

贵州云峰铝土矿中铀矿物的发现*

龙永珍^{1,2}, 池国祥³, 谷湘平^{1,2}, 戴塔根^{1,2}

(1 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南长沙 410083; 2 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 3 Department of Geology, University of Regina, Saskatchewan, S4S 0A2, Canada)

摘要 有关铝土矿中铀富集的报道很多,但至今未见独立铀矿物存在的相关文献。本次研究采用岩相学观察、X衍射(XRD)、ICP-MS、电子探针(EPMA)、拉曼光谱分析等手段,对黔中典型的铝土矿——云峰铝土矿中的晶质铀矿进行了研究。研究发现该铝土矿床中,铀富集明显($w(\text{U})$ ($18 \times 10^{-6} \sim 62 \times 10^{-6}$), 平均值 35×10^{-6}), 铀矿物大小呈微米至亚微米级,围绕锐钛矿边缘生长、或充填于高岭石微裂隙中、或散布于与黄铁矿密切相关的高岭石或硬水铝石中。铀矿物的主要组分为 UO_2 ($w(\text{UO}_2)$ 为 52.2%~80.88%) 和 TiO_2 ($w(\text{TiO}_2)$ 为 1.85%~14.98%); 电子探针面扫描显示铀矿物中铀分布不均匀; 铀矿物的拉曼特征波长为 442 cm^{-1} 和 454 cm^{-1} , 因此,初步推测铀矿物为晶质铀矿和含钛晶质铀矿。其形成过程大致如下,来源于下寒武统牛蹄塘组黑色岩系中的铀(U^{4+}) 在风化过程中氧化为 U^{6+} 、析出、被 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 氧化物/氢氧化物吸附; 在沉积和成岩过程中,随着三水铝石转变为勃姆石和硬水铝石、铁氧化/氢氧化物转变为黄铁矿,吸附的铀解吸、还原(U^{6+} 至 U^{4+})、最后形成铀矿物。

关键词 地球化学; 铀矿物; 铝土矿; 电子探针; 拉曼光谱; 云峰; 贵州

中图分类号: P619.45

文献标志码: A

Discovery of uranium minerals in Yunfeng bauxite deposit, Guizhou Province

LONG YongZhen^{1,2}, CHI GuoXiang³, GU XiangPing^{1,2} and DAI TaGen^{1,2,3}

(1 Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2 School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3 Department of Geology, University of Regina, Saskatchewan, S4S 0A2, Canada)

Abstract

Elevated concentrations of uranium have been found in many bauxite deposits, however, occurrence of separate U-minerals in the bauxite deposits has not yet been reported. In this paper, the authors carried out petrographic, XRD, ICP-MS, electron probe micro-analyzer (EPMA) and Raman spectroscopic studies of bauxite ores from the Yunfeng deposit, one of typical bauxite deposits in central Guizhou. The results show that the bauxite ores are characterized by high content of uranium (18×10^{-6} to 62×10^{-6} , averagely 35×10^{-6}). Micron- to submicron-sized grains uraninite occurs as rims of Ti-oxides, fillings of micro-fractures in kaolinite, and disseminated grains in association with sulfides in the matrix of diaspore and kaolinite. EPMA analysis indicates that the U-minerals are mainly composed of UO_2 ($w(\text{UO}_2)$ 52.2% to 80.88%) and TiO_2 ($w(\text{TiO}_2)$ 1.85% to 14.98%) which are unevenly distributed in the U-minerals. Raman spectroscopic analyses show that the Raman peaks appear at around 442 cm^{-1} and 454 cm^{-1} for the U-minerals. The U-minerals are suggested to be uraninite and Ti-bearing uraninite. The formation of uraninite is inferred as fol-

* 本文得到“贵州清镇云峰铝土矿矿石组分查定及可溶性试验研究”项目(编号:738010033)、有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学)开放基金资助项目(编号:2018YSJS01)和国家自然科学基金(编号:41672082)资助

第一作者简介 龙永珍,女,1968年生,讲师,主要从事地质、地球化学教学与研究工作。Email:longyongzhen@csu.edu.cn

收稿日期 2018-02-14;改回日期 2018-12-05。秦思婷编辑。

lowing stages, during weathering stage, uranium was liberated from the source rock (the Lower Cambrian black shales of the Niutitang Formation) due to oxidation uranium from U^{4+} to U^{6+} , subsequently, most of the U^{6+} was absorbed by Al^- , Fe-Oxide/hydroxide. During deposition and diagenesis stages, the majority of U^{6+} was liberated from the Al^- , Fe-Oxide/hydroxide, reduced to U^{4+} again and finally converted to uraninite, together with the convention of gibbsite to boehmite and diasporite as well as the Fe-Oxide/hydroxide to pyrite.

Key words: geochemistry, uranium minerals, bauxite, EMPA, Raman spectroscopy, Yunfeng, Guizhou Province

许多铝土矿中存在铀富集的现象,如河南嵩箕、土耳其Bolkardağı、贵州新木-晏溪、湖南湘西李家田铝土矿中, $w(U)$ 分别达 32.18×10^{-6} (Wang et al., 2012)、 36.3×10^{-6} (Hanilçi, 2013)、 39.6×10^{-6} (黄智龙等, 2014)、 240×10^{-6} (湖南有色地勘局245队, 1960), 但有关铝土矿中独立铀矿物相的相关报道和文献却鲜有见到。笔者在完成企业委托“贵州清镇云峰铝土矿矿石组分查定及可溶性试验研究”项目过程中,发现铝土矿矿石中铀富集明显,其范围为 $18 \times 10^{-6} \sim 62.4 \times 10^{-6}$,平均值 35.1×10^{-6} ($n=17$; Long et al., 2017)。因此,本研究在前期工作基础上,采用电镜扫描、电子探针、拉曼光谱分析方法重点对云峰铝土矿矿石样品进行研究,旨在查定铝土矿中可能存在的独立铀矿物相。

1 区域地质及矿床地质特征

研究区处于黔北台隆、遵义断拱、贵阳复杂构造变形区中部,属于扬子板块中西部“黔中古隆起”南缘古岩溶盆地的黔中铝土矿成矿区东南侧(图1a)。在晚寒武世郁南运动的影响下,本区形成东西向的平缓锥形隆起,都匀运动使得水下隆起向陆上隆起转化,随后遭受了100多万年的风化与剥蚀(邓新等, 2010; Ling et al., 2015),该区大部分地区沦为浅湖或喀斯特洼地。在晚泥盆世至早石炭世紫云运动的影响下,南中国海北侵,本区接受沉积形成了以九架炉组为主的铝质岩系(廖士范, 1989)。

云峰铝土矿床位于贵州中部(黔中),是中国著名铝土矿生产基地(修文-清镇铝土矿区)中一个典型的、高品质铝土矿床(图1a)。出露地层岩性为中寒武统石冷水组白云岩,中、上寒武系统娄山关群白云岩,下石炭统九架炉组铝质岩系,中二叠统梁山组、栖霞组、茅口组的灰岩和砂页岩。地层产状平缓,倾向南东,倾角 $15^\circ \sim 20^\circ$,一般 18° (图1b)。含矿岩系为下石炭统九架炉组,矿体呈透镜状、似层状,

