

腐殖酸在铝土矿形成中的作用的实验研究

陈履安

(贵州省地矿局地质科学研究所, 贵阳 550004)

提 要 本实验以可能是黔中铝土矿的成矿母岩的两种伊利石粘土岩为主要试样, 并选择了与成矿过程有关的高岭石粘土岩和铝铁岩为实验对象, 实验研究了碳酸水体系腐殖酸存在的不同条件下, 上述岩样中铝、硅、铁的溶解作用; 阐明了在碳酸水体系中, 腐殖在成矿母岩和风化母岩脱硅、脱铁和富集铝过程中的重要作用; 初步分析了腐殖酸在铝质迁移中的护胶作用; 指出了腐殖酸在铝土矿形成中的重要意义。

关键词 铝土矿 腐殖酸 成矿作用

第一作者简介 陈履安 男 50 岁 高级工程师 地球化学

地质研究表明, 铝土矿是富含铝的硅酸盐岩及其风化产物(粘土岩)在暖湿气候条件下、经表生风化作用形成的; 或者再经搬运, 在一定环境物理化学条件下进一步富集的产物。为了研究此种作用的地球化学机理, 笔者曾以成矿母质为试样, 进行碳酸水体系、不同 pH 和氧化还原电位 Eh 下铝、硅、铁溶解分异的模拟试验, 取得了较为满意的结果^[1,2]。然而, 在铝土矿形成的水岩作用过程中, 水体系中腐殖酸普遍存在, 它们始终跟成矿元素和杂质组分进行着活跃的地球化学作用。为了弄清腐殖酸在铝土矿形成中的作用, 我们进行了有关体系, 腐殖酸存在下成矿岩石中主要元素组分溶解分异的实验研究。

1 实验样品和水体系的选择

选择可能是成矿母岩的寒武系明心寺组(C_1m)伊利石粘土岩和奥陶系湄潭组(O_1m)伊利石粘土岩作为探讨风化壳阶段元素分异的实验样品; 同时选择风化母岩和风化沉积岩的高岭石粘土岩及铝铁岩作为改造阶段成矿作用研究的实验样品。样品的主要矿物和化学组成见表 1。

实验的水体系采用 pH=4 左右的碳酸水为实验水系统的基础溶液。本实验所用腐殖酸系河南省巩县所产, 经河南化学研究所提纯, 由中国科学院化学研究所郑平研究员提供。其腐酸含量为 70% 左右, 分子量为 1000 左右。

2 实验方法和实验结果

2.1 碳酸水体系中不同含量腐殖酸存在条件下, 岩样中铝、硅、铁的溶解作用试验

本实验所用碳酸水 pH 值为 4, 由蒸馏水通 CO_2 制得。实验在室温 $23 \pm 2^\circ C$ 下进行。步骤

表 1 实验岩样的主要矿物和化学组成

Table 1 Main mineral and chemical compositions of the experimental rock samples

编号	岩样时名及名称	采样地点	主要矿物	主要化学组成(%)				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂
Al-1	← _{1m} 伊利石粘土岩	贵州织金	伊利石、石英	68.74	15.79	2.02	4.35	1.28
Al-2	O _{1m} 伊利石粘土岩	贵阳尖山	伊利石、石英	53.42	19.88	7.86	5.73	0.99
Al-3	C _{1j} 高岭石粘土岩	贵阳水田镇	高岭石	44.44	37.08	0.82	1.76	2.03
Al-4	C _{1j} 铝铁岩	贵州清镇	绿泥石、水硬铝石	11.13	41.46	20.56	0.23	3.67

