

文章编号: 1000-6524(2004)03-0261-07

我国产出的铀酰砷酸盐矿物及其环境矿物学意义

李 艺

(广西师范大学 资源与环境学系, 广西 桂林 541004)

摘 要: 对我国产出的铀酰砷酸盐矿物的矿物学特征、形成环境和环境矿物学意义进行了较系统的综合论述。铀酰砷酸盐矿物是主要产出于铀矿床氧化带中比较特征的黄绿色表生矿物, 是寻找原生铀矿床(体)的重要矿物学标志, 化学组成主要是 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{UO}_2]^{2+}$, 其中As和U均是对环境造成极大危害的有毒或放射性有害元素。As、U的地球化学性质十分活跃, 在不同的酸、碱和氧化还原介质环境中的分解、迁移能力均很强, 在矿床氧化带中的分解、迁移扩散会对矿区周围及其下游地区造成较大范围的严重环境污染。而在弱酸性至中性介质条件下, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 结合并与各种金属阳离子化合可形成相对稳定的铀酰砷酸盐矿物, 由此可在一定程度上减少U、As的迁移扩散及其对环境的危害。

关键词: 铀酰砷酸盐矿物; 矿物学特征; 环境矿物学; 环境意义; 中国

中图分类号: P578.92; P579

文献标识码: A

Uranium acyl arsenate minerals in China and their environmental mineralogical significance

LI Yi

(Department of Resources and Environment, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: Mineralogical characteristics, formation environments and environmental mineralogical significance of uranium acyl arsenate minerals in China are discussed systematically in this paper. They are supergene minerals occurring in oxidized zones of uranium deposits and assuming green-yellow colors. This kind of minerals can be used as one of the mineral indicators in search for uranium deposits. They are mainly composed of $[\text{AsO}_4]^{3-}$ and $[\text{UO}_2]^{2+}$, in which As and U are known as poisonous and harmful elements causing environmental pollution. These elements are very active and have strong capacity of decomposition and migration in different acid, alkaline and oxidation-reduction media. Decomposition, migration and diffusion of arsenic and uranium result in serious extensive environmental pollution in mines and their downstream areas. Relatively stable uranium acyl arsenate minerals can be formed under the condition of weak acid to neutral media through combining $[\text{AsO}_4]^{3-}$ with $[\text{UO}_2]^{2+}$ and other metallic cations. This process can reduce transportation and diffusion of uranium and arsenic and relieve to some extent their harmful effect on environment.

Key words: uranium acyl arsenate mineral; mineralogical characteristics; environmental mineralogy; environmental significance; China

砷酸盐矿物是发育于含砷硫化物矿床氧化带中的表生矿物(李艺等, 1990, 1997)(极少数为内生成因矿物)。至目前为止, 世界上已发现砷酸盐矿物250余种, 我国已发现41种, 其中8种为铀酰砷酸盐

收稿日期: 2004-02-23; 修订日期: 2004-04-27

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(桂科基 0144030)

作者简介: 李 艺(1955-), 男, 教授, 从事资源与环境的科研与教学工作, E-mail: liyi03@sina.com.cn。

矿物,是含砷、硫铀矿床氧化带中比较特殊、颜色较为鲜艳的表生矿物。该类矿物目前发现的种数虽然不多,但由于铀矿物具有能源和国防双重资源特点,并且由于铀、砷会对环境造成严重的危害,因此,对该类矿物深入开展研究具有重要的现实意义。

我国发现的铀酰砷酸盐矿物主要为:铜铀云母-变铜铀云母(钙铀云母)-变钙铀云母、变镁铀云母、钠铀云母、钡铀云母-变钡铀云母和砷铀云母等,均属含水、无附加阴离子层状基型矿物,其主要矿物学特征见表1。

