和间接方法。人工剥离煤中矿物的元素组成分析和高分辨率的微区分析是阐明元素的无机亲和性、发现煤中微细矿物的有力手段。较为完善的逐级化学提取分析有助于阐明煤中微量元素的赋存状态。以国内外实例及我们的科研成果，综述了煤中各类矿物中赋存的微量元素。提出了烟煤、无烟煤和褐煤中微量元素赋存状态的初步方案，供读者参考并进一步完善。

## 3. 煤中共伴生有益矿产

近二十年来，与煤和含煤岩系共伴生的大型锆、铀矿床受到国内外关注，有的已经开发。本书介绍了中国和俄罗斯、哈萨克斯坦等周边国家对这类矿床的特点、成因的研究成果。我国煤田中有一些潜在有益矿产资源，有待深入研究和开发，以促进矿产资源的综合利用和循环经济的发展。

## 4. 煤中微量元素富集的地质成因

煤中微量元素的富集取决于元素“源”的供给、元素运移特点和元素富集的物化特性，是多种地质因素和元素本身物化性质共同作用的结果。在元素物化性质一定的情况下，不同的成煤地区和时代，以及在不同的地质背景下，总有主导因素对煤中伴生元素

的富集起控制作用。本书通过对典型实例的解剖,初步总结出煤中微量元素富集的6种作用类型,分别为:陆源富集型、岩浆热液作用富集型、火山作用富集型、大断裂-热液作用富集型、地下水作用富集型和沉积环境-生物作用富集型。

## 5. 煤中有害微量元素在洗选和燃烧过程中的迁移特征

煤炭洗选是煤的洁净化利用的重要环节。本书介绍了煤洗选过程中微量元素的习性。介绍了煤中潜在有害元素在燃煤过程中的迁移和富集,在原料煤和燃煤产物中的分布及其环境效应。值得重视的是随着研究的深化,已经开始注意飞灰 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 中微量元素的研究及抑制污染的技术措施的研究。

在编写工作中,始终得到国家自然科学基金委员会、中国矿业大学、华中科技大学、中国科学院地理科学与资源研究所各级领导和众多同志的关怀,得到韩德馨院士和杨起院士的指导和支持,张鹏飞、张爱云等教授的鼓励和指导。杨绍晋、周义平、唐修义、肖达先、杨光荣、曾荣树、李太任、葛银堂、袁三畏、黄文辉、秦勇、陈鹏、张旺、刘桂建、白向飞、袁鼎、叶道敏、蔡龙玲、郭英廷等教授、专家以及中国煤田地质总局、煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院、西安分院等单位热情地提供了论著、博士学位论文、研究成果和数据;郑宝山、荣希麟、钟玲文、姜尧发、孙玉壮、舒新前等教授、专家提供了宝贵的煤样和咨询;杨绍晋、何锦发、魏宝和、尹金双、李亚男、董光复、刘建荣等教授、专家以及我们所在单位的实验室的毛鹤龄、侯慧敏等专家、同行在实验测试和研讨中给予了长期的支持和指导;留美学者侯孝强博士在信息和研究方面给予了帮助。中国矿业大学(北京)的李丹和赵蕾同学为本书的编排和图件的绘制做了大量工作。在此一并致以深切的谢意。

本书引用了煤微量元素地球化学方面许多学者的学位论文内容,如中国矿业大学(北京)的许琪、顾登杰、郭敏泰、唐跃刚、雷加锦、李大华、李敏锐、王运泉、梁瑞成、孟海涛、杨建业、孙俊民、刘付海、郝黎明、姜尧发、张会勇、李生盛、岳梅、马雪梅等,中国矿业大学刘桂建、宋党育、王文峰,中国科学院地质与地球物理研究所孔洪亮、徐文东,煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院白向飞等。书中引用了大量公开发表的论著的数据。在此向这些作者表示诚挚的感谢。

国际著名学者,美国的 R. B. Finkelman、Chou Chen-Lin 等,俄罗斯的 Я. Э. Юдович 和 М. П. Кетрис、В. В. Середин、М. В. Голицын、А. Полозов 等,捷克的 V. Vouška 和 J. Pešek 等教授、专家赠予宝贵的论著、数据,给予热情的指导,作者深表感谢。

编撰本书的过程,也是我们与国内外学者不断交流和学习的过程。

煤的微量元素地球化学研究涉及领域广泛、内容丰富,由于我们水平所限,对一些问题的探讨在理论上有待于深化,所收集的数据、资料还不够全面,书中不足、欠妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者谨识

