

文章编号: 1000-0550(2008) 06-1027-08

淄博煤田煤的稀土元素地球化学特征¹

刘长江¹ 桑树勋¹ 欧阳金宝²

(1 中国矿业大学资源与地球科学学院 江苏徐州 221008; 2 浙江省有色金属地质勘察院 浙江绍兴 312000)

摘要 应用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对淄博煤田煤 (35 个样品, 其中 12 个顶底板样品及 1 个夹矸样品) 的稀土元素进行测试, 并测定了灰分及相关的伴生元素含量。全面分析了稀土元素、地球化学参数、空间分布规律及分布模式, 探讨了淄博煤田石炭—二叠纪煤中稀土元素的特征及来源。研究表明: 与国内外其他地区相比, 淄博地区煤中稀土元素相对富集; 太原组煤中的稀土元素高于山西组, 在同一煤层中自顶部到底部呈现增高趋势, 并在顶底板和夹矸中明显富集; Eu 存在明显的负异常, 而 Ce 值基本正常, 表明成煤环境可能为浅海或封闭海域, 不同煤层稀土元素分布模式基本一致, 稀土元素与灰分正相关, 与反映陆源的元素相关性较好, 而与反映海相的元素相关性较差。

关键词 稀土元素 地球化学 煤 石炭—二叠纪 淄博煤田

第一作者简介 刘长江 男 1981 年出生 在读博士研究生 地球化学 E-mail changjli@126.com

通讯作者 桑树勋 E-mail shxsang@cumt.edu.cn

中图分类号 P595 文献标识码 A

煤中的稀土元素一直是煤地质学研究中的一个重点问题之一, 煤中稀土元素的研究具有两个方面的意义, 一是地质成因方面, 可指示物源、环境等^[1], 许多学者用煤中稀土元素的分布特征、赋存状态以及地球化学参数等来作为煤地质成因的地球化学指示剂和揭示成煤物质的来源^[2-5]; 另一方面是资源利用, 在一些煤盆地发现有高含量稀土元素的煤可望作为 REE 矿产新的来源^[6]。近几年来, 国内外学者分别从不同角度对煤及沉积岩中的稀土元素进行过探讨^[7-9], 国内的研究者主要对中国煤田中不同成煤时代煤中稀土元素的含量、分布模式、赋存特征等进行了研究^[5, 10-12], 取得了较多的成果, 但是限于样品采集个数及代表性, 对同一区域煤中稀土元素的系统研究相对较少。本次研究在前人的基础上, 以淄博煤田为重点, 从该区井下工作面系统刻槽采集了石炭—二叠系不同主采煤层的煤样品, 从稀土元素含量、空间分布、地球化学参数及分布模式、来源等方面, 探讨了该区煤中稀土元素的地球化学特征。

1 研究区概况

淄博煤田位于山东省淄博市境内, 面积约 997 km², 区内煤炭资源丰富, 以贫煤和无烟煤为主, 并且含有其他煤化程度的煤。研究区淄博地区位于渤海湾边缘, 毗邻济阳拗陷, 区内石炭—二叠系含煤岩系总厚大

于 160 m, 石炭系本溪组含薄煤层 2~3 层, 不可采, 太原组含煤 10 余层, 3~6 层局部可采; 二叠系山西组含煤近 10 层, 2~3 层局部可采 (图 1), 上下石盒子组含较少的薄煤层, 不可采, 石千峰组为一套陆相杂色碎屑岩, 不含煤。

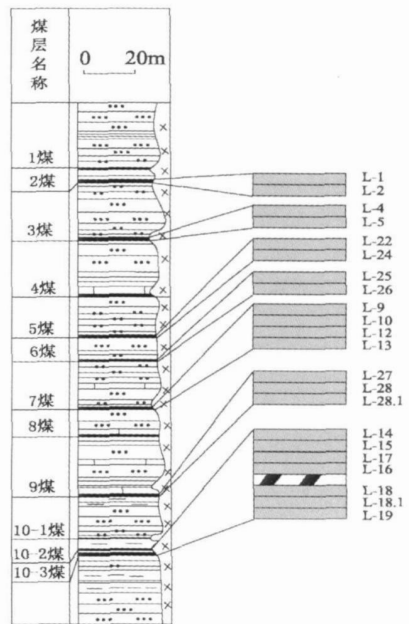


图 1 采样编号示意图

Fig 1 Stratigraphic column of Zibo coalfield and the profile samples in the coal seam

¹ 国家油气重大专项 (批准号: XQ200403-03) 资助。
收稿日期: 2007-12-05 收修改稿日期: 2008-03-13

2 样品采集与测试

2.1 样品采集

从淄博煤田岭子矿采集 2 3 4 7 10 煤层, 南定矿采集 5 6 9 煤层, 样品均采自正在掘进的工作面或新鲜面, 自下而上逐层刻槽共采集 35 个样品 (样品编号见图 1) (包括 12 个顶底板样品及 1 个夹矸样品), 每个样品重约 1 kg 样品采集后按要求进行封存, 以避免水分的散失氧化和可能的污染。同时在样品采集过程中选择了 2 5 6 7 9 和 10 煤层的顶底板样品以及 10 煤的夹矸样品, 通过对顶底板和夹矸样品中稀土元素含量及分布模式的研究可以更好的对比煤中稀土元素的来源和赋存。

2.2 样品测试

煤中的稀土元素测试在中国矿业大学分析测试中心采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 完成。具体测试方法如下: 将待测试的样品粉碎至 200 目, 在干燥箱中干燥后准确称取样品 50 mg 放入马弗炉内 200°C 烘烤 4 h, 使用 HCl+HCl₄+HF+HNO₃ 酸溶法消解样品, 定溶至 25 ml 静置一夜。采用美国 Thermo Elemental X7 等离子体质谱仪, Rh 作为内标元素, 对各样品测试 3 次。质谱仪测试检出限小于 0.5 × 10⁻⁹。各标准样品 (GSR-1, GSR-2, GSR-3, GSR-5, GSR-13, GSR-14) 及空白样品所测稀土元素的线性较好, 分析误差基本都小于 5%, 很少大于 10%, 相同样品测试结果一致, 测试结果准确可信。各测试样品最终结果取三次测定的平均值, 测试结果见表 1。

