



中国矿业大学(北京)
CHINA UNIVERSITY OF MINING & TECHNOLOGY-BEIJING

硕士专业学位论文

煤中伴生元素的地质地球化学学习性与富集模式

作者: _____

学院: _____

学号: _____

专业学位类别: _____

专业学位领域: _____

校内导师: _____

校外导师: _____

20XX 年 X 月

中图分类号： xxxxx

单位代码： 11413

UDC 分类号： xxxxx

密 级： 公开

硕 士 专 业 学 位 论 文

中文题目： 煤中伴生元素的地质地球化学学习性与富集模式

英文题目： Geological-geochemical Behaviors and Enrichment Models of Associated Elements in Coal

作 者： 学 号：

专业学位类别： 专业学位领域：

研 究 方 向： 学 习 方 式：

校 内 导 师： 职 称：

校 外 导 师： 职 称：

论文提交日期： 20xx 年 xx 月 xx 日 论文答辩日期： 20xx 年 xx 月 xx 日

学位授予日期： 20xx 年 xx 月 xx 日

中国矿业大学（北京）

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的科研成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国矿业大学（北京）或其他教学机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

作者签名：_____日期：_____

关于论文使用授权的说明

本人完全了解中国矿业大学（北京）有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅或借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

作者签名：_____导师签名：_____日期：_____

摘要

本文充分运用煤地球化学、煤岩学、煤田地质学、岩石学和矿物学等理论知识，研究了煤中伴生元素的地质地球化学习性和成因机理，归纳了煤中伴生元素的 7 种成因模式。

.....
.....
.....
.....
.....
.....
..... 500 字左右
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

在风氧化作用对煤中伴生元素富集影响方面，指出 U、Mo、Cu 等在还原障和氧化障中具有高度的运移反差，在氧化障中具有较高的活性，而在还原障中可形成次生堆积。

关键词：煤；伴生元素；地质地球化学习性；富集模式

|

Abstract

The geological-geochemical behaviors and seven genetic types of associated elements in coals of the differences of associated elements in coals from North and Southwest China. The distributing models and mechanisve sources of PGEs in coals are present, and the distribution of PGEs is characterized by Pt-Pd pattern.

..... By using the technology of TOF-SIMS, the study contrast of U, Mo, and Cu in the reductive and the oxidized barrier. The oxidized barrier leads to the high activation of above elements, and the reductive barrier leads to the secondary accumulation.

Key Words: coal; associated elements; geological-geochemical behaviours; enrichment models

目 录

1 引言	1
1.1 煤中有害元素对环境和人体健康的危害	1
1.2 煤中伴生元素的有关术语和分类.....	2
1.3 国内外研究现状及发展趋势.....	6
1.4 研究思路、技术路线及主要工作量.....	9
1.5 本章小结.....	10
2 华北地台晚古生代煤中伴生元素地质地球化学习性.....	11
2.1 河北峰峰矿区煤中的伴生元素	11
2.1.1 河北峰峰矿区煤中的伴生元素分布.....	11
2.2 鄂尔多斯盆地煤中的伴生元素	17
2.3 华北地台晚古生代煤中元素的赋存状态和分布.....	17
2.4 华北与西南聚煤盆地煤中伴生元素的分布差异的原因.....	29
2.5 本章小结.....	31
3 煤中稀土元素.....	39
3.1 稀土元素的测试方法.....	39
3.2 煤中稀土元素的含量.....	40
3.3 煤中稀土元素的分配特征.....	41
3.4 稀土元素的赋存状态.....	48
3.5 本章小结.....	50
4 煤中铂族元素.....	57
4.1 煤中铂族的检测方法.....	57
4.2 煤中铂族元素的背景值与分配模式.....	58
4.3 煤中铂族元素的来源与异常的地质成因.....	62
4.3.1 煤中铂族元素的赋存状态浅议.....	65
4.4 本章小结.....	69

5 煤中伴生元素富集的地质成因和模式.....	71
5.1 陆源富集作用和岩浆热液作用.....	71
5.2 沉积的生物作用.	75
5.3 深循环热液流体作用	77
5.3.1 同沉积火山灰作用和风化氧化作用初探	83
5.4 本章小结.....	85
6 结论与展望.....	97
参考文献.....	100
附录 A.....	110
致谢.....	112
作者简介.....	114

图清单

图 1.1 中国钨矿查明资源储量分布.....	2
图 1.2 中国钨矿资源分布示意图.....	4

表清单

表 1.1 试验用土的基本物理性质指标.....	2
表 1.2 试验方案以及强度参数.....	4

主要符号表

S : 溶解度, mol/L;

V : 溶液体积, L;

.....

