

含钍沥青铀矿的发现及其意义

陈肇博 季树藩 仇本良

(北京铀矿地质研究所)

朱有根

(华东地勘局二六一大队)

一、地质背景

含钍沥青铀矿产区位于华南加里东冒地槽褶皱带北东段, 赣杭中生代酸性火山岩带的破火山口中。火山岩带由上侏罗统的酸性火山岩系构成, 岩性主要为砂岩、砂砾岩、粉砂岩、流纹质凝灰岩、熔结凝灰岩、流纹英安岩和巨厚层碎斑流纹岩等, 还有火山活动晚期呈环状次火山岩体群形式产出的花岗岩斑岩和英安斑岩等。含钍沥青铀矿主要产在流纹英安岩和碎斑流纹岩中。

盆地基底的变质岩中发育着以北东向为主的华夏系断裂构造。这些断裂构造不但对盆地的构造定位, 塌陷和盖层构造起着关键性的控制作用, 而且对铀钍矿化也具有重大的影响。盆地内构造继承了基底的华夏系构造, 形成了以北东和北西向为主的继承式新华夏系含矿构造体系。

在产地形成历史中共发生了两次大的成矿热液活动。其中第一次热液活动是富钠的碱性热液活动, 它生成了以钠长石化为主要标志的单铀型碱交代铀矿化。其主要铀矿物有沥青铀矿、钍铀矿、铀石等。与铀矿物共生的脉石矿物主要有钠长石、磷灰石、绿泥石、碳酸盐和黄铁矿等。其铀铅同位素等时线年龄约120百万年左右。成矿温度约300℃±。第二次热液活动是富氟的酸性至弱酸性热液活动, 它生成了以萤石, 水云母化为标

志的铀钍混合型酸性铀矿化。其钍含量较高, 矿石中Th/U比值一般为0.04—0.25, 个别可大于1。这次酸性热液活动又可分成两个阶段, 早期是以萤石为主要脉石矿物的萤石—水云母—含钍沥青铀矿阶段, 其主要铀钍矿物为含钍沥青铀矿和少量铀钍石、磷钍矿、含钍钍铀矿、含水方钍石等。脉石矿物主要有萤石和少量水云母、黄铁矿、辉钼矿等。在这种矿石中钍主要存在于含钍沥青铀矿中, 矿石中Th/U比值一般<0.2。第二阶段是以水云母为主要脉石矿物的水云母—萤石—含钍沥青铀矿阶段, 其主要铀钍矿物除了含钍沥青铀矿外, 还有较多的铀钍石和少量钍石、方钍石。脉石矿物主要是水云母和少量萤石、黄铁矿、辉钼矿等。在这种矿石中Th/U比值较大, 一般为0.10—0.25, 少数可大于1。由于这两个成矿阶段的产物在空间上分布无规律。因此造成矿床和矿体范围内Th/U比值呈无规律的变化。这次酸性热液活动的铀铅同位素等时线年龄约100 MY±。成矿温度约100—160℃。

二、产 状

含钍沥青铀矿在矿石中常呈一些粒径在0.2—0.5μm间的细小鱼籽状微粒产出, 这种微粒在电子显微镜下放大2万倍后呈不规则的多边形。(照片1)在富矿地段它常呈以下几种集合体形态产出:

1. 脉状含钍沥青铀矿。根据铀矿物在脉中的形态特征及脉的大小又可分为:

(1) 细脉状, 脉体宽 $0.05-0.5\text{mm} \pm$ (照片 2), 脉体形态较规则。矿物内部干裂纹发育, 脉体较纯。

(2) 似梳状脉体, 脉体宽 $0.05-0.5\text{mm} \pm$ (照片 3), 脉体形态较规则。含钍沥青铀矿呈长条状沿脉作梳状排列, 其间夹有较多的脉石矿物, 如: 萤石、水云母、石英、长石等, 还可见铀钍石呈不规则团粒夹在其间 (照片 3)。

(3) 环带状脉体, 脉体宽 $0.05-0.5\text{mm} \pm$, 含钍沥青铀矿与萤石、水云母、碳酸盐等组成交替环带, 在局部地方还可见同心环状 (照片 4)。

(4) 不规则脉体, 脉体宽 $0.1-1\text{mm} \pm$, 脉体形态不规则。脉体含有较多的萤石、水云母、碳酸盐、石英等脉石矿物和铀钍石、辉钼矿、硫钼矿、黄铁矿等金属矿物。

