

doi: 10.13745/j.esf.2016.03.009

# 中国煤中微量元素锡(Sn)的研究进展

瞿沁嫒<sup>1</sup>, 刘桂建<sup>1,\*</sup> 孙 梅<sup>2</sup>, 齐翠翠<sup>1</sup>, 刘 源<sup>1</sup>

1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院; 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230036
2. 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽 合肥 230026

QU Qinyuan<sup>1</sup>, LIU Guijian<sup>1,\*</sup>, SUN Mei<sup>2</sup>, QI Cuicui<sup>1</sup>, LIU Yuan<sup>1</sup>

1. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China; Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and the Environments, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China
2. Hefei National Laboratory for Physical Sciences on Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

QU Qinyuan, LIU Guijian, SUN Mei, et al. A review of the geochemistry of tin (Sn) in Chinese coals: Measurement, concentration, distribution and modes of occurrence. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(3): 068-073

**Abstract:** Tin (Sn) is an element with negative environmental effects. In recently years, samples collected from sediment from many places showed very rapid increasing ratio which suggests that Sn emitted from coal might be an important source. In this study, we try to make an overview on the progress of studying of Sn in Chinese coals. Generally, Sn in Chinese coals was 2–3  $\mu\text{g/g}$ , relatively higher than the world average and the earth crust abundance. As the content of Sn in Chinese coal ranges from 0.4 to 10.5  $\mu\text{g/g}$ , it is suitable to use the ICP-MS or high sensitivity AAS as the measuring instruments after digestion with microwave oven. With the low content, Sn in coals hardly exists in the term of independent minerals. However, several kinds of possible modes of occurrence of Sn were proposed here, including cassiterite, sulfide tin compounds, Sn-included niobium-tantalum minerals, organically bonded Sn, Sn-included silicates and loosely bonded ionic Sn. Based on the occurrences of Sn, the genetic factor of some coal seams which were enriched in Sn was discussed here. Moreover, the mobile ionic Sn and organically bounded Sn should be paid much attention because of their high possibility of emitting into the environment.

**Key words:** tin; Sn; abundance; coal; modes of occurrence; trace element

**摘 要:**锡(Sn)被认为是具有环境负效应的元素。近年来,不同地区的沉积物样品显示近几十年来地壳中的 Sn 明显快速上升,并认为煤炭的燃烧可能是导致环境中 Sn 含量增加的重要途径。锡在中国煤中的平均含量约为 3.38  $\mu\text{g/g}$ ,略高于世界煤中 Sn 的均值,与上地壳的含量基本持平。由于煤中 Sn 的含量在  $10^{-6}$  量级,因此,在测试过程中可以考虑选择利用 ICP-MS 和高精度 AAS 结合微波消解技术对 Sn 进行测定。因为该元素本身在煤中含量微少,几乎不以独立的矿物相存在,因此鲜少有文献报道。但在本文中,还是提出了几种 Sn 在煤中的可能存在方式:锡石态、硫化物态、钽铌矿物中的类质同象、有机结合态、硅酸盐矿物中的类质同象,以及非紧密结合的可交换离子态。并以中国典型的高 Sn 煤层为例,分析了高 Sn 煤出现的可能原因。此外,当煤中 Sn 的赋存状态为可交换离子态与有机质结合态时,部分 Sn 可以在煤的开采和燃烧中迁移并进入环境,应当予以关注。

**关键词:**锡;Sn;丰度;煤;赋存状态;微量元素

**中图分类号:**P596;P618.11 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2016)03-0068-06

收稿日期:2015-09-17;修回日期:2015-11-30

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2014CB238903);国家自然科学基金项目(41402133);安徽省自然科学基金项目(1408085MB29)

