

铀的地球化学性质与成矿作用

王大钊¹, 冷成彪^{1,2*}, 秦朝建², 段丰浩¹, 周万蓬³, 许德如⁴

(1. 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 东华理工大学 江西省数字国土重点实验室, 江西 南昌 330013; 4. 东华理工大学 地球科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 铀成矿主要受控于物质来源、迁移过程和沉淀机制。本文系统总结了铀的地球化学性质、迁移形式和沉淀机制等方面的研究进展, 以期提高对铀成矿机理的认识, 促进找矿勘查与污染治理等领域的发展。铀的电子层结构决定了其具有亲氧性、变价性及类质同象等地球化学行为。不同地质体中铀含量差异大, 酸性岩、碱性岩及富有机质、磷酸盐的沉积岩中铀含量高。铀在岩浆体系中主要以 U(IV)和 U(V)价出现, 其在熔体与热液间的分配系数低, 难以大量进入岩浆热液。铀在流体体系中以 U(IV)和 U(VI)的形式存在, 其中 U(IV)常以 UCl_4^0 的形式在高温还原性富 Cl 酸性卤水中进行迁移; U(VI)则与羟基、碳酸根、硫酸根、磷酸根、氯离子、氟离子等形成铀酰络合物, 增强了其在流体中的迁移能力, 但碳酸铀酰是否存在于还原性深源流体以及氟化铀酰是否能在流体中大量存在尚存争议。铀在表生环境以 U(VI)存在, 可与有机酸形成络合物进行迁移。微生物的酸解、表面络合及分泌的铁载体等可将岩石中的铀活化分离。氧化还原反应是导致铀沉淀的最重要机制之一, H_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2S 、石墨、 $Fe(II)$ 和油气等都是有效的还原剂; 温度和 pH 值的变化对不同热液流体中铀沉淀的影响不同; 铁氧化物、黏土矿物和黑色岩的吸附作用是表生环境中铀富集成矿的关键, 其强弱受 pH 值影响。铀成矿是各种机制相互关联、相互作用的结果, 研究具体成矿实例或成矿过程时需要全面分析才能得出较为准确的结论。

关键词: 铀成矿; 地球化学性质; 存在形式; 迁移过程; 沉淀机制

中图分类号: P611 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1552(2022)02-0282-021

0 引言

铀是我国重要的战略资源和核能原料, 在国防和国民经济建设中具有重要地位。随着我国核电产业的快速发展, 对铀的需求与日俱增, 亟需探明更多的铀资源以保障经济的持续发展。

国际原子能机构将全球铀矿床划分为 15 个类型, 分别为侵入岩型、多金属铁氧化物角砾杂岩型、

火山岩型、交代岩型、变质岩型、不整合面型、塌陷角砾岩筒型、砂岩型、石英卵石砾岩型、表生型、褐煤型、碳酸盐岩型、磷块岩型和黑色页岩型(IAEA, 2016)。虽然铀矿床的分类繁杂, 但其成矿主要受控于物质来源、迁移过程和沉淀机制(凌洪飞, 2011; Kyser, 2014; 李延河等, 2016; Gupta and Walther, 2020; Xia et al., 2020; 王鲲鹏等, 2020)。一般认为矿床中的铀主要有两个来源: 一来源于地幔或深部地壳, 有

收稿日期: 2020-09-08; 改回日期: 2020-12-23

项目资助: 核资源与环境国家重点实验室自主基金项目(Z1913、2020Z10、2020Z02)、矿床地球化学国家重点实验室开放基金项目(201808)、江西省“双一流”学科建设专项经费(2400100017)和江西省“双千计划”项目联合资助。

第一作者简介: 王大钊(1991-), 男, 博士, 讲师, 主要从事矿床学研究。E-mail: dazhaowang@foxmail.com

通信作者: 冷成彪(1982-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿床地质与地球化学方面的研究。E-mail: lcb8207@163.com

