

文章编号:0253-9993(2009)08-1022-05

铵伊利石质矽石氮的溶出实验

刘钦甫¹, 刘龙涛¹, 沈少川², 丁述理³, 郑丽华¹, 程宏飞¹

(1. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083; 2. 平顶山煤业集团有限责任公司 勘探工程处, 河南 平顶山 467000; 3. 河北工程大学 河北省资源勘测重点实验室, 河北 邯郸 056038)

摘要: 利用铵伊利石含量较高的泥质矽石, 采用静态浸泡淋滤实验, 通过对淋滤液中不同形态氮的测定, 探讨了铵伊利石矿物氮的溶出机理和行为。研究发现, 铵伊利石矿物中的 NH_4^+ 易于被水溶出。在初始 pH 值为中性和酸性的淋滤体系中, NH_4^+ 具有相似的溶出行为。 NH_4^+ 在碱性条件下比在中性和酸性条件下更易溶出。不管淋滤液初始酸碱度如何, 随时间增加, 淋滤液均趋于中性—弱碱性, 说明铵伊利石矿物对酸碱具有缓冲作用。铵氮是淋滤液中氮的主要形式, 硝态氮和亚硝态氮含量则很少。不同形态氮之间存在转化关系, 随时间的增长, 铵态氮逐渐向硝态氮转化, 碱性条件可加速转化过程。模拟实验与实际水体的检测表明: 铵伊利石矽石在长期的风化淋滤过程中, 其溶出的 NH_4^+ 对矽石堆周围水体和土壤中氮的富集和污染可能有潜在的贡献。

关键词: 铵伊利石; 煤矽石; 氮; 淋滤实验

中图分类号: TD849.5 **文献标识码:** A

Leaching experiments on nitrogen release from ammonium illite gangue

LIU Qin-fu¹, LIU Long-tao¹, SHEN Shao-chuan², DING Shu-li³, ZHENG Li-hua¹, CHENG Hong-fei¹

(1. College of Resources and Safety Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Exploration Engineering, Pingdingshan Coal Industry Group Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China; 3. Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The release mechanism of nitrogen from ammonium illite was discussed through the analysis of different forms of nitrogen in leaching solution based on the static soak-leaching experiments of ammonium illite-bearing gangue. It is found that NH_4^+ is easy to be leached out from ammonium illite. It possesses the same release performance in initial neutral and acid solution, but easier to be leached out in alkaline solution. No matter what the initial pH value is, the pH value of leaching solution remains neutral to alkaline with time increasing, which is suggested to be related to the cushioning action of Illite- NH_4^+ . NH_4^+ -N is the main form of nitrogen in the leaching solution, but NO_3^- -N and NO_2^- -N are lower in concentration. The different forms of nitrogen can be transformed to each other, generally from NH_4^+ -N to NO_3^- -N and this transformation can be accelerated in alkaline condition. The experiments imply that NH_4^+ leached out in the weathering of ammonium illite gangue can potentially contribute to the accumulation and pollution of nitrogen on the surface water and soil around coal mine waste gangue.

Key words: ammonium illite; coal gangue; nitrogen; leaching experiment

在中高煤阶变质程度地区, 例如焦煤、瘦煤、贫煤和无烟煤发育地区, 煤变质作用温度达到或超过伊

收稿日期: 2008-08-28 责任编辑: 王婉洁

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40772099); 河北省自然科学基金资助项目(D2007000695)

作者简介: 刘钦甫(1964—), 男, 河南长葛人, 教授, 博士生导师。Tel: 010-62331248, E-mail: lqf@cumtb.edu.cn

