

华北若干晚古生代煤中稀土元素的赋存特征

代世峰^{1,2)} 任德贻^{1,2)} 李生盛¹⁾

(1)中国矿业大学(北京校区),北京,100083;2)煤炭资源教育部重点实验室,北京,100083)

摘要 通过对华北聚煤盆地几个主要矿区晚古生代煤系中稀土元素的研究,发现煤系中(煤层、煤层顶板、煤层底板、夹矸)的稀土元素分布复杂,不仅受到宏观地质背景的控制,而且成煤过程中微环境的变化也对稀土元素的分布影响很大。煤系中稀土元素的共同特征是具有明显的 δEu 亏损,含量的不同是它们的主要差别。煤中稀土元素的含量主要受控于陆源碎屑的供给;山西组煤中稀土元素的含量高于太原组,山西组煤中稀土元素分布在很大程度上继承了母岩的特征;太原组煤中稀土元素的分布和海水的不同,海水对太原组煤中稀土元素的含量和分布模式影响较小,岩浆接触变质作用可导致煤中稀土元素分布模式的变化,使之趋于岩体稀土元素的分配特征。

关键词 煤 稀土元素 分配模式 晚古生代

Modes of Occurrence of Rare Earth Elements in Some Late Paleozoic Coals of North China

DAI Shifeng^{1,2)} REN Deyi^{1,2)} LI Shengsheng¹⁾

(1)China University of Mining and Technology, Beijing, 100083; 2)Key Laboratory of Coal Resources, Ministry of Education, Beijing, 100083)

Abstract The study of the rare earth elements (REE) in some Late Paleozoic coals from several coal mines of North China shows that the REE distribution in the coal-bearing strata (coal seams, roofs, footwalls, and partings) is complicated because it is controlled not only by the macro-geological settings but also by the micro-environment during the coal formation. The obvious depletion of δEu seems to be the common character of REE in coal-bearing strata, and their different concentrations constitute the main difference. The REE are mainly supplied by the terrigenous materials, and the concentrations of REE in Shanxi Formation are higher than those in Taiyuan Formation. To a large extent, the REE in coals of Shanxi Formation inherit the modes of occurrence from the parent rocks. The distribution of REE in coals of Taiyuan Formation is not like that in seawater, because the quantitative and distributive influences of the seawater on the REE in coals are not very obvious. The magmatic contact metamorphism might lead to the changes of REE distribution in coals.

Key words coal rare earth element distribution pattern Late Paleozoic

研究煤中稀土元素具有2个方面的意义,首先稀土元素具有一些特殊的地球化学性能,如它的化学性质稳定,均一化程度高,不易受变质作用等干扰,一经“记录”在含煤岩系中,容易被保存下来,是研究煤地质成因的良好地球化学指示剂,其分配模式可以提供物质来源的信息。国内外不少学者对煤中的稀土元素进行了研究(Birk, 1991; Kortenski, 1993; 王运泉等, 1997; Huang, 2000; Pollock, 2000; 赵志根, 2000)。稀土元素在自然界中分布比较广泛,常能形成一些重要的工业矿床,虽然煤中稀土元

素含量偏低,难以直接利用,如 Valcovic(1983)计算的世界煤的REE含量为 $46.3 \mu\text{g/g}$, Finkelman(1993)提供的美国煤总的REE是 $62.1 \mu\text{g/g}$, Ren(1999)提供的中国煤中REE的数值是 $105.57 \mu\text{g/g}$,但煤灰中的稀土可以相当富集(Finkelman, 1993),并可望得以综合利用。

1 样品的选择与实验

样品采自华北聚煤盆地的河北峰峰矿区,内蒙古乌达矿区,宁夏石咀山矿区、石炭井矿区和韦州矿

区晚古生代煤样、顶底板样、夹矸样和黄铁矿结核。

测试方法选用仪器中子活化分析(INAA)。实验证明,INAA分析的样品数量少,不需要进行特殊的化学处理,测试精度和实验的重现性好。稀土元素中的Y则可以通过ICP-AES检测。INAA的测试条件为:把分析样品破碎至200目;分析仪器为高纯锗 γ 谱仪(美国Ortec公司; γ 谱仪对 ^{60}Co 的1332 KeV γ 线的分辨率为1.87 KeV);中子质量率为 $4 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$,照射时间为8 h。样品由中国科学院高能物理研究所测试完成。

