

文章编号:1000-0550(2000)03-0453-07

# 淮南矿区煤的稀土元素地球化学<sup>①</sup>

赵志根<sup>1</sup> 唐修义<sup>1</sup> 李宝芳<sup>2</sup>

1(淮南工业学院 安徽淮南 232001) 2(中国地质大学 北京 100083)

**摘要** 采用 INAA 测试了淮南矿区 13 个煤层煤样的稀土元素含量,研究了稀土元素地球化学特征,得出以下认识:各煤层样品的稀土元素含量、分布模式变化都很大。煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑,来源于海水和植物的不多;稀土元素在粘土矿物中含量高,主要以高岭石的形式赋存。稀土元素具有指相意义,随着成煤沼泽中海水影响的减弱,陆源影响的增强,煤中稀土元素的含量增加;煤的稀土元素分布模式也作有规律的变化,从类似于海相生物物的分布模式到类似于陆源碎屑岩的分布模式。Eu 异常是由源岩继承下来的, Eu 负异常的减弱,估计是由于陆源控制减弱、海水影响增强引起的。在成煤沼泽环境中,海水的影响并未造成 Ce 严重亏损。

**关键词** 稀土元素 地球化学 煤 淮南矿区

**第一作者简介** 赵志根 男 1968 年出生 博士 副教授 煤地质学与环境地球化学

**中图分类号** P595 P618.11 **文献标识码** A

对煤中稀土元素的研究具有两个方面的意义,一是地质成因方面的,稀土元素可以提供多种地质信息,诸如指示物源、环境、岩石成因等<sup>[1]</sup>;一是资源的利用方面,如在俄罗斯远东、库兹涅茨和其它一些煤盆地发现有高含量稀土元素的煤,这些含量高达  $300 \times 10^{-6} \sim 1\ 000 \times 10^{-6}$  的煤有望作为 REE 矿产新的来源<sup>[2]</sup>。对煤中稀土元素的研究,以往国内报道并不多见。陈冰如报道了我国 107 个煤矿样中的 29 种微量元素,其中包括 8 个稀土元素<sup>[3]</sup>,王中刚等分析了煤中稀土元素的分布规律<sup>[4]</sup>;探讨了微量元素(包括稀土元素)的分布特征及影响因素<sup>[5]</sup>;邵靖邦等对平庄煤田煤中稀土元素做了研究<sup>[6]</sup>。本文则是在前人工作基础上,选

择淮南矿区的 13 个煤层,对煤的稀土元素地球化学特征进行研究。

## 1 地质背景

淮南矿区位于安徽省北部,淮河中游一带。晚古生代含煤地层不整合于中奥陶统的马家沟组之上,自下而上分为:太原组、山西组、下石盒子组、上石盒子组。含煤地层总厚约 1 000 m,为一套由陆表海—海湾沉积体系,经过碎屑滨岸沉积体系,转变为三角洲沉积体系的序列。太原组含薄煤层数层,均无工业开采价值,主要煤层形成于山西组、下石盒子组、上石盒子组<sup>[7]</sup>,见表 1。

表 1 淮南矿区含煤地层柱状(据新庄孜矿地测科)

Table 1 Column of coal-bearing strata from Huainan Mining area

组	平均厚度	沉积环境	主要岩性	取样煤层	样品号
石千峰组			砂岩 砾岩 泥岩 粉砂岩		
		(整合接触)			
上石盒子组	675 m	下三角洲— 上三角洲平原	砂岩 粉砂岩 泥岩 煤层	C <sub>13</sub> B <sub>11b</sub> B <sub>10</sub>	HN-13 HN11b HN-10
下石盒子组	120 m	下三角洲平原	砂岩 粉砂岩 泥岩 煤层	B <sub>9b</sub> B <sub>9a</sub> B <sub>8</sub> B <sub>7</sub> B <sub>6</sub> B <sub>4</sub>	HN-9b HN-9a HN-08 HN-07 HN-06 HN-04
山西组	75 m	碎屑海岸— 陆表海	泥岩 粉砂岩 砂岩 煤层	A <sub>3</sub> A <sub>1</sub>	HN-03 HN-01
太原组	120 m	陆表海— 海湾 (不整合接触)	灰岩 泥岩 砂岩 煤层	5 灰下的煤层 3 灰下的煤层	L <sub>5x</sub> L <sub>3x</sub>
马家沟组			灰岩 泥岩		

