



移动扫码阅读

胡广青, 吴 盾, 魏 超, 等. 淮南低-中灰煤典型有害元素的分布、赋存特征及地质成因[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 161-173.

HU Guangqing, WU Dun, WEI Chao, *et al.* Distribution, occurrence characteristics and geological origin of typical hazardous elements in low-medium ash coal of Huainan coalfield[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 161-173.

## 淮南低-中灰煤典型有害元素的分布、赋存特征及地质成因

胡广青<sup>1,2</sup>, 吴 盾<sup>1,2</sup>, 魏 超<sup>1</sup>, 刘桂建<sup>2</sup>, 张文永<sup>1</sup>, 孙庆业<sup>3</sup>, 王友德<sup>4</sup>

(1. 安徽省煤田地质局勘查研究院 安徽省绿色矿山工程研究中心, 安徽 合肥 230088; 2. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230088; 3. 安徽大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230039; 4. 淮南矿业(集团)有限责任公司 资源环境管理部, 安徽 淮南 232001)

**摘 要:** 随着我省煤炭资源的不断开发与加工利用, 煤中典型有害元素的存在势必对当下煤炭资源的高效、清洁利用产生负面影响。在淮南煤田以往煤中典型有害元素大量数据分析的基础上, 以淮南煤田主采煤层(13-1 煤、11-2 煤、8 煤、6 煤、4 煤和 1 煤)为研究对象, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、原子荧光光谱(AFS)、逐级化学提取和聚类分析等手段, 综合分析了淮南煤田煤中典型有害元素赋存特征及地质成因, 研究结果表明: ①淮南煤田煤中典型有害元素 Cr、Co、Se 和 Pb 为“轻度富集”, Hg 元素为“高度富集”, 其余元素均处于“正常范围”; ②淮南煤田煤中 As 元素含量高值区主要位于煤田西部; Hg 元素高值区位于煤田东部, 其次西部; 其余 8 个元素(Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb 和 Pb)含量均在淮南潘集地区(尤其是潘三煤矿附近)较高。经分析, 潘集—朱集地区的后期岩浆热液作用可能是导致该地区煤中 Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb、Pb 等有害元素相对富集的主要原因; ③Hg 的赋存状态中含有较多的离子交换态, 岩浆热液作用带来的无机组分可能对 Hg 元素的富集程度影响较小; 成岩后期岩浆热液侵入活动对 As 的影响不明显, 煤中 As 元素含量较低可能与成煤植物中 As 元素含量较低有关。

**关键词:** 淮南煤田; 有害元素; 赋存特征; 地质成因; 元素分布; 元素赋存

中图分类号: P66 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)05-0161-13

### Distribution, occurrence characteristics and geological origin of typical hazardous elements in low-medium ash coal of Huainan coalfield

HU Guangqing<sup>1,2</sup>, WU Dun<sup>1,2</sup>, WEI Chao<sup>1</sup>, LIU Guijian<sup>2</sup>, ZHANG Wenyong<sup>1</sup>, SUN Qingye<sup>3</sup>, WANG Youde<sup>4</sup>

(1. Green Mining Engineering Technology Research Center of Anhui Province, Exploration Research Institute, Anhui Provincial Bureau of Coal Geology, Hefei 230088, China; 2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230088, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China; 4. Huainan Mining Group Department of Resources and Environmental Management, Huainan 232001, China)

**Abstract:** With the continuous development, processing and utilization of coal resources in our province, the existence of typical harmful elements in coal is bound to have a negative impact on the efficient and clean utilization of coal resources. Based on the mass data analysis of typical hazardous elements in coal of Huainan coalfield, taking the main coal seams (No.13-1, No.11-2, No.8, No.6, No.4 and No.1) as the research objects, the occurrence characteristics and geological genesis of typical hazardous elements were comprehensively analyzed by the means of ICP-MS, AFS, stepwise chemical extraction and cluster analysis. The results were as follows: ① Typical hazardous elements Cr, Co, Se and Pb in coal of Huainan coalfield are “lightly enriched”, Hg is “highly enriched” and other elements are in “normal range”; ② The high value area of As element content in Huainan coalfield was mainly located in the west of coalfield; the high value region of Hg element was located in the east of coalfield, followed by the west; the remaining eight elements (Cr, Mn, Co, Ni, Se, Cd, Sb and Pb) content were all higher in Huainan Panji area (especially near Pan San Coal Mine). After analysis, the late magmatic hydrothermal action in the Panji-Zhujidi area is likely to be the main reason for the relative enrichment of typical hazardous elements Cr, Mn, Co, Ni, Se, Cd, Sb, Pb in coal. ③ Hg exists in coal in a state containing a large amount of ion exchangeable state, the inorganic components brought by magmatic hydrothermal action may have a small influence on the enrichment degree of Hg element; the influence of magmatic hydrothermal intrusion activity on As is not obvious, the low content of As element in coal may be related to the low content of As element in coal-forming plants.

收稿日期: 2022-09-26 责任编辑: 周子博 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1033

基金项目: 安徽省重点研究和开发计划资助项目(201904a07020071); 安徽省煤田地质局勘查研究院创新发展基金资助项目(KCY-2020-CXJJ-01)

作者简介: 胡广青(1986—), 男, 安徽凤阳人, 高级工程师, 博士后。E-mail: hq18855146880@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 张文永(1965—), 男, 安徽太湖人, 教授级高级工程师, 硕士。Tel: 0551-65846101, E-mail: 474404951@qq.com

Pb) were all higher in coal of Panji mining area of Huainan coalfield (especially near Pansan coal mine). The late magmatic hydrothermal process in Panji-Zhuji region may be the main reason for the relative enrichment of hazardous elements such as Cr, Mn, Co, Ni, Se, Cd, Sb and Pb. ③ There were many ion-exchange States in the occurrence state of Hg, and the inorganic components brought by magmatic hydrothermal action may have little influence on the enrichment degree of Hg element. The magmatic hydrothermal intrusion in the late diagenesis period had no obvious influence on As, and the low content of As in coal may be related to the low content of As in coal-forming plants.

**Key words:** Huainan Coalfield; hazardous elements; occurrence characteristic; geological genesis; element distribution; element occurrence

## 0 引言

淮南煤田是中国东部国家大型煤炭基地和煤电基地,燃煤发电所带来的环境问题目前已经严重制约了淮南乃至全省地区和谐发展。杨杰等<sup>[1]</sup>基于“工业三废”与城市视角,分析了安徽省污染排放的现状,即安徽省污染排在区域空间分布上形成一个以淮南为中心的污染排放高——低集聚型区域,这些污染物自身的长距离扩散的特性势必会造成更大范围的污染<sup>[2-4]</sup>。

在煤炭资源的开发利用过程中,煤中有害元素的释放可能会起食物中毒和环境污染问题<sup>[5-12]</sup>。在过去的20年,前人对淮南煤田煤中微量元素的研究一直在继续<sup>[13]</sup>,但研究的区域主要位于淮南煤田潘谢矿区中的潘集—丁集—张集一带<sup>[14]</sup>。近年来,随着煤矿开采深度的逐渐增加和煤田开采范围的逐渐扩大,煤中有害元素含量的样本数量在逐渐增大,亟需更新和完善淮南煤田煤中典型有害元素含量数据库,使其更具代表性和实用性。因此,系统、全面地对淮南煤田及各主采煤层中典型有害元素赋存特征和地质成因进行分析,具有重要的理论与实践指导意义。

煤中有害元素种类较多,前人根据危害程度对煤中有害微量元素进行了分类,虽界定不尽相同,但大都包括 Cr、Mn、Co、Ni、As、Se、Cd、Sb、Hg 和 Pb 等这 10 种典型有害元素(美国国家资源委员会(1980)、美国国会洁净空气法修正案(1990)及相关报道<sup>[13, 15-18]</sup>)。以 Cr、Mn、Co、Ni、As、Se、Cd、Sb、Hg 和 Pb 等 10 种典型有害元素为研究对象,广泛收集了淮南煤田已有微量元素资料,并针对重点煤矿(张集煤矿、顾北煤矿、花家湖煤矿、刘庄煤矿和口孜东煤矿)进行补充采样、测试工作,系统分析淮南煤田主采煤层中典型有害元素的赋存特征。基于淮南煤田的地质背景,结合有害元素赋存状态分析和聚类分析等手段,深入探讨淮南煤田煤中典型有害元素的地质成因。

