

元素有机相态的提取技术及应用

张守本 ,谈成龙 ,沈珠琴

(核工业北京地质研究院 北京 100029)

摘要 通过成矿元素的溶解、再迁移及在地表形成各种活动相态的过程 ,探讨利用元素有机相态勘查隐伏金属矿床的机理 ,并介绍元素有机相态的提取技术及矿例。

关键词 元素有机相态 测量技术 矿例

中图分类号 :P632 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8918(2000)03-0203-05

勘查地球化学是通过研究地壳中元素含量变化规律以达到寻找各种矿产的目的 ,该方法在长期的找矿工作中曾经发挥了显著作用。但在隐伏矿床勘查阶段 ,其找矿效果却经常不尽如人意。造成这种局面的主要原因是元素总含量测量方式与元素多种存在相态的实际情况不适应 ,总含量的变化不能充分显示出元素不同相态的特征变化规律。根据国内与国外大量研究结果认为 ,元素的相态含量 ,尤其是活动相态含量与深部矿床关系密切 ,因此在隐伏矿床勘查阶段 ,有效的深部化探找矿方法应建立在元素相态含量分析技术基础上。凭借当前室内分析技术水平和各种相应化学试剂 ,可将元素总含量分解成各种不同相态含量组成的广域相含量谱 ,其中的活动相态可作为深部矿体的直接找矿信息。元素有机相态含量是谱系中的主要组成之一。所谓有机相态指的是金属元素与腐植酸相结合形成的金属螯合物。

利用元素有机相态寻找深部矿床的作法始于原苏联 ,1971 年 Л. Б. 安特罗波娃在刊物上正式发表该方法。她用焦磷酸钠将土壤样品中的腐植酸和富里酸提取出来 ,再分析其中被吸附的金属元素和有机碳含量。随后该方法在各种不同景观地区不同比例尺的找矿中得到有效应用。我国约从 80 年代起引进该方法 ,在各种不同类型金属矿床上获得了有效的试验结果。

1 找矿机制的探讨

目前该方法尚未形成系统理论 ,为进一步探讨找矿机制 ,以下从成矿元素的溶解、迁移及在地表形成元素有机相态等问题进行研讨。

1.1 成矿元素的溶解

地壳中各种物质之间都充满了极其复杂的物理与化学作用 ,地下水对矿体作用所引起的成矿元素溶解是这种作用的主要表现形式之一。溶解由多种因素造成 ,一般可概括为 :①相邻矿物间的电极电位差造成的微电池溶解作用。在矿床中具有较高导电性矿物和具有不同电极电位的矿物混在一起 ,并有地下水流经矿体附近时 ,则可连续发生电化学溶解 ;②宏观原电池溶解作用。这种作用主要发生在同一矿体处在两个不同的氧化还原环境和矿体中的矿物分带形成明显宏观电极电位差的情况下 ;③酸碱度对溶解的影响。如 $pH < 4.5$ 的酸性水易溶解铀的氧化物 , $pH > 8$ 的碳酸型水可溶解所有铀矿物 ,而碱性水仅溶解铀的硅酸盐矿物 ;④化学成

分对溶解的影响。如在各种离子中, Na^+ 和 Fe^{3+} 对铀的溶解影响最大, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 次之。特别是地下水中富含 CO_2 和 O_2 更加速铀的溶解;⑤细菌对溶解的影响。细菌对元素溶解有很大影响,这种影响主要通过氧化与还原作用进行。例如自然界中存在的铁杆菌及硫杆菌可使 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 S^{2-} 以及有机碳等氧化成高价态,成为 U^{4+} 的氧化剂,从而使铀氧化易于溶解;⑥放射性元素衰变和硫化物反应释放出的热可促进元素溶解;⑦放射线照射引起元素溶解。这种溶解作用是根据室内模拟实验结果得出的。浸泡岩石的蒸馏水中的元素含量随钴源照射剂量和照射时间的增加而增大,其原因可能很复杂,但为研究元素溶解揭示出一条新思路。