利石转化温度(约 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1]), 因此这些地区煤层夹矽中伊利石含量比较高^[2-3]. 常见的伊利石层间含有 K^+ , 由于 K^+ 与 NH_4^+ 半径相近, 因而 NH_4^+ 可取代 K^+ 进入伊利石层间, 形成铵伊利石. NH_4^+ 来源于煤层中有机质成岩作用过程中释放出来的 NH_3 ^[2-3]. 在常规的 X-射线衍射矿物鉴定中, (含钾)伊利石与铵伊利石的 $d(001)$ 非常接近, 前者为 1.0 nm , 后者为 $1.015\sim 1.040\text{ nm}$, 因此一般研究人员通常将铵伊利石误鉴定为(含钾)伊利石, 这就是为什么该矿物报道较少的原因. 国内外研究^[2-5]表明, 铵伊利石在中高煤级变质程度地区的煤层夹矽中非常常见. 含铵伊利石矿物的矽石采出后堆积地表, 在长期的风吹雨淋风化过程中, 铵伊利石中的 NH_4^+ 必然会被淋溶出来, 被周围土壤吸附, 或下渗至地下, 或随地表流水迁移至河流、湖泊等水体, 造成土壤、浅层地下水或地表水中氮的富集或污染, 然而目前这方面工作尚没有得到重视. 前人工作主要集中在煤矽石风化产生的重金属元素对环境的影响方面^[6-8]. Holloway^[9-10] 研究认为, 含铵矿物和岩石的风化可导致周围土壤和地表水体中硝酸盐含量的升高, 由此可能产生土壤的酸化.

利用铵伊利石含量较高的煤层黏土岩夹矽, 采用静态浸泡淋溶实验方法, 研究矿物中氮的溶出行为, 以期对煤矿区铵伊利石质矽石自然风化过程中产生的氮污染潜力及贡献作出评价.

1 实验

1.1 实验原料及制备

所用原料采自山西省长治市南寨煤矿山西组 3 号煤层夹矽, 该层夹矽厚 $20\sim 50\text{ cm}$, 为纯净的高岭石(铵伊利石黏土岩). 3 号煤层镜质组平均最大反射率为 $1.85\%\sim 2.33\%$, 属于瘦煤(贫煤). 原煤硫分($S_{t,d}$)为 $0.26\%\sim 0.46\%$, 煤质为特低硫煤. 井下采样约 30 kg , 破碎样品至 $1\sim 3\text{ cm}$, 按“四分法”缩分. 将缩分后样品进一步破碎至小于 0.5 cm , 再一次缩分. 最后将样品磨碎至 200 目, 供实验使用.

1.2 实验方法

采用静态浸泡淋滤实验方法. 用蒸馏水、稀盐酸和氢氧化钠配制酸性 ($\text{pH}=2.75$)、中性 ($\text{pH}=7.12$) 和碱性 ($\text{pH}=9.83$) 3 种溶液. 按一定的固液比将制备好的矽石样品和溶液放入烧杯中, 浸泡反应一定时间, 浸泡期间不时进行搅拌. 到达预定的浸泡时间后, 用滤纸过滤, 过滤液用塑料瓶封闭包装, 马上进行各种氮及元素的分析.

1.3 测试方法

矿物成分测试采用 D/MAX-2500 型 X-射线衍射仪: Cu 靶; 电压为 40 kV ; 电流为 100 mA ; 扫描步宽为 0.02° ; 狭缝系统; $\text{DS}=\text{SS}=1^{\circ}$, $\text{RS}=0.3\text{ mm}$; 扫描速度为 $8(^{\circ})/\text{min}$. 矽石中全氮分析根据国家标准 (GB/T19143-2003); 仪器为 elementar vario EL. 滤液中的总氮、铵态氮、硝态氮、亚硝态氮采用紫外-可见分光光度计 (UV, UV-1601, Shimadzu, Japan), 根据文献 [11] 的方法测定.

2 结果及分析

2.1 矽石矿物及化学组成

实验用矽石样品的主要矿物组成为铵伊利石和高岭石(图 1), 分别占 66% 和 31% . 一般正常的含 K 伊利石中 K_2O 的平均含量为 7.02% ^[2-3], 而研究区含铵伊利石样品中的 K_2O 含量仅 0.14% , N 的含量高达 1.25% , 此外, Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , MgO , SO_3 , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 的含量分别为 28.97% , 36.60% , 0.42% , 0.064% , 0.27% , 0.23% , 0.62% , 0.51% , 说明伊利石中的 K^+ 绝大多数被 NH_4^+ 所取代.

