

## 研究简报

## 中国煤矿样中砷、硒、铬、铀、钍元素的含量分布

陈冰如 杨绍晋 钱琴芳 杨亦男

(中国科学院高能物理研究所)

**摘要** 本文利用中子活化分析法测定中国 24 个省市 110 个煤矿样中的砷、硒、铬、铀、钍元素, 给出上述元素的含量范围, 并就这些元素与环境的关系作了讨论。

燃煤排放到环境中的有害物质有硫化物、氮化物、飞灰、一氧化碳、二氧化碳、放射性微粒以及各种微量金属等。过去人们只重视有机排放物的研究, 而忽视了无机部分对人体健康的危害。近几年愈来愈多的人意识到燃煤排放的微量元素在环境中累积的严重后果, 因此对煤中微量元素的有关研究已逐步提到环保科研工作的日程上。

我国能源以煤为主, 因此就煤中一些对环境有影响的元素作些调查, 为环保部门提供数据是很有必要的。本文利用中子活化分析法对我国 24 个省市 110 个煤矿样中的砷、硒、铬、铀、钍元素的含量进行测定, 给出上述元素的含量范围, 并就这些元素对环境的影响作一些讨论。

## 分 析 方 法

1. 样品和标准: 煤样均是粉末状, 分析前在 90℃ 下烘干 3 小时, 然后准确称重, 每份样重 60—70 mg。标准: 本工作采用的标准为本实验室配制的混合标准。

2. 照射: 样品和标准一起送入到清华大学核能技术研究所的游泳池型反应堆照射 10—15 小时, 中子通量  $1.3 \times 10^{13}$  中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。

3. 放射性测量及数据处理: 样品和标准照射后, 经过 5 天和 20 天冷却, 在 Ge(Li)  $\gamma$  谱仪上测量放射性, 测量仪器是 SCORP 10-3000 程控  $\gamma$  谱仪系统, 探测器有效体积为  $136 \text{ cm}^3$  (对  $^{60}\text{Co}$  的 1332 keV  $\gamma$  射线的分辨率为 1.87 keV) 测量所得的  $\gamma$  能谱数据由 PDP 11/04 计算机按照一定的程序处理。

4. 为监控分析方法的准确度, 我们在分析上述煤样的同时, 还测定了美国国家标准局 NBS 二种环境标准参考物质 SRM-1632a (煤粉)、SRM-1633a (煤飞灰), 测定值与 NBS 给出的鉴定值或参考值符合良好。

## 结 果 和 讨 论

表 1、表 2 分别列出中国煤样(中国 110 个煤矿样)及中国 24 个省市煤矿样中 As、Se、Cr、U、Th 元素的含量范围, 与美国的煤相比较, 除砷元素含量相近外, 硒、铬、铀、钍

表 1 煤矿样中 As、Se、Cr、U、Th 元素含量范围

| 元 素 | 中国煤样 (ppm) | 美国煤样 (ppm) |
|-----|------------|------------|
| As  | 0.32—119   | 0.5—100    |
| Se  | 0.05—20    | 0.5—10     |
| Cr  | 0.46—125   | 4—50       |
| U   | 0.16—21    | 0.3—3      |
| Th  | 0.09—25.4  | 1—6        |

表 2 中国 24 个省市煤矿样中 As、Se、Cr、U、Th 元素含量范围 (ppm)