2006年3月

# 目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 国际煤中微量元素研究的进展	1
第二节 我国煤中微量元素研究的进展	5
第二章 煤中微量元素的研究方法	9
第一节 煤中微量元素浓度的测定方法	9
第二节 煤中微量元素赋存状态研究方法 与进展	20
第三章 煤中矿物与微量元素赋存状态	40
第一节 煤中矿物的研究方法概述	41
第二节 煤中矿物与微量元素的关系	42
第三节 微量元素的有机亲和性	48
第四节 特高有机硫煤中元素的赋存状态	53
第五节 低灰低硫煤中元素的赋存状态	56
第六节 煤中若干微量元素的赋存状态	59
第四章 中国煤中元素总体分布特征	61
第一节 煤中的常量元素	61
第二节 煤中微量元素的总体面貌和时代分布特征	78
第五章 煤中微量元素各论	86
第一节 煤中铍	86
第二节 煤中硼	95
第三节 煤中氟	99
第四节 煤中氯	110
第五节 煤中钒	122
第六节 煤中铬	131
第七节 煤中锰	144
第八节 煤中钴	152
第九节 煤中镍	162
第十节 煤中铜	173
第十一节 煤中锌	181
第十二节 煤中镓	191
第十三节 煤中锗	197
第十四节 煤中砷	203
第十五节 煤中硒	225
第十六节 煤中钼	238
第十七节 煤中镉	249
第十八节 煤中铟	257



第十九节 煤中汞	268
第二十节 煤中铈	279
第二十一节 煤中铅	286
第二十二节 煤中钍和铀	297
第二十三节 煤中稀土元素	321
第二十四节 煤中贵金属元素	335
<b>第六章 与煤共伴生的锆矿床和铀矿床</b>	<b>351</b>
第一节 煤-锆矿床	351
第二节 与含煤岩系和煤共伴生的铀矿床	359
<b>第七章 煤的元素区域地球化学特征</b>	<b>367</b>
第一节 山西煤中微量元素的分布特征	367
第二节 神府-东胜矿区煤中微量元素的分布特征	375
第三节 贵州西部晚二叠世煤中微量元素的含量和分布特征	387
<b>第八章 煤中微量元素分布的地质地球化学因素及其富集的成因类型</b>	<b>393</b>
第一节 影响煤中微量元素聚集的地质地球化学因素	393
第二节 煤中微量元素富集的成因类型	402
<b>第九章 煤洗选过程微量元素的迁移和分配特征</b>	<b>413</b>
第一节 开滦煤中有害微量元素的洗选特征	414
第二节 重液浮沉试验中元素的分配和迁移行为	418
<b>第十章 燃煤产物中微量元素分布特征、淋滤行为与环境效应</b>	<b>421</b>
第一节 燃煤产物的物相组成和化学成分	421
第二节 燃煤产物中微量元素的分布特征	428
第三节 煤燃烧过程中微量元素的排放和控制	448
第四节 燃煤产物的淋滤实验研究	468
<b>第十一章 北大巴山区早古生代石煤中硒、砷和氟的分布及环境健康效应</b>	<b>486</b>
第一节 研究区地质地理概况	486
第二节 样品的采集及测试方法	489
第三节 北大巴山地区石煤的地层层位及成因简介	490
第四节 大巴山地区石煤和地层中微量元素含量、分布和来源	492
第五节 北大巴山区早古生代地层和石煤的硒的环境健康效应	496
第六节 北大巴山区早古生代石煤的氟、砷的环境健康效应	503
<b>展望</b>	<b>508</b>
<b>参考文献</b>	<b>510</b>
<b>英文摘要</b>	<b>552</b>
<b>图版说明</b>	<b>555</b>

# 第一章 绪 论

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13亿多吨,2003年为17.6亿吨,2004年超过19.5亿吨)。2004年煤炭在我国一次能源生产结构中占76%,而在一次能源消费结构中所占的比例为67%。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%。所以煤的地球化学性质的研究,煤及燃煤产物微量元素对环境 and 人体健康危害的评估、寻找与煤共伴生的金属矿产、为煤层成因的研究提供基础地质信息等具有重要的理论和现实意义。

