第45卷 第1期　　地 质 学 报　　Vol. 45, No. 1
1965年2月　　ACTA GEOLOGICA SINICA　　Feb., 1965

某区煤中鍺存在状况的初步研究

王国富　王連登

前　言

近年来,作者曾对某区有关煤中鍺(Ge)的存在状态、分布特征、富集因素以及鍺的聚集方式和来源等問題,进行了不同程度的研究。現选择两个煤产地进行比較全面的系統研究。

褐煤(木質煤)产地,属于早白堊世含煤沉积,露头很多,所有采样点均含鍺。

烟煤产地属于早侏罗世含煤沉积。煤質为低变質程度的长烟煤、长烟-瓦斯煤和少量的褐煤。煤层多,大部分煤层含鍺,主要含鍺煤层位于煤系底部。

样品主要采自該煤田外围生产矿井开采的諸煤层,其中以某一坑口采掘的下部煤层(相当于煤田勘探区的5号煤层,主要含鍺煤层)含鍺层位稳定,含量較高,曾沿巷道采集了4个完整煤柱及相应的全层、分层平均煤样;其它生产矿井也采集了不少完整煤柱和化学分析样、煤岩样。采用的分析方法[1)]主要是比色法,个别浮选样品,因量少,采用光譜定量法[2)]測定。

一、地 質 概 况

区內最老的沉积盖层为震旦系硅質灰岩,出露厚度400余米,与冀东标准剖面比較,概属于中震旦世薊县統。侏罗—白堊紀火山岩系与其成不整合接触,出露广泛,有中-酸性各种火山岩流、凝灰集块岩、火山角砾岩、凝灰岩、凝灰質砂岩、頁岩含木質煤透鏡体、夹紅色頁岩、砂岩、砂砾岩等。后期有各类岩脉侵入,第三紀玄武岩見于区內之北部。第四紀冲积层和黄土分布很广。

煤体产状,多呈透鏡体状不規則地、稀疏孤立地分布在灰綠色頁岩中,长数十厘米,寬3—20厘米,有时发現硅化木和炭化木的共生体,表部炭化,內部則硅化,直径一米余,长达4—5米許,此外亦罕見有黄鉄矿化的大树干。植物組織痕迹保存完好,可見清晰的木質結构和年輪,这种煤是变質程度低的褐煤之一,即木質煤,是純淨木質成因的褐煤。

煤呈瀝清色,光泽較強,似玻璃状,断口呈貝壳状、眼球状,易风化呈松散状,日晒或遇

1) 比色法误差范围:

Ge(%)	相对差(%)
>0.2	10
0.01—0.2	15
0.001—0.01	20
0.0005—0.001	40
<0.0005	±0.0002 (绝对差)

2) 光谱定量法,相对误差 15—20%。

水裂解成不规則小块，并发出乒乓响声，煤末在氫氧化鉀中呈紅棕色，在硝酸中呈浅黃綠色。分析指标：

C^{r}71.92%，H^{r}5.65%，S^{c}_{o6}0.09—1.59%，
P^{r}0.01%，N^{r}0.24%，Q^{r}_{6}73.73 大卡/公斤
W^{a}10—24.12%，A^{c}2.92—9.69—15%
V^{r}51.49—60.65%

二、煤中鍺的地球化学特征

（一）鍺含量与煤岩成分的关系

煤中鍺含量与煤岩成分有密切关系。这一事实，早被 V. M. 戈尔德施密特（1933）、B. M. 拉屯斯基（1946）、J. E. 郝萊（1955）、A. Б. 特拉文（1957）以及 C. A. 戈尔登、K. Ю. 沃尔科夫等人所指出。根据我們对烟煤产地、若干煤层、頂底板、夹矸及侵入岩体（閃长岩）等 289 件样品的分析結果，也可以看出，鍺的富集与鏡煤的含量或鏡煤化物质的相对含量的增加有直接关系。

鍺的可見系数和富集系数，总的說来是按照如下順序減少的，即：鏡煤、光亮煤、半亮煤、半暗煤、暗淡煤、夹矸、頂底板等（見表 1）。

表 1 煤岩类型和夹矸等鍺的可見系数和富集系数

系数	光亮煤	半亮煤	半暗煤	暗淡煤	镜煤	絲炭	黄铁矿	夹矸	顶板	底板	碳质页岩	闪长岩
б/a	23/53	12/31	21/55	27/83	4/4	3/4	0/4	2/14	0/18	2/11	0/7	0/5
F_{B}	0.43	0.39	0.38	0.33	100	0.75	0.00	0.14	0.00	0.18	0.0	0.0
в/б	450/23	237/12	364/21	400/27	50/4	21/3						
F_{K}	19.6	19.8	17.3	14.8	12.5	7.0						

a——分析样品总数
б——含鍺的样品数
в——表示鍺Σ总量(ppm)
F_{B}——鍺的可见系数
F_{K}——鍺的富集系数

表 2 煤岩类型、鏡煤、絲炭鍺含量

编号	煤岩类型	Ge (ppm)
官 I—10	光亮煤	5
官 I—10	镜煤	14
楼 I—2	光亮煤	2
楼 I—2	镜煤	8
白 II—11	半暗煤	3
白 II—11	镜煤	21
老IV	絲炭	15
老 V	絲炭	4
老 II	絲炭	2

这与由鏡煤到暗淡煤，鏡煤化物質含量的減少和灰分的增加相适应的。因此說与煤岩成分的关系密切，实質上，与煤中的鏡煤或鏡煤化物質的关系密切。这一点从同一种煤岩类型，其中的純鏡煤和由鏡煤組成的半亮煤、半暗煤等的不同鍺含量亦可表明。（見表2）

焦炭中含鍺甚微，2—15 ppm，大多数場合下不含鍺。煤层頂板砂岩、砂質頁岩以及底板岩石和煤中黃鉄矿結核、夹矸等，經光譜分析大部分不含鍺，个别含鍺 1—2ppm。矿区中許多鉆孔所采的頂底板，分析結果亦是个别含鍺几个 ppm，达十几个 ppm 的少見。鍺的可見系数和富集系数見表 3 。

