

腐殖酸与铅锌相互作用的 实验地球化学*

卢家烂 傅家谟 刘金钟

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州)

提 要: 腐殖酸是沉积有机质的主要成分。实验证明, 腐殖酸对铅锌离子具有强烈的富集能力。通过替代反应初步确定了腐殖酸与 Pb、Zn 之间几种结合方式及各种结合方式所占数量和比例; 证实富啡酸(F. A.)和胡敏酸(H. A.)与 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 之间形成了两大类络合物: 一类其稳定常数小于 EDTA-Pb(Zn)络合物; 另一类稳定常数大于 EDTA-Pb(Zn)络合物。根据 F. A. 与 Zn^{2+} 反应过程中氢离子释放量, 可估算络合物生成量; 溶液 pH 值及成熟程度, 对有机质结合 Pb(Zn)的能力有重要影响。溶解有机质、腐殖酸和单宁酸的存在对方铅矿晶面发育具有控制作用。

主题词: 腐殖酸 络合物 双源层

在近代海洋和淡水沉积物中, 腐殖酸是沉积有机质的主要成分, 约占有机物总量的 60%~80%^[6]。腐殖酸是由分子量大小不同的有机化合物缔合而成的结构复杂的大分子集合体, 分子中含丰富的和活泼的反应官能团(function); 集合体具有很大的比表面积和典型的胶体化学性质。因此, 腐殖酸对金属元素, 特别是过渡金属元素具有强烈的吸附和络合能力^[7,1]。在地表水和浅层水溶液体系中, 腐殖酸的运移、凝聚、沉降和堆积过程将伴随着多金属元素的沉积和富集, 特别是在淡水和咸水交汇区的沉积物中, 既富集有机质, 又富含金属元素。在沉积、埋藏和热演化过程中, 此类地层可以成为油源层, 又是矿源层, 简称为双源层^[8,2]。

人们已经注意到有机质与多金属元素同生沉积、埋藏和成岩作用过程中, 沉积物将发生一系列变化, 其中, 有些金属元素将从沉积物(固相)中释放出来进入到流体相中, 有的将继续留在沉积物中。金属元素成岩再循环的过程, 除还原硫的因素外, 很大程度上取决于多金属元素与腐殖酸结合的方式和成键的特征。本文系采用模拟实验方法, 研究不同来源腐殖酸对铅、锌元素的结合方式、结合能力以及溶液 pH 值、有机质成熟度等对结合能力的影响和溶解有机质, 单宁酸和腐殖酸对方铅矿结晶形态或晶面发育的控制作用。

1 实验原始样品

实验选用不同来源腐殖酸, 风化烟煤富啡酸和河流沉积物胡敏酸, 系采用 Rashid^[9]的提取和纯化方法。富啡酸(fulvic acid)和胡敏酸(humic acid)的元素组成如表 1, 说明腐殖酸大分子中有丰富的含氧官能团。胡敏酸灰分的主要成分是 SiO_2 。

* 本研究得到生物成矿作用和低温地球化学重点基金项目资助
卢家烂, 男, 53 岁, 副研究员, 从事物理化学和实验地球化学研究。邮政编码: 510640
1994-4-5 收稿, 1994-9-15 修改回

实验中使用的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 是由光谱纯金属铅粉和 ZnO 制备; NH_4Cl 、 CaCl_2 和 EDTA 溶液均由分析纯试剂配制。

表 1 富啡酸和胡敏酸的元素组成(%)

Table 1. Elementary composition of fulvic acid and humic acid (in percentage)

元素组成	C	H	O	N
风化烟煤(fulvic acid)	52.34	1.93	34.28	0.91
河流沉积物(humic acid)	45.86	5.60	23.16	5.20