赋存于中、上寒武统娄山关群白云岩侵蚀面之上,中二叠统梁山组砂岩、页岩之下,矿体厚度随古岩溶侵蚀面的起伏而变化,与上、下地层均为假整合接触。含矿岩系由下而上一般可分为3层,底部为含铁质的铝质黏土岩、中部为铝土矿层、上部为浅色铝质黏土岩(图2),厚度变化为6~20 m。矿石颜色由浅灰色至灰黑色发生变化,矿石构造主要为碎屑状、豆鲕状、土状、致密块状等。

2 样品采集及分析方法

在云峰矿床的地表剖面(B1、B2)、主平硐和部分下平硐中(B3~B17),采集了典型铝土矿矿石样品,共计17件。用玛瑙研磨机把样品磨至-200目,进行全岩地球化学分析和X衍射分析;选择部分块状样品磨片,进行光学显微镜观察、电子探针、拉曼光谱分析。全岩主量元素除 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 用化学分析方法,其余均用X荧光(XRF)分析法,分析不确定度范围为1%~5%,分析在湖南长沙砂冶研究院物相分析室完成。微量元素和稀土元素用ICP-MS分析法。X衍射分析(XRD)、ICP-MS分析、光学显微镜、电子探针分析在中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室完成,仪器的分析方法、工作条件见Long等(2017);拉曼光谱分析在加拿大里贾纳大学地质系流体包裹体实验室完成,仪器型号为英国Renishaw公司的RM2000,样品放置在该仪器附带的显微镜载物台上,于50倍的物镜下进行晶体定向和测点的选择。测试激光器为514 nm,光栅刻线密度为1800 gr/mm,采集时间为30 s。

3 分析结果

3.1 矿石矿物组成

粉末XRD分析显示矿石的主要矿物组分为硬水铝石(47.04%~84.81%, 均值71.8%)和伊利石(4.13%~42.49%, 均值15.9%);次要矿物为高岭石

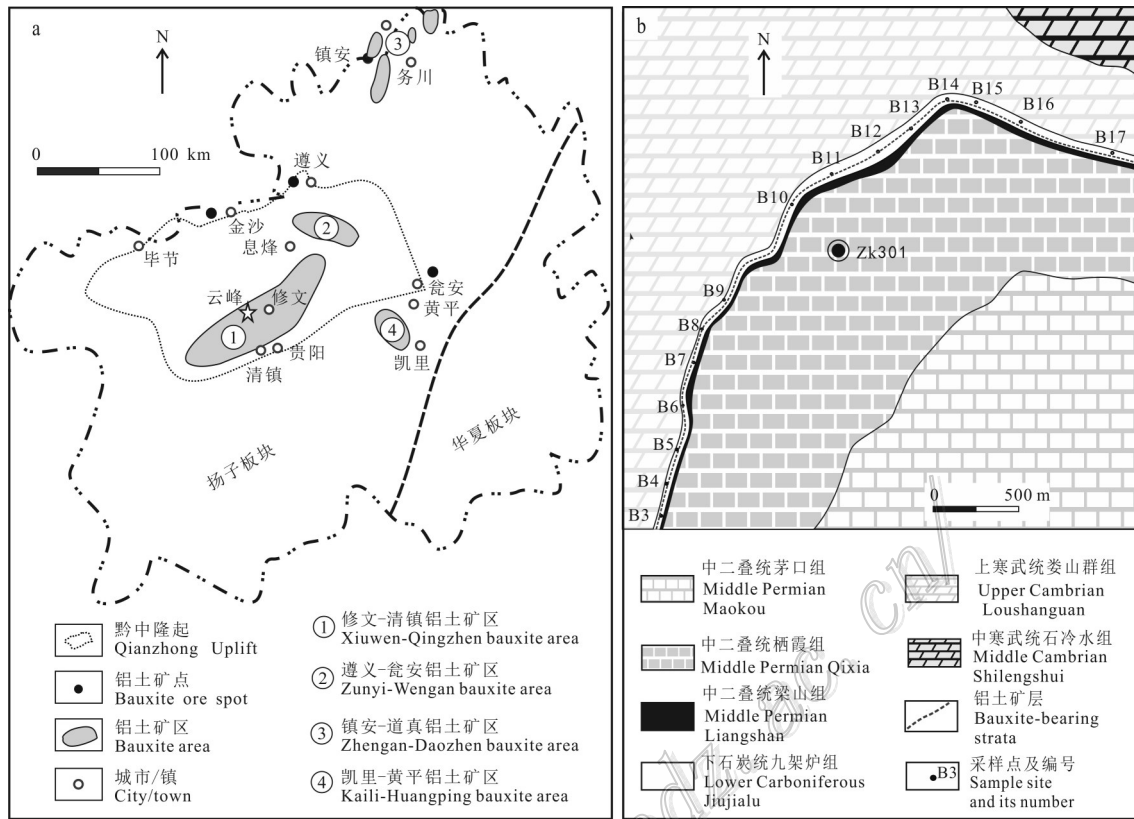


图1 贵州铝土矿床分布图(a,据李娟等,2013)和云峰铝土矿矿床地质简图(b,据 Long et al., 2017)
 Fig. 1 Sketch map showing the distribution of bauxite deposits in Guizhou Province (a, after Li et al., 2013) and geological map of the Yunfeng bauxite deposit (b, after Long et al., 2017)

地层	厚度/m	柱状图	岩性描述
梁山组			黑色碳质页岩
九架炉组	1.54		铝质黏土
	5.80		铝土矿
	3.08		铝质黏土
娄山关群			白云岩

图2 云峰矿床典型钻孔(ZK301,位置见图1b)含矿层柱状图(据 Long et al., 2017)
 Fig. 2 Lithostratigraphic column for ore-bearing strata of a typical drill hole (ZK301 in Fig. 1b, after Long et al., 2017)

(0.08%~4.96%, 均值 2.18%)、赤铁矿(0.09%~6.57%, 均值 2.32%)、石英(0.2%~4.88%, 均值 1.27%)、锐钛矿(1.16%~4.78%, 均值 2.75%)、鲕绿泥石(1.43%~5.39%, 均值 2.26%)、金红石(0.18%~2.24%, 均值 1.24%)(表1)。此外,电子探针分析显示有锆石、磷钇矿、黄铁矿(图4)、辉铋矿、黄铜矿、方铅矿、含砷黄铁矿、含镍黄铁矿(Long et al., 2017)、以及草莓状黄铁矿等微量矿物。

