

铀与某些粘土矿物 之间关系的初步研究

张淑苓 束秀琴

(北京铀矿地质研究所)

60年代初苏联的Александрович^[1]研究了蒙脱石、高岭石、蛭石、铝土矿、钠长石等对铀的吸附作用及这些矿物吸附铀与作用时间、温度、氢离子、溶液铀浓度之间的关系。认为粘土吸附铀与这些矿物的离子交换性能密切相关,且其吸附容量从蒙脱石向钠长石逐渐减少。30年代初Giblin^[2]研究了高岭石吸附铀,并得出影响粘土富集铀的主要因素是与铀的分配系数 K_d 和水中铀的浓度有关。最近Tsunashima^[3]等研究了蒙脱石从溶液中吸附铀的一系列实验。证实粘土矿物攫取 $(UO_2)^{2+}$ 比 Na^+ 和 K^+ 离子强些,而比 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 离子弱些。所得铀酰蒙脱石经X射线衍射及热分析,证明存在层间阳离子类似于6水合物 $[(UO_2) \cdot 6H_2O]$ 。同时实验表明Na-蒙脱石比Ca-蒙脱石在同样条件下吸附铀量要大些。根据我们几年的实践,认为以含膨胀层的粘土矿物吸附铀最好,如蒙脱石、绿泥石-蒙脱石混层矿物等。

我国一些铀矿床,特别是沉积型的,其中铀与粘土矿物的关系极为密切。有的可直接成为铀的吸附剂。此外在花岗岩、火山岩中某些热液铀矿床体周围都伴有粘土蚀变带。铀不仅与这些蚀变带在空间、时间上有关,而且在成因上也有联系。

一、富铀与贫铀粘土矿物的特征

广西某铀矿床的矿体赋存于花岗岩外围泥盆系地层中。其铀源主要来自花岗岩的风化产物及泥盆系岩层。由于泥盆系地层发生了向倾构造,产生了一系列层间破碎带,使原来的泥质石英粉砂岩和白云岩糜棱岩化,形成以构造泥为主夹少量原岩的破碎角砾。破碎带的产生扩大了含矿水活动及储存空间,因而对铀的溶滤、迁移、富集创造了有利条件。在适宜的氧化还原条件下,铀被沉淀,形成淋积型铀矿床。

样品采自矿化的构造泥中。根据电渗析分析(电渗率为27.6—34.5%)及镜下特征,认为构造泥中铀的存在形式以吸附状的为主,少量可见薄膜状铀黑。构造泥的颜色较杂,有红色、灰黑色、灰黄色、杂斑色等。其矿物成份复杂,有水云母、镁绿泥石、蒙脱石、绿泥石-蒙脱石的混层粘土矿物,此外还有一些镁的氧化物针铁矿等。但并不是所有构造泥都含铀,其铀含量的多寡与构造泥中不同粘土矿物含量之间的比例有关。

一般来说,富铀的构造泥多为杂色、灰黑色、黄黑色、灰绿色等;遇水膨胀。含铀中等的构造泥为灰黑色、灰色。贫铀构造泥为紫红色、土色。

1. 电镜下特征

N-383样含铀0.246%的构造泥,为特别细小($< 1\mu$),分散较好,边界清楚,但不平直,半透明状绿泥石-蒙脱石规则混层矿物。此外尚有少量花瓣状镁绿泥石和碎片状水云母(图1)。

N-418样含铀0.0385%的构造泥,电镜下为边界模糊的半透明片状集合体。

N-420样含铀0.007%构造泥,电镜下为边界清楚的、花瓣状的不透明集合体(图2)。

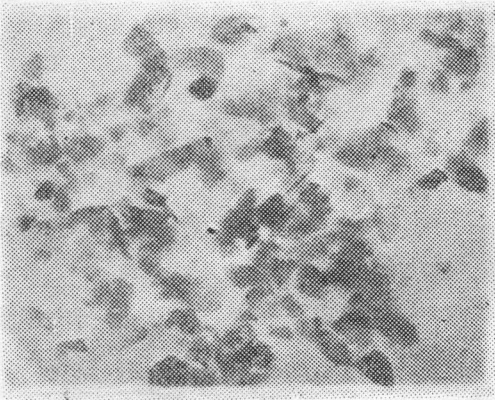


图1 N-383电子显微像(X20000)

