

Distribution Characteristics and Influence Factors of Rare Earth Elements in Guizhou Permian Coal Measure Strata

Ling Liu¹, Huairui Wei²

¹Institute of Geology and Mineral Resources Exploration of Guizhou Non-Ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang Guizhou

²Guizhou University, Guiyang Guizhou

Email: 71313369@qq.com

Received: Jul. 26th, 2015; accepted: Aug. 12th, 2015; published: Aug. 18th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Guizhou has abundant coal resources which is an important coal production base in China, but few researches have been done on the element geochemistry of coal measure strata in Guizhou Province, and the effective utilization of coal resources in Guizhou is a serious defect. Based on element geochemical studies of the main Permian exploitable coal measure strata in western Guizhou, geochemical distribution characteristics of the rare earth elements in the main exploitable coal measures have been revealed in the regions of Dafang, Qianxi, Weining, Heizhang, Zhijin, etc. of Guizhou province. The REEs in coals are mainly continental origin, associated with Emeishan basalt. Contents of REEs in coal seam are affected by sedimentary environments and lithology qualitative in terrigenous areas. REEs are gradually diluted from delta plain environment, which contains more basalt weathering debris, to the tidal flat environment greatly influenced by the water. The contents of REEs are higher when coal-forming environment is closer to land, while the contents of REEs are lower when coal-forming environment is away from land. According to the rules of distribution of REEs in coal measures, a new idea has been put forward to make use of the geochemical composition characteristics to classify coal-forming environments, which is of great significance in dissolving the problem of whether coal measures were formed either in delta environment or in tidal-flat environment in western Guizhou.

Keywords

Rare Earth Element, Sedimentary Environment, Major Exploitable Coal Measure, Permian, Western Guizhou

贵州西部二叠系主采煤层稀土元素分布特征及影响因素分析

刘玲¹, 魏怀瑞²

¹贵州省有色金属和核工业地质勘查局地质矿产勘查院, 贵州 贵阳

²贵州大学, 贵州 贵阳

Email: 71313369@qq.com

收稿日期: 2015年7月26日; 录用日期: 2015年8月12日; 发布日期: 2015年8月18日

摘要

贵州是我国煤炭资源蕴藏极为丰富的省份, 是中国重要的煤炭生产基地, 但煤层中元素地球化学分布情况研究程度低, 对贵州煤炭资源有效利用是一项严重的欠缺。通过对贵州西部二叠系主采煤层稀土元素地球化学研究, 获得了大方、黔西、威宁、赫章、织金等地主采煤层稀土元素分布特征, 并得出煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑, 与峨眉山玄武岩有关。煤层中稀土元素的含量受到沉积环境和陆源区母岩性质的影响, 稀土元素随着从玄武岩风化碎屑多的三角洲平原环境, 到受海水影响较大的潮坪环境, 稀土元素逐渐被稀释, 靠近陆地的成煤环境稀土含量较高, 远离陆地的成煤环境形成的煤层中稀土含量低。根据这种分布规律, 提出了利用稀土元素地球化学来区分贵州西部成煤环境的新思路, 这对解决贵州西部三角洲成煤还是潮坪成煤问题具有现实意义。

关键词

稀土元素, 沉积环境, 主采煤层, 二叠系, 贵州西部

1. 引言

稀土元素也是煤中常见元素, 可以提供物源、环境和岩石成因等多种地质信息[1], 具有稳定的地球化学性质, 均一化程度高, 不易受各种地质作用等干扰, 一旦被“记录”在含煤岩系中, 容易被保存下来, 所以它是研究煤地质成因的地球化学指示剂, 并且其分配模式可以提供物质来源的信息。近年对中国煤中稀土元素的特征研究较多, 但对贵州西部煤的稀土元素特征研究较少。笔者以大方、黔西、威宁、赫章、织金等地主采煤层的稀土元素地球化学分布特征为重点, 结合前人研究成果对煤的稀土元素分布特征及地质控制因素进行进一步研究。

