

# 低温低压下沥青铀矿合成试验研究

程汝楠 郭起凤 陈功 张淑苓

(北京铀矿地质研究所)

关于沥青铀矿的合成实验,前人做过许多工作,但多是在高温高压下进行的。1954年 J·W·Gruner 曾报导过在50℃及室温下做过实验,1958年 L·J·Miller 也提到过在25℃下合成沥青铀矿的问题。但他们的合成产物只是雏晶,未得到理想的X射线德拜图。也未见有关合成矿物学方面的详细报导。

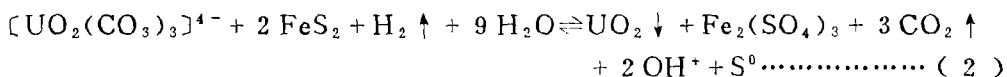
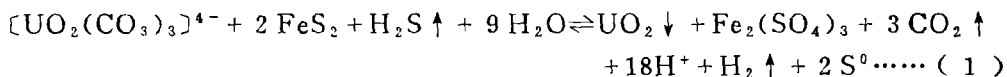
人们很早就知道产于砂岩、煤、碳酸盐岩、硅岩、黑色页岩等中的沥青铀矿与黄铁矿的关系非常密切。它们的矿物学和地球化学的研究表明<sup>1,2)</sup>: 在同生(成岩)矿床中,沥青铀矿与胶状黄铁矿形成共生组合,并沿黄铁矿边缘分布,或局部交代黄铁矿。在后生(再造)矿床中,沥青铀矿依赖黄铁矿及其蚀变产物赤铁矿而存在,形成沥青铀矿与赤铁矿的共生组合。在成岩过程中有机质的分解产物,如H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>、腐殖酸盐等在后生过程中,黄铁矿H<sub>2</sub>S等作为还原剂参与成矿作用。说明黄铁矿、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等作为还原(沉淀)剂,在碱性介质条件下,促使铀从溶液沉积形成沥青铀矿。

鉴于沉积岩中的表生铀矿床,一般都是在低温低压的地质环境中形成的。因此,我们的合成实验研究,选择了铀酰碳酸盐络合物为主要溶液成分,分别以FeS<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S为还原剂,在低温(室温、40℃、80℃)、常压、碱性介质中进行。实验反应历时2年零4个月。合成产物经X射线分析,电子探针和红外光谱鉴定,证实上述三种温度条件下都合成出了沥青铀矿。

## 一、合成试验

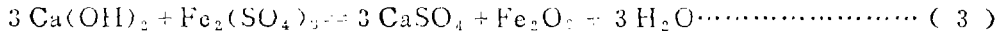
1) **实验方案** 本实验选用H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S作为气体还原剂,实验开始时的溶液PH值分别为6、8、9。以碳酸铀酰盐溶液为合成沥青铀矿的母液。

实验分别在室温、40℃、80℃下进行。合成沥青铀矿的主要反应式如下:



1, 陈功、高春云, 1980年, 一个年轻的沉积再造型砂岩铀矿床。  
2, 季洪芳、钱法荣, 1982年, 震旦一寒武纪地层中的铀矿化及其特征。

因实验中选用的黄铁矿薄片是取自碳酸盐岩中的黄铁矿结核，所以在钙的参与下继续反应：



2) 实验方法 步骤如下：

(1) 配制铀浓度为10毫克/毫升的母液，pH值为6、8、9。溶液中铀存在形式为Na<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

(2) 把从碳酸盐岩型铀矿床采集的黄铁矿结核磨成薄片，厚1毫米以下，面积约1.5平方厘米，放入安瓶中，作矿物还原剂。

(3) 各准备一套产生H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S气体的装置。

操作步骤：取5毫升铀浓度为10毫克/毫升的母液装入已放有黄铁矿薄片的安瓶中，装填度f≈0.5。然后往各安瓶管分别通入H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S气体，以赶掉瓶中空气，并立即烧焊密封安瓶。分别放在室温、40℃、80℃下进行反应。考虑到便于在相同和不同条件下的对比，所以有时在同一情况下增加了安瓶管试样数量。试验分四大组进行，如表1—4。

表1 第I大组实验条件及编号(用黄铁矿作矿物还原剂, 室温)

Table 1 Experimental condition and number of Group 1 (pyrite is taken as the mineral reducing agent, at room temperature)

Table with 7 columns: 通 气 体, PH=6, PH=8, PH=9, 通 气 时 间. Rows include samples E101-E111 and E120-E117.