表 3　頂底板夹矸（鉆孔）鍺可見系数与富集系数

样品种类	б/a	F_B	в/б	F_K
顶、底板、夹矸	7/116	0.06	35/7	5

（二）煤在篩分和洗选中鍺的含量变化

根据全层平均煤样，分层平均煤样和煤岩类型样品篩分产物的化学分析結果，鍺在不同粒級的煤中的含量变化是不定的。大体上呈現出粒径大，鍺含量略为增高的趋势，但有反常。說明煤中鍺的分布不是均匀的，通过篩分不能将煤按照粒径大小分成含鍺不同的各个部分見表 4。

表 4　不同粒度煤分析数值对比表

編　号	粒度级别 (mm)	Ge (ppm)	A^c%	V^r%	Vt*%
全层样（老 II）	3.00—1.50	8	9.71	30.18	33.18
	1.50—1.00	10	8.09	30.27	27.17
	1.00—0.174	7	8.89	28.56	—
	<0.174	7	10.37	26.62	29.17
分层样（老 II）	1.50—0.174	25	7.33	31.49	45.20
	<0.174	16	8.62	30.29	47.56
分层样（老 V）	1.50—0.174	10	11.06	31.23	47.30
	<0.174	6	11.67	31.10	40.47
光亮煤（老 IV—2）	1.50—0.174	20	4.34	36.90	85.91
	<0.174	43	4.95	35.51	82.75
半亮煤（老 IV—4）	1.50—0.174	35	4.82	35.02	68.73
	<0.174	26	5.21	33.55	73.99
半暗煤（老 IV—3）	1.50—0.174	20	8.03	28.66	32.81
	<0.174	11	8.34	27.70	32.41
暗淡煤（老 IV—1）	1.50—0.174	9	9.21	26.21	13.60
	<0.174	6	9.19	26.54	10.77

* 镜煤化物质

在不同比重級别中，鍺的含量变化有明显的规律性，其随着比重級别的增大而減少。(表 5，图 1) 比重 <1.35 的鍺含量 >25ppm，比重 1.35—1.40 的鍺含量 8ppm 左右，比重再大的鍺含量皆低。此外，木質煤鍺含量亦服从这一規律性。这就說明鍺的富集与煤的有机質(鏡煤化物質)的关系是密切的。(表 6)

表 5 不同比重級别煤样化学分析与煤岩定量数值对比表

编 号	粒 度 (mm)	比重级别	Ge (ppm)	A^c%	V^r%	Vt%
全层样 (老 II)	1.50—0.174	1.30—1.35	26	3.75	36.23	92.27
		1.35—1.40	7	4.97	30.62	32.41
		1.40—1.50	2	9.16	26.53	3.35
		1.50—1.60	2	21.75	27.34	4.42
		>1.60	2	51.12*	35.75*	24.53*
分层样 (老 II—3)	1.50—0.174	1.30—1.35	33	4.98	35.46	82.33
		1.35—1.40	8	6.28	30.00	24.09
		1.40—1.50	4	14.13	27.14	18.11
		1.50—1.60	6	28.97		
		>1.60	5	70.97		32.62
半暗煤 (老 IV—3)	1.50—0.174	<1.30	62	4.71	37.69	
		1.30—1.35	43	3.52	33.34	70.12
		1.35—1.40	13	2.97	27.79	26.81
		1.40—1.50	10	5.52	25.59	10.77

* >1.60 的尾煤中含有黄铁矿和镜煤化物质紧密结合在一起的颗粒，致煤中 Vt 含量略为增加。

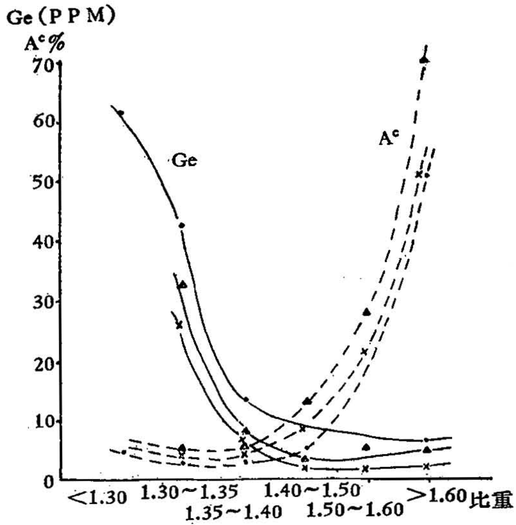


图 1 各级煤中 Ge、Ac 含量变化曲线图

× 全层平均煤样
▲ 分层平均煤样
● 煤岩类型煤样(光亮型煤)

表 6　褐煤(木质煤)在不同比重級别中鍺与 A^c 含量

比重級别 \ Ge (ppm) \ 样品编号	A			B	矿物成分△
	原煤	灰中	A^c%	原煤	
1.20—1.25	270	8010	3.37	250	
1.25—1.28	243	7600	3.20	230	
1.28—1.30	237	6800	3.43	74	
1.30—1.40	220	3500	3.54	16	石膏+，石英+
1.40—1.50	120	—	—	0*	褐铁矿++，黄铁矿+，石英+
1.50—1.60	—	—	—	16	方解石+++，黄铁矿+，石英++
1.60—2.80	0*		—	—	全部矿物，方解石、长石、石英、磷灰石等
>2.80	0*		—	—	黄铁矿

* 光谱全分析。
△ B样在双目镜下的鉴定结果。

（三）鍺与煤灰分的关系

煤中鍺含量与灰分成反比、与揮发分成正比的关系，被許多研究者所証明。我們所研究的煤中鍺与灰分的关系，也符合 V. M. 戈尔德斯密特关于鍺在低灰分煤中富集的結論。

分析了近百个煤层平均煤样，通过以灰分分組或以鍺含量分組，进行对比均可明显地看出二者之間的关系。随着灰分的增高，鍺的平均含量逐漸減少，反之随着鍺平均含量的增加，灰分則相应減少。（表 7，8）

表 7　按灰分(A^c)分組与煤中鍺含量对比表

种　类	A^c% 范围	样品件数	Ge 的范围 (ppm)	平均 A^c%	Ge 平均含量 (ppm)
煤层样	1.31— 4.93	22	1—79	2.14	25.9
	5.04— 8.63	26	1—41	6.90	9.3
	9.08—11.90	14	1—46	10.60	14.1
	13.10—16.77	6	1—33	14.34	13.5
	19.87	1	6	19.87	6.0
	24.87—25.46	2	3	25.17	3.0

