



中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布

代世峰^{1,2*}, 赵蕾^{1*}, 魏强¹, 宋晓林³, 王文峰², 刘晶晶², 段飘飘²

1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;

2. 中国矿业大学国际煤地质学研究中心, 徐州 221116;

3. 云南省煤炭地质勘查院, 昆明 650218

* 联系人, E-mail: daishifeng@gmail.com; lei.zhao@y7mail.com

2020-02-10 收稿, 2020-03-02 修回, 2020-03-03 接受, 2020-07-06 网络版发表

国家自然科学基金(91962220, U1810202)资助

摘要 煤是特殊的沉积有机矿产, 资源量巨大. 以有机质为主要物质组成的特征决定了煤的吸附障和还原障性能, 因而可以在特定地质条件下富集多种关键金属, 能够形成大型、超大型甚至异常超大型规模的矿床, 即“煤型关键金属矿床”这种新的矿床类型. 煤型关键金属矿产已成为矿产资源勘探的新领域、新蹊径和重要方向. 本文选择性地总结了煤型锗矿床、煤型镓矿床、煤型稀土矿床, 以及煤型铋-锑-稀土-镓矿床的分布特征与成矿机制, 并简要介绍了中国煤中铍、钽、铷、铯、钼和铪的富集与分布. 不同煤型关键金属矿床具有特定的成矿地质环境, 研究这些矿床的分布、富集成因以及金属赋存机制, 有助于金属矿床的预测、勘探和开发. 此外, 这些矿床还是研究有机质和无机质相互作用的难得案例, 能够帮助解决区域地质演化等重大科学问题, 对发展和完善已有的关键金属成矿理论、保障关键金属安全供给、发展循环经济、减轻环境污染都具有重要意义.

关键词 关键金属, 煤, 富集类型, 赋存状态

煤炭是世界上主要的能源, 在中国的一次能源结构中约占60%. 中国能源组成的禀赋特征决定了煤炭在化石能源消费结构中的重要地位在未来相当长的一段时间内不会发生根本性改变. 煤是一种特殊的沉积有机矿产. 中国煤炭具有成煤时代多(6个主要成煤时代)、资源量巨大(煤炭资源总量5.9万亿t)、分布面积广阔的特征^[1]. 以有机质为主要物质组成的特征决定了煤的吸附障和还原障性能, 因而可以在特定地质条件下富集多种关键金属在内的有益元素(例如铝、镁、锂、钽、钛、钒、镓、锗、硒、锑、铋、钼、铈、稀土元素和钇、铂族元素、金和银等)^[2,3], 形成“煤型关键金属矿床”这种新类型矿床, 也被称为“煤系中关键金属矿床”或“与煤共生关键金属矿床”^[4,5]. 一些学者将该类型的煤称为“mineralized coal”(矿化煤)或

“metalliferous coal”(金属煤)^[2]. Seredin和Finkelman^[2]将该类型的煤定义为金属元素含量超出世界煤中相应元素含量均值10倍以上的煤. 煤型关键金属矿床通常被定义为: “在特定的地质作用下, 含煤岩系中高度富集关键金属, 并适合在当前技术经济条件下从中开采利用关键金属的煤层、夹矸或煤层的围岩”^[4]. 在丰度上, 此类型矿床中关键金属的含量与传统关键金属矿床的含量相当或更高^[2,3]; 在储量上, 能够形成大型、超大型甚至异常超大型规模的金属矿床; 在富集层位上, 金属不仅可以富集在煤层本身中, 而且可以富集在煤层的夹矸、顶底板、或者煤系的其他部位.

20世纪80年代以来, 全球矿产资源日趋紧缺, 我国也面临经济快速发展带来的矿产资源短缺的巨大压力, 因此, 寻找和开发新型矿产资源对保障我国资源安全

引用格式: 代世峰, 赵蕾, 魏强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布. 科学通报, 2020, 65: 3715–3729

Dai S F, Zhao L, Wei Q, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3715–3729, doi: [10.1360/TB-2020-0112](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0112)

具有重要意义^[5]. 煤型关键金属矿床是煤地质学和矿床学研究的重要方向, 也是当前国际上的前沿问题, 近年来参与研究的人员迅速增多, 并取得了一批高水平的研究成果. 特别是美国, 自2014年以来, 对煤中稀土元素的研究涉及的部门之广、立项速度之快、资金投入之多, 非常罕见^[6~11]. 近年来, 欧洲国家^[12,13]、俄罗斯^[14~17]、南非^[18]、中国^[19~22]等产煤诸国均对煤或粉煤灰中关键金属进行了研究, 并陆续发现了煤系中系列关键金属矿床. 以Scopus数据库中记录的与煤中稀土元素研究相关的文章为例, 自2014年以来世界各地学者所发表的文章占该数据库中所有相关文章的50%以上. 同时, 在煤系中关键金属元素的提取和开发技术方面(特别是针对镓、铝、稀土元素等), 包括中国在内的国际上众多研究者也取得了重要研究进展^[23~31].

煤系中已发现的关键金属矿床有锗矿床、镓矿床、铟-锆-稀土-镓矿床、铀矿床、钒矿床、硒矿床、镁矿床等. 铀是曾经被工业化利用的煤中关键金属, 它是煤中最早工业化开发利用的元素, 它的工业化提取是煤中关键金属开发利用的里程碑. 第二次世界大战

结束后的一段时间内, 煤中铀是美国和苏联核工业用铀的主要来源^[3~5]. 现阶段正在工业化开发利用的煤系中关键金属矿床有锗矿床、镓矿床、硒矿床、钒矿床、镁矿床. 煤中锗是煤中关键金属开发利用最成功的元素, 已经被工业化利用50余年. 世界上50%以上的工业用锗来自煤^[3~6]. 煤型硒矿床和钒矿床主要赋存在石煤中^[4,5]. 其他金属矿床, 特别是煤中稀土矿床, 具有非常广阔的开发应用前景^[5,6], 现已经成为美国开发稀土的主要研究对象.

代世峰等人^[4]曾介绍了世界范围内煤型关键金属矿床的成因类型、金属赋存状态和利用评价. 按照近年来研究的进展与发展趋势, 可以将煤系中的关键金属分成五类, 分别是: 曾经被工业化利用的元素、正在被工业化利用的元素、非常具有开发利用前景的元素、具有开发利用前景的元素、不具有开发利用前景的元素(图1)^[5]. 本文在国内外研究现状基础上, 选择性总结了中国的煤型锗矿床、煤型镓矿床、煤型稀土矿床、煤型铟-锆-稀土-镓矿床的分布特征与成矿机制, 并简要介绍了我国煤中铍、钨、锂、镁、钒和铀的富

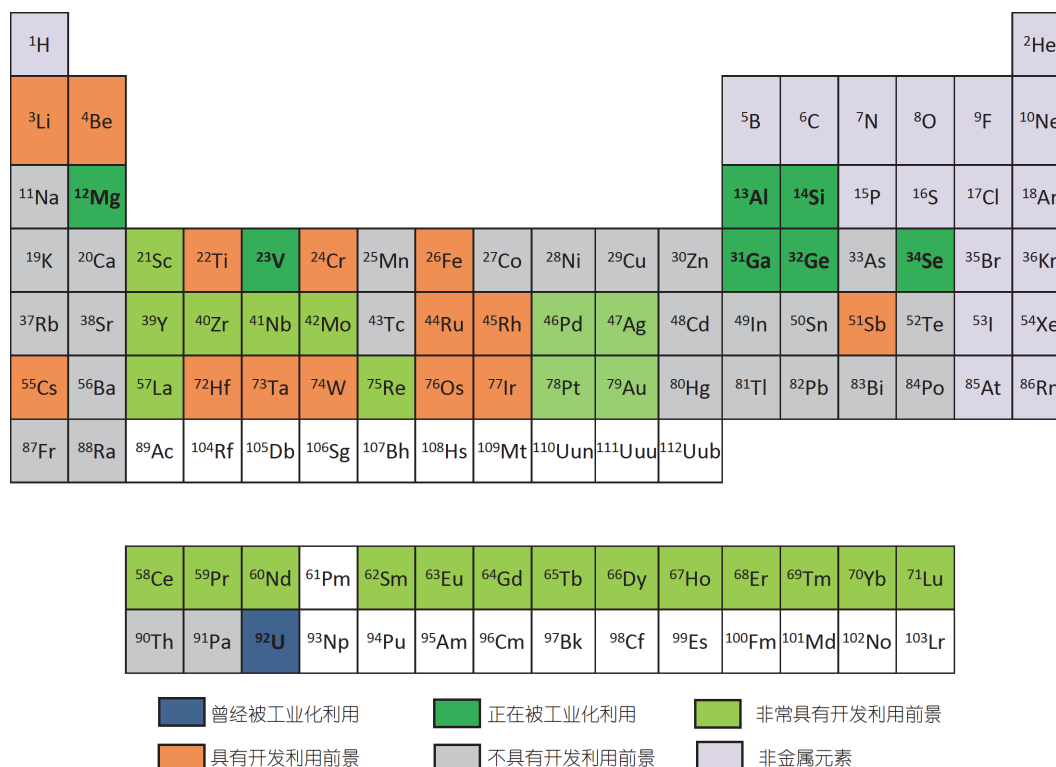


图1 煤系中元素以及关键金属开发利用分布^[5]. Copyright © 2018, Elsevier

Figure 1 Elements in coal and coal-bearing sequences and distribution of critical-metal exploration and utilization. Reprinted from Ref. [5]. Copyright © 2018, Elsevier