注：△——经X射线与晶分析鉴定的黄铁矿(下同)。

表2 第II大组实验条件及编号(通H2S气50秒, 加温40℃)

Table 2 Experimental condition and number of Group 2 (H2S gas is filled up with for 50 sec., at 40℃)

Table with 5 columns: 加 黄 铁 矿 情 况, PH=6, PH=8, PH=9. Rows describe different mineral conditions and sample numbers E91-E147.

第II、III大组中的所有样品，在40℃下断续加温(按每天8小时计)总计约2000—2500小时，随后放于普通干燥箱内，在室温下继续反应。第I、II、III大组中的每个试

表3 第Ⅲ大组实验条件及编号(通H<sub>2</sub>气1分钟,加温40℃)Table 3 Experimental condition and number of group 3 (H<sub>2</sub> gas is filled up with for one minute at 40℃)

加黄铁矿情况	PH = 6	PH = 8	PH = 9
细晶黄铁矿薄片 含碳酸盐杂质	E115, E116, E117, E118, E119	E130, E131, E132, E133, E143	E136, E137 E138, E139, E140
粗晶黄铁矿薄片较纯	E125,△ E126,△	E127△, E128△	E129△
安瓶内装有产生H <sub>2</sub> 气的玻璃管	E148	E149	E150

表4 第Ⅳ大组实验条件及编号(用黄铁矿作矿物还原剂通H<sub>2</sub>S气1分钟)Table 4 Experimental condition and number of Group 4 (pyrite is taken as mineral reducing agent, H<sub>2</sub>S gas is filled up with for one minute)

加温	PH = 6	PH = 8	加温时间(小时)
40℃	E86, E87	E90△, E91	272
80℃	E88△, E89	E92, E93	272

样在安瓶中总计反应时间约2年零4个月(1978年1月24日—1980年5月20日)。中间不定期地观察和记录反应情况。

实验结束时,打开安瓶立即测定每个试样的Eh、pH值。然后过滤溶液,沉淀物及黄铁矿薄片用蒸馏水冲洗数次,最后将反应生成物在室温下凉干,以备分析鉴定之用。

## 二、合成产物鉴定

1) X射线粉晶分析 反应产物经X射线粉晶分析鉴定结果有14个样品为沥青铀矿(表5)。X射线分析数据见表6(为了比较,摘录了天然沥青铀矿的粉晶分析数据列于表中)。合成沥青铀矿与天然沥青铀矿的X射线分析数据比较一致,晶胞参数很接近。

2) 电子探针分析 根据X射线分析结果,选了6个样作电子探针分析(表7),电子图像见图版I。合成矿物中的铀含量平均在76.00—84.55%之间,最高为86.97%。合成物中出现的其他微量杂质元素主要是黄铁矿不纯带入的。电子探针图像表明,合成物中铀的分布是很均匀密集的。

3) 扫描电镜研究 用扫描电镜研究了合成沥青铀矿的结构和形态特征。大多数沥青铀矿呈胶状、球粒状、葡萄状集合体;有的呈絮状、板状、玫瑰花状、皮壳状等。单体球粒的大小一般在1.4—2.14微米之间、玫瑰花状集合体约4微米,板状沥青铀矿为180—200微米。

表5 低温低压下合成沥青铀矿实验结果

Table 5 Experimental results in the synthesis of uraninite at low temperature and low pressure