2 煤中稀土元素的分布特征

2.1 稀土元素的分布模式

赵志根等(2000)在研究淮南矿区煤中稀土元素的分布特征时,指出太原组和山西组煤中稀土元素分布模式相差甚远,太原组的分布曲线和海水或海相生物碎屑的分布模式相近,在谈到稀土元素的指相意义时,特别强调海水侵入泥炭沼泽对稀土元素含量和分配模式的影响作用。笔者同意赵志根所提出的煤中稀土元素的含量主要受控于陆源碎屑的供给,同时认为,由于不同地域及古地理环境的影响,煤中稀土元素的分布模式远不止如此简单,对具体的煤层要看具体的实际情况,如陆源碎屑的供给物的成分、数量、沼泽的类型、受淡水的影响程度、介质的氧化还原条件等等。具体表现如下:

(1)相似的沉积环境体系,但不同的微环境下形成的不同煤层,其稀土元素含量上有较大差异。乌达矿区太原组9、10、12煤层都是在三角洲沉积体系下形成的(Dai等,2001),虽然3个煤层中稀土元素

的分布模式都呈明显的右倾的“V”字型(图1),且 δCe 和 δEu 的值相似,但在含量上有明显差异,12煤层中稀土元素的含量远高于9、10煤层(表1、2),9、10煤层中稀土元素分布模式基本一致,而且LREE、HREE、REE、 δCe 和 δEu 的值相似。9、10煤层和12煤层所形成的微环境不同,前者是在潮控三角洲平原基础上形成的,在煤层形成过程中,由于经常有海水的侵入,陆源碎屑供应不足,煤中灰分产率较低,分别为13.1%和14.7%,其稀土元素含量也较低;12煤层是在河控三角洲平原基础上形成的,由于在泥炭聚积过程中,经常受淡水的影响,陆源碎屑物质供应较为丰富,特别是粘土矿物得以富集(18.6%),煤中灰分产率高(23.4%),导致煤中REE含量较高。

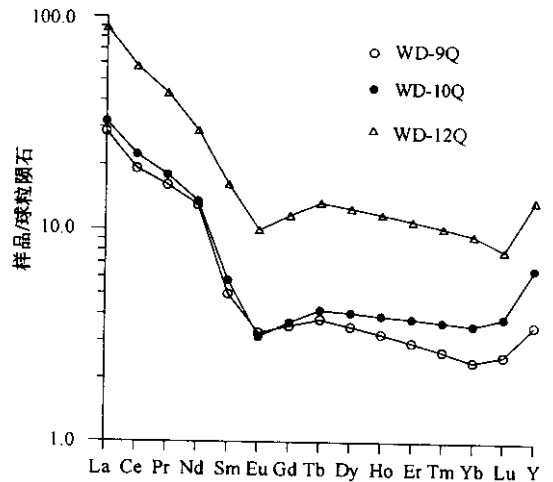


图1 乌达矿区主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 1 The REE distribution pattern of coals in the Wuda coalfield

表1 乌达矿区主采煤层稀土元素的含量

Table 1 Concentrations of REE in the Wuda coals

煤层	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
9	9.15	18.00	1.93	7.80	1.00	0.24	1.10	0.19	1.09	0.24	0.62	0.09	0.46	0.08
10	10.20	21.00	2.15	8.12	1.16	0.23	1.14	0.21	1.26	0.29	0.80	0.12	0.68	0.12
12	28.40	54.00	5.21	17.40	3.24	0.73	3.63	0.67	3.91	0.86	2.32	0.34	1.80	0.25

表2 乌达矿区主采煤层稀土元素的参数分布

Table 2 The geochemical parameters of REE in the Wuda coals

煤层	LREE/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	HREE/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	ΣREE / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	L/H	δEu	δCe
9	38.12	10.87	48.99	3.51	0.77	0.86
10	42.86	17.63	60.49	2.43	0.67	0.90
12	109.38	70.78	150.16	2.68	0.72	0.88

