第 92 卷　第 9 期
2018年9月　1959～1969

地　质　学　报　ACTA GEOLOGICA SINICA

Vol. 92 No. 9 2018
Sep.　1959～1969

中国煤中氮同位素组成特征初步研究

程晨[1,2)]，赵峰华[1,2)]，任德贻[1,2)]，苗雪娜[1,2)]

1）中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院，北京，100083；

2）中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室，北京，100083

内容提要：本文采用 Dumas 燃烧法测定了部分中国煤样的氮同位素组成($\delta^{15}N$)，并结合文献数据和煤样品的地质背景初步探讨了影响煤中氮同位素组成的因素。研究表明：① 中国煤的 $\delta^{15}N$ 值介于+1.4‰～+5.1‰之间，与世界其他地区煤的 $\delta^{15}N$ 值范围(+0.3‰～+5.4‰)相吻合；同一煤层剖面分层煤样(煤级相似)的 $\delta^{15}N$ 值具有非均质性特征，最大可达 2.5‰。② 煤的 $\delta^{15}N$ 值是煤变质作用、沉积环境等多种因素耦合作用的结果。变质作用对煤的 $\delta^{15}N$ 值的影响主要包括原始煤级、变质程度(煤级)和煤变质作用类型；沉积环境对煤的 $\delta^{15}N$ 值的影响包括成煤植物的氮源以及沼泽介质的物理化学条件和微生物活动性等因素。③ 就煤变质作用(煤级)而言，中国煤的 $\delta^{15}N$ 值随煤级升高呈现增高的趋势，到无烟煤又有所降低，这是煤中氮同位素稳定性差异的结果。在高级烟煤阶段(贫瘦煤)之前，随煤级升高稳定性较差的 ^{14}N 优先脱除，$\delta^{15}N$ 值增高，增高幅度约 1‰。在高级烟煤至初级无烟煤阶段，煤中剩余的 ^{14}N 已趋于稳定，随煤级升高，部分不稳定 ^{15}N 优先脱除，$\delta^{15}N$ 值降低。在无烟煤阶段，随煤级升高，^{14}N 和 ^{15}N 同步脱除，$\delta^{15}N$ 值几乎不变。在不考虑含氮地质流体影响的情况下，深成变质作用和接触变质作用对煤中 $\delta^{15}N$ 值的影响应相似。④ 就沉积环境而言，形成于海陆过渡相的中高硫煤/高硫煤的 $\delta^{15}N$ 值最高，形成于陆相的特低硫煤和低硫煤的 $\delta^{15}N$ 值次之，而形成于碳酸盐岩台地相的超高有机硫煤的 $\delta^{15}N$ 值最低，这主要与沉积环境中成煤植物的氮源以及泥炭化作用阶段植物有机质降解程度的差异有关。一般以富集 ^{15}N 的海水硝酸盐为氮源的成煤植物形成的煤(海陆过渡相中高硫煤/高硫煤)较以相对亏损 ^{15}N 的大气氮为氮源的成煤植物形成的煤(陆相特低硫煤和低硫煤)要富集 ^{15}N。当成煤母质在泥炭化作用阶段受到微生物降解作用较弱时(陆相特低硫煤和低硫煤)，形成的煤氮含量较高，$\delta^{15}N$ 会有所上升；当成煤母质在泥炭化作用阶段受到强烈的微生物降解作用时(碳酸盐岩台地相超高有机硫煤)成煤植物蛋白质(富 ^{15}N)被降解损失的较多，形成煤的氮含量较低，$\delta^{15}N$ 值又会有所降低。此外，煤的 $\delta^{15}N$ 值还与惰质组含量有关，因为在丝炭化过程中大量损失氮使得惰质组的 $\delta^{15}N$ 值偏低，当成煤母质遭受的降解作用较弱时(四台煤矿 12 号特低硫煤)，惰质组含量变化对煤 $\delta^{15}N$ 值的控制作用尤为明显。⑤ 就成煤时代而言，中国的晚古生代煤与中生代煤的 $\delta^{15}N$ 值相近，都高于新生代煤的 $\delta^{15}N$ 值。$\delta^{15}N$ 值的这种差异并不是因为不同成煤时代的成煤植物不同造成的，而是因为新生代煤样为尚未经历煤变质作用的褐煤，其氮损失较少，所以新生代褐煤 $\delta^{15}N$ 值较低。

关键词：中国；煤；氮同位素；煤变质作用；沉积环境；成煤时代

氮元素位于元素周期表第 V 主族，其不仅是生命必需元素，而且可以多种价态形式存在，这使得自然界的氮元素得以广泛地分布于大气圈(N_2，N_2O，NO_x)、水圈(NO_3^-、NH_4^+)、生物圈(有机氮)和岩石圈(有机氮、NH_4^+)等地球圈层中。当地球表面氧化还原状态发生变化时，海洋的含氮物种必然会发生变化，由此产生不同的氮同位素信号可被保存在沉积有机质中。因此，沉积有机质的氮同位素组成常被用来示踪地质历史时期地球表面的氧化-还原状态(e. g. Godfrey and Falkowski，2009；Boyle et al.，2013；Zerkle et al.，2017)。此外，超大陆的聚合与裂解都会伴随着剧烈的岩浆活动(e. g. Fan Wenbo，2015；Gan Baoping et al.，2016；Han Yao et al.，2016；Huang Daomao et al.，2016；Wang Shengwei et al.，2016；Zhang Lin et al.，2016；Ren Yunwei et al.，2017；Tian Hui et al.，2017；Zhu Yu et al.，2017；Zhuo Jiewen et al.，2017)，这会导致大陆风化进入海洋的微量元素含量发生变化，从而影响海洋

注：本文为国家自然科学基金项目(编号 41372164)和国家留学基金(编号 CSC201506430017)联合资助成果。

收稿日期：2017-06-26；改回日期：2017-09-19；责任编辑：周健。

作者简介：程晨，男，1991 生。博士生，矿产普查与勘探。Email：chengchen1991@163.com。通讯作者：赵峰华，男，1969 年生。教授，煤地质与地球化学研究方向。Email：zfh@cumtb.edu.cn。

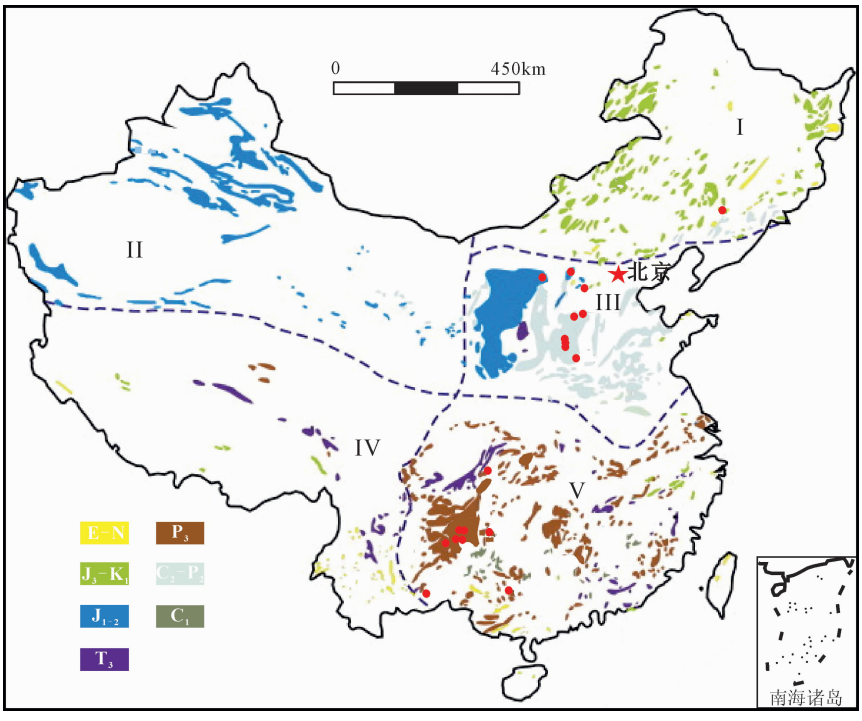


图 1 我国主要赋煤区及采煤地点(据 Dai et al.,2012 修改)

Fig. 1 The main coal-rich regions in China and coal sampling sites (modified from Dai et al.,2012)

Ⅰ—东北赋煤区;Ⅱ—西北赋煤区;Ⅲ—华北赋煤区;Ⅳ—滇藏赋煤区;Ⅴ—华南赋煤区;红色圆点—采样点

Ⅰ—Northeastern coal-rich region; Ⅱ—northwestern coal-rich region; Ⅲ—North China coal-rich region; Ⅳ—Yunnan-Tibet coal-rich region; Ⅴ—South China coal-rich region; red spots—coal sampling sites

的氮循环,因此沉积有机质的氮同位素组成也潜在地响应着超大陆的循环演化。但在利用沉积有机质氮同位素组成之前,需要厘清后期成岩作用以及变质作用等因素对有机质原始氮同位素组成的改造程度。相对于海洋沉积岩,煤具有非常高的有机质含量,不易受到其他来源有机质的影响,且煤层剖面上不存在沉积相变,易于探讨各种因素对有机质氮同位素组成的影响。因此,研究煤中氮同位素组成及其影响因素对于了解地史时期的陆地氮循环乃至全球氮循环具有潜在的重要意义。

迄今,虽然国内外有不少学者对煤中氮同位素组成进行了初步探索(e.g. Hoering, 1955; Bokhoven and Theuwen, 1966; Stiehl and Lehmann,1980; Boudou et al.,1984,2008; Rigby and Batts,1986; Whiticar,1996; Ader et al.,1998a,1998b,2000; Rimmer et al.,2006; Schimmelmann et al.,2009,2010; Xiao and Liu,2011),但煤中氮同位素($\delta^{15}N$)的研究相对于煤中碳和硫的研究还很薄弱,煤中氮同位素地质地球化学性质尚不清楚。比如,成煤植物、成煤环境、变质作用等因素对煤的$\delta^{15}N$有哪些影响?煤的$\delta^{15}N$特征是否记录了上述过程?