样品号	PH			Eh(毫伏)			实验		X射线分析结果 <sup>2)</sup>
	原始	结束	变化幅度 <sup>1)</sup>	原始	结束	变化幅度 <sup>1)</sup>	温度 ℃	还原剂	
E120	6	9.35	+3.35	+349	+207.8	-141.2	室温	H <sub>2</sub>	沥青铀矿 a <sub>0</sub> = 5.40 Å
E125	6	6.4	+0.4	+349	+139.1	-209.9	40	"	"
E127	8	9.4	+1.4	+319	-122.2	-441.2	"	"	"
E128	8	9.8	+1.8	+319	-73.5	-392.5	"	"	"
E129	9	8.95	-0.05	+294	-145.9	-139.9	"	"	"
E126	6	8.3	-2.3	+349	+38.5	-310.5	"	"	a <sub>0</sub> = 5.408 Å
E109	9	9.82	+0.82	+294	-207.2	-501.2	"	H <sub>2</sub> S	"
E108	9	9.9	+0.9	+294	-163.8	-457.8	"	"	"
E110	9	9.85	+0.85	+294	-223.8	-517.8	"	"	"
E112	9	9.8	+0.8	+294	-204.8	-498.8	"	"	"
E113	9	9.6	-0.6	+294	-213.5	-507.5	"	"	"
E144	9	10.15	-1.15	+294	-208.5	-502.5	"	"	"
E90	8	—	—	—	—	—	"	"	"
E88	6	—	—	—	—	—	80	"	a <sub>0</sub> = 5.431 Å

1) “+”号表示上升幅度, “-”号表示下降幅度。

2) 谭发兰、李瑞卿测定。

4) 红外光谱分析 合成沥青铀矿的红外谱线(图1)有两个吸收区。一个是在400—475厘米<sup>-1</sup>, 为清楚的强而宽的主要吸收低值带。另一个是在890—905厘米<sup>-1</sup>处, 为次强的吸收低值带。它们与沥青铀矿标准谱图的特征谱带(450和1010厘米<sup>-1</sup>)相符合, 属氧化物类型。

合成产物中还见有赤铁矿和石膏。

### 三、合成实验结果讨论

1) 介质pH值 从原始溶液pH值看, 第Ⅰ大组实验, 当用H<sub>2</sub>S作还原剂时, 主要是在pH为9的原始弱碱性溶液中形成了沥青铀矿。在原始pH为6、8的条件下均无沥青铀矿形成。但第Ⅱ大组实验当以H<sub>2</sub>作还原剂时, 则是在由弱酸到弱碱性(即pH6、8、9)的原始溶液中形成了沥青铀矿。再从实验结束时的pH来看, 不管原始溶液的pH值如何, 只要是形成了沥青铀矿, 实验结束时的介质酸度几乎全都变成了弱碱性(表5), pH值最高到10.15。而且原始溶液的pH值越低, 到结束时溶液的pH值变化幅度越大。原始pH值高, 则其变化幅度较小。

表 6 合成沥青铀矿和天然沥青铀矿X射线粉末分析结果比较

Table 6 Comparison of X-ray analytical results between synthetic uraninite and natural uraninite

室温合成沥青铀矿 样号: E120		40℃合成沥青铀矿 样号: E126		80℃合成沥青铀矿 样号: E88		铀矿床天然沥青铀矿 样号: SD-606	
I	d	I	d	I	d	I	d
—	—	—	—	—	—	2	3.35
10	3.12	10	3.11	10	3.13	10	3.10
5	2.70	7	2.70	6	2.71	5	2.69
—	—	—	—	—	—	3	2.09
6	1.91	9	1.920	9	1.920	9	1.900
—	—	—	—	—	—	2	1.795
6	1.630	9	1.635	9	1.635	8	1.630
—	—	—	—	—	—	2	1.550
—	—	—	—	2	1.365	1	1.345
—	—	4	1.235	3	1.245	4	1.235
—	—	4	1.210	3	1.215	4	1.205
—	—	4	1.101	3	1.110	4	1.103
—	—	4	1.045	2	1.044	4	1.041
晶胞参数 (Å)							
a <sub>0</sub> = 5.40		a <sub>0</sub> = 5.408		a <sub>0</sub> = 5.431		a <sub>0</sub> = 5.396	

表 7 合成沥青铀矿电子探针分析结果\* (%)

