

卧龙湖煤矿岩浆侵入区煤中稀土元素的地球化学特征

姜萌萌, 刘桂建, 吴斌, 郑刘根

(中国科学技术大学地球和空间科学学院, 中国科学院壳幔物质和环境重点实验室, 安徽合肥 230026)

摘要:以淮北卧龙湖煤矿包含岩浆岩、煤层的剖面为研究对象, 通过对岩浆岩、煤岩混合带、高变质煤样品采集, 结合逐级化学提取实验, 采用等离子体质谱(ICP-MS)对原煤样、岩浆岩样、煤灰分以及煤和岩浆岩逐级提取实验中各种提取物的稀土元素进行了测试, 系统、深入地研究了稀土元素的含量特征、分布模式以及赋存状态. 研究表明, 岩浆岩在侵入过程中与煤层间发生一定的物质交换作用, 岩样与煤样中的稀土元素分布模式相差较大, 逐级化学提取实验结果表明煤和岩浆岩中稀土元素都是以硅酸盐结合态占主导, 但煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑的供给.

关键词: 岩浆岩; 煤; 稀土元素; 地球化学

中图分类号: P594; P618 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2012.01.002

引用格式: Jiang Mengmeng, Liu Guijian, Wu Bin, et al. Geochemistry of rare earth elements (REEs) in coal from magmatic intrusion area from Wolonghu Coal Mine[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(1):10-16.

姜萌萌, 刘桂建, 吴斌, 等. 卧龙湖煤矿岩浆侵入区煤中稀土元素的地球化学特征[J]. 中国科学技术大学学报, 2012, 42(1):10-16.

Geochemistry of rare earth elements (REEs) in coal from magmatic intrusion area from Wolonghu Coal Mine

JIANG Mengmeng, LIU Guijian, WU Bin, ZHENG Liugen

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, USTC, Hefei 230026, China)

Abstract: Magmatic rock samples and adjacent coal samples were collected from a vertical section in the Wolonghu Coal Mine, Huaibei. The chemical extraction experiments were carried out, and the abundances of rare earth elements (REEs) in samples and coal ashes were determined by inductively couple-plasma mass spectrometry (ICP-MS). The occurrences of REEs were studied using sequential chemical extraction Experiment (SCEE) in different extraction liquids and conditions. The characterizations of the concentration, distribution patterns and the occurrence of REEs were analyzed. The results show that exchange of material between the magma and the coals occurred in the process of magmatic intrusion. Due to the superimposition of coal-forming microenvironment and magmatic intrusion, the distribution patterns of magma and coals are different. The result of SCEE shows that REEs are mainly distributed in silicic state, and that the source of REEs is terrigenous.

Key words: magma; coal; rare earth elements (REEs); geochemistry

收稿日期: 2011-06-03; 修回日期: 2011-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(41173032, 40873070), 高校博士点基金(20093402110001), 皖北煤电集团科技创新项目资助.

作者简介: 姜萌萌, 女, 1986年生, 硕士. 研究方向: 环境地球化学. E-mail: lit520@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘桂建, 博士/教授. E-mail: lgj@ustc.edu.cn

0 引言

稀土元素具有化学性质稳定、均一化程度高、不易受变质作用影响等特性. 研究表明, 煤中稀土元素的含量特征、分布模式、赋存状态以及地球化学参数可以示踪煤的地质成因, 揭示源区供给, 从而区分不同的物源环境; 同时根据煤中稀土元素的含量变化可以为烃源岩的演化、沉积环境、后生地质构造作用以及岩浆岩侵入等提供相关的证据, 因而煤中稀土元素受到国内外学者的广泛关注^[1-3]. 由于成煤植物对稀土元素特征的影响十分有限, 所以煤中稀土元素含量与分布模式主要受河水、陆源碎屑供给以及海水、海中的生物碎屑供给等因素的影响. 本文通过探讨岩浆岩、岩浆岩接触带以及高变质煤中的稀土元素的含量变化规律, 比较它们之间的稀土元素分布模式及稀土元素的赋存状态的异同点, 找出高变质煤中稀土元素来源供给以及影响其分布模式差异的主要因素.

1 研究区概况

卧龙湖煤矿矿井处于淮北煤田的西北部(图 1(a)), 东距百善煤矿约 15 km, 北与河南省永城县毗邻, 南北长 8~9 km, 东西宽 3.5~4 km, 面积约 28 km². 其地理坐标为: 东经 116° 26' 45" ~ 116° 30' 00", 北纬 33° 45' 15" ~ 33° 52' 30".

