

# 青海木里煤田聚乎更矿区煤中稀土元素地球化学特征及其对成煤环境的指示

霍婷<sup>1</sup>, 刘世明<sup>1,2</sup>, 祁文强<sup>1</sup>, 祝铠甲<sup>1</sup>, 王金喜<sup>3</sup>, 谭富荣<sup>4</sup>

HUO Ting<sup>1</sup>, LIU Shiming<sup>1,2</sup>, QI Wenqiang<sup>1</sup>, ZHU Kaijia<sup>1</sup>, WANG Jinxi<sup>3</sup>, TAN Furong<sup>4</sup>

1. 青海煤炭地质勘查院, 青海 西宁 810000;

2. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083;

3. 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038;

4. 中国煤炭地质总局航测遥感局, 陕西 西安 710199

1. Qinghai Institute of Coal Geological Prospecting, Xining 810000, Qinghai, China;

2. School of Energy Resource, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Handan 056038, Hebei, China;

4. Aerial Photogrammetry and Remote Sensing Center, China National Administration of Coal Geology, Xi'an 710199, Shaanxi, China

**摘要:**运用高分辨电感耦合等离子质谱(ICP-MS)、X射线荧光光谱、光学显微镜及煤的工业分析对聚乎更矿区主采煤层下1煤层及其顶底板中的稀土元素、主量元素、显微组分及工业组分进行测定,分析稀土元素的含量、地球化学特征和分布模式对成煤环境的指示。结果表明:聚乎更矿区下1煤中稀土元素平均含量为 $23.01 \times 10^{-6}$ ,相对不富集;LREE/HREE平均值为3.38;表明轻稀土元素较重稀土元素富集;下1煤层顶底板泥岩中,稀土元素相对富集,稀土元素总量远高于煤中,均值为煤中的8.6倍,轻稀土元素明显富集。顶底板与煤中稀土元素分配模式相似,受煤炭堆积沼泽水体变化和后期热液作用的影响,稀土元素含量有轻微的分异,煤中稀土元素与陆源岩关系密切。煤中 $\delta\text{Eu}$ 负异常明显,结构保存指数与凝胶化指数图解显示成煤环境主要为还原环境,与Eu异常指示的成煤环境一致。Ce呈现负异常,可能与其处于强的还原环境有关。煤中稀土元素与灰分呈中等正相关关系,与 $\text{SiO}_2$ 呈正相关关系,表明聚乎更矿区下1煤中稀土元素呈无机态赋存。煤层顶底板泥岩中稀土元素含量与粘土矿物呈明显的正相关关系,其中伊利石含量与稀土元素富集关系最密切。

**关键词:**聚乎更矿区;下1煤层;稀土元素;地球化学;青海

**中图分类号:**P595;P618.11 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2020)07-0995-11

**Huo T, Liu S M, Qi W Q, Zhu K J, Wang J X, Tan F R. Geochemistry characteristics and indicative significance of rare earth elements in coal from Juhugeng coal district, the Muli coalfield in Qinghai Province. *Geological Bulletin of China*, 2020, 39(7): 995-1005**

**Abstract:** The rare earth elements, major elements, microcomponents and industrial components in the coal seam and its roof and floor were determined by ICP-MS, X-ray fluorescence spectrum, optical microscope and industrial analysis of coal. According to the results, the content, geochemical characteristics and distribution patterns of rare earth elements were comprehensively analyzed. The modes of occurrence and genesis of rare earth elements in coal were discussed. The results show that the average content of REE is  $23.01 \times 10^{-6}$  in the No.1 coal of the Juhugeng mining area. LREE/HREE mean value is 3.38, indicating that the light rare earth elements are more

**收稿日期:**2019-09-24; **修订日期:**2020-02-10

**资助项目:**中国地质调查局项目《特殊用煤资源潜力调查评价》(编号:DD20160187)、中央高校基本科研业务费专项资金《海陆过渡相与陆相页岩储层表征与对比研究》(编号:2652018234)和国家自然科学基金项目《祁连山冻土区天然气水合物气源研究》(批准号:41702144)

**作者简介:**霍婷(1984-),女,硕士,工程师,从事煤矿矿产调查研究工作。E-mail:huoting0408@163.com

**通讯作者:**刘世明(1984-),男,在读博士生,高级工程师,从事油气地质研究。E-mail:liushimingstand@163.com

abundant than the heavy rare earth elements. In the top and bottom mudstone of the lower coal, rare earth elements are relatively enriched, and the total amount of rare earth elements is much higher than that of coal, with an average value of 8.6 times that of coal. The distribution mode of rare earth elements in the roof and floor is similar to that in the coal. With the influence of the change of water body in the coal accumulation swamp and the later hydrothermal action, the rare earth content is slightly different. The rare earth elements in the coal are closely related to the continental source rocks. In the coal, Eu negative anomaly is obvious, and the structure preservation index (*TPI*) versus gelation index (*GI*) diagram shows that the coal-forming environment is mainly a reducing environment, which is consistent with the coal-forming environment indicated by Eu anomaly. The negative Ce anomaly may be related to the strong reduction environment. In coal, rare earth element REE is positively correlated with ash content ( $R=0.481$ ), and positively correlated with  $\text{SiO}_2$  ( $R=0.652$ ), indicating that rare earth elements in the No.1 coal in the Juhugeng mining area coexist in inorganic state. The content of rare earth elements in the mudstone of roof and floor is positively correlated with clay minerals, among which the content of illite is most closely related to the enrichment of rare earth elements.

**Key words:** Juhugeng coal district; No.1 coal seam; rare earth element; geochemistry; Qinghai Province

煤中稀土元素的研究一直是煤地球化学领域研究的热点问题,一方面是因为煤中稀土元素具有均一化程度高、化学性质稳定、不易受变质作用影响等特殊的地球化学特征,其赋存状态、分配模式可以指示成煤环境、追踪对比煤层<sup>[1-5]</sup>;另一方面是稀土元素含量较高的煤层,煤灰中富集的稀土元素达到了工业利用价值<sup>[6]</sup>,提高了煤炭综合清洁利用水平,如俄罗斯远东和中国西南晚二叠世煤中稀土元素富集,煤灰中稀土元素含量可以达到工业利用标准<sup>[7]</sup>。

20世纪90年代开始,中国学者开始对煤中稀土元素的含量及地球化学特征进行研究<sup>[8-11]</sup>。对不同成煤时代及不同成煤环境煤中稀土元素的分布模式、成因、赋存状态等进行了详细研究,研究区域涉及华北、淮南、淮北、西南等各大煤田<sup>[12-14]</sup>。相对于其他国家和地区煤中稀土元素的含量,中国煤中稀土元素的含量变化范围更大,含量更高。根据煤中稀土元素含量的差异,可以重塑成煤环境演化史;根据稀土元素标准化曲线能判断母岩的类型、来源等重要信息;重稀土和轻稀土元素的分馏机制与煤的形成环境紧密关联,可以分析煤炭沉积史。聚乎更矿区是青海省木里煤田重要的大型煤矿区之一,煤炭资源储量丰富。目前主要针对聚乎更矿区的地质构造、煤岩煤质及沉积环境开展了诸多研究并取得了一些成果<sup>[15-17]</sup>;然而关于成煤环境研究较少,煤中微量元素的研究基本未开展。本文对聚乎更矿区煤中稀土元素的地球化学特征进行初步分析,从煤地球化学角度探讨煤层沉积环境和物源特征,为煤炭资源清洁利用提供基础理论依据。

