

低温条件下有机酸对铁、铜的 淋滤实验研究*

张海祥 王玉荣 梅厚钧

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州)

提 要: 水/岩作用实验研究表明,在低温条件下柠檬酸、草酸和酒石酸对岩石中的铁、铜都有很高的淋滤率。这表明,在表生地质作用过程中有机酸对成矿元素有很强的活化能力。实验研究同时发现,有机酸对成矿元素的活化能力受其分解温度的限制,由于大部分有机酸的分解温度都在250℃以下,因而有机酸对成矿元素的活化仅限于低温条件。本次研究还显示,判断一种岩石能否成为矿源层,不能简单的以其中成矿元素的含量高低作为标准,其中更关键的因素是元素在岩石中的存在形式,如果成矿元素在岩石中难以活化的形式存在,那么含量再高也无法提供成矿物质。

关键词: 铁、铜 有机酸 低温条件 淋滤作用

近几年来,有机质在成岩成矿中的作用日益引起人们的重视。研究表明,世界上许多大型、超大型矿床都是在低温条件下形成的,而且与有机质及微生物有关。世界上最大的南非威特沃特斯兰德含金砾岩型金矿床以及作为主要铁矿类型的前寒武纪燧石条带含铁建造的形成,都与有机质和微生物有关^[3~5]。由于有机质在低温条件下对金属成矿元素有很强的络合能力,因而它们在表生地质作用过程中对成矿元素的活化、迁移具有重要意义。姚志健等^[1]用氨基酸和酒石酸对方铅矿、闪锌矿及黄铜矿进行了溶解实验;刘金钟等^[2]用有机质淋滤了混入粉砂岩粉末中的CuCl₂。本实验直接采用四川彭县马松岭铜矿的围岩样品,旨在通过低温条件下有机酸对岩石中铁、铜的淋滤实验研究,探讨有机质在表生作用过程中对成矿元素活化、迁移的影响。

1 实验样品和实验方法

1.1 实验样品

本实验采用四川彭县马松岭铜矿的围岩样品,岩石中的铁、铜含量分别如表1、3所示。将样品表面洗净,待干后粉碎至200目备用,配制0.1 mol的草酸、柠檬酸和酒石酸溶液适量。

1.2 实验方法

实验在密封性能良好的小塑料瓶中进行(容积约25 ml)。将0.25 g岩样粉末装入容器后加入0.1 mol的有机酸溶液10 ml,密封后置于水浴恒温槽内保持恒定的实验温度,待反应结束后,通过过滤分离固液相,随即用原子吸收光谱(火焰法)测定液相中的铁、铜含量,分析误差

* 国家自然科学基金(49503047)资助项目

张海祥,男,27岁,硕士,助理研究员,从事地球化学及矿床学研究。邮政编码:510640

1996-01-03收稿,1996-04-08修改回。徐川编辑

为 $\pm 1\%$ 。

2 实验结果及讨论

8个岩石样品在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时用柠檬酸、草酸和酒石酸淋滤的实验结果如表 1~表 4 所示。

2.1 铁的实验结果及讨论

从表 1 可以看出, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 反应持续 9 天后有以下结果: ① 3 种有机酸对 8 种岩石中的铁的淋滤率均在百分之几十, 说明有机酸在低温条件下对岩石中的铁有很强的活化能力。② 比较 3 种不同有机酸的实验结果不难看出, 不同有机酸对铁的活化能力也不相同, 其中以酒石酸的活化能力最弱, 这主要与有机酸本身的性质有关。草酸是二元羧酸中酸性最强的, 而且具有还原性; 柠檬酸和酒石酸虽都属于醇酸, 但柠檬酸失水后形成顺头乌酸, 因而对岩石中的铁也有较高的活化能力。③ 从同种有机酸对不同岩石的实验结果看, 岩石中铁含量高的样品的淋滤率不一定也高。以柠檬酸为例, 虽然 1 号变质玄武岩中的铁含量高达 10.3% , 而 5 号变质凝

表 1 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有机酸对岩石中铁的淋滤实验结果

Table 1. Leaching of iron from rocks by organic acids at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