## 1 地质背景

淮南煤田是我省煤炭资源勘探开发最早的煤田之一,地理位置在安徽省北部淮河两岸。淮南煤田东西延展约 180 km,南北宽 20~30 km,地域面积约 3 654 km<sup>2</sup>。淮南煤田属华北型石炭-二叠纪煤系,含煤地层厚约 1 000 m,主要含煤地层为山西组、下石盒子组和上石盒子组。淮南煤田平面上由东向西划分为淮南矿区、潘集矿区和阜东矿区,含煤 30 余层,煤层总厚约 38 m,可采煤层 10~16 层(图 1)。

淮南煤田主体构造形迹呈近 NWW 向展布的大型复式向斜,淮南煤田的逆冲断裂主要发育在淮南复向斜南北两翼,以南翼逆冲断裂为主。复式向斜内,地层平坦开阔,以石炭、二叠系为主,掩埋在新生界松散沉积层之下,地层产状平缓。相比之下,南翼推覆断块内构造较复杂,局部地层倾角陡立。淮南煤田整体岩浆岩活动不甚发育,岩体分布较少。仅在潘谢区内见有燕山期的闪长岩侵入<sup>[19]</sup>。

## 2 样品采集与测试

### 2.1 数据库建立

对淮南煤田煤中典型有害元素以往测试资料进行调研,系统收集了淮南煤田 13 个煤矿和勘查区(表 1)主采煤层(13-1 煤、11-2 煤、8 煤、6 煤、4 煤和 1 煤)中有害元素(Cr、Mn、Co、Ni、As、Se、Cd、Sb、Hg 和 Pb)测试数据 3 709 件,资料来源主要为公开发表的论文和本次实测数据。

### 2.2 采样测试分析

在目前尚未开展工作地区(花家湖、刘庄和口孜东煤矿)或部分已开展工作的重点地区(如张集、顾北煤矿,用于和以往数据对比)进行补充采样,包括潘谢矿区和阜东矿区(图 2、表 1)。本次拟采样的煤矿均是淮南火电厂的重要煤炭供应基地,采集的煤层为各矿井的主采煤层,煤样的采集工作是在煤矿井下工作面进行的,采用刻槽取样的方法,样品质量

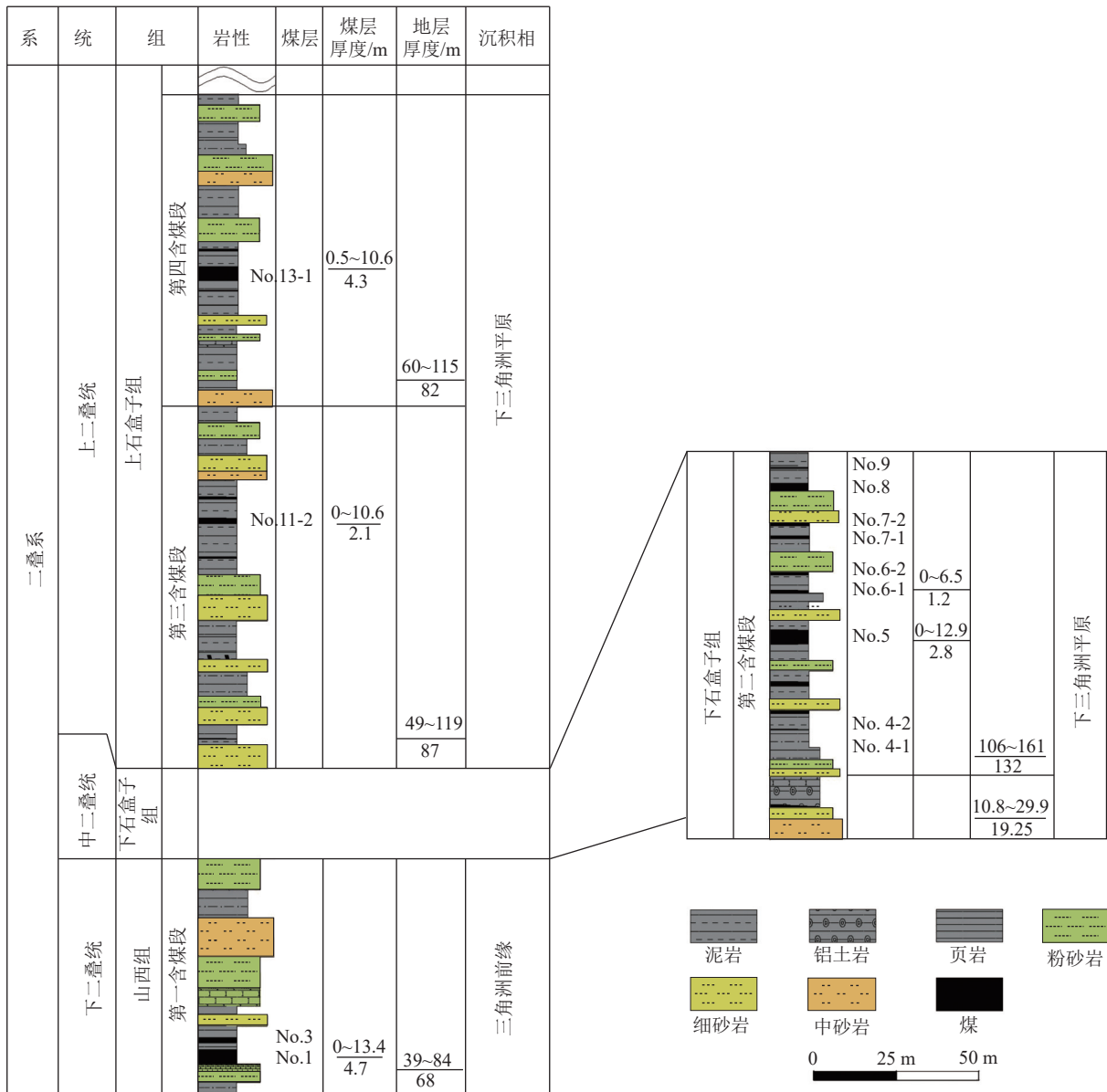


图 1 含煤地层柱状

Fig.1 Histogram of coal-bearing strata

5 kg 以上,并用密封袋保存。

2.2.1 煤质分析

10 个煤样品的工业分析、全硫和各种形态硫均在安徽省煤田地质局第三勘探队完成的。其中煤的工业分析测试按照国标 GB/T 212—2008 标准执行;煤的元素分析包括碳、氢、氮和氧,按照国标 GB/T 476—2008 标准执行;煤的全硫分析即测试煤中干燥基全硫的含量(St, d),按照 GB/T 15224 标准执行。

2.2.2 煤灰成分分析

煤样品的 X 射线荧光光谱分析仪为日本 SHIMADZU 公司的 XRF-1 800, X 射线管靶钨靶(Rh),管压 60 kV(Max),检测元素范围 4Be ~ 92U,检测浓度范围 10<sup>-6</sup>~1,最小分析微区为直径 250 μm。对采

集的 10 个煤样均进行 XRF 试验测试分析。

2.2.3 有害元素分析

采用电感耦合等离子体质谱仪进行煤的有害元素含量测试,元素浓度的测试采用美国 Thermo fisher Scientific 公司的 X Series 2 试验设备。样品的前处理工作流程主要如下:首先用锤头敲碎煤样,人工选取新鲜断面的代表性煤样 5 g 以上,进行研磨粉碎并过筛(200 目),称取固体样品 2 g 备用;随后采用微波消解的方法对固体煤样进行了前处理,定容(25 mL)后,进行元素含量测试。标准样品选择 2 件 SARM20 煤标样进行同等试验条件试验,并增加空白试验。此外,针对 As、Se 元素,本次采用北京万拓仪器有限公司 AFS—230a 试验设备进行原子荧光

表1 项目已有测试资料煤矿及补充采样点  
Table 1 Coal mines and supplementary sampling points with test data

煤田	矿区	已有部分微量元素测试资料的煤矿/勘查区	补充采样点
淮南煤田	淮南	李一煤矿	
		谢一煤矿	
		新庄孜煤矿	
	潘谢	潘一煤矿	
		潘二煤矿	
		潘三煤矿	
		朱集东煤矿	
		张集煤矿	张集煤矿(ZJ)
		顾北煤矿	顾北煤矿(GB)
		谢桥煤矿	
谢桥煤矿			
		丁集煤矿	
		潘集深部勘查区	
阜东			花家湖煤矿(HJH)
			刘庄煤矿(LZ)
			口孜东煤矿(KZD)

