

# 淮南张集矿区煤中微量元素的含量分布特征分析

李 晖, 郑刘根, 刘桂建

(中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 在采用 ICP-AES 对张集 7 个煤层 144 个样品微量元素含量测试分析的基础上, 探讨了元素在不同煤层中的变化规律及其在煤层对比中的应用。结果表明, 张集矿区煤中元素 B、Se 和 As 含量偏高; 不同煤层中微量元素含量变化较大, 但具有一定的规律性, 其中在 9 煤层中元素 Ba 和 Cr 含量最低, Mn、Zn、As 和 Se 含量相对较高, 可以利用这些元素分布特征来区别和划分相邻煤层。

**关键词:** 煤; 微量元素; 含量分布; 张集矿区; 淮南

中图分类号: P595; P618.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)04-0696-05

## The concentration characteristics of trace elements in coal from the Zhangji mining area, Huainan coalfield

LI Hui, ZHENG Liu-gen and LIU Gui-jian

(School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The concentration and distribution of trace elements in 144 coal samples from the Zhangji mining area were studied. Compared with average concentrations of trace elements in coals from China and abroad, the coal from the Zhangji mining area contains higher concentrations of B, Se and As. Vertical variations of trace elements in seven coal seams indicate that the distribution of trace elements in coal seams has some regularity; especially in No. 9 coal seam, Ba and Cr values are minimum while Mn, Zn, As and Se values are maximum. On the basis of these distribution characteristics of trace elements, the elements Mn, Zn, Se, Ba and Cr can be used as indicators for division of coal seams in the Zhangji mining area.

**Key words:** coal; trace elements; distribution of trace elements; Zhangji mining area; Huainan

中国作为世界上最大的煤生产国和消费国, 煤炭占能源消费的 70% 以上, 在未来几十年内, 煤炭依然保持能源结构的主导地位 (IEA, 1999), 到 2020 年, 煤有可能超过原油, 成为世界上最重要的能源资源 (Vejahati *et al.*, 2010)。在煤的开采、利用过程中, 会有一些污染物释放到大气、水体、土壤中。除了污染物 (CO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> 等) 外, 煤中微量元素 (如 Hg、As、Se、Pb 等) 的污染已引起了人们极大的

关注, 这些元素的含量虽然很低, 但对人体健康和环境造成的危害显著, 因煤炭燃烧造成的人体健康问题已有不少报道 (Liu *et al.*, 2007; 罗春广等, 2008; 李会杰等, 2008; 陈世清等, 2010)。由于微量元素是评价煤洁净程度的参数之一 (Finkelman and Gross, 1999; Liu *et al.*, 2005), 因此本研究主要选择张集矿区煤中环境敏感性元素 As、B、Ba、Mn、Cr、Ni、Se 和 Zn, 分析其在煤层中的分布特征。

收稿日期: 2010-10-08; 修订日期: 2010-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40873070) 淮南矿业集团公司科研资助项目

作者简介: 李 晖 (1987-), 男, 硕士研究生, 环境地球化学方向, E-mail: leehui8@mail.ustc.edu.cn; 通讯作者: 刘桂建, E-mail: lgi@ustc.edu.cn.

## 1 采样和测试

张集矿区位于安徽凤台县城西 20 km 处,地处淮北平原南部,地形平坦,二叠系山西组、石盒子组为主要含煤地层,共含有可采煤层 14 层(图 1)其中主要可采煤层为 1、6、8、11-2 和 13-1 煤层。由于 4-1 和 4-2 煤层,9-1 和 9-2,11-1、11-2 和 11-3,13-1 和 13-2 煤层分叉、合并具有相似结构特点,在本次研究中,分别将其合并为 4、9、11 和 13 煤层。