表 1 淄博矿区煤岩稀土元素地球化学分析数据 / (μg/g)

Table 1 The analytical data of rare element geochemistry of coal in Zibo coalfield

样品号	样品信息	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
L-1	2煤	6.75	15.75	1.957	8.246	1.605	0.349	1.406	0.238	1.328	0.259	0.714	0.119	0.681	0.097
L-2	2煤	20.83	42.89	4.714	18.63	3.121	0.719	2.781	0.456	2.684	0.576	1.753	0.313	2.027	0.306
L-4	3煤	9.089	21.41	2.695	11.9	2.404	0.453	2.02	0.364	2.133	0.417	1.21	0.206	1.252	0.173
L-5	3煤	13.67	27.8	3.275	13.48	2.461	0.443	2.218	0.379	2.203	0.439	1.252	0.216	1.274	0.182
L-9	7煤	13.41	23.4	2.391	8.928	1.616	0.279	1.438	0.236	1.405	0.284	0.903	0.163	1.03	0.15
L-10	7煤	20.32	38.37	3.986	14.24	2.229	0.312	2.104	0.328	1.891	0.385	1.154	0.214	1.372	0.199
L-12	7煤	26.65	49.74	5.06	17.8	3.054	0.367	2.897	0.477	2.676	0.522	1.51	0.271	1.659	0.239
L-13	7煤	27.55	53.45	5.669	20.74	3.015	0.396	2.897	0.417	2.184	0.433	1.304	0.234	1.485	0.222
L-14	10煤	1.039	2.526	0.495	2.972	1.045	0.497	0.913	0.197	1.208	0.25	0.7	0.13	0.812	0.124
L-15	10煤	18.94	35.31	3.987	15.16	2.065	0.335	2	0.261	1.244	0.232	0.665	0.104	0.633	0.093
L-17	10煤	9.922	16.93	1.739	6.881	1.189	0.187	1.134	0.208	1.313	0.282	0.896	0.162	1.031	0.152
L-16	10煤	19.95	30.79	3.169	12.04	1.814	0.267	1.643	0.217	1.165	0.251	0.807	0.146	0.907	0.138
L-18	10煤	12.83	24.87	2.981	12.82	2.796	0.551	2.593	0.483	2.957	0.639	1.904	0.328	2.036	0.277
L-18.1	10煤	75.74	194.7	23.27	93.83	16.54	2.961	11.69	1.487	6.566	1.151	3.54	0.627	3.93	0.561
L-19	10煤	55.96	116.5	14.39	64.21	11.33	2.191	9.588	1.395	6.77	1.255	3.448	0.542	3.169	0.442
L-22	5煤	11.54	25.18	2.691	11.03	2.371	0.525	2.403	0.54	3.657	0.733	2.138	0.378	2.327	0.33
L-24	5煤	29.3	64.51	7.21	28.03	5.216	0.796	4.349	0.756	4.392	0.831	2.373	0.397	2.309	0.31
L-25	6煤	11.11	23.95	2.472	9.469	1.617	0.351	1.575	0.262	1.353	0.238	0.642	0.094	0.489	0.066
L-26	6煤	12.06	32.04	3.493	13.15	2.593	0.593	2.348	0.478	3.094	0.599	1.623	0.265	1.432	0.187
L-27	9煤	9.309	16.24	1.703	6.364	0.965	0.208	1.092	0.199	1.364	0.315	1.06	0.19	1.156	0.178
L-28	9煤	35.94	59.27	5.789	20.77	3.325	0.619	3.432	0.588	3.792	0.825	2.498	0.455	2.777	0.403
L-28.1	9煤	13.79	32.86	3.451	13.63	2.572	0.492	2.403	0.449	2.796	0.582	1.731	0.302	1.795	0.252
2煤	顶板	88.5	175.3	20.15	73.23	13.64	2.434	11.98	1.928	10.61	1.984	5.685	0.836	5.42	0.81
	底板	18.27	33.44	4.151	14.85	2.496	0.621	2.207	0.319	1.756	0.352	1.053	0.164	1.129	0.185
5煤	底板	31.5	55.07	7.268	28.06	5.216	1.29	4.428	0.766	4.437	0.854	2.507	0.377	2.492	0.384
	顶板	58.61	112.9	14.03	52.21	9.508	2.082	7.882	1.091	5.551	1.05	3.012	0.449	2.963	0.454
6煤	顶板	43.12	82.38	10.41	38.28	6.585	1.436	5.68	0.81	4.295	0.838	2.359	0.354	2.324	0.354
	底板	37	54.45	6.886	25.02	5.359	1.269	4.54	0.657	3.667	0.718	2.095	0.321	2.136	0.336
7煤	顶板	78.14	146.6	18.27	65.81	10.52	2.577	8.642	1.036	4.671	0.83	2.339	0.328	2.129	0.329
	底板	23.4	42.31	4.967	16.75	2.593	0.328	2.47	0.365	2.103	0.427	1.356	0.215	1.51	0.243
9煤	顶板	55.47	95.91	11.9	43.88	7.589	1.734	6.938	1.038	5.77	1.182	3.671	0.579	3.947	0.621
	底板	77.78	160.9	20.15	75.13	14.15	2.826	12.76	1.922	9.807	1.814	5.08	0.731	4.775	0.718
10煤	顶板	58.22	111.2	14.43	53.59	9.301	1.729	7.978	1.154	6.311	1.24	3.737	0.571	3.786	0.587
	底板	56.33	113	13.99	52.44	11.5	2.3	9.353	1.302	6.555	1.254	3.627	0.533	3.555	0.529
	夹矸	12.31	29.64	3.541	11.5	1.973	0.235	1.943	0.261	1.106	0.173	0.46	0.058	0.365	0.055