## 第一节 国际煤中微量元素研究的进展

从1848年Richardson在苏格兰煤灰中发现Zn和Cd以来,在19世纪末、20世纪初,不少学者相继在煤中发现了其他一些元素,迄今,百余年来在煤中已发现60多种微量元素。挪威著名地球化学家Goldschmidt在德国格丁根大学对煤中微量元素的研究,奠定了该分支学科发展的基础。研究煤中微量元素的早期有,苏联的Зильберминц及其同事(1935~1936年)对煤中V、Ge和Be的研究,Назаренко(1937)对烟煤煤灰中V、Be和B的研究,美国的Morgan和Davies(1937)对煤灰和烟尘中的Ge和Ga的研究,澳大利亚的Sinnatt和Baragwanath(1938)对维多利亚褐煤煤灰中一些元素的测定,Coke(1938)对煤烟尘中Ga和Ge的测定等。

第二次世界大战以后,随着Ge作为半导体材料在电讯工业中应用和U作为核原料在军工中应用,以及在美国怀俄明州和北达科他州先后发现放射性煤,各国十分重视对Ge、U等战略矿产资源的地质调查和研究。对Ge的研究,如美国的Headlee和Hunter(1951),苏联的Ратынский等(1946)、Гордон和Сапрыкин(1959)、Ломашов和Лосев(1962),澳大利亚的Clark和Swaine(1962)、Brown和Swaine(1964),英国的Taylor(1973)等;对U的研究,如美国的Denson等(1956)、Denson和Gill(1965)、Vine(1959,1962),英国的Davidson和Ponsford(1954),匈牙利的Foldvari(1952)、Szalay(1954),苏联的Ковалев(1970)、Данчев和Стрелянов(1973,1979)等。这时期,对煤和含煤建造中伴生元素分布规律、赋存状态和成矿作用进行了大量的研究。如Zubovic及其同事(1960~1980年)对美国煤的研究,Gluskoter等(1964~1981年)对美国伊利诺伊州煤的研究,Clark和Swaine(1962~1963年)、Swaine等(1961年起)对澳大利亚煤的研究,苏联的Юдович及其同事(1963年起)、Сапрыкин等(1965~1978年)、Клер等(1967年起)的研究,保加利亚Ескенази(1965年起)的研究。此外,英国、德国、加拿大、捷克、波兰、南非和比利时等国学者也有不少文

献报道。

20世纪80年代至90年代初,国际上出版了一系列关于煤中微量元素地球化学的专著,如捷克斯洛伐克 Bouška (1981)的《煤的地球化学》,南斯拉夫 Valkovic (1983)的《煤中微量元素》,苏联 Юдович 等 (1985)的《煤矿产中的杂质元素》,Клер 等 (1987)的《苏联含煤岩系和含油页岩岩系的成矿作用和地球化学:元素地球化学》,Клер 等 (1988)的《苏联含煤岩系和含油页岩岩系的成矿作用和地球化学:元素富集规律及其研究方法》,Шпирт 等 (1990)的《固体燃料的无机组分》,澳大利亚 Swaine (1990)的《煤中微量元素》等。这些专著对煤中微量元素的丰度、分布规律、赋存状态、富集的成因机制等进行了研究。有的还探讨了含煤建造中微量元素的富集与各种地球化学障、相邻的金属成矿区的关系。