1 地质产状和共生组合

我国铀酰砷酸盐矿物主要产出于华南、西北地区及新疆、吉林等地热液和沉积等成因类型的含砷硫化物型铀矿床的氧化带(魏思华,1979;王德荫等,1981;王从周,1985;张静宜,1988;赵凤民等,1988)中,矿床围岩多为页岩和碳酸盐岩。该类矿物一般属于矿床氧化带发育第二阶段或较晚阶段的产物,常靠近原生矿体上部产出。由于矿床氧化带的物理化学条件变化很大,同时又有许多阴离子和阳离子参加氧化带中的地球化学反应,所以形成的表生矿物种类极为繁多。在氧化带中,铜铀云母等常与铜铀云母一起,在淋滤亚带的下部组成所谓“绿色矿物带”,钙铀云母主要与钙铀云母、铁和锰的氢氧化物发育于淋滤亚带的上部。常与铀酰砷酸盐矿物共生的还有臭葱石、孔雀石、蓝铜矿、黄钾铁矾等硫酸盐类矿物。

2 化学成分特征

在铀酰砷酸盐矿物中,铀以铀酰离子 $[UO_2]^{2+}$ 的形式存在,并与 $[AsO_4]^{3-}$ 化合形成相应的砷酸盐矿物, $[PO_4]^{3-}$ 可与 $[AsO_4]^{3-}$ 呈类质同像置换。该类矿物的阳离子成分则较为复杂,主要是碱及碱土金属元素和重金属元素。因此,该类矿物的主要成分(格采娃,1960;赵凤民等,1988)是 $[UO_2]^{2+}$ 、 $[AsO_4]^{3-}$,并含金属阳离子和水。 UO_3 含量19.05%~70.06%,一般为52%~58%; As_2O_5 含量为15.30%~23.88%,一般为20%~23%, $UO_2:AsO_4$ 通常为1:1,少数>1或<1。该类矿物普遍含水,含量范围3.6%~30.60%,一般为14%~17%,

水在矿物中以 H_2O 分子、 OH^- 和 H_3O^+ 形式存在。

3 晶体结构特征

3.1 晶体结构的基本特点

铀酰砷酸盐矿物中,铀以六价态的铀酰离子 $[UO_2]^{2+}$ 的形式存在。六价铀的半径很小(0.80Å),并且具有很强的正电荷,容易与两个氧原子化合,形成 $[UO_2]^{2+}$ 络离子。据X射线结构分析,铀酰为一线型离子,U—O之间的平均距离为1.9Å为共价键结构。铀酰沿长轴方向的总长为6.04~6.84Å为一巨型离子,因此,它在自然界中不与任何阳离子(其离子半径均较之小得多)发生类质同像置换。

该类矿物具层状晶体结构,这是铀酰矿物晶体结构最重要的特点。结构的基本单元是铀酰-阴离子层。铀酰-阴离子层的结构首先决定于铀酰的配位、配位体的类型和数量。铀酰的配位体有 O^{2-} 、 $[OH]^-$ 、 F^- 、 Cl^- 等,配位数有4、5、6三种。在六价铀酰砷酸盐矿物中的铀酰为4次配位。当铀酰与 $[AsO_4]^{3-}$ 络阴离子中的 O^{2-} 配位时,铀酰-阴离子层本身电价不平衡,在层的表面有过剩的负电荷,使之出现在层间吸收阳离子,因此在层与层间通过阳离子相连。在层间阳离子中最常见的是碱金属和碱土金属元素如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 以及重金属元素 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 等。通常铀酰-阴离子结构单元层的层间空隙很大,不能被这些阳离子填满,导致层间为水分子充填。

3.2 类质同像和多型性

在铀酰砷酸盐矿物中,铀酰为4次配位,结构松散,有变紧密的趋势,因此,形成了较多新的变种并具有多型性。铀酰砷酸盐矿物均含有水,多以层间水结构形式存在,少数为结构水形式,而 $[H_3O]^+$ 仅存在于个别矿物中,且在结构中起金属阳离子的作用。由于层间水不稳定,故含水高的矿物在常温和湿度下易脱去部分水而形成新的变种矿物,如铜铀云母→变铜铀云母、钙铀云母→变钙铀云母、镁铀云母→变镁铀云母、钡铀云母→变钡铀云母等。在砷酸盐铀云母中阳离子类质同像置换极为有限。由于其结构与磷酸盐铀云母相同,所以在 $[AsO_4]^{3-}$ 和 $[PO_4]^{3-}$ 之间有广泛的类质同像关系,已证实的有镁铀云母-镁铀云母、氢铀云母-氢铀云母、铝铀云母-铝铀云母和钾铀云母-钾铀云母等类质同像系列。

