

济宁煤田煤中氯的分布、赋存及富集因素研究

刘桂建 张浩原 郑刘根 高连芬 王 芳 彭子成

中国科学技术大学地球与空间科学学院 安徽合肥 230026

摘要: 氯是煤中普遍存在的一种元素,氯的含量与分布影响着煤的加工与利用.通过对济宁煤田各主要可采煤层中氯含量的分析可知,研究区属低氯煤层,氯含量的高低及分布与煤层空间位置、成煤植物、沉积环境和地下水活动等因素有着重要的关系.同时,对氯在煤中的赋存状态进行了研究,通过氯与有机显微组分、灰产率等指标的相关性计算,得出研究区煤中的氯与有机显微组分成正比,与灰产率成反比,说明氯主要存在于煤的有机质中,并且主要是存在于镜质组分的微孔隙中.

关键词: 分布规律 赋存状态 富集因素 氯元素 煤 济宁煤田.

中图分类号: P618.11

文章编号: 1000-2383(2004)01-0085-08

收稿日期: 2003-04-21

Distribution, Occurrence and Accumulation Factors of Chlorine in Coal from Jining Coal Field

LIU Gui-jian, ZHANG Hao-yuan, ZHENG Liu-gen, GAO Lian-fen, WANG Fang, PENG Zi-cheng

School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: Chlorine is the most present element in coal. Content and distribution of chlorine in coal affect the use and processing of coal. Chlorine is a harmful element and may cause some technological and environmental problems during coal combustion. In this paper, the distribution, modes of occurrence and accumulation factors of chlorine in workable coal seams are studied. On the basis of analysis on the contents of chlorine in main workable coal seams from Jining coal field, the content of chlorine in study coal seams is not more than 0.5%, and it is classified as low chlorine coal. And the content and distribution of chlorine in coal are mainly related with spatial distribution and geographic location of coal seams, plants-formation coal, sedimentary environments and underground water activity. Modes of occurrence of chlorine in coal have been studied according to analysis on the relationship between chlorine and organic maceral, and ash yield. The results indicate that most of chlorine in coals has significant negative correlation with ash yield, and positive correlation with the vitrinite concentrations. It shows that the dominant part of chlorine in coal probably occurs as organic complexes.

Key words: distribution law; modes of occurrences; accumulation factor; chlorine; coal; Jining coal field.

0 引言

济宁煤田位于山东省鲁西南地区,是中国东部重要的煤炭生产基地(图1).区内煤炭储量丰富,已查明矿区可利用煤炭储量40多亿t,已建成多对生产矿井.矿区含煤地层为石炭—二叠系,含煤27层,可采和局部可采煤层8层,总厚度10.94m,含煤系

数为4.5%.主要可采煤层为3(3_上、3_下)、15、16、17四层.3煤层厚度变化大,有分叉、冲刷和合并,由北向南分叉2~3层,较稳定可采,煤种较简单,以气、肥煤为主,煤质较稳定,山西组煤层为低—中灰、高挥发分、特低硫、中—高等发热量的气煤.太原组煤层为特低—中灰、中富硫、高挥发分、中—高等发热量的气煤和肥煤.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 40133010)、国家自然科学基金项目(No. 40273035);中国科学院广州地球化学研究所国家有机地球化学重点实验室基金项目.

作者简介: 刘桂建(1968—),男,博士后,副教授,主要从事环境地球化学和环境科学的科研及教学工作. E-mail: lgj@ustc.edu.cn



图 1 济宁煤田位置示意图(Liu *et al.*, 2003)

Fig. 1 Location of the Jining coal field in Shangdong Province, China

氯是煤层普遍存在的一种元素. 用氯含量高的煤作燃料或气化时, 氯离子与氢离子化合成氯化氢, 遇水形成盐酸, 对各种管道及碳化室壁乃至周围环境中的各种纺织品都有很强的腐蚀作用(田恒, 1994; 李寒旭等, 1996a, 1996b; 刘桂建等, 1999). 煤中氯是很难脱除的有害元素, 通常的选煤工艺几乎不能脱除与有机质结合的氯, 只能部分脱除与矿物质结合的无机盐类. 煤中氯含量虽不高, 但对工业利用危害却很大. 当煤中氯含量大于 0.02% 时, 用它烧制的水泥所制成的水泥制品, 钢筋就要受到腐蚀. 本文就济宁煤田煤中氯的分布、赋存和富集来源进行了分析, 以便为煤的综合利用提供可靠依据.