2. 黔西地区地质背景

黔西矿区在地质构造上位于扬子板块、黔北台隆、遵义断堑之毕节北东向构造变形区的南部, 成煤期属于华南二叠系陆表海坳陷盆地的一部分[2]。主要含煤地层为晚二叠世上统龙潭组, 由一套海陆交互相和三角洲相的泥岩、炭质泥岩、粉砂岩、岩屑砂岩及煤层等组成[3]。根据其含煤特征、岩性组合, 龙潭组可划分上下两段。上段(P_2^3)以细砂岩、粉砂岩为主, 可采煤层较多且稳定性较好, 含煤 6~19 层, 煤层结构较单一, 一般不夹矸。下段(P_2^1)以深灰色粉砂岩、泥岩为主夹煤线和煤层, 含大量黄铁矿, 由上而下逐渐增多。其含煤性较上段差, 可采煤层数较少, 稳定性较差, 煤层结构一般较复杂。在大方、黔

西等地, 主要可采煤层 3 层, 即 4、9、15 号煤层, 为薄及中厚的近距离煤层群。局部可采煤层为 5、6、7 号煤层, 以标三项为界可将煤组划分为上下两段, 其中 2、4、5、6、7、9 号煤层位于龙潭组上段, 12、13、14、15 号煤层位于龙潭组下段(图 1)。而在织金、纳雍、威宁、赫章等地, 煤层变化更大, 煤层结构更复杂。

3. 样品与测试

按照 GB482-1985 标准, 在黔西县东部矿区(谷里、泰来、协和)、西北部矿区(红林、金坡)及南部矿区(大关、龙场)进行了系统采样, 共采集原煤样 17 件, 煤种为无烟煤。被粉碎成 200 目后, 在国土资源部宜昌地矿所及中科院贵阳地球化学所矿床学地球化学国家重点实验室的电感耦合等离子质谱仪 ICP-MS 完成, 测试数据结果见表 1。

4. 煤层中稀土元素分布特征

通过对黔西地区主采煤层的稀土元素含量测试, 获得黔西地区主采煤层的稀土含量情况(表 1, 表 2), 从表 1 可知, 黔西矿区煤中 ΣREE 含量为 50.020~558.835 $\mu\text{g/g}$, 平均为 128.792 $\mu\text{g/g}$, 远高于 Valcovic (1983) 计算的世界煤中 ΣREE 的平均值 46.3 $\mu\text{g/g}$ 和 Finkelman (1993) 提供的美国煤中 ΣREE 的平均值 62.1 $\mu\text{g/g}$ [4] [5], 可见稀土元素在黔西矿区煤中明显富集。由表 2 可知, 在黔西矿区南部 ΣREE 含量最高, 平均含量为 187.8751 $\mu\text{g/g}$, 中部为 151.76 $\mu\text{g/g}$, 西北部为 121.042 $\mu\text{g/g}$, 东部最低仅为 77.967 $\mu\text{g/g}$ 。

