

典型高砷煤样品的连续浸取实验研究

——兼论黔西南高砷煤中砷的赋存状态

丁振华^{1,2}, 郑宝山¹, Finkelmann R B³, 胡天斗⁴, 周运书⁵

(1. 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, 贵州贵阳 550002; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 3. National Center, US Geological Survey, Reston VA, 20192, USA; 4. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039; 5. 黔西南州卫生防疫站, 贵州兴义 562400)

摘要: 根据以往研究, 选取了 2 个砷含量差异较大的样品, 利用连续浸取实验, 结合仪器中子活化分析(INAA)、等离子原子吸收光谱(ICP-AES)、等离子质谱(ICP-MS)测定及 X 射线吸收精细结构(XAFS)分析, 经低温灰化(LTA)、扫描电子显微镜(SEM-EDX)对黔西南高砷煤中砷的赋存状态进行了研究, 发现 50% 以上的砷不能被 NH_4Ac 、 HCl 、 HF 和 HNO_3 等无机试剂提取出来, 结合以往的研究认为砷主要以高价有机砷的形式存在。

关键词: 高砷煤; 黔西南; 赋存状态; 连续浸取。

中图分类号: P618.11 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-2383(2003)02-0209-05

作者简介: 丁振华(1966—), 男, 副研究员, 主要从事环境地球化学和矿物学研究。

E-mail: dzhua@hotmail.com

砷作为煤中主要的微量元素之一, 对于煤的开采、利用的每一技术环节和环境都有很大的影响, 同时又是一种无阈值的致癌物质^[1~4], 对人类的健康有严重影响。20 世纪 70 年代以来, 我国陆续发现了因生活用煤污染引起的燃煤型地方性砷中毒^[5], 其中黔西南地区发病面积大、患者人数多, 该区又是我国的微细浸染型金矿的主要产区^[3]。砷的存在形式决定了其技术行为、环境影响、潜在的经济价值、生物可利用性和地质意义^[6]。尽管笔者对黔西南高砷煤的分布规律、控制因素、矿物学和地球化学特征及高砷煤中砷的存在形式进行了初步研究^[1~3], 但侧重于从微束分析, 而对砷在各个组分中的分配缺乏了解, 笔者挑选了 2 个典型样品, 对黔西南高砷煤中砷的存在形式进行了连续浸取实验研究。由于通常人们认为砷主要以类质同相的形式存在于硫化物, 尤其是黄铁矿中^[6~9], 所以研究中也进行了铁存在形式的连续浸取实验研究, 以便从元素的地球化学性质和晶体化学性质上认识高砷煤中砷的赋存状态。

1 样品

高砷煤产于贵州省黔西南苗族布依族自治州微细浸染状金矿区, 为上二叠统龙潭组的无烟煤。高砷煤附近都发现了一些小的金矿点, 个别金矿床中发现有透镜状的雄黄矿化, 雄黄透镜体之间以细脉相连。区内地层主要为二叠系茅口组灰岩、龙潭组粘土岩、砂岩, 夹有煤层及灰岩, 长兴组燧石灰岩, 大隆组硅质页岩和三叠系夜郎组细砂岩。高砷煤严格受沉积层位的控制。区内构造主要以断裂为主, 构造控矿明显。

高砷煤呈碎块状产出, 黑灰色, 在显微镜下可以见到方解石、石英、黄铁矿等矿物。以往研究发现在贵州安龙某地产出的样品 H2 含砷量极高, 达到 3% 以上^[1~3], 当时的样品主要是采取洞口捡样方式采集的, 这次进行了重新取样, 按 20 cm 间隔取样, 样品粉碎后过 60 目筛, 然后进行混合, 命名为 HZ-9, 重新测定其砷含量及其他特征样品。样品采集后, 在野外立即密封保存, 以减少样品的风化, 回实验室后, 立即进行冷冻干燥处理, 处理后的样品用事先清洗过的大口塑料瓶密封保存, 直到进行下一步测定

收稿日期: 2002-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 40133010; 49803004); 中国科学院王宽诚基金; 北京正负电子对撞机同步辐射实验室基金; 美国地质调查所项目(USGS) Venture Capital Found.

