

文章编号: D258-7106(2009)05-0713-05

新疆干旱区沉积物金属催化-光化学反应 生成硝酸盐试验研究*

陈永志, 刘成林, 焦鹏程, 韩建明

(中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘要 硝酸盐矿物是自然界溶解度最大的盐类矿物之一, 是极端干旱气候条件下从卤水中蒸发析出的产物, 在新疆罗布泊等地出现了多处硝酸盐富集区。目前, 新疆的硝酸盐矿层主要发现于全新统, 反映出该地区在晚更新世末-全新世时期出现了极端干旱气候条件。根据沉积物地球化学分析, 发现罗布泊等硝酸盐富集区出现有硝酸盐矿物沉积, 其孔隙和晶间卤水的硝酸根含量很高, 同时, 沉积物也富含 Fe、Ti、Cr、Mn、Cu 等重金属元素。为此, 将这些重金属元素作为催化剂, 设计了 4 组光化学反应试验, 通过野外实地与室内模拟金属催化-光化学反应试验产生了硝酸根离子。因此, 本研究认为, 干旱区的硝酸根离子的来源与金属的催化-光化学反应有密切的关系, 提出了 Ti 等金属催化-光化学反应是新疆干旱区内硝酸盐形成的主要机制。

关键词 地球化学, 硝酸盐, 重金属, 催化, 光化学反应, 罗布泊, 新疆

中图分类号: P599

文献标志码: A

Preliminary researches on nitrate formation by metal-catalyst photochemical reaction in arid region of Xinjiang

CHEN YongZhi, LIU ChengLin, JIAO PengCheng and HAN JianMing

(MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract

There are several nitrates-enriched areas in the arid region of Xinjiang. These nitrates are formed from brine by evaporation. The nitrate-bearing beds were mainly discovered in Holocene strata. Studies show that nitrate minerals occur in nitrate-bearing sediments, that brine strata are enriched with nitrate radical, and that Fe, Ti, Cr, Mn, Cu and some other elements are also relatively abundant in the sediments. To probe into the relationship between metals and nitrate radical formation, the authors designed four experiments in which, TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO and Fe_2O_3 act as catalysts. Field and indoor photochemical reaction experiments show that the TiO_2 and Cr_2O_3 -catalyst reactions produce relatively high content of nitrate radical, and the TiO_2 -catalyst reaction has the best effect in all reactions. Other mechanisms, such as biogenic and atmospheric mechanisms, are unsuitable for nitrate formation in the arid region. It is thus held that the TiO_2 -catalyst reaction may be the main mechanism for the formation of nitrates in Xinjiang.

Key words: geochemistry, nitrate, heavy metals, catalyst, photochemical reaction, Lop Nur, Xinjiang

* 本文得到十五科技攻关 305 项目专题(2003BA612A-06-15)的资助

第一作者简介 陈永志, 男, 1949 年生, 副研究员, 主要从事盐湖化学分析与开发技术研究。

收稿日期 2009-05-08; 改回日期 2009-07-31。许德焕编辑。

硝酸盐矿物是自然界中溶解度最大的盐类矿物之一,是在极端干旱气候条件下由卤水经蒸发而析出的产物。目前,硝酸盐矿层主要发现于全新统,反映出在更新世末-全新世时期,地球上出现了极端干旱环境,可能意味着地球的气候演化进入了一个全新的时期,即全球气候极端干旱时期。硝酸盐矿物的蒸发沉积,可能是除生物固氮作用(Karl et al., 1997; Ganeshram et al., 2002)之外,又一个重要的固氮机制,除了极端干旱气候条件外,硝酸根的来源还可能与地球排气作用以及大气受太阳能和宇宙射线的影响有关。