作者简介:瞿沁嫒(1990—),女,博士,环境科学专业。E-mail:qqy9027@mail.ustc.edu.cn

\* 通讯作者简介:刘桂建(1966—),男,博士,教授,环境科学专业。E-mail:lgj@ustc.edu.cn

## 0 引言

中国是世界上煤炭生产和消费大国,而煤炭本身又是中国最为重要的能源。然而,大量的煤炭在开采、运输和燃烧过程中导致大量有害物质,如重金属等释放并进入环境,给人类及生态系统的稳定带来严重的危害<sup>[1-3]</sup>。自20世纪以来,煤中微量元素对环境的影响受到了国内外学者的广泛关注。近年来,除了传统的环境危害性微量元素,如砷、汞等,一些新型的对环境有负面影响的微量元素,如Sn等,也逐渐涉及,为煤中微量元素的研究提供了新的基础理论<sup>[4]</sup>。

Sn作为煤中的痕量元素,也被公认为是人体必需的微量元素,用来合成体内的酶等物质,然而摄入过多的Sn则会刺激胃肠消化系统和导致功能紊乱<sup>[5]</sup>。此外,在微生物的作用下,Sn可以被甲基化,这使得甲基锡的毒性,与低毒无机态的Sn相比,大大提高<sup>[6]</sup>。目前国际上已经将有机锡化合物列为全球性污染物,有机锡化合物本身,无机锡的甲基化过程也因此受到了广泛关注。大量实验证明,Sn具有中等挥发性,少部分Sn可以逃过除尘设备而进入大气<sup>[7-9]</sup>。目前,大气中的Sn浓度被认为与人类活动具有显著相关性<sup>[10]</sup>。部分地区的沉积物分析结果也显示,近几十年来,地壳中的Sn含量呈现显著上升,有研究认为这与煤的燃烧和利用有关<sup>[11]</sup>。

国外对煤中的Sn的研究开展较早,早在20世纪50年代就有关于煤中Sn的报道,但直到20世纪80年代,才正式将煤中微量元素Sn与环境问题相结合<sup>[12]</sup>。1990年,出现了针对煤中Sn平均含量、范围及赋存状态的系统研究<sup>[13]</sup>。根据Swaine<sup>[13]</sup>的统计结果,世界上煤中Sn的平均含量为2  $\mu\text{g/g}$ ,大体为1~10  $\mu\text{g/g}$ 。然而,关于Sn在煤中的赋存状态却研究较少。这是因为Sn在煤中的含量微少,几乎不以独立矿物相存在,鲜有直接证据证明Sn的煤中赋存状态。

中国煤中Sn报道第一次出现在1989年肖达先的文献中,此后开始被陆续关注并且成为煤中微量元素的常规测试元素被频繁报道。2004年,唐修义等<sup>[14]</sup>对Sn在中国各地区煤田中的数据进行了统计整理,首次报道中国煤中Sn的含量,并对中国煤中Sn的含量与世界煤做了对比研究。此后,任德贻等,胡军及瞿沁嫻等也分别对全国各地区煤中Sn

的数据进行了统计和更新,分别得出中国煤中Sn均值<sup>[4,15-16]</sup>。而对Sn在煤中的赋存状态,虽然无直接证据证实,但学者们依据各自的研究成果提出了不同假设:Ren等<sup>[17]</sup>认为煤中Sn存在形式应该与煤中的黏土矿物相关,主要以铝硅酸盐结合态的形式出现;庄新国等<sup>[18]</sup>则认为煤中Sn主要以硫锑矿形式存在,仅部分与铝硅酸盐矿物有亲和性;除此之外,其他学者提出Sn还可能存在有机质结合赋存状态。刘英俊等<sup>[19]</sup>从元素地球化学的角度认为,Sn存在亲氧、亲硫和亲铁的三重性,在氧化环境中,Sn主要以锡石的状态存在,而在还原富硫环境中,Sn可能以黝锡矿、硫锡矿的形式存在,在受到还原的基性或超基性影响的情况下,Sn还可能与铂族元素形成金属互氧化物。