表 8　按煤中鍺含量分組与灰分对比表

种　类	Ge 的范围 (ppm)	样品件数	A^c 范围 (%)	平均 A^c%	平均 Ge (ppm)
煤层样	1—10	42	1.31—46.75	9.31	4.0
	11—20	10	1.06—25.46	7.71	13.9
	21—30	8	3.08—14.48	7.67	25.0
	31—50	9	3.04—16.77	7.68	39.1
	>50	3	4.06— 4.57	4.24	74.3

木质煤中鍺含量与灰分成反比的关系更为明显。(表9，图2)

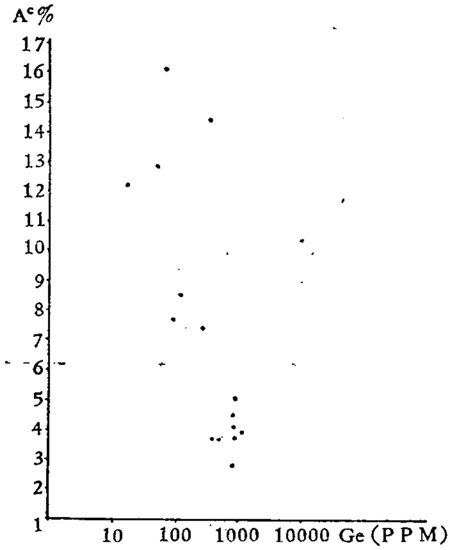


图2　褐煤(木质煤)鍺含量与灰分的关系

表9　褐煤(木质煤)Ge与A^c含量

编　号	A^c%	Ge(ppm)
B 1	2.89	1160
B 2	3.75	1220
B 3	3.82	700
B 4	3.88	790
B 5	3.89	2750
B 6	4.13	1700
B 7	4.47	1470
B 8	5.04	1380
B 9	7.40	560
B 10	7.63	150
B 11	8.57	240
B 12	12.27	30
B 13	12.92	80
B 14	14.52	630
B 15	16.26	90

鍺在煤及煤灰中的含量是不同的，但是在大多数場合下煤中鍺含量高，其灰分中的鍺含量也高。而且灰分中鍺的含量比原煤高几倍或几十倍。据14个样品的分析，灰中鍺含量較原煤高出15倍以上的占三分之二。(表10)

表10　煤与煤灰中Ge含量对比表

样品编号	Ge(ppm)		灰中Ge较煤中Ge增长倍数
	煤　中	灰　中	
老 II—1	11	548	49
老 II—2	65	400	6
老 II—3	18	548	30
老 II—4	79	530	6
老 II—5	6	104	17
老 IV—1	24	375	15
老 IV—2	79	320	4
老 IV—3	40	220	5
老 IV—4	28	860	33
老 IV—5	8	124	15
老 V—1	5	124	24
老 V—2	49	284	5
老 V—3	22	696	31
老 V—4	18	447	24

另据15个木质煤样的光譜定量分析，煤灰中鍺含量較原煤一般均高出3—26倍，大部分高达近20倍。(表11)

表 11　褐煤(木质煤)灰中鍺含量

编　　号	A^c(%)	灰中 Ge 含量(ppm)	比原煤 Ge 增长倍数
B 1	2.89	31000	19
B 2	3.75	24900	20
B 3	3.82	14500	20
B 4	3.88	16500	22
B 5	3.89	72000	26
B 6	4.13	27500	16
B 7	4.47	24000	16
B 8	5.04	28500	20
B 9	7.40	5400	9
B 10	7.63	950	6
B 11	8.57	4700	19
B 12	12.27	120	4
B 13	12.92	280	3
B 14	14.52	2330	3
B 15	16.26	480	5

灰中鍺含量較原煤增長倍数与灰分大小有一定的关系，从表 11 的分析資料观察，灰分低的增長倍数多，灰分高的增長倍数少。这种現象可以补充地說明，鍺被有机質所吸附的理論是正确的。(图 3)

該产地木質煤灰中鍺的富集程度，由 120—70,000ppm，个别达 72,000ppm，这比美国大西洋沿岸平原的下白垩統含 *Cupresioncxylon wardi* 化石层的褐煤灰中最高含鍺量(60,000ppm)还高，接近鍺石的最低含鍺量。

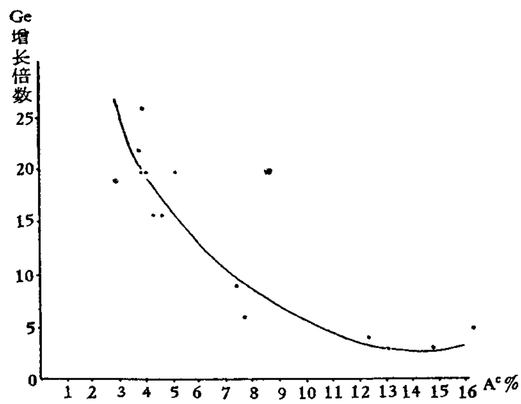


图 3　灰中鍺較原煤鍺增長倍数与 A^c 的关系

(四) 鍺与灰分成分的关系

鍺的地球化学性質与硅、鉄相近。四面体中的硅易被鍺置换，鍺的氧化物很易与硅的氧化物結合在一起，且含水硅酸盐对鍺的吸附性很強。

灰分中的鍺，主要呈二氧化鍺存在，但其以游离方式，抑或与其它物質相結合，尙不清楚，总之鍺与硅的化学性質相近，是它在灰分中存在的重要条件之一。

据少量样品灰分成分的分析，二氧化硅含量达 50% 的，鍺含量为 375ppm，二氧化硅含量 40% 的鍺含量 860ppm，二氧化硅含量 30% 的，鍺含量 220ppm，二氧化硅含量 20% 的，鍺含量(煤中) 3ppm，說明鍺与硅的关系密切，多賦存在二氧化硅含量較高的灰分中。(表 12)

木質煤的灰分成分富含三氧化二鉄达 38.83%，二氧化硅則少。(見表 13)

为了了解鍺与鉄的关系，将灰分进行了重液选和磁选。分析結果，鍺含量随着比重的

表 12　鍺含量与灰分成分的关系

编号	灰份成分（%）						Ge(ppm)	
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O_3	煤中	煤灰
老 IV—1	50.56	17.16	13.48	1.78	7.03	34.19	24	375
老 IV—3	30.93	18.83	23.61	2.70	5.48	24.31	40	220
老 IV—4	40.77	20.11	16.64	2.49	4.33	24.44	26	860
老 IV—9	20.01	27.88	24.97	2.47	3.98	31.86	3	