① 国家自然科学基金项目(批准号:49172114)资助

收稿日期:1998-04-07 收修改稿日期:2000-03-27

## 2 样品与测试

选择太原组、山西组、下石盒子组、上石盒子组中的 13 个煤层为研究对象,见表 1。采集这 13 个煤层的代表性样品,其中  $L_{5x}$ 、 $L_{3x}$  的采样地点在新庄孜矿附近的小煤窑,其余 11 个煤样的采样地点为新庄孜矿,煤样全为气煤。采用中子活化分析方法,即 INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis),测试了煤样的微量元素含量,其中包括 8 个稀土元素 (La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu),未测出的稀土元素 (Pr、Gd、Dy、Ho、Er、Tm) 是根据球粒陨石标准化图,采用内差

法求得<sup>[4,8,9]</sup>。由于 22 个球粒陨石是采用中子活化分析而得到的<sup>[10]</sup>,而煤样也是属于中子活化分析测试的,两者测试方法相近,故球粒陨石标准采用该平均值,见表 2。为分析煤中稀土元素的地球化学特征,用平行样做了煤灰分的测试,并测试了下石盒子组、上石盒子组砂岩样品的稀土元素含量。

## 3 稀土元素地球化学特征

### 3.1 稀土元素地球化学参数

根据表 2 的测试结果,可以计算得到淮南矿区煤样的稀土元素地球化学参数,见表 3。

表 2 淮南矿区煤的稀土元素含量 ( $\times 10^{-6}$ )

Table 2 Analytical results for REE of coal samples in Huainan Mining area ( $\times 10^{-6}$ )

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu
HN-13	51.39	96.49	9.166	34.10	5.29	1.07	5.263	0.68	4.397	1.080	3.241	0.531	3.19	0.52
HN11b	33.46	70.96	6.937	26.56	4.25	0.77	3.878	0.48	3.207	0.814	2.522	0.427	2.65	0.42
HN-10	43.37	86.64	8.478	32.49	5.24	1.12	5.500	0.73	4.988	1.295	4.104	0.711	4.51	0.81
HN-9b	19.57	38.11	3.933	15.90	2.45	0.66	3.000	0.43	2.798	0.691	2.087	0.344	2.08	0.33
HN-9a	51.54	99.01	10.117	40.49	6.72	1.22	6.084	0.75	4.928	1.230	3.749	0.624	3.81	0.66
HN-08	35.20	77.08	7.322	27.24	4.85	1.04	5.409	0.74	5.018	1.292	4.066	0.699	4.40	0.79
HN-07	35.12	70.10	6.564	24.07	4.63	1.02	5.181	0.71	4.724	1.194	3.685	0.621	3.84	0.60
HN-06	24.35	51.37	5.081	19.68	2.73	0.68	3.484	0.51	3.333	0.827	2.508	0.415	2.52	0.51
HN-04	38.34	85.53	7.959	29.01	4.35	0.96	4.586	0.61	4.021	1.007	3.080	0.515	3.15	0.53
HN-03	11.75	23.96	2.155	7.59	1.05	0.28	1.266	0.18	1.187	0.297	0.909	0.152	0.93	0.15
HN-01	17.59	35.48	3.121	10.75	1.60	0.4	1.562	0.20	1.227	0.286	0.813	0.126	0.72	0.11
$L_{5x}$	2.068	4.84	0.614	3.046	0.894	0.341	1.583	0.273	1.734	0.418	1.232	0.198	1.17	0.194
$L_{3x}$	1.8	4.8	0.596	2.9	0.84	0.32	1.462	0.25	1.566	0.373	1.083	0.172	1.0	0.19
陨石	0.32	0.94	0.12	0.60	0.20	0.073	0.31	0.050	0.31	0.073	0.21	0.033	0.19	0.031

