煤 中 铬 的 研 究 现 状*

许德伟 任德贻 赵峰华 张军营 (中国矿业大学 北京 100083)

摘要 对煤中铬的地球化学行为、分布、赋存形式、富集机理、迁移规律等方面的研究现状进行了综述。

关键词 铬 地球化学行为 赋存形式 富集 机理 迁移

中国图书资料分类法分类号 P595

作者简介 许德伟 男 24岁 硕士研究生 煤岩学及煤地球化学

1 引言

铬是人体正常新陈代谢作用所必需的微量元素[1],有益于人体的球蛋白、糖、脂肪及胆固醇的代谢作用,但也是致癌、致畸与致突变的三致元素,可致肺癌(又称铬癌)、皮肤癌,诱导染色体畸变,损害核糖核酸的形成。作为煤中有害元素之一,煤中铬的发现由来已久。1899年首次在美国北卡罗来纳州泥炭灰中发现铬[2];1905年又在比利时煤的灰渣中发现铬[2];Mingaye于1907年最早报导了日本某煤中铬的含量(80 μg/g)[1]。鉴于其危害性,尤其是Cr^{6+}(毒性是Cr^{3+}的100倍)历来是环保部门关注的对象,世界各国的环保标准几乎都对此元素作了限定。我国国家环保局提出的引起水污染的15类69种污染物中的重金属污染物,铬名列其中;美国的《洁净空气修正案》(1990)确认的189种潜在的空气污染物中,包括了铬在内的11种无机元素。燃煤是铬进入大气的主要人为源,Клер认为煤中铬含量的危险极限为100 μg/g[2]。由于生态环境越来越受到世界的重视,近年来对煤中铬的研究也日趋深入,但相对其它元素来讲,铬在赋存形式和在煤炭深加工利用工程中的迁移与转化规律等方面的研究还不完善。本文综述了铬的地球化学行为以及铬在煤中的分布、赋存形式、富集机理、迁移规律等。

2 铬的地球化学特征

铬是重要的铁族元素,其地球化学价有+2、+3和+6三种,地壳丰度为100 μg/g[3]。铬具有亲氧性与亲铁性,并且在还原与硫的逸度较高时显示出亲硫性,可与Al^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}及Zn^{2+}发生类质同象代换[3]。它的主要矿物有氧化物、氢氧化物、硫化物、铬酸盐与硅酸盐,其中氧化物是铬的主要工业矿物[3]。岩浆中铬主要为+3价,在岩浆结晶阶段,铬能够代替Fe^{3+}、Al^{3+}及Mg^{2+}以类质同象的形式进入造岩矿物与副矿物中[3]。在表生带强氧化条件下,Cr^{3+}被氧化成铬酸根阴离子,易发生迁移,遇极化强的离子形成难溶铬酸盐,铬酸根阴离子又可被高岭石吸附[3]。在有机质丰富的介质中,腐殖酸将铬从含铬的硅酸盐矿物中溶解出来,经胶体搬运以离子吸附形式富集到粘土中[3]。通常岩浆岩中铬的含量随岩石的基性程度降低而降低[3](表1)。岩石中铬经过风化等地质作用,从岩石圈进入土壤、大气与生物体内。平均土壤中铬含量为0.018 mg/g,大气中铬含量为0.07 μg/m³,海水中铬含量为0.05~0.5 μg/cm³,地表水中铬含量为9.7 μg/cm³,植物中铬含量为20~50 μg/g。

3 煤中铬的分布

铬是煤中常见的有害微量元素之一,在不同煤级、不同煤田煤中铬的分布极不均匀。世界煤中铬的含量范围是0.5~60 μg/g[1],平均值按Valkovic V的计算为10 μg/g[4],按Clarke与Sloss(1992)的计

表1 岩浆岩中铬含量平均值[3] μg/g

岩石	铬含量	岩石	铬含量
蛇纹岩	3 560	闪长岩	78
纯橄榄岩	3 440	正长岩	32
碱性玄武岩	248	花岗岩	25
碱性橄榄玄武岩	330	花岗闪长岩	34