20世纪70年代,在智利 Atacama 盆地查明有丰富的硝酸盐矿床,是目前世界上最大的硝酸盐矿沉积区(Garrett, 1985)。此外,美国加利福尼亚州南部的沙漠地区也有硝酸盐矿床分布,其硝酸盐主要赋存于富含粘土的土壤中(Ericksen et al., 1988; Bohlke et al., 1997);北非利比亚撒哈拉沙漠干旱区、埃及尼罗河谷的卢科索、南非纳米布沙漠、美国安塔科提卡的干旱区及大盆地南部的干盐湖沉积物中也有硝酸盐沉积;印度塔尔沙漠的东北缘和东南缘也分布有钾硝石矿床。

关于硝酸盐的成因, Garrett(1985)归纳出以下多种解释或理论:①有机物腐烂硝化;②鸟粪;③细菌硝化和固定;④电荷释放引起大气硝酸反应,或气体与火山岩反应;⑤火山成因氮化合物积累;⑥各种来源矿物的积累;⑦海洋浪花和大气层。关于地表水中的无机氮,很多人认为大气氮是其重要来源(Fu et al., 1994; Fisher et al., 1991; Hinga et al., 1991; Jaworski et al., 1992; Winchester et al., 1992),尤其是酸雨,在一些地区更是其重要来源(Fisher et al., 1988)。Bickley等(1979)的实验显示,氧化氮是大气条件或氧化条件下, N_2 在 TiO_2 表面经光解作用形成的正常产物;后来, Kuliev等(1981)的类似实验也得到了相同的结果。研究显示,很少量的金属氧化物(TiO_2 、 Fe_2O_3 等)可产生相当数量的光化学作用(Hautala et al., 1981)。Bohlke等(1997)根据稳定同位素研究,证实了智利 Atacama 盆地和美国南加州死谷的硝酸盐中的氮属大气成因,不同于人类活动和其他来源的氮,但其沉积机制还不很清楚。

近十多年来,中国国内一些单位和专家对新疆的硝酸盐矿开展了地质调查和研究。蔡克勤等(1992)研究了大洼地硝酸盐的矿物学特征,认为硝

酸盐矿物的形成主要与潜水(包括晶间卤水)的毛细管蒸发作用有关。云连涛(1994)研究了新疆土哈盆地钠硝石矿床的地质特征及找矿远景,将硝酸盐矿床划分为表生卤水裂隙充填矿床及表生孔隙卤水蒸发矿床2类,这些矿床具有多阶段成矿的特点。李亚文等(1998; 1999)研究了若羌县大洼地硝酸钾沉积的物理化学,以及卤水的 Na^+ 、 K^+ / Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- - H_2O 五元体系的卤水-矿物平衡,绘制出等温相图,推断了水硝碱镁矾在相区干基图中的位置等。张义民等(2000)总结了新疆硝酸盐矿的地质调查成果,对硝酸盐的成因与物质来源进行了一些探讨。韩建明(2006)对罗布泊的硝酸盐沉积进行了专门研究。

总之,目前对新疆硝酸盐矿的物质来源及成因等的认识大多处于概念分析阶段,对其地球化学背景与富集机理的认识尚需进一步提高。地球上一些极端干旱地区出现了硝酸盐沉积,关于其氮来源和积累的模式尚未搞清楚(Bohlke et al., 1997),仍然是一个世界性的科学问题。本研究开展了模拟试验,意欲证实金属催化-光化学反应是极端干旱区内硝酸根生成的主要机理。

1 含硝酸盐沉积物特征

调查显示,新疆的硝酸盐沉积主要分布于地表干盐壳及戈壁滩(图1),有一些地区还出现杂硝碱矿物,其下部有一些硫酸盐矿物沉积,或为粉砂粘土沉积,并不是完整的盐湖化学沉积演化最后阶段的产物,颇似“事件沉积”的特征。化学分析(表1)显示,含硝酸盐的沉积物含有很多金属离子,其中,重金属主要有 Fe、Ti、Cr、Mn、Cu、Pb 等。罗布泊铁矿湾的卤水富含硝酸根离子(表2),平均达 3 321 mg/L,而在罗布泊罗北凹地等处的卤水中,硝酸根的含量则很低(王弭力等, 2001),一般为 n mg/L。这可能显示出地表沉积物中硝酸根离子的含量与一些重金属离子的存在有一定关系。