当前煤的氮同位素研究主要存在问题有:① 文献主要报道了煤的$\delta^{15}N$数据,对其影响因素缺乏深入研究。② 不同学者对煤的$\delta^{15}N$值与煤变质作用关系得出不同的结论,需要进一步厘清(Stiehl and Lehmann,1980; Boudou et al.,1984; Rigby and Batts,1986; Ader et al.,1998a; Schimmelmann et al.,2009,2010; Xiao and Liu,2011)。③ 虽然 Rimmer et al.(2006)报道了煤中不同密度级组分的$\delta^{15}N$值存在差异,但煤中不同显微组分组的氮同位素特征还远不清楚。④ Xiao and Liu(2011)报道中国煤的$\delta^{15}N$值为$-6.0‰\sim+4.0‰$,其中73%的煤样品的$\delta^{15}N$值为$-3.0‰\sim+2.0‰$,明显低于国外数据(澳大利亚褐煤一次无烟煤为$+0.3‰\sim+3.7‰$,Rigby and Batts,1986 以及美国和德国无烟煤为$+2.2‰\sim+5.4‰$,Ader et al.,1998a; Boudou et al.,2008),上述这种差异是否是中国煤的本质特征还不确定。鉴此,本文基于所测得的中国不同成煤时代、不同沉积环境、不同煤级系列煤样$\delta^{15}N$数据,以期获得中国煤氮同位素组成的基本特征,并初步探讨其控制因素。

1　地质背景

本研究共采集了 141 个中国不同成煤时代、不同沉积环境、不同煤级系列煤样品,包括 21 个全煤层样品(表 1)和 11 个煤层剖面的 120 个剖面分层样品(表 2)。全煤层样品主要来自东北赋煤区(3 个古近纪煤样)、华北赋煤区(14 个中侏罗世、中二叠世以及晚石炭世—早二叠世煤样)和华南赋煤区(4 个晚二叠世煤样)。煤层剖面分层样品主要来自华北赋煤区(2 个中侏罗世煤层剖面的 25 个分层煤样;1 个中二叠世煤层剖面的 15 个分层煤样;3 个晚石炭世—早二叠世煤层剖面的 52 个分层煤样)和华南赋煤区(5 个晚二叠世煤层剖面的 28 个分层煤样)。

2　实验方法

氮含量采用凯氏法测定(国家标准 GB/T 19227-2008),简述如下:①称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥样品(0.2g±0.0002g),将其与 2g 混合催化剂(无水硫酸钠、硫酸汞与硒粉混合物)和 5mL 浓硫酸加入到 50mL 的开氏瓶中加热至 350℃进行消解,直到无黑色颗粒物为止(遇到分解不完全的煤样时,将煤样磨细到 0.1mm 以下,并加入 0.2～0.5g 的高锰酸钾或铬酸酐),该步骤使煤中氮转化为硫酸铵($[NH_4]_2SO_4$)。②将 25mL 混合碱溶液(37g 氢氧化钠与 3g 硫化钠配制而成)加入上述硫酸铵溶液中,在碱性条件下对硫酸铵进行蒸馏,蒸出的氨气用

表 1　全煤层样品的基本特征、氮含量和氮同位素数据

Table 1　The basic characteristics, nitrogen contents and isotope data of coal channel samples

赋煤区	样品号	地点	时代	含煤地层	煤种	硫分分级	N_{daf}(%)	$\delta^{15}N$ (‰)
东北赋煤区	PH	沈北煤田	E_2	杨连屯组	褐煤	低硫煤	1.84	2.3
	QS	沈北煤田	E_2	杨连屯组	褐煤	低硫煤	1.24	3.3
	QT	沈北煤田	E_2	杨连屯组	褐煤	低硫煤	1.17	2.5
华北赋煤区	MJT-17	神东煤田	J_2	延安组	长焰煤	特低硫煤	0.84	3.3
	YQ-3	山西阳泉	P_2	山西组	无烟煤	特低硫煤	1.10	3.7
	JZ	河南焦作	P_2	山西组	无烟煤	特低硫煤	0.95	4.1
	ML-2	太原西山	P_2	山西组	肥煤	低硫煤	1.26	3.1
	ML-3	太原西山	P_2	山西组	肥煤	低硫煤	1.17	3.2
	DT-3	太原西山	P_2	山西组	无烟煤	低硫煤	1.13	4.6
	YQ-8	山西阳泉	C_2-P_1	太原组	无烟煤	中高硫煤	0.91	3.5
	PS-9	山西平朔	C_2-P_1	太原组	气煤	中高硫煤	1.14	3.2
	HSK-8	山西河东	C_2-P_1	太原组	气煤	中高硫煤	1.27	3.6
	HD-9	山西河东	C_2-P_1	太原组	气煤	中高硫煤	1.20	3.8
	FXLW-10	山西汾西	C_2-P_1	太原组	肥煤	中高硫煤	1.20	4.9
	ML-8	太原西山	C_2-P_1	太原组	肥煤	中高硫煤	1.22	4.5
	YQ-15	山西阳泉	C_2-P_1	太原组	无烟煤	中高硫煤	1.17	4.3
	HQST-11	山西河东	C_2-P_1	太原组	气煤	高硫煤	1.10	3.5
华南赋煤区	LSG-13	贵州盘县	P_3	龙潭组	长焰煤	中高硫煤	0.92	1.7
	NY-13	贵州纳雍	P_3	龙潭组	无烟煤	中高硫煤	0.90	2.6
	ZM-06	贵州贞丰	P_3	龙潭组	无烟煤	中高硫煤	0.80	1.4
	GH	云南干河	P_3	吴家坪组	贫煤	超高有机硫煤	1.04	2.6

表 2　煤层剖面分层样品的基本特征、氮含量和氮同位素数据

Table 2　The basic characteristics, nitrogen contents and isotope data of coal bench samples

赋煤区	煤层剖面	时代	层段	煤种	硫分分级	N_{daf}范围及均值(%)	$\delta^{15}N$ 范围及均值(‰)	样品数
华北赋煤区	山西霍州辛置矿 2 号煤	P_2	山西组	肥煤	特低硫煤	1.31～1.74 (1.51±0.15)	2.6～4.8 (3.9±0.6)	15
	山西大同四台矿 12 号煤	J_2	大同组	弱黏煤	特低硫煤	0.79～1.23 (0.99±0.15)	2.1～4.2 (3.4±0.8)	11
	山西大同青磁窑矿 7 号煤	J_2	大同组	弱黏煤	低硫煤	0.94～1.22 (1.09±0.08)	2.7～4.4 (3.7±0.6)	14
	山西汾西河东矿 10 号煤	C_2-P_1	太原组	瘦煤	中高硫煤	1.02～1.27 (1.17±0.09)	3.9～5.1 (4.5±0.5)	8
	山西大同四台矿 8 号煤	C_2-P_1	太原组	气煤	中高硫煤	0.99～1.34 (1.19±0.08)	2.0～4.5 (3.4±0.7)	30
	山西霍州辛置矿 10 号煤	C_2-P_1	太原组	肥煤	高硫煤	1.18～1.45 (1.30±0.08)	3.3～4.9 (4.0±0.5)	14
华南赋煤区	云南宣威新德 C2/C3 煤	P_3	宣威组	肥煤	特低硫煤	1.83～2.60 (2.08±0.35)	1.5～2.0 (1.8±0.2)	4
	四川华蓥山绿水洞 K1 煤	P_3	龙潭组	焦煤	中高硫煤	0.94～1.23 (1.08±0.14)	3.4～4.6 (4.0±0.6)	4
	贵州贵定关冲矿 8 号煤	P_3	吴家坪组	焦煤	超高有机硫煤	0.60～0.64 (0.62±0.01)	1.8～2.8 (2.3±0.4)	5
	湖南辰溪蒋家坪矿 8 号煤	P_3	吴家坪组	气煤	超高有机硫煤	0.50～0.73 (0.63±0.07)	2.1～4.1 (3.1±0.5)	11
	广西合山二矿 3L 煤	P_3	合山组	贫煤	超高有机硫煤	0.70～0.74 (0.72±0.02)	3.4～4.0 (3.6±0.3)	4

