

文章编号: 0253-9993(2005)03-0344-05

# 我国煤中砷含量及分布

王明仕<sup>1,2</sup>, 郑宝山<sup>1</sup>, 胡 军<sup>1,2</sup>, 李社红<sup>1</sup>, 王滨滨<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 通过对全国 26 个省、市、自治区采样的 297 个煤样中砷含量进行分析测试, 从不同地质时期、不同变质程度, 以及五大聚煤区等系统分析和考查我国煤中砷的分布状况。结果表明, 我国煤以中、低砷含量为主, 砷含量的算术平均值为 6.40 mg/kg, 几何平均值为 3.96 mg/kg, 显著低于捷克北波希米亚高砷煤地区煤中砷含量, 与美国、英国、澳大利亚煤中砷含量相近。按照成煤地质时代, 我国煤中砷含量是从第三纪到晚三叠世、中石炭世、早石炭世、早侏罗世、晚侏罗世-早白垩世、中侏罗世、晚二叠世、晚石炭世、早二叠世依次降低, 在煤变质程度上, 砷含量是按照褐煤、肥煤、贫煤、长焰煤、无烟煤、瘦煤、焦煤、气煤顺序依次降低, 但它们对煤中砷含量并无显著影响。

**关键词:** 煤; 砷; 含量; 分布; 聚煤区

**中图分类号:** P618.64 **文献标识码:** A

## Distribution of arsenic in southwest coals

WANG Ming-shi<sup>1,2</sup>, ZHENG Bao-shan<sup>1</sup>, HU Jun<sup>1,2</sup>, LI She-hong<sup>1</sup>, WANG Bin-bin<sup>1</sup>

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, China Academy of Sciences Guiyang 550002 China 2. Graduate School China Academy of Science Beijing 100039 China)

**Abstract** Tested the arsenic content of 297 coal samples which were taken from twenty six Province municipalities and autonomous regions of China, then analyzed and saw about the distribution of arsenic in China with different geological ages, different coal ranks, different coal cumulating areas. The results showed that the coals with moderate and low arsenic content are primary in our country. The average mean of arsenic is 6.4 mg/kg and the geometric mean of arsenic is 3.96 mg/kg. It is obviously that the arsenic content of Chinese coals is low in comparison with coal in Praha of Czechic and it is close to the arsenic contents of USA, U.K., Australia coals. Based on the coal forming period, arsenic content decreases gradually from Tertiary through Late Triassic, Middle Carboniferous, Early Carboniferous, Early Jurassic, Late Jurassic, early Cretaceous, Middle Jurassic, Late Permian, Late Carboniferous to Early Permian. Based on the coal rank, arsenic content decreases gradually from lignite through fat coal, meager coal, long flame coal, anthracite, lean coal, coking coal to gas coal. But all of them have no notable effect on the arsenic content of coal.

**Key words** coal; arsenic; content; distribution; coal cumulating area

砷是煤中重要的有毒有害微量元素之一<sup>[1]</sup>, 在燃烧时易以气态形式进入大气, 危害人的身体健康<sup>[2-4]</sup>。如捷克燃用高砷煤的某电厂下行风向 30 km 以内的蜜蜂大量死亡, 附近儿童听力严重下降<sup>[5,6]</sup>。

收稿日期: 2004-10-22

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (40133010)

作者简介: 王明仕 (1978-), 男, 内蒙古阿尔山人, 博士研究生. E-mail: mingshiwang78@hotmail.com

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

自 19 世纪 70 年代起, 我国开始发现燃煤型砷中毒, 患者人数众多. 在燃煤中砷中毒最严重的地区——贵州省兴仁县, 因砷中毒已经死亡 256 人<sup>\*</sup>. 因煤中砷具有较强的环境危害性, 各国学者都加强了研究. 我国对煤中砷分布的研究开展时间比较晚, 而且大部分学者仅仅是对我国部分省市和地区的煤中砷进行了研究<sup>[8~14]</sup>. 一些学者也对全国范围内煤中砷进行了研究, 但由于种种原因, 未能对我国煤中砷含量进行正确评价<sup>[15~18]</sup>. 为了能正确评价我国煤中砷含量, 对我国特有的燃煤型砷中毒给予合理的解释, 在考虑了我国五大聚煤区的煤田地质储量、煤炭开采程度以及成煤时期和煤变质程度, 在全国系统采集煤样, 使用国标法——砷钼蓝法进行分析测试.

