



淮北煤田朱庄煤矿煤中微量元素地球化学特征

李祥 李伍

引用本文:

李祥, 李伍. 淮北煤田朱庄煤矿煤中微量元素地球化学特征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(8): 178–191.
LI Xiang, LI Wu. Geochemical characteristics of trace elements in Zhuzhuang Coal Mine of Huainan coalfield[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 178–191.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-0417>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤型战略关键微量元素的地球化学特征及资源化利用

Geochemistry characteristics and resource utilization of strategically critical trace elements from coal-related resources
煤炭科学技术. 2022, 50(3): 1–38 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/22e8484a-2fc8-4058-b9f1-7ea59a1bae06>

沁水盆地霍州矿区石炭-二叠纪煤中微量元素地球化学特征及沉积环境分析

Geochemical characteristics and sedimentary environment analysis of trace elements in Carboniferous-Permian coal in Huozhou Area, Qinshui Basin
煤炭科学技术. 2022, 50(9): 138–146 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/63e7979e-fd89-4d70-b123-0c7f1697bd6c>

大同煤田煤中微量元素富集特征及共生关系成因研究

Study on enrichment characteristics of trace elements and genesis of symbiotic relationship of coal in Datong Coalfield
煤炭科学技术. 2019(11) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/9cd81075-b0f0-4b4b-8eca-a6dc82afa7c2>

三塘湖煤田西山窑组煤地球化学特征及沉积环境意义

Geochemical characteristics of coal and sedimentary environment significance in Xishanyao Formation of Santanghu Coalfield
煤炭科学技术. 2020, 48(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/cee2068a-95e8-4b10-b29e-bb284e2104fc>

石嘴山地区煤中微量元素特征及成煤环境对比

Characteristics of trace elements in coal and comparison of coal-forming environment in Shizuishan Area
煤炭科学技术. 2022, 50(9): 158–167 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/feef477b-a2d8-4941-862d-36b7a345690c>

淮北煤田宿州矿区山西组泥质岩地球化学特征及地质意义

Geochemical characteristics and geological significance of shaly rocks in Shanxi Formation of Suzhou Mining Area, Huainan Coalfield
煤炭科学技术. 2022, 50(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/59b3b401-f123-4a0e-8289-8770b26b16>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李 祥, 李 伍. 淮北煤田朱庄煤矿煤中微量元素地球化学特征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(8): 178-191.
LI Xiang, LI Wu. Geochemical characteristics of trace elements in Zhuzhuang Coal Mine of Huabei coalfield[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 178-191.

淮北煤田朱庄煤矿煤中微量元素地球化学特征

李 祥^{1,2}, 李 伍¹

(1. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 洛阳钼业集团股份有限公司, 河南 栾川 471000)

摘要: 随着工业发展和产业革新, 以稀有元素为主体的关键金属矿产需求量与日俱增。更多的专家认为煤系矿产资源具有获取关键金属矿产的潜在可能, 此类资源也因此受到了国内外的高度关注。我国淮北煤田煤炭资源丰富, 为研究其煤中微量元素地球化学特征, 并判断稀有金属工业潜力, 选取朱庄矿5煤、8煤、10煤作为研究对象, 采用工业分析、XRF和ICP-MS等测试手段对样品进行了煤质分析和主微量元素含量测试。结果表明: 与世界煤相比, 朱庄矿煤中大部分微量元素富集程度较高, 如Li、Cr、Co等属于高度富集。与5煤和8煤相比, 10煤中微量元素的富集程度较低, 其中V、Mn、Rb、Cs的含量属于正常范围。通过 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{TiO}_2)$ 比值、元素地球化学特征, 分析得出研究区沉积源区为长英质岩, 从山西组到下石盒子组古盐度由海相向咸水相转变, 古气候为温暖潮湿的还原环境。另外, 稀土元素表现为轻中稀土富集型, 且Eu、Y正异常和Ce负异常都显示出朱庄矿沉积环境受到了海水和岩浆热液的影响。因此, 朱庄矿煤中微量元素异常富集可能是受到了沉积环境、海水和热液的共同影响。另外, 研究区稀土元素较为富集, 其总含量接近甚至高于工业品位, 经REY展望系数(C_{outl})和多种沉积物矿产比较, 认为研究区样品中5煤和8煤稀土元素有希望作为REY原料, 10煤则效果较差。

关键词: 地球化学; 微量元素; 烟煤; 淮北煤田; 富集程度

中图分类号: P595 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)08-0178-14

Geochemical characteristics of trace elements in Zhuzhuang Coal Mine of Huabei coalfield

LI Xiang^{1,2}, LI Wu¹

(1. MOE Key Laboratory of Coalbed Methane Resources and Reservoir Formation Process, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. CMOC Group Limited, Luanchuan 471000, China)

Abstract: With industrial development and innovation, the demand for key metal minerals dominated by rare earth elements is increasing day by day. More experts believe that coal measures mineral resources have the potential to obtain key metal minerals, and such resources have therefore received high attention at home and abroad. Huabei coalfield in China is rich in coal resources. In order to study the geochemical characteristics of trace elements in its coal and judge the industrial potential of rare metals, No. 5 coal, No. 8 coal and No. 10 coal in Zhuzhuang Coal Mine were selected as the research objects. The samples were analyzed by means of industrial analysis, XRF and ICP-MS. The results show that compared with the world coal, most trace elements in Zhuzhuang Coal Mine are highly enriched, such as Li, Cr, Co, etc. Compared with 5 coal and 8 coal, the concentration of trace elements in 10 coal is low, and the contents of V, Mn, Rb and Cs belong to the normal range. Through the analysis of $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{TiO}_2)$ ratio and element geochemical characteristics, it is concluded that the sedimentary source area of the study area is felsic source rock, the paleosalinity from Shanxi formation to Lower Shihezi Formation changes from marine facies to saline water facies, and the paleoclimate is a warm and humid reduction environment. In addition, rare earth

收稿日期: 2022-03-24 责任编辑: 周子博 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0417

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902003)。

作者简介: 李 祥(1998—), 男, 山西大同人, 硕士研究生。E-mail: TS19010024A31@cumt.edu.cn

通讯作者: 李 伍(1987—), 男, 安徽寿县人, 教授, 博士生导师。E-mail: liwu@cumt.edu.cn

elements are enriched in light and medium rare earth elements, and Eu, Y positive anomalies and Ce negative anomalies all show that the sedimentary environment of Zhuzhuang mine is affected by seawater and magmatic hydrothermal solution. Therefore, the abnormal enrichment of trace elements in Zhuzhuang Coal Mine may be affected by the sedimentary environment, seawater and hydrothermal solution. In addition, the study area is relatively rich in rare earth elements, and its total content is close to or even higher than the industrial grade. Through the comparison of REY prospect coefficient (C_{out}) and a variety of sediment minerals, it is considered that the rare earth elements of coal 5 and coal 8 in the sample of the study area are promising as REY raw materials, while the effect of coal 10 is poor.

Key words: geochemistry; trace elements; bituminous coal; Huabei coalfield; enrichment degree

0 引 言

在新材料、新能源和信息技术等新兴产业逐步发展过程中,稀有、稀散和稀土元素为主体的战略性关键金属矿产资源具有不可替代的重大用途,并且欧盟、美国等国家就曾列出了关键金属种类,并展望了未来相关种类的供需情况,而这些关键矿产中,我国紧缺的主要有锂、铍、铌、钽、锆、铪、铼、磷、锗、铬、钴等^[1]。目前,稀有金属需求日益增加,煤中微量元素将逐渐成为稀有金属的重要来源,并且研究表明可以从煤灰中提取有利用价值的微量元素,如稀土元素等^[2-3]。

当前,煤炭依然是我国的主导能源,且我国煤炭具有成煤时代多、分布广泛和储量巨大等特点^[4]。作为一种特殊的沉积有机矿物,煤在形成的过程中经受了多种地质作用的影响,可以富集许多重要的稀有元素,甚至在含量方面能睥睨传统金属矿床。其中,对煤中微量元素的富集起到重要控制作用的因素有沉积物源、成煤沼泽、成煤植物、古气候、岩浆热液和地下水等。我国南方晚二叠世煤层形成于碳酸盐台地,其沉积物源供给决定了煤中微量元素的背景值,还受到了热液流体作用,导致煤中稀有元素的再次富集,而海水侵入提供了更加有利于微量元素保存的介质条件^[5]。目前,国内外发现了许多煤型稀有金属矿产,如铝、镁、锂、钪、钛、钒、镓、锗、硒、锆、铌、铪、钽、铀、稀土元素和钇、铂族元素、金和银等^[6]。DAI等^[7]研究了云南临沧大寨煤矿3个主采煤层中锗的含量,其含量之高,在自然界煤中非常少见。

淮北煤田煤中微量元素在不同矿区,不同煤层之间存在较大差异,并且微量元素具有不同程度的富集分布^[8-12]。其中,淮北煤田朱庄煤矿煤中含有多种微量元素,但其含量研究较少,且在成煤过程中受到的地质控因尚不明确。基于前人研究,对朱庄矿区5、8、10三层煤中微量元素进行分析,探究其含量差异和地质控制因素,为矿产资源高效利用提供重要科学依据。