3 测试结果与讨论

3.1 稀土元素含量及参数

根据所测试的稀土元素含量 (表 1), 计算出相应的稀土元素参数 (表 2), 稀土元素的地球化学参数可以较好的反映稀土元素特征, 不同的参数可以表征不同稀土元素的富集和来源。

淄博煤田石炭—二叠纪煤中 Σ REE 范围为 12.91~291.19 $\mu\text{g/g}$ 平均 102.24 $\mu\text{g/g}$ 。将实测稀土元素范围和平均值与华北石炭—二叠纪、国内外部

分地区煤中的稀土元素含量进行对比 (表 3), 从稀土元素总量来看, 淄博煤田煤中稀土元素含量范围与华北地区石炭—二叠纪煤中稀土元素含量范围基本一致, 基本都在中国煤中稀土元素含量变化范围之内; 稀土元素均值变化规律较强, 从稀土元素的富集程度来看, 与整个华北晚古生代及中国相对比, 淄博地区煤中稀土元素平均含量均较高; 与世界煤中稀土元素的平均值相比, 除 Eu 、 Tb 的平均值较为接近外, 其它稀土元素的均值是 2~5 倍, 如 Ce 的平均值是世界煤中 Ce 均值的 4.36 倍。

表 2 淄博矿区煤稀土元素地球化学参数表

Table 2 The rare element geochemical parameter table of coal in Zibo coal field

样品号	REE	LREE ($\mu\text{g/g}$)	HREE	$\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Yb}$	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$	δ_{Ce}	δ_{Eu}
L-1	39.50	34.66	4.84	7.16	6.68	8.23	1.67	1.04	0.71
L-2	101.80	90.90	10.90	8.34	6.93	16.01	1.11	1.04	0.75
L-4	55.73	47.95	7.78	6.17	4.89	12.33	1.30	1.04	0.63
L-5	69.29	61.13	8.16	7.49	7.23	12.62	1.40	1.00	0.58
L-9	55.63	50.02	5.61	8.92	8.78	8.29	1.13	0.99	0.56
L-10	87.10	79.46	7.65	10.39	9.99	11.43	1.24	1.03	0.44
L-12	112.92	102.67	10.25	10.02	10.83	15.66	1.41	1.03	0.38
L-13	120.00	110.82	9.18	12.08	12.51	15.46	1.57	1.03	0.41
L-14	12.91	8.57	4.33	1.98	0.86	5.36	0.91	0.85	1.56
L-15	81.03	75.80	5.23	14.49	20.17	10.59	2.55	0.98	0.50
L-16	73.30	68.03	5.27	12.90	14.83	9.30	1.46	0.93	0.47
L-17	42.03	36.85	5.18	7.12	6.49	6.10	0.89	0.98	0.49
L-18	68.07	56.85	11.22	5.07	4.25	14.34	1.03	0.97	0.63
L-18.1	436.59	407.04	29.55	13.77	12.99	84.82	2.40	1.12	0.65
L-19	291.19	264.58	26.61	9.94	11.91	58.10	2.44	0.99	0.64
L-22	65.84	53.34	12.51	4.26	3.34	12.16	0.83	1.09	0.67
L-24	150.78	135.06	15.72	8.59	8.56	26.75	1.52	1.07	0.51
L-25	53.69	48.97	4.72	10.38	15.32	8.29	2.60	1.10	0.67
L-26	73.96	63.93	10.03	6.38	5.68	13.30	1.32	1.19	0.73
L-27	40.34	34.79	5.55	6.26	5.43	4.95	0.76	0.98	0.62
L-28	140.48	125.71	14.77	8.51	8.73	17.05	1.00	0.99	0.56
L-28.1	77.11	66.80	10.31	6.48	5.18	13.19	1.08	1.15	0.61
2煤顶板	412.51	373.25	39.25	9.51	11.01	69.95	1.78	1.00	0.58
2煤底板	80.99	73.83	7.17	10.30	10.91	12.80	1.58	0.92	0.81
5煤底板	144.65	128.40	16.25	7.90	8.52	26.75	1.43	0.88	0.82
5煤顶板	271.79	249.34	22.45	11.11	13.34	48.76	2.15	0.95	0.74
6煤顶板	199.23	182.21	17.01	10.71	12.51	33.77	1.97	0.94	0.72
6煤底板	144.45	129.98	14.47	8.98	11.68	27.48	1.72	0.82	0.79
7煤顶板	342.22	321.92	20.30	15.85	24.74	53.95	3.28	0.93	0.83
7煤底板	99.04	90.35	8.69	10.40	10.45	13.30	1.32	0.94	0.40
9煤顶板	240.23	216.48	23.75	9.12	9.47	38.92	1.42	0.90	0.73
9煤底板	388.54	350.94	37.61	9.33	10.98	72.56	2.16	0.98	0.64
10煤顶板	273.83	248.47	25.36	9.80	10.37	47.70	1.70	0.92	0.61
10煤底板	276.27	249.56	26.71	9.34	10.68	58.97	2.12	0.97	0.68
10煤夹矸	63.62	59.20	4.42	13.39	22.74	10.12	4.30	1.08	0.37

注: 陨石数据根据 Boynton (1984); 稀土元素总量 $\Sigma \text{REE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$ 轻稀土元素含量 $\text{LREE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$ 重稀土元素含量 $\text{HREE} = \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$ LREE/HREE 轻稀土含量与重稀土含量之比; $(\text{La}/\text{Yb})_N$: La 和 Yb 经球粒陨石标准化的比值; $\delta_{\text{Eu}} = \text{Eu}/(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2}$; $\delta_{\text{Ce}} = \text{Ce}/(\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{1/2}$ 。

