

# 有机质在铀成矿过程中作用的实验模拟研究

孙庆津<sup>1</sup> 张维海<sup>1</sup> 张维萍<sup>1</sup> 赵建社<sup>1</sup> 苗建宇<sup>2</sup> 孙 卫<sup>2</sup> 刘池洋<sup>2</sup>

(1. 西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069; 2. 西北大学地质系, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 沉积型铀矿的形成与有机质存在密切联系。实验模拟研究表明: 芳香有机酸在弱酸到弱碱性条件下很容易和铀酰根离子发生配位反应, 它可通过羧基上的氧原子以多种配位形式和铀形成配位键。此结果验证了前人的一些结论, 并直观地展现了有机质的主要官能团与铀离子在溶液中的一些迁移形式。模拟实验结果也显示了烃类在水热条件下对铀成矿的还原作用, 它可将六价铀还原成四价铀而沉淀下来。

**关键词:** 砂岩型铀矿; 有机质; 配位作用; 实验模拟; 晶体结构

**中图分类号:** P618.13, P619.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2007)03-0463-07

油、气、煤和铀矿等多种能源矿产在沉积盆地内共存富集、成藏成矿现象普遍存在, 它反映了沉积环境中有机质演化和铀等金属元素迁移、聚集的地球化学过程和相互作用的结果。大量研究表明, 沉积型铀矿的形成与有机质存在密切联系<sup>[1-4]</sup>。在铀的富集成矿过程中有机质起着十分重要的作用。伴随盆地区域内构造-沉积环境的演化和深部物质、能量的影响, 盆地内有机-无机地球化学过程的耦合作用, 沉积有机质演化并形成油-气-煤有机矿产资源, 铀等金属元素则聚集成矿。众所周知, 在自然界中, 铀总是以四价或六价离子与其他元素化合。其主要地球化学特点是六价铀和四价铀相互转化, 即由氧化环境中活跃的六价铀, 在还原环境中转化为四价铀, 这个转化反映了砂岩型铀矿的形成过程。在砂岩型铀矿的这个转化过程中, 高温和高压条件下, 油和煤中所包含的丰富的有机质不可避免地会与铀发生化学反应。铀矿与有机质的关系从化学角度看, 主要有两种作用: 配位络合和还原沉淀。有机质的配位作用, 主要是指腐殖酸和富里酸的配位作用, 它们能强烈地络合铀及其他金属离子, 形成铀酰有机配合物, 铀酰配合物随含矿水层发生迁移。铀成矿关键还在于铀的沉淀, 其中重要的因素是 Eh 值。当含铀地下水径流中遇到油气作用形成的还原垒时, 铀迁移强度发生突变, 铀酰离子便被破坏, Eh 在降低到小于氧化还原临界电位值的时候,  $U^{6+}$  就会被还原为  $U^{4+}$ , 加上有机质与粘土矿物的吸附作用, 铀便沉淀富集成矿。

目前, 关于有机质在铀成矿过程中作用的研究越来越深

入。实验模拟工作也有所报道<sup>[5-20]</sup>, 赵凤民等<sup>[21]</sup>曾进行过  $H_2$ 、 $H_2S$  与含铀溶液反应合成沥青铀矿的模拟实验; 胡凯等<sup>[22]</sup>进行了用加热分解有机质产生的  $CH_4$  和  $H_2$  与含铀溶液反应的实验, 结果生成了晶质铀矿-石墨组合; 还有学者<sup>[23]</sup>利用甲酸 ( $HCOOH$ ) 分解产生的  $CH_4$  气体还原铀, 并经热力学计算而证实; 中岛等人也在实验室研究了用成熟褐煤还原六价铀的机理和动力学特征。前人的这些工作主要进行铀的还原成矿实验模拟, 而很少有人模拟铀在迁移过程中有机质的作用。

铀成矿过程中起主导作用的是有机质中的腐殖酸和富啡酸。这两种酸是一种复杂的、自然界中生成的高分子量有机化合物。其骨架是由一个或数个不太大的芳核通过醚键、亚胺键、羰基、较短的烷烃桥键随机连接起来而组成的, 在这些芳核和桥键上, 随机分布着羧基、羟基、氨基等官能团。大多数人认为, 腐殖酸和富啡酸的结构中的一些单元与一些小分子的芳香有机酸相似(图 1), 例如, 苯甲酸、水杨酸、邻苯二甲酸、3-羟基苯甲酸等, 但是富啡酸的芳香组分比腐殖酸的要小。而且很多学者<sup>[19, 23-24]</sup>已经指出, 一些金属离子 ( $Au, U, V$  等) 和氢离子在腐殖酸中键合的位置与简单的有机酸配体是相似的。

