

低温含锗溶液与泥炭和褐煤相互作用实验研究*

戚华文^{①②**} 胡瑞忠^① 漆亮^①

(①中国科学院矿床地球化学重点实验室, 贵阳 550002; ②南京大学地球科学系, 南京 210093)

摘要 在 25~100℃, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$ 和不同 pH 值条件下, 对泥炭和褐煤与含锗溶液(Ge^{4+})的相互作用进行了实验研究. 研究表明: (1)酸性($\text{pH}_0 = 2.96$)条件下, 泥炭和褐煤对溶液中锗的表观转化率与温度呈明显的正相关; 同等实验条件下, 实验所采用的褐煤对锗的表观转化率明显高于泥炭, 但其有机转化率低干泥炭; 泥炭和褐煤与含锗溶液相互作用的活化能分别为 30.96 和 15.67 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (2)强酸($\text{pH}_0 = 2.96$)、强碱($\text{pH}_0 = 12.08$)条件有利于泥炭和褐煤对锗的转化; 在 $4 < \text{pH} < 10$ 范围, pH 对泥炭与含锗溶液的相互作用影响不大, 弱酸性($\text{pH}_0 = 6.38$)条件有利于褐煤对锗的转化. (3)泥炭和褐煤与含锗溶液相互作用的反应机理可能主要是有机质对锗的配合作用. 上述结果为煤中锗超常富集的热水沉积成因提供了最直接的实验证据.

关键词 低温 泥炭 褐煤 Ge^{4+} 配合作用

自从 1930 年戈尔德施密特发现煤中含锗以来, 已有不少学者对含锗煤的特征、煤中锗的赋存状态及分布特征等进行了研究^[1-13], 而对锗以怎样的方式、在怎样的物理化学条件下进入煤层的研究则相对缺乏^[7]. 尽管煤中锗主要是以有机配合物的形式存在^[8,9], 但天然水体中的有机锗比较稳定, 不参与锗的地球化学循环^[14]. 随着人们对洋中脊热水体系和大陆地热体系中锗的地球化学行为^[15-17]和四面体二氧化锗的溶解度研究^[18-20]的不断深入, 再加上几个典型含锗煤矿床(俄罗斯东部的锗煤矿床^[5]、临沧锗矿及乌兰图嘎锗矿^[6-13])研究资料的逐步积累, 越来越多的证据表明, 在多种成矿因素的耦合作用下, 富含

无机锗的热水溶液与煤层相互作用是导致煤中锗超常富集的主要因素^[5,6,11,12]. 从已发现的几个超大型含锗煤矿床来看, 锗主要赋存在低成熟度的褐煤中. 因此, 泥炭和褐煤与含锗溶液相互作用的实验研究对于揭示煤中锗超常富集甚至形成独立矿床的机理具有重要的意义.

1 实验材料

实验采用的泥炭和褐煤样品采自云南和贵州, 表 1 列出了初始样品的具体取样位置、 $R_{0, \max}$ 和元素分析结果; 考虑到 25~90℃条件下, 四面体 GeO_2 的饱和溶解度为 0.60~9.9 $\mu\text{g/g}$ ^[18], 为更接近自然地质条

2003-12-30 收稿, 2004-08-20 收修稿稿

* 国家自然科学基金(批准号: 40302018)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-125)资助项目

** E-mail: qihuawen@sina.com

表1 泥炭和原煤样品的元素分析结果(%)

样号	取样地址	$R_{0, \max}$	类型	N	C	S	H	O	水分	灰分	总量
SC-18	威宁陈选屯	0.26	泥炭	0.54	21.75	0.20	2.11	7.36	6.00	57.58	95.54
ZT-20	昭通三善堂	0.37	褐煤	1.26	44.44	0.54	3.44	14.61	12.73	20.73	97.75

件, 将锆的初始浓度定为 $5 \mu\text{g/g}$. 含锆溶液采用市售高纯(无定形的) GeO_2 (纯度 99.99%)加稀盐酸溶解后再稀释获得. 滴加稀氢氧化钠溶液调整溶液初始的 pH 值(pH_0), pH 值由 PH-2C 精密酸度计测定(误差 <0.02). 所有的反应均在恒温箱和外置不锈钢套的、可密闭的聚四氟乙烯容器中进行.