1 分布特征

煤中微量元素在矿区各煤层中的含量及分布是研究煤中微量元素环境地球化学的基础. 在同一矿区内不同煤层或同一煤层不同的井田或同一煤层在顶、底板附近及中部垂直方向上, 由于成煤时沉积环境的差异及煤化过程中或后生作用过程中的条件不同, 微量元素的浓度与分布规律也不同. 在同样条件下, 煤中微量元素浓度的高低对它们从煤中析出量的多少起着重要作用. 微量元素在煤层中的含量越高, 则在同样条件下从该煤层中析出的量就相对要高. 特别是有毒有害微量元素在煤中浓度含量的高低, 在一定程度上决定着煤加工利用过程中向表生环境释放的多少, 决定着对环境的影响程度. 因此, 对煤中微量元素含量及其分布的研究在煤环境地球化学上具有重要的意义.

煤中普遍含有氯元素, 但其含量高低相差悬殊. 姜英(1989)和袁三畏(1999)对我国煤中的氯进行过统计, 我国的煤基本属特低氯煤, 其含量一般为 0.01% ~ 0.05%, 小于等于 0.05% 的特低氯煤约占全国煤炭储量的 90%, 其余 10% 的煤含氯也不超过 0.15%, 只有极个别煤层高达 1% 以上. 据鲁百合(1996)的统计, 全国无烟煤中氧含量平均为 0.00145%, 气、肥、焦、瘦煤中平均 0.03%, 其他煤中平均 0.0125%, 各矿区平均为 0.021%. 世界主要产煤国家如英国煤中氯的含量多在 0.01% ~ 0.8%, 美国一般为 0.01% ~ 0.9%, 但在 Illinois 煤矿区中有的煤中氯含量高达 3%, 总体都比中国煤中氯的含量高, 属中—高氯煤层.

1.1 水平分布

根据济宁煤田各地质勘探的钻孔煤样分析, 可以得出各井田中氯的平均含量值(表 1). 从表 1 可知, 各煤层平均氯含量变化于 0.0083% ~ 0.0695% 之间, 但个别钻孔煤样超过 0.5%. 相比较而言, 在太原组 15_上 煤层和 6 煤层中含量相对稳定, 变化系数较小, 其他煤层变化较大.

太原组各煤层中从煤田北部向煤田南部呈现出逐渐变小的变化规律, 而山西组煤层则与之相反, 呈现出逐渐增高的变化趋势. 这可能是因为南部山西组煤层普遍较北部深, 煤层受风化作用 and 水的淋溶作用, 使部分煤层中以离子形式存在的氯从煤层中迁移出来所造成.

1.2 垂直方向上分布

1.2.1 不同煤层间垂向分布 从表 1 可知, 除研究区北部葛亭井田、唐口井田外, 山西组煤层中氯的含量高于太原组所有煤层中的含量. 如在研究区的二号井田、三号井田、代庄井田和许厂井田中, 由太原组 17 煤层, 向上到山西组 3 煤层, 氯的含量呈现出增大的变化. 但在煤田北部葛亭、唐口等井田中, 山西组煤层中氯的含量相对低于太原组煤层. 在同一含煤建造中, 氯的含量在含煤建造底部的煤层中易于富集. 如太原组 16, 17 煤层属于同一含煤建造, 则底部 17 煤层中的氯的含量相对高于 16 煤层中的含量.

1.2.2 同一煤层垂向分布 由于同一煤层成煤环境的区别以及成煤作用过程中各成煤物质的煤化程度、煤层受后生作用的条件差异, 因此同一煤层中氯的含量分布也有差别. 为了分析和研究同一煤层垂直方向上氯含量分布的规律, 作者在煤田勘探的钻孔中对葛亭井田 N4-3 钻孔 3 煤层、唐口井田 23-1 钻孔的 3 煤层、T8-1 和 T14-1 中 3_上 煤层、T2

表 1 Cl 元素在济宁煤田主要煤层中的分布

Table 1 Distribution of chlorine in workable coal seams from Jining coal field							$w_B/10^{-6}$
煤层	葛亭井田	唐口井田	代庄井田	许厂井田	二号井田	三号井田	泗河井田
3(3 _上)	167.0	109.1	588.4	520.0	497.0	443.2	
3 _下	83.0	572.0	671.0	510.0	492.0		
6	287.0	195.0	210.7	198.4	189.0	174.0	
15 _上	368.4	343.7	348.6	347.2	359.5	351.7	342.0
16	470.0	433.9	420.1	401.7	130.6	100.47	91.1
17	695.0	511.25	489.0	421.8	179.2	120.0	114.7