## 1 地质背景

木里煤田位于中祁连山陷带的中西部,总体走

向为北西—南东向,经过多期构造演化形成中生代含煤盆地的构造形态<sup>[15]</sup>。聚乎更矿区位于青海省木里煤田中西段(图1),构造线总体方向为北西向,整体构造形态为一复式向斜,向斜轴倾向北东 $\angle 50^\circ\sim 70^\circ$ 。矿区共划分为4个井田和3个露天矿。矿区含煤地层为中侏罗统木里组和江仓组,大部分地区中侏罗统不整合于三叠系之上,仅局部地区与下侏罗统整合接触。木里组下段为辫状河冲积平原环境,沉积了一套粗碎屑岩;上段以三角洲前缘—泻湖沼泽环境为主,发育主要可采煤层下1煤和下2煤(图2)。下1煤全区可采,主要形成于三角洲前缘沉积环境,夹研发育,岩性以泥岩、粉砂岩为主,受河流作用影响较大<sup>[18]</sup>。下1煤层厚度范围为0.68~39.95 m,平均厚度为11.55 m。下1煤形成时期沉积环境比较稳定,受后期构造变化的影响,煤层厚度由西向东逐渐变薄。江仓组下段主要为三角洲—湖泊沉积环境,含煤2~6层;上段以浅湖—半深湖环境为主,沉积了一套细碎屑泥岩、粉砂岩,不含煤。本次研究对象为木里组下1煤层。

## 2 样品采集与测试

本次在聚乎更矿区一井田、三井田和四井田主采煤层下1煤共采集样品20件(图1),其中煤样品14件,顶底板样品6件。采样时首先在剖面上按宏观煤岩类型自然分层,用记号笔标注分层位置和样品编号,自下而上逐层刻槽采样,每个样品重量约2 kg,样品采集后迅速装入已编号的采样袋中,以避免水分散失和污染。为更好地对比煤中稀土元素来源的影响,采集了顶底板泥岩样品。其中,一井田采

