

文章编号: 1001-1986(2001) 02-0007-04

煤 中 铅 的 地 球 化 学 特 征

唐跃刚,张会勇,代世峰,杨小红,陈定元 (中国矿业大学,北京 100083)

摘要: 铅属于重金属元素,也是煤中的有害元素之一,煤中的铅通过风化、燃烧等各种途径转移到大气、水以及土壤中,对环境造成严重危害。本文应用地球化学、矿物学、物理化学和环境化学等方法,对煤中铅的地球化学特征、赋存状态、迁移规律与富集机制进行了详细论述,为环保和脱铅工艺提供了科学依据。

关 键 词: 铅;地球化学;赋存状态;迁移;富集

中图分类号: P618. 42 **文献标识码:** A

1 概述

铅的环境污染随着人类活动以及工业的发展而日趋加重。在北极的冰雪中,从 1950 年开始,平均每年以 $6\mu\text{g/t}$ 的速度增长^[1]。煤燃烧产生的工业废气是大气中铅污染的一个重要来源。空气中铅的放散,煤燃烧要占 6% 还多^[2]。铅通过消化道和呼吸道进

入人体,干扰机体多方面的生化和生理活动。因此,系统研究煤中铅的分布特征、赋存规律具有重要的环境意义。

铅具有许多优良的特性,所以铅及其化合物用途很广。如用于化工设备和冶金工厂电解槽的内衬,以及作电缆的保护套;大量的铅用于制造蓄电池的电极板;铅还能吸收放射线,还用于原子能工业及

收稿日期: 2000-07-21
基金项目: 国家重点基金专项《煤中有害重金属赋存特征及其侵入环境的动态规律》No. G1999022212-01
作者简介: 唐跃刚 (1958-),男,重庆丰都人,中国矿业大学资源开发工程系教授,博士,从事煤油气地球化学研究。

分别为 1.761、1.785 和 1.675;而 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$ 分别为 21.17、17.45 和 21.14。 W_{Eu} 和 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$ 的这种变化规律可能与成煤条件下酸性介质的上浸下淋所造成的 REE 活化、分异有关。

感谢梁绍暹教授的大力帮助。

参考文献

[1] Reynolds R C, Hower J. The nature of interlayering in mixed-

layer illite-montmorillonites [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1970, 18: 25~36.

[2] 王水利等. 平坡矿区煤层夹矸中的 IS 有序混层矿物 [J]. *西安矿业学院学报*, 1992, 12(3): 230~236.

[3] 梁绍暹等. 华北石炭二叠纪煤系中 I/S 间层矿物的研究 [J]. *煤田地质与勘探*, 1995, 23(6): 12~18.

[4] 冯宝华等. 火成粘土岩微量元素地球化学和物源岩浆类型及化学分异机制探讨 [J]. *中国区域地质*, 1993, (4): 348~355.

[5] 陈德潜等. 实用稀土元素地球化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.

[6] 王中刚等. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.

Geochemical characteristics of rare earth elements in I/S clay rocks in Late-Paleozoic coal measures of Northern China

WANG Shui-li, YAO Gai-huan (Xi'an University of Science & Technology Xi'an 710054, China)

Abstract The clay rock samples from the Late-Paleozoic coalfields of Northern China are studied with ICP and INAA methods. The disordered I/S clay rock is characterized by lower REE contents and the middle to weak positive anomaly of Eu, but the ordered one is of higher REE contents and the strong to middle negative anomaly of Eu. The clay rocks differ from NASC in the REE contents and characteristics. The results show that the disordered and ordered clay rocks are respectively formed by intermediate and acidic pyroclasts in the sedimentary basins.

