准格尔煤田黑岱沟露天矿煤中稀土及 微量元素的分配规律

刘大锐,高桂梅,池君洲,王永旺,郭昭华 神华准能资源综合开发有限公司,内蒙古鄂尔多斯,017100

内容提要:对准格尔煤田黑岱沟露天矿煤的主量元素、稀土元素和微量元素含量和矿物组成进行了研究。结 果表明,黑岱沟露天矿煤中稀土元素平均含量为248.12×10⁻⁶,约为中国煤平均值的2.83倍。LREE 平均含量为 236.66×10⁻⁶,HREE 平均含量为11.46×10⁻⁶,LREE/HREE 平均值为20.81,(La/Yb)_N平均值为1.59,表明煤 中LREE 相对 HREE 富集。煤中部分稀土元素可能富集在勃姆石和黏土矿物中。稀土元素分配曲线 &Ces变化区 间(0.89~2.21)和 &Eus中度亏损(0.46~0.86),验证了沉积环境在煤层形成演化过程中对煤中稀土元素输入的稳 定性。黑岱沟煤层中微量元素明显偏高的有 Ga、Pb、Se、Sr、Th 和 Zr,这些元素的含量高于中国、中国华北晚古生 代和美国煤的算术均值,也高于地壳克拉克值。

关键词:黑岱沟露天煤矿;稀土元素;微量元素;地球化学特征

煤中矿物结构和元素赋存量可以有效地反映出 成煤时期的地质背景,又能够揭示煤层形成至今所 经历的各种地质作用,因此研究煤中矿物结构和元 素赋存量有助于阐明煤层的成因、煤化作用和区域 地质历史演化等基本理论问题(Sun Yuzhuang et al., 2015; Franus et al., 2015)。如根据稀土元素 的含量差异,可以判定不同成煤时期的沉积沼泽环 境;根据稀土元素标准格式化曲线能够判断母岩的 来源和种类等重要信息;重稀土元素与轻稀土元素 的分馏机制与煤的形成过程紧密相关,常被用来分 析煤沉积的历史(Zhao Zhigen, 2002; Ketris et al., 2009; Shen Minglian et al., 2016)。相关报道 表明,在俄罗斯远东及中国西南等地一些稀土元素 富集的煤田,煤的燃烧残留物中的稀土元素的含量 可以达到工业利用标准,存在潜在的经济价值(Dai Shifeng et al., 2012).

从二十世纪八九十年代开始,我国开始对煤中 稀土元素的含量进行研究(Zhao Zhigen et al., 1998, 2000; Wang Wenfeng et al, 2002; Liu Changjiang et al., 2008; Wu dun et al., 2013)。 Wang Yunquan et al. (1997)对采自于不同地区、不 同成煤时代及不同成煤环境的煤炭进行了较为系统 的研究。其结果表明:相对于美国煤及世界煤的稀 土元素含量而言,中国煤中的稀土元素的含量变化 范围更大,含量更高。Yang Mei (2005)以淮南煤 田朱集矿为例,从岩浆岩、煤层中的物理化学性质与 稀土元素的关系入手,探索了侵入岩与煤中稀土元 素地球化学等相关科学问题。Zhang Yong et al. (2016)对华北陆块北缘稀土 Mo-Pb-Zn-Au 多金属 成矿带特征及资源潜力进行了探究。Tang Kun et al. (2018)对兴蒙-华北地球化学走廊带稀土元素含 量与空间分布进行了研究。Liu Lin (2009)对黔西 县晚二叠世主采煤层煤的稀土元素和微量元素的地 球化学特征初步研究,研究结果表明黔西县晚二叠 世主采煤层煤中区 ΣREE 含量较世界煤、美国煤、 中国煤高,黔西矿区煤中的稀土元素具有轻稀土明 显富集,重稀土相对亏损。

Kang Jian (2015)对乌海石炭二叠纪煤中稀土 元素、稀有等微量元素的分布规律和矿物质富集机 理进行了研究,结果表明乌海石炭二叠纪煤中富集 的微量元素有 Li、Be、Ga、Ge、Zr、Hg 和 F 等元素, 相对于中国煤和世界煤平均值富集。Sun Cairong (2017)对鄂尔多斯盆地东缘石炭-二叠系页岩沉积 相及微量元素地球化学进行了研究,认为煤系页岩 样品稀土含量较高,稀土富集主要受控于物源,此外 沉积速率、古气候、古盐度等也会影响稀土含量。在

收稿日期:2018-01-08;改回日期:2018-07-27;责任编辑:周健。

作者简介:刘大锐,男,1983年生。博士,主要从事煤炭共伴生资源的综合利用技术研发及工业化推广应用。Email: liudarui1983@126. com。

层序格架内,盐度与氧化还原条件的变化特征与中 期基准面旋回变化相似,而古生产力(Baxs)和稀土 总量(ΣREE)的变化趋势与中期基准面的变化相 反。Tang Chao et al. (2017)对内蒙古东胜大型砂 岩型铀矿床中稀土元素地球化学进行了研究,结果 表明该区内 REE 主要以 [REE(CO₃)₃]³⁻的形式迁 移,pH、Eh 及温度压力的降低是导致其沉积的重要 因素。Shi Songlin (2014)、Shi Songlin et al. (2014)、Zhang Youhe et al. (2014)分别对准格尔 煤田西南部煤层夹矸及顶底板稀土元素地球化学特 征进行了研究,研究结果表明,6号煤夹矸及顶底板 中稀土元素总量为 167.69×10⁻⁶,高于上地壳 148.4×10⁻⁶,但是没有对煤层中煤的稀土元素进行 研究。目前国内学者对黑岱沟露天矿主采区 6 号煤 层中稀土元素的研究尚未见报道。本文通过对黑岱 沟露天矿煤中主量元素、稀土元素和微量元素含量 进行测定,对主量元素、稀土元素和微量元素含量特 征及分布模式进行讨论。旨在从煤地球化学角度探 讨煤层的沉积环境和物源特征,为研究区伴生资源 的潜力评价和加工利用提供基础理论依据。