基于上述因素, 笔者利用简单芳香有机酸代替地层中的有机酸分别与硝酸铀酰和醋酸铀酰反应, 模拟腐殖酸对铀成矿的影响, 同时利用一些脂肪烃模拟石油和天然气对铀成矿的影响。

收稿日期: 2007-04-02; 改回日期: 2007-05-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2003CB214600)、教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IR T0559)资助。

作者简介: 孙庆津, 男, 1981 年生, 硕士生, 从事地球化学和金属有机化学研究; E-mail: sqj818@163.com。

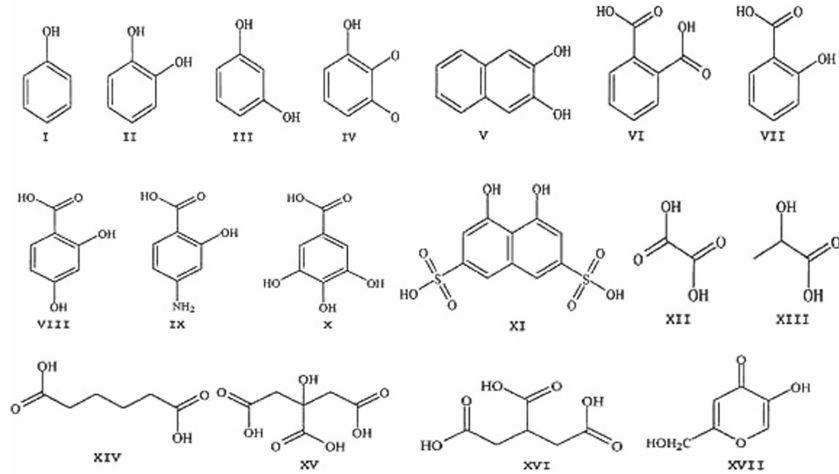


图 1 腐殖酸中部分官能团的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of some functional groups of humic acid

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

北京泰克仪器有限公司的熔点仪;德国 Vario EL III CHNOS 公司的元素分析仪;EQUINOX55 型红外光谱仪;德国 Bruker Smart-1000CCD 型单晶测试仪。实验所用试剂均为分析纯,未进行进一步处理,实验用水均为二次蒸馏水。

### 1.2 腐殖酸在铀成矿过程中作用的实验模拟

基于腐殖酸的特征官能团,选取了 20 多种芳香有机酸分别与硝酸铀酰和醋酸铀酰反应,模拟腐殖酸在铀成矿过程中的配位作用。同时为了尽量接近自然界中的地质条件,采用了水热合成的实验方法。在设计实验的过程中,根据正交实验原理,通过改变反应的温度、时间、pH 值和原料比值等因素来分析有机酸对铀的影响。整个模拟实验过程中,将温度的取值范围设定在 80~160°C, pH 值的范围在 2~11, 时间的范围在 3~7 天。具体实验步骤如下:将一定量硝酸铀酰或醋酸铀酰溶于水溶液中,然后称取相应物质的量的芳香有机酸加入上述溶液中,充分搅拌,使混合均匀,用酸(碱)调节至所需 pH 值,最后将此反应液完全转移到高压反应釜中并密封,恒温反应数天,然后取出过滤,观察并分析反应产物。经过几百次的实验摸索,笔者得到了近 30 种芳香有机酸合铀酰配合物,其中化合物 1~4 的具体合成方法如下:

化合物 1 的合成方法:将 0.25 mmol  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{UO}_2\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于二次蒸馏水中,搅拌使其完全溶解,然后称取 0.5 mmol 间碘苯甲酸加入上述溶液中,充分搅拌,使混合均匀,用氢氧化钾调节 pH 值至近中性,最后将此反应液完全转移到高压反应釜中并密封,放入烘箱中,160°C 恒温反应 5 天,以 10°C/h 的速率降至室温,然后取出过滤,得到黄色晶体,易溶于水。

