

煤系中的锂矿产:赋存分布、成矿与资源潜力

赵 蕾,王西勃,代世峰

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘 要:锂作为一种重要的战略性金属矿产,成为近些年来矿产资源勘探领域的热点。锂矿床的类型主要包括卤水型、花岗伟晶岩型和黏土型等。煤和含煤岩系中的战略性金属矿产研究取得了较多的进展,典型的有锗、镓-铝、铀、稀土、铌-锆等煤系共伴生金属矿产类型。煤中锂在过去相当长的时间内未被当作可从煤中开发利用的金属,仅在 2008 年后才得到较多关注和研究。煤中锂含量超过一定品位时,可形成与煤共伴生的锂矿床,属于沉积型锂矿床,但由于锂的原子序数低、赋存状态多样,是煤中赋存状态研究难度较大的元素之一。基于前人的研究,并结合煤系金属矿床特点,提出煤系中共伴生锂矿床的边界品位为 Li_2O 含量为 0.08% (高温灰基)。我国煤系锂资源主要分布在华北的石炭—二叠系地层,少数分布在南方。迄今发现的品位最高的煤系锂矿床主要有山西晋城地区晚石炭世煤层、内蒙古准格尔官板乌素矿晚石炭世煤层以及重庆草堂矿晚三叠世煤层(Li_2O 含量均大于 0.2%,高温灰基),其中锂最重要的载体均为锂绿泥石或含锂的绿泥石。以上 3 个煤系锂矿床中 Li 的异常富集均为热液成因。煤系锂矿床中常还共伴生 Ga 和 REY 等战略性金属,有望实现煤系多种战略性金属矿产资源的协同开发和综合利用。

关键词:煤;锂;战略性金属;赋存状态;粉煤灰;锂绿泥石;金属提取

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2022)05-1750-11

Lithium resources in coal-bearing strata: Occurrence, mineralization, and resource potential

ZHAO Lei, WANG Xibo, DAI Shifeng

(School of Geosciences & Surveying Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: As an important strategic metal resource, lithium has been a hot spot in the exploration field in recent years. Lithium deposits occur primarily in brines, pegmatites, and clays. The research on strategic metal deposits in coal and coal-bearing sequences has also made a lot of progress in recent years. Some coal-hosted metal (such as Ge, Ga, Al, U, REE, Nb, and Zr) deposits have been found. Lithium in coal has not been regarded as an important metal for exploration and utilization for a long time in the past, and it has only received more attention since 2008. When the concentration of lithium in coal exceeds a certain grade, it can form coal-hosted lithium deposits, which are classified as sedimentary lithium deposits. In recent years, several cases of lithium enrichment in coal have been reported. However, lithium has a low atomic number, along with its low concentration in coal, and various modes of occurrence, which makes it one of the most difficult elements to be studied in coal. Based on the authors' previous research and the data published by previous researchers, it is proposed that when the Li_2O content in coal-bearing strata

收稿日期:2022-04-01 修回日期:2021-05-05 责任编辑:张晓宁 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.MJ22.0418

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902601, 2021YFC2902001);国家自然科学基金资助项目(42022015)

作者简介:赵 蕾(1982—),女,江苏淮安人,教授,博士生导师。E-mail:lei.zhao@y7mail.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

引用格式:赵蕾,王西勃,代世峰.煤系中的锂矿产:赋存分布、成矿与资源潜力[J].煤炭学报,2022,47(5):1750-1760.

ZHAO Lei, WANG Xibo, DAI Shifeng. Lithium resources in coal-bearing strata: Occurrence, mineralization, and resource potential[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1750-1760.



移动阅读

ta reaches 0.08% (on high-temperature ash basis), it can be considered that the grade of the coal-hosted lithium deposit in the coal-bearing strata has been reached. The coal-hosted lithium deposits discovered so far in China mainly occur in the Carboniferous-Permian strata of North China, while a small number occur in Southern China. Coals that are mostly enriched in Li (Li_2O in high-temperature ash $\geq 0.2\%$) include the late Carboniferous coal of the Jincheng coalfield, Shanxi Province, the late carboniferous coal from the Guanbanwusu mine in the Jungar coalfield, and the late Triassic coal from the Caotang Mine, Chongqing. The most important carrier of Li in these three deposits are cookeite and/or lithium-bearing chlorite. These three coal-hosted lithium deposits are all caused by hydrothermal fluid activities. Coal-hosted lithium deposits are often associated with strategic metals such as Ga and REE, which are expected to be co-exploited and comprehensively utilized.

Key words: coal; lithium; strategic metals; modes of occurrence; fly ash; cookeite; metal extraction

锂(Li)是一种重要的战略性金属,在现代工业和新能源技术领域占据重要地位。近年来随着电动汽车技术的不断成熟,锂电池已被广泛应用于新能源汽车动力电池,电池行业对Li的需求量持续增长,已成为Li的最大消费领域。锂矿床的类型主要包括卤水型、花岗伟晶岩型和黏土型等^[1-2]。此外,沉积型锂矿床(除黏土型外)还包括产于铝土矿等沉积岩中可作为伴生矿产利用的锂矿床,一般含量不高、赋存状态不清楚或通常没有独立矿物,但由于其资源总量大,其工业开采价值已引起高度重视^[3-4]。

煤和含煤岩系中的战略性金属矿产研究已取得较多进展,典型的种类有锆、铀、稀土、镓-铝、铈-铅等。煤中Li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^[5]于2013年将其列入煤中可开发利用的关键金属。当煤中Li含量超过一定品位时,可形成与煤共伴生的锂矿床,属于沉积型锂矿床。虽然大部分煤系中金属含量相对较低,但在特定的地质条件下,可形成煤系战略性金属矿床,其品位可以与传统战略性金属矿床品位相当,甚至更高。

除了煤中锆矿床外,煤系中大部分战略性金属的赋存状态复杂。同时,由于煤中矿物质具有多源性特征,对于煤中战略性金属来源和形成机理研究仍存在诸多难点,而对煤中战略性金属载体的准确定性和定量化研究是分析其富集成矿机理关于泥炭沉积、煤的成岩作用和后生作用、含煤盆地以及区域地质背景演化等信息;从实际应用角度,元素的赋存状态可影响其在煤炭开采、选煤、煤炭燃烧和利用等过程中的行为,并可能对环境与健康产生不利影响。煤和煤灰中战略性金属的赋存状态,还可为煤或煤灰中金属的提取方案设计提供关键信息。煤中大部分元素均与一种以上的矿物或矿物族关联,其中包括物理关联和化

学关联,但相当一部分元素与矿物的关联性及其关联机制尚不确定^[6]。此外,除了结晶矿物,煤中元素还包括非结晶的类矿物和非矿物的结合形态,如存在于孔隙水中、有机结合态以及紧密的有机结合态^[7]。

