

文章编号:0253-9993(2013)07-1234-08

伊敏褐煤和腐殖酸中稀土元素的地球化学特征差异分析

梁虎珍,曾凡桂,孙蓓蕾,李美芬

(太原理工大学 矿业工程学院 煤科学与技术教育部及山西省重点实验室,山西 太原 030024)

摘要:运用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)及常规化学分析方法,对伊敏褐煤稀土元素含量等地球化学特征进行了分析,认为伊敏褐煤稀土元素主要赋存在黏土矿物和含钛矿物中,而黄铁矿、碳酸盐、硫酸盐等矿物中稀土元素含量低,具有稀释效应。稀土元素在脱灰煤提取腐殖酸和脱灰煤提取腐殖酸残煤中的赋存有一定的互补性,稀土元素在脱灰煤提取腐殖酸中相对富集程度为轻稀土<中稀土<重稀土,稀土元素在脱灰煤提取腐殖酸残煤中的相对富集程度为轻稀土>中稀土>重稀土,表明稀土元素在有机质中的分布具有重稀土主要赋存在腐殖酸中、轻稀土主要赋存在煤主体有机结构中的配分特征。

关键词:伊敏褐煤;腐殖酸;稀土元素;镧系收缩

中图分类号:P595 **文献标志码:**A

Differences of geochemical characteristics of rare earth elements of Yimin lignite and humic acid

LIANG Hu-zhen, ZENG Fan-gui, SUN Bei-lei, LI Mei-fen

(Key Laboratory of Coal Science & Technology, Ministry of Education & Shanxi Province, College of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The geochemical characteristics of the rare earth element contents in Yimin lignite were analyzed by using ICP-MS and conventional chemical analysis methods. The results show that the rare earth element in Yimin lignite mainly occurs in clay minerals and titanium-containing minerals, and less being in pyrite, carbonates, sulfates, which result in dilution effect. Meanwhile, a complementary relationship on the occurrence of the rare earth elements in humic acid extracted from demineralized coal and residue was found. The relative enrichment degree of rare earth elements in the humic acid extracted from demineralized coal is light rare earth element (LREE) <medium rare earth element (MREE) <heavy rare earth element (HREE), that of in residue is LREE > MREE > HREE, which suggest that the distribution of rare earth elements in the organic matter is characterized by HREE mainly occurs in humic acid while LREE are in the major organic structure of coal.

Key words: Yimin lignite; humic acid; the rare earth element; lanthanide contraction

腐殖酸是褐煤的重要组成部分,富含各种含氧官能团,随着煤化作用的进行,腐殖酸将向干酪根转化^[1-2]。腐殖酸与稀土元素相互作用,可以形成稀土-有机络合物^[3], Seredin 和 Dai 在煤中稀土作为潜在的稀土矿床资源的论文中指出,低灰和低煤级煤

中,稀土元素及钇不是赋存在矿物中而是与有机质结合^[4]。低灰分的煤相对富集 HREE,认为是溶解状态的稀土元素与腐殖酸相互作用的结果^[5-6]。代世峰等^[7]发现在煤层顶板中稀土元素的硅铝化合物结合态和硫化物结合态含量随着原子序数的增加而减少,

收稿日期:2013-02-06 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41072116,41102092);2012 太原市科技基金资助项目(120247-27)

作者简介:梁虎珍(1974—),女,山西介休人,博士研究生。E-mail:lianghuzhen@tyut.edu.cn。通讯作者:曾凡桂(1965—),Tel:0351-6010468,E-mail:zengfangui@tyut.edu.cn

而以有机态结合的稀土元素含量却随之增加;杨建业^[8-9]研究了镧系收缩对煤中稀土元素赋存的影响,认为 LREE 随着原子序数的增大,有机亲和性增大,而 HREE 则随着原子序数的增大,无机亲和性增大。但是,由于缺乏有效的分析手段,对煤及腐殖酸中稀土等金属离子化学形态的分析仍是当前的难点^[10],因此通过脱矿物质及腐殖酸提取等间接方法仍是分析煤中金属离子-有机质相互作用的重要途径。

笔者在对内蒙伊敏露天煤矿 15_上 和 16_下 主采煤层煤样进行酸洗脱灰处理和腐殖酸提取的基础上,分别对原煤 M、脱灰煤 DM、原煤提取腐殖酸 HA、脱灰煤提取腐殖酸 DHA、原煤提取腐殖酸残煤 CM、脱灰煤提取腐殖酸残煤 DCM 中的稀土元素含量进行测定,分析稀土元素赋存特征在不同样品之间的异同,为进一步理解稀土元素-有机质相互作用机制提供基础。

1 煤样采集、处理与测试方法

1.1 煤样的采集

煤样采自内蒙伊敏露天矿以及外围普查区域的 15_上 和 16_下 煤层,按《煤层煤样采取方法》(GB 482—2008) 采样。15_上 煤层总厚 0.55 ~ 36.04 m, 平均 11.02 m; 16_下 煤层总厚 0.37 ~ 54.35 m, 平均 26.60 m。这两个煤层发育较稳定,埋藏较浅,厚度较

大,是伊敏露天矿的主采煤层。共采集 6 个煤样,其中 16_下 的 3 个煤样(M₁, M₂, M₃) 采自伊敏露天煤矿, 15_上 的 3 个煤样(M₄, M₅, M₆) 采自伊敏露天矿外围普查区。