矿井内钻孔揭露的地层有石炭系太原组、二叠系山西组、下石盒子组、上石盒子组和石千峰组以及

上第三系和第四系. 赋存的主要可采煤层是第 6, 7, 8, 10 煤层, 上述煤层均属于二叠系. 由于受火成岩的侵入影响, 主采煤层尤其是第 6, 10 煤层受岩浆侵蚀较为严重而成为不稳定煤层.

2 样品及测试

2.1 样品采集及前处理

样品采自淮北卧龙湖煤矿第 10 煤层顶板到底板的一个垂直剖面, 此剖面连续性较好, 保存完整, 而且分层清楚, 对研究煤中稀土元素受岩浆岩影响具有很好的代表性, 包含一个顶板岩浆岩样品和 7 个煤样(图 1(b)). 根据 XRD 测试图谱, 该岩浆岩样品中主要有石英、钠长石、正长石和白云母等原生矿物, 以及绿泥石和高岭石等次生矿物. 根据 XRF 测试结果, 可以得出岩浆岩中常量元素的相对含量, 根据岩石的全碱含量, 可计算出岩石的里特曼指数 $\sigma = (K_2O + Na_2O)_2 / (SiO_2 - 43) = 0.70$, 可见该侵入岩为中性闪长岩类. 所有样品均采用井下系统刻槽采样, 每个样品约 1 kg, 样品采集后用塑料袋密封保存, 以免污染和逸失. 将所有样品放于实验室内自然风干备用.

2.2 实验及测试

所有样品均粉碎至 180 目, 保存于密封的样品瓶中, 标注编号备用. 采用微波消解法消解所有煤和岩石样品, 并将部分样品进行了逐级化学提取以确定稀土元素的赋存状态, 逐级化学提取过程参考文献 [9]. 所有样品在马弗炉中低温灰化以测定其灰

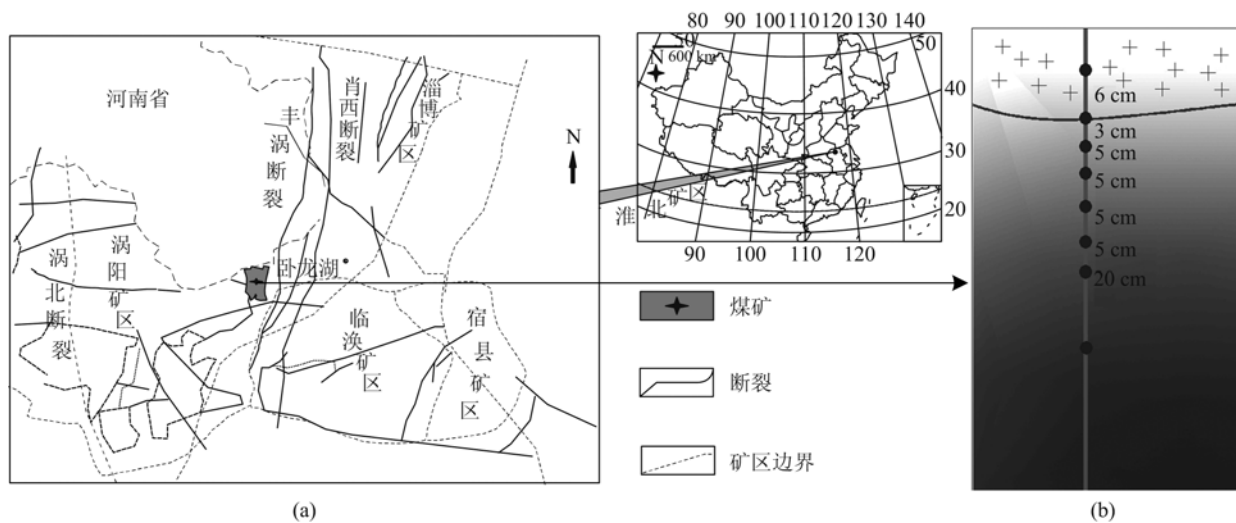


图 1 淮北矿区卧龙湖煤矿位置(a)及采样示意(b)

Fig. 1 The location of Wolonghu Coal Mine, Huaibei Coalfield (a) and samples collected from the Wolonghu Coal Mine (b)

分含量,部分灰化后的样品进行消解以测定其稀土元素含量.样品中的主量及微量元素分别采用 XRF 和 ICP-MS 进行测试分析.