1 地质背景

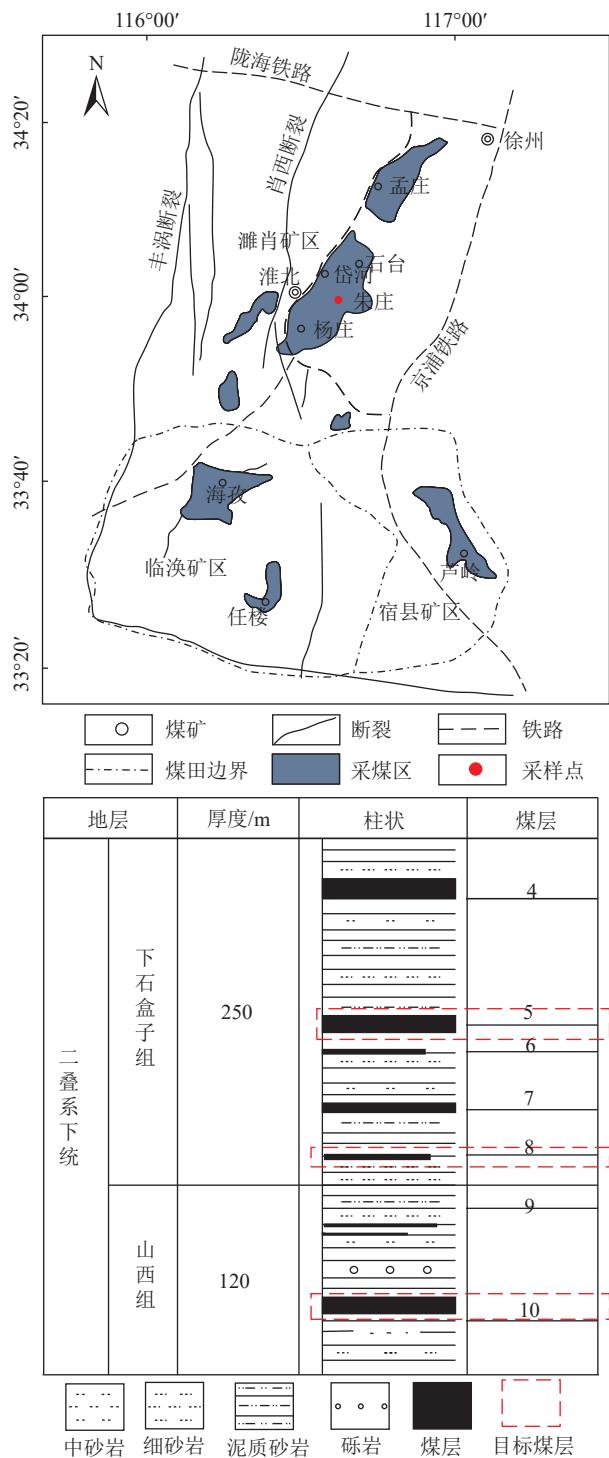
朱庄煤矿位于闸河复向斜的南段,以宽缓的褶曲构造为主,断裂构造不甚发育,还伴有岩浆侵入,局部可见河床冲刷现象。

矿区地层中山西组平均厚度为120 m,以砂岩、粉砂岩为主,偶夹泥岩,含黄铁矿结核。淮北地质图和采样地层如图1所示。山西组与下石盒子组的分界线为铝质泥岩,且为整合接触。下石盒子组平均厚度为220 m,其中上段以杂色泥岩为主,块状无层理,含菱铁矿鲕子,下段以黑灰色块状泥岩为主,中间夹斜层理砂质泥岩,底部为铝质泥岩,夹有紫色、杂色菱铁颗粒。

刘文中等^[13]对淮北闸河二叠系研究认为二叠纪时为河控浅水三角洲沉积环境,如图2所示。在晚石炭世时,该区域为浅海陆棚沉积环境,太原组由碳酸盐岩、泥岩和粉砂岩等组成。随后早二叠世早期发生了由北向南的全面海退,形成了障壁-泻湖沉积体系,作为山西组下部,继而发育陆上三角洲沉积^[14]。早二叠世晚期下石盒子组下部地层经历了海退的过程,形成了三角洲平原上泛滥盆地、泥炭沼泽、分流间湾等沉积;下石盒子组上部为三角洲建设阶段形成的三角洲平原沉积;上石盒子组为三角洲平原上分流河道沉积物^[13]。晚二叠世早期,经历了多次演化,形成了大量的不可采煤层;而晚二叠世晚期形成了石千峰组,以冲积三角洲平原为主的陆相沉积^[14]。

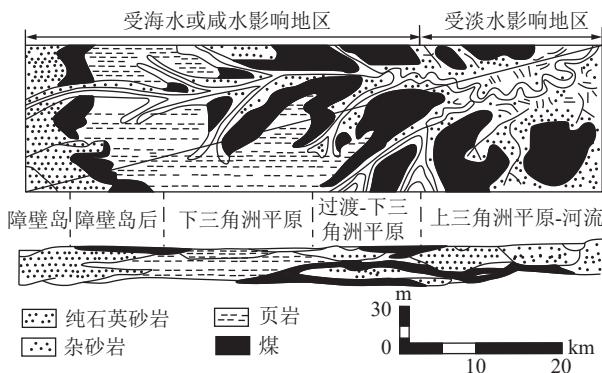
2 样品采集与试验方法

以朱庄矿5煤、8煤、10煤为研究对象,从煤层正在生产的工作面上采得随机样,5煤工作面位于8煤岩浆侵入体上方,距离较近,8煤工作面里段受岩浆侵蚀影响,煤层局部变质为天然焦,10煤工作面未受到岩浆影响。分别在5煤采集到4块煤样(Z5-1、Z5-2、Z5-3、Z5-4),8煤采集到2块煤样(Z8-1、Z8-2)和2块围岩样(Z8-3、Z8-4)及1块火成岩样(Z8-5)、10煤采集1块煤样(Z10-1),共9个煤样。样品均属于二叠系地层,5煤和8煤属于下石盒子组,10煤属

图1 淮北地质图和采样煤层^[12]Fig.1 Geological map of HuaiBei and sampled coal seams^[12]

于山西组。

煤镜质体反射率在中国矿业大学煤层气实验室测定,依据GB/T 6948—2008。工业分析通过工业分析仪5E-MAG6700按照GB/T 212—2008进行测试。X射线荧光光谱在武汉上谱进行测试,主要测试煤中主要矿物元素组成,按照GB/T 14506.28—2010。微量元素在贵州同微测试科技有限公司测定,将样品

图2 浅水三角洲沉积体系划分^[13]Fig.2 Division of shallow water delta sedimentary system^[13]

粉碎至200目(0.074m)以下,利用马弗炉在750℃进行高温灰化,消解过后利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),测试过程中使用的国际标样为USGS的W-2a。

3 结果分析

3.1 煤质分析

研究区煤样镜质体反射率结果见表1。根据我国煤中镜质体最大反射率变化范围在 $1.70\% < R_{o,max} < 2.00\%$ 属于瘦煤, $2.00\% < R_{o,max} < 2.50\%$ 属于贫煤。5煤的4个样品测得 $R_{o,max}$ 在 $2.40\% \sim 2.49\%$ 属于贫煤,其他两层煤均属于瘦煤。

表1 镜质体反射率

Table 1 Vitrinite reflectance

样品	Z5-1	Z5-2	Z5-3	Z5-4	Z8-1	Z8-2	Z10-1
$R_{o,max}/\%$	2.41	2.40	2.43	2.49	1.92	2.00	1.91

朱庄矿煤样的工业分析结果见表2。根据GB 15224.1—2018煤炭资源评价灰分分级规定,煤中灰分 $\leq 10.00\%$ 为特低灰煤, $10.01 \sim 20.00\%$ 为低灰煤。朱庄矿煤样的灰分(A_d)在 $6.73\% \sim 17.78\%$,属于特低到低灰煤范畴。水分(M_{ad})介于 $0.5\% \sim 1.6\%$,挥发分

表2 煤样工业分析

Table 2 Proximate analysis of coal samples

样品	水分 $M_{ad}/\%$	灰分 $A_d/\%$	挥发分 $V_{daf}/\%$	固定碳 $FC_{ad}/\%$
Z5-1	1.15	12.49	7.50	80.94
Z5-2	1.12	9.78	7.75	83.23
Z5-3	1.6	10.52	8.14	82.2
Z5-4	1.24	8.65	6.67	85.25
Z8-1	0.61	9.32	17.10	75.18
Z8-2	0.66	17.78	16.72	68.47
Z10-1	0.5	6.73	16.23	78.13

(V_{daf})介于 7.5%~17.78%, 固定碳含量(FC_{ad})介于 68.47%~85.25%。

煤中常量元素含量见表 3。其中 SiO_2 和 Al_2O_3 最高, Fe_2O_3 次之。 SiO_2 和 Al_2O_3 是煤中黏土矿物(高岭石等)和石英的重要构成, Fe_2O_3 主要来源于硫化物矿物、碳酸盐矿物和氧化物矿物等, 煤中含铁矿石

主要有硫铁矿、菱铁矿、赤铁矿等。 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 属于碱性氧化物, 当煤中有碱性氧化物增多, 灰熔点将会降低^[15]。郑刘根等^[9]研究了淮北煤田样品中常量元素含量最多的是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 , 山西组煤中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量低于石盒子组煤, 与研究结果一致。

表 3 煤中常量氧化物含量
Table 3 Content of major oxide in coal

样品	煤中常量氧化物含量/%									
	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SiO_2	TiO_2	MnO	P_2O_5
Z5-1	4.56	0.08	0.59	0.29	0.14	0.017	5.62	0.17	0.003	0.024
Z5-2	4.11	0.08	0.80	0.25	0.16	0.028	4.81	0.12	0.0012	0.022
Z5-3	4.43	0.12	0.74	0.27	0.24	0.026	5.41	0.17	0.003	0.023
Z5-4	3.74	0.12	0.80	0.30	0.16	0.018	4.64	0.09	0.003	0.057
Z8-1	3.29	0.09	0.77	0.07	0.13	0.011	4.13	0.15	0.004	0.008
Z8-2	6.55	0.38	0.72	0.26	0.23	0.057	8.85	0.27	0.004	0.04
Z10-1	1.94	0.50	0.33	0.03	0.15	0.015	2.34	0.06	0.02	0.013