1.2 煤样的处理

将采集的煤样粉碎研磨至 200 目以下,密封于聚乙烯塑料袋中备用。对样品进行脱灰预处理,分别对原煤和脱灰煤进行腐殖酸的提取,腐殖酸的提取采用碱溶酸析法。

1.3 煤样的测试分析

煤样的工业分析和元素分析分别依据国标 GB/T 212—2008 及 GB/T 476—2008 测定,在中国科学院山西煤炭化学研究所完成,结果见表 1。煤样的常量元素和稀土元素测试在核工业北京地质研究院进行,稀土元素分析采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS),测试方法依照电感耦合等离子质谱分析方法通则(DZ/T 0223—2001) 进行,结果见表 2。依据硅酸盐岩石化学分析方法(GB/T 14506.28-93),采用 X 射线荧光光谱法(XRF) 测定煤样品中常量元素含量,结果见表 3。低温灰化在华中科技大学煤燃烧国家重点实验室应用英国 EMITECH 公司 K1050X 型低温灰化仪,灰化后的低温灰采用荷兰帕纳科公司 XcPert PRO X 射线衍射仪对其进行测定,研究其矿物种类,结果如图 1 所示。

表 1 伊敏煤的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the Yimin lignite

%

样品	工业分析			元素分析(daf)				
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	O	N	S _t
M ₁	6.94	13.23	43.41	75.67	4.76	18.25	1.05	0.27
M ₂	6.91	7.61	39.40	76.77	4.52	17.52	0.99	0.19
M ₃	6.12	2.29	45.21	76.44	4.36	17.66	0.88	0.65
M ₄	8.04	16.20	44.02	75.29	4.84	18.48	1.09	0.30
M ₅	6.13	7.25	45.34	75.75	4.51	18.50	0.99	0.23
M ₆	6.12	8.23	42.80	76.42	4.49	18.04	0.92	0.13
DM ₁	6.83	1.41	42.27	79.44	4.37	14.91	1.02	0.26
DM ₂	6.67	1.85	40.14	80.20	4.33	14.31	0.99	0.17
DM ₃	6.06	0.16	46.85	78.06	4.30	16.30	0.69	0.65
DM ₄	6.65	2.28	43.48	77.45	4.43	16.88	0.95	0.29
DM ₅	7.23	1.71	45.33	76.60	4.33	17.88	0.98	0.21
DM ₆	7.31	1.48	43.82	76.72	4.29	17.85	1.02	0.12

2 结果与讨论

2.1 原煤中稀土各元素和灰分以及常量元素的相关性分析

图 2 为原煤中稀土元素含量与灰分及常量元素

含量的相关系数分布。图 2 表明原煤中稀土各元素含量和灰分 A_d 呈正相关,相关系数为 0.87 ~ 0.95,说明稀土元素的含量随着灰分的增大而增大。与 SiO₂ 和 TiO₂ 呈良好的正相关,相关系数分别为 0.72 ~ 0.91 与 0.70 ~ 0.84,与 Al 的相关系数为

0.10 ~ 0.44, 而与 Fe, Na 和 Ca 呈负相关, 相关系数分别为 -0.80 ~ -0.67, -0.76 ~ -0.55 和 -0.66 ~ -0.35。与 Si, Ti 良好的正相关关系而与 Al 虽然呈正相关, 但是相关性并不强, 似乎表明稀土元素主要赋存在硅酸盐、石英以及含钛的矿物中, 而不是赋存在含铝的黏土矿物中。但是, 从低温灰化的 XRD 分析结果来看, 则高岭石含量高, 稀土含量高, 而石英含量高, 稀土含量低, 这与常量元素中 Al 的相关性差矛盾。实际上, 高岭石等黏土矿物一般是煤中稀土元素的主要载体^[11], Si, Al 作为高岭石的主要组成成分, 与 Si 呈明显的正相关, 而与 Al 相关性差并不表明黏土矿物不是稀

土元素的主要载体, 而是应该受到了其他因素的影响。从 M_1 和 M_2 的 XRD 分析结果来看, 黏土矿物含量高, 则稀土元素含量高, 而石英含量高则稀土元素含量低, 一方面是说明稀土元素含量会受到矿物质含量的影响, 另一方面也说明, 黏土矿物是主要的稀土元素载体, 而石英则不是主要载体^[6]。稀土元素含量与 Al 的关系可能受到了其他常量元素的影响, 含 Ti 矿物可能是主要的影响因素。从 Ti 与稀土元素含量之间关系看, 应该存在着独立的含钛矿物, Ti 不是主要赋存在黏土矿物中, 但是 XRD 分析结果则没有检测到含钛矿物的存在, 其原因有待于进一步分析。