2 研究方法

2.1 罗布泊野外模拟试验

试验样品准备 取5个6 000 ml容量瓶,洗净晾干,分别加入 TiO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CuO 试剂,并保留一个空白瓶,然后,加入 100 ml 纯净水,用油布蒙好以防沙尘等进入。

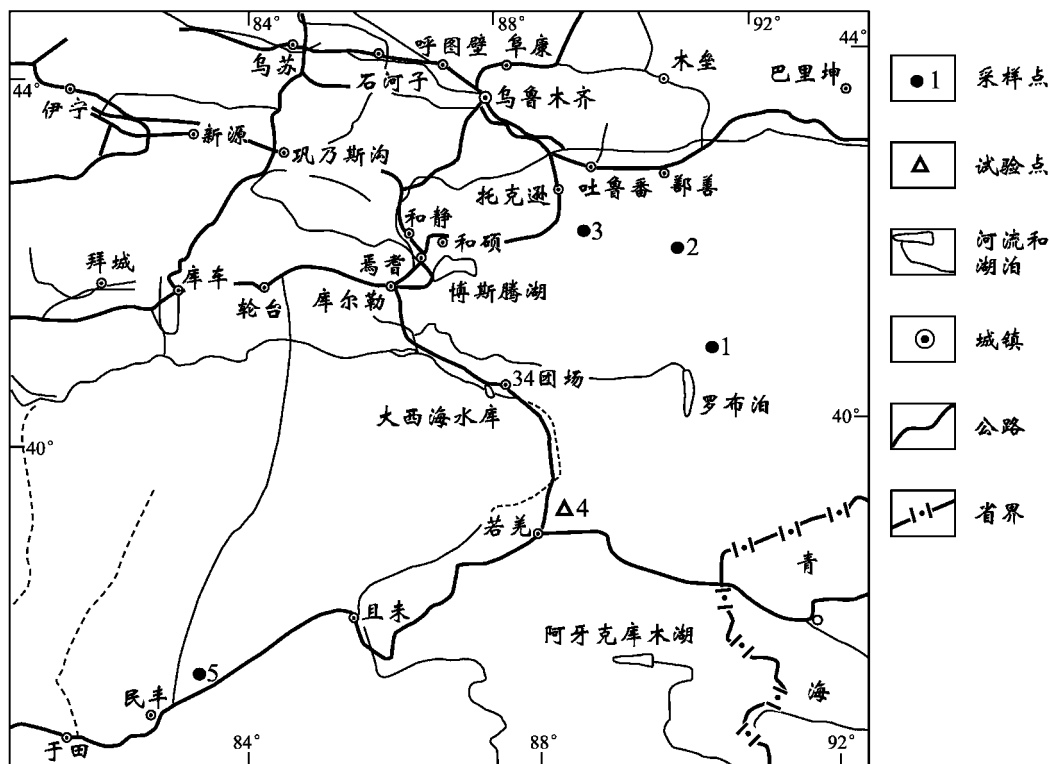


图 1 罗布泊及其附近地区硝酸盐分布区采样点位置

1—罗布泊铁矿湾采样点；2—库鲁格塔克山采样点；3—乌宗布拉克采样点；4—米兰野外试验地点；5—民丰与且末之间采样点

Fig. 1 Locations of sampling points in nitrate distribution areas within Lop Nur and its adjacent areas

1—Sampling point in Tiekuangwan within Lop Nur；2—Sampling point in Kulugetakeshan；3—Sampling point in Wuzhongbulake；4—Field test sites in Milan；5—Sampling point between Minfeng and Qiemo

