

文章编号: 1001-1986(2010)01-0033-04

晋东南和豫中地区煤矸石中氮及其环境效应

刘钦甫¹, 郑丽华¹, 张金山², 王 帅¹, 丁述理³

(1. 中国矿业大学地球科学与测绘学院, 北京 100083; 2. 内蒙古科技大学矿业学院, 内蒙古 包头 014010; 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: 通过对晋东南和豫中地区几个煤矿矸石堆及其周围的土壤和水体、井下矸石取样分析, 发现这些矿的煤矸石中全氮的背景值为 0.4%~0.8%。在中高煤变质程度地区, 含铵伊利石夹矸中全氮高达 1.0%~1.6%, 铵伊利石的存在对于矸石堆中全氮含量的提高具有贡献。在矸石山周围积水中, 具有较高的氮含量, 说明雨水比较容易从矸石堆中将氮淋滤出来。煤矸石堆周围土壤中的氮含量并不高, 说明煤矸石淋滤物并没有发生明显的横向迁移, 可能主要表现为垂向渗透, 有可能对地下水造成潜在的氮污染。

关键词: 煤矸石; 铵伊利石; 氮; 环境效应

中图分类号: X141 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-1986.2010.01.008

Nitrogen in coal gangue and its environmental effects in southeastern Shanxi and central Henan

LIU Qinfu¹, ZHENG Lihua¹, ZHANG Jinshan², WANG Shuai¹, DING Shuli³

(1. School of Geological Science and Survey Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. School of Mining Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Based on the analysis of samples from coal gangue, soil and leached water around gangue pile, it was found that the background content of total nitrogen in coal gangue is about 0.4%~0.8%, but the total nitrogen content in ammonium illite-bearing gangue is up to 1.0%~1.6%. So that, the existence of ammonium illite in the area of high metamorphic coal will contribute to the elevated nitrogen content. The leached water around coal gangue has high content of nitrogen, which shows that the nitrogen in the gangue is easy to be leached out by rain. The soil around the coal gangue has lower nitrogen content, which shows that leached water does not flow laterally, but possibly infiltrates vertically, which may cause potential nitrogen pollution.

Key words: coal gangue; ammonium illite; nitrogen; environmental effects

煤矸石是煤矿开采过程中采出的固体废弃物, 是井下或露天开采过程中采出的各种岩石的混合物。通常是由砂岩、泥岩、碳酸盐岩、煤屑等组成。这些废弃物长期以来堆积地表, 对周围环境造成严重污染。许多学者对煤矸石风化淋滤过程中造成的重金属污染或有毒有害元素对环境的影响进行了研究^[1-3], 而对其中的氮及其对环境的影响效应很少涉足。

煤矸石中的氮主要以 3 种形式存在: 一种是存在于煤屑或有机质中的有机氮; 另一种是存在于粘土矿物(主要为铵伊利石)晶格中的固定氮; 第三种是离子状态吸附于矿物表面的氮。近年来对存在于

矿物中的固定氮及其对环境和全球氮循环的影响日益重视^[4], 作者在前期的研究过程中发现, 在我国中等煤变质程度以上的地区, 煤层夹矸中含有大量的铵伊利石^[5-6], 这种矿物对某些地区的煤矸石中的氮含量具有重要贡献。煤矸石中的各种氮在地表雨淋风化过程中, 极易被淋滤出来, 对周围环境产生污染。

本文通过对晋东南的长治和晋城地区, 河南焦作、郑州、平顶山地区的煤矸石, 以及矸石堆周围的土壤和水体取样分析, 探讨煤矸石风化过程中溶出的氮对周围环境的污染潜势。

收稿日期: 2009-09-08

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

作者简介: 刘钦甫(1964—), 男, 河南长葛人, 教授, 博士生导师, 从事矿物学及岩石学研究。

1 研究区地质概况

研究区含煤地层主要为二叠纪的山西组和石炭纪的太原组。其中长治地区主采山西组的 3 号煤层, 含 1 层厚约 20 cm 的铵伊利石-高岭石粘土岩夹矸, 煤种为瘦煤。晋城矿区主采山西组的 3 号煤层和太原组的 9 号和 15 号煤层, 3 号煤层含有一层薄的铵伊利石夹矸, 9 号和 15 号煤层含有多层铵伊利石夹矸, 煤种为无烟煤。煤层顶板和底板主要为泥岩和砂质泥岩。