关矿床包括侵入岩型和火山岩型铀矿床等(Kyser et al., 2014; 李子颖等, 2014; 邬斌等, 2018); 二为早期铀矿化、花岗岩或沉积岩中铀的再活化富集, 有关矿床包括不整合面型、砂岩型、石英卵石砾岩型和表生型铀矿床等(Frimmel et al., 2005; Chudasama et al., 2018)。铀的迁移方式受温度、pH 值、氧逸度及离子类型和数量的控制。岩浆体系中氧逸度低, 铀主要以 U(IV)进行迁移(凌洪飞, 2011); 流体体系的氧逸度高, 铀以 U(VI)的铀酰形式存在, 并与 OH⁻、HPO₄²⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、F⁻ 等形成各类铀酰络合物(Langmuir, 1978)。中碱性高温热液流体中磷酸铀酰、碳酸铀酰和氢氧化铀酰是铀的主要迁移形式(Kyser et al., 2014), 酸性卤水中氯化铀酰和氟化铀酰则是主要迁移形式(Timofeev et al., 2018)。铀的沉淀受物理化学条件的控制, 如岩浆体系中, 降温是导致铀沉淀的主要因素(凌洪飞, 2011); 流体体系中, 铀沉淀主要受控于氧化还原过程(李延河等, 2016)。

本文总结了近年来铀的地球化学性质、迁移形式和沉淀机制等方面的研究成果, 并对典型矿床中铀的迁移沉淀过程进行分析, 以期提高对铀成矿机理的认识, 促进找矿勘查和污染治理等领域的发展。

1 铀的地球化学性质和分布

铀位于周期表第 III B 族, 属于锕系元素, 原子序数 92, 原子质量 238, 在自然界中有三种同位素(²³⁴U、²³⁵U 和 ²³⁸U), 其中 ²³⁸U 含量最高, 为 99.3%。铀原子的短半径为 1.4Å, 长半径为 1.65Å, 电子层结构为 5f³6d¹7s²。其最外层、次外层和外数第三层电子均可参与成键, 因此具有变价的特性。铀的电子层结构特点决定了其具有下列地球化学行为:

(1) 易失去电子形成隋性气体型稳定结构, 具有亲氧元素性质, 自然界中形成氧化物及含氧酸盐, 不以单质金属、硫化物、砷化物或碲化物等形式存在。

(2) 铀的价态多变, 实验室中存在 II、III、IV、V 和 VI 价, 自然界中主要以 U(IV)和 U(VI)为主, U(VI)的离子半径为 0.80 Å, U(IV)六配位和八配位的离子半径分别为 0.97 Å 和 1.01 Å(凌洪飞, 2011)。U(VI)在流体中的溶解度高, 是铀的主要迁移形式; U(IV)在流体中的溶解度相对较低, 常存在于独立矿物(如沥青铀矿和铀石)中。部分研究表明 U(V)也可在自然界中存在(Skomurski et al., 2011; Wander and Shuford, 2012), 并形成稳定矿物, 如水碳酸钙铀矿(wyartite; Burns and Finch, 1999)。Li et al. (2015)研究我国南岭

地区贵东和诸广铀矿床, 发现沥青铀矿中存在 0 价的金属铀, 并提出矿床中 U⁰、U⁴⁺和 U⁶⁺的比例可以反映成矿深度及氧逸度。

(3) U(IV)的离子半径较大, 很难进入常见造岩矿物晶格, 但可以类质同象替代具有相近离子半径的元素, 如 Th、Ce、Zr、Ti、Nb、Ta、Mo、W、Ca 和 REE 等。

(4) U(VI)在水溶液中多呈铀酰(UO₂²⁺)形式存在, 其离子半径大, 易与部分阳离子和阴离子(团)结合形成铀酰含氧酸盐。U(VI)可在低氧逸度条件下被还原为 U(IV)或以 U(VI)络合物形式从流体中沉淀析出, 其次也可以吸附在矿物或有机物表面。

