

# 云南帮卖盆地煤中锆存在形式的研究

张淑苓 尹金双 王淑英

(北京铀矿地质研究所)

**内容提要** 帮卖盆地是一个不对称的山间向斜盆地。含锆煤主要为煤化程度低的褐煤，产于中新统的下煤组 $N_1^2$ 中。为了探讨煤中锆的存在形式，采用了五种分析方法和进行了腐殖酸络合锆的室内模拟实验。笔者认为煤中锆的存在形式主要有：1.与有机质成紧密化学结合，常以腐殖酸锆络合物及锆有机化合物；2.呈吸附状态，部分有机质、粘土矿物及褐铁矿等吸附锆；3.极少部分呈类质同象形式存在。

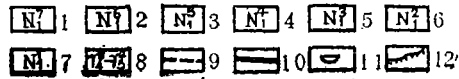
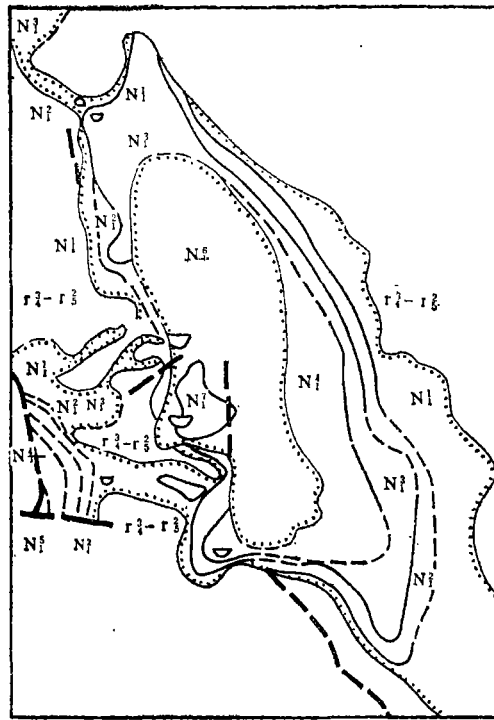
**主题词** 含锆煤 锆存在形式 腐殖酸锆络合物

**第一作者简介** 张淑苓 女 53岁 高级工程师 岩石学及地球化学

煤中锆作为主要伴生元素加以研究和利用早被国内外学者所关注，相继开展了煤中锆分布规律、富集因素及赋存状态的研究，获得一些资料。关于煤中锆赋存状态人们公认为与煤中有机质关系密切，主要为锆金属有机化合物、腐殖酸锆盐及有机吸附等形式。白云生等(1983)认为煤中锆以吸附态和腐殖酸盐形式。除锆被有机质吸附得到证实外，锆有机化合物或络合物尚属推断性认识。为此笔者选择帮卖盆地进行煤中锆存在形式的研究。其目的：一方面该区煤中锆之丰度是国内外罕见的，为铀锆共生矿床，二者均可综合利用。因而搞清其赋存状态有利于合理选择冶炼工艺流程，提高煤炭资源的综合利用。另一方面研究煤中锆、铀的富集条件及其成因，为在该区寻找和勘探此类型矿床提供依据。

盆地位于我国西南三江滇中经向构造体系的临沧花岗岩体上。为北西 $330^\circ$ 不对称向斜盆。基底以海西-燕山期( $\gamma_4^3 - \gamma_5^2$ )花岗岩为主，盖层为新第三纪煤系地层，由中新统的上、下煤组组成：下煤组( $N_1^1 - N_1^6$ )<sup>1)</sup>为花岗质成份的碎屑岩、砂岩夹煤层、砾岩、细砂岩夹透镜状煤层及硅藻土；上煤组( $N_1^0 - N_1^8$ )为粗细砂岩互层、泥质粉砂岩及粘土岩、含砾粗砂岩等(图1)。锆、铀矿主要富集于盆地西翼 $N_1^2$ 煤层中、受基底、构造、岩相、层位和岩性等控制。锆矿大部分产于层状、似层状或透镜状煤层中，通常煤层即是矿层。

