

盈江铀矿的新资料

张静宜

万安娃

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

(中国地质大学, 武汉 430074)

龚温书

(核工业华南地勘局 290 研究所, 韶关 512028)

关键词: 盈江铀矿 单晶 X 射线衍射分析 空间群

提 要: 本文第一次提供了由单晶 X 射线衍射分析测定的盈江铀矿的空间群和晶胞参数。

该矿物产于广东省下庄铀矿田。斜方晶系, 空间群 $Bmm\bar{b}$ (63), $a = 15.707(3)$, $b = 17.424(3)$, $c = 13.692(2) \text{ \AA}$, $V = 3747 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ 。 $D_c = 4.60 \text{ g/cm}^3$, $D_m = 4.54 \text{ g/cm}^3$ 。化学式: $(K_2, Ca)(UO_2)_7(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 6 H_2O$ 。二轴晶, 负光性。 $2V_c = 36^\circ$, $2V_m = 36-38^\circ$ 。 $N_g = 1.707(2)$, $N_m = 1.703(2)$, $N_p = 1.666(1)$ 。光性方位: $N_g // Y$, $N_m // X$, $N_p // Z$ 。

广东省翁源县下庄铀矿田 330 矿床氧化带发育一种鲜艳黄色的针状晶体, 经详细的矿物学工作后, 证实它与不久前报道的新矿物——盈江铀矿(产于云南省盈江县一铀矿点)⁽¹⁾基本相同, 只在化学成分和 X 射线粉晶分析数据的一些细节上有些差异。由于晶体发育较好, 进行了单晶 X 射线研究和光学性质的测定。本文是通过直接测定, 第一次提供了盈江铀矿的空间群、光性方位和解理等方面的资料。

1 地质产状

盈江铀矿产于广东省贵东岩体东部下庄铀矿田 330 铀矿床氧化带。岩体内有几期以走向 NWW 为主的基性岩墙, 其后出现以走向 NNE 为主的含铀硅化断裂带。当硅化带切穿岩墙时, 铀矿化往往较富, 甚至出现胶黄铁矿、块状晶质铀矿脉。矿床氧化带次生铀矿物广泛发育, 特别是在富矿体氧化带更为突出。盈江铀矿常集中在富矿体的氧化带内。共生矿物主要有钙铀云母、铜铀云母、铁铀云母、变钾铀云母, 其次有红铀矿、 β 硅钙铀矿、硅铅铀矿、硅钾铀矿及少量铀矾, 其它还有黄钾铁矾、石膏、高岭石、方解石和极少量铁锰氢氧化物^①。

2 形态、物理性质和光学性质

与云南产出的致密块状的盈江铀矿不同, 本文所述盈江铀矿晶体发育良好, 单体针状

① 共生矿物根据梁雁葵、杜同生(1964), 某热液矿床氧化带的初步研究, 核工业北京地质研究院科档案, 地 4-4-2 (未发表)。

或细长柱状，沿b轴伸长，一般长2—3 mm，也有小于1 mm或长达4.5 mm的，直径小于1 mm，柱面上有平行延长方向的条纹。集合体呈束状、放射状。

颜色为深黄色或带褐的黄色。条痕桔黄色。强玻璃光泽。解理平行{001}完全，平行{100}中等。硬度2—3。比重 $4.54(3) \text{ g/cm}^3$ （微比重管测定）。在荧光显微镜下（310—400 nm）发绿黄色弱荧光，相对荧光强度为7%。

在差热曲线上（图1）300℃以前有一明显的吸热复谷，第一个谷很强，谷底温度172℃，第二个谷弱，谷底温度223℃。在340—840℃有一宽而平缓的吸热过程。900℃和960℃有两个很弱的吸热谷。热重曲线（图2）和差热曲线相符合，主要失重阶段在300℃以前，失重5.6%，失去大部分结晶水和结构水，以后继续失重，到970℃左右失重结束。总失重量为6.64%，与化学分析的 $\text{H}_2\text{O}^{\pm} 6.44\%$ 接近。

在红外光谱图上（图3）1100—1000 cm^{-1} （强， ν_3 ）、600—500 cm^{-1} （中， ν_4 ）、910 cm^{-1} （强， ν_1 ）、400 cm^{-1} 左右（中， ν_2 ）皆为 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团的振动谱带。铀酰离子团 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 的 ν_3 与 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的 ν_1 重叠。3430—3240 cm^{-1} （中， ν_s ）、1620 cm^{-1} （弱， ν_b ）为 H_2O 的吸收带。 ν_s 较宽，可能掩盖了 $(\text{OH})^{-1}$ 的吸收带。



