

淮南深部山西组煤中稀土元素地球化学特征

储安心¹, 郑刘根¹, 刘梦¹, 程世贵², 周学年²

1. 安徽大学资源与环境工程学院, 安徽省矿山生态修复工程实验室, 合肥 230601

2. 中煤新集能源股份有限公司, 安徽淮南 232170

摘要 为探究淮南深部山西组煤中稀土元素来源及地球化学特征, 采集淮南煤田深部山西组煤煤样、夹矸、顶板和底板共20个样品, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试样品中稀土元素含量及伴生元素含量, 探讨了研究区深部山西组煤中稀土元素地球化学特征。研究表明: 淮南深部山西组煤中稀土元素含量平均值为40.85 mg/kg, 低于中国煤中稀土元素含量平均值; 煤中稀土元素配分模式主要是H型配分模式; Eu元素明显负异常, 表明煤中稀土元素沉积环境为还原环境; Ce元素呈微弱正异常, 表明成煤沼泽环境中海水的影响并未造成Ce的严重亏损; 相关性分析结果显示, 山西组煤中稀土元素与灰分呈正相关($R^2=0.55$), 与陆源碎屑元素Al、Cr和Th等呈显著正相关, 且与海相特征元素(B、Sr和Ca)相关性不明显。

关键词 淮南煤田; 稀土元素; 山西组煤; 地球化学

第一作者简介 储安心, 男, 1991年出生, 硕士研究生, 环境地球化学, E-mail: 1329563616@qq.com

通信作者 郑刘根, 男, 副教授, E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn

中图分类号 P595 **文献标志码** A

0 引言

煤中稀土元素具有化学性质稳定, 均一化程度高, 受变质作用干扰影响较小等地球化学特征, 通常被作为地球化学指示剂^[1-3], 近年来一直是众多学者研究的热点^[4-6]。

淮南煤田是全国14个亿吨煤生产基地之一, 淮南煤田可采煤层主要为下石盒子组煤和深部山西组煤, 随着煤炭资源需求量的不断增加, 淮南矿区已经进入深部煤层开采阶段, 深部山西组煤将是淮南矿区后期的主采煤层。一些学者曾对淮南煤田下石盒子组煤中稀土元素进行过研究^[7-9], 如赵志根等^[10]对下石盒子组煤不同煤层中稀土元素的研究结果发现, 不同煤层中稀土元素含量、分布模式差异较大, 平文文^[11]的研究结果表明, 下石盒子组煤中稀土元素受陆源供给较少。本次研究以淮南煤田深部山西组煤为研究对象, 探讨深部山西组煤中稀土元素的含量特征、分布模式、赋存状态及其物质来源等地球化学特征, 研究结果可为淮南煤田深部山西组煤的合理开发和利用提供支撑。

1 研究区概况

选择淮南煤田新集二矿作为研究区域, 新集二矿位于安徽省淮南市凤台县(图1), 其地理坐标为32°41' N, 116°35' E, 面积约30 km²。煤炭储量5.33×10⁹ t, 可采储量为1.9×10⁹ t。新集二矿含煤地层主要分布在二叠系上、下石盒子组和山西组, 其中深部山西组煤可采煤层为1煤, 煤层平均厚度约为7 m。

2 样品及测试

2.1 样品采集及预处理

样品采集新集二矿山西组煤1煤, 方法为刻槽取样法, 采集包括顶板、底板及夹矸在内共20个样品, 样品净重约1 kg, 其中煤样17份, 编号为XJ1~XJ17, 顶板、底板和夹矸样品各1个, 分别编号为XJ-T、XJ-B和XJ-P(图2)。将样品用聚乙烯塑料袋密封保存, 防止样品污染及风化。煤样取回实验室后, 置于通风柜的滤纸上, 使其自然风干。风干后的样品进行研磨过200目筛, 保存于棕色广口瓶中, 贴好标签备用。采用千分之一电子天平准确称取1.0 g样品, 选用优

收稿日期: 2018-11-20; 收修改稿日期: 2019-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373108, 41702176); 中煤新集集团科技项目(HK-2018-1) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41373108, 41702176; China Coal Xinji Group Co-sponsored Science and Technology Project, No. HK-2018-1]