Table 7 Electron probe analytical results of synthetic uraninite (%)

样 品 号	U	Ca	S	Fe	Si
E90	84.55	1.17	1.26	—	0.28
E126	83.89	—	—	0.09	—
E120	82.62	0.95	—	—	—
E88	81.39	1.12	—	0.12	—
E113	77.12	0.82	2.67	—	—
E144	76.00	0.57	0.053	—	—

注: \* 黄裕柱测定, 表中数字为三个测点的平均值。

在未形成沥青铀矿的溶液中, 从实验开始到结束, pH值剧烈降低, 都变成了酸性以至强酸性溶液。样品E96和E105的pH值降低幅度最大, 分别从6降到2.95, 和从8降

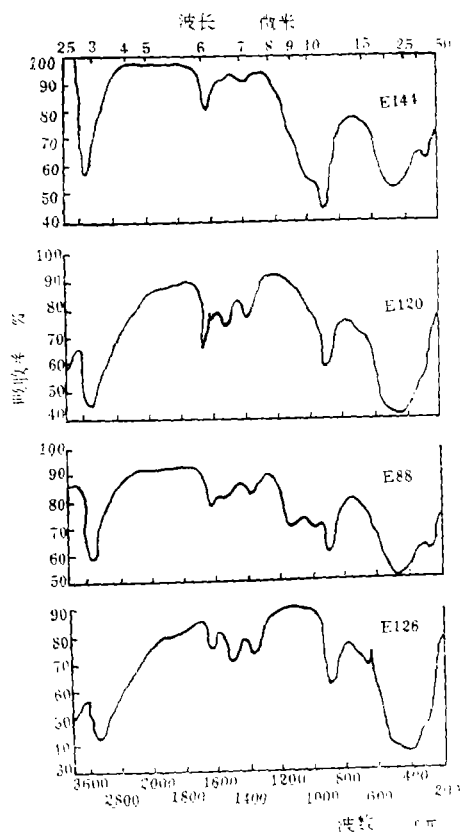


图1 低温低压下合成沥青铀矿红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of synthetic uraninite at low temperature and pressure

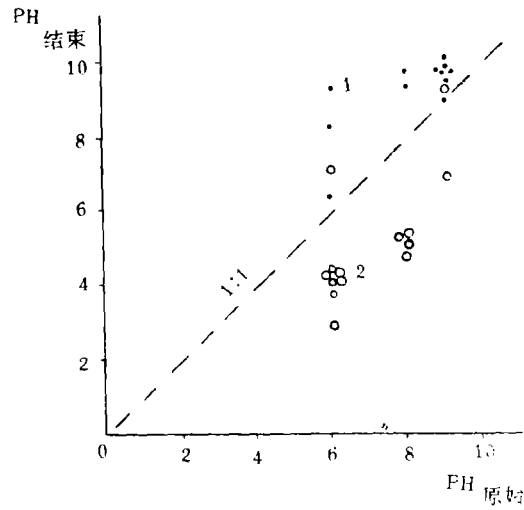
到4.95。这说明在酸性介质中铀酰离子稳定，不能被还原剂沉淀出沥青铀矿。

图2表示出了形成沥青铀矿溶液的pH分布范围。假如我们通过座标原点划一条1:1的斜线，便可看出，斜线上方pH值升高， $UO_2$ 沉淀，有沥青铀矿生成。斜线下方pH降低，铀酰离子稳定，保持于溶液中。平衡未被破坏，无沥青铀矿生成。

2) 介质Eh值 氧化-还原环境也是沥青铀矿形成的一个重要条件。由表5可看出，从实验开始到结束，溶液的Eh值发生了显著变化，总的趋势是Eh值大幅度下降，从氧化环境变为还原环境，下降幅度最大达517.8毫伏，最小为111.2毫伏。因此，沥青铀矿是在还原环境下生成，而少部分是在氧化-还原过渡环境下生成。

