



移动扫码阅读

蔺敬妍, 孙明晓, 李鸿豆, 等. 豫西晚二叠世煤中稀土元素地球化学特征及指示意义[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 184-192.

LIN Jingyan, SUN Mingxiao, LI Hongdou, *et al.* Geochemical characteristics of rare earth elements in Late Permian coals in Western Henan and indicative meaning[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 184-192.

豫西晚二叠世煤中稀土元素地球化学特征及指示意义

蔺敬妍¹, 孙明晓¹, 李鸿豆¹, 左贵彬¹, 郭文牧¹, Maksim G Blokhin², 王志勇¹, 田泽奇¹, 肖林¹

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 俄罗斯科学院远东分院 远东地质研究所, 俄罗斯 符拉迪沃斯托克 690022)

摘要: 随着稀土金属在医疗、新材料等高科技领域的广泛应用, 其战略地位不断提升。为了探究豫西晚二叠世煤中稀土元素的富集程度、赋存状态以及沉积环境, 以河南西部慧祥矿区二₁煤的 20 个煤分层样品为主要研究对象, 运用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)、X 射线荧光光谱(XRF)的方法对研究区煤分层样品中稀土元素与常量元素进行测试, 探讨了研究区煤中稀土元素的含量特征和富集程度; 利用相关性分析和特征参数对样品中稀土元素的赋存状态以及沉积环境进行探讨。结果表明: 慧祥矿区二₁煤中, 稀土元素的质量浓度为 35.29~133.61 μg/g, 平均浓度为 79.14 μg/g, 略高于世界煤中稀土元素的平均浓度, 但明显低于中国煤中稀土元素的平均浓度, 稀土元素含量偏低, 且以轻稀土富集为主; 慧祥矿区二₁煤中稀土元素与灰分(Ad)以及 SiO₂、Al₂O₃ 等主要氧化物呈现明显的正相关, 表明稀土元素主要赋存于黏土矿物中; 研究区样品中 Ce 元素和 Eu 元素负异常, (Gd/Gd)_N^{*} 的轻微正异常, 说明研究区主要受陆源的影响, 成煤环境为弱酸性的还原环境。

关键词: 稀土元素; 豫西晚二叠世煤; 成煤环境; 地球化学

中图分类号: P618.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2023)05-0184-09

Geochemical characteristics of rare earth elements in Late Permian coals in Western Henan and indicative meaning

LIN Jingyan¹, SUN Mingxiao¹, LI Hongdou¹, ZUO Guibin¹, GUO Wenmu¹, Maksim G Blokhin², WANG Zhiyong¹, TIAN Zeqi¹, XIAO Lin¹

(1. Department of Geoscience and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Far East Geological Institute, Russian Academy of Sciences Far Eastern Branch, Vladivostok 690022, Russia)

Abstract: With the wide application of rare earth metals in high-tech fields such as medical treatment and new materials, its strategic position has been increasing. As a major country in rare earth, China supplies rare earth products of different varieties and grades to all countries in the world, making great contributions to the development of emerging industries in the world. In order to explore the enrichment degree, occurrence state and sedimentary environment of rare earth elements in late Permian coal in western Henan, 20 stratified coal samples from No.2₁ coal in Huixiang mining area in western Henan were taken as the main research object. The rare earth elements and major elements in stratified coal samples were measured by ICP-MS and XRF, and the content characteristics and enrichment degree of rare earth elements in coal samples were discussed. The occurrence state and sedimentary environment of rare earth elements in samples were discussed by correlation analysis and characteristic parameters. The results show that the mass concentration of REY is 35.29-133.61 μg/g, and the average concentration is 79.14 μg/g, which is slightly higher than the average concentration of REY in the world coal, but obviously lower than the average concentration of REY in China coal. The REY content is low, and LREY is mainly enriched. There is a significant positive correlation between REY and ash content (Ad), SiO₂, Al₂O₃ and other major oxides in the No.2₁ coal of Huixiang mining area, indicating that REY mainly occurs in clay minerals. The negative anomalies of Ce and Eu elements and slight positive anomalies of

收稿日期: 2022-07-09 责任编辑: 王凡 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1076

基金项目: 河北省杰出青年基金资助项目(D2021402017); 河北省自然科学基金资助项目(D2021402036); 河北省高等学校科学技术研究资助项目(ZD2020184)。

作者简介: 蔺敬妍(1997—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生。E-mail: 115503737236@163.com

通讯作者: 肖林(1982—), 女, 河北邯郸人, 副教授, 硕士生导师。E-mail: xiaolin@hebeu.edu.cn

(Gd/Gd)_N* in the samples in the study area indicate that the study area is mainly affected by terrigenous sources and the coal forming environment is a weakly acidic reducing environment.

Key words: rare earth elements; Late Permian coals in Western Henan; coal forming environment; geochemical characteristics

0 引 言

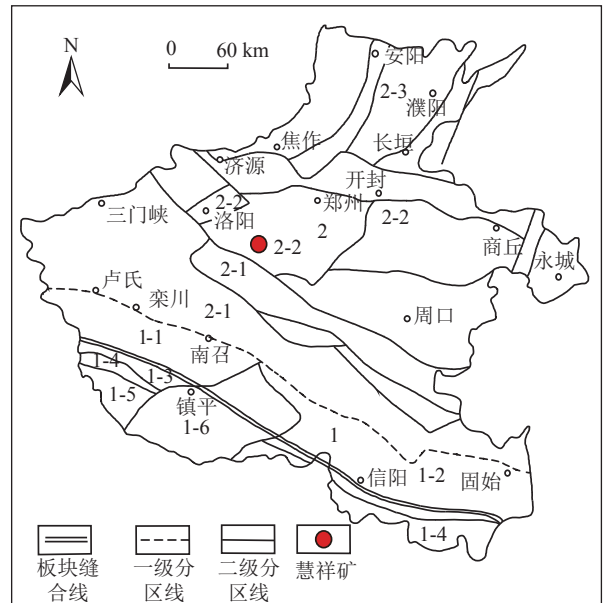
稀土元素作为“三稀资源”之首深受煤炭资源界的关注。对煤中稀土元素的研究具有多重意义：一方面稀土元素具有特殊的地球化学性质，性质稳定，均一化程度高，不易受变质作用的干扰；在煤系中容易被保存，可以作为研究煤地质成因的示踪剂；稀土元素的分配模式可以很好提供物质来源的信息^[1-2]；另一方面煤中稀土元素的含量达到工业品位，可以开发利用，在保证国家战略需求的同时带来一定的经济效益^[3]。稀土元素作为战略资源应用于国防军事和高科技等领域，现代社会对其需求逐渐增大^[4]。因此，煤中稀土元素的研究对提高我国稀土元素产量和利用率等方面具有重要意义和实际应用前景^[5-6]。

