

阳泉矿区8#煤层微量元素地球化学特征及地质意义*

王晓霞¹, 翟志伟^{1,2}, 武志高^{1,2}, 任伊苏³, 李志杰¹, 李川麒¹, 田政¹, 王焱科¹

(1. 山西能源学院 地质与测绘工程系, 山西 太原 030600; 2. 山西省三气共采省技术创新中心, 山西 太原 030024;

3. 中国矿业大学 矿业工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 选取沁水煤田阳泉矿区8#煤层为研究对象, 对微量元素组成进行系统分析. 根据稀土元素(REE)富集特征, 将该区8#煤分为富集REE的I类煤和亏损REE的II类煤. I类煤表现为LREE、Li、Zr、Hf等元素富集的特征, 灰化率与微量元素存在较好的正相关性. 这表明无机矿物的输入可能是导致微量元素富集的主要原因, I类煤可能形成于受海水影响较大的酸性还原环境. 相比I类煤, II类煤更富集Zr、Hf元素, 亏损Sr、Ba元素, 这一特征指示II类煤沉积阶段海水影响作用减弱, 即对应一次海退过程, 阴山古陆隆起可能是导致海退的主要动力学机制. 海退导致大范围壳岩出露地表, 其风化产物的输入较大程度影响其沉积地层微量元素组成. 该煤系沉积地层中Li元素富集行为可能受控于无机物的输入. 沁水煤田8#煤层中I类煤金属元素Li的富集伴随着REE的富集, 具有良好的成矿潜力.

关键词: 沉积型锂矿; 煤系沉积; 微量元素; 沁水煤田

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2024.05.30.0001

中图分类号: P595 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2025)03-0374-011

引文格式: 王晓霞, 翟志伟, 武志高, 任伊苏, 李志杰, 李川麒, 田政, 王焱科. 阳泉矿区8#煤层微量元素地球化学特征及地质意义[J]. 新疆大学学报(自然科学版中英文), 2025, 42(3): 374-384.

英文引文格式: WANG Xiaoxia, ZHAI Zhiwei, WU Zhigao, REN Yisu, LI Zhijie, LI Chuanqi, TIAN Zheng, WANG Yaoke. Geochemical characteristics and geological significance of trace elements in No. 8 coal seam of Yangquan mining area[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2025, 42(3): 374-384.

Geochemical Characteristics and Geological Significance of Trace Elements in No. 8 Coal Seam of Yangquan Mining Area

WANG Xiaoxia¹, ZHAI Zhiwei^{1,2}, WU Zhigao^{1,2}, REN Yisu³, LI Zhijie¹,
LI Chuanqi¹, TIAN Zheng¹, WANG Yaoke¹

(1. Department of Geology and Surveying Engineering, Shanxi Institute of Energy, Taiyuan Shanxi 030600, China;

2. Shanxi Province Three Gas Production Technology Innovation Center, Taiyuan Shanxi 030024, China;

3. School of Mines, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116, China)

Abstract: This paper selects the 8# coal seam in the Yangquan mining area of Qinshui coalfield as the research object, and systematically analyzes its trace element composition. According to the enrichment characteristics of rare earth elements (REE), the 8# coal seam in the study area is divided into class I coal enriched with REE and class II coal depleted with REE. Among them, class I coal is characterized by enrichment of LREE, Li, Zr, Hf, etc. The feature that ash yield is positively correlated with trace elements, indicates that the effective input of inorganic minerals is the main reason for the enrichment of trace elements, and class I coal is formed in acidic reduction environment under great influence of seawater. Compared with class I coal, class II coal is more enriched in Zr, Hf and deficient in Sr, Ba. This indicates that the influence of seawater is weakened during the sedimentation

* 收稿日期: 2024-05-30

基金项目: 山西省科技厅自然科学基金青年项目“山西沁水煤田2#和8#煤层锂富集机制及对沉积型锂矿成矿潜力的研究”(202303021222295); 山西省教育厅高等学校科技创新项目“沁水煤田沉积型锂矿成矿机制及潜力的研究”(2023L401); 山西省科技厅自然科学基金面上项目“沁水盆地深部煤层气储层非均质性精细定量评价技术研究”(202103021224333); 山西能源学院高层次人才引进项目“沁水煤田战略金属锂矿成矿机制的研究”(ZB-2023010).

作者简介: 王晓霞(1991—), 女, 博士, 讲师, 主要从事煤系沉积地球化学的研究, E-mail: wxxcusu@126.com.

stage of class II coal, that is, corresponding to a regressive process. The uplift of Yinshan ancient land may be the main dynamic mechanism leading to the regressive process. The retrograde causes a large range of surface rocks to emerge from the surface and suffer from strong weathering. The trace elements composition of 8# coal is controlled by the input of weathering products. The characteristics of trace elements indicate that the enrichment behavior of Li element in the sedimentary strata of the coal measures may be controlled by the input of inorganic products. The enrichment of lithium metal element in the 8# coal seam of Qinshui coalfield is accompanied by the enrichment of REE and class I coal may have good ore-forming potential.

Key words: sedimentary lithium ore; coal measure deposition; trace elements; Qinshui coalfield

0 引言

近年来,关键金属矿产相关研究的开展为矿床地质学发展提供了新的机遇和挑战。包括稀有金属(如Li)、稀散金属(如Ge)和部分稀贵金属(如PGE)在内的多种金属矿床成因机制、赋存形式以及开采工艺的研究已经引起世界范围的关注,成为当下的热点话题^[1-2]。由于具有特殊的物理化学性质,这些关键金属已经在国防工业、尖端技术发展行业中占有重要地位。锂(Li)作为重要的能源金属,具有极高的经济和战略价值^[3-4]。现有勘探结果显示,我国锂矿的主要来源包括盐湖卤水型、伟晶岩型及沉积型锂矿床^[5]。目前,对伟晶岩型和盐湖卤水型锂矿床中锂的赋存形式、富集机制以及提取工艺等方面的研究较为成熟。沉积型铝土岩系和煤系地层中的锂富集现象受到了越来越多的关注^[6]。然而相比盐湖卤水型和伟晶岩型锂矿床,沉积型锂矿的研究相对薄弱,且对于沉积型锂矿中锂的赋存形式和成因机制存在较大争议。

煤系沉积地层广泛分布在我国华北、淮北、西南及华南等地区,由于煤具有特殊分子结构,使得煤系沉积中伴生大量高品位具有经济价值的矿产资源^[6-7]。锂、锆、稀土、石墨及煤层气等矿产富集现象在煤系沉积中被发现,进一步加强对煤系沉积伴生矿产的研讨^[4,7-8]。通过对多个赋煤区煤系伴生锂矿进行地球化学分析,发现不同区域、不同时代、不同沉积环境的煤系地层其元素、同位素组成存在一定的差异。进一步深入研究显示,导致这一差异的原因可能是煤系沉积地层物质的来源不同^[1-2,8]。前人通过对煤层中所含矿物的识别和研究,提出了黏土矿物和有机质可能是沉积型矿床中锂的主要赋存形式^[9-15],锂的赋存形式能够较大程度影响其在煤系地层中的富集程度。因此,通过元素地球化学手段,研究煤系沉积型锂矿中锂的赋存形式,对深入探讨煤系沉积伴生关键金属矿产的成矿机制具有重要意义,有助于煤系沉积伴生金属矿产的综合利用。

