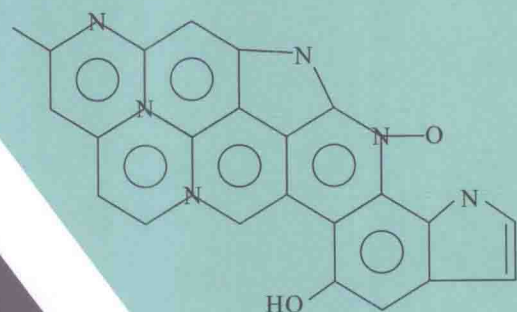


Nitrogen in coal seam
Nitrogen-bearing clay mineral



煤层中的氮 及含氮黏土矿物 研究

刘钦甫 郑启明 著



科学出版社

煤层中的氮及含氮黏土矿物研究

刘钦甫 郑启明 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

氮是各种岩石的重要组成元素,目前,对其研究相对比较薄弱。本书通过对煤层中不同赋存状态的氮元素(有机氮、含铵矿物中的固定铵及氮气)进行矿物学及地球化学研究,对氮元素在不同环境下的地球化学行为进行深入探讨,提出了煤层中不同类型氮在煤化作用过程中的转化机理,同时深入总结了含铵矿物的地质及环境意义。本书内容翔实丰富,数据全面充分,对研究全球氮循环具有重要价值。

本书以大专院校和科研院所矿物学、地球化学、煤及煤层气地质学和开发及环境地质学的研究生为主要对象,也可以作为大专院校地质专业本科教学的参考书,还可供地质勘查、矿产综合利用以及环境科学等相关部门科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤层中的氮及含氮黏土矿物研究/刘钦甫,郑启明著. —北京:科学出版社,2016

ISBN 978-7-03-047830-6

I. ①煤… II. ①刘…②郑… III. ①煤层-氮化合物-矿物-研究 IV. ①P618.11

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第056614号

责任编辑:韦沁/责任校对:何艳萍

责任印制:肖兴/封面设计:铭轩堂设计有限公司

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2016年11月第一版 开本:787×1092 1/16

2016年11月第一次印刷 印张:16 1/2

字数:391 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

国内外有关全球氮循环的研究中,大部分都明显没有考虑到岩石中氮元素的重要性及其在整个氮循环体系中所发挥的作用。岩石中氮元素的含量、赋存形态、同位素组成及成因往往被忽略,这与岩石中氮含量较低、样品制备困难、分析手段少、技术难度大、很多元素分析方法难以检测有关。地球上岩石中氮元素含量平均约为 1.27mg/kg , 约占全球总氮含量的 20% , 这说明虽然岩石中氮含量相对较低,但总量却不容忽视。在变质岩、岩浆岩和沉积岩中均有氮元素的存在,特别是沉积物和沉积岩中发现较高的氮含量 ($>100\text{mg/kg}$)。与大气中的氮 (含量约为 $3.8\times 10^{21}\text{g}$, $\delta^{15}\text{N}$ 约为 0‰) 相比,沉积物和沉积岩中的氮含量约为 $7.5\times 10^{20}\text{g}$, $\delta^{15}\text{N}$ 平均约为 10‰ 。由此可见,岩石中尤其是富含有机质的沉积地层 (煤系、烃源岩等) 中的氮元素的转化、运移、富集等行为是全球氮循环不可或缺的重要环节。

氮和硫均属于煤层中重要组分,包括有机硫、有机氮、黄铁矿硫、硫酸盐硫、含铵黏土矿物,以及 H_2S 、 N_2 等气相组分。近 $20\sim 30$ 年来,煤层中硫元素含量、分布和赋存形态等地球化学特征及其成因逐渐成为研究热点,而对煤层中的氮元素研究相对甚少。我国含煤地层中赋存大量的氮元素,主要以有机氮、氮气和含铵黏土矿物形式存在,尤其是我国华北地区,煤层中赋存丰富的煤层气和大量的含铵黏土矿物,氮元素含量较高。目前,我国对煤层中氮元素研究程度较低。为了查明我国煤层中氮元素的赋存形态、含量、同位素组成等地球化学行为、成因,以及其成岩转化机理,我们曾先后承担了国家自然科学基金资助项目“我国北方石炭二叠纪煤系中的铵伊利石研究”(编号:40372076)、“铵伊利石作为煤层气示踪矿物研究”(编号:41072119)和“煤系夹矸型铵伊利石矿物风化过程中产生的氮污染”(编号:40772099)和山西省煤层气基金项目“山西省阳泉—西山煤层气开发同位素地球化学研究”(编号:2013012005)等课题的研究工作,采用煤地质学、煤地球化学、煤层气地质学、煤层气地球化学、有机地球化学、矿物学、岩石学等多学科的研究方法,分析了不同形态氮元素含量、同位素组成的分布特征以及变化规律,确定控制因素、沉积-成岩条件以及后生改造作用等,探讨和总结了有机氮、含铵黏土矿物,以及煤层气中 N_2 三者之间的相互转化规律,最终建立了煤层中氮成岩转化机理。本书是上述项目研究成果的集成和总结。历年来,参加上述项目研究的硕士研究生有于常亮、刘龙涛、王帅、郑丽华、申琦、崔晓南、毋应科;博士研究生有郑启明、郝国强。全书共 11 章,均在刘钦甫教授指导下完成。其中,第 1~3 章由郑启明、刘钦甫参与研究编写;第 4 章由刘钦甫、崔晓南参与研究编写;第 5 章由郑启明、刘钦甫、于常亮参与研究编写;第 6 章由郑启明、刘钦甫参与研究编写;第 8 章由刘钦甫、刘龙涛、郑丽华参与研究编写;第 9 章由郑启明、徐占杰、毋应科、刘钦甫参与研究编写;第 10 章由刘钦甫、郑启明编写。全书由刘钦甫、郑启明统稿、