样号	岩石名称	铁含量 (%)	铁浓度 (10^{-6})			淋滤率 (%)		
			柠檬酸	草酸	酒石酸	柠檬酸	草酸	酒石酸
1	变质玄武岩	13.304	1155.0	1150.0	815.0	17.4	17.3	12.2
2	变质玄武岩	10.909	1525.0	1420.0	1430.0	30.8	28.6	28.8
3	变质细碧岩	9.918	635.0	1135.0	670.0	11.6	20.8	12.3
4	变质安山斑岩	7.331	1565.0	1625.0	1350.0	42.7	44.3	36.8
5	变质凝灰岩	3.678	1500.0	1625.0	1475.0	81.6	88.4	80.2
6	变质石英砂岩	1.854	740.0	900.0	740.0	79.8	97.1	79.8
7	变质复矿砂岩	2.418	530.0	680.0	515.0	43.8	56.2	42.6
8	变质泥灰岩	7.454	665.0	205.0	265.0	18.9	5.6	7.2

注: 表 1~表 4 中①原岩中铁含量为 Fe_2O_3 的重量百分数, 铜含量为每克岩石中铜原子的数; ②淋滤率是指淋滤出的金属原子数占岩石中该元素总量的百分数; ③原子吸收光谱分析由中科院广州地球化学所胡光黔同志完成

灰岩的铁含量仅 3.7% , 但 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时其淋滤液中的铁浓度分别为 1155.0×10^{-6} 和 1500.0×10^{-6} , 也就是说, 原岩铁含量大概是变质凝灰岩 3 倍的变质玄武岩, 在相同实验条件下淋滤出的铁的绝对量却比变质凝灰岩还少, 其淋滤率仅有变质凝灰岩的 $1/5$ 强。因此, 岩石中铁含量高的样品并不一定就能活化出更多的铁。因为淋滤率的高低除了与岩石中成矿元素含量有关外, 成矿元素在岩石中的存在形式至关重要, 本实验结果很好的证明了这一点。从表 1 可以看出, 8 个岩石样品中, 5 个 (1~5 号) 原岩为岩浆岩的样品可分为两类, 其中 1~3 号样品经变质形成角闪片岩, 岩石中大部分的铁赋存在主矿物角闪石中, 它在低温条件下用有机酸是难以活化的, 被活化的只是岩石中呈其他形式的少部分铁, 因而具有较低的淋滤率; 而另两个含铁较低的样品 (4~5 号) 经变质作用后形成了钠长片岩, 组成钠长片岩的主矿物是钠长石、石英等

一些铁的“清洁矿物”,岩石中含量不高的铁主要以在低温条件下极易被有机酸活化的氧化物和硫化物等形式存在,因而有很高的淋滤率。3 个变质沉积岩样品也有同样的实验结果,其中石英砂岩和复矿物砂岩变质形成钠长片岩,其淋滤率较高;而原本含铁较高的泥灰岩经变质形成角闪片岩,因而淋滤率也较低。上述实验结果从一个侧面提示我们,在判断成矿物质来源的时候,不能简单的以源区岩石中成矿元素的含量高低作为标准,其实更重要的因素是成矿元素在岩石中的存在形式。

75 ℃时 3 种有机酸对岩石中铁的淋滤结果如表 2 所示。实验表明,75 ℃时的淋滤特征与 50 ℃时完全相似,且随着反应温度的升高,3 种有机酸对岩石中铁的淋滤率均明显增大(极个别除外)。这说明,有机酸对岩石中铁的活化能力随反应温度的升高而增大。

表 2 75 ℃时有机酸对岩石中铁的淋滤实验结果

Table 2. Leaching of iron from rocks by organic acids at 75 ℃

样号	岩石名称	铁含量 (%)	铁浓度(10^{-6})			淋滤率(%)		
			柠檬酸	草酸	酒石酸	柠檬酸	草酸	酒石酸
1	变质玄武岩	13.304	1155.0	1435.0	1255.0	24.1	21.6	18.8
2	变质玄武岩	10.909	1605.0	1025.0	1180.0	32.4	20.7	23.8
3	变质细碧岩	9.918	2360.0	1780.0	1220.0	43.3	32.6	22.4
4	变质安山斑岩	7.331	2230.0	1820.0	1345.0	60.8	49.7	36.7
5	变质凝灰岩	3.678	1655.0	1720.0	1040.0	90.0	93.5	56.6
6	变质石英砂岩	1.854	820.0	1065.0	885.0	88.5	114.9	95.5
7	变质复矿砂岩	2.418	630.0	720.0	565.0	52.1	59.6	46.7
8	变质泥灰岩	7.454	895.0	115.0	270.0	24.3	3.1	7.3

上述实验结果表明,在低温条件下有机酸对岩石中的铁有很高的淋滤率,而且影响淋滤率大小的因素除有机酸种类及反应温度外,最关键的还是元素在岩石中的存在形式,成矿元素在岩石中的含量再高,如果它们不易被活化,同样不能提供成矿物质。