由于Li的原子序数低且通常在煤中含量较低,是煤中赋存状态研究难度较大的元素之一。目前,对煤中Li的赋存状态和富集机理认识仍不清晰,且对煤中Li赋存状态的认识一般通过间接研究手段获取。笔者基于近年来的研究工作及文献研究成果,对我国煤中Li的分布规律、赋存特征以及资源潜力等进行综述。

1 煤系锂的分布

世界大部分煤中Li的平均含量(本文提到的含量均指质量分数)为 $12 \mu\text{g/g}$ (其中硬煤中为 $14 \mu\text{g/g}$, 低阶煤中为 $10 \mu\text{g/g}$)^[8], 中国煤中为 $31.8 \mu\text{g/g}$ ^[9], 美国煤中Li的含量为 $16 \mu\text{g/g}$ (算术均值)或 $9.2 \mu\text{g/g}$ (几何均值)^[10], 土耳其143个煤样中Li的平均含量为 $11 \mu\text{g/g}$ ^[11]。

表1为中国不同时代煤中Li的平均含量(灰基均为高温灰(815℃)基准,灰基下的数据是经笔者计算后的结果,表2同)。煤中Li的含量随成煤时代变化显著,成煤时代越老,煤中Li含量相对越高。

从表2可以看出,富锂煤主要分布在华北石炭—二叠纪的含煤地层中,此外,南方晚二叠世和晚三叠世的部分煤中也有Li富集的案例。从已经报道的不同时代煤中Li的数据^[7,9]发现,高阶煤中Li的含量显著高于低煤阶煤(主要是古近纪—新近纪煤)。而在剖面上,即使在同一煤层中,Li的含量变化较大,如沁水盆地晋城矿区15号煤层,Li含量为 $2.09 \sim 524.40 \mu\text{g/g}$ (全煤基准),高温灰基准下 Li_2O 含量为 $0.01\% \sim 0.83\%$ (图1)。

表 1 中国不同时代煤田煤中 Li 的含量

Table 1 Average concentrations of Li in coalfields of different age in China μg/g

年代	晚石炭—早二叠世		晚二叠世		晚三叠世	
	c	a	c	a	c	a
Li 含量	$\frac{17.96 \sim 132.36}{55.12(12)}$	$\frac{423.72 \sim 2\ 199.97}{899.24(12)}$	$\frac{10.51 \sim 97.94}{64.21(13)}$	$\frac{86.24 \sim 1\ 166.15}{501.79(13)}$	$\frac{10.07 \sim 291.46}{27.34(4)}$	$\frac{159.24 \sim 2\ 154.49}{285.82(4)}$

年代	早中侏罗世		早白垩世		古近纪—新近纪	
	c	a	c	a	c	a
Li 含量	$\frac{1.10 \sim 16.42}{12.06(4)}$	$\frac{66.86 \sim 219.28}{162.97(4)}$	$\frac{2.69 \sim 12.37}{5.29(5)}$	$\frac{56.56 \sim 250.40}{71.76(5)}$	$\frac{5.68 \sim 16.33}{8.53(9)}$	$\frac{46.80 \sim 162.99}{89.30(9)}$

注:c 表示全煤基准;a 表示高温灰(815 ℃)基准;n 为参与统计的煤田数量;均值为该煤田中若干个煤矿 Li 含量算术均值,各煤矿参与统计的样品均为煤层中的煤分层样按分层厚度的加权平均值,煤层夹矸和顶底板样品不参与计算;数据格式为 $\frac{\text{最小值} \sim \text{最大值}}{\text{均值}(n)}$ 。

表 2 中国部分富锂煤中 Li 的含量

Table 2 Average concentrations of Li in selected Li-rich coals of China μg/g

煤田	煤矿	煤层	年代	$R_o/\%$	高温灰分 产率/%	Li ^c	Li ₂ O ^a	样品数量	数据来源
鄂尔多斯盆地	准格尔煤田	哈尔乌素	6	C2	0.57	17.66	116.38	1 419	文献[12]
		官板乌素	6	C2	0.56	19.23	174.82	1 957	文献[13]
	乌达煤田	公务素	16	C2	1.12	19.14	107.23	1 206	文献[14]
	河东煤田	柳林	3,4	P1	—	10.08 *	44.90	959	文献[15]
	渭北煤田	东坡	5	C2	1.42	16.21	84.98	1 128	文献[16]
宁武盆地	平朔矿区	安太堡	11	C2	0.73	23.00	102.11	956	文献[17]
		安太堡	11	C2	0.78	21.87	96.14	946	文献[18]
		安太堡	11	C2	—	37.35 *	218.62	1 260	文献[19]
		安家岭	11	C2	—	37.35 *	295.20	1 701	文献[19]
沁水盆地	晋城煤田	王台铺	15	C2	3.97	12.95	132.36	2 200	文献[20–21]
		寺河	3	P1	3.19	11.60	58.79	1 091	本研究
	长治煤田	高河	3	P1	—	15.61	125.84	1 735	文献[22]
		苏村	3	P1	—	12.05	74.09	1 324	文献[22]
	西山煤田(6 个煤矿均值)		8	C2	—	16.28 *	60.98	806	文献[23]
鲁西南煤田鲁西煤矿		3	P1	—	14.11 *	71.91	1 097	14	文献[24]
重庆磨心坡煤矿		K1	P3	1.14	26.51	90.53	735	8	文献[25]
重庆草堂煤矿		K1	T3	2.45	29.12	291.46	2 154	9	文献[26]
湖南辰溪煤田		—	P3	—	14.66 *	79.40	1 166	11	文献[27]
广西扶绥煤田		1	P3	1.49	29.82	97.94	707	10	文献[28]

注: * 表示干燥基灰分产率; R_o 为镜质体平均随机反射率;—表示无数据;Li₂O^a为文献中数据经计算所得;本次以文献[19]中给出的安太堡和安家岭 11 号煤的平均灰分产率 37.35%计算。

2 煤中锂的赋存状态

前人对煤中 Li 的赋存状态研究主要通过间接手段,如数理统计^[13,29–31]、逐级化学提取^[19,22]、密度分级(浮沉实验)^[7]等方法,如 Li 与灰分产率的正相关性通常指示 Li 以矿物相形式赋存。JIU 等^[28]研究鄂

尔多斯盆地南部晚古生代煤发现,其中 Li 与灰分产率、Al、Si 之间存在较高的正相关,认为 Li 主要赋存于黏土矿物中。ZOU 等^[29]根据高岭石与 Li 含量的正相关性,认为高岭石是重庆东沟矿煤中的 Li 主要载体矿物。WANG 等^[22]采用逐级化学提取方法,得出沁水盆地南部长治地区富锂 3 号煤中 Li 的载体矿