(5) 显微脉状及网脉状, 脉体宽度 $<0.05\text{mm}$, 脉体形态不规则, 含有较多的脉石矿物。

2. 浸染状含钍沥青铀矿。呈细小分散的鱼籽状微粒及这些微粒组成的不规则小团粒 (直径 $<0.05\text{mm}$)。少量还可沿脉石矿物边缘沉淀, 组成不规则空心状 (照片 5), 花朵状 (照片 6) 等各种形态。中心脉石矿物主要是萤石, 方解石、磷灰石等。

矿石中最常见的是不规则脉状、显微脉状、网脉状和浸染状, 其它形态较为少见。

三、物理性质和化学成分

含钍沥青铀矿属等轴晶系。黑色或乌黑色。条痕褐黑色。沥青光泽。无解理, 贝壳状断口或不平坦断口。显微硬度 $600-700\text{kg/mm}^2$, 相当于摩氏硬度 $5.8-6.3$ 。比重 $4.5-6.1$ 。

透射光下含钍沥青铀矿为黑色不透明。在反射光下呈灰白色。反射率 $R=10-15\%$ 正交偏光下呈均质性。

含钍沥青铀矿的单矿物全分析和电子探针分析数据见表 1, 2。它们的铀含量与一般沥青铀矿相似, U_3O_8 含量 $67.84-88.97\%$, 平均值为 77.94% 。其它常量元素与沥青铀矿也较相似, 不同的只是含钍沥青铀矿 ThO_2 含量较高, 为 $1.79-10.03\%$, 平均值为 4.89% 。Th/U 比值为 $0.021-0.139$, 平均值为 0.063 。这在国内外已报道的沥青铀矿中是从未见过的, 一般沥青铀矿含钍量 $<1\%$, 波动在 $0.n-0.00n\%$ 间。此外含钍沥青铀矿的稀土含量 (Y_2O_3) 也较高为 $0.42-1.51\%$ 。

含钍沥青铀矿的含氧系数经计算为 $2.24-2.30$, 比我国所发表的沥青铀矿含氧系数 $2.27-2.70$ 偏低。含钍沥青铀矿的化学式经计算为 $(\text{U}_{0.72-0.63}^{+4}\text{U}_{0.30-0.25}^{+6}\text{Th}_{0.09-0.03}^{+4})\text{O}_{2.30-2.24}$ 。

从表 1, 2 可见含钍沥青铀矿样品的某些元素含量如 Si、Ti、Al、Ca 等高于理论值, 而某些样品的 U、Th 含量则偏低。其原因主要是其它矿物杂质的影响。由于含钍沥青铀矿本身呈细小微粒 ($0.n\mu$), 小于探针电子束直径 (1μ), 因此只能测定某些较富集的微粒集合体。当样品中含钍沥青铀矿微粒堆积不够紧密时, 难免受一些脉石矿物影响。在单矿物提纯时, 杂质更难排除。但从单矿物化学全分析与电子探针分析数据对比来看, 杂质的影响并不算太大。

四、X射线粉晶分析

含钍沥青铀矿和沥青铀矿相似, 外貌上不具晶形, 往往呈胶状结构。但经 X 射线粉晶分析证明, 它具有和晶质铀矿类似的结构, 均为 CaF_2 型晶格, 部分样品的 X 射线粉晶分析数据见表 3。经计算其晶胞参数 a_0 值 5.413

