

相山矿田铀的中和还原成矿作用^{*}

周文斌 史维浚

(华东地质学院,江西临川)

提 要: 该文以相山矿田为例介绍了铀的中和还原成矿作用的概念和机理。现已证明铀矿床不仅可以形成在还原显著增加的氧化-还原过渡带,而且可以形成在没有还原剂增加或溶液 Eh 值下降的中和作用带。实际上,中和作用是大多数情况下导致铀还原沉淀的关键因素。中和还原成矿作用的思想为研究铀成矿机理提供了一条新的思路。

主题词: 铀矿床 中和还原 成矿作用 相山矿田

众所周知,铀具有四价和六价两个主要价态, $U(IV)$ 易于形成溶解度很低的铀矿物,而 $U(VI)$ 则在溶液中具有很强的迁移性。因此,过去研究铀成矿机理总是注重还原作用和还原剂。然而,近来的研究表明流体的 pH 值对铀成矿起着更为重要的作用^[1,6,7],许多铀矿床的铀还原沉淀作用都是伴随着中和作用发生的。例如,根据 A H Xitarov 对铀矿床的 70 个包裹体成分资料的综述,钠交代型矿床成矿前热液的 pH 平均值为 8.2,沥青铀矿形成阶段 pH 降至 6.5~7.5^[2];连山关铀矿床成矿前热液为 300℃ 碱性, $pH=6.52\sim6.87$ (300℃ 时 pH 中性点为 5.2),成矿期热液变为 260℃,近中性, $pH=4.75\sim6.02$ (260℃ 时 pH 中性点为 5.5)^[3];俄罗斯某火山洼地铀矿床在成矿过程中热液的 pH 由 4 上升至 5.5~6.5^[4]。大量铀矿床的水文地球化学资料说明铀可以在酸性、中性和碱性的介质中溶解和迁移,而铀矿化却局限于发生在近中性介质中^[1]。当含铀溶液的还原能力保持不变时,由中和作用引起的铀的还原和沉淀作用称为铀的中和还原沉淀作用(NRP),由此而引起的铀矿化则称为中和还原成矿作用(NRM)^[7]。

相山铀矿田是中国最著名的火山岩型铀矿田之一。有证据表明相山矿田的铀矿化与中和还原作用密切相关。本文将相山矿田为例,探讨中和还原成矿作用的机理及其地球化学意义。

1 地质背景

相山矿田位于中国东南部江西省的一个中生代火山盆地中。盆地的基底主要由前寒武系的浅变质岩构成,如千枚岩和黑云母-石英片岩等。盖层岩石为上侏罗统火山岩,以碎斑熔岩为主,其次为火山碎屑岩。火山作用后该盆地发生了次火山作用和脉岩活动。

作为赣-杭构造带的一部分,相山火山盆地的地质构造由北东向区域性断裂和火山构造

^{*} 国家自然科学基金资助项目(项目号:48970151)

周文斌,男,1960年生,硕士,副教授,现在南京大学攻读博士学位。邮政编码:344000

1995-5-4 收稿,1996-1-5 修改回

组成。火山构造为一典型的破火山口,其中火山塌陷、火山管道、层间张性断裂和褶皱发育,这些构造的复合为成矿热液提供了通道和成矿空间。

现已查明相山矿田有两期铀矿化:第一期是钠交代型铀矿化,沿北东向断层和火山盆地北部边缘分布,矿物组合为绿泥石-沥青铀矿;第二期是萤石-水云母-沥青铀矿型矿化,出现在盆地的西部。铀以沥青铀矿和钍-沥青铀矿的形式存在,或呈分散和吸附状态。

