

磷灰石对铀的吸附实验及其对相山矿田 铀成矿意义探讨*

王倩^{1,2)}, 胡宝群²⁾, 牛建国²⁾, 宋金如²⁾, 邱林飞³⁾

1) 内蒙古赤峰地质矿产勘查开发院, 内蒙古赤峰, 024000; 2) 东华理工大学, 南昌, 330013;

3) 核工业北京地质研究院, 北京, 100029

关键词: 磷灰石; 铀; 吸附作用; 成矿作用; 相山矿田

相山铀矿田是典型的火山岩型热液铀矿田, 在矿田内赋存的铀矿物主要有沥青铀矿、钛铀矿、铀钍石等, 大量的水云母、磷灰石、赤铁矿、绿泥石、金红石、微晶石英等矿物与铀矿物密切共生。这些共生矿物的共同特征之一为颗粒细小, 呈纳米级, 非晶质, 胶体性质显著。铀矿物大量分布于这些胶态共生矿物的表面和裂隙中(胡宝群, 2011; 王倩, 2016)。可知, 吸附作用是导致铀富集沉淀的重要机理之一。本文以磷灰石为例, 通过宏观地质特征研究及实验模拟, 探讨 pH、温度、热液共存组分、时间等物理化学条件对磷灰石吸附铀的制约, 进而探讨磷灰石的吸附性能对富大铀矿床形成的意义。

1 铀矿石中磷灰石赋存特征

通过宏观地质特征、化学成分(王倩等, 2015)以及电子探针分析可知, 磷灰石在铀矿石中的赋存特征有: ①铀矿石中含较多的 P_2O_5 , 特别在富矿石中。②铀矿石中 U 与 P_2O_5 呈非线性正相关关系。③铀矿石中除有大量晶态磷灰石外, 还有不少以胶态形式存在。④铀矿物普遍分布于胶态磷灰石外围或充填于其裂隙中, 依据二者的镶嵌关系, 可推断磷灰石先形成, 铀矿物后被吸附而沉淀富集。

2 磷灰石吸附铀的实验及结果

选用天然磷灰石(氟磷灰石和羟基磷灰石混合物), 采用静态法, 对物化条件进行精确控制, 开展磷灰石对铀的吸附模拟实验。实验过程, 将磷灰

石和一定量已知浓度的铀标准溶液加入容器中密封, 在不同的物化条件下, 待其吸附平衡后, 通过吸附量及分配系数的测定, 进而探讨各条件对磷灰石吸附铀的影响。通过实验, 考查各因素对磷灰石吸附铀的影响: ①pH。实验在酸性条件下进行, 据实验结果, 可知体系的 pH 对吸附反应的进行影响很大, $pH < 1.5$ 时磷灰石对铀几乎不吸附, 2~3 时吸附量最大, 随后吸附量明显降低, 但仍有大量吸附。②吸附时间。对不同时间段磷灰石对铀的吸附量进行测定。据实验结果, 铀在磷灰石上的吸附在 10min 即可达到吸附平衡, 吸附速率极快, 且吸附平衡量为 7.5mg/g。③温度。通过恒温振荡器对反应进行恒温控制, 分别使反应在 20℃-60℃ 条件下充分进行。据实验结果, 吸附反应可自发进行, 温度对反应几乎不产生影响。但也考虑到此实验温度与热液成矿温度相距甚远, 也不排除中高温($>200^{\circ}C$)时, 温度将对其产生显著影响。④固液比(磷灰石的量)。将磷灰石的量作为实验中的唯一变量进行实验, 据实验结果, 随着磷灰石量的增加, 吸附量也随之增加, 随后趋于平衡。这是由于磷灰石的量增大时提供的可吸附位点随之增多。当吸附达到饱和后, 磷灰石对铀的吸附量不再增加。⑤铀初始浓度。改变铀初始浓度, 使吸附反应充分进行, 据实验结果, 随着铀初始浓度增加, 磷灰石对铀的吸附量逐渐增大, 可知铀的浓度对磷灰石吸附铀总量的影响很大。

通过线性拟合, 可知: ①此吸附反应符合 Boyd 液膜扩散。吸附速率常数为 $20.4 \times 10^{-3}/s$ 。反应物的浓度降低一半时, 吸附反应的半衰期 $t_{1/2} = 33.97 s$ 。

*注: 本文为国家自然科学基金项目(编号: 41472069, 41172078, 40862005)和江西省自然科学基金重大项目(编号: 20152ACB20015)的成果。

收稿日期: 2016-07-10; 改回日期: 2016-08-20; 责任编辑: 周健。 Doi: 10.16509/j.georeview.2016.s1.163