铀属于强不相容元素, 在地幔和地核中的含量很低, 主要分布在地壳中, 地壳中铀的平均含量为 2.7×10⁻⁶(Rudnick and Gao, 2014), 与 As、Mo、W 和 Sn 等元素含量相当, 但比 Pb、Zn、Cu 和 Ni 等元素低很多。铀在不同地质体中的含量分布差异大, 岩浆岩中, 铀的含量一般为 1×10⁻⁶~15×10⁻⁶, 酸性岩中最高, 基性岩中最低; 同一岩体中, 晚结晶部分较早结晶部分铀含量高。部分岩浆岩中铀含量非常高, 如碱性花岗岩铀含量为 10×10⁻⁶~200×10⁻⁶, 碳酸岩为 50×10⁻⁶~500×10⁻⁶, 伟晶岩为 10×10⁻⁶~1000×10⁻⁶(Dahlkamp, 1991)。沉积岩的铀含量为 1×10⁻⁶~4×10⁻⁶, 其含量高低取决于气候、风化、地形起伏、水文、水化学以及源岩和宿主岩类型(余达淦等, 2005)。沉积环境中, 铀可分为同生铀和后生铀, 同生铀通常出现在海底磷灰石和黑色页岩中, 后生铀出现在陆相碎屑沉积物中, 缺氧环境、富含有机物、硫化物和磷酸盐的沉积相更有利于铀的富集(Dahlkamp, 1991)。变质岩中的铀呈浸染状分布或被活化富集, 其含量取决于原岩的含铀性和变质程度。低-中级变质岩中的铀难以发生活化, 主要以层状沉积在变质岩中; 高级变质作用会使铀原地活化迁移, 并集中到有利构造部位沉淀富集(Ramdohr, 1980)。海水中铀含量变化小, 平均为 3×10⁻⁶ g/L。湖水中铀含量变化大, 与水源地的地理位置和气候条件有关(Dahlkamp, 1991)。河水中的铀含量低, 平均 1×10⁻⁶ g/L, 与河流蚀源区的含铀性及气候条件有关(余达淦等, 2005)。地下水中的铀含量较地表水高许多倍, 取决于地下水所流经岩石的铀含量。富含溶解盐类如碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐的水体中铀含量高, 这类地下水主要产在干旱半干旱地区, 部分情况下可形成卤水, 成为携带铀的重要流体(余达淦等, 2005)。

2 铀的存在和迁移形式

元素的存在和迁移形式是研究其成矿作用和过程的关键环节。研究表明, U 在自然界的存在方式主要有四种: ①以离子状态(UO_2^{2+} 和络离子)吸附在矿物和有机质的表面、裂隙面和解理面上, 主要方式为静电吸附、氢键吸附和毛细管作用等(Payne et al., 2004; Krepelova et al., 2006), 褐煤、高岭石、蒙脱石、水云母、铁氧化物等都是强吸附剂; ②以铀酰矿物沉淀, 如柱铀矿($\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、黄钙铀矿($\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、硅钙铀矿($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)等; ③以 U(IV)独立矿物存在, 如沥青铀矿、晶质铀矿等; ④类质同象进入矿物晶格, 如锆石、独居石、磷灰石、褐帘石等。

本节主要介绍铀在岩浆体系、流体体系和表生环境中的存在方式和迁移过程, 对应内生和外生铀矿床成矿作用。

2.1 岩浆体系

岩浆体系中, U 主要以 U(IV)和 U(VI)出现。U(VI)稳定存在所需的氧逸度要高于缓冲剂磁铁矿-赤铁矿(MH)的氧逸度, 岩浆的氧逸度一般达不到 MH 的氧逸度, 因此岩浆中 U(VI)的含量极少(凌洪飞, 2011), 但该条件下, U(IV)可氧化为 U(V), U(VI)也可还原为 U(V), 且 U(V)能够稳定存在(Skomurski et al., 2011; Roberts et al., 2017; Tsarev et al., 2017)。

U(IV)的离子半径较大, 难以进入一般造岩矿物晶格, 矿物-熔体分配系数小于 0.1(Henderson, 1982)。在岩浆作用早期, 铀的浓度过低, 很难形成铀的独立矿物, 也很少形成类质同象矿物; 在岩浆作用晚期, 铀与 Th、REE 和 Ca 等组成少量类质同象矿物(Keppler and Wyllie, 1990); 当残余岩浆中的铀达到一定浓度时, 铀才作为独立矿物(如晶质铀矿、铀方钍矿、铀石、铀钍矿)或在黑云母等造岩矿物中以矿物包裹体形式出现, 并且形成较多的含铀副矿物, 如锆石、榍石、磷酸盐矿物、钛锆钍矿、黑稀金矿、烧绿石等(凌洪飞, 2011)。U(IV)可类质同象替代 REE(III), 而 U(V)和 U(VI)则难以进入矿物晶格, 因此可以通过富稀土矿物中铀的含量来判断矿物结晶时的氧化还原条件(U 含量高偏还原, U 含量低偏氧化; Hsieh et al., 2008; Hazen et al., 2009)。除了以独立矿物和类质同象混入物存在外, 铀还以离子状态分布在矿物的结晶水、流体包裹体和粒间溶液中, 或以吸附状态存在蚀变矿物、黏土矿物的表面、解

