

砂岩型铀矿床中铀矿物的形成机理

李盛富, 张 蕴

(中国地质大学, 湖北 武汉 430074)

[摘要] 本文通过对砂岩型铀矿床中铀在不同地球化学环境中的行为、存在形式及铀矿物种类的分析, 论述了主要工业铀矿物——沥青铀矿的形成机理: (1) 铀是变价元素, 在氧化环境中活化迁移, 在还原环境中还原沉淀; (2) 来自于氧化环境的 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 在氧化还原过渡带与有机质、硫化物及低价铁等还原剂发生反应, 形成铀的简单氧化物——沥青铀矿; (3) 有机质、粘土矿物等吸附 UO_2^{2+} , 加快了其被还原的速度, 有利于铀的富集。因此认为: 有机质还原 SO_4^{2-} 形成 H_2S 和 H_2S 还原 UO_2^{2+} 的作用是沥青铀矿形成的主要原因, 这一反应在中性和弱碱性碳酸盐溶液中广泛和普遍存在。 H_2S 等还原剂的存在是环境 Eh 值下降的主要原因, 从而使水中的 UO_2^{2+} 在氧化还原过渡带处于过饱和状态, 加速了铀的吸附和沉淀。

[关键词] 砂岩型铀矿床; 铀矿物; 形成机制; 有机质; 硫化氢

[文章编号] 1000-0658(2004)02-0080-06

[中图分类号] P571

[文献标识码] A

砂岩型铀矿床(指可地浸砂岩型铀矿床, 以下同)是目前开采成本较低的铀矿床类型。按水成铀矿理论, 这种铀矿床以中细砂岩为赋载体, 矿体形态和规模严格受层间氧化带控制, 并在完整的地下水补、径、排体系中的氧化还原界面附近成矿。由于其找矿前景较好和采矿成本低廉, 近年来对该类型铀矿床的形成条件和成矿机制以及物质成分等方面已有了较为深入的研究, 从而在找矿和采矿方面取得了很好的社会效益和经济效益。

1 铀存在的地球化学环境

水是砂岩型铀矿床中铀元素活化迁移的主要载体, 因此地表水和层间水的地球化学环境决定了铀元素的地化行为(表1)^[1]。

地表水和层间水(氧化带)的水质类型均以 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$; 为主, 其次为 $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-}$

Ca-Na ; 矿化度为 $0.36\sim 1.08\text{ g/L}$, 溶解氧为 8.6 g/L , pH 值为 $6.9\sim 8.5$, Eh 值 $> +57\text{ mV}$, 铀含量在 3.25×10^{-6} 左右。铀主要以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 形式存在, 其次为 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, 极少见 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)$ 。硫和有机炭的含量都偏低。岩石颜色以褐黄-浅黄色为主, 有时见粉红色和褐红色。 Fe^{3+} 含量远大于 Fe^{2+} , 褐铁矿极为普遍, 说明这是一个氧化环境, UO_2^{2+} 始终处于不饱和状态, 活化迁移是它的主要地化行为^[2]。

在氧化还原过渡带, 水质类型变为 $\text{Cl}\cdot\text{CO}_3\text{-Na}$ 和 $\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\text{-Na}$, 矿化度有所降低, 为 $0.3\sim 0.8\text{ g/L}$, 溶解氧基本消耗尽, 只是在层间氧化带前锋线的内侧还有极少量的氧存在; pH 值接近中性(7.1), Eh 值为 $+57\sim -195\text{ mV}$ (图1)。硫和有机质在这一区域有所富集。岩石颜色以灰、灰白色为主, 在层

[收稿日期] 2003-05-29 **[改回日期]** 2003-09-17

[作者简介] 李盛富(1973-), 男, 工程师, 中国地质大学(武汉)硕士研究生。

表 1 环境与铀的地球化学特征表

Table 1 Statistics of geochemical characteristics of uranium in different geochemical zones