表 1 我国产出的铈酰砷酸盐矿物表

Table 1 Uranium acyl arsenate minerals in China

序号	矿物名称及化学式	晶胞参数(Å)	主要粉晶数据	物理性质	光学性质	产状及其共生组合
1	铈铀云母 Zueserite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\sim 16\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.18$ $c_0 = 21.06$ $Z = 2$ $I4/mmm$	6.70(5) 4.97(8) 3.56(10) 3.35(6) 2.90(5) 2.520(4) 1.64(5) 1.37(6)	正方形薄板状晶体,少数呈假八边形,结晶细小,呈鳞片状集合体,呈绿色、翠绿色和苹果绿色。半透明。玻璃光泽。沿 $\{100\}$ 解理完全,硬度 $H = 2\sim 2.5$,密度 $D_m = 3.2\sim 3.7$,在紫外光照射下不发光。	深绿色,具多色性;垂直 c 轴为天蓝色,平行 c 轴为深绿色。呈假面到斜交的异常干涉色。折光率 $N_o = 1.642\sim 1.651$, $N_e = 1.622\sim 1.635$ 。一轴晶或异常的二轴晶负光性,2V可达 8° 。	产于湖南衡阳 380 铈矿床以及华南地区某铈-砷化物型铈矿床的氧化带。该矿物常与变铜铀云母、硅铀矿、硅铈矿、钙铀云母等共生。
2	变铜铈云母 Metazueserite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.096$ $c_0 = 17.4$ $P4_2/n(2)$	8.892(10) 5.552(7) 3.735(10) 3.551(8) 3.288(9) 2.076(6) 1.998(7) 1.560(7)	呈正方形薄片状、薄板状晶体,集合体呈晶簇状、放射状和鳞片状。颜色为翠绿色,风化后暗呈黄绿色。透明到半透明。玻璃光泽。沿 $\{001\}$ 解理完全。硬度 $H = 2\sim 2.5$,密度 $D_m = 3.67\sim 3.79$ 。不发光。	呈绿色,具多色性; N_e —淡黄色到浅绿色, N_o —翠绿色;在(001)面上,一般不见多色性。平行消光。干涉色为靛蓝色。折光率 $N_g = 1.6375$, $N_m = 1.6351$ 。折光率不稳定,随含水量的增加而降低。一轴晶负光性,偶见二轴晶,但2V很小。	产于湖南衡阳、吉林延边珲春等地铈矿床氧化带和地表铈石堆中,赋存于长石石英粉砂岩的裂隙面上,与残余铜矿、铝铀云母、铜铀云母、水合铜铀矿、孔雀石、蓝铜矿、铁锰氢氧化物等共生。
3	变钙铈云母 Meta-uranospinite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.14$ $c_0 = 8.50$ $Z = 1$ $P4/ncc$	4.92(6) 3.53(10) 3.33(8) 2.52(4) 2.26(4) 1.894(6) 1.783(3) 1.770(3)	晶体呈四方形和八角形薄板状,沿 $\{001\}$ 扁平。集合体呈细小鳞片状、粉末状。颜色呈柠檬黄色、稻草黄色。条纹浅黄至白色。玻璃光泽。解理面珍珠光泽。解理 $\{100\}$ 完全, $\{100\}$ 中等。性脆,易碎,较松软。硬度 $H = 2\sim 3$,密度 $D_x = 3.70$ 。在紫外光照射下发强黄绿色荧光,相对荧光强度为19.4%~35.1%。	在单偏光镜下呈极浅的黄色,具弱多色性; N_g 、 N_m —淡黄色, N_p —无色。在正交偏光下具蓝色异常干涉色。二轴晶或一轴晶,负光性。 $N_p = 1.568\sim 1.591$ $N_m = 1.610\sim 1.619$ $N_g = 1.612\sim 1.621$ $2V = 0^\circ\sim 5^\circ$ 色散 $\gamma > \alpha$	产于西北地区某地石炭系角砾状页岩中的热液铈矿床氧化带,与铈铀云母-变铈铀云母、钙铀云母、硅铈矿、变铜铈云母及铁的氢氧化物共生。
4	变铈铈云母 Metaucroökite $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\sim 8\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.16$ $c_0 = 7.6$ $Z = 2$ $P4/nmm$	11.07(10) 5.524(8) 4.659(6) 3.525(9) 3.218(7) 2.490(6) 2.208(5) 1.494(6)	呈平行 $\{001\}$ 方向的正方形或假八边形薄板状、叶片状晶体,集合体呈细小鳞片状。颜色呈淡黄色、黄色。透明到半透明。蜡状光泽,解理 $\{100\}$ 完全,沿 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 不完全。性脆,易碎。硬度 $H = 2\sim 3$,密度 $D_m = 3.4$ 。在紫外光照射下发淡黄绿色强荧光。	单偏光镜下呈极浅的黄色。具弱多色性; N_g 、 N_m —淡黄色, N_p —无色。具蓝色异常干涉色。可见斑点状消光。 $N_g = 1.6355$, $N_m = 1.6346\sim 1.632$, $N_p = 1.595$ 。~轴晶或二轴晶,负光性。2V = $0\sim 15^\circ$	产于西北地区某地石炭系角砾状页岩中的热液铈矿床氧化带,与变铜铈云母矿密切共生。

