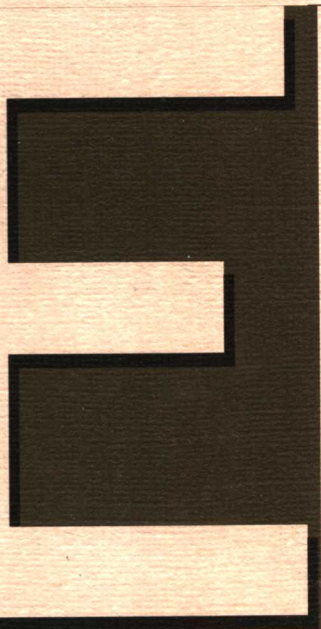


 国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



中国煤中微量元素

唐修义 黄文辉 等著

arth
商务印书馆

中国科学院南京地质古生物研究所
NANJING INSTITUTE OF GEOL. & PALAEONTOL. CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

CONTEMPORARY

中国煤中微量元素

王世杰 王成 等

Earth
SCIENCE



国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



中国煤中微量元素

唐修义 黄文辉 等著

商务印书馆

2004年·北京

图书在版编目(CIP)数据

中国煤中微量元素/唐修义等著. —北京:商务印书馆, 2004

(国家自然科学基金研究专著)

ISBN 7-100-04014-0

I. 中… II. 唐… III. 煤—微量元素—研究
IV. P618.110.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003) 第 117596 号

所有权利保留。

未经许可,不得以任何方式使用。

中国煤中微量元素

唐修义 黄文辉 等著

商务印书馆出版

(北京王府井大街36号 邮政编码 100710)

商务印书馆发行

北京瑞古冠中印刷厂印刷

ISBN 7-100-04014-0/TQ·1

2004 年 12 月第 1 版

开本 787×1092 1/16

2004 年 12 月北京第 1 次印刷

印张 25

定价: 48.00 元

前言

本书系由国家自然科学基金资助项目研究成果的总结。

煤通常被认为是一种固体可燃有机岩,其实所有煤中都含有少量液体(主要是水,还有液态烃)和气体(煤层气)。煤的成分极其复杂。按黎彤(1992)的资料,由于锝(Tc)、钷(Pm)、砹(At)、钫(Fr)尚未在地壳岩石中发现,实际上地壳岩石中可供统计的元素有 88 种。用现代分析技术已经从煤的样品(含内在水)和煤层气样品中已检测到 86 种元素,只有两种短寿命的放射性元素锕(Ac)和钷(Pa)未见从煤中被检测到的报道。组成煤中有机组分、矿物组分和煤层气的主要元素只有 12 种,即:碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)、铝(Al)、硅(Si)、铁(Fe)、镁(Mg)、钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)。这 12 种元素在煤中的含量超过 0.1 wt%,被称为煤中的常量元素。其余 74 种元素在大多数煤中的平均含量均低于 0.1 wt%,被称为煤中微量元素。其中 5 种惰性气态微量元素氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)仅存在于煤层气内,不属于本书论述的对象。本书论述的是从煤(含内在水)样品中检测到的微量元素(图 1-1)。

19 世纪 40 年代,欧洲人首先从煤灰样品中检测到镉(Cd)、锌(Zn)等微量元素,之后人们从煤中检测到的元素越来越多。德国学者 Goldschmidt 1935 年发表《煤灰中的微量元素》一文,对此作了小结。此后人们主要研究煤中微量元素的地球化学特征。1954 年 Goldschmidt 的《地球化学》问世。这是第一本系统论述煤中微量元素地球化学的专著。

到 19 世纪 50 年代,由于电子工业和核工业的发展,人们重点关注煤中所含的锗(Ge)、镓(Ga)、铀(U)、钒(V)等可能被利用的元素。1960 年前后我国也在全国普查煤中的伴生元素,探查出一批富锗和富铀的煤矿区和煤层,并曾建立生产厂矿;后来又成功地从“石煤”中回收钒(V)。

从 20 世纪 60 年代末至今,煤中微量元素对环境可能造成的污染越来越受到重视。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,多种微束分析技术也被用于煤的微区成分分析,从而人们有可能在更广和更深的层次上研究煤中微量元素。1977 年 Gluskoter 发表了美国伊利诺伊州煤样中 45 种微量元素的分析数据。1978 年 Юдович 著的《煤地球化学》一书陈述了前苏联的研究成果。1980 年美国地球化学委员会组织编写《与环境质量和健康有关的煤中微量元素地球化学》一书。煤中微量元素的研究成为热门课题。除有关学术刊物发表大量论文外,先后出版了 7 本专著: Bouska(1981, 英文), Valkovic(1983, 英文), Юдович 等(1985, 俄文), Клеп 等(1987 和 1988, 俄文), Шпирт 等(1990, 俄文), Swaine(1990, 英文)。20 世纪 90 年代,以美国国会颁布的《洁净空气补充法案(CAAA, 1990)》为标志,经济发达国家加强了对环境污染的控制。该法案列出严格控制排放的元素 11 种[锑(Sb)、砷(As)、铍(Be)、镉