集和分布。

1 不同类型的煤系中关键金属资源的富集与分布

1.1 煤中锆矿床

1.1.1 锆矿床中锆的含量和矿床特征

虽然世界煤中锆的含量均值仅为 $2.2\text{ }\mu\text{g/g}$ (其中,低阶煤中锆的含量均值为 $2.0\text{ }\mu\text{g/g}$;硬煤中锆的含量均值为 $2.4\text{ }\mu\text{g/g}$),世界煤灰中锆的含量均值为 $15\text{ }\mu\text{g/g}$ ^[32],中国煤中锆的平均含量为 $2.78\text{ }\mu\text{g/g}$ ^[5]。虽然煤中锆含量较低,但是在煤系诸多关键金属矿床中,锆矿床是开发利用最成功的类型^[3-5]。当煤中锆的含量达到 $300\text{ }\mu\text{g/g}$ 时(灰基),就可以从粉煤灰中提取和利用锆。早在20世纪50年代末,在苏联安格连河谷发现了可以工业开采的富锆煤,随后在俄罗斯远东地区和中国境内陆续发现了规模更大的煤型锆矿床^[1];在20世纪60年代,苏联、捷克斯洛伐克、英国和日本学者从煤中提炼出了工业用锆^[1]。煤中锆的工业化利用已经50余年^[3,5],煤中锆矿床已经成为世界工业用锆的最主要来源,占工业用锆总量的50%以上^[3]。

世界上工业化利用的大型或超大型煤中锆矿床迄今已有3个,分别为中国云南临沧锆矿和内蒙古乌兰图嘎锆矿、俄罗斯远东地区Spetzgli锆矿^[3,5],其中乌兰图嘎锆矿床位于内蒙古胜利煤田内。这3个锆矿床中锆的含量比世界煤中锆的背景值高出上百倍至上千倍^[5]。

一些学者对云南临沧和内蒙古乌兰图嘎锆矿床中锆的含量、分布、赋存状态、地质成因等进行了详尽研究^[33-51],并提出了锆的成矿模式。内蒙古乌兰图嘎煤中锆的含量为 $45\sim 1170\text{ }\mu\text{g/g}$ (平均 $274\text{ }\mu\text{g/g}$)^[46],矿床中锆的储量为 1700 t ^[47]。云南临沧煤中锆的含量为 $12\sim 2523\text{ }\mu\text{g/g}$ ^[48,49],其中大寨和中寨锆矿床中锆的平均含量分别为 847 和 $833\text{ }\mu\text{g/g}$ ^[1,4,49]。Dai等人^[48]报道了云南临沧大寨煤矿3个主采煤层(自下而上)中锆的含量均值分别为 1833 、 1427 和 $1394\text{ }\mu\text{g/g}$,含量之高,在自然界煤中非常少见。云南临沧大寨锆矿床中锆的探明储量为 860 t ,中寨锆矿床中锆的探明储量为 760 t ^[4,5,49,50]。在云南临沧还分布一些规模较小的锆矿床,如梅子箐锆矿床锆的储量为 76.36 t ,韭菜坝锆矿床中锆的储量为 114.69 t (锆的平均含量为 $583\text{ }\mu\text{g/g}$),勐托文强煤矿和华军锆矿床中锆的储量分别为 42.51 和 18.88 t 。另外,位于内蒙古伊敏煤田的五牧场煤矿是一个潜在的大型锆矿

床^[6,20]。中国正在开采利用的两个煤型锆矿床,已经成为世界工业锆的最主要来源^[4-6]。

1.1.2 富锆煤燃烧产物中锆的分布特征

煤中可利用的金属锆和各种锆的化合物,均是从富锆煤的燃烧产物,特别是飞灰中提取的。在乌兰图嘎和临沧富锆飞灰中,锆的含量分别为 $3.52\%\sim 11.09\%$ 和 4.66% (灰基)^[50]。世界上3个正在开采利用的煤型锆矿床,锆均由布袋除尘器收集的飞灰中提炼的。乌兰图嘎和临沧的富锆煤分别在旋涡熔炼炉和链式炉内燃烧,然后用布袋除尘器捕获富锆飞灰,飞灰的收集效率均高于 99.8% 。飞灰中的锆主要以 GeO_2 晶体存在,锆的氧化物中可含有砷、锑、钨等元素,形成 $(\text{Ge,As})\text{O}_x$ 、 $(\text{Ge,As,Sb})\text{O}_x$ 、 $(\text{Ge,As,W})\text{O}_x$ 和 $(\text{Ge,W})\text{O}_x$ 等晶体化合物。另外,飞灰中的玻璃体(非晶态)、含钙铁酸盐、 SiO_2 晶体等中均可含有锆^[50]。乌兰图嘎锆提炼厂的锆设计产能是每年 100 t ,临沧锆提炼厂锆的年产量为 $39\sim 47.6\text{ t}$,均高于俄罗斯巴甫洛夫Spetzgli提炼厂锆的设计年产量(21 t)^[50]。从乌兰图嘎富锆飞灰中已提炼出 $99.99999\%\sim 99.999999\%$ 的高纯锆^[50]。

1.1.3 不同地区煤型锆矿床的比较

虽然内蒙古乌兰图嘎和云南临沧煤型锆矿床相距甚远(直线距离达 2600 km 以上),煤层厚度差异显著(云南临沧大寨煤矿中的3个煤层厚度之和的平均值为 4.18 m ,这3个煤层为同一煤层的分叉;乌兰图嘎煤层平均厚度 16 m),成煤时代不同(云南临沧的成煤时代为新近纪,乌兰图嘎的成煤时代为早白垩世),但是它们具有以下共同特点:

(1) 煤的变质程度。乌兰图嘎和临沧煤的高位发热量均值分别为 21.7 ^[46]和 19.89 MJ/kg (干燥基)^[48],乌兰图嘎和临沧煤的腐殖组随机反射率分别为 0.45% ^[46]和 0.48% ^[48],均是煤阶较低的褐煤或次烟煤。另外,俄罗斯远东地区锆矿床煤的腐殖组最大反射率和高位发热量分别为 0.39% 和 27.8 MJ/kg (干燥基)^[52]。

(2) 锆的赋存状态。通过数理统计(主要通过锆的含量和灰分产率之间的相关性分析)、密度分级、微区分析等方法,发现锆赋存在有机质中,在煤及煤的低温灰化产物(小于 130°C)中迄今尚未发现任何锆的独立原生矿物^[46-55]。Zhuang等人^[33]在乌兰图嘎锆矿床中发现了含锆的矿物,属于风氧化成因的次生矿物,含量极低。Etschmann等人^[53]运用百万像素级同步辐射X射线荧光(MSXRF)、X射线近边吸收光谱(XANES)和X射线吸收精细结构谱(EXAFS)等方法,证实了锆全部赋存

于有机质中,并以四价氧化态、变形八面体的Ge-O配位结构形式存在。Wei等人^[54,55]运用密度梯度离心实验和电子探针原位微区分析等方法,研究了富锆褐煤或次烟煤中的三大显微组分(腐殖组/镜质组、惰质组和类脂组)中锆的分布特征,发现乌兰图嘎和临沧煤中腐殖组/镜质组更趋向于富集锆,这与腐殖组/镜质组含有更多有机结合点位密切相关。

(3) 锆的来源。乌兰图嘎和临沧煤盆地边缘有富锆花岗岩分布,其在热液的反复淋溶作用下形成富锆溶液并进入泥炭沼泽,后被有机质吸附^[46,48]。

虽然内蒙古乌兰图嘎和云南临沧煤型锆矿床在煤的变质程度、锆的赋存状态和来源上具有相似性,但是,这两个煤型锆矿床中煤的显微组分组成、元素组合、矿体分布特征、锆溶液的迁移途径、锆的有机载体均不相同,主要表现如下:

(1) 煤的显微组分组成。云南临沧煤中腐殖组的含量为88.5%~99.5%,大部分集中在92.3%~95.7%之间;惰质组含量为0~8.3%,大部分集中在3.2%~4.1%之间;类脂组含量为0~6.6%,大部分在1.0%~3.6%之间^[48]。内蒙古乌兰图嘎煤的腐殖组含量为33.1%~69.8%(均值为46.8%),明显低于临沧煤;惰质组含量为6.2%~66.4%(均值为52.5%);类脂组含量为0.1%~1.2%(均值为0.6%)^[46]。

(2) 锆的含量、元素组合及其来源。如前所述,临沧锆矿床中锆的含量远高于乌兰图嘎煤中的锆。乌兰图嘎煤型锆矿床中富集的元素组合包括锆-钨、铈-汞-铈-铈。锆-钨元素组合表明该矿床收到含N₂的、非岩浆成因的碱性(pH约为9.4~9.5)溶液的影响,虽然该性质热液中锆-钨含量高,但其气体含量以及铈、铈、铈、铈的含量很低^[46]。这种热液可能最初源自大气降水,后经地下反复循环,致使盆地边缘花岗岩遭受长期的淋溶作用^[46]。乌兰图嘎煤中富集的铈-汞-铈-铈元素组合表明有其他来源的热液输入,但是对富含铈-汞-铈-铈的热液流体输入到泥炭沼泽的通道尚不清晰,该热液可能单独的、或者与含N₂热液混合后,横向迁移至泥炭沼泽中^[46]。

临沧煤型锆矿床中富集的元素组合包括锆-钨、铈-铈-铈-铈、铈-铈。锆-钨的富集组合表明该矿床受到了非岩浆成因的碱性含N₂热液的影响。同时,除了有碳酸盐交代岩存在于煤系中外,临沧锆矿床煤层及其顶底板中普遍存在硫化物、卤化物和碳酸盐矿物等自生矿物,表明在泥炭堆积期间有含CO₂的氯化物-硫化物

溶液侵入至煤盆地中,为这些矿物的形成提供了物质来源^[48]。与仅含N₂热液流体相比,既含N₂又含CO₂混合热液的气体含量更高、卤化物含量更高,并具有更低的pH,混合热液与围岩之间的反应更强烈,从而可淋溶出更多的锆和其他矿物质(如硅、铈、铈、铈和铈等)并被带入到泥炭沼泽中。煤中高含量的自生石英、盆地底部或周边存在的泥化和云英岩化的花岗岩、煤系中存在的石英-碳酸盐和碳酸盐交代岩、稀土元素配分模式等,均表明含N₂-CO₂热液和盆地周边花岗岩间发生了较为强烈的相互作用^[48]。

