

太行山东麓煤田含煤地层中铵伊利石矿物特征

郝国强, 胡社荣, 刘钦甫, 张运勋, 王玖玲

中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

摘要 通过X射线衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱分析(IR)和X射线光电子能谱分析(XPS)等测试手段,发现太行山东麓煤田部分煤层及其夹矸中含有铵伊利石,并对样品中的铵伊利石进行了详细的矿物学研究。分析结果表明:X射线衍射谱图上,铵伊利石的基面衍射峰间距 $d_{(001)}$ 值高于普通伊利石的 $d_{(001)}$ 值(1.006nm), (002)衍射峰强度与(003)衍射峰强度相当,而普通伊利石的(002)衍射峰强度为24.4%,约为(003)衍射峰强度的1/3;对铵伊利石晶格常数进行了计算,太行山东麓煤田含煤地层中的铵伊利石空间群属于C2/m,晶胞参数 a 介于0.52133~0.52774nm, b 介于0.89814~0.91693nm, c 介于1.02538~1.05285nm, β 介于 101.127° ~ 101.699° , z 为2,体积介于 0.47611 ~ 0.49224nm^3 ,密度介于 2545 ~ $2697\text{e}^7/\text{nm}^3$;研究区铵伊利石类型为1M多型;红外光谱曲线中,铵伊利石中的 NH_4^+ 变形振动峰范围为 1427.58 ~ 1431.95cm^{-1} ;铵伊利石的 NH_4^+ 的N 1s XPS结合能为 402.4eV 。

关键词 太行山东麓煤田;含煤地层;铵伊利石;矿物特征

中图分类号 P578

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.22.001

Mineralogy of Ammonium Illite in Coal Measures of Eastern Taihang Piedmont Coalfields

HAO Guoqiang, HU Sherong, LIU Qinfu, ZHANG Yunxun, WANG Jiuling

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

Abstract Ammonium illite that belongs to 2:1 layered silicate minerals is a kind of di-octahedral mica-like clay minerals, and it is the isomorphism of illite, in which the K^+ was substituted by the NH_4^+ . By means of XRD, IR and XPS, ammonium illite was discovered in some coals and coal partings of Eastern Taihang Piedmont Coalfields, and mineralogical researches were studied in detail. The result of XRD spectrogram shows that ammonium illite's X-ray diffraction peak of $d_{(001)}$ is higher than that of ordinary illite, whereas its (002) and (003) diffraction peak intensity is similar. but the ordinary illite's (002) diffraction peak intensity is 24.4%, which is about 1/3 of the (003) diffraction peak intensity. Lattice parameters about ammonium illite in the investigative area are calculated, and the results show that its space group is C2/m, with every parameters including a (0.52133nm to 0.52774nm), b (0.89814nm to 0.91693nm), c (1.02538nm to 1.05285nm), β (101.127° to 101.699°), z (2, volume is 0.47611nm^3 to 0.49224nm^3), density ($2545\text{e}^7/\text{nm}^3$ to $2697\text{e}^7/\text{nm}^3$). The above descriptions indicate that the ammonium illite is 1M polytype. The results of IR spectrogram demonstrated that the deformation vibration peak of NH_4^+ range from 1427.58cm^{-1} to 1431.95cm^{-1} , and the N 1s XPS banding energy of NH_4^+ is 402.4eV . In nature the ammonium illite-illite solid solution is more general than pure ammonium illite. Thus, mostly ammonium illite contains a certain amount of K. Therefore, the K 2p peak is often observed by the XPS spectra.

Keywords Eastern Taihang Piedmont Coalfields; coal measures; ammonium illite; mineralogy

0 引言

铵伊利石由 Higashi(1982年)在日本爱媛(Ehime)县砥

部町(Tobe)小涌谷(Ohgidani)的瓷石沉积物中首次发现,并被批准作为新矿物,这一新矿物以产地命名为 Tobelite^[1]。随后,

收稿日期:2013-03-18;修改日期:2013-05-21

基金项目:国家自然科学基金项目(41072119)

作者简介:郝国强,博士研究生,研究方向为煤田地质、煤层气地质,电子信箱:hgg0278@163.com;胡社荣(通信作者),教授,研究方向为煤田地质,电子信箱:hstr8516@163.com

Juster 等和 Daniels 等报道了美国宾夕法尼亚州东北部与煤共生的极低变质岩中的铵伊利石^[2,3]。20 世纪 90 年代,中国学者也陆续在含煤岩系中发现了铵伊利石^[4-8]。