作者简介: 王倩, 女, 1988 年生。助工, 硕士。主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究。Email: 498882876asd@163.com。通讯作者: 胡宝群, 男, 1965 年生。教授, 博士, 主要从事岩矿地球化学研究。Email: bqhu@ecit.cn。

②基本符合零级反应动力学方程的典型特征,是一个复杂的非均相固液反应。③铀在磷灰石上的吸附主要是化学吸附,同时伴有物理吸附。④反应符合 Langmuir 等温吸附模型,为多点吸附(Langmuir D, 1978)。磷灰石对铀的吸附能力极强,最大理论吸附量为 94.3mg/g。

3 磷灰石对铀的吸附作用及对相山铀成矿意义探讨

由吸附实验可知:随着磷灰石的增多,吸附铀的含量也增加,且液相中铀浓度越高,吸附量越大。温度对其影响较小,反应可在弱酸性条件下自发随之而广泛的进行。与前人已有的实验研究(史维浚, 1987; 温志坚等, 1999; 刘正义等, 2007;)及相山铀矿田含有大量磷灰石的特富矿石均为酸性矿物的地质现象非常吻合。相山铀矿田可分为两个成矿期,早期成矿热液呈碱性,晚期则以弱酸-酸性为主(林锦荣等, 2013)。磷灰石的吸附作用在早期虽不能直接使铀大量富集成矿,但对铀起了很好的预富集(杜乐天等, 2006),在晚期酸性环境中,大量而快速的吸附铀,与前期成矿作用叠加,最终形成了富大铀矿。因此,可知在热液铀成矿过程水-岩界面上,酸性环境中磷灰石是极好的铀酰捕捉剂,对铀是一种强吸附剂,可大量而快速的对铀进行吸附使其沉淀并富集成矿。

胶体在表生沉淀的外生矿床中的作用已被广泛认识,结合前人研究并结合相山矿田中矿石矿物的成份、结构构造特征,蚀变矿化特征及实验结果,可知,吸附作用也是铀从热液中沉淀的一种重要机理和方式。

铀在溶液中即能形成络阳离子,也能形成络阴离子,还能形成带负电的胶体。因此无论带正电还是带负电的胶体矿物均可对铀的吸附沉淀起到作用,如玉髓、玻璃蛋白石、胶黄铁矿、褐铁矿、胶硫钼矿以及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等及具有强吸附性能的粘土矿物如水云母、高岭石和蒙脱石等。除此之外,结晶矿物的晶面、裂隙面和解理面也常吸附少量铀,这些矿物对于铀的吸附性能及实

验有待进一步研究。同时,利用吸附作用这个理论来认识铀、金、铂族元素及稀土等分散矿物的成矿作用也具有深远意义。

参 考 文 献 / References

- 杜乐天, 温志坚, 刘正义. 2006. 相山热液铀矿田富矿形成机制[A]. 中国地质学会、国土资源部地质勘查司. “十五”重要地质科技成果暨重大找矿成果交流会材料二——“十五”地质行业获奖成果资料汇编. 中国地质学会、国土资源部地质勘查司.
- 胡宝群, 邱林飞, 李满根, 等. 2015. 江西相山铀矿田构造-岩浆演化及其成矿规律. 地学前缘, 22(4): 29~36.
- 林锦荣, 胡志华, 谢国发, 等. 2013. 相山铀矿田深部找矿标志及找矿方向. 铀矿地质, 29(6): 321~327+351.
- 刘正义, 杜乐天, 温志坚. 2007. 相山铀矿田特富矿中铀磷关系的模拟实验研究. 东华理工学院学报, 30(2): 101~106.
- 史维浚. 1987. 水溶液的 pH 值对铀沉淀的影响. 铀矿地质, 3(6): 321~328.
- 王倩, 胡宝群, 邓声保, 等. 2015. 邹家山铀矿床矿石中的重稀土富集特征. 东华理工大学学报: 自然科学版, 38(3): 240~248.
- 王倩. 2016. 邹家山矿床铀成矿作用的实验研究. 南昌: 东华理工大学硕士学位论文.
- 温志坚, 杜乐天, 刘正义. 1999. 相山铀矿田磷灰石与富矿形成的关系. 铀矿地质, 15(4): 26~33.
- 姚莲英, 仇宝聚. 2014. 相山热液铀矿床实验地球化学. 北京: 原子能出版社.
- Langmuir D. 1987. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 547~569.

WANG Qian, HU Baoqun, NIU Jianguo, SONG Jinru, QIU Linfei: Experimental Study on Apatite Adsorbing Uranium and Its Implication on Uranium Mineralization in Xiangshan ore-field

Keywords: Apatite; Uranium; Adsorption; Mineralization; Xiangshan ore-field