1 地质概况

准格尔煤田地处鄂尔多斯盆地的东北缘(图 1),煤田南北平均长度 65km,东西平均宽 21km,总 面积约为 1365km²,煤层属于石炭二叠纪,平均厚度 32.8m,煤田地质储量 267×10⁸t。位于该矿区中部 的黑岱沟露天矿面积为 50.33km²,每层平均厚度 28.8m,境界内可采原煤储量 14.98×10⁸t。准格尔 煤田煤质为低硫、低磷、高灰熔点、较高挥发分和较 高发热量的长焰煤,是优质的动力、气化及化工用 煤。随着煤炭资源的大力开发,煤中大量有害元素 在燃烧过程中的排放对环境造成了严重的污染(Li Hongying et al., 2008)。研究准格尔矿区煤中稀 土元素分布规律对判断成煤环境和提高煤中有用元 素的综合利用及降低有害元素对环境的危害有着重 要的现实和理论意义。

2 样品及分析方法

黑岱沟 6 号煤层是神华准能公司的主采煤层, 按照实际生产状况,该煤层共分为 6 个分层,分别 为 1 #、2 #、3 #、4 #、5 # 和 6 # 分层,由于第 4 # 分 层较厚,本次研究将第 4 # 分层细分为 2 个部分,因 此,本文中用的研究分层共 7 个,分别是 ZG6-1、 ZG6-2、ZG6-3、ZG6-4、ZG6-5、ZG6-6、ZG6-7,这 7 个



1—Nertic facies and limestones; 2—ancient land; 3—mudstone and limestone of offshore and estuarine facies; 4—direction of transgression; 5—river-driven sandstones; 6—coal fields

分层和原有6个分层的对应关系如表1所示。

表 1 黑岱沟 6 号煤层分层与样品的对应关系 Table 1 The corresponding relationship between stratification No. 6 coal and samples in Heidaigou

原有	分层	本文分层	样晶号
上公官	1 #	ZG6-1	ZG6-1
上方法	2 #	ZG6-2	ZG6-2
	2.4	766.2	ZG6-3-1
	3 # ZG6-3 □分层 ZG6-4	ZG0-2	ZG6-3-2
中分层		706 4	ZG6-4-1
	4 #	200-4	ZG6-4-2
		ZG6-5	ZG6-5
下厶릳	5 #	ZG6-6	ZG6-6
下牙压	6 #	ZG6-7	ZG6-7

采用 PW1404/10 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰 Phlips 公司)测试样品中主量元素含量,侧窗铬金 靶 X 光管,X 光管高压 100 kV,最大电流 75 mA,最 高功率 3.0 kW。采用 XD 3 型 X 射线衍射分析仪 (岛津公司)测试样品矿物组成。采用 OMES-1 型 电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP MS 美国 TJA 公司)测定煤样品中稀土元素和微量元素,Fassel 型炬管,Meihard 同心雾化室,旋流雾室(体积约为 30 mL),蠕动泵进样,仪器工作条件见 Gao Guime et al. (2006)。

3 结果与讨论

3.1 煤的物相组成

黑岱沟露天矿上、中、下三层煤样的矿物组成分

析结果如表2所示。从表中可以看出,煤层中矿物 组成相差较大,ZG6-1分层的矿物组成以石英为主, 含量高达 16.4%,还含有少量的黏土矿物(主要是 高岭石),含量为5.5%。ZG6-2、ZG6-3、ZG6-4分层 的组成以超常富集的勃姆石为主,其含量分别为 11.9%、13.1%和11%,如此高含量的勃姆石存在 于煤中,在国内外尚无报道。此外,这3个分层中黏 土矿物的含量分别为 4.3%、3.6% 和 4.4%。在这 些勃姆石富集的煤层中,与勃姆石伴生的矿物组合 也较特殊,包括金红石、磷锶铝石、锆石、菱铁矿、方 铅矿、硒铅矿和硒方铅矿。ZG6-5分层的矿物组成 以黏土矿物为主,含量为11.4%,含少量的勃姆石 (3.3%)以及痕量的黄铁矿。ZG6-6和 ZG6-7分层 的矿物以黏土矿物为主,含量分别为22%和 19.5%,有痕量的黄铁矿、石英和方解石,未见勃 姆石。

表 2 黑岱沟矿 6 号煤层矿物组成(%) Table 2 The mineral composition(%) of No. 6 coal in Heidaigou mine

分层	ZG6-1	ZG6-2	ZG6-3	ZG6-4	ZG6-5	ZG6-6	ZG6-7
黏土矿物	5.5	4.3	3.6	4.4	11.4	22	19.5
黄铁矿	0	0	0	0	1.1	0.4	0.4
石英	16.4	4.5	1.6	1	bal	0.2	0.2
方解石	0.7	0.5	0.8	bdl	bal	1.1	bdl
勃姆石	bdl	11.9	13.1	11	3.3	bdl	bdl
菱铁矿	0	bdl	0.8	bdl	bal	0	bdl
金红石	bdl	1.6	bdl	0.8	bal	bdl	bdl
矿物总量	22.6	22.8	19.9	17.2	15.8	23.7	20.1

