

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

石松林¹, 刘钦甫¹, 孙俊民^{2,3}, 伍泽广^{2,3}, 孙波¹

(1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 大唐国际高铝煤炭研发中心, 内蒙古 呼和浩特 010050; 3. 国家能源局高铝煤炭开发利用重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010050)

摘要:利用电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)详细研究了准格尔煤田石炭系太原组中高铝煤层夹矸的稀土元素地球化学特征。研究表明:样品稀土元素总量(Σ REE)为3.63~345.56 $\mu\text{g/g}$, 平均值为61.83 $\mu\text{g/g}$, 轻、重稀土元素的含量比值(LREE/HREE)为0.56~25.64, 平均值为5.56, 相对富集LREE; Eu 负异常显著; δCe 与 δEu 、(Dy/Sm)N、 Σ REE 三者之间相关性表明:该区高铝煤层夹矸的成岩作用对REE影响不明显; δCe 和 Ce_{anom} 值的变化反映了研究区高铝煤层夹矸形成于陆相环境, 高铝矿物形成于氧化环境; 稀土元素分配模式显示高铝煤层夹矸物源主要为盆地北缘阴山古陆的加里东海西期的花岗岩(斜长花岗岩、二长花岗岩、钾长花岗岩和细晶花岗岩), 以及早期沉积的本溪组铝土矿。

关键词:准格尔煤田; 高铝煤层夹矸; 稀土元素; 地球化学; 物源

中图分类号: P618.7

文献标识码: A

Geochemical characteristics of rare earth element in high - alumina partings in Jungar Coalfield

SHI Song - lin¹, LIU Qin - fu¹, SUN Jun - min^{2,3}, WU Ze - guang^{2,3}, SUN Bo¹

(1. School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Datang International Research and Development Center of High Alumina Coal, Mongolia Hohhot 010050, China; 3. National Energy Key Lab of High Alumina Coal Development and Utilization, Mongolia Hohhot 010050, China)

Abstract: REE geochemical characteristics of high - alumina partings, from Taiyuan Formation of Carboniferous in Jungar Coalfield, were studied by using ICP - MS. The results show that the REE contents range from 2.63 to 345.56 $\mu\text{g/g}$, and the average 61.83 $\mu\text{g/g}$. The ratios of LREE/HREE range from 0.56 to 25.64, and the average 5.56. These characteristics show that LREE are much richer than HREE. REE distribution patterns of samples are characterized by obvious negative Eu anomaly. REE is not obviously effected by diagenesis of the high - alumina partings according to the bad relativity between δCe and δEu , (Dy/Sm)N, Σ REE, respectively. According to the characteristics of δCe and Ce_{anom} values, it can be concluded that the sedimentary environment of high - alumina partings is mainly continental oxidized water conditions. The characteristics of REE show that the material source of high - alumina partings are from Yinshan ancient continent, and its provenance are mainly Caledonian - Hercynian granites, such as plagioclase granites, adamellites, moyites and aplitic granites, and bauxite deposits from Benxi Formation.

Key words: Jungar Coalfield; high - alumina partings; REE; geochemistry; provenance

近年来,学者们对煤系地层稀土元素地球化学特征进行了大量研究,但主要集中在煤中稀土

元素的地球化学特征^[1-5],及煤系地层伴生粘土矿产(高岭石、伊利石等)中稀土元素的地球化学

收稿日期:2013-10-07

基金项目:国家自然科学基金(51034006,41072119)

作者简介:石松林(1986-),男,山东人,博士,从事煤系共生矿产方面的研究。

特征^[6-9],而对富含勃姆石夹矸中的稀土元素地球化学特征报道较少。准格尔煤田石炭系太原组6煤及其夹矸中由于含有较高含量的勃姆石,致使其夹矸及煤灰中 Al_2O_3 含量高达40~60%,具有重要的综合利用价值。本文试图从稀土元素地球化学角度对研究区形成高铝煤层夹矸的物质来源及成矿地质条件进行阐述。