(3) 矿体分布特征。由于母岩(富锆花岗岩)分布、富锆溶液的运移途径的不同,导致这两个锆矿床的矿体空间分布明显不同。乌兰图嘎锆矿床分布在胜利煤田的西南部,面积仅为2.2 km²,而整个胜利煤田的面积为342 km²。该煤层在胜利煤田中部的厚度达244.7 m,而乌兰图嘎煤层的厚度为0.8~36.2 m(平均厚度为16.1 m)^[46,56]。在泥炭聚积期间,富锆溶液是从盆地西南部的富锆花岗岩处运移而来,首先被盆地边缘部位的泥炭所吸附并富集,该部位泥炭对富锆溶液进一步向盆地内部运移起到了阻碍和屏障作用。富锆溶液中的锆被泥炭吸附后锆浓度降低,并继续向盆地内部运移,最终形成了煤层中的锆含量西南高、北东低的空间分布特征^[56]。与乌兰图嘎锆矿床不同,临沧煤盆地中几乎所有的煤层均富集锆,富锆溶液沿着盆地底部断裂带的交叉部位运移至盆地中并弥漫于整个盆地,形成穹状分布^[48,49]。乌兰图嘎锆矿床的断裂带发育于盆地边缘,为热液从地表到深部的循环提供了通道^[46,56]。

“Zilbermints”定律指出,煤层中的锆往往富集于煤层的顶板或底板附近的煤分层^[57],然而通过对中国两个锆矿床的研究,发现锆可以富集于煤层的任何部位,不符合Zilbermints定律。Du等人^[47]研究了乌兰图嘎锆矿床中锆的空间分布特征,为后续锆的成矿模式的提出,提供了锆空间分布的基本数据。Qi等人^[39]和Dai等人^[56]根据锆矿体的空间分布特征和热液流体的迁移方式,提出了锆的成矿模式。

1.2 煤中镓铝矿床

1.2.1 镓铝矿床的分布

世界上绝大部分煤中镓的含量为5.8 μg/g(其中低阶煤中镓的均值为5.5 μg/g,硬煤中镓的均值是6.0 μg/g),煤灰中镓的均值是33 μg/g^[32],中国煤中镓的背景值是6.55 μg/g^[58]。

根据我国国家标准,煤中镓的工业品位为 $30\text{ }\mu\text{g/g}$,但是该指标忽视了煤层的厚度和煤的灰分产率等因素,不具有可操作性^[59]。对灰分产率较高、厚度较薄的煤层,即使煤中镓的含量达到或超过了 $30\text{ }\mu\text{g/g}$,也可能不具有经济价值^[59]。因此在评价煤中镓的工业利用价值时,应该考虑煤的灰分产率和煤层厚度,也需要考虑其他共伴生金属元素综合开发利用的可能性。Dai等人^[5,59]提出,当煤灰中镓的含量大于 $50\text{ }\mu\text{g/g}$ 以及煤灰中 Al_2O_3 的含量大于50%,并且煤层厚度大于5 m的情况下(厚煤层满足镓和铝的资源量的同时,便于分层开采富镓和富铝的煤层部位),就可以考虑镓和铝的共同开发。如果不考虑铝等其他金属元素的提取利用,镓在煤中的工业品位为 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ (灰基)。

根据已有的研究,中国富铝富镓煤主要分布在内蒙古准格尔煤田和大青山煤田^[5]。内蒙古准格尔煤田位于鄂尔多斯盆地的东北缘,分布有黑岱沟^[60]、哈尔乌素^[61]、官板乌素^[59]等重要的矿井,其中黑岱沟矿可采原煤储量为14.98亿t,哈尔乌素矿可采原煤储量为17.3亿t,是目前我国设计产能最大的两个露天煤矿,它们分别于1988年和2006年投入生产。其主采煤层均为晚古生代6号巨厚煤层,该煤层在黑岱沟和哈尔乌素矿的平均厚度分别为30和21 m^[60-63]。

准格尔煤田黑岱沟露天矿煤中镓的平均含量为 $44.8\text{ }\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 的含量是10.56%,灰分产率平均值为17.72%^[60],该矿床镓的储量为6.34万t^[60],铝的储量为1.5亿t。黑岱沟矿坑口电厂飞灰中镓的含量为 $99\text{ }\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 的平均含量51%^[62]。哈尔乌素矿煤中镓的平均含量是 $18\text{ }\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 的含量是8.89%,灰分产率平均值为18.34%^[61],镓的储量为17万t,铝的储量为8.4亿t。需要指出的是,在计算黑岱沟矿和哈尔乌素矿煤中镓和铝的储量时,均考虑了煤的灰分产率以及矿区中已经开采和剩余的煤炭储量。神华集团在2011年建立了提取铝和镓的实验工厂,在2018年建成全球第一个从粉煤灰中工业化提取铝和镓的示范生产线,为煤型镓铝矿床的开发利用树立了典范^[4]。

内蒙古大青山煤田主要有阿刀亥、大炭壕、海柳树等煤矿,其中,阿刀亥矿煤灰中镓的平均含量为 $65\text{ }\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 的含量为42.8%,灰分产率均值为25.1%^[64];海柳树矿煤灰中镓的平均含量为 $59\text{ }\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 的平均含量为42.15%,灰分产率均值为32.53%^[65];大炭壕煤灰中镓的平均含量为 $49\text{ }\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 的含量均值是30.53%,灰分产率均值为

34.39%^[21]。阿刀亥和海柳树矿煤中镓和铝均具有潜在的开发利用价值。

除了上述准格尔和大青山煤田的黑岱沟矿、哈尔乌素矿、官板乌素矿、阿刀亥矿、大炭壕矿、海柳树矿煤中富集镓和铝等关键金属元素外,研究还发现,准格尔煤田其他矿井的煤层中亦富集这些关键金属^[66,67],对这些关键金属空间分布、赋存状态、富集成因尚值得进一步研究。

根据中国地质调查局《中国铝矿资源调查报告》,中国是世界上第一大铝生产和消费国,2015年对外依存度为40%;中国现今查明的铝资源储量为47.1亿t,其中基础储量为9.96亿t(储量4.3亿t)。不计内蒙古准格尔煤中镓的储量,中国镓的工业储量为10万t^[63],根据美国联邦地质调查局资料,世界镓的工业储量为100万t。

1.2.2 镓铝矿床中关键金属的载体和来源

除高岭石作为主要载体外,内蒙古准格尔煤田和大青山煤田煤中铝的主要载体分别是勃姆石(一水软铝石)和硬水铝石^[59-61]。官板乌素矿煤中的镓也存在于磷锆铝石中^[59]。煤中勃姆石和硬水铝石的成矿物质来源于盆地边缘的本溪组风化壳铝土矿^[59-61]。在泥炭堆积期间,盆地北部隆起的本溪组风化壳铝土矿是盆地的主要蚀源区之一,经过风化剥蚀后,三水铝石胶体溶液被带入到泥炭沼泽中,在成岩作用早期经压实脱水形成勃姆石(准格尔煤田)^[60,61]。在大青山煤田,晚侏罗-早白垩世的燕山运动导致岩浆侵入,在岩浆热液的烘烤作用下,三水铝石或勃姆石进一步形成硬水铝石^[64];在大青山煤田,煤的变质程度由西北向东南方向逐渐增加,由高挥发分烟煤变成低挥发分烟煤。在未受到或受到微弱岩浆热液作用的海柳树矿,煤的变质程度较低,镜质组反射率 $R_{o,\text{ran}}$ 为0.84%^[65];阿刀亥矿煤的变质程度较高($R_{o,\text{ran}}=1.58\%$),主要与岩浆热液导致的接触变质作用有关^[64]。

1.2.3 镓铝矿床煤的燃烧产物组成特征

内蒙古准格尔和大青山煤田煤的燃烧产物粉煤灰中亦高度富集铝和镓。例如,准格尔煤田黑岱沟矿坑口电厂煤的燃烧产物(主要是飞灰)中 Al_2O_3 的含量大于50%,属于高铝粉煤灰^[68,69]。高铝粉煤灰的主要组成为非晶质玻璃体和莫来石,还有刚玉以及少量的未燃尽碳和含铁矿物,其中莫来石的含量达37.4%^[69]。刚玉属于高铝粉煤灰的典型的次生矿物,主要由勃姆石在燃烧过程中形成^[69]。不同粒度级别的飞灰中刚玉的含量

差别很大,在粒径小于25 μm 级别的飞灰中,刚玉含量为10.5%,而在大于125 μm 级别的飞灰中,刚玉含量仅为1.1%。随着飞灰粒径的减少,玻璃体和莫来石含量总体上分别呈减少和略微上升的趋势。莫来石的含量在粒径300~360目(41~48 μm)的飞灰中达到最高值,可能是由于颗粒较小的飞灰虽然在炉膛内停留时间较短,但局部受热温度更高,更有利于莫来石的结晶^[68,69]。

飞灰中的镓和铝主要存在于玻璃体和莫来石中。Dai等人^[69]把飞灰分离成磁性相、莫来石+刚玉+石英相(MCQ)和玻璃体相,并对它们的矿物和元素组成进行了分析。磁性相的矿物组成有赤铁矿、磁铁矿和晶质 MgFeAlO_4 ^[69]。MCQ相由89%的莫来石、6.1%的刚玉、4.5%的石英以及0.5%的长石组成^[69]。总体而言,飞灰中富集 Al_2O_3 和Ga,贫 SiO_2 、 Fe_2O_3 、CaO、MgO、 Na_2O 、 P_2O_5 和As。莫来石中富集的元素有As、 TiO_2 、Th、 Al_2O_3 、Bi、La、Ga、Ni和V;磁性相富集的元素有 Fe_2O_3 、CaO、MnO、 TiO_2 、Cs、Co、As、Cd、Ba、Ni、Sb、MgO、Zn和V;其他元素在玻璃体相中富集^[69]。

