

西秦岭铀矿床铀迁移形式的热力学研究^{*}

何明友

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳)

提 要: 利用热力学方法计算了西秦岭铀矿床含矿热液中铀的迁移形式。结果表明, 从含矿热液早阶段到主成矿作用发生之前, 热液中的铀主要以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0]$ 形式迁移; 在晚阶段残余热液中, 铀的迁移形式改变为以 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)^0]$ 为主。铀迁移形式改变的原因与大气降水中 SO_4^{2-} 离子的大量带入有关, 表明含矿热液来自深部而非大气降水。

主题词: 铀矿床 含矿热液 铀迁移形式 热力学研究 西秦岭

1 地质背景

西秦岭铀矿床位于西秦岭褶皱带的南亚带, 产于白龙江复背斜西段次级白依背斜北翼。矿床沿白龙江深大断裂带北盘呈带状分布, 由此构成西秦岭铀成矿带 (图 1)。

区内地层从震旦系到白垩系均有出露: 震旦系出露于白依背斜核部, 背斜两翼依次出露的地层有寒武-奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系、二叠系, 侏罗系出露在区域西部郎木寺—财宝山一带, 白垩系主要出露在热当坝地区, 为断陷盆地沉积, 地层以明显角度不整合覆盖于老地层之上, 此外, 区域中部局部地带也有零星分布。区内构造-岩浆活动强烈, 形成大量的火山岩和浅成或超浅成小型侵入体。其中, 火山岩分布在郎木寺—财宝山一带。而小型侵入体和大量脉岩则产于白依背斜核部及其西倾伏端附近, 沿深大断裂带分布。其次, 在坑道、钻孔及沟谷深切地段, 尚发现许多小型酸性侵入体和脉岩, 成群产出。受白龙江深大断裂构造活动影响, 区内断裂构造十分发育。次级断裂交错切割, 形成许多构造交叉点。铀矿床主要产于构造交叉部位, 受构造交叉部位控制。热液活动强烈, 形成大量的石英和方解石脉。同时热液蚀变产物发育, 常见硅化、硅灰石化、黄铁矿化、碳酸盐化。沥青铀矿常与微晶石英、黄铁矿、方解石及硅灰石共生, 形成相应的矿物共生组合。铀矿床的赋矿围岩主要有硅灰岩体、中酸性、酸性侵入体和脉岩及硅岩。其中, 硅灰岩体是主要赋矿围岩, 其次是硅岩及破碎中酸性构造-岩浆岩。但矿床与中酸性构造-岩浆岩的分布具有十分密切的时空关系, 高精度磁测结果证明, 在大矿和富矿下部几乎都存在隐伏岩体^[1]。