表 1 2 个高砷煤样的基本特征

Table 1 Properties of two high arsenic coal samples

	Ash (干基)	$w_B/10^{-6}$		$w_B/\%$			
		As	Fe	ΣS	S(S)	S(P)	S(O)
HZ-9	22.03	15 000	8 400	3.88	0.18	0.46	3.24
JL-25	58.04	105	7 500	2.49	0.14	0.19	2.16

注: As、Fe 测定由美国 USGS 利用 INAA 完成,其他项目由美国宾夕法尼亚州立大学完成。其中, ΣS 表示全硫, S(S) 表示硫酸盐硫, S(P) 表示黄铁矿硫, S(O) 表示有机硫。

时才启封。JL-25 产自兴仁县,其砷含量在高砷煤中属于较低的。虽然 2 个样品来自 2 个县,但它们同属于一个矿区,空间距离也较近,它们的基本特征见表 1。

2 测试方法

根据需要将煤样风干后破碎过筛,取煤样 2.0 g,进行低温灰化(LTA)处理,每 4 h 称重一次,直至恒重,所得产物进行 SEM-EDX 和 X 衍射分析(XRD),前者用来检查 LTA 进行得是否彻底,后者用来测定煤的矿物组成。为保证测试结果的可信度,同时利用仪器中子活化法(INAA)测定原样和浸取残渣中 As 和 Fe 的含量,等离子原子吸收光谱(ICP-AES)、等离子质谱(ICP-MS)主要用来测定淋滤液中 As 和 Fe 的含量。

连续浸取的过程如 Palmer 等^[7]所述。样品研磨后,通过 60 目筛。测定时,所有样品同时作平行分析。每个样品各取 5 g 分别放入 2 个 50 mL 聚丙烯试管中,在室温下依次加入 35 mL 的 1 N 的醋酸氨(CH_3COONH_4)、3 N 的 HCl、浓氢氟酸(HF, 48%)和 2 N 的硝酸(HNO_3)。在每一次浸取步骤中,每个试管在振荡仪上振荡 18 h。因为在淋滤过程中,碳酸盐、硫化物和其他矿物会发生分解产生气体,每个试管需用聚乙烯塑料袋包裹,并用不含金属的塑料线把口封紧,然后再用另一个聚乙烯塑料袋包裹并封口。

选择这些试剂的目的主要是:利用醋酸氨除去可交换离子,用 HCl 除去与碳酸盐和一硫化物有关的离子,用 HF 除去与硅酸盐有关的离子,最后用 HNO_3 除去与二硫化物有关的离子。未被淋滤出来的离子可能存在于被煤的基质包裹的矿物、难溶矿物和有机质中。

在每一浸取步骤后,取约 0.3 g 固体残留物进

行 INAA 测定,淋滤液进行 ICP-AES(测 Fe)和 ICP-MS(测 As)分析。未被浸取的原始样品也同时进行 INAA 测定。根据淋滤液和残留物的测定结果,计算出每一步骤淋滤出的 As 和 Fe 的质量分数,并以柱状图的形式表示出来(低于 5% 的忽略)。比较淋滤液和残留物的测定结果,估计连续淋滤实验结果的绝对误差为 1%~10%,平均约为 5%。

将连续浸取前后的粉末样品直接在北京正负电子对撞机上测定它们的 XAFS 谱。连续浸取实验在 USGS 完成。

3 结果与讨论

3.1 连续淋滤实验结果

连续淋滤实验的结果见图 1,4 种不同试剂淋滤出的 Fe 和 As 的质量分数用不同的柱状图表示,总高度表示淋滤出的元素总量。从图中可以清楚看出在 JL-25 中 Fe 主要以氢氧化物、硅酸盐和硫化物的形式存在,As 则主要以碳酸盐和硅酸盐形式存