含钍沥青铀矿化学全分析数据

表 1

| 样 品 项 目 | № 14 | № 6 | № 1 | 平均值 |
|----------------------------------|---|---|---|---|
| UO ₂ % | 47.28 | 52.28 | 53.23 | 50.93 |
| UO ₃ % | 20.80 | 23.71 | 18.52 | 20.01 |
| ThO ₂ % | 6.39 | 4.37 | 2.43 | 4.40 |
| SiO ₂ % | 9.20 | 8.71 | 7.59 | 8.50 |
| Fe ₂ O ₃ % | 1.45 | 0.61 | 1.89 | 1.37 |
| Al ₂ O ₃ % | 2.45 | 1.75 | 2.53 | 2.24 |
| TiO ₂ % | 1.03 | 1.19 | 0.69 | 0.97 |
| MnO% | 0.84 | 0.59 | 0.55 | 0.66 |
| CaO% | 3.76 | 2.38 | 2.61 | 2.92 |
| MgO% | 0.06 | 0.15 | 0.11 | 0.11 |
| P ₂ O ₅ % | 0.69 | 0.47 | 0.83 | 0.66 |
| K ₂ O% | 0.25 | 0.04 | 0.14 | 0.14 |
| Na ₂ O% | 0.14 | 0.04 | 0.19 | 0.12 |
| PbO% | 1.20 | 0.85 | 1.45 | 1.17 |
| TR ₂ O ₃ % | 1.39 | 1.51 | 0.91 | 1.27 |
| H ₂ O% | 2.55 | 3.56 | 2.73 | 2.95 |
| Th/U | 0.094 | 0.058 | 0.034 | 0.062 |
| 含氧系数 | 2.28 | 2.30 | 2.24 | 2.27 |
| 化 学 式 | (U _{0.88} ⁴⁺ U _{0.28} ⁶⁺ Th _{0.09} ⁴⁺) O _{2.28} | (U _{0.88} ⁴⁺ U _{0.30} ⁶⁺ Th _{0.08} ⁴⁺) O _{2.30} | (U _{0.72} ⁴⁺ U _{0.25} ⁶⁺ Th _{0.03} ⁴⁺) O _{2.24} | (U _{0.88} ⁴⁺ U _{0.27} ⁶⁺ Th _{0.05} ⁴⁺) O _{2.27} |

分析者: 本所单矿物组

含钍沥青铀矿电子探针分析数据

表 2

| 样 号 | U ₃ O ₈ % | ThO ₂ % | CaO % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | PbO % | Y ₂ O ₃ % | Th/U |
|------|------------------------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-------------------------------------|----------|------------------------------------|-------|
| № 1 | 82.91 | 6.89 | 3.26 | 0.49 | 0.33 | 1.62 | 0.77 | 0.083 |
| № 2 | 79.97 | 5.26 | 1.85 | 4.75 | 1.03 | — | / | 0.066 |
| № 3 | 88.97 | 3.76 | 2.65 | 1.28 | 0.29 | 1.78 | — | 0.042 |
| № 4 | 83.69 | 5.73 | 1.72 | 3.19 | / | 0.23 | 0.42 | 0.068 |
| № 5 | 74.99 | 3.02 | 2.45 | — | 0.22 | — | / | 0.040 |
| № 6 | 79.11 | 4.23 | 1.33 | 6.83 | 0.54 | 1.06 | 1.12 | 0.053 |
| № 7 | 67.84 | 7.39 | 2.10 | 1.95 | — | / | / | 0.109 |
| № 8 | 72.32 | 10.03 | 2.20 | 3.36 | / | / | / | 0.139 |
| № 9 | 80.15 | 8.34 | 4.97 | 0.39 | / | 0.50 | / | 0.104 |
| № 10 | 83.16 | 2.38 | 3.49 | 1.54 | — | 1.31 | / | 0.029 |
| № 11 | 87.12 | 1.79 | 3.40 | 3.84 | / | 0.64 | / | 0.021 |
| № 12 | 83.86 | 4.24 | 4.62 | 1.95 | / | / | / | 0.051 |
| № 13 | 70.20 | 1.98 | 3.40 | / | / | / | / | 0.029 |
| 平均值 | 79.56 | 5.00 | 2.88 | 2.46 | 0.34 | 0.79 | 0.58 | 0.063 |

注: “—”微量“/”未分析

分析者: 本所探针组 张昭明

含钍沥青铀矿X射线粉晶分析

表 3

| 样号 d I | № 10 | № 5 | № 11 | № 6 | № 2 | № 14 | № 1 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 10 | 3.13 | 3.11 | 3.13 | 3.11 | 3.13 | 3.12 | 3.13 |
| 7 | 2.68 | 2.69 | 2.69 | 2.69 | 2.71 | 2.69 | 2.70 |
| 9 | 1.910 | 1.910 | 1.920 | 1.910 | 1.920 | 1.920 | 1.920 |
| 9 | 1.630 | 1.630 | 1.630 | 1.630 | 1.635 | 1.635 | 1.635 |
| 6 | | | | | | | 1.250 |
| 6 | | | | | | | 1.215 |
| 5 | | | 1.380 | | | | 1.111 |
| 5 | 1.245 | 1.245 | 1.245 | 1.245 | 1.248 | 1.250 | 1.046 |
| 5 | 1.210 | 1.211 | 1.211 | 1.211 | 1.215 | 1.215 | 0.922 |
| 4 | 1.105 | 1.105 | 1.106 | 1.108 | 1.110 | 1.112 | 0.907 |
| 4 | 1.042 | 1.042 | 1.043 | 1.042 | 1.045 | 1.045 | |
| 4 | | | 0.914 | | | | |
| 晶胞参数 | 5.413Å | 5.414Å | 5.417Å | 5.421Å | 5.435Å | 5.440Å | 5.440Å |
| ThO ₂ % | 2.38 | 3.02 | 1.79 | 4.23 | 5.26 | 6.25 | 6.89 |

