

贵州煤中某些金属元素异常富集研究进展

张衍¹⁾,程伟^{2,3,4)},杨瑞东¹⁾,杨博^{2,3,4)},吕放¹⁾,罗朝坤¹⁾,许议元¹⁾

1) 贵州大学资源与环境工程学院,贵阳, 550025;

2) 贵州大学矿业学院,贵阳, 550025;

3) 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室,贵阳, 550025;

4) 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室,贵阳, 550025



内容提要:煤层能在特定的地质条件下富集多种关键金属元素,形成具有综合利用价值的“煤型关键金属矿床”,随着煤中共伴生金属元素提取技术日益成熟,研究煤中金属元素的富集与分布特征、查明具有成矿潜力的富集区具有十分重要的资源意义。本研究基于近20年以来前人发表的有关贵州煤地球化学的研究成果及作者自测数据,统计了贵州省23个主要产煤县(市)的1002个样品数据,揭示了贵州煤中Li、Zr、Hf、Nb、Ta、U和稀土元素(REY,即REE+Y)等关键金属元素的总体分布富集特征。研究表明,贵州煤中Li、Zr、Nb、REY等关键金属元素较为富集并具有共伴生成矿潜力的区域为黔北煤田和黔西南兴义煤田两个区域。其中,金沙、桐梓、普安等地煤中Li平均含量换算为灰基 Li_2O 分别为1254 $\mu\text{g/g}$ 、1214 $\mu\text{g/g}$ 和724.4 $\mu\text{g/g}$,务川和正安煤种Zr平均含量换算为灰基 ZrO_2 分别为4749 $\mu\text{g/g}$ 和4168 $\mu\text{g/g}$,务川煤中Nb平均含量换算为灰基 Nb_2O_5 为484.4 $\mu\text{g/g}$,金沙、桐梓、务川及凯里煤中REY含量换算为灰基稀土氧化物REO含量分别为2175 $\mu\text{g/g}$ 、2429 $\mu\text{g/g}$ 、2875 $\mu\text{g/g}$ 和2604 $\mu\text{g/g}$,这些含量均超过了相应矿种的最低工业品位或文献建议的可回收利用指标。贵州煤中多种金属元素具有较高的含量背景值,尤其以黔西南兴义煤田和黔北煤田最为显著,作者建议应进一步加强对上述两个区域的煤地球研究,查清煤中微量元素的时空分布与富集规律,为煤型关键金属矿床的找矿勘查提供可靠科学依据。贵州晚二叠世煤中异常富集的Li、U、Nb、Ta、Zr、Hf和REY等元素的富集主要受峨眉山玄武岩风化产物的供给、同沉积火山灰的混入以及成煤期后低温热液作用的影响。其中REY的富集,不仅与玄武岩风化产物有关,还可能受到长英质—中性物质输入的影响。

关键词:贵州;煤伴生金属元素;富集特征;成矿前景

煤中,除C、H、O、N、P、S等元素之外,其他元素含量一般较低。但是,在特定的地质条件下煤层中某些金属元素会异常富集形成具有综合利用价值的煤型关键金属矿床(代世峰等, 2020)。前人研究表明,这些金属元素至少包括:Ge、Ga、U、V、Se、REY(稀土元素, REE+Y)、Sc、Nb、Au、Ag、Re及贱金属Al、Mg等(Seredin and Dai Shifeng et al., 2012; Wang Wenfeng et al., 2015; Dai Shifeng and Finkelman, 2018; 代世峰等, 2020)。国内外已发现多个煤型Ge矿床、煤型U矿床、煤型REY矿床、煤型Al—Ga矿床、煤型Nb(Ta)—Zr(Hf)—REY—Ga多金属矿床等(Dai Shifeng et al., 2008; Seredin et al., 2013; 代世峰等, 2020; 代世峰等, 2022)。煤中U是最早工业化开发利用的金属元素,现阶段正

在工业化开发利用的煤中关键金属元素有Ge、Al—Ga、Se、V、Mg等(Seredin et al., 2013; 代世峰等, 2020)。此外,煤中REY和Li也备受关注, Seredin and Dai Shifeng(2012)对世界不同国家(主要包括俄罗斯、中国和塔吉克斯坦)富集稀土的煤矿中稀土元素含量及组成进行了归纳,发现一些煤或煤灰中稀土元素含量甚至高于传统稀土矿石,原煤中REO(稀土氧化物)含量达0.14%~0.62%,煤灰中富集至0.68~2.03%。中国发现内蒙古准格尔煤田、山西北武煤田平朔矿区均存在“煤伴生锂矿床”。平朔矿区煤中的锂的资源量为107.3万吨,内蒙古准格尔煤田6号主采煤层中锂资源量高达240.66万吨,均属于“潜在煤伴生超大型锂镓矿床”(Qin Shenjun et al., 2015; Sun Yuzhuang, 2015)。

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号:51964009)的成果。

收稿日期:2022-04-13;改回日期:2022-10-09;网络首发:2022-10-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.10.045

作者简介:张衍,男,1996年生,硕士研究生,研究方向为矿物学、岩石学、矿床学;Email: yanzhang2022@163.com。通讯作者:程伟,男,1983年生,博士,教授,主要研究方向为洁净煤技术与煤地球化学;Email: wcheng1@gzu.edu.cn。

这些煤型金属矿床的发现及关键金属元素的开发利用研究,对于降低煤炭开发利用过程中的重金属元素污染、提高煤炭资源价值、实现煤中潜在伴生资源的综合利用具有重要意义。

贵州省是中国南方煤炭资源最为丰富的省份,保有资源/储量为 766.14 亿吨,位居全国第 5 位。贵州煤炭资源具有持久开发优势,具备年生产原煤 1.3 亿吨以上的能力,是江南最大的煤炭调出省。但是,前人研究表明,贵州西部煤中多种有害微量元素如 As、Hg、Sb、Tl、Mo、Zn 等较为富集 (Feng Xinbin, 2000; Zhang Junying et al., 2004; Dai Shifeng et al., 2005; Yang Jianye et al., 2006; 魏晓飞等, 2012; Duan Piaopiao et al., 2018), 黔西南兴仁、安龙、贞丰等地产出高砷煤并引发大面积砷中毒 (聂爱国和谢宏, 2004)。同时,也有研究发现贵州西部晚二叠世煤中 Li、REY、Nb、U、Au 等元素具有较高的背景值 (王冉等, 2013; 程伟, 2013; 杨瑞东等, 2017; Long Jie et al., 2019)。例如,已有研究发现黔西南普安矿区 6 个主采煤层的 Li 平均含量高达 140.

4 $\mu\text{g/g}$ (宋杨, 2020), 黔北金沙矿区、桐梓矿区煤中 REY 含量分别为 137 ~ 723 $\mu\text{g/g}$ 和 181 ~ 862 $\mu\text{g/g}$, 显著高于中国煤中稀土元素的含量平均值 (杨瑞东等, 2021)。但是,大部分研究主要针对数个煤层或某个矿区的煤地球化学性质,鲜有针对更大范围 (例如一个煤田) 的研究。因此,贵州晚二叠世煤中微量元素的总体富集与分布特征尚不清晰。本文主要基于 1998 年以来,前人发表的针对贵州晚二叠世煤的大量研究数据以及作者研究团队的实测数据,重点对贵州煤中 Li、Zr、Hf、Nb、Ta、U 及 REY 等几种 (类) 金属元素的富集分布特征进行综合分析,并以煤矿区为单位对其伴生成矿前景进行测算和评价,揭示煤伴生金属元素成矿潜力矿区,该研究结果可为贵州煤中伴生金属

资源的寻找提供科学指导,对煤中微量元素地球化学等相关研究也具有一定参考意义。

1 贵州煤炭资源概况

贵州地处扬子板块的西南部,具有工业价值的煤层主要形成于晚古生代的晚二叠世 (杨瑞东等, 1989)。根据地质构造和晚二叠世含煤地层的沉积环境、聚煤规律及煤变质程度等,将全省划分为六盘水煤田、兴义煤田、织 (金) — 纳 (雍) 煤田、贵阳煤田、黔西北煤田、黔北煤田、黔东北煤田、黔东南煤田、黔南煤田共 9 个煤田,其中六盘水煤田、织纳煤田、黔北煤田是重要的产煤地 (徐彬彬等, 2003; Xiong Menghui et al., 2006)。全省 88 个县 (市) 中有 76 个县 (市) 产煤,全省含煤面积约 77500 km^2 , 占全省总面积的 44% (图 1)。已发现的煤炭资源主要分布于盘县、水城、六枝及织金、纳雍、大方、黔西、金沙、仁怀、桐梓、习水等地,其中水城—盘县一带为富煤中心 (徐彬彬等, 2003)。

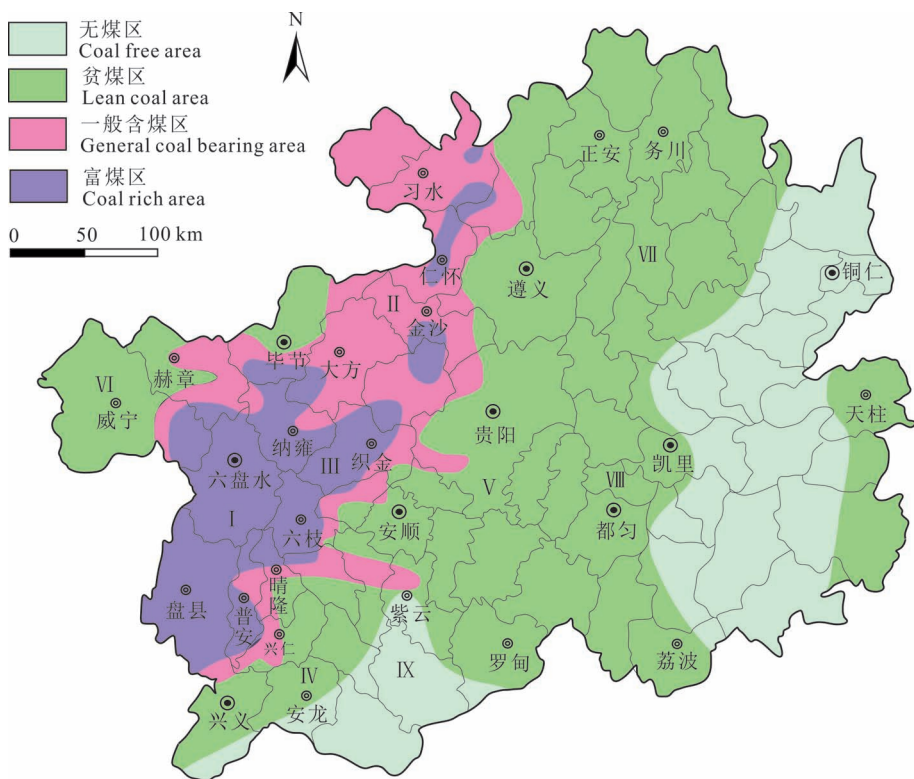


图 1 贵州省煤炭资源分布

Fig. 1 Coal resources in Guizhou Province

I—六盘水煤田; II—黔北煤田; III—织 (金) 纳 (雍) 煤田; IV—兴义煤田; V—贵阳煤田;

VI—黔西北煤田; VII—黔东北煤田; VIII—黔东南煤田; IX—黔南煤田 I—Liupanshui coalfield; II—Northern Guizhou coalfield; III—Zhijin—Nayong coalfield; IV—Xingyi coalfield; V—Guiyang coalfield; VI—Northwestern Guizhou coalfield; VII—Northeastern Guizhou coalfield; VIII—Southeastern Guizhou coalfield; IX—Southern Guizhou coalfield

表 1 贵州晚二叠世煤中部分金属元素含量(A_d , $S_{t,d}$ 单位为 %,其他为 $\mu\text{g/g}$)

Table 1 Contents of some metal elements in Late Permian coal from Guizhou (the unit of A_d , $S_{t,d}$ is %, others are $\mu\text{g/g}$)