河南焦作、郑州和平顶山地区含煤地层主要为山西组的二₁煤层。其中焦作地区煤种为无烟煤, 含有一层 10~20 cm 厚的铵伊利石粘土岩夹矸。郑州地区煤种为贫煤和瘦煤, 平顶山地区煤种主要为焦煤和 1/3 焦煤, 在这两个地区均不发育铵伊利石粘土岩夹矸。

2 样品采集

实验主要采集地表矸石堆样品和井下煤层夹矸和顶底板样品。地表矸石堆样品采用“蛇形”采样方法, 即在矸石堆上自上而下采用弯曲“蛇形”路线布点, 每一采样点采集样品约 5 kg, 全部混合均匀, 然后按“四分法”缩分。最后将样品磨碎至 200 目, 供实验使用。

井下样品采自工作面或巷道中主采煤层的夹矸和顶底板。

对矸石堆周围土壤及周围的积水也进行取样。

3 测试方法

样品矿物成分测试采用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪: Cu 靶; 电压 40 kV; 电流 100 mA; 扫描步宽 0.02°; 狭缝系统; $DS=SS=1^\circ$, $RS=0.3$ mm; 扫描速度 8°/min。

样品全氮分析根据标准 GB/T19143-2003《岩石有机质中碳、氢、氧元素分析方法》; 采用仪器 elementar vario EL; 载气: He;

水体中的总氮、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)测定, 测试方法根据文献[7]。

傅立叶红外测试(FTIR): 利用美国 Nicolet 公司 Magna-IR 750 傅立叶变换显微红外光谱仪, 显微红外测量范围为 4 000~650 cm^{-1} , 最高分辨率为 0.125 cm^{-1} 。

4 结果与分析

4.1 煤矸石矿物组成

由研究区煤矸石全岩矿物组成分析表明(表 1), 矸石堆及顶底板岩石主要由粘土矿物和石英组成。其中石英占 12.4%~34.8%, 粘土矿物总量在 46.8%~80.5%。由井下直接采集的煤层夹矸样品则几乎全部由粘土矿物组成, 为很纯的粘土岩夹矸。其余少量的

矿物则有方解石、长石、白云石、菱铁矿、黄铁矿等。

粘土矿物分析表明(表 2), 研究区煤矸石中粘土矿物组成主要为伊/蒙间层矿物、伊利石和高岭石, 部分地区含有少量的绿泥石。在长治、晋城和焦作地区, 伊/蒙间层矿物和伊利石含量较高, 前者一般质量分数在 38%~89%, 后者在 7%~88%; 高岭石质量分数在 5%~60%。在晋城、长治和焦作井下采集的纯粘土岩夹矸中和部分矸石堆样品中, 发现有铵伊利石矿物, 质量分数可高达 56%~88%。在河南郑州和平顶山地区样品中, 高岭石质量分数较高, 在 42%~95%, 而伊/蒙间层矿物和伊利石质量分数较低, 前者一般在 13%~49%, 后者在 3%~8%, 没有发现铵伊利石矿物。粘土矿物种类差异分布与这两个区域煤变质程度是一致的。长治、晋城和焦作一带为瘦煤、贫煤和无烟煤分布区域, 变质程度较高, 因而形成了较多的代表晚期成岩阶段的粘土矿物, 例如, 伊/蒙间层矿物、伊利石、铵伊利石和绿泥石。而在河南的郑州和平顶山地区, 煤变质程度中等, 为瘦煤、贫煤和 1/3 焦煤分布地区, 因而上述代表晚期成岩阶段的粘土矿物较少。值得指出的是: 铵伊利石矿物主要发育在煤层夹矸层位, 而在顶底板岩石中很少发现, 这可能是与铵伊利石矿物形成时的成岩微环境有关。