2 中和作用与铀成矿的关系

2.1 成矿溶液的水化学特点和 pH 值演化

为了研究相山矿田成矿的物理化学条件,进行了矿物流体包裹体的采样和分析,表 1 列出了包裹体成分分析的部分成果。钠长石是钠交代型铀矿床成矿前钠交代蚀变的产物,方解石是钠交代型铀矿床的成矿期矿物;萤石-水云母型铀矿化的矿前蚀变是水云母化,萤石则主要形成于成矿期,在成矿末期还有少量方解石沉淀。矿物气-液包裹体成分反映了这些矿物形成时成矿热液的成分特点。钠交代型矿化的初始热液为中-高温(300~330 ℃)碱性 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na}$ 型水(表 1,图 1)^①。随着钠交代作用的不断进行,溶液中的 Na 不断减少,而 Ca^{2+} 不断增加,到成矿后期,热液转变为中低温(94~136 ℃)近中性的 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Ca}$ 型水。由于成矿作用发生在水热系统的减压排泄区, CO_2 大量逸出,造成大量方解石沉淀析出。

尽管水云母的包裹体成分研究难以进行,但根据水云母的生成环境和矿物温度计,确定水云母的形成温度约为 240 ℃,热液为含大量 CO_2 的弱酸性($\text{pH} \approx 5$) HCO_3 型水(图 1 中的 ZL 点)^②。在水云母化过程中,钾长石转变为水云母, K^+ 转入溶液中;同时斜长石蚀变成水云母和钠长石,并向水中释放 Ca^{2+} 。由于黑云母、氟磷灰石等含氟矿物也遭到破坏,其中的氟大量进入溶液中,形成 $\text{HCO}_3\text{-F-Na} \cdot \text{Ca}$ 型或 $\text{F} \cdot \text{HCO}_3\text{-Na} \cdot \text{Ca}$ 型的成矿热液。在成矿区(减压-排泄区),水温降低(123~144 ℃),氟化物溶解度降低,大量萤石沉淀析出,造成水中 F^- 减少,到成矿后水型最终演化为 $\text{HCO}_3\text{-Na} \cdot \text{Ca}$ 型。

表 1 相山矿田矿物气-液包裹体液相成分(μg/g)

Table 1. Liquid components of gas-liquid inclusions in minerals from the Xiangshan orefield (μg/g)

类型	样号	成矿阶段	矿物	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂	温度(℃)	pH
钠交代型	Y25	成矿前	钠长石	1.90	13.85	19.95	1.55	26.25	1.00	3.60	104.90	37.0	330	9.24
	Y55	成矿前	钠长石	1.90	13.85	19.50	0.70	39.30	1.55	0.60	92.75	29.00	300	8.86
	Y17	成矿期	方解石	0.50	1.15	9.40	1.75	7.50	0.90	3.75	36.75	17.50	136	6.81
	S-22	成矿期	方解石	0.85	1.65	16.50	1.25	7.50	0.53	22.5	49.70	11.0	127	7.21
	S-40	成矿期	方解石	8.25	1.65	13.50	0.55	10.50	0.65	5.25	33.15	12.5	94	6.66
萤石水云母型	邹-27	成矿期	萤石	3.15	7.20	12.60	4.50	9.00	9.35	135.00	36.00	80.00	130	6.10
	ZL25	成矿期	萤石	130.98	41.16	19.53	4.52	0.68	3.02	178.47	21.71	23.72	144	6.50
	ZL31	成矿期	萤石	19.45	3.71	10.34	1.60	0.42	3.95	8.08	12.06	6.59	124	6.67
	ZL29	成矿期	方解石	20.75	3.25	9.38	0.52	1.36	1.43	9.23	28.44	6.59	123	7.01

