

硝酸盐矿床及其盐湖形成机理初探

郑大中, 郑若锋

(成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081)

摘要: 分析了硝酸盐的多种可能来源。认为硝酸盐矿床及其盐湖的形成与地质事件关系密切。地质事件所产生的高温、高压和触媒, 能将 H_2 、 N_2 合成 NH_3 , NH_3 氧化成硝酸盐及亚硝酸盐, 并提供运移通道、储矿场所和积累条件。

关键词: 硝酸盐矿床; 成矿机理; 地质事件; 演化环境

中图分类号: P619.211

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000) 03-0006-08

智利北部安第斯山脉西的阿塔卡马沙漠产出世界著名的大型硝酸盐矿床, 美国、阿尔及利亚、埃及、非洲南部、中国新疆吐鲁番、鄯善、罗布泊等地也有硝酸盐矿床(点)产出。在新疆还发现了硝酸盐盐湖矿床^[1,2]。

依据硝酸盐矿床的矿物组合特征, 硝酸盐型盐湖卤水的化学成分及硝酸盐的产出化学特征, 分析了硝酸盐的多种可能来源。认为硝酸盐矿床及其盐湖形成机理为: 在地壳中高温、高压、自然触媒条件下, 氮氢化合成氨, 氨再氧化成硝酸盐、亚硝酸盐淋滤迁移, 在干旱、碱性、氧化环境富集成矿。

1 生物固氮成矿

根瘤菌利用豆科植物及花生等寄主提供的能量, 将空气中的氮先转化成氨, 进而转变为谷氨酰胺类化合物供这些植物利用^[3]。有的细菌将氮转化成氰化物被植物利用。植物中存在脂键氰、苦族氰等有机氰、简单氰、复盐与配合物等, 其含氰量一般为 $0.01 \sim 0.5 \text{ mg/kg}$ 。天然植被下的山地淋溶褐色土的含氰量多在 $0.003 \sim 0.08 \text{ mg/kg}$, 油松林下土壤含氰量为 $0.117 \sim 0.130 \text{ mg/kg}$ ^[4,5]。

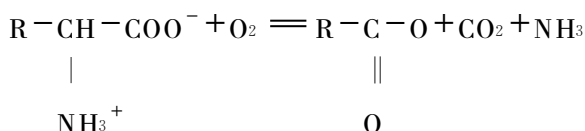
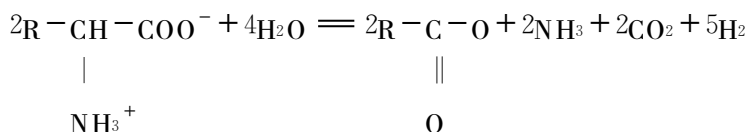
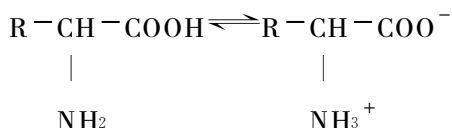
动植物含氮有机质主要为蛋白质及其分解产物^[6]。蛋白质的主要元素大致组成(%)为: $w_C 53, w_H 7, w_O 23, w_N 16, w_S 1$ 。它们在酸、碱、酶的作用下, 能连续水解为氨基酸。

蛋白质 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 多肽 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 三肽 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 二肽 $\xrightarrow{\text{水解}}$ d-氨基酸。

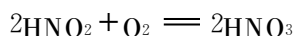
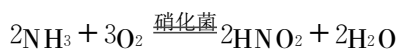
收稿日期: 2000-03-27

作者简介: 郑大中(1938-), 教授级高级工程师, 从事元素浓度值及其存在形式测试方法与地球化学研究。

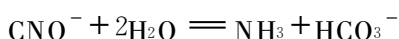
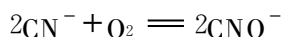
α -氨基酸可进一步降解产生氨。



