

煤中微量元素研究现状

孔洪亮¹, 曾荣树¹, 庄新国²

(1. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029; 2. 中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 煤中微量元素是世界洁净煤研究的热点; 煤中微量元素的研究对于正确评价微量元素, 预防煤中有毒有害元素对环境的影响, 保护生态和人类生存的环境具有重要的理论指导意义和现实意义。本文详细介绍了国内外煤中微量元素的研究进展, 微量元素的分布规律、赋存状态及研究方法, 并将其研究内容概括为基础理论研究和应用研究两个方面, 详细介绍了研究方法(直接方法和间接方法), 提出了今后研究的主要方向。

关 键 词: 微量元素; 煤; 赋存状态; 研究方法

中图分类号: P618.11 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2002)02-0124-06

煤炭是我国的主要能源, 煤中的微量元素尤其是有毒元素对环境与人类的健康有重大影响。煤在开采、洗选、贮藏、运输过程中均会对环境产生影响, 其中煤燃烧所造成的影响最为严重。煤燃烧除产生大量的 SO_x 、 NO_x 等气体污染环境外, 微量元素也会发生再分配、迁移转化进入环境。因此, 研究煤中微量元素的分布规律、赋存状态、聚集模式以及选择恰当的分析方法, 对正确评价微量元素, 预防煤中有毒有害元素对环境的不良影响、保护生态环境具有重要的理论指导意义和现实意义。

1 国内、外研究历史与现状

1.1 概况

煤中常量元素(如 Si、Ca、Mg、S、P、Ti、Na、K)以外的小于 1% 的元素称为微量元素; 几乎包括了元素周期表中的所有元素, 达 84 种以上^[1]。Pech^[2] 将其分为六类:

I 类: As、B、Cd、Hg、Mo、Pb、Se;

II 类: Cr、Cu、F、Ni、V、Zn;

III 类: Ba、Br、Cl、Co、Ge、Li、Mn、Sr;

IV 类: Po、Ra、Rn、Th、U;

V 类: Ag、Be、Sn、Tl;

VI 类: 除上述 5 类外的其余微量元素。

微量元素中有些(如 Sr、Ba、B 等)具有成煤环境的指相意义, 有些(如 W、Co、Zn 等)在煤的利用和转化过程中起催化剂作用, 有些(如 As、F、Cd 等)具有毒性, 在煤的开采和加工利用过程中对环境产生影响。

1.2 国外研究历史与现状

从 20 世纪 60 年代起, 国外开始研究煤中微量元素, 探讨某些有害元素和放射性元素的存在状态及其对环境的影响。近 20 年来又开始通过粉煤灰来研究微量元素的浓度与环境的关系^[3,4], 80 年代以来随着分析测试技术的发展, 广泛研究了煤中微量元素(包括毒性、放射性与腐蚀性元素)的分布赋存规律及其在利用过程中的转化途径。V. Valkovič^[5] 总结了煤中伴生元素的丰度、赋存规律、测试方法及煤燃烧过程中伴生元素的迁移转化规律与回收利用途径; D. J. Swaine^[6] 研究了二叠纪煤中的微量元素; R. Meij 等^[7] 深入探讨了工业用炉中飞灰与微量元素特征; J. A. Minkin^[8] 研究了煤中黄铁矿中的砷与铈的微观特征; F. Goodarzi^[9] 研究了煤中元素分布; J. A. Solari^[10] 总结了煤中微量元素的分布模式, M. J. Dudas^[11] 研究了淋滤实验和迁移转化; Bouska 在《煤地球化学》中对植物中元素组成、煤中伴生元素组成、现代沼泽中矿物及煤中矿物、煤的化

学结构等的研究成果进行了系统的总结。此外,还深入探讨了含煤建造的含矿性和各种地球化学障(吸附障、氧化障、还原障、硫化氢障、碳酸障和热动力地球化学障)的成矿作用与成矿类型。

