

临兴地区太原组下段煤系泥页岩中战略性金属元素镓富集特征及成因分析

张晓丽,何金先,董守华,黄亚平,师帅,王伟

引用本文:

张晓丽,何金先,董守华,黄亚平,师帅,王伟. 临兴地区太原组下段煤系泥页岩中战略性金属元素镓富集特征及成因分析[J]. 沉积学报, 2022, 40(6): 1676-1690.

ZHANG XiaoLi, HE JinXian, DONG ShouHua, HUANG YaPing, SHI Shuai, WANG Wei. Enrichment Characteristics and Genetic Analysis of the Strategic Metal Element Gallium in Coal-measure Shale, Lower Taiyuan Formation, Linxing Area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(6): 1676–1690.

相似文章推荐(请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

沉积环境对页岩中有机质富集的约束 ——以蜀南地区五峰组—龙马溪组为例

Constraints of Sedimentary Environment on Organic Matter Accumulation in Shale: A case study of the Wufeng-Longmaxi Formations in the southern Sichuan Basin

沉积学报. 2021, 39(3): 631-644 https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2020.120

陆相断陷咸化湖盆有机质差异富集因素探讨——以东濮凹陷古近系沙三段泥页岩为例

Factors Controlling Differential Enrichment of Organic Matter in Saline Lacustrine Rift Basin: A case study of third member Shahejie Fm in Dongpu Depression

沉积学报. 2021, 39(1): 140-152 https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2020.125

泌阳凹陷核桃园组三段富有机质泥页岩形成环境及发育模式

The Sedimentary Environment and Deposition Mode of Organic-Rich Mud-stone from the Third Member of Hetaoyuan Formation in the Biyang De-pression

沉积学报. 2018, 36(6): 1256-1266 https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.096

基于热模拟实验的富有机质泥页岩成岩作用及演化特征

Pyrolysis Simulation Experiment Study on Diagenesis and Evolution of Organic-rich Shale

沉积学报. 2016, 34(6): 1208-1216 https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.06.018

沾化凹陷罗家地区沙三下段泥页岩储层特征

Shale Reservoir Characteristics of the Lower 3th Member of Shahejie Formation, Luojia Area, Zhanhua Sag 沉积学报. 2015, 33(4): 795-808 https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2015.04.018

文章编号:1000-0550(2022)06-1676-15

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.110

临兴地区太原组下段煤系泥页岩中战略性金属元素 镓富集特征及成因分析

张晓丽^{1,2},何金先^{1,2},董守华^{1,2},黄亚平^{1,2},师帅^{1,2},王伟^{1,2} 1.中国矿业大学煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室,江苏徐州 221008 2.中国矿业大学资源与地球科学学院,江苏徐州 221116

摘 要鄂尔多斯盆地东缘临兴地区太原组下段煤系泥页岩中镓富集,镓含量平均为24.7 μg/g。泥页岩中镓含量在平面上表现 为研究区北部、西南部靠近紫金山岩体,镓含量降低。研究区太原组下段煤系泥页岩中镓主要以类质同象取代铝的形式赋存于 高岭石中,碎屑中的碱性长石是镓的另一种重要赋存矿物。通过元素地球化学分析,认为阴山造山带花岗岩系是富镓泥页岩的 主要物源。加里东期华北克拉通长期缓慢稳定隆升,为源岩风化形成富镓物源提供了有利的构造环境。风化和沉积条件是泥 页岩中镓富集的控制性因素,包括温暖湿润、间歇性干热的气候,淡水为主、缺氧还原的沉积环境。成岩期,煤系有机质热演化 释放出大量有机酸,溶蚀碱性长石碎屑并将其中的镓释放,致使镓元素进一步富集。由于煤系中煤层一泥页岩一砂岩组合体系 的开放性较差,镓在成岩期的富集不能持续进行。研究区泥页岩中镓的富集过程以陆源富集型为主。成岩改造作用在一定程 度上促进镓元素进一步富集。岩体侵位导致了低熔点的镓在温度作用下发生迁移,导致靠近紫金山岩体的镓含量降低。 **关键词** 临兴地区;煤系泥页岩;太原组下段;镓;富集特征;成因分析

第一作者简介 张晓丽,女,1983年出生,博士,讲师,沉积地质与成岩作用,E-mail: xlzhang@cumt.edu.cn **中图分类号** P618.11 **文献标志码** A

0 引言

战略性金属矿产是国民经济持续发展和国防安 全的基础^{III}。煤系物质组成和形成过程复杂,在其特 定的地质作用下,可以富集战略性金属元素。煤系 战略性金属矿产研究已成为世界产煤国家的前沿课 题^[2]。国内许多学者在我国广西^[3]、贵州^[4]、新疆^[5]、山 西16-71和内蒙古18-12]等多个地区开展了煤中镓的富集机 理研究,获得了重要成果[13-15]。煤系泥页岩,作为与 煤共伴生的沉积岩系,与煤具有极其相似的沉积和 成岩环境。然而,镓的成矿潜力和地质主控因素研 究中,针对煤系泥页岩的成果较少,有待进一步探索 研究。鄂尔多斯盆地煤炭资源丰富,储量占全国的 33.6%,与石油、天然气和稀有金属等矿产资源相互 伴生和叠加,是一个综合性资源盆地16。前人针对鄂 尔多斯盆地上古生界泥页岩中稀土和微量元素特征 开展基础研究工作,探讨其在沉积环境与物源分析 等方面的指示意义[17-19]。然而由于关注点不同,前人 在鄂尔多斯盆地东缘临兴地区开展的研究工作聚焦 于聚煤规律和煤系气资源评价等方面^[20-21],对煤系泥 页岩中镓的富集成因尚缺乏系统研究。临兴地区太 原组下段煤系泥页岩明显富集镓元素。笔者通过研 究区典型钻井中煤系暗色泥页岩的主量、微量及稀 土元素地球化学特征的研究,系统地分析煤系泥页 岩的物源、沉积环境和成岩阶段特征,厘清煤系特殊 的沉积环境、成岩环境与泥页岩中镓元素富集的时 间和空间匹配关系,探讨泥页岩中镓富集特征和成 因,为煤系战略性金属矿产的赋存状态、分布规律与 机理研究工作提供参考。

1 地质概况

鄂尔多斯盆地总面积约为25×10⁴km²,是我国第 二大沉积盆地,由6个次一级构造单元组成,分别 是:西缘冲断带、天环坳陷、伊盟隆起、陕北斜坡、渭 北隆起、晋西挠褶带^[22]。临兴地区位于晋西挠褶带

收稿日期:2022-06-12;收修改稿日期:2022-08-28

基金项目:国家重点研发计划(2021YFC2902003);国家自然科学基金(41702170)[Foundation: National Key R&D Program of China, No. 2021YFC2902003; National Natural Science Foundation of China, No. 41702170]

中北部(图1),受构造一沉积背景的控制,经历了快速、不连续的海侵过程以及缓慢、相对稳定持续的海 退过程。

临兴地区隶属于华北地层区,太原组是华北地 层区主要的含煤地层之一,厚34~77 m,与本溪组整 合接触,是8#、9#煤层之顶到"北岔沟砂岩"之底的一 套煤系^[23-24]。临兴地区太原组下段煤系泥页岩总厚 度为17~57 m,平均约为30 m。岩性包括黑色炭质泥 页岩、灰一灰黑色粉砂质泥岩、灰黑色泥岩等,泥页 岩岩心中可见植物叶片化石,发育水平层理和波状 层理。总体特征为单层厚度相对较薄而层数较多, 在垂向上与砂岩及煤层相互叠置(图1)。

2 样品与实验

泥页岩样品来自鄂尔多斯盆地东缘临兴地区13 口钻井的岩心样,其中有10口钻井各采集1件样品, 有2口钻井各采集3件样品,有1口钻井采集2件样 品,共计18件,岩性均为暗色泥页岩。样品钻井位置 主要分布于区内紫金山岩体的北侧,部分样品钻井 位置位于紫金山岩体的西南侧。采样层位均属于太 原组下段,即对应于图1中岩性柱状图里的太原组太 2段。对泥页岩样品开展了有机碳含量、主量元素、 微量元素和稀土元素测试分析。有机碳含量、微量 元素和稀土元素测试分析在中国科学院油气资源研 究重点实验室完成,其中有机碳含量分析测试在CS-344型碳硫分析仪上进行。微量元素和稀土元素测 试分析在 ELANDRC-e型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)上进行。主量元素测试分析在甘肃省西部 矿产资源重点实验室的 Agilent720Axial 型电感耦合 等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)上进行。