(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、铅(Pb)、锰(Mn)、汞(Hg)、镍(Ni)、硒(Se)]和放射性元素。燃煤正是空气中这些元素的重要来源之一。因此,西方各国特别重视煤中微量元素在燃煤过程中的迁移富集和对环境影响的研究。在此期间出版了五本论文集:分别由 Vourvopoulos 主编(1992),Keefer 和 Sajwan 主编(1993),Benson 等主编(1994,1995),以及由 Swaine 和 Goo-darzi 主编(1995)。

我国再次重视这方面的研究开始于 20 世纪 80 年代。国家自然科学基金委员会多次立项对开展这一领域的研究工作起了重要作用。近 20 年来,我国主要煤田煤中微量元素分布特征的情况,以及一批发电厂和燃煤锅炉的燃煤排放物中有害金属元素的情况得到不同程度的分析研究。在学术刊物和论文集上发表的研究论著数以百计。我国煤中微量元素的分布概况初步被揭示出来。

需要指出,我国已发现的环境污染的严重性大于外国。据查国外文献,煤中微量元素污染空气、水体和土壤,危及植物和水生动物的情况均有报道,但直接影响人体健康的实例极少。可是在我国曾经发现严重伤害人体健康的事件多起。医学界曾把“燃煤污染型砷中毒”、“燃煤污染型氟中毒”和“燃煤污染型硒中毒”定为在一个地区流行的“地方病”。燃煤污染型砷中毒发现于贵州省西南部。燃煤污染型硒中毒地方病主要流行于鄂西到陕南一带。燃煤污染型氟中毒地方病流行区更广,遍及 12 省(市、自治区)的 201 个县。此外,煤放射性对环境污染也有所发现。虽然其中恶性事例已经得到防治,但从中可以得到两点教训:

第一,砷(As)、氟(F)、硒(Se)、铀(U)、钍(Th)等元素在多数煤中的含量虽微,但在特殊地质条件下可能局部富集,通过煤燃烧又会更加富集于灰渣和烟尘中,以致污染环境。我国煤田地质条件复杂,必然造成微量元素的分布不均。因此,研究我国多数煤中微量元素的一般含量是多少,以及研究在哪些矿区、什么地质条件下可能形成异常富集十分重要。

第二,已引发煤烟型中毒的事例并不是燃煤大户(电厂和工厂)的大型锅炉排放物,而是居民炉灶的排放物。居民炉灶和小型工业与民用锅炉的数量多,分散在居民区,燃煤方式落后,排放烟尘的条件差,没有除尘和防污染措施。因此,燃煤排放出的烟尘可以在小范围内积聚,严重污染环境,直接危害人体。国外的研究对象都是发电厂锅炉排放物,而在我国还需要重视研究小型工业与民用锅炉和居民炉灶的排放物。

进入新世纪,我国能源结构中煤炭仍将在很长时期内居首位。我国洁净煤技术已被列入“中国 21 世纪议程”。除煤中硫化物、氮化物和有机污染物外,煤中微量元素对环境的影响也将越来越受到重视。因此,现在有必要对我国已做的工作进行适当的汇集与总结,为在新世纪里继续此项研究提供基础资料。

本书作者们先后完成两项国家自然科学基金委员会资助的项目:“煤中矿物和微量元素的赋存规律和在变质作用中的变化”(项目编号:49172114)和“煤中有害微量元素有机亲合性研究”(项目编号:49872054)。此外,本书作者们完成过一项煤炭科学基金项目“华东太原组和山西组主要煤层中矿物和伴生元素赋存规律及其地球化学意义”(项目编号:90 地 10717)。黄文辉还参加过国家自然科学基金委员会资助的重点项目:“中国东部富硫煤中有害物质赋存规律

及其对环境的影响”(项目编号:49632090)和完成教育部首批高等学校骨干教师资助计划“我国西部地区环保煤中有害物质地球化学及其对环境的影响”的研究工作。本书内容以两项国家自然科学基金项目的成果为基础,参考了其他项目的研究成果。这是我国第一本系统全面论述煤中微量元素的专著,基本上反映了我国20世纪末在这个领域的主要研究成果。