近年来，国内学者对煤中稀土元素的研究越发重视，很多学者分别从含量特征、配分模式、赋存状态、沉积环境以及物质来源等方面进行了研究。刘冬娜等^[7]通过研究大同煤田 8 号煤中稀土元素与硅铝酸盐矿物的相关性，说明稀土元素的赋存与矿物的种类有着密切的联系；肖林等^[8]发现青海石灰沟矿区稀土元素较富集，其主要受陆源玄武岩的控制，赋存于壳质组和惰质组中；霍婷等^[9]在研究青海木里煤田聚乎更矿区时发现煤中稀土元素含量低于顶底板泥岩中稀土元素的含量，且主要赋存于伊利石中；王珍珠等^[10]对山西西铭煤中稀土元素研究发现其主要赋存于黏土矿物中，沉积源岩为酸性或中-酸性源岩。

研究区位于河南省西部，煤炭资源丰富，大量学者对豫西地区煤中稀土元素进行过深入研究。赵明坤等^[11]对河南省二₁煤层稀土元素的分布进行研究，发现稀土元素含量受沉积环境的控制，具有东高西低、南北波动的特点，且在潮控三角洲地区稀土元素的含量达到了最大值。李春辉等^[12]认为裴沟矿煤中稀土元素主要赋存于高岭石中，其含量并未受到构造活动的影响，部分煤分层中稀土元素达到开发利用的条件。前人在豫西地区煤中元素的研究中取得一定成果，此次选取慧祥矿区二₁煤为研究对象，从稀土元素的含量特征、分布模式及赋存状态等方面出发，结合地球化学指标，全面探讨豫西晚二叠世煤中稀土元素的地球化学特征及其指示意义。

1 地质背景

研究区位于昆仑-秦岭构造带东段，新华夏第二沉降带和第三沉降带的中轴线相互交错所在部分，夹持于颍阳-芦店向斜南翼的东段，地质构造结构形态主要为单斜构造(图 1)。慧祥矿区坐落于河南省登封市东南大冶镇，矿区东西长约 4.6 km，南北宽约 2.8 km，面积约 7.514 km²。



1—秦岭大别构造带；2—华北板块内；2-1—崤熊构造区；2-2—嵩箕构造区；2-3—太行构造区

图 1 研究区构造分区(据谢洪波等,有改动)^[13]

Fig.1 Structural zoning map of the study area^[13]

二₁煤层属于全区可采煤层，主要赋存于山西组下部。煤层厚度为 0~20.28 m，平均厚度为 4.94 m，结构简单，一般不含有夹矸，偶见 1~2 层夹矸。

2 样品采集与测试方法

2.1 样品采集

采样过程严格按照国家采样标准(GB/T482—2008)，自底板向上，刻槽取样，每 15 cm 采取一个样品。由于井下条件复杂，无法获得二₁煤的顶板。采取样品数量共计 20 个，其中包括 19 个煤样品和 1 个底板样品。为了减少样品污染和氧化，采集后及时放入密封袋中封口，存放于样品室。

2.2 测试方法

2.2.1 常量元素测试方法

将高温灰样品(测试灰分产率剩余的残渣)制成

待测样品,运用X射线荧光光谱仪(XRF)对样品中的常量元素进行测定^[14]。

2.2.2 微量元素测试方法

试验使用的仪器为德国赛默飞世尔公司生产的ICAP RQ Quadrupole ICP-MS Spectrometer型电感耦合等离子体质谱仪,具体测试过程如下:

将需测试的样品粉碎成粒径200目(0.075 mm),对样品进行干燥处理后,称取50 mg煤粉样,放入型号相同的消解罐中。样品中加入4.5 mL硝酸(优级纯),1.5 mL盐酸(优级纯)和1 mL氢氟酸(优级纯)。为了测试仪器的稳定性以及避免基底的干扰,每一批次测试样品需要同步测试2个标样和2个空白样。

将消解罐放入仪器中进行微波消解,具体步骤如下:设置程序15 min升到150 °C,10 min保持150 °C,10 min升到230 °C,40 min保持230 °C。程序结束后将消解罐取出,加入6 mL饱和硼酸溶液进行络合,放在赶酸板上进行赶酸(180 °C),待其成黄豆粒大小取出。将样品转移至50 mL的PFA容量瓶中,少量多次加入超纯水(电阻率达到18.2 MΩ·cm),直至消解罐壁充分洗净,定容至50 mL,制成待测样进行电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定。

3 结果与讨论

3.1 煤中稀土元素的含量和富集特征

稀土元素(REE)指的是原子序数从57~71的15个镧系元素,由于钇的化学性质与地球化学性质与镧系元素极其相似,在自然界中共生,通常把镧系元素与钇元素统称为稀土元素(REY)。稀土元素分类方法有二分法和三分法^[14],采用三分法对慧祥矿区二₁煤稀土元素的地球化学特征进行研究,即轻稀土(LREY: La、Ce、Pr、Nd、Sm),中稀土(MREY: Eu、Gd、Tb、Dy、Y),重稀土(HREY: Ho、Er、Tm、Yb、Lu),慧祥矿区稀土元素含量纵向分布如图2所示。

由表1可知,慧祥矿区煤分层样品中稀土元素的含量为18.73~133.61 μg/g,平均含量为79.14 μg/g,高于世界煤中稀土元素的平均含量68.61 μg/g^[15],明显低于中国煤中稀土元素的平均含量136 μg/g^[16]。慧祥矿区底板中稀土元素含量为269.67 μg/g,略高于世界黏土值226.42 μg/g^[17],总体上慧祥矿区稀土元素含量偏低,相对不富集。

