

文章编号: 1673-9469 (2019) 02-0070-04

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2019.02.016

邯郸梧桐庄矿煤中硅化木地球化学特征研究

张景森^{1, 2}, 赵云云^{1, 2}, 金超^{1, 2}, 邢乐才^{1, 2}, 辛雨萌^{1, 2}

(1. 河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 对邯郸梧桐庄矿二叠系山西组2号煤层中硅化木进行薄片光学显微镜观察, 分别使用X射线荧光法和电感耦合等离子体质谱法分析其主量和微量元素。结果表明, (1) 硅化木主要由结构镜质体和玉髓组成, 发育后生方解石微脉; (2) 相对于大陆上地壳, 硅化木相对富集Sr、Zr、Nb、Mo、Cd, 相对亏损Li、Rb、Cs、Co、La、Ce、Pr、Tl、Bi、Th, 特征元素对分异明显; 对球粒陨石标准化Ce无异常、Eu中等负异常、上凸型稀土元素配分曲线表明其稀土元素主要由成煤期低温热水活动有关的硅化作用控制。

关键词: 玉髓; 方解石; 微量元素; 稀土元素; 低温热水活动

中图分类号: P581, P594

文献标识码: A

Geochemistry of Petrified Wood in Coal Seam in Wutongzhuang Mine in Handan

ZHANG Jingsen^{1, 2}, ZHAO Yunyun^{1, 2}, JIN Chao^{1, 2}, XING Lecai^{1, 2}, XIN Yumeng^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Resource Survey and Research of Hebei Province, Hebei Handan 056038, China;
2. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: The petrified wood from the No. 2 coal seam of Permian Shanxi Formation in Wutongzhuang Mine, Handan area, was studied by using optical microscope, X-ray fluorescence spectrum (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analyzers for its mineralogy, major and trace elements, respectively. The result shows that, (1) the petrified wood is mainly composed of telinite and chalcedony, with an amount of epigenetic calcite micro-vein; (2) Comparing to the upper continental crust, the fossil is relatively rich in Sr, Zr, Nb, Mo and Cd, and lack in Li, Rb, Cs, Co, La, Ce, Pr, Tl, Bi and Th, and its characteristic elemental pairs have an obvious differentiation; normalized to chondrite, the rare earth elements(REE) pattern is a convex curve without Ce anomaly and with a moderately negative Eu anomaly, which suggests that the REE is mainly determined by the silicification closely associated with the low-temperature hydrothermal activity during the Permian coalification.

Key words: chalcedony; calcite; trace element; rare earth element; low-temperature hydrothermal activity

硅化木是地质历史时期树木被埋藏后由硅质成分交代而形成的一种化石, 对研究地质历史时期的古地理、气候环境、植物种群及其演化、地质事件等具有十分重要的意义。对硅化木的研究主要涉及鉴定树木种属和古生态环境^[1-5]、分类学^[5]、有机物质组成^[6]、宝玉石特征^[7-8]、景观保护与规划^[9-11]、

地球化学^[12]、成因、分析板块旋转^[13]、埋藏硅化木勘探方法^[14-15]等。煤系植物化石丰富, 如辽宁抚顺煤田古新世煤层下部产出大量硅化木, 其形成与火山作用有关^[16]; 对吉林省中东部晚中生代含煤地层中的木化石进行了分类和古气候环境分析^[17]。然而, 对硅化木微量元素的论述很少见诸文献。对煤层中

收稿日期: 2018-12-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41330317), 国家自然科学基金青年项目(41604069), 河北省高等学校科学技术研究拔尖人才项目(BJ2018010), 河北省自然科学基金项目(D2013402026)

作者简介: 张景森(1966-), 男, 山东泗水人, 博士, 教授, 研究方向为地质资源与地质工程。

的硅化木地球化学分析有可能为揭示成煤作用或成煤演化提供重要的科学信息。本文详细分析了邯郸地区梧桐庄矿二叠系山西组2号煤中硅化木矿物、主量和微量元素,讨论了硅化木成因,对于认识华北二叠系成煤地质环境具有重要的意义。