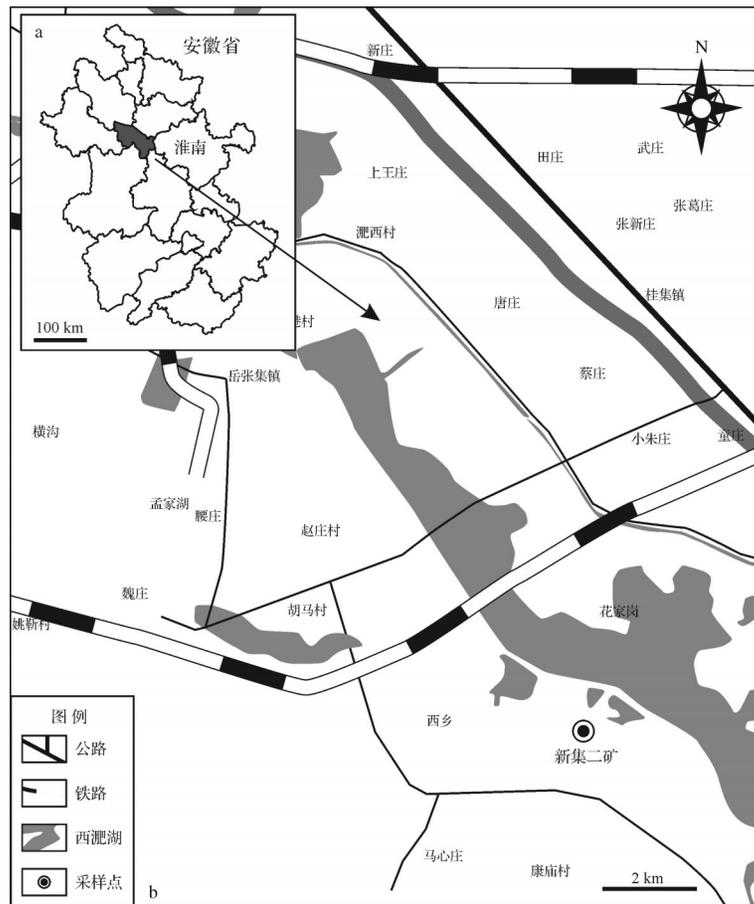


图1 研究区地理位置

Fig.1 Geographical location of study area

级纯硝酸、氢氟酸和高氯酸(5:5:3)电热板加热湿消解至清液。

2.2 样品测试

样品的工业分析、各形态硫测定在安徽大学资源与环境工程学院实验中心完成。稀土元素含量在合肥工业大学采用Agilent 7500ex型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试完成。仪器工作参数:射频功率1500 W,辅助气(Ar)流量0.95 L/min。实验选取的内标溶液为In115,标准溶液浓度为49.98 mg/kg,误差分析为 -1.775 ± 2.745 。

3 结果与讨论

3.1 煤质特征

由郝玄文等^[12]对淮南深部A组煤中工业分析和各形态硫分析结果可知,A组煤中水分含量的范围为1.36%~2.16%,平均含量为1.81%;灰分含量的范围为4.83%~14.69%,平均含量为9.10%;挥发分含量的范围为25.66%~34.61%,平均含量为30.19%;

固定碳含量的范围为53.98%~63.37%,平均含量为58.89%;总硫含量范围为0.18%~2.45%,平均值0.69%。按照《GB/T15224—2004 煤炭质量分级》标准,淮南煤田深部山西组煤属于低灰煤、中高挥发分、特低全水分、低硫煤。煤样品的形态硫结果表明,煤中的硫以硫化物结合态硫为主,其次是有机硫,硫酸盐硫含量相对较少。

3.2 煤中稀土元素的含量

由表1可知,淮南山西组煤中稀土元素总量(ΣREY)的范围为18.30~82.84 mg/kg,平均值为40.85 mg/kg;低于平文文^[11]报道的淮南潘集下石盒子组煤中稀土元素含量的均值75.62 mg/kg。研究表明^[11,16-17],淮南朱集山西组煤中硼元素含量高于110 mg/kg,代表稳定的海相沉积环境;潘集下石盒子组煤中沉积环境为海陆过渡相向陆相沉积环境演变。因此,淮南山西组煤与下石盒子组煤中稀土元素含量的差异可能与沉积环境的不同有关。淮南山西组煤中稀土元素含量均值低于华北石炭纪—二叠

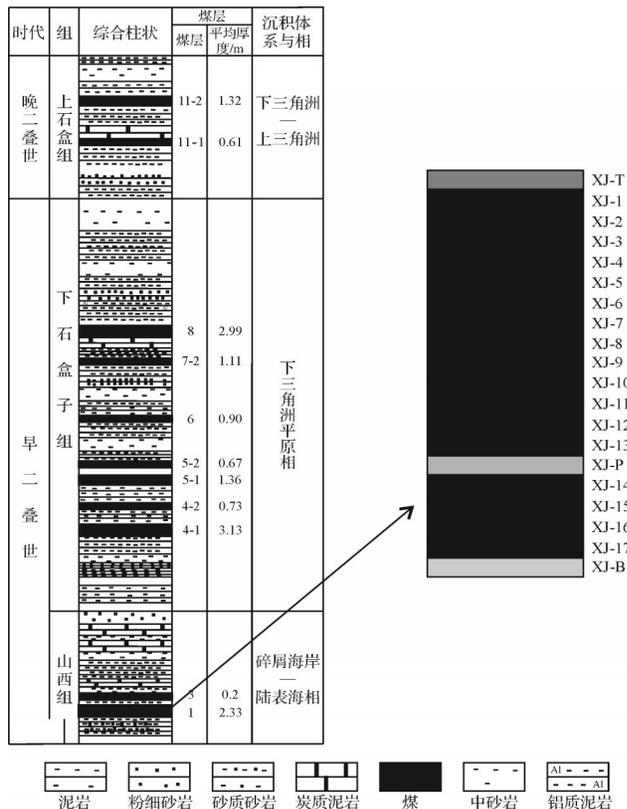


图2 淮南煤田地层柱状图及山西组煤采样编号示意图
Fig.2 Stratigraphic column and Shanxi Formation coal sampling number in Huainan coalfield

