

与铀有关的埃洛石的研究

李义尧

(辽宁省分析测试研究中心)

提要 本文指出除了通常认为的蒙脱石类粘土矿物能吸附较多铀之外,埃洛石也能较多地吸附铀。文中介绍了含铀埃洛石的特征,实验表明埃洛石有膨胀性,埃洛石不但能够由其表面吸附铀,铀也能以铀酰(UO_2)²⁺方式进入埃洛石的层间。在不同的地质条件下形成不同的富铀粘土矿物。富铀蒙脱石是在碱性环境中形成的,而在中酸性环境中就形成富铀埃洛石。

主题词 埃洛石 铀 吸附

作者简介 李义尧 男 48岁 工程师 地球化学

近年来对粘土矿物与铀矿化关系的研究日益引起铀矿地质工作者的重视,并且已经或正在继续进行广泛深入的研究工作。现有的研究成果表明,与铀矿化有直接关系的含铀粘土矿物有蒙脱石、混层蒙脱石。新近有人提出膨胀绿泥石(绿泥石向蒙脱石转变的中间产物)也与铀矿化有密切关系,并含有一定量的铀。根据笔者和有关同行们的多年实践,发现除上述的含铀粘土矿物外,埃洛石与铀矿化学系也很密切,也是重要的含粘土矿物。实验表明埃洛石也有层间膨胀性,这就进一步印证和肯定了与铀矿化关系密切的看法。无疑这对进一步丰富和完善对外生铀矿床的认识将是有益的。

一 含铀埃洛石的地质特征

现已发现的与铀矿化关系密切的埃洛石均产于外生铀矿床或矿点中。埃洛石富含铀与高岭石、伊利石、有机质和较多的黄铁矿等一起组成工业铀矿体,展布于岩层层间破碎带或构造破碎带中。在硫化矿床氧化带中也发现有单独呈团块状产出的含铀埃洛石。例如,湖北和江西的几个地质条件类似的铀矿床。矿体展布于寒武系下统黑色页岩、炭质板岩中。顺层泥岩透镜体组成富矿体,中心带粘土矿物以埃洛石为主,有少量高岭石、伊利石,黄铁矿和有机质均较多。矿石中铀含量与埃洛石含量呈正消长关系,当埃洛石含量达85%以上时,矿石中的铀含量超过0.1%。矿床为淋积型。

河北某铀矿床,矿体展布于火山断陷盆地古老基底之上,中生代盖层的底部。含矿层为花岗质砾岩和复成分砾岩。胶结物中富含粘土矿物、有机质及黄铁矿。粘土矿物中有伊利石、高岭石、埃洛石等。铀矿化与粘土矿物有密切关系,粘土矿物中的铀含量高于矿石中铀含量的20—30倍。矿床为淋积热水改造型。

陕西某矿点,位于铅锌硫化物矿脉的氧化带中,埃洛石呈结核状、团块状、囊状产出,并有分带性。外带由白色纯净、致密、粉末状的埃洛石组成;内带由黄色粉末状埃洛石组成,但含有少量石英、高岭石。两种埃洛石均富含铀,可达0.03—0.15%,黄色埃洛石含铀

量略高, 并富含铁。

在不同的矿床、矿点中, 含铀埃洛石产出的围岩条件可能不同, 但是总的看来有一点是共同的, 含铀埃洛石产于外生条件有硫化物参加的环境中, 共生矿物有高岭石、伊利石, 没有或较少出现产于典型碱性条件下的蒙脱石。这反映了它的成因是一种中酸性的生成环境。