注:陨石 指 22 个球粒陨石平均值<sup>[10]</sup>

表 3 淮南矿区煤的稀土元素地球化学参数

Table 3 REE geochemical parameters of coal samples in Huainan Mining area

地 层	沉积环境	煤 样	灰分/%	REE			LREE/HREE	$(La/Yb)_N$	$\delta Eu$	$\delta Ce$
				LREE	HREE	$\Sigma REE$				
上石盒子组	下三角洲	HN-13	24.44	197.506	18.902	216.408	10.449	9.565	0.691 7	0.926 8
		HN11b	22.65	142.937	14.399	157.335	9.927	7.497	0.646 9	0.971 0
	一上三角 洲平原	HN-10	18.59	177.338	22.647	199.985	7.830	5.710	0.711 6	0.941 9
		HN-9b	13.55	80.623	11.761	92.384	6.855	5.586	0.830 4	0.905 5
		HN-9a	26.02	209.097	21.836	230.933	9.576	8.032	0.650 8	0.903 9
下石盒子组	下三角洲	HN-08	24.52	152.732	22.413	175.145	6.814	4.750	0.692 6	1.000 9
		HN-07	13.97	141.504	20.556	162.059	6.884	5.430	0.710 4	0.962 5
	平 原	HN-06	13.71	103.891	14.107	117.997	7.365	5.737	0.752 0	0.962 8
		HN-04	15.60	166.149	17.498	183.647	9.495	7.227	0.733 1	1.020 7
山西组	碎屑海岸	HN-03	3.64	46.785	5.070	51.855	9.227	7.502	0.828 5	0.992 7
	一陆表海	HN-01	5.08	68.941	5.044	73.985	13.667	14.506	0.863 0	0.9983
太原组	陆表海	$L_{5x}$	5.18	11.803	6.803	18.606	1.735	1.049	0.977 8	0.895 7
	一海湾	$L_{3x}$	5.32	11.256	6.096	17.352	1.847	1.069	0.984 8	0.966

注: LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu; HREE = Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Tm + Yb + Lu;  $\Sigma REE = LREE + HREE$ ; LREE/HREE 为 LREE 与 HREE 的比值;  $(La/Yb)_N$  为元素球粒陨石标准化值的比值;  $\delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ ;  $Eu_N, Sm_N, Gd_N$  为元素球粒陨石标准化值;  $\delta Ce = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$ ;  $Ce_N, La_N, Pr_N$  为元素球粒陨石标准化值

3.2 稀土元素分布模式

根据表2的测试结果,可绘制得到稀土元素分布模式图,见图1-图4。

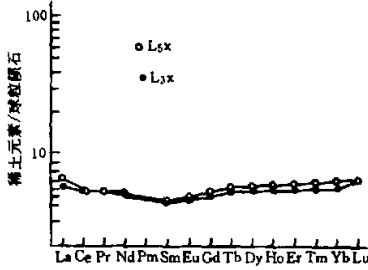


图1 太原组煤样的稀土元素分布模式

Fig. 1 REE distribution pattern of coal samples in Taiyuan Formation

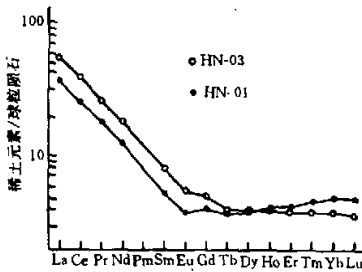


图2 山西组煤样的稀土元素分布模式

Fig. 2 REE distribution pattern of samples in Shanxi Formation

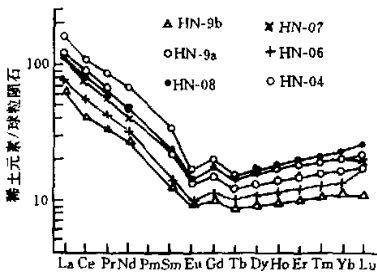


图3 下石盒子组煤样的稀土元素分布模式

Fig. 3 REE distribution pattern of samples in Lower Shihezi Formation

最低,小于  $20 \times 10^{-6}$ ;山西组(碎屑海岸—陆表海沉积)煤样的  $\Sigma\text{REE}$  含量低,在  $51.855 \times 10^{-6} \sim 73.985 \times 10^{-6}$ ;而下石盒子组(下三角洲平原沉积)、上石盒子组(下三角洲—上三角洲平原沉积)煤样的  $\Sigma\text{REE}$  含量较太原组、山西组煤样的  $\Sigma\text{REE}$  含量高,  $92.384 \times 10^{-6} \sim 230.933 \times 10^{-6}$ ;平均来说,上石盒子组煤样的  $\Sigma\text{REE}$  含量(平均  $191.243 \times 10^{-6}$ )高于下石盒子组煤样的含量(平均  $160.361 \times 10^{-6}$ )。总体表现出:从太原组—山西组—下石盒子组—上石盒子组,各组中煤样的  $\Sigma\text{REE}$  含量增加。