3.2 稀土元素的地球化学参数

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

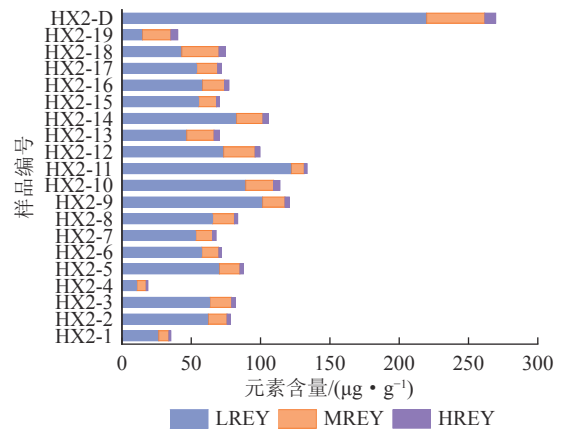


图2 慧祥矿区稀土元素含量纵向分布
Fig.2 Vertical distribution of REY content in Huixiang Mining area

集和来源^[18-19]。研究采用上地壳值对样品进行标准化处理,利用代世峰等^[20]提出的稀土元素异常计算公式,对煤分层、底板样品中Ce、Eu和Gd异常通过下列公式计算研究:

$$Ce_N/Ce_N^* = Ce_N / (0.5La_N + 0.5Pr_N) \quad (1)$$

$$Eu_N/Eu_N^* = Eu_N / [(Sm_N \times 0.67) + (Tb_N \times 0.33)] \quad (2)$$

$$Gd_N/Gd_N^* = Gd_N / [(Sm_N \times 0.33) + (Tb_N \times 0.67)] \quad (3)$$

慧祥矿区二₁煤中LREY含量为14.86~219.85 μg/g,平均含量为68.56 μg/g;MREY含量为6.63~41.93 μg/g,平均含量为16.91 μg/g;HREY含量为1.23~7.88 μg/g,平均含量为3.2 μg/g(表2)。

根据 La_N/Lu_N 将REY分为3种富集类型^[21], $La_N/Lu_N > 1$ 时,为轻稀土富集型(L型); $La_N/Sm_N < 1$ 且 $Gd_N/Lu_N > 1$ 时,为中稀土富集型(M型); $La_N/Lu_N < 1$,为重稀土富集型(H型)。根据稀土元素数据计算出慧祥矿区二₁煤中煤层和底板的 La_N/Lu_N 、 La_N/Sm_N 和 Gd_N/Lu_N 的参数比值,由表2可知慧祥矿区二₁煤中,HX2-2、HX2-3、HX2-5、HX2-6、HX2-7、HX2-8、HX2-9、HX2-11、HX2-12、HX2-14、HX2-15、HX2-D为轻稀土L配分型,HX2-1、HX2-4、HX2-11、HX2-12、HX2-14、HX2-15、HX2-18、HX2-19为重稀土H配分型。刘大锰等^[22]认为,陆相沉积物表现为轻稀土富集,海相沉积物表现为重稀土富集。研究慧祥矿区二₁煤轻稀土富集,表明其物源输入主要为陆相沉积物。

慧祥矿区二₁煤中 Ce_N/Ce_N^* 介于0.78~1.00,均值为0.90, Eu_N/Eu_N^* 介于0.75~0.97,均值为0.85, Gd_N/Gd_N^* 介于0.99~1.34,均值为1.09,呈现出Ce和Eu的负异常,Gd元素的微弱正异常。与煤分层样品相似,慧祥矿区中底板呈现出Ce和Eu的负异常,Gd元素的微弱正异常,说明煤样品与底板有相

表1 慧祥矿区二₁煤中稀土元素的含量
Table 1 Contents of rare earth elements in No.2₁ coal of Huixiang Mining Area

样品编号	种类	含量 (μg·g ⁻¹)															
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REY
HX2-1	煤	5.83	12.95	1.55	5.37	0.93	0.17	0.86	0.15	0.96	5.09	0.19	0.55	0.09	0.53	0.08	35.29
HX2-2	煤	18.79	27.95	3.10	10.46	1.93	0.36	1.83	0.30	1.84	9.30	0.34	0.90	0.14	0.84	0.12	78.22
HX2-3	煤	17.13	29.74	3.33	11.08	2.21	0.41	2.11	0.36	2.22	10.51	0.39	1.06	0.16	1.00	0.15	81.87
HX2-4	煤	2.27	4.77	0.65	2.51	0.66	0.14	0.65	0.15	0.96	4.73	0.17	0.47	0.07	0.45	0.07	18.73
HX2-5	煤	22.21	31.83	3.41	10.89	1.89	0.36	1.97	0.32	1.96	10.32	0.36	0.96	0.14	0.86	0.13	87.60
HX2-6	煤	17.96	27.04	2.64	8.46	1.54	0.31	1.67	0.27	1.63	8.39	0.29	0.76	0.11	0.69	0.10	71.86
HX2-7	煤	15.40	26.60	2.47	7.63	1.25	0.24	1.29	0.24	1.61	8.68	0.32	0.91	0.16	1.04	0.16	68.00
HX2-8	煤	19.64	30.80	3.09	9.93	1.99	0.39	2.07	0.35	2.04	10.81	0.38	0.93	0.14	0.81	0.13	83.51
HX2-9	煤	34.86	44.89	4.60	14.77	2.37	0.39	2.14	0.35	2.25	11.01	0.41	1.21	0.18	1.18	0.18	120.78
HX2-10	煤	23.14	43.64	4.91	15.19	2.42	0.41	2.25	0.41	2.79	14.42	0.54	1.66	0.26	1.68	0.26	113.97
HX2-11	煤	37.55	59.97	6.13	16.75	1.69	0.24	1.84	0.22	1.17	6.04	0.23	0.74	0.12	0.79	0.13	133.61
HX2-12	煤	21.86	33.86	3.66	11.63	2.38	0.52	2.71	0.51	3.13	15.82	0.55	1.38	0.20	1.21	0.17	99.61
HX2-13	煤	12.81	22.05	2.37	7.87	1.68	0.34	1.77	0.39	2.81	14.37	0.55	1.53	0.24	1.54	0.23	70.57
HX2-14	煤	26.57	37.87	3.83	12.13	2.30	0.42	2.24	0.40	2.66	13.26	0.49	1.40	0.22	1.41	0.22	105.42
HX2-15	煤	13.53	25.48	3.14	11.28	1.98	0.27	1.60	0.25	1.53	9.21	0.29	0.88	0.13	0.90	0.14	70.60
HX2-16	煤	14.54	26.95	3.30	11.40	1.93	0.27	1.79	0.30	1.96	11.67	0.39	1.15	0.19	1.20	0.19	77.22
HX2-17	煤	13.11	24.79	3.08	11.02	1.99	0.30	1.83	0.31	1.94	10.63	0.36	1.07	0.17	1.08	0.17	71.86
HX2-18	煤	8.86	20.21	2.39	9.48	2.32	0.43	2.21	0.42	2.81	20.90	0.61	1.75	0.29	1.80	0.30	74.75
HX2-19	煤	2.81	6.64	0.85	3.46	1.10	0.21	1.27	0.30	2.43	16.19	0.55	1.77	0.31	2.03	0.34	40.27
HX2-D	底板	55.70	98.65	13.87	45.95	5.67	0.82	5.02	0.76	4.67	30.67	0.94	2.93	0.48	3.04	0.50	269.67
平均(煤)		17.31	28.32	3.08	10.07	1.82	0.33	1.80	0.32	2.04	11.12	0.39	1.11	0.18	1.11	0.17	79.14
中国均值		22.50	46.70	6.42	22.30	4.07	0.84	4.65	0.62	3.74	18.20	0.96	1.79	0.64	2.08	0.38	135.89
世界均值 ^[18]		11.00	23.00	3.40	12.00	2.20	0.43	2.70	0.31	2.10	8.40	0.57	1.00	0.30	1.00	0.20	68.61
美国均值 ^[17]		12.00	21.00	2.40	9.50	1.70	0.40	1.80	0.30	1.90	8.40	0.35	1.10	0.15	0.95	0.14	62.09
华北均值 ^[16]		26.07	48.40	—	21.78	3.85	0.74	—	0.54	—	—	—	—	—	1.49	0.26	103.13
上地壳 ^[15]		30.00	64.00	7.10	26.00	4.50	0.88	3.80	0.64	3.50	0.32	22.00	0.80	2.30	0.33	2.20	168.37
CC		1.57	1.23	0.91	0.84	0.83	0.76	0.66	1.02	0.97	1.32	0.68	1.11	0.59	1.11	0.86	