光谱分析,样品制备方法、采用的标样和 ICP-MS 相同。对采集的 10 个煤样均进行 ICP-MS 和 AFS 试验测试分析。

#### 2.2.4 逐级化学提取试验

原煤的逐级化学提取试验主要为了分析不同煤中有害微量元素的赋存状态。采用电感耦合等离子体质谱仪和原子荧光光谱法(As 和 Se 元素)完成样

品的元素含量测试。标准样品选择 2 件 SARM20 煤标样进行同等试验条件试验,并增加空白试验。逐级化学提取方法为五步化学提取法<sup>[20]</sup>,具体试验流程见表 2。

### 3 Results and discussion

#### 3.1 主量元素与成煤环境

淮南煤田主采煤层主要为特低水分、低-中灰分、中高挥发分和特低-低硫煤,由表 3 可知,淮南煤田 10 个煤样品的水分含量介于 0.37%~3.15%,平均 1.59%;灰分含量介于 12.35%~29.37%,平均 21.20%;挥发分含量介于 12.64%~40.52%,平均 34.55%。煤的元素分析结果显示,C 元素的百分比含量均在 80% 以上,平均为 84.42%,其次为 O(平均 7.77%)、H(5.80%)和 N(1.31%)元素。淮南煤中全硫的含量普遍较低,一般为 0.32%~1.48%,平均 0.59%。以上试验测试结果与 Chen 等<sup>[9]</sup>结论一致。

淮南煤田各主采煤层煤灰组成基本相同(表 3),其中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的总含量介于 68.06%~87.14%,平均 81.51%。煤灰成分中以  $\text{SiO}_2$  为主,其次是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  等。灰成分间的组合方式可反映聚煤古环境相关信息<sup>[21]</sup>,以上指标主要适用于后生矿化很弱的煤,即煤的灰分含量不能太高。淮南煤田煤中灰分的含量普遍较低,属于低~中灰煤,可以采用灰成分的组合指标反映淮南煤田的聚煤古环境,具体可参考表 4 的评判标准,淮南煤田煤灰参数见表 5。

由表 5 可知,淮南煤田各主采煤层全硫含量( $S_d$ ,%)为 0.32%~1.15%,平均 0.58%,除 11-2 煤中含

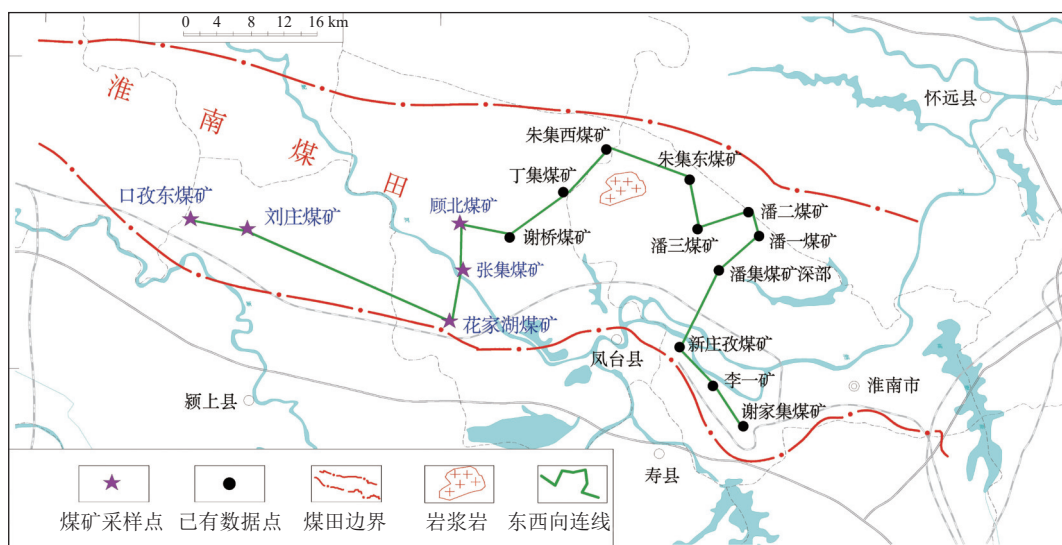


图2 煤矿采样点分布

Fig.2 Distribution of sampling points in coal mine

表2 Tessier(1979)五步化学提取法流程  
Table 2 Tessier(1979) five-step chemical extraction process

步骤	赋存状态	提取过程(干燥样品, 1.0 g)	摇动时间和温度
F <sub>1</sub>	离子交换态	8 mL of NaOAc(1 mol/L, pH = 8.2)	室温1 h
F <sub>2</sub>	碳酸盐结合态	HOAc(1 mol/L, pH = 5.0)	室温下搅拌至反应完全
F <sub>3</sub>	铁锰氧化态	20 mL of 0.3 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.175 mol/L柠檬酸钠+0.025柠檬酸氢盐	在温度(96 ± 3) °C下, 偶尔搅拌
F <sub>4</sub>	有机态	① 3 mL of 0.02 mol/L HNO <sub>3</sub> +5 mL of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2); ② 3 mL of 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2,用HNO <sub>3</sub> ); ③ 5 mL of 3.2 mol/L NH <sub>4</sub> OAc	①(85 ± 2) °C下搅拌2 h; ② (85 ± 2) °C下搅拌3 h③持续搅拌0.5 h
F <sub>5</sub>	残渣态	HClO <sub>4</sub> (2 mL) 和 HF(10 mL)	干燥至出现白色烟雾

表3 样品煤质分析  
Table 3 Coal quality analysis of samples

样品编号	煤层编号	工业分析/%			元素分析/%				全硫 S <sub>t,d</sub>	煤灰成分/%						灰分等级		
		M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub>		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
KZD-1	13-1	3.15	29.37	39.89	82.54	6.14	1.48	9.29	0.52	54.77	28.89	5.27	3.23	1.27	1.11	0.84	0.36	中灰
LZ-1	13-1	1.91	27.78	40.52	84.23	6.13	1.28	7.58	0.45	52.37	31.69	5.12	2.95	1.22	1.35	0.83	0.72	中灰
LZ-2	11-2	2.30	28.19	36.12	82.95	5.21	1.19	9.45	1.12	51.13	32.93	4.67	1.18	0.92	1.24	1.89	0.56	中灰
LZ-3	5	2.05	15.32	37.38	83.26	5.15	1.32	9.59	0.32	52.81	29.64	5.39	3.96	1.58	1.52	0.88	0.75	中低灰
GB-1	11-2	1.82	21.67	36.88	82.86	5.16	1.1	8.95	1.48	51.32	33.13	4.19	2.87	1.86	1.46	0.92	0.67	中灰
GB-2	6-2	1.64	21.38	39.49	83.23	6.12	1.24	8.42	0.72	52.96	31.06	5.41	2.78	1.35	1.67	1.28	0.72	中灰
ZJ-1	13-1	1.62	18.95	39.39	84.12	6.56	1.16	7.71	0.42	54.08	31.14	4.70	2.75	0.90	1.19	0.90	0.51	中低灰
ZJ-2	11-2	2.23	21.36	38.43	83.89	5.79	1.28	8.14	0.86	54.12	31.02	4.88	2.35	0.87	1.17	0.98	0.50	中灰
HJH-1	6-1	1.28	23.38	37.56	83.19	5.13	1.46	8.89	0.52	45.91	30.18	5.32	8.39	1.55	1.30	0.55	0.60	中灰
HJH-2	1	2.39	12.35	34.87	84.84	5.09	1.28	8.34	0.35	54.79	27.77	3.17	7.02	1.30	1.52	0.58	0.55	中低灰

量偏高外,其他各煤层全硫含量一般均小于1%;各主采煤层中  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)+w(\text{CaO})+w(\text{MgO})$  位于7.93%~12.40%,平均10.38%,均位于5%~20%;各主采煤层中  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量位于80.06%~84.55%,平均82.79%,各煤层数据均大于75%;各主采煤层中

$[w(\text{Fe}_2\text{O}_3)+w(\text{CaO})+w(\text{MgO})/w(\text{SiO}_2)+w(\text{Al}_2\text{O}_3)]$  的值为0.09%~0.15%,平均0.12%,均小于0.22%。因此,将淮南煤田煤灰成分参数指标与表3对照可知,淮南煤田的聚煤环境为陆相或过渡相泥炭沼泽沉积,该结果与兰昌益<sup>[23]</sup>得出的结论一致。

表4 聚煤环境灰成分参数<sup>[22]</sup>  
Table 4 Composition parameters of coal accumulation environmental ash<sup>[22]</sup>

