文章编号: 1671 - 1505 (2008) 04 - 0385 - 10

# 中国西南地区二叠纪乐平世陆生生物大灭绝期 煤中砷和硒的演化及古环境意义<sup>\*</sup>

## 雒昆利 李会杰 牛彩香 陈同斌

中国科学院地理科学与资源研究所,北京 100101

摘 要 为了探讨中国西南地区二叠系乐平统 (上二叠统) 龙潭组中下部煤系不同煤组分中砷、硒的含量 和演化及古环境意义,对近 10年来采集于中国西南扬子地台的二叠系乐平统龙潭组主采煤层的原煤、亮煤、煤 矸石、黄铁矿结核等样品中砷、硒元素含量进行了测定和分析,并与中国华北地台一些煤矿的上石炭统 —下二 叠统太原组、山西组的原煤、镜煤、亮煤、煤矸石、黄铁矿结核等样品中砷、硒含量进行对比分析。结果表明: 西南地区乐平统龙潭组煤的砷、硒含量变化较大,但总体高于华北晚石炭世和早二叠世煤的砷、硒含量;西南 二叠系乐平统龙潭组大多数的亮煤中砷、硒含量高于原煤全煤样 (刻槽样)中的砷、硒含量,也远远高于同煤 层煤矸石的含量,龙潭组部分亮煤的砷含量尤其高,为 5.5~33.8 mg/kg,还发现砷含量为 89 mg/kg的亮煤。 但华北上石炭统 —下二叠统的镜煤中的砷、硒含量与之相反,低于原煤全煤样的砷、硒含量,其中砷含量非常 低,为 0.63~1.29 mg/kg。说明西南地区上二叠统煤中的砷和硒与煤的有机质密切相关,可能主要来源于成煤 古植物。在西南乐平世早、中期第 幕陆生生物集群灭绝事件期间,陆生动物的食物——植物中有毒有害元素 砷、硒含量明显增加,陆生环境或泥炭沼泽中可溶性砷、硒含量增加。

关键词 晚二叠世煤 乐平世 砷和硒的演化 古环境 陆生生物大灭绝

第一作者简介 雒昆利, 女, 1959年生, 中国科学院地理科学与资源研究所研究员, 博士生导师。主要从 事煤田地质学、地层古生物、地质环境与人体健康关系的研究。通讯地址:北京市朝阳区大屯路甲 11号, 中国 科学院地理科学与资源研究所环化室, 100101; 联系电话: 010 - 64856503 (O); Email:LUOKL@igsnrr.ac.cn。 中图分类号: P595 文献标识码: A

## Evolution of arsenic and selenium of coals during mass extinction of land species in the Permian in southwestern China and its palaeoenvironmental significance

Luo Kunli Li Huijie Niu Caixiang Chen Tongbin

Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101

Abstract To investigate the arsenic (As) and selenium (Se) content and evolution in different coal components of the coal measures of the Longtan Formation as well as its palaeoenvironmental significance during the early and middle periods of Late Permian (Lopingian) in southwestem China, the As and Se content were detected and analyzed in the samples of raw coal, clarain, coal gangue and pyritic nodule which were collected from the main coal seams in southwestem China during the last 10 years, and the re-

\*国家高技术研究发展计划 (863计划)(编号: 2004AA601080)和 (编号: 2006AA06Z380)资助 收稿日期: 2008 - 03 - 06 改回日期: 2008 - 05 - 06

sults were compared with that of the Taiyuan Formation and Shanxi Formation of Late Carboniferous and Early Permian in the North China Plate The results show that the As and Se content of the coal measures of Longtan Formation in the Late Permian in southwestern China changed greatly and the As and Se content is higher than that of the Late Carboniferous and Early Permian coals in the North China Plate; the As and Se content of the Late Permian clarain coals in southwestern China is higher than that of the channel sampling coals or raw coal and coal gangue, especially the As content of the Late Permian clarain (from 5.5 to 33.8 mg/kg, some reaches 89 mg/kg) is much higher in southwestern China The As and Se content in the coals of Taiyuan Formation and Shanxi Formation of the Late Carboniferous and Early Permian in the North China Plate is contrary to southwestem China, that is, the As and Se content of the Late Carboniferous and Early Permian vitrain and clarain is very low. The As content ranges from 0.63 to 1.29 mg/kg, lower than that of the channel sampling coals or raw coal and the gangue in the North China Plate. The analysis indicates that the source of As and Se in the Late Permian coals in southwestern China is closely related with the organic component of coals, and the As and Se in coals is mainly derived from the coal-forming paleoplants in southwestern China The results also show that during the mass extinction of land species in the Late Permian, the land species' food, namely, the plants had an increasing content of As and Se, and the content of the soluble As and Se in land environment or the peat swamp also increased

Key words Late Permian coal, Lopingian, evolution of arsenic and selenium, palaeoenvironment, mass extinction of land species

About the first author Luo Kunli, born in 1959, is currently a research fellow and a tutor for Ph.D. candidate at Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences (CAS). Her study fields mainly include coal geology, stratigraphy and palaeontology, geology environment and human health

## 1 前言

二叠纪乐平世 (晚二叠世)是地球地质历史 和生命历史中的重要发展时期。在乐平世,海洋中 至少有 90%以上的物种在这一时期消失 (Raup, 1979; 殷鸿福等, 1989; Envin, 1994; Knoll et al, 1996; Jin et al, 2000; 金玉 ←等, 2000; 郑 笑梅, 2000; 董南童等, 2001); 陆生生物大约 70%的科未能摆脱灭绝的命运 (Retallack, 1995; Retallack et al, 2006)。Retallack等 (2006) 提出 二叠纪乐平世两次独立的陆生动物灭绝机制理论, 一次发生于 260.4,Ma的中二叠世 (瓜达卢普世) 末期和晚二叠世 (乐平世) 早期, 另一次发生于 251,Ma的乐平世末期。西南地区二叠系乐平统龙 潭组煤系地层的沉积时段为乐平世吴家坪期的 260.4, Ma前至 253.8, Ma前之间, 历时约 6.6, Ma, 恰好处于二叠纪第 1次陆生动物大灭绝的第 幕. 其中植物的微量元素含量等的研究,对探讨当时大 灭绝第 幕陆生动物的食物状况和陆生环境及生物 大灭绝期的生态系统具有重要的理论意义。

同时,二叠纪乐平世为全球大海退时期(冯增 昭等,1991;杨遵仪等,1991;童金南,2001),造 成世界上多数地区缺失该段地层。但中国华南是世 界上为数不多的广泛分布较完整的乐平统和二叠系 —三叠系界线地层的地区,成为研究乐平世环境变 化和 P/T界线等相关问题的理想地点(殷鸿福等, 1989;杨遵仪等,1991;Jin et al,2000;童金南, 2001;Yin et al,2001)。扬子地台的贵州、云南、 四川、重庆等地区发育了完整的乐平世海陆交互相 含煤地层龙潭组(韩德馨,1996;袁三畏,1999; 中国煤炭地质总局,2001;任德贻等,2006)。