理缝、粒间和裂隙之中。

铀在硅酸盐熔体中的溶解度随酸性程度和钾、钠、卤素含量的升高而升高(Keppler and Wyllie, 1990)。可能是由于 $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$ 值和温度的升高使硅酸盐熔体中的 Si-Al 四面体链断裂, 熔体解聚增强, 从而使铀的溶解度升高(Peiffert and Cuney, 1996)。升高氧逸度或增加 CO_2 、Cl 的含量不会对铀在熔体中的溶解度有太大影响; 但增加 F 含量会使 F 与 Al 反应形成 AlF_6^{3-} , Si-Al 四面体链断裂, 使铀的溶解度提高 10~100 倍(Manning, 1981)。U(IV)在熔体与热液间的分配系数很低, 无法大量进入流体相, Keppler and Wyllie (1990)实验表明, 当流体中 F 含量增加时, 分配系数明显提高, 但最高不超过 0.5, 说明大部分 U 仍存在岩浆中。

目前发现的与岩浆岩相关的铀矿床并不多, 主要产于白岗岩、伟晶岩、花岗岩、碱性岩和碳酸岩中。典型的矿床包括纳米比亚的 Rossing 铀矿床、格陵兰的 Ilimaussaq 铀矿床、美国的 Bokan Mountain 铀矿床、南非的 Palabora 铀矿床及我国的红石泉和赛马铀矿床(Kyser et al., 2014; 邬斌等, 2018)。这类矿床的铀品位较低, 产量约占世界铀产量的 4%(Kyser et al., 2014)。纳米比亚 Rossing 铀矿床为典型的由富铀沉积岩部分熔融形成的矿床(Nex et al., 2001), 矿体为侵入中元古代变质地体中的白岗岩脉, 铀矿物主要为富钍晶质铀矿及少量的铀钍铀矿和钍钍铀矿, 矿石品位低, 平均 300×10^{-6} , 总储量达 142000 t(Kyser et al., 2014)。格陵兰 Ilimaussaq 碱性杂岩体主要由辉石正长岩、霞石正长岩和富碱酸性岩组成, 其中霞石正长岩形成于两个阶段, 第一阶段形成富含方钠石和异性石的流霞正长岩, 第二阶段形成富含 Zr、U、REE 等的暗色异性霞石正长岩(Sørensen et al., 2011), 并形成铀矿床。矿床中 U 和 Th 主要富集于 Naujakasite($\text{Na}_6(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}$)、菱黑稀土矿($\text{CeNaMn}(\text{Si}_3\text{O}_9)$)、独居石、氟盐(NaF)及磷钼铋铀矿中, 矿石品位低, 平均 150×10^{-6} , 总储量可达 600000 t(Sørensen et al., 2011)。

2.2 流体体系

本节所述流体体系包括岩浆流体、变质流体、大气降水、河流、湖泊、地下水等流体。流体是铀的重要迁移介质, 绝大多数铀矿床都与流体相关。

铀在流体中可以 U(IV)和 U(VI)形式存在。U(IV)具有强酸性, 只在极低 $\text{pH}(<2)$ 条件下可溶(Langmuir, 1978)。Timofeev et al. (2018)研究发现, 在高温还原性富 Cl 酸性卤水中, U 可以 UCl_4^0 形式稳定存在, 因