2 实验方法与结果

称取 0.5 g 泥炭和褐煤样品(<80 目)于聚四氟乙烯容器中, 加入 10 mL 含锆溶液; 用不锈钢套密封, 混合均匀后, 放置于恒温箱中. 在不同温度条件下反应一定时间后取出, 过滤, 多次清洗, 将滤液和清洗液转入 50 mL 容量瓶中. 利用铟作内标, ICP-MS 方法测定溶液中残余锆的含量, 分析精度优于 5% . 计算泥炭和褐煤对锆的吸附量、锆的转化率和反应动力学参数. 对反应前和反应后的泥炭和不同成熟度的原煤进行红外光谱分析.

2.1 反应动力学参数

(东南亚现代木本穹丘状)泥炭形成环境的 pH 为 $2\sim 5$ ^[21], 故将含锆溶液的初始 pH 值定为 2.96 . 在 $\text{pH}_0 = 2.96, 25\sim 100^\circ\text{C}$, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$ 条件下, 10 mL 含锆溶液与 0.5 g 泥炭和褐煤相互作用的实验结果(表 2、图 1 和 2)表明: 泥炭和褐煤对溶液中锆的表观转化率(ATR)与温度呈明显的正相关; 反应时间与溶液中残余锆的含量的倒数呈正相关. 大量研究表明锆主要赋存在煤的有机组分中^[3,8,9], 假定泥炭和褐煤中的 C, H, O, N 和 S 均以有机形式存在, 有机转化率的计算结果表明, 尽管实验所采用的褐煤对锆的表观转化率明显高于泥炭, 但其有机转化率(OTR)却低于泥炭, 并且这种差异随试验温度的升高呈增大的趋势. $\text{pH}_0 = 2.96, 75^\circ\text{C}$, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$ 条件下, 不同质量的褐煤与含锆溶液反应 60h 的实验结果表明, 褐煤对锆的转化率与其质量呈正相关(表 2).

表2 $\text{pH}_0 = 2.96, 25\sim 100^\circ\text{C}$, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$ 条件下, 0.5 g 泥炭和褐煤与含锆溶液相互作用结果^{a)}

T/ $^\circ\text{C}$	t/h	泥炭			褐煤		
		C	ATR/%	OTR/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	C	ATR/%	OTR/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
25	12	4.44	11.2	33.5	3.85	23.0	35.0
	24	4.26	14.9	44.5	3.55	29.0	44.1
	36	4.15	17.1	51.1	3.36	32.9	50.0
	48	3.85	23.0	68.8	3.28	34.5	52.5
	60	3.83	23.5	70.0	3.23	35.5	54.0
	12	3.78	24.5	73.2	3.07	38.7	58.8
50	24	3.47	30.6	91.5	2.66	47.3	71.9
	36	3.26	34.9	104	2.49	50.3	76.5
	48	3.05	39.0	117	2.40	52.0	79.1
	60	2.90	42.0	126	2.34	53.3	81.0
	12	3.30	34.0	102	2.39	52.3	79.5
	24	2.83	43.5	130	1.82	63.7	96.9
75	36	2.64	47.2	141	1.60	68.0	103
	48	2.51	49.8	149	1.40	72.0	109
	60	2.48	50.5	151	1.34	73.3	111
	12	2.98	40.5	121	1.86	62.9	95.6
	24	2.64	47.2	141	1.17	76.7	117
	36	2.30	54.1	162	0.92	81.6	124
100	48	2.26	54.9	164	0.84	83.3	127
	60	2.08	58.5	175	0.68	86.5	132
	60		0.1 g 褐煤+含锆溶液		3.90	22.1	33.6
	75	60	0.2 g 褐煤+含锆溶液		3.24	35.3	53.7
	60	0.3 g 褐煤+含锆溶液		2.41	51.8	78.8	

a) C-溶液中残余锆的含量($\mu\text{g/g}$); $\text{ATR} = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$; $\text{OTR} = [(C_0 - C) \times 10] / [0.5 \times ((C + H + O + H + S)/T \text{ 总量})]$