表 2 伊敏褐煤样品中稀土元素含量

Table 2 Contents of REE in Yimin lignite

 10^{-6}

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
M_1	5.51	11.70	1.49	6.61	1.20	0.31	1.07	0.18	1.03	6.84	0.21	0.70	0.12	0.79	0.12
M_2	4.88	11.40	1.24	4.68	0.82	0.22	0.71	0.16	0.71	3.81	0.12	0.43	0.06	0.34	0.04
M_3	0.52	1.18	0.14	0.67	0.18	0.05	0.17	0.03	0.21	1.44	0.04	0.12	0.03	0.15	0.02
M_4	15.90	30.80	3.54	12.40	2.19	0.46	2.17	0.38	2.29	15.40	0.45	1.36	0.21	1.27	0.19
M_5	5.81	10.60	1.27	5.29	0.90	0.17	0.77	0.12	0.69	4.23	0.13	0.35	0.07	0.37	0.06
M_6	4.43	7.92	0.84	3.11	0.56	0.11	0.43	0.09	0.50	3.04	0.09	0.30	0.05	0.33	0.06
DM_1	3.25	6.59	0.79	3.64	0.71	0.15	0.69	0.12	0.72	4.16	0.14	0.48	0.06	0.49	0.09
DM_2	3.48	7.58	0.84	3.24	0.59	0.13	0.59	0.09	0.49	2.66	0.10	0.26	0.04	0.21	0.04
DM_3	0.08	0.19	0.02	0.10	0.02	0.01	0.03	0	0.04	0.24	0.01	0.02	0.01	0.04	0
DM_4	13.80	26.90	2.84	10.20	1.67	0.27	1.45	0.23	1.53	10.30	0.28	0.93	0.14	0.99	0.12
DM_5	4.04	6.93	0.86	3.42	0.68	0.09	0.59	0.07	0.47	2.87	0.10	0.22	0.03	0.30	0.04
DM_6	2.18	3.92	0.44	1.38	0.28	0.04	0.23	0.05	0.27	1.73	0.05	0.16	0.03	0.24	0.02
HA_1	2.59	5.29	0.60	2.19	0.42	0.08	0.34	0.05	0.40	2.51	0.08	0.28	0.05	0.45	0.06
HA_2	0.28	0.64	0.07	0.30	0.05	0.02	0.05	0.01	0.05	0.30	0.02	0.04	0.01	0.05	0.01
HA_3	1.24	2.70	0.34	1.33	0.33	0.04	0.19	0.02	0.12	0.91	0.03	0.10	0.01	0.10	0.02
HA_4	2.25	4.44	0.50	1.81	0.31	0.07	0.29	0.06	0.40	2.79	0.09	0.31	0.05	0.39	0.07
HA_5	0.30	0.57	0.07	0.26	0.05	0.01	0.06	0.01	0.05	0.34	0.02	0.03	0.01	0.06	0.01
HA_6	1.67	2.76	0.24	0.68	0.09	0.02	0.08	0.02	0.08	0.50	0.02	0.05	0.01	0.09	0.01
DHA_1	0.08	0.17	0.02	0.06	0.03	0	0.04	0	0.03	0.30	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01
DHA_2	0.39	0.82	0.08	0.30	0.07	0.02	0.06	0.01	0.08	0.43	0.02	0.05	0.01	0.08	0.01
DHA_3	1.16	2.30	0.25	1.00	0.23	0.04	0.19	0.04	0.29	2.17	0.09	0.30	0.05	0.41	0.08
DHA_4	1.41	3.13	0.36	1.21	0.23	0.06	0.20	0.04	0.32	2.18	0.08	0.25	0.04	0.32	0.06
DHA_5	0.45	1.05	0.16	0.52	0.11	0.03	0.10	0.02	0.09	0.56	0.02	0.06	0.01	0.11	0.02
DHA_6	0.30	0.53	0.06	0.24	0.03	0.01	0.03	0.01	0.10	0.51	0.02	0.08	0.01	0.07	0.01
CM_1	4.36	9.54	1.17	5.52	1.06	0.26	1.06	0.15	0.94	5.65	0.18	0.65	0.09	0.60	0.08
CM_2	4.59	10.10	1.14	4.26	0.81	0.23	0.73	0.11	0.80	3.56	0.15	0.39	0.06	0.25	0.04
CM_3	0.37	0.76	0.09	0.46	0.08	0.03	0.09	0.03	0.14	1.05	0.04	0.11	0.02	0.14	0.02
CM_4	14.60	28.20	3.10	11.40	1.79	0.32	1.84	0.32	1.85	12.70	0.38	1.13	0.16	1.15	0.19
CM_5	5.72	10.20	1.25	4.96	0.92	0.16	0.80	0.11	0.60	3.97	0.11	0.36	0.05	0.35	0.06
CM_6	2.45	4.19	0.49	1.82	0.36	0.10	0.39	0.06	0.45	2.55	0.06	0.24	0.04	0.29	0.04
DCM_1	1.90	3.81	0.46	2.04	0.40	0.08	0.34	0.05	0.29	2.03	0.05	0.22	0.03	0.23	0.03
DCM_2	2.19	4.75	0.49	1.90	0.33	0.09	0.28	0.06	0.30	1.54	0.05	0.12	0.02	0.15	0.01
DCM_3	0.06	0.11	0.01	0.06	0.01	0.01	0.02	0	0.03	0.14	0	0.01	0	0.02	0
DCM_4	8.12	15.30	1.57	5.90	0.94	0.13	0.72	0.12	0.73	4.47	0.14	0.37	0.06	0.42	0.08
DCM_5	2.27	3.91	0.39	1.65	0.30	0.06	0.31	0.04	0.16	1.23	0.04	0.12	0.02	0.12	0.01
DCM_6	1.11	1.99	0.19	0.88	0.15	0.03	0.14	0.03	0.21	1.09	0.04	0.11	0.02	0.16	0.02

表 3 伊敏褐煤的常量元素分析

Table 3 Major elements analysis of the Yimin lignite

	%					
样品	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆
SiO ₂	50.50	37.55	20.50	48.66	33.10	32.62
Al ₂ O ₃	23.30	9.27	12.86	13.49	12.70	7.12
Fe ₂ O ₃	8.95	21.13	31.35	11.82	17.20	19.28
MgO	2.26	4.23	4.02	2.47	3.70	4.00
CaO	12.20	25.20	25.72	19.36	29.60	31.44
Na ₂ O	0.53	0.57	2.97	0.87	1.61	1.78
K ₂ O	0.86	0.36	1.13	0.57	0.34	0.31
MnO	0.26	0.57	0.56	0.46	0.93	1.17
TiO ₂	1.13	1.04	0.72	2.25	0.79	1.63
P ₂ O ₅	0.07	0.08	0.16	0.06	0.10	0.65
烧失量	89.30	93.75	97.46	86.08	93.60	93.13