1) 引自二〇九队，某第三系含铀煤盆地铀成矿规律的初步探讨，放射性地质，1977年3—4期。



- 1.粉砂岩、粘土岩层 2.砾岩、砂岩互层 3.硅藻土岩层 4.砂岩夹煤层 5.砾岩加砂岩层 6.砂岩夹煤层  
7.花岗碎屑层 8.花岗岩 9.硅化带 10.断层 11.矿段 12.不整合面

图1 盆地地质简图

Fig.1 Geological map of the basin

## 含锆煤特征

$N_1^2$ 层的煤为主含矿层，其煤化程度低，黑色，具晦暗光泽，条带结构，层状或块状构造，疏松易破碎，断面粗糙，断口呈不规则状，常混入大量矿物碎屑，属于褐煤型的半暗、半亮煤，局部成亮煤及暗煤。

煤岩显微组分以凝胶化一半凝胶化组分为主，成碎屑腐殖体。凝胶化组分可形成裂纹发育的结构，隐结构镜质体。基质中常见腐殖碎片及不透明丝炭碎片和大量形态分子（角质体、孢子体、树脂体等），混入数量不等的石英、长石、粘土矿物及黄铁矿等。

通过煤的反射率测定、差热、有机化学及红外光谱等分析认为 $N_1^2$ 层煤属于侧链发育的有序度低的褐煤，是在一定复水条件下，水处于流动状态而形成的。

## 煤中锆的存在形式

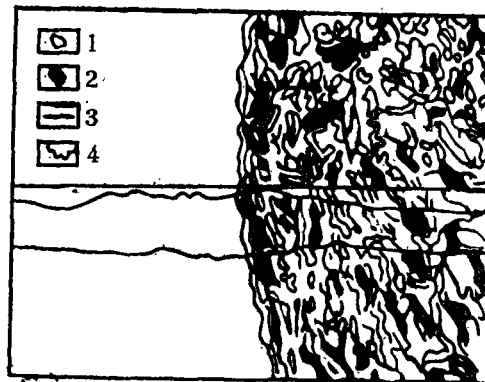
由于煤中锆的赋存状态与煤化程度、煤牌号以及形成地质条件等诸因素有关，因而其存在形式不尽相同。笔者采用了下列分析方法进行综合研究。

1. 探针分析 利用日本J×A—50A探针分析仪对镜质体及凝胶化基质进行 Ge 的测定(表1)

表1 探针分析  
Table 1 The probe analysis of Ge

样品测点数	锆 (%)			
	镜质体		凝胶化基质	
	最低值—最高值	平均值	最低值—最高值	平均值
35(5)	0.18 0.47	0.28	0.04 0.08	0.07
64(4)	0.08 0.21	0.16	0.06 0.16	0.10
63(3)	0.29 0.33	0.31	0.11 0.34	0.21
31(3)	0.18 0.65	0.35	0.05 0.07	0.06
44(2)	0.18 0.22	0.20	0.05 0.05	0.05
18(2)	0.16 0.16	0.16	0 0.31	0.10
34(3)	0.20 0.23	0.22		
51(3)	0.19 0.21	0.20		
71(2)	0.07 0.13	0.10		

镜质体中锆含量略高于凝胶化基质中的含量。为了进一步搞清 Ge 的分布趋势，进行了线扫描(图2)。



1. 镜质体 2. 凝胶化基质 3. 基线 4. 元素分布曲线, 上线为Ge, 下线为U

图2 35号样线扫描图

Fig. 2 Sketch map of sample 35 of linear scan

线扫描穿过镜质体及凝胶化基质二部分,其中Ge、U分布曲线平缓,说明煤中锗、铀含量总的趋势是较均匀的。

**2·重液分离** 将煤置于不同比重有机溶剂中进行分离,获得若干个不同比重的分馏产物,后采用煤岩学、化学等方法研究馏份的成份及含矿性。

根据分馏产物的特征,可分为:1.20—1.35,以镜质组为主,少量形态分子;1.35—1.55以凝胶化基质为主,夹有丝炭和一些泥质、石英等碎屑;1.55—1.80有机质中混入大量石英、粒土等。>1.80为铁的氧化物、硫化物如褐铁矿、黄铁矿等(图3)。