审定。

研究过程中西安科技大学梁绍暹教授给予课题指导和规划，并亲自参与了部分研究工作。中国石油勘探开发研究院林西生研究员在样品测试分析和矿物鉴定方面给予指导和大力支持。中国矿业大学（北京）胡社荣教授承担了国家自然科学基金项目部分工作。我校曹代勇教授、唐跃刚教授、孟召平教授、邵龙义教授、代世峰教授、赵峰华教授、梁汉东教授、郭德勇教授等各位同仁们曾给予支持和帮助。中国科学院大学侯泉林教授和中国地质大学（北京）唐书恒教授给予了多方面的指导和帮助。

煤及夹矸样品的采集得到了山西晋煤集团、潞安煤业集团、阳煤集团、河南煤化集团、冀中能源集团以及黑龙江的龙煤集团的大力帮助和支持，煤层气样品的采集得到了山西蓝焰煤层气公司、中国石油勘探开发研究院廊坊分院的热情帮助和支持。

在此，对上述单位和个人表示由衷的感谢。由于作者水平有限，书中难免有不妥之处，恳望专家、同行们不吝赐教。

作 者

2016年7月30日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 煤中氮元素的研究现状	1
1.1.1 煤中有机氮含量的研究	1
1.1.2 煤中有机氮形态的研究	2
1.1.3 煤中有机氮同位素组成的研究	2
1.2 煤层气中氮气的研究	3
1.2.1 煤层气中 N_2 含量的研究	3
1.2.2 煤层气中 N_2 同位素组成的研究	3
1.3 含铵黏土矿物的研究	4
1.4 本书主要内容	5
1.4.1 有机氮的研究	5
1.4.2 含铵黏土矿物研究	5
1.4.3 煤层气中氮气的研究	6
1.4.4 煤中氮元素成岩转化机理研究	6
第 2 章 研究区地质概况	7
2.1 山西沁水煤田地质概况	7
2.1.1 北部阳泉地区	8
2.1.2 南部晋城-长治地区	11
2.2 太行山东麓煤田地质概况	15
2.2.1 邯峰矿区	15
2.2.2 安鹤矿区	19
2.3 京西煤田地质概况	22
2.3.1 含煤地层	22
2.3.2 地质构造	24
2.3.3 岩浆活动	24
2.3.4 煤层及煤质特征	24
2.3.5 沉积环境	26
2.4 黑龙江东部煤田地质概况	26
2.4.1 含煤地层	26
2.4.2 地质构造	27
2.4.3 岩浆活动	28

2.4.4	煤层及煤质	28
2.4.5	沉积环境	28
第3章	煤中有机氮研究	29
3.1	研究方法	29
3.1.1	半微量凯氏定氮法	29
3.1.2	X 光电子能谱分析 (XPS)	32
3.1.3	湿氧化法测样品中氮同位素	35
3.2	煤中有机氮含量	36
3.2.1	煤化作用对煤中有机氮含量的影响	38
3.2.2	成煤时代对煤中有机氮含量的影响	39
3.3	煤中有机氮形态	42
3.3.1	煤中有机氮 XPS 分析	43
3.3.2	煤化作用对煤中有机氮形态的影响	44
3.4	煤中有机氮同位素组成	52
3.4.1	煤化作用对煤中有机氮同位素组成的影响	54
3.4.2	成煤时代对煤中有机氮同位素组成的影响	55
第4章	煤的热解实验	58
4.1	研究方法	58
4.1.1	热重分析法 (TG)	58
4.1.2	气相红外光谱法 (IR)	58
4.1.3	气相质谱法 (MS)	61
4.1.4	热重-红外-质谱联用分析	61
4.2	实验分析	62
4.2.1	样品选取、制备	62
4.2.2	热重分析	63
4.2.3	质谱分析	64
4.2.4	红外光谱分析	72
4.3	煤中有机氮的释放机理	76
第5章	含铵黏土矿物研究	78
5.1	研究方法	78
5.1.1	X 射线衍射分析 (XRD)	78
5.1.2	傅里叶红外光谱分析 (IR)	81
5.1.3	热重-差示扫描量热-气相红外光谱同步分析 (TG-DSC-IR)	81
5.1.4	扫描电镜+能谱分析 (SEM+EDX)	82
5.1.5	拉曼光谱分析	83
5.2	铵伊利石矿物学研究	85
5.2.1	X 射线衍射分析	86
5.2.2	红外光谱分析	105

