

华南碳酸盐岩型铀矿床中有机质 及其与铀成矿的关系

黄广荣 庞玉蕙

(成都地质学院三系)

内容提要: 华南碳酸盐岩铀矿床, 分布广泛, 产于泥盆—二叠纪的各地层中。矿床受岩相、构造、水文地球化学等多种条件控制。矿化与有机质关系密切, 而有机质的分布受泻湖相带控制。经研究对比, 与成矿有关的有机质属于腐泥型, 来源于海相微体生物和藻类。铀在各地层中的含量不均匀, 富里酸和腐殖酸是含铀的主要有机质。

主题词: 华南 碳酸盐岩型铀矿床 腐泥型有机质 富里酸 铀矿化

华南碳酸盐岩型铀矿床, 由于分布广泛, 并且具有一定的工业意义, 所以近年来受到广泛的注意。许多人对它的成矿地质条件——成矿层位、控矿岩相、构造特征、水文地球化学、地形地貌、古气候、成矿特征和成矿机理等进行了研究, 但对与矿化关系密切的有机质研究较少。虽然大家都承认矿化与有机质关系密切, 但对于有机质本身有什么特点, 属于什么类型, 来源何处, 它的主要组分是什么, 各种组分与成矿的关系如何等问题, 很少报道。近年来, 我们在这些方面做了一些工作, 下面谈谈我们的认识。

一、矿床地质概况

华南地区的碳酸盐岩型铀矿床见于广西、广东、湖南等省的一些地区。矿化层位主要是泥盆系中统的应堂组、东岗岭组, 上统的榴江组, 石炭系下统大塘阶的石碇子段、梓门桥段, 二叠系上统的龙潭组等。含矿岩相都是台地泻湖相或海岸泻湖相。含矿岩石颜色灰至灰黑, 都含有一定数量的有机质。常见的岩石类型是: 泥晶生物屑灰岩、生物屑泥晶灰岩或含生物屑泥晶灰岩、富含有机质钙质泥岩、含有机质白云岩等。

矿化既有一定层位、相位, 也受到断陷构造(盆地)所控制, 而矿体则产在断陷构造中的次级构造(多为顺层构造, 也有切层的)切割泻湖相带的有利部位。此外, 矿床的形成还与水文地球化学条件、古气候条件、地形条件等有密切关系。矿体形态多为透镜状, 多与岩层整合产出, 少数斜切岩层。铀矿物主要是沥青铀矿, 但一般为数不多, 而分散吸附状的铀占有很大比重。

矿床的形成一般主要经历两个阶段, 即成岩阶段和后生阶段, 有时也有热液叠加改造阶段。通常在泻湖相灰泥沉积物的成岩早期, 初步富集了一定数量的铀, 进而在成岩后期形成铀源层。在后生作用中铀发生迁移和再分配, 并在有利的岩相、构造及地球化学条件下富集成矿。在这两个阶段中, 有机质都起着重要作用。若有热液作用叠加, 则可能使矿石加富。

二、矿床有机质的产出特征、类型及来源

(一) 有机质的产出特征 矿床中有机质的分布, 总的来说, 通常是受岩相带泻湖相的控制。例如, 1号矿床, 含矿地层应堂组可分出潮上带、潮间带和潮下低能带(台地泻湖)。前两个相带有机质含量低, 岩石呈黄褐色, 棕褐色; 后一相带有机质含量高, 岩石呈灰黑色。正是后一相带含矿。又如7号矿床, 泻湖相带中富炭钙质泥岩中的有机质比开阔海台地相的微晶灰岩高出10—20倍。在其它矿床中, 除沼泽相外, 也是泻湖相地层含有机质较多, 并且控矿。在泻湖相带内部, 有机质分布也是不均匀的, 这与沉积环境有关。在水体循环流通情况相对较好的环境下形成的岩石含有机质较少, 颜色较浅; 而在相对闭塞的环境下形成的岩石含有机质较多, 颜色较深。泻湖相岩石中有机质的丰富程度跟生物的发育情况也是分不开的。泻湖中常常普遍发育着广盐度生物与窄盐度生物混生的生物群。这些生物死亡之后, 沉积到泻湖底部, 与碳酸盐软泥等一起组成各种富含有机质的沉积物, 进而转化为我们现在在矿区泻湖相地层中看到的各种岩石, 如含有机质生物屑泥晶灰岩(照片1)、富炭泥质残余生物屑泥晶灰岩(照片2)、亮晶微晶球粒灰岩(照片3)、白云岩化生物屑白云质泥晶灰岩(照片4)、泥晶残余生物细砾屑灰岩(照片5)、富炭生物屑钙质泥岩(照片6)等。根据镜下观察, 矿床中大部分含有机质高的岩石都含有较多的海相生物碎屑, 特别是富炭泥质残余生物屑泥晶灰岩(照片2)、富炭生物屑钙质泥岩(照片6), 它们主要是由生物骨骼的粉屑和生物软体部分腐烂形成的软泥及泥晶方解石组成的。构造变动和地下水作用对有机质的分布和产出形式也有重要影响。在上述的致密岩石的一定范围内, 有机质的分布一般是比较均匀的、细分散的。但是当它受到构造破坏和地下水作用时, 则又常常在某些构造裂隙或微细孔隙中富集, 形成不定形炭, 并和粘土质混杂在一起。这在电子显微镜下看得特别清楚。因此构造裂隙常常是矿化富集的地段。