3.2 矿石化学组成

矿石的主要化学组分为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (55.02%~73.03%)、 $w(\text{SiO}_2)$ (1.56%~19.07%)、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (1.11%~6.71%)、 $w(\text{TiO}_2)$ (2.32%~5.30%)、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ (0.10%~1.15%)； $w(\text{U})$ 平均为 35.11×10^{-6} (18.0~62.4 $\times 10^{-6}$ ； $n=17$) (表1)，明显高于陆地地壳值(约 $(1\sim3) \times 10^{-6}$ ；Taylor et al., 1985；Cumberland et al., 2016)。 $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{Nb})$ 、 $w(\text{Th})$ 具有一定的正相关性；与 $w(\text{SiO}_2)$ 存在较弱的负相关性；而与 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 、 $w(\text{Zr})$ 则无明显的相关关系(图3a~h)。

表1 矿石的主要矿物组分、主量元素、微量元素特征表

Table 1 Characteristics of mineral components, major elements, trace elements concentrations of bauxite ores

对比项目	最小值	最大值	中值	平均值	标准偏差
$w(\text{B})/\%$					
硬水铝石	47.04	84.81	78.21	71.78	11.56
高岭石	0.08	4.96	1.75	2.18	1.57
伊利石	4.13	42.49	7.85	15.93	12.38
赤铁矿	0.09	6.57	1.79	2.32	1.64
石英	0.20	4.88	2.19	1.27	1.63
锐钛矿	1.16	4.78	2.56	2.75	0.95
鲕绿泥石	1.43	5.39	3.01	2.26	1.22
金红石	0.18	2.24	1.32	1.24	0.52
Al_2O_3	51.10	73.66	64.72	62.73	7.66
Fe_2O_3	1.11	23.49	2.40	4.22	5.06
SiO_2	1.56	24.40	11.99	12.23	8.18
TiO_2	1.92	5.30	3.50	3.56	1.03
$w(\text{B})/10^{-6}$					
P_2O_5	1.15	0.10	0.49	0.52	0.33
Th	42.10	179.50	81.90	95.82	41.30
U	18.00	62.40	32.80	35.11	13.04
Zr	380	4130	1040	1158	770
Ce/Ce*	0.69	1.41	0.80	0.87	0.17
Th/U	1.52	3.92	2.88	2.75	0.59
LREE/HREE	1.95	21.38	10.49	10.09	4.52

注:比值单位为1;*数据来自 Long et al., 2017。

3.3 铀矿物的矿物学特征

电子探针背散射电子图像显示,铀矿物呈微米至亚微米级的粒状、不规则状颗粒,散布于高岭石或硬水铝石基质中,它们或者围绕锐钛矿颗粒边缘生长(图4b,图5)、或者分布于黄铁矿颗粒边缘或内部(图4a,c~e)、或者充填于黄铁矿颗粒附近的微裂隙中(图4c)。

铀矿物的主要化学组分为 $w(\text{UO}_2)$ (52.20%~80.88%), 其次为 $w(\text{TiO}_2)$ (1.85%~14.98%), 尤其是与钛连生的铀矿物中Ti元素含量最高,U、Ti的电子探针面扫描图显示,Ti元素在铀矿物中分布不均匀(图5);此外,铀矿物中还含有As、Al、Si、P、Fe、S、Ca、V、Ni、Zr、Pb等(表2,图6a,c)。

由于铀矿物颗粒细小,进行电子探针能谱分析时或多或少有周边物质的混入(表3),使得所测组分存在比较大的不确定性(表2),很难准确确定铀矿物的名称。加之,铀矿物含量太低而不能用XRD检测出来。拉曼光谱是研究物质结构的重要而强有力的手段,能够理想地把相似矿物区分开来(Palacios et al., 2000)。因此,本研究采用拉曼光谱对铀矿物进行了分析,结果表明与黄铁矿连生、分布于黄铁矿颗粒边缘或内部的铀矿物(图4a,c~e),具有 442 cm^{-1} 和

表2 云峰铝土矿中铀矿物电子探针能谱分析结果

Table 2 Composition of uranium minerals in the Yunfeng deposit determined by EPMA

测点号	$w(\text{B})/\%$													总和
	As_2O_5	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	UO_2	TiO_2	Fe_2O_3	SO_2	CaO	V_2O_5	NiO	ZrO_2	PbO	
1	5.83	5.54	6.00	3.23	57.28	14.98	4.79	0	0	0.53	0	0	0	98.18
6	9.42	2.44	0	3.25	52.2	3.17	5.70	2.92	2.21	0	0	0	3.25	84.56
9	3.22	4.28	4.28	0	70.45	4.40	5.93	0	0	0	0	7.44	0	100
12	8.17	5.97	0.99	2.31	53.00	1.85	7.06	3.76	2.62	0	2.17	5.22	0	93.12
14	1.52	4.09	2.27	0	80.88	3.02	4.34	0.02	1.42	0	0	2.44	0	100

表3 铀矿物周边矿物组分电子探针能谱分析结果

Table 3 Composition of surrounding minerals of U minerals in the Yunfeng deposit determined by EPMA

测点号	$w(\text{B})/\%$													总和	矿物
	O	As	Al	Si	V	Ti	Fe	S	Mg	Co	Ni	Mo	K		
2	34.19	/	1.09	0.92	/	63.79	/	/	/	/	/	/	/	99.99	锐钛矿
3	41.48	/	32.42	26.39	/	/	/	/	/	/	/	/	/	100.29	高岭石
4	/	1.67	1.44	/	/	32.72	50.54	/	/	13.64	/	/	/	100.01	含镍黄铁矿
5	43.34	/	28.82	27.26	/	/	/	0.58	/	/	/	/	/	100	高岭石
7	7.41	/	2.59	1.98	/	/	33.18	40.97	/	13.87	/	/	/	100	部分氧化的镍黄铁矿
8	24.07	11.26	1.98	1.83	/	/	30.91	23.23	/	5.71	/	/	/	98.99	部分氧化的含镍、砷黄铁矿
10	44.47	/	55.53	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	100	硬水铝石
11	/	3.57	/	/	/	/	34.07	46.56	/	2.06	13.55	/	/	100	含钴、镍黄铁矿
13	23.07	12.25	1.78	1.93	/	/	31.9	22.23	/	/	6.57	/	/	99.73	部分氧化的含砷黄铁矿