20 世纪 90 年代由于先进测试技术扫描电子显微镜+能谱、波谱分析,电子探针微区分析,高分辨透射电子显微镜+能谱分析,X 射线吸收精细结构分析等的广泛使用,促进了煤中微量元素赋存状态的研究。先后出版了许多专著,如 D. J. Swaine^[12] 的《煤中微量元素》,Keefer 等的《煤及燃煤产物中的微量元素》(1993),1993 年《燃料》杂志组织的“煤利用及其环境影响”的国际会议文集,1994 年美国能源部《高硫煤燃烧残渣处理》的出版,同年《燃料加工工艺》杂志出版了“煤及其燃烧产物中的微量元素”专辑,讨论煤及其燃烧产物中微量元素的赋存状态与分布及在利用过程中的转移问题,1995 年组织的“化石燃料加工中的灰化学”专辑中,讨论了煤中矿物质、有害元素在煤利用过程中的成灰机制及其对环境的影响;D. J. Swaine 与 F. Goodarzi^[13] 撰著了《煤中微量元素的环境效应》,《国际煤地质学》杂志上发表了大量有关煤中微量元素的文章,并于 1999 年刊发了“煤地球化学及其对环境和人类健康的影响”专辑;D. J. Swaine^[14] 研究了煤中微量元素及其在燃烧过程中的分布,A. Filippidis^[48] 分析了三种褐煤混合物中的微量元素成分、赋存状态,X. Querol 对高硫焦煤中的微量元素进行了测试,Y. Christainis^[5] 总结了影响微量元素聚集的地质因素,L. E. Eary^[18]、Finkelmann^[19] 与 X. Querol^[20] 等人对煤中微量元素的迁移转化及燃烧过程中毒害微量元素对环境的影响进行了深入的研究.Thomas Gentzis^[21] 研究了加拿大煤中微量元素的地球化学.Kay L. Laban^[22] 采用连续微波溶解操作讨论了煤中次要元素和微量元素的相关性.LY Kizilshstein^[70] 等研究了顿涅茨盆地煤中的生态有害元素.Dalway J. Swaine^[24] 讨论了煤中的微量元素,尤其是 Hg 对环境的影响.A. Alastuey^[25] 等探讨了西班牙煤中微量元素的地球化学,指出具有硫化物亲和性的元素有 As、Co、Cd、Cu、Ni、Sb、Tl 与 Zn;具铝硅酸盐亲和性的元素有 K、Ti、B、Co、Cr、Cs、Cu、Ga、Hf、Li、Nb、Rb、Sn、Ta、Th、V、Zr 与 LREE;具碳酸盐亲和性的元素有 Ca、Mg、Mn、B;具有有机亲和性的

元素为 B。Bouska 与 Pesek^[26,27] 出版了《世界褐煤中元素的分布及与北波希米亚及索高劳夫盆地褐煤的比较》和《煤中化学元素的可能赋存状态》。许多国际会议(如 1996 年、2000 年第 30 和 31 届国际地质大会和每年的国际匹茨堡煤炭年会等)都设有煤中有害微量元素地球化学及其环境影响的专题。

1.3 国内研究现状

我国对煤中微量元素的研究始于 20 世纪 70 年代末期,主要集中在煤的燃烧产物(灰渣、灰及烟尘)对环境的影响方面。80 年代,孙景信^[28] 通过实验发现卤族元素(Cl、Br 和 I)和 S、Se 等在燃烧时几乎全部挥发掉,仅有 0~25% 留在煤灰中;少数元素如 Cs、K 和 V 则部分挥发;而绝大部分元素几乎全部被保留在煤灰中。许琪^[29] 通过对若干火力发电厂的研究,提出了燃煤过程中微量元素入侵环境的“动态序列模型”;杨绍晋与钱琴芳^[30] 研究了火力发电厂燃煤过程中元素在各产物中的分布,依分布特征将元素分为三类;陈冰如等^[31] 探讨了我国 107 个煤矿中微量元素的浓度,给出了煤矿样品中微量元素的第一批系统的数据;李文华^[32] 初步分析了浙江湖州黄芝山煤在燃烧过程中 F 的动态变化;黄彩海^[33] (1989)测试了粉煤灰中 F 污染的地下水。