2 实验方法和结果

2.1 腐殖酸结合铅和锌的能力、方式及其相应数量的实验研究

实验方法:在 100ml 烧杯中分别加入 50 mg 腐殖酸和 50ml 蒸馏水,调溶液 $\text{pH}=8.0$,搅拌至腐殖酸全部溶解。缓慢滴入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液,搅拌并不断调整溶液 pH 值使保持在 8.0 左右,直至看见溶液中出现褐色细粒沉淀物,停止加入硝酸铅(锌)溶液。少量沉淀凝聚物的出现,表示腐殖酸络合 Pb^{2+} (Zn^{2+}) 的反应已稍过终点,记下已加入 $\text{Pb}(\text{Zn})$ 的总量。然后,加入 CaCl_2 使其浓度达到 0.02 mol 左右,搅拌,放置过夜,溶液和沉淀物离心分离,并用 0.02 mol CaCl_2 溶液洗涤若干次,离心分离溶液与洗涤溶液汇集一起,测定此溶液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 含量,并定义这一部分 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 为未与腐殖酸结合,以无机络合物方式存在于溶液中,与加入的 Pb 、 Zn 总量的差值就定义为腐殖酸结合 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的总量,或称作腐殖酸结合 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的能力。

表 2 富啡酸和胡敏酸结合铅锌的方式及其相应的数量

Table 2. Forms and amounts of fulvic acid and humic acid in combination with Pb^{2+} and Zn^{2+}

编号	腐殖酸的类型和数量	加入金属离子的总量 (mg)	未被腐殖酸结合的金属量 (mg)	与腐殖酸结合的金属量 (mg)	由 NH_4Cl 解脱出来的金属量 (mg)	由 EDTA 解脱出来的金属量 (mg)	残留在腐殖酸中未能解脱出来的金属量 (mg)
7A-1	F. A. 50 mg	Pb^{2+} 13.505	0.744	12.761	4.156 32.51% ^①	8.594	0.011
						67.4% ^②	
7D-1	F. A. 50 mg	Zn^{2+} 8.625	1.275	7.350	3.375 45.9% ^①	3.738	0.237
						54.1% ^②	
7F-1	H. A. 50 mg	Pb^{2+} 13.420	2.688	10.732	5.156 48.0% ^①	5.563	0.013
						51.9% ^②	
7G-1	H. A. 50 mg	Zn^{2+} 6.086	3.913	2.173	1.425 65.5% ^①	0.483	0.310
						34.4% ^②	

①在与腐殖酸结合的铅锌总量中以吸附和阳离子交换方式的铅锌百分数;②以络合和螯合物形式结合的铅锌百分数; F. A—富啡酸; H. A.—胡敏酸

在离心分离的沉淀物中,加入 35 ml 0.5 mol NH_4Cl 溶液,控制 CaCl_2 浓度为 1‰ 左右,搅拌,放置,离心分离。用 NH_4Cl - CaCl_2 溶液洗涤沉淀物若干次,将离心溶液和洗涤溶液汇集在一起,测定 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的含量,并定义这部分 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 为与腐殖酸以吸附和阳离子交换方式结合。同样方法在沉淀物中加入 35ml 1‰ EDTA 溶液,控制 CaCl_2 浓度为 1‰,搅拌,放置,离心

分离和洗涤。残余固态腐殖酸,经硝化处理,转变为无机盐溶液,连同 EDTA 离心溶液,分别在原子吸收光谱仪上,测定 Pb、Zn 的含量。实验条件和结果如表 2 所示。

由表 2 说明:① 腐殖酸对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 具有很强的结合能力,在溶液 $pH=8.0$,离子强度近似 0.02 的条件下,每克胡敏酸(H. A.)可结合 Pb^{2+} 214.6mg, Zn^{2+} 43.46mg;每克富啡酸(F. A.)可结合 Pb^{2+} 255.2mg, Zn^{2+} 147.0mg。② 在腐殖酸与 Pb^{2+} 或 Zn^{2+} 的络合反应中,至少形成两种类型的络合物,一类其稳定常数小于或等于 EDTA-Pb(Zn)络合物,另一类络合物其稳定常数大于 EDTA-Pb(Zn)络合物,其中 EDTA-Pb 络合物 $pK=18.0$, EDTA-Zn 络合物 $pK=16.5$ 。③ 腐殖酸结合铅、锌的能力和方式与腐殖酸来源和类型有关,与金属元素本身性质也有关系。