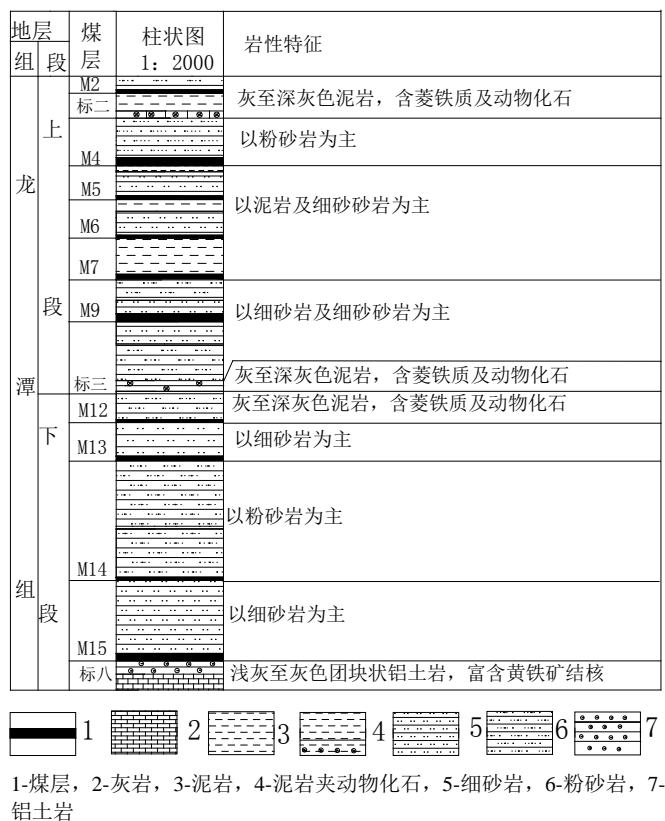


Figure 1. The sketch map of late Permian coal-bearing strata in Qianxi and Dafang coal mine

图 1. 大方、黔西矿区晚二叠世龙潭组含煤地层综合柱状图(据贵州地质矿产局, 2003, 略有修改)

Table 1. Content of REE in coals from the Qianxi coalfield ($\mu\text{g/g}$)**表 1.** 黔西矿区煤中稀土元素含量(单位: $\mu\text{g/g}$)

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	ΣREE	LREE/HREE
M4-1	73.30	154.00	19.90	75.50	14.30	3.16	13.10	1.81	8.22	1.39	3.48	0.51	3.01	0.41	340.160	31.930	372.090	10.653
M4-2	14.80	27.50	3.33	11.70	2.4	0.4	2.34	0.4	2.22	0.42	1.12	0.19	1.02	0.15	60.130	7.860	67.990	7.650
M4-3	18.80	35.80	4.52	15.60	2.91	0.43	2.85	0.48	2.6	0.5	1.33	0.23	1.43	0.19	78.060	9.610	87.670	8.123
M4-4	14.80	28.60	3.03	11.00	2.07	0.34	1.50	0.29	1.52	0.31	0.79	0.11	0.74	0.11	59.843	5.372	65.215	11.140
M4-5	22.20	39.10	4.12	14.30	2.76	0.54	2.15	0.41	2.38	0.53	1.37	0.18	1.17	0.18	83.018	8.372	91.391	9.916
M5	12.80	24.10	2.87	10.00	1.92	0.37	1.86	0.29	1.6	0.31	0.83	0.15	0.83	0.12	52.060	5.990	58.050	8.691
M6	18.80	32.80	4.00	13.90	2.56	0.47	2.37	0.33	1.69	0.31	0.86	0.15	0.92	0.13	72.530	6.760	79.290	10.729
M7-1	14.50	25.10	2.97	10.00	1.82	0.33	1.72	0.28	1.51	0.3	0.81	0.15	0.86	0.12	54.720	5.750	60.470	9.517
M7-2	30.90	60.00	7.45	26.40	4.92	0.6	4.27	0.64	3.19	0.6	1.63	0.28	1.77	0.24	130.270	12.620	142.890	10.323
M9-1	17.00	29.80	3.58	12.40	2.26	0.39	2.15	0.34	1.88	0.36	0.98	0.17	1.01	0.14	65.430	7.030	72.460	9.307
M9-2	16.50	32.00	3.02	10.50	1.89	0.27	1.30	0.24	1.22	0.26	0.70	0.10	0.62	0.09	64.177	4.540	68.716	14.137
M9-3	25.20	40.90	3.74	12.30	1.93	0.23	1.39	0.24	1.34	0.27	0.71	0.09	0.56	0.08	84.301	4.688	88.989	17.982
M9-4	12.30	20.50	2.33	8.21	1.51	0.26	1.19	0.24	1.42	0.30	0.83	0.12	0.72	0.10	45.110	4.910	50.020	9.187
M9-5	11.90	21.60	2.38	8.93	1.83	0.36	1.49	0.29	1.86	0.43	1.16	0.16	1.10	0.16	47.001	6.654	53.656	7.063
M9-6	128.00	212.00	27.30	102.00	18.90	1.65	16.20	3.13	18.70	4.34	12.10	1.72	11.20	1.60	489.848	68.988	558.835	7.101
M9-7	35.40	69.80	8.75	31.20	5.49	0.54	5.28	0.81	4.32	0.82	2.28	0.4	2.54	0.36	151.180	16.810	167.990	8.993
M9-8	22.90	43.90	4.82	16.90	3.33	0.30	2.59	0.53	3.21	0.71	2.00	0.31	1.96	0.28	92.148	11.596	103.744	7.947

