

贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响*

冯新斌 洪业汤 倪建宇 周斌 王羽

(中国科学院地球化学研究所,环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

摘要 对贵州省六枝、水城、盘县和贵阳等4大煤田煤中汞的研究表明:煤中汞的平均含量为 $0.552\mu\text{g/g}$;煤中汞主要赋存于黄铁矿中,硅酸盐矿物相中汞的分布量很少;贵州燃煤引起的汞污染问题非常严重。

关键词: 煤 汞 空气污染 贵州省

中国图书资料分类法分类号 X511

作者简介 冯新斌 男 29岁 博士研究生 环境地球化学

1 引言

贵州是全国煤炭资源最丰富的省份之一,目前已查明的原煤保有储量为507.26亿吨,排在全国第五位,江南第一位^[1],1994年贵州原煤产量为5053万吨,贵州能源大部分来自燃煤,大量燃煤对大气环境产生严重影响。燃煤除了向大气中释放大量二氧化硫外,还向大气中释放了大量挥发性有害微量元素如汞。燃煤已成为大气中汞的最重要的来源^[2],最近20年全球大气汞浓度的增加可能就是全球范围

内煤炭消费量增加造成的^[3]。为了能准确掌握燃煤向大气中释放的总汞量,必须弄清煤炭中汞的分布规律。本文对贵州省主要煤田原煤中汞的含量进行了初步研究,探讨了煤中汞的可能赋存状态,并对贵州煤炭使用过程中每年向大气排放的汞量进行了估算。

2 样品的地质背景和分析方法

2.1 研究区区域概况

研究区涉及贵州省西部和中部,盘县、六枝、水

* 中国科学院九五重点基金、中国科学院地球化学研究所所长基金和贵州省基金联合资助项目

(Nat. Hist.), Bull(Zoology), 1955; 3(1): 1-54, 16text+fig5

- 陈丕基. 中国南方侏罗系的蜚甲化石——泛论背甲目的分类与分布. 古生物学报, 1985; 23(3): 285-292, 图版 1-4
- 杨遵仪, 洪业崇. 河北围场淡水蜚甲化石的发现——兼论科、亚科、属的分类问题. 古生物学报, 1980; 19(2): 91-99, 图版 1-3
- 新疆石油管理局地质调查处, 新疆地质局区域测量大队. 西北地区古生物图册——新疆维吾尔自治区分册(三)(中, 新生代部分).

北京:地质出版社, 1984 100-107, 图版 51-54

- 庄军, 吴景钧等. 鄂尔多斯盆地南部早、中侏罗世聚煤特征与煤的综合利用. 北京:地质出版社, 1996 98-100
- 邵宏舜, 黄第藩. 对准葛尔与鄂尔多斯盆地古湖含盐量的初步认识. 地质学报, 1965; 45(3): 337-347

(收稿日期 1997-04-11)

Triops AND THE PALEOENVIRONMENT OF THE YANAN FORMATION IN THE YANAN DISTRICT, SHAANXI

Xiong Cunwei (Xi'an Branch, CCRI)

Abstract In the present paper three species, i. e. *Triops hanshanensis*, *T. bashuensis* and *T. sp. 1* from the Yanan Formation in Yanan district are described. In addition, the paleoenvironment of *Triops* are also briefly discussed.

Keywords Yanan Formation; *Triops*; distribution; paleoenvironment; Yanan district

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

城和贵阳 4 大煤田。最重要的含煤地层晚二叠世龙潭组岩性由砂岩、粉砂岩、页岩、粘土岩、灰岩、燧石灰岩和煤层等组成,属海相和海陆交互相多旋回沉积的含煤岩系。其可采煤层总厚 0~ 32 m

2.2 样品采集和分析方法

在贵州省 4 大煤田的 19 个煤矿,对目前正在开采的煤层采集样品,共采原煤样 32 个,包括气、焦、瘦、贫、肥 1/3 焦、无烟煤等煤种

采样方法为井下剖面刻槽取样,每个样品代表整个煤层。将样品真空干燥,磨碎,过 0.0737 mm 筛,装玻璃瓶密封避光保存。

煤样中汞的溶样方法有两大类:第一类为高温下通氧气燃烧煤样,将烟气中的汞吸收到高锰酸钾溶液中,然后测定吸收液中的汞含量^[4],此方法费时且效率低;第二类为用酸溶样,测定浸取液中的汞含量。第二类方法中,又分为敞式溶样和密闭溶样。由于汞是挥发性元素,敞式溶样,会有部分汞逃逸到大气中^[5]。有鉴于此,本文选用密闭法溶样。密闭溶样法不仅可以阻止溶样过程中挥发性元素的损失,而且由于酸用量很少,因此试剂空白低。