2.2 富啡酸(fulvic acid)络合 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的能力与溶液 pH 值的关系

在 100ml 烧杯中,分别加入含 $500\mu g$ 铅(锌)的标准溶液(硝酸盐)及 5mg 富啡酸,溶液体积约 50ml,分别调整溶液 pH 值为 3.0、4.0、6.0、7.0 和 8.0,搅拌,并缓慢加入 $CaCl_2$ 使其浓度达到 0.02mol 左右,放置过夜,离心分离。分离后的实验溶液和固态富啡酸——金属络合物,分别经硝化转变为无机盐溶液测定 Pb、Zn 的含量。另一份平行实验的固态富啡酸——金属络合物进行红外光谱分析。实验结果如图 1 和图 2 所示。实验结果说明,溶液 pH 值对络合反应有

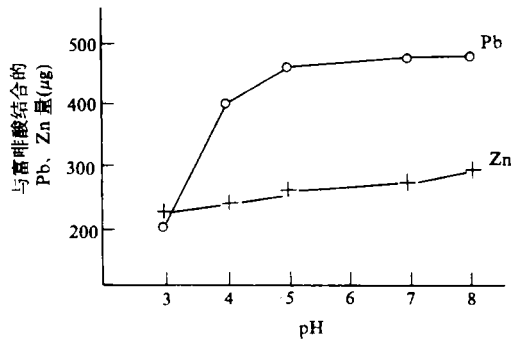


图 1 富啡酸络合 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的能力与溶液 pH 值的关系

Fig. 1. The capacity of fulvic acid for complexation of Pb^{2+} and Zn^{2+} in relation to pH value of the solution.

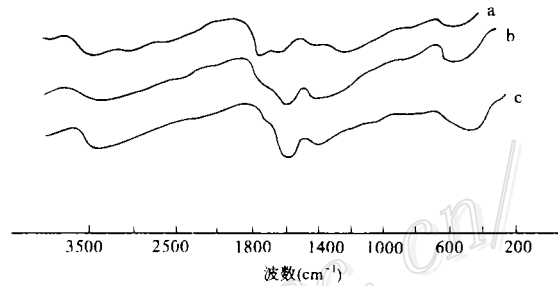


图 2 富啡酸及其铅、锌络合物的红外光谱

Fig. 2. Infrared spectra of fulvic acid (a) and its lead complex (b) and zinc complex (c).

重要影响,从弱酸到弱碱性,富啡酸络合 Pb^{2+} (Zn^{2+}) 的能力迅速增加,可以估算出,每单位 pH 值上升,可增加络合量 3.0%~8.0%,当 $pH=8$ 时,溶液中 95% Pb^{2+} 和 60% Zn^{2+} 处于与富啡酸结合状态。图 2 代表母体富啡酸和富啡酸-Pb(Zn)络合物的红外光谱曲线,证明络合反应前后,红外光谱特征曲线有明显变化,主要表现在 $1780cm^{-1}$ 和 $1650cm^{-1}$ 特征峰变化,羰基和羧基脱氢后参与络合反应,在红外谱线变化上可以看出羰基和羧基($C=O$ 和 $-COO^{-1}$)的紧缩和叠加作用。

2.3 富啡酸与 Zn^{2+} 络合反应过程中氢离子释量的实验测定

实验方法:在 7 个 150ml 烧杯中分别加入 10mg 富啡酸和 60ml 蒸馏水,用 HCl 和 NaOH 稀溶液调富啡酸溶液 $pH=5.00$ (用国产 pHs-20 型精密酸度计)。然后,在各份富啡酸溶液中缓

表 3 富啡酸与 Zn^{2+} 络合反应中氢离子的释放量Table 3. Quantity of released H^+ during the complexation between fulvic acid and Zn^{2+}

