

文章编号 :0253 - 9993(2005)01 - 0080 - 05

开滦矿区煤中微量元素的分布特征

唐跃刚¹, 殷作如², 常春祥², 张义忠², 宋慧波¹, 王绍清¹, 郝亮¹

(1. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083; 2. 开滦矿业集团公司煤炭质量检测中心, 河北开滦 063018)

摘要: 运用高分辨率电离耦合等离子体质谱 (HR ICP-MS)、电离耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)、冷原子吸收光谱 (CV-AAS)、原子荧光光谱 (AFS)、离子选择性电极法 (ISE) 等方法测试了开滦矿区晚古生代 47 个煤样中的微量元素; 采用储量权衡的方法, 计算了开滦矿区煤中微量元素的均值, 并与地壳克拉克值、华北地台晚古生代煤中均值、全国煤中均值进行了对比。研究发现, 开滦矿区晚古生代煤中 As (6.61 μg/g)、Cd (0.2 μg/g)、Cr (29.91 μg/g)、Cu (34.98 μg/g)、Ni (15.44 μg/g) 和 Zn (67.89 μg/g) 等潜在的微量有害元素偏高, 值得关注; 并在我国煤中检测出了 Re 元素。

关键词: 开滦矿区; 微量元素; 储量权重; 晚古生代

中图分类号: P534.4; P618.3 **文献标识码:** A

Distribution of trace elements in the Kailuan coalfield

TANG Yue-gang¹, YIN Zuo-ru², CHANG Chun-xiang², ZHANG Yi-zhong²,
SONG Hui-bo¹, WANG Shao-qing¹, HAO Liang¹

(1. School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Coal Quality Testing Center of the Kailuan Coal Mining Co. Ltd., Kailuan 063018, China)

Abstract: The trace elements in forty-seven Paleozoic coal samples from the Kailuan coalfield, Hebei Province, China, were determined using high resolution inductively-coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS), inductively-coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES), cold-vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS), atomic fluorescence (AFS), and ion-selective electrode (ISE) techniques. The method of reserves balance was used to calculate the concentrations of trace elements in coal. In addition, the concentrations of trace elements in this coalfield were compared with those in the earth crust, those in the Paleozoic coals from North China, and those from Chinese coals. The studies show that elements, such as As (6.61 μg/g), Cd (0.2 μg/g), Cr (29.91 μg/g), Cu (34.98 μg/g), Ni (15.44 μg/g), and Zn (67.89 μg/g), are much higher in the coals from the Kailuan coalfield. Re was detected in Chinese coals.

Key words: Kailuan coalfield; trace elements; reserves balance; the Paleozoic age

开滦矿含煤地层主要是晚古生代的唐山组、开平组、赵各庄组、大苗庄组、唐家庄组, 共含煤约 30 层, 可采煤层 8 层, 煤炭资源丰富, 截至到 1995 年底统计, 开滦矿区生产矿井和基建矿井的保有储量为 38 亿 t。该矿区煤以中等煤化程度的肥煤为主, 另有焦煤和气煤, 是我国重要的炼焦煤基地之一。虽然许多学者对华北地台晚古生代煤中微量元素进行了较为详细的研究^[1~5], 但对开滦矿区煤中微量元素, 特别是潜在微量有害元素的含量及其赋存状态研究甚少, 因而缺乏煤中微量有害元素对环境影响的依据。因

收稿日期: 2004-03-28

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (40133010)

作者简介: 唐跃刚 (1958-), 男, 重庆人, 教授, 博士生导师。Tel: 010-62331298, E-mail: tyg@cumb.edu.cn

此, 对该矿区煤中微量元素的准确测定及其含量的真实评价, 对煤在开采、堆积、运输、洗选和燃烧过程中的环境评价具有重要的作用。

1 样品的采集、测试和评价方法

按照 GB482 - 79 采样标准, 对开滦矿区的赵各庄矿、林西矿、唐山矿、马家沟矿、范各庄矿、吕家坨矿、林南仓矿、钱家营矿、东欢坨矿和荆各庄矿等 10 个矿进行了系统采样, 共计刻槽样品 47 个。

