移动阅读

魏强,代世峰. 中国煤型锗矿床中的关键金属和有害元素:赋存特征与富集成因[J]. 煤炭学报,2020,45(1):296-303. doi:10.13225/j.cnki.jccs.YG19.1633

WEI Qiang,DAI Shifeng. Critical metals and hazardous elements in the coal-hosted germanium ore deposits of China:Occurrence characteristics and enrichment causes[J]. Journal of China Coal Society,2020,45(1):296-303. doi:10.13225/j.cnki.jccs.YG19.1633

中国煤型锗矿床中的关键金属和有害元素:赋存特征与富集成因

魏 强[1,2],代世峰[1,2]

(1. 中国矿业大学(北京) 煤炭资源与安全开采国家重点实验室,北京 100083; 2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘 要:煤型锗矿床是全球工业用锗的主要来源,其中富集的关键金属和有害元素值得密切关注。论述了我国内蒙古乌兰图嘎和云南临沧煤型锗矿床中富集的关键金属和有害元素的含量、赋存特征和富集成因。乌兰图嘎锗矿床富集的关键金属有 Ge,W 以及贵金属元素 Au,Pt 和 Pd,富集的有害元素包括 Be,F,As,Sb,Cs,Hg 和 Tl。临沧锗矿床富集的关键金属有 Ge,W,Nb 和 U,富集的有害元素包括 Be,As,Sb,Cs 等。锗矿床中富集的 Ge,W 和 U 主要存在于有机质中。乌兰图嘎煤中的有害元素 As,Hg,Sb 和 Tl 主要与黄铁矿有关,还有部分 As 存在于有机质中,Be,F 和 Cs 分别与碳酸盐矿物/黏土矿物、黏土矿物和伊利石有关。临沧煤中的 Nb,As 和 Sb 具有有机-无机的混合亲和性,Be 存在于有机质和硫酸铍矿物中,Cs 的主要载体为伊利石。乌兰图嘎锗矿床中关键金属组合 Ge-W 和有害元素组合 As-Hg-Sb-Tl 的富集是不同的热液流体侵入泥炭或煤层造成的,而临沧锗矿床中富集的元素组合 Ge-W 和 Be-Cs-Nb-U 为含 N_2 的碱性热液和含 CO_2 的火山热液混合后对花岗岩基底强烈淋溶的结果。

关键词:煤型锗矿床;关键金属;有害元素;赋存特征;富集成因

中图分类号:P595 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9993(2020)01-0296-08

Critical metals and hazardous elements in the coal-hosted germanium ore deposits of China:Occurrence characteristics and enrichment causes

WEI Qiang[1,2],DAI Shifeng[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining,China University of Mining and Technology (Beijing),Beijing* 100083,*China*; 2. *College of Geoscience and Surveying Engineering,China University of Mining and Technology (Beijing),Beijing* 100083,*China*)

Abstract:Coal-hosted Ge ore deposits are the primary sources of germanium for industrial use worldwide,and the enriched critical metals and hazardous elements in these deposits warrant a close attention. In this paper,the concentrations,occurrence characteristics,and enrichment causes of the critical metals and hazardous elements in the Wulantuga (Inner Mongolia) and Lincang (Yunnan Province) coal-hosted Ge ore deposits are reviewed. The critical metals Ge and W and precious metals Au,Pt,and Pd are enriched in the Wulantuga deposit,so are the hazardous elements Be,F,As,Sb,Cs,Hg,and Tl. The Lincang deposit is not only enriched in the critical metals Ge,W,Nb,and U but also some hazardous elements,including Be,As,Sb,and Cs. Germanium,W,and U in the coal-hosted Ge deposits exist

收稿日期:2019-11-05 **修回日期**:2019-12-06 **责任编辑**:韩晋平

基金项目:国家自然科学基金资助项目(91962220,41902169,U1810202)

作者简介:魏 强(1988—),男,山西太原人,博士后。E-mail:13811880740@126.com

通讯作者:代世峰(1970—),男,山东日照人,教授,博士生导师。E-mail:daishifeng@gmail.com

predominantly in the organic matter of coal. The hazardous elements As, Hg, Sb, and Tl in the Wulantuga coal are mainly related to pyrite, some As also exists in the organic matter, and Be, F, and Cs are associated with carbonate minerals/clay minerals, clay minerals, and illite, respectively. In the Lincang coal, Nb, As, and Sb have a mixed organic-inorganic affinity, Be exists in the organic matter and beryllium sulfate, and illite is the major carrier of Cs. The elevated concentrations of Ge-W and As-Hg-Sb-Tl assemblages in the Wulantuga deposit are derived from different hydrothermal fluids circulating through the peat and/or coal, and the enriched assemblages of Ge-W and Be-Cs-Nb-U in the Lincang deposit are attributed to the intense leaching of the batholith granite by a mixture of alkaline N_2-bearing and volcanogenic CO_2-bearing hydrothermal solutions.