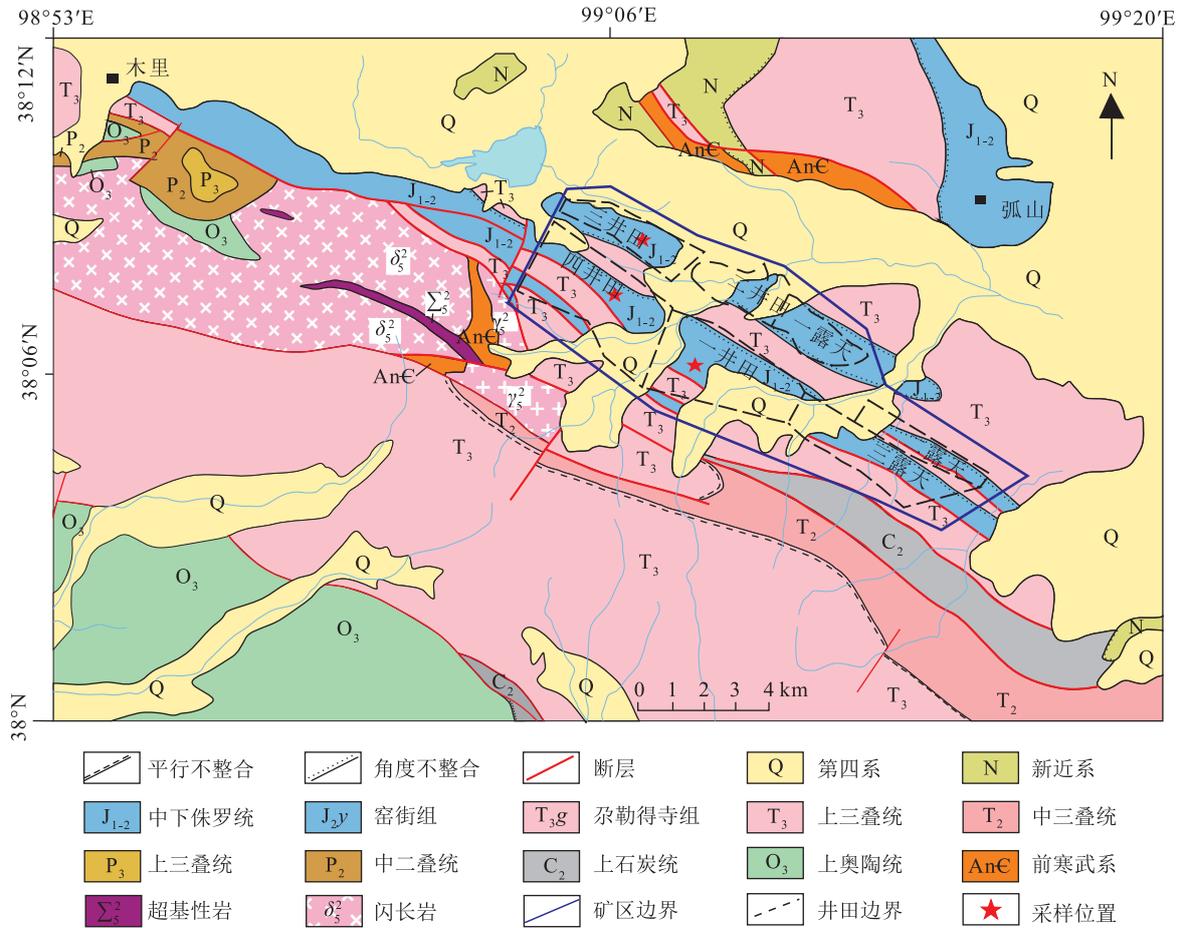


图 1 研究区区域地质及采样位置图

Fig. 1 Regional geology and sampling location map of the study area

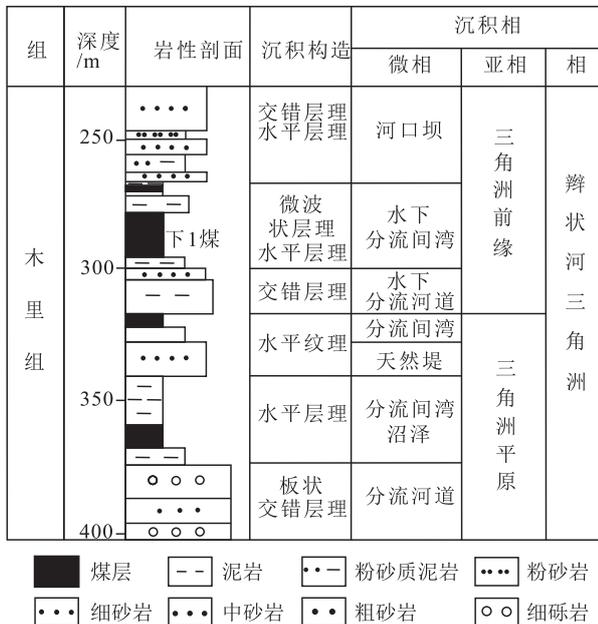


图 2 聚乎更矿区煤层沉积柱状图

Fig. 2 The sedimentary histogram of coal seam in the Juhugeng coal district

集煤样 12 件,顶底板泥岩样品各 1 件;三井田采集煤炭组样 1 件,顶底板样品各 1 件;四井田采集煤炭组样 1 件,顶底板样品各 1 件。

样品采集后及时送至江苏地质矿产研究分析测试中心,依据煤的工业分析方法(GB/T212—2008)测试了聚乎更矿区下 1 煤的煤质数据;利用光学显微镜(DM2500P)获得了煤岩显微组分图像;采用 X 射线荧光光谱法(XRF)进行了样品主量元素  $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $SO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $P_2O_5$  和  $TiO_2$  的定量分析;采用高分辨电感耦合等离子质谱(ICP-MS)进行了样品稀土元素质量分数的测试;利用全岩和粘土矿物 X 射线衍射(XRD)对煤层顶底板泥岩样品进行了矿物组分测试。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 煤及顶底板泥岩中稀土元素含量

因 Y 的地球化学性质和稀土元素非常相似,而

且其离子半径、离子电荷与 Ho 极相似,本文将 Y 置于 Dy 和 Ho 之间,与稀土元素一起讨论<sup>[6]</sup>。单从稀土元素总量看,其数值变化较大,聚乎更矿区下 1 煤中稀土元素(REE)含量为  $5.23 \times 10^{-6} \sim 55.79 \times 10^{-6}$ ,平均值  $23.01 \times 10^{-6}$ ,该数值明显低于中国煤中的 REE 质量分数平均值( $135.89 \times 10^{-6}$ )<sup>[19]</sup>和世界煤中的平均值( $68.47 \times 10^{-6}$ )<sup>[20]</sup>,表明聚乎更矿区下 1 煤中稀土元素含量总体不高,相对不富集(表 1)。下

1 煤层顶底板泥岩中稀土元素含量为  $99.96 \times 10^{-6} \sim 265.68 \times 10^{-6}$ ,平均值为  $198.62 \times 10^{-6}$ ,可见泥岩中稀土元素总量远高于煤中,平均值为煤中的 8.6 倍,且相对富集轻稀土元素(LREE)(表 2;图 3)。Seredin 等<sup>[6]</sup>研究发现,同一物源条件下,稀土元素在煤层顶底板细粒岩石中更易于富集。本次稀土元素测试结果与 Dai 等<sup>[21]</sup>在该区的研究结果一致,受陆源碎屑的输入影响,稀土元素在泥岩中更容易富集。

表 1 聚乎更矿区下 1 煤中稀土元素含量

Table 1 The content of rare earth elements in the No.1 coal from Juhugeng coal district

$10^{-6}$

采样位置	样品编号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
	1J-1	顶板泥岩	43.5	81.7	8.72	33.3	6.42	1.28	5.51	0.88	4.83	1.00	2.77	0.46	3.03	0.48	27.1
	1J-2	原煤	2.17	2.99	0.51	1.66	0.24	0.025	0.25	0.042	0.17	0.040	0.12	0.042	0.12	0.027	2.21
	1J-3	原煤	1.46	3.20	0.54	1.72	0.28	0.070	0.26	0.055	0.30	0.070	0.21	0.043	0.26	0.046	2.04
	1J-4	原煤	2.70	4.51	0.60	1.77	0.26	0.10	0.28	0.054	0.30	0.061	0.18	0.035	0.19	0.035	1.50
	1J-5	原煤	1.77	2.13	0.59	1.61	0.23	0.16	0.23	0.052	0.20	0.045	0.13	0.033	0.14	0.036	1.41
	1J-6	原煤	2.32	4.06	0.58	1.84	0.30	0.053	0.28	0.054	0.27	0.057	0.17	0.035	0.18	0.034	1.58
一井田	1J-7	原煤	2.08	3.46	0.56	1.80	0.29	0.086	0.27	0.049	0.22	0.080	0.14	0.032	0.16	0.033	1.24
	1J-8	原煤	1.62	2.89	0.51	1.61	0.26	0.069	0.24	0.047	0.23	0.053	0.15	0.034	0.17	0.035	1.47
	1J-9	原煤	4.00	6.89	0.85	3.04	0.53	0.12	0.48	0.089	0.53	0.12	0.36	0.066	0.45	0.076	3.49
	1J-10	原煤	14.1	19.7	2.16	6.24	0.91	0.21	1.02	0.19	0.92	0.19	0.56	0.11	0.61	0.11	5.39
	1J-11	原煤	8.66	15.8	1.82	6.73	1.33	0.25	1.19	0.19	1.13	0.23	0.65	0.10	0.69	0.14	6.46
	1J-12	原煤	12.2	18.9	1.87	6.83	1.33	0.36	1.24	0.22	1.46	0.33	1.00	0.21	1.20	0.18	8.50
	1J-13	原煤	7.68	14.0	1.52	6.07	1.25	0.24	1.10	0.18	1.04	0.20	0.54	0.08	0.51	0.08	5.72
	1J-14	底板泥岩	34.2	68.3	7.26	26.4	4.55	0.76	3.99	0.61	3.13	0.59	1.61	0.28	1.69	0.29	16.1
三井田	3J-1	顶板泥岩	51.2	97.2	11.4	41.1	8.04	1.61	6.70	1.04	5.84	1.20	3.42	0.54	3.69	0.56	32.1
	3J-2	原煤	0.69	1.10	0.43	0.95	0.17	0.019	0.17	0.04	0.17	0.04	0.12	0.03	0.17	0.03	1.11
	3J-3	底板泥岩	51.7	96.1	10.9	38.5	7.80	1.50	6.59	1.05	6.12	1.24	3.46	0.55	3.74	0.56	35.3
四井田	4J-1	顶板泥岩	33.2	63.9	7.18	27.1	5.04	1.09	4.30	0.66	3.44	0.68	1.94	0.32	1.92	0.33	19.1
	4J-2	原煤	2.48	2.67	2.09	2.85	0.27	0.012	0.41	0.10	0.04	0.02	0.07	0.09	0.15	0.07	1.38
	4J-3	底板泥岩	17.9	31.3	4.35	15.4	2.91	0.84	2.74	0.53	3.17	0.63	1.66	0.29	1.63	0.29	16.4

表 2 聚乎更矿区下 1 煤中稀土元素地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of rare earth elements in the No.1 coal from Juhugeng coal district