万方数据

(2)在石炭井2矿,虽然山西组主采煤层(ST2-4Q、ST2-5Q)稀土元素的含量和分布模式基本一致,但太原组主采煤层(ST2-8Q、ST2-9Q)中稀土元素的含量和分布模式却有很大差别,8煤层(ST2-8Q)呈右倾的“V”字型明显, Eu 亏损显著,而9煤层不明显,煤的工业分析表明,8煤层 $S_{t,d} = 1.37\%$,9煤层 $S_{t,d} = 0.99\%$,显微煤岩定量统计结果显示8

煤层黄铁矿体积百分含量为 1.7% ,9 煤层为 0.4% ,反映了 8 煤层形成时遭受的还原程度高于 9 煤层。9 煤层中稀土元素的含量大于 8 煤层,甚至大于山西组的主采煤层中稀土元素的含量(图 2)。X 射线荧光光谱分析显示,9 煤层中 Al_2O_3 、 SiO_2 的含量远大于 8 煤层(表 3),表明煤中稀土元素的含量与硅铝化合物的密切相关性。

(3) 韦州矿区太阳城煤矿山西组 3 个主采煤层中 1、4 煤层分布模式相似,但与 3 煤层有较大差

别,表现在 1、4 煤层稀土元素的分配模式呈右倾的“V”字型明显,区别于 3 煤层(图 3)。

(4) 即使是太原组的同一煤层的不同分层,稀土元素的分配模式也相差较大,在石咀山 1 矿 9 煤层不同的煤分层中(SZ1-9-510M、SZ1-9-80M、SZ1-9-20M、SZ1-9-950),虽然都呈右倾的“V”字型,但稀土元素的含量相差较大,表现在分布模式图中,分布线不是基本重合,而是有一定间隔的排列(图 4),表现出稀土元素在煤层中分布的不均匀性,也体现了同

表 3 石炭井 2 矿 8、9 煤层的常量元素特征

Table 3 Characteristics of invariable elements of No.8 and No.9 coal seams in the Shitanjing coalfield %

样品	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	K_2O	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	FeO	烧失量
ST2-8	1.49	2.44	0.006	0.27	0.04	0.24	0.001	0.49	0.002	0.07	0.15	95.76
ST2-9	16.55	23.25	0.043	0.34	1.6	0.79	0.001	0.92	0.25	0.11	0.40	56.85

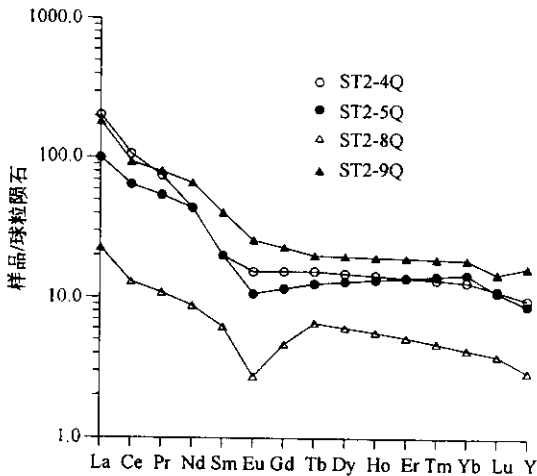


图 2 石炭井 2 矿主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 2 The REE distribution pattern of coals in the No. 2 mine of the Shitanjing coalfield

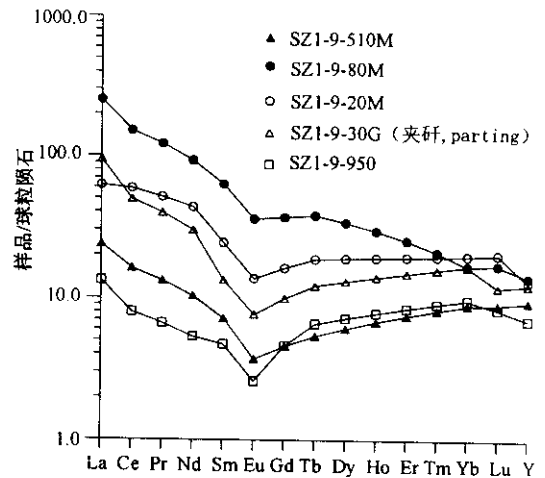


图 4 石咀山 1 矿主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 4 The REE distribution pattern of coals in the No. 1 Mine of the Shizuishan coalfield

