

铀有机地球化学研究进展

杨殿忠, 于漫

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 与铀矿有密切关系的有机质主要是腐殖酸(HAS)、富里酸(FAS)、微生物及细菌。腐殖酸与铀酰存在着强烈的吸附、络合及还原关系。微生物和细菌在铀矿形成过程中也起到很微妙的作用。在研究手段上包括试验、计算、热解分析、X-线分析、裂变径迹分析、电子探针、红外光谱、紫外光谱、荧光光谱、顺磁共振、色谱质谱联用的方法。

关键词: 铀有机地球化学; 腐殖酸; 富里酸

中图分类号: P593; P619.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2001)-04-0262-05

有机质与铀的关系方面前人曾作过很多研究, [1], [2], Szalay^[3], Koglin^[4], Idiz^[5], Meunier^[6], S. A. Wood^[7]等学者通过不同的实验手段得出结论, 腐殖酸与铀酰存在着强烈的吸附与络合关系。一致认为与铀有关系的有机质主要是腐殖酸(HSs)和富里酸(FAs)。

很多有关腐殖酸、黄腐酸的化学结构及性质等方面信息。

腐殖酸是一种在加热时会分解的黑棕色无定形物, 比重介于 1.330~1.448, 溶于碱。腐殖酸骨架是由一个或数个不太大的芳核通过醚键、亚胺键、羰基、较短的烷烃桥键随机连接起来而组成的。在这些芳核和桥键上, 随机分布着羧基、羟基、羰基等官能团。芳核通常由 2~5 个环缩合而成。其中可能包括 5 员或 6 员的芳杂环。少量的肽链残片、糖基残片、烷烃基、金属离子等通过共价键或配位键连接在芳核或官能团上, 几个这种相似的结构单元之间可通过氢键、金属离子桥、电荷转移或络合等缔合成巨大的复合体。元素组成主要是碳和氧、少量氢、氮和硫。来源不同的腐殖酸, 其结构也有所不同。富里酸能溶于酸、碱和水, 分子量较小, 含较多的氧和较少的碳, 结构上含有更多的羧基、羟基等活性基团(表 1)。腐殖酸的酸性是由于羧基(-COOH), 酚羟基(-OH)和醇羟基中所含的氢的活动性造成的。这种活动性表现在氢能够被金属取代而形成与盐相似的化合物。

1 腐殖酸与富里酸的研究状况

与铀元素富集有很密切关系的有机质是腐殖酸和富里酸, 对腐殖酸和富里酸的深入了解很有必要。由于腐殖酸的应用涉及到化工、环保、矿业、农业及医学等很多学科, 这方面的研究成果很多。

Schuffelen^[8], Flaig, Kickuth^[9], 吴奇虎^[10], 张德和, 刘康德, F. J. Stevenson^[12], 秦万德^[13], 郑平^[14], Sihombing^[15], Conelius. S^[17], 何立千^[18]等利用化学试剂、降解、光谱(红外光谱)、顺磁共振、核磁共振、色谱质谱联用等多种手段, 已测得

表 1 腐殖酸与胡敏酸中含氧官能团(褐煤腐殖酸)(据 Stevenson, 1969)

Table 1 Functional oxygen aggregate in humic acid and fulvic acid

氧 %	总酸度	COOH	酸性 OH ml/mol	弱酸性和醇	OCH ₃
2.00	613	260	353	111	16
1.96	485	174	310	225	16
2.87	730	440	290	0	170

收稿日期: 2001-06-28; 修订日期: 2001-11-05

作者简介: 杨殿忠(1966-), 男, 黑龙江鸡西人, 博士, 主要从事放射性地质(有机地球化学)。

格利果耶夫^[19]、金奎励等^[20]认为腐殖酸的形成过程是由于复杂的碳水化合物被破坏而成,即由糖和醣醛酸转变而来。当植物在矿层中的分解程度还不大时腐殖酸含量便急剧增长,植物分解程度每升高 1%,腐殖酸增加 1%~1.5%。

