

文章编号: 1001-1986(2001)02-0004-03

## 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

王水利, 姚改焕 (西安科技大学, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 通过 ICP 和 INAA 方法对华北几个晚古生代煤田(煤矿区)的 I/S 间层粘土岩样品进行了稀土元素(REE)地球化学特征研究。结果表明, 无序间层粘土岩 REE 含量较低, 并具中一弱 Eu 正异常为特征; IS 有序间层粘土岩以 REE 含量高, 中一强 Eu 亏损为特征。两种 I/S 间层粘土岩的 REE 含量及特征均与 NASC 有所不同。物源分析表明, 无序间层粘土岩主要由中性火山碎屑(岩)在原地蚀变、转化而成, 而有序间层粘土岩则是由酸性岩蚀变而成。

**关键词:** I/S 间层粘土岩; REE; 地球化学特征

中图分类号: P578 P618.7 文献标识码: A

## 1 概述

I/S 间层粘土岩是指以伊利石-蒙脱石(I/S)间(混)层粘土矿物为主的粘土岩, 根据 I/S 间层矿物的间层类型<sup>[1]</sup>可分为无序间层、IS 有序间层及 ISII 有序间层(完全有序时为规则间层)三种类型。I/S 间层粘土岩在华北聚煤区的井陉、蔚县、兴隆、北京西山、徐州、怀仁、介休及甘肃山丹等煤田或煤矿区均有发现, 主要产于煤层中、煤层顶、底板或夹于其它岩层之间。岩石类型以 IS 有序为主, 次为无序间层, 其中北京西山为完全的 IS 有序(即规则)间层, 兴隆为无序间层, 蔚县为 IS 有序和无序间层, 其余均为 IS 有序间层<sup>[2,3]</sup>。

## 2 样品及测试

分析样品分别采自蔚县煤田大高庄勘探区高 42 钻孔大苗庄组(Pd)<sup>1</sup> 和<sup>2</sup> 煤层间火山灰蚀变粘土岩(42-41-2)及<sup>3</sup> 煤层伪底之下的火山灰蚀变粘土岩(42-56-4), 兴隆矿区露天坑南帮兴隆组(Px)<sup>3</sup> 煤层底板灰白—灰褐色粘土岩(WC<sub>2</sub>)及其下灰色纹层状粘土岩(WC<sub>3-1</sub>), 大同小峪煤矿山西组(Ps)<sup>4</sup> 煤层与太原组(C<sub>3t</sub>)顶部<sup>2</sup> 煤层之间的 I/S 间层粘土岩(1223-3-3), 以及井陉矿区太原组上部<sup>2</sup> 煤层中层夹矸(J<sub>6-5</sub>)。表 1 为各研究样品的粘土矿物组成及 I/S 间层矿物的混层比和间层类型。

各样品中稀土元素(REE)含量分别采用等离子发射光谱(ICP)法(42-41-2 42-56-4 WC<sub>2</sub> WC<sub>3-1</sub>)及

对比样品 42-57-7 和 WG<sub>5</sub>)和仪器中子活化分析(INAA)法(1223-3-3 和 J<sub>6-5</sub>)测定。ICP 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(表 2)

## 3 I/S 间层粘土岩的 REE 地球化学特征

## 3.1 REE 含量特征

各研究样品和对比样品的 REE 含量及有关参数列于表 2, 其中 42-57-7 和 WG<sub>5</sub> 两个对比样品分别采自 42-56-4 底板安山质凝灰岩及 WG<sub>5</sub> 下伏约 8 m 处的安山质凝灰岩; 花岗岩及次碱性流纹岩转引自[4](有修改); NASC(40 个北美页岩组合样)引自[5]。由表 2 可见:

a. 不同类型的 I/S 间层粘土岩具有明显不同的 REE 含量及 Eu 异常, 其中 IS 有序间层粘土岩以 REE 含量高及中、强 Eu 亏损为特征; 无序间层粘土岩则以 REE 含量低及中、弱 Eu 正异常为特征。