1 样品的采集及测试

样品采自准格尔煤田中部的太原组6号煤层,分别采自大饭铺、黑岱沟和哈尔乌素3个矿区,共计33个,其中大饭铺井工矿3个,黑岱沟露天矿14个,哈尔乌素露天矿16个。样品为灰色、深灰色夹矸,少量为黄色;样品较为新鲜,未遭受明显风化;研究区样品的主要矿物成分为勃姆石和高岭石,两者含量可达90%以上,部分样品中仅勃姆石含量就高达70%以上,样品中其它矿物的含量很少,仅个别样品中含有少量的钾长石、方解石和黄铁矿等矿物;样品中所含化学成分主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,其它成分含量则多低于1%。

利用电感耦合等离子质谱仪对33个样品中的稀土元素进行了测试(在中国核工业北京地质研究所测试中心完成),实验所用仪器为HR-ICP-MS(Element 1)。根据DZ/T0223-2001电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测试方法通则测试样品。^[10]

2 稀土元素地球化学特征

2.1 稀土元素总量(ΣREE)

研究区样品 ΣREE 变化较大,为3.63~345.56 $\mu\text{g/g}$,均值为61.83 $\mu\text{g/g}$ 。其中H-03P、H-09P、HW-20P样品略大于北美页岩的平均值(173.21 $\mu\text{g/g}$),其 ΣREE 在183.03~345.58 $\mu\text{g/g}$ 之间。其余样品的 ΣREE 值均小于北美页岩的平均值,多在10~50 $\mu\text{g/g}$ 之间,相对于北美页岩稀土元素明显亏损。与俄罗斯地台页岩及不同时期不同类型岩浆的 ΣREE 相比,研究区样品稀土元素总量也明显亏损。在酸性条件下,REE易发生活化,从粘土中迁移出来,地下水的淋滤作用常使夹矸中的稀土元素迁移到下覆煤层中,因而样品中REE含量比普通页岩低。

2.2 LREE/HREE

轻、重稀土元素的含量比值(LREE/HREE)在

一定程度上可以反映样品中轻、重稀土元素的分异程度。若该比值较大,说明轻、重稀土元素分异明显,轻稀土元素相对富集,重稀土元素相对亏损。研究区样品的LREE/HREE值为0.65~29.07,均值为5.56,表明轻稀土元素相对富集。

2.3 $(\text{La/Yb})_N, (\text{La/Sm})_N, (\text{Gd/Yb})_N$

$(\text{La/Yb})_N$ 是稀土元素球粒陨石标准化图谱中分布曲线的斜率,反映了曲线的倾斜程度。样品的 $(\text{La/Yb})_N$ 为0.36~45.40,平均6.07,表明轻、重稀土元素分异较大。 $(\text{La/Sm})_N, (\text{Gd/Yb})_N$ 分别反映轻稀土元素和重稀土元素之间的分馏程度,样品的 $(\text{La/Sm})_N$ 介于0.54~14.86之间,平均4.34,表明样品轻稀土元素之间分异中等;样品的 $(\text{Gd/Yb})_N$ 介于0.25~2.91之间,平均0.91,表明样品重稀土之间分异不明显。

2.4 δEu

δEu 为铕的异常系数,表示Eu元素的异常程度,它可以灵敏地反映体系内地球化学状态,它常作为划分岩石类型、判断成岩成矿条件和确定源岩的重要参数之一^[11]。一般认为,沉积岩中Eu元素的负异常继承于母岩,因为表生的还原环境条件不足以使 Eu^{3+} 转变为 Eu^{2+} 而与其他稀土元素发生分离,只有在岩浆分异的极端还原条件下(如洋中脊的热液流体中)Eu元素才能与其他稀土元素发生分离。若母岩为花岗岩,则Eu负异常, $\delta\text{Eu} < 1$;若母岩为玄武岩,则Eu无异常, $\delta\text{Eu} \approx 1$;若母岩为斜长岩,则Eu正异常, $\delta\text{Eu} > 1$ 。研究区样品的 δEu 介于0.36~1.08之间,平均为0.70,整体上呈中等Eu负异常。可推断其物质主要来自于岩浆岩或具有Eu负异常的年代较老的沉积岩。