在未形成沥青铀矿的溶液中，无黑色沉淀物，从实验开始到结束，溶液Eh值下降幅度不太大，一般在50—100毫伏之间。在有黑色沉淀物的溶液中，Eh下降幅度虽大，但因pH下降，所以也无沥青铀矿生成。只有在pH升高，Eh显著下降的条件下，才有沥青铀矿形成。

3) 还原剂的影响 还原剂对沥青铀矿的形成有着重要的作用。图3表明在不同还原剂条件下形成沥青铀矿时，介质Eh-pH值的影响有明显区别。用 $H_2$ 作还原剂时，介质的Eh-pH值变化场要大一些，Eh由+200到-150毫伏，pH由6.4到9.8。用 $H_2S$ 作

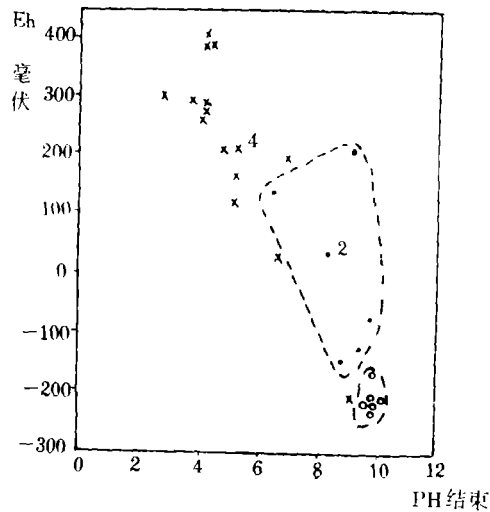


1 —— 形成沥青铀矿溶液的pH值 2 —— 未形成沥青铀矿的溶液pH值

图2 形成沥青铀矿和未形成沥青铀矿溶液PH值变化图

Fig. 2 Diagram of pH variation in the solution to form uraninite and not to form uraninite

- 1. pH in the solution to form uraninite
- 2. pH in the solution not to form uraninite



- 1 —— 形成沥青铀矿的Eh-pH范围
- 2 —— H<sub>2</sub>还原剂形成的沥青铀矿
- 3 —— H<sub>2</sub>S还原剂形成的沥青铀矿
- 4 —— 未形成沥青铀矿。

图3 形成沥青铀矿的介质Eh-PH与还原剂关系图

Fig. 3 Relationship diagram between Eh-pH and reducing agent in the medium to form uraninite

还原剂时, Eh—pH变化场非常窄小, Eh主要集中在-200毫伏左右, 而pH则主要变于10附近。H<sub>2</sub>还原剂的Eh—pH场比H<sub>2</sub>S还原剂的Eh—pH场占据更高的位置。说明用H<sub>2</sub>作还原剂形成沥青铀矿的范围比H<sub>2</sub>S还原剂的范围广得多, H<sub>2</sub>提供的还原环境比H<sub>2</sub>S提供的更易于形成沥青铀矿。这种情况表明还原剂对沥青铀矿的形成有多么重要的影响。

图3还表明, 未形成沥青铀矿的特点是介质的pH值低, Eh值高, Eh—pH场的变化范围也大。

根据以上讨论, 结合地质情况考虑, 可以设想, 若是在强还原、弱碱性条件下形成沥青铀矿, 可认为是H<sub>2</sub>S还原剂占优势。若是在氧化-还原过渡环境、弱酸性或弱碱性条件下形成沥青铀矿, 则可认为是H<sub>2</sub>还原剂占优势。

实验中用了不同粗、细晶体的黄铁矿作矿物还原剂, 结果在这两种黄铁矿上都有沥青铀矿生成, 所以在自然界中沥青铀矿常与黄铁矿共生。

4) **温度和压力** 实验表明温度和压力对沥青铀矿的形成并不十分重要, 因为在室温、40℃、80℃和常压下均有沥青铀矿形成。本实验在室温下形成沥青铀矿也主要是Eh、pH值和还原剂起作用, 而不是温度、压力起作用, 但它对晶体生长的速度和大小可能有影响。