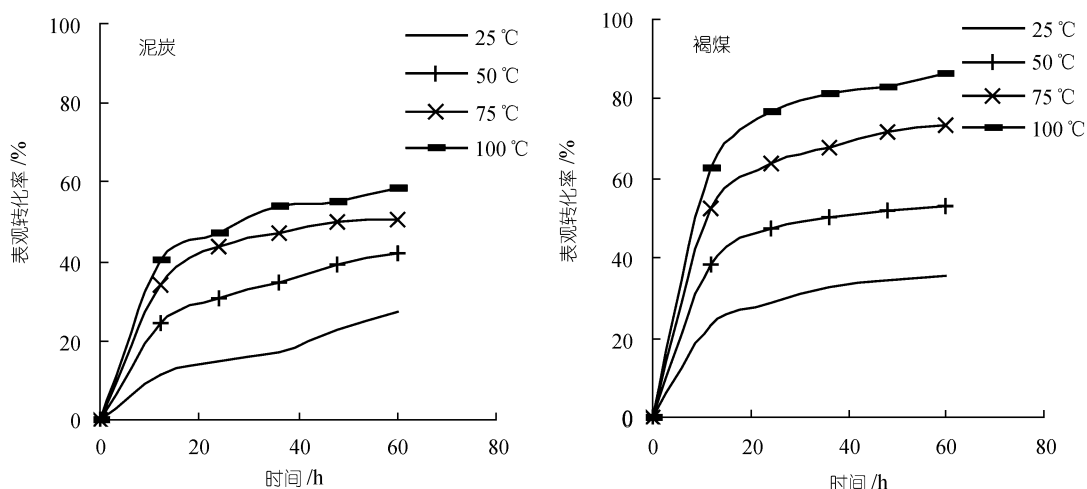


图 1 $\text{pH}_0 = 2.96$, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$, 25~100 $^\circ\text{C}$ 条件下, 反应时间与转化率的关系

