

郑州超化煤矿山西组泥质岩中粘土矿物及地化研究^{*}

刘钦甫 彭苏萍 曹代勇 许红亮 贺日兴

(中国矿业大学资源开发工程系 北京 100083)

摘要 为了恢复郑州超化煤矿山西组沉积时盆地的介质环境条件, 利用 X 射线衍射和等离子光谱分析技术对研究区泥质岩的粘土矿物和微量元素进行了分析, 研究表明研究区泥质岩中微量元素和粘土矿物组成在二₁ 煤层的上下明显存在差异: B、Sr/Ba、P、CaO、MgO、V、Li、Ni、Zn 含量在底板泥质岩中含量较高, 而在顶板以上泥质岩中含量明显降低; TiO₂、Cu 和 Co 含量在垂向上的变化趋势与上述元素相反; 伊/蒙间层矿物和伊利石在底板泥质岩中含量较高, 而顶板以上泥质岩中高岭石具有增高趋势。这反映出二₁ 煤层底板明显受到海水影响, 而在煤层形成以后海水影响明显减弱。

关键词 粘土矿物 微量元素 沉积环境

中国图书资料分类法分类号 P584

作者简介 刘钦甫 男 35 岁 博士 副教授 粘土矿物学和沉积学

1 引言

在沉积过程中, 泥质沉积物与水介质之间存在复杂的地球化学平衡, 如泥质沉积物与介质之间的元素交换及其对某些元素的吸附。陆源粘土矿物被搬运到盆地后为了适应新的环境条件而发生粘土矿物转变, 以及新的粘土矿物的形成等。在泥质沉积物与介质之间的物质平衡过程中, 环境介质的有关物理化学条件信息将被保存在泥质沉积物中, 因此可以利用泥质岩有关粘土矿物和微量元素的组成特征, 恢复古代沉积环境介质的物理化学条件。郑州超化煤矿山西组泥质岩粘土矿物及微量元素综合研究, 较好反映了古代地层形成时的环境介质条件, 各种参数的变化在垂向上具有较好的一致性。

2 山西组主要特征

超化煤矿位于河南新密矿务局东南约 15 km 处的超化申沟一带, 在大地构造上位于河南豫西煤田(嵩箕地区)颍阳—密县复向斜南翼平陌—超化向斜东部。山西组为该区主要含煤地层, 厚约 70~100 m, 主要由灰色、灰黑色泥岩、砂质泥岩、中细粒长石石英砂岩和石英砂岩及煤层组成。本组含有重要煤

层二₁ 煤, 厚 5~20 m, 是目前矿井开采对象。根据地层发育特征, 可将超化煤矿山西组自下而上划分为 4 个岩性段:

2.1 二₁ 煤层段

主要由灰黑色的泥岩、砂质泥岩和煤层组成。二₁ 煤层位于该段中部, 其顶底板常为泥岩或砂质泥岩, 局部顶板为砂岩、粉砂岩和砂泥岩互层, 富含植物化石。该段厚 13~40 m。

2.2 大占砂岩段

厚 14~22 m。由大占砂岩和泥岩、砂质泥岩或菱铁矿鲕粒泥岩组成。下部是大占砂岩, 厚 2~15 m, 厚层或中厚层状, 为灰白色细—中粒石英砂岩和长石石英砂岩, 层位稳定, 是本区辨别二₁ 煤层的主要标志层。

2.3 香炭砂岩段

一般厚 10~22 m。为厚层和中厚层状细—中粒长石石英砂岩, 钙质或硅质胶结, 发育大型交错层理, 层面含有较多白云母。有时上部变为粉砂岩或砂质泥岩。该段有时发育 2~3 层砂岩, 砂岩层间为泥岩或砂质泥岩。

2.4 小紫泥岩段

该段厚 15~40 m。由砂质泥岩、泥岩、菱铁矿鲕粒泥岩夹细砂岩和粉砂岩组成, 以发育紫红色斑块为特征。

* 原煤炭工业部九五攻关项目子专题“三软不稳定特厚煤层探测装备和技术”部分阶段成果

3 泥质岩中粘土矿物研究

泥质岩是研究区山西组主要的岩石类型。将泥质岩中粘土组分分离富集后,在日本 D/max-RA 型 X-射线衍射仪上分析成分及含量。

3.1 粘土矿物类型

通过压片、定向片、乙二醇处理及加热 450°C 处理后,利用 X-射线衍射技术对粘土矿物进行鉴定。(图 1)其主要类型有:

3.1.1 高岭石

在压片 X-射线衍射曲线上,出现 $d(001) = 0.715 \text{ nm}$, $d(002) = 0.365 \text{ nm}$, $d(020) = 0.446 \text{ nm}$ 等主要衍射峰。在定向片上,出现 $d(001)$ 、 $d(002)$ 、 $d(003)$ 三个基面衍射峰。经过乙二醇处理,其基面间距未发生变化。加热 550°C 后衍射峰消失。高岭石亨克利指数 $HI = 0.2 \sim 0.5$, 属于结构无序高岭石。泥质岩中高岭石主要是由陆源搬运而来,搬运过程中,水流扰动及颗粒之间的碰撞运动,使其晶格发生扭曲变形,从而使结构产生无序化。在偏光显微镜下,高岭石为隐晶质,一级灰干涉色。没有发现蠕虫状高岭石。

3.1.2 伊利石

在 X-射线衍射曲线上,出现 $d(001) = 1.005 \text{ nm}$, $d(002) = 0.503 \text{ nm}$, $d(003) = 0.336 \text{ nm}$ 衍射峰。经过乙二醇及加热 450°C 和 550°C 处理,晶面间距不变。在偏光显微镜下,呈鳞片状,出现二级稻草黄或红色干涉色。

3.1.3 伊/蒙间层矿物

在自然定向片及乙二醇饱和处理片上,1 nm 峰形向低角度一边变缓,呈不对称形状,表明有伊/蒙间层矿物的存在。加热 450°C 处理后,不对称峰形态趋于对称,这是由于蒙脱石脱出层间水,晶层收缩,变成了 1 nm 基本结构层。间层比(蒙脱石在伊/蒙间层矿物中的含量)为 15%~20%,说明间层矿物结构层仍以伊利石成分为主。

3.1.4 1.4 nm 绿泥石

在 X-射线衍射曲线上,出现 $d(001) = 1.427 \text{ nm}$, $d(002) = 0.72 \text{ nm}$, $d(003) = 0.472 \text{ nm}$ 峰,经过乙二醇处理并加热 450°C,其晶面间距无变化。在偏光显微镜下,绿泥石呈浅绿色,墨水兰异常干涉色,突起低到中等。

3.1.5 0.7 nm 绿泥石

0.7 nm 绿泥石实际上并不是真正的绿泥石族矿物,它属于蛇纹石族,其结构类似蛇纹石,成分类似绿泥石,具 0.7 nm 基面间距,因此有人称其为 0.7 nm 绿泥石,英文为 Berthierine, 中文译名还有铁铝蛇纹石、磁绿泥石等。

在 X-射线曲线上,0.7 nm 绿泥石与高岭石的 0.7 nm 峰合并一起,不易区分,但含量高者可稍微分开。0.7 nm 绿泥石峰值比高岭石稍低,一般高岭石 $d(001) = 0.715 \text{ nm}$, $d(002) = 0.356 \text{ nm}$, 而 0.7 nm 绿泥石的 $d(001) = 0.708 \text{ nm}$, $d(002) = 0.351 \text{ nm}$ 。通过水合联胺处理可将两者区分开,由于高岭石极易与水合联胺反应,形成高岭石-水合联胺复合体,使其晶面间距由 0.7 nm 膨胀到 1 nm,而 0.7 nm 绿泥石不与水合联胺反应,仍然保持 0.7 nm 晶面间距。此外经过盐酸处理也可将两者区分开,因 0.7 nm 绿泥石含 Fe、Mg 成分,易与盐酸发生作用,结构发生塌陷,衍射峰消失。而高岭石峰不受影响。0.7 nm 绿泥石一般在海相铁质岩及滨岸沉积物中常见,通常认为富含 0.7 nm 绿泥石的鲕状铁质岩主要形成于陆源输入减少或无沉积的海退末期,热带-亚热带温暖潮湿气候条件下^[1]。0.7 nm 绿泥石形成于还原条件下,除发现于咸水和半咸水地层外,在陆相淡水湖泊和沼泽沉积物中也有发现。在我国山东二叠纪下石盒子组 A 层粘土岩中也发现有 0.7 nm 绿泥石与高岭石共存现象^[2]。