煤田	矿区	A_d	$S_{t,d}$	Li	Zr	Hf	Nb	Ta	U	REY	样品数	测试方法	资料来源
六盘水	盘州	16.94	0.31	41.90	nd	nd	nd	nd	nd	81.15	10	ICP-MASS	秦身均等,2016
		nd	nd	27.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6	ICP-MASS	陆青锋等,2017
		nd	nd	30.17	518.04	14.24	21.22	2.69	4.38	178.10	19	ICP-MS	Xie Panpan et al. , 2017
		20.49	0.82	29.37	77.80	6.89	30.44	1.89	3.11	136.00	36	ICP-MS	王佩佩, 2017
		nd	0.97	15.00	62.70	1.03	5.90	0.17	1.37	nd	3	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		13.54	0.89	17.29	38.28	1.02	4.04	0.31	1.46	77.50	66	ICP-MS	程伟等, 2015
		14.68	0.17	15.50	35.80	1.05	3.20	0.28	1.11	57.44	9	ICP-MS	Liu Jingjing et al. , 2020
		20.37	1.48	26.20	60.20	1.72	7.56	1.72	1.60	80.83	7	ICP-MS	Liu Jingjing et al. , 2020
		nd	nd	96.42	291.00	10.78	24.19	3.82	7.32	111.12	12	ICP-MS	Shen Minglian et al. , 2021
		20.86	2.40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	99.90	22	ICP-MS	杜美霞等, 2006
		10.67	0.22	25.18	nd	nd	nd	nd	nd	47.82	4	ICP-MASS	秦身钧等,2016
		21.12	0.31	53.05	nd	nd	nd	nd	nd	92.47	6	ICP-MASS	秦身钧等,2016
		20.38	nd	21.95	47.75	2.19	7.83	0.54	1.94	nd	3	nd	庄新国等, 1999
		nd	nd	27.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9	ICP-MS	陆青锋,2018
		nd	nd	10.15	nd	nd	nd	nd	0.88	nd	18	ICP-MS	陆青锋,2018
		41.68	5.73	29.39	290.24	7.43	43.76	2.69	4.84	267.21	7	ICP-MS	程伟等,2015
	水城	22.18	nd	22.00	42.00	2.00	7.00	3.00	4.00	78.70	39	ICP-MS	Zhuang et al. , 2000
		13.85	1.54	12.68	39.46	1.09	3.90	0.26	1.36	71.17	22	ICP-MS	程伟等,2015
		16.51	0.79	21.95	47.75	2.19	7.83	0.54	1.94	nd	6	ICP-MS	曾荣树等, 1998
		16.02	1.02	nd	nd	nd	nd	nd	1.50	64.67	3	INAA	王冉, 2011
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	117.76	2	ICP-MS	张江义等, 2010
		0.76	0.81	55.89	nd	nd	8.62	0.94	2.74	109.01	11	ICP-MS	Du Fangpeng et al. , 2021
		0.7	0.18	18.80	nd	nd	28.40	1.68	1.25	94.80	2	ICP-MS	Du Fangpeng et al. , 2021
		18.16	0.55	14.16	193.60	4.29	22.57	1.75	1.80	272.48	11	ICP-MS	Liu Jingjing et al. , 2019
	六枝	19.68	3.24	30.33	68.58	1.25	19.40	2.54	2.03	53.51	12	ICP-MS	Li Baoqing et al. , 2016
		14.01	nd	58.00	196.00	10.00	30.00	6.00	5.00	157.20	7	ICP-MS	Zhuang et al. , 2000
		12.70	2.05	27.84	53.94	1.35	5.94	0.33	3.53	72.13	23	ICP-MS	程伟等, 2015
		nd	nd	19.22	32.32	0.83	3.49	0.18	1.49	nd	5	ICP-MS	程伟等,2015
		nd	2.76	nd	228.13	nd	6.97	0.72	nd	nd	16	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
	镇宁	7.93	4.19	9.85	14.53	0.33	1.29	0.07	0.73	34.54	2	ICP-MS	程伟等,2015
织纳	织金	nd	1.69	48.44	293.92	6.95	17.13	0.78	19.28	nd	16	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		nd	nd	24.10	52.90	1.17	5.75	0.33	0.59	26.08	1	ICP-MS	Jiang Yaofa et al. , 2016
		nd	1.16	nd	60.29	1.80	4.80	0.78	8.00	84.88	19	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2004
		22.77	1.13	nd	nd	1.80	4.80	0.78	8.00	192.63	11	ICP-AES	Dai Shifeng et al. , 2005
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.36	86.06	2	ICP-MS	刘玲, 2009
		23.37	2.86	nd	nd	nd	nd	nd	20.34	nd	19	ICP-MS	程伟等, 2013
		nd	1.40	nd	361.25	nd	nd	nd	18.18	387.96	15	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2003
		nd	nd	63.50	75.50	0.91	24.25	4.88	4.98	66.78	30	ICP-MS	Li Baoqing et al. , 2017
		22.55	2.65	nd	nd	nd	nd	nd	3.47	nd	83	ICP-MS	刘宁宁,2021
		nd	nd	124.00	nd	nd	7.60	0.68	1.70	82.68	21	ICP-MS	Du Fangpeng et al. , 2021
		nd	nd	24.98	62.19	1.89	5.79	0.82	1.36	86.07	6	ICP-MS	王强, 2007
		nd	0.65	56.00	41.00	0.60	5.90	0.40	0.80	nd	2	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		18.17	3.26	61.75	56.08	1.61	4.62	0.29	1.18	69.68	15	ICP-MS	Liu Jingjing et al. , 2021
	纳雍	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	84.34	2	ICP-MS	张江义等, 2010
		nd	1.11	44.00	183.00	4.48	15.40	1.50	1.66	nd	6	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		nd	nd	36.82	70.40	2.06	5.81	0.60	0.91	82.47	2	ICP-MS	王强, 2007
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.87	151.01	6	ICP-MS	刘玲, 2009
毕威	威宁	10.40	1.77	8.94	29.83	0.85	2.80	0.16	0.92	68.48	4	ICP-MS	程伟等, 2015
		nd	nd	12.93	23.03	0.69	2.01	0.28	1.22	40.80	16	ICP-MS	王强 ,2007
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.22	37.31	7	ICP-MS	刘玲, 2009
	赫章	nd	nd	50.78	42.95	1.29	3.91	0.43	0.81	53.98	5	ICP-MS	王强 ,2007
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.81	54.70	2	ICP-MS	刘玲, 2009

煤田	矿区	A _d	St,d	Li	Zr	Hf	Nb	Ta	U	REY	样品数	测试方法	资料来源
黔北	毕节	nd	2.98	18.50	65.50	1.10	5.85	0.25	1.25	nd	3	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		23.59	0.98	nd	nd	nd	nd	nd	11.49	nd	4	ICP-MS	程伟等, 2013
	大方	nd	1.16	44.50	258.50	3.70	46.50	1.45	5.95	nd	3	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.87	144.68	10	ICP-MS	刘玲, 2009
		nd	nd	24.21	28.96	0.92	3.16	0.49	0.72	28.95	2	ICP-MS	王强 ,2007
		23.72	2.06	nd	nd	nd	nd	nd	6.21	nd	4	ICP-MS	程伟等, 2013
	金沙	nd	nd	129.00	nd	nd	nd	nd	nd	442.38	4	ME-MS81	杨瑞东等, . 2021
		23.93	2.31	nd	nd	nd	nd	nd	7.71	nd	7	ICP-MS	程伟等. , 2013
	仁怀	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	168.23	6	ICP-MS	叶春等, 2017
	桐梓	nd	nd	135.40	nd	nd	nd	nd	nd	461.48	5	ME-MS81	杨瑞东等, 2021
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	434.25	12	ICP-MS	曹志德, 2007
		15.70	6.99	28.48	66.71	1.70	9.95	nd	4.52	76.72	14	ICP-MS	Li Baoqing et al. , 2019
	黔西	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.26	128.79	17	ICP-MS	刘玲, 2009
		22.24	2.80	nd	nd	nd	nd	nd	6.00	nd	31	ICP-MS	程伟等, 2013
	正安	nd	nd	51.00	987.00	17.00	77.00	1.00	7.00	458.02	4	nd	杨林健等,2020
兴义	普安	24.01	nd	33.93	127.02	nd	19.48	nd	21.25	nd	4	ICP-AES	陶振鹏等, 2017
		nd	1.45	67.75	178.75	2.55	17.93	1.23	8.08	nd	4	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		21.98	2.51	38.62	249.28	3.49	12.55	0.47	32.41	93.24	5	ICP-MS	杨建业, 2006
		nd	nd	40.77	180.44	4.53	25.87	1.86	22.97	149.32	9	ICP-MS	Cheng Wei et al. , 2018
		nd	nd	33.93	127.02	nd	19.48	nd	21.25	nd	4	ICP-MS	杨瑞东等, 2017
		19.32	4.79	60.78	207.45	3.63	21.32	0.58	7.27	114.17	16	ICP-MS	程伟等, 2015
		22.54	4.32	nd	nd	nd	nd	nd	3.26	68.13	8	INAA	王冉, 2011
		18.49	5.10	nd	nd	1.74	nd	0.36	3.39	63.93	5	INAA	袁利, 2014
		nd	nd	142.16	169.00	4.10	17.56	1.18	3.61	128.82	8	ME-MS81	数据未发表
		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	183.01	2	ICP-MS	张江义等, 2010
		nd	nd	112.08	126.55	3.37	14.59	1.07	4.44	110.73	11	ICP-MS	数据未发表
	晴隆	17.17	nd	63.99	139.09	nd	16.14	0.90	45.00	nd	4	ICP-AES	陶振鹏等, 2017
		34.20	1.04	45.80	856.70	8.54	16.25	0.85	46.20	46.20	1	ICP-AES	李大华, 2008
		nd	2.67	61.50	158.00	1.35	11.50	0.40	5.65	nd	4	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2005
		nd	nd	63.99	139.09	nd	16.14	nd	45.00	nd	4	ICP-MS	杨瑞东等, 2017
	兴仁	nd	2.42	77.60	162.00	2.46	20.14	1.26	24.58	nd	6	ICP-MS	Dai Shifeng, 2005
		19.00	5.44	nd	nd	nd	nd	nd	70.50	nd	21	ICP-MS	段飘飘, 2017
		40.61	0.25	27.95	541.73	15.89	31.43	1.67	4.89	239.02	9	ICP-MS	张文斌等, 2020
		nd	3.78	91.56	233.67	3.42	21.01	2.67	16.10	131.10	9	ICP-MS	Dai Shifeng et al. , 2006
		22.24	5.62	nd	nd	2.93	nd	0.74	21.55	91.44	13	INAA	袁利, 2014
	贞丰	nd	nd	1.89	nd	nd	1.13	nd	12.10	39.04	3	ICP-MS	陶振鹏等. , 2015
		7.98	5.55	nd	nd	0.70	nd	0.19	2.19	39.94	2	INAA	袁利, 2014
	兴义	30.67	6.70	nd	nd	2.25	nd	0.51	2.31	63.74	3	INAA	袁利, 2014
	安龙	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	51.36	2	ICP-MS	张江义等, 2010
		18.86	3.43	nd	nd	2.25	nd	0.65	16.42	101.71	3	INAA	袁利, 2014
遵义	务川	21.34	2.47	46.00	661.00	13.00	67.00	4.00	6.00	nd	1	ICP-MS	杨林健等, 2020
		nd	nd	57.35	838.85	17.29	80.69	5.31	10.48	521.48	13	ICP-MS	Li Baoqing et al. , 2020
黔东南	凯里	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	874.00	7	ICP-MS	吴艳艳等, 2010
		39.48	6.97	nd	nd	nd	52.80	4.30	31.90	nd	7	ICP-MS	吴艳艳等, 2008
贵州煤平均		19.99	2.44	44.64	188.75	3.96	17.45	1.33	8.74	141.27	1002		本文统计
中国煤平均		nd	nd	31.80	89.50	3.71	9.44	0.62	2.43	117.69	nd		Dai Shifeng et al. , 2012
世界煤平均		nd	nd	12.00	36.00	1.20	3.70	0.28	2.40	60.07	nd		Ketris and Yudovich, 2009

注:A_d—灰分质量分数(干燥基); S_{t,d}—全硫(干燥基);nd—缺少数据。

2 煤中几种金属元素总体富集特征

基于 1999 年以来已发表的相关研究文献和作

者的实测数据,对贵州晚二叠世煤中 Li、Zr、Hf、Nb、Ta、U、和 REY 等元素含量进行统计分析。结果如表 1 所示,贵州晚二叠世煤中 Li、Zr、Hf、Nb、Ta、U 和

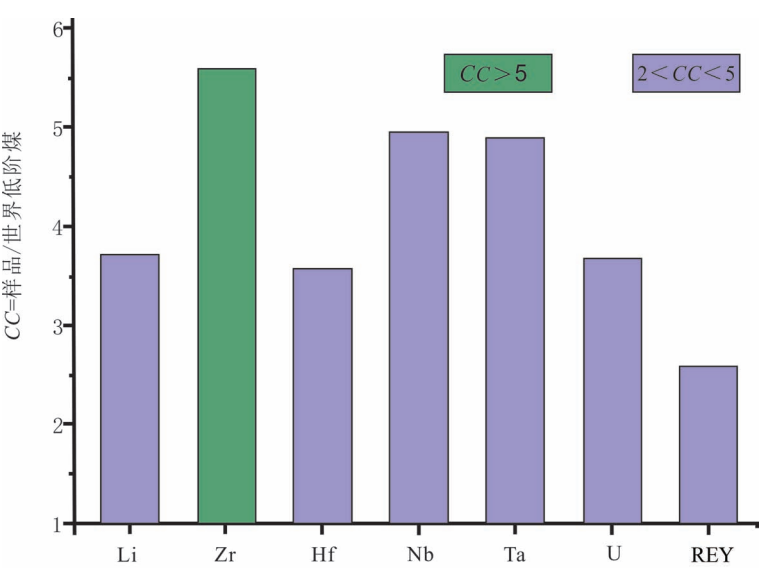


图2 贵州煤中某些金属元素富集比(基于世界煤元素均值)

Fig. 2 The enrichment ratio of some metal elements in the Guizhou coal (based on the World average)

REY 等元素显著富集,各元素平均含量分别为 Li 44.64 μg/g、Zr 188.8 μg/g、Hf 3.96 μg/g、Nb 17.45 μg/g、Ta 1.33 μg/g、U 8.74 μg/g、REY 141.3 μg/g。根据中国煤 (Dai et al., 2012) 和世界煤 (Ketris and Yudovich, 2009) 中相应元素的平均含量计算贵州煤中以上各元素的富集比 (CC = 研究煤中元素浓度与世界低阶煤的比值) (Dai Shifeng et al., 2015)。结果表明,与中国煤相比,贵州煤中 Li、Hf、Nb、REY 等元素 CC 为 0.5~2,表明以上元素在煤层中呈富集状态;Zr、Ta、U 等元素的 CC 为 2~5,表明以上元素在煤层中较为富集。与世界煤相比,贵州煤中 Li、Hf、Nb、Ta、U、REY 元素 CC 为 2~5,表明以上元素在煤层中较为富集, Zr 元素 CC>5,表明该元素在煤层中超强富集(图2)。

3 煤中几种金属元素的分布特征

根据上述统计数据,计算各矿区煤中金属元素含量的算术平均值,揭示煤中几种金属元素在全省各个矿区的分布特征。结果如表2所示。本次研究数据覆盖全省的23个主要产煤县(市),数据显示样品数最多的分别是盘州(237个样品)、织金(240个样品),其次是水城、六枝、普安、兴仁、黔西等地,以上矿区煤炭资源丰富,研究程度也较高。