## 1 样品采集与分析方法

根据我国煤田分布以及各大矿务局煤炭产量, 兼顾不同成煤期、不同煤变质程度, 在我国大陆 26 个省市布点采集 305 个煤样. 对其中 297 个煤样进行测定, 采样分布如图 1 所示<sup>[19]</sup>. 煤样按照《生产煤样采取方法》(GB481-93) 采取; 所有煤样粉碎至 200 目, 室温烘干, 放入塑料瓶中密封保存. 砷测定方法采用国标法 GB/T 3058-1996 实验过程中使用标准物质 (GB 11116) 作为分析质量控制.

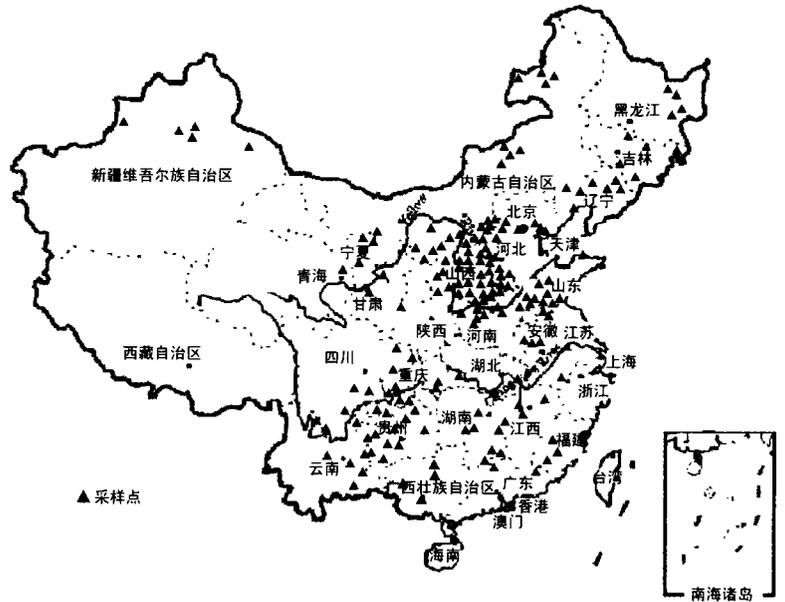


图 1 煤样分布

Fig. 1 Distribution of coal samples

## 2 结果和讨论

### 2.1 我国煤与世界煤及其他国家煤中砷含量的比较

对我国煤中砷含量取对数发现煤中砷含量呈正态分布. 评价我国煤中砷含量用其几何平均值, 但煤中砷含量的算术平均值对于正确评估环境危害具有重要意义. 我国煤中砷含量呈正偏态分布, 笔者发现我国煤中砷含量主要分布在  $0.24 \sim 8.00 \text{ mg/kg}$  共有 249 个煤样在此范围, 占所测样品数的 84%, 这些煤样都符合酿造和食品工业燃料用煤中砷含量标准<sup>[20]</sup>. 但煤中砷含量大于  $8 \text{ mg/kg}$  以上的样品仍有 48 个, 占总样品的 16%. 可见, 即使是我国总体煤中砷含量较低, 但部分中、高含量煤中砷的环境危害性也不能忽视.

我国很多学者已经对全国煤中砷含量进行了研究, 其结果见表 1. 但这些结果都具有某些缺陷. 如陈冰如<sup>[15]</sup> 仅仅给出了砷测定范围; 王德永<sup>[17]</sup> 只是对全国数据进行统计分析; 陈萍<sup>[18]</sup> 在自己测定的基础上, 对全国大多数煤中砷含量进行了评估. 本次研究中的砷算术平均含量高于陈萍的研究成果, 但是低于任德贻等<sup>[16]</sup> 的测定结果. 主要原因是陈萍仅仅统计了我国多数煤中砷含量, 对少数特殊煤中砷含量予以取舍, 故砷含量偏低. 而任德贻则是在煤样中包含一个特高砷煤样 ( $3.2\%$ ), 致使煤中砷平均含量偏高, 故他也指出, 砷含量的几何平均值更具有代表性. 从表 1 也可以看出, 2 次砷含量的几何平均值极为相近.

目前在世界上, 有关美国、澳大利亚和捷克等国家煤的地球化学研究程度较高. 为了全面评价我国煤中砷含量水平, 故选择以上几个国家作为对比, 同时对曾经发生过烟雾事件的英国也进行了对比.