注:bdl 代表数据低于检测限。

2.2 煤中主量元素特征

准格尔矿区黑岱沟露天矿煤样主量元素测试结 果见表 3,与中国煤均值(Li Chunhui et al., 2017; Dai Shifeng et al., 2003)相比,准格尔矿区黑岱沟 露天矿煤样中富集的主量元素氧化物有 TiO₂、 SiO₂、Al₂O₃、MgO,它们的平均含量相对于中国煤 均值富集系数分别为 2.23、1.06、1.99 和 13.86。 Fe₂O₃、CaO 和 Na₂O 明显低于中国煤均值,这是因 为准格尔矿区煤的矿物质含量较低。煤中元素的富 集是由元素本身的特性以及多种地质因素共同作用 的结果,主要取决于元素运移特点、元素的供给和元 素的物化特性。在元素物化性质一定的条件下,在 不同的成煤地区和成煤时代以及不同的地质背景 下,总有某些因素对煤中元素的富集和亏损起主导 作用。

与煤中的矿物组成相对应,常量元素组成也明 显不同。ZG6-1的常量元素的氧化物以 SiO₂为主, 含量高达 20.13%,其次是 Al₂O₃,含量为 6.27%。 高含量的 Si 归因于该分层中高含量的石英。ZG6-2、ZG6-3-1、ZG6-3-2 和 ZG6-4-1、ZG6-4-2 样品以 $Al_2 O_3$ 为 主, 含 量 分 别 为 13.94%、14.67%、 11.01%、11.54%和12.17%,其次是SiO₂,含量分 别为 8.05%、4.95%、5.13%、5.52%和 4.78%。高 含量 Al 归因于这些分层中高含量的勃姆石。ZG6-2样品中, TiO₂的含量达到 2.31%, 归因于较高含 量的金红石。在 ZG6-2 和 ZG6-3 样品中, P_2O_5 的含 量也较高,含量分别为 0.325%和 0.49%,这主要是 因为在煤层中有较高含量的磷锶铝石。ZG6-3 样品 中的 MgO 含量较高(3.76%)。ZG6-5 样品中的 Al₂O₃略高于 SiO₂,其含量分别为 7.6%和 4.21%。 Fe₂O₃和 MgO 的含量也分别达 1.96%和 3.97%。 在 ZG6-6 和 ZG6-7 样品中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量均 较高,但 SiO₂的含量略高于 Al₂O₃的含量。在 ZG6-6样品中, MgO出现了相对高值(7.52%)。煤的常 量元素分析和以上煤的矿物学分析结果相一致,相 同矿物在不同煤分层中的组成略有差别。ZG6-1中 的黏土矿物主要以 Al 和 Si 为主, K、Ca、Fe、Na 均 小于1%,表明主要是高岭石,X射线衍射也证实了 这个结论。

表 3 黑岱沟露天矿煤样中主量元素含量(%)

		-		•		-	0	•		
样晶号	SiO ₂	TiO_2	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	Al_2O_3	P_2O_5	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
ZG6-1	20.13	0.27	0.36	6.27	0.005	0.006	0.73	1.31	0.24	0.003
ZG6-2	8.05	2.31	0.76	13.94	0.325	0.007	0.49	<0.4	0.33	< 0.002
ZG6-3-1	4.95	0.76	0.33	14.67	0.49	0.02	0.35	3.76	0.25	0.002
ZG6-3-2	5.13	0.58	0.54	13.01	0.37	0.02	0.52	2.98	0.17	0.06
ZG6-4-1	5.52	0.98	0.61	11.54	0.041	0.03	0.84	<0.4	0.12	0.08
ZG6-4-2	4.78	0.42	0.43	12.17	0.06	0.01	0.4	0.09	0.23	0.033
ZG6-5	4.21	0.23	1.96	7.6	0.005	0.003	0.17	3.94	0.13	<0.002
ZG6-6	13.56	0.3	0.13	12.92	0.405	0.02	0.24	7.52	0.007	<0.002
ZG6-7	14.77	0.76	0.12	13.57	0.008	0.004	0.016	1.72	0.07	<0.002
平均值	9.01	0.73	0.58	11.74	0.19	0.01	0.42	3.05	0.17	0.036
中国煤	8.47	0.33	4.85	5.99	0.10	-	1.23	0.22	0.19	0.16

2.3 煤中稀土元素地球化学特征

准格尔矿区煤样中的稀土元素分析数据见表 4。从表4中可以看出,黑岱沟露天煤矿中各类稀土 元素平均含量均高于中国煤均值,其中以La、Ce、 Pr、Nd四种元素的富集度最高。

