

文章编号:0253-9993(2013)S2-0405-05

山西阳泉地区太原组 15 号煤层夹矸中 铵伊利石矿物研究

徐占杰,刘钦甫

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:为解释山西太原组中铵伊利石矿物的成因,采用偏光显微镜观察、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱和热重分析等手段,对山西阳泉地区太原组 15 号煤层夹矸中的铵伊利石矿物进行研究。研究发现,铵伊利石主要富集在细粒级部分。铵伊利石的晶胞参数为: $a=5.2120\times 10^{-10}\text{m}$, $b=9.0073\times 10^{-10}\text{m}$, $c=10.5136\times 10^{-10}\text{m}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=101.3497^\circ$ 。铵伊利石成因主要有两种:①在成岩过程中由高岭石转变而来;②裂隙中自生结晶形成。铵伊利石中氮元素主要来自于热演化过程中有机质的裂解和微生物的降解,裂隙中的自生铵伊利石也可能与岩浆热液有关。

关键词:铵伊利石;成因;矿物学;晶胞参数

中图分类号:P57 文献标志码:A

Mineralogy of ammonium illite in the partings of coal No. 15 in Taiyuan Formation of Yangquan, Shanxi Province

XU Zhan-jie, LIU Qin-fu

(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the causes of ammonium illite in the partings of coal No. 15 in Taiyuan Formation of Yangquan, Shanxi province, the mineralogy of ammonium illite was studied based on the polarized microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrum and thermal gravimetric analysis. The results show that the ammonium illite mainly enriches in the fine fraction of claystone partings. The ammonium illite crystal unit cell parameters are: $a=5.2120\times 10^{-10}\text{m}$, $b=9.0073\times 10^{-10}\text{m}$, $c=10.5136\times 10^{-10}\text{m}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=101.3497^\circ$. There are two main origin types of ammonium illite; one is transformed from kaolinite in the process of diagenesis, and the other is authigenic crystallization in the cracks. The nitrogen in ammonium illite originates mainly from the pyrolysis of organic matter in diagenesis and biological degradation, but that in the cracks may be related to magmatic hydrotherm.

Key words: ammonium illite; origin; mineralogy; unit cell parameters

山西阳泉地区位于沁水煤田的东北部,在区域构造上位于太行山经向褶皱带的西侧。山西经向构造带与北部阴山巨型纬向构造带联合作用,造成本地区东西走向的单斜构造格局^[1]。研究样品采自山西阳泉石炭系太原组 15 号煤层夹矸。铵伊利石最早由 Higashi 于 1982 年在瓷石沉积物中发现^[2]。1987 年 Juster 发现铵伊利石也存在于和煤共生的极低变质岩中^[3]。罗泰义等对含氮矿物进行了总结分类,并

举出一些人工合成的条件方法^[4]。刘钦甫、梁绍暹等在华北石炭二叠纪煤系黏土岩中发现^[5-6]。铵伊利石是主要的含氮矿物,由于测试技术和手段的限制,国内外对含氮矿物的研究一直比较薄弱。本文拟通过对山西阳泉地区太原组煤层夹矸中铵伊利石矿物微观结构的研究,对其成因和氮的来源进行探讨,这对于阐明地质体系氮的地球化学循环具有重要的理论意义。

收稿日期:2013-01-04 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41072119);北京市共建项目专项资助项目

作者简介:徐占杰(1987—),男,河南鹤壁人,博士研究生。E-mail: xzj2009@foxmail.com。通讯作者:刘钦甫(1964—),男,教授,博士生导师。E-mail: lqf@cumtb.edu.cn

1 区域地质背景

阳泉矿区位于山西东部、沁水盆地东北部边缘(图1)。含煤地层为石炭二叠系。矿区煤层呈向东开口的半弧形展布,总体为由北向南、由西向东逐渐变薄的趋势^[7]。含煤地层总体为海陆过渡相沉积。15号煤层位于太原组底部,厚4.97~8.69 m,分布面积广,煤层稳定。15号煤层形成于滨海平原半咸水泥炭沼泽,煤层形成过程中和聚煤之后,受海水影响,上覆海相沉积物对煤层起保护作用^[7]。15号煤层含有3层夹矸,夹矸厚6~10 cm,其中铵伊利石赋存于上部夹矸中。15号煤层主要为无烟煤,镜质组反射率为2.23%。