表 1 I/S 粘土岩的矿物组成及特征

样品	高岭石 %	绿泥石 %	I/S 间层矿物		类型
			含量 %	间层比	
42-41-2	35		65	37	IS 有序
42-56-4	5		95	57	无序
WC <sub>2</sub>	12	8	80	47	无序
WC <sub>3-1</sub>	10	8	82	49	无序
1223-3-3	48		52	40	IS 有序
J <sub>6-5</sub>	22		78	27	IS 有序

表 2 I/S 间层粘土岩的 REE 含量及特征

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\sum$ REE	$\sum$ REE	LR	$\sum$ HR <sup>①</sup>	WCe	WEu
															RE	RE	RE	RE	RE	
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	0.69	0.51		
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	0.77	1.72		
WC <sub>2</sub>	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	0.66	1.78		
WC <sub>3-1</sub>	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	0.63	1.10		
1223-3-3	87.2	192	32	99.2	20.5	1.14	18	2.71	15.04	3.17	8.17	1.15	6.65	0.84	438.27	7.67	0.78	0.19		
J <sub>6-5</sub>	131	270	41.01	115	21.5	1.94	15.3	2.28	12.15	2.46	6.28	0.88	5.28	0.76	625.84	12.79	0.76	0.34		
42-57-②	23	30	5.2	20	3.7	1	1.9	0.29	1.7	0.37	1	0.14	0.72	0.11	89.13	13.31	0.55	1.11		
WC <sub>5</sub> ②	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	10.17	0.52	1.08		
花岗岩②	60	100	12	46	9	1.5	9	1.3	6.7	1.47	4	0.63	4	0.63	256.23	8.24	0.74	0.56		
次碱性流纹岩②	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	20.24	0.71	0.14		
NASC②	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	7.50	0.94	0.75		

注: ①  $\sum$  LREE/ $\sum$  HREE ② 对比样品, 其中 NASC 为 40 个北美页岩组合样。

b. 所有样品均为轻稀土 (LREE) 富集型和 Ce 亏损型, 其中以 42-56-4 最富 LREE

c. 与对比样品相比, 无序间层粘土岩 REE 含量及特征与安山质凝灰岩较接近, 但 WEu 较其更大; 有序间层粘土岩则与酸性岩相近, 其中 42-41-2 的  $\sum$  REE 和 WEu 与花岗岩较接近, 而 1223-3-3 和 J<sub>6-5</sub> 则与次碱性岩较接近。

d. 两类样品的  $\sum$  REE WCe 和 WEu 均代表沉积成因的 NASC 有所不同, 其中无序间层不仅 REE 含量较 NASC 低, 而且 Eu 为正异常; 有序间层的 REE 含量则明显高于 NASC, 同时具有较 NASC 更大的负 Eu 异常。另外, NASC 几乎无 Ce 异常, 而研究样品均为负 Ce 异常。

### 3.2 稀土元素配分模式

图 1 是经赫尔曼的 22 个球粒陨石平均值<sup>[5]</sup> 标准化后研究样品的 REE 配分模式。由图可见, 所有样品均为右倾型配分模式, 并且有序、无序粘土岩间在配分模式上具有明显差异, 而各粘土岩类型内部各模式十分相似。

为了探讨 I/S 间层粘土岩的原始物质组成, 对研究样品还进行了 NASC 及其相关对比样品的标准化, 其 REE 配分模式分别见图 2 和图 3(a 和 b)。图 2 中 NASC 标准化的 REE 配分模式仍呈弱右倾型, 负 Ce 异常及正 Eu 异常 (无序间层) 或负 Eu 异常 (有序间层)。用同一剖面邻近层位的安山质凝灰岩标准化的无序间层粘土岩的 REE 配分模式 (图 3a) 总体上呈水平或近水平状, 其中 42-56-4 和 WC<sub>2</sub> 仍具 Eu 正异常; 以花岗岩或次碱性流纹岩标准化的有序间层粘土岩的 REE 配分模式 (图 3b) 差异较大, 其中 42-41-2 总体上也呈近水平状, 而 1223-3-3 和 J<sub>6-5</sub> 因较次碱性流纹岩更富重稀土 (HREE), 所以模式似呈左倾型。有序间层粘土岩的这种 REE 模式特征主要与对比样品的选取有关 (因缺乏像无