本书依据自己的分析资料和摘自公开出版物中的分析数据,整理出我国煤中63种微量元素(含14种稀土元素)在煤中的含量数据,并且区分出“多数煤样中检测到的含量值”和“少数煤样中的检测到的含量值”两种情况。前者约占样品总数的75%以上,可以被看成是煤中含有某元素的一般背景值。从少数样品中测到的含量值可以被看成是“异常富集值”。微量元素在煤中的分布不均,不同矿区之间、同一煤层的不同部位之间都可能有很大的差异,区分一般值和异常值是必要的。本书第一、四、五、六诸章中不仅列出我国煤中微量元素的含量值,还列出北美洲、南美洲、大洋洲、非洲、欧洲、亚洲主要产煤国煤中的含量值,以及美国地球化学委员会(1980)、前苏联学者 Юдович(1985)、澳大利亚学者 Swaine(1990)和捷克学者 Bouska(1999)估算的世界煤中微量元素的平均值。通过这些数据,读者对微量元素在煤中的丰度会有一个全面了解。这是研究煤中微量元素的基础。

研究煤中微量元素的另一基础问题是元素在煤中赋存状态。在同一煤样里任何一种元素往往有不同的赋存状态,既以多种方式赋存在种类繁多的矿物里,又可被有机质束缚,还可溶于煤孔隙水中。在一个煤样里,某一元素可以同处于几种赋存状态,某几种元素也可以同处于一种赋存状态。现在测定一个样品中含有某元素的总量已非难事,但分析其赋存状态尚十分困难,更难定量分析一个元素在几种赋存状态中所占份额。这是一个国内外学者都在探索的难题。本书作者重点研究过煤中元素有机亲合性,仅获得点滴认识。本书介绍了国内外学者的各种观点,对今后的工作必会有所启示。

我国是煤炭资源大国,又是最大的产煤国家和用煤国家。我国煤田地质条件多种多样,煤中微量元素丰富多彩。我国在这一领域已经做了大量工作,今后一定会走在世界的前列。希望本书有助于此项工作的进展。

本书共九章。各章节执笔人如下:唐修义、赵继尧执笔第一、二章;陈萍、唐修义执笔第三章和第四章第二节;赵志根执笔第六章;黄文辉执笔第五、七、八、九章,以及第四章中的第四、十六、十七、十九、三十八、四十一节;赵继尧、唐修义、严家平、杨宜春执笔第四章中的其他各节。全书由唐修义、黄文辉、赵继尧统稿。

本书的出版得到国家自然科学基金研究成果专著出版基金的资助。在研究工作中得到杨起院士、韩德馨院士、任德贻教授、郑宝山教授、曾荣树教授和周义平教授等专家的指导。在此表示衷心的感谢!

本书作者限于水平和条件,在此领域取得的成果尚肤浅,错误在所难免,引述他人资料 and 观点也定有疏漏,恳请读者提出批评。

目 录

前 言

第一章 煤中微量元素的丰度	1
第一节 中国煤中微量元素的丰度	3
第二节 外国煤中微量元素的丰度	11
第三节 中国早古生代“石煤”中的微量元素	18
第二章 微量元素在煤中的赋存状态	23
第一节 微量元素赋存在煤中矿物	24
第二节 微量元素在煤中被有机质束缚	28
第三章 控制煤中微量元素聚集的地质因素	33
第一节 控制煤中微量元素聚集的一般地质因素	33
第二节 煤中微量元素富集的地质因素	43
第四章 煤中微量元素各论	49
第一节 银(Ag)	50
第二节 砷(As)	54
第三节 金(Au)	69
第四节 硼(B)	75
第五节 钡(Ba)	80
第六节 铍(Be)	85
第七节 铋(Bi)	89
第八节 溴(Br)	91
第九节 镉(Cd)	95
第十节 氯(Cl)	99
第十一节 钴(Co)	108
第十二节 铬(Cr)	113
第十三节 铯(Cs)	120
第十四节 铜(Cu)	123