Key words I/S clay rocks; REE; geochemical characteristics

X射线工业 当煤中的铅含量达到可采品位时,具有工业提取价值,因此研究煤中的铅又有一定的经济意义。

2 铅的地球化学特征

铅位于元素周期表中第六周期第四族,其电子组态为 $6s^2 6p^2$,它可失去 4 个电子成为 Pb^{4+} 。铅是本族最末一个元素,其稳定性氧化态要由 +4 变为 +2 价,所以自然界以 Pb^{2+} 为主。 PbO_2 和 Pb_2O_3 只有在极强的氧化环境中才可能存在。铅的极化能力强,故它在氧化物和硫化物中具有一定的共价键趋势,常组成复合键。自然界中铅有亲硫性,主要以硫化物形式存在。铅也具有亲氧性,形成氧化物。由于 Pb^{2+} 的离子半径 (11.8~14.3 nm) 与 K^+ (13.3 nm)、 Sn^{2+} (11.2~12.7 nm) 和 Ba^{2+} (13.4~14.3 nm) 相近,所以许多造岩矿物晶格中的上述离子可以被 Pb^{2+} 置换,尤其是 K^+ 。因 Pb^{2+} 半径较 K^+ 小,而电荷较 K^+ 高,所以铅在岩浆中易于被含钾的矿物所捕获,大部分 Pb^{2+} 集中在钾长石中。 Pb^{2+} 也可以部分地置换 Ca^{2+} (0.099~0.106 nm),在含钙矿物如磷灰石、单斜辉石及文石中均可有铅。少量的铅可能以方铅矿显微包体或以自然铅形式存在于硅酸盐矿物中^[3]。整个地球铅的丰度为 13×10^{-6} ,地核为 42×10^{-6} ,下地幔为 0.1×10^{-6} ,上地幔为 2.1×10^{-6} 。(黎彤,1976)地壳中铅丰度虽低,但铅的矿床还是常见,可见铅的聚集能力相当强。

3 铅的赋存状态

铅的赋存状态多样,其中硫化物结合态所占比例稍高,硅铅化合物结合态、碳酸盐结合态、有机态到离子交换态和水溶态含量依次降低。铅主要以方铅矿、硒铅矿出现或者与其它硫化物相伴生。Quero^[4]分析土耳其 Beypazarı 褐煤指出铅与硫化物、铝硅酸盐相关。Finkelman^[5]方铅矿在煤中主要以较大的后生矿物晶体赋存在裂隙中,也有以微小颗粒存在于黄铁矿中或者以微米级的颗粒分布在有机基质中。进入煤大分子结构的铅占 17.54%~67.48%,进入粘土矿物晶格的铅占 32.86%~82.27%,显然煤中方铅矿等含铅硫化物不存在时 ($Pb < 20 \times 10^{-6}$),铅主要是进入大分子结构和粘土矿物晶格中。(类质同象替代 K^+)

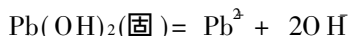
许琪等^[6]分析中国煤中微量元素,得出铅与灰分正相关,Crowley 等^[7]分析得克萨斯州 Calvert 矿区铝褐煤中对大气潜在有害元素 (HAPs) 的分布,得出铅与灰分明显正相关。王运泉认为铅既与灰分

(Ad)呈正相关,也与全硫 (S_d)、黄铁矿硫 (S_{id})、硫酸盐硫 (S_{sd})呈正相关,且相关系数明显大于与灰分的相关系数,表明铅主要赋存于黄铁矿中。

4 铅的迁移规律

4.1 铅在水中的迁移

铅在天然水中主要以 Pb^{2+} 状态存在,在中性或弱碱性水中存在如下溶解平衡:



Pb^{2+} 的浓度为:

$$[Pb^{2+}] = \frac{LaPb(OH)_2}{a_{OH^-}^2 f},$$

式中 a_{OH^-} —— OH^- 离子活度;

f —— Pb^{2+} 离子活度系数;

La —— 活度积;

f 由戴维斯方程计算:

$$-\log f = Az^2 \left(\frac{u}{1+u} \right) - 0.2u,$$

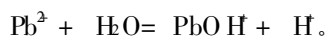
式中 A —— 温度常数;

z —— 离子电荷;

u —— 离子强度。

$Pb(OH)_2$ 的活度积 $LaPb(OH)_2 = 1.3 \times 10^{-20}$,若离子强度为 0.1,在 $pH = 8.0$ 时可计算出 Pb^{2+} 的最大浓度为 $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