本文采用由聚四氟乙烯内筒和不锈钢外套组成的密闭消热器^[6]溶样,其分步骤为:取 0.1000 g 煤样于聚四氟乙烯内筒中,加入 3 mL 优级纯浓 HNO₃,用不锈钢筒密闭后,于 140℃ 条件下,在烘箱中消化 24 h,冷却至室温后,打开密闭消热器,将消化液移入 25 mL 比色管中,加入 2 mL BrCl 溶液^[7,8],用 2 次水定容至刻度,取 5 mL 溶液,用两次金汞齐冷原子吸收法测定汞^[8,9]。该方法最低检出限为 2.5 ng/g

3 结果与讨论

3.1 煤中常量组分

表 1 列出了煤样中常量组分 Na₂O MgO Al₂O₃ K₂O CaO Fe₂O₃ S 含量的统计结果。

表 1 贵州省煤中常量组分和微量元素含量统计表 (n= 27) %

元 素	S	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
算术平均值	2.52	0.61	0.307	5.86	0.743	1.40	2.23
最小值	0.15	0.175	0.116	2	0.01	0.196	0.184
最大值	6.06	1.03	0.853	12.5	2.11	4.99	6.77
标准偏差	1.62	0.23	0.176	2.06	0.551	1.19	1.70
几何均值	1.07	0.56	0.267	5.28	0.377	1.04	1.54

3.2 汞含量的分析结果

表 2 列出了贵州 4 大煤田煤中汞和总硫的含量。从表中可看出,贵州省煤中汞的含量范围为 0.096~ 2.670 μg/g,平均 0.552 μg/g;总硫含量范围为 0.15%~ 6.06%,平均为 2.52%。4 大煤田煤中汞的平均含量由大到小的顺序为:六枝 > 水城 > 盘县 > 贵阳煤田。

表 2 贵州省煤炭中汞和总硫的分布

样 号	煤田	煤矿	采样层位	煤种	汞含量 / μg·g ⁻¹	总硫 / %
LL-01		六枝矿	3 号层	焦煤	2.670	—
LS-02		四角田矿	7 号层	瘦煤	0.657	—
LD-03		地宗矿	18 号层	焦煤	0.368	2.96
LD-04	六枝煤田	地宗矿	3 号层	焦煤	0.138	2.49
LD-05		地宗矿	19 号层	焦煤	0.276	3.87
LM-06		木岗矿	7 号层	贫煤	0.504	4.32
六枝煤田煤中汞、总硫平均值					0.748	3.41
SW-07		汪家寨矿	409 层	肥煤	2.11	1.39
SW-08		汪家寨矿	605 层	焦煤	0.958	2.25
SX-09		小河矿	205 层	气煤	0.357	—
SX-10		小河矿	203 层	气煤	0.318	—
SL-11		老鹰山矿	203 层	1/3 焦煤	0.169	0.22
SL-12		老鹰山矿	205 层	1/3 焦煤	1.207	0.67
SD-13		大河边矿	407 层	气煤	0.612	0.31
SD-14	水城煤田	大河边矿	409 层	气煤	0.911	2.85
SH-15		红旗矿	504 层	气煤	0.394	5.11
SH-16		红旗矿	409 层	气煤	0.992	2.27
SN-17		那罗寨矿	409 层	焦煤	0.864	1.73
SDL-18		顶拉煤矿	409 层	焦煤	0.374	0.35
SM-19		木冲沟矿	2 号层	焦煤	0.277	1.34
SM-20		木冲沟矿	4 号层	焦煤	0.143	0.27
水城煤田煤中汞、总硫平均值					0.692	1.59
PS-21		山角树矿	12 号层	1/3 焦煤	0.418	0.69
PS-22		山角树矿	15 号层	气肥煤	0.286	0.30
PY-23		月亮田矿	12 号层	1/3 焦煤	0.325	0.95
PY-24		月亮田矿	19 号层	肥煤	0.651	1.97
PL-25	盘县煤田	老屋基矿	12 号层	肥煤	0.169	0.31
PT-26		土城矿	15 号层	焦煤	0.155	0.15
PT-27		土城矿	17 号层	焦煤	0.096	0.18
PH-28		火烧铺矿	12 号层	肥煤	0.134	0.42
PH-31		火烧铺矿	1 号层	肥煤	0.504	0.44
PH-34		火烧铺矿	1 号层	肥煤	0.235	—
盘县煤田煤中汞、总硫平均值					0.297	0.6
LDH-37		敖凡冲矿	K8 号层	焦煤	0.322	6.06
LDN-38	贵阳煤田	南山矿	5 号层	无烟煤	0.188	2.92
贵阳煤田煤中汞、总硫平均值					0.255	4.49
贵州省煤中汞和总硫平均含量					0.552	2.52