纪煤和中国煤中的稀土元素含量的均值,和世界煤中稀土元素含量均值接近,高于美国煤中稀土元素含量均值。

稀土元素在顶底板、夹矸中的含量显著高于同一煤层煤中稀土元素含量,顶底板、夹矸中稀土元素含量的均值为煤样中稀土元素含量均值的2~13倍。楚英军^[16]对蔚县煤田煤中微量元素研究发现煤、顶底板、夹矸中微量元素含量差异较大,分析认为与碎屑的来源有关。地下水的动力条件、沉积环境是岩性不同的主要原因。而顶底板、夹矸岩性多为厚砂岩、炭质泥岩,因此,顶底板、夹矸中稀土元素的含量与煤中稀土元素含量相差较大。

3.3 淮南山西组煤中稀土元素的空间分布特征

煤中稀土元素的分布通常是多种因素相互影响的结果^[18-19]。平文文^[11]研究发现淮南潘集下石盒子组煤中稀土元素含量差异明显,越靠近下石盒子组顶部,稀土元素含量越高,认为是受陆源物质以及地下水的共同作用造成的。受成煤环境、成煤植物的作用,在研究区内同一煤层中,煤中稀土元素的含量及分布具有明显的差异性,其特征如图3所示。

淮南煤田深部山西组煤中稀土元素的含量分布基本相似,从下到上呈缓慢增高的趋势,顶板(XJ-T)、底板(XJ-B)和矸石(XJ-P)中稀土元素含量明显高于煤中稀土元素含量,说明稀土元素在顶底板和矸石中富集明显。通常顶底板、矸石中富集的元素以矿物形式赋存,表明煤中稀土元素可能以无机相赋存,来源于陆源碎屑矿物。不同样品编号煤中稀土元素含量存在差异,说明同一煤层中微环境的差异可能影响稀土元素含量的分布。

3.4 稀土元素地球化学参数

稀土元素的地球化学参数常用来反映稀土元素特征,不同的参数指标可以用来指示稀土元素的富集状态和来源^[20]。根据稀土元素地球化学参数表2, LREY变化范围为11.80~68.41 mg/kg,平均含量为31.12 mg/kg; MREY变化范围为4.59~22.53 mg/kg,平均含量为8.48 mg/kg, HREY变化范围为0.31~3.59 mg/kg,平均含量为1.25 mg/kg, LREY/MREY的变化范围为0.83~8.08,平均值为4.30,表明轻稀土元素相对于中稀土元素富集, MREY/HREY变化范围为3.03~59.10,平均值为9.77,表明中稀土元素相对于重稀土元素富集, LREY/HREY变化范围为11.80~48.77,平均值为29.05,表明轻稀土元素较重稀土元素稳定富集。

3.5 稀土元素分布模式

稀土元素分布模式是反映煤中稀土元素地球化学特征的重要指标,早期众多学者在研究稀土元素时多采用球粒陨石标准化值^[1,3],但显示不出煤沉积过程中稀土元素的分异。因此本次研究采用 Taylor *et al.*^[21]提出的上地壳中稀土元素标准化值。由稀土元素上地壳标准化参数值(表2)和稀土元素配分曲线(图4)可知:

(1) 样品编号 XJ-4、XJ-7~XJ-9、XJ-11、XJ-15 分层的 $(La/Lu)_N > 1$, 表明为轻稀土 L 配分型; XJ-1~XJ-6、XJ-12~XJ-17、XJ-B、XJ-T 和 XJ-P 为重稀土 H 配分型; 而 XJ-9 分层为轻稀土和中稀土 $[(La/Sm)_N < 1, (Gd/Lu)_N > 1]$ 双配分型, XJ-P、XJ-10 分层中稀土和重稀土双配分型。

(2) 稀土元素上地壳标准化曲线表明:煤中 Eu 表现为负异常, Ce 表现为微正异常,说明成煤环境为还原环境,泥炭沼泽具有稳定的陆源物质供应。顶底板、夹矸中稀土元素分配高于煤中稀土元素分配图,说明稀土元素在顶底板、夹矸中较煤中富集。

表1 淮南煤田山西组煤中稀土元素和Ba的含量(mg/kg)

Table 1 Contents of rare earth elements and Ba in the Shanxi Formation from the Huainan coalfield (mg/kg)

