

文章编号: 1001-1986(2010)06-0012-05

华北北部山西组煤系粘土岩稀土元素地球化学特征

王水利, 梁绍暹

(西安科技大学地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 分别采用电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)和中子活化法(INAA)对采自河北兴隆、天津蓟玉、山西大同和阳泉、内蒙老窝铺以及宁夏石嘴山和石炭井二叠系山西组的 11 个粘土岩样品进行了稀土元素含量测定。结果表明: 研究样品的稀土元素含量变化很大, ΣREE 最低 49.43 mg/kg, 最高 478.66 mg/kg, 平均 165.04 mg/kg, 稍低于北美页岩(NASC)的 173.21 mg/kg; $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 介于 3.44~21.23 之间, 平均 9.74, 与 NASC 的 7.68 相近; 多为中—重度 Eu 亏损以及弱—中度 Ce 负异常。研究样品不具有典型的沉积型泥岩特征, 结合薄片鉴定及前人分析结果推论, 粘土岩可能分别由中、基性及酸性(偏碱)火山碎屑物质原地蚀变形成, 并不同程度地混有陆源沉积物。

关键词: 山西组煤系; 粘土岩; 稀土元素(REE); 火山灰; 华北北部

中图分类号: P619.232; P595 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2010.06.003

REE geochemistry of clay in coal measures of Shanxi Formation in the north of North China

WANG Shuili, LIANG Shaoxian

(Institute of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The contents of REE in 11 samples of the clay rocks from the coal measures of the Shanxi Formation of Permian of several regions of the north of North China are detected by ICP-AES and INAA. The results show that the REE contents of the samples changes very greatly, the ΣREE from 49.43 mg/kg to 478.66 mg/kg, 165.04 mg/kg in average, slightly lower than that of NASC, and the ratios $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ is 3.44~21.23, 9.74 in average, close to 7.68 of NASC. Most samples have moderate to severe losses in Eu and weak to moderate negative anomalies in Ce. The samples, on the REE, are not of the typical characteristics of sedimentogenic mudstone, and, combining with the results of the rock and mineral analyses and the early study, the clay rocks may be composed of in-situ altered neutral, basic or acidic(alkaline) volcanic debris and to varying degrees mixed with terrigenous sediments.

Key words: coal-measures of the Shanxi Formation; clay rock; REE; volcanic ash; the north of North China

华北北部泛指山西太原—河北石家庄一线以北的广大地区,包括宁夏、陕西北部、内蒙古中-东部、山西和河北的中-北部、北京、天津等地区,是我国最主要的煤产地之一。本地区的山西组(内蒙大青山聚煤区为杂怀沟组)是一套以陆源碎屑岩为主的含煤岩系(煤系),一般厚 80~100 m,最厚 150 m。在山西、河北,该套煤系主要为砂岩、页岩夹煤层,中、上部夹一层石灰岩。在北京—大同—准格尔旗一线以北,该煤系全由碎屑岩夹煤层组成,向西至乌兰格附近,岩性显著变粗;向东北至承德宽城—松树台一带,几乎全为粗砂岩和砂砾岩,不含煤。宁夏贺兰山—灵武—固原的陆源碎屑岩含煤岩系中,局部夹有透镜状湖相灰岩。

在华北北部地区,山西组煤系粘土岩不仅分布层数多,而且厚度大。大青山聚煤区杂怀沟组 Cu_4 段的 1、3、5 煤段及其顶、底板含 10 余层煤系粘土岩,单层最厚可达 2.0 m;大同煤田山 4 号煤层含 2 层粘土岩,并且在其底板至太原组 2 号煤层之间(靠下部)有 0.84 m 的 I/S 间层粘土岩;河北兴隆矿区 4 号煤层含夹矸 9 层,其中 4 层为厚 0.1~0.2 m 的火山灰蚀变粘土岩夹矸,3 号、4 号煤层间和 2 号、3 号煤层间分别有厚 5.0~6.0 m 和 14.7 m 的 I/S 间层粘土岩,具明显的火山残余结构;蓟玉煤田 9 号煤层底板为厚 7.23 m 的 I/S 间层粘土岩,其下为厚 26.27 m 的安山质凝灰岩。

