

热液铀矿床的沥青铀矿研究进展

刘成东, 梁良

东华理工大学 省部共建核资源与环境国家重点实验室培育基地, 南昌 330013

摘 要: 金属铀(0价)是近年来中国在沥青铀矿研究中的一大成果, 本文扼要叙述了金属铀(0价)的特征, 沥青铀矿的化学成分、测试参数、化学年龄、形成环境、模拟实验等方面的研究成果和存在问题, 指出根据金属铀(0价)的发现可推论热液矿床铀来自地球的深处。

关 键 词: 沥青铀矿; 金属铀(0价); 矿物学特征; 热液铀矿床

中图分类号: P619.14 文章编号: 1007-2802(2017)02-0339-06 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.02.018

The Progress in the Study of Pitchblende of Hydrothermal Uranium Deposit

LIU Cheng-dong, LIANG Liang

State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment,
East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: The discovery of U^0 in asphalt uranium in China (Metal uranium) is of great significance in both scientific research and economy. This article introduces advancement and problems in metal uranium (zero valency) research, including chemical composition, testing parameters, chemical age, formation environment and simulation experiment. The discovery of metallic uranium (zero valency) indicate a deep-crust origin of such hydrothermal uranium deposit.

Key words: pitchblende; metallic uranium (zero valency); mineralogical characteristics; hydrothermal deposit

沥青铀矿是铀矿石中最重要的铀矿物, 它不仅具有经济价值, 更具有科学研究的重要意义。历来受到铀矿地质学界的重视。学者们从沥青铀矿的产出形态、矿物学、地球化学、同位素定年、形成机理、模拟实验等方面做了许多工作, 获得不少成果; 从常量、微量、稀土元素、温度、压力、含氧系数、晶胞参数、铀的价态、化学年龄等测试资料探索铀的来源、成矿深度、矿床成因、铀矿选冶流程、深部热能的形成和地球演化历史等问题。

1 沥青铀矿特征

热液铀矿床中沥青铀矿的产出形态有: ①脉状、团块状等, 沿脉石矿物解理、粒间间隙、溶蚀洞穴等充填、交代; ②浸染状产于微晶石英、绿泥石、萤石、石英等脉石矿物中; ③与微晶石英、方解石交互生长; ④呈肾状、葡萄状、皮壳状、球粒状胶结先存岩石、矿物角砾。

单个沥青铀矿粒度为 $21 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$, 最大颗粒为 $1.8 \text{mm} \times 1 \text{mm}$ 。伴生矿物有黄铁矿、赤铁矿和少量的方铅矿、辉钼矿、黑钨矿以及微晶石英、萤石、方解石和少量绿泥石、绢云母等。在表生条件下, 沥青铀矿常风化一系列铀酰矿物, 常见的有: 柱铀矿、黄钙铀矿、红铀矿、水硅铀矿、硅钙铀矿、铜铀云母、钙铀云母等(卢龙等, 2005; 黄国龙等, 2010)。

2 沥青铀矿的研究进展

沥青铀矿常以 U^{4+} 和 U^{6+} 存在, 最近李子颖的研究团队(Li *et al.*, 2015)首次发现0价的金属铀(Natural Native Uranium)。通常沥青铀矿的理想化学式用 UO_{2+x} 表示, x 的值取决于沥青铀矿的氧化程度, 即其中的 U^{6+} 含量。自然界存在氧化程度高的沥青铀矿- U_3O_8 , 其 U^{6+}/U^{4+} 的原子比为2:1, 即其晶体结

收稿日期: 2016-03-27 收到, 2016-05-12 改回

基金项目: 东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室自主基金项目(Z1607)

第一作者简介: 刘成东(1964-), 男, 博士, 教授, 从事铀矿床、矿物岩石学的教学与研究工作. E-mail: lliang1934@163.com.

构中高达 66% 的 U^{4+} 被 U^{6+} 所取代,但仍保留其原有的晶体结构(卢龙等,2005)。

沥青铀矿和晶质铀矿的区分标准存在较多争议,有人以晶胞参数 a_0 大于 0.545 nm 作为区分的界线,然而,许多合成产品的晶胞参数 a_0 虽然大于 0.545 nm,电子显微镜下看其仍然是球状或球状集合体,因此,蔡根庆和黄志章(1988)提出,凡具有八面体及其他晶面的 UO_{2+x} 晶体称为晶质铀矿,其晶胞参数 a_0 也有小于 0.545 nm 的;凡只有球状或葡萄状、肾状集合体的 UO_{2+x} 称为沥青铀矿,其晶胞参数 a_0 也有大于 0.545 nm 的。晶质铀矿是形成于高温、高压条件下的铀矿物,在中低温热液和沉积成岩过程中直接搬运来的碎屑晶质铀矿除外。而沥青铀矿在一定的还原环境,温度从常温(17℃)至 600℃,pH 值从酸性至碱性(1.20~10.41),压力从 0.2~200 MPa,溶液浓度从 0.238~1.119 mg/mL 内普遍发育(沈才卿等,2014)。