表 13　木质煤灰分成分

编号	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
P	38.83	20.31	10.36	3.97	3.40

增大而增加；有磁性部分比无磁性部分的鍺含量，几乎皆高出 0.03% 左右。（表 14）

表 14　煤灰經洗选和篩选后鍺含量变化

编号	比重级别	鍺含量%	鍺含量（%）	
			磁性部分	无磁部分
g_1	<2.80	0.3850	0.4073	0.3605
g_2	2.80～2.90	0.4383	0.4947	0.4657
g_3	>3.14	0.6513	0.6433	0.6042

据实験証明，合成磁鉄矿中含鍺，鍺进入磁鉄矿晶格中。从表 15 中的数据可見第 3、4 次实験的磁鉄矿中 Fe/Ge 比値小于加入物之比値。这表明在有利条件下 Ge^{4+} 比 Fe^{3+} 更強烈地进入磁鉄矿晶格中。

表 15　合成磁鉄矿实験結果

（据赵仑山）

实验	获得磁铁矿（克）	合成磁铁矿中 Ge 含量（%）	Fe/Ge 比值	
			加入物	合成磁铁矿
1	0.303	0.0022	7160	47140
2	>1.0	0.0022	1410	4450
3	>1.0	0.069	1394	1065
4	0.158	0.070	1630	1025
5	>1.0	0.106	283	687

鍺在磁鉄矿中呈 6 配位类质同象置換 Fe^{3+}，电价补償通过 $Ge^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+}$。

煤灰中有磁性部分的含鍺量高，可以認为是有机物中的鍺在灰化过程中大部分以置換鉄的方式进入灰分中的磁鉄矿晶格中。

前述木质煤在洗选时，比重 > 2.8 的产物主要是黄鉄矿，不含鍺，而煤灰中富集鍺說明煤中黄鉄矿在灰化过程中氧化焙燒变成磁鉄矿。有机物中的鍺，将以置換鉄的方式进入黄鉄矿氧化焙燒的产物——磁鉄矿晶格中。

（五）煤在灰化过程中鍺的含量变化

煤岩类型样各取 20 份，每份重 2 克，用方瓷舟盛装，置于馬弗炉內加温灰化。加温速度分两种：一种是将电压开到最大限度，使温度急剧升高（簡称急速）；另一种将升温調节器拨到中間，到 700℃ 时，再拨到最大位置（否则达不到所要求的温度）使温度緩慢上升（簡称緩速）。每种样品在不同升温速度的情况下，各取 10 份进行灰化，从 0℃ 起，每升高 100℃，各取出一分，慢慢冷却、称重。直到 1,000℃ 时停止，然后将灰化程度不同的殘留物进行化学分析。結果表明，急速与緩速的变化曲綫是相似的，鍺的含量变化与升温速度的变化关系不大，仅仅与温度的高低有极为明显的关系。总的說来，殘留物中鍺含量随温度的升高而递增，但有一定的阶段性，在不同温度区間，鍺含量的增长情况不同。（表 16，图 4）

表 16　不同温度下残留物中鍺含量变化

温度(℃) / 升温速度 / 编号	100		200		300		400		500		600		700		800		900		1,000	
	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓	急	缓
老 IV-1	25	20	25	23	40	34	52	55	7	124	244	280	289	305	271	242	256	261	314	286
老 IV-3	26	29	24	36	39	55	53	61	65	262	500	496	689	458	527	714	509	536	584	708
老 IV-4	38	31	38	36	42	64	70	70	114	228	697	720	685	791	797	672	500	737	778	812
老 IV-9	3	7	2	8	4	10	12	13	16	181	0	126	0	118	11	142	22	150	112	145

如光亮煤从 100—400℃ 时，鍺增长量不到一倍，400—700℃ 时，增长 10 倍多，这是由于在此温度区間，正是煤热解、軟化膨胀阶段，大量揮发物逸出，鍺被它們还原可能生成鍺的有机化合物，一部分被热解固定下来，一部分由于沸点低一道揮发跑掉。到 900℃ 时可能因为部分鍺揮发，而有下降趋势，到 1000℃ 又复增加，推测这一时刻，有一部分鍺（900℃ 揮发的，在炉內未逸出）又与殘留物中某种物质結合而回到殘留物中。

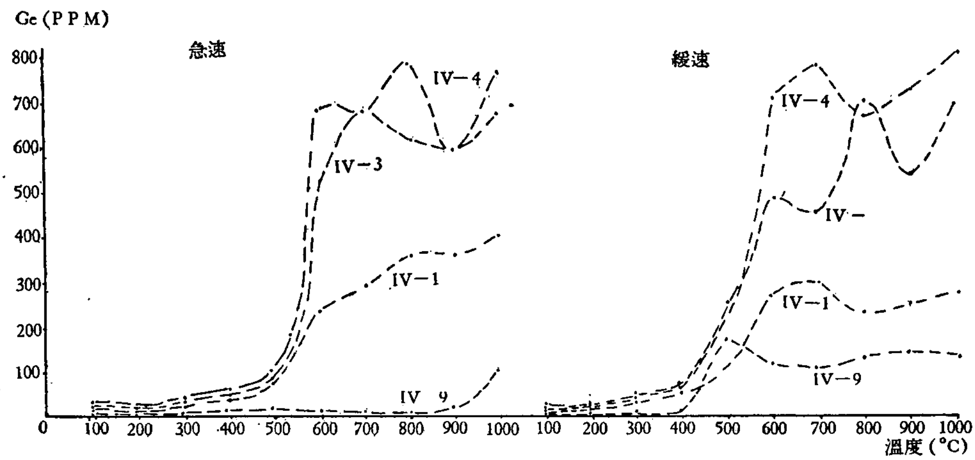


图 4　烟煤在升温速度不同的情况下残留物中鍺含量变化曲线图

IV—4．光亮煤　　IV—9．半亮煤

IV—3．半暗煤　　IV—1．暗淡煤

用同样方法，对木质煤进行了試驗，結果表明，鍺含量随温度增高而递增（表 17，图 5），400℃ 以下，鍺含量增长不多，600℃ 以上則显著增高，較原煤增长 4—11 倍。