从表 4 可以看出,准格尔矿区黑岱沟露天矿煤 中稀土元素含量在 54.57×10⁻⁶~559.10×10⁻⁶, 平均值为 248.12×10⁻⁶,约为中国煤平均值的 2.83 倍,是球粒陨石的 63.7倍,上地壳的 1.67倍,围岩 的 2.37倍。LREE 含量在 52.05×10⁻⁶~536.26 ×10⁻⁶,平均值为 236.66×10⁻⁶,约为中国煤平均 值的 3.01倍,是球粒陨石的 84.5倍,上地壳的 1.73倍,围岩的 3.22倍。HREE 含量在 2.52× 10^{-6} ~22.84×10⁻⁶,平均值为 11.46×10⁻⁶,约是 中国煤平均值的 1.26倍,是球粒陨石的 10.47倍, 上地壳的 0.94倍,围岩的 0.36倍。6号煤层明显 富集轻稀土元素,轻稀土元素的富集系数大于重稀 土元素的富集系数,特别是在样品 ZG6-2中,稀土 元素的总量高达 595.1×10⁻⁶。样品 ZG6-6 和 ZG6-7 中的稀土元素含量亦较高,这段沉积的物源 主要来自阴山古陆中部广泛分布的中元古代钾长花 岗岩,陆源区母岩中的高稀土元素总量和 LREE/ HREE 的高比值以及强烈的 Eu 亏损与煤层中稀土 元素特征的相似性,可作为其来源的有力佐证。该 煤田北偏东方向的本溪组中铝土矿物源也来自中元 古代钾长花岗岩(Liu Changling, et al., 1985),铝 土矿是长期淋溶和风化的产物,在此过程中,稀土元 素得以在铝土矿中相对富集。距离准格尔煤田很近 的山西铝土矿的稀土元素的含量很高,这种稀土元 素的分布特征和富含勃姆石层位的煤分层中的稀土 元素的含量特征相似。可以说明 ZG6-4、ZG6-3 和 ZG6-2 的物源主要来自北偏东方向的本溪组铝土 矿,稀土元素被铝的胶体溶液带入泥炭沼泽中,受压 实作用的影响被富集在勃姆石中。煤层中稀土元素 含量与煤底板中稀土元素含量的总和(248.12× 10⁻⁶)高于煤夹矸石含量与煤底板中稀土元素含量

表 4 黑岱沟露天矿煤中稀土元素含量(×10-%)

Table 4 Composition ($\times 10^{-6}$) of rare earth elements of coal samples in Heidaigou opencast mine

样晶号	ZG6-1	ZG6-2	ZG6-3-1	ZG6-3-2	ZG6-4-1	ZG6-4-2	ZG6-5	ZG6-6	ZG6-7	平均值	中国煤	陨石	上地壳	围岩
La	20.1	172	69.92	58.23	59.46	80.62	16.1	66	50.8	65.91	17.79	30	0.367	13.64
Ce	30	230	138.4	105.5	108.2	130.2	23	101	96.4	106.97	35.06	64	0.957	30.1
Pr	2.35	21.45	14.16	11.3	11.56	11.41	0.37	10.35	10.71	10.41	3.76	7.1	0.137	4.37
Nd	15.21	83.8	45.75	36.22	37.96	50.21	9.7	42	33	39.32	15.03	26	0.711	16.76
Sm	3.25	16.5	8.04	6.18	6.73	6.02	1.9	10.3	8.4	7.48	3.01	4.5	0.231	3.88
Eu	0.48	2.3	1.18	0.92	0.96	1.48	0.26	2.1	1.4	1.23	0.65	0.9	0.087	1.17
Gd	0.95	10.21	7.05	5.95	6.2	6.87	0.72	5.43	4.7	5.34	3.37	3.8	0.31	3.59
Tb	0.65	2.57	1.1	0.86	0.91	1.1	0.27	1.35	1.9	1.19	0.52	0.64	0.058	0.65
Dy	1.31	6.9	5.59	4.17	4.73	5.41	0.2	4.33	0.35	3.67	3.14	5.5	0.38	3.98
Но	0.22	2.34	1.02	0.84	0.83	0.76	0.21	0.72	0.19	0.79	0.73	0.8	0.085	0.82
Er	0.78	4.18	3.15	2.48	2.56	3.46	0.54	1.96	0.22	2.15	2.08	2.3	0.25	2.41
Tm	0.21	0.73	0.49	0.37	0.41	0.35	0.23	0.41	0.33	0.39	0.34	0.41	0.036	0.39
Yb	2.52	5.3	3.03	2.36	2.49	3.67	0.92	2.78	2.5	2.84	1.98	2.2	0.248	2.34
Lu	0.3	0.82	0.47	0.38	0.39	0.66	0.15	0.37	0.36	0.43	0.32	0.32	0.038	20.69
LREE	72.34	536.26	284.50	224.30	231.07	286.81	52.05	237.18	205.41	236.66	78.67	2.80	136.30	73.51
HREE	5.99	22.84	14.85	11.46	12.32	15.41	2.52	11.92	5.85	11.46	9.11	1.10	12.17	31.28
LREE/HREE	12.08	23.48	19.16	19.57	18.76	18.61	20.65	19.90	35.11	20.81	8.64	2.56	11.20	2.35
\sum REE	78.33	559.10	299.35	235.76	243.39	302.22	54.57	249.10	211.26	248.12	87.78	3.90	148.47	104.79
$(La/Yb)_N$	0.58	2.38	1.69	1.81	1.75	1.61	1.28	1.74	1.49	1.59	0.66	0.11	1.00	0.43
$\delta E u_N$	1.26	0.81	0.72	0.70	0.68	1.06	1.02	1.29	1.02	0.95	0.94	1.49	1.00	1.44
$\delta \mathrm{Ce_N}$	1.00	0.86	1.00	0.94	0.94	0.98	2.15	0.88	0.94	1.08	0.98	0.97	1.00	0.89
(La/Yb) _s	5.39	21.93	15.59	16.66	16.14	14.84	11.83	16.04	13.73	14.68	6.07	1.00	9.21	3.94
$\delta E u_{\rm s}$	0.84	0.55	0.48	0.47	0.46	0.71	0.68	0.86	0.69	0.64	0.63	1.00	0.67	0.96
δCe_s	1.02	0.89	1.03	0.96	0.97	1.01	2.21	0.91	0.97	1.11	1.00	1.00	1.03	0.91
(La/Yb) _m	1.37	5.57	3.96	4.23	4.10	3.77	3.00	4.07	3.49	3.73	1.54	0.25	2.34	1.00
$\delta E u_m$	0.87	0.57	0.50	0.48	0.47	0.73	0.71	0.90	0.71	0.66	0.65	1.04	0.694	1.00
δCe_m	1.12	0.97	1.13	1.05	1.06	1.10	2.42	0.99	1.06	1.21	1.10	1.09	136.3	1.00

