

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

晶質鈾矿的矿物化学研究

王中剛 張 靜

晶質鈾矿,在化学組成上主要为鈾(U^{4+} , U^{6+})的氧化物,而往往包含稀土和鈷的类质同象混入物以及放射性蜕变而成的鉛,因此可用 $k(U^{4+}, Th, TR)O_2 \cdot lU^{6+}O_3 \cdot mPbO$ 的通式来表示其化学組成。近几年来,对晶質鈾矿的矿物学研究,曾引起了不少学者的兴趣,其主要研究工作为以下几方面:1)測定绝对年龄;2)研究含氧系数;3)研究晶胞参数的变化与含氧系数及化学組成的关系;4)結合人工合成的鈾的氧化物研究其相变化;5)矿物的化学成分与成因的关系;6)研究該族矿物的分类。

本文所研究的晶質鈾矿产于花岗伟晶岩脉中,由于它对决定与伟晶岩有关的花崗岩的侵入时代有重要意义,且在國內尚属罕見¹⁾,因而作者等进行了較詳細的矿物研究工作。工作中着重注意到矿物化学研究与矿物物理性質的密切結合。因此,对該矿物的某些矿物学問題有了进一步的認識。

产状及物理性質

該矿物产于发育有鈉长石化交代作用的、分异較完善的花崗伟晶岩的长石块体带或石英块体带中,与长石、石英、白云母、綠柱石、石榴石、鈎鉄矿(少見)等共生。

該矿物呈致密块状,直径約 3.5 厘米,黑色,半金属光泽,表面为一层浅黄色薄膜所复盖,在其周围的长石块中出現有黃綠色的次生鈾矿物的暈圈。这可作为寻找該矿物的鮮明标志(图 1)。

矿物的放射性強,不透明,条痕为黑色,断面不平坦,仅有一組微弱解理,在反射光下呈浅亮灰色,并見有許多不規則裂紋(照片 1)。比重很大,用比重瓶法測得为 9.208 ($G_4^{20} = 9.208$)。