表 17　煤在灰化过程鍺含量变化（下样）

温　度 (℃)	原煤重 (克)	热处理产物重 (克)	重量耗失百分比 (%)	鍺含量 (ppm)	鍺耗失量百分比 (%)	比原煤鍺的增长倍数
原煤				672		
100	5.002	4.956	8.11	729	0.56	0.207
200	4.716	4.058	13.95	735	5.87	0.216
300	4.998	3.769	24.59	826	7.31	0.367
400	4.995	2.750	44.94	1105	9.47	0.829
500	4.997	1.993	60.12	1443	14.35	1.389
600	4.997	1.014	79.71	2941	11.19	3.350
700	5.000	0.739	85.22	4108	9.65	5.100
800	5.002	0.397	92.06	7371	12.94	11.200

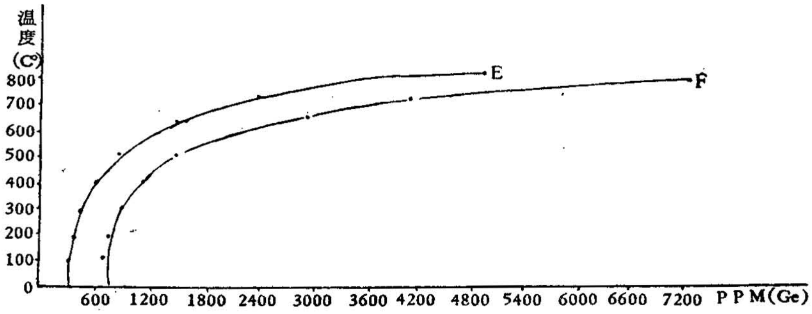


图 5　木质煤在灰化过程中鍺富集曲线图

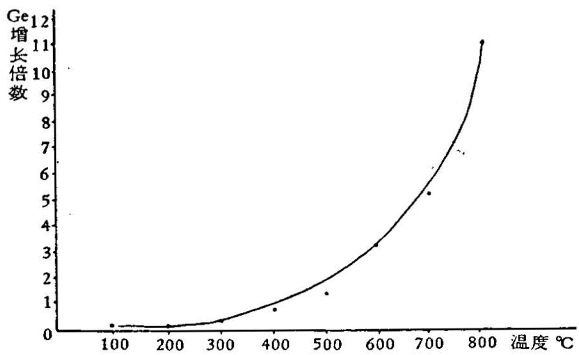


图 6　不同温度下残留物中鍺含量比原煤鍺含量增长倍数曲线图

煤在灰化过程重量耗失百分比与鍺含量变化曲綫的回型相似（图 7）說明煤在加温灰化过程中鍺含量的增长比例是合理的，鍺的聚集变化不是沿直綫上升，而是循着一定的曲綫規律地富集，这种情况表明，煤物质在热解过程中，在温度、压力一定的条件下，是个渐变的过程，由量变到质变的过程，符合自然界物质的发展变化規律。

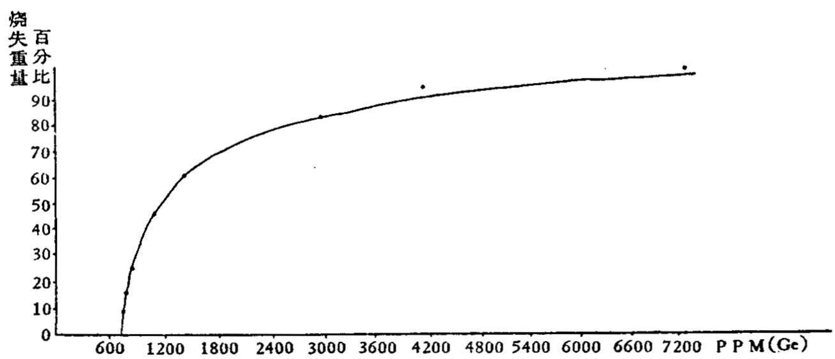


图 7　煤在不同温度下烧失量百分比与鍺含量关系

关于煤在灰化过程中，鍺的耗失問題，曾引起很多学者的注意，莫尔根（Morgan）和戴維斯（Davis）説"揮发 10%"而依格・波契尔（Eagle-Picher）公司发現有 50% 跑掉，奥布利(Aobrey)、裴因（Payne）等在 900℃ 的电炉內使煤直接灰化时发現損失到 10—20%。就我們分析的数据換算得知，鍺的耗失量随着温度的升高而相应增加，但也有反常，由 0—400℃ 时变化不大，耗失量 ＜10%，500℃ 达最高峯，耗失 14.35%，此后逐漸降低，至 800℃ 时又复增加，耗失量 12.94%，总之木质煤在灰化过程中，鍺的耗失量小于 20%。（表 17，图 8）

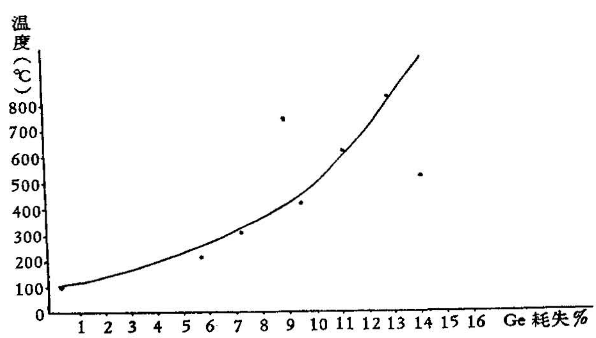


图 8　木质煤在灰化过程中鍺耗失量百分比曲线图

（六）鍺在煤低温干餾产物中的含量

鍺富集在煤燃燒、加工热解过程所得到的煤烟尘、煤焦油和煤灰中，这是 V. M. 戈尔德施密特指出，此后又被莫尔根和戴維斯証明了的事实。我們这次由于样品少，回收煤烟尘有困难，仅作了低温干餾試驗，經化学分析，鍺在半焦中富集，焦油中极少，热解水中仅有鍺的痕迹。（表 18）