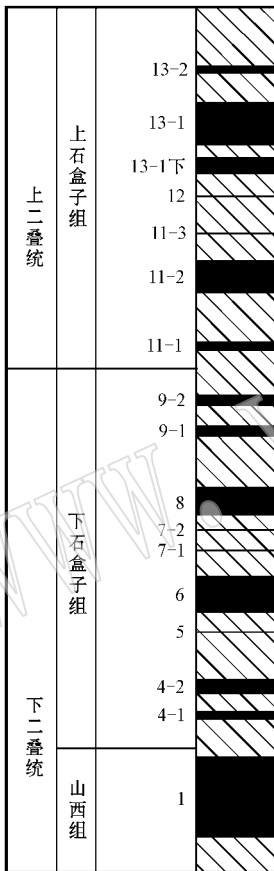


图 1 煤层柱状分布图

Fig. 1 Stratigraphic column of the Zhangji mining area

本次共从 9 个钻孔的上述 7 个煤层中采集了样品 144 个(在 1、4、6、8、9、11 煤层分别采样 30、13、15、27、14、20 和 25 个),样品采集后,按要求进行保存,确保无污染和无氧化,室内晾干并磨碎至 200 目以下的粉末。粉末样品采用三步微波消解法,然后用 ICP-AES 测试微量元素,分析测试过程中采用国际标准样品和空白样来保证消解和分析的准确度,测试结果见表 1。

## 2 结果和讨论

### 2.1 微量元素的含量特征

从表 1 可知,由于张集矿区各煤层储量差别较大,如不把煤层储量考虑到微量元素含量的评价中,而仅仅是对测定的微量元素含量进行简单的算术平均,将造成煤中微量元素的含量与真实值偏差较大(唐跃刚等, 2005),可对煤层储量进行加权求出平均值(表 1)。由表 1 可知,本区煤中 B、Zn 和 As 含量变化大,分布范围宽,而其他元素的含量变化较小,这主要与元素的地球化学性质和成煤环境有关。

将本区煤中微量元素与中国、世界煤中的平均含量进行对比,并采用富集系数法( $EF = \text{煤中微量元素计算值} / \text{地壳的平均含量}$ )来研究微量元素分散与富集的程度(表 2)。由表 2 可知,与地壳的平均含量相比, B、Se 和 As 的含量偏高,其 EF 值  $> 1$ ,而其他元素的计算值均小于或接近于地壳的平均值。根据 Gluskoter 等(1977),  $EF > 0.67$  表示该元素在煤中富集,  $EF \leq 0.67$  则表示元素在煤中分散。研究区域中只有 B 和 Se 明显富集, As 出现富集,与中国煤和世界煤相比, B、Cr、Ni 和 As 的含量高于中国煤的平均值, B、Cr 和 Ni 的含量高于世界煤的平均值。

### 2.2 微量元素的垂向分布

煤中微量元素的含量与成煤环境以及成煤后期地质作用变化有关(Cohen *et al.*, 1984; Goodarzi and Swaine, 1994)。为了研究同一元素在不同煤层中的差异性,将各煤层中微量元素的平均含量变化用图 2 表示。从图 2 可以看出,元素在不同的煤层中变化较大,其中,元素 Ba 和 Cr 在 9 煤层出现了最小值,元素 Mn、Zn、As 和 Se 在 9 煤层出现了最大值,元素 Ba 和 Ni 在 4 煤层中含量较小。

煤中的微量元素与同位素一样,尤其是镧系元素,常常被用作地球化学的指示剂和指纹,用来研究沉积环境和沉积来源。一般认为反映沉积环境比较敏感的元素主要有 B、Ga、Sr、Ba、U、Th 和 S,其次是 Ni、Co、Ge、V、Zn、K、Na、Ca、Cl 等(Bouška, 1981; Valkovik, 1983)。B 含量在  $40 \times 10^{-6}$  以下与淡水沼泽有关,在  $40 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$  之间与半咸水有关,大于  $120 \times 10^{-6}$  则与海水有关(Swaine, 1990)。从本区来看,从 1 煤层到 5 煤层,成煤环境受海相影响变小,到 9 煤层后,海相影响加大,之后变成淡水环境,进而发展到上三角洲平原、陆相冲积