2.5 δCe

δCe 为铈的异常系数,表示Ce元素的异常程度。Ce元素在氧化条件下可由三价状态变为四价状态,从而与其它稀土元素发生分离,因此 δCe 常常作为判定沉积环境中氧化-还原状态的重要参数之一。若 $\delta\text{Ce} < 1$,则Ce负异常;若 $\delta\text{Ce} \approx 1$,则Ce无异常;若 $\delta\text{Ce} > 1$,则Ce正异常。研究区样品的 δCe 介于0.82~1.50之间,平均1.11,总体上呈弱的Ce正异常。

2.6 稀土元素的球粒陨石标准化配分模式

本文采用 Boynton (1984) 推荐的球粒陨石平均值对稀土元素进行标准化。各样品稀土元素分配模式见图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)。从图中可以看出,各样品稀土元素分配模式存在较大的差异性,主要表现在:分配曲线在 Eu 处出现程度不一的“谷”;曲线交叉现象严重,曲线轻稀土段交叉现象更为明显;部分样品曲线在重稀土段“平坦”,其它样品曲线在重稀土段出现了明显的“上扬”或“下降”。这些变化和当时的海陆交互沉积环境是分不开的,随着海水的进退,沉积物的稀土元素含

量发生了明显的变化。为了便于研究各样品稀土元素分配模式的总体特征,按样品中 Al_2O_3 的含量将样品分为 3 组:第 1 组为 Al_2O_3 的含量大于 40% 的样品;第 2 组为 Al_2O_3 的含量为 35 ~ 40% 的样品;第 3 组为 Al_2O_3 的含量小于 35% 的样品。从各类型样品稀土元素均值的分配模式(图 1(d))可以看出,各类型样品的曲线形态相似,都是轻稀土富集重稀土亏损型,存在明显的 Eu 负异常; Al_2O_3 含量较高的样品曲线轻稀土段斜率更大,在 Eu 处“谷”更明显,说明 Al_2O_3 含量较高的样品轻稀土元素之间分异较大, Eu 负异常更明显。