沉积环境	S <sub>v,d</sub> /%	灰成分参数			煤层顶板岩性
		$\frac{w(\text{Fe}_2\text{O}_3)+w(\text{CaO})+w(\text{MgO})}{w(\text{SiO}_2)+w(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$\frac{w(\text{Fe}_2\text{O}_3)+w(\text{CaO})+w(\text{MgO})}{[w(\text{SiO}_2)+w(\text{Al}_2\text{O}_3)]}$		
受海水影响的泥炭沼泽	>1	>20%	<75%	≥0.23	滨海浅海灰岩或碎屑岩
陆相泥炭沼泽	<1	5%~20%	>75%	≤0.22	过渡相或陆相碎屑岩

表5 淮南煤田煤灰成分参数  
Table 5 Coal ash composition parameters in Huainan coalfield

	地层	煤层	样品编号	S <sub>v,d</sub> /%	$\frac{w(\text{Fe}_2\text{O}_3)+w(\text{CaO})+w(\text{MgO})}{w(\text{SiO}_2)+w(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$\frac{w(\text{SiO}_2)+w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{w(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$\frac{w(\text{Fe}_2\text{O}_3)+w(\text{CaO})+w(\text{MgO})}{[w(\text{SiO}_2)+w(\text{Al}_2\text{O}_3)]}$
淮南煤田	上石	13-1	ZJ-1, KZD-1, LZ-1	0.46	9.14	84.31	0.11
	盒子组	11-2	ZJ-2, LZ-2, GB-1	1.15	7.93	84.55	0.09
	下石	6	HJH-1、GB-2	0.62	12.40	80.06	0.15
	盒子组	5	LZ-3	0.32	10.93	82.45	0.13
山西组	1		HJH-2	0.35	11.49	82.56	0.14

### 3.2 有害元素的赋存特征

#### 3.2.1 有害元素含量特征

通过对淮南煤田 15 个煤矿或勘查区中各主采煤层中典型有害元素的系统收集和补充测试(样品数量 3 709 件)(表 5, 图 3)可知, Cr 元素含量介于 8.28~82.77  $\mu\text{g/g}$ , 平均 37.46  $\mu\text{g/g}$ (455 个数据); Mn 元素含量介于 3.02~267.66  $\mu\text{g/g}$ , 平均 50.03  $\mu\text{g/g}$ (423 个数据); Co 元素含量介于 0.02~86.58  $\mu\text{g/g}$ , 平均 16.26  $\mu\text{g/g}$ (422 个数据); Ni 元素含量介于 1.78~155  $\mu\text{g/g}$ , 平均 23.67  $\mu\text{g/g}$ (448 个数据); As 元素含量介于 0.03~52.45  $\mu\text{g/g}$ , 平均 3.13  $\mu\text{g/g}$ (400 个数据); Se 元素含量介于 0.16~52.27  $\mu\text{g/g}$ , 平均 7.92  $\mu\text{g/g}$ (370 个数据); Cd 元素含量介于 0.01~6.21  $\mu\text{g/g}$ , 平均 0.33  $\mu\text{g/g}$ (383 个数据); Sb 元素含量介于 0~7.03  $\mu\text{g/g}$ , 平均 2.16  $\mu\text{g/g}$ (370 个数据); Hg 元素含量介于 0.001~0.8  $\mu\text{g/g}$ , 平均 0.23  $\mu\text{g/g}$ (41 个数据); Pb 元素含量介于 0~56.69  $\mu\text{g/g}$ , 平均 16.10  $\mu\text{g/g}$ (397 个数据); 中等挥发-难挥发性元素(Cr、Mn、Ni 等)的含量整体偏高(元素挥发性的分类参考 Clarke *et al.*, 1992), 均值大于 20  $\mu\text{g/g}$ , 而 Mn 元素的均值高达 50  $\mu\text{g/g}$ ; 中等挥发-易挥发性的 As、Se、Hg 等元素均值一般小于 10  $\mu\text{g/g}$ , 其中 Hg 元素含量仅为 0.2  $\mu\text{g/g}$ 。

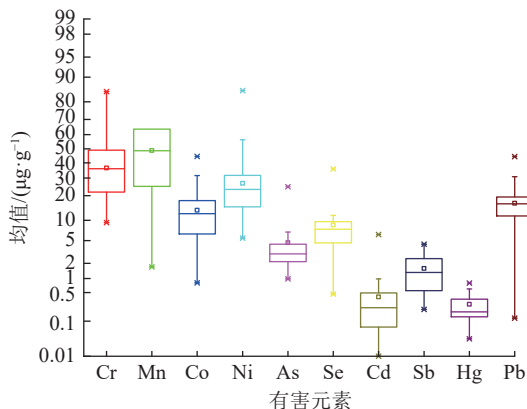


图3 淮南煤田煤中典型有害元素含量总体分布

Fig.3 Overall distribution of typical hazardous elements in Huainan coalfield

相对于中国煤和世界煤而言, 淮南煤田煤中 Cr、Co、Ni、Se 和 Pb 元素的含量均相对较高(图 4); Mn、Cd 元素的含量与世界煤接近, 但小于中国煤; Hg 元素的含量远小于中国煤, 但大于世界煤; As、Sb 元素的含量均小于中国煤和世界煤。

#### 3.2.2 有害元素富集系数

为反映研究区煤中有害元素的富集程度, 采用 CC 来表示。

$$CC = \frac{\text{煤中元素含量的算数平均值}}{\text{世界煤中该元素的均值}} \quad (1)$$

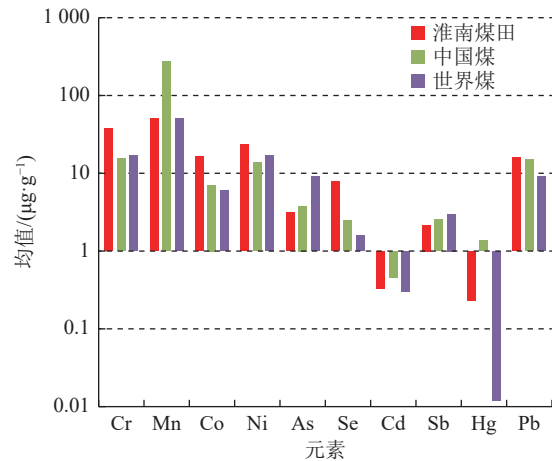


图4 淮南煤田煤中典型有害元素含量与中国煤、世界煤的对比

Fig.4 Comparison of typical hazardous elements in Huainan coalfield with Chinese Coal and World Coal

其中,  $CC < 0.5$  代表亏损;  $0.5 \leq CC \leq 2$  代表正常范围;  $2 < CC \leq 5$  代表轻度富集;  $5 < CC \leq 10$  代表富集;  $10 < CC \leq 100$  代表高度富集;  $100 < CC$  代表异常高度富集<sup>[13]</sup>。

淮南煤田煤中有害元素的富集系数 CC 的计算结果如图 5 和表 6 所示。由图 5 可知, 淮南煤田煤中典型有害元素 Cr、Co、Se 和 Pb 为“轻度富集”, Hg 元素为“高度富集”, 其余元素均处于“正常范围”。据刘桂建等<sup>[48]</sup>, 元素的富集不仅与自身地化性质有关, 还可能与成煤环境、煤化程度、岩浆热液及构造活动、围岩性质等有关, 因此, 为了深入了解煤中有害元素富集规律, 有必要对淮南煤田煤中典型有害元素的分布规律进行系统研究。

#### 3.2.3 有害元素的分布规律

1) 不同煤层中典型有害元素的变化特征。由图 6

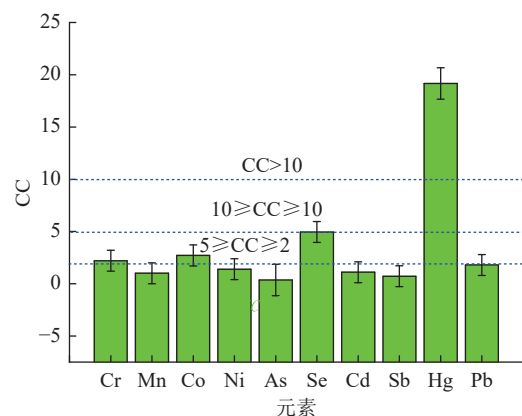


图5 淮南煤田煤中有害元素的富集系数图

Fig.5 Enrichment coefficient diagram of hazardous elements in coals of Huainan coalfield