表 3 淄博煤田与国内和国外煤中的稀土元素含量对比 /($\mu\text{g/g}$)

Table 3 Comparison with ranges and arithmetic means of REE in Zibo coalfield at home and abroad

稀土元素	淄博		华北晚古生代 ^[20]		中国 ^[21]		世界 ^[转引自 32]	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
La	1.03~75.74	19.87	0.21~118	26.88	1.19~350	25.78	0.58~92	10
Ce	2.53~194.8	47.79	1.09~225	50.08	2.54~459	49.11	0.44~183	11.5
Pr	0.40~23.27	4.65	-	-	0.8~43.9	5.47	1.7~9.9	-
Nd	1.88~93.83	18.53	0.06~477	26.16	1.91~169	21.5	1.3~85	4.7
Sm	0.4~16.54	3.28	0.08~50.1	4.56	0.79~27.36	4.3	0.08~19	1.6
Eu	0.13~2.96	0.61	0.03~2.4	0.73	0.09~0.87	0.65	0.02~3.8	0.7
Gd	0.36~11.69	2.84	-	-	0.82~20.3	3.7	0.66~7.6	-
Tb	0.07~1.48	0.46	0.03~2.4	0.59	0.12~3.7	0.67	0.02~2.1	0.3
Dy	0.45~6.77	2.55	-	-	0.68~12.8	3.13	0.07~16	-
Ho	0.45~6.77	0.5	-	-	0.14~2.57	0.65	0.07~11	-
Er	0.34~3.54	1.49	-	-	0.39~748	1.86	0.5~6.8	-
Tm	0.06~0.46	0.26	-	-	0.05~1.14	0.27	-	-
Yb	0.38~3.93	1.56	0.05~20.15	1.78	0.35~17.2	2.12	0.47~10	0.5
Lu	0.06~0.56	0.22	0.01~30.2	0.53	0.03~3	0.3	0.002~3	0.07

淄博地区太原组和山西组的稀土元素含量具有较大的区别,从稀土元素总量来看,山西组要明显低于太原组(分别为 $66.58 \mu\text{g/g}$ 和 $110.16 \mu\text{g/g}$),从轻重稀土元素的分异程度来看,山西组相对富集轻稀土而贫重稀土元素。

根据测试结果所计算出的稀土元素有关地球化学参数(表 2)来看,淄博煤田石炭二叠纪 22 个煤样品的 LREE 范围为 $8.57 \sim 264.58 \mu\text{g/g}$ 平均 $92.00 \mu\text{g/g}$ HREE 范围为 $4.84 \sim 26.61 \mu\text{g/g}$ 平均 $10.24 \mu\text{g/g}$ ΣREE 范围为 $12.91 \sim 291.19 \mu\text{g/g}$ 平均 $102.24 \mu\text{g/g}$ 远高于 Valovic^[13] 计算的世界煤中 ΣREE 的平均含量 $46.3 \mu\text{g/g}$ 和 Finkelman^[14] 提供的美国煤中 ΣREE 的平均含量 $62.1 \mu\text{g/g}$ LREE/HREE 范围为 $4.26 \sim 14.49$ 平均 8.49 (La/Yb)_n 范围为 $0.86 \sim 20.17$, 平均为 8.71 , 表明 LREE 相对富集,而 HREE 相对亏损,这与前人^[3, 15-17] 对于华北古生代稀土元素的研究基本一致; δEu 变化范围为 $0.38 \sim 1.56$, 平均为 0.63 , 说明总体而言, Eu 负异常明显; δCe 的变化范围为 $0.85 \sim 1.10$ 平均为 1.03 说明 Ce 呈微弱负异常—微弱正异常,一般来说, Ce 负异常的存在是海相环境的一个指标,但在边缘海和浅海区以及封闭海域中, Ce 浓度基本正常,亏损不严重,而在开阔海域 Ce 亏损较为严重^[18, 19], 从本文中的煤的 δCe 来看,除了极个别的样品外,其余均基本正常,说明成煤沼泽并未造成 Ce 的严重亏损。

3.2 稀土元素的空间分布特征

煤中稀土元素在空间上的分布受到多种因素的影响,通常是多种因素叠加和综合作用的结果^[22-24]。

受成煤环境、成煤植物以及后期岩浆侵入的作用,在研究区中不同煤层及同一煤层中,稀土元素的含量及分布都存在着明显的差异性(图 2),从图中可以看出,受陆源物质供应和成煤微环境及岩浆作用的影响,淄博煤田山西组 2 号煤和 3 号煤的 ΣREE 含量比太原组的 5 号煤、7 号煤、9 号煤和 10 号煤均要高。前人研究认为^[18, 25, 26], 稀土元素与粘土矿物关系密切。因此,随着沉积环境越向陆相或物源区靠近,沉积物受碎屑输入的影响会加大,而越远离物源区或处于海相沉积环境,则受生物碎屑的影响较大,由于生物碎屑所含的稀土元素含量并不高,因此,沉积物中的稀土元素的含量应随着沉积环境向陆相的迁移而逐渐增高,在淄博矿区,2、3 号煤层为山西组,其沉积环境为三角洲,其余各煤层均为太原组陆表海沉积。由于本区受到的岩浆作用比较强烈,火山碎屑的大量增加导致了稀土元素含量的变化,因此可以看到,本区的 ΣREE 含量表现为山西组 < 太原组,另外,淄博