3 结果与讨论

3.1 稀土元素含量

根据淮北卧龙湖 8 个样品中稀土元素含量的测试值(表 1),可以计算出稀土元素的各种地球化学参数(表 2).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来源.从表 2 中可知,卧龙湖 8 个煤样品的 LREE 范围为 13.96~153.55 mg/kg,平均为 59.98 mg/kg;HREE 范围为 4.18~12.02 mg/kg,平均为 7.72 mg/kg.ΣREE 范围为 18.14~165.26

mg/kg,平均为 67.70 mg/kg,这与 Finkelman^[10]提供的美国煤中 ΣREE 的平均含量 62.1 mg/kg 接近,处于中国煤中稀土元素含量的中间值段范围 17.151~175.146 mg/kg 之内^[11].郑刘根等^[12]研究了淮北朱庄矿岩浆侵入的第 5 煤层,其稀土元素含量为 136.7~176.0 mg/kg,高于本次研究的卧龙湖煤矿的样品,由此可见岩浆的侵入并未对附近煤中稀土元素的含量造成很大影响.并且在所采垂直剖面中,距离岩浆岩 9 cm 的焦炭以及距离岩浆岩 24 cm 的高变质煤中 ΣREE 出现两个极大值,表明稀土元素在此处有所富集. Cameron^[13]研究也曾发现 REE 在距离岩脉 31 cm 处的天然集中富集.这种富集元素要与伴生元素的富集有关^[14]. LREE/HREE 范围为 3.34~13.11(平均 6.95). (La/Yb)_n 范围为

表 1 淮北卧龙湖煤矿煤样品中稀土元素含量(mg/kg)

Tab. 1 Contents of REE of the samples in Wolonghu Coal Mine (mg/kg)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
WLH-I	11.04	22.10	2.57	10.02	2.07	1.23	2.78	0.50	1.34	0.25	0.97	0.09	0.73	0.10
WLH-F	15.10	25.85	2.96	10.95	2.43	0.70	3.44	0.63	1.99	0.36	1.31	0.14	1.08	0.15
WLH-C	21.87	44.85	4.54	16.36	3.24	1.01	5.19	0.86	2.19	0.43	1.71	0.17	1.29	0.18
WLH-C2-1	3.32	5.89	0.73	2.85	0.76	0.41	1.04	0.24	0.96	0.21	0.74	0.10	0.77	0.13
WLH-C2-2	7.59	14.89	1.66	6.05	1.54	0.45	2.00	0.37	1.12	0.20	0.73	0.08	0.59	0.08
WLH-C2-3	42.95	77.47	7.03	21.81	3.37	0.92	6.73	0.84	1.44	0.26	1.43	0.10	0.81	0.11
WLH-C2-4	9.75	17.33	2.02	7.44	1.88	0.62	2.50	0.46	1.46	0.28	1.01	0.11	0.89	0.12
WLH-C2-5	7.13	14.46	1.64	6.15	1.49	0.42	1.97	0.34	1.05	0.20	0.74	0.08	0.56	0.08

表 2 卧龙湖煤矿样品中稀土元素的地球化学参数

Tab. 2 REE geochemical parameters of samples in Wolonghu Coal Mine

样品号	Ad /%	LREE /(mg·kg ⁻¹)	HREE /(mg·kg ⁻¹)	ΣREE /(mg·kg ⁻¹)	LREE /HREE	(La/Yb) _n	δ _{Eu}	δ _{Ce}
WLH-I(岩)	85.14	49.03	6.76	55.79	7.25	10.15	1.56	1.00
WLH-F	21.54	57.99	9.10	67.08	6.38	9.45	0.74	0.93
WLH-C	48.50	91.87	12.02	103.89	7.64	11.40	0.75	1.08
WLH-C2-1	20.07	13.96	4.18	18.14	3.34	2.91	1.39	0.91
WLH-C2-2	20.04	32.18	5.17	37.35	6.23	8.66	0.78	1.01
WLH-C2-3	13.83	153.55	11.72	165.26	13.11	35.65	0.59	1.07
WLH-C2-4	11.11	39.04	6.84	45.88	5.71	7.34	0.88	0.94
WLH-C2-5	6.13	31.30	5.01	36.31	6.25	8.61	0.75	1.01
7 个煤样平均值	20.17	59.98	7.72	67.70	6.95	12.00	0.84	0.99

【注】 标准化陨石数据根据 Evensen(1978)^[18].