长期以来, 有关二叠纪乐平世生物大灭绝以及 与之相关的有机界和无机界的研究一直是地质学研 究的热点 (Clark *et al*, 1986; Zhou and Kyte, 1988; Erwin, 1989; Holser *et al*, 1989; 殷鸿福 等, 1989; 杨遵仪等, 1991; Renne *et al*, 1995; Wignall and Richard, 1996; Jin *et al*, 2000; 童金 南, 2001; Yin *et al*, 2001; Bemer, 2002; 李玉 成和周忠泽, 2002; Nielsen and Shen Yanan,

386

2004),但至今较少有研究涉及陆生动物的食物 ——陆生植物中所蕴含元素的特征及其化学环境和 无机界的信息。

已有的研究中多数为煤中元素的含量、特别是 煤中有毒、有害元素的含量和分布特征及其对现在 环境的影响与污染等,其中关于中国煤层中砷、硒 等有毒、有害元素含量与分布规律的研究近年来日 渐增多 (Ren et al, 1999; 代世峰等, 2003; 唐修 义和黄文辉, 2004; 任德贻等, 2006; 邵龙义等, 2006),特别是贵州西部"燃煤型"砷中毒症的系 列报导 (Dai et al, 2003, 2005), 引起国内外的 广泛关注。一般认为中国西南地区煤层中砷含量 高,甚至发现了砷含量为 35 000 mg/kg的高砷煤 (Dai et al, 2003, 2005)。但是,大多数研究者并 没有充分利用煤中地球化学等方面的信息,来深入 探寻它们所表征的古生态与古环境变化特征及其与 生物发展变化之间的可能关系。对煤这一古植物遗 体中元素的含量分布演化及其与生物灭绝的关系研 究较少。

基于此,作者对近 10年来采集的中国扬子地 台上二叠统龙潭组煤以及华北地台一些煤矿的上石 炭统一下二叠统中部分主采煤层的原煤、镜煤条 带、亮煤、煤矸石、黄铁矿结核等样品进行了分 析,同时,挑选其中含碳量高、以植物木质纤维组 织经凝胶化作用转变而成的含镜煤条带的块煤,在 实验室挑出其镜煤部分进行分析化验,探讨煤中 砷、硒等生命元素在不同时代、不同煤组分中的含 量、分布和演化,探讨了上二叠统煤中砷、硒的演 化及古环境意义,进一步探讨晚二叠世陆生植物中 砷、硒等生命元素的含量和演化及其来源,推测了 晚二叠世陆生环境中砷、硒的含量和古环境特征。

## 2 材料和研究方法

### 2.1 采样的原则

作者对中国煤层中氟、砷等元素分布规律的研 究表明(雒昆利等,1994),煤中微量元素的含量 与含煤盆地所处的大地构造位置及聚煤盆地形成时 代密切相关。在不同的成煤时期,由于其天文、气 候、成煤原始植物和古地理条件等的差异,同一地 区不同时期形成的煤,即使是在同一矿区不同层位 的煤,其元素含量及分布规律也是不同的。处于同 一构造单元同一时代沉积的煤层在其成煤时期的古 构造、古地理、古环境和古气候以及成煤后所经历 的构造与变质历程等相近,同一聚煤盆地同一时代 的煤中氟、砷等含量相近 (Luo et al. 2004: Luo. 2005)。因此,尽管华北地台的不同地区实际可采 煤层较多、变化也比较大、但其元素含量分布还是 有规律可循的,如陕西渭北上石炭统的主采煤层 11#和 5#, 无论是在蒲白矿务局, 还是韩城矿务 局、铜川矿务局,其元素含量相近;山西西山矿务 局西铭矿的主采煤层是 8#和 9#. 其他几个煤矿的 主采煤层是 8#、9#和 11#; 山西阳朔安太堡主采煤 层是 9#和 11#, 其特点都是太原组底部的煤, 煤号 可能不同,但元素含量相近,煤中的元素含量随着 层位呈规律性变化。因此、以煤层时代和层序为单 位,采集几个具有代表性的煤层的煤样,探讨煤层 的元素含量和演化规律是可行的。即以煤层所处含 煤盆地的大地构造位置及形成时代为单位、来采集 样品和分析煤中元素含量和演化规律,应更有代表 性。

387

在华北不同煤矿采样时,作者在采集刻槽大样 的同时,挑选块煤中的镜煤条带,在实验室分别粉 碎分析;在西南地区煤矿采样时,在采集商品煤样 的同时,选择块状亮煤单独粉碎分析,通过比较亮 煤或镜煤与围岩及夹层 (煤矸石)中的元素含量 及其原煤和刻槽大样中的元素丰度的差异,推测成 煤植物中的元素含量,进一步探讨陆生环境中元素 的含量。

#### 2.2 研究思路

不同方式采集的煤样品有不同的意义和用途 (表 1),其中煤层刻槽大样是最能体现可采煤层总 体性质的样品;而镜煤条带是植物的木质纤维组织 经凝胶化作用转变而成的,其灰分的含量较低,有 机碳含量高,能体现成煤原始植物特征的部分;块 状亮煤相对于镜煤来说有一定的矿物质 (灰分), 但相对于煤层刻槽大样来说,灰分的含量较低,有 机碳含量高,也较能体现成煤原始植物的部分特 征;通过比较镜煤、亮煤或洗精煤中的元素含量, 与围岩及夹层 (煤矸石)的元素含量及其原煤和 刻槽大样中元素的含量并进行对比,探讨不同时 代、不同层位成煤古植物中元素的演化规律,通过 其与原煤、围岩元素变化规律的差异等分析,可进 一步推测陆生环境中的元素含量分布特征等。