用电离耦合等离子体原子发射光谱 (ICP - AES) 测定煤中的 B, 用冷原子吸收光谱 (CV - AAS) 测定煤中的 Hg, 用原子荧光光谱 (AFS) 测定煤中的 Se 和 Sn, 用离子选择性电极法 (ISE) 测试煤中的 F, 其它微量元素用高分辨率电离耦合等离子体质谱 (HR ICP - MS) 测定。ICP - MS 测试过程: 首先将代表性样品破碎至 200 目, 然后置于 80 °C 烘箱中干燥 8 h, 再将样品移至聚四氟乙烯坩锅中, 加入 1 mL 的 HF, 在电热板上低温溶解, 烘干; 加入 6 mL 的 HClO₄, 烘干; 加入 1 mL 浓 HNO₃ 和少量的去离子水加热提取; 再转移至 25 mL 容量瓶中, 加 In 内标, 以扣除基体效应和仪器漂移带来的测试误差; 实验中使用去离子水, HNO₃ 和 HCl 在优级纯的基础上进一步纯化后使用, 其他试剂均为优级纯, 使用的标准溶液中各待测元素的浓度为 10 μg/L。开滦矿区各矿井煤炭保有储量差别较大, 例如, 按照开滦矿区 1995 年底统计的 10 个矿井的保有储量数据, 马家沟矿煤炭保有储量仅占该矿区的 1.9 %, 而钱家营矿占到 27.4 %, 相差 14 倍之多。因此, 如果不把储量差别的因素考虑到煤中微量元素含量的评价中, 而仅仅是把测定的各个煤层中微量元素的含量进行简单地平均, 势必会使煤中微量元素的含量计算失去真实的面貌。所以笔者将该矿井保有储量和矿区总储量之比作为计算煤中微量元素含量的权重值 (表 1)。以煤中的 As 为例, 计算值 = 简单的算术均值 (储量权重。各个矿井 As 的计算值之和则为开滦矿区煤中 As 元素的含量 (6.61 μg/g)。如果将 47 个煤样中 As 含量简单地算术均值进行计算, 则为 6.14 μg/g, 差别较大; 再以 F 为例, 47 个样品的简单算术均值为 183.62 μg/g, 而储量权重后的均值为 139.13 μg/g, 相差更大, 主要原因在于林南仓矿的 12 煤层中 F 的含量达 858.84 μg/g, 而该矿的储量权重为 0.088。钱家营矿 5 煤层和 9 煤层中 F 的含量为 103.42 和 47.64 μg/g, 但该矿的储量权重为 0.274, 其保有储量占到总保有储量的 27.4 %。林南仓矿的 12 煤层中高含量的 F 可能和该矿岩浆侵入有关, 该矿煤层受岩浆侵入的影响严重, 主采煤层基本上为构造煤, 部分地区煤层被岩浆吞蚀。

表 1 开滦矿区煤中 As 的计算方法

Table 1 The calculation method for As concentration in coal from the Kailuan coalfield

矿 井	保有储量/万 t	储量权重	最小值/μg g ⁻¹	最大值/μg g ⁻¹	均值/μg g ⁻¹	计算值/μg g ⁻¹
赵各庄矿	10 484.6	0.028	3.32	4.48	4.01	0.11
林西矿	18 592.7	0.050	3.03	24.89	8.77	0.43
唐山矿	44 001.9	0.117	1.32	5.57	3.23	0.38
马家沟矿	7 132.2	0.019	5.55	5.90	5.73	0.11
范各庄矿	38 453.1	0.102	3.08	6.79	4.60	0.47
吕家坨矿	44 924.9	0.120	3.96	10.10	6.59	0.79
林南仓矿	32 981.7	0.088	4.62	5.72	5.17	0.45
钱家营矿	102 810.6	0.274	3.31	28.93	9.86	2.70
东欢坨矿	64 892.7	0.173	5.17	6.58	5.88	1.02
荆各庄矿	11 068.7	0.029	4.32	5.84	5.08	0.15
合 计	375 343.1	1.000				6.61

2 开滦矿区煤中微量元素的含量及特征

通过对开滦矿区晚古生代煤中微量 (表 2) 的测定, 表 2 中 * 为元素的地壳克拉克值, 据 Taylor,

表 2 开滦矿区晚古生代煤中微量元素的含量

Table 2 Concentrations of trace elements in the Paleozoic coals from the Kailuan coalfield