项 目	氧化带	过渡带	还原带
U 含量 ($\times 10^{-6}$)	3. 25	> 10	4. 02
C 有含量 ($\times 10^{-2}$)	0. 049	0. 51	0. 33
S 含量 ($\times 10^{-3}$)	0. 562	2. 86	1. 94
pH	8. 1	7. 1	7. 8
Eh (mV)	> +57	+57 ~ - 195	< - 195
岩石颜色	褐黄-浅黄	灰略带黄-灰白	灰-灰黑
铁离子含量对比	$\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+}$
铀的存在形式	$[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3]^{4-}$ $[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2]^{2-}$	UO_2 UO_2^{2+}	UO_2
水质类型	$\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Na}$	$\text{Cl} \cdot \text{CO}_3\text{-Na}$ $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4\text{-Na}$	Cl-Na

注: 据伊犁盆地 512 铀矿床及吐哈盆地十红滩铀矿床资料综合整理。

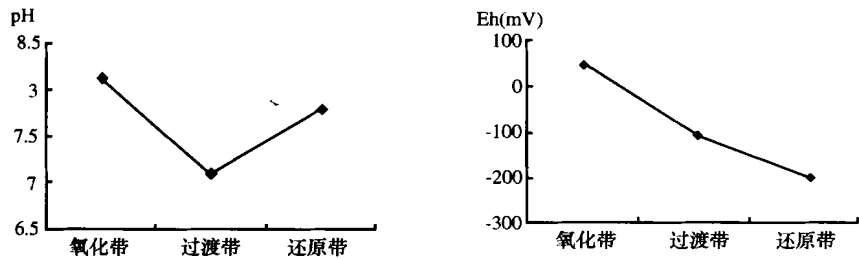


图 1 不同氧化还原带水岩体系 Eh 和 pH 值特征

Fig. 1 Characteristics of Eh & pH values in the water-rock system of different oxidation-reduction zones

间氧化带前锋线的内侧有时可见到灰色略带一些黄色斑点, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的含量相当, 以长石高岭土化为主要蚀变类型。这一区域可以说是极弱氧化到极弱还原环境, UO_2^{2+} 处于过饱和状态。随着水溶液中 UO_2^{2+} 浓度的急骤降低, 在有机质周围和岩石碎屑中可见到沥青铀矿肾状和葡萄状集合体, 还有少量铀石产生, 和它们伴生的是自生黄铁矿。

氧化还原过渡带以下水质类型演变为 Cl-Na 形式, 有时为 $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl-Na}$ 。pH 值有所升高, 在 7.8 左右, 水中铀含量降到 4.02×10^{-6} 左右, 但比氧化带略高一些。矿化度较低, 水中不存在溶解氧, 岩石颜色以灰-灰黑色为主, Fe^{2+} 含量远大于 Fe^{3+} 含量, 有机质和硫含量均低于氧化还原过渡带而高于氧化带, 黄铁矿和沥青铀矿伴生, 说明这是一个还原环境。

从上述的情况来看, 铀在不同的地化环

境有不同的地化行为: 铀元素在氧化环境中呈六价, 以 UO_2^{2+} 形式最为稳定, 溶解于中性或弱碱性水溶液中, 活化迁移; 在还原环境中呈四价, 以铀的简单氧化物 (UO_2) 的形式最为稳定, 还原沉淀是它的主要地化行为; 在氧化还原过渡带四、六价铀并存, 但以四价为主, 还原沉淀是它的主要地化行为, 铀在这一区域富集^[2]。

2 可地浸砂岩中的铀矿物

根据前述, 铀在砂岩的氧化还原过渡带沉淀下来形成铀矿物, 其种类很少, 主要是沥青铀矿 (占 90 % 以上), 其次为铀石, 推测还含有再生铀黑。因此, 沥青铀矿是其主要工业铀矿物。除了形成肾状和葡萄状集合体外, 它主要充填于炭屑木质细胞腔, 有时呈显微浸染状产于炭屑附近的填隙物中或散布于砂岩的填隙物中^[3]。同铀矿物形影不离的是