铵伊利石属 2:1 层状硅酸盐矿物,为二八面体云母类黏土矿物,是伊利石中的 K⁺被 NH₄⁺替代形成的类质同象。自然界常见铵伊利石多为铵伊利石-伊利石固溶体^[4-7]。铵伊利石多为 1M 多型^[1],或者为 1M 多型与 2M₁、2M₂ 等多型的混合^[9]。

本文中通过 X 射线衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱分析(IR)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)等测试手段,发现太行山东麓煤田部分煤层及其夹矸中含有铵伊利石,并对铵伊利石进行了详细的矿物学研究。

1 研究区地质概况

太行山东麓煤田西至煤系与奥陶纪灰岩接触线,东至太行山东缘山前断裂,自北往南分布在邢台矿区、邯郸-峰峰矿区、安阳-鹤壁矿区、焦作矿区(图 1)。

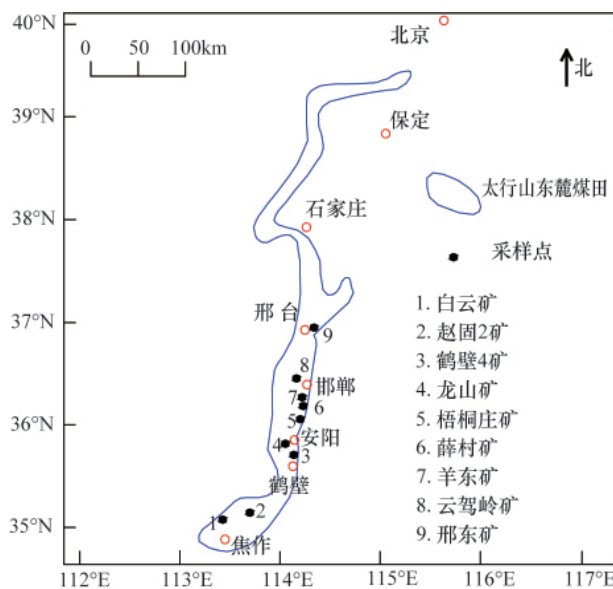


图 1 研究区位置及采样点

Fig. 1 Location of the investigative area and sampling point

研究区含煤地层有上石炭统太原组和下二叠统山西组。太原组主要由中粒和细粒砂岩、粉砂岩、泥岩、石灰岩及煤层组成,主要沉积环境为滨海平原。邢台矿区太原组含煤 7~13 层,其中 5、6、8、9 号煤层为主要可采煤层;邯郸-峰峰矿区太原组含煤 9~16 层,其中 4、5、8、9 号煤层为主要可采煤层;安阳-鹤壁矿区太原组含煤 9 层,主要可采煤层为一₁煤和一₂煤;焦作矿区太原组主要可采煤层为一₂煤和一₃煤。山西组主要由砂岩、粉砂岩、泥岩和煤层组成,沉积体系以三角洲沉积为主,其次为滨海平原沉积。邢台矿区、邯郸-峰峰矿区山西组含煤 1~3 层,其中 2 号煤层为主要开采煤层;安阳-鹤壁矿

区、焦作矿区山西组主要开采煤层为二₁煤。

2 样品采集和实验方法

采用刻槽法在煤矿回采工作面或掘进工作面采集新鲜的煤样和夹矸样品,即沿垂直煤层剖面方向凿取样品,收集从中凿下的煤及夹矸碎块,采样点如图 1 所示。将样品磨至约 200 目(74 μ m)后,可直接用于实验。

X 射线衍射分析:采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500PC 粉末 XRD 仪,对夹矸样品及煤样进行全岩粉末测试分析。测试条件:Cu 靶,K α 射线,步长 0.02 $^{\circ}$,功率为 40kV \times 150mA,连续扫描,扫描速度为 4($^{\circ}$)/min,扫描范围 2θ 为 3 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$ 。

傅里叶红外光谱分析:采用美国 ThermoFisher 公司生产的 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,对样品进行定性分析及官能团的鉴定。测试条件:扫描次数为 32 次,分辨率为 4cm⁻¹,波数范围为 4000~400cm⁻¹,光栏大小为 100,动静移动速度为 0.6329m/s。