2.2 铜的实验结果及讨论

与造岩元素铁不同,铜在岩石中的含量较低,但 50 ℃时的实验结果表明,它与铁的实验有同样的结果(表 3):① 3 种有机酸对岩石中的铜都有较高的淋滤率。说明有机酸在低温条件下对岩石中的铜也有很强的活化能力;② 3 种有机酸中以酒石酸的活化能力最弱,柠檬酸与草酸相差不大;③ 岩石中铜含量高的样品并不一定有相应较高的淋滤率。这也进一步说明,成矿元素的活化迁移除了与流体性质等外部因素有关外,它们本身在岩石中的存在形式至关重要,它是控制元素能否活化的关键。

75 ℃时的实验结果如表 4 所示,反应同样持续 9 天。与 50 ℃时相比,3 种有机酸对岩石中铜的淋滤率随温度升高发生了不同的变化,其中柠檬酸与草酸的淋滤率随温度升高而上升,酒石酸则全部下降。这主要是由于酒石酸的分解温度较低(柠檬酸溶液约在 100 ℃时也开始分解),而有机酸的分解会降低它对成矿元素的活化能力。因此,一味地升高反应温度并不一定能提高有机酸对成矿元素的活化能力,只有在有机酸分解前的临界温度才是该有机酸最具活性

的反应温度,一旦超过了临界温度,就会因有机酸分解而骤然降低它的活性。因此,有机酸作为成矿元素的活化剂是受一定的温度限制的。虽然各种有机酸的分解温度都不相同,但绝大多数在 250 ℃ 以下,也就是说,有机酸对成矿元素的活化迁移作用仅限于低温条件。

表 3 50 ℃ 时有机酸对岩石中铜的淋滤实验结果

Table 3. Leaching of copper from rocks by organic acids at 50 ℃

样号	岩石名称	铜含量 (10^{-6})	铜浓度(10^{-6})			淋滤率(%)		
			柠檬酸	草酸	酒石酸	柠檬酸	草酸	酒石酸
1	变质玄武岩	72.6	0.60	0.56	0.18	16.5	15.4	5.0
2	变质玄武岩	19.2	0.44	0.48	0.18	45.8	50.0	18.3
3	变质细碧岩	68.8	0.14	0.18	0.08	4.1	5.2	2.3
4	变质安山斑岩	19.2	0.38	0.34	0.30	39.5	35.4	31.2
5	变质凝灰岩	19.1	0.26	0.34	0.22	27.2	35.6	23.0
6	变质石英砂岩	15.0	0.40	0.48	0.38	53.3	64.0	50.8
7	变质复矿砂岩	19.0	0.44	0.48	0.34	46.3	50.5	35.8
8	变质泥灰岩	62.4	1.96	1.34	1.14	62.8	43.0	36.5

表 4 75 ℃ 时有机酸对岩石中铜的淋滤实验结果

Table 4. Leaching of copper from rocks by organic acids at 75 ℃

样号	岩石名称	铜含量 (10^{-6})	铜浓度(10^{-6})			淋滤率(%)		
			柠檬酸	草酸	酒石酸	柠檬酸	草酸	酒石酸
1	变质玄武岩	72.6	0.46	1.74	—	12.7	47.9	—
2	变质玄武岩	19.2	0.48	0.42	0.16	50.0	42.5	16.7
3	变质细碧岩	68.8	0.84	1.60	—	24.4	46.5	—
4	变质安山斑岩	19.2	0.54	0.68	0.08	56.5	71.2	8.4
5	变质凝灰岩	19.1	0.30	0.34	—	31.4	35.6	—
6	变质石英砂岩	15.0	0.42	0.50	0.34	56.0	66.7	45.3
7	变质复矿砂岩	19.0	0.54	0.50	0.26	56.8	52.6	27.4
8	变质泥灰岩	62.4	1.56	1.60	0.94	50.0	51.3	30.1