注: M4-1, M4-2, M4-3, M5, M6, M7-1, M7-2, M9-1, M9-7 数据在宜昌地矿所采用 ICP-MS 测试; 数据在宜昌地矿所采用 ICP-MS 测试; M4-4, M4-5, M9-2, M9-3, M9-4, M9-5, M9-6, M9-8 数据在中国科学院贵阳地球化学所采用 ICP-MS 测试。LREE = La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu, HREE = Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Tm + Yb + Lu; ΣREE = LREE + HREE。

Table 2. Geochemical paraments of REE in coal of different coal filed ($\mu\text{g/g}$)**表 2.** 贵州不同区域煤中稀土元素的地球化学参数(单位: $\mu\text{g/g}$)

地区	稀土参数	LREE	HREE	ΣREE	LREE/HREE	$(\text{La/Yb})_N$	δCe	δEu
威宁		33.531	3.780	37.311	8.870	8.744	0.919	0.493
赫章		49.246	5.448	54.695	9.039	8.641	0.949	0.418
织金		79.753	6.310	86.063	12.640	11.843	0.926	0.529
纳雍		136.412	14.600	151.012	9.343	10.736	0.759	0.485
大方		127.826	16.857	144.683	7.583	6.153	0.808	0.402
黔西		115.882	12.911	128.792	9.909	10.981	0.833	0.575
龙里		233.114	25.397	258.511	9.179	10.637	0.742	0.659
天柱		40.709	16.317	57.026	2.495	1.479	0.967	0.792

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

在黔西矿区中部、西北部、南部及东部, δCe 在 0.748~0.945 之间, 均小于 1, 表现为微弱负异常, δEu

在黔西矿区南部、中部及东部在 0.6 左右, 在西北部为 0.481。Eu 的负异常与成煤环境的氧化 - 还原性有关, 氧化性越强的环境, Eu 的负异常越大, 黔西矿区西北部煤比其他地区煤的 Eu 负异常明显, 说明黔西矿区西北部地区煤的形成环境更趋于还原环境, 沉积环境以三角洲沉积为主; 南部及中部则为潮坪成煤环境。黔西南部由于后期热液活动的改造, 富集大量有害元素, ΣREE 含量南部最高。

通过对黔西矿区 4、5、6、7、9 号煤层煤中稀土元素研究, 发现煤层中稀土元素含量平均为 128.7921 $\mu\text{g/g}$, 稀土元素在黔西矿区煤中明显富集; 各煤层稀土元素的分布趋势基本一致, 各样品 δCe 变化在 0.748~0.945 之间, 平均 0.833, 具微弱负异常; δEu 介于 0.32~0.788 之间, 平均 0.575, 具有明显负异常, (La/Yb)_N 含量为 6.423~26.671, 平均含量为 10.981, 轻稀土富集, 重稀土亏损。煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑, 与峨眉山玄武岩有关[6]。

天柱、龙里、大方、纳雍、织金、威宁、赫章一带煤层稀土元素研究表明(表 2), 龙里煤层 ΣREE 含量最高, 为 258.511 $\mu\text{g/g}$; 纳雍、大方、黔西分别为 151.012 $\mu\text{g/g}$ 、144.683 $\mu\text{g/g}$ 、128 $\mu\text{g/g}$; 织金、天柱、赫章、威宁 ΣREE 含量较小, 分别为 86.063、57.026 $\mu\text{g/g}$ 、54.695 $\mu\text{g/g}$ 、37.311 $\mu\text{g/g}$ 。(LREE/HREE)为 2.495~12.640, 表明不同区域煤中 LREE 相对富集, HREE 相对亏损。各区域 δCe 为 0.742~0.967, Ce 具有微弱的负异常。 δEu 为 0.402~0.792, 存在明显的负异常, LREE 相对富集, HREE 相对亏损。