近年来,美国的 Eble 和 Hower (1997)、Chou (1997a)、Hower 等 (1997, 1999, 2001, 2002, 2005)、Hower 和 Robertson (2003)、Hubbard 等 (2002),加拿大的 Van der Flier 和 Fyfe (1985)、Grieve 和 Goodarzi (1993)、Beaton 等 (1991)、Gentz 等 (1996)、F. Goodarzi 和 N. N. Goodarzi (2004),澳大利亚的 Swaine (1989)、Ward 等 (1999),新西兰的 Black 等 (2001),印度的 Gupta (1999)、Baruah 等 (2003b),英国的 Spears 等 (1993, 1999)、Gayer 等 (1999),西班牙的 Querol 等 (1992, 2001)、Alastuey 等 (2001),保加利亚的 Eskenazy (1995)、Eskenazy 和 Valceva (2003)、Vassilev 等 (2001)、Kortenski 和 Sotirov (2002),土耳其的 Karayigit 等 (2001),希腊的 Filippidis 等 (1996)、Papanicolalou 等 (2004)、Pentari 等 (2004),捷克的 Bouška 和 Pešek (1999a、b),匈牙利的 Tomschey (1995),巴西的 Pires (2004),伊朗的 Yazdi (2004),南非的 Wagner 和 Hlatshwayo (2005)等学者研究了本国煤中微量元素的分布规律、赋存状态,对元素异常富集的成因机制进行了探讨。众多国家的学者参与煤的微量元素地球化学研究,反映了在国际油气资源较为紧缺的条件下,各国重视对本国煤炭资源的开发和洁净化利用。俄罗斯于1996年出版了《俄罗斯商品煤中有用元素和有毒害元素手册》。俄罗斯的 Юдович 和 Кетрис 于2002年出版了专著《煤中无机质》,作者提出了煤中矿物的成因分类和煤中无机质的成因分类,提出了控制煤中无机质地球化学的内因和外因,从煤层、煤产地、煤田三个层次上,分析了影响煤中元素富集的因素。该书对煤的微矿物学和煤包体地球化学作了专门论述。2005年他们发表了“煤中砷”一文,对世界煤中 As 的平均含量进行了重新统计,统计中采用了根据中国煤种资源数据库数据发表的 As 含量均值 ( $4.7\mu\text{g/g}$ )等最新资料,获得世界烟煤和无烟煤中 As 的克拉克值为  $9.0\mu\text{g/g}$ ,而褐煤的为  $7.4\mu\text{g/g}$ ,论述了煤中 As 的赋存状态、成因以及电厂燃煤产物中 As 的分配及其生态影响。Юдович 和 Кетрис 于2005年对煤中的 As 和 Hg 的地球化学特征含量、赋存状态及其在煤炭利用过程中的环境问题进行了研究。此外,Cameron 等 (1989)对印尼苏门答腊占碑附近巴丹哈里河全新世泥炭的微量元素研究,发现其组成与美国阿巴拉契亚煤田烟煤相似,Christainis 等 (1998)研究了希腊菲力比泥炭地泥炭微量元素特征及其地质成因,这些为形成于不同古地理环境的煤中微量元素的研究提供了当代泥炭沉积物的佐证。Solaris 等 (1989)、Finkelman (从20世纪80年代起)、Davidson (2000)、Bouška (2000)、Klika 等 (2000)、Querol 等 (2001)都发表了煤中微量元素赋存状态或元素亲和性的论著。

人们继续关注着煤炭加工利用中的微量元素习性。Meij (1995)、Helble (1994)、Rizeq 等 (1994)、Linak 等 (1994)、Vassilev (1994)、Vassilev 等 (2001)、Klika 等 (2001)、Demir 等 (2001)、Yan 等 (2001)、Spears 等 (2004) 都研究了燃煤电厂的原煤和底灰、飞灰中微量元素的分配及其赋存状态, 燃煤电厂逸入大气的金属元素等问题。Yan 等 (2001) 研究了煤燃烧过程中微量元素的挥发性、微量元素与 S 的亲合性等问题。Seams (2003) 对煤粉燃烧时形成的细粒飞灰颗粒的成因及其对有害微量元素分配的影响进行了研究。Richaud 等 (1998)、Diaz-Somoano 等 (1999) 研究了煤气化过程中微量元素的习性。Zajusz-Zubek 和 Konieczynski (2003) 研究了煤热解过程中 As、Be 和 Cd 等微量元素释放的动力学。Vassilev 等 (2003, 2004) 在“煤飞灰的相-矿物组成和化学组成是其多组分利用的基础”一文中指出, 在飞灰利用时, 如预先不回收出有价值的组分, 并消除或减少潜在有害的组分而整体混用, 则将是一种老的、低效益的, 甚至能造成环境危害的处置方式; 利用常规的粒级筛分、浮沉试验、磁选和淋滤等方法, 可以将飞灰分为: 陶瓷质微珠富集物、水溶性盐类富集物、磁性富集物、炭粒富集物、高密度富集物及改进的飞灰残余物 6 种产物; 他们详细研究了陶瓷质微珠和水溶性盐类富集物的组成、成因, 并提出了可能造成的环境问题和潜在的利用方向。Goodarzi (2005) 对加拿大 6 个燃煤电厂的原料煤的显微煤岩组成及其 Hg 含量、静电吸尘器飞灰的 C 含量及 Hg 含量进行了研究, 表明形成于淡水环境的 Scollard 建造的次烟煤的煤岩组成中惰质组含量为 35%~44%, 飞灰中未燃炭含量高, 在静电吸尘器冷的一侧未燃炭所俘获的 Hg 含量较高, 因而排入大气的烟气中的 Hg 不同程度地降低, 而形成于微咸水环境的 Horseshoe Canyon 建造的次烟煤含惰质组 14%, 未燃炭少, 约 90% 原料煤中 Hg 均在烟气中排入大气。