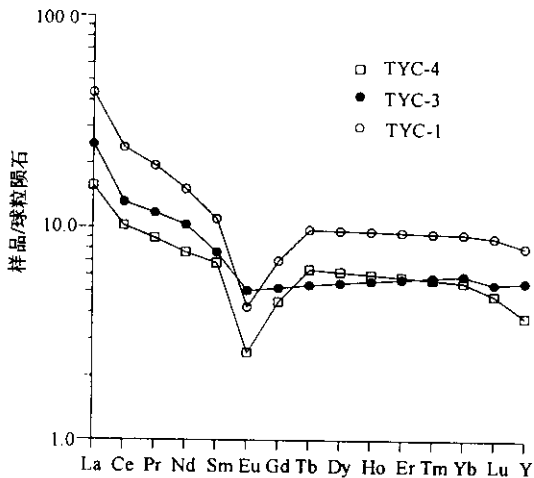


图 3 同心县太阳城主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 3 The REE distribution pattern of coals in the Taiyangcheng mine

一煤层成煤过程中微环境的较大变化。

(5) 虽然都是太原组煤层中的黄铁矿结核,但稀土元素在不同煤层黄铁矿结核中的分配模式也不一致,在石炭井 1 矿 13 煤层中的黄铁矿结核(ST1-13-P,图 5)呈右倾的“V”字型明显,且位于该矿区所有分析样品的最底端(说明稀土元素的含量最低);石咀山 1 矿 9 煤层中的黄铁矿结核(图 6)不是呈“V”字型显示,近似一条平滑的曲线,且在山西组 5 煤层的上方,说明其稀土元素的含量大于 5 煤层。

虽然稀土元素在华北聚煤盆地晚古生代煤系中的分布很复杂,但有一定的规律可循,主要有:

(1) 从整体上而言,山西组煤中 REE 的总含量高于太原组^①。

① 代世峰. 2009. 煤中伴生元素的地质地球化学习性与富集模式(博士学位论文). 北京: 中国矿业大学(北京校区) 38~47.

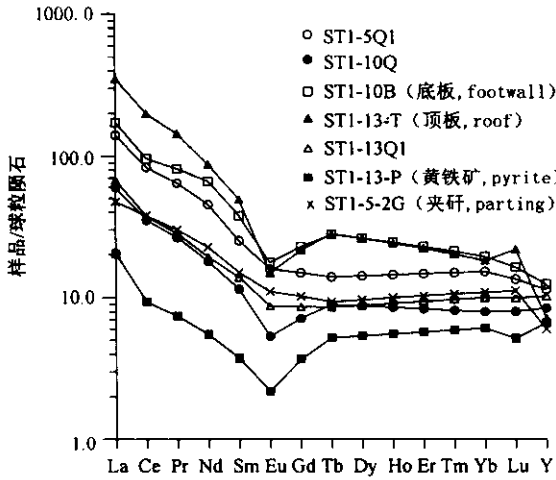


图5 石炭井1矿主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 5 The REE distribution pattern of coals in the Shitanjing coalfield

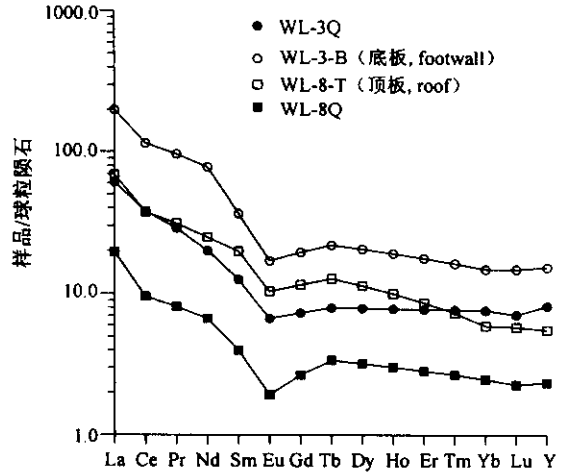


图7 石炭井乌兰矿主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 7 The REE distribution pattern of coals in the Wulan mine of the Shitanjing coalfield