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ba
XJ-1	2.67	5.98	0.64	2.22	0.29	0.02	0.41	0.06	0.56	4.45	0.08	0.32	0.22	0.33	0.05	44.53
XJ-2	5.89	10.75	0.91	4.15	0.57	0.05	0.66	0.06	0.63	4.17	0.08	0.26	0.14	0.22	0.09	66.22
XJ-3	7.55	13.73	1.05	4.67	0.65	0.05	0.75	0.06	0.75	3.94	0.08	0.32	0.11	0.28	0.12	135.69
XJ-4	18.81	36.95	1.38	5.50	2.22	0.42	2.86	0.33	2.29	2.12	0.37	1.22	0.04	0.93	0.09	89.86
XJ-5	7.54	13.84	1.03	4.46	0.63	0.04	0.70	0.06	0.65	3.39	0.08	0.23	0.08	0.18	0.18	79.23
XJ-6	9.18	15.66	1.05	5.17	0.67	0.05	0.70	0.06	0.67	3.40	0.08	0.25	0.10	0.22	0.10	69.28
XJ-7	7.74	15.38	1.26	5.50	0.70	0.08	0.76	0.07	0.66	3.44	0.09	0.27	0.19	0.23	0.08	63.49
XJ-8	5.98	12.54	1.13	4.94	0.79	0.10	0.85	0.13	0.84	4.64	0.09	0.40	0.15	0.39	0.05	81.74
XJ-9	8.52	19.33	1.36	5.97	1.79	0.37	1.89	0.19	1.81	3.29	0.23	0.91	0.02	0.84	0.07	127.83
XJ-10	4.99	13.84	1.33	6.10	1.31	0.25	1.59	0.18	1.64	4.03	0.23	0.87	0.01	0.78	0.07	83.55
XJ-11	24.07	36.67	1.31	4.93	1.43	0.23	1.81	0.18	1.34	9.40	0.08	0.62	0.14	0.47	0.16	112.18
XJ-12	9.02	14.86	1.17	4.82	0.60	0.05	0.68	0.07	0.64	8.96	0.08	0.28	0.09	0.25	0.12	63.72
XJ-13	2.52	7.22	0.72	3.28	0.47	0.03	0.50	0.06	0.56	8.22	0.08	0.23	0.09	0.21	0.11	45.91
XJ-14	11.12	24.99	1.24	4.72	1.87	0.39	2.48	0.28	2.54	16.84	0.44	1.53	0.09	1.40	0.13	83.62
XJ-15	3.89	7.76	0.66	2.53	0.28	0.01	0.34	0.06	0.37	17.54	0.08	0.09	0.06	0.04	0.04	42.01
XJ-16	7.91	13.06	1.05	4.23	0.50	0.04	0.61	0.06	0.57	3.57	0.01	0.21	0.25	0.14	0.14	72
XJ-17	6.91	11.65	0.93	3.79	0.50	0.03	0.58	0.06	0.57	3.35	0.08	0.21	0.17	0.19	0.17	72.3
XJ-B*	70.84	135.84	12.06	56.63	10.30	1.83	10.17	1.49	8.52	22.49	1.09	4.17	0.49	4.04	0.94	—
XJ-T*	72.01	127.69	11.00	37.80	6.33	1.86	8.83	1.30	5.75	13.38	0.68	2.37	0.18	1.74	0.81	—
XJ-P*	43.83	88.84	9.89	38.35	6.84	1.40	7.99	1.15	4.65	1.61	0.66	2.10	0.20	2.05	0.50	—
平均	8.49	16.13	1.07	4.53	0.90	0.13	1.07	0.12	1.00	6.16	0.13	0.48	0.11	0.42	0.10	—
方差	29.88	80.41	0.06	1.19	0.35	0.02	0.58	0.01	0.44	76.18	0.01	0.17	0.00	0.13	0.01	—
中国均值 ^①	17.79	35.06	3.76	15.03	3.01	0.65	3.37	0.517	3.141	—	0.731	2.081	0.335	1.975	0.323	—
世界均值 ^②	10.00	11.50	—	4.70	1.60	0.7	—	0.3	—	—	—	—	—	0.5	0.07	—
美国均值 ^③	6.10	7.70	—	3.70	0.42	0.45	—	0.1	—	—	—	—	—	1	0.8	—
华北均值 ^④	26.07	48.4	—	21.78	3.85	0.74	—	0.54	—	—	—	—	—	1.49	0.26	—

注:平均值为煤样中稀土元素含量的平均值,不包含煤层的顶底板、夹矸样中稀土元素的含量;*表示顶底板、夹矸;—表示低于检测限;①根据赵志根等^[10];②根据Swaine^[13];③根据Valkovic^[14];④根据王运泉等^[15]。

3.6 煤中稀土元素的来源和赋存

众多研究学者认为煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑,受成煤植物影响较少。稀土元素主要与煤中硅酸盐矿物结合,煤中稀土元素含量受无机组分的影响,但也有学者认为煤中稀土元素与有机质结合^[22-26]。吴艳艳等^[27]研究贵州凯里梁山组煤发现煤中稀土元素与黄铁矿有较强的亲和性,与黏土矿物呈负相关。淮南煤田深部山西组煤煤样品的分析结果表明:

(1)一般来说,煤层形成过程中受陆源影响的煤中Eu元素通常表现为负异常。淮南煤田深部山西组煤中 δEu 的范围为0.15~0.93,均值为0.48<1,表现出负异常,且Ba/Eu的平均值为1 414.92(范围为213.95~4 201.00),该值大于1 000,可以排除Ba对Eu的干扰; δCe 的范围为0.19~3.55,平均值为1.16,表现为微弱正异常。淮南深部山西组煤中Eu表现出明显的负异常,表明山西组煤中稀土元素受到陆源控

制影响大。在海水的pH环境下,Ce³⁺被氧化成Ce⁴⁺,这是造成海水明显贫Ce的一个重要因素,因此通常将Ce的负异常作为海相沉积环境指标之一,淮南山西组煤煤田中Ce的微弱正异常,说明淮南山西组煤中的稀土元素受海相影响较小,基本没有造成Ce的亏损。

(2)稀土元素与灰分的关系如图5所示,由图5可知:随着灰分的增加,稀土元素含量增加,稀土元素与灰分呈正相关关系($R^2=0.55, N=17$)。稀土元素含量与伴生元素的聚类分析如图6所示,由图可知:稀土元素与灰分中主要成分Al相关性高,与典型陆源碎屑的痕量元素Cr、Th、Fe等正相关,与反映海相的微量元素Ca、Sr、B等关系不密切。研究结果表明,淮南煤田深部山西组煤中稀土元素与大陆来源关系密切,与海水来源的关系不密切。