1 地质背景

梧桐庄矿位于华北克拉通陆内造山带太行山东麓南段邯邢矿区。区内出露地层自北向南有太古宇赞皇群、元古宇长城系、古生界寒武系-奥陶系和石炭系-二叠系、中生界三叠系和白垩系、以及新生界。地层总体走向北东,向南东方向缓倾斜,构成单斜式构造,其上发育有北东和北北东向展布的褶皱、断层和岩浆岩带^[18]。岩浆岩形成于早白垩世(燕山期)主要由闪长岩、二长岩和正长岩组成^[19]。

煤系为上古生界石炭系和二叠系,主要开采煤层为二叠系山西组2号煤层。煤层顶板为砂岩,煤层以下由砂岩、泥岩和多层石灰岩组成;太原组石灰岩段由上到下依次为野青、山青、伏青、小青、大青灰岩层;本溪组下伏奥陶系石灰岩;石灰岩层是影响煤系的重要含水层^[20]。梧桐庄矿区发育现代岩溶型地下水^[21]。

2 样品与测试分析

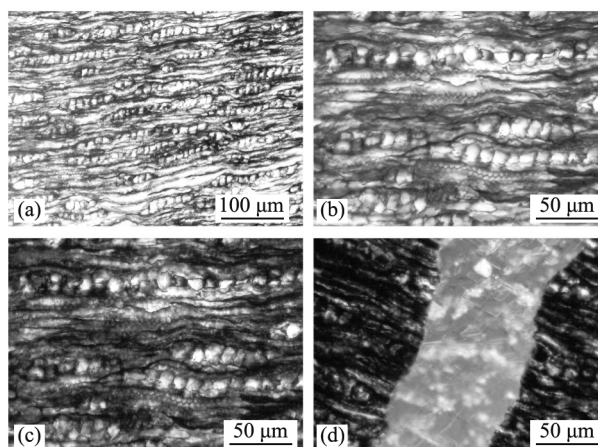
硅化木样品 H30 采自梧桐庄矿二叠系山西组2号煤层中,致密坚硬、密度大,呈黑色不完整柱状体,长约30 cm、直径15 cm,表面木质纤维纹清晰。利用光学显微镜观察薄片研究其矿物,使用X射线荧光光谱法(XRF)分析粉末熔片确定其主量元素含量,使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析溶样的微量元素。分析测试操作严格按照有关国家标准执行。

3 结果与讨论

3.1 岩相学与矿物学

硅化木由炭质物和矿物组成。炭质物为结构镜

质体,木质纤维组织和轴向管胞等结构清晰,胞腔充填玉髓(图1a-c)。矿物主要是玉髓,其次是方解石,另有微量黄铁矿。玉髓充填于各种木质结构空腔内。方解石主要呈细-微脉充填状,可见良好的菱形方解石(图1d)。



(a) 结构镜质体与轴向管胞图像,单偏光;(b) 玉髓充填轴向管胞腔,单偏光;(c) 玉髓充填轴向管胞腔,正交偏光;(d) 方解石微脉及方解石晶体菱形截面,正交偏光。

图1 硅化木结构与组成的显微图象

Fig.1 Microphotos of the structures and components of the petrified wood

因此,硅化木在经历玉髓化作用后又受到后期方解石化影响。方解石化作用很可能形成于早白垩世岩浆活动引起的热液作用。

3.2 主量元素

样品主量元素氧化物以SiO₂为主,其次是CaO和MgO,其余Al₂O₃、FeO和MnO含量甚少(表1)。这与其玉髓和方解石矿物组成相一致。样品烧失量很高,主要是因为硅化木含有大量碳质成分。

根据硅化木主量元素,可计算出其中炭质物重量含量占43.4%,矿物占56.6%。矿物中玉髓占28.7%,方解石占27.2%。其中假设FeO、MnO、MgO、CaO为碳酸盐固溶体矿物,