由于稀土元素在表生条件下分配系数小,在水

收稿日期: 2009-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(40772103)

作者简介: 王水利(1956—),男,陕西西安人,博士,教授,从事矿物加工及洁净煤技术研究。

中滞留时间短,在沉积物(岩)形成过程中几乎被等量地保留下来,因而能很好地给出源岩的信息^[1]。因此,通过对煤系粘土岩中稀土元素的研究,可为煤系粘土岩的成因研究提供依据。此外,稀土元素含量高的粘土岩有望成为新的稀土资源。

1 粘土岩样品及检测

1.1 样 品

分析样品分别采自天津蓟玉煤田大高庄勘探区高 42 钻孔大苗庄组(P_{1d})7 号和 8 号煤层间火山灰蚀变粘土岩(42-41-2)及 9 号煤层伪底之下的火山灰蚀变粘土岩(42-56-4),河北兴隆矿区露天坑南帮兴隆组(P_{1x})3 号煤层底板灰白-灰褐色粘土岩(WC2)及其下灰色纹层状粘土岩(WC3-1),山西大同小峪煤矿山西组(P_{1s})4 号煤层与太原组(C_{3t})顶部 2 号煤层之间的 I/S 间层粘土岩(1223-3)以及阳泉三矿山西组 S₃ 煤层顶板粘土岩,内蒙老窝铺煤矿杂怀沟组 Cu₄₋₅ 段(Lw3)和 Cu₄₋₂ 段(Lw56)夹矸粘土岩,宁夏石炭井(C2-5)和石嘴山(S1-4-1 和 S1-4-2)的山西组煤系粘土岩。研究样品的矿物、岩石学特征见表 1。

1.2 检 测

各样品中稀土元素(REE)含量分别采用等离子发射光谱(ICP-AES,Varian 700-ES)法(样品 42-41-2、42-56-4、WC2、WC3-1 及对比样品 42-57-7 和 WG5)和仪器中子活化分析(INAA)法(其余样品,由中国科学院高能物理研究所核技术应用部地学组完成)进行检测。ICP-AES 法共测定包括 Y 在内的 15 个元素(缺 Pm),但因 Tb、Ho、Tm 和 Lu 精度较差,文中采用内插值代替;INAA 共测定 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb 和 Lu 等 8 个元素,其余均为内插值。

元素检出限:ICP-AES<1mg/L;INAA10⁻⁵~10⁻⁶。测量精度(RSD):ICP-AES<1%;INAA4%~8%。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素(REE)含量特征

各样品的稀土元素含量及相关参数见表 2。为了对比,表中同时给出了超基性(橄榄)岩、玄武岩、安山质凝灰岩、花岗岩和次碱性流纹岩的稀土元素含量及相关参数,其中安山质凝灰岩采自河北兴隆矿区露天坑南帮兴隆组(P_{1x})3 号煤层底板以下约 8 m 处(ICP-AES 数据),花岗岩及次碱性流纹岩转引自参考文献[2](有修改),其余引自参考文献[3]。由表 2 可以看出:

- a. 样品的 REE 含量变化很大,ΣREE 最低 49.43 mg/kg(Lw56),最高 478.66 mg/kg(1223-3),平均 165.04 mg/kg,稍低于 NASC 的 173.21 mg/kg。
- b. ΣLREE/ΣHREE 差异明显,最低 3.44(Ya3-3),最高 21.23(Lw3),平均 9.74,与 NASC 的 7.68 相近。
- c. Lw56、C2-5 和 Ya3-3 的 ΣREE 较低,介于超基性岩和基性、中性岩之间,其中 Lw56 和 C2-5 从 ΣLREE/ΣHREE 看更接近于超基性岩,而 Ya3-3 则更接近于玄武岩。
- d. 1223-3 和 42-41-2 的 ΣREE 最高,与次碱性流纹岩相近,但 ΣLREE/ΣHREE 明显小于碱性流纹岩,不足次碱性流纹岩的一半。
- e. 其余样品的 ΣREE 介于中、基性岩与北美页岩之间,尤其是 WC3-1,无论是 ΣREE 还是 ΣLREE/ΣHREE 均与 P_{1x} 安山凝灰岩十分接近,Lw3 的 ΣREE 虽与 NASC 与较接近,但 ΣLREE/ΣHREE 相差较大;42-56-4 和 WC2 总体上分别与 P_{1d} 安山凝灰岩和 NASC 较接近。