3 实验结果

3.1 有机碳与硫含量

研究区太原组下段煤系泥页岩的有机碳变化范 围较大(表1),碳含量介于0.41%~4.93%,平均为 2.32%。样品硫含量介于0.02%~1.68%,平均为 0.42%,且分布具有明显的两段性:低硫段0.02%~ 0.41%和高硫段1.21%~1.68%。研究区大部分样品



图 1 研究区位置、井位分布和岩性柱状图 Fig.1 Study area location, well distribution and lithological profile

	Table 1	Main	elements	in coal-m	neasure	shale, lower	Taiyuan	Formatio	n, Linxi	ng area	(%)
样品编号	TOC	S	P_2O_5	$\mathrm{Fe_2O_3}$	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	${\rm CaO/\!(MgO+Al_2O_3)}$
V1-1	0.41	0.40	0.13	1.72	63.13	24.71	0.14	0.10	0.21	5.63	0.03
V1-2	1.12	0.37	0.16	5.41	60.48	20.93	0.86	0.77	0.30	3.50	0.04
V1-3	1.48	1.68	0.13	13.28	58.98	16.34	0.35	0.42	0.24	1.78	0.07
V4-1	2.42	0.32	0.14	1.97	58.49	26.87	0.23	0.20	0.13	2.00	0.03
V5-3	3.61	0.12	0.12	1.61	62.69	20.42	0.39	0.37	0.20	4.07	0.05
V10-1	3.05	0.07	0.06	0.99	61.21	21.54	0.17	0.14	0.13	2.00	0.04
V16-2	1.85	1.21	0.09	5.07	61.47	22.83	0.31	0.11	0.28	2.76	0.02
V17-1	1.55	1.20	0.11	9.07	61.86	20.96	0.83	0.88	0.36	3.17	0.05
V20-1	4.00	0.29	0.05	2.60	59.80	24.09	0.42	0.47	0.53	5.14	0.05
V20-2	4.93	0.19	0.12	1.55	61.41	20.49	0.33	0.34	0.16	3.39	0.05
V20-22	1.81	0.02	0.03	0.61	62.84	17.57	0.24	0.11	0.24	1.89	0.03
V21-1	0.61	0.39	0.17	1.70	61.53	20.14	0.20	0.34	0.11	3.52	0.08
V22-1	1.82	0.31	0.06	2.00	63.08	15.90	0.29	0.12	0.18	1.60	0.03
V27-1	1.03	0.20	0.16	2.41	63.48	21.87	0.46	0.39	0.29	5.10	0.04
V28-2	4.07	0.05	0.04	0.86	57.84	28.96	0.13	0.11	0.18	5.48	0.01
V33-1	2.60	0.38	0.10	3.53	58.90	26.59	0.79	0.19	0.15	5.30	0.01
V36-1	2.39	0.35	0.13	6.49	59.14	20.77	0.82	0.79	0.21	3.12	0.05
V36-11	3.08	0.03	0.04	1.17	62.19	23.05	0.18	0.14	0.13	2.02	0.03

表1 临兴地区太原组下段煤系泥页岩中主量元素测试分析数据(%)

(15个)属于低硫区域(硫含量0.02%~0.41%),只有 3个样品硫含量较高(1.21%~1.68%)。

3.2 主量元素分布

主量元素分析显示研究区太原组下段煤系泥页 岩的主要成分为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃和K₂O,4种成分的 总含量高达82.9%~95.2%(表1)。其中,SiO₂含量最 高,含量介于57.8%~63.5%,平均为61.0%;Al₂O₃含量 次之,含量介于15.9%~29.0%,平均为22.1%;Fe₂O₃的 非均质性强,含量介于0.6%~10.3%,平均为3.5%; K₂O的含量介于1.6%~5.6%,平均为3.4%。除了这 4种成分,太原组下段煤系泥页岩中含有少量的Na₂O (含量介于0.1%~0.5%,平均为0.2%)、MgO(含量介 于0.1%~0.9%,平均为0.4%)、CaO(含量介于0.1%~ 0.8%,平均为0.3%)、TiO₂(含量介于0.7%~1.8%,平 均为1.2%)和P₂O₅(含量介于0.03%~0.16%,平均为 0.10%)。

3.3 微量元素分布

微量元素分析结果显示(表2),研究区太原组下 段煤系泥页岩的Li、Co和Cu元素含量波动最大,其 含量最大值和最小值相差40倍以上;其次为Ni、Zn、 Mo和Cd,最大值与最小值相差10~40倍;再次是Cs 和Hf,最大值与最小值相差5~10倍;Be、V、Cr、Ga、 Ge、Rb、Sr、Zr、Nb、Sn、Ba、Tl、W、Ta、Pb、Bi和U含量 较稳定,最大值与最小值相差1~5倍。 将研究区太原组下段煤系泥页岩的微量元素与 平均页岩^[25]进行对比,得到研究区太原组下段煤系泥 页岩的微量元素富集特征。结果显示,研究区太原 组下段煤系泥页岩中Ga、Hf、Bi、Zr、Pb和Th富集; Cr、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Mo、Sn、Ba、Ta、Ni和Cd亏损明 显。其他元素接近平均页岩元素丰度。

3.4 稀土元素地球化学特征

研究区太原组下段煤系泥页岩中的稀土总量 (ΣREE)分布在97.10~535.27 μg/g之间,平均值为 277.42 μg/g,是大陆上地壳^[26]稀土平均含量(ΣREE= 146.4 μg/g)的1.9倍,是平均页岩^[25]的1.4倍,表现出 REE 富集特征。轻重稀土元素之比LREE/HREE (L/H)为9.56~33.68,平均值为16.09,比上地壳L/H 比值(9.5)大,La_N/Lu_N为1.80~3.27,均大于1。δCe介 于0.88~1.13,平均值为0.98;δEu介于0.62~1.11,平 均值为0.89(表3)。

4 分析与讨论

4.1 镓的富集分布特征

研究区太原组下段煤系泥页岩中微量元素测试 结果显示(表2),泥页岩中镓元素(Ga)含量介于 20.55~30.35 µg/g,平均值为24.7 µg/g,大于上地壳 (17.5 µg/g^[26])和平均页岩(19 µg/g^[25])中镓的含量,与 邻近区域的准格尔煤中镓含量相近,具有镓富集特 点,略低于镓工业边界品位(30 µg/g)^[2]。