Key words: coal-hosted Ge ore deposit; critical metals; hazardous elements; occurrence characteristics; enrichment causes

煤是一种具有还原障和吸附障性能的有机岩和沉积矿产,其资源量和产量巨大,分布面积广阔,虽然在正常沉积条件下并不富集关键金属矿产,但是在特定的地质条件下,可以富集锂、铝、钪、钛、钒、镓、锗、锆、铌、铪、钽、铀、稀土元素(包括镧系元素和钇)、贵金属元素等关键金属,并且这些元素可达到可资利用的程度和规模,形成煤型关键金属矿床。煤型关键金属矿床是指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开采利用的煤层、夹矸或煤层的围岩,亦称之为与煤共(伴)生关键金属矿床[1]。国内外已经发现了一些煤型关键金属矿床,包括煤型锗矿床、煤型铀矿床、煤型稀土矿床、煤型镓铝矿床、煤型铌-锆-稀土-镓多金属矿床、煤型钒矿床等[2-20]。例如,在哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦和我国新疆伊犁、吐哈等侏罗纪含煤盆地中,都发现了煤层顶板砂岩层及部分煤层中大型的煤型铀矿床,有的已形成生产能力[9,21-22];在我国云南临沧、内蒙古乌兰图嘎和伊敏,俄罗斯滨海边疆区发现了中、新生代大型或超大型褐煤-锗矿床[2-4,7-9,13,23-24]。近年来,在煤或者燃煤飞灰中又陆续发现了高度富集的镓(铝)、铌、铼、钪、锆、稀土元素及银、金、铂、钯等贵金属元素[25-27]。这些煤型稀有金属矿床将成为强化战略资源储备的重要物质基础和来源。目前,在各种煤型关键金属矿床中,工业化开采最为成功的是煤型锗矿床[22],已成为全球工业用锗的主要来源,其中我国内蒙古乌兰图嘎和云南临沧富锗煤矿床均为世界级的煤型锗矿床,具有重要的理论和经济价值[13,23]。

1　煤型锗矿床的储量与产能

世界上最早的煤型锗矿床是 20 世纪 50 年代末在苏联安格连河谷(现乌兹别克斯坦境内)发现的,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锗矿床[9,21]。在 20 世纪 60 年代,苏联、捷克斯洛伐克、英国和日本从煤中提炼出了工业利用的锗。煤型锗矿床已经成为世界上工业用锗的主要来源[13,22]。目前世界上已进行工业化利用的大型煤型锗矿床包括云南临沧锗矿床、内蒙古乌兰图嘎锗矿床和俄罗斯远东地区的巴甫洛夫锗矿床[13,22-23],这 3 个正在开采的煤型锗矿床的锗储量约 4 000 t[9,22]。其中,巴甫洛夫 Spetzugli 富锗煤矿床锗的保有储量约为 1 000 t[26]。内蒙古乌兰图嘎锗矿床中可以提取的锗高达 1 700 t[28];云南临沧大寨锗矿床的探明储量为 860 t,中寨锗矿床的探明储量为 760 t[2,4,13,29]。另外,位于内蒙古伊敏煤田的五牧场煤型锗矿床是一个潜在的大型锗矿床[13,30]。

分别从乌兰图嘎、临沧和巴甫洛夫 Spetzugli 锗矿床中提取锗的 3 个提炼厂(燃煤电厂)采用了不同的飞灰收集系统,但都将布袋除尘器收集的高锗飞灰作为原材料来生产各种锗化合物和金属锗[26]。乌兰图嘎锗提炼厂的设计产能是每年 100 t,富锗煤经破碎后被投入旋涡熔炼炉燃烧,通过严格控制燃烧条件使绝大部分锗在布袋除尘器收集的飞灰中富集。临沧锗提炼厂锗的年产量为 39.0 ~ 47.6 t,富锗煤在链式炉内燃烧,产生的飞灰经冷凝器降温后由布袋除尘器收集,飞灰收集效率约 99.8%。巴甫洛夫 Spetzugli 提炼厂锗的设计年产量为 21 t,飞灰的收集效率与临沧提炼厂接近。3 个提炼厂的设计和锅炉燃烧条件均不同,其中临沧提炼厂的锅炉温度最高,乌兰图嘎提炼厂的锅炉温度最低。目前,从乌兰图嘎煤型锗矿床的富锗飞灰(锗含量高达 1.5% ~ 3.9%)中已提炼出 99.999 99% 的高纯锗[26]。

2　煤型锗矿床中的关键金属

2.1　煤型锗矿床中富集关键金属的含量

世界低阶煤中锗的含量均值为 2 μg/g[31],云南临沧、内蒙古乌兰图嘎和俄罗斯巴甫洛夫矿床中富锗的褐煤或次烟煤中锗的含量比世界低阶煤中锗的背

景值高出上百倍。内蒙古乌兰图嘎煤中锗的含量为 45 ~ 1 170 μg/g,平均为 273.4 μg/g[13]。云南临沧煤中锗的含量为 12 ~ 2 523 μg/g,大寨和中寨煤型锗矿床中锗的平均含量分别为 847,833 μg/g[2,4,13,29]。云南临沧大寨煤矿 3 个主采煤层中锗的含量为 603 ~ 2 176 μg/g,加权均值为 1 590 μg/g;其含量从下部的 X1 煤层(1 833 μg/g)到中部 Z2 煤层(1 427 μg/g)再到上部 S3 煤层(1 394 μg/g)依次递减[23]。