注:样品分析由核工业北京地质研究院完成

① 周文斌,1988. 相山地区大地热流与成矿古水热系统分析,华东地质学院硕士学位论文
② 刘晓东,1987,内部资料

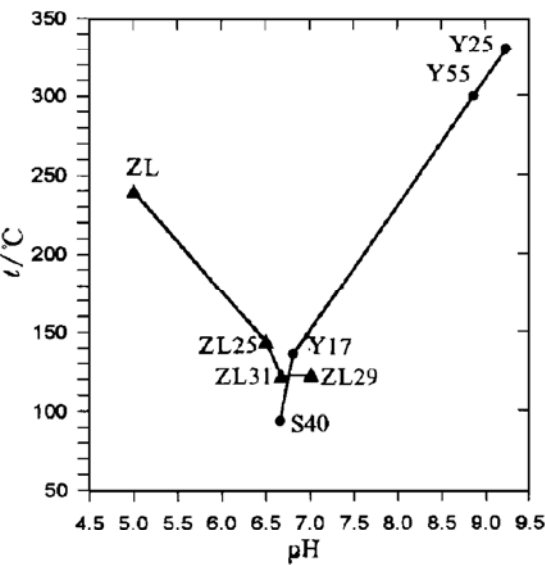


图 1 相山矿田热液 pH 值和温度的演化
图中黑圆点代表钠交代型；黑三角代表萤石-水云母型。
数据来自表 1

Fig. 1. Evolution of pH value and temperature of hydrothermal solution in the Xiangshan orefield. Black dots represent soda-metasomatism type, black triangles represent fluorite hydromica type, and data are based on Table 1.

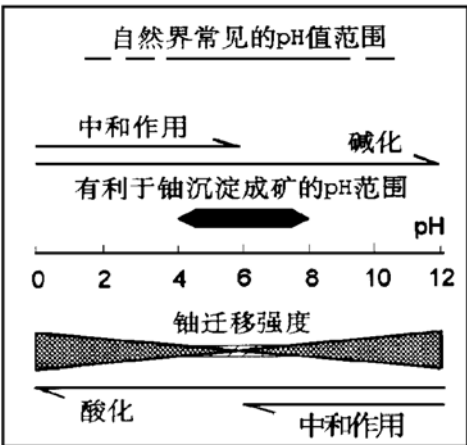


图 2 铀迁移沉淀的 pH 范围^[5]
Fig. 2. pH range for uranium migration and precipitation.

图 1 清楚地表明钠交代型铀矿化和萤石-水云母型铀矿化都是在中和作用的背景下进行的。钠交代型铀矿化的热液，成矿前为碱性($\text{pH}=8.86\sim9.24$)，成矿期转变为近中性($\text{pH}=6.66\sim7.21$)。萤石-水云母型铀矿化的热液则是由成矿前的弱酸性($\text{pH}\approx 5$)演化为成矿期的近中性($\text{pH}=6.1\sim7.01$)。总之，在铀成矿过程中，热液是由酸性或碱性向中性方向演化。后文将试图阐明中和反应在铀沉淀成矿过程中所起的作用。

2.2 pH 值对铀成矿作用的影响

2.2.1 pH 值对铀迁移性能的影响 由铀的基本化学特性可知，酸性水可溶解各种铀的化合物，而中性水只能有条件溶解六价铀化合物。在酸、中、碱性含氧水中铀都可以迁移，但是在酸性和碱性水溶液中，铀的迁移强度明显大于中性介质(图 2)。在酸性介质中，铀的主要存在形式是 UO_2^{2+} 和 UO_2SO_4 ，在碱性介质中则为 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 。然而，当介质由酸性或碱性向中性演化时，各种存在形式的铀的溶解度都大为降低(图 3)。所以，酸、碱性介质有利于铀的溶解迁移，而中性介质有利于铀的沉淀富集，铀是在酸、碱性介质向中性介质转化的中和作用过程中沉淀成矿的。

2.2.2 pH 值对铀吸附作用的影响 水溶液的 pH 值直接影响着其它物质对铀的吸附作用。图 4 表明许多吸附剂在 $\text{pH}=5\sim6$ 的条件下对铀的吸附能力最强。在相山矿田，铀的主要吸附剂为粘土矿物、微晶及胶状萤石和方解石。在中和作用影响下，这些吸附剂对铀的吸附能力大为增强。因此，吸附作用在相山矿田的成矿作用中占有比较重要的地位。