5.2.3	热重-差示扫描量热-红外光谱同步分析	106
5.2.4	扫描电镜+能谱分析	107
5.2.5	拉曼光谱分析	109
5.2.6	$\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{K}^+)$	112
5.2.7	NH_4^+ 来源	115
5.2.8	铵伊利石成因	115
5.3	其他类型黏土矿物	120
5.3.1	铵伊利石/蒙皂石间层矿物	120
5.3.2	高岭石	128
5.3.3	累托石	128
5.3.4	钠云母	131
5.3.5	珍珠云母	134
5.3.6	绿泥石、绿/蒙间层以及柯绿泥石	136
第 6 章	华北地区煤层黏土岩夹矸地球化学研究	137
6.1	研究方法	137
6.1.1	X 射线荧光分析 (XRF)	137
6.1.2	电感耦合等离子质谱分析 (ICP-MS)	139
6.2	常量元素含量反赋存特征	142
6.2.1	常量元素含量	145
6.2.2	常量元素赋存特征	148
6.3	微量元素含量及赋存特征	151
第 7 章	含铵黏土矿物组合与沉积环境	171
7.1	盐度计算方法	171
7.1.1	B 元素法	171
7.1.2	B/Ga 法	172
7.2	含铵黏土矿物组合类型	172
7.3	不同沉积环境中的黏土矿物组合	179
第 8 章	含铵黏土矿物矽石风化实验与氮污染	184
8.1	实验方法	184
8.1.1	含铵矽石静态淋滤实验	184
8.1.2	含铵矽石动态淋滤实验	185
8.1.3	铵伊利石中 NH_4^+ 可交换性实验	188
8.1.4	铵伊利石热稳定性实验	188
8.2	实验结果分析	189
8.2.1	静态淋滤实验结果分析	189
8.2.2	动态淋滤实验结果分析	193
8.2.3	铵伊利石中 NH_4^+ 可交换性实验	198
8.2.4	铵伊利石热稳定性实验结果分析	201

8.2.5 煤矸石堆周围水体及土壤中的氮实例分析	206
第9章 煤层气中氮的研究	208
9.1 研究方法	208
9.1.1 采样方法	208
9.1.2 气相色谱分析	209
9.1.3 气相色谱-同位素质谱联用分析	210
9.2 煤层气中氮气浓度	211
9.3 煤层气中氮同位素组成	218
9.4 煤层气中氮气产生影响因素	224
第10章 煤层中的氮成岩转化机理研究	225
10.1 有机氮与含铵黏土矿物成因联系	225
10.2 有机氮与氮气成因联系	228
10.3 含铵黏土矿物与氮气成因联系	228
10.4 含煤地层中氮的成岩转化	229
10.4.1 有机氮	229
10.4.2 煤层气中氮气	229
10.4.3 含铵黏土矿物	229
第11章 含铵矿物研究的地质及环境意义	231
11.1 含铵矿物与全球氮循环	231
11.1.1 含铵矿物中氮的来源	231
11.1.2 铵云母与变质作用	232
11.1.3 含氮矿物与地幔	233
11.1.4 水铵长石与岩浆作用	233
11.1.5 表生成岩作用	234
11.2 含铵黏土矿物对石油生成及其运移的示踪意义	235
11.2.1 石油的生成	235
11.2.2 石油的运移	236
11.3 含铵矿物与地质温度计	237
11.3.1 铵伊利石地质温度计	237
11.3.2 铵云母地质温度计	239
11.4 含铵黏土矿物作为煤层气示踪剂	239
11.5 含铵矿物对成矿作用的示踪	240
11.6 大气中的铵盐	242
11.7 含铵矿物与土壤	243
11.8 含铵黏土矿物与水污染	244
参考文献	246
图版	255

第1章 绪 论

煤地球化学研究表明,氮元素以固相和气相的方式存在于含煤地层中,其中,含氮固相物质主要为有机氮和无机含铵矿物,含氮气相物质为分子氮。自然界中含铵矿物主要有水铵长石、含铵黑云母、含铵二八面体伊利石或云母等。铵伊利石为含煤地层中最为常见的含铵黏土矿物,它是层间阳离子为 NH_4^+ 的2:1层型层状铝硅酸盐矿物。在自然界组成矿物的常量元素中,由于测试技术和手段的限制,氮及含氮矿物的研究非常薄弱。然而,氮在地球中又无处不在,从地幔深处炙热岩浆到地表土壤,从宇宙形成初期的原始气体到现今大气圈,从有机生物界到无机矿物岩石,尽管不同物质中的含量迥异,均可探测到氮的踪迹。因此,对于氮及含氮矿物和岩石的研究,不仅对于探讨矿物和岩石成因及演化历史,乃至对于全球氮循环、生命起源和宇宙演化,均具有重要理论和实际应用价值。