* 国家自然科学基金重点资助项目,编号:49632090

算为 20 μg/g。赵峰华等(1997)计算我国煤中铬含量的算术平均值为 34.87 μg/g,几何平均值为 17.97 μg/g,含量范围是 0.46～942.7 μg/g(137 个样品)[4]①。Finkelman 计算的美国煤中铬含量算术平均值为 15 μg/g,几何平均值为 10 μg/g(7 847 个样品)[4]。Клер计算世界褐煤中铬含量平均值为 12 μg/g,烟煤中均值为 16 μg/g,其相应的灰中铬含量分别为 70 μg/g 与 86 μg/g[2]。表 2 列出了世界上一些铬含量相对较高的煤田与煤中铬含量。表 3 为世界主要产煤国家煤中铬含量的范围。表 4 为我国各个成煤时代煤中铬含量的算术平均值。由表 4 可知,在我国煤炭资源量与产量占很大比例的华北石炭－二叠纪和北方中生代侏罗纪煤中铬含量低,而早第三纪煤中铬含量却较高,值得重视与深入研究。

4　煤中铬的赋存形式

煤中铬的赋存形式研究非常活跃,总的来讲,铬的赋存形式既有无机态又有有机态。

Nicholls 认为铬与煤中无机组分有关,且铬主要赋存在分散于有机质中的粘土矿物里[5]。Finkelman 用扫描电镜及能谱仪研究 Waynesburg 煤时,发现石英颗粒具有富 Fe－Cr 的环带,认为这种"铬铁矿"环带是富 Fe－Cr 的流体通过裂隙渗滤形成的,但铬铁矿不是煤中铬的普遍赋存形式[5]。Asuen(1987)发现英国 Northumber-land 煤田煤中铬与粘土矿物有关,且高岭石中铬含量明显高于伊利石中的铬含量。Brownfield 等论证了华盛顿州西北部第三纪煤田煤中铬主要赋存在多种矿物中,包括尖晶石族矿物(铬铁矿、磁铁矿、镍磁铁矿)、高岭石－蛇纹石族矿物、绿泥石族、辉石族、闪石族矿物,尤其是铬铁矿是主要的赋存形式[5]。Ruppert 等研究南斯拉夫科索沃盆地褐煤时发现铬的主要赋存形式为铬铁矿与含铁的氧化物[5]。Gentzis 等对希腊 Crete 岛 Plakia 煤田的研究表明:煤中铬显示出具有明显的无机亲和性[7]。赵峰华用淋滤与逐级化学提取实验对铬的赋存形式进行研究时,发现煤中铬主要与粘土矿物有关,Cr^{3+} 与 Al^{3+} 常发生类质同象代换[4]。Зильберминц 与 Безруков(1936)研究南乌拉尔中生代 V 的地球化学时,首次公布由树皮组织形成的煤包体中铬含量很高,灰中达 1.83%,煤中达 0.1%,Reyolds 也曾报导过此类资料[2]。Юдович等认为在煤包体中铬富集的主要原因与树皮组织含沥青的特性有关,在碱性与中性介质中,木质组织发生缓慢腐殖化作用,这有利于木质素酚类衍生物强烈吸附铬[2]。Зубовцк还认为煤中铬的最可能离子状态为 Cr^{3+},因为腐殖质的标准电位为 0.7V,在此氧化还原电位下,Cr^{6+} 易被还原为 Cr^{3+},因此在泥炭沼泽中与有机质作用的是 Cr^{3+}[2]。Huffman 等(1994)用 X 射线吸收精细结构(XAFS)来研究煤中铬的离子价态时,证明煤中铬的主要价态为 Cr^{3+}(95%),且为氢氧化铬状态。

Szilagyi 发现匈牙利煤中铬与灰分无明显相关性,认为铬主要是由后期地下水作用富集形成的[5]。Gluskoter 等认为铬具有一定的有机亲和性,它既可与有机组分又可与无机组分结合[5]。

德国鲁尔煤田石炭纪卡塔林娜煤层镜质组富集物的灰中含铬 5 000 μg/g,显示出该煤中铬主要是

表 2　世界主要高铬煤田煤中铬含量

国家	煤田	铬含量/μg·g⁻¹ 均值	铬含量/μg·g⁻¹ 范围
南斯拉夫	科索沃褐煤煤田[6]	58	8～176
美国	华盛顿西北部第三纪煤田[5]	120	30～300
前苏联	南费尔干煤田[2]	47	～5 700
	第聂泊罗夫煤田[2]	170	～10 000
印度	迪利－杰伊尔煤田[8]		800～1 000
	马古姆煤田[8]		1 169～1 641
希腊	Katerini 煤田		800～34 000(灰中)
	Plakia 煤田[7]		96～637
英国	Northumberland 煤田	241	116～428

表 3　世界主要产煤国家煤中铬含量[1]

