

32-36 森林沼泽区样品中有机结合 Cu 的选择性提取及其应用

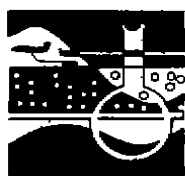
江明启 任天祥 卢荫庠 刘应汉

(中国地质科学院地质研究所, 北京 102810)

A

对 1%NaOH 提取森林沼泽区样品中有机结合 Cu 的有效性进行了初步研究, 提出选择性提取介质中有机结合金属不仅可圈定矿化而且可用于研究不同景观区元素表生活动规律, 并为区域化探方法的选择提供理论依据。

关键词 有机结合铜 偏提取 地球化学勘查



地球化学

近年来, 部分提取技术在地球化学勘查中的应用愈来愈普遍。

土壤及沉积物中有机物是一组与生物成因有关的复杂化学组分, 这些组分具有较强的络合或者螯合金属能力。因此, 在表生环境中有机物的作用是和金属在表生环境中迁移富集密相关的^[1,2]。提取有机结合的金属, 对了解富含有机质的地区(特别是森林沼泽区)元素的表生分散规律并为该区选择恰当的地球化学基本方法和提高化探资料解释水平, 具有很大的实用意义。

用于提取地质物质中有机物及其结合金属常用试剂有 3 种: 过氧化氢、次氯酸钠和碱性焦磷酸盐。在提取能力上, 它们各有特点。过氧化氢提取有机结合金属, 不仅有有机物氧化不完全, 而且对一些氧化物和硫化物矿物有一定的破坏作用^[3]; 次氯酸钠(pH=9.5)提取要求很长的作用时间, 且次氯酸钠对矿物物相及土壤和水系沉积物中各种组分的化学作用目前还不够了解^[4]。另外, 次氯酸钠能破坏土壤和水系沉积物中的硫化物^[5,7]。0.1 M 碱性焦磷酸盐提取虽然既不破坏硫化物,

也不大量溶解非晶质铁氧化物, 但由于提取剂中大量盐类存在, 在原子吸收测定过程中, 容易堵塞雾化器, 影响测定结果。

0.1MNaOH 可用于提取土壤中的腐殖酸^[8]。杨兴富等^[9]认为 1%NaOH 可提取原料(泥炭、煤)中的游离腐殖酸(游离及其碱金属盐结合的腐殖酸), 而焦磷酸钠碱性溶液可抽提原料中与 Ca、Mg、Fe、Al 等元素结合的难溶腐殖酸。NaOH 用于提取样品中有机结合铜未见报道, 本文仅对 1%NaOH 提取富含有机质样品(土壤、水系沉积物)中有机结合金属的有效性及其在地球化学找矿中的应用进行初步研究。

1 实验方法

本实验中所用的所有试剂都是优级纯。

1.1 试剂与设备

1.1.1 试剂

(1)0.1M 氢氧化钠溶液: 称取 4g 氢氧化钠溶于去离子水中, 冷却后立即定容至 1 升。

(2)0.1M 焦磷酸钠与 0.1M 氢氧化钠混合液: 称取 44.6g 焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和 4g 氢氧化钠, 加去离子水溶解后,

本文于 1995 年收到, 张启芳编辑。

更富于有机质土壤(表 1 左列)。

1.1.2 主要设备

25ml 塑料试管、机械振荡器、高速离心机。所有测定是在原子吸收光谱仪上完成。

1.2 操作步骤

同时称取 0.5g(精确到 0.01g)样品两份,放入 25ml 塑料试管中,分别加入 20ml 氢氧化钠和 0.1M 焦磷酸钠+0.1MNaOH 混合液,盖紧后放在振荡机上振荡 30 分钟,静置 13~14 小时(室温 20~25℃),然后放在离心机上以每分钟 2500 转的转速离心 15 分钟,取清液待测。