| 省 市 | As        | Se         | Cr        | U         | Th        |
|-----|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 云南  | 0.32—31.7 | 0.16—6.07  | 8.74—66.6 | 0.99—7.68 | 1.6—10.8  |
| 四川  | 2.63—25.8 | 0.98—12.5  | 19.2—92.9 | 2.56—10.9 | 7.08—15.6 |
| 辽宁  | 2.50—23.3 | 0.45—2.84  | 33.8—117  | 0.39—4.85 | 2.52—20.7 |
| 山西  | 0.55—4.38 | 0.12—7.48  | 2.37—15.6 | 0.24—3.78 | 1.12—14.2 |
| 河北  | 0.66—6.52 | 0.23—5.94  | 11.9—54.8 | 1.18—4.97 | 4.68—21.7 |
| 山东  | 1.18—35.4 | 0.30—7.22  | 13.7—26.3 | 1.51—5.75 | 2.61—14.1 |
| 江苏  | 1.06—3.15 | 4.25—6.13  | 18.6—30.9 | 1.55—3.23 | 7.23—9.1  |
| 河南  | 1.04—27.7 | 4.46—6.80  | 12.8—24.5 | 2.41—3.34 | 4.57—9.74 |
| 湖北  | 4.58—24.3 | 7.67—15.9  | 30.9—81.3 | 3.01—7.60 | 8.67—14.7 |
| 湖南  | 1.68—97.8 | 0.81—12.3  | 12.8—82.3 | 1.56—11.7 | 3.33—12   |
| 安徽  | 1.63—3.06 | 5.48—7.12  | 21.3—25.4 | 1.61—2.65 | 6.42—8.82 |
| 广西  | 3.84—38.9 | 1.72—20    | 24.4—125  | 1.33—21   | 3.77—25.4 |
| 江西  | 6.52—12.6 | 1.28—9.59  | 32.5—38.3 | 2.29—5.27 | 5.86—11.4 |
| 内蒙  | 0.58—4.38 | 0.27—2.87  | 5.62—18   | 0.31—4.06 | 1.53—14.8 |
| 甘肃  | 4.13—9.58 | 0.40—1.18  | 16.4—20.2 | 1.0—3.75  | 3.22—3.26 |
| 吉林  | 2.15—119  | 0.12—2.74  | 10.4—57.7 | 1.33—7.25 | 2.88—14.5 |
| 黑龙江 | 0.61—5.01 | 0.55       | 9.37—23.5 | 1.14—2.30 | 3.95—7.66 |
| 贵州  | 2.49—6.2  | 3.55—9.86  | 30.1—42.9 | 1.92—16.1 | 4.45—7.22 |
| 宁夏  | 0.97—8.13 | 0.33—3.48  | 3.53—12   | 0.16—5.12 | 1.33—12.4 |
| 北京  | 2.04—8.26 | 0.05—0.066 | 5.38—6.48 | 0.55—0.57 | 2.02—2.15 |
| 陕西  | 1.36—9.44 | 1.09—3.97  | 16.3—31.5 | 1.79—3.92 | 6.28—1.98 |
| 新疆  | 0.35—5.55 | 0.26—0.32  | 0.46—13.5 | 0.77—0.96 | 0.09—2.61 |
| 浙江  | 12.8      | 12.1       | 34.8      | 4.39      | 13.8      |
| 福建  | 7.3       | 4.3        | 52.7      | 4.67      | 12.3      |

元素的含量范围中国煤样较美国宽, 上限均高于美国煤样。现就上述元素对环境的影响作一些讨论。

**砷** 砷的氧化物是一种剧毒物质, 在人体内长期累积会严重损害健康, 环境中的砷主要来自矿山冶炼或燃煤的排放物。有关部门规定在酿造和食品工业的燃料用煤中砷含量不得超过 8 ppm<sup>[1]</sup>。从图 1 看, 中国 110 个煤矿样中砷含量在 8 ppm 以下的煤矿占 77.3%, 而且主要集中在 5 ppm 以下, 约占 110 个煤矿的 56.4%。煤矿中砷含量在 8 ppm 以下的省市有山西、河北、江苏、安徽、内蒙、黑龙江、贵州、宁夏、福建、北京。但也有高含量的, 如湖南省某煤矿砷含量为 97 ppm, 吉林省某煤矿为 119 ppm。