	Tabl	e 2 Tra	ace eler	ments i	n coal-	measure	shale,	lower	Taiyuan	Forn	nation,	Linxing	area	(µg/g)	
样品编号	Li	V	Cr	Co	Ni	Ga	Sr	Zr	Sr/Ba	δU	V/ (V+Ni)	Sr/Cu	V/Cr	Ni/Co	Th-Hf	Th/U
V1-1	45.81	67.45	44.21	0.85	5.45	25.80	153.06	184.92	2 0.79	0.86	0.93	85.22	1.53	6.43	3.97	4.46
V1-2	16.62	108.08	57.53	17.99	22.44	23.62	512.87	369.30	0 1.08	0.81	0.83	41.62	1.88	1.25	8.99	4.91
V1-3	26.33	95.35	55.86	22.00	30.01	22.89	258.38	328.59	9 0.66	0.90	0.76	12.51	1.71	1.36	1.75	4.10
V4-1	52.50	147.33	79.87	16.79	62.84	26.66	169.32	231.52	2 0.32	0.79	0.70	16.12	1.84	3.74	6.69	5.11
V5-3	49.72	116.79	53.77	18.54	33.52	23.98	154.35	183.80	0.34	0.81	0.78	4.92	2.17	1.81	9.98	4.94
V10-1	55.18	127.33	66.01	11.86	45.80	23.36	233.89	257.30	5 1.13	0.89	0.74	20.78	1.93	3.86	3.72	4.19
V16-2	47.38	108.73	60.85	21.57	31.39	25.06	153.21	276.82	2 0.40	0.85	0.78	6.31	1.79	1.46	7.12	4.52
V17-1	39.51	138.82	73.87	28.32	38.68	24.86	190.76	269.3	0.36	0.85	0.78	15.75	1.88	1.37	6.46	4.47
V20-1	51.17	94.47	49.45	16.30	33.75	24.48	99.35	173.53	3 0.28	0.89	0.74	2.51	1.91	2.07	4.56	4.16
V20-2	50.53	90.89	43.68	13.90	29.05	24.33	101.46	194.3	5 0.27	0.85	0.76	3.51	2.08	2.09	9.46	4.52
V20-22	42.41	152.52	82.98	19.38	64.02	23.03	175.30	172.67	7 0.49	0.86	0.70	13.13	1.84	3.30	6.87	4.39
V21-1	20.15	82.28	33.66	6.73	25.01	21.92	807.03	78.34	2.14	1.06	0.77	89.11	2.44	3.72	3.77	2.96
V22-1	88.52	100.92	67.41	12.22	23.69	20.55	82.17	290.7	0.26	0.91	0.81	3.15	1.50	1.94	5.35	3.96
V27-1	21.85	72.64	39.79	3.81	7.91	23.23	132.23	240.58	3 0.32	0.84	0.90	6.30	1.83	2.08	19.19	4.65
V28-2	41.88	59.64	34.44	5.82	16.31	26.40	201.45	95.38	0.90	0.88	0.79	9.44	1.73	2.80	10.48	4.26
V33-1	117.16	97.57	66.60	8.64	28.37	27.16	63.28	457.44	4 0.17	0.82	0.77	5.82	1.46	3.28	7.11	4.83
V36-1	36.12	128.93	54.11	9.27	26.46	23.51	139.72	168.90	6 0.36	0.86	0.83	4.14	2.38	2.85	14.49	4.38
V36-11	45.88	132.30	76.31	11.65	18.28	22.31	122.40	367.88	3 0.37	0.92	0.88	4.51	1.73	1.57	8.12	3.88

表2 临兴地区太原组下段煤系泥页岩中微量元素测试分析数据(μg/g)

表3 临兴地区太原组下段煤系泥页岩中稀土元素测试分析数据(µg/g)

Table 3 Rare earth elements in coal-measure shale, lower Taiyuan Formation, Linxing area (µg/g)

样品编号	La	Се	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
V1-1	23.89	44.20	4.55	14.12	2.21	0.35	1.79	0.31	2.02	0.41	1.31	0.22	1.49	0.23	10.71
V1-2	136.91	266.37	24.13	79.32	10.91	2.20	6.91	0.77	3.48	0.59	1.66	0.25	1.55	0.24	13.86
V1-3	47.89	95.20	10.70	39.69	6.50	1.32	5.23	0.72	4.10	0.76	2.20	0.34	2.22	0.34	19.20
V4-1	55.40	119.62	11.90	40.71	6.34	1.00	4.56	0.72	4.15	0.79	2.44	0.41	2.64	0.40	19.25
V5-3	70.62	138.86	15.25	50.16	8.82	1.46	6.74	1.05	6.00	1.08	3.15	0.49	3.11	0.46	26.37
V10-1	51.54	104.13	11.87	39.54	7.34	1.28	5.97	0.94	5.30	0.98	2.91	0.47	3.09	0.47	24.21
V16-2	78.46	157.20	16.37	57.44	8.73	1.70	6.46	0.91	5.20	0.97	2.77	0.42	2.66	0.41	24.37
V17-1	61.82	125.26	13.35	47.38	7.93	1.70	6.92	0.99	5.63	1.04	3.00	0.46	3.03	0.47	27.27
V20-1	48.36	93.99	10.52	37.76	6.23	1.21	5.04	0.75	4.42	0.84	2.42	0.37	2.45	0.37	20.97
V20-2	60.40	122.90	13.16	46.54	7.78	1.46	6.19	0.89	5.01	0.91	2.61	0.39	2.48	0.38	23.80
V20-22	48.88	101.78	10.19	33.21	5.07	0.95	3.87	0.59	3.65	0.73	2.24	0.36	2.40	0.37	18.75
V21-1	34.83	69.26	7.37	24.34	4.18	0.74	3.02	0.47	2.60	0.48	1.42	0.22	1.37	0.20	12.18
V22-1	52.10	100.82	11.98	40.49	7.50	1.18	5.91	0.97	5.77	1.11	3.47	0.60	3.97	0.60	25.34
V27-1	70.62	177.94	18.01	63.02	11.37	1.35	7.95	1.17	5.94	1.00	2.79	0.44	2.64	0.37	22.30
V28-2	69.25	148.63	15.13	54.54	8.89	1.70	6.23	0.78	3.90	0.68	1.91	0.28	1.80	0.29	17.11
V33-1	59.10	101.94	10.36	32.27	5.29	0.76	4.36	0.76	4.64	0.88	2.61	0.41	2.60	0.40	21.69
V36-1	91.87	152.60	14.05	44.91	6.10	1.25	4.56	0.64	3.72	0.70	2.05	0.31	1.90	0.28	16.38
V36-11	79.99	178.95	15.80	51.17	8.31	1.42	5.95	0.86	4.59	0.83	2.37	0.36	2.19	0.32	19.21

1679

富集系数可以反映元素的富集程度^[27]。本文将 富集系数(*K*)定义为研究区泥页岩中镓元素含量值 与上地壳中镓元素平均丰度值的比值。富集系数按 大小可将元素分成6类:极富集(*K*≥2),较富集(1.5≤*K* <2),弱富集(1.0≤*K*<1.5),弱亏损(0.5≤*K*<1),较亏损 (0.25≤*K*<0.5),弱富集(0≤*K*<0.25)^[27]。本文研究样品 镓元素的富集系数(*K*)分布在1.2~1.6,平均富集系数 (*K*)为1.4,总体上属于弱富集。

太原组下段煤系泥页岩中镓元素在研究区内平 面分布呈一定规律性(图2),具体表现为:紫金山岩体 以北的研究区,随着靠近紫金山岩体,镓含量具有由 北向南逐渐降低的趋势;紫金山岩体西南部的研究 区,沿着靠近紫金山岩体的方向,镓含量也具有降低 的趋势。这是因为镓的熔点较低,紫金山岩体的侵位 导致镓在高温作用下发生了由高温区向低温区的迁 移作用。由于紫金山岩体规模较小,岩体的温度效应 对镓含量分布的影响只涉及了岩体周边较小的范围。



lower Taiyuan Formation, Linxing area

研究区太原组下段煤系泥页岩的镓含量与邻区 准格尔煤中镓含量相近^[8],而准格尔煤中镓具有较好 成矿前景已经取得共识^[8-9,11-12]。临兴地区太原组下段 煤系泥页岩总厚度大(平均约为30m)、分布广,镓含 量较高的煤系泥页岩总体发育规模大,其中赋含的 镓元素资源量规模也大,具有较好的潜在成矿前景。

4.2 镓的赋存状态

镓元素是亲石元素,分散性强,经常以类质同象 替代的形式赋存在矿物中。煤中镓主要以类质同象 取代铝的形式存在含铝元素的高岭石、勃姆石、长石 等矿物中^[9,28]。通过XRD、扫描电镜等实验,可以明确 识别出研究区太原组下段煤系泥页岩中发育较高含 量的高岭石、长石。研究样品中镓含量与Al₂O₃存在 较好的正相关性(图3a),相关系数为0.681,这指示富 铝的高岭石等黏土矿物是镓元素的主要赋存矿物。 研究样品中镓元素与K₂O存在正相关性(图3b),相关 的系数为0.293。煤系泥页岩中的钾元素主要由碱性 长石和伊利石等含钾的黏土矿物提供,镓元素与K₂O 存在正相关性则说明了泥页岩中的碱性长石和伊利 石等黏土矿物也是镓元素的重要赋存矿物。

由上述可知, 泥页岩中镓元素的富集与泥页岩 中矿物成分关系密切。X射线衍射分析结果显示^[20], 研究区太原组下段煤系泥页岩的黏土矿物平均含量 为52%, 石英平均含量为38%, 长石平均含量为7%, 碳酸盐矿物平均含量为5%。黏土矿物主要由高岭 石、伊蒙混层、伊利石以及绿泥石组成,其中高岭石 相对含量为21%~58%, 平均含量为35.25%^[29]。前文 提到, 黏土矿物中的高岭石是煤系泥页岩中镓元素 最主要的赋存矿物之一, 研究区太原组下段煤系泥 页岩中具有较高含量的高岭石, 这为镓元素的富集 提供了重要的物质基础。