二 含铀埃洛石的矿物学特征

含铀埃洛石的化学成分

由于高纯度的含铀埃洛石分离、提纯相当困难, 笔者采用了较纯净的团块状埃洛石做了化学全分析, 结果列于表1中。

表1 埃洛石化学成分
Table 1 Chemical composition of halloysite

项目 \ 样号	S22	S11	Weaver 1973	须藤俊男 1974	Kunze* 1964
SiO ₂	38.57	35.04	39.22	38.97	42.79
TiO ₂	0.01	0.06	0.10	—	0.88
Al ₂ O ₃	32.59	30.27	34.22	34.43	29.28
Fe ₂ O ₃	0.19	4.11	0.10	2.06	8.25
FeO	0.01	0.04	—	—	—
MgO	0.16	0.16	0.29	—	1.01
MnO	—	—	0.01	—	—
CaO	0.12	0.34	0.18	—	1.52
P ₂ O ₅	0.014	0.074	—	—	—
K ₂ O	0.11	0.13	0.09	—	—
Na ₂ O	0.28	0.20	0.10	—	—
H ₂ O ⁻	00.95	10.50	13.00	24.66	16.63
H ₂ O ⁻ / nnn	15.00	15.15	13.00		
∑W	99.004	96.074	100.21	100.12	100.36
U	0.049	0.072	—	—	—
Th	0.0004	0.0014	—	—	—
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	201 / 100	196 / 100	195 / 100	192 / 100	248 / 100

※一为富铁埃洛石

表2 埃洛石晶体化学式
Table 2. Crystal chemical formula of halloysite

样号	计算晶体化学式
S22	(Na _{0.06} K _{0.01} Ca _{0.01} Mg _{0.02} Fe _{0.01} ³⁺) Al _{3.94} (Si _{3.98} Al _{0.02}) O ₁₀ (OH) ₈ · 4H ₂ O
S11	(Na _{0.04} K _{0.02} Ca _{0.04} Mg _{0.03} Fe _{0.34} ³⁺) Al _{3.67} (Si _{3.80} Al _{0.20}) O ₁₀ (OH) ₈ · 3.8H ₂ O
Weaver1973	(Na _{0.02} K _{0.01} Ca _{0.02} Mg _{0.04}) Al _{3.95} (Si _{3.92} Al _{0.08}) O ₁₀ (OH) ₈ · 4H ₂ O

动; $3707-3690\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是位于八面体对层间区域的外部羟基的伸缩振动。三个表面羟基如果保持很精确的三次对称, 外部羟基只出现两个吸收峰, 其中只有一个强峰出现在 3692cm^{-1} 附近。由于层间络合物的存在减弱了外部羟基的强度, 使 3692cm^{-1} 峰强度小于 3620cm^{-1} 峰的强度, 这就是埃洛石红外光谱的特点。

含铀埃洛石的红外图谱及数据选择典型的列于图 2。从图中可以看出, 含铀埃洛石具有上述提及的埃洛石红外光谱的共性, $3700-3600\text{cm}^{-1}$ 范围内只有两个吸收峰, 3692cm^{-1} 吸收峰的强度小于 3617cm^{-1} 峰的强度, 表明外部羟基与层间络合物结合, 并保持了良好的三次对称。

含铀埃洛石红外谱中 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 基团基频振动吸收峰表现不明显。与通常的埃洛石比较(如福建样品 F7), 含铀埃洛石与它们的差异首先在于羟基伸缩振动和弯曲振动的峰位都明显向低波数方向偏移; 其次外部羟基与内部羟基的相对强度, 含铀埃洛石有变小的特点, 这反映了铀的携带无论对羟基吸收峰的位置及强度都有影响。而 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 基团吸收峰独立表现不明显, 一方面可能是由于 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 在埃洛石中的量还不象在铀矿物中那样足够大的原因; 另一方面还可能与硅酸根基团振动吸收峰的叠加和干扰有关。

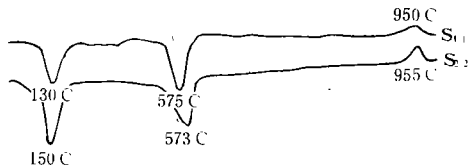


图 3 埃洛石差热曲线

Fig.3 DTA curve of halloysite

差热分析

DTA 曲线显示存在三处明显的热效应。 $130^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$ 和 573°C 有两个深“V”字型的吸热谷, $950^{\circ}-955^{\circ}\text{C}$ 有一倒“V”字型的放热峰。DTA 曲线特征与埃洛石特征吻合。特别是 $130-150^{\circ}\text{C}$ 的深“V”字型吸热谷, 显示了有四个水分子的 10\AA 埃洛石的典型特征。