未进行加热处理的晶質鈾矿的 X-射綫粉晶照相所得的結果与有关資料相符(參閱表 1)。

按 X-射綫粉晶綫譜的数据測得該矿物的单位晶胞参数: $a_0 = 5.488 \text{ \AA}$ 。

所作的差热分析以及灼烧后重量变化的資料如图 2 及图 3 所示。在差热曲綫上,表現为 200℃ 时有一吸热效应,500℃ 及 700℃

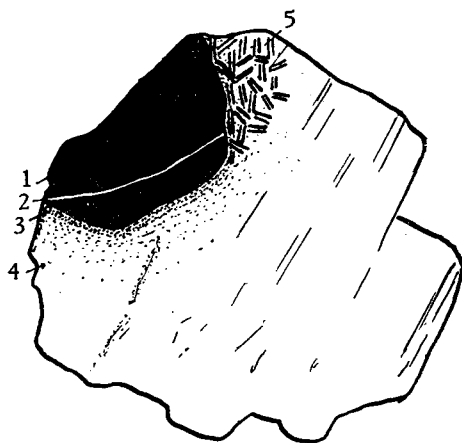


图 1 晶質鈾矿的产状(原大)
1. 晶質鈾矿; 2. 石英小脉; 3. 次生鈾矿物所形成的暈圈; 4. 长石; 5. 白云母。

1) 尚未見到有关晶質鈾矿的資料。

表 1 晶质铀矿的 X-射线粉晶谱

hkl^2	晶质铀矿(标准的)		晶质铀矿(伟晶岩中的)		本 矿 物	
	d/n	I	d/n	I	d/n	I
111 β	(3.428)	1	(3.422)	3		
111	3.112	6	3.154	8	3.139	10
			2.734	4	2.721	6
200	2.498	5				
220 β	(2.113)	2	(2.142)	3		
220	1.927	8	1.937	9	1.932	8
311 β	(1.808)	2	(1.817)	3		
311	1.634	8	1.648	10	1.648	8
222	1.564	2	1.578	5	1.577	3
320	1.494	1				
			1.380	1		
400	1.358	2	1.364	4		
			1.348	2		
331	1.246	4	1.253	8	1.257	5
420	1.213	4	1.219	8	1.225	4
332	1.149	2	1.142	2		
224	1.105	4	1.12	9	1.119	6
333	1.043	3	1.050	10	1.055	6
资料来源	M. B. 索波列娃等		同 左		测定者: 王冠鑫 张月明	

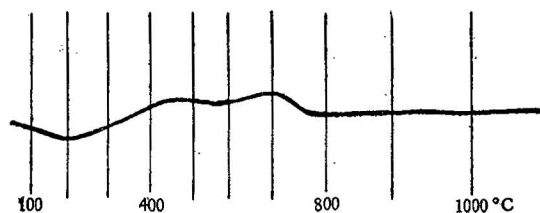


图 2 晶质铀矿差热曲线(分析者: 苗其明)

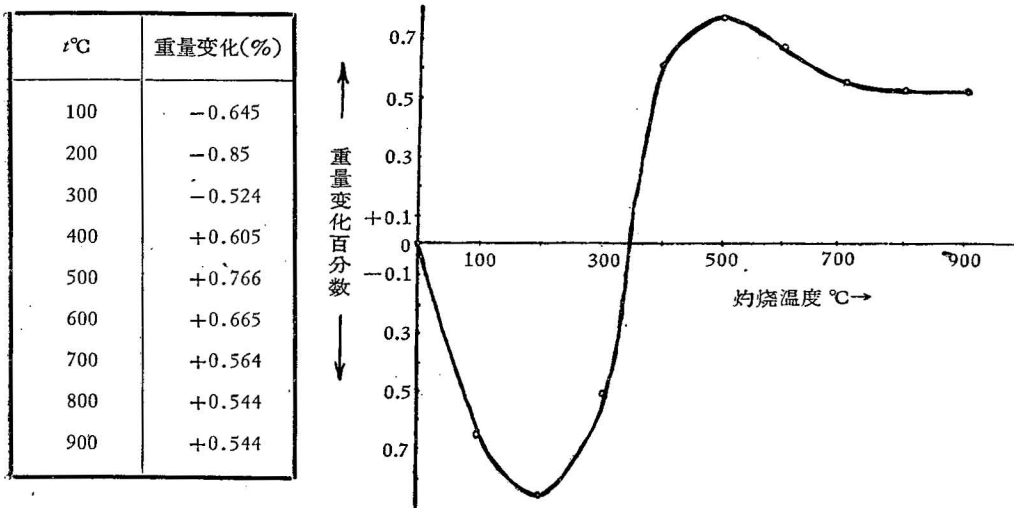


图 3 晶质铀矿在不同温度下灼烧后重量变化曲线

时为放热效应,在 800℃ 以后趋于稳定。此外,在重量变化曲线上亦见到在 200℃ 时有显著的失重现象,而在 300℃ 以后重量开始增加,500℃ 时达到最大,800℃ 以后亦趋于稳定。

矿物的化学组成及化学性质

兹将本矿物的化学成分列于表 2。

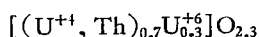
由于矿物中主要含 UO_2 , UO_3 及 ThO_2 , 而 TR_2O_3 及 PbO 的含量较低,因此,本矿物

表 2 晶质铀矿化学成分

成 分	分 析 值	分 子 数	阳离子原子数	氧 原 子 数
MnO	0.04	—	—	—
CaO	0.75	13	13	13
MgO	0.13	3	3	3
Fe_2O_3	0.58	4	8	12
Al_2O_3	痕	—	—	—
$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	0.51	2	4	6
ThO_2	6.35	24	24	48
UO_2	59.95	222	222	444
UO_3	28.85	101	101	303
PbO	1.58	7	7	7
SiO_2	痕	—	—	—
H_2O^-	0.67	—	—	—
H_2O^+	0.48	27	54	27
总 计	99.89			
注	光谱半定量尚发现 Bi, Ba, Be, Ag 等。			