3.2 粘土矿物组合及环境意义

泥质岩中粘土矿物种类、组成的变化可反映物源区气候、母岩类型、沉积环境水介质条件及成岩历史。一般来说,高岭石多在热带和亚热带降雨量大、排水良好的酸性介质条件下形成,它主要集中于陆上和海洋盆地近岸地区;伊利石多来源于古老的页岩,多在温和到半干燥气候下由风化作用形成。自生伊利石常与富钾离子的碱性介质有关。绿泥石主要是在埋藏后经成岩作用形成,尤其容易在富镁离子的空隙水中沉淀出来。蒙脱石形成于碱性介质,并且与基性火山岩有关,最有利于形成蒙脱石的母岩是火山玻璃凝灰岩,蒙脱石一般在远岸区富集。伊/蒙混层矿物是在成岩过程中由蒙脱石向伊利石转化的过渡产物。总的看来,高岭石的存在反映了酸性介质条件,伊利石和伊/蒙层间矿物的存在反映了碱性介

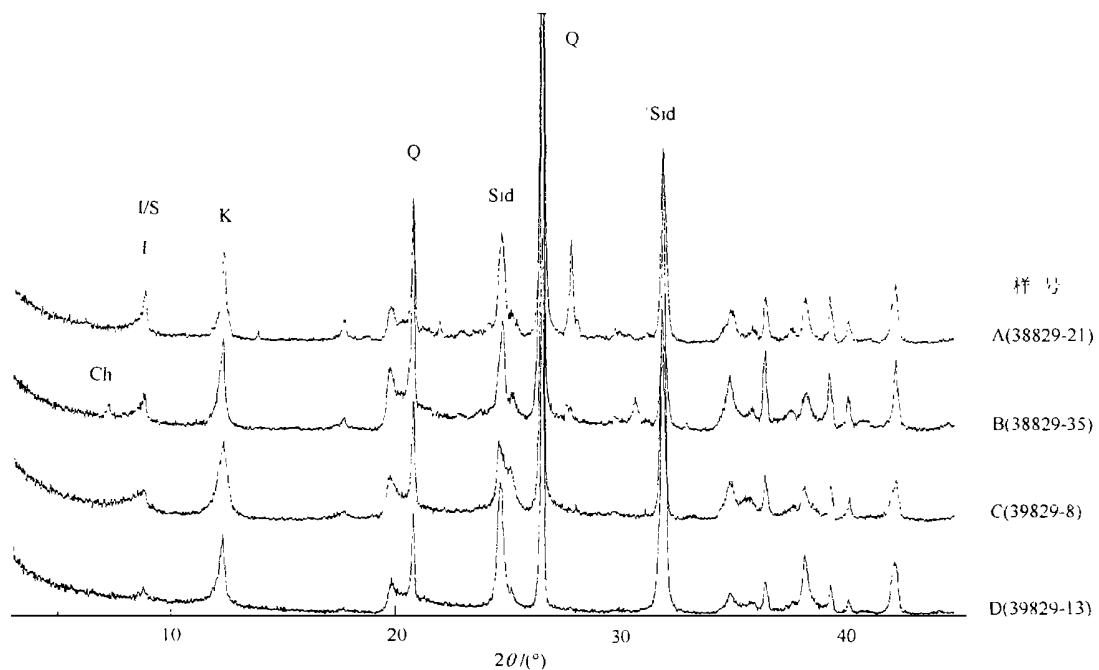


图 1 粘土矿物 X-射线衍射曲线

Ch — 绿泥石; I — 伊利石; K — 高岭石; Q — 石英; Sid — 菱铁矿; I/S — 伊/蒙间层矿物

质条件。

根据粘土矿物的相对含量(各种粘土矿物在粘土粒级组分中所占百分比),可将研究区泥质岩划分出如下几种组合(由于伊/蒙间层矿物中主要成分层是伊利石,因此将其与伊利石同等看待):

a. 高岭石组合(K 组合):高岭石含量 $\geq 80\%$,伊利石含量 $7\% \sim 13\%$,伊/蒙混层矿物 $4\% \sim 7\%$,反映一种酸性介质环境,出现在淡水湖泊和沼泽沉积物中,主要分布于二₁煤顶板及小紫泥岩段中间部位。

