

文章编号 : 0253-2409(2005)04-0416-05

开滦煤洗选过程中稀土元素的迁移和分配特征

代世峰^{1,2}, 唐跃刚^{1,2}, 常春祥³, 张义忠³, 李薇薇^{1,2}

(1. 中国矿业大学 煤炭资源教育部重点实验室, 北京 100083; 2. 中国矿业大学 资源与地球科学系, 北京 100083;
3. 开滦矿务局 煤炭质量检测中心, 河北 开滦 063018)

摘要:以河北开滦矿区晚古生代煤及其洗选产品为研究对象,运用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和逐级化学提取的方法,对稀土元素的质量分数及其在洗选过程中的迁移和分配特征进行了研究。结果表明,开滦矿区煤中稀土元素没有明显富集,稀土元素在入洗原煤及其洗选产品中,以煤泥中质量分数最高,尾煤次之,在尾煤和煤泥中均相对富集,稀土元素在精煤中的质量分数最低,同原煤相比,中煤的稀土元素质量分数没有明显变化。原煤及其洗选的4种产品中的稀土元素分配模式基本相同,主要差别是质量分数的不同。稀土元素在洗选过程中的分配行为和赋存状态主要受控于黏土矿物,其次是有机质。

关键词:洗选;稀土元素;赋存状态

中图分类号:P594 文献标识码:A

国内外学者对煤中稀土元素的质量分数、赋存状态、利用价值和富集的地质成因^[1-8]、转化迁移^[9]进行了广泛的研究。研究煤中稀土元素具有两方面的意义,首先稀土元素是研究煤地质成因的良好地球化学指示剂,其分配模式可以提供物质来源的信息;其次,煤中稀土元素质量分数虽然偏低,难以直接利用,但它在煤灰或洗选产品的尾煤或煤泥中可能富集,并可望得以综合利用。王文峰等^[10]对煤中微量有害元素在洗选过程中的迁移特征和分布规律进行了研究,但关于稀土元素在洗选过程中的迁移和分配尚少见报道。本文以开滦矿区范各庄矿洗煤厂为例,对稀土元素在洗选过程的迁移特征进行了讨论。

1 样品的选择和测试方法

煤层的全层刻槽样品采集于开滦矿区各主要矿井(范各庄矿、唐山矿、赵各庄矿、林西矿、马家沟矿、吕家坨矿、林南仓矿、钱家营矿、东欢坨矿和荆各庄矿)共计47个刻槽样品。在范各庄矿洗煤厂对

原煤及其洗选产品精煤、中煤、尾煤和煤泥进行了采集。把采集的样品破碎至200目,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对样品中的稀土元素(rare earth elements, REEs)进行了测定。

运用逐级化学提取的方法,对原煤、精煤、中煤、尾煤和煤泥中稀土元素的赋存状态进行了研究。将原煤和洗选产品中稀土元素的赋存状态分为6种,分别为:水溶态(I)、离子交换态(II)、有机态(III)、碳酸盐结合态(IV)、硅铝化合物结合态(V)和硫化物结合态(VI)。逐级化学提取试验的提取方法如表1所示^[11]。

2 分析结果与讨论

2.1 开滦矿区煤中稀土元素的质量分数总体特征
开滦矿区各矿井煤炭保有储量差别较大,以开滦矿务局1995年年底统计的10个矿井的保有储量数据为例,马家沟矿煤炭保有储量仅占该矿区的1.9%,而钱家营矿占到矿区总保有储量的27.4%。因此,

表1 稀土元素形态分级和提取方法

Table 1 Chemical occurrences and extraction methods of REEs

Number	Modes of occurrence	Extraction method
I	water soluble state	4 g coal sample + 30 mL water, 25 °C, 24 h
II	exchangeable state	residue + 30 mL NH ₄ AC, 25 °C, 24 h
III	organic state	residue of II + 1.47 g/cm ³ CHCl ₃ , floating dried at 40 °C, 1:1 HNO ₃ and HClO ₄ added, 5 h
IV	carbonate state	residue of II + 1.47 g/cm ³ CHCl ₃ , sinking + 10 mL 0.5% HCl, 20 min
V	silicate state	residue of III + 2.89 g/cm ³ CHBr ₃ , floating + 1:1 HNO ₃ and HF, 5 h
VI	sulfide state	residue of III + 2.89 g/cm ³ CHBr ₃ , sinking + 1:1 HNO ₃ , 5 h