分析者：本所谭发兰，李瑞卿

—5.440 Å，大于一般沥青铀矿的晶胞参数 5.400—5.410 Å 和本矿田中不含钍的沥青铀矿的 a_0 值 5.396 Å。一般认为沥青铀矿的晶胞参数变化主要是受氧化系数的影响，即由六价铀对四价铀的置换而引起的。此外，当一些与铀离子半径近似的元素如 Th^{4+} 、 TR^{3+} 等的加入也可造成晶胞参数的波动。本矿田中的含钍沥青铀矿含氧系数经计算较稳定，为 2.24—2.30，不足引起晶胞参数如此增减。看来，矿田中含钍沥青铀矿的 a_0 值变化主要是由于钍对铀的置换而造成的。

五、差热分析和红外光谱

含钍沥青铀矿的差热分析曲线见图 1。含钍沥青铀矿在 190°C 时有一个微弱的放热谷，在 335°C 和 505°C 时有二个放热峰。沥青铀矿一般在 120—210°C 有一个吸热谷，在 330—430°C 和 600—700°C 有两个放热峰，这两个放热峰分别相应于 UO_2 氧化成 U_3O_7 和 U_3O_7 进一步氧化成 U_5O_9 。（本矿田中沥青铀矿差热分析曲线见图 1）。从上所述，两者之间的差别由于含钍沥青铀矿的含氧系数较

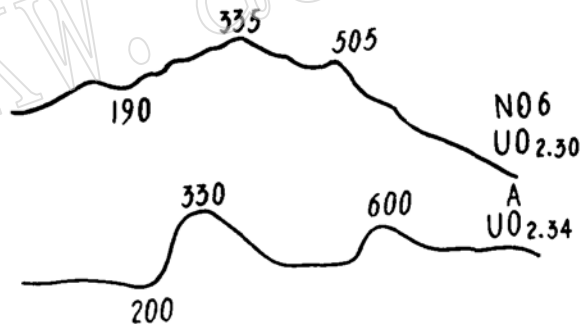


图 1 含钍沥青铀 (N06) 沥青铀矿 (A) 的差热曲线

(图上数值单位为°C)

低，两个放热峰的温度都稍低一些。

含钍沥青铀矿目前尚无红外分析图谱。我们所得到的该矿物图谱见图 2，主要吸收带频率，分布如下：3450 厘米⁻¹（中强）、1620 厘米⁻¹（弱），这两个吸收频率系由含结晶水所引起的；1380 厘米⁻¹（弱）可能系由 UO_2^{2+} 离子所引起；1040 厘米⁻¹ 和 450 厘米⁻¹ 有一强而宽的吸水带，这是铀氧化物的特征吸水带频率。

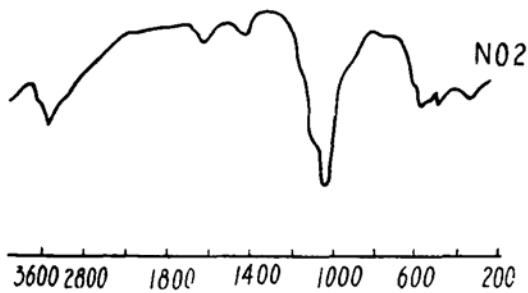


图 2 含钍沥青铀矿的红外谱图
(横坐标为厘米⁻¹)

六、钍在矿物中的赋存形式

钍元素在含钍沥青铀矿中主要是类质同像形式存在的。因为从电子探针的X射线图像(照片2-b,c)和电子扫描图像(照片2-d)可以清楚地看到钍在含钍沥青铀矿中是非常均匀分布的。此外我们将钍含量不同的含钍沥青铀矿的晶胞参数 a_0 值加以比较后,发现它们的晶胞参数随钍含量的增高而变大(图3),这说明钍进入了该矿物的晶体格架,并引起了晶胞大小的变化。众所周知,四价钍的离子半径(1.12 Å)略大于铀的离子半径(1.08 Å),当 Th^{4+} 呈类质同像