X 射线光电子能谱分析:采用瑞士产的 PHI Quantera X 射线光电子能谱仪,对样品中的元素进行鉴定。测试条件:AlK α 阳极,功率为 15kV \times 20mA,窄扫描透过能为 60eV,全扫描能 150eV,基础真空为 10⁻⁷Pa,定标标准为 C 1s=284.8eV。用 C 1s 结合能(峰值在 284.8eV)校正 N 1s 结合能,将校正后的 N 1s 数据导入到 Origin 8.0 软件,用 Gauss (70%) 和 Lorentz (30%) 联合分峰法进行 N 1s XPS 谱图的最小平方曲线拟合,从而进行分峰。在 XPS 谱图中,纵坐标是电子计数(即强度,已扣除本底),横坐标为电子结合能。

2.1 X 射线衍射特征

与 Jade 5.0 PDF 卡片上标准的铵伊利石、普通伊利石的 X 射线衍射数据对比后,笔者发现太行山东麓煤田含煤地层中含有铵伊利石。铵伊利石三级基面衍射峰 $d_{(001)}$ 、 $d_{(002)}$ 、 $d_{(003)}$ 清晰可见,部分非基面衍射峰在铵伊利石含量较高、结晶程度较好的样品中也可见。部分样品因铵伊利石含量不高,衍射峰不完全,强度较弱。铵伊利石的 $d_{(001)}$ 高于普通伊利石的 $d_{(001)}$ =1.006nm,这是鉴定铵伊利石的主要特征。铵伊利石其他基面衍射间距 $d_{(002)}$ 、 $d_{(003)}$ 也高于普通伊利石相应基面衍射间距。铵伊利石(002)衍射峰强度 I 与(003)衍射峰强度相当,而普通伊利石(002)衍射峰强度为 24.4%,约为(003)衍射峰强度的 1/3(表 1、图 2)。

用 Jade 5.0 软件对铵伊利石晶胞进行精修,得到铵伊利石晶格常数,并和国外报道的铵伊利石晶格常数进行对比,见表 2。太行山东麓煤田含煤地层中铵伊利石空间群属于 C2/m, a 介于 0.52133~0.52774nm, b 介于 0.89814~0.91693nm, c 介于 1.02538~1.05285nm, β 介于 101.127 $^{\circ}$ ~101.699 $^{\circ}$, z 为 2,体积介于 0.47611~0.49224nm³,密度介于 2545~2697e/nm³。可见,研究区铵伊利石晶格常数和 Higashi 报道的 1M 多型相一致,而和 Ernesto mesto 报道的 2M 多型不同,研究区铵伊利石属 1M 多型。

表 1 铵伊利石 X 射线衍射特征
Table 1 X-ray diffraction characteristics of ammonium illite

矿井	采样位置	样品编号	铵伊利石基面衍射峰及强度					
			$d_{(001)}/\text{nm}$	$I/\%$	$d_{(002)}/\text{nm}$	$I/\%$	$d_{(003)}/\text{nm}$	$I/\%$
云驾岭矿	2 煤夹矸	YJL-2-g3	1.0345	100	0.5145	38.2	0.3427	33.0
云驾岭矿	2 煤夹矸	YJL-2-g4	1.0179	100	—	—	—	—
云驾岭矿	2 煤夹矸	YJL-2-g5	1.0345	100	0.5151	35.0	0.3427	31.6
薛村矿	2 煤夹矸	XC-2-g2	1.0346	100	0.5157	—	0.3437	—
薛村矿	4 煤夹矸	XC-4-g1	1.0543	100	0.5169	19.7	0.3442	22.1
羊东矿	2 煤夹矸	YD-2-g2	1.0347	100	0.5153	—	0.3427	—
鹤壁 4 矿	二 ₁ 煤夹矸	HB4-2-g	1.0394	100	0.5169	31.2	0.3443	23.4
白云矿	二 ₁ 煤夹矸	BY-2-g2	1.0343	100	0.5140	—	0.3424	—
Jade 5.0	—	Tobelite 1M	1.0330	100	0.5170	27.0	0.3450	27.0
PDF 卡片	—	Illite 1M	1.0060	100	0.5000	24.4	0.3100	72.8