编号	富啡酸加入量 (mg)	缓慢加入含 Zn^{2+} 溶液			Zn 加入后溶液状态	与富啡酸结合的 Zn 量		无机络合 Zn 量 (μg)	有机络合百分数 (%)
		Zn^{2+} 加入量 (μg)	溶液 pH 值变化	相当 $[H^+]$ (mol)		实测值 (μg)	从 $[H^+]$ 变化计算值 (μg)		
原始溶液	pH=5.00	pH=5.00		1.00×10^{-5}	无沉淀				
8E-1	10mg	200	4.52	3.02×10^{-5}	无凝聚	108	66.3	87.5	55.2
8E-2	10mg	500	4.24	5.75×10^{-5}	无凝聚	235	115.3	279	45.7
8E-3	10mg	800	4.08	8.32×10^{-5}	无凝聚	332	239.3	158	67.8
8E-4	10mg	1000	4.03	9.33×10^{-5}	少量凝聚	440	284.7	540	44.9
8E-5	10mg	1500	3.92	1.18×10^{-4}	大量凝聚	890	353.7	655	57.8
8E-6	10mg	2000	3.88	1.30×10^{-4}	大量凝聚	941	392.3	995	48.6
8E-7	10mg	3000	3.84	1.41×10^{-4}	大量凝聚	1430	428.2	1420	50.2

表 4 水溶有机质对方铅矿结晶形态影响的初步实验结果

Table 4. Preliminary experimental results of the influence of soluble organic matter in solution upon the crystal form of galena

编号	合成反应	含量 (%)	方 铅 矿		铅 矾		
			形态特征	粒度 (mm)	含量 (%)	形态特征	粒度 (mm)
5A-2	$PbCl_2 + H_2O + S \xrightarrow{120^\circ C} PbS \downarrow + PbSO_4 \downarrow$	30	八面体和六面体聚晶为主,少量立方体和八面体独立晶体	0.010~0.595, 多数 < 0.024	10	短柱状、锥状,少量板状	0.21 0.15 0.08
		40			15		
5B-2	$PbCl_2 + H_2O + S + \text{腐殖酸} \xrightarrow{120^\circ C} PbS \downarrow$	30	薄板状,羽毛状条纹平行[111]晶面	长 0.612~0.934 宽 0.122~0.464	无		
		35					
5C-3	$PbCl_2 + H_2O + S + \text{单宁酸} \xrightarrow{120^\circ C} PbS \downarrow$	5	细小薄板状锥晶含平行晶纹及星点状细粒结晶集合体	长 0.174~0.714 宽 0.06~0.248 厚 0.024	无		
		10					
5A-3	$PbCl_2 + H_2O + S \xrightarrow{150^\circ C} PbS \downarrow + PbSO_4 \downarrow$	30	八面体和立方体聚晶及少量立方体和八面体独立矿物	0.024~0.432	10		
		35			15		
5B-3	$PbCl_2 + H_2O + S + \text{腐殖酸} \xrightarrow{150^\circ C} PbS \downarrow$	5	多为他形细粒集合体,少量立方体和片状结晶	0.024~0.128 大多数 0.04~0.06	5	厚板状 柱状 针状	
		10					
5C-3	$PbCl_2 + H_2O + S + \text{单宁酸} \xrightarrow{150^\circ C} PbS \downarrow$	1	薄板状纵向条纹,少量立方体	长 0.238~0.715 宽 0.048~0.072 厚 < 0.024	无		
		5					

慢滴入不同量的 $Zn(NO_3)_2$ 标准溶液 ($Zn(NO_3)_2$ 标准溶液事先已将 pH 值调整为 5.00), 同时准确测定溶液 pH 值的变化。搅拌、滴加 $CaCl_2$ 溶液, 使其浓度维持在 1‰ 左右, 放置过夜, 离心分离。固体和溶液经硝化和定容后, 测定 Zn^{2+} 含量。实验条件和结果如表 3 所示。实验结果说明, 络合反应过程中释放出相应量的氢离子, 从氢离子浓度变化, 可以估算出相应的被富啡酸络合的金属量。