ΣREE 为稀土元素总含量. ΣREE=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu+Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu.

LREE 为轻稀土元素含量. LREE=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu.

HREE 为重稀土元素含量. HREE=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu.

LREE/HREE 为轻稀土含量与重稀土含量之比.

(La/Yb)_n 为 La 和 Yb 经球粒陨石标准化的比值.

δ_{Eu} 为 Eu 元素的异常程度. δ_{Eu}=Eu/Eu* = Eu/√(Sm_N*Gd_N). Eu* 为 Eu 的内插值; Eu_N, Sm_N, Gd_N 为 Eu, Sm, Gd 元素球粒陨石标准化值.

δ_{Ce} 为 Ce 元素的异常程度. δ_{Ce}=Ce/Ce* = Ce/√(La_N*Pr_N). Ce* 为 Ce 的内插值, Ce_N, La_N, Pr_N 为 Ce, La, Pr 元素球粒陨石标准化值.

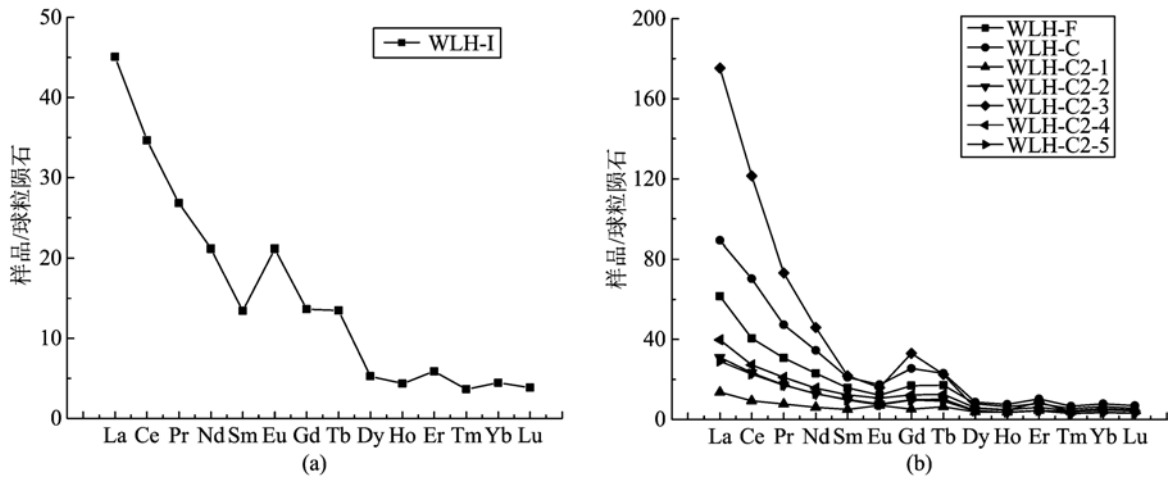


图 2 卧龙湖煤矿岩浆岩样品(a)与煤样(b)中稀土元素分布模式

Fig. 2 REEs distribution pattern of magma sample (a) and coal samples (b) in Wolonghu Coal Mine

2.91~35.65(平均 12.00),表明 LREE 明显富集, HREE 相对亏损, δ_{Eu} 的变化范围为 0.59~1.39(平均 0.84), Eu 呈负异常; δ_{Ce} 的值接近 1(0.91~1.08), 而正常海相沉积环境中 δ_{Ce} 具有明显的负异常^[17], 说明在沉积过程中此煤层基本不受海水的影响^[15].

3.2 分布模式

稀土元素的分布模式图可以直观地反映稀土元素的地球化学特征. 卧龙湖 8 个样品的稀土元素分布模式图如图 2 所示.

(I) 卧龙湖煤矿岩浆岩及其附近煤样品中稀土元素的分布并不只限于一种模式. 岩浆岩中稀土元素呈左高右近水平的靠背椅式的曲线, La-Sm 段曲线较陡、斜率较大, Gd-Lu 段各样品曲线平缓、斜率较小. 而 7 个煤样中重稀土元素的分布曲线基本重合, 但轻稀土元素出现明显分馏与亏损. 由于所有样品均采自同一煤层, 总体上成煤环境基本相同, 但成煤微环境也有所差异, 因而稀土元素分布模式的差异性是由于成煤微环境和沉积期后岩浆侵入的地质叠加作用造成的.