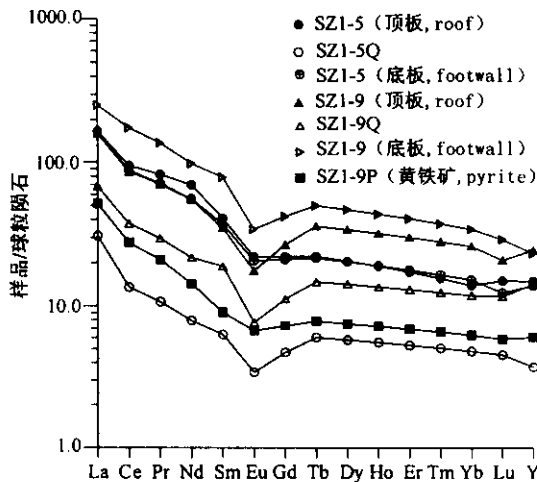


图6 石咀山1矿主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 6 The REE distribution pattern of coals in the No. 1 mine of the Shizuishan coalfield

(2)从稀土元素分布模式上看,煤层、煤层顶板、煤层底板、夹矸、黄铁矿的分布模式大多呈右倾的“V”字型(图1至图6)具有明显的 δEu 亏损。

(3)除了煤中黄铁矿外,同一煤层的顶板、底板、夹矸和煤层本身(无论是分层样还是全层样)稀土元素的分布模式相似,含量的不同是它们的主要差别。例如,图4说明了同一煤层不同的分层和夹矸(SZ1-9-30G)的相似分布形状;图6显示出石咀山1矿每个相同的煤层(分别是5煤层和9煤层)及其顶底板中稀土元素分布形状的相似性;图7表明石炭井乌兰矿山西组煤(WL-3Q)及其底板(WL-3-B)和太原组煤(WL-8Q)及其顶板(WL-8-T)中稀土元素符合同样的分布规律。

(4)受岩浆接触变质影响的煤层中,其稀土元素的分配模式发生了变化。万年矿4煤层是受岩浆接触变质影响的无烟煤。在岩浆侵入体和煤层的接触带上,以及距岩浆侵入体附近的煤层(约4m)煤中稀土元素分布模式不再具有右倾的“V”字型,而近似直线型(图8),铈的亏损不明显,趋于岩浆母岩的稀土分布模式。而远离岩浆侵入体的煤(约35m),煤中稀土元素的分布模式又出现右倾的“V”字型。

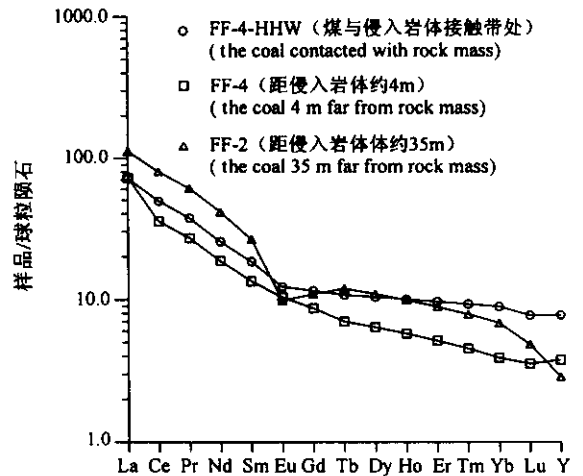


图8 峰峰矿区万年矿主采煤层稀土元素分配模式
Fig. 8 The REE distribution pattern of coals in the Wannian mine of the Fengfeng coalfield