\* 为当地统计资料

从表 1 可以看出, 我国煤中砷平均含量显著低于捷克北波希米亚褐煤, 与美国, 澳大利亚煤中砷含量相近. 在此次样品测定中, 煤中砷含量范围在 0.24 ~ 70.83 mg/kg 与 Swaine 所统计的世界上多数煤中砷含量范围相一致. 与美国煤中砷含量的几何平均值相比, 我国煤中砷含量要偏低 2 ~ 3 mg/kg. 这说明我国发现的世界上唯一的燃煤型砷中毒, 只是局部地区不正当使用特高砷煤的结果. 但是我国煤中砷总体含量并不高, 对生态环境和人体健康的影响并不如想象中的严重, 应该重新加以分析研究.

表 1 我国煤与世界煤、美国煤、英国煤和捷克煤中砷含量的比较

Table 1 Comparison arsenic contents of in Chinese coal world coal American coal

煤 种	U. K. coals and Czech coal				样品数 / 个
	砷范围	算术平均值	几何平均值	mg/kg	
中国煤	0.24 ~ 70.83	6.4	3.96	297	
中国煤 <sup>[15]</sup>	0.32 ~ 97.80			107	
中国煤 <sup>[16]</sup>	0.21 ~ 32.000	276.6	4.2	132	
中国煤 <sup>[17]</sup>	0 ~ 476.0	4.7		1 018	
中国煤 <sup>[18]</sup>		4		多数煤	
美国煤 <sup>[21]</sup>	~ 2 200	24	6.5	7 676	
英国煤 <sup>[22]</sup>	2 ~ 73	15			
澳大利亚煤 <sup>[23]</sup>	1 ~ 7	2			
捷克北波希米亚褐煤 <sup>[24]</sup>		39.94	20.53	9 172	
世界煤 <sup>[22]</sup>	0.5 ~ 80.0				

## 2.2 五大聚煤区煤中砷的分布

我国共有六大聚煤区, 分别是华北石炭二叠纪聚煤区, 华南晚二叠世聚煤区, 东北内蒙古晚侏罗世聚煤区, 西北早、中侏罗世聚煤区, 滇藏晚中新代聚煤区以及台湾第三纪聚煤区<sup>[25]</sup>, 见表 2. 从表 2 可以看出, 占我国储量 2/5 的华北聚煤区和占我国储量 1/3 的西北聚煤区煤中砷含量平均值低于 8 mg/kg. 华南聚煤区和东北聚煤区高于 8 mg/kg. 但华北聚煤区煤中砷含量范围较大, 从环境危害角度讲, 此类煤炭更容易引发环境问题, 更需要加以关注.

表 2 五大聚煤区煤中砷含量

Table 2 Arsenic contents of coals in five coal basins

聚煤区	范围	mg/kg			
		算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品数 / 个
华北	0.24 ~ 70.83	5.40	3.44	0.56	184
华南	0.52 ~ 50.26	8.46	5.34	1.15	70
东北内蒙古	0.61 ~ 53.15	8.84	5.04	2.06	31
西北	0.68 ~ 7.82	4.18	3.22	0.75	11
滇藏	-	3.40	-	-	1

## 2.3 不同变质程度的煤中砷含量的分布

煤的变质类型分为: 深成变质作用, 岩浆热液变质作用和构造应力变质作用. 而且一些地区往往 3 种变质作用叠加, 致使煤变质作用的复杂多样性, 见表 3. 由表 3 可知, 煤中砷含量是按照褐煤、肥煤、长焰煤、瘦煤、贫煤、无烟煤、焦煤、气煤降低的. 李大华<sup>[14]</sup>在研究西南煤时发现褐煤中砷含量最大. 王起超<sup>[26]</sup>所研究的东北、内蒙古煤炭, 煤中砷测定含量是按照褐煤、无烟煤、长焰煤、焦煤、瘦煤依次递减的. 该结果与笔者的研究结果具有一定的相似性, 这也说明煤中砷含量与煤变质程度存在一定关系. 一般情况下, 低煤阶煤中有机质较易与无机元素结合, 泥炭中腐殖酸与金属离子结合或络合的能力最强, 而到了烟煤阶段, 随着苯环的缩合, 侧链杂环的断裂, 有机质逐渐失去了与金属离子结合的能力, 其有机亲