#### 表 1 煤的分类及划分标准

Table 1 Types and criteria for classification of coals

煤的种类	划 分 标 准
煤	一种固体可燃有机岩,主要由植物遗体经生物化学作用、埋藏后再经地质作用转变而成
原煤	从矿井开采出来,没有经过筛 国先国选等加工程序的煤,一般有 20%或更多的矿物质即灰分
商品煤	作为商品出售的煤,大多为原煤
精煤	煤经精选 (干选或湿选 )后,降低了原煤的灰分、提高了煤有机质含量的产品
镜煤	光亮、均一,常具有内生裂隙的宏观煤岩成分,是植物的木质纤维组织经凝胶化作用转变而成
亮煤	次光亮、具微细层理的宏观煤岩成分,是植物的木质纤维组织经凝胶化作用转变而成,并掺入少量的矿物杂质
块煤	经简单筛选后剩下的大块有烟煤,筛选常用通过网目大小来规定最小尺寸的块度。通常块煤指从原煤或洗精煤筛选出的粒 度大于 13,mm的煤炭产品
煤层大样	也称刻槽大样或全煤层样,是按中华人民共和国国家标准 ——煤层煤样采取方法 (GB 48 2 - 1995)采集的样品,较能代 表整个煤层整体性质的样品
煤灰分	是指在规定条件下灼烧后剩下的不燃烧物质。灰分的组成一般认为是一些金属元素及其盐类
无烟煤	无烟煤为煤化程度最高的煤,含碳量最多,灰分不多,水分较少,发热量很高,可达 25 000~32 500 kJ/kg, 挥发分含量 一般低于 10%,其焦炭没有黏着性,着火和燃尽均比较困难,燃烧时无烟,火焰呈青蓝色
石煤	形成于早元古代和早古生代的一种沉积可燃有机岩。呈黑色或黑灰色。大多具有高灰、高硫、低发热量和硬度大的特点。 石煤是一种高变质的腐泥煤或藻煤,其成分除含有机碳外,还有氧化硅、氧化钙、少量的氧化铁、氧化铝和氧化镁等

#### 2.3 样品的来源

文中华北晚石炭世—二叠纪的煤样均为雒昆利 研究员 1990—2004年在华北各煤矿采集;重庆南 桐、山东平阴煤样为雒昆利研究员 2000—2004年 采集。云南昭通煤样为雒昆利研究员与镇雄、威信 两县科技局和防疫站工作人员于 2005年 6月至 7 月在镇雄、威信等地 3个煤矿采集。

#### 2.4 材料试剂

仪器:北京吉大小天鹅仪器有限公司生产的 AFS-820双道原子荧光光度计。

试剂: 植物标样 GSV-1, 岩石标样 GBW07102, 煤标样 GBW11122, 土壤标样 GSS-2、GSS-8及国 标土壤 (GB15618-199); 高纯硝酸、盐酸、高氯 酸等。

#### 2.5 样品处理和分析方法

样品的采集和制备:煤和煤矸石等均取自原产 地。除特殊说明外,所有样品均在 60 烘干后直 接粉碎,过 100目尼龙筛,装入磨口瓶或封口塑料 袋中保存。

本文样品的砷、硒含量主要由中国科学院地理科 学与资源研究所陆毅伦高工和李会杰博士分析,分析 采用 HCI-HNO<sub>3</sub> 混酸分解,然后用荧光法测定。

## 3 结果与分析

中国最主要的成煤期是晚古生代的石炭纪、二 叠纪和中生代的侏罗纪,其中石炭纪——二叠纪煤的 储量占中国煤炭储量的 57.85%,居第 1位,是中 国的主要动力用煤和民用煤。华北地台上石炭统— 下二叠统太原组和山西组煤的储量占中国煤总储量 的 38.1%;西南的贵州、云南、四川、重庆二叠 系乐平统龙潭组煤的储量占 7.5% (韩德馨, 1996;袁三畏, 1999)。

#### 3.1 华北地台上石炭统一下二叠统的煤

表 2是采自陕西韩城矿务局燎原煤矿,陕西铜 川矿务局象山矿,蒲白矿务局,山西西山矿务局西 铬矿等、安太堡矿务局的上石炭统和下二叠统主采 煤层的刻槽大样及对应的原煤、亮煤、煤矸石、黄 铁矿结核等样品的砷、硒含量及相关微量元素含量。 作者曾在 2005年对中国煤中砷的分布和华北地台煤 中砷进行过讨论 (Luo, 2005),但没有关注和讨论 过镜煤、亮煤和精煤等不同组分煤中砷的含量以及 与原煤、煤矸石等之间砷含量的差异。表 2中部分 样品在以前的文章 (Luo, 2005)中出现过,表 3是 陕西澄合矿区王庄上石炭统 10#和 5#煤原煤,以及 经过洗选后的 5#精煤以及块状亮煤的含砷量。表 4 是山东平阴煤矿的煤分析结果。

#### 表 2 陕西、山西部分煤矿上石炭统 —下二叠统煤、煤矸石和黄铁矿中的微量元素含量

 Table 2
 Trace element content in coal, coal gangue and pyritic in the Upper Carboniferous and Lower Permian in some coal mines of Shaanxi and Shanxi Provinces

地质		廿口姓氏	元素含量 /mg・kg <sup>-1</sup>								
年代	年代 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		Se	As	Р	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Cr
$P_1$		H2#煤(刻槽样)	4.78	2.21	1023	22.11	67.5	21.1	132	443	60
$\mathbf{P}_1$		H2#某 (镜煤)	2.18	0.63	316	264.6	15.8	37	187	53.9	74.2
$\mathbf{P}_1$		H3#某 (镜煤)	0.27	0.78	358	54.09	63.1	11.4	71.3	17.5	53.6
$\mathbf{P}_1$		H3#某(刻槽样)	0.75	1.37	110	4.13	28.2	18.2	94.6	29.7	25.8
$\mathbf{P}_1$		H3#煤 (镜煤)	3.04	0.86	391	27.51	24.6	27.3	47.5	27.5	85.4
$C_2$		X4#煤(风化煤大样)	5	2.03	1048	58.94	36.8	36.7	449	167	61.1
$C_2$		X4#煤(块状亮煤)	4.13	1.26	579	/	93.3	204	450	97.7	42.2
$C_2$	煤	PB5#煤(生产样)	3.77	2.58	925	74.77	29.9	13.1	371	87.9	70.5
$C_2$		X8#煤 (镜煤)	1.19	1.29	699	10.74	36.8	713	41.4	16	90.1
$C_2$		X9#煤(生产样)	5.26	4.24	701	20.62	43.1	1.14	147	20.7	101
$C_2$		H11#某(刻槽大样)	8.51	4.26	148	31.22	57.6	8.38	139	36.1	138
$C_2$		H11#煤(亮煤)	4.1	0.82	224	11	4.92	12.5	59.5	29.8	34.3
$C_2$		A11#煤(生产样)	10.1	2.09	696	9.56	51.6	9.08	92.2	17.1	43.9
$C_2$		T11#某 (混样)	8.41	2.82	763	25.22	100	25.8	59.5	18.1	71.6
/		平均含量	4.39	1.95	570.07	43.89	46.66	81.34	167.21	75.86	67.98
$\mathbf{P}_1$		H2#煤 (矸石)	3.19	1.34	6792	12.56	54	24.5	137	466	52
$\mathbf{P}_1$		H2#煤顶板(粘土岩)	0.86	2.2	637	70.75	53.1	82.8	128	544	95.7
$C_2$	煤	X8#煤夹矸(粘土岩)	13.5	0.6	1034	14.41	45.5	73.1	71.4	143	72.4
$C_2$	矸	X8#煤矸石 (硫磺层少)	1.88	2.92	4471	45.18	/	20.3	276	131	72.6
$C_2$	石	T11#煤夹矸(粘土岩)	0.81	0.72	562	10.93	5.48	10.1	25.1	10.9	58.7
$C_2$		H11#煤夹矸	2.06	2.67	324	19.74	25.9	210	73.8	218	3.75
/		平均含量	3.72	1.74	2303.33	28.93	36.80	70.13	118.55	252.15	59.19
$C_2$		5#煤黄铁矿夹矸	45.5	21.5	682	119.5	47.7	37.6	18.5	9.98	40.4
$C_2$		5#煤黄铁矿结核	81.3	108	224	519.3	438	111	80.4	59	136
$C_2$	黄	11#煤(黄铁矿结核)	95.6	59.8	668	161.4	55.8	44.2	33.8	32	165
$C_2$	铁	11#煤黄铁矿结核	0.34	86.5	158	279.5	19.1	29	15.8	94.4	46.1
$C_2$	矿	11#黄铁矿	78.3	77.1	1220	89.67	72.9	66	17.4	12.1	114
$C_2$		8#煤夹矸(有硫磺层)	130	59.3	210	49.25	132	61.7	42.8	46.2	161
/		平均含量	71.84	68.70	527.00	203.10	127.58	58.25	34.78	42.28	110.42