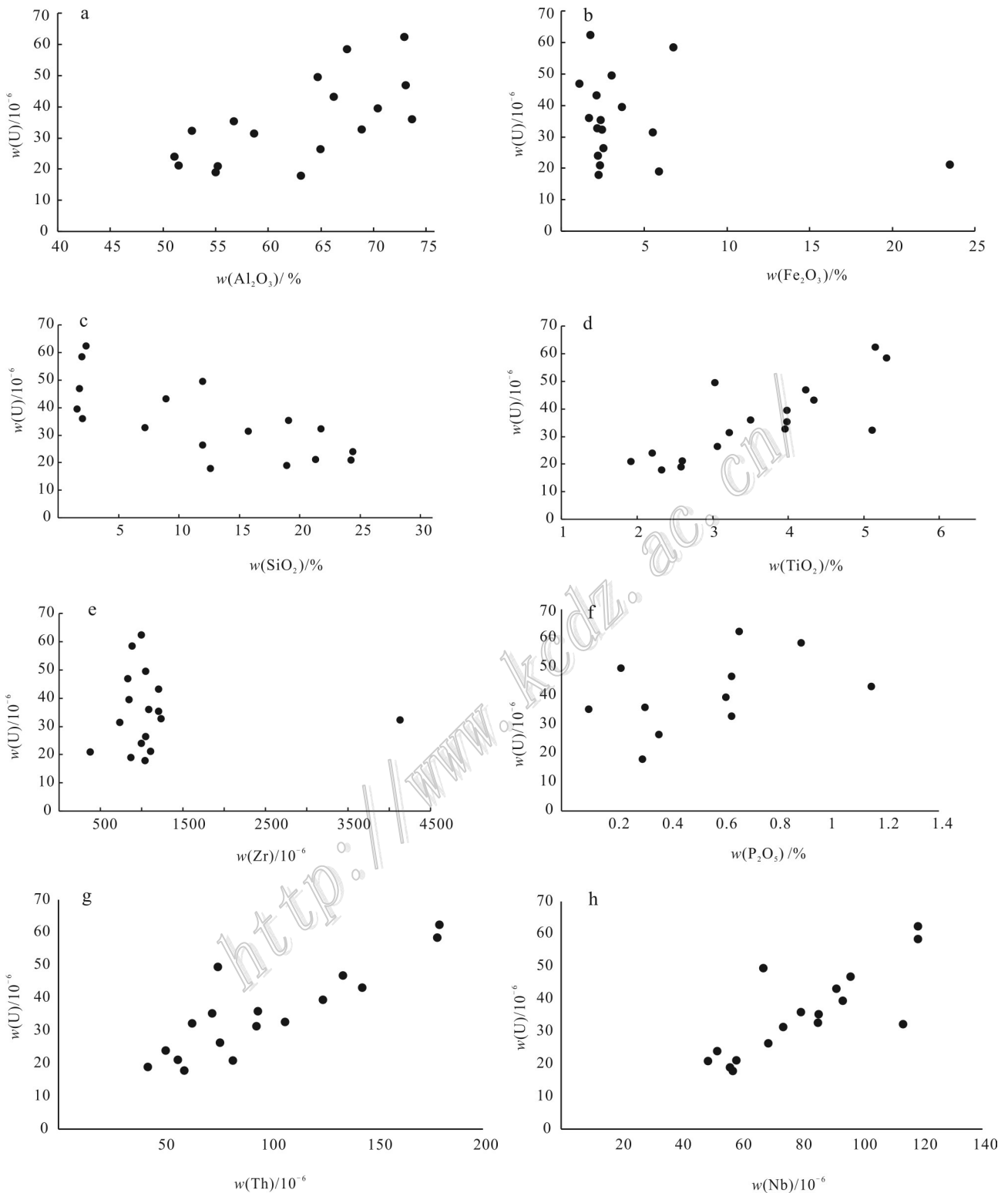


图3 矿石中铀与各化学组分的关系图解(数据来源于Long et al., 2017)

a. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$; b. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$; c. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{SiO}_2)$; d. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{TiO}_2)$; e. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Zr})$; f. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$; g. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Th})$; h. $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Nb})$

Fig. 3 Binary diagrams showing correlations between U and selected elements in bauxite ores (data after Long et al., 2017)

a. $w(\text{U})$ versus $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$; b. $w(\text{U})$ versus $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$; c. $w(\text{U})$ versus $w(\text{SiO}_2)$; d. $w(\text{U})$ versus $w(\text{TiO}_2)$; e. $w(\text{U})$ versus $w(\text{Zr})$;
f. $w(\text{U})$ versus $w(\text{P}_2\text{O}_5)$; g. $w(\text{U})$ versus $w(\text{Th})$; h. $w(\text{U})$ versus $w(\text{Nb})$

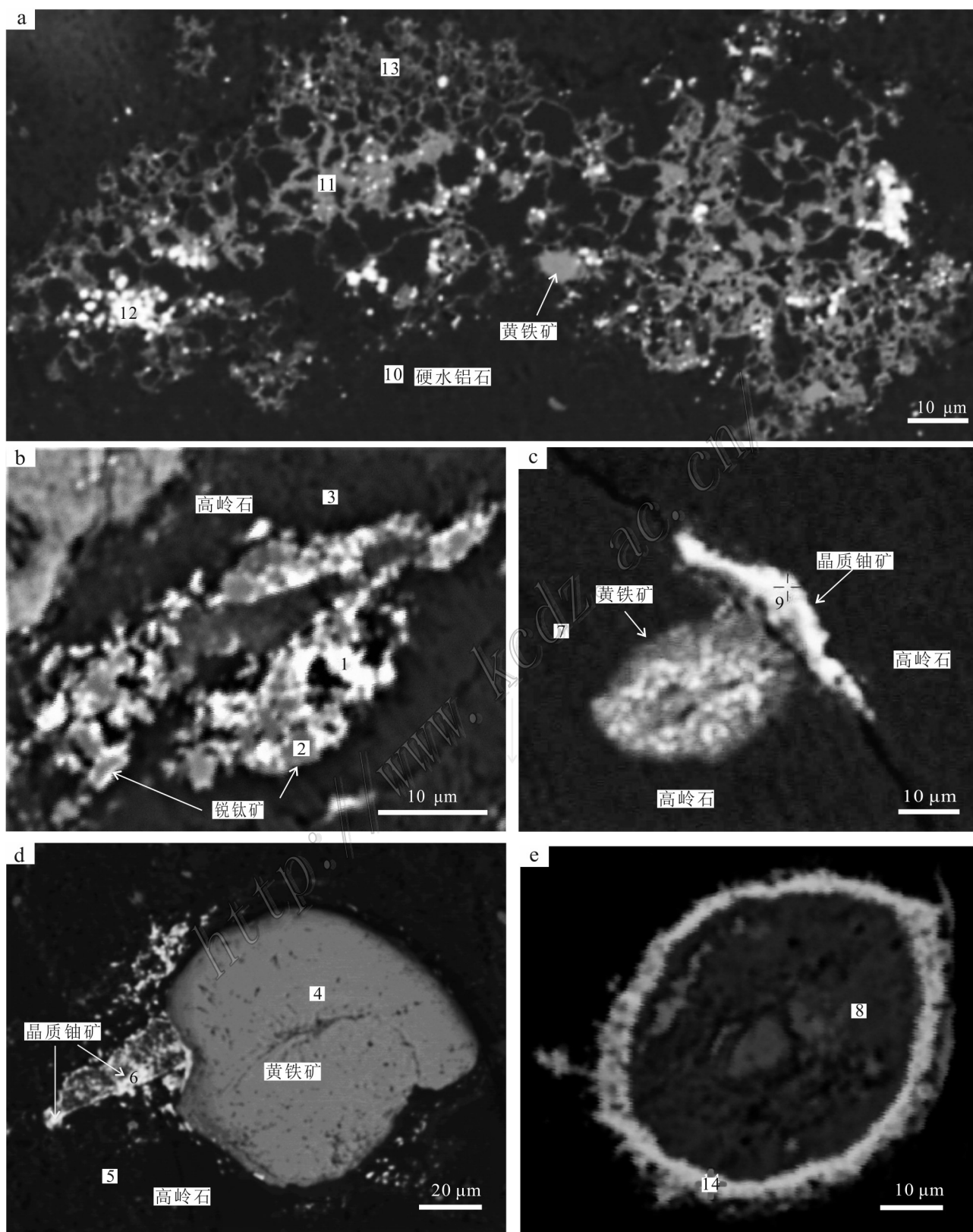


图 4 电子探针背散射图(BSE)

a、d、e. 晶质铀矿分布与黄铁矿密切相关的硬水铝土矿或高岭石中; b. 含钛晶质铀矿围绕锐钛矿边缘生长;
c. 晶质铀矿充填于高岭石的微裂隙中; e. 晶质铀矿围绕含镍、砷黄铁矿生长