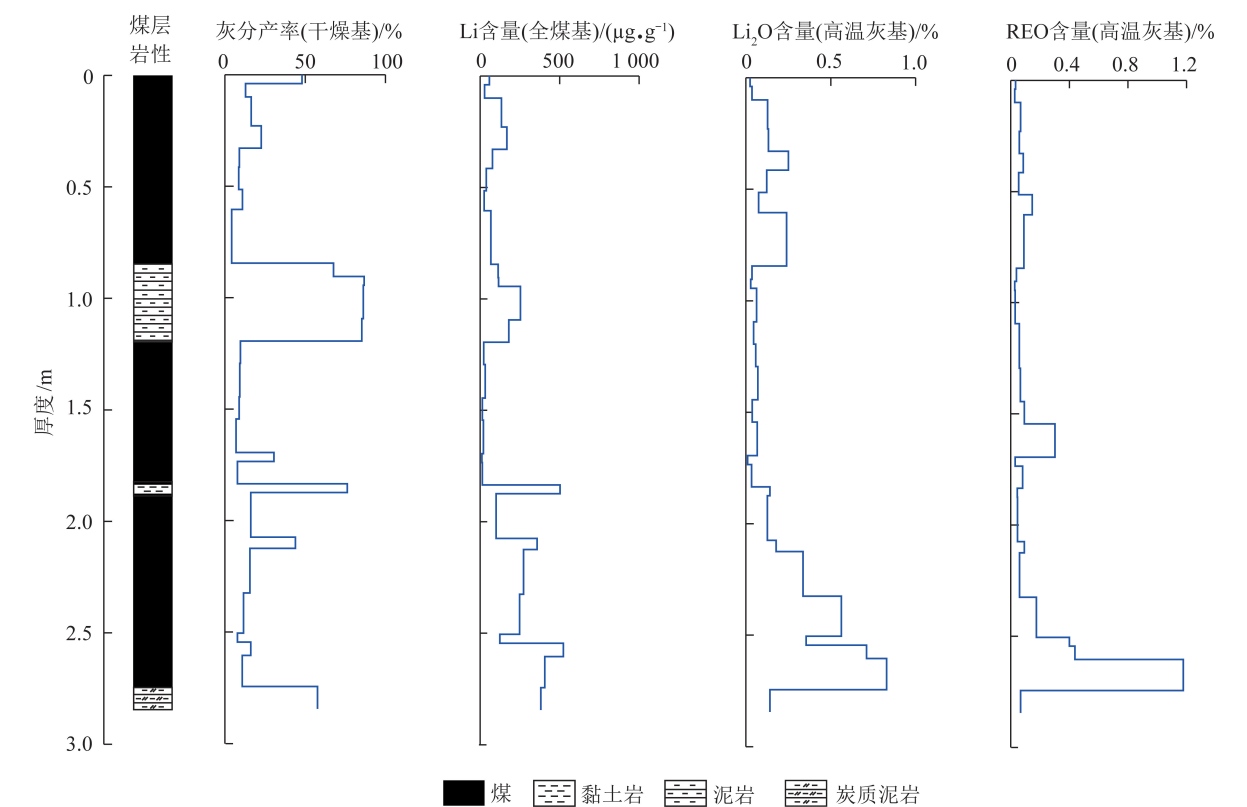


图1 沁水盆地晋城15号煤层剖面上灰分产率、Li、Li₂O以及REO(稀土元素氧化物含量)的分布(数据来自文献[21])

Fig.1 Vertical distribution of ash yield,concentration of Li,Li₂O and REO(REY oxides)in Jincheng No.15 coal seam section, Qinshui Basin (data from Reference [21])

物为黏土矿物。

SUN 等^[17]采用 ToF-SIMS 对安太堡煤进行原位分析,发现 Li 赋存于高岭石中。除了黏土矿物作为 Li 的最主要载体外^[22-32],FINKELMAN 等^[32]认为,大部分煤中 90%的 Li 存在于黏土和云母类矿物中,其余的 Li 与有机质结合,或存在于电气石等不溶于酸的矿物中;但在低煤阶煤中,平均 30%左右的 Li 以有机形式赋存,有机形式存在的 Li 最高占比达 50%。SEREDIN 等^[33]报道了俄罗斯远东 2 个含煤岩系中富 Li 的非煤岩层(Li₂O 含量为 0.22%~0.65%),Li 的载体矿物是含 Li 的绿泥间蒙石(tosudite)(Na_{0.5}(Li, Al, Mg)₆((Si, Al)₈O₁₈))(OH)₁₂·5H₂O),但 Li 在煤中并不富集。

DAI 等^[7]将煤中元素的赋存状态给出 5 种不同程度的确定性,包括非常高(Very high)、高(High)、中等(Moderate)、低(Low)和非常低(Very low)。“非常高”指已通过直接分析得到验证的赋存状态,而“非常低”表明该赋存状态不太可能存在于煤中;此外,基于元素赋存状态在煤中出现的频率,将元素的赋存状态划分为很普遍(Ubiquitous)、常见(Common)、不常见(Uncommon)、罕见(Rare)和未见报道(None reported)5 种出现频率类型。DAI 等^[7]认为,煤中 Li 赋存状态有硅酸盐态(常见,确定性为非常高)、磷酸盐态(罕见,确定性为中等)和有机态/有机相关态(罕见,确定性为低),其中硅酸盐态主要是黏土矿物,其次是云母和电气石。

尽管前人研究一致认为 Li 主要赋存于硅酸盐矿物中,尤其是黏土矿物中,大多数研究仍是针对煤中 Li 含量处于“正常”水平范围内(灰基下 Li₂O 含量<0.1%)的样品。此外,对于 Li 赋存于何种黏土矿物中,通常缺乏进一步研究或更准确的判定。

以晋城煤田王台铺矿晚石炭世 15 号煤层为例,其煤中 Li 的平均含量为 132 μg/g,煤的高温灰中 Li₂O 平均含量高达 0.22%;X 射线衍射分析(XRD)和 Siroquant 的矿物定量分析结果显示,煤的低温灰中矿物主要为氨伊利石和高岭石,其次为叶腊石、绿泥石、黄铁矿和方解石,以及少量的锐钛矿、金红石、硬水铝石、磷铝铈矿和氟碳钙铈矿^[20]。该煤中绿泥石含量相对较高,煤的低温灰中绿泥石平均含量为 5.2%,局部煤分层中高达 15%^[19]。该煤中绿泥石主要为锂绿泥石,这是因为:① SEM-EDS 分析发现,其化学成分仅为 Al 和 Si,且 2 者原子比为 1.2~1.4,因

此排除了该矿物为高岭石的可能,而最可能是含 Li(EDS 无法检测)的富 Al 绿泥石;② ICP-MS 检测的全岩样品 Li 含量与 XRD 定量分析的绿泥石含量高度正相关(相关系数 $r=0.92$,样品数 $n=21$, $P<0.0001$);③ 若假设矿物学定量分析测出的绿泥石全部为锂绿泥石,则计算出的 Li 含量与全岩样品检测的 Li 含量也高度吻合。因此,王台铺富锂煤中 Li 主要赋存于锂绿泥石中。

