科学通报 2008 年 第 53 卷 第 24 期: 3120 ~ 3126
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

煤中微量元素和矿物富集的同沉积火山灰与海底喷流复合成因

代世峰[①②], 任德贻[①②], 周义平[③], Chen-Lin Chou[④], 王西勃[②], 赵蕾[②], 朱兴伟[②]

① 煤炭资源与安全开采国家重点实验室(中国矿业大学), 北京 100083;
② 中国矿业大学(北京)资源与地球科学系, 北京 100083;
③ 云南煤炭地质勘查院, 昆明 650218;
④ Illinois State Geological Survey, IL 61820, USA
E-mail: dsfcumtb@vip.163.com

2008-04-29 收稿, 2008-06-23 接受
国家杰出青年科学基金(批准号: 40725008)和高等学校全国百篇优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 200448)资助项目

摘要 煤中常量、微量元素和矿物的富集往往是多种地质因素共同作用的结果. 运用低温灰化、X 射线衍射分析、带能谱仪的扫描电子显微镜、逐级化学提取、电离耦合等离子体质谱等方法对云南砚山晚二叠世煤的矿物学和地球化学特征进行了研究, 提出了煤中微量元素和矿物富集的同沉积火山灰与海底喷流复合模式(或成因类型). 研究发现, 砚山矿区 M9 煤层硫分含量很高($S_{t,d}$ = 10.65%), 属于超高有机硫煤($S_{o,d}$ = 9.51%). 矿物组成主要有β-石英副像、透长石、钠长石、白云母、伊利石、黄铁矿以及少量的高岭石、斜长石、钙镁黄长石、金红石和片钠铝石. 煤中高度富集的微量元素有 F(841 μg/g), V(567 μg/g), Cr(329 μg/g), Ni(74 μg/g), Mo(204 μg/g)和 U(153 μg/g). 该煤中的矿物质主要有 3 个来源: (1) 高温石英、透长石、白云母和伊利石等是泥炭聚积期间酸性火山灰降落到泥炭沼泽后的产物; (2) 钠长石和片钠铝石以及以上超常富集的微量元素是在泥炭聚积期间, 基性-超基性海底喷流侵入到闭塞缺氧的泥炭沼泽中所致; (3) 稀土元素, Nb, Y, Zr 和 TiO_2 等亲石元素来源于盆地南部的越北古陆. 除了物源供给以外, 砚山矿区煤的矿物学和地球化学异常是同沉积酸性火山灰和基性-超基性海底喷流共同作用的结果.

关键词
煤
矿物
微量元素
酸性火山灰
海底喷流
成因模式

煤中常量和微量元素以及矿物是煤形成和演化地质历史过程的产物, Ren等人[1]和任德贻等人[2]总结了煤中微量元素富集的成因机理, 并提出了 5 种富集模式, 即陆源富集型、沉积的生物作用富集型、岩浆热液作用富集型、深大断裂-热液作用富集型和地下水作用富集型. 含煤地层中的火山灰蚀变黏土岩夹矸(Tonstein)对研究区域地质历史演化和煤层对比等方面具有重要作用[3,4]. 对中国西南地区晚二叠世煤中发育的Tonstein的研究表明[4~6], 晚二叠世早期的火山喷发以碱性火山灰为主, 晚二叠世中晚期以酸性为主. 煤中的Tonstein可能会对煤的地球化学特征产生重要影响[7]. 影响西南地区晚二叠世煤中微量金属元素富集的因素很多, 但低温热液是主控因素[8,9]. 赋存在煤中的同沉积火山灰(分布在煤中有机质中的火山灰, 不包括Tonstein)有较少报道[7], 而海底喷流对煤中矿物和元素富集的影响尚未见诸报道. 本文对云南砚山局限碳酸盐台地型煤层的矿物学和地球化学进行了研究, 提出了煤中矿物和微量元素富集的同沉积火山灰与海底喷流复合模式. 该文提出的煤中微量元素和矿物的富集模式, 可以为新型金属矿床的寻找提供借鉴.