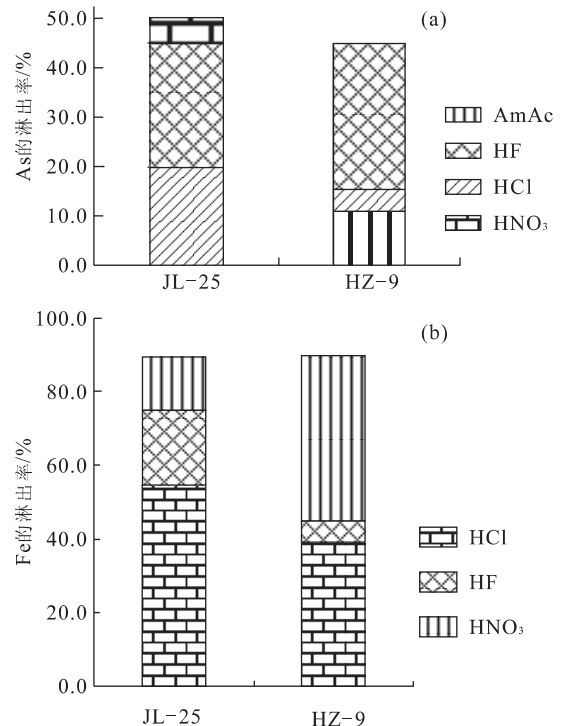


图 1 高砷煤中 As 和 Fe 的连续淋滤实验结果

Fig. 1 Percent leached data for arsenic (a) and iron (b) samples JL-25 and HZ-9 中砷的初始质量分数分别为 105×10^{-6} 、 $15 000 \times 10^{-6}$,而铁的初始质量分数分别为 $7 500 \times 10^{-6}$ 和 $8 400 \times 10^{-6}$

表 2 样品 HZ-9 和 JL-25 的主要矿物组成(半定量)

Table 2 Mineral compositions of sample HZ-9 and sample JL-25

 $w_B/\%$

样号	石英	长石	方解石	铁白云石	伊利石	高岭石	绿泥石	三水铝石	勃姆石	黄铁矿	闪锌矿	方沸石	赤铁矿	锐钛矿	金红石	石膏
JL-25	84	1			10	1				<1				3		
HZ-9	31	1	R	<1	29	24	1	3	1	4	R	<1	R	5	R	1

注:R 表示稀少。

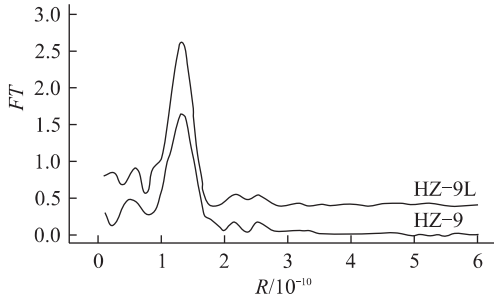


图 2 样品 HZ-9 浸取前(HZ-9)和浸取后(HZ-9L)的 XAFS 谱径向分布函数

Fig. 2 Radial structure functions derived from arsenic XAFS spectra of raw coal sample HZ-9 and residue of leached sample HZ-9 (named HZ-9L)

在,少量以硫化物形式存在。在样品 HZ-9 中 Fe 主要以氢氧化物、硫化物形式存在,极少量以硅酸盐形式存在,As 则主要以硅酸盐和可交换离子形式存在。以硫化物和碳酸盐、一硫化物形式存在的 As 均远低于 5%。值得注意的是在 2 个样品中 Fe 的含量很相近,而 As 的含量相差很大;可以达到 2 个数量级以上。而且在这 2 个样品中都至少还有一半的 As 未被淋滤出来。

3.2 XAFS 结果

中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室对这 2 个样品的原始样和淋滤残留物中的砷进行了 XAFS 分析。结果(图 2)表明,样品 HZ-9 的原始样和淋滤残留物中砷主要为 +5 价,配位数为 4,键长为 1.72×10^{-10} ;在样品 JL-25 中,砷的价态为 +5,但由于存在较高的 Hg, Hg 的吸收对 As 的近边吸收精细结构谱造成干扰,未能精确确定砷的键长和配位数。根据以前对该区 6 个煤样的 XAFS 研究^[1],可以认为砷在高砷煤中主要以 +5 价形式存在。

3.3 LTA 和 XRD

通过 SEM-EDX 观察, LTA 进行得比较彻底,煤样中未灰化的炭低于 2%,其中的矿物组成及含量见表 2。样品 JL-25 的无机成分主要由石英和粘土矿物组成,含有少量的锐钛矿,黄铁矿含量极低。样品 HZ-9 的矿物组成比较复杂,但主要组成

