

风化壳中腐植酸与 REE 形成配合物的模拟研究^{*}陈志澄¹⁾ 俞受璠²⁾ 符群策²⁾ 王金英³⁾ 甘倩慧¹⁾

(1) 广东药学院 卫生化学教研室, 广州 510224; 2) 中山大学地球科学系; 3) 测试中心)

摘要 研究了风化壳稀土矿的腐植酸及其特点, 证实了富里酸与 La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Y 在常温常压下, pH 值在 4~6.5 之间形成配合物的可能性. 根据荧光光谱和红外光谱研究, 探讨了自然界中风化条件下富里酸与稀土元素之间的化学行为及在风化壳稀土矿形成过程中腐植酸的作用.

关键词 腐植酸, 稀土, 配合物, 荧光光谱, 红外光谱, 风化壳

分类号 P 599

稀土元素与腐植酸在风化条件下的化学反应未见文献报道. 作者在研究 701 矿稀土成矿机理过程中, 发现表生成矿作用的 REE 存在有机结合形态, 腐植酸能加速 REE 从原岩溶出^[1,2]. 为此, 以模拟实验方法研究 REE 与腐植酸在风化条件下的化学行为, 以求更深入探索 REE 在风化过程的溶出、迁移富集机理.

本文所用仪器包括日立 850 型、日立 650-60 型荧光分光光度计; FT-IR 1725X 型, 170 SX 型红外分光光度计. 试剂有各种高纯稀土氧化物配成 0.025 mol/L HCl 介质标准溶液.

1 腐植酸的提纯和分级分离

701 矿, 铲除矿体上部土壤层, 取全风化层上部试样 (黄棕色略带黑色), 风干, 粉碎至小于 0.15 mm, 测出有机碳含量 0.3%.

试样置于索氏抽提器以 CHCl_3 抽提 48 h, 分离一般有机物. 抽提后残渣风干, 用 0.5 mol/L NaOH 按 4:1 液固比室温浸提, 离心分离, 液体为棕色腐植酸溶液^[3]. 溶液通过 732 型强酸性阳离子交换树脂柱 (柱床 10 cm \times 1.5 cm, Na 型, 水洗至中性) 除去部分阳离子, 在流出液中加入 1:1 HCl 使 pH 值为 1, 此时有少量棕色沉淀产生 (应是大分子量的胡敏酸), 离心分离去沉淀, 溶液再通过已用 pH 1 的 HCl 平衡好的 732 型交换柱, 流出液仍呈黄棕色. 试验此流出液从 pH 1~12 均未出现沉淀; 能被 717 强碱性阴离子交换柱吸附, 不被强酸、强碱洗脱, 表明带负电荷; 加入 Fe^{3+} 可将黄棕色液沉淀至液体无色, 表明流出液是经纯化好的富里酸 (FA).

将纯化好的 FA 通过 G10, G25, G50 葡聚糖凝胶色谱柱, 全部不被保留. 如试样未经

* 国家自然科学基金及有机地球化学国家重点实验室资助项目
收稿日期: 1995-11-20 陈志澄, 女, 57 岁, 教授; 欧阳雪葵参加了部分工作

CHCl₃ 抽提, 则纯化的溶液中有部分被 G10 柱保留, 难以洗脱, 可见被 CHCl₃ 所提取的是分子量小于 700 的化合物. 将经凝胶色谱柱分离过的溶液用 0.2 μm 滤膜过滤, 只有极少量黄棕色 FA 未通过. 可见所纯化的 FA 分子量大于 10 000. 实验一般选体积大于 G50 小于 0.2 μm 的部分.

2 富里酸与 REE 的配合物

研究表明, 风化壳稀土矿磨蚀 pH 为 4~6; 原岩溶出过程中 pH 值可上升, 但上升不超过 8.5; 受风化壳微生物降解和有机酸离解, pH 可下降至 5 左右^[1~3]. 腐植酸有 pH 缓冲剂作用, 使土壤维持在微酸性早已为土壤学证实. 长石风化可提供大量 Na⁺, 以 NaOH 调 pH 在 5~6.5 之间作为实验介质条件是合理的. 加入 NaOH 时局部 pH 略高, 与原岩溶出过程 pH 略升吻合. 将 FA 溶液配至一定荧光强度值以求得研究过程 FA 浓度一致, 以加入 FA 溶液体积作为 FA 量的标尺. FA 取自 701 矿区, 纯化. 常温常压下实验.