表6 淮南煤田煤中典型有害元素含量对比  
Table 6 Comparison of typical hazardous elements in coals of Huainan coalfield

项目		有害元素含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )										
		Cr	Mn	Co	Ni	As	Se	Cd	Sb	Hg	Pb	
淮南煤田	本次统计 结果(收集+实测)	最小值	8.28	3.02	0.02	1.78	0.03	0.16	0.01	0	0.001	0
		最大值	82.77	267.66	86.58	155	52.45	52.27	6.21	7.03	0.8	56.69
		均值	37.46	50.03	16.26	23.67	3.13	7.92	0.33	2.16	0.23	16.10
		样品数量	455	423	422	448	400	370	383	370	41	397
中国煤 <sup>a</sup>	最小值	0.1	—	0.1	0.5	0	0.02	—	—	—	0.2	
	最大值	942.7	—	59.3	186	478.4	82.2	—	—	—	790	
	均值	15.4	271.2*	7.08	13.7	3.79	2.47	0.46*	2.56*	1.37*	15.1	
世界煤 <sup>b</sup>	最小值	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.2	—	—	—	2	
	最大值	60	—	30	50	80	10	—	—	—	80	
	均值	17	50*	6	17	9	1.6	0.30*	3.0*	0.012*	9	
地壳丰度	均值	100	950	25	75.0	1.80	0.05	0.20	0.20	0.08	12.5	
	EF	0.84	0.09	0.94	0.39	1.87	150.36	1.40	8.33	2.03	0.84	
	R	2.20	1.00	2.71	1.39	0.35	4.95	1.1	0.72	19.17	1.79	

注:本次实测与收集数据结果为淮南煤田主采煤层(13-1、11-2、8、6、4-2、1)中的典型有害元素<sup>[24-45]</sup>; a为中国煤中有害元素含量<sup>[9,21]</sup>; b为世界煤中有害元素含量范围<sup>[46]</sup>、均值<sup>[47]</sup>; \*为中国煤和世界煤中有害元素含量<sup>[18]</sup>; EF为煤中元素含量的算术平均值与地壳中该元素丰度之比; R为煤中元素含量的算术平均值与世界煤中该元素的均值之比。

可知,主采煤层由上至下,煤中有害元素含量的变化特征表现为:

Cr元素在各主采煤层的均值一般介于33~46  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Cd一般介于0.2~0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Sb一般介于1~2  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,且不同煤层中Cr、Cd和Sb元素的含量变化不大,其变异系数均小于1,初步认为淮南煤田以上元素可能受成煤环境、煤质变化影响较弱。

As元素在上部主采煤层(13-1煤、11-2煤、8煤和6煤)中的均值变化不明显,一般为2~4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,但局部煤层的变异系数大于1;下部主采煤层(4-2煤和1煤)中As元素的含量相对较大,其均值一般介于3~6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,变异系数小于1。整体表现为:主采煤层由上至下,As元素含量逐渐上升,初步分析这与章节4.3.1中煤中灰分的变化规律(即上石盒子组>下石盒子组>山西组)有关,即As元素的赋存规律可能与煤中有机质的含量密切相关,而上部As元素含量的变异系数大于1现象可能与叠加地质作用有关。

Co元素在各主采煤层的均值一般介于9~18  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Hg一般介于0.1~0.4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,其变异系数均小于1。整体表现为:主采煤层由上至下,Co和Hg元素含量具有逐渐下降的趋势;考虑到淮南煤田主采煤层由上至下煤中灰分具有上石盒子组>下石盒子组>山西组的变化规律,初步分析煤中Co和Hg的赋存规律与煤中灰分含量关系密切。

Mn元素在各主采煤层的均值一般介于30~70  $\mu\text{g}/\text{g}$ , Ni元素一般介于16~35  $\mu\text{g}/\text{g}$ ; Se元素一般介于6~12  $\mu\text{g}/\text{g}$ ; Pb元素一般介于14~25  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,变异系数均

小于1。整体表现为:以上典型有害元素在下石盒子组中部的6煤附近相对聚集,而在其他煤层中的含量相对偏小,变化不明显。初步分析可能与6煤灰成分中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量相对较高,且以上元素具有一定的亲硫性有关。

2)煤中典型有害元素的东西向分布特征。通过对淮南煤田煤中典型有害元素的东西向分布特征研究(图7),可以发现:①淮南煤田煤中As元素含量高值区主要位于煤田西部(花家湖-刘庄-口孜东地区);②Hg元素高值区位于煤田东部(谢家集地区),其次为西部地区;③其余8个元素(Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb和Pb)含量均在淮南潘集地区(尤其是潘三煤矿附近)较高,经初步分析可能与潘谢矿区附近有岩浆岩侵入现象有关,而依据淮南煤田地面钻探和井下开采资料,其他地区尚未见有岩浆岩侵入现象<sup>[49]</sup>。

### 3.3 煤中典型有害元素的地质成因分析

煤中有害元素的赋存特征是受多种因素和多期作用控制的,往往是多因素叠加的结果<sup>[24]</sup>。在成煤作用阶段,陆源区母岩性质、沉积环境、成煤植物类型、微生物作用、气候和水文地质条件是主要控制因素。在煤化作用阶段,煤层顶板沉积成岩作用、微生物作用、构造作用、岩浆热液活动和地下水活动是主要的控制因素<sup>[13]</sup>。图8为本次实测煤中典型有害元素分布模式图,相比其他元素而言,图中Co、As、Se和Hg元素偏离轨迹稍大,这初步意味着在陆相或过渡相泥炭沼泽沉积背景下,煤中Co、As、Se和Hg元