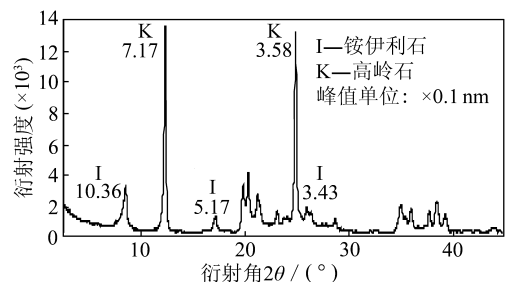


图 1 原矿 X 射线衍射

Fig. 1 XRD spectra of crude sample

2.2 淋滤液中主要环境有害元素分析

为了综合评价矽石风化淋滤物对环境的影响, 弄清主要环境污染因子, 对浸出液中常见的几种环境评价元素进行了测试(表 1), 发现滤液中几种重金属元素含量均很低, 而总氮和铵态氮的含量则较高, 大于或接近地表水环境质量标准所规定的极限值, 这说明氮可能会成为铵伊利石质矽石风化淋滤物中主要的污染元素.

2.3 淋滤液 pH 值的变化特征

不同起始酸碱度淋滤液中 pH 值随浸泡时间的变化曲线(图 2)表明, 无论是酸性、中性还是碱性的起始溶液, 其

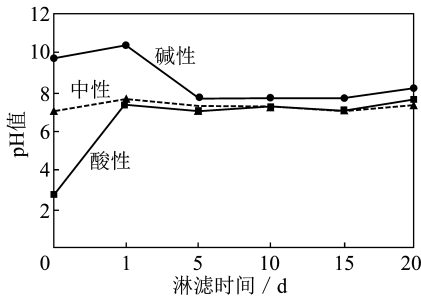


图 2 起始酸碱度不同的淋滤液中 pH 值随淋滤时间的变化
Fig. 2 The changes of pH value of leaching solution for different leaching systems with leaching time

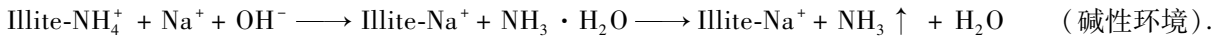
表 1 淋滤液中主要环境有害元素含量

Table 1 The concentration of main harmful elements in

| 测定项目 | leaching solution | | | | 地表 V 类水 |
|------|-------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| | 粒径 ≤ 200 目 | | 粒径 > 200 目 | | |
| | 淋滤 4 d | 淋滤 7 d | 淋滤 4 d | 淋滤 7 d | |
| 总氮 | 2.91 | 2.86 | 3.15 | 2.35 | ≤ 2.00 |
| 铵态氮 | 2.11 | 2.48 | 2.62 | 1.81 | ≤ 2.00 |
| 硝态氮 | 0.62 | < 0.02 | 0.43 | < 0.02 | |
| 六价铬 | < 0.004 | < 0.004 | < 0.004 | < 0.004 | ≤ 0.100 |
| 汞 | < 0.000 1 | < 0.000 1 | < 0.000 1 | < 0.000 1 | ≤ 0.001 0 |
| 锌 | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | ≤ 2.000 |
| 铜 | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 | ≤ 1.000 |
| 砷 | 0.004 2 | 0.003 4 | 0.003 3 | 0.002 6 | ≤ 0.100 0 |
| 镉 | 0.000 51 | 0.000 53 | 0.000 54 | 0.000 52 | ≤ 0.010 00 |
| 锰 | 0.010 0 | 0.009 5 | < 0.002 0 | < 0.002 0 | |

注: 淋滤液为蒸馏水, 中性 (pH = 7.1), 固液比为 1:50.