矿物检测:杨林;化学分析:陈履安。

为:(1)分别称取前述岩样 1.000 g 于一系列 50 ml 烧杯中;(2)分别称取 0、0.040、0.100、0.200 g 腐殖酸于 200 ml 碳酸水中,搅拌、溶解后,测定 pH 值,然后加稀 HCl 和稀 NaOH 溶液用 pH 计控制,调节 pH 至均为 4.00,并分别测定其 Eh;(3)将(2)的四种腐殖酸溶液按设计分别取 50 ml 于(1)的给定烧杯中,搅拌、浸泡;(4)放置一定时间后,测定溶液的 pH、Eh、浸取沉清液的铝、硅、铁(分别以 Al₂O₃、SiO₂ 和 Fe₂O₃ 计,下同)的浓度;(5)为了阐明此种体系中硅与铝、铁与铝的溶解分异特征,我们定义:试验岩样中每 1 mg SiO₂(或 Al₂O₃、或 Fe₂O₃) 在浸取液中所溶解的量(μg)为各自的迁移率,表示为 R_{SiO₂}(或 R_{Al₂O₃}或 R_{Fe₂O₃}),单位为 μg/mg。由此可得硅铝质量分异比和铁铝质量分异比分别为 R_{SiO₂}/R_{Al₂O₃}和 R_{Fe₂O₃}/R_{Al₂O₃}。由于铝土矿的成矿母岩主要是由 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 SiO₂ 组成,在风化淋滤和溶解时元素的分异过程,是此三种组分分子比例变化的过程,故根据上述质量分异比,可求得各分子(或摩尔)分异比。如硅铝分子分异比为:

$$(R_{SiO_2}/60.09)/(R_{Al_2O_3}/101.96) = 1.6969(R_{SiO_2}/R_{Al_2O_3})$$

式中 60.09 和 101.96 分别为 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的分子量。同理可求得铁铝分子分异比为 0.6384(R_{Fe₂O₃}/R_{Al₂O₃})。试验溶液中 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的浓度和迁移率,反映岩样在水体系中溶解迁移的能力;分异比反映岩样在水-岩作用中硅和铝、铁和铝的分离趋势。根据实验结果,我们对迁移率和分异比进行了计算。

按照上述实验,其有关测试结果及数据处理见表 2;对于 Al-1 和 Al-2 号岩样,其 Al₂O₃、SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的溶解浓度与腐殖酸含量的关系见图 1。

实验结果表明:(1)在 pH=4 的碳酸水体系,随着腐殖酸含量的增加,浸液 Eh 降低,腐殖酸的络合等作用增强,表现为体系对岩样中硅、铝、铁的溶解作用明显增强。(2)溶解过程中,体系的 pH 均升高,其升高的次序为 Al-1 和 Al-2 伊利石粘土岩>Al-4 铝铁岩>Al-3 高岭石粘土岩,这与水-岩作用中腐殖酸的质子(H⁺)注入作用有关;也反映了不同岩样水-岩作用强度的差异。(3)从表 2 和图 1 中三元素氧化物溶解浓度、迁移率的差异和它们的质量分异比和分子分异比看,腐殖酸—碳酸水体系中,成矿母岩中的 SiO₂ 具有显著较大的溶解迁移能力,其迁移率的顺序为:Al-2>Al-1>Al-3(Al-4);表现出显著的硅铝分异能力;同时,Fe₂O₃ 的溶解迁移能力也比 Al₂O₃ 强,表明此体系中铁和铝也有一定的分异趋势。表明腐殖酸在使母岩脱硅、脱铁形成铝土矿的过程中起着十分重要的作用;同时在使风化沉积的铝铁岩(含铝土矿)的进一步除铁、除硅的富铝化过程中也具有重要意义。

表 2 碳酸水体系中不同含量腐殖酸存在下岩样中 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 的溶解作用

Table 2 Dissolution of Al_2O_3 、 SiO_2 and Fe_2O_3 in the presence of humic acid with Various Contents in CO_2 — H_2O systems in rock samples