20 世纪 90 年代以来, 随着人类、资源与环境可持续发展的要求, 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》(CAAA, 1990), 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 和 Sajwan (1993) 的《煤及燃烧产物中的微量元素》专著, 1993 年《燃料》杂志出版的《煤利用及其环境影响》的国际论文集, 1994 年《燃料加工工艺》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。Kizilshtein 和 Kholodkov (1999) 研究了顿涅茨煤田东部 (属俄罗斯) 无烟煤中潜在有害微量元素的含量, 并根据风速、距电厂距离等参数计算了潜在有害元素的危险丰度, 2002 年 Кизильштейн 提出了编制煤产地 (矿区) 生态地球化学图的问题。Panov 等 (1999) 在顿涅茨煤田的顿涅茨克-马基耶夫卡工矿区 (属乌克兰), 编制了 Hg、As 和 Pb 等多种有害微量元素的土壤和地表水地球化学图, 在 1000km<sup>2</sup> 范围内采集土壤样品 30000 个、水样 6000 个, 阐明了区内不同地段重金属的污染程度。2001 年 4 月美国化学学会召开全国会议讨论了国家环保署关注的 As、Hg 和 Se 3 种煤中微量元素在环境中的赋存状态和转化, 在《燃料加工工艺》杂志出版了《燃煤电厂系统汞的控制》专刊 (2003)。2001 年 7 月在加拿大召开的第六届国际微量元素生物地球化学会议上, 对煤及燃煤产物的地球化学相当重视, 会后出版了《飞灰中微量元素化学》(2003) 等专刊。2002 年 9 月在美国召开了第三次大气质量会议, 讨论了 Hg、微量元素和颗粒物对大气质量的影响。2004 年在《燃料加工工艺》杂志上出版

了《大气质量 III: 汞、微量元素和颗粒物》的专刊, 其论文涉及测定烟道气的全汞和形态汞的湿化学方法、烟气中 Hg 的形态与煤的组成和体系条件的关系, 用空气质量模式测定燃煤电厂的局部环境效应、燃烧不同类型煤可形成的 PM<sub>2.5</sub> 的特性、煤中微量元素组合的不同对飞灰中微量元素的价态影响等诸多内容。Кизильштейн 于 2002 年出版了《煤中伴生元素生态地球化学》专著。Юдович 和 Кетрис 在 2005 年出版的《煤中伴生毒害元素》专著中, 对世界煤中毒害微量元素的克拉克值进行了重新计算, 同时着重对微量元素的毒害性, 燃煤过程中元素的习性, 排入大气的元素及元素对水和土壤的毒害等生态环境问题进行了讨论。

近年来, 俄罗斯学者对煤和含煤岩系中有用的伴生元素、共生矿产的研究值得关注。早在 1989 年 Юдович 就出版了《一克的价值高于几吨的》一书, 介绍了世界各国煤中可能利用的异常高含量的微量元素及其潜在价值。Середин (Seredin) (1991, 1994, 1995, 1996, 2001, 2003a, b, 2004)、Середин 和 Поваренных (1995)、Seredin 等 (1997)、Середин 和 Магазина (1999a)、Середин 和 Шпирт (1999b) 对远东地区和西伯利亚地区煤和含煤岩系中有工业价值的 Au 和铂族元素的矿物学, Sb、Nb 和稀土元素异常富集以及煤-锆矿床成因等的地质和地球化学进行了详细研究。Кизильштейн 和 Черников (1999) 出版了《地壳中有机质在形成铀矿床中的作用》一书。Юдович 和 Кетрис 出版了《煤中铀》(2001)、《煤中锆》(2004)、《煤中钷》(2004), Юдович 等 (2004) 出版了《煤中钍》等系列论著。Арбузов 等在《库兹涅茨煤田煤中稀有元素》一书中, 论述了煤中伴生稀有元素的综合利用价值和可能性, 并探讨了库兹涅茨煤田煤中稀有元素综合利用的前景 (库兹涅茨煤田煤的年产量约占全俄煤炭产量的一半)。