1.2 成矿元素的再迁移

溶解于地下水中的元素可向各个方向,特别是向地表发生迁移,迁移因素可能概括为:①浓度扩散。矿体附近的地下水系中存在明显的元素浓度差,因此元素以浓度扩散为主向距矿体更远空间迁移;②大地氧化—还原场作用。在这种电场力作用下,带正电荷的离子从扩散晕边缘继续向地表方向迁移;③毛细管作用。这种促进离子迁移的作用力发生在潜水面以下,毛细管受重力影响仅能上升一定高度,再向地表迁移则依靠蒸发力;④气体迁移。这种迁移有两种,一是元素以气体形式的迁移,另是金属微粒(0.1~100 nm 的颗粒)以气体为载体进行迁移。来自上地幔的深部气体携带矿体金属微粒至地表,从而带来了深部矿化信息。因此,该迁移方式引起化探工作者的极大兴趣,科学人员已在铀矿地区通过从土壤中收集到含异常铀的气溶胶证实了该种迁移方式^[1],并通过室内模拟实验对元素迁移的距离进行了定量计算^[2]。

1.3 微观裂隙迁移通道

迁移通道是元素向地表迁移必不可少的空间条件,与上述溶解因素和迁移作用一起构成了元素再迁移三要素。岩石中存在的宏观裂隙构造系统无疑是元素的迁移通道。但普遍存在微观裂隙构造系统的导通作用更不能忽视。Price 在石油产区经深入地研究后指出^[3]:微观裂隙构造系统由裂隙、解理和层面网络组成,并从深处至地表相互联通,为深部元素向地表迁移提供了更为广阔的通道。关于金属矿床地区存在的微观裂隙构造系统尚须进一步探索。

1.4 形成元素有机相态

当溶解的成矿元素沿各种断裂构造迁移至地表,在各种不同类型的表生地球化学环境影响下转化为不同相态,每种相态都有相应的含量和特定的地球化学性质以及迁移规律。仅以总含量为参数研究元素的变化不能充分显示出每个相态的固有特征,而分相研究元素的变化规律是获取深部矿化信息的有效途径。应用现代室内物理与化学分析技术,可分离与提取元素各种相态,从而将元素总含量展开成广域的相含量谱系。其中的各种相态都可作为深部找矿参数加以研究,但在目前隐伏矿床勘查中已获得有效应用的仅是几种活动相态,如水溶态、Fe-Mn 氧化物和有机相态等。有机相态指的是重金属与有机物相结合形成的金属螯合物,在多种类型的有机物中只有腐植酸吸附重金属元素的机理被研究得比较清楚。

腐植酸是普遍存在的一种有机物,它吸附重金属元素的主要原因在于:①腐植酸是一种胶体,其结构为球粒状,具有较大的内表面积,对重金属粒子有较大的吸附能力;②腐植酸胶体带负电荷,有利于对带正电荷的金属微粒的吸附;③腐植酸在氧化和碳化过程中释放出强还原性气体,造就了地表土壤的还原环境,6价铀被还原成4价铀,进而发生沉淀。

腐植酸吸附铀的多少与多种因素有关,其中溶液 pH 值的变化起决定性作用,当 pH 值在 5~6 之间时腐植酸吸附的铀最多。其原因是此种条件下腐植酸负电动势最大,对铀的吸附能力亦达到最大。

上所述及,腐植酸在地表造就的地球化学还原障,是屏蔽和沉淀深部成矿元素的有利空

间。在成矿以后的漫长地质年代里 ,元素有机相含量不断得到叠加而富积 ,形成异常。传统总含量化探测量结果难以反映出该类型异常 ,只有应用相含量化探才得以明显地检测出。

2 有机相态提取技术

用于提取的样品通常取自地表 A 层底部 ,采样质量一般为 200 g。每个样品经研磨、过筛 (40 目)后 ,分别取 5~10 g 待提取用。

2.1 腐植酸的抽提及其碳含量的测定

2.1.1 方法原理

用焦磷酸钠处理样品 ,其目的是将不溶性的腐植酸盐转化为游离腐植酸及可溶性的腐植酸盐 ,再用氢氧化钠抽提 ,被抽提出的腐植酸溶液中的碳在强酸性硫酸介质中被重铬酸钾氧化成二氧化碳。根据重铬酸钾的消耗量可计算出腐植酸的碳含量。