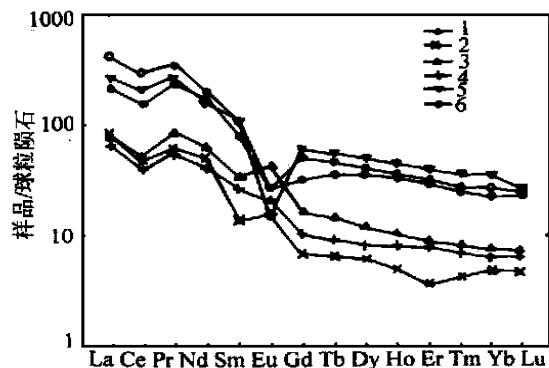


图 1 I/S 间层粘土岩的 REE 配分模式

1—42-41-2; 2—42-56-4; 3—WC<sub>2</sub>; 4—WC<sub>3-1</sub>;  
5—1223-3-3; 6—J<sub>6-5</sub>

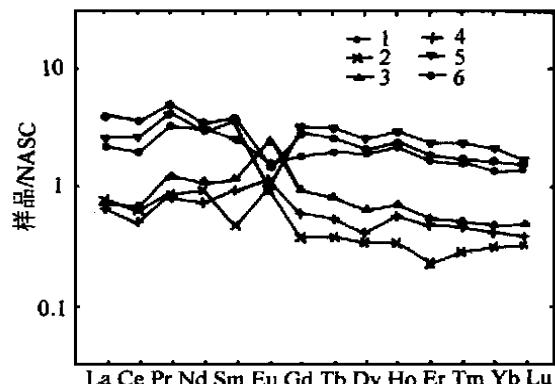


图 2 NASC 标准化 I/S 间层粘土岩的 REE 配分模式

(图释与图 1 相同)

序间层那样的直接对比样品), 但是与图 2 相比, 其在主要参数 ( $\sum$  REE WCe 和 WEu) 上仍更接近于酸性岩。

## 4 讨论

### 4.1 I/S 间层粘土岩的源岩类型

正如所知, 正常沉积的泥质岩往往具有多源区、多母岩类型的特点。母岩经风化—搬运—沉积形成沉积岩的过程不仅是一个组分的不断分异过程, 而

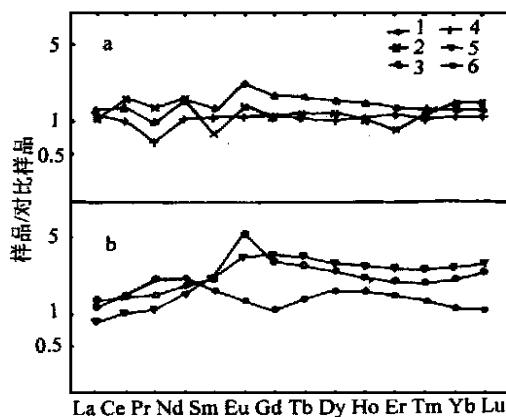


图 3 相关对比样品标准化 I/S 间层粘土岩的 REE 配分模式  
1—42-41-2/花岗岩; 2—42-56-4/42-57-7; 3—WC<sub>2</sub>/WG<sub>5</sub>;  
4—WC<sub>3-1</sub>/WG<sub>5</sub>; 5—1223-3-3/流纹岩; 6—J<sub>6-5</sub> 流纹岩

且对于来源不同的沉积物同时也是一个充分均化的过程,因此世界上不同地区、不同时代的页岩往往具有相近的 REE 参数和相互平行的 REE 模式<sup>[6]</sup>。NASC 作为这类岩石的典型代表,常被用作对沉积岩样品 REE 数据进行标准化的标准,以判断这些样品是否具有典型沉积岩的 REE 特征<sup>[6]</sup>,进而推断其是否为典型的沉积岩。研究样品与 NASC 在 REE 特征上的差异(图 2)表明,这些样品的形成并不具有或不完全具有典型沉积岩的特征,而是由火山碎屑沉积物或主要由火山碎屑沉积物就地风化蚀变形成的(若为异地风化,则仍属正常沉积岩),对样品所做的岩矿分析均不同程度地发现有火山碎屑物质残余,进一步支持了这一结论。