表 2 Cl 元素在各煤层垂直方向上的分布

Table 2 Distribution of chlorine from coal seams in vertical sequence												$w_{\text{B}}/10^{-6}$	
T8 - 1(3 _上 煤层)		T14 - 1(3 _上 煤层)		23 - 1(3 煤层)		N4 - 3(3 煤层)		T2 - 1(3 _下 煤层)		T10 - 3(16 煤层)		T14 - 1(16 煤层)	
1	168.5	1	141.7	1	60.9	1	126.4	1	63.7	1	440	1	330
2	160.0	2	94.6	2	41.2	2	93.6	2	97.4	2	519	2	231
3	161.2	3	92.1	3	26.9	3	122.3	3	91.3	3	494	3	342
4	180.8	4	44.3	4	40.1	4	94.9	4	120.8			4	450
		5	47.5	5	66.8	5	23.45						
		6	49.0	6	43.3	6	61.9						
				7	42.45	7	65.3						
				8	120.5	8	42.1						
				9	127.9								

样品号是从煤层顶部向煤层底部依次编制的。

-1 的 3_下 煤层、T14-1 和 T10-3 的 16 煤层采取了柱状样品,分别进行了分析和测试,其各样品中氯的含量如表 2。

从表 2 可知,氯含量在煤层顶部和底部偏高,底部通常又稍高于顶部,如 23-1 钻孔中 3 煤层、T8-1 号孔的 3_上 煤层、T14-1 中 16 煤层和 T2-1 的 3_下 煤层,但有时顶部也高于底部,如 N4-3 钻孔中的 3 煤层等。

2 氯元素的赋存状态

微量元素赋存状态主要是指微量元素的结合状态,也称微量元素的存在形式(赵伦山和张本仁,1988)。以前人们非常重视煤中微量元素的浓度,随着对微量元素研究的深入,Finkelman(1989)、Finkelman *et al.* (1999)、Sensi(1993)、Swaine(1994)、Kizilshtein and Kholodkov(1999)、赵峰华(1997)、赵峰华等(1999)、Vassilev *et al.* (2000a, 2000b)、张振桴等(1992)等学者,逐渐认识到元素的赋存状态对环境的影响有时比浓度更为重要,Finkelman(1989)研究煤中微量元素时得出结论,认为微量元素的赋存状态决定其在煤的加工利用过程中释放的难易程度和毒性,弄清元素在煤中的赋存状态,对准确评价元素的工艺性能、环境影响、作为

副产品的可能性以及在地质意义上都是十分重要的。因此研究煤中微量元素的赋存状态,分析其与其他元素和物质结合的方式,有助于评价煤中微量元素尤其是有毒元素向环境中释放的程度和能力。对煤中微量元素以有机质结合、无机质结合还是单质等形式存在的研究,对煤的加工利用和有害元素的剔除有着重要的理论指导意义,也是煤地球化学研究的重要内容之一。

自然界的氯是化学活性很强的非金属元素,通常不以单质形式存在。国内外许多学者对氯在煤中存在的状态都进行过讨论,并有不同的意见。Crossey(1952)、Gluskoter 和 Ress(1964)认为煤中的氯几乎都是以无机态的 NaCl、KCl、CaCl₂ 形式存在,Cox(1991)也认为煤中氯有 83% 是以无机质氯化物的形式存在于煤中,有 17% 是按离子交换机理以离子形式存在于煤的显微组分中。而 Skipsey(1974, 1975)、Bragg *et al.* (1991)、Goodarzi(1987)、Greive and Goodarzi(1993)、Swaine(1990)、Eskhenazy *et al.* (1998)、Finkelman(1981)通过对不同国家的煤中氯的研究,普遍认为氯主要以有机态存在于煤中,Huggins and Gerald(1995)等应用 X 射线吸收精细结构光谱(XAFS)对美国 Illinois 高氯煤的赋存状态研究时,认为氯主要以与煤的有机质结构结合的形式存在于煤中,并在加热的时候以 HCl 的形式释

放. Vassilev *et al.*(2000a ,2000b)则认为 Cl 可能主要以有机态存在于煤中 ,有时以无机态存在为主 ,鲁百合(1996)对煤中 Cl、F 的研究认为 Cl 以无机态存在的机会要高于有机态 ,Edgcombe(1956)、Daybell and Pringle(1958)、Gluskoter and Ruch(1971)认为煤中 Cl 只有部分以有机态形式存在. Daybell and Pringle(1958)、Beaton *et al.*(1991)通过对英国、美国和加拿大煤中氯的研究 ,认为有机态和无机态结合的氯在煤中并存 ,而且比率相近. Saunders(1980)通过对来自英国的煤进行研究后认为 ,以有机态存在与煤中氯与煤的位置有关. 一些学者如 Gluskoter and Ress(1964)、Bettelheim and Hann(1980)、Caswell *et al.*(1984)、赵峰华等(1999)对煤中的氯和钠进行淋滤实验 ,其实验结果表明煤中的氯结合状态十分复杂. 根据以上研究资料和文献表明 ,氯的存在形式主要有以下几种 (1)以 Cl^- 离子形态与金属阳离子形成化合物 ,如氯化钠、氯化钾等 (2)以游离态的氯离子形式存在于矿物颗粒之间的水溶液之中及煤孔隙水溶液中 (3)氯离子半径与羟基(OH^-)离子半径相近 ,它可取代羟基 ,存在于羟基化合物的晶格中.