1.3 煤-稀土矿床

本文所讨论的稀土元素包括镧系元素和钇(REY或REE+Y)。世界煤中稀土元素的含量均值为68.4 $\mu\text{g/g}$,世界煤灰中稀土元素的均值是485 $\mu\text{g/g}$ ^[32];中国煤中稀土元素的含量均值(138 $\mu\text{g/g}$ ^[58,61])是世界煤中均值的两倍。根据Seredin和Dai^[70]提出的煤或煤灰中稀土元素利用的工业品位(即煤灰中稀土元素氧化物为1000 $\mu\text{g/g}$),只要煤灰中稀土元素氧化物超出世界煤灰中均值的两倍以上,就可以考虑煤中稀土元素开发利用的可能性,这也是为什么煤可以作为非常具有前景的稀土元素提取源的重要原因。Seredin和Dai^[70]提出了煤中稀土元素的分类、富集类型及其原因、评价方法与评价标准。

从经济利用价值的角度,将煤中稀土元素分为三组,即紧要的(包括Nd、Eu、Tb、Dy、Y和Er)、非紧要的(包括La、Pr、Sm和Gd)、过剩的(包括Ce、Ho、Tm、Yb和Lu)。从地球化学角度,将煤中稀土元素分为轻稀土元素(LREE,包括La、Ce、Pr、Nd和Sm)、中稀土元素(MREY,包括Eu、Gd、Tb、Dy和Y)、重稀土元素(HREY,包括Ho、Er、Tm、Yb和Lu)^[70]。

煤中稀土元素的富集主要有3种类型,即轻稀土元素富集型(L-type; $\text{La}_N/\text{Lu}_N > 1$)、中稀土元素富集型(M-type; $\text{La}_N/\text{Sm}_N < 1$ 并且 $\text{Gd}_N/\text{Lu}_N > 1$)、重稀土元素富集型

(H-type; $\text{La}_N/\text{Lu}_N < 1$)^[70]。除了上述3种富集类型外,还有一种比较少见的类型(N-type),即煤中稀土元素的分布特征和标准样品类似^[70],在稀土元素配分模式图上,表现出一条和横坐标接近平行的分布曲线($\text{La}_N/\text{Lu}_N = 1$ 、 $\text{La}_N/\text{Sm}_N = 1$ 、 $\text{Gd}_N/\text{Lu}_N = 1$);其中下标N代表对样品中稀土元素的含量进行标准化,建议选择上地壳(UCC)均值、北美页岩(NASC)均值、后太古宙澳大利亚页岩(PAAS)或世界煤的平均值作为标准物质。鉴于煤的性质特征、物质组成及其成因,推荐用上地壳均值作为标准^[6]。

煤型稀土矿床一般以某个富集类型为主,也存在两种富集类型共同出现在同一个煤层中的现象(即轻-中稀土元素富集型,或中-重稀土元素富集型)。煤中稀土元素的富集受多种地质因素的影响,不同的地质因素可能会导致不同或相同的富集类型^[70~80]。导致轻稀土富集型的主要因素有蚀源区供给(例如蚀源区主要是花岗岩类岩石、碳酸岩、风化壳铝土矿)和长英质火山灰输入。煤中轻稀土元素的富集均发生在泥炭堆积阶段,属于同生沉积^[70]。中稀土元素富集的主要因素有酸性水、酸性热液流体、高温热液流体、以基性玄武岩或者粗面岩为主要组成的蚀源区供给^[6,70]。煤中重稀土元素富集的主要因素包括循环于或侵入煤盆地的富重稀土元素的海水、陆相碱性溶液、低温碱性热液流体(小于130°C)、高温岩浆热液流体(大于500°C)^[6,70]。

与其他关键金属的评价方法不同,煤中稀土元素开发利用潜力的评价,需要两个基本参数:(1)煤中稀土元素氧化物的总含量;(2)“紧要的”稀土元素含量之和占有稀土元素含量的比例,即前景系数(C_{outl})。2017年,Dai等人^[78]对Seredin和Dai^[70]建立的煤中稀土元素开发利用评价方法和标准进行了补充和修订。Dai等人^[78]提出,在满足总稀土元素氧化物的含量大于1000 $\mu\text{g/g}$ 的条件下,当 $0.7 < C_{\text{outl}} < 2.4$ 时,该煤中的稀土元素具有开发前景(promising);当 $C_{\text{outl}} > 2.4$ 时,该煤中的稀土元素非常具有开发前景(highly promising);当稀土元素氧化物总含量小于1000 $\mu\text{g/g}$,或者当稀土元素氧化物总含量大于1000 $\mu\text{g/g}$ 并且 $C_{\text{outl}} < 0.7$ 时,该煤中的稀土元素没有开发前景(unpromising)。

根据煤中稀土元素的富集成因,可将煤型稀土矿床分为以下3种成因类型:碱性火山灰作用(少部分为酸性火山灰)型、出渗型或入渗型热液流体型、沉积源区供给型,或者是这几种因素组合的混合类型。碱性火山灰成因的煤型稀土矿床往往也高度富集铈(钼)、

锆(钼)和镓(1.4节)。稀土元素、铈、钆和铈的氧化物在煤型稀土矿床的煤灰中含量可高达2%~3%^[2,5]。因此,在这种火山灰成因类型的矿床中,多种关键金属经常共同富集。热液成因的煤型稀土矿床在新生代煤盆地(如俄罗斯滨海边区)和中生代煤盆地(如俄罗斯的外贝加尔和中西伯利亚的通古斯卡盆地)有发现^[2,70],这些煤型稀土矿床的煤灰中总稀土元素含量一般为1%~2%^[2,70]。

在中国西南地区晚二叠世基性凝灰岩层上形成的煤层中,稀土元素高度富集。以四川华蓥山煤中稀土矿床(K1煤层)为例,该煤层中稀土元素的富集是碱性流纹岩和热液流体共同作用的结果^[79]。K1煤层中发育的3层夹矸,由碱性流纹岩蚀变形成(碱性Tonstein),并高度富集稀土元素、铈、钆等关键金属^[79]。热液流体成因的稀土元素矿物(水磷铈矿)高度富集于K1煤层及其夹矸中。煤灰中包括钆(钼)、铈(钼)和稀土元素在内的氧化物的含量达0.57%,具有重要的潜在开发价值^[79]。虽然该煤层准确的资源量或储量数据尚缺,但是该煤层分布面积广,在四川南部、重庆、贵州西部均有分布(例如重庆松藻^[6]、中梁山^[74]、磨心坡^[75,80]和四川古叙^[6]等地),是西南地区重要的主采煤层。同时,在一些矿区的煤层中,其他关键金属也高度富集^[6,76,79,80]。例如在磨心坡矿,煤灰中铈含量为917 $\mu\text{g/g}$ 、 V_2O_5 含量为13098 $\mu\text{g/g}$ 、镓含量为67.1 $\mu\text{g/g}$ 、 Cr_2O_3 含量为8569 $\mu\text{g/g}$ 、铈含量为6.21 $\mu\text{g/g}$ 、钼含量为160 $\mu\text{g/g}$ ^[80]。这为多种关键金属综合开发利用提供了可能,因此该煤中关键金属的研究和开发利用意义重大。

1.4 煤系中铈-钆-稀土-镓多种关键金属共富集矿床

世界煤中铈和钆的均值分别为3.7和36 $\mu\text{g/g}$ ^[32],中国煤中铈和钆的均值分别为9.44和89.5 $\mu\text{g/g}$ ^[58]。国际上报道煤中铈和钆的来源、赋存状态和富集成矿的文献非常有限,主要是因为它们在煤中含量较低。但是,根据有限的文献,煤中铈和钆的富集成因有3种:煤层在风化壳基础上发育、受同沉积火山活动影响、受热液矿化作用^[2]。但是受这3种地质因素影响的煤层中,铈和钆的富集程度有限(绝大部分煤中铈的含量低于100 $\mu\text{g/g}$)^[2,4],不足以达到成矿规模。当煤中的铈含量达到300 $\mu\text{g/g}$ (灰基)、钆含量达到2000 $\mu\text{g/g}$ (灰基)时,可以考虑它们开发利用的可能性。

最近的研究表明,泥炭中碱性火山灰的输入可以导致煤中铈、钆、稀土、镓等多种元素共同富集,在

含量和资源量上达到成矿的程度和规模^[5,6]。研究表明,国内外不同地质时代的含煤岩系中,分布广泛的火山灰蚀变黏土岩夹矸(Tonstein)的原始物质绝大部分是同沉积的酸性和中酸性火山灰^[81,82],也有个别为基性火山灰^[82,83]。在中国西南地区晚二叠世煤中发现的同沉积碱性Tonstein,具有规模大、分布面积广的特点^[82,84]。它东起四川达县以北,经华蓥山、天府、南桐、叙永,南延至贵州遵义、安顺、织金、水城、盘县,西迄贵州威宁、云南宣威、羊场、富源、庆云、曲靖,面积约为 $15 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[84]。碱性Tonstein高度富集铈、钆、稀土、镓等多种关键金属^[82],以铈为例,它在西南地区碱性Tonstein中含量为211~481 $\mu\text{g/g}$,均值为345 $\mu\text{g/g}$,而在酸性Tonstein中它的含量为10~84 $\mu\text{g/g}$,均值为27 $\mu\text{g/g}$ 。在夹有碱性Tonstein层的煤中铈亦高度富集,如松藻矿区11号煤层中铈的含量高达169 $\mu\text{g/g}$ ^[6,82]。

同沉积碱性Tonstein在世界其他地区较少有报道。受同沉积碱性Tonstein地球化学组成以及具有自然伽马正异常特征的启发,Dai等人^[85]在云南东部上二叠统宣威组含煤岩系下段发现了厚度为5~8 m(局部达10 m以上)、高度富集铈-钆-稀土-镓多种关键金属、自然伽马在测井曲线上表现出高度正异常的碱性火山灰层。铈-钆-稀土-镓在该火山灰层中的丰度均远远超出其相应的工业品位(为工业品位的2~5倍)^[85]。这些元素的高度富集归因于同时期大规模碱性火山灰喷发。这种碱性火山灰是峨眉山大火成岩省地幔柱消亡阶段的产物^[85]。富含铈、钆、稀土、镓的碱性火山灰降落沉积后,在成岩作用早期或后期阶段,又遭受到热液的淋溶和改造,其直接证据是火山灰中的氢氧同位素组成特征^[86]以及高含量鲕绿泥石的存在^[87,88]。热液流体不仅导致一些稀土元素矿物的形成(如氟碳铈矿、磷铈矿、磷铈矿等),也将碱性火山灰中富集的稀土元素淋出,这些被淋溶出来的稀土元素再次结晶形成含稀土元素的矿物,如水磷铈石等。根据矿层的岩石结构-构造特征^[85],初步将其分为碱性火山灰蚀变黏土岩、碱性凝灰质黏土岩、碱性火山凝灰岩、碱性火山角砾岩^[85]。Dai等人^[86]提出了该类型矿床的成矿模式(图2)。