(II) 煤层中侵入的岩浆岩样品 WLH-I 中的稀土元素与其他样品不同, Eu 呈明显的正异常. 距离岩浆岩 14 cm 处的高变质煤 Eu 也呈正异常, 其他煤样中 Eu 均呈负异常. 代世锋等^[2]研究的岩浆侵入体和煤层的接触带上, 煤中的稀土元素分布模式近似直线型, Eu 亏损不明显. 本次研究的距离岩浆侵入体 14 cm 处的高变质煤中稀土元素分布也近似一条直线, Eu 呈正异常. 通过我们进一步研究发现,

岩浆热液的接触变质作用会导致区域内稀土元素分布模式的变化, 从而趋于岩浆母岩的分布模式. 高变质煤中 Eu 呈现正异常, 表示它继承了岩浆岩母岩 Eu 正异常的地球化学特征.

3.3 赋存状态

稀土元素含量与灰分的相关分析表明, 二者呈正相关, 相关系数 $R^2 = 0.70$, 在 $\alpha = 0.05$ 水平上显著(图 3), 即灰分产率越高, 稀土元素丰度越高. 为了更直观地显示稀土元素与灰分之间的关系, 将岩样 WLH-I 和煤样 WLH-C2-1 灰化后进行消解, 得出两种不同消解方法的稀土元素分布(图 4). 从图中可以看出, 煤样中与灰分中的稀土元素分布模式完全一致, 这就表明了稀土元素主要残留于灰中. 将稀土元素与伴生元素进行聚类分析(图 5), 结果显示, 稀土元素与灰分的主要成分 Si, Al, K 等高度

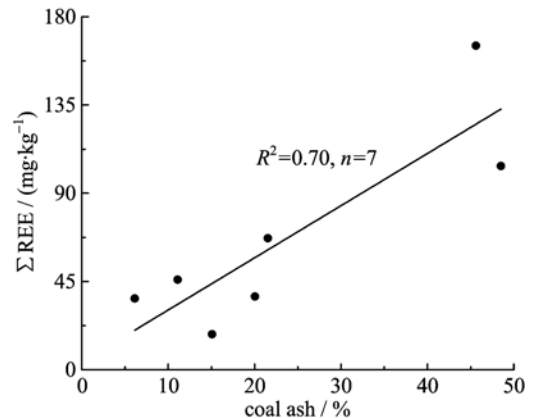


图 3 卧龙湖煤矿煤中稀土元素含量与灰分相关图

Fig. 3 Correlation between Σ REE and coal ash

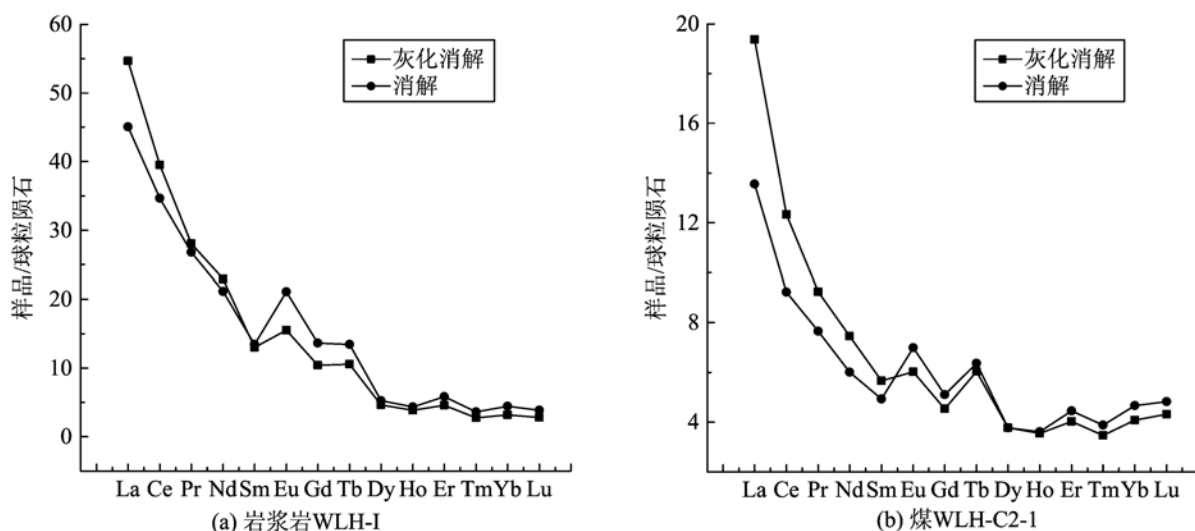


图 4 不同方法消解岩浆岩(a)与煤(b)得出的稀土元素分布

Fig. 4 REE distribution patterns of magma (a) and coal (b) samples by different dissolution process