图1 盈江铀矿的差热曲线
Fig. 1. DTA curve of yingjiangite

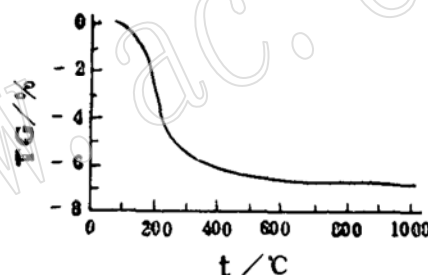


图2 盈江铀矿的热重曲线
Fig. 2. TG curve of yingjiangite

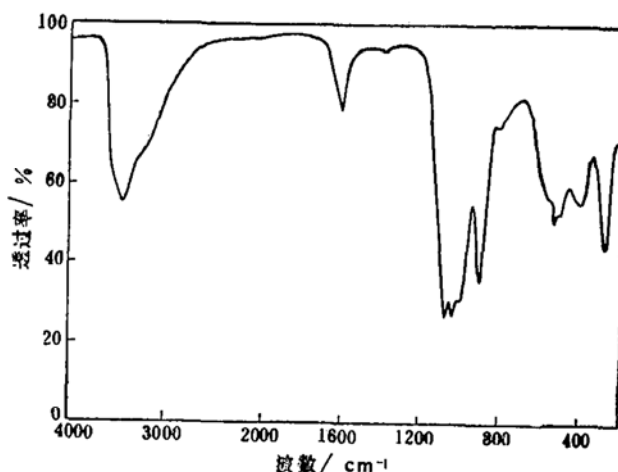


图3 盈江铀矿的红外吸收光谱
Fig. 3. Infrared absorption spectrum of yingjiangite

盈江铀矿在偏光显微镜下呈桔黄色，折光率及多色性为： $N_g = 1.707(2)$ ，鲜黄色； $N_m = 1.703(2)$ ，鲜黄色； $N_p = 1.666$ ，无色。二轴晶，负光性。 $2V = 36^\circ - 38^\circ$ ，光轴色散很强， $r > \nu$ 。正延性。平行消光。光性方位： $N_g \parallel Y$ ， $N_m \parallel X$ ， $N_p \parallel Z$ 。

3 化学成分

盈江铀矿的微量化学分析结果及化学式计算列于表1。为了检查化学分析的准确性，对样品作了电子探针分析，3个晶体6个测点的各主要组分的百分含量变化很小，主要组分的平均百分含量(表2)与化学分析数值接近。表2还列入了产于云南盈江县的盈江铀

表1 盈江铀矿的化学分析数据(%)

Table 1. Chemical analyses of yingjiangite (in percentage)

组 分	重量百分比	修正后 重量百分比	氧原子数	阳离子元素 原子数	O = 42时 阳离子元素 原子比	U = 4时 阳离子元素 原子比
Na ₂ O	0.15	0.15	0.0024	0.0048	0.1247	0.0711
K ₂ O	3.37	3.45	0.0366	0.0732	1.9018	1.0840
MgO	0.10					
CaO	2.00	2.05	0.0366	0.0366	0.9509	0.5420
MnO	0.03					
Fe ₂ O ₃	0.31					
TiO ₂	0.09					
SiO ₂	1.20					
P ₂ O ₅	10.50	10.75	0.3785	0.1514	3.9334	2.2421
UO ₃	75.42	77.26	0.8103	0.2701	7.0173	4.0000
H ₂ O ⁺	6.19	6.34	0.3522	0.7044	18.3006	10.4317
H ₂ O ⁻	0.25					
共 计	99.61	100.00	1.6166			

测试者：本院王玉清

表2 盈江铀矿的电子探针分析数据

Table 2. Electron microprobe analyses of yingjiangite

组 分	下 庄	盈 江
K ₂ O	3.52	2.46
CaO	2.12	1.57
Fe ₂ O ₃	0.39	
Y ₂ O ₃	0.06	0.11
Ce ₂ O ₃	0.10	0.34
ThO ₂		0.51
SiO ₂	0.18	
P ₂ O ₅	10.44	11.10
UO ₃	76.49	76.54
H ₂ O [±]	6.44	7.37
共 计	99.74	100.00

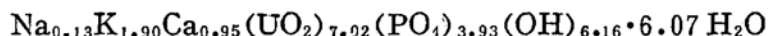
测试者：本院黄裕柱。

标样：U—金属铀；P—磷灰石；K—钾长石；Ca—硅灰石；Th—ThO₂；Y—Y₃Al₅O₁₂；Ce—CeO₂；H₂O—按化学分析结果参加修正。

矿的电子探针分析结果。两者比较,产于下庄的盈江铀矿钾和钙的含量较多,但 K_2O 和 CaO 的重量百分比相差很小, $K_2O:CaO$ 盈江产出者为 1.6, 下庄产出者为 1.7。