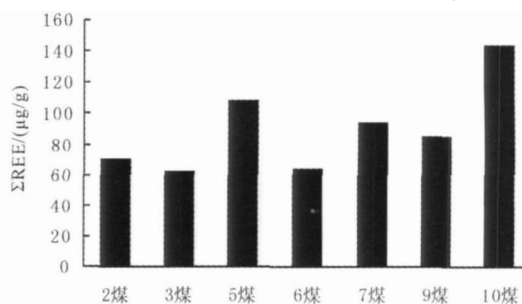


图 2 淄博煤田不同煤层煤中稀土元素含量

Fig. 2 ΣREE in different coal seams in Zibo Coalfield

地区南部存在一伏牛古陆, 与古陆的靠近使得在古生代不同时期的沉积物均受到了古陆物源输入的影响, 因此导致山西组和太原组的稀土元素含量相差不大, 甚至和前人的研究结果相反。

从同一煤层中稀土元素在垂直剖面上的分布来看(表 1), 山西组 2 煤、3 煤和太原组 5 煤、7 煤和 9 煤中的稀土元素含量分布相似, 总的规律从上往下呈逐渐增高趋势, 10 号煤层 L-17、L-18、L-18.1 样品由于受岩浆影响和含灰分较高而出现了异常值, 而顶底板的稀土元素均出现高值。一般来说, 顶底板中富集的元素大多以矿物形式存在, 说明该区煤中稀土元素

主要以无机相存在, 主要来源于陆源碎屑矿物, 煤中稀土元素含量的变化同样受到泥炭沼泽发育过程中微环境的控制和后期地质作用的影响, 秦勇等^[27]的研究认为, 沉积水介质盐度和水介质的改变会影响到煤中稀土元素的富集与亏损。

3.3 稀土元素分布模式

稀土元素的分布模式图可以直观的反映稀土元素的地球化学特征, 从本次研究中的淄博煤田石炭一二叠纪不同煤层煤中的稀土元素分布模式图(图 3)来看:

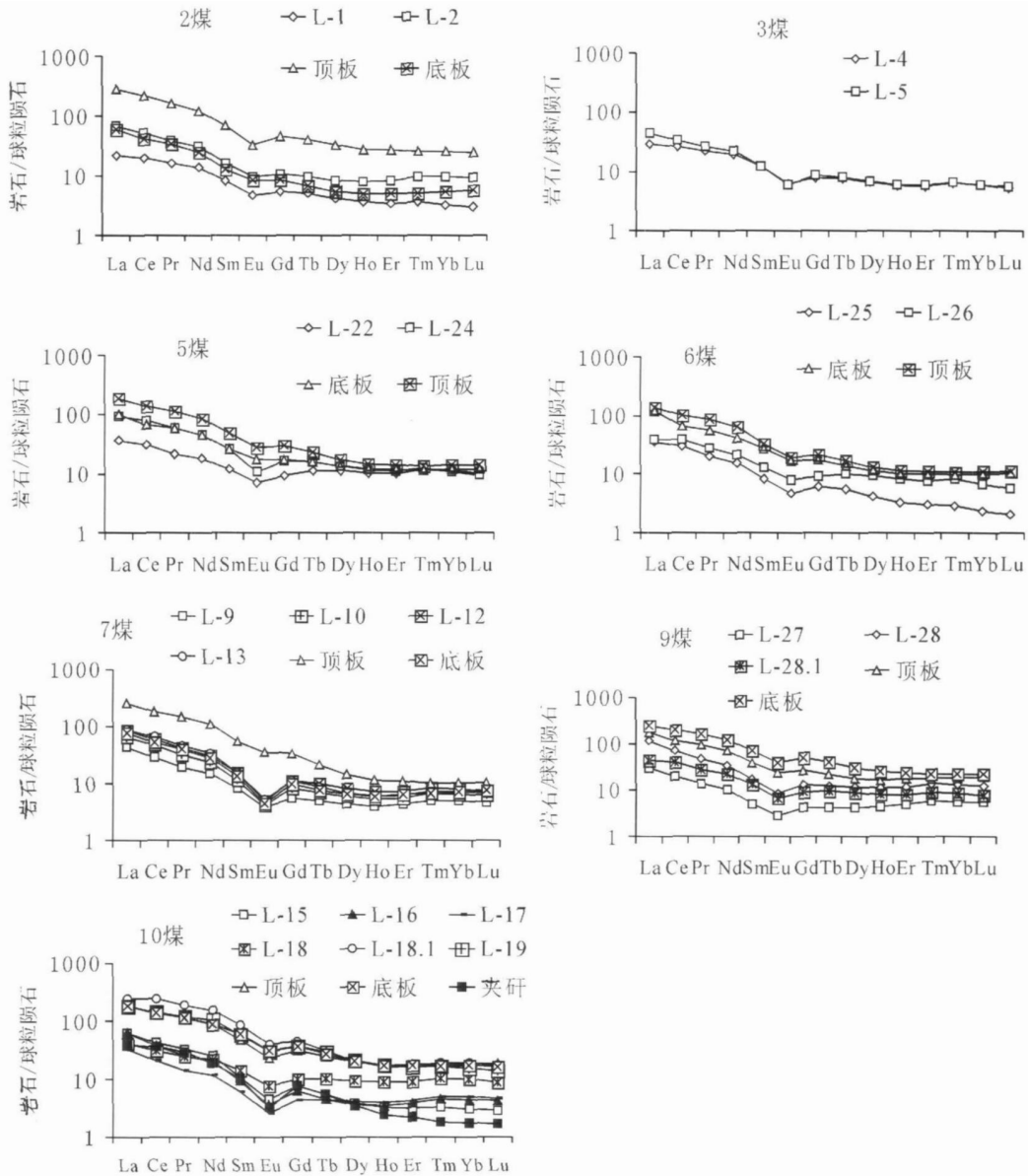


图 3 淄博煤田煤中稀土元素分布模式图

Fig 3 REE distribution patterns of coal samples in Zibo Coalfield

(1) 淄博煤田各煤矿、各煤层煤中稀土元素分布模式十分相似,均呈现左高右低的宽缓“V”字型分布,但是以 Eu 为界,La—Sm 即轻稀土段,曲线较陡,斜率较大,而 Gd—Lu 段,曲线较缓,斜率较小,在 Eu 出呈现“V”字型小谷,表现为明显的负异常,轻稀土之间的分馏程度较高,而重稀土之间的分馏程度较低。从分布模式图可以看出,各个矿区及煤层之间的稀土元素分布模式相似,表明成煤作用期间稀土元素来源较为一致,陆源物质的供应相对比较稳定。本次研究与前人对华北地区的晚古生代煤中稀土元素地球化学特征及分布模式的研究^[16, 28, 29]相比较,同样具有很好的相似性,说明整个华北地台晚古生代的沉积具有一致的物源供应,淄博煤田与华北聚煤盆地成煤环境具有较好的关联性。