1 引言

煤炭是我国最主要的一次能源，近年煤炭产量有所缩减，但2000年产量仍保持在10亿吨。由于煤炭在我国化石能源资源量中占95%，石油和天然气的储采比低，分别为21和40，因此估计到二十一世纪中叶，煤炭在一次能源结构中所占的比例仍难低于50%。所以煤的地球化学性质，特别是煤中有害元素及有害有机化合物及其对大气、土壤和水域的环境危害，对人体健康的影响，日益受到重视^[1-3,5]。煤中伴生元素环境地球化学的研究可为我国煤炭资源、环境与可持续发展的决策提供一定的科学依据。

1.1 煤中有害元素对环境和人体健康的危害

煤中有害元素引起的生物中毒和环境污染在许多用煤国家都已发生。如美国大气硒污染主要来源是燃煤，燃煤引起的大气硒排放量占总量的62%。燃煤过程向大气的排汞量占了人为总量的大部分，成为大气中汞的最大污染源。大气汞通过干湿沉降返回到表生生态环境中，加速了汞在水生生态系统食物链中富集强度和速度，对人类的生存构成了潜在威胁。在北欧和北美，酸雨沉降区的一些偏远湖泊中，一些鱼体中汞含量高的惊人，远远超过了世界卫生组织建议的地区食用水产品的汞含量标准。美国近10年来集中研究了燃煤造成的汞污染。煤烟是大气中砷的主要来源，著名的伦敦上空的烟雾，其大气中的砷含量为0.04~0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。原捷克斯洛伐克燃煤电厂排放的Pb、As已造成附近儿童骨骼生长延缓。美国近年正研究燃煤造成的As污染，并拟降低大气及水域中可造成As污染的下限值。

图1.1 煤中化学元素从环境到有机体作用路线示意图

Fig. 1.1 Sketch map of ways of chemical elements on organism

1.2 煤中伴生元素的有关术语和分类

1.2.1 元素的含量分类

在常见的地球化学文献中，人们常将 O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K 和 Ti 等 9 种元素（它们的地壳丰度共占 99% 左右）称之为常量元素或主要元素，而把这 9 种元素以外的元素统称为微量元素或痕量元素、杂质元素、副元素、稀有元素、次要元素等（Trace, Minor, Micro, Rare, Oligo Elements），它们在岩石中含量一般在 1% 或 0.1% 以下。

目前还没有建立微量元素地球化学分类的统一标准，分类方案也因研究对象和目的不同而异。目前普遍采用程介克（1986）的分类方案（表 1.1）^[3]。

表 1.1 元素含量的术语及其含量界限(程介克, 1986)

Table 1.1 Terms of elements and their content limits (Cheng Kejie, 1986)

含量		有关术语
(%)	($\mu\text{g/g}$)	
1~100	$10^4\sim10^6$	常量元素 (Major Element 或 Macroelement)
0.01~1	100~10000	微量元素 (Minor Element 或 Microelement)
0.0001~0.01	1~100	痕量元素 (Trace Element)
< 0.0001	< 1	超痕量元素 (Ultratrace Element)

然而，常量元素和微量元素的区分是相对的，常因研究的对象和目的而异。煤是物质成分极其复杂的固体可燃有机岩，用现有的分析技术手段可以从煤中检测到 66 种元素，从煤样品、燃煤产物和煤层气样品中检测到 86 种元素（地壳中可供统计的元素共 88 种），只有 Ac 和 Pa 这 2 种短寿命的放射性元素在煤、煤燃烧产物和煤层气中未曾检测到。在所检测到的元素中，作者把 H、C、N、O、Na、Mg、Al、Si、S、K、Ca 和 Fe 等 12 种元素称之为常量元素 (major elements)，它们在煤中的含量一般超过 0.1%；其它元素在大多数煤中的含量低于 0.1%，称之为微量元素 (minor elements)（图 1.2）。是间接检测，尚未有一种行之有效的直接检测方法，更谈不上某元素在各种赋存状态中各占的百分比例。二是研究煤炭在开采、运输、堆放、洗选加工、燃烧等过程中有害元素侵入环境的机制和规律，正如前所述，煤是一种特殊的岩石，在其加工利用过程中，可以使得本来一些并不富集的元素得以富集后对环境或人类健康造成危害，特别是燃煤过程中有害元素在飞灰中的迁移和富集尤其引人注目。三是研究和开发脱除或降低煤中伴生有害元素的技术，从而达到控制和预防煤中伴生元素对环境和人类身体健康的危害，主要涉及到煤洁净利用技术的工艺方面。