20mL 浓度 30g/L 的硼酸溶液吸收，形成硼酸铵溶液（$[NH_4]_2B_4O_7$）。③ 最后用硫酸标准溶液（0.025mol/L）对硼酸铵溶液行滴定，根据硫酸用量计算煤中氮的含量。煤中氮含量以干燥无灰基（N_{daf}，%）形式表示，见表 1 和表 2。

本研究采用 Dumas 燃烧法测定了 141 个中国煤样的氮同位素组成（$\delta^{15}N$，‰），简述如下：①按国家标准（GB 474-2008）将煤样破碎至小于 200 目后储存在塑料样品袋；②利用小石英玻璃管称取一定量的煤样（具体取决于样品氮含量，要求质谱进样量约为 50μM 的 N）并将其置入一端闭合的大石英玻璃管底部，随后依次放入过量的线状氧化铜、纯铜、氧化钙粉末和石英棉，最后将石英管连接到真空线上抽取真空，待达到要求的真空度（$<10^{-6}$ mbar）后用火焰密封；③ 将密封后的石英管置入马弗炉中加热（850℃）6 个小时后自然冷却；④ 用破碎器将玻璃管破裂以释放其中气体，并经液氦提纯后将氮气通入气体同位素比值质谱仪（Finnigan MAT-252）中测定氮同位素组成，取 5 次测定值的均值作为样品的 $\delta^{15}N$ 值（以大气氮同位素比值为标准）。氮同位素的测定精度为±0.2‰，参比气为高纯氮气，测试工作在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。煤中氮同位素测试结果见表 1 和表 2。

3 结果与讨论

3.1 中国煤中氮同位素组成的总体特征

本研究统计了德国、美国和澳大利亚等国家的 77 个煤样的 $\delta^{15}N$ 数据（图 2a～d），并与本研究测定的 141 个中国煤的 $\delta^{15}N$ 数据（图 2e）以及 Xiao and Liu（2011）测定的 179 个中国煤的 $\delta^{15}N$ 数据进行了对比。从图 2 可知，国外大部分煤的 $\delta^{15}N$ 值大于 0‰，只有德国北部和西北部烟煤—无烟煤样品（图 2a）和美国褐煤—无烟煤样品（图 2c）的部分 $\delta^{15}N$ 值小于 0‰。需要指出的是，前者偏负的 $\delta^{15}N$ 数据（Parwel et al.，1957）均是基于 Kjeldahl 方法测定氮同位素组成获得的，由于该方法无法完全提取煤中氮，且在提取煤中氮的过程中容易引入多种氮同位素误差，从而可能造成煤中 $\delta^{15}N$ 值为负值。对比图 2a 和图 2b 可知，同样是来自德国的煤样品，Kjeldahl 方法获得的 $\delta^{15}N$ 数据明显分散且变化范围更大（−2‰～+6‰），而 Dumas 方法获得的 $\delta^{15}N$ 数据相对集中（+2‰～+4‰），因此，本研究采用更为可靠的 Dumas 燃烧法测定煤中氮同位素组成并

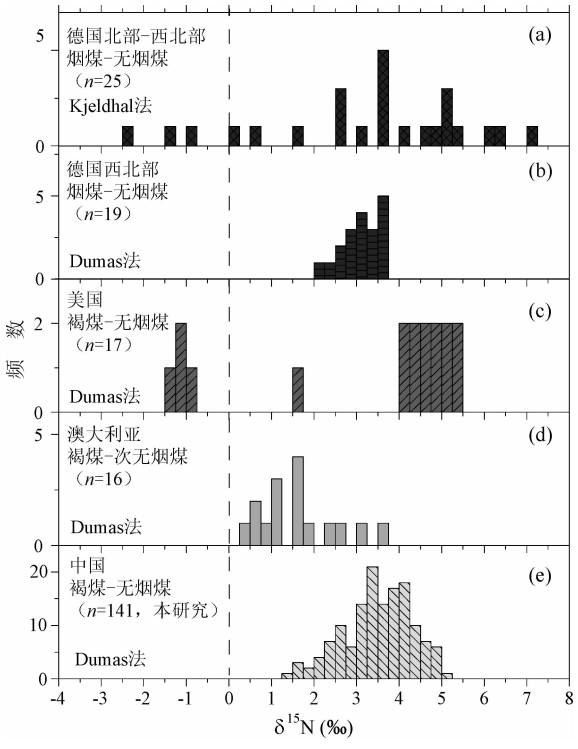


图 2 煤中氮同位素组成分布直方图

Fig. 2 Distribution histogram of nitrogen isotope compositions in coals

(a)—德国北部和西北部的烟煤—无烟煤样品（Parwel et al.，1957；Stiehl and Lehmann，1980）；(b)—德国西北部烟煤—无烟煤样品（Boudou et al.，2008）；(c)—美国褐煤—无烟煤样品（Hoering，1955；Ader et al.，1998a）；(d)—澳大利亚褐煤—次无烟煤样品（Rigby and Batts，1986）；(e)—中国褐煤—无烟煤样品（本研究）

(a)—Bituminous and anthracite samples from northern and northwestern Germany (Parwel et al., 1957; Stiehl and Lehmann, 1980); (b)— Bituminous-anthracite samples from northwestern Germany (Boudou et al., 2008); (c)—Lignite-anthracite samples from the United States (Hoering, 1955; Ader et al., 1998a); (d)—Lignite-sub-bituminous samples from Australia (Rigby and Batts, 1986); (e)—Lignite-anthracite samples from China (this study)

与国外的数据进行对比。Dumas 燃烧法的加热温度和时间会影响煤中氮同位素的测定，温度低、加热时间短不利于煤中 ^{15}N 的完全释放。Hoering（1955）最早报道的煤（美国褐煤—无烟煤）的 $\delta^{15}N$ 数据为负值（图 2c），这与其采用 Dumas 燃烧法较低的加热温度（750℃）和较短的加热时间（4 小时）有关。本研究采用的 Dumas 燃烧法的加热温度和时间（850℃ 和 6 小时）以及 Xiao and Liu（2011）的 850℃ 和 5 小时、Rigby and Batts（1986）的 800℃ 和 16 小时、Boudou et al.（2008）和 Ader et al.（1998a）的 950℃ 和 6 小时都较 Hoering（1955）的高或长。综上所述，去除负的 $\delta^{15}N$ 数据和基于 Kjeldahl 方法

测定的 $\delta^{15}N$ 数据后,国外煤样的 $\delta^{15}N$ 值为+0.3‰～+5.4‰,其中德国西北部烟煤—无烟煤的 $\delta^{15}N$ 值为+2.2‰～+3.7‰(平均+3.1‰);美国褐煤—无烟煤的 $\delta^{15}N$ 值为+4.1‰～+5.4‰(平均+4.7‰);澳大利亚褐煤—次无烟煤的 $\delta^{15}N$ 值为+0.3‰～+3.7‰(平均+1.6‰)。

Xiao and Liu(2011)首次报道了 179 个中国煤样的 $\delta^{15}N$ 值为-6‰～+4‰,其中 73%样品的 $\delta^{15}N$ 值为-3‰～+2‰,且大部分无烟煤的 $\delta^{15}N$ 值为负值,这与本研究获得的 141 个中国煤 $\delta^{15}N$ 数据以及文献中报道的国外煤的 $\delta^{15}N$ 数据明显不同。本研究获得的中国煤样品的 $\delta^{15}N$ 值均为正值(+1.4‰～+5.1‰,均值+3.5‰,$n=141$),且与国外煤的 $\delta^{15}N$ 值一致(+0.3‰～+5.4‰),略高于现代湖泊和沼泽环境中腐殖酸的 $\delta^{15}N$ 值(0‰～+3‰,Sweeney et al.,1978)。本研究的采样点与 Xiao and Liu(2011)的相似,因此,Xiao and Liu(2011)报道的中国煤的 $\delta^{15}N$ 数据可能不是中国煤氮同位素组成的本质特征。本研究还表明(表 2),$\delta^{15}N$ 值在同一煤层剖面表现出非均质性,变化范围最高可达 2.5‰,表明同一煤层在形成过程中氮的行为也存在差异。此外,澳大利亚煤的 $\delta^{15}N$ 值(+0.3‰～+3.7‰)要明显低于中国(+1.4‰～+5.1‰,本研究)、美国(+4.1‰～+5.4‰)和德国(+2.2‰～+3.7‰)等煤样的 $\delta^{15}N$ 值,这可能反映了冈瓦纳大陆和北方大陆成煤过程的差异,典型"冈瓦纳煤"多富含惰质组(Stach,1982),因为惰质组一般较镜质组亏损 ^{15}N(Rimmer et al., 2006)。