有的学者预测在煤及含煤岩系中存在碱性火山灰成因的厚层多种关键金属矿床^[2,84],但是该观点一直存在争议。“当在云南发现厚度达10 m的含稀土元素的凝灰质矿层时,这种预测在中国得以成功实现,因此,以前对这种矿化持怀疑性的观点应该重新考虑了”^[7]。同时,由于该类型的矿床是受到碱性Tonstein的启发而被

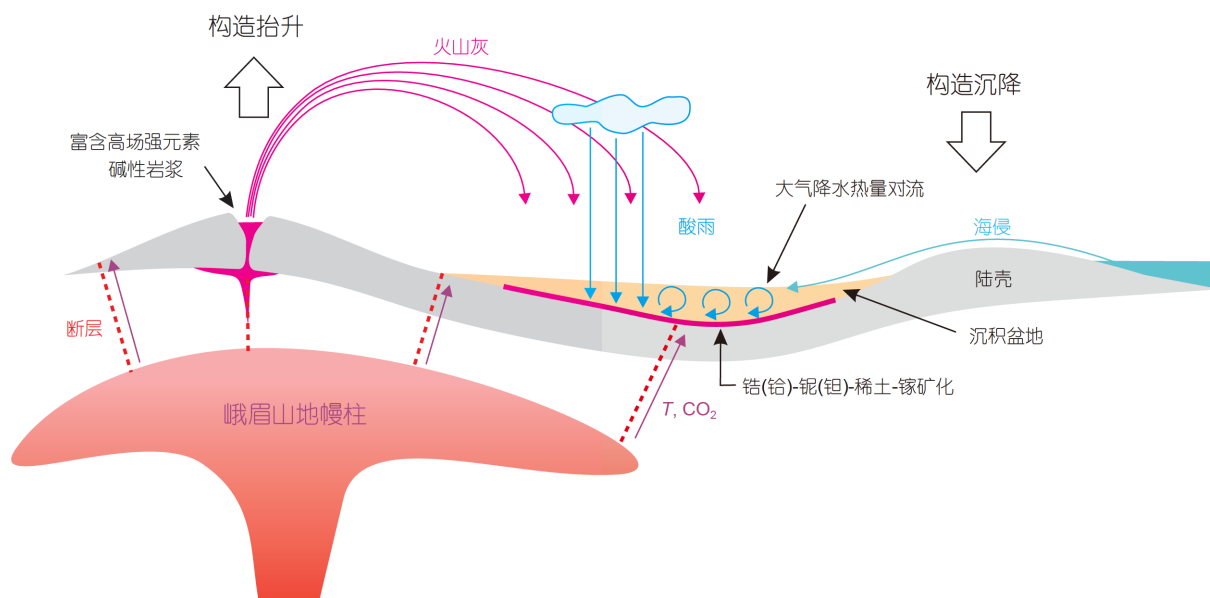


图2 西南地区煤系中铌-锆-稀土-镓多种关键金属富集成矿模式^[86]. T, 温度. Copyright © 2018, Elsevier

Figure 2 Mode of Nb-Zr-REE-Ga ore formation in coal-bearing sequence in southwestern China^[86]. T, temperature. Copyright © 2018, Elsevier

发现的, 因此, 可以把碱性Tonstein的空间分布(厚度及其变化、层位分布等)、矿物学、岩石学和地球化学特征, 作为寻找该类型矿床的重要标识^[6,85].

无论是碱性Tonstein还是碱性火山灰成因的厚层铌-锆-稀土-镓矿层, 其自然伽马在测井曲线上表现出高度正异常^[85], 这与矿层中的放射性元素有关. 不仅可以将该地球物理响应作为寻找铌-锆-稀土-镓矿层地球物理标识, 而且利用自然伽马异常的强度和关键金属丰度的关系, 可以估算关键金属的含量, 利用自然伽马曲线特征(如异常峰的数目、半峰宽度), 可以厘定矿体的层数及其厚度, 从而可以较为准确地评估铌-锆-稀土-镓矿中关键金属的资源量.

由于煤系中铌-锆-稀土-镓多种关键金属共富集的矿床属于新矿床类型, 对其研究和勘探程度均较低. 通过对位于宣威的牛场-以古矿区38 km²范围内43口测井资料解析, 1500 m长的岩芯、5条探槽、4个浅钻样品的元素地球化学分析, 初步估算该区铌的资源量为19.64万t, 锆的资源量为158.08万t, 镓的资源量为4.09万t, 钪资源量为5.22万t, 总稀土的资源量为103.24万t. 碱性火山灰和酸性火山灰中铌、锆、稀土、镓等关键金属的赋存状态差异显著, 碱性火山灰中很少见到与这些关键金属相对应的独立矿物. 以Zr为例, 西南地区碱性火山灰中Zr的含量为605~3576 μg/g, 均值为2300 μg/g, 酸性火山灰中Zr的含量为80~840 μg/g, 均值为280 μg/g, 但后

者中锆石的含量是前者的数十至上百倍^[82,84].

1.5 煤系中其他金属元素

如上所述, 那些与碱性火山灰、热液流体、富关键金属的蚀源区、富关键金属的盆地基底等密切相关的煤系, 是寻找煤型关键金属矿床的主要场所. 常量元素铝、镁和铁, 微量元素锂、铍、钽、钛、钒、镓、锗、硒、铈、钼、锆、钨、钪、稀土元素和铟、铀、金、银和铂族元素等金属是煤系中寻找的主要对象.

(1) 煤中的铍. 世界煤中铍的含量均值是1.6 μg/g, 煤灰中铍的均值是9.4 μg/g^[32]. 中国煤中铍的含量均值是2.11 μg/g^[58]. 煤中的Be的工业品位是300 μg/g(灰基). 在美国、俄罗斯、比利时、捷克等国家发现了富铍煤^[2]. 在俄罗斯远东地区富铍煤中发了高含量的铍(100~200 μg/g, 煤基; 500~900 μg/g, 灰基), 这些煤中高含量的铍主要与有机质相关^[2]. 同时, 在俄罗斯远东滨海地区发现部分煤层顶板或底板中也高度富集铍, 氧化铍的含量高达0.1%~0.26%^[2]. 富铍煤在中国非常少见, 仅有Dai等人^[48]在云南发现的临沧锆矿床煤中铍的最高含量达2000 μg/g(煤基), 在该煤中铍的平均含量为337 μg/g(煤基), 在煤灰中平均含量高达1017 μg/g, 远远超出铍的工业品位. 临沧大寨锆矿床中伴生的铍储量为224 t. 乌兰图嘎富铍煤中也富集铍, 铍在煤中的平均含量为25.7 μg/g, 在煤灰中的平均含量为267 μg/g^[46].

煤中高含量的铍通常和有机质密切相关^[89,90],但是在云南临沧富铍煤中,发现相当一部分铍赋存在铍的含水硫酸盐矿物中($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[48]。

(2) 煤中的钪. 世界煤中钪的含量均值是3.9 $\mu\text{g/g}$, 煤灰中钪的均值是23 $\mu\text{g/g}$ ^[32]. 中国煤中钪的含量均值是4.38 $\mu\text{g/g}$ ^[58]. 煤中钪的工业品位是100 $\mu\text{g/g}$ (灰基). 虽然煤中钪受到很大的关注^[2],但是自然界中发现的富钪煤并不多见,报道的富钪煤主要在俄罗斯^[2]. Hower等人^[91]报道了西肯塔基煤中钪含量高达560 $\mu\text{g/g}$ 的薄分层(8.2 cm),由于厚度薄,难以开发利用. 中国尚未有富钪煤的报道,值得深入寻找。

(3) 煤中的锂. 世界煤中锂的含量均值是12 $\mu\text{g/g}$, 煤灰中锂的均值是66 $\mu\text{g/g}$ ^[32]. 中国煤中锂的含量均值是31.8 $\mu\text{g/g}$ ^[58],明显高于中国煤中镓和锗的背景值. 但是煤中锂在过去相当长的一段时间内未被当作从煤中开发利用的关键金属, Seredin等人^[3]在2013年将其列入煤中可以开发利用的关键金属. 中国富锂煤主要集中在内蒙古准格尔煤田和山西晋城矿区^[61,92]. 准格尔煤田哈尔乌素矿煤灰中锂的均值为633 $\mu\text{g/g}$ ^[61], 锂储量为110万t. 山西晋城15号煤层中锂的平均含量为132 $\mu\text{g/g}$,高出世界煤中均值的9.45倍, 煤灰中锂的平均含量为986 $\mu\text{g/g}$ ^[92]. 按照沁水盆地15号煤层资源量为195 Mt计算, 沁水盆地15号煤层中锂的资源量为2.57万t.

(4) 煤中的镁. 中国煤中氧化镁的均值是0.22%^[58]. 基于7887个样品的统计, Finkelman^[93]估算的美国煤中MgO的算数均值是0.18%, 几何均值是0.11%, 世界煤中MgO的均值约为0.2%. 富镁并且镁容易被提取和开发利用的煤炭主要是低阶褐煤,因为在低煤阶煤中,镁多溶解于孔隙水中(可以被水溶液淋溶出)、或以某种能够被醋酸铵等淋溶出的交换态赋存在有机质中、以某种能够被盐酸淋溶出的酸溶态存在于有机中^[94]. 上述3种赋存状态的镁,在云南弥勒盆地中新世褐煤中最为典型^[94]. 以这些方式存在的镁,其提取的成本较低. 该类型煤中镁在澳大利亚已被工业化开发利用^[5],但在世界其他地区尚未被开发利用. 在煤的低温灰化过程中,该赋存状态的镁多形成镁的硫酸盐矿物^[94].