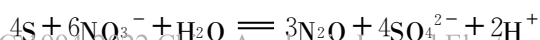
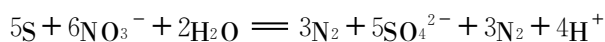
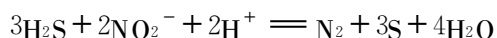
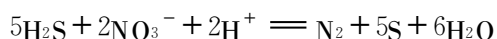
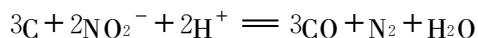
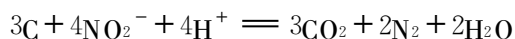
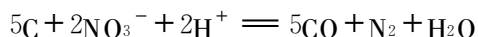
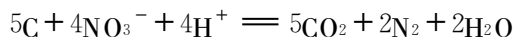
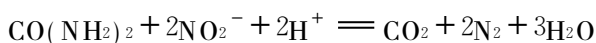
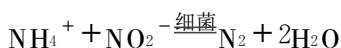
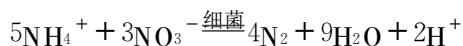
微生物可催化氧化氨成硝酸^[3,7]。

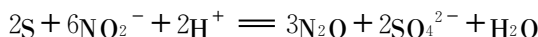
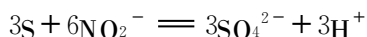


氰化物亦可被降解氧化成硝酸:

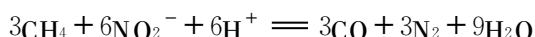
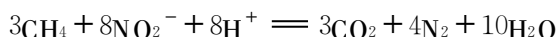
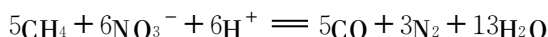
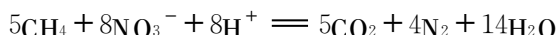


然而其它一些微生物在一定条件下则可催化还原,加速硝酸盐、亚硝酸盐变为 N_2 等而返回大气^[8],使固氮、脱氮处于可逆动态过程中。





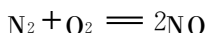
生物在缺氧条件下经腐败菌分解,再经甲烷菌作用,即可生成甲烷。如纤维素在湖沿污泥中分解为脂肪酸、醇等,然后在甲烷菌作用下生成甲烷。而甲烷在细菌催化促进下,能将水体、污泥中硝酸盐、亚硝酸盐还原。



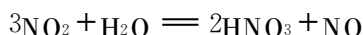
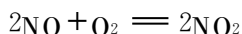
可以看出,生物虽能固氮,但亦能脱氮,致使氮难于高度富集。此外,生物的生存、繁衍的基本条件为雨水充沛的温暖环境,然而这种环境很不利于硝酸盐的富集成矿。对新疆乌尊布拉克湖硝酸钾盐沉积特征最新研究结果^[9]表明,生物沉积或生物化学沉积属未成盐阶段的湖泊的沉积就是例证。

2 雷电过程固氮成矿

雷电过程可在局部空间瞬时产生高达 4000 ℃ 以上的高温,使空气中氧与氮化合成 NO。

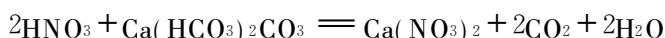
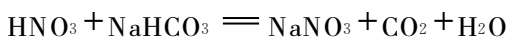
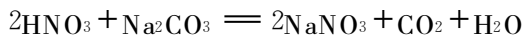
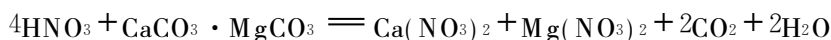


NO 被空气中氧化成 NO₂,溶于水即可形成硝酸。



产生的 NO 再氧化成 NO₂。工业上曾用这一机理生产硝酸。

雷电过程所形成的硝酸与岩石水体中碳酸盐作用即生成硝酸盐。



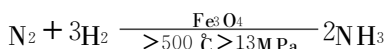
由于雷电过程几乎都伴随着降雨,且雨量一般较大,可把已富集的硝酸盐溶液冲走。雷电过程频繁地区,一般植被都相当发育,所产生的硝酸盐易被植物吸收消耗。可见雷电过程不能对形成硝酸盐矿床作出太大的贡献。