综上所述,作为煤中具有环境负影响的微量元素,Sn在中国煤中的研究较为分散。因此,本文在综合大量前人研究结果的基础上,从Sn的测试方法、含量、赋存状态以及Sn的成因模式这4个方面对煤中微量元素Sn的研究进展进行总结。

## 1 煤中Sn的测试方法

Sn在煤中属于微量元素,由于含量少,其地球化学行为尚未被彻底理清,因而并没有建立专门的测试方法。一般来说,测试煤中Sn的含量主要采用酸消解法,即利用高氯酸、盐酸、硝酸和氢氟酸中的3种或4种将煤中的矿物质与有机质彻底消解后,得到的澄清消解液,再用ICP-MS进行元素测定。而消解方式也分为普通的电热板消解法、高温/低温灰化法和微波辅助消解法。

普通的电热板消解法,设备普通,简单易行,可以同时测试数个到数十个样品。然而不足之处在于测试的样品数受制于电热板的面积。如果电热板面积较小或样品之间排布过于密集,在赶酸或补酸时会出现交叉污染。此外,由于煤的有机质含量极高,单纯的电热板加热,即使利用高氯酸、硝酸和氢氟酸这组公认为氧化效果最优的酸也难以快速破坏有机质结构,因此耗时相当长。0.1 g煤样品,如果采用电热板(不高于210  $^{\circ}\text{C}$ )完全消解至澄清,至少需要12 h。在消解酸的选择上,应该尽量避免大剂量地使用盐酸,正常消解过程采用的优级纯盐酸中,含有较多的Sn杂质( $\leq 0.0001\%$ ),这也会将对Sn的测定结果造成严重干扰。

高温/低温灰化是指在样品在酸消解前,利用马弗炉或低温灰化设备将煤的有机质氧化分解,最终将灰化后的残渣进行酸消解。这种消解方法大大提高了之前由于直接消解法带来的长时间有机质消解的问题。由于占煤中绝大部分比例的有机质已经被氧化分解,只需将剩下的残渣进行消解即可。0.5 g 煤样品,经过灰化后,在电热板上最终消解至澄清只需要 3~4 h。然而,由于在消解之前存在高温灰化的过程,煤中部分 Sn 可能会随着烟气逸出而导致损失。同时,经过消解后的产物主要为硅酸盐类矿物,需要过量的氢氟酸进行溶解。赶酸时也需要考虑高氯酸的使用。此外,需要注意的是,煤中有极少部分的 Sn 可能以 SnO<sub>2</sub> 的形式存在,而这种化合物是不溶于酸的。因而使用上述两种方法,都有可能使测试值偏低。

微波消解法是目前最受欢迎的消解方法,微波加热是一种直接的体加热方式,微波可以作用于试液的内部,并使样品的表层经过分子扰动而破裂,不断产生新的解除表面与酸反应,溶解效率远远高于常规消解方法<sup>[20]</sup>。该方法不仅可以避免高温情况下 Sn 的逸散而造成的损失,而且消解效率非常高,可以有效降低消解时间和样品空白值。实践证明,0.1 g 煤样利用微波消解方法消解,仅需 2 h 即可得到透明澄清的消解液。此外,密封的消解罐体可以使罐体内的压强增大,营造电热板消解和灰化消解达不到的高温高压环境。

由于 Sn 在煤中的丰度仅为几个 10<sup>-6</sup>,在消解过程中通常仅称取 0.05~0.1 g 样品,因此稀释倍数可能为 100~200,检出限可能在 10<sup>-9</sup> 量级,因此测定仪器选用 ICP-MS,以及高精度 AAS。

2 Sn 在中国煤中的丰度与时空分布

2000 年以来,先后有多位学者对中国煤中 Sn 的丰度进行了统计(表 1)。根据表 1 所示的结果,中国煤中 Sn 的丰度应该略高世界平均值。此外,与 Taylor<sup>[24]</sup>在 1964 年发表的大陆地壳的 Sn 的丰度相比,中国煤中的 Sn 也表现出略微富集的特征。