2.1.2 测定方法

取 5~10 g 试样于 250 mL 的锥形瓶中 ,加入 100 mL 焦磷酸钠碱抽提液 ,摇动试样后置于沸水浴锅抽提 1 h 并间歇摇动 ,取出试样并澄清 ,将清液转入具塞容量瓶中 ,再加入 100 mL 抽提液 ,反复抽提至腐植酸的棕色变浅为止。将抽提液合并记下总体积 ,待试液澄清后分取 5 mL 于容量为 200 mL 的锥形瓶中。准确吸取 0.066 mol/L 的重铬酸钾溶液 5 mL ,加入浓硫酸 15 mL 于水浴中经过 30 min 加热氧化 ,取出后冷却至室温。用水稀释至 100 mL 左右 ,加 5 mL 磷酸 ($\varphi_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ = 40%) 和 3 滴二苯胺磺酸钠指示剂 ,用硫酸亚铁铵溶液滴定至绿色等当点。另外 ,吸取 0.066 mol/L 的重铬酸钾溶液各 5 mL ,分别加入 5 mL 焦磷酸钠碱抽提液和 15 mL 浓硫酸 ,按上述条件氧化和滴定 ,测定空白值。腐植酸碳含量计算公式如下 ,

$$\omega_{\text{C}} = \frac{M_{\text{C}}(V_0 - V_1)c_{\text{B}}}{Km(V_{\text{B}}/V_{\text{A}})} \times 100 \text{。} \tag{1}$$

式中 , ω_{C} 为腐植酸碳质量分数 ; M_{C} 为碳的摩尔质量 (M_{C} = 0.003 g/mol) ; V_0 为试剂空白消耗硫酸亚铁铵溶液体积 ; V_1 为滴定样品时消耗硫酸亚铁铵溶液体积 ; c_{B} 为硫酸亚铁铵标准溶液浓度 ; K 为腐植酸碳质量比理论值 (K = 0.5) ; m 为试样质量 ; V_{A} 为碱抽提液总体积 ; V_{B} 为测定分取试液体积。

2.2 有机铀和总铀含量测定

2.2.1 方法原理

采用激光荧光法可直接测定这两种铀的含量。在氮分子激光器发出的脉冲激光 (波长 337 nm) 作用下 , UO_2^{2+} 与荧光试剂的络合物发出波长为 500 , 520 , 546 nm 的绿色荧光 , 当激光强度一定时荧光强度与铀含量成正比。但在相同条件下 , 腐植酸亦能发出光峰为 447 nm 的兰色荧光 , 对铀测定形成干扰。因此 , 在样品预处理时加入高氯酸和硝酸将大量有机物质消除 , 少量有机荧光干扰通过滤光片消除 , 其它与铀荧光峰接近的干扰通过仪器延迟线路消除 ; 铁的负干扰采用校正激光强度等办法予以消除。透过滤光片后的荧光被光电倍增管接收后进入各种线路进入记录系统。

2.2.2 测定方法

测定方法见有关文献。腐植酸试样中有机铀质量分数计算公式如下 ,

$$\omega_{\text{有机铀}} = \frac{VV_2V_4\rho_{\text{U}}F_1}{mV_1V_3(F_2 - F_1)} - \omega_{\text{BL}} \text{。} \tag{2}$$

式中 , $\omega_{\text{有机铀}}$ 为试样中有机铀质量分数 ; V 为试样总体积 ; V_1 为从 V 中分取的试样体积 ; V_2

为将 V_1 稀释定容的试样体积 ; V_3 为从 V_2 中分取的试样体积 ; V_4 为 V_3 中加入铀标准溶液后的体积 ; ρ_U 为铀标准溶液浓度 ; F_1 为 V_3 的荧光强度 ; F_2 为 V_4 的荧光强度 ; w_{BL} 为试剂空白中的铀质量分数。