分子式为(Ca_{0.77}Mg_{0.21}Fe_{0.01}Mn_{0.01})(CO₃),属于高镁方解石。

表1 硅化木主量元素氧化物含量(wt%)

Tab.1 The major oxides of the bulk petrified wood (wt%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
28.91	0.06	0.26	0.03	0.28	0.11	2.34	12.09	0.05	0.03	0.03	55.23

注:分析总量为99.42 wt%; LOI为烧失量。

表 2 硅化木微量元素含量及有关地球化学参数
Tab.2 Concentrations of trace elements and geochemical parameters of petrified wood 单位: mg/kg

Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb
1.48	2.15	6.83	71.0	13.0	1.59	15.7	3.69	43.5	9.64	0.778
Sr	Mo	Cd	In	Sb	Cs	Ba	W	Tl	Pb	Bi
576	5.89	0.139	0.01	0.246	0.041	280	1.08	0.039	5.72	0.009
Th	U	Nb	Ta	Zr	Hf	Y	La	Ce	Pr	Nd
0.513	1.35	20.5	0.108	441	3.97	14.40	1.30	3.90	0.691	4.39
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sr/Ba
1.85	0.365	2.54	0.496	2.74	0.503	1.22	0.167	1.08	0.151	2.06
Nb/Ta	Zr/Hf	Th/U	Co/Ni	TREY	LREE	HREE	L/H	Ce/Ce*	Eu/Eu*	La _N /Yb _N
189.81	111.08	0.38	0.10	35.793	12.131	9.262	1.31	0.996	0.513	0.82

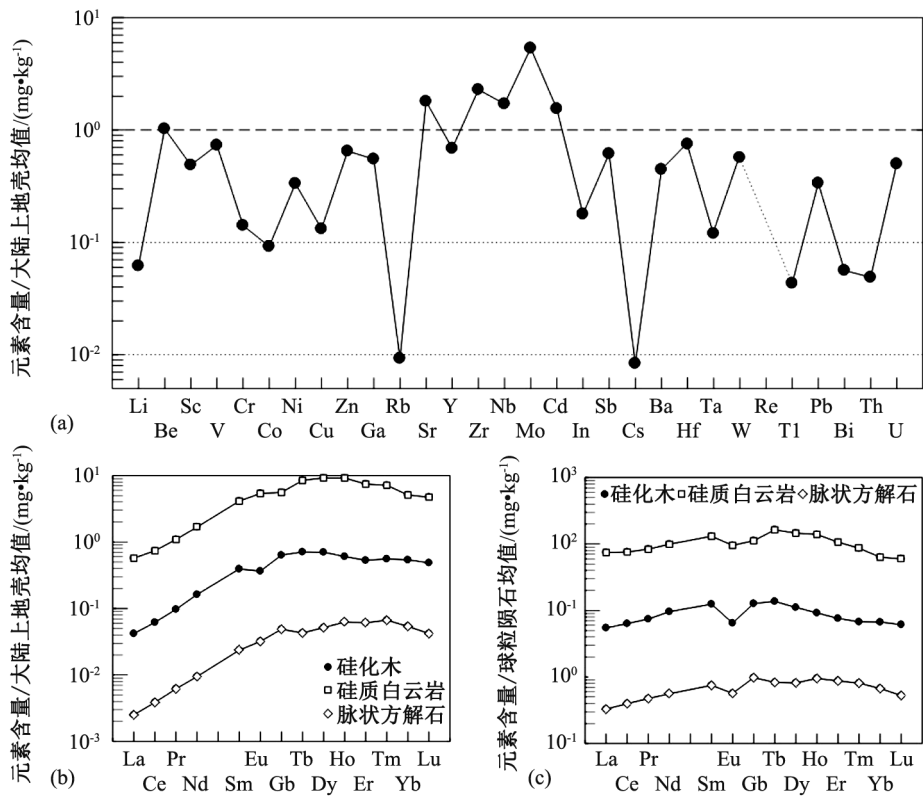
注: LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu; HREE = Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Tm + Yb + Lu; TREY = LREE + HREE + Y; L/H = LREE/HREE; Ce/Ce* = Ce_N/(La_N × Pr_N)^{1/2}; Eu/Eu* = Eu_N/(Sm_N × Gd_N)^{1/2}; 稀土元素标准化(下标 N) 依据球粒陨石数据^[23]。