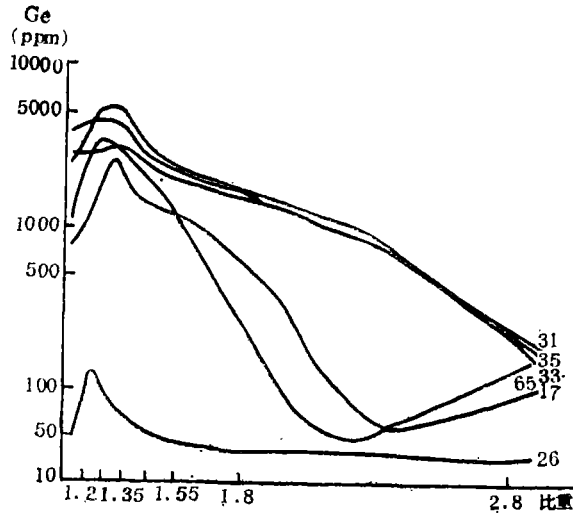


图3 煤的不同比重馏份中锗含量变化曲线

Fig. 3 Variable curve germanium content of coals fractions in different specific gravity

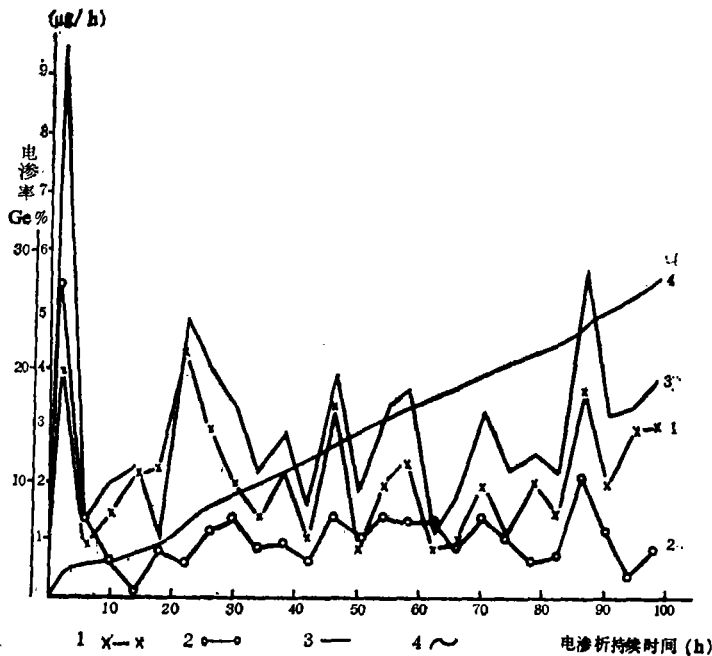
从图3看出随比重级增大,锗含量减少。锗主要在<1.45比重级中,并富集于1.28—1.35比重级。结合其分馏产物特征可认为锗与煤中有机组份及镜质组有关。

**3.电渗析分析** 一些学者进行过煤中锗的电渗析研究。所得认识和结果之差异,原因可能是多方面的,实验条件、不同时代、地区、煤质等,其锗的存在形式皆可不同。为了搞清帮卖盆地煤中锗的存在形式,笔者进行了多次不同条件实验,结果选择了pH=2的条件。

归纳以下几点认识:

(1) pH值不同,电渗率不同,当 $pH \leq 2$ 时,电渗率最大,弱酸弱碱条件下次之,而中性条件下最低(图4)。这是由于锗离子或锗离子团在不同的pH条件下,其溶解度不同所造成的。

(2) 其它条件相同, $pH \leq 2$ 时煤样的电渗率为14.71—27.67%,相应的灰样(原样经500℃煅烧)为42.06—90.93%。灰样比煤的电渗率增加了2.5—3.8倍。说明煤中有部分锗呈吸附态;而当煤经煅烧后,破坏了结合的化学键,明显的提高了电渗率,推



1. 阳室 2. 阴室 3. 阳+阴 4. 累积电渗率

图4 含锗煤的电渗析曲线(31号样品)

Fig.4 Electric osmosis curve of germanium-bearing coals (sample 31)

测大部分锗在煤中与有机质存在牢固的化学联系。

(3) 图4示出最初1.5小时电渗速度最大,随之明显减少,呈跳跃式变化。表明煤中只有一小部分锗呈吸附状态存在,而大部分是呈结合比较牢固的腐殖酸盐或有机化合物的形式。