3.1 Li 的分布与富集特征

贵州晚二叠世煤中 Li 元素较为富集,在此次统计的641个样品数据中,Li 含量变化范围为 1.89~142.15 μg/g,平均含量为 44.64 μg/g,明显高于中国煤的平均含量 31.8 μg/g (Dai Shifeng et al., 2012),3倍高于世界煤的平均含量 12 μg/g (Ketris and Yudovich, 2009)。Li 元素在贵州晚二叠世煤中分布不均匀,黔北煤田金沙、桐梓矿区煤中 Li 较为富集,平均 Li 含量分别为 129

表2 贵州晚二叠世煤中部分有用元素含量 (A_d、S_{t,d} 单位为%,其他为 μg/g)

Table 2 Average contents of some metal elements in Late Permian coal from various mining areas of Guizhou (the unit of A_d, S_{t,d} is %, others are μg/g)

矿区	样品数	A _d	S _{t,d}	Li	Zr	Hf	Nb	Ta	U	REY
盘州	237	20.07	1.33	31.12	157.95	5.15	16.46	1.57	2.80	111.78
水城	96	12.60	0.81	24.25	80.70	2.39	13.05	1.36	2.08	115.51
六枝	63	15.46	2.68	33.85	115.79	3.36	13.16	1.95	3.01	94.28
镇宁	2	7.93	4.19	9.85	14.53	0.33	1.29	0.07	0.73	34.54
织金	240	21.72	1.85	57.54	125.39	2.09	8.96	1.08	6.86	120.31
纳雍	16	nd	1.11	40.41	126.70	3.27	10.60	1.05	1.81	105.94
威宁	27	10.40	1.77	10.93	26.43	0.77	2.41	0.22	1.12	48.86
赫章	7	nd	nd	50.78	42.95	1.29	3.91	0.43	0.81	54.34
毕节	7	nd	2.98	18.50	65.50	1.10	5.85	0.25	6.37	nd
大方	19	23.72	1.61	34.35	143.73	2.31	24.83	0.97	3.94	86.82
金沙	11	23.93	2.31	129.00	nd	nd	nd	nd	7.71	442.38
仁怀	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	168.23
桐梓	31	15.70	6.99	81.94	66.71	1.70	9.95	nd	4.52	324.15
黔西	48	22.24	2.80	nd	nd	nd	nd	nd	3.19	128.79
正安	4	nd	nd	51.00	987.00	17.00	77.00	1.00	7.00	458.02
普安	76	21.27	3.63	66.25	170.69	3.34	18.60	0.96	12.79	113.92
晴隆	13	25.68	1.85	58.82	323.22	4.95	15.01	0.72	35.46	46.20
兴仁	58	27.28	3.50	65.70	312.47	6.18	24.19	1.59	27.52	153.85
贞丰	5	7.98	5.55	1.89	nd	0.70	1.13	0.19	7.15	39.49
兴义	3	30.67	6.70	nd	nd	2.25	nd	0.51	2.31	63.74
安龙	5	18.86	3.43	nd	nd	2.25	nd	0.65	16.42	76.54
凯里	14	39.48	6.97	nd	nd	nd	52.80	4.30	31.90	874.00
务川	14	21.34	2.47	51.68	749.92	15.15	73.85	4.65	8.24	521.48

注:nd—缺少数据;A_d—灰分质量分数(干燥基);S_{t,d}—全硫(干燥基);REY—REE+Y。

对 Li 含量显著偏高的几个矿区分析发现,金沙矿区 Li 主要富集于金沙 9 号、15 号主采煤层,均值为 129 $\mu\text{g/g}$,最高达 347 $\mu\text{g/g}$ 。桐梓矿区 Li 主要富集于 15 号煤层,均值 135.4 $\mu\text{g/g}$,最高为 253 $\mu\text{g/g}$ 。晴隆矿区 Li 主要富集于沙子镇煤矿 22 号煤层,为 93.7 $\mu\text{g/g}$ 。普安矿区 Li 主要富集于楼下一带,作者近期从普安矿区采集 8 个煤层样品,测试发现恒

3.2 Zr 的分布与富集特征

贵州晚二叠世煤中 Zr 元素较为富集,在此次统计的 608 个样品中,Zr 含量变化为 14.53~987 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 188.8 $\mu\text{g/g}$,2 倍高于中国煤的平均含量 89.5 $\mu\text{g/g}$ (Dai Shifeng et al, 2012),5 倍高于世界煤 36 $\mu\text{g/g}$ (Ketris and Yudovich, 2009)。Zr 在

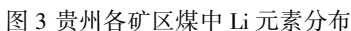


Fig. 3 Distribution of Lithium in coal in various coal mining areas in Guizhou

贵州晚二叠世煤中主要有 3 个富集区:一是黔北煤田的正安和务川矿区,Zr 平均含量分别为 987 $\mu\text{g/g}$ 和 749.9 $\mu\text{g/g}$;二是兴义煤田的晴隆、兴仁矿区中 Zr 元素含量分别为 323.2 $\mu\text{g/g}$ 和 312.5 $\mu\text{g/g}$;三是六盘水煤田的盘州矿区,Zr 平均含量为 215.2 $\mu\text{g/g}$,均显著富集(图 4)。除上述正安、务川、晴隆、兴仁、盘州矿区外,其他矿区 Zr 含量为 14.53 $\mu\text{g/g}$ ~170.7 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 89.01 $\mu\text{g/g}$,略低于中国煤的平均含量 89.5 $\mu\text{g/g}$ 。

对 Zr 含量显著偏高的几个矿区分析发现,正安矿区春雷煤矿 Zr 富集,平均含量为 987 $\mu\text{g/g}$;务川矿区 Zr 富集于玉带煤矿和金旗煤矿,平均含量分别为 819.7 $\mu\text{g/g}$ 和 885 $\mu\text{g/g}$,样品最高值分别为 1614 $\mu\text{g/g}$ 和 3010 $\mu\text{g/g}$;晴隆矿区 Zr 富集于晴隆的 K6 煤层,平均含量为 856.7 $\mu\text{g/g}$;盘州矿区 Zr 富集于

月亮田煤矿 6 号煤层,平均含量为 518.04 $\mu\text{g/g}$,样品最高值为 926.1 $\mu\text{g/g}$ 。

3.3 Hf 的分布与富集特征

贵州晚二叠世煤中 Hf 元素较为富集,在此次统计的 582 个样品数据中,Hf 含量变化范围为 0.33~19.13 $\mu\text{g/g}$,算术平均值为 3.96 $\mu\text{g/g}$,明显高于中国煤的平均含量 3.71 $\mu\text{g/g}$ (Dai Shifeng et al, 2012),3.3 倍高于世界煤的平均含量 1.2 $\mu\text{g/g}$ (Ketris and Yudovich, 2009)。Hf 在贵州晚二叠世煤中分布不均匀,黔东北煤田正安、务川矿区 Hf 最为富集,平均 Hf 含量分别为 17 $\mu\text{g/g}$ 和 15.15 $\mu\text{g/g}$;其次是盘州矿区和兴仁矿区煤中 Hf 平均含量分别为 6.55 $\mu\text{g/g}$ 和 6.18 $\mu\text{g/g}$ (图 5)。除上述正安、务川、盘州和兴仁矿区外,其他矿区 Hf 含量为 0.33~4.95 $\mu\text{g/g}$,平均为 2.14 $\mu\text{g/g}$,含量相对较低。

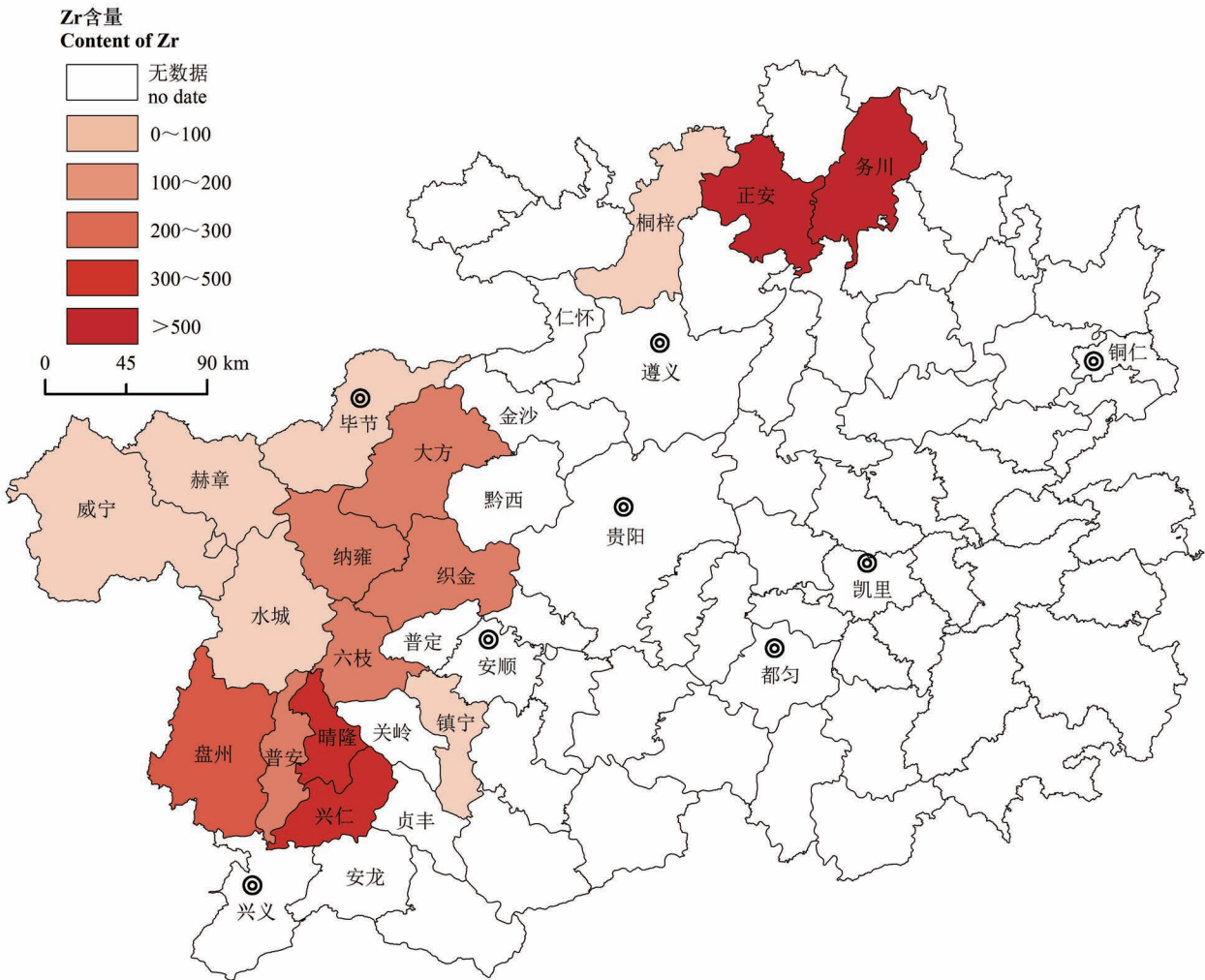


图 4 贵州各矿区煤中 Zr 元素分布

Fig. 4 Distribution of Zr in coal in various coal mining areas in Guizhou

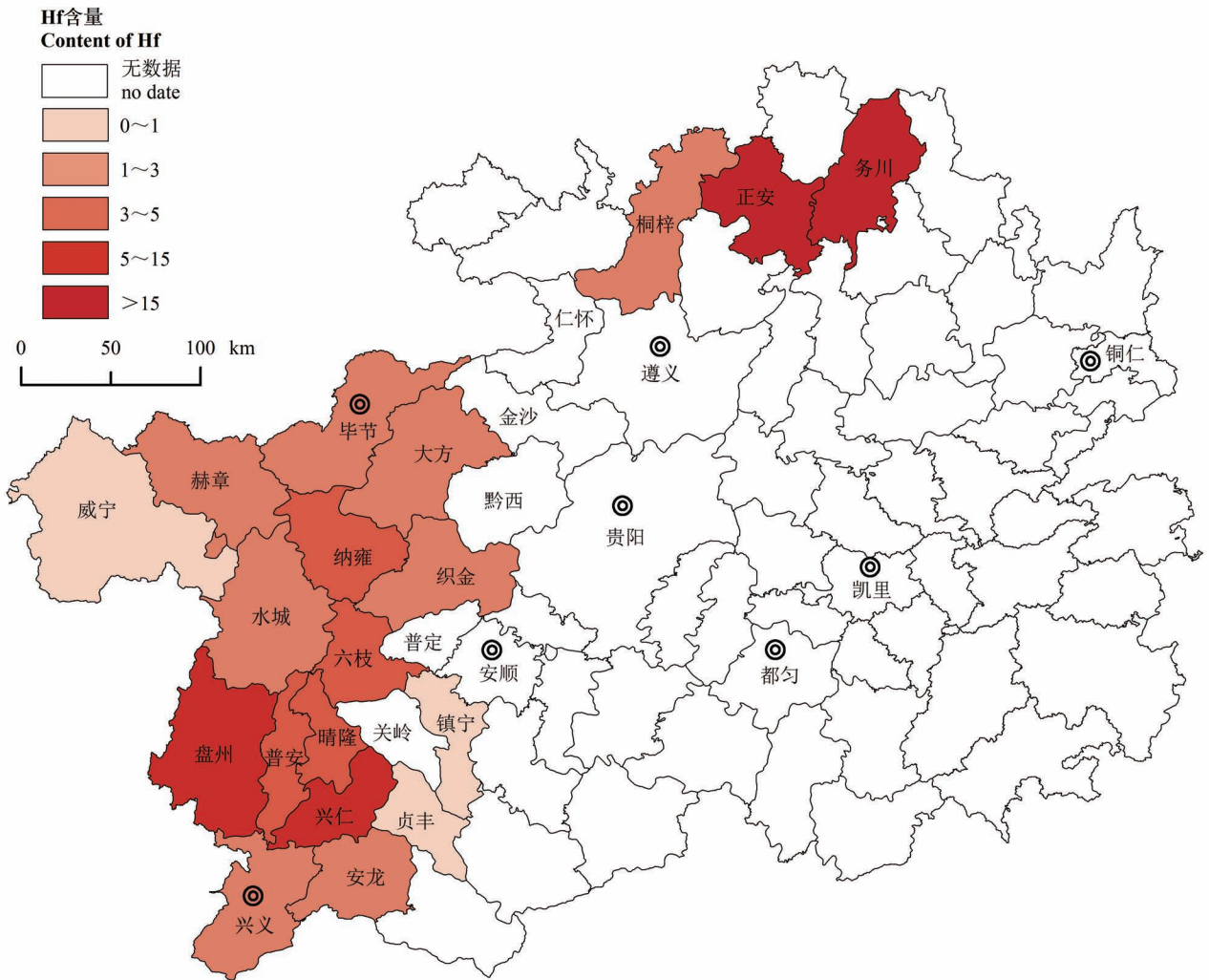


图 5 贵州各矿区煤中 Hf 元素分布
Fig. 5 Distribution of Hf in coal in various coal mining areas in Guizhou