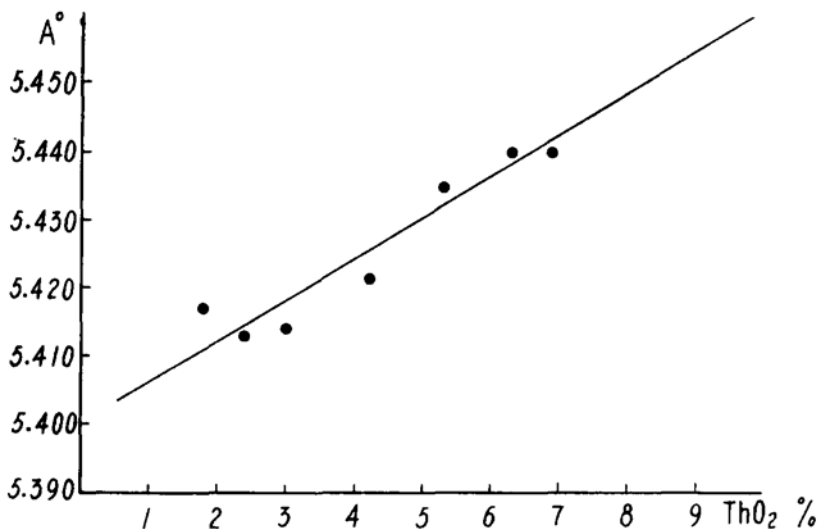


图 3 含钍沥青铀矿含钍量与晶胞参数关系

取代 U^{4+} 时,沥青铀矿的晶胞参数就相应地增大,而且其增长与进入晶格的钍的数量成正比。前已述及,在本矿田中的含钍沥青铀矿的含氧系数变化幅度很小,它对晶胞参数的影响甚微。

七、含钍沥青铀矿的地球化学意义

迄今在铀矿地球化学界有这样一种传统概念,即铀钍虽然具有相同的晶体化学性质,但它们在自然界中只有在高温条件下才紧密共生并发生广泛的类质同像置换,而在中低温条件下铀钍发生地球化学分离,一般不发生类质同像。

的确,目前国内外已发现的铀钍混合型矿床和铀钍类质同像系列矿物,均生成于岩浆期、伟晶期和高温热液条件下,并常与稀土、铈、钇、锆等元素共生,如产于霞石正长岩中的晚期岩浆型铀钍稀有元素矿化、花岗伟晶岩和碱性伟晶岩中的铀钍矿化及某些与碱性、偏碱性和酸性岩浆有关的高温热液型铀钍混合矿化等。另一方面,目前世界上已知的有工业价值的中低温热液铀矿床,则

都是纯铀型的。矿石中钍含量极微,而且也没有发现铀钍混合型矿物。从铀钍矿物来看,在岩浆期、伟晶期和高温热液期生成的铀钍氧化物构成一个完整的类质同像系列(晶质铀矿—含钍晶质铀矿—铀钍矿—含铀方钍石—方钍石),硅酸盐矿物构成(钍石—含铀钍石—铀钍石—铀石)类质同像系列。但在中

低温条件下, 铀的氧化物则形成晶质铀矿的中低温变种—沥青铀矿。沥青铀矿一般含钍极微, 在国内外文献中尚未见到含钍量高于 1% 的沥青铀矿。在硅酸盐矿物方面, 在中低温和外生铀矿床中, 一般形成铀石, 其含钍量也是极微的。

该产地中含钍沥青铀矿的发现说明, 铀钍呈类质同象置换不但发生在高温条件下, 而且在中低温环境中也可以出现。

系统的包体测温资料表明, 含钍沥青铀矿的生成温度约 100—160℃。矿物共生组合(如铀钍矿脉中出现胶状水云母、胶状黄铁矿、胶硫钼矿、胶状萤石等)和围岩蚀变类型为水云母化也说明铀钍矿化发生在中低温条件下。