4.2 煤矸石中的氮

从表 2 可以看出, 矸石堆样品和顶底板样品中全氮的质量分数一般在 0.4%~0.8%, 这可以看作一般矸石中氮的背景值, 其中的氮可能主要为煤屑有机质中的氮和吸附在矿物表面的氮。而有些夹矸全氮质量分数在 1.0%~1.6%, 明显偏高, 其中的伊利石质量分数在 56%~88%, 为铵伊利石。

4.3 煤矸石堆周围水体中的各种氮

从表 3 可以看出, 长治和焦作矸石堆周围水体中的全氮含量明显偏高, 其质量浓度为 2.49~5.97 mg/L。特别是长治南寨矸石堆附近积水中全氮高达 5.97 mg/L, 且主要为 NH_4^+-N , 积水 pH 值呈偏碱性。在作者前期利用该矿 3 煤纯铵伊利石粘土岩夹矸进行淋滤实验中, 也发现淋滤出的水呈现偏碱性, 并且其中的氮以 NH_4^+-N 为主^[8]。两者呈现良好的一致性, 说明矸石堆中的氮比较容易被雨水淋滤出来。

在郑州大平矿和平顶山一矿, 矸石山附近积水中的全氮含量较低, 其质量浓度为 1.17~2.47 mg/L, 且水体呈中性, 这与该地区夹矸中不含铵伊利石矿物有关。

4.4 矸石山周围土壤中的氮

对长治南寨煤矿和焦作朱村煤矿矸石山周围土壤取样分析表明(表 4): 南寨矸石山周围土壤中总氮质量分数为 0.55%~0.57%, 与矸石堆的全氮背景值一致。而焦作朱村矸石山附近土壤中总氮的质量分数为

表 1 研究区煤矸石样品中全岩矿物组成分析 %
Table 1 The bulk mineral analysis of coal gangue in study area

样品编号	采样地点	矿物种类					粘土矿物总量
		石英	长石	方解石	白云石	菱铁矿	
NZG-1	长治南寨矸石堆	27.7		2			70.3
NZG-4	长治南寨选矸	24.7	3.2		1		71.1
NZG-4-1	长治南寨夹矸						100.0
NZG-4-2	长治南寨选矸	20.5	2.3		10.1	21.1	46.0
SHG-1	晋城寺河选矸	14.6	1.2	1.2			78.8
SHG-1-1	晋城寺河夹矸					4.2	100.0
SHG-1-2	晋城寺河选矸	22.0					78.0
SHG-1-3	晋城寺河夹矸						100.0
SHG-2	晋城寺河选矸	12.9	1.1	3.2	2.1	6.1	74.6
WTG-1	晋城王台选矸	12.4			2.5	4.6	80.5
WTG-1-1	晋城王台选矸	24.4				2.8	72.8
WTG-3	晋城王台选矸	26.2		1.5		2.4	69.9
ZMG-1	焦作中马矿矸石堆	28.0		11.9			60.1
ZMG-2	焦作中马矿选矸	29.0					71.0
ZCG-1	焦作朱村矿粉碎矸石	34.5		13.9		2.1	46.8
ZCG-7	焦作朱村二 ₁ 煤顶板	34				2.3	63.7
ZCG-8	焦作朱村二 ₁ 煤伪顶	28.6					71.4
ZCG-9	朱村二 ₁ 煤夹矸						100.0
ZCG-11	焦作朱村二 ₁ 煤底板	25.6					74.4
DPG-1	郑州大平矿矸石堆	29.5		11.0		2.0	57.5
DPG-2	郑州大平矿选矸	26.9					73.1
DPG-3	郑州大平矿顶板	34.4				2.0	63.6
PYG-1	平顶山一矿矸石堆	19.8		0.7	6.8	2.0	70.7
PYG-2	平顶山一矿选矸	21.5		1.1		0.9	76.5
PYG-4	平顶山一矿丁 ₆ 顶板	34.8					65.2
PYG-6	平顶山一矿戊 ₈ 顶板	30.9	3.7			2.6	62.8
PYG-8	平顶山一矿戊 ₉ 顶板	27.6				0.8	71.6