泥炭形成阶段,主要是完成腐殖酸的形成,在泥炭向褐煤转变阶段的具体变化见表 2。

表 2 泥炭向褐煤转变阶段腐殖酸含量的具体变化

Table 2 Variation of humic acid content during transition of peat to lignite $w_B/\%$

样品	H	C	苯沥青	腐殖酸	不分解残留物
泥炭	8.61	58.96	7.34	47.79	10.56
褐煤	3.03	75.45	0.12	9.90	87.30

比较有意义的是腐殖酸的脱氢、脱羧基作用,此过程是在厌氧细菌还原作用下发生的。同时,腐殖酸的中性氧原子能转变醇羟基。因而,在此过程中,由腐殖酸脱羧基,酸性降低,腐殖酸开始老化。褐煤向烟煤的转变阶段,已没有游离腐殖酸存在。

以往研究发现,在含铀煤型矿床中,铀矿化主要与褐煤有关,而变质程度更高的硬煤或亮煤中就不含铀。其原因很可能是由于煤中腐殖酸的变化结果。

伍越寰^[21]、R. M. 西尔. 斯坦^[22]、F. M. 斯温^[23]及中科院地球化学研究所^[24]的研究表明,腐殖酸和富里酸热降解主要发生三个变化:脱羧作用;转化为较简单的分子;凝聚和沉淀。通常认为多数金属被结合到那些包含一些羧基功能团组合的结合点上。腐殖酸分解后的产物在较高温度下对金属的迁移或沉淀可能会继续起作用。

腐殖酸分子结构中由于存在桥键、碳网而具有疏松的海绵状结构,大量分子就可以分布在这些海绵状空隙中。即使是风干了的腐殖酸中 $w(\text{H}_2\text{O})$ 也可达 25%。腐殖酸的活动性很大,几乎遍布整个水圈。正是由于腐殖酸的这些特性,决定它在金属成矿方面起到重要的作用。

2 有机质与铀的关系

根据研究,腐殖酸与铀主要是呈吸附、络合及还原作用关系。微生物及细菌在铀矿形成时也起到一定的作用。

2.1 腐殖酸的吸附作用

Szalay^[3]认为腐殖酸吸附铀具有重大意义。

Ca^[25]实验证明腐殖酸吸附铀的容量是有限度的,并测得腐殖酸吸附能力如下: $\text{Fe}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{UO}_2^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ 。铀在富含有机质的弱酸性介质中,常呈 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 形式存在。它们容易被有机物质和其他胶体吸附。Z. Borovec^[26]实验证明,在铀以 UO_2^{2+} 形式迁移过程中,腐殖酸结合含铀的不溶腐殖酸盐,此过程是物理变化而非化学变化。铀的吸附随 UO_2^{2+} 离子的富集和铀有机络合物的凝聚程度而决定吸附 UO_2^{2+} 的数量。在 $\text{pH}=3.4$ 的酸性环境下,吸附铀达到最大值(图 1)。

