

对下庄矿田沥青铀矿形成机理的认识

刘金辉* 张建立

(中国地质大学, 北京)

提 要: 本文在分析下庄矿田成矿地质背景的基础上, 对该矿田成矿热水溶液中铀的存在形式、铀酰络合物的氧化还原临界电位值 ($\Delta E_{h_{c,U}}$) 和水-铀比电位值 ($E_{h_{w,U}}$) 进行了计算。计算结果表明, 成矿热液中, 铀的迁移形式为 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 、 $UO_2F_3^-$ 和 $UO_2F_4^{2-}$, 其 $E_{h_{c,U}}$ 和 $E_{h_{w,U}}$ 值分别为 $-0.18 \sim -0.46$ V 和 $-0.44 \sim -0.5$ eV。CO₂ 和 F⁻ 是铀成矿的主要矿化剂。沥青铀矿是在地壳处于拉张环境, 水-铀比电位值小于零的条件下形成的。

关键词: 沥青铀矿 形成机理 水-铀比电位值 下庄铀矿田

下庄矿田位于广东省翁源县和江西省全南县之赣粤交界地带的贵东花岗岩体东部, 是我国最大的花岗岩型热液铀矿田。关于该类矿床的成因, 国内外不少学者曾进行过系统的探讨。例如: 认为成矿热液中的铀和水都来自岩浆分异, 含铀热液在上升过程中卸载成矿的岩浆分异说; 认为铀矿床是地下热水沿断裂上升过程中从产铀花岗岩中浸出铀, 然后迁移至地表浅部成矿的热水浸出说^[1]; 花岗岩型铀矿床成矿的下降、上升双重模式^[2]; 花岗岩型铀矿床的内生富集表生汲取成矿说^[3]和古水热系统排泄区(减压区)铀、水、热三源成矿模式^[4]等。本文则从铀水文地球化学原理和水岩相互作用及热力学角度对下庄矿田沥青铀矿的形成机理进行分析和探讨。

1 成矿地质背景

下庄矿田所在的贵东岩体属燕山多期多阶段形成的由不同岩性系列组成的复式岩体, 具有岩浆分异完善、构造发育、热液活动强烈、铀矿化明显等特点。该区燕山期岩浆活动经历了早侏罗世到晚白垩世时期。其中侏罗世发育有由三期 (γ_3^{2-1} , γ_3^{2-2} , γ_3^{2-3}) 五个岩浆侵入阶段所形成的花岗岩系列 ($114 \times 10^6 \sim 194 \times 10^6$ a), 晚白垩世有中基性岩脉(辉绿岩、辉绿玢岩、煌斑岩)等侵入 ($100 \times 10^6 \sim 110 \times 10^6$ a)。矿田地质构造具有多期多次活动特点。矿田位于 NEE 向黄陂石英断裂带和马屎山断裂带所夹持的范围内, 这两条构造分别控制了矿田北部和南部边界。近 EW 向和 NE 向构造是矿田内导矿、储矿的主要构造, 一般在这两组构造交汇部位即是铀矿床分布位置。主要矿化类型有沥青铀矿-灰色微晶石英型、沥青铀矿-红色微晶石英型、沥青铀矿-紫黑色萤石型和沥青铀矿-浅红色方解石型。成矿期水热蚀变有: 硅化、黑云母化、白云母化、绿泥石化和赤铁矿化等。

矿物包裹体研究^[5]表明, 下庄矿田铀成矿热液温度成矿前 $255 \sim 365^\circ\text{C}$ (平均 324°C),

* 刘金辉, 男, 1961 年生, 副教授, 1995 年获工学硕士学位, 现在中国地质大学攻读博士学位。水文地球化学及地下水环境。邮政编码: 100083

成矿期 151~253℃ (平均 200℃), 成矿后 111~204℃ (平均 156℃)。从成矿前-成矿期-成矿后, 溶液温度逐渐降低。从成矿溶液压力来看, 成矿前为 22~51 MPa, 成矿期为 1~6 MPa (平均 4 MPa)。很明显, 从成矿前到成矿期溶液压力明显降低。成矿前后温度、压力的变化主要是由于成矿热液由较封闭的地壳深处进入到较为开启的排泄区 (减压区), 使溶液中气体 (主要是 CO_2) 大量逸出的结果。这样, 为沥青铀矿的沉淀以至铀矿床的形成创造了极为有利的条件。