烟煤低温干餾产物中鍺亦富集在焦炭中，焦油中很少，大部分为零，个别为 2—12 ppm。这种情况可能与焦油中高級酚类的增加有关，因为鍺的存在与高級酚类及硫化物有密切的关系(表 19)。干餾过程中，有多少鍺跑出来，也是值得注意的問題，跑出量的多少与煤的性质、干餾炉型、操作条件有关，据文献記載，70—80% 殘留在焦炭中，仅 20—

表 18　褐煤低温干餾产物的鍺含量

編　号	干馏产物 (%)			Ge 含量 (%)		
	半　焦	煤焦油	热解水	半　焦	煤焦油	热解水
W_1	56.20	21.30	8.11	0.1787	—	—
W_2	59.20	11.15	6.11	0.2650	—	—
W_3	48.50	3.08	8.25	0.130	27×10^{-5}	痕迹
W_4	55.15	32.10	—	0.105	2×10^{-6}	—

表 19　烟煤低溫干餾产物中的鍺含量

編　号	出率 (%)		鍺 (ppm)		
	半　焦	焦　油	煤	半　焦	焦　油
老 II-1	72.00	5.30	11	9	2
老 II-2	65.68	7.18	65	27	3
老 II-6	69.18	4.88	22	21	0
老 II-8	72.05	3.85	46	3	0
老 IV-3	68.48	3.75	40	13	0
老 IV-4	66.50	5.95	26	17	1
老 V-1	71.20	3.25	5	7	0
老 V-2	66.33	5.98	49	30	0
老 V-3	69.08	4.10	22	15	0
老 II-4	67.05	5.00	79	9	12

30% 跑掉。从表 19 中所列的分析数据换算之，鍺耗失量达 50% 以上的样品占 40%，余之低于 30%。

（七）鍺在煤层中的分布特征

这方面研究的不够，仅对某煤田外围各生产煤窰开采的煤层进行了研究，采集了十余个完整煤柱。发現鍺多富集在煤层頂部或底部，很少在中部。

在××坑口，見煤三层，上部煤层薄，为无烟煤，不含鍺。中部煤层，鍺含量为 1—7 ppm 下部煤层为长烟-瓦斯煤，鍺含量 4—79ppm 沿巷道間距 50 米采取了四个完整煤柱（編号为老 II、III、IV、V）发現在煤层頂部 31—66 厘米內普遍含鍺；由西南向东北方向含鍺的煤层厚度逐漸增加，由老 IV 老 V 的頂部到老 II 的中部和老 III 的上部、中部、下部都含鍺。图 9 說明鍺不仅在各个煤层的含量不同，就是同一煤层，沿着水平方向，鍺的含量也是有变化的。

在垂直方向上，除了各个煤层之間有差异外，在富含鍺的煤层頂部本身，也是有变化的。虽然老 IV，老 V 煤层頂部各煤岩类型中鍺的含量有自上而下逐漸減少之势，但最頂部的暗淡煤还是反常的，同时在老 II，老 III 的頂部也找不出递增或递減的变化規律，而且其中部、下部含鍺煤分层与不含鍺的煤分层相間出現，更是变化多端。

为确切了解鍺在垂向上的变化情况，又将含鍺稳定的部位（老 V）自上而下間距为一厘米連續取样分析。用切片机严格地切制样品。分析結果表明，鍺的含量变化多种多样，

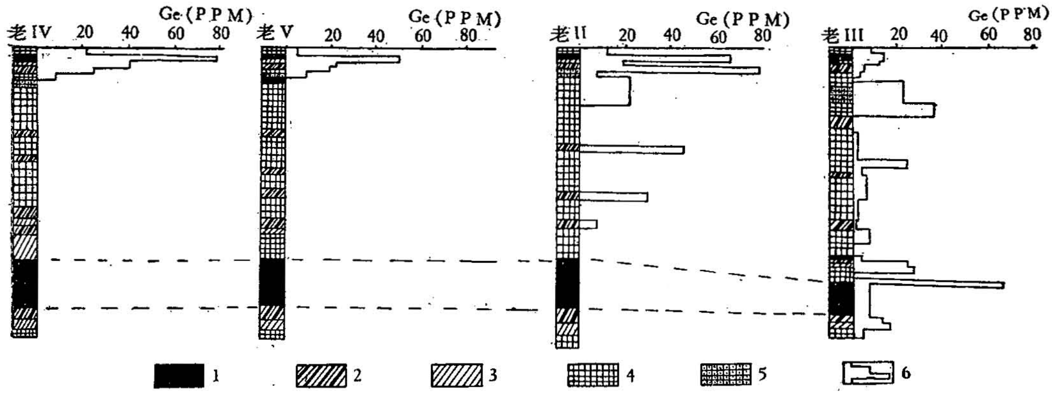


图 9　坑口下部煤层鍺含量垂向变化图

1.光亮煤；　2.半亮煤；　3.半暗煤；　4.暗淡煤；
5.多矿物暗淡煤；　6.鍺含量折线。

說明鍺的含量是不均匀的。(图 8)

为了驗証这种不均匀性，是否受煤岩成分的影响，又作了进一步的了解。在外貌完全一致的一块煤标本上，分别在不同部位取样分析，結果也反映出鍺含量是不均匀的。(表20)

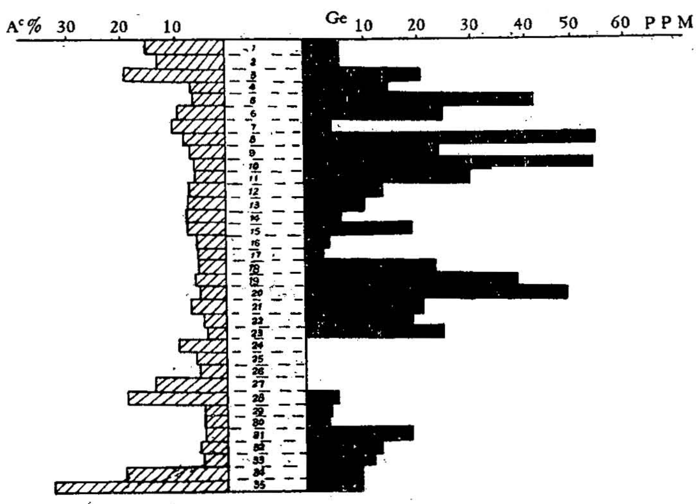
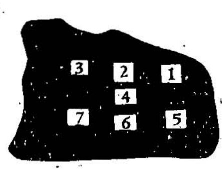