岩样名称	Al-1 伊利石粘土岩				Al-2 伊利石粘土岩			
试样编号	1	2	3	4	5	6	7	8
腐殖酸含量(mg/50ml)	0	10	25	50	0	10	25	50
加入腐殖酸后的 pH	4.00	4.19	4.35	4.46	4.00	4.19	4.35	4.46
调整后的 pH	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
调整后的 Eh(mV)	416	395	385	377	416	395	385	377
浸泡 8 天的 pH	6.90	6.92	6.74	6.67	6.90	6.83	6.88	6.68
浸泡 8 天的 Eh(mV)	367	360	359	349	357	354	352	347
16 天的 Al_2O_3 含量(mg/l)	0.49	1.19	2.22		0.84	1.05	1.37	1.48
16 天的 SiO_2 含量(mg/l)	28.00	32.67	37.33	48.68	37.33	42.00	50.00	58.80
16 天的 Fe_2O_3 含量(mg/l)	0.48	1.31			0.89	1.07	1.19	2.38
Al_2O_3 的迁移率 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.155	0.377	0.703		0.211	0.264	0.345	0.372
SiO_2 的迁移率 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	2.04	2.38	2.72	3.54	3.49	3.93	4.68	5.50
Fe_2O_3 的迁移率 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	1.19	3.24			0.57	0.68	0.76	1.51
SiO_2 — Al_2O_3 质量分异比	13.14	6.30	3.86		16.56	14.89	13.57	14.80
Fe_2O_3 — Al_2O_3 质量分异比	7.66	8.59			2.68	2.58	2.19	4.07
SiO_2 — Al_2O_3 分子分异比	22.30	10.69	6.55		28.10	25.27	23.03	25.11
Fe_2O_3 — Al_2O_3 分子分异比	4.89	5.84			1.71	1.65	1.39	2.60
岩样名称	Al-3 高岭石粘土岩				Al-4 铝铁岩			
试样编号	9	10	11	12	13	14	15	16
腐殖酸含量(mg/50ml)	0	10	25	50	0	10	25	50
加入腐殖酸后的 pH	4.00	4.19	4.35	4.46	4.00	4.19	4.35	4.36
调整后的 pH	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
调整后的 Eh(mV)	416	395	385	377	416	395	385	377
浸泡 8 天的 pH	6.02	5.90	6.02	5.58	6.42	6.66	6.67	6.54
浸泡 8 天的 Eh(mV)	352	355	355	362	292	294	304	310
16 天的 Al_2O_3 含量(mg/l)	0.42	0.42	6.77		0.80	1.06	2.23	
16 天的 SiO_2 含量(mg/l)	17.37	24.40	32.57		13.82	17.76	23.27	32.37
16 天的 Fe_2O_3 含量(mg/l)	0.60	1.16			1.20	1.55	2.38	
Al_2O_3 的迁移率 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.057	0.057	0.912		0.096	0.128	0.269	
SiO_2 的迁移率 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	1.95	2.75	3.66		6.10	7.84	10.27	14.28
Fe_2O_3 的迁移率 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	3.66	7.07			0.29	0.38	0.58	
SiO_2 — Al_2O_3 质量分异比	34.28	48.16	4.02		63.53	61.23	38.17	
Fe_2O_3 — Al_2O_3 质量分异比	64.19	124.1			3.04	2.95	2.15	
SiO_2 — Al_2O_3 分子分异比	58.17	81.17	6.82		107.80	103.9	64.77	
Fe_2O_3 — Al_2O_3 分子分异比	40.98	79.23			1.94	1.88	1.37	

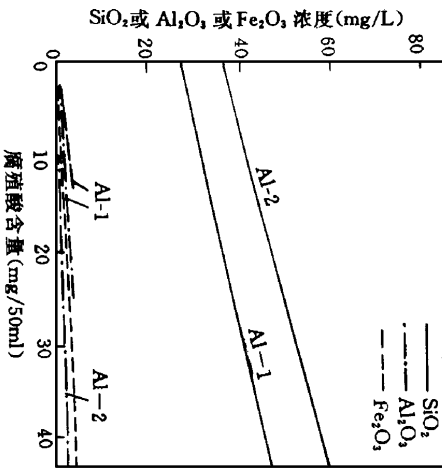


图1 pH4的碳酸水体系中, Al-1和 Al-2号岩样中 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 溶解浓度与腐殖酸含量的关系

