

吐哈盆地黄腐酸与铀成矿关系研究

杨殿忠, 陈祖伊
(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘 要: 吐哈盆地煤系地层中富含黄腐酸(FA),其特点是 H/C 比率较小,芳构化程度不高;含氧官能团含量较多,利于与金属元素发生络合反应。通过红外光谱证实,黄腐酸与铀是以铀酰黄腐酸络合物形式结合。因此,在吐哈盆地黄腐酸的吸附和络(螯)合作用是铀矿形成的主要因素。

关键词: 吐哈盆地; 黄腐酸; 铀矿形成

中图分类号: P593;P619.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-1412(2002)01-0082-03

有机质成矿是近年来地球化学领域研究热点之一。据研究,目前许多沉积岩中金属矿床与有机质都有着密切的关系。涂光炽^[1]研究了腐殖酸与 Ag, Au 等金属的作用关系,作者强调腐殖酸与许多贵金属元素之间的络合反应,它直接影响地下水和沉积物中金属元素的迁移和沉淀。有机质的沉积和堆积,伴随着金属元素的富集。傅家谟^[2]、叶连俊^[3]曾在有机质与层控矿床的关系和生物有机质成矿作用研究方面取得重大突破。Cranger H. C^[4]在研究美国克罗拉多铀矿床时指出,铀矿的富集与沉积岩中有机酸与 H₂S 的还原作用有关

实际上,有机质与金属成矿作用关系方面研究成果有许多,在此需一一列举。总结前人在此方面的研究成果可以看出,在有机质与金属成矿关系方面,有关有机质的化学结构及其与金属离子作用机理方面研究力度还不足,这主要是由于有机质本身的复杂程度和研究条件所限制,本文是在充分吸取前人的宝贵成果基础上,在此方面作一些探讨性研究。

1 腐殖酸与金属之间作用关系

据研究,腐殖酸与金属之间主要是呈吸附、络合还原作用关系。

1.1 腐殖酸的吸附作用

腐殖酸是由 C, H, O, N, S 等元素组成,由数个芳核通过醚键、亚胺键、羰基和烷烃桥键随机连接起

来的一个巨大复合^[5],它具有很大的内表面积,类似于疏松的海绵体,具有很强的吸附能力,它对许多的金属都有一定的吸附作用^[6]。Ong^[7]利用泥炭褐煤和烟煤作了 Cu 的吸附实验,确定了煤中腐殖酸的吸附作用并提出吸附的机理。Z. Borovec^[8]通过实验证明,铀在以 UO₂²⁺ 形式迁移的过程中,与腐殖酸是以物理吸附的形式进行。并且在中等酸度 pH= 3.4 的环境下。吸附铀的含量达到最大值。

1.2 腐殖酸的络合作用

腐殖酸与一些金属离子不但可按一般方式生成盐,而且还可以通过侧链上的含氧官能团与 Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, U⁶⁺ 等金属离子形成络合物或螯合物。腐殖酸的络合能力随着腐殖酸分子含氧官能团增多而增加^[11]。

腐殖酸能强烈地与铀及其他金属,形成铀酰腐殖酸盐络合物 Na₄[UO₂(C_nH_n(Coo)_m)]及 M⁺[UO₂(CH₃COOHCOCH₂)₃]⁻, M= NH₄⁺, CH₃NH₃⁺ - > < - NH₃⁺ 等。

涂光炽^[1]在研究腐殖酸与 Au, Ag 等金属元素之间发生络合反应时,发现金属离子与 FA 相互作用过程中释放出 H⁺,而引起 pH 值下降。

1.3 腐殖酸的还原作用

Andreas^[9]和 Nakashima^[10]通过实验证实, U⁶⁺ 可以被有机质(主要是其中的腐殖酸)还原成 U⁴⁺,还原反应的速度取决于有机质的性质和反应温度。涂光炽^[11]通过热力学研究证实不同金属矿床形成温度为 70~300℃。

