

煤炭的非传统稳定同位素研究进展

张婧雯^{1,2}, 刘海娇^{2,3}, 李杨子^{2,4}, 贺茂勇^{2,5*}, 杨凯源^{1,2,6}, 程原原²

1. 长安大学 地球科学与资源学院, 西安 710054
2. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061
3. 西安地球环境创新研究院, 西安 710061
4. 中国飞行试验研究院, 西安 710089
5. 青海师范大学 高原科学与可持续发展研究院, 西宁 810016
6. 河南省地质矿产勘查开发局第四地质勘察院, 郑州 450000

摘要: 煤炭在世界各国的能源结构中占有极其重要的地位, 被工业界誉为“黑色的金子”。中国能源结构也以煤为主, 煤炭资源的利用对人们的生产生活有着举足轻重的作用, 其存放、运输和燃烧过程中向环境中排放大量有害、有毒物质, 影响人体健康。非传统稳定同位素作为一种新兴的示踪剂, 可以为上述过程提供示踪, 逐渐在煤炭研究中得到应用。本文拟对煤炭研究中成熟的非传统稳定同位素 (Li、B、K、Mo 和 Hg) 的应用进行综述, 包括不同地区煤中同位素特征以及煤中非传统稳定同位素在环境示踪方面的潜力。最后对煤中非传统稳定同位素前处理消解存在的问题、不同赋存状态、其他非传统稳定同位素和激光原位研究进行展望。

关键词: 煤炭; 非传统稳定同位素; 示踪剂; 源; 环境污染; 进展

A review of recent development of non-traditional stable isotope geochemistry in coal

ZHANG Jingwen^{1,2}, LIU Haijiao^{2,3}, LI Yangzi^{2,4}, HE Maoyong^{2,5*}, YANG Kaiyuan^{1,2,6}, CHENG Yuanyuan²

1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China
2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
3. Xi'an Institute for Innovative Earth Environment Research, Xi'an 710061, China
4. Chinese Flight Test Establishment, Xi'an 710089, China
5. Academy of Plateau Science and Sustainability, Qinghai Normal University, Xining 810016, China
6. The Fourth Geological Exploration Institute of Henan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Zhengzhou 450000, China

Abstract: Background, aim, and scope Coal is an extremely important global energy resource, and is regarded as the “black gold” by the industry. It is a particularly vital part of China's energy strategy as it accounts for over half of its energy consumption. It is also pivotal for the country's green energy transition and the carbon neutral

收稿日期: 2022-02-21; 录用日期: 2022-04-01; 网络出版: 2022-04-20

Received Date: 2022-02-21; Accepted Date: 2022-04-01; Online first: 2022-04-20

基金项目: 陕西省杰出青年科学基金 (2022JC); 国家自然科学基金项目 (42207555); 中国科学院战略性先导科技专项 (B类) (XDB40000000); 黄土与第四纪地质国家重点实验室主任基金 (SKLLQGZR2101)

Foundation Item: Shaanxi Provincial Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars (2022JC); National Natural Science Foundation of China (42207555); Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDB40000000); State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology (SKLLQGZR2101)

通信作者: 贺茂勇, E-mail: hemy@ieecas.cn

Corresponding Author: HE Maoyong, E-mail: hemy@ieecas.cn

引用格式: 张婧雯, 刘海娇, 李杨子, 等. 2023. 煤炭的非传统稳定同位素研究进展 [J]. 地球环境学报, 14(1): 38–48.

Citation: Zhang J W, Liu H J, Li Y Z, et al. 2023. A review of recent development of non-traditional stable isotope geochemistry in coal [J]. Journal of Earth Environment, 14(1): 38–48.

plan. Due to the complex nature of coal compositions, a large quantity of harmful and toxins and pollutants will be released and emitted into the atmosphere, hydrosphere, and biosphere during its storage, transportation and combustion process, which will impact human health and cause significant environmental concerns. Recent development of the so-called non-traditional stable isotopes provide novel tracers for these processes, which have gradually become the frontiers in energy and environmental research. **Materials and methods** In this review, we look back at the recent progress and new applications of a number of non-traditional stable isotopes systems, such as Li, B, K, Mo and Hg in coal and their associated deposits. **Results** (1) The transportation and combustion process of coal can be faithfully traced by Li and B isotopes; (2) the variation of K isotope isotopic composition in coal is mainly affected by terrigenous clasts and coal-forming plants; (3) Mo isotope isotopic composition in coal is different from different regions of China; and (4) Hg isotope systematics provide an effective means to help understand the origin of coal and the fate of the gaseous Hg emissions during coal combustion. **Discussion** The complex nature of coal and its pretreatment present great challenges in applying the isotope systems in coal research. One such obstacle is the loss of volatile elements and the lack of appropriate sampling devices for collecting gaseous substances during sample preparation. The other is that there are white precipitates due to formation of silicate insoluble mineral. Sequential Chemical Extraction Technology and *in-situ* laser methods combined with emerging isotope systems are expected to generate new paradigm for coal related research and provide powerful tools for more in-depth exploration. Of the need for new reference materials, however is of paramount importance for developing the *in-situ* laser technique and non-traditional stable isotopes in coal. **Conclusions** Non-traditional stable isotopes are highly sensitive tracers for sourcing of some critical metal elements in coal. They can also help put constraints on the migration and transformation processes of coal during combustion. **Recommendations and perspectives** Further investigation can be strengthened in the following aspects: (1) development of experimental setups and prototypes to collect volatile elements during coal combustion; (2) improvement in *in-situ* measurement in coal.