同时,铅存在如下络合平衡:



$$\text{由下式: } K = \frac{[PbOH^+]}{[Pb^{2+}]} = 1.43 \times 10^{-8},$$

得: $[Pb^{2+}] = 2.4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

在酸性水中铅含量远高于碱性水中的含量。在偏酸性水中 Pb^{2+} 的浓度为 $PbSO_4$ 所限制。按上面的方法可得出,当 $pH = 6.0$ 时,铅的最大浓度为 $6.3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,即为 11~20 mg/L。这高出水中允许浓度 (0.1 mg/L) 110~200 倍。

然而,环境水体中存在着多种多样的配位体 (腐殖质和氨基酸) 和各种离子 (S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 I^- 、 CrO_4^{2-} 等) 易于与 Pb^{2+} 反应,生成不溶性化合物而沉积,致使铅的移动性小。

由上可知,含铅量高的水存在的范围很窄,不仅由于铅的溶解度低,而且由于水中固体物质对铅的吸附作用。

4.2 铅在热液中的迁移

铅在热液中因条件不同,可能以多种络合物形式进行运移,曾贻善^[8]曾介绍了这方面的研究成果 (表 1)。

表 1 高温条件下各种铅络合物形成反应的平衡常数

反应	lgK			
	25℃	100℃	200℃	300℃
1 PbO· H ₂ O(l)= Pb ²⁺ + 2O H	15. 43	14. 25	14. 42	15. 71
2 PbO· 2H = Pb ²⁺ + H ₂ O(l)	12. 55	10. 27	8. 34	7. 08
3 PbO· H = Pb(OH) ⁺	6. 40	5. 39	5. 54	3. 99
4 PbO· H ₂ O(l)= Pb(OH) ₂	- 4. 30	- 3. 45	- 3. 05	- 3. 02
5 PbO· H ₂ O(l)+ O H = Pb(OH) ₃	- 1. 33	- 0. 85	- 1. 07	- 1. 81
6 Pb ²⁺ + Cl ⁻ = PbCl ⁺	1. 41± 0. 05	1. 67± 0. 04	2. 55± 0. 03	3. 89± 0. 10
	1. 36± 0. 01 [#]	1. 84± 0. 08	2. 76± 0. 06	
7 Pb ²⁺ + 2Cl ⁻ = PbCl ₂	1. 97± 0. 04	2. 62± 0. 05	4. 00± 0. 03	6. 26± 0. 05
8 Pb ²⁺ + 3Cl ⁻ = PbCl ₃ ⁻	1. 66± 0. 08	2. 21± 0. 05	3. 81± 0. 05	6. 76± 0. 06
9 Pb ²⁺ + 4Cl ⁻ = PbCl ₄ ²⁻	1. 46± 0. 05	1. 93± 0. 11	—	—
10 PbS· 2H = Pb ²⁺ + H ₂ S(aq)	- 7. 90	- 5. 49	- 3. 41	- 1. 84
	—	—	- 3. 71± 0. 5	- 0. 11± 0. 3
11 PbS (g)+ HS ⁻ = Pb(HS) ₃	- 6. 61± 0. 2 [#]	- 6. 91± 0. 2	—	—
12 PbS· H ₂ S(g)= Pb(HS) ₃	- 7. 81± 0. 2 [#]	- 6. 41± 0. 2	- 6. 41± 0. 2	—
13 PbS· 2H ₂ S(g)= Pb(HS) ₂ (H ₂ S)	—	—	- 8. 01± 0. 2	- 7. 21± 0. 2
14 Pb ²⁺ + H ₂ CO ₃ = PbCO ₃ + 2H	—	—	- 6. 28	- 7. 38

注: 据曾贻善 (1993); * : 25℃值;# : 30℃值,转引自 [8]