2.1 富里酸与 Sm³⁺ 的配合

取一定量 Sm³⁺ 溶液, 加入一定量 FA 溶液, 水稀释至 20 mL, 在电磁搅拌下滴入 0.05 mol/L NaOH 溶液, 同步测 pH 值, 待溶液中出现丁达尔现象, 用 0.2 μm 滤膜抽滤, 滤液以水稀释至 25 mL 测荧光光谱, 滤膜上保留的物质测红外光谱, 结果见表 1 图 1.

如图 1 所见, Sm³⁺-FA 所形成固体的谱图主要红外吸收峰为 ν_{OH} 3 420 cm⁻¹、ν_{COO-} 1 579 cm⁻¹、W_H 1 402 cm⁻¹ 和 ν_{C-O} 1 073 cm⁻¹. FA 的 ν_{C-O} 向低波数移动 143 cm⁻¹, 而富里酸钠盐只使 FA 的 ν_{COO-} 移动 83 cm⁻¹; 比较 FA 和 FA-Na, Sm³⁺-FA 不是一个简单的富里酸盐; 它也不可能是 Sm(OH)₃, 因为 4 × 10⁻⁴ mol/L 的 Sm³⁺ 要生成 Sm(OH)₃ 沉淀的起始 pH 值要达到 pH 7.5 以上, 红外谱图也表明两者完全不同.

图 1 Sm-FA 配合物红外光谱

Fig. 1 IR spectra of Sm-FA compounds

表 1 可见荧光峰与荧光强度都发生改变, 表明水溶性配合物生成.

表 1 Sm-FA 配合条件

Tab. 1 Coordinate conditions of the Sm-FA

样号	Sm ³⁺ /mL	FA /mL	Sm ³⁺ :FA (V:V)	pH	激发谱峰 /nm	发射谱峰 /nm	发射光相对 强度
1	0.4	0		3.0	256	353	4
2	0.0	1		3.5	316	436	25
3	0.4	1	1:2.5	5.9	312	376	8
4	0.4	2	1:5.0	5.8	322	400	23
5	0.4	3	1:7.5	5.3	324	400	31
6	0.4	5	1:12.5	6.7	324	400	43

综上所述, 在 pH 5.3~6.7, Sm³⁺ 可与 FA 形成水溶性配位离子和不溶性配位化合物.

2.2 FA与 Eu, Tb的配合

实验方法同 2.1, 同步做氢氧化物沉淀. Eu-FA 配合物荧光光谱图见图 2.

图 2 Eu-FA 荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of Eu-FA

由图 2a 可知, Eu-FA 有 3 个激发峰, 212.5 nm, 236 nm 和 297 nm; 而 Eu^{3+} 有两个激发峰, 236 nm 和 297 nm; 212.5 nm 峰强度比后者大得多. Eu-FA 的发射峰 398 nm, 比 Eu^{3+} 紫移 15 nm; Eu-FA 所发射的荧光强度相当于 Eu^{3+} 的 6 倍左右. FA 的激发峰是 236 nm 和 324 nm, 发射峰是 420 nm, 相对于 FA, Eu-FA 的荧光峰紫移. 从图 2b 可见, Eu-FA 配合物与 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ($\text{Eu}^{3+} \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$, 25 mL, pH 10 制得) 及纯 FA 的固体荧光差减谱图区别很明显, 发射谱图 580 nm 之前 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 基本无峰, Eu-FA 是 525 nm, 纯 FA 是 470 nm, 纯 FA 发射强度大是因为 0.5 mL FA 全量挥干, 而 Eu-FA 则是 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Eu 25 mL 及 0.5 mL FA pH 6.0 形成配合物后胶体部分过滤保留在滤膜上的, 其含 FA 量要小得多. 580 nm 之后, Eu-FA 配合物与 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 荧光发射峰相同, 表明是 Eu 本身的特征峰, 但显然配合物所发射的荧光强度大得多.

Tb 同样能形成水溶性配合物 ($\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ 221, $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ 396, 480) 和胶体配合物 ($\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ 258, $\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$ 490, 545, 585, 620).

Eu, Tb 和 FA 配合物的红外谱图也表明配合物的形成, 由于实验方法同 2.1, 其谱图也类似 S_m 的谱图, 表现出有羟基混配的现象.