(2) 如图 3 中 7 煤的顶板标准化曲线所示,其分布模式明显和其他样品不同,其稀土元素分布模式发生变化,不再具有右倾的“V”字型,而近似直线, Eu 的亏损不明显,趋于岩浆母岩的分布模式^[20];同时标准化值也明显高于其他样品,并且没有出现 Eu 的负异常;其他煤层的顶底板及夹矸中的稀土元素分布模式与同一煤层煤样中的稀土元素分布模式十分相似,表明夹矸与煤层形成的沉积环境和物源基本一致。

3.4 煤中稀土元素的来源

一般认为,煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑,而与成煤植物关系不大。稀土元素主要与煤中矿物质的硅酸盐部分相结合,或是成煤物质与围岩碎屑物质发生机械混合^[25],但同时另外一些学者的研究却认为^[29],有机质在聚集稀土元素方面也能起到较为重要的作用。通过本次对淄博煤田石炭二叠纪煤样品的分析结果认为:

(1) δCe 值的范围为 0.85~1.10 平均值为 1.03 呈微弱负异常—微弱正异常; δEu 平均值为 0.63 < 1, 呈明显的负异常。Ce 值的基本正常可以认为,淄博地区的成煤环境不属于开阔海而是浅海区或封闭海域中;而 Eu 的负异常是由源岩继承下来的,因为通常陆源岩具有负异常现象,也表明淄博煤田石炭—二叠系煤中的稀土元素与陆源岩密切相关。

(2) 如图 4 从稀土元素与灰分的相关分析表明,二者为正相关,相关系数 $r = +0.65$ 在 $\alpha = 0.01$ 水平上显著。稀土元素含量与伴生元素的相关分析显示(表 4), $\sum REE$ 除与反映陆源相关的元素如 Sc, Rb 等具有相对较好的正相关外 (r 分别为 0.69 和 0.63), 与其它元素特别是反映海相的元素如低灰分组分 Sr 相关性较差,同时,结合前人对稀土元素的聚类分析研究^[4, 31, 33]可以认为,淄博煤田石炭二叠纪煤中稀土元素与无机组分密切相关,成煤环境陆源供应较为充足。

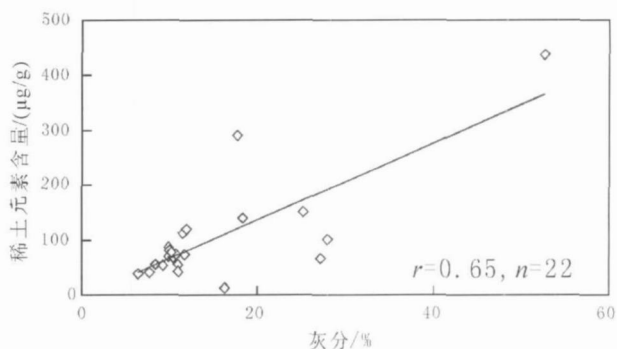


图 4 淄博煤田煤中稀土元素含量与灰分相关图

Fig 4 Correlation between $\sum REE$ and coal ash in Zibo Coalfield

(3) 在岩浆作用的过程当中,岩浆岩中的稀土元素向周围的煤层中迁移,从而使得煤中的稀土元素含量和分布模式发生变化^[28, 32]。后期岩浆的侵入可能对 10 煤层中稀土元素含量有较大影响,当岩浆侵入煤层、热接触煤层时,岩浆带来的高温、挥发性气体和压力使煤发生接触变质作用,接触变质作用使与侵入体直接接触的煤变为天然焦,受接触变质影响的煤往往灰份增高、挥发份降低、粘结性降低,从而使得其元素含量发生变化。10 煤层中部分样品的稀土元素含量明显高于其他煤层,但是分布模式并没有受到明显的影响,总体而言,虽然淄博煤田在石炭—二叠纪遭受到了岩浆作用的影响,但是对于煤中的稀土元素含量及分布模式影响不大,真正影响该区煤中稀土元素特征变化的是成煤微环境及陆源供给等因素。

表 4 稀土元素与伴生元素的相关系数

Table 4 Coefficients between $\sum REE$ and associated elements

伴生元素	Sc	V	Co	Ni	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	Mo	Ba
相关系数	0.69	0.10	0.18	0.22	-0.05	0.21	0.63	0.17	0.27	0.11	-0.17

4 结论

(1) 稀土元素在淄博煤田石炭—二叠纪煤中 Σ REE 变化范围为 12.91~291.19 $\mu\text{g/g}$ 平均 102.24 $\mu\text{g/g}$ 其含量均小于华北地区晚古生代和中国煤中的稀土元素含量; 与世界煤中的稀土元素相比, 只有少量元素如 Eu、Tb 等比较接近外, 其余的均高于世界其他地区的平均值;