注:(La/Yb)_N为元素上地壳标准化值的比值; dEu_N、dCe_N是以上地壳为标准的异常;(La/Yb)_s为元素球粒陨石标准化值的比值; dEu_s、dCe_s是 以球粒陨石为标准的异常;(La/Yb)_m为稀土元素围岩标准化值的比值; dEu_m、dCe_m是以围岩为标准的异常, 计算方法参见 Chang Hailiang et al. (2016)、Zhang Yan et al. (2018)。中国煤、陨石、上地壳等数据据 Gao Guimei et al. (2006)、Li Tong (1990)。 总和(167.69×10⁻⁶) (Zhang Youhe et al., 2014)。 煤层中稀土元素高于夹矸中稀土元素含量。煤层中 稀土元素高于夹矸中稀土元素含量,主要原因有 2 个,一是煤层中含有大量的有机物,能够从夹矸林滤 液中吸附稀土元素,结合到煤中的含水铝矿物中;二 是在泥炭沼泽阶段,火山灰的矿物参与了成煤。

我们选用大陆地壳稀土值、球粒陨石中稀土值 和周围围岩稀土值进行标准化。根据表 3 的测试及 相应的计算结果,绘制图 2、3 和 4。



图 2 黑岱沟露天矿煤上地壳标准化稀土元素分布模式 Fig. 2 Upper crust-normalized REE patterns of coal in Heidaigou opencast mine



图 3 黑岱沟露天矿煤球粒陨石标准化稀土元素分布模式 Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of coal in Heidaigou opencast mine

图 2 为煤上地壳标准化稀土元素分布模式图。 从图中可以看出, $(La/Yb)_N$ 比值大于 1, 分布曲线 整体向右倾斜, 属于轻稀土富集型, δEu_N 的值在 0.685~1.29之间, 平均值为 0.95, Eu 显示负异常; $\delta Ce_N \alpha 0.86 \sim 2.15$ 之间, 平均值为 1.08, Ce 无明 显异常。



图 3 为球粒陨石标准化稀土元素分布模式图。 从图中可以看出,(La/Yb)s比值在 5.39~21.93 之 间,平均值分别为 14.68,分布曲线整体向右倾斜, δEus的值在 0.46~0.86 之间,平均值为 0.64,Eu 显示中度负异常;δCes在 0.91~2.21 之间,平均值 为 1.11,Ce 无明显异常。

图 4 为围岩标准化稀土元素分布模式图。从图 中可以看出,分布曲线模式与球粒陨石模式相似, (La/Yb)m 比值在 3.00~5.57 之间,平均值分别为 3.73, \deltaEu_m 的值在 0.47~0.90 之间,平均值为 0.66,Eu 显示中度负异常; \deltaCe_m在 0.97~2.42 之 间,平均值为 1.21,Ce 微正异常。

煤的上地壳和球粒陨石标准化稀土元素分布模 式图,与其夹矸、上下底板稀土元素标准化分布模式 图相似(Zhang Youhe et al., 2014)。矿物中 Ce 和 Eu 元素最容易受沉积环境影响与其他元素分离,导 致明显的亏损或富集。在氧化环境中,沉积物中的 Ce 表明为富集或无明显亏损,Eu 则出现明显亏损, 而还原环境下 Ce 表现为亏损,Eu 多为正常值。上 述数据可以表明黑岱沟煤矿 6 号煤层的煤是在氧化 环境中形成的,这与煤形成的实际情况相符。稀土 元素分配曲线 δ Ces变化区间(0.89~2.21)和 δ Eus 中度亏损(0.46~0.86),验证了沉积环境在煤层形 成演化过程中对煤中稀土元素输入的稳定性。同时 也说明了煤在形成后期煤化过程中对稀土元素的再 分配的作用是微乎其微的(Eskenazy, 1987; Da Shifeng et al., 2004)。

2.4 煤中微量元素含量特征

黑岱沟露天矿煤层中微量元素的含量见表 5,

2373

结果表明,黑岱沟煤层中微量元素明显偏高的有 Pb、Se、Sr、Th和Zr,这些元素的含量高于中国、中 国华北晚古生代和美国煤的算术均值,也高于地壳 克拉克值(Li Tong, 1990; Dai Shifeng et al., 2003)。Pb在ZG6-3中含量较高,为 62.2×10⁻⁶; Se在ZG6-3和ZG6-4中相对较高,为 14.9×10⁻⁶ 和 11×10⁻⁶。Pb和Se主要存在于硒方铅矿中。Sr 在 ZG6-3和ZG6-6中高,含量分别为1691×10⁻⁶和 2065×10⁻⁶,高含量的Sr与磷锶铝石有关。另外, 在勃姆石和高岭石中也检测到了Sr。Th主要集中 在 ZG6-2中,为 45.8×10⁻⁶。Zr在ZG6-2和ZG6-3 中高,为 471×10⁻⁶和502×10⁻⁶,主要以锆石形态 存在。另外,Nb在ZG6-2分层中高,为 45.2× 10⁻⁶,主要与锆石有关。V在ZG6-1、ZG6-2和 ZG6-3分层高,主要和金红石有关。