2.2 海水对煤中稀土元素分布的影响

2.2.1 海水和煤中稀土元素分配模式的比较

海水同时富集LREE和HREE(表5),海水中稀土元素分布的另一重要特点是明显亏损铈,即 Ce 小于 La ,铈呈负异常,这与河水及其它地质体有明显的差别,铈的亏损可能是因为海洋条件下, Ce^{3+} 被氧

化成 Ce^{4+} ,并以 CeO_2 的形式从溶液中沉淀下来 ,而其他的稀土元素仍然保留 +3 价状态。但不管是受海水影响的太原组煤 ,还是受淡水影响的山西组煤 ,一般都具有明显的 Eu 亏损 ,而海水中的稀土元素分布呈明显 Ce 亏损 ,其 $\delta Ce = 0.1904$,此值远小于

太原组和山西组煤的 δCe 值(表 6)。从前面讨论的稀土元素含量特点可以看出 ,每个成煤时代所形成的煤层中 ,一般都是 Ce 大于 La ,与海水中的截然相反。以上分析说明 ,海水与太原组煤中稀土元素分配模式是不相同的。

表 5 海水和珊瑚中的稀土元素含量

Table 5 Concentrations of REEs in seawater and corals

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
海水	3.4	1.2	0.64	2.8	0.45	0.13	0.7	0.14	0.91	0.22	0.87	0.17	0.82	0.15
珊瑚	0.34	0.29	0.129	0.65	0.21	0.037	0.171	0.02	0.14	0.037	0.121	0.022	0.14	0.024

注 据王中刚(1989)海水单位为 $10^{-9}g/L$,珊瑚单位为 $\mu g/g$ 。

表 6 山西组煤、太原组煤和海水中的稀土元素的异常

Table 6 δCe and δEu of seawater and coals of the Shanxi and Taiyuan formations

异常值	山西组		太原组		海水
	范围	均值	范围	均值	
δCe	0.72~0.94	0.81	0.65~1.04	0.80	0.1904
δEu	0.46~0.87	0.66	0.50~0.81	0.65	0.7154

2.2.2 海水对煤中稀土元素分配的影响 低的 $\delta Ce/\delta Eu$ 值反映了氧化条件 ,高值则反映了还原条件。在 $\delta Ce/\delta Eu$ 和 ΣREE 的关系图中(图 9) ,大部分投点的 $\delta Ce/\delta Eu$ 值都大于 1 ,表明成煤环境的酸性还原条件。太原组煤 $\delta Ce/\delta Eu$ 一般大于 1.0 而小于 1.6 ,REE 小于 $260 \mu g/g$, $\delta Ce/\delta Eu-\Sigma REE$ 的投点分布比较集中 ,离散度较小 ,反映了在受海水影响的成煤环境的稳定性、均一性和陆源碎屑供给的局限性 ;山西组煤 $\delta Ce/\delta Eu$ 值一般大于 0.6 而小于 1.8 ,REE 小于 $500 \mu g/g$, $\delta Ce/\delta Eu-\Sigma REE$ 的投点离

散度大 ,反映了陆相成煤环境的非均一性和复杂性。

在 $La/Lu-\Sigma REE$ 关系图中(图 10) ,山西组煤的 $La/Lu-\Sigma REE$ 线性关系明显 ,表明随着稀土元素总量的增加 ,山西组煤中稀土元素相对富集轻稀土 , La/Lu 值甚至可以达到 300 ,而太原组煤 La/Lu 没有明显变化 ,这与大陆壳中 LREE 相对较高及 HREE 在大陆淡水环境中形成可溶性络合物能力较强有关(刘英俊,1987)。相比较而言 ,太原组煤由于受到较强的海水影响 ,HREE 和 LREE 都能保留在成煤沼泽中 ,这也是海水中 LREE 和 HREE 均有富集的原因。如果以上所述可以看作是海水对太原组煤中稀土元素分布模式的影响的话 ,那么这种影响作用也是不大的 ,具体体现在图 1 至图 6 和图 7 的稀土元素的分布模式上 ,与太原组煤相比 ,山西组煤的“V”字右侧部分有微弱的下倾 ,但不很明显。正如前面所述 ,山西组和太原组的煤中稀土元素的分布一般都具有以 Eu 为基点的右倾“V”字型 ,表现出