采样位置	样品编号	Ad/%	REE	LREE	HREE	L/H	(La/Yb) <sub>N</sub>	(La/Sm) <sub>N</sub>	(La/Lu) <sub>N</sub>	(Gd/Lu) <sub>N</sub>	δEu	δCe
一井田	1J-1	/	220.9	174.9	46.05	3.8	9.67	4.26	9.42	1.43	0.66	1.01
	1J-2	1.20	10.61	7.59	3.02	2.51	12.69	5.675	8.45	1.147	0.31	0.688
	1J-3	6.71	10.56	7.27	3.29	2.21	3.78	3.306	3.31	0.704	0.80	0.866
	1J-4	4.71	12.57	9.93	2.63	3.77	9.63	6.51	7.92	0.995	1.17	0.855
	1J-5	25.41	8.78	6.50	2.28	2.85	8.44	4.76	5.12	0.801	2.09	0.500
	1J-6	3.09	11.81	9.15	2.65	3.45	8.50	4.934	7.06	1.003	0.57	0.839
	1J-7	2.33	10.50	8.28	2.22	3.72	8.52	4.555	6.63	1.009	0.96	0.550
	1J-8	3.31	9.39	6.96	2.43	2.86	6.26	3.950	4.82	0.842	0.86	0.766
	1J-9	6.52	21.10	15.43	5.67	2.72	6.00	4.73	5.50	0.797	0.75	0.90
	1J-10	35.14	52.4	43.3	9.10	4.76	15.53	9.70	12.93	1.12	0.67	0.86
	1J-11	9.70	45.35	34.6	10.77	3.21	8.44	4.10	6.65	1.09	0.62	0.96
	1J-12	18.53	55.8	41.4	14.36	2.89	6.81	5.73	6.99	0.86	0.85	0.95
	1J-13	5.77	40.23	30.8	9.45	3.26	10.25	3.87	10.19	1.74	0.63	0.99
	1J-14	/	169.8	141.5	28.29	5.0	13.63	4.73	12.45	1.74	0.54	1.04
三井田	3J-1	/	265.7	210.6	55.1	3.8	9.36	4.00	9.46	1.48	0.67	0.97
	3J-2	17.82	5.23	3.35	1.88	1.78	2.80	2.559	2.28	0.68	0.34	0.48
	3J-3	/	265.1	206.5	58.6	3.5	9.33	4.17	9.53	1.45	0.64	0.97
四井田	4J-1	/	170.3	137.6	32.71	4.2	11.70	4.15	10.56	1.63	0.71	1.00
	4J-2	4.45	12.70	10.37	2.33	4.46	10.99	5.771	3.84	0.76	0.11	0.28
	4J-3	/	100.0	72.7	27.30	2.7	7.42	3.87	6.43	1.18	0.91	0.85

注: 陨石数据采用 Boynton 推荐的球粒陨石平均值<sup>[25]</sup>;  $\sum \text{LREE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$ ;  $\sum \text{HREE} = \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$ ;  $\sum \text{REE} = \sum \text{LREE} + \sum \text{HREE}$ ;  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{N}}$  元素球粒陨石标准化值的比值;  $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm}_{\text{N}} \times \text{Gd}_{\text{N}})^{1/2}$ ,  $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_{\text{N}} / (\text{La}_{\text{N}} \times \text{Pr}_{\text{N}})^{1/2}$ ,  $\text{Eu}_{\text{N}}$ 、 $\text{Sm}_{\text{N}}$ 、 $\text{Gd}_{\text{N}}$ 、 $\text{Ce}_{\text{N}}$ 、 $\text{La}_{\text{N}}$ 、 $\text{Pr}_{\text{N}}$  为元素球粒陨石标准化值

由于成煤微环境的差异性 or 后期热液淋滤富集作用的影响,即使是在同一煤层不同分层样品中 REE 的含量波动也较大。例如一井田下 1 煤中稀土元素含量范围为  $8.78 \times 10^{-6} \sim 55.79 \times 10^{-6}$ , 最大值和最小值相差 6.4 倍,说明稀土元素在同一煤层中的分布并不均匀,推测主要与沉积环境有关,粘土矿物含量较高的煤中,粘土矿物吸附大量的稀土元素,造成稀土元素含量差异明显(表 2)。

### 3.2 稀土元素地球化学特征

稀土元素的地球化学参数可以较好地反映稀土元素特征,不同的参数可以表征不同稀土元素的富集和成因,对煤炭聚集和成煤环境有较好的指示意义<sup>[22-23]</sup>。稀土元素在沉积作用过程中可能发生分离,主要受稀土元素的水合、吸附特征和络合物的溶解性影响<sup>[24]</sup>。轻稀土元素易于被粘土矿物吸

附并富集,重稀土元素易于与碳酸盐或有机质形成络合物;通常陆相沉积物中轻稀土元素富集,海相沉积物中重稀土元素富集<sup>[13-14]</sup>。根据聚乎更矿区稀土元素测试数据,计算出聚乎更矿区煤中及顶底板泥岩中稀土元素有关地球化学参数(表 2)。从表 2 可以看出,煤系轻稀土元素(LREE)含量在  $3.35 \times 10^{-6} \sim 210.61 \times 10^{-6}$  之间,平均值为  $58.93 \times 10^{-6}$ ;重稀土元素(HREE)范围为  $1.88 \times 10^{-6} \sim 58.60 \times 10^{-6}$ ,平均值为  $16.00 \times 10^{-6}$ 。LREE/HREE 值为 1.78~5.00,平均值为 3.38,说明轻稀土元素较重稀土元素富集,特别是顶底板泥岩中,轻稀土元素明显富集。 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  值为 2.80~15.53,平均值为 8.99,说明轻、重稀土元素分异明显(图 3); $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  值为 2.56~9.70,平均值为 4.89,表明轻稀土元素富集,且在不同层位的富集程度变化明显; $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$  的平均值为

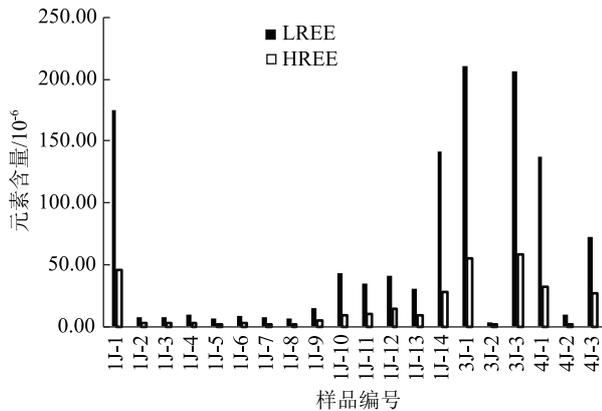


图3 下1煤中轻、重稀土元素含量分布

Fig. 3 Distribution of light and heavy rare earth elements in the No.1 coal

7.48,以轻稀土元素富集型为主,稀土元素分馏较明显; $(Gd/Lu)_N$ 值为0.68~1.74,平均值为1.12,表明重稀土元素不富集; $\delta Eu$ 的范围为0.11~2.09,平均值为0.77,呈现负Eu异常; $\delta Ce$ 范围为0.28~1.04,平均值为0.80,呈现微弱的负Ce异常。