Key words: coal; non-traditional stable isotope; tracer; source; environmental pollution; progress and prospects

经济飞速发展的时代背景下,大量的能源消耗供需矛盾和产生的环境问题成为当下亟待解决的问题,最近的“拉闸限电”,严重影响到居民生活,能源供需矛盾也在一定程度上影响了国家经济的稳定发展。煤炭一直以来都有着“工业粮食”和“黑色的金子”的称号,是经济发展的重要支撑。中国是最大的煤炭生产和消费国,更是以煤炭为主要一次能源的国家之一(韩松, 2020; Jia and Lin, 2021)。直到2020年,中国煤炭消费总量依然超过 42×10^8 t,牢牢占据国内能源消耗的主体地位(周吉光等, 2020)。在目前的“双碳”目标下,虽然可再生资源、天然气等清洁能源的使用能缓解煤炭资源使用的压力,但是受其生产成本、稀缺程度等影响,暂时无法成为能源结构的主体。在未来相当长的时期内,中国仍将会是以煤为主的能源结构(陈雅琳等, 2010; 王海宁, 2018; 黄维和等, 2021)。

研究煤的地球化学行为是认识和理解煤的资源利用和环境保护的基础,一直受到环境和地球化学领域学者的重点关注。国内外学者通过对煤中元素成分、元素赋存形态、同位素组成及燃烧过程中元素变化等开展大量研究,以期深刻认识和科学利用煤(王运泉等, 1997; 刘桂建等, 2003; 戴余优等, 2017)。前人已经从煤的样品和从煤解吸出来的气体样品中检测到86种元素。C、H、O、N、Na、Mg、Al、Si、S、K、Ca、Ti、P和Fe这14种元素为常见的常量元素(平均丰度 $>0.1\%$),其余72种元素(Li、B、Cu、Zn、Hg等)属于煤中的微量元素($\leq 0.1\%$)。元素会以不同的形式赋存在煤中,氢氧化物、硫化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、氧化物、硫酸盐等矿物往往是常量元素的主要载体,微量元素大部分会以有机和无机的形式存在于煤中(代世峰等, 2005; Jiu et al., 2021; Saydam Eker et al.,

2021)。煤中元素的赋存特征会直接影响有害元素进入环境的难易程度和毒性(陈莉薇等, 2014; Guo et al., 2017; Yang et al., 2017), 随着环境和生命科学研究的不断深入, 人们逐渐认识到无论是人体必须元素的有益作用还是有害元素的毒性作用都主要取决于元素的赋存状态, 而元素总量或总浓度对其影响较小(王学松和秦勇, 2003)。

由于稳定同位素拥有类似“DNA”的示踪作用, 被更加广泛地应用到煤炭研究中。C、H、O、S 是煤中常量元素, 其同位素研究也最先开展。中国煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均约为 -25% , 可用其作为研究有机质性质和划分干酪根类型的一种手段(Redding et al., 1980; 段玉成, 1995)。李颖慧等(2020)利用氢同位素测定在太原市采集的燃煤源样本, 其中单环芳烃类化合物 δD 范围在 $(-168.3\% \pm 11.35\%) - (-142.3\% \pm 1.9\%)$, 与其他污染源相比, 该样品贫重氢同位素组成; 该研究还将太原城南和城北区域环境空气中单环芳烃氢同位素组成与浓度倒数制成拟合曲线, 从而推断单环芳烃的来源(基于氢同位素)。此外, 锶和铅同位素是煤炭溯源的重要工具, 研究者利用其同位素作为污染物的示踪剂和阐述煤灰在环境中的污染途径(Díaz-Somoano et al., 2009; Xiao and Liu, 2011; Ruhl et al., 2014; Wang et al., 2019)。刘缓缓等(2017)对采集于山西大同和四川攀枝花的煤进行铅同位素测试, 发现二者之间 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 相差 $6\% - 10\%$, 表明中国不同地域煤中铅同位素比值变异大, 这为建立全国煤炭中铅同位素背景数据库奠定了基础。

煤炭燃烧前后元素和同位素组成变化也是重要的研究方向。Vejahati et al. (2010)以燃烧时的挥发程度把煤中微量元素分为了三类: 不挥发、中等挥发和易挥发元素。这些微量元素因燃烧时的高温作用转化为气态, 随烟气排放, 而当温度下降, 烟气中气态微量元素会与飞灰发生各种变化, 大多数微量元素的富集程度和飞灰粒径呈反比(黄亚继等, 2002; 甘一民, 2014)。温度是影响煤炭燃烧中微量元素改变的重要因素, 且温度越高, 有害微量元素析出率越高, 在灰中的浓度越小(刘桂建等, 2001)。Sakata et al. (2017)对日本静冈市大气中的气态和颗粒态硼的浓度和同位素组成变化进行了长期监测, 发现颗粒态硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值比气态硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 约低 $0 - 20\%$, 可能是

受燃煤排放影响的区域其颗粒态硼同位素发生了变化。

以上工作极大促进了煤炭利用以及在推动环境保护方面的应用。然而受到现有环境保护政策和“双碳”目标的影响, 对煤的地球化学研究的深度要求越来越高。“非传统稳定同位素”

(包括 B、Li、Fe、Mg、K、Cu、Se、Mo、Cd、Cr、Zn、Hg、Ca 等)是近年来国际上同位素地球化学领域前沿的研究热点之一(孙卫东等, 2012; 朱祥坤等, 2013), 已被广泛应用于矿床学、环境科学、宇宙化学、大气科学、海洋科学以及生物医学等领域(Johnson et al., 2004; Teng et al., 2017)。非传统稳定同位素作为一种新兴的示踪剂, 不仅可以利用化学性质稳定的同位素示踪煤中元素来源, 也可以利用化学性质活泼的同位素示踪煤炭燃烧过程中的元素迁移转化特征, 其优势在煤炭研究中大放异彩。

1 煤炭的非传统稳定同位素研究进展

随着煤炭消耗带来日益严重的环境问题, 针对煤炭中非传统稳定同位素的研究逐渐增多, 除了用于环境污染方面的研究, 也用于煤炭成矿研究。前人已对煤炭中 Li、B、K、Mo 和 Hg 等非传统稳定同位素进行研究, 随着科学技术的发展, 煤中非传统稳定同位素的研究会日益丰富, 下文将对目前煤中主要的非传统稳定同位素研究进展进行总结。

1.1 锂同位素

锂(Li)是最轻且金属活动性较强的碱金属元素, 在自然界中, 锂的两个稳定同位素分别是 ^6Li 和 ^7Li , 其丰度分别约为 7.5% 和 92.5% 。两者的质量差非常大(达 16.7%), 导致锂同位素具有显著同位素差异(Schlesinger et al., 2021)。利用煤、煤灰或者流域水体锂同位素, 可研究煤中锂的来源或者示踪污染。Harkness et al. (2015)用 MC-ICP-MS 测定美国的阿巴拉契亚、伊利诺伊和粉河流域燃煤发电厂的煤和飞灰样本, 其 $\delta^7\text{Li}$ 值在 $-7\% - 12.8\%$ 。同时煤炭和其他化石燃料及其淋滤液中锂和硼同位素明显不同, 将锂和硼同位素两者结合成为追踪化石燃料产生污染源的强有力手段。He et al. (2019)首先用 MC-ICP-MS 测定了三种南非煤炭元素标准样品(SARM18、SARM19、SARM20)中的锂同位素