元素	克拉克值 *	开滦矿区煤中微量元素含量分布						E_f	华北值 ^[8]
		样品个数	最小值	最大值	AM - 1	GM	AM - 2		
As	1.80	47	1.32	28.93	6.14	4.89	6.61	3.67	1.08
B	10.00	47	12.45	200.64	84.76	78.98	87.98	8.80	
Ba	425.00	47	67.35	268.51	145.50	135.62	140.85	0.33	121.59
Be	2.80	47	0.49	2.64	1.15	1.03	1.11	0.40	2.05
Bi	0.17	47	0.09	1.04	0.37	0.31	0.33	1.94	0.51
Cd	0.20	47	0.09	0.57	0.20	0.19	0.20	1.00	0.11
Ce	60.00	47	9.22	95.25	35.17	30.68	34.55	0.58	47.62
Co	25.00	47	0.84	17.02	3.44	2.59	3.61	0.14	4.06
Cr	100.00	47	16.53	53.20	32.17	30.45	29.91	0.30	14.98
Cs	3.00	47	0.02	3.23	0.32	0.13	0.26	0.09	0.39
Cu	55.00	47	7.26	127.30	30.56	23.42	34.98	0.64	10.28
Dy	3.00	47	0.68	7.83	2.35	2.06	2.15	0.72	
Er	2.80	47	0.39	4.39	1.34	1.18	1.22	0.44	
Eu	1.20	47	0.21	2.14	0.59	0.51	0.56	0.47	0.72
F	625.00	47	47.64	858.84	183.62	128.72	139.13	0.22	
Ga	15.00	47	3.11	27.44	11.90	10.34	11.44	0.76	12.57
Gd	5.40	47	0.89	8.28	2.65	2.29	2.48	0.46	
Hf	3.00	47	0.54	7.24	2.71	2.28	2.72	0.91	5.07
Hg	0.08	47	0.031	0.52	0.13	0.11	0.13	1.63	0.34
Hb	1.20	47	0.14	1.53	0.47	0.41	0.43	0.36	
La	30.00	47	4.5	45.36	18.16	15.92	18.33	0.61	25.54
Li	20.00	47	8.1	175.18	47.37	35.24	43.58	2.18	43.91
Lu	0.50	47	0.05	0.54	0.18	0.16	0.16	0.32	0.28
Mb	1.50	47	1.36	11.93	3.07	2.77	2.83	1.89	2.39
Nb	20.00	47	1.89	29.05	10.97	8.90	10.23	0.51	6.87
Nd	28.00	47	4.03	47.06	13.76	11.81	13.34	0.48	14.65
Ni	75.00	47	2.42	28.99	14.34	12.17	15.44	0.21	6.65
Pb	12.50	47	7.88	47.80	23.23	20.72	21.51	1.72	18.32
Pr	8.20	47	1.08	11.67	3.79	3.28	3.72	0.45	
Rb	90.00	47	0.3	26.25	3.41	1.93	2.79	0.03	1.59
Re ^[6]	0.10	47	0.01	0.30					
Sb	0.20	47	0.09	20.12	2.11	0.61	2.11	10.55	0.89
Sc	22.00	47	1.34	16.72	5.31	4.39	4.74	0.22	6.32
Se	0.05	47	0.61	3.68	1.84	1.70	1.72	34.40	2.01
Sm	6.00	47	0.86	9.28	2.71	2.32	2.54	0.42	3.99
Sn	2.00	47	4.77	29.11	10.80	10.03	12.47	6.24	4.47
Sr	375.00	47	119.75	1 394.00	540.80	463.46	606.86	1.62	192.99
Ta	2.00	47	0.21	3.58	1.23	0.96	0.98	0.49	0.60
Tb	5.40	47	0.12	1.29	0.41	0.35	0.35	0.06	0.63
Th	9.60	47	1.16	21.34	7.4	5.95	6.61	0.69	7.56
Tl	0.43	47	0.01	1.55	0.19	0.09	0.21	0.49	0.22
Tm	4.80	47	0.05	0.61	0.19	0.17	0.17	0.04	
U	2.70	47	0.39	5.25	2.33	1.93	1.95	0.72	3.26
V	135.00	47	10.45	333.72	43.63	31.35	38.71	0.29	31.30
W	1.50	47	0.38	2.32	1.14	1.06	1.08	0.72	0.80
Y	33.00	47	5.07	46.21	14.9	13.16	13.68	0.41	19.24
Yb	0.90	47	0.35	4.03	1.24	1.09	1.11	1.23	1.91
Zn	70.00	47	15.38	345.87	71.70	56.23	67.89	0.97	25.00
Zr	165.00	47	34.02	426.12	172.32	144.39	176.88	1.07	188.28