对 Hf 含量显著偏高的几个矿区分析发现,正安矿区 Hf 主要富集于春雷煤矿,平均含量为 17 $\mu\text{g/g}$; 务川矿区 Hf 富集于玉带煤矿和金旗煤矿,平均含量分别为 17.9 $\mu\text{g/g}$ 和 16.76 $\mu\text{g/g}$,样品最高值分别为 42 $\mu\text{g/g}$ 和 40 $\mu\text{g/g}$;盘州矿区 Hf 富集于月亮田煤矿的 6 号煤层,平均含量为 14.24 $\mu\text{g/g}$,样品最高值为 23.04 $\mu\text{g/g}$ 。

3.4 Nb 的分布与富集特征

贵州晚二叠世煤中 Nb 元素较为富集,在此次统计的 632 个样品数据中,Nb 含量变化范围为含量为 1.13~80.69 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 17.45 $\mu\text{g/g}$,近 2 倍高于中国煤的平均含量 9.44 $\mu\text{g/g}$ (Dai Shifeng et al, 2012),近 6 倍高于世界煤的平均含量 3.7 $\mu\text{g/g}$ (Ketris and Yudovich, 2009)。

Nb 在贵州晚二叠世煤中主要分 4 个富集区,一是黔东北煤田的正安矿区和务川矿区,平均 Nb 含量分别为 77 $\mu\text{g/g}$ 和 73.85 $\mu\text{g/g}$;二是黔东南煤田的凯里矿区,Nb 平均含量为 52.8 $\mu\text{g/g}$;三是黔北煤田的大方矿区,Nb 平均含量为 24.83 $\mu\text{g/g}$;四是兴义煤田的兴仁矿区,Nb 平均含量为 24.19 $\mu\text{g/g}$ (图 6)。除上述正安、务川、凯里、大方、兴仁等矿区之外,其他矿区 Nb 含量为 1.13~19.98 $\mu\text{g/g}$,平均含量为 9.26 $\mu\text{g/g}$,与中国煤中 Zr 的平均含量接近,但显著高于世界煤。

对于 Nb 含量显著偏高的几个矿区分析发现,正安矿区 Nb 主要富集于春雷煤矿,平均含量为 77 $\mu\text{g/g}$;务川矿区 Nb 富集于玉带煤矿和金旗煤矿,平均含量分别为 80.83 $\mu\text{g/g}$ 和 80.57 $\mu\text{g/g}$,样品最高

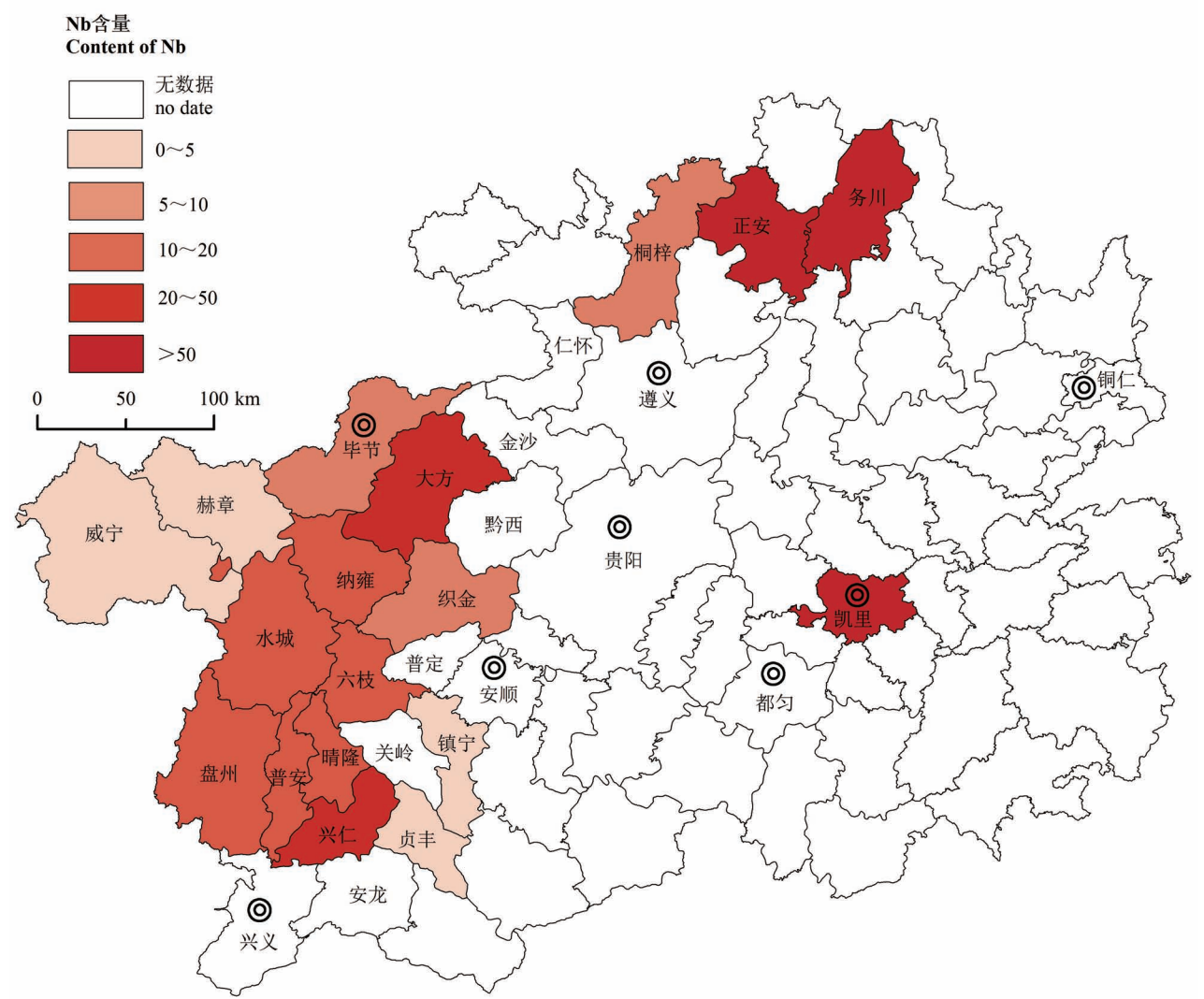


图 6 贵州各矿区煤中 Nb 元素分布

Fig. 6 Distribution of Nb in coal in various coal mining areas in Guizhou

值分别为 148 $\mu\text{g/g}$ 和 194 $\mu\text{g/g}$;凯里矿区 Nb 主要富集于鱼洞煤矿,平均含量为 52.8 $\mu\text{g/g}$,样品最高值为 67.2 $\mu\text{g/g}$ 。

3.5 Ta 的的分布与富集特征

贵州晚二叠世煤中 Ta 元素较为富集,在此次统计的 629 个样品数据中,含量为 0.07~5.31 $\mu\text{g/g}$,算术平均值为 1.33 $\mu\text{g/g}$,2 倍高于中国煤的平均含量 0.62 $\mu\text{g/g}$ (Dai Shifeng et al, 2012),4 倍高于世界煤的平均含量 0.28 $\mu\text{g/g}$ (Ketris and Yudovich, 2009)。Ta 元素在贵州晚二叠世煤中分布不均匀,黔东北煤田务川矿区煤中 Ta 最为富集,Ta 平均含量为 4.65 $\mu\text{g/g}$;其次是黔东南煤田的凯里矿区,Ta 平均含量为 52.8 $\mu\text{g/g}$ (图 7)。除了上述务川矿区

和凯里矿区外,其他矿区 Ta 含量为 0.07~1.95 $\mu\text{g/g}$,平均为 0.86 $\mu\text{g/g}$,显著高于中国煤和世界煤中 Ta 的平均含量,说明贵州煤中 Ta 的总体背景值较高。

对 Ta 含量显著偏高的几个矿区分析发现,务川矿区 Ta 富集于金旗煤矿和玉带煤矿,Ta 平均含量分别为 5.01 $\mu\text{g/g}$ 和 5.65 $\mu\text{g/g}$,最高样品含量分别为 19 $\mu\text{g/g}$ 和 15 $\mu\text{g/g}$;凯里矿区 Ta 富集于鱼洞煤矿,平均含量为 4.3 $\mu\text{g/g}$,样品最高含量为 5.6 $\mu\text{g/g}$ 。

3.6 U 的的分布与富集特征

贵州晚二叠世煤中 U 元素较为富集,在本次统计的 899 个样品数据中,U 含量变化范围为 0.59~

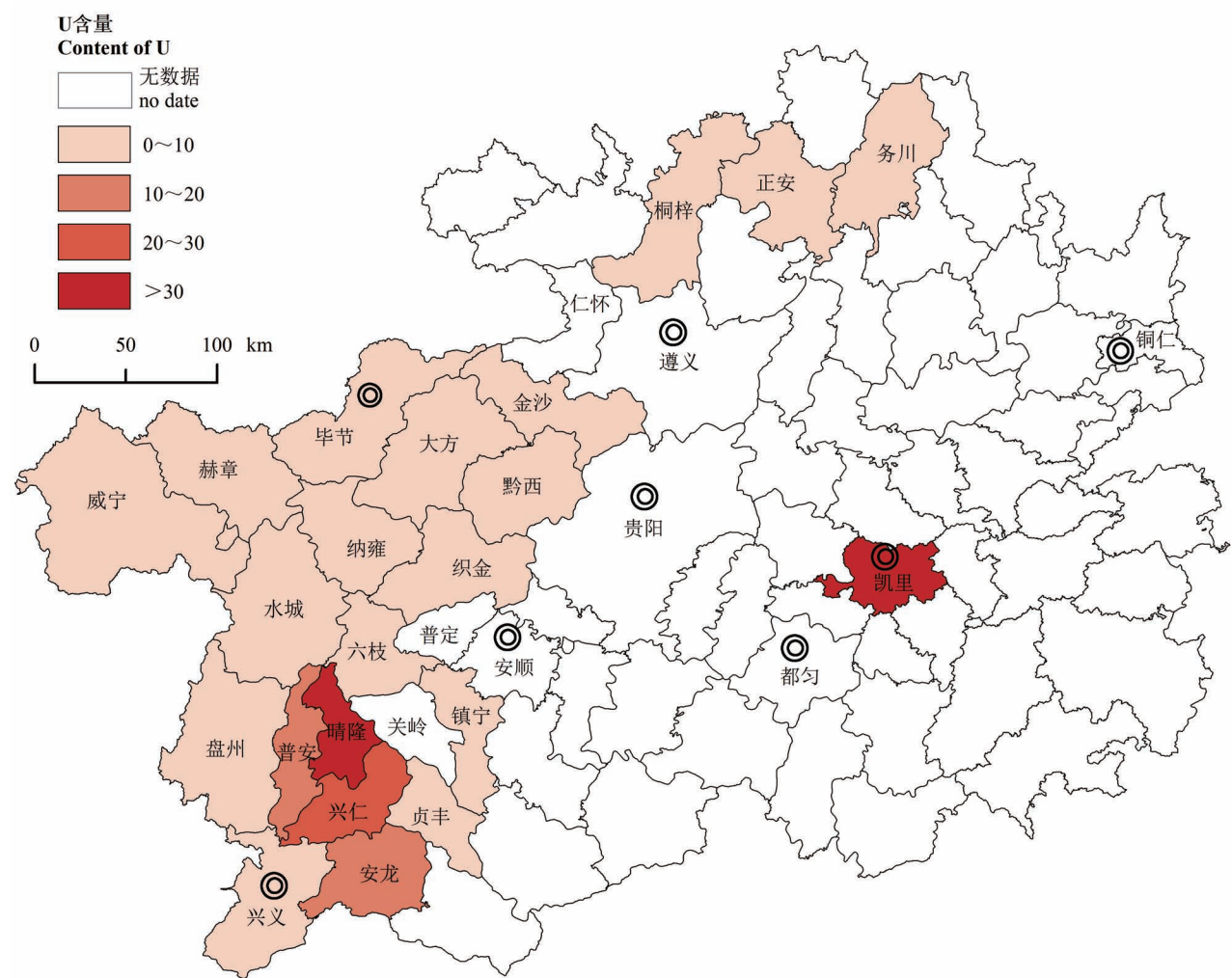


图 8 贵州各矿区煤中 U 元素分布

Fig. 8 Distribution of U in coal in various coal mining areas in Guizhou

为 458.02 $\mu\text{g/g}$ 和 442.4 $\mu\text{g/g}$ 以及桐梓矿区煤中 REY 含量为 324.2 $\mu\text{g/g}$, 均属于显著富集(图 9)。除了上述凯里、务川、正安、金沙及桐梓等矿区外,其他矿区 REY 含量为 34.54~184 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 91.94 $\mu\text{g/g}$, 含量相对较低。