**硒** 硒是人类和动物必需的微量元素之一, 但缺少或过量的硒也会引起一些疾病。中

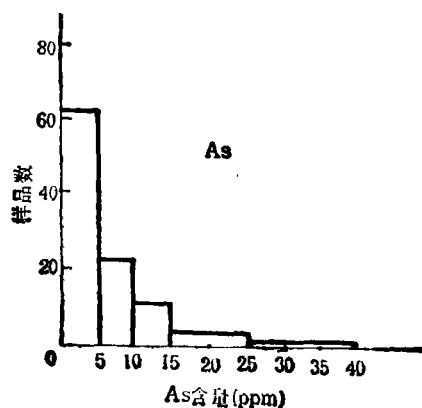


图 1 中国 110 个煤矿中砷元素的频数分布

国煤中硒元素的含量范围为 0.05—12.5 ppm, 从图 2 来看, 硒含量在 1 ppm 以下的约占 110 个煤矿的 20%, 6 ppm 以下的约占 73.6%。我国煤中铬含量为 0.46—125 ppm, 从图 3 来看, 主要集中在 20 ppm 以下, 约占

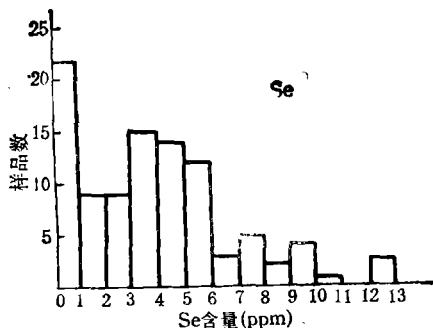


图2 中国 110 个煤矿中硒元素的频数分布

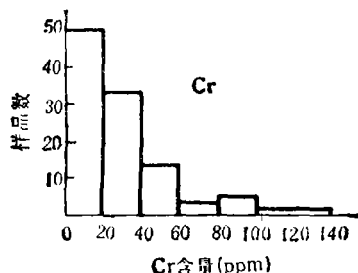


图3 中国 110 个煤矿中铬元素的频数分布

110 个煤矿的 46%，只有少数省市煤矿的铬含量为 100 ppm 左右，如四川、辽宁和广西的一些煤矿。由于燃煤过程中铬元素主要留在炉灰中，因此对炉灰废渣的处理应引起足够重视，如果将炉灰废渣倒入河流湖泊中，将会对水源造成污染。

**铀、钍** 铀、钍为放射性元素，在燃煤时，铀、钍大部份留在炉灰中，小部分形成飞灰进入大气，其放射性剂量高于核电厂泄出的剂量，但低于允许剂量标准。

表 3 铀、钍在大气颗粒物中的浓度<sup>[4]</sup> (ng/m<sup>3</sup>)

| 元素 | 1983年冬季天津地区由燃煤来源 | 1984年夏季天津地区由燃煤来源 |
|----|------------------|------------------|
| U  | 2.03             | 0.57             |
| Th | 6.09             | 1.72             |

大多数省市的煤矿中硒元素含量均在 10 ppm 以内，最高含量 20 ppm 是广西某煤矿，最低含量是北京的一些煤矿，硒元素含量仅有 0.05 ppm 左右。

砷、硒均是易挥发性元素，在燃煤过程中

形成挥发性物质，排入大气冷凝或吸附在悬浮颗粒物上而被人吸入。有些学者认为环境中砷、硒一般是以甲基化合物存在。硒的可溶性化合物与砷的氧化物毒性很大，对人体健康有一定的危害。

**铬** 铬对人类的毒害作用类似于砷，其毒性随它的价态、浓度、温度、pH 值和被作用者的不同而变化。还有人认为六价铬对人的消化道和皮肤有腐蚀作用。因此，近年来国内外对生活用水中的铬含量已提出了严格的要求，如中国、日本、美国和世界卫生组织均在水质标准中规定六价铬的含量不得超过 0.05 ppm<sup>[3]</sup>。

铬元素不容易挥发，在燃煤过程中铬主要留在炉灰中，少量的小微粒随飞灰进入大气。

表 3 列出了天津地区燃煤大气颗粒物中铀、钍的浓度，可见远远低于允许剂量标准，同时也说明铀、钍在大气颗粒物中浓度与燃煤量有关。

中国煤样中的铀、钍含量分别为 0.16—21 ppm 和 0.09—25.4 ppm，比美国煤含量高，但从图 4、5 来看，铀元素主要集中在 5 ppm 以下，占 110 个煤矿的 84%，钍元素主要集中在 10 ppm 以下，占 110 个煤矿的 81%。铀、钍最高含量均在广西某煤矿，而最低含量铀在宁夏某煤矿，钍在新疆某煤矿。