收稿日期: 2001-11-12; 修订日期: 2002-01-10

基金项目: 国际原子能机构资助 T.C 项目(CPR/3/006)。

作者简介: 杨殿忠(1966-),男,黑龙江鸡西人,博士,主要从事地层古生物学及有机地球化学研究。

2 吐哈盆地腐殖酸特征以及与金属成矿关系

2.1 吐哈盆地腐殖酸特征

样品采自新疆吐哈盆地西南部某砂岩型铀矿区,样品中铀含量分析见表 1。

表 1 岩石样品分析结果					
Table 1 Analysis of rock samples					
样品编号	岩性	分析内容及结果($w_B/\%$)			
		Fe ₂ O ₃	Th	U	有机碳
63-13-C4	含碳细砂岩	0.06	0.0009	0.0016	0.11
63-13-C3	粉色细砂岩	0.45	0.001	0.0013	0.05
63-14-A4	碳泥岩	0.30	0.001	0.028	55.89

以上 3 个样品采自同一条勘探线上的不同钻孔中,从以上分析结果明显看出,样品中有机碳的含量与铀的含量呈正相关,铀的含量随有机碳含量的增加而增加。

对以上 3 个含铀样品,分别进行了腐殖酸抽提并作详细的分析,3 个样品中腐殖酸结构特征见表 2。

表 2 岩石样品中提取黄腐酸特征分析与铀的质量分数				
Table 2 Analysis of fulvic acids and U-mass percentage of rock samples				
样品编号		63-13-C3	63-13-C4	63-14-A4
元素 (%)	C	5.71	39.93	36.58
	H	2.71	19.10	9.91
	O	88.72	16.50	14.88
	N	0.86	3.82	2.39
	S	2.00	20.65	36.24
	H/C	0.47	0.48	0.25
官能团	总酸性基	1.76	0.77	0.67
	羧基	1.46	0.67	0.66
mol/kg	酚羟基	0.30	0.10	0.01
成分 (%)	水分	1.66	1.48	10.27
	灰分	97.57	97.53	25.19
	游离腐殖酸 (FA)	2.37	2.33	15.96
	$w(U)/\%$	0.0122	0.0171	0.102

从分析结果可以看出,三个样品抽提出的腐殖酸基本上完全是游离状的黄腐酸(Fulvicacids),黄腐

酸与腐殖酸(Humic acids)相比具有较小的分子量和较多的活性含氧官能团,因此更利于与金属离子络合。H/C 比率平均为 0.40,略偏低,指示着黄腐酸的芳构化程度不高。3 个样品提取的黄腐酸都含有不同数量的铀,而且很富集。说明黄腐酸与铀之间有着很密切的关系。铀与黄腐酸除了存在吸附关系,另外还存在化学方式的结合,这在下文中得到证实。

2.2 红外光谱特征

对 3 个样品中抽提的黄腐酸分别作了红外光谱分析(见图 1),各个区域吸收的归属:

3 441~3 443 cm^{-1} 是氢键结合的 OH; NH,
1 632~1 642 cm^{-1} 是芳香性 C= C, 氢键结合的
羰基及羧根离子 COO^-

1 402 cm^{-1} 是羧根离子 COO^-
1 132~1 144 cm^{-1} 是多糖类 C-O 和一些硅杂质
为了对比,我们可以看一下吐哈盆地煤中提取的纯腐殖酸红外光谱(见图 2)。从这个图中可以看到有两个特征峰:1 700 cm^{-1} 和 1 250 cm^{-1} 。它们分别是羧基和羰基的 C= O 伸缩以及羧基 C-O 伸缩。而这两个特征峰在以上 3 个样品的红外光谱中几乎消失了,取而代之的是羧根离子(COO^-)的两个特征峰 1 600 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 明显增强。这 3 个样品经分析是含铀岩石提取的腐殖酸,说明腐殖酸结构中 COOH 已经变成 $-\text{COO}^-$, 铀与腐殖酸结合形成了铀酰腐殖酸络合物(或螯合物)。按照 Nakamoto^[12] 的观点,铀与腐殖酸是以共价键形式络(螯)合。羧根的波谱范围在 1642~1632 cm^{-1} 。招录基^[13]在研究腐殖酸、黄腐酸和棕腐酸与一系列稀土金属络合物的红外光谱时,也证实不同的键合结构会反映在 $-\text{COO}^-$ 的吸收带位置上,并发现 $-\text{COO}^-$ 波数随金属离子半径的增大而减小。