锂绿泥石的理想化学式为 $\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$,其中 Li_2O 含量为 2.86%。锂绿泥石在晋城煤田、内蒙古官板乌素煤矿以及重庆草堂煤矿煤中均有发现,且是煤中 Li 最重要的载体矿物。晋城 15 号煤中含有化学成分相对“纯”的锂绿泥石(图 2(a))^[20];官板乌素煤矿煤中 Li 的载体——绿泥石含量介于鲕绿泥石和锂绿泥石之间(图 2(b))^[13];草堂煤矿煤中的锂绿泥石和含锂绿泥石为与其他黏土矿物紧密共生(图 2(c))^[26]。但由于不同绿泥石(如鲕绿泥石、斜绿泥石、磁绿泥石、锂绿泥石等)的 XRD 衍射峰相似,鲕绿泥石和磁绿泥石在煤中常共存,根据 XRD 衍射峰,极易将样品中的绿泥

石全部鉴定为鲕绿泥石。

需要指出的是,煤中的鲕绿泥石相较于锂绿泥石更为常见,两者在形成时间上相似,通常出现在煤阶相对较高的低挥发分烟煤—无烟煤中,是在成岩作用和/或后生作用阶段中形成,由进入煤层的热液流体沉淀所致^[34-38]。

在笔者团队前期推断晋城王台铺煤中锂绿泥石为 Li 的载体矿物^[20]的基础上,采用飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)对该煤中 Li 的赋存状态进行进一步研究。ToF-SIMS 的成像分析(图 3)表明, Li 主要分布在视域中部的黏土矿物中(图 3(a)),与前述其为锂绿泥石的推断吻合。而在图 3(a)同一视域的高岭石(箭头所指)中,几乎未检测到 Li(图 3(d))。

在黏土型锂矿床中, Li 大多是由流纹质熔岩和火山灰物质经溶液淋溶后发生迁移,然后结合在黏土矿物等矿物晶格中, Li 的载体矿物主要有锂蒙脱石(Hectorite: $\text{Na}_{0.3}[\text{Mg}, \text{Li}]_3\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$)^[39]和羟硼硅钠锂石(Jadarite)^[40]。温汉捷等^[41]研究表明,与碳酸盐岩风化沉积有关的黏土型锂矿床中的 Li 主要以吸附态存在于蒙脱石相中。

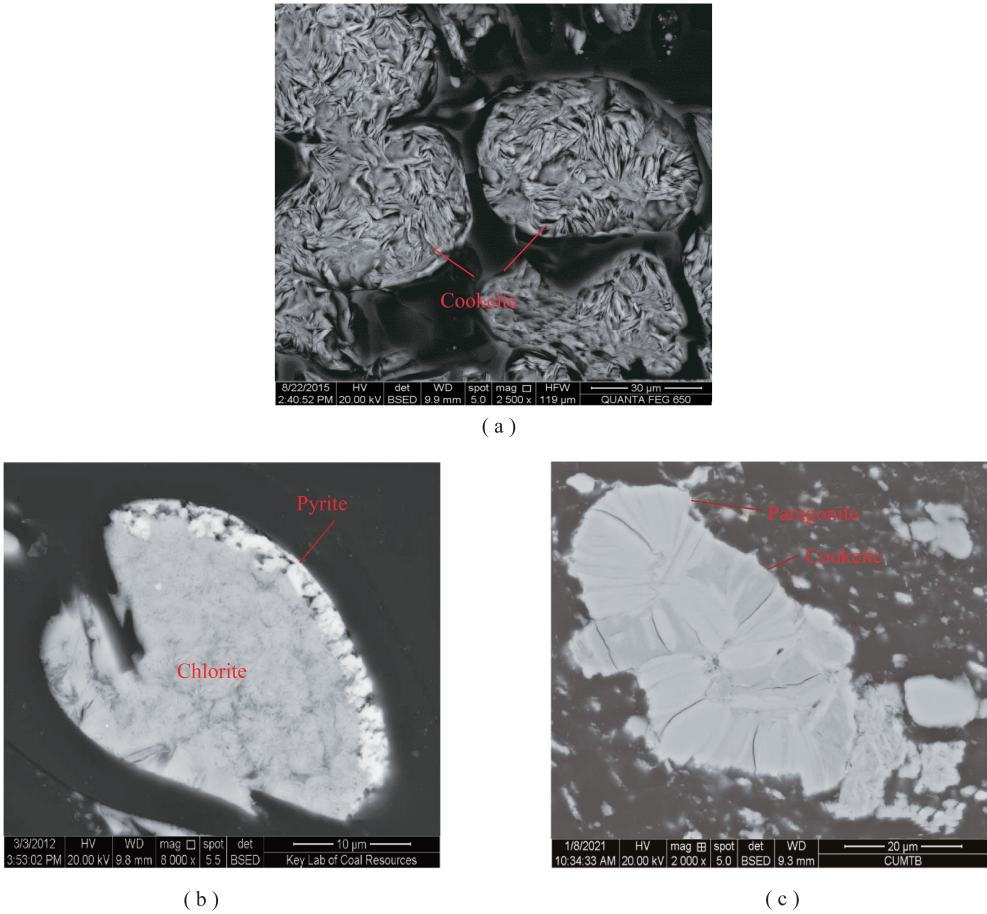


图 2 富锂煤中的锂绿泥石和含锂绿泥石扫描电镜背散射电子图像

Fig.2 SEM backscattered electron images of cookeite and Li-rich chlorite in Li-rich coal