用安山质凝灰岩标准化的无序间层粘土岩的 REE 配分模式总体呈水平状(图 3a)表明,这些样品的原始物质主要为安山质火山凝灰(岩)。然而与对比样品相比,WC<sub>2</sub> 和 42-56-4 仍具有明显的正 Eu 异常,说明原始物质中可能含有更多的长石晶屑。

由于缺乏可靠的直接对比样品,对有序间层粘土岩原始火山灰成分的探讨采用 W<sub>Eu</sub>— $\sum$  REE 图解<sup>[5]</sup>。(图 4)由图 4 可见,3 个有序间层样品的 W<sub>Eu</sub> 值均低于沉积岩的 W<sub>Eu</sub> 值,其中 42-41-2 的 W<sub>Eu</sub>— $\sum$  REE 点落在图解中的 2 区,J<sub>6-5</sub> 和 1223-3-3 则落在 3 区;3 个无序间层样均落在偏基性的第 4 区。尽管在火山灰的蚀变以及其后的粘土矿物转化中可能会产生 REE 的相对富集和分异,但就地转化型粘土岩的 REE 主体仍为继承性,即仍具有源岩的 REE 特征。

#### 4.2 火山灰蚀变与 REE 分异

##### 4.2.1 火山灰向 I/S 转化

火山灰蚀变在这里实际上指的是火山灰在堆积

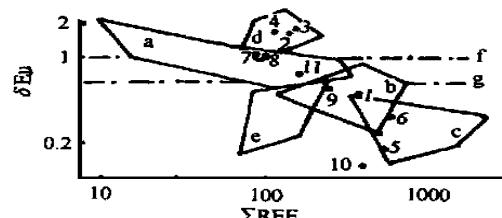
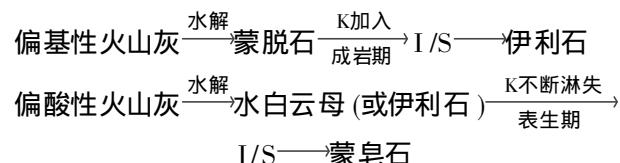


图 4 研究样品的 W<sub>Eu</sub>— $\sum$  REE 图解

a—偏基性的花岗质岩石; b—花岗岩; c—碱性花岗岩;  
d—偏基性片麻岩; e—偏酸性片麻岩; f—地幔和地壳的  
相对铕含量; g—沉积岩 (P<sub>2</sub>-N) 的相对铕含量; 1—42-41-2;  
2—42-56-4; 3—WC<sub>2</sub>; 4—WC<sub>3-1</sub>; 5—1223-3-3; 6—  
J<sub>6-5</sub>; 7—42-57-7; 8—WG<sub>5</sub>; 9—花岗岩; 10—次碱性流  
纹岩; 11—NASC

地的表生环境下所经历的一种成壤作用。在长期的表生环境中,地表水和地下水的不断浸蚀、淋滤,火山灰中的易溶元素不断溶出,火山灰遭受分解并逐渐向粘土矿物转化。由于偏基性火山灰和偏酸性火山灰的含钾量不同,因此转化可能经历了两种不同的过程,即在碱性条件下,含钾少的偏基性火山灰水解后首先形成蒙脱石,然后再由蒙脱石转化为蒙皂石结构单元层含量多的无序 I/S 间层矿物;而含钾量多的偏酸性火山灰水解后则首先形成水白云母或伊利石,然后再形成蒙皂石单元层含量少的有序 I/S 间层矿物。具体的转化路线如下:



以上两种不同的转化过程很好地解释了蔚玉高 42 钻孔中出现的有序间层在上、无序间层在下的这种反成岩规律现象。

另外,火山灰在表生环境中停留的时间长短,直接影响到火山灰是发生成壤形成粘土矿物,或发生成岩形成火山碎屑岩。

##### 4.2.2 火山灰蚀变过程中 REE 分异

在火山灰向 I/S 的转化过程中,不仅易溶元素大量流失,而且象 Si、Al、Fe、Ti 等难溶元素也会不同程度地发生转移。REE 在转化中的变化主要表现在两个方面:一是随易溶元素大量流失而表现出的相对富集,二是由于淋滤造成的分异。根据对高 42 钻孔第 56 层无序间层粘土岩上、中、下三个不同部位的取样分析,其  $\sum$  REE 自上而下分别为 78.04 mg/kg、124.53 mg/kg 和 141.47 mg/kg, 呈增加趋势, 充分体现出土壤层上淋下吸的 REE 变化特征; WCe 分别为 0.55、0.62 和 0.71, 亦呈增加趋势; W<sub>Eu</sub>