2.1 沥青铀矿中的金属铀(0 价)

李子颖等(Li *et al.*, 2015)利用 X 射线光电子能谱(XPS)方法首次在沥青铀矿中发现金属铀(0 价)。其原理是在 X 射线超高的真空环境中测量样品表面的化学成分和元素价态(Briggs, 1977; Wagner *et al.*, 1979; Briggs and Grant, 2003; 文美兰, 2006)。目标元素的化学价态可以通过特征谱线的峰值确定(Moulder *et al.*, 1992; Crist, 2000),最强峰(特征峰)的面积或强度是定量计算的基础,峰值强度应用感光度校正,因为元素的光电子强度不是完全按照它们的含量比例的。校正过程如下:用峰值边缘和背景之间的切线交点消除背景值,计算峰面积大小或强度,并分别除以其相应的感光度后获得元素的相对原子摩尔含量(任段胜, 2003; 郭沁林, 2007)。

作为化学位移的内层电子结合能(BINDING ENERGY)的发现,反映了原子上的电荷密度的变化,可以通过检查内部电子化学位移确定不同的化学价态元素(Ilton *et al.*, 2007)。李子颖等(Li *et al.*, 2015)通过多次沥青铀矿的窄带(narrow zones)扫描,发现存在 3 个化学价态的铀,即 U^0 (金属铀)、 U^{4+} 和 U^{6+} 。并且通过 XPS 定量分析的方法转换元素的信号强度为元素含量,即转换峰面积大小成元素的化学含量(chemical content),从而获得原子百分比(At.%)。结果显示,希望和棉花坑 2 个铀矿床 6 个样品的金属铀(0 价)的原子百分比(At.%)为 0.02%~1.57%(Li *et al.*, 2015)。

一个元素通常具有不同的化学价态和化学价

态不同的峰值可能互相重叠,重叠的峰值用高斯-洛仑兹函数表示。铀不同化学价态峰值可用拟合曲线图示之。

2.2 沥青铀矿的化学成分

笔者在粤北诸广矿区和江西鹿井、桃山矿区采集的沥青铀矿用电子探针测量 114 个测点,结果显示, UO_2 含量为 61.31%~94.88%,均值为 73.91%, SiO_2 含量为 0.02%~32.15%,CaO 含量为 0.04%~9.35%,FeO 含量为 0.01%~2.87%,PbO、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 TiO_2 、NiO、FeO、MnO、 Cr_2O_3 含量总和(Σ)为 0.02%~21.93%,并计算得 UO_2 与各化学成分的相关系数。其结果与闵茂中(1989)统计的数据相近。沥青铀矿的化学成分都显示 UO_2 、 SiO_2 、CaO、FeO 高,NaO、MgO、 P_2O_5 、MnO 低。沥青铀矿的 UO_2 含量与 SiO_2 、 P_2O_5 呈负相关,其相关系数为 -0.71、-0.25,与 MnO、CaO、FeO 等呈弱正相关,其相关系数为 0.45、0.15、0.06,与其他化学成分相关性很差。

据闵茂中(1989)对中国花岗岩型铀矿床中 51 个沥青铀矿样品的统计,其 UO_2 含量比火山岩型、砂岩型、碳硅泥岩型铀矿床中的沥青铀矿略高;其 Re_2O_3 和 H_2O 含量都低;其 ThO_2 含量比火山岩型低;其含氧系数略高于火山岩型、碳硅泥岩型,略低于砂岩型。

与中国东部上地壳值相比,沥青铀矿中亏损的元素有 Cr、Co、Ni、Ga、Nb、Ba;明显富集的元素有 W、Pb、Mo、Be、Y、Bi 等(高山等,1999)。沥青铀矿中富集的元素以亲石元素为主,亏损的元素以亲硫元素为主(黄国龙等,2010)。这种差异主要同沥青铀矿由亲石元素组成有关,从而导致它们的矿物晶格吸收亲石元素的能力较强。