(4) 电渗率随煤样中锗含量的增加而增大,说明锗含量不同,其存在形式不尽相同;含量低的样品,其吸附态的锗可能更少些。

4. 化学提取腐殖酸与沥青中的锗 腐殖酸为一复杂化合物,本身带有大量活性官能团,具有较大的表面吸附力和较强的离子交换性能,为负胶体,因而决定了腐殖酸有较强的富集金属(U、Ge、V等)能力。至于煤中锗与腐殖酸关系,则认识不一,多数人认为关系密切,而少数人则持否定态度。为此笔者进行了腐殖酸的提取实验,结果见表2。

表2说明煤中锗含量并不取决于腐殖酸含量的高低。由统计分析所得腐殖酸与锗含量的相关系数 $\gamma = 0.23$ ,即二者之间不存在简单的正相关关系。这可能是因煤中锗的富集受多种因素控制,一方面受锗源供给情况、盆地构造及成煤原始物质等影响;另方面有些学者认为煤中腐殖酸的含量远远大于与锗络合或吸附需数量,也就是说,即使煤中腐殖酸含量很低,也足以满足捕获所带入的锗,这种解释有一定道理。

煤样经抽提后,绝大部分锗(75—96%)进入溶液中,腐殖酸中锗占1.8—23.2%。说明锗主要与煤中腐殖质(腐殖酸、富啡酸)有关。至于实测腐殖酸中锗含量不高,是

表2 腐殖酸中锗的含量

Table 2 Germanium content of humic acid

NO	样重 (克)	腐殖酸重 (%)	原样 Ge(%)	原样总量 (微克)	溶液中		残渣中		腐殖酸中	
					Ge(微克)	占总Ge (%)	Ge(微克)	占总Ge (%)	Ge微克 (%)	占总Ge (%)
15	1	11.58	0.033	330	319.0	96.7	8.0	1.5	6.0	1.8
16	1	33.39	0.057	570	428.6	75.2	9.0	1.6	132.4	23.2
18	1	16.66	0.081	810	774.6	95.6	17.0	2.1	18.5	2.3
26	1	17.52	0.062	620	498.2	80.4	14.8	2.4	107.0	17.3
31	1	16.16	0.342	3410	2851.6	83.6	151.8	4.5	427.2	11.9
33	1	15.62	0.259	2590	2268.6	87.6	58.5	2.3	262.9	10.2

由于抽提腐殖酸过程中,使大部分腐殖酸锗络合物被破坏,锗转入溶液中,因而溶液中既包含大量腐殖酸络合的锗,也有富啡酸络合的锗。实测腐殖酸中的锗仅是剩余部分(与煤中腐殖酸有关的锗所占比例,将予逐级提取法中解决)。残渣中锗最少,只占1.5—4.5%,表明这部分锗是与煤中矿物杂质相关,可能成类质同象形式。

褐煤中可提取的物质除腐殖酸外,还有沥青等物质。沥青是以长链脂肪族为主,具有一定芳香结构,含大量羰基、羧基等含氧基团,因而能富集部分金属。沥青A锗含量见表3。

表3 沥青A中锗含量

Table 3 Germanium content of bitumens A

样号	锗含量 (%)	苯-甲醇(9:1 V/V)提取物			氯仿提取物		
		重(g)	占总样%	锗%	重(g)	占总样%	锗%
31	0.341	1.127	1.13	0.00096	0.112	0.11	0.0037
35	0.284	0.857	0.86	0.00052	0.225	0.22	0.0049
51	0.163	0.833	0.98	0.00007	0.121	0.14	0.0041
0-63	0.105	1.027	1.14	0.00018	0.145	0.16	0.0032

表3可总结出:苯-甲醇溶剂抽提沥青A产率比氯仿抽提的高4—10倍,而其中锗含量则相反,即氯仿抽提沥青A比苯-甲醇抽提沥青A中的锗含量高出几至几十倍。尽管如此,两种溶剂的抽提物中所含锗量极少,说明煤中锗与沥青关系不明显。

