

doi: 10.12029/gc20210308

王珍珍, 李进孝, 张珂, 马家亮, 张绍韡, Maksim G Blokhin, 张飘飘, 蔺敬妍, 孙明晓, 申伟刚, 赵存良. 2021. 山西沁水煤田首阳山矿 15# 煤的稀土元素分布规律、赋存状态及其对成煤环境的指示[J]. 中国地质, 48(3): 777-784.

Wang Zhenzhen, Li Jinxiao, Zhang Ke, Ma Jialiang, Zhang Shaowei, Maksim G Blokhin, Zhang Piaopiao, Lin Jingyan, Sun Mingxiao, Shen Weigang, Zhao Cunliang. 2021. Distribution and occurrence of rare earth elements in No. 15 coal in Shouyangshan Mine, Qinshui Coalfield, Shanxi Province and its indication to the coal-forming environment[J]. Geology in China, 48(3): 777-784(in Chinese with English abstract).

## 山西沁水煤田首阳山矿 15# 煤的稀土元素分布规律、 赋存状态及其对成煤环境的指示

王珍珍<sup>1</sup>, 李进孝<sup>1</sup>, 张珂<sup>1</sup>, 马家亮<sup>2</sup>, 张绍韡<sup>3</sup>, Maksim G Blokhin<sup>4</sup>, 张飘飘<sup>1</sup>,  
蔺敬妍<sup>1</sup>, 孙明晓<sup>1</sup>, 申伟刚<sup>1</sup>, 赵存良<sup>1</sup>

(1. 河北工程大学地球科学与工程学院, 河北邯郸 056038; 2. 美茵河法兰克福大学大气与环境科学研究所环境分析化学系, 德国法兰克福; 3. 山西省地质矿产研究院, 山西太原 030000; 4. 俄罗斯科学院远东分院远东地质研究所, 俄罗斯符拉迪沃斯托克)

**摘要:** 文章以沁水煤田长治首阳山矿 15 号煤为研究对象, 运用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和 X 射线荧光光谱(XRF)等方法对煤中的稀土元素进行测试和分析。探讨了 15 号煤中稀土元素的富集机理、配分模式、赋存状态以及成煤环境等地球化学特征。结果表明: (1) 研究区煤层中的稀土元素含量均值为 49.28 μg/g, 整体含量较低; (2) 15# 煤(除 SYS15-2 外)和夹矸中稀土元素均为轻稀土富集型(LREY), 并且夹矸中轻稀土富集更加明显; (3) 稀土元素主要赋存在黏土矿物中; (4) 成煤环境整体上以弱还原环境为主, 稀土元素物质来源主要为陆源碎屑。

**关键词:** 煤炭; 稀土元素; 地球化学特征; 赋存状态; 成煤环境; 地质调查工程; 沁水煤田; 山西

中图分类号: P618.11 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2021)03-0777-08

### Distribution and occurrence of rare earth elements in No.15 coal in Shouyangshan Mine, Qinshui Coalfield, Shanxi Province and its indication to the coal-forming environment

WANG Zhenzhen<sup>1</sup>, LI Jinxiao<sup>1</sup>, ZHANG Ke<sup>1</sup>, MA Jialiang<sup>2</sup>, ZHANG Shaowei<sup>3</sup>, Maksim G Blokhin<sup>4</sup>,  
ZHANG Piaopiao<sup>1</sup>, LIN Jingyan<sup>1</sup>, SUN Mingxiao<sup>1</sup>, SHEN Weigang<sup>1</sup>, ZHAO Cunliang<sup>1</sup>

(1. Department of Geoscience and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Department of Environmental Analytical Chemistry, Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, Goethe-University Frankfurt am Main, Frankfurt am Main, Germany; 3. Shanxi Institute of Geology and Mineral Resources, Taiyuan 030000, China; 4. Far East Geological Institute, Russian Academy of Sciences Far Eastern Branch, Vladivostok, Russia)

收稿日期: 2020-02-23; 改回日期: 2020-05-20

基金项目: 河北省自然科学基金(D2016402104)和河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2017022)联合资助。

作者简介: 王珍珍, 女, 1995 年生, 硕士生, 主要从事煤中锂同位素研究; E-mail: wzz90620512@163.com。

通讯作者: 赵存良, 男, 1982 年生, 教授, 研究生导师, 主要从事煤地球化学的研究; E-mail: zhaocunliang@hebeu.edu.cn。

**Abstract:** Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence (XRF) were used to quantitatively analyze rare earth elements of the No. 15 Coal in Changzhi Shouyang Mine, Qinshui Coalfield for discussing its enrichment mechanism, distribution pattern, occurrence state and coal-forming environment. The results show that the average content of rare earth elements in the coal seam of the study area is 49.28  $\mu\text{g/g}$ , and the overall content is relatively low. Except for SYS15-2, the rare earth elements of No.15 coal seam and gangue are all enriched in light rare earth (LREY), and the accumulation of light rare earth in gangue is more obvious. Rare earth elements occur mainly in clay minerals. On the whole, the coal-forming environment is dominated by weak reduction environment, and the source of rare earth elements is mainly terrigenous debris.

**Key words:** Coal; rare earth elements; geochemical characteristics; state of occurrence; coal-forming environment; geological survey engineering; Qinshui coalfield; Shanxi Province

**About the first author:** WANG Zhenzhen, female, born in 1995, master candidate, engaged in lithium isotope in coal; E-mail: wzz90620512@163.com.

**About the corresponding author:** ZHAO Cunliang, male, born in 1982, professor, engaged in research of coal geochemistry; E-mail: Zhaocunliang@hebeu.edu.cn.