淋滤液从第 5 天以后 pH 值基本趋于平稳, 范围为 7.06 ~ 8.26, 呈现中性至弱碱性, 此种现象表明, 在水溶液体系中, 铵伊利石矿物对酸碱具有缓冲作用. 其机理为在酸性环境中, 溶液中的 H⁺ 取代铵伊利石晶格中的 NH₄⁺ 而吸附在矿物的晶格中或表面, 从而导致溶液中 H⁺ 浓度的降低, 使 pH 值升高. 而在碱性环境中, NH₄⁺ 与 OH⁻ 结合形成难电离的较稳定的一水合氨 (NH₃ · H₂O), 其电离常数为 1.77 × 10⁻⁵, 并且当一水合氨达一定浓度时又容易分解为 NH₃ 而挥发掉, 导致 OH⁻ 浓度的降低, 使 pH 值降低. 其反应式为



2.4 不同淋溶体系中氮的溶出特征

从图 3 可以看出, 不同起始酸碱度淋滤液中的氮素主要为铵态氮, 其变化趋势与总氮的变化趋势一致, 而硝态氮和亚硝态氮的含量均很少. 滤液中总氮和铵态氮含量最高为 2.0 ~ 2.5 mg/L, 说明铵伊利石中的 NH₄⁺ 易于被水溶出, 成为地表水环境中潜在的污染因子.

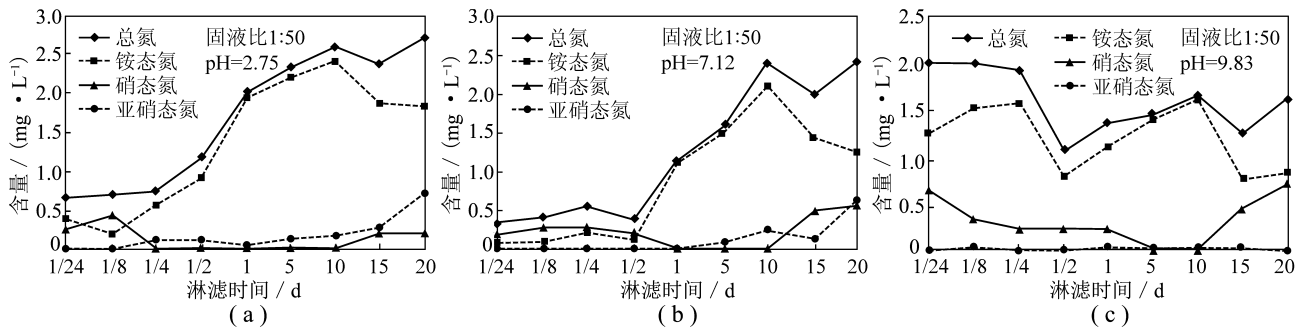


图 3 不同酸碱度起始液体系中不同形态氮含量随淋滤时间的变化

Fig. 3 The concentration changes of different forms of nitrogen with leaching time in different initial pH value systems

在酸性和中性体系中（图 3（a），（b）），各种氮随时间的变化趋势基本一致，特别是总氮和铵态氮均随浸泡时间的增加呈现增长的趋势，但浸泡 10 d 以后又逐渐降低，这可能是 NH_4^+ 达到较高含量后，分散到溶液中的黏土微粒又对水体中的 NH_4^+ 发生了吸附作用，此外，铵态氮向硝态氮和亚硝态氮的转化，也可能导致水体中的铵态氮减少。在碱性体系中（图 3（c）），总氮和铵态氮随时间的变化趋势与酸性和中性体系有很大不同。特别是在最初的 1 h，滤液中的总氮就达到最大 2 mg/L，说明铵伊利石晶格中的 NH_4^+ 在碱性条件下更容易溶出。这可能是由于溶液中的 OH^- 对铵伊利石晶格中的 NH_4^+ 具有强烈的亲合作用（生成一水合氨）所致。

不同淋溶体系中的硝态氮和亚硝态氮含量均很低，小于 0.5 mg/L，但变化趋势具有相似性，即随浸泡反应时间的延长，5 ~ 10 d 后，滤液中硝态氮和亚硝态氮含量呈现缓慢增加趋势，说明在浸出液中存在不同氮之间的转化，即存在铵态氮向亚硝态氮和硝态氮的转化。通常认为亚硝态氮是铵态氮向硝态氮转化的中间过渡产物，其存在时间比较短暂。在酸性条件下，15 ~ 20 d 反应滤液中的亚硝态氮含量大于硝态氮的含量（图 3（a）），而在中性和碱性条件下，15 ~ 20 d 反应滤液中的亚硝态氮含量基本小于硝态氮的含量（图 3（b），（c）），特别是在碱性条件下，淋滤液中亚硝态氮的含量几乎一直为 0，这说明随环境 pH 值的升高，铵态氮向硝态氮转化的速率增加，亚硝态氮中间状态减少。