进入 20 世纪最后十年,煤中微量元素的研究得到进一步重视,先后有一大批学者取得了一些突破性进展。许琪^[34,35] 系统研究了煤中伴生元素分布类型、聚集与扩散模式。王运泉^[36] 对煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤实验研究,建立了元素的淋滤强度数学模型。周义平^[37,38] 详细研究了煤中汞、砷的分布、成因类型及赋存状态。王起超^[39,40] 分析了灰渣中微量元素的分析规律,重点是 Hg 元素。赵峰华^[41] 对煤中有害微量元素进行了详尽的研究,分析了燃煤产物中某些有害微量元素入侵水环境的机制,提出了微量元素富集的 5 种成因类型:陆源富集型、沉积-生物作用富集型、岩浆-热液作用富集型、深大断裂富集型及地下水作用富集型。康西栋^[42] 等讨论了华北晚古生代煤中有机硫的赋存状态及其成因关系;丁振华等^[43] 研究了黔西南高砷煤中砷的存在形式。黄文辉等^[44-46] 讨论了华北地区晚古生代煤中的稀土元素地球化学特征和煤中微量元素地球化学特征,指出高硫煤中有害物质主要来自黄铁

矿, As 与 Fe 存在相关关系, As 主要赋存在 Fe 和 Cu 的硫化物中; 在整个华北地区, 稀土元素总量平均值为 56×10^{-6} , 为正常水平, 其总量与煤的灰分产率成正相关关系。任德勋^[47~49]研究了不同聚煤期中微量元素的丰度、稀土元素的分布特征, 燃煤产物中微量元素的分布特征及其淋滤行为。张军营^[50]探讨了煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制, 系统分析了煤中潜在毒害微量元素富集机理, 指出围岩及深部物源是潜在毒害微量元素的主要来源, 水热流体及有机热流体是其载体, 深大断裂、与之相连的正大断层及与之交割的背斜、复背斜中裂隙、节理等为迁移的通道, 指出脱硫剂对煤中 As 和 Se 的污染性有明显的抑制作用。曾荣树^[51,52]讨论了贵州六盘水煤质特征及鲁西含煤区中部煤的煤质特征, 指出煤中 Mn、Ca、Ti、Fe、和 Al 具有明显的亲无机性, Br 和 Cl 具明显的亲有机性, Br 和锆质组关系比较密切, 而 Cl 与壳值组关系比较密切。汤达祯等^[53]总结了华北晚古生代成煤沼泽微环境与煤中硫的成因关系, 受海水影响的煤中, 硫聚集时间跨度大, 硫同位素分布发散, 煤的含硫量高, 受淡水影响的煤, 硫的聚集主要发生在同生、准同生阶段和早期成岩阶段, 硫的含量低且以有机硫为主。庄新国^[54~56]研究了煤中硫和微量元素的丰度、分布、富集规律和地质控制因素, 通过对 3 种不同类型盆地煤中微量元素差异的对比, 指出泥炭形成时的沉积环境、泥炭沼泽相及盆地的物源区是产生差异的主要因素。孔洪亮等^[57]对辽宁北票地区煤中微量元素的研究发现, 煤中的 Cr、Co、Ni、As、Sr、Y、Zr、Ba、Ta、Sc 十分富集, Sn、U 则属一般富集, 而其它元素如 Be、Ti、V、Cu、Zn、Rb、Nb、Cd、Sb、Cs、Bi、U 与世界平均值差不多, 这种差异可能主要与聚煤区域的地球化学背景有关。

归纳起来, 当前国内外研究主要集中在以下几方面: 基础理论集中于研究煤中微量元素的分布规律、赋存状态, 进而探讨其迁移富集规律、控制因素。应用方面主要探讨元素的指相意义、元素的工业利用价值及回收途径、有害有毒元素入侵环境的机制及对环境的污染。