Sn 的分布与成煤时代相关。在 Qu 等<sup>[4]</sup>对不同时期煤中 Sn 的含量进行统计时,发现侏罗—白垩系煤层中微量元素含量极为微少。相比于中国其他的主要成煤时期,如石炭—二叠纪煤中 Sn 的平均含量 3.9 μg/g,侏罗—白垩纪时期的煤层中 Sn 的

中国煤与世界煤中 Sn 的含量  
Table 1 The Sn abundance of Chinese coal and world coal

| 煤   | 年份   | 煤中锡含量/(μg·g <sup>-1</sup> ) |          | 样品数   | 参考文献 |
|-----|------|-----------------------------|----------|-------|------|
|     |      | 平均含量                        | 范围       |       |      |
| 中国煤 | 2004 | 2                           | 0.4~5    | 105   | [14] |
|     | 2006 | 2.11                        |          | 848   | [21] |
|     | 2007 | 3.61                        |          | 292   | [15] |
|     | 2015 | 3.38                        | 0.4~10.5 | 1 628 | [4]  |
| 世界煤 | 1995 | 2                           | 1~10     |       | [22] |
|     | 2009 | 1.4±0.1                     |          |       | [23] |
| 地壳  | 1964 | 2                           |          |       | [24] |

平均含量仅为 0.98 μg/g<sup>[4]</sup>。除了 Sn,该时期煤层中的其他微量元素也同样偏低<sup>[25-26]</sup>。这可能与侏罗—白垩系独特的成煤环境有关。与一般煤中微量元素不同的是,Sn 在煤中的含量并不遵循随着煤变质程度的增加而增加的规律,而是随着煤变质程度的升高,Sn 的含量有所增加,然而在煤从烟煤级别变质到无烟煤级别,Sn 在无烟煤中的含量则与烟煤级持平,或略有减少。这从 Qu 等<sup>[4]</sup>的统计结果可以看出。

3 锡在煤中的赋存状态

Sn 在煤中的含量仅有几个 10<sup>-6</sup>,因此 Sn 很少以独立的矿物态存在于煤中。到目前为止,仅有 Finkelman 等<sup>[27]</sup>在 Waynesburg 煤中报道过含锡矿物的存在。根据 Sn 的地球化学性质和矿物学规律,Sn 可能以以下几种方式存在。

3.1 锡石态

锡石(SnO<sub>2</sub>)是 Sn 最为稳定的矿物态,也被认为是自然界中最为抗风化的产物之一。一般在土壤或河流沉积物中富集,甚至成矿。一部分以离子状态存在的 Sn,在脱水后很容易形成稳定的锡石。在庄新国等的研究中,采用相关性分析来证明 Sn 与煤中的铝硅酸盐矿物具有很高的相关性,其中的部分锡可能以锡石态存在。



此外,岩浆的侵入以及地下热液流体的交代也是煤中锡石的来源之一。因为一部分花岗岩将与锡的富集成矿有着直接的关系<sup>[28]</sup>。大量的灰化实验数据表明,灰化可以在一定程度上富集 Sn<sup>[7-9]</sup>。因而高温灰化比直接消解法更加富锡。

3.2 Sn 的硫化物态

Li 等<sup>[29]</sup>和 Zhuang 等<sup>[30]</sup>根据因子分析的结果认

为,煤中的 Sn 很可能以硫化物结合态的形式存在。而在 Finkelman 等<sup>[27]</sup>的报道中证实的确有硫化物 Sn 存在于煤中。此处黄锡矿很可能是主要的含 Sn 硫化物态。黄锡矿与黄铜矿的晶体结构几乎一致,只是黄锡矿中的 Cu、Fe 和 Sn 取代了黄铜矿结构中的 Cu、Fe 位置。煤中如果含硫量较高,一般容易存在黄铁矿和黄铜矿,而 Sn 则有可能取代其中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。