分析者: 张 静

的分子式可写成:



根据含氧系数的计算公式:

$$X_{(\text{含氧系数})} = \frac{\text{UO}_2 \text{ 及 } \text{UO}_3 \text{ 中氧的原子数之和}}{\text{U}^{+4} \text{ 及 } \text{U}^{+6} \text{ 原子数之和}}$$

计算得本矿物的含氧系数:

$$X = 2.31 \text{ 或作 } \text{UO}_{2.31}$$

自然界一般产的晶质铀矿的含氧系数范围为 2.25—2.70, 由此看来,本矿物属于较低者。

本矿物能够迅速地溶于浓磷酸。由于其中含大量的四价铀,溶液呈现深绿色,虽然 Cr^{3+} 等亦有此性质,在鉴定时可能发生干扰,但从产状上及其它物理性质上可以将它们区别开来。矿物在硝酸中溶解(不完全)后,四价铀被氧化为六价铀。将溶液分为二份,一份加入氨水时生成亮黄色铀酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$ 的沉淀,当加入稍过量的碳酸铵后,沉淀立即被溶解;另一份加入黄血盐即生成褐色沉淀,当加入稍过量的 KOH 或 NaOH 时,则沉淀转为亮黄色。

根据以上化学性质,并结合物理性质及产状,可以迅速地鉴定本矿物。

討 論

1. 晶質鈾矿族矿物中主要的可分为三种：晶質鈾矿、鈷鈾矿（Бреггерит）及鉍鈾矿（Клевейт）。茲将这三种矿物的性質及成分列于表 3 中。

表 3 晶質鈾矿族矿物的化学成分及物理性質

		晶 質 鈾 矿 (Уранинит)	鈷 鈾 矿 (Бреггерит)	鉍 鈾 矿 (Клевейт)	本 矿 物
化 学 式		$k\text{UO}_2 \cdot l\text{UO}_3 \cdot m\text{PbO}$	$k(\text{UTh})\text{O}_2 \cdot l\text{UO}_3 \cdot m\text{PbO}$	$k(\text{UTh}, \text{TR})\text{O}_2 \cdot l\text{UO}_3 \cdot m\text{PbO}$	$2.5(\text{UTh})\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$
主 要 成 分	UO_2	6.15—74.43	38.82—72.25	19.90—55.04	59.95
	UO_3	16.08—59.9	13.27—41.25	20.09—46.75	28.85
	ThO_2	* 痕—2.15 * 0—7.20	* 5.6—15.34 * 7.8—13.4	3.03—7.57	6.35
	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	0.1—5.15	1.47—4.56	2.27—16.02	0.51
	PbO	0.4—22.08	4.35—16.71	1.01—13.02	1.58
混 入 成 分		$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZrO}_2, \text{Ar}, \text{N}, \text{He}$			$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}, \text{CaO}, \text{MgO}$ 等
$\text{UO}_2:\text{ThO}_2$		8.5—6.3	3.5—6.0	2.5—1.0	9.5
$\text{UO}_2:\text{UO}_3$		4.0—0.1	1.0—2.5	2.7—0.3	2.1
含 氧 系 数		2.20—2.91	2.28—2.50	2.27—2.77	2.31
晶 系		等 軸			等 軸
晶 形		立方体, 八面体, 立方体与八面体, 菱形十二面体聚形			不 明
顏 色		黑 或 褐 黑			黑
比 重		6.5—10.8	6.89—9.62	7.49—7.91	9.208
晶胞参数(Å)		* 5.36—5.47 ** 5.455—5.480	5.47±0.04	*** 5.465—5.474	5.488±0.005
热处理变化		发生相变	不 变	发生相变	发生相变
溶 解 性	HNO_3	溶解(放出氮的氧化物气泡)			溶解 80—90%
	H_2SO_4	比在 HNO_3 中难溶			1 小时内溶解甚微
	HCl	部 分 溶 解			溶解 10—20%
	H_3PO_4				全部溶解
資 料 来 源		* 根据 P. B. 格采娃等的資料 ** 根据 B. A. 列諾娃 *** 根据 Г. A. 西多林科 其余均根据 M. B. 索波列娃等的資料			本 文