2 样品及其分析结果

在西秦岭地区已发现的铀矿床中, 510 和 512 矿床是其中规模最大的两个矿床, 它们的铀

^{*} 地质矿产部“八五”定向攻关项目资助, 编号: 9301

何明友, 男, 42 岁, 博士后, 副教授, 矿床地球化学专业。邮政编码: 550002

1996-06-25 收稿, 1996-09-26 修改回。陶景连编辑

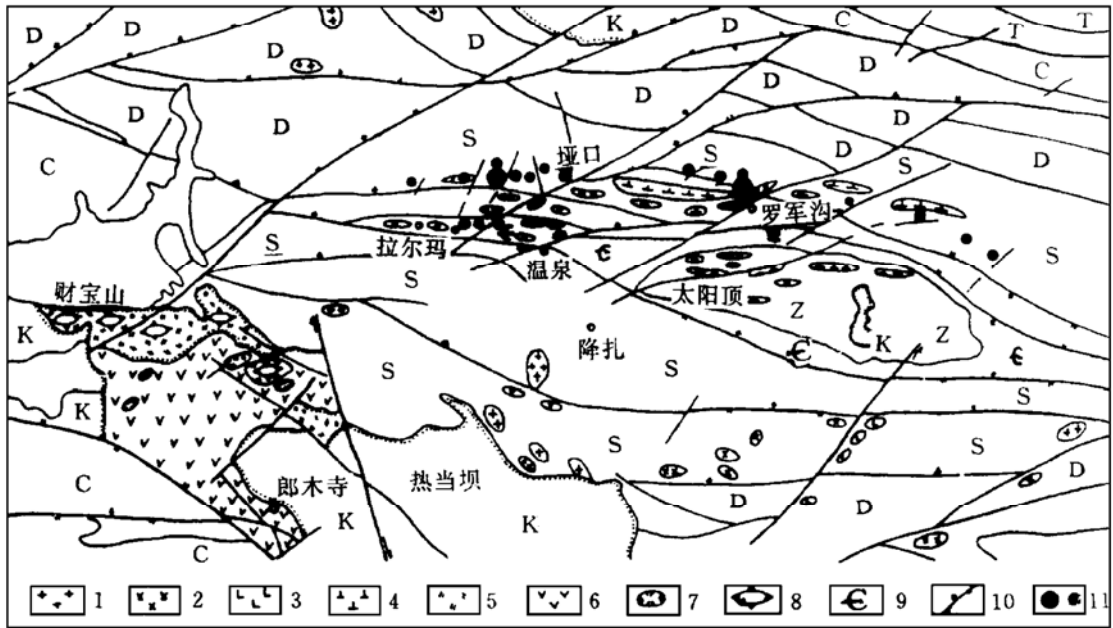


图 1 西秦岭铀成矿带地质略图

1—石英二长岩；2—花岗岩；3—闪长岩；4—辉绿岩；5—流纹岩；6—安山岩；7—破火山口；8—环形火山口；
9—地层代号；Z—震旦系；E—寒武系；S—志留系；D—泥盆系；C—石炭系；T—三叠系；K—白垩系；
10—逆掩断层；11—铀矿床

Fig. 1. Geological sketch map of the West Qinling uranium metallogenic belt.

1—Quartz monzonite; 2—Granite; 3—Diorite; 4—Diabase; 5—Rhyolite; 6—Andesite; 7—Caldera; 8—
Ring crater; 9—Stratigraphic symbols; Z—Sinian; E—Cambrian; S—Silurian; D—Devonian; C—Car-
boniferous; T—Triassic; K—Cretaceous; 10—Overthrust fault; 11—Uranium.

储量约占该区总铀储量的一半，具有较好的代表性。作者以这两个矿床为重点，分别采集了矿区范围内含矿热液活动不同阶段形成的石英、方解石作为研究样品。

在矿区范围内，发育变质成因石英脉和方解石脉与含矿热液成因石英脉和方解石脉。这两类脉体在产状上有明显区别：前者无论在走向上还是在倾向上均沿区域浅变质岩顺层分布，单个脉体的厚度较小，一般几厘米到几十厘米，主要见于浅变质硅质岩或碳酸盐岩中，其化学成分、微量元素含量均与母岩相同；后者则受控于构造断裂带，普遍充填于主断裂带及其次级裂隙中，产状上与构造断裂带一致，与围岩接触界线清晰，并且它们的物质组成与围岩有明显区别^[1,2]。

分析了矿床含矿热液早、中、晚各阶段形成的石英、方解石中流体包裹体成分。结果见表 1。从表中可看出：

(1) 含矿热液中阳离子主要有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，其中， K^+ 、 Na^+ 含量低于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量， $Na^+ > K^+$ 。从早阶段到晚阶段， K^+ 、 Na^+ 含量变化不明显，而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量有随温度降低而增加地趋势。这可能与晚阶段大气降水的混入有关。

(2) 在早阶段含矿热液中 SO_4^{2-} 含量甚微，测定结果表明，绝大多数样品中 SO_4^{2-} 值未上检出线（见表 1）。而中、晚阶段，尤其是晚阶段，热液中 SO_4^{2-} 含量明显增加。这说明含矿热

