

王 馨,冯启言,方 婷等.滇东地区中—高硫煤中放射性元素铀的地球化学特征[J].煤炭学报,2015,40(10):2451–2457.doi:10.13225/j.cnki.jccs.2015.0009
Wang Xin ,Feng Qiyan ,Fang Ting ,et al.Geochemical characteristics of uranium in medium to high sulfur coals from Eastern Yunnan ,China [J].Journal of China Coal Society ,2015 ,40(10) : 2451–2457.doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0009

滇东地区中—高硫煤中放射性元素铀的地球化学特征

王 馨^{1,2},冯启言¹,方 婷³,刘静静²,刘桂建³

(1.中国矿业大学 环境与测绘学院,江苏 徐州 221116;2.淮北师范大学 生命科学学院,安徽 淮北 235000;3.中国科学技术大学 地球与空间学院,安徽 合肥 230026)

摘 要:以滇东部分地区中—高硫煤为研究对象,利用高分辨率电感耦合等离子质谱(HR ICP-MS)对煤中铀进行测试,采用逐级提取实验分析了其中铀的赋存状态,研究了铀与形态硫、灰分、挥发分等煤质参数之间的相关性,探讨了煤中铀的分布规律与赋存状态并分析了其富集成因。结果表明:滇东地区中—高硫煤中铀均值为4.47 μg/g,高硫煤中铀的含量要高于中硫煤,用浓集系数判别大部分煤样都属于铀富集型。煤中铀多以有机结合态为主。煤中铀的相对富集是成煤时期沉积环境的氧化环境以及部分煤样发生的铀矿化和海水的影响、沉积火山灰共同作用的结果。

关键词:中—高硫煤;铀;地球化学特征;滇东

中图分类号: P595

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2015)10-2451-07

Geochemical characteristics of uranium in medium to high sulfur coals from Eastern Yunnan ,China

WANG Xin^{1,2}, FENG Qi-yan¹, FANG Ting³, LIU Jing-jing², LIU Gui-jian³

(1.School of Environment Science and Spatial Informatics ,China University of Mining and Technology ,Xuzhou 221116 ,China; 2.College of Life Sciences , Huaibei Normal University ,Huaibei 235000 ,China; 3.School of Earth and Space Sciences ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)

Abstract: High-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS) was used to measure the uranium concentration in medium-high sulfur coals from eastern Yunnan ,China. Sequential chemical extraction procedures were adopted to investigate the mode of occurrence of uranium in studied coals. Correlation analysis was taken to study the relationship among uranium and different sulfur forms ,ash yield ,and volatile matter. The results show that in the coals from eastern Yunnan ,uranium varies from 0.54 to 8.28 μg/g ,with an average value of 4.47 μg/g. The uranium concentration in high sulfur coals is higher than that in medium sulfur coals. Some studied coals are uranium enriched with respect to concentration coefficient. Uranium is mainly associated with organic matter in the coals from eastern Yunnan ,China. The causes of uranium enrichment are the oxidation environment during sedimentary period ,uranium mineralization in some coals ,marine transgression and regression ,and the deposition of volcanic ash.

Key words: medium-high sulfur coal; uranium; geochemical characteristics; Eastern Yunnan

铀作为天然放射性元素,在地壳中广泛分布,它的半衰期长达447万a,能长时间存在于自然界中。

铀及其化合物均有较大的毒性,但同时它也是一种战略资源,因此成为了人们研究的热点之一。1875年,

收稿日期:2015-01-08 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家基础研究发展计划(973)资助项目(2014CB238903);国家自然科学基金资助项目(41373110)

作者简介:王 馨(1980—),女,安徽霍邱人,讲师,博士研究生。E-mail: wangxinhello@126.com

Berthoud^[1]首次发现了煤中含有铀,此后人们陆续的从各地发现了富含铀的煤^[2-7],至此煤中的铀开始被研究和利用,如: Seredin 和 Finkelman^[2]提出了煤中铀及其他金属的主要成因与地球化学类型; S. I. Arbutov 等^[3]研究了亚洲北部地区煤与泥煤中的铀、钍; 黄文辉等^[4-5]研究了中国不同聚煤区煤中铀的分布; 杨建业^[6]研究了中国不同成煤时代煤中铀的分布等。煤中的铀在煤炭堆放、运输及加工利用过程中会通过各种形式对环境产生污染^[4,6-7]。从煤炭资源要加以综合利用的角度考虑,这就需要煤中伴生元素的分布富集和赋存状态进行深入详细的研究。从而既可以减少环境污染,还可以提取这些微量元素加以利用。