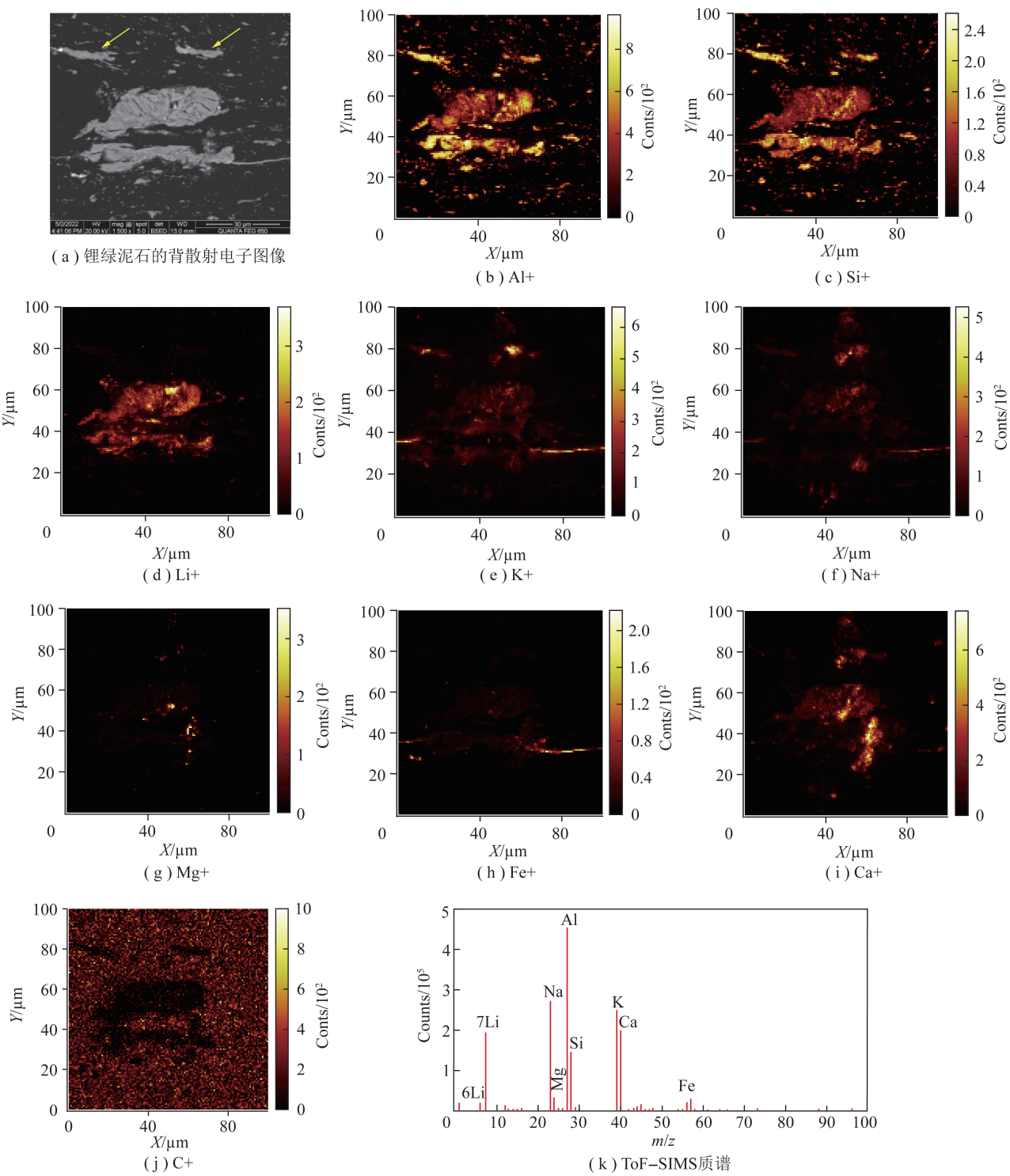


图3 晋城煤田王台铺矿 15 号煤中的锂绿泥石及其 ToF-SIMS 成像分析
Fig.3 Cookeitein No.15 coal of Wangtaipu Mine,Jincheng coalfield and its ToF-SIMS analysis

3 富锂煤中 Li 的来源

前人通常认为煤中 Li 来源于同生阶段输入泥炭沼泽的蚀源区碎屑物质。DAI 等^[12]认为,内蒙古准格尔煤田富 Li 的 6 号煤层中,Li 来源于阴山隆起的钾长花岗岩;SUN 等^[19]认为,宁武盆地富 Li 的 9 号煤层中 Li 来源于盆地北部隆起的本溪组铝土矿。但

与准格尔煤田相邻的大青山煤田 Li 含量(灰基下 Li₂O 含量为 76.45 μg/g)远低于正常煤均值,Li 来源于蚀源区碎屑物质的观点不能合理解释该显著差异。富锂煤中 Li 的载体矿物——锂绿泥石充填在成煤植物胞腔或后生裂隙中,锂绿泥石很可能形成于后生阶段,是与燕山期岩浆活动有关的含 Li 热液和早期成岩阶段形成的高岭石反应的产物^[21]。

准格尔煤田官板乌素煤矿富锂煤中的含锂绿泥石赋存于成煤植物胞腔中,同样属于热液成因,该煤的镜质体平均随机反射率为 0.56%^[13],但准格尔煤田其他煤矿尚未有发现,表明富锂煤赋存分布范围有限。鄂尔多斯盆地和沁水盆地在中生代晚期均存在一次构造热事件,构造热事件发生在晚侏罗世—早白垩世,且沁水盆地的古地温梯度和大地热流值高于鄂尔多斯盆地^[42-43]。与晋城富锂煤类似,准格尔煤田含锂溶液的来源很可能也与中生代晚期的构造热事件有关。

四川盆地晚三叠世须家河组富锂煤的镜质体平均随机反射率为 2.45%,物源主要是盆地周边蚀源区的花岗质岩石,除了陆源碎屑物导致该煤中 Li 含量相对较高外,热液活动是 Li 最重要的来源^[26]。该热液活动提升了煤阶,但对于热液的来源和性质仍不清楚^[26]。

以上 3 个煤系锂矿床在 Li 的来源上共同特点均为热液成因。SEREDIN 等^[5]研究了俄罗斯远东 2 个含煤岩系中的锂矿床(Li 富集的层位在围岩,不是煤中),其中 Li 的富集也是由后生热液活动造成的。尽管热液成因是典型煤系锂矿床的成因类型,我国华北石炭二叠纪煤普遍具有较高的 Li 含量(表 1),这可能与华北石炭二叠纪盆地整体的陆源碎屑物质供给为中酸性岩有关。SUN 等^[17]发现,宁武煤田安太堡矿 11 号煤中的 Li 分布在高岭石中,但并未发现热液成因导致 Li 富集的证据。

4 富锂煤中的其他伴生战略性金属

王台铺矿 15 号煤层不同层位中 Li 和稀土元素(REY,即镧系元素和钇)含量高度相关(图 1)。稀土元素的载体矿物磷铝铈矿和氟碳铈矿主要充填在成煤植物惰质组胞腔中,形成于后生阶段。燕山期的岩浆侵入导致的热液活动不仅造成该煤中 Li 的富集,同时造成 REY 的异常富集。

华北地区典型富锂煤还具有较高 Ga 含量(Ga 含量>50 $\mu\text{g/g}$,灰基)。Li 和 Ga 在准格尔煤田有不同程度的富集^[12-13,44-46],但在相邻的大青山煤田中仅 Ga 富集,而 Li 不富集(灰基下 Li_2O 平均含量仅为 76.45 $\mu\text{g/g}$)。这是因为 Ga 与 Li 的富集成因不同,准格尔煤田和大青山煤田超常富集的 Ga 主要来自同生阶段输入的蚀源区风化壳的本溪组铝土矿^[12-13,44-46]。在山西南部富锂的煤层中,有时还同时出现 U,Mo,Se,Re 等伴生金属富集的现象^[21,47],但与 Li 和 Ga 的富集机理不同,其通常与同生阶段的海水对泥炭沼泽的影响有关。