4.3 镓的源区背景

4.3.1 镓的物源

由于煤系中的镓元素主要赋存在高岭石、勃姆 石等矿物中。通过重矿物分析等方法,发现临兴地 区太原组的物源为陆源输入,来自北部阴山古陆剥 蚀区^[30]。临兴地区太原组煤系泥页岩有机质类型以 III型为主^[31],也反映了陆源有机质输入为主。除陆 源供给外,火山碎屑、海底热液、海水及海洋生物等 也是沉积物的重要来源。稀土元素的化学性质与分 异行为均比较特殊,从源岩到沉积物,分布模式变化 并不明显,并且稀土及部分微量元素的比值在沉积





和变质作用过程中具有较好的抗迁移性,因而是较好的物源指示剂^[32]。研究区太原组下段煤系泥页岩样品中,*δ*Ce与*δ*Eu、*δ*Ce与(La/Sm)_N均没有相关性(图4a,b),证明成岩作用对稀土元素的分布影响不明显。海底高温热液具有强烈的Eu正异常特征^[33]。本文研究样品稀土元素分布特征显示,有10件样品呈Eu负异常、8件样品呈正异常特征,与海底高温热液强烈Eu正异常特征存在显著差异,据此判断研究样品中的稀土元素分布特征一般为显著的负Ce异常、HREE富集、高Y/Ho比值和正La异常^[34]。而研究泥页岩样品的稀土元素分布表现为LREE富集、正Ce异常、较低Y/Ho比值、正La异常,与海水稀土元素分布特征明显不同,据此判断研究样品中的稀土元素的物源并非海水及海洋生物体来源。

采用北美页岩¹³¹对临兴地区太原组下段煤系泥 页岩的稀土元素数据进行标准化,研究样品的各稀 土元素配分曲线趋势大致相同(图5),具体表现为 LREE 富集、HREE 相对亏损:轻、重稀土元素之间分 异程度较高;δEu分布在0.62~1.11之间,平均值为 0.90,表现为Eu负异常。上述特征反应了研究样品 的稀土元素具有一致的物源^[36]。样品的配分曲线量 值不同,指示该区物源相对稳定。采用La-(Th-HF) 图(图6),分析临兴地区太原组下段煤系泥页岩的物 源,认为主要来自上地壳的富长英质岩石。 La/Yb-ΣREE 图解可以用来判断源岩的属性^[37]。如 图7所示,太原组下段煤系泥页岩样品点主要落在花 岗岩物源区。结合研究区晚古生代岩相古地理分布 特征,认为来自北部阴山古陆的区域基底岩系是研 究区太原组下段煤系泥页岩的主要物质来源[38-48]。 阴山古陆的区域基底变质岩系主要是钾长花岗岩 等^[30,49]。阴山古陆的基底岩系岩样中镓元素分布范 围为13.6~22.0 µg/g,平均值为18.05 µg/g,大于上地 壳镓含量平均值(17.5 μg/g),含有较高镓元素^[49]。因 此,镓含量较高的阴山古陆基底岩系为研究区太原 组下段的镓富集提供了物质基础。



Fig.4 Correlations between main rare earth elements in coal-measure shale, lower Taiyuan Formation, Linxing area (a) δCe vs. δEu; (b) (La/Sm)_N vs. δCe



Fig.5 Rare earth element distribution in coal-measure shale, lower Taiyuan Formation, Linxing area



4.3.2 物源区构造背景

稀土元素和微量元素中有一些元素具有很强的 稳定性,如La、Th、Sc、Zr等,在后期的地质过程中不 易迁移。我们可以将这些元素作为参数,分析和判 断沉积区的构造背景。采用La-Th-Sc、Th-Sc-Zr/10及 Th-Co-Zr/10图版^[50],分析研究区构造背景,结果如图 8所示。样品点大部分都落在图8图版中的大陆岛 弧区域,表明研究区太原组物源区构造背景为大陆 岛弧。大陆岛弧主导中古生代以来的全球化学风化



作用^[51],物源区为大陆岛弧的沉积构造背景有利于风 化作用、剥蚀作用持续进行,进而利于物源区源岩遭 受风化、剥蚀作用并释放出更多镓元素,促进镓元素 的富集。

4.3.3 源区风化程度

铀元素性质活跃,在风化过程中容易被氧化和 淋滤迁移;钍元素作为惰性元素,迁移能力较弱,通 常吸附富集在泥页岩中,在氧化环境中含量较高^[52]。 风化过程中,U、Th的地球化学性质差异造成二者发 生分离,Th/U值发生变化,因此常用Th/U值来表征 源区的风化程度^[53-54]。大陆地壳的Th/U值平均为 3.80^[55]。研究区太原组下段煤系泥页岩样品Th/U值 大于3.80的有17件,只有1件样品值为2.96;*&*U值介 于0.68~1的有17件,大于1的有1件(表2)。以上数 据表明,源区的岩石总体受到的风化程度高,大气淡 水淋滤作用能促使物源区的花岗岩等岩石中的稀土 元素发生富集和分异,因此淋滤作用是沉积区镓元 素富集的控制性因素之一^[56],总体上能促进镓的 富集。

此外,利用化学蚀变指数(CIA, chemical index of alteration)可以判断物源区的风化程度^[57]。高CIA值反映温暖、潮湿气候下相对较强的风化程度,而低CIA值则反映寒冷、干燥气候下相对较弱的风化程度,具体可划分为弱的风化程度(CIA=50~60)、中等风化程度(CIA=60~80)、强烈风化程度(CIA=80~100)^[58-59]。本研究样品CIA值分布范围为77~92,平均值为83,属于强烈风化程度。强烈的风化作用,极



Fig.8 Tectonic background ternary diagrams for coal-measure shale, lower Taiyuan Formation, Linxing area A = oceanic island arc; B = continental island arc; C = active continental margin; D = passive continental margin

其有利于物源区源岩遭受充分风化剥蚀而释放大量 的镓元素。

4.4 富镓泥页岩的沉积环境

4.4.1 古气候

研究样品中硫含量明显分为高、低两段,并且低 硫(含量小于0.41 µg/g)的占主导。临兴地区太原组 下段属于陆表海环境下的潮汐三角洲相-障壁海岸 相沉积体系^[24],研究样品高硫、低硫含量的变化,反映 了研究区太原组下段煤系泥页岩的物源以陆源输入 为主导,并具有间歇海侵的特点。此外,根据CaO/ (MgO×Al,O₃)对气候变化的指示(值越大,代表的气 温就相对越高),计算获得研究样品的CaO/(MgO× Al₂O₃)值为0.01~0.07,平均0.04,说明太原组下段沉 积期的环境以温暖湿润的气候为主,为长石碎屑的 风化提供了适宜气候条件。前人研究认为,喜干型 元素(Sr)与喜湿型元素(Cu)的比值对古气候的变化 有灵敏的指示作用^[60-63], Sr/Cu<10指示温湿气候, Sr/Cu>10指示干热气候^[62]。根据研究区18件煤系泥 页岩样品中Sr/Cu值分布特征(图9),结合前人成 果四,认为在太原组下段沉积期,研究区以温暖湿润 的气候为主,间歇性出现干热气候。

4.4.2 氧化--还原条件

V、Ni、Cr、Co等微量元素以胶体和黏土吸附的 形式存在。当环境氧化一还原条件改变时,元素存 在状态发生改变。因此V/Cr及Ni/Co比值可指示沉 积水体的氧化还原环境。前人研究表明:还原环境 中V/Cr值大于4.25,Ni/Co值大于7;弱氧化一弱还 原环境中,V/Cr值介于2.00~4.25,Ni/Co值介于5~7; 氧化环境下,V/Cr值小于2.00,Ni/Co值小于5^[64-68]。



通过对18件样品的微量元素结果进行分析,发现研 究样品的V/Cr值介于1.46~2.44,平均值为1.87;Ni/ Co值介于1.25~6.43,平均值为2.61。若是按上述参 数指标,指示研究样品的形成沉积环境为氧化一弱 还原弱氧化环境,但是该解释与地质现实情况 不符。