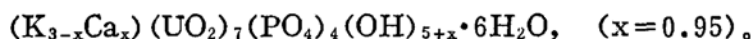
根据化学分析,除去杂质,按两种方式计算了化学式:

① 按氧原子数等于 42 计算出的化学式为:



式中 Na、K、Ca 可以类质同象代替,简化式可以写成: $(K_2, Ca)(UO_2)_7(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 6 H_2O$ 。

或用另一种形式表示如下:

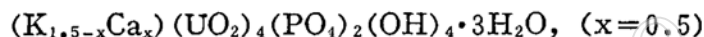


② 按铀原子数等于 4 计算出的化学式为:

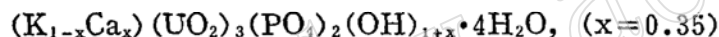


简化式可以写成: $(KCa_{0.5})(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$

或用另一种形式表示如下:



产于盈江县的盈江铀矿的化学式为:



以上两个不同产地的盈江铀矿的化学式的书写形式有些不同,但都比较接近。

该矿物易溶于盐酸、硫酸和硝酸。

4 X 射线结晶学特点

用四圆 X 射线衍射仪对盈江铀矿单晶进行研究的结果,证实该矿物为斜方晶系,空间群 $Bmmb$, 晶胞参数 $a=15.707(3)$, $b=17.424(3)$, $c=13.692(2) \text{ \AA}$ 。 $V=3747 \text{ \AA}^3$ 。

X 射线粉晶分析结果列于表 3。粉晶图的指标化是根据上述空间群和晶胞参数进行的。由粉晶分析数据计算出的晶胞参数与用单晶获得的结果很接近, $a=15.766(4)$, $b=17.314(3)$, $c=13.761(4) \text{ \AA}$, $V=3756 \text{ \AA}^3$ 。

由于两个化学式形式上有些差别,阳离子、铀酰离子、磷酸根和羟基、水分子的系数不同,因而由两个化学式得出的分子量不同,以至从公式 $Z=(Dc \times V)/(M \times 1.66)^*$ 计算出的单位晶胞分子数 (Z) 也不一样。由第一个化学式得到的 $Z=3.95(\approx 4)$, 计算比重 $Dc=4.60 \text{ g/cm}^3$ 。由第二个化学式得到的 $Z=6.92(\approx 7)$, $Dc=4.59 \text{ g/cm}^3$ 。

与产于云南的盈江铀矿比较,产于下庄的盈江铀矿面网间距 (d 值) 普遍稍偏小。

5 几点认识

① 与盈江铀矿共生的矿物中有多个以钾为重要成分的矿物,如变钾铀云母、硅钾铀矿、高岭石和黄钾铁矾等,可见钾的丰度在下庄铀矿田是比较高的。因而可以说盈江铀矿

* M —分子量, V —晶胞体积。 Z 和 Dc —文中已有说明。

表 3 盈江铀矿的X射线粉晶分析数据
Table 3 X-ray powder data on yingjiangite

下 庄 ^①					盈 江 ^②				
$d_{测}$	$d_{算}$	I	hkl	$d_{测}$	I	$d_{测}$	I	$d_{测}$	I
10.36	10.37	19	101	2.223	3	10.52	1	2.233	3
7.89	7.88	100	200	2.155	5	8.03	10	2.172	4
6.38	6.39	6	012	2.127	4			2.130	3
5.83	5.83	17	220	2.089	8	5.90	4	2.103	3
5.39	5.39	4	022	2.057	5			2.061	2
5.18	5.18	4	202	2.017	3			2.024	2
4.96	4.97	4	212	2.005	4				
4.72	4.72	10	311	1.972	5	4.78	2		
4.43	4.42	7	032	1.911	5	4.45	2		
4.27	4.27	6	321,113	1.884	6	4.31	1	1.903	4
3.94	3.94	50	400	1.858	5	3.99	9	1.861	3
3.85	3.86	12	232	1.832	4	3.88	4		
3.79	3.79	6	240	1.801	2	3.81	2	1.807	2
3.44	3.44	12	004	1.783	2	3.45	4	1.787	3
3.36	3.36	8	412	1.732	2	3.40	3		
3.15	3.15	29	204	1.721	5	3.17	7	1.724	3
3.09	3.09	14	052,143	1.691	3	3.10	7	1.692	3
3.03	3.03	7	511	1.680	3				
2.942	2.942	5	432	1.662	3	2.967	2	1.666	2
2.878	2.879	16	252	1.614	2	2.886	6	1.627	2
2.694	2.693	3	044	1.533	4			1.547	4
2.627	2.628	4	600	1.483	2			1.497	2
2.591	2.592	5	404,125	1.440	2	2.604	2	1.444	2
2.507	2.506	4	541	1.366	2	2.514	3	1.370	2
2.486		7		1.289	3			1.291	2
2.432		8		1.218	2	2.449	4	1.207	2