### 3.3 Sn 的铈、钽酸盐以及硅酸盐态

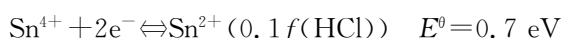
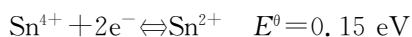
大量的 Sn 灰化实验数据表明,一部分 Sn 是以硅酸盐结合态存在的<sup>[31-33]</sup>。因为在有机质灰化过程后,残渣态中的 Sn 含量是显著富集的。而对煤和煤的夹矸的采样和分析后,则发现 Sn 在煤的夹矸中的含量明显高于煤中<sup>[33]</sup>。究其原因,可能是 Sn 以置换的形式置换了其中的金属离子,进入矿物晶格。根据 Sn 的晶体化学资料, $\text{Sn}^{4+}$  的有效离子半径为 0.69 Å,同  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å)、 $\text{Fe}^{2+}$  (0.61 Å)、 $\text{Nb}^{5+}$  (0.64 Å)、 $\text{Ta}^{5+}$  (0.64 Å) 具有相似的离子半径。在锡矿的研究中,经常可以见到 Sn 以微量元素形式进入铈铁矿、钽铁矿<sup>[28]</sup>。

### 3.4 Sn 的有机物结合态

根据前人的研究,Sn 在煤中的赋存状态一般认为仅仅与硅酸盐状态有关,很少有人提出 Sn 在煤中是以有机结合态存在的,或无法肯定煤中锡的有机质赋存状态。然而,根据最近的逐级提取实验表明,至少有约 30% 的 Sn 是存在于有机质中的<sup>[34]</sup>。此外,Sn 随着煤的变质程度而增加的统计规律则表明,在煤中至少有一部分 Sn 的存在是与有机质密切相关的。

### 3.5 可淋滤态 Sn

尽管这一部分的 Sn 含量极少,但这仍然是 Sn 在煤中存在的一部分。因为 Sn 在天然水中的含量可以达到 ng 级别,与之相比,煤中可淋滤态的 Sn 在同一数量级。逐级提取实验结果认为,在有  $\text{Cl}^-$  和酸的环境中,煤中 Sn 更容易淋滤,且基本上以  $\text{Sn}^{2+}$  的形式被滤出。



## 4 中国主要高 Sn 煤层中 Sn 的成因模式

根据已统计的中国各个省份中煤中 Sn 的含量<sup>[4]</sup>,广西、安徽和贵州这 3 个地区存在明显的 Sn

富集现象。在此选择安徽淮南煤田、广西扶绥煤田和贵州的织金煤田为例分析该地区煤层中 Sn 的富集原因。

### 4.1 广西扶绥煤田

根据 Dai 等<sup>[35]</sup>的报道,广西扶绥煤中 Sn 的平均含量高达 14.1  $\mu\text{g/g}$ ,高出全国均值 4~6 倍,属于 Sn 的异常高值区(图 1)。在该报道煤层中,煤层夹矸中 Sn 的含量为 17.9  $\mu\text{g/g}$ ,煤层中含量为 12.72  $\mu\text{g/g}$ 。该地区煤层中 Sn 的分布分为两个阶段,Sn 主要集中在上部,平均含量超过 10  $\mu\text{g/g}$ ,且 Sn 的分布在煤层与夹矸间呈现出惊人的均一性。此外,该地区存在后生的黄铁矿,且黄铁矿主要在该剖面下部富集。此外,总硫、黄铁矿硫的变化对 Sn 的变化没有影响。上述情况表明,上述情况表明,该地区的煤层上部的 Sn 应该来自于源区的 Sn 富集,而不是后生作用,如热液作用等的重新排布。此外还需注意的是,广西地区是我国最大的 Sn 矿产出地,在距离扶绥仅 300 km 处,就有我国最大的 Sn 金属矿床。因而,该地区 Sn 富集的原因极有可能与输入源区的富 Sn 陆源碎屑有关。