现实中,研究泥页岩样品均为暗色(灰黑色、黑 色),TOC含量平均值高达2.32%,属于较高丰度的有 机质,而有机质在还原环境才能被良好保存。同时, 临兴地区太原组下段泥页岩中还富含指示还原性环 境的黄铁矿^[29]。师晶等^[17]发现 V/Cr、Ni/Co等对临兴 地区上古生界沉积水体的氧化还原环境指示性较 差,与地质现实不符合。因此可通过泥页岩呈暗色 的颜色特征、有机质含量较高、富含指示还原性环境 的黄铁矿等多个特征进行综合判断,认为研究区太 原组下段的水体环境为还原性环境。

4.4.3 古盐度

Li、Sr的元素含量对水体盐度的变化均有较好的 指示作用。Li含量大于150 µg/g,Sr含量介于800~ 1000 µg/g,指示盐水(海相)沉积环境;Li含量小于 90 µg/g, Sr含量介于100~500 µg/g,指示淡水(陆相) 沉积环境^[69]。此外,Sr/Ba值也常用做沉积物沉积时 水体盐度的判定参数[70-73]。在淡水环境下,Sr和Ba不 易发生沉淀,Sr的溶解度更大,因此Sr/Ba值很低;随 着盐度的增加,Ba的结晶先析,Sr/Ba值有所升高;盐 度继续增大,Ba由于持续沉淀,导致其含量逐渐降 低,Sr此时开始沉淀,沉积物中Sr/Ba值会发生明显 的急剧增大的趋势。一般认为,Sr/Ba比值大于1.0为 海相咸水,小于0.6为陆相淡水,介于0.6~1.0为半咸 水相^[74]。对研究区18件岩石样品Li和Sr/Ba比值进 行统计分析(图10),数据显示研究区太原组下段沉 积期的水体环境主体为淡水一半咸水过渡环境,局 部为咸水环境,这与研究区太原组下段沉积环境属 于陆表海环境下的潮汐三角洲——障壁海岸过渡相沉 积体系的地质背景相符。

4.5 泥页岩成岩作用与镓富集

在沉积成岩期,煤系泥页岩中的有机质在热演 化过程中释放大量有机酸,这些有机酸会对煤系泥 页岩中的长石碎屑有显著的溶蚀分解作用。而煤系 泥页岩中,碱性长石碎屑组分在遭受有机酸的溶蚀



Fig.10 Li content vs. Sr/Ba ratio in coal-measure shale, lower Taiyuan Formation, Linxing area

分解后,形成高岭石等矿物和SiO,胶体。形成的SiO, 胶体被地下流体带走离开泥页岩体系,而高岭石等 矿物残留在泥页岩体系中。镓元素是以类质同象取 代铝的形式赋存于高岭石(高岭石为含铝的硅酸盐 矿物)中,溶蚀作用过程中镓元素并没有流失。溶蚀 作用形成的SiO,胶体被带走后,泥页岩总质量减小。 镓元素含量/泥页岩总质量的比值就会增大,单位质 量泥页岩中的镓元素含量增高,也就是镓元素在泥 页岩中发生了富集作用(也称二次富集作用)。研究 样品中的镓元素含量与SiO,含量呈现弱负相关性 (图11),也在一定程度上证明太原组下段煤系泥页 岩中的镓元素在成岩期存在比较有限的二次富集作 用。然而,研究区太原组下段煤系中泥砂薄层高频 叠置的沉积特点,使得煤系岩层的成岩环境开放性 差,SiO,和K,O等成分不能及时迁移走,溶蚀不能持 续有效进行,阻碍了镓元素在这一阶段大规模地富 集于高岭石和勃姆石等矿物中。由此认为研究区太 原组下段煤系泥页岩中的镓元素在成岩期发生了一 定程度的富集,但富集作用有限。

4.6 泥页岩中镓的富集成因

中奧陶世,华北大陆整体隆升。在奧陶纪植物 繁茂、气候温湿的环境下,阴山造山带花岗岩系遭受 持续稳定的剥蚀^[34-8]。长期缓慢的隆升和温暖湿润 的气候为镓元素的富集提供了长期稳定的物质供 给。长英质的岩石经物理、化学和生物风化作用,形 成细碎屑、溶解物质和黏土矿物。富含镓的碱性长 石在风化过程中释放镓,同时形成黏土矿物、SiO₂胶 体和长石细碎屑。镓元素是典型的亲氧元素,长石





解离出的镓容易形成不溶于水的含氧盐与氧化物, 和黏土矿物一起参与到沉积作用中,形成含镓的高 岭石和勃姆石等矿物。温暖湿润为主、间歇性干热 的气候特征,有利于长石在搬运和沉积过程中的持 续风化;陆表海环境下的潮汐三角洲一障壁海岸过 渡相环境下,沉积条件变化频繁,是镓元素在多阶段 搬运沉积过程中不断富集的重要条件。

煤系富含有机质,在沉积成岩期,有机质热演化 释放大量有机酸。含镓元素的碱性长石碎屑在有机 酸作用下发生溶蚀分解作用,产生SiO₂胶体和高岭 石。镓元素在这一阶段形成二次富集。镓元素在成 岩阶段的富集程度取决于溶蚀作用的强度。由于煤 系泥沙薄层叠置的特点,成岩环境开放性差,溶蚀不 能长期持续进行,因此镓元素在这一阶段的富集作 用要显著小于在风化搬运时期的富集作用。

紫金山岩体的侵位导致岩体周边的煤系围岩局 部温度升高。镓元素的熔点较低,镓元素在温度作 用下向低温区迁移,形成了越靠近紫金山岩体镓元 素含量越低的分布特征。

5 结论

(1)临兴地区太原组下段煤系泥页岩中镓含量 为20.55~30.35 μg/g,平均值为24.7 μg/g,是典型的镓 富集泥页岩。泥页岩中镓含量在研究区紫金山岩体 以北的研究区,随着靠近紫金山岩体,镓含量具有由 北向南逐渐降低的趋势。在研究区紫金山岩体西南 部,同样存在随着靠近紫金山岩体而镓含量逐渐降 低的趋势。

(2)研究区太原组下段煤系泥页岩中,镓元素主要以类质同象取代铝的形式赋存于高岭石中,另有 一定数量的镓元素赋存在碱性长石碎屑中。

(3) 阴山造山带花岗岩系是研究区太原组下段 煤系富镓泥页岩的主要物源,加里东期华北克拉通 长期缓慢稳定隆升,为源岩风化形成富镓物源提供 了有利的构造环境。风化和沉积条件是研究区太原 组下段煤系泥页岩中镓富集的控制性因素。具体为 温暖湿润、间歇性干热的气候,淡水为主、缺氧还原 的沉积环境。

(4)成岩期,煤系有机质热演化释放大量有机 酸,导致碱性长石碎屑溶蚀而释放出镓,镓元素进一 步富集于黏土矿物中。由于煤系成岩体系开放性 差,镓的成岩富集作用有限。 (5)研究区太原组下段煤系泥页岩中镓的富集 过程以陆源富集型为主,成岩改造对镓的富集起一 定作用。紫金山岩体的侵位使得岩体周边煤系围岩 形成局部高温环境。低熔点的镓元素在温度作用下 发生迁移,导致靠近紫金山岩体的煤系泥页岩中的 镓元素含量降低。

致谢 感谢中国矿业大学(北京)代世峰教授 在论文撰写中给予的帮助。

参考文献(References)