笔者以云南省东部地区部分煤矿为研究区域,目前对于该地区煤中铀的分布与赋存研究较少,仅有云南地区部分煤矿含铀量^[8]以及临沧^[9]、砚山^[10-11]煤有报道。选取了滇东部分中—高硫煤为研究对象,分

析了其中铀的分布、赋存状态,讨论了铀与煤中形态硫之间的关系,推测了铀的富集成因。

1 样品与实验方法

云南省东部地区地处扬子板块西南缘,为地台型沉积,二叠纪有玄武岩的大量喷发,形成世界著名的玄武岩高原,中、新生代,该区在经历了短暂碎屑岩—碳酸盐岩沉积后,隆升为陆,局部地区发育湖沼相煤系沉积^[12]。滇东地区广泛发育有晚古生代与中、新生代煤层,其中晚古生代以烟煤、无烟煤为主,而中、新生代以烟煤和褐煤为主。样品采自云南东部地区昭通(ZT-1, ZT-2, ZT-4, ZT-5)、昆明寻甸(KM)、曲靖(QJ-4)及弥勒(ML-1),见表1。样品采集后先于烘箱内40℃烘干,后经四分法选取部分磨碎过筛(100目)。逐一对样品中的铀的含量分布特征展开研究,同时为了更好的研究样品中铀的赋存状态,选取了3个代表性样品进行了逐级提取实验。

表1 滇东中—高硫煤的工业分析及形态硫

Table 1 Proximate sulfur forms of the middle to high sulfur coals in eastern Yunnan, China

样品编号	煤种	工业分析/%				形态硫/%			
		M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	$S_{t,d}$	$S_{p,d}$	$S_{s,d}$	$S_{o,d}$
KM	褐煤	9.97	15.46	56.34	33.23	4.05	0.94	0.11	3.00
ZT-1	无烟煤	1.20	29.24	12.66	61.06	4.00	3.65	0.18	0.17
ZT-2	无烟煤	0.70	12.72	10.64	77.45	1.95	1.15	0.04	0.76
ZT-4	无烟煤	0.47	9.47	7.00	83.79	1.68	1.40	0.03	0.25
ZT-5	无烟煤	0.82	32.12	12.42	58.96	3.22	2.83	0.06	0.33
ML-1	焦煤	0.86	27.03	22.91	55.77	4.15	3.41	0.30	0.44
QJ-4	焦煤	0.51	18.88	16.21	64.73	1.74	1.21	0.04	0.49

工业分析和全硫、形态硫的测定分别依照国家标准(GB/T 212—2008, GB/T 214—2007, GB/T 215—3003),分析结果见表1。采用了郑刘根^[12]设计的6步逐级化学提取法来探讨煤中铀的赋存状态,将铀的形态分为6种:水溶态(I)、离子交换态(II)、有机结合

态(III)、碳酸盐结合态(IV)、硅酸盐结合态(V)和硫化物结合态(VI),具体实验步骤见表2。采用高分辨率电感耦合等离子质谱(HR ICP-MS)测定煤中及提取物中微量元素含量,检出限为:U, 0.002 ng/mL; Th, 0.003 ng/mL,结果见表3。样品采用湿法消解,

表2 煤中铀的形态分级与提取的条件

Table 2 Chemical occurrences and extraction methods in coal

步骤	赋存形态	提取剂	提取条件
1	水溶态	5 g+30 mL 两次去离子水	25℃下提取24 h,离心分离20 min,定容
2	离子交换态	残渣+30 mL $NH_4C_2H_3O_2$ (1N)	25℃下提取24 h,离心分离20 min,定容
3	有机结合态	残渣+20 mL $CHCl_3$ (1.47 g/cm ³) 比重液	充分振荡,离心分离20 min,上浮部分40℃干燥后加酸微波消解后定容
4	碳酸盐结合态	残渣+20 mL HCl (0.5%)	25℃下提取24 h,离心分离20 min,定容
5	硅酸盐结合态	残渣+20 mL $CHBr_3$ (2.89 g/cm ³) 比重液	充分振荡,离心分离20 min,上浮部分40℃干燥后加酸消解后定容
6	硫化物结合态	残渣+混合酸($HNO_3 : HCl : HF$ (3 : 1 : 1))	定容