1.1 煤中氮元素的研究现状

1.1.1 煤中有机氮含量的研究

在组成煤的主要有机质元素碳、氢、氧、氮和硫中,氮是研究最少的一种元素。人们通常认为煤中氮是在泥炭化阶段固定下来的,几乎全以有机物的形式存在,成煤植物和菌种含有的蛋白质、氨基酸、叶绿素、卟啉、生物碱等是氮的主要来源。Boudou等(1984)以及Burchill和Welch(1989)在研究不同热演化程度煤中的有机氮后,指出在褐煤-半烟煤阶段[C含量为60(wt)%~77(wt)% (daf)],煤中有机氮含量随煤化作用程度增高而增大,在半烟煤-无烟煤阶段(C含量>85%),煤中有机氮含量随煤化作用程度增高而逐渐降低,有机氮含量最高时,相应的碳含量为80%~85%。陈文敏(1988)认为煤中氮含量的变化不仅与煤的变质程度有关,还在一定程度上受成煤时代和沉积环境的影响,他指出成煤泥炭沼泽中的还原程度越弱,残留于煤中的氮含量越低。吴代赦等(2006)在研究中国煤中有机氮含量及分布后指出,煤中有机氮含量主要受控于煤化作用程度及成煤时代,他认为:①煤中氮含量与变质程度微弱相关,变质程度较低的褐煤与长焰煤氮含量较低,两者的差异性不显著,而较高变质程度的气煤、肥煤、焦煤、瘦煤、贫煤和无烟煤氮含量较高,它们的差异性也不显著;②不同地质时代的煤中氮含量由低到高依次为侏罗纪、古近纪、新近纪、石炭纪、二叠纪、三叠纪。陈亚飞等(2008)在总结中国不同热演化程度煤中有机氮含量指出,不黏煤和弱黏煤最低,氮含量均为0.98%,肥煤的氮含量最高,达1.59%,变质程度比肥煤依次增高的焦、瘦、贫瘦、贫和无烟煤的氮含量也依次降低。由此可见,煤中有机氮含量主要受控于煤热演化程度和成煤时代,随着热演化程度逐渐增高,煤中有机氮含量先逐渐增高,

到达肥煤后又逐渐降低,整体上氮含量逐渐降低,而成煤时代对煤中有机氮含量的影响实际上体现了成煤古植物、古气候和古环境等因素的影响。

1.1.2 煤中有机氮形态的研究

煤中有机氮的形态主要有三种类型:吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)和季氮(N-Q),其存在的主要形式是五元杂环和六元杂环等。另外吡啶氮和吡咯氮在空气中受到氧化可生成氮氧化物(N-X)。其中:①N-6表示吡啶氮,是指位于煤分子芳香结构单元边缘上的氮;②N-5表示吡咯氮,主要指位于煤分子单元结构边缘上的五元环中的氮;③N-Q表示并入煤分子多重芳香结构单元内部的吡啶氮,这类氮在多环芳香结构内部取代了碳的位置,并与三个相邻芳香环相连;④N-X表示氮的氧化物,是指吡啶中的氮原子与氧原子直接相连的结构。目前,研究煤中氮形态的方法有两种:X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和X射线边缘结构能谱(X-ray photoelectron near edge spectroscopy, XPNES)。利用XPS,可以确定煤中有机氮的形态及相对含量,而利用XPNES的成本相对比较昂贵。煤中不同有机氮官能团N1s的XPS结合能如下:N-6为 $398.7 \pm 0.4 \text{ eV}$, N-5为 $400.5 \pm 0.3 \text{ eV}$, N-Q为 $401.1 \pm 0.3 \text{ eV}$, N-X为 $403.5 \pm 0.5 \text{ eV}$ 。Mitra-Kirtley等(1993)和Thomas(1997)认为煤中不同形态有机氮相对含量如下:N-5为50%~80%;N-6为20%~40%;N-Q为0~20%。Valentim等(2011)在研究煤中有机氮形态后指出,相对于N-5和N-6, N-Q的热稳定性较高。Boudou等(2008)指出,低阶煤中有机氮以N-5和N-6为主,高阶煤中有机氮以N-Q为主。姚明宇等(2003)在研究煤中有机氮热演化规律后指出, N-5热稳定性最差, N-Q热稳定性最高。由此可见,煤中有机氮形态、相对含量及相互转化主要受控于煤热演化程度,随着煤化作用程度逐渐增高, N-5和N-6含量逐渐降低, N-Q含量逐渐增高,可能是N-5和N-6在煤化作用过程中向N-Q转化所致,也可能是煤中不同形态有机氮热稳定性差异所致。