除了锗以外,乌兰图嘎锗矿床中的 W 也高度富集,其含量为 21.1 ~ 514.0 μg/g,均值为 115 μg/g,相对世界低阶煤的富集系数为 95.8。另外,乌兰图嘎锗矿床还富集贵金属元素 Au(8.71 ~ 64.6 ng/g)、Pt(最小值低于 1.6 ng/g,最大值为 10.2 ng/g)和 Pd(最小值低于 1.0 ng/g,最大值为 6.2 ng/g),相对地壳的富集系数范围分别为从 3.5 至 25.8、从小于 4 至 25.5、从小于 2.5 至 15.5[13]。

临沧锗矿床中还富集关键金属 W,Nb 和 U。与世界低阶煤中均值(1.2 μg/g[31])相比,临沧大寨锗矿床显著富集 W(170 μg/g)。其中,S3 煤层中 W 的含量(259 μg/g)远高于 Z2(159 μg/g)和 X1(143 μg/g)煤层[23]。相对于世界低阶煤中 Nb 的含量(3.3 μg/g[31]),临沧煤富集 Nb(6.61 ~ 76.30 μg/g,均值为 28.2 μg/g),且下部 X1 煤层的 Nb 含量(40.8 μg/g)高于上部 S3 煤层(25.2 μg/g)和中部 Z2 煤层(16.7 μg/g)[23]。临沧锗矿床中 U 的含量均值为 56 μg/g[23],远高于世界低阶煤中均值(2.9 μg/g[31])。

2.2 煤型锗矿床中富集关键金属的赋存特征

2.2.1 乌兰图嘎锗矿床中富集关键金属的赋存特征

DAI 等[13]基于统计结果,认为乌兰图嘎锗矿床中 Ge 的赋存状态与先前 ZHUANG 等和 QI 等的认识[7,32]一致,即 Ge 主要存在于富锗煤的有机质中,尽管 ZHUANG 等曾在乌兰图嘎富锗煤中发现少量的微细粒含锗矿物,但属于次生的氧化产物[7]。W-灰分产率(-0.29)之间的负相关系数和 W-Ge(0.95)之间的高相关系数说明 W 具有有机亲和性。尽管 W-SiO_2(-0.29)之间的相关系数很低,但在热液成因的石英(1.36%)和绿泥石(1.08%)中检测到了较高含量的 W。因此,乌兰图嘎煤中 W 的主要载体为有机质,部分也存在于矿物中[13]。通过分析贵金属元素含量、Ge 含量与灰分产率之间的关系,DAI 等推测乌兰图嘎煤中的贵金属 Pt 主要存在于黄铁矿中,而相当一部分 Pd 和 Au 存在于有机质中[13]。

2.2.2 临沧锗矿床中富集关键金属的赋存特征

DAI 等[23]根据 Ge 含量和灰分产率之间的相关系数(-0.40),认为临沧锗矿床中的 Ge 主要存在于有机质中,与其他关于煤型锗矿床的研究结论[7,9,13,28-29,32]一致。大寨锗矿床各煤层纵向上的 Ge 含量略有变化,但与灰分产率均有明显的负相关性。W 和灰分产率之间的负相关系数(-0.36)亦说明 W 具有有机亲和性[23]。SEREDIN 等根据 W 在富锗煤不同密度片段中的分布也证实 W 主要存在于有机质中[33]。W 在煤层剖面上的整体变化与 Ge 类似[23]。Nb 含量和灰分产率呈微弱的负相关(-0.13),说明 Nb 具有有机-无机的混合亲和性[23]。U 含量和灰分产率之间的相关系数为-0.4,说明 U 主要与煤的有机质结合[23]。