(5) 煤中的钒. 世界煤中钒的均值是25 $\mu\text{g/g}$ ^[32], 中国煤中钒的均值是35 $\mu\text{g/g}$ ^[58]. 当煤中钒含量达到1000 $\mu\text{g/g}$ 时(灰基),就可以考虑煤中钒的提取和开发利用. 中国煤中钒的利用主要是从石煤中提取的^[95]. 石煤中 V_2O_5 的含量大多为0.13%~1.2%,个别地方石煤中 V_2O_5 的含量可达4.6%,远远高于中国煤中钒的平均含量^[95].

石煤主要分布在中国南方,富钒石煤中也经常富集硒、钼、镍和铂族元素,为多种关键金属元素的共同提取提供了可能^[6,95]. 中国石煤中 V_2O_5 的储量为118 Mt, 占中国总储量的87%^[95].

煤中的铯. 由于煤中铯的含量很低,尚没有世界煤或中国煤中铯的含量均值报道,但是自然界煤中铯的含量大多低于1 ng/g. 煤中铯的工业利用品位为1 $\mu\text{g/g}$. 铯多富集于富铀煤中,形成铀-硒-钼-钒-铯或者铀-硒-钼-钒-铯-稀土的富集组合^[96,97]. 例如新疆伊犁侏罗纪富铀煤中高度富集铯,其最高含量可达34 $\mu\text{g/g}$ ^[96]; 贵州贵定晚二叠世煤中铯的含量最高值为2.34 $\mu\text{g/g}$ ^[97]. 因此,中国的富铀煤^[96~104]中的铯以及其他关键元素(如硒、钒、稀土元素等)都值得高度关注。

与世界其他国家的煤系中关键金属矿产相似,并非中国所有的煤系中都富集关键金属,也并非所有的关键金属在煤系中都能形成金属矿床. 常量元素钾、钙、磷,微量元素硼、锰、钴、镍、铜、锌、铷、锶、镉、铟、锡、碲、钡、铈、铅、铋、钍等,在煤系中难以达到富集成矿的程度和规模. 虽然最近有的学者开始研究煤中锰、钴和锶的提取技术^[105],这些元素不应作为煤型关键金属矿床的主要寻找对象。

2 中国煤系中关键金属矿产特点

中国煤田地质条件复杂,成煤时代多,煤阶跨度大,在不同的煤盆地中煤层厚度差异显著,后期改造强烈,煤炭资源分布遍及全国诸省,导致中国煤系中关键金属矿产具有一些不同于世界其他国家的特点。

(1) 与其他矿产资源相比,中国煤炭资源较为丰富,大部分煤层的空间分布稳定,并且煤层具有厚度大和面积广等沉积特点,因此,煤系中关键金属矿产资源量/储量巨大,一般属于大型、超大型甚至异常超大型金属矿床^[1,10,48]。

(2) 煤系中关键金属矿床中往往多种关键金属元素共生富集,大多数共生的关键金属在煤的燃烧产物中赋存状态相似. 除了锗以外,燃煤产物中大部分关键金属存在于莫来石和非晶态的玻璃体中,为多种关键金属的共同提取、协同开发和综合利用提供了可能^[1,2,3,9],从而也降低开发成本,有效处理固体废弃物,利于环境保护。

(3) 煤层的顶底板、夹矸、或者煤系中的其他部位的沉积岩或凝灰岩中有时高度富集关键金属元素,是开发利用这些金属元素的重要来源^[6];另外,煤的洗

选产品,特别是洗选的矸石、尾煤或煤泥中也可能会富集关键金属,从而可以充分利用这些洗选产物。

(4) 煤的燃烧产物(特别是飞灰)是关键金属元素提取的最重要来源,从粉煤灰中提取关键金属可以变废为宝、变害为利,节约矿床开采成本,实现循环经济,更利于环境保护^[6,62]。

3 中国煤系中关键金属资源的富集机理和分布规律的研究意义

中国煤系中关键金属资源的富集机理和分布规律的研究具有重要的战略意义和应用价值。我国煤炭资源量居世界前列,也是世界上煤炭产量和消费量最多的国家。我国煤炭总用量的1/3以上用于发电,煤炭的开发利用已经严重影响环境和公众健康^[1,5,106]。对煤系中关键金属矿产成矿理论及其勘探开发和综合利用的基础研究,可以为发展循环经济、提高综合经济效益、减轻环境污染提供重要的理论支撑,是建立资源节约型、清洁生产型、生态环保型社会的重要保障^[1,5,106]。

虽然世界主要产煤国家对该研究均高度重视,并且取得了重要研究成果,但是由于此领域研究时间尚短、研究问题复杂和难度大,有诸多关键的核心科学问题以及提取开发利用的技术问题尚未得到解决。通过煤系中关键金属资源的富集机理、分布规律和提取技术的研究,有望在这些具有重要科学意义的核心科

学和技术问题方面取得新突破。

(1) 煤系中不同类型的金属矿产的成矿环境具有独特性特征,可以用来预测和指导煤系中金属矿产的勘探和开发。我国煤系中金属矿产类型多,已经发现的煤系中金属矿产各具特定的成矿地质环境,对其富集和分布的解剖和总结,可望带动和引领国内外煤系中金属矿产的研究和勘探。

(2) 与常规沉积岩相比,煤对所经受的各种地质作用更为敏感,通过煤系中金属矿产床中的有机岩石学、矿物学和元素地球化学记录的研究,有助于解决区域地质历史演化等重大科学问题。

(3) 与传统的金属矿产床相比,煤系中金属矿产的沉积成矿作用具有显著特色,是研究有机质和无机质相互作用、金属与非金属(矿产/元素)相互作用的难得案例,其成矿机理的研究处于学科前沿,对其研究将会发展已有成矿理论,并在国际基础科学前沿领域占有重要的一席之地,推动煤炭地质、金属矿产地质和其他相关学科的交叉融合与发展。

(4) 煤系中金属矿产的形成和物质来源,受控于复杂的地质构造环境和重要的地球动力学过程,深刻体现了中国大陆的地质个性、自然优势和资源特色,可从新的视角、更广阔的领域丰富和发展中国区域地质和矿床学理论,从而形成国家重大需求与前沿科学问题紧密结合的重要命题。

致谢 感谢两位匿名评审者和编辑委员会提出的宝贵意见。

参考文献

- Ren D Y, Zhao F H, Dai S F, et al. Geochemistry of Trace Elements in Coal (in Chinese). Beijing: Science Press, 2006 [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]
- Seredin V V, Finkelman R B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *Int J Coal Geol*, 2008, 76: 253–289
- Seredin V V, Dai S, Sun Y, et al. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Appl Geochem*, 2013, 31: 1–11
- Dai S F, Ren D Y, Zhou Y P, et al. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation (in Chinese). *J China Coal Soc*, 2014, 39: 1707–1715 [代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价. 煤炭学报, 2014, 39: 1707–1715]
- Dai S, Finkelman R B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *Int J Coal Geol*, 2018, 186: 155–164
- Dai S, Yan X, Ward C R, et al. Valuable elements in Chinese coals: A review. *Int Geol Rev*, 2018, 60: 590–620
- Hower J, Granite E, Mayfield D, et al. Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts. *Minerals*, 2016, 6: 32
- Hower J C, Dai S. Petrology and chemistry of sized Pennsylvania anthracite, with emphasis on the distribution of rare earth elements. *Fuel*, 2016, 185: 305–315
- Taggart R K, Hower J C, Dwyer G S, et al. Trends in the rare earth element content of U.S.-based coal combustion fly ashes. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 5919–5926