3.2　煤中氮同位素组成的控制因素

据文献及本研究数据可知,煤的 $\delta^{15}N$ 值(+0.3‰～+5.4‰)变化范围可达 5‰,煤的 $\delta^{15}N$ 值差异与成煤植物氮源的差异以及成煤过程中氮的演化过程有关。成煤植物在生长过程中吸收包括大气氮、NO_3^- 和 NH_4^+ 等在内的不同来源的氮来合成氨基酸、蛋白质和核酸等生物质(Jonasson and Shaver,1999;Schwinzer,1983;Asada et al.,2005;Esmeijer-Liu et al.,2012),成煤植物中的氮以及成煤环境中的其他氮经煤化作用后保留在煤中。因此,煤的 $\delta^{15}N$ 值可能受成煤时代(成煤植物)、沉积环境(泥炭化作用)、成岩作用、变质作用(煤级)等多种因素的耦合控制。具体而言,褐煤的 $\delta^{15}N$ 受成煤植物原始 $\delta^{15}N$、沉积环境(泥炭化作用)和成岩作用控制,烟煤和无烟煤的 $\delta^{15}N$ 还受变质作用的控制。

3.2.1　煤的 $\delta^{15}N$ 与变质作用(煤级)的关系

就煤变质作用(煤级)而言,$\delta^{15}N$ 值从褐煤到贫瘦煤表现出增高趋势,到无烟煤阶段有所降低(图 3a)。褐煤 $\delta^{15}N$ 值平均+2.7‰($n=3$),长焰煤为+2.5‰($n=2$),弱黏煤和气煤为+3.4‰($n=70$),肥煤和焦煤为+3.6‰($n=46$),贫煤和瘦煤为+4.1‰($n=13$),无烟煤为+3.3‰($n=7$)。从图 3 可知,虽然煤的 $\delta^{15}N$ 值与煤级具有上述统计意义上的关系,但每个变质阶段煤的 $\delta^{15}N$ 还是呈现一定的变化范围,表明影响氮同位素组成因素的复杂性。

Stiehl and Lehmann(1980)报道低煤级煤和高煤级煤的 $\delta^{15}N$ 值高于中煤级煤,Xiao and Liu(2011)报道煤中 $\delta^{15}N$ 值随煤级升高而降低。本研究得出煤的 $\delta^{15}N$ 值与煤级关系与文献不同,这种差异可能是由于煤的 $\delta^{15}N$ 值是多种因素耦合作用的结果。因此,在讨论煤变质作用与煤的 $\delta^{15}N$ 关系时,应尽量在其他因素相近的情况下才有意义。同时,也应区别变质作用类型的差异以及煤经受变质时的原始煤级。比如,形成于滨海过渡相的以无机硫为主的中—高硫晚石炭世—早二叠世太原组气煤($\delta^{15}N=+3.4\pm0.7$‰,$n=30$)、肥煤($\delta^{15}N=+4.0\pm0.5$‰,$n=14$)和瘦煤($\delta^{15}N=+4.5\pm0.5$‰,$n=8$)的 $\delta^{15}N$ 值呈增长趋势,增长约 1‰(图 3b),这暗示着在深成变质作用过程中,随煤级增高,^{14}N-^{14}N 键受热优先断裂而导致煤中富集 ^{15}N,因此,在无烟煤阶段前,随煤级增高煤的 $\delta^{15}N$ 值应呈现增高的趋势,特别是气煤与肥煤阶段也是煤中氮开始脱除的阶段。到高级烟煤阶段(贫煤),由于煤中 ^{14}N 的不断优先脱除,剩余 ^{14}N 趋于稳定,因此,从高级烟煤到初级无烟煤,随变质程度增高,部分不稳定的 ^{15}N 优先损失,导致初级无烟煤的 $\delta^{15}N$ 值降低,这可以解释本研究发现无烟煤的 $\delta^{15}N$ 值较贫瘦煤的 $\delta^{15}N$ 值低的现象。在无烟煤阶段,由于氮同位素(^{14}N 和 ^{15}N)的稳定性差异越来越小,因此随着变质程度的增高,从初级无烟煤到高级无烟煤的脱氮过程中,^{15}N 和 ^{14}N 几乎同步脱除,煤中的 $\delta^{15}N$ 值几乎没有变化,这可以解释 Ader et al.(1998a)研究发现的无烟煤阶段煤的 $\delta^{15}N$ 值在高温高压条件下(600℃,0.2GPa,360 小时)几乎保持不变的现象。

接触变质作用对煤中 $\delta^{15}N$ 的影响与原始煤级有关。接触变质对无烟煤的 $\delta^{15}N$ 应该没有影响,因为变质过程中 ^{15}N 和 ^{14}N 同步损失。接触变质应该能使高级烟煤的 $\delta^{15}N$ 降低,因为高级烟煤在接触变质过程中损失的主要是 ^{15}N。接触变质能使

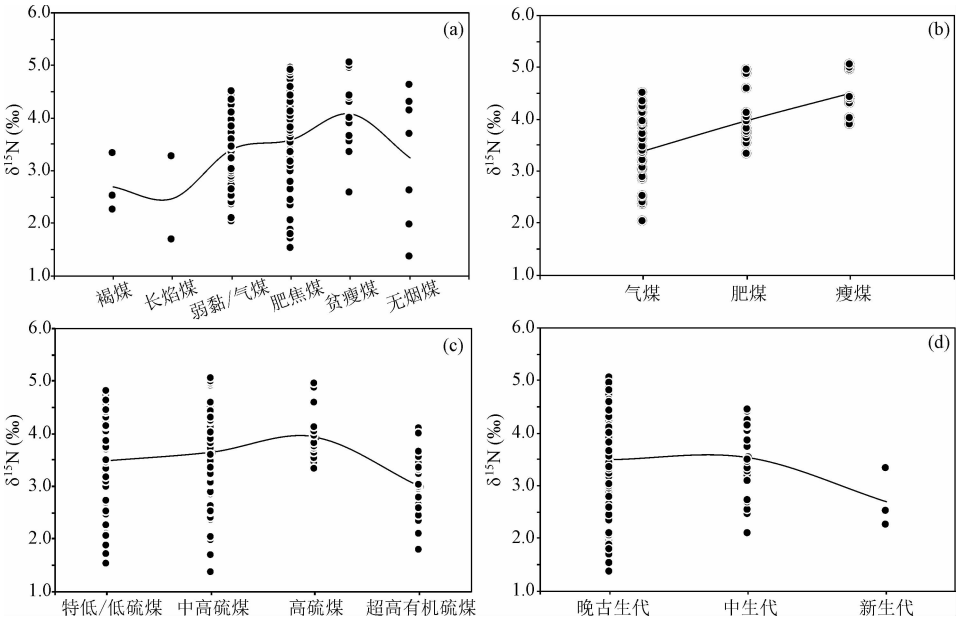


图 3 煤的 $\delta^{15}N$ 值与煤级(a、b)、硫含量(c)和成煤时代(d)的关系

Fig. 3 The relations between $\delta^{15}N$ value of coal with coal grade (a, b), sulfur content (c) and coal-forming age (d)

褐煤或初中级烟煤的 $\delta^{15}N$ 增高,因为他们在变质过程中损失的主要是 ^{14}N,比如,山西西山马兰煤田没有受接触变质作用影响的山西组肥煤样品 ML-2 和 ML-3 的 $\delta^{15}N$ 值分别为 3.1‰、3.2‰,而受接触变质作用后变质为无烟煤的山西组煤样样品 DT(Sun Beilei et al.,2017)的 $\delta^{15}N$ 值高达 4.7‰(表 1)。Schimmelmann et al.(2009)发现受接触变质作用的煤在近 5m 范围内其 $\delta^{15}N$ 值有高达 2‰的变化,这与本研究的数据共同证明了接触变质能够使中级烟煤的 $\delta^{15}N$ 值增高。

此外,Schimmelmann et al.(2009)指出,受岩浆变质作用影响的煤的 $\delta^{15}N$ 值可能受含氮热流体的影响,人工热模拟实验也证明具有不同氮同位素组成的无机氮化合物(NH_4Cl)热流体对煤中 $\delta^{15}N$ 值产生明显影响(Schimmelmann et al.,2010)。有关岩浆热流体对煤 $\delta^{15}N$ 值的影响还需要进一步研究。