5 煤系锂矿产的资源潜力

SUN 等^[48]将 80 $\mu\text{g/g}$ 定为原煤中 Li 的最小可采

品位,将 120 $\mu\text{g/g}$ 作为原煤中 Li 可回收利用的工业指标,该文提出的指标是以原煤灰分产率 17%为基础。然而,煤中关键金属是从燃煤产物中提取,因此煤的灰分产率是关键金属品位评估的重要参数^[12]。不同煤的灰分产率差别很大,当灰分产率较低时,即使全煤基准下金属含量不高,也可导致其在灰中高度富集,易造成潜在的煤型锂矿床被低估。如晋城王台铺矿 15 号煤中 Li 含量为 132.36 $\mu\text{g/g}$,高温灰中 Li_2O 含量平均为 0.22%,局部煤分层中高达 0.83%。因此,以原煤中 Li 含量作为可开发的工业品位不合理,在评估是否达到富集程度时,应考虑灰基为基准。这也是 DAI 等^[49]提出的 U,Ge,V,Se,Ga,REY,Sc,Nb,Zr,Mo,W,PGEs(铂族元素),Sb 和 Cs 等关键元素的工业利用品位是基于灰基的原因。

根据稀有金属矿产地质勘查规范^[50],花岗伟晶岩类锂矿床 Li_2O 边界品位为 0.4%~0.6%,花岗伟晶岩类矿床伴生锂综合回收参考性工业指标为 Li_2O 含量为 0.2%。黏土型锂矿的边界品位通常为 0.1%,最低工业品位 0.2%^[41]。考虑到锂作为煤中的伴生金属以及从粉煤灰中开发利用关键金属的优势(如无需开采成本、无需机械破碎等)^[49],将 Li_2O 含量(高温灰基)>0.08%作为煤中 Li 具备工业开发潜力的边界品位。

世界煤灰中锂的平均含量仅为 66 $\mu\text{g/g}$ ^[8],世界上大部分煤无法达到边界品位。我国已发现的煤系锂矿床主要分布在鄂尔多斯盆地、沁水盆地和四川盆地(表 1)。其中, Li_2O 品位 $\geq 0.2\%$ (高温灰基)的有准格尔煤田官板乌素煤矿^[13]、沁水盆地晋城煤田^[20-21]和重庆草堂煤矿^[26]。此外, Li_2O 品位>0.08%(高温灰基)的还有宁武煤田^[17]、长治煤田^[22]、乌达煤田^[14]、西山煤田^[23]、渭北煤田^[16]以及湖南辰溪^[27]等地的部分煤层。

按照沁水盆地 15 号煤的平均高温灰分产率为 12.95%、煤层资源量为 195 Mt 计算,沁水盆地 15 号煤层中 Li_2O 的资源量为 5.56 万 t。按照重庆晚三叠世煤的平均高温灰分产率为 29.12%,煤层资源量为 20.83 亿 t^[51]计算,重庆晚三叠世煤层中 Li_2O 的资源量为 130.69 万 t。

6 燃煤产物中的锂以及粉煤灰中锂的提取技术

6.1 富锂粉煤灰中锂的赋存状态

经电厂工业锅炉燃烧后,燃煤产物粉煤灰中的战略性金属含量通常比在入炉煤中呈数倍的富集,其富集程度不仅取决于入料原煤中的金属含量,还取决于

煤的灰分产率和锅炉燃烧效率等。因此,现有的工艺流程中,战略性金属如 Ga,Ge,Li 等以及基础金属 Al 均从粉煤灰中分离和提取。

以我国典型富铝粉煤灰——内蒙古准格尔电厂粉煤灰为例,该电厂入料原煤为富 Al,Ga 和 Li 的长焰煤,其燃煤产物飞灰中 Li 含量均值为 453 $\mu\text{g/g}$,通过磁选和酸处理等方法分离飞灰中的物相,发现 Li 主要赋存于玻璃体中(682 $\mu\text{g/g}$),而在磁性相和结晶相(主要是莫来石、刚玉和石英)中含量分别仅为 31.3,76.4 $\mu\text{g/g}$ ^[52];此外,还发现 Li 在大于 120 目(0.125 mm)的飞灰中含量较低外,在更细的粒径区间(120~500 目,即 0.125~0.013 mm)内,随颗粒粒径的减小,其变化不大^[52]。也有研究发现,Li 在循环流化床锅炉的底灰中含量随底灰粒径的减小(5~200 目,即 4.000~0.074 mm))而降低^[53]。因此,Li 在锅炉燃烧过程中挥发性较弱,与大部分微量元素在燃煤过程中都具有挥发性不同,大部分微量元素更倾向于吸附在比表面积更大的细粒飞灰上。

HU 等^[54]采用 ToF-SIMS 分析 Li 在准格尔高铝粉煤灰中的分布特征,发现 Li 主要存在于玻璃相中;通过核磁共振和分子模拟等分析得出,Li 更倾向于存在玻璃相中的 Q3(0Al)和 Q3(1Al)结构中。

6.2 粉煤灰中锂的提取方法

尽管相对其他金属(如 Al,Ge,REY,Ga 等),粉煤灰中 Li 的提取技术研究相对较少,但近年来研究程度逐渐增大^[55-60]。代红等^[56]将粉煤灰与碳酸钠混合烧结,利用正交试验探讨了粉煤灰中 Li 的浸出效率影响因素,在较优化条件下锂的浸出率达 65%。基于准格尔高铝粉煤灰中的 Li 主要分布于玻璃相中的赋存特征,胡朋朋^[57]采用酸碱联合法对准格尔高铝粉煤灰中的 Li 进行提取,提出通过碱溶法预脱硅破坏玻璃相来提高 Li 的浸出效率,在较优的预脱硅条件下锂浸出率可超过 80%。XU 等^[58]使用碳酸钠从粉煤灰浆液中浸出锂,锂的浸出率可达 70%。MA 等^[59]通过酸碱交替化学溶解法研究了平朔矸石电厂循环流化床锅炉粉煤灰中 Al,Li,Ga,REY 等的浸出行为,Al₂O₃,Li,Ga 和 REY 的浸出率分别为 78%,80%,72%和 55%。

ZHANG 等^[60]用 3 种比重(SG)的液体介质将美国西肯塔基州贝克(13 号煤层)煤分为 4 个密度级别,发现不同密度级别样品中 Li 含量不同,近 90%的锂分布在(1.8~2.2)SG 和比 2.2SG 重的密度级中;通过焙烧-酸浸法可以浸出富锂密度级煤中 70%~80%的 Li;其中焙烧导致的黏土结构发生变化(即高岭石的脱水和分解,以及云母/伊利石的脱羟基和膨胀)