注：①上地壳(UCC)^[23]；②华北均值^[15]；③美国均值^[24]；④世界均值^[16]；CC=AVERAGE(C)/AVERAGE(W)。

同的物源。

3.3 稀土元素的分布模式

采用上地壳值对样品中稀土元素进行标准化处理^[25]，绘制出稀土元素分布模式图3。从图3中可以看出，慧祥矿区煤层稀土元素配分模式呈现4种形式，具体如下：

煤分层样品 HX2-2、HX2-3、HX2-5、HX2-6、HX2-12 与 HX2-13 轻稀土元素从 La 到 Sm，呈现出下降的趋势，中稀土元素 Eu 到 Y 与重稀土元素 Ho-Lu 均呈现出不同程度的上升趋势，表明样品轻、中、重稀土元素有不同程度的分馏，样品在 Ce 处表现为轻微的负异常，Eu 处未见明显异常，Gd 处表现为轻微正异常(图 3a)。

煤分层样品 HX2-7、HX2-8、HX2-9、HX2-10、

HX2-11、HX2-15 与 HX2-16 与 HX2-17，轻稀土呈下降趋势，中稀土与重稀土均缓慢上升，Ce 轻微负异常，Eu 元素表现为明显负异常，Dy 与 Tm 表现为正异常，Yb 表现为负异常(图 3b)。

煤分层样品 HX2-1 与 HX2-4 稀土元素分布平缓，说明轻、中、重稀土分异不明显，且未见明显的异常(图 3c)。

煤分层样品 HX2-18 与 HX2-19，整体表现为上升趋势，未见明显的 Ce 与 Eu 的异常，出现 Yb 的负异常(图 3d)。

3.4 稀土元素的赋存状态

稀土元素在煤中的赋存方式一般分为3种：①以无机矿物的形式单独存在；②以类质同象机械混入的形式参与到其他无机矿物的结构中；③以有

表2 慧祥矿区二₁煤中稀土元素特征参数

Table 2 Characteristic parameters of rare earth elements in No.2₁ coal of Huixiang Mining Area

样品	REY	LREY	MREY	HREY	δCe	δEu	δGd	δY	La_N/Lu_N	La_N/Sm_N	Gd_N/Lu_N
HX2-1	35.29	26.62	7.23	1.44	0.98	0.90	1.06	0.99	0.73	0.94	0.86
HX2-2	78.22	62.24	13.63	2.34	0.82	0.92	1.08	1.00	1.60	1.46	1.23
HX2-3	81.87	63.50	15.61	2.76	0.89	0.92	1.08	0.98	1.19	1.16	1.16
HX2-4	18.73	10.86	6.63	1.23	0.90	0.94	0.99	1.02	0.36	0.52	0.82
HX2-5	87.60	70.23	14.93	2.45	0.82	0.91	1.16	1.05	1.89	1.77	1.32
HX2-6	71.86	57.64	12.26	1.96	0.87	0.94	1.19	1.06	1.87	1.75	1.37
HX2-7	68.00	53.35	12.06	2.59	0.96	0.86	1.09	0.99	1.01	1.84	0.67
HX2-8	83.51	65.46	15.66	2.39	0.88	0.92	1.14	1.04	1.67	1.48	1.39
HX2-9	120.78	101.49	16.13	3.16	0.78	0.82	1.05	0.97	2.07	2.21	1.00
HX2-10	113.97	89.29	20.28	4.40	0.93	0.83	1.04	0.98	0.95	1.43	0.73
HX2-11	133.61	122.09	9.51	2.01	0.89	0.76	1.34	0.95	3.14	3.32	1.22
HX2-12	99.61	73.40	22.70	3.51	0.85	0.97	1.16	1.05	1.35	1.38	1.32
HX2-13	70.57	46.79	19.69	4.10	0.91	0.87	1.04	0.96	0.58	1.15	0.63
HX2-14	105.42	82.70	18.98	3.74	0.83	0.87	1.07	0.99	1.30	1.74	0.87
HX2-15	70.60	55.40	12.85	2.34	0.89	0.72	0.99	1.15	1.04	1.03	0.97
HX2-16	77.22	58.11	16.00	3.12	0.89	0.68	1.06	1.08	0.82	1.13	0.80
HX2-17	71.86	53.99	15.01	2.86	0.89	0.74	1.06	1.07	0.81	0.99	0.89
HX2-18	74.75	43.25	26.75	4.75	1.00	0.86	1.04	1.25	0.32	0.57	0.62
HX2-19	40.27	14.86	20.41	5.00	0.97	0.75	1.04	1.07	0.09	0.38	0.31
HX2-D	269.67	219.85	41.93	7.88	0.81	0.75	1.07	1.19	1.20	1.47	0.85