(二) 有机质的类型及来源 沉积岩中的有机质, 基本上可以分为两大类型, 即腐殖型(腐殖质及其衍生物)和腐泥型(腐泥质及其衍生物)。为了确定具体有机质的类型, 可采用伦琴结构分析法、电子顺磁共振法、红外光谱法、气相色谱法等等方法我们采用了后两种方法。华南地区的碳酸盐岩型铀矿床较多, 但它们的形成条件和成矿作用都比较相似, 因而我们选择两个代表性矿床, 即产在泥盆系中统的1号矿床和产在石炭系下统的7号矿床进行研究。我们把从两个矿床中采得的样品, 通过一系列的有机溶剂和化学处理, 把有机质分离为氯仿沥青A、有机质水解组分、酒精苯沥青C、腐殖酸、富里酸等可溶有机组分和不溶的残余有机质(干酪根), 然后把氯仿沥青A作红外光谱分析和饱和烃气相色谱分析(图1、2、3、4、5、6), 同时列出它们的一系列特征(表1), 并同腐殖型、腐泥型有机质的标准特征(表2)相比较。从两个表的比较中可以看出, 上述两个代表性矿床中的有机质的一系列特征, 都和腐泥型有机质十分吻合, 如它们的红外光谱吸收峰主要是烷烃吸收峰, 芳烃吸收峰很弱, 主峰碳数小, 轻碳与重碳比值较大等, 因而肯定它们也是腐泥型的。

根据矿床中有机质的产出特点及腐泥型有机质的一般成因特点, 显然可以肯定, 上述矿床中的有机质是来源于海相微体生物和藻类, 而不是来源于陆源高等植物。

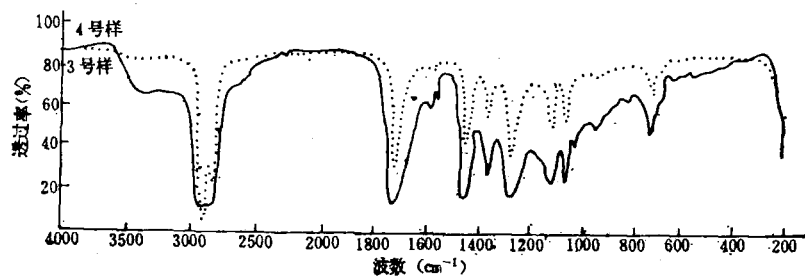


图 1 1号矿床有机质红外光谱图

Fig. 1. Infrared spectra of organic matter in No. 1 ore deposit.

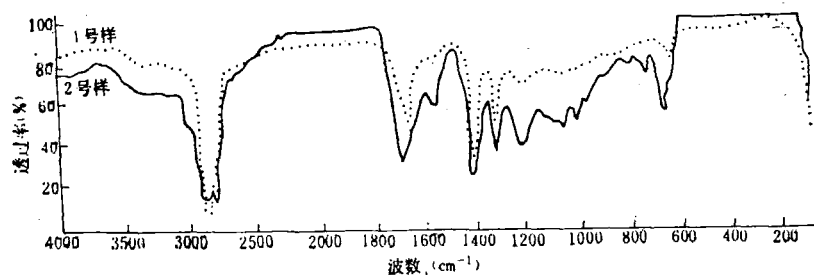


图 2 7号矿床有机质红外光谱图

Fig. 2. Infrared spectra of organic matter in No. 7 ore deposit.