**Fund support:** Funded by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No.D2016402104) and Science and Technology Research Project of Higher Education of Hebei Province (No.BJ2017022).

## 1 引 言

煤中的稀土元素不仅蕴含了大量的地质和地球化学信息而且当其富集到一定程度达到工业品位时具有经济效益,因此对煤中稀土元素的研究十分必要(代世峰等, 2003; 孙玉壮等, 2014)。稀土元素化学性质稳定, 均一化程度较高, 这种特殊的化学性质使其不容易受到地质因素的影响, 易于被保存下来, 在研究成煤盆地构造和成煤环境方面具有良好的指示作用, 根据稀土元素的地球化学参数和配分模式可为探寻煤的物源区和成煤沉积环境等提供可靠的信息(Seredin and Dai, 2012; 吴盾等, 2013)。另外, 当煤中稀土元素富集程度达到工业品位时, 可开发利用, 带来经济价值的基础上还可以保障国家战略资源的需求。同时, 煤在燃烧过程中, 稀土元素的挥发分极小, 大部分残留在煤灰中(Seredin and Dai, 2012; Dai et al., 2012), 因此在稀土元素含量较高的煤中, 燃烧后残存的煤灰可以二次利用, 进而延长煤炭产业链, 提高煤灰的利用率, 变废为宝。

近几年, 国内外学者对煤中稀土元素的研究越发地重视, 主要从含量特征、配分模式、赋存状态、沉积环境以及物质来源等方面进行了深入的研究(Seredin and Dai, 2012; 孙玉壮等, 2014; 赵存良, 2015; Zhao et al., 2017; Liu, 2018; 安永龙等, 2020)。前人研究认为稀土元素的赋存主要受物源

碎屑成分和后生沉积环境的影响(李薇薇等, 2013), 其在煤中可能以独立的稀土矿物、磷酸盐矿物和黏土矿物等形式赋存(Seredin, 1996; 邹建华等, 2013), 或与有机质结合(Wang et al., 2008)。许多学者对华北地区煤中稀土元素做了大量研究(Huang et al., 2000; 代世峰等, 2003; 孙玉壮等, 2014; 赵存良, 2015), 主要集中在富集特征、沉积环境、物质来源以及富集机理等方面, 但针对沁水煤田长治首阳山矿煤中稀土元素的研究几乎空白。沁水煤田的煤炭储量十分巨大, 是中国煤炭开采和煤层气开发的重要基地之一, 因此, 笔者以沁水煤田长治首阳山矿 15 号煤为例, 对煤中稀土元素的含量特征、地球化学参数、配分模式、赋存方式及成煤沉积环境等方面进行探讨。

## 2 地质背景

沁水煤田是中国石炭—二叠纪最重要的产煤基地之一, 它位于山西省东南部, 太岳山与东部太行山之间, 为大型复式向斜构造盆地。长治矿区首阳山煤矿位于山西省长治县南部 16 km 的八义镇石窝沟村, 地理位置坐标北纬:  $35^{\circ}55'N \sim 35^{\circ}56'N$ , 东经:  $112^{\circ}59'E \sim 113^{\circ}00'E$ (图 1)。地处太行山西侧与太岳山东侧山前地带, 沁水盆地的东南边缘。地层走向  $25^{\circ} \sim 45^{\circ}$ , 倾向北西, 倾角平缓, 一般为  $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$ , 总体上为单斜构造。

沁水煤田含煤地层主要位于上石炭统的太原组( $C_{3t}$ )和下二叠统的山西组( $P_{1s}$ )。本次研究的首

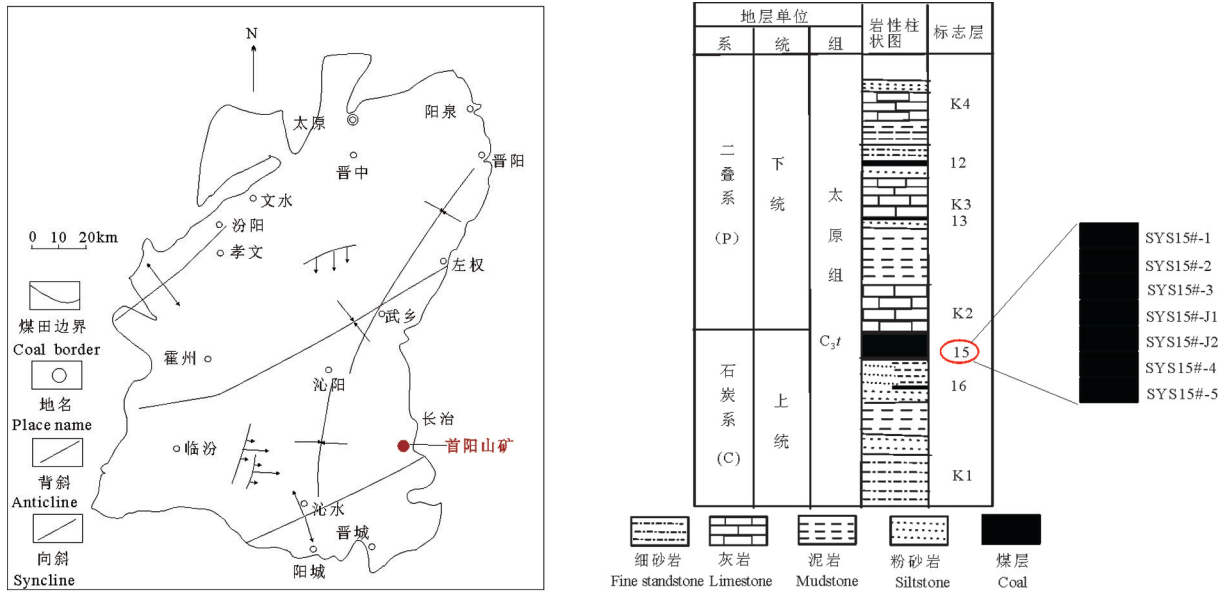


图1 沁水煤田地质构造图和研究区域煤层柱状图  
Fig.1 Geological map of Qinsui Coalfield and coal column of the study area