表 1 含硝酸盐沉积物主要金属离子含量分布

Table 1 Distribution of major metallic ion contents in nitrate-bearing sediments

样品号及产地	$w(B)/\mu g/g$						
	Fe/%	Ti	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
WZG-1, 乌宗布拉克	0.28	330	9.32	52.9	3.26	9.47	2.41
2001-G1, 库鲁格塔克	1.37	0.22 %	24.3	299	16	38.4	9.45
YKD0007, 罗布泊铁矿湾 * ①	0.49	730	10.5	106	5.11	12.3	3.31
2002TX13, 民丰与且末之间 * ①	1.72	0.25 %	33.1	370	13.4	41.7	11.4

测试单位：国家地质实验测试中心。* 样品中出现杂硝磺。

试验地点与时间 试验地点位于罗布泊西南部的米兰镇，地处沙漠边缘，人迹活动较少。试验时间为 2004 年 6 月至 10 月，共 4 个月。具体操作请当地文物管理站的工作人员实施。

试验条件 白天，将上述 5 个瓶子拿出照射太阳，夜晚收回，逢下雨收回，用塑料布封盖。每天补充约 5 ml 水，以防止样品干化。如此不断循环，4

个月后取回样品。每瓶加入 30 ml 蒸馏水进行样品提取，蒸馏水和 5 个样品一起送实验室进行离子色谱分析。

2.2 室内模拟试验

- (1) 取 5 个石英管，分别套上 5 个带孔的橡皮塞；
- (2) 通过橡皮塞孔向石英管内加入重金属氧化物试剂，且每管加入 5 ml 水；

① 中国地质科学院矿产资源研究所. 2005. 罗布泊及邻区盐湖钾盐资源评价研究. 研究报告.

表2 铁矿湾卤水硝酸根含量分布

Table 2 Distribution of nitrate radical contents in Tiekuangwan brine

序号	样品号	密度/g/cm ³	盐度/g/L	NO ₃ ⁻ /mg/L
1	ZKD0001W1	1.2546	392.25	6 850.0
2	ZKD0002W1	1.2536	380.73	6 000.0
3	ZKD0002W2	1.2561	385.16	5 450.0
4	ZKD0014W1	1.1911	284.55	4 775.0
5	ZKD0015W1	1.1972	280.40	4 110.0
6	ZKD0312W1	1.2369	370.46	11.04
7	ZKD0312W2	1.2508	346.02	12.22
8	YKD0005W1	1.2683	388.67	209.5
9	YKD0006W1	1.2454	383.74	8 450.0
10	YKD0312W1	1.2560	377.95	28.64
11	YKD0320W1	1.2335	359.95	634.1
12	平均值	1.2403	359.08	3 321.0

测试单位及测试者 中国地质科学院矿产资源研究所陈永志、李兴。

(3) 准备一瓶液氮、两根带嘴的橡皮管、一个氧气瓶、一个盛满蒸馏水的水盆；

(4) 用排水法分别将试管按 N₂:O₂ = 4:1 的比例充满；

(5) 将样品试管放入带紫外光的恒温蒸发箱(20℃、30℃、50℃), 定期检查和记录温度变化, 并随时调整设备达到良好状态。试验时间为3个月(20℃、30℃恒温蒸发)及10个月(50℃)；

(6) 试验结束时, 每管加入10 ml 蒸馏水提取样品, 然后送实验室进行离子色谱分析。

3 试验结果与讨论

3.1 试验结果

将4次试验的硝酸根离子的测试结果分别列于表3、4、5、6。

3.2 结论与讨论

由前述可见, TiO₂ 的催化-光化学反应效果最好, Cr₂O₃ 在较高温度50℃条件下也有较好效果; CuO 在野外条件(实际地面温度可达50~70℃)下, 也具有一定的光化学反应效果; Fe和Mn则基本不具催化效果。另外, 表5显示, 30℃条件试验结果明显低于其他温度条件, 可能是试管出现了气体泄漏, 但催化反应现象还是存在的, TiO₂ 和 Cr₂O₃ 存在时所产生的硝酸根离子含量明显高于无催化剂条件下的硝酸根离子含量。