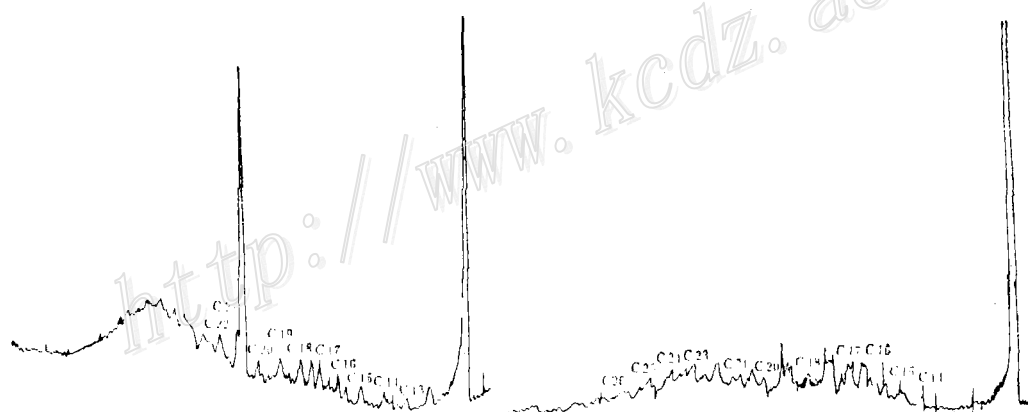


图 3 7号矿床1号样饱和烃气相色谱图(左图)

Fig. 3. Saturated hydrocarbon gas chromatographic diagram of No. 1 sample from No. 7 ore deposit(left).

图 4 7号矿床2号样饱和烃气相色谱图(右图)

Fig. 4. Saturated hydrocarbon gas chromatographic diagram of No. 2 sample from No. 7 ore deposit(right).

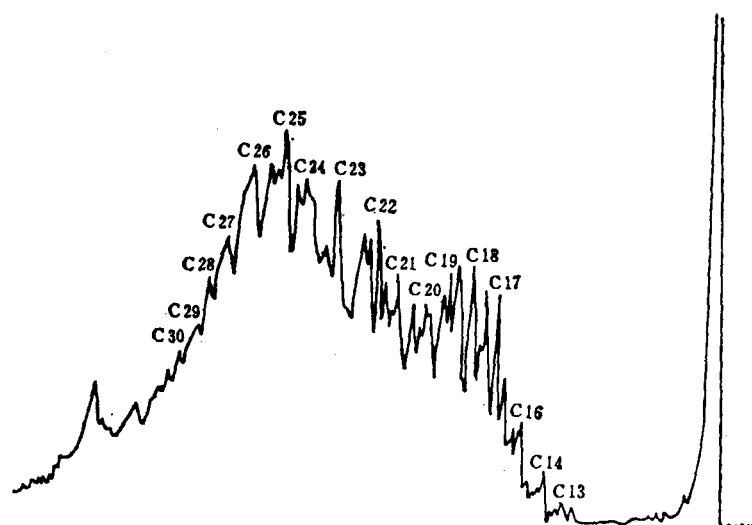


图 5 1号矿床3号样饱和烃气相色谱图

Fig. 5. Saturated hydrocarbon gas chromatographic diagram of No. 3, sample from No. 1 ore deposit.

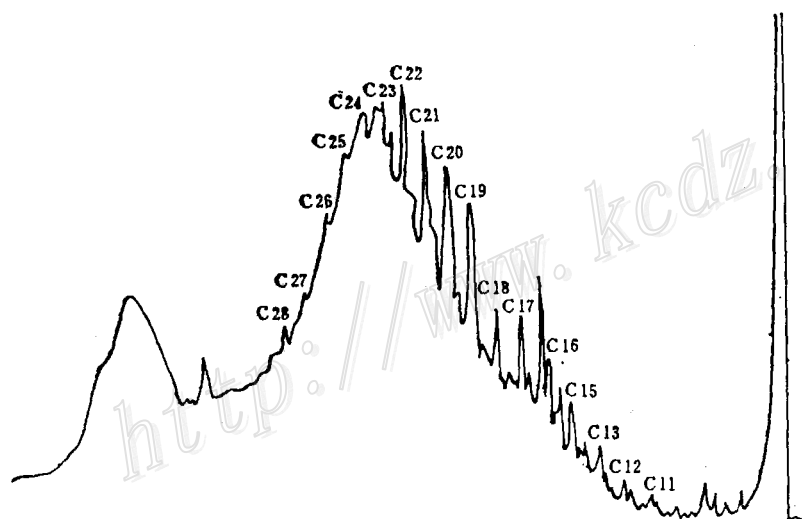


图 6 1号矿床4号样饱和烃气相色谱图

Fig. 6. Saturated hydrocarbon gas chromatographic diagram of No. 4 sample from No. 1 ore deposit.