图 10　坑口下部煤层富含鍺部位鍺的垂直变化比较图

表 20　同一标本(均质状)不同点的鍺含量

編号	Ge(PPM)
1	70
2	60
3	80
4	80
5	100
6	90
7	10



由此可見,鍺在煤层中的分布,总体上看有它的規律性,从局部上看有它的不均匀性和局限性,造成这种性状的原因是很复杂的,就全区而言,煤系煤层中鍺的含量变化主要取决于大地构造条件,古地理气候条件以及有关的形成煤的岩相条件;就局部地区来說,除受上述地質成因因素的控制外,还取决于泥炭沼积水程度,氧化势位的大小,介質的物理化学性質,水溶液鍺的富集程度,供給区与沉积区的远近,成煤原始質料等派生因素。

三、煤中鍺的聚积方式和来源問題

这个問題,很多学者进行了大量的研究,归納起来有如下三种說法:

(一) 認为煤中鍺的聚集与煤本身有关,与原始植物生活活动有关。以 V. M. 戈尔德施密特为代表(1933)。

(二) 認为煤在煤化过程由循环于围岩和煤层的水溶液,或与噴出岩有关的水溶液中吸收鍺。以 B. A. 齐尔伯明茨为代表。

(三) 認为煤中鍺的富集成因是在原始泥炭沼中,植物質料分解时期,腐植酸凝胶体由水溶液中攫取了鍺。这种观点发展的較晚,以 B. M. 拉屯斯基为代表(1946)。

下面仅就我們所获得的一些实际資料提出几点意見,供为参考。

根据大量的煤岩研究及各类型煤的分析資料,鍺賦存在富含凝胶化物質的鏡煤、光亮煤和半亮型煤中。各类型煤中鍺含量与煤中凝胶化物質(витринит)的多少有密切关系,尤其在同一变質阶段的同一煤层的含鍺煤分层之間,这种关系更为明显,絕大多数的情况下鍺含量与煤中的 ΣVt 含量有着函数关系。

煤按比重洗选的各級产物中的鍺含量更充分的証明了这一点,在所有輕組分煤中鍺含量都是最高的,同时也是凝胶化物質含量最多的,一般 $> 90\%$。

为什么二者之間的关系这样密切? 众所周知,鍺离子稳定的可能界限是 $pH = 1$, $Eh = -0.3$ 至 $pH = 8$, $Eh = -0.7$,而地表正常条件下 $pH = 4—9$,当 $pH = 4$ 則 $Eh = -0.2—+1.0$,当 $pH = 9$,則 $Eh = -0.5—+0.8$,因此鍺离子,只有在高度还原的环境下,才能含于自然溶液中。此环境在正常的外生条件下是不存在的,泥炭和煤沉积区,可产生高度的还原环境。当泥炭沼积水深以及水流平靜的情况下,氧气被隔絕形成良好的还原环境,厌氧細菌大量繁殖,原始植物質料經菌解作用和凝胶化作用产生大量的腐植酸凝胶体。凝胶体和水溶液中的鍺有充分的接触机会,生成新的有机化合物——鍺的腐植酸盐。目前比較普遍的看法,認为鍺可以置換腐植酸中的氫离子,形成鍺的腐植酸盐于煤中,少量的鍺亦可呈硅酸盐、鍺酸盐(CH_2GeO_3 和 H_2GeO_4 类型的酸)。

当泥炭沼随着地壳的緩慢下降沉积了大量的泥沙之后,由于上覆压力增大,泥炭层进入成岩阶段,漸变成腐植煤系列,在这种情况下,由原始泥炭沼中吸收来的鍺就継承下来,賦存在凝胶化作用产生的,經压縮、脫水轉变成煤的凝胶化物質中。

褐煤产地中的木質煤是在深水強还原的环境下形成的,这一点可以从其本身占絕对优势的凝胶化物質以及煤体周围常含大量黃鉄矿結核、网綫得到証明。因此,富含鍺的木質煤是与其生成环境、介質的化学性質有关的。

为什么焦炭在原始泥炭沼中不吸收大量的鍺呢? 它不是具有最大的吸收性嗎? 大家知道,焦炭是在空气流通的氧化环境中形成的,当原始泥炭沼积水浅,水流通暢的情况下,

空气中的氧易于进入泥炭沼形成焦炭。因此焦炭不可能产生大量的腐植酸，当然也就不能生成锗的腐植酸盐。

我們認为煤层形成后，煤由循环于围岩和煤层的水溶液吸收锗而富集的可能性是极小的。因为在同一环境中同一煤层的頂部或底部理应优先吸收循环于煤层的水溶液中的锗，而且吸收量的多少应有規律的变化，同时煤中吸收性最強的焦炭也应大量的吸收锗，但事实并非如此。有些煤层不是頂、底含锗，而是中部含锗，許多煤层頂部含锗，但不均匀且底部不含锗，即使同一煤层頂部含锗較稳定的部位（如老 IV、V）其锗含量也变化很大，往往最頂部的暗淡煤不含锗或微含锗。此外分析了数十个頂、底样，几乎全不含锗，甚至在与木質煤体紧邻的围岩（砂質頁岩、頁岩）亦多不含锗，仅个别含锗 30ppm。

原始植物在生长时期从土壤中吸取一部分锗的这种聚集方式也不是主要的，它不能圓滿地解释如下事实：

（1）同一煤层或同一煤岩类型，成煤原始質料应該相近或相同，最少是种属相近，但含锗的情况不同，甚至一个很薄的煤分层锗含量亦有悬殊之别（表 2）。

（2）在一块木質煤中，表部暗淡，內部則光亮，这是同种質料，但锗含量不同，暗淡部分 78 个 ppm，光亮部分則含 1220 个 ppm。

此外，本区所有煤田、煤产地的开采煤层和部分鉆孔煤芯都作了不同程度的研究，許多下侏罗紀的煤田，多为复煤层，煤系时代完全可以对比。就古植物羣的分布特点来說，它們都是相差不多的，植物种属的变化不大，并多有同种質料形成的煤层，理应均含有锗，但研究資料表明，大多数煤田中的各个煤层不含或微含锗，因此“植物成因說”，亦是有局限性的，虽然有人企图用現代植物微含锗的事实来闡述煤中锗的聚积来源問題，那也是有不全面的地方，决不能用現代植物与古代生活条件、气候环境不同的植物来对比或等量齐观，根据本区第四紀泥炭的分析都不含锗，何止距今千万年的中生代、新生代所形成的煤层。