表 1 张集矿区煤层中微量元素的含量

$w_B/10^{-6}$

Table 1 Ranges and mean values of trace elements in the Zhangji mining area

煤层	1	4	6	8	9	11	13	计算值
储量/ $10^4$ t	50 205.37	10 352.10	20 853.56	23 933.02	10 182.07	19 870.32	26 696.56	
储量权重	0.27	0.06	0.11	0.13	0.06	0.11	0.15	
B 含量 平均值	139.57~309.27 211.30	181.19~280.59 193.84	138.35~288.06 140.61	154.52~254.82 179.61	98.45~185.23 118.40	61.03~108.39 88.95	47.02~98.17 72.05	135.19
Ba 含量 平均值	27.18~80.77 55.78	36.57~77.48 51.79	29.95~77.90 57.17	28.98~79.37 48.79	31.91~80.65 45.58	38.30~80.49 59.01	30.04~80.42 58.65	48.82
Cr 含量 平均值	42.15~54.78 49.00	42.69~54.88 48.56	41.76~54.32 48.57	41.51~54.58 47.39	42.00~54.91 22.56	43.43~54.87 48.47	41.78~54.6 48.67	41.63
Mn 含量 平均值	42.50~65.46 54.20	41.29~64.9 53.31	41.43~65.32 56.38	40.38~65.22 52.27	41.45~63.52 482.38	42.25~65.76 53.41	40.07~65.25 53.93	71.74
Ni 含量 平均值	23.04~42.52 32.58	21.14~42.02 31.78	21.27~42.4 34.14	20.34~42.55 31.10	21.28~40.8 30.57	21.45~38.33 W29.92	20.06~41.76 31.45	28.34
Se 含量 平均值	3.05~3.70 3.37	3.00~3.61 3.30	3.04~3.69 3.41	3.00~3.67 3.36	3.01~3.64 5.09	3.03~3.62 3.27	3.00~3.67 3.42	3.09
Zn 含量 平均值	1.78~56.78 26.67	7.33~57.69 30.08	3.20~56.48 35.91	0.86~56.85 30.46	3.23~52.45 45.96	3.67~56.31 23.13	0.16~52.27 24.36	25.87
As 含量 平均值	0.67~21.54 9.00	2.78~21.89 11.41	1.20~21.42 12.20	0.32~21.09 10.59	1.22~19.9 15.64	1.89~21.36 9.80	0.06~19.83 8.81	9.17

表 2 张集矿区煤中微量元素的富集系数  $w_B/10^{-6}$

Table 2 Enrichment factors of trace elements in coal from the Zhangji mining area

张集矿区	地壳的平均值 <sup>①</sup>	中国煤 <sup>②</sup>	世界煤 <sup>③</sup>	EF	
B	135.19	7.60	53.00	47.00	17.79
Ba	39.92	390.00	159.00	150.00	0.13
Cr	41.39	110.00	15.00	17.00	0.38
Mn	71.38	1300.00	125.00	71.00	0.05
Ni	28.12	89.00	13.70	17.00	0.32
Se	3.07	0.08	2.47	1.60	38.72
Zn	25.62	94.00	42.20	28.00	0.28
As	9.07	2.20	3.80	9.00	4.17

①引自黎彤(1976); ②引自任德贻等(2006); ③引自 Ketris 和 Yudovic(2009)。

平原沉积。由于 9 煤层是咸水环境成煤,其中 S 主要以黄铁矿硫和硫酸盐硫为主,这与华北石炭二叠纪煤中的硫赋存是一致的(刘大锰等,1999;汤达祯等,2000;郑刘根等,2006)。而 As 和 Mn 等元素在弱碱性、还原性的咸水中含量高,并赋存在黄铁矿中,Zn 具有铜型离子结构特点,具有强烈的亲硫性,在 9 煤层中 Zn 主要以闪锌矿(ZnS)形式存在于煤中,从图 2 可知,9 煤层中这些元素较为富集。