3.2 微量元素富集特征

DAI 等^[2]利用前人统计的世界煤和中国煤中微量元素作为背景值, 提出了煤中微量元素富集的评价指标方法, 通过计算出煤样中微量元素的富集系数(CC 为所研究样品中微量元素与世界或中国煤平均值的比率), 将其划分为 6 个等级, 分别为亏损($CC < 0.5$)、正常($0.5 < CC < 2$)、轻度富集($2 < CC < 5$)、富集($5 < CC < 10$)、高度富集($10 < CC < 100$)、异常富集($CC > 100$)。煤中微量元素见表 4, 研究区 5 煤、8 煤和 10 煤相对于世界煤中微量元素的富集系数如图 3 所示。

5 煤和 8 煤中微量元素的富集系数较为相似, 且均大于 2, 富集程度较高。其中, 5 煤中 Mn 、 Cs 和 Tm 元素富集系数在 2~5 属于轻度富集; P 、 V 、 Rb 、 Ba 、 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、 Lu 、 Hf 、 Ta 、 Th 和 U 元素富集系数在 5~10 属于富集; Li 、 Be 、 Sc 、 Ti 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Sr 、 Y 、 Nb 、 La 、 Ce 、 Sm 、 Pb 元素富集系数在 10~100 属于高度富集; Zr 元素富集系数在 10~100 属于异常富集。8 煤中少数微量元素富集程度较 5 煤偏低, 如 P 、 Rb 元素富集系数在 2~5 之间属于轻度富集; Zn 、 Sm 、 Pb 元素富集系数在 5~10 属于富集; 而 Er 、 Hf 元素富集系数在 10~100 之间要高于 5 煤, 属于高度富集。

10 煤中微量元素相对于 5 煤和 8 煤含量较低。 V 、 Mn 、 Rb 、 Cs 元素富集系数在 1~2 属于正常富集; P 、 Ho 、 Tm 、 Lu 、 U 元素富集系数在 2~5 属于轻度

富集; Be 、 Sc 、 Cu 、 Zn 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Er 、 Yb 、 Hf 、 Ta 、 Pb 、 Th 元素富集系数在 5~10 属于富集; Li 、 Ti 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Ga 、 Sr 、 Y 、 Ba 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 元素富集系数在 10~100 属于高度富集; 同样 Zr 元素富集系数在 10~100 属于异常富集。

煤中不同的微量元素会对环境产生不同程度的影响。Swaine 将对环境造成明显影响的 26 种元素按照影响程度的高低分为 3 组: I 组: As 、 Cd 、 Cr 、 Hg 、 Pb 、 Se , II 组: B 、 Cl 、 F 、 Mn 、 Mo 、 Ni 、 Be 、 Cu 、 P 、 Th 、 U 、 V 、 Zn , III 组: Ba 、 Co 、 I 、 Ra 、 Sb 、 Sn 、 Tl 等元素^[17]。另外, 任德贻等^[18]认为煤中有害微量元素有 22 种: Ag 、 As 、 Ba 、 Be 、 Cd 、 Co 、 Cl 、 Cu 、 Cr 、 F 、 Hg 、 Mn 、 Mo 、 Ni 、 Pb 、 Se 、 Sb 、 Th 、 Tl 、 U 、 V 和 Zn 。而朱庄矿区样品中存在一些对环境影响较大的元素, 并且较为富集甚至高度富集, 如 Cr 、 Ni 、 Pb 、 Be 、 Cu 、 U 、 V 等。

3.3 稀土元素分布特征

煤中稀土元素在沉积环境中比较稳定, 常用稀土元素模式作为矿物源岩性质和沉积环境的指标^[19]。煤中稀土元素通过上地壳 UCC 标准化(Taylor 和 McLennan, 1985)^[20]进行了处理, 结果见表 5。其中, ΣREY 表示稀土元素的总含量; LREY 为轻稀土元素含量($\text{LREY} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd}$); MREY 反映中稀土元素的含量($\text{MREY} = \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Y}$); HREE 为重稀土元素含量($\text{HREE} = \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$); $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 是元素与上地壳的标准化比率,

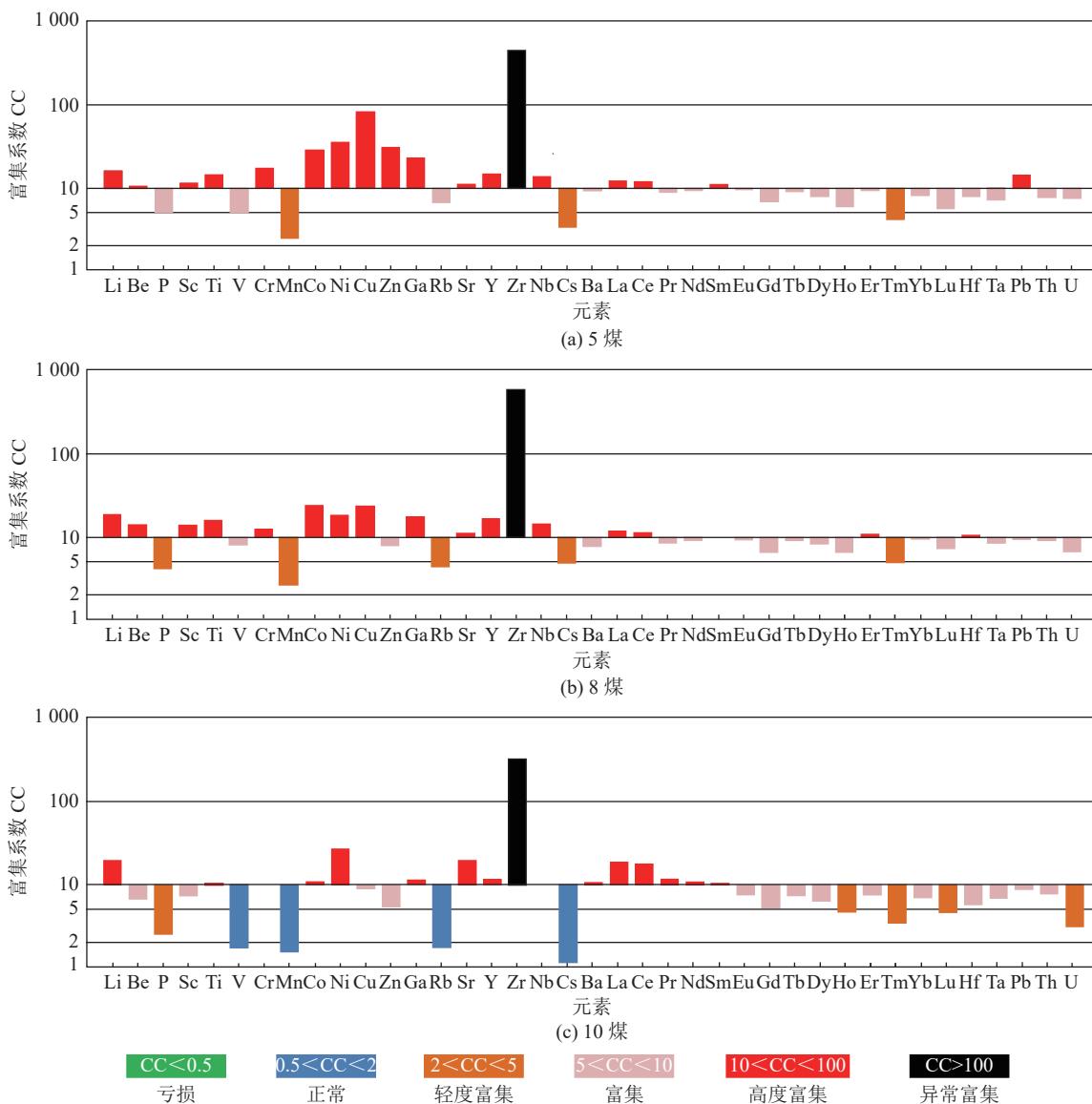


图 3 煤中元素富集系数
Fig.3 Element concentration coefficient in coal

Eu_N , Sm_N , Gd_N , Ce_N , La_N , Pr_N 是上地壳标准值。

煤中 REY 具有 3 种富集类型, 分别为 L 型(轻 REY; $(\text{La/Lu})_N > 1$)、M 型(中等 REY; $(\text{La/Sm})_N < 1$ 、 $(\text{Gd/Lu})_N > 1$)和 H 型(重 REY; $(\text{La/Lu})_N < 1$)^[21]。5 煤中 $(\text{La/Lu})_N$ 在 $0.86 \sim 2.25$, 均值为 1.33 , $(\text{La/Sm})_N$ 在 $0.72 \sim 1.37$, 均值为 0.93 , $(\text{Gd/Lu})_N$ 在 $1.09 \sim 1.43$, 均值为 1.40 , 为轻中稀土元素富集; 8 煤中 $(\text{La/Lu})_N$ 在 $0.61 \sim 1.43$, 均值为 1.02 , $(\text{La/Sm})_N$ 在 $0.66 \sim 1.32$, 均值为 0.99 , $(\text{Gd/Lu})_N$ 在 $1.03 \sim 1.04$, 均值为 1.03 , 为轻中稀土元素富集; 8 煤围岩样品中 $(\text{La/Lu})_N$ 在 $1.16 \sim 1.38$, 均值为 1.27 , $(\text{La/Sm})_N$ 在 $0.98 \sim 0.99$, 均值为 0.98 , $(\text{Gd/Lu})_N$ 在 $1.10 \sim 1.29$, 均值为 1.20 , 与 8 煤煤样一致, 为轻中稀土元素富集; 10 煤中 $(\text{La/Lu})_N$ 为 2.30 , $(\text{La/Sm})_N$ 为 1.50 , $(\text{Gd/Lu})_N$ 为 1.29 , 为轻稀土元素型。研究区 5、8 煤与 10 煤的稀土元素富集模式