可提高锂的浸出率。

在粉煤灰浸出液中 Li 的分离回收方面,华东理工大学和中科院过程工程研究所等相关团队采用吸附技术进行了研究。如 XU 等^[61]采用合成树脂从粉煤灰提取 Al 产生的废液中吸附 Li,研究了从强碱性、低锂浓度溶液中提取锂的工艺。

7 结 论

(1)我国煤系中的锂矿产资源主要分布在华北石炭—二叠纪煤中,此外,南方晚二叠世和晚三叠世煤中也有富集成矿的案例。基于前人的研究,并结合煤系金属矿床特点,提出煤系中共伴生锂矿床的边界品位为 Li₂O 含量为 0.08%(高温灰基)。

(2)煤中 Li 有多种赋存状态,最常见的载体是硅酸盐矿物,尤其是黏土矿物,有机结合态的 Li 鲜见报道。尽管煤中最常见的黏土矿物是高岭石,且对于 Li 含量在“普通水平”的煤中,高岭石是 Li 最常见的载体矿物;而目前在中国发现的一些煤系锂矿床中,Li 最重要的载体是锂绿泥石,其次是高岭石等黏土矿物。

(3)蚀溶区酸性碎屑物质输入使我国华北晚古生代众多煤中 Li 的含量相对较高,但其不是晋城 15 号煤和准格尔官板乌素 6 号煤中锂异常富集的主控因素。目前发现的煤系锂矿床中 Li 的成矿物质大多来源于后生阶段的热液活动。

(4)除了 Al 外,富锂煤中常共伴生 Ga 和 REY 等战略性金属矿产,因此相应的富锂粉煤灰通常也可能同时富集 Al,Ga 和 REY 等金属,未来有望实现粉煤灰中多种战略性金属的协同开发和综合利用。探讨煤系中 Li 的赋存状态和富集机理,不仅可预测和指导煤系中关键金属矿产资源的勘探和开发,推动煤地质学和矿床学研究的交叉融合,还可建立 Li 在煤与其燃烧产物中赋存特征的联系,对研发从粉煤灰中高效和经济可行的锂等战略性金属协同提取方案提供理论依据。

致谢 感谢清华大学李展平高级工程师在 ToF-SIMS 测试过程中提供的帮助。本文图 2 中的图片出自笔者发表在《International Journal of Coal Geology》和《Ore Geology Reviews》上的相关论文,并已取得 Elsevier 授权使用,特此对 Elsevier 表示感谢。

参考文献(References):

- [1] BENSON T R, COBLE M A, RYTUBA J J, et al. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera

- basins[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 270–278.
- [2] KESLER S E, GRUBER P W, MEDINA P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 48: 55–69.
 - [3] 刘丽君, 王登红, 刘喜方, 等. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J]. *中国地质*, 2017, 44(2): 263–278.
LIU Lijun, WANG Denghong, LIU Xifang, et al. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine[J]. *Geology in China*, 2017, 44(2): 263–278.
 - [4] 于泓, 王登红, 于扬, 等. 国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3): 354–364.
YU Feng, WANG Denghong, YU Yang, et al. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary-type lithium deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 354–364.
 - [5] 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.
 - [6] FINKELMAN R B, DAI S, FRENCH D. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: A review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 212: 103251.
 - [7] DAI S, FINKELMAN R B, FRENCH D, et al. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 222: 103815.
 - [8] 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(2): 135–148.
 - [9] 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.
 - [10] FINKELMAN R B. Trace and minor elements in coal[A]. *Organic geochemistry: Principles and applications* [C]. Boston, MA: Springer US, 1993: 593–607.
 - [11] PALMER C A, TUNCALI E, DENNEN K O, et al. Characterization of Turkish coals: A nationwide perspective [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 60(2): 85–115.
 - [12] 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[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(3–4): 185–202.
 - [13] 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.
 - [14] 康健. 乌海石炭二叠纪煤中元素的分布规律和矿物质富集机理[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2015: 25–182.
KANG Jian. Distribution of elements and enrichment mechanism of mineral matter in the Wuhai C-P coals[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2015: 25–182.
 - [15] 杨宁. 鄂尔多斯盆地东缘晚古生代煤与暗色页岩地球化学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018: 39–47.
YANG Ning. Geochemical composition of Late Paleozoic coal and black shale from eastern Ordos Basin, China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018: 39–47.
 - [16] QIN G, CAO D, WEI Y, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 5 – 2 high-sulfur coal from the Dongpo Mine, Weibei Coalfield, Shaanxi, North China, with emphasis on anomalies of gallium and lithium[J]. *Minerals*, 2019, 9(7): 402–411.
 - [17] SUN B, LIU Y, TAJCMANOVA L, et al. In-situ analysis of the lithium occurrence in the No. 11 coal from the Antaibao mining district, Ningwu Coalfield, northern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 144: 104825.
 - [18] 杨超. 山西安太堡露天矿 11 号煤的矿物学与地球化学特征[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019: 15–43.
YANG Chao. Mineralogy and Geochemistry of No.11 coal from the Antaibao open-cut mine, Shanxi Province[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2019: 15–43.
 - [19] SUN Y, ZHAO C, ZHANG J, et al. Concentrations of valuable elements of the coals from the Pingshuo Mining District, Ningwu Coalfield, northern China[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2013, 31(5): 727–44.
 - [20] ZHAO L, WARD CR, FRENCH D, et al. Origin of a kaolinite-NH₄-illite-pyrophyllite-chlorite assemblage in a marine-influenced anthracite and associated strata from the Jincheng Coalfield, Qinshui Basin, Northern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 61–78.
 - [21] 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[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103184.
 - [22] WANG X, WANG X, PAN Z, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of the Permian coal from the Qinshui Basin, northern China, with emphasis on lithium enrichment [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 214: 103254.
 - [23] 孙富民. 西山煤田古交矿区 8 号煤层煤中锂的赋存规律[J]. *煤炭科学技术*, 2018, 46(8): 196–201.
SUN Fumin. Occurrence regularity of lithium in No. 8 coal seam of Gujiao mining area in Xishan coalfield[J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(8): 196–201.
 - [24] WANG X, ZHANG L, JIANG Y, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of the early Permian upper No.3 coal from southwestern Shandong, China[J]. *Minerals*, 2016, 6(3): 58.
 - [25] 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[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 80: 1–17.
 - [26] ZHOU M, ZHAO L, WANG X, et al. Mineralogy and geochemistry of the Late Triassic coal from the Caotang mine, northeastern Sichuan Basin, China, with emphasis on the enrichment of the critical element lithium [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104582.