(3)针对山西组煤中稀土元素的赋存形态,采用Tessier五步提取法对所有样品进行了提取,实验结

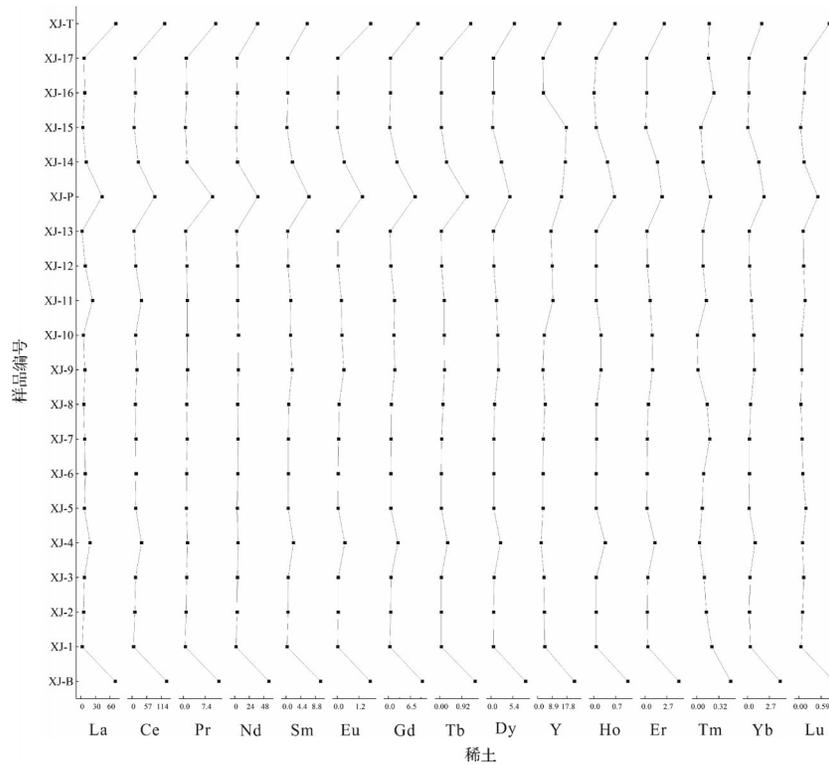


图3 淮南煤田山西组煤中顶板到底板稀土元素分布

Fig.3 Distribution of rare earth elements downwards from top in the Shanxi Formation of the Huainan coalfield

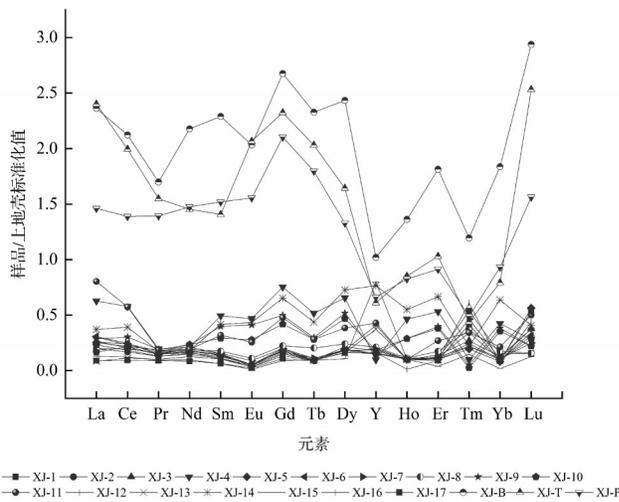


图4 淮南煤田山西组煤中稀土元素分布模式

Fig.4 Distributions of rare earth elements in the Shanxi Formation coal seam from the Huainan coalfield

果如图7所示。由图可知,山西组煤中稀土元素主要以残渣结合态为主,占整个赋存形态的比例为59%~82%,其次为有机结合态,占整个赋存形态的比例为7%~18%,可交换态稀土元素所占比例较少(最多仅占7%)。代世峰等^[28]对石炭井矿区太原组煤中赋存状态研究发现,当煤中稀土元素以极低的可交换态

形式存在时,稀土元素的化学性质相对稳定。随着原子序数的增加,可交换态、碳酸盐结合态占整个赋存形态的比例增加,铁锰氧化物结合态与有机结合态变化不明显。轻稀土元素在有机结合态所占的比例较重稀土元素高,轻稀土和重稀土元素在残余态所占的比例均较低。轻稀土元素在残渣态的赋存比例高于重稀土元素,但可交换态低于重稀土元素,说明稀土元素的分馏作用在不同物质中强度不同。

4 结论

(1) 淮南深部山西组煤中稀土元素的含量 (ΣREY)变化范围为 18.30~82.84 mg/kg,平均值为 40.85 mg/kg,低于淮南下石盒子组煤、中国煤中和世界煤中稀土元素含量的平均值。研究区内顶底板和夹矸中稀土元素的含量高于煤中稀土元素的含量,空间分布上,煤层从底板到顶板呈缓慢增高的趋势,在煤层的顶底板中稀土元素出现富集。