续表 1

序号	矿物名称及化学式	晶胞参数(Å)	主要粉晶数据	物理性质	光学性质	产状及其共生组合
5	钠铀铀云母 Sodium urano-spinite $\text{Na}_3(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.156$ $c_0 = 8.705$ $Z = 1$ $P4/ncc$	8.48(10) 5.45(7) 4.31(5) 3.68(10) 3.56(6) 3.30(9) 2.673(7) 2.419(6)	呈长片状,集合体呈皮壳状、放射状和棒状。颗粒非常细小。颜色呈带黄的浅绿色、稻草黄、灰色、淡绿色、玻璃光泽。集合体呈纤维状或珍珠光泽。在扫描电镜下观察,解理沿{001}完全,沿{100}中等。硬度 $H = 2 \sim 3$ 。密度 $D_m = 3.81$ 。在紫外光照射下发出淡黄绿色中等强度荧光。	无色,具弱多色性; Np —无色, Ng, Nm —浅黄色。二轴晶负光性, $2V$ 很小。折光率 $N_0 = 1.608, N_e = 1.582$ 。	产于新疆某中温热液蓝石棉-碳酸盐型矿床的氧化带。与钠铀铀云母共生的次生铀矿物有柱铀矿、黄钙铀矿、板铅铀矿、水标铀矿、硅钙铀矿、硅铀铀矿和硅铀矿等。
6	铀铀铀云母 Henrichite $\text{Be}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10 \sim 12\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.13$ $c_0 = 20.56$ $Z = 2$ $I4/mmm$	10.2(10) 5.13(8) 3.56(8) 3.36(5) 2.25(2) 2.06(3) 1.589(4) 1.243(2)	呈四方板状,有时呈矩形板状,沿{001}扁平。集合体呈鳞片状、晶簇状和板状。黄色至绿色。玻璃光泽,解理面珍珠光泽。透明至半透明。解理沿{001}完全,沿{100}中等。硬度 $H = 2.5$, 密度 $D = 4.04$ 。在紫外光照射下发出淡绿至淡黄绿色强荧光。	一轴晶,负光性,有时呈异常的二轴晶。具多色性; N_0 —浅黄色, N_e —无色。 $N_0 = 1.605, N_e = 1.573 \sim 1.574$, $2V = 20^\circ$ 。	产于西北地区某地石英系角砾状页岩中的热液铀矿床氧化带,与铀铀铀云母、铀铀铀云母等密切共生。
7	变铀铀云母 Merabeinrichite $\text{Be}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	四方晶系 $a_0 = 7.07$ $c_0 = 17.74$ $Z = 2$ $P4_2, P4_2/m$ 或 $P4_22$	8.90(10) 5.54(6) 4.99(5) 4.42(6) 3.75(8) 3.55(6) 2.98(5) 2.22(5)	呈四方板状,有时呈矩形板状,沿{001}扁平。集合体呈鳞片状、晶簇状和板状。黄色至绿色。玻璃光泽,解理面珍珠光泽。透明至半透明。解理沿{001}完全,沿{100}中等。硬度 $H = 2.5$, 密度 $D = 4.13$ 。在紫外光照射下发出淡绿至淡黄绿色强荧光。	一轴晶,负光性,有时呈异常的二轴晶。具多色性; N_0 —浅黄色, N_e —无色。 $N_0 = 1.641 \sim 1.637$, $N_e = 1.609$, $2V = 10^\circ \sim 18^\circ$ 。	产于西北地区某地石英系角砾状页岩中的热液铀矿床氧化带,与铀铀铀云母、铀铀铀云母等密切共生。
8	铀铀铀云母 Troegerite $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (?)$	单斜晶系 四方晶系(?) $a_0 = 7.16$ $c_0 = 8.80$ $Z = 2$ $P4/nmm$	4.99(8) 3.51(10) 2.46(4) 2.20(4) 2.11(4) 1.764(4) 1.583(4) 1.220(4)	呈长片状或不规则板状晶体。集合体呈纤维状、星状、晶簇状。颜色呈柠檬黄、稻草黄和褐色。有时带浅绿、浅橙色调。玻璃光泽,解理面珍珠光泽。透明。解理{001}完全, {100}良好。性脆。硬度 $H = 2 \sim 3$ 。密度 $D_m = 3.23 \sim 3.3$ 。在紫外光照射下不发荧光。	呈浅柠檬黄色。具弱多色性; Np —近于无色, Ng, Nm —浅黄色。折光率 $Np = 1.580 \sim 1.585, Nm = 1.624 \sim 1.630, Ng = 1.630 \sim 1.632$ 。斜消光, $Ng \wedge a = 10 \sim 14^\circ$ 。有时呈不均匀的斑状消光。多为一轴晶,偶见二轴晶,负光性。 $2V = 0 \sim 40^\circ$ 。	产于华南地区某地铀-砷化物型铀矿床氧化带中,常与铀铀铀云母、柱铀、铀华、铀华等次生矿物共生。