表1 矿床有机质特征表
Table 1. Characteristics of organic materials in ore deposits

		1号	2号	3、4号	吸 收 度			
					1号	2号	3号	4号
氯仿 沥青 A的 红外 吸收 光谱 特征	饱和烃 的烷基 吸收峰 (cm^{-1})	2920	2920	2920	0.875	0.781	1.02	0.82
		2850	2850	2850	0.772	0.728	0.66	0.80
		1460	1460	1460	0.398	0.574	0.30	0.63
		1375	1380	1380	0.235	0.387	0.17	0.53
		720	720	720	0.066	0.155	0.05	0.17
	芳烃吸 收 峰 (cm^{-1})	1600	1600	1600	0.043	0.219	0.04	0.16
			880	1070		0.104	0.20	0.48
			810	740		0.135	0.09	0.24
			746			0.247		
	含O、S、N 杂质原子 吸收峰 (cm^{-1})	1715	1730	1730	0.242	0.449	0.43	0.73
		1280	1715	1290	0.125	0.417	0.39	0.66
			1280	1120		0.384	0.21	0.66
			1075	1040		0.273	0.08	0.29
			1040			0.207		
	1460 cm^{-1} 1600 cm^{-1}				9.25>3	2.62<3	7.5>3	3.7>3
	饱和烃 芳 烃				54.6>3	3.7>3	6.7>3	3.35>3
饱和烃 气相色 谱特征	主峰碳数				C ₁₇	C ₁₉	C ₂₃	C ₁₉
	C ₂₁ + C ₂₂						2.3	>5
	C ₂₅ + C ₂₉							

表2 腐殖型和腐泥型有机质特征表
Table 2. Characteristics of humic and sapropelic organic materials

	腐 殖 型	腐 泥 型
红 外 光 谱 特 征	① 吸收强的峰多与芳烃结构的吸收有关, 常是3050 cm^{-1} 、3030 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、880 cm^{-1} 、816 cm^{-1} 、746 cm^{-1} ② 1460 cm^{-1} /1600 cm^{-1} <3 ③ 饱和烃/芳烃=0.5—0.8 ④ C=O基团的最大吸收峰为1715 cm^{-1} 和1660 cm^{-1} ⑤ 无1740(1730) cm^{-1}	① 吸收强的峰多与烷烃中某些基团有关, 常是: 2920 cm^{-1} 、2860 cm^{-1} 、1465 cm^{-1} 、1460 cm^{-1} 、1380 cm^{-1} 、720 cm^{-1} ② 1460 cm^{-1} /1600 cm^{-1} >3 ③ 饱和烃/芳烃>3 ④ C=O基团的最大吸收峰为1740 cm^{-1} (或1730 cm^{-1})、1715 cm^{-1} ⑤ 无1660 cm^{-1}
饱 和 气 相 色 谱	⑥ 主峰碳数 C ₂₅ —C ₂₉ ⑦ (C ₂₁ + C ₂₂)/(C ₂₈ + C ₂₉) = 0.6—1.2	⑥ 主峰碳数C ₁₅ —C ₂₁ ⑦ (C ₂₁ + C ₂₂)/(C ₂₈ + C ₂₉) = 1.5—5.0

(据尚慰云等, 1982)