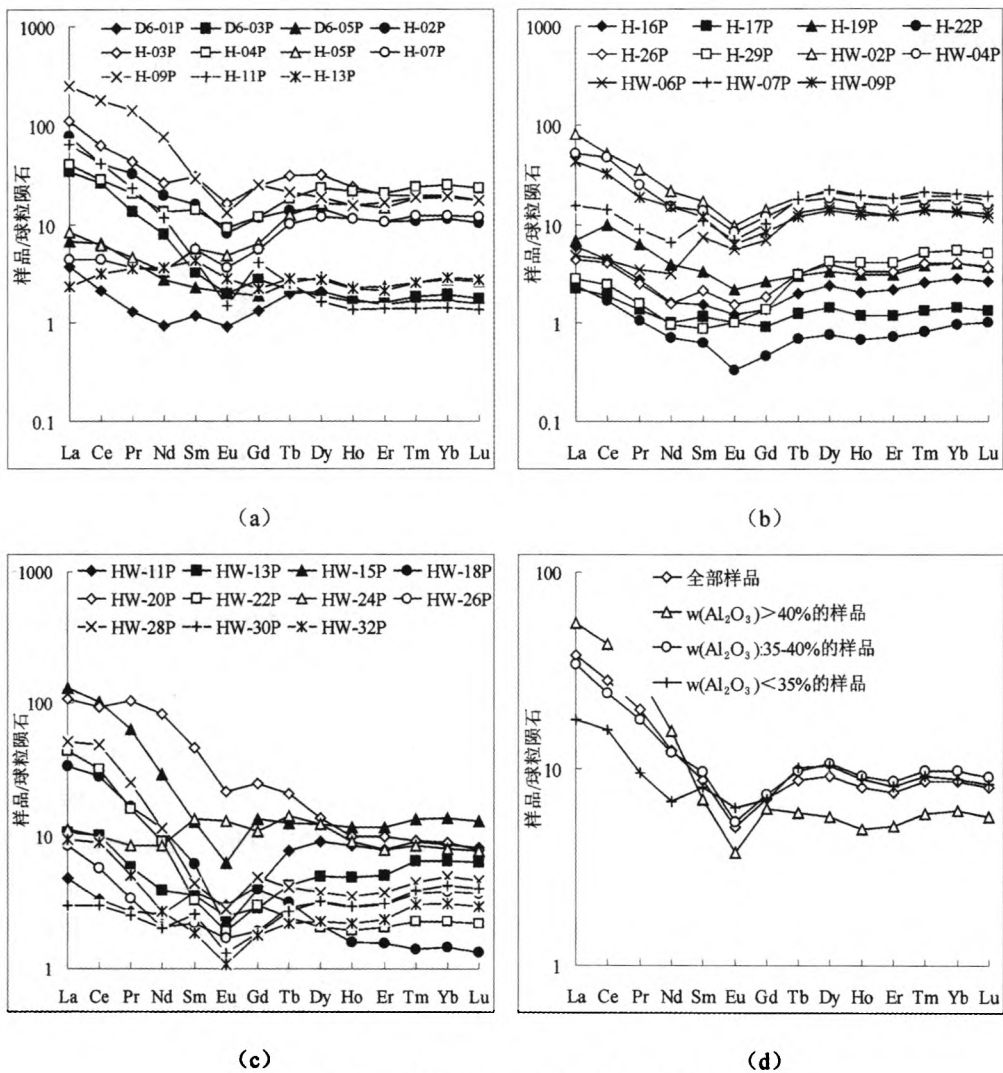


图1 研究区样品稀土元素分配模式图

Fig.1 The REE distribution patterns of samples in study area

3 稀土元素的地质意义

3.1 稀土元素的成岩作用指示

国外学者 Shields 等^[12]通过对稀土元素的研

究指出成岩作用可以改变 Ce 异常值,通常会导致 δCe 与 δEu 具有较好的相关性, δCe 与 $(Dy/Sm)_N$ 具有较好的负相关性、 δCe 与 ΣREE 具有较好的正相关性。研究区样品的 δCe 和 δEu 、 $(Dy/Sm)_N$ 、 ΣREE 的关系图如图 2 所示,各相关系数分别为

0.04、-0.02、-0.40,均无明显的相关性,表明成岩作用对 REE 的影响较弱,各相关系数的大小也

反应了研究区高铝煤层夹矸在成岩过程中经历了较弱的成岩作用。

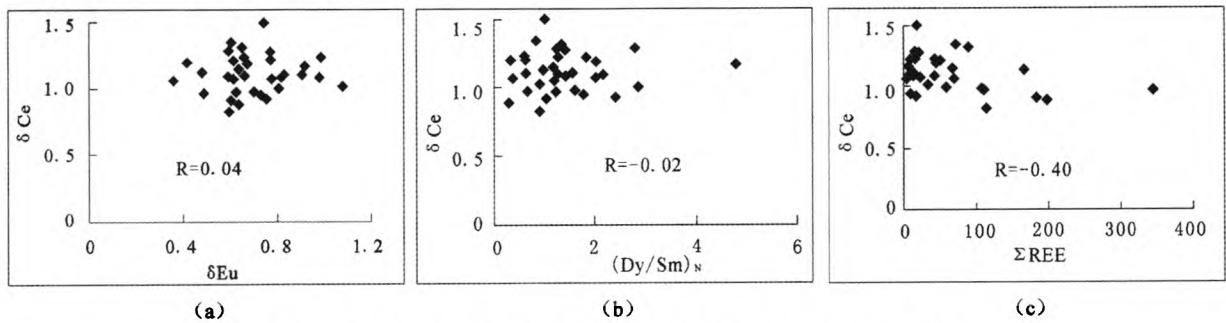


图2 研究区样品的 $\delta\text{Eu}-\delta\text{Ce}$, $(\text{Dy}/\text{Sm})_N-\delta\text{Ce}$, $\Sigma\text{REE}-\delta\text{Ce}$ 关系图

Fig.2 The diagram of $\delta\text{Eu}-\delta\text{Ce}$, $(\text{Dy}/\text{Sm})_N-\delta\text{Ce}$, $\Sigma\text{REE}-\delta\text{Ce}$ of samples in study area