4 矿物学特征

4.1 物理性质

我国产出的8种铀酰砷酸盐矿物均属四方晶系,除 铀铀云母(王从周,1985;王濮等,1987)属铀钙铀矿族外,其余均属砷酸盐铀云母族,具有云母型矿物的层状、片状形态结构特征,晶体多呈片状、叶片状、板状、板条状等,晶体细小,常呈鳞片状、放射状、晶簇状、皮壳状或薄膜状和土状集合体。

普遍具有十分鲜艳的颜色,是该类矿物重要特征之一。多数呈黄、黄绿和绿色,少数呈橙、橙红、褐、粉红等颜色,矿物为透明至半透明,通常具玻璃光泽,解理面珍珠光泽,隐晶质集合体具蜡状或土状光泽。由于具云母族矿物层状结构特征,故解理较好,通常沿{001}解理完全,{100}中等。硬度较小,一般为2~3。密度与阳离子、络阴离子的类别和含量有关,一般为3.2~3.8 g/cm³,变钡铀云母的密度较大为4.13 g/cm³。

该类矿物具有放射性,故多数具有明显的荧光特性,在紫外线照射下能发出较强的淡黄绿色荧光,但含Cu²⁺、Pb²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Bi³⁺等重金属元素的矿物一般不发荧光,如铜铀云母、变铜铀云母,铀铀云母也不发荧光。

4.2 光学性质

铀酰砷酸盐矿物为一轴晶或二轴晶,负光性,折光率一般为 $N = 1.55 \sim 1.65$ 。影响折光率变化的因素很多,一般是随矿物中含水量的降低其折光率升高。

4.3 化学性质

铀酰砷酸盐矿物是由[UO_2]²⁺、[AsO_4]³⁻与金属阳离子化合并普遍含水较多的氧化带次生矿物,其化学性质也主要是由[UO_2]²⁺、[AsO_4]³⁻来反映。该类矿物一般在弱酸性至中性介质环境中较稳定,易溶于稀酸,用钼酸铵微化试验与[AsO_4]³⁻反应产生黄色沉淀物。矿物中的水多以水分子的形式存在,其在矿物化学组成中不稳定致使含量变化较大,易脱水形成其亚种矿物,如铜铀云母脱水形成变铜铀云母,钡铀云母脱水形成变钡铀云母等。