表 1 研究样品的矿物岩石学特征
Table 1 Mineralogical and lithological characteristics of samples

样品	矿物组成 w _B /%						岩 石 结 构
	高岭石	钠云母	I/S *	石英	长石	其他	
Lw3	>80	15	5	-	-	锆石	残余(火山)碎屑(晶屑)结构,中—细晶
Lw56	>80	5~7	5	5	<1	锆石	颗粒-残余(火山)碎屑(晶屑)结构,中—细晶
C2-5	>95	1	3	<1	-	锆石	塑变颗粒结构,粗晶
S1-4-1	>95	-	3	1-2	-	锆石、黄铁矿	颗粒-残余(火山)碎屑(晶屑)结构,隐—粗晶
S1-4-2	>80	-	-	-	17	水铝石	残余(火山)碎屑结构,粗晶
Ya3-3	73	-	13	4	10	锆石、黄铁矿	残余(火山)碎屑结构,中—粗晶
1223-3	46.9	-	50.1	3	-	-	含晶斑微晶结构
42-41-2	35	-	65	-	-	-	残余火山凝灰结构,微晶
42-56-4	5	-	95	-	-	-	残余火山凝灰结构,微晶
WC2	12	-	80	-	-	绿泥石	微晶结构
WC3-1	10	-	82	-	-	绿泥石	微晶结构,纹层状

* 伊利石/蒙脱石混层矿物。

表 2 研究样品稀土元素(REE)含量统计
Table 2 REE data of samples

样品	REE $w_B/10^{-6}$														$\sum \text{REE}$ /mg·kg ⁻¹	$\frac{\sum \text{LR}}{\sum \text{HR}}$
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Lw3	42	80	5.7	21.1	3.24	0.509	2.11	0.331	1.9	0.396	1.06	0.162	1.05	0.177	159.74	21.23
Lw56	8.69	19.9	2.47	9.21	1.68	0.61	1.99	0.321	1.84	0.404	1.08	0.156	0.945	0.136	49.43	6.19
C2-5	11.4	19.6	2.27	8.5	1.45	0.294	1.64	0.287	1.65	0.366	0.98	0.15	0.937	0.146	49.67	7.06
S1-4-1	21.9	46.3	6.24	23.1	5.82	0.889	5.11	0.819	4.66	0.903	2.4	0.322	1.91	0.293	120.67	6.35
S1-4-2	24.1	53.2	7.39	27.3	5.83	1.05	3.96	0.62	3.53	0.659	1.76	0.226	1.31	0.183	131.12	9.71
Ya3-3	9.22	18.7	2.38	8.89	1.84	0.334	2.68	0.52	2.97	0.802	2.14	0.341	2.21	0.37	53.4	3.44
1223-3	82.7	192	26.9	99.2	20.5	1.14	18	2.71	15.3	3.17	8.4	1.15	6.65	0.836	478.66	7.51
42-41-2	70	145	27.16	100	15	2.0	9.8	1.74	11	2.31	6.0	0.82	4.4	0.69	395.92	9.77
42-56-4	24	48	6.9	31	2.7	1.3	2	0.32	2	0.37	0.8	0.15	0.96	0.15	120.65	16.87
WC2	25	51	10.3	38	6.6	3.2	5.0	0.73	3.8	0.77	1.9	0.27	1.5	0.24	148.31	9.44
WC3-1	22	37	6.76	25	5.4	1.5	3.2	0.47	2.5	0.59	1.7	0.24	1.3	0.21	107.87	9.57
超基性岩	6.7	12.7	1.1	4.0	0.9	0.3	0.9	0.2	1.1	0.2	0.5	0.07	0.5	0.06	29.23	7.41
玄武岩	15.8	31.9	4.8	19.7	4.2	1.4	5.2	0.8	4.7	1.0	2.9	0.5	2.7	0.4	96	4.37
安山凝灰岩	19	37	11	24	5.2	1.4	3.0	0.45	2.5	0.55	1.5	0.21	1.2	0.19	107.2	10.37
花岗岩	60	100	12	46	9	1.5	9	1.3	6.7	1.47	4	0.63	4	0.63	256.23	8.43
次碱性流纹岩	97	180	28.5	1.65	9.88	0.35	5.23	0.84	5.1	1.14	3.11	0.46	2.54	0.30	399.55	20.67
NASC	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.50	3.1	0.48	173.21	7.68