化合物 2 的合成方法:方法与 1 类似,只是用对溴苯甲酸代替间碘苯甲酸。同样得到了淡黄色晶体,易溶于水。

化合物 3 的合成方法:方法与 1 类似,只是用对氯苯甲酸代替间碘苯甲酸。同样得到了淡黄色晶体,易溶于水。

化合物 4 的合成方法:方法与 1 类似,只是用间硝基苯甲酸代替间碘苯甲酸。最终也得到了黄色晶体,易溶于水。

### 1.3 脂肪烃在铀成矿过程中作用的实验模拟

称取 0.25 mmol  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  置于反应瓶中,分别加入 5 mL 正己烷或环己烷,将反应瓶密封到高压反应釜中,放入烘箱中,恒温反应数天,自然冷却至室温,然后除去滤液,得黑色沉淀。具体实验方案如表 1 所示。

### 1.4 化合物的结构测定

选取合适大小的单晶,在 BrukerSmart-1000 CCD 型单晶衍射仪上进行衍射实验。用 0.071073 nm 的 MoK $\alpha$  射线,石墨单色器,以  $\omega$  扫描方式,在 293 (2)K 下收集衍射点数据。化合物 1 收集数据 6409 个,其中独立衍射点 2769 个,2703 个  $I \geq 2\sigma(I)$  可观察点用于结构解析和最小二乘法修正,参与精确修正的参数为 107,全部强度数据经 LP 因子校正和经验吸收校正,结构由直接法解出,由可观察点计算的最终偏离因子  $R = 0.0569$ ,  $wR = 0.1458$ 。化合物 2 收集数据 12466 个,其中独立衍射点 4386 个,3250 个  $I \geq 2\sigma(I)$  可观察点用于结构解析和最小二乘法修正,参与精确修正的参数为 218,由可观察点计算的最终偏离因子  $R = 0.0382$ ,  $wR = 0.0804$ 。化合物 3 收集衍射点数据 16249 个,其中独立衍射点 3040 个,2474 个  $I \geq 2\sigma(I)$  可观察点用于结构解析和最小二乘法修正,参与精确修正的参数为 186,由可观察点计算的最终偏离因子  $R = 0.0255$ ,  $wR = 0.0588$ 。化合物 4 收集数据 20157 个,其中独立衍射点 7207 个,5116 个  $I \geq 2\sigma(I)$  可观察

表 1 脂肪烃的实验模拟方案

Table 1 Plan of experimental simulation of aliphatic hydrocarbon

实验类型	脂肪烃类型	铀试剂类型	烃的用量/ mL	反应温度/°C	反应时间/ h
1	正己烷	硝酸铀酰	5	160	240
2	环己烷	硝酸铀酰	5	160	240
3	正己烷	醋酸铀酰	5	160	240
4	环己烷	醋酸铀酰	5	160	240

表 2 化合物的晶体学数据及结构分析参数

Table 2 Crystal structure data and analytical parameters of compounds

化合物	1	2	3	4	
化学式	$\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2)_2$	$\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N})_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)$	
配位数	6	7	7	8	
晶系	单斜	单斜	单斜	单斜	
空间群	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/n	
晶胞参数	a ( $10^{-10}\text{m}$ )	5.0783(2)	19.8400(12)	5.1084(7)	11.3405(3)
	b ( $10^{-10}\text{m}$ )	17.9435(6)	8.8081(5)	17.642(2)	13.1353(4)
	c ( $10^{-10}\text{m}$ )	9.3823 (3)	8.8081(5)	9.0716(13)	20.5179(6)
	$\beta$ (°)	93.581(2)	92.687(2)	94.063(2)	104.420(2)
晶胞体积 ( $\text{mm}^3$ )	853.27(5)	1761.56(18)	815.5(2)	2960.08(15)	
晶体密度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	2.974	2.587	2.698	1.960	
$F(000)$	676	1240	2208	1680	
$R_{\text{int}}$	0.0425	0.0529	0.0482	0.0457	
$R_1^{\text{a}}$	0.0569	0.0382	0.0286	0.0332	
$\omega R_2^{\text{b}}$	0.1458	0.0804	0.0450	0.0728	
$S$	1.006	1.137	1.032	0.961	