我国煤系矿产分布较广,按照地理位置可分为东北赋煤区、华北赋煤区、华南赋煤区、西北赋煤区以及滇藏赋煤区^[16]。探测结果显示,我国华北赋煤区煤系沉积主要伴生矿产包括铝土矿、镓矿、硫铁矿及锂矿等,宁武煤田、沁水煤田等多个煤田中存在锂的富集和超常富集现象。然而,金属元素锂在煤系地层中的富集机制和赋存形式存在较大争议,明确煤系沉积地层中锂元素的赋存形式对于探讨沉积型锂矿的成因机制具有重要意义。微量元素在各地质体中的含量存在明显差异,且不同微量元素分配行为受地质作用影响差异较大,故其能够有效示踪物质来源,在地质学中被认为是地球化学示踪剂。因此,微量元素地球化学分析是探讨沁水煤田煤系沉积地层中金属锂的富集机制和赋存形式的重要方法。

沁水煤田作为华北赋煤区重要的煤炭生产基地,煤田内分布着阳泉、晋城、沁水、沁源、寿阳等大型煤矿区,地质构造条件相对简单、煤层倾角平缓、赋存规律性强。煤炭资源量约300 Gt,以无烟煤和贫煤为主,煤变质程度较高。前人已经对华北地区沁水煤田做了详细的地质调查、煤质分析等研究,而随着煤系地层中金属锂元素富集现象的发现,其富集机制和赋存形式的研究受到广泛关注。前人对沁水煤田山西组6#和太原组15#煤层地球化学研究较为细致,然而受沉积环境影响,山西组8#煤层可采厚度不稳定,相应的研究较少。本文以沁水煤田阳泉矿区8#煤层为研究对象,进行详细的微量元素地球化学分析,为探讨8#煤层伴生金属锂矿的成因提供重要依据。研究成果不仅有助于了解沁水煤田山西组煤系沉积地层锂元素来源,也为华北地区煤系沉积伴生金属矿产勘查提供重要信息。

1 地质背景及样品描述

阳泉矿区位于沁水煤田东北部,是我国石炭-二叠纪时期重要的煤炭生产基地(图1(a)),所采煤属于优质烧结用煤。矿区出露地层自下而上包括:(1)奥陶系,上马家沟组(O_2s)、峰峰组(O_2f);(2)石炭系,本溪组(C_2b)、太原组(C_3t);(3)二叠系,山西组(P_1s)、下石盒子组(P_1x)、上石盒子组(P_2s)、石千峰组(P_2sh);(4)第四系(Q)。其中:太原组沉积地层具有滨海平原、三角洲沉积特征;山西组位于太原组之上,表现为典

型的三角洲沉积体系特征,山西组之上的沉积环境为明显的大陆环境.该矿区含煤地层主要出现在二叠统山西组和上石炭统太原组,区内太原组主要可采煤层包括:(1) 15#煤层,主要赋存于太原组下段(C_3t^1),顶部含全区稳定可采的15#煤层,上部含不稳定但局部可采的15#下煤层;(2) 8#和9#煤层,主要赋存于太原组中段(C_3t^2),其中:9#煤层为稳定且大部可采煤层,本次研究的样品煤来自8#煤层.区内山西组主要可采煤层为1#、2#、3#、4#、5#、6#煤层,其中:3#煤层为不稳定局部可采煤层,6#煤层为较稳定大部可采煤层,其余煤层均为不稳定不可采煤层.本文针对太原组可采8#煤层(厚2.8 m),采用刻槽法进行采样,共采取10份样品(图1(b)).

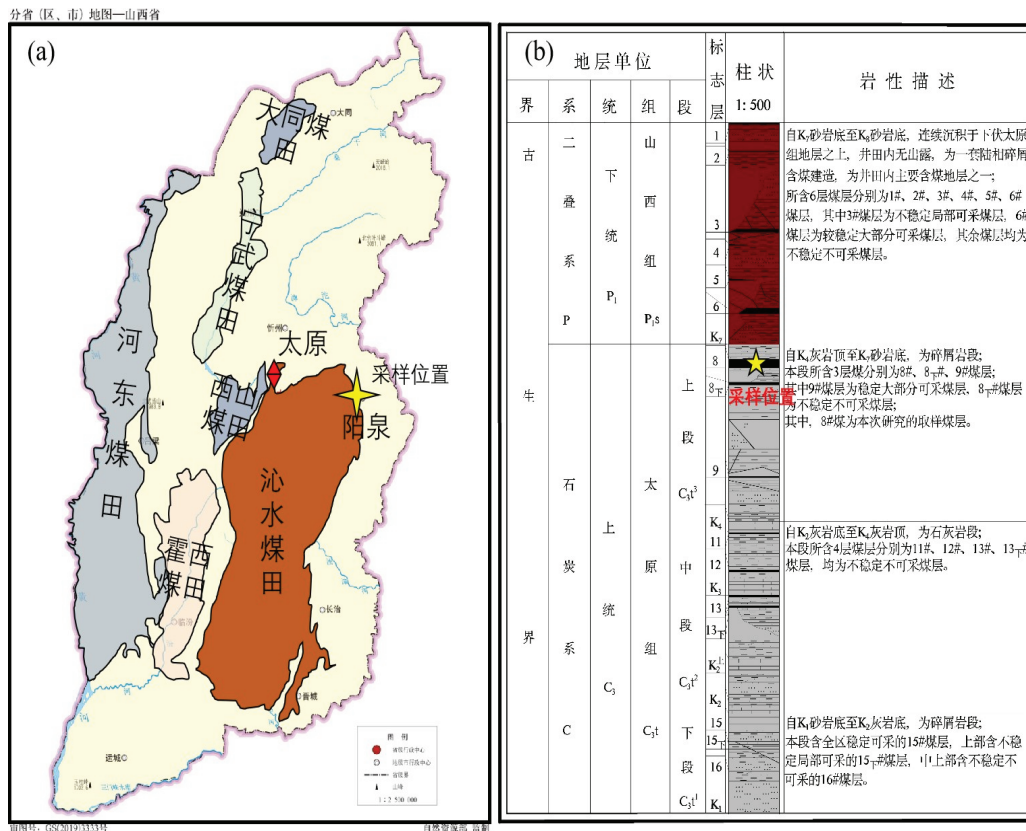


图 1 山西省煤田分布及采样位置 (a); 阳泉矿区含煤地层柱状图 (b)

注:据山西煤炭运销集团煤炭生产地质报告综合水文地质柱状图修改

2 分析方法

2.1 微量元素组成分析

微量元素分析在中国科学技术大学岩石圈演化和环境演变全国重点实验室完成.采用Elan 6100电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测量.上机测试前进行前处理步骤:(1) 将所采煤样磨成400目粉末样品备用;(2) 称取50 mg粉末样品至Teflon杯(PTFE),加入6 mL HNO_3 、1 mL $HClO_4$ 和2 mL HF后拧盖,置于电热板上120 °C保持1 h,升温至180 °C并保持4~6 h,直到煤完全溶解变为透明浅黄色的溶液;(3) 开盖180 °C蒸干;加入8 mL纯 HNO_3 ,再蒸干(此次蒸干时间尽量长一些);(4) 加入2 mL左右50% HNO_3 加热,确保样品完全溶解(溶液清澈无絮状物);(5) 最后将溶液稀释至80 g(加入Rh元素作为内标元素).如果50% HNO_3 溶液中样品未完全溶解,则重复上述步骤直至完全溶解.将匹配好的溶液进行微量元素组成测试,测试条件见文献[17].