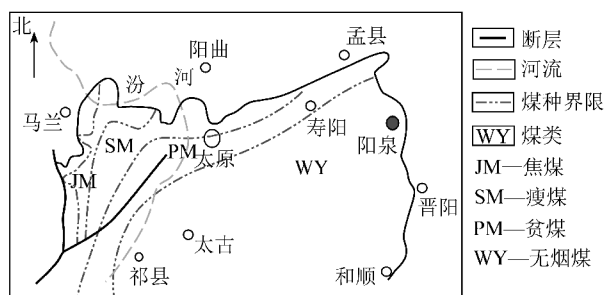


图1 研究区位置和煤种分布

Fig. 1 Location of the study area and coal distribution

2 铵伊利石特征

2.1 偏光显微镜下特征

镜下可见3种产状的铵伊利石:一种为基质中的鳞片状铵伊利石(图2),与基质中隐晶高岭石混杂在一起;另一种为由蠕虫状高岭石蚀变而来,可见一级黄色干涉色的铵伊利石片层与一级灰干涉色的残留高岭石片层交互现象(图2(b));第3种为垂直裂隙生长的长条状自生铵伊利石(图2(a))。

2.2 X射线衍射特征

使用D/MAX-2500PC全自动粉末X射线衍射仪,测定条件:Cu靶,电压40 kV,电流100 mA;扫描步宽,0.02°;狭缝系统,DS和SS均为1°,RS为0.3 mm,扫描速度2°/min。利用沉降法提取小于1 μm和小于2 μm两个粒级的样品。在同样条件下,对两种粒级的自然定向片、乙二醇饱和片和加热片进行XRD实验,得到两种粒级范围的样品衍射图谱(图3)。

通过分析抽提出的不同粒径的样品,发现黏土粒径越小,高岭石的相对含量越低,而铵伊利石的相对含量则越高(表1),说明铵伊利石富集在细粒级部分。

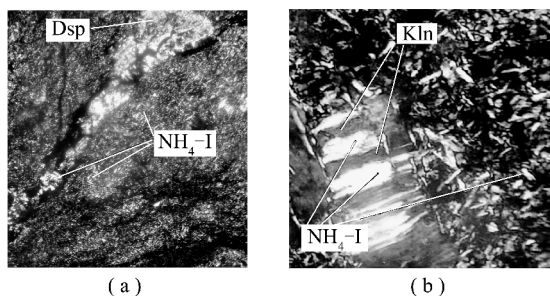
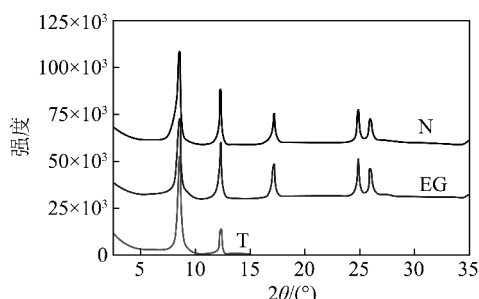


图2 铵伊利石偏光显微镜下特征

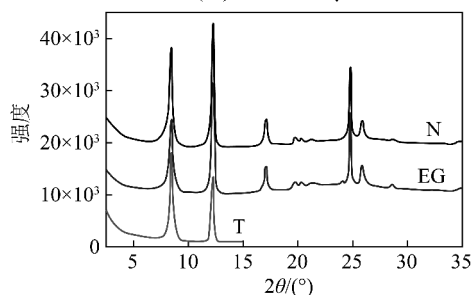
Fig. 2 The characteristics of NH_4 -illite under polarizing microscope