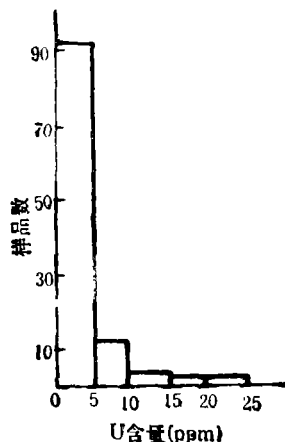


图4 中国 110 个煤矿中铀元素的频数分布

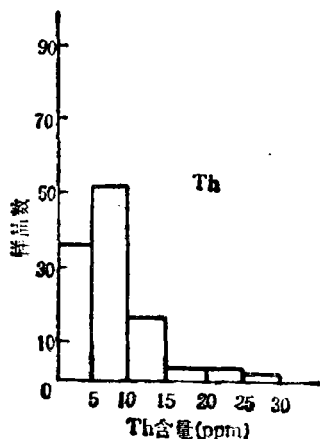


图5 中国110个煤矿中钍元素的频数分布

国外一些学者曾对原煤预处理脱除有害元素进行了研究<sup>[2]</sup>。结果表明,煤中某些微

量元素能够有选择地富集于不同比重的原煤中,如果煤碳在燃烧以前,用不同比重液对它进行浮选,去掉比重大于1.6(指矿物质的比重,煤中一些有害元素如砷、镉等一般与无机矿物伴生在一起)的那一部分,则有害元素的浓度可减少50%以上,从而减少对环境的污染。

#### 参 考 文 献

- [1] 陈冰如等,科学通报,30(1),27(1985).
- [2] 陈代生等,土壤学报,21(3),247(1984).
- [3] 刘英俊等,元素地球化学,第76页,科学出版社,1984年.
- [4] 杨绍晋等,环境科学学报,7(4),411(1987).
- [5] 高干亮,世界煤矿技术,(2),52(1984).

(收稿日期:1989年1月25日)

## 区域水质监测最优布点数的研究

庄世坚 叶丽娜

(厦门市环境保护科学研究所)

**摘要** 本文讨论区域水质测点数的优化问题,在文献[3]推证的最优布点方法—分功能区策略布点法的基础上,用数理统计学的抽样技术对每个功能水体的最优测点数的分配进行研究。利用所得到的理论模式和历史数据进行计算,从而确定了厦门地区水质监测的最优测点数。

关于环境监测优化布点的研究在我国正在深入发展<sup>[1,2]</sup>,但是关于水质监测优化布点数的研究还很少有过报道。文献[3]曾经推证过环境监测最优布点方法—按功能区策略布点法,可是对于最优布点数如何确定没有深入探讨。本项研究目的在于选择最少的监测点数而又能客观地反映水环境质量。区域水环境的地表水往往包含几种不同功能的水体(如海洋、河流、湖泊、水库、沼泽等)。它们在水质上往往表现出一定程度的差异。本文首先从理论上对各功能水体的最优测点数的分配进行研究,然后将研究结果应用于厦门地区水质测点数的优化研究,结果表明本文

所提出的方法简单实用,具有较大的应用前景。

### 一、最优布点数及其分配模式的研究

设区域中的地表水(总体)含有 $k$ 种不同功能的水体。水质监测一般是从第 $i$ 种功能水体( $i = 1, 2, \dots, k$ )小总体中抽取容量为 $n_i$ 的样本进行监测。区域水质监测最优布点数的研究就是要确定各功能水体的测点数及其容量 $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ 应取多少才能正确地反映区域水环境的质量。这一问题在数理统计学中就是样本容量的最优分配问题。

在一般情形下,样本容量的最优配置就

## Study on Oxidation and Hydrolysis of Cyanides in Wastewater

Zhao Jianfu(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing); Wang Yunxiu(Basic Division, Shandong Polytechnic University, Jinan)