收稿日期:2004-11-22;修回日期:2005-04-16。

基金项目:国家自然科学基金(40472083);国家重点基础研究发展规划(973计划)2003CB214607;国家教育部科技研究重点项目(105020)。

作者简介:代世峰(1970-),男,山东日照人,博士,副教授,煤地球化学专业。E-mail:dsf@mail.edu.cn。

表2 按照储量权衡法计算的47个样品中稀土元素的质量分数与富集系数

Table 2 Contents of REEs and enrichment factors of the 47 samples based on the coal resources weight

Elements	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Mean $w/10^{-6}$	18.33	34.55	3.72	13.34	2.54	0.56	2.48	0.35	2.15	0.43	1.22	0.17	1.11	0.16	13.68
EF	0.61	0.58	0.45	0.48	0.42	0.47	0.46	0.06	0.72	0.36	0.44	0.04	1.23	0.32	0.41

$$EF(\text{enrichment factor}) = (\text{REE content of coal}) / (\text{REE Clarke value})$$

采用储量权衡的方法对47个煤层刻槽样品中稀土元素的质量分数进行计算,结果见表2。按照 $\sum \text{REE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Eu} + \text{Tb} + \text{Yb} + \text{Lu}$ 计算,开滦矿区晚古生代煤中稀土元素的总量为 70.94×10^{-6} ,低于Ren等^[12]统计的全国煤中REE总量(105.6×10^{-6})和代世峰^[13]统计的华北晚古生代煤中稀土元素的总量(111.2×10^{-6}),高于Finkelman^[14]估算的美国煤中REE总量(62.1×10^{-6})和Valkovic^[15]估算的世界煤的REE总量(46.3×10^{-6})。与地壳中稀土元素平均质量分数(Clarke value)相比,除Yb的富集系数大于1外,开滦矿区煤中稀土元素的富集系数均小于1,没有明显富集。

2.2 稀土元素在原煤及其洗选产品中的质量分数
开滦矿区范各庄矿的原煤、精煤、中煤、尾煤和煤泥中的稀土元素的质量分数如表3所示。根据稀土元素的质量分数,计算出稀土元素的常见评价参数见表4。其中, δEu 为Eu异常,由于Eu部分呈 Eu^{2+} 离

子产出,故地质体中 Eu^{2+} 经常发生与其他三价REE离子的分离,造成在REE球粒陨石标准化丰度图解中Eu的位置上有时出现“峰”(Eu过剩)或“谷”(Eu亏损),这种Eu的异常程度一般用 δEu 来度量,同样,用 δCe 表征样品中Ce相对于其他REE的分离程度,计算公式为:

$$\delta \text{Eu} = \frac{\text{Eu}_N}{\left(\frac{\text{Sm} + \text{Gd}}{2}\right)_N}, \delta \text{Ce} = \frac{\text{Ce}_N}{\left(\frac{\text{La} + \text{Pr}}{2}\right)_N}$$

从表4可以看出,稀土元素在原煤及其洗选产品中的质量分数有如下分布特征:

(1)稀土元素的总量以煤泥中质量分数最高,尾煤次之,而精煤中的稀土元素质量分数最低,原煤和中煤的稀土元素质量分数相近。

(2)轻、重稀土元素之比(L/H)以煤泥的最大,而精煤的最小,表明煤泥中更富集轻稀土元素,而精煤中富集重稀土元素,但差别不是很大。

表3 原煤及其4种洗选产品中稀土元素的质量分数

Table 3 REE contents in raw coal and its four washing products $w/10^{-6}$

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Raw coal	21.68	40.74	4.36	15.45	2.99	0.62	2.81	0.42	2.39	0.47	1.38	0.19	1.26	0.18	15.07
Cleaned coal	15.54	28.48	2.93	10.1	1.97	0.42	1.88	0.29	1.73	0.35	1.02	0.15	0.93	0.14	10.70
Middling coal	23.02	42.85	4.33	14.86	2.94	0.6	2.7	0.43	2.44	0.48	1.37	0.19	1.23	0.18	14.99
Tailing coal	24.85	48.13	4.97	17.5	3.4	0.71	3.07	0.48	2.65	0.54	1.57	0.2	1.44	0.2	16.22
Coal slime	33.99	65.99	7.26	26.79	5.33	1.16	4.83	0.68	3.66	0.71	2.01	0.28	1.83	0.27	22.29