Fig. 1 The relationship between concentration of dissolved Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 in Al-1 and Al-2 samples and contents of humic acid in the CO_2 - H_2O systems at pH4

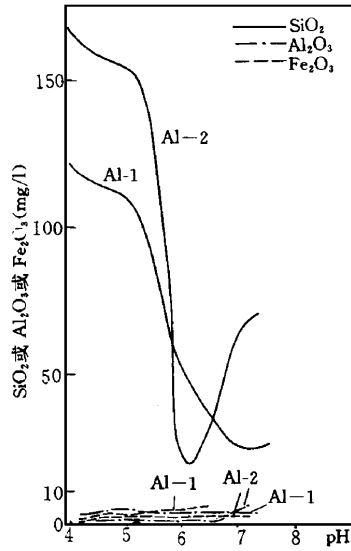


图2 碳酸-腐殖酸体系中, Al-1, Al-2号岩样中 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 溶解浓度与浸取前pH的关系

Fig. 2 The relationship between concentration of dissolved Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 and pH before soaking in Al-1 and Al-2 samples in the CO_2 - H_2O systems containing humic acid

2.2 碳酸水体系、一定腐殖酸存在时不同pH值条件下矿样中铝、硅、铁的溶解作用试验

本试验所用碳酸水pH为3.75。实验的方法步骤与1.的基本相同,只是使浸取液的腐殖酸含量固定,均为20 mg/50 ml;然后调节pH至不同的给定值,再作不同岩样的浸取试验。另外,取Al-1伊利石粘土岩样,在不加腐殖酸的情况下,用pH3.75的碳酸水作浸取试验,以作对照。有关的实验条件和测试结果见表3;对于成矿母岩Al-1和Al-2号伊利石粘土岩样,其 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的溶解浓度与浸取前溶液的pH的关系如图2。

实验结果表明:(1)在同量腐殖酸存在的情况下,在给定pH下, SiO_2 的溶解浓度大大高于 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的溶解浓度,显示了强烈的脱硅趋势和速度。随着浸取液的pH升高, SiO_2 的溶解浓度下降;但从Al-2号样的实验结果(图2)还可见, SiO_2 的浓度下降有一低谷,随后,随pH继续升高,其浓度又随之增加。(2)在有腐殖酸参与时,岩样中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的溶解浓度随浸取前溶液的pH的增加而略有增加,这与pH值高时腐殖酸溶解度较大有关。此种情况与无腐殖酸的碳酸水在弱酸性范围的情况迥然不同。可见,腐殖酸的存在,增强了pH₄₋₇下的脱铁能力。(3)在腐殖酸存在的不同pH下,四种岩样脱硅趋势明显,其脱硅能力的顺序为Al-2>Al-1>Al-4>Al-3。在给定实验条件下,各试验岩样的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的溶解浓度虽无显著差异但因试样(成矿母岩和风化铝铁岩)一般相对富铝而贫铁,从分异比的计算可见,仍然显示较为明显的铁铝分异趋势。其脱除 Fe_2O_3 的能力的次序

表 3 碳酸-腐殖酸体系中,不同 pH 下岩样中 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 的溶解作用*Table 3 Dissolution of Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 in the CO_2 -humic acid- H_2O systems in the solutions with different pH