测试条件: PW1700全自动X射线衍射仪, CuK α , 石墨单色器。

测试者: ①张静宜; ②本院谭发兰

的出现与该矿田的元素地球化学特点有密切关系。

② 最近发现下庄铀矿田除 330 矿床外, 其它矿床也有盈江铀矿产出, 可见该矿物在矿田内分布较广, 并且与块状晶质铀矿密切伴生, 是找矿的重要标志之一。

③ 盈江铀矿的物理性质、光学性质以及 X 光粉晶数据与福磷钙铀矿 (Phosphuranylite) 相似, 晶系和空间群相同, 但化学成分有重要区别, 盈江铀矿的主要阳离子成分是钾而不是钙。

④ 盈江铀矿与福磷钙铀矿的化学式类似, 由于阳离子的类质同象替换, 如 Ca²⁺ 可以被 K¹⁺、Na¹⁺ 等替换, 使得这两种矿物的化学式也有些小的出入。

两个不同产地盈江铀矿的 K₂O 和 CaO 百分含量不同, 以至化学式中的原子比有差异 (见化学成分一节)。

根据文献资料,到目前为止,福磷钙铀矿的化学式有以下几种表达方式:

1) $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 这是 C. Frondel 根据不很精确的化学分析结果和粉末图的特点与黄磷铅铀矿 (Renardite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 相似提出的^[2]。

2) $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 这是 Д. П. шашкин 等在对福磷钙铀矿进行晶体结构研究时提出的可能化学式^[3]

3) $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Sr})_3(\text{UO}_2)_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和

4) $\text{Ca}_{1.5}(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 这是 А. А. Черников 等认为福磷钙铀矿存在的两个变种的化学式^[4]。

5) $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 这是 P. Piret 等最近研究福磷钙铀矿晶体结构后得出的化学式^[5]。

下庄产出的盈江铀矿的化学式与 1)、4)、5) 可以比较, 而盈江产出者与 2) 类似。

盈江铀矿的晶体结构正在研究中, 待工作完成后, 再对化学式及单位晶胞分子数作修正。

⑤ 综合分析这些资料可以看出, 盈江铀矿和福磷钙铀矿的化学成分和生成条件有一些相似性。当成矿溶液中 Ca^{2+} 含量多时生成福磷钙铀矿, K^{1+} 含量多时, 则生成盈江铀矿。

⑥ 从盈江铀矿以及含钠的福磷钙铀矿的存在, 有理由推断, 自然界可能存在福磷钙铀矿或盈江铀矿的钠类似物。

工作中得到沈今川、王爱珍、张淑琴、徐怀乐和张亚丽等同志的帮助, 深表谢意。

参 考 文 献

- 1 陈璋如等. 新矿物——盈江铀矿. 矿物学报, 1990, 10(2): 102—105.
- 2 Frondel, C.. Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. U. S. Atomic Energy Commission, 1958. 222—227.
- 3 Шашкин, Д. П., Сидоренко, Г. А. Исследование Кристаллической Структуры фосфуранилита $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Докл. АН СССР, 1975, 220: 1161—1164.
- 4 Черников, А. А., Сидоренко, Г. А. Минералы и Парагенезисы Минералов. 1978, 168—174.
- 5 Piret, P., Piret-Meunier, J. Composition Chimique et structure cristalline de la phosphuranylite $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Eur. J. Mineral., 1991(3): 69—77.

New Data on Yingjiangite

Zhang Jingyi

(Beijing Institute of Geology for Nuclear Industry, Beijing 100029)

Wan Anwa

(China University of Geosciences, Wuhan)

Gong Wenshu

(290 Institute of Nuclear Industry, Geological Exploration

Bureau of South China)

Key words: Yingjiangite; Single-crystal X-ray diffraction analysis;

space group

Abstract

The space group and unit cell of yingjiangite from the Xiazhuang uranium deposit, Guangdong Province, have been determined for the first time by single-crystal X-ray diffraction analysis. Its unit cell is orthorhombic, space group Bmmb (63), $a=15.707(3)$, $b=17.424(3)$, $c=13.692(2)$ Å. $V=3747$ Å³. $Z=4$. $D_c=4.60$ g/cm³, $D_m=4.54$ g/cm³. Chemical formula: $(K_2, Ca)(UO_2)_7(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 6H_2O$. Biaxial negative with $2V_c=36^\circ$, $2V_m=36-38^\circ$, $N_g=1.707(2)$, $N_m=1.703(2)$, $N_p=1.666(1)$. Optical orientation: $N_g \parallel Y$, $N_m \parallel X$ and $N_p \parallel Z$.

www.yskw.ac.cn