相比中稀土元素变得富集, 这可能与 5、8 煤受到岩浆热液的侵入导致了稀土元素的分布模式发生改变。

图 4 对比了世界煤、美国煤、中国煤以及研究区的稀土元素分布模式。研究区稀土元素分布曲线均高于三者, 且 $\sum \text{REY}$ 平均值是世界煤 $\sum \text{REY}$ 平均值的 8 倍, 约是美国的 10 倍, 与中国煤相比约为 6 倍。郑刘根等^[22]通过球粒陨石标准化比较了淮北煤田煤中稀土元素含量, 并认为淮北煤田煤中稀土元素是中国煤的 $1.0 \sim 1.8$ 倍, 与世界平均 $\sum \text{REY}$ 值 $46.3 \mu\text{g/g}$ 和美国煤的平均 $\sum \text{REY}$ 值 $62.1 \mu\text{g/g}$ 相比, 淮北煤的 $\sum \text{REY}$ 平均值分别为 3.0 倍和 2.3 倍。本次研究结果与前人所得数据相比平均值更高, 稀土元素含量在不同矿井、不同煤层之间和淮北煤田单个煤层内的样品中是可变的, 并且本次研究区煤层受到岩浆侵入影响较大。但与许多其他煤田的煤相比, 研究

表4 煤中微量元素
Table 4 Trace elements in coal

元素	不同样品微量元素含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)										世界煤 ^[16]
	Z5-1	Z5-2	Z5-3	Z5-4	Z8-1	Z8-2	Z8-3	Z8-4	Z8-5	Z10-1	
Li	136	151	384	89.0	290	159	26.4	24.2	31	235	12
Be	18.8	18.8	18.7	10.6	21.4	23.1	5.43	5.37	2.22	10.8	1.6
P	1 120	913	1 130	1 590	1 520	392	781	471	1 240	588	230
Sc	55.2	46.6	46.8	28.0	49.6	58.1	21.0	22.1	21.7	28.8	3.9
Ti	13 600	10 000	14 100	7 810	13 100	12 200	7 680	7 230	—	8 280	800
V	866	590	1 050	328	1 110	1 140	145	138	186	247	140
Cr	430	232	311	132	194	202	292	337	260	160	16
Mn	160	141	206	342	188	277	817	565	818	137	86
Co	137	163	183	94.8	71.8	172	18.5	55.3	59.4	55.6	5.1
Ni	846	389	436	176	235	240	127	252	111.5	347	13
Cu	1 020	1 460	2 320	458	254	506	47.3	52.7	76.3	144	16
Zn	1 460	592	449	351	172	189	126	149	59	126	23
Ga	131	166	168	67.6	98.0	104	36.5	35.1	222.9	66.5	5.8
Rb	107	97.1	70.7	101	77.0	46.0	161	173	33.7	24.7	14
Sr	1 800	958	1 030	1 060	1 790	632	219	190	142.5	2 180	110
Y	121	134	153	89.4	115	165	38.2	38.6	26.8	97.7	8.4
Zr	689	530	664	307	734	686	158	167	124	370	1.2
Nb	71.4	39.8	67.0	23.8	54.2	51.2	23.3	22.6	7.6	36.6	3.7
Cs	4.51	3.66	2.86	2.40	5.62	4.14	7.81	10.4	0.77	1.18	1
Ba	1 500	1 240	1 440	1 400	1 570	745	833	912	282	1 610	150
La	100	94.1	161	173	162	96.2	77.3	62.3	23.2	203	11
Ce	228	221	361	287	302	219	159	125	52.6	406	23
Pr	25.8	26.1	42.9	30.4	32.3	27.4	17.3	13.8	6.28	41.0	3.5
Nd	92.0	92.1	162	105	110	108	64.0	51.0	24.8	130	12
Sm	18.0	19.5	30.5	19.0	18.4	21.9	11.7	9.55	5.3	20.3	2
Eu	3.85	4.40	5.85	3.91	3.75	4.91	2.31	1.81	1.59	3.64	0.47
Gd	15.7	17.7	24.5	15.9	14.9	20.5	9.18	7.48	5.59	14.4	2.7
Tb	2.68	2.98	3.53	2.31	2.47	3.28	1.25	1.14	0.87	2.38	0.32
Dy	16.2	17.7	19.4	12.4	14.6	19.7	6.71	6.58	5.23	13.4	2.1
Ho	3.25	3.48	3.78	2.37	2.97	4.10	1.32	1.34	1.05	2.60	0.54
Er	9.01	9.47	10.1	6.29	8.36	11.6	3.77	3.87	2.99	7.07	0.93
Tm	1.36	1.38	1.50	0.915	1.28	1.76	0.593	0.594	0.41	1.07	0.31
Yb	8.66	8.46	9.33	5.59	8.37	11.3	3.82	3.76	2.57	7.00	1
Lu	1.21	1.17	1.30	0.820	1.21	1.68	0.598	0.574	0.41	0.942	0.2
Hf	11.9	9.03	10.9	6.00	12.6	12.3	4.24	4.38	2.9	6.97	1.2
Ta	2.43	1.87	2.28	1.41	2.23	2.47	1.64	1.60	0.38	1.92	0.28
Pb	155	122	98.2	75.6	88.4	61.8	29.6	33.9	16.5	68.5	7.8
Th	31.0	19.7	32.1	18.5	31.8	27.5	24.3	21.7	4.03	25.9	3.3
U	21.2	12.4	31.8	6.63	18.4	13.3	5.80	5.17	0.96	7.76	2.4

表5 朱庄矿煤中稀土元素含量及地球化学参数

Table 5 Content and geochemical parameters of rare earth elements in the coal from Zhuzhuang Coal Mine

REY	不同样品微量元素含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)											
	Z5-1	Z5-2	Z5-3	Z5-4	Z8-1	Z8-2	Z8-3	Z8-4	Z10-1	世界煤 ^[3]	美国煤 ^[3]	中国煤 ^[3]
La	3.33	3.14	5.37	5.77	5.40	3.21	2.58	2.08	6.77	0.37	0.40	0.87
Ce	3.56	3.45	5.64	4.48	4.72	3.42	2.48	1.95	6.34	0.36	0.33	0.77
Pr	3.63	3.68	6.04	4.28	4.55	3.86	2.44	1.94	5.77	0.49	0.34	0.77
Nd	3.54	3.54	6.23	4.04	4.23	4.15	2.46	1.96	5.00	0.46	0.37	0.85
Sm	4.00	4.33	6.78	4.22	4.09	4.87	2.60	2.12	4.51	0.67	0.38	0.96
Eu	4.38	5.00	6.65	4.44	4.26	5.58	2.63	2.06	4.14	0.53	0.45	1.02
Gd	4.13	4.66	6.45	4.18	3.92	5.39	2.42	1.97	3.79	0.71	0.47	0.97
Tb	4.19	4.66	5.52	3.61	3.86	5.13	1.95	1.78	3.72	0.50	0.47	1.09
Dy	4.63	5.06	5.54	3.54	4.17	5.63	1.92	1.88	3.83	0.60	0.54	0.89
Ho	4.06	4.35	4.73	2.96	3.71	5.13	1.65	1.68	3.25	0.68	0.44	0.88
Y	5.50	6.09	6.95	4.06	5.23	7.50	1.74	1.75	4.44	0.38	0.39	0.82
Er	3.92	4.12	4.39	2.73	3.63	5.04	1.64	1.68	3.07	0.40	0.43	0.83
Tm	4.12	4.18	4.55	2.77	3.88	5.33	1.80	1.80	3.24	0.94	0.45	0.82
Yb	3.94	3.85	4.24	2.54	3.80	5.14	1.74	1.71	3.18	0.45	0.43	0.95
Lu	3.78	3.66	4.06	2.56	3.78	5.25	1.87	1.79	2.94	0.63	0.44	0.94
LREE	18.07	18.14	30.06	22.79	22.99	19.51	12.56	10.06	28.40	2.35	1.81	4.21
MREE	22.82	25.46	31.11	19.84	21.44	29.23	10.65	9.44	19.91	2.73	2.33	4.79
HREE	19.82	20.15	21.97	13.57	18.81	25.89	8.69	8.66	15.69	3.10	2.20	4.41
ΣREE	60.71	63.75	83.13	56.21	63.24	74.62	31.90	28.16	64.00	8.17	6.33	13.41
$(\text{La/Lu})_N$	0.88	0.86	1.32	2.25	1.43	0.61	1.38	1.16	2.30	0.88	0.86	1.32
$(\text{Gd/Lu})_N$	1.09	1.27	1.59	1.63	1.04	1.03	1.29	1.10	1.29	1.09	1.27	1.59
$(\text{La/Sm})_N$	0.83	0.72	0.79	1.37	1.32	0.66	0.99	0.98	1.50	0.83	0.72	0.79
δEu	1.08	1.11	1.01	1.06	1.06	1.09	1.05	1.01	1.00	1.08	1.11	1.01
δCe	1.02	1.01	0.99	0.89	0.95	0.97	0.99	0.97	1.01	1.02	1.01	0.99
Y/Ho	1.35	1.40	1.47	1.37	1.41	1.46	1.05	1.05	1.37	1.35	1.40	1.47

区中稀土元素含量更为富集。

4 讨 论

4.1 沉积物源判断

煤中微量元素的形成与富集受多种因素和多期作用的控制,而且往往是多因素叠加的结果。由于物源区母岩或基底岩石类型的不同,元素的组成和含量也有很大的差异,因而会对煤中微量元素产生不同程度的影响。

HAYASHI 等^[23]认为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{TiO}_2)$ 比值是判断煤系沉积岩烃源岩类型的有效指标,其中镁铁质为 3~8,中间质为 8~21,长英质烃源岩为 21~70。研究区煤样和岩样的 Al_2O_3 与 TiO_2 的比率范围为