1 地质背景

砚山矿区位于云南省东南部(图 1), 其含煤地层为上二叠统吴家坪组(P_2^w)和长兴组(P_2^{ch})[10], 该区M9煤层是典型的局限碳酸盐台地型煤层. M9 煤层位于

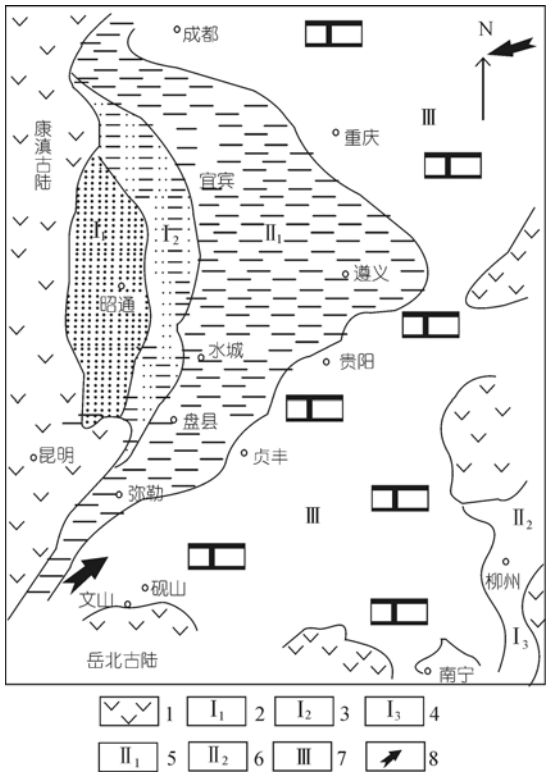

图 1　砚山矿区位置图和晚二叠世古地理图

根据文献[6]，略改. 1，剥蚀区；2，山前平原内侧，以粗碎屑沉积为主，偶夹薄煤层；3，山前平原外侧，以砂、泥沉积为主，含可采煤层；4，山前谷地，以粗碎屑沉积为主，偶夹薄煤层；5，滨海平原及滨海三角洲沉积；6，滨海潮坪；7，泉湖以浅水陆棚(?)；8，海侵方向

上二叠统吴家坪组的中部，厚度为 1.91 m，其顶板为富含生物碎屑的隐晶灰岩，底板为炭质泥岩或含炭泥灰岩. 含煤沉积的主要物源来自盆地南部的越北古陆(图 1).

2　研究方法

共采集砚山干河 M9 煤层全层刻槽样品 3 个，编号分别为 YS-1，YS-2 和 YG. 同时，自上而下共采集分层刻槽样品 3 个，编号分别是 Y-3-1, Y-3-2 和 Y-3-3，这 3 个分层的厚度分别为 0.70, 0.67 和 0.54 m.

运用光学显微镜、带能谱仪的扫描电子显微镜、低温灰化和 X 射线衍射仪对矿物的种类、存在状态进行了研究. 利用显微镜光度计对煤中显微组分的形态和镜质组反射率进行了测定. 运用 X 射线荧光光谱仪对煤中常量元素的含量进行了测定，F 和 Hg 分别运用离子选择性电极和冷原子吸收光谱法进行了测定，Cl 采用艾士卡混合剂熔样-硫氰酸钾滴定法测定；B 利用电离耦合等离子体原子发射光谱测定；其他微量元素采用电离耦合等离子体质谱进行了测定.

3　结果与讨论

3.1　煤化学特征

云南砚山晚二叠世M9 煤属于中灰(27.51%)、高硫(10.65%)的高煤化程度的烟煤(贫煤). 由于M9 煤层中有机硫含量高达 9.51%，又称之为超高有机硫煤(表1). 这种超高有机硫煤在自然界中非常罕见. 在中国，此类型煤仅在贵州贵定($S_{o,d}$ = 8.57%)和广西合山($S_{o,d}$ =3.42%~6.46%)有报道[11,12].

表 1　云南砚山晚二叠世 M9 煤的工业分析、全硫和形态硫测试结果 a)(%)

煤层	M_{ad}	A_d	V_{daf}	$S_{t,d}$	$S_{s,d}$	$S_{p,d}$	$S_{o,d}$
M9 煤层	1.29	27.51	11.69	10.65	0.36	0.78	9.51

a) 6 个样品均值. M，水分；A，灰分；V，挥发分；S_t，全硫；S_s，硫酸盐硫；S_p，硫化物硫；S_o，有机硫；ad，分析基；d，干燥基；daf，干燥无灰基

3.2　煤中矿物的种类、赋存特征和成因

煤中常见的矿物一般有黏土矿物、硫化物矿物、石英和方解石[13]. 利用低温灰化+X射线衍射分析、光学显微镜和带能谱仪的扫描电子显微镜观察后发现，砚山M9 煤层中的矿物组合较为异常，主要矿物有透长石、β-石英副像、白云母、伊利石、钠长石、黄铁矿，还有少量的片钠铝石、斜长石、钙镁黄长石、锐钛矿和金红石.