表 1 矿物中流体包裹体成分 (mol/kg) 分析结果

Table 1. Fluid inclusion composition of quartz and calcite (mol/kg H₂O)

序号	样品号	矿物	<i>t</i> /℃	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₂	CH ₄
1	510-2P	石英	350	0.09	0.04	0.01	—	—	0.02	—	0.12	1.84	1.35	0.72
2	510-23	方解石	320	0.02	0.06	0.05	0.01	—	0.11	—	0.96	1.20	0.88	0.31
3	510-7	石英	290	0.01	0.10	0.04	0.01	0.06	0.14	—	0.49	0.94	0.69	0.09
4	510-4	石英	285	0.01	0.02	0.01	—	0.02	0.04	—	0.65	1.20	0.88	0.45
5	510-6	石英	275	0.01	0.19	0.02	—	—	0.30	—	0.67	4.85	3.36	0.14
	Al (5)①	平均值	304	0.03	0.08	0.03	0.01	0.02	0.12	—	0.58	1.99	1.46	0.34
6	510-3	石英	230	0.02	0.09	0.06	0.02	—	0.14	—	0.25	1.24	0.91	0.53
7	510-10	石英	215	0.05	0.07	0.12	0.04	0.03	0.36	0.01	0.13	2.34	1.72	0.45
8	Y-8	石英	180	0.01	0.07	0.05	0.01	0.03	0.08	0.05	0.14	2.14	1.57	0.28
	A2 (3)	平均值	208	0.03	0.10	0.07	0.02	0.02	0.19	0.02	0.17	1.91	1.40	0.42
9	510-8	石英	165	—②	0.01	1.67	0.11	0.09	0.02	0.15	0.05	2.79	2.05	0.63
10	510-21	方解石	160	—	0.02	3.30	0.20	—	0.09	0.41	0.01	2.87	2.11	0.25
11	510-5	石英	155	0.01	0.14	0.15	0.05	—	0.09	0.13	0.08	2.49	1.83	0.54
	A3 (3)	平均值	160	0.01	0.06	1.71	0.12	0.03	0.07	0.23	0.05	2.72	2.00	0.47
12	S1-2	石英	360	0.01	0.02	1.51	0.02	—	0.05	—	0.91	2.48	1.82	0.13
13	S1-4	石英	345	0.02	0.22	0.02	—	0.06	0.34	—	0.44	2.03	1.49	0.22
14	L-3	石英	320	0.01	0.06	0.04	—	0.02	0.09	—	0.36	1.80	1.32	0.50
15	L2-3	石英	280	0.01	0.03	0.07	0.02	0.03	0.56	—	0.72	1.15	0.85	0.78
16	PD7-9	方解石	250	0.01	—	0.04	0.02	0.09	0.19	—	0.84	1.24	0.91	0.50
	B1 (5)	平均值	307	0.01	0.07	0.34	0.01	0.04	0.25	—	0.65	1.74	1.12	0.42
17	PD4-4	方解石	225	0.01	0.09	0.04	0.01	0.06	0.08	—	0.18	0.71	0.52	0.28
18	PD6-3	石英	225	0.04	0.09	0.22	0.03	0.05	0.04	0.12	0.03	1.37	1.01	0.28
19	LP-22	石英	220	0.01	0.03	1.51	0.11	0.03	0.05	0.02	0.56	1.84	1.35	0.06
20	S-1	方解石	215	0.02	0.13	0.02	—	—	0.11	0.14	0.09	1.10	0.81	0.51
21	L2-10	石英	200	—	0.10	0.02	—	0.01	0.03	—	0.48	2.48	1.82	0.31
22	L2-13	石英	190	0.04	0.14	0.35	0.11	—	0.32	0.23	0.35	2.26	3.13	1.08
23	PD1-3	方解石	180	0.03	0.34	0.17	0.04	0.01	0.38	—	0.03	0.90	0.66	0.13
	B2 (7)	平均值	209	0.02	0.13	0.33	0.06	0.03	0.14	0.13	0.25	1.52	1.32	0.38
24	PD6-4	石英	165	0.02	0.04	0.14	0.02	0.01	0.15	—	0.09	1.61	1.18	0.54
25	L-5	石英	160	0.02	0.41	1.98	0.39	0.14	0.35	0.36	0.01	0.61	2.69	0.09
26	ZK051	方解石	150	—	0.02	4.72	0.01	0.09	0.04	0.29	0.03	3.56	2.69	1.35
27	PD4-13	石英	140	0.03	0.26	0.07	0.02	0.04	0.05	0.50	0.02	1.70	1.25	0.20
	B3 (4)	平均值	153	0.02	0.18	1.73	0.11	0.07	0.15	0.38	0.04	1.90	1.39	0.55