3 地质事件成矿

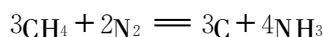
在自然界氮的含量颇丰,并广布于地幔、地壳、水体、大气中。地质事件可使氮转化为硝酸盐,提供成矿物质,提供这些成矿物质运移的通道、动能、储存空间和创造不断积累的条件。

3.1 提供成矿物质

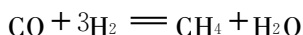
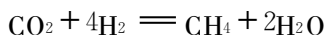
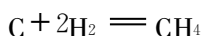
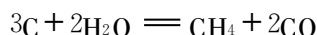
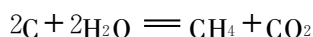
H_2O 、 CH_4 、 N_2 、 H_2 、 NH_3 等气体在地球形成演化历程中扮演着重要的角色^[10]。新疆东天山康古尔塔格金矿带中石英包裹体的气相成分就含有 N_2 、 H_2 、 CH_4 等^[11]。在一定温压和自然触媒条件下, N_2 与 H_2 化合成 NH_3 。



这是当代工业生产氨的方法。钛、锆、铌、钽、稀土氧化物及铂族元素亦能催化上述合成 NH_3 的反应。可见 N_2 与 H_2 作用生成 NH_3 的条件不苛,除火山喷发可生成 NH_3 外,其它地质热事件也可产生 NH_3 。氢是地球内部最重要的气体成分^[12~14],且是地球能量的最重要的来源之一。铁及其氧化物是地壳中常见矿物,铂族元素在地壳中丰度虽然较低,但在硫化铜镍矿床、铬铁矿床、基性、超基性岩中可显著富集,甚至成为矿床,最大块铂质量可达 9.6kg ^[15]。当地质热事件满足 N_2 、 H_2 化合成 NH_3 的条件时,就会有 NH_3 产生。此外,在高温高压条件下, CH_4 与 N_2 反应亦能形成 NH_3 ^[16]。

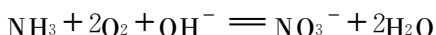
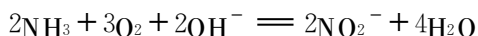
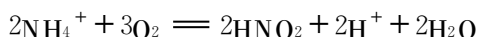


这是金刚石中经常含 N_2 、 NH_3 、 NH_4^+ 的原因^[17]。在世界各地火成岩、变质岩、热液岩中的气液包裹体中普遍发现 CH_4 。科拉半岛的超深钻中深部有 CH_4 、 H_2 流。瑞典锡利昂深钻花岗岩中有大量 CH_4 渗出。德国超深钻 KTB-HB 的片麻岩、角闪岩中亦含大量 CH_4 ,且均为地幔来源^[17]。产生 CH_4 是多途径的。



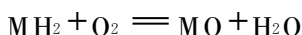
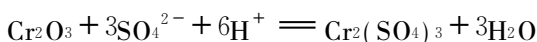
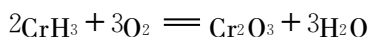
鉴于上述原因,一些岩石中或多或少含有 NH_3 或 NH_4^+ ^[18~20]。花岗岩中铵的平均含量为 45×10^{-6} ,且具有区域一致性^[19]。云南镇沅云煌岩中铵的平均含量为 269.48×10^{-6} ,最高达 468.72×10^{-6} 。这不是地壳混染的结果,而是岩石本身具有的特征^[20]。铵的含量与金、银、铅、锌、铜等成矿元素具有一定空间相关性,可作为一种有效的找矿手段^[18]。一些热卤水、热泉水中含有较高浓度的氨或铵。新西兰恩加瓦和布罗德兰兹(奥哈基)地热体系的深部流体中分别含有 NH_3 178mg/kg , 11.3mg/kg ^[21];美国加里福尼亚南部萨尔冬地区地下热卤水含铵 409×10^{-6} ;Geyser 地区的热泉水含铵 $400 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$,局部地区高达 1500×10^{-6} ;我国云南腾冲地区热泉水中铵含量为 10×10^{-6} 左右。一些地方产出铵矿物,如铵硝石、卤砂^[22]、铵长石、水铵长石等^[23]。