岩样名称	A1-1 伊利石粘土岩						A1-2 伊利石粘土岩						A1-3 高岭石粘土岩						A1-4 铝铁矿		
	1	2	3	4	21**	6	7	8	9	10	11	12	13	16	17	18					
试验编号	4.10	5.06	6.08	7.00	3.75	4.10	5.06	6.08	7.00	8.18	4.10	5.06	6.08	4.10	5.06	6.08					
浸取前的 pH	4.87	5.32	6.25	7.07	4.80	4.84	5.52	6.26	7.08	7.98	4.30	5.13	6.25	4.26	5.12	6.25					
浸取 1h 的 pH	7.28	7.65	8.62	9.05	6.98	6.60	7.08	8.50	8.98	9.03	6.18	7.75	8.98	6.30	7.63	8.98					
浸取 9d 的 pH	1.49	4.40	4.22	4.02	0.61	0.39	0.73	2.22	4.33		4.93	6.58		0.07	1.41	3.96					
10d 的 Al_2O_3 含量(mg/l)	118.8	108.2	49.88	27.6	87.0	165.2	154.4	20.0	64.72		69.0	61.54	26.5	51.04	35.19	20.93					
10d 的 SiO_2 含量(mg/l)	1.72	4.27	4.27		0.46	0.57	2.52	2.63	2.63		1.14	1.72	2.00	1.26	4.27	5.92					
Al_2O_3 的迁移率 ($\mu g/mg$)	8.64	7.87	3.63	2.01	6.33	15.46	14.45	1.87	6.08		7.76	6.92	2.98	22.52	15.53	9.24					
SiO_2 的迁移率 ($\mu g/mg$)	4.26	10.57	10.57		1.14	0.363	1.60	1.67	1.67		6.95	10.49	12.20	0.306	1.04	1.44					
Fe_2O_3 的迁移率 ($\mu g/mg$)	18.3	5.66	7.89	1.58	32.8	157.8	78.5	3.35	5.58		11.67	7.80		2815	91.4	19.3					
$SiO_2-Al_2O_3$ 质量分异比	9.03	7.60	7.89		5.91	3.70	8.70	2.99	1.53		10.45	11.8		38.3	6.12	3.01					
$Fe_2O_3-Al_2O_3$ 质量分异比	31.05	9.60	13.39	2.68	55.66	267.8	133.2	5.68	9.47		19.80	13.24		4777	155.1	32.75					
$SiO_2-Al_2O_3$ 分子分异比	5.76	4.85	5.04		3.77	2.36	5.55	1.91	0.98		6.67	7.53		24.45	3.91	1.92					

* 浸取体系的腐殖酸含量均为 20 mg/50 ml; ** 未加腐殖酸

为 $Al-4 > Al-1 > Al-2 > Al-3$ 。综合看来,在腐殖酸存在的碳酸水的 pH_{4-7} 的条件下,对于四种岩样都具有脱硅、脱铁而富集铝的可能。特别是伊利石粘土岩在偏酸性下脱硅能力最强,铁铝岩脱铁能力最强。表明在 pH_{4-7} 的不同 pH 下,腐殖酸在铝土矿形成过程中的积极作用。

3 腐殖酸扩胶作用的初步分析试验

为了研究腐殖酸对成矿母岩中铝质的胶溶作用和护胶作用,在试验 1 的一组试样中,在浸取后的第 20 天,我们对若干浸样进行了比较测试。(1)随机地取 1、2、4、5、8 号浸样直接取上清液测 Al_2O_3 含量,结果分别为 0.53、2.12、10.0、1.13 和 1.19 mg/l; 另外,取上述上清液加酸加热处理后测定 Al_2O_3 , 测值分别为 0.71、2.74、11.89、2.34 和 4.27 mg/l。(2)将 4 号浸样搅拌后,用中速纸过滤,得滤液为灰褐色混浊溶液,分别直接用酸处理后测 Al_2O_3 , 含量分别达 29.83 和 35.80 mg/l; 再将此混浊浸样放置澄清 18 小时,矿样沉淀,仍见上层有絮状腐殖酸悬浮物,取此上清液测 Al_2O_3 , 含量为 20.15 mg/l。主要实验结果归纳于表 4。

表 4 第 20 天用不同方法处理后测得的浸液中的 Al_2O_3 含量

Table 4 Determined Concentrations of Al_2O_3 in Soaking Solutions by different treatment methods at 20th day