晶質鈾矿,按其含氧系数的大小,尚可分为晶質鈾矿 I, 晶質鈾矿 II, III, IV 四个亚种,本矿物根据以下三个特征应属于晶質鈾矿 I 类:

(1) 矿物中 TR_2O_3 的含量很低,而 ThO_2 的含量則介于鈷鈾矿及晶質鈾矿之間,对此二种矿物中 ThO_2 的含量范围,不同学者有不同的划分标准,如按 P. B. 格采娃^[1]

的划分则属晶质铀矿；

(2) 本矿物在加热(500°C)处理后发生相变；

(3) 按本矿物的含氧系数(2.31)应属于晶质铀矿 I (根据 M. B. 索波列娃^[5]等的划分,晶质铀矿 I 的含氧系数范围为 2.16—2.33, II 为 2.33—2.62, III 为 2.62—2.70)。

2. 关于晶质铀矿族矿物晶胞参数大小的变化问题, Г. А. 西多林柯^[4]在研究了含稀土及钍少的晶质铀矿后指出,晶胞参数将随含氧系数的增加而减少,其间存在有一定的函数关系。然而这一情况对于含较高量 TR, Th 及 Pb 的矿物则不适合。因此, B. A. 列诺娃^[3]提出晶胞大小决定于两方面的因素: 1) 矿物的含氧系数; 2) 元素混入物 (Th, TR, Pb 等) 的性质和含量。她根据统计得出, Pb^{2+} 每增加 1^{at}% (原子百分数), a_0 将增加 0.0042 Å, Th^{4+} 增加 1^{at}%, a_0 增加 0.0012 Å 而 ΣTR^{3+} 增加 1^{at}% 则 a_0 减少 0.001 Å。

本矿物一方面由于含氧系数较小,另一方面由于含钍量较高,因而所测得的晶胞参数(5.488 Å)比已知的资料都要大一些。

至于含氧系数,我们认为主要将由以下两方面因素所决定:

(1) 矿物的产状: 深成者,如产于伟晶岩中者,含氧系数理应较小;

(2) 矿物的生成时代: 时代愈老, PbO 含量愈高, 含氧系数亦愈大。PbO 含量与含氧系数之间有近于正比的关系,正如 B. A. 列诺娃^[3]所指出,放射成因的铅是 Pb^{4+} , 是强氧化剂,将使 U^{4+} 氧化成 U^{6+} , 亦即增大含氧系数。

因此,晶质铀矿族矿物的产状和生成时代与化学组成、含氧系数以及比重、晶胞参数之间有密切的,然而又是复杂的依赖关系。高温深成者,含 Th 一般较高,含氧系数较小,晶胞参数及比重则较大。低温浅成者则相反。生成时代愈老者, PbO 含量高,含氧系数亦较高,晶胞参数的大小则将由 PbO 含量及含氧系数两种相对因素所决定。

综上所述,高温深成,且时代较新的晶质铀矿则有可能具有较大的晶胞参数及比重,本矿物即属此种。

3. 在做了差热分析以及灼烧重量变化分析以后,根据其吸热、放热效应以及重量变化的特征(参阅图 2, 3),我们选择了 200°C、500°C 及 800°C 的灼烧温度,研究了该矿物的化学性质(溶解度)。其结果如表 4 所示。