注：由地矿部宜昌地矿所测试，温度由何明友用均一法测试；①序号 1~11、12~27 分别代表 510、512 矿床；Al、A2、A3 及 B1、B2、B3 分别为 510 和 512 矿床早、中、晚阶段样品的平均值，括号中为样品数；② “—” 代表测试数据为零

液从中、晚阶段起才有大气降水的加入，并且 SO_4^{2-} 的带入与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的带入很可能是同时发生的。考虑到近地表氧化-还原带界面的水质类型为 $\text{SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^-\text{-Ca}^{2+}$ 、 Mg^{2+} 型，据此推测， SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的带入有可能发生在氧化-还原带界面附近。

(3) 含矿热液中富含 CH_4 、 CO_3^{2-} 和 CO_2 ，但 CO_3^{2-} 和 CO_2 含量远高于 CH_4 含量。随着含矿热液的演化，从早阶段到晚阶段， CH_4 降低，而 CO_3^{2-} 和 CO_2 相对增高。热液中 CO_3^{2-} 和 CO_2 含量较高，预示含矿热液中的铀很可能主要以碳酸铀酰络合物形式迁移。

3 铀迁移形式的热力学计算

3.1 铀可能迁移形式的厘定

铀可能迁移形式的厘定主要依据矿物共生组合及矿物流体包裹体成分分析结果。

在矿石矿物共生组合中，常见沥青铀矿与微晶石英、细晶方解石、黄铁矿、重晶石、石膏和白云石等紧密共生，以及矿物流体包裹体成分中主要存在有 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等络阴离子。据此，共拟出 14 个铀酰络离子及其离解反应式作为研究对象（表 2）。

表 2 铀酰离子离解反应式及其不稳定常数热力学计算结果

Table 2. Dissociation reaction forms of uranyl ions and their instability constants

序号	铀酰离子离解反应式	K_i		
		150 °C	200 °C	300 °C
1	$[\text{UO}_2(\text{OH})^+] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^-$	$10^{-7.75}$	$10^{-7.62}$	$10^{-7.40}$
2	$[\text{UO}_2(\text{OH})_2^0] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	$10^{-13.92}$	$10^{-13.47}$	$10^{-12.82}$
3	$[\text{UO}_2(\text{OH})_3^-] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 3\text{OH}^-$	$10^{-16.17}$	$10^{-15.62}$	$10^{-14.79}$
4	$[\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{OH}^-$	$10^{-16.38}$	$10^{-15.92}$	$10^{-15.27}$
5	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$10^{-11.38}$	$10^{-11.88}$	$10^{-12.89}$
6	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$10^{-17.74}$	$10^{-17.96}$	$10^{-18.22}$
7	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-}$	$10^{-19.51}$	$10^{-19.03}$	$10^{-18.32}$
8	$[\text{UO}_2\text{F}^+] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{F}^-$	$10^{-5.01}$	$10^{-5.00}$	$10^{-4.96}$
9	$[\text{UO}_2\text{F}_2^0] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{F}^-$	$10^{-8.74}$	$10^{-8.70}$	$10^{-8.62}$
10	$[\text{UO}_2\text{F}_3^-] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 3\text{F}^-$	$10^{-11.17}$	$10^{-11.13}$	$10^{-11.06}$
11	$[\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{F}^-$	$10^{-5.52}$	$10^{-5.58}$	$10^{-6.32}$
12	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)^0] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$10^{-12.34}$	$10^{-12.28}$	$10^{-12.20}$
13	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	$10^{-6.51}$	$10^{-7.67}$	$10^{-9.98}$
14	$[\text{UO}_2(\text{Cl})^+] \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^-$	$10^{-0.49}$	$10^{-0.57}$	$10^{-0.66}$