- [27] LI W, TANG Y. Sulfur isotopic composition of superhigh-organic-sulfur coals from the Chenxi coalfield, southern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 127: 3-13.
- [28] 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.
- [29] JIU B, HUANG W, MU N. Mineralogy and elemental geochemistry of Permo-Carboniferous Li-enriched coal in the southern Ordos Basin, China: Implications for modes of occurrence, controlling factors and sources of Li in coal[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 141: 104686.
- [30] ZOU J, CHENG L, GUO Y, et al. Mineralogical and geochemical characteristics of lithium and rare earth elements in high-sulfur coal from the Donggou Mine, Chongqing, southwestern China[J]. *Minerals*, 2020, 10(7): 627-638.
- [31] CHEN J, CHEN P, YAO D, et al. Mineralogy and geochemistry of Late Permian coals from the Donglin Coal Mine in the Nantong coalfield in Chongqing, southwestern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 149: 24-40.
- [32] FINKELMAN R B, PALMER C A, WANG P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 138-160.
- [33] SEREDIN V V, TOMSON I N. Metallogeny of Primorski Krai connected with Cenozoic rifting processes[A]. *The pasific ore belt: Data of new investigations* [C]. Dalnauka, Vladivostok, 2008: 192-209.
- [34] DAI S, CHOU C-L. Occurrence and origin of minerals in a chamosite-bearing coal of Late Permian age, Zhaotong, Yunnan, China[J]. *American Mineralogist*, 2007, 92(8-9): 1253-1261.
- [35] SUSILAWATI R, WARD C R. Metamorphism of mineral matter in coal from the Bukit Asam deposit, south Sumatra, Indonesia[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 68(3-4): 171-195.
- [36] ZHAO L, WARD C R, FRENCH D, et al. Mineralogical composition of Late Permian coal seams in the Songzao Coalfield, southwestern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 116-117: 208-26.
- [37] PERMANA A K, WARD C R, LI Z, et al. Distribution and origin of minerals in high-rank coals of the South Walker Creek area, Bowen Basin, Australia[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 116-117: 185-207.
- [38] LI B, ZHUANG X, LI J, et al. Enrichment and distribution of elements in the Late Permian coals from the Zhina Coalfield, Guizhou Province, Southwest China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 111-29.
- [39] GLANZMAN R K, MCCARTHY J H, RYTUBA J J. Lithium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon[J]. *Energy*, 1978, 3(3): 347-353.
- [40] 赵元艺, 符家骏, 李运. 塞尔维亚贾达尔盆地超大型锂硼矿床[J]. *地质论评*, 2015, 61(1): 34-44.
ZHAO Yuanyi, FU Jiajun, LI Yun. Super large lithium and boron deposit in Jadar Basin, Serbia[J]. *Geological Review*, 2015, 61(1): 34-44.
- [41] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. *科学通报*, 2020, 65(1): 53-59.
WEN Hanjie, LUO Chongguang, DU Shengjiang, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. *China Science Bulletin*, 2020, 65(1): 53-59.
- [42] 任战利, 赵重远. 鄂尔多斯盆地与沁水盆地中生代晚期地温场对比研究[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 134-137.
REN Zhanli, ZHAO Zhongyuan. Late mesozoic comparative research on the geothermal field of the Ordos Basin and Qinshui Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 134-137.
- [43] 任战利, 于强, 崔军平, 等. 鄂尔多斯盆地热演化史及其对油气控制作用[J]. *地学前缘*, 2017, 24(3): 137-148.
REN Zhanli, YU Qiang, CUI Junping, et al. Thermal history and its controls on oil and gas of the Ordos Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(3): 137-148.
- [44] LI J, ZHUANG X, YUAN W, et al. Mineral composition and geochemical characteristics of the Li-Ga-rich coals in the Buertaohai-Tianjiashan mining district, Jungar Coalfield, Inner Mongolia[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 167: 157-175.
- [45] DAI S, REN D, CHOU C-L, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66(4): 253-270.
- [46] 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[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 250-270.
- [47] XIE P, HOWER J C, NECHAEV V P, et al. Lithium and redox-sensitive (Ge, U, Mo, V) element mineralization in the Pennsylvanian coals from the Huangtupo coalfield, Shanxi, northern China: With emphasis on the interaction of infiltrating seawater and exfiltrating groundwater[J]. *Fuel*, 2021, 300: 120948.
- [48] SUN Y, YANG J, ZHAO C. Minimum mining grade of associated li deposits in coal seams[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2012, 30(2): 167-170.
- [49] 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: 155-64.
- [50] DZ/T 0203—2002, 稀有金属矿产地质勘查规范[S].
- [51] 程军, 李大华, 刘东, 等. 重庆市煤炭资源成煤模式及定量预测[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2015: 218-219.
- [52] 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[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 81(4): 320-332.
- [53] MA Z, SHAN X, CHENG F. Distribution characteristics of valuable elements, Al, Li, and Ga, and rare earth elements in feed coal, fly ash, and bottom ash from a 300 MW circulating fluidized bed boiler[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(4): 6854-6863.
- [54] HU P, HOU X, ZHANG J, et al. Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash[J]. *International Journal of*

Coal Geology,2018,189:27-34.

[55] 赵泽森,高建明,郭彦霞,等.不同活化条件下粉煤灰中锂的酸碱溶出特性[J]. 环境科学研究,2018,31(3):569-576.
ZHAO Zesen,GAO Jianming,GUO Yanxia,et al. Acid-alkali dissolution characteristics of lithium in fly ash under different activation conditions[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(3):569-576.

[56] 代红,李彦恒,侯晓琪,等. 粉煤灰碳酸钠烧结工艺中影响锂浸出率因素的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(4):17-19.
DAI Hong,LI Yanheng,HOU Xiaoqi et al. Study of factors affecting lithium leaching rate from coal ash in sodium carbonate sintering process[J]. Non-Ferrous Metals (smelting part), 2015 (4): 17-19.

[57] 胡朋朋. 高铝粉煤灰中锂的赋存状态及预脱硅过程浸出规律研究[D]. 北京:中国科学院大学,2018:45-61.
HU Pengpeng. Occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash and its leaching behaviors during pre-desilication[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences,2018:45-61.

[58] XU H,LIU C,MI X,et al. Extraction of lithium from coal fly ash by low-temperature ammonium fluoride activation-assisted leaching[J]. Separation and Purification Technology,2021,279:119757.

[59] MA Z,ZHANG S,ZHANG H,et al. Novel extraction of valuable metals from circulating fluidized bed-derived high-alumina fly ash by acid-alkali-based alternate method[J]. Journal of Cleaner Production,2019,230:302-313.

[60] ZHANG W,NOBLE A,YANG X,et al. Lithium leaching recovery and mechanisms from density fractions of an Illinois Basin bituminous coal[J]. Fuel,2020,268:117319.

[61] XU Z,WANG X,SUN S. Performance of a synthetic resin for lithium adsorption in waste liquid of extracting aluminum from fly-ash[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2022,44:115-123.