阳山矿15号煤位于太原组底部(黄述森, 2019; 许乃政等, 2020), 岩性以砂岩、砂质泥岩、泥岩、炭质泥岩、石灰岩及煤层为主, 厚度为90.91~122.02 m, 平均厚度112.95 m; 煤层厚度3.76~4.91 m, 平均厚度4.10 m, 为矿区的稳定可采煤层(图1)。该时期研究区域旋回结构很清晰, 形成滨海三角洲和碳酸盐台地交互的沉积体系(魏荣珠等, 2020); 15号煤所在地层该时期主要为河坝相或潟湖相沉积(杨光, 2011)。

首阳山15号煤的宏观特征为黑色、条带状结构, 玻璃光泽, 内生裂隙发育, 充填有黄铁矿小颗粒及石膏方解石脉, 宏观煤岩组分以亮煤为主, 夹有少量镜煤条带及暗煤。煤的变质程度较高, 镜质组结构不明显, 少见壳质组组分, 平均反射率为2.327%, 以高变质的烟煤和无烟煤为主。

### 3 样品采集与测验

#### 3.1 样品采集

本次实验样品采自长治矿区首阳山矿15号煤, 采样过程严格按照国家标准(GB/T 482-2008)自上而下连续刻槽取样。样品数量共计7个, 其中包括5个煤样品和2个矸石样品。样品采集后及时用密封袋封口, 放入样品室存放, 以免出现水分的散失和其他情况对样品造成的污染。

#### 3.2 样品测验

本次实验在中国冶金地质总局山东局分析测试中心完成, 使用的仪器为美国瓦里安公司生产的Varian820-MS型电感耦合等离子体质谱仪。具体消解和测试过程如下:

将测试样品粉碎成200目过筛, 进行干燥处理后, 称取40 mg粉样放入型号相同的消解罐中, 加入0.5 mL HF酸(电子纯)、1.5 mL HNO<sub>3</sub>(电子纯)、0.5 mL HClO<sub>4</sub>(电子纯), 密封并做好标记, 依次放入微波消解仪中(150℃、20 h)进行消解。之后, 取出消解罐, 冷却后放在电热板上进行赶酸处理(电热板温度控制在220℃), 将罐中液体处理至似水滴状半凝固时, 再加入3 mL稀HNO<sub>3</sub>(HNO<sub>3</sub>和超纯水按1:2混合), 放于微波消解仪中进行二次消解, 取出, 冷却, 二次赶酸处理。之后对溶液定容至40 mL, 进行电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定。

### 4 结果与讨论

稀土元素(REE)指的是化学周期表中的镧系元素, 除此之外, 钇(Y)与稀土元素的地球化学性质十分接近, 而且其离子半径和离子电荷接近于镝(Dy)元素和铥(Ho)元素, 因此研究者们通常把钇(Y)和镧系元素统称为稀土元素, 即REE+Y, 简称REY。

表1 长治首阳山15#煤中的稀土元素含量( $\mu\text{g/g}$ )

编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REY
SYS15-1	1.64	4.85	0.67	3.46	1.17	0.28	1.30	0.21	1.47	0.14	9.80	0.32	0.84	0.15	0.94	27.24
SYS15-2	2.74	9.93	1.49	7.05	1.85	0.42	1.87	0.32	1.90	0.15	10.80	0.39	1.02	0.17	1.04	41.14
SYS15-3	13.00	17.50	2.24	9.19	2.49	0.62	2.85	0.64	3.74	0.39	19.60	0.85	2.37	0.41	2.68	78.57
SYS15-J1	35.70	62.90	7.33	26.40	4.60	0.83	3.89	0.61	2.85	0.22	12.10	0.57	1.48	0.24	1.54	161.26
SYS15-J2	43.20	98.00	8.36	26.80	3.39	0.59	3.29	0.48	2.47	0.26	11.90	0.53	1.51	0.27	1.76	202.81
SYS15-4	5.87	12.10	1.54	6.02	1.37	0.30	1.44	0.29	1.65	0.19	11.40	0.40	1.12	0.20	1.25	45.14
SYS15-5	9.91	20.00	2.32	8.02	1.49	0.29	1.46	0.23	1.19	0.12	7.36	0.27	0.73	0.13	0.78	54.30
平均值(煤)	6.63	12.88	1.65	6.75	1.67	0.38	1.78	0.34	1.99	0.20	11.79	0.45	1.22	0.21	1.34	49.28
平均值(矸)	39.45	80.45	7.85	26.60	4.00	0.71	3.59	0.55	2.66	0.24	12.00	0.55	1.50	0.26	1.65	182.06
中国值	22.50	46.70	6.42	22.30	4.07	0.84	4.65	0.62	3.74	0.38	18.20	0.96	1.79	0.64	2.08	135.89
世界值	11.00	23.00	3.40	12.00	2.20	0.43	2.70	0.31	2.10	0.20	8.20	0.57	1.00	0.30	1.00	68.41
美国值	12.00	21.00	2.40	9.50	1.70	0.40	1.80	0.30	1.90	8.50	0.35	1.10	0.15	0.95	0.14	62.19
上地壳	30.00	64.00	7.10	26.00	4.50	0.88	3.80	0.64	3.50	0.32	22.00	0.80	2.30	0.33	2.20	168.37