1.1.3 煤中有机氮同位素组成的研究

煤中有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 为 -2.5‰ ~ 6.3‰ ,与煤变质程度、沉积环境及成煤植物种类有关。Williams等(1995)指出,随着热演化程度逐渐增高,有机氮逐渐变重,因为 ^{14}N -C断裂所需要的活化能门限值要低于 ^{15}N -C,有机氮在受热过程中更容易以含氮小分子的形式(N_2 或者 NH_3)释放 ^{14}N 而发生氮同位素分馏。Stiehl和Lehmann(1980)指出,不同形态有机氮同位素组成也不尽相同,热稳定性较差的有机氮在热演化作用过程中逐渐变重,而热稳定性较高的有机氮在热演化过程中同位素组成变化不大。Boudou等(2008)和Ader等(1998, 2000, 2006)在研究煤中有机氮释放机理时发现,在高变质无烟煤阶段,有机氮同位素组成几乎不随热演化程度升高而变化。Peter等(1978)、Sweeny和Kaplan(1980)以及Rigby和Batts(1986)指出,沉积物有机质中的氮同位素组成可被用区分沉积物中不同类型有机质(陆、海相)的指标,陆相有机质(如煤)有机氮同位素组成较轻, $\delta^{15}\text{N}=0\text{‰}$ ~ 6‰ ,海相有机质氮同位素组成偏重, $\delta^{15}\text{N}>10\text{‰}$ 。周强(2008)指出陆生植物形成的煤的 $\delta^{15}\text{N}$ 低,海相浮游生物形成的煤的 $\delta^{15}\text{N}$

高。陈传平等(2001)指出,淡水沉积环境原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 较轻,大致为3‰~6‰;而咸水和半咸水沉积环境中形成的沉积有机质氮同位素较重,普遍在10‰以上。由此可见,煤中有机氮同位素组成主要受煤热演化程度及原始沉积环境影响,随着热演化程度逐渐增高,煤中有机氮逐渐变重,在沉积过程中受海水影响较大的煤中的有机氮同位素组成明显较淡水环境偏重。

1.2 煤层气中氮气的研究

1.2.1 煤层气中 N_2 含量的研究

分子氮是煤层气中最常见的非烃组分之一,氮气又较其他非烃气体组分的物性更接近烃类气体,几乎自然界中所有产出气体中都含有氮气。因煤热演化程度、地质条件和地球化学背景不同,煤层气中的氮气成因也有所不同,且氮气在煤层气中的含量变化很大,最高可达100%。通常把 N_2 体积分数大于15%的煤层气称为富氮煤层气。氮气藏的形成与烃类气藏一样需要生、储、盖条件的组合及运移、保存条件的匹配。自然界煤层气储量丰富,占天然气总储量的30%以上。但对煤层气中的氮气的研究目前并不多,且研究程度较低。Law和Rice(1993)总结了世界各地煤层气的组分资料,发现世界各地煤层气的组分差异很大,甲烷和其他烃类组分通常是煤层气的主要组分,并含少量 N_2 。据Scott(1993)对美国1400口煤层气生产井气体成分的统计结果,煤层气 N_2 平均含量为1%。刘全有等(2007)在统计了塔里木盆地含氮气藏成因时发现,除了甲烷 CH_4 外氮气 N_2 是最主要的组分,古生界 N_2 含量一般高于中生界和新生界,最高可达50%。杜建国等(1996)认为世界上多数气藏含氮量很低($<4\%$),少部分含氮量较高。例如,中国威远气田三叠系产气层平均含氮量为0.4%,二叠系为2.49%,寒武系为5.12%,震旦系为7.04%,前震旦系为24%。而戴金星(1992)对我国20多个煤矿的高氮煤层气气样分析表明:这些煤矿中煤层气含氮量较高,一般都大于10%,最高可达90%以上。我国大部分煤层气中氮气含量在10%左右,且甲烷占比例与氮气所占比例互为消长关系。由此可见,煤层气中氮气具有多源性,含量变化范围较大,主要受其成因、成岩作用、沉积环境、成煤古植物、古气候以及后期改造等因素的影响。

1.2.2 煤层气中 N_2 同位素组成的研究

国内外有关煤层气中 N_2 同位素地球化学研究相对较少,且不同成因氮气具有不同的同位素组成。笔者总结了国内外有关煤层气中氮气的来源方面的报道后,发现煤层气中氮气主要有以下六种来源:大气来源、火山或岩浆作用来源、放射性元素衰变、地幔脱气来源、有机质来源、含铵矿物来源。朱岳年(1994, 1999)、朱岳年和史卜庆(1998)和Prasolov等(1990)又把有机来源细分为三种:有机氮微生物氨化作用来源,氮气的 $\delta^{15}\text{N} < -10\%$,伴生的甲烷 $\delta^{13}\text{C} < -55\%$;有机氮热氨化作用来源,氮气的 $\delta^{15}\text{N} = -10\% \sim -1\%$,伴生的甲烷 $\delta^{13}\text{C} = -55\% \sim -30\%$;有机氮热裂解作用来源,氮气的 $\delta^{15}\text{N} = 5\% \sim 20\%$,伴生的甲烷 $\delta^{13}\text{C} = -30\% \sim -20\%$ 。Kettel(1983)指