2 成矿热液中铀存在形式

成矿热水溶液中不同的铀存在形式其迁移和沉淀条件不同, 要探讨铀成矿机理必须首先计算溶液中铀存在形式。根据矿物包体水化学成分和铀含量^①, 运用地球化学模式 (PHREEQE 程序) (Parkhurst, 1992), 对下庄矿田成矿热液中铀存在形式进行了模拟计算 (表 1)。从表 1 可以看出, 成矿热水溶液中铀存在形式, 矿前期以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 占优势, 成矿期主要为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 UO_2F_3^- 和 $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ 形式存在。成矿前后铀存在形式的变化与热液中 CO_2 的逸出、 F^- 的加入以及 pH 值的改变有关。这也正是造成本区铀矿化的主要原因。据区域地质背景和成矿古水文地质条件分析^①, 下庄矿田成矿热液中铀存在形式演化可概括为: 在补给区, 接受大气降水补给, 且含有一定 CO_2 的地下水对岩石中铀进行表生浸取, 铀主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 UO_2CO_3^0 形式迁移。随着地下水沿裂隙向深部循环, 温度不断升高, 加之热液活动期地壳恰好处于由挤压转为拉张时期 (中基性岩脉侵入时期), 使地壳深部热变质成因的 CO_2 和 HF 、 F_2 等强酸性气体有可能进入到水溶液中, 使铀的迁移形式转化为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 UO_2F_3^- 和 $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ 。

表 1 下庄矿田成矿热液中铀的存在形式

样号	UO_2CO_3^0	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	UO_2F_3^-	$\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	阶段
XZ1	19.71	80.29	0.0	0.0	0.0	矿前期
XZ6	0.35	97.47	2.18	0.0	0.0	成矿期
XW019	0.0	0.73	0.0	6.02	92.25	成矿期
ZSX010	0.0	0.0	0.0	81.27	18.73	成矿期

3 沥青铀矿形成机理分析

根据下庄矿田成矿热液温度、成矿压力、pH 值、Eh 值、水化学成分、岩石矿物组合和铀存在形式等特征^①, 下庄矿田沥青铀矿形成机制可用表 2 中的化学方程式来表示。从表 2 可以明显地看出, 对碳酸合铀酰络合物而言, 铀的沉淀与溶液中 CO_2 含量有关, CO_2 的逸出有利于沥青铀矿的生成。对氟合铀酰络合物, 溶液中 F^- 的加入有利于沥青铀矿的沉淀。溶液中的 CO_2 和 F^- 含量成为矿田沥青铀矿形成的主要矿化剂。热力学计算表明, 在 200℃

① 刘金辉, 1995, 古水热系统与铀成矿关系研究以广东下庄, 江西相山铀矿田为例, 华东地质学院硕士学位论文

温度条件下(成矿温度平均值),表2中化学方程式的标准生成自由能(ΔG_T^0)远小于0,表明各反应式的化学反应方向在计算温度条件下向着生成沥青铀矿(UO_2^{C})方向进行。

为进一步探讨铀沉淀机理,下面运用热力学和铀水文地球化学原理下分别对热水溶液中主要铀酰络合物($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 UO_2F_3^- 、 $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$)的氧化还原临界电位值($E_{\text{hC,U}}$)和水-铀比电位值($E_{\text{hW,U}}$)进行计算(计算温度200℃)。计算公式如下:

表2 下庄矿田与沥青铀矿沉淀有关的方程式及其 ΔG_T^0 、 E_T^0 值

序号	化学方程式	$\Delta G_T^0 / (\text{KJ/mol})$	E_T^0 / V
1	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{UO}_2^{\text{C}} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	-241.7	1.25
2	$\text{UO}_2\text{F}_3^- + 3\text{Ca}^{2+} + 4\text{e} = 2\text{UO}_2^{\text{C}} \downarrow + 3\text{CaF}_2 \downarrow$	-191.1	0.99
3	$\text{UO}_2\text{F}_4^{2-} + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{UO}_2^{\text{C}} \downarrow + 2\text{CaF}_2 \downarrow$	-119.4	0.62

注:热力学数据引用自文献[7、8]; ΔG_T^0 据 $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ 计算, E_T^0 据 $E_T^0 = -\Delta G_T^0/nF$ 计算;计算温度为200℃

$$E_{\text{hC,U}} = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

对表2中方程1:

$$E_{\text{hC,U}} = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{CO}_2}(\text{CO}_3)_2^{2-}][a_{\text{H}^+}]^4}{[a_{\text{CO}_2}]^2} \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{hW,U}} = E_{\text{hW}} - E_{\text{hC,U}}$$

式中, E_{hW} ——水溶液的Eh值; a_{ox} ——氧化态物质活度; a_{Red} ——还原态物质活度; R ——气体常数; T ——成矿温度; F ——法拉第常数; n ——得失电子数