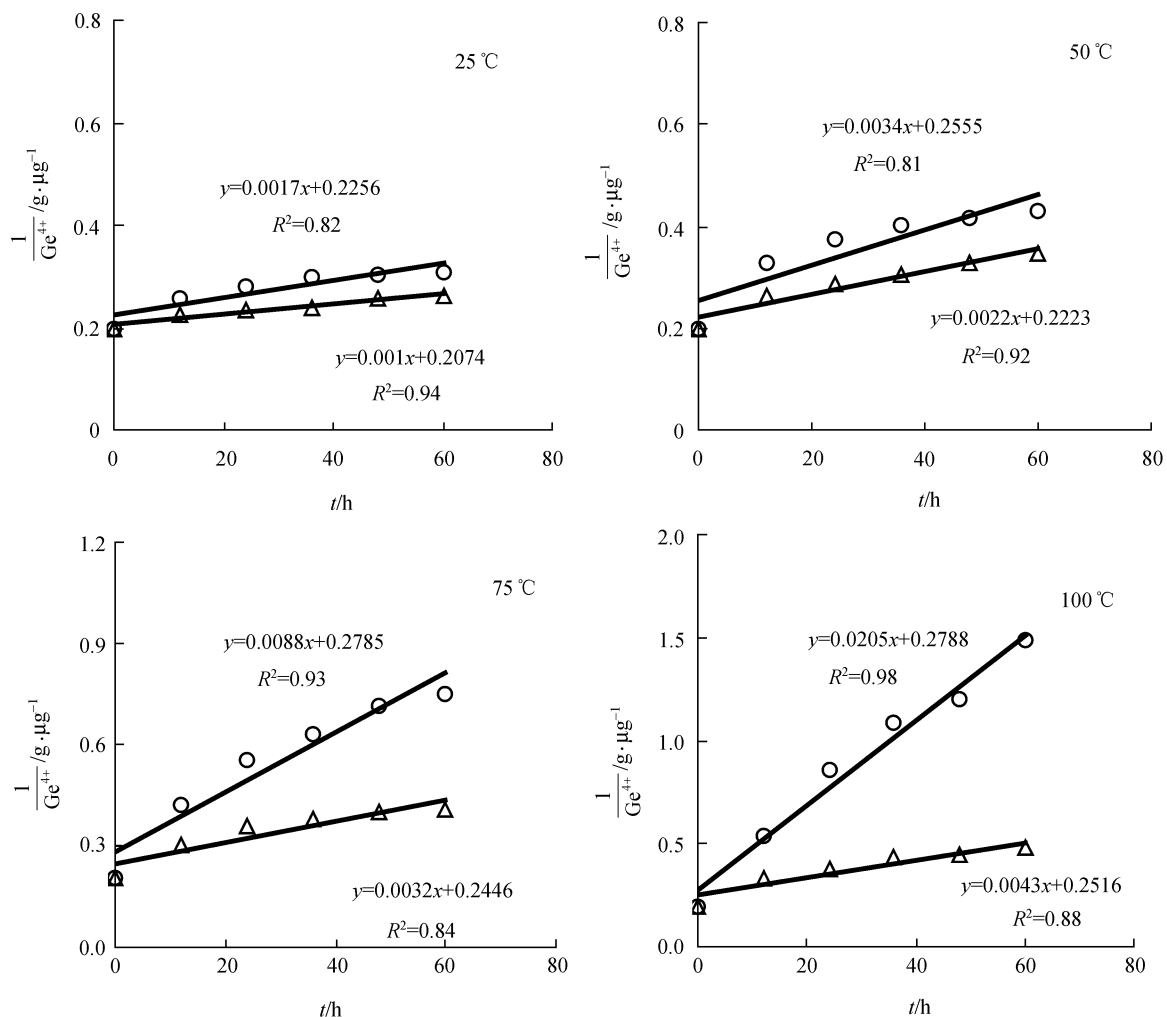


图 2 $\text{pH}_0 = 2.96$, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$, 不同温度条件下, 反应时间与 $1/\text{Ge}^{4+}$ 的关系

○表示褐煤; △表示泥炭

按照经典动力学的观点, Ge^{4+} 与有机质反应可用下式来描述

$$d[\text{Ge}^{4+}]/dt = -k \cdot [\text{Ge}^{4+}]^\alpha \cdot [\text{OM}]^\beta, \quad (1)$$

式中 k 代表在特定温度条件下反应的速率常数, $[\text{OM}]$ 为 t 时有机质的数量, α 和 β 分别代表与 Ge^{4+} 和有机质反应有关的指数阶数. 有机质数量相对于 $[\text{Ge}^{4+}]$ 来说是大量的, 反应过程中有机质的消耗可忽略不计, 故 $[\text{OM}] = [\text{OM}]_0$. 反应速率常数可包含在下式中:

$$k_{\text{app}} = k \cdot [\text{OM}]_0^\beta, \quad (2)$$

此时, k 为一表观(或条件)常数.

特定温度条件下, $1/[\text{Ge}^{4+}]$ 与反应时间呈正相关, 故 $\alpha = 2$, (1)式变为 $d[\text{Ge}^{4+}]/dt = -k_{\text{app}} \cdot [\text{Ge}^{4+}]^2$, 经积分即

$$1/[\text{Ge}^{4+}] - 1/[\text{Ge}^{4+}]_0 = k_{\text{app}} \cdot t, \quad (3)$$

(3)式中 $[\text{Ge}^{4+}]_0$ 代表溶液中锆的初始浓度, $[\text{Ge}^{4+}]$ 为时间 t (单位为 s) 时溶液中残余锆的浓度. (3)式表明, 在固定的反应体系及温度条件下, 图 2 中 $1/[\text{Ge}^{4+}]$ 与反应时间直线方程的斜率就是该反应的 k_{app} 值.

在恒定的温度(以 75°C 为例)条件下, 变换有机质的重量, 以确定有机质的反应级数 β . (2)式改写成对数形式即

$$\log k_{\text{app}} = \beta \log[\text{OM}]_0 + \log k \quad (4)$$

(4)式说明 $\log k_{\text{app}}$ 与 $\log[\text{OM}]_0$ 呈正相关, 其斜率为反应级数 β . 利用(3)式分别计算出不同重量条件下的 $\log k_{\text{app}}$ 及 $\log[\text{OM}]_0$, 拟合计算出 β 为 1.18, 考虑到分析误差和 β 应当为整数, 取 $\beta = 1$.

根据 Arrhenius 方程

$$k_{\text{app}} = A e^{-E/RT} \quad (5)$$

式中 A 为常数, 令 $\ln A = C$, 则(5)式可改写成

$$\ln k_{\text{app}} = C - E/(RT) \quad (6)$$

(6)式中, E 为活化能, R 为气体常数 ($8.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为反应温度(K). (6)式表明 $\ln k_{\text{app}}$ 与 $1/T$ 成线性相关, 图 3 中的斜率为 $-E/R$. 则

$$E = -(\text{斜率}) \cdot R \quad (7)$$

利用上述方法计算获得了不同温度条件下, 泥炭和褐煤的表观反应速率(k_{app})和活化能(E), 结果列于表 3.