出煤层气中 N_2 含量与成熟度有关。Boigk 等 (1976) 认为随着成熟度的增加, $\delta^{15}N$ 趋于变重。孟召平等 (2010) 和 Teichmuller (1970) 认为煤层气同位素组成还受到次生作用的影响, 水动力条件较强的地区, 水流带走 $^{13}CH_4$ 和 $^{15}N_2$ 的频率较快, 致使轻同位素富集, 而水动力条件较差的地区, $^{12}CH_4$ 和 $^{14}N_2$ 的扩散的频率较快, 致使重同位素富集。由此可见, 煤层气中氮气同位素组成主要受到氮气来源及成因、成岩作用、沉积环境、成煤古植物、古气候以及后期改造等因素的影响。

1.3 含铵黏土矿物的研究

含煤地层中含铵黏土矿物主要有两种: 铵伊利石和铵伊利石/蒙皂石间层矿物, 其中铵伊利石较为常见。1982 年 Higashi 在日本的爱媛县砥部町的小涌谷瓷石沉积物中首次发现铵伊利石, 并定名为 Tobelite (Higashi, 1982)。铵伊利石是层间阳离子为 NH_4^+ 的 2:1 层型层状硅酸盐矿物。与层间阳离子是 K^+ 的伊利石 (通常所说的伊利石即是此种伊利石) 相比, 由于 NH_4^+ 半径稍大于 K^+ , 铵伊利石的基面间距 ($d_{(001)} = 1.033nm$) 稍大于伊利石 ($d_{(001)} = 1.006nm$), 导致二者在结构上存在一定差异。事实上, 几乎没有纯铵伊利石存在, 自然界中大多数为伊利石-铵伊利石的固溶体, 且随着 NH_4^+ 对 K^+ 替代逐渐增多, $d_{(001)}$ 逐渐增大, 最大不超过 1.0358nm。到目前为止, 自然界中发现的铵伊利石有三种: ① 1M 型铵伊利石, 刘钦甫等 (1996)、梁绍暹等 (1997) 在中国华北地区含煤地层中发现的铵伊利石属于 1M 型; ② 2M₁ 型铵伊利石, Juster 等 (1987) 在美国宾夕法尼亚州东北部的浅变质岩中发现的铵伊利石属于 2M₁ 型; ③ 2M₂ 型铵伊利石, Higashi (1982) 在日本爱媛县发现的铵伊利石属于 2M₂ 型。Tissot 和 Welte (1984) 认为铵伊利石的形成与油页岩有关, 形成温度大于 150℃。Yamamoto (1967) 和 Higashi (1982) 则认为铵伊利石由叶蜡石转化而来, 转化温度大于 250℃。Juster 和 Brown (1984)、Juster 等 (1987)、刘钦甫等 (1996)、Daniels 和 Altaner (1993) 认为铵伊利石主要由高岭石转化而来, 形成温度为 250~275℃。Hallam 和 Eugster (1976)、Daniels 和 Altaner (1990, 1993)、Daniels 等 (1994)、Baxby 等 (1994)、Compton 等 (1992)、Cooper 和 Abedin (1981)、Cooper 和 Raabe (1982)、Cooper 和 Evans (1983) 认为, 铵伊利石中的 NH_4^+ 主要来源于有机质, 有机质在热演化过程中能释放出大量的 NH_4^+ 并与原有黏土矿物 (如高岭石、叶蜡石等) 进行化学反应, 形成含铵黏土矿物, 如铵伊利石、铵伊利石/蒙皂石间层矿物。而 Erd 等 (1964) 则认为 NH_4^+ 来源于地下热液流体。Keeney 和 Nelson (1982) 指出 NH_4^+ 只要被黏土矿物吸附并吸收后, 在成岩作用过程中就不会被释放或交换出来。Sucha 等 (1998) 在铵伊利石水热合成的实验中, 发现铵伊利石的形成主要受温度和 NH_4^+ 浓度控制, pH 的控制是次要的。高振敏和罗泰义 (1994, 1995)、罗泰义和高振敏 (1994, 1995, 1996) 认为自然界中的铵伊利石的生成条件与人工合成实验不同, 地质过程的空间、时间尺度比实验过程中的时空尺度要大得多, 所含物质也多得多, 可以肯定, 在自然界的各种地质过程中, 形成含铵矿物的可能性极大。由此可见, 含煤地层中铵伊利石的 NH_4^+ 主要来源于有机氮的释放, 其形成主要受控于沉积环境、成岩作用、有机质种类等。