Fig. 1 Electron micrograph for N-383 ($\times 20000$)

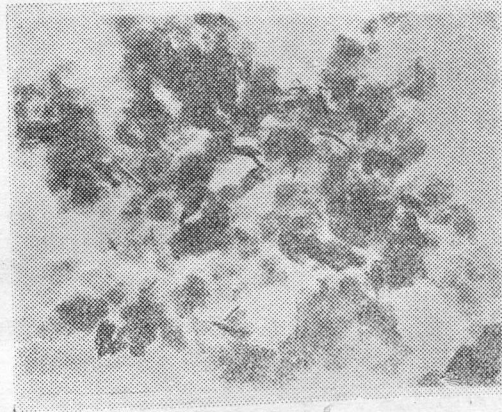


图2 N-420电子显微像(X20000)

Fig. 2 Electron micrograph for N-420 ($\times 20000$)

2. X光衍射特征

样品N-383经乙二醇处理后 d_{001} 及 d_{002} 由 30.26\AA 膨胀至 32.01\AA , 14.73\AA 至 15.45\AA ,加热后,明显收缩, d_{001} 收缩为 23.50\AA , d_{002} 为 12.18\AA 。这些特征为绿泥石-蒙脱石1:1规则混层矿物的衍射峰(图3)。

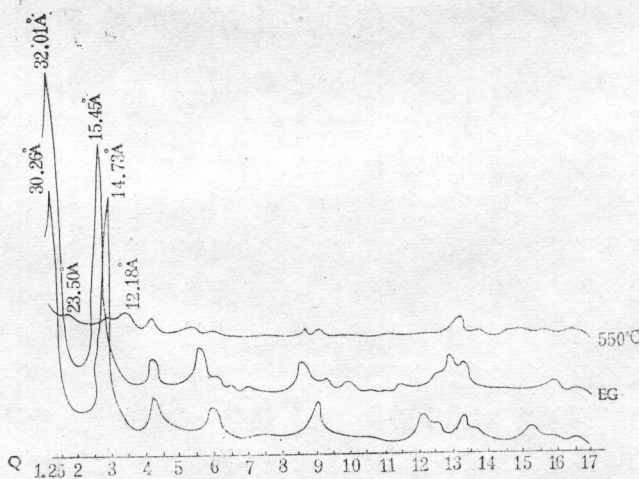


图3 样品N-383在不同条件下的X光衍射

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of sample N-383 in different conditions

样品N-418除绿泥石-蒙脱石规则混层矿物X衍射特征峰外,还出现镁绿泥石 d_{001} 基面反射峰及少量水云母弱反射峰。

样品N-420,在处理与未处理样中,均见对称的强而尖的 d_{001} -14.83 Å, d_{002} -7.14 Å, d_{003} -4.76 Å, d_{004} -3.57 Å为镁绿泥石的特征峰(图4)。

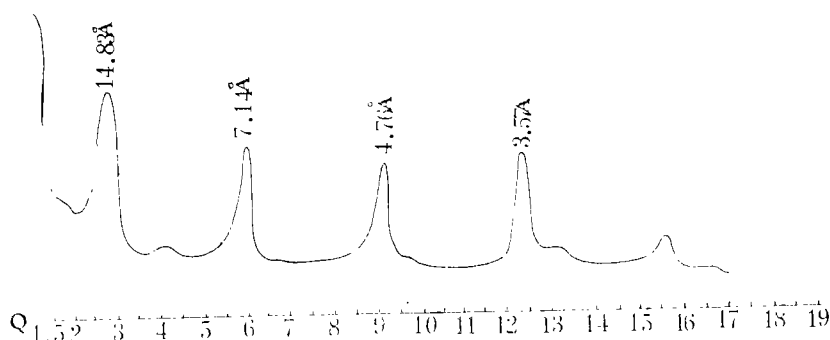


图4 样品N-420在不同条件下的X光衍射

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of sample N-420 in different conditions