注:由西北大学化学分析测试中心分析。

点用于结构解析和最小二乘法修正,参与精确修正的参数为 415,由可观察点计算的最终偏离因子  $R = 0.0332$ ,  $wR = 0.0728$ 。全部计算均用 SHELXS97 程序完成。晶体学数据及结构分析参数见表 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果分析与讨论

实验结果分析表明,芳香有机酸在弱酸到弱碱性条件下很容易和铀酰根离子发生配位反应,它能够通过羧基上的氧原子以多种配位形式和铀形成配位键。在诸多外界条件中,影响模拟实验结果的主要因素是 pH 值和温度,原料的配比和反应时间对实验结果影响不大。实验所得的配合物均易溶于水。根据这些结论可以推测,铀溶于水溶液中并随之迁移,当它们进入到一个含有机质的环境中时,如果条件适宜,有机质中的羧基便和铀反应,形成一些铀的配合物。铀主要以可溶于水体的配合物形式进行迁移,较强的水动力条件、含氧

地下水长期稳定的活动及氧化环境都有利于铀的迁移。在鄂尔多斯盆地这种多种能源同益共存的环境中,有机质的含量较多,因此铀与有机质便可能会以配合物的形式进行迁移,所以模拟实验有利于我们更加全面地研究有机质在铀成矿中的作用。

### 2.2 有机酸合铀酰配合物的红外光谱及晶体结构表征

部分化合物的红外图谱表明,其红外波数与有机酸的标准图谱相比有明显的变化。1700  $\text{cm}^{-1}$  到 1600  $\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰消失,但是 1590  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰有所增强,在 1700  $\text{cm}^{-1}$  到 1600  $\text{cm}^{-1}$  之间峰强度的变化可以通过羧基团的减少和羧酸根基团的增加来解释;而在 930  $\text{cm}^{-1}$  左右处有一个尖锐的强吸收峰出现,此峰应该归属为铀酰根离子的不对称伸缩振动峰<sup>[29]</sup>。