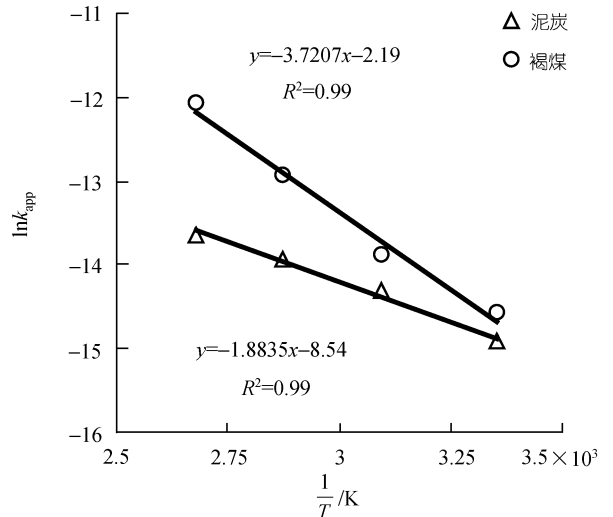


图 3 不同温度条件下的 $\ln k_{\text{app}}$ 与 $1000/T$ 图解

表 3 $\text{pH}_0 = 2.96$, $25 \sim 100^\circ\text{C}$, $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$ 条件下, 0.5 g 有机质与含锆溶液相互作用的动力学参数

	k_{app}				E / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	25°C	50°C	75°C	100°C	
泥炭	$3.33 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	$6.11 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	$8.89 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	$11.9 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	30.96
褐煤	$4.72 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	$9.44 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	$24.44 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	$56.94 \times 10^{-7} \text{ t}^{-1}$	15.67

2.2 溶液的 pH 与锆的转化率

在 75°C , $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$, $t = 60 \text{ h}$ 和不同 pH_0 条件下, 0.5 g 泥炭和褐煤与 10 mL 含锆溶液相互作用的实验(表 4, 图 4)结果表明, 强酸($\text{pH}_0 = 2.96$)、强碱($\text{pH}_0 = 12.08$)条件有利于泥炭和褐煤对锆的转化, 在 $4 < \text{pH} < 10$ 范围, pH 对泥炭与含锆溶液的相互作用影响不大, 弱酸性($\text{pH}_0 = 6.38$)条件有利于褐煤对锆的转化.

表 4 75°C , $C_0 = 5 \mu\text{g/g}$, $t = 60 \text{ h}$ 、不同 pH_0 条件下, 泥炭和煤对锆的表观转化率^{a)}

	pH_0	2.96	4.26	6.38	7.44	8.49	10.3	12.08
泥炭	C	1.34	2.03	1.56	1.71	1.82	1.9	1.36
	ATR/%	49.8	49.3	46.5	45.1	47.4	50.4	55.8
褐煤	C	2.51	2.54	2.68	2.75	2.63	2.48	2.21
	ATR/%	73.3	59.5	68.9	65.9	63.6	62.0	72.9

a) 说明同表 2

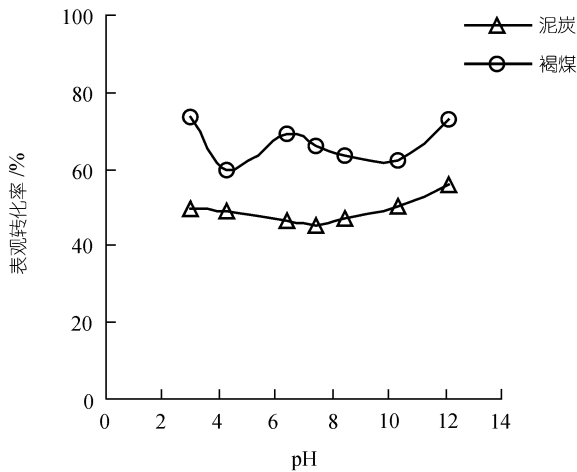


图 4 泥炭和煤对锗的转化率与 pH 关系

3 讨论

在解释黑色页岩、泥炭、煤和石油中某些微量元素的含量异常高时,通常认为有机质对金属元素的富集有三种机理:生物作用、配合作用和还原作用^[4].