贵州不同地区煤层稀土元素的分布模式都呈“V”字型, 各地区煤层的稀土配分基本类似, 只是天柱明显不同于其他区域(图 2)。说明天柱地区物源不同于其他地区, 事实也是天柱物源属于雪峰古陆, 陆源物质主要是新元古代下江群变质岩, 下江群变质岩中稀土含量低[7], 而且成煤沼泽受海水影响, 稀土含量较低。而龙里、黔西、纳雍、织金、赫章、威宁、大方则属于康滇古陆的峨眉山玄武岩。龙里煤层稀土含量较高, 可能与其受后期热液改造有关[6]。威宁、赫章离物源区近, 但研究煤层以潮坪沉积为主, 由于受到海水作用较强, 其稀土含量很低。织金、纳雍、大方和黔西地区为三角洲沉积环境, 峨眉山玄武岩风化碎屑供给量大, 大陆的高稀土含量玄武岩(毛德明等, 1992)陆源碎屑加入成煤环境[8], 导致煤层中稀土含量较高。

5. 沉积环境和陆源区母岩性质对煤层中稀土元素的影响

华北地区石炭纪 - 二叠纪煤的研究结果表明, 由海相环境到陆相环境煤的稀土元素质量分数呈增大的趋势[9] [10]。贵州晚二叠世煤的稀土元素研究结果同样表明类似的特征[11] [12]。这是由于稀土元素随着从玄武岩风化碎屑多的三角洲平原环境, 到受海水影响较大的潮坪环境, 稀土元素逐渐被稀释, 靠近陆地的成煤环境稀土含量应该较高, 远离陆地的成煤环境形成的煤层中稀土含量应该低[6]。由于潮坪沉

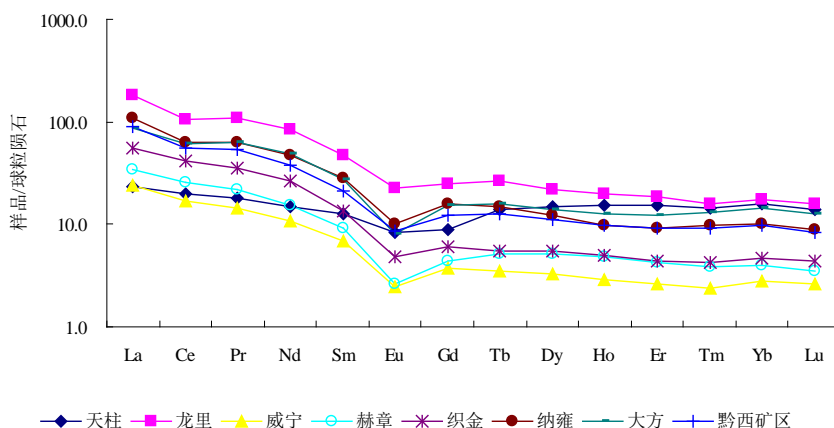


Figure 2. Matched model of REE in coal seam from different coal mine

图 2. 不同区域煤层稀土元素配分模式

积与三角洲沉积具有相似的沉积特征, 因此, 在贵州西部成煤环境判断上一直是难题。基于上述原理, 我们利用稀土元素地球化学来区分贵州西部成煤环境并进行验证。

对黔西地区主采煤层稀土元素研究表明, 黔西地区南部 ΣREE 含量最高, 平均含量为 $187.8751 \mu\text{g/g}$, 中部为 $151.76 \mu\text{g/g}$, 西北部为 $121.042 \mu\text{g/g}$, 东部最低仅为 $77.967 \mu\text{g/g}$ 。这是西部沉积以三角洲为主, 而南部及东部则为潮坪成煤环境为主引起。黔西地区 4 号煤层到 9 号煤层, δEu 呈现降低、Eu 负异常越大趋势。9 号煤层形成于潮坪环境, 属于氧化性环境, Eu 的负异常明显; 7 号煤层形成于潮间环境, 5 号、6 号煤层形成于三角洲前缘环境, 4 号煤层形成于三角洲沉积环境。