仍然是石英和粘土矿物,含有少量的锐钛矿、黄铁矿、三水铝石,而其他矿物的含量都不超过 1%。

4 讨论

人们一般认为煤中砷主要以固熔体或类质同象的形式存在于硫化物中^[6~11],尤其是黄铁矿、毒砂中,也有少量存在于雄黄、雌黄中。赵峰华等^[12]认为砷主要以砷酸盐或亚砷酸盐形式存在。Finkelman^[6]认为在 As 含量低于 5×10^{-6} 的低变质煤中,As 主要与有机质结合;还有很少人认为 As 与有机物有关,并可能以有机物的形式存在^[8,9]。

黔西南高砷煤的总硫中黄铁矿硫总体较低,这和 LTA、XRD 的分析结果是一致的,黄铁矿含量较低,同时由于黄铁矿中 As 含量一般不超过 3%^[13],所以以硫化物形式存在的砷是很少的。Ding 等^[1]利用透射电子显微镜(TEM)发现样品 HZ-9(即 H2)中不含有雄黄、雌黄等含砷硫化物。结合连续浸取实验研究,可以认为高砷煤中的砷主要以高价有机砷的形式存在。

Huggins 等^[14]用 XAFS 发现,煤中相当多的砷以 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 状态存在,但他们认为煤中与黄铁矿相结合的 As,可以迅速氧化成 $[\text{AsO}_4]^{3-}$;氧化速度随着样品粒度的变小而加快;因此煤中的 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 是黄铁矿中的砷氧化的产物。氧化作用确实存在,但是这种看法显然干扰了未风化煤样中 As^{5+} 的发现和 研究。为了防止氧化作用对测试结果的影响,这次的样品从采集时开始,每一步骤都很注意密封保存和及时测定,这次的测定结果同以前^[1]的结果是一致的,即氧化作用对高砷煤中砷价态的影响程度不如 Huggins 等^[14]发现的那么高,这可能与高砷煤中的砷原来就主要以高价态为主,同时大部分砷以非无机砷的形式存在有关。

对于 XAFS 谱的解释,通常采用假定配位元素,利用程序软件进行拟合,然后根据拟合结果确定所测定元素的局域结构,所得出的结果也均认为砷的第一配位原子为 O^[1,10]。但是 As 也不是以简单的

[AsO₄]³⁻形式存在,否则经过 NH₄Ac、HCl、HF 和 HNO₃ 这 4 种试剂的浸取,大部分 As 都应该被提取出来.这次研究证实煤中砷的确以高价非无机砷的形式存在.

由于过程复杂,结果难以解释,对煤中微量元素的有机存在状态一直缺乏研究.但这方面的工作对认识微量元素在煤中的地球化学行为和研究砷与有机质在卡林型金矿形成过程中的作用都很重要.

工作中得到了美国地质调查所的 Curtis A Palmer 博士、Stanley J Mrockowski 博士、Frank Dulong 博士和 Allan Kolker 博士的无私帮助,另外中国科学院地球化学研究所陈丰研究员提出了许多积极的建议,在此谨致谢意.

参考文献:

- [1] Ding Z H, Zheng B S, Zhang J, et al. Preliminary study on the mode of occurrence of arsenic in high arsenic coals from southwest Guizhou Province [J]. *Science in China (Series D)*, 1999, 42: 655—661.
- [2] 丁振华,郑宝山,Finkelman R B,等.黔西南高砷煤的分布规律及地球化学特征[J].*地球化学*,2000,29: 490—494.
DING Z H, ZHENG B S, Finkelman R B, et al. Study on the distribution of high arsenic coals in southwest Guizhou Province [J]. *Geochemistry*, 2000, 29: 490—494.
- [3] Zhenhua D, Baoshan Z, Zhang J, et al. Geological and geochemical characterisation of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwest Guizhou Province, P. R. China [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1353—1360.
- [4] WHO. Guidelines for drinking-water quality (Volume 1): recommendations [S]. Second edition. Geneva, 1994.
- [5] 王连方.地方性砷中毒与乌脚病[M].乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1997.
WANG L F. Endemic arsenism and black-foot disease [M]. Urumqi: Xinjiang Science-Tech Sanitation Publishing House, 1997.
- [6] Finkelman R B. Modes of occurrences of trace elements in coals [R]. USA: USGS, 1981, OFR—81—99.
- [7] Palmer C A, Krasnow M R, Finkelman R B, et al. An evaluation of leaching to determine modes of occurrence of selected toxic elements in coal [J]. *J Coal Quality*, 1993, 12: 135—141.
- [8] Bouska V. *Geochemistry of coal* [M]. Prague: Academia, 1981. 165.
- [9] Coleman S L, Bragg L J. Distribution and mode of occurrence of arsenic in coal [A]. In: Chou C L, Chyi L L, eds. *Recent advances in coal geochemistry* [C]. Washington D C, USA: GSA, 1990. 13—34.
- [10] 黄文辉,杨起,彭苏萍,等.淮南二叠纪煤及其燃烧产物地球化学特征[J].*地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(5): 501—507.
HUANG W H, YANG Q, PENG S P, et al. Geochemistry of Permian coal and its combustion residues from Huainan coalfield [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geoscience*, 2001, 26(5): 501—507.
- [11] 杨起,汤达祯.华北煤变质作用对煤含气量和渗透率的影响[J].*地球科学——中国地质大学学报*,2000,25(3): 273—277.
YANG Q, TANG D Z. Effect of coal metamorphism on methane content and permeability of coal in north China [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geoscience*, 2000, 25(3): 273—277.
- [12] 赵峰华,任德贻,郑宝山,等.高砷煤中砷赋存状态的扩展 X 射线吸收精细结构谱研究[J].*科学通报*,1998,43(14): 1549—1551.
ZHAO F H, REN D Y, ZHENG B S, et al. Study on EXAFS of arsenic occurrence in high As-bearing coals [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(14): 1549—1551.
- [13] 王濮,潘兆鲁,翁玲宝.系统矿物学(上)[M].北京:地质出版社,1984. 342—349.
WANG P, PAN Z L, WONG L B. *System mineralogy (I)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984. 342—349.
- [14] Huggins F E, Huffman G P. Application of XAFS spectroscopy to coal geochemistry[A]. In: Roger G, Burns, eds. *Mineral spectroscopy*[C]. Washington D C, USA: GSA, 1996, 5: 133—151.

Subsequent Leaching Study of Typical High-As Coal Samples from Southwest Guizhou Province

DING Zhen-hua^{1,2}, ZHENG Bao-shan¹, Finkelmann R B³, HU Tian-dou⁴, ZHOU Yun-shu⁵

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 3. National Center, US Geological Survey, Reston VA 20192, USA; 4. BEPC NL Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 5. Sanitation and Antiepidemic Station of Qianxinan Autonomous Prefecture, Xingyi 562400, China)

Abstract: Based on a previous research, two typical high-As coal samples were conducted on subsequent leaching. Combining with instrument neutron active analyses (INAA), ICP-MS, ICP-AES, X-ray absorption fine structure (XAFS), low temperature ashing, and scanning electron microscopy with X-ray energy disperse analyzer, this paper discusses the occurrence mode of the arsenic in high-As coals from southwestern Guizhou Province. It is proved that more than 50% arsenic cannot be leached out by NH₄Ac, HCl, HF and HNO₃, and that arsenic mainly exists in the organic (V) form.

Key words: high-As coal; southwestern Guizhou Province; mode of occurrence; subsequent leaching.

《地球科学——中国地质大学学报》

2003 年 第 28 卷 第 3 期 要目预告

扬子海盆奥陶纪末介壳动物群的分布及其古地理意义.....	何卫红, 卜建军
扬子克拉通后太古宙碎屑沉积岩地球化学及其构造意义	王选策, 高山, 刘勇胜
陆相断陷盆地超厚煤层异地堆积的新证据和新模式	吴冲龙, 李绍虎, 王根发
地幔置换作用: 华北两类橄榄岩及其透辉石微量元素对比证据	郑建平, 路凤香, 余淳梅, 等
正构烷烃的成矿意义——以广西田林高龙卡林型金矿为例	胡明安
北京首钢地区大气颗粒物中有机污染物的初步研究.....	刘大锰, 李运勇, 蒋佰坤, 等
Ni/Fe 双金属对 PCE 脱氯影响因素研究	何小娟, 汤鸣皋, 沈照理, 等
基于进化策略的 CHC 遗传算法及岩性波谱识别	张振飞, 胡光道, 杨明国