2.2 灰分分析

灰分分析在山西能源学院高温实验室完成.分析过程为:(1) 准备工作,将洁净的坩埚放入900 °C马弗炉中灼烧至恒重,冷却后称重并记录;(2) 称样,称取煤样0.5 g,精度为万分之一;(3) 炭化,将称量好的样品放在电炉上进行炭化,待坩埚内样品全部变为灰白色,即完成炭化;(4) 灰化,将炭化好的样品冷却1 h,放入800 °C马弗炉中灼烧至少2 h;(5) 称重,冷却后取出坩埚进行称重,记录总质量,最后计算灰化率(%).

3 实验结果

3.1 微量元素组成

8#煤层的微量元素组成见表1. 不同样品稀土元素含量存在明显差异, 根据稀土元素富集特征可将8#煤层样品分为两种类型: (1) 富集稀土元素的 I 类煤 (23-YQ-1、2、3、6、7、10), 空间位置主要位于煤层顶、底部, 与煤层顶、底板相邻; (2) 亏损稀土元素的 II 类煤 (23-YQ-4、5、8、9), 空间位置主要位于煤层中部.

I 类煤稀土元素 ($\sum\text{REE}$) 含量 (39.35~61.07 $\mu\text{g/g}$) 低于世界煤平均值 (68.6 $\mu\text{g/g}$), (La/Lu)_N 为 0.62~1.49, 整体上富集轻稀土, 存在 Ce 正异常和 Eu 负异常 (图2(a)). 锂平均含量为 88.0 $\mu\text{g/g}$ (31.9~138 $\mu\text{g/g}$), 明显高于世界和我国山西煤中锂含量平均值 (12 $\mu\text{g/g}$ 、30 $\mu\text{g/g}$)^[1], $\text{CC}_{\text{Li平均}}=7.33$ ($\text{CC}=\text{C}_{\text{煤}}/\text{C}_{\text{世界煤}}$), 最高达 11.5, 具有明显富集的特征 (图3(a)). Li 元素含量与 Ga、Sr 元素含量呈负相关关系, 与 Zr、 $\sum\text{LREE}$ 元素含量及灰化率呈正相关关系 (图4). 大离子亲石元素 Sr 的富集系数与 Li 元素相似 ($\text{CC}>2$), 表现为富集特征. 此外, 高场强元素 (Zr、Hf、Nb、Ta) 和金属元素 (V、Cr、Cu、Ga) 等具有轻微富集特征 ($0.5<\text{CC}<2$). Sr/Ba 为 1.60~5.58, 明显高于世界无烟煤 Sr/Ba (0.67); Sr/Cu 为 5.53~18.5 (接近顶板 2 个样品的 Sr/Cu 高达 136、172)、U/Th 为 0.24~4.48, 比世界无烟煤 Sr/Cu (6.25)、U/Th (0.59) 略高; V/Cr 为 0.73~2.78, 与世界无烟煤 V/Cr (1.65) 相似. $\sum\text{REE}$ vs. La/Yb 图中, I 类煤样品落在沉积物区域 (图5). 灰化率与 Ga、Sr、Ba 存在负相关关系, 与 Li/Y、V/Zn 存在正相关关系 (图6).

表 1 阳泉矿区 8# 煤层微量元素及灰化率数据

元素/ ($\mu\text{g/g}$)	I 类煤							II 类煤			
	23- YQ-1	23- YQ-2	23- YQ-3	23- YQ-6	23- YQ-7	23- YQ-10	23- YQ-10-Re	23- YQ-4	23- YQ-5	23- YQ-8	23- YQ-9
Li	31.9	65.7	138	42.0	107	114	116	64.6	44.1	51.0	39.0
Be	1.41	2.39	1.09	0.93	1.40	1.22	1.25	0.77	0.76	0.62	0.47
Sc	1.15	2.09	1.26	2.10	2.04	2.07	1.83	0.96	1.18	1.73	1.11
V	7.20	13.5	15.7	24.1	19.0	14.9	14.9	13.5	12.3	18.1	14.2
Cr	4.60	6.01	10.3	8.70	26.1	17.5	17.5	6.95	8.12	7.57	10.6
Ni	2.92	5.07	2.35	3.02	1.88	2.07	1.63	2.99	3.27	2.02	2.53
Cu	4.73	9.89	30.4	16.2	34.1	32.3	33.1	8.64	18.3	8.40	7.49
Zn	3.09	37.9	2.46	3.83	3.95	5.16	4.06	3.01	2.23	3.15	4.09
Ga	11.9	17.9	5.73	11.2	7.14	8.23	8.20	9.78	7.17	13.9	9.36
Rb	2.70	1.19	1.17	0.56	0.34	0.64	0.62	0.29	0.22	0.18	0.47
Sr	817	1 349	271	301	362	224	183	39.3	56.2	39.3	39.3
Y	7.95	6.66	6.58	4.53	6.44	4.89	5.40	2.33	3.02	1.56	1.25
Zr	26.1	46.2	36.7	112	106	122	86.2	73.3	48.6	163	159
Nb	0.70	3.71	0.92	7.17	6.66	7.93	4.95	3.75	2.13	9.30	5.60
Cs	0.10	0.06	0.12	0.07	0.08	0.11	0.11	0.06	0.05	0.05	0.10
Ba	181	242	109	116	166	120	114	59.9	66.5	57.3	38.5
La	5.61	8.33	7.73	11.3	10.5	6.62	6.61	0.99	1.71	0.14	0.88
Ce	13.6	20.3	23.2	17.9	21.0	16.3	14.4	2.27	5.42	0.49	1.30
Pr	1.29	2.38	2.81	1.55	1.78	1.34	1.40	0.31	0.66	0.09	0.18
Nd	5.69	9.46	12.1	5.07	6.30	4.87	5.10	1.37	2.67	0.47	0.75
Sm	1.31	1.71	2.16	0.95	1.45	1.05	1.08	0.41	0.59	0.18	0.20
Eu	0.24	0.31	0.37	0.17	0.24	0.18	0.19	0.08	0.10	0.04	0.04
Gd	1.38	1.67	2.17	1.07	1.57	1.15	1.28	0.44	0.60	0.21	0.23
Tb	0.22	0.24	0.33	0.15	0.26	0.20	0.21	0.08	0.10	0.05	0.04
Dy	1.43	1.44	1.83	0.92	1.64	1.25	1.34	0.54	0.62	0.32	0.29
Ho	0.27	0.26	0.30	0.18	0.29	0.21	0.24	0.11	0.12	0.07	0.05
Er	0.77	0.75	0.75	0.55	0.78	0.59	0.65	0.33	0.37	0.23	0.16