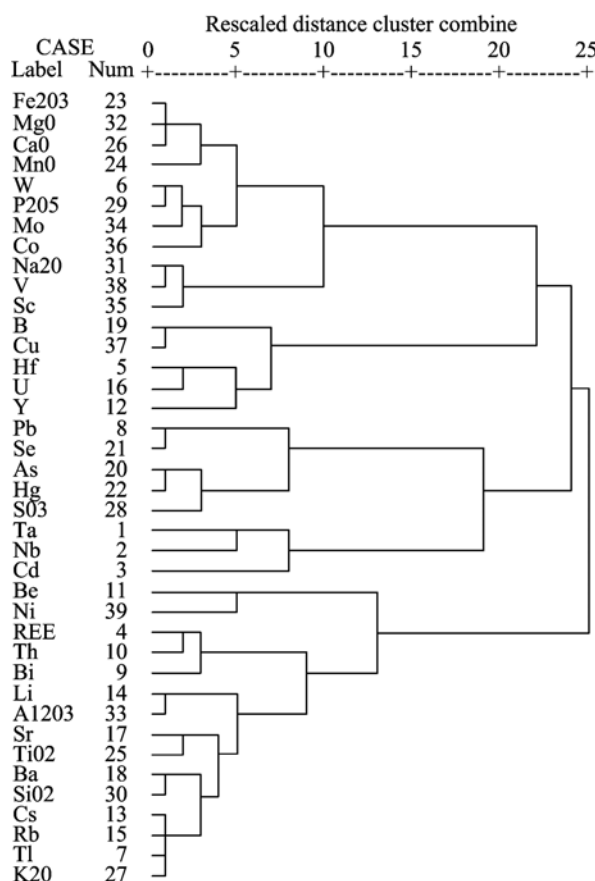


图 5 煤中稀土元素 Σ REE 与伴生元素聚类分析图

Fig. 5 Cluster analysis for Σ REE and associated elements

正相关,与典型陆源碎屑的微量元素 Ti, Th, Rb 等正相关,而与反映海相的主要元素 Ca, Mn, As 等

关系不密切.由此可见,卧龙湖煤田二叠纪煤中稀土元素与无机组分关系密切,成煤环境陆源供应充足.

通过逐级化学提取实验,得到稀土元素的水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、硫化物结合态、硅酸盐结合态和有机物结合态 6 种形态.根据岩浆岩和煤样中的 14 种稀土元素不同形态的提取率(图 6)和轻重稀土的 6 种形态分布特征(图 7),可以得出以下规律:

(I) 无论是在岩浆岩,还是靠近岩浆岩的变质煤中,稀土元素都是以硅酸盐结合态占主导,这同样证明了稀土元素主要赋存于灰分之中;而以水溶态和离子交换态的存在形态最少,说明稀土元素的性质十分稳定.代世锋等^[1]研究的煤中以水溶态和离子交换态存在的稀土元素基本不超过 0.5%,而本次研究的两种结合态存在的稀土元素部分达到 10%以上,可能是由于岩浆侵入煤层过程中,岩浆热液与地下水相互作用,形成了化学活性液体^[16],从而增加了水溶态和离子交换态的稀土含量.

(II) 在岩浆岩中,轻稀土元素中有机结合态的比例均很少,而有机结合态含量在重稀土中明显有所增高,说明岩浆岩中重稀土元素与有机物有着更强的亲和性.另外,硫化物结合态含量在岩浆岩中也占有一定的比例.