发展趋势：一是开始研究全球煤中有害元素分布规律，如捷克著名学者

Bouška 等（1999）总结了全球 31 个国家褐煤中硫及微量元素含量的分布，主要有害元素的样品都在千个以上（其中我国仅 10 个左右）^[51]；美国著名的专家 Finkelman 正在力争建立全球煤中毒害元素的地球化学数据库；二是研究煤中有害物质对人类健康的影响，美国 Orem 等（1999）对巴尔干半岛上褐煤淋出的有害有机化合物对地方性肾脏病的影响等^[89]；2001 年在捷克召开的第 9 届煤田地质会议上，就有一些煤中有害元素与病理学关系方面的新研究成果，引起了与会学者极大兴趣^[90]。三是一些学者开始注重低温热液流体作用下煤中伴生元素的地球化学行为，把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。注重流/岩反应、流/流反应以及沉积有机物自身的有机反应、有机物—水—岩石多相反应和有细菌参与的生物有机化学反应。流体是物质迁移和转化的主要载体，任德贻等（1999）剖析了几种煤中伴生有害元素的富集成因特点^[88]，无不与流体有关。把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。近年来低温地球化学的快速发展为此项研究提供了新的思路和可靠的理论参考。

总结国内外研究现状和发展趋势，作者认为煤中伴生元素地球化学的研究在以下几个方面需进一步加强：

（1）我国学者比较系统、深入的研究煤中毒害元素局限于华北的东部和中部、贵州省、四川省及东北个别煤田，积累了不少煤中有害元素分布的基础数据，掌握了一些有害元素的局部的富集规律，但与先进国家相比，全国积累的系统研究数据较少，并且多数集中于煤中伴生元素高异常区，往往使人产生误解，认为中国煤中有害元素普遍偏高。把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。因此，全面评价我国煤炭资源及其环境效应，充分合理地利用丰富的煤炭资源，已有的研究成果和数据仍显不足。

（2）对煤中有害微量元素在有机质聚积、成岩、各种变质作用、热液作用过程中的富集机理及其地质背景探讨尚显不足。对源岩、围岩、岩浆热液活动产物的地球化学研究有待深入。我国黔西、滇东、湘南等地岩浆、构造热液作用是导致局部地区煤中有害元素富集的主要因素。把流体动力学的原理应用于煤中物质，特别是毒害元素的迁移、转化和富集规律的研究。华北地区区域岩浆热变质作用是决定煤级分布的主因，但其对煤中有害元素富集的影响研究甚少。所以从含煤盆地（煤产地）所处的区域地质、地球化学背景和地质发展史角度进行理论总结，归纳出煤中有害元素富集的成因类型或地质模式，尚须深入研讨。

表 1.2 1989-2005 年统计表

Table 1.2 The data in coal mine from 1989 to 2005

年份	合计		1 以上		其中：3 以上	
	数 1	数 2	数 3	数 4	数 5	数 6
1989		7625	40	631	2	87
1990		7360	51	941	5	227
1991		6412	36	751	5	308
1992		5992	42	821	6	244
1993	3859	6244	50	989	8	383
1994	4021	7239	70	1297	9	448
1995	3619	6907	59	1042	6	289
1996	2655	6556	73	1378	8	419
1997	3288	7083	95	1930	16	761
1998	2867	6302	79	1541	10	495
1999	3216	6469	75	1235	8	316
2000	2720	5796	75	1405	6	370
2001	3082	5670	49	1015	8	373
2002	4344	6995	56	1167	9	417
2003	4088	6702	51	1061	7	360

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

续表 1.2

年份	合计		1 以上		其中：3 以上	
	数 1	数 2	数 3	数 4	数 5	数 6
	3641	6027	42	1008	7	487
	3306	5938	58	1739	11	961

(备注：本表数据来自国家有关统计资料)