3.2 沉积环境判别

在稀土元素中,Ce 具有最不稳定的 4f 亚层结构, Ce^{3+} 易给出一个 4f 电子而成为 Ce^{4+} 。尤其在海水的 Eh、pH 范围内, Ce^{3+} 更容易转变为 Ce^{4+} 而水解,故海水中明显贫 Ce,Ce 负异常的存在是海相环境的一个指标;但在边缘海、浅海区、被陆地封闭的海中,Ce 浓度基本正常,亏损不严重,而在外海、开阔海域,Ce 亏损严重^[13]。因此沉积体系中的 Ce 异常可以直接反映沉积环境。由于华北石炭-二叠系基本处于稳定的克拉通盆地内沉积,物源供应稳定,地形平缓,水体较浅,所以大多样品的 Ce 含量呈现正异常或微负异常。研究区样品的 δCe 介于 0.82 ~ 1.50 之间,平均 1.11,总体上呈弱的 Ce 正异常,属陆相沉积环境。

同时,利用 Ce 异常程度还可以来判断水体的氧化-还原条件。Elderfield 等^[14] 定义了 Ce 异常的计算公式为 $\text{Ce}_{\text{anom}} = \lg [3\text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N)]$, 并指出: $\text{Ce}_{\text{anom}} > 0$,表示 Ce 富集,反映水体缺氧; $\text{Ce}_{\text{anom}} < 0$,则表示 Ce 亏损,反映水体呈氧化环境。研究区石炭系太原组高铝煤层夹矸样品的 $\text{Ce}_{\text{anom}} = -0.15 \sim -0.22$,均值 0.01,总体上反映水体处于氧化或弱还原环境。

3.3 物源分析

利用 ΣREE 与 La/Yb 相关性图解可以大致区分成矿母质岩石的类型^[11]。从图 3 中可以看出,研究区样品点比较离散,部分落在沉积岩区,部分落在玄武岩区,还有大部分样品落在各岩石类型区之外,而没有样品落在岩浆岩区,这显然不符合样品的特点。考虑到风化作用及地下水淋滤作用会使 REE 总量趋于降低,而 La/Yb 也会发生变

化,因此,这也从反面说明在利用 $\Sigma\text{REE} - \text{La}/\text{Yb}$ 图解判断高铝煤层夹矸的成矿物质来源时需要特别慎重。

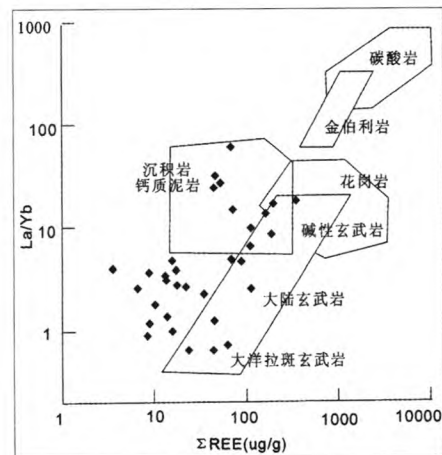


图3 研究区样品的 $\Sigma\text{REE}-\text{La}/\text{Yb}$ 相关性图解

Fig.3 The diagram of REE contents and $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ of samples in study area

指示盆地物源区的指标中,稀土元素分配模式是最可靠的指标之一。源自上地壳的稀土元素具有轻稀土富集、重稀土元素稳定和明显的 Eu 负异常等特征。研究区样品的稀土元素分配模式和上地壳基本一致,说明其原始物质来源应该来自上地壳。同时,为了进一步确定原始物质类型,将样品与研究区本溪组铝土矿^[15],以及研究区北缘阴山古陆不同时期花岗岩^[16] (前寒武纪、加里东海西期)和不同类型花岗岩^[17] (斜长、二长、钾长、细晶)的稀土元素分配模式进行比较,其稀土元素分配模式见图 4。从图中可知,研究区样品与本溪组铝土矿、加里东海西期花岗岩、不同类型的花岗岩(斜长、二长、钾长、细晶)曲线形态相似,均呈右倾的“V”型;而前寒武纪花岗岩的曲线在 Tm 处存在明显的“峰”,与研究区样品曲线形态不同。由