表 3 煤中铀的含量与浓集系数

Table 3 Contents of uranium and the concentration coefficient of the coals

样品编号	$w(\text{U})$	$w(\text{Th}) / w(\text{U})$	$w(\text{U}) / w(\text{Th})$	CC_1	CC_2
KM	7.32	0.37	2.70	2.52	3.01
ZT-1	5.50	1.76	0.57	2.89	2.26
ZT-2	5.00	1.18	0.85	2.63	2.06
ZT-4	0.54	3.61	0.28	0.28	0.22
ZT-5	3.72	2.04	0.49	1.96	1.53
ML-1	8.28	1.05	0.95	3.45	3.41
QJ-4	1.64	3.52	0.28	0.68	0.67
世界煤	2.40				
世界褐煤	2.90				
世界无烟煤	1.90				
中国煤	2.43				

注: 中国煤数据引自代世峰(2012)^[7], 世界煤数据引自 Ketris & Yudovich(2009)^[17]; CC 为浓集系数(concentration coefficient); CC_1 为煤样中铀的含量与世界煤中均值的比值(按照煤种比较, 即煤样为褐煤就与世界褐煤比较, 因无世界焦煤中铀的均值, 因此煤样中焦煤是与世界煤均值比较); CC_2 为样品中铀的含量与中国煤的比值。

取 0.1 g 样品, 加 40% 氢氟酸 2 mL, 优级纯高氯酸 2 mL, 65% 浓硝酸 5 mL, 先放置 12 h 冷消解, 后在加热板上 150 °C 加热 2 h, 升温 180 °C 加热 3 h, 210 °C 进行赶酸, 到样品冒尽白烟。最后加入 4% 硼酸 1 mL、3 mL 的王水溶解, 定容至 10 mL 待上机测试。

2 结果与讨论

2.1 煤质基本特征

从表 1 可看出, 采集的煤样品中寻甸褐煤(KM) 为高硫煤, 昭通地区 4 个无烟煤中包含 2 个高硫煤、2 个中硫煤, 弥勒焦煤(ML-1) 也是高硫煤而曲靖焦煤(QJ-4) 是中硫煤。其中焦煤与无烟煤中的硫主要是黄铁矿硫, 占到全硫的 58%~91%, 只有寻甸褐煤中的硫主要以有机硫形态存在(74%), 属于高有机硫煤。所有煤样的灰分含量从 9.47%~32.12% 不等, 且煤样中黄铁矿硫与灰分产率呈较强的正相关性($r=0.86$, $p<0.05$), 这可以说明黄铁矿是煤样中灰分的主要来源之一。

2.2 煤中铀的含量分布特征

表 3 中列出了云南东部煤中铀的含量及其与中国煤、世界煤的比较。样品中铀平均值为 4.47 $\mu\text{g/g}$, 高硫煤中铀的含量(6.21 $\mu\text{g/g}$, $n=4$) 要高于中硫煤(2.39 $\mu\text{g/g}$, $n=3$), 其中弥勒焦煤中的铀含量最高, 高出了中国煤、世界煤的 3 倍以上。用浓集系数^[13]比较($CC = C_U / C_{BU}$, 其中 C_U 是煤中 U 的浓度 $\mu\text{g/g}$; C_{BU} 是背景值中 U 的均值 $\mu\text{g/g}$) 并且在与世界煤比较时区分了煤种, 发现无论与世界煤还是中国多数煤比较 ZT-4 都是亏损型($CC<0.5$), ZT-1, ZT-2, ML-1 及 KM 是较富集($2 < CC < 5$), QJ-4 是