自生黄铁矿,它是一种指示矿物:在氧化带可氧化成褐铁矿,则砂体呈黄褐色;在还原带以其晶体形式存在,砂体显示原来的灰色调。

根据可地浸砂岩型铀矿床中铀矿物的形成环境和可能出现的离子组合,以及铀的简单氧化物的性质,很难作出只有沥青铀矿和铀石而不含其它铀矿物的结论。因为在通常情况下,沥青铀矿、晶质铀矿和铀黑(包括再生和次生铀黑)是共生的。它们之所以有不同的矿物名称,只是因为其含氧系数不同:晶质铀矿 < 沥青铀矿 < 铀黑^[4]。于是可以推测,在层间氧化带前锋线的内侧可能存在铀黑,在层间氧化带前锋线的外侧和沥青铀矿共存的可能还有晶质铀矿,只是目前的检测技术有限而没有得到证实。

我们知道,在中性和弱碱性碳酸盐介质中, UO_2^{2+} 在氧化还原过渡带主要形成沥青铀矿,并且一般认为铀石是沥青铀矿形成前的亚稳定状态,因此,关于铀矿物形成机理的讨论可归结到以其主要工业铀矿物——沥青铀矿上来。

3 铀矿物形成机理

3.1 铀矿物形成的一般原理

铀从天然水中沉淀的机理和过程可分为两种:其一是化学还原作用(包括络合和离子交换作用),其中包括含铀氧化水进入还原环境、具有还原性质的气体在迁移过程中与含铀氧化水相遇、不同性质的地下水混合或压力降低(CO_2 逃逸),以及含铀地下水与围岩反应等过程中铀的还原沉淀作用,其主要还原剂有 H_2S 、 C 、 CH_4 、 Fe^{2+} 等,当然细菌和微生物也起着极其微妙的作用;其二是机械物理作用,主要是吸附作用。有机质和粘土矿物是主要的吸附剂。

3.2 化学还原作用

经过氧化带的层间水径流到氧化还原过渡带时,水中自由氧消耗殆尽,铀酰碳酸络离子在碳酸根离子形成碳酸钙沉淀的情况下不断析出 UO_2^{2+} ,则水中的 UO_2^{2+} 骤增,在

H_2S 、有机质、低价铁等还原剂的作用下 UO_2^{2+} 不断地被还原,形成沥青铀矿。

3.2.1 有机质沉淀铀的作用

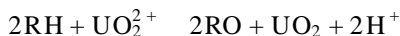
有机质沉淀铀是一种复杂的物理化学过程,下面从还原、络合、离子交换作用方面加以阐述:

3.2.1.1 有机质的还原作用

有机质在厌氧细菌的作用下可分解出 CH_4 ,后者与 SO_4^{2-} 反应生成 H_2S ,成为 UO_2^{2+} 的主要还原剂,这是铀矿物形成的主要因素之一。由于硫化氢等还原剂的形成,造成Eh值迅速下降到-100 mV以下,使 UO_2^{2+} 处于过饱和状态。



有机质除了还原 SO_4^{2-} 生成铀的主要还原剂 H_2S 外,它本身也具有还原作用岩石发生褪色现象。因此,在有机质的内部和周围都能见到沥青铀矿^[5]。同时, H_2S 离解产生的 S^{2-} 与 Fe^{2+} 结合形成黄铁矿, H^+ 则造成pH值降低。