对于上面所述的沥青铀矿化学成分特征,许多研究认为, UO_2 与 SiO_2 呈负相关其原因是在成矿热液中,沥青铀矿生成于中性-弱碱性、弱氧化-弱还原性($E_h = 100 \sim -350$ mV)的含硅介质中,铀-硅关系密切,该介质中 SiO_2 活度为 $a_{H_4SiO_4} < 10^{-3.5}$ mol/L H_2O ,在沉淀初期,矿液中的铀浓度明显大于硅浓度,这时仅生成沥青铀矿;随着铀浓度急剧降低(生成了沥青铀矿),矿液中 SiO_2 与 U_3O_8 的浓度比急剧增高,至一定程度,析出铀石和 SiO_2 ,当 SiO_2 活度增大时,沥青铀矿可与 SiO_2 作用并生成铀石。反之,若介质中 SiO_2 活度降低时,已生成的铀石则不稳定,分解成沥青铀矿和 SiO_2 。 Si^{4+} 还可能以内潜同晶等形式出现,由此推测,铀硅可以存在互消长关系。

此外, Si、Al、Ca 等造岩元素及 $\text{UO}_3(\text{U}^{6+})$ 含量较高, Th、Pb 等元素含量较低, 反映了它形成于低温、浅成环境(闵茂中等, 1999)。

Pb 是沥青铀矿中铀的放射性蜕变的产物, 是使 UO_2 与 PbO 有时显弱正向消长关系的原因之一。闵茂中(1989, 1999)研究认为, 沥青铀矿中的铅除呈方铅矿等包裹体形式存在外, 尚呈其他形式存在于该矿物中。杜宾丘克等(ДУБИНЧУК, 1978; 转引自闵茂中, 1989)采用电子显微镜及显微电子衍射等方法的研究结果表明, 天然铀氧化物(晶质铀矿、沥青铀矿)中的铅是以金属铅和铅铀酸盐($\text{PbU}^{6+}\text{O}_4$)的形式存在的。对于氧化程度较低的沥青铀矿, 其中铅主要呈金属铅的状态存在。随着该类矿物氧化程度的增高, 铅在其中主要以 $\text{PbU}^{6+}\text{O}_4$ 形式存在(ДУБИНЧУК and СИДОРИНКО, 1978)。

对 Ca 而言, Ca^{2+} 与 U^{4+} 离子半径相近, 在 CaO 和 UO_2 二元系中, 存在一个广泛的类质同象替代区域。可能部分以类质同象形式参加至沥青铀矿的晶体结构中, 使铀钙呈现弱正相关关系。徐国庆等(1982)统计结果得出 CaO 含量与围岩成分有关, 也与热液中铀以碳酸铀酰络合物形式搬运有关。

对稀土元素而言, 由于 U^{4+} 和三价稀土元素的离子半径相似, 稀土元素便会进入沥青铀矿晶格, 使沉淀的沥青铀矿中富含稀土元素(李占游, 1987)。HREE 的碳酸阴离子络合物比 LREE 的更容易发生沉淀, 从而造成沥青铀矿中 HREE 的富集优于 LREE(Wendlandt and Harrisob, 1979; Cantrell and Bryne, 1987; Michard *et al.*, 1987); REE 含量还受温度控制, 成矿温度越高其含量也越高。

在沥青铀矿风化成铀酰矿物的过程中, UO_2 和 PbO 的含量呈减少的趋势, 而 CaO 、 Na_2O 、 SiO_2 和 P_2O_5 等则显示增加的趋势, 且 PbO 和 UO_2 的含量变化呈一定的正相关, CaO 、 Na_2O 、 SiO_2 、 P_2O_5 与 UO_2 的含量变化呈一定的负相关, 这表明风化过程中, Si、P、Ca、Na 等组分被带入到铀酰矿物的晶格中, 而 U、Pb 很可能从沥青铀矿中扩散到流体中(Zhao and Ewing, 2000)。在风化产物中 Pb 的含量常低于沥青铀矿, 这是因为铀矿物中的 Pb 主要是放射性成因的(卢龙等, 2005)。徐伟昌和张运洪(1988)根据沥青铀矿的化学成分计算出含氧系数, 含氧系数高, 则反射率低、比重低、硬度小。

2.3 沥青铀矿的测试参数

据黄国龙等(2010)对粤北棉花坑热液铀矿床的研究, 沥青铀矿具有较低的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值($-11.3 \sim -13.1$, 平均为 -11.5)和古老的 Nd 模式年龄(1757