硒在煤中的赋存状态为有机结合态和无机态,无机态分布于黄铁矿及其他硫化物、硒化物中,置信度为 8,是煤中微量元素赋存状态置信度最高的几种

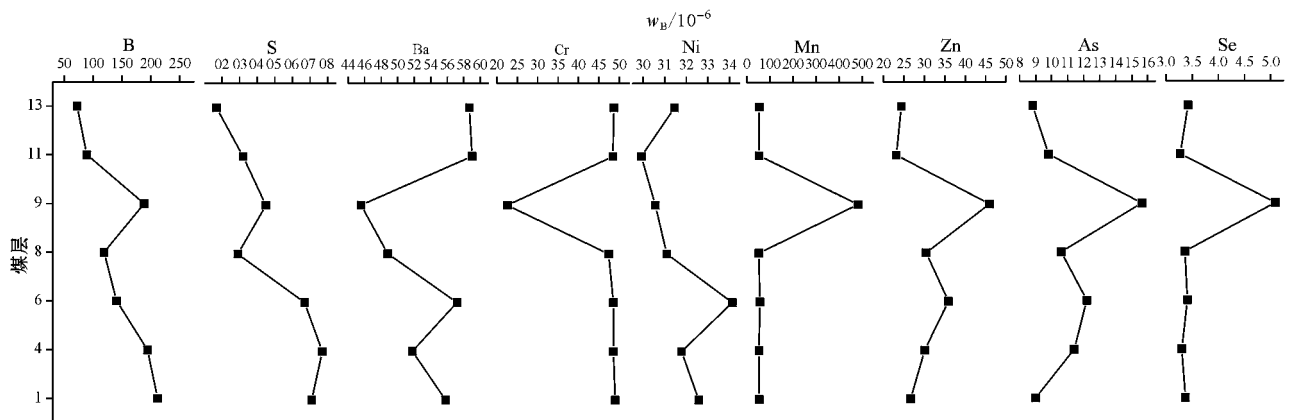


图 2 张集矿区中微量元素的垂向分布

Fig. 2 Vertical distribution of trace elements in the Zhangji mining area

元素之一(Finkelman, 1995)。在张集矿区中 Se 与 S 之间的相关系数为 0.64,可以看出,张集煤中 Se 可能也是以无机态硫化物形式存在为主。

### 2.3 微量元素在煤层对比中的应用

微量元素在煤层对比中的应用是地球化学研究的重要内容。有些微量元素在煤层横向上稳定,随煤层的延伸不会产生大的起伏,在纵向上有一个或几个突出的峰值,分布变化有较好的规律性,可以作为指示煤层或示踪作用(Bouška, 1981; 滕辉, 1989)。从表 1 和图 2 可以看出,元素 Ba、Cr 在 9 煤层出现了最低值,其最低值远低于其他煤层的平均含量,而元素 Mn、Zn、As 和 Se 则在 9 煤层出现了最大值,其最大值高于其他煤层的 2~10 倍,而 As 元素在煤层中变化较大( $1.22 \times 10^{-6} \sim 19.9 \times 10^{-6}$ ),故不适合作为 9 煤层的标志元素。综上所述,若本区含煤煤层中出现了 Mn、Zn 和 Se 均为最高峰值,而 Ba、Cr 含量最低峰值,那么这一煤层可以被认定为 9 煤层。

## 3 结论

通过对张集矿区煤中 8 种微量元素含量特征分析可以得出:

(1) 与地壳的平均含量相比, B、Se 和 As 的含量偏高;与中国煤和世界煤相比, B、Cr、Ni 和 As 的含量高于中国煤的平均值, B、Cr 和 Ni 的含量高于世界煤的平均值;

(2) 煤中微量元素在不同煤层中变化较大,但有一定的规律性;