3.3 微量元素

硅化木微量元素(表 2),与大陆上地壳平均值^[22]比较,相对富集 Sr、Zr、Nb、Mo、Cd,相对亏损 Li、Rb、Cs、Co、La、Ce、Pr、Tl、Bi、Th(图 2a, b)。大离子亲石元素(LILE)和高场强元素(HFSE)的元素对比值,如 Sr/Ba 为 2.06、Nb/Ta 为 189.81、

Zr/Hf 为 111.08,显著高于上地壳平均值之比;而 Th/U 为 0.38、Co/Ni 为 0.10,则低于上地壳平均值之比(表 2)。这表明这些元素对在硅化木中发生了强烈分异。

硅化木稀土元素总含量 TREY 为 35.793 mg/kg(表 2),其对大陆上地壳^[22]标准化配分曲线显示,



(a) 微量元素对大陆上地壳平均值^[22]标准化; (b) 稀土元素对大陆上地壳平均值^[22]标准化
(c) 稀土元素对球粒陨石平均值^[23]标准化; 硅质白云岩数据来自文献^[24]; 脉状方解石数据来自文献^[25]

图 2 硅化木微量和稀土元素标准化图解
Fig.2 Normalized trace and rare earth element patterns of petrified wood

稀土元素相对亏损尤其以轻稀土元素亏损显著(图2b), 对球粒陨石^[23]标准化配分模式基本无Ce异常, Eu呈中等负异常, 中稀土元素略相对富集(图2c)。轻、重稀土元素含量质量比值LREE/HREE为1.31、La_N/Yb_N比值为0.818(表2), 表明轻、重稀土元素分异不显著。

硅化木稀土元素配分曲线样式与常见地质样品显著不同(图2b, c)。如植物^[26]、煤^[27]、热液方解石^[28]、热液白云石^[29]、受热液影响的黏土岩^[30]等主要表现为轻稀土相对富集特征; 热水成因硅质岩轻稀土有富集、也有亏损情况, 后者与硅化木曲线也无相似性。硅化木稀土元素是植物、硅质和方解石混合的结果。稀土元素混合时往往含量少组分如植物、方解石特征会被含量多组分掩盖。与硅化木相似的稀土配分曲线见于湖相白烟型热水喷流岩少量深灰色纹层状硅质白云岩^[24]和铅锌矿床少数脉状方解石^[25](图2b, c), 这两者混合可产生出硅化木稀土配分曲线样式。因此, 硅化木稀土元素特征主要由与热水流体关系密切的硅化作用控制。另外, 壳源型花岗岩中磷灰石稀土配分曲线样式也与硅化木曲线样式相似, 且有更显著的Eu负异常^[31], 但硅化木中P₂O₅含量极少、未见磷灰石。

3.4 硅化木成因

硅化木形成条件主要是丰富的树木资源、快速埋藏、缺氧条件和高浓度SiO₂溶液^[10]。成煤过程的泥炭化作用不利于硅化木形成。作为不完全泥炭化残余物形成硅化木必然要求有高浓度SiO₂作用, 表明2号煤成煤阶段环境中出现了富SiO₂流体活动。一般认为, 硅化木的形成与热水活动有关, 而热水活动大多又与火山作用有关。浙江新昌早白垩世硅化木的硅和氧同位素表明其具有热水硅质岩特点, 硅化木由与火山活动有关的富SiO₂热水交代古树木形成^[12]。从梧桐庄硅化木微量元素对的显著分异和稀土配分样式来看, 硅化木具有热水成因特征。从硅化木矿物由玉髓构成来看, 富硅质热水具有低温热水(<200°C)的特征^[32]。研究区富硅热水的成因可能与二叠纪华北板块南、北缘火山活动有关或与华北盆地内部大型断裂活动有关。