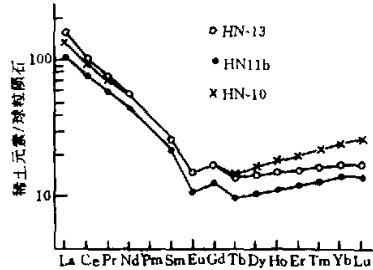


图4 上石盒子组煤样的稀土元素分布模式

Fig. 4 REE distribution pattern of samples in Upper Shihezi Formation

稀土元素与灰分的关系见图5。从图5可以看出,一般低灰分的煤,稀土元素含量低,随着灰分增加,稀土元素含量增加,稀土元素与灰分呈正相关的关系;相关系数  $\gamma = 0.9058$ ,  $\alpha = 0.01$  水平上显著。

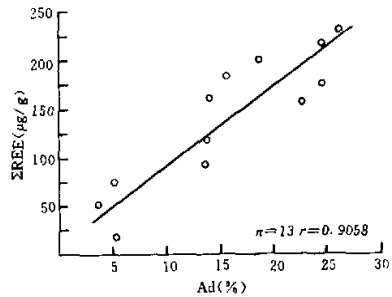


图5 煤的稀土元素含量与灰分相关图

Fig. 5 Correlation between  $\Sigma\text{REE}$  and coal ash

3.3 煤中稀土元素的含量特征

根据表3,各煤层样品的  $\Sigma\text{REE}$  在  $17.352 \times 10^{-6} \sim 230.933 \times 10^{-6}$ ,约为球粒陨石含量的4~70倍。LREE含量在  $11.258 \times 10^{-6} \sim 209.097 \times 10^{-6}$ ,约为球粒陨石含量的4~100倍,HREE含量在  $5.044 \times 10^{-6} \sim 22.647 \times 10^{-6}$ ,约为球粒陨石含量的4~20倍。太原组(陆表海—海湾沉积)煤样的  $\Sigma\text{REE}$  含量

对煤样的稀土元素与伴生元素进行回归分析,见表4;采用逐步计算成群法,对稀土元素与伴生元素进行聚类分析,聚类分析结果见图6。

相关分析的结果表明,稀土元素与灰分的主要成分 Si、Al 高度正相关,与典型陆源碎屑的微量元素 K、Ti、Cr、Co、Ni、Th、Ta、Sc、Rb 等正相关;而与反映海相的主要元素 Ca、Sr、As、Br 关系一般不密切,甚至相关系数为负值。

聚类分析的结果表明:在  $\gamma = 0.45$  时,  $\Sigma\text{REE}$  与 Si、Al、Ta、K、Rb、Cr、Ba、Co、Sc、Ti、Fe 聚类在一起,而未与 Sr、Ca、Br、As 聚类在一起,相关性很小甚至相反。

3.4 稀土元素分布模式特征

由图 1-图 4 可以看出,各组煤样的分布模式存在较大的差异性,表现在太原组煤样的分布曲线呈近

水平的直线,  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  近于 1, LREE/HREE 比值小, LREE 富集程度不高,与海水或海相生物碎屑的分布模式相近,见表 5、表 6 及图 7。

山西组煤样的分布曲线呈左高右近水平的靠背椅式的曲线, LREE 向右倾, HREE 近水平,  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  比值大; LREE/HREE 比值大, LREE 富集程度高,

表 4 稀土元素  $\Sigma\text{REE}$  与伴生元素的相关系数

Table 4 Coefficient between  $\Sigma\text{REE}$  and associated elements

伴生元素	Si	Al	Ca	K	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Th	As	Rb	Ta	Sc	Sr	Ba	Br
相关系数	0.87	0.89	0.15	0.79	0.46	0.80	0.41	0.52	0.38	0.63	-0.53	0.80	0.80	0.79	0.07	0.60	-0.38