表4 入洗原煤及其4种洗选产品中稀土元素参数

Table 4 REE parameters of raw coal and its four washing products

Sample	LREE $w/10^{-6}$	HREE $w/10^{-6}$	REE $w/10^{-6}$	L/H	δCe	δEu
Raw coal	85.84	24.17	110.01	3.55	0.83	0.71
Cleaned coal	59.44	17.19	76.63	3.46	0.83	0.72
Middling coal	88.6	24.01	112.61	3.69	0.84	0.7
Tailing coal	99.56	26.37	125.93	3.78	0.86	0.72
Coal slime	140.52	36.56	177.08	3.84	0.84	0.75

$\text{REE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu} + \text{Y}$; LREE (light rare earth elements) = $\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$; HREE (heavy rare earth elements) = $\text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu} + \text{Y}$; $\text{L}/\text{H} = \text{LREE}/\text{HREE}$

(3)原煤及其洗选的4种产品中的稀土元素没有明显的Ce异常和Eu异常,并且其差别很小,表明它们的分配模式基本相同,主要差别是质量分数的不同(表4)。

2.3 煤中稀土元素在洗选过程的质量分数变化特征
用公式 $R = (w_c - w_i) / w_c \times 100\%$ 来计算稀土元

素在精煤、中煤、尾煤和煤泥等洗选产品中的质量分数变化率,其中

R —稀土元素的质量分数变化率;

w_c —稀土元素在原煤中的质量分数;

w_i —稀土元素在各洗选产品中的质量分数。

如 R 为正值,则 R 值越大,表明在该产品中越

不富集。相反,如果 R 为负值,则表明稀土元素在该产品中相对富集,该 R 的绝对值越大,表明在该产品中越富集。

稀土元素在精煤、中煤、尾煤和煤泥中的质量分数变化情况如图 1 所示。从图 1 可以看出,稀土元素在各选选产品中有如下规律:

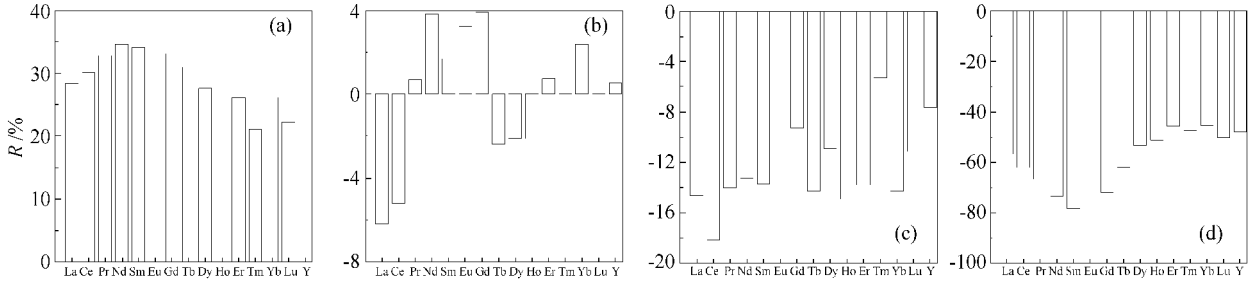


图 1 稀土元素在精煤、中煤、尾煤和煤泥中的质量分数变化率

Figure 1 R variation of REEs in cleaned coal, middling coal, tailing coal and coal slime