注: $\sum \text{LR}/\sum \text{HR}$ 即 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$; NASC 为 40 个北美页岩组合样。

2.2 稀土模式

2.2.1 球粒陨石标准化稀土模式

图 1 是各样品经球粒陨石(Leedey/1.2)标准化的稀土模式, 表 3 为球粒陨石标准化参数。由图 1 和表 3 可见, 所有样品的球粒陨石标准化稀土模式均为轻稀土富集型, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 变化于 2.42(Ya3-3)和 23.24(Lw3)之间; 轻稀土分异相对明显而重稀土分异相对较弱($(\text{La}/\text{Sm})_N$, 2.29(S1-4-1)~5.42(42-56-4); $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$, 0.86(Ya3-3)~2.36(WC2)); 42-56-4、WC2 和 WC3-1 为 Eu 正异常, Lw56 无异常, 其余为中—重度 Eu 亏损(δEu , 0.18(1223-3)~0.67(S1-4-2)); Lw3 和 Lw56 为 Ce 微正异常, 其余为微—中度 Ce 负异常(δCe , 0.71(WC3-1)~0.95(1223-3))。

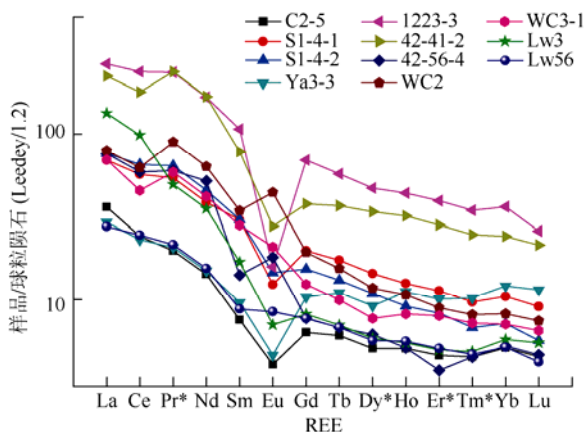


图 1 球粒陨石标准化稀土模式

Fig. 1 Chondrite-normalized REE patterns

2.2.2 北美页岩标准化稀土模式

图 2 为北美页岩标准化稀土模式, 相关标准化参数见表 4。由图 2 和表 4 可见, 除 Lw56 和 Ya3-3 有轻微($(\text{La}/\text{Yb})_N=0.89$)和中度($(\text{La}/\text{Yb})_N=0.40$)重稀土富集外, 其余样品均具有不同程度的轻稀土富集, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 变化于 1.11(S1-4-1)~3.88(Lw3)之间; 轻稀土分异仍然较明显($(\text{La}/\text{Sm})_N$ 变化于 0.67(S1-4-2、WC2)~2.31(Lw3)之间), 重稀土分异较弱($(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 则介于 0.72(Ya3-3)~1.99(WC2)之间); Eu 除 Lw56、42-56-4、WC2 和 WC3-1 呈正异常、S1-4-2 近乎无异常外, 其余 6 个样品均呈弱—强负异常; Ce 除 Lw3 和 Lw56 近于无异常或微正异常外, 其余均为弱负异常。