表 3 不同变质程度煤中砷含量的分布

Table 3 The distribution of Arsenic contents in coals of different coal rank

煤种	范 围	mg/kg			
		算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品数 个
褐煤	0.61~53.15	11.62	6.31	13.33	25
长焰煤	0.52~70.83	7.94	4.07	12.76	38
气煤	0.24~34.60	5.04	3.19	6.52	67
肥煤	0.32~26.42	6.44	4.79	5.61	36
焦煤	0.66~10.58	4.16	3.60	2.16	32
瘦煤	0.52~12.46	4.93	3.91	3.23	36
贫煤	0.36~50.26	9.89	3.89	15.56	17
无烟煤	0.52~23.78	5.48	3.72	5.41	46

和性也相应降低, 故在低变质煤中砷含量较高<sup>[16]</sup>. 但煤中砷含量并不是一定按照煤变质程度的变化而变化, 煤中砷含量与不同煤变质程度的相关性还有待于进一步研究.

## 2.4 各地质时代煤中砷的分布

我国煤田时代分布广、聚煤时间长. 以早、中侏罗世聚煤作用最强, 煤炭储量最多, 占我国总储量的一半以上; 其次为石炭二叠纪, 储量占我国储量的 1.4 多; 晚侏罗世居第 3 位, 储量占我国储量的 6%; 晚三叠世和第三纪聚煤作用较弱,

其储量在我国煤炭储量构成中均不到 1%<sup>[25]</sup>. 因各个地质历史时期的成煤原始资料不同, 成煤时的地质条件和聚煤环境各异, 因而其微量元素含量也各不相同, 见表 4. 煤中砷含量从第三纪、晚三叠世、中石炭世、早石炭世、早侏罗世、晚侏罗世—早白垩世、中侏罗世、晚二叠世、晚石炭世到早二叠世依次降低.

表 4 各地质时代的煤中砷含量的分布

Table 4 The distribution of arsenic contents in coals of different geological age

成煤时代	范 围	mg/kg			
		算术平均值	几何平均值	标准偏差	样品数 个
早石炭世	3.95~7.70	5.83	5.51	2.65	2
中石炭世	-	5.68	-	-	1
晚石炭世	0.24~32.19	5.39	3.80	5.37	57
早二叠世	0.32~26.70	4.24	3.11	4.11	85
晚二叠世	0.52~50.26	6.52	3.95	9.06	58
晚三叠世	1.76~26.42	8.60	6.07	7.80	11
早侏罗世	0.68~70.83	11.82	5.11	19.46	13
中侏罗世	0.52~34.60	6.89	4.08	8.18	34
晚侏罗世—早白垩世	0.61~53.15	8.56	4.61	12.20	22
第三纪	2.00~33.57	12.59	7.90	11.49	14

煤中微量元素富集的因素可分为原生、次生和后生 3 种因素. 成煤时代属于原生因素之一, 成煤时代不同, 则成煤植物不同, 进而砷含量也不同. 李大华对西南地区煤中砷含量研究时发现, 早古生代石煤中砷含量远高于晚二叠和晚三叠世煤中砷含量, 其重要原因之一是由于他们的成煤植物不同. 早古生代成煤植物为海洋低等生物藻类, 而晚二叠和晚三叠世成煤植物为陆生高等植物<sup>[14]</sup>. 但原生因素还包括成煤环境、物源区母岩等, 而且微量元素的富集还受到后生以及次生因素的影响, 如在我国发现含砷量达 3.2% 的特高砷煤样, 就是后生热液作用影响的结果. 地质时代可以作为判断煤中砷含量的一个条件, 但不是唯一条件.

## 3 结 论

我国煤田分布以及各大矿务局煤炭产量, 在考虑不同成煤期、不同煤变质程度基础上全国范围取样, 得出可信度较高的我国煤中砷含量. 我国煤中砷平均含量显著低于捷克北波希米亚、美国、英国煤中砷含量, 比澳大利亚煤和世界煤中砷含量略高. 我国煤中砷平均含量为 6.4 mg/kg, 属于可安全用煤. 我国所特有的燃煤型砷中毒只是局部地区的特殊现象. 在地质时代上, 我国煤中砷含量是按照第三纪、晚三叠

世、中石炭世、早石炭世、早侏罗世、晚侏罗世、中侏罗世、晚二叠世、晚石炭世、早二叠世依次降低,在煤变质程度上,砷含量是按照褐煤、肥煤、长焰煤、瘦煤、贫煤、无烟煤、焦煤、气煤依次降低。但煤中砷含量受多种因素制约,对地质时代和煤变质程度对砷含量的影响还有待于进一步研究。