3. 差热分析特征

样品N-383在差热曲线上的吸热峰有120°C(强), 220°C(弱)脱吸附水和层间水; 612°C(强), 839°C(强)脱羟基水。863°C(强)为矿物相变时的放热峰(图5)。

样品N-418在差热曲线上856°C的放热峰变得强而尖。

样品N-420差热曲线上100°C±吸热峰温度明显的降低, 缺失200°C±吸热峰; 而600°C±吸热峰加强; 815°C放热峰变得极强而尖锐(图5)。

4. 红外吸收光谱特征

样品N-383红外吸收频率为3545 cm^{-1} (肩), 3400 cm^{-1} (强), 1620 cm^{-1} (中); 1140 cm^{-1} (肩), 990 cm^{-1} (强、宽), 450 cm^{-1} (强), 512 cm^{-1} (肩), 418 cm^{-1} (肩)及750 cm^{-1} (弱), 660 cm^{-1} (中)(图6)。

样品N-418与N-420红外谱图上的特征相似,表示Mg(Al)-OH振动的660 cm^{-1} 峰变成中强, 375 cm^{-1} 的肩变强些, 520 cm^{-1} 肩变弱些(图6)。

5. 化学分析

N-383样: SiO_2 —36.07, Fe_2O_3 —11.24, FeO —1.22, Al_2O_3 —17.96, TiO_2 —1.16, MnO —0.04, CaO —0.73, MgO —16.58, P_2O_5 —0.26, K_2O —3.04, Na_2O —0.15, H_2O —10.98, 总量98.16。

N-420样: SiO_2 —35.85, Fe_2O_3 —4.78, FeO —1.12, Al_2O_3 —19.00, TiO_2 —0.48, MnO —0.02, CaO —0.45, MgO —23.94, P_2O_5 —0.40, K_2O —0.62, Na_2O —0.13, H_2O —12.32 总量97.99。

根据上述分析资料可知:富铀构造泥矿物组成以绿泥石-蒙脱石规则混层矿物为主,并夹少量镁绿泥石及水云母。含铀中等的为镁绿泥石及绿泥石-蒙脱石规则混层矿物夹少量水云母,而贫铀构造泥主要为镁绿泥石夹极少量水云母。由此可见,铀主要还

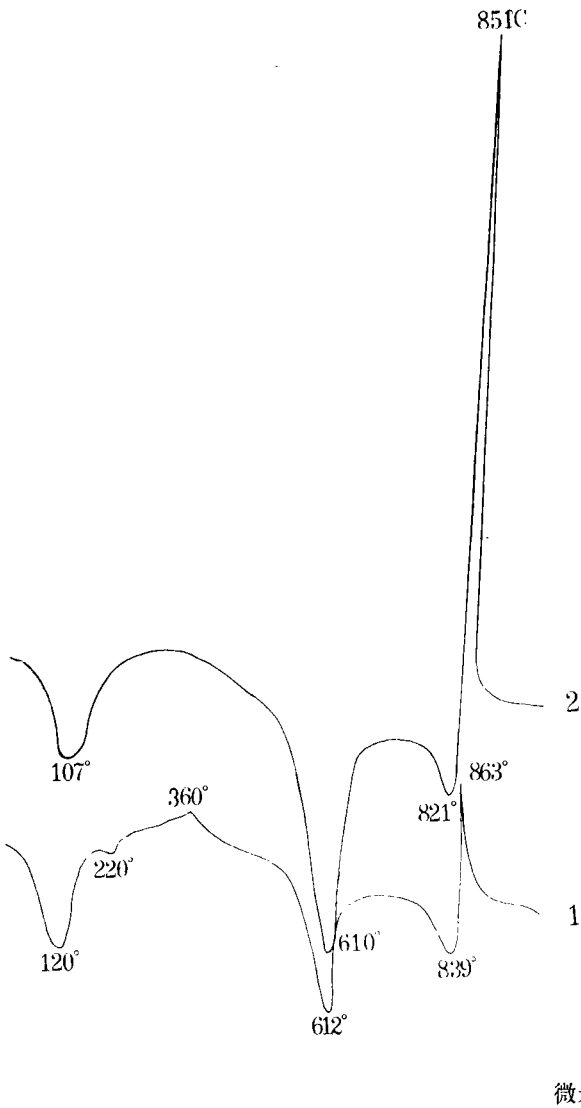


图5 样品N-383和N-420的差热分析曲线

Fig. 5 Curves of differential thermal analysis for samples N-383 (1) and N-420 (2)