2.4 溶解有机质对方铅矿结晶形态影响的初步实验结果

实验的反应物在抽真空条件下焊封在玻璃管内。实验条件和初步的实验结果列于表4, 实验产物, 立方体、八面体和片状方铅矿, 以及柱状、棒状和针状铅矾结晶, 均经过镜下观察和挑选, 并经过X射线粉晶鉴定。在 $PbCl_2 + S^0 + H_2O$ 实验中, 产物中的 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 是由 S^0 的歧化反应获得; 在 $PbCl_2 + \text{有机质} + S^0 + H_2O$ 的实验中, 还原 S^{2-} 是直接由有机质还原 S^0 而产生。实验结果证明, 溶解有机质、腐殖酸或单宁酸的存在对方铅矿晶面形态或晶面发育有一定影响。

2.5 不同成熟程度的有机质对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的富集作用

实验选用了云南先锋矿褐煤, 其主要特征是成熟度低, R_0 为 0.38%~0.40% 以及腐殖酸含量高, 约为 20% (0.5 N NaOH 溶液的浸出物)。原煤在 200~500°C 和不同氮气压力条件下进行熟化作用。热变煤的元素组成特征以及对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的富集能力, 分别以表5和表6所

表5 热变质褐煤的元素组成和成熟度
Table 5. Elementary composition and maturity of thermometamorphic lignite

编号	温度 (°C)	压力 (10 ⁵ Pa)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C	R ₀ (%)
热变煤-1	200	220	65.165	4.905	16.253	0.755	0.903	0.187	0.515
热变煤-2	300	270	69.320	5.082	16.623	3.853	0.880	0.169	0.705
热变煤-3	400	320	77.964	4.483	16.007	3.697	0.690	0.154	1.21
热变煤-4	500	360	85.123	3.197	8.445	0.540	0.451	0.074	2.39

表6 煤富集 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 能力与成熟度和溶液 pH 值的关系
Table 6. Relations between capacity of coal for enrichment of Pb^{2+} and Zn^{2+} , maturity and pH value of the solution

样号		6-A-1	6-B-1	6-C-1	6-D-1	6-E-1
热变煤	(0.5g)	原褐煤	热变煤-1	热变煤-2	热变煤-3	热变煤-4
原始溶液中金属含量(μg)	Pb	500	500	500	500	500
	Zn	500	500	500	500	500
当 pH=2.82 时	Pb	34.6	24.4	16.6	12.6	2.00
富集百分数(%)	Zn	5.0	13.0	13.0	25.0	26.0
当 pH=5.80 时	Pb	96.4	97.0	66.4	49.0	75.0
富集百分数(%)	Zn	34.0	29.9	18.8	17.1	24.3

示。实验结果说明, 溶液 pH 值和有机质成熟度对铅锌的富集作用有重要影响; 当 pH=5.80 时, 有机质在未成熟阶段和高过成熟阶段对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 都具有较强的富集能力。

3 实验结果讨论

生物有机质在金属成矿中的作用已受到广泛的重视^[3]。人们试图通过对沉积矿床、沉积改造矿床或沉积变质矿床中残存有机质的研究结果, 探讨层控金属矿床成因中的物质来源、沉积环境以及元素活化迁移等理论和实际问题。然而, 矿床中残存有机质的研究, 往往会碰到一些难题, 如矿床时代偏老, 有机质演化程度高, 特别是产于我国南方泥盆系、寒武系和奥陶系的某些层控多金属和贵金属矿床中, 有机质的镜质体反射率普遍高于 3%, 有的甚至高于 5%^[4]。有机质演化至过成熟阶段, 各种类型干酪根中 H/C 和 O/C 比值将趋于一致。难于辨别原来的母质类型和特征; 氯仿沥青“A”已将基本消失, 难于得到生物标志化合物的辨别标志。除非采用其它更为有效手段, 否则将难于获得满意的研究结果。