从化合物的晶体结构可以看出,六价铀在这些化合物中共出现了 6、7、8 三种配位数,使铀原子分别处于四角双锥、五角双锥和六角双锥的配位环境中。在轴向方向,所有配合

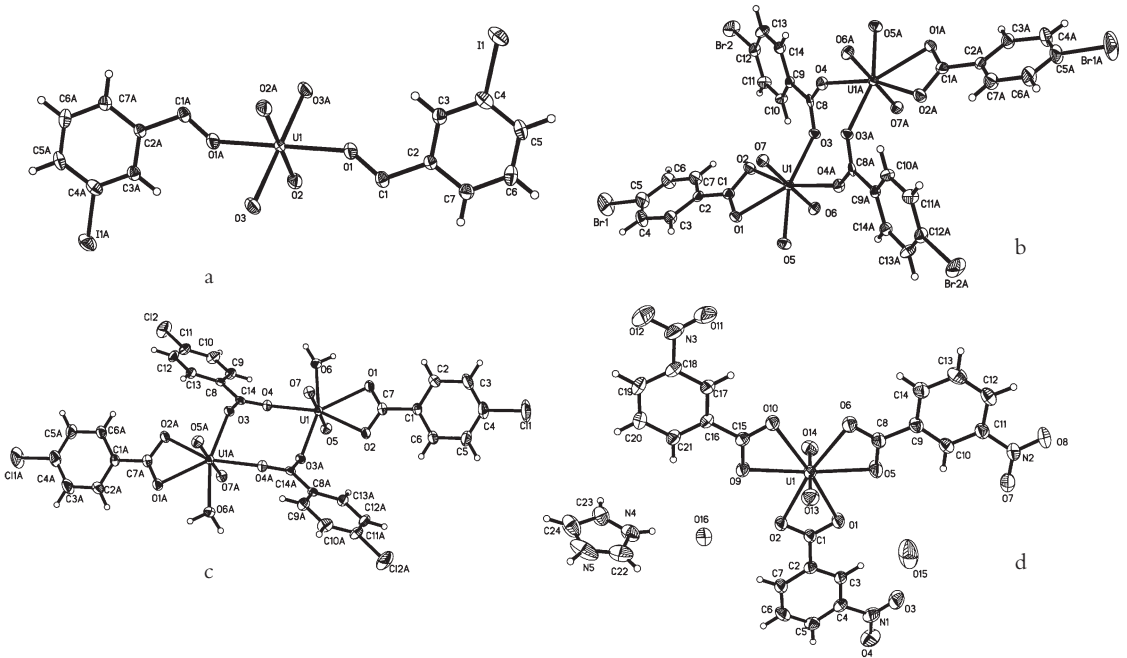


图2 化合物的晶体结构图

a—化合物 1 的晶体结构图;b—化合物 2 的晶体结构图;c—化合物 3 的晶体结构图;d—化合物 4 的晶体结构图

Fig.2 Crystal structure of compounds

a—Crystal structure of compound 1;b—Crystal structure of compound 2;c—Crystal structure of compound 3;

d—Crystal structure of compound 4

物中都存在着两个配位的铀酰氧原子,U—O 键的键长为  $(1.750\sim 1.795)\times 10^{-10}$  m, 铀原子与这两个氧原子所形成的键角 O—U—O 在  $176\sim 180^\circ$ 。赤道面上的配位氧原子由羧基氧原子和水分子中的氧原子提供,这些氧原子与铀所形成的 U—O 键键长差距很大,其分布在  $(2.213\sim 2.522)\times 10^{-10}$  m。

如图 2-a 所示,在化合物 1 中,间碘苯甲酸上的羧基起了桥联作用,将相邻的铀酰离子连接成一维链状结构,间碘苯甲酸平行排列在链的两侧。铀离子在此化合物中采取了 6 配位的四角双锥构型,除了轴向方向上两个铀酰氧原子以外,另外 4 个配位氧原子来自 4 个羧基上的氧。

化合物 2 是一个双核配合物,对溴苯甲酸在此化合物中有两种配位方式,如图 2-b 所示,有两个对溴苯甲酸采取了双齿螯合配位方式,而另外两个采取了桥联配位形式。铀离子采取了 7 配位的五角双锥构型。在赤道面上,一个螯合羧基上的两个氧原子、两个桥联羧基上的氧原子和一个水分子上的氧原子完成了它的配位构型。配位水分子可以和相邻单元上的铀酰氧原子、羧基氧原子形成氢键,从而使此配合物在 bc 面上通过氢键形成二维层状结构。

从图 2-c 中可以看出,化合物 3 与化合物 2 的空间结构及配位构型基本相同,只是氯原子取代了溴原子。

化合物 4 是一个单核配合物,间硝基苯甲酸全部采取了螯合配位的方式。如图 2-d 所示,间硝基苯甲酸上的 6 个氧原子和两个铀酰氧原子完成了铀的配位构型,即 8 配位的

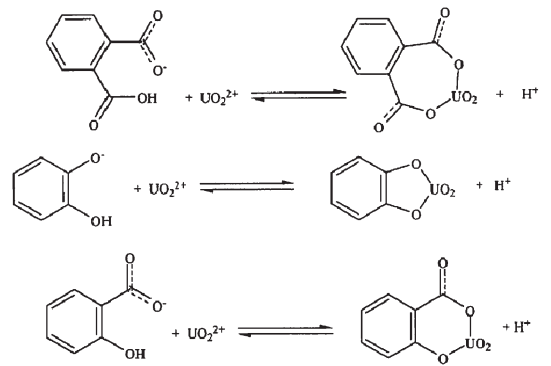


图3 腐殖酸中羧基和羟基的可能配位方式  
Fig.3 Possible carboxyl and hydroxyl coordination modes of humic acid

六角双锥构型,从而形成了一个负一价的大阴离子。另外,化合物的基本单元中还存在两个游离的水分子和一个游离的质子化咪唑。两个游离的水分子可以和羧基上的氧和咪唑上的氮原子形成氢键,从而使配合物形成了一个二维的层状结构。咪唑分子除了能够形成氢键外,它还起了平衡电荷的作用。前人<sup>[26-27]</sup>研究表明,铀酰离子在与腐殖酸骨架反应的过程中,羧酸根离子和羟基起主要作用。而且认为,铀酰离子和腐殖酸反应时,羧基和羟基的配位方式多种多样,其中部分可



