

# 砂岩型铀矿成矿过程中腐殖酸的化学作用

张维海<sup>1</sup>, 赵建社<sup>1</sup>, 孙庆津<sup>1</sup>, 苗建宇<sup>2</sup>, 孙 卫<sup>2</sup>, 薛春纪<sup>3</sup>

(1. 西北大学 物理无机化学陕西省重点实验室, 陕西 西安 710069;

2. 西北大学 地质学系, 陕西 西安 710069; 3. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

[摘要] 研究表明, 腐殖酸在铀成矿过程中的化学作用受多种因素制约, 如 pH 值、温度和离子强度等。由于腐殖酸和富啡酸结构中的一些单元与一些小分子的芳香有机酸相似, 因此, 利用小分子的芳香有机酸来代替腐殖酸, 研究不同条件下腐殖酸对铀成矿的影响, 并获得了不同形式铀的配合物, 证明了铀在含腐殖酸环境中的赋存状态。

[关键词] 腐殖酸; 铀矿; 模拟; 配位反应; 结构构型

[中图分类号] O741<sup>+</sup>.2; P619.14 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6561(2006)04-0038-05

## Role of Humic Acid in Mineralization of Sandstone Type Uranium Deposits

ZHANG Wei hai<sup>1</sup>, ZHAO Jian she<sup>1</sup>, SUN Qing jin<sup>1</sup>, MIAO Jian yu<sup>2</sup>, SUN Wei<sup>2</sup>, XUE Chun ji<sup>3</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Physico Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069,

Shaanxi, China; 2. Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China;

3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract** The role of the humic acid in the process of mineralization of sandstone type uranium deposits is influenced by some factors like pH value, temperature and ionic strength. Because some structural units of humic acid and fulvic acid are similar to aromatic organic acid of small molecular weight, in order to study the influence of humic acid in the process of mineralization of sandstone type uranium deposits, some uranium complexes is obtained the existing state of uranium in humic acid is testified by using aromatic organic acid to replace humic acid.

**Key words:** humic acid; uranium mineralization; simulation; coordination reaction; structure

## 0 引言

长期以来, 有机质一直被认为与一些矿物(例如铀矿)的形成有着一定的联系, 尤其是在沉积环境中, 它包含了许多不同来源和组分的有机质<sup>[1-2]</sup>。在有机质与铀矿的关系方面, 很多学者已经通过红外、核磁、紫外荧光<sup>[3]</sup>、气相色谱、气-质联用、元素分析<sup>[4]</sup>、高倍透射电镜<sup>[5]</sup>、分光显微镜<sup>[6]</sup>等分析手段进行了系统研究, 另外, 还利

用一些其他分析手段进行了结构的调查研究。研究表明, 铀与有机质之间存在着3种类型的关系: ①空间关系, 即在不同的空间位置, 铀与有机质有不同的对应关系; ②分子关系, 即有机质的官能基团与铀化合物之间存在着化学键; ③统计关系, 即总有机碳含量与铀含量之间存在着一个明显的相关系数。在同一铀矿中, 这3种类型的关系是共存的, 但是在同一矿床的不同地球化学领域中, 有机质和铀的存在关系又不尽相同<sup>[7]</sup>。笔者主要讨论这两者之间的分子关系, 即有机质在

[收稿日期] 2006-02-23

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划项目(2003CB214600)