黄铁矿：主要呈浸染状或莓球状分布在基质镜质体中，其粒径较小，大部分小于 20 μm. 煤中黄铁矿的赋存形态表明，它属于海水影响下的产物. 泥炭聚积期间，海水中的硫酸根离子被硫酸盐还原菌还原成硫化氢后与沼泽中的Fe离子反应而形成[14].

β-石英副像：主要呈细小的、晶型较好的颗粒分布在基质镜质体中，其绝大部分颗粒小于 10 μm，横切面近六边形(图 2(a))，有的有熔蚀现象、柱面不发育. 从其形态特征可以推断属于高温成因.

透长石：粒径较小，绝大部分小于10 μm，有的晶形保存较好(图 2(b), (c))，有的发生了熔蚀，被熔蚀的透长石有时仅保留模糊的外形，有的透长石熔蚀现象较为严重，仅留有残缺不全的边缘，内部被钠长石所替代或片钠铝石($NaAl(OH)_2CO_3$)所充填(图 2(c)).

白云母：呈长条状分布在基质镜质体中.

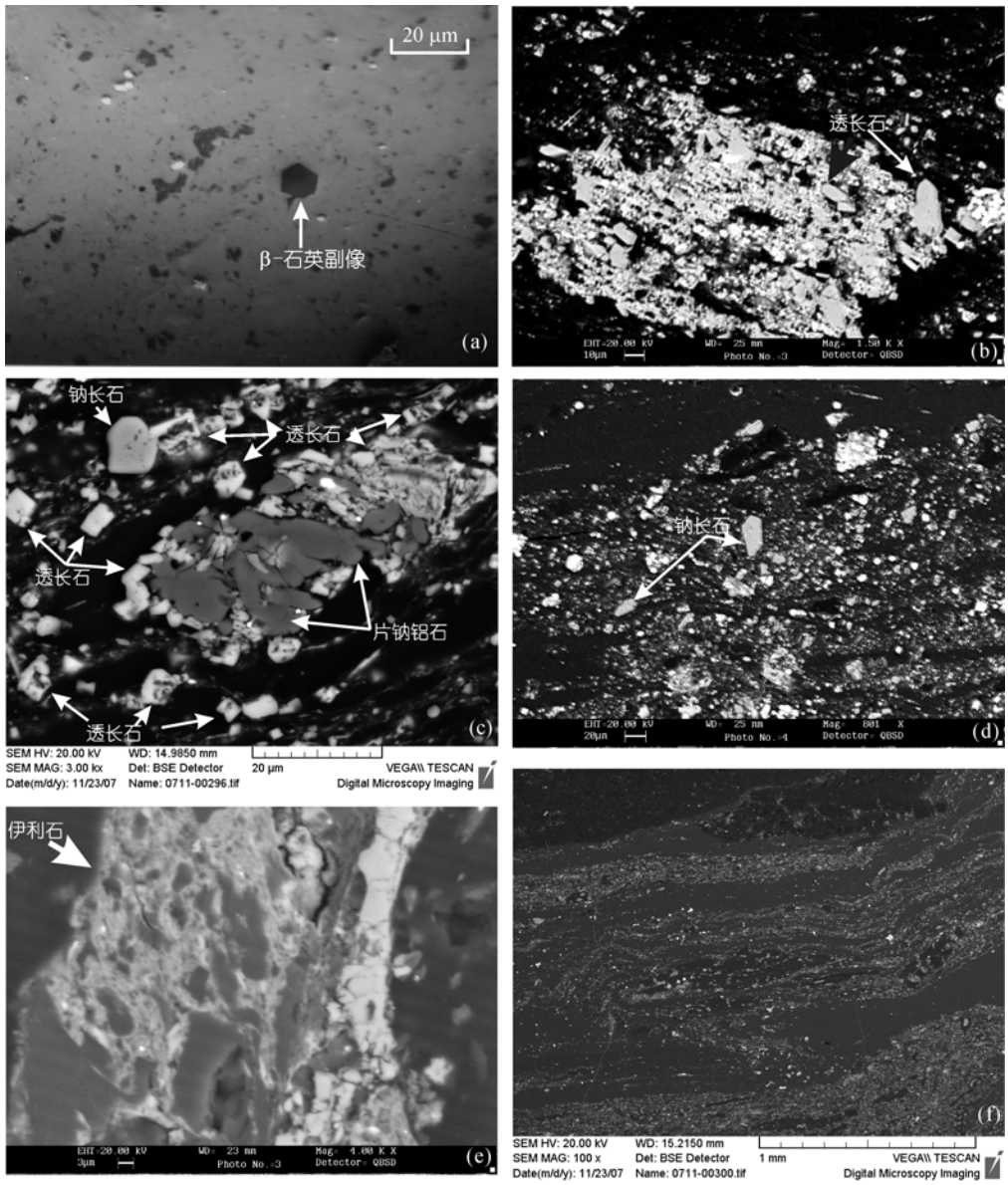

图 2 M9 煤中的矿物赋存特征

(a) 分布在基质镜质体中的高温成因的石英(反射单偏光); (b) 煤中的透长石(扫描电子显微镜背散射电子图像); (c) 煤中的透长石、钠长石和片钠铝石(扫描电子显微镜背散射电子图像); (d) 分布在基质镜质体中的钠长石(扫描电子显微镜背散射电子图像); (e) 分布在基质镜质体中的呈絮凝状的伊利石(扫描电子显微镜背散射电子图像); (f) M9 煤中矿物呈层理分布(扫描电子显微镜背散射电子图像)

钠长石: 晶形较透长石完整(图 2(d)), 简单双晶发育, 部分钠长石发生了熔蚀现象(图 2(c)), 有的钠长石充填在被熔蚀了的透长石内部.

伊利石: 呈不规则团块状、长条状、絮凝状(图 2(e))或浸染状分布在煤的基质镜质体中.

此外, M9 煤层中还有少量的斜长石、金红石、钙镁黄长石和高岭石等矿物分布在基质镜质体中.

虽然煤系地层中酸性火山灰蚀变黏土岩夹矸中的高温石英非常普遍[3,15], 但在煤中和有机质紧密联系的高温成因的石英却鲜有报道. 砚山M9 煤层中高温成因的石英其外形仍然依β石英成副像(图 2(a)). β石英和透长石是高温相的产物. 该煤中高温石英-透长石-白云母矿物组合是泥炭聚积期间酸性火山灰降落到沼泽中的产物. 由于这些矿物的粒径很小, 并且均匀地分布在煤的有机质中, 推测当时的火山口距沼泽较远, 并且降落到沼泽中的火山灰的数量较少, 尚