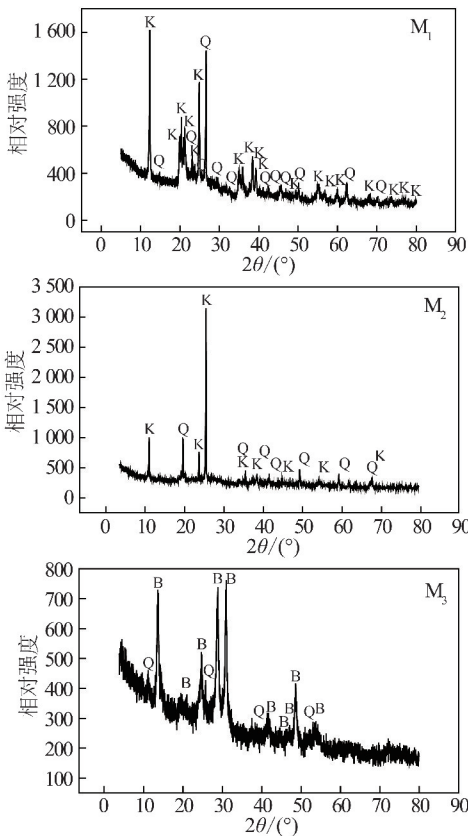


图 1 X 射线衍射测试结果

Fig. 1 The results of XRD pattern

K—高岭石;Q—石英;B—烧石膏

与 Fe, Na, Ca 的负相关表明, 以这些元素为主的矿物如黄铁矿、碳酸盐、硫酸盐矿物等中稀土元素含量低, 如以烧石膏及石英为主的 M₃ 煤样中稀土元素含量很低。代世峰等对煤及煤层顶板中稀土元素赋存状态的研究表明, 稀土元素主要赋存在硅铝化合物中, 而碳酸盐、黄铁矿及石英等矿物中稀土元素含量低^[7]。这也从一个侧面说明伊敏褐煤中稀土元素主

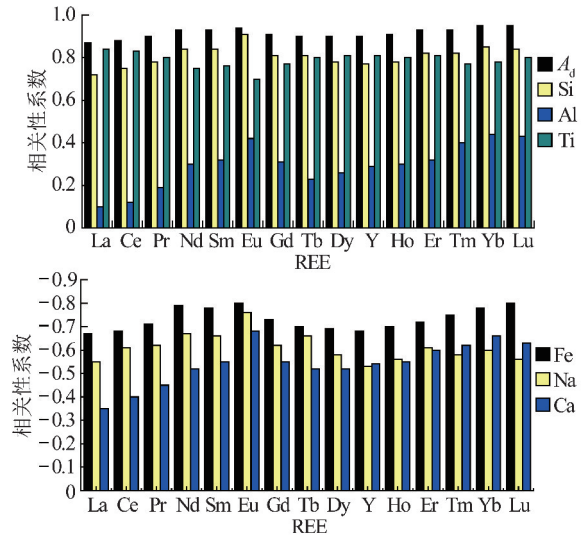


图 2 原煤中稀土元素与灰分及常量元素含量的相关系数

Fig. 2 The correlation coefficient between REE and

A_{ad}, the major elements in raw coal

要赋存在硅酸盐和含钛矿物中, 而其它矿物如黄铁矿、碳酸盐、石膏等矿物中稀土元素含量低, 对煤中稀土元素具有稀释效应^[12], 因此与 Fe, Na, Ca 等元素呈负相关。

按三分法, 将稀土元素分为轻稀土 LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm)、中稀土 MREE (Eu, Gd, Tb, Dy, Y) 和重稀土 HREE (Ho, Er, Tm, Yb, Lu)^[4]。图 2 表明, REE 与灰分以及常量元素的相关性系数规律体现出良好的镧系收缩效应。LREE 和 HREE 与灰分 A_d 以及 Si, Al 的相关性系数随着原子序数的增大而增大, MREE 则随着原子序数的增大而减小; LREE 和 HREE 与 Ti 的相关性系数随着原子序数的增大而减小, MREE 则随着原子序数的增大而增大, 从与 Si, Al, Ti 的分布关系进一步证明, 高岭石等黏土矿物以及含钛的矿物是伊敏褐煤中稀土元素的主要载体。LREE 和 HREE 与 Fe, Ca 的相关性系数绝对值随着原子序数的增大而增大, MREE 则随着原子序数的增大而减小。此外, LREE 和 Na 的相关性系数绝对值随着原子序数的增大而增大, MREE 随着原子序数的增大而减小, 而 HREE 则呈现出锯齿状形态, 可能是与含 Na 的矿物类型或者是孔隙水中的 Na 离子有关。

2.2 稀土元素含量及其分馏程度

煤中稀土元素有关地球化学参数见表 4, 对伊敏褐煤及其处理后的各种样品的稀土元素地球化学特征进行如下分析。

伊敏原煤中稀土元素含量变化较大, 原煤的稀土总量 ΣREE 为 4.96 ~ 89.01 μg/g, 均值为 35.68 μg/g, 说明伊敏不同煤样中的稀土元素含量有很大的