第十五节	氟(F)	128
第十六节	镓(Ga)	136
第十七节	锗(Ge)	142
第十八节	铪(Hf)	151
第十九节	汞(Hg)	155
第二十节	碘(I)	165
第二十一节	铟(In)	167
第二十二节	锂(Li)	169
第二十三节	锰(Mn)	172
第二十四节	钼(Mo)	176
第二十五节	铌(Nb)	181
第二十六节	镍(Ni)	183
第二十七节	磷(P)	189
第二十八节	铅(Pb)	194
第二十九节	铷(Rb)	200
第三十节	铼(Re)	204
第三十一节	锑(Sb)	206
第三十二节	钪(Sc)	212
第三十三节	硒(Se)	217
第三十四节	锡(Sn)	223
第三十五节	锶(Sr)	226
第三十六节	钽(Ta)	231
第三十七节	碲(Te)	235
第三十八节	钍(Th)	237
第三十九节	钛(Ti)	242
第四十节	铊(Tl)	246
第四十一节	铀(U)	249
第四十二节	钒(V)	257
第四十三节	钨(W)	262
第四十四节	钇(Y)	267
第四十五节	锌(Zn)	270
第四十六节	锆(Zr)	275
第四十七节	铂族元素(PGE)	280
第五章	煤的放射性	285

第一节 煤和燃煤产物中的放射性核素·····	285
第二节 开发利用煤炭所造成的放射性污染·····	289
第六章 煤中的稀土元素·····	293
第一节 煤中稀土元素的丰度·····	293
第二节 煤中稀土元素的赋存状态·····	296
第三节 研究煤中稀土元素的意义·····	303
第七章 煤中微量元素在燃烧过程中的迁移和富集·····	311
第一节 实验室灰化过程中微量元素的挥发性·····	312
第二节 锅炉燃煤过程中微量元素的迁移与富集·····	313
第三节 民用蜂窝煤炉和煤球炉的燃料煤与排放物中微量元素的分布·····	328
第四节 燃煤地区大气飘尘中有害微量元素的分布·····	331
第八章 研究煤中微量元素的意义 ·····	339
第一节 煤中微量元素对环境的影响·····	340
第二节 煤中富集的有益元素的回收利用·····	348
第三节 煤中微量元素对煤炭转化的影响·····	349
第四节 微量元素地球化学特征的地质理论意义及其在勘探实践中的应用·····	350
第九章 煤中微量元素分析方法·····	353
第一节 样品采集与制备·····	353
第二节 微量元素含量测试方法·····	356
第三节 煤中微量元素赋存状态的研究方法·····	362
参考文献·····	369

大量资料表明,虽然微量元素在煤中分布不均,但在一个含煤盆地(矿区)内部,多数煤中某一元素的含量还是处于一定的有限范围之内,少数样品中该元素含量的测值可能偏高,出现异常。少数样品测值偏高的原因有二:其一,分析用的样品里含有该元素载体(某种矿物)的量超过正常的量。这种情况往往偶然出现,常因采样或制样方法不当所致。其二,由于特殊地质条件在含煤盆地(矿区)里形成某元素的富集带(区),而采样点正处在富集带(区)内。需要指出,某一元素的富集带(区)总是分布于盆地(矿区)内的有限部位,以及地层上的有限层位里,属该元素地球化学异常带(区)。例如:乌克兰顿巴斯煤中汞的背景值并不高,但在盆地东部却有世界上最富含汞的煤(见第四章第十九节)。又如:我国云南省临沧帮卖盆地特富含锆的煤(成为特大型锆矿床),也只分布于盆地西缘的底部含煤段(见第四章第十七节)。

在研究某一盆地(矿区)内煤中微量元素丰度时,首先应从众多分析数据里区分出反映背景含量的多数样品的测试值,和从少数样品检测到的异常高含量值。对于前者,可用算术平均值或几何平均值,或加上标准偏差等参数予以表述。对于后者,则应研究测值异常的原因,探讨是否存在某元素的富集带(区)。如果存在富集带(区),应该圈出来单独研究;如果不存在富集带(区),也要对少数异常测值作适当处理,不宜简单地把异常测值与正常测值合在一起作统计,否则不能客观表征全盆地(矿区)煤中微量元素的丰度。

基于上述认识,了解自然界的煤,或者某一范围(矿区、盆地、地区、国家等等)内煤中微量元素丰度的一般背景值是很重要的。知道一般背景值,方可发现异常富集带(区)。自20世纪50年代,当煤中微量元素含量分析资料已经积累到一定程度,人们开始研究在一个含煤盆地(矿区)里煤中微量元素含量分布特征,进而又把研究对象扩大到一个地区、一个国家,甚至全世界,探求自然界煤中微量元素含量分布特征和背景值。例如:Clark等(1962)发表对澳大利亚新南威尔士煤田的研究成果;Swanson(1976)分煤级统计了美国全国煤中微量元素的丰度;Gluskoter等(1977)发表美国伊利诺伊煤田276个样品的分析统计结果;Hislop等(1978)发表英国煤的分析结果;1980年美国地球化学委员会环境地球化学分会组织编写《与环境质量和健康有关的煤中微量元素地球化学》一书,以及前苏联学者 Юдович(1985)和 Клер(1988)、澳大利亚学者 Swaine(1990)、美国学者 Finkelman(1993)、捷克学者 Bouska 等(1999)都提出过煤中微量元素在一个国家以及在世界煤中丰度的统计值(见本章第二节)。