表 2 研究区煤矸石样品中粘土矿物相对质量分数及全氮质量分数 %
Table 2 The relative clay minerals and total nitrogen content in coal gangue from study area

样品编号	采样地点	粘土矿物				伊利石类型	全氮
		伊/蒙混层	普通伊利石	高岭石	绿泥石		
NZG-1	长治南寨矸石堆	48	12	40		普通伊利石	0.63
NZG-4	长治南寨选矸	44	7	49		伊利石, 铵伊利石	0.54
NZG-4-1	长治南寨夹矸		81	19		铵伊利石	1.40
NZG-4-2	长治南寨选矸	50	11	39		普通伊利石	0.33
SHG-1	晋城寺河选矸	40	10	43	7	铵伊利石	0.54
SHG-1-1	晋城寺河夹矸		88	12		铵伊利石	1.61
SHG-1-2	晋城寺河选矸	89		11			0.42
SHG-1-3	晋城寺河选矸	25	15	60		铵伊利石	0.54
SHG-2	晋城寺河选矸	38	7	46	9		0.48
WTG-1	晋城王台选矸	38	7	55		普通伊利石	0.50
WTG-1-1	晋城王台选矸	81	15	4		普通伊利石	0.32
WTG-3	晋城王台选矸	55	9	36		普通伊利石	0.40
ZCG-1	焦作朱村矿矸石堆	70	13	15	2	普通伊利石	0.46
ZCG-7	焦作朱村二 ₁ 煤顶板	70	18	12		普通伊利石	0.60
ZCG-8	焦作朱村二 ₁ 煤伪顶	80	11	9		普通伊利石	0.72
ZCG-9	焦作朱村二 ₁ 煤夹矸	10	56	25	10	铵伊利石	1.07
ZCG-11	焦作朱村二 ₁ 煤底板	87	8	5		普通伊利石	0.76
ZMG-1	焦作中马矿矸石堆	68	10	20	2	普通伊利石	0.73
ZMG-2	焦作中马矿选矸	70	11	16	3	普通伊利石	0.79
DPG-1	郑州大平矿矸石堆	48	8	42	2	普通伊利石	0.68
DPG-2	郑州大平矿选矸	49	8	43		普通伊利石	0.60
DPG-3	郑州大平矿顶板	54	7	39		普通伊利石	0.66
PYG-1	平顶山一矿矸石堆	27	2	71		普通伊利石	0.92
PYG-2	平顶山一矿选矸	13	3	84		普通伊利石	0.82
PYG-4	平顶山一矿丁 ₆ 顶板	2	3	95		普通伊利石	0.88
PYG-6	平顶山一矿戊 ₈ 顶板	24	4	72		普通伊利石	0.55
PYG-8	平顶山一矿戊 ₉ 顶板	37	3	60		普通伊利石	0.56

表 3 煤矸石周围水样中的各种无机氮的质量浓度
Table 3 Various inorganic nitrogen content in water around coal gangue pile

mg/L

样品	采样地点	pH	总氮	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N
NZS-1	长治南寨矿井水	8.1	1.58	0.11	1.35	<0.01
NZS-2	长治南寨距矸石山 5 m 处积水	8.6	5.97	2.96	1.80	<0.01
ZCW-1	焦作朱村矿距矸石山 5 m 处积水	7.33	2.49	0.14	1.58	0.64
ZCW-2	焦作朱村矿距矸石山 10 m 处积水	7.29	2.88	0.076	1.46	1.24
ZCW-3	焦作朱村矿距矸石山 20 m 处积水	6.89	3.31	0.18	2.94	<0.01
ZCW-4	焦作朱村距矸石山南 50 m 水塘	7.38	1.53	0.11	1.35	<0.01
DPW-1	郑州大平矿矿井水	7.8	1.68	0.2	1.44	<0.01
DPW-2	郑州大平矿矸石堆旁积水	7.39	1.17	0.26	0.49	<0.01
PYW-1	平顶山一矿矸石山北 5 m 处积水	7.12	2.47	1.9	0.46	<0.01