从表中可以看出,以 500°C 为界,矿物的溶解度发生极显著的变化。按此,我们更进一步测定了各该灼烧温度时的 UO_2/UO_3 比值以及晶体构造的特征,所得结果列于图 4 及照片 3 中。

根据以上资料可以总结为以下几点:

(1) 温度 200°C 为矿物的主要脱水温度,表现在差热曲线上的吸热效应及重量变化曲线上的失重现象。此时矿物已开始逐渐氧化, UO_2/UO_3 比值从 2.1 变至 1.7, 而矿物的晶体结构则没有变化(人工合成的 UO_2 在 170°C ± 即发生相变)。

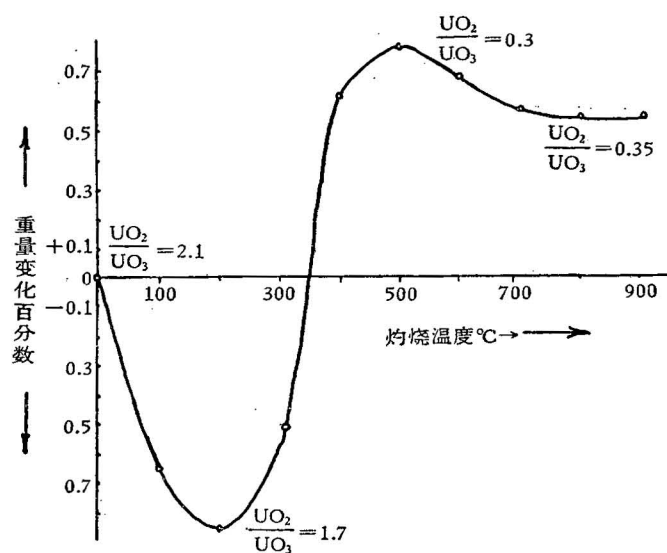
(2) 从 300°C 开始,矿物的重量开始逐渐增加,到 500°C 时为最大,并且 UO_2/UO_3 的比值从 1.7 (200°C 时)变到 0.3 (500°C 时)。这清楚地说明了重量的增加主要是由于铀的高度氧化所致¹⁾。与此同时,矿物的晶体结构与化学性质则发生了根本的变化(参阅照片 3

1) 300°C 前,铀虽亦氧化,但由于大量失水,故重量仍表现为减少。

表 4 晶质铀矿在不同灼烧温度时的溶解度

矿样性质 溶解速度(分)	未經处理的矿样			在 200℃ 灼烧 1 小时			在 500℃ 灼烧 1 小时			在 800℃ 灼烧 1 小时		
	5-10	30	60	5-10	30	60	5-10	30	60	5-10	30	60
王 水												
硝酸(浓)												
硝酸(1:1)												
磷酸(浓)												
磷酸(1:1)												
磷酸(2:1)												
盐酸(浓)												
盐酸(1:1)												
氟酸(浓)												
氟酸(1:1)												
硫酸(浓)												
硫酸(1:1)												

溶解极弱
 溶解 10—20%
 溶解 50%
 溶解 80—90%
 全部溶解

图 4 不同灼烧温度下矿物中的 UO_2/UO_3 比值

及表 4)。晶体结构从原来的 CaF_2 型结构变为¹⁾ U_3O_8 相的六方晶系结构(表 5)(按 Г. А. 西多林科^[4]的研究,加热后的晶质铀矿多半变成“Y”相,个别情形下转变为 U_3O_8 相)。由于矿物结晶构造的改变,其化学性质亦随之起了显著的变化——从不溶解(在硫酸、氟酸、稀磷酸或稀盐酸中)而变为全部迅速溶解。因此,正如郭承基所指出:“由于矿物的溶解度与结晶构造之间有密切的关系,对矿物溶解度的试验可以定性的推导矿物的结构的变化,从而与矿物的成因、产状等问题联系起来。”²⁾ 然而,关于这方面的研究,我们目前还做的很少。