~ 1882 Ma, 平均为 1787 Ma), 在 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)-t$ 图上, 数据点都位于南岭地区前寒武纪地壳演化区, 表明形成沥青铀矿所需的铀不是来源于地幔, 而是来源于地壳, 而且沥青铀矿的 U-Pb 和 Sm-Nd 等时线年龄分别为 (68.7 ± 2.7) Ma 和 (70 ± 11) Ma, 在时间上与岩体年龄和华南花岗岩型铀矿床的主成矿期相符。推定该岩体最可能是形成铀矿床的主要铀源体。

张祖还等(1983)对 8114 热液铀矿床的沥青铀矿测定铅同位素值并经 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等时线处理获得的初始 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 16.85 ± 0.96 , 与沥青铀矿伴生的方铅矿的铅同位素值为 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.17$, 上述数值都属正常铅, 认为该铀矿床中的铀以及铜、锌、镍、钴等成矿物质组分可能主要是由深部岩浆溶液带来。

沥青铀矿的晶胞参数(a_0)在一定程度上反映其形成的物理化学条件。据闵茂中(1989)研究, 中国花岗岩型铀矿床中沥青铀矿(40 个样品)的 a_0 均值为 0.5402 nm, 与中国四大类型铀矿床中沥青铀矿的晶胞参数 a_0 平均值接近, 反映不同类型铀矿床中沥青铀矿形成物理化学条件的相似性。影响 a_0 大小的因素很多, 温度是主要的, 温度的增高, 提高了元素类质同象的能力, 使更多的 Th、REE 进入 UO_2 晶格, 导致 a_0 增大; 温度高, 溶液还原性增强, $\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+}$ 值增大, 由于 U^{4+} 离子半径大于 U^{6+} , 所以 a_0 与温度呈正相关。其次是置换 U^{4+} 的元素数量及其离子半径大小、放射性蜕变铅的积累及成矿热液的氧逸度等。晶胞参数 a_0 值与含氧系数为负相关、与该矿物的 PbO 含量呈正相关、与 REE 含量呈正相关(徐国庆等, 1982); a_0 与矿物中 UO_2 百分含量成正相关, 而与矿物的含氧系数(矿物中氧原子与铀原子的比值)呈明显负相关, a_0 随着氧铀比的增大而减小, 如 $\text{UO}_{1.75}: a_0 = 0.5477$ nm; $\text{UO}_{2.00}: a_0 = 0.5460$ nm; $\text{UO}_{2.80}: a_0 = 0.5430$ nm(蔡根庆和黄志章, 1988)。沥青铀矿中水、羟基及络离子团的存在与否及矿物结构的辨别常用红外吸收波谱分析, 并积累了一些经验: 由 UO_2 (即 U^{4+})的振动引起吸收峰, 由 UO_2^{2+} 基团对称伸缩振动、反对称伸缩振动、 H_2O 的伸缩振动、脱水并重结晶、氧铀比降低都会引起吸收带(蔡根庆和黄志章, 1988); 据有关资料 UO_2^{2+} 的最强吸收带出现在 $1090 \sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ 区域, 另外还在低频(460 cm^{-1})出现一个较弱的吸收带(王文广等, 1981)。

沥青铀矿的差热曲线可反映矿物中含水及其他杂质成分, 即矿物的含水量越高, 矿物中水逸失

引起的吸热温度越往前推。

2.4 沥青铀矿的化学年龄计算

笔者根据赣粤地区塘湾、大府上、水石、牛尾岭等花岗岩铀矿床矿石中沥青铀矿电子探针测定的化学成分,用 Ranchin 的计算式: $t = 7550\text{Pb}/(\text{U} + 0.365\text{Th})$ 和 Cameron-Schiman 的计算式: $t = \text{Pb} \times 10^{10}/(1.612\text{U} + 4.95\text{Th})$, 计算得沥青铀矿的化学年龄(注:式中 Th、U、Pb 分别代表各元素在沥青铀矿中所占的质量百分数,所得年龄单位前式为 Ma,后式为 a)(葛祥坤,2008)。共测量了 30 颗沥青铀矿 110 个测点,测量结果如表 1,由表可知:

①沥青铀矿年龄 90% 以上为 200 Ma 以后,仅少数大于 200 ~ 1000 Ma,这与前人(邓平等,2011,2012;黄国龙等,2012)测定的该地区沥青铀矿和锆石等离子质谱(LA-ICP-MS)U-Pb 同位素定年相近,该区铀矿床成矿是多期次多阶段的,仅主成矿期就有 140,120,100,90,70±5,50 Ma 等 6 期(张龙等,2016)。化学年龄测定包括后期蚀变和次生变化等干扰因素多,受铅丢失的影响年龄值会更分散,有的可代表后期蚀变的年龄;