(2) 研究区内轻稀土元素较中稀土元素明显富集,中稀土元素较重稀土元素明显富集,轻稀土元素较重稀土元素明显富集。研究区煤样主要是H型配分模式、顶底板、矸石样的稀土元素配分模式为H型

表2 淮南煤田山西组煤中稀土元素的地球化学参数
Table 2 Geochemical parameters of rare earth elements in the Shanxi Formation coal seam from the Huainan coalfield

样品编号	LREY /(mg·kg ⁻¹)	MREY /(mg·kg ⁻¹)	HREY /(mg·kg ⁻¹)	L/M	M/H	L/H	ΣREY /(mg·kg ⁻¹)	(La/Lu) _N	δEu	δCe	(La/Sm) _N	(Gd/Lu) _N
XJ-1	11.8	5.50	1.00	2.15	5.50	11.80	18.30	0.57	0.23	1.15	1.38	0.69
XJ-2	22.27	5.57	0.79	3.99	7.06	28.19	28.63	0.70	0.34	0.97	1.55	0.62
XJ-3	27.65	5.55	0.91	4.98	6.10	30.38	34.11	0.67	0.31	1.01	1.74	0.53
XJ-4	64.86	8.02	2.65	8.08	3.03	24.48	75.53	2.23	0.15	0.51	1.27	2.68
XJ-5	27.50	4.84	0.75	5.68	6.45	36.67	33.09	0.45	0.30	1.02	1.80	0.33
XJ-6	31.73	4.88	0.75	6.50	6.51	42.31	37.36	0.98	0.30	0.98	2.06	0.59
XJ-7	30.58	5.01	0.86	6.10	5.83	35.56	36.45	1.03	0.48	1.01	1.66	0.80
XJ-8	25.38	6.56	1.08	3.87	6.07	23.50	33.02	1.28	0.57	1.03	1.14	1.43
XJ-9	36.97	7.55	2.07	4.90	3.65	17.86	46.59	1.30	0.32	1.72	0.71	2.27
XJ-10	27.57	7.69	1.96	3.59	3.92	14.07	37.22	0.76	0.38	1.23	0.57	1.91
XJ-11	68.41	12.96	1.47	5.28	8.81	46.54	82.84	1.60	0.66	0.19	2.52	0.95
XJ-12	30.47	10.40	0.82	2.93	12.68	37.16	41.69	0.80	0.80	0.90	2.26	0.48
XJ-13	14.21	9.37	0.72	1.52	13.01	19.74	24.30	0.24	0.93	3.55	0.80	0.38
XJ-14	43.94	22.53	3.59	1.95	6.28	12.24	70.06	0.91	0.83	1.05	0.89	1.61
XJ-15	15.12	18.32	0.31	0.83	59.10	48.77	33.75	1.04	0.77	2.21	2.08	0.72
XJ-16	26.75	4.85	0.75	5.52	6.46	35.67	32.35	0.60	0.35	0.98	2.37	0.37
XJ-17	23.78	4.59	0.82	5.18	5.60	29.00	29.19	0.43	0.27	0.99	2.07	0.29
XJ-B	285.67	44.50	10.73	6.42	4.15	26.62	340.90	0.80	0.82	0.94	1.03	0.91
XJ-T	254.83	31.12	5.78	8.19	5.38	44.09	291.73	0.95	1.26	1.01	1.71	0.92
XJ-P	187.75	29.80	5.51	6.30	5.41	34.07	223.06	0.94	0.99	0.95	0.96	1.35
平均	31.12	8.48	1.25	4.30	9.77	29.05	34.69	0.92	0.48	1.16	1.58	0.98

注：ΣREY：稀土元素总含量(ΣREY = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu + Gd + Tb + Dy + Y + Ho + Er + Tm + Yb + Lu)；LREY：轻稀土元素含量(LREY = La + Ce + Pr + Nd + Sm)；MREY：中稀土元素含量(MREY = Eu + Gd + Tb + Dy + Y)；HREY：重稀土元素含量(HREY = Ho + Er + Tm + Yb + Lu)；LREY/MREY：轻稀土含量与中稀土含量之比；M/H：中稀土含量与重稀土含量之比；L/H：轻稀土含量与重稀土含量之比；(La/Lu)_N、(La/Sm)_N、(Gd/Lu)_N：为元素上地壳标准化的比值；δEu:Eu为元素的异常程度，δEu = Eu/Eu* = Eu_N/√Sm_N × Gd_N，Eu*为Eu的内插值；δCe:Ce为元素的异常程度δCe = Ce/Ce* = Ce_N/√La_N × Pr_N，Ce*为Ce的内插值。

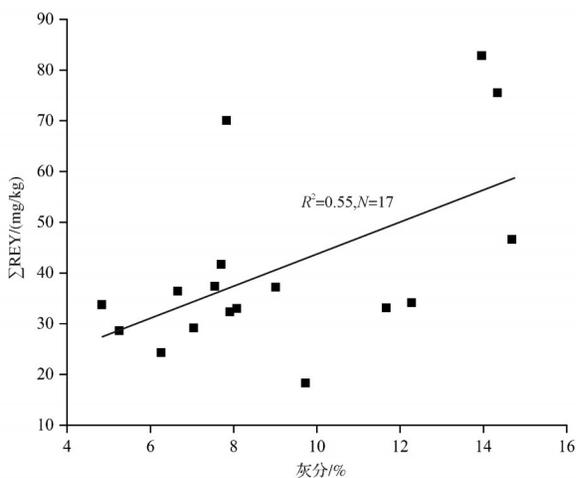


图5 淮南煤田山西组煤中稀土元素含量与灰分的相关图

Fig.5 Correlation between rare earth elements content and ash content in the Shanxi Formation coal seam of the Huainan coalfield