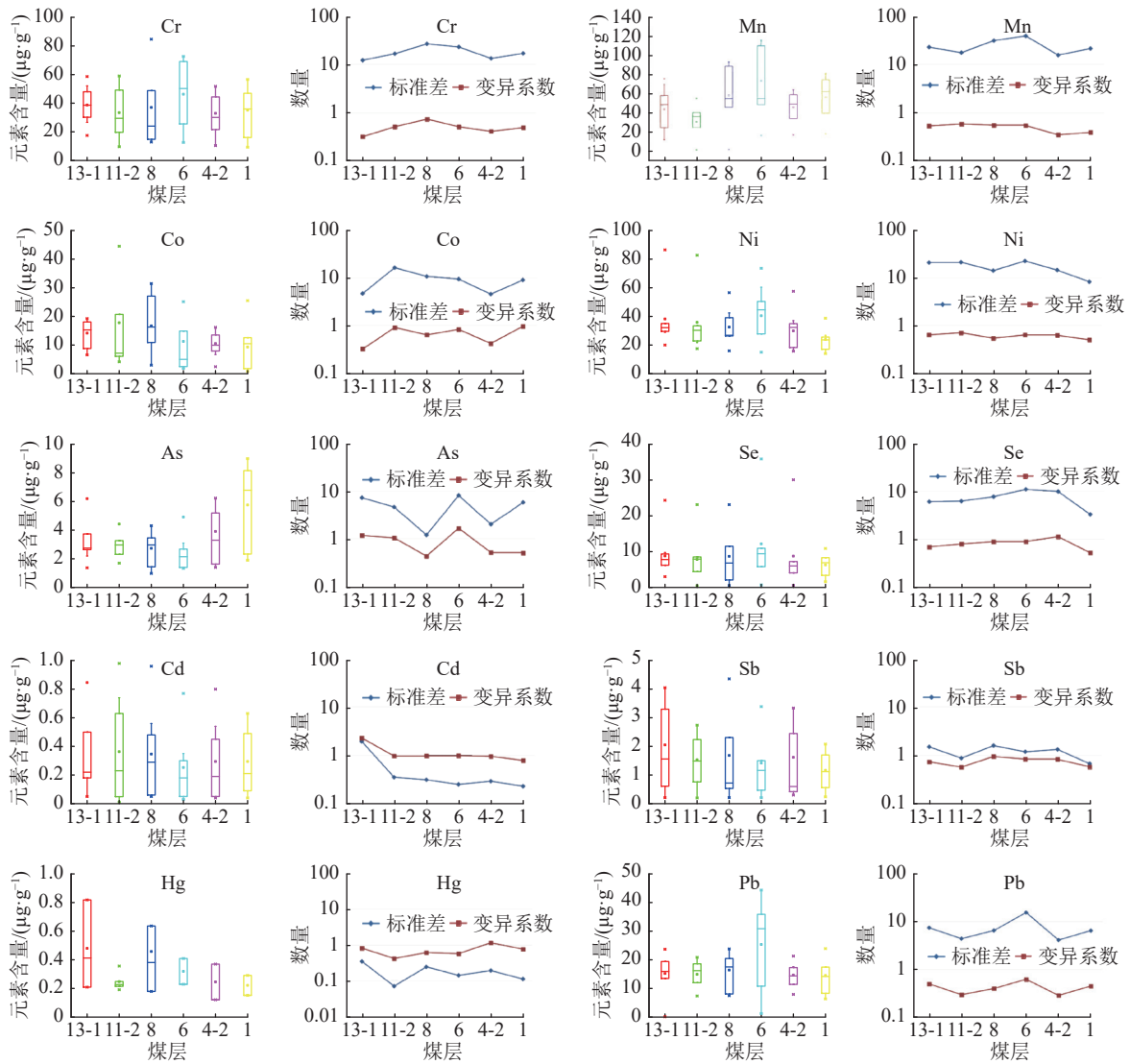


图6 淮南煤田不同煤层中有害元素的变化特征

Fig.6 Variation characteristics of hazardous elements in Huainan coalfield coal

素含量可能受后期叠加地质作用等因素影响更为明显。

淮南煤田整体为复向斜构造,由一系列宽缓褶曲组成,其中潘-朱集地区为次级背斜的核部,见有岩浆岩不同程度的侵入,局部影响煤层的稳定性,其他地区未见有岩浆侵入现象。岩浆侵入会影响煤中有害元素的分布特征,使得煤层中某些元素异常富集,也会影响煤中元素的赋存状态<sup>[50]</sup>。由上文可知,Cr, Mn, Co, Ni, Se, Cd, Sb, Pb等有害元素均在潘集地区不同程度的相对富集。由此可推断,潘集-朱集地区的后期叠加地质作用主要岩浆-热液作用为主。为了进一步验证上述的推断,本次对10个典型元素的赋存状态和有机、无机亲和性进行了对比分析。

由图9可知,大部分元素(如Cr, Co, Ni, Se, Cd, Sb, Pb)元素赋存状态均以残渣态为主,且主要赋存

于粘土矿物中。以上元素的相对富集这可能与岩浆侵入导致煤的无机增加有关,而与岩浆热液作用带来的方解石和黄铁矿脉关系不明显。此外,鉴于Hg元素的赋存状态含有较多的离子交换态,这也间接暗示着,浆热液作用带来的无机组分可能对Hg元素的富集程度影响较小<sup>[36]</sup>。Mn元素的赋存状态以Fe-Mn氧化态为主,其次为残渣态,这意味着受岩浆热液影响,煤中的黄铁矿含量增多,Mn元素与Fe元素相关置换,以黄铁矿为主要的赋存状态在煤中赋存,进而使得煤中Mn元素的相对富集。和其他元素不同的是,As元素的赋存状态以有机结合态为主,受岩浆热液作用,煤中As元素含量变化不明显,这可能与淮南煤田煤的变质程度较低且煤中As元素的含量和灰分整体偏低有关<sup>[14]</sup>。

此外,通过对煤中有害元素与煤质的聚类分析,



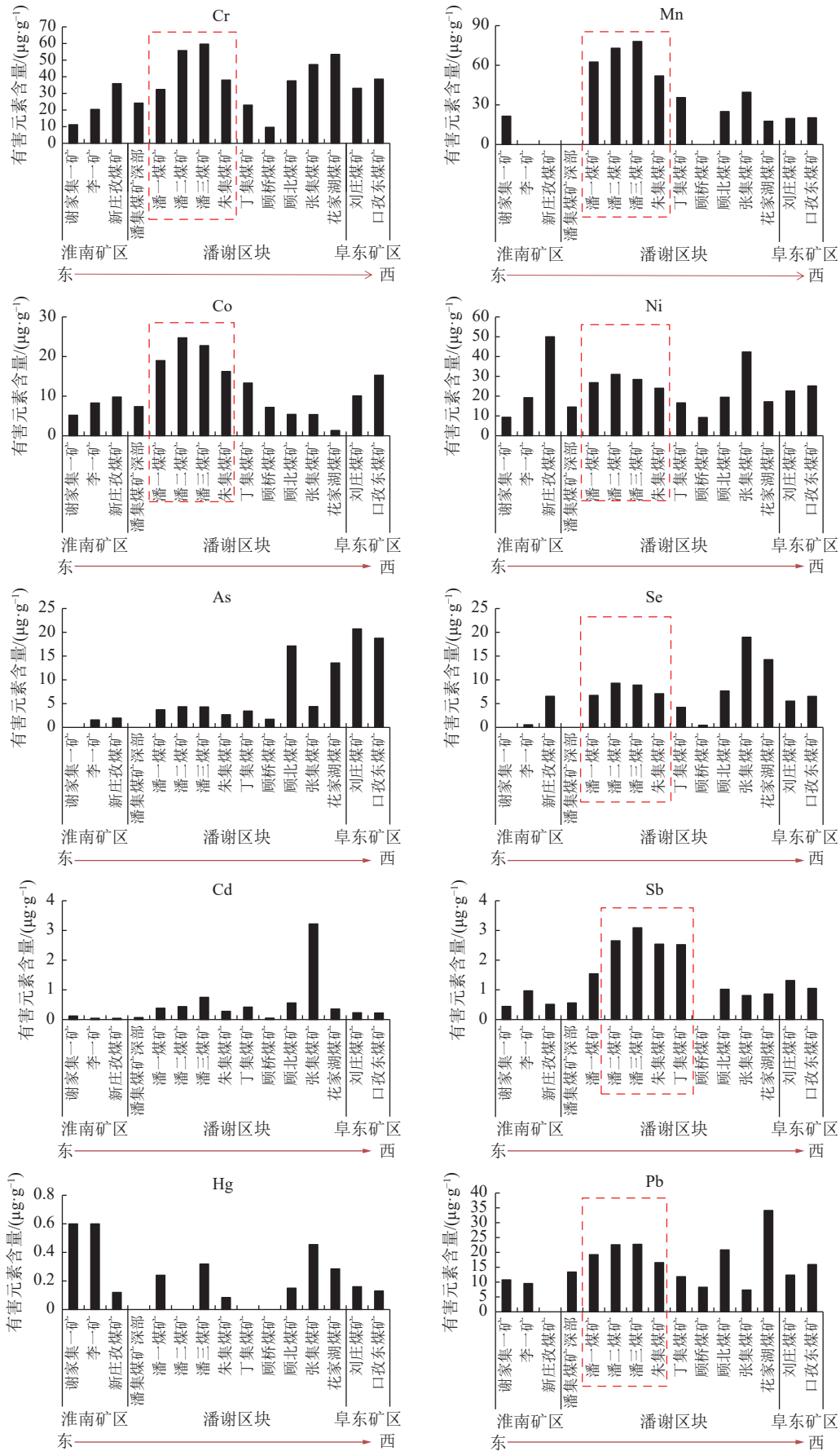


图7 淮南煤田煤中典型有害元素的東西向分布特征

Fig.7 General distribution characteristics of Cr in coals of Huainan coalfield

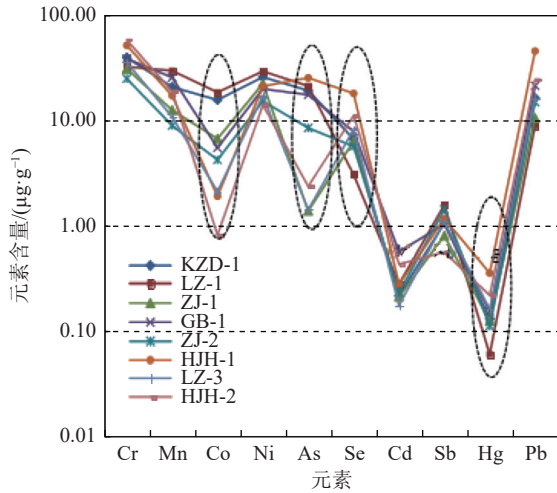


图8 本次实测煤中典型有害元素分布模式

Fig.8 Distribution pattern of typical hazardous elements in coal of measured this time