此可知,研究区石炭系太原组高铝煤层夹矸主要来自于阴山古陆加里东海西期的斜长花岗岩、二长花岗岩、钾长花岗岩、细晶花岗岩,以及早期形成的本溪组铝土矿。

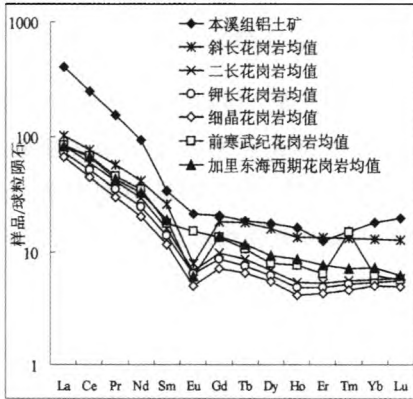


图4 铝土矿及岩浆岩稀土元素分配模式图

Fig. 4 The REE distribution patterns of bauxite deposit and granites

4 总结

(1)研究区高铝煤层夹矸中稀土元素含量不高,低于普通页岩中稀土元素的含量。样品的稀土元素分配模式总体相似,均为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损型,具中等 Eu 负异常和弱 Ce 负异常。

(2) δCe 和 Ce_{anom} 值的变化反映了研究区高铝煤层夹矸形成于陆相环境,富铝矿物形成于氧化环境。

(3)稀土元素分配模式及稀土元素组合特征显示研究区高铝煤层夹矸物源主要来自盆地北缘的阴山古陆,母岩类型为加里东海西期的斜长花岗岩、二长花岗岩、钾长花岗岩、细晶花岗岩等,以及早期形成的本溪组铝土矿。

参考文献:

[1] 赵志根. 含煤岩系稀土元素地球化学研究[M]. 北京:煤炭工业出版社,2002.
 [2] 黄文辉,杨起,汤达祯,等. 华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征[J]. 地质学报,1999(4): 360-369.
 [3] DAI SHIFENG, REN DEYI, CHOU CHENLIN, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Jungar Coalfield, Ordos Basin, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66

(4):253-270.
 [4] DAI SHIFENG, LI DAN, CHOU CHENLIN, ET AL. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(3-4):185-202.
 [5] 王德利,张宇航. 新疆库-拜煤田侏罗系塔里奇克组煤的地球化学特征[J]. 中国煤炭地质, 2012, 24(5): 6-9.
 [6] 刘钦甫,杨晓杰,丁述理. 华北晚古生代煤系高岭岩微量元素和稀土元素地球化学研究[J]. 地球化学, 1998(2):196-203.
 [7] 丁述理,徐博会,孙玉壮,等. 邯邢矿区伊利石黏土岩中稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 煤炭学报, 2009(5):583-589.
 [8] 王水利,姚改焕. 华北晚古生代煤系 I/S 间层粘土岩稀土元素地球化学特征[J]. 煤田地质与勘探, 2001(02):4-7.
 [9] 朱如凯,郭宏莉,何东博,等. 中国西北地区石炭系泥岩稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 现代地质, 2002(02):130-136.
 [10] 陈俊环. 煤中碳酸盐矿物的测试技术和方法及测试数据的应用[J]. 中国煤炭地质, 2013, 24(2): 36-39.
 [11] 陈德潜,陈刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京:冶金出版社,1990.
 [12] SHIELDS G, STILLE P. Diagenetic constrains on the use of cerium anomalies as paleoseawater redox proxies anisotropic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. Chemical Geology, 2001, 175: 29-48.
 [13] 王忠刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989.
 [14] ELDERFIELD H, GREAVES M J. The rare earth elements in seawater[J]. Nature, 1982(296): 214-219.
 [15] 真允庆,王振玉. 华北式(G层)铝土矿稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1991(1):49-56.
 [16] 聂凤军,裴荣富,吴良士,等. 内蒙古中南部古陆边缘花岗岩类及其演化[C]//中国地质科学院矿床地质研究所文. 北京:地质出版社,1992: 61-80.
 [17] 杨帆,肖荣阁,李娜,等. 内蒙古宝音图铝矿床花岗岩稀土元素地球化学特征及花岗岩成因[J]. 现代地质, 2013(4): 831-840.

(责任编辑 王利君)