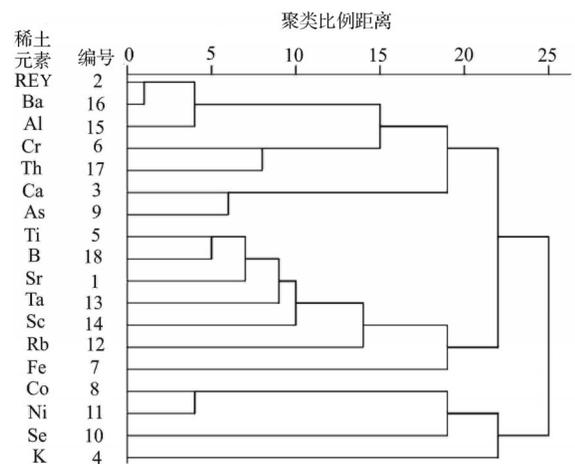


图6 淮南煤田山西组煤中稀土元素与伴生元素聚类分析

Fig.6 Cluster analysis diagram of rare earth elements and associated elements in the Shanxi Formation coal seam of the Huainan coalfield

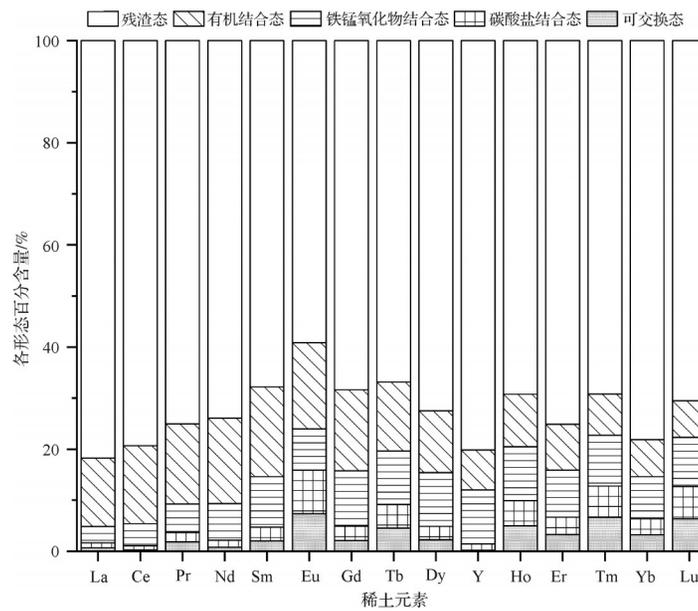


图7 淮南煤田山西组煤中稀土元素状态分布

Fig.7 Distribution of rare earth elements in the Shanxi Formation coal seam of the Huainan coalfield

配分模式, Eu表现为负异常, Ce呈微弱正异常, 稀土元素与典型陆源碎屑元素 Cr、Th 和 Fe 等正相关, 与海相特征元素 B、Ca 和 Sr 相关性不明显, 说明淮南深部山西组煤中稀土元素受陆源碎屑影响较大。

(3) 逐级化学提取实验表明, 稀土元素在淮南深部山西组煤中主要以残渣结合态为主, 其次为有机结合态, 可交换态稀土元素含量相对较低, 且残渣结合态轻稀土元素含量明显高于重稀土元素含量, 但可交换态的重稀土元素含量高于轻稀土元素含量。

致谢 感谢外审专家和编辑部老师提出的宝贵意见。

参考文献 (References)

- [1] 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, 24(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, 24(3): 273-278.]
- [2] 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.]
- [3] 姜萌萌, 刘桂建, 吴斌, 等. 卧龙湖煤矿岩浆侵入区煤中稀土元素的地球化学特征[J]. 中国科学技术大学学报, 2012, 42(1): 10-16, 25. [Jiang Mengmeng, Liu Guijian, Wu Bin, et al. Geochemistry of rare earth elements (REEs) in coal from magmatic intrusion area from Wolonghu coal mine[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2012, 42(1): 10-16, 25.]
- [4] 吴盾, 孙若愚, 刘桂建. 淮南朱集井田二叠纪煤中稀土元素地球化学特征及其地质解释[J]. 地质学报, 2013, 87(8): 1158-1166. [Wu Dun, Sun Ruoyu, Liu Guijian. Characterization of REE geochemistry of the Permian coals from the Zhuji coal mine, Huainan coalfield and its geological implication[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(8): 1158-1166.]
- [5] Smolka-Danielowska D. Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland -Upper Silesian Industrial Region[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2010, 101(11): 965-968.
- [6] Dai S F, Wang X B, Seredin V V, et al. Erratum to "Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications" [Int. J. Coal Geol. 2012 (90-91) 72-99] [J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 105: 141.
- [7] Goodarzi F, Gentzis T. Elemental concentration and organic petrology of unique liptinite-rich humic coal, canneloid shale, and cannel coal of Devonian age from Arctic Canada[J]. Chemical Geology, 2018, 485: 44-55.
- [8] 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]. Geo-