表 4 稀土元素地球化学参数
Table 4 REE geochemical parameters

样品	LREE	MREE	HREE	ΣREE	L/M	L/H	M/H	(La/Lu) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Lu) _N	δEu	δCe
M ₁	26.51	9.42	1.93	37.86	2.81	13.76	4.89	0.50	0.69	0.76	1.28	0.93
M ₂	23.02	5.60	0.99	29.61	4.11	23.16	5.63	1.21	0.90	1.38	1.34	1.06
M ₃	2.69	1.90	0.37	4.96	1.42	7.38	5.20	0.24	0.43	0.62	1.23	0.99
M ₄	64.83	20.71	3.48	89.01	3.13	18.65	5.96	0.89	1.09	0.96	1.00	0.94
M ₅	23.87	5.98	0.97	30.82	3.99	24.61	6.16	1.07	0.97	1.11	0.95	0.89
M ₆	16.86	4.17	0.83	21.85	4.05	20.28	5.01	0.79	1.18	0.60	1.00	0.94
DM ₁	14.99	5.83	1.26	22.07	2.57	11.94	4.65	0.41	0.68	0.68	1.01	0.94
DM ₂	15.73	3.97	0.65	20.35	3.97	24.13	6.08	1.03	0.88	1.38	1.02	1.01
DM ₃	0.41	0.32	0.07	0.81	1.30	5.75	4.43	0.22	0.53	0.63	1.58	1.07
DM ₄	55.41	13.78	2.46	71.64	4.02	22.56	5.61	1.20	1.24	0.99	0.80	0.98
DM ₅	15.93	4.08	0.69	20.70	3.90	23.26	5.96	1.10	0.89	1.27	0.64	0.85
DM ₆	8.20	2.31	0.49	11.00	3.55	16.62	4.68	1.01	1.17	0.85	0.65	0.92
HA ₁	11.09	3.38	0.92	15.39	3.28	12.10	3.69	0.49	0.94	0.51	1.04	0.97
HA ₂	1.34	0.43	0.13	1.90	3.11	10.54	3.39	0.27	0.89	0.41	1.79	1.03
HA ₃	5.95	1.29	0.25	7.48	4.62	23.78	5.14	0.70	0.56	0.84	0.82	0.94
HA ₄	9.31	3.61	0.91	13.82	2.58	10.27	3.99	0.34	1.10	0.35	1.16	0.96
HA ₅	1.25	0.46	0.12	1.83	2.70	10.57	3.92	0.46	0.88	0.71	1.03	0.92
HA ₆	5.43	0.69	0.18	6.31	7.84	30.36	3.87	2.23	2.72	0.82	1.28	1.00
DHA ₁	0.36	0.38	0.10	0.84	0.96	3.60	3.76	0.09	0.40	0.34	0.41	0.97
DHA ₂	1.66	0.60	0.17	2.43	2.78	9.76	3.52	0.42	0.84	0.51	1.45	1.06
DHA ₃	4.94	2.73	0.93	8.60	1.81	5.31	2.94	0.15	0.76	0.20	0.90	0.97
DHA ₄	6.34	2.80	0.75	9.89	2.26	8.45	3.73	0.25	0.92	0.28	1.31	1.00
DHA ₅	2.29	0.80	0.22	3.31	2.85	10.41	3.65	0.24	0.61	0.42	1.34	0.89
DHA ₆	1.15	0.66	0.19	2.00	1.75	6.05	3.46	0.32	1.67	0.25	1.65	0.94
CM ₁	21.65	8.06	1.60	31.31	2.69	13.53	5.04	0.58	0.62	1.12	1.15	0.96
CM ₂	20.90	5.43	0.88	27.21	3.85	23.66	6.15	1.26	0.85	1.57	1.43	1.01
CM ₃	1.76	1.35	0.33	3.43	1.30	5.39	4.13	0.18	0.71	0.36	1.88	0.92
CM ₄	59.09	17.03	3.01	79.13	3.47	19.64	5.66	0.81	1.22	0.81	0.83	0.96
CM ₅	23.05	5.64	0.93	29.62	4.09	24.87	6.08	1.03	0.93	1.14	0.90	0.87
CM ₆	9.31	3.55	0.67	13.52	2.63	14.00	5.33	0.59	1.02	0.74	1.31	0.87
DCM ₁	8.61	2.78	0.56	11.95	3.09	15.51	5.02	0.72	0.71	1.01	1.00	0.93
DCM ₂	9.66	2.26	0.35	12.27	4.27	27.44	6.42	1.95	0.99	1.93	1.36	1.05
DCM ₃	0.24	0.19	0.04	0.46	1.30	6.34	4.87	0.31	1.26	0.63	3.67	1.05
DCM ₄	31.83	6.17	1.07	39.07	5.16	29.86	5.79	1.12	1.30	0.79	0.77	0.98
DCM ₅	8.52	1.80	0.30	10.62	4.74	28.30	5.97	2.02	1.14	2.18	0.88	0.95
DCM ₆	4.32	1.50	0.34	6.16	2.88	12.82	4.45	0.74	1.08	0.75	1.02	0.99

注: 上地壳数据采用 Taylor etc (1985) 上地壳平均值; ΣREE 为稀土元素总量, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 含量之和, μg/g; LREE 为 La, Ce, Pr, Nd, Sm 含量之和, μg/g; MREE 为 Eu, Gd, Tb, Dy, Y 含量之和, μg/g; HREE 为 Ho, Er, Tm, Yb, Lu 含量之和, μg/g; L/M 为轻稀土含量与中稀土含量之比; L/H 为轻稀土含量与重稀土含量之比; M/H 为中稀土含量与重稀土含量比值; (La/Lu)_N 为 La 和 Lu 经上地壳标准化的比值; (La/Sm)_N 为 La 和 Sm 经上地壳标准化比值; (Gd/Lu)_N 为 Gd 和 Lu 经上地壳标准化的比值; δEu = Eu_N / (Sm_N × Gd_N)^{1/2}; δCe = Ce_N / (La_N × Pr_N)^{1/2}。

差异, 这应该是成煤微环境不同所造成的^[13]。除 M₄ 的稀土含量为 89.01 μg/g 外, 均低于 Valcovic^[14] 计算的世界煤中 ΣREE 的平均值 46.3 μg/g 和 Finkelman 提供的美国煤中 ΣREE 的平均值 62.1 μg/g^[15],