注:煤中总硫含量用重量法测定

3.3 煤中汞的赋存状态探讨

目前对煤中汞的赋存状态研究较少。据 Swaine 等^[10]研究,煤中汞主要可能赋存于黄铁矿中,在有机相和硅酸盐矿物相中的分布则很少。周义平的研究得出了同样结果^[11]。

表 3 列出了煤中汞和常量组分间的相关关系。从表 3 可以看出,汞与煤中总硫间的相关性已达显著水平,与 Fe 间也存在一定的相关性,但与其它常量组分间的相关性较差。从表 3 还可以看出,煤中总硫与 Fe 之间也存在很好的相关关系 ($r = 0.7525$)。这表明煤中大部分 S 与 Fe 结合以黄铁矿形式存在,从显微镜下也观察到,煤中有大量的黄铁矿。由煤中汞与硫之间的密切关系,可以推断出煤中汞可能主要赋存于黄铁矿中。同时从表 3 中还可以看出,煤中 Al Na Mg 之间存在很好的相关关系 ($r_{Al-Na} = 0.8988, r_{Al-Mg} = 0.7816, r_{Na-Mg} = 0.695$),这说明煤中这些元素密切共生,可能主要以硅酸盐矿物形式存在于煤中,而从汞与这 3 个元素间的相关性都很差这一点可以判断出汞在煤中硅酸盐矿物相中的分布量很少。由此可以得出,煤中汞具有明显的亲硫性,它主要赋存于煤层内的黄铁矿中。这与前人研究的结果相吻合。

3.4 贵州省煤炭使用过程向大气释放汞量的估算

1995 年,贵州省年产原煤 5 053 万吨,而原煤利用率仅为 7.8%。研究表明,洗煤过程的脱汞率为 30%^[12],按全国煤炭使用的平均情况计算(民用炊事耗煤 20%,工业耗煤 80%),贵州省年产的原煤中

表 3 煤炭中汞和常量元素间的相关关系
(相关性显著的相关系数临界值 $r_{\alpha=0.05} = 0.381$)

	Hg	S	Na	Mg	Al	K	Fe
Hg	1						
S	0.3970	1					
Na	-0.124	-0.1427	1				
Mg	-0.0684	-0.056	0.695	1			
Al	-0.114	-0.0645	0.8988	0.7816	1		
K	0.0983	0.2459	-0.0495	-0.1166	-0.1603	1	
Fe	0.3590	0.7525	-0.1062	-0.3232	0.0216	0.1323	1

民用占 1 010 万吨,工业耗煤 4 040 万吨。计算表明,我国工业燃煤过程煤中 72.4% 汞直接排入大气中,而民用燃煤为 92.83%。根据上述假设得出,1995 年贵州省燃煤向大气排放 20.8 t 汞。由于贵州省煤炭的年生产量不断增加,燃煤引起的汞污染问题将更加严重。如此大量的汞排放到大气环境后,必将对整个生态环境产生严重的危害,因此一方面要加强燃煤前和燃煤过程中汞的脱除技术研究;另一方面要在酸雨污染严重的贵州省开展汞在生态系统中循环演化规律的研究,并找出防治这类汞污染的有效途径。