(a) cleaned coal (b) middling coal (c) tailing coal (d) coal slime

表 5 各形态的稀土元素在原煤及其选选产品中的分布

Table 5 Modes of occurrence of REEs in raw coal and its washing products $w/\%$

Sample	Modes of occurrence	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Raw coal	I	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.8
	II	bdl	0.6	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	1.2	bdl	bdl	0.8	bdl	bdl	bdl	bdl
	III	16.9	15.6	10.4	3.5	6.8	7.6	8.9	14.7	17.9	18.8	20.1	21.3	19.8	19.7	7.4
	IV	bdl	bdl	bdl	0.4	0.6	bdl	1.2	bdl	0.8	bdl	0.7	bdl	bdl	2.3	0.8
	V	79.7	83.2	89.4	94.5	90.2	88.5	86.7	80.3	79.7	80.2	78.4	76.4	77.1	75.8	87.1
	VI	3.4	0.6	bdl	1.6	2.4	2.7	3.2	3.8	1.6	1.0	bdl	2.3	3.1	2.2	3.9
Cleaned coal	I	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	bdl	0.4	bdl	bdl	bdl	bdl
	II	bdl	bdl	1.2	bdl	bdl	bdl	0.4	0.5	bdl	bdl	bdl	1.2	bdl	0.5	bdl
	III	40.8	42.1	38.4	28.7	30.7	32.4	34.1	39.5	38.8	48.9	48.6	50.4	49.7	51.8	34.6
	IV	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	bdl	bdl	bdl	bdl	0.8	bdl
	V	58.4	57.9	60.4	70.9	68.1	66.6	63.7	59.2	60.0	50.8	51.0	47.4	49.5	46.9	64.3
	VI	0.8	bdl	bdl	0.4	1.0	0.8	1.2	0.5	0.8	0.3	bdl	1.0	0.8	bdl	1.1
Middling coal	I	bdl	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl
	II	0.2	bdl	0.2	0.4	bdl	bdl	bdl	0.5	bdl	bdl	1.4	bdl	bdl	bdl	0.2
	III	18.2	14.5	10.5	4.2	7.2	7.6	7.8	13.5	15.8	17.4	21.5	23.2	18.5	21.4	6.8
	IV	bdl	0.4	bdl	0.6	1.2	0.8	1.3	0.5	0.4	bdl	1.2	bdl	bdl	2.1	0.6
	V	78.4	84.5	89.3	92.4	88.7	90.1	88.6	81.5	82.4	81.6	75.0	74.8	78.9	73.8	88.2
	VI	3.2	0.4	bdl	2.4	2.9	1.5	2.3	4.0	1.4	1.0	0.4	2.0	2.6	2.5	4.2
Tailing coal	I	bdl	1.0	bdl	bdl	bdl	bdl	1.0	bdl	0.6	bdl	0.8	0.6	bdl	bdl	bdl
	II	bdl	1.2	bdl	bdl	bdl	0.8	bdl	0.4	bdl	bdl	1.2	bdl	bdl	bdl	0.8
	III	8.1	7.4	5.1	bdl	2.4	3.2	3.8	6.6	8.2	8.5	9.7	12.4	15.4	14.8	3.1
	IV	2.5	2.0	3.6	bdl	1.0	bdl	0.8	bdl	1.4	1.2	1.6	0.8	1.2	2.5	0.8
	V	82.9	87.1	90.2	98.0	93.6	92.6	90.2	88.4	87.0	87.7	85.5	82.5	79.6	79.5	90.4
	VI	6.5	1.3	1.1	2.0	3.0	3.4	4.2	4.6	2.8	2.6	1.2	3.7	3.8	3.2	4.9
Coal slime	I	bdl	0.6	bdl	bdl	bdl	bdl	1.4	bdl	bdl	bdl	0.5	bdl	bdl	bdl	bdl
	II	bdl	0.6	bdl	1.2	bdl	1.5	0.8	0.6	bdl	bdl	0.5	bdl	bdl	bdl	1.4
	III	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	2.4	3.5	2.8	bdl
	IV	2.8	1.8	3.4	1.2	2.4	2.8	bdl	0.9	1.7	2.3	2.5	bdl	0.8	3.3	1.2
	V	91.4	94.9	95.2	95.1	93.8	89.8	91.0	92.1	95.8	93.9	93.4	91.2	91.5	89.2	89.5
	VI	5.8	2.1	1.4	2.5	3.8	5.9	6.8	6.4	2.5	3.8	3.1	6.4	4.2	4.7	7.9

bdl—below detection limit

(1) 精煤的 R 值最大,均为正值,表明稀土元素在精煤中不富集。其中 Pr、Nd、Sm、Eu 和 Gd 的 R 值较高,而 Tm 的 R 值最低。

(2) 中煤的 R 在 0 附近起伏变化,变化幅度在 3.9%~6.2%。表明稀土元素的质量分数在中煤中没有明显变化,从表 4 中也可以看出,入洗原煤和中

煤的稀土元素总量(REE)接近,分布模式相似。

(3)尾煤的 R 值均为负值,表明稀土元素在尾煤中相对于原煤富集。其中Ce的富集最强, Tm 的富集较弱。

(4)煤泥的 R 亦均为负值,且数值较大,表明稀土元素在煤泥中明显富集。并且精煤中的稀土元素和煤泥中的稀土元素的 R 值有一定的互为消长关系,即在精煤中质量分数低的稀土元素,在煤泥中则相对富集。