不足以形成所谓的火山灰蚀变黏土岩夹矸(Tonstein). 在M9 煤层中尚未发现Tonstein层，砚山矿区位于与Zhou等人[4]所圈定的西南地区Tonstein的分布范围之外，而在此范围内，晚二叠世火山活动较为强烈，在煤层中形成多层的Tonstein.

陆源碎屑供给和后生作用等均可在煤中形成伊利石[13]. 但M9 煤层中的伊利石并非陆源碎屑成因，也不是后期热液作用的产物. 降落到M9 煤层的沼泽中的酸性火山灰玻璃质在泥炭聚积期间和成岩作用早期蚀变形成高岭石，随着成岩作用的增强和在偏碱性的介质环境条件下，大部分高岭石转变为伊利石，有些伊利石还保留着火山灰絮凝状的结构特征(图 2(e)). Burger等人[5]、周义平和任友谅[6]的研究表明，在云南东部和贵州西部上二叠统煤系地层的Tonstein中黏土矿物(高岭石-伊利石)的组成比例与煤的变质程度密切相关，在烟煤阶段，高岭石占优势，到无烟煤阶段，绝大部分高岭石蚀变为伊利石. 砚山M9 煤中火山灰性质和西南地区的火山喷发物的特征相吻合，即在晚二叠世中晚期以酸性为主.

煤中的长石和白云母一般被认为是陆源碎屑成因的矿物[13,16]. 但砚山M9 煤层中的长石并非陆源碎屑成因. M9 煤中的钠长石与火山成因的透长石、高温石英亦不是同期成因的产物. 钠长石有时充填在被熔蚀的透长石内部，是在透长石发生溶蚀后形成的，其形成时间晚于透长石，表明钠长石是从热液中自生的. 因此，可以推断在泥炭聚积期间，火山灰降落到泥炭沼泽并且经过了一定的蚀变作用后，又有基性-超基性的海底喷流形成的热液进入到泥炭沼泽中，形成了钠长石和少量的片钠铝石和斜长石等矿物. 片钠铝石在煤中尚未见诸报道[13,17,18]，是一种水热成因的矿物[19~21]. 片钠铝石记录了深部幔源-浅部壳源之间的物质转移，是流体运移后留下的产物，并且形成于富钠离子的碱性流体介质条件[21,22]，该矿物的存在进一步证明了海底喷流侵入到了泥炭沼泽.