2.5 固液比对氮溶出的影响

由图 4 可以看出，随着固液比的降低，滤液中全氮和铵态氮含量非常缓慢的减少，而硝态氮和亚硝态氮含量则基本保持不变。从表 2 可明显看出，从固液比 1:100 变化到 1:800，尽管样品浓度稀释了 8 倍，但滤液中总氮的含量并没有降低太多。根据固液比、淋滤液中的总氮含量、矽石样品中的全氮含量可以估算出矽石中氮的溶出率。矽石中氮的溶出率随固液比的降低而明显升高，例如：固液比由 1:50 降低到 1:800，溶液用量增加 16 倍，矽石中氮的溶出率由 0.38% 升高到 3.33%，溶出率增加约 10 倍。这可能是不同固液比体系中，从矿物晶格向溶液中的扩散速率不同导致的。在高固液比状态，淋滤液中氮含量较高，从铵伊利石矿物表面向溶液中 NH_4^+ 的浓度差较小， NH_4^+ 向水中的扩散速率减慢。而在低固液比状态，淋滤液中氮含量较低，从铵伊利石矿物表面向溶液中 NH_4^+ 的浓度差变大，从而导致 NH_4^+ 向水中的扩散速率增大， NH_4^+ 总量增加。

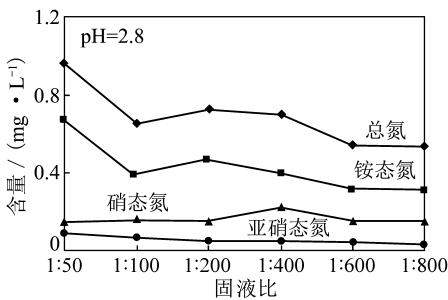


图 4 酸性体系不同固液比淋滤液中各种氮含量（浸泡 5 d）

Fig. 4 The concentration of different forms of nitrogen in different solid content in acid system

表 2 酸性起始溶液中不同固液比淋滤体系中氮的溶出率
Table 2 The released ratio of nitrogen in different solid systems in initial acid condition

| 固液比 | 滤液中总氮/(mg · L ⁻¹) | 氮的溶出率/% |
|-------|-------------------------------|---------|
| 1:50 | 0.96 | 0.38 |
| 1:100 | 0.66 | 0.53 |
| 1:200 | 0.72 | 1.15 |
| 1:400 | 0.70 | 2.24 |
| 1:600 | 0.52 | 2.50 |
| 1:800 | 0.52 | 3.33 |

3 实验结果与煤矿实际水体的比较

为比较模拟实验结果与实际情况的差异，对煤矿井下抽出来的矿井水和煤矽石旁的下雨积水进行取样，进行各种氮的分析（表 3），发现 2 种水样的 pH 值均呈弱碱性，与模拟实验结果一致。矿井水中总氮含量与模拟结果具有相似性，而煤矽石堆旁下水积水中的总氮含量非常高，接近 6.0 mg/L，这是煤矽石堆长期风化累积的结果。在矿井水中，主要是硝态氮，说明矿井水在井下流动和采矿作业各种过程中，水

表 3 煤矿实际水体 pH 值及各种氮含量

Table 3 The pH value and various nitrogen content in water from coal mine

| 样 品 | pH 值 | mg/L | | |
|--------|------|------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 总氮 | NH ₄ ⁺ -N | NO ₃ ⁻ -N |
| 矿井水 | 8.1 | 1.58 | 0.11 | 1.35 |
| 矸石堆旁积水 | 8.6 | 5.97 | 2.96 | 1.80 |

体中的氨氮大部分已转化为硝态氮。煤矸石旁积水中主要为氨氮，其次为硝态氮，说明已经有相当部分铵氮转化为硝态氮。实际情况表明：煤矸石长期风化确实可造成氮的溶出并产生富集，而这种污染的范围及其危害程度尚需要进一步的详细工作。