4.4 差热分析特征

铀酰砷酸盐矿物均含水是其重要特性,因此在差热分析中也有其明显的特征(安巴尔楚,1965;张静宜,1988)。该类矿物在100~255℃之间出现3

~4个吸热谷,均与脱水有关,并显示为脱去吸附水和结晶水的温度;在差热分析曲线中的300~730℃之间出现的宽而浅的吸热谷则可能为脱去其余结晶水的温度。此外,在900~1030℃之间常出现明显的吸热反应,这是出现矿物相变的温度范围,是[AsO_4]³⁻发生分解和熔融形成[U_3O_8]²⁺的结果。

5 形成环境分析

铀酰砷酸盐矿物是铀矿床氧化带中表生成因的次生铀矿物。在铀矿床氧化带中,各种表生或次生铀矿物的形成,除了取决于气候、地形、地质构造等条件外,介质的酸碱度也起着十分重要的作用,而介质酸碱度的变化则与原生矿石及围岩的成分有密切关系。原生矿体中硫化物的数量、脉石和围岩中起中和作用的矿物(如碳酸盐类矿物)的多少决定着介质的酸碱度(李艺等,1990)。

铀酰砷酸盐矿物是弱酸性至中性介质中的产物。原生矿石中的硫化物和含砷矿物氧化后,形成硫酸和砷酸,介质环境呈较强酸性。[UO_2]²⁺和[AsO_4]³⁻存在于酸性氧化带介质环境中,当氧化带中存在碳酸盐围岩或脉石,酸性介质即会被逐渐中和,至弱酸性及中性介质环境时,[UO_2]²⁺则与[AsO_4]³⁻及各种金属阳离子结合,形成铀酰砷酸盐矿物,也即铀酰砷酸盐矿物一般形成于弱酸性至中性介质环境中,在氧化带中、下部较为多见。在铀酰砷酸盐矿物中最常见的是变铜铀云母,其次是钙铀云母和镁铀云母,其他矿物都比较少见。它们的形成分布也具有一定的分带性,由下而上为:铜铀云母和钙铀云母带→铜铀云母和钙铀云母带→钙铀云母带。

6 环境矿物学意义

铀矿物既是重要的能源矿产,也是重要的国防矿产资源。我国铀矿物的产出已近百种,其中大部分表生铀矿物不仅可形成重要的铀工业矿体,也是该类矿床氧化带中最主要的特征次生矿物,并多形成于原生矿体附近,因此可作为寻找其原生铀矿床的找矿标志矿物(李艺等,1999)。

特别值得提出的是,铀酰砷酸盐矿物的化学组成主要是[AsO_4]³⁻和[UO_2]²⁺。众所周知,As和U均是对环境造成极大危害的有毒或放射性元素。U

具有很强的放射性,且衰变期很漫长,其危害不言自明,对人体的高致癌性极为严重;而As对环境的水质、土壤的危害性也很大(林年丰等,1999),使水质和作物聚积As,通过饮水和食物导致皮肤癌、肺癌等发病率的增高。

6.1 铀的化学活性及其环境矿物学意义

在铀矿床氧化带较发育的矿区,U的分解、迁移和富集活动十分活跃,其特性主要与氧化介质的物理化学条件有关。U具有多种氧化态,有+3、+4、+5和+6价态。U³⁺在酸性溶液中是强还原剂,在水中是不稳定的。+5价态的铀([UO₂]⁺)可发生歧化反应,即可同时发生还原和氧化反应,不稳定。而+4和+6价的铀(U⁴⁺、[UO₂]²⁺)在水溶液中较稳定。U⁴⁺呈弱碱性,U⁶⁺显两性,但酸性较强,碱性较弱,[UO₂]²⁺显弱碱性。在酸性或碱性溶液中,+6价氧化态的铀均形成易溶的[UO₂]²⁺或[U₂O₇]²⁻,而+4价的铀只有在强酸性溶液中才能形成。

在铀酰硫酸盐矿物中,铀以+6价的铀酰([UO₂]²⁺)形式产出。[UO₂]²⁺呈弱碱性,在溶液pH<3条件下,[UO₂]²⁺较稳定;当pH>3时,[UO₂]²⁺发生水解,具酸性反应;当pH>4时,形成UO₂(OH)₂沉淀(王德荫等,1981),其化学反应式为:UO₂²⁺+H₂O—UO₂(OH)⁺+4H⁺,UO₂OH⁺+H₂O—UO₂(OH)₂+H⁺。上述反应是可逆的,并且对酸性介质的变化十分敏感,介质环境中pH值的稍微变化都会使[UO₂]²⁺发生新的反应。