2.3 FA 与 La, Pr, Gd, Y 的配合物

取 0.025 mol/L 的 RECl_3 溶液 0.2 mL, 于水浴中蒸至恰干, 水吹洗杯壁一次, 再蒸至恰干, 加入数 mL 水溶解盐类, 测 pH 值约 5.5; 取 FA 溶液, 水稀释至 20 mL, 以 NaOH 调节 pH 至 5.8 左右; 在电磁搅拌下将 RECl_3 溶液缓缓滴入 FA 溶液中, 以 pH 计同步测 pH 变化, 发现 pH 值只有微小下降, 约 5.4, 同时在溶液中观察到丁达尔现象, 据 $k_{\text{sp}}(\text{RE}(\text{OH})_3)$, 这几个元素在 pH 5.4 是不应有 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 沉淀产生的. 以 0.2 μm 滤膜过滤, 将滤液稀释至 25 mL 测荧光光谱, 滤膜上物质测固体差减荧光光谱或红外光谱.

实验结果表明 La, Pr, Gd, Y 也可以在这样的实验条件下产生具有微弱荧光的可溶性配合物; 其不溶性配合物趋向于将 FA 的荧光减弱或熄灭; 其红外光谱表明有 RE-FA 配合

物产生,这种条件所形成的配合物红外谱图(图 3)与 2.1, 2.2 不同。 ν_{OH} 2 924, 2 853 cm^{-1} 明显增强,而 $\nu_{C=O}$ 1 727 cm^{-1} 强度大大减弱,并未完全消失, ν_{COO^-} 1 655 cm^{-1} 和 ν_{COO^-} 1 544 cm^{-1} 出现,指纹区几个元素的配合物各不相同,总体比 FA 的指纹区复杂。

2.4 Ce 与 FA 的配合物

氯化铈溶液的荧光激发峰 253 nm,发射峰 353 nm,荧光强度非常强。

将 0.10 mL Ce 标液与 1 mL FA 液按 2.3 方法操作,滤液呈黄青色,但在 25 mL 体积中无论含 0.10 mL Ce 标液或 1 mL FA,均无明显的颜色,可见滤液中有新物质产生。

将 0.10 mL Ce 标液与不同量 FA 液按同样方法操作,测滤液中 Ce 的荧光强度变化。从图 4 可见,当 V_{FA}/V_{Ce} 达到 50 以后,Ce 的荧光强度减弱放缓,到 110 时几乎达到定值。

图 3 La-FA 红外光谱

图 4 Ce 与 FA 的配合比值

Fig. 3 IR spectra of La-FA

Fig. 4 The coordinate ratio of Ce-FA compound

取 110 倍比例的试样液研究荧光光谱,Ce-FA 的激发峰在 240 nm 和 312 nm,发射峰在 409 nm。如果分别以氯化铈的 λ_{ex}/nm 253, λ_{em}/nm 352, FA 的 λ_{ex}/nm 236, 320, λ_{em}/nm 420 来研究,则出现的谱图既含有氯化铈或 FA 各自谱图的特点,又新增加了谱带,呈混合谱图,但荧光强度大大减少,与加入量不相应。可见 Ce-FA 形成水溶性配合物,但此配合物的离解度是相当大的,所以溶液中有一定量 Ce 离子和 FA 共存。

研究保留于滤膜上的物质,是荧光熄灭的,并且无 FA 污染(FA 是有荧光的)。其红外吸收谱图 $\nu_{C=O}$ 1 722 cm^{-1} 消失,出现强的 ν_{COO^-} 1 641 cm^{-1} 峰, ν_{OH} 1 402 cm^{-1} 缩小, ν_{C-O} 移动至 1 028 cm^{-1} , ν_{OH} 3 416 cm^{-1} 比 FA 的尖锐,而且向高波数移动, ν_{CH} 2 923 cm^{-1} , 2 853 cm^{-1} 大大增强,可能与羟基减少有关,指纹区发生比较大的变化,可见是有固体配合物形成,可能在羧基和羟基上都有发生反应。

如按 2.1 方法制备,在滤膜上的胶体进行红外光谱分析,其谱图与 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 谱图一致,在弱酸性和中性介质中,Ce 主要是以 Ce^{4+} 存在的,其氢氧化物 K_{sp} 值极小,FA 不足以争夺 OH 的配位,当滴入 NaOH 溶液时,首先有 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 形成。

对比所研究的几个 REE,发现它们与 FA 形成配合物所需要加入的 FA 量比 Ce 要小得多,如果认为这些元素所配合的 FA 其配合比是属于正常范围,则 Ce 所配合的 FA 就远远大于理论上可容纳的 FA,由于溶液和胶体中都未发现多余游离的 FA,而 FA 的化学式未能确定,因此对配合的形式未能作更深入的研究。

铈在风化壳中的迁移异于其它 REE,它在表层是相对富集的,而 FA 在风化壳表层是相当丰富的,Ce 与 FA 配合的异常是否影响了 Ce 在风化壳中的迁移,有待深入研究.