(3) 微量元素的变化规律可以作为煤层对比的重要依据。

## References

- Bouška V. 1981. *Geochemistry of Coal* [M]. Prague: Academia Prague, 225~231, 262.
- Chen Shiqing, Liu Fangming and Wang Xi. 2010. Survey analysis of fluorosis in Bijie burning coal areas [J]. *Guizhou Medical Journal*, 34 (01): 70~73 (in Chinese).
- Cohen A D, Spackman W and Dolsen P. 1984. Occurrence and distribution of sulfur in peat-forming environments of southern Florida [J]. *International Journal of Coal Geology*, 4: 73~96.
- Finkelman R B. 1995. Modes of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal [A]. Swaine D J and Goodarzi F. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal* [C]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 24~50.
- Finkelman R B and Gross P M K. 1999. The types of data needed for assessing the environmental and human impacts of coal [J]. *International Journal of Coal Geology*, 40: 91~101.
- Gluskoter H J, Ruch R R, Miller W G, et al. 1977. Trace elements in coal: occurrence and distribution [A]. *Illinois State Geological Survey* [C]. 49~154.
- Goodarzi F and Swaine D J. 1994. The influence of geological factors on the concentration of boron in Australian and Canadian coals [J]. *Chemical Geology*, 118: 301~318.
- IEA. 1999. *Coal in the energy supply of China* [A]. Report of the Coal Industry Advisory Board [C]. Paris: OECD/IEA.
- Ketris M P and Yudovich Y E. 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 78: 135~148.
- Li Huijie, Luo Kunli, Wu Xuezhi, et al. 2008. Arsenic, Selenium pollution in capsicum and corn roasted by coal-combustion in Zhaotong fluorosis areas and the cumulation in Human Hair [J]. *Journal of Environment and Health*, 25(7): 583~586 (in Chinese with English abstract).
- Li Tong. 1976. Chemical element abundances in the earth and it's major shells [J]. *Geochemistry*, (3): 167~173 (in Chinese with English abstract).
- Liu Dameng, Yang Qi, Zhou Chunguang, et al. 1999. Occurrence and geological genesis of pyrites in Late Paleozoic coals in North China [J]. *Geochemistry*, 28(4): 340~350 (in Chinese with English abstract).
- Liu Guijian, Zhang Ying and Qi Cuicui. 2007. Comparative on Causes and Accumulation of Selenium in the tree-ring Ambient High-selenium Coal Combustion Area from Yutanaba, Hubei, China [J]. *Environ. Monit. Assess.*, 133: 99~103.
- Liu Guijian, Zheng Liugen, Gao Lianfen, et al. 2005. The characterization of coal quality from the Jining coalfield [J]. *Energy*, 30: 1903~1914.
- Luo Chunguang and Ma Xihua. 2008. Study situation on arsenic pollution and control technique during coal burning [J]. *Inner Mongolia Environmental Protection*, 20(1): 60~63 (in Chinese with English abstract).
- Ren Deyi, Zhao Fenghua, Dai Shifeng, et al. 2006. *Geochemistry of Trace Elements in Coal* [M]. Beijing: Science Press, 99~225 (in Chinese).
- Swaine D J. 1990. *Trace Elements in Coal* [M]. London: Butterworth, 321~368.
- Tang Dazhen, Yang Qi, Zhou Chunguang, et al. 2000. Genetic relationships between swamp microenvironment and sulfur distribution of the Late Paleozoic coals in North China [J]. *Science in China (Series D)*, 30(6): 584~591 (in Chinese).
- Tang Yuegang, Yin Zuoru, Chang Chunxiang, et al. 2005. Distribution of trace element in the Kailuan coalfield [J]. *Journal of China Coal Society*, 30(1): 80~84 (in Chinese with English abstract).
- Teng Hui. 1989. Application of trace elements characteristics in coal

- seam correlation[J]. *Coal Geology & Exploration*, (1): 6~8( in Chinese with English abstract ).
- Valkovik V. 1983. Trace Element in Coal[M]. Florida: CRC Press, 222~223.
- Vejahati F, Xu Zhenghe and Gupta R. 2010. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization—A review[J]. *Fuel*, 89(4): 904~911.
- Zheng Liugen, Liu Guijian, Zhang Haoyuan, *et al.* 2006. The affinity of associated elements in Permian coals from the Huaibei coalfield [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(3): 243~249( in Chinese with English abstract ).
- 附中文参考文献**
- 陈世清, 刘放鸣, 王 玺. 2010. 贵州省毕节地区燃煤污染型氟中毒流行现状调查分析[J]. *贵州医药*, 34(01): 70~73.
- 李会杰, 雒昆利, 吴学志, 等. 2008. 昭通氟中毒区烘烤辣椒和玉米的砷、硒污染及其在人发中的蓄积[J]. *环境与健康杂志*, 25(07): 583~586.
- 黎 彤. 1976. 化学元素的地球丰度[J]. *地球化学*, (3): 167~173.
- 刘大锰, 杨 起, 周春光, 等. 1999. 华北晚古生代煤中黄铁矿赋存特征与地质成因研究[J]. *地球化学*, 28(4): 340~350.
- 罗春广, 马熙华. 2008. 燃煤砷污染及控制技术研究现状[J]. *内蒙古环境科学*, 20(01): 60~63.
- 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 2006. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 99~225.
- 汤达祯, 杨 起, 周春光, 等. 2000. 华北晚古生代成煤沼泽微环境与煤中硫的成因关系研究[J]. *中国科学 D 辑*, 30(6): 584~591.
- 唐跃刚, 殷作如, 常春祥, 等. 2005. 开滦矿区煤中微量元素的分布特征[J]. *煤炭学报*, 30(1): 80~84.
- 滕 辉. 1989. 煤中微量元素特征在煤层对比中的应用[J]. *煤田地质与勘探*, (1): 6~8.
- 郑刘根, 刘桂建, 张浩源, 等. 2006. 淮北煤田二叠纪煤中伴生元素的亲和性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(3): 243~249.

www.yskw.ac.cn