也低于中国晚侏罗世至早白垩世煤的均值 67.30 μg/g^[16], 因此, 伊敏原煤中稀土元素明显不富集。轻、中稀土比 L/M、轻、重稀土比 L/H 和中重稀土比 M/H 的比值大小可以反映 REE 的分馏程度。

伊敏原煤中 L/M, L/H 和 M/H 分别为 1.42 ~ 4.11, 7.38 ~ 24.61, 4.89 ~ 6.16, 均值为 3.25, 17.97, 5.48, 反映出伊敏原煤中稀土元素的含量为 LREE > MREE > HREE。

脱灰煤 DM 的 Σ REE 为 0.81 ~ 71.64 $\mu\text{g/g}$, 均值为 24.43 $\mu\text{g/g}$, 均低于原煤。L/M, L/H, M/H 分别为 1.30 ~ 4.02, 5.75 ~ 24.13, 4.43 ~ 6.08, 均值分别为 3.22, 17.38, 5.24, 略低于原煤。其中 DM₃ 的灰分最低, 为 0.16%, 它的稀土元素地球化学参数能反映稀土元素与煤中有机质的结合特征, DM₃ 的 L/M, L/H 和 M/H 均比原煤低, 稀土元素在脱灰煤中的相对富集程度为 LREE < MREE < HREE, 这反映出 HREE 与煤中有机质结合更加稳定。与代世峰等对煤及煤层顶板中稀土元素分布特征研究结果重稀土元素表现出和有机质更强的结合能力相一致^[5]。

原煤提取腐殖酸 HA 的 Σ REE 为 1.90 ~ 13.82 $\mu\text{g/g}$, 均值为 7.79 $\mu\text{g/g}$, 远低于原煤的 35.68 $\mu\text{g/g}$, 这表明只有很小的一部分稀土元素赋存在 HA 中。L/H 和 M/H 为 10.27 ~ 30.36, 3.39 ~ 5.14, 均值为 16.27, 4.00, 低于原煤的 17.97 和 5.48, L/M 为 2.70 ~ 7.84, 均值为 4.02, 高于原煤的 3.25, 和原煤相比, HA 轻微富集 HREE。脱灰煤提取腐殖酸 DHA 的 Σ REE 为 0.84 ~ 9.89 $\mu\text{g/g}$, 均值为 4.51 $\mu\text{g/g}$, 低于 HA 的 7.79 $\mu\text{g/g}$, 表明部分稀土元素和 HA 结合并不稳定, 容易被脱除。其原因可能是稀土元素和腐殖酸中的—COOH, —OH 等含氧官能团结合形成有机态复合物, 而这种复合物不稳定, 具有离子交换性质, 所以在酸洗脱灰过程发生离子交换作用形成新的复合物而被脱除。L/M 和 M/H 为 0.96 ~ 2.85, 2.94 ~ 3.76, 均值为 2.07, 3.51, 低于脱灰煤的 3.22, 5.48, L/H 为 3.60 ~ 10.41, 均值为 7.27, 远低于脱灰煤的 17.38, 与脱灰煤相比, 稀土元素在 DHA 中的相对富集程度为 LREE < MREE < HREE, 稀土元素和 DHA 的结合稳定性随着原子序数的增大而增大。这都与 Varshal 等对稀土元素和富里酸结合的稳定性从 Ce 到 Yb 逐渐增加相一致^[17]。DHA 中稀土元素分布特征与 HA 相比, 表现出明显的重稀土富集。这表明虽然稀土元素均能与腐殖酸形成有机复合物, 但是其稳定性具有明显差异, 轻、中稀土形成的有机复合物稳定性不如重稀土高, 酸洗脱灰处理脱除较多, 而重稀土则正好相反。

原煤提取腐殖酸残煤 CM 的 Σ REE 为 3.43 ~ 79.43 $\mu\text{g/g}$, 均值为 30.70 $\mu\text{g/g}$, 低于原煤的 35.68 $\mu\text{g/g}$, L/M 和 L/H 为 1.30 ~ 4.09, 5.39 ~ 24.87, 均值为 3.00, 16.85, 略低于原煤的 3.25,

17.97, 表明虽然经过了腐殖酸的提取, 但大部分稀土元素依然残留在煤中。脱灰煤提取腐殖酸残煤 DCM 的 Σ REE 为 0.46 ~ 39.07 $\mu\text{g/g}$, 均值为 13.42 $\mu\text{g/g}$, 说明部分稀土元素稳定赋存在煤大分子结构中, 脱灰处理和腐殖酸的提取不能破坏这种结合。L/M, L/H 和 M/H 为 1.30 ~ 5.16, 6.34 ~ 29.86, 4.45 ~ 6.42, 均值为 3.57, 20.05, 5.42, 高于脱灰煤的 3.22, 17.38 和 5.24。和脱灰煤相比, 稀土元素在 DCM 中的相对富集程度为 LREE > MREE > HREE, 这与稀土元素在 DHA 的相对富集程度正好相反, 表明稀土元素在煤中有机质的赋存模式不尽相同, 重稀土主要赋存在腐殖酸中, 腐殖酸和重稀土形成的有机复合物更为稳定, 而轻稀土主要赋存在主体有机分子结构中, 煤中的有机大分子则与轻稀土形成的复合物更为稳定。

2.3 稀土元素分布模式分析

图 3 为对比样品中的稀土元素含量与上地壳标准化所得的稀土元素分布模式。Seredin 和 Dai 认为煤和煤灰中稀土元素的上地壳分布模式有 3 种类型: 轻稀土富集模式 LREY ($\text{La}_N/\text{Lu}_N > 1$), 中稀土富集模式 MREY ($\text{La}_N/\text{Sm}_N < 1, \text{Gd}_N/\text{Lu}_N > 1$), 重稀土富集模式 HREY ($\text{La}_N/\text{Lu}_N < 1$), 而且每种类型都会出现 Eu, Ce 和 Y 的正或负异常^[4]。