上述提取液先采用原子吸收火焰光谱法直接测定 Cu、Fe、Mn;然后取提取液 10ml,移入 50ml 烧杯中,置于电热板上缓慢加热,待样品蒸发近干,不断加入 HNO₃ 和高氯酸,冒烟直至有机质氧化完全,加入 1ml 王水浸提,用于离子水将其移至 25ml 试管,稀释到 10ml,用原子吸收法测定 Cu、Fe、Mn。样品中全量 Cu 用四酸溶矿,原子吸收法测定;全量 Fe、Mn 由 X 荧光法测定。

2 初步研究结果

经对研究区样品中 Cu 的循序分步提取(游离态—锰氧化物—有机结合 Cu—非晶质铁氧化物—晶质铁氧化物—硫化物—硅酸盐)发现,该区含有机质样品中游离态和锰氧化物结合金属元素含量甚微。因此,可认为 NaOH 或碱性焦磷酸盐提取剂提取 Cu 主要为有机结合 Cu。

2.1 不同提取剂提取结果对比

焦磷酸钠+氢氧化钠混合液被认为是提取土壤样品中的有机质比较成熟的方法^[4]。因此,为对比 1%NaOH 提取有机结合 Cu 的效果,对富含的机质的土壤及水系沉积物样品,分别用上述两种提取液提取其有机结合 Cu。结果显示,两种提取剂对 Cu 的提取结果比较接近(图 1),说明 1%NaOH 可以有效地提取样品中的有机质结合 Cu;同时也说明在

广观条件下,富含有机质样品中以磷酸盐提取剂提取的阻力大。

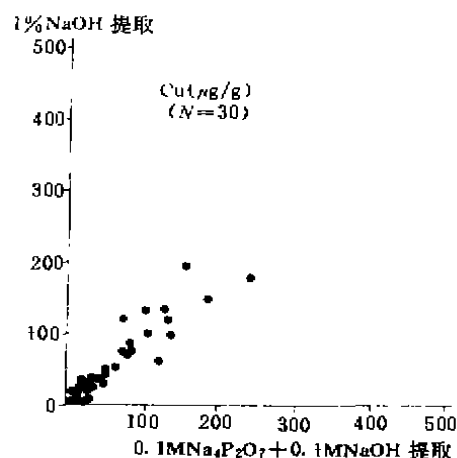


图 1 两种提取剂对样品中有机结合铜提取结果对比

2.2 消化与未消化测定结果对比

先对提取液直接用原子吸收法测定 Cu;然后取 10ml 提取剂,采用 HNO₃-HClO₄ 消化有机质后,再测定其中的 Cu。结果见图 2。

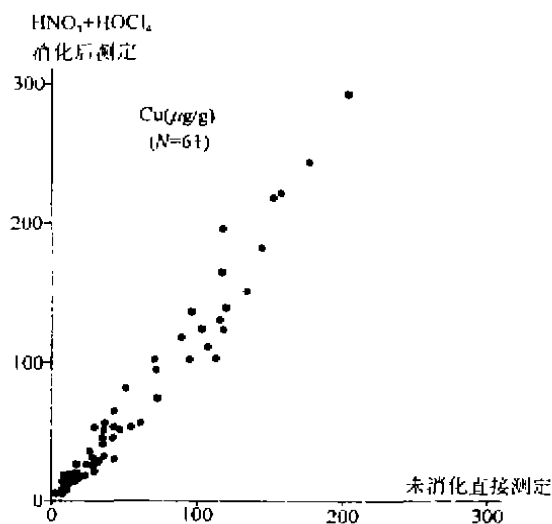


图 2 HNO₃+HClO₄ 消化与未消化原子吸收测定 Cu 对比图

从图中可看出,在 Cu 含量较低(Cu<100μg/g)时,两种处理方法的测定结果比较对应,但当 Cu 含量大于 100μg/g 时,未消化直接测定结果稍有偏低。因此,对有机结合金属含量