注:中国值和世界值引自(Dai and Ren, 2012); 美国值引自(Finkelman, 1993); 上地壳值引自(Taylor and Mclenan, 1985)。

#### 4.1 稀土元素含量特征

通过稀土元素地球化学参数的计算和分析,可以得出(表1):长治首阳山15号煤中稀土元素的含量自上而下呈先增多后减少的趋势,含量范围27.24~78.57  $\mu\text{g/g}$ ,均值49.28  $\mu\text{g/g}$ ,明显低于上地壳的均值(168.37  $\mu\text{g/g}$ )和中国煤的均值(135.89  $\mu\text{g/g}$ )(Dai et al., 2012),略低于世界煤均值(68.47  $\mu\text{g/g}$ )和美国煤均值(62.19  $\mu\text{g/g}$ )(Ketris and Yudovich, 2009)。而夹矸中的稀土元素含量均值为182.04  $\mu\text{g/g}$ ,明显高于煤样中稀土元素的含量,约为煤样中的3.7倍;略高于上地壳均值,分别为中国煤、世界煤、美国煤的1.3倍、2.7倍和2.9倍。

#### 4.2 稀土元素地球化学参数

煤中稀土元素的含量和成煤过程中的微环境密切相关(吕文生, 2018)。轻稀土容易被黏土矿物吸附,富集在悬浮物之中,重稀土容易形成易溶的络合物,保存在海水中(郭江峰等, 2016)。

(1)稀土元素通常被划分为轻稀土(LREY)、中稀土(MREY)和重稀土(HREY)三大类型,其中LREY包括La、Ce、Pr、Nd、Sm, MREY包括Eu、Gd、Tb、Dy、Y, HREY包括Ho、Er、Tm、Yb、Lu(Herrmann et al., 1974)。首阳山矿15#煤中LREY的范围为11.79~44.42  $\mu\text{g/g}$ ,平均为29.58  $\mu\text{g/g}$ ;MREY的范围为10.53~27.45  $\mu\text{g/g}$ ,均值为16.29  $\mu\text{g/g}$ ;HREY的范围为2.03~6.7  $\mu\text{g/g}$ ,均值为3.41  $\mu\text{g/g}$ 。夹矸中LREY的范围为136.93~179.75  $\mu\text{g/g}$ ,平均为158.34  $\mu\text{g/g}$ ;MREY的范围为20.28~18.73  $\mu\text{g/g}$ ,均值为19.51  $\mu\text{g/g}$ ;HREY的范围为4.05~4.33  $\mu\text{g/g}$ ,均值为4.19  $\mu\text{g/g}$ 。

g。总体上看,夹矸中LREY、MREY和HREY稀土元素的含量均大于煤中相应的含量,且夹矸中轻稀土的含量远远大于煤中轻稀土的含量。

(2)LREY/MREY、MREY/HREY、LREY/HREY三种稀土元素比值可以反映它们的分异程度大小。比值越大,分异程度较为明显;反之亦然。首阳山矿15#煤分层中L/M范围为0.9~3.96,均值1.82,表现为轻稀土稍富集;M/H范围为4.10~5.53,均值4.79,表现为中稀土相对较为富集;L/H范围为4.93~20.56,均值8.68,表现为轻稀土较重稀土明显富集。同理,矸石中L/M、M/H、L/H均值分别为8.12、4.66和37.79,表现为与煤中相似的富集类型,不同的是夹矸中轻稀土较重稀土更加富集。

(3)经球粒陨石标准化后得到 $\text{La}_N$ 、 $\text{Lu}_N$ 、 $\text{Sm}_N$ 、 $\text{Gd}_N$ (赵志根, 2000),其比值可以反映煤层中三种稀土元素的富集程度(秦勇等, 2008)。其划分标准为:①富轻稀土型(L-type): $\text{La}_N/\text{Lu}_N > 1$ ;②富中稀土型(M-type): $\text{La}_N/\text{Sm}_N < 1$ 且 $\text{Gd}_N/\text{Lu}_N > 1$ ;③富重稀土型(H-type): $\text{La}_N/\text{Lu}_N < 1$ 。除此之外,还会出现轻中稀土(L-MREY)和中重稀土(M-HREY)等混合富集类型。根据稀土元素数据计算出首阳山矿15#煤各煤层和夹矸中 $\text{La}_N/\text{Lu}_N$ 、 $\text{La}_N/\text{Sm}_N$ 和 $\text{Gd}_N/\text{Lu}_N$ 的参数比值,由表2可知,首阳山矿15#煤,除SYS15-2煤层为轻一中稀土富集类型外,其余煤层和夹矸稀土元素的富集类型均为轻稀土富集型。