b. 伊利石-高岭石组合(I-K 组合):高岭石含量 $\geq 50\%$,伊/蒙混层含量 $23\% \sim 31\%$,伊利石含量 $7\% \sim 15\%$,反映一种微酸性介质环境,分布于二₁煤直接底板及小紫泥岩部位。

c. 高岭石-伊利石组合(K-I 组合):K $< 50\%$,I/S $\geq 50\%$,I 含量 $3\% \sim 10\%$,反映一种微碱性介质环境,一般出现在泻湖、潮坪、分流间湾等沉积物中,分布于二₁煤层顶板泥岩上部及小紫泥岩段。

d. 0.7 nm 绿泥石-伊利石组合(0.7 nm C-I 组合):0.7 nm 绿泥石 $10\% \sim 20\%$,I/S $23\% \sim 54\%$,I 为 $3\% \sim 7\%$,K 为 $17\% \sim 23\%$,反映一种富

含 Fe、Mg、碱性还原环境,一般出现在分流间湾沉积物中,仅分布于小紫泥岩中部。

研究区山西组中主要为高岭石-伊利石组合和伊利石-高岭石组合,说明山西组沉积时期盆地环境主要为微酸性-微碱性介质条件。

4 微量元素变化特征

4.1 B(硼)

据研究,现代海洋沉积物中 B 的含量一般大于 100×10^{-6} ,盐度 35‰。如大西洋平均为 130×10^{-6} ,印度洋东海岸陆架为 120×10^{-6} ,中国东海为 112×10^{-6} ,而现代淡水湖相沉积物中吸附 B 的含量一般为 $30 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$,盐度 $< 1\%$,如微山湖吸附 B 的含量只有 2×10^{-6} ,盐度 0.023‰^[3]。一般来说,海相样品的 B 含量在 $80 \times 10^{-6} \sim 125 \times 10^{-6}$,淡水样品 B 含量则多小于 60×10^{-6} 。

研究区山西组中 B 的变化呈规律性,见图 2、表 1。二₁煤底板泥岩 B 含量在 $77.78 \times 10^{-6} \sim 122.5 \times 10^{-6}$ 之间,平均 102.2×10^{-6} ,属一种咸水介质环境。在二₁煤顶板泥岩、大占砂岩上部泥岩、小紫泥岩段的泥质岩中 B 含量变化不大,平均值均在 70×10^{-6} 左右,总体为一种半咸水介质环境。在小紫泥岩