注: REY稀土元素总含量=各稀土元素含量之和; Eu_N 、 Sm_N 、 Gd_N 、 Ce_N 、 La_N 和 Pr_N 分别为Eu、Sm、Gd、Ce、La和Pr元素含量; δEu 、 δCe 等为对应元素元素的异常程度; $\delta Eu=Eu_N/Eu_N^*$, $\delta Ce=Ce_N/Ce_N^*$, $\delta Gd=Gd_N/Gd_N^*$ 。

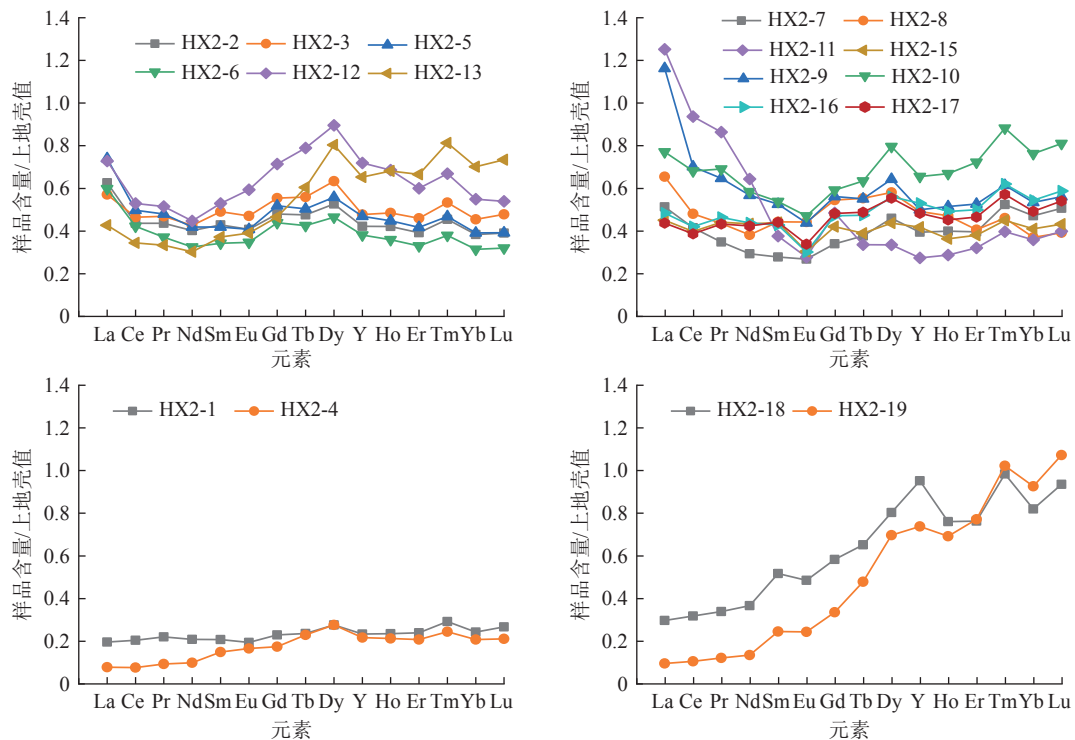


图3 慧祥矿区二₁煤稀土元素分布模式

Fig.3 Distribution pattern of rare earth elements in No. 2₁ coal of Huixiang Mining Area

机络合物的形式参与结构^[4]。

研究区煤分层样品中 REY 与 Al₂O₃、SiO₂、K₂O、Na₂O 和 TiO₂ 相关系数分别为 0.90、0.88、0.85、0.84 和 0.73, 表现出较强的相关性(表 3)。煤中 Al 主要以黏土矿物或氢氧化物形式赋存, Si 主要以石英、黏土矿物形式赋存, K 元素和 Na 元素在煤中主要赋存于伊利石+伊蒙混层矿物以及长石中。慧祥矿区二₁煤中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 呈高度正相关, 相关系数 $r=0.99$, Al₂O₃、SiO₂ 与灰分(Ad)的相关性较高; K₂O 和 Na₂O 亦呈高度正相关, 相关系数 $r=0.99$, K₂O 与 A_d、SiO₂ 以及 Al₂O₃ 也有很高的相关性, 表明研究区稀土元素主要赋存于黏土矿物中。Ti 在煤中与黏土矿物或金红石等矿物共生^[26]。研究区煤分层样品中 TiO₂ 和 Al₂O₃ 表现为强相关, 相关系数为 $r=0.72$, 表明样品存在黏土关联。煤分层样品中 REY 与 TiO₂ 的相关系数 $r=0.73$, 表明部分稀土元素可能赋存于含钛的黏土矿物中(图 4)。

综上所述, 稀土元素与 Al₂O₃、SiO₂、K₂O、Na₂O 和 TiO₂ 表现出较强的相关性, 表明稀土元素与和黏土矿物相关性较好, 推测研究区稀土元素主要赋存于硅铝酸盐、以及含钛的黏土矿物中。

3.5 稀土元素的指示意义

Ce 元素是海相环境的一个重要指标, 海水中通常表现为 Ce 元素的亏损, 因此可以通过 Ce 元素的异常来判断稀土元素的来源是否受海洋环境的影响^[20]。慧祥矿区二₁煤分层样品中 $\delta Ce=0.78 \sim 1.02$, 均值为 0.90, 表现为微弱负异常, 结果表明研究区基本上未受海洋环境的影响, 与肖荣阁等^[27]判断该地层为陆相沉积, 胡斌等^[28]判断为该地区为河控三角洲前缘的结论一致。

Eu 元素是由源岩继承下来的, 陆源岩具有 Eu 元素负异常的特点, 由陆源岩控制的煤样均具有 Eu 元素负异常的特点^[29-30]。慧祥矿区二₁煤样品中 $\delta Eu=0.72 \sim 0.97$, 均值为 0.85, 均值小于 1, 表现为负异常, 推测二₁煤中稀土元素为陆相沉积, 主要来自于陆源碎屑。