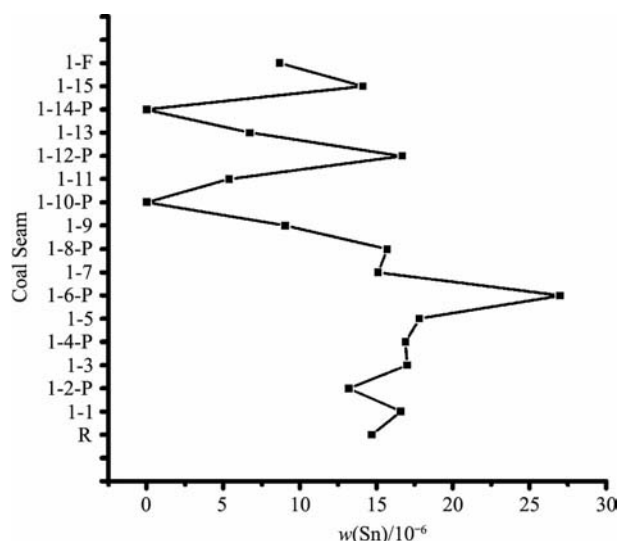


图 1 广西扶绥煤田煤中 Sn 含量随煤层变化  
(数据来源于文献<sup>[35]</sup>)

Fig. 1 Sn content in coal seams of Fusui Coalfield, Guangxi Province

### 4.2 安徽淮南煤田

Sun 等<sup>[36]</sup>对安徽淮南煤田朱集矿进行了详细报道,其中 Sn 的平均含量达到了 6.7  $\mu\text{g/g}$ ,属于 Sn 的典型富集区(图 2)。朱集矿中各个煤层中的 Sn 含量较为平均,但存在总体存在底部煤层略高于上部煤层的情况。淮南地区煤中的硫分介于低硫到特

低硫煤之间, 几乎不存在肉眼可见的硫铁矿矿物。我国主要高 Sn 煤地层出现主要原因可能是富 Sn 的陆源碎屑的输入, 岩浆的侵入以及硫化物的共生。此外, 值得注意的是, 朱集煤矿的底部煤层, 即 3 煤—5 煤都存在有轻重程度不同的岩浆岩侵入的情况, 以 3 煤最为广泛。因此, 在安徽朱集矿区中, 煤层的 Sn 富集可能与岩浆侵入有关。

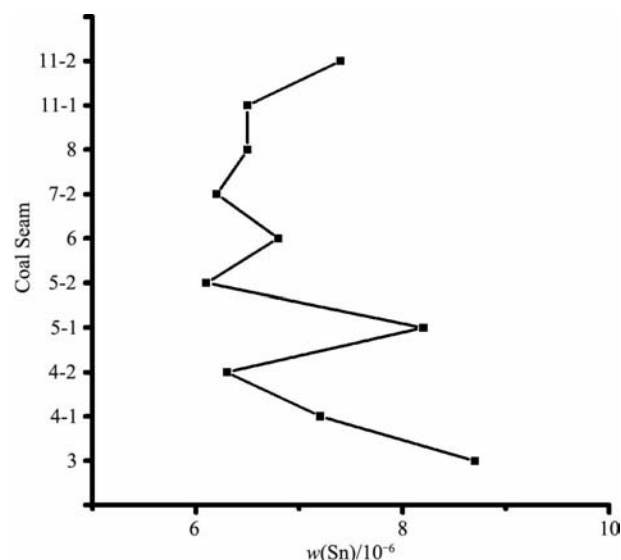


图2 安徽朱集煤田中 Sn 含量随煤层的变化  
(数据来源于文献[36])