注:H—陕西韩城矿务局燎原煤矿;T—陕西铜川矿务局象山矿;PB—蒲白矿务局;X—山西西山矿务局;A—山西安太堡矿务局

表 3 陕西澄合煤矿石炭系原煤、精煤和亮煤中微量元素含量

Table 3 Trace element content in raw coal, washing coal and clarain of the Carboniferous in Chenghe Coal Mine, Shaanxi Province

林口州兵						元素	含量 /mg	$g \cdot kg^{-1}$						
样品性质	F	$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	$Al_2O_3$	$TiO_2$	Sr	Ba	As	Se
澄合 10#煤	54.01	0.012	1.983	0.058	0.965	0.003	0.059	0.094	5.123	0.296	56.5	12.89	10.980	
10#代庄	169.00	0.020	1.735	0.054	0.912	0.003	0.047	0.075	5.285	0.327	48.7	11.34	12.720	
澄合 5-劇槽大样	102.98	0.085	1.022	0.193	1.879	0.008	0.395	0.104	7.833	0.433	146.5	133.90	7.172	
澄合 5#精煤	52.13	0.089	0.320	0.068	0.149	0.001	0.415	0.079	3.317	0.161	358.8	88.79	2.513	
澄合 5#亮煤	75.21	0.130	0.780	0.169	1.808	0.004	0.142	0.117	8.248	0.388	364.3	139.20	1.661	

从表 2、表 3和表 4中可看出,华北聚煤区上 石炭统 —下二叠统的有机质含量高的镜煤和亮煤中 砷、硒含量较低,一般小于 5 mg/kg,镜煤和亮煤 的砷、硒含量小于煤层大样和矸石中的含量;总之 山西、陕西下二叠统煤的含砷量非常低,15个样 的砷平均含量为 1.95 mg/kg, 低于华北地台晚古 生代煤与中国煤炭平均含砷量 4.5~5 mg/kg (代 世峰等, 2003; 唐修义和黄文辉, 2004; Luo, 2005; 任德贻等, 2006)。澄合矿区王庄上石炭统 10年 5#煤原煤的含砷量较高, 但经过洗选后 5#精

389

#### 表 4 山东平阴煤矿上石炭统的煤和黄铁矿中的微量元素含量

Table 4 Trace element content in coal and pyrite of the Upper Carboniferous in Pingyin Coal M ine, Shandong Province

		元素含量 /mg·kg <sup>-1</sup>									
	样品性质	Se	As	Р	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Cr	Co
	P10#(生产样)	6.78	6.5	310	63	27.4	57	112	37.2	43.2	3.2
	P10#刻槽大样	7.30	5.1	49	175	29.2	19	233	33.7	45.9	3.0
	P10#抉样 (亮煤)	5.71	3.7	58	198	28.2	21	317	430.4	43.4	3.4
	P5#生产煤样	4.24	6.5	116	71	37.4	106	308	39.5	50.4	6.9
煤	P7#巷道样 (亮煤)	/	2.0	29	19	13.8	19	107	35.1	95.2	1.4
751	P9#巷道工作面	4.62	1.3	359	47	16.7	67	153	26.1	55.7	1.4
	P8#生产煤样	2.57	1.7	23	90	15.2	100	269	46.9	58.1	1.6
	P8#巷道工作面 (亮煤)	2.70	0.4	12	9	8.8	75	209	36.5	52.5	0.5
	平均含量	4.85	3.41	119.28	84.01	22.09	57.87	213.35	85.66	55.54	2.69
	GPg7#某夹矸	1.68	1.4	121	22	6.9	24	105	317.9	139.5	1.6
黄 铁 矿 <sup>PI</sup>	P10#黃铁矿	53.65	140.5	189	20	23.1	59	38	19.5	63.0	14.3
	P8#H巷道黄铁矿	36.49	15.6	152	311	11.5	337	477	22.5	68.8	10.5
	PHg5#8#10#开石厂黄铁矿	17.97	2.7	152	338	12.3	47	918	27.7	40.1	8.1
	PHm煤厂的黄铁矿夹矸	16.22	33.4	123	34	18.0	58	75	53.9	42.2	8.3
	平均含量	31.08	48.04	153.83	175.59	16.22	125.40	376.89	30.89	53.52	10.30

煤的砷含量比煤层大样的砷含量降低很多,仅是其 1/3左右,而从中选出的块煤中亮煤条带的含砷量 更低 (表 3)。山东平阴上石炭统煤的砷、硒含量 稍高,但镜煤中的砷、硒含量也小于煤层大样和生 产样中的砷含量。这些都表明华北地台上石炭统 — 下二叠统煤的原始物质 ——成煤的蕨类植物中的 砷、硒含量低,而且低于周围沉积环境和后期环境 中所带入的砷、硒含量。