由表 1 可知,铅的羟基络合物、氯络合物、酸络合物在适宜的条件下,都可能是有意义的铅运移形式,而 Pb²⁺只有在酸性条件或碱性溶液中才可能存在。

4.3 表生运移

表生条件下方铅矿氧化时,首先形成不易溶于水的 PbSO₄,当有黄铁矿存在时,可以加快氧化速度,PbSO₄不易迁移,当遇到碳酸盐地层时,则形成极难溶的 PbCO₃。由于 PbSO₄和 PbCO₃的溶解度都极小,因此它们一般残留在原矿床形成次生富集。岩石中分散状态的铅在风化作用中,由于宿主矿物抗风化较强,铅不易释放出来,即使产生某些活化了的铅,也由于它易被粘土、氧化铁所吸附,所以在风化过程中铅迁移的能力较小。

5 铅的富集机制

煤中铅的富集是一个长期而复杂的过程,是受多种因素多期作用控制的。其内因是元素本身的地球化学性质,即由元素的原子、离子内部构造所决定;其外因是地壳各部的物理化学条件。(温度、压力、S²⁻离子浓度、氧化还原电位及其他因素等)

5.1 陆源区供给

陆源区母岩性质决定了泥炭沼泽古土壤中微量元素的含量,在相当程度上也决定了成煤植物和泥炭沼泽介质中微量元素的含量^[9]。拉斑玄武岩分布区为黔西南晚二叠世聚煤盆地的主要陆源供给区,玄武岩中铅为 5×10⁻⁶^[10],物源效应造成黔西煤中铅含量不高。沈北煤田是一中小型内陆盆地,基底广

表 2 沈北煤田基底岩石元素铅含量 μg/g

元素	沈北煤田			玄武岩 ¹	玄武岩 ²
	MG玄	QS玄	PH玄		
Pb	91.36	1.48	8.58	6	8

注: 1据涂里千和费德波 (1961);

2据维诺格拉多夫 (1962),转引自 [11]

布着橄榄玄武岩,这类岩石中铅含量高(表 2)因此橄榄玄武岩作为物源,对煤田有充分的铅供应。根据沈北煤田的这些特点,认为煤中铅富集的主导因素与陆源区母岩性质有很大关系,并认为腐殖质在元素的富集过程中起了很大作用。

陆源区母岩的性质对于一些小型的断陷聚煤盆地边缘的煤层中微量元素的控制十分明显,尤其是一些溶解度小的微量元素及重金属矿物中富集的微量元素,如铅等更加明显,而对于大型坳陷聚煤盆地,陆源区距离很远,难迁移的元素铅对煤中铅的贡献较小。

5.2 气成—热液—地下水带入

在沿着围岩的一定构造系统运动的过程中,由于环境和自身物理化学状态的变化,或是与围岩相互作用,在适宜的条件下使气化热液中某些组分析出成矿。热液中铅的搬运形式因介质的性质不同有所差别,JB贝利在研究了英国北彭奈恩矿后指出,铅的氯化物络合物可能是铅在热液中的主要搬运形式,而温度的下降、pH值的变化、硫浓度的增加则是方铅矿沉淀的主要条件^[3]。我国东部地区中,新生代岩浆活动频繁,煤的叠加变质作用发育,其中以煤的区域岩浆热变质作用最为重要,影响最广^[12]。所形成的中高级煤中有害元素的富集与岩浆热液性

质有关。岩浆作用晚期热液活动形成的热液岩脉侵入煤系地层造成煤层中与热液活动有关的元素含量增加。如古交、阳泉、晋城等矿区由于浅成侵入岩或隐伏岩体的存在,在煤系地层中均发现有热液岩脉,这些地区煤中铅含量较高^[4]。

煤中富集元素与地下水化学性质以及水位与煤层的相对关系有关,也与煤层围岩和上覆地层的性质有关。晋城区 15 号煤层中的铅在煤层上部腐泥质煤中特别是靠近顶板时浓度增高,此外在夹矸和底板处浓度也较高。作者认为这是由于地下水通过渗透性好的煤层围岩,尤其是砂岩、粉砂岩将铅携入煤层而使之在顶、底板处富集。Beaton 等^[13]在研究加拿大南部 Saskatchewan 矿区古新世褐煤时,发现微量元素在接近夹矸时浓度明显增加现象,并指出这是由于上覆沉积物的淋滤作用所致。

