

伊犁盆地 512 铀矿床 成矿水文地球化学作用研究

刘金辉, 孙占学
(东华理工学院, 江西 抚州 344000)

摘 要: 在分析伊犁盆地 512 铀矿床成矿水文地球化学背景的基础上, 通过对水中铀存在形式、热力学、矿石物质组成和有机质分析, 认为铀的还原沉淀是该矿床形成的主要水文地球化学作用。此外, 铀的吸附作用也是重要的成矿作用。
关键词: 铀还原沉淀; 碳酸铀酰; 512 铀矿床; 新疆
中图分类号: P641.3; P619.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-1412(2003)03-0208-03

1 铀成矿水文地球化学背景

伊犁盆地位于新疆天山西段相对稳定的次造山带中, 512 矿床地处伊犁盆地南缘西段, 成矿期具有差异性升降特点。盆地具有基底、含矿岩系和红层 3 个结构层和 2 个不整合面, 含矿岩系具有良好的泥-砂-泥结构。在成矿期干旱、半干旱的古气候条件下, 蚀源区和含矿岩系本身的丰富铀源, 大气降水水源以及含矿岩系中的各种矿化剂等有利因素组合下使矿床形成成为可能。在含铀溶液循环过程中, 来自补给区的含氧低矿化度的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 或 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Mg}$ 型地下水进入含矿含水层后与岩石中的铀及其他矿物相互作用, 水中 SO_4^{2-} , Na^+ 明显增高, 使水化学类

型变为 $\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型。当地下水由氧化环境进入到有利成矿的还原环境时, 由于脱硫酸作用又使水中 SO_4^{2-} 减少, H_2S , HCO_3^- 增高, 水化学类型演化为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型或 $\text{HCO}_3\text{-Ca} \cdot \text{Na}$ 型, 导致矿床范围内水中铀存在形式以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{3-}$ 为主(表 1)。512 矿床含铀地下水从氧化环境进入到还原环境与矿床北部控制局部排泄的隐伏排泄源有关。应该说该断裂对矿床的形成具有极为重要的作用。一方面, 该断裂为含铀地下水排泄提供通道, 使地下水系统保持循环。另一方面, 有可能为矿床的形成提供深部的还原物质。笔者认为含铀地下水流入断裂带附近时发生脱硫酸作用, 形成碳酸铀酰离子, 在还原环境形成沥青铀矿沉淀, 形成矿体走向与隐伏断裂走向相一致的格局, 表明断裂对铀成矿具有控制作用。

表 1 512 矿床含矿含水层水中铀存在形式
Table 1 Uranium species in 512 deposit

序号	取样位置	见矿情况	pH	Eh _测 (mV)	铀在水中的主要存在形式(%)		
					$\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{3-}$
1	ZK411	有矿	8.0	- 38	2	70	28
2	ZK413	有矿	8.0	- 30	3	77	20
3	ZK3217	有矿	8.4	- 74	1	35	64
4	ZK3219	有矿	8.1	- 373	1	40	59
5	ZK5403	有矿	8.3	- 73	2	60	38
6	ZK5403-1	有矿	8.2	- 340	3	40	57
7	ZK1611	无矿	7.1	248	6	80	14
8	ZK1613	无矿	7.5	394.6	5	55	40
9	ZK2425	无矿	8.6	150	8	36	56

注: 表中数据为 MINTEQAZ 程序计算结果。

2 铀在水中的存在形式

众所周知,水成铀矿床的形成是地下水与岩石中的铀相互作用,经溶解、迁移,在适当的成矿水文地球化学环境中沉淀富集的结果。由于不同形式的铀其水迁移性能和条件不同,因而铀在水中的存在形式对铀的迁移和沉淀将产生较大影响。例如,铀酰、硫酸铀酰易在酸性介质中迁移,且在水中不稳定,易被还原沉淀。而三碳酸铀酰则易在碱性介质中迁移,在水中较稳定,不易被还原沉淀。可见,了解铀在水中的存在形式对探讨铀沉淀的水文地球化学机理十分重要。