较高的样品,部分提取其有机结合形式时,测定前应对有机质进行消化。

2.3 方法的重现性

三次重复测定结果见表1。由表可看出,本方法的重现性较好。

表1 1%NaOH 三次重复提取结果

样 品	样品名称	均值($\mu\text{g/g}$)	方 差
S1(A)	A 层土壤	128	3.4
S2(A)		288	7.8
S3(A)		111	10.1
S4(A)		121	3.5
S5(A)		136	10.3

2.4 1%NaOH 对其它形式结合 Cu 的提取率

1%NaOH 对铁锰氧化物的提取结果见表2。可以看出,氢氧化钠对不同性质的样品中铁锰氧化物的提取率很低,且与样品中有机结合铜所占的比例无关,因此,可以认为1%NaOH 提取基本上不破坏锰氧化物。

表2 1%NaOH 对样品中铁锰的提取

样 号	样品名称	Cu($\mu\text{g/g}$)		Fe(%)		Mn($\mu\text{g/g}$)	
		1	2	1	2	1	2
S5(A)	A 层土壤	136	352	0.10	4.86	91	1850
S6(A)		135	768	0.11	5.33	2	1953
S5(B)	B 层土壤	64	368	0.07	5.71	2	1105
S6(B)		61	509	0.06	5.11	1	849
SS52	水系碎屑沉积物	38	202	0.14	17.53	2	776
SS53		25	229	0.03	16.56	1	799
SS55		15	117	0.04	9.64	3	5369
SS56		13	88	0.04	7.17	7	2199
OSS52	水系泥炭沉积物	105	211	0.31	16.12	40	547
OSS53		100	203	0.11	20.13	15	467
OSS55		63	133	0.06	7.94	40	5854
OSS56		43	110	0.10	7.75	29	4166
FO1	新鲜矿石	23	2982	0.00	4.06	<1	371
FO6		16	2208	0.00	4.23	<1	640

注:1—1%NaOH 提取;2—全量。

为了解1%NaOH 对样品中硫化物结合形式铜的破坏程度,对贫有机质样品也采用1%NaOH 抽提试验,结果列于表3。不难看出,1%NaOH 对硫化物破坏较少。

3 实际应用

我国森林沼泽区面积几十万 km^2 。这类地区内,植物覆盖厚,沼泽分布广泛,腐殖物

质极其丰富。为研究该景观区有机质对元素表生迁移的影响,对该区主要表生介质中有机结合铜进行了筛取和测定,结果讨论如下:

表3 1%NaOH 对硫化物中 Cu 的提取

样 品	样品名称	1%NaOH 提取	硫化物中铜	全量铜
FO1	新鲜矿石	23	1998	2982
FO6		16	1629	2208
WB1-2	风化基岩	<1	8	21
WB10-2		<1	10	29
WD1-1	表壳岩屑	3	32	63
WB10-1		2	69	115

注:含量单位为 $\mu\text{g/g}$;硫化物结合铜生物化学所中心实验室分析。

3.1 不同介质中有机结合铜的分布

表4 为两研究区主要表生介质有机结合铜氢氧化钠提取结果。从中可看出:

表4 介质中有机结合铜

地区	矿 区	样 品 名 称	样 数	有机结 合铜(%)	全量铜 ($\mu\text{g/g}$)	有机碳 ($\%$)
大兴安岭地区	三卡鲁山多金属矿区	A 层土壤	4	16~18	84~115	3.1~5.3
		B+C 层土壤	4	7~13	176~223	0.7~1.0
		水系碎屑沉积物	6	11~23	42~229	0.7~0.9
		有机水系沉积物	7	40~61	72~280	4.1~13
		风化基岩	4	2~3	22~59	
小兴安岭地区	多宝山斑岩铜矿区	A 层土壤	8	38~56	290~1124	3.1~3.8
		B 层土壤	8	15~44	225~883	1.4~1.8
		C 层土壤	5	11~25	430~879	0.6~0.9
		水系碎屑沉积物	5	12~23	21~98	0.5~0.8
		有机水系沉积物	9	41~62	47~315	2.8~3.5
		风化基岩	3	4~5	164~1054	