1.2.2 技术路线

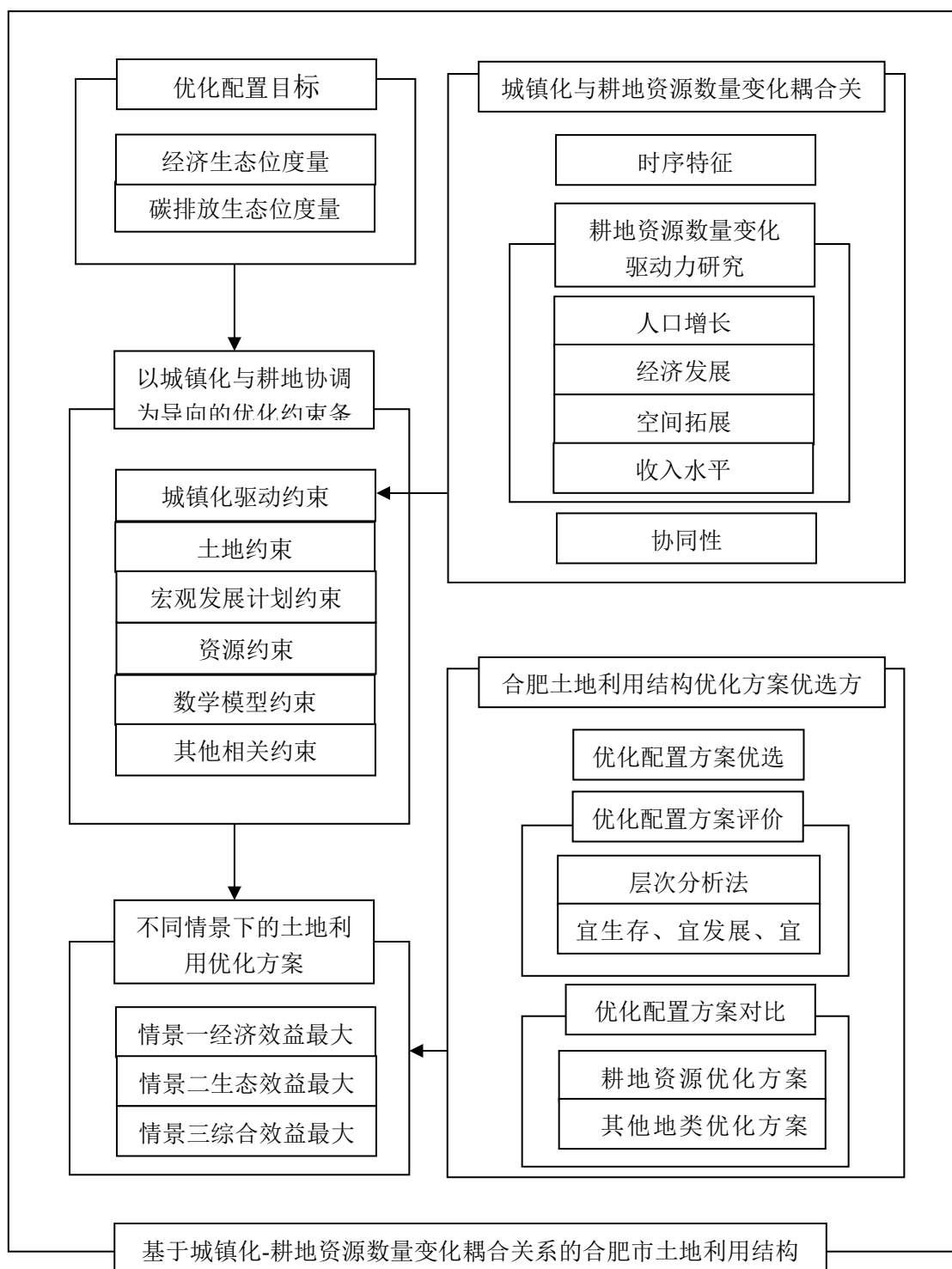


图 1.2 技术路线图

Fig. 1.2 The technology roadmap

3 违章行为的心理原因问卷调查与因子分析研究

3.1 违章行为原因问卷编制与测试

3.1.1 违章行为主要原因归纳

通过对国内外已有的有关个体违章行为研究的成果和事故案例及专家意见，将违章行为的主要原因归纳成如下十二个：

.....
.....