### 参考文献:

- [ 1 ] Swaine D J Goodarzi F. Environmental aspects of trace elements in coal [ M ]. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [ 2 ] 王起超, 邵庆春, 康淑莲, 等. 煤中 15 种微量元素在燃烧产物中的分配 [ J ]. 燃料化学学报, 1996, 24 ( 2 ): 137 ~ 142.
- [ 3 ] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究 [ D ]. 北京: 中国矿业大学 ( 北京 ), 1999.
- [ 4 ] 魏羽佳, 凌淑清, 周建可, 等. 燃用高砷煤引起砷中毒的调查 [ J ]. 贵阳医学院学报, 1997, 22 ( 1 ): 23 ~ 25.
- [ 5 ] Vladimír Bencko, Karel Šymon. Health aspects of burning coal with a high arsenic content [ J ]. Environmental Research, 1977 ( 13 ): 378 ~ 385.
- [ 6 ] Vladimír Bencko, Karel Šymon, Vladimír Chládek, et al. Health aspects of burning coal with a high arsenic content [ J ]. Environmental Research, 1977 ( 13 ): 386 ~ 395.
- [ 7 ] Jack C Ng, Wang Jianping, Amjad Shraim. A global health problem caused by arsenic from natural sources [ J ]. Chemosphere, 2003 ( 52 ): 1353 ~ 1359.
- [ 8 ] 刘桂建, 杨萍钥, 彭子成, 等. 兖州矿区煤中某些微量元素的赋存状态研究 [ J ]. 地球化学, 2002, 31 ( 1 ): 85 ~ 89.
- [ 9 ] 庄新国, 龚家强, 曾荣树, 等. 赣东北晚二叠和晚三叠煤的微量元素对比研究 [ J ]. 中国煤田地质, 2001, 13 ( 3 ): 15 ~ 17.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] 丁振华, 郑宝山. 黔西南高砷煤的分布规律与地球化学特征 [ J ]. 地球化学, 2000, 29 ( 5 ): 90 ~ 94.
- [ 13 ] 王运泉, 任德贻, 雷加锦, 等. 煤中微量元素分布特征初步研究 [ J ]. 地质科学, 1997, 32 ( 1 ): 65 ~ 73.
- [ 14 ] 李大华, 陈 坤, 邓 涛, 等. 中国西南地区煤中砷的分布及富集因素探讨 [ J ]. 中国矿业大学学报, 2002, 31 ( 4 ): 419 ~ 422.
- [ 15 ] 陈冰如, 杨绍晋, 杨亦男, 等. 山西省煤矿样中微量元素的含量分布 [ J ]. 核电子学与探测技术, 1989, 9 ( 6 ): 377 ~ 379.
- [ 16 ] Ren Deyi, Zhao Fenghua, Wang Yunquan, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals [ J ]. International Journal of Coal Geology, 1999 ( 40 ): 1109 ~ 1187.
- [ 17 ] 王德永. 煤中砷含量分布特征与分级研究 [ J ]. 煤质技术, 2000 ( 6 ): 27 ~ 30.
- [ 18 ] 陈 萍, 黄文辉, 唐修义, 等. 中国煤中砷的含量赋存特征及对环境的影响 [ J ]. 煤田地质与勘探, 2002 ( 增刊 ), 30 ( 3 ): 1 ~ 4.
- [ 19 ] Wu D S, Zheng B S, Tang X Y, et al. Fluorine in Chinese coals [ J ]. Fluoride, 2004, 37 ( 2 ): 125 ~ 132.
- [ 20 ] 罗颖都. 煤质及化验基础知识 [ M ]. 北京: 煤炭工业出版社, 1985.
- [ 21 ] Coal Quality Database, version 2.0. U. S. [ R ]. Geological Survey Open-File Report 97-134 CD-ROM.
- [ 22 ] Swaine D J. Trace elements in coal [ M ]. London: Butterworths, 1990.
- [ 23 ] Dale L, Lavencic S. Trace elements in Australian export thermal coals [ J ]. Aust Coal J, 1993, 39: 17 ~ 21.
- [ 24 ] Bouska V, Pesek J. Quality parameters of lignite of the North Bohemian basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite [ J ]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40 ( 2/3 ): 211 ~ 235.
- [ 25 ] 王煦曾, 朱榔如, 王 杰. 我国煤田的形成与分布 [ M ]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [ 26 ] 王起超, 康淑莲, 陈 春, 等. 东北、内蒙古东部地区煤炭中微量元素含量及分布规律 [ J ]. 环境化学, 1996, 15 ( 1 ): 27 ~ 35.