(2) 从计算出来的稀土元素有关地球化学参数来看, 研究区煤中相对富集 LREE 而亏损 HREE, Eu 存在明显的负异常, 而 Ce 则相对正常, 表明成煤沼泽并没有造成 Ce 的严重亏损, 说明当时的成煤环境为浅海或封闭海域, 不同煤层的稀土元素分布模式基本相似, 表明稀土元素与陆源岩关系密切且来源一致, 成煤期间陆源物质供应相对稳定;

(3) 研究区石炭—二叠纪煤中的稀土元素在不同矿区的分布基本一致, 在不同煤层中的分布则存在一定的差异, 淄博煤田由于同时受到陆源物质供应以及成煤微环境和岩浆作用的影响, 使得山西组煤中的稀土元素含量低于太原组; 垂向上来看, 除 10 煤层外, 其余煤层均从顶部到底部呈现增高趋势, 并且趋势明显, 而 10 号煤层中的炭质泥岩、煤层夹矸、高灰分煤样出现了一些异常值, 使得其稀土元素的分布没有明显的规律性; 所有顶底板稀土元素的富集及其分布模式与煤层的相似性, 可以认为淄博煤田煤中的稀土元素来源与顶底板和夹矸中的稀土元素来源基本一致, 均主要来自于陆源碎屑;

(4) 稀土元素含量与灰分及反映陆源的元素呈正相关, 而与反映海相的元素相关性较差, 表明淄博煤田石炭—二叠纪煤中稀土元素与无机组分密切相关, 成煤时陆源供应较为充足, 稀土元素主要来源于陆源碎屑的供给。

参考文献 (References)

- 1 Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V. 1984. 343-374
- 2 Kortenski J, Bakanljev S. Rare earth and radioactive elements in some coals from the Sofia Svoge and Pemk Basin, Bulgaria [J]. International Journal of Coal Geology, 1993, 22(3-4): 237-246
- 3 赵志根, 冯士安, 唐修义. 微山湖地区石炭—二叠纪煤的稀土元素沉积地球化学 [J]. 地质地球化学, 1998, 26(4): 64-67 [Zhao Zhigen, Feng Shi'an, Tangxiuyi. REE sedimentary geochemistry of Permian-Carboniferous coals in Weishanhu Area [J]. Geology Geochemistry, 1998, 26(4): 64-67]
- 4 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 淮南矿区煤的稀土元素地球化学 [J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 453-459 [Zhao Zhigen, Tang Xiuyi, Li Baofang. Geochemistry of rare-earth elements of coal in Huainan Mining Area [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 453-459]
- 5 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 临沧锆矿褐煤的稀土元素地球化学 [J]. 地球化学, 2002, 31(1): 300-308 [Qihua, Hu Ruizhong, Su Wenchao et al. REE geochemistry of lignites in Lincang Gemanium Deposits [J]. Geochimica, 2002, 31(3): 300-308]
- 6 Seredin V V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East Deposits [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 30: 101-129
- 7 Roy P D, Snykatz-Kloss. REE geochemistry of the recent playa sediments from the Thar Desert, India: an implication to playa sediment provenance [J]. Chemie der Erde-Geochemistry, 2007, 67: 55-68
- 8 Piper D Z, Perkins R B, Rowe H D. Rare-earth elements in the Permian Phosphoria Formation: paleo-proxies of ocean geochemistry [J]. Deep-Sea Research, 2007, 54: 1398-1413
- 9 Serkan Kulaksiz, Michael Bau. Contrasting behavior of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and gadolinium input into the North Sea [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 260: 361-371
- 10 李大华, 胡礼忠, 陈坤. 中国西南煤中的稀土元素 [J]. 中国煤田地质, 14(1), 2002, 11-13 [Li Dahua, Hu Lizhong, Chen Kun. Rare-earth elements in coal of south-western China [J]. Coal Geology of China, 2002, 14(1): 11-13]
- 11 杜美霞, 庄新国. 华南地区晚二叠世煤的稀土元素特征 [J]. 地质科技情报, 2006, 25(2): 52-56 [Du Meixia, Zhuang Xinguo. Analysis on the characters of rare-earth element in the Late Permian coal from South China [J]. Geological Science and Technology Information, 2006, 25(2): 52-56]
- 12 Liugen Zheng, Gujian Liu, Chenliu Chou, et al. Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huabei Coalfield, China [J]. Journal of Asian Earth Science, 2007, 31: 167-176
- 13 Valkovic V. Trace Elements in Coal, Vol. IV, (I), (II) [M]. Florida: CRC Press Inc, 1983. 558
- 14 Finkelman R B. Trace and minor elements in coal [C] // Engel M H, Macko S A, eds. Organic Geochemistry. New York: Plenum, 1993. 593-607
- 15 刘钦甫, 张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究 [M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 65-71 [Liu Qinpu, Zhang Pengfei. Study on Ore Composition and Formation Model for the North China Coal Series Kaolinite Layer [M]. Beijing: Ocean Press, 1997. 65-71]
- 16 刘钦甫, 杨晓杰, 丁述理. 华北晚古生代煤系高岭岩微量元素和稀土元素地球化学研究 [J]. 地球化学, 1998, 27(2): 196-203 [Liu Qinpu, Yang Xiaojie, Ding Shuli. Geochemistry of trace elements and REE on kaolinite rocks in Late-Paleozoic measures, North China [J]. Geochimica, 1998, 27(2): 196-203]
- 17 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征 [J]. 地质学报, 1999, 73(4): 360-369 [Huang Wenhui, Yang Qi, Tang Dazhen, et al. Geochemistry of rare earth elements in Late Paleozoic coals in the North China [J]. Acta Geologica Sinica, 1999, 73(4): 360-369]
- 18 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 310-313 [Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. Geochemistry of Rare Earth Elements [M]. Beijing: Science Press, 1989. 310-313]
- 19 陈德潜, 陈刚. 实用稀土元素地球化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 144-151 [Chen Deqian, Chen Gang. Practical REE Geochemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 144-151]