(1)无论在大兴安岭地区还是小兴安岭地区,有机结合铜在水系泥炭沉积物中所占的比例最高($<40\%$),基岩中最低($<5\%$),水系碎屑沉积物介于两者之间,这与样品中有机碳的分布非常一致;

(2)虽然由土壤 A 层→土壤 B 层、C 层→半风化基岩,两研究区有机结合铜占样品

中的 Cu 比例逐渐降低,与样品中有机碳的分布一致,但不同地区土壤中有机结合铜所占比例明显不同;大兴安岭地区土壤中有机结合铜所占比例大大低于小兴安岭地区,尽管两地区土壤中有机碳的含量接近,甚至前者更高(如 A 层土壤)。说明是成熟后的有机质(样品中的腐殖酸和富里酸)控制着介质中 Cu 的分布,因为大兴安岭地区气候更寒冷,土壤中腐殖质成熟度相对较低。

3.2 有机质在元素表生迁移中的作用

我国森林沼泽景观区虽然气候寒冷,但由于气候湿润,有机质大量存在,土壤呈酸性反应,许多元素表生化学迁移仍相当强烈。元素在水中迁移过程中受到水中有机质和 pH 值的控制。图 3 为白卡鲁山矿化区主矿化水

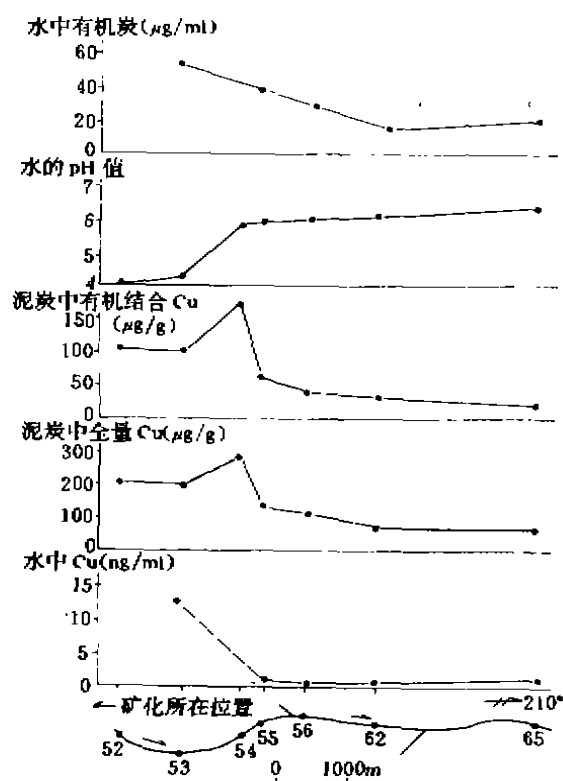


图3 溪水和泥炭中铜的分布及其与介质条件关系图

系中水水泥炭沉积物中 Cu 的分布及其与水介质条件关系图。可以看出,Cu 在有机炭含

量 $>40\text{mg/l}$ 、 $\text{pH}<6$ 的水中比较稳定,而当水中有机炭 $<40\text{mg/l}$ 、 $\text{pH}>6$ (54 号点),水中 Cu 含量明显降低,相反泥炭中 Cu 含量明显增高,在泥炭中形成异常。通过对泥炭中有机结合铜的提取发现,泥炭中的机结合铜不仅能指示矿化体的位置,而且与水中铜呈反比关系,并在 pH 突变点含量显示增高。说明在该景观条件下,有机质在元素表生活动中所起的作用是多重的:由于有机质的大量存在,表生介质均呈酸性,而且许多金属元素在水中可形成易溶的有机络合物,有利于元素的迁移;同时,在元素进入地表水特别是溪水后,由于介质条件的变化(如 pH 值的增高),一些元素又与有机物发生反应形成比较稳定的腐殖酸和富里酸盐而发生沉淀,与 pH 值等其它介质条件一起,构成地球化学障。