接近世界煤均值与中国煤的($0.5 < CC < 2$)。本次采集的中、高硫煤样中铀的含量均值是高于其他学者报道的云南东部地区的含量的^[5, 15-16]。

2.3 煤中铀的赋存状态

2.3.1 煤中铀与灰分相关性分析

通过对煤中铀的含量与煤的灰分以及水分之间的相关性分析, 来推测煤中铀可能的来源以及元素铀在煤中可能的存在形态。如果铀在煤中主要以无机结合态形式或者说是矿物形式存在, 那么它在煤中的含量应与灰分含量之间存在较好正相关性, 反之, 则应以有机结合态为主。Vassilev et al. (1997)^[18] 在研究煤中灰分和元素的相关性时指出, 煤中元素的来源如果为外源输入, 那么该元素含量与煤中的灰分含量之间会存在较好的正相关性; 反之, 就可能说明了该元素来自于成煤植物或者沉积盆地内部自生的作用。图 1(a) 反映了研究区煤样中铀与灰分的相关系数 $r=0.37$ ($p<0.05$), 有一定的正相关性, 但相关性并不显著, 这一方面表明铀在煤中有多种亲和性, 铀并没有存在于煤中主要的成灰矿物中, 另一方面表明煤中铀可能同时来源于外部输入与沉积盆地内环境的自身物质中, 而外部输入的比例大些。同时, 煤中的铀与水分的关联性($r=0.47$) 大于灰分(图 1(b)), 表明铀受陆源碎屑控制^[19], 反映了成煤沼泽的原生水、后期的成岩水及地下水渗流等沉积地质作用及海水的侵入对铀的含量有较强的影响。

2.3.2 煤中铀与形态硫相关性分析

硫在煤中的形态主要分为以化合态形式存在的有机硫和以矿物形式存在的无机硫^[20]。煤中的硫与大多数元素之间关系密切, 现在普遍认为煤中硫的形

态主要有硫铁矿硫即黄铁矿硫(S_p)、硫酸盐硫(S_s)、有机硫(S_o)和元素硫(S_e),其中元素硫含量甚微。前人也对一些特殊高硫煤中铀的赋存特征做了研究^[21-23],还有一些学者也研究了不同成煤时代煤中铀的赋存状态^[11,24]。

图2为不同煤样中铀的含量与各种形态硫的相关性。从图2可以看出煤中铀的含量与黄铁矿硫和

有机硫相关性并不明显($r=0.34$ $r=0.45$ $p<0.05$)。然而,铀与总硫和硫酸盐硫之间存在较好的正相关性($r=0.85$ $r=0.77$ $p<0.05$),说明了煤中的铀主要以硫酸盐矿物形式存在,而且趋向含硫量高的煤中集中,这在前面讨论铀的分布中也证明了这点。一般来说,煤中硫酸盐硫在煤中含量并不高,主要是石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)和绿矾($FeSO_4 \cdot 2H_2O$)^[25],而 U^{4+}

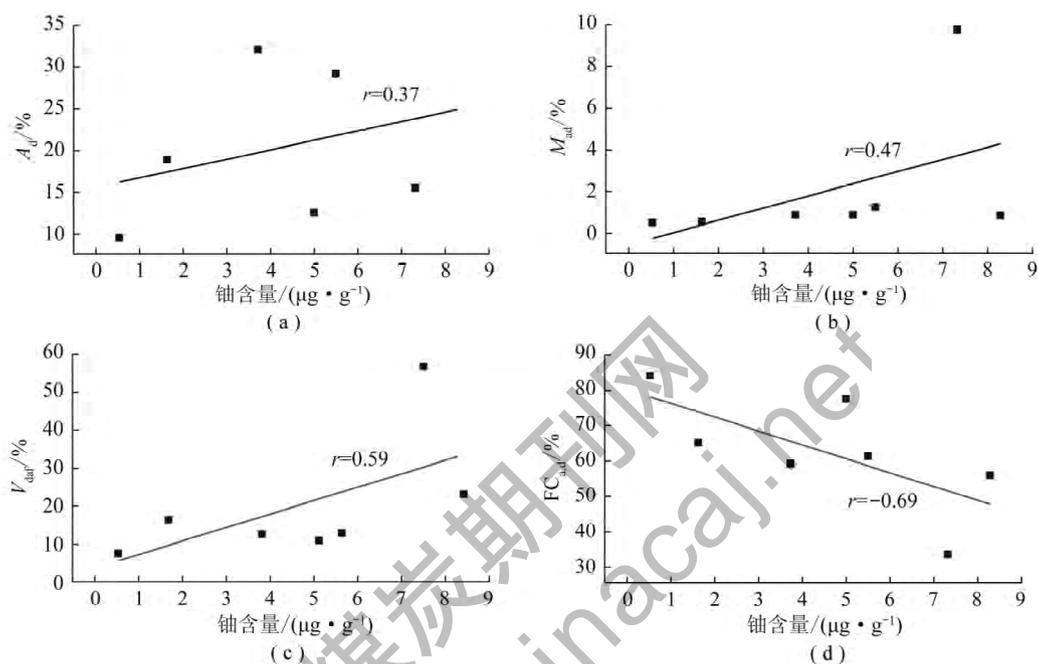


图1 滇东煤中铀与灰分、水分、挥发分和固定碳之间的相关性

Fig. 1 Relationship between uranium contents and ash yield, moisture, volatile matter, fixed carbon in coals from Eastern Yunnan