**5. 逐级化学提取法** 选择适当的化学试剂及条件,将固体样品中的金属选择性的提取到特定的溶液中,以确定其金属在样品中的赋存状态。国内外一些学者曾用此法研究土壤和底泥中的Hg、Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn等金属赋存状态,但研究煤中锗的存在形式未见报道。笔者借用环化所研究底泥中汞赋存状态的方法,探讨煤中锗的赋存状态,实验结果说明比法可用。

实验程序及步骤如下：

(1) 水溶态及可交换态 包括水溶性锗盐、二氧化锗及被腐殖酸、粘土矿物等吸附的锗。

称煤样放入烧杯中用 1 MCH<sub>3</sub>COONa 提取，提取液比色测锗。

(2) 碳酸盐及铁锰氧化物结合态

将(1)的残渣加 0.04 MNH<sub>4</sub>OH·HCl + 25% CH<sub>3</sub>COOH(v/v) 提取，以下操作同前。

(3) 腐殖质结合态

将(2)的残渣用 1% NaOH + 0.1M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合液提取，提取液蒸干后，放置马弗炉中 550℃ 烧至黑色消失，加 1 : 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及水加热溶液，定容比色测锗。

(4) 其它有机结合态

将(3)的残渣加 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取，将提取液蒸干，后加 1 : 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 蒸至冒白烟，定容、比色测锗。

(5) 进入晶格或呈单矿物状态

将(4)的残渣加 1 : 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热至冒烟，取下冷却，加浓 HNO<sub>3</sub>、HF 蒸至冒白烟，冷却后加水及 5% KMnO<sub>4</sub> 溶液、定容、比色测锗(表 4)。

表 4 帮卖盆地煤中锗的状态分析

Table 4 Analytical state of Germanium in coal of Bangmai Basin

样 号		31	35	51	D-063	
总锗(微克)		3096	2890	1437	2140	
各种结合态锗的含量及所占百分比	I 水溶及可交换态	含量(微克)	160	280	4.0	90
		%	5.2	9.6	2.8	4.2
	II 碳酸盐、铁锰氧化物态	含量(微克)	44.5	49.5	27.0	25.5
		%	14.4	17.1	18.8	11.9
	III 腐殖质结合态	含量(微克)	16.5	19.00	6.75	129.5
		%	52.2	65.7	47.0	60.0
	IV 其他有机质结合态	含量(微克)	85.5	1.90	44.0	4.95
		%	27.6	6.6	30.6	23.1
	V 进入晶格或单矿物结合态	含量(微克)	21	25	1.2	5
		%	0.7	0.9	0.6	0.2

从分析结果看出 4 个含锗不同的煤样，经逐级提取后，大部分锗集中于第(3)状态(与腐殖质有关)约占 47—65%，加上与其它有机质有关的锗占总量的 70—80%；与(1)、(2)状态有关的锗约占 20% ± 呈吸附态；极少量锗(< 1%)可能在煤中呈类质同家存在，而锗单矿物未发现。这与自然界锗的分布规律是一致的，由于锗具有分散性，很难形成独立矿物，而往往成杂质状态赋存于其它矿物中，特别是煤中。

## 模拟实验

从上述实验得出煤中锗与有机质、腐殖酸有关。为了研究腐殖酸吸附与络合锗的机理、进行了模拟实验。样品采自北京海淀及广东遂溪县的泥炭、从中分别提取A及C腐殖酸。首先进行腐殖酸在不同pH值介质条件下，吸附锗实验。

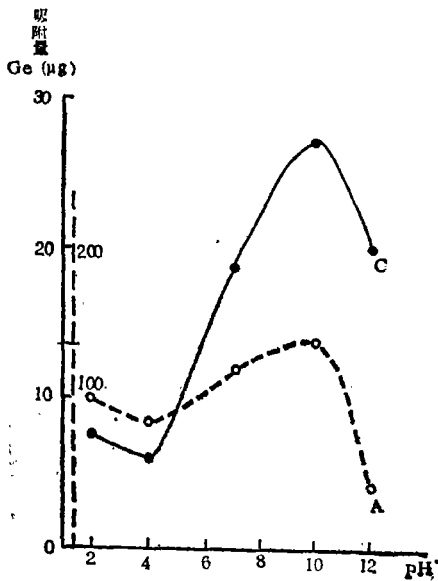


图5 腐殖酸吸附Ge与pH值的关系

Fig. Relation between humic acid absorbent germanium and pH

随之进行在弱碱介质 ( $\text{pH}=10$ ) 条件下, 同种等量腐殖酸在锗浓度不同溶液中吸附实验及不同量腐殖酸在同一锗浓度溶液中的吸附实验。结果在弱碱性条件下溶液中锗浓度越大, 腐殖酸吸附锗量越大。在锗源供给固定的条件下, 腐殖酸吸附锗量与腐殖酸量成正相关。进一步说明煤中锗的富集与锗源供给条件的密切关系; 与腐殖酸含量有关。