对 REY 含量显著偏高的几个矿区分析发现,凯里矿区 REY 富集于鱼洞煤矿,平均 REY 含量为 874 $\mu\text{g/g}$, 所测样品最高值为 1380 $\mu\text{g/g}$; 务川矿区 REY 富集于玉带煤矿和金旗煤矿, REY 平均含量为 530.5 $\mu\text{g/g}$ 和 534 $\mu\text{g/g}$, 最高为 774 $\mu\text{g/g}$ 和 1024 $\mu\text{g/g}$; 正安矿区 REY 富集于春雷煤矿, 平均 REY 含量为 458.02 $\mu\text{g/g}$; 金沙矿区 REY 富集于 9 号和 15 号煤层, 平均含量为 442.38 $\mu\text{g/g}$, 最高为 689.6 $\mu\text{g/g}$; 桐梓矿区 REY 主要富集于 15 号煤层, 平均含量为 461.48 $\mu\text{g/g}$, 样品最高含量为 728 $\mu\text{g/g}$ 。凯里矿区

鱼洞煤矿、务川玉带煤矿和金旗煤矿,正安矿区春雷煤矿,金沙矿区 9 号和 15 号煤层,桐梓矿区 15 号煤层为贵州煤中 REY 主要富集地区。

4 煤中伴生金属元素资源潜力评价

基于以上分析,统计各元素富集矿区内原煤中 Li、Zr、Hf、Nb、Ta、U、REY 等伴生元素的平均含量。煤中某伴生金属元素 M 的含量为 C_0 , 其金属元素氧化物分子式为 M_xO_y , 则由公式(1)计算出煤中该金属元素的灰基含量,

$$C = \frac{C_0}{A_d} \cdot \frac{m \cdot x + 16y}{m \cdot x} \tag{1}$$

式中: C 为煤中金属元素 M 的灰基含量(品位), $\mu\text{g/g}$; C_0 为煤中伴生金属元素 M 的含量, $\mu\text{g/g}$; A_d 为原煤干基灰分; m 为煤中金属元素 M 的相对原子

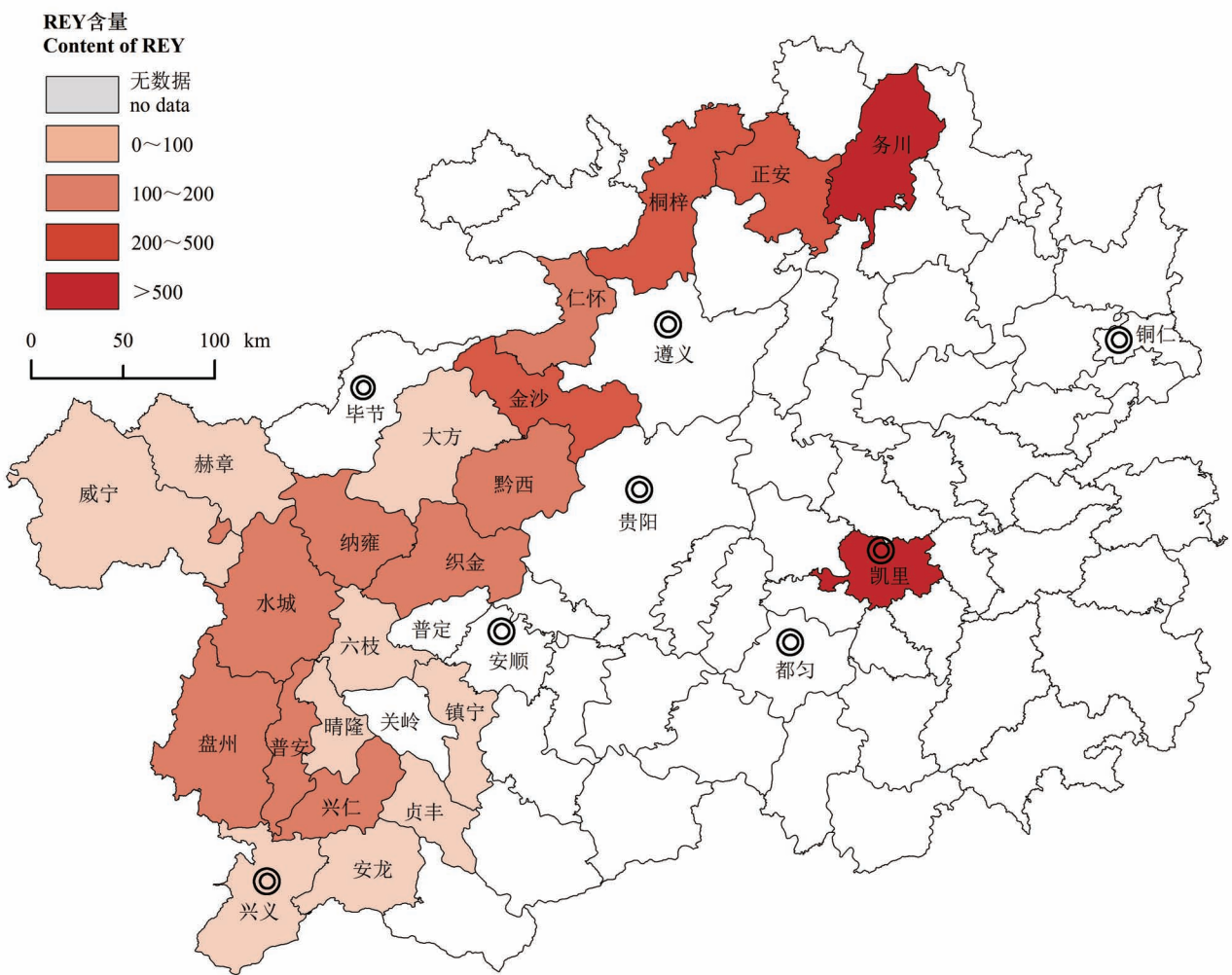


图 9 贵州各矿区煤中 REY 元素分布
Fig. 9 Distribution of REY in coal in various coal mining areas in Guizhou

质量。

与各矿种的边界品位、最低工业品位以及相关文献建议的煤中元素回收利用工业指标(表 3)进行对比。金沙、桐梓矿区煤灰基 Li_2O 平均含量分别为 $1254\text{ }\mu\text{g/g}$ 和 $1214\text{ }\mu\text{g/g}$,均未达到相对应矿床的边界品位和最低工业品位,但超过孙玉壮(2014)提出的煤中 Li_2O 的综合利用指标。普安矿区煤灰基 Li_2O 平均含量为 $724.4\text{ }\mu\text{g/g}$,接近综合利用指标。务川、正安矿区煤灰基 ZrO_2 平均含量分别为 $4749\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $4168\text{ }\mu\text{g/g}$,超过代世峰(2020)建议的可开发利用指标;晴隆、兴仁和普安矿区煤灰基 ZrO_2 分别为 $1701\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $1548\text{ }\mu\text{g/g}$ 和 $1084\text{ }\mu\text{g/g}$,但均未达到可开发利用指标。务川矿区煤灰基 Nb_2O_5 平均含量为 $484.4\text{ }\mu\text{g/g}$,达到代世峰(2020)建议的可开发利用指标;正安、凯里矿区煤灰基 Nb_2O_5 平均含量分别为 $343.8\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $191.1\text{ }\mu\text{g/g}$,达到风化壳类型 Nb 矿床的最低工业品位;兴仁和普安矿区 Nb_2O_5 含量分别为 $126.7\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $125\text{ }\mu\text{g/g}$,达到风化壳类 Nb 矿床的边界品位。务川、凯里、桐梓、金沙和正安矿区煤灰基 REO 平均含量分别为 $2875\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $2604\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $2429\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $2175\text{ }\mu\text{g/g}$ 、 $1684\text{ }\mu\text{g/g}$,超过 Seredin and Dai (2012)提出的煤中 REO 的综合利用指标。

综上所述,金沙、桐梓矿区煤灰基的 Li、REY,凯里矿区的 Nb 和 REY,务川矿区的 Zr、Nb、REY,正安矿区的 Zr、Nb 和 REY,兴仁矿区的 Zr、Nb,普安矿区的 Li、Zr、Nb 以及晴隆矿区的 Zr 达到了相应矿床的最低工业品位或文献建议的回收利用指标。此外,有些矿区煤中金属元素的含量未达到相应边界品位,但与贵州、中国煤均值相比相对富集,随着选矿

表 3 贵州煤中部分金属元素含量及与相应矿床指标对比
(Ad 单位为%,其他为 μg/g)

Table 3 Contents of some metal elements in Guizhou coal and
their comparison with corresponding deposit indicators
(A_d unit is %, others are μg/g)

矿区	A _d	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	Li ₂ O	REO
金沙	23. 96	/	/	1253. 66	2174. 87
桐梓	15. 70	90. 94	574. 20	1213. 75	2429. 00
务川	21. 34	484. 38	4748. 85	563. 20	2874. 91
正安	32. 00	343. 75	4168. 07	370. 64	1683. 90
凯里	39. 48	191. 06	/	/	2604. 45
晴隆	25. 68	83. 50	1700. 87	553. 04	211. 65
普安	21. 27	124. 92	1084. 45	724. 35	630. 11
兴仁	27. 28	126. 68	1547. 86	560. 08	663. 49
矿床一般 工业指标 ^a	边界品位	风化壳型 80~100	风化壳型 3000	花岗伟晶岩型 4000~6000 碱长花岗岩型 5000~7000	离子吸附型 800~1500 原生矿 5000~10000
	最低 工业品位	风化壳型 160~200	风化壳型 8000	花岗伟晶岩型 8000~11000 碱长花岗岩型 9000~12000	离子吸附型 1400~2500 原生矿 15000~20000
文献建议的煤中元素 回收利用工业指标 (灰基)		428. 57 ^b	2702. 70 ^b	966. 96 ^c	1000 ^d

注:a—引自矿产资源工业要求手册(2010);b—引自代世峰等(2020);c—引自孙玉壮等(2014);d—引自 Seredin and Dai(2012),以灰分 17%换算为对应氧化物含量;A_d 为灰分质量分数(干燥基)。

技术的进步,它们极有可能成为潜在可利用资源。

5 富集成因讨论

成煤原始物质组成及成煤期和成煤期后的各种地质作用对煤中微量元素的富集具有重要影响(Bouška, 2000; 任德贻等,2006;Dai Shifeng et al. , 2012)。贵州西部晚二叠世煤中微量元素含量总体偏高,其分布、赋存及富集成因备受关注。前人研究表明,微量元素异常富集的主要成因包括陆源碎屑供给、沉积环境、火山灰沉积及低温热液作用等(Dai Shifeng et al. , 2005; 聂爱国等, 2011; 程伟等, 2015;Liu Jingjing et al. , 2019)。

康滇古陆的峨眉山玄武岩风化产物是滇东黔西晚二叠世聚煤盆地的主要陆源碎屑物质来源,是晚二叠世煤中稀土和微量元素富集的重要基础因素(Dai Shifeng et al. , 2005, 2008; 李大华等, 2008; Yang Ruidong et al. , 2011; 程伟等, 2015; Shen Minglian et al. , 2021; 刘晶晶等, 2022)。随着晚二叠世时期海平面变化,贵州西部形成了广阔的海陆

过渡带(杨瑞东,1989;解习农等,1992; Wang Hao et al. , 2011),海水的入侵和消退影响成煤环境以及聚煤盆地的陆源物质输入,进而对晚二叠世煤中微量元素富集产生重要影响。王强(2007)和 Wang Qiang(2008a, b)发现煤中稀土含量变化是由于海退和海进影响了峨眉山玄武岩风化产物的混入,受海水影响小的环境下形成的煤层稀土元素含量相对较高。低温热液作用在贵州晚二叠世煤中微量元素异常富集过程中具有重要影响(Dai Shifeng et al. , 2005;Li Baoqing et al. , 2017)。有研究表明,黔西南地区煤层及矸石中 Li、Nb、Ta、U 等元素异常富集成与低温热液流体作用有关(沈明联等,2016;杨瑞东等,2017)。此外,碱性火山灰在聚煤环境沉积,也是贵州西部晚二叠世煤中关键金属元素富集的重要影响因素(Dai Shifeng et al. , 2017; 刘晶晶等, 2022)。东吴运动影响,晚二叠世期间我国西南地区火山活动频繁,峨眉山玄武岩喷发产生大量火山灰大面积沉降,含煤地层中常见分布有火山灰蚀变黏土岩夹矸(Tonstein)(周义平, 1999)。前人曾在贵州西部晚二叠世煤中鉴定出了“沉碳质火山凝胶物”及火山影响物质(VIM)(Dai Shifeng et al. , 2003; 李大华等,2005),在云南东部晚二叠世含煤岩系中发现了火山成因的 Nb(Ta)—Zr(Hf)—REY—Ga 多金属伴生矿床,赋矿岩石为火山灰蚀变黏土岩、凝灰质黏土岩、凝灰岩以及火山角砾岩等(Dai Shifeng et al. , 2010)。

本研究发现,黔北煤田务川、正安矿区及兴义煤田的兴仁矿区显著富集 Zr、Hf、Nb、Ta 及 REY 等元素,而且这几种元素常以组合形式富集,说明它们可能具有相近的富集成因。前人研究表明,贵州西部晚二叠世煤中的 REY—Zr(Hf)—Nb(Ta)的富集与碱性或长英质火山灰的输入、低温热液作用以及陆源碎屑物质的供给有关。Dai Shifeng 等(2016)将中国西南部晚二叠世煤中的 REY—Zr(Hf)—Nb(Ta)富集归因于碱性火山灰的输入;Liu Jingjing 等(2019)研究也认为六盘水煤田煤中 REY—Nb—Ta—Zr—Hf 含量升高的主要原因是峨眉山大火成岩省(ELIP)顶部的碱性火山物质的混入;Li Baoqing 等(2020)发现黔北煤田玉带煤矿和金旗煤