- [1] 翟明国,吴福元,胡瑞忠,等. 战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J]. 中国科学基金,2019,33(2):106-111. [Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33 (2): 106-111.]
- 【2】代世峰,刘池洋,赵蕾,等. 煤系中战略性金属矿产资源:意义和挑战[J]. 煤炭学报,2022,47(5):1743-1749. [Dai Shifeng, Liu Chiyang, Zhao Lei, et al. Strategic metal resources in coalbearing strata: Significance and challenges[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1743-1749.]
- [3] 廖家隆,张福强,韦梦蝶,等.广西晚二叠世典型聚煤盆地中 锂、镓丰度及富集因素[J].煤田地质与勘探,2020,48(1):77-84. [Liao Jialong, Zhang Fuqiang, Wei Mengdie, et al. Lithium and gallium abundance and enrichment factors in typical Late Permian coal-accumulating basin in Guangxi[J]. Coal Geology & Exploration, 2020, 48(1): 77-84.]
- [4] 易同生,秦勇,吴艳艳,等.黔东凯里梁山组煤层及其底板中 镓的富集与地质成因[J].中国矿业大学学报,2007,36(3): 330-334. [Yi Tongsheng, Qin Yong, Wu Yanyan, et al. Gallium accumulation and geological controls in coal seam and its floor from Liangshan Formation, Kaili, eastern Guizhou, China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36 (3): 330-334.]
- [5] 陈磊,邵培,熊武候,等.新疆准东煤田中侏罗统煤系镓元素的分布特征及赋存机理探讨[J]. 地学前缘,2018,25(4):76-85. [Chen Lei, Shao Pei, Xiong Wuhou, et al. Discussion on distribution and occurrence mechanism of gallium in the Middle Jurassic coal-bearing strata of the eastern Junggar coalfield, Xin-jiang[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(4): 76-85.]
- [6] 刘帮军,林明月,褚光琛.山西平朔矿区4[#]煤中镓的分布规律 与富集机理?[J].中国煤炭,2014,40(11):25-29.[Liu Bangjun, Lin Mingyue, Chu Guangchen. Distribution law and enrichment mechanism of Ga in 4[#] coal seam in Pingshuo mining area in Shanxi province[J]. China Coal, 2014, 40(11): 25-29.]
- [7] 王钧漪,王文峰,李健,等.元素锗镓铀在大同煤田北部煤中 的赋存特征[J].煤炭科学技术,2010,38(2):117-121,85.
 [Wang Junyi, Wang Wenfeng, Li Jian, et al. Deposit features

of Ge, Ga and U elements in northern part of Datong coalfield [J]. Coal Science and Technology, 2010, 38 (2) : 117-121, 85.]

- [8] 代世峰,任德贻,李生盛.内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现[J].科学通报,2006,51(2):177-185. [Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Jungar, Inner Mongolia, North China [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(2): 177-185.]
- [9] 代世峰,任德贻,李生盛,等.鄂尔多斯盆地东北缘准格尔煤 田煤中超常富集勃姆石的发现[J].地质学报,2006,80(2): 294-300. [Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng, et al. A discovery of extremely-enriched boehmite from coal in the Junger coalfield, the northeastern Ordos Basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(2): 294-300.]
- [10] 张复新,王立社.内蒙古准格尔黑岱沟超大型煤型镓矿床的形成与物质来源[J].中国地质,2009,36(2):417-423.
 [Zhang Fuxin, Wang Lishe. The formation and material sources of the superlarge Hada Gol Ga-bearing coal deposit in Jungar Banner, Inner Mongolia[J]. Geology in China, 2009, 36(2):417-423.]
- [11] 王文峰,秦勇,刘新花,等.内蒙古准格尔煤田煤中镓的分布 赋存与富集成因[J].中国科学(D辑):地球科学,2011,41
 (2):181-196. [Wang Wenfeng, Qin Yong, Liu Xinhua, et al. Distribution, occurrence and enrichment causes of gallium in coals from the Jungar coalfield, Inner Mongolia [J]. Science China (Seri. D): Earth Sciences, 2011, 41(2): 181-196.]
- [12] 吴国代,王文峰,秦勇,等. 准格尔煤中镓的分布特征和富集机理分析[J]. 煤炭科学技术,2009,37(4):117-120. [Wu Guodai, Wang Wenfeng, Qin Yong, et al. Analysis on distribution characteristic and enrichment mechanism of elements Ga in Junger coalfield[J]. Coal Science and Technology, 2009, 37 (4): 117-120.]
- [13] 秦勇,王文峰,程爱国,等.首批煤炭国家规划矿区煤中镓的成矿 前景[J].中国煤炭地质,2009,21(1):17-21,26. [Qin Yong, Wang Wenfeng, Cheng Aiguo, et al. Study of ore-forming potential of gallium in coal for the first group of state programmed mining districts [J]. Coal Geology of China, 2009, 21(1): 17-21, 26.]
- [14] 张勇,秦身钧,杨晶晶,等.煤中镓的地球化学研究进展[J]. 地质科技情报,2014,33(5):166-169,175. [Zhang Yong, Qin Shenjun, Yang Jingjing, et al. Progress in geochemistry of gallium in coal [J]. Geological Science and Technology Information, 2014, 33(5): 166-169, 175.]
- [15] 刘建婧,姚素玲,朱本康,等. 煤中镓元素富集规律特性研究[J]. 中国矿业,2020,29(1):150-156. [Liu Jianjing, Yao Suling, Zhu Benkang, et al. Study on enrichment characteristics of Gallium in coal [J]. China Mining Magazine, 2020, 29(1): 150-156.]
- [16] 袁亮,张通,赵毅鑫,等.煤与共伴生资源精准协调开采:以 鄂尔多斯盆地煤与伴生特种稀有金属精准协调开采为例

[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(3): 449-459. [Yuan Liang, Zhang Tong, Zhao Yixin, et al. Precise coordinated mining of coal and associated resources: A case of environmental coordinated mining of coal and associated rare metal in Ordos Basin[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(3): 449-459.]

- [17] 师晶,黄文辉,吕晨航,等.鄂尔多斯盆地临兴地区上古生界 泥岩地球化学特征及地质意义[J].石油学报,2018,39(8): 876-889. [Shi Jing, Huang Wenhui, Lü Chenhang, et al. Geochemical characteristics and geological significance of the Upper Paleozoic mudstones from Linxing area in Ordos Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(8): 876-889.]
- [18] 屈晓荣,李俊,孙彩蓉,等.鄂尔多斯盆地东缘柳林地区煤系 泥页岩稀土元素地球化学特征[J].煤炭学报,2018,43(4): 1083-1093. [Qu Xiaorong, Li Jun, Sun Cairong, et al. Geochemistry characteristics of rare earth elements in the Late Paleozoic black shale from eastern Ordos Basin [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(4): 1083-1093.]
- [19] 孙彩蓉,唐书恒,张松航,等.鄂尔多斯盆地东缘隰县地区煤 层顶底板元素地球化学特征[J].煤炭学报,2016,41(增刊 2):502-509. [Sun Cairong, Tang Shuheng, Zhang Songhang, et al. Geochemical characteristics of coal seam roof and floor elements in Xixian region of eastern Ordos Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(Suppl. 2): 502-509.]
- [20] 李增学,韩美莲,魏久传,等.鄂尔多斯盆地上古生界高分辨 率层序划分与煤聚积规律分析[J].中国石油大学学报(自然 科学版),2008,32(1):5-12. [Li Zengxue, Han Meilian, Wei Jiuchuan, et al. Analysis of high-resolution sequence stratigraphy and coal accumulation law of Upper Paleozoic Erathem Ordos Basin[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008, 32(1): 5-12.]
- [21] 鲁静,邵龙义,孙斌,等.鄂尔多斯盆地东缘石炭—二叠纪煤 系层序—古地理与聚煤作用[J].煤炭学报,2012,37(5): 747-754. [Lu Jing, Shao Longyi, Sun Bin, et al. Sequencepaleogeography and coal accumulation of Carboniferous-Permian coal measures in the eastern Ordos Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(5): 747-754.]
- [22] 王双明.鄂尔多斯盆地构造演化和构造控煤作用[J].地质 通报,2011,30(4):544-552. [Wang Shuangming. Ordos Basin tectonic evolution and structural control of coal[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(4): 544-552.]
- [23] 郭英海,刘焕杰,陈孟晋.鄂尔多斯地区晚古生代沉积演化
 [M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2004. [Guo Yinghai, Liu Huanjie, Chen Mengjin. Late Paleozoic sedimentary evolution in Ordos area [M]. Xuzhou: China University of mining and Technology Press, 2004.]
- [24] 吴鹏,高计县,郭俊超,等.鄂尔多斯盆地东缘临兴地区太原 组桥头砂岩层序地层及沉积特征[J].石油与天然气地质,
 2018,39(1):66-76. [Wu Peng, Gao Jixian, Guo Junchao, et al. Sequence stratigraphy and sedimentary characteristic analy-

sis of Qiaotou sandstone of Tayuan Fm in Linxing area, eastern margin of Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(1): 66-76.]