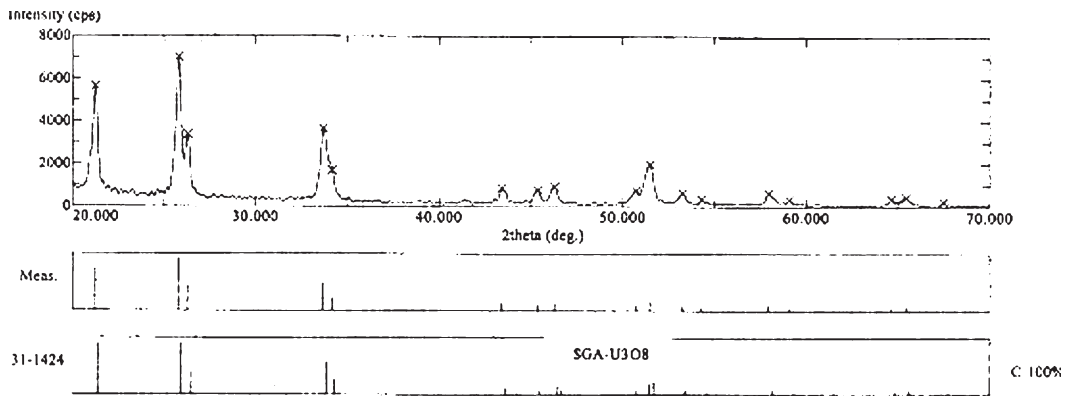


图 4 脂肪烃模拟产物的 XRD 分析图谱

Fig.4 XRD spectra of the simulation product of aliphatic hydrocarbon

能的配位方式可用图 3 中的方程式表示。

上面的实验结果分析表明:从 3 种配合的晶体结构图可以看出, $UO_2^{2+}$ 取代了羧酸上的 H, 通过羧酸上的 O 桥连起来,在这些化合物中,与铀酰离子进行化学作用的主要是芳香有机酸中的羧基官能团,它们利用羧基中的氧原子通过配位键与铀酰离子结合。羧基在这些配合物中起单齿配位作用,或起双齿桥联作用,或起螯合作用。因此可以解释铀矿与有机质的配位作用。这完全吻合前人关于羧酸根离子起主导作用的结论,并为这个结论提供了一个有力的证据。

### 2.3 黑色模拟产物的 XRD 分析及讨论

将模拟实验得到的黑色产物干燥后进行了 XRD 分析,谱图如图 4 所示。

分析发现,所有产物的谱图完全相同,并且与  $U_3O_8$  的标准图谱非常吻合,因此笔者断定这些模拟产物为  $U_3O_8$ 。众所周知,晶质铀矿及其变种沥青铀矿是以  $UO_2$  为主要成分的矿物,在一定意义上讲,这些矿物的生成是六价铀被还原成四价铀的过程。前苏联学者根据自己的实验研究和电子显微镜分析结果,系统地提出了铀氧化物还原阶段性的理论,即六价铀是经历若干亚稳定态相后,最后被还原成  $UO_2$ 。而  $U_3O_8$  正是这些亚稳定态的成员,因此它符合铀氧化物还原阶段性的理论。笔者由此推测,有机烃类物质在铀成矿的过程中可能会起到一定的还原作用。正是由于还原作用的存在使可溶于地下水的铀酰配合物转变为不溶的  $UO_2$ ,通过其他有机质及粘土矿物的吸附沉淀富集成矿。因此在多矿共存的环境中,油气对铀矿的形成也必有一定的影响。

## 3 结论

利用简单有机酸模拟腐殖酸及脂肪烃类的模拟实验的实验结果表明,腐殖酸在地质条件下与铀进行配位络合,以六价铀酰配合物的形式在流体中被搬运迁移,促进分散的铀源进行富集,当迁移的铀酰配合物遇到煤、油、气所形成的还原化学障时,在适当的条件下,发生氧化还原反应,导致成矿

物质沉淀,形成铀的矿化。可见,有机质在铀成矿过程中不仅起到配位作用和还原作用。因此,通过对多种能源矿产同盆共存的相互影响及内在关系,可以增强地质勘探的预测性,使以油找铀、以煤找铀、以铀找油、以铀找煤等协同勘测成为可能。