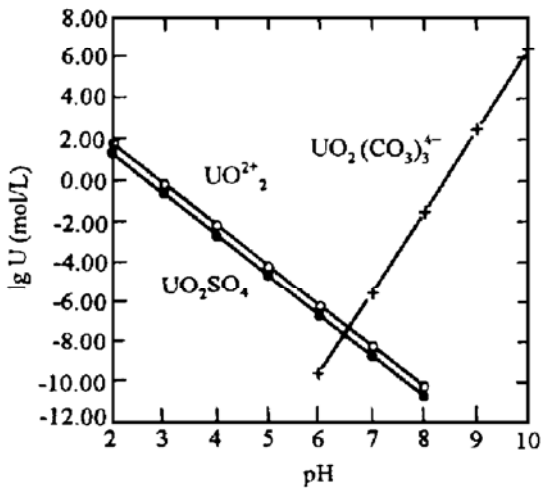


图 3 主要铀存在形式的溶解度与 pH 值的关系
Fig. 3. Relationship between solubilities of major uranium forms and pH values.

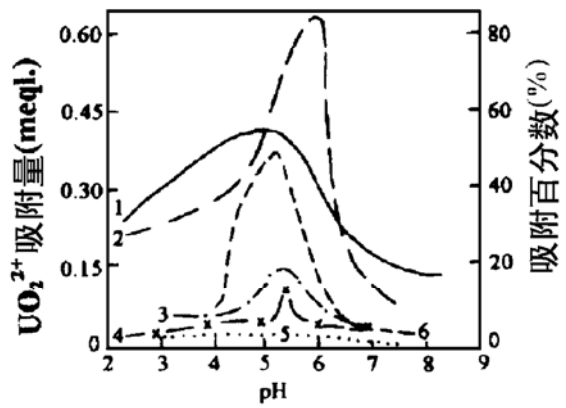


图 4 铀的吸附与 pH 值的关系^[7]
1—褐煤；2—脱腐植酸的氧化褐煤；3—腐植酸；4—氧化褐煤；5—焦煤；6—碳酸盐介质中的氢氧化铁
Fig. 4. Relationship between adsorption of uranium and pH values.
1—Lignite; 2—Oxidized lignite after dehumic-acid; 3—Humic acid; 4—Oxidized lignite; 5—Coking coal; 6—Iron hydroxide in carbonate media.

2.2.3 pH 值对铀还原成矿作用的影响 由于六价铀与四价铀的迁移性能有巨大差异，因此还原作用是造成铀沉淀成矿最重要的作用。过去一般都认为还原作用是由热液或围岩中还原剂增加而引起的。然而，相山铀矿田成矿过程中热液的 Eh 值(E_{h_w})不仅没有下降，反而有所上升，说明在成矿期热液中的还原剂并没有增加。在这种情况下，中和作用对促使铀还原沉淀起了关键性的作用。因此，相山矿田成矿阶段的铀还原成矿作用是典型的中和还原成矿作用。

3 铀中和还原成矿作用的机理

3.1 铀还原沉淀的临界电位值($E_{h_{U,C}}$)和水-铀比电位值($\Delta E_{h_{W-U}}$)

如前所述，六价铀易于在溶液中迁移，而四价铀则趋向于形成溶解度很低的铀矿物。因此，铀自热液中的沉淀析出多是由于还原作用引起的。在给定条件下，铀开始还原沉淀时溶液的 Eh 值称为铀还原沉淀的临界电位值，记为 $E_{h_{U,C}}$ 。 $E_{h_{U,C}}$ 可由如下通式来计算^[7]：

$$E_{h_{U,C}} = E_{h_U}^0 + A \lg[U] - BpH - C \lg p_{CO_2} \quad (1)$$

式中， $E_{h_U}^0$ ——反应的标准氧化还原电位；

$[U]$ ——溶液中铀的活度；

p_{CO_2} ——溶液中 CO_2 的分压；

A, B, C——方程系数。表 2 给出了不同 pH 值条件下典型的铀氧化-还原反应的方程系数。

然而，单凭铀还原沉淀临界电位值尚不能确定铀能否发生还原，还需将 $E_{h_{U,C}}$ 与溶液的氧化还原电位值(E_{h_w})进行比较才能做出结论。一般天然水的 E_{h_w} 值可由下式求出：

$$E_{h_w} = E_{h_w}^0 - 0.059pH + \lg \{[\text{氧化态}]/[\text{还原态}]\} \quad (2)$$

式中, Eh_w^0 ——标准状态下水的氧化还原电位值;