表 5 海水和珊瑚的稀土元素含量

Table 5 REE contents of seawater and coral

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
海水	3.4	1.2	0.64	2.8	0.45	0.13	0.7	0.14	0.91	0.22	0.87	0.17	0.82	0.15
珊瑚	0.34	0.29	0.129	0.65	0.21	0.037	0.171	0.02	0.14	0.037	0.121	0.022	0.14	0.024

注:海水( $10^{-9}\text{g/L}$ )、珊瑚( $\times 10^{-6}$ )的含量据文献 4

表 6 海水和珊瑚的稀土元素地球化学参数

Table 6 REE geochemical parameters of seawater and coral

样品	LREE	HREE	$\Sigma\text{REE}$	LREE/HREE	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$
海水/ $10^{-9}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	8.62	3.98	12.6	2.166	2.738	0.715 4	0.190 4
珊瑚/ $\times 10^{-6}$	1.656	0.675	2.331	2.453	1.442	0.665 9	0.288 5

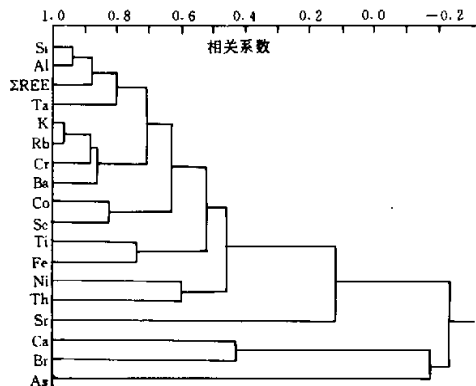


图 6 稀土元素与伴生元素的聚类分析图

Fig. 6 Cluster analysis for REE and associated elements

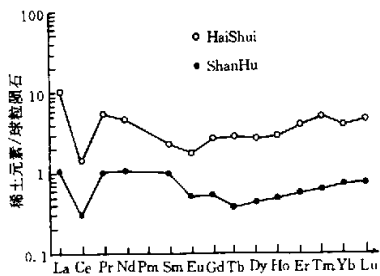


图 7 海水和珊瑚的稀土元素分布曲线

Fig. 7 REE distribution pattern of seawater and coral

HREE 不富集。

下石盒子组、上石盒子组煤样的分布曲线十分相似,与陆源碎屑岩的分布模式一致,见表 7、表 8 及图 8、图 9,但与太原组、山西组煤样的分布曲线的特征相差很大,表现在各样品的分布曲线呈左高右低的“V”型曲线, LREE 特征与山西组煤样的相似,向右倾, HREE 不是近水平,而是略向左倾,相对太原组、山西

组的煤样, HREE 略有富集。

4 讨论

4.1 煤中稀土元素的来源与赋存

以上对淮南矿区煤样的分析表明,煤中稀土元素与灰分正相关,与灰分的主要成分 Si、Al 高度正相关,与典型陆源的微量元素 Ti、Cr、Co、Ni、Th、Ta、Sc、Rb 等正相关;而与反映海相的主要代表元素 Ca、Sr、As、Br 关系不密切,甚至相关系数为负值;高 REE 含量的煤,其分布模式与陆源碎屑岩的模式存在相似性。这

表 7 砂岩样品的稀土元素含量( $\times 10^{-6}$ )

Table 7 Analytical Results for REE of sandstone samples( $\times 10^{-6}$ )

样 品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Y001	24.9	38.2	4.22	15.3	3.66	0.711	3.02	0.480	2.72	0.549	1.62	0.237	1.49	0.276
Y003	19.2	36.2	4.05	14.7	3.34	0.749	2.99	0.483	2.76	0.555	1.52	0.237	1.56	0.246
Y004	57.3	93.5	10.0	38.5	8.54	1.640	6.03	0.887	5.84	1.110	3.12	0.432	2.60	0.437
Y006	49.9	97.0	10.4	36.8	8.27	1.380	6.11	0.891	5.53	1.120	3.19	0.411	2.66	0.383
Y008	30.5	55.0	5.02	20.1	4.64	0.985	4.09	0.640	4.11	0.813	2.46	0.342	2.44	0.364
Y009	59.6	94.5	9.82	34.2	8.09	1.200	6.25	0.884	5.43	1.090	3.15	0.417	2.34	0.374