Fig. 4 Backscattered electron (BSE) images

a,d,e. Uraninite disseminated in diaspore and kaolinite closely associated with pyrite; b. Uraninite rimming anatase;
c. Uraninite filling a micro-crack in kaolinite; e. Uraninite rimming Ni, As-bearing pyrite

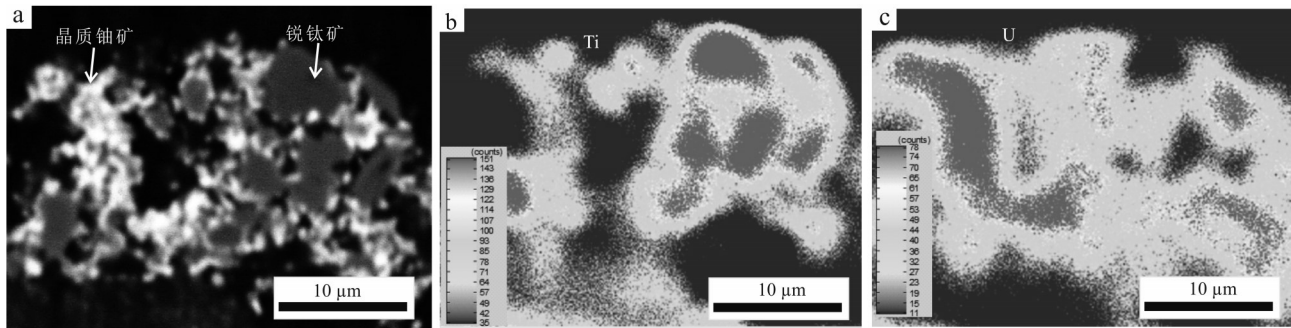


图5 含钛铀矿物的钛、铀面扫描图

a. 含钛晶质铀矿的电子探针背散射图; b. Ti在a区域中的电子探针面扫描图; c. U在a区域中的电子探针面扫描图

Fig. 5 Backscattered electron (BSE) image of U-mineral along with Ti and U mapping

a. Backscattered electron (BSE) image showing a U-mineral rimming anatase; b. Ti mapping of the area corresponding to the image shown in Fig. a; c. U mapping of the area corresponding to the image shown in Fig. a

606 cm^{-1} 的拉曼特征波长, 峰值明显、峰形对称(如图6d); 与锐钛矿连生、围绕锐钛矿颗粒生长的铀矿物(图4b), 具有454 cm^{-1} 的拉曼特征波长, 但其峰值较弱(图6b), 均与前人研究的晶质铀矿(UO_2)的拉曼特征波长(445 cm^{-1})相近(Palacios et al., 2000; 肖吉群等, 2012)。由此可以推测, 所测铀矿物可能为晶质铀矿或含钛晶质铀矿。

4 讨论

4.1 铀矿物形成机理初探

铀是一种氧化还原敏感的放射性核素, 主要以 U^{4+} 和 U^{6+} 两种价态的形式在自然体系中存。在潮湿氧化条件下, 岩石中的 U^{4+} 容易氧化成 U^{6+} 而释放出来(Villar et al., 2002; Jaireth et al., 2015), 根据体系的pH值、化学组分不同, 可形成溶解度大的铀酰离子随流体迁移, 或被Fe、Al、Si、Mn氧化物和氢氧化物、有机质吸附(Villar et al., 2002; Jaireth et al., 2015; Cumberland et al., 2016), 如张琪等(2014)通过 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对铀的吸附实验表明: pH<2时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不吸附铀; pH>3时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对铀的吸附量随着pH的升高而增加; pH>5时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对铀存在着吸附与共沉淀作用; pH=8时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对铀的吸附和共沉淀比例达到最大; pH>8时, 溶液中的铀浓度又逐渐增加。在还原条件下, UO_2^{2+} 被催化还原, 形成以沥青铀矿

(UO_{2+x})和铀石为主的铀矿物(Min et al., 2006; Cumberland et al., 2016)。

喀斯特型铝土矿是母岩物质在湿热气候条件下经风化、剥蚀、搬运、沉积, 以及进一步红土化作用和成岩作用的产物(Hanilçi, 2013; Zhang et al., 2013; Ling et al., 2015)。云峰铝土矿是典型的喀斯特型铝土矿, 其母岩物质中的铀(类质同象形式赋存于稳定碎屑矿物中的铀除外)理论上应被氧化而流失殆尽, 但该矿床中铀($w(\text{U})$ 平均为 35.11×10^{-6} ; $n=17$)明显高于陆地地壳值(约 $(1\sim 3) \times 10^{-6}$, Taylor et al., 1985; Cumberland et al., 2016; 瞿永泽等, 2018), 且 $w(\text{U})$ 与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 呈正相关关系(图3a)。这说明在风化过程中, 成矿母岩中的铀没有明显流失, 而是相对富集。造成这种现象的可能原因包括: 风化程度不够强烈、母岩中的铀主要以类质同象的形式赋存于抗风化强的碎屑矿物(如锆石)中, 以及铝土矿成矿过程中具有固定铀的特定的、物理化学条件。

从前述研究来看, 云峰铝土矿中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 范围为51.10%~73.66%, 平均值62.73%(表1), 属于高品质的铝土矿, 说明成矿母岩的风化作用比较彻底(Zhang et al., 2013)。其次, 铝土矿中U与Zr无相关性(图3e), U没有随铝土矿中碎屑锆石的富集而富集, 表明以类质同像形式存在锆石中的U的影响可以忽略。因此, 推测该矿床中铀的富集可能与铝土矿形成过程中特定的物理化学条件密切相关。