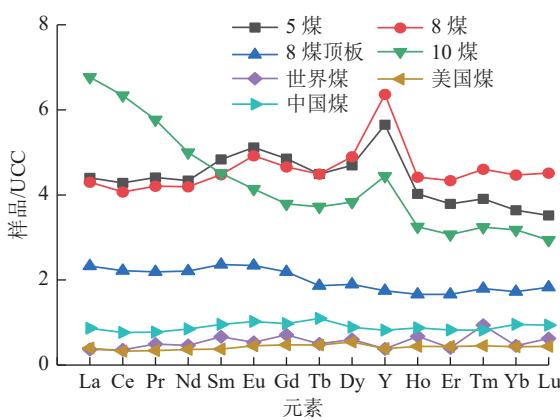


图4 煤中稀土元素分布

Fig.4 Distribution of rare earth elements in coal

21.93~41.56, 平均值为 29.06, 由此可知研究区沉积物源为长英质烃源岩区域, 这也是该盆地无机物的直接来源, 以及影响煤中元素富集的重要因素之一。

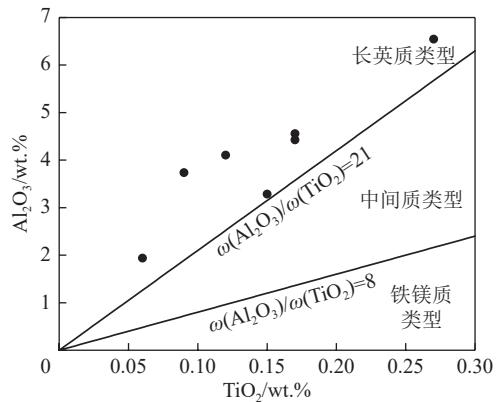


图 5 研究区煤样 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{TiO}_2)$ 比值

Fig.5 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{TiO}_2)$ ratio of coal samples in the study area

稀土元素 $w(\sum \text{REY})$ 和 $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 交会图被广泛用于区分页岩、泥岩和煤的物源特征(图 5)^[19]。二叠系煤样地集中在沉积岩和花岗岩区(图 6), 研究区物源区主要集中于花岗岩区。以上两种方法都表明了研究区沉积物源岩性为长英质。

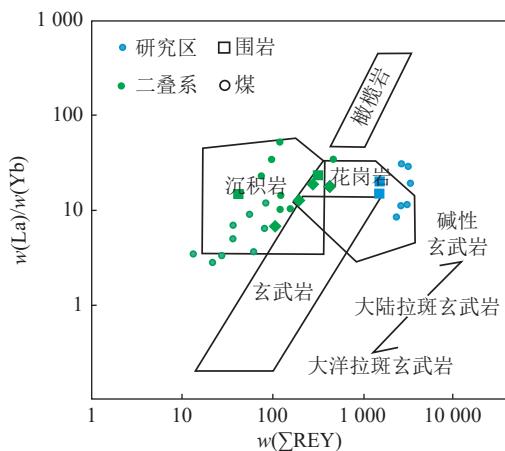


图 6 沉积物源判断^[19]

Fig.6 Judgment of sediment source^[19]

4.2 稀土元素指示意义

Eu 是稀土元素中对氧化还原较为敏感的元素。 δEu 用来反映 Eu 的异常程度, 并能够揭示物源性质, 判断成岩条件及划分岩石类型^[23]。 δEu ^[3] 可以计算为

$$\delta \text{Eu} = \text{Eu}_N / (0.5 \text{Sm}_N + 0.5 \text{Gd}_N) \quad (1)$$

对于煤中 Eu 的异常一般认为是继承于沉积源区或受到高温热液流体的影响^[3]。而沉积源区以长英质岩为主的地层 Eu 通常显示负异常。石炭-二叠系煤中的 δEu 范围为 0.71~1.03(平均 0.87), 大部分表现出微弱的负异常。如我国广西省扶绥晚二叠世

煤中的无机物沉积源区主要来自云开高地, 主要由长英质石炭-二叠纪岩石组成, 因此扶绥煤中出现 Eu 负异常为 0.54~0.82, 平均值为 0.67^[24]。

研究区煤中 δEu 的变化范围在 1.00~1.11(平均值 1.05), 表现为弱正异常, 甚至无异常, 如 10 煤样品中 Z10-1 的 δEu 为 1, 其他样品均为正异常(图 7)。只有在极端还原条件下(如热液流体), Eu 才能与其他稀土元素分离, 导致 δEu 发生改变。前人对胜利煤田乌兰图加矿床富锗煤研究发现富 Hg-As 火山成因溶液的注入, 使相对于同一地区的低锗煤, 高锗煤的 Eu 含量明显较高^[24-25]。俄罗斯远东巴甫洛夫卡矿床的富锗煤和低锗煤中也出现了类似的情况^[3], 其中高锗煤相对于无锗煤在 Eu 中富集。因此, 研究区 Eu 的正异常与岩浆热液的侵入有关。

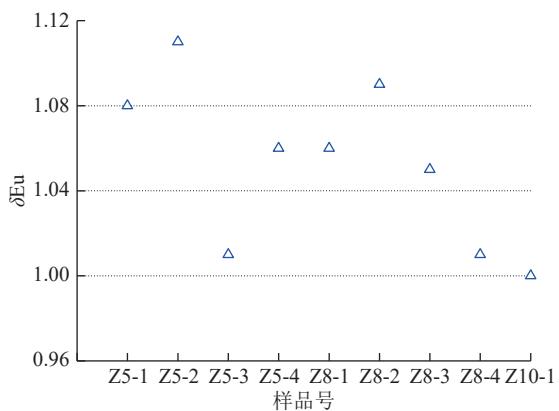


图 7 研究区 δEu 对比

Fig.7 Study area δEu comparison diagram

而在采用 ICP-MS 测定稀土元素时, Ba 会对轻稀土元素产生干扰, 尤其是对 Eu 的干扰更为明显^[3]。研究区样品中 $w(\text{Ba})/w(\text{Eu}) < 1000$, 且两者无相关性, 因此稀土元素在测试过程中并未受到 Ba 干扰(图 8)。

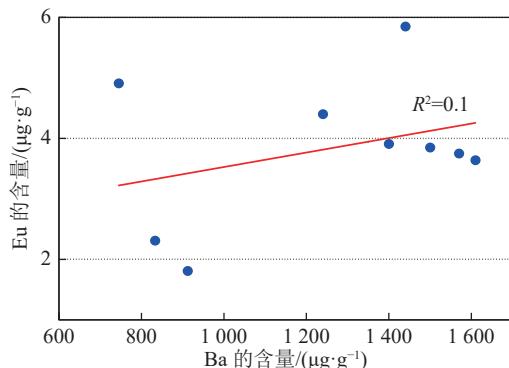


图 8 Ba 与 Eu 相关性分析

Fig.8 Correlation analysis between Ba and Eu

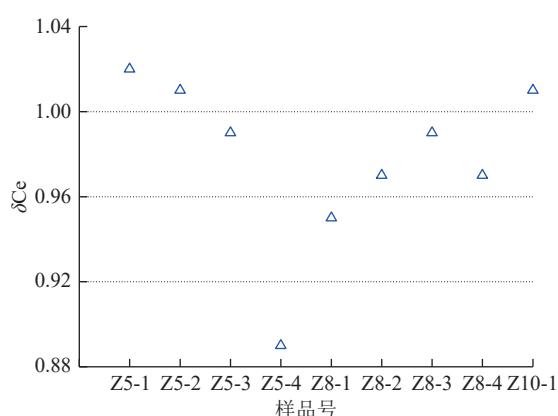
δCe 反映了 Ce 的异常程度, 作为重要指标被广泛用于判断沉积环境氧化还原状态。Ce 异常受到多

种因素控制,包括沉积物源区、地下水、热液淋滤、Fe-Mn 氧化物和煤中碎屑矿物的包裹体^[3]。

一般情况下,导致 Ce 呈现负异常因素主要有海水、沉积源区和火山热液。在碱性条件下,沉积物中的水富含氧气,会导致 Ce³⁺可以氧化成 Ce⁴⁺并形成 CeO₂,出现 Ce 负异常^[3-26]。一些研究表明,在受海洋影响的环境中形成的煤具有 Ce 负异常^[27]。在海水环境中,往往 Ce³⁺会转化为 Ce⁴⁺,因此 Ce 负异常被认为是海洋沉积环境的标志^[28]。典型的 δCe 值在含氧海水中<0.5,在缺氧海水中为 0.6~0.9,在缺氧海水中为 0.9~1.0^[29]。然而在边缘海、浅海和陆封海中,Ce 基本无异常。在外海和公海,存在明显异常^[30]。其次,沉积源区为长英质或长英质-中质岩为主时,具有弱的 Ce 负异常特征,这些陆源物质输入的煤通常具有弱 Ce 异常^[7,30]。在某些情况下,地下水或热液浸出会导致地层和直接下伏煤层中的 Ce 异常。在分离物的浸出过程中,伴随着氧气的作用,Ce³⁺会被氧化成 Ce⁴⁺,Ce⁴⁺通常是不动的并且优先原位沉淀,进而从碎片到底层有机物产生贫铈富铈浸出液^[31]。 δCe 的计算公式^[3]采用:

$$\delta\text{Ce} = \text{Ce}_N / (0.5\text{La}_N + 0.5\text{Pr}_N) \quad (2)$$

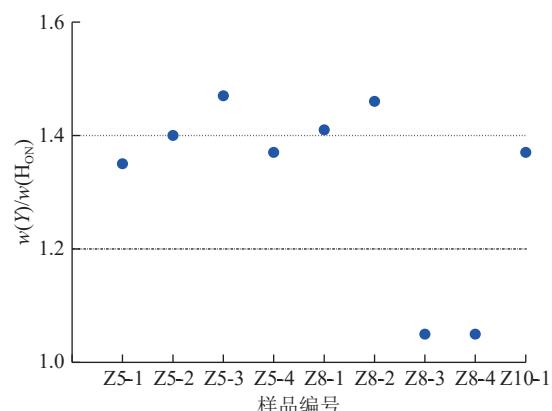
研究区样品中 δCe 的变化范围在 0.95~1.02(平均值 0.98),表现为弱负异常(图 9)。研究区沉积源区为长英质烃源岩区域,这是 Ce 呈现弱负异常的重要条件。其次,前人利用沉积磷酸盐组判别了研究区沉积环境的古盐度,研究表明朱庄矿区 Ca/(Ca+Fe) 值最高为 0.88,古盐度为 30.4‰,矿区由北向南,古盐度逐渐增高^[13]。海水对于研究区煤中 Ce 也产生了重要影响。在某些情况下,地层的地下水或岩浆热液的浸出会导致地层及下伏煤层中稀土元素分馏,当沉积环境具有一定氧气时,会在上层地层形