值, $\delta^7\text{Li}$ 值分别为 $1.35\text{‰}\pm 0.23\text{‰}$ 、 $2.16\text{‰}\pm 0.27\text{‰}$ 、 $1.48\text{‰}\pm 0.17\text{‰}$, 表明不同地区煤炭中锂同位素有差异; 同时对富锂煤矿(官板乌苏矿)含锂煤层典型样品的锂同位素进行测定, $\delta^7\text{Li}$ 值在 $6.02\text{‰}\text{--}6.77\text{‰}$, 相同地区不同煤层中的锂同位素值相同。在中国相继发现富锂煤矿后, 许多学者对富锂煤矿进行了研究, 如 He et al. (2020) 通过 DFT 计算和同位素测定研究官板乌苏矿 6 号煤层锂富集机制, 认为锂来源于银山古陆的铁矿石, 通过小羧酸盐带入泥炭中, 在随后的成岩和煤化作用中, 锂被释放到孔隙水中并被高岭石边缘表面吸附。

1.2 硼同位素

硼(B)是自然界中相对较轻的元素, 原子序数为 5。硼有两个稳定的同位素, ^{10}B (19.9%) 和 ^{11}B (80.1%), 两个同位素之间较大的质量差导致在自然界中存在着显著分馏 (Xiao et al., 2013; He et al., 2015)。硼具有较高的水溶性, 地球化学性质活泼, 且不同环境中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值不同, 使得硼同位素在重建古海洋环境、确定沉积环境和矿床成因、示踪地下水污染和海水入侵以及研究大陆风化方面都有应用, 煤中的硼同位素研究逐渐开展起来。Williams and Hervig (2004) 对来自 NIST 的 ANL 优质煤储存库和宾夕法尼亚州煤样库和数据库的煤样进行了系统研究, 相较于文献报道的地下水、矿物、地壳岩石等数据中的硼同位素值要轻(图 1)。

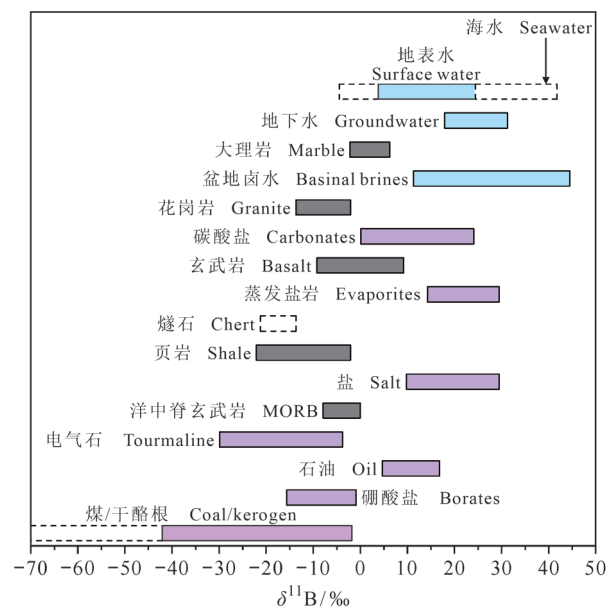
煤燃烧残渣(CCRs)对水质有比较大的影响, 且其硼含量较高, Ruhl et al. (2014) 收集了美国 14 个燃煤电厂的煤样本, 这些来自各种煤盆地中的 CCRs 废水中硼浓度有增高趋势, 但是其 $\delta^{11}\text{B}$ 值相对较低($-12\text{‰}\text{--}-0.2\text{‰}$), 更重要的是其产生的渗滤液中的硼同位素和其他未被污染的环境中的硼同位素值不同, 因此可作为环境中 CCRs 污染物的良好示踪剂。

硼同位素作为示踪污染物的重要工具, 未来在示踪污染物领域会有很大的进展与突破。尤其是硼和锂同位素相互结合将会成为示踪化石燃料产生污染源的强有力工具 (Harkness et al., 2015)。

1.3 钾同位素

钾(K)是地球中丰度第 15 位的元素, 其在地壳和海洋中的丰度分别为第 8 位和第 6 位, 它也是生物体中代谢和生理反应的必要营养素; 钾有两

个稳定同位素 ^{39}K (93.25%) 和 ^{41}K (6.73%), 以及一个放射性同位素 ^{40}K (0.02%) (Xu et al., 2019)。随着分析测试仪器的发展和分析方法的改进, 钾同位素的研究也随之增多。1943 年芝加哥大学的 Cook 首次采用热电质谱仪 (TIMS) 对不同地质年代的岩石中的 $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ 进行测量 (Cook, 1943)。1995 年, Humayun 和 Clayton 首次使用二次离子质谱仪 (SIMS) 对自然样品和月球样品中的钾同位素进行测量, 分析精度高达 0.5‰ (Humayun and Clayton, 1995)。2010 年后, 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 的发展推动了非传统稳定同位素的研究, 同时也提高了钾同位素分析精度。Hu et al. (2018) 采用高分辨率多接收电感耦合等离子体质谱仪 (HR-MC-ICP-MS) 对钾同位素进行高精度分析, 采用干冷等离子体抑制对钾同位素直接等压干扰的氫氢化物的形成。



数据来自: Spivack et al., 1987; Hemming and Hanson, 1992; Davidson and Bassett, 1993; Ishikawa and Nakamura, 1993; Moldovanyi et al., 1993; Chaussidon and Jambon, 1994; Leeman and Sisson, 1996; Palmer and Swihart, 1996; Williams et al., 2001; Lemarchand et al., 2002; Hogan and Blum, 2003; Williams and Hervig, 2004。

Data from: Spivack et al., 1987; Hemming and Hanson, 1992; Davidson and Bassett, 1993; Ishikawa and Nakamura, 1993; Moldovanyi et al., 1993; Chaussidon and Jambon, 1994; Leeman and Sisson, 1996; Palmer and Swihart, 1996; Williams et al., 2001; Lemarchand et al., 2002; Hogan and Blum, 2003; Williams and Hervig, 2004。