1964, 引自文献 [13]; AM-1 为简单的算术均值; GM 为几何均值; AM-2 为储量权重后的算术均值; 富集系数 $E_f = \text{煤中元素储量权重后的算术均值} / \text{地壳克拉克值}$, 发现有如下规律:

(1) 与地壳的平均含量相比^[6], As (3.67), B (8.80), Bi (1.94), Hg (1.63), Li (2.18), Mo (1.89), Pb (1.72), Sb (10.55), Se (30.40), Sn (6.24), Sr (1.62), Yb (1.23), Zr (1.07) 等元素含量偏高, 其在煤中的富集系数 $E_f > 1$ (括号内的数值为微量元素的富集系数; 富集系数 $E_f = \text{元素在煤中的含量} / \text{克拉克值}$). 其它元素的算术均值接近或低于地壳克拉克值.

(2) 按照 Guskoter 等 (1977) 提出煤中微量元素含量高于地壳克拉克值 6 倍以上的为富集的原则^[7], 研究区只有元素 B, Se, Sb, Sn 明显富集, 它们的富集系数 E_f 分别为 8.80, 30.40, 10.55 和 6.24.

(3) 与代世峰 (2002) 统计的华北晚古生代煤的算术均值相比^[8], 有 As (6.61, 1.08), Cd (0.2, 0.11), Cr (29.91, 14.98), Cu (34.98, 10.28), Nb (10.23, 6.87), Ni (15.44, 6.65), Rb (2.79, 1.59), Sb (2.11, 0.89), Sn (12.47, 4.47), Sr (606.86, 192.99), Zn (67.89, 25) 等元素明显偏高. 其它元素低于或接近于华北晚古生代煤中微量元素含量相当 (括号内第 1 个数据为开滦均值, 第 2 个为华北均值, 单位 $\mu\text{g/g}$).

(4) 与 Ren 等 (1999) 统计的中国煤的算术均值相比^[9], 有 Cu (34.98, 28.22), Sr (606.86, 175.96), Zn (67.89, 43.24) 等元素含量偏高, 其他元素都偏低 (括号内第 1 个数据为开滦矿区储量权重后的均值, 第 2 个为任德贻等统计的全国均值, 单位 $\mu\text{g/g}$). 与 Luo 等 (2004) 统计的全国煤中 F 的含量 (82) 和 Dai 等 (2004) 统计的黔西晚古生代煤中 F 的含量 (83.1) 相比^[10, 11], 开滦矿区晚古生代煤中 F 的含量偏高 (139.13).

(5) 在本次研究中, 在中国煤中检测出了 Re 元素. Re 在地壳中的克拉克值为 $0.1 \mu\text{g/g}$. Re 在煤中的含量很低, 在所检测的 47 个样品中, 仅在 LVK-12 (铝家坨矿 12 煤层) 和 JK-12 (荆各庄矿 12 煤层) 煤样品中检测到了 Re, 它们的含量分别为 0.30 和 $0.01 \mu\text{g/g}$. 说明 Re 在煤中含量很低, 通常情况下低于检测极限 $0.001 \mu\text{g/g}$, 也远远低于地壳中 Re 的克拉克值 $0.1 \mu\text{g/g}$. Finkelman (1993) 估算的煤中 Re 的算术均值小于 $0.001 \mu\text{g/g}$ ^[12].

3 结 论

开滦矿区晚古生代煤中 As (6.61 g/g), Cd ($0.2 \mu\text{g/g}$), Cr ($29.91 \mu\text{g/g}$), Cu ($34.98 \mu\text{g/g}$), Ni ($15.44 \mu\text{g/g}$) 和 Zn ($67.89 \mu\text{g/g}$) 等潜在的微量有害元素偏高, 值得关注; 在中国煤中检测出了 Re 元素, Re 在煤中的含量普遍较低, 一般小于 $0.001 \mu\text{g/g}$.