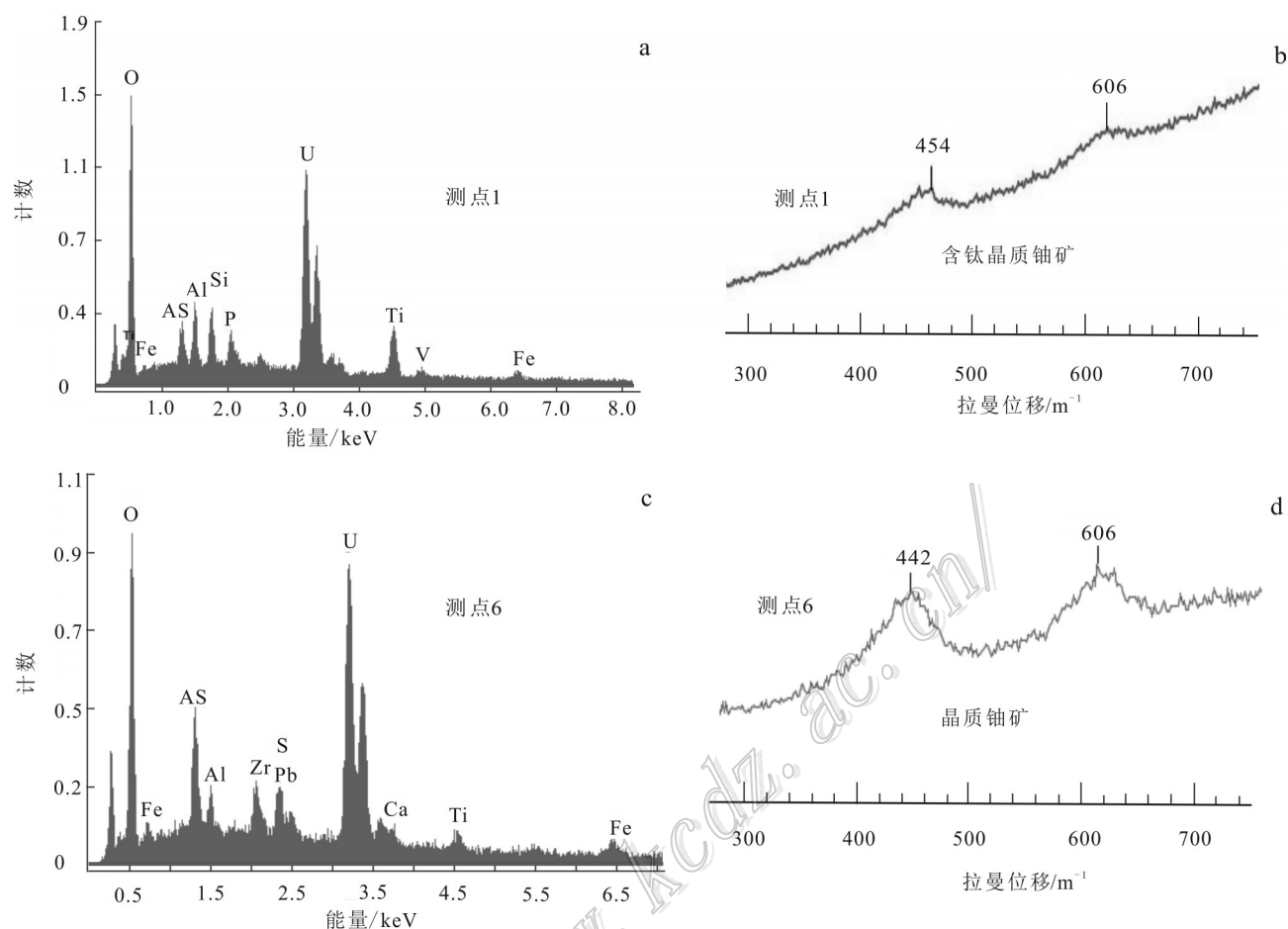


图6 铀矿物的电子探针能谱图和拉曼光谱图

a. 测点1(点位见图4b)能谱图; b. 测点1(点位见图4b)拉曼光谱图; c. 测点6(点位见图4d)能谱图; d. 测点6(点位见图4d)拉曼光谱图

Fig. 6 Energy spectrum and Raman spectra of U-minerals

a. Energy spectrum of a U-mineral (spot 1 in Fig. 4b); b. Raman spectra of a U-mineral (spot 1 in Fig. 4b); c. Energy spectrum of a U-mineral (spot 6 in Fig. 4d); d. Raman spectra of a U-mineral (spot 6 in Fig. 4d)

云峰铝土矿的主要成矿母岩为出露于黔中古隆起中心部位下寒武统牛蹄塘组的黑色岩系(Long et al., 2017)。此岩系在经过长时间的风化和剥蚀后,以黏土/碎屑的形式搬运到云峰喀斯特洼地(Zhang et al., 2013),之后进一步遭受强烈的红土化作用和成岩作用形成铝土矿。在以地表水为主的长距离搬运过程中,黑色岩系中的有机质、硫化物颗粒可维持局部的还原环境使得铀以 U^{4+} 的形式保存下来,此外,铝土矿中特征环境指示元素比值($Ce/Ce^*=0.69\sim 1.42$, $Th/U=1.52\sim 3.92$, $LREE/HREE=1.95\sim 21.38$) (表1)表明:在铝土矿形成过程中,存在明显的氧化还原条件变化的环境(陶树等, 2009; Zhang et al., 2013; Jaireth et al., 2015; 易超等, 2018)。陶树等(2009)指

出, $Th/U < 2$ 为还原的沉积环境; $Th/U > 7$ 为氧化的沉积环境; 而 $2 < Th/U < 7$ 为氧化还原过渡带的沉积环境。因此,推测云峰铝土矿的形成过程可初步分为3个阶段:

第一阶段(包气带附近的风化阶段) 从源区带来的富含铀的碎屑物质(Pi et al., 2013),在喀斯特洼地遭受强烈的化学风化作用,铝硅酸盐矿物瓦解, U^{4+} 氧化成 U^{6+} ,并伴随大量金属(Fe-、Ni-、Co-、Cu-、Sb-和Pb-)硫化物的分解,形成一个富含 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sb^{2+} 和 Pb^{2+} 以及 SO_4^{2-} 的酸性氧化体系(Villar et al., 2002; Hou et al., 2017),铀主要以硫酸铀酰离子的形式伴随 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sb^{2+} 和 Pb^{2+} 向下迁移。

第二阶段(潜水面以下的沉积/早期成岩阶段)由于底板碳酸盐岩(中、上寒武统娄山关群白云岩)的pH缓冲效应(黄智龙等,2014),体系中有有机质和硫酸盐细菌的还原作用(Villar et al., 2002; Cumberland et al., 2016),此区域为弱酸-弱碱、弱氧化-弱还原地带,部分 U^{6+} 还原成 U^{4+} ,以微粒 UO_{2+x} 的形式被三水铝石、高岭石、锐钛矿等矿物吸附和/或共沉淀。草莓状黄铁矿的出现也进一步证实了该地带的存在(Wilkin et al., 1996; 1997; Piszczowska et al., 2014)。

第三阶段(晚期成岩阶段或埋藏变质阶段)随着沉积作用的进行,上覆沉积物的进一步加厚(如二叠系梁山组的沉积),体系温度、压力的增加,三水铝石转变为硬水铝石。在BSR及IRB等细菌的还原作用下,粒间 SO_4^{2-} 还原为 H_2S 和 HS^- , Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (Cumberland et al., 2016; Hou et al., 2017),金属硫化物晶出(如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿)。此外,以吸附态形式残留于铝矿物、黏土矿物、以及钛矿物中的 U^{6+} 进一步还原为 UO_{2+x} ,并伴随早期形成的微粒分散状的 UO_{2+x} 在粒间溶液的驱使下,聚集、结晶长大形成晶质铀矿。