4 结论

1) 邯郸梧桐庄矿煤层中的硅化木主要由结构镜

质体和玉髓矿物组成, 发育有后生方解石微脉。

2) 相对于大陆上地壳, 硅化木相对富集Sr、Zr、Nb、Mo、Cd, 相对亏损Li、Rb、Cs、Co、La、Ce、Pr、Tl、Bi、Th, 特征元素对分异明显; 对球粒陨石标准化Ce无异常、Eu中等负异常、上凸型稀土元素配分曲线表明其稀土元素主要由成煤期低温热水活动有关的硅化作用控制。

参考文献:

- [1] 段淑英. 北京硅化木林[J]. 植物学报. 1986, 28(3): 331-335.
- [2] 段淑英, 彭光照. 四川自贡硅化木研究[J]. 植物学报, 1998, 40(7): 673-679.
- [3] 段淑英. 中国东北辽宁省西部几种中生代硅化木[J]. 植物学报, 2000, 42(2): 207-213.
- [4] 段淑英, 董传万, 潘江, 等. 中国浙江新昌化石木研究[J]. 植物学通报, 2002, 19(1): 78-86.
- [5] 卢莉芬. 美国怀俄明西南部始新世硅化木的分类系统与古环境意义[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [6] LUKENEDER A, BECHTEL A, GRATZER R. New geochemical data on fossil wood from the Albian of the Dolomites (Southern Alps, Italy) [J]. Geologica Carpathica, 2012, 63(5), 399-405.
- [7] 杨晓文, 张良钊, 于海燕, 等. 缅甸硅化木的宝石学特征及其开发前景[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(4): 17-20.
- [8] 周佩玲, 周树礼. 云南硅化木的宝石学特征[J]. 桂林工学院学报, 2001, 21(2): 114-119.
- [9] 郑媛, 周家云, 朱创业, 等. 四川射洪硅化木国家地质公园景观特征及成因[J]. 资源开发与市场, 2002, 22(3): 286-288.
- [10] 周世全, 李进莲, 郭荣华. 中国硅化木的地质特征及其开发利用[J]. 矿床与地质, 2010, 8(4): 348-352.
- [11] 李翠林. 基于RMP分析的新疆奇台硅化木-恐龙国家地质公园保护开发研究[J]. 资源与产业, 2012, 14(3): 118-122.
- [12] 竺国强, 董传万, 银薇. 浙江新昌硅化木的硅质来源[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2003, 30(1): 35-39.
- [13] 刘本培, 蒋子堃, 邓胜徽, 等. 硅化木向光性与华北板块旋转探讨[J]. 科学通报, 2013, 58(增刊1): 230.
- [14] 李易, 谭君, 刘磊, 等. 高密度电法用于硅化木勘查的试验[J]. 四川地质学报, 2017, 37(2), 312-316.
- [15] 杨庆乐, 李萍, 刘乐军, 等. 地质雷达在浅埋硅化木探测中的应用[J]. 海岸工程, 2014, 33(3): 70-78.

(下转第78页)

更能体现加速蠕变特性。

2) 本文基于分数阶理论, 引入硬化函数, 提出了一种含分数阶导数的非线性蠕变模型。经验证, 该模型能较好的描述蠕变全过程。

参考文献:

- [1] 李永盛. 单轴压缩条件下四种岩石的蠕变和松弛试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 1995, 14(1): 39-47.
- [2] 杨圣奇, 徐卫亚, 苏承东. 大理岩三轴压缩变形破坏与能量特征研究[J]. 工程力学, 2007, 24(1): 136-142.
- [3] 赵国彦, 戴兵, 董陇军, 等. 不同应力路径下岩石三轴卸荷力学特性与强度准则研究[J]. 岩土力学, 2015(11): 3121-3127.
- [4] 徐慧宁, 庞希斌, 徐进, 等. 粉砂质泥岩的三轴蠕变试验研究[J]. 工程科学与技术, 2012, 44(1): 69-74.
- [5] 崔臻, 侯靖, 吴旭敏, 等. 脆性岩体破裂扩展时间效应对引水隧洞长期稳定性影响研究[J]. 岩石力学与工

程学报, 2014, 33(5): 983-995.