片钠铝石和钠长石的赋存状态排除了这两种矿物属于后生热液的可能性: (1) M9 煤中的后生裂隙极不发育，尚未发现充填于后生裂隙的长石和片钠铝石; (2) 钠长石在煤层中顺层理分布(图 2(f))，显示出同沉积的特征，而非后生热液成因; (3) 该煤中的矿物组成的平面分布的差异性极不明显，钠长石在该煤层中普遍存在，在研究者 1988 年采集的样品和 2006 年采集的样品中均富集钠长石等矿物(样品采集间隔 18 a); 而后生热液成因的矿物往往在煤层中具有局部富集的特征，含量分异明显.

3.3 煤中常量和微量元素的丰度、赋存状态和成因

表 2 列出了砚山 M9 煤中常量元素和微量元素的含量及其与中国大部分煤、世界大部分煤的对比. 从中可以看出，砚山干河 M9 煤中的元素有如下特征: 与中国大部分煤和世界大部分煤中微量元素的均值相比，砚山煤中 F(841 μg/g), V(567 μg/g), Cr(329 μg/g), Ni(74 μg/g), Mo(204 μg/g)和 U(153 μg/g)等微量元素的含量超常富集(表 2). 该煤中 V, Cr, Mo 和 U 的均值分别是中国常见煤的 16.2 倍、21.4 倍、63.9 倍和 63.5 倍.

虽然陆源碎屑供给通常是煤中微量元素的一个重要来源，砚山M9 煤中的稀土元素, Nb, Y, Zr和TiO_2等亲石元素反映了越北古陆物源物质组成特征. 越北古陆是加里东褶皱带泸江带，以酸性岩体为主[25,26]. 但砚山煤中高含量的V, Ni, Cr, Mo和U是不能用陆源供给所能解释的. 与超基性和基性岩相比，酸性岩中的V, Ni, Mo, Cr等元素均较低，U的含量虽然较高，但其含量也仅为 3.5 μg/g[27]，不足以提供煤中如此高含量的U.

这些高含量的元素也不是上面所叙述的酸性火山灰降落到泥炭沼泽形成的，酸性火山灰并不富集这些元素，何况降落到泥炭沼泽中的酸性火山灰的量比较少.

尚无证据表明这些元素是地外来源. 这些元素(包括 S 在内)也不是正常海水能够提供的，海水中的硫酸盐浓度是一定的，并且泥炭聚积是在一种滞留的、受限的局限碳酸盐台地，影响泥炭沼泽的新鲜海水并不能得到及时的补充.

砚山 M9 煤层中富集的元素及其元素的组合特征类似于中国南方早寒武纪的黑色页岩(包括石煤)，然而砚山煤中元素比黑色页岩中的赋存形式和来源复杂得多，既有火山的、陆源碎屑的、生物的、海水的，还有海底喷流的. 砚山煤的地球化学异常可能是在泥炭聚积期间，海底喷流携带的金属元素 V, Ni, Mo, U, Cr 以及 S 和 F 等沿深大断裂搬运沉积至泥炭沼泽的结果. 海底喷流从镁铁质-超镁铁质岩中淬取了 V, Ni, Cu 和 Mo，并可能与下伏的富 U 的岩浆层提供的物质混合在一起，搬运沉积到局限碳酸盐台地的泥炭沼泽中，缺氧的环境和沼泽中丰富的有机质(高等植物和低等生物菌藻类)为元素的长时间活

表 2 砚山 M9 煤层元素的含量及其与中国大部分煤、世界大部分煤的对比 a)