4 结 论

(1) 不管在酸性、中性或碱性原始浸泡液中，浸泡一定时间以后，滤液均呈现中性—弱碱性状态。这说明在水溶液体系中，铵伊利石对酸碱具有缓冲作用。

(2) 铵伊利石矿物中的 NH₄⁺ 易被水溶出，在中性和酸性环境中，NH₄⁺ 具有相似的溶出行为。铵伊利石矸石淋滤液中主要为铵氮，硝态氮和亚硝态氮含量则很少。不同形式氮之间存在转化关系，随着淋滤时间的增长，铵态氮逐渐向亚硝态氮和硝态氮转化，碱性条件可加速这种转化过程并使氮更易溶出。

(3) 在中高煤变质程度矿区，由于矸石泥岩中含有较多的铵伊利石，其矸石堆在长期风化雨淋过程中，淋滤出的氮是一个不可忽视的污染因子，它会使周围水体和土壤中氮产生富集并可能导致氮的污染。

参考文献:

- [1] 任磊夫. 粘土矿物和粘土岩 [M]. 北京: 地质出版社, 1992: 76.
- [2] 刘钦甫, 张鹏飞, 丁述理, 等. 华北石炭二叠纪地层中的铵伊利石 [J]. 科学通报, 1996, 41 (8): 717-719.
Liu Qinpu, Zhang Pengfei, Ding Shuli, et al. Ammonium illite in permo-carboniferous strata of northern China [J]. Chinese Science Bulletin, 1991, 41 (8): 717-719.
- [3] 梁绍暹, 王水利, 任大伟, 等. 华北石炭二叠纪煤层含铵云母粘土岩夹矸研究 [J]. 煤田地质与勘探, 1996, 24 (3): 11-16.
Liang Shaoxian, Wang Shuili, Ren Dawei, et al. Ammonium mica-bearing claystone partings in Permo-Carboniferous coal of Northern China [J]. Coal Geology and Exploration, 1996, 24 (3): 11-16.
- [4] Sterne E J, Reynolds R C, Zantop H. Natural ammonium illites from black shales hosting a stratiform base metal deposit, DeLong Mountains, Northern Alaska [J]. Clays and Clay Minerals, 1982, 30 (3): 161-166.
- [5] Juster T C, Brown P E, Bailey S W. NH₄-bearing illite in very low grade metamorphic rocks associated with coal, Northeastern Pennsylvania [J]. American Mineralogist, 1987, 72 (5/6): 555-565.
- [6] 胡 斌, 任玉芬, 方元元, 等. 焦作朱村矿矸石山周围土壤重金属污染特征分析 [J]. 能源环境保护, 2004, 18 (3): 53-56.
Hu Bin, Ren Yufen, Fang Yuanyuan, et al. Analysis of heavy metals in soil around Zhucun gangue dump in Jiaozuo City [J]. Energy Environmental Protection, 2004, 18 (3): 53-56.
- [7] 白建峰, 崔龙鹏, 黄文辉, 等. 煤矸石释放重金属环境效应研究 [J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32 (4): 7-9.
Bai Jianfeng, Cui Longpeng, Huang Wenhui, et al. Environmental impact of heavy metal in coal mining spoils [J]. Coal Geology and Exploration, 2004, 32 (4): 7-9.
- [8] 党 志, Fowler M, Watts S, 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素的地球化学行为 [J]. 自然科学进展, 1998, 8 (3): 314-318.
Dang Zhi, Fowler M, Watts S, et al. Geochemistry of heavy metal elements in the weathering of coal waste [J]. Progress of Natural Science, 1998, 8 (3): 314-318.
- [9] Holloway J M, Dahlgren R A. Geologic nitrogen in terrestrial biogeochemical cycling [J]. Geology, 1999, 27(6): 567-570.
- [10] Holloway J M, Dahlgren R A. Nitrogen in rock: occurrences and biogeochemical implications [J]. Global Biogeochem. Cycles, 2002, 16 (4): 1118-1135.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 200-415.