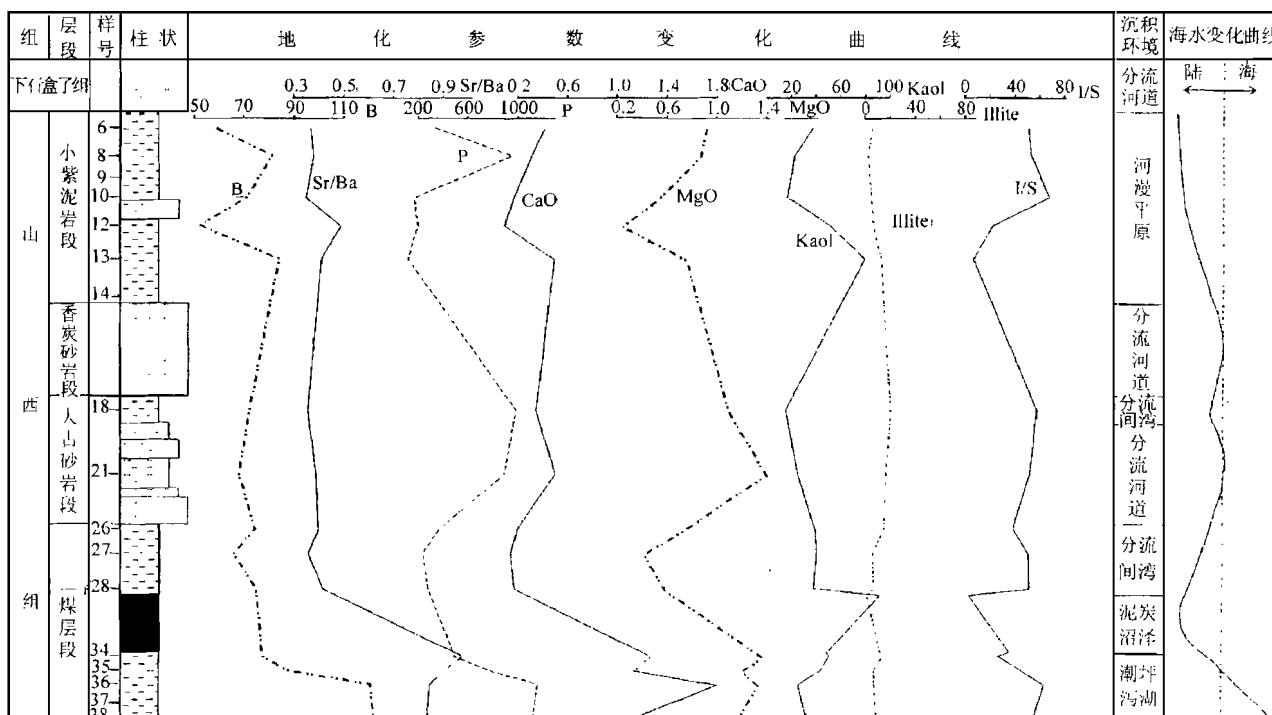


图 2 超化煤矿山西组泥质岩微量元素和粘土矿物含量垂向变化图

段, B 含量最低值为 52.55×10^{-6} , 说明局部存在淡水环境。

4.2 Sr/Ba

Sr 和 Ba 的化学性质十分相似, 它们均可以形成可溶性重碳酸盐、氯化物和硫酸盐进入水溶液中。与 Sr 相比, Ba 的化合物溶解度要低, 如河水所携带的 Ba^{2+} 在与富含 SO_4^{2-} 的海水中相遇时, 很容易形成难溶性 BaSO_4 而发生沉淀, 因而多数 Ba 在近岸沉积物中富集, 仅有少量 Ba 进入深海。Sr 的迁移能力要高于 Ba, 可迁移到大洋深处, 在正常海中沉淀或形成蒸发岩矿物, 加之碳酸盐矿物对 Sr 的捕获作用, 在碳酸盐岩石和富碳酸钙的泥质沉积物中 Sr 的含量比较高^[1]。因此 Sr/Ba 值常用来作为区分淡水与咸水沉积的标志。一般认为, 海相地层 $\text{Sr/Ba} > 1$, 陆相地层 $\text{Sr/Ba} < 1$ 。在古代地层中由于受成岩及表生作用等因素的影响, Sr/Ba 常偏低, 有时导致与其它参数矛盾现象, 但是在同一个地区的某一个剖面上, 由于影响因素相同, 因而其相对变化仍然可以反映受海水影响的相对大小。研究区山西组二₁ 煤底板泥岩中 Sr/Ba 在 0.84~0.98, 平均 0.90, 二₁ 煤顶板以上所有泥岩中的 Sr/Ba 在 0.35~0.42 之间, 平均

值在 0.4 左右, 变幅度不大, 反映二₁ 煤底板介质环境为咸水, 二₁ 煤顶板以上地层明显是受淡水影响。

4.3 P、CaO、MgO 含量

虽然现在没有判别海陆相的 P、CaO、MgO 绝对指标, 但是一般地讲, 海相地层中 P、CaO、MgO 含量应大于陆相地层, 在一个地区剖面上, P、CaO、MgO 含量的相对变化, 可用以判断受海水影响程度。从表 1 和图 2 可以看出, 研究区山西组泥质岩中 P、CaO、MgO 三者变化趋势是一致的。三者均在二₁ 煤底板显示高值, 其次在大占砂岩段上部泥岩中也显示比较高的值, 在其它部位的泥质岩均显示低值。

4.4 V、Li、Ni、Zn 和 TiO₂、Cu、Co

V、Li、Ni、Zn 与 B、Sr/Ba、P、CaO、MgO 的变化趋势是一致的, 即在二₁ 煤底板显示高值, 二₁ 煤顶板以上层段显示低值, 这说明 V、Li、Ni、Zn 也是受海水影响的元素。但是 TiO₂、Cu、Co 3 个元素的变化趋势与上述元素相反, 即在二₁ 煤层底板显示低值, 而在二₁ 煤层顶板以上层位显示高值, 主要是这 3 个元素来源于陆源矿物, 而非来自于海水中, 因而与其他与海水影响密切的元素具有相反的变化趋势。