(a) 正交偏光10×10倍,微裂隙发育,沿裂隙见硬水铝石(Dsp),与铵伊利石(NH_4 -I)共生

(b) 正交偏光40×10倍,基质中的铵伊利石呈鳞片状或微晶针状;蠕虫状高岭石(Kln)蚀变成铵伊利石,与残留的高岭石片层互层



(a) 粒径小于1 μm



(b) 粒径小于2 μm

N—自然定向片;EG—乙二醇饱和和定向片;T—经550℃处理的定向片

图3 样品的衍射图谱

Fig. 3 The diffraction pattern of the sample

表1 黏土矿物的相对含量

Table 1 The relative content of clay minerals

粒级/μm	黏土矿物的相对含量/%			混层比/%
	I/S	NH_4 -I	K	I/S
<1	17	62	21	20
<2	18	46	36	20

注:I/S为伊蒙混层矿物;K为高岭石。

利用Jade分析软件,得到其晶胞参数为: $a = 5.2120 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 9.0073 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 10.5136 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101.3497^\circ$ 。与ICDD的标样数据($a = 5.2181 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 9.008 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c =$

$10.542 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101.4^\circ$) 进行对比发现两者相差极小,故此样品测定的操作是规范的。

2.3 热分析特征

已有研究^[8]表明,铵伊利石中的氮含量随温度的升高逐渐降低。铵伊利石矿物晶格结构在 500 °C 之前,具有稳定性,层间的 N 表现为缓慢释放的特征。在 500 ~ 600 °C,层间 N 的释放速率加剧。600 °C 开始向半晶质化方向发展,700 °C 以上晶格结构破坏,层间 NH_4^+ 消失。高岭石在 450 ~ 700 °C 会脱去羟基,在 925 ~ 1 050 °C 为晶相转变温度区间^[8]。

从 DTG 曲线(图 4)可以看出,铵伊利石在 510, 620 °C 有很高的质量变化速率。510 °C 时,质量变化速率达到最大,主要是由于层间 NH_4^+ 的释放。620 °C 时,质量变化速率又达到一个峰值,这个阶段主要是脱羟基作用。900 °C 之后,质量变化速率逐渐增大,主要是由晶相转变造成的。

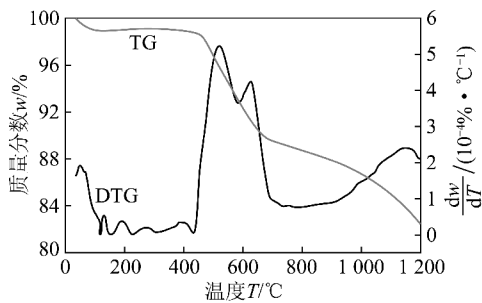


图 4 原岩的 TG/DTG 曲线

Fig. 4 TGA-DTG curves of crude samples

2.4 红外光谱特征

采用美国 Thermo Fisher 公司 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪,测试条件:扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围为 $4\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,光栏大小为 100,动静移动速度为 $0.632\ 9 \text{ m/s}$ 。

NH_4^+ 离子伸缩振动有 3 325, 3 140, 3 035, 2 830 和 $1\ 435 \text{ cm}^{-1}$ 吸收谱带^[9]。样品中含有高岭石,所以具有 $3\ 692, 3\ 620 \text{ cm}^{-1}$ 羟基伸缩振动而形成的吸收谱带。图 5 中 $1\ 627, 1\ 431 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰为铵伊利石矿物中 NH_4^+ 的变形振动吸收峰。

2.5 化学成分分析

原岩采用日立 S-3400N 型扫描电子显微镜和 OXFORD7021 型能谱仪对样品进行化学成分分析,得到 C 占 13.9%, N 占 7.73%, O 占 47.54%, Na 占 0.30%, Al 占 15.74%, Si 占 14.80%。根据 Higashi 提出的铵伊利石理想化学式,计算出铵伊利石中 N 占 3.71%, O 占 50.93%, Al 占 21.49%, Si 占 22.28%。测试结果中, C, N 均为有机质中的含量, N 含量偏高,表明煤层内部有机质含有较丰富的 N,为

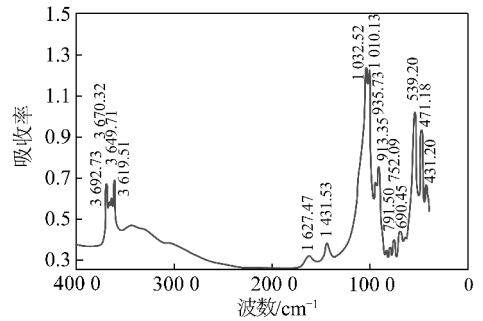


图 5 原岩的 FTIR 光谱

铵伊利石的形成提供了物质基础。研究区样品中 Si/Al 比为 0.94, 稍低于铵伊利石中的理论比值 (1.036), 说明研究区样品中铝含量偏高,这可能与高岭石的存在有关。