代世峰等^[22]研究指出煤中的 Eu 异常并非源于沉积物源区的风化过程或金属从沉积物源区向泥炭沼泽的运输过程, 而是源于沉积物源区内的岩石。某些元素和元素的比值比较稳定且不易发生改变, 可以作为判断沉积物源的指标。绝大多数沉积岩中 Al₂O₃/TiO₂ 值与源岩相近, 因此可以作为判别煤盆地沉积源岩的重要指标^[10]。源岩为镁铁质、中性和长英质对应的 Al₂O₃/TiO₂ 比值分别为 3~8、8~21 和 21~70^[31]。慧祥矿区二₁煤分层样品中 Al₂O₃/TiO₂ 的范围为 8.01~46.31, 均值为 19.22, 由图 5 可知样品 HX2-6、HX2-8、HX2-16、HX2-17、HX2-19 和 HX2-D 落在长英质区域, 其余均落在中性岩区域, 研究结果表明稀土元素的来源主要为中酸性岩。

Eu 元素的异常与氧化-还原的成煤环境有着密切的关系, 氧化性越强, Eu 的负异常越明显^[32-33]。 $\delta Ce/\delta Eu$ 可以用来判断沉积时的氧化还原环境, 当比值大于 1 时, 以还原环境为主; 当比值小于 1 时, 以氧化环境为主。此次研究慧祥矿区煤分层样品中 $\delta Eu=0.72 \sim 0.97$, 均值为 0.85, $\delta Ce=0.78 \sim 1.02$, 均值为 0.90, $\delta Ce/\delta Eu=0.88 \sim 1.30$, 均值为 1.06, 反映了慧祥矿区沉积环境为还原环境。

研究表明, 碳酸盐在碱性介质中沉淀, 在酸性条件下溶解, 煤中 Ca 含量在一定程度上可指示成煤沼泽介质的酸碱度^[34]。吴艳艳等^[35]得出凯里煤中 REY 与 CaO 之间呈显著正相关, 认为其稀土元素的

表 3 稀土元素与常量元素相关系数

Table 3 Correlation coefficients of rare earth elements and major elements

矿物	相关系数									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	REY
SiO ₂	1.000									
Al ₂ O ₃	0.992	1.000								
Fe ₂ O ₃	0.355	0.321	1.000							
TiO ₂	0.659	0.724	0.007	1.000						
MgO	0.590	0.562	0.926	0.237	1.000					
CaO	-0.296	-0.328	0.703	-0.455	0.550	1.000				
K ₂ O	0.991	0.968	0.401	0.585	0.628	-0.237	1.000			
Na ₂ O	0.988	0.963	0.399	0.568	0.619	-0.237	0.999	1.000		
P ₂ O ₅	-0.073	-0.060	0.299	-0.057	0.385	0.492	-0.065	-0.087	1.000	
REY	0.882	0.897	0.116	0.728	0.403	-0.431	0.853	0.842	0.116	1.000

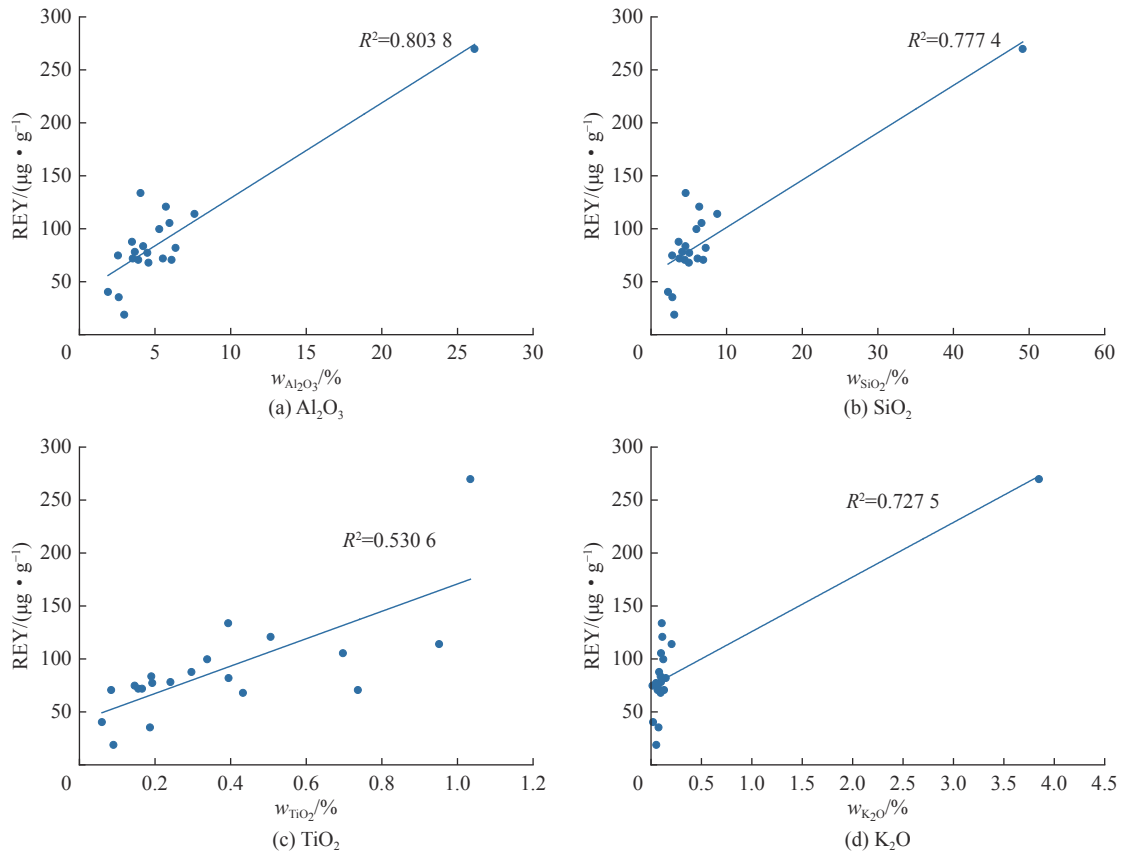
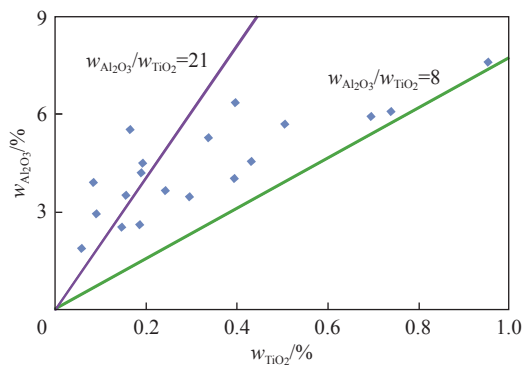