2.1 与有机显微组分的关系

为了研究济宁煤田煤中氯的存在形式 ,作者利用济宁唐口井田钻孔中的煤样品化验资料 ,计算了氯与煤中各显微组分、灰分等之间的相关系数 ,以说明氯的存在形式.

微量元素在显微组分中的分布、结合状态与显微组分的成分、结构有密切的关系(Kizilshtein and Kholodkov , 1999 ;Vassilev *et al.* , 2000a , 2000b). 为了研究微量元素与有机显微组分的关系 ,对济宁唐口区山西组 3 煤层 82 个钻孔 ,623 个样品的测试结果(资料来源于《山东省济宁煤田唐口区精查勘探地质报告》)进行了回归分析. 采用回归分析法求得唐口井田山西组 3 煤层中 Ge、Ga、U、V、F、Cl、Pb、Zn、Cu 与显微组分的相关关系(表 3).

从表 3 可知 ,所测定微量元素都与煤中有机显微组分相关系数较小 ,大部分小于 0.5 ,这说明所测定的微量元素与有机显微组分的相关性较差. 但相比之下 ,Ge、Ga、U、F 与显微组分相关系数较小 ,主要是它们与有机显微组分之间的亲合力较小的缘故. 从表 3 可知 ,Cl 与镜质组相关系数为 0.651 ,相对较大 ,则 Cl 有可能在镜质组中分布浓度较高 ,说明氯很可能是以离子的形式吸附在镜质组微孔的内表面上 ,即富集在煤的有机质中. Chou(1991)对 Illinois 煤层中氯研究时也得出相近结论 ,他根据煤的淋滤实验 ,得出镜质组富集的氯 ,多数是以游离态或离子态吸附于镜质组的微孔隙中 ,实质上是存在于有机质内的无机氯(2000 年 3 月访问科大交流内容). 若氯主要以离子状态吸附于镜质组中 ,则在燃烧温度较低的情况下 ,氯就会迁移析出 ,并对环境产生影响. Saunders(1980)研究也发现氯主要分布于煤镜质组分中 ,在其他组分中含量均较低. 范肖南(1997)对煤中氯与有机碳、氮和有机硫之间的相关系数进行过计算 ,同样发现氯与这些以有机态存在于煤中的碳、氮和硫呈现较为明显的正相关关系 ,说明氯与它们有着密切的联系.

2.2 与灰分的关系

煤在燃烧时 ,其中的微量元素要发生迁移变化 ,一部分进入大气 ,一部分保留在灰分中. 灰中微量元素的含量与灰产率有着重要的关系. 在燃烧时 ,有机质易燃烧 ,与有机质结合的微量元素就分离出来 ,并随烟尘挥发到空气中. 灰产率越高 ,灰中不易挥发的无机态形式存在的微量元素含量越高 ,因此 ,通过灰产率可以分析微量元素的存在状态. 为了研究氯元素与灰产率的关系 ,求得济宁唐口区钻孔煤样中氯的含量与灰产率的相关系数为 -0.613 4 ,兖州矿区兴隆庄煤矿 3 煤层中的氯与灰产率相关系数为 -0.510 2 ,说明氯与灰产率呈现出负相关关系 ,即煤中氯的含量高 ,则灰产率相对就低. 从而说明煤中的

表 3 3 煤层中微量元素与有机显微组分的相关关系

Table 3 Correlative relationship between trace elements and organic maceral in 3 coal seams

有机组分	Ge	Ga	U	V	F	Cl	Pb	Cu	Zn
镜质组	0.174	0.361	0.254	0.443	0.362	0.651	0.474	0.208	0.461
丝质组	0.032	0.486	0.173	0.043	0.148	0.056	0.488	0.681	0.601
稳定组	0.215	0.419	0.006	0.035	0.469	0.364	0.159	0.258	0.556

氯与形成灰分的矿物质结合性较小 ,也就是说氯的亲有机性能强 ,主要富集在有机质中 ,当煤燃烧时 ,有机质结构被破坏 ,氯元素就以各种形式释放出来. Chou(1991)对煤中镜质组及其他煤岩组分分别燃

烧时,也得出灰产率与氯的含量多数呈现负相关关系。Vassilev *et al.* (2000a)研究也认为煤中的氯与灰产率呈现负相关关系,与固定碳、碳含量呈现正相关关系。