此流体中 U(IV) 也具有一定的迁移能力。但铀在流体中主要以 U(VI) 的铀酰离子 (UO_2^{2+}) 形式存在, 可与硫酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、钼酸盐、硝酸盐和过氧化物等形成稳定络合物, 影响铀在流体中的溶解度和迁移沉淀。流体中最常见的铀酰络合物包括铀酰氢氧络合物、碳酸铀酰、硫酸铀酰、磷酸铀酰和铀的卤化物。

2.2.1 铀酰氢氧络合物

当 U(VI) 与水接触时便会发生反应, 在没有磷酸盐或硅酸盐的环境下, 会形成各种自形或它形的铀酰氢氧化物, 如柱铀矿 ($(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 和变柱铀矿 ($(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Finch and Ewing, 1992)。当有 Ca 和 K 加入后形成稳定的深黄铀矿 ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 和黄钾铀矿 ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Sandino and Grambow, 1994)。

纯水的酸性环境中 ($\text{pH} < 3$), 铀的主要存在形式为 UO_2^{2+} , 其占比随 pH 值增高迅速降低 (图 1a)。以温度 25 °C、铀浓度 10^{-4} mol/L、离子强度为 0.01 mol/L 的流体为例, 中酸性环境中 ($3 < \text{pH} < 6$), 铀酰离子向单配位和多配位氢氧络合离子转变, 形成 UO_2OH^+ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 和 $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$, 其中 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 范围内优势明显 (图 1a); 中性环境中 ($6 < \text{pH} < 8$), $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 为优势种, 此外还形成 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^-$ (图 1a); 碱性环境中 ($\text{pH} > 8$), 铀酰氢氧络合物普遍带负电荷, 包括 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ 、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^-$ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_{10}^{4-}$ ($\text{pH} > 11$ 时出现), 其中 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ 为优势种 (图 1a; Panias, 2004)。当流体中铀浓度和离子强度改变时, 不同 pH 条件下铀酰氢氧络合物稳定范围和所占比例会发生改变, 如铀浓度为 10^{-5} mol/L, 离子强度为

0.01 mol/L 时, 中性环境下 ($6 < \text{pH} < 8$) $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ 为优势种, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 比例降低, 铀浓度为 10^{-4} mol/L, 离子强度为 0.31 mol/L 时, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 的稳定范围缩小, 而 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ 和 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$ 的范围扩大 (Panias, 2004)。虽然温度、铀浓度和离子强度等都会影响铀酰氢氧络合物的稳定范围, 但铀酰氢氧络合物的类型基本保持不变 (Guillaumont et al., 2003; Panias, 2004; Götz et al., 2010)。

成矿流体中, 由于 Cl、F、P 和 CO_2 的存在, 铀酰氢氧络合物所占比例低, 但在高温下, 由于其他铀酰络合物的分解, 铀酰氢氧络合物成为重要的迁移形式 (图 2; Nguyen-Trung et al., 2000; Götz et al., 2010)。

2.2.2 碳酸铀酰

部分流体中通常会含有大量 CO_2 , 铀可以碳酸铀酰络合物的形式进行迁移。碳酸铀酰离子的稳定性高, 在一些还原性热液中能同 S^{2-} 、 Fe^{2+} 等共存而不发生沉淀。

在温度 25 °C、铀浓度 10^{-4} mol/L、碳总量 600 mg/L、离子强度 0.31 mol/L 的 U- H_2O - CO_2 氧化流体中, $\text{pH} < 3$ 时, 铀的主要存在形式为 UO_2^{2+} 。随 pH 值升高, 碳酸铀酰逐渐变为优势种: $\text{pH} = 4.5 \sim 5.5$ 时, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^0$ 占主要地位; $\text{pH} = 5.5 \sim 6.5$ 时, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 是主要存在形式; $\text{pH} > 7$ 时, CO_3^{2-} 的溶解度急剧增加, 铀几乎全部以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在 (图 1b, Panias, 2004)。与铀酰氢氧络合物类似, 温度、铀浓度、 CO_2 含量及离子强度等都会影响碳酸铀酰的稳定范围及所占比例, 但碳酸铀酰类型基本保持不变 (Langmuir, 1978; Panias, 2004; Tournassat et al., 2018)。Götz et al. (2010) 发现低温下, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 是主要存在形式, 高温下, CO_2 溶解度降低, 抑制了高配位碳酸铀酰络合物的形成 (图 2)。