②表中未包括沥青铀矿中 UO_2 和 ThO_2 高,Pb 丢失(如后期蚀变过程中,Si 和 Ca 进入铀矿物晶格造成的 Pb 丢失)PbO 值在检测值以下其年龄计算值为 0 的测点,这些测点约占总数的 5%~6%;

③化学年龄是用电子探针测量沥青铀矿中的 Th、U、Pb 含量并经过数据处理后获得的矿物年龄,它比需要对所测矿石进行粉碎、淘洗、挑选和一系列的化学处理的热电离质谱同位素测年法具有原位、微区、不破坏样品、省时、费用低等优点。它以放射性核素的衰变理论为基础(葛祥坤,2008;张文兰等,2003),假设可以忽略矿物初始铅,封闭体系中矿物的总铅含量代表 U-Th 衰变形成的放射性成因铅含量,即: $\text{Pb}_{\text{总}} = {}^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238t}} - 1) + {}^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235t}} - 1) + {}^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232t}} - 1)$ 。该法对铀矿床更具有适用性。

2.5 沥青铀矿的形成环境

X 射线衍射、红外光谱及其能谱分析结果表明,在酸性条件下,较高的温度与较高的铀浓度有利于直接形成沥青铀矿,否则会先形成水合氢氧化铀酰 UO_2 和 UO_3 的混合物、 UO_3 等中间产物,再进一步

形成沥青铀矿,或者反应止步于单质 S、 UO_2 和 UO_3 的混合物(史文革等,2010;崔春龙等,2014)。刘正义和戚大能(2000)用甲酸(HCOOH)分解成 CH_4 气体及利用 CH_4 还原出铀并经热力学计算证实,其反应式为: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCOOH} = 2\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] + \text{CO}_2 + 2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$, 因此矿床中可能存在如下反应: $\text{U}^{6+} + \text{沥青}(\text{CH}_4) \xrightarrow{\text{细菌}} \text{U}^{4+}(\text{沥青铀矿}) \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 。由于早期脉体中还原能力强的轻质烃类组分含量相对较高,脉体的还原能力较强,在脉体周围形成较强的还原环境,随着脉体中还原物质与周围环境中高价态铀、铁、硫等元素反应生成沥青铀矿、黄铁矿。

到目前为止,已知铀矿床的铀矿物中仅有四价和六价态铀存在。然而,金属铀(0 价)的发现表明热液矿床铀来自地球的深处。铀作为自然状态或更低的价态形成于地球内部的强还原环境。当含铀液体从深处向地球近表面迁移时,铀主要是氧化成 U^{4+} 或 U^{6+} ,由于氧逸度的增加和尚有部分铀仍处于原本的状态,导致不同价态的铀并存。由此金属铀(0 价)、 U^{4+} 和 U^{6+} 在热液铀矿床之中的比例关系可以用于揭示氧化条件和铀成矿作用深度,也就是说金属铀(0 价)含量越多成矿深度越深。此外,这一新发现表明,热液铀成矿作用不是通过氧化还原作用形成和在地球深部铀不是作为铀酰碳酸盐运移,在地球浅部高氧逸度下不能还原形成沥青铀矿(Li *et al.*, 2015)。

2.6 沥青铀矿的模拟实验研究

许多学者(程汝楠等,1983;沈才卿和赵凤民,1985;赵凤民和沈才卿,1986;刘正义和戚大能,2000;沈才卿等,2014;崔春龙等,2015)采用不同的试剂、不同的酸碱度、不同的温压条件进行过生成沥青铀矿的试验,获得不少有价值的认知,诸如:①沥青铀矿形成于体系氧逸度低的还原酸性环境,中、碱性介质,特别是碱性介质对沥青铀矿形成不利,因为在碱性介质中铀酰络合物比较稳定。特别是强还原场,高温(温度大于 450℃),高压(压力大于 420 MPa),强酸性($\text{pH} < 4$)有利于晶质铀矿生成(赵凤民和沈才卿,1986;沈才卿等,2014);而在低温、低压下沥青铀矿合成试验研究中得出在 H_2S 等