续表 1

元素/ ($\mu\text{g/g}$)	I 类煤						II 类煤				
	23- YQ-1	23- YQ-2	23- YQ-3	23- YQ-6	23- YQ-7	23- YQ-10	23- YQ-10-Re	23- YQ-4	23- YQ-5	23- YQ-8	23- YQ-9
Tm	0.10	0.10	0.09	0.08	0.11	0.07	0.08	0.05	0.05	0.03	0.03
Yb	0.68	0.68	0.56	0.54	0.69	0.51	0.59	0.32	0.38	0.25	0.16
Lu	0.09	0.10	0.08	0.08	0.09	0.07	0.08	0.05	0.05	0.03	0.02
Hf	0.62	0.82	0.85	2.44	2.11	2.90	1.93	1.65	1.29	3.04	3.91
Ta	0.02	0.03	0.04	0.24	0.21	0.49	0.22	0.07	0.15	0.10	0.35
Pb	2.92	9.40	12.4	8.83	15.3	15.6	14.0	2.48	4.06	5.59	17.7
Th	0.61	0.73	1.01	2.81	5.40	5.75	5.02	0.92	0.97	0.52	2.57
U	0.81	3.27	1.23	2.21	1.78	1.38	1.39	0.97	0.51	2.55	0.72
$\sum\text{REE}$	40.7	54.4	61.1	45.1	53.2	39.4	38.6	9.67	16.5	4.15	5.59
Sr/Ba	4.52	5.58	2.49	2.59	2.18	1.86	1.60	0.66	0.85	0.69	1.02
Li/Y	4.01	9.86	20.9	9.27	16.7	23.4	21.5	27.7	14.6	32.8	31.2
V/Cr	1.56	2.25	1.52	2.78	0.73	0.85	0.85	1.94	1.52	2.39	1.33
U/Th	1.33	4.48	1.21	0.79	0.33	0.24	0.28	1.05	0.52	4.92	0.28
灰化率/%	7.0	4.3	19.2	8.3	12.4	-	6.1	8.3	6.7	4.7	8.1

注: 据《数值修约规则与极限数值的表示和判定(GB/T 8170—2008)》进行计算数据修正

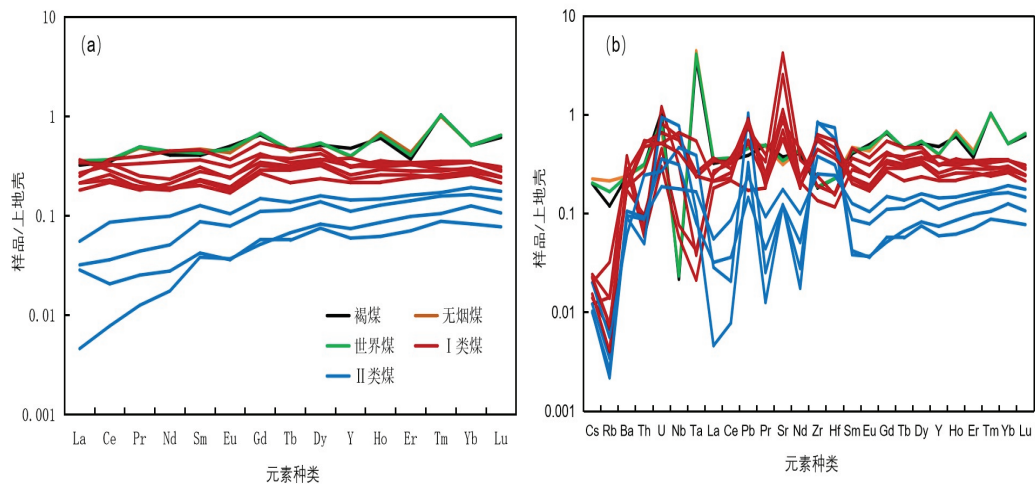


图 2 稀土配分图 (a); 微量元素蛛网图 (b)

注: 全球煤、褐煤及无烟煤数据引自文献[18], 上地壳数据引自文献[19]

II类煤表现为亏损稀土元素, $\sum\text{REE}$ 含量 ($4.15\sim 16.5 \mu\text{g/g}$) 明显低于世界煤平均值 ($68.6 \mu\text{g/g}$), $(\text{La/Lu})_N$ 为 $0.04\sim 0.37$, 整体上明显亏损轻稀土, 存在Eu负异常(图2(a)). 锂平均含量为 $49.7 \mu\text{g/g}$ ($39.0\sim 64.6 \mu\text{g/g}$), 明显高于世界煤中锂含量 ($12 \mu\text{g/g}$) 与我国山西煤中锂含量平均值 ($30 \mu\text{g/g}$)^[1], $\text{CC}_{\text{Li平均}}=4.14$ (图3(b)). Zr、Hf等高场强元素的富集强度 ($\text{CC}>2$) 与Li元素相似. 金属元素 (V、Cr、Cu、Ga) 等具有轻微富集特征 ($0.5<\text{CC}<2$), 与I类煤的组成特征相似. II类煤Sr/Ba为 $0.66\sim 1.02$, 与世界无烟煤Sr/Ba (0.67) 相似; Sr/Cu为 $3.07\sim 5.24$, 比世界无烟煤Sr/Cu (6.25) 略低; U/Th为 $0.28\sim 5.44$ 、V/Cr为 $1.33\sim 2.39$, 比世界无烟煤U/Th (0.59)、V/Cr (1.65) 略高.

3.2 煤的灰分

样品的灰化率通常由灰分的质量与样品的质量作比得到, 8#煤样品灰化率数据见表1. 由表1可知, I类煤灰化率较高, 平均灰化率为9.55%, 个别样品高达19.2%; II类煤灰化率相对较低, 平均灰化率为6.95%, 最高灰化率只有8.3%. I类煤灰化率与Sr、Ga元素含量呈负相关, 与V/Zn、Li/Y呈较弱的正相关(图6). II类煤灰化率与微量元素组成的相关性不明显.