综上所述,首阳山矿15#煤(除SYS15-2外)和夹矸中稀土元素均为轻稀土富集型(LREY),并且夹矸中轻稀土富集更加明显。

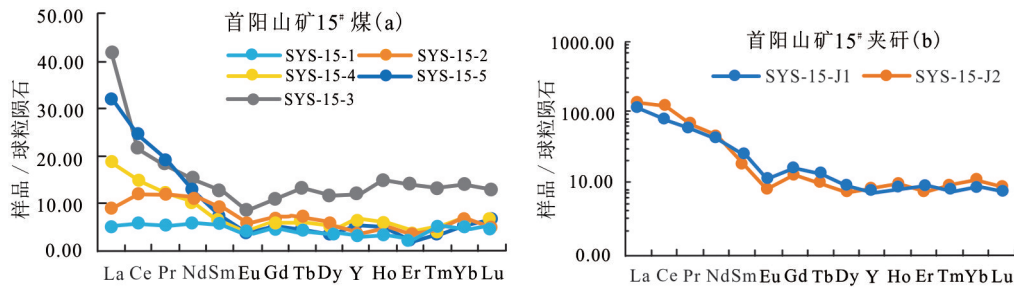


图2 煤样(a)和夹矸(b)稀土元素配分模式曲线图  
Fig.2 Chondrite-normalized REE patterns of coal(a) and gangue(b) in Shouyangshan Mine

表2 长治首阳山15<sup>#</sup>煤稀土元素的地球化学参数  
Table 2 Geochemical parameters of rare earth elements of No.15 coal in Shouyangshan Mine

煤样编号	15 <sup>#</sup> -1	15 <sup>#</sup> -2	15 <sup>#</sup> -3	15 <sup>#</sup> -J1	15 <sup>#</sup> -J2	15 <sup>#</sup> -4	15 <sup>#</sup> -5
SiO <sub>2</sub>	2.48	2.5	5.55	45.6	42.9	1.16	3.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.95	2.34	4.7	25.37	23.61	1.6	3.27
灰分	6.79	6.1	11.59	76.1	73.7	3.1	9.3
(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/灰分	80.0	79.3	88.4	93.3	90.2	89.0	76.6

### 4.3 稀土元素的分布模式

本文采用球粒陨石将稀土元素进行标准化,并绘制出稀土元素的分布模式(图2)。从图2可以看出,首阳山矿SYS15-1、SYS15-2煤分层稀土元素分布较为平缓,轻、中和重稀土的分异程度不明显;其余煤分层(SYS15-3、SYS15-4、SYS15-5)和夹矸(SYS15-J1、SYS15-J2)样品稀土元素配分曲线呈典型的左高右低的宽缓“V”型分布,轻稀土的分布曲线较陡,从La元素至Sm元素,稀土元素的标准值呈快速下降的趋势,说明轻稀土分馏程度较大;而中稀土和重稀土的分布曲线较为平缓,说明中稀土和重稀土分馏程度较小;相比较而言,轻稀土比中、重稀土明显富集;结合沉积背景,原因可能是煤

分层(SYS15-3、SYS15-4、SYS15-5)和夹矸(SYS15-J1、SYS15-J2)在沉积过程中受滨海三角洲相海水侵蚀的影响,HREY更容易受到溶解作用,而从成煤沼泽中迁移出来,导致轻稀土比中稀土、重稀土富集。

综上所述,研究区域样品(5个煤样,2个夹矸)稀土元素配分模式主要分为两类,一类是煤样(SYS15-1、SYS15-2)轻、中和重稀土的分异程度不明显;另一类煤分层(SYS15-3、SYS15-4、SYS15-5)和夹矸(SYS15-J1、SYS15-J2)轻稀土比中、重稀土明显富集。原因可能是该煤层形成时期沉积环境存在一定差异。

### 4.4 稀土元素的赋存形式

相关研究表明稀土元素在煤中的赋存方式一般有三种(Seredin and Dai, 2012):(1)以无机矿物形式单独存在;(2)以类质同象或机械混入的形式参与到其它无机矿物的结构中;(3)以有机络合物的形式参与其中。对长治首阳山15<sup>#</sup>煤进行相关性分析,结果显示,煤中的稀土元素含量与灰分中的SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的相关性相对较好,相关系数R<sup>2</sup>分别为0.921和0.918(图3),且通过低温灰定量显示

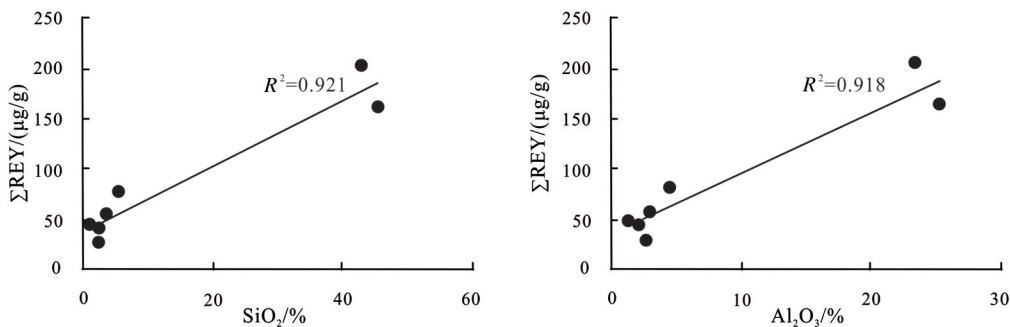


图3 稀土元素与SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相关性  
Fig.3 Correlation of rare earth elements with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表3 长治首阳山15#煤中SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和灰分含量(全煤基,%)  
Table 3 Contents of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ash in No. 15 coal of Shouyang mine, Changzhi (whole basis,%)

煤样编号	15 <sup>#</sup> -1	15 <sup>#</sup> -2	15 <sup>#</sup> -3	15 <sup>#</sup> -J1	15 <sup>#</sup> -J2	15 <sup>#</sup> -4	15 <sup>#</sup> -5
SiO <sub>2</sub>	2.48	2.5	5.55	45.6	42.9	1.16	3.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.95	2.34	4.7	25.37	23.61	1.6	3.27
灰分	6.79	6.1	11.59	76.1	73.7	3.1	9.3
(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/灰分	80.0	79.3	88.4	93.3	90.2	89.0	76.6