[作者简介] 张维海(1980-), 男, 山东沂水人, 硕士研究生, 从事地球化学和金属有机化学研究。

铀成矿过程中的化学作用及其产物的化学结构构型。

# 1 腐殖酸的化学结构特征与性质

## 1.1 腐殖酸的化学结构特点

天然有机质的种类繁多, 能聚集铀的主要是腐殖质和沥青质两类化合物。腐殖质是指由动植物残体经微生物分解转化、又重新合成的复杂的有机胶体化合物, 整体呈黑色或褐色, 具有粘结性和较强的吸收及吸附性。腐殖质主要由 3 种组分构成: 腐殖酸(humic acid)、富啡酸(fulvic acid)和腐黑物(humin)。腐殖酸只能溶解在  $\text{pH} > 2$  的水溶液中, 富啡酸却能溶解在任何酸度的水溶液中, 然而腐黑物在水溶液中根本不溶, 因此, 在铀成矿过程中起作用的主要是腐殖酸和富啡酸。这两种酸是一种复杂的、自然界中生成的高分子量有机化合物。其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, 这些官能团上的  $\text{H}^+$  可以被  $\text{UO}_2^{2+}$  取代, 并且代换容量较大, 由于这些特性, 决定它在铀成矿方面起着重要的作用。大多数人认为, 腐殖酸和富啡酸结构中的一些单元与一些小分子的芳香有机酸相似(图 1)<sup>[7]</sup>, 例如, 苯甲酸、水杨酸、邻苯二甲酸、3-羟基苯甲酸等, 但是, 富啡酸的芳香组分比腐殖酸的要小。

## 1.2 腐殖酸及其化合物的化学性质和表征

腐殖酸中由于含氧、氮和硫等官能团, 因此, 可以以多种形式和溶液中的铀酰离子反应。研究表明, 铀酰离子在与腐殖酸骨架反应过程中, 羧酸根离子和羟基起主要作用<sup>[7-8]</sup>。人们认为, 铀酰离子和腐殖酸反应主要生成  $\text{ML}$ 、 $\text{ML}_2$  型化合物<sup>[9]</sup> 或者是形成螯合物, 其中部分可能的配位方式可用图 2 中的方程式表示<sup>[10]</sup>。

前人将腐殖酸合铀化合物进行了红外图谱表征, 发现其红外波数与腐殖酸标准图谱相比发生了变化:  $1706\text{ cm}^{-1}$  处的吸收强度明显减小, 但是在  $1694\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个新的吸收峰。另一方面,  $1654\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰有所增加, 最大吸收峰向  $1598\text{ cm}^{-1}$  处移动, 在  $1700\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$  间, 峰强度的变化可以通过羧酸基团的减少和羧酸根基团的增加来解释;  $1254\text{ cm}^{-1}$  处宽的吸收峰消失,

而在  $925\text{ cm}^{-1}$  处有一个尖锐的中等强度峰出现, 此峰应该归属为铀酰根离子的不对称伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。红外光谱的这些变化为前面提到的反应方式提供了有利证据。同时, 还利用一个有效的铀酰根选择性电极对腐殖酸合铀化合物进行表征测试, 并得到了金属离子与腐殖酸配体比例为 1:1 和 1:2 的化