5.3 海水作用

对近海型煤田,海水不仅提供丰富的物质来源,更重要的是海水改变了泥炭沼泽的 pH 值、Eh 值和 H₂S 含量,产生特定的地球化学障,使之有利于微量元素的富集。沉积物和悬浮物颗粒是水体中微量元素的贮存库,微量元素的存在形式多样,诸如以独立的分散化合物;或以离子形式吸附于具有阳离子交换性能的粘土表面上;或与腐殖质发生螯合作用。晋城矿区铅含量从 3 号 (18.39×10^{-6}), 9 号 (30.83×10^{-6}) 到 15 号 (69.7×10^{-6}) 煤层逐渐增高,这表明在其它条件(物源区、变质程度)等同的条件下,主要受聚煤环境的影响。沼泽水的 pH 值由酸性到中性、中偏碱性。pH 值的增高和海水影响程度的增强有利于铅的聚集。Mukherjee 等^[14]在研究印度第三纪煤时发现,印度东北部受海水影响较强烈的始新统和渐新统煤中铅,较西北部主要为淡水沼泽堆积的煤中铅的浓度要高。

6 结语

目前对于煤中铅的研究很少,了解铅的迁移规律、富集机制对于富铅或高铅煤的利用有重要意义。另外,²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁸Pb 是由放射性元素 U 和 Th

衰变而来的,它们在地质体中的含量是时间的函数,利用铅的同位素可以测定煤的形成年代以及成煤环境等。

参考文献

- [1] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移规律 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 72.
- [2] Valkovic V. Trace Elements in Coal [J]. CRC Press Boca Raton, FL, USA, 1983, 1: 161.
- [3] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 295.
- [4] Querol X, Whateley M K G, Fernandez-Turiel J L, *et al.* Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beyazirli lignite, Central Anatolia, Turkey [J]. Int. J. Coal Geol., 1997, 33: 255~ 271.
- [5] Finkelman R B. Modes of Occurrence of Potentially Hazardous Elements in Coal Levels of Confidence [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39: 21~ 34.
- [6] 许琪, 韩德馨, 金奎厉等. 煤中 49 种元素含量与煤岩组分和煤化程度的相关规律 [J]. 中国矿业大学学报, 1990, 19(3): 48~ 57.
- [7] Growley S S, Warwick P D, Ruppert L F, *et al.* The origin and distribution of HAPs elements in relation to maceral composition of the Al lignite bed (Paleocene, Calvert Bluff Formation, Wilcox Group), Calvert mine area, east-central Texas [J]. Int. J. Coal Geol., 1997, 34: 327~ 342.
- [8] 牟保磊. 元素地球化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999. 64.
- [9] 任德怡, 赵峰华, 张军营等. 煤中有害微量元素的成因类型初探 [J]. 地学前缘, 1999, 6(增刊): 17~ 21.
- [10] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1987. 698.
- [11] 赵伦山, 张本仁. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- [12] 杨起. 中国煤变质作用 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1986. 1~ 212.
- [13] Beaton A P, Goodarzi F, Potter J. The petrography, mineralogy and geochemistry of a paleocene lignite from southern Saskatchewan, Canada [J]. Int. J. Coal Geol., 1991, (17): 117~ 148.
- [14] Mukherjee K N, Dutta N R, Chandra D, Singh M P. Geochemistry of trace elements in Tertiary coals of India [J]. Int. J. Coal Geol., 1992, (20): 99~ 113.

Geochemical characteristics of lead in coal

TANG Yue-gang ZHANG Hui-yong DAI Shi-feng YANG Xiao-hong CHEN Ding-yuan
(China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract The lead in coals is both heavy metal and injurious trace element. It may be turned into the atmosphere, water and soil by weathering, burning and other factors, causing serious pollution of environment. This article discusses the geochemical characteristics, occurrence forms, migration modes and environment mechanism of the lead in coals in detail, using the methods of geochemistry, mineralogy, physical chemistry and environment chemistry to provide scientific foundation for environment protection and lead-off technology.

Key words lead; geochemistry; occurrence forms; migration; concentration