表 5 黑岱沟露天矿煤层微量元素含量(×10⁻⁶) Table 5 Composition (×10⁻⁶) of trace elements of coal samples in Heidaigou opencast mine

元素	ZG6-1	ZG6-2	ZG6-3-1	ZG6-4-1	ZG6-5	ZG6-6	ZG6-7
Li	12	33.4	21	48.8	31.6	57.9	66.3
Ga	12	57.3	76	65.4	30.1	65.4	15
Be	3.72	4.83	2.06	1.79	1.09	1.43	3.74
F	54	121	114	104	98	105	118
Sc	7.4	15.2	12.3	9.8	3.5	7.9	11
V	65.6	47.3	39.8	29.9	18	20.2	30.5
Cr	14.7	24.1	18	28.3	4.2	3.6	9.4
Со	7.5	2	4.5	1.2	0.99	1.9	1.2
Ni	16.7	4.86	5.71	4.58	3.73	4.78	4.16
Cu	13.6	15.15	30	20.42	10.79	12.78	12.76
Zn	41.6	17.6	10.7	15.7	10.6	14.6	20
As	0.42	0.72	0.64	0.59	0.44	0.73	0.42
Se	4.1	2.7	14.9	11	8	5.4	8.4
Sr	22.6	878	1691	166	27.2	2065	23
Y	20.6	45.2	29.5	17.2	9.1	32.9	24.8
Zr	148	471	502	267	81.4	236	227
Hf	3.2	24.9	13.1	8	2.4	6.8	7.3
\mathbf{Pb}	31.2	36.6	62.2	33.3	30.5	34.4	42.2
Th	5.7	45.8	16.8	26.1	6.7	9.4	19.2

3 结论

(1)准格尔矿区黑岱沟露天矿煤中稀土元素含 量在 54.57 × 10⁻⁶ ~ 559.10 × 10⁻⁶,平均值为 248.12×10⁻⁶,约是中国煤平均值的 2.83 倍,是球 粒陨石的 63.7 倍,上地壳的 1.67 倍,围岩的 2.37 倍。LREE 平均含量 236.66×10⁻⁶,HREE 平均含 量为 11.46×10⁻⁶,LREE/HREE 平均值为 20.81, (La/Yb)_N平均值为 1.59,表明煤中 LREE 相对 HREE 富集。而且,煤中稀土元素的部分无机形态 可能富集在硅铝酸盐的黏土矿物中。

(2)稀土元素分配曲线 δCes变化区间(0.91~ 2.21)和 δEus中度亏损(0.46~0.86),验证了沉积 环境在煤层形成演化过程中对煤中稀土元素输入的 稳定性。同时也说明了煤在形成后期煤化过程中对 稀土元素的再分配的作用是微乎其微的。

(3)黑岱沟煤层中微量元素明显偏高的有 Ga、 Pb、Se、Sr、Th 和 Zr,这些元素的含量高于中国、中 国华北晚古生代和美国煤的算术均值,也高于地壳 克拉克值。

References

- Chang Hailiang, Zheng Rongcai, Guo Chunli, Wen Huaguo. 2016. Characteristics of rare earth elements of exhalative rock in Fengcheng Formation, northwestern margin of Jungger basin. Geological Review, 62(3):550~568 (in Chinese with English abstract).
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. 2002. Occurrence and sequential chemical extraction of rare earth element in coals and seam roofs. Journal of China University of Mining &. Technology, 31 (5): 349 ~ 354 (in Chinese with English abstract).
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Hou Xiaoqiang, Shao Longyi. 2003. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin. International Journal of Coal Geology, 55 (2): 117 ~138.
- Dai Shifeng, Li Dahua, Ren Deyi, Tang Yuegang, Shao Longyi, Song Huibo. 2004. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin coalfield of Southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid. Applied Geochemistry, 19(8): 1315~1330.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Chou Chen Lin, Finkelman R B, Seredin V V, Zhou Yiping. 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. International Journal of Coal Geology, 94: 3~21.
- Eskenazy G M. 1987. Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit, Bulgaria. International Journal of Coal Geology, 7(3): 301~314.
- Franus W, Wiatros-Motyka M M, Wdowin M. 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. Environmental Science and Pollution Research, 22(12): 9464~9474.
- Gao Guimei, Su Ke, Wang Wenying, Gan Shucai, Liu Zhaojun. 2006. Study on rare earth and trace elements in oil shale samples, Huadian, Jilin Province. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 36(6): 974~979 (in Chinese with English abstract).
- Kang Jian. 2015. Distribution of elements and enrichment mechanism of mineral matter in the Wuhai C-P coals. PhD thesis of China University of Mining & Technology (in Chinese

with English abstract).