表 5 U_3O_8 相晶质铀矿的 X-射线粉晶谱*

U_3O_8 相**		本矿物 (800°C)		U_3O_8 相		本矿物 (800°C)	
d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l
4.08	6	4.16	6	1.140	1		
3.40	8	3.395	9	1.131	2	1.135	3
2.633	9	2.63	9	1.222	7		
2.064	7	2.066	3	1.097	7	1.097	4
1.989	5		—	1.086	3		
1.945	6	1.958	5	1.080	4	1.077	2
1.791	5			1.069	2		
1.763	10	1.775	10	1.060	1		
1.708	5			1.041	3	1.043	2
1.668	4			1.028	5		
1.608	1			1.010	3		
1.576	6	1.578	3	0.9925	3	0.9966	5
1.553	4			0.9819	8		
1.504	2			0.9602	3		
1.462	1			0.9386	4		
1.432	5	1.431	3	0.9317	3		
1.417	8			0.9265	3		
1.378	5			0.9205	3		
1.316	7			0.9104	3		
1.299	7			0.9058	3		
1.276	9	1.283	6	0.8874	1		
1.222	5			0.8765	4		
1.212	5			0.8707	4		
1.193	1			0.8585	4		
1.165	1						

(以下省略)

* 粉晶谱出现多少与加热时间有关;分析者:王冠鑫、张月明。

** 系根据 Г. А. 西多林科资料。

4. 本矿物中稀土含量很少,共生矿物中,除了少量钨铁矿外,也没有富含稀土的独立矿物以及稀土和铀、钍的铀钼酸盐矿物,这有可能说明原来的成矿熔体-溶液中稀土的浓度很低,不至于促使 U 和 Nb, Ta 结合成铀和稀土的铀钼酸盐矿物。因而出现了本矿物及共生的钨铁矿。

1) U_3O_8 相 UO_2/UO_3 应为 0.5, 然本矿物 $\text{UO}_2/\text{UO}_3 = 0.35$ (800°C), 不足此数, 但考虑到 Th, Ca, TR (代替 U^{4+}) 等成分时则所得比值近于 0.5。

2) 根据郭承基先生 1962 年关于矿物的溶解度的讲演稿。

5. 根据绝对年龄计算公式—— $\frac{[Pb]}{[U] + 0.36 [Th]} \times 7600 \times 10^6$ 年, 测得本矿物的绝对年龄为 141.6×10^6 年, 即一亿四千万年, 相当于侏罗纪。由于本矿物不与硫化矿物等共生, 在本矿物的光片中亦未发现方铅矿等矿物, 故非放射成因的铅对测定年龄无重要影响。

该地区的花岗岩的侵入时代, 目前尚有不同意见, 因此, 本矿物的发现将有助于此问题的解决。

结 论

1. 本矿物产于弱变代的白云母花岗伟晶岩的长石块体带中, 与绿柱石、钨铁矿等共生, 由于原来成矿熔体-溶液中缺乏稀土, 因而 U 未与 Nb, Ta 结合成铌钽酸盐矿物;

2. 矿物的绝对年龄为一亿四千万年;

3. 本矿物在高温生成, 时代亦较新, 故而含氧系数小, Th 的含量高, 晶胞参数及比重均较大;

4. 矿物在 $500^\circ\text{C} \pm$ 发生相变, 由原来的 CaF_2 型结构变为 U_3O_8 相六方晶系结构, 矿物的溶解度亦发生变化——在试验的各种酸中均能迅速的全部溶解。变化的原因是由于铀的氧化。从矿物化学性质变化可以推导晶体结构的变化。