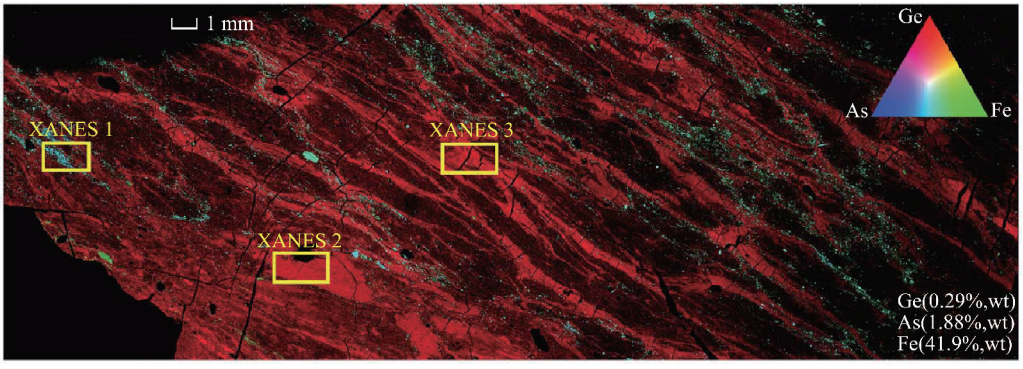
不同于数理统计、密度片段等方法提供的间接证据,ETSCHMANN 等利用 MSXRF(百万像素级同步辐射 X 射线荧光)耦合 XANES 和 EXAFS 的直接方法来研究乌兰图嘎和临沧富锗煤中微量元素的赋存特征,同样发现 Ge 主要存在于有机质中(图 1),并且呈四价氧化态、以一种变形八面体的 Ge-O 配位结构存在;W(Ⅵ)与 Ge(Ⅳ)类似,与富锗煤中的有机配体紧密结合[34]。WEI 和 RIMMER[35]发现乌兰图嘎和临沧富锗煤中的 Ge 等有机亲和微量元素可被 HCl-HF 处理脱除,说明了 Ge 等元素以弱结合的方式存在于有机质中。关于微量元素与显微组分之间的关系,WEI 等[36-37]通过密度梯度离心实验和电子探针原位分析发现,相比惰质组和类脂组,乌兰图嘎和临沧锗矿床中的 Ge 和 W 等微量元素更倾向在腐植组中富集,尤其是致密的腐植体,因为这些组分含有更多有机结合点位;在富锗煤及其低温灰中均未发现锗的矿物(图 2,图 2(b)中背散射图像的比例尺为 100 μm)。为了进一步探究富锗煤中 Ge 的结合点位,WEI 等[38]利用谱学方法(^{13}C-NMR 和 KBr-FTIR)分析了乌兰图嘎和临沧富锗煤中的腐植组在 HCl-HF 处理前后的结构差异,发现 HCl-HF 在脱除 Ge 的同时破坏了煤中的酚羟基结构;通过密度泛函理论(DFT)计算发现,相比其他官能团,酚羟基中的 H 更易解离,从而使 O 得以暴露并与 Ge 结合形成 Ge-O 配位结构。因此,实验分析和理论计算结果均表明酚羟基结构对煤中 Ge 的富集发挥了重要作用。

另外,基于数理统计的有限资料,LI 等认为伊敏煤田五牧场锗矿床中富集的关键金属 Ge(43 μg/g)和 W(9.84 μg/g)与有机质和硫有关[30]。

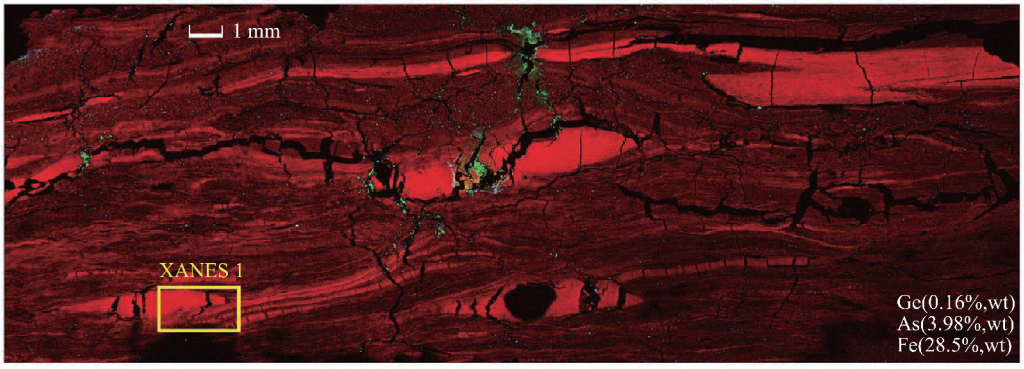
3 煤型锗矿床中的有害元素

3.1 煤型锗矿床中富集有害元素的含量

煤型关键金属矿床在富集关键金属的同时,往往



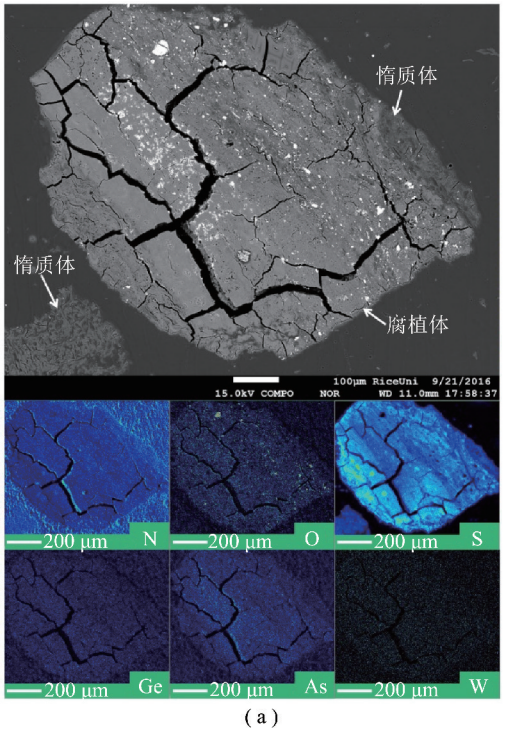
(a)