表 8 砂岩样品的稀土元素地球化学参数

Table 8 REE geochemical parameters of sandstone samples

地 层	样 品	岩 性	LREE	HREE	$\Sigma$ REE	LREE/HREE	$(La/Yb)_N$	$\delta Eu$	$\delta Ce$
			$\times 10^{-6}$						
上石盒子组	Y001	砂 岩	86.991	10.392	97.383	8.371	11.035	0.660 5	0.872 4
	Y003	砂 岩	78.239	10.351	88.590	7.559	8.127	0.732 0	0.961 0
	Y004	细砂岩	209.480	20.456	229.936	10.241	14.552	0.705 9	0.914 4
下石盒子组	Y006	细砂岩	203.750	20.295	224.045	10.039	12.387	0.599 6	0.996 8
	Y008	细砂岩	116.245	15.259	131.504	7.618	8.254	0.698 4	1.040 6
	Y009	砂泥岩	207.410	19.935	227.345	10.404	16.818	0.521 2	0.914 5

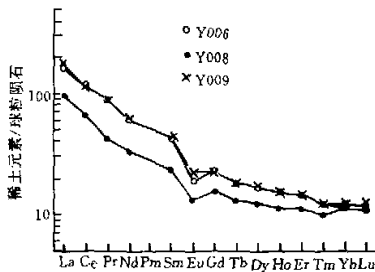


图 8 下石盒子组砂岩的稀土元素分布模式  
Fig.8 REE distribution pattern of sandstone in Lower Shihezi Formation

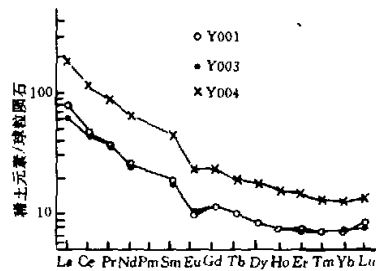


图 9 上石盒子组砂岩的稀土元素分布模式  
Fig.9 REE distribution pattern of sandstone in Upper Shihezi Formation

就是说,煤中稀土元素与大陆来源关系密切,而与海水来源或植物来源的关系不密切。选择中国渤海、黄海、东海和南海有代表性的大陆架海底沉积物中的稀土元素进行研究<sup>[11]</sup>,也得出相应的认识,即现代大陆架海底沉积物中的稀土元素主要是大陆岩石风化和搬运来的,而不是海水或海中生物碎屑提供的。太原组的 $L_{5x}$ 、 $L_{3x}$ 样品是 $L_5$ 、 $L_3$ 灰岩之下的煤,太原组灰岩反映的是海相的沉积环境。由于成煤时几乎得不到陆源稀土元素的来源,太原组的煤稀土元素受控于海水和海相生物碎屑。由于海相生物碎屑的稀土元素含量很

低,同时海水中稀土元素含量也很低,没有足够的稀土元素供给,因而 $L_{5x}$ 、 $L_{3x}$ 样品的稀土元素含量很低, $\Sigma REE < 20 \times 10^{-6}$ 。很少数量的稀土元素可能来源于植物。总的来说,陆生植物的稀土元素含量很低,干燥的植物中,Ce或La极少超过 $1 \times 10^{-6}$ <sup>[9,12]</sup>,在植物的灰分中,La平均含量为 $130 \times 10^{-6}$ ,Yb是 $13 \times 10^{-6}$ <sup>[13,14]</sup>。所作的近似计算表明,在保加利亚 Pirin Deposit煤中所发现的总La量(平均 $4.8 \times 10^{-6}$ )的不到2%~3%、总Yb量(平均 $0.97 \times 10^{-6}$ )的1%可能是从植物继承下来的。本文样品La平均含量为22.30

$\times 10^{-6}$ 、Yb 平均含量为  $1.98 \times 10^{-6}$ ，参照<sup>[14]</sup>的计算， $< 1\%$  的稀土元素可能来源于成煤植物。