为研究在一个含煤盆地,或一个国家,或全世界范围内煤中微量元素的丰度必须依据大量样品的分析数据,这是任何个人或单位力所不能及的。外国研究者们都在广为收集、整理、研究大量文献资料的基础上,提出统计结果。例如:Swaine(1990)分析整理了近1500篇文献资料,提出世界多数煤中44种微量元素含量的范围和22种微量元素含量的平均值。唯有 Finkelman(1993)利用一项由20多单位参加的全美国煤质调查工作成果,依据7000多个样品分析数据,计算出全美国煤中78种常量与微量元素含量的算术平均值和几何平均值。

我国分析研究煤中微量元素开始于20世纪50年代。到80年代,我国有些研究者发表统计出的全国范围内煤中某一种或若干种微量元素的含量范围和平均值。我国研究者所作统计工作的依据多是作者自己的或所在单位的分析资料,没有或者很少引用他人资料,因而纳入统

计的分析样品数量很少(见本章第一节)。本章讨论我国煤中微量元素丰度有两个特点:第一,依据的资料不仅是本书作者自己所采样品的分析资料,还汇集了我国公开出版物内的有关资料。第二,区分出从多数样品中检测到的元素含量测值,以及从少数样品中检测到的异常高含量值;而且只统计从多数样品中检测到的元素含量所处范围和算术平均值,少数异常值不参与统计。前者反映该元素在我国大多数煤矿区内的一般丰度特征,后者反映在某些地质条件下,煤中富集某些微量元素可能达到的丰度。

为认识我国煤中微量元素丰度特点,需要了解外国煤中微量元素的丰度。本章第二节引述了美国、澳大利亚、英国和前苏联等4个国家典型的分析资料。这4个国家的煤炭资源丰富,对煤中微量元素研究程度较深。在第四章中还将更详细引述分布于五大洲有代表性国家的资料。本章又引述了几位外国研究者发表的世界煤中微量元素含量统计数据。但是他们依据的资料中都缺少中国资料,对于中国读者来说,这些所谓“世界”煤的统计数据实际上反映的也是外国煤中微量元素的丰度。

最后应特别指出,我国浙江西部、安徽南部、江西、湖南、湖北西部、河南西南部、陕西南部等地的早古生代地层中有一种黑色页岩,曾被当地居民开采作为燃料,俗称“石煤”。“石煤”实质上是一种含碳质的页岩,不属于煤。其中有机质很少,发热量很低,灰分产率很高(远高于40%)。“石煤”之所以受到卫生防疫部门和地球化学家的关注,因为部分地区的“石煤”里比较富含氟、硒和放射性元素,燃烧“石煤”曾经造成过环境污染,危及过人体健康。虽然20多年前发生过的环境污染事件现已得到治理,燃用“石煤”的居民也越来越少。但是在有些文献,特别是英文文献里还提及这些事例,并把“石煤”误传为煤。本章第三节将简要介绍有关资料,除此之外,本书各章节不再涉及“石煤”。

第一节 中国煤中微量元素的丰度

关于煤中微量元素含量在全国范围内的总体分布情况,1985年陈冰如等在《科学通报》第1期发表29种元素的含量范围,后在《环境科学》1989年第6期又著文补充陈述砷、硒、铬、铀、钍五种元素含量在各省(市、自治区)煤中的分布。作者只列出各元素含量的最小值与最大值,没有计算元素含量的平均值,但用了含量频数分布图表示砷、硒、铬、铀、钍五种元素含量分布特征。两篇文章所用样品采自24省(市、自治区)的107~110个煤矿,未注明具体煤矿名称和样品数。王运泉等在《地质科学》1997年第1期发表29种元素在全国以及分别在华北石炭—二叠纪、华南二叠纪和全国中、新生代煤中的含量范围与平均值,样品总数只有89件,其中28件华北石炭—二叠纪煤样品采自山西晋城和河北兴隆两矿区,38件华南二叠纪煤样品采自广西合山、湖南潭家山和湖北松宜,23件中、新生代煤样品采自湖南资兴、福建建瓯和辽宁的前屯、三宝、清水等地。任德贻等在英文刊物《国际煤地质》1999年第40期发表了我国煤中39种微量元素的含量范围、算术平均值、几何平均值和标准差,以及分成煤时代统计的各元素含