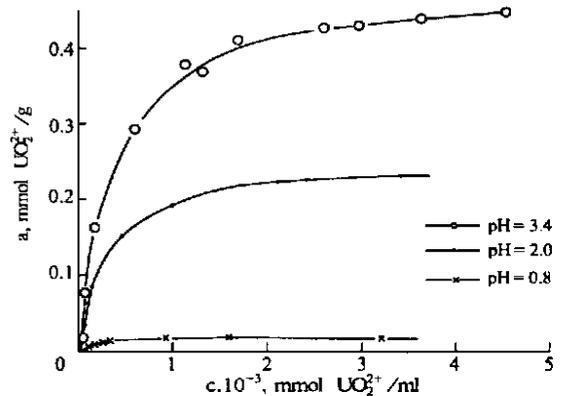


图 1 pH 值与 HAS 吸附铀数量关系

Fig. 1 Plot showing relation of pH value vs uranium absorption to HAS

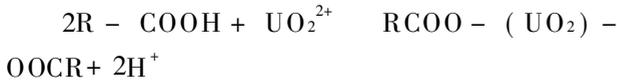
张祖还^[27]在《铀地球化学》一书中阐明,泥炭及褐煤吸附铀的能力最强,随着变质程度增高,有机质吸附铀的能力降低。Charles^[28]指出,在铀发生还原作用之前,通过有机质的吸附作用,可以加速铀的富集,经过吸附的预富集,可以加速铀的还原。向伟东^[29]通过分离实验,认为铀与腐殖酸以吸附状态存在。A. 别列里曼等认为在含煤建造含水层中,铀被煤(主要是其中的腐殖酸)吸附的作用仅出现在煤的酸性抑制住了渗滤水弱碱性时,即出现在相对弱的渗透层位和充气带中。

2.2 腐殖酸的络合作用

腐殖酸和富里酸能强烈地络合铀及其他金属,形成铀酰有机络合物,如铀酰腐殖酸盐络合物 $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{C}_n\text{H}_n(\text{Coo})_m)]$ 及 $\text{M}^+[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{COCH}_2)_3)^-]$, $\text{M} = \text{NH}_4^+$, CH_3NH_3^+ , NH_3^+ 等。

Szalay^[3]的早期研究测定出,固态的腐殖酸表现出非常强的倾向性与铀酰(UO_2^{2+})离子结合,并且这种结合是阴离子交换过程的结果。根据红外光谱证

实, 铀以铀酰离子的形式被固态腐殖酸滞留, 腐殖酸中的羧基起着双齿状配位体的作用与 UO_2^{2+} 络合。Munier^[30]证实腐殖酸中碳功能团与铀络合可用下面的化学反应式表示:



Shanbhag^[31]通过计算证实, 腐殖酸能与无机酸配位体(如天然水中弱酸性碳酸盐)竞争而与铀酰络合。在中性到碱性条件下, 碳酸盐络合物明显多于腐殖酸及富里酸络合物。Mountney^[32]测得铀酰与腐殖酸络合时的富里酸 pH 值= 4.5。Charles S.^[28], 向伟东^[29]等都曾认为腐殖酸与铀存在络合方式。C. M. 曼斯卡娅用从泥炭中提取出的腐殖酸和富里酸与 UO_2SO_4 作用, 在 pH= 4.5 弱酸条件下制取了铀酰腐酸盐沉淀, 在 pH= 7~7.5 时得到铀酰富里酸沉淀物。Robert L. 利用核磁共振技术研究腐殖酸与金属离子结合的主要功能团是羧基 COOH 和羟基 OH。

2.3 有机质还原作用

A. . 别列里曼实验测定, 几乎所有固体的沥青和许多种煤(主要是其中腐殖酸)均具备了使铀还原和沉淀的条件。能还原铀的物质可以是沉积时带入盆地的植物残骸, 也可以是成岩之后带入的沥青等。他通过实验测定地质条件下 Eh 与 pH 值之间关系, 认为黄铁矿不可能是过渡带中铀的还原剂。

U^{6+} 还原为 U^{4+} 已经由 Abreyes^[33], Andreyev^[34]及 Nakashima 等^[35]通过实验证实, 下面的反应式: $2(RH) + UO_2^{2+} \rightarrow 2R^0 + 2H^+ + UO_2$ 描述了铀的还原过程及有机质的氧化作用, 还原反应速度取决于有机质性质及反应温度。Meunier^[30]证实, 在热处理的过程中, 天然的铀有机络合物可能被破坏, 铀能够被还原为 U^{4+} 的氧化物。Charles^[28]认为在卷状铀矿床的成因模式中, 有机质起到关键性作用, 甚至在还原剂主要是黄铁矿的地方, 也是有机质首先将硫酸盐还原成硫化物, 从而导致黄铁矿形成。