- 10 Kolker A, Scott C, Hower J C, et al. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe. *Int J Coal Geol*, 2017, 184: 1–10
- 11 Zhang W, Rezaee M, Bhagavatula A, et al. A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products. *Int J Coal Prep Util*, 2015, 35: 295–330
- 12 Blissett R S, Smalley N, Rowson N A. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel*, 2014, 119: 236–239
- 13 Fiket Ž, Medunić G, Furdek Turk M, et al. Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia). *Int J Coal Geol*, 2018, 194: 1–10
- 14 Arbuzov S I, Chekryzhov I Y, Finkelman R B, et al. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan). *Int J Coal Geol*, 2019, 206: 106–120
- 15 Nechaev V P, Chekryzhov I Y, Vysotskiy S V, et al. Isotopic signatures of REY mineralization associated with lignite basins in South Primorye, Russian Far East. *Ore Geol Rev*, 2018, 103: 68–77
- 16 Seredin V V, Arbuzov S I, Alekseev V P. Sc-bearing coals from Yakhlink deposit, Western Siberia. *Dokl Earth Sc*, 2006, 409: 967–972
- 17 Arbuzov S I, Volostnov A V, Mezhibor A M, et al. Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran). *Int J Coal Geol*, 2014, 125: 22–35
- 18 Wagner N J, Matiane A. Rare earth elements in select Main Karoo Basin (South Africa) coal and coal ash samples. *Int J Coal Geol*, 2018, 196: 82–92
- 19 Li B, Zhuang X, Querol X, et al. Geological controls on enrichment of Mn, Nb (Ta), Zr (Hf), and REY within the Early Permian coals of the Jimunai Depression, Xinjiang, NW China. *Int J Coal Geol*, 2019, 215: 103298
- 20 Li J, Zhuang X, Querol X, et al. New data on mineralogy and geochemistry of high-Ge coals in the Yimin coalfield, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2014, 125: 10–21
- 21 Zhao L, Dai S, Nechaev V P, et al. Enrichment of critical elements (Nb-Ta-Zr-Hf-REE) within coal and host rocks from the Datanhao mine, Daqingshan Coalfield, northern China. *Ore Geol Rev*, 2019, 111: 102951
- 22 Zhao L, Ward C, French D, et al. Major and trace element geochemistry of coals and intra-seam claystones from the Songzao Coalfield, SW China. *Minerals*, 2015, 5: 870–893
- 23 Zou J, Tian H, Wang Z. Leaching process of rare earth elements, gallium and niobium in a coal-bearing strata-hosted rare metal deposit—A case study from the Late Permian tuff in the Zhongliangshan Mine, Chongqing. *Metals*, 2017, 7: 174
- 24 Zhang W, Honaker R Q. Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse. *Int J Coal Geol*, 2018, 195: 189–199
- 25 Wang Z, Dai S, Zou J, et al. Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction. *Int J Coal Geol*, 2019, 203: 1–14
- 26 Honaker R Q, Zhang W, Yang X, et al. Conception of an integrated flowsheet for rare earth elements recovery from coal coarse refuse. *Miner Eng*, 2018, 122: 233–240
- 27 Montross S N, Verba C A, Chan H L, et al. Advanced characterization of rare earth element minerals in coal utilization byproducts using multimodal image analysis. *Int J Coal Geol*, 2018, 195: 362–372
- 28 Zhao Y, Zhang J, Zheng C. Transformation of aluminum-rich minerals during combustion of a bauxite-bearing Chinese coal. *Int J Coal Geol*, 2012, 94: 182–190
- 29 Gong B, Tian C, Xiong Z, et al. Mineral changes and trace element releases during extraction of alumina from high aluminum fly ash in Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2016, 166: 96–107
- 30 Li H, Hui J, Wang C, et al. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method. *Hydrometallurgy*, 2014, 147–148: 183–187
- 31 Li S, Wu W, Li H, et al. The direct adsorption of low concentration gallium from fly ash. *Sep Sci Technol*, 2016, 51: 395–402
- 32 Ketris M P, Yudovich Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int J Coal Geol*, 2009, 78: 135–148
- 33 Zhuang X, Querol X, Alastuey A, et al. Geochemistry and mineralogy of the Cretaceous Wulantuga high-germanium coal deposit in Shengli coal field, Inner Mongolia, Northeastern China. *Int J Coal Geol*, 2006, 66: 119–136
- 34 Li J, Zhuang X, Querol X. Trace element affinities in two high-Ge coals from China. *Fuel*, 2011, 90: 240–247
- 35 Wu W, Mo R P, Wang Z M. Occurrence features and geological work of germanium resource in Yimin coal field, Inner Mongolia (in Chinese). *Inner Mongolia Geol*, 2002, 1: 27–30 [武文, 莫若平, 王志民. 伊敏煤田锗资源赋存特征及地质工作建议. 内蒙古地质, 2002, 1: 27–30]
- 36 Liu J Z, Xu Y Q. Distribution of Ge, Ga, As, S in the coal metamorphized by heat of sub-volcanics (in Chinese). *Coal Geol Explor*, 1992, 20: 27–32 [刘金钟, 许云秋. 次火山热变质煤中Ge、Ga、As、S的分布特征. 煤田地质与勘探, 1992, 20: 27–32]

- 37 Qi H W, Hu R Z, Su W C, et al. Genesis of carboniferous siliceous limestone in the Lincang germanium deposit and its relation with germanium mineralization (in Chinese). *Geochimica*, 2002, 31: 161–168 [戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 临沧锗矿含碳硅质灰岩的成因及其与锗成矿的关系. *地球化学*, 31: 161–168]
- 38 Qi H. Continental hydrothermal sedimentary siliceous rock and genesis of superlarge germanium (Ge) deposit hosted in coal: A study from the Lincang Ge deposit, Yunnan, China. *Sci China Ser D Earth Sci*, 2004, 47: 973–984
- 39 Qi H, Hu R, Zhang Q. Concentration and distribution of trace elements in lignite from the Shengli coalfield, inner Mongolia, China: Implications on origin of the associated Wulantuga germanium deposit. *Int J Coal Geol*, 2007, 71: 129–152
- 40 Qi H, Hu R, Zhang Q. REE geochemistry of the cretaceous lignite from Wulantuga germanium deposit, Inner Mongolia, northeastern China. *Int J Coal Geol*, 2007, 71: 329–344
- 41 Qi H W, Rouxel O, Hu R Z, et al. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China. *Chem Geol*, 2011, 286: 252–265
- 42 Du G, Tang D Z, Wu W, et al. Research on grade variation regularity of paragenetic germanium deposit along uprightness in Shengli Coalfield, Inner Mongolia (in Chinese). *Coal Geol Explor*, 2004, 32: 1–4 [杜刚, 汤达祯, 武文, 等. 内蒙古胜利煤田共生锗矿品位纵向变化规律研究. *煤田地质与勘探*, 2004, 32: 1–4]
- 43 Huang W H, Sun L, Ma Y Y, et al. Distribution and geological feature of the coal-Ge deposit of Shengli coalfield in Inner Mongolia of China (in Chinese). *J China Coal Soc*, 2007, 32: 1147–1151 [黄文辉, 孙磊, 马延英, 等. 内蒙古自治区胜利煤田锗矿地质及分布规律. *煤炭学报*, 2007, 32: 1147–1151]
- 44 Huang W, Wan H, Du G, et al. Research on element geochemical characteristics of coal-Ge deposit in Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China. *Earth Sci Front*, 2008, 15: 56–64
- 45 Lu J L, Zhuang H P, Fu J M, et al. Sedimentation, diagenesis, hydrothermal process and mineralization of germanium in the Lincang superlarge germanium deposit in Yunnan Province, China. *Geochimica*, 2000, 29: 36–43
- 46 Dai S, Wang X, Seredin V V, et al. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications. *Int J Coal Geol*, 2012, 90: 72–99
- 47 Du G, Zhuang X, Querol X, et al. Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, northeastern China. *Int J Coal Geol*, 2009, 78: 16–26
- 48 Dai S, Wang P, Ward C R, et al. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N_2 - CO_2 -mixed hydrothermal solutions. *Int J Coal Geol*, 2015, 152: 19–46
- 49 Hu R Z, Qi H W, Zhou M F, et al. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review. *Ore Geol Rev*, 2009, 36: 221–234
- 50 Dai S, Seredin V V, Ward C R, et al. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals. *Int J Coal Geol*, 2014, 121: 79–97
- 51 Dai S, Graham I T, Ward C R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *Int J Coal Geol*, 2016, 159: 82–95
- 52 Medvedev Y V, Sedykh A K, Chelpanov V A, et al. Pavlovsk deposit. In: *Coal Resources of Russia*, V-I. Moscow: Geoinformmark, 1997. 175–194
- 53 Etschmann B, Liu W, Li K, et al. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chem Geol*, 2017, 463: 29–49
- 54 Wei Q, Dai S, Lefticariu L, et al. Electron probe microanalysis of major and trace elements in coals and their low-temperature ashes from the Wulantuga and Lincang Ge ore deposits, China. *Fuel*, 2018, 215: 1–12
- 55 Wei Q, Rimmer S M. Acid solubility and affinities of trace elements in the high-Ge coals from Wulantuga (Inner Mongolia) and Lincang (Yunnan Province), China. *Int J Coal Geol*, 2017, 178: 39–55
- 56 Dai S, Liu J, Ward C R, et al. Petrological, geochemical, and mineralogical compositions of the low-Ge coals from the Shengli Coalfield, China: A comparative study with Ge-rich coals and a formation model for coal-hosted Ge ore deposit. *Ore Geol Rev*, 2015, 71: 318–349
- 57 Yudovich Y E. Notes on the marginal enrichment of Germanium in coal beds. *Int J Coal Geol*, 2003, 56: 223–232
- 58 Dai S, Ren D, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int J Coal Geol*, 2012, 94: 3–21
- 59 Dai S, Jiang Y, Ward C R, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield. *Int J Coal Geol*, 2012, 98: 10–40
- 60 Dai S, Ren D, Chou C L, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 coal (Pennsylvanian) in the Jungar Coalfield, Ordos Basin, China. *Int J Coal Geol*, 2006, 66: 253–270
- 61 Dai S, Li D, Chou C L, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2008, 74: 185–202