表 1 仁化、大府上、水石、牛尾岭等矿床沥青铀矿化学年龄及其百分比

Table 1 Chemical age and proportion of pitchblende from the Renhua, Dafushang, Shuishi and Niuweiling deposits											
年龄/Ma	1000	501~999	201~500	151~200	101~150	81~100	61~80	41~60	21~40	11~20	1~10
占百分比/%	1	3	4	6	5	5	5	12	15	11	32
	2	2	0	3	7	4	7	10	16	9	41

还原(沉淀)剂作用下,在碱性介质中铀也可从溶液中沉积形成沥青铀矿(程汝楠等,1983);②形成沥青铀矿的最重要条件是黄铁矿、 H_2 、 H_2S 等还原剂的存在与浓度大小,因为铀以 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 形式迁移(刘正义和戚大能,2000)。

黄铁矿中 S^{2-} 是将 UO_2^{2+} 还原为沥青铀矿的主要还原剂,黄铁矿还原六价铀形成沥青铀矿时,起还原作用的是二价硫。有人认为黄铁矿中是二价铁将六价铀还原形成赤铁矿和沥青铀矿,这是错误的,因为 Fe^{2+} 无论在何种 pH 介质中都不能还原 UO_2^{2+} 为沥青铀矿(赵凤民和沈才卿,1986);③在较高温度下,在酸性、弱碱性条件下都可以形成沥青铀矿。温度越高, Eh 值越低,沥青铀矿形成的速率越快,在酸性溶液中沥青铀矿结晶速度快,中性中较慢,碱性中最慢(沈才卿和赵凤民,1985)。随着温度升高,其沥青铀矿中的铀含量越高,结晶度越好,晶胞参数越大。在较低温度下,只有在酸性条件下才能形成沥青铀矿,这时形成的沥青铀矿中既存在着 UO_2 , 也存在着 UO_3 (以离子基团形式存在), 是 UO_2 、 UO_3 的混合物(崔春龙等,2015);④对沥青铀矿的肾状、葡萄状构造,沈才卿等通过对低温条件下沥青铀矿实验过程的直接观察,认为不是胶体成因,而是结晶程度不高的沥青铀矿微粒在其内聚力的作用下的产物(沈才卿和赵凤民,1985)。

3 结语

2015 年中国学者利用 X 射线光电能谱(XPS)方法在沥青铀矿中发现存在 3 个化学价态的铀,即 U^0 、 U^{4+} 和 U^{6+} ,首次发现 U^0 (金属铀)并获得原子百分比(At.%)。

沥青铀矿的理想化学式通常用 UO_{2+x} 表示,沥青铀矿和晶质铀矿的区分标准存在争议,如晶质铀矿,有以晶胞参数 a_0 大于 0.545 nm 者称之,有以具八面体及其他晶面者称之。

沥青铀矿的化学成分统计表明, UO_2 与 SiO_2 呈负相关趋势,与 MnO 、 CaO 、 FeO 、 REE 等显弱正相关趋势,与其他化学成分相关性很差。沥青铀矿晶胞参数 a_0 平均值为 0.5402 nm,该值与中国 4 大类型铀矿床中沥青铀矿的晶胞参数 a_0 平均值接近,反映沥青铀矿形成于相似的物理化学环境。

笔者计算得沥青铀矿的化学年龄 90% 以上为 200 Ma 以后,仅少数为 200~1000 Ma,这与前人测定的该地区沥青铀矿和锆石等离子质谱(LA-ICP-MS)U-Pb 同位素年龄相近,反映沥青铀矿化学年龄

法对铀矿床更具有适用性。

X 射线衍射、红外光谱、能谱分析结果和模拟实验的研究表明,在体系氧逸度低的还原酸性环境,较高的温度与较高的铀浓度有利于形成沥青铀矿,中、碱性介质,特别是碱性介质对沥青铀矿形成不利。在热液铀矿床成矿过程中形成沥青铀矿的最重要条件是黄铁矿、 H_2 、 H_2S 等还原剂的存在与浓度大小。黄铁矿还原六价铀形成沥青铀矿时,起还原作用的是二价硫而不是二价铁。

沥青铀矿具有较低的 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值(-11.3~-13.1)和古老的 Nd 模式年龄以及其铅同位素值属正常铅,其 U-Pb 和 Sm-Nd 等时线年龄与赋存花岗岩体相近,这些迹象表明形成沥青铀矿所需要的铀不是来源于地幔,而是来源于地壳。然而,金属铀(0 价)的发现又启迪发现者推论热液矿床铀来自地球的深处,当含铀液体从深处向地球近表面迁移时,铀主要是氧化成 U^{4+} 或 U^{6+} ,由于氧逸度的增加和尚有部分铀仍处于原本的状态,导致不同价态的铀并存。