三 铀在埃洛石中的存在方式

埃洛石是否具有膨胀性, 铀是进入了层间, 还是被表面吸附, 针对这个问题笔者做了一些实验。首先把含铀埃洛石样品分成三组, 一组用乙二醇饱和处理, 10 分钟后用滤纸吸去液态的乙二醇, 在室温下自然干燥。其次, 将另一组样品分别用足够量的 5% 和 10% 的盐酸浸泡 48 小时, 用激光测铀仪方式测定浸泡液中的铀含量, 计算出铀的浸出量和浸出率; 然后把沉降分离出的样品用蒸馏水反复冲洗直到中-弱酸性为止, 再次沉降分离, 并在室温下自然干燥。经 5% 盐酸处理后的样品铀含量 S11 从原样 0.072% 变为 0.033%, 浸出率为 54.06%; S22 从原样 0.049% 变为 0.011%, 浸出率为 77.40%。第三组是未经任何处理的参照样品。三组样品分别做了 X 射线衍射和红外光谱分析, 分析结果见图 1、图 4。对 X 射线衍射谱的 (001) 峰, 用 F.Mellieres 等人 (1973) 方法计算了展势参数 E_0 。对红外光谱中外部羟基和内部羟基伸缩振动吸收峰, 计算了吸收率比值 A_1/A_2 。 E_0 、 A_1/A_2 和有关的一些特征参数一并列表 3 中。

X 射线衍射结果有两点值得注意: 其一是乙二醇处理后的样品沿 C 轴方向有明显改变, 如 S22 样品 d_{001} 从 10.108\AA 增大到 10.932\AA , d_{003} 从 3.355\AA 增大到 3.638\AA , 层间距

A_1/A_2 ，与原样比较增大了。这说明铀的进入和乙二醇饱和处理主要都是减弱了外部羟基的强度，不过乙醇处理后的变化更加明显，并且外部羟基吸收峰已有简并分裂的迹象，三个外部羟基的三次对称关系已开始改变了。

须藤俊男认为乙二醇是极性有机分子，进入埃洛石层间与矿物结构层组成了复合体。可能这样就导致提高了埃洛石的有序比。同时由于乙二醇取代部分水分子与外部羟基结合，改变了外部羟基振动的偶极矩，减小了羟基振动的吸收强度，就出现了上述红外光谱的情况。外生条件下铀以 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 形式活动迁移，实验已经表明 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 的进入和浸出对埃洛石结构确实有影响。 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 进入埃洛石层间可能有些类似乙二醇的情况， $(\text{UO}_2)^{2+}$ 取代部分水分子与外部羟基结合。这样埃洛石中铀的存在就和蒙脱石相似，不仅仅是表面吸附铀，同时铀也以 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 形式进入埃洛石的层间。

四 几点认识

1. 外生铀矿床中与铀矿化有直接关系的粘土矿物，除蒙脱石、混层蒙脱石之外，埃洛石也很重要。埃洛石是一种重要的可以含有一定数量铀的粘土矿物。含铀埃洛石在某些地质体中的富集程度可以直接影响到矿床的工业价值。

2. 含铀埃洛石在形态上复杂多变化，有时为变异的弯曲管状；化学成分上铝偏低， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 较高；结构上常为 10A 埃洛石，有时脱水后出现 7A 埃洛石。

铀除了被埃洛石表面吸附外，也以 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 形式进入层间。这可由 X 射线衍射和红外光谱等分析实验结果得到显示。

3. 埃洛石有一定的膨胀性。到目前为止发现的富含铀的粘土矿物都是有膨胀性的矿物，如蒙脱石、混层蒙脱石、埃洛石等。

在不同的地质条件下含铀粘土矿物表现有不同的矿物组合类型。蒙脱石类矿物是在碱性环境条件下形成的；含铀埃洛石是在中酸性环境条件下形成的，共生的粘土矿物有伊利石、高岭石等。这就提示了我们在不同地质条件下，要注意不同的矿物组合类型，用以指导寻找不同类型的工业铀矿床。

研究工作中得到徐达忠老师的大力支持，提供了部分样品和资料，并审阅了全文；刘光案也曾提供部分样品，在此一并致谢。

收稿日期 1987年6月30日

参 考 文 献

- (1) 任磊夫等, 1982, 地质研究论文集, 北京大学出版社.
- (2) 张淑苓等, 1983, 沉积学报, 第1卷, 第1期, 129—136页.
- (3) 张静宜等, 1982, 放射性地质, 第6期, 495—503页.
- (4) 须藤俊男, 1981, 粘土矿物学, 地质出版社.
- (5) 徐达忠等, 1985, 华东地质学院学报, 第1期, 27—35页.
- (6) Costanzo. P.M., Giese. R.F., Jr., and Lipsicas. M., 1984, Clays and Clay Minerals, Vol.32, No.4, p.419—428.