注:球粒陨石标准化采用Boynton(1984)年提出的球粒陨石丰度值;La<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>、La<sub>N</sub>/Sm<sub>N</sub>、Gd<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>均为球粒陨石标准化后的比值;LREY=La+Ce+Pr+Nd+Sm MREY=Eu+Gd+Tb+Dy+Y, HREY=Ho+Er+Tm+Yb+Lu;δCe=Ce<sub>N</sub>/(La<sub>N</sub>+Pr<sub>N</sub>)<sup>1/2</sup>, δEu=Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub>+Gd<sub>N</sub>)<sup>1/2</sup>。

(表3),首阳山15#煤的矿物主要为黏土矿物,说明稀土元素与黏土矿物的亲和性较强,推测稀土元素可能赋存在黏土矿物中。推测结果与研究区域富含较多的黏土沉积物地质背景相符(邵龙义等,2006)。

#### 4.5 沉积环境

稀土元素因其化学性质稳定且不易受各种地质作用干扰的特性,常被用作沉积环境和堆积过程的指示剂(陈松等,2011;张国涛等,2016;张玉芬等,2020)。其中Ce、Eu对氧化还原环境的变化较为敏感,被广泛应用于煤层沉积古环境的研究(崔晓南等,2016)。

代世峰等(2003)研究认为,δCe/δEu可以反映煤层沉积的氧化还原环境,当δCe/δEu>1,则表示煤层沉积时以还原环境为主,反之则表示以氧化环境为主。长治首阳山煤层中δCe/δEu范围为0.85~1.78,平均值1.18。除SYS15-2煤层δCe/δEu<1外,其他煤层和夹矸δCe/δEu值均>1,反映了研究区成煤环境以弱还原环境为主。

一般认为,Eu的异常是从原岩继承而来的。前人研究认为受陆源岩控制的煤样一般显示Eu负异常的特点,并且该结论受到大量学者的引用(吕文生,2018;林龙斌,2018)。另外,Eu的负异常与成煤环境的氧化-还原性有关,氧化性越强,Eu的负异常值越大(黄文辉等,2000)。本次研究区域样品(煤样和夹矸)δEu范围为0.6~0.79,平均值0.71,Eu呈显著负异常,亦说明成煤环境为弱还原环境。同时,也反映出首阳山矿15#煤中稀土元素的物质来源主要为陆源碎屑。

综上所述,研究区煤层成煤环境整体为弱还原环境,且稀土元素的物质来源主要为陆源碎屑。

## 5 结 论

(1)长治首阳山矿15#煤中的稀土元素均值为49.28 μg/g,整体含量较低。明显低于上地壳和中国煤中REY均值,与美国和世界煤中REY均值也存在一定差距。夹矸中稀土元素含量远大于煤中,且高于上地壳、中国煤、世界煤和美国煤中REY的均值。

(2)研究区煤层(SYS15-3、SYS15-4和SYS15-5)和夹矸(SYS15-J1、SYS15-J2)稀土元素富集类型为轻稀土富集型,中、重稀土相对亏损,且夹矸中轻稀土富集更加显著。煤层(SYS15-1、SYS15-2)配分模式图走向平缓,其中SYS15-1煤层轻、中和重稀土富集特征不明显;SYS15-2煤层轻,中稀土稍富集。

(3)首阳山矿15#煤稀土元素以无机矿物形式赋存,主要赋存于黏土矿物中。

(4)研究区域成煤环境整体为弱还原环境,且稀土元素物质来源主要为陆源碎屑。

## References

- An Yonglong, Huang Yong, Zhang Yanling, Qu Xueyan. 2020. Bioavailability and source analyses of Se-enriched soil in the south of Fangshan district, Beijing[J]. Geological Bulletin of China, 39(2/3): 387-399 (in Chinese with English abstract).
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorites studies[J]. Development in Geochemistry, 63-114.
- Chen Song, Gui Herong, Sun Linhua, Liu Xianghong, Ma Yanping. 2011. Geochemical characteristics of REE in limestone of Jiudingshan Formation, northern Anhui Province and their constraint on the seawater[J]. Geology in China, 38(3): 664-672(in Chinese with English abstract).
- Cun Xiaonan, Huang Wenhui, Ao Weihua, Zhou Hongpu, Liang Fei. 2016. Study on the geochemistry of rare earth elements in the Permian coal from Xiayukou, Weibei Coalfield[J]. Earth Science Frontiers, 23(3): 90-96(in Chinese with English abstract).
- Dai S F, Ren D Y, Chou C L, Finkelman R B, Seredin V V, Zhou Y P. 2012. 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, 94: 3-21.
- Dai S F, Ren D Y. 2012. 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, 94: 3-21(in Chinese).

- Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. 2003. Models of occurrence of rare earth elements in some Late Paleozoic Coals of North China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, (3): 273–278(in Chinese with English abstract).
- Finkelman R B. 1993. Trace and Minor Elements in Coal [M]. New York: Plenum, 593–607.
- Guo Jangfeng, Yao Duoxi, Chen Jian, Chen Ping. 2016. Geochemistry of the rare earth elements of coals from the Longtan Formation in Chongqing and its geological implication[J]. *Earth Science Frontiers*, 23(3): 51–58(in Chinese with English abstract).
- Herrmann A G, Pottsm J, Knake D. 1974. Geochemistry of the earth element in spilites from oceanic and continental crust[J]. *Contributions Mineralogy and Petrology*, 44: 1–66.
- Huang Shusen. 2019. Rocks and coal seams correlation and coal accumulation environment analysis in Yangtouya general exploration area, Shouyang County, Qinshui Coalfield[J]. *Coal Geology of China*, 31(6): 23–28(in Chinese with English abstract).
- Huang W H, Yang Q, Tang D Z, Tang X Y, Zhao Z G. 2000. Rare earth element geochemistry of Late Palaeozoic coals in North China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 74(1): 74–83.
- Ketris M P, Yudovich Y E. 2009. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 78: 135–148.
- Li Weiwei, Tang Yuegang. 2013. Characteristics of the rare earth elements in a high organic sulfur coal from Chenxi, Hunan Province[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41(5): 540–549(in Chinese with English abstract).
- Lin Longbin. 2108. REE geochemical features of main mineable coal seams in Northern Hedong coalfield[J]. *Coal Geology of China*, 30(11): 18–23(in Chinese with English abstract).
- Liu B J, Zhao C L, Ma J L, Sun Y Z, Püttmann W. 2018. The origin of pale and dark layers in Pliocene lignite deposits from Yunnan Province, Southwest China, based on coal petrological and organic geochemical analyses[J]. *International Journal of Coal Geology*, 195: 172–188.
- Lü Wensheng. 2018. Geochemical characteristics of rare earth elements No.2 Coal in Xiangning Mine, Hedong coalfield, Shanxi Province [J]. *Huabei Land and Resources*, (4): 18–21, 24(in Chinese with English abstract).
- Murray R W, Brink M R, Jones D L, Gerlach D C, Russ G P. 1990. Rare earth Elements as indications of different marine depositional Environments in chert and shale[J]. *Geology*, 18(3): 268–271.
- Qin Yong, Wang Wenfeng, Li Zhuangfu, Xia Xiaohong, Wu Yanyan. 2008. High-resolution coal facies sequence and peat paleo-Bog pattern during the Transgression[J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(2): 234–246(in Chinese with English abstract).
- Qin Yong, Yi Tongsheng. 2010. Enrichment of rare earth elements in high sulfur coal of Liangshan Formation from Kaili, Guizhou, China and Geological Origin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(2): 280–285(in Chinese with English abstract).
- Ren Deyi, Zhao Fenghua, Dai shifeng, Zhang Junying. 2006. Trace Element Geochemistry of Coal[M]. Beijing: Science Press, 1–556 (in Chinese).
- Seredin V V, Dai S F. 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. *International Journal of Coal Geology*, 94: 67–93.
- Seredin V V. 1996. Rare earth elements bearing coals from the Russian Far East deposits[J]. *International Journal Coal Geology*, 30 (2): 101–129.
- Seredin V, Dai S F. 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. *International Journal of Coal Geology*, 94(5): 67–93(in Chinese).
- Shao Longyi, Xiao Zhenghui, He Zhiping, Liu Yongfu, Shang Lujun, Zhang Pengfei. 2006. Palaeogeography and coal accumulation for coal measures of the Carboniferous–Permian in Qinshui Basin, southeastern Shanxi Province[J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 8(1): 43–52(in Chinese with English abstract).
- Sun Yuzhuang, Zhao Cunliang, Li Yanheng, Wang Jinxi. 2014. Minimum mining grade of the selected trace elements in Chinese coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 39(4): 744–748(in Chinese with English abstract).
- Taylor R S, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwell, 312.
- Wang Wenfeng, Qin Yong, Sang Shuxun, Zhu Yanming, Wang Chaoyong, Dominik J Weiss. 2008. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 76(4): 309–317.
- Wei Rongzhu, Zhuang Qitian, Yan Jiyuan, Wei Yunfeng, Du Yanwei, Fan Junhui. 2020. The stratigraphic division, sedimentary environment, climate and lake evolution of the late Cenozoic in jinzhong basin, Shanxi Province[J]. *Geology in China*, 1–19. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200417.1116.002.html> (in Chinese with English abstract).
- Wu Dun, Sun Ruoyu, Liu Guijian. 2013. Characteration of REY geochemistry of the Permian coals from the Zhuji coal mine, Huainan coalfield and its geological implication[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(8): 1158–1163(in Chinese with English abstract).
- Xu Naizheng, Kuang Fuxiang, Ye Juan, Zhang Linxi, Wei Xinxiang, Zeng Wenle, Zhong Qilong. 2020. Evaluation of natural radioactivity level of coal-bearing rock series in east China[J]. *Geology in China*, 1–16 <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200109.1805.002.html> (in Chinese with English abstract).
- Yang Guang. 2011. Evolution of sedimentary environment of coal bearing strata in Taiyuan Formation, Shouyang field[J]. *Coal*, 20(7): 48–50(in Chinese with English abstract).
- Zhang Guotao, Peng Zhongqin, Wang Chuanshan, Li Zhihong. 2016.