2.4 稀土元素在原煤和各洗选产品中的赋存状态用逐级化学提取的方法对原煤和各洗选产品中稀土元素的赋存状态进行了研究。测试结果如表5所示。从表5中可以看出,稀土元素各形态的分布在原煤和中煤中接近,主要以硅铝化合物结合态形式存在,其次存在于有机质中。稀土元素在精煤中以硅铝化合物态和有机态为主,较原煤和中煤而言,硅铝化合物结合态明显减少,而有机态明显增加。尾煤中的稀土元素以硅铝化合物结合态为主,与原煤和中煤相比,有机态明显减少,而硅铝化合物结合态

明显增加。大多数稀土元素在煤泥中以硅铝化合物结合态形式存在,仅有少量的 Tm 、 Yb 和 Lu 存在于有机质中。这3种稀土元素在精煤中的质量分数变化率较低,在精煤中以有机态形式存在的比例较高;而它们在煤泥中的富集较弱,表明这3种稀土元素不仅赋存在硅铝化合物中,而且也与有机质关系密切, Tm 、 Yb 和 Lu 属于重稀土元素,这也可能正是在精煤中 L/H 最小,而煤泥中 L/H 最大的原因所在。

显微煤岩组成分析结果表明见表6,黏土矿物、黄铁矿、石英和方解石的质量分数按照精煤、中煤、尾煤和煤泥的顺序逐渐增高,而有机质质量分数逐渐下降,原煤和中煤的显微组成相近,除少量的黏土矿物外(6.3%)精煤中的黄铁矿、石英和方解石质量分数很低或低于检测极限,煤泥中的有机质主要是惰性组和镜质组碎片。结合逐级化学提取试验结果可以看出,稀土元素在原煤和洗选产品中的质量分数、赋存特征和再分配主要受控于黏土矿物,其次是有机质,而与煤中的黄铁矿、石英和方解石等矿物的关系不大。

表6 原煤及其洗选产品的矿物组成

Table 6 Mineral compositions of raw coal and its washing products $w/\%$

Sample	Organic matter	Clay minerals	Pyrite	Quartz	Calcite
Raw coal	77.4	19.8	1.2	1.0	0.6
Cleaned coal	93.2	6.3	bdl	0.5	bdl
Middling coal	75.3	21.6	1.4	1.2	0.5
Tailing coal	50.1	41.4	4.3	2.8	1.4
Coal slime	8.6	76.0	7.8	5.6	2.0

bdl—below detection limit

参考文献:

- [1] BIRK D, WHITE J C. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Element sites, distribution, mineralogy[J]. Int J Coal Geol, 1991, 19(1-4): 219-251.
- [2] KORTENSKI J, BAKARDJIEV S. Rare earth and radioactive elements in some coals from the Sofia, Svoge and Pernik Basins, Bulgaria[J]. Int J Coal Geol, 1993, 22(3-4): 237-246.
- [3] ESKENAZY G M. Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach[J]. Int J Coal Geol, 1999, 38(3-4): 285-295.
- [4] 黄文辉, 杨起, 汤达祚, 赵志根, 唐修义. 华北晚古生代煤的稀土元素地球化学特征[J]. 地质学报, 1999, 73(4): 360-369. (HUANG Wen-hui, YANG Qi, TANG Da-zheng, ZHAO Zhi-gen, TANG Xiu-yi. Geochemistry of rare earth elements in late Paleozoic coals in the North China[J]. Acta Geologica Sinica, 1999, 73(4): 360-369.)
- [5] POLLOCK S M, GOODARZI F, RIEDIGER C L. Mineralogical and elemental variation of coal from Alberta, Canada: an example from the No. 2 seam, Genesee Mine[J]. Int J Coal Geol, 2000, 43(1-4): 259-286.
- [6] 赵志根, 唐修义, 李宝芳. 淮南矿区煤的稀土元素地球化学[J]. 沉积学报, 2000, 18(3): 453-459. (ZHAO Zhi-gen, TANG Xiu-yi, LI Bao-fang. Geochemistry of rare earth elements of coal in Huainan Mining area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 453-459.)
- [7] 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 Shi-feng, REN De-yi, LI Sheng-sheng. Modes of occurrence of rare earth elements in some late Paleozoic coals of North China[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2003, 24(3): 273-278.)
- [8] 白向飞, 李文华, 陈文敏. 中国煤中铍的分布赋存特征研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 155-159. (BAI Xiang-fei, LI Wen-hua, CHEN Wen-min. Distribution and modes of occurrence of beryllium in Chinese coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(2): 155-159.)