矿煤中 REY—Zr(Hf)—Nb(Ta) 组合显著富集, REY 的载体矿物磷酸盐、Zr 和 Hf 的载体矿物锆石、Nb 和 Ta 的载体矿物锐钛矿均来自长英质火山灰混合物。Li Baoqing 等 (2017) 认为低温热液作用对于煤中 REY—Zr(Hf)—Nb(Ta) 组合的异常富集具有重要作用。此外, 有研究发现陆源碎屑供应也是该组合富集的主要原因。杨林建等 (2020) 研究发现黔北务川矿区玉带煤矿煤中微量元素如 Li、Zr、Nb、Hf、Ta、U 与 Al 具有良好的正相关性, 主要赋存在黏土矿物中, 物源主要为峨眉山玄武岩。

黔北煤田的务川、正安、金沙及桐梓矿区煤中显著富集 REY。前人研究表明, 贵州西部晚二叠世煤中的 REY 的富集主要与峨眉山玄武岩风化产物及长英质—中性物质的输入的供给有关。根据贵州晚二叠世岩相古地理图 (杨瑞东, 1989), 务川、正安地区沉积环境为潮坪相带, 金沙桐梓沉积环境为局限潮下相带, 且距离物源区峨眉山玄武岩较近, 与前人提出的越接近陆源稀土总量越高、越接近海相稀土总量越低的结论相吻合 (赵志根等, 2002)。此外, 富集 REY 的正安矿区春雷煤矿、桐梓矿区花秋煤矿、盘州矿区月亮田煤矿, 煤层样品稀土元素表现出微弱正铈异常、明显负铈异常, 表明煤中物源区碎屑物除了峨眉山玄武岩风化产物外, 可能还伴随长英质—中性物质的输入 (曹志德, 2007; 杨林建等, 2020; Xie Panpan et al., 2017)。

兴义煤田的晴隆、兴仁矿区显著富集 U, 前人研究表明, 贵州西部晚二叠世煤中的 U 的富集与同沉积火山灰、硅质低温热液流体、陆源碎屑物质有关。代世峰等 (2003) 发现织金 9 号煤层中高含量的 U ($49.6 \mu\text{g/g}$) 与同沉积火山灰有关, Dai Shifeng 等 (2004) 认为织金 30 号煤层高含量的 U 与硅质低温热液流体有关。李大华等 (2005) 研究发现晴隆矿区 8 煤层中 U 含量较高 ($154.8 \mu\text{g/g}$), 通过逐级化学提取证明 U 主要存在于煤中同生黏土矿物中, 因此认为 U 的异常富集与康滇古陆陆源碎屑供给有关。Yang Jianye 等 (2006) 发现普安矿区 2 号煤高含量中 U ($132.7 \mu\text{g/g}$) 主要赋存在高岭石中, 因此也认为陆源碎屑物质是 U 富集的主要原因。

黔北煤田的金沙、桐梓、正安务川、兴义煤田的普安、晴隆、兴仁及织纳煤田的织金等矿区显著富集 Li。程伟等 (2015) 研究发现, 贵州西部晚二叠世煤田中 Li 的异常富集除物源区风化物质的供给和沉积环境变化之外, 可能主要受到区域低温热液作用以及火山物质沉积混入影响。程晨 (2021) 研究发

现普安矿区 20 号煤中显著富集 Li ($134.1 \mu\text{g/g}$), 基于 Li 与 Al、Si 等的相关性以及矿物微区元素含量 (LA-ICP-MS) 分析, Li 主要赋存于黏土矿物中, 说明陆源碎屑物质供给对煤中 Li 的富集有重要贡献。总体上, 针对贵州晚二叠世煤中 Li 的富集成因研究相对较少。

综上所述, 对于煤中异常富集的 Nb、Ta、Zr、Hf 和 REY 等元素, 峨眉山玄武岩风化产物的供给 (受沉积环境和海水影响)、同沉积火山灰的混入以及成煤期后低温热液作用均具有重要影响, 其中 REY 的富集, 不仅与玄武岩风化产物有关, 还可能受到长英质—中性物质输入的影响。此外, 煤中 U、Li 的富集与同沉积火山灰、低温热液作用、陆源碎屑物质有关。

6 结论

(1) 贵州煤中 Li 含量平均值为 $45.48 \mu\text{g/g}$, 明显高于中国煤的平均含量, 且 3 倍高于世界煤的平均含量。Li 富集区为金沙、桐梓、普安等地, 平均含量换算为灰基 Li_2O 分别为 $1254 \mu\text{g/g}$ 、 $1214 \mu\text{g/g}$ 和 $724.4 \mu\text{g/g}$, 达到了相应矿种的最低工业品位或文献建议的可回收利用指标, 其中尤其以金沙 9 号、15 号煤层、桐梓 15 号煤层、普安 20 号煤层含量最高。

(2) 贵州煤中 Zr 和 Nb 含量平均值分别为 $201.2 \mu\text{g/g}$ 和 $18.25 \mu\text{g/g}$, 分别近 7 倍和近 6 倍高于世界煤的平均含量。Zr 和 Nb 的富集区为黔北煤田的务川、正安、桐梓以及兴义煤田的晴隆、普安和兴仁等地。其中, 务川、正安煤中 Zr 的平均含量换算为灰基 ZrO_2 分别为 $4749 \mu\text{g/g}$ 和 $4168 \mu\text{g/g}$, 务川煤中 Nb 平均含量换算为灰基 Nb_2O_5 为 $484.4 \mu\text{g/g}$, 均超过了相应矿种的最低工业品位或文献建议的可回收利用指标。

(3) 贵州煤中 REY 元素平均含量为 $154.8 \mu\text{g/g}$, 明显高于中国煤的平均含量, 且 2.5 倍高于世界煤的平均含量。REY 主要富集在金沙、桐梓、务川及凯里矿区, 换算为灰基稀土氧化物 REO 含量分别为 $2175 \mu\text{g/g}$ 、 $2429 \mu\text{g/g}$ 、 $2875 \mu\text{g/g}$ 和 $2604 \mu\text{g/g}$, 均超过了相应矿种的最低工业品位或文献建议的可回收利用指标。

(4) 贵州煤中 Li、Zr、Nb、REY 等关键金属元素较为富集并具有共伴生成矿潜力的区域为黔北煤田和黔西南兴义煤田两个片区。其中, 黔北煤田总体研究程度较低, 可获取的数据量相对较少, 亟待对黔北煤田的煤地球化学特征进行进一步深入研究。

(5)物源区峨眉山玄武岩风化产物的供给(受沉积环境和海水影响)、同沉积火山灰的混入以及成煤期后低温热液作用,是贵州晚二叠世煤中 Nb、Ta、Zr、Hf 和 REY 等元素富集的主要因素,其中 REY 的富集,不仅与玄武岩风化产物有关,还可能受到长英质—中性物质输入的影响。煤中 Li、U 的富集与同沉积火山灰、低温热液作用、陆源碎屑物质有关。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

曹志德. 2007. 黔北煤田花秋勘探区 9、16 号煤稀土元素地球化学特征. 矿物学报, 27(3): 6.

程晨, 宋杨, 臧静坤, 程伟. 2022. 贵州普安矿区 20 号煤中锂的赋存状态及逐级化学提取研究[J/OL]. 煤田地质与勘探, 1~10. [2022-10-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1155.P.20211216.1649.002.html>

程伟, 杨瑞东, 张覃, 崔王朝, 高军波. 2013. 毕节地区晚二叠世煤中微量元素的分布赋存规律及控因分析. 煤炭学报, 38(1): 103~113.

程伟, 张覃, 杨瑞东. 2015. 六盘水煤田晚二叠世煤中微量元素分布特征、富集规律及洁净潜势:六盘水煤田晚二叠世煤中微量元素分布特征、富集规律及洁净潜势[M]. 贵阳:贵州科技出版社: 1~127.

代世峰, 刘池洋, 赵蕾, 刘晶晶, 王西勃, 任德贻. 2022. 煤系中战略性金属矿产资源:意义和挑战[J/OL]. 煤炭学报, 47(5): 1743~1749. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0011.

代世峰, 任德贻, 邵龙义, 赵明君. 2003. 黔西晚二叠世煤地球化学性质变异及特殊组构的火山灰成因. 地球化学, 32(3): 239~247.

代世峰, 赵蕾, 魏强, 宋晓林, 王文峰, 刘晶晶, 段飘飘. 2020. 中国煤系中关键金属资源:富集类型与分布. 科学通报, 65(33): 3715~3729.

杜美霞, 庄新国. 2006. 华南地区晚二叠和晚三叠世煤中稀土元素特征研究. 中国煤田地质, 18(2): 5.

段飘飘. 2017. 西南地区高硫煤有害元素地球化学特征及其洗选分配规律[D]. 导师:王文峰. 徐州:中国矿业大学博士学位论文: 1~173.

解习农, 程守田. 1992. 贵州织纳煤田晚二叠世海进海退旋回及煤聚积. 煤田地质与勘探, (5): 1~6.

李大华, 唐跃刚. 2008. 中国西南地区煤中微量元素的分布和富集成因[M]. 北京:地质出版社: 1~110.

李大华, 唐跃刚, 陈坤, 刘东, 程方平, 邓涛. 2005. 贵州晴隆矿区 K6 煤层的矿物学特征与地质成因. 煤炭学报, 30(1): 49~52.

刘晶晶, 韩秋婵, 赵书茂, 贾荣坤. 2022. 贵州西部晚二叠世煤中关键金属异常富集的物质来源[J/OL]. 煤炭学报, 47(5): 1782~1794. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0178

刘玲. 2009. 黔西县晚二叠世主采煤层煤的地球化学特征初步研究[D], 导师:杨瑞东. 贵阳:贵州大学硕士学位论文:1~85.

刘宁宁, 胡滨, 吴财芳, 房孝杰, 蒋秀明, 胡新宇. 2021. 贵州织金县以那矿区龙潭组煤中元素的地球化学特征. 科学技术与工程, 21(27): 11499~11505.

陆青锋, 吴士豪, 秦身钧. 2017. 贵州盘县矿区煤中伴生元素的地

球化学特征. 煤炭科学技术, 45(10): 7.

陆青锋. 2018. 贵州月亮田和松河煤矿晚二叠世煤的地球化学特征[D][OL]. 导师: 秦身钧. 邯郸:河北工程大学博士学位论文: 1~75. DOI: 10.27104/d.cnki.ghbjy.2018.000007.

聂爱国, 谢宏. 2004. 峨眉山玄武岩浆与贵州高碑煤成因研究. 煤田地质与勘探, (1): 8~10.

秦身钧, 高康, 王金喜, 李彦恒, 陆青锋. 2016. 黔西南盘县火烧铺和金佳矿区晚二叠世煤中伴生元素的地球化学特征. 煤炭学报, (6): 10.

任德贻, 赵峰华, 代世峰. 2006. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1~508.

邵厥年, 陶维屏. 2010. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社: 1~465.

沈明联, 杨瑞东, 朱亚光, 曹正端. 2016. 贵州西部煤矸石中微量元素成矿潜力及富集影响因素分析. 煤炭工程, 48(9): 39~42.

宋杨. 2020. 贵州普安某高硫煤脱硫降灰试验研究[D], 导师: 程伟. 贵阳: 贵州大学硕士学位论文: 1~75.

孙玉壮, 赵存良, 李彦恒 & 王金喜. 2014. 煤中某些伴生金属元素的综合利用指标探讨. 煤炭学报, 39: 744~748.

陶振鹏, 杨瑞东, 程伟, 陈军, 郑禄林. 2015. 贵州贞丰龙头山煤矿晚三叠世煤的元素地球化学特征及富集成因分析. 中国煤炭, 41(4): 45~50.

陶振鹏, 杨瑞东, 程伟, 罗睿. 2017. 贵州普安—晴隆矿区晚二叠世煤及煤灰中伴生元素的富集特征. 煤田地质与勘探, 45(4): 44~50.

王佩佩. 2017. 滇东黔西晚二叠世煤中矿物及微量元素富集分异机理[D], 导师:代世峰. 北京:中国矿业大学(北京)博士学位论文: 1~179.

王强. 2007. 毕节地区晚二叠世煤层地球化学与成煤环境研究[D]. 导师: 杨瑞东. 贵阳: 贵州大学硕士学位论文: 1~79.

王冉, 桑树勋, 王文峰, 易同生, 赵霞. 2013. 黔西南晚二叠世煤中 Au 的异常含量及富集机理. 煤炭学报, 38(11): 2017~2022.

王冉. 2011. 黔西地区煤中金赋存分布与富集地球化学机理研究[D], 导师: 桑树勋. 徐州: 中国矿业大学博士学位论文: 1~152.

魏晓飞, 张国平, 李玲, 项萌, 蔡永兵. 2012. 黔西南煤燃烧产物微量元素分布特征及富集规律研究. 环境科学, 33(5): 1457~1462.

吴艳艳, 秦勇, 易同生, 夏筱红. 2008. 凯里高硫煤中某些微量元素的富集及成因分析. 地球化学, 37(6): 615~622. DOI: 10.19700/j.0379-1726.2008.06.012.

吴艳艳, 秦勇, 易同生. 2010. 贵州凯里梁山组高硫煤中稀土元素的富集及其地质成因. 地质学报, 84(2): 280~285.

徐彬彬, 何明德. 2003. 贵州煤田地质[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社: 1~283.

杨建业. 2006. 贵州普安矿区晚二叠世煤中微量元素的质量分数和赋存状态. 燃料化学学报, (2): 129~135

杨林健, 聂坤. 2020. 贵州正安春雷煤矿煤的地球化学特征分析. 西部探矿工程, 32(10): 173~176+180.