图 3(a) 和表 4 表明, 伊敏原煤中存在 MREY 和 HREY 两种类型的分布模式, M₁, M₃, M₄, M₆ 的 La_N/Lu_N 为 0.24 ~ 0.89 < 1, 分布模式相似, 为明显的左倾曲线, 属于 HREY 富集型, 但由于稀土元素含量变化较大, 分布线并没有重合, 而是有一定的间隔, 表明了由于成煤微环境的变化, 导致稀土元素在煤中分布的不均一性^[13, 18-19]; M₂, M₅ 煤样的 La_N/Sm_N 为 0.90 和 0.97 < 1, Gd_N/Lu_N 为 1.38, 1.11, > 1, 分布模式为倒 V 型曲线, 属于 MREY 富集型。图 3(b) 和表 4 表明, 煤样脱灰后, DM₁, DM₃ 的 La_N/Lu_N 为 0.41, 0.22, < 1, 分布模式为左倾曲线, 属于 HREY 富集型, DM₂, DM₅ 的 La_N/Sm_N 为 0.88, 0.89, < 1, Gd_N/Lu_N 为 1.38, 1.27, > 1, 分布模式为倒 V 型, 属于 MREY 富集型, DM₄, DM₆ 的 La_N/Lu_N 为 1.20, 1.01, > 1, 分布模式为右倾曲线, 由原煤的 HREY 变成 LREY 富集型。DM₄ 的 $\text{La}_N/\text{Lu}_N, \text{La}_N/\text{Sm}_N$ 与原煤相比, 发生了较大的变化, 而 Gd_N/Lu_N 变化不大, DM₄ 灰分是所有脱灰煤中最高的, 这可能与煤中矿物质的组成有关。煤样脱灰后, 总体来说, 继承了原煤的稀土元素分布模式。但是, 由于不同矿物质具有不同的稀土元素赋存特征, 且不同的矿物质对抗酸洗能力也是不同的, 导致脱灰后, 一些样品的稀土元素分布模式发生改变。

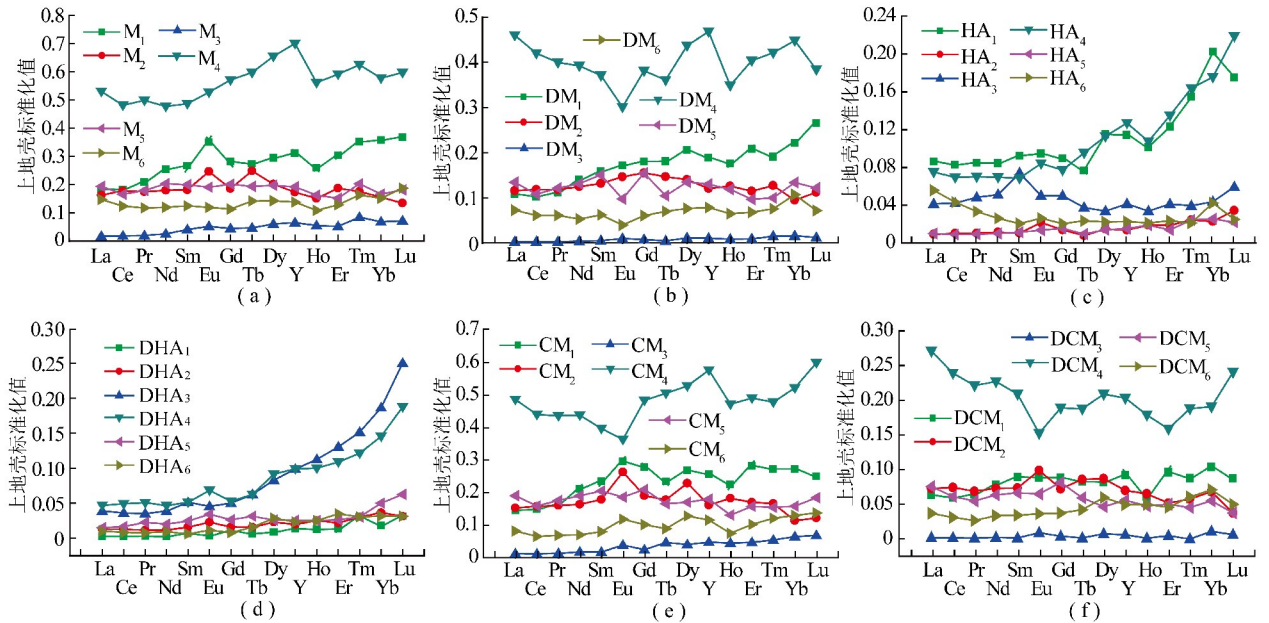


图3 稀土元素分布模式

Fig. 3 REE distribution patterns

图3(c)和表4表明,除 HA_6 外, $HA_1 \sim HA_5$ 的 La_N/Lu_N 为0.27~0.70, <1 ,分布模式均为左倾曲线,为HREY富集型,而 HA_6 的 La_N/Lu_N 为2.23, >1 ,为LREY富集型。图3(d)和表4表明, $DHA_1 \sim DHA_6$ 的 La_N/Lu_N 为0.15~0.42, <1 ,分布模式均为左倾曲线,为HREY富集型,HA和DHA中,重稀土富集是其主要特征。和HA相比,DHA的 La_N/Lu_N (表4), La_N/Sm_N , Gd_N/Lu_N 大部分样品均变小,表明酸洗过程将对赋存在腐殖酸中的稀土元素产生影响,轻稀土易被脱除,而重稀土则相反,这也意味着重稀土与腐殖酸结合更加稳定。图3(e),(f)和表4表明,CM和原煤相比,分布模式没有发生变化,但 La_N/Sm_N , Gd_N/Lu_N , Gd_N/Lu_N 数值发生改变。与脱灰煤(图3(b))相比, DCM_1 , DCM_3 , DCM_2 , DCM_4 的分布模式没有发生改变, DCM_5 的 La_N/Lu_N 为2.02, >1 ,分布模式由MREY变为LREY富集型, DCM_6 的 La_N/Lu_N 为0.74, <1 ,分布模式由LREY变为HREY富集型。