### 3.3 稀土元素分配模式

稀土元素分布模式图可以直观地反映稀土元素的地球化学特征。一般是将稀土元素数值参照某一标准值标准化后再做其分布模式图,常用球粒陨石、北美页岩或上地壳稀土元素平均值对稀土元素进行标准化<sup>[26-27]</sup>。为了更直观地反映聚乎更矿区下1煤中稀土元素的分布,本文利用Boynton<sup>[25]</sup>推荐的球粒陨石平均值对稀土元素进行了标准化,绘制了聚乎更矿区下1煤中及顶底板泥岩中REE的球粒陨石标准化图谱(图4)。稀土元素分布模式图分析如下。

(1)聚乎更矿区一井田、三井田、四井田煤中的稀土元素分配模式相似,总体呈现为左高右低的宽缓的“V”型曲线,说明成煤期间物源一致,陆源物质的供应相对稳定。随着元素从La到Lu,稀土元素的标准值逐渐降低,且大部分在Eu处存在明显负异常。Eu的异常一般认为由母岩继承而来,顶底板泥岩中呈现明显的“V”型,煤中不明显,表明泥炭堆积过程中,陆源碎屑输入较少,煤中灰分含量低也给予了佐证;泥岩对母岩的继承性强,受后期成岩作用影响较小。La-Sm段曲线较陡,斜率较大,Gd-Lu段曲线较缓,斜率较小,在Eu处呈小谷。

(2)在一井田下1煤中,由于煤分层中稀土元素含量存在一定差异,在分配模式图中表现为分配曲线不完全重合,而是有一定间隔的排列,体现出即使是同一煤层成煤过程中微环境也有较大变化。在四井田下1煤中,4J-2样品的稀土元素分布模式Pr值出现异常峰值(图4),同样说明沉积微环境对稀土元素含量有一定程度的影响。

(3)聚乎更矿区煤层顶底板的稀土元素分布模式与煤层的稀土元素分布模式十分相似,只是含量高于煤中稀土元素的含量,约是煤层中稀土元素含量的8.6倍,表明成煤时期,泥炭沼泽陆源物质供给较弱,成煤前和成煤后陆源供给稳定,煤层和顶底板岩石中稀土元素来源一致,只是含量不同。Zhao等<sup>[28]</sup>指出另一方面原因是,当煤层顶板沉积时,聚煤过程终止,丰富的陆源碎屑为顶板提供了大量的稀土元素,同时孔隙溶液不断地渗入到靠近顶板的煤层,造成顶板附近的煤层中稀土元素含量较高(表1;图4)。

(4)三井田、四井田煤层中稀土元素含量很低,仅为 $5.23 \times 10^{-6}$ 和 $12.70 \times 10^{-6}$ ,而煤层顶底板中稀土元素含量相对较高,分别为 $170.27 \times 10^{-6}$ 和 $265.68 \times 10^{-6}$ ,几乎为煤层中稀土元素含量的20倍,表明三井田和四井田下1煤层成煤环境稳定,受河流作用影响较小,煤炭沉积时物源供给少。

### 3.4 煤层顶底板泥岩中稀土元素的富集特征

根据XRD对下1煤层顶底板泥岩矿物组分的测试结果(表3),主要以石英和粘土矿物(TCCM)为主,还含有少量的钾长石、斜长石和菱铁矿。石英含量范围为41%~63%,平均值为48.2%;粘土矿物含量为31%~58%,平均值为47.7%。粘土矿物以高岭石和伊利石为主,含有很少量的蒙脱石和绿泥石。高岭石含量为15%~25%,平均值为21%;伊利石含量为14%~34%,平均值为25.5%。

粘土矿物与REE和LREE含量呈明显的正相关关系,与HREE相关性较弱(图5)。相反,石英与REE含量呈明显的负相关关系(图6)。与前人研究结果一致,煤系稀土元素主要赋存于粘土矿物中<sup>[21,23,27]</sup>。高岭石与REE和LREE含量呈弱的正相关关系,与HREE相关性很弱(图7-a);然而,伊利石与REE和LREE含量呈明显正相关关系,相关系数分别为0.67和0.71,与HREE相关性一般,相关系数为0.45(图7-b)。由此可知,稀土元素分馏

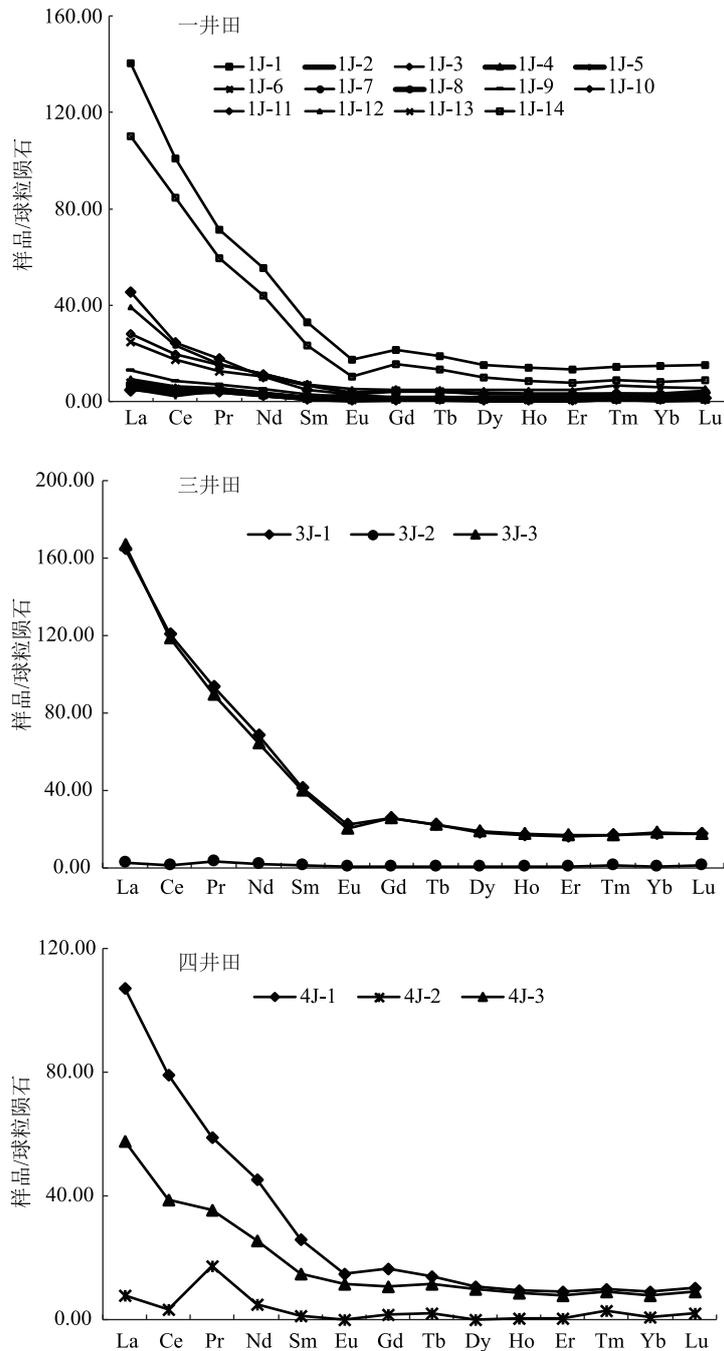


图 4 聚乎更矿区一、三、四井田下 1 煤中稀土元素分配模式图

Fig. 4 Distribution patterns of REE in the No.1 coal of the first, third and fourth field from the Juhugeng coal district