The aim of this work is to explore oxidation and hydrolysis of cyanides in wastewater under the condition of normal atmospheric reflux. Taking potassium cyanide as an example, the test has separated oxidation of the cyanide from hydrolysis, and proved that both of oxidation and hydrolysis under the said condition will identify themselves with the first-order reaction kinetics, thus determined the constant of reaction rate under different pH values. The theoretical analysis and practical experiment has also proved that reaction rate of oxidation and hydrolysis of cyanides in the presence of a certain amount of ferrous ions can be increased by controlling adequate pH in the solution or by adjusting the concentration of ferrous ions at the primary pH of the wastewater. So a new approach to raising treatment efficiency of cyanide-bearing wastewater in coal gasification is provided. (See pp. 2—5)

## Metal Elements in Various Geochemical Phases of Suspended Particulate Matter and Estuarine Chemical Processes

Li Feiyong and Chen Jinsi(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

Using a sequential extraction procedure, the metal elements were partitioned in different geochemical phases of suspended particulate matter collected from 7 representative sampling locations in the estuary of the Zhujiang River(the Pearl River), and their contents were determined. There were 6 phases divided: ion-exchange and adsorption, carbonates, easy of reducing, reducibility, organic matter and sulfides, and residual. Ten metals(Al, Fe, Mn, Ti, Cu, Co, Pb, Zn, Cr and Ni) in the estuarine chemical processes have been investigated. The results successfully reflect distribution, behavior, removal and variation of various phase elements of the suspended matter in the complicated estuary. (See pp. 5—13)

## Behaviour of A $^{14}\text{C}$ -alkaloid Compound in A Simulative Aquatic Ecosystem

Dai Shugui, Wang Juxian and Rao Xin(Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin)

The pathway of transportation and transformation of an alkaloid compound in a simulative aquatic ecosystem have been studied by using  $^{14}\text{C}$ -labelled technique. The change of concentration with time and accumulation of the compound both in aquatic organisms and in sediment were investigated. Experimental result shows that there is more than 85 percent of the  $^{14}\text{C}$ -residue in sediment within 20 days, which indicates that the compound can

transport into the sediment quickly. It is also found that light and microbe may significantly affect transformation of the compound. (See pp. 13—16)

## On the Validation of Gaussian Plume Model for Elevated Releases over a Terrain of Major or Roughness

Hu Erbang and Li Jikai(Research Institute of Radiation Protection, Ministry of Nuclear Industry, Taiyuan)

Based on correlation analysis and index of agreement  $d$  and used the information of 19 atmospheric dispersion experiments with releases at 160 m height at Karlsruhe Nuclear Research Center, the axial normalized diffusion factors  $X_p$  and  $X_o$  predicted and observed have been statistically compared so as to examine the validation of the Gaussian Plume Model for elevated releases over a terrain of major roughness. This paper presents 4 stability classifications and 2 diffusion parameter systems. The result shows that the prediction performance of  $d$  is better than correlation coefficient  $r$ . (See pp. 16—23)

## Content Distribution of As, Se, Cr, U and Th Elements in Chinese Coal Samples

Chen Bingru, Yang Shaojin, Qian Qianfeng and Yang Yinnan (Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

Accumulation of As, Se, Cr, U, Th etc elements in the environment is interrelated to emission of coal burning as these elements existing in coal are abundant and Coal consumes in bulk. So coal burning is considered as one of pollution sources in the area where some harmful trace elements entered into the environment. It is obvious that in order to study the relationship between coal burning and environmental pollution, it is necessary for us to thoroughly investigate trace elements in coal. This paper reports As, Se, Cr, U, Th contents in coal samples from 110 coal mines in 24 provinces and cities of China, determined by using instrumental neutron activation analysis. The content ranges of As, Se, Cr, U, Th in coal mines in China are given. The relationship between these elements and the environment has been discussed. (See pp. 23—26)

## Optimal Numbers of the Stations for Monitoring Regional Water Quality

Zhuang Shijian and Ye Lina(Xiamen Municipal Research Institute of Environmental Protection, Fujian Province)

This paper deals with optimization of the stations for monitoring regional water quality. The sampling techniques statistically are used for studying the distribution of optimal monitoring stations in every functional water body. Based on the theoretical model research and historical data, the results of the study have been applied