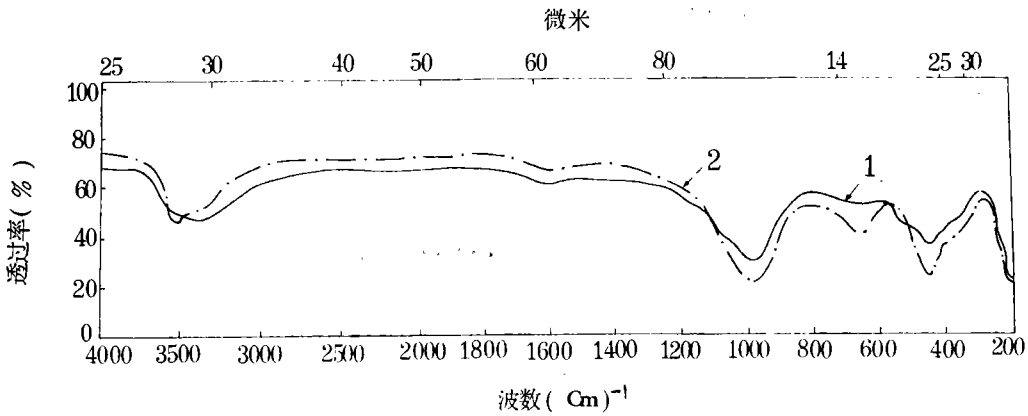


图6 样品N-383 (1) 和N-420 (2) 红外吸收光谱曲线

Fig. 6 Curve of infrared absorption spectra for samples N-383 (1) and N-420 (2)

是与混层矿物中的蒙脱石有关。

二、不同矿物对铀的吸附能力

粘土矿物的种类较多，其对铀的吸附能力也不相同。近年来，国外一些学者相继做了一些室内模拟工作，如E.В.Рожнова（1959）做了从硫酸铀酰溶液中铀的等温吸附实验（图7）。Алхазаливили^[1]做了矿物吸附容量实验（图8）。