一般认为, 铀钍在高温条件下共生而在中低温条件下分离的主要原因有二: 一是钍矿物, 特别是钍的氧化物类矿物(方钍石)的结晶温度高, 当其结晶时能从岩浆或溶液中捕获具有相似晶体化学性质的 U^{4+} 。但当温度降低时, 钍则已大部沉淀, 而铀仍能继续保存在溶液中, 并继续迁移, 从而发生铀钍分离。二是由于铀是变价元素, 在温度降低和氧逸度增高时, U^{4+} 变为 U^{6+} , 并形成 $(UO_2)^{2+}$ 离子, 它与 Th^{4+} 的化学性质和晶体化学性质差异很大, 从而容易发生地球化学分离。

在该产地中的铀钍共生和出现含钍沥青铀矿表明, 在自然界的某些特殊环境中, 铀钍可以在中低温条件下共同沉淀和发生类质同象取代。我们对这个产地的地质环境和矿物共生组合进行分析之后认为, 导致铀钍在中低温条件下共生的原因可能是: 形成铀钍混合矿化的热液是富含 F^{-} 的酸性溶液, 这时 Th^{4+} 和 U^{4+} 组成氟化物或复杂的络合物, 它们的地球化学性质十分相近, 因此 Th^{4+} 和

U^{4+} 可以同时搬运; 另外, 当携带铀和钍的高温含氟流体上升到近地表时与地下渗流水混合造成快速冷却使铀钍难于分离而同时沉淀。

值得指出的是, 在中低温条件下铀钍虽然发生显著的类质同象置换, 但含钍沥青铀矿的钍含量一般不超过 10%, 说明了其类质同象的程度是有限的。这与高温条件下铀钍能以任意比例混合构成晶质铀矿—方钍石完全类质同象系列有所不同。

小 结

1. 含钍沥青铀矿是我国发现的沥青铀矿变种。

2. 在含钍沥青铀矿铀钍有限类质同象的范围内, 它的晶胞参数 a_0 随着钍离子对铀离子的置换数量增多, 而使晶胞参数变大。

3. 含钍沥青铀矿与沥青铀矿的主要区别在于 ThO_2 含量较高 (1.79—10.3%)。

4. 中低温条件下铀钍共生的原因可能是成矿溶液中有浓度很高的 F^{-} 离子, 并和铀钍组成氟化物或成复杂的络合物, 以及成矿热液有一个快速冷却条件而使铀钍不易分离。

5. 含钍沥青铀矿的发现说明铀钍呈类质同象置换不但发生在高温条件下, 而且在中低温环境中也可以出现。

参 考 文 献

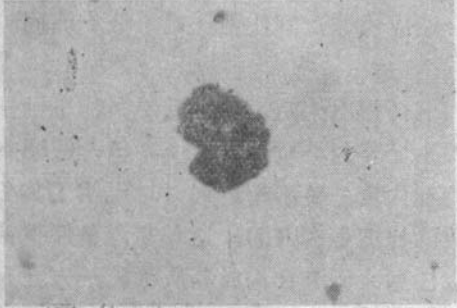
〔1〕 魏思华 1979, 中国铀矿物 原子能出版社 31—61

〔2〕 陈肇博 1980, 火山岩型铀矿的“双混合”成因模式 (26届国际地质大会论文)

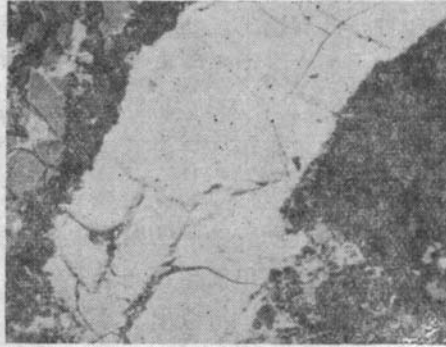
〔3〕 成都地质学院三系第三教研室编 1979, 铀地球化学

〔4〕 John, W. G. 1977, Migration of uranium and thorium—exploration significance A. A. p. G.