最后进行络合实验, 虽然国内外一些文献报道腐殖酸与锗可形成络合物, 如Zubovic (1961) 论述了锗、钒等元素与煤的有机物可生成金属有机络合物<sup>[8]</sup>, 但缺乏依据。笔者模拟了以下络合实验。

称A、C腐殖酸样各100mg用1% KOH溶解, 调至 $\text{pH}=10$ , 取10ml放入烧杯中, 在剧烈搅拌下, 滴入5ml  $\text{pH}=10$ 过饱和的 $\text{GeO}_2$ , 直至有沉淀出现, 再继续搅拌2—3小时, 隔夜, 冷冻、过滤, 沉淀用2次蒸馏水反覆冲洗(2—3次)以除去吸附的锗, 之后烘干, 测锗, 进行红外光谱及差热分析。实验结果认为在一定介质条件下, 煤中锗与腐殖

1964年С. М. Манская提出腐殖酸富集金属的能力严格受pH值的控制。1963年汪本善的实验认为腐殖酸吸附锗以中一弱碱性条件为最好<sup>[4]</sup>。为进一步证实pH值对腐殖酸吸附锗的影响, 依次称A、C腐殖酸各200mg, 分别放入10ml(含200 $\mu\text{g}$ 锗)的溶液中, 搅拌、过夜、次日离心, 测溶液中所余锗, 计算腐殖酸吸附锗量。(图5)

实验结果表明来源不同的腐殖酸对同种氧化锗的吸附能力不同, 如A样比C样吸附锗量大些。这可能是因二者所含总酸基、分子量大小不同, 即结构不同造成的。一般分子量小的含官能团多些, 络合能力大些, 反之亦然。实验中测定羧酸含量A样2.84%, C样2.47%, 说明羧酸含量多的, 吸附锗量多些。从图5可见腐殖酸吸附锗直接与pH值有关, 随pH值增大, 锗的吸附量亦增加, 当 $\text{pH}=10$ 时, 锗吸附量达最大值, 而 $\text{pH}>10$ 后, 则锗吸附量减少, 说明在弱碱性条件下腐殖酸吸附锗最为有利。



酸可形成络合物。依据为：

### 1. 红外光谱特征：

笔者将合成的腐殖酸锗络合物和腐殖酸吸附锗的红外光谱与腐殖酸的红外光谱进行比较（图 6），可看出腐殖酸吸附 Ge 的谱图（图 6 C<sub>0</sub>）与腐殖酸谱图（图 6 C）完全一样，即腐殖酸吸附锗后，未改变其结构，而腐殖酸锗络合物的谱图（图 6 C<sub>1</sub>）则产生了一系列谱带变化，如原在 1700cm<sup>-1</sup> 峰基本消失，1250cm<sup>-1</sup> 峰有所减弱，而 1600cm<sup>-1</sup> 峰增大、1400cm<sup>-1</sup> 峰略有增强，这表明 -COOH 转变成 -COO<sup>-</sup>；锗与 -COO<sup>-</sup> 结合形成腐殖酸锗络合物。

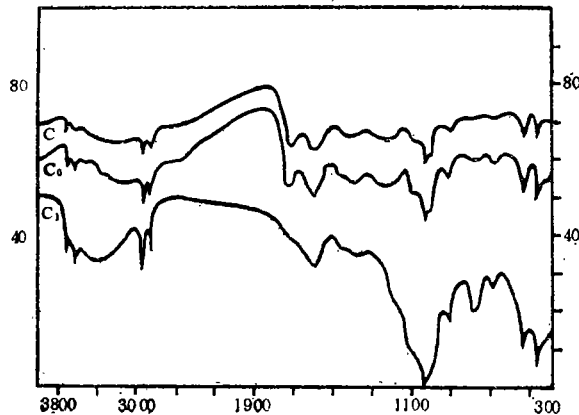


图 6 腐殖酸 (C)，腐殖酸吸附锗 (C<sub>0</sub>) 和腐殖酸络合物锗 (C<sub>1</sub>) 的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of humic acid (C), humic

adsorbent germanium (C<sub>0</sub>) and humic germanium co complex (C<sub>1</sub>)