- 20 任德胎, 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 321-323 326-327 [Ren Deyi Zhao Fenghua Dai Shifeng *et al* REE Geochemistry in Coal [M]. Beijing Science Press 2006 321-323 326-327]
- 21 代世峰, 任德胎, 李丹, 等. 贵州大方煤田主采煤层的矿物学异常及其对元素地球化学的影响 [J]. 地质学报, 2006 80(4): 589-597 [Dai Shifeng Ren Deyi Li Dan *et al* Mineralogical anomalies and their influences on elemental geochemistry of the main workable coal beds from the Dafang Coalfield Guizhou China [J]. Acta Geologica Sinica 2006 80(4): 589-597]
- 22 刘桂建, 彭子成, 杨萍玥, 等. 煤中微量元素富集的主要因素分析 [J]. 煤田地质与勘探, 2001 29(4): 1-4 [Liu Guijian Peng Zicheng Yang Pingyue *et al* Main factors controlling concentration of trace element in coal [J]. Coal Geology & Exploration 2001 29(4): 1-4]
- 23 Liu Guijian Yang Pingyue Peng Zicheng *et al* Petrographic and geochemical contrasts and environmentally significant trace elements in marine-influenced coal seams Yanzhou Mining Area China [J]. Journal of Asian Earth Science, 2007 23(4): 494-506
- 24 任德胎, 赵峰华, 张军营, 等. 煤中有害微量元素富集的成因类型初探 [J]. 地质前缘, 1999 6(B05): 17-22 [Ren Deyi Zhao Fenghua Zhang Jun *et al* A preliminary study on genetic type of enrichment for hazardous minor and trace elements in coal [J]. Earth Science Frontiers 1999 6(B05): 17-22]
- 25 Eskenazy G M. Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit Bulgaria [J]. International Journal of Coal Geology, 1987 7 301-314
- 26 许琪. 中国煤中伴生元素的聚集与扩散 [J]. 煤炭学报, 1991 16(1): 64-72 [Xu Qi Aggregation and diffusion of the correlative elements in coal of China [J]. Journal of China Coal Society, 1991, 16(1): 64-72]
- 27 秦勇, 王文峰, 宋党育, 等. 陕西平朔矿区上石炭统太原组 11号煤层沉积地球化学特征及成煤微环境 [J]. 古地理学报, 2005 7(2): 249-260 [Qin Yong Wang Wenfeng Song Danyu *et al* Geochemistry characteristics and sedimentary micro-environments of No. 11 coal seam of the Taiyuan Formation of Upper Carboniferous in Pingshuo Mining area Shanxi Province [J]. Journal of Paleogeography 2005 7(2): 249-260]
- 28 Huang Weihu Qi Yang Dazhen Tang *et al* Rare element geochemistry of Late Palaeozoic coals in North China [J]. Acta Geologica Sinica 2000 74(1): 74-83
- 29 代世峰, 任德胎, 李生盛. 华北若干晚古生代煤中稀土元素的赋存特征 [J]. 地球学报, 2003, 24(3): 273-278 [Dai Shifeng Ren Deyi Li Shengsheng Modes of occurrence of rare earth elements in some Late Paleozoic coals of North China [J]. Acta Geoscientia Sinica 2003 24(3): 273-278]
- 30 代世峰, 任德胎, 李生胜. 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, 2003, 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 and Technology, 2003, 31(5): 349-353]
- 31 郑刘根, 刘桂建, 张浩原, 等. 淮北煤田二叠纪煤中稀土元素地球化学研究 [J]. 高校地质学报, 2006 12(1): 41-52 [Zheng Liugen Liu Guijian Zhang Haoyuan *et al* Study on geochemistry of Rare Earth Elements (REEs) in Permian Coal from Huaibei Coalfield [J]. Geological Journal of China University, 2006 12(1): 41-52]
- 32 邵靖邦, 曾凡桂, 王宇林, 等. 平庄煤田煤中稀土元素地球化学特征 [J]. 煤田地质与勘探, 1997 25(4): 13-15 [Shao Jinbang Zeng Fangui Wang Yulin *et al* The geochemistry of rare earth element in Brown coal of Pingzhuang Coalfield [J]. Coal Geology & Exploration 1997 25(4): 13-15]
- 33 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 淮北煤田煤的稀土元素地球化学 [J]. 地球化学, 2000 29(6): 575-583 [Zhao Zhigen Tang Xiuyi Li Baofang *et al* Geochemistry of rare earth elements of coal in Huaibei Coalfield [J]. Geochemica 2000, 29(6): 575-583]

Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements of Coal in Zibo Coalfield

LIU Chang-jiang¹ SANG Shu-xun¹ OUYANG Jin-bao²

(1. School of Resource and Geoscience China University of Mining and Technology Xuzhou Jiangsu 221008;

2 Investigation Office of Nonferrous Metal Shaoxing Zhejiang 321000)

Abstract The abundances of the rare earth elements (REEs) of 35 coal samples (including 12 samples of floor and roof seam and 1 gangue sample) in Zibo coalfield were determined by inductively couple-plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the content of ash and some correlative associated elements are also tested. The contents of the REE, geochemical parameters, spatial distribution and distribution patterns were studied in this paper. Furthermore, the author discussed the characteristics and origin of REE in the samples. The results are as follows. Compared with others areas at home and abroad, the REE are obviously enriched in Zibo coalfield. The REE contents in the Taiyuan Formation are higher than that in the Shanxi Formation. They rise from top to bottom in the coal seam and enrich in the floor and roof and gangue samples. The negative anomalies exists in the value of δEu and normal value in δCe indicate that the sedimentary environment of coal may shallow or close sea. The REE in coal is correlative to the ash contents in those coals, and they have good relativity with the terrigenous elements while weak with the marine elements.

Key words rare earth elements; geochemistry; coal; Permian-Carboniferous; Zibo coalfield