(III) 在岩浆岩附近的变质煤中,硅酸盐结合态

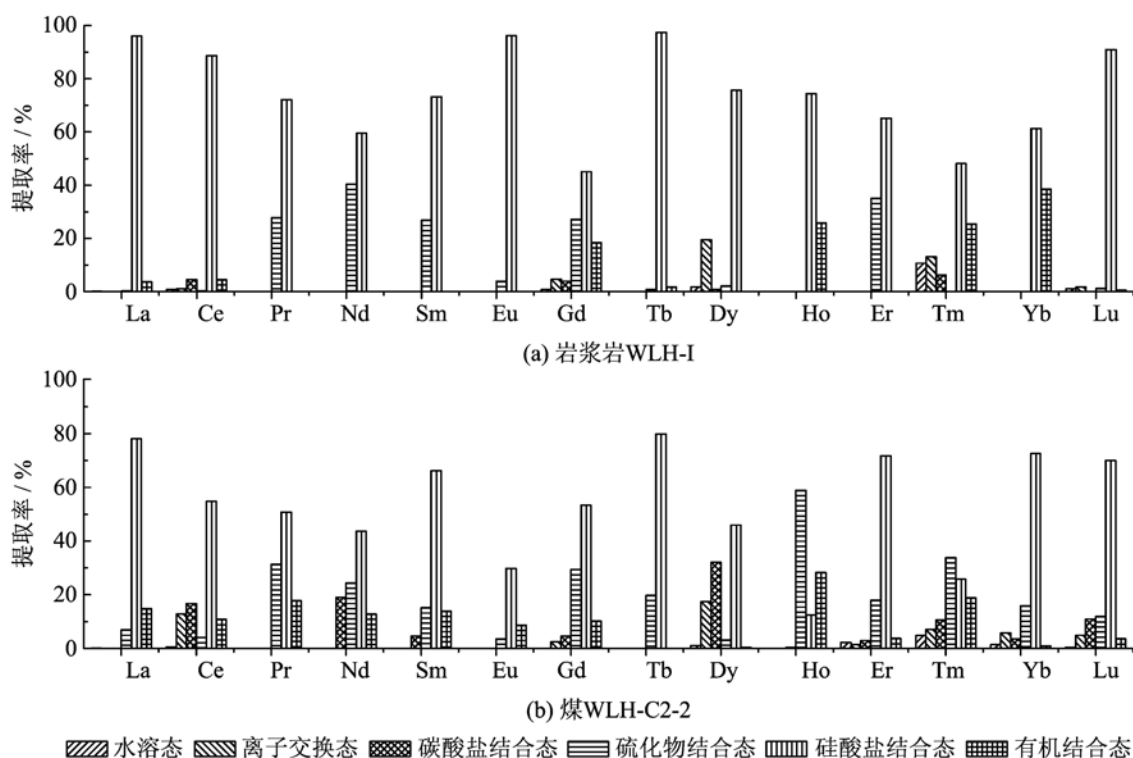


图 6 岩浆岩(a)与煤(b)中稀土元素 6 种赋存状态分布

Fig. 6 Percent concentration of REE extracted in the six steps of the magma (a) and coal (b) samples