3.2.2 煤中 $\delta^{15}N$ 与硫含量及沉积环境的关系

沉积环境对煤中 $\delta^{15}N$ 值的影响主要体现在成煤植物原始氮源以及沼泽介质物理化学条件和微生物活动性等方面。就植物氮源而言,大气氮和海水硝酸盐的 $\delta^{15}N$ 值一般差异明显,现代大气氮的 $\delta^{15}N$ 值为 0‰,现代海水硝酸盐的 $\delta^{15}N$ 值为 +5‰(Hoefs,2015),因此成煤植物的氮源不同可对成煤植物原始 $\delta^{15}N$ 值产生重要影响(Schwinzer,1983; Jonasson and Shaver,1999; Asada et al.,2005; Esmeijer-Liu et al.,2012; Andersson et al.,2012)。对现代植物的 $\delta^{15}N$ 值研究表明,一般海洋植物较陆地植物要更加富 ^{15}N(Wada et al.,1975)。就沼泽介质物理化学条件和微生物活动性而言,陆相成煤环境为弱氧化-弱还原环境,成煤植物以大气氮为主要氮源,沼泽水体易呈酸性,微生物活动性最弱,植物有机质的降解以氧化降解作用为主,还原降解作用较弱。滨海过渡环境和碳酸盐岩台地环境的沼泽还原性增强,成煤植物一般以海水硝酸盐为主要氮源,沼泽水体偏中性或碱性,微生物活动性增强,植物有机质的降解也以还原降解作用为主。相对而言,滨海过渡环境的还原程度、微生物活动性以及还原降解强度均要弱于碳酸盐台地环境。上述因素可以解释本研究发现的形成于不同沉积环境煤 $\delta^{15}N$ 值的差异。

本研究通过煤中硫含量的高低来指示不同的成煤环境,通过对比发现(图 3c),形成于滨海过渡相并以无机硫为主的中高硫煤—高硫煤的 $\delta^{15}N$ 值最高,平均为+3.7‰($n=67$),其中高硫煤为+3.9‰($n=15$)、中高硫煤为+3.6‰($n=52$);其次为形成于湖泊相或河流相的特低硫煤和低硫煤,$\delta^{15}N$ 值平均+3.5‰($n=53$),而形成于碳酸盐台地相(Dai et al.,2013; Li and Tang,2014)的超高有机硫煤($S_{org}>4\%$)的 $\delta^{15}N$ 值最低,平均+3.0‰($n=21$)。

形成于滨海过渡相并以无机硫为主的中高硫煤—高硫煤和形成于碳酸盐台地的超高有机硫煤都受到富含 ^{15}N 的海水硝酸盐($\delta^{15}N$ 约为 +5‰;

Hoefs,2015)的影响,为什么前者的 $\delta^{15}N$ 值高于后者的 $\delta^{15}N$ 呢? 这是因为滨海过渡环境和碳酸盐台地环境中的微生物对有机质的降解程度不同的缘故。Lallier-Verges et al.(1998)对瓜德鲁普现代红树林沼泽系统的研究发现,降解程度大的植物有机质的 C/N 原子比高(富含氮的蛋白质损失多)。碳酸岩台地微生物活动强烈,对成煤植物中的蛋白质(富 ^{15}N;Macko et al.,1987)降解程度高,氮损失较多,^{15}N 损失也较多,形成的超高有机硫煤的氮含量较低(N_{daf} 平均 0.75%,$n=21$),$\delta^{15}N$ 也较低。滨海过渡环境中微生物活动相对较弱,对成煤植物中的蛋白质降解程度相对较低,氮损失较小,^{15}N 损失也较少,形成的中高硫煤—高硫煤的氮含量较高(N_{daf} 平均 1.15%,$n=67$),$\delta^{15}N$ 值也较高。湖泊相或河流相特低硫煤和低硫煤的有机质降解程度较低,氮损失较少,煤的氮含量较高(N_{daf} 平均 1.21%,$n=53$)且未受到海水硝酸盐的影响,但其 $\delta^{15}N$ 值要明显高于陆地植物氮源的 $\delta^{15}N$ 值(0%,Hoefs,2015)并介于滨海过渡相煤和碳酸盐岩台地相煤之间,这反映了在泥炭化作用阶段较弱的微生物降解作用会导致泥炭有机质的 $\delta^{15}N$ 上升,符合 Lehmann et al.(2002)的研究发现,即早期微生物降解作用可导致有机质 $\delta^{15}N$ 值升高。综合对比来看,沉积环境对煤 $\delta^{15}N$ 值的控制作用主要体现在成煤植物氮源和有机质降解程度两方面,具体总结如下:以海水硝酸盐为氮源的成煤植物形成的煤的 $\delta^{15}N$ 值要高于陆地以大气氮为氮源的成煤植物形成的煤;随着植物有机质降解作用的增强,$\delta^{15}N$ 值呈现早期先升高而后又出现降低的现象。

此外,由表 2 可知,每个煤层剖面的 $\delta^{15}N$ 值均表现出一定的非均质性(变化范围 0.5‰~2.5‰)。同一煤层剖面的变质程度相近,因此煤层剖面分层样品的 $\delta^{15}N$ 变化可能更多地反映了成煤微环境对 $\delta^{15}N$ 的控制作用,相对于成煤植物氮源,有机质降解程度的影响可能更为重要。此外,显微组分组成也会对煤中 $\delta^{15}N$ 值产生影响,Rimmer et al.(2006)对低煤级($R_{o,max}=0.88\%$)低硫煤的不同密度级组分 $\delta^{15}N$ 值的研究发现,低密度级组分(富壳质组)$\delta^{15}N$>中密度级组分(富镜质组)$\delta^{15}N$>高密度级组分(富惰质组)$\delta^{15}N$;不同密度组分的 $\delta^{15}N$ 与 C/N 原子比呈负相关。这是因为富含氮的壳质组性质稳定,在泥炭化作用过程中 ^{15}N 损失少,C/N 原子比低,富壳质组的低密度级组分的 $\delta^{15}N$ 高;镜质组在泥炭化作用过程中受微生物的分解作用,^{15}N 损失较多,C/N 原子比较高,富镜质组的中密度级组分的 $\delta^{15}N$ 较低;惰质组在丝炭化作用过程中(Wang Yan et al.,2016)损失了蛋白质,^{15}N 损失最多,C/N 原子比最高,富惰质组的高密度级组分的 $\delta^{15}N$ 最低。

本研究发现 3 个特低硫/低硫煤层剖面分层煤样品的 $\delta^{15}N$ 与 C/N 原子比表现出一定的负相关性(表 3),其中陆相的山西大同四台煤矿 12 号特低硫煤层分层样品的 $\delta^{15}N$ 与 C/N 原子比负相关性最好($r^2=0.86$,$P<0.001$,图 4a)。该煤层的 $\delta^{15}N$ 均值为 3.4‰(表 2),明显高于陆地植物氮源的 $\delta^{15}N$ 值(0%,Hoefs,2015),这同样反映了在泥炭化作用阶段的微生物降解作用导致有机质 $\delta^{15}N$ 上升的现象。此外,鉴于陆相特低硫/低硫煤在泥炭化作用阶段的微生物降解作用整体上较弱,其较大的 C/N 原子比变化范围更可能受控于煤中惰质组含量的变化,这从剖面样品的 C/H 原子比与 C/N 原子比的关系图可得到反映(图 4b)。因此,该煤层较高的 $\delta^{15}N$ 值主要受控于微生物降解作用,而其高达 2‰的变化可能主要受控于惰质组含量,这同时也佐证了

表 3　煤层剖面样品的 $\delta^{15}N$ 值与 C/N 原子比的相关性

Table 3　The relation between $\delta^{15}N$ value and atomic C/N ratio in coal bench samples

赋煤区	煤层剖面	硫分分级	斜率	相关性(r^2)	n	F	P	显著性
华北赋煤区	山西大同青磁窑矿 7 号煤	低硫煤	−0.040	0.31	14	5.36	0.04	一般显著
	山西大同四台矿 12 号煤	特低硫煤	−0.040	0.86	11	55.61	<0.001	极端显著
	山西霍州辛置矿 2 号煤	特低硫煤	−0.047	0.26	15	4.51	0.05	一般显著
	山西汾西河东矿 10 号煤	中高硫煤	−0.004	0.00	8	0.01	0.91	不显著
	山西霍州辛置矿 10 号煤	高硫煤	−0.028	0.17	14	2.49	0.14	不显著
	山西大同四台矿 8 号煤	中高硫煤	−0.018	0.02	30	0.68	0.42	不显著
华南赋煤区	云南宣威新德 C2/C3 煤	特低硫煤	−0.004	0.02	4	0.04	0.86	不显著
	四川华蓥山绿水洞 K1 煤	中高硫煤	−0.007	0.03	4	0.05	0.84	不显著
	广西合山二矿 3L 煤	超高有机硫煤	0.003	0.01	4	0.01	0.92	不显著
	贵州贵定关冲矿 8 号煤	超高有机硫煤	−0.038	0.62	5	4.92	0.11	不显著
	湖南辰溪蒋家坪矿 8 号煤	超高有机硫煤	−0.012	0.11	11	0.97	0.35	不显著