煤中锗的聚积方式究竟是怎样的呢？我們認为，主要是原始泥炭沼植物轉变产物——腐植酸凝胶体对水溶液中锗的反应吸收。煤层形成后，由于地下水流經淋濾接触富集或原始植物本身生活活动时期吸收土壤中的锗的方式等，是极为次要的。

我們在研究木質煤产地的地質情况时得知，該区含煤岩层夹于中火山岩系中，含煤岩层为湖相沉积，以富含火山物質为最大特点，某剖面中尚具有凝灰岩及其变化物薄层（斑脫土层），說明含煤沉积过程中有火山噴发。此外煤体皆为大的干枯树干轉变成的，其表部具清晰的木質年輪，有的表部已碳化，而內部則硅化，形成罕見的共生体，說明煤沉积时水溶液富含二氧化硅，煤中锗含量普遍都很高，这說明水溶液中锗离子浓度很高，这种水溶液化学性質的改变必然与周围的火山活动有关。

上火山岩系含有一定量的锗，其被水流迁移进入煤沉积的湖泊里，再被腐植酸凝胶体反应吸收成为有用矿产。

这种来自循环于火山岩或直接由火山作用而带来的水溶液，往往富含锗，成为煤中锗的重要来源。

苏联学者，B. M. 科斯特里金、A. K. 魯桑諾夫認为循环于噴出岩中的水溶液是煤中锗的来源。日本学者刚好良等在研究筑館一若柳地区狩野矿井亚炭中的锗时，发現垂

直埋沒于凝灰岩中的孤立的炭化木的一部分，鍺含量最高 357 个 ppm，其余在富含火山物质的沉积岩中的亚炭也含有鍺，因此他們認为，鍺的来源与火山活动有密切关系。

烟煤产地，煤中鍺的来源問題，尚研究得不够，根据煤系、煤层中鍺的分布情况考虑，可能与煤沉积的不同时期，流經围岩和古风化壳以后进入泥炭沼的水溶液有关。这种水溶液一方面是在流經过程中由于各种岩石的化学性质和表生作用的不同而溶解了一部分鍺，为植物轉变产物吸收，另一方面可能是直接来自火山作用所带来的水溶液。

四、結 論

（一）鍺与煤岩成分关系密切，鏡煤和光亮煤是鍺賦存的載体，鍺含量与煤中鏡煤化物质含量的多寡有关。煤层頂底板、夹矸、黄鉄矿結核等，大部分不含鍺或微含鍺。

（二）煤的篩分产物鍺含量不定，不能按粒径大小，将煤分成含鍺不同的各个部分。通过洗选方法，可以使鍺富集在輕比重級别的煤中，鍺含量随比重級别的增大而減少。

（三）鍺含量与灰分成反比，鍺富集在低灰分煤中。灰分中鍺含量較原煤中鍺含量高几倍至几十倍，大多数場合下，灰中鍺含量較原煤中鍺含量增长倍数与灰分含量成反比关系，即灰分低的增长倍数多，灰分高的則少。

（四）鍺与硅、鉄关系密切，一般情况下，鍺賦存在二氧化硅和氧化鉄含量較高的灰分中。

（五）煤在灰化过程中，鍺的富集与灰化速度关系不大，随着灰化温度的升高而浓集，但有一定的阶段性。烟煤在灰化过程中鍺含量变化曲綫不規律，木质煤則是按着一定的曲綫有規律地变化，并其重量耗失百分比与鍺含量变化曲綫呈图型相似，鍺的耗失量 $> 20\%$。

（六）煤在低温干餾产物中，80% 以上的鍺富集在半焦炭中，焦油中极少，热解水中仅有鍺的痕迹。

（七）鍺多富集在煤层頂部和底部，具有一定的規律性，但鍺在煤层水平方向和垂直方向的变化較大，存在着分布的不均匀性和局限性。

（八）煤中鍺的聚积方式，主要是在成煤的原始泥炭沼中，植物轉变产物——腐植酸凝胶体对鍺的吸收。鍺的来源，主要与火山噴发物质及噴发时带来的水溶液有关。

高凡工程师給予作者很多具体指导，并研究了該地的岩石。参加本工作的有李之鑫、李淑兰二位同志，样品分析由本室各組完成的。采样中得到徐継康同志以及各煤矿領导和工人同志的大力支持。文稿承高凡工程师、蔡紹周、翁金桃等同志审閱，謹此一并致謝。

参 考 文 献

[1] 戈尔德施密特 V. M. 1956 鍺的地球化学。地球化学专辑第一辑，地质出版社。
[2] 季柏曼 Э. П. 1956 鍺。地质出版社。
[3] 杜明达、梁天佑， 1958 鍺在煤层中的分布及有关问题初步介绍。地质月刊，第 5 期。
[4] 赵宅山 1963 鍺的结晶化学特征及其地球化学行为。地质学报第 43 卷第 4 期。
[5] 高丕奇 1959 鍺。冶金工业出版社。
[6] 格列契斯尼柯夫 Н. П. 1959 煤岩学。地质出版社。
[7] 塔加尔特 A. F. 选矿手册，第三卷第三分册，第 79—80 页。冶金工业出版社。
[8] ゲルマニウム研究委员会 1956 ゲルマニウム。第 258—341 页，朝仓书店。

[9] Менковский М. Л. Комплексное использование. стр 80—89. горючих и нерудных ископаемых. Госгортехиздат.

A PRELIMINARY STUDY ON THE GERMANIUM CONTENT IN THE COAL SEAMS OF A CERTAIN REGION

WANG KUO-FU WANG LIEN-TENG

Abstract

With the systematic sampling and chemical data, the authors present brief account of the relation between the germanium contents in coals and their petrographical compositions and ash-contents.

The basic conclusions arrived are as follows:

1. Germanium is found to concentrate in the anthraxylon (vitrain) and lignite.

2. The germanium content in coal, being directly proportional to the volatile components, is universally proportional to the ash-content, and is observed to concentrate in coal of low ash-content.

3. In the course of calcination the variation of germanium content in coals depends on the change of temperature and is independent of the temperature-raising velocity.