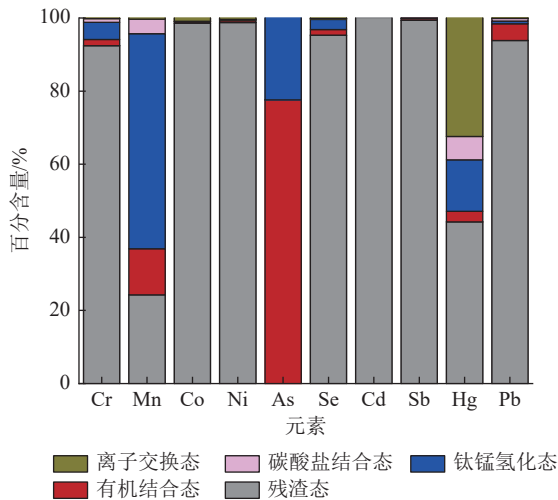


图9 潘集地区 GB-2 样品煤中典型有害元素的赋存状态

Fig.9 Occurrence state of typical hazardous elements in coal of GB-2 sample in Panji area

可以间接反映煤中元素的共生组合特征以及成煤环境变化<sup>[24, 50-51]</sup>。通过煤中典型有害元素与煤中 S 和 Ad 的聚类分析(图 10)可知,煤中 Co、Ni、Mn 和 Sb 等元素的无机亲性和较强,而煤中 Se、Hg 和 Pb 具有一定的亲疏性,这与上文的论述较为一致。因此,通过元素的赋存状态和聚类分析可知,淮南煤田煤中典型有害元素的相对富集与其赋存状态关系密切,具体表现为:①受岩浆热液作用的影响,煤中 Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb、Pb 等有害元素出现不同程度的相对富集,这主要与岩浆热液侵入导致煤的无机物增加有关,与岩浆热液作用带来的方解石和黄铁矿脉关系不明显;②Hg 的赋存状态中含有较多的离子交换态,岩浆热液作用带来的无机组分可能对 Hg 元素的富集程度影响较小;③结合 As 元素的时空分布规

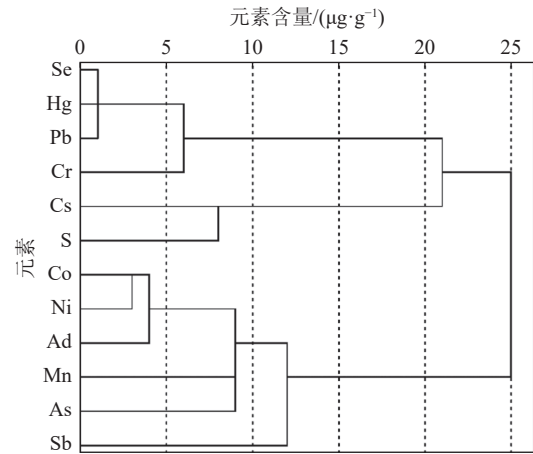


图 10 煤中典型有害元素聚类分析树状图(本次实测 8 个煤样数据, Ad 为灰分, S 为全硫)

Fig.10 Cluster analysis tree diagram of typical hazardous elements in coal (measured data of 8 coal samples, Ad is ash, S is total sulfur)

律和岩浆侵入区域分析,可推断成岩后期岩浆热液侵入活动对 As 的影响不明显,煤中 As 元素含量较低可能与成煤植物中 As 元素含量较低有关(图 7)。

综上所述,在淮南煤田陆相或过渡相泥炭沼泽的沉积背景下,潘集-朱集地区的后期岩浆热液作用可能是导致该地区煤中 Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb、Pb 等有害元素相对富集的主要原因。

#### 4 结 论

1)淮南煤田主采煤层主要为低-中灰分和特低-低硫煤,煤灰组成各主采煤层煤灰成分基本相同,主要为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,聚煤环境为陆相或过渡相泥炭沼泽沉积。

2)淮南煤田煤中典型有害元素 Cr、Co、Se 和 Pb 为“轻度富集”,Hg 元素为“高度富集”,其余元素均处于“正常范围”。

3)淮南煤田煤中 As 元素含量高值区主要位于煤田西部;Hg 元素高值区位于煤田东部,其次西部;其余 8 个元素(Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb 和 Pb)含量均在淮南潘集地区(尤其是潘三煤矿附近)较高,初步分析可能与潘谢矿区有岩浆岩侵入现象有关。

4)在淮南煤田陆相或过渡相泥炭沼泽的沉积背景下,潘集-朱集地区的后期岩浆热液作用可能是导致该地区煤中 Cr、Mn、Co、Ni、Se、Cd、Sb 和 Pb 等有害元素相对富集的主要原因。Hg 的赋存状态中含有较多的离子交换态,岩浆热液作用带来的无机组分可能对 Hg 元素的富集程度影响较小;成岩后期岩浆热液侵入活动对 As 的影响不明显,煤中 As 元

素含量较低可能与成煤植物中 As 元素含量较低有关。

#### 参考文献(References):

- [1] 杨杰, 叶小榕. 安徽省污染排放空间分布特征分析[J]. 荆楚理工学院学报, 2017, 32(4): 61-64.  
YANG Jie, YE Xiaorong. Analysis on spatial distribution characteristics of pollution emission in Anhui Province[J]. Journal of Jingchu Institute of Technology 2017, 32 (4): 61-64.
- [2] W Minami, XU Zhenghe, K Heejoon. Mercury removal characteristics during thermal upgrading of fractionated alberta subbituminous coal[J]. Energy Fuels, 2007, 21: 3607-3611.
- [3] XU Wenqing, WANG Hairui, ZHU Tingyu. Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(2): 393-398.
- [4] 李涛. 高山大气汞污染特征、化学转化及传输规律研究—以泰山和大帽山为例[D]. 济南: 山东大学, 2018.  
LI Tao. Study on characteristics, chemical transformation and transport of atmospheric mercury in high mountains—a case study of Mount Tai and Damao Mountain [D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [5] SFO De Vallejuelo, A Gredilla, K da Boit, *et al.* Nanominerals and potentially hazardous elements from coal cleaning rejects of abandoned mines: Environmental impact and risk assessment[J]. Chemosphere, 2017, 169: 725-733.
- [6] A Gredilla, SFO De Vallejuelo, L Gomez-Nubla, *et al.* Are children playgrounds safe play areas? Inorganic analysis and lead isotope ratios for contamination assessment in recreational (Brazilian) parks[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 24333-24345.
- [7] LIU Guijian, ZHENG Liugeng, NS Duzgoren-Aydin, *et al.* Health effects of arsenic, fluorine, and selenium from indoor burning of Chinese coal [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 189: 89-106.
- [8] RUHL L, VENGOSH A, DWYER GS, *et al.* Survey of the potential environmental and health impacts in the immediate aftermath of the coal ash spill in Kingston, Tennessee[J]. Environ. Sci. Techno, 2009, 43(63): 26-33.
- [9] CHEN Jian, LIU Guijian, JIANG Mengmeng, *et al.* Geochemistry of environmentally sensitive trace elements in Permian coals from the Huainan coalfield, Anhui, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 88(1): 41-54.
- [10] DAI Shifeng, REN Deyi, CHOU Chenlini, *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.
- [11] 靳新娣, 朱和平. 岩石中43种元素的高分辨等离子质谱测定[J]. 分析化学, 2000, 28(5): 563-567.  
JIN Xindi, ZHU Heping. Determination of 43 elements in rocks by high resolution plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2000, 28 (5): 563-567.
- [12] YANG C Q, ZANG S S, WU N, *et al.* Easibility study on content determination of mercury and arsenic in high organic anthracite by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 481-487.
- [13] DAI Shifeng, LUO Yangbing, VV Sersdin, *et al.* Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sicuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 122: 110-128.
- [14] HU Guangqing, LIU Guijian, WU Dun, *et al.* Geochemical behavior of hazardous volatile elements in coals with different geological origin during Combustion[J]. Fuel 2018, 233: 361-376.
- [15] CLARKE LB, SLOSS LL. Trace elements-Emissions from Coal Combustion and Gasification [J]. IEACR/49, IEA Coal Research 1992, 111.
- [16] RB Finkelman. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements of coal. In Swaine D J, Goodarzi(eds). Environmental Aspects of Trace Elements of Coal [J]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995, 24-50.
- [17] DJ Swaine. Why trace elements are important [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66: 21-33.
- [18] 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), 1997.  
ZHAO Fenghua. Experimental study on distribution and occurrence mechanism of hazardous trace elements in coal and leaching of coal products[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 1997.
- [19] 苗林, 刘桂建, 吴盾, 等. 淮南煤田潘三井田西部岩浆岩侵入年代确定与意义[J]. 中国煤炭地质, 2012, 24(11): 4-6.  
MIAO Lin, LIU Guijian, WU Dun, *et al.* Determination and significance of magmatic intrusion age in western Pansan coal mine, Huainan coalfield[J]. Coal geology of China, 2012, 24(11): 4-6.
- [20] A Tessier, PGC Campbell, M Blsson. Sequential extraction procedure for the speciation particulate trace metals [J]. Anal Chem 1979, 51: 844-851.
- [21] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.  
REN Deyi, ZHAO Fenghua, DAI Shifeng, *et al.* Trace element geochemistry of coal [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [22] 叶道敏. 陆相含煤岩系中煤的还原性及其形成条件——以珙春板石19-3煤层为例[J]. 煤田地质与勘探, 1990(5): 71-73.  
YE Daoming. Reduction and formation conditions of coal in continental coal-bearing strata-taking Hunchun Banshi NO. 19-3 coal seam as an Example [J]. Coalfield Geology and Exploration, 1990(5): 71-73.
- [23] 兰昌益. 两淮煤田石炭二叠纪含煤岩系沉积特征及沉积环境[J]. 淮南矿业学院学报, 1989(3): 9-20.  
LAN Changyi. Sedimentary characteristics and sedimentary en-