图 9 δCe 变化Fig.9 Study area δCe comparison diagram

成相对较高的 Ce 含量^[3]。8 煤中顶板围岩的稀土元素总量低于 8 煤煤样,而 Ce 的含量高于下伏煤层。由于泥炭沼泽的还原环境中,也会导致 Ce³⁺不能被氧化为 Ce⁴⁺,并且 Ce³⁺会与其他 REY 一起从分离物中浸出到下面的有机物,进而对煤层中的 Ce 含量产生影响^[3]。这可能是 8 煤和 10 煤的部分样品出现了 Ce 的正异常的重要原因。

$w(\text{Y})/w(\text{Ho}_N)$ 反映了 REY 模式中的 Y 异常, $w(\text{Y})/w(\text{Ho}_N) < 1$ 和 $w(\text{Y})/w(\text{Ho}_N) > 1$ 分别代表负异常和正异常。导致煤中的 Y 异常主要因素包括沉积物源岩内的地球化学过程、沉积环境(如海水的注入)和热液流体(如低温热液、海底喷流、酸性水、碱性含 N₂ 热液、含 CO₂ 氯化物硫化物溶液、大气降水和火山成因溶液)^[3]。

研究区中 $w(\text{Y})/w(\text{Ho}_N)$ 在 1.07~1.47,均值为 1.33,为 Y 的正异常(图 10)。沉积源区为镁铁质玄武岩中 Y 表现为正异常,而长英质-中质岩中 Y 显示出微弱负异常或没有异常, Y_N/Ho_N 平均值为 0.95^[3]。研究区沉积源区为长英质,但并未显示负异常,而是较为强烈的正异常,可以推断研究区沉积环境受到了海水或热液流体影响,对煤中原本为 Y 的负异常产生影响。

图 10 $w(\text{Y})/w(\text{Ho}_N)$ 变化Fig.10 $w(\text{Y})/w(\text{Ho}_N)$ variation diagram

火山热液溶液是导致煤中正 Y 异常的因素之一。DAI 等^[3]对胜利煤田乌兰图嘎矿床富锗煤研究发现,在经历了火山成因作用后,相对于同一煤田中的低锗煤,高锗煤的 Y 含量明显较高。与同一煤田中的无锗煤相比,巴甫洛夫卡^[32]的高锗煤也富含 Y。由于火山成因热液的影响,伊犁煤田早侏罗世富铀煤也具有强烈的 Y 异常特征^[3]。研究区 5、8 煤都受到了岩浆热液侵入,也表现出正 Y 异常。

另外,海水具有正 Y 异常的特征^[33],因此受到海水影响的煤具有正 Y 异常。在早二叠世早期发生了

由北向南的全面海退,因此研究区煤层和顶板围岩中Y的正异常可能是海水和岩浆热液共同作用的结果。

4.3 古环境分析

煤中化学元素组分、含量和某些元素的比值在判别沉积速率、水体盐度、古气候、氧化还原条件等方面具有较好的反映^[34]。

Ba和Sr元素含量及其两者的比值常常被用来判断沉积水体的古盐度参数^[35]。Ba元素容易被黏土矿物吸附或与某些离子结合发生沉淀,因此在海相中含量较少。相反,Sr元素因其具有较强的迁移性,在海相中含量较高^[36]。当 $w(\text{Sr})/w(\text{Ba})$ 值大于1,说明为盐湖或海相沉积, $w(\text{Sr})/w(\text{Ba})$ 值小于0.6为微咸水相沉积, $w(\text{Sr})/w(\text{Ba})$ 值在0.6~1为半咸水相沉积^[34]。淮北煤田朱庄矿区煤系泥质岩 $w(\text{Sr})/w(\text{Ba})$ 值为0.72~1.35,均值为0.97,因此研究区属于半咸水到海水相沉积环境(图11)。另外,8煤和10煤的 $w(\text{Sr})/w(\text{Ba})$ 值高于5煤,这也反映了研究区煤层在沉积过程中受到了海退的影响。

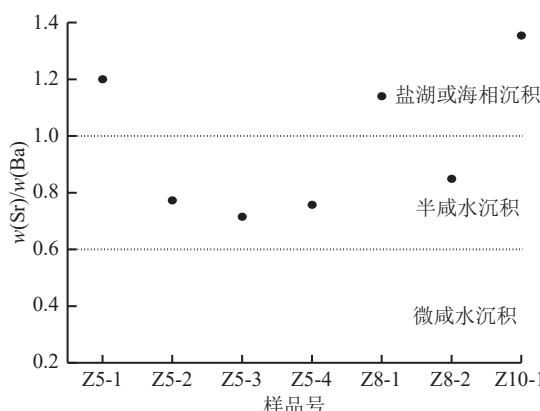


图11 研究区古盐度分析

Fig.11 Analysis of paleosalinity in the study area

前人研究认为Sr含量高可能由于干旱炎热气候条件下湖水浓缩沉淀或海侵^[37]。干旱炎热气候条件下,Sr以 SrSO_4 的形式逐渐沉淀,因而导致沉积物中的Sr含量高;相反在温湿气候时,Sr含量则低。因此, $w(\text{Sr})/w(\text{Cu})$ 对气候变化敏感可以良好的记录气候变化的信息。其中, $1.3 < (w(\text{Sr})/w(\text{Cu})) < 5$ 指示温暖潮湿气候, $w(\text{Sr})/w(\text{Cu}) > 5$ 指示干旱炎热气候^[38]。研究区煤样中 $w(\text{Sr})/w(\text{Cu})$ 值为0.66~15.14,平均为4.08,10煤样品 $w(\text{Sr})/w(\text{Cu})$ 值偏高可能是由于海侵的影响导致Sr元素偏高,但研究区样品整体属于温暖潮湿气候条件(图12)。

在古氧化还原条件的判断中,常用 $w(\text{V})/w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Ni})/w(\text{Co})$ 值等指标来评价^[39]。沉积演化过程中,铜族元素中Cu、Zn由于氧化还原性的不同而发生分离,因此 $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 比值可以揭示成煤环境的氧化还原性^[40]。如 $w(\text{V})/w(\text{V}+\text{Ni}) > 0.54$ 代表厌氧环境, $w(\text{Ni})/w(\text{Co})$ 值大于1.8、 $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 值大于0.3反映还原条件^[33]。研究区泥质岩 $w(\text{V})/w(\text{V}+\text{Ni})$ 值为0.42~0.83,平均为0.65,大于0.54,表明为厌氧环境, $w(\text{Ni})/w(\text{Co})$ 值为1.40~6.24,平均为3.39, $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 值为0.70~5.17,平均为2.13,也反映了其属于还原环境(图13)。

$w(\text{V}+\text{Ni})$ 和 $w(\text{Ni})/w(\text{Co})$ 值以及 $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 值等指标来评价^[39]。沉积演化过程中,铜族元素中Cu、Zn由于氧化还原性的不同而发生分离,因此 $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 比值可以揭示成煤环境的氧化还原性^[40]。如 $w(\text{V})/w(\text{V}+\text{Ni}) > 0.54$ 代表厌氧环境, $w(\text{Ni})/w(\text{Co})$ 值大于1.8、 $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 值大于0.3反映还原条件^[33]。研究区泥质岩 $w(\text{V})/w(\text{V}+\text{Ni})$ 值为0.42~0.83,平均为0.65,大于0.54,表明为厌氧环境, $w(\text{Ni})/w(\text{Co})$ 值为1.40~6.24,平均为3.39, $w(\text{Cu})/w(\text{Zn})$ 值为0.70~5.17,平均为2.13,也反映了其属于还原环境(图13)。

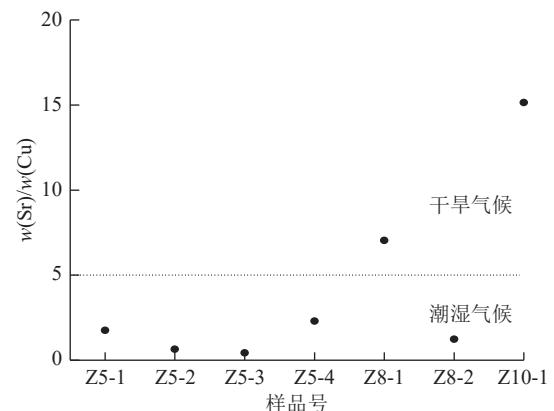


图12 研究区古气候分析

Fig.12 Analysis of paleoclimate in the study area

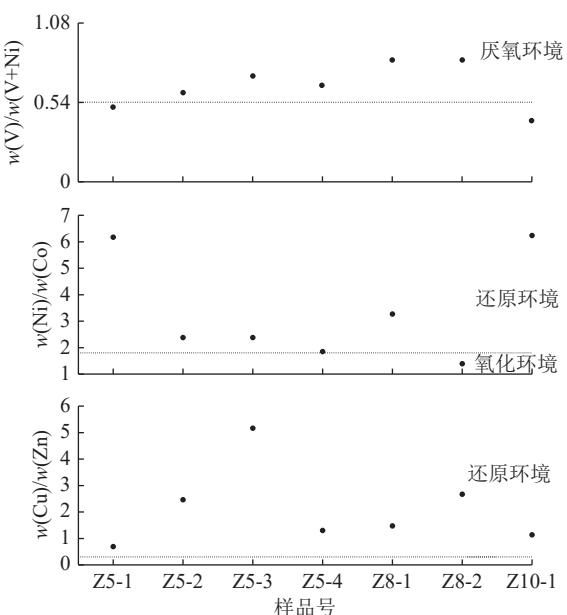


图13 研究区古氧化还原环境分析

Fig.13 Analysis of paleoredox environment in the study area

由此可见,研究区成煤环境在沉积演化过程中从山西组到下石盒子组古盐度随着海退过程逐渐由海相向咸水环境转变,并且古气候属于温暖潮湿的还原环境。

4.4 微量元素富集成因

对于不同的成煤盆地和成煤时期,影响煤中微量元素富集的特定地质因素可以是一个或者多个因素。煤在形成过程中,除了成煤物质本身所含的微量元素外,成煤环境中所蕴含的微量元素也会通过不同的途径进入到煤体。迄今为止,中国煤中微量元素的富集可以用成因类型来解释,包括烃源岩控制型、海洋环境控制型、热液控制型(包括岩浆、低温热液和海底喷流控制型)、地下水控制型和火山灰控制型^[3]。