既然 75 ℃ 时酒石酸因分解而降低了对岩石中铜的活化能力,那么为什么有 5 个样品仍有较高的淋滤率(最高达 45.3%)? 我们知道,影响成矿元素活化迁移的因素很多,除流体性质外,元素在岩石中的存在形式至关重要,如果元素以易活化的形式存在(如吸附等),那么即使因温度升高使有机酸降低了对岩石中成矿元素的活化能力,它同样可以淋滤出呈易活化形式存在的那部分成矿元素进入流体。从表 4 可以看出,75 ℃ 时 8 个岩石样品中 5 个变质岩浆岩样品的淋滤率在 17% 以下(有 3 个甚至在分析精度以下),而 3 个变质沉积岩样品中铜的淋滤率仍高达 27% 以上。这说明变质岩浆岩中呈易活化形式存在的铜明显比变质沉积岩中低,仅在 17% 以下,而变质沉积岩中则高达 27%~45%。同时,从这个实验结果我们可以推测,8 种

岩石中都有不只一种形式的铜存在。

比较酒石酸对岩石中铁、铜淋滤的结果不难发现,随着反应温度的升高,它对岩石中铁、铜的淋滤结果却截然相反,其中铁的淋滤率随温度升高而上升,铜则全部下降。我们知道,成矿元素的化学性质直接影响它的活化能力。其中活泼元素在许多介质条件下都可以被活化,而惰性元素则较难。由于铁、铜在化学性质上的明显差异,最终造成在相同实验条件下出现截然相反的实验结果。而从这一实验结果我们又可以推断,岩石中的铁、铜除了可能共生外(如黄铜矿),肯定还有各自独立的矿物存在。

3 结 论

(1) 有机酸对岩石中的铁、铜有很强的活化能力,且随反应温度的升高而增大,但由于受有机酸分解温度的影响,这种活化仅限于低温条件。

(2) 实验结果表明,元素在岩石中的存在形式是控制元素能否活化的关键因素,成矿元素含量再高的岩石,如果其中的成矿元素不易活化,同样不能提供成矿物质。因此,判断一种岩石是不是矿源层,不能简单地以岩石中成矿元素的含量高低作为标准,其更关键的因素是元素在岩石中的存在形式。

(3) 受成矿元素本身化学性质的影响,相同实验条件下不同成矿元素有不同的地球化学特征。

参 考 文 献

- 1 姚志健,肖宗峰,韩蔚田. 一些有机质对铅、锌、铜迁移沉积作用的实验研究. 现代地质,1994,8(1):94~99
- 2 刘金钟,傅家谟,卢家烂. 含有机质热水溶液与金、铜、汞相互作用的实验研究. 现代地质,1992,6(3):309~316
- 3 Betsy Dexter—Dyer rosovsky. Microbial role in Witwatersrand gold deposits In: Westbroek P, Ewde Jong ed. , *Biomining and Biological Metal Accumulation*, 1983, 495~498
- 4 Reimer T O. Alternative model for the derivation of gold in the Witwatersrand Supergroup. *J. Geol. , Soc. , London*: 1984, 141(2): 263~272
- 5 Robbins E I. A model for the biological precipitation of precambrian iron formation. In: Uitterdijk Appel P W, Laberge G L ed. , *Precambrian Iron-Formation*. The Ophrstus Pubilcation, Athens. 1987, 97~139

EXPERIMENTAL STUDY ON LEACHING OF IRON AND COPPER BY ORGANIC ACIDS AT LOW TEMPERATURES

Zhang Haixiang, Wan Yurong and Mei Houjun

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

Key words: iron and copper, organic acid, low temperature, leaching

Abstract

Experimentation was made on leaching of iron and copper from wall rock of Masongling copper deposit in Pengxian County, Sichuan Province with citric acid, oxalic acid and tartaric acid (0.1 mol) at low temperatures (50 °C, 75 °C) in a short reaction period (9 days). The experimental studies indicate that the leaching rate of iron and copper by the three organic acids at low temperatures is high, and increases with rising reaction temperature. The results show that organic acids can stimulate strong mobilization capability of ore-forming elements during supergene geological activity. Different organic acids exert different mobilization abilities because of their different chemical properties. The mobilization ability of tartaric acid is lower than that of citric acid and oxalic acid. The experimental results also demonstrate that the mobilization ability is conditioned by decomposition temperatures of organic acids. The decomposition temperatures of most organic acids are below 250 °C, that is to say, the mobilization of ore-forming elements takes place only at low temperature. The study shows clearly that the problem whether one kind of rock can provide ore-forming elements or not cannot be determined only by the concentration of the ore-forming elements in the rock. The much more important factor is the modes of occurrence of the elements in the rock. If the elements exist in an inactive form in the rock, they cannot be mobilized even though the concentration of these elements is high. Moreover, the leaching rate is controlled by chemical properties of ore-forming elements. The active elements are mobilized more easily than inactive elements at the same experimental conditions.