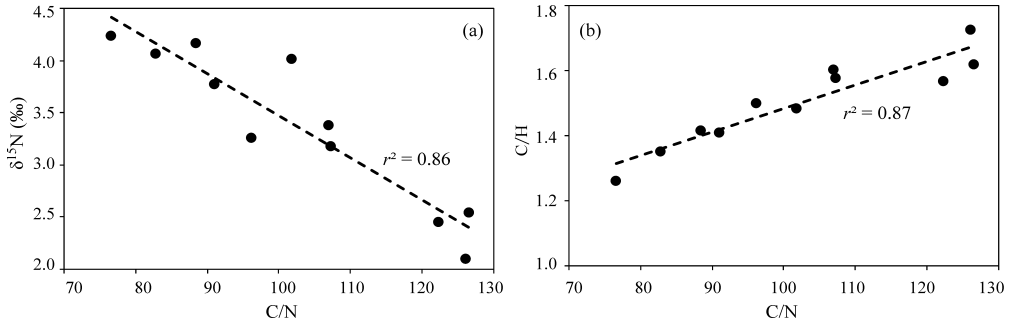


图 4 山西大同四台矿 12 号煤的 δ^{15}N 值与 C/N 原子比(a)以及 C/H 原子比(b)的关系

Fig. 4 The relations between δ^{15}N value of 12# coal from Sitai Mine, Datong, Shanxi with atomic C/N (a) and C/H (b)

Rmmer et al. (2006) 报道的惰质组较镜质组要亏损^{15}N 的结果。对于 δ^{15}N 与 C/N 原子比之间相关性较差的煤层剖面(表 3),影响其 δ^{15}N 值的因素可能更加复杂,需要进一步研究。

3.2.3 煤中 δ^{15}N 与成煤时代的关系

就成煤时代而言(图 3d),晚古生代煤的 δ^{15}N(平均+3.5‰,n=112)和中生代煤的 δ^{15}N(平均+3.5‰,n=26)相近,均高于新生代的 δ^{15}N(平均+2.7‰,n=3)。其中新生代煤较低的 δ^{15}N 并不是成煤植物不同造成的,而是因为新生代煤均为褐煤,褐煤中的^{14}N 还未经过变质作用而损失,因此,表现出较低的 δ^{15}N 值。

4 结论

(1)中国煤的 δ^{15}N 介于+1.4‰~+5.1‰之间,与国外煤的 δ^{15}N 数据相似;煤层剖面分层样品的 δ^{15}N 具有非均质性特征,最大可达到 2.5‰。

(2)煤中氮同位素组成是煤变质作用、沉积环境等多种因素耦合作用的结果,其中煤变质作用的影响包括原始煤级、变质程度(煤级)和煤变质作用类型等因素;沉积环境则包括成煤环境的氮源、物理化学条件以及微生物的活动性等因素。

(3)就煤变质作用而言,中国煤的 δ^{15}N 随煤级增高呈现增高趋势,到无烟煤有所降低,这是煤中氮同位素稳定性差异造成的。在高级烟煤阶段(贫瘦煤)之前,稳定性较差的^{14}N 优先脱除,δ^{15}N增高;在高级烟煤至初级无烟煤阶段,煤中剩余的^{14}N 已趋于稳定,随煤级升高部分不稳定的^{15}N 优先脱除,δ^{15}N降低,δ^{15}N 值升高的幅度约 1‰;在无烟煤阶段,随煤级升高,^{14}N 和^{15}N 同步脱除,δ^{15}N 几乎不变。在不考虑含氮地质流体的影响下,深成变质作用和接触变质作用对煤的 δ^{15}N 的影响应该相似。

(4)就沉积环境而言,形成于海陆过渡相的中高硫煤/高硫煤的 δ^{15}N 值最高,形成于陆相的特低硫煤和低硫煤的 δ^{15}N 值次之,而形成于海相碳酸盐岩台地的超高有机硫煤的 δ^{15}N 值最低,这主要与沉积环境中成煤植物的氮源以及泥炭化作用阶段植物有机质降解程度的差异有关。一般以富集^{15}N 的海水硝酸盐为氮源的成煤植物形成的煤(海陆过渡相中高硫煤/高硫煤)较以相对亏损^{15}N 的大气氮为氮源的成煤植物形成的煤(陆相特低硫煤和低硫煤)要富集^{15}N。但当成煤母质在泥炭化作用阶段受到微生物降解作用较弱时(陆相特低硫煤和低硫煤),形成的煤氮含量较高,δ^{15}N 会有所上升;当成煤母质在泥炭化作用阶段受到强烈的微生物降解作用时(碳酸盐岩台地相超高有机硫煤)成煤植物蛋白质(富^{15}N)被降解损失的较多,形成煤的氮含量较低,δ^{15}N 值又会有所降低。此外,煤的 δ^{15}N 值还与惰质组含量有关,因为在丝炭化过程中氮的大量损失使得惰质组的 δ^{15}N 值偏低,当成煤母质遭受的降解作用较弱时(四台煤矿 12 号特低硫煤层),惰质组含量变化对 δ^{15}N 值的控制作用尤为明显。

(5)就成煤时代而言,晚古生代煤的 δ^{15}N 与中生代煤的 δ^{15}N 相近,要高于新生代煤样。δ^{15}N 的这种差异并不是因为不同成煤时代的成煤植物不同造成的,而是因为新生代煤样为尚未经历变质作用的褐煤,褐煤中的氮还未损失,所以新生代褐煤的δ^{15}N 较低。至于成煤植物的更替对煤中 δ^{15}N 的影响需要进一步的研究。

致谢:感谢中国矿业大学(北京)代世峰教授和唐跃刚教授提供的晚二叠世煤样以及中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室安宁老师在氮同位素测试方面的指导和帮助。

References

Ader M, Boudou J P, Javoy M, Goffe B, Daniels E. 1998a. Isotope

study on organic nitrogen of Westphalian anthracites from the western middle field of Pennsylvania (USA) and from the Bramsche massif (Germany). Organic Geochemistry, 29: 315～323.

Ader M, Javoy M, Boudou J P, Hieronimus B, Roux J, Daniels E. 1998b. Nitrogen isotopic composition of ammonium-rich illite in anthracites and organic-rich shales from eastern Pennsylvania. Goldschmidt Conference Abstracts, 62: 13～14.

Ader M, Boudou J P, Roux J, Daniels E, Javoy M, Recherche C D, Ferrollerie D, Petroleum C, Company T, Box P O, Habra L. 2000. Nitrogen Isotopic Composition of Fixed Ammonium in Rocks Evidence for a Possible Ammonia Stability in Fluids? Goldschmidt Conference Abstracts, 5: 117～118.

Andersson R A, Meyers P, Hornibrook E, Kuhry P, Mörth C M. 2012. Elemental and isotopic carbon and nitrogen records of organic matter accumulation in a Holocene permafrost peat sequence in the East European Russian Arctic. Journal of Quaternary Science, 27: 545～552.

Asada T, Warner B G, Aravena R. 2005. Nitrogen isotope signature variability in plant species from open peatland. Aquatic Botany, 82: 297～307.

Bokhoven C, Theuwen, H J. 1966. Determination of the abundance of carbon and nitrogen isotopes in Dutch coals and natural gas. Nature (London), 211: 927～929.

Boudou J P, Mariotti A, Oudin J L. 1984. Unexpected enrichment of nitrogen during the diagenetic evolution of sedimentary organic matter. Fuel, 63: 1508～1510.

Boudou J P, Schimmelmann A, Ader M, Mastalerz M, Sebilo M, Gengembre L. 2008. Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72: 1199～1221.

Boyle R A, Clark J R, Poulton S W, Shields-Zhou G, Canfield D E, Lenton T M. 2013. Nitrogen cycle feedbacks as a control on euxinia in the mid-Proterozoic ocean. Nature Communications, 4: 1533.

Dai S F, Ren D Y, Chou C L, Finkelman R B, Seredin V V, Zhou Y P. 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. International Journal of Coal Geology, 94: 3～21.

Dai S F, Zhang W G, Seredin V V, Ward C R, Hower J C, Song W J, Wang X B, Li X, Zhao L X, Kang H, Zheng L C, Wang P P, Zhou D. 2013. Factors controlling geochemical and mineralogical compositions of coals preserved within marine carbonate successions: A case study from the Heshan Coalfield, southern China. International Journal of Coal Geology, 109～110: 77～100.

Esmeijer-Liu A J, Kürschner W M, Lotter A F, Verhoeven J T A, Goslar T. 2012. Stable carbon and nitrogen isotopes in a peat profile are influenced by early stage diagenesis and changes in atmospheric CO_2 and N deposition. Water, Air, & Soil Pollution, 223: 2007～2022.

Fan Wenbo. 2015. Geological features and research progress of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the North China Craton: A review after nearly one hundred years of study. Geological Review, 61(6): 1383～1406 (in Chinese with English abstract).

Gan Baoping, Lai Shaocong, Qin Jiangfeng. 2016. Petrogenesis and implications for the Neoproterzoic monzogranite in Pinghe, Micang Mountain. Geological Review, 62(4): 929～944 (in Chinese with English abstract).