3 结论

从以上实验结果和资料分析,在吐哈盆地某铀矿床,铀是以吸附和络合形式存在的。这两种方式是同时存在的,而且相辅相成的。这对铀矿的形成十分有利。在弱酸性或酸性环境中,腐殖酸吸附铀酰离子,吸附一定数量之后。逐渐发生腐殖酸与铀酰离子的络(螯)合反应,而这种络(螯)合反应的结果是形成铀酰腐殖酸络合物,并产生 H^+ ,使周围环境保持酸性,酸性的环境又利于吸附作用的发生。腐殖酸(黄腐酸)与铀的络合物主要以两种结合形式为主:

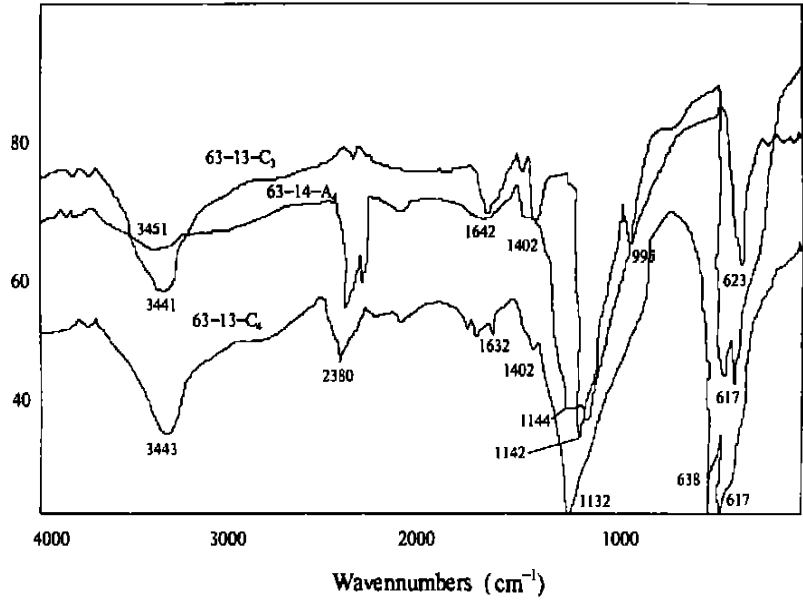


图 1 岩石样品提取黄腐酸红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of fulvic acids extracted from rock samples

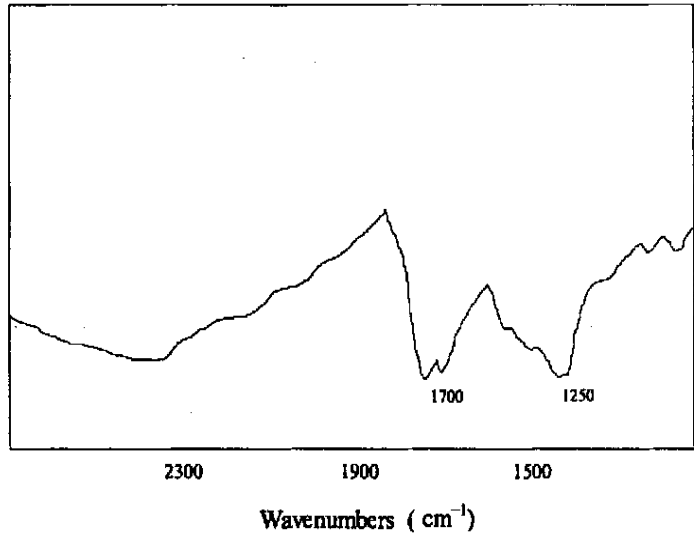


图 2 黄腐酸红外光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of fulvic acid

因此, 在吐哈盆地某铀矿的形成与沉积地层中腐殖酸的吸附和络合有着直接的关系。首先, 腐殖酸以物理吸附铀达到一定数量之后, 逐渐发生了络合(螯合)反应。吸附作用促进了络(螯)合作用的发生, 使铀聚集成矿。