新疆的硝酸盐富集区主要分布于山前冲洪积平原(地下水排泄区)。就罗布泊地区而言, 从南部的罗北凹地, 向北到铁矿湾, 再向北进入山区, 海拔越

表3 罗布泊野外模拟金属催化-光化学反应提取液分析结果

Table 3 Analytic results of extracts from field simulated metal-catalyst photochemical reaction

	TiO ₂	CuO	无催化剂	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	蒸馏水提取液
NO ₃ ⁻ /mg/L	65.37	33.83	8.95	6.97	1.76	未检出

注: 实验时间为4个月。测试仪器: SB-081 离子色谱仪, NO₃⁻ 最小检出限为0.132 mg/L。测试单位: 北京市理化分析测试中心。

表4 室内20℃金属催化-光化学反应提取液分析结果

Table 4 Analytic results of extracts from indoor metal-catalyst photochemical reaction at 20℃

	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	无催化剂	CuO	蒸馏水提取液
NO ₃ ⁻ /mg/L	24.15	3.31	2.52	3.04	0.64

注: 实验时间为3个月。测试仪器: SB-081 离子色谱仪, NO₃⁻ 最小检出限为0.13 mg/L。测试单位: 北京市理化分析测试中心。

表5 室内30℃金属催化-光化学反应提取液分析结果

Table 5 Analytic results of extracts from indoor metal-catalyst photochemical reaction at 30℃

	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	无催化剂	CuO	蒸馏水提取液
NO ₃ ⁻ /mg/L	6.13	2.57	1.36	未检出	0.64

注: 实验时间3个月。测试仪器: SB-081 离子色谱仪, NO₃⁻ 最小检出限为0.13 mg/L。测试单位: 北京市理化分析测试中心。

表6 室内50℃金属催化-光化学反应提取液分析结果

Table 6 Analytic results of extracts from indoor metal-catalyst photochemical reaction at 50℃

	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	无催化剂	Fe ₂ O ₃	蒸馏水提取液
NO ₃ ⁻ /mg/L	109.81	22.17	1.23	0.95	0.64

注: 实验时间为10个月。测试仪器: SB-081 离子色谱仪, NO₃⁻ 最小检出限为0.132 mg/L。测试单位: 北京市理化分析测试中心。

高, 沉积物和卤水中的硝酸根离子的含量呈上升趋势。在这些地貌单元内, 以中-粗碎屑沉积为主, 重金属或其氧化物的含量较高。由此可以初步推断, 在新疆富含硝酸盐的干盐湖或戈壁滩, 硝酸盐的形成可能与“太阳能-大气-水-固体地球表面”的相互作用有密切联系。由于罗布泊等硝酸盐富集区属于极端干旱少雨地区, 硝酸盐的其他成因, 如自然生物成因、人类活动及类似美国南加州死谷中的硝酸盐的大气成因等, 可能不适用。因此, 笔者认为, 新疆干旱区内的硝酸盐主要是由 TiO₂ 等重金属(氧化物)的催化-光化学反应产生的。