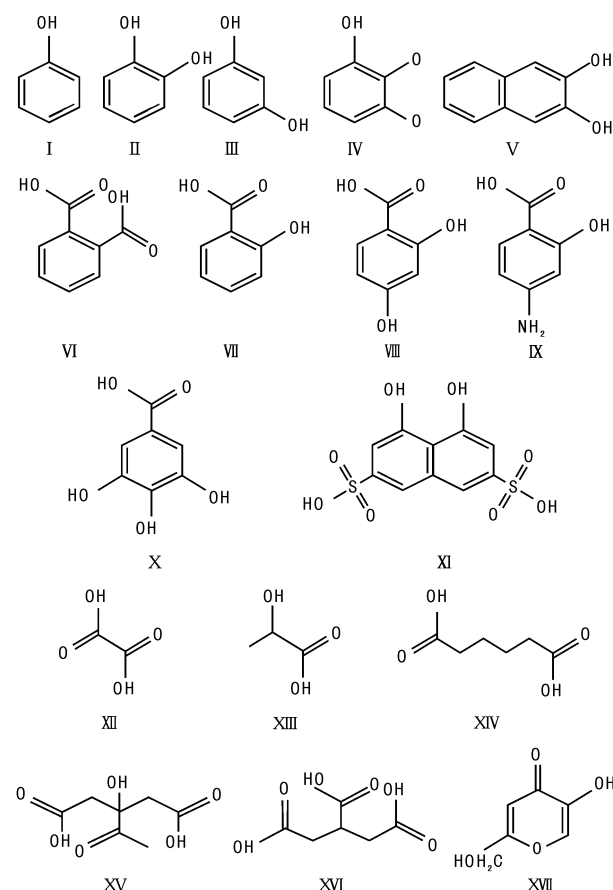


图 1 腐殖酸中部分官能团的化学结构式

Fig 1 Some Chemical Framework of HAS Functional Groups

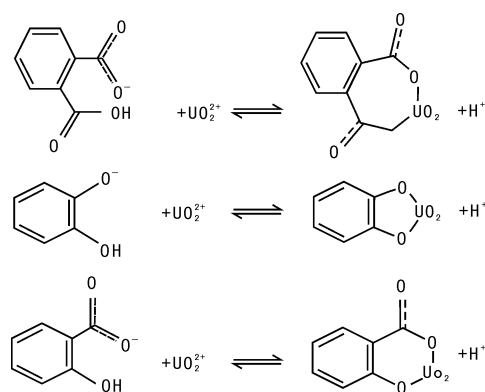


图 2 腐殖酸官能团与铀酰离子可能的反应方式

Fig. 2 Possible Reaction Schemes of Uranyl Ion with HAS Functional Groups

合物证据,然而,比例为 1 : 3 的化合物目前还没有通过这种方法得到证据。

## 2 腐殖酸在铀成矿中的实验模拟

### 2.1 模拟实验

许多学者指出,一些金属离子(Au、U、V 等)和氢离子在腐殖酸中键合的位置与简单的有机酸配体是相似的<sup>[12-16]</sup>。因此,笔者利用有机酸在水热条件下模拟腐殖酸在铀成矿过程中作用。实验步骤为:将一定量硝酸铀酰或醋酸铀酰溶于水溶液中,然后称取相应物质质量的芳香有机酸加入上述溶液中,使混合均匀,用酸(碱)调节至所需 pH 值,最后将此反应液完全转移到高压反应釜中并密封,恒温反应数天,然后取出过滤,观察并分析反应产物。

### 2.2 实验结果分析

在实验模拟过程中,得到了近 20 种芳香有机酸合铀化合物,并对其进行了 X 射线单晶衍射分析。通过单晶衍射分析,确定了其结构构型,发现在这些化合物中不仅包含有金属离子与有机酸配体比例为 1 : 1 和 1 : 2 的化合物,而且还含有比例

为 1 : 3 和 3 : 2 的化合物。表 1 列出了部分配合物的晶体结构数据。

配合物结构分析表明:在这些化合物中,与铀酰离子进行化学作用的主要是芳香有机酸中的羧基官能团,它们利用羧基中的氧原子通过配位键与铀酰离子结合。羧基在这些配合物中或是起单齿配位作用,或是起双齿桥联作用,或是螯合作用。部分有机酸中的氮原子有时也参与配位,如吡啶二羧酸,它容易利用氧氮氧 3 个原子与铀酰离子进行三齿螯合作用。有机酸中的碳原子和氢原子在此类反应中不直接与铀结合(图 3),这充分证明了铀酰离子在与腐殖酸骨架反应过程中,羧酸根离子起主导作用。

### 2.3 实验结果讨论

实验过程中,采用了正交实验法设计实验方案。实验 pH 值设定在 3 ~ 12 间,温度在 80 ~ 180 ℃间变化,反应时间控制在 72 ~ 240 h 内。通过几百次实验模拟发现,影响模拟实验结果的主要因素是 pH 值和温度。原料的配比和反应时间对实验结果影响不大。表 2 列出了上面 4 种类型配合物的部分模拟实验条件范围。