先进测试技术的开发和应用, 使煤中微量元素含量的测定更为可靠, 分析研究更为深入。1980 年, Finkelman 在其博士论文中应用电子探针和离子探针鉴定出上百种显微矿物相, 在此基础上展开对煤中微量元素赋存状态的讨论, 从此揭开了煤中微细矿物学研究新的一页。Vassilev 等 (1994) 应用扫描电镜和透射电镜研究保加利亚褐煤时, 发现了刚玉、石盐和钾盐等 25 种伴生矿物。Querol 和 Chenery (1995) 应用激光烧蚀探针等离子质谱仪, 通过对西班牙次烟煤中 3 个显微组分组和各种黄铁矿、白铁矿、黏土矿物和方解石的微区分析, 确定了煤中 13 种微量元素的亲和性。美国亚拉巴马州黑勇士盆地晚石炭世煤中富含 As、Hg 等潜在有害元素, Diehl 等 (2004) 利用扫描电镜、电子探针的背散射电子谱的 As 元素面分布图和 As、Hg 的线分布图, 很好地区分出多个期次的黄铁矿, 并应用激光烧蚀探针等离子质谱分析表明, 不同期次形成的黄铁矿中有害元素含量差别很大, 早期形成的充填成煤植物细胞腔的黄铁矿中 As 含量不高, 而后期热液成因的、在细胞壁上附生的黄铁矿和穿切细胞结构的微断裂与细脉状黄铁矿中多种有害元素的平均含量都高, As 为 1320~11200 $\mu\text{g/g}$ , Hg 达 27 $\mu\text{g/g}$ , Tl 为 4~19 $\mu\text{g/g}$ , Se 为 19~76 $\mu\text{g/g}$ , 从而证实热液黄铁矿是煤中潜在有害元素的主要载体。Laban 和 Atkin (1999) 采用连续微波消浸程序测定煤中伴生的次要元素和微量元素。Huggins (2002) 综述了微量元素测定的现代方法, 在分析对比 Palmer 等用多种方法对阿尔贡标准煤样库样品所做的微量元素测试数据后, 推荐出测定煤中 15 种潜在有害微量元素的优选方法。Hower 和 Robertson (2003) 用 PIXE 分析了肯塔基州煤中硒铅矿的组成, 研究了其成因。Sholupov 等 (2004) 用带高频调节的偏光的塞曼 (Zeeman) 原子吸收光谱仪,

直接测定大气中的 Hg 和复杂物质中的 Hg, 样品不需进行预处理。

## 第二节 我国煤中微量元素研究的进展

20 世纪 50 年代到 70 年代, 我国煤炭和地矿部门在地质勘探中, 对煤中 U、Ge 和 Ga 等有用的伴生元素进行过调查研究。汪本善 (1963)、王国富和王连登 (1965)、黄永勤 (1965)、周义平 (1974) 等对煤中 Ge 的分布和成因进行了研究。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, 确定了 Ga、Ge 和 U 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。20 世纪 80 年代, 随着人们对环境保护的日益重视, 煤炭、地矿、国土资源等部门开展了对煤中微量元素, 包括潜在有害微量元素在内的较为全面的研究。国家自然科学基金委员会很重视煤中伴生元素的地球化学及其环境影响的研究, 中国科学院有关研究所和高等院校都曾在其重点项目和面上项目的资助下进行研究, 大力推动了煤中微量元素地球化学的基础理论研究, 也培养了一批优秀的博士和硕士研究生。20 多年来, 在煤中微量元素研究方面积累了丰硕的成果。

煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院对我国不同时代、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, 使其成为“中国煤种资源数据库”的重要组成部分, 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 (李文华, 1986; 李文华等, 1994)。煤炭科学研究总院西安分院受华能精煤公司委托, 由肖达先等于 1993 年完成了“神府-东胜矿区煤中微量元素分布及综合评价”的研究, 在 16 个精查井田中, 进行了 732 个煤层煤煤芯煤样的 26 种微量元素的分析研究, 为大型的优质煤炭基地的开发提供了更全面的科学依据 (肖达先等, 1993 资料) (窦廷焕等, 1998)。原地质矿产部 562 综合大队李河名等 (1993) 发表了“鄂尔多斯中侏罗世含煤岩系煤的无机地球化学研究”。中国煤田地质总局山西煤田地质研究所葛银堂等 (1996<sup>①</sup>) 和重庆煤田地质研究所杨光荣等 (1998<sup>②</sup>) 分别完成了山西省和四川、重庆、贵州、云南四个省、市的煤中微量元素的含量、分布规律等研究。2000~2003 年中国煤田地质总局又组织中煤第一勘探局、江苏煤炭地质勘探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 As、Hg 等 11 种潜在有害元素作为评价指标, 量化了它们在煤中的环境标准含量限值, 王文峰等 (2003) 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。安徽理工大学唐修义等和中国地质大学 (北京) 黄文辉 (2002) 在《中国煤田地质》上出版了《中国煤中微量元素研究》专辑, 其中赵继尧等发表了不同地区煤中 44 种微量元素的背景值。唐修义和黄文辉等 (2005) 出版了《中国煤中微量元素》专著。