储量权重后的均值要比简单的算术均值更能真实地反映煤中微量元素的含量, 以便更好地进行环境质量评价, 但如果更要准确地反映煤中微量元素的含量, 必须要考虑矿区中各矿井的各个煤层的储量及其该煤层中微量元素的含量. 这种把储量权重的因素考虑到煤中微量元素的含量, 值得在进行区域性煤中微量元素含量计算中推广, 尤其在考虑全国煤中微量元素的含量时, 更应该把储量因素考虑在内, 中国西南地区特别是黔西南地区煤中有害微量元素较高, 而华北聚煤盆地煤中微量元素普遍较低^[3], 西南和华北煤炭资源量差别很大, 因此更不应该把西南和华北地区煤中微量元素的简单算术均值作为中国煤中微量元素的含量, 否则就会失去煤中微量元素含量的真实面貌, 难以准确地反映煤中微量元素的含量.

对中国矿业大学 (北京) 任德贻教授的具体指导和大力支持在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 庄新国, 杨生科, 曾荣树, 等. 中国几个主要煤产地煤中微量元素特征 [J]. 地质科技情报, 1999, 18 (3): 63~66.
- [2] 曾荣树, 庄新国, 杨生科. 鲁西含煤区中部煤的煤质特征 [J]. 中国煤田地质, 2000, 12 (2): 10~15.

- [3] 代世峰,任德贻,李生盛,等.华北地台晚古生代煤中微量元素及 As 的分布 [J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32 (2): 111~114.
- [4] 代世峰,任德贻,李生盛.华北若干晚古生代煤中稀土元素赋存特征 [J]. 地球学报, 2003, 24 (3): 273~278.
- [5] 代世峰,任德贻,张军营,等.华北与黔西地区晚古生代煤层中铂族元素赋存状态及来源 [J]. 地质论评, 2003, 49 (4): 439~443.
- [6] 黎 彤. 化学元素的地球丰度 [J]. 地球化学, 1976 (3): 167~173.
- [7] Guskoter H J, Ruch R R, Miller W G, et al. Trace elements in coal: occurrence and distribution [J]. III. State Geol. Surv. Circ., 1977, 499: 154.
- [8] 代世峰. 煤中伴生元素的地质地球化学习性与富集模式 [D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2002.
- [9] Ren Deyi, Zhao Fenghua, Wang Yunquan, et al. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 109~118.
- [10] Luo Kunli, Ren Deyi, Xu Lirong, et al. Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 57: 143~149.
- [11] Dai Shifeng, Ren Deyi, Ma Shimin. The cause of endemic fluorosis in western Guizhou Province, Southwest China [J]. Fuel, 2004, 83: 2 095~2 098.
- [12] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal [A]. Engel M H, Macko S A., Organic Geochemistry [C]. New York: Plenum Press, 1993. 593~607.
- [13] 赵伦山, 张本仁. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1988. 33~35.

2005 年《煤炭学报》征订启事

《煤炭学报》是中国煤炭学会主办的、向国内外发行的煤炭科学技术方面的综合性学术刊物。主要刊载煤田地质与勘探、煤矿开采、矿山测量、矿井建设、煤矿安全、煤矿机械工程、煤矿电气工程、煤炭加工利用、煤矿环境保护等方面的科学研究成果论著和学术论文, 以及煤矿生产建设、企业管理经验的理论总结, 也刊载重要学术问题的讨论及国内外煤炭科学技术方面的学术活动简讯。

《煤炭学报》刊载的论文具有较高的学术价值和文献收藏价值, 被 Ei、IEA Coal Abstract CD-ROM、中国科学引文数据库、SCI、科学技术文摘速报(日本)、Coal Highlights、中国学术期刊文摘等国内外 20 多种重要文摘检索系统所收录。1992 年荣获首届全国优秀科技期刊评比二等奖, 中国科学技术协会优秀学术期刊二等奖, 北京市新闻出版局、北京市科学技术期刊编辑学会全优期刊奖。1996 年荣获第二届全国优秀科技期刊评比一等奖, 中国科学技术协会优秀科技期刊一等奖。1999 年荣获首届国家期刊奖。2004 年入选百种中国杰出学术期刊。

《煤炭学报》深受广大作者、读者的爱护和支持, 也受到各级部门的重视, 在学术水平上具有较高的地位, 很多单位都将在《煤炭学报》发表的文章作为作者学术水平考核指标之一。

《煤炭学报》是双月刊, 每期 136 页, 每册订价 18.00 元, 全年共收费 108.00 元。欲订阅者可直接与本编辑部联系, 编辑部随时办理订阅手续。

本刊地址: 北京市和平里煤炭科学研究总院内《煤炭学报》编辑部 邮政编码: 100013

联系电话: (010) 84262930, E-mail: mtxbhj@126.com, mtxb@vip.163.com