References

- Bickley R I and Vishwanathan V. 1979. Photocatalytically induced fixation of molecular by Near U V Radiation[J]. *Nature*, 280 : 306-308.
- Bohlke J K, Erickson G E and Revesz K. 1997. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, USA[J]. *Chemical Geology*, 136 : 135-152.
- Cai K Q, Gao J H, Zhao D J, et al. 1992. Mineralogical studies of humberstonite and darapskite in Luobupo region, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 12(2): 143-151.
- Erickson G E, Hsternan J W and St Amand P. 1988. Chemistry, mineralogy and origin of the clay-hill nitrate deposits, Amargosa River valley, Death Valley region, California, U S A[J]. *Chemical geology*, 67 : 85-102.
- Fisher D J and Oppenheimer M. 1991. Atmospheric nitrogen deposition and the Chesapeake Bay estuary[J]. *Ambio.*, 20 : 3-4, 102-108.
- Fisher D J, Mathew C T and Oppenheimer M. 1988. Polluted coastal waters: The role of acid rain[J]. *Environ. Def. Fund.*
- Fu J M and Winchester J W. 1994. Sources of nitrogen in three watersheds of northern Florida, USA: Mainly atmospheric deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(6): 1581-1590.
- Ganeshram R S, Pedersen T F, Calvert S E, et al. 2002. Reduced nitrogen fixation in the glacial ocean inferred from changes in marine nitrogen and phosphorus inventories[J]. *Nature*, 415 : 156-159.
- Garrett D E. 1985. Chemistry and origin of the Chilean nitrate deposits [A]. *Sixth International Symposium on Salt, 1983, Vol. 1, Salt Institute[C]*. 285-302.
- Han J M. 2006. The study of sedimentary Characteristics and nitrogen source of nitrate deposit in TKW Lop Nur, Xinjiang(dissertation for Master degree [J]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese with English Abstract).
- Hautala R and Schrauzer G. 1981. Solar energy: Chemical Conversion and Storage[M]. Clifton: Human Press.
- Hinga K R, Keller A A and Oviatt C A. 1991. Atmospheric deposition and nitrogen inputs to coastal waters[J]. *Ambio.*, 20 : 256-260.
- Jaworski N A, Groffman P M, Keller A A and Prager J C. 1992. A watershed nitrogen and phosphorus balance: The upper Potomac River Basin[J]. *Estuaries*, 15 : 83-95.
- Karl D, Leteller R, Tupas L, et al. 1997. The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean[J]. *Nature*, 388 : 533-538.
- Kuliev A M and Nagiev C M. 1981. Oxidation fixation of molecular nitrogen[J]. *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 258(2): 399-401.
- Li Y W and Han W T. 1999. Physical-chemical study on nitrate-potash salt deposits[J]. *Geol. Review*, 45(3): 301-305 (in Chinese with English Abstract).
- Wang M L, Liu C L, Jiao P C, et al. 2001. Saline lake potash resources in Lop Nur, Xinjiang[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 127p(in Chinese with English Abstract).
- Winchester J W and Fu J M. 1992. Atmospheric deposition of nitrate and its transport to the Apalachicola Bay estuary in Florida[J]. *Water Air Soil Pollut*, 65 : 23-42.
- Yun L T. 1994. Geological characters of the natratinedeposits in Xinjiang and their prospects for ore hunting[J]. *Geology and Chemical Minerals*, 16(3): 154-162(in Chinese with English Abstract).
- Zhang M Y, Pan K Y, Zhao X S, Li S W, Guo J, Guo M D, Cai G H, Zhang K Q, Zhao M G and Yu L Q. 2000. Nitrate deposits in Xinjiang [M]. Urumuqi: Xinjiang University Press. 126-128. (in Chinese).

附中文参考文献

- 蔡克勤, 高建华, 赵德钧, 等. 1992. 新疆罗布泊地区水硝碱镁矾和钠硝石的矿物学研究[J]. *矿物学报*, 12(2): 143-151.
- 韩建明. 2006. 新疆罗布泊铁矿湾硝酸盐矿床沉积特征及氮源研究(硕士学位论文 [D]. 北京: 中国地质科学院.
- 李亚文, 韩蔚田. 1998. $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ - H_2O 五元体系的卤水-矿物平衡研究[J]. *科学通报*, 43(19): 2089-2091.
- 李亚文, 韩蔚田. 1999. 硝酸盐钾盐沉积的物理化学分析[J]. *地质论评*, 45(3): 301-305.
- 王弼力, 刘成林, 焦鹏程, 等. 2001. 罗布泊盐湖钾盐资源[M]. 北京: 地质出版社. 127 页.
- 云连涛. 1994. 新疆钠硝石矿床地质特征及找矿远景[J]. *化工地质*, 16(3): 154-162.
- 张义民, 潘克耀, 赵兴森, 李世文, 郭军, 郭名德, 蔡国华, 张克勤, 赵美光, 喻丽琴. 2000. 新疆硝酸盐矿床[M]. 乌鲁木齐: 新疆大学出版社. 126-128.