为便于对比 , 用下式对数据进行归一化处理 , 得到单位碳量吸附的有机铀 ($w'_{\text{有机铀}}$) ,

$$w'_{\text{有机铀}} = w_{\text{有机铀}} / w_C \quad (3)$$

样品总铀质量分数计算公式如下 ,

$$w_{\text{总铀}} = \frac{VV_2\rho_U F_1}{mV_1(F_2 - F_1)} - w_{BL} \quad (4)$$

式中 , $w_{\text{总铀}}$ 为样品总铀质量分数 ; 其它量符号同 (2) 式。

2.3 有机金和总金含量测定

2.3.1 方法原理

采用石墨炉原子吸收法可测定这两种金含量。腐植酸溶液中的有机物质被硝酸、高氯酸破坏 , 金在 15% 王水介质中被聚氨酯泡沫塑料吸附 , 经硫脲介脱 , 用石墨炉原子吸收法测定。本方法测定限为 1×10^{-10} , 相对标准偏差 $\leq \pm 15\%$ 。

2.3.2 测定方法

测定方法见文献 [4]。腐植酸中有机金质量分数计算公式如下 ,

$$w_{\text{有机金}} = (r/m) \times (V/V') \quad (5)$$

式中 , $w_{\text{有机金}}$ 为试样有机金质量分数 ; r 为从工作曲线上查得的金量值 ; m 为样品质量 ; V 为抽提腐植酸溶液的总体积 ; V' 为分取 V 的试样体积。

同样 , 用 2.2.2 中方法对数据做归一化处理。

3. 应用实例^①

利用本方法在全国几个铀、金矿床上进行了一系列应用实验 , 并取得良好试验结果。

3.1 河北 460 铀矿试验结果

该矿床位于冀北与内蒙古交界地区的沽源—多伦盆地。盆地基底是太古界和元古界变质岩系 , 盖层是由晚侏罗纪的火山作用形成的酸性火山岩建造 , 它构成了主要的铀成岩系。矿区内构造发育 , 主要有 SN、EW、NE 和 NW 向断裂 , 为成矿元素提供了良好迁移通道。目前在这个地区已发现了 460 铀-钼矿床和 534 铀矿床及许多铀矿点、带 , 矿体埋深 200~300 m。区内地形大多平缓 , 第四系沉积广泛覆盖 , 给控矿地质背景的研究及找矿工作带来困难。因此开展多种物探等工作 , 这对评价盆地成矿前景及矿床外围扩大起到了重要作用。为了进一步探索适用于在本区的提取深部铀矿化直接信息的

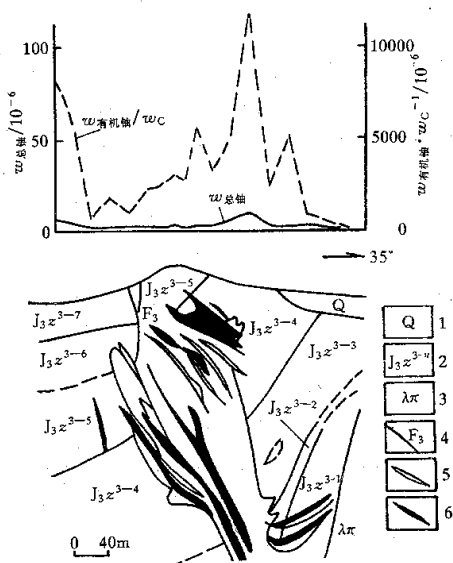


图 1 460 铀-钼矿 0 勘探线有机铀与总铀异常
1—第四系覆盖 2—上侏罗统张家口组 3—
流纹斑岩 4—断裂 5—贫矿 6—工业矿体

① 张守本、谈成龙. 相量化探找铀新方法的研究成果报告. 核工业北京地质研究院, 1993

新方法,又开展了有机相态铀测量。

试验剖面选在矿床 0 号勘探线上,点距 20 m,结果见图 1。通过分析对比图中曲线变化规律得出:①在矿体上有机铀含量变化规律与总铀大体相似,均为铀成矿元素所致;②有机铀测量方法更适合于深部矿体勘查,有机铀异常比总铀异常大得多,前者的异常标度值比后者提高了 4 倍多,因而勘查深部矿体能力获得很大提高;③有机铀测量找矿灵敏度大。