国家	铬含量/μg·g⁻¹	样品数目	国家	铬含量/μg·g⁻¹	样品数目
澳大利亚	0.08～80	2 687	美国	<0.1～220	4 481
加拿大	<0.1～498	360	英国	0.8～384	357
前苏联	4～22	7	德国	1.8～80	40
土耳其	9～544	10	波兰	0.6～6.7	34

表 4　中国各主要成煤时代煤中铬含量的算术均值[4]

成煤时代	铬含量/μg·g⁻¹	样品数目	成煤时代	铬含量/μg·g⁻¹	样品数目
C_2	13.85	23	J_{1-2}	9.78	15
P_1	13.15	22	J_3-K_1	14.30	4
P_2	21.65	57	E	68.42	4
T_3	35.82	5	N	22.42	5

①因样品有限,建议几何均值作为我国煤中铬含量均值

有机铬(Cr_{org})[3]。Zubovic(1996)认为铬在煤中可形成有机金属络合物。Miller 与 Given 对北达科他州褐煤进行研究时,认为铬具有明显的有机亲和性[5]。Mukherjee 等发现印度阿萨姆邦的第三纪马古姆煤田与迪利－杰伊尔煤田的铬含量极高,而两个煤田的煤灰分分别为 2.6%～8.8%与 2.7%,因此认为铬与有机组分明显相关[8]。

Finkelman 认为铬与粘土矿物有关,但同时又指出了赋存的另一种可能性为煤中细分散状的铬铁矿[1]。Bouska 相信煤与煤灰中的铬几乎完全与有机质有关是不可能的[1]。Swaine 认为铬除与矿物质有关外,在一些煤中,特别是低阶煤中,铬也可与有机质共生[1]。综上所述,铬的赋存形式至今还不十分明确,因此 Finkelman 认为铬与粘土矿物有关,且将这种结论的置信水平确定为 2[9]。

5 煤中铬的富集机理

煤中微量元素的分布受多种因素影响,如陆源区的母岩性质、成煤植物、沉积环境、气候及地下水、煤化作用、岩浆热液作用、风化作用及地质构造等[4]。结合世界上几个铬含量相对较高的煤田,煤中铬富集的因素主要有以下几种:

5.1 陆源区的母岩性质

陆源区母岩性质对铬的富集影响重大。如果陆源区的母岩为超镁铁质岩体、蛇纹岩、玄武岩,这些岩石中铬含量很高(表 1),对煤中铬的富集极为有利。南斯拉夫科索沃盆地上新世褐煤与华盛顿州西北部第三纪煤田的次烟煤到无烟煤,以及希腊 Katerini 煤田煤中铬富集的原因皆与物源区的蛇纹岩与超镁铁质岩体有关[5,6]。在俄罗斯乌拉尔与哈萨克斯坦的有些地区,蛇纹岩、纯橄榄岩和橄榄岩十分发育,其煤中铬含量则相对较高。如奥尔斯克煤田煤灰中 Cr_2O_5 的含量为 0.15%～2.89%[2]。我国早第三纪沈北煤田发育在始新统玄武岩基底之上,利用等离子体原子发射光谱(ICP－AES)和仪器中子活化分析(INAA)对其七个煤层的刻槽样分析表明,煤中铬含量较高,算术平均值为 85.80 μg/g,几何平均值为 53.16 μg/g,含量范围为 7.63～145 μg/g。依据该煤中高 Ti、V、Sc、Cr 和 Ni 的特点,分析认为造成铬在煤中含量较高的主要原因是与煤系基底橄榄玄武岩有关。

5.2 成煤植物影响

植物平均铬含量为 20～50 μg/g,而苔藓类植物灰分中铬含量是高等植物灰分中铬含量的 8 倍;在干旱地带的高等植物,如针叶植物铬含量高达 0.2%[2]。成煤植物是煤中微量元素的重要来源,不同的成煤植物造成煤中铬分布的不平衡。前苏联欧洲部分的低位泥炭沼泽泥炭植物灰中为 9 μg/g,但是 Вятскойвая的成炭植物灰中为 30 μg/g[2],可见在对煤中铬富集的研究中,分析成煤植物十分必要。