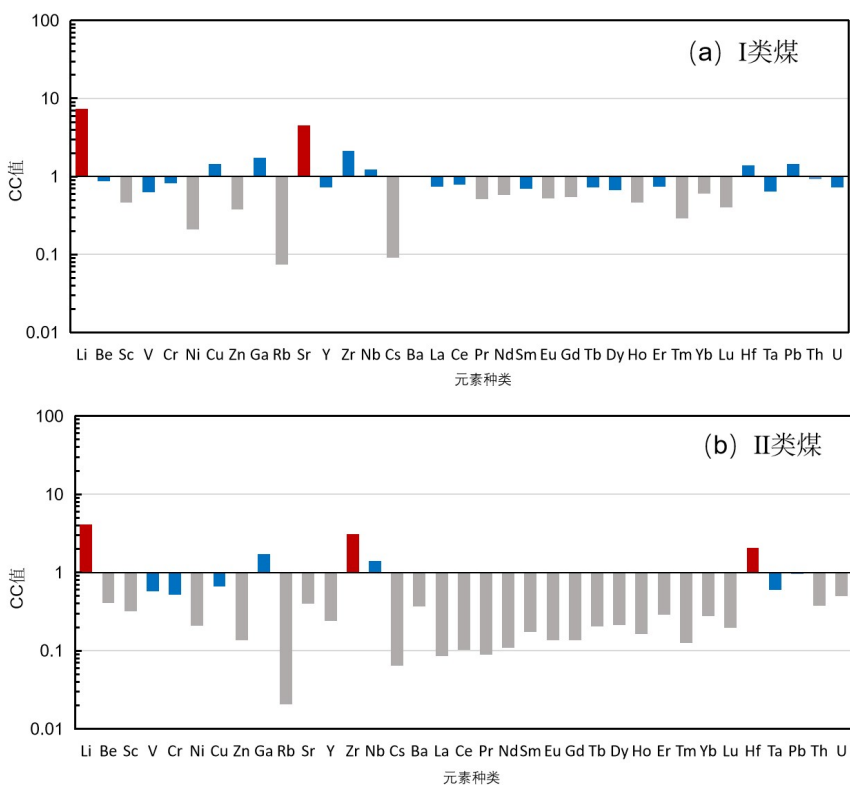


图 3 沁水煤田8#煤微量元素CC值图

注: $CC = C_{煤} / C_{世界煤}$, 微量元素数据均使用全球煤微量元素归一化, 数据引自文献[18]

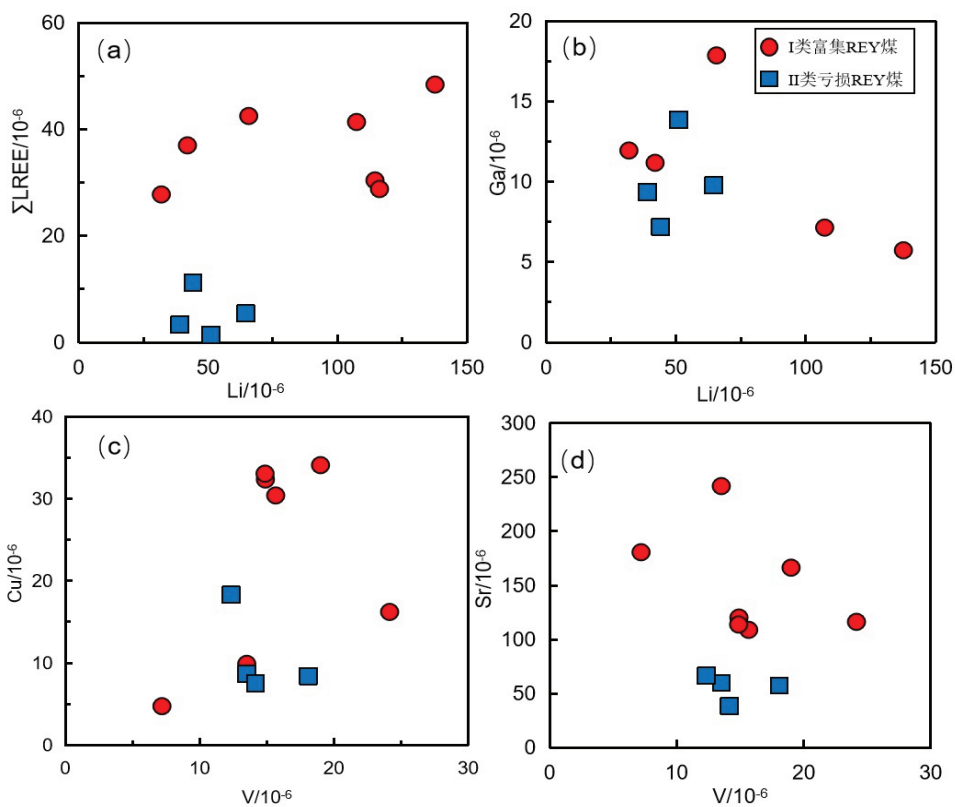


图 4 沁水煤田8#煤Li元素与 $\Sigma LREE$ 含量 (a)、Ga含量 (b); V元素与Cu含量 (c)、Sr含量 (d) 协变图

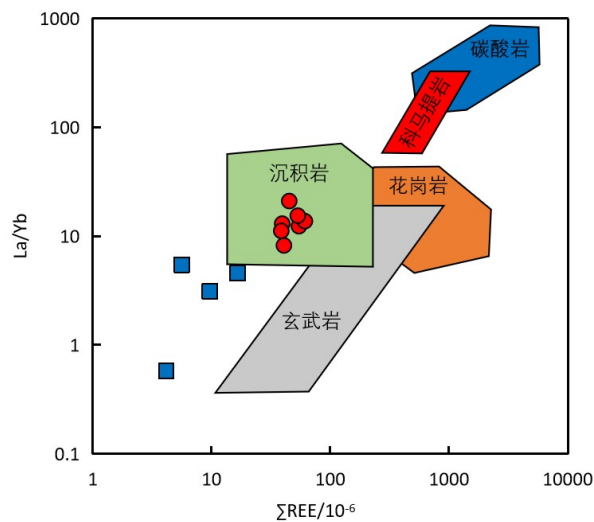


图 5 沁水煤田8#煤 Σ REE vs. La/Yb图(据文献[20]修改)