[氧化态]/[还原态]——溶液中主要氧化还原电对的活度。

根据铀还原沉淀临界电位值与水溶液的 Eh 值(Eh_w)的相对数量关系,可以判定溶液中的铀是否会还原沉淀:

当 $Eh_w > Eh_{U,C}$, 铀在溶液中迁移,
 $Eh_w < Eh_{U,C}$, 铀还原沉淀。

为了方便起见,一般采用水-铀比电位值(ΔEh_{w-U})来确定铀的溶解-沉淀状态。水-铀比电位值定义为水溶液的 Eh 值与铀的还原沉淀临界电位之差值,即

$$\Delta Eh_{w-U} = Eh_w - Eh_{U,C}$$

(3)

当 $\Delta Eh_{w-U} > 0$ 时, 铀溶解迁移,
 $\Delta Eh_{w-U} < 0$ 时, 铀还原沉淀。

3.2 中和作用导致 $\Delta Eh_{w-U} < 0$

由(3)式可见, Eh_w 降低(还原剂增加)并不是铀还原沉淀的唯一途径。如果 Eh_w 不变,由于水化学条件的改变(尤其是 pH 值改变)而引起 $Eh_{U,C}$ 相对上升,也可以形成 $\Delta Eh_{w-U} < 0$ 的条件。

(1)、(2)式表明, $Eh_{U,C}$ 和 Eh_w 都会随 pH 值的改变而变,然而它们的相对变化率在不同的 pH 值范围是不同的(表 2)。在钠交代型铀矿化的矿前期,热液的 pH 值为 8.86~9.24,在这种碱性溶液中, $Eh_w > Eh_{U,C}$, $\Delta Eh_{w-U} > 0$, 铀不会还原沉淀。到成矿期,热液向近中性方向演化。虽然随着溶液 pH 值降低, Eh_w 和 $Eh_{U,C}$ 都趋于升高,但 $Eh_{U,C}$ 的上升速率高于 Eh_w , 结果在弱碱性和近中性段 $Eh_{U,C} > Eh_w$, $\Delta Eh_{w-U} < 0$, 铀发生还原沉淀(表 3, 图 5)。萤石-水云母

表 2 铀氧化还原临界电位方程的系数

Table 2. Coefficients of critical potential equations for uranium oxidation-reduction

介 质	反应方程式	Eh_U^0	A	B	C
酸性	$UO_2^{2+} + 2e = UO_2$	40	0.06	0	0
弱酸性	$UO_2CO_3 + 2H^+ + 2e = UO_2 + H_2O + CO_2$	65	0.06	0.03	0.03
中性	$UO_2(CO_3)_2^{2-} + 4H^+ + 2e = UO_2 + 2H_2O + 2CO_2$	98	0.06	0.12	0.06
碱性	$UO_2(CO_3)_3^{4-} + 6H^+ + 2e = UO_2 + 3H_2O + 3CO_2$	130	0.06	0.18	0.09

表 3 成矿溶液的 Eh_w , $Eh_{U,C}$ 和 ΔEh_{w-U} 值(mV)

Table 3. Eh_w , $Eh_{U,C}$ and ΔEh_{w-U} values of ore-forming solution

样 号	Y25	Y55	Y17	S-22	S-40	邹-27	ZL25	ZL31	ZL29
Eh_w	-398	-351	-247	-290	-229	-251	-288	-245	-260
$Eh_{U,C}$	-882	-730	-110	-162	-61	-2	+8	-15	-129
ΔEh_{w-U}	485	389	-137	-128	-168	-249	-296	-230	-131