Fig. 2 Sn content in coal seams of Zhuji Coalfield, Anhui Province

### 4.3 贵州织金煤田

据 Dai 等<sup>[37]</sup> 的报道, 该地区尽管煤中 Sn 的普遍均值不高, 但存在局部高值。此外, 有逐级提取实验表明贵州地区煤中 Sn 的存在与硫化物结合态有关<sup>[38]</sup>。而其他学者<sup>[4]</sup> 则发现该地区各个煤层中 Sn、总硫和 S 的分布有着惊人的相似性。因此, 该地区煤中 Sn 的含量可能是与硫化物共生, 部分存在于硫铁矿中, 另一部分为有机硫结合态。而该地区 As、F 与 Hg 等元素被认为是地层中的火山灰层经过热液淋溶而逐渐富集到其他煤层中的。因此, 上述煤层中 Sn 富集可能与火山灰沉积与热液淋溶有关。

## 5 Sn 环境影响

Sn 在燃烧过程中属于较为活泼的元素, 根据 Chou 等<sup>[39]</sup> 的数据, 煤矸石中有 30%~70% 的 Sn 在 400~800 °C 的情况下逸散到周围环境中。而 Clark<sup>[7]</sup> 的模拟则表明, 有 2%~3% 的 Sn 是可以逃脱火力发电厂的除尘设备, 进入大气环境中。

根据 Sn 在煤中可能的赋存状态, 煤中 Sn 较易进入周围环境的途径有: 开采、堆放而造成的矸石山淋滤及煤的淋滤; 燃烧过程中硫化物与有机结合态的 Sn 容易被分解, 并随着烟气进入周围环境。尽管低量的无机 Sn 对人体和植物伤害并不明显, 但对于水生生物却可以产生明显的生长抑制作用。此外, 在适当条件下, 如果环境中的 Sn 被甲基化, 那么该地区很可能也会出现剧毒物质甲基汞, 而甲基锡化合物本身毒性也与甲基汞类似, 此外该物质也容易从水体逸散到大气中, 造成二次污染。

## 6 结论

煤中 Sn 是一种新的具有环境负效应的微量元素。测试难度较大。Sn 在煤中的地球化学行为尚未被理清, 主要的煤中赋存状态为锡石态、硫化物态、铋钼硅酸盐态和有机质结合态以及可淋滤态。其中, 硫化物态、有机质结合态, 以及可淋滤态的 Sn 很有可能在煤的开采和燃烧过程中进入周围环境, 并使得煤成为一个环境中 Sn 的一个重要的输出源。

## 参考文献

- [1] Qi C C, Liu G J, Chou C L, et al. Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals[J]. Science of the Total Environment, 2008, 389(2): 225-234.
- [2] Kang Y, Liu G J, Chou C L, et al. Arsenic in Chinese coals: Distribution, modes of occurrence, and environmental effects[J]. Science of the Total Environment, 2011, 412: 1-13.
- [3] Zheng L G, Liu G J, Chou C L, et al. The distribution, occurrence and environmental effect of mercury in Chinese coals[J]. Science of the Total Environment, 2007, 384: 374-383.
- [4] Qu Q Y, Liu G J, Sun R Y, et al. Geochemistry of tin (Sn) in Chinese coals [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2015, 37: 1-23.
- [5] Rüdél H. Case study: Bioavailability of tin and tin compounds[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, 56(1): 180-189.
- [6] Hoch M. Organotin compounds in the environment: An overview[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(7): 719-743.
- [7] Clarke L B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: An overview[J]. Fuel, 1993, 72(6): 731-736.
- [8] Yan R, Gauthier D, Flamant G. Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor[J]. Fuel, 2001, 80(15): 2217-2226.