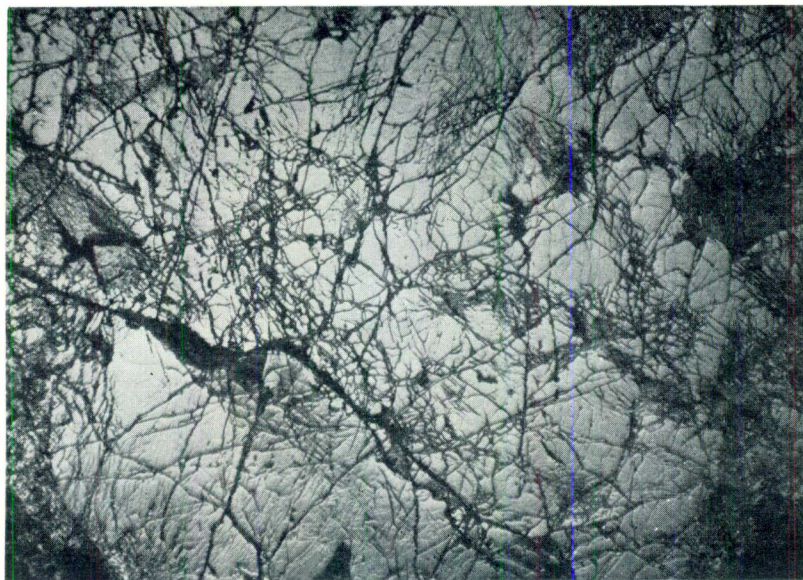
在野外工作期间曾得到温成基、古里等同志协助, 在室内工作中则得到郭承基先生的指导与启发, 并承审阅全文, 谨此致谢。

(收稿日期: 1962 年 12 月 25 日)

参 考 文 献

- [1] 格采娃, P. B. 等 1960 铀矿物鉴定手册。地质出版社。
- [2] 郭承基 1959 放射性元素矿物化学。科学出版社。
- [3] Ленова В. А. 1959. О влиянии примесей на параметр ячейки урана. Докл. АН СССР, т. 126, № 6.
- [4] Сидоренко Г. А. 1958. Рентгенографическое изучение природных окислов урана. Геохимия, № 1.
- [5] Соболева М. В. и Пудовкина И. Л. 1957. Минералы урана. Госгеолтехиздат.

王中剛、張 靜：晶質鈾礦的礦物化學研究



照片1 晶質鈾礦的显微照相(反射光下, $\times 40$)。



照片2 晶質鈾礦的放射照片(原大)。



1



2



3



4

照片 3 加热后矿物結晶构造的变化。
1. 未加热的 2. 加热至 200°C 3. 加热至 500°C 4. 加热至 800°C (加热時間各一小时)
可以看出, 200°C 以下时, 矿物为 CaF_2 型結構, 而 500°C 以上时, 为 U_3O_8 型結構。

INVESTIGATION OF THE MINERAL CHEMISTRY OF URANINITE

C. K. WANG C. CHANG

(Abstract)

The uraninite investigated by the authors occurs in the muscovite granite pegmatite and associated with beryl, columbite etc. On the basis of its chemical composition, hydrogen coefficient and relative physical features, the authors witnessed that this mineral belongs to uraninite I.

This mineral has a large parameter of the elementary cell, a large specific gravity and a smaller hydrogen coefficient. These characteristics are concerned with its occurrence in newer age and higher temperature and higher thorium content.

The study of solubility of this mineral shows that differential crystalline phase has a differential solubility. About 500°C, the structure of the CaF_2 -Type of the initial uraninite gives rise to the structure of U_3O_8 -Type. To parallel with that, the solubility occurs also a noteworthy change. The U_3O_8 -Type uraninite can dissolve in all acids (even in diluent acids) quickly; on the contrary, the CaF_2 -Type dissolves difficultly. This result shows that on the basis of investigation of solubility of minerals can indirectly infer the crystalline structure of minerals.

The absolute age of this mineral determined by the U-Pb method is about 140.10^6 years.