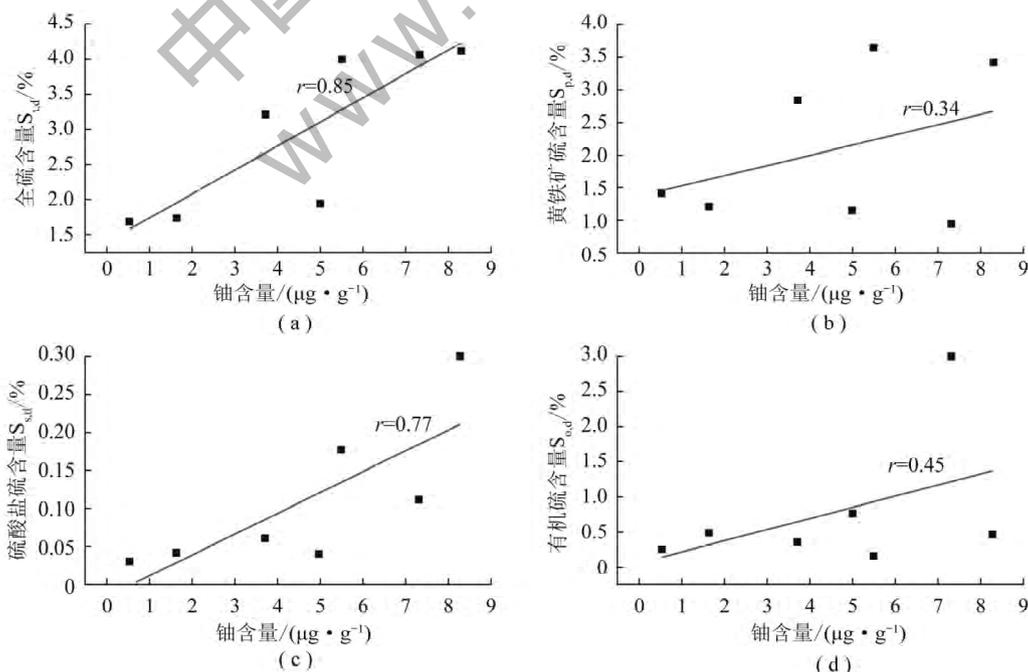


图2 滇东煤中铀与不同形态硫之间的相关性

Fig. 2 Variation of the uranium contents with different forms of sulfur in medium and high sulfur coal

与 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 的离子半径相近 (U^{4+} : 0.097 nm; Fe^{2+} : 0.1 nm, Ca^{2+} : 0.099 nm), 因而推测硫酸盐矿物中铀可能类质同象置换晶格中的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} , 呈化合状态出现而不是呈原子状态存在。

2.3.3 煤中铀与有机质相关性分析

一般认为煤中固定碳和挥发分可以代表煤中的有机质^[26], 本次研究的煤中铀和固定碳呈负相关 ($r = -0.69$, $p < 0.05$) (图 1(d)), 但与挥发分呈较好的正相关 ($r = 0.59$, $p < 0.05$) (图 1(c)), 说明铀是趋向于有机结合态存在但并不在固定碳中集中。铀是非挥发性的元素, 因此它与挥发分的正相关性可能与矿物热解后释放出的一些流体相有关^[27]。这正好也说明了研究区煤样中铀的多种结合性和复杂的赋存状态。