3.2.1.2 有机质的络合作用

有机质的络合作用,主要是指腐殖酸和富里酸的络合作用,它们能强烈地络合铀及其他金属离子,形成铀酰有机络合物。根据红外光谱证实,铀以铀酰离子的形式被固态腐殖酸滞留,腐殖酸中的羧基起着双齿状配位体的作用与 UO_2^{2+} 络合。国内外的许多学者都证实了这一点,如Shanbhag通过计算证实腐殖酸能与无机酸配位体(如弱酸性天然水中的碳酸盐)竞争而与铀酰离子络合。在中性到碱性条件下,碳酸盐络合物明显多于腐殖酸及富里酸络合物。Munier证实腐殖酸中碳功能团与铀络合,可用下面的化学反应式表示:



3.2.1.3 有机质的离子交换作用

匈牙利学者A·萨莱认为,有机质富集铀

酰离子的作用是一种阳离子的交换过程,他还引用了W·富克斯的腐殖酸结构模型,并对此作了解释:在 $\text{pH}=3\sim 7$ 时,腐殖酸羧基和羟基中的 H^+ 可以解离出来, UO_2^{2+} 填补羧基和羟基中 H^+ 的位置而被固定。当用 $\text{pH}<3$ 的酸性溶液淋滤时, UO_2^{2+} 又逐渐被 H^+ 交换;当 $\text{pH}<1$ 时, UO_2^{2+} 全部被 H^+ 置换出来(上式也说明了这种离子交换作用)。

阳离子交换作用的实质是一种化学吸附过程,仅发生在物体的表面。 UO_2^{2+} 交换 H^+ 而被固定在有机质的表面,只发生在吸附作用的初期,随后这些 UO_2^{2+} 将被转化为腐殖酸合铀酰络合物。

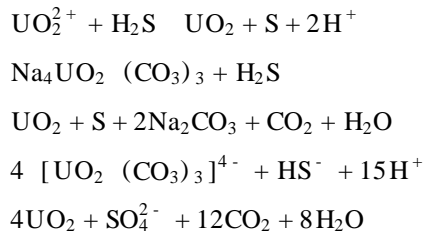
总之,尽管有机质沉淀铀是一个复杂的化学还原过程,并且几乎所有固体的沥青和许多种煤(主要是其中腐殖酸)均具备了使铀还原和沉淀的条件,但其还原硫酸根离子形成硫化氢的过程是十分重要的,其他作用虽不容忽视,但只能说是这一过程的补充。正如Charles所描述的一样,在卷状铀矿床的成因模式中,有机质起到关键性的作用,甚至在还原剂主要是黄铁矿的地方,也是有机质首先将硫酸盐还原成硫化物,从而导致黄铁矿形成。

讨论有机质的化学还原作用,绝不能忽视微生物的成矿作用,因为这是微生物的生活习性决定的。在氧化还原反应过程中,微生物以还原物质氧化时释放的能量为其生命活动的能源,并且又从氧化物质的还原反应中得到其自身呼吸所需的氧,因此形成还原环境,使六价铀还原沉淀^[6,7]。

3.2.2 硫化物沉淀铀的作用

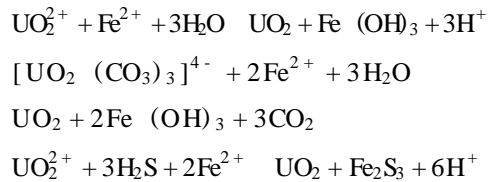
硫化物沉淀铀的作用主要是硫化氢等强还原剂的还原作用。这些还原剂能使 UO_2^{2+} 在氧化还原过渡带迅速被还原,形成沥青铀矿,这一反应在铀矿物形成过程中至关重要。微生物和细菌加快这种反应的速度,即使没有微生物和细菌,这一反应在中性和弱碱性碳酸盐溶液中仍然可以有效地进行。由于这是铀矿物形成的主要因素,目前在这方面的

研究成果较多,本文不再赘述。其反应过程如下:



3.2.3 铁沉淀铀的作用

在中性和弱碱性碳酸盐溶液中,只含 Fe^{2+} 和 UO_2^{2+} ,则 Fe^{2+} 还原 UO_2^{2+} 中的六价铀是可能的。因为这种体系中, Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的电位比 U^{4+} 氧化成 U^{6+} 的电位高。但在有硫化物存在的条件下,这一反应能够顺利进行,即含 Fe^{2+} 的碳酸介质中能产生使 U^{6+} 还原沉淀的条件,同时产生大量的 H^+ 。



上述化学还原过程能很好地解释Eh值持续降低,pH值在氧化还原带前锋线附近突然降低、并且铀矿物和黄铁矿伴生的现象。通过实验和实际工作,我们知道有机质还原 SO_4^{2-} 形成 H_2S 和 H_2S 还原 UO_2^{2+} 的作用是沥青铀矿形成的主要原因,但仅靠这种反应还不能形成高品位($>10^{-3}$)的砂岩型铀矿床,其他作用或多或少地加速了铀的还原。尽管中性和弱碱性碳酸盐环境是砂岩型铀矿床存在的主要环境,并且这种环境在自然界是广泛和普遍存在的,因此多种作用共存是铀矿物形成的原因。同时 H_2S 等还原剂的存在是Eh值下降的主要原因,在整个反应过程中 H^+ 的产生,降低了层间水的pH值。Eh值和pH值的降低,使水中的 UO_2^{2+} 在氧化还原过渡带处于过饱和状态,加速了铀元素的吸附和沉淀,从而使还原反应更充分,加速了沥青铀矿的形成。

3.3 吸附作用

有机质和细粒碎屑(特别是粘土矿物)

的存在,使吸附作用容易发生。由于这两者在砂岩型铀矿床中含量均较高,因此,吸附作用对铀富集成矿的贡献不容忽视。

3.3.1 有机质对铀的吸附作用

吸收和吸附作用是有机质沉淀铀的又一重要过程。吸附是指有机质将铀吸附在自身表面上,这部分铀容易解吸;而吸收则是有机质将铀吸收到其内部的现象,这部分铀不容易被解吸出来。不同有机质对铀的吸附能力不同,泥炭、褐煤和腐殖酸对铀的吸附能力强,并且有机质富集铀与其含腐殖酸有密切的关系。

3.3.2 粘土矿物对铀的吸附作用

在可地浸砂岩型铀矿床中,粘土矿物主要有高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石等,其总含量为5%~13.5%。粘土矿物含量越高越有利于铀的富集,但它减小了砂岩的透水性。粘土对铀矿物的吸附作用主要表现在:(1)其表面富集铀酰离子;(2)内部孔隙中见到沥青铀矿。粘土矿物的吸附能力主要取决于其本身的性质、比表面积、介质的pH值等因素。一般说来,这类矿物具有多孔、比表面积大者,其吸附能力就强。

实际上,铀矿物的形成不但有还原作用,而且吸附作用的存在、多种因素共同发挥作用有利于大量的铀矿物产生。在动态的地化环境下,氧化和还原作用不断进行,使铀矿物的含量不断增大,以致达到工业品位形成铀矿床。除了微生物和细菌的参与作用外,完整的地下水补给-径流-排泄体系不仅是含铀地下水运动的内在动力,为铀元素氧化迁移和还原沉淀提供了可能,而且为铀矿物的形成提供了时空条件。

4 结论

由以上讨论可知,砂岩型铀矿床的铀矿物种类少,主要为沥青铀矿,其形成机理复

杂,包含了化学还原作用和吸附作用。其中有机质还原 SO_4^{2-} 形成 H_2S 和 H_2S 还原 UO_2^{2+} 的作用是沥青铀矿形成的主要原因,这一反应在中性和弱碱性碳酸盐溶液中是广泛发生的。 H_2S 等还原剂的存在引起Eh值急剧下降,同时各种化学还原反应产生的一定量的 H^+ 造成pH值降低,从而使水中的 UO_2^{2+} 在氧化还原过渡带处于过饱和状态,加速了铀元素的吸附和沉淀,而且有机质和粘土矿物的吸附作用,限制了 UO_2^{2+} 的运移,为 UO_2^{2+} 的充分还原提供了可能。因此, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 等在地下水的补、径、排体系中不断运移,经过一系列氧化还原反应,使 UO_2^{2+} 被还原,以固态 UO_2 (或沥青铀矿)的形式沉淀下来。在这种动态的氧化迁移和还原沉淀的过程中,微生物和细菌也起到了至关重要的作用,不仅加速了这一反应过程,而且为铀矿物的富集提供了可能。