Godfrey L V, Falkowski P G. 2009. The cycling and redox state of nitrogen in the Archaean ocean. Nature Geoscience, 2: 725～729.

Han Yao, Zhang Chuanheng, Zhang Heng, You Guoqing, Li Liyang. 2016. Configuration of Mid Neoproterozoic arc—basin system in eastern Jiangnan orogenic belt. Geological Review, 62(2): 285～299 (in Chinese with English abstract).

Hoering T. 1955. Variations of nitrogen-15 abundance in naturally occurring substances. Science, 122, 1233～1234.

Hoefs J. 2015. Stable Isotope Geochemistry. Switzerland: Springer International Publishing, 1～74.

Huang Daomao, Wan Yusheng, Zhang Dehui, Dong Chunyan, Zhao Yuanyi. 2016. Paleoproterozoic tectono-thermal events in the Xiatang area, Lushan County, southern margin of the North China Craton—Evidence from geochemical features, zircon SHRIMP dating and Hf isotopic analysis. Geological Review, 62(6): 1439～1461 (in Chinese with English abstract).

Jonasson S, Shaver G R. 1999. Within-stand nutrient cycling in Arctic and boreal wetlands. Ecology, 80: 2139～2150.

Lallier-Verges E, Perrussel B P, Disnar J R, Baltzer F, 1998. Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). Organic Geochemistry, 29: 1663～1686.

Lehmann M, Bernasconi S, Barbieri A, McKenzie J. 2002. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66: 3573～3584.

Li W W, Tang Y G. 2014. Sulfur isotopic composition of superhigh-organic-sulfur coals from the Chenxi coalfield, southern China. International Journal of Coal Geology, 127: 3～13.

Macko S A, Fogel M L, Hare P E, Hoering T C. 1987. Isotopic fractionation of nitrogen and carbon in the synthesis of amino acids by microorganisms. Chemical Geology, 65: 79～92.

Parwel A, Ryhage R, Wickman F E. 1957. Natural variations in the relative abundances of the nitrogen isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 11: 165～170.

Ren Yunwei, Wang Huichu, Kang Jiali, Chu Hang, Tian Hui. 2017. Paleoproterozoic magmatic events in the Hupiyu area in Yingkou, Liaoning Province and their geological significance.

Acta Geologica Sinica, 91(11): 2456～2472 (in Chinese with English abstract).

Rigby D, Batts B D. 1986. The isotopic composition of nitrogen in Australian coals and oil shales. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 58: 273～282.

Rimmer S M, Rowe H D, Taulbee D N, Hower J C. 2006. Influence of maceral content on ^{13}C and ^{15}N in a Middle Pennsylvanian coal. Chemical Geology, 225: 77～90.

Schimmelmann A, Mastalerz M, Gao L, Sauer P E, Topalov K. 2009. Dike intrusions into bituminous coal, Illinois Basin: H, C, N, O isotopic responses to rapid and brief heating. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73: 6264～6281.

Schimmelmann A, Lis G P. 2010. Nitrogen isotopic exchange during maturation of organic matter. Organic Geochemistry, 41: 63～70.

Schwintzer C R. 1983. Nonsymbiotic and symbiotic nitrogen fixation in a weakly minerotrophic peatland. American Journal of Botany, 70: 1071～1078.

Stach E. 1982. Stach's textbook of coal petrology. Berlin: Gerbruder Borntraeger, 177～197.

Stiehl G, Lehmann M. 1980. Isotopenvariationen des Stickstoffs humoser und bituminöser natürlicher organischer Substanzen. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44: 1730～1737.

Sun Beilei, Zeng Fangui, Liu Chao, Zhu Yaru. 2017. Cenozoic uplift history of the Xishan coalfield and constraints from apatite fission track dating. Acta Geologica Sinica, 91(1): 43～54 (in Chinese with English abstract).

Sweeney R E, Liu K K, Kaplan I R. 1978. Oceanic nitrogen isotopes and their uses in determining the source of sedimentary nitrogen. In: Robinson B W, ed. Stable Isotopes in Earth Sciences. N. Z. D. S. I. R. Bulletin, 220, 9～26.

Tian Hui, Li Huaikun, Zhou Hongying, Zhang Jian, Zhang Kuo, Geng Jianzhen, Xiang Zhenqun, Qu Lesheng. 2017. Depositional age of the Huashan Group on the northern margin of the Yangtze Plate and its constraints on breakup of the Rodinia supercontinent. Acta Geologica Sinica, 91(11): 2387～2408 (in Chinese with English abstract).

Wada E, Kadonaga T, Matsuo S. 1975. ^{15}N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. Geochemical Journal, 9: 139～148.

Wang Shengwei, Jiang Xiaofang, Yang Bo, Sun Xiaoming, Liao Zhenwen, Zhou Qing, Guo Yang, Wang Zizheng, Yang Bin. 2016. The Proterozoic tectonic movement in Kangdian area Ⅰ: Kunyang intracontinental rift, mantle plume and its metallogenesis. Geological Review, 62(6): 1353～1377 (in Chinese with English abstract).

Wang Yan, Li Liqin, Zhang Xiaoqing. 2016. Inertinite of coal rocks and its application to the paleoenvironment reconstruction of peat and mire. Geological Review, 62(2): 375～380 (in Chinese with English abstract).

Whiticar M J. 1996. Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. International Journal of Coal Geology, 32: 191～215.

Xiao H Y, Liu C Q. 2011. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals. Organic Geochemistry, 42: 84～93.

Zerkle A L, Poulton S W, Newton R J, Mettam C, Claire M W, Bekker A, Junium C K. 2017. Onset of the aerobic nitrogen cycle during the Great Oxidation Event. Nature, 542: 465～467.

Zhang Lin, Dong Chunyan, Liu Shoujie, Bai Wenqian, Ren Peng, Wan Yusheng. 2016. Early Precambrian magmatism and metamorphism in Ural Mountain area, North China Craton: SHRIMP U-Pb zircon dating and rock geochemical study. Geological Review, 62(6): 1419～1438 (in Chinese with English abstract).

Zhu Yu, Lai Shaocong, Zhao Shaowei, Zhang Zezhong, Qin Jiangfeng. 2017. Geochemical characteristics and geological significance of the Neoproterozoic K-feldspar granites from the Anshunchang, Shimian area, western Yangtze Block. Geological Review, 63(5): 1193～1208 (in Chinese with English abstract).

Zhuo Jiewen, Jiang Zhuofei, Jiang Xinsheng, Wang Jian, Cai Juanjuan, Xiong Guoqing, Lu Junze, Cui Xiaozhuang, Liu Jianhui. 2017. SHRIMP zircon U-Pb ages for the stratotype section of Neoproterozoic Suxiong Formation in western Sichuan Province and their geological significance. Geological Review, 63(1): 177～188 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

范文博. 2015. 华北克拉通中元古代下马岭组地质特征及研究进展——下马岭组研究百年回眸. 地质论评, 61(6): 1383～1406.

甘保平, 赖绍聪, 秦江锋. 2016. 米仓山坪河新元古代二长花岗岩成因及其地质意义. 地质论评, 62(4): 929～944.

韩瑶, 张传恒, 张恒, 游国庆, 李利阳. 2016. 江南造山带东段新元古代弧盆构造格局. 地质论评, 62(2): 285～299.

黄道袤, 万渝生, 张德会, 董春艳, 赵元艺. 2016. 华北克拉通南缘下汤地区古元古代构造热事件——地球化学特征、锆石 SHRIMP U-Pb 定年和 Hf 同位素研究. 地质论评, 62(6): 1439～1461.

任云伟, 王惠初, 康健丽, 初航, 田辉. 2017. 辽宁营口虎皮峪地区古元古代岩浆事件及地质意义. 地质学报, 91(11): 2456～2472.

孙蓓蕾, 曾凡桂, 刘超, 朱亚茹. 2017. 太原西山煤田新生代隆升史的磷灰石裂变径迹约束. 地质学报, 91(1): 43～54.

田辉, 李怀坤, 周红英, 张健, 张阔, 耿建珍, 相振群, 瞿乐生. 2017. 扬子板块北缘花山群沉积时代及其对 Rodinia 超大陆裂解的制约. 地质学报, 91(11): 2387～2408.

王生伟, 蒋小芳, 杨波, 孙晓明, 廖震文, 周清, 郭阳, 王子正, 杨斌. 2016. 康滇地区元古宙构造运动Ⅰ: 昆阳陆内裂谷、地幔柱及其成矿作用. 地质论评, 62(6): 1353～1377.

王岩, 李丽琴, 张筱青. 2016. 煤中惰质组在泥炭沼泽古环境研究中的应用. 地质论评, 62(2): 375～380.