此外,沥青铀矿的价态及其矿物学特征研究是个薄弱环节,诸如各价态铀在化学成分、温压条件、物理性质、晶胞参数等的差异极少有报道。许多研究者早知道沥青铀矿中既存在着 U^{4+} ,也存在着 U^{6+} (或以离子基团形式存在),沥青铀矿是 U^{4+} 、 U^{6+} 的混合物,能否分别测量其矿物学特征上的差异也未见报道。目前发现的金属铀(0 价)含量非常低,其原子百分比(At.%)只有 0.02%~1.57%,同时其不同价态 XPS 谱线峰值又有互相重叠,难以分出金属铀(0 价)单体,因此要测定其各项特征参数有很大难度,尚须进一步深入探索。

参考文献 (References):

- Briggs D. 1977. Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. London: Heyden and Sons
- Briggs D, Grant J T. 2003. Surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Chichester: IM Publications
- Cantrell K J, Bryne R H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 597-605
- Crist B V. 2000. Handbook of monochromatic XPS Spectra: The elements and native oxides. New York: John Wiley and Sons
- Ilton E S, Boily J F, Bagus P S. 2007. Beam induced reduction of U (VI) during X-ray photoelectron spectroscopy: The utility of the U4f satellite structure for identifying uranium oxidation states in mixed valence uranium oxides. *Surface Science*, 601(4): 908-916
- Li Z Y, Huang Z Z, Li X Z, Guo J, Fan C. 2015. The discovery of natural native uranium and its significance. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 1561-1567

- Michard A, Beaucaire C, Michard G. 1987. Uranium and rare earth elements in CO₂-rich waters from Vals-les-bains (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(4): 901-909
- Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D. 1992. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corporation
- Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J F, Muilenberg G E. 1979. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corporation
- Wendlandt R F, Harrisob W J. 1979. Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO₂ vapor: Results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69(4): 409-419
- Zhao D G, Ewing R C. 2000. Alteration products of uraninite from the Colorado Plateau. *Radiochimica Acta*, 88(9-11): 739-749
- 蔡根庆, 黄志章. 1988. 我国天然铀氧化物的结构和化学特征. *矿物学报*, 8(1): 72-80
- 程汝楠, 郭起凤, 陈功, 张淑苓. 1983. 低温低压下沥青铀矿合成试验研究. *沉积学报*, 1(3): 69-78
- 崔春龙, 李强, 王晓丽, 吴涛, 张东, 易发成, 张玲. 2014. 模拟含铀废液中沥青铀矿形成机理探讨. *矿物岩石*, 34(4): 8-14
- 崔春龙, 李强, 张东, 王晓丽, 吴涛, 张玲, 易发成. 2015. 含铀废液中沥青铀矿的形成条件与产物. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 42(1): 122-128
- 邓平, 任纪舜, 凌洪飞, 沈渭洲, 孙立强, 朱捌, 谭正中. 2011. 诸广山南体燕山期花岗岩的锆石 SHRIMP U-Pb年龄及其构造意义. *地质论评*, 57(6): 881-888
- 邓平, 任纪舜, 凌洪飞, 沈渭洲, 孙立强, 朱捌, 谭正中. 2012. 诸广山南体印支期花岗岩的 SHRIMP 锆石 U-Pb年龄及其构造意义. *科学通报*, 57(14): 1231-1241
- 高山, 骆庭川, 张本仁, 张宏飞, 韩吟文, 赵志丹, Kern H. 1999. 中国东部地壳的结构和组成. *中国科学(D辑)*, 29(3): 204-213
- 郭沁林. 2007. X射线光电子能谱. *物理*, 36(5): 405-410
- 葛祥坤. 2008. 电子探针 Th-U-Pb微区测年方法及其在铀矿地质研究中的应用前景. *铀矿地质*, 24(3): 175-180
- 黄国龙, 尹征平, 凌洪飞, 邓平, 朱捌, 沈渭洲. 2010. 粤北地区 302 矿床沥青铀矿的形成时代、地球化学特征及其成因研究. *矿床地质*, 29(2): 352-360
- 黄国龙, 曹豪杰, 凌洪飞, 沈渭洲, 王小冬, 伏顺成. 2012. 粤北油洞岩体 SHRIMP 锆石 U-Pb年龄、地球化学特征及其成因研究. *地质学报*, 86(4): 577-586
- 李占游. 1987. 西北某花岗岩型碱交代热液铀矿床稀土元素地球化学. *铀矿地质*, 3(3): 175-183.
- 刘正义, 戚大能. 2000. 512 矿床可地浸砂岩铀成矿环境模拟实验. *铀矿地质*, 16(6): 362-374
- 卢龙, 陈繁荣, 赵炼忠. 2005. UO₂ 氧化的天然类比研究: 现状与展望. *地球科学进展*, 20(7): 746-750
- 闵茂中. 1989. 我国花岗岩型铀矿床中沥青铀矿的某些矿物学特征. *矿物岩石*, 9(3): 9-16
- 闵茂中, 吴燕玉, 张文兰, 张光辉, 耿建华. 1999. 铀石-沥青铀矿稠密韵律生长环带及其成因意义. *矿物学报*, 19(1): 15-19
- 任胜胜, 都建民, 马农农, 严如岳, 王为. 2003. 现代表面分析技术在半导体材料中的应用. *现代仪器*, 3: 20-22
- 沈才卿, 赵凤民. 1985. 17~115℃ 沥青铀矿的合成及其形成速度的实验研究. *铀矿地质*, 1(3): 1-10
- 沈才卿, 赵凤民. 2014. 八面体晶质铀矿的人工合成实验研究. *铀矿地质*, 30(4): 252-257
- 史文革, 蔡萍莉, 胡凯光. 2010. 某砂岩铀矿石室内工艺矿物学研究. *现代矿业*, (8): 115-117
- 王文广, 张淑苓, 陆峻. 1981. 一些常见铀矿物的红外吸收光谱特征. *地质科学*, (3): 238-246
- 文美兰. 2006. X射线光电子能谱的应用介绍. *化工时刊*, 20(8): 54-56
- 徐国庆, 王爱珍, 顾绮芳, 张静宜, 张昭明, 黄裕柱. 1982. 我国晶质铀矿和沥青铀矿的某些矿物学特征. *矿物学报*, 2(3): 193-200
- 徐伟昌, 张运洪. 1988. 某铀矿区 3 种类型铀矿床中沥青铀矿特征的研究. *矿物学报*, 8(2): 151-159
- 张龙, 陈振宇, 田泽瑾, 黄国龙. 2016. 电子探针测年方法应用于粤北长江岩体的铀矿物年龄研究. *岩矿测试*, 35(1): 98-107
- 张文兰, 王汝成, 华仁民, 陈小明. 2003. 副矿物的电子探针化学定年方法原理及应用. *地质论评*, 49(3): 253-260
- 张祖还, 沈渭洲, 闵茂中. 1983. 8411 铀矿床成因的稳定同位素研究. *放射性地质*, (4): 12-17
- 赵凤民, 沈才卿. 1986. 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. *铀矿地质*, 2(4): 193-199