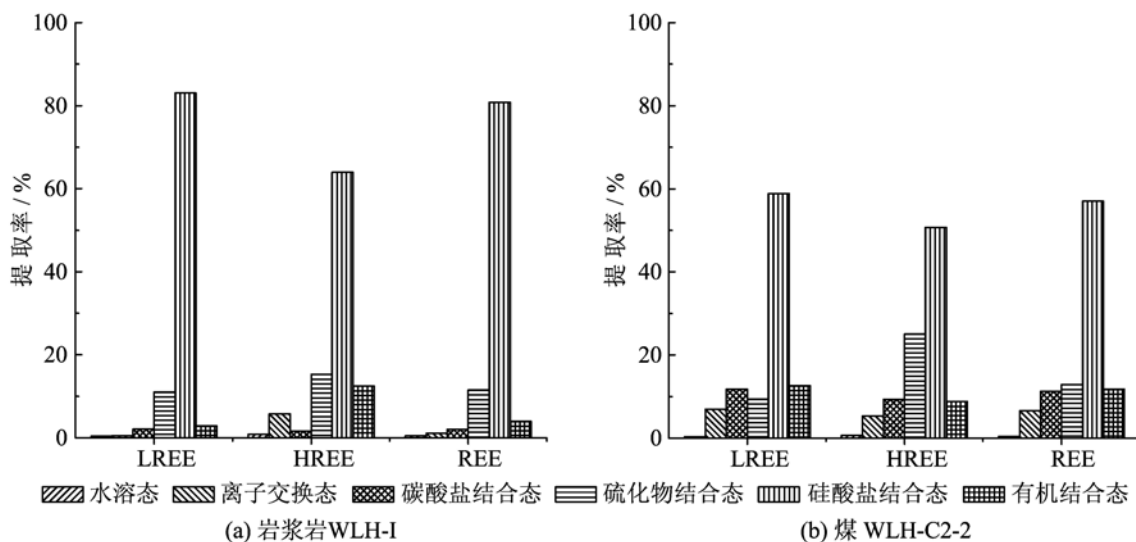


图 7 岩浆岩(a)与煤(b)中轻重稀土分布

Fig. 7 Distribution of LREE and HREE in the magma (a) and coal (b) samples

的含量整体较岩浆岩中低,碳酸盐和有机物结合态含量明显增加.碳酸盐态含量的增加可能是由于岩浆岩与煤中矿物成分不同造成的,而煤中有机质含量较高可能是导致赋存于有机态的稀土含量高的主要原因.

4 结论

(I) 淮北卧龙湖岩浆岩附近煤中 ΣREE 范围为 18.14~165.26 mg/kg,平均为 67.70 mg/kg,处于中国煤中稀土元素含量的中间值段范围之内,可

见岩浆热液的侵入并未使其稀土元素含量发生明显改变。

(II) 研究区岩浆岩及其附近煤样中稀土元素分布模式并不完全一致,7 个煤样中的稀土分布也有所差异,这种差异是由于成煤微环境和后期的岩浆侵入的地质叠加作用所造成的。

(III) Σ REE 与灰分、灰分的主要成分以及典型陆源碎屑中的元素呈正相关,说明卧龙湖煤中稀土元素与无机组分密切,稀土元素主要来源于陆源碎屑的供给。逐级化学提取实验也说明了煤和岩浆岩中稀土元素都是以硅酸盐结合态占绝对优势。而煤中碳酸盐态和有机态的稀土含量较岩浆岩高可能是由于两者矿物成分不同造成的,因为煤中碳酸盐矿物含量比岩浆岩中碳酸盐含量高,煤中有机质也是稀土元素重要载体之一,有机质结合稀土元素离子的机理可能是吸附在凝聚的腐殖酸和富里酸上,以及形成金属有机化合物,而岩浆岩由于高温导致其有机质含量本身就很少,因此其有机态稀土含量很低。

参考文献(References)

- [1] 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 & Technology*, 2002, 31(5): 349-353.
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.
- [2] 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.
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.
- [3] Zhao Zhigen, Tang Xiuyi, Li Baofang. Geochemistry of rare earth elements of coal in Huaibei coalfield[J]. *Geochimica*, 2000, 29(6):578-583.
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):578-583.
- [4] 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.
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.
- [5] Zhao Zhigen, Tang Xiuyi, Yang Qi, et al. Research on relationship between ranks of coal and geochemical features of REE in Hami and Huaibei coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2001, 30(2):165-169.
赵志根,唐修义,杨起,等. 哈密、淮北煤变质程度与稀土元素的关系研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2001, 30(2):165-169.
- [6] da Silva E F, Bobos I, Matos J X, et al. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal) [J]. *Applied geochemistry*, 2009, 24(3): 383-401.
- [7] Ribeiro J, da Silva E F, Li Z, et al. Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coalfield, Portugal) and the potential environmental impacts on soil, sediments and surface waters[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 83(4): 456-466.
- [8] Schatzel S J, Stewart B W. Rare earth element sources and modification in the Lower Kittanning coal bed, Pennsylvania: implications for the origin of coal mineral matter and rare earth element exposure in underground mines[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2003, 54(3/4): 223-251.
- [9] Zheng L G, Liu G J, Qi C C, et al. The use of sequential extraction to determine the distribution and modes of occurrence of mercury in Permian Huaibei Coal, Anhui Province, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 73(2): 139-155.
- [10] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal [M]//Engel M H, Macko S A. *Organic Geochemistry*. New York: Plenum Press, 1993: 593-607.
- [11] Zhao Zhigen, Tang Xiuyi. Rare-earth elements in coal of China[J]. *Coal Geology of China*, 2002, 14: 70-74.
赵志根,唐修义. 中国煤中的稀土元素[J]. *中国煤田地质*, 2002, 14: 70-74.
- [12] 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 Universities*, 2006, 12(1): 41-52.
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.