植物明显从空气和土壤中吸收和富集锗,但是过量的锗会抑制植物的生长,甚至产生毒害作用^[3];锗在煤中的分布无论是横向还是纵向上都极不均匀^[5,7,12],锗含量较高的煤层毕竟是少数^[7],在同时代由同种环境下生长的同类植物群所形成的煤,其锗含量极不相同^[7];煤中锗含量与围岩渗透性有关,高渗透性的围岩有利于锗富集^[2];富锗煤矿段的分布受断裂带的控制^[5,12,13].由于这些现象和事实的相继发现,目前人们几乎已公认,煤中锗并不是从成煤植物中继承而来,而主要是在成煤(包括泥炭化阶段)期间或其后从外界获取的^[3,7].

有机质的还原能力与有机质和金属元素氧化还原对的标准电位密切相关^[4]. Ge^{4+} 被还原为Ge的 $Eh^0(0.0\text{V})$ ^[22]明显比褐煤等有机质的 $Eh^0(0.50\sim 0.76\text{V})$ ^[4]低,说明在低温条件下褐煤和腐殖酸等有机质并不能把 Ge^{4+} 还原.低成熟度的褐煤或沥青、干酪根对 Au^{3+} 的还原作用研究^[23-25]表明下述简化的机理具有一般性: $[\text{MO}_{\text{red}}] + \text{M}^{n+} \rightarrow [\text{MO}_{\text{ox}}] + \text{pH}^+ + \text{M}^{(n-p)+}$, 式中

$[\text{MO}_{\text{red}}]$, $[\text{MO}_{\text{ox}}]$ 分别为初始有机质(还原态)和最终有机质(氧化态).也就是说,有机质还原金属离子的反应机理是释放质子(H^+)的过程. 25°C 、含锗溶液与不同成熟度的煤相互作用后,溶液的 pH 值明显升高¹⁾.这也从另一个侧面说明有机质对锗(Ge^{4+})的作用并非还原作用.

泥炭和褐煤与含锗溶液相互作用的过程中,其主要机理可能主要是有机质对锗的配合作用,并且锗可能主要与煤中的含氧官能团形成有机配合物.主要证据有:(1)大量的研究表明,锗是典型亲有机的元素,主要被包含在腐殖体或镜煤的大分子结构中,尚未发现单质锗的存在^[3,8,9].(2)已有实验研究表明, Ge^{4+} 能以 6 配位形式与羧酸类、酚类中的氧原子形成稳定的有机配合物, Ge-O 键长为 $1.85\sim 1.94\text{ nm}$ ^[19,20].(3)次火山热变质煤中锗、硫的分布特征亦表明,煤中有机质对热液中的锗主要起“吸附”作用^[26].

4 小结

综上所述,在 $25\sim 100^\circ\text{C}$, $C_0 = 5\ \mu\text{g/g}$ 和不同 pH 值条件下,泥炭、褐煤与含锗溶液的相互作用实验研究表明:(1)酸性($\text{pH}_0 = 2.96$)条件下,泥炭和褐煤对溶液中锗的转化率与温度呈明显的正相关;实验所采用的褐煤对锗的表观转化率明显高于泥炭,但其有机转化率低于泥炭;泥炭和褐煤与含锗溶液相互作用的活化能分别为 30.96 和 $15.67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.(2)强酸($\text{pH}_0 = 2.96$)、强碱($\text{pH}_0 = 12.08$)条件有利于泥炭和褐煤对锗的转化;在 $4 < \text{pH} < 10$ 范围, pH 对泥炭与含锗溶液的相互作用影响不大,弱酸性($\text{pH}_0 = 6.38$)条件有利于褐煤对锗的转化.(3)泥炭和不同成熟度的原煤与含锗溶液反应的机理可能主要是有机质对锗的配合作用.上述结果为煤中锗超常富集的热液沉积成因提供了最直接的实验证据,对揭示煤中锗的赋存状态等也具有重要参考价值.

致谢 华仁民教授、冯新斌研究员审阅了文章初稿并提出宝贵修改意见,谨致谢忱.