三、有机质与铀矿化的关系

研究表明,矿化受泻湖相带控制^[1],而这一相带的岩石又比较富含有机质的,很明显,矿化与有机质的关系是十分密切的。在沉积一成岩早期,有机质的分解腐烂及硫酸盐的还原作用,产生大量 H_2S 等还原性气体,造成底层水特别是软泥水的还原性质,从而促使铀的沉淀富集。在后生作用中,在构造破碎带或各种孔隙发育的地段,大大增加了有机质与含铀地下水的接触面积,而且往往就是这些地段有机质也比较富集。因而,在铀的再分配过程中,这些地段又有利于铀的进一步富集,以致形成矿床。显然,由于各种因素的影响,不是地层中所有的有机质都有同等条件富集铀的,甚至有些有机质基本上不含铀或含铀极微。即使矿石中的有机质含铀也是不均匀的,特别是它的各个组分含铀量是很不相同的。前已述及,我们把矿石中的有机质分离为各种可溶组分和干酪根,同时测定每种组分中的铀含量及有机质含量,并算出它们各占全样中铀及有机质总量的百分比。对1号和7号矿床的几个组合样的测试及计算结果如表3及图7、8所示。

从这些图表可看出,在可溶有机质中,氯仿沥青A及酒精苯沥青C含铀极少,部分水解有机质组分中含有少量铀,富里酸和腐殖酸是含铀的主要有机组分,二者所含的铀占全样铀的21—51%,而所有可溶有机组分中的铀含量占全样铀的21—64%。另外,表3也反映出,

表3 有机质各组分及其铀含量
Table 3. Various organic compositions and their uranium content

样品	分	析	项	目	氯仿沥青A	水解组分	酒精苯 沥青C	富里酸	腐殖酸	HCl、HF 溶解物	残	渣
七 号 矿 床	一 号 组 合 样	C _有	含量(ppm)		249	1100	37	101300	22100	13000	未 测	
			占全样C _有 (%)		0.18	0.8	0.03	73.5	16.04	9.4		
		U	含量(ppm)		0.245	180	0.25	1030	50	480	466	
			占全样U(%)		0.01	8.15	0.01	46.68	2.27	21.75	21.20	
	二 号 组 合 样	C _有	含量(ppm)		218	532	36	146400	19100	8700	未 测	
			占全样C _有 (%)		0.12	0.30	0.02	83.66	10.92	4.97		
		U	含量(ppm)		0.103	108	0.2	410	40	230	84	
			占全样U(%)		0.01	12.39	0.02	47.02	4.59	26.37	9.63	
一 号 矿 床	三 号 组 合 样	C _有	含量(ppm)		106	538	36	57200	20100	8700	未 测	
			占全样C _有 (%)		0.1	0.6	0.04	66	23	10		
		U	含量(ppm)		0.23	0.63	0.01	20	40	130	3	
			占全样U(%)		0.12	0.32	0.005	10.32	20.63	67.06	1.54	
	四 号 组 合 样	C _有	含量(ppm)		96	537	36	106500	19100	4300	未 测	
			占全样C _有 (%)		0.07	0.41	0.02	81.57	14.63	3.29		
		U	含量(ppm)		0.263	7	0.003	310	50	490	880	
			占全样U(%)		0.02	0.40	0.0002	17.85	2.9	28.21	50.66	

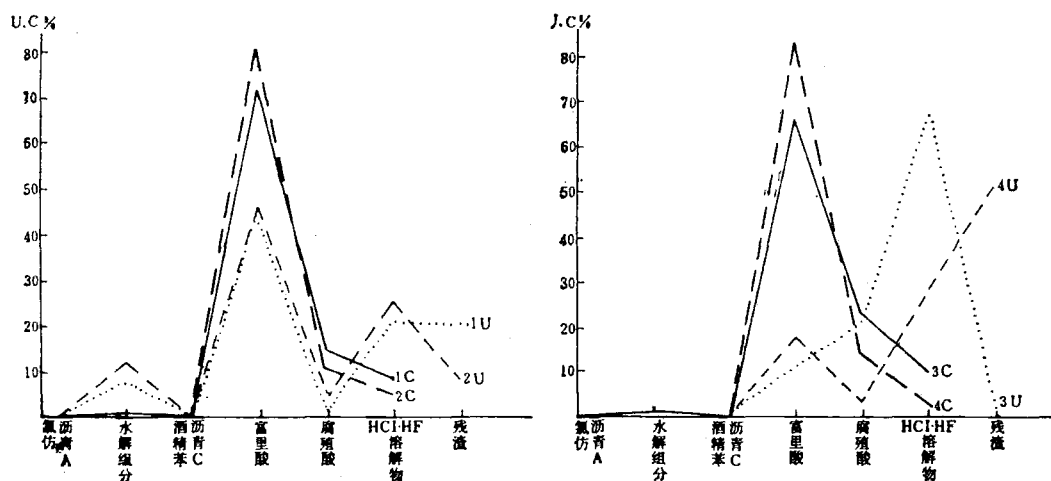


图7 7号矿床有机质不同组分铀、炭百分比对比曲线(左图)

Fig. 7. Diagram contrasting uranium and carbon contents (in percentage) of different organic compositions in No. 7 ore deposit (left).