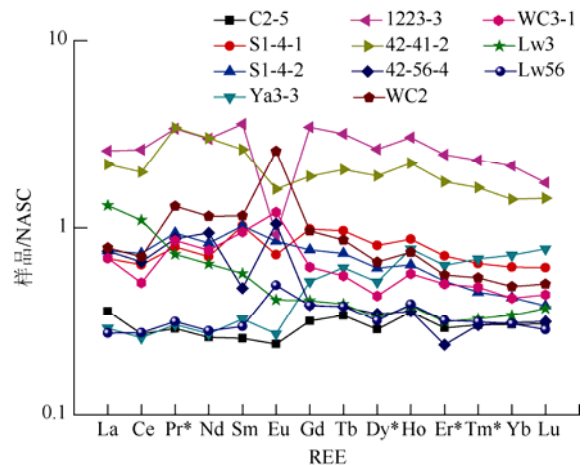


图 2 北美页岩标准化稀土模式

Fig. 2 NASC-normalized REE patterns

表 3 球粒陨石标准化 REE 参数
Table 3 Chondrite-normalized REE parameters

样品	Lw3	Lw56	C2-5	S1-4-1	S1-4-2	Ya3-3	1223-3	42-41-2	42-56-4	WC2	WC3-1
(La/Yb) _N	23.24	5.34	7.07	6.66	10.69	2.42	7.22	9.24	14.53	9.68	9.83
(La/Sm) _N	7.9	3.15	4.79	2.29	2.52	3.05	2.46	2.84	5.42	2.31	2.48
(Gd/Yb) _N	1.42	1.49	1.24	1.89	2.14	0.86	1.91	1.57	1.47	2.36	1.74
δCe	1.21	1.01	0.90	0.93	0.93	0.93	0.95	0.78	0.87	0.74	0.71
δEu	0.60	1.03	0.59	0.50	0.67	0.46	0.18	0.51	1.73	1.72	1.11

表 4 北美页岩标准化 REE 参数
Table 4 NASC-normalized REE parameters

样品	Lw3	Lw56	C2-5	S1-4-1	S1-4-2	Ya3-3	1223-3	42-41-2	42-56-4	WC2	WC3-1
(La/Yb) _N	3.88	0.89	1.18	1.11	1.78	0.40	1.20	1.54	2.42	1.61	1.64
(La/Sm) _N	2.31	0.92	1.4	0.67	0.74	0.89	0.72	0.83	1.58	0.67	0.73
(Gd/Yb) _N	1.2	1.26	1.04	1.59	1.80	0.72	1.61	1.33	1.24	1.99	1.47
δCe	1.13	0.94	0.84	0.86	0.87	0.87	0.89	0.72	0.81	0.69	0.66
δEu	0.85	1.46	0.84	0.72	0.96	0.66	0.26	0.72	2.46	2.45	1.58

2.3 讨论

2.3.1 Ce 和 Eu 异常及其地质意义

Ce 和 Eu 都是变价元素，可随环境的氧化、还原条件不同而呈现不同的价态^[3-4]，其中 Ce 分别为 Ce⁴⁺和 Ce³⁺，而 Eu 为 Eu³⁺和 Eu²⁺(其余稀土元素均为 3 价)。由于 Ce³⁺和 Ce⁴⁺在水体(海水)中的溶解度不同，前者溶解度大而后者小，因此氧化条件下 Ce 在海水中亏损而在同期沉积物中富集(呈现正异常或无明显异常)，还原条件下则正好相反，即在海水中富集而在沉积物中发生亏损(呈现负异常)。Eu 在氧化条件下主要以 Eu³⁺出现，与其他三价 REE 行为一致，因此在风化过程中不易产生 Eu 的分异；但在还原条件下，Eu 易形成易溶的 Eu²⁺，因而在水体中富集而在沉积物中亏损。

研究样品依据球粒陨石标准化的 δCe 和 δEu 大致可分为 4 类(表 3)：Ce 正异常，Eu 负异常(Lw3)；Ce 和 Eu 均无异常(Lw56)；Ce 弱负异常或近于无异常，Eu 中—强负异常(C2-5、S1-4-1、S1-4-2、Ya3-3、1223-3、42-41-2)；Ce 负异常而 Eu 正异常(42-56-4、WC2、WC3-1)。根据 Ce 和 Eu 的地球化学行为，第 1 类和第 2 类粘土岩是在氧化条件下形成的，因此其 δEu 仅与源岩有关；第 3 类和第 4 类粘土岩都形成于还原条件，δEu 不仅与源岩有关，而且要受沉积积分异的影响，因此其 δEu 应比源岩更低。经北美页岩标准化后，除 Lw56 由 Eu 无异常变为正异常外，其余样品的 δCe 和 δEu 变化规律与球粒陨石标准化基本相似，只是 δCe 相对减小而 δEu 相对增大(表 4)。表明研究样品无论从物源还是成岩过程，都与正常沉积的粘土岩存在一定差异，尤其是第 4 类