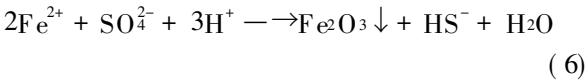
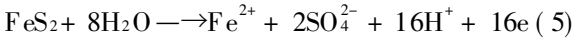
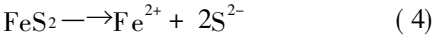
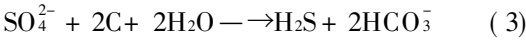
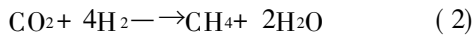
512 矿床含矿含水层水中铀存在形式是根据矿区部分水文地质孔的水质分析资料,运用地球化学模式(MINTEQA2^[11])计算确定。MINTEQA2 程序计算结果(表 1)表明 512 矿床含矿含水层水中铀主要存在形式以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 占优势,少量以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0$ 形式存在($< 10\%$)。 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 在水中约 $40\% \sim 80\%$ (平均 55%), $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 约占 $20\% \sim 60\%$ (平均 42%)。这些规律是符合理论依据的。从铀水文地球化学原理可知,天然水中铀存在形式受铀络合化学性质和水介质化学条件的控制。碳酸铀酰由于其离子稳定常数较其他铀酰络离子大,因而在水中占优势的能力较强,在水中只要加入少量的重碳酸根离子($\text{HCO}_3^- > 3 \text{ mg/L}$),便可形成碳酸铀酰的优势。理论上,对于以碳酸铀酰占优势的 HCO_3^- 型含铀地下水,当水的 $\text{pH} > 8.3$ 时,水中铀以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 占优势; $\text{pH} = 6.6 \sim 8.3$ 时,以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 占优势; $\text{pH} = 4 \sim 6.6$ 时,水中以

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0$ 占优势^[2]。512 矿床含矿含水层水的 pH 为 $7.1 \sim 8.6$,水中铀存在形式以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 占优势,符合铀水文地球化学规律。

3 铀成矿水文地球化学作用

3.1 铀还原沉淀作用

在含铀地下水向含矿岩系深部运移过程中,随着岩层中还原物质的增加,地下水的 E_h 值逐渐降低,当 E_h 值降至小于铀沉淀 E_h 条件边界值时,铀便大量沉淀堆积。由于铀还原沉淀地带是各种微生物最发育、活动最强烈地段,脱硫酸作用、厌氧菌的作用在水中可产生 H_2S , CO_2 , CH_4 等还原性气体,黄铁矿氧化和水解可使水中 HS^- 浓度增高。例如:



以上地球化学作用的结果使水中 CO_2 , H_2 , H_2S 和 HS^- 等成分明显增高,有利于铀的还原沉淀。

根据 512 矿床铀在岩石和水中的存在形式以及矿石物质组成,认为该矿床铀还原沉淀作用可用表 2 所示的化学反应方程式来表示。考虑到水溶液温度大都为 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间,因而进行反应方程的热力学计算时,计算温度仅取常温 25°C 。铀的还原沉淀主要是由于水中碳酸铀酰络离子与水中还原性物质相互作用的结果。

表 2 512 矿床铀沉淀主要化学反应

Table 2 Main chemical reactions of uranium precipitation for Kujeertai deposit

形成的铀矿物	水中铀主要存在形式	铀沉淀反应方程式	ΔG^0 (kJ/mol)	lg K	反应状况
沥青铀矿	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	(1) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2\text{HS}^- \rightarrow \text{UO}_2\downarrow + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{S}$	- 122.6	21.5	反应能自发进行
		(2) $4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \text{HS}^- + 15\text{H}^+ \rightarrow 4\text{UO}_2\downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	- 786.4	137.7	反应能自发进行
		(3) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{UO}_2\downarrow + \text{S} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 24.6	4.3	反应能自发进行
		(4) $\text{UO}_2^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{UO}_2\downarrow + \text{S} + \text{H}^+$	- 91.4	16.0	反应能自发进行
		(5) $\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{UO}_2\downarrow + \text{H}_2$	- 52.31	9.2	反应能自发进行
铀石	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	(6) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{USiO}_4\downarrow + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 7.7	1.35	反应能自发进行
		(7) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{USiO}_4\downarrow + 3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 17.9	3.13	反应能自发进行