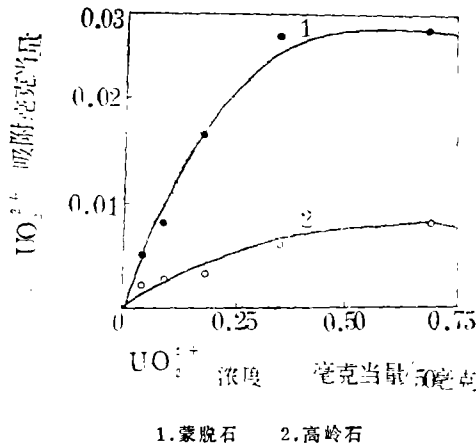


图7 从硫酸铀酰溶液中铀的等温吸附

Fig. 7 Isothermal absorption of uranium from uranyl sulphate solution

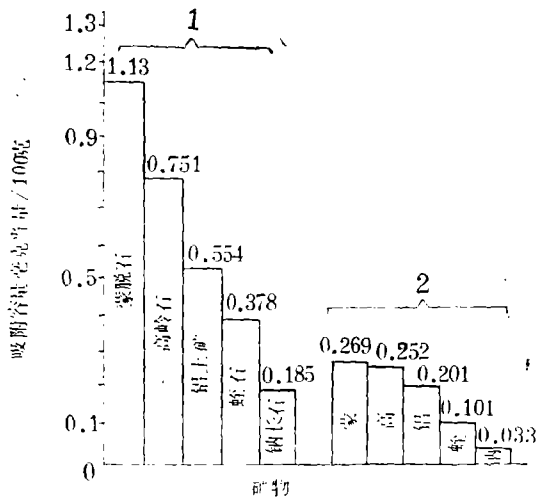


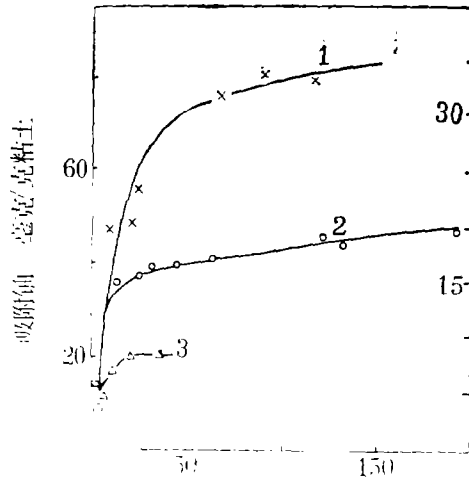
图8 溶液中铀浓度不同时矿物容量

Fig. 8 Absorptive volumes of minerals in the solution with various concentrations of uranium

- 1. 溶液中铀含量0.840—0.856克/升，硫酸浓度10克/升，过程1小时。
- 2. 溶液中铀含量0.240—0.260克/升，硫酸浓度9—12克/升，过程1小时。

从图7、8可看出蒙脱石吸附铀最强，其次为高岭石。

为了探讨Na-、Ca-蒙脱石吸附铀的能力，作者进行了如下试验：配制碳酸铀酰溶液——取原液3毫升（原液为50 γ /毫升）冲稀至50毫升，加1克无水碳酸钠。由于 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 在pH=4.5—6.5时稳定，当 CO_3^{2-} 浓度增加时， $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 变成 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]^{4-}$ 在pH=6.5—11.5时稳定。调正实验溶液的pH值至7、8、9。然后分别放入100毫克Na-或Ca-蒙脱石。在室温条件下放置两周后，测定各溶液中的铀含量。例如当pH=8时，实验溶液的浓度为3 γ /毫升，Ca-蒙脱石吸附37.5 γ /100毫克粘土，即 $0.375\text{克} \times 10^{-4}\text{U}/100\text{毫克粘土}$ ，而Na-蒙脱石吸附量 $>0.375\text{克} \times 10^{-4}\text{U}/100\text{毫克粘土}$ 。从这粗略试验可看出：在相同条件下，Na-蒙脱石比Ca-蒙脱石吸附铀量要高些。这一结论与文献报道的资料一致。正如Tsunashima^[3]所做的关系图（图9）。



1. Na-蒙脱石 2. Ca-蒙脱石
图9 在粘土数量一定铀浓度变化时铀的吸附

Fig. 9 Absorption of uranium in the systems with constant amounts of clay and various concentrations of uranium

Na-蒙脱石之所以比Ca-蒙脱石吸附铀多，这可能是交换Na离子所饱和的蒙脱石比交换Ca离子所饱和的蒙脱石膨胀得厉害些（与实验结果一致）。

三、吸附铀的机理

蒙脱石之所以能吸附铀是由于矿物本身属2:1层状硅酸盐矿物，具层状构造二八或三八面体结构。蒙脱石中普遍存在异价类质同像交换作用。如硅氧四面体中的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 置换；铝氧八面体的 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等置换，使其结构层产生负电荷，致使蒙脱石有吸附阳离子的能力。而六价铀在自然界中以铀酰离子形式存在，具有很高的正电荷，易被蒙脱石所吸附。据推测吸附来的阳离子被系在(001)面上。80%的阳离子位于蒙脱石的硅酸盐层之间，而其余20%沿着矿物质点的边缘（由于边缘氧离子的电价未饱和造成的）。根据И. Д. Селлецкий资料：蒙脱石吸附量为80—120毫克·当量/100克矿物，为高岭石的10—15倍，水云母的3—6倍。