淮北煤田在沉积过程中曾经历了多期海进海退,这是导致煤层微量元素的含量较高的一个重要因素。煤中的稀土元素Ce的负异常和Y的正异常表明了研究区煤中稀土元素受到了海水入侵的影响。这与广西合山煤田较为相似,前人指出该煤田晚二叠纪沉积环境是一个低能量的浅层封闭碳酸盐岩平台,导致煤中微量元素浓度高,并且海水蒸发也是影响该煤田煤中微量元素较高的一个因素^[41]。由于海水的入侵,沉煤环境的酸碱度和氧化还原电位条件改变,一些微量元素(如铬)在碱性和富金属离子的环境中更容易富集^[40]。5、8煤层属于下石盒子组,其底部铝质泥岩夹杂着紫色和杂色菱铁颗粒。而在水溶液中,FeCO₃会与周围矿物、生物或藻类形成颗粒结核,将有利于吸附一些微量元素进而富集^[42]。通过地球化学组分中w(Sr)/w(Ba)、w(V)/w(V+Ni)和w(Ni)/w(Co)值以及w(Cu)/w(Zn)值对比可以发现,研究区煤在沉积演化过程中从山西组到下石盒子组古盐度随着海退过程逐渐由海相向咸水沉积转变,并且古气候潮湿温暖,形成于还原环境。因此,研究区在古环境方面也同样有利于元素的富集,更重要的是海水的影响奠定了煤中元素富集基础。

煤化过程中,受到岩浆热液侵入的煤层,煤中微量元素的含量将会受到很大的影响。主要表现在:富含重金属的热液在侵入煤层后,沿裂隙向围岩迁移和扩散,携带的微量元素在适当条件下沉淀,或被黏土矿物或煤中有机质吸附;另一方面,岩浆的热量可引起煤的热变质作用,改变了煤的分子结构,导致煤对微量元素的亲和能力增强,从而使煤中微量元素含量得到富集^[43]。在印支运动前淮北煤田基本未受到岩浆影响,经历了相对稳定的阶段。自侏罗纪以来,伴随着强烈的断裂活动,发生了岩浆岩的侵入和喷发,燕山期侵入岩发育,主要为辉绿岩、闪长玢岩、闪长岩等基性和中性岩浆岩类型^[44]。研究区中5煤和8煤都受到了岩浆侵入,并且稀土元素异常也

表明了岩浆侵入的影响。本次采集到的8煤层中侵入火成岩与8煤层相比微量元素含量较为相近。

通过实验结果及受岩浆影响程度煤层比较,认为淮北煤田朱庄矿区煤中微量元素富集主要受到了成煤环境中海水和岩浆侵入的共同影响。

4.5 稀土元素富集特征

煤中稀土元素富集程度越高,越有利于从煤灰中提取并加以利用。REY展望系数(C_{outl})是一种用于评估稀土矿储量品位的方法,通过比较库存中的临界稀土元素与过量稀土元素,根据市场趋势评估稀土元素库存的理想成分。由于市场趋势可能会改变稀土资源的需求,因此可能会对 C_{outl} 进行调整,以更好地反映经济调整^[45]。

基于Dudley Kingsnorth(IMCOA)对近年来单个REY需求与供应之间关系的预测,将REY分为临界组(Nd, Eu, Tb, Dy, Y和Er),非临界(La, Pr, Sm和Gd)和过量(Ce, Ho, Tm, Yb和Lu)组^[46], C_{outl} 值大于0.7被认为是“有希望的”稀土资源,大于3.1的则被认为是“非常有希望的”。计算公式^[18]:

$$C_{outl} = [(Nd + Eu + Tb + Dy + Er + Y) / \Sigma REY] / [(Ce + Ho + Tm + Yb + Lu) / \Sigma REY] \quad (3)$$

淮北煤田朱庄矿区 ΣREY 为646.72~989.69 $\mu\text{g/g}$,均值为786.93 $\mu\text{g/g}$, C_{outl} 在0.61~1.31。该区稀土元素总含量远高于世界煤和中国煤,且接近边界品位(800~900 $\mu\text{g/g}$),甚至有些样品中 ΣREY 已经达到了工业品位,见表6。 C_{outl} 展望系数较高,煤中稀土元素可以考虑作为副产品从煤燃烧残渣中提炼回收。

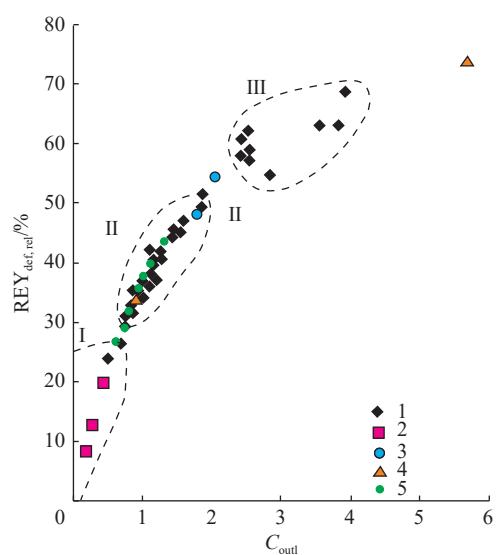
表6 研究区REY展望系数

Table 6 REY prospect coefficient in the study area

样品	$\Sigma REY / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	展望系数
Z5-1	646.72	1.01
Z5-2	653.54	1.11
Z5-3	989.69	0.94
Z5-4	754.31	0.74
Z8-1	797.61	0.80
Z8-2	716.33	1.31
Z10-1	950.50	0.61

DAI等^[21]对富稀土煤灰与碳酸盐岩矿床、热液矿床、风化壳淋洗沉积(离子吸附)沉积物进行分类比较,并分为3个集群,如图14所示。其中,第一类($REY_{def} \leq 26\%$ 和 $C_{outl} \leq 0.7$)涵盖了2个具有L型稀

土分布的中国高 REY 煤灰,以及其他与碳酸盐岩和碱性火成岩有关的所有知名大型和高品位稀土元素矿床,此类矿床被认为是不理想的。第二类($30\% \leq \text{REY}_{\text{def}} \leq 51$; $0.7 \leq C_{\text{out}} \leq 1.9$)是由富含 REY 的煤灰的主要部分组成,被视为有经济发展前景的 REY 原料。第三类($\text{REY}_{\text{def}} > 60\%$ 和 $C_{\text{out}} > 2.4$),该群含有富含稀土元素的煤灰,且具有 H 型稀土元素分布。研究区样品中 5 煤和 8 煤稀土元素有轻稀土型分布向中稀土型分布过渡的趋势,10 煤为中稀土型分布,并且 5 煤和 8 煤样品均在第二类中属于有希望作为 REY 原料,10 煤则属于第一类。



1—富含稀土元素的煤灰; 2—碳酸盐岩矿床; 3—热液矿床;
4—风化壳淋洗沉积(离子吸附)沉积物; 5—研究区样品

图 14 研究区稀土元素分类^[21]

Fig.14 Classification of rare earth elements in the study area^[21]

5 结 论

1)朱庄矿 5 煤、8 煤、10 煤的煤样和岩样中微量元素均含量较高,并且许多对环境影响较高的元素,如 Cr、Ni、Pb、Be、Cu、U、V 等,富集程度较高。

2)研究区二叠系地层为河控浅水三角洲沉积环境。并且成煤环境中古盐度从山西组到下石盒子组随着海退过程逐渐由海相向咸水沉积转变,并且古气候潮湿温暖,形成于还原环境。

3)研究表明朱庄矿成煤环境受到了海水和岩浆热液的影响,而煤中微量元素的富集程度主要受到海水和热液的共同作用。

4)研究区煤中稀土元素富集程度较高,其总含量接近于工业品位,并通过 REY 展望系数研究,发

现研究区样品中 5 煤和 8 煤稀土元素有希望作为 REY 原料,10 煤则效果较差,而对于淮北煤田煤中稀土元素的富集还需要更多的研究。

参考文献(References):