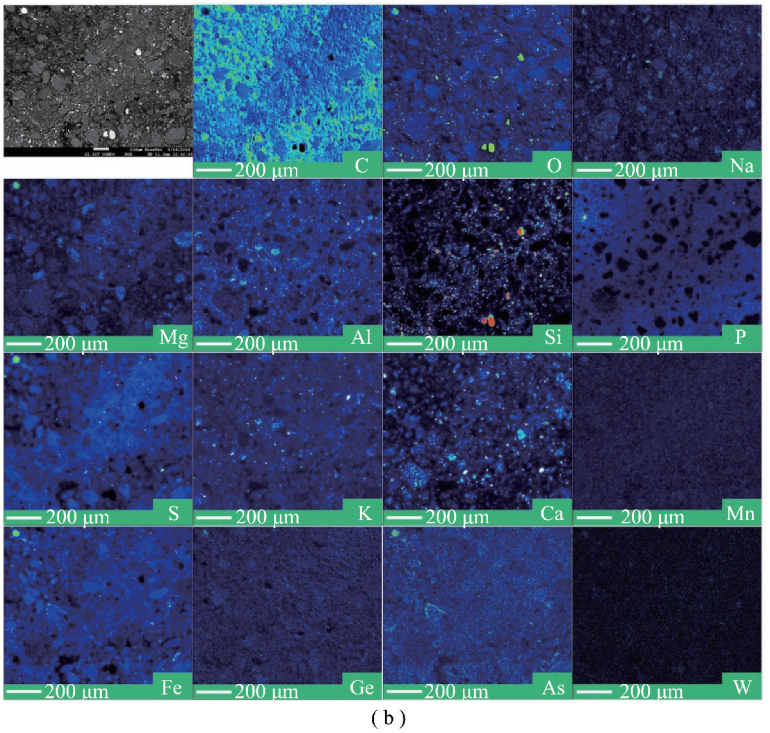
(b)

图 1　临沧(a)和乌兰图嘎(b)锗矿床富锗煤的同步辐射 X 射线荧光(SXRF)扫描图(修改自 ETSCHMANN 等[34])

Fig. 1　Synchrotron X-ray Fluorescence (SXRF) maps of Ge-rich coals from the Lincang (a) and Wulantuga (b) Ge deposits (Modified from ETSCHMANN et al. [34])



(a)



(b)

图 2　乌兰图嘎富锗煤(a)及其低温灰(b)的电子探针元素扫描图(修改自 WEI 等[37])

Fig. 2　EPMA element maps for the Wulantuga Ge-rich coal (a) and its low-temperature ash (b) (Modified from WEI et al. [37])

也能富集甚至高度富集有害微量元素。这些有害微量元素在煤型关键金属矿床开发利用过程中可能会对环境和人体健康造成危害,值得高度关注。

乌兰图嘎锗矿床中富集的有害微量元素包括 Be(14.9 ~ 45.6 μg/g,均值为 25.7 μg/g)、F(158 ~ 1 004 μg/g,均值为 336 μg/g)、As(145 ~ 878 μg/g,均值为 499 μg/g)、Sb(6.0 ~ 692.5 μg/g,均值为 240 μg/g)、Cs(2.67 ~ 23.45 μg/g,均值为 5.29 μg/g)、Hg(0.648 ~ 6.644 μg/g,均值为 3.165 μg/g)和 Tl(0.26 ~ 5.91 μg/g,均值为 3.15 μg/g)[13]。

临沧锗矿床中富集的有害微量元素包括 Be(158 ~ 2 000 μg/g,均值为 343 μg/g)、As(4.56 ~ 1 240 μg/g,均值为 156 μg/g)、Sb(1.63 ~ 604 μg/g,均值为 38.0 μg/g)和 Cs(8.99 ~ 143 μg/g,均值为 25.2 μg/g)。另外,Hg,Tl,Pb 和 Cd 等有害元素轻度富集[23]。

3.2 煤型锗矿床中富集有害元素的赋存特征

3.2.1 乌兰图嘎锗矿床中富集有害元素的赋存特征

(1)铍。Be 与有机亲和微量元素(Ge,As,Mo 和 W)之间的负相关系数以及 Be-灰分产率之间的正相关关系说明 Be 主要以无机形式存在。另外,Be-CaO(0.87)和 Be-MnO(0.74)之间的高相关系数、以及 Be-Al_2O_3(0.36)和 Be-SiO_2(0.36)之间的低相关系数说明 Be 主要与含 Ca 和 Mn 的碳酸盐矿物有关,其次是黏土矿物[13]。

(2)氟。乌兰图嘎煤中 F 的含量与灰分产率的变化一致,与 Ge 含量的变化相反。氟和灰分产率之间的相关系数为 0.81,说明 F 具有无机亲和性。F-Al_2O_3(0.86)、F-SiO_2(0.75)和 F-K_2O(0.82)之间的相关系数均为正值,说明大部分 F 存在于黏土矿物(高岭石和伊利石)中[13]。