岩样名称 试验编号 处理方法和溶液状况	Al-1 伊利石粘土岩			Al-2 伊利石粘土岩	
	1	2	4	5	8
直接取上清液测定 (mg/l)	0.53	2.12	10.0	1.13	1.19
取上清液酸处理后测定 (mg/l)	0.71	2.74	11.89	2.34	4.27
取上清液过滤后测定 (mg/l)			9.27		
取上清液过滤酸处理后测定 (mg/l)			10.2		
浸液搅拌后, 放置 18h, 取上层溶液(见腐殖酸悬浮物)测定 (mg/l)			21.50		

上述试验表明:(1)上清液过滤与否,测值无显著区别,说明上清液为真溶液或胶体溶液;而上清液经酸处理后测值明显增高,说明其中可能有部分 $Al(OH)_3$ 胶体存在,加酸促进了 $Al(OH)_3$ 胶体的溶解和 Al^{3+} 的释放。(2)经搅拌的混浊腐殖酸浸取液经过滤后测定和搅拌后放置 18 小时的上层浸液,比长时间(20d)放置的澄清液(Al_2O_3 : $10.0 \mu g/l$)高得多,分别为 29.83 和 21.50 mg/l。显示了腐殖酸对铝土母质中铝的胶溶作用和护胶作用。可见,腐殖酸在铝质长距离迁移(特别是在水动力条件下)的重要作用。

讨 论

腐殖酸是广泛存在于自然界的具有多种活性基团(如羧基、羟基)的复杂有机酸,在风化

作用、铝土矿形成和后期富化中都起着重要作用。*J. Leonard*⁽⁴⁾在《铝土矿》一书中指出,(1)有机酸可促进矿物晶格的质子注入作用,加快矿物水解,从而提取金属阳离子而破坏矿物的整体结构;(2)它们可选择地络合 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子等,促进矿物中这些元素的溶解和搬运;(3)取代吸附的 SiO_2 ,增大 SiO_2 的溶解量;(5)创造体系的还原条件,增强铁、锰等元素的溶解迁移能力。(6)护胶作用,增强水体系中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 以胶体态溶解迁移的能力。前述实验表明了腐殖酸的上述五种作用,因而可加速铝土矿的成矿过程。结合贵州铝土矿形成的地质条件分析,在风化的表生作用生成红矿的过程中,腐殖酸可促进成矿母岩(如伊利石粘土岩)的变白变富过程中,腐殖酸可大大加强红矿的脱铁脱硅作用,促进白矿的生成。同时,由于腐殖酸对铝质的络合、胶溶、护胶等作用,对沼泽环境铝土矿中铝质的重溶、迁移、沉淀和胶状铝土矿的形成也可能起着十分重要的作用。

收修改稿日期:1995年6月18日

参 考 文 献

- [1] 陈履安,铝土矿形成过程中元素分异的实验研究,沉积学报,1991,9(4):87—95。
- [2] 陈履安,贵州铝土矿成矿作用的实验研究及其成因分析,地质论评,1991,37(5):418—428。
- [3] 高道德,石善华,贵州中部九架炉组沉积特征,贵州地质,1992,9(2):109—117。
- [4] Leonard J., Bauxite, Society of Mining Engineers of America Institute Inc., New York. 1982.

Experimental Study of Action of Humic Acids in the Processes of Bauxite Mineralization

Chen Lu'an

(Institute of Geology, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resource, Guiyang 550004)

Abstract

Geological studies indicate that humic acids exist in the total process of bauxite mineralization. In order to clarify the action of humic acids in the bauxite mineralization, in this paper illite clay rocks and aluminoferric rock are regarded as samples of mother rock of mineralization and red bauxite respectively. Dissolution of Al_2O_3 、 SiO_2 and Fe_2O_3 in the above rocks in the humic acid- CO_2 - H_2O systems of different conditions is studied experimentally. Significance of humic acid in the processes of desilication and deferridization forming red bauxite from mineralizing mother rocks in the superficial oxidizing environment, and that of deferridization and desilication forming white bauxite from red bauxite in swamp reducing environment are illustrated. Importance of humic acids in mineralizing gelatinous bauxite is discussed.