图 1 自然界中硼同位素组成
Fig. 1 Boron isotopic compositions in nature

中国科学院地球环境研究所贺茂勇课题组利用实验室建立的高精度钾同位素测试方法,对典型成煤时期和不同煤级的煤炭样品进行测试后发现:中国煤炭中的 $\delta^{41}\text{K}$ 值整体偏负,为 -1.61% — -0.65% ,平均值为 -0.95% 。各赋煤区 $\delta^{41}\text{K}$ 的均值从小到大依次为华北(-1.19%)、滇藏(-1.04%)、东北(-0.99%)、华南(-0.87%)、西北(-0.72%)。对比不同储库中的钾同位素值,煤中钾同位素组成(-0.95%)低于硅酸盐地球(-0.5%),且接近陆地植物(-0.1%)。以上结果结合煤中常、微量元素含量分析表明,煤中钾同位素的亏损主要受陆源碎屑物和成煤植物影响。

1.4 钼同位素

钼(Mo)位于元素周期表第5周期第B族,有7个稳定同位素,它们的丰度范围较为集中,在10%—25%,分别为 ^{92}Mo (14.65%)、 ^{94}Mo (9.19%)、 ^{95}Mo (15.87%)、 ^{96}Mo (16.67%)、 ^{97}Mo (9.58%)、 ^{98}Mo (24.29%)和 ^{100}Mo (9.74%)(Mayer and Wieser, 2014)。常用的钼同位素表示方法是 $\delta^{98/95}\text{Mo}$,通常可以简写为 $\delta^{98}\text{Mo}$ 。 ^{92}Mo 和 ^{100}Mo 的质量差异较大(8%),因而钼同位素在自然界中的分馏较大(王欢等, 2019),自然界各类储库中钼同位素的变化如图2所示。

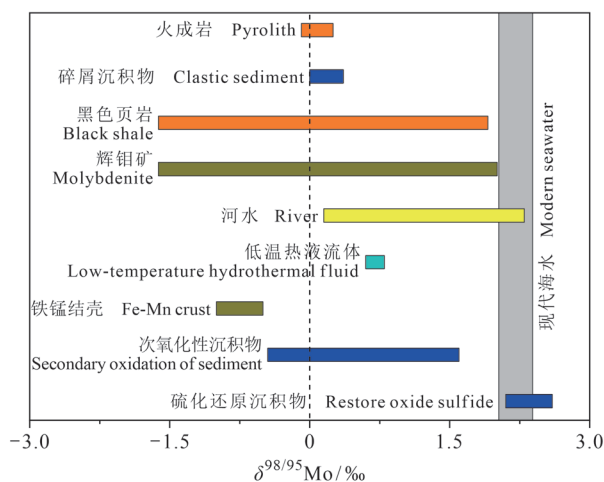


图2 自然界中各类储库的Mo同位素组成(修改自张立欣(2018)和朱祥坤等(2013))

Fig. 2 Molybdenum isotope composition of present-day seawater sources and sinks (from Zhang L X (2018) and Zhu X K et al. (2013))

钼同位素被广泛用于古环境大气氧演化、古海水氧化还原条件以及成矿物质中钼的来源示踪

等。张立欣(2018)首先对全国21个地区共151个样本进行分析测试,获得其 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值,发现 $\delta^{98}\text{Mo}$ 变化范围较大,为 -1.03% — 3.00% 。不同地区的煤中钼同位素的组成特征明显。贵州、山西、陕西和内蒙古等地区煤中的钼同位素比值变化较大;黑龙江地区煤样中的钼同位素均值相对偏轻,其 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 为 -0.19% ,且东北地区煤中的钼同位素比值变化较小;西北地区煤中的钼同位素均值相对偏重;大部分地区煤中的钼普遍富集重同位素($\delta^{98/95}\text{Mo} > 0$),只有河北煤中的钼同位素表现出偏轻的趋势。全国煤中的钼同位素组成研究对将来在环境地球化学领域的示踪应用提供了基础数据。

1.5 汞同位素

汞(Hg)位于化学元素周期表第80位,在表中位于第6周期第B族,有7个稳定同位素—— ^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 、 ^{204}Hg ,其丰度分别为0.15%、10.04%、16.94%、23.14%、13.18%、29.74%和6.82%(徐春霞等, 2021)。汞是一种剧毒非必需元素,广泛存在于各类环境介质和食物链中,其踪迹遍布全球各个角落。现在全球自然释放的汞约为 $76\text{—}300\text{ Mg}\cdot\text{a}^{-1}$,但是来源于人类活动排放的汞高达 $2000\text{ Mg}\cdot\text{a}^{-1}$ (Streets et al., 2019),且大部分汞是通过煤燃烧的烟气以气相形式排放到大气中(Meij, 1991)。

中国是一个燃煤量巨大的国家,全国煤炭的平均汞含量为 $0.22\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,因而煤炭燃烧的汞排放量也较大。已有研究者提出利用汞的同位素组成来估算和示踪燃煤汞排放,并指出利用汞同位素组成不仅可以解析煤的来源,而且可以示踪汞污染排放(刁星和苑春刚, 2015; Sun et al., 2016; 李春辉等, 2018)。Biswas et al. (2008)对美国、中国、俄罗斯3个产煤大国的煤样进行分析,发现 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 的变化范围分别为3‰和0.9‰,并建议质量分馏(MDF)和非质量分馏(MIF)的汞同位素特征可以作为表征不同煤源的人为汞排放的“指纹”。Sun et al. (2014)对世界主要煤炭生产和消费地区,包括南非、中国、印度、美国等多个国家/地区共108个煤样进行分析测定,发现不同地区汞同位素的组成并不完全相同,印度尼西亚煤 $\delta^{202}\text{Hg}$ 最高($-0.55\% \pm 0.49\%$, 1SD, $n=8$),与印度煤和美

国煤明显不同。Yin et al. (2014) 对中国 18 个省区的 61 个煤样进行总汞浓度和汞的稳定同位素测量, 测得总汞浓度变化范围在 $0.05\text{—}0.78\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $0.22\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 汞同位素组成不管是质量分馏 (MDF, $\delta^{202}\text{Hg}$: $-2.36\%\text{—}-0.14\%$) 还是非质量分馏 (MIF, $\Delta^{199}\text{Hg}$: $-0.44\%\text{—}0.38\%$) 都有较明显的变化, 据此指出汞的非质量分馏特征可能揭示成煤形成条件的重要信息, 并提出可以通过汞同位素特征来估计中国燃煤汞的排放。

2 煤炭非传统稳定同位素研究存在问题与展望

2.1 存在问题

煤炭是一种以有机物为主的多种有机物和无机物的复杂混合物, 其组成成分以及结构是非常复杂且不均一的, 虽然前人对煤炭中微量元素和同位素的研究很多, 但是煤炭样品的前处理还存在很多问题。目前就非传统稳定同位素而言, 有两个主要问题困扰着研究者。