表1 超化煤矿各层泥质岩中微量元素含量

化学元素	小紫泥岩段	大占砂岩段上部	二 ₁ 煤顶	二 ₁ 煤底
B/ $\times 10^{-6}$	52.55~84.25 70	72.27~68.71 70.50	66.73~75.29 71.3	77.78~122.5 10.22
Sr/Ba	0.35~0.49 0.4	0.36~0.39 0.38	0.36~0.42 0.39	0.84~0.98 0.9
P/ $\times 10^{-6}$	174.1~1228 585.02	891.6~989.7 940.65	241.5~375 301.8	504.3~1174 898.25
CaO/%	0.11~0.51 0.31	0.36~0.51 0.44	0.15~0.25 0.2	1.15~1.81 1.45
MgO/%	0.26~0.94 0.69	1.12~1.42 1.27	0.38~0.76 0.55	1.21~1.39 1.30
Sr/ $\times 10^{-6}$	117.9~258.1 188	146~269 207.5	199.6~233.1 216.4	305~379.1 342
V/ $\times 10^{-6}$	55.43~109.4 90.96	68.17~108.4 73.29	98~109.6 102.7	91.23~183.1 129.1
Li/ $\times 10^{-6}$	34.11~62.85 47.57	27.8~38.41 33.11	61.77~87.02 77.08	70.91~88.36 82.46
Zn/ $\times 10^{-6}$	36.21~85.92 66.73	116.8~219.3 168.05	49.16~163.7 96.08	130~181.9 157.32
Ni/ $\times 10^{-6}$	19.94~43.66 31.01	38.45~66.97 52.71	25.8~31.54 27.75	33.08~60.36 47.47
TiO ₂ / $\times 10^{-6}$	0.62~1.07 0.84	0.46~0.84 0.65	0.79~0.86 0.82	0.55~0.67 0.61
Cu/ $\times 10^{-6}$	25.44~35.16 31.25	58.75	37.02~47.03 42.09	14.39~24.94 19.55
Co/ $\times 10^{-6}$	15.09~28.16 22.48	17.68~66.91 42.3	19.25~22.62 21.36	17.44~22.86 19.91

5 结论

河南郑州超化煤矿山西组泥质岩中微量元素和粘土矿物组合等各种参数在垂向变化显示良好的一致性和规律性,它们的变化特征显示出山西组形成早期(二₁煤层底板)受海水影响较大。二₁煤层形成时海水急剧退却,发育形成厚煤层。二₁煤层形成之后,受海水影响明显减弱。研究区山西组沉积环境研究表明,二₁煤层底板主要为泻湖—潮坪环境,二₁煤层顶板以上层位主要为上三角洲平原环境,泥质岩中粘土矿物和微量元素变化特征与该组总体沉积环

境垂向变化具有良好一致性。

参考文献

- Odin G S. Green Marine Clays; Elsevier Science Publishers B. V., 1988; 1~150
- 刘钦甫,张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究. 北京:海洋出版社,1997; 43~46
- 邓宏文,钱凯. 沉积地球化学与环境分析. 兰州:甘肃科学技术出版社,1993; 1~80
- 刘英俊,曹励明. 元素地球化学. 北京:科学出版社,1986; 360~370

(收稿日期 1999-03-11)

STUDY ON THE CLAY MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF MUDSTIONES IN SHANXI FORMATION, CHAOHUA COAL MINE, ZHENGZHOU, NORTH CHINA

Liu Qinfu Peng Suping Cao Daiyong Xu Hongliang He Rixing
(China University of Mining and Technology)

Abstract In order to rebuild the sedimentary environmental conditions of Shanxi Formation in Chaohua coal mine, Henan Province, the clay mineralogy and geochemistry have been analyzed with XRD and ICP. The results show that the contents of trace elements and clay minerals are obviously different in the mudstones above and under No. 2-1 coal seam of Shanxi Formation. The contents of B, Sr/Ba, P, CaO, MgO, V, Li, Ni, Zn are higher in the floor mudstones, but rapidly decrease in the mudstones above coal seam. TiO₂, Cu and Co have the opposite change trends to the elements above stated. The contents of Illite and I/M mixedlayer clay mineral are higher in the floor mudstones, but Kaolinite is higher in the mudstones above coal seam. The results suggest that the influence of marine water is obvious on the formation of floor mudstones, but rapidly weak after the formation of coal seam.

Keywords clay minerals; trace element; sedimentary environment