图版 I



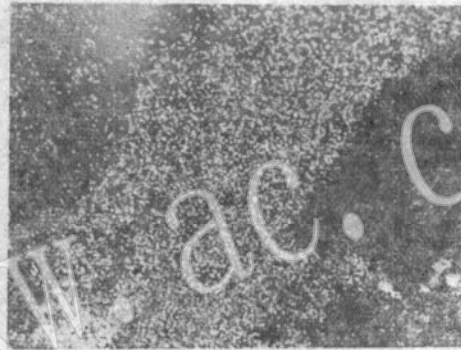
1



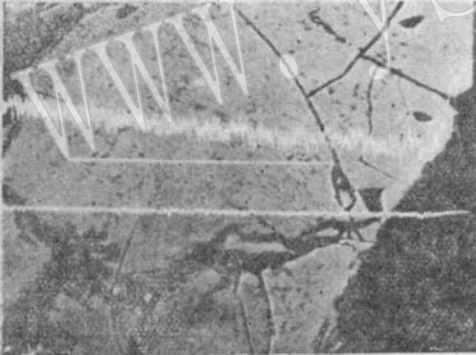
2 a



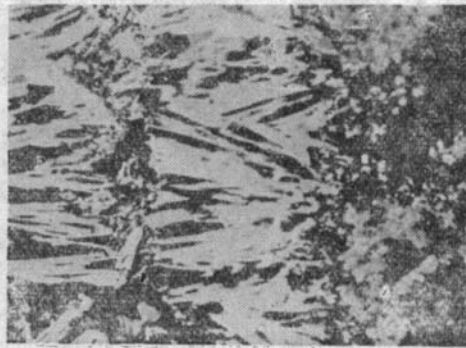
2 b



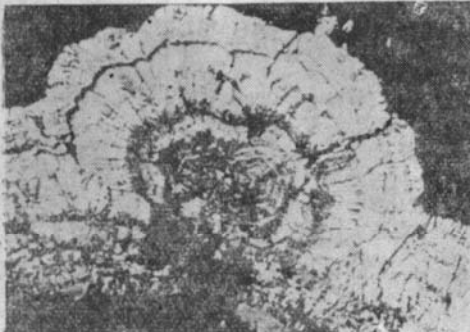
2 c



2 a



3



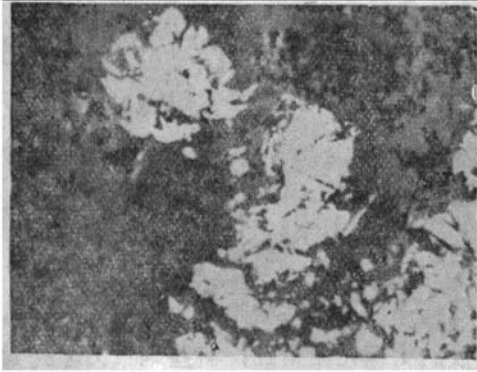
4



5

图版 II

图 版 说 明



1

图 I—1 含钍沥青铀矿电子显微像 ($\times 20000$); 图 I—2 a 细脉状含钍沥青铀矿探针背散射电子图像灰白色为含钍沥青铀矿, 灰黑色为硫钼矿, 黑色为萤石 ($\times 240$); I—2 b 铀的 X 射线图像; I—2 c 钍的 X 射线图像 I—2 d 铀钍 X 射线扫描图像 上: 钍的电子扫描线 下: 铀的电子扫描线; 图 I—3 似梳状含钍沥青铀矿探针背散射电子图像 灰白色为含钍沥青铀矿, 灰黑色为铀钍石, 黑色为萤石 ($\times 360$); 图 I—4 同心环状含钍沥青铀矿探针背散射电子图像 ($\times 240$); 图 I—5 围绕萤石颗粒呈镶边状的含钍沥青铀矿探针背散射电子图像 ($\times 480$) 图 II—1 花朵状含钍沥青铀矿探针背散射电子图像 ($\times 480$)。

The Discovery and Significance of Thorium-bearing Pitchblende

Chen Zhaobo Ji Shufan and Chou Benliang

(Beijing Research Institute of Uranium Geology)

Zhu Yougen

(East China Geology and Exploration Bureau, Geological Team №.261)

Abstract

Thorium-bearing pitchblende ($U_{0.98}^{4+}U_{0.27}^{6+}Th_{0.08}^{4+})O_{2.27}$ is a variety of pitchblende discovered in China, and it is an important primary economic uranium mineral.

The main difference between thorium-bearing pitchblende and pitchblende is the high ThO_2 content (1.79—10.03%) and high Th:U ratio (0.02—0.14), and it is similar to pitchblende in other chemical and physical properties.

At medium-low temperatures, when ore solution has sufficient F^{-1} concentration which forms fluoride and complex compound with uranium and thorium, uranium and thorium can migrate together in the same solution. In the process of ore formation, uranium and thorium can not separate completely but precipitate together, because ore solution is rapidly cooled. The discovery of thorium-bearing pitchblende indicates that the isomorphism replacement of uranium and thorium not only takes place at high temperatures but also does under the conditions of medium-low temperatures.