作用明显,轻稀土元素较重稀土元素更加富集,而且在不同物质中富集强度不同。根据前人研究成果<sup>[16-18,21]</sup>,聚乎更矿区中侏罗统木里组沉积环境为河流-三角洲-沼泽相,自生高岭石发育,伊利石来源于陆源碎屑矿物,对稀土元素的吸附作用更强。顶底板泥岩稀土元素分配模式中,Eu 呈现明显的

“V”型,表明泥岩沉积时陆源碎屑供给稳定,沉积环境变化较小。

### 3.5 煤中稀土元素的富集成因

煤中稀土元素的来源主要包括陆源碎屑、火山灰和热液流体<sup>[29]</sup>,陆源碎屑是主要物质来源<sup>[4]</sup>。稀土元素富集类型主要有:通过地表水淋滤渗流后在

表3 下1煤层顶底板泥岩矿物组分与含量

Table 3 The mineral composition and content of mudstone in roof and floor of the No.1 coal

样品 编号	矿物含量/%				黏土矿物/%			稀土元素含量/ $10^{-6}$			
	石英	钾长石	斜长石	菱铁矿	TCCM	高岭石	伊利石	蒙脱石	REE	LREE	HREE
1J-01	47.0			1.0	52.0	25	27		220.9	174.9	46.05
1J-14	46.0				54.0	24	28	2	169.8	141.5	28.29
3J-01	41.0	5.0	4.0		50.0	24	26		265.7	210.6	55.1
3J-03	42.0				58.0	24	34	1	265.1	206.5	58.6
4J-01	50.0	3.0	4.0	2.0	41.0	15	24	1	170.3	137.6	32.71
4J-03	63.0	3.0	2.0	1.0	31.0	16	14	1	100	72.7	27.3

煤中富集;由降落的酸性和碱性火山灰及火山灰的渗滤作用形成;由含矿热液及深层流体上升流动引起<sup>[6]</sup>;主要与煤中硅酸盐矿物结合<sup>[30]</sup>,赋存于以高岭石、伊利石为主的黏土矿物中。黏土矿物在成煤环境中对于吸附稀土元素起重要作用<sup>[31]</sup>。稀土元素与有机质可形成络合物,赋存于有机质中,呈有机态结合<sup>[32]</sup>。

本文对聚乎更矿区下1煤中稀土元素进行分析发现以下特点。

(1)  $\delta\text{Eu}$  的平均值为 0.74, 呈现负 Eu 异常, 受陆源控制的煤层一般具有负 Eu 异常, Eu 异常也可反映母岩的特质<sup>[1]</sup>。聚乎更矿区下1煤层顶底板与煤中稀土元素分配模式相似, 表明成煤期物源一致, 受成岩和后生作用的影响, 发生轻微的分异。Dai 等<sup>[21]</sup>对聚乎更矿区木里组煤中微量元素和矿物组成进行研究, 认为成煤期物源主要来源于上三叠统, 未发现火山灰相关的矿物组成。表明聚乎更矿区煤中稀土元素与陆源岩关系密切。

凝胶化指数 (GI) 反映泥炭沼泽的覆水程度和植物残体的凝胶化程度; 结构保存指数 (TPI) 可用于指示泥炭的降解程度和埋藏速度。煤岩显微组分 TPI-GI 图解显示 (图 8), 成煤环境主要为芦苇草沼, 为还原环境, 与 Eu 异常指示的还原环境一致。聚乎更矿区下1煤稀土元素含量较低, 相

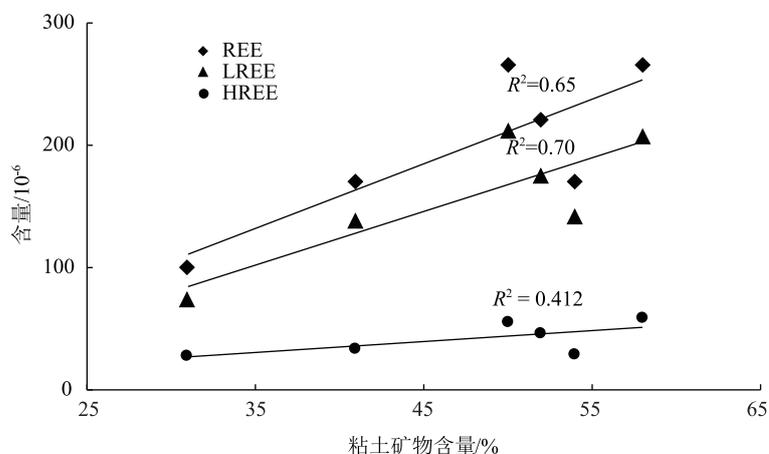


图5 下1煤层顶底板泥岩中黏土矿物含量与REE、LREE和HREE含量关系

Fig. 5 The relationship between clay mineral content and REE, LREE and HREE content in mudstone of roof and floor from the No.1 coal

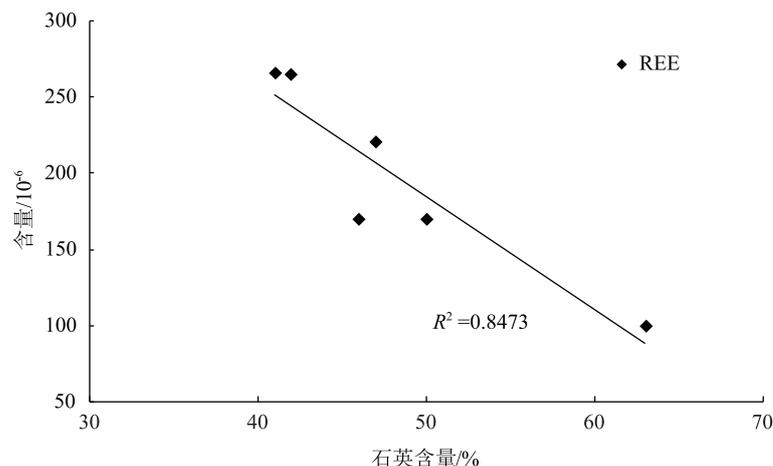


图6 下1煤顶底板泥岩中石英含量与稀土元素含量相关性

Fig. 6 The relationship between quartz content and REE content in mudstone of roof and floor from the No.1 coal