上述计算方法所求出的主成分数量多时，可与原有指标相等。此时就反映了原有指标的全部信息，但没有减少指标，并非我们的目的。我们的目标是尽量用少数几个主成分反映原指标的绝大多数的信息。如果 $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_p$ ($p \leq n$) 的累计贡献率已达到 85% 以上，这意味着前 p 个主成分已能反映原有变量的绝大部分信息。

在主成分分析中将涉及到下列名词，先分别说明：

(1) 相关矩阵

即原指标 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 首先标准化，然后求两两之间的相关系数组成的矩阵：

$$\begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & \cdots & r_{1m} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & \cdots & r_{2m} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & \cdots & r_{3m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{m1} & r_{m2} & r_{m3} & \cdots & r_{mm} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

(2) 特征根

即根据上述矩阵得到的特征矩阵：

$$\begin{bmatrix} r_{11}-\lambda & r_{12} & r_{1m} \\ r_{21} & r_{22}-\lambda & r_{2m} \\ r_{31} & r_{32} & r_{3m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{m1} & r_{m2} & r_{mm}-\lambda \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

式中：.....

使上述行列等于零，可得 λ 的 n 次方程，称为特征方程：

$$\lambda^m - C_1 \lambda^{m-1} + C_2 \lambda^{m-2} + \cdots + (-1)^{m-1} C_{m-1} \lambda + (-1)^m C_m = 0 \quad (3.5)$$

可解得 m 个特征根，并使其按大到小排序，得到：

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \cdots \geq \lambda_m \geq 0 \quad (3.6)$$

(3) 特征根的贡献率

主成分 Z_k 的贡献率为：

$$\frac{\lambda_k}{\sum_{i=1}^m \lambda_i} \quad (3.7)$$

前 q 个主成分 Y_1, Y_2, \cdots, Y_p 的累计贡献率为：

$$\frac{\sum_{i=1}^p \lambda_i}{\sum_{i=1}^m \lambda_i} \quad (3.8)$$

6 结论与展望

充分运用煤地球化学、煤岩学、煤田地质学、岩石学和矿物学等理论知识，通过大量的精密测试和系统分析，较为详细研究了煤中伴生元素的地质地球化学习性和成因机理，归纳了煤中伴生元素富集的地质模式。有如下认识：

(1) 通过对华北聚煤盆地一些典型矿区晚古生代煤中伴生元素的综合研究，并在充分收集前人研究工作的基础上，发现除局部地区外，华北聚煤盆地晚古生代煤中明显有害元素含导因素。从现在掌握的资料来看，后期的岩浆热液和岩浆接触变质对煤的变质程度起了巨大作用，而对有害微量元素在煤中的富集作用仅在少数地区得到证实。

(2) 对全国晚古生代 226 个煤样中稀土元素的含量进行了统计，分析了煤中稀土元素的分布特征。研究发现，煤中稀土元素的含量主要受控于陆源碎屑的供给，山西组煤中稀土元这和煤层中稀土元素的赋存状态不同，表明不同的沉积环境以及相同的沉积环境对不同的物质中的稀土元素的分馏效应是不同的。

.....
.....

(6) 研究发现，煤中稀土元素的含量主要受控于陆源碎屑的供给，山西组煤中稀土元这和煤层中稀土元素的赋存状态不同，表明不同的沉积环境以及相同的沉积环境对不同的物质中的稀土元素的分馏效应是不同的。

通过大量系统的研究工作，作者取得了一些有意义的认识。首次详细讨论了煤中铂族元素的含量和地质成因，在低温热液流体对煤中伴生元素的再分配作用等方面提出了新的见解和思路；探索性研究了同沉积火山灰作用对煤中伴生元素的富集和存在形态的影响，提出了新的岩石分类和命名方案。但仍然存在不少的问题和不足之处尚待更深入研究和探讨：①在铂族元素赋存状态方面，本次研究尚显论据不充分，只是采用数理统计的方法得出了煤中铂族元素与矿物的亲和性，尚须采用高分辨率离子探针、质子探针、微区同位素分析等技术进行详细研究。②在同沉积火山灰对煤中伴生元素富集作用方面，贵州织金 9 煤层中的基性火山灰虽经国内一些知名专家得以认证，但仍缺乏充分的野外实地考察工作和火山灰确凿物证；沉碳质火山灰胶凝体、正常煤显微组分、陆源碎屑物质这三者之间是一种怎样的成分、结构构造关系；织金矿区 9 煤层及其中的风氧化煤砾是否属于同一煤层等问题值得深入探索研究。作者愿意在经费有保证的情况下，继续以上研究工作，希望最终能得到一个圆满的结论。