对铀矿床异常分析表明,元素有机相测量是寻找铀矿,特别是深部铀矿的有效新方法。

3.2 浙江潘宅多金属矿上的应用

潘宅地区位于浙江省中部,属诸暨市,面积 10 km²。大地构造位置处华南褶皱系中陈蔡—遂昌隆起带西北缘。江山—绍兴深大断裂东南侧,芙蓉山破火山构造的东侧。本区地壳变动剧烈、地质构造复杂、岩浆活动频繁、矿产资源丰富,有铀矿、多金属矿和非金属矿等。潘宅多金属矿位于芙蓉山破火山口构造东侧夹于环状断裂和石壁脚—杨树蓬断裂之间。主要出露为陈蔡群第 7 段上亚段,褶皱构造单一,断裂构造以 NE—NNE 向为主。金矿化主要发生在黑云母斜长片麻岩类中的三级或次级断裂破碎带中,地表覆盖厚度小于 1 m。在本区开展过以元素总含量为找矿参数的次生晕找金工作,利用有机金测量找金在本区尚属首次,目的是通过在已知金矿上的试验确定方法的有效性,以便在本区进一步找金。

试验结果见图 2。图中破碎带 F₉ 和 F₁₀ 为已知金矿化,与其相对的是总金和有机金异常。F₉ 的异常最大,有机金异常衬度值比总金异常衬度值大 3 倍,表明金矿化最好。F₁₀ 虽然是已知金矿化,但异常小得多,并只有有机金异常。因此,金矿化程度比 F₉ 弱得多。F₁₁ 和 F₁₄ 是需要作出判断的未知金矿化破碎带,根据其与 F₁₀ 的有机金异常相同,可推断这 2 个破碎带的金矿化程度与 F₁₀ 相同。从上述分析得出如下结论:元素有机金测量找矿灵敏度远比元素总含量的大,用该方法可对本区金矿化做出进一步的预测。

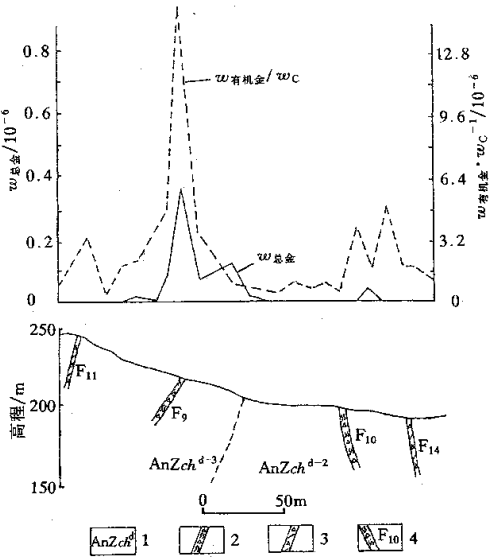


图 2 潘宅多金属矿总金及有机金异常
1—前震旦系陈蔡群 d 段变质岩;2—挤压破碎带;3—构造角砾岩带;4—金矿化带

参考文献:

[1] Титов В К и др, Аэрозольно-газовая Типотеза Происхождения Некоторых Биогеохимических Аномалий[J]. Геохимия, 1988(11):1567~1570
[2] 巴尔苏科夫 Б Л, 等. 金属矿床地球化学普查方法[M]. 吴传璧, 邱郁文, 林镇泰译. 北京: 冶金工业出版社, 1988
[3] Thompson C K. 烃类微渗漏与相关蚀变作用的模型研究[J]. 吴学明译. 国外地质勘探技术, 1996(2):23~24
[4] 王长发. 原子吸收光谱法测定岩石中痕量金和银[J]. 分析化学, 1984, 12(4):288

(上接 207 页)

THE TECHNIQUE FOR EXTRACTING ORGANIC PHASE OF ELEMENTS AND ITS APPLICATION

Zhang Shouben ,Tan Chenglong ,Shen Zhuqin

(*Beijing Institute of Geology for Nuclear Industry ,Beijing 100029*)

Abstract :Through studying the process of the dissolution and remobilization of ore-forming elements as well as the formation of various sorts of active phase state at surface ,this paper probes into the mechanism of applying the organic phase state of elements to the exploration of concealed metallic deposits ,illustrates the technique for extracting organic phase state of elements and gives case histories.

Key words :organic phase state of element ;determination technique ;case history

第一作者简介 张守本(1973-),男,河北涿州人,核工业北京地质研究院高级工程师。毕业于北京地质学院金属物探系,长期从事中子测量技术及铀、金地球物理地球化学勘查方法理论与应用的研究,多项研究成果获部级奖。发表论
文 10 余篇。