图4 稀土元素与主要常量元素的相关性

Fig.4 Correlation between rare earth elements and main major elements

图5 慧祥矿区二₁煤中Al₂O₃与TiO₂二元图Fig.5 Binary diagram of Al₂O₃ and TiO₂ in No. 2₁ coal in Huixiang Mining Area

相对富集与含煤盆地偏碱性沼泽水质条件有关。研究区煤分层样品中REY与CaO呈显著负相关,相关系数 $r=-0.43$,与 w_{SiO_2} 、 Al_2O_3 均成高度正相关,相关系数为0.88和0.90,从而推断慧祥矿区二₁煤成煤环境为弱酸性环境。此外,(Gd/Gd) N^* 正异常或弱正异常是酸性水环境的典型特征^[10]。研究区煤中(Gd/Gd) N^* 为0.99~1.34,均值为1.09,表现为轻微的正异常,亦可以从侧面说明慧祥矿区成煤沼泽受酸性水的影响。

综上所述,研究区以陆相沉积为主,基本未受海洋环境的影响,源岩为中性、长英质,成煤环境为弱酸性的还原环境。

4 结 论

1) 慧祥矿区二₁煤中稀土元素REY含量范围为35.29~133.61 μg/g,均值为79.14 μg/g,以轻稀土富集为主。

2) 研究区煤层中稀土元素的分布呈现出多种不同的形式,大部分样品在Ce和Eu处表现为负异常,个别样品未见异常或微弱的正异常,配分曲线表现为多种模式,可能是由于陆源碎屑供给的不稳定造成的。

3) 研究区煤中稀土元素与灰分产率表现为较强的正相关,表明稀土元素主要赋存于矿物质中;稀土元素与Al、Si、Na和K显著正相关,表明REY与铝硅酸盐关系密切,推测主要赋存于黏土矿物中。

4) 研究区以陆相沉积为主,受海洋环境影响较小,物源为中英、长英质岩,成煤环境以弱酸性的还原环境为主。

参考文献(References):