一是采用灰化法或者微波消解法处理煤样时, 由于没有密闭装置和气体回收装置, 会造成易挥发性元素的损失。目前大多数研究者均考虑该问题, 建议后期的研究能够借鉴大气雾霾燃烧装置, 采用气体收集装置对可能挥发性元素进行收集。

二是采用不同消解方法, 包括微波消解时消解不彻底, 因为煤中含有硅酸盐类矿物, 因此消解时要用到 HF 去除煤中的 Si, 但过量的 F^- 会和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合形成 CaF_2 、 MgF_2 等白色沉淀, 造成消解不彻底。针对这种情况, 已有研究者使用不同的方法解决, 例如: 王琿等 (2012) 分析对比不同温度下 HNO_3 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HNO_3/HF 和 $\text{HNO}_3/\text{HF}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 四种用酸对煤样微波消解效果产生的影响, 发现温度越高消解的效果越好, 固体残留物明显变少甚至无肉眼可视的沉淀物。He et al. (2019) 用 MC-ICP-MS 测定煤样锂同位素的过程中, 发现 HNO_3 、 HNO_3+HF 、 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 三种用酸消解结果并不理想, 仍有固体残留, 后使用 $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{H}_3\text{BO}_3$ 组合消解, 结果较为理想。

2.2 煤炭非传统稳定同位素研究展望

2.2.1 煤中不同赋存状态下非传统稳定同位素研究
逐级化学提取方法是定性和定量研究煤中微

量元素赋存状态的有效方法, 该方法与矿物学研究结合起来可提供煤中微量元素赋存状态的可靠信息。根据以往研究, 煤中微量元素的主要赋存状态为水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、硅酸盐结合态、有机态、硫化物结合态以及残渣态。在利用逐级化学提取技术研究煤中微量元素赋存状态时, 以上述赋存状态分类为基础, 根据不同元素的性质进行赋存状态的划分 (Querol et al., 1997)。

采用连续提取实验, 可以明确煤中不同元素的赋存状态。刘晶等 (2003) 发现煤中砷主要以硫化物结合态存在, 也有部分存在于有机物结合态和残渣态中; 汞在煤中主要以硫化物结合态和残渣态形式存在, 有机物结合态和可交换态中的汞含量很少; 硒在煤中的存在相较砷和汞略有不同, 它存在的状态较为复杂, 在可交换态、硫化物结合态、有机物结合态和残渣态都有分布, 并没有特别明显的分布特点。王金喜 (2019) 采用逐级化学提取方法对宁武煤中的锂进行研究, 发现煤中的锂主要以硅酸盐态赋存, 水溶态、离子交换态、碳酸盐态的锂较少。

因此, 采用逐级化学提取法在一定程度上可以准确获得元素在煤中的赋存状态, 这也将成为未来研究煤中非传统稳定同位素的主要方向。

2.2.2 其他非传统稳定同位素的研究

煤炭在形成—开采—应用的过程中存在非常多而复杂的物理化学变化, 其中很大一部分过程的机理仍需要进一步研究探索。由于不同元素的性质不同, 这些非传统稳定同位素将帮助进一步完善相关研究。例如: 其他经常用于示踪环境污染的 Zn、Cd、Cu、Ti 等同位素, 可以像 Hg 一样用于研究煤炭燃烧、储存等过程的污染情况; 另外一些经常用于示踪来源的同位素比如 K 同位素 (程原原等, 2023), 也可用于示踪煤炭燃烧及雾霾来源解析。

2.2.3 煤中非传统稳定同位素的激光原位研究

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA-ICP-MS) 分析微量元素和同位素的技术得到发展, 并以实时、快速、多元素同时分析等优点在地质学、环境科学、冶金学等领域广泛应用 (Liu et al., 2013; 徐渭聪等, 2017), 此方法可用于有机材料、煤、粉煤灰等固体样品中元素的定量分析。

例如: Kleiber et al. (2002) 将煤样进行精细研磨并制成样品, 在样品表面不同位置进行测试, 分析了 40 个实际样品和标样 NIST1635 中的微量元素。Spears et al. (2007) 利用 LA-ICP-MS 对煤样薄片中的 V、Ge、Ni、Cu、Zn、Sr 和 Ba 等微量元素进行测定并生成元素剖面, 将元素剖面与岩相学进行对比, 并进行统计分析。Dong et al. (2015) 将 LIBS 和 LA-ICP-MS 联用测定煤中的主要和次要元素, 采用最小二乘回归法 (PLSR) 定量分析煤样成分, 测量结果都显示出较为满意的准确度和精密度。虽然利用 LA-ICP-MS 测定煤中元素含量取得了较大进展, 但是用其分析煤样同位素还较为困难, 其中克服强基质效应带来的影响将会是重要的挑战。

激光原位分析避免了 ICP-MS 分析法在消解煤样过程中引入空白或者污染的可能性, 对测试结果较为友好 (Van Heuzen and Morsink, 1991)。LA-ICP-MS 可以直接分析固体样品中的微量元素和同位素组成, 不必进行复杂且耗时的湿化学消解 (Liu et al., 2013), 避免了由水引起的许多氧化和多原子干扰。随着科技的发展, 分析技术不断提高, 激光原位分析煤中非传统稳定同位素有望成为现实。

3 结论

伴随着科学技术不断地发展与创新, 非传统稳定同位素应用的领域也越来越广泛, 作为新兴的示踪剂为追踪污染源又开启了一扇新的大门。随着非传统稳定同位素技术的进步和研究的深入, 非传统稳定同位素将会逐渐应用到煤炭研究的方方面面。

参考文献

- 陈莉薇, 徐晓春, 王 军, 等. 2014. 铜陵相思河流域重金属分布特征研究 [J]. *环境科学*, 35(8): 2967–2973. [Chen L W, Xu X C, Wang J, et al. 2014. Distribution of heavy metals in Xiangsi River valley of Tongling, China [J]. *Environmental Science*, 35(8): 2967–2973.]
- 陈雅琳, 高吉喜, 李咏红, 等. 2010. 中国煤炭消耗及其对环境影响的评估分析 [J]. *矿业研究与开发*, 30(6): 64–68. [Chen Y L, Gao J X, Li Y H, et al. 2010. Evaluation of coal consumption and analysis of its effects on environment in China [J]. *Mining Research and Development*, 30(6):

64–68.]