水-铀比电位值($\Delta E_{\text{hW,U}}$)是判断氧化还原反应方向的综合水文地球化学参数,铀的还原沉淀是在 $\Delta E_{\text{hW,U}} < 0$ 的条件下发生的^[6]。也就是说,当水溶液的氧化还原电位(E_{hW})低于铀酰络合物氧化还原临界电位($E_{\text{hC,U}}$)时,铀发生沉淀; E_{hW} 等于 $E_{\text{hC,U}}$ 时,处于平衡状态;而当 E_{hW} 值高于 $E_{\text{hC,U}}$ 值时,铀便产生迁移。为此我们可以得到这样的认识:在成矿热液深循环过程中,尽管深部还原环境下水溶液的 E_{hW} 值较低,但若其具有更低的 $E_{\text{hC,U}}$ 值,水中的铀仍处于迁移状态。而当成矿热液进入减压排泄区时,虽然 E_{hW} 值有所增加,但因其物理化学条件发生改变(例如 CO_2 大量逸出), $E_{\text{hC,U}}$ 值上升幅度有可能较 E_{hW} 值更大,而使 $E_{\text{hW,U}}$ 变为负值,铀亦可发生沉淀。这与许多热液铀矿床往往赋存于地壳浅部的事实相一致。从公式(2)可以清楚地看出,铀还原沉淀的 $\Delta E_{\text{hW,U}}$ 值受水溶液氧化还原电位(E_{hW})和铀酰络合物氧化还原临界电位($E_{\text{hC,U}}$)的综合控制。降低 E_{hW} 值并不是促使铀还原沉淀的唯一条件, $E_{\text{hC,U}}$ 值的相对升高亦可使 $\Delta E_{\text{hW,U}}$ 变为负值。

若将有关测试结果代入公式(2),则可得到下庄矿田成矿溶液中铀酰络合物的 $E_{\text{hC,U}}$ 和 $E_{\text{hW,U}}$ 值(表3)。从中可知,成矿期热水溶液的pH值为介于6~7之间,这意味着铀是在中性条件下发生沉淀的。成矿热水溶液的Eh值为-0.44~-0.50 eV,铀氧化-还原临界电位值($E_{\text{hC,U}}$)为-0.18~0.46 eV,即 $E_{\text{hW}} < E_{\text{hC,U}}$ 。故水-铀比电位值 $E_{\text{hW,U}}$ 为负值(-0.32~-0.90 eV),从而具备了铀沉淀的条件。

表 3 下庄矿田热水溶液中铀酰络合物的 $E_{h_{C,U}}$ 和 $E_{h_{W,U}}$ 值

样号	pH	铀存在形式	$E_{h_{W,U}}/V$	$E_{h_{C,U}}/V$	$E_{h_{W,U}}/V$
XZ6	7.05	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	-0.50	-0.18	-0.32
XW019	6.64	$UO_2F_4^{2-}$	-0.44	0.03	-0.47
ZSX010	6.26	$UO_2F_3^-$	-0.44	0.46	-0.90

4 结 论

综上所述,通过对下庄矿田沥青铀矿形成机理的分析,可以得到以下认识:

(1) 沥青铀矿的形成在区域地质背景上发生于拉张的地质环境,这样地壳深部某些物质(如 CO_2 、 F_2 、 HF)便可上升到地壳浅部,并与含铀水溶液中相混合,形成以 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 、 $UO_2F_3^-$ 和 $UO_2F_4^{2-}$ 为主要迁移形式的富铀成矿热液。

(2) 热水溶液中的 CO_2 、 F^- 是沥青铀矿形成的主要矿化剂,是控制铀迁移、沉淀的主要因素。 CO_2 的逸出和 F^- 的加入都有利于铀的沉淀。

(3) 铀沉淀与水溶液的氧化还原电位值 ($E_{h_{W,U}}$) 和铀酰络合物的氧化还原临界电位值 ($E_{h_{C,U}}$) 有关,当 $E_{h_{W,U}} < E_{h_{C,U}}$ 时 (即 $\Delta E_{h_{W,U}} < 0$) 铀发生沉淀,形成沥青铀矿。

参 考 文 献

- 1 J 季弗鲁瓦等. 浅成低温热液铀矿床的概念及有关问题. 铀矿地质, 1964, (2): 1~9.
- 2 杜乐天. 花岗岩型铀矿论文集. 北京: 原子能出版社, 1982, 1~99.
- 3 周维勋. 花岗岩型铀矿床的表生汲取模式及其找矿意义. 放射性地质, 1979, (1): 1~11.
- 4 李学礼. 论热源、水源、矿(铀)源三源成矿问题, 华东地质学院学报, 1992, 15 (2): 110~113.
- 5 陈安福等. 夏庄铀矿田矿物包裹体研究. 地球化学, 1986, 15 (2): 174~182.
- 6 史维浚. 铀的中和还原成矿作用研究, 华东地质学院学报, 1990, 13 (2): 79~87.
- 7 Langmuir D. uranium Solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimental ore deposits. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42 (6): 547~569.
- 8 Wanner H et al. Chemical Thermodynamics of uranium, NEA, OECD. 1992.