表 4 矸石堆周围土壤样品中氮的质量分数

Table 4 The total nitrogen content in soil around coal gangue pile

样品	来源	总氮/%
NZT-1	南寨矸石山底部 5 m 土壤	0.55
NZT-2	南寨矸石山底部 50 m 土壤	0.57
ZCT-1	朱村矿煤泥	0.64
ZCT-2	朱村矿矸石山南 50 m 土壤	0.32
ZCT-3	朱村矿矸石山南 60 m 土壤	0.14
ZCT-4	朱村矿矸石山南 80 m 土壤	0.16

0.14%~0.32%，低于矸石堆的背景值。这说明矸石堆淋滤液以垂向地下渗透为主，而在横向上迁移较少。

5 煤矸石中氮的环境效应

氮污染是全球关注的环境问题。氮素对水体的污染主要是污染地下水和地表水，在水环境中，主要的氮污染化合物为离子态的铵态氮(NH₄⁺-N)、亚硝态氮(NO₂⁻-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)，即通常所说的“三氮”污染。氮污染可导致水体富营养化、水生生物死亡。饮用水中过量的硝酸盐氮还可产生致癌、致畸物质。NH₄⁺在沉降到土壤中被吸收或硝化将产生更多的 H⁺，加重了酸沉降污染，并可能带来其他的环境问题，如森林生态系统的氮饱和和生物多样性的改变等。国外已开展了许多关于氮沉降对森林生态系统结构和功能影响的研究，其中最著名的是欧洲的氮饱和实验(Nitrogen saturation experiments, NITREX)和欧洲森林生态系统控制实验(Experimental manipulation of forest ecosystems in Europe, EXMAN)项目，已在多个国家开展了一系列生态系统尺度的控制实验。

近年来，基岩中的氮及其对全球氮循环和生态系统的影响日益得到重视。含氮岩石在全球广泛分布，构成一个潜在的营养化氮源。在岩石中的氮起源于沉积物中有机结合的氮，或热水溶液。岩石中的氮对局部的氮循环具有潜在的影响。在一些环境中，从基岩中释放出的氮可导致陆地生态系统的氮饱和。氮饱和导致硝酸盐淋滤到地表水和地下水。氮氧化成硝酸盐可能导致土壤的酸化，并抑制了植物的再生长。

本文研究表明，煤矸石中全氮含量的背景值在

0.4%~0.8%，这可能主要归因于有机质中的有机氮和吸附的离子态氮。在中高煤变质程度地区，由于夹矸中含有较多的铵伊利石矿物，这些夹矸对于矸石堆中全氮含量的提高具有贡献。通过对矸石堆周围积水中各种氮的分析表明，雨水还是比较容易从煤矸石中淋滤出来氮的，因为这些积水完全是来自雨水。但在煤矸石堆周围土壤中，全氮含量并不高。这说明煤矸石淋滤物侧向迁移不多，可能主要表现为以垂向渗透为主，有可能对地下水造成潜在的氮污染。

6 结论

a. 晋东南和豫中地区煤矸石中全氮的背景值为 0.4%~0.8%，在中高煤变质程度地区，含铵伊利石夹矸对于矸石堆中全氮含量的提高具有重要贡献。

b. 讨论区矸石山周围的积水中，含有较多的氮，说明雨水比较容易从矸石堆中将氮淋滤出来。

c. 讨论区煤矸石堆周围土壤中的氮含量并不高，说明煤矸石淋滤物并没有发生明显的横向迁移，可能主要表现为垂向渗透，有可能对地下水造成潜在的氮污染。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] HOLLOWAY J M, DAHLGREN R A. Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications[J]. Global Biogeochem. Cycles, 2002, 16(4): 1118-1135.
- [5] 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.
- [6] 梁绍运,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.
- [7] 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.
- [8] 刘钦甫,刘龙涛,沈少川. 铵伊利石质矸石氮的溶出实验[J]. 煤炭学报, 2009, 34(8): 1022-1026.