另一特点则是蒙脱石能吸附水份，被吸附的水分渗入到结构层之间，使晶格发生膨胀。层间空隙宽度，当其间无水时，等于 3.2Å ；当含水量接近30%时，则增加为 13Å 。由此，水的膨胀可造成使铀离子进入层间的有利孔隙。众所周知六价铀的离子半径很小（ 0.8Å ），处于不稳定状态，很易和两个氧结合，形成稳定的 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 络离子。根据伦琴结构分析，证明 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 络离子在水溶液及晶体中为线型结构 $[\text{O}-\text{U}-\text{O}]^{2+}$ 。由于这种结构的离子半径很大（ $>1.9\text{Å}$ ），不能与任何其它阳离子发生类质同象置换，而只能形成单矿物或被具层状结构的矿物所吸附。正如Tsunashima认为蒙脱石吸附铀，可形成铀酰蒙脱石。再则蒙脱石本身颗粒比其它粘土矿物都细，通常成絮状集合体，其粒径 $<2\mu$ 。由于颗粒细、表面积大和单位表面积的自由能也大，构成蒙脱石的吸附能力就更大了。因此蒙脱石类矿物吸附铀，一方面是阳离子交换的结果，形成异性电荷的吸附；另一方面则是表面吸附。

从成因上讲：铀矿的富集，必须在铀源充足的前提下，地下水将铀从源岩中活化淋滤出来，而后铀以化合物、络合物的形式在水中迁移。由于含矿溶液不断与围岩发生化学作用，使溶液的碱度增高，氧化还原电位降低，促进了溶液中铀的沉淀。而蒙脱石矿物的形成条件为弱碱性的还原环境（pH值7.5—8.5），与铀富集的条件极为相似。因而蒙脱石的存在可能成为铀的沉淀剂（吸附剂）。总之，自然界地下水中所含的铀酰离子以 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 及 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 为主，环境适宜时，一遇膨胀性层状矿物如蒙脱石等，铀就被吸附，逐渐富集成矿。

综上所述，具膨胀性的粘土矿物如蒙脱石、绿泥石-蒙脱石规则混层矿物等都能吸附大量的铀。因此在今后铀矿地质工作中，对具膨胀性大的、离子交换力强的粘土矿物都应给予足够的重视。

本文工作得到建材部地质所、冶金部研究所等有关部门的协助，提供了有关资料，在此一并致谢。

（收稿日期：62年4月5日）

参 考 文 献

- [1] Алхазашвили, Г.М. 1964, Исследование сорбции Урана на минералах выщаживающих пород, *Атомная Энергия*, 16(1), 51—55.
- [2] Giblin, A.M., 1980, The role of clay adsorption in genesis of uranium ores, Uranium in the Pine Creek Geosyncline Austria, International Atomic Energy Agency, Vienna, Printed by the IAEA in Austria, 521-529.
- [3] Tsunashima, A., 1981, Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite, compositions and properties of uranyl montmorillonites, *Clay and Clay Minerals*, 29(1).

PRELIMINARY STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN URANIUM AND SOME CLAY MINERALS

Zhang Shuling Shu Xiuqin

(Peijing Research Institute of Uranium Geology)

Abstract

This paper points out that expanding clay minerals can absorb uranium and gives a list of clay minerals with rich or poor uranium occurring in structural fracture zone. And characteristics of the clay minerals are described by means of electron microscope and various analyses such as differential thermal analysis, infrared absorbed spectral analysis, x-ray diffraction and chemical analysis. The conclusion is that the uranium content in the regular interstratified chlorite-montmorillonite mineral is the highest, even up to 0.246%. The main mineral, montmorillonite, plays an important role in absorbing uranium. The experiment data indicate that under the same conditions Na-montmorillonite absorbs more uranium than Ca-montmorillonite.

The mechanism of uranium absorption is described as follows. The montmorillonites are characterized by ion-change ability and absorbing water, which can offer favorable condition for uranyl (UO_2^{2+}) moving into structural layers. In addition, because of the fine grain of the montmorillonites and their large surface area they can absorb more uranium. Furthermore, the environment in which montmorillonites occur is favorable for uranium accumulation.