5.3 地下水的影响

地下水可溶解含铬矿物,溶解物通过渗滤作用进入煤层,如匈牙利煤和希腊 Crete 岛 Plakia 褐煤铬含量较高皆因地下水的作用造成[6,7]。

另外,海水对铬的富集也有一定影响。Mukherjee 等认为印度的马古姆煤田与迪利－杰伊尔煤田煤中铬富集就是由海水影响所致[8]。

6 迁移机制

铬在水体中有 4 种离子状态,Cr^{3+}、CrO^{2-}、CrO_4^{2-}和 $Cr_2O_7^{2-}$。Cr^{3+}迁移能力弱,易被吸附;Cr^{6+}在碱性介质中,以溶解态存在,迁移能力强,在还原性强的水体中,Cr^{6+}被还原为 Cr^{3+}。徐佳全对火力发电厂灰池水及选煤厂沉淀池水体中铬的转化规律进行过系统研究,认为 pH≥8 的弱碱性氧化占优势的火力发电厂灰池水,Cr^{3+}易被氧化为 Cr^{6+},在 pH＝6.8 的还原占优势的选煤厂沉淀池水体中 Cr^{6+}易被还原为 Cr^{3+}[10]。铬是挥发性较低的元素。据报导,在燃煤产物中,铬主要分布在底灰里(70%),飞灰中占 20%,进入大气中的占 10%,因为飞灰的量远远大于底灰的量,因此大量的 Cr 存在于飞灰中。水体与燃煤产物(底灰、飞灰)中微量元素转化需要作更深入的研究,特别是对铬、镍及铅等重金属离子的迁移转化研究。

7 结语

直接由煤利用引起铬的环境污染,还未见报导,然而由含铬废渣造成的环境破坏,却使人触目惊心。对煤特别是高铬煤中铬的研究,应充分重视,避免由煤中铬带来的环境污染。

· 矿井地质 ·

小间距煤层群采区开采地质条件的探测与评价

赵存明 王信文 杨元海 (煤炭科学研究总院西安分院物探所 710054)

宋德旺 (开滦矿务局钱家营煤矿 唐山 063301)

摘要 以开滦钱家营井田二、三采区为例,阐述了小间距煤层群采区开采地质条件的采前探测与评价技术,该技术又可称井下综合地震勘探(二维地震、瑞利波、槽波地震),井下钻探和地质综合评价三结合勘探技术,论述了该技术的可行性、必要性和先进性。

关键词 煤层群开采 开采条件 地震勘探 评价

中国图书资料分类法分类号 TD163.1

作者简介 赵存明 男 27 岁 硕士 矿井地质,矿井物探

1 引言

小间距煤层群是指煤层层间距较小(一般在 30 m 以下)、可采煤层层数较多(2 层以上)的层组。这种地质条件的矿区在我国广泛分布,特别是华北地区尤为突出,如开滦、晋城、汾西等矿区,采用地面高分辨率地震勘探技术在小间距煤层群矿区,因受上覆煤层或采空区的屏蔽影响,目前对下伏煤层或下组煤层的探测还难以取得理想的效果。本文以开滦钱家营井田二、三采区为例,论述这类矿区的采区开采地质条件采前探测与评价技术。

参考文献

1 Swaine D J·trace elements in coal·Butterworth,1990

2 Юдович Я Э КетрисМ П,Мерц А В Элементы примеси в ископаемых Углях,Ленинград:Наука Ленинградское Отделение,1985

3 刘英俊,曹励明,李兆麟等·元素地球化学·北京:科学出版社,1984

4 赵峰华·煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究·北京:中国矿业大学北京研究生部博士学位论文,1997

5 Brownfield M E,Sffolter R H,Stricber G D *et al*·High chromium contents in Tertiary coal deposits of northwestern Washington——A key to their depositional history·Int·J·Coal Geology,1995;27:153～169

6 Ruppert L,Finkelman R,Boti E *et al*·Origin and significance of high nickel and chromium concentrations in Pliocene lignite of Kosovo Basin,Serbia·Int·J·Coal Geology,1996;29:235～258

7 Gentzis T,Goodarzi F,Kouskouzas C N *et al*·Petrology,mineralogy,and geochemistry of lignites from Crete,Greece·Int·J·Coal Geology,1996;30:131～150

8 Mukherjee K N *et al*·李文臣译·印度第三纪煤的痕量元素地球化学·国外煤田地质,1993;(1):99～113

9 Finkelman R B·Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal:level of confidence·Fuel Processing Technology,1994;39:21～34

10 徐佳全·燃煤中有害元素铬在水体环境中的迁移转化规律·中国矿业大学学报,1994;23(1):53～59

THE RESEARCH CURRENT SITUATION OF CHROMIUM IN COALS

Xu Dewi Ren Deyi Zhao Fenghua Zhang Junying

(China University of Mining and Technology,Beijing)

Abstract Reviews the current situation of the geochemistry characteristics,distribution,modes of occurrence,mechanism of concentration,migration of chromium in coals·

Keywords chromium;geochemical behaviour;modes of occurrence;up grade;mechanism;migration