文章编号: 1001-1986(2001)02-0007-04

# 煤中铅的地球化学特征

唐跃刚, 张会勇, 代世峰, 杨小红, 陈定元 (中国矿业大学, 北京 100083)

**摘要:** 铅属于重金属元素, 也是煤中的有害元素之一, 煤中的铅通过风化、燃烧等各种途径转移到大气、水以及土壤中, 对环境造成严重危害。本文应用地球化学、矿物学、物理化学和环境化学等方法, 对煤中铅的地球化学特征、赋存状态、迁移规律与富集机制进行了详细论述, 为环保和脱铅工艺提供了科学依据。

**关键词:** 铅; 地球化学; 赋存状态; 迁移; 富集

中图分类号: P618. 42 文献标识码: A

## 1 概述

铅的环境污染随着人类活动以及工业的发展而日趋加重。在北极的冰雪中, 从 1950 年开始, 平均每年以  $6\mu\text{g/t}$  的速度增长<sup>[1]</sup>。煤燃烧产生的工业废气是大气中铅污染的一个重要来源。空气中铅的放散, 煤燃烧要占 6% 还多<sup>[2]</sup>。铅通过消化道和呼吸道进

入人体, 干扰机体多方面的生化和生理活动。因此, 系统研究煤中铅的分布特征、赋存规律具有重要的环境意义。

铅具有许多优良的特性, 所以铅及其化合物用途很广。如用于化工设备和冶金工厂电解槽的内衬, 以及作电缆的保护套; 大量的铅用于制造蓄电池的电极板; 铅还能吸收放射线, 还用于原子能工业及

收稿日期: 2000-07-21

基金项目: 国家重点基金专项《煤中有害重金属赋存特征及其侵入环境的动态规律》No. G1999022212-01

作者简介: 唐跃刚 (1958-) 男, 重庆丰都人, 中国矿业大学资源开发工程系教授, 博士, 从事煤油气地球化学研究。

分别为 1.761、1.785 和 1.675; 而  $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$  分别为 21.17、17.45 和 21.14。  $\text{WEu}$  和  $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$  的这种变化规律可能与成煤条件下酸性介质的上浸下淋所造成的 REE 活化分异有关。

感谢梁绍霆教授的大力帮助。

## 参考文献

[1] Reynolds R C, Hower J. The nature of interlayering in mix ed-

layer illite-montmorillonites [J]. Clays and Clay Minerals, 1970, 18: 25~36.

[2] 王水利等. 平坡矿区煤层夹矸中的 I/S 有序混层矿物 [J]. 西安矿业学院学报, 1992, 12(3): 230~236.

[3] 梁绍霆等. 华北石炭二叠纪煤系中 I/S 间层矿物的研究 [J]. 煤田地质与勘探, 1995, 23(6): 12~18.

[4] 冯宝华等. 火成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, (4): 348~355.

[5] 陈德潜等. 实用稀土元素地球化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.

[6] 王中刚等. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.

## Geochemical characteristics of rare earth elements in I/S clay rocks in Late-Paleozoic coal measures of Northern China

WANG Shui-li, YAO Gai-huan (Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract** The clay rock samples from the Late-Paleozoic coalfields of Northern China are studied with ICP and INAA methods. The disordered I/S clay rock is characterized by lower REE contents and the middle to weak positive anomaly of Eu, but the ordered one is of higher REE contents and the strong to middle negative anomaly of Eu. The clay rocks differ from NASC in the REE contents and characteristics. The results show that the disordered and ordered clay rocks are respectively formed by intermediate and acidic pyroclasts in the sedimentary basins.

**Key words** I/S clay rocks; REE; geochemical characteristics