为了恢复和认识有机质在层控多金属和贵金属矿床形成中的作用,可以通过模拟实验方法,研究从未成熟—低成熟—成熟—高成熟,有机质演化的不同阶段的产物,其中包括固相、液态(油)和水溶的有机化合物,对金属元素行为产生直接的影响,如吸附作用和络合作用,以及间接的影响,如对成矿溶液 pH、Eh 和还原形成等的影响。通过实验结果的总结和分析,可以加深对有机-金属成矿过程及其基本规律的认识。

Hirner et al(1990)^[6]详细研究了现代海洋沉积物中金属元素在有机相中的分布特征,发现金属元素在有机相中具有很高的分配率;在已分出的腐殖酸、干酪根和氯仿沥青“A”,这三大类沉积有机物组分中,多金属元素和贵金属元素主要富集在腐殖酸组分中。研究结果还表明,富含过渡金属元素的宾夕法尼亚黑色页岩的分布明显与陆海交互相海岸带有关^[10];在佛罗里达海岸砂岩带中,发现富含腐殖质的砂岩层中多金属元素丰度比不含腐殖质的要高 10 倍到数千倍^[11]。

在土壤、地表水和沉积物中,腐殖酸是有机质的主要成分。因此,模拟实验研究腐殖酸对多金属元素结合能力、结合方式及成键特征,对于在表生和浅成条件下,讨论多金属元素的活化迁移、沉积富集、矿源层形成机制以及沉积再循环过程将具有十分重要的意义。

表 2 和表 3 的实验结果说明,富啡酸和胡敏酸对铅锌具有很强的结合能力。在溶液 pH=8.0, CaCl₂ 浓度为 0.02mol/L 以及室温条件下,溶液中约有 90%~94%的 Pb²⁺和 Zn²⁺与富啡酸结合在一起,通过替代反应可以测定,在 Pb²⁺、Zn²⁺与富啡酸结合的总金属量中,以络合物或螯合物方式结合的约占 51%~67%,其中有 33%~49%以吸附和阳离子交换方式与富啡酸结合。在同样实验条件下,38%~80%Pb²⁺、Zn²⁺与胡敏酸结合在一起,在 Pb²⁺和 Zn²⁺与胡敏酸结合的总金属量中,其中占 34.4%~51.9%Pb²⁺、Zn²⁺与胡敏酸形成络合物或螯合物。实验证明,腐殖酸与金属元素络合物,具有络合物化学和胶体化学的双重特征。

根据文献和著作报导^[5],在沉积物和天然水溶液体系中存在各种各样的有机-金属络合物或螯合物,但是曾确认结构的却屈指可数。本实验研究中,通过替代反应(表 2)、腐殖酸与 Zn²⁺反应中 H⁺释放量测定(表 3)以及红外光谱研究(图 2),对腐殖酸-Pb(Zn)络合物的性质有了一个初步认识,证明在反应产物中至少存在两类络合物。一类是稳定常数大于 EDTA-Pb(Zn)络合物。另一类络合物是其稳定常数小于 EDTA-Pb(Zn)络合物。

在 120℃或 150℃以及含溶解有机质的实验介质中,长出了片状和薄板状方铅矿结晶,证明腐殖酸和单宁酸溶液对方铅矿结晶形态和晶面发育有一定的影响(表 4)。未成熟有机质-腐殖酸在同生沉积阶段对多金属和贵金属元素具有强烈富集作用,在达到无烟煤级别的过成熟阶段,碳质有机质对热水溶液中的 Pb²⁺、Zn²⁺仍有强烈吸附作用,或称作后生富集作用。因此,作者认为应该从广义的角度去理解有机质在金属成矿中的作用。

4 几点认识

(1) 腐殖酸对 Pb²⁺和 Zn²⁺具有强烈的结合能力,在实验条件下,溶液中 40%~94%Pb²⁺(Zn²⁺)与富啡酸和胡敏酸结合在一起;升高反应溶液 pH 值可以提高腐殖酸结合 Pb²⁺(Zn²⁺)的能力。