## 四、结 论

1. 黄铁矿在外生铀矿床形成过程中起着很重要的作用, 在不同地球化学环境下, 其作用不同。在氧化条件下, 含矿主岩中的黄铁矿遭受氧化后分解, 形成可溶性硫酸盐, 转入溶液, 使介质酸度提高, 使主岩蚀变, 原溶液中的硫酸铀酰转变为碳酸铀酰。在还原条件下, 黄铁矿起着矿物还原剂的作用, 在各种气体还原剂的协同作用下, 把溶液中的六价铀还原为四价铀, 从而产生沉淀, 形成沥青铀矿。

2. 在低温低压下形成沥青铀矿, 介质的pH、Eh值和还原剂的种类起着重要作用。H<sub>2</sub>比H<sub>2</sub>S更容易使溶液中的六价铀还原为四价铀而沉淀形成沥青铀矿。

3. 温度和压力并非形成沥青铀矿的主要条件。

(收稿日期: 1982年11月1日)

## 参 考 文 献

- J. W. Gruner, 1954, Further experiments on the synthesis of uraninite: Ann. Report March 31, 1954, U. S. Atomic Energy Comm. RME3094, P. 28-30, Tech. Inf. Service, Oak Ridge, Tenn.
- L. J. Miller, 1958, The chemical environment of Pitchblende; Economic Geology, Vol. 53, NO. 5



## SYNTHETIC EXPERIMENTS IN THE URANINITE AT LOW TEMPERATURE AND PRESSURE

Cheng Runan Guo Qifeng Chen Gong Zhang Shuling

(Beijing Research Institute of Uranium Geology)

### Abstract

According to geological features of epigenetic uranium deposits at "low temperature and hypergene", many experiments in the synthesis of uraninite have been made at 40°C, 80°C and room temperature and under ordinary pressure, and thus an X-ray pattern of uraninite is obtained.

Supergene uranium deposits in sedimentary rocks generally form in the geological environment at low temperature and low pressure. As reductants, pyrite,  $H_2$ ,  $H_2S$ , etc. impel uranium to deposit and concentrate from the solution under the alkaline condition. Therefore, uranyl carbonate solution was selected as mother liquid. The pH of original mother liquid was 6.8 and 9 respectively. Eh was correspondingly +349, +319 and +294mv. The uranium content in mother liquid is 10 mg/ml, and the existing form of uranium is  $Na_4UO_2(CO_3)_6$ .  $H_2S$  and  $H_2$  were used to be the reducing agents respectively, and thin sections of pyrite concretions collected from carbonate-type uranium deposit in china were used to be the mineral reducing agent (precipitating agent).

This synthetic experiment was carried out in sealed ampoules. The total reaction time was about two years and four months at room temperature and 40°C, and about 272 hours at 80°C.