元素	砚山煤	中国煤	世界煤	元素	砚山煤	中国煤	世界煤
Al_2O_3(%)	6.91	6.11	nd	Mo/μg·g^{-1}	204	3.19	2
SiO_2(%)	15.41	8.5	nd	Ag/μg·g^{-1}	0.39	0.21	0.1
CaO(%)	0.85	1.4	nd	Cd/μg·g^{-1}	2.1	0.25	0.2
K_2O(%)	1.61	0.21	nd	Sn/μg·g^{-1}	5.4	2.11	1.4
TiO_2(%)	0.35	0.37	0.15	Sb/μg·g^{-1}	1.2	0.84	1
Fe_2O_3(%)	2.78	5.78	nd	Cs/μg·g^{-1}	6.2	1.13	1.1
MgO(%)	0.55	0.25	nd	Ba/μg·g^{-1}	76	158.7	150
Na_2O(%)	0.15	0.18	nd	La/μg·g^{-1}	29	25.78	11
P_2O_5(%)	0.02	0.094	0.062	Ce/μg·g^{-1}	57	49.11	23
Li/μg·g^{-1}	22	31.8	14	Pr/μg·g^{-1}	7.1	5.47	3.4
Be/μg·g^{-1}	1.8	2.13	2	Nd/μg·g^{-1}	26	21.5	12
B/μg·g^{-1}	268	53	44	Sm/μg·g^{-1}	6.2	4.3	2.2
F/μg·g^{-1}	841	130	84	Eu/μg·g^{-1}	0.9	0.87	0.43
Cl/μg·g^{-1}	368	264	340	Gd/μg·g^{-1}	7	3.7	2.7
Sc/μg·g^{-1}	6.5	4.72	3.7	Tb/μg·g^{-1}	1.2	0.67	0.31
V/μg·g^{-1}	567	34.97	29	Dy/μg·g^{-1}	8.4	3.13	2.1
Cr/μg·g^{-1}	329	15.35	17	Ho/μg·g^{-1}	1.8	0.65	0.57
Mn/μg·g^{-1}	42	124	70	Er/μg·g^{-1}	4.5	1.86	1
Co/μg·g^{-1}	4.5	7.07	6	Tm/μg·g^{-1}	0.8	0.27	0.31
Ni/μg·g^{-1}	74	13.72	16	Yb/μg·g^{-1}	4.5	2.12	1
Cu/μg·g^{-1}	28	18.4	17	Lu/μg·g^{-1}	0.69	0.3	0.2
Zn/μg·g^{-1}	60	42.11	29	Hf/μg·g^{-1}	3.7	3.82	1.2
Ga/μg·g^{-1}	8.8	6.64	6	Ta/μg·g^{-1}	0.9	0.66	0.3
Ge/μg·g^{-1}	0.35	2.96	2.4	W/μg·g^{-1}	2.8	1.04	0.99
As/μg·g^{-1}	9.1	3.79	9	Re/μg·g^{-1}	0.3	<0.001	nd
Se/μg·g^{-1}	25	2.47	1.4	Au/μg·g^{-1}	0.04	0.028	0.0044
Br/μg·g^{-1}	2.9	12.8	6	Hg/μg·g^{-1}	0.11	0.19	0.1
Rb/μg·g^{-1}	23	9.24	18	Tl/μg·g^{-1}	2	0.47	0.6
Sr/μg·g^{-1}	86	140.2	100	Pb/μg·g^{-1}	19	15.41	9
Y/μg·g^{-1}	60	18.17	8.2	Bi/μg·g^{-1}	0.42	0.78	1.1
Zr/μg·g^{-1}	262	89.3	36	Th/μg·g^{-1}	9.2	5.84	3.1
Nb/μg·g^{-1}	20	9.47	4	U/μg·g^{-1}	153	2.41	1.9

a) 中国煤中元素的均值根据文献[2,14]; 世界煤中元素均值根据文献[23, 24]; nd: 无数据

化和富集提供了条件. 鲍学昭等人[28]研究表明, 海底喷流作用可带来大量的U元素.

虽然低等生物对有机硫和一些金属元素富集有贡献, 但 M9 煤中如此高含量的硫和金属元素也不是硫细菌所能够提供的. 该煤层的干酪根 δ^{13}C‰ (PDB) 值为 –22.8‰~–23.7‰, N 的含量并不高 (0.67%~0.69%), 具有腐殖煤的特征, 因此成煤植物的主体还是高等植物. 但是, 菌藻类在其生长和死亡后降解过程中, 可在元素富集、改变环境 pH 和 Eh 值、改变水体中元素平衡系统和元素沉淀等方面对煤中有机硫和金属元素的富集发挥重要作用.

在微量元素的组合方面, 以有机态结合的V/(V+Ni) = 0.88, 缺氧环境中有机质的V/(V+Ni)>0.5, 而氧化条件下<0.4[29]. 从砚山M9煤的U/Th关系(图3)中可以看出, 投点均落入U/Th = 1~100 区域, 另外, U/Th比值很高(8.9~35.2), 说明泥炭聚积时受到热液影响较为强烈[30,31]. 用Th-U的关系式$U_a = U_{Total} - Th/3$(其中U_a为自生U)可以说明缺氧条件[32], M9 煤的U_a为107~176 μg/g, 而M7 煤的U_a仅为 17 μg/g, 表明M9 煤的泥炭聚积时显著缺氧.