华北黄铁矿结核等的砷、硒含量高,约是煤的 10~20倍(表 2和表 4),其成因另文阐述。

## 3.2 西南地区二叠系乐平统龙潭组煤的砷、 硒含量

西南云南、贵州、重庆和四川二叠系乐平统龙 潭组煤是中国南方的主要煤系地层,探明储量占中 国煤总储量 7.5%左右,是中国南方的主要民用煤 和动力煤。作者曾对昭通氟中毒区煤中砷、硒等元 素含量进行过讨论 (雒昆利等,2008),但没有关 注和讨论原煤、亮煤等不同组分煤中砷、硒等的含 量演化及古环境意义等。

昭通市是云南省煤炭资源最丰富的地区,其中 镇雄和威信两县,是上二叠统龙潭组无烟煤的主要 分布区。

云南省昭通市的商品煤、煤矸石、亮煤、黄铁 矿结核等的砷含量分析结果见表 5。

7

#### 表 5 云南昭通上二叠统龙潭组—下石炭统煤、 亮煤、煤矸石和黄铁矿结核中的砷和硒含量

Table 5 A rsenic and selenium content of coal, clarain, coal gangue and pyritic nodule of the Longtan Formation of Upper Permian coals and Lower Carboniferous

coals in Zhaotong	g, Yunnan	Province
-------------------	-----------	----------

野外 编号	样品性质	A s /mg • kg <sup>-1</sup>	Se /mg · kg <sup>-1</sup>
zmm	扎西 (威信 )河边煤矿 (混合样 ) C5	3.81	4.07
zmk	扎西 (威信 )河边煤矿 (块状亮煤 ) C5	5.52	3.71
zmg	扎西 (威信)煤矸石 C5	0.53	0.23
zmh	扎西 (威信)黄铁矿层 C5	39.48	7.54
mng	镇雄乌峰水问木纳湾煤矸石 C5	1.32	0.59
mnm	镇雄乌峰水问木纳湾亮煤 C5	8.92	2.39
wfm	镇雄乌峰垮山煤矿煤(商品煤)	3.80	1.96
wfg	镇雄乌峰垮山煤矿煤矸石	3.10	2.27
dlm	镇雄东塘房顶挂煤矿 (块状亮煤)C5	33.82	3.41
dlxm	镇雄东塘房顶挂煤矿(混合样) C5	16.74	3.11
dlg	镇雄东塘房顶挂煤矿矸石 C5	20.90	1.02
dlh	镇雄东塘房顶挂煤矿黄铁矿结 核	287.68	16.23
nm		1.62	2.74
tym l	昭通市用的峰堂煤和原煤 (大关 早石炭世煤 )	1.42	0.14

云南省昭通市上二叠统煤的含砷量变化较大, 既有低砷煤,也有高砷煤,但总体高于华北上石炭 统和下二叠统煤的砷含量,特别在有机质含量高的 亮煤中砷、硒含量较高,砷一般大于 5 mg/kg,还 有高达 89 mg/kg的高砷煤 (雒昆利等,2008)。同 时,亮煤中的砷、硒含量一般大于煤层大样和矸石 的含量,特别是镇雄上二叠统龙潭组亮煤的含砷量 非常高,这表明该区上二叠统煤的原始物质——成煤 的蕨类植物中的砷、硒含量可能高于后期环境中所 带入的砷、硒含量。

煤中的硒含量较低,约为 1.96~4.07 mg/kg。 煤矸石的砷、硒含量大大低于同层煤中的砷、硒含 量,也说明煤中硒主要来源于成煤植物中。

扎西 (威信)河边煤矿和镇雄乌峰水问木纳 湾煤矸石中的砷的含量较低,是亮煤砷含量的 1/7 ~1/10,说明研究区沉积环境中砷的含量可能较 低。因此,煤中的砷极有可能是因植物生长期间盆 地水体中砷、硒含量高而导致植物中砷、硒的含量 过高。黄铁矿结核中含砷量较高,其成因与当时的 古环境和后期的环境演化相关,将另文阐述。

表 6为贵州上二叠统龙潭组煤的砷、硒等元素 的含量。从表 6可知砷、硒含量也远远高于华北煤 的砷、硒含量。重庆南桐煤矿样品分析的全为煤层 大样 (表 7),没有分别对其中的矸石和亮煤单独 挑选分析,因此,无法对其进行对比讨论。但值得 注意的是重庆南桐煤矿煤的硒含量很高,特别是龙 潭组上部的 4#煤中硒含量高,是下部 6#的 2倍左 右,也远远高于华北煤中的硒含量。

表 6 贵州上二叠统龙潭组煤中的砷和硒等元素含量

Table 6 A rsenic and selenium content in coals of the LongtanFormation of Upper Permian in Guizhou Province

样品	样品		元	素含量,	/mg•kg	- 1	
编号	采集地	Cu	Zn	Sr	Ba	As	Se
5	织金	23.82	17.4	102.6	103.8	4.44	3.67
6	贵定	95.99	77.9	141.6	82.39	10.40	14.14
7	龙里	14.67	1.4	173.2	56.14	22.68	14.77

变质作用会使砷、硒逸散(刘俊英等, 1984),虽然上二叠统龙潭组煤在云南、贵州一带 以变质程度较高的低阶无烟煤为主,变质程度高于 华北上石炭统——二叠系煤,但是,西南上二叠统龙 潭组煤中砷、硒含量高,云南昭通煤砷平均

表 7 重庆上二叠统龙潭组煤的岬机硒含:
----------------------

391

Table 7A rsenic and selenium content in coals ofthe Longtan Formation of Upper Permian in Chongqing

样品编号	样品采集地点	$A s/mg \cdot kg^{-1}$	$\mathrm{Se/mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$
1	砚矿 6#	1.429	9.209
2	砚石台火车原煤	1.747	9.074
5	红岩月综合 6#	0.81	9.778
6	红岩 6#	2.71	6.414
7	红岩火车煤 (原煤)	0.102	9.205
8	南桐煤矿矸子	12.251	17.152
9	南桐煤矿 5#	4.718	14.676
10	砚矿 4#	0.774	19.436

8.84 mg/kg, 贵州煤砷平均 13.50 mg/kg, 高于华 北上石炭统和下二叠统煤的砷、硒含量(山西、 陕西平均 1.95 mg/kg), 特别是有机质含量高的亮 煤中砷、硒的含量远远高于华北相同地层原煤和精 煤的砷、硒含量, 也高于西南下石炭统煤中的砷、 硒含量。而且在含有机质较高的亮煤中砷含量更 高, 亮煤中发现含砷量 89.09 mg/kg的高砷煤(雒 昆利等, 2008)。重庆贵州煤中硒含量较高, 远远 高于华北上石炭统和下二叠统煤的硒含量。这些都 表明, 伴随着二叠纪乐平世陆生动物的大灭绝, 西 南二叠纪晚期陆生环境或泥炭沼泽中可溶性砷、硒 含量明显增加, 陆生环境恶化。