注: 热力学数据引自文献[3], 计算温度为 25°C 。K 为平衡常数。

由表 2 可知,水中碳酸铀酰及铀酰与 H_2 , H_2S , S 和 HS^- 等物质作用时,可以产生沥青铀矿沉淀。热力学计算结果表明,表 2 所列出的常温下铀沉淀反应方程式的标准反应自由能(ΔG^0)均小于零,表明这些反应可以自发地进行。根据标准温度和压力状态下反应自由能与平衡常数的关系($\lg K = -\Delta G^0/5.711$)计算得到的反应式平衡常数 K 值都很大(表 2),表明 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 UO_2^{2+} 在水中的溶解作用强烈,对铀的沉淀富集以至铀矿床的形成十分有利。

3.2 铀的吸附作用

有机质作为矿化剂除了可以使水中铀还原沉淀外,还可以对水中铀产生较强的吸附作用。例如,弱变质褐煤对 UO_2^{2+} 的吸附量为 8.36%,强变质褐煤为 2.0%,腐殖酸为 1.67%(E. B. 罗日科娃, 1959)。泥炭对铀的吸附量最高,可达 10%~20%。有机质对不同浓度的含铀溶液铀的吸附量不同,水中铀浓度愈大,有机质(褐煤)对铀的吸附量就愈大。512 矿床含矿岩系属煤系地层,含大量有机质,砂体中的植物碎屑及碳屑、泥岩中的碳质及煤对水中铀具有吸附作用,镜下二次电子像观测^[4]表明,6 价铀存在于过渡带中的有机碎片、植物胞腔、间隙及表面的事实即是由于有机质对铀吸附作用的结果。因而,有理由认为 512 矿床铀通常富集在有机质含量高或在砂岩与含有机质较高的泥岩接触带或部分铀在岩石中以吸附态形式存在的事实与有机质的吸附作用有关。可见,有机质的吸附作用对本区铀成矿具有重要贡献。此外,氧化带中广泛分布的褐铁矿对铀亦有一定的

吸附作用。尽管氧化带岩石遭强烈氧化,但往往也可以发现,在某些地段受氧化的褐黄色或黄色砂岩中仍保持有较高的铀含量,甚至达到工业品位,这可能与褐铁矿对铀的吸附作用有关。但也可能与本矿床成矿的多期次性有关。

4 结论

综上所述,可以得到以下认识:

(1) 512 砂岩型铀矿床含铀地下水由氧化环境流入还原环境,由于有机质和某些还原性气体(CO_2 , H_2 , H_2S)的存在,使水中碳酸铀酰还原而产生沥青铀矿沉淀。

(2) 据含铀砂岩物质成分分析,512 砂岩型铀矿床的形成与铀的吸附作用有关。

参考文献:

- [1] Jeny D Allison. MINTEQA2/PRODAFA2, a geochemical assessment model for environment systems [K]. United States Environmental protection Agency, 1991.
- [2] 史维浚. 铀水文地球化学原理[M]. 北京: 原子能出版社, 1990.
- [3] 林传仙. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [4] 秦明宽. 新疆伊犁盆地南缘可地浸层间氧化带型砂岩铀矿床成因及定位模式(博士论文)[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 1997.

THE STUDY ON ORE-FORMING HYDROGEOCHEMISTRY OF 512 URANIUM DEPOSIT, YILI BASIN

LIU Jin-hui, SUN Zhan-xue

(East China institute of technology, Fuzhou Jiangxi 344000, China)

Abstract: The uranium reducing precipitation is known as the main uranium ore-forming hydrogeochemistry for 512 uranium deposit by means of analysis of the uranium species, thermodynamics, ore composition and organic material concentration based on uranium ore-forming hydrogeochemical setting of 512 deposit in Yili basin. In addition, adsorption of uranium is also an important mineralization.

Key words: uranium reducing precipitation; hydrogeochemistry; 512 Uranium deposit; Xinjiang