表 1 部分配合物的晶体结构数据

Tab. 1 Some Crystal Structure Data of Complexes

化学式	UO <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> N)	UO <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	UO <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> (O) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	
晶体类型	1 : 1	1 : 2	1 : 3	3 : 2	
晶系	正交晶	单斜晶	单斜晶	单斜晶	
空间群	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2(1)/c	P2(1)/n	C2/c	
晶胞参数	<i>a</i>	5.557 2(2)	19.840 0(12)	11.340 5(3)	27.516(3)
	<i>b</i>	8.447 3(4)	8.808 1(5)	13.135 3(4)	12.373 3(12)
	<i>c</i>	19.670(7)	8.808 1(5)	20.517 9(6)	16.267 0(16)
	$\alpha$	90	90	90	90
	$\beta$	90	92.687(2)	104.420(2)	116.065 0(10)
$\gamma$	90	90	90	90	
晶胞体积	923.40(6)	1 761.56(18)	2 960.08(15)	4 975.0(8)	
晶体尺寸/mm <sup>3</sup>	0.43×0.41×0.23	0.32×0.20×0.10	0.41×0.29×0.25	0.31×0.12×0.04	
晶体密度/(mg·m <sup>-3</sup> )	3.130	2.587	1.960	3.368	

## 3 铀成矿中腐殖酸作用的制约因素

### 3.1 pH 值影响

当 pH 值较低时,腐殖质会紧密缠绕,通过氢键相互交叉,发生团聚,因此不易和铀酰离子进行

键合。但是在较高 pH 值下,它作为一种开放构型存在,其官能团容易和铀酰离子接触,从而形成配合物。从另一方面来说,当 pH 值较低时,溶液中的 H<sup>+</sup> 质量浓度很大,导致氢离子进入配合物中置换已配位的铀酰离子,使得铀酰离子重新回到溶液中,但是 pH 值很高时,铀酰离子又容易和氢氧根