3.2 铀迁移形式参数的热力学计算

(1) 不稳定常数 (K_i)：由于络合离子不同，它们在成矿溶液中的稳定性也不同，有的相对稳定，有的相对不稳定。而衡量络合离子稳定程度的相对标准则是络合离子的离解平衡常数 (K_i)。

一般情况下，离解平衡常数 (K_i) 愈大，络合离子的离解能力愈强，在成矿溶液中就愈不

稳定，所以又常将其称之为不稳定常数^[3]。

各种铀酰络离子的不稳定常数，按下列热力学平衡常数公式计算：

$$\ln K_i = -\Delta G_T^0 / RT$$
 (1)

式中， ΔG_T^0 —反应自由能； R —气体常数； T —绝对温度。

各种离子的反应自由能可从文献 [4] 中查出，并代入 (1) 式进行计算。分别计算了成矿热液在 300℃、200℃及 150℃不同阶段温度条件下各铀酰络离子的 K_i 值，计算结果列于表 2。

(2) 离子强度 (I)：由 (2) 式计算获得 (表 3)：

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$$
 (2)

式中， m_i —为 i 离子的摩尔浓度； Z_i —为 i 离子的电价。

(3) 阴离子的强度系数 (γ_i)：活度系数分别由德拜—休克尔方程式 (3) 一一求取：

$$\lg \gamma_i = -\frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha_i B \sqrt{I}}$$
 (3)

式中： γ_i —活度系数； A 、 B —给定温度和压力下表达溶液特征的常数； Z_i —离子的电价； I —离子活度； α_i —与离子有效直径有关的常数。其近似值计算结果列于表 3。

表 3 热液中离子强度 (I_i) 与阴离子活度系数 (γ_i) 的计算结果

Table 3. Intensities (I_i) and activity coefficients (γ_i) of anions in the solution						
离子强度 (I_i) 及 活度系数 (γ_i)	510 矿床			512 矿床		
	300℃	200℃	150℃	300℃	200℃	150℃
(I_i)	$10^{-2.33}$	$10^{-2.36}$	$10^{-2.13}$	$10^{-2.33}$	$10^{-2.37}$	$10^{-2.19}$
$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$	0.935	0.976	0.989	0.932	0.972	0.990
$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$	0.620	0.738	0.736	0.638	0.761	0.772
$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$	1.000	0.967	0.910	1.000	0.931	0.887
γ_{F^-}	0.987	0.992	0.991	0.982	0.991	0.987
γ_{Cl^-}	0.969	0.980	0.987	0.956	0.978	0.989
γ_{OH^-}	0.935	0.976	0.989	0.931	0.971	0.990

表 4 热液中主要阴离子的活度

Table 4. Activities of major anions in the solution							
矿床	温度 (℃)	$a_{\text{HCO}_3^-}$	$a_{\text{CO}_3^{2-}}$	$a_{\text{SO}_4^{2-}}$	a_{F^-}	a_{Cl^-}	a_{OH^-}
510 矿床	300	$10^{-3.27}$	$10^{-6.54}$	0.00	$10^{-4.70}$	$10^{-3.94}$	$10^{-6.46}$
	200	$10^{-3.78}$	$10^{-7.17}$	$10^{-4.72}$	$10^{-4.70}$	$10^{-3.73}$	$10^{-8.08}$
	150	$10^{-4.31}$	$10^{-8.35}$	$10^{-3.68}$	$10^{-4.53}$	$10^{-4.16}$	$10^{-8.24}$
512 矿床	300	$10^{-3.22}$	$10^{-6.43}$	0.00	$10^{-4.41}$	$10^{-3.62}$	$10^{-6.46}$
	200	$10^{-3.61}$	$10^{-7.43}$	$10^{-3.94}$	$10^{-4.53}$	$10^{-3.85}$	$10^{-8.11}$
	150	$10^{-4.40}$	$10^{-9.04}$	$10^{-3.47}$	$10^{-4.16}$	$10^{-3.83}$	$10^{-9.55}$