- [9] 吕海亮,陈皓侃,李文,李保庆. 铁岭煤中重金属元素的赋存形态及其在热解过程中的挥发行为研究[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(2): 140-145.
(LÜ Hai-liang , CHEN Hao-kan , LI Wen , LI Bao-qing. Occurrences of trace metals in Tieling coal and their volatility behaviors during pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2004 , **32**(2) :140-145.)
- [10] 王文峰,秦勇,宋党育. 煤中有害元素的洗选洁净潜势[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(4): 295-299.
(WANG Wen-feng , QIN Yong , SONG Dang-yu. Cleaning potential of hazardous elements during coal washing[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology , 2003 , **31**(4) :295-299.)
- [11] DAI S , LI D , REN D , TANG Y , SHAO L , SONG H. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam , Zhijin Coalfield of Southwest China : influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid[J]. Appl Geochem , 2004 , **19**(8) :1315-1330.
- [12] REN D , ZHAO F , WANG Y , YANG S. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals[J]. Int J Coal Geol , 1999 , **40**(2-3) : 109-118.
- [13] 代世峰. 煤中伴生元素的地质地球化学习性与富集模式[D]. 北京 :中国矿业大学, 2002.
(DAI Shi-feng. Geological-geochemical behaviors and enrichment models of associated elements in coal[D]. Beijing : China University of Mining and Technology , 2002.)
- [14] FINKELMAN R B. Trace and minor elements in coal[A]. In : ENGEL M H , MACKO S A , ed. Organic geochemistry[C]. New York : Plenum , 1993 , 593-607.
- [15] VALKOVIC V. Trace elements in coal[M]. Boca Raton : CRC Press , 1983.

Migration and distribution of rare earth elements during washing process of Kailuan coals

DAI Shi-feng^{1,2} , TANG Yue-gang^{1,2} , CHANG Chun-xiang³ , ZHANG Yi-zhong³ , LI Wei-wei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coal Resources , Ministry of Education , Beijing 100083 , China ;

2. Department of Resources and Earth Science , China University of Mining and Technology , Beijing 100083 , China ;

3. Coal Examination Center of Kailuan Coal Beureau , Kailuan 063018 , China)

Abstract : On the basis of coal geochemistry and coal petrology , the content , migration , and distribution of rare earth elements (REEs) in the Paleozoic coals and their washing products were determined using inductively coupled-plasma mass spectrometry (ICP-MS) , sequential chemical extraction procedure , and optical microscope. The contents of REEs in 47 coal channel samples from 10 mines of Kailuan Coalfield were determined. The results show that the REEs are not significantly enriched in the coals from the Kailuan Coalfield , North China. The content of REEs increases in the order of cleaned coal ($76.63 w / 10^{-6}$) , raw coal ($85.84 w / 10^{-6}$) , middling coal ($88.6 w / 10^{-6}$) , tailing coal ($125.93 w / 10^{-6}$) , and coal slime ($177.08 w / 10^{-6}$). The values of δEu and δCe are similar among raw coal and its washing products. The obvious difference of REEs in raw coal and its products is their different concentrations. Six states of REEs , water soluble , exchangeable , organic , carbonate , silicate , and sulfide states , are classified to study modes of occurrence. Modes of occurrence of REEs in raw coal and middling coal are similar. REEs in the cleaned coal are mainly associated with organic matrix and silicates. Most of REEs in the tailing coal and coal slime are associated with alumino-silicate mineral matters. However , Tm , Yb and Lu associated with organic matter are surprised high in all coal washing products compared with the other REEs. Tm , Yb , and Lu associated with organic matter in the coal slime are 2.4% , 3.5% and 2.8% , respectively. Combined with the results of sequential chemical extraction and mineral composition analyses , it can be concluded that the dominant influence factors on the concentration and modes of occurrence of REEs are in order of clay minerals , organic matter , pyrite , quartz and calcite.

Key words : washing ; rare earth elements ; mode of occurrence

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (40472083) ; Major State Basic Research Development Program of China (973 program , 2003CB214607) ; Key Science and Technology Project of Ministry of Education (105020).

Author introduction : DAI Shi-feng (1970-) , male , Ph. D , majored in coal geochemistry. E-mail : dsf@mail.edu.cn.