- 程原原, 李国鼎, 李杨子, 等. 2023. 钾同位素的高效分离及 MC-ICP-MS 高精度测定 [J]. *矿物岩石地球化学通报*. <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.002>. (网络首发) [Cheng Y Y, Li G N, Li Y Z, et al. 2023. High-efficient purification and accurate determination of K isotope using MC-ICP-MS [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.002>. (online first)]
- 代世峰, 任德贻, 唐跃刚. 2005. 煤中常量元素的赋存特征与研究意义 [J]. *煤田地质与勘探*, 33(2): 1–5. [Dai S F, Ren D Y, Tang Y G. 2005. Modes of occurrence of major elements in coal and their study significance [J]. *Coal Geology & Exploration*, 33(2): 1–5.]
- 戴余优, 朱建明, 谭德灿, 等. 2017. 贵州煤中 Pb 浓度与同位素组成特征 [J]. *地球与环境*, 45(3): 290–297. [Dai Y Y, Zhu J M, Tan D C, et al. 2017. Preliminary investigation on concentration and isotopic composition of lead in coal from Guizhou Province, China [J]. *Earth and Environment*, 45(3): 290–297.]
- 刁 星, 苑春刚. 2015. 汞同位素组成示踪燃煤发电过程中汞排放特征研究进展 [J]. *环境化学*, 34(8): 1476–1482. [Diao X, Yuan C G. 2015. Study on mercury emission from coal-fired power plant using mercury stable isotopic compositions as a tracer [J]. *Environmental Chemistry*, 34(8): 1476–1482.]
- 段玉成. 1995. 我国煤的稳定同位素组成特征 [J]. *煤田地质与勘探*, 23(1): 29–34. [Duan Y C. 1995. Study of characteristics of coal isotope composition in China [J]. *Coal Geology & Exploration*, 23(1): 29–34.]
- 甘一民. 2014. 选煤副产品燃烧时有害元素的迁移规律及其控制机制 [D]. 南昌: 南昌大学. [Gan Y M. 2014. Migration of harmful elements and its controlling mechanism during the by-products of coal washing combustion [D]. Nanchang: Nanchang University.]
- 韩 松. 2020. 中国能源结构与产业结构协调发展关系研究综述与展望 [J]. *工程建设标准化*, (9): 60–70. [Han S. 2020. Review and prospect of the research on coordinated development of China's energy structure and industrial structure [J]. *Standardization of Engineering Construction*, (9): 60–70.]
- 黄维和, 梅应丹, 吴丽丽, 等. 2021. 能源革命与中国能源

- 经济安全保障探析[J]. *中国工程科学*, 23(1): 124–132. [Huang W H, Mei Y D, Wu L L, et al. 2021. Energy revolution and security guarantee of China's energy economy [J]. *Strategic Study of CAE*, 23(1): 124–132.]
- 黄亚继, 金保升, 仲兆平, 等. 2002. 几种微量元素在煤燃烧过程中迁移规律的研究[J]. *能源研究与利用*, (3): 15–17, 20. [Huang Y J, Jin B S, Zhong Z P, et al. 2002. Research on trace element partitioning behavior in coal-firing process [J]. *Energy Research and Utilization*, (3): 15–17, 20.]
- 李春辉, 梁汉东, 曹庆一, 等. 2018. 煤汞同位素地球化学研究进展[J]. *高校地质学报*, 24(4): 536–550. [Li C H, Liang H D, Cao Q Y, et al. 2018. Progresses on mercury isotopic geochemistry of coal [J]. *Geological Journal of China Universities*, 24(4): 536–550.]
- 李颖慧, 闫雨龙, 胡冬梅, 等. 2020. 基于稳定氢同位素的太原市大气单环芳烃来源[J]. *中国环境科学*, 40(1): 109–114. [Li Y H, Yan Y L, Hu D M, et al. 2020. Stable hydrogen isotope analyses and source apportionments of mono-aromatic compounds in Taiyuan, China [J]. *China Environmental Science*, 40(1): 109–114.]
- 刘桂建, 彭子成, 杨萍玥, 等. 2001. 煤中微量元素在燃烧过程中的变化[J]. *燃料化学学报*, 29(2): 119–123. [Liu G J, Peng Z C, Yang P Y, et al. 2001. Changes of trace elements in coal during combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 29(2): 119–123.]
- 刘桂建, 杨萍玥, 余明高, 等. 2003. 燃煤过程有害微量元素挥发与其赋存状态及燃烧温度的关系[J]. *燃烧科学与技术*, 9(1): 6–10. [Liu G J, Yang P Y, Yu M G, et al. 2003. Relationship between volatilization of hazardous trace elements and their occurrences and combustion temperatures during coal combustion [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 9(1): 6–10.]
- 刘缓缓, 张丽华, 崔大庆, 等. 2017. 煤炭中铅同位素分析方法研究[J]. *同位素*, 30(4): 232–242. [Liu H H, Zhang L H, Cui D Q, et al. 2017. Analytical method of Pb isotopes in coal [J]. *Journal of Isotopes*, 30(4): 232–242.]
- 刘晶, 郑楚光, 张军营, 等. 2003. 煤中易挥发痕量元素赋存形态的分析方法及实验研究[J]. *燃烧科学与技术*, 9(4): 295–299. [Liu J, Zheng C G, Zhang J Y, et al. 2003. Study on the speciation of most volatile trace elements in coal [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 9(4): 295–299.]
- 孙卫东, 韦刚健, 张兆峰, 等. 2012. 同位素地球化学发展趋势[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 31(6): 560–564. [Sun W D, Wei G J, Zhang Z F, et al. 2012. Research status and advance in isotope geochemistry [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 31(6): 560–564.]
- 王海宁. 2018. 中国煤炭资源分布特征及其基础性作用新思考[J]. *中国煤炭地质*, 30(7): 5–9. [Wang H N. 2018. New perspectives on coal resources distribution pattern and its fundamental function in China [J]. *Coal Geology of China*, 30(7): 5–9.]
- 王欢, 姚军明, 李杰. 2019. 钼同位素地球化学研究进展及其在成矿作用研究中的应用潜力[J]. *地球化学*, 48(3): 213–229. [Wang H, Yao J M, Li J. 2019. A review of progress in molybdenum isotope geochemistry and its potential application in mineralization research [J]. *Geochimica*, 48(3): 213–229.]
- 王琿, 宋蓄, 姚强, 等. 2012. ICP-OES/ICP-MS测定煤中多种元素的微波消解方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 32(6): 1662–1665. [Wang H, Song Q, Yao Q, et al. 2012. Study on microwave digestion of coal for the determination of multi-element by ICP-OES and ICP-MS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(6): 1662–1665.]
- 王金喜. 2019. 宁武盆地石炭二叠系煤中锂富集的沉积控制[D]. 徐州: 中国矿业大学. [Wang J X. 2019. Sedimentary control of lithium enrichment in Permian-Carboniferous coals from Ningwu Basin, Shanxi, China [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology.]
- 王学松, 秦勇. 2003. 我国煤中微量元素赋存状态的研究进展[J]. *能源环境保护*, 17(4): 3–5, 9. [Wang X S, Qin Y. 2003. Study on mode of occurrence of trace elements in coal in China [J]. *Energy Environmental Protection*, 17(4): 3–5, 9.]
- 王运泉, 张汝国, 王良平, 等. 1997. 煤中微量元素赋存状态的逐提试验研究[J]. *中国煤田地质*, 9(3): 23–25. [Wang Y Q, Zhang R G, Wang L P, et al. 1997. Extract experiments of minor and trace element occurrence in coal [J]. *Coal Geology of China*, 9(3): 23–25.]
- 徐春霞, 孟郁苗, 黄诚, 等. 2021. 汞同位素地球化学研究及其在矿床学中的应用进展[J]. *岩矿测试*, 40(2): 173–186. [Xu C X, Meng Y M, Huang C, et al. 2021. Advances in the study on mercury isotope geochemistry and its application in mineral deposits [J]. *Rock and*