当溶液呈碱性且碱性较强时,[UO₂]²⁺转化生成[U₂O₇]²⁻,反应为:2UO₂²⁺+6OH⁻—[U₂O₇]²⁻+3H₂O。从上述反应中可见,+6价氧化态的铀在酸性或碱性溶液中都易形成易溶的[UO₂]²⁺或[U₂O₇]²⁻,由此也说明+6价氧化态的铀迁移能力是较强的。

在不同的氧化-还原条件下,铀的性状也发生不同的变化。在还原条件下U⁴⁺呈稳定状态,而在氧化条件下,[UO₂]²⁺呈稳定状态,它们之间在一定的条件下可以互相转化:如在氧化条件下,U⁴⁺转变为[UO₂]²⁺;在还原条件下,[UO₂]²⁺易还原形成U⁴⁺。而[UO₂]²⁺与U⁴⁺的共存则反映了动荡的氧化-还原环境。由于+6价态的铀比+4价态具有更小的半径和较高的电荷,故其更易形成络离子。[UO₂]²⁺在形成络离子后,会显著地改变其氧化还

原性,使[UO₂]²⁺由于被络合而具更大的稳定性。

由上述可见,铀在矿床氧化带环境中是十分活跃的,在适宜的条件下不仅可形成铀酰硫酸盐等原生铀矿物,而且铀特别是呈+6氧化态的铀([UO₂]²⁺)在不同的酸、碱和氧化还原介质环境中的分解、迁移能力均很强,对矿区周围环境及其下游地区可造成较大范围的危害。

6.2 砷的化学活性及其环境矿物学意义

砷是亲硫类金属或半金属元素。自然界含砷矿物最常见的有雄黄、雌黄和毒砂,此外,砷还呈类质同像存在于黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等硫化物矿物中。砷及含砷硫化物矿床的近地表或出露地表矿体的自然氧化剥蚀和人类的矿业开采活动所造成的砷的分解、迁移和富集对矿区及其周围环境危害性很大,一些癌病高发区常发生于高砷矿区环境。在湿热的热带-亚热带气候条件下,毒砂等含砷矿物最初经氧化形成臭葱石,再经水解作用生成褐铁矿和砷酸(H₃AsO₄)。砷具有多种价态(-3、0、+3、+5),在不同的氧化还原环境中常以+3价和+5价态存在,而不同价态的砷毒性相差很大。其中+3价的砷化合物是剧毒物,易透过皮肤被吸收,其毒性危害最大;+5价砷经由胃肠被吸收,毒性也很大;而单质砷不溶于水,进入有机体内几乎不被吸收而排出体外,一般无害。

砷在环境中可以转化。在硫化物多金属矿床氧化带,在中性-弱碱性介质环境中,+5价砷以[AsO₄]³⁻形式易与介质中活性较大的金属阳离子如Cu²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等化合而生成砷酸盐类矿物。当介质中存在[UO₂]²⁺时,[AsO₄]³⁻则与[UO₂]²⁺结合形成铀酰砷酸盐矿物。

As⁵⁺在氧化条件下以砷酸盐类的形式存在于pH值高低不同的各种介质中。在pH=5的环境中,As⁵⁺易吸附于铁氢氧化物上,而随着pH值的升高,As⁵⁺又被解吸而释放到介质环境中。一般来说,As⁵⁺在pH值为4~7时易被吸附,而在pH>7时被强烈解吸。砷的迁移与富集也与介质中的氧化还原电位有关,Eh下降,显示为还原环境,砷多以游离态离子存在;pH升高,介质中的正电荷减少,从而减少了对砷酸的吸附作用。由此说明,Eh下降和pH升高可显著提高砷的溶解性,也即在该条件下,砷的迁移扩散能力较强。

在相对较还原的介质环境中,砷则多以+3价态(As³⁺)存在,因而对环境危害也最大。在铀矿床氧

化带中,在弱酸性至中性介质环境中, $[AsO_4]^{3-}$ 与 $[UO_2]^{2+}$ 以及各种金属阳离子结合,形成铀酰砷酸盐矿物。

从上述铀和砷的地球化学性质分析可以看出,在铀矿床氧化带铀酰砷酸盐矿物及其他表生铀矿物的大量形成,可在一定程度上形成铀的富集并有可能形成表生铀工业矿体;此外,砷、铀也可以 $[AsO_4]^{3-}$ 、 $[UO_2]^{2+}$ 的形式与介质中的各种金属阳离子结合生成铀酰砷酸盐矿物,这可在一定程度上减少铀、砷的迁移扩散及其对环境的危害性。