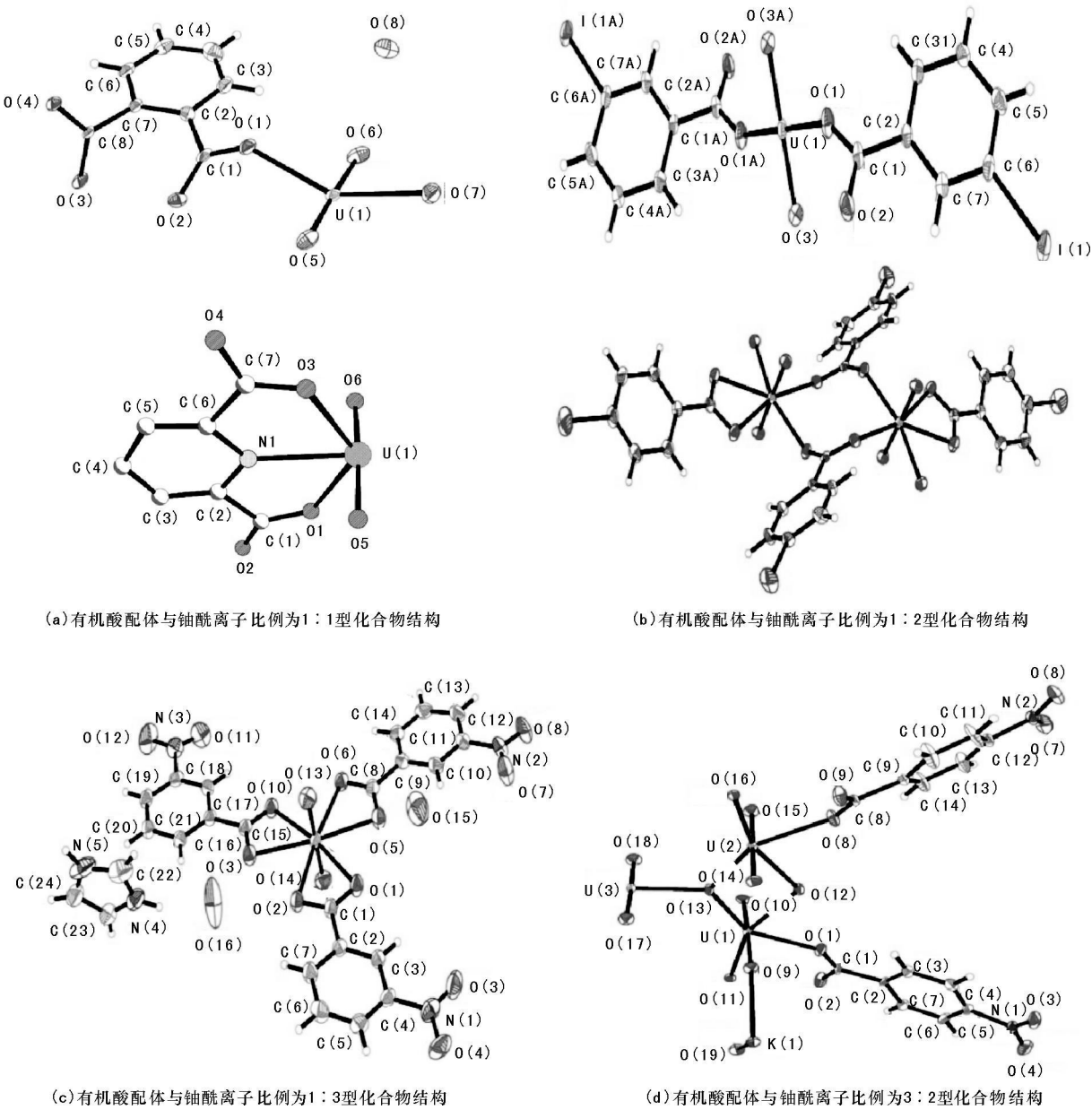


图 3 部分有机酸合铀酰配合物的晶体结构

Fig. 3 Structure of the Organic Uranyl Complex

离子反应形成氢氧化物。因此, 在中等酸度 pH 值下, 腐殖酸铀酰配合物在溶液中占优势。在实验模拟过程中, 也得到了相似的结论: 在强酸性条件下, 有机酸和硝酸铀酰并不发生反应; 而在强碱性条件下, 往往生成氢氧化铀酰沉淀。

3.2 离子强度影响

溶解态腐殖酸具有胶体性质, 因此, 其表面电负性对体系稳定性有着重要影响。增加离子强度而压缩胶体双电层, 十分有利于腐殖酸与铀酰离子形成配合物而从溶液中去。

表 2 有机酸对铀的化学作用部分模拟实验

Tab. 2 Some Simulation Experiments about the Role of the Humic Acid in the Process of Uranium Deposits

配合物类型	pH 值	温度/℃	原料配比( 铀( VI) /有机酸)	反应时间/h
1 : 1	6~8	140~160	1 : 1, 1 : 2 1 : 3	72~240
1 : 2	6~8	130~150	1 : 2 1 : 3	72~240
1 : 3	7~9	100~150	1 : 2 1 : 3	72~240
3 : 2	8~11	140~180	1 : 1, 1 : 2 1 : 3	72~240

3.3 温度影响

实验模拟过程中, 采取了提高反应温度来补偿

时间上的不足,但是设定温度的上限又受到有机酸热稳定性的影响。当温度超过  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,带有氨基的有机酸容易发生氧化而分解,当温度低于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,带有羟基和卤素基团的有机酸又不发生反应,因此,对于不同类型的有机酸,应该采取不同的温度上限。可靠的数据表明:腐殖酸只在低温环境中起作用,当温度超过  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,腐殖质配合金属离子的能力急剧改变,这与有机质的演化阶段相关。有机质演化的不同阶段表现形式和特征不一样。当温度在  $80\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,干酪根热降解产生大量的羧酸,此时短链有机羧酸占热液流体有机质的主导地位,因此,低成熟沉积盆地的矿化便与油田卤水中羧酸有关;若有机质进一步演化(温度为  $120\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),大量的液态烃生成,热液体系中的有机质以原油为主,与之相对应的矿床便与油藏相关;若沉积盆地遭受热作用,有机质在更高的温度下( $180\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ )发生分解,成矿流体中有机质只有水溶性甲烷气了,这就是在一些中低温热液矿床不见石油、只见甲烷包裹体和高成熟干酪根的原因。