量的几何平均值。他们依据的样品数量不等,其中分析 27 种元素的样品数超过 100 个(106~137 个),分析 12 种元素的样品数不足 100 个(8~46 个)。这些样品主要采自华北石炭一二叠纪煤田和华南二叠纪煤田,其他成煤时代煤的样品只有 4~15 个。此外,还有几位研究者提出个别元素,如:铀(方栋等,1983)、氯(鲁白合,1996;姜英,1998)、氟(鲁白合,1996;郑宝山等,1988)、砷(崔凤海等,1998;王德永,2000)、汞(王起超等,1999)等在全国煤中的含量分布范围和(或)平均值。总之,自 20 世纪 80 年代以来我国学者不仅分析研究具体一个矿区或地区内煤中微量元素的丰度,也开始讨论微量元素在全国范围内的分布特征。这些成果最大问题是依据的分析样品数量太少,难以反映全国情况。另一值得探讨的问题是,计算元素含量平均值时有些作者可能没有考虑少数异常的测试值是否参与计算,以致有些平均值偏大,不反映客观实际。

近二十余年来,我国研究煤中微量元素取得很大进展,公开发表的文献数以百计,其中不乏有价值的资料。我们在利用自己所采样品分析结果的基础上,广为汇集了截至到 2002 年第三季度发表在我国各类(地质、矿业、能源、电力、煤化学、环保、医学等)学术刊物、论文集和专著中的资料。通过分析、整理、取舍和统计,得到的结果列于表 1-1。有关自己的和引用的资料详情见第四章各节的附表,引用的文献见书后参考文献目录。表内未统计现有资料极少的碘、碲、铂、钯和铱等 5 种元素的测试数据。表 1-1 不包含放射性核素和稀土元素,第五、六章专门予以陈述。

表 1-1 列出了 42 种元素从多数煤样里检测到的含量范围、平均值和从少数样品里检测到的高含量值。当然,表 1-1 反映的只是当前对我国煤中微量元素丰度的认识,今后有待更多分析数据予以完善。

在此需要说明几点:

(1)统计工作依据的样品数量仍然太少。虽然我们竭尽所能查阅了近 300 份文献(难免还有疏漏),收集到的可利用资料还是十分有限。在表 1-1 所列 47 种元素中,分析 40 种元素含量的样品总数量介于 135~1 770 个之间;分析银、碘、铂、铱等 4 种元素的样品总数极少,分别为 98, 31, 15 和 3 个;分析砷、锗、镓等 3 种元素的样品总数最多,也只有 3 193 个、3 289 个和 3 407 个。依据如此少量样品的分析资料评估全国煤中微量元素丰度显然还是远远不够的。

(2)采样点分布又极其不均。根据对我国文献提供资料的剖析,陈冰如等(1985 和 1989)发表的成果中所用样品较平均地分布于全国 24 个省(市、自治区),而且统一采用中子活化法分析 29 种元素的含量。其他研究者都按各自的目的,仅研究局部地区的某几个元素。这就造成分析各元素的样品数量悬殊,采样点分布极度不均。在成煤时代方面,第三纪煤的样品特少(不足 20 个)。在地区分布方面最突出的是,窦廷焕等(1998)在神府-东胜矿区中的 3 个勘探区内 23 个井田 249 个钻孔中采集煤芯样品数量多达 732 个。这在我国是独一无二的。作者用这批样品分析了砷、硼、钡、镉、钴、铬、铜、镓、锗、汞、锰、镍、铅、钪、硒、钛、铈、钒、钨、锆等 20 种元素。这 20 种元素含量的分析资料中这批样的数量占了很大比例,甚至超过其他矿区样品数量的总和。王起超等(1996a)在东北三省和内蒙古东部的 13 个矿区(未说明矿区名称)采了

203 个样,分析砷、钡、铍、镉、钴、铬、铜、汞、锂、锰、镍、铅、硒、锶、钒、锌、锆等 17 种元素,这批样品数量在分析这 17 种元素的样品总数中又占了很大的分量。这几个例子足以表明统计用的样品分布状况很不合理。