References

- Li Yi and Lai Lauren. 1990. Preliminary study of the characteristics and the genesis of arsenate minerals in the oxidized zone of the Debao skarn type Cu-Sn ore deposit in Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 64(4): 337~ 343(in Chinese with English abstract).
- Li Yi and Lai Lauren. 1997. Some new discoveries of arsenate minerals study in China[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 16(supp): 9~ 13(in Chinese with English abstract).
- Li Yi and Lai Lauren. 1999. A study of arsenate minerals and its geological significance to ore prospecting[J]. Geological Review, 45(5): 470~ 476(in Chinese with English abstract).
- Lin Nianfeng and Tang Jie. 1999. The study on environmental characteristics of arseniasis area in China [J]. Geographical Science, 2: 135 ~ 139(in Chinese with English abstract).
- Wang Congzhou. 1985. Geological Characteristics of Granite Type Uranium Deposits in China [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 152~ 155(in Chinese).
- Wang Deyin and Fu Yongquan. 1981. Uranium Mineralogy [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 10~ 14, 272~ 295(in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, et al. 1987. The System of Mineralogy (bottom volume) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 125~ 126(in Chinese).
- Wei Sihua. 1979. Uranium Mineral of China [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 136~ 141(in Chinese).
- Zhang Jingyi. 1988. Sodiumuranospinite of first discovers in China [J]. Uranium Geology, 4: 277~ 291(in Chinese with English abstract).
- Zhao Fengmin, Chen Zhangru, Zhang Jingyi, et al. 1988. Uranium Mineral Determine Manual [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 294~ 319(in Chinese).
- 格采娃 P B. 1960. 铀矿物鉴定手册 [M]. 北京: 地质出版社, 206~ 208.
- 安巴尔楚编 И Л. 1965. 铀矿物和含铀矿物的热分析 [M]. 北京: 中国工业出版社, 81~ 88.
- 李 艺, 赖来仁. 1990. 广西德保铜-锡矿床氧化带砷酸盐矿物组合特征及其成因的初步研究 [J]. 地质学报, 64(4): 337~ 343.
- 李 艺, 赖来仁. 1997. 我国砷酸盐矿物研究的一些新发现 [J]. 岩石矿物学杂志, 16(增刊): 9~ 13.
- 李 艺, 赖来仁. 1999. 砷酸盐矿物研究及其地质找矿意义 [J]. 地质论评, 45(5): 470~ 476.
- 林年丰, 汤 洁. 1999. 我国砷中毒病区的环境特征研究 [J]. 地理科学, 2: 135~ 139.
- 王从周. 1985. 中国花岗岩型铀矿床地质特征 [M]. 北京: 原子能出版社, 152~ 155.
- 王德荫, 傅永全. 1981. 铀矿物学 [M], 北京: 原子能出版社, 10~ 14, 272~ 295.
- 王 濮, 潘兆麟, 翁玲宝, 等. 1987. 系统矿物学(下册) [M]. 北京, 地质出版社, 125~ 126.
- 魏思华. 1979. 中国铀矿物 [M]. 北京: 原子能出版社, 136~ 141.
- 张静宜. 1988. 我国首次发现的钠铀铀云母 [J]. 铀矿地质, No. 4, 277~ 291.
- 赵凤民, 陈璋如, 张静宜, 等. 1988. 铀矿物鉴定手册 [M]. 北京: 原子能出版社, 294~ 319.

附中文参考文献

征 订 启 事

在稿源充足的基础上,为缩短出版周期,及时为读者刊发优秀学术成果并提供最新专业信息,《岩石矿物学杂志》自2005年起将由目前的季刊改为双月刊,逢单月25日出版,每本订价仍为25元,因刊期增加全年订价增加为150元。热忱欢迎新老读者继续订阅本刊。本刊邮发代号82-52,全国各地邮局均可订阅。如误时漏订,请直接与本刊编辑部联系。