- [25] Wedepohl K H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays [M]//Ahrens L H, Press F, Runcorn S K, et al. Physics and chemistry of the earth. Oxford: Pergamon, 1971: 307-331.
- [26] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学 出版社,1984:378-386. [Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Elemental geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984: 378-386.]
- [27] 孙志国,姚德,梁宏峰,等. 多金属结核微层中元素的富集系数特征及其成因[J].海洋地质与第四纪地质,1996,16(2):65-74. [Sun Zhiguo, Yao De, Liang Hongfeng, et al. Characteristics of element concentration coefficient in microlauers of polymetallic nodules[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1996, 16(2):65-74.]
- [28] Ross D J K, Bustin R M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian-Mississippian shales, western Canadian Sedimentary Basin[J]. Chemical Geology, 2009, 260(1/2): 1-19.
- [29] 吴泓辰,何金先,张晓丽,等.鄂尔多斯盆地临兴地区太原组页岩孔隙结构及分形特征[J].新疆石油地质,2018,39(5):549-554. [Wu Hongchen, He Jinxian, Zhang Xiaoli, et al. Pore structure and its fractal features of the shale in Taiyuan Formation of Linxing area, Ordos Basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2018, 39(5):549-554.]
- [30] 王国茹.鄂尔多斯盆地北部上古生界物源及层序岩相古地 理研究[D]. 成都:成都理工大学,2011. [Wang Guoru. The study of sources and senquence-lithofaces palaeogeography of Upper Palaeozoic, Basin [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2011.]
- [31] 薛纯琦,吴建光,钟建华,等.海陆交互相沉积泥页岩发育特征研究:以鄂尔多斯盆地临兴地区太原组为例[J].中国矿业大学学报,2019,48(4):870-881. [Xue Chunqi, Wu Jianguang, Zhong Jianhua, et al. Characteristics of the marine-terrigenous interdepositional shale: A case study of Taiyuan Formation in Linxing area of Ordos Basin [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(4): 870-881.]
- [32] Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [33] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. Chemical Geology, 1999,

155(1/2): 77-90.

- [34] 任江波,邓希光,邓义楠,等.中国富钴结壳合同区海水的稀 土元素特征及其意义[J].地球科学,2019,44(10):3529-3540. [Ren Jiangbo, Deng Xiguang, Deng Yinan, et al. Rare earth element characteristics and its geological implications for seawater from cobalt-rich ferromanganese crust exploration contract area of China[J]. Earth Science, 2019, 44(10): 3529-3540.]
- [35] Haskin L A, Haskin M A, Frey F A, et al. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths [M]//Ahrens L H. Origin and distribution of the elements. Amsterdam: Elsevier, 1968: 889-912.
- [36] 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. [[Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. Geochemistry of rare earth elements [M]. Beijing: Science Press, 1989.]
- [37] Allègre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1978, 38(1): 1-25.
- [38] 郭英海,刘焕杰,权彪,等.鄂尔多斯地区晚古生代沉积体系 及古地理演化[J]. 沉积学报,1998,16(3):44-51. [Guo Yinghai, Liu Huanjie, Quan Biao, et al. Late Paleozoic sedimentary system and paleogeographic evolution of Ordos area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(3): 44-51.]
- [39] 邓军,王庆飞,黄定华,等.鄂尔多斯盆地基底演化及其对盖 层控制作用[J]. 地学前缘,2005,12(3):91-99. [Deng Jun, Wang Qingfei, Huang Dinghua, et al. Basement evolution of the Ordos Basin and its constraint on cap rock [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(3): 91-99.]
- [40] 陈全红,李文厚,刘吴伟,等.鄂尔多斯盆地上石炭统一中二 叠统砂岩物源分析[J]. 古地理学报,2009,11(6):629-640.
 [Chen Quanhong, Li Wenhou, Liu Haowei, et al. Provenance analysis of sandstone of the Upper Carboniferous to Middle Permian in Ordos Basin [J]. Journal of Palaeogeography, 2009, 11(6): 629-640.]
- [41] 陈全红,李文厚,郭艳琴,等.鄂尔多斯盆地早二叠世聚煤环 境与成煤模式分析[J]. 沉积学报,2009,27(1):70-76.
 [Chen Quanhong, Li Wenhou, Guo Yanqin, et al. The analysis of coal accumulating environment and coal forming models in Early Permian, Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(1): 70-76.]
- [42] 郭艳琴,李文厚,郭彬程,等.鄂尔多斯盆地沉积体系与古地 理演化[J]. 古地理学报,2019,21(2):293-320. [Guo Yanqin, Li Wenhou, Guo Bincheng, et al. Sedimentary systems and palaeogeography evolution of Ordos Basin [J]. Journal of Palaeogeography, 2019, 21(2):293-320.]
- [43] 陈全红,李文厚,胡孝林,等.鄂尔多斯盆地晚古生代沉积岩 源区构造背景及物源分析[J].地质学报,2012,86(7):1150-1162. [Chen Quanhong, Li Wenhou, Hu Xiaolin, et al. Tectonic setting and provenance analysis of Late Paleozoic sedimen-

tary rocks in the Ordos Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(7): 1150-1162.]

- [44] 马收先,孟庆任,武国利,等.内蒙古隆起晚古生代构造隆升的沉积记录[J].地质学报,2014,88(10):1771-1789. [Ma Shouxian, Meng Qingren, Wu Guoli, et al. Late Paleozoic exhumation of the Inner Mongolia paleo-uplift: Evidences from sedimentary records [J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88 (10):1771-1789.]
- [45] 贾浪波,钟大康,孙海涛,等.鄂尔多斯盆地本溪组沉积物物源探讨及其构造意义[J]. 沉积学报,2019,37(5):1087-1103.
 [Jia Langbo, Zhong Dakang, Sun Haitao, et al. Sediment provenance analysis and tectonic implication of the Benxi Formation, Ordos Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2019, 37(5): 1087-1103.
- [46] 何登发,包洪平,开百泽,等.鄂尔多斯盆地及其邻区关键构造变革期次及其特征[J]. 石油学报,2021,42(10):1255-1269. [He Dengfa, Bao Hongping, Kai Baize, et al. Critical tectonic modification periods and its geologic features of Ordos Basin and adjacent area [J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42 (10): 1255-1269.]
- [47] 郭艳琴,赵灵生,郭彬程,等.鄂尔多斯盆地及周缘地区下二 叠统沉积特征[J]. 古地理学报,2021,23(1):65-80. [Guo Yanqin, Zhao Lingsheng, Guo Bincheng, et al. Sedimentary characteristics of the Lower Permian in Ordos Basin and its adjacent areas[J]. Journal of Palaeogeography, 2021, 23(1): 65-80.]
- [48] 翟咏荷,何登发,开百泽.鄂尔多斯盆地及邻区早二叠世构 造一沉积环境与原型盆地演化[J/OL].地学前缘,doi:10. 13745/j. esf. sf. 2022. 2. 70. [Zhai Yonghe, He Dengfa, Kai Baize. Tectonic-depositional environment and prototype basin evolution of the Ordos Basin during the Early Permian [J]. Earth Science Frontiers, doi:10.13745/j. esf. sf. 2022. 2. 70.]
- [49] 褚光琛. 准格尔煤田煤中稀有金属富集机理的实验模拟
 [D]. 邯郸:河北工程大学,2015. [Chu Guangchen. Simulated experiment on enrichment mechanism of rare mental in coal of Jungar coalfield[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2015.]
- [50] Bhatia M R, Crook K A W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1986, 92(2): 181-193.
- [51] Gernon T M, Hincks T K, Merdith A S, et al. Global chemical weathering dominated by continental arcs since the mid-Palaeozoic[J]. Nature Geoscience, 2021, 14(9): 690-696.
- [52] 尹锦涛,俞雨溪,姜呈馥,等.鄂尔多斯盆地张家滩页岩元素 地球化学特征及与有机质富集的关系[J]. 煤炭学报,2017, 42(6):1544-1556. [Yin Jintao, Yu Yuxi, Jiang Chengfu, et al. Relationship between element geochemical characteristic and organic matter enrichment in Zhangjiatan shale of Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. Journal of China Coal Society,

2017, 42(6): 1544-1556.]