(3)文献提供的资料往往不齐全。在我国的文献里,只有个别作者列出了每个样品的具体分析结果,绝大多数作者只发表分析结果的最小值和最大值,或者加上算术平均值。有些文献不说明具体采样地点,甚至不标明样品数量。有几份文献列出的分析数据雷同,作者又未予说明。因此在引用文献资料时不得不作推敲和筛选,难免有主观臆测之处。

(4)文献资料精确度不一。被引用文献的学科面比较广,文献发表时间跨 20 余年。不少作者对所用采样方法、测试方法和精度交代不清,甚至没有交代。在引用文献资料时对资料的精确度和可信度虽然作了考虑与取舍,但原始资料可信程度不一的问题避免不了。

虽然存在以上问题,表 1-1 所列的数据是在汇集、整理大量资料,经分析研究、筛选取舍后统计出来的,是我国几十年资料的总结,基本上反映了当前对我国煤中微量元素丰度的认识。今后随着分析资料的积累,统计结果将趋于完善。表 1-1 中多数煤样检测到的某元素的含量目前可以暂被看成该元素在我国大部分煤矿区煤中的背景值。研究微量元素在多数煤里的丰度背景值,目的在于了解所研究盆地(矿区)里是否存在富含某元素的煤,以及用户所用的煤是否富含某元素。因为只有富含某元素的煤才具有研究其地球化学特征的意义、开发利用的价值以及可能产生的环境效应。

此外,Finkelman(1993)报道,从美国煤里还检测到含量甚微的铀、镭、钍、钷、铯等 5 种元素。估计在美国煤里铀的含量算术平均值 $<0.3 \times 10^{-6}$,其他 4 种元素都 $<0.001 \times 10^{-6}$ 。在我国文献里尚未见分析这 5 种元素结果的报道。

我国已检测到的 47 种元素在多数煤里含量的平均值分布情况如下:

元素含量平均值范围段	元 素
$\geq 100 \times 10^{-6}$	钡、氯、氟、磷、锶、钛
$\geq 50 \times 10^{-6} \sim < 100 \times 10^{-6}$	硼、锆
$\geq 10 \times 10^{-6} \sim < 50 \times 10^{-6}$	铬、铜、锂、锰、铈、镍、铅、钒、锌
$\geq 1 \times 10^{-6} \sim < 10 \times 10^{-6}$	砷、铍、溴、钴、铯、镓、锗、钼、碘(?)、钨、铷、铊、铪、硒、锡、钽、铀、钨、钇
$\geq 0.1 \times 10^{-6} \sim < 1 \times 10^{-6}$	银、铋、镉、汞、钼、铟、钯
$< 0.1 \times 10^{-6}$	金(?),碲(?),铂(?),铱(?)

(注:碘、金、碲、铂、铱 5 种元素的分析资料太少,数据可信度差。)

由此可见,在多数煤里含量平均值处于 $\geq 1 \times 10^{-6} \sim < 10 \times 10^{-6}$ 的元素最多(19 种),向两端都减少。磷和钛两元素在煤中丰度的变化幅度很大,在相当多的煤里其含量达到或超过 $n \times 10^{-3}$ 数量级,所以有的研究者把磷和钛划归煤中的常量元素。

钡、氯、氟、锶、硼、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌、锆等 13 种元素在多数煤里含量的平均值比较高(处于 $n \times 10^{-4} \sim n \times 10^{-5}$ 数量级),它们在煤里的含量范围也比较宽(大小可差 3 个数量

级)。但尚未见它们在哪个矿区里形成明显的富集带(区)的报道。钴、钼、钨三元素也与之类似,不过其含量平均值比较低(处于 $n \times 10^{-6}$ 数量级)。

汞、锗、铀三元素在绝大多数煤里的丰度比较低,变化范围也不大,但是在少数的盆地(矿区)里却形成明显的富集带(区)。金也与之类似,至今已发现个别特富含金的点。

砷元素的情况比较复杂。我国煤中砷的丰度一般都低于 10×10^{-6} ,但在黔西南出现世界上最富含砷的煤。

又据表 1-1,我国华北石炭—二叠纪煤中多数元素的含量比较正常,但存在富含氯、氟和钛的煤。华北出现过燃煤释放出过多的氟和氯造成危害的事例。

华南二叠纪煤中微量元素含量变化比较大,富含砷、金、氟、汞、锑、硒、钼、铀等元素的煤都有发现,西南地区煤中富含的砷、氟、汞、锑、铀等尤其应予以关注。黔西南特富砷的煤在世界上是独一无二的。我国贵州省曾发生多次因燃煤释放出砷和氟等有害元素污染环境的事例。