2.3.4 逐级化学提取研究

近年来的研究表明, 煤中铀的赋存状态是复杂

多样的^[11, 21-29]。从表 4 和图 3 可以看出褐煤 KM 是以离子交换态 (II) 和有机结合态 (III) 为主, 其中有机结合态所占比例较大。而 ZT-1 则以离子交换态 (II)、有机结合态 (III) 和硅铝酸盐结合态 (V) 为主; ZT-4 是以离子交换态 (II)、有机结合态 (III)、硅铝酸盐结合态 (V) 和硫化物结合态 (VI) 为主, 这两个无烟煤样中都是有机结合态 (III) 的比例最大。Gluskoter 等 (1977)^[30] 在研究美国烟煤时, 发现当煤中铀含量低时, 以有机态为主, 而富含铀的煤中铀是以矿物态为主。在本次提取实验中无论是铀含量高的褐煤 KM 还是铀含量最低的无烟煤 ZT-4, 均以有机结合态为主。Seredin and Finkelman^[2] 与 Dai^[23] 等研究指出铀在世界范围内的含铀煤中大多数与有机质结合, 少部分与矿物质结合, 与本次实验结果一致。

表 4 逐级化学提取实验结果

Table 4 Sequential chemical extraction procedures

样品编号	不同赋存形态铀含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)						$U_{\text{sum}} /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$U_{\text{tot}} /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	提取率 / %
	I	II	III	IV	V	VI			
KM	0.13	1.33	5.34	0.21	0.21	0.19	7.41	7.32	101.20
ZT-1	0.19	1.00	2.11	0.20	1.43	0.55	5.47	5.50	99.49
ZT-4	0	0.11	0.21	0.02	0.11	0.10	0.55	0.54	102.15

注: U_{sum} 为各赋存状态结合的铀含量之和; U_{tot} 为原煤中铀的含量; 以各赋存状态结合的铀含量均已换算为原煤中含量; 提取率为通过逐级提取实验得到的铀的提取率。

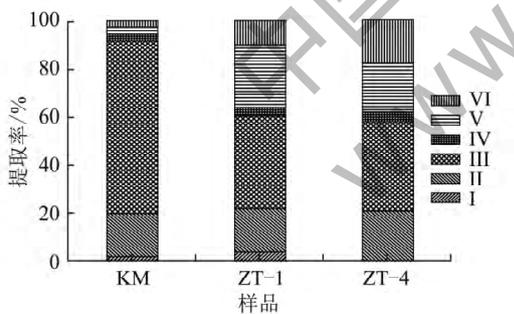


图 3 逐级化学提取实验

Fig. 3 Sequential chemical extraction procedures

3 煤中铀的富集成因

煤中元素的富集与成煤环境有极大的关系, 铀在水中容易被还原形成铀黑沉淀, 还可能被吸附其他沉积物上而沉淀^[31], 而 $w(U) / w(\text{Th})$ 的值可以反映当时沉积环境的氧化还原状态。Jones and Manning (1994)^[32] 提出 $w(U) / w(\text{Th}) < 0.75$ 指示沉积环境为氧化环境, $0.75 < w(U) / w(\text{Th}) < 1.25$ 为贫氧环境, $w(U) / w(\text{Th}) > 1.25$ 为厌氧环境。采样点中有 57% 都是指示的氧化环境 (表 3), 只有褐煤指示的

还原环境。由于铀易于在氧化环境中迁移, 形成铀酰离子 (U^{6+}), 然后在还原条件下沉积, 所以在褐煤中铀是富集的。同时铀主要在氧化-还原过渡带富集^[33], 因此处于贫氧环境的 ML-1 和 ZT-2 中铀也是较富集的。

相对于铀易于在氧化环境下溶解迁移, 钍在表生作用中溶解度很低, 聚集在稳定矿物中或被黏土吸附, 主要以碎屑矿物形式迁移, 故 $w(\text{Th}) / w(\text{U})$ 或可代表它们从蚀源岩运移的距离, 运移愈远, $w(\text{Th}) / w(\text{U})$ 愈大^[31]。本次研究的中、高硫煤中 $w(\text{Th}) / w(\text{U})$ 大部分小于 2, $w(\text{Th}) / w(\text{U})$ 为 0.37~3.61, 多数样品都低于 2, 算术平均值为 1.93 (表 3)。而 $w(\text{Th}) / w(\text{U}) \leq 2$ 时, 说明了该沉积区存在着铀矿化的活动^[34], 因此采样区部分煤已经发生了铀矿化, 这也是铀富集的表现之一。

此外, 由于采样区域是位于扬子陆块的滇东台褶带, 弥勒—师宗断裂以北, 早期频繁的地质运动, 海侵—海退及大规模剧烈的火山运动, 喷发堆积了厚度大的火山岩和火山碎屑岩。代世峰等^[10, 35] 在对研究