6. 结论

通过对贵州黔西地区主采煤层中稀土元素分布的研究, 结合威宁、赫章、织金、纳雍、大方、龙里、天柱等地煤层中稀土元素分布情况, 分析贵州二叠系煤层中稀土元素分布的主要控制因素, 并利用煤层中稀土元素分布探讨成煤环境, 获得以下认识:

1) 系统分析了黔西主采煤层的稀土元素分布特征, 得出煤中稀土元素主要来源于陆源碎屑, 与峨眉山玄武岩有关。

2) 与周边天柱、龙里、大方、纳雍、织金、威宁、赫章一带对比研究发现, 各区域 δCe 为 $0.742\sim 0.967$, Ce 具有微弱的负异常。 δEu 为 $0.402\sim 0.792$, Eu 存在明显的负异常, LREE 相对富集, HREE 相对亏损。 ΣREE 含量在龙里较高; 在纳雍、大方、研究区次之; 织金、天柱、赫章、威宁 ΣREE 含量较小。陆源碎屑供给充足, ΣREE 含量高。稀土含量的高低主要受玄武岩碎屑供给、沉积环境和后期热液改造影响。

3) 不同煤层间, 9 号煤层稀土总量高于其他煤层, 从 4 号煤层到 9 号煤层, δEu 呈现降低的趋势。 δCe 均呈现微弱负异常。Eu 的负异常与成煤环境的氧化-还原性有关, 氧化性越强的环境, Eu 的负异常越大。9 号煤层 Eu 的负异常明显, 沉积在潮坪环境上, 属于氧化性环境; 7 号煤层沉积潮间带环境, 5 号、6 号煤层在三角洲前缘环境上, 4 号煤层形成于三角洲沉积环境。由于潮坪沉积与三角洲沉积具有相似的沉积特征, 往往难以判断成煤环境, 因此, 利用稀土元素含量情况, Eu 负异常情况, 可能将两种成煤环境区分, 这为贵州西部成煤环境判断提供了一种新的、较为精细的解释方法。

参考文献 (References)

- [1] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等 (2006) 煤的微量元素地球化学. 科学出版社, 北京, 61-77.
- [2] 贵州省地质矿产局 (1987) 贵州省区域地质志. 地质出版社, 北京, 555-557.
- [3] 徐彬彬, 何明德 (2003) 贵州煤田地质. 中国矿业大学出版社, 北京, 1-28.
- [4] Valkovic, V. (1983) Trace elements in coal. CRC Press, Boca Raton, 558.
- [5] Finkelman, R.B. (1993) Trace and minor elements in coal. In: Engel, M.H. and Macko, S.A., Eds., *Organic Geochemistry*, Plenum, New York, 593-607. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6_28
- [6] Yang, R.D., Liu, L. and Wei, H.R. (2011) Geochemical characteristics of Guizhou permian coal measure strata and analysis of control factors. *Journal of Coal Science and Engineering*, **17**, 55-68. <http://dx.doi.org/10.1007/s12404-011-0112-6>
- [7] 杨瑞东, 张晓东, 刘玲, 等 (2009) 贵州锦屏新元古界青白口系下江群稀土、微量元素分布特征. *地质学报*, **1**, 123-128.
- [8] 毛德明, 张启厚, 安树仁 (1992) 贵州西部峨眉山玄武岩及其矿产. 贵州科技出版社, 贵阳, 24-32.
- [9] 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等 (1999) 华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征. *地质学报*, **4**, 360-369.
- [10] 赵志根, 唐修义, 李宝芳 (2000) 淮北煤田煤的稀土元素地球化学. *地球化学*, **6**, 578-583.
- [11] Wang, Q., Yang, R.D. and Bao, M. (2008) Rare earth elements stratigraphic significance in late Permian coal measure from Bijie City, Guizhou Province, China. *Journal of Rare Earths*, **26**, 760-764. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60178-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60178-7)
- [12] Wang, Q. and Yang, R.D. (2009) Study on REEs as tracers for late Permian coal measures in Bijie City, Guizhou Province, China. *Journal of Rare Earths*, **26**, 121-126. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60050-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60050-2)