- Geochemical characteristics of the Lower Permian Liangshan Formation in Dushan area of Guizhou Province and their implications for the paleoenvironment[J]. *Geology in China*, 43(4): 1291–1303(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yufen, Li Changan, Xiu Deqiang, Zhang Dai, Wang Jietao, Sun Xilin, Hu Xulong. 2020. The characteristics of rare earth elements and its paleoclimatic environmental significance in Wushan loess of the three gorges of the Yangtze river[J]. *Geology in China*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200421.1251.004.html> (in Chinese with English abstract).
- Zhao C L, Liu B J, Ma J L, Liu S M, Blokhin M.G. 2017. Occurrence of rubidium and cesium in Iqe coal, Qinghai–Tibet Plateau: Evidence from sequential chemical extraction experiment[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 35(3): 376–387.
- Zhao C L, Liu B J, Xiao L, Li Y H, Liu S M, Li Z S, Sun Y Z. 2017. Significant enrichment of Ga, Rb, Cs, REEs and Y in the Jurassic No. 6 coal in the Iqe Coalfield, northern Qaidam Basin, China—A hidden gem[J]. *Ore Geology Reviews*, 83: 1–13.
- Zhao Cunliang. 2015. Distribution and Enrichment Mechanism of Multimetallic Elements Associated with Coal in Ordos Basin[D]. China University of Mining and Technology, Beijing, 1–145(in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhigen. 2000. Effect of different Chondrite on the Parameter of Rare earth Elements[J]. *Reporting of Standardization*, 21(3): 15–16(in Chinese with English abstract)
- Zhao Zhigen. 2002. Geochemical Study of Rare Earth Elements in Coal-bearing Rocks[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 60–67(in Chinese).
- Zou Jianhua, Liu Dong, Tian Heming. 2013. Geochemistry of trace and rare earth elements in the Late Paleozoic Coal from Adaohai Mine, Inner Mongolia[J]. *Journal of China Coal Society*, 38(6): 1012–1019(in Chinese with English abstract).
- 安永龙, 黄勇, 张艳玲, 曲雪妍. 2020. 北京房山南部地区富硒土壤生物有效性特征及来源[J]. *地质通报*, 39(2/3): 387–399.
- 陈松, 桂和荣, 孙林华, 刘向红, 马艳平. 2011. 皖北九顶山组灰岩稀土元素地球化学特征及对古海水的制约[J]. *中国地质*, 38(3): 664–672.
- 崔晓南, 黄文辉, 敖卫华, 周鸿璞, 梁飞. 2016. 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*, 23(3): 90–96.
- 代世峰, 任德貽, 李生盛. 2003. 华北若干晚古生代煤中稀土元素的赋存特征[J]. *地球学报*, (3): 273–278.
- 郭江峰, 姚多喜, 陈健, 陈萍. 2016. 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*, 23(3): 51–58.
- 黄树森. 2019. 沁水煤田寿阳县羊头崖详查区煤系地层对比及聚煤环境分析[J]. *中国煤炭地质*, 31(6): 23–28.
- 李薇薇, 唐跃刚. 2013. 湖南辰溪特高有机硫煤的稀土元素特征及其成因[J]. *燃料化学学报*, 41(5): 540–549.
- 林龙斌. 2018. 河东煤田北部主采煤中稀土元素地球化学特征[J]. *中国煤炭地质*, 30(11): 18–23.
- 吕文生. 2018. 乡宁矿区2号煤稀土元素地球化学特征[J]. *华北国土资源*, (4): 18–21, 24.
- 秦勇, 王文峰, 李壮福, 夏筱红, 吴艳艳. 2008. 海侵作用影响下的高分辨煤相序列及其古泥炭沼泽发育模式: 以山西北部安太堡上石炭统太原组11号煤层为例[J]. *地质学报*, 82(2): 234–246.
- 秦勇, 易同生. 2010. 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*, 84(2): 280–285.
- 邵龙义, 肖正辉, 何志平, 刘永福, 尚璐君, 张鹏飞. 2006. 晋东南沁水盆地石炭二叠纪含煤岩系古地理及聚煤作用研究[J]. *古地理学报*, 8(1): 43–52.
- 孙玉壮, 赵存良, 李彦恒, 王金喜. 2014. 煤中某些伴生金属元素的综合利用指标探讨[J]. *煤炭学报*, 39(4): 744–748.
- 魏荣珠, 庄其天, 闫纪元, 魏云峰, 杜艳伟, 范俊辉. 2020. 山西晋中盆地晚新生代地层划分、沉积环境及其先秦以来气候和湖泊演化[J]. *中国地质*, 1–19. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200417.1116.002.html>.
- 吴盾, 孙若愚, 刘桂建. 2013. 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*, 87(8): 1158–1163.
- 许乃政, 匡福祥, 叶隼, 张麟熹, 魏信祥, 曾文乐, 钟启龙. 2020. 华东地区含煤岩系天然放射性水平评价[J]. *中国地质*, 1–16 <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200109.1805.002.html>.
- 杨光. 2011. 试论首阳井田太原组含煤地层沉积环境的演化[J]. *煤*, 20(7): 48–50.
- 张国涛, 彭中勤, 王传尚, 李志宏. 2016. 贵州独山下二叠统梁山组地球化学特征及其沉积环境意义[J]. *中国地质*, 43(4): 1291–1303.
- 张玉芬, 李长安, 熊德强, 张岱, 王节涛, 孙习林, 胡绪龙. 2020. 长江三峡巫山黄土稀土元素特征及古气候环境意义[J]. *中国地质*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200421.1251.004.html>.
- 赵存良. 2015. 鄂尔多斯盆地与煤伴生多金属元素的分布规律和富集机理[D]. 北京: 中国矿业大学, 1–145.
- 赵志根. 2000. 不同球粒陨石平均值对稀土元素参数的影响—兼论球粒陨石标准[J]. *标准化报道*, 21(3): 15–16.
- 赵志根. 2002. 含煤岩系稀土元素地球化学研究[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 60–67.
- 邹建华, 刘东, 田和明, 等. 2013. 内蒙古阿刀亥矿晚古生代煤的微量元素和稀土元素地球化学特征[J]. *煤炭学报* 38(6): 1012–1019.

## 附中文参考文献