通过比较 As Se在亮煤和镜煤中的含量与围 岩 (煤矸石)中的含量,发现西南上二叠统的有 机质含量高的亮煤的砷、硒含量较高,一般大于 5 mg/kg,亮煤中的砷、硒含量一般大于煤层大样 和矸石的含量,这表明上二叠统煤的原始物质—— 成煤的蕨类植物中的砷、硒含量可能高于后期环境 中所带入的砷、硒含量。特别是镇雄上二叠统煤的 含砷量非常高,证明西南二叠纪末陆生环境或泥炭 沼泽中可溶性砷、硒含量明显增加。

砷在西南二叠系乐平统龙潭组亮煤中的含量明 显高于华北上石炭统—下二叠统的亮煤和镜煤的含 量,同时也高于含灰分较高的原煤和生产煤样中的 含量,也高于煤矸石中的砷、硒含量。植物中的砷, 特别是蕨类植物中的砷可以有效地指示环境中,特 别是土壤中砷的含量(陈同斌等,2002)。因而可能 指示在二叠纪乐平世,陆生环境中(或成煤沼泽 中),可溶性砷的含量明显高于华北晚石炭世—早二 叠世的陆生环境或成煤沼泽中砷的含量。同时,在 大关采集的2个下石炭统煤样中,其砷含量明显小 于二叠系乐平统龙潭组煤的砷含量。这些都表明, 在 260.4,Ma年前的中二叠世末期至 251.4,Ma年前 的乐平世末期陆生动物的两幕集群灭绝事件期间, 陆生动物的食物——陆生植物中有毒、有害元素砷、 硒含量明显增加,说明西南二叠纪乐平世陆生环境 或泥炭沼泽中可溶性砷、硒含量明显增加,陆生环 境恶化。

## 4 讨论

按中国氟砷专业委员会推荐标准,煤砷含量高 于 45 mg/kg为高砷煤。中国大部分煤,特别是储 量占中国煤整体储量 90%以上的华北和西北地区 煤的平均含砷量为 5 mg/kg左右 (Ren *et al*, 1999;代世峰等,2003;唐修义和黄文辉,2004; 任德贻等,2006)。在陕南大巴山的砷中毒地区, 石煤的砷含量超过 30 mg/kg (Luo,2005),但石 煤的储量没有计入中国煤储量。因而,作者认为, 对石炭纪——二叠纪及以后成煤植物为高等植物的腐 植煤来说,当煤中砷含量高于 10 mg/kg时应为高 砷煤,当砷含量高于 30 mg/kg时为特高砷煤。

W illiam s测定过生长在美国各种土壤上的不同 植物,发现在玉米叶中砷的最高含量达到 10 mg/kg, 在甜菜根中为 1.3 mg/kg,但大多数植物中砷含量 都在 0. n mg/kg (刘英俊等, 1984)。

Warren的研究证明,加拿大大不列颠哥伦比 亚矿区的土壤上生长的纵树,其茎和叶的含砷量达 7~10 000 mg/kg,而在非矿区的土壤上生长的纵 树,其茎和叶的含砷量都在 1 mg/kg之下。植物中 的砷含量可以有效地指示环境 (特别是土壤)中 砷的含量。

在紫阳富硒区的不同岩石和土壤含硒量的背景值 下,玉米中的含硒量为 0.06~6.6 mg/kg, 相差 100倍 左右,表明玉米中的硒含量可以有效地指示环境中, 特别是基岩和土壤中硒的含量 (雒昆利, 1995)。

1999年,中国科学院地理科学与资源研究所 陈同斌等在中国境内首次发现蜈蚣草能够从土壤中 大量富集砷并把砷转移到植株的地上部分,他们发 现蜈蚣草对砷具有很强的超富集功能,其叶片含砷 量高达 8‰,大大超过植物体内的氮、磷养分含 量。同时,在含砷 9 mg/kg的正常土壤中,蜈蚣草 地下部分和地上部分对砷的生物富集系数分别高达 71和 80 (陈同斌等, 2002)。陈同斌等发现这种 超富集植物能够忍受含砷量为 3%的高污染环境。

现代研究证明, 蜈蚣草等蕨类植物对砷、硒具 有很强的富集作用, 砷、硒等更易在植物的茎和叶 中富集。因此, 以蕨类植物的茎叶为母本的晚古生 代煤中砷、硒的含量水平, 更能反映当时环境和土 壤中砷、硒的含量水平。

西南上二叠统龙潭组主采煤层中的砷、硒含 量,远远高于华北上石炭统和下二叠统煤的砷、硒 含量,而且西南上二叠统龙潭组大多数的灰分低 的、有机组分高的亮煤中砷、硒含量高于同煤层原 煤的砷、硒含量,而华北上石炭统一下二叠统的灰 分低的、有机组分高的亮煤与同煤层原煤的砷、硒 含量的关系与西南上二叠统的相反,说明西南晚二 叠世成煤蕨类植物中的砷、硒来源与煤的有机组分 有关,西南晚二叠世成煤蕨类植物中的砷、硒含量 高于早二叠世和晚石炭世蕨类植物中的砷、硒含 量;说明伴随着 260.4~253.8,Ma年前的二叠纪 第一幕陆生生物集群灭绝事件,西南地区陆生蕨类 植物中的砷、硒含量增高,即晚二叠世陆生环境中 的砷、硒含量增高。

硒、砷是一组与生命和人体健康关系非常密切 的典型微量生命元素、也是典型的生物制约元素、 其缺乏和过量,都会造成生物和人体的损害、死亡 或者 DNA 变异 (Singh et al, 1988; 杨光圻, 1990; 余日安和陈学敏, 1998; Bemstam and Nriagu, 2000; 陈军等, 2000; 段志刚和李学明, 2000; 张爱华等, 2003)。砷中毒症和硒中毒症以 及硒缺乏引起的克山病、大骨节病等,都是由于环 境中砷、硒的过量或缺乏而造成的严重的环境地球 化学性疾病。大量职业性砷暴露、饮水中和燃煤型 环境中砷暴露的流行病学资料证明,无机砷化合物 与人类癌症有关,而近年来细胞分子生物学的研究 证明,过量的硒、砷、氟等元素可致生物染色体畸 变、DNA损伤 (Singh et al, 1988; 余日安和陈学 敏, 1998; Bernstam and Nriagu, 2000; 陈军等, 2000; 段志刚和李学明, 2000; 张爱华等, 2003)。