- vironment of Permo-Carboniferous coal-bearing strata in Huainan Coalfield[J]. Journal of Huainan Institute of Mining and Technology, 1989(3): 9-20.
- [24] 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(S2): 263-270.  
HUANG Wenhui, YANG Qi, TANG Dazheng, *et al.* Study on compatibility of trace elements in permian main coal seam of Panji coal mine[J]. Earth Science Frontiers, 2000(S2): 263-270.
- [25] 陈健, 陈萍, 刘文中. 淮南矿区煤中12种微量元素的赋存状态及环境效应[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(6): 47-52.  
CHEN Jian, CHEN Ping, LIU Wenzhong. Modes of occurrence and environmental effects of 12 trace elements in coal of Huainan coalfield [J]. Coalfield Geology and Exploration, 2009, 37 (6): 47-52.
- [26] CHEN Jian. Study on the response of coal geochemistry in Huainan Coalfield to magma intrusion [D]. Hefei: China University of Science and Technology 2013.
- [27] 童柳华, 严家平, 唐修义. 淮南煤中微量元素及分布特征[J]. 矿业安全环保, 2004, 31: 94-97.  
TONG Liuhua, YAN Jiaping, TANG Xiuyi. Trace elements and distribution characteristics in Huainan coalfield[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2004, 31: 94-97.
- [28] 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 淮南矿区煤的稀土元素地球化学[J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 453-459.  
ZHAO Zhigen, TANG Xiuyi, LI Baofang. Rare earth element geochemistry of coal in Huainan mining area[J]. Journal of Sedimentary Sciences, 2000, 18 (3): 453-459.
- [29] 杨梅. 淮南煤田(以朱集矿为例)侵入岩和煤中稀土元素地球化学特征[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.  
YANG Mei. Geochemical characteristics of rare earth elements in intrusive rocks and coal in Huainan coalfield (taking zhuji mine as an example) [D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2012.
- [30] 刘文中, 朱东军, 孔维辉, 等. 淮南矿区11煤的微量元素洁净程度评价[J]. 现代矿业, 2009, 479(3): 112-114.  
LIU Wenzhong, ZHU Dongjun, KONG Weihui, *et al.* Evaluation of trace element cleanliness in NO. 11 coal seam of Huainan coalfield[J]. Modern Mining, 2009, 479 (3): 112-114.
- [31] 陈健. 淮南煤田煤地球化学对岩浆侵入的响应研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.  
CHEN Jian. Study on the response of coal geochemistry in Huainan coalfield to magma intrusion[D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2013.
- [32] 孔维辉. 淮南煤燃烧过程中环境意义微量元素迁移性的实验研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2007.  
KONG Weihui. Experimental study on migration of trace elements of environmental significance in combustion process of Huainan coalfield[D]. Huainan: Anhui University of Technology, 2007.
- [33] 吴江平. 淮南煤田东部煤中微量元素及其环境意义研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2006.  
WU Jiangping. Study on trace elements in coal from eastern Huainan coalfield and their environmental significance [D]. Huainan: Anhui University of Technology, 2006.
- [34] 平文文. 淮南潘集深部煤层微量元素分布特征及其地质意义[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2016.  
PING Wenwen. Distribution characteristics and geological significance of trace elements in deep coal seam of Panji, Huainan coalfield[D]. Huainan: Anhui University of Technology, 2016.
- [35] 严智操. 微量元素在两淮矿区的环境地球化学及其在光催化中的应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.  
YAN Zhicao. Environmental geochemistry of trace elements in Lianghuai coalfield and its application in photocatalysis[D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2014.
- [36] 李晖, 郑刘根, 刘桂建. 淮南张集矿区煤中微量元素的含量分布特征分析[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(4): 696-700.  
LI Hui, ZHENG Liugen, LIU Guijian. Analysis on the content distribution characteristics of trace elements in coal of Huainan Zhangji coal mine [J]. Journal of Rock Mineralogy, 2011, 30 (4): 696-700.
- [37] 葛涛. 淮南煤田煤中有害元素特征研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009.  
GE Tao. Study on characteristics of hazardous elements in coal of Huainan Coalfield [D]. Huainan: Anhui University of Technology 2009.
- [38] FU Biao, LIU Guijian, LIU Yuan, *et al.* Coal quality characterization and its relationship with Geological process of the Early Permian Huainan coal deposits, southern North China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 166: 33-44.
- [39] CHEN Jian, LIU Guijiang, LI Hui, *et al.* Mineralogical and geochemical responses of coal to igneous intrusion in the Pansan Coal Mine of the Huainan coalfield, Anhui, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 124: 11-35.
- [40] SUN Ruiyu, LIU Guijian, ZHENG Liugeng, *et al.* Characteristics of coal quality and their relationship with coal-forming environment: A case study from the Zhuji exploration area, Huainan coalfield, Anhui, China [J]. Energy, 2010, 35(1): 423-435.
- [41] SUN Ruiyu, LIU Guijian, ZHENG Liugeng, *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.
- [42] ZHOU Chuncai, LIUGuijian, WU Dun, *et al.* Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: A case study at the Huainan Coalfield in China [J]. Chemosphere, 2014, 95: 193-199.
- [43] YANG Mei, LIU Guijian, SUN Ruoyu, *et al.* Characterization of intrusive rocks and REE geochemistry of coals from the Zhuji Coal Mine, Huainan Coalfield, Anhui, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 283-295.
- [44] YAN Zhicao, LIU Guijian, SUN Ruoyu, *et al.* Geochemistry of

- trace elements in coals from the Huainan Coalfield, Anhui, China[J]. *Geochemical Journal*, 2014, 48: 331-344.
- [ 45 ] DING Dianshi, LIU Guijian, FU Biao, et al. Characteristics of the coal quality and elemental geochemistry in Permian coals from the Xinjier mine in the Huainan Coalfield, north China: Influence of terrigenous inputs [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 186: 50-60.
- [ 46 ] DJ Swaine, Goodarzi(eds). Environmental aspects of trace elements of coal[J]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995: 24-50.
- [ 47 ] MP Ketris, YE Yudovich. 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.
- [ 48 ] 刘桂建, 彭子成, 杨萍玥, 等. 煤中微量元素富集的主要因素分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2001, 30(4): 1-4.
- LIU Guijian, PENG Zicheng, YANG Pingyue, et al. Analysis on main factors of trace element enrichment in coal[J]. *Coalfield Geology and Exploration*, 2001, 30(4): 1-4.
- [ 49 ] 魏振岱. 安徽省煤炭资源赋存规律与找煤预测[D]. 北京: 地质出版社, 2012.
- WEI Zhengdai. Occurrence regularity of coal resources in Anhui Province and prediction of coalexploration[D]. Beijing: Geological Publishing House, 2012.
- [ 50 ] 王运泉, 任德贻, 王隆国. 煤中微量元素的赋存状态[J]. *煤田地质与勘探*, 1995, 24(2): 9-13.
- WANG Yunquan, REN Deyi, WANG Longguo. Modes of occurrence of trace elements in coal[J]. *Coalfield Geology and Exploration*, 1995, 24 (2): 9-13.
- [ 51 ] 唐书恒, 秦 勇, 姜尧发, 等. 中国洁净煤地质研究[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- TANG Shuheng, QIN Yong, JIANG Yaofa, et al. Geological research on clean coal in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.