2 煤中微量元素赋存状态及研究方法

煤中微量元素的赋存状态多种多样, 既可参与到煤的结构中去, 也可呈吸附态或单矿物出现。学者指出, 微量元素与煤的结合形式有金属有机化合物、络合物、螯合物或吸附态 4 种形式。Swaine (1990) 提出煤中微量元素赋存状态模式: 呈有机化合态的微量元素主要是与煤中羧基 ($-\text{COOH}$)、羟基 ($-\text{OH}$)、巯基 ($-\text{SH}$)、氨基 ($-\text{NH}$) 等结合。

微量元素在煤中的存在形式, 以美国弗吉尼亚南部诺尔顿地区 63 个煤样^[58]为例, 其中有 20 种元素 (包括碳、硫和微量元素) 的聚集取决于以下因素: 被有机质和氢氧化铁吸附、直接包含在有机质成分中、与各种形态的硫有关、被粘土矿物吸附, 以及直接包含在粘土矿物成分中。

煤中可与有机质形成络合物的元素有: Ge、V (正 3 价、正 4 价)、Y、Mo、Cu (正 1 价、正 2 价)、Sn (正 2 价、正 4 价)、La 与 Zn。络合物的形成及其稳定性取决于元素的下列性质: 1) 离子大小和离子电荷的大小 (离子小, 电荷大的元素能形成较稳定的络合物); 2) 化合键的形成和配位数 (离子配位数大的络合物稳定, 且形成较多的共价键); 3) 对氮与氧、硫亲和性的比较 (与氮的亲合性越大, 络合物越稳定)。

煤中某些微量元素还与煤化程度有关。在煤化过程中一部分与有机质牢固结合, 一部分则脱离有机质形成单独的矿物质, 或者被地下水溶解而离开煤层; 有些元素则可能随地下水或热液进入煤层。如对原苏联卡拉干达盆地煤的研究表明, 从气煤到焦煤, 煤中 Ge、Be、Mo、Co、Ni、Cu、Zn 等含量均有所下降。煤中某些微量元素的富集还与不同的煤岩组分有关。如 Ge 富集在镜质组中是普遍现象。

煤中微量元素赋存状态的研究方法^[59]很多, 可分为间接方法和直接方法 (表 1)。

间接方法只能在一定程度上反映元素的共生组合和赋存状态, 而直接分析中部分方法测试精度和应用范围有限, 一些精密仪器的普及率和操作复杂性, 也限制了它们的应用。要全面弄清煤中微量元素的赋存状态, 需要二者紧密结合。

表 1 煤中微量元素赋存状态的研究方法
Table 1 The study methods of trace elements in coal

方 法	名 称	特 点	难点、缺点
间接方法	浮沉实验	确定煤中微量元素有机/无机亲和性的最有效的方法	粒度和比重级的选择
	单组分分析	直接确定煤中各种有机、无机组分中微量元素的分布特征	组分分离(有机、无机)比较困难,组分的纯度难保证
	逐级化学提取	广泛用于煤中微量元素的赋存状态研究	对不同煤级的煤及其所含的各种矿物,很难选用最佳的逐级化学提取方案和最有效的试剂,且难以保证一种结合态的纯度和精度
	低温灰化 + X 射线衍射 (LTA-XRD)	低温灰化用于分离煤中矿物, X 射线衍射可鉴定矿物	
	数理统计分析	研究煤中微量元素与灰分、硫分、煤级、有机组分及各种矿物的相关性	
	聚类分析	采用模糊理论分析煤中微量元素的赋存状态	
直接方法	因子分析和多元判别分析	因子分析对煤中微量元素及影响因素方面颇有优势	
	电子微探针(EMPA)	分辨率高,测量区直径为 1 μm	要求元素含量大于 0.01%,通常 (50~200) × 10 ⁻⁹ 精度已难保证
	扫描电镜 + 能谱或波谱分析 (SEM-EDX, SEM-WDX)	对发现煤中微细矿物及其组成十分有效	SEM-WDX 一次只能测量一种元素
	离子探针质谱分析(IMMA)和二次离子质谱(SIMS)	IMMA 具有较高的相对灵敏度 (10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻⁹ g) 和绝对灵敏度 (10 ⁻¹⁵ ~ 10 ⁻¹⁹), 分析元素范围广; SIMS 横向分辨率 1~2 μm, 深度分辨率 5~10 μm, 并具有有机、无机兼容的特点	IMMA 目前不能进行元素定量分析
	激光诱导探针质谱分析(LAMMA)	激光具有高亮度、能量集中、单色性好、方向性强的特点,大大提高仪器的灵敏度和分辨率,半定量结果优于常规的 SIMS	
	同步辐射 X 射线荧光探针 (SRXFM)	精度较高	只能分析原子量大于 25 的元素,微区要求过大 (20 × 20 μm), 空间分辨率低
	能谱探针多元素分析仪(EMMA)	灵敏度高,可测量低于 100 × 10 ⁻⁶ 的元素,无须制备样品	仪器数量少,应用不普及
	穆斯鲍尔谱(MS)	通过对洛伦茨线之和的计算机拟合作峰值反褶积,根据峰值的面积比值计算不同种类铁的相对含量,从煤中鉴定出铁伊利石、黄铁矿和菱铁矿	精度不够
	X 射线吸收精细结构谱(XAFS)	利用元素的 X 射线吸收边的精细结构确定元素的结构,灵敏度高,尤其是对分析元素的结合价态十分有效	每次只能获得一种元素赋存状态总量图谱,而且需要同步加速器作为 X 射线源