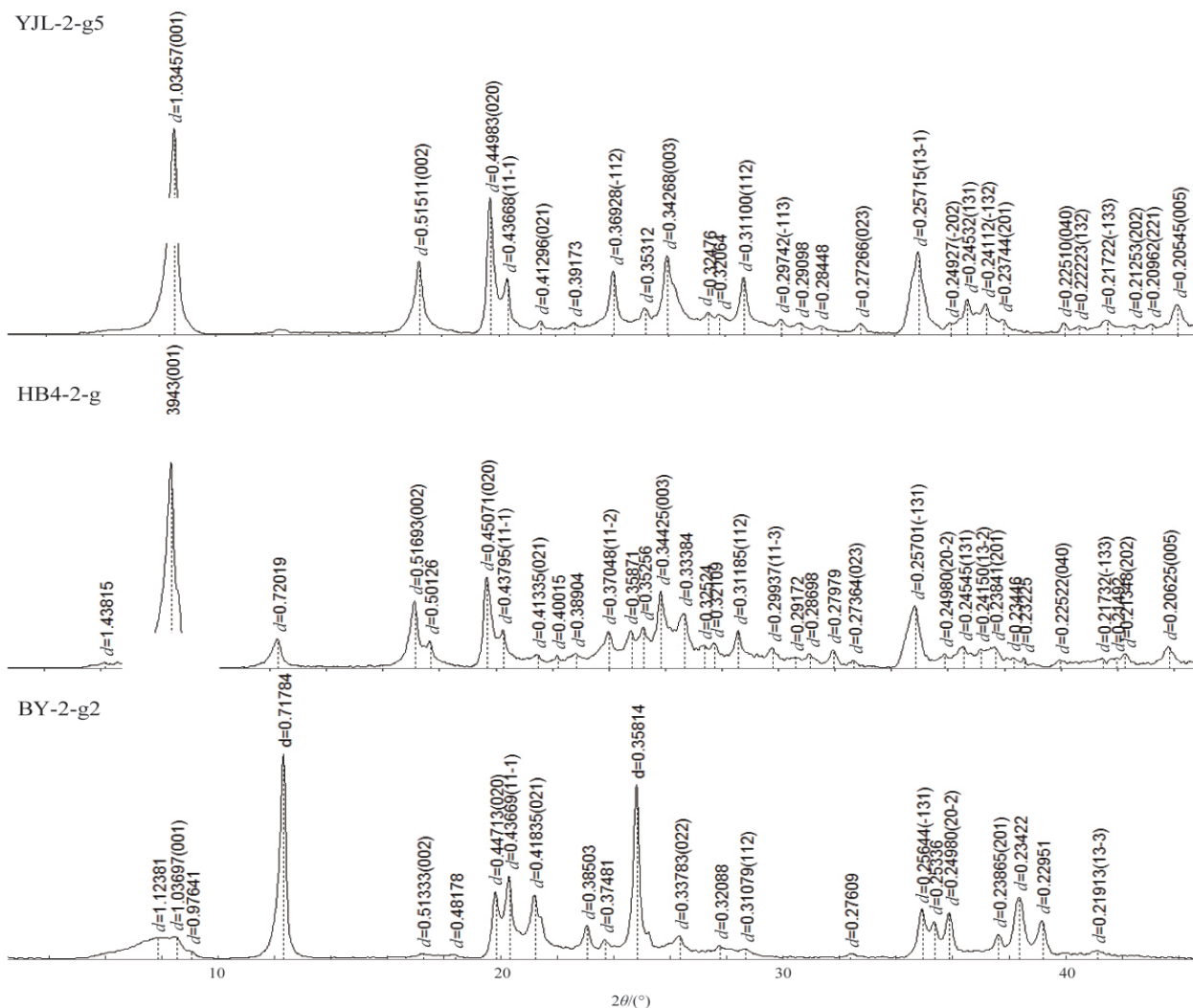


图 2 煤层夹矸全岩非定向 X 射线衍射谱

Fig. 2 Non-oriented bulk XRD patterns of coal partings

表 2 铵伊利石晶格常数

Table 2 Lattice parameters of ammonium illite

样品编号	空间群	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	z	体积/ nm^3	密度(e^-/nm^3)
YJL-2-g3	C2/m	0.52188	0.90016	1.04916	101.448	2	0.48306	2594
YJL-2-g4	C2/m	0.52774	0.89814	1.02538	101.589	2	0.47611	2697
YJL-2-g5	C2/m	0.52133	0.90082	1.04872	101.456	2	0.48269	2596
XC-2-g2	C2/m	0.52318	0.90022	1.05096	101.326	2	0.48534	2581
XC-4-g1	C2/m	0.52207	0.90490	1.05285	101.268	2	0.48780	2568
YD-2-g2	C2/m	0.52427	0.90316	1.04993	101.699	2	0.48681	2574
HB4-2-g	C2/m	0.52317	0.90023	1.05216	101.310	2	0.48592	2578
BY-2-g2	C2/m	0.52323	0.91693	1.04567	101.127	2	0.49224	2545
Higashi ^[1]	C2/m	0.52190	0.89860	1.04470	101.310	—	—	—
Ernesto mesto ^[9]	C2/c	0.90240	0.52055	2.08250	99.995	4	0.96340	2000