型铀矿化的初始热液 $pH \approx 5$, 随着 pH 值升高, Eh_w 和 $Eh_{U,C}$ 都开始下降,但在近中性段, Eh_w 的下降速度大于 $Eh_{U,C}$ 的下降速度,从而形成 $Eh_w < Eh_{U,C}$ 和 $\Delta Eh_{w-U} < 0$ 的条件,于是发生铀的中和还原成矿作用(图 6)。

以上分析证明, 在没有额外还原剂加入的情况下, 中和作用确实能导致 $\Delta E_{h_{w-U}} < 0$, 从而触发铀的还原沉淀。

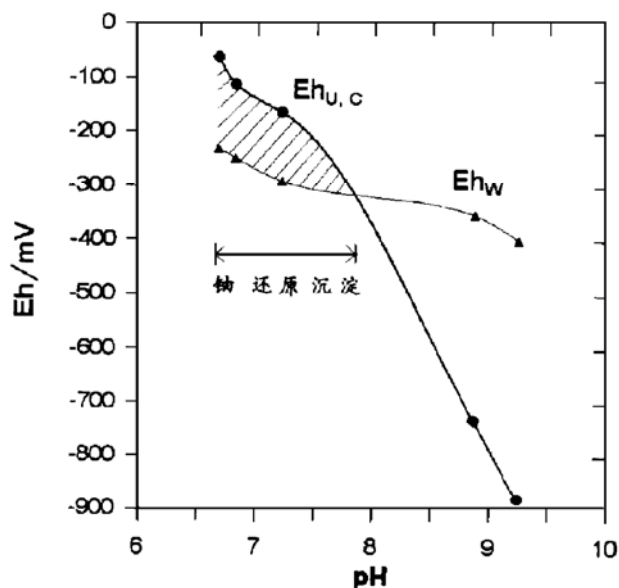


图 5 钠交代型矿化的中和还原成矿模式
图中的 $E_{h_{w-pH}}$ 曲线和 $E_{h_{U,C-pH}}$ 曲线中的 5 个点的数据, 分别来自表 3 和表 1 中钠交代的 Y25~S40 样品

Fig. 5. Neutralization-reduction metallogenic model of soda-metasomatic type mineralization. Data of five points on $E_{h_{w-pH}}$ curve and $E_{h_{U,C-pH}}$ curve are from Y25~S40 soda-metasomatism samples in Table 3 and Table 1.

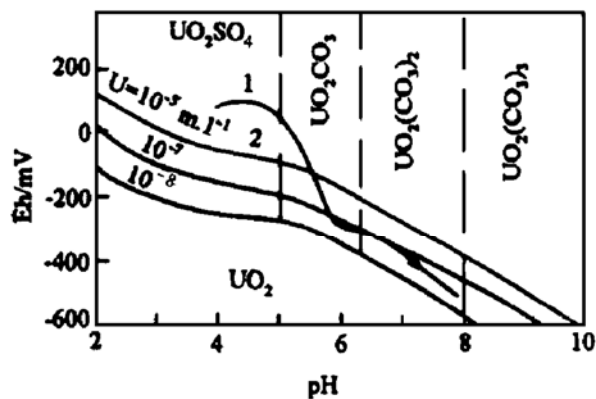


图 6 酸性热液的中和还原成矿模式图^[6]

Fig. 6. Neutralization-reduction metallogenic model of acid hydrothermal solution.