① 葛银堂, 刘小英, 常江林. 1996. 山西煤中微量元素研究. 山西煤田地质研究所

② 杨光荣, 卢小云, 陈坤等. 1998. 中国西南煤中有害微量元素及其对环境的影响. 重庆煤田地质研究所

孙景信和 Jervis (1986)、陈冰如等 (1985) 研究了我国百余个煤矿煤中微量元素分布趋势, 并给出了第一批煤矿样品中微量元素的数据。周义平 (1983, 1985, 1994, 1998) 详细研究了云南煤中 As、Hg 的分布、成因类型和赋存状态, 并对煤中有益元素 Ga 的富集成因进行了深入讨论。肖达先 (1989) 测定了我国 24 个省市的 188 个煤样中 As 的含量, 得出了我国烟煤中 As 的含量分布范围。崔凤海和陈怀珍 (1998) 对全国煤中 As 及其赋存形态进行了研究。张振桴等 (1991, 1992) 对煤中 Co、Cd、Ni、Mn、Cu、As、Pb、Be 和 Cr 等元素的赋存状态进行了研究。李文华等 (1994) 对我国高硫煤中有害微量元素的赋存状态进行了研究。鲁百合 (1996) 对我国煤中 F 和 Cl 含量的时空分布规律和富集因素进行了分析。刘建忠等 (1999) 对煤中 F 的分布规律和赋存状态进行了研究。郑宝山和王华东 (1997) 出版了《砷的地球化学》专著。赵峰华等 (1998)、丁振华等 (1999) 对黔西南高砷煤中 As 的赋存状态进行了研究。冯新斌等 (1998, 2001) 对贵州煤中 Hg 及挥发性、半挥发性微量元素的分布规律和 Hg 的赋存状态进行了研究。

赵峰华 (1997) 总结了我国不同聚煤期煤中微量元素丰度, 初步提出了我国煤中微量元素富集的成因类型。曾荣树等 (1998, 2000)、庄新国等 (1999a, b, 2001a, b)、孔洪亮 (2002) 对贵州六盘水煤田、鲁西煤田及辽宁阜新、北票煤田、江西丰城和英岗岭、重庆天府和四川达州等矿区煤中矿物学特征、微量元素及其富集机理进行了详细研究。黄文辉等 (1999a, b, 2000a, b) 研究了山东枣庄、安徽潘集等矿区煤中微量元素和华北晚古生代煤中稀土元素的地球化学特征。张军营 (1999) 研究了黔西南煤中主要伴生矿物与 Hg 等微量元素的关系。代世峰 (2002) 研究了宁夏和河北若干煤中微量元素地球化学特性, 并对煤中铂族元素的丰度、分配模式及来源进行了研究。Dai 等 (2003b) 对内蒙古乌达矿区 9 号煤层黄铁矿化杆状菌落中微量元素富集的低等生物作用进行了研究, 结果表明, 菌藻类等低等生物在富集 Cu、Ni 和 Zn 等方面做出了重要贡献。代世峰等 (2003a, 2005b)、Dai 等 (2002, 2003a, 2004a, 2005a) 对贵州织金、大方等煤田晚二叠世煤中微量元素富集的同沉积火山灰效应、低温热液流体效应进行了深入研究, 结果表明, 织金 9 煤层 Cu 和 U 等微量元素的富集与同沉积火山灰有关, 大方 11 号煤层中铁白云石脉和石英脉可以同脉共存, 但形成于不同时期和不同温度, 并可分别导致不同的微量元素富集。邹本东等 (2005) 对内蒙古胜利煤田褐煤中 Co、Cu、V、Pb 和 Zn 等元素的赋存状态进行了分析。吴代赦等 (2005) 研究了中国煤中 F 的含量及其分布。

许琪 (1988, 1990, 1991) 对我国内蒙古和贵州、云南等不同聚煤期、不同煤级的 10 个矿区煤, 进行了煤中微量元素的成因分布类型、聚集与扩散模式的系统研究。郭英廷等 (1994) 研究了贵州煤中 As、F、Hg、Pb 和 Cd 在灰化过程中的逸散规律。王起超等 (1996a)、王起超和马如龙 (1997) 研究了煤和灰渣中的 Hg 等微量元素分布规律。王运泉 (1994)、陆晓华等 (1994, 1995, 1997)、樊金串和张振桴 (1995)、朱法华等 (1996)、欧阳中华等 (1996)、刘桂建等 (1999)、Liu 等 (2004)、张军营 (1999)、许德伟 (1999)、宋党育 (2003)、姚多喜等 (2004) 等都对一些煤及其燃烧的各级产物中微量元素的分布特征、迁移和富集等进行了研究, 有些还根据煤中微量元素的淋滤行为, 对其环境影响作出了评估。王运泉和王隆国 (1998) 出版了《煤及其燃烧