[1] 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(5): 12-16.
- 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(5): 12-16.
- [2] 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(3): 273-278.
- DAI Shifeng, REN Deyi, LI Shengsheng. Modes of occurrence of rare earth elements in some Late Paleozoic coals of North China[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2003(3): 273-278.
- [3] 秦身钧, 徐 飞, 崔 莉, 等. 煤型战略关键微量元素的地球化学特征及资源化利用[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(3): 1-38.
- QIN Shenjun, XU Fei, CUI Li, et al. Geochemistry characteristics and resource utilization of strategically critical trace elements from coal-related resources[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(3): 1-38.
- [4] 曹 泊, 朱士飞, 秦云虎, 等. 煤中稀土元素研究现状及展望[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(4): 181-194.
- CAO Bo, ZHU Shifei, QIN Yunhu, et al. Research status and prospect of rare earth elements in coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(4): 181-194.
- [5] 黄文辉, 久 博, 李 媛. 煤中稀土元素分布特征及其开发利用前景[J]. 煤炭学报, 2019, 44(1): 287-294.
- HUANG Wenhui, JIU Bo, LI Yuan. Distribution characteristics of rare earth elements in coal and its prospects on development and exploitation[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(1): 287-294.
- [6] 宁树正, 黄少青, 朱士飞, 等. 中国煤中金属元素成矿区带[J]. 科学通报, 2019, 64(24): 2501-2513.
- NING Shuzheng, HUANG Shaoqing, ZHU Shifei, et al. Mineralization zoning of coal-metal deposits in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(24): 2501-2513.
- [7] 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.
- LIU Dongna, ZHOU Anchao, CHANG Zeguang. Geochemistry characteristics of major and rare earth elements in No. 8 raw and weathered coal from Taiyuan Formation of Datong Coalfield[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2): 422-430.
- [8] 肖 林, 张佳为, 周建飞, 等. 青海石灰沟矿区克鲁克组煤中稀土元素地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2018, 43(S2): 505-512.
- XIAO Lin, ZHANG Jiawei, ZHOU Jianfei, et al. Geochemistry characteristics of rare earth elements in the Keluke Formation coal from Shihuigou Area, Qinghai[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(S2): 505-512.
- [9] 霍 婷, 刘世明, 祁文强, 等. 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[J]. 地质通报, 2020, 39(7): 995-1005.
- HUO Ting, LIU Shiming, QI Wenqiang, et al. Geochemistry characteristics and indicative significance of rare earth elements in coal from Juhugeng coal district, the Muli Coalfield in Qinghai Province[J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(7) : 995-1005.
- [10] 王珍珍, 李进孝, 张 珂, 等. 山西西铭煤矿煤中稀土元素地球化学特征及指示意义[J]. 现代地质, 2021, 35(4): 1009-1017.
- WANG Zhenzhen, LI Jinxiao, ZHANG Ke, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements and the indicative significance in the Ximing Coal Mine, Shanxi Province [J]. Geoscience: 2021, 35(4): 1009-1017.
- [11] 赵明坤, 王海泉, 许 军, 等. 河南省二_1煤层稀土元素赋存特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(2): 176-180.
- ZHAO Mingkun, WANG Haiquan, XU Jun, et al. Study on occurrence features of rare earth elements from Seam B_1 in Henan Province[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(2) : 176-180.
- [12] 李春辉, 宋党育, 宋播艺, 等. 豫西裴沟矿二叠系构造煤中稀土元素分布与赋存特征[J]. 地球化学, 2017, 46(4): 345-357.
- LI Chunhui, SONG Dangyu, SONG Boyi, et al. Distribution and occurrence of REE in the Permian tectonically deformed coals from the Peigou Mine, western Henan Province[J]. Geochimica, 20-17, 46(4): 345-357.
- [13] 谢洪波, 徐亚富, 康继武. 豫西煤田二_1煤层中构造煤成因的反射率研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2008, 27(2): 163-167.
- XIE Hongbo, XU Yafu, KANG Jiwu. Reflectance on the origin of deformed coal in II 1 coal bed in the coalfield of west Henan Province[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 27(2): 163-167.
- [14] 郭文牧. 吉林珲春古近纪煤中矿物及微量元素富集分异机理[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.
- GUO Wenmu. Enrichment and differentiation mechanism of minerals and trace elements in Paleogene coal from Hunchun, Jilin Province[D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2019.
- [15] 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.
- WANG Yunquan, REN Deyi, LEI Jiajin, et al. Distribution of minor elements in Chinese coals[J]. Chinese Journal of Geology, 1997, 32(1): 65-73.
- [16] 赵志根, 唐修义. 中国煤中的稀土元素[J]. 中国煤田地质, 2002, 14(S1): 71-75.
- ZHAO Zhigen, TANG Xiuyi. Rare earth elements in Chinese coal[J]. Coal Gology of China, 2002, 14(S1): 71-75.
- [17] Grigoriev N A. Chemical element distribution in the upper continental crust[J]. UB RAS: Ekaterinburg, Russia, 2009, 382: 383.
- [18] 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]. 地学前缘, 2016, 23(3): 90-96.
- CUI Xiaonan, HUANG Wenhui, AO Weihua, et al. Study on the geochemistry of rare earth elements in the Permian coal from Xiayukou, Weibei Coalfield[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(3): 90-96.
- [19] 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.
- QIN Guohong, DENG Lijun, LIU Kang, et al. Characteristic of rare earth elements in coal in western margin of Ordos Basin[J]. Coal Gology & Exploration, 2016, 44(6): 8-14.
- [20] 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: 82–95.
- [21] 王珍珍, 李进孝, 张珂, 等. 山西沁水煤田首阳山矿15号煤的稀土元素分布规律、赋存状态及其对成煤环境的指示[J]. *中国地质*, 2021, 48(3): 777–784.
- WANG Zhenzhen, LI Jinxiao, ZHANG Ke, *et al.* Distribution and occurrence of rare earth elements in No. 15 coal in Shouyangshan Mine, Qinshui Coalfield, Shanxi Province and its indication to the coal-forming environment[J]. *Geology in China*, 2021, 48(3): 777–784.
- [22] 刘大锰, 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.
- LIU Dameng, YANG Qi, TANG Dazhen, *et al.* Distribution and occurrence of sulfur and trace elements in late paleozoic coal in North China[J]. *Coal Science and Technology*, 2000, 28(9): 39–42.
- [23] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: its composition and evolution[M]. London: Blackwell, 1985: 1–312.
- [24] VALKOVIC V. Trace elements in coal: I and II[M]. Florida: CRC Press, 1983.
- [25] 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.
- LIU Bei, HUANG Wenhui, AO Weihua, *et al.* Geochemistry characteristics of rare earth elements in the late Paleozoic coal from Qinshui Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2916–2926.
- [26] 付志恒. 宁武煤田刘家梁煤矿煤中稀土元素富集特征及主控地质因素[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2021.
- FU Zhiheng. Enrichment characteristics and main controlling geological factors of rare earth elements in coal of Liujialiang Coal Mine, Ningwu Coalfield[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2021.
- [27] 肖荣阁, 刘敬党, 费红彩, 等. 沉积相稀土地球化学标志[J]. *地球科学前沿*, 2015, 5(3): 193–234.
- XIAO Rongge, LIU Jingdang, FEI Hongcai, *et al.* Rare earth geochemical indicators of sedimentary facies[J]. *Frontiers of Earth Science*, 2015, 5(3): 193–234.
- [28] 胡斌, 尚永国, 牛永斌, 等. 河南省晚古生代煤系层序地层格架与沉积演化[J]. *煤田地质与勘探*, 2012, 40(2): 1–5, 8.
- HU Bin, SHANG Yongguo, NIU Yongbin, *et al.* Sequence stratigraphic framework and sedimentary evolution of late Paleozoic coal measures in Henan Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2012, 40(2): 1–5, 8.
- [29] 张天福, 孙立新, 张云, 等. 鄂尔多斯盆地北缘侏罗纪延安组、直罗组泥岩微量、稀土元素地球化学特征及其古沉积环境意义[J]. *地质学报*, 2016, 90(12): 3454–3472.
- ZHANG Tianfu, SUN Lixin, ZHANG Yun, *et al.* Geochemical characteristics of the jurassic yan'an and zhiluo formations in the northern margin of ordos basin and their paleoenvironmental implications[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3454–3472.
- [30] 秦身钧, 高康, 王金喜, 等. 黔西南盘县火烧铺和金佳矿区晚二叠世煤中伴生元素的地球化学特征[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(6): 1507–1516.
- QIN Shenjun, GAO Kang, WANG Jinxi, *et al.* Geochemistry of the associated elements in the Late Permian coal from the Hushaopu and Jinjia Mines, Southwestern Guizhou[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(6): 1507–1516.
- [31] LIU J, NECHAEY, V P, DAI S F, *et al.* Evidence for multiple sources for inorganic components in the Tucheng coal deposit, western Guizhou, China and the lack of critical - elements[J]. *Coal Geol*, 2020, 223: 103468.
- [32] 林龙斌. 河东煤田北部主采煤中稀土元素地球化学特征[J]. *中国煤炭地质*, 2018, 30(11): 18–23.
- LIN Longbin. REE geochemical features of main mineable coal seams in northern Hedong Coalfield[J]. *Coal Geology of China*, 2018, 30(11): 18–23.
- [33] 吕文生. 山西河东煤田乡宁矿区2号煤稀土元素地球化学特征[J]. *华北国土资源*, 2018(4): 18–21, 24.
- LYU Wensheng. Geochemical characteristics of rare earth elements in No. 2 coal from Xiangning Mining Area, Hedong Coalfield, Shanxi Province[J]. *Hua Bei Land and Resources*, 2018(4): 18–21, 24.
- [34] 秦勇, 王文峰, 李壮福, 等. 海侵作用影响下的高分辨煤相序列及其古泥炭沼泽发育模式——以山西北部安太堡上石炭统太原组11号煤层为例[J]. *地质学报*, 2008, 82(2): 234–246.
- QIN Yong, WANG Wenfeng, LI Zhuangfu, *et al.* High-resolution coal facies sequence and paleo-peat swamp development model influenced by transgression: A case study of No. 11 Coal seam of Upper Carboniferous Taiyuan Formation in Antay-bao, Northwestern Shanxi[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(2): 234–246.
- [35] 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.
- WU Yanyan, QIN Yong, YI Tongsheng. Enrichment of rare earth elements in high sulfur coal of Liangshan formation from Kaili, Guizhou, China and geological origin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(2): 280–285.