3 铵伊利石的成因

许多研究都表明,有机质因发生热演变而成熟,并向烃类转变的过程中以 NH_3 的形式释放氮,这些 NH_3 在适宜的温度和酸性或弱酸性条件下与 H^+ 相互作用而导致 NH_4^+ 的富集。罗泰义^[6]研究固定铵矿物形成时发现,人工合成含铵矿物最主要的条件是对温度和铵的浓度控制,而 pH 值对合成的影响不大。煤化作用过程中,所有有机质裂解释放的氮只占总氮量的 0.5%,因此煤层夹矸中不可能形成人工实验中的高铵浓度。根据铵伊利石矿物的理想化学式为 $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ^[2],即铵离子完全取代钾离子后的化学式,则理想状态下 N 元素的含量为 3.71%。

3.1 铵伊利石的形成温度

Sucha 等在 300 °C 用高岭石人工合成出铵伊利石^[11]。Shigorora 等^[12]认为铵伊利石的形成温度在 450 °C 以上。Daniels 等^[13-15]研究美国宾西法尼亚东北部煤田无烟煤和半无烟煤黏土岩夹矸时,指出形成温度为 200 ~ 250 °C。梁绍暹等认为含煤地层中铵伊利石在古温度 105 ~ 130 °C 时就已经开始出现了^[16]。根据阳泉地区煤的镜质组反射率 $R_{\text{max}}^0 = 2.23\%$,运用 A. Hood 图解法^[17],推测其形成温度在 160 ~ 200 °C。

3.2 铵伊利石形成的介质条件

国内外学者利用各种人工或天然矿物材料合成含铵矿物的模拟实验^[18-22]表明, NH_4^+ 浓度是影响含铵矿物形成的重要控制因素。铵伊利石形成于酸性或弱酸性介质条件。在酸性或弱酸性环境中,一水合铵易分解,促使 NH_4^+ 浓度增加,参与铵伊利石的生成。

在显微镜下见沿微裂隙存在的硬水铝石(图

2(a))。硬水铝石是富含氧化铝的岩石经接触变质或热液变质形成的^[10]。显微镜下,薄片内微裂隙发育,且硬水铝石多沿裂隙存在,其形成可能与热液有关。

在节理裂隙可见自生铵伊利石,则其生成期必富含在 NH_4^+ 热液中,热液中氮的富集除来自有机质降解外,还有可能与岩浆热液有关。

3.3 铵伊利石形成作用的讨论

有研究^[23]表明,高岭石或伊利石向铵伊利石的转化是由于层间 K^+ 被 NH_4^+ 交换吸附形成的,矿物晶体的基本结构几乎不发生改变。其中高岭石向铵伊利石转化,除需要 NH_4^+ 的存在,还需要 Si_4^+ 的参与,矿物结构由 1:1 层型向 2:1 层型转化。在富 NH_4^+ 环境下,铵伊利石也可以自生。

含煤地层中, NH_4^+ 主要来源是动植物体中蛋白质的降解作用。成煤植物中有 1% ~ 2% 的蛋白质,煤化作用过程中,在微生物的作用下形成肽,肽进一步降解形成胺和氨,溶于煤化作用脱除的水,形成含 NH_4^+ 的热热水溶液,为含铵矿物的形成提供了物质基础^[24-27]。高岭石的脱硅作用形成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 或 $\text{SiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 流体,也为高岭石向铵伊利石转化形成提供了硅源。周义平等^[28]提出煤层黏土岩夹矸中的高岭石向伊利石转化的成岩模式,认为随煤阶的增高,伊利石含量不断增多,在超无烟煤层的黏土岩夹矸中,高岭石几乎全部转化为伊利石。