致谢: 此文在编写过程, 得到导师陈祖伊和副导师谢佑新的指导, 样品的采集得到核工业西北地质局 203 所的大力支持, 在此| 并表示感谢。

参考文献:

[1] 涂光炽. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 141-149.
[2] 傅家谟, 贾蓉芳, 刘德汉, 等. 碳酸盐有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1-203.
[3] 叶连俊. 生物有机质成矿作用和成矿背景[M]. 北京: 海洋出版社, 1998. 1-462.

[7] 栾世伟. 小秦岭金矿床地球化学[J]. 矿物岩石, 1985, (2) .

[8] 黎世美. 小秦岭金矿地质和成矿预测[M]. 北京: 地质出版社, 1996.

[9] 周颖. 小秦岭金矿流体包裹体的初步研究[J]. 西安地质学院学报, 1989, (11) .

ON THE GENESIS OF WENYU GOLD DEPOSIT

WANG Tie-jun¹, FAN Bing-hong¹, GUAN Kang¹, CHEN Xin-bang¹,
HE Yong-li², LIU Jun², LIANG Bin-xiang², WANG Jian-min²

(1. *Tianjin Geological Academy, Tianjin 300061, China;*
2. *Jin' an Mining Industrial Co. Ltd, Lingbao 472500, China*)

Abstract: Wenyu gold deposit is a medium-high temperature deposit with ore-forming temperature of 180℃~450℃ and ore-forming pressure of 1000-1400 Pa measured from fluid inclusion. The calculated depth where the ore was formed is 3. 6~5. 2 km. The fluid inclusion salinity is characterized by deep sourced fluid and incorporation of 10%~15% penetrating meteroric water. Temperature decrease and immicibility of CO₂-H₂O concerned is the main factors for ore precipitation. Ore fluid of Wenyu gold deposit and those in Xiao Qinling area came from deep source fluid that is cognated and evolved together with the deep magmatic fluid of Wenyu granitic intrussive. Gold ore was formed in Mesozoic Era.

Key words: double crust-mantle structure; ductile shear zone; fluid inclusion; immicibility; magmatic fluid; Wenyu Au deposit; Henan province

(上接第 84 页)

[4] Granger H C. The Colorado Plateau Uranium Province[M]. USA. 1989. 157-189.

[5] 郑平. 煤炭腐殖酸的综合利用[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1-9.

[6] 秦万德. 腐殖酸的综合利用[M]. 北京: 科技出版社, 1987. 7-8.

[7] Ong L. H. Adsorption of copper by Peat, lignite and bituminous coal[J]. Econ. Geol, 1966, 61, 124-14.

[8] Borovec Z. Sorption of Uranyl by Humic acids[J]. Chem Geo, 1979, (27) : 39-46.

[9] Andreas. Uranium Oranic Matter association at La Bajada, New Mexico[J]. Econ. Geol. 1972, (47) : 41-54.

[10] 涂光炽. 中国层控矿床地球化学(第二卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 31-342.

[11] Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic & Coordination Compounds[M]. U SA 1963. 206.

[12] 招录基, 张德和. 黄腐酸与稀土金属离子络合行为的研究[M]. 北京: 煤炭出版社, 1981. 106-112.

THE FULVIC ACIDS AND URANIUM DEPOSIT FORMATION

IN TURFAN-HAMI BASIN

YANG Dian-zhong, CHEN Zu-yi

(*Beijing Research Institute of Uranium Gelogy, Beijing 100029, China*)

Abstract: There are plenty of fulvic acids in the coal strata in Turfan-Hami Basin. Its H/C ratio and aromaticity is low; It has more Oxide functional groups thus benefit complexation with Uranium. By infrared spectroscopy, fulvic acids binding uranium is in the form of uranyl humates, so the main factor of uranium deposit formation is sorption and complexation of fulvic acids.

Key words: Turfan-Hami basin; fulvic acids; uranium formation