图8 1号矿床有机质不同组分铀、炭百分比对比曲线图(右图)

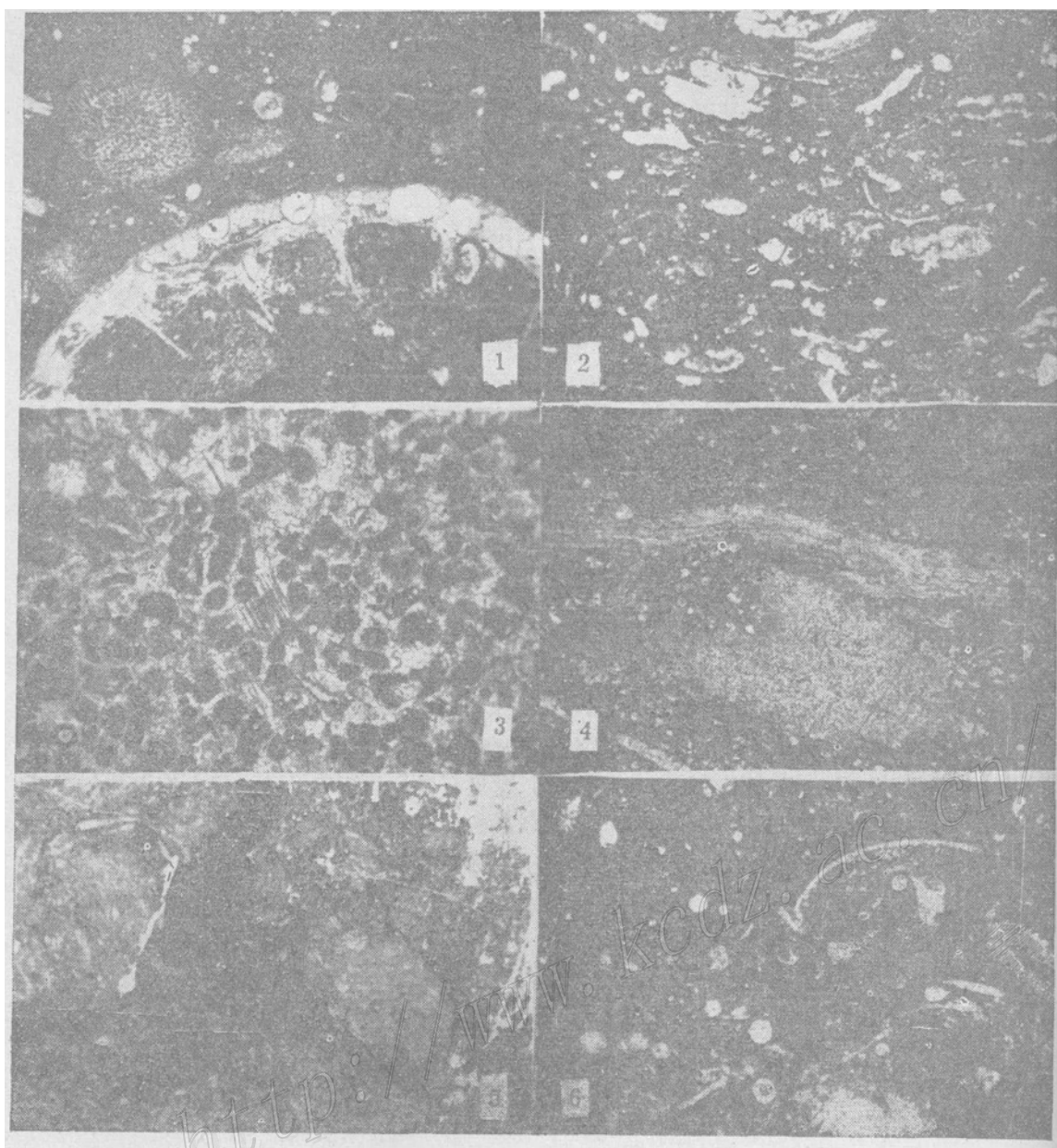
Fig. 8. Diagram contrasting uranium and carbon contents (in percentage) of different organic compositions in No. 1 ore deposit (right).