参考文献

- 1 贵州省年鉴编委会编. 贵州年鉴 1995. 贵阳: 年鉴出版社, 1995
- 2 Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. Nature, 1988; 333: 134-139
- 3 Slemr F, Langer E. Increase in global atmospheric concentration of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. Nature, 1992; 355: 434
- 4 荆治严, 杨洪莉, 杨杰, 鹿杰. 沈阳市汞污染水平与测试讲述研究. 环境科学丛刊, 1992; 13(5): 48-66
- 5 Vandelft W, Vos G. Comparison of digestion procedures for the determination of mercury in soils by cold vapor atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 1988; 209: 147-156
- 6 余孝颖, 安冬, 何光煜, 黎平. 密闭溶样器与密闭溶样法. 地质地球化学, 1990; (2): 67-69
- 7 Sager M. Determination of arsenic, cadmium, mercury, stibium, thallium and zinc in coal and coal fly-ash. Fuel, 1993; 72(9): 1327-1330
- 8 冯新斌, 洪业汤, 余孝颖. 密闭溶样二次金汞齐冷原子吸收法测定煤中微量汞. 分析测试学报, 1997(特刊)
- 9 冯新斌, 洪业汤, 朱卫国. 二次金汞齐冷原子吸收法测定大气中微量气态汞. 中国环境监测, 1997; 13(3): 9-11
- 10 Swaine D J. Trace Elements in Coal. Butterworths Sydney, Australia, 1990
- 11 周义平. 老厂矿区煤中汞的成因类型和赋存状态. 煤田地质与勘探, 1994; 22(3): 17-22
- 12 冯新斌, 洪业汤. 中国燃煤向大气排放汞量的估算. 煤矿环境保护, 1996; 10(3): 10-13

(收稿日期 1997-03-24)

腐泥煤变质系列的核磁共振谱和 顺磁共振谱特征

赵海舟 (山东煤田地质局 泰安 271000)

摘要 利用核磁共振和顺磁共振谱对等变质系列的腐泥煤和腐殖煤进行了对比研究,两种谱图清楚地表现出两个变质系列各煤阶的峰形和峰值都有明显的区别。

关键词 腐泥煤 腐殖煤 核磁共振 顺磁共振

中国图书资料分类法分类号 P618.1104

作者简介 赵海舟 男 56岁 高级工程师 煤田地质 煤岩学

1 引言

测试煤样的基本情况及地质背景已有报道^[1,2],3号样为滕县的低煤化样品,其余为淄博煤田中、高煤化的样品;H为腐殖煤,S为腐泥煤。除WH和WS分别属于4煤和4-2煤外,其余各对共生样品都是4-2煤的上、下分层。

2 腐泥煤变质系列固态¹³C-CP/MAS NMR谱与共生腐殖煤的对比

核磁共振波谱(NMR)是吸收光谱法的一种,和通常的吸收光谱(红外、紫外及可见光吸收光谱)不同之处在于试样必须放在强磁场中,原子核才会吸收一定波长的电磁辐射。适当波长的电磁辐射照射位于磁场中的原子核时,这些核就在这些磁诱导能级之间发生跃迁,并产生强弱不同的吸收讯号。电子也有类似的性质,相应的方法就是电子自旋共振波

谱法(ESR)^[3],它是研究化合物分子结构的强有力武器。自从本世纪70年代中期核磁共振采用了魔角旋转样品法(MAS Magicangle-Spinning)和交叉极化法(CP Cross-Polarization)以来,固体NMR波谱的分辨率大大提高,¹³C-CP/MAS NMR技术在煤化学中得到广泛应用,目前它是研究煤分子结构的最直接有效的方法。

为了了解在相同地质条件下两个变质系列的煤在不同煤化阶段的表现,选送了四对样品作¹³C-CP/MAS NMR(TOSS)谱。实验在中科院武汉物理研究所的BRUKER MSL-400核磁共振仪上进行,成果解释依据前人研究成果,如图1和表1, $-20 \times 10^6 \sim 85 \times 10^6$ 是煤的脂肪碳区, $85 \times 10^6 \sim 210 \times 10^6$ 为煤的芳碳区,由该两峰区的积分面积可直接测得煤芳碳占总有机碳的百分数即芳香度(f_a)。获得的结果示于图2和表2中,由于有一对样品无MAS讯号,故图表中只列出3对样品的成果。

DISTRIBUTION AND OCCURRENCE MODE OF MERCURY IN SOME COALS OF GUIZHOU PROVINCE AND ITS ENVIRONMENTAL IMPACT

Feng Xinbin Hong Yetang Ni Jianyu Zhou Bin Wang Yu

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry)

Abstract The studies of the distribution of mercury in coals from four large coal basins (Liuzhi, Shuicheng, Panjiang and Guiyang coal basins) in Guizhou Province show that the average mercury content in coals is 0.552 g/g; that mercury in coal mostly occurs in pyrite, while only less mercury exists in silicate mineral phase. The mercury pollution problem caused by coal burning in Guizhou is very serious.

Keywords coal; mercury; air pollution; Guizhou province