将砚山M9 煤层中的Zn, Ni和Co元素含量投入Cronan的Zn-Ni-Co三元图中(图 4), 这些点均落入热水沉积区, 显示了热水沉积的特征[33].

关于硫的来源和赋存状态, 由于现行的有机硫

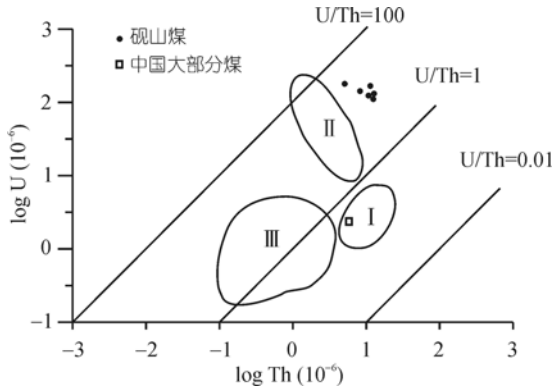

图 3　砚山 M9 煤层的 U/Th 关系图

Ⅰ，正常远洋；Ⅱ，太平洋隆起沉积物；Ⅲ，古热水喷溢沉积

含量的确定方法(GB/T 214-1996, GB/T 215- 2003 和 ASTM D3177/4239 和 D2492-2)是用全硫减硫化物硫和硫酸盐硫所获得的，这些方法尚不能证明这些硫就是有机的. 砚山 M9 煤中的赋存状态值得深入研究. 这些高含量的硫可能是海底热泉带入到封闭的沼泽中，并且均匀地分布在煤的有机质中，而被认为是所谓的“有机硫”.

综上所述，云南砚山 M9 煤层的矿物组成和一些元素的超常富集是同沉积火山灰与海底喷流共同作用的结果，该煤层矿物质的富集成因是一种新的复合富集模式. 至于贵州贵定和广西合山晚二叠世煤是否受到同沉积酸性火山灰的影响还需进一步研究.

在煤中微量元素的利用方面，由于该煤中的 V, Cr 和 U 含量很高，它们在煤的燃烧产物(如飞灰)中可

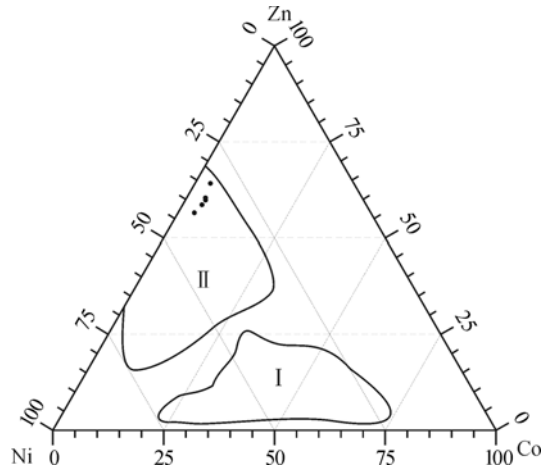

图 4　砚山 M9 煤层的 Zn-Ni-Co 图解

Ⅰ，水成沉积型深海锰结核；Ⅱ，海底热水沉积

能进一步富集，如果能对这些元素进行提取，可以实现煤炭经济的良性循环发展，也为新类型的金属矿床研发提供借鉴.

4　结论

云南砚山 M9 煤是局限碳酸盐台地基础上形成的煤层，属于超高“有机硫”煤. 该煤中矿物的种类和组合特征(β-石英副像、透长石、钠长石、白云母、伊利石、斜长石、钙镁黄长石、片钠铝石)和超常富集微量元素(F, V, Cr, Ni, Mo 和 U)是同沉积酸性火山灰和海底喷流共同作用的结果. 该煤层中的微量元素和矿物的富集成因机制是一种新的富集模式(或成因类型).