2.2 红外光谱特征

研究区铵伊利石中的 NH_4^+ 变形振动峰范围为 1427.58~

1431.95 cm^{-1} , 这是证明铵伊利石存在的重要标志, 如图 3 所示。

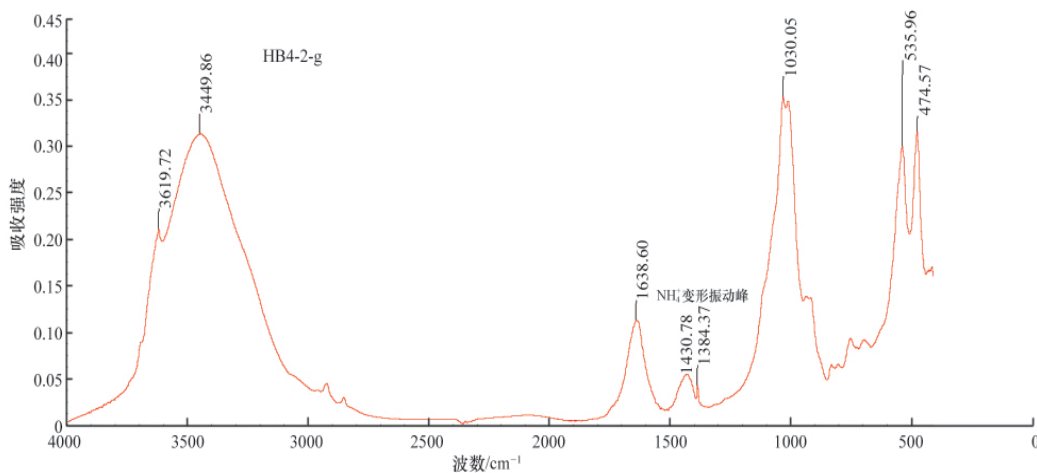


图 3 铵伊利石红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of ammonium illite

2.3 X 射线光电子能谱特征

煤样(YJL-2-c8)的 N 1s XPS 谱图分峰结果显示两个弱峰和一个强峰(图 4)。两个弱峰的 N 1s 结合能分别为 398.4eV、400.2eV, 表明该煤样含有少量的吡啶氮(N-6)和吡咯氮(N-5)。强峰的 N 1s 结合能为 402.4eV, 这与已报道的铵

伊利石中的 NH_4^+ 的 N 1s 结合能一致^[10-12]。

铵伊利石端元矿物产出条件极为苛刻, 自然界多为铵伊利石-伊利石固溶体, 铵伊利石也大多含有一定量的 K, 因而, 从 XPS 谱图上常可观察到 K 2p 峰(图 4)。

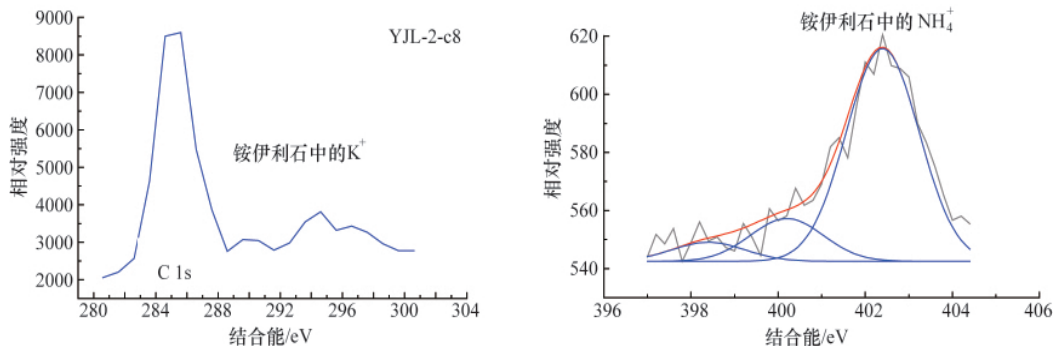


图 4 C 1s, K 2p 和分峰后的 N 1s XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of C 1s, K 2p and N 1s sub-peaks