### 参考文献(References):

- [1] 刘池洋,谭成仟,孙卫,等.多种能源矿产共存成藏(矿)机理与富集分布规律研究 [C]//刘池洋主编.盆地多种能源矿产共存富集成藏(矿)研究进展.北京:科学出版社,2005:1-16.
- [2] 刘池洋,赵红格,谭成仟,等.多种能源矿产赋存与盆地成藏(矿)系统[J].石油与天然气地质,2006,27(2):131-142.
- [3] Choppin G R. Humics and Radionuclide Migration [M]. Radiochim. Acta, 1988, 4523-4528.
- [4] Gize A. The Analysis of Organic Matter in Ore Deposits [M]. Bitumens in Ore Deposits, 1993:28-52.
- [5] Goncalves M L S, Mota A M. Complexes of vanadyl and uranyl ions with the chelating groups of humic matter [J]. Talanta, 1987, 34:839-847.
- [6] Landais P, Dubessy J, Poty B, et al. Three examples illustrating the analysis of organic matter associated with uranium ores [J]. Ore. Geochem., 1990, 16:601-608.
- [7] Lubal P, Fetsch D, Iroky' D S, et al. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids [J].

- Talanta, 2000, 51:977-991.
- [8] Turner-Peterson C E, Fishman N S, Hatcher P G, et al. Nature and role of organic matter in sandstone uranium deposits [M]. Bitumens in Ore Deposits, 1993:239-275.
- [9] Wood S A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au,Pt, U,V) [J]. Ore Geology Review, 1996, 11:2-6.
- [10] 李盛富, 张蕴. 砂岩型铀矿床中铀矿物的形成机理[J]. 铀矿地质, 2004, 2(2):80-84.  
Li Fusheng, Zhang Yun. Formation mechanism of uranium minerals at sandstone-type uranium deposits[J]. Uranium Geology, 2004, 20(2):81-84(in Chinese with English abstract).
- [11] 周巧生, 李占游. 吐哈盆地西南缘地浸砂岩型铀矿地质特征及找矿前景[J]. 中国地质, 2003, 30(2):186-191.  
Zhou Qiaosheng, Li Zhanyou. Geological characteristics and ore prospects of underground leaching sandstone-type uranium deposits on the southwestern margin of the Turpan-Hami basin[J]. Geology in China, 2003, 30(2):186-191(in Chinese with English abstract).
- [12] 吴伯林, 徐高中, 李卫红, 等. 吐哈盆地地浸砂岩型铀矿成矿条件与盆地动力学演化[J]. 中国地质, 2004, 31(1):101-107.  
Wu Bolin, Xu Gaozhong, Li Weihong, et al. Metallogenic conditions of in-situ leachable sandstone-type uranium deposits and dynamic evolution of the Turpan-Hami basin [J]. Geology in China, 2004, 31(1):101-107(in Chinese with English abstract).
- [13] 李胜祥, 韩效忠, 蔡煜琦, 等. 伊犁盆地南缘西段中下侏罗统水西沟群沉积体系及其对铀成矿的控制作用 [J]. 中国地质, 2006, 33(3):582-590.  
Li Shengxiang, Han Xiaozhong, Cai Yuqi, et al. Depositional system of the Lower-Middle Jurassic Shuixigou Group in the western segment of the southern margin of the Ili basin and its controls on uranium mineralization [J]. Geology in China, 2006, 33(3):582-590(in Chinese with English abstract).
- [14] 邢秀娟, 柳益群, 樊爱萍. 鄂尔多斯盆地头店地区砂岩型铀矿成因初步探讨[J]. 中国地质, 2006, 33(3):591-597.  
Xing Xiujuan, Liu Yiqun, Fan Aiping. Genesis of sandstone-type uranium deposits: A case study in the Diantou area of the Ordos basin[J]. Geology in China, 2006, 33(3):591-597(in Chinese with English abstract).
- [15] 闵茂中, Xu H F, Barton L L, 等. 厌氧菌 *Shewcenella putrefaciens* 还原 U(VI) 的实验研究: 应用于中国层间氧化带砂岩型铀矿 [J]. 中国科学(D 辑), 2004, 34(2):125-129.  
Min Maozhong, Xu H F, Barton L L, et al. The experimental research of anaerobe *Shewcenella putrefaciens* deoxidizing U(VI): applying in Chinese interlayer oxidation zone sandstone-type uranium deposit [J]. Science in China (Ser.D), 2004, 34(2):125-129(in Chinese).
- [16] Merkel B. 地下水中铀的反应运移模式 [J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2000, 25(5):451-455.  
Merkel B. Reactive transport modeling of uranium in groundwater [J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2000, 20(5): 451-455(in Chinese with English abstract).
- [17] 李建威, 陈小东, 李紫金, 等. 鹿井铀矿床成矿流体演化的地球化学模拟[J]. 大地构造与成矿学, 2000, 24(3):266-273.  
Li Jianwei, Chen Xiaodong, Li Zijin, et al. Geochemical modeling for the evolution of mineralizing fluids of the Lujing uranium deposit [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2000, 24(3):266-273(in Chinese with English abstract).
- [18] Robinson K G, Ganesh R, Reed G D. Impact of organic ligands on uranium removal during anaerobic biological treatment [J]. Wat. Sci. Tech., 1998, 37(8):73-80.
- [19] Pacheco M L, Havel J. Capillary zone electrophoretic (CZE) study of uranium (VI) complexation with humic acids [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, 248(3):565-570.
- [20] 刘正义, 戚大能. 512 矿床可地浸砂岩铀成矿环境模拟实验 [J]. 铀矿地质, 2000, 16(6):362-374.  
Liu Zhengyi, Qi Daneng. Imitation experiments on metallogenic environment of in situ leachable sandstone uranium deposit No.512 [J]. Uranium Geology, 2000, 16(6):362-374 (in Chinese with English abstract).
- [21] 赵凤民, 沈才卿. 黄铁矿与沥青铀矿的共生条件及在沥青铀矿形成过程中所起作用的实验研究 [J]. 铀矿地质, 1986, 2(2):193.  
Zhao Fengmin, Shen Caiqing. An experiment study on intergrowth condition between pyrite & pitch uranium deposit and on the effect on ore-forming of pitch uranium deposit [J]. Uranium Geology, 1986, 2(2):193(in Chinese).
- [22] 胡凯, 等. 有机质在产于坪铀矿床形成中的作用 [J]. 中科院地化所有机地球化学开放实验室研究年报, 北京: 科学出版社, 1987:161-177.  
Hu Kai, et al. The role of organic matter in the formation of Chanziping uranium ore. The annual report of CAS geochemical institute organic geochemistry laboratory. Beijing: Science Press, 1987:161-177(in Chinese).
- [23] Templeton G D, Chasteen N D. Vanadium-fulvic acid chemistry: conformational and binding studies by electron spin probe techniques [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44:741-752.
- [24] Wilson D E, Kinney P. Effects of polymeric charge variations on the proton-metal ion equilibria of humic materials [J]. Limnol. Oceanogr, 1977, 22:281-289.
- [25] Rabinovitch E, Belford R L. Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds [M]. New York: Pergamon Press, 1964.
- [26] Landais P. Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits [J]. Ore Geology Reviews, 1996, 11:33-51.
- [27] Liu A, Gonzalez D. Modeling adsorption of copper (II), cadmium (II) and lead (II) on purified humic acid [J]. Langmuir, 2000, 16:3902-3909.