杨林健. 2020. 贵州务川玉带煤矿煤中微量元素垂向分布特征分析. 冶金与材料, 40(3): 28~29.

杨瑞东, 程伟, 高军波, 陈军, 陶振鹏, 魏怀瑞, 沈明联, 李士彬. 2017. 黔西南煤层中铋、铀、钼和锂元素富集与潜在资源评价. 贵州地质, 34(2): 77~81+96.

杨瑞东, 郑禄林, 程伟, 高军波, 陈军, 孙百川, 张衍. 2021. 黔北桐梓—金沙一带发现晚二叠世煤富集稀土、锂金属元素. 地质论评, 67(5): 1543~1544.

杨瑞东. 1989. 贵州晚二叠世岩相古地理与聚煤环境研究. 导师:

- 付锐. 贵阳: 贵州工学院硕士学位论文; 1~60.
- 叶春, 刘志臣, 李隆富. 贵州省仁怀市吴家寨地区晚二叠纪煤系地层稀土地球化学特征浅析. 2017. 贵阳学院学报(自然科学版), 12(3): 102~105.
- 袁利. 2014. 黔西南高硫煤的地质成因——黄铁矿与硫同位素分析 [D]. 导师: 王文峰. 徐州: 中国矿业大学硕士学位论文; 1~131.
- 曾荣树, 赵杰辉, 庄新国. 1998. 贵州六盘水地区水城矿区晚二叠世煤的煤质特征及其控制因素. 岩石学报, 14(4): 144~153.
- 张江义, 帅琴, 胡圣虹, 王肖戈, 成金华. 2010. 贵州西南煤区数个煤样的稀土元素地球化学特征. 稀土, 31(4): 81~84.
- 张文斌, 何碧, 陶刚, 赵飞, 王宁祖, 杨珍, 张志玺, 孙平原. 2020. 黔北新仁地区上二叠统龙潭组煤质地球化学特征及聚煤规律. 西北地质, 53(4): 51~65.
- 赵志根, 唐修义. 2002. 中国煤中的稀土元素. 中国煤田地质, (S1): 71~75.
- 周义平. 1999. 中国西南龙潭早期碱性火山灰蚀变的 TONSTEINS. 煤田地质与勘探, (4): 6~10.
- 庄新国, 杨生科, 曾荣树, 徐文东. 1999. 中国几个主要煤产地煤中微量元素特征. 地质科技情报, (3): 63~66.
- Bouska V, Pesek J, Sykorova I. 2000. Probable modes of occurrence of chemical elements in coal. Acta Montana, (117): 53~90.
- Cao Zhide. 2007 &. Geochemical characteristics of lanthanide in the 9th and 16th coal seams in the Huaqiu exploration area in northern Guizhou coalfield. Acta Mineralogica Sinica, 27(3): 6.
- Cheng Chen, Song Yang, Zang Jinkun, Cheng Wei. 2021&. The Occurrence Modes and Stepwise Chemical Extraction of Lithium in the NO. 20 Coal in Pu, an Mining Area, Guizhou Province. Coal Geology & Exploration; 1~10. [2022-10-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1155.P.20211216.1649.002.html>
- Cheng Wei, Yang Ruidong, Zhang Qin, Luo Baojiang, Jia Yujuan. 2018. Washability and Distribution Behaviors of Trace Elements of a High-Sulfur Coal, SW Guizhou, China. Minerals, 8(2): 9.
- Cheng Wei, Zhang Qin, Yang Ruidong, Cui Yuichao, Gao Junbo. 2013&. Distribution characteristics, occurrence modes and controlling factors of trace elements in Late Permian coal from Bijie City, Guizhou Province. Journal of China Coal Society, 38(1): 103~113.
- Cheng Wei, Zhang Qin, Yang Ruidong. 2015 #. Distribution Characteristics, Enrichment Genesis and Cleaning Potentials of Trace Elements in Late Permian Coal from Liupanshui Coalfield, SW China. Guiyang: Guizhou science and Technology Press; 1~127.
- Dai Shifeng, Zhou Yiping, Zhang Mingquan, Wang Xibo, Wang Jumin, Song Xiaolin, Jiang Yaofa, Luo Yangbing, Song Zhentao, Yang Zong, Ren Deyi. 2010. 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. International Journal of Coal Geology, 83: 55~63.
- Dai Shifeng, Chekryzhov I Y, Seredin V V, Nechaev V P, Graham I T, Hower J C, Ward C R, Ren Deyi, Wang Xibo. 2016. Metalliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): a review of geodynamic controls and styles of mineralization. Gondwana Res. 29: 60~82.
- Dai Shifeng, Ward C R, Graham I T, French D, Hower J C, Zhao Lei, Wang Xibo. 2017. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: A review of their nature and significance. Earth-Science Reviews, 175: 44~74.
- Dai Shifeng, Finkelman R B. 2018. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. International Journal of Coal Geology, 186: 155~164.
- Dai Shifeng, Li Dahua, Ren Deyi, Tang Yuegang, Shao Longyi, Song Huibo. 2004. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid. Applied Geochemistry, 19(8): 1315~1330.
- Dai Shifeng, Li Dan, Chou Chenling, Zhao lei, Zhang Yong, Ren Deyi, Ma Yuwen, Sun Yingying. 2008. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China. International Journal of Coal Geology, 74(3~4): 185~202.
- Dai Shifeng, Liu Chiyang, Zhao Lei, Liu Jingling, Wang Xibo, Ren Deyi. 2022&. Strategic metal resources in coal-bearing strata: Significance and challenges. Journal of China Coal Society, 47(5): 1743~1749. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0011.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Chou Chenlin, Finkelman R B, Seredin V V, Zhou Yiping. 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. International Journal of Coal Geology, 94: 3~21.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Hou Xiaoqiang, Shao Longyi. 2003. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin. International Journal of Coal Geology, 55(2/4): 117~138.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Shao Longyi, Zhao Mingjun. 2003&. Variation of coal geochemistry and special textures of Late Permian coals in the western Guizhou Province and their volcanic origin. Geochimica, 32(3): 239~247.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Tang Yuegang, Yue Mei, Hao Liming. 2005. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. International Journal of Coal Geology, 61(1): 119~137.
- Dai Shifeng, Wang Peipei, Ward C R, Tang Yuegang, Song Xiaolin, Jiang Jianhua, Hower J C, Li Tian, Seredin V V, Wagner N J, Jiang Yaofa, Wang Xibo, Liu Jingjing. 2015. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N₂—CO₂-mixed hydrothermal solutions. International Journal of Coal Geology, 152: 19~46.
- Dai Shifeng, Zeng Rongshu, Sun Yuzhuang. 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. International Journal of Coal Geology, 66(3): 217~226.
- Dai Shifeng, Zhao Lei, Wei Qiang, Song Xiaolin, Wang Wenfeng, Liu Jingjing, Duan Piaopiao. 2020&. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution. Chinese Science Bulletin, 65(33): 3715~3729.
- Du Fangpeng, Qiao Junwei, Zhao Xiaochen, Tan Furong, Li Congcong, Luo Zheng. 2021. Enrichment of V in Late Permian coals in Gemudi Mine, Western Guizhou, SW China. Journal of Geochemical Exploration, 221: 106701.
- Du Meixia, Zhuang Xinguo. 2006&. Analysis on the Characters of Rare-Earth Element in the Late Permian Coal from South China. Coal Geology of China, 18(2): 5.
- Duan Piaopiao. 2017&. Geochemistry of Toxic Elements in High-sulfur Coal from Southwest China and Their Partitioning during Coal

- Preparation. Supervisor: Wang Wenfeng. Xuzhou: China University of Mining and Technology Doctoral Dissertation; 1~173.
- Duan Piaopiao, Wang Wenfeng, Sang Shuxun, Qian Fuchang, Shao Pei, Zhao Xin. 2018. Partitioning of hazardous elements during preparation of high uranium coal from Rongyang, Guizhou, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 185: 81~92.
- Feng Xinbin, Hong Bing, Ni Janyu, Hong Yetang. 2000. Mobility of some potentially toxic trace elements in the coal of Guizhou, China. *Environmental Geology*, 39(3): 372~377.
- Jiang Yaofa, Qian Handong, Zhou Guoqing. 2016. Mineralogy and geochemistry of different morphological pyrite in Late Permian coals, South China. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(11): 590.
- Ketris M P, Yudovich, Y E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes; World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(2): 135~148.
- Li Baoqing, Zhuang Xinguo, Li Jing, Querol X, Font O, Moreno N. 2017. Enrichment and distribution of elements in the Late Permian coals from the Zhina Coalfield, Guizhou Province, Southwest China. *International Journal of Coal Geology*, 171: 111~129.
- Li Baoqing, Zhuang Xinguo, Li Jing, Querol X, Font O, Moreno N. 2016. Geological controls on mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Liulong Mine of the Liuzhi Coalfield, Guizhou Province, Southwest China. *International Journal of Coal Geology*, 154: 1~15.
- Li Baoqing, Zhuang Xinguo, Querol X, Moreno N, Cordobab P, Shangguan Yunfei, Yang Linjiang, Li Jing, Zhang Feng. 2020. Geological controls on the distribution of REY—Zr (Hf)—Nb (Ta) enrichment horizons in late Permian coals from the Qiangdongbei Coalfield, Guizhou Province, SW China. *International Journal of Coal Geology*, 231:103604.
- Li Baoqing, Zhuang Xinguo, Querol X, Moreno N, Yang Linjiang, Shangguan Yunfei, Li Jing. 2019. Mineralogy and Geochemistry of Late Permian Coals within the Tongzi Coalfield in Guizhou Province, Southwest China. *Minerals*, 10(1): 44.
- Li Dahua, Tang Yuegang, Chen Kun, Liu Dong, Cheng Fangping, Zheng tao. 2005&. Mineralogy and its geological origin of the K6 coal seam from the Qinglong coalfield, Guizhou Province. *Journal of coal*, 30(1):49~52
- Li Dahua, Tang Yuegang. 2008&. Distribution and Enrichment Genesis of Trace Elements in Coal in Southwest China. Beijing: Geological Publishing House; 1~110.
- Liu Jingjing, Dai Shifeng, Song Hongjian, Nechaev V P, David F, Spiro B F, Graham I T, Hower J C, Shao Longyi, Zhao Jingtiao. 2021. Geological factors controlling variations in the mineralogical and elemental compositions of Late Permian coals from the Zhijin—Nayong Coalfield, western Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology*, 247: 103855.
- Liu Jingjing, Nechaev V P, Dai Shifeng, Song Hongjian, Nechaeva E V, Jiang Yaofa, Graham I T, French D, Yang Pan, Hower J C. 2020. Evidence for multiple sources for inorganic components in the Tucheng coal deposit, western Guizhou, China and the lack of critical-elements. *International Journal of Coal Geology*, 223: 103468.
- Liu Jingjing, Song Hongjian, Dai Shifeng, Nechaev V P, Graham I T, French D, Nechaeva E V. 2019. Mineralization of REE—Y—Nb—Ta—Zr—Hf in Wuchiapingian coals from the Liupanshui Coalfield, Guizhou, southwestern China: Geochemical evidence for terrigenous input. *Ore Geology Reviews*, 115: 103190.
- Liu Jingjing, Han Qiuchan, Zhao Shumao, Jia Rongkun. 2022&. The sources of abnormally enriched critical metals in the Late Permian coals of Western Guizhou Province. *Journal of China coal society*, 47(05): 1782~1794. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0178
- Liu Ling. 2009&. Preliminary Study on Geochemical Behavior of the Main Movable Coal of the Late Permian in Qianxi County. Tutor: Yang Ruidong. Guiyang: Master's Thesis of Guizhou University; 1~85.
- Liu Ningning, Hu Bin, Wu Caifang, Fang Xiaojie, Jiang Xiuming, Hu Xinyu. 2021&. Geochemical Characteristics of Elements in Coal of Longtan Formation in Yina Mining Area, Zhijin County, Guizhou Province. *Science Technology and Engineering*, 21(27): 11499~11505.
- Long Jie, Zhang Shixi, Luo Kunli. 2019. Discovery of anomalous molybdenum enrichment in lower Carboniferous coal and its availability and origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 200: 104~111.
- Lu Qinfeng, Wu Shihao, Qin Shenjun, Bao penghui, Gao Kang. 2017&. Geochemical features of associated elements in coal from Panxian Minefield of Guizhou. *Coal Science and Technology*, 45(10): 7.
- Lu Qinfeng. 2018&. The Geochemical Characteristics of the Late Permian Coal in Yueliangtian and Songhe Mines, Guizhou. Supervisor: Qin Shengjun. Handan: Doctoral Dissertation of Hebei University of Engineering; 1~75. DOI: 10.27104/d.cnki.gghbjy.2018.000007.
- Nie Aiguo, Chen Song. 2011&. A study between Emeimantle plume activity and environment forming coal of Permian in western Guizhou Province. *Journal of Guizhou University (NATURAL SCIENCE EDITION)*, 28(1): 39~43.
- Nie Aiguo, Xie Hong. 2004&. Research on origin between Emei Mountain Basalt Magma and high-As coal in Guizhou. *Coal Geology & Exploration*, (1): 8~10.
- Qin Shenjun, Gao Kang, Wang Jinxi, Li Yanheng, Lu Qinfeng. 2016&. Geochemistry of the associated elements in the Late Permian Coal from the Huoshapou and Jinjia Mines, Southwestern Guizhou. *Journal of China Coal Society*, (6): 10.
- Qin Shenjun, Zhao Cunliang, Zhang Yong, Li Yanheng. 2015. Review of coal as a promising source of lithium. *International Journal of Oil Gas & Coal Technology*, 9(2): 215~229.
- Ren Deyi, Zhao Fenghua, Dai Shifeng. 2006&. Trace element geochemistry of coal. Beijing: Science Press, 1~508.
- Seredin V V, Dai Shifeng, Sun Yuzhuang, Chekryzhov I Y. 2013. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy—efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 31: 1~11.
- Seredin V V, Dai Shifeng. 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*. 94: 67~93.
- Shao Juenian, Tao Weipin. 2010&. Handbook on Industry Requirements for Mineral Resources. Beijing: Geological Publishing House; 1~465.
- Shen Minglian, Yang Ruidong, Zhu Yaguang, Cao Zhengduan. 2016&. Evaluation on comprehensive utilization of trace elements from coal gangue in Western Guizhou. *Coal Engineering*, 48(9): 39~42.
- Shen Minglian, Dai Shifeng, Graham I T, Nechaev V P, French D, Zhao Fenghua, Shao Longyi, Liu Shande, Zuo Jianping, Zhao Jingtiao, Chen Kun, Xie Xuanhao. 2021. Mineralogical and