(4) 阴离子的活度 (α_i): $\alpha_i = \gamma_i \cdot m_i$ (4)

式中: α_i ——离子的活度; γ_i ——活度系数; m_i ——离子的摩尔浓度 (mol/kg H₂O)。计算结果见表 4。

3.3 铀酰络离子相对浓度的计算

铀酰络离子的相对浓度计算: $[\text{UO}_2\text{X}_i] = \frac{\gamma_2 [\text{UO}_2^{2+}] \alpha_{\text{X}_i^{N_i}}}{\gamma_i K_{\text{UO}_2\text{X}_i}}$ (5)

式中: X_i ——i 络阴离子; γ_2 ——二价铀酰离子的活度系数; γ_i ——i 价络阴离子的活度系数; α_{X_i} ——i 络阴离子的活度; N_i ——i 络阴离子的价态数 ($i=1, 2, 3, 4$); $K_{\text{UO}_2\text{X}_i}$ ——i 铀酰络离子的不稳定常数 (即 K_i)。计算结果列于表 5。

表 5 热液中铀酰络离子的相对浓度

Table 5. Relative concentration of uranyl complex ions in the solution

铀酰络离子	510 矿床			512 矿床		
	300 °C	200 °C	150 °C	300 °C	200 °C	150 °C
$[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)^0]$	2.79	0.075	$10^{-2.81}$	3.60	0.042	$10^{-3.48}$
$[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}]$	0.27	$10^{-2.08}$	$10^{-4.66}$	0.45	$10^{-2.60}$	$10^{-6.04}$
$[\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3^{4-}]$	$10^{-5.90}$	$10^{-8.13}$	$10^{-11.24}$	$10^{-6.19}$	$10^{-8.84}$	$10^{-13.32}$
$[\text{UO}_2 (\text{OH})_2^0]$	$10^{-7.42}$	$10^{-9.25}$	$10^{-9.25}$	$10^{-7.42}$	$10^{-9.31}$	$10^{-10.09}$
$[\text{UO}_2 (\text{OH})^+]$	$10^{-6.03}$	$10^{-7.28}$	$10^{-7.44}$	$10^{-6.53}$	$10^{-7.31}$	$10^{-7.86}$
$[\text{UO}_2 (\text{OH})_3^-]$	$10^{-11.61}$	$10^{-15.18}$	$10^{-9.24}$	$10^{-11.61}$	$10^{-15.27}$	$10^{-16.50}$
$[\text{UO}_2 (\text{OH})_4^{2-}]$	$10^{-21.36}$	$10^{-25.20}$	$10^{-26.04}$	$10^{-21.56}$	$10^{-25.32}$	$10^{-27.18}$
$[\text{UO}_2\text{F}^+]$	$10^{-5.46}$	$10^{-5.42}$	$10^{-5.24}$	$10^{-5.17}$	$10^{-5.25}$	$10^{-4.87}$
$[\text{UO}_2\text{F}^0]$	$10^{-6.51}$	$10^{-6.43}$	$10^{-6.05}$	$10^{-5.93}$	$10^{-6.09}$	$10^{-5.31}$
$[\text{UO}_2\text{F}_3^-]$	$10^{-8.76}$	$10^{-8.70}$	$10^{-8.14}$	$10^{-8.18}$	$10^{-8.19}$	$10^{-7.03}$
$[\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}]$	$10^{-12.6}$	$10^{-12.22}$	$10^{-11.48}$	$10^{-11.14}$	$10^{-11.54}$	$10^{-10.00}$
$[\text{UO}_2\text{Cl}^+]$	$10^{-9.99}$	$10^{-8.88}$	$10^{-9.39}$	$10^{-8.66}$	$10^{-9.00}$	$10^{-9.06}$
$[\text{UO}_2 (\text{SO}_4)^0]$	— ^①	$10^{-2.75}$	$10^{-2.87}$	—	$10^{-1.97}$	$10^{-2.66}$
$[\text{UO}_2 (\text{SO}_4)_2^{2-}]$	—	$10^{-9.29}$	$10^{-7.54}$	—	$10^{-7.37}$	$10^{-7.12}$