粘土岩，无论在球粒陨石标准化曲线还是北美页岩标准化曲线上都表现为明显的 Eu 正异常，这显然与富含(偏基性)斜长石的火山源沉积物原地堆积、蚀变有关^[3,5-6]。

2.3.2 源岩类型

如上所述，绝大多数研究样品都与 NASC 在 REE 特征上存在明显差异，表明这些样品的形成并不具有或不完全具有典型的沉积岩特征，结合在岩石薄片观察到的残余火山碎屑结构(表 1)或其他火山沉积物证据^[7-8]可以推论，绝大多数样品是由火山碎屑沉积物或主要由火山碎屑沉积物就地蚀变形成。为了追踪研究样品的源岩，依据研究样品的 REE 特征，分别选用超基性岩、玄武岩、安山岩、花岗岩和次碱性流纹岩对相应样品进行 REE 标准化(图 3)，其中 C2-5、Ya3-3 和 Lw56 分别采用超基性岩和玄武岩标准化、1223-3 和 42-41-2 用花岗岩和次碱性流纹岩标准化、其余经安山质凝灰岩进行 REE 标准化。

由图 3 可见，样品经不同岩石标准化后，REE 配分模式总体呈水平状，其中 C2-5、Ya3-3 和 Lw56 的 REE 特征总体上更接近于基性岩(玄武岩)，1223-3 和 42-41-2 则更接近于花岗岩。在安山质凝灰岩标准化曲线上，WC3-1 的 REE 特征几乎与安山质凝灰岩完全一致；WC2 和 42-56-4 则较安山质凝灰岩含更多基性斜长石；Lw3 较安山质凝灰岩有较明显的轻稀土分异和 Eu 负异常(但又明显不同于 NASC，图 2)，可能与轻稀土碱性强，在成煤的湿热酸性介质条件下易活化、迁移及陆源沉积物的加入有关；S1-4-1 和 S1-4-2 较安山质凝灰岩出现重稀