## Experimental simulation study of the role of organic matter in the formation of uranium deposits

SUN Qing-jin<sup>1</sup>, ZHANG Wei-hai<sup>1</sup>, ZHANG Wei-ping<sup>1</sup>, ZHAO Jian-she<sup>1</sup>,  
MIAO Jian-yu<sup>2</sup>, SUN Wei<sup>2</sup>, LIU Chi-yang<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China;  
2. Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

**Abstract:** The formation of sedimentary uranium deposits has close relation to organic matter. Experimental simulation study indicates that: aromatic organic acid is very easy to coordinate with uranyl ions under the weakly acid to weakly alkaline conditions and the oxygen atoms of its carboxyl coordinate with uranium atoms in a variety of coordination forms to form coordinate bonds. The results of the experiment simulation validate some previous conclusions and intuitively exhibit some migration forms of main organic matter functional groups and uranyl ions in solution. The results also show the reduction of hydrocarbon in the formation of uranium deposits under hydrothermal conditions. It can reduce U (VI) into U (IV) and deposit the latter.

**Key words:** sandstone-type uranium deposit; organic matter; coordination function; experimental simulation; crystal structure

---

**About the author:** SUN Qing-jin, male, born in 1981, master, engages in metal-organic chemical and geochemical studies; E-mail: sqj818@163.com.