Mineral Analysis, 40(2): 173–186.]

- 徐渭聪, 马 栋, 骆如欣, 等. 2017. LA-ICP-MS 技术研究进展 [J]. *中国司法鉴定*, (2): 31–40. [Xu W C, Ma D, Luo R X, et al. 2017. The research progress of LA-ICP-MS technology [J]. *Chinese Journal of Forensic Sciences*, (2): 31–40.]
- 张立欣. 2018. 中国煤中钼同位素的组成特征 [D]. 北京: 中国地质大学(北京). [Zhang L X. 2018. Molybdenum isotope composition of coal in China [D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing.]
- 周吉光, 张举钢, 丁 欣, 等. 2020. 油气资源供给能力约束下未来中国煤炭资源开采总量控制指标测度 [J]. *河北地质大学学报*, 43(6): 101–112. [Zhou J G, Zhang J G, Ding X, et al. 2020. Measurement of the total control amount of China's coal resource exploitation in the future under the constraints of oil and gas resource supply capacity [J]. *Journal of Hebei GEO University*, 43(6): 101–112.]
- 朱祥坤, 王 跃, 闫 斌, 等. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651–688. [Zhu X K, Wang Y, Yan B, et al. 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(6): 651–688.]
- Biswas A, Blum J D, Bergquist B A, et al. 2008. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(22): 8303–8309.
- Chaussidon M, Jambon A. 1994. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 121(3/4): 277–291.
- Cook K L. 1943. The relative abundance of the isotopes of potassium in Pacific kelps and in rocks of different geologic age [J]. *Physical Review*, 64(9/10): 278–293.
- Davidson G R, Bassett R L. 1993. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 27(1): 172–176.
- Díaz-Somoano M, Kylander M E, López-Antón M A, et al. 2009. Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(4): 1078–1085.
- Dong M R, Oropeza D, Chirinos J, et al. 2015. Elemental analysis of coal by tandem laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 109: 44–50.
- Guo J F, Yao D X, Chen P, et al. 2017. Distribution, enrichment and modes of occurrence of arsenic in Chinese coals [J]. *Minerals*, 7(7): 114. DOI: 10.3390/min7070114.
- Harkness J S, Ruhl L S, Millot R, et al. 2015. Lithium isotope fingerprints in coal and coal combustion residuals from the United States [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13: 134–137.
- He H T, Wang J X, Xing L C, et al. 2020. Enrichment mechanisms of lithium in the No. 6 coal seam from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: explanations based on Li isotope values and density functional theory calculations [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 213: 106510. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106510.
- He M Y, Jin Z D, Lu H, et al. 2015. Efficient separation of boron using solid-phase extraction for boron isotope analysis by MC-ICP-MS [J]. *Analytical Methods*, 7(24): 10322–10327.
- He M Y, Luo C G, Lu H, et al. 2019. Measurements of lithium isotopic compositions in coal using MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(9): 1773–1778.
- Hemming N G, Hanson G N. 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 537–543.
- Hogan J F, Blum J D. 2003. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 18(4): 615–627.
- Hu Y, Chen X Y, Xu Y K, et al. 2018. High-precision analysis of potassium isotopes by HR-MC-ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 493: 100–108.
- Humayun M, Clayton R N. 1995. Precise determination of the isotopic composition of potassium: application to terrestrial rocks and lunar soils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(10): 2115–2130.
- Ishikawa T, Nakamura E. 1993. Boron isotope systematics of marine sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3/4): 567–580.
- Jia Z J, Lin B Q. 2021. How to achieve the first step of the carbon-neutrality 2060 target in China: the coal