### 3.4 有机酸结构影响

不同的芳香有机酸与铀的配位方式不尽相同,因此,其生成物的类型也有所差别。二羧酸与铀反应时,羧基往往起双齿桥联作用,它容易生成  $1:1$  型化合物。但是吡啶二羧酸却有点特殊,它容易进行三齿螯合配位。单羧酸与铀反应时羧基通常起双齿桥联和双齿螯合作用,它可以生成  $1:2$ 、 $1:3$  和  $3:2$  型化合物。苯环上取代基的类型对此反应也有重要的影响,当取代基为硝基或卤素原子时,反应容易在较高温度下进行,并容易生成晶体;当取代基为氨基或羟基时,反应适宜在较低温度下进行,温度升高容易使有机酸发生分解,且不易形成晶体。

## 4 结论

模拟实验表明:有机酸在铀成矿过程中起着重要作用,但是它也受到多种条件的制约,在不同的条件下,不同类型的有机酸所起的作用也有所不同。掌握自然界中腐殖酸的本质及其与不溶性金属的反应对理解矿床的一些方面是十分重要的。当金属丰度较高的岩石在热液、岩浆、沉积等作用下进行淋蚀活化时,这些有机质对金属离子的分散起到了重要作用。探明有机质对金属离

子分散的影响对探索地球化学、寻找新矿床是十分有益的。

### [ 参 考 文 献 ]

- [ 1 ] 郭海花,常象春,张金亮. 兰坪坳陷上三叠统原油地球化学及有机成矿意义[ J ]. 长安大学学报:地球科学版, 2003, 25 (4): 1-5.
- [ 2 ] 王涛,刘淑文,隗合明,等. 热水沉积矿床研究的现状与趋势[ J ]. 地球科学与环境学报, 2004, 26(4): 6-10.
- [ 3 ] Turner Peterson C E, Fishman N S, Hatcher P G, et al. Nature and Role of Organic Matter in Sandstone Uranium Deposits[ M ]. Berlin: Springer Press, 1993.
- [ 4 ] Gize A. The Analysis of Organic Matter in Ore Deposits [ M ]. Berlin: Springer Press, 1993.
- [ 5 ] Jehlicka J, Rouzaud J N. Transmission Electron Microscopy of Carbonaceous Matter in Precambrian Shungite from Karelia[ M ]. Berlin: Springer Press, 1993.
- [ 6 ] Landais P, Dubessy J, Poty B et al. Three Examples Illustrating the Analysis of Organic Matter Associated with Uranium Ores[ J ]. Ore Geochem, 1990, 16: 601-608.
- [ 7 ] Landais P. Organic Geochemistry of Sedimentary Uranium ore Deposits[ J ]. Ore Geology Reviews, 1996, 11: 33-51.
- [ 8 ] Liu A, Gonzalez D. Modeling Adsorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Purified Humic Acid[ J ]. Langmuir, 2000, 16: 3902-3909.
- [ 9 ] Ping Zhou, Hui Yan, Baohua Gu. Competitive Complexation of Metal Ions with Humic Substances[ J ]. Chemosphere, 2005, 58: 1327-1337.
- [ 10 ] Lubal P, Fetsch D, Iroky D S, et al. Potentiometric and Spectroscopic Study of Uranyl Complexation with Humic Acids[ J ]. Talanta, 2000, 51: 977-991.
- [ 11 ] Rabinovitch E, Belford R L. Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds[ M ]. New York: Pergamon Press, 1964.
- [ 12 ] Choppin G R. Humics and Radionuclide Migration[ J ]. Radiochim Acta, 1988, 45: 23-28.
- [ 13 ] Goncalves M L S, Mota A M A M. Complexes of Vanadyl and Uranyl Ions with the Chelating Groups of Humic Matter [ J ]. Talanta, 1987, 34: 839-847.
- [ 14 ] Templeton G D, Chasteen N D. Vanadium Fulvic Acid Chemistry: Conformational and Binding Studies by Electron Spin Probe Techniques[ J ]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 741-752.
- [ 15 ] Wilson D E, Kinney P. Effects of Polymeric Charge Variations on the Proton metal Ion Equilibria of Humic Materials [ J ]. Limnol Oceanogr, 1977, 22: 281-289.
- [ 16 ] Wood S A. The Role of Humic Substances in the Transport and Fixation of Metals of Economic Interest (Au, Pt, Pd, U, V) [ J ]. Ore Geology Reviews, 1996, 11: 1-31.