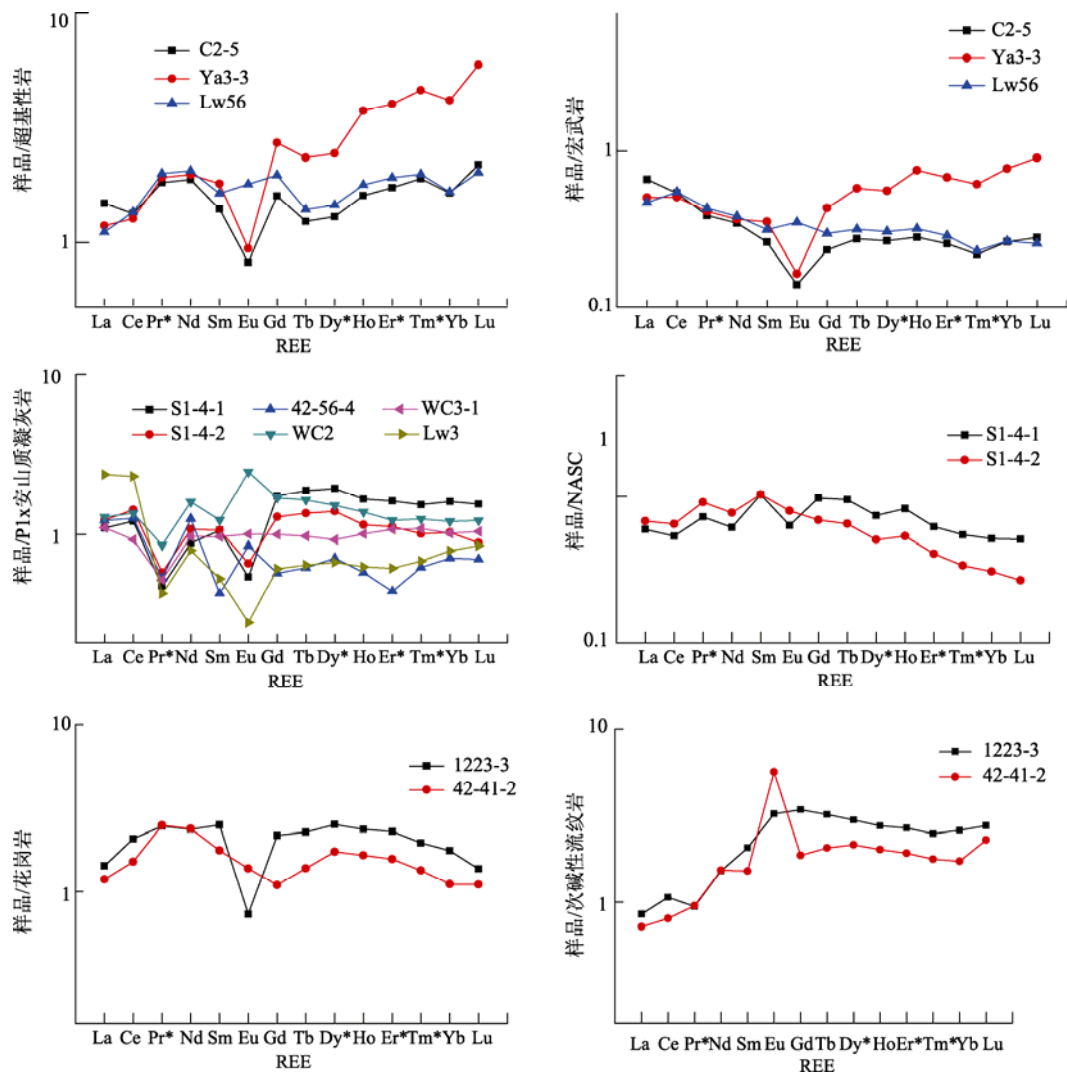


图 3 对比样品标准化稀土模式

Fig. 3 REE patterns normalized by peridotite, basalt, andesitic tuff, granite, subalkaline fhyolite and NASC respectively

土富集和明显的 Eu 负异常，结合 NASC 标准化曲线，可能预示着两个样品中混有较多的陆源物质。

3 结 论

a. 研究样品的稀土元素含量变化很大， ΣREE 最低 49.43 g/kg(Lw56)，最高 478.66 g/kg(1223-3)，平均 165.04 g/kg，稍低于 NASC 的 173.21 g/kg； $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 最低 3.44(Ya3-3)，最高 21.23(Lw3)，平均 9.74，与 NASC 的 7.68 相近。

b. 样品在球粒陨石和 NASC 标准化配分模式上主要表现为 Ce 弱负异常和中—强 Eu 亏损或正异常。

c. 研究样品总体上不具有典型的沉积型泥岩的 REE 特征，物源可能分别来自中、基和酸性(偏碱)火山灰物质，并不同程度地混有陆源沉积物。

参考文献

[1] 陈衍景. 沉积物微量元素示踪地壳成分和环境及其演化的

最新进展[J]. 地质地球化学, 1996, 24(3): 12–13.

- [2] 冯宝华. 火-沉粘土岩微量元素地球化学和物源岩浆类型及化学分异机制探讨[J]. 中国区域地质, 1993, 12(4): 348–355.
- [3] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [4] 涂光炽, 高振敏, 程景平, 等. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 王水利, 葛玲梅. 大青山煤田煤系高岭岩稀土元素地球化学特征[J]. 煤田地质与勘探, 2007, 35(5): 1–5.
- [6] 王水利, 姚改换. 华北晚古生代煤系 I/S 间层粘土岩稀土元素地球化学特征[J]. 煤田地质与勘探, 2001, 29(2): 4–7.
- [7] 梁绍暹, 王水利, 姚改换. 华北聚煤区火山灰蚀变粘土岩夹研的研究[J]. 中国煤田地质, 1995, 7(1): 59–63.
- [8] 梁绍暹, 王水利, 姚改换, 等. 华北石炭二叠纪火山灰蚀变粘土岩夹研中石英的研究[J]. 西北大学学报, 1996, 26(3): 259–262.