神府-东胜矿区侏罗纪煤中微量元素含量一般正常。除神府-东胜矿区外,我国侏罗纪—白垩纪煤中微量元素资料虽然不多,但在有些矿区已发现富含氯、锗、锰、磷、锶、铀、锌等元素的煤。

我国第三纪煤中微量元素的资料更少,有些矿区第三纪煤中氟、锗、铀、锌、钨等元素的含量明显超过正常值。我国已发现的具有开发利用价值的富锗煤和富铀煤都赋存于侏罗纪—白垩纪煤田和第三纪煤田。

以上几点是我国煤中微量元素分布的主要特征。

表 1-1 中国煤中微量元素的含量 $w(A), \times 10^{-6}$

元素	地区	成煤时代	样品数	多数煤样中检测到的含量		少数煤样中检测到的含量	
				范围	平均值	高 值	异常高值
银 Ag	全国	C-R	98	0.2~1	0.5	—	—
	华北	C-P	71	0.2~1	0.5	—	—
	华南	P	3	0.2~0.5	0.4	—	—
	全国	J-K	19	0.2~2	0.8	—	—
	全国	R	9	0.2~0.5	0.3	—	—
砷 As	全国	C-R	3 193	0.4~10	5	48~405	1 100~35 037
	华北	C-P	249	0.4~10	3	48	—
	华南	P	590	0.5~25	10	48~405	1 100~35 037
	全国	T	93	1.0~10	3	87, 238	—
	全国	J-K	892	0.5~10	2	67~154	—
	全国	R	16	2.0~15	11	176	—
金 Au $\times 10^{-9}$	全国	C-R	161	0.2~6	3	12.3~50.6	<130~569
	华北	C-P	73	0.2~6	3	12.3~50.6	—
	华南	P	14	2.0~4	3	28.0	<130~569
	全国	J-K	69	0.2~9	3	13.4, 20.2	—
	全国	R	5	0.6~3	2	—	—

续表

硼 B	全国	C-K	927	6~327	65	735.7, 997.3	—
	华北	C-P	59	3~327	67	735.7, 997.3	—
	华南	P	93	6~131	29	—	—
	全国	J-K	744	6~294	67	—	—
	全国	R	—	—	—	—	—
钡 Ba	全国	C-R	851	10~600	160	1 017~1 850	5 151
	华北	C-P	195	13~300	110	1 540	—
	华南	P	147	10~470	100	1 850	—
	全国	J-K	137	11~600	150	—	5 151
	全国	R	15	40~500	230	1 017	—
铍 Be	全国	C-R	1 195	0.5~8	1.9	72	—
	华北	C-P	80	0.5~8	2.1	—	—
	华南	P	95	0.6~3	1.5	—	—
	全国	J-K	778	0.5~3	2.4	72	—
	全国	R	8	0.1~12	1.9	—	—
铋 Bi	全国	C-J	135	0.3~4.8	0.9	35	—
	华北	C-P	9	0.7~4.8	1.6	35	—
	华南	P	58	0.4~1.8	1.0	—	—
	全国	J	37	0.3~1.4	0.3	—	—
	全国	R	—	—	—	—	—
溴 Br	全国	C-R	389	0.5~40	9	—	—
	华北	C-P	163	0.5~40	12	—	—
	华南	P	54	0.5~68	8	—	—
	全国	J-K	39	0.3~7	2	—	—
	全国	R	15	1.0~8	2	—	—
镉 Cd	全国	C-R	1 307	0.1~3	0.3	10	—
	华北	C-P	64	0.1~3	0.5	—	—
	华南	P	219	0.2~3	1.0	10	—
	全国	J-K	753	0.2~1	0.1	—	—
	全国	R	1	—	1.6	—	—
氯 Cl	全国	C-R	311	50~500	260	700~900	1 300~4 700
	华北	C-P	174	50~500	270	700~900	1 300~4 700
	华南	P	38	50~500	250	800	—
	全国	J-K	49	80~530	100	—	1 350, 1 714
	全国	R	5	31~75	50	—	—
钴 Co	全国	C-R	1 572	0.4~20	7	30~48	501
	华北	C-P	206	0.6~10	6	30	—
	华南	P	117	0.9~20	7	40, 48	—
	全国	J-K	872	0.4~15	8	—	501
	全国	R	16	0.5~10	5	38	—
铬 Cr	全国	C-R	1 614	2~60	16	128~181	943, 1 510
	华北	C-P	206	2~60	16	117	—
	华南	P	149	3~63	12	173, 181	1 510
	全国	J-K	872	2~50	12	128	—
	全国	R	16	3~39	18	145	—