砷、硒是火山喷气的主要元素 (刘英俊等, 1984),中二叠世晚期 (瓜达卢普世的晚期)到乐 平世早期西南大面积的峨眉山火山活动给西南沉积 盆地带来了大量的砷和硒,而在峨眉山玄武岩喷溢 之后在以该玄武岩为基底发育的龙潭含煤盆地中, 盆地水不断溶解下伏玄武岩中的砷和硒,或受同期 也有火山喷发等影响,使盆地和陆地环境(古土 壤)中有更多的砷和硒,陆生植物中砷、硒含量 增高,陆生动物长期摄入这些高砷、高硒植物,重 者可能造成死亡,轻者可能造成生物染色体畸变、 DNA损伤,进而引起生物变异。

因此,伴随着陆生环境中砷、硒含量增高,陆 生植物中砷、硒的增加,造成晚二叠世食草陆生生 物的慢性中毒或基因变异,这可能也是造成原有陆 生生物属种绝灭的原因之一。总之,这个问题还需 进一步的研究。

致谢 衷心感谢昭通市科技局,镇雄县、威信 县科技局和卫生防疫站的全体工作人员,以及当地 老百姓对作者采样工作的大力支持和配合,感谢冯 福建高工在购置仪器和样品分析等工作中给予的无 私帮助。

#### 参考文献

- 陈军,陈学敏,杨克敌. 2000. 硒、锌对氟致大脑神经细胞 DNA 损伤 影响 [J]. 卫生研究, 29: 216 - 217.
- 陈同斌,韦朝阳,黄泽春,等. 2002 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷 的富集特征 [J]. 科学通报,47(3):207-210.
- 代世峰,任德贻,李生盛,等. 2003. 华北地台晚古生代煤中微量元 素及 As的分布 [J]. 中国矿业大学学报,32(2):111-114.
- 段志刚,李学明. 2000. 砷对小鼠骨髓细胞 DNA 的损伤作用 [J]. 卫 生毒理学杂志, 14(1): 29 - 31.
- 冯增昭,何幼斌,昊胜和,等. 1991. 中、下扬子地区二叠纪岩相古地 理 [M]. 北京:地质出版社.
- 韩德馨. 1996. 中国煤岩学 [M]. 江苏徐州:中国矿业大学出版社, 240-263.
- 金玉 ↔,尚庆华,侯静鹏,等. 2000.中国地层典 ·二叠系 [M]. 北京: 地质出版社,1-92
- 李玉成,周忠泽. 2002 华南二叠纪末缺氧海水中有毒气体与生物 集群绝灭 [J]. 地质地球化学,30(1):57-63.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 1984. 元素地球化学 [M]. 北京:科学 出版社,326-331.
- 雒昆利. 1995. 陕西安康南部富硒作物分析 [J]. 自然资源, (2): 68 72
- 雒昆利,陈德岭,葛岭梅,等. 1994.陕西省古生界黑色岩系及煤系伴 生矿产和伴生元素 [M].陕西西安:西北大学出版社,36-46.
- 雒昆利,李会杰,陈同斌,等. 2008 云南昭通氟中毒区煤、烘烤粮食、黏土 和饮用水中砷、硒、汞的含量 [J]. 煤炭学报,(3):23-27.
- 任德贻,赵峰华,代世峰,等. 2006. 煤的微量元素地球化学 [M]. 北京:科学出版社, 128 135.
- 邵龙义,鲁静, Tim Jones,等. 2006. 桂中晚二叠世碳酸盐岩型煤系高有机硫煤的矿物学和地球化学研究 [J]. 煤炭学报,31(6):770-775.
- 唐修义,黄文辉. 2004. 中国煤中微量元素 [M]. 北京:商务出版社, 54-280.
- 童金南. 2001. 二叠系 三叠系界线层型及重大事件 [J]. 地球科

学 — 中国地质大学学报,26(5):446-448.

杨光圻. 1990. 我国硒缺乏和硒过多及地方病预防 [J]. 中国地方病 防治杂志,5(5):266-268

393

- 杨遵仪,吴顺宝,殷鸿福,等. 1991. 华南二叠—三叠纪过渡时期地 质事件 [M]. 北京:地质出版社.
- 殷鸿福,黄思骥,张克信,等. 1989. 华南二叠—三叠纪之交的火山 活动及其对生物灭绝的影响 [J]. 地质学报,62(2):169-181.
- 余日安,陈学敏. 1998. 硒对大鼠肝细胞 DNA损伤的研究 [J]. 环境 与健康杂志,15(5):193-197.
- 袁三畏. 1999. 中国煤质论评 [M]. 北京:煤炭工业出版社.
- 张爱华,洪峰,黄晓欣,等. 2003. 燃煤型砷中毒患者遗传损伤及癌 变机理[J]. 中国地方病学杂志,22(1):12-15.
- 郑笑梅. 2000. 物种绝灭 [J]. 国外科技动态, (5): 6-8.
- 中国煤炭地质总局. 2001. 中国聚煤作用系统分析 [M]. 北京:中国 矿业大学出版社, 26 - 145.

#### References

- Berner R. 2002. Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling [J]. Pans, 99(7): 4 172 - 4 177.
- Bemstam L, Nriagu J. 2000. Molecular aspects of arsenic stress [J]. Toxicol Environ Health, Part B 3: 293 - 322.
- Chen Jun, Chen Xuemin, Yang Kedi 2000. Effects of selenium and zinc on the DNA damage caused by fluoride in pallium neural cells of rats[J]. Journal of Hygiene Research, 29: 216 217 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tongbin, Wei Chaoyang, Huang Zechun, *et al* 2002. A rsenic Hyperaccumulator plant-Pteris vittata and the Enrichment Characters of A rsenic in it[J]. Chinese Science Bulletin, 47(3): 207 210 (in Chinese with English abstract).
- China Coal-geology Bureau 2001. System's Analysis of China Coal forming Process[M]. Beijing: Publishing House of China University of Mining and Technology, 26 - 145 (in Chinese with English abstract).
- Clark D L, Wang C Y, Orth C J, et al 1986 Conodont surval and low iridium abundance across the Permian-Triassic boundary in South China [J]. Science, 233: 984 - 986
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Sengsheng, et al 2003 Concentrations of minor elements and regional distribution of arsenic in Late Paleozoic Coals from North China Platform [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 32(2): 111 - 114 (in Chinese with English abstract).
- Dai S F, Ren D Y, Hou X Q, et al 2003. Geochemical and mineralogical anomalies of the Late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin [J]. International Journal of Coal Geology, 55: 117 - 138.
- Dai S F, Ren D Y, Tang Y G, et al 2005 Concentration and distribution of elements in Late Permian coal from western Guizhou Province, China [J]. International Journal of Coal Geology, 61 (1 2): 119 137.
- Duan Zhigang, Li Xueming 2000 DNA damage in mice bone marrow cells induced by arsenic[J]. Journal of Health Toxicology, 14(1): 29 - 31 (in Chinese with English abstract).
- Erwin D H. 1989. The end-Permian mass extinction: W hat really happened and did it matter? [J]. Trend in Evolution and Ecology, 4(8): 225 - 229.