[参考文献]

- [1] 张卫民,等. 水岩体系 Eh-pH法及其在砂岩型铀矿体定位研究中的应用——以新疆伊犁盆地512铀矿床为例[J]. 华东地质学院学报, 2002. 25(3): 91~96.
- [2] 王剑峰. 铀地球化学教程[M]. 北京: 原子能出版社, 1986.
- [3] 杨殿忠,等. 铀有机地球化学研究进展[J]. 地质找矿论丛, 2001. 16(4): 262~266.
- [4] 王德荫,等. 铀矿物学[M]. 北京: 原子能出版社, 1981.
- [5] 向伟东,等. 试论有机质与后生砂岩型铀矿成矿作用——以吐哈盆地十红滩地区为例[J]. 铀矿地质, 2000. 16(2): 65~114.
- [6] 阎瑞藻,等. 微生物成矿学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [7] 赵瑞全,等. 微生物和有机质在512层间氧化带砂岩型铀矿成矿中的应用[J]. 铀矿地质, 1998. 14(3): 338~343.

(下转第90页, Continued on page 90)

Mineralization characteristics of uranium-bearing tuff , Zoujiashan ore district , Xiangshan uranium ore field

XUE Zhen-hua¹ , J IANG Zhen-pin¹ , DONG Yong-jie¹ ,
YU Jian-fa² , HU Rong-quan² , ZHANG Liu-gui²

(1. East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi 344000, China;

2. Mining & Metallurgic Company No. 721, CNNC, Lean, Jiangxi 344303, China)

Abstract : At the - 50 m level of Zoujiashan ore district , Xiangshan uranium ore field , uranium-bearing tuff was discovered. Chemical analysis indicates that uranium ores in such tuff may contain uranium up to 7. 13 %. Content of chlorite in such ores is high. Authors suggest that rich uranium ore bodies must exist at the contact between granite-porphyry and tuff at Xiangshan uranium ore field.

Key words : tuff ; chlorite ; uranium mineralization

(上接第 84 页 , Continued from page 84)

Formation mechanism of uranium minerals at sandstone-type uranium deposits

Li Sheng-fu , ZHANG Yun

(China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract : By analyzing the behavior and existence form of uranium in different geochemical environments , existense form of uranium and uranium minerals species , this paper expounds the formation mechanism of main commercial uranium mineral ——pitchblende : (1) uranium is a valence-changeable element . It is reactivated and migrates in oxidized environment , and is reduced and precipitated in reducing environment ; (2) $[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2]^{2-}$ coming from oxidized environment react with reductants such as organic matter , sulfide and low-valenced iron at the redox front to form simple uranium oxide ——pitchblende ; (3) the adsorption of uranium by organic matter and clay minerals accelerates the reduction and the concentration of uranium . Therefore , it is considered , that the reduction of SO_4^{2-} by organic matter to form H_2S , and the reduction of UO_2^{2+} by H_2S are the main reasons for the formation of pitchblende . This reaction is extensively and universally available in neutral and weakly alkaline carbonate solubion . The existense of reductants such as H_2S is the basic factor leading to the decrease of Eh in environments and the oversaturation of UO_2^{2+} at the redox front in groundwater , thus accelerating the adsorption and the precipitation of uranium .

Key words : sandstone-type uranium deposit ; uranium mineral ; formation mechanism ; organic matter ; hydrogen sulfide