综上所述,铵伊利石中的 NH_4^+ 和煤层气中的 N_2 均来源于煤中有机氮,二者具有一定的同源性,也具有同期性。有机氮、煤层气中的 N_2 和铵伊利石中的 NH_4^+ 三种不同形态的氮元素之间的相互转化,是全球氮循环的一个重要环节,具有重要的研究意义。

1.4 本书主要内容

本书以我国沁水煤田、太行山东麓煤田、京西煤田以及黑龙江东部不同热演化程度含煤地层为研究对象,利用矿物学、岩石学、煤地质学、煤层气地质学、煤地球化学、煤层气地球化学、有机地球化学的研究方法和手段,通过对含煤地层中不同赋存形态的氮元素地球化学特征研究,探讨煤层中氮成岩转化机理,为研究煤有机质热演化过程、沉积-成岩环境、成岩作用阶段划分、热液化学特征及热环境、判别煤层气成因、运移、富集、演化规律等方面提供新的思路和探索。其研究内容有:

1.4.1 有机氮的研究

(1) 有机氮含量研究:分析了煤中有机氮含量的分布特征,讨论和总结了有机氮含量随热演化程度及沉积环境的变化规律。

(2) 有机氮形态研究:分析了煤中有机氮形态的分布特征、不同形态有机氮的含量以及它们的热稳定性,讨论和总结了不同形态有机氮随煤热演化过程的变化规律。

(3) 有机氮同位素组成研究:分析了煤中有机氮同位素组成分布特征,探讨和总结了煤中有机氮同位素组成随热演化程度及沉积环境的变化规律。

(4) 有机氮热解实验研究:运用热重-红外光谱-质谱联用技术对不同煤化程度的煤进行了热解实验,分析了煤热解过程中的失重特性,并运用红外光谱仪和质谱仪在线监测了煤热解过程中释放的小分子气体 (H_2 、 H_2O 、 CH_4 、 CO_2 、 SO_2 、 CO) 及氮化物 (HCN 、 NH_3) 的释放规律。

(5) 有机氮释放机理:分析和探讨了煤中有机氮的在热演化过程中的释放规律、释放形态、地质条件及控制因素等。

1.4.2 含铵黏土矿物研究

(1) 含铵黏土矿物学研究:以沁水煤田、太行山东麓煤田以及京西煤田煤层夹矸为研究对象,对其进行矿物学方面的研究。主要研究内容包括: X 射线衍射分析、红外光谱分析、热重-热流-红外光谱联用分析、拉曼光谱分析以及扫描电镜+能谱分析,根据以上分析结果,总结和归纳铵伊利石 $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{K}^+)$ 的特征及变化规律,探讨 NH_4^+ 的来源及含铵黏土矿物的成因及其控制因素。

(2) 含铵黏土岩夹矸地球化学研究:以沁水煤田、太行山东麓煤田以及京西煤田煤层夹矸为研究对象,对其常量元素和微量元素进行地球化学方面的研究。采用类比法及相关分析方法,对煤中各种常量元素和微量元素的地球化学行为进行探讨和研究。

(3) 黏土矿物组合类型研究:分析了不同沉积环境煤层夹矸中的黏土矿物分布特征及组合类型,研究和探讨了造成煤系黏土矿物差异分布和组合类型不同的主要原因。

(4) 含铵黏土矿物夹矸淋滤实验研究: 采用静态浸泡和动态淋溶实验方法以及对煤矸石堆周围土壤和水体实际取样分析, 研究探讨含铵煤矸石中氮的溶出行为, 以期对煤矿区铵伊利石质矸石自然风化过程中产生的氮污染作出评价。

1.4.3 煤层气中氮气的研究

(1) N_2 含量研究: 分析了沁水盆地、鄂尔多斯盆地东缘等地区煤层气中氮气含量的特征, 建立 N_2 成因判识图版。

(2) N_2 同位素组成研究: 以沁水煤田煤层气为研究对象, 分析了煤层气中 N_2 同位素组成的分布特征, 探讨和研究了煤层气中 N_2 同位素组成随煤化程度、地下水动力条件、解吸—扩散—运移效应、次生生物降解作用以及排采活动等因素的变化规律。依据煤层气中 N_2 同位素组成建立 N_2 成因判识图版。