氨和铵在氧化环境可逐渐氧化成亚硝酸、硝酸及其盐。

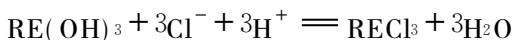
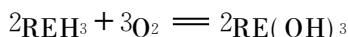
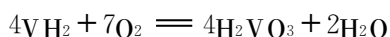
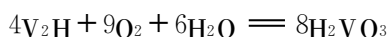
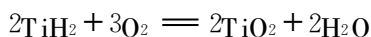
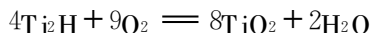
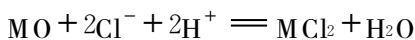


从新疆盐湖卤水化学成分平均含量(mg/L)^[1,2]看:Fe 1.28(最高值 17.0,最低值 1.0,下同);Cr 1.724(4.106, 0.013);Mn 0.778(4.316, 0.0001);Ni 1.315(2.84, 0.031);V 1.047(8.949, 0.017);Cu 0.538(0.96, 0.020);Zn 1.955(47.67, 0.016);Co 2.60(5.70, 0.700);Ti 0.482(1.446, 0.005);Cd 0.094(0.247, 0.025);Eu 0.013(0.031, 0.000);Sm 0.222(0.552, 0.070);Cd 0.240(0.470, 0.000); CO_3^{2-} 2041.87; HCO_3^- 3871.71; NO_3^- 629.97; NO_2^- 362.38; NH_4^+ 0.25; Na 84234.83; K 1872.84; Mg 9841.14; Ca 722.69; Cl 133434.36; SO_4^{2-} 33363.35; La 0.079; Ce 0.365; Y 0.0098; Yb 0.0054。具有下列特征:

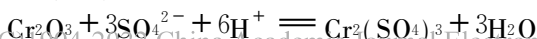
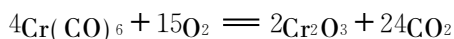
1) 铁、铬、锰、镍、钒、铜、锌、钴、钛、镉及稀土元素等痕量组分出现异常偏高,其浓度值为海水水相对应的痕量金属浓度值的 3.3~130588.24 倍^[1],比青海、内蒙古、西藏盐湖卤水相对应的痕量金属浓度值也高许多。这暗示新疆硝酸盐湖水和盐类来源除盆周高融雪、冰川水、河水、大气降水、地下潜水及这些水体对湖盆周围岩石淋滤迁来外,还由于地质事件导致地壳深部含有上述痕量金属的热液加入。因上述痕量金属组分,在含 H、H₂、高压、合适温度的强还原环境,均可形成高扩散性、高化学活性的氢化物^[13,25~27]:FeH、FeH₂、FeH₆、CrH、CrH₃、MnH₂、NiH₂、V₂H、VH₃、CuH、CuH₂、ZnH₂、CoH₂、Ti₂H、TiH、TiH₂、CdH₂、REH、REH₃(RE 为稀土元素)等,它们能同氮的氢化物——NH₃及 H₂、N₂、CO 等一道随热液呈气液态迁移至湖盆中,然后被氧化形成纳米微粒氧化物和相应的盐。