产物中微量元素分布赋存特征》一书，剖析了山西晋城矿区和湖南梅田矿区不同聚煤环境和不同变质作用类型煤中微量元素分布赋存特征。探讨了影响微量元素迁移富集的各种因素。刘桂建等（1999）在《煤中微量元素的环境地球化学研究》一书中，以山东兖州矿区为例，通过煤样的燃烧、洗选和淋滤实验，对煤中若干微量元素的赋存状态、影响其析出率的因素以及表生环境中元素的迁移等问题进行了研究。近年，这方面研究更向纵深发展，白向飞（2003）对煤热解和气化过程中微量元素的迁移转化规律进行了试验研究。Guo等（2004）在模拟管式反应器内对大同煤中微量元素在热解过程中的习性进行了研究。Guo等（2004）研究了云南、义马和大同煤中As的各种赋存状态及其化学稳定性和热稳定性。Lu等（2004）研究了义马煤中流化床热解过程中As的转变。徐文东（2004）研究了华北某矿区大型燃煤电厂炉前煤及燃烧后的底灰、除尘器飞灰、逸入大气的飞灰及气态产物中主要有害微量元素的数量、迁移规律和潜在环境影响，特别是对飞灰中可吸入人体的 $PM_{10}$ 和可吸入肺泡的 $PM_{2.5}$ 粒级中潜在有害微量元素进行了评估。郑宝山及其课题组从20世纪80年代以来，对煤中F、As和Se及其燃烧过程所引起的地方病进行了系列研究。代世峰等（2004，2005）对贵州地方流行病氟中毒的氟源提出了新认识，对贵州西部晚二叠世煤中潜在有害微量元素的含量及其环境危害等方面进行了评估。郭瑞霞等（2002）对霍林河、义马、大同和兖州等煤田煤中As、Pb、Cd、Cr和Mn的挥发性进行了研究。蒋靖坤等（2005）根据中国原煤Hg含量数据计算的中国燃煤大气Hg排放量为219.5t，其中绝大部分Hg排放来自工业、电力和生活消费，分别占46%、35%和14%；通过中国和美国燃煤Hg排放状况的比较，指出除改善中国的能源结构外，应提高原煤入洗率，采用高效的煤炭洗选技术、增加布袋除尘器和静电除尘以及脱硫脱硝装置等设施，积极开发新的Hg污染控制技术，以控制中国燃煤Hg污染。

在与煤共伴生的Ge、U矿床研究方面，劳林娟（1986）研究了煤中Ge与煤岩组成的关系。张淑苓等（1987，1988）、尹金双和李亚男（1998）、胡瑞忠等（1996，2000）、Hu等（2000）、庄汉平等（1997，1998），卢家烂等（2000）、戚华文等（2002a、b，2003）从不同的角度，对云南临沧帮卖大型锆矿床褐煤中Ge的赋存状态、矿化作用、成因机制以及稀土元素地球化学等问题，进行了深入的研究。张淑苓等（1984）、对我国若干含U煤矿床进行了研究。李胜祥和陈戴生（1996）、王保群（2002）、周巧生和李占游（2003）、杨殿忠和夏斌（2004）对新疆伊犁盆地南缘和吐哈盆地南部与侏罗纪含煤岩系有关的砂岩型铀矿床成矿作用等问题进行了研究。

在测试方法方面，Wei等（2004）用 $CS_{2n}$ -乙烷、苯、丙酮、四氢呋喃和1:3的四氢呋喃与甲醇混合液等7种有机溶液，对平朔、神府、葛亭和大同4种烟煤进行了逐级化学提取，然后应用GC-MS分析了28种提取物，在其中发现了O-二氯苯（DCB）、2, 3, 6-三氯甲胺（TCA）、3, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联二苯（HCBP）、二氯环乙醇、4-氯二苯甲酮及2-氯棕榈酸己酯（CEP）等6种有机氯化物和2种有机溴化合物。王文峰（2005）用 $CS_2$ 与N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）的等体积混合剂萃取煤中有机质，并对其微量元素组成进行INAA分析，表明Cl、Br和Se等元素在萃取物中相对富集，有力地证明在其赋存状态中有机结合态占相当的比例。

总之，目前国内外的研究大致分为几个方面：①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；② 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，特别关注煤中 As 和 Hg 的研究；③ 与煤共伴生的金属矿床中，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；④应用高新技术研究煤中微量元素。