- [9] Querol X, Fernández-Turiel J, Lopez-Soler A. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station[J]. *Fuel*, 1995, 74(3): 331-343.
- [10] Byrd J T, Andreae M O. Concentrations and fluxes of tin in aerosols and rain[J]. *Atmospheric Environment*, 1986, 20(5): 931-939.
- [11] Hong S, Lee K, Hou S, et al. An 800-year record of atmospheric As, Mo, Sn, and Sb in Central Asia in high-altitude ice cores from Mt. Qomolangma (Everest), Himalayas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8060-8065.
- [12] US National Committee for Geochemistry. Panel on the Trace Element Geochemistry of Coal Resource Development Related to Health. Trace-element Geochemistry of Coal Resource Development Related to Environmental Quality and Health[M]. Washington D C: National Academy Press, 1980.
- [13] Swaine D J. Trace Elements in Coal[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [14] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京: 商务印书馆, 2004.
- [15] 胡军. 中国煤中 22 种环境敏感微量元素的地球化学研究[D]. 北京: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- [16] Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 3-21.
- [17] Ren D Y, Zhao F H, Wang Y, et al. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 40(2): 109-118.
- [18] 庄新国, 龚家强, 曾荣树, 等. 赣东北晚二叠和晚三叠煤的微量元素对比研究[J]. *中国煤田地质*, 2001(3): 15-17, 32.
- [19] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- [20] 吴忠祥. 水系沉积物环境标准样品研制与定值技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [21] 任德贻, 赵峰华, 代世锋, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [22] Swaine D J, Goodarzi F. Environmental Aspects of Trace Elements in Coal[M]. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2013.
- [23] Ketris M, Yudovich Y E. Estimations of clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(2): 135-148.
- [24] Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(8): 1273-1285.
- [25] Zhou J, Zhuang X G, Alastuey A, et al. Geochemistry and mineralogy of coal in the recently explored Zhundong large coal field in the Junggar Basin, Xinjiang Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82(1): 51-67.
- [26] 王德利, 张宇航. 新疆库-拜煤田侏罗系塔里奇克组煤的地球化学特征[J]. *中国煤炭地质*, 2012, 24(5): 6-9.
- [27] Finkelman R B, Stanton R W. Identification and significance of accessory minerals from a bituminous coal[J]. *Fuel*, 1978, 57(12): 763-768.
- [28] 陈骏. 锡的地球化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 2000.
- [29] Li J, Zhuang X G, Querol X. Trace element affinities in two high-Ge coals from China[J]. *Fuel*, 2011, 90(1): 240-247.
- [30] Zhuang X G, Querol X, Alastuey A, et al. Mineralogy and geochemistry of the coals from the Chongqing and Southeast Hubei coal mining districts, South China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71(2): 263-275.
- [31] Qi H W, Hu R Z, Zhang Q. Concentration and distribution of trace elements in lignite from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications on origin of the associated Wulantuga germanium deposit[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71(2): 129-152.
- [32] Zeng R S, Zhuang X G, Koukouzas N, et al. Characterization of trace elements in sulphur-rich Late Permian coals in the Heshan coal field, Guangxi, South China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61(1): 87-95.
- [33] Zhuang X G, Su S C, Xiao M G, et al. Mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Huayingshan coal-bearing area, Sichuan Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 271-282.
- [34] Spears D. The determination of trace element distributions in coals using sequential chemical leaching: A new approach to an old method[J]. *Fuel*, 2013, 114: 31-37.
- [35] Dai S F, Zhang W G, Colin W, et al. Mineralogical and geochemical anomalies of Late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: Influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 105: 60-84.
- [36] Sun R Y, Liu G J, Zheng L G, et al. Geochemistry of trace elements in coals from the Zhuji Mine, Huainan Coalfield, Anhui, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(2): 81-96.
- [37] Dai S F, Ren D Y, Tang Y G, et al. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 61(1): 119-137.
- [38] Dai S F, Li D H, Ren D Y, et al. Geochemistry of the Late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield, Southwest China: Influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(8): 1315-1330.
- [39] Chou C C, Liu G J, Yan Z C, et al. Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion[J]. *Fuel*, 2012, 97: 644-650.