① “—” 表示热液中无此铀酰络离子

3.4 铀迁移形式

由于各类铀酰络离子浓度所占份额反映了各铀酰络离子在成矿热液总铀酰络离子中各自所占的份额, 因此, 所占份额的多少或者所占百分比的大小, 实际上代表了各铀酰络离子在成矿热液中的相对浓度, 如果某种铀酰络离子所占的比例大, 说明这种铀酰络离子在成矿热液中相对浓度较高, 铀主要以这种络合物形式迁移。所以, 一般情况下, 只要求出各铀酰络离子浓度在总铀酰络离子浓度中所占百分比, 就能判别铀的主要、次要迁移形式。

依据下式求出含矿热液中各种铀酰络离子浓度所占总铀量的比值:

$$\Sigma \text{UO}_2\text{X}_i = [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)^0] + [\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}] + \dots + [\text{UO}_2 (\text{SO}_4)_2^{2-}] \quad (6)$$

然后分别求出各铀酰络离子所占份额。计算结果见表 6。

表 6 热液中各铀酰络离子所占份额 (%)

Table 6. Proportions of uranyl complex in the solution

铀酰络离子	510 矿床			512 矿床		
	300 ℃	200 ℃	150 ℃	300 ℃	200 ℃	150 ℃
[UO ₂ (CO ₃) ⁰]	91.18	88.24	52.93	88.89	76.36	13.18
[UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻]	8.82	9.79	0.75	11.11	4.57	0.04
[UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻]	10 ^{-4.39}	10 ^{-5.06}	10 ^{-6.71}	10 ^{-4.80}	10 ^{-5.58}	10 ^{-8.72}
[UO ₂ (OH) ₂ ⁰]	10 ^{-5.91}	10 ^{-6.18}	10 ^{-4.72}	10 ^{-5.73}	10 ^{-6.05}	10 ^{-5.49}
[UO ₂ (OH) ⁺]	10 ^{-4.52}	10 ^{-4.21}	10 ^{-2.91}	10 ^{-5.14}	10 ^{-4.05}	10 ^{-3.26}
[UO ₂ (OH) ₃ ⁻]	10 ^{-10.10}	10 ^{-12.11}	10 ^{-4.71}	10 ^{-10.22}	10 ^{-12.01}	10 ^{-11.90}
[UO ₂ (OH) ₄ ²⁻]	10 ^{-20.05}	10 ^{-22.13}	10 ^{-21.51}	10 ^{-20.17}	10 ^{-22.06}	10 ^{-22.58}
[UO ₂ F ⁺]	10 ^{-3.95}	10 ^{-2.35}	0.20	10 ^{-3.78}	0.01	0.54
[UO ₂ F ⁰]	10 ^{-5.00}	10 ^{-3.36}	0.03	10 ^{-4.54}	10 ^{-2.83}	0.19
[UO ₂ F ₃ ⁻]	10 ^{-7.25}	10 ^{-5.63}	10 ^{-3.61}	10 ^{-6.79}	10 ^{-4.93}	10 ^{-2.43}
[UO ₂ F ₄ ²⁻]	10 ^{-11.09}	10 ^{-9.15}	10 ^{-6.95}	10 ^{-9.75}	10 ^{-8.28}	10 ^{-5.40}
[UO ₂ Cl ⁺]	10 ^{-8.48}	10 ^{-5.81}	10 ^{-4.86}	10 ^{-7.27}	10 ^{-5.74}	10 ^{-4.46}
[UO ₂ (SO ₄) ⁰]	— ^①	2.09	46.10	—	19.48	87.10
[UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻]	—	10 ^{-6.22}	10 ^{-3.01}	—	10 ^{-4.47}	10 ^{-2.52}