4.2 铝土矿中铀/铀矿物研究意义

铀是当今世界重要的战略资源和能源矿产,也是中国核电产业不可或缺的基础原料(蔡煜琦等,2015)。目前,中国已探明的铀矿储量非常有限,如2015年铀矿资源需求量为5338 t铀,而同年产量仅为1616 t铀,无法满足核电持续发展的长远需要(唐超等,2017)。贵州是中国重要的铝土矿生产基地,已探明铝土矿储量居全国第3位,预测资源总量逾10亿吨(黄智龙等,2014),如果铝土矿中 $w(U)$ 平均为 35×10^{-6} ,则其在铝土矿中的资源量超过35 000 t。铀以晶质铀矿的形式出现于云峰铝土矿中,与低品位砂岩型铀矿的产出形式相似,可借鉴砂岩型铀矿原位开采的形式进行提取,但是其品位远远低于砂岩型铀矿的工业品位(500×10^{-6}),因此,对于该区铝土矿中铀的有效提取还有待于进一步的研究。

此外,铀是一种氧化还原环境敏感的放射性元素,得到了矿物学、矿床学、地球化学工作者的高度重视和深入研究(毛景文,2001; Villar et al., 2002; Zhao et al., 2014; 王文广,2015)。铀在自然界中主要以独立铀矿物、类质同象和离子吸附的形式存在,它的赋存形式决定其在表生环境中释放的难易程度,是衡量铀矿石可利用性和经济价值的一个重要指标(闵茂中等,2006; Yang et al., 2009);同时,也是

铀矿物形成环境物理化学条件的反映(Villar et al., 2002; Jaireth et al., 2015; Cumberland et al., 2016)。因此,进一步查明云峰铝土矿中铀的富集、赋存状态、形成机理,对云峰铝土矿及相类似铝土矿床的成因研究、铀的综合利用、沉积盆地铀矿的寻找具有一定的理论意义和经济价值。

5 结 论

(1) 黔中云峰铝土矿中铀富集明显($w(U)$ ($18 \times 10^{-6} \sim 62 \times 10^{-6}$), 均值 35×10^{-6}), 电子探针和拉曼光谱分析发现有晶质铀矿和/或含钛晶质铀矿存在, 它们呈微米至亚微米级大小散布于与黄铁矿或锐钛矿密切相关的高岭石或硬水铝石中。

(2) 铀来源于铝土矿的主要成矿母岩——黔中古隆起中心部位下寒武统牛蹄塘组铀和/或含铀矿物、以及Fe、Co、Ni、As硫化物的黑色岩系。

(3) 铀矿物的形成主要包括3个阶段: 风化阶段, 铀(U^{4+})氧化(U^{6+})从母岩物质中的释放出来, 被Al、Fe氧化物/氢氧化物吸附; 沉积/早期成岩阶段, 弱酸-弱碱、弱氧化-弱还原地带, 部分 U^{6+} 还原成 U^{4+} , 以微粒 UO_{2+x} 的形式沉淀/或共沉淀; 晚期成岩阶段或埋藏变质阶段, UO_{2+x} 和/或 U^{6+} 在粒间溶液的驱使下, 进一步还原、聚集、结晶长大形成晶质铀矿。

致 谢 贵州理工大学杨梧博士及贵州有色地勘院金中国研究员在采样过程中提供了帮助, 匿名评审专家对论文提出了宝贵修改意见和细致的修改工作, 在此一并致以诚挚的谢意!

References

- Cai Y Q, Zhang J D, Li Z Y, Guo Q Y, Song J Y, Fan H H, Liu W S, Qi F C and Zhuang M L. 2015. Quaternary of uranium resources characteristics and metallogenetic regularity in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(6):1051-1069 (in Chinese with English abstract).
- Cumberland S A, Douglas G, Grice K and Moreau J W. 2016. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes[J]. *Earth-Science Reviews*, 159: 160-185.
- Deng X, Yang K G, Liu Y L and She Z B. 2010. Characteristics and tectonic evolution of Qianzhong Uplift[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(3): 79-89 (in Chinese with English abstract).
- Haniççi N. 2013. Geological and geochemical evolution of the Bolkar-dağı bauxite deposits, Karaman, Turkey: Transformation from