(2) 腐殖酸与 Pb²⁺、Zn²⁺的相互作用,具有络合物化学和胶体化学的双重特征,通过替代反应可以确认腐殖酸与 Pb²⁺(Zn²⁺)结合的方式及其相应的数量。

(3) 腐殖酸与 Pb^{2+} (Zn^{2+}) 络合反应过程中, 释放出的氢离子, 从 H^+ 浓度变化可以估算出相应金属络合量。

(4) 溶解有机质、腐殖酸和单宁酸对方铅矿结晶形态和晶面发育有一定控制作用。

在实验过程中曾得到刘德汉教授、庄汉平博士、张绍立高级工程师及我所中心分析室的大力支持和帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 卢家烂, 傅家谟. 某些沉积改造矿床形成中的若干有机地球化学问题. 沉积学报, 1991, 9(增刊): 171~177
- 2 卢家烂. 金属成矿理论的新认识. 全国第四届矿物岩石地球化学学术讨论会论文摘要汇编, 北京: 地震出版社, 1991, 76~77
- 3 涂光炽等著. 中国层控矿床地球化学. 北京: 科学出版社, 1988, 3, 27~35
- 4 傅家谟, 刘德汉. 有机质演化与沉积矿床成因(I)——煤成烃与层控矿床. 沉积学报, 1983, 1(4): 15~28
- 5 德马斯 E K, 道森 R. 海洋有机化学. 纪明侯译. 北京: 海洋出版社, 1992, 223~266
- 6 Hirner A V, Kritsotaks k, Tobschall H J. Metal-organic associations in sediments--I. Comparison of unpolluted recent and ancient sediments affected by anthropogenic pollution. Applied Geochemistry, 1990, 5: 491~505
- 7 Rashid M A. Geochemistry of marine humic compounds. Springer-Verlag, 1985, 108~146
- 8 Sholkovitz E R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta., 1976, 40: 831~845
- 9 Rashid M A. Major oxygen-containing functional groups present in humic and fulvic acids fraction from contrasting marine environment, Geochim. Cosmochim. Acta. .1970, 34: 193~201
- 10 Coveney R M, Glascock M D. A review of the origins of metal-rich Pennsylvanian black shales, Central U. S. A., with an inferred role for basinal brines. Applied Geochemistry, 1989, 4: 347~367
- 11 Swanson V, Palacas T G. Humates in coastal sand of Northwest Florida. U. S. Geological Survey Bulletin, 1965, 1214~B, B₁~329

EXPERIMENTAL GEOCHEMISTRY OF INTERACTION BETWEEN HUMIC ACIDS AND Pb^{2+} (Zn^{2+})

Lu Jialan, Fu Jiamo and Liu Jinzhong

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510640)

Key words: humic acids, complex, dual-source bed

Abstract

Laboratory studies were made on the interactions between humic acids and Pb^{2+} (Zn^{2+}). The experiment results show that humic acids tend strongly to combine with Pb^{2+} and Zn. Under the conditions of pH 5~8, 0.02 mol/l $CaCl_2$ and 0.1% humic acid and fulvic acid in the solution, 40%~94% lead and zinc ions in the solution are combined with organic matter; high pH condition can promote complexation of humic acids and Pb^{2+} (Zn^{2+}).

The reaction between humic acids and Pb^{2+} (Zn^{2+}) has double character of coordinate chemistry and colloid chemistry. More than 67% of total lead(zinc) ions combining with humic acids exist in the form of fulvic acid-Pb complex, and 32% Pb in the form of ion-exchange and ion-adsorption, During the complexation, equivalent H^+ is released.

The experimental results also suggest that at least two kinds of complexes are formed in the reaction between humic acids and Pb^{2+} (Zn^{2+}), with their stability constant being higher and lower than that of EDTA-Pb(Zn) complexes respectively.

The capacity of organic matter for combining with metals is related to pH value of solution and maturity of organic matter. Tabular and thin-tabular galena crystals were identified in the solution of tannic or humic acids.