3 结 论

伊敏原煤中稀土元素含量与Si,Al,Ti的氧化物含量呈正相关,而与Fe,Ca,Na等氧化物含量呈负相关,结合低温灰化XRD分析,认为伊敏褐煤稀土元素主要赋存在黏土矿物和含钛矿物中,而黄铁矿、碳酸盐、硫酸盐等矿物中稀土元素含量低,具有稀释效应。脱灰煤稀土元素分布地球化学参数(L/H,L/M,M/H)和分布模式表明稀土元素与煤中有机质的相互作用

用强度表现为 $LREE < MREE < HREE$,与腐殖酸的相互作用强度也表现出一样的特征。

伊敏原煤的分布模式包含了MREY和HREY两种富集模式,对于大部分煤样来说,脱灰煤、原煤腐殖酸提取残煤和脱灰煤腐殖酸提取残煤稀土元素的分布模式并没有发生大的变化,含量的不同是它们主要的区别。而原煤提取腐殖酸腐殖酸(除 HA_6 外)和脱灰煤提取腐殖酸的分布模式均为左倾曲线,属于HREY富集型。

参考文献:

- [1] Donald S M, Bishop A G, Prenzler P D, et al. Analytical chemistry of freshwater humic substances[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 527(2): 105-124.
- [2] Vandenbroucke M, Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(5): 719-833.
- [3] Stern J, Sonke J, Salters V A. Capillary electrophoresis-ICP-MS study of rare earth element complexation by humic acids[J]. Chemical Geology, 2007, 246(3-4): 170-180.
- [4] Seredin V, Dai Shifeng. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94(5): 67-93.
- [5] Eskenazy G M. Rare earth elements in a sampled coal from the pirin deposit, bulgaria[J]. International Journal of Coal Geology, 1987, 7(3): 301-314.
- [6] 刘文中,肖建辉,陈萍.煤中稀土元素地球化学的研究进展[J].煤炭科学技术, 2007, 35(11): 106-108.
Liu Wenzhong, Xiao Jianhui, Chen Ping. Research progress on geochemistry of rare earth element in coal[J]. Coal Science and Technology, 2007, 35(11): 106-108.
- [7] 代世峰,任德怡,李生盛.煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐级

- 化学提取[J]. 中国矿业大学学报,2002,31(5):349-353.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Occurrence and sequential chemical extraction of rare earth element in coals and seam roofs [J]. Journal of China University of Mining and Technology,2002,31(5):349-353.
- [8] 杨建业. 镧系元素的煤地化效应——以渭北中熟煤为例[J]. 中国稀土学报,2008,26(4):486-490.
- Yang Jianye. Effect on coal Geochemistry of Lanthanide elements: An example of middle rank coal from Weibei[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society,2008,26(4):486-490.
- [9] 杨建业. 煤中镧系元素有机—无机亲合性及其演变规律研究—以渭北晚古生代5[#]煤层为例[J]. 中国矿业大学学报,2010,39(3):402-407.
- Yang Jianye. The organic or inorganic affinity of Lanthanide elements in coal and its evolution: A case study of the late Paleozoic 5[#] coal from Weibei[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2010,39(3):402-407.
- [10] Niken Wijaya, Lian Zhang. A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal[J]. Energy & Fuels,2011,25(1):1-16.
- [11] 郑刘根,刘桂建,张浩原,等. 淮北煤田二叠纪煤中稀土元素地球化学研究[J]. 高校地质学报,2006,12(1):41-52.
- Zheng Liugen, Liu Guijian, Zhang Haoyuan, et al. Study on geochemistry of rare earth elements(REEs) in Permian coal from Huaibei coalfield[J]. Geological Journal of China Universities,2006,12(1):41-52.
- [12] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989:310-313.
- [13] 代世峰,任德贻,李生盛. 华北若干晚古生代煤中稀土元素的赋存特征[J]. 地球学报,2003,24(3):273-278.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Modes of occurrence of rare earth elements in some late Paleozoic coals of North China[J]. Acta Geoscientia Sinica,2003,24(3):273-278.
- [14] Valcovic V. Trace elements in coal[M]. Boca Raton: CRC Press, 1983:558.
- [15] Finkelman R B. Trace and minor elements in coal[M]. New York: Organic Geochemistry Plenum,1993:593-607.
- [16] 任德贻,赵峰华,代世峰,等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2006:323.
- [17] Varshal G N, Senjavin M M, Yartzeva R D. Forms of calcium and REE in river waters[A]. Recent Contributions to Geochemistry and Analytical Chemistry[C]. New York: Wiley,1975:597-603.
- [18] Wang W, Qin Y, Sang S, et al. 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,2008,76(4):309-317.
- [19] 孙蓓蕾,曾凡桂,李美芬. 西山煤田马兰矿区8号煤及其夹矸的微量与稀土元素地球化学特征[J]. 煤炭学报,2010,35(1):110-116.
- Sun Beilei, Zeng Fangui, Li Meifen. Geochemistry characteristics of trace elements & rare earth elements(REEs) of No. 8 coal and parting in Malan Coal Mine, Xishan coalfield[J]. Journal of China Coal Society,2010,35(1):110-116.