(3)铊。乌兰图嘎煤中的 Tl 在煤层剖面下部的含量很低,但在剖面中部和上部其含量急剧增加。乌兰图嘎煤中 Tl-硫铁矿硫(0.58)和 Tl-Fe_2O_3(0.58)之间的高相关系数说明 Tl 主要存在于黄铁矿中[13]。

(4)汞。乌兰图嘎煤中 Hg 的含量沿剖面的变化与 Tl 相似,即在煤层的中部和上部富集。Hg-硫铁矿硫(0.70)和 Hg-Fe(0.58)之间的高相关系数说明 Hg 与 Tl 类似,也主要存在于黄铁矿中[13]。

(5)砷。乌兰图嘎煤中 As-灰分产率(-0.28)之间的负相关系数和 Ge-As(0.61)之间的高相关系数说明一部分 As 与有机质结合。然而,As-硫铁矿硫(0.64)和 As-Fe_2O_3(0.60)之间的高相关系数表明 As 的主要载体还是黄铁矿。SEM-EDS 数据显示黄铁矿中 As 的含量为 2.29% ~ 11.44%,均值为 8.8%[13]。表明砷具有有机和无机双重亲和性。

(6)铯。乌兰图嘎煤中 Cs-灰分产率(0.78)之间的高相关系数表明 Cs 主要存在于矿物中,Cs-K_2O(0.97),Cs-SiO_2(0.72)和 Cs-Al_2O_3(0.75)之间的高相关系数说明 Cs 的主要载体为伊利石[13]。

(7)锑。乌兰图嘎富锗煤中 Sb-全硫含量(0.28)和 Sb-Fe_2O_3(0.32)之间较高的相关系数说明 Sb 可存在于黄铁矿中。Sb-Hg(0.65)、Sb-Tl(0.69)以及 Sb-As(0.32)之间的高相关系数说明 Sb,Tl,As 和 Hg 具有相似来源[13]。

3.2.2 临沧锗矿床中富集有害元素的赋存特征

(1)铍。大寨锗矿床中 Be 的含量和灰分产率之间的相关系数(0.07)说明 Be 具有有机-无机的混合亲和性。根据 Be 含量与各煤层灰分产率的相关系数判断,Be 在 S3 煤层(-0.76)中主要是有机结合的,而在 Z2(0.18)和 X1(0.17)煤层中具有有机-无机的混合亲和性,在 Z2 和 X1 煤层中检测到了硫酸铍矿物($BeSO_4 \cdot 4H_2O$)[23]。

(2)砷。As 含量和灰分产率之间的负相关系数(-0.29)以及 As-硫铁矿硫(0.84)、As-Fe_2O_3(0.78)之间的高相关系数说明,临沧煤中的 As 具有有机-无机(黄铁矿)的混合亲和性[23]。ETSCHMANN 等[34]研究发现乌兰图嘎和临沧锗矿床中的 As 具有多种形态。As 不仅可以在铁的二硫化物矿物中富集,大量 As 还存在于有机质中。硫化物中的 As 可以作为替代 S 的阴离子或替代 Fe 的阳离子而存在;而在有机质中,既有五价砷 As(V),也有三价砷 As(III)。

(3)锑。Sb 和灰分产率之间的相关系数(-0.15)说明其具有有机-无机的混合亲和性[23]。

(4)铯。Cs-灰分产率(0.26)、Cs-K_2O(0.85)和 Cs-Al_2O_3(0.61)之间的正相关系数说明伊利石是临沧煤中 Cs 的主要载体[23]。

As,Hg 和 Tl 与硫铁矿硫之间的高相关系数(分别为 0.84,0.85 和 0.90)说明它们与黄铁矿有关[23]。Pb 和 Cd 可能与闪锌矿等硫化物矿物有关(Pb-Zn 相关系数为 0.61,Cd-Zn 相关系数为 0.95)[23]。

相关性分析结果显示,伊敏煤田五牧场富锗煤中富集的有害元素 As(155 μg/g)和 Hg(0.24 μg/g)可能存在于硫化物或砷化物矿物中(如黄铁矿和含砷的黄铁矿),Pb(22 μg/g)可能存在于铝硅酸盐或氧化物矿物中[30]。

4　煤型锗矿床中关键金属和有害元素的富集成因

乌兰图嘎煤型锗矿床中富集的元素组合为 Ge-W 和 As-Hg-Sb-Tl。Ge 的富集是由于热液对胜利煤田西南部花岗岩的淋滤造成的[7,13,28,39]。Ge 和 W 的共同富集说明非火山成因的碱性(pH 约为 9.4 ~ 9.5)含 N_2 热液在元素富集过程中起到了重要作用[33,40]。富 Ge 和 W 的含 N_2 热液可能源自大气降水,热液反复循环使花岗岩遭受了长期的淋溶作用。Ge 在这些高碱性热液中的含量可达 100 ng/g[41-42]。BERNSTEIN 总结认为 Ge 在碱性热水中最为富集[43],但含 N_2 热液中的气体含量以及 U,Be, As 和 Sb 的含量很低[40,44-48]。除了关键金属 Ge 和 W,乌兰图嘎煤中还富集 As,Hg,Sb 和 Tl 等有害元素[7,12-13,28,32],说明还有其他热液的输入造成 As-Hg-Sb-Tl 富集。根据已有报道,As-Hg-Sb-Tl 的元素组合仅在锗矿床中富集,在胜利煤田其他部位的同一煤层中并不富集[7,13,28]。富含 As-Hg-Sb-Tl 的热液的输入途径可能与富锗热液类似,单独地或者与含 N_2 热液混合后横向运移至泥炭沼泽中[13]。