- substitution perspective [J]. *Energy*, 233: 121179. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121179.
- Jiu B, Huang W H, Sun Q L. 2021. Distribution characteristics and enrichment model of germanium in coal: an example from the Yimin Coalfield, Hailar Basin, China [J]. *Natural Resources Research*, 30(1): 725–740.
- Johnson C M, Beard B L, Albarède F. 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes [M]. Washington, DC: Mineralogical Society of America.
- Kleiber L, Fink H, Niessner R, et al. 2002. Strategies for the analysis of coal by laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(1): 109–114.
- Leeman W P, Sisson V B. 1996. Chapter 12: geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes [M]// Anovitz L M, Grew E S. Boron: mineralogy, petrology, and geochemistry. Berlin, Boston: De Gruyter: 645–708.
- Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin É, et al. 2002. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic [J]. *Chemical Geology*, 190(1/2/3/4): 123–140.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples [J]. *Chinese Science Bulletin*, 58(32): 3863–3878.
- Mayer A J, Wieser M E. 2014. The absolute isotopic composition and atomic weight of molybdenum in SRM 3134 using an isotopic double-spike [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(1): 85-94.
- Meij R. 1991. The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 56(1): 21–33.
- Moldovanyi E P, Walter L M, Land L S. 1993. Strontium, boron, oxygen, and hydrogen isotope geochemistry of brines from basal strata of the Gulf Coast sedimentary basin, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(9): 2083–2099.
- Palmer M R, Swihart G H. 1996. Chapter 13: boron isotope geochemistry: an overview [M]// Anovitz L M, Grew E S. Boron: mineralogy, petrology, and geochemistry. Berlin, Boston: De Gruyter: De Gruyter: 709–744.
- Querol X, Whateley M K G, Fernández-Turiel J L, et al. 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey [J]. *International Journal of Coal Geology*, 33(3): 255–271.
- Redding C E, Schoell M, Monin J C, et al. 1980. Hydrogen and carbon isotopic composition of coals and kerogens [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 711–723.
- Ruhl L S, Dwyer G S, Hsu-Kim H, et al. 2014. Boron and strontium isotopic characterization of coal combustion residuals: validation of new environmental tracers [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(24): 14790–14798.
- Sakata M, Phan H G, Mitsunobu S. 2017. Variations in atmospheric concentrations and isotopic compositions of gaseous and particulate boron in Shizuoka City, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 148: 376–381.
- Saydam Eker Ç, Sipahi F, Akpınar İ. 2021. Assessment of the concentration and environmental impacts of potential hazardous elements in coalfields in northeastern Turkey [J]. *Environmental Earth Sciences*, 80(4): 148. DOI: 10.1007/s12665-021-09404-0.
- Schlesinger W H, Klein E M, Wang Z, et al. 2021. Global biogeochemical cycle of lithium [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 35(8): e2021GB006999. DOI: 10.1029/2021GB006999.
- Spears D A, Borrego A G, Cox A, et al. 2007. Use of laser ablation ICP-MS to determine trace element distributions in coals, with special reference to V, Ge and Al [J]. *International Journal of Coal Geology*, 72(3/4): 165–176.
- Spivack A J, Palmer M R, Edmond J M. 1987. The sedimentary cycle of the boron isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7): 1939–1949.
- Streets D G, Horowitz H M, Lu Z F, et al. 2019. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010–2015 [J]. *Atmospheric Environment*, 201: 417–427.
- Sun R Y, Sonke J E, Heimbürger L E, et al. 2014. Mercury stable isotope signatures of world coal deposits and historical coal combustion emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(13): 7660–7668.
- Sun R Y, Sonke J E, Liu G J. 2016. Biogeochemical controls on mercury stable isotope compositions of world coal deposits: a review [J]. *Earth-Science Reviews*, 152: 1–13.
- Teng F Z, Dauphas N, Watkins J M. 2017. Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 1–26.

- van Heuzen A A, Morsink J B W. 1991. Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)— . Matching with a pressed pellet [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 46(14): 1819–1828.
- Vejahati F, Xu Z H, Gupta R. 2010. Trace elements in coal: associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization— a review [J]. *Fuel*, 89(4): 904–911.
- Wang Z, Dwyer G S, Coleman D S, et al. 2019. Lead isotopes as a new tracer for detecting coal fly ash in the environment [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(12): 714–719.
- Williams L B, Hervig R L, Wieser M E, et al. 2001. The influence of organic matter on the boron isotope geochemistry of the gulf coast sedimentary basin, USA [J]. *Chemical Geology*, 174(4): 445–461.
- Williams L B, Hervig R L. 2004. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids [J]. *Applied Geochemistry*, 19(10): 1625–1636.
- Xiao H Y, Liu C Q. 2011. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals [J]. *Organic Geochemistry*, 42(1): 84–93.
- Xiao J, Xiao Y K, Jin Z D, et al. 2013. Boron isotope variations and its geochemical application in nature [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 60(4): 431–447.
- Xu Y K, Hu Y, Chen X Y, et al. 2019. Potassium isotopic compositions of international geological reference materials [J]. *Chemical Geology*, 513: 101–107.
- Yang N, Tang S H, Zhang S H, et al. 2017. Fluorine in Chinese coal: a review of distribution, abundance, modes of occurrence, genetic factors and environmental effects [J]. *Minerals*, 7(11): 219. DOI: 10.3390/min7110219.
- Yin R S, Feng X B, Chen J B. 2014. Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in China and their geochemical and environmental implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(10): 5565–5574.
- Yi Y, Liu S Y, Zhu Y, et al. 2021. Spatiotemporal heterogeneity of snow cover in the central and western Karakoram Mountains based on a refined MODIS product during 2002—2018 [J]. *Atmospheric Research*, 250: 105402. DOI: 10.1016/j.atmosres.2020.105402.
- Yue X Y, Liu G, Chen J M, et al. 2020. Synergistic regulation of the interdecadal variability in summer precipitation over the Tianshan Mountains by sea surface temperature anomalies in the high-latitude Northwest Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea [J]. *Atmospheric Research*, 233: 104717. DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.104717.
- Zhang H F, Ouyang Z Y, Zheng H, et al. 2009. Recent climate trends on the northern slopes of the Tianshan Mountains, Xinjiang, China [J]. *Journal of Mountain Science*, 6(3): 255–265.
- Zhang Y, Liu L Y, Liu Y, et al. 2021. Response of altitudinal vegetation belts of the Tianshan Mountains in northwestern China to climate change during 1989—2015 [J]. *Scientific Reports*, 11: 4870. DOI: 10.1038/s41598-021-84399-z.
- ~~~~~
- (上接 37 页)
- Syed F S, Giorgi F, Pal J S, et al. 2009. Regional climate model simulation of winter climate over Central-Southwest Asia, with emphasis on NAO and ENSO effects [J]. *International Journal of Climatology*, 30(2): 220–235.
- Wang S J, Zhang M J, Sun M P, et al. 2013. Changes in precipitation extremes in alpine areas of the Chinese Tianshan Mountains, Central Asia, 1961—2011 [J]. *Quaternary International*, 311: 97–107.
- Waqas A, Athar H. 2019. Recent decadal variability of daily observed temperatures in Hindukush, Karakoram and Himalaya region in northern Pakistan [J]. *Climate Dynamics*, 52(11): 6931–6951.
- Yang T, Li Q, Chen X, et al. 2020. Evaluation of spatiotemporal variability of temperature and precipitation over the Karakoram Highway region during the cold season by a Regional Climate Model [J]. *Journal of Mountain Science*, 17(9): 2108–2122.
- Yao J Q, Yang Q, Mao W Y, et al. 2016. Precipitation trend-elevation relationship in arid regions of the China [J].