- shale to bauxite[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 133: 118-137.
- Hou B H, Keeling J and Li Z. 2017. Paleovalley-related uranium deposits in Australia and China: A review of geological and exploration models and methods[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 201-234.
- Huang Z L, Jin Z G, Xiang X L, Gu J, Wu G H, Chen X L, Su Z L, Zhao Y Y, Ye L and Zuo L. 2014. Mectallogenic theory and prediction of bauxite deposits in the Wuchunan-Zheng'an-Daozhen area, northern Guizhou Province, China[M]. Beijing: Science Press. 89-99(in Chinese).
- Jaireth S, Roach I C, Bastrakov E and Liu S F. 2015. Basin-related uranium mineral systems in Australia: A review of critical features[J]. *Ore Geology Reviews*, 76: 360-394.
- Ju Y Z, Lin G M, Jing W P, Wen Z, Peng C A and Zhang Z. 2018. Carbon and oxygen isotope characteristics and mineralization of black shale-hosted manganese carbonate of Datangpo Formation in Tongren, Guizhou Province[J]. *Mineral Deposits*, 37 (1): 50-66 (in Chinese with English abstract).
- Li J, Yu B S and Guo F. 2013. Depositional setting and tectonic background analysis on Lower Cambrian black shales in the North of Guizhou Province[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31(1): 20-31 (in Chinese with English abstract).
- Liao S F. 1989. Ancient geography and metallogenic conditions of ancient weathering bauxite deposits of early carboniferous in Guizhou-Sichuan-Hunan-Hubei[J]. *Acta Geologica Sinica*, 63(2): 148-157 (in Chinese).
- Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, Wang Z G, Yan H W, Han T and Chen W Y. 2015. Mineralogical characteristics of the karstic bauxite deposits in the Xiuwen ore belt, Central Guizhou Province, southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 86-96.
- Long Y Z, Chi G X, Liu J P, Jin Z G and Dai T G. 2017. Trace and rare earth elements constraints on the sources of the Yunfeng paleo-karstic bauxite deposit in the Xiuwen-Qingzhen area, Guizhou, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 91: 404-418.
- Mao J W. 2001. Study trends of ore deposits about the black shale series[J]. *Mineral Deposits*, 20(4): 402-403(in Chinese).
- Min M Z, Peng X J, Wang G and Yin J H. 2006. Existing state of uranium in ore from interlayer oxidation zone sandstone-hosted uranium deposits, NW China[J]. *Uranium Geology*, 22(4): 193-201(in Chinese with English abstract).
- No. 245 Team of Hunan Provincial Nonferrous Geological Exploration Bureau. 1960. Radioactivity survey report in Lijiatian bauxite deposit, Luxi, Hunan[R]. (in Chinese).
- Palacios M L and Taylor S H. 2000. Characterization of uranium oxides using in-situ microRaman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 54: 1372-1378.
- Pi D H, Liu C Q, Shields-Zhou G A and Jiang S Y. 2013. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments[J]. *Precambrian Research*, 225: 218-229.
- Pisarzowaka A, Berner Z A and Racki G. 2014. Geochemistry of Early Frasnian (Late Devonian) pyrite-ammonoid level in the Kostomloty Basin, Poland, and a new proxy parameter for assessing the relative amount of syngenetic and diagenetic pyrite[J]. *Sedimentary Geology*, 308: 18-31.
- Tang C, Shao L Y and Xing W L. 2017. Analysis of the safety problem of China's uranium resources[J]. *China Mining Magazine*, 26(5): 1-6(in Chinese with English abstract).
- Tao S, Tang D Z, Zou C Y, Li F, Li J J and Chen X. 2009. Element geochemical characteristics of the lower assemblage hydrocarbon source rocks in southeast Sichuan-Central Guizhou (Chuangongnan-Qianzhong) region and its periphery areas and their implications to sedimentary environments[J]. *Geology in China*, 36(2): 397-403 (in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell. 1-312.
- Villar LP, Bruno J, Campos R, Gomez P, Cozar J S, Garralon A, Buil B, Arcos D, Carretero G, Sanchez-porro J R and Hernan P. 2002. The uranium ore from Mina Fe (Salamanca, Spain) as a natural analogue of processes in a spent fuel repository[J]. *Chemical Geology*, 190: 395-415.
- Wang Q, Liu X, Yan C, Cai S, Li Z, Wang Y, Zhao J and Li G. 2012. Mineralogical and geochemical studies of boron-rich bauxite ore deposits in the Songqi region, SW Henan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 48: 258-270.
- Wang W G. 2015. The Discover of Brannerite and Uraninite in Lower Cambrian U-bearing phosphorite in West Hunan[J]. *Uranium Geology*. 31(1): 19-28 (in Chinese with English abstract).
- Wilkin R T, Arthur M A and Dean W E. 1997. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 148: 517-525.
- Wilkin R T, Barnes H L and Brantley S L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20): 3897-3912.
- Xiao J Q, Wang Y, Zhong J R and Zhu X H. 2012. Raman spectroscopy and its application in analysis of uranium material[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 6: 3830-3835 (in Chinese with English abstract).
- Yang X Y, Ling M X, Sun W D, Luo X D, Lai X D, Liu C Y, Miao J Y and Sun W. 2009. The genesis of sandstone-type uranium deposits in the Ordos Basin, NW China: Constraints provided by fluid inclusions and stable isotopes[J]. *International Geology Review*, 51 (5): 422-455.
- Yi C, Wang G, Li X D, Zhang K and Wang Y J. 2018. A tentative discussion on uranium enrichment characteristics and metallogenic model in Zhiluo Formation, northeastern Ordos Basin[J]. *Mineral Deposits*, 37(4): 835-852(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Wang Q L, Li Q, Hu E M, Zhang H C and Yang J. 2014. Preparation of aluminum hydroxide colloid and its adsorption mechanism for uranium(VI)[J]. *CIESC Journal*, 65(4): 1279-1286

(in Chinese with English abstract).

- Zhang Z W, Zhou L J, Li Y J, Wu C Q and Zheng C F. 2013. The "coal-bauxite-iron" structure in the ore-bearing rock series as a prospecting indicator for southeastern Guizhou bauxite mines[J]. *Ore Geology Reviews*, 53:145-158.
- Zhao K D, Jiang S Y, Chen W F, Chen P R and Ling H F. 2014. Mineralogy, geochemistry and ore genesis of the Dawan uranium deposit in southern Hunan Province, South China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 59-71.
- 附中文参考文献**
- 蔡煜琦, 张金带, 李子颖, 郭庆银, 宋继叶, 范洪海, 刘武生, 漆富成, 张明林. 2015. 中国铀矿资源特征及成矿规律概要[J]. *地质学报*, 89(6): 1051-1069.
- 邓新, 杨坤光, 刘彦良, 余振兵. 2010. 黔中隆起性质及其构造演化[J]. *地质前缘*, 17(3):79-89.
- 湖南有色地勘局245队, 1960. 湖南湘西李家田铝土矿放射性调查报告[R].
- 黄智龙, 金中国, 向贤礼, 谷静, 武国辉, 陈兴龙, 苏之良, 赵远由, 叶霖, 邹林. 2014. 黔北务正道铝土矿成矿理论及预测[M]. 北京: 科学出版社. 3-167.
- 李娟, 于炳松, 郭峰. 2013. 黔北地区下寒武统底部黑色页岩沉积环境条件与源区构造背景分析[J]. *沉积学报*, 31(1): 20-31.
- 廖士范. 1989. 黔川湘鄂早石炭世古风化壳铝土矿床的古地理与成矿条件的研究[J]. *地质学报*, 63(2): 148-157.
- 毛景文. 2001. 与黑色页岩系有关的矿床研究的动向[J]. *矿床地质*, 20(4): 402-403.
- 闵茂中, 彭新建, 王果, 殷建华. 2006. 我国西北地区层间氧化带砂岩型铀矿床中铀的赋存形式[J]. *铀矿地质*, 22(4): 193-201.
- 瞿永泽, 徐林刚, 毛景文, 潘文, 占朋才, 安正泽. 2018. 贵州铜仁地区南华系大塘坡组黑色页岩型菱锰矿碳、氧同位素特征及锰矿成矿作用[J]. *矿床地质*, 37(1): 50-66
- 唐超, 邵龙义, 邢万里. 2017. 中国铀矿资源安全分析[J]. *中国矿业*, 26(5): 1-6.
- 陶树, 汤达祯, 周传祯, 李凤, 李婧婧, 陈晓智. 2009. 川东南-黔中及其周边地区下组合烃源岩元素地球化学特征及沉积环境意义[J]. *中国地质*, 36(2):397-403.
- 王文广. 2015. 湘西下寒武统含铀磷块岩中铀矿和晶质铀矿的发现及其成因分析[J]. *铀矿地质*, 31(1): 19-28.
- 肖吉群, 王芸, 仲敬荣, 朱晓红. 2012. 拉曼光谱技术及在铀材料分析中的应用[J]. *光谱实验室*, 29(6): 3830-3834.
- 易超, 王贵, 李西得, 张康, 王永君. 2018. 鄂尔多斯盆地东北部直罗组铀富集特征及铀成矿模式探讨[J]. *矿床地质*, (4): 835-852.
- 张琪, 王清良, 李乾, 胡鄂明, 张洪灿, 杨敬. 2014. Al(OH)₃胶体的制备及其对铀的吸附机理[J]. *化工学报*, 65(4):1279-1286.

<http://www.kcaiz.com/>