3 影响氯元素富集的主要因素

煤中微量元素被发现不久,人们便开始研究煤中微量元素的成因、聚集规律及控制因素,并提出了许多成因模式和类型。如挪威著名地球化学家 Goldschmidt (1944)提出了煤中微量元素主要是植物生命过程中吸收聚集,有机质在沼泽中腐烂分解时聚集,泥炭被其他沉积物埋藏以后与地下水进行离子交换发生各种化学反应而聚集。他提出的微量元素的3种聚集方式,至今仍有重要意义。但由于从植物成长开始直到最后形成不同煤化程度的煤,其历史漫长,在此过程中影响因素众多,如植物的种类、生长过程中水化学条件,泥炭沼泽形成过程中大气、海水的入侵,在煤化过程中岩浆热液的作用,煤与顶底板岩石的物质交换作用等都影响着煤中氯的浓度值(任德贻等,1999;Vassilev *et al.*, 2000a, 2000b;刘桂建等,2001)。因此,煤中氯的形成、聚集是成煤各个时期、各种地质因素综合作用的结果。不同类型的聚煤盆地、同一盆地不同位置或在同一位置上不同的煤化阶段,对煤中氯的影响所起的作用也不尽相同。

植物中藻类和被子植物中含有丰富的氯元素,成煤植物是煤中生物氯元素的主要来源之一。煤中的氯含量要低于深海碳酸岩、粘土岩、海藻类和地衣类植物中的含量,但是同其他岩石、土壤和沼泽相比,由于成煤物质中的有机质结合的氯在煤形成过程中被继承下来,组成了煤的有机质,因此,煤中仍有较高的氯。煤化过程中温度、压力、pH 和 E_h 的变化,会导致煤层内部和外部无机质和有机质状态的变化、各种矿物的结晶以及某些成分的迁移变化。因此,Hodges *et al.* (1983)和 Francis (1961)认为在煤化过程中地球化学和生物化学作用阶段,温度和压力的升高,酸性和水溶液的作用,生物成因的氯的不稳定,将会使部分氯最初的结合状态发生改变。Eble and Hower (1997)和 Goodarzi (1995)研究发现氯和氧成明显的负相关关系,这表明原来有机质结合的氯含量减少。

氯含量的高低与煤层沉积环境关系密切,陆相

沉积的煤中氯含量较低,海陆交替和浅海相沉积的煤中氯含量较高。由于海水是咸水,其中含有较高浓度的碱性金属的氯化物,所以氯的另一个重要的来源是海水。受咸水或半咸水影响的煤盆地中能够富集很高浓度的氯。因此,煤层氯的含量高低在某种程度上也反映了煤形成过程中海水的影响(Bragg *et al.*, 1991)。例如,河北蓟玉煤田大高庄井田下二叠统煤中氯含量为0.01%,上石炭统的煤中氯含量增高到0.002%~0.013%,平均0.01%,而上石炭统太原组煤中氯含量为0.007%~0.134%,一般为0.02%~0.05%(袁三畏,1999)。本区太原组是海陆交互相沉积环境,山西组是以河流相为主三角洲平原相沉积,总体相比,太原组煤层中的氯比山西组高。特别是15煤层和6煤层沉积段,属于泻湖相沉积环境,其盐度大,氯离子含量高,从而使这2个煤层中氯的含量较高而且稳定。

由于水溶液循环,煤层中的某些元素将会发生淋溶,可能会改变煤层中氯的含量。Hodges *et al.* (1983)认为在同生作用阶段,通过与煤层相近的盐岩层渗滤,含氯的溶液能够进入煤层。在煤化过程中,煤中部分不稳定的元素常发生变化,被溶解和淋滤出来,相反另一部分可能形成新的或更稳定的硅酸盐、氢氧化物等矿物类型。因此,在泥炭沼泽、煤化和煤变质作用过程中,氯元素的进入和淋滤作用将对煤中的氯富集起很重要的作用。本区太原组16煤层在个别地方其直接顶板是含水丰富的石灰岩层,由于灰岩中水的流动,使煤层中的氯离子随水迁出煤层,致使局部地区16煤层中氯的含量很低。在本区由于个别钻孔中煤层之上覆盖着含有盐岩层极高的岩层,从而也造成其下的煤层中含氯离子很高。Caswell *et al.* (1984), Skipsey (1974, 1975)和 Hodges *et al.* (1983)也认为在成岩作用阶段,特别是煤形成以后的后生作用过程中,煤层中绝大多数的氯元素是通过水溶液进入煤层,并富集在煤层中的。煤中氯含量的多少代表着煤中氯与地下水中氯之间的平衡状态(Hodges *et al.*, 1983; Chou, 1991)。