煤中无机组分常见粘土矿物、石英、黄铁矿等，以粘土矿物占优势，而粘土矿物中又以高岭石为主<sup>[15~17]</sup>。相关分析和聚类分析表明，稀土元素与 Si、Al 都高度正相关。粘土矿物是煤中的主要无机组分，是机械搬运而来的，指示的是陆源性质，其含量大体反映陆源物质供应的程度。其 Si、Al 含量高，因而认为其对稀土元素来源起很大的作用，稀土元素在粘土矿物中含量也高。石英具有 Si 高 Al 低的特征，而且石英在煤的无机组分中所占比例小，因而认为石英对稀土元素来源的贡献不大，稀土元素赋存于石英中不多；王中刚<sup>[4]</sup>也指出：石英中稀土元素含量不高，在碎屑岩中起“稀释”作用。一般来说，黄铁矿指示的是海相环境，而稀土元素主要来源是陆源的，黄铁矿具有 Fe、S 高而 Si、Al 低的特征，因而认为其对稀土元素来源的贡献不大，赋存于黄铁矿中的稀土元素也不多。

#### 4.2 稀土元素的指相意义

本文研究的煤系地层自下而上为太原组、山西组、下石盒子组和上石盒子组，为一套由陆表海—海湾沉积体系，经过碎屑滨岸沉积体系，转变为三角洲沉积体系的序列。自下而上，成煤沼泽受海水影响逐渐减弱，受陆源影响逐步增强。由于成煤植物对稀土元素特征的影响十分有限，因而煤中稀土元素含量和分布模式主要受陆源碎屑供给和海水、海中生物碎屑供给两个因素的影响。

煤样的  $\Sigma$ REE 含量大致以太原组、山西组、下石盒子组、上石盒子组的顺序增加，表明越接近陆源，受陆源碎屑的影响就越多，煤中稀土元素的含量就越高；而越远离陆源，受海水和海中生物碎屑影响就越多，煤中稀土元素的含量就越低。

陆源碎屑是稀土元素的主要供给者。由于泥炭沼泽略偏酸性，当携带稀土元素的陆源碎屑进入泥炭沼泽时，部分稀土元素被解吸，稀土元素被解吸的能力从 La 向 Lu 增加，HREE 比 LREE 有能力形成易溶的络合物，这导致了沼泽溶液中 HREE 相对富集。当成煤沼泽受海水侵扰时，稀土元素容易从成煤沼泽中迁移出来，被海水带走，这时 HREE 比 LREE 更多地被迁移，因而受海水影响严重时，HREE 略有亏损；当成煤沼泽不受或很少受海水影响时，HREE 和 LREE 都保留在成煤沼泽中，最终保存在煤中，继承了陆源的稀土元素特征。以上分析表明，越远离陆源，受海水和海中生物碎屑影响越多，太原组煤样的分布模式相似于海相生物碎屑，山西组煤样的分布曲线呈靠背椅式；越接近陆源，受陆源碎屑供给的影响越多，稀土元素特征越

相似于陆源碎屑岩，下石盒子组、上石盒子组煤样的 HREE 也略有富集。

一般认为 Eu 异常是由源岩继承下来的<sup>[9,14]</sup>。陆源岩具有 Eu 负异常，故受陆源控制的煤样都具有 Eu 负异常。当煤样的  $\Sigma$ REE  $> 100 \times 10^{-6}$  时， $\delta$ Eu 在 0.650 8~0.752 0；当  $\Sigma$ REE  $< 100 \times 10^{-6}$  时，Eu 负异常减弱；Eu 负异常的减弱，估计是由于陆源控制减弱、海水影响增强引起的；Birk 认为：海相磷灰石对 Eu 异常起控制作用，它不仅使稀土元素分布曲线平坦化，而且减少了 Eu 异常的程度<sup>[9]</sup>。

在海水的 Eh、pH 范围内， $Ce^{3+}$  容易转变为  $Ce^{4+}$ ，故海水明显贫 Ce；Ce 负异常的存在是海相环境特点一个指标；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；在外海、开阔海域，Ce 亏损严重<sup>[4,8]</sup>。本文样品的 Ce 正常或负异常不明显， $\delta$ Ce 在 0.895 7~1.020 7。说明在成煤沼泽环境中，海水的影响并未造成 Ce 严重亏损。

## 5 结论

对淮南矿区 13 个煤层稀土元素地球化学特征的研究，得出以下认识：

(1) 各煤层样品的稀土元素含量、分布模式变化都很大。

(2) 煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑，来源于海水和植物的不多，稀土元素在粘土矿物中含量高，主要以高岭石的形式赋存。