3 结论

(1) X 射线衍射曲线中, 铵伊利石的 $d_{(001)}$ 值高于普通伊利石的 $d_{(001)}$ 值 (1.006nm), (002) 衍射峰强度与 (003) 衍射峰强度相当。

(2) 经晶格常数计算, 太行山东麓煤田含煤地层中铵伊利石属 1M 多型。

(3) 红外光谱曲线中, 铵伊利石中的 NH_4^+ 变形振动峰范围为 1427.58~1431.95 cm^{-1} 。

(4) 铵伊利石中的 NH_4^+ 的 N 1s XPS 结合能为 402.4eV, 因自然界多为铵伊利石-伊利石固溶体, 从 XPS 谱图上常可观察到 K 2p 峰。

参考文献 (References)

- [1] Higashi S. Tobelite, a new ammonium dioctahedral mica [J]. *Mineralogical Journal*, 1982(3): 138-146.
- [2] Juster T C, Brown P C, Bailey S W. NH_4^+ -bearing illite in very low grade metamorphic rocks associated with coal, northeastern Pennsylvania [J]. *American Mineralogist*, 1987, 72(5-6): 555-565.
- [3] Daniels E, Altaner S. Clay mineral authigenesis in coal and shale from the anthracite region, Pennsylvania [J]. *American Mineralogist*, 1990, 75: 825-839.
- [4] 刘钦甫, 张鹏飞, 丁树理, 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. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(8): 717-719.
- [5] 刘钦甫, 郑启明, 申琦. 含煤地层中铵伊利石矿物特征及成因 [J]. *矿物学报*, 2011(增刊 1): 719-720.
Liu Qinfu, Zheng Qiming, Shen Qi. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011(S1):

- 719-720.
- [6] 梁绍暹, 王水利, 任大伟, 等. 华北石炭二叠纪煤系含铵云母粘土岩夹矸研究 [J]. *煤田地质与勘探*, 1996, 24(3): 11-17.
Liang Shaoxian, Wang Shuli, Ren Dawei, et al. *Coal Geology & Exploration*, 1996, 24(3): 11-17.
- [7] 郑启明, 刘钦甫, 申琦, 等. 山西晋城和阳泉地区石炭系太原组铵伊利石矿物特征及成因 [J]. *古地理学报*, 2011, 13(5): 501-508.
Zheng Qiming, Liu Qinfu, Shen Qi, et al. *Journal of Palaeogeography*, 2011, 13(5): 501-508.
- [8] Dai S, Zou J, Jiang Y, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Modes of occurrence and origin of diasporite, gorceixite, and ammonian illite [J]. *International Journal of Coal Geology*, doi: 10.1016/j.coal.2011.06.010, 2011.
- [9] Mesto E, Scordari F, Lacalamita M, et al. Tobelite and NH_4^+ -rich muscovite single crystals from Ordovician Armorican sandstones (Brittany, France): Structure and crystal chemistry [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97: 1460-1468.
- [10] Buckley A N, Kelly M D, Nelson P F, et al. Inorganic nitrogen in Australian semi-anthracites: implications for determining organic nitrogen functionality in bituminous coals by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Fuel Process Technol*, 1995, 43: 47-60.
- [11] Gong B, Pigram P J, Lamb R N. Identification of inorganic nitrogen in an Australian bituminous coal using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1997, 34: 53-68.
- [12] Boudou J P, Schimmelmann A, Ader M, et al. Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 1199-1221.

(责任编辑 赵业玲)

·学术动态·



中国科协开展“中小城镇气象致灾问题”调研

2013年6月19日,中国科协调宣部编发了由中国气象学会报送的《中小城镇气象致灾问题亟待关注》的调研报告(《科技工作者建议》2013年第8期)。6月20日,中国科协党组书记、书记处第一书记申维辰同志就此报告作出批示,要求各省市区科协重视中小城镇气象致灾问题,并结合当地实际深入调研,为党委、政府提出工作意见。为贯彻落实申维辰同志指示精神,经研究,请各省市区科协调宣部门尽快组织开展本地区中小城镇气象致灾问题的调研工作,相关成果及时报当地党委、政府,服务科学决策。有关工作情况及时报中国科协调宣部。

详情见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35488/14820232.html>。