云南砚山的高有机硫煤中微量元素和矿物学特征时发现,在泥炭聚积期间,由于基性—超基性海底喷流进入了泥炭沼泽,造成了铀等微量元素的超常富集。所以滇东地区中、高硫煤中铀的富集成因很复杂,与该地区区域构造、成煤环境、铀矿化等均有关系。

4 结 论

(1) 滇东地区中、高硫煤中铀均值为 $4.47 \mu\text{g/g}$, 高硫煤中铀的含量 ($6.21 \mu\text{g/g}$, $n=4$) 要高于中硫煤 ($2.39 \mu\text{g/g}$, $n=3$), 说明铀趋向于高硫煤中富集。与中国煤与世界煤相比大部分煤样都属于铀较富集型, 而且本次采集的中—高硫煤样中铀的平均值是高于其他学者报道的云南东部地区的含量的。

(2) 滇东地区中、高硫煤中铀的赋存状态是复杂的, 既有有机亲和性, 也与无机质有一定相关性, 说明铀可能同时赋存于有机质和矿物中, 但主要还是以有机结合态存在。

(3) 研究区煤中铀的相对富集是当时沉积环境的氧化环境以及部分煤样发生的铀矿化和海水的影响、沉积火山灰共同作用的结果。

参考文献:

- [1] Berthoud E L. On the uranium, silver, iron etc. in the Tertiary Formation of Colorado Territory [J]. *Academy of Natural Sciences*, 1975, 27(2): 363–336.
- [2] Seredin 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.
- [3] Arbutov S I, Volostnov A V, Rikhvanov L P, et al. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan and Mongolia) [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 86(4): 318–328.
- [4] 黄文辉, 唐修义. 中国煤中的铀、钍和放射性核素 [J]. *中国煤田地质*, 2002, 14(S): 55–63.
Huang Wenhui, Tang Xiuyi. Uranium, Thorium and other radionuclides in coal of China [J]. *Coal Geology of China*, 2002, 14(S): 55–56.
- [5] Huang Wenhui, Wan Huan, Finkelman R B, et al. Distribution of uranium in the main coalfields of China [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2012, 30: 819–835.
- [6] Yang Jianye. Concentration and distribution of uranium in Chinese coals [J]. *Energy*, 2007, 32: 203–212.
- [7] Dai Shifeng, Ren Deyi, Chou Chenlin, 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.
- [8] 席维实. 云南部分地区煤中铀含量概况 [J]. *中国煤田地质*, 1992, 4(3): 30.
Xi Weishi. Uranium in some coals of Yunnan, China [J]. *Coal Geology of China*, 1992, 4(3): 30.
- [9] Dai Shifeng, Wang Peipei, Ward Colin 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*, 2014, doi: 10.1016/j.coal.2014.11.006.
- [10] Dai Shifeng, Ren Deyi, Zhou Yiping. Mineralogy and geochemistry of a superhigh-organic-sulfur coal, Yanshan coalfield, Yunnan, China: Evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation [J]. *Chem. Geol.*, 2008, 255: 182–194.
- [11] 杨宗. 云南砚山晚二叠世煤中 V、Cr、Mo 和 U 的丰度与赋存状态 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, 28(3): 268–271.
Yang Zong. Occurrence and abundance of V, Cr, Mo, and U in the Late Permian coals from Yanshan, Yunnan, China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2009, 28(3): 268–271.
- [12] 夏庆霖, 赵鹏大, 成秋明, 等. 滇东地区含煤岩系微量元素特征及含铂性分析 [J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 36(1): 71–77.
Xia Qinglin, Zhao Pengda, Cheng Qiuming, et al. Platinum and palladium in the coal bearing series in the east of Yunnan, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2009, 36(1): 71–77.
- [13] 郑刘根. 中国煤中汞的环境地球化学特征 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2005.
Zheng Liugen. Environmental chemistry of mercury in coal [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2005.
- [14] Dai Shifeng, Luo Yangbing, Seredin Vladimir 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.
- [15] Wang Xiaobo, Dai Shifeng, Chou Chenlin, et al. Mineralogy and geochemistry of Late Permian coals from the Aoshuping Mine, Yunnan Province, China: Evidences for the sources of minerals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 96–97: 49–59.
- [16] Dai Shifeng, Li Tian, Seredin Vladimir V, et al. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121: 53–78.
- [17] Ketris M P, Yudovich Ya E. Estimations of clarkes for carbonaceous bioliths: World average for trace element contents in black shales and coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78: 135–148.
- [18] Vassilev S V, Kitano K, Vassileva C G. Relations between ash yield and chemical and mineral composition of coals [J]. *Fuel*, 1997, 76: 3–8.
- [19] 王冉. 黔西地区煤中金赋存分布与富集地球化学机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2011.
Wang Ran. Study on occurrence and distribution of Au in the coals and its enrichment mechanism in Western Guizhou Province, China [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2011.
- [20] 刘桂建, 王桂梁, 张威. 煤中微量元素的环境地球化学研究——以兖州矿区为例 [M]. 徐州: 中国矿业