- [1] 翟明国,吴福元,胡瑞忠,等.战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J].中国科学基金,2019,33(2): 106–111.
Zhai Mingguo, WU Fuyuan, HU Ruizhong, et al. Strategic key metal mineral resources: current situation and problems[J]. Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106–111.
- [2] 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(5): 3–21.
- [3] DAI S F, GRAHAM I T, WARD C R. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 159(4): 82–95.
- [4] 代世峰,赵蕾,魏强,等.中国煤系中关键金属资源:富集类型与分布[J].科学通报,2020,65(33): 3715–3729.
DAI Shifeng, ZHAO Lei, WEI Qiang, et al. Key metal resources in coal measures in China: enrichment types and distribution[J]. Science Bulletin, 2020, 65(33): 3715–3729.
- [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,2014,39(8): 1707–1715.
DAI Shifeng, REN Deyi, ZHOU Yiping, et al. Coal type rare metal deposits: genetic type, occurrence state and utilization evaluation[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1707–1715.
- [6] SEREDIN V V, FINKELMAN R B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76(4): 253–289.
- [7] DAI S F, WANG P P, WARD C R, et al. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of $\text{N}_2\text{--CO}_2$ -mixed hydrothermal solutions[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152(Part A): 19–46.
- [8] FANG H, GUI H, YU H, et al. Characteristics and source identification of heavy metals in abandoned coal-mining soil: a case study of Zhuxianzhuang coal mine in Huabei coalfield (Anhui, China) [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2020(3): 1–16.
- [9] 郑刘根,刘桂建,张浩原,等.淮北煤田二叠纪煤中伴生元素的亲和性研究[J].岩石矿物学杂志,2006(3): 243–249.
ZHENG Liugen, LIU Guijian, ZHANG Haoyuan, et al. Study on affinity of associated elements in Permian coal in Huabei coalfield[J]. Journal of Rock Mineralogy, 2006(3): 243–249.
- [10] 冯松宝,顿亚鹏,刘瑞.淮北煤田二叠系煤的元素特征——以孟庄和孙疃煤矿为例[J].宿州学院学报,2014,29(5): 81–83.
FENG Songbao, DUN Yapeng, LIU Rui. Element characteristics of Permian coal in Huabei coalfield—Taking Mengzhuang and Suntuan coal mines as examples[J]. Journal of Suzhou University, 2014, 29(5): 81–83.
- [11] 杨萍玥,张浩原,郑旺,等.淮北煤中几种具有环境意义的微

- 量元素分布[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(2): 1-3.
- YANG Pingyue, ZHANG Haoyuan, ZHENG Wang, et al. Distribution of several trace elements with environmental significance in Huaipei Coal[J]. *Coalfield Geology and Exploration*, 2004, 32(2): 1-3.
- [12] ZHENG L G, LIU G J, WANG L, et al. Composition and quality of coals in the Huaipei Coalfield, Anhui, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 97(2/3): 59-68.
- [13] 刘文中, 徐 龙. 淮北闸河矿区二叠系含煤地层沉积环境分析[J]. 中国煤田地质, 1996, 8(3): 19-21.
- LIU Wenzhong, XU Long. Sedimentary environment analysis of Permian coal bearing strata in Zhahe mining area, Huaipei[J]. *China Coalfield Geology*, 1996, 8(3): 19-21.
- [14] 宋立军, 李增学, 吴冲龙, 等. 安徽淮北煤田二叠系沉积环境与聚煤规律分析[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(5): 1-3.
- SONG Lijun, LI Zengxue, WU Chonglong, et al. Analysis of Permian sedimentary environment and coal accumulation law in Huaipei coalfield, Anhui Province[J]. *Coalfield Geology and Exploration*, 2004, 32(5): 1-3.
- [15] 徐朝芬, 胡 松, 孙学信, 等. 热重-红外联用技术在煤燃烧特性研究中的应用[J]. 热力发电, 2005(3): 39-41.
- XU Chaofen, HU Song, SUN Xuexin, et al. Application of thermogravimetry infrared combined technology in the study of coal combustion characteristics[J]. *Thermal Power Generation*, 2005(3): 39-41.
- [16] 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(2): 135-148.
- [17] SWAINE D J. Why trace elements are important[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65-66(1): 21-33.
- [18] 任德贻, 赵峰华. 煤中有害微量元素富集的成因类型初探[J]. 地学前缘, 1999, 6(5): 17-22.
- REN Deyi, ZHAO Fenghua. Preliminary study on genetic types of enrichment of harmful trace elements in coal[J]. *Geoscience Frontier*, 1999, 6(5): 17-22.
- [19] BO J, HUANG W, HAO R. A method for judging depositional environment of coal reservoir based on coal facies parameters and rare earth element parameters[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 207(12): 109128.
- [20] TAYLOR S R, MCLENNAN S H. The continental crust: its composition and evolution[J]. *The Journal of Geology*, 1985, 94(4): 57-72.
- [21] 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.
- [22] 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. Geochemistry of rare earth elements in Permian coal in Huaipei coalfield[J]. *Journal of Geology of Colleges and Universities*, 2006, 12(1): 41-52.
- [23] HAYASHIKI I, FUJISAWA H, HOLLAND H D, et al. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4115.
- [24] DAI S F, ZHANG W, Ward C R, et al. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: Influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 105: 60-84.
- [25] ZHUANG X, QUEROL X, ALASTUEY A. Geochemistry and mineralogy of the Cretaceous Wulantuga high-germanium coal deposit in Shengli coal field, Inner Mongolia, Northeastern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 66(1/2): 119-136.
- [26] WALTERS L J, Owen D E, HENLEY A L, et al. Depositional environments of the Dakota Sandstone and adjacent units in the San Juan Basin utilizing discriminant analysis of trace elements in shales[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1987, 57(2): 265-277.
- [27] WANG W, YONG Q, SANG S, et al. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(4): 309-317.
- [28] ALIBO D S, NOZAKI Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation - A study along the slopes of Sagami and Nankai Troughs near Japan[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3/4): 363-372.
- [29] CHEN J, ALGEO T J, ZHAO L, et al. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149(10): 181-202.
- [30] WANG J X, FU Z H, HU Y F, et al. Geochemical characteristics of REY, Li, Ga trace elements in the No. 9 coal seam of the Daheng mine, Ningwu coalfield, Shanxi Province, China[J]. *China Geology*, 2021, 4(2): 266-273.
- [31] BRAUN J J, PAGEL M, MULLER J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 781-795.
- [32] SEREDIN V V. Rare earth elements in germanium-bearing coal seams of the Spetsugli deposit (Primor'e Region, Russia)[J]. *Geology of Ore Deposits*, 2005, 47(3): 238-255.
- [33] ZHANG J, AMAKAWA H, NOZAKI Y. The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific[J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(24): 2677-2680.
- [34] 吴灿灿, 赵景宇. 淮北煤田宿州矿区山西组泥质岩地球化学特征及地质意义[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(5): 190-197.
- WU Cancan, CAO Jing, ZHAO Jingyu. Geochemical characteristics and geological significance of argillaceous rocks of Shanxi Formation in Suzhou mining area of Huaipei coalfield[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(5): 190-197.
- [35] 邹建华, 刘 东, 田和明, 等. 内蒙古阿刀亥矿晚古生代煤的微量元素和稀土元素地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(6): 1012-1018.

- ZOU Jianhua, LIU Dong, TIAN Heming, *et al.* Geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements of Late Paleozoic Coal in Adaohai mine, Inner Mongolia[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(6): 1012–1018.
- [36] 金 军, 高 为, 孙 键, 等. 黔西松河矿区煤中元素地球化学特征及成煤环境意义[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(12): 166–173.
- JIN Jun, GAO Wei, SUN Jian, *et al.* Geochemical characteristics of elements in coal and significance of coal forming environment in Songhe mining area, western Guizhou[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(12): 166–173.
- [37] 师 晶, 黄文辉, 吕晨航, 等. 鄂尔多斯盆地临兴地区上古生界泥岩地球化学特征及地质意义[J]. 石油学报, 2018, 39(8): 876–889.
- SHI Jing, HUANG Wenhui, LYU Chenhang, *et al.* Geochemical characteristics and geological significance of Upper Paleozoic mudstone in Linxing area, Ordos Basin[J]. Journal of Petroleum, 2018, 39(8): 876–889.
- [38] 倪善芹, 侯泉林, 王安建, 等. 碳酸盐岩中锶元素地球化学特征及其指示意义—以北京下古生界碳酸盐岩为例[J]. 地质学报, 2010, 84(10): 1510–1516.
- NI Shangqin, HOU Quanlin, WANG Anjian, *et al.* Geochemical characteristics of Strontium in carbonate rocks and its Indicative Significance—a case study of Lower Paleozoic carbonate rocks in Beijing[J]. Journal of Geology, 2010, 84(10): 1510–1516.
- [39] JONES B, MANNING D A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1–4): 111–129.
- [40] 陈 骥, 姜在兴, 姜正龙, 等. 塔东南坳陷侏罗系杨叶组沉积相特征及古环境研究[J]. 地球学报, 2015, 36(3): 344–352.
- CHEN Ji, JIANG Zaixing, JIANG Zhenglong, *et al.* Study on sedimentary facies characteristics and paleoenvironment of Jurassic Yangye formation in Southeast Tarim depression[J]. *Acta Geo Sinica*, 2015, 36(3): 344–352.
- [41] ZENG R, ZHUANG X, KOUKAOZAS N. Characterization of trace elements in sulphur-rich Late Permian coals in the Heshan coal field, Guangxi, South China[J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61(1/2): 87–95.
- [42] 庄 军. 菱铁矿的鲕粒结构特征及形成环境[J]. 煤田地质与勘探, 1988, 16(2): 7–10.
- ZHUANG Jun. Oolitic structural characteristics and formation environment of siderite[J]. Coalfield Geology and Exploration, 1988, 16(2): 7–10.
- [43] 吴江平, 闫 峻, 刘桂建, 等. 中国煤中铬的分布、赋存状态及富集因素研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(3): 239–244.
- WU Jiangping, YAN Jun, LIU Guijian, *et al.* Research Progress on distribution, occurrence state and enrichment factors of chromium in Chinese coal[J]. Bulletin of Mineral and Rock Geochemistry, 2005, 24(3): 239–244.
- [44] 刘胜军. 岩浆侵入对煤中微量元素赋存的影响——以淮北煤田南部为例[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014.
- Liu Shengjun. Influence of magmatic intrusion on the occurrence of trace elements in coal—Taking the south of Huabei coalfield as an example [D]. Huainan: Anhui University of Technology, 2014.
- [45] BAGDONAS D A, ENRIQUEZ A J, CODDINGTON K A, *et al.* Rare earth element resource evaluation of coal byproducts: A case study from the Powder River Basin, Wyoming[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 125(4): 112148.
- [46] SEREDIN V V. A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores[J]. Geology of Ore Deposits, 2010, 52(5): 428–433.