参考文献

- [1] 代世峰, 任德贻, 唐跃刚, 等. 高硫煤中硫的地质演化模式——以内蒙古乌达矿区为例[J]. 地质论评, 2001, 47(4): 383-387.
- [2] Kostova I, Petrov O, Kortenski J. Mineralogy, geochemistry and pyrite content of Bulgarian subbituminous coals, Pernik Basin[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1996, 109(1): 301-314.
- [3] 叶连俊. 生物有机质成矿作用和成矿背景[M]. 北京: 海洋出版社, 1998: 75-84.
- [4] Stach E, Mackowsky M, Teichmüller M, et al. Stach's Textbook of Coal Petrology[J]. Borntraeger, Stuttgart, 1982: 12-89.
- [5] 代世峰, 马凤学. 乌达矿区高硫煤中菌藻类体的发现及意义[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1): 57-60.
- [6] Chou C L. Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals[C].//Geology of Fossil Fuels, Proc 30th Int Geol Congress. 1997: 47-57.
- [7] 郑宝山. 地方性氟中毒及工业氟污染研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 169-172.
- [8] 代世峰. 煤中伴生元素的地质地球化学习性与富集模式[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2002.

.....

- [23] 于瀟, 刘义, 柴跃廷, 等. 互联网药品可信交易环境中主体资质审核备案模式[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2012, 52(11): 1518-1523.

.....

- [220] 哈里森, 沃尔德伦. 经济数学与金融数学[M]. 谢远涛, 译. 北京: 中国人民大学出版社, 2012: 235-236.

附录 A

顺序编码制参考文献著录示例

.....

致 谢

20XX 年 XX 月，终于提交了这篇硕士论文。论文的完成首先要归功于所有指导我、帮助我和支持我的老师和同学，特别是我的导师……………。

作者简介

XXX, 男(XXXX—), 1994年毕业于XXXX, 获学士学位; XXXX年X月-XXXX年X月在中国矿业大学(北京)攻读硕士专业学位, 攻读领域为XXXX。

在学期间发表学术论文

1. XXX, Ren Deyi, Yang Jianye et al. TOF-SIMS study of the hydrocarbon-generating potential of mineral-bituminous groundmass[J]. Acta Geological Sinica, 2000, 74(1): 203-208. (SCI 收录)(学位论文第*章)
2. XXX. The action and significance of low organism in the formation of high-sulfur coal[J]. Scientia Geologica Sinica, 2000, 9(3): 222-229. (学位论文第*章)
3. XXX, 任德贻, 唐跃刚等. 高硫煤中硫的地质演化模式——以内蒙古乌达矿区为例[J]. 地质论评, 2001, 47(4): 16-25. (学位论文第*章)
4. XXX, 任德贻, 艾天杰等. 乌达矿区主采煤层可选性评价的地质因素研究[J]. 中国矿业大学学报, 2000, 29(3): 305-312. (EI 收录)(学位论文第*章)

在学期间出版学术专著

- 1.XXX. 生物有机质成矿作用和成矿背景[M]. 北京: 海洋出版社, 1998.

在学期间授权专利

- 1.XXX. 全智能节电器: 200610171314.3[P]. 2006-12-13.

在学期间主要获奖

1. “煤的洁净利用地质技术”于 2001 年获得教育部中国高校科技进步一等奖(排名第 2)。
2. 2001 年获第十三届邝寿堃奖学金。

在学期间参与科研项目

1. 国家自然科学基金项目“煤中有害元素富集成因类型-以鄂尔多斯晚古生代煤为例”主要研究人员。项目编号：40072054。2001 年 1 月-2003 年 12 月。
2. 煤炭科学基金项目“煤中硫的污染抑制性与可选性评价的地质成因”课题负责人。项目编号：97 地 10205。1998 年 1 月-2000 年 12 月。
3. 国家自然科学基金项目“沥青质体和矿物沥青基质的来源，形成期次及生烃性研究”主要研究人员。编号：49772132。1998 年 1 月-2000 年 12 月。