### 2. 腐殖酸络合金属后介质 pH 值的变化：

T. В. Дроздова 等 (1960) 观察到当含铜腐殖酸沉淀形成时，pH 向酸性方向位移，表明产生络合作用〔8〕。由于腐殖酸分子结构中所含的活性基团在一定的 pH 条件下发生解离，在溶液中与金属离子进行络合反应，相应的溶液中 [H]<sup>+</sup> 浓度增多，致使其 pH 值下降。合成前测定溶液的 pH = 10，加入饱和 GeO<sub>2</sub> 出现沉淀后，pH 值降至 9.7 ± 。溶液 pH 值减小，说明锗与腐殖酸发生了络合作用。

### 3. 测定 A、C 腐殖酸锗络合物中锗的含量

分别为 9.37% 和 9.35%，说明腐殖酸可络合相当数量的锗而形成络合物。

### 4. 差热分析：

1972 年余鋆扬等研究了腐殖酸络合物 Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 的差热特征，总结出腐殖酸络合金属后，放热峰温度向较低温度位移〔5〕。为此，笔者将 A 腐殖酸及其络合后的样品进行差热分析。结果表明 A 腐殖酸的放热峰为 495℃，而络合锗后的放热峰为 480℃，温差为 15℃（络合镍的温差为 35℃，镉为 24℃）与上述规律一致。放热峰温度的降低说明形成腐殖酸锗络合物。

综上所述，该区煤中锗的存在形式为：

1. 以与煤中有机物形成牢固的化学结合为主, 可形成腐殖酸锗络合物及锗有机化合物。
2. 一部分锗呈吸附状态的, 除煤中有机质(腐殖酸等)吸附锗外, 混入煤中的矿物杂质如粘土矿物、褐铁煤等也可吸附少量锗。
3. 极少部分锗可能以类质同象状态存在于硅酸盐矿物晶格内。

## 煤中锗的富集

本区的构造运动控制了帮卖盆地的形成与发展。由于晚第三纪断块运动的差异性, 造成基底起伏不平, 致使新第三纪地层的沉积厚度不一。东部基底平缓, 水动力大, 多为快速堆积以粗碎屑岩为主, 煤层不发育, 矿化差; 而面部基底变化大, 形成一系列凹陷与沟谷, 具封闭-半封闭相对稳定的聚煤环境, 有利于泥炭化作用和含矿溶液的聚集, 为成矿的预富集奠定基础。

就物源而论, 本区具有较丰富的锗源, 盆地基底为黑云母花岗岩, 盆地西部、西北部广泛出露二云母花岗岩、白云母花岗岩和古生界变质岩、侏罗系砂岩。这些岩石的锗含量从1.5—3.7ppm皆为有利的锗源。

除此之外, 盆地具有比本身大四倍的汇水面积, 且汇水范围的基底花岗岩即是盆地的蚀源区又是矿床地下水的补给区。水质以 $\text{HCO}_3^-$ 为主,  $\text{SO}_4^{2-}$ 次之, K+Na型、 $\text{pH} = 6-8$ 属弱酸一弱碱性水、溶解力强, 易从岩石中将锗淋滤出来, 为盆地成矿作用提供丰富锗源。

结合锗在煤中赋存状态, 归纳为:

1. 煤中锗含量与煤的煤化程度有关, 一般富集于侧链发育的、有序度低的褐煤中。
2. 锗与煤中凝胶组分有关, 富集于凝胶化程度较高的镜煤组份中。
3. 锗富集于弱碱性还原环境中。