- Envin D H. 1994. The Permo-Triassic extinction [J]. Nature, 367: 231 236
- Feng Zengzhao, He Youbin, Wu Shenghe, et al 1993. Listhofacies Paleogeography of Permian Middle and Lower Yangtze Region [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 11(3): 12 - 24 (in Chinese with English abstract).
- Han Dexin 1996. China Anthracology[M]. Jiangsu Xuzhou: Publishing House of China University of Mining and Technology, 240 - 263 (in Chinese).
- Holser W T, SchonlaubH-P, Attrep M, et al 1989. Aunique geochemical record at the Permian/Triassic boundary[J]. Nature, 337: 39 - 44.
- Huey R B, Ward P D. 2005. Hypoxia, global warming and terrestrial late Permian extinctions [J]. Science, 308: 398 - 400.
- Jin Y G, W ang Y, W ang W, et al 2000. Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic boundary in South China [J]. Science, 289 (21): 432 - 436.
- Jin Yuxuan, Shang Qinghua, Hou Jingpeng, et al 2000. Chinese Stratigraphic Lexicon———Permian [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1 - 92 (in Chinese).
- Knoll A H, Bambach R H, Canfield D E, et al 1996 Comparative Earth history and late Permian mass extinction [J]. Science, 273, 26: 452 - 457.
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al 1984. Geochemistry of Element[M]. Beijing: Science Press, 326 - 331 (in Chinese).
- Luo Kunli, Chen Deling, Ge Lingnei, *et al* 1994. A Companied and Associated Ores of the Paleozoic B lack Shale and Coal, Shaanxi Province, China [M]. Shaanxi Xi'an: Northwest University Press, 36 46 (in Chinese).
- Luo Kunli, Qiu Xiaoping 1995. Analysis on selenium-rich crops in ankang District, Shaanxi: The case of Ziyang County[J]. Natural Resource, (2): 68 - 72 (in Chinese with English abstract).
- Luo Kunli, Ren Deyi, Xu Lirong, *et al* 2004. Fluorine content and distribution pattern in Chinese Coals[J]. International Journal of Coal Geology, 57 (2) : 143 - 149.
- Luo Kunli, Li Huijie, Chen Tongbin, et al 2008 Content of arsenic, selenium, mercury in the coal, food, vlay and drinking water in the Zhaotong Fluorosis Area, eastern Yunnan Province [J]. Journal of China Coal Society, (3): 23 - 27 (in Chinese with English abstract).
- Luo KL. 2005. A rsenic content and distribution pattern in Chinese coals [J]. Toxicol Environ Health Part B, 87 (4): 427 - 438.
- Li Yucheng, Zhou Zhongze 2002 Massive dissociation of GAS hydrate during oceanic anoxia as a cause of mass extinction at the end of Permian[J]. Geology-Geochemistry, 30(1): 57 - 63.
- Nielsen J K, Shen Yanan 2004. Evidence for sulfidic deep water during the Late Permian in the east Greenland basin [J]. Geology, 32: 1 037 - 1 040.
- Raup D.M. 1979. Size of the permo-Triassic bottleneck and its evolutionary implications[J]. Science, 206: 217 - 218.
- Ren D Y, Zhao F H, Wang Y Q, et al 1999. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals [J]. International Journal of Coal Geology, 40: 109 - 118.
- Ren Deyi, Zhao Fenghua, Dai Shifeng, *et al* 2006 Geochemistry of Trace Element in Coal[M]. Beijing Science Press, 128 - 135 (in Chinese).
- Renne P R, Zhao Zichao, Richards M A, et al 1995. Synchrony and

causal relations between Permian/Triassic boundry crises and Siberian flood volcanism [J]. Science, 269: 1413 - 1416.

- Retallack G J. 1995. Permian-Triassic life crisis on land [J]. Science, 267: 77 80.
- Retallack G J, Metzger C A, Greaver T, *et al* 2006. Middle Late Permian mass extinction on land [J]. Geological Society of America Bulletin, 118 (11): 1 398 - 1 411.
- Shao Longyi, Lu Jing, Tim Jones, et al 2006. Mineralogy and geochemistry of the high-organic sulphur coals from the carbonate coal measures of the Late Permian in central Guangxi [J]. Journal of China Coal Society, 31 (6): 770 - 775 (in Chinese with English abstract).
- Singh N P, Mccoy M T, Tice R R. 1988. A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells[J]. Exp Cell Res, 175: 184 - 191.
- Tang Xiuyi, Huang Wenhui 2004. Trace Element in Chinese Coals [M]. Beijing: Commerce and Trade Press, 54 - 280 (in Chinese with English abstract).
- Tong Jinnan 2001. Boundary stratotype and significant event of Permian-Triassic system [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 26(5): 446 - 448 (in Chinese with English abstract).
- Wignall P B, Richard J T. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction [J]. Science, 272: 1 155 - 1 158.
- Yang Guangqi 1990 A Proposal for the prevention of Se-related diseases on a comprehensive consideration [J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 5(5):266 - 268 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zunyi, Wu Shunbao, Yin Hongfu, et al 1991. Geologic Events during Transition Period of Permian-Triassic Ages in South China [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Yin Hongfu, Huang Siji, Zhang Kexin, et al 1989. Volcanism at the Permian-Triassic boundary in South China and its effects on mass extinction [J]. Acta Geologica Sinica, 62 (2): 169 - 181 (in Chinese with English abstract).
- Yin H F, Zhang K X, Tong J N, et al 2001. The global stratotype section and point (GSSP) of the Permian-Triassic boundary [J]. Episodes, 24: 102 - 114.
- Yu Ri'an, Chen Xuemin 1998. The effect of selenium on DNA damage in rat liver cells[J]. Journal of Environment and Health, 15(5): 193 197 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Sanwei 1999. Comment on Chinese Coal Quality [M]. Beijing: Coal Industry Publishing House (in Chinese).
- Zhang A ihua, Hong Feng, Huang Xiaoxin, et al 2003. Study on mechanism of carcinogenic effect and genetic damage of arsenism caused by burning coal pollution [J]. Chinese Journal of Endemiology, 22(1):12 15(in Chinese with English abstract).
- Zheng Xiaomei 2000 Extinction of species [J]. The Latest Developments in Foreign Technology, (5): 6 8 (in Chinese with English abstract).
- Zhou L, Kyte F T. 1988. The Permian-Triassic boundary event A geochemical study of three Chinese sections [J]. Earth Planet Sci Lett, 90: 411 - 421.

(责任编辑 郑秀娟)