张琳, 董春艳, 刘守偈, 白文倩, 任鹏, 万渝生. 2016. 华北克拉通乌拉山地区早前寒武纪岩浆作用和变质作用——锆石 SHRIMP U-

Pb 定年及岩石地球化学研究. 地质论评,62(6):1419～1438.
朱毓,赖绍聪,赵少伟,张泽中,秦江锋. 2017. 扬子板块西缘石棉安顺场新元古代钾长花岗岩地球化学特征及其地质意义. 地质论评,63(5):1193～1208.
卓皆文,江卓斐,江新胜,王剑,蔡娟娟,熊国庆,陆俊泽,崔晓庄,刘建辉. 2017. 川西新元古代苏雄组层型剖面 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. 地质论评,63(1):177～188.

Preliminary Study on the Characteristics of Nitrogen Isotopic Compositions in Chinese Coals

CHENG Chen[1,2], ZHAO Fenghua[1,2], REN Deyi[1,2], MIAO Xuena[1,2]

1) *College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing*, 100083;
2) *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining & Technology, Beijing*, 100083

Abstract

In this study, nitrogen isotopic compositions ($\delta^{15}N$) of a series of Chinese coals were determined using Dumas combustion method to preliminarily figure out the factors affecting nitrogen isotopic compositions in coals, combined with previous results and geological background of coal deposits. The study shows that (1) The $\delta^{15}N$ values of Chinese coals range from +1.4‰ to +5.1‰, within the range of $\delta^{15}N$ values (+0.3‰～+5.4‰) of coals from other regions in the world. The $\delta^{15}N$ values within the same coal profiles display heterogeneous characteristic, with the maximum of 2.5‰. (2) The $\delta^{15}N$ values in coals are controlled by multiple effects including coal metamorphism and sedimentary environment, in which the former involves the effects of original coal grades, metamorphic grades and types, and the latter contains the effects of nitrogen sources of coal-forming plants as well as physical-chemical conditions and microbial activities of swamp medium. (3) In terms of coal metamorphism, the $\delta^{15}N$ values of Chinese coals increase with increasing coal grade (about 1‰) but decrease at anthracite, which reflects the difference in the stability of two nitrogen isotopes. Before transforming into high rank bituminous coal, the $\delta^{15}N$ values increase along with the preferential removal of ^{14}N. Between high rank bituminous coal and low rank anthracite, the $\delta^{15}N$ values decrease first and keep stable to high rank anthracite, due to the preferential removal of unstable ^{15}N in this stage but synchronous elimination of ^{14}N and ^{15}N after this stage. Regardless of N-containing geological fluid, hypozonal metamorphism and contact metamorphism should have the same effect on the $\delta^{15}N$ values in coals. (4) As for sedimentary environment, the coals from transition facies with medium-high and high inorganic sulfur content show higher $\delta^{15}N$ values than the coals from lacustrine and fluvial facies with ultralow and low sulfur content, and the lowest coals $\delta^{15}N$ values are showed in coals from carbonate platform facies with superhigh organic sulfur content. The trend reflects the differences in nitrogen sources and degradation degrees of plant organic matter during peatification. When the microbial degradation of coal-forming precursor is weak (ultralow-sulfur and low-sulfur coals), nitrogen content in coals would be high and $\delta^{15}N$ would increase. When the microbial degradation of coal-forming precursor becomes stronger (superhigh-organic-sulfur coals), protein would be degraded severely to lead to a decrease in nitrogen content and $\delta^{15}N$ again. Moreover, $\delta^{15}N$ in coals are also related to inertinite content, which has a relatively low $\delta^{15}N$ due to the loss of massive nitrogen during fusainisation. When the microbial degradation of coal-forming precursor is weak (#12 ultralow-sulfur coal bed in Sitai Mine), the control of inertinite content on $\delta^{15}N$ is more significant. (5) In the case of coal-forming age, Late Paleozoic and Mesozoic Chinese coals show a similar average $\delta^{15}N$ value, which is higher than Cenozoic coals. The difference in $\delta^{15}N$ values is not caused by distinct plants in different coal-forming ages, but the low N loss of Cenozoic lignite without undergoing coal metamorphism.

Key words: China; coal; nitrogen isotope; coal metamorphism; sedimentary environment; coal-forming age

《地质学报》(中文版)征稿简则

《地质学报》是中国地质学会主办的地质科学学术刊物。《地质学报》反映地质科学各分支学科及边缘学科中最新、最高水平的基础理论研究和基本地质问题研究成果。《地质学报》(中文版)和《地质学报》(英文版)分别独立刊载论文。

一、《地质学报》编辑部与作者约定如下:

1. 作者应保证稿件不一稿两投,并对所投稿件拥有无可争议的著作权。

2. 所有文章均需通过网上办公系统投稿,《地质学报》中文版请投 **http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx**;《地质学报》英文版:**http://www.geojournals.cn/dzxben/ch/index.aspx**;《地质论评》:**http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx**。

网上投稿,请将文、图、表放入同一个 Microsoft Word 文件中(请作者自留原始文件,以备修改,详细投稿办法见网站说明)。投稿被接收与否以编辑部网上收妥回信为准。

3. 不得将投向本编辑部的稿件同时投至其他刊物,否则视为一稿两投。

4. 编辑部承诺一般在 90 日内给出刊用与否的通知。作者在 90 日内,不应将稿件另投他刊。

5. 对决定录用的稿件,作者应根据编辑部提供的修改意见修改后,向编辑部提交论文 Word 文档、清绘好的 CorelDRAW 图件。

6. 稿件文责自负,若做实质性修改,须征得作者同意。

7. 稿件刊出后,将按规定支付稿酬。

二、对投稿内容的要求:

每篇文章需包含下列要素:文章题目(不多于 25 个汉字)、作者、作者单位、内容提要(不少于 400 个汉字)、关键词(5 个左右)、引言(本刊不标"引言"字样,但必须有引言节)、正文、图表、致谢、参考文献、注释、英文摘要(同中文摘要)、作者简介。重要内容说明如下:

1. **正文**:长度不限。应有地质背景、研究方法、研究结果、讨论、结论等几部分。

投向《地质学报》(英文版)的稿件,行文必须规范、通顺,请附相应的中文稿,以备准确理解原文含意。

2. **图件**:① 凡涉及国界的图件必须绘制在地图出版社公开出版的最新地理底图上。② 图件请用 CorelDraw X4 版本格式最好(且不是导入的)。若为其他软件编成的图件,请提供 600 dpi 的 TIF 格式的文件。彩色照片(包括图版)请提供 600 dpi 以上的 JPG 格式文件。③ 图件大小:排半栏时:图宽不超过 80mm,最高 245mm;排通栏:图宽不超过 168mm,最高 245mm;整版卧排:图宽不超过 235mm,最高 170mm(以上高度均含中英文图名和说明)。中文字体请用宋体,英文和数字请用 Time New Roman,字号为 6~8p 大小。④ 图件不同区域可用通用地质花纹(或符号)区分,除照片外,一般不用灰度图。若必须用灰度图表示不同区域时,灰阶应尽量少,阶差应尽量地大。⑤ 图件若为彩色照片者,可选择集中制成图件。⑥ 图名、图说明、图例注释都应有相应的英文说明。

3. **参考文献**:本刊采用著者-年制,正文中用圆括号列出第一作者和年代,均用英文名或华人西文名,例:"(Li Siguang, 1945)"、"(Huang Jiqing, 1978, 1984; Huang Jiqing et al., 1983;Смирнов,1986; Smith et al., 1990,1992,1996;Иванов и др., 1999)","Song Biao et al.(2002)指出采样方法……"(同时列出多篇文献时,次序按年代先后)。

中文文献均需提供英译,所有英文文献均放在"References"标题之下。英文文献按"第一作者字母序+年代"排列,其后其他文种放在"参考文献标题之下,按中文、日文、西文、俄文、其他文排列。中文文献按"第一作者姓名汉语拼音字母+年代"先后排列。其他文均按各自第一作者姓名字母顺序排列。若是投《地质学报(英文版)》无须考虑上述情况。

文章请列出全部作者。但专著可按原书封面样式给出,其中的论文写"见:XXX 主编."项时,指明主编一人即可("见:XXX 等主编.")。每一条文献的列出格式请参照我刊 2016 年以来的文章。书籍的引用,分两种情况:a、书籍本身有相应英文名的,引用按正常要求;b、书籍本身没有相应英文名的,尽量不引用此文献,若必须引用,则仅在中文参考文献中列出,正文中的出现用中文引用。

4. **注释**:引用非公开出版物时在文后单列注释一栏,格式与参考文献相同。参考文献及注释详细格式可见《地质学报》修改注意事项。

5. **英文摘要**:在《地质学报》中文版和《地质论评》上发表的论文必须提交英文摘要,包括题名、作者、作者单位、内容提要和关键词。作者和作者单位均应为全名,内容提要与相应中文提要一致,最好更为详细。

6. **作者简介**:主要介绍作者的学术经历,自 1998 年起增加了电话、电子信箱、传真等,便于读者与作者直接联系。

《地质学报》(中文版)编辑部