参加本文工作的有康玉衡、张昭明同志, 工作中受到西南地勘局209大队、分队及北地研究生部和科学院化学所的支持与帮助, 在此致以谢意。

收稿日期1986年6月23日

## 参考文献

- [1] 白云生, 1983, 矿床地质, 2卷1期, 58—65页。
- [2] 汪毓煌, 1980, 矿床论文选集(云南地质学会第二次学术年会) 36—52页。
- [3] 彭安、王文华, 1982, 环境科学学报, 第2卷, 第3期, 214—220页。
- [4] 中国科学院地球化学研究所1982, 有机地球化学科学出版社293—296页。
- [5] 余鏊扬等, 1981, 用大同风化煤及其腐殖酸处理含镍、含镉废水机理的考察全国第二次腐殖化学学术讨论会论文集、太原153—160页。
- [6] В. М. Ершов, 1958, 煤矿石中锗与有机质关系的特征地球化学 第6期 42—54页。
- [7] В. В. Иванов, 1984, Промышленные Тиды Дрир]дных копцентреций Германия, Москва "Недра" Р.4-21, 35-51, 164-171.

- [8] С. М. Мацкая, Т. В. Дроздова, 1964 Геохимия органического вещества Москва, р. 167-190, 231-271.
- [9] I. S. Sofiyev, 1964 Geochemistry No4 297-300

## STUDY ON EXISTENT FORMS OF GERMANIUM IN COAL, BANGMAI BASIN, YUNNAN

Zhang Shuling Yin Jinshuang Wang Shuying  
(Beijing Institute of Uranium Geology)

### Abstract

Bangmai Basin is situated on Linchang granitic body of Sanjiang-Dianzhong longitudinal tectonic system in South—West China. This basin is an asymmetrical intermontane synclinal basin with a Hercynian-Yanshan granitic body ( $r_4^3-r_5^2$ ) as its basement. Its overlying Strata are made up of the coal-bearing clastic rocks of Neogene. Coal seams consist of lower and upper coal-bearing rocks of  $N_1$ . the lower rocks ( $N_1^1-N_1^5$ ) are: clastic rocks, sandstone intercalated with coal, conglomerate layer, fine sand intercalated with clay and lenticular coal and diatomite; the upper rocks ( $N_1^6-N_1^8$ ) are: interstratified grit and fine sand, clayey siltstone and claystone, conglomeratic grit. Germanium ore mostly occurs within the  $N_1^2$  stratiform, stratoid layers or lenses coal seam. Germanium ore is chiefly of germanium—lignite type.

Germanium-bearing coals are mainly lignites with lower graded incoation. The microcomponents of coals mostly are collinite-semicollinite intercalated with stable components (cuticle, resinite and spore etc.) and mineral clastics. The coal's type belongs to semidurain, semiclarain duro-clarain and claro-durain.

In order to probe into the existent form of germanium in coal, we have adopted five kinds of analytical methods. They are electronic probe analysis (linear scanning), separation of heavy liquid (six samples were separated in the solution of various specific gravities, namely 1.20, 1.28, 1.35, 1.45, 1.55, 1.80, > 1.80), electric osmosis, chemical extraction—humic acid, bitumen and grade-extraction (suitable chemical reagent and condition are chosen for the determination of metallic existent state in samples).

We carried out simulated test of humic complex germanium in the laboratory, beside analysis. According to infrared spectral analysis, changes of spectral zone were found, that was  $1700\text{cm}^{-1}$  wavecrest almost disappeared,  $1250\text{cm}^{-1}$  peak weakens and  $1600\text{cm}^{-1}$  peak strengthened,  $1400\text{cm}^{-1}$  peak slightly strengthened. No doubt,

these illustrate the formation of humic germanium complex. Afterward, through differential thermal analysis and measurement of pH variation of media, these further prove the presence of humic germanium complex. In summary, The author considers that the existent forms of germanium in uranium-bearing coals mainly are:

1. keep chemical combination with organic matter closely, usually take the form of humic germanium complex and germanium organic compound.

2. In the state of absorption, germanium is absorbed by some organic matter, clay minerals and limonite etc.

3. A few part take isomorphous form.

Geological concentration conditions for mineralization are favorable structure and paleogeographic environment of lithofacies, rich germanium source and advantageous geohydrologic state etc. Simultaneously the incoation of coal-bearing strata controlled the whole process of germanium mineralization.