- geochemical characteristics of altered volcanic ashes (tonsteins and K-bentonites) from the latest Permian coal-bearing strata of western Guizhou Province, southwestern China. *International Journal of Coal Geology*, 237: 103707.
- Song Yang. 2020&. Study on desulfurization and ash reduction of a high sulfur coal in Pu'an of Guizhou Province. Tutor: Cheng Wei. Guiyang: Guizhou University Master's Thesis: 1~75.
- Sun Yuzhuang, Zhao Cunliang, Li Yanheng, Wang Jinxi. 2014&. Minimum mining grade of the selected trace elements in Chinese coal. *Journal of China Coal Society*, 39: 744~748.
- Sun Yuzhuang. 2015. China Geological Survey Proved the Existence of an Extra-large Coal associated Lithium Deposit. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 89(1): 311.
- Tao Zhengpeng, Yang Ruidong, Cheng Wei, Chen Jun, Zheng Lulin. 2015&. Analysis on the element geochemical and enrichment causes of the late Triassic coal in Longtoushan Coal Mine in Zhenfeng county in Guizhou province. *China Coal*, 41(4): 45~50.
- Tao Zhenpeng, Yang Ruidong, Cheng Wei, Luo Rui. 2017&. Enrichment characteristics of associated elements of Late Permian coal and coal ash from Pu'an and Qinglong coal mining area in Guizhou Province. *Coal Geology & Exploration*, 45(4): 44~50.
- Wang Hao, Shao Longyi, Hao Liming, Zhang Pengfei, Glasspool I J, Wheetley J R, Wignall P B, Yi Tongsheng, Zhang Mingquan, Hilton J. 2011, Sedimentology and sequence stratigraphy of the Lopingian (Late Permian) coal measures in southwestern China. *International Journal of Coal Geology*, 85(1): 168~183.
- Wang Peipei. 2017&. Enrichment and Differentiation Mechanism of Minerals and Trace Elements in the Late Permian Coals from Eastern Yunnan and Western Guizhou Province. Tutor: Dai Shifeng. Beijing: Doctoral thesis of China University of Mining and Technology (Beijing): 1~179.
- Wang Qiang, Yang Ruidong, Bao Miao. 2008b. Rare earth elements stratigraphic significance in late Permian coal measure from Bijie City, Guizhou Province, China. *Journal of Rare Elements*, 26(5): 5.
- Wang Qiang, Yang Ruidong. 2008a. Study on REEs as tracers for late permian coal measures in Bijie City, Guizhou Province, China. *Journal of Rare Earths*, 26(1): 121~126.
- Wang Qiang. 2007&. Study on Geochemistry and Coal-forming Environment of Late Permian Coal Seam in Bijie. Guizhou University. Tutor: Yang Ruidong. Guiyang: Guizhou University Master's Thesis: 1~79.
- Wang Ran, Sang Shuxun, Wang Wenfeng, Yi Tongsheng, Zhao Xia. 2013&. Anomalous gold contents and mechanism of the accumulation in Late Permian coals in the Southwestern Area of Guizhou Province. *Journal of China Coal Society*. 38(11): 2017~2022.
- Wang Ran. 2011&. Study on Occurrence and distribution of Au in the Coals and Its Enrichment Mechanism in Western Guizhou Province, China. Tutor: Sang Shuxun. Xuzhou: China University of Mining and Technology Doctoral Dissertation: 1~152
- Wang Wenfeng, Sang Shuxun, Hao Weiduo, Wang Ran, Zhang Jiefang, Duan Piaopiao, Qin Yong, Xu Shaocun. 2015. A cut-off grade for gold and gallium in coal. *Fuel*, 147: 62~66.
- Wei Xiaofei, Zhang Guoping, Li Ling, Xiang Meng, Cai Yongbing. 2012&. Distribution and Enrichment of Trace Elements in Coal Combustion Products from Southwestern Guizhou. *Chinese Journal of Environmental Science*. 33(5): 1457~1462.
- Wu Yanyan, Qin Yong, Yi Tongsheng, Xia Xiaohong. 2008&. Enrichment and geochemical origin of some trace elements in high-sulfur coal from Kaili, eastern Guizhou Province. *Geochimica*, 37(6): 615~622.
- Wu Yanyan, Qin Yong, Yi Tongsheng. 2010&. Enrichment of Rare Earth Elements in High Sulfur Coal of Liangshan Formation from Kaili, Guizhou, China and Geological Origin. *Acta Geologica Sinica*, 84(2): 280~285.
- Xie Panpan, Zhang Siyu, Wang Zhen, Wang Lei, Xu Yaguang, 2017. Geochemical characteristics of the Late Permian coals from the Yueliangtian Coalfield, western Guizhou, southwestern China. *Arabian Journal of Geosciences*. 10(5): 98.
- Xie Xinong, Cheng Shoutian. 1992&. Transgressive—regressive cycles and coal accumulation of upper Permian, zhina coalfield in Guizhou. *Coal Geology & Exploration*, (5): 1~6.
- Xiong Menghui, Qin Yong, Yi Tongsheng. 2006. Sedimentary Patterns and Structural Controls of Late Permian Coal-Bearing Strata in Guizhou, China. *Journal of China University of Mining & Technology*, 35(6): 778~782.
- Xu Binbin, He Mingde. 2003&. Guizhou Coal Geology. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press: 1~283.
- Yang Jianye. 2006&. Contents and occurrence modes of trace elements in the Late Permian coals from Puan Coalfield, Guizhou Province. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, (2): 129~135.
- Yang Jianye. 2006. Concentrations and modes of occurrence of trace elements in the Late Permian coals from the Puan Coalfield, southwestern Guizhou, China. *Environmental Geochemistry & Health*, 28(6): 567~576.
- Yang Linjian, Nie Kun. 2020&. A Comparative Study on In-Situ Excavation Scheme of Loushan Tunnel. *West-China Exploration Engineering*, 32(10), 173~176+180.
- Yang Linjian. 2020&. Analysis of vertical distribution characteristics of trace elements in Yudai coal mine, Wuchuan of Guizhou. *Metallurgy and Materials*, 40(3): 28~29.
- Yang Ruidong, Cheng Wei, Gao Junbo, Chen Jun, Tao Zhengpeng, Wei Huairui, Sheng Minglian, Li Shibing. 2017&. Zircon U-Pb Dating and Its significance of Intermediate Intrusive Rocks Within the Basic Sill in Luodian Nephrite Deposit, Guizhou province. *Guizhou Geology*, 34(2): 77~81+96.
- Yang Ruidong, Liu Ling, Wei Huairui, Cheng Wei. 2011. Geochemical characteristics of Guizhou Permian coal measure strata and analysis of the control factors. *Journal of Coal Science and Engineering (China)*, 17(1): 55~68.
- Yang Ruidong, Zheng Lulin, Cheng Wei, Gao Junbo, Chen Jun, Sun Baichuan, Zhang Yan. 2021&. Rare earth and lithium elements enrichment found in Late Permian coals in Tongzi—Jinsha area, Northern Guizhou Province. *Geological Review*, 67(5): 1543~1544.
- Yang Ruidong. 1989&. Late Permian lithofacies palaeogeography and coal accumulation environment in Guizhou. Tutor: Fu Kun. Guiyang: Master's thesis of Guizhou Institute of Technology: 1~60.
- Ye Chun, Liu Zhichen, Li Longfu. 2017&. Geochemical characteristics of rare earth geochemistry in Late Permian coal measures strata in Wu Jia area, Guizhou, Renhuai. *Journal of Guiyang University (Natural Sciences)*, 12(3), 102~105.
- Yuan Li. 2014&. Geological Genesis of the High Sulfur Coal from Southwestern Guizhou—Analysis of Pyrite and Sulfur Isotope. Tutor: Wang Wenfeng. Xuzhou: China University of Mining and

Technology Master's Thesis: 1~131.

Zeng Rongshu, Zhao Jiehui, Zhuang Xinguo. 1998&. Quality of Late Permian Coal and Its Controlling Factors in Shuicheng Mining District of Liupanshui Area, Guizhou. *Acta Petrologica Sinica*, 14 (4): 144~153.

Zhang Jiangyi, Shuai Qin, Hu Shenhong, Wang, Xiaoge, Cheng Jinhua, 2010&. Geochemistry of Rare Earth Elements of Several Coal Samples in Southwestern Guizhou. *Chinese Rare Earths*, 31(4): 81~84.

Zhang Junying, Ren Deyi, Zhu Yanming, Chou Chenlin. 2004. Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in southwestern Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology*, 57(1): 49~61.

Zhang Wenbin, He Bi, Tao Gang, Zhao Fei, Wang Ningzu, Yang Zhen, Zhang Zhixi, Sun Pinyuan. 2020&. Geochemical Characteristics and Accumulation Rules of Coal in the Upper Permian Longtan Formation of Xinren Area, North Guizhou. *Northwestern Geology*, 53(4): 51~65.

Zhou Yiping. 1999&. The synsedimentary alkalinity-volcanic ash derived tonsteins of early longtan age in south-western china. *Coal Geology & Exploration*, (4): 6~10.

Zhuang Xinguo, Querol X, Zeng Rongshu, Xu Wendong, Alastuey A, Lopez S, Plana F, 2000. Mineralogy and geochemistry of coal from the Liupanshui mining district, Guizhou, south China. *International Journal of Coal Geology*, 45(1): 21~37.

Zhuang Xinguo, Yang Shengke, Zeng Rongshu, Xu Wendong. 1999&. Characteristics of Trace Elements in Coals from Several Main Coal Districts in China. *Bulletin of Geological Science and Technology*, (3): 63~66.

A review on the abnormal enrichment of some metals in coals from Guizhou

ZHANGYan¹⁾, CHENG Wei^{2,3,4)}, YANG Ruidong¹⁾,
YANG Bo^{2,3,4)}, LÜ Fang¹⁾, LUO Chaokun¹⁾, XU Yiyuan¹⁾

- 1) *College of Resources and Environmental Engineering, Guiyang, 550025;*
2) *College of Mining, Guizhou University, Guiyang, 550025;*
3) *National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang, 550025;*
4) *Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang, 550025*

Abstract: Coal seams can enrich a variety of key metal elements under specific geological conditions, and thus form "coal-type key metal deposits" with comprehensive utilization value. With the increasing development of the extraction technology of associated metal elements in coal, it is of great resource significance to study the enrichment and distribution characteristics of metal elements in coal and to identify the target areas or coal seams for elements with economic importance. Based on previous published literatures in the past 20 years and the author's recent test data for coals from Guizhou province of China, this study conducts statistics on geochemical data of 1002 samples from 23 major coal-producing areas in Guizhou, and reveals the overall distribution and enrichment characteristics of some critical elements such as Li, Zr, Hf, Nb, Ta, U and rare earth elements (REY) in Guizhou coal. The research shows that Li, Zr, Nb, REY are relatively rich in Guizhou coal, and the areas with the metallogenic potential of coal-type key metal deposits are the Northern Guizhou coalfield and the Xingyi coalfield. Specifically, the average content of Li in Jinsha, Tongzi, and Pu'an coals converted to ash-based Li₂O content is 1254 μg/g, 1214 μg/g and 724 μg/g, respectively. The average content of Zr in Wuchuan and Zheng'an coals is 4749 μg/g and 4168 μg/g respectively after converting to ash-based ZrO₂ content. The ash-based Nb₂O₅ in Wuchuan coal is as high as 484.4 μg/g, and the ash-based rare earth oxides in Jinsha, Tongzi, Wuchuan and Kaili coals are 2175 μg/g, 2429 μg/g, 2875 μg/g and 2604 μg/g, respectively. These content values described above all exceed the minimum industrial grades for the corresponding deposits or the available levels suggested by the literature. It can be seen that various metal elements in Guizhou coal have relatively high background values, especially in some mining areas of Xingyi coalfield and Qianbei coalfield. Therefore, the author suggests that coal geochemical research and geological exploration of the above two coalfields should be further strengthened to reveal the temporal and spatial distribution and enrichment laws of these trace elements, and provide scientific basis for the prospecting and exploration of coal-type key metal deposits. The enrichment of elements such as Li, U, Nb,

Ta, Zr, Hf and REY abnormally enriched in the late Permian coals of Guizhou is mainly due to the supply of weathering products of the Emeishan basalt, the mixing of syndepositional volcanic ash, and the low temperature heat after the coal-forming period. The effect of fluid action. Among them, the enrichment of REY is not only related to basalt weathering products, but also may be affected by the input of felsic—neutral substances.

Keywords:Guizhou, coal, trace elements, enrichment characteristics, coal-type key metal deposits
Acknowledgements: This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51964009)

First author: ZHANG Yan, male, born in 1996, master degree, research direction: Mineralogy, petrology, ore deposit; Email: yanzhang2022@ 163. com

Corresponding author: CHENG Wei, male, born in 1983, Ph. D. , professor, mainly focuses on clean coal technology and coal geochemistry; Email: wcheng1@ gzu. edu. cn

Manuscript received on: 2022-04-13; Accepted on: 2022-10-09; Network published on: 2022-10-20
Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 10. 045 **Edited by:** ZHANG Yuxu