- 大学出版社, 1999.
- [21] 李薇薇, 唐跃刚, 邓秀杰, 等. 湖南辰溪高有机硫煤的微量元素特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(7): 1228-1233.
Li Weiwei, Tang Yuegang, Deng Xiujie, et al. Geochemistry of the trace elements in the high-organic-sulfur coals from Chenxi coalfield [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(7): 1228-1233.
- [22] 李文华, 熊飞, 姜英. 微量有害元素在高硫煤中的存在状态[J]. 煤化工, 1994, 69(4): 20-23.
Li Wenhua, Xiong Fei, Jiang Ying. The occurrence of trace hazardous elements in high-sulfur coals [J]. Coal Chemical Industry, 1994, 69(4): 20-23.
- [23] Dai S, Seredin V V, Ward C R, et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: Geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China [J]. Mineralium Deposita, 2014, DOI: 10.1007/s00126-014-0528-1
- [24] 代世峰, 任德贻, 孙玉壮, 等. 鄂尔多斯盆地晚古生代煤中铀和钍的含量与逐级化学提取[J]. 煤炭学报, 2004, 29(5): 56-60.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Sun Yuzhuang, et al. Concentration and the sequential chemical extraction procedures of U and Th in the Paleozoic coals from the Ordos Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29(5): 56-60.
- [25] 袁三畏. 中国煤质论评 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999: 92-138.
- [26] 杨建业, 王果, 师志龙, 等. 伊犁盆 ZK0407 井褐煤中铀及其他元素的地球化学研究 [J]. 燃料化学学报, 2011, 39(5): 340-345.
Yang Jianye, Wang Guo, Shi Zhilong, et al. Geochemistry study of uranium and other element in brown coal of ZK0407 well in Yili Basin [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(5): 340-345.
- [27] 王庆伟. 西北地区煤伴生铀赋存特征及成因机理 [A]. 中国地质学会 2013 年学术年会论文摘要汇编 [C]. 2013.
- [28] 姚振凯. 中国成煤大地构造演化与煤中铀的成矿作用 [J]. 大地构造与成矿学, 1988, 12(3): 185-196.
Yao Zhenkai. Tectonic evolution of coal-forming processes in China and Uranium Mineralization in Coalbeds [J]. Geotectonica et Metallogenia, 1988, 12(3): 185-196.
- [29] 代世峰, 任德贻, 李生盛. 煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐级化学提取 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 349-353.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Occurrence and sequential chemical extraction of rare earth element in coals and seam roofs [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 31(5): 349-353.
- [30] Gluskoter H J, Ruch R R, Miller W G, et al. Trace elements in coal: Occurrence and distribution [M]. Illinois State Geological Survey, 1977.
- [31] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论 [M]. 北京: 地质出版社, 1987: 57-97.
- [32] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indexes used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. Chemical Geology, 1994, 111: 111-129.
- [33] 张淑苓, 王淑英, 尹金双. 云南临沧地区帮卖盆地含铀煤中锗矿的研究 [J]. 铀矿地质, 1987, 3(5): 267-275.
Zhang Shuling, Wang Shuying, Yin Jinshuang. The study of germanium ore in uranium-bearing coal of the Bangmai Basin, Lincang Region, Yunnan Province [J]. Uranium Geology, 1987, 3(5): 267-275.
- [34] 韩吟文, 马振东. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [35] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤中微量元素和矿物富集的同沉积火山灰与海底喷流复合成因 [J]. 科学通报, 2008, 53(24): 3120-3126.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Zhou Yiping, et al. Enrichment of trace elements and mineral in coal: Composite formation of syndimentary volcanic ash and submarine exhalation [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(24): 3120-3126.