2.4 微生物及细菌作用

有关微生物及细菌在铀矿成矿过程中的作用研究得较少, 可能是由于研究条件所限。在这里只做些初步探讨。

张祖还^[2]提出, 一些微生物(如氧化硫铁杆菌和氧化硫杆菌)能加快硫化物的氧化速度, $2FeS_2 + 15O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{氧化铁杆菌, 氧化硫杆菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$, 然后岩石中的 4 价铀在酸性介质中氧化为 6 价, 从而铀被淋滤出来。

在缺氧环境中, 有机物中碳氢化合物在有机硫酸盐还原菌的参与下使硫酸盐还原并产生硫化氢, $CaSO_4 + CH_4 \rightarrow H_2S + CaCO_3 + H_2O$ 硫酸盐还原菌在反应过程中吸取碳氢化合物氧化时放出的热能, 并利用 CO_2 和某些盐类营造自己的机体。H₂S 造成一种还原环境, 有利于 U^{6+} 还原为 U^{4+} 。

赵瑞全^[36]在新疆伊犁盆地 512 矿床研究微生物的有机质在聚铀方面所起到的作用, 还原反应中微生物作为还原剂和吸附剂, 解释了在过渡中铀与黄铁矿共生于植物碎屑胞腔中或铀呈胶体状沥青铀矿形式存在的现象。

Lovley 认为某些菌种能够在不包含硫化氢或不通过吸附富集而对铀的还原起到催化的作用。Charles^[28]认为由于某些菌种的活动产生能量, 对铀的还原起到帮助作用。据王大珍^[37]计算, 有机质每脱去 1 摩尔 H_2O 放出约 60.28×10^3 J 热量; 脱去每摩尔 CO_2 放出约 31.81×10^3 J 热量; 脱去每摩尔 CH_4 放出约 12.56×10^3 J 热量; 反应 $CH_4 + CaSO_4 \rightarrow H_2O + CaCO_3 + H_2O$ 可生成 76.60×10^3 J 热量。

总之, 从以上总结资料可以看出腐殖酸(HSs)、富里酸(FAs)、微生物及细菌等有机质在铀矿形成过程中的确起到很大作用。实际上, 有机质吸附、络合及还原作用及细菌的作用在地质环境中对铀矿形成可能是其中几项作用或共同发挥作用的。例如: 吸附作用加速了还原作用的进行; 铀的还原过程中有细菌的参与等。

3 研究进展与现状

以上是有关有机质与砂岩型铀矿形成关系方面主要的研究成果总结。从中可以看到有机质与砂岩型铀矿形成关系方面研究的进展与现状:

(1) 已经查明有机质与砂岩型铀矿形成密切相关。有机质主要是第三种类型有机质(陆源存在于动植物碎屑如煤、树干中), 有机质可分三类, 腐殖酸(Humic acid)、富里酸(Fulvic acid)和胡敏酸(腐黑物 Humin)。其中腐殖酸和富里酸对铀矿形成起主要作用。在这里把微生物及细菌也划入有机质的范畴, 它们在其中也起到很微妙的作用。

(2) 已基本研究出腐殖酸的一些信息。如腐殖酸的元素组成、含氧功能团、基本结构单元、平均分子量测定及一些其他重要特征。由于腐殖酸的特殊

性、复杂性,它不是纯物质,不同来源的腐殖酸,甚至同一来源的腐殖酸,其结构单位或某些性质也有所不同。

(3) 已经证实腐殖酸与铀存在着吸附、络合及还原的作用关系。初步查明某些微生物及细菌可能在铀矿形成过程中起了一些作用。

(4) 在研究手段上,很多学者分别利用试验、计算、热解分析、X-线分析、裂变径迹分析(Fission-track)、电子探针(Microprobe)、红外光谱(Infrared spectroscopy)、紫外光谱、荧光光谱、顺磁共振(ESR)、核磁共振(NMR)、色谱-质谱联用等先进分析方法。