参考文献

1　Ren D Y, Zhao F H, Wang Y Q, et al. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals. Int J Coal Geol, 1999, 40: 109—118[doi]

2　任德贻，赵峰华，代世峰，等. 煤的微量元素地球化学. 北京：科学出版社, 2006

3　Bohor B F, Triplehorn D M. Tonsteins: Altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences. Geol Soc Am, Spec Paper 285, 1993. 44

4　Zhou Y P, Ren Y L, Bohor B F. Origin and distribution of tonsteins in late Permian coal seams of southwestern China. Int J Coal Geol, 1982, 2: 49—77[doi]

5　Burger K, Zhou Y P, Tang D Z. Synsedimentary volcanic-ash-derived illite tonsteins in Late Permian coal-bearing formations of southwestern China. Int J Coal Geol, 1990, 15: 341—356[doi]

6　周义平，任友谅. 中国西南晚二叠世煤田中 TONSTEIN 的分布和成因. 煤炭学报. 1983, 8(1): 76—88

7　Dai S F, Ren D Y, Hou X Q, et al. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of Southwest China and their volcanic origin. Int J Coal Geol, 2003, 55: 117—138[doi]

8　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. Int J Coal Geol, 2005, 61: 119—137[doi]

9　Dai S F, Li D H, Ren D Y, et al. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China: Influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid. Appl Geochem, 2003, 19: 1315—1330

10 中国煤田地质总局. 黔西川南滇东晚二叠世含煤地层沉积环境与聚煤规律. 重庆: 重庆大学出版社, 1996
11 雷加锦, 任德贻, 唐跃刚, 等. 贵定超高有机硫煤硫的聚积模式. 科学通报, 1994, 39(15): 1405—1408
12 Shao L Y, Jones T, Gayer R, et al. Petrology and geochemistry of the high-sulphur coals from the Upper Permian carbonate coal measures in the Heshan Coalfield, southern China. Int J Coal Geol, 2003, 55: 1—26[doi]
13 Ward C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. Int J Coal Geol, 2002, 50: 135—168[doi]
14 代世峰, 周义平, 任德贻, 等. 重庆松藻矿区晚二叠世煤的地球化学和矿物学特征及其成因. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(3): 353—362
15 Zhou Y P, Bohor B F, Ren Y L. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China. Int J Coal Geol, 2000, 44: 305—324[doi]
16 Bouška V, Pešek J, Sykorova I. Probable modes of occurrence of chemical elements in coal. Acta Montana, Ser B: Fuel, Carbon, Mineral Process, Praha, 2000, 10(117): 53—90
17 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素. 北京: 商务印书馆, 2004. 6—11
18 Kural O. Coal. Istanbul: Istanbul Technology University, 1994. 1—494
19 Stevenson J S, Stevenson L S. The petrology of dawsonite at the type locality, Montreal. Can Mineral, 1965, 8: 249—252
20 Stevenson J S, Stevenson L S. Contrasting dawsonite occurrences from Mont St-bruno, Quebec. Can Mineral, 1978, 16: 471—174
21 Coveney R M, Kelly W C. Dawsonite as a daughter mineral in hydrothermal fluid inclusions. Contrib Mineral Petrol, 1971, 32: 334—342[doi]
22 高玉巧, 刘立. 含片钠铝石砂岩的基本特征及地质意义. 地质论评, 2007, 53(1): 104—113
23 Yudovich Ya E, Ketris M P. Toxic Trace Elements in Coal. Ekaterinburg: Komi Scientific Center, Institute of Geology, Ural Division, RAS, 2005. 1—655
24 Yudovich Ya E, Ketris M P. Valuable Trace Elements in Coal. Ekaterinburg: Komi Scientific Center, Institute of Geology, Ural Division, RAS, 2006. 1—538
25 李东旭, 许顺山. 变质核杂岩的旋扭成因-滇东南老君山变质核杂岩的构造解析. 地质论评, 2000, 46(2): 113—119
26 陈翠华, 何彬彬, 顾雪祥, 等. 右江盆地中三叠统浊积岩系的物源和沉积构造背景分析. 大地构造与成矿学, 2003, 27(1): 77—82
27 Vinogradov A P. Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust. Geochemistry, 1962, 7: 641—664
28 鲍学昭, 张阿利. 铀钍的地球化学及对地壳演化和生物进化的影响. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(2): 160—172
29 Lewan M D, Maynard J B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. Geochim Cosmochim Acta, 1982, 46: 2547—2560[doi]
30 Bostrom K. Genesis of ferromanganese deposits-diagnostic criteria for recent and old deposits. In: Rona P A, Bostrom K, Laubier L, et al, eds. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York: Plenum Press, 1983. 473—489
31 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(1): 26—39
32 Wignall P B. Black Shales. Oxford: Clarendon Press, 1994. 1—127
33 叶杰, 范德廉. 辽宁瓦房子铁锰结核矿床微量元素特征. 见: 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室. 矿床地球化学研究. 北京: 地震出版社, 1994. 80—82