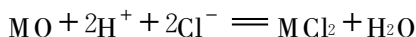
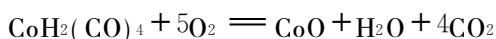
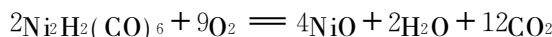
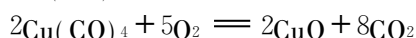
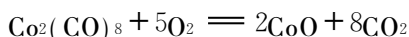
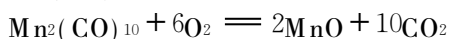
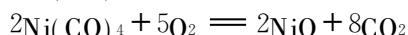
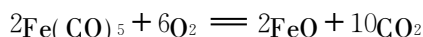


式中 M=Fe、Cu、Co、Ni、Zn、Mn、Cd,下同。



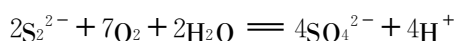
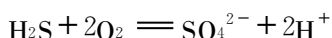
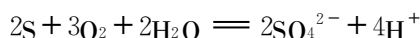
在上述强还原环境,铬、铁、钴、镍、铜、锰、钒等还可形成易挥发的羰基化物和羰基氢化物^[28~29]与 NH₃、H₂、N₂、CO 等一道随热液呈气液态迁移至湖盆中,在热液温度、压力降低、酸度增大、氧化性增强时分解,形成相应的纳米微粒氧化物和相应的盐。



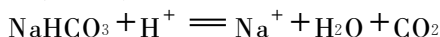
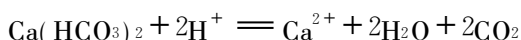
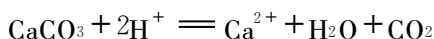


2) 该类盐湖卤水中 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 共存, $[\text{NO}_3^-] > [\text{NO}_2^-] > [\text{NH}_4^+]$ 。随着卤水碱性和氧化性增强, 将有更多的 NO_2^- 、 NH_4^+ 向生成 NO_3^- 方向演化, 卤水中 $[\text{NO}_3^-]$ 将逐渐增大, 盐湖中硝酸盐矿物量亦会逐渐增加。

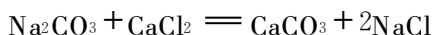
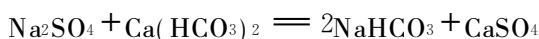
3) 该类盐湖水中含 CO_3^{2-} 浓度值较高, 其 $\text{pH} > 7$, 从总体上已演化为碱性。但不排除局部地域一段时期的卤水呈弱酸性的可能。这是因为铵在氧化过程中会产生酸, 有机物在降解过程中也会产生酸, 硫及硫化物在氧化成 SO_4^{2-} 过程中也会产生酸^[30]。



不过这些酸易被岩石中广泛存在的碳酸盐和卤水中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 等中和。



值得注意的是, 大气条件下 CO_2 在水中溶解度随温度升高而下降。0℃时, 1 体积水可溶解 1.71 体积 CO_2 ; 20℃时, 降至 0.878 体积 CO_2 ; 40℃时, 降至 0.530 体积 CO_2 。由于 CO_2 的逸出, 导致卤水 pH 值上升, 一些碳酸盐矿物沉淀, 出现石盐、碳酸钙、碳酸钠及石盐、硫酸钙、碳酸氢钠矿物组合。



3.2 提供运移通道

多期次、多层次、多形式的地质事件, 可形成若干断裂相互平行、交叉联通的断裂网络系统, 成为成矿物质聚集、运输的通道。地质事件产生的压力、热能不仅为成矿物质运输提供动能, 而且还为 N_2 与 H_2 化合成 NH_3 创造了条件。

此外, 毛细管蒸发作用是干旱地区成矿物质次生富集的重要方式^[31]。当毛细管蒸发作用将成矿物质迁移至地表沉淀后, 易被风力和季节性雨水将其迁移至湖盆富集。

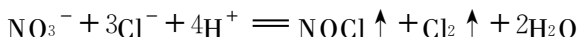
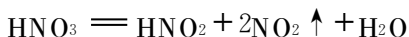
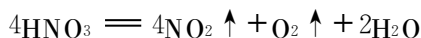
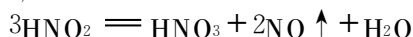
3.3 提供储矿空间和积累条件