临沧煤型锗矿床中富集的元素组合为 Ge-W, Be-Cs-Nb-U 和 As-Sb。临沧锗矿床与乌兰图嘎锗矿床中不同的富集元素组合不仅说明热液性质存在差异,也反映了热液对花岗岩的淋滤强度不同。与乌兰图嘎锗矿床类似,临沧锗矿床中也高度富集 Ge 和 W,说明非岩浆成因的碱性含 N_2 热液发挥了一定作用[33,40]。PENTCHEVA 等的研究显示火山流体输入碱性含 N_2 热液可导致混合溶液中的 CO_2 饱和,加剧混合热液与围岩之间的反应[46-47]。相比含 N_2 热液,含 N_2-CO_2 混合热液含有更多气体和卤化物,且 pH 值更低(通常接近中性)。临沧锗矿床煤和围岩中的硫化物、卤化物和碳酸盐矿物等自生矿物以及碳酸盐交代岩的存在,表明含 CO_2 的氯化物-硫化物溶液在褐煤形成期间对矿物的形成发挥了作用[49]。另外,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、煤中稀土元素配分模式等都说明含 N_2-CO_2 热液和花岗岩基底之间曾发生剧烈反应。因此,混合热液不仅高度富集 Ge 和 W,还含有淋滤自花岗岩围岩的其他微量元素,包括 Be,Nb,Cs 和 U,这些元素被释放后迁移至泥炭沼泽[23]。

5　结　　论

(1)我国乌兰图嘎和云南临沧煤型锗矿床均为超大型锗矿床,其中富集的关键金属和有害元素值得密切关注。乌兰图嘎锗矿床中富集的关键金属有 Ge,W 以及贵金属 Au,Pt 和 Pd,富集的有害元素包括 Be,F、As,Sb,Cs,Hg 和 Tl。临沧锗矿床富集的关键金属有 Ge,W、Nb 和 U,富集的有害元素包括 Be,As,Sb,Cs 等。

(2)煤型锗矿床中富集的 Ge,W 和 U 主要存在于煤的有机质中。乌兰图嘎煤中的有害元素 As, Hg,Sb 和 Tl 主要与黄铁矿有关,还有部分 As 存在于有机质中,Be,F 和 Cs 分别与碳酸盐矿物/黏土矿物、黏土矿物和伊利石有关。临沧煤中的 Nb,As 和 Sb 具有有机-无机的混合亲和性,Be 存在于有机质和硫酸铍矿物中,Cs 的主要载体为伊利石。

(3)乌兰图嘎锗矿床中关键金属组合 Ge-W 和有害元素组合 As-Hg-Sb-Tl 的富集是不同的热液流体侵入泥炭或煤层造成的,而临沧锗矿床中富集的元素组合 Ge-W 和 Be-Cs-Nb-U 为含 N_2 的碱性热液和含 CO_2 的火山热液混合后对花岗岩基底强烈淋溶的结果。

参考文献(References):

[1] 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[J]. 煤炭学报,2014,39(8):1707-1715.
DAI Shifeng, REN Deyi, ZHOU Yiping, et al. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1707-1715.

[2] 庄汉平,卢家烂,傅家谟,等. 临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究[J]. 中国科学(D 辑:地球科学),1998,28(S):37-42.
ZHUANG Hanping, LU Jialan, FU Jiamo, et al. Germanium occurrence in Lincang superlarge deposit in Yunnan, China[J]. Science in China(Series D),1998,28(S):37-42.

[3] HU R Z, BI X W, SU W C, et al. Ge rich hydrothermal solution and abnormal enrichment of Ge in coal[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(S): 257-258.

[4] 戚华文,胡瑞忠,苏文超,等. 陆相热水沉积成因硅质岩与超大型锗矿床的成因——以临沧锗矿床为例[J]. 中国科学(D 辑),2003,33(3):236-246.
QI Huawen, HU Ruizhong, SU Wenchao, et al. Continental hydrothermal sedimentary siliceous rock and genesis of superlarge germanium(Ge) deposit hosted in coal: A study from the Lincang Ge deposit, Yunnan, China[J]. Science in China(Series D), 2003, 33(3): 236-246.

[5] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66: 253-270.

[6] 代世峰,任德贻,李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现[J]. 科学通报,2006,51(2):177-185.

DAI Shifeng, REN Deyi, LI Shengsheng. Discovery of the super-large gallium ore deposit in Jungar, Inner Mongolia, North China [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(2): 177-185.

[7] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66: 119-136.