3.3 圈定矿化区

图 4 为多宝山斑岩铜矿区水系泥炭中全量铜和有机结合铜的分布。可看出,泥炭中有机结合铜的分布规律与其全量铜非常一致。因此,提取泥炭中有机结合铜可用于圈定地球化学异常,对比含量分析,该方法更快速、经济。但在异常解释中一定要考虑元素的表生地球化学性质和地球化学障的影响。

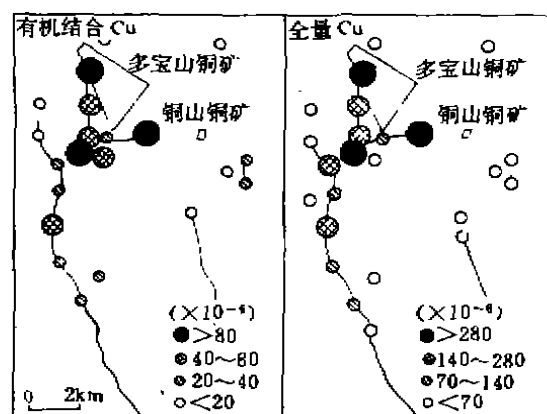


图4 多宝山泥炭测量有机结合 Cu 与全量 Cu 对比图

4 几点认识

(1) 1%NaOH 可有效地提取富含有机质

样品中有机结合铜。与其它方法相比,该方法具有简便、快速、可靠的特点。

(2)选择性提取介质中有机结合金属不仅可圈定矿化而且可用于研究不同景观区元素表生活动规律,并为区域化探方法的选择提供理论基础。

(3)对1%NaOH与金属元素之间的化学作用有待进一步研究,特别是对一些元素在碱性介质中稳定性需专门研究。

研究中得到物探所中心实验室的大力支持;胡外英同志为样品测定给予很大帮助;宋伟同志完成图件的清绘工作,在此一并表示感谢!

参考文献

- 1 Kerndorff K. and Schnitzer M. Sorption of metals on humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 1701~1708.
- 2 Stevenson FJ. Trace metal-organic interactions in geological environments. In: S. S. Augustinus (Editor), *The Significance of trace elements in solving problems and controversies*. Theophrastus Publications, S. A., A-

thens, 1983: 671~691.

- 3 Geogore DC. Selective extraction of organically bound gold in soils, lake sediments and stream sediments. *J. Geochem. Explor.*, 1985, 23: 299~313.
- 4 Chao TT. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, 1984, 20.
- 5 Lavkulich LM. and Wiens JH. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, 34: 755~758.
- 6 Rose AW. The mode of occurrence of trace elements in soils and stream sediments applied to geochemical exploration. In: IL. Elliott and WK. Fletcher (Editors), *Geochemical Exploration 1974*. Elsevier, Amsterdam, 1975: 691~705.
- 7 Hoffman SJ and Fletcher WK. Selective sequential extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and Mo from soils and sediments. In: JR Watterson and PK Theobald (Editors), *Geochemical Exploration 1978*. Assoc. Explor. Geochem., Spec. Publ., 1979, 7: 289~299.
- 8 文自孝等.土壤有机质研究方法.农业出版社, 1984.
- 9 杨平富等.腐殖酸的测定.湖南地质实验, 1976(1).

SELECTED EXTRACTION OF ORGANIC-BOUND COPPER AND ITS APPLICATION FOR THE SAMPLES IN FOREST SWAMP TERRAIN

Wang Mingqi, Ren Tianxiang, Lu Yinxiong, Liu Yinghan

Selected extraction of organic-bound Cu in 1% NaOH solution for soils and sediments in forest swamp area was studied. The results show that selected extraction of organic-bound Cu in media in 1% NaOH solution can be applied not only to delineate the mineralization but also to study the mobility of elements in the different terrains and provide a theoretical base for the option of suitable methods of regional geochemical prospecting in the certain region.

Key words: organic-bound Cu, selected extraction, geochemical prospecting