地质事件形成足够的容矿空间,不论成矿物质从天上、地面或地下迁来都能容纳。还应具备成矿物质不断积累的条件,否则迁来的物质被稀释、分散、迁走,或被植物大量吸收耗用,或被还原成气态排入大气中。形成硝酸盐矿床除有充足丰富的成矿物质迁来外,还须具备如下基本条件:

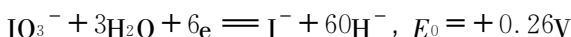
1) 干旱的气候条件。干旱气候有利于硝酸盐的富集成矿。且可抑制植物大量生长繁衍,耗去硝酸盐,植物还可产生强还原性有机物将硝酸盐、亚硝酸盐还原成 N_2 、 NH_3 排入大气中。还可抑制细菌过速增长,并催化还原硝酸盐、亚硝酸盐。

2) 氧化的环境条件。在地面和地壳浅部, NH_3 易挥发、散失、且温度越高其挥发越快、越完全,当氧化环境将它氧化成硝酸盐、亚硝酸盐,即失去挥发性能。智利硝酸盐矿床中产出黄钾铬石(K_2CrO_4)、铬钾矿($K_2Cr_2O_7$)、碘铬钙石($Ca_2CrO_4(IO_3)_2$)^[22]表明,氧化环境是形成硝酸盐矿床的必要条件。

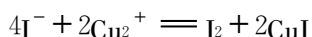
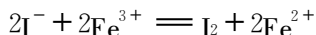
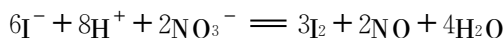
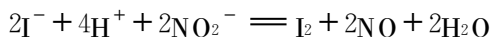
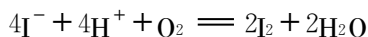
3) 碱性介质条件。酸性介质中, HNO_2 易歧化分解, HNO_3 易被光、热和氯化物分解。



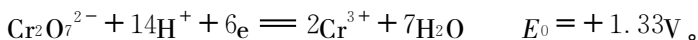
从智利硝酸盐矿床中产出碘钙石($Ca(IO_3)_2$)、碘铬钙石($Ca_2CrO_4(IO_3)_2$)等碘酸盐矿物表明,形成硝酸盐矿床的介质是碱性的,因为碱性介质才有利于碘氧化成碘酸盐。



而在酸性介质碘则易被 O_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等氧化成 I_2 挥发,光、热还可催化这些反应更快速进行。



此外,在酸性介质中,空气中游离氧是无力将 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} ,因为



自然就不会有铬钾矿($K_2Cr_2O_7$)产出。更不会有黄钾铬石(K_2CrO_4)、碘铬钙石($Ca_2CrO_4(IO_3)_2$)产生,只有碱性介质它们才能形成并稳定存在。碱性介质是最终形成硝酸盐矿床不可缺少的条件。

参考文献:

- [1] 郑喜玉·新疆盐湖的形成演化环境[J]·盐湖研究,1993,1(1):1-10.
- [2] 郑喜玉,刘建华·新疆的硝酸盐盐湖[J]·盐湖研究,1995,3(2):20-25.
- [3] 连宾·微生物地球化学作用及其在农业中的应用[J]·地质地球化学,1995,(6):71-75.
- [4] 郑大中·表生条件下金的迁移形式和富集机理[J]·陕西地质,1994,12(2):70-76.
- [5] 郑大中·盐湖形成过程中银的迁移形式及富集条件[J]·盐湖研究,1994,2(2):29-36.
- [6] 王将克,陈水挟,钟月明,等·氨基酸生物地球化学[M]·北京:科学出版社,1991.12-133.
- [7] 李亚文·韩蔚田·硝酸盐钾盐沉积的物理化学条件分析[J]·地质论评,1999,45(3):301-304.
- [8] 胡宝兰·生物脱氮技术的研究进展[J]·环境污染与防治,1997,19(4):25-28.
- [9] 郑喜玉·乌尊布拉克湖硝酸钾盐沉积特征[J]·盐湖研究,2000,8(1):41-45.
- [10] 王先彬·中国气体地球化学研究与发展[A]·资源环境与可持续发展[C]·北京:科学出版社,1999.83-96.
- [11] 姬金生,陶洪祥,曾章仁,等·东天山康古尔塔格金矿带地质与成矿[M]·北京:地质出版社,1994.176-180.
- [12] 杜乐天,陈安福,王驹,等·地球的排氢作用[J]·矿物岩石地球化学通报,1995,(3):193-195.
- [13] 郑大中,郑若锋·氢化物迁移成矿机制[J]·四川地质学报,1998,18(4):268-279.
- [14] 郑大中,郑若锋·小秦岭金矿床金的迁移富集机理[J]·黄金,1999,20(8):1-5.
- [15] 郑大中·铂族元素迁移富集机理新探[J]·四川地质学报,1997,17(2):148-156.
- [16] 曹荣龙·地幔流体的前缘研究[J]·地学前缘,1996,3(3~4):161-171.
- [17] 杜乐天,王驹,黄树桃·地球的排氢作用[J]·矿物岩石地球化学通讯,1995,(1):45-47.
- [18] 高振敏,罗泰义·岩石中固定铵的矿床地球化学[J]·地球科学发展,1995,10(2):183-187.
- [19] A·霍尔·花岗岩中铵及其岩石成因意义[J]·地质科技动态,1999,(10):12-13.
- [20] 黄智龙,肖化云,罗泰义·运南镇沉金矿煌斑岩固定铵含量测定及其意义[A]·资源环境与可持续发展[C]·北京:科学出版社,1999.416-418.
- [21] Seward T M·金的热液地球化学[J]·地质地球化学,1993,(1):37-47.
- [22] 王濮,潘兆橹,翁玲宝,等·系统矿物学,下册[M]·北京:地质出版社,1987.259-445.
- [23] 刘英俊,马东升·金的地球化学[M]·北京:科学出版社,1991.246.
- [24] 张明刚·新疆盐湖卤水化学特征研究[J]·盐湖研究,1993,1(1):17-32.
- [25] 袁华堂,高学平,杨化滨,等·我国金属氢化物化学研究[J]·化学通报,1999,(11):7-13.
- [26] 钟俊辉·稀土贮氢材料发展动向[J]·稀土,1994,15(6):54-62.
- [27] 鲁辉,高学平,朱德瑛,等·稀土镍系 $AB_5 \pm x$ 非化学计量贮氢材料的研究现状[J]·稀土,1995,16(5):28-35.
- [28] 严志弦·络合物化学[M]·北京:人民教育出版社,1960.195-197.
- [29] 郑大中,郑若锋·氟镁石—萤石型金矿的成岩成矿机制新探索[J]·江西地质,1999,13(4):288-293.
- [30] 郑大中,郑若锋·含金黄铁矿氧化过程中金溶解机理的探讨[J]·地质论评,1997,43(1):45-51.
- [31] 郑大中·高寒干旱地区金矿氧化带金的次生富集机理[J]·四川地质学报,1998,18(1):40-47.

Primary Study on Mechanism of Forming of Nitrate Deposit and Salt Lake

ZHENG Da-zhong, ZHENG Ruo-feng

(Cheagdu Rockmine test ceater, Chengdu 610081, China)

Abstract: Several possible sources of nitrate are discussed in this paper. The nitrate deposit is thought to have a close relation with geological events, which can cause high temperature, high pressure or media that systhese H_2 、 N_2 into NH_3 which is then oxidized into nitrate.

Key words: Nitrate deposit; Ore-forming mechanism; Evolution environment