1.4.4 煤中氮元素成岩转化机理研究

(1) 有机氮和含铵黏土矿物的成因联系: 分析和对比了有机氮和含铵黏土矿物 NH_4^+ 的同位素组成差异, 探讨总结了二者之间的成因联系及转化机理。

(2) 有机氮和 N_2 的成因联系: 分析和对比了有机氮和煤层气中 N_2 的同位素组成差异, 探讨总结了二者之间的成因联系及转化机理。

(3) 煤层中氮成岩转化机理的建立: 以煤中有机氮、含铵黏土矿物以及煤层气中 N_2 三者之间的成因联系为基础, 建立煤层中氮成岩转化机理。

第2章 研究区地质概况

本书根据煤变质程度以及沉积环境差别，选取山西沁水煤田、太行山东麓煤田、京西煤田以及黑龙江东部为主要研究区域。其中，沁水煤田煤类以高变质烟煤-无烟煤为主，沉积环境以滨岸过渡沉积为主；太行山东麓煤田煤类以高变质烟煤-无烟煤为主，沉积环境包括滨岸过渡沉积和陆相沉积；京西煤田煤类以无烟煤为主，沉积环境包括滨岸过渡沉积和陆相沉积；黑龙江东部地区煤类以低变质烟煤为主，沉积环境以陆相沉积为主。

2.1 山西沁水煤田地质概况

本书针对沁水煤田内两个区域进行重点研究，包括：北部阳泉地区和南部晋城-长治地区，以下对这两个研究区的含煤地层、煤层及煤质特征、地质构造、沉积环境，以及岩浆活动分别加以介绍（图 2.1）。

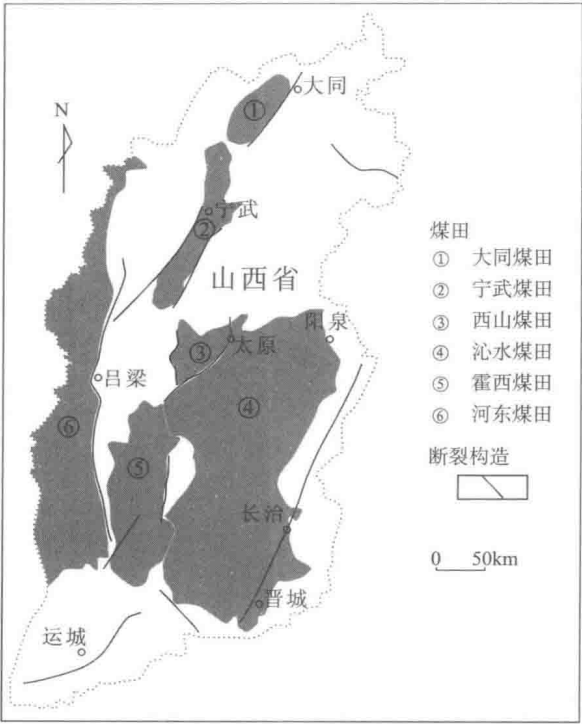


图 2.1 山西省煤田分布图

2.1.1 北部阳泉地区

1. 含煤地层

阳泉地区含煤地层形成于石炭纪和二叠纪，主要为石炭系上统本溪组和太原组以及二叠系下统山西组（图 2.2）。

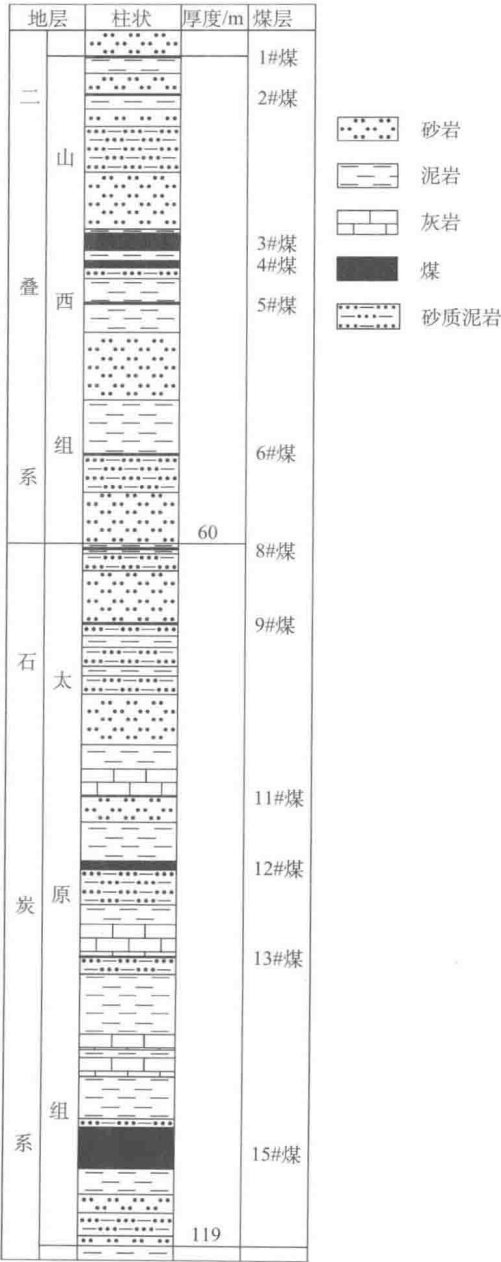


图 2.2 沁水煤田阳泉地区含煤地层柱状图