对于山西阳泉地区,铵伊利石多存在于高变质的无烟煤夹矸中,其形成作用较复杂:有些是高岭石铵伊利石化而成,有些是自生的。在单斜构造背景下,阳泉地区古水流方向为北西—南东方向^[1],地下水的流动趋势是单向的,导致地层中离子不能交流,促进了 NH_4^+ 的富集,为自生铵伊利石提供了氮源。

4 结 论

(1) 研究区煤层夹矸中的铵伊利石主要有 3 种赋存状态:一种为基质中的铵伊利石,与隐晶高岭石混杂在一起;另一种为由高岭石蚀变而来的铵伊利石;第 3 种为垂直裂隙生长的自生铵伊利石。

(2) 铵伊利石矿物主要富集在黏土细粒级部分。晶胞参数为: $a=5.2120 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b=9.0073 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c=10.5136 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=101.3497^\circ$ 。

(3) 铵伊利石的形成条件有:① 高岭石或伊利石的存在是其形成的先决条件;② 铵伊利石的形成区必须有充足的有机质聚集(煤或油等)或者微生物固氮作用强,为有机质热氮化作用提供物质基础,进而为铵伊利石提供 NH_4^+ ;③ 必须有合适的温度、酸碱

度,才能使高岭石转化为铵伊利石。在研究区单斜构造区域背景下,地下水的流动趋势是单向的,导致地层中离子不能进行交流,为 NH_4^+ 的富集和贫 K^+ 提供了条件。

参考文献:

- [1] 孙永传,李蕙生,邓新华,等. 山西阳寿-阳泉地区石炭-二叠系沉积环境及其沉积特征[J]. 地球科学,1986,11(3):273-280
Sun Yongchuan, Li Huisheng, Deng Xinhua, et al. Carboniferous-Permian sedimentary environments and their sedimentary characteristics in Shouyang-Yangquan area, Shanxi Province [J]. Earth science, 1986, 11(3): 273-280.
- [2] Higashi S. Tobelite. A new ammonium dicitahedral mica[J]. Mineralogical, 1982(3): 138-146.
- [3] Juster T C, Brown P E, Bailey S W. NH_4 -bearing illite in very low grade metamorphic rocks associated with coal, northeastern Pennsylvania[J]. America Mineralogist, 1987, 72(5/6): 555-565.
- [4] 罗泰义,高振敏. 固定铵的矿物学研究[J]. 矿物学报, 1994, 14(4): 404-407.
Luo Taiyi, Gao Zhenmin. Mineralogy study on fixed ammonium[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1994, 14(4): 404-407.
- [5] 刘钦甫,张鹏飞,丁述理,等. 华北石炭二叠纪含煤地层中的铵伊利石[J]. 科学通报, 1996, 41(8): 717-719.
Liu Qinfu, Zhang Pengfei, Ding Shuli, et al. Ammonium illite in the coal-bearing strata of Carboniferous-Permian in Northern China[J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(8): 717-719.
- [6] 梁绍暹,刘钦甫,于常亮,等. 华北石炭二叠纪聚煤区西部含铵伊利石-黏土岩夹矸的研究[J]. 河北建筑科技学院学报, 2005, 22(4): 59-65.
Liang Shaoxian, Liu Qinfu, Yu Changliang, et al. Ammonium-bearing illite in tonsteins of Permo-Carboniferous coal accumulation area of Northern China[J]. Journal of Hebei Institute of Architectural Science and Technology, 2005, 22(4): 59-65.
- [7] 葛宝勋,尹国勋,李春生. 山西阳泉矿区含煤岩系沉积环境及聚煤规律探讨[J]. 沉积学报, 1985, 3(3): 33-43.
Ge Baoxun, Yin Guoxun, Li Chunsheng. A preliminary study on sedimentary environments and law of coal-bearing formation in Yangquan, Shanxi [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(3): 33-43.
- [8] 刘钦甫,郑丽华,沈少川,等. 铵伊利石矿物热稳定性研究[J]. 矿物学报, 2009, 29(3): 277-282.
Liu Qinfu, Zheng Lihua, Shen Shaochuan, et al. Study on the thermal stability of ammonium illite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(3): 277-282.
- [9] Veder W. Ammonium muscovite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1965, 29: 221-228.
- [10] 常丽华,陈曼云,金巍,等. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京:地质出版社, 2006.
Chang Lihua, Chen Manyun, Jin Wei, et al. Transparent mineral thin-section identification manual [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.
- [11] Sucha V, Elsass F, Eberl D D, et al. Hydrothermal synthesis of am-