综上所述,煤中的氯主要有以下4个途径(1)植物吸收了基底层土壤中的氯元素而进入泥炭沼泽,聚集在煤层中;(2)氯元素以溶液或胶体溶液运移,由供应区通过地下水、地表水或海水进入泥炭沼泽,并赋存于煤层中;(3)氯元素从供应区以机械运动形式搬运到泥炭沼泽,而赋存于煤层中;(4)煤在

形成过程中,煤层与其围岩中的水溶液发生淋滤等反应,使氯元素进入煤层中。前三者主要发生在泥炭沼泽中,是泥炭化阶段氯元素的主要来源。对多数地区的煤层来说,在泥炭化阶段的富集是煤中氯含量多少的关键,但有的地区在煤化过程中的成岩阶段或在成煤以后的漫长时期内,从煤层顶底板围岩中通过各种作用进入煤层内的氯浓度也较高。这个过程的化学作用一方面会使氯的浓度在煤层中增高,另一方面可能使氯从煤层中迁移出来进入围岩或大气,使其在煤中的浓度降低。

4 结论

(1)通过对济宁煤田各主要可采煤层中氯的测试及分析可知,研究区煤层中氯含量均在 0.5% 以下,多数样品中氯的含量小于 0.1%,属于低氯煤。氯的含量与分布与煤所处的空间位置、煤层形成条件密切相关。(2)氯与煤中有机显微组分(镜质组)成正相关,与灰产率成负相关,表明氯主要以离子、吸附形式存在于煤的镜质组分中,其有机亲合性较大,是存在于镜质组分中的无机氯在煤燃烧过程中释放出来的。(3)煤中氯的富集受成煤物质、成煤环境、煤化过程中水循环、岩浆热液等共同作用的影响。成煤植物及成煤环境是煤中氯来源的物质基础,后生作用的影响是改变煤中氯富集的重要因素。

References

- Beaton, A. P., Goodarzi, F., Potter, J., 1991. The petrography, mineralogy and geochemistry of a Paleocene lignite from southern Saskatchewan, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 17: 117–148.
- Bettelheim, J., Hann, W. W., 1980. An investigation of water leaching of some British coals. *Journal of Institute of Energy*, 53: 103–108.
- Bragg, L. J., Finkelman, R. B., Tewalt, S. J., 1991. Distribution of chlorine in United State coal. In: Stringer, J., Banerjee, D. D., eds., *Chlorine in coal*. *Coal Science and Technology*, 17: 3–10.
- Caswell, A. S., Holmes, I. F., Spears, D. A., 1984. Total chlorine in coal seam profiles from the South Staffordshire (Cannock) coal field. *Fuel*, 63: 782–787.
- Chou, C., 1991. Distribution and forms of chlorine in Illinois basin coals. In: Stringer, J., Banerjee, D. D., eds., *Chlorine in coal*. *Coal Science and Technology*, 17: 11–29.
- Cox, J. A., 1991. Chemical, extraction-based, and ion chromatographic methods for the determination of chlorine in coal. In: Stringer, J., Banerjee, D. D., eds., *Chlorine in coal*. *Coal Science and Technology*, 17: 31–38.
- Crossley, H. E., 1952. External boiler deposits. *Journal of the Institute of Fuel*, 25: 221–225.
- Daybell, G. N., Pringle, W. J. S., 1958. The mode of occurrence of chlorine in coal. *Fuel*, 37: 283–292.
- Eble, C., Hower, J., 1997. Coal quality trends and distribution of potentially hazardous trace elements in eastern Kentucky coals. *Fuel*, 76: 711–715.
- Edgcombe, L. J., 1956. State of combination of chlorine in coal, I. extraction of coal with water. *Fuel*, 35: 38–48.
- Eskhenazy, G., Vassilev, S., Karaivanova, E., 1998. Chlorine and bromine in the Pirin coal deposit, Bulgaria. *Rev. of Bulgaria Geol. Soc.*, 59(2): 67–72.
- Fan, X. N., 1997. Relation analysis of distribution of chlorine in coal. *Technology & Science Management of Coal Quality*, (2): 28–30 (in Chinese).
- Finkelman, R. B., 1981. Modes of occurrence of trace elements in coal. US Geological Survey, Open-File Report, 81–99, 322.
- Finkelman, R. B., 1989. What we don't know about the occurrence and distribution of trace in coals. *The Journal of Coal Quality*, 8: 3–4.
- Finkelman, R. B., Peggy, M., Gross, K., 1999. The type of data needed for assessing the environmental and health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology*, 40: 91–101.
- Francis, W., 1961. Coal, its formation and composition. Edward Arnold Ltd., London, 804–807.
- Gluskoter, H. J., Ress, O. W., 1964. Chlorine in Illinois coal. *Illinois State Geological Survey Circular*, 372: 23–24.
- Gluskoter, H. J., Ruch, R. R., 1971. Chlorine and sodium in Illinois coals as determined by neutron activation analyses. *Fuel*, 50: 65–76.
- Goldschmidt, V. M., 1944. The occurrence of rare elements in coal ashes. Coal Research Science and Technology Reports of BCURA, London.
- Goodarzi, F., 1987. Comparison of elemental distribution in fresh and weathered samples of selected coals in the Jurassic-Cretaceous Kootenay Group, British Columbia, Canada. *Chemical Geology*, 63: 21–28.
- Goodarzi, F., 1995. The effects of weathering and natural heating on trace elements of coal. In: Goodarzi, F., Swaine, D. J.,