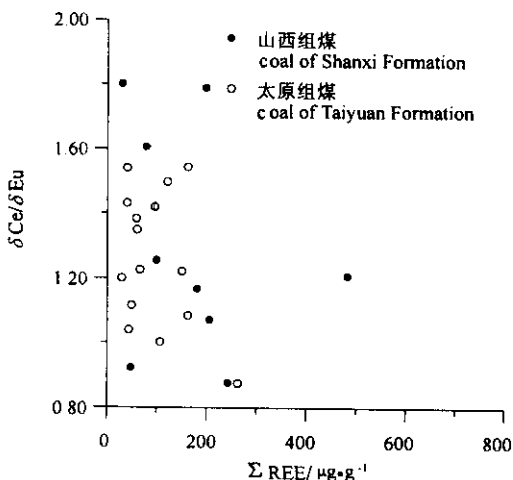


图 9 ΣREE 和 $\delta Ce/\delta Eu$ 的关系

Fig. 9 Relationship between ΣREE and $\delta Ce/\delta Eu$

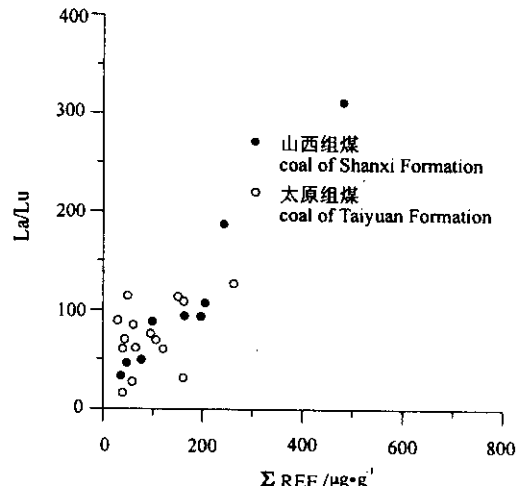


图 10 ΣREE 和 La/Lu 的关系

Fig. 10 Relationship between ΣREE and La/Lu

Eu 的亏损,因此海水对太原组煤中稀土元素的改造作用甚微。

Huang (2000) 在研究枣庄矿区高硫煤中的黄铁矿结核时,认为结核中的 REE 与煤中的 REE 含量相当,并且 L/H 为最大,表明 LREE 和 HREE 的分馏作用经结核生长过程之后表现得更为明显。通过本次对石咀山 1 矿中硫煤 9 煤层(SZ1-9Q, $S_{td} = 1.99\%$)和石炭井 1 矿中硫煤 13 煤层(ST1-13Q1, $S_{td} = 1.85\%$)中的黄铁矿结核研究发现,黄铁矿结核具有最低的 LREE、HREE 和 REE,明显亏损稀土元素,远低于该煤层中的稀土元素含量。

一些微量元素的指相意义已经在岩石学中广泛应用,但应用于特殊有机岩-煤的形成条件有其局限性。

性,尽管如此,从 Sr/Ba 比值中(表 7),仍然可以看出,太原组 9、13 煤层的 Sr/Ba 值远小于该煤层中黄铁矿结核的 Sr/Ba 值,表明,虽然煤层和煤层中黄铁矿结核是在同一海陆交互环境中形成的,煤层中稀土元素的来源主要是陆源碎屑,比较而言,黄铁矿结核中稀土元素所受到的海水改造作用比煤层本身要大,同时,沼泽中的泥炭有机质在容纳淡水所带来的陆源碎屑物质方面要明显多于无机成因的结核状黄铁矿(表 7)。但海水中的稀土元素含量很低,黄铁矿结核中的稀土元素远不能由海水提供,主要还是来源于陆源碎屑(代世峰, 2002)。黄铁矿结核生长过程中,海水对 LREE 和 HREE 在分馏作用表现的并不明显,但分配模式具有煤的特征。

表 7 石咀山矿区和石炭井矿区太原组煤层的元素含量

Table 7 Concentrations of elements in coals and pyrites in the Shizuishan and Shitanjing coalfields %