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 高剑峰)

(上接第 331 页)

参考文献 (References):

- Lake B M, Salakhutdinov R, Tenenbaum J B. 2015. Human-level concept learning through probabilistic program induction. *Science*, 350(6266): 1332-1338
- 郭华东, 王力哲, 陈方, 梁栋. 2015. 科学大数据与数字地球. *科学通报*, 59(12): 1047-1054
- 李超岭, 李健强, 张宏春, 龚爱华, 魏东琦. 2015. 智能地质调查大数据应用体系架构与关键技术. *地质通报*, 34(7): 1288-1299
- 施俊法, 唐金荣, 周平, 郑军卫. 2014. 世界地质调查工作发展趋势及其对中国的启示. *地质通报*, 33(10): 1465-1472
- 吴冲龙, 刘刚. 2015. “玻璃地球”建设的现状、问题、趋势与对策. *地*

- 质通报*, 34(7): 1280-1287
- 严光生, 薛群威, 肖克炎, 陈建平, 缪谨励, 余海龙. 2015. 地质调查大数据研究的主要问题分析. *地质通报*, 34(7): 1273-1279
- 杨宗喜, 唐金荣, 周平, 张涛, 金玺. 2013. 大数据时代下美国地质调查局的科学新观. *地质通报*, 32(9): 1337-1343
- 赵国栋, 易欢欢, 糜万军, 鄂维南. 2013. 大数据时代的历史机遇. 北京: 清华大学出版社
- 赵鹏大. 2015. 大数据时代数字找矿与定量评价. *地质通报*, 34(7): 1255-1259
- 周永章, 王正海, 侯卫生. 2012. 数学地球科学. 广州: 中山大学出版社, 247

(本文责任编辑: 龚超颖)