- 62 Seredin V V. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success. *Int J Coal Geol*, 2012, 90: 1–3
- 63 Dai S F, Ren D Y, Li S S. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Junger, Inner Mongolia (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2006, 51: 177–185 [代世峰, 任德怡, 李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现. *科学通报*, 2006, 51: 177–185]
- 64 Dai S, Zou J, Jiang Y, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Modes of occurrence and origin of diasporite, gorceixite, and ammonian illite. *Int J Coal Geol*, 2012, 94: 250–270
- 65 Dai S, Li T, Jiang Y, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Hailiushu Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications of sediment-source region and acid hydrothermal solutions. *Int J Coal Geol*, 2015, 137: 92–110
- 66 Li J, Zhuang X G, Yuan W, et al. Mineral composition and geochemical characteristics of the Li-Ga-rich coals in the Buertaohai-Tianjiashipan mining district, Jungar Coalfield, Inner Mongolia. *Int J Coal Geol*, 2016, 167: 157–175
- 67 Wang W F, Qin Y, Liu X H, et al. Distribution, occurrence and enrichment causes of gallium in coals from the Jungar coalfield, Inner Mongolia. *Sci China Earth Sci*, 2011, 54: 1053–1068
- 68 Qi L, Yuan Y. Characteristics and the behavior in electrostatic precipitators of high-alumina coal fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 222–225
- 69 Dai S, Zhao L, Peng S, et al. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2010, 81: 320–332
- 70 Seredin V V, Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *Int J Coal Geol*, 2012, 94: 67–93
- 71 Wang W, Qin Y, Sang S, et al. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi, China. *Int J Coal Geol*, 2008, 76: 309–317
- 72 Wang X, Wang X, Pan Z, et al. Abundance and distribution pattern of rare earth elements and yttrium in vitrain band of high-rank coal from the Qinshui basin, northern China. *Fuel*, 2019, 248: 93–103
- 73 Huang W H, Jiu B, Li Y. Distribution characteristics of rare earth elements in coal and its prospects on development and exploitation (in Chinese). *J China Coal Soc*, 2019, 44: 287–294 [黄文辉, 久博, 李媛. 煤中稀土元素分布特征及其开发利用前景. *煤炭学报*, 2019, 44: 287–294]
- 74 Zou J, Tian H, Li T. Geochemistry and mineralogy of tuff in Zhongliangshan mine, Chongqing, southwestern China. *Minerals*, 2016, 6: 47
- 75 Zou J, Liu D, Tian H, et al. Anomaly and geochemistry of rare earth elements and yttrium in the late Permian coal from the Moxinpo mine, Chongqing, southwestern China. *Int J Coal Sci Technol*, 2014, 1: 23–30
- 76 Zhuang X, Su S, Xiao M, et al. Mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Huayingshan coal-bearing area, Sichuan Province, China. *Int J Coal Geol*, 2012, 94: 271–282
- 77 Huang W, Yang Q, Tang D, et al. Rare earth element geochemistry of Late Palaeozoic coals in North China. *Acta Geol Sin-Engl*, 2000, 74: 74–83
- 78 Dai S, Xie P, Ward C R, et al. Anomalies of rare metals in Lopingian super-high-organic-sulfur coals from the Yishan Coalfield, Guangxi, China. *Ore Geol Rev*, 2017, 88: 235–250
- 79 Dai S, Luo Y, Seredin V V, et al. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements. *Int J Coal Geol*, 2014, 122: 110–128
- 80 Dai S, Xie P, Jia S, et al. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: Genetic implications from geochemical and mineralogical data. *Ore Geol Rev*, 2017, 80: 1–17
- 81 Bohor B F, Triplehorn D M. Tonsteins: Altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences. *Geol Soc Am Spec Pap*, 1993, 285: 44
- 82 Dai S, Ward C R, Graham I T, et al. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance. *Earth-Sci Rev*, 2017, 175: 44–74
- 83 Spears D A, Arbizov S I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures. *Int J Coal Geol*, 2019, 210: 103199
- 84 Zhou Y, Bohor B F, Ren Y. 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
- 85 Dai S, Zhou Y, Zhang M, et al. A new type of Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: Possible economic significance and genetic implications. *Int J Coal Geol*, 2010, 83: 55–63
- 86 Dai S, Nechaev V P, Chekryzhov I Y, et al. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: Key evidence of H-O isotopes. *Lithos*, 2018, 302–303: 359–369
- 87 Zhao L, Dai S, Graham I T, et al. New insights into the lowest Xuanwei Formation in eastern Yunnan Province, SW China: Implications for Emeishan large igneous province felsic tuff deposition and the cause of the end-Guadalupian mass extinction. *Lithos*, 2016, 264: 375–391
- 88 Zhao L, Dai S, Graham I T, et al. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin. *Ore Geol Rev*, 2017, 80: 116–140
- 89 Finkelman R B, Palmer C A, Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *Int J Coal Geol*, 2018, 185: 138–160
- 90 Eskenazy G M. Geochemistry of beryllium in Bulgarian coals. *Int J Coal Geol*, 2006, 66: 305–315

- 91 Hower J C, Ruppert L F, Williams D A. Controls on boron and germanium distribution in the low-sulfur Amos coal bed, Western Kentucky coalfield, USA. *Int J Coal Geol*, 2002, 51: 27–42
- 92 Zhao L, Dai S, Nechaev V P, et al. Enrichment origin of critical elements (Li and rare earth elements) and a Mo-U-Se-Re assemblage in Pennsylvanian anthracite from the Jincheng Coalfield, southeastern Qinshui Basin, northern China. *Ore Geol Rev*, 2019, 115: 103184
- 93 Finkelman R B. Trace and minor elements in coal. In: Engel M H, Macko S, eds. *Organic Geochemistry*. New York: Plenum, 1993. 593–607
- 94 Liu J, Ward C R, Graham I T, et al. Modes of occurrence of non-mineral inorganic elements in lignites from the Mile Basin, Yunnan Province, China. *Fuel*, 2018, 222: 146–155
- 95 Dai S, Zheng X, Wang X, et al. Stone coal in China: A review. *Int Geol Rev*, 2018, 60: 736–753
- 96 Dai S, Yang J, Ward C R, et al. Geochemical and mineralogical evidence for a coal-hosted uranium deposit in the Yili Basin, Xinjiang, northwestern China. *Ore Geol Rev*, 2015, 70: 1–30
- 97 Dai S, Seredin V V, Ward C R, et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: Geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. *Miner Depos*, 2015, 50: 159–186
- 98 Li W W, Tang Y G, Deng X J, et al. Geochemistry of the trace elements in the high organic sulfur coals from Chenxi coalfield (in Chinese). *J China Coal Soc*, 2013, 38: 1227–1223 [李薇薇, 唐跃刚, 邓秀杰, 等. 湖南辰溪高有机硫煤的微量元素特征. *煤炭学报*, 2013, 38: 1227–1223]
- 99 Lei J J, Ren D Y, Tang Y G, et al. Sulfur accumulating model of superhigh organosulfur coal from Guiding, China. *Chin Sci Bull*, 1994, 39: 1817–1821
- 100 Chen J, Chen P, Yao D, et al. Geochemistry of uranium in Chinese coals and the emission inventory of coal-fired power plants in China. *Int Geol Rev*, 2018, 60: 621–637
- 101 Zeng R, Zhuang X, Koukouzas N, et al. Characterization of trace elements in sulphur-rich Late Permian coals in the Heshan coal field, Guangxi, South China. *Int J Coal Geol*, 2005, 61: 87–95
- 102 Yang J Y, Wang G, Shi Z L, et al. Geochemistry study of uranium and other elements in brown coal of ZK0407 well in Yili basin (in Chinese). *J Fuel Chem Technol*, 2011, 39: 340–346 [杨建业, 王果, 师志龙, 等. 伊犁盆地ZK0407井褐煤中铀及其他元素的地球化学研究. *燃料化学学报*, 2011, 39: 340–346]
- 103 Yang J Y, Di Y Q, Zhang W G, et al. Geochemistry study of uranium and other elements in brown coal of ZK0161 well in Yili Basin (in Chinese). *J China Coal Soc*, 2011, 36: 945–952 [杨建业, 狄永强, 张卫国, 等. 伊犁盆地ZK0161井褐煤中铀及其它元素的地球化学研究. *煤炭学报*, 2011, 36: 945–952]
- 104 Jiang Y, Zhao L, Zhou G, et al. Petrological, mineralogical, and geochemical compositions of Early Jurassic coals in the Yining Coalfield, Xinjiang, China. *Int J Coal Geol*, 2015, 152: 47–67
- 105 Zhang W, Honaker R. Characterization and recovery of rare earth elements and other critical metals (Co, Cr, Li, Mn, Sr, and V) from the calcination products of a coal refuse sample. *Fuel*, 2020, 267: 117236
- 106 Jia J, Li X, Wu P, et al. Human health risk assessment and safety threshold of harmful trace elements in the soil environment of the Wulantuga Open-Cast Coal Mine. *Minerals*, 2015, 5: 837–848

Summary for “中国煤系中关键金属资源：富集类型与分布”

Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution

Shifeng Dai^{1,2*}, Lei Zhao^{1*}, Qiang Wei¹, Xiaolin Song³, Wenfeng Wang², Jingjing Liu² & Piaopiao Duan²

¹ College of Geoscience & Survey Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

² International Research Center of Coal Geology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

³ Coal Geology Prospecting Institute of Yunnan Province, Kunming 650218, China

* Corresponding authors, E-mail: daishifeng@gmail.com; lei.zhao@y7mail.com

Coal is a particular sedimentary organic ore and has a huge resource worldwide. Coal is a resource primarily used for electric power generation, and currently supplies 41% of global electricity needs. Significant quantities of coal are also employed in metallurgical processes, gasification, cement industries, and as raw materials for activated carbon and many common and industrial chemicals, as well as for heat for the wallboard, aluminum, and cement industries. A number of coals can also be considered as an economic source of some critical metals, and thus are coal-hosted ore deposits. The critical metals in coal and coal-bearing sequences occur at concentrations comparable to or even higher than those in conventional economic deposits. China is, and in the coming decades should continue to be, the largest producer and user of coal in the world. The high volume of coal usage in China has led to attention not only on the toxic elements that may be released from coal combustion but also on the critical metals that may occur in the coal and coal-bearing sequences, as well as coal combustion by-products. Critical elements (e.g., Ge, Ga, U, rare earth elements and Y, Nb, Zr, Se, V, Re, Au, and Ag, as well as the base metal Al) in a number of coals (or coal ashes) and some coal-bearing strata in China occur at concentrations comparable to or even higher than those in conventional economic deposits. This paper reviewed the distribution and ore-forming mechanism of some typical coal-hosted ore deposits in China, including Ge, Ga-Al, rare earth elements (REE), and Nb-Zr-REE-Ga. Additionally, other critical metals such as Be, Sc, Li, Mg, V, and Re in coal and coal bearing sequences have also been briefly reviewed. Several geological factors are responsible for the deposition of coal-hosted critical metals, including injection of hydrothermal fluids during peat accumulation or later epigenetic stages, deposition of syngenetic alkali volcanic ashes in peat swamp, input of terrigenous mineral matter into the coal-forming environment, leaching of partings by groundwater, and mixed processes involving both hydrothermal solutions and volcanic ash. Mixed processes involving both hydrothermal solutions and volcanic ash are also important geological factors that contribute to the deposition of coal-hosted critical metals. The critical metals in Chinese coal and coal-bearing sequences may be associated with either the organic matter or minerals. For example, germanium exclusively occurs in the organic matter; gallium mainly occurs in boehmite and kaolinite, and to a lesser extent, in the organic matter; rare earth elements and Y occur as carbonate minerals (e.g., florencite and parisite), phosphate minerals (e.g., rhabdophane, silico-rhabdophane, and xenotime), and in part are associated with the organic matter. Some critical metals (e.g., Ge, Al, and Ga) have been successfully extracted at an industrial scale from Chinese coals, and others have significant potential for such extraction. Major challenges remaining for coal scientists include the development of economic extraction methods from coal ash, and the control of toxic elements released during the metal extraction process to protect human health and to avoid environmental pollution.

critical metals, coal, enrichment types, modes of occurrence

doi: [10.1360/TB-2020-0112](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0112)