(3) 稀土元素具有指相意义。随着成煤沼泽中海水影响的减弱，陆源影响的增强，煤中稀土元素的含量增加，煤的稀土元素分布模式也作有规律的变化，从类似于海相生物的分布模式到类似于陆源碎屑岩的分布模式。

(4) Eu 异常是由源岩继承下来的，Eu 负异常的减弱，估计是由于陆源控制减弱、海水影响增强引起的。在成煤沼泽环境中，海水的影响并未造成 Ce 严重亏损。

致谢 样品采集得到新庄孜矿地测科的帮助，样品测试由成都理工大学三系核分析室完成，研究工作得到杨瑞英研究员、王定武教授、黄文辉博士、李贵东博士等的指导，在此一并致以谢意。

#### 参 考 文 献

- Henderson P. Rare earth element geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V. 1984. 343~374
- Seredin V V. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits[J]. Int. J. Coal Geology. 1996, 30: 101~129
- 陈冰如, 钱琴芳, 杨亦男等. 我国 107 个煤矿中微量元素的浓度分

- 布[J]. 科学通报, 1985, 30(1): 27~29
- 4 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 310~313
- 5 王运泉, 任德貽, 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
- 6 邵靖邦, 曾凡桂, 王宇林等. 平庄煤田煤中稀土元素地球化学特征[J]. 煤田地质与勘探, 1997, 25(4): 13~15
- 7 韩树芬. 两淮地区成煤地质条件及成煤预测[M]. 北京: 地质出版社, 1990. 1~30
- 8 陈德潜, 陈刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 144~151
- 9 Birk D, White J C. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Element sites, distribution, mineralogy[J]. Int J. Coal Geology. 1991, 19: 219~251
- 10 Herrmann, A G. Yttrium and Lanthanides[A]. In: Wedepohl K. H, ed. Handbook of Geochemistry(Vol. 11/2, 39: 57~71 - C[C]. Berlin - Heidelberg: Springer - Verlag. 1970. 1~10
- 11 赵一阳, 王金土, 秦朝阳等. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素[J]. 沉积学报, 1990, 8(1): 37~43
- 12 Ure A M, Bacon J R. Scandium, yttrium and the rare earth contents of waterlily (*Nuphar lutea*) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1978, 42: 651~652
- 13 Bouska V. Geochemistry of coal[M]. Amsterdam: Elsevier. 1981. 284~294
- 14 Eskenazy G M. Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin deposit, Bulgaria[J]. Int. J. Coal Geology. 1987, 7: 301~314
- 15 李平华, 赵师庆. 两淮煤田石炭-二叠纪煤系气源岩的有机岩石学特征[J]. 淮南矿业学院学报, 1989, (3): 23~35
- 16 江汉铨, 傅金志. 皖北二叠纪煤的煤岩组分[J]. 中国煤田地质, 1992, 4(1): 31~35
- 17 陈佩元, 孙达山, 丁丕训等. 中国煤岩图鉴[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1996. 35~48

## Geochemistry of Rare - Earth Elements of Coal in Huainan Mining Area

ZHAO Zhi-gen<sup>1</sup> TANG Xiu-yi<sup>1</sup> LI Bao-fang<sup>2</sup>

1(Huainan Institute of Technology, Huainan Anhui 232001) 2(China University of Geosciences, Beijing 100083)

### Abstract

An INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) method is used to determine the contents of rare - earth elements of 13 coal samples in Huainan Mining Area, and the geochemistry of REE is discussed. Some conclusions are drawn as follows: The REE contents and REE distribution patterns vary significantly among different coal samples. The REE in coals is mainly continental origin, while seawater origin and plant origin are few. The REE in coals is concentrated in clay minerals, and the main occurrence is in kaolinite. The characteristics of REE have significance to indicate sedimentary environments. With the decreasing influence of seawater and the enhanced influence of continental origin to swamps, the contents of REE in coal increase, and the REE distribution patterns change regularly. Eu anomaly is inherited by the source rock. The decrease of negative Eu anomaly is probably caused by the weakness of continental origin and the enhancement of seawater's influence. In peat swamp environment, no effective influence is found to lose Ce by the invasion of seawater.

**Key words** Rare - Earth Elements(REE) geochemistry coal Huainan Mining Area