- [6] 季晶晶, 李祥. 脆性砂岩预制裂隙扩展破坏过程试验研究[J]. 河南科学, 2018, 36(4): 547-553.
- [7] 张龙云, 张强勇, 杨尚阳, 等. 硬脆性岩石卸荷流变特性及拟合回归分析[J]. 中国科技论文, 2017, 12(1): 6-11.
- [8] 张建智, 俞缙, 蔡燕燕, 等. 渗水膨胀岩隧洞黏弹塑性蠕变解及变形特性分析[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(12): 2195-2202.
- [9] 王延宁, 陈运涛, 黄玉龙, 等. 侧向约束条件下砂岩的压缩蠕变特性研究[J]. 金属矿山, 2010(7): 14-18.
- [10] 殷德顺, 任俊娟, 和成亮, 等. 一种新的岩土流变模型元件[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(9): 1899-1903.
- [11] 肖世武. 基于分数阶导数的静态黏弹性本构模型与应用[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2011.
- [12] 孙凯, 陈正林, 陈剑, 等. 基于分数阶导数的冻土蠕变本构模型[J]. 地下空间与工程学报, 2018(1).

(责任编辑 李新)

(上接第73页)

- [16] 杜乃正. 抚顺煤田中的木化石[J]. 化石, 1982, (3): 4.
- [17] 李东津, 吴昌桓. 吉林省中东部晚中生代含煤地层中的木化石[J]. 世界地质, 2007, 26(3): 267-272.
- [18] 张景森, 翟艳超, 高明尚, 等. 邯郸洪山金矿化区石英脉流体包裹体特征[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2015, 32(4): 98-103.
- [19] 孙熠. 河北邯邢地区早白垩世岩浆作用及成矿意义[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2016.
- [20] 左永朝, 李冲. 梧桐庄矿突水机理分析及治理对策[J]. 煤炭与化工, 2016, 39(12): 27-30.
- [21] 王夕明, 张景森, 张静, 等. 磁西煤系下岩溶热水水文地球化学特征及成因[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2009, 26(3): 97-101.
- [22] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the Continental Crust [M]. In: RUDNICK R L (ed). The Crust, Treatise on Geochemistry 3. Amsterdam: Elsevier, 2003, 1-64.
- [23] MCDONOUGH W F, SUN S-S. The composition of the Earth [J]. Chemical Geology, 1995, 120(3-4): 223-253.
- [24] 常海亮. 准噶尔盆地西北缘乌尔禾地区下二叠统风城组喷流岩成因机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- [25] 张帮禄, 彭建堂, 阳杰华, 等. 康家湾铅锌矿床方解石的稀土元素和碳-氧同位素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2018, 38(1): 25-35.

- [26] MIAO L, XU R S, MA Y L, et al. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in South China [J]. Environmental Geology, 2008, 56, 225-235.
- [27] 赵存良. 邯邢矿区煤中伴生矿产及微量元素研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2008.
- [28] 黄智龙, 李文博, 陈进, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. 矿床地质, 2003, 22(2): 199-207.
- [29] 刘淑文, 李荣西, 刘云华, 等. 陕西南郑马元铅锌矿床热液白云石地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2015, 39(6): 1083-1093.
- [30] 辛雨萌, 赵云云, 金超, 等. 邯郸石盒子组黏土岩矿物学与地球化学特征[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2018, 35(3): 70-75.
- [31] 朱笑青, 王中刚, 黄艳, 等. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义[J]. 稀土, 2004, 25(5): 41-45.
- [31] ADACHI M, YAMAMOTO K, SUIGISK I R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the Northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity [J]. Sedimentary Geology, 1986, 47: 125-148.
- [32] 王义昭. 缅甸硅化木“树化玉”的成因[J]. 地质通报, 2011, 30(10): 1628-1637.

(责任编辑 李新)