- (7) Costanzo.P.M., Giese.R.F., Jr., 1986, Clays and Clay Minerals, Vol.34, No.1, p.105—107.
- (8) Giese.R.F., Jr., Costanzo.P.M., and Pinnavaia. T.J., 1985, Clays and Clay Minerals, Vol.33, No.4, p.333—339.

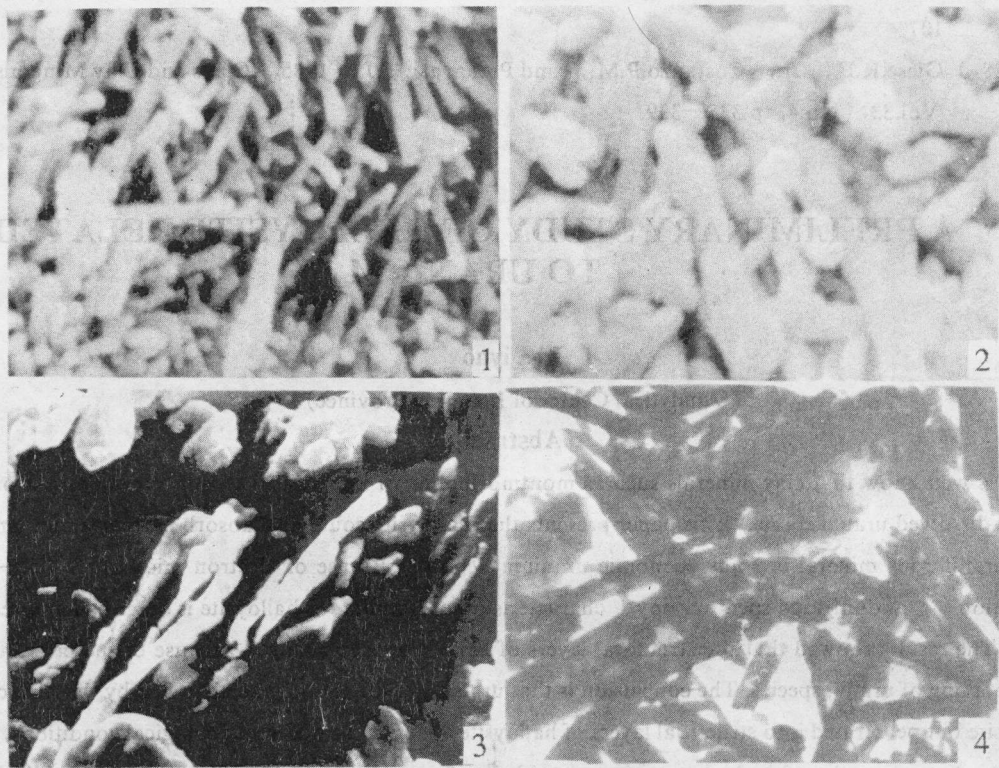
A PRELIMINARY STUDY OF HALLOYSITE RELATED TO URANIUM

Li Yiyao

(Analytical Center of Liaoning Province)

Abstract

It is well known that clay minerals such as montmorillonite or interstratified montmorillonite strongly absorb dissolved uranyl species. This paper presents that halloysite could also absorb more uranium and is main uraniferous mineral in some economic uranium deposits. By use of electron microscope, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy, characteristics of uraniferous halloysite is described and recognized. The results showed that the structural layers of halloysite were changed because of the penetrating and uptaking of uranyl species. The conclusion is that uranyl species not only be absorbed by the surface of halloysite but penetrated into structural layers of halloysite. Under the different geological conditions, the various clay minerals with high uranium could be formed: montmorillonite or interstratified montmorillonite formed in the alkaline environment, while halloysite formed in the neutro-acid environment.



1.含铈埃洛石, 陕西, 扫描电镜 $\times 40000$ 2.照片1局部放大2.5倍 3.含铈埃洛石, 河北, 扫描电镜, $\times 40000$ 4.含铈埃洛石, 湖北, 透射电镜, $\times 20000$