- eds. ,Environmental aspects of trace elements in coal. Kluwer Academic Publishers ,Netherlands ,76 – 92.
- Greive D. A. ,Goodarzi F. ,1993. Trace elements in coal samples from active mines in the Foreland Belt. British Columbia ,Canada. *International Journal of Coal Geology* 24 :259 – 280.
- Hodges N. J. ,Ladner W. R. ,Maetin T. G. ,1983. Chlorine in coal L :A review of its origin and mode of occurrence. *Journal of the Institute of Energy* 56 :158 – 169.
- Huggins F. E. ,Gerald P. H. ,1995. Chlorine in coal :An XAFS spectroscopic investigation. *Fuel* 74(4) :556 – 569.
- Jiang Y. ,1989. The classical standard and distribution of chlorine in coal. *Coal Quality Technology* (5) :7 – 8(in Chinese with English abstract).
- Kizilshtein L. Y. ,Kholodkov Y. I. ,1999. Ecologically hazardous elements in coals of the Donets basin. *International Journal of Coal Geology* 40 :189 – 197.
- Li H. X. ,Pan W. P. ,Jenniffer K. ,1996a. The emission of chlorine during coal combustion by TGA-FTIR. *Coal Conversion* ,19(3) :40 – 50(in Chinese with English abstract).
- Li H. X. ,Pan W. P. ,Jenniffer K. ,1996b. TGA-MS study of chlorine emission during coal combustion. *Coal Conversion* ,19(3) :34 – 39(in Chinese with English abstract).
- Liu G. J. ,Peng Z. C. ,Yang P. Y. ,et al. ,2001. Analysis on main factors of enrichment of trace elements in coal. *Coal Geology & Exploration* ,29(4) :1 – 4(in Chinese with English abstract).
- Liu G. J. ,Wang G. L. ,Zhang W. ,1999. Study on the geochemistry of trace and minor elements in coal. China University of Mining and Technology Press ,Xuzhou ,China 42 – 53(in Chinese).
- Liu G. J. ,Yang P. Y. ,Peng Z. C. ,2003. Comparative study of the quality of some coals from the Zibo coal field. *Energy* ,28(10) :969 – 978.
- Lu B. H. ,1996. Characteristics of occurrence of Cl and F in Chinese coal. *Coal Geology & Exploration* ,24(1) :9 – 12(in Chinese with English abstract).
- Ren D. Y. ,Zhao F. H. ,Zhang J. Y. ,et al. ,1999. A preliminary study on genetic type of enrichment for hazardous minor and trace elements in coal. *Earth Science Frontiers* ,6(Suppl) :17 – 22(in Chinese with English abstract).
- Saunders K. G. ,1980. Microstructural studies of chlorine in some British coals. *Journal of the Institute of Energy* 53 :109 – 115.
- Sensi N. ,1993. Metal-humic substance complexes in the environment molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach. *Biogeochemistry of Trace Metals* ,24 :428 – 497.
- Skipsey E. ,1975. Relations between chlorine in coal and the salinity of strata water. *Fuel* 54 :121 – 125.
- Skipsey E. ,1974. Distribution of alkali chlorides in British coal seams. *Fuel* 53 :258 – 267.
- Swaine D. J. ,1994. Trace elements in coal and their dispersal during combustion. *Fuel Processing Technology* 39 :121 – 138.
- Swaine D. J. ,1990. Trace elements in coal. Butherworth ,London 295 – 296.
- Tian H. ,1994. Chlorine in coal and its harm. *Technology & Science Management of Coal Quality* (3) :18 – 22(in Chinese).
- Vassilev S. V. ,Eskenazy G. M. ,Vassilva C. G. ,2000a. Contents ,modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. *Fuel* 79 :903 – 921.
- Vassilev S. V. ,Eskenazy G. M. ,Vassilva C. G. ,2000b. Contents ,modes of occurrence and behaviour of chlorine and bromine in combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel* 79 :923 – 937.
- Yuan S. W. ,1999. The evaluation on coal quality in China. Coal Industry Publishing House ,Beijing 80 – 112(in Chinese).
- Zhang Z. F. ,Fan J. C. ,Jin J. F. ,et al ,1992. The occurrence of As ,Pb ,Be ,Cr in coal. *Journal of Fuel and Chemistry* 20(2) :206 – 211(in Chinese with English abstract).
- Zhao F. H. ,1997. Occurrence of minor and trace element in coal and leaching experiment of coal-ash(Dissertation). China University of Mining and Technology ,Beijing(in Chinese with English abstract).
- Zhao F. H. ,Ren D. Y. ,Zhang W. ,1999. Geochemical characteristics and step by step extraction of chlorine in coal. *Journal of China University of Mining and Technology* ,28(1) :61 – 64(in Chinese with English abstract).
- Zhao L. S. ,Zhang B. R. ,1988. Geochemistry. Geological Publishing House ,Beijing 60 – 81(in Chinese).