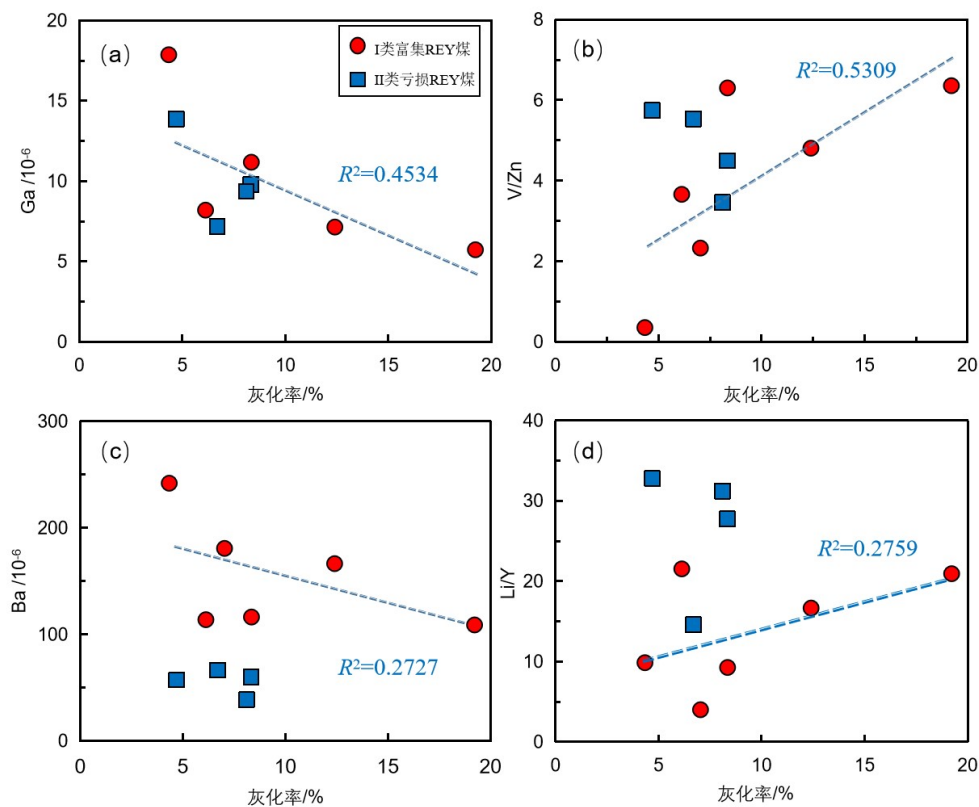


图 6 沁水煤田8#煤灰化率与Ga (a)、Ba (c) 元素含量和V/Zn (b)、Li/Y (d) 协变图

4 讨论

4.1 8#煤层沉积古环境反演

煤中微量元素组成特征一定程度上受控于泥炭沼泽中的沉积环境(包括沉积物特征、吸附作用、氧化还原环境、水体酸碱度和盐度等因素)。沉积水体的pH值、盐度以及氧化还原状态能够影响大部分微量元素在沉积作用中的迁移和分配过程。阳泉矿区8#煤层V/Zn处于过渡相-海相沉积环境范围内,其煤系沉积发生于海-陆交互相至滨浅海相沉积环境。微量元素组成特征显示, I 和 II 类煤具有富集Li、Sr、Ga、Zr、Hf等元素的特征(图3),其中富集的Sr元素作为碳酸盐的重要组成,在酸性沉积介质中通过碳酸盐的溶解有效释放,使得煤层

中Sr元素相对富集.相反,由于碱性环境易富集U、V、Ni、Cr等元素,故这几类元素在8#煤层中表现为相对亏损的特征^[21].据此推测,酸性水体环境下的无机矿物溶解作用,可能是导致8#煤层微量元素富集的重要原因.

前人研究发现,变价元素的迁移和富集机制很大程度上受控于氧化还原环境的改变.通过Ce、V、Cr等^[22]变价元素含量及比值能够有效判断煤系地层发生沉积的氧化还原条件. $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}$ 、 $V/(V+\text{Ni})$ 、 V/Cr 以及 U/Th 常被用来反演沉积地质历史时期的氧化还原环境^[22-25].8#煤层的微量元素比值特征显示 $\delta\text{Ce}/\delta\text{Eu}>1$ 、 $V/\text{Cr}<2$ 、 $V/(V+\text{Ni})>0.57$,均指示具有还原特征的沉积古环境,即阳泉矿区8#煤层沉积环境整体上以还原性为主.

水体盐度通过改变矿物的溶解度和元素的分配行为,进一步有效改变煤系沉积地层的微量元素组成.例如,同属碱土金属元素的Sr比Ba更易水合,搬运过程中Sr元素更易富集于水体进行迁移.一般海(咸)水中Sr以 SrSO_4 的形式进行迁移,因此受海(咸)水影响的沉积环境中Sr含量比Ba含量高.Sr/Ba也常被用来反演水体的盐度条件^[25-27].随着盐度的升高Sr/Ba有明显增大的趋势,一般认为咸水环境下的沉积物Sr/Ba大于0.8~1.0的均值.I类煤的Sr/Ba(1.60~5.58)明显高于世界无烟煤Sr/Ba(0.67)(图4),这一特征表明I类煤的沉积环境受到海水影响.相反,II类煤除23-YQ-9样品外,Sr/Ba均小于0.8,与世界无烟煤Sr/Ba相似.这一特征表明,相比I类煤,II类煤沉积环境可能存在明显区别,即高盐度海水对II类煤的影响较小.葛宝勋等^[28]通过岩性及Ba、Sr元素分析,发现阳泉矿区8#煤层底部沉积于三角洲平原的沼泽环境,8#煤层上部显示为海进过程的前三角洲沉积相,与8#煤层接触的K₇砂岩则形成于河流相沉积环境.其整体上从三角洲平原相到前三角洲相沉积显示海进过程,而从前三角洲相到河流相沉积表现为海退过程,该海进-海退过程可能是造成同一煤层Sr/Ba发生明显变化的主要原因.但由于同一煤层所处的聚煤盆地沉积位置不同,导致同一煤层受海水影响的沉积层位存在差异,这也是本文样品的Sr/Ba与葛宝勋等^[28]结果不完全一致的主要原因.

综上所述,阳泉矿区8#煤层沉积作用主要发生在还原性的酸性水体环境,该环境下无机物质发生溶解释放微量元素,使得发生聚煤作用的沉积沼泽环境水体中富集与矿物组成相关的部分高场强元素和金属元素.同时研究发现,相比II类煤,I类煤的沉积受海水影响较大,故II类煤沉积可能发生在海退过程.

4.2 沉积物源示踪

泥炭沼泽形成过程中的硅酸盐、碳酸盐以及硫化物等无机矿物的同沉积作用,对于煤系沉积地层中微量元素组成具有重要作用^[29].受古陆隆升造成的风化剥蚀作用产生的风化产物(如黏土矿物)、热液作用形成的含硫相(如硫化物、硫酸盐)等,均能够显著影响煤系沉积中的微量元素组成.前人对华北地区沁水煤田沉积煤层进行了详细的矿物学、地球化学研究,发现该地区煤系沉积明显受阴山古陆隆起作用影响,这一过程导致陆源碎屑沉积物输入聚煤盆地进行同沉积作用.考虑到流体活动性元素(如Li、Rb、Sr等)和不活动性元素(如Th、HREE)在风化作用、水-岩相互作用过程中的化学行为存在明显差异,流体活动性元素在风化和水-岩相互作用过程中能够随流体进行迁移,不活动性元素则进入残留相中.这一差异能够有效示踪风化产物在煤系沉积过程中的作用,有助于进一步明确煤中锂元素的物质来源,判断煤系沉积型金属锂矿的富集机制.