- Ketris M, Yudovich Y E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. International Journal of Coal Geology, 78:135~148.
- Li Chunhui, Song Dangyu, Song Boyi, Yang Cunbei. 2017. Distribution and occurrence of REE in the Permian tectonically deformed coals from the Peigou mine, western Henan Province. Geochimica, 46 (4): 345 ~ 357 (in Chinese with English abstract).
- Li Dahua, Tang Yuegang, Chen Kun, Deng Tao, Cheng Fangping, Yang Jie. 2005. Research on geochemistry of rare earth elements in coals from Chongqing, China. Journal of China University of Mining& Technology, 34(3): 312 ~ 317 (in Chinese with English abstract).
- Li Hongying, He Ying, Yang Lei, Liu Yangjie. 2008. Characteristics of bitumen trace elements and rare earth elements of coal in southeastern margin of Ordos basin. Xinjiang Petroleum Geology, 29(2):159~164 (in Chinese with English abstract).
- Li Tong. 1990. Abundance of Elements of the Earth and Crust. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Liu Changjiang, Sang Shuxun, Ouyang Jinbao. 2008. Geochemical characteristics of rare earth elements of coal in Zibo coalfield. Acta Sedimentologica Sinica, 26(6): 1027~1034 (in Chinese with English abstract).
- Liu Changling, Shi Zichen. 1985. Mineralogy of high alumina claybauxite deposits in Shanxi and Henan Provinces. Acta Sedimentologica Sinica, 3(2):18~36 (in Chinese with English abstract).
- Liu Lin. 2009. Preliminary study on geochemical behavior of the main minable coal of the Late Permian in Qianxi County. MA thesis of Guizhou University (in Chinese with English abstract).
- Shen Minglian, Yang Ruidong. 2016. Summarization of REE in coal. Coal Geology of China, 28(9):18~25 (in Chinese with English abstract).
- Shi Songlin. 2014. Charecteristics and origin of aluminium-rich minerals in the coal-bearing strata of Late Paleozoic in the Jungar coalfiled. Inner Monggolia. PhD thesis of China University of Mining & Technology (in Chinese with English abstract).
- Shi Songlin, Liu Qinfu, Sun Junmin, Wu Zeguang, Sun Bo. 2014. Geochemical characteristics of rare earth element in highalumina partings in Jungar coalfield. Journal of Hebei University of Engineering (Natural Science Edition), 31(1):61 ~65 (in Chinese with English abstract).
- Sun Yuzhuang, Zhao Cunliang, Li Yanheng, Wang Jinxi. 2015. Anomalous concentrations of rare metal elements, rarescattered (dispersed) elements and rare earth elements in the coal from Iqe coalfield, Qinghai Province, China. Acta Geologica Sinica (English Edition), 89(1): 229~241.
- Sun Cairong. 2017. Study on sedimentary facies and geochemistry of

trace elements of Carboniferous-Permian shale in the eastern Ordos basin. PhD thesis of China University of Geoscinces (Beijing) (in Chinese with English abstract).

- Tang Kun, Wang Xueqiu, Chi Qinghua, et al. 2018. Concentration and spatial distribution of REE in geochemical transect of Xingmeng orogenic belt-North China craton. Earth Science, 43 (3):655~671 (in Chinese with English abstract).
- Tang Chao, Zhu Qiang, Feng Xiaoxi, et al. 2017. REE geochemical study on Dongsheng sandstone uranium deposit, Inner Mongolia, China. Acta Mineralogica Sinica, 37 (1/2): 121 ~ 131 (in Chinese with English abstract).
- Wang Wenfeng, Qin Yong, Song Dangyu, Fu Xuehai. 2002. Geochemistry of rare earth elements in the middle and high sulfur coals from North Shanxi Province. Geochimica, 31(6): 564~570 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yunquan, Ren Deyi, Lei Jiajin, Tang Yuegang, Yang Shaojin, Yang Yinan. 1997. Distribution of minor elements in Chinese coals. Chinese Joural of Geology, 32(1): 65~73 (in Chinese with English abstract).
- Wu Dun, Sun Ruoyu, Liu Guijian. 2013. Characterization of REE geochemistry of the Permian coals from the Zhuji coal mine, Huainan coalfield and its geological implication. Acta Geologica Sinica, 87(8):1158~1166 (in Chinese with English abstract).
- Yang Mei. 2012. Geochemistry of rare earth elements in intrusive rocks and coals in Huainan coalfield: A case study of Zhuji coal mine. PhD thesis of University of Science and Technology of China (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yan, Qi Fucheng, Chen Wen, Ye Huishou. 2018. Factors influencing the REE distribution patterns of hydrothermal sedimentary cherts in the northwestern margin of Yangtze Bloch. Acta Geologica Sinica, 92(2):378~394 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yong, Xing Shuwen, Ma Yubo, et al. 2016. Metallogenic characteristics and mineral resource potential of the REE-Mo-Pb-Zn-Au polymetallic metallogenic belt in the northern margin of the North China craton. Acta Sedimentologica Sinica, 90 (7):1458~1469 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Youhe, Wang Xiaoming, Liu Dongqing. 2014. Geochemical characteristics and geological significance of coal seam parting, roof and floor rare earth elements in southwestern Jungar coalfield. Coal Geology of China, 26(10):15~32 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhigen. 2002. Research on Rare-Earth Elements Geochemistry of Coal-Bearing Strata. Beijing: China Coal Industry Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhigen, Feng Shi'an, Tang Xiuyi. 1998. REE sedimentary geochemistry of Permocarboniferous coals in Weishanhu area. Geology-Geochemistry, 26 (4): $64 \sim 67$ (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhigen, Tang Xiuyi, Li Baofang. 2000. Geochemistry of rareearth elements of coal in Huainan mining area. Acta Sedimentologica Sinica, 18 (3): 453 ~ 459 (in Chinese with English abstract).