样品编号	Sr	Ba	Sr/Ba	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	MgO	Na ₂ O
SZ1-9Q	394.00	560	0.7	6.9	8.06	0.007	4.08	0.1	0.371	0.019	1.65	0.14
SZ1-9-P	104.00	74	1.41	4.83	6.09	0.001	0.93	0.06	0.068	0.006	0.4	0.65
ST1-13Q1	111.00	170	0.65	7.42	10.68	0.013	1.65	0.18	0.55	0.001	0.2	0.13
ST1-13-P	56.90	56	1.02	5.88	8.56	0.002	0.47	0.06	0.35	0.007	0.19	0.27

注 Sr、Ba 单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

3 结论

(1) 煤系中的稀土元素含量和分布很复杂,不仅受到宏观地质背景的控制,而且成煤过程中微环境的变化也对稀土元素的分布影响很大。

(2) 煤层、煤层顶板、煤层底板、夹矸、黄铁矿的分布模式大多呈右倾的“V”字型,具有明显的 δEu 负异常。除了煤中黄铁矿外,同一煤层的顶板、底板、夹矸和煤层本身稀土元素的分布模式相似,含量的不同是它们的主要差别。

(3) 稀土元素的含量主要受控于陆源碎屑的供给,山西组煤中稀土元素分布在很大程度上继承了母岩的特征,太原组煤中稀土元素的分布和海水的分布不相似,海水对太原组煤中稀土元素的含量和分布模式影响较小,岩浆接触变质作用可导致煤中稀土元素分布模式的变化,并且趋于母岩的分布特征。

参考文献

- 刘英俊,曹励明. 1987. 元素地球化学导论. 北京:地质出版社, 57~80.
- 王运泉,任德怡,雷家锦等. 1997. 煤中微量元素分布特征初步研究. 地质科学, 32(1): 65~73.
- 王中刚. 1989. 稀土元素地球化学. 北京:科学出版社, 247~278.
- 赵志根,唐修义,李宝芳. 2000. 淮南矿区煤的稀土元素地球化学. 沉积学报, 18(3): 454~459.

References

- Birk D, White I.C. 1991. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Element sites, distribution, mineralogy. International Journal of Coal Geology, 19(1~4): 219~251.

- Deyi Ren, Fenghua Zhao, Yunquan Wang et al. 1999. Distribution of minor and trace elements in Chinese coals. International Journal of Coal Geology, 40: 109~118.
- Finkelman R.B. 1993. Trace and minor elements in coal. In: Engel M H, Macko S A (Eds.), Organic Geochemistry. Plenum, New York, 593~607.
- Kortenski J, Bakardjiev S. 1993. Rare earth and radioactive elements in some coals from the Sofia, Svoge and Pernik Basins, Bulgaria. International Journal of Coal Geology, 22(3~4): 237~246.
- Liu Yinjun, Cao Liming. 1987. Introduction of the element geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 57~80 (in Chinese).
- Pollock S M, Goodarzi F, Riediger C L. 2000. Mineralogical and elemental variation of coal from Alberta, Canada: an example from the No. 2 seam, Genesee Mine. International Journal of Coal Geology, 43(1~4): 259~286.
- Shifeng Dai, Deyi Ren, Longyi Shao, Shengsheng Li. 2002. Distribution, isotopic variation, and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China. International Journal of Coal Geology, 51: 237~250.
- Valkovic V. 1983. Trace Elements in coal. CRC Press, Boca Raton, (1) 210.
- Valkovic V. 1983. Trace elements in coal. CRC Press, Boca Raton, (2) 281.
- Wenhui Huang, Qi Yang, Dazhen Tang et al. 2000. Rare earth element geochemistry of Late Palaeozoic coals in North China. Acta Geological Sinica, 74(1): 74~83.
- Wang Zhonggang. 1989. Geochemistry of rare earth elements. Beijing: Science Press, 247~278 (in Chinese).
- Zhao Zhigen, Tang Xiuyi, Li Baofang. 2000. Geochemistry of rare earth elements of coal in Huainan mining area. Acta Sedimentologica Sinica, 18(3): 454~459 (in Chinese with English abstract).