研究区8#煤层I类煤具有平坦的稀土配分模式($(\text{La}/\text{Lu})_N$ 为0.62~1.49)(图2),这一特征指示风化淋滤作用使得轻稀土随着水体迁移,残留的风化产物表现为平坦的稀土配分模式.残留物随着阴山古陆隆起,迁移进入发生聚煤作用的沉积盆地内与泥炭一同沉积,导致I类煤表现出轻微富集HREE的平坦稀土配分模式.由于轻稀土 Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 离子半径相似,在矿物晶格中通过类质同象替换 Ca^{2+} 离子,因此在含Ca的斜长石中异常富集.随着岩浆演化和长石结晶作用,后期结晶形成的花岗质岩石具有明显的Eu负异常($\delta\text{Eu}<1$),这一过程导致以酸性花岗质岩石为无机物源的沉积地层表现出Eu负异常特征.研究区I类煤轻微的Eu负异常表明,发生同沉积作用的无机物源区可能经历了长石结晶作用后形成花岗质岩石^[30].一般以Zr、Hf元素作为主要组成的锆石,是花岗质岩浆岩和变质岩的主要副矿物.研究区I类煤样中Zr、Hf的轻微富集特征(图3)表明,该区煤系沉积中无机物源岩可能为花岗质岩浆岩或变质岩,经历风化作用后,难溶的副矿物锆石随着沉积物的搬运进入盆地内进行沉积.由于锆石属于花岗质岩石中富集Zr、Hf元素的硅酸盐重矿物,因此,锆石随沉积物的搬运距离短、极易发生沉淀进入煤系沉积地层中.随着锆石的输入,煤系沉积地层中常表现出Zr-Hf富集的特征. $\sum\text{REE}$ vs. La/Yb 图(图5)显示,I类煤样落在沉积物区域内,表明阳泉矿区I类煤中无机物来源主要为成煤期周边的沉积物,沉积物的物质组成可能为花岗质岩石(岩浆岩或变质岩),即以花岗质岩石为物源的沉积物可能影响阳泉矿区8#煤微量元素的组成.受阴山古陆隆起作用的影响,周边表壳沉积物发生风化淋滤作用,其风化产物被

搬运到盆地进行沉积,进一步成为泥炭沼泽的无机沉积物源。

II类煤具有重稀土富集的配分模式($(La/Lu)_N$ 为0.04~0.37),且比I类煤亏损稀土元素。这一特征表明其物源经历的风化淋滤作用更强烈,易于随流体迁移的轻稀土元素大量进入流体相,随着水体迁出泥炭沼泽,导致轻稀土元素的亏损。相比I类煤,II类煤更亏损海(咸)水中富集的Sr、Ba等元素,这一特征指示富集Sr、Ba元素的海(咸)水在II类煤聚煤沉积过程中作用减退。II类煤的沉积阶段可能发生了一次海退过程,促使大范围表壳岩石出露地表。表壳岩石遭受强烈的风化作用,倾向进入流体相的元素随着水体流动迁出沼泽,导致II类煤亏损轻稀土元素;另一方面,海水作用的减弱使得沼泽水体中溶解的Sr、Ba元素含量下降,进一步导致II类煤表现出比I类煤更显著的Sr、Ba亏损特征。

综上所述,沁水煤田阳泉矿区8#煤层无机物质来源主要是阴山古陆隆起后表壳岩石经历风化作用的产物,其中II类煤沉积阶段经历了一定规模的海退过程。

4.3 煤系沉积型锂矿成矿机制及潜力探讨

沉积型铝土矿和煤系矿产中锂富集现象的发现对于沉积型伴生金属锂矿的研究具有重要意义。前人已经在我国华北、滇藏、华南等赋煤区发现煤系沉积地层中关键金属锂的富集^[16],并通过地球化学、矿物学发现无机矿物可能是煤系沉积地层中锂的主要赋存状态。本研究区8#煤层微量元素数据整体表现出锂元素的富集特征($CC_{Li_{平均}}=6.17$),相比II类煤($CC_{Li_{平均}}=4.14$),I类煤($CC_{Li_{平均}}=7.33$)更富集锂元素,结合沉积物源的分析判断,可能是因为II类煤的沉积物源受到的淋滤作用加强,属于流体活动性元素的金属锂随着海退作用的进行,以溶解的形式随着水体迁出泥炭沼泽沉积环境,导致II类煤中Li的富集程度减弱。I类煤更富集Li元素这一特征指示阳泉矿区I类煤可能具有较好的成矿潜力。然而,与贵州、重庆等地煤中富集金属Li、Ga、REE等元素^[1,7]的情况相比,阳泉矿区Li、REE元素的富集程度相对偏低。这可能与贵州地区煤层沉积过程中受岩浆热液、矿化地下水活动的影响有关,热液流体的活动为泥炭沉积提供大量的金属元素,进一步造成煤系地层中金属Li、Ga、REE等元素的富集。

值得注意的是,I类煤微量元素数据显示,Sr、Ba等元素含量与Li元素含量呈负相关关系,表明沁水煤田阳泉矿区8#煤层Li的富集作用不受海(咸)水(海进过程)影响。相反,Li、Zr、 $\sum LREE$ 元素含量与灰化率呈正相关关系。灰化率、高场强元素(Zr)是判别无机物比例的重要指标,通过微量元素协变图可以判断煤系沉积地层中锂元素富集行为与无机物的相关性,即I类煤中金属锂元素的富集可能受控于无机物,锂元素随着无机物的迁移、沉积过程而富集。

综上所述,沁水煤田8#煤层中金属元素锂的富集伴随着稀土元素的富集,I类煤可能具有良好的成矿潜力,该区煤系沉积中锂元素的富集可能受无机物源的影响。

5 结论

沁水煤田阳泉矿区8#煤层微量元素地球化学分析显示,该矿区存在两类煤:富集REE元素的I类煤和亏损REE元素的II类煤。

(1) 8#煤层无机物源可能是阴山古陆隆起后表壳岩石风化的无机产物。II类煤无机物源遭受的风化作用强度更大,原因可能是II类煤的沉积古环境属于海退过程,海退导致大量表壳物质出露地表遭受风化剥蚀。

(2) 8#煤层沉积作用主要发生在还原性的酸性水体环境,该环境下无机物质发生溶解释放微量元素,使得沉积水体中富集与矿物组成相关的部分高场强元素和金属元素。

(3) 8#煤层中金属元素锂的富集伴随着REE元素的富集,I类煤锂元素富集较强,具有更好的成矿潜力。

参考文献:

- [1] DAI S F, SEREDIN V V, WARD C R, et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: Geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China[J]. Mineralium Deposita, 2015, 50(2): 159-186.
- [2] ZHANG W C, HONAKER R. Characterization and recovery of rare earth elements and other critical metals (Co, Cr, Li, Mn, Sr, and V) from the calcination products of a coal refuse sample[J]. Fuel, 2020, 267: 117236.
- [3] 侯增谦,陈骏,翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651-2652.