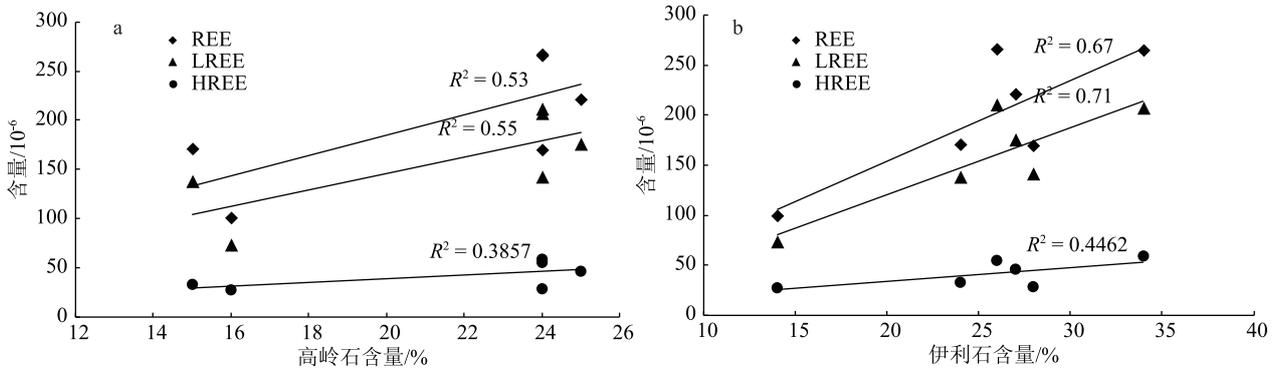


图 7 下 1 煤顶底板泥岩中高岭石含量(a)和伊利石含量(b)与 REE, LREE 和 HREE 含量关系

Fig. 7 The relationship between kaolinite(a) and illite(b) content, and REE, LREE and HREE content in mudstone of roof and floor from the No.1 coal

对不富集,表明虽然接受了陆源碎屑的供给,但总体供给不足;煤中灰分平均值仅为 9.30%,整体属于低灰煤,也从另一个角度反映陆源碎屑供给的不足。 $\delta\text{Ce}$  值范围为 0.28~1.01,平均值为 0.82,呈现 Ce 弱负异常,可能与其处于强的还原环境有关。

(2)从表 4 可以看出,聚乎更矿区下 1 煤中稀土元素总量与煤中灰分呈中等正相关关系( $R=0.481$ );与  $\text{SiO}_2$  呈较强的正相关关系( $R=0.652$ ),表明煤中部分稀土元素以无机态形式赋存,与硅酸盐矿物相结合,主要赋存于粘土矿物中<sup>[30]</sup>。煤中稀土元素赋存形式与顶底板泥岩中一致,主要赋存于粘土矿物中。聚乎更矿区下 1 煤中稀土元素主要以无机矿物为载体赋存,这与 Dai 等<sup>[21]</sup>研究木里煤田煤中稀土元素的成因结论一致。

(3)聚乎更矿区下 1 煤中垂向上稀土元素含量有一定的差异(表 1),上部煤层稀土元素含量明显高于下部煤层,一方面可能由于成煤泥炭沼泽水体变化引起;另一方面可能受后期热液淋滤富集作用影响,从图 9 可以看出,菱铁矿和脉状型黄铁矿为后期受热液充填形成,所以热液可能对稀土元素的淋滤富集有一定的影响。

(4)煤中  $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$  可以反映氧化还原条件,低的  $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$  值反映了氧化条件,高值则反映了还原条件<sup>[4]</sup>。从图 10 可以看出,聚乎更矿区下 1 煤中  $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$  值一般大于 0.5 小于 2.6,平均值为 1.3,表明成煤环境的还原条件。 $\text{REE}-\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$  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,从而导致煤中稀土元素分配模式曲线不完全重合。

表 4 灰分、主量元素与稀土元素相关关系

Table 4 The relationship between ash, major elements and rare earth elements

组分	Ad	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	REE
Ad	1.000												
K <sub>2</sub> O	-0.863 **	1.000											
Na <sub>2</sub> O	-0.738 **	0.190	1.000										
SiO <sub>2</sub>	0.055	0.522 *	-0.049	1.000									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.773 **	0.236	0.474	-0.184	1.000								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.245	-0.333	-0.101	-0.696 **	-0.311	1.000							
CaO	0.318	-0.689 **	0.071	-0.613 **	-0.311	0.640 **	1.000						
MgO	0.327	-0.467	-0.044	-0.632 **	-0.422	0.833 **	0.880 **	1.000					
SO <sub>3</sub>	-0.347	-0.532 *	0.245	-0.255	0.081	0.244	0.598 *	0.430	1.000				
MnO <sub>2</sub>	0.351	-0.052	-0.390	-0.343	-0.603 *	0.754 **	0.413	0.692 **	-0.256	1.000			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/	0.899 *	0.257	-0.886 *	0.371	0.886 *	0.143	0.143	-0.821	0.486	1.000		
TiO <sub>2</sub>	-0.136	-0.140	0.411	0.005	0.390	-0.017	0.025	-0.015	0.701 **	-0.446	0.657	1.000	
REE	0.481	0.668 **	-0.278	0.652 **	-0.118	-0.392	-0.696 **	-0.547 *	-0.679 **	0.048	0.829 *	-0.275	1.000

注: \*\* 在置信度(双侧)为 0.01 时,相关性是显著的; \* 在置信度(双侧)为 0.05 时,相关性显著

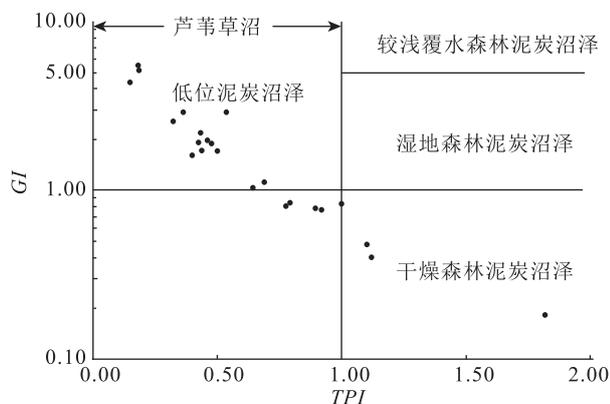


图8 显微组分对成煤环境的指示

Fig. 8 The indication of maceral to the coal-forming environment

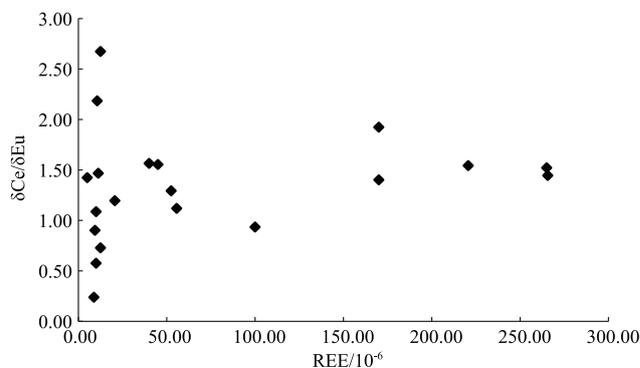
图10 稀土元素含量与  $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$  相关图解

Fig. 10 The correlation diagram of the content of rare earth elements with the  $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$  value