2.5 不同实验方法所得红外光谱的启示

将按 2.1, 2.3 实验手续所制备的 Eu-FA 配合物红外光谱比较于图 5,可见两种不同实验方法所形成的配合物是不同的,按 2.1 所形成配合物含有更多的羟基,可能是 NaOH 调 pH 时局部 pH 值略高,为 OH 争夺配位提供条件,形成了 REE-FA-OH 混配配合物,而且,NaOH 也使 FA 中未配位的羧基中和,从而导致 $\nu_{C=O} 1722 \text{ cm}^{-1}$ 全部消失.按 2.3 所得配合物 $\nu_{C=O} 1722 \text{ cm}^{-1}$ 有一定保留, ν_{OH} 谱带尖锐了,对 ν_{CH} 的掩盖减小,使 ν_{CH} 突出, W_{OH} 减弱并位移,指纹区比 FA 谱图复杂;配位似乎同时发生在羧基和羟基上;FA 的羧基和醇羟基应是比较多的,只有部分基团发生反应是合理的.再者, $\nu_{C=O}$ 部分保留也许与 2.3 步骤配合物形成时 pH 较 2.1 步骤低一些有关.

图 5 不同模拟方法的 Eu-FA 配合物红外光谱

Fig. 5 The IR spectra of Eu-FA compounds with various imitating methods

REE 从原岩中溶出和迁移,介质条件和 pH 条件都会发生各种变化,所以,它们与 FA 所形成的配合物应比所研究到的更丰富多采.

3 结 论

(1) 在风化壳稀土矿中存在腐植酸,其腐植酸中含有胡敏酸和富里酸,其中以分子量大于 10 000,体积介于 G_{50} 与 $0.2 \mu\text{m}$ 之间的水溶性极好的富里酸占主要,这有利于 FA 随水在风化壳中运移.这种 FA 有它自己的特点.

(2) 在风化作用这种特定的化学反应条件下,REE 能与 FA 形成水溶性的配合离子和不溶性的配合物.

(3) 配合离子的键合不是很稳定,它可以被其它配位体争夺.

(4) 可因反应条件的不同而形成有机和无机多元混配络合物.

(5) Ce 与 FA 的配合有特殊性.

参 考 文 献

- 1 陈志澄,俞受璠,庄文明,等.试论有机质在华南花岗岩风化壳中 REE 溶出和迁移富集中的作用.地球化学,1994,23(2): 168~178
- 2 陈志澄,庄文明,陈炳辉,等.华南花岗岩风化壳中稀土的存在形态及迁移富集模式.中山大学学报

(自然科学版), 1994, 33(2): 106~ 114

- 3 Chen Zhicheng, Yu Shoujun, Chen Dahui, et al. REE biological metallogeny- A preliminary study. Chinese Journal of Geochemistry, 1995, 14(4): 346~ 352
- 4 Rashid M A. Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing Di- and tri-valent metals. Soci. Sci., 1970, 111(5): 298~ 305
- 5 Drlor D S. 金属-腐植质络合物的本性和形成机理. 土壤学进展, 1991, 19(5): 29~ 34

A Model Study on the Formation of Compound of Humic Acid and REE under Weathering Conditions in the Weathering Crust REE Deposits

Chen Zhicheng^{} Yu Shoujun Fu Qunce Wang Jinying Gan Qianhui*

Abstract The humic acid and its characteristics in the weathering crust REE deposits were studied. The possibility of formation of compounds between humic acid and La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb and Y under normal temperature and pressure and pH 4~ 6.5 was confirmed. Based on the studies of fluorescence and infrared spectra, the chemical interactions between humic acid and REEs under weathering conditions and the role of fluvic acid in the formation of weathering crust REE deposits were explored.

Keywords humic acid, REE, complex, weathering crust, fluorescenc spectrum, infrared spectra

^{*} Guangdong Pharmaceutical College, Guangzhou 510224