1) 戚华文. 陆相热水沉积与超大型锗矿床的成因—以临沧锗矿床为例. 中国科学院贵阳地球化学研究所博士论文, 2002

参 考 文 献

- 1 Kulinenko O R. Relationship between germanium content and seam thickness in Paleozoic paralic coal basins of Ukraine. *International Geology Review*, 1977, 19(10): 1178~1182
- 2 Smimov V I. Deposit of germanium. In: *Ore Deposits of the USSR*. Pifman Publication, London, 1977, 455~462
- 3 Bernstein L R. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 1985, 49, 2409~2422 [\[DOI\]](#)
- 4 Disnar J R, Sureau J F. Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives. *Organic Geochemistry*. 1990, 16(1-3): 577~599 [\[DOI\]](#)
- 5 Seregin V, Danilcheva J. Coal-hosted Ge deposits of the Russian Far East. In: Piestrzynski A, et al. eds. *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*. Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands, 2001, 89~92
- 6 胡瑞忠, 毕献武, 叶造军, 等. 临沧锗矿床成因初探. *矿物学报*, 1996, 16(2): 97~102
- 7 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 等. 对煤中锗矿化若干问题的思考. *矿物学报*, 1997, 17(4): 364~368
- 8 张淑琴, 尹金双, 王淑英. 云南帮矣盆地煤中锗存在形式的研究. *沉积学报*, 1988, 6(3): 29~40
- 9 庄汉平, 刘金钟, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床赋存状态研究. *中国科学, D辑*, 1998, 28(增刊): 37~42
- 10 卢家烂, 庄汉平, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床的沉积环境、成岩过程和热液作用与锗的富集. *地球化学*, 2000, 29(1): 36~42
- 11 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 临沧锗矿含碳硅质灰岩的成因及其与锗成矿的关系. *地球化学*, 2002, 31(2): 161~168
- 12 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 陆相热水沉积成因硅质岩与超大型锗矿床的成因—以临沧锗矿床为例. *中国科学, D辑*, 2003, 33(3): 236~246 [\[摘要\]](#) [\[PDF\]](#)
- 13 王兰明. 内蒙古锡林郭勒盟乌兰图嘎锗矿地质特征及勘察工作简介. *内蒙古地质*, 1999, 3, 16~20
- 14 Lewis B L, Froelich P N, Andraea M O. Methylgermanium in natural waters. *Nature*, 1985, 313(24): 303~305 [\[DOI\]](#)
- 15 Murnane R J, Leslie B L, Hammond D E. Germanium geochemistry in the Southern California Borderlands. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 1989, 53: 2873~2882 [\[DOI\]](#)
- 16 Mortlock R A, Froelich P N. Hydrothermal germanium over the Southern East Pacific Rise. *Science*, 1986, 231: 43~45
- 17 Arnorsson S. Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 1984, 48: 2489~2502 [\[DOI\]](#)
- 18 Pokrovski G S, Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV)hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 1998, 62: 1631~1642 [\[DOI\]](#)
- 19 Pokrovski G S, Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 1998, 62(21/22): 3414~3428
- 20 Pokrovski G S, Martin F, Hazemann J L, et al. An X-ray adsorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution. *Chemical Geology*, 2000, 163: 151~165 [\[DOI\]](#)
- 21 彭格林, 张则有, 伍大茂. 泥炭与煤形成环境对比研究现状. *地球科学进展*, 1999, 14(3): 247~255
- 22 常文保, 简明分析化学手册, 北京: 北京大学出版社, 1981. 95
- 23 Gatellier J P, Disnar J R. Kinetics and mechanism of the reduction of Au(III) to Au(0) by sedimentary organic materials. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1-3): 631~640 [\[DOI\]](#)
- 24 刘金钟, 傅家谟, 卢家烂. 沥青、干酪根对水溶液中 Au³⁺的还原作用的实验研究. *科学通报*, 1993, 38(23): 2169~2173
- 25 胡凯, 刘英俊, 贾蓉芬, 等. 低温条件下有机质富集机理的实验研究. *中国科学, B辑*, 1993, 23(8): 880~888
- 26 刘金钟, 许云秋. 次火山热变质煤中 Ge, Ga, As, S 的分布特征. *煤田地质与勘探*, 1992, 20(5): 27~32