## 4 结论

(1) 聚乎更矿区下1煤中REE质量分数为  $5.23 \times 10^{-6} \sim 55.79 \times 10^{-6}$ , 平均值  $23.01 \times 10^{-6}$ , 明显低于中国煤中的REE质量分数平均值 ( $135.89 \times 10^{-6}$ ) 和世界煤中的平均值 ( $68.47 \times 10^{-6}$ ), 表明聚乎更矿区下1煤中稀土元素含量总体不高, 相对不富集。然而, 煤层顶底板泥岩中稀土元素较富集, 尤其是轻稀土元素含量在  $72.7 \times 10^{-6} \sim 210.6 \times 10^{-6}$  之间, 平均值为  $157.3 \times 10^{-6}$ ; 重稀土元素范围为  $27.3 \times 10^{-6} \sim 58.6 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $41.3 \times 10^{-6}$ 。LREE/HREE 平均值为 3.8, 说明轻稀土元素较重稀土元素富集。

(2) 顶底板与煤中稀土元素分配模式相似, 表明成煤期物源一致, 受成煤沼泽水体变化和热液作用的影响, 稀土元素含量发生轻微的分异, 煤中稀土元素与陆源岩关系密切。煤中负Eu异常明显, 成煤环境主要为芦苇草沼, 为还原环境, 与Eu异常指示的还原环境一致。

(3) 煤中稀土元素总量与煤中灰分呈中等正相关关系 ( $R=0.481$ ); 与  $\text{SiO}_2$  呈较强的正相关关系 ( $R=0.652$ ), 表明煤中部分稀土元素以无机态形式赋存于粘土矿物中。下1煤层顶底板泥岩中稀土元素与粘土矿物呈正相关, 与石英含量呈负相关关系; 其中伊利石比高岭石对稀土元素的吸附性、结合性更强。

**致谢:** 审稿专家提出了宝贵的修改意见, 对本文的改进和提高起了重要作用, 在此表示衷心感谢。

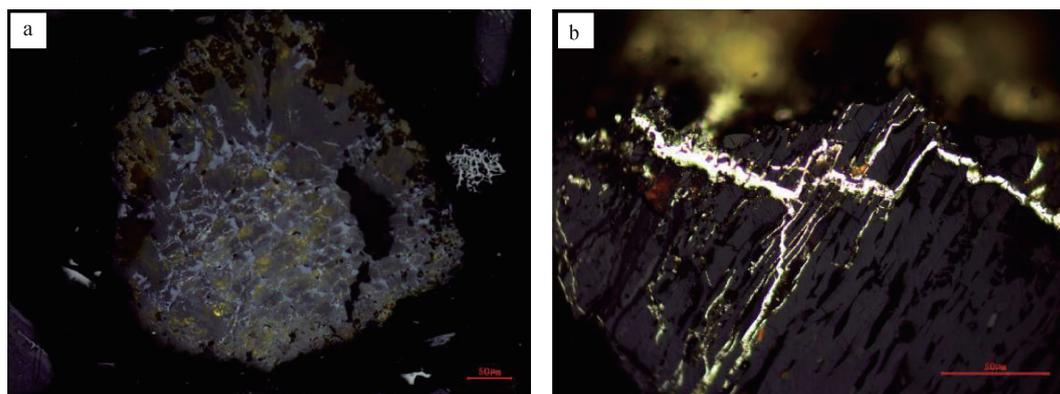


图9 聚乎更矿区下1煤层无机矿物显微组分

Fig. 9 Inorganic maceral of in the No.1 coal from Juhugeng coal district

a—菱铁矿; b—脉状充填型黄铁矿

## 参考文献

- [1] 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: 279-289, 310-313.
- [2] 任德贻. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 321-322.
- [3] 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.
- [4] 代世峰, 任德贻, 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.
- [5] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价[J]. 煤炭学报, 2014, 8: 1707-1715.
- [6] Seredin V V, Dai S F. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 67-93.
- [7] Seredin V V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits[J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 30: 101-129.
- [8] 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, (2): 52-56.
- [9] 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.
- [10] 李大华, 唐跃刚, 陈坤, 等. 重庆煤中稀土元素的地球化学特征研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(3): 312-317.
- [11] 吴艳艳, 秦勇, 易同生. 贵州凯里梁山组高硫煤中稀土元素的富集及其地质成因[J]. 地质学报, 2010, 84(2): 280-285.
- [12] 刘东娜, 周安朝, 常泽光. 大同煤田8号原煤及风化煤中常量元素和稀土元素地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 422-430.
- [13] 刘贝, 黄文辉, 敖卫华, 等. 沁水盆地晚古生代煤中稀土元素地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(12): 2916-2926.
- [14] 刘大猛, 杨起, 汤达祯, 等. 华北晚古生代煤中硫及微量元素分布赋存规律[J]. 煤炭科学技术, 2000, 28(9): 39-42.
- [15] 文怀军, 邵龙义, 李永红, 等. 青海省天峻县木里煤田聚乎更矿区构造轮廓和地层格架[J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1823-1828.
- [16] 杨德寿, 王青平, 童海奎. 青海聚乎更矿区侏罗纪含煤岩系沉积相研究[J]. 中国煤炭地质, 2011, 23(12): 15-17.
- [17] 吕景高, 邵龙义, 张文龙, 等. 青海木里聚乎更矿区木里组煤层发育特征及煤层对比[J]. 中国煤炭地质, 2016, 28(5): 15-19.
- [18] 邵龙义, 杨致宇, 李永红, 等. 青海木里聚乎更天然气水合物潜在区中侏罗世岩相古地理特征[J]. 现代地质, 2015, (5): 1061-1072.
- [19] Dai S F, Ren D Y, 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.
- [20] 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: 135-148.
- [21] Dai S F, Hower J C, Ward C R, et al. Elements and phosphorus minerals in the middle Jurassic inertinite-rich coals of the Muli Coal field on the Tibetan Plateau[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 144: 23-47.
- [22] 崔晓南, 黄文辉, 敖卫华, 等. 渭北煤田下峪口矿二叠纪煤中稀土元素地球化学研究[J]. 地质前缘, 2016, 23(03): 90-96.
- [23] 秦国红, 邓丽君, 刘亢, 等. 鄂尔多斯盆地西缘煤中稀土元素特征[J]. 煤田地质与勘探, 2016, 44(6): 8-14.
- [24] 郭江峰, 姚多喜, 陈健, 等. 重庆龙潭组煤中稀土元素地球化学及地质成因分析[J]. 地质前缘, 2016, 23(3): 51-58.
- [25] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorites studies[J]. Developments in Geochemistry, 1984, 2(2): 63-114.
- [26] 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.
- [27] 王文峰, 秦勇, 宋克育, 等. 晋北中高硫煤中稀土元素的地球化学特征[J]. 地球化学, 2002, 31(6): 564-570.
- [28] Zhao F H, Cong Z Y, Peng S, et al. Geochemical characteristics of REE in Jurassic coal of Yan'an Formation from Dong sheng coal field[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2002, 12(2): 138-142.
- [29] Dai S F, Luo Y B, Seredin V 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, 2012, 122: 110-128.
- [30] 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.
- [31] 王运泉, 任德贻, 雷加锦, 等. 煤中微量元素分布特征初步研究[J]. 地质科学, 1997, 32(1): 65-73.
- [32] 赵志根. 含煤岩系稀土元素地球化学研究[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2002, 67.