2375

参考文献

- 常海亮,郑荣才,郭春利,文华国,2016. 准噶尔盆地西北缘风城组喷 流岩稀土元素地球化学特征. 地质论评,62(3):550~568.
- 代世峰,任德贻,李生盛,2002. 煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐 级化学提取.中国矿业大学学报,31(5):349~354.
- 高桂梅,苏克,王文颖等,2006. 吉林省桦甸油页岩中稀土元素和微 量元素的研究.吉林大学学报(地球科学版),36(6):974~979.
- 康健. 2015. 乌海石炭二叠纪煤中元素的分布规律和矿物质富集机 理. 中国矿业大学博士学位论文.
- 李春辉,宋党育,宋播艺,杨存备. 2017. 豫西裴沟矿二叠系构造煤中 稀土元素分布与赋存特征. 地球化学,46(4):345~357.
- 李大华,唐跃刚,陈坤,邓涛,程方平,杨洁. 2005. 重庆煤中稀土元素 的地球化学特征研究. 中国矿业大学学报,34(3): 312~317.
- 李洪英,赫英,杨磊,等.2008.鄂尔多斯盆地东南缘煤中沥青微量元 素和稀土元素特征.新疆石油地质,29(2):159~164.
- 黎彤.1990. 地球和地壳的化学元素丰度. 北京: 地质出版社.
- 刘长江,桑树勋,欧阳金宝.2008.淄博煤田煤的稀土元素地球化学 特征. 沉积学报,26(6):1027~1034.
- 刘长龄,时子祯. 1985. 山西、河南高铝黏土铝土矿矿床矿物学研 究. 沉积学报, 3(2):18~36.
- 刘玲. 2009. 黔西县晚二叠世主采煤层煤的地球化学特征初步研 究.贵州大学硕士学位论文.
- 沈明联,杨瑞东. 2016. 煤中稀土元素研究综述.中国煤炭地质,28 (9):18~25.
- 石松林. 2014. 内蒙古准格尔煤田晚古生代煤系富铝矿物特征及成 因. 中国矿业大学博士学位论文.

石松林,刘钦甫,孙俊民,等. 2014. 准格尔煤田高铝煤层夹矸中稀土

元素地球化学特征及意义.河北工程大学学报,31(1):61~65.

- 孙彩荣,2017.鄂尔多斯盆地东缘石炭-二叠系页岩沉积相及微量元 素地球化学研究.北京:中国地质大学博士学位论文.
- 唐坤,王学求,迟清华,等.2018. 兴蒙-华北地球化学走廊带稀土元 素含量与空间分布.地球科学,43(3):655~671.
- 汤超,朱强,冯晓曦,等.2017.内蒙古东胜大型砂岩型铀矿床稀土元 素地球化学研究.矿物学报,37(1/2):121~131.
- 王文峰,秦勇,宋党育,傅雪海. 2002.晋北中高硫煤中稀土元素的地 球化学特征.地球化学,31(6):564~570.
- 王运泉,任德贻,雷家锦.1997.煤中微量元素分布特征初步研究. 地质科学,32(1):65~73.
- 吴盾,孙若愚,刘桂建.2013. 淮南朱集井田二叠纪煤中稀土元素地 球化学特征及其地质解释. 地质学报,87(8):1158~1166.
- 杨梅.2012. 淮南煤田(以朱集矿为例)侵入岩和煤中稀土元素地球 化学特征. 中国科学技术大学博士学位论文.
- 张岩,漆富成,陈文,叶会寿.2018. 扬子板块西北缘热水沉积硅质岩 稀土元素配分模式的影响因素. 地质学报,92(2):378~394.
- 张勇,邢树文,马玉波等,2016. 华北陆块北缘稀土 Mo-Pb-Zn-Au 多 金属成矿带特征及资源潜力. 地质学报,90(7):1458~1469.
- 张有河,王晓明,刘东娜.2014. 准格尔煤田西南部煤层夹矸及顶底板稀土元素地球化学特征及地质意义.中国煤炭地质,26(10): 15~32.
- 赵志根.2002.含煤岩系稀土元素地球化学研究.北京:煤炭工业出版社.
- 赵志根,冯仕安,唐修义. 1998. 微山湖地区石炭-二叠纪煤稀土元素 沉积地球化学. 地质地球化学,26(4):64~67.
- 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):453~459.

Distribution Rule of Rare Earth and Trace Elements in the Heidaigou Openpit Coal Mine in the Junggar Coal Field

LIU Darui, GAO Guimei, CHI Junzhou, WANG Yongwang, GUO Zhaohua Shenhua Zhungeer Energy Resource Comprehensive Development Co. Ltd, Ordos, Inner Mongolia, 017100

Abstract

This study performed the analyses of the contents of the major, rare earth and trace elements and mineral compositions of the Heidaigou Openpit Coal Mine. The results show that the average REE content of the Heidaigou coal mine is 248.12×10^{-6} , about 2. 83 times the average value of all the coal mines in China. The average contents of LREE and HREE are 236.66×10^{-6} and 11.46×10^{-6} , respectively, with an average LREE/HREE value of 20.81 and $(La/Yb)_N$ of 1.59, indicating that LREE in coal is relatively enriched relative to HREE. Part of rare earth elements in coal may be enriched in aluminosilicate and clay minerals. REE distribution patterns show the δCe_s ranges of 0.89 to 2.21 and moderate δEu_s loss of 0.46 ~ 0.86 , verifying the stability of sedimentary environment played an important role in input of REEs to coal during the formation and evolution of coal seams. The content of trace elements (such as Ga, Pb, Se, Sr, Th and Zr) in the Heidaigou Coal Mine is obviously higher than that in China, North China Paleozoic and North America, and is higher than the crust Clarke value.

Key words: Heidaigou openpit coal mine; rare earth elements; trace elements; geochemical characteristics