- HOU Z Q, CHEN J, ZHAI M G. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651-2652. (in Chinese)
- [4] 宁树正, 黄少青, 朱士飞, 等. 中国煤中金属元素成矿区带[J]. 科学通报, 2019, 64(24): 2501-2513.
NING S Z, HUANG S Q, ZHU S F, et al. Mineralization zoning of coal-metal deposits in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(24): 2501-2513. (in Chinese)
- [5] GREW E S. The minerals of lithium[J]. Elements, 2020, 16(4): 235-240.
- [6] 张七道, 蒋少涌, 王微, 等. 铝土岩系和煤系地层中沉积黏土型锂矿床: 研究现状与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2024, 43(1): 90-101.
ZHANG Q D, JIANG S Y, WANG W, et al. Current status and prospect of researches on sediment-hosted Li deposits in bauxite formations and coal-bearing strata in China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2024, 43(1): 90-101. (in Chinese)
- [7] 代世峰, 赵蕾, 王宁, 等. 煤系中关键金属元素的成矿作用研究进展与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2024, 43(1): 49-63.
DAI S F, ZHAO L, WANG N, et al. Advance and prospect of researches on the mineralization of critical elements in coal-bearing sequences[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2024, 43(1): 49-63. (in Chinese)
- [8] 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.
- [9] DI S B, DAI S F, NECHAEV V P, et al. Mineralogy and enrichment of critical elements (Li and Nb-Ta-Zr-Hf-Ga) in the Pennsylvanian coals from the Antaibao surface mine, Shanxi Province, China: Derivation of pyroclastics and sediment-source regions[J]. International Journal of Coal Geology, 2023, 273: 104262.
- [10] FINKELMAN R B, PALMER C A, WANG P P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 185: 138-160.
- [11] 孙蓓蕾, 孔艳磊, 王国权, 等. 高锂无烟煤中不同赋存态锂同位素组成趋同特征及其机理[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1773-1781.
SUN B L, KONG Y L, WANG G Q, et al. Convergence and its mechanism of lithium isotopic composition with different occurrence states in Li-rich anthracite[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1773-1781. (in Chinese)
- [12] 赵蕾, 王西勃, 代世峰. 煤系中的锂矿产: 赋存分布、成矿与资源潜力[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1750-1760.
ZHAO L, WANG X B, DAI S F. Lithium resources in coal-bearing strata: Occurrence, mineralization, and resource potential[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1750-1760. (in Chinese)
- [13] 赵珊珊. 官板乌素富锂煤锂同位素地球化学特征及其指示意义[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2017.
ZHAO S S. Geochemical characteristics and its significance of lithium isotope of Li-bearing coal from the Guanbanwusu mine[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2017. (in Chinese)
- [14] 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 S F, REN D Y, LI S S, 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. (in Chinese)
- [15] LEWIŃSKA-PREIS L, FABIAŃSKA M J, ĆMIEL S, et al. Geochemical distribution of trace elements in Kaffiøyra and Longyearbyen coals, Spitsbergen, Norway[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 80(3/4): 211-223.
- [16] 孙升林, 吴国强, 曹代勇, 等. 煤系矿产资源及其发展趋势[J]. 中国煤炭地质, 2014, 26(11): 1-11.
SUN S L, WU G Q, CAO D Y, et al. Mineral resources in coal measures and development trend[J]. Coal Geology of China, 2014, 26(11): 1-11. (in Chinese)
- [17] 侯振辉, 王晨香. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中35种微量元素[J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 37(8): 940-944.
HOU Z H, WANG C X. Determination of 35 trace elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 37(8): 940-944. (in Chinese)
- [18] KETRIS M P, YUDOVICH Y E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78(2): 135-148.
- [19] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Publishing, 1985.
- [20] DAI S F, WANG X B, ZHOU Y P, et al. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the Late Permian coals from the Songzao coalfield, Chongqing, Southwest China[J]. Chemical Geology, 2011, 282(1/2): 29-44.

- [21] 刘桂建, 彭子成, 杨萍玥, 等. 煤中微量元素富集的主要因素分析[J]. 煤田地质与勘探, 2001, 29(4): 1-4.
LIU G J, PENG Z C, YANG P Y, et al. Main factors controlling concentration of trace element in coal[J]. Coal Geology & Exploration, 2001, 29(4): 1-4. (in Chinese)
- [22] JONES B, MANNING D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111: 111-129.
- [23] 丁述理, 徐博会, 孙玉壮, 等. 邯邢矿区伊利石黏土岩中稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 煤炭学报, 2009, 34(5): 583-589.
DING S L, XU B H, SUN Y Z, et al. The rare earth element (REE) geochemical characteristics of illite clay rocks in Hanxing mining area and its geological significance[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(5): 583-589. (in Chinese)
- [24] 侯东壮, 吴湘滨, 刘江龙, 等. 黔东南州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 546-552.
HOU D Z, WU X B, LIU J L, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in Lower Cambrian black shale in southeast Qian[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 546-552. (in Chinese)
- [25] 胡俊杰, 李琦, 李娟, 等. 羌塘盆地角木日地区二叠系碳酸盐岩元素地球化学特征及其对古沉积环境的指示[J]. 高校地质学报, 2014, 20(4): 520-527.
HU J J, LI Q, LI J, et al. Geochemical characteristics and its application to depositional environment analysis of Permian carbonates in Jiaomuri area, Qiangtang Basin[J]. Geological Journal of China Universities, 2014, 20(4): 520-527. (in Chinese)
- [26] 倪善芹, 侯泉林, 王安建, 等. 碳酸盐岩中锶元素地球化学特征及其指示意义: 以北京下古生界碳酸盐岩为例[J]. 地质学报, 2010, 84(10): 1510-1516.
NI S Q, HOU Q L, WANG A J, et al. Geochemical characteristics of carbonate rocks and its geological implications: Taking the Lower Palaeozoic carbonate rock of Beijing area as an example[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(10): 1510-1516. (in Chinese)
- [27] 熊小辉, 肖加飞. 沉积环境的地球化学示踪[J]. 地球与环境, 2011, 39(3): 405-414.
XIONG X H, XIAO J F. Geochemical indicators of sedimentary environments: A summary[J]. Earth and Environment, 2011, 39(3): 405-414. (in Chinese)
- [28] 葛宝勋, 尹国勋, 李春生. 山西阳泉矿区含煤岩系沉积环境及聚煤规律探讨[J]. 沉积学报, 1985, 3(3): 33-44.
GE B X, YIN G X, LI C S. A preliminary study on sedimentary environments and law of coal-bearing formation in Yangquan, Shanxi[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(3): 33-44. (in Chinese)
- [29] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤中微量元素和矿物富集的同沉积火山灰与海底喷流复合成因[J]. 科学通报, 2008, 53(24): 3120-3126.
DAI S F, REN D Y, ZHOU Y P, et al. Co sedimentary volcanic ash enriched with trace elements and minerals in coal and composite genesis of submarine jets[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(24): 3120-3126. (in Chinese)
- [30] 刘瑞. 煤中微量元素在成煤环境分析中的应用[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2018.
LIU R. Application of trace elements in coal analysis of coal-forming environment[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)

责任编辑: 刘 敏