3 研究方向

随着现代分析测试手段和实验技术的不断更新,煤中微量元素的研究趋向于多手段和多方位。以下诸方面发展趋势值得注意:

(1) 煤中微量元素在生态环境中的迁移和环境效应。这些微量元素对环境的影响是人们最关心的,而其迁移方式和迁移能力又受环境条件的限制。

因此,煤和煤矸石中微量元素及其中的有害元素对环境影响是今后煤中微量元素研究的重点。

(2) 煤中微量元素、尤其是有害有毒元素在燃烧过程中释放与分异机理的研究,弄清煤中有毒、有害元素的赋存状态与形成机理,加强有害元素迁移富集的地质因素研究,寻找去除有毒、有害元素的有效方法,力求使燃煤对环境与人体健康所产生的危害降低到最低。

参考文献:

- [1] Finkelman R B. The use of modes of occurrence information to predict the removal of the hazardous air pollutants prior to combustion[J]. J. Coal Qual., 1993, 12(4): 132- 134.
- [2] Pech. Trace element geochemistry of coal resource development related to environment quality and health[M]. Washington. D. C.: National Academy Press, 1981. 153.
- [3] Finkelman R B. Determination of trace element sites in the Waynesburg coal by SEM analysis of accessory minerals[J]. Scanning Electron Microscope, 1978, 1: 143- 148.
- [4] Swaine D J. Trace elements in coal[A]. Heavy metals in coal[C]. R. Swed. Acad. Eng. Sci., Stockholm, 1978, 20.
- [5] Valkovic. V. Trace elements in coal[M]. Boca Raton: CRC Press Inc. 1983. I & II.
- [6] Swaine D J. Trace elements in the Permian coals[J]. Aust. Bur. Miner. Resour. Geol. Geophys. Bull., 1989, 231: 297- 300.
- [7] Meij R, Van der Kooij J, Van der Sloys, *et al.* Characteristics of emitted fly ash and trace elements from utility boilers fired with pulverized coal[J]. Kema Csi. Tech. Rep., 1984, 2: 1- 8.
- [8] Minkin J A, Finkelman R B, Thompson C L, *et al.* Micro-characterisation of arsenic- and selenium-bearing pyrite in Upper-Free pot coal, Indiana County, Pennsylvania [J]. Scanning Electron Microscopy, 1984, 4: 1515- 1524.
- [9] Goodarzi F. Elemental distribution in coal seams at the Fording Coal Mine, British Columbia, Canada[J]. Chem. Geol., 1988, 68: 129- 154.
- [10] Solari J A, Fiedler H, Schneder C L. Modelling of the distribution of trace elements in coal[J]. Fuel, 1989, 13: 481- 527.
- [11] Dudas M J. Long term leachability of selected elements from fly ash [J]. Environ. Sci. Technol., 1981, 15: 840- 843.
- [12] Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworths, 1990. 278.
- [13] Swaine D J, Goodarzi F. Environmental aspects of trace elements in coal[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. 312.
- [14] Swaine D J. Trace elements in coal and their dispersal during combustion[J]. Fuel Process. Technol., 1994, 39: 121- 137.
- [15] Filippidis A, Georgakopoulos A, Kassoli-Foumarak A, *et al.*. Trace element contents in composite samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece[J]. Int. J. Coal Geol., 1996, 29(4): 219- 234.
- [16] Querol X, Fernandez J L, Lopez Soler A, *et al.* Trace elements in high-S sub-bituminous coals from the Tenuel Mining District, north-east Spain[J]. Appl. Geochem., 1992, 7: 547- 561.