4 结 论

相山矿田的成矿作用是在中和作用的背景下进行的, 促使铀还原成矿的主要原因不是还原剂的增加, 而是溶液的中和作用。在大多数情况下, 中和作用是造成铀还原成矿的关键因素。中和还原成矿作用的思想为研究铀成矿机理提供了一条新的思路。在铀矿勘查工作中, 不仅要寻找还原剂增加的地段, 而且要注意中和作用发生的地段, 因为发生中和作用的地段是铀成矿的有利地段。

参 考 文 献

- 1 史维浚. 水溶液的 pH 值对铀沉淀的影响. 铀矿地质, 1987, 3(6): 321~328
- 2 Xitarov A H. 形成铀矿床溶液的物理-化学特征. 放射性地质, 1983, (5): 35~44
- 3 王驹, 杜乐天. 早元古代连山关铀矿的地质地球化学特征. 铀矿地质, 1988, 4(6): 321~331
- 4 图加林诺夫. 火山洼地铀矿床. 雷文高等译. 北京: 原子能出版社, 1977, 321~331
- 5 史维浚. 铀水文地球化学. 北京: 原子能出版社, 1990, 257~265
- 6 Shi Weijun, Peng Haijun. Neutralizing reduction precipitation of uranium. In: Balkema A A, ed. Water-Rock Interaction (WRI-6). Rotterdam: 1989, 625~629
- 7 Shi Weijun, Zhou Wenbin. Review of neutralizing reduction precipitation of uranium. In: Balkema A A, ed. Water-Rock Interaction (WRI-7). Rotterdam: 1992, 521~525

THE NEUTRALIZING REDUCTION MINERALIZATION OF URANIUM IN THE XIANGSHAN URANIUM ORE FIELD

Zhou Wenbin and Shi Weijun

(East China Geological Institute, Linchuan 344000)

Key words: uranium deposit, neutralizing mineralization, Xiangshan uranium orefield

Abstract

With case study of the Xiangshan uranium deposit, the present paper has illustrated the concept and mechanism of neutralizing reduction mineralization. Uranium has two main valences, i. e. , IV and VI, with U(IV) tending to precipitate as uranium minerals characterized by low solubility, but U(VI) exhibiting strong mobility in solutions. Hence, studies of mechanism of uranium mineralization used to focus on the process of reduction and the reducing agents. However, a lot of hydrogeochemical data from uranium deposits show that the environments for the dissolution and migration of uranium vary from acid, neutral to alkali media, while the environments for mineralization are almost always limited to neutral media, that is, almost all uranium deposits are formed in a near-neutral environment. When the reductive ability of uranic solution remains constant, the process of reduction and precipitation of uranium mainly caused by neutralization instead of by the increase in the reducing agents or the decrease in the Eh value of the fluid is termed neutralizing reduction precipitation, and the resulting mineralization is called neutralizing reduction mineralization. The Xiangshan uranium orefield was found in a Mesozoic volcanic basin in southeastern China, in which there exist soda metasomatic type and fluorite-hydromica type uranium mineralizations. Fluid inclusion study shows that the hydrothermal solution for the soda metasomatic type mineralization was alkali in the pre-ore stage ($\text{pH}=8.86\sim9.24$), and became near-neutral ($\text{pH}=6.66\sim7.21$) in the ore-forming stage. From the pre-ore stage to the mineralization stage, the fluid for the fluorite-hydromica type uranium deposits changed from weak acidic ($\text{pH}\approx 5$) to near-neutral ($\text{pH}=6.1\sim7.01$). In summary, the geothermal solutions evolved from acidic or alkali to neutral during the process of uranium mineralization. The difference between the Eh value for water (Eh_w) and the critical redox potential of uranium reduction precipitation ($\text{Eh}_{U,C}$) is termed relative redox potential between water and uranium (ΔEh_{w-U}), which is a comprehensive geochemical parameter controlling the reduction and precipitation of uranium. If $\Delta\text{Eh}_{w-U}>0$, then uranium will migrate in solution; if $\Delta\text{Eh}_{w-U}<0$, uranium will be reduced and precipitated. Consequently, uranium deposits could be formed not only in the transitional zones with distinctly increased reducing agents, but also in the neutralizing zones without increase in amounts of reducing agents or decrease in Eh of the solution. Neutralization is the key factor for the reduction and precipitation of uranium in most circumstances. The idea of neutralizing reduction mineralization furnishes a new way to the study of mechanism of uranium mineralization.