- chimica, 2017, 46(4): 345-357.]
- [9] 杨梅. 淮南煤田(以朱集矿为例)侵入岩和煤中稀土元素地球化学特征[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012. [Yang Mei. Geochemistry of rare earth elements in intrusive rocks and coals in Huainan coalfield: A case study of Zhuji coal mine[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.]
- [10] 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 淮南矿区煤的稀土元素地球化学[J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 453-459. [Zhao Zhigen, Tang Xiuyi, Li Baofang. Geochemistry of rare-earth elements of coal in Huainan mining area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 453-459.]
- [11] 平文文. 淮南潘集深部煤层微量元素分布特征及其地质意义[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2016. [Ping Wenwen. The distribution characteristics and geological significance of trace elements in coals from the deep of Panji Huainan area[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2016.]
- [12] 郝玄文, 郑刘根, 刘梦, 等. 淮南煤田深部A组煤中有害微量元素地球化学特征[J]. 高校地质学报, 2019, 25(2): 84-92. [Hao Xuanwen, Zheng Liugen, Liu Meng, et al. Geochemistry of hazardous trace elements in the deeply-buried group A coal seam from Huainan coalfield[J]. Geological Journal of China Universities, 2019, 25(2): 84-92.]
- [13] Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworths, 1990.
- [14] Valkovic V. Trace elements in coal: I and II. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1983.
- [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 Jiabin, et al. Distribution of minor elements in Chinese coals[J]. Scientia Geologica Sinica, 1997, 32(1): 65-73.]
- [16] 楚英军. 蔚县煤田侏罗纪主采煤层煤中微量元素研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2014. [Chu Yingjun. Trace elements of the main coal seams (Jurassic) in Yuxian coalfield[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2014.]
- [17] 童文林, 刘昆, 陈肖. 淮南煤田丁集井田B组煤中硼元素与沉积环境演化分析[J]. 中国煤炭地质, 2010, 22(9): 1-3. [Tong Wenlin, Liu Kun, Chen Xiao. Boron content in coal group B and depositional environment analysis in Dingji minefield, Huainan coalfield[J]. Coal Geology of China, 2010, 22(9): 1-3.]
- [18] Sun R Y, Liu G J, Zheng L G, et al. Geochemistry of trace elements in coals from the Zhuji mine, Huainan coalfield, Anhui, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(2): 81-96.
- [19] 郑刘根, 刘桂建, 张浩原, 等. 淮北煤田二叠纪煤中稀土元素地球化学研究[J]. 高校地质学报, 2006, 12(1): 41-52. [Zheng Liugen, Liu Guijian, Zhang Haoyuan, et al. Study on geochemistry of rare earth elements (REEs) in Permian coal from Huaibei coalfield[J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12(1): 41-52.]
- [20] Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 3-21.
- [21] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell, 1985: 312.
- [22] 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.
- [23] 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.]
- [24] 郭江峰, 姚多喜, 陈健, 等. 重庆龙潭组煤中稀土元素地球化学及地质成因分析[J]. 地学前缘, 2016, 23(3): 51-58. [Guo Jiangfeng, Yao Duoxi, Chen Jian, et al. Geochemistry of the rare earth elements of coals from the Longtan Formation in Chongqing and its geological implication[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(3): 51-58.]
- [25] Seredin V V, Dai S F. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 67-93.
- [26] Liu G J, Yang P Y, Peng Z C, et al. Petrographic and geochemical contrasts and environmentally significant trace elements in marine-influenced coal seams, Yanzhou mining area, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2004, 23(4): 491-506.
- [27] 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.]
- [28] 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, 31(5): 349-353. [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, 31(5): 349-353.]

Geochemistry of Rare Earth Elements in the Deeply - buried Shanxi Formation Coal Seam of the Huainan Coalfield

CHU AnXin¹, ZHENG LiuGen¹, LIU Meng¹, CHENG ShiGui², ZHOU XueNian²

1. School of Resource and Environmental Engineering, Collaborative Innovation Center for Mines Environmental Remediation and Wetland Ecological Security, Anhui University, Hefei 230601, China

2. China Coal Xinji Energy Co. , Ltd. , Huainan, Anhui 232170, China

Abstract: In order to probe the sources and geochemical characteristics of rare earth elements (REE) in coal from the deeply-buried Shanxi Formation coal seam in Huainan, a total of 20 samples of Permian coal, partings, roof and floor were collected from the Huainan coalfield. The content of REE and associated elements in the samples was determined by inductively coupled-plasma mass spectrometry (ICP-MS). The geochemical properties of the REE in the coal within the study area are also discussed. The average REE content was found to be 40.86 mg/kg, which is less than the average for coal in China. The distribution pattern of the REE is mainly H-type partitioning mode. A negative Eu anomaly indicates a reducing depositional environment. Ce exhibited a slightly positive anomaly, indicating that the presence of seawater in the coal-forming swamp environment did not cause a significant loss of Ce. A slightly positive correlation was found between REE and ash content ($R^2 = 0.55$), and a positive correlation with the terrigenous clastic elements Al, Cr and Th. No obvious correlation was found with the characteristic marine elements B, Sr and Ca.

Key words: Huainan coalfield; rare earth elements; Shanxi Formation coal seam; geochemistry