- monium illite[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83: 58-67.
- [12] Shigorova T A, Kotov N V K, Ye N, et al. Synthesis, diffractometry, and IR spectroscopy of micas in the series from muscovite to the ammonium analog[J]. *Geochemistry International*, 1981, 18: 76-82.
- [13] Daniels E, Altaner S. Inorganic nitrogen in anthracite from eastern Pennsylvania, USA Original Research Article [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1993, 22(1): 21-35.
- [14] Daniels E, Aronson J, Altaner S, et al. Late Permian age of NH_4 -bearing illite in anthracite from eastern Pennsylvania; temporal limits on coalification in the central Appalachians[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1994, 106(6): 760-766.
- [15] Daniels E, Altaner S. Clay mineral authigenesis in coal and shale from the anthracite region, Pennsylvania[J]. *American Mineralogist*, 1990, 75: 825-839.
- [16] 梁绍暹, 王水利, 任大伟, 等. 华北石炭二叠纪煤层含铵云母黏土岩夹矸研究[J]. *煤田地质与勘探*, 1996, 24(3): 11-18.
Liang Shaoxian, Wang Shuili, Ren Dawei, et al. Study on tobelite-bearing tonsteins of carboniferous-permian coal measures in North China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1996, 24(3): 11-18.
- [17] Hood D, Gutjahr C C M, Heacock R L. Organic metamorphism and the generation of petroleum[J]. *Bull AAPG*, 1975, 59: 986-996.
- [18] 谢建成, 杨晓勇. 氨(氮)在岩石与矿物中的地球化学行为研究进展[J]. *地质找矿论丛*, 2007, 22(1): 1-8.
Xie Jiancheng, Yang Xiaoyong. Development of the geochemical behavior of ammonium (nitrogen) in rocks and minerals[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2007, 22(1): 1-8.
- [19] 高振敏, 罗泰义. 氨(铵)及其氮的化合物的地球化学[J]. *地质地球化学*, 1994(1): 57-61.
Gao Zhenyi, Luo Taiyi. Geochemistry of ammonia and nitrogen in the ammonium compounds[J]. *Geology-Geochemistry*, 1994(1): 57-61.
- [20] Sucha V, Siranova V. Potassium and ammonium fixation in smectites by wetting and drying[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1991, 39: 556-559.
- [21] Sucha V, Kraus I, Madejova J. Ammonium illite from anchimorphic shales associated with anthracite in the zemplinicum of the western Carpathians[J]. *Clay Minerals*, 1994, 29: 369-377.
- [22] 陈国岩, 李富春, 杜伟, 等. 南京地区水稻土中固定态铵与伊利石的相关性[J]. *土壤*, 2009, 41(6): 926-931.
Chen Guoyan, Li Fuchun, Du Wei, et al. Correlation between fixed ammonium and illite in paddy soil, Nanjing region[J]. *Soils*, 2009, 41(6): 926-931.
- [23] 刘钦甫, 张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭石物质组成和机理研究[M]. 北京: 海洋出版社, 1997: 41-42.
- [24] Rohrback B G, Peters K E, Sweeney R E, et al. Ammonia formation in laboratory simulated thermal maturation; implications related to the origin of nitrogen in natural gas[J]. Wiley, Chichester, 1983, 46: 819-823.
- [25] Hamalainen J P, Aho M J, Tummavuori J L. Formation of nitrogen oxides from a fuel-N through HCN and NH_3 : a model-compound study[J]. *Fuel*, 1994, 73: 1894-1898.
- [26] Wu Z, Ohtsuka Y. Remarkable formation of N_2 from a Chinese lignite during coal pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10: 1280-1281.
- [27] Genetti D, Fletcher T H. Modeling nitrogen release during devolatilization on the basis of chemical structure of coal[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13: 1082-1091.
- [28] 周义平, 戴恒贵. 煤系黏土岩夹矸译文集[M]. 北京: 地质出版社, 1989: 13-18.