(5) 在我国新疆吐哈盆地,已经证实砂岩型铀矿与有机质关系密切,有机质类型为Ⅱ型(腐殖型),对铀的迁移十分有利,铀与有机质主要是以腐殖酸吸附络合形式存在。

从以上研究进展中我们可以做一下分析总结,可以说在有机质及有机质与砂岩型铀矿床形成关系研究方面,目前已经取得较大进展。特别是在腐殖酸结构、性质及与成矿铀作用关系等方面已基本研究清楚。

但是,仍然可以看到一些问题:

(1) 腐殖酸的研究仍然存在某些不确定因素,比如:腐殖酸的结构、分子量等都没有意见一致的定论,其复杂性决定了不同来源的腐殖酸其结构及性质是不同的。

(2) 很多学者只是单纯研究某一研究区中有机质与铀存在着吸附、络合或者是还原的作用关系,而没有考虑到在层间氧化带砂岩型铀矿床中,从氧化带、过渡带到还原带这一完整铀矿形成过程中,有机质由始至终分阶段对铀的迁移、沉淀过程起到哪些不同作用。没有学者对这一过程做系统的分析研究。

(3) 在目前我国主要的铀矿勘探区,新疆吐哈盆地只是查明有机质类型、有机质与铀呈正相关、有机质主要以吸附或腐殖酸盐形式存在,但没有查明有机质在整个铀的迁移过程中起到哪些作用与变化。

鉴于我国铀有机地球化学研究方面目前存在的问题及研究现状,今后在这方面研究工作重点应倾向于以下几方面:

第一,在腐殖酸研究方面应该继续做一些深入的工作,针对某一具体铀矿区,首先要摸清该区内腐殖酸的性质及特点,重点围绕查明在层间氧化带砂岩型铀矿床中,从氧化带、过渡带到还原带这一完整铀矿形成过程中,腐殖酸在这三个阶段发生了何

种变化。

第二,查明在这三个主要阶段,腐殖酸分别与铀以何种方式结合。

第三,查明在砂岩型铀矿床中微生物及细菌的主要种类及在铀矿成矿中所起的作用。

致谢: 本文在编写过程中得到导师陈祖伊的指导与修改,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] . 腐殖酸和黑蛋白素与铀的结合[A]. 见: 腐殖酸化学会. 腐殖酸化学文摘[C]. 北京: 科学出版社, 1982. 205.
- [2] . 放射性元素在煤中的固定和铀与腐殖酸的关系[A]. 见: 腐殖酸化学会. 腐殖酸化学文摘[C]. 北京: 科学出版社, 1982. 206.
- [3] Szalay. 匈牙利煤的研究测定铀的含量[A]. 见: 腐殖酸化学会. 腐殖酸化学文摘[C]. 北京: 科学出版社, 1982. 134.
- [4] Koglin. Spectroscopic Studies on the binding of uranium by brown coal[J]. appl. Spectrosc. 1978(32): 486-488.
- [5] Idiz. Interaction between organic matter and trace metals in a uranium rich bog. Kern County, California[J]. U. S. A. appl. Geochem. 1986: 573-590.
- [6] Meunier. Uranium and organic matter in a Paleodeltaic environment: The courtras deposit[J]. Econ. Geol., 1989, 84: 1546-1549.
- [7] Wood S A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, U, V) [J]. Ore Geology Review. 1996, (11): 2-6.
- [8] Schuffelen. 腐殖酸有机化学的一些数据[A]. 见: 腐殖酸化学会. 腐殖酸化学文摘[C]. 北京: 科学出版社, 1982. 97-99.
- [9] Kickuth. The humic Substance chemistry and ecology[J]. Chem. Lab., 1972 23: 237.
- [10] 吴奇虎. 煤中腐殖酸的研究[J]. 燃料化学学报, 1965, 6(2): 122-131.
- [11] . 腐殖酸的化学结构[A]. 见: 腐殖酸化学会. 腐殖酸化学文摘[C]. 北京: 科学出版社, 1982. 36.
- [12] Stevenson F J. Humus chemistry, genesis, composition, reaction[M]. U. S. A. 1982. 225-231.
- [13] 秦万德. 腐殖酸的综合利用[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 1-9.
- [14] 郑平. 煤炭腐殖酸的综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 47-71.
- [15] Sihombing. Origins of humus Variation effects of leaching and Seasonal flooding on aromaticity[J]. Org. Geochem. 1991, (17): 85-91.
- [16] Geoffrey Davies. Humic Substances (Structures Properties and Uses) [J]. Royal Society of Chem. 1998. 113-117
- [17] Cornelius S. What Is Humic Acids? A Perspective of the Past Forty Years. Understand Humic Substances[M], 1999. 1-7.
- [18] 何立干. 生物技术黄腐酸的研究和应用[M]. 北京: 化学工业出