① “—”表示此种铀酰络离子所占份额为零

4 结 论

(1) 通过西秦岭铀矿床铀迁移形式的热力学计算结果表明，该区铀矿床含矿热液中铀的迁移形式随含矿热液作用阶段的不同而不同。其中，在热液作用早阶段和主成矿阶段，铀主要以 [UO₂ (CO₂)⁰] 形式迁移。而热液作用晚阶段 (即晚成矿阶段)，铀的迁移形式则以 [UO₂ (SO₄)⁰] 形式为主。

(2) 铀迁移形式改变的原因与大气降水的加入有关。当含矿热液从深部运移到浅部时与浅部地下相遇，由于浅部地下水中含有大量的 Ca²⁺、Mg²⁺ 及 SO₄²⁻ 离子，其中，SO₄²⁻ 离子的带入致使铀的迁移形式由 [UO₂ (CO₂)⁰] 为主改变为以 [UO₂ (SO₄)⁰] 为主。据此推测，含矿热液来自深部而非大气降水。

参 考 文 献

1 何明友. 西秦岭铀矿床成矿环境与围岩物理力学性质关系. 矿物学报, 1995, 15 (2): 216~224

2 何明友. 西秦岭铀矿床热液石英 Pb 同位素组成及其应用. 成都理工学院学报, 1995, (4): 22~25

3 章邦桐. 内生铀矿床及其研究方法. 北京: 原子能出版社, 1990, 101~123

4 林传仙等. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京: 地质出版社, 1985

THERMODYNAMIC STUDY OF URANIUM MIGRATION FORMS IN THE WEST QINLING URANIUM FIELD

He Mingyou

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang 550002*)

Key words: uranium deposit, uranium-bearing hydrothermal solution, migration form of uranium, thermodynamic study, west Qinling

Abstract

This paper has analysed constituents of fluid inclusions in quartz and calcite formed at different stages of uranium-bearing hydrothermal solution in the West Qinling uranium field and, using thermodynamic method, calculated migration forms of uranium in uranium-bearing hydrothermal solution. The results show that at the early ore-forming stage, the uranium-bearing hydrothermal solution mainly contains K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CH_4 , CO_3^{2-} and CO_2 , and is deficient in SO_4^{2-} , and at the middle and late ore-forming stages, with the elevation of the emplacement of uranium-bearing hydrothermal solution and the variation of the environment, K^+ and Cl^- tend to decrease, Na^+ somewhat increases, and Ca^{2+} , Mg^{2+} , CH_4 , CO_3^{2-} , CO_2 and SO_4^{2-} obviously increase. The mixing of the groundwater with the uranium-bearing hydrothermal solution, as evidenced by the fact that the groundwater at the oxidation-reduction interface is of SO_4^{2-} - HCO_3^- - Ca^{2+} and Mg^{2+} types, and the water body is rich in Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} ions. Thermodynamic calculation of uranium migration forms in uranium-bearing hydrothermal solution demonstrates that at the early and middle ore-forming stages uranium in the uranium-bearing hydrothermal solution migrates mainly in the form of $[UO_2(CO_3)_0]$, whereas in the residual hydrothermal solution of the late stage, the migration form of $[UO_2(SO_4)_0]$ becomes dominant. It is therefore inferred that the change of uranium migration forms might be attributed to the entry of large quantities of SO_4^{2+} ions derived from meteoric water, and that the uranium-bearing hydrothermal solution is derived from the depth instead of from meteoric water.