[8] 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[J]. 煤炭学报,2007,32(11):1147-1151.
HUANG Wenhui, SUN Lei, MA Yanying, et al. Distribution and geological feature of the coal-Ge deposit of Shengli coalfield in Inner Mongolia of China[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32(11): 1147-1151.

[9] SEREDIN V V, FINKELMAN R B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76: 253-289.

[10] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 83: 55-63.

[11] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 98: 10-40.

[12] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 3-21.

[13] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 90-91: 72-99.

[14] 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 diaspore, gorceixite, and ammonian illite[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 250-270.

[15] DAI S, ZHANG W, SEREDIN V V, et al. Factors controlling geochemical and mineralogical compositions of coals preserved within marine carbonate successions: A case study from the Heshan Coalfield, southern China[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 109-110: 77-100.

[16] DAI S, ZHANG W, WARD C R, et al. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: Influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 105: 60-84.

[17] 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 [J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 122: 110-128.

[18] 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[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 235-250.

[19] DAI S, XIE P, JIA S, WARD C R, 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[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 80: 1-17.

[20] DAI S, YAN X, WARD C R, et al. Valuable elements in Chinese coals: A review[J]. International Geology Review, 2018, 60: 590-620.

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

[22] SEREDIN V V, DAI S, SUN Y, et al. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies[J]. Applied Geochemistry, 2013, 31: 1-11.

[23] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152: 19-46.

[24] DAI S, FINKELMAN R B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 186: 155-164.

[25] DAI S, ZHAO L, HOWER J C, et al. Petrology, mineralogy, and chemistry of size-fractioned fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China, with emphasis on the distribution of rare earth elements[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 1502-1514.

[26] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121: 79-97.

[27] SEREDIN V V, DAI S. The occurrence of gold in fly ash derived from high-Ge coal[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49: 1-6.

[28] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78: 16-26.

[29] HU R, QI H, ZHOU M, et al. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review[J]. Ore Geology Reviews, 2009, 36: 221-234.

[30] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 125: 10-21.

[31] KETRIS M P, YUDOVICH Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78: 135-148.

[32] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 71: 129-152.

[33] SEREDIN V V, DANILCHEVA YU A, MAGAZINA L O, et al. Ge-bearing coals of the Luzanovka Graben, Pavlovka brown coal deposit, Southern Primorye[J]. Lithology & Mineral Resources, 2006, 41: 280-301.

[34] ETSCHMANN B, LIU W, LI K, et al. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits[J]. Chemical Geology, 2017, 463: 29-49.

[35] 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 178: 39-55.

[36] WEI Q, RIMMER S M, DAI S. Distribution of trace elements in fractions after micronization and density-gradient centrifugation of high-Ge coals from the Wulantuga and Lincang Ge ore deposits in China[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 11818-11837.

[37] 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[J]. Fuel, 2018, 215: 1-12.

[38] WEI Q, CUI C, DAI S. Organic-association of Ge in the coal-hosted ore deposits: An experimental and theoretical approach[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 117: 103291.

[39] QI H, HU R, SU W, et al. Continental hydrothermal sedimentary siliceous rock and genesis of superlarge germanium(Ge) deposit hosted in coal: A study from the Lincang Ge deposit, Yunnan, China[J]. Sciences in China Series D: Earth Sciences, 2004, 47: 973-984.

[40] KRAINOV S R. Geochemistry of rare earth elements in groundwaters[M]. Moscow: Nedra, 1973.

[41] WARDANI El S A. On the geochemistry of germanium[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, 13(1): 5-19.

[42] KRAYNOV S R. Geochemistry of germanium in the thermal carbonate waters (illustrated by examples from the Pamirs and Greater Caucasus)[J]. Geochemistry International, 1967, 4: 309-320.

[43] BERNSTEIN L R. Germanium geochemistry and mineralogy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(11): 2409-2422.

[44] CHUDAEVA V A, CHUDAEV O V, CHELNOKOV A N, et al. Mineral waters of primorye[M]. Dal'nauka: Vladivostok, 1999.

[45] KRAINOV S R, SHVETS V M. Hydrogeochemistry[M]. Moscow: Nedra, 1992.

[46] PENTCHEVA E N, VAN'T DACK L, GIJBELS R. Influence of recent volcanism of the geochemical behaviour of trace elements and gases in deep granitic hydrothermal systems, south Bulgaria[A]. 8th International Symposium, Water Rock Interaction[C]. Balkema, Rotterdam, 1995: 383-387.

[47] PENTCHEVA E N, VAN'T DACK L, VELDEMAN E, et al. Hydrochemical characteristics of geothermal systems in South Bulgaria[M]. Antwerp: University of Antwerp, 1997.

[48] SEREDIN V V. Anomalous trace elements contents in the Spetsugli germanium deposit (Pavlovka brown coal deposit) southern Primorye: Communication 1. Antimony[J]. Lithology & Mineral Resources, 2003, 38: 154-161.

[49] SEREDIN V V. Elemental metals in metalliferous coal-bearing strata[A]. Proceedings ICCS'97[C]. DGMK, Essen, 1997: 405-408.