在HCl、HF溶解物及残渣中也含有相当数量的铀。其中虽然也可能有一部分同有机质有关,但看来主要是无机组分的,因为根据镜下观察,常见有微粒的沥青铀矿。但它们也是与有机质紧密伴生的,它们很可能是早先与有机质相联系的分散铀在后生作用改造中重新集中结晶的结果。此外,其中可能还有一部分原先是粘土质吸附的。

总之,由上述材料可见,华南碳酸盐岩型铀矿床中的有机质不是腐殖型的,而是腐泥型的。它不仅在沉积-成岩早期可使铀初步富集,而且在后生作用包括淋积作用中对铀成矿起着更重要的作用。矿石中的腐泥型有机质含有相当大数量的铀,而其中的富里酸是最主要的含铀有机组分。这些事实表明,腐泥型有机质对铀成矿还是起很大作用的,而不象有些人认为的那样,只有腐殖型有机质才能富集较多的铀。

参 考 文 献

- [1] 黄广荣、庞玉惠 1985 华南地区碳酸盐岩层控铀矿床中的岩相控矿作用 南岭地质文集(1) 地质出版社
- [2] J. D. Vine等 1963 腐殖酸在铀的地球化学中的作用 第二届和平利用原子能国际会议文献——铀矿地质科学出版社
- [3] В. И. Данчев и др., 1979, Экзогенные месторождения урана. Москва Атомиздам.



照片1 含有机质生物屑泥晶灰岩 生物屑有泡沫柱珊瑚、枝状层孔虫、钙球等 ×20

照片2 富炭泥质残余生物屑泥晶灰岩 可辨别的有介形虫 ×50

照片3 微亮晶球粒灰岩 球粒为蓝绿藻小凝块, 其间混有内卷虫、钙球等生物屑 ×50

照片4 白云岩化生物屑白云质泥晶灰岩 白云石呈自形一半自形粉晶, 生物屑有腕足和枝状层孔虫 ×50

照片5 弱白云岩化泥晶残余生物细砾屑灰岩 结晶残余生物细砾分布于泥晶基质之中 ×7

照片6 富炭生物屑钙质泥岩 生物屑有介形虫、钙球等 ×50

ORGANIC MATTER AND ITS RELATION WITH URANIUM MINERALIZATION IN CARBONATE-TYPE URANIUM DEPOSITS IN SOUTH CHINA

Huang Guangrong and Pang Yuhui

(Chengdu College of Geology, Chengdu, Sichuan)

Abstract

Carbonate-type uranium deposits, widely distributed in south China, occur in lots of sequences of the Devonian-Permian strata, and are controlled combinedly by such factors as lithologic facies, faults, fissures and hydrogeochemical conditions. The mineralization is in close relation with organic matter which, in turn, is governed by lagoonal facies zone. This paper points out that the organic matter is of sapropel type. In the ores 21-64 per cent of uranium is directly related to organic matter, mainly humic acid and fulvic acid, and the remaining part also has something to do with these acids in space. This shows that the organic matter of sapropel type likewise played an important role in uranium mineralization. The process took place in both early sedimentary-diagenetic stage and eigenetic stage.

(上接61页)

每个大的矿床附近或其深部，都有一个较大的花岗岩体分布，它是铀矿的矿质来源和热源。从而推定华东南地区早在加里东期就成为铀成矿区域。把金银寨、狮子坪等铀矿床列入与花岗岩有关的热液成因类型，并明确提出它们不属沉积改造型。

印度A. C. Saraswat“喜马拉雅铀矿化的成因特征”的报告，涉及我国西南边境地区。他把喜马拉雅区从南到北分为三个区域构造单元：主边界逆冲断层带；主中央逆冲断层带和缝合线带。目前发现的铀矿化，主要分布于前二个构造单元内。主要铀矿化类型有：构造控制的热液型；层控改造型；砂岩型和同生沉积（黑色页岩-磷块岩）型。认为该区铀成矿作用，早在喜山期前就已形成，但喜山运动对铀的迁移、富集和破坏有重要意义。

会议期间还组织了2次专题讨论，中心议题是铀矿床的成矿模式及分类、铀矿普查勘探中各种区域成矿观念 and 成矿理论的应用。1987年内将出版会议文集，230研究所将在同年内发行会议论文译文集。

(长沙230所姚振凯)