版社, 2000. 6-12.

- [19] 格利果耶夫. 固体燃料化学(天津大学译)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1959. 391-405.
- [20] 金奎励. 当代煤及有机岩研究新技术[M]. 北京: 地质出版社, 1997. 77-100.
- [21] 伍越囊. 有机化学[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1994. 354-403.
- [22] 西尔·斯坦 R M. 有机化合物光谱鉴定(姚海文译)[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 88-266.
- [23] 斯温 F M. 陆相有机地球化学(钱吉盛译)[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 206-221.
- [24] 中国科学院地球化学研究所. 有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 150-163.
- [25] . 腐殖酸在钠及其他阴离子的地球化学中的作用问题 [A]. 见: 腐殖酸化学学会. 腐殖酸化学文摘[C]. 北京: 科学出版社, 1982. 207.
- [26] Borovec Z. Sorption of Uranyl by humic acids[J]. Chemical Geology, 1979(27): 39-46.
- [27] 张祖还. 铀地球化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1984. 17-39.
- [28] Charles S. The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks[J]. Ore Geology Review, 1996(11): 54-55.

- [29] 向伟东. 吐哈盆地南部层间氧化带型砂岩铀矿成矿条件与成矿规律[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 1999. 135-150.
- [30] Meunier. Experimental evidence of uraninite formation from diagenesis of uranium-rich organic matter [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54: 809-817.
- [31] Shanbhag. P M. Binding of uranyl by humic acid. Nucl[J]. chem., 1981, 43: 41-54.
- [32] Mountney. A W. Computer Simulation of metal ion-humi and fulvic acid interaction [J]. J. Soil Sci, 1992, 43: 679-688.
- [33] Andreas. Uranium Organic matter association at La Bajada, New Mexico[J]. Econ. Geol, 1972, 47: 41-54.
- [34] Andreyev. Reduction of uranium by natural organic Substances [J]. Geokhimiya, 1964, (1): 12-22.
- [35] Nakachima. S. Experimental study of machanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic hydrothermal condition [J]. Geochim. Cosmochim, 1984, 48: 2321-2329.
- [36] 赵瑞全. 微生物和有机质在 512 层间氧化带砂岩型铀矿中的作用[J]. 铀矿地质, 1998, 14(6): 339-340.
- [37] 王大珍. 有机沉淀域中由微生物导致的物质与能量转化[A]. 见: 有机地球化学学会. 有机地球化学学术会议文集[C]. 北京: 教育出版社, 1982. 3-6

THE URANIUM-ORGANIC GEOCHEMISTRY DEVELOPMENT

YANG Dian-zhong, YU Man

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The organic matter, such as humic acids. Fulvic acids and micro-organism or bacteria is closely correlated to uranium deposits. Humic acids absorb, complex and reduce uranyl cation under various conditions. In the study are involved experiment, Calculation, Rack-Eval, X-ray analysis, Fission-track, Micro-probe, Infrared Spectros, Spectrum, Fluorescence Spectrum, ESR, NMR, Gas chromatography and pyrolysis GC-MS et.

Key words: Uranium-organic geochemistry; humic acid; Fulvic acid