附中文参考文献

- 范肖南 ,1997. 煤中氯分布的相关分析. 煤质技术与科学管理 (2) :28 – 30.
- 姜英 ,1989. 我国煤中氯的分布及其分级标准. 煤质技术 , (5) :7 – 8.
- 李寒旭 Pan Weiping ,Jenniffer K. ,1996a. TGA-FTIR 联用技术对煤燃烧过程中氯的析出特性研究. 煤炭转化 ,19

(3) 40 - 50.

李寒旭 ,Pan Weiping ,Jenniffer K. ,1996b. TGA-MS 对煤燃烧时氯的析出特征的研究. 煤炭转化 ,19(3) 34 - 39.

刘桂建 ,彭子成 ,杨萍月 ,等 ,2001. 煤中微量元素富集的主要因素分析. 煤田地质与勘探 ,29(4) 1 - 4.

刘桂建 ,王桂梁 ,张威 ,1999. 煤中微量元素的环境地球化学研究. 徐州 :中国矿业大学出版社 ,42 - 53.

鲁百合 ,1996. 我国煤层中氟和氯的赋存特征. 煤田地质与勘探 ,24(1) :9 - 12.

任德贻 ,赵峰华 ,张军营 ,等 ,1999. 煤中有害微量元素富集的成因类型初探. 地学前缘 (增刊) :17 - 22.

田恒 ,1994. 谈谈煤中氯及其危害. 煤质技术与科学管理 , (3) :18 - 22.

袁三畏 ,1999. 中国煤质论评. 北京 :煤炭工业出版社 ,80 - 112.

张振桴 ,樊金串 ,晋菊芳 ,等 ,1992. 煤中砷、铅、铍、铬等元素的存在状态. 燃料化学学报 ,2 :206 - 211.

赵峰华 ,1997. 煤中有害微量元素分布赋存机制及其燃烧产物淋滤实验研究(博士论文). 北京 :中国矿业大学.

赵锋华 ,任德贻 ,张旺 ,1999. 煤中氯的地球化学特征及逐级化学提取. 中国矿业大学学报 ,28(1) :61 - 64.

赵伦山 ,张本仁 ,1988. 地球化学. 北京 :地质出版社 ,60 - 81.

(上接 76 页)

Yao ,Y. M. ,Liang ,H. D. ,Cai ,Z. G. ,et al. ,1994. Tertiary in petroloferous regions of China (IV) :The Bohai gulf basin. Petroleum Industry Press ,Beijing ,82 - 87 (in Chinese with English abstract).

Zhou ,D. ,Ru ,K. ,Chen ,H. Z. ,1995. Kinematics of Cenozoic extension on the South China Sea continental margin and its implications for the tectonic evolution of the region. *Tectonophysics* ,1995 ,251 :161 - 177.

质出版社.

任建业 ,陆永潮 ,李思田 ,1999. 伊舒地堑构造演化的沉积充填响应. 地质科学 ,34(2) :196 - 203.

孙向阳 ,任建业 ,2001. 东海西湖凹陷裂后期构造演化驱动力制探讨. 地球科学——中国地质大学学报 ,26(增刊) :22 - 26.

王秉海 ,钱凯 ,1992. 胜利油区地质研究与勘探实践. 第 1 版. 东营 :石油大学出版社 ,1 - 357.

姚益民 ,梁鸿德 ,蔡治国 ,等 ,1994. 中国油气区第三纪(IV) 渤海湾盆地油气区分册. 北京 :石油工业出版社 ,82 - 87.

附中文参考文献

潘元林 ,孔凡仙 ,杨申镛 ,等 ,1996. 中国隐蔽油气藏. 北京 :地