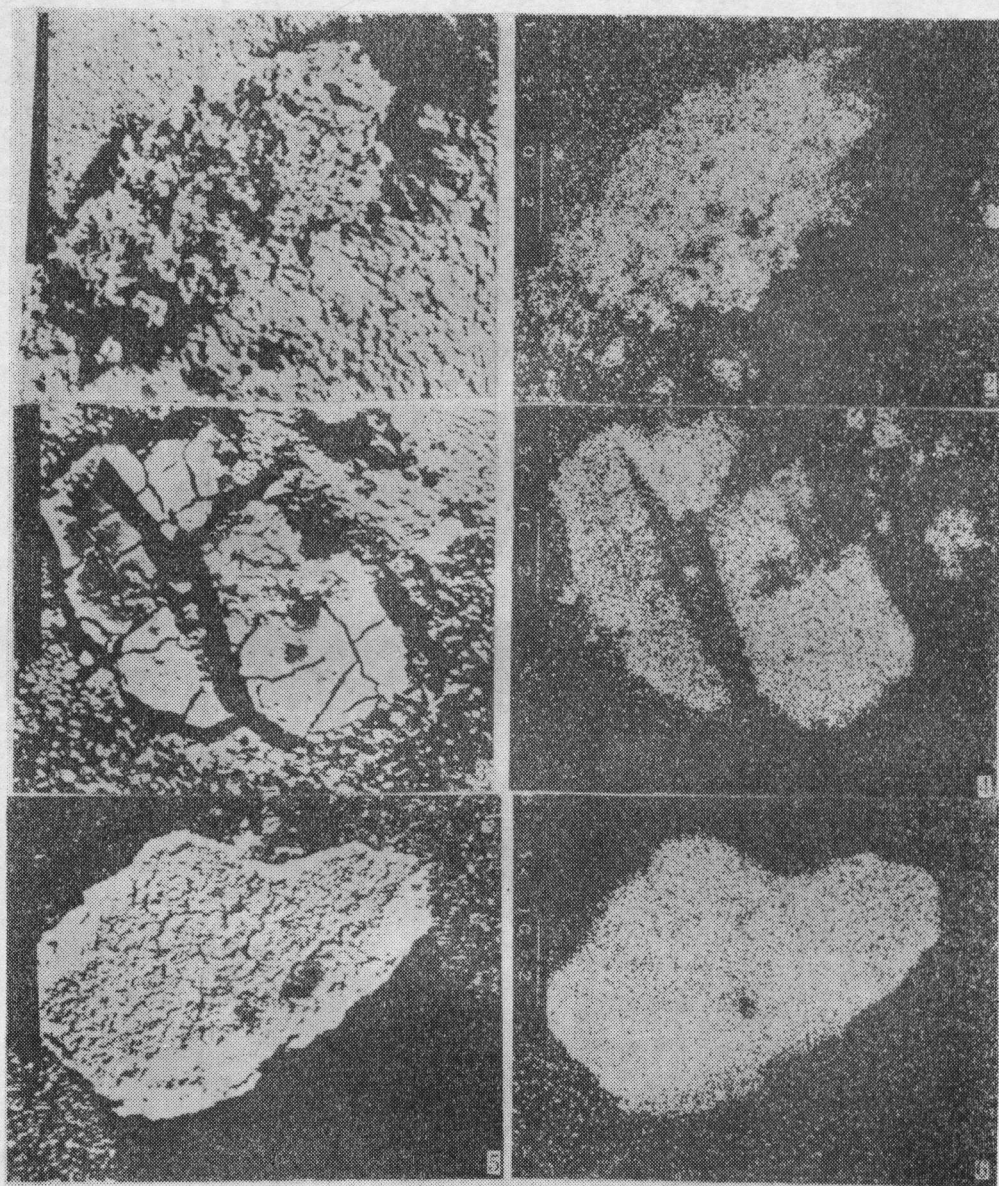
14 samples of synthesized uraninite were obtained from this experiment at the above-mentioned temperatures. The cell sizes of the synthesized uraninite are as follows:  $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$  at room temperature;  $a_0 = 5.408 \text{ \AA}$  at 40°C;  $a_0 = 5.431 \text{ \AA}$  at 80°C.

The result of this experiment shows that Eh-pH changing field of the medium and the type of reducing agent have an obvious influence on the formation of uraninites. It is easier to form uraninite in the reducing environment provided by  $H_2$  than in that by  $H_2S$ . Temperature and pressure do not have an obvious effect on the formation of uraninite.

The experiment shows that the pyrite plays an important role in the formation of supergene uranium deposits and plays different roles in different geochemical environments. In the oxidizing environment, while the pyrite in host ro-

---

cks is decomposed by oxidization, it becomes soluble sulfate, which enters into groundwater, and makes the acidity of medium and host rocks be altered. Then, uranyl sulfate in solution is transferred into uranyl carbonate. In the reducing environment, the pyrite serving as a mineral reducing agent, together with other gas reducing agents, reduces  $U^6$  in solution to  $U^{4+}$ , resulting in the formation of uraninite.



1—2. 室温下合成沥青铀矿电子探针扫描图象 1. 背散射电子图象 2. 铀的X-射线象 样号: E120,  $\times 300$   
3—4. 40℃下合成沥青铀矿电子探针扫描图象 3. 背散射电子图象 4. 铀的X-射线象 样号: E90  $\times 300$   
5—6. 80℃下合成沥青铀矿电子探针扫描图象 5. 背散射电子图象 6. 铀的X-射线象 样号: E88  $\times 180$