- [53] McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics [M]//Johnsson M J, Basu A. Processes controlling the composition of clastic sediments. New York: Geological Society of America, 1993: 21-40.
- [54] 宋朔,刘招君,孙平昌,等. 红色泥岩层系地球化学特征及物 源分析:以松辽盆地东南隆起区上白垩统姚家组为例[J]. 世 界地质,2015,34(3):774-785. [Song Shuo, Liu Zhaojun, Sun Pingchang, et al. Geochemical characteristics and sediment provenance analysis of red mudstone formation: A case study of Upper Cretaceous Yaojia Formation of southeastern uplift area in Songliao Basin[J]. World Geology, 2015, 34(3): 774-785.]
- [55] Taylor S R, McClennan S M. The continental crust: Its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford: Blackwell Scientific, 1985.
- [56] 刘英俊. 华南某些花岗岩类气成一热液蚀变中镓的地球化 学[J]. 南京大学学报(自然科学版),1965,9(2):236-248.
 [Liu Yingjun. Geochemistry of gallium in some granitoids of South China [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 1965, 9(2): 236-248.]
- [57] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. Nature, 1982, 299(5885): 715-717.
- [58] Fedo C M, Nesbitt H W, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. Geology, 1995, 23(10): 921-924.
- [59] 徐小涛,邵龙义.利用泥质岩化学蚀变指数分析物源区风化 程度时的限制因素[J]. 古地理学报,2018,20(3):515-522.
 [Xu Xiaotao, Shao Longyi. Limiting factors in utilization of chemical index of alteration of mudstones to quantify the degree of weathering in provenance[J]. Journal of Palaeogeography, 2018, 20(3): 515-522.]
- [60] 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.]
- [61] 邓宏文,钱凯. 沉积地球化学与环境分析[M]. 兰州:甘肃科 学技术出版社,1993:95-104. [Deng Hongwen, Qian Kai. Sedimentary geochemistry and environmental analysis [M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1993: 95-104.]
- [62] 范玉海,屈红军,王辉,等. 微量元素分析在判别沉积介质环

境中的应用:以鄂尔多斯盆地西部中区晚三叠世为例[J]. 中 国地质, 2012, 39 (2): 382-389. [Fan Yuhai, Qu Hongjun, Wang Hui, et al. The application of trace elements analysis to identifying sedimentary media environment: A case study of Late Triassic strata in the middle part of western Ordos Basin [J]. Geology in China, 2012, 39(2): 382-389.]

- [63] 梁文君,肖传桃,肖凯,等.藏北安多晚侏罗世古环境、古气候与地球化学元素关系研究[J].中国地质,2015,42(4): 1079-1091. [Liang Wenjun, Xiao Chuantao, Xiao Kai, et al. The relationship of Late Jurassic paleoenvironment and paleoclimate with geochemical elements in Amdo country of northern Tibet[J]. Geology in China, 2015, 42(4): 1079-1091.]
- [64] 李广之,胡斌,邓天龙,等. 微量元素 V和Ni的油气地质意义
 [J]. 天然气地球科学,2008,19(1):13-17. [Li Guangzhi, Hu Bin, Deng Tianlong, et al. Petroleum geological significance of microelements V and Ni [J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(1): 13-17.]
- [65] Dill H. Metallogenesis of Early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany)[J]. Economic Geology, 1986, 81(4): 889-903.
- [66] Dill H, Teschner M, Wehner H. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian carbonaceous fan sequences ("Brandschiefer Series")-Federal Republic of Germany: Constraints to their paleogeography and assessment of their source rock potential [J]. Chemical Geology, 1988, 67 (3/4): 307-325.
- [67] Patterson J H, Ramsden A R, Dale L S, et al. Geochemistry and mineralogical residences of trace elements in oil shales from Julia Creek, Queensland, Australia [J]. Chemical Geology, 1986, 55(1/2): 1-16.
- [68] 金明,李妩巍. 乌兰花地区下白垩统、上新统岩石地球化学 特征及其古气候演变[J]. 铀矿地质,2003,19(6):349-354.
 [Jin Ming, Li Wuwei. Petrogeochemical characteristics of Lower Cretaceous and Pliocene rocks and paleoclimate evolution in Wulanhua region[J]. Uranium Geology, 2003, 19(6):

349-354.]

- [69] 田景春,张翔. 沉积地球化学[M]. 北京:地质出版社,2016: 63-77. [Tian Jingchun, Zhang Xiang. Sedimentary geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2016: 63-77.]
- [70] 文华国,郑荣才,唐飞,等.鄂尔多斯盆地耿湾地区长6段古盐度恢复与古环境分析[J]. 矿物岩石,2008,28(1):114-120. [Wen Huaguo, Zheng Rongcai, Tang Fei, et al. Reconstruction and analysis of paleosalanity and paleoenvironment of the Chang 6 member in the Gengwan region, Ordos Basin[J]. Mineralogy and Petrology, 2008, 28(1): 114-120.]
- [71] 王敏芳,焦养泉,王正海,等. 沉积环境中古盐度的恢复:以 吐哈盆地西南缘水西沟群泥岩为例[J]. 新疆石油地质, 2005,26(6):719-722. [Wang Minfang, Jiao Yangquan, Wang Zhenghai, et al. Recovery paleosalinity in sedimentary environment: An example of mudstone in Shuixigou Group, southwestern margin of Turpan-Hami Basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2005, 26(6): 719-722.]
- [72] 许璟,蒲仁海,杨林,等. 塔里木盆地石炭系泥岩沉积时的古 盐度分析[J]. 沉积学报,2010,28(3):509-517. [Xu Jing, Pu Renhai, Yang Lin, et al. The palaeosalinity analysis of Carboniferous mudstone, Tarim Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(3): 509-517.]
- [73] 钱利军,陈洪德,林良彪,等.四川盆地西缘地区中侏罗统沙 溪庙组地球化学特征及其环境意义[J]. 沉积学报,2012,30
 (6):1061-1071. [Qian Lijun, Chen Hongde, Lin Liangbiao, et al. Geochemical characteristics and environmental implications of Middle Jurassic Shaximiao Formation, western margin of Sichuan Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30
 (6):1061-1071.]
- [74] 王益友,吴萍. 江浙海岸带沉积物的地球化学标志[J]. 同济 大学学报,1983(4):79-87. [Wang Yiyou, Wu Ping. Geochemical criteria of sediments in the coastal area of Jiangsu and Zhejang provinces [J]. Journal of Tongji University, 1983(4): 79-87.]

Enrichment Characteristics and Genetic Analysis of the Strategic Metal Element Gallium in Coal-measure Shale, Lower Taiyuan Formation, Linxing Area

ZHANG XiaoLi^{1,2}, HE JinXian^{1,2}, DONG ShouHua^{1,2}, HUANG YaPing^{1,2}, SHI Shuai^{1,2}, WANG Wei^{1,2}

1. Key Laboratory of Coalbed Methane Resource and Reservoir Formation Process, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China

2. School of Resources and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract: Gallium is enriched in the coal-measure shale of the lower Taiyuan Formation in the Linxing area of the Ordos Basin, with an average content of 24.7 µg/g, but is lower in the northern and southwestern regions of the study area adjacent to the Zijinshan rock mass. The gallium in the coal-measure shale in the study area mainly occurs in kaolinite in the form of isomorphic replacement of aluminum. Alkaline feldspar in the clasts is another significant source of gallium. Elemental geochemical analysis indicates that the granite series of the Yinshan orogenic belt was the main source of gallium-rich shale. The Caledonian North China Craton uplifted slowly and steadily over a long period of time, providing a favorable environment for weathered source rocks to develop gallium-rich provenances. Weathering and depositional conditions are the main conditions for gallium enrichment in shale: a warm, humid climate with intermittent periods of dry, hot climate, together with a predominantly freshwater anoxic reducing sedimentary environment. During diagenesis, the thermal evolution of organic matter in the coal measures released a large amount of organic acid, which dissolved the alkaline feldspar debris and released the gallium contained in it, thus further increasing the gallium content. The tightness of the coal-shale-sandstone system in the coal measures did not allow diagenetic-type enrichment of gallium to continue. The enrichment of gallium in the mud shale in the study area is predominantly terrigenous. Diagenesis and re-formation promoted further gallium enrichment to some extent. The heat generated during emplacement of the rock mass stimulated migration of the low-melting-point gallium, resulting in lower gallium content near the Zijinshan rock mass.

Key words: Linxing area; coal-measure shale; lower Taiyuan Formation; gallium; enrichment properties; genetic analysis