- [17] Christainis Y, Georgakopoulos A, Fernandez-Turiel J L, *et al.* Geological factor influencing the concentration of trace elements in the Philippi Peat land, eastern Macedonia, Greece [J]. Int. J. Coal Geol., 1998, 36: 295- 313.
- [18] Eary L E, Rai D, Mattigad S V, *et al.* Geological factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residences, II. Review of the minor elements [J]. J. Environ. Qual., 1990, 19: 202.
- [19] Finkelman R B, Palmer C A, Krasnow M R, *et al.* Combustion and leaching behavior of environment impact[J]. Fuel Process. Technol., 1994, 39: 445- 459.
- [20] Querol X, Fernandez J L, Lopez Soler A. The behavior of mineral matter during combustion of Spanish sub-bituminous and brown coals [J]. Mineralogical Magazine, 1994, 58: 119- 133.
- [21] Thomas Gentzis, Fariborz Goodarzi. Trace element geochemistry of the Obed Mountain deposit coals, Alberta, Canada[J]. Fuel, 1997, 76(14/15): 1491- 1501.
- [22] Kay L Laban, Brian P Atkin. The determination of minor and trace element associations in coal using a sequential microwave digestion procedure[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 41: 351- 369.
- [23] Kizilshtein L Y, Khobdov Y I. Ecologically hazardous elements in coals of the Donets Basin[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 189- 197.
- [24] Dalway J. Why trace elements are important [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66: 21- 33.
- [25] Alastuey A Jimenez A, Plana F, *et al.* Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 45: 247- 265.
- [26] Bouska. Distribution of elements in the world lignite average and its comparison with lignite seams of the north Bohimian and Sokolov basins. Folia, Geologica., 1999, 42: 50.
- [27] Bouska P. Probable models of occurrence of chemical elements in coal [J]. Acta Montana (SER. B), 2000, 10(117): 53- 91.
- [28] 孙景信, Jervis R E. 煤中微量元素及其在燃烧过程中的分布特征[J]. 中国科学(A)辑, 1986, 12: 1287- 1295.
- [29] 许琪. 煤中伴生元素的聚集机制及其侵入环境的动态规律 [D]. 北京: 中国矿业大学北京研究生部, 1988
- [30] 杨绍晋, 钱琴芳. 火力发电厂燃煤过程中元素在各产物中的分布[J]. 环境化学, 1983, 2(2): 32- 37.
- [31] 陈冰如, 钱琴芳, 杨亦男, 等. 我国 107 个煤矿样中微量元素的浓度分布[J]. 科学通报, 1990, 1: 27- 29.
- [32] 李文华. 浙江湖州黄芝山煤在燃烧过程中氟的动态[J]. 环境污染与防治, 1989, 11(3): 11- 14.
- [33] 黄彩海, 杨丽娟. 粉煤砂中氟污染地下水的试验研究[J]. 环境科学, 1989, 10(3): 26- 38.
- [34] 许琪, 韩德馨. 论煤中伴生元素的成因分布类型[J]. 地球化学, 1990, 1: 64- 70.
- [35] 许琪. 中国煤中伴生元素的聚集与扩散[J]. 煤炭学报, 1991, 16(1): 64- 72.
- [36] 王运泉, 任德胎, 尹金双, 等. 煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤试验研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 16- 19.
- [37] 周义平. 老厂矿区煤中汞的成因类型和赋存状态[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(3): 17- 21.
- [38] 周义平. 老厂矿区无烟煤中砷的分布类型及赋存状态[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(4): 8- 13.
- [39] 王起超, 邵庆春. 燃煤灰渣中微量元素分布规律的研究[J]. 环境化学, 1996, 15(1): 20- 26.

- [40] 王起超, 马如龙. 煤及其灰渣中的汞[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76–78.
- [41] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 北京: 中国矿业大学北京研究生部, 1997.
- [42] 康西栋, 杨起, 张瑞生, 等. 华北晚古生代有机硫的赋存状态及其成因[J]. 地球科学, 1999, 24(4): 413–418.
- [43] 丁振华, 郑宝山, 张杰, 等. 黔西南高砷煤中砷存在形式的初步研究[J]. 中国科学(D 辑), 1999, 29(5): 421–426.
- [44] 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征[J]. 地质学报, 1999, 73(4): 360–369.
- [45] 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 枣庄煤田太原组煤中微量元素地球化学特征. 现代地质, 2000, 14(1): 61–68.
- [46] 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 潘集煤矿二叠纪主采煤层中微量元素亲和性研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(增刊): 263–270.
- [47] 任德贻, 许德伟, 赵峰华, 张军营. 沈北煤田第三纪褐煤中微量元素分布特征[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1): 5–8.
- [48] 任德贻, 赵峰华, 张军营, 等. 煤中有害微量元素富集的成因类型初探[J]. 地学前缘, 1999, 6(增刊): 17–22.
- [49] Ren Deyi, Zhao Fenghua, Wang Yunquan, *et al.* Distributions of minor and trace elements in chinese Coals[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 109–118.
- [50] 张军营. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 1999.
- [51] 曾荣树, 赵杰辉, 庄新国. 贵州六盘水地区水城矿区晚二叠世煤的煤质特征及其控制因素[J]. 岩石学报, 1998, 14(4): 549–558.
- [52] 曾荣树, 庄新国, 杨生科. 鲁西含煤区中部煤的煤质特征[J]. 中国煤田地质, 2000, 12(6): 10–15.
- [53] 汤达祯, 杨起, 周春光, 等. 华北晚古生代煤沼泽微环境与煤中硫的成因关系研究[J]. 中国科学(D 辑), 2000, 30(6): 584–591.
- [54] 庄新国, 曾荣树, 徐文东. 中国几个主要煤产地煤中微量元素特征[J]. 地质科技情报, 1999, 18(3): 63–66.
- [55] 庄新国, 向才富, 曾荣树, 徐文东. 三种不同类型盆地煤中微量元素对比研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(3): 255–263.
- [56] Zhuang Xinguo, Xavier Querol, Zeng Rongshu, *et al.* Mineralogy and geochemistry of coals from the Liupanshui mining district, Guizhou, South China[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 45: 21–37.
- [57] 孔洪亮, 曾荣树, 庄新国. 辽宁北票地区煤中微量元素研究[J]. 现代地质, 2001, 15(4): 415–420.
- [58] 孙亦祿. 煤中矿物杂质对锅炉的危害[M]. 北京: 水利电力出版社, 1994. 43.
- [59] 张军营, 任德贻, 许德伟, 等. 煤中微量元素赋存状态研究方法[J]. 煤炭转化, 1998, 21(4): 12–17.

The New Advance in researches of Trace Elements in Coals

KONG Hong-liang¹, ZENG Rong-shu¹, ZHUANG Xin-guo²

(1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Hubei, Wuhan 430074, China)

Abstract: The study of trace elements was focus of clean coal technology in the world. In this paper, the great significance of studying trace elements in coals was expounded. It is reported that the study of trace elements was very important to evaluate trace elements, to prevent environment from pollution by hazardous elements and protect ecosystem and living conditions. The new advance in researches of trace elements in coals was minutely introduced at home and abroad, and the occurrence state of trace elements was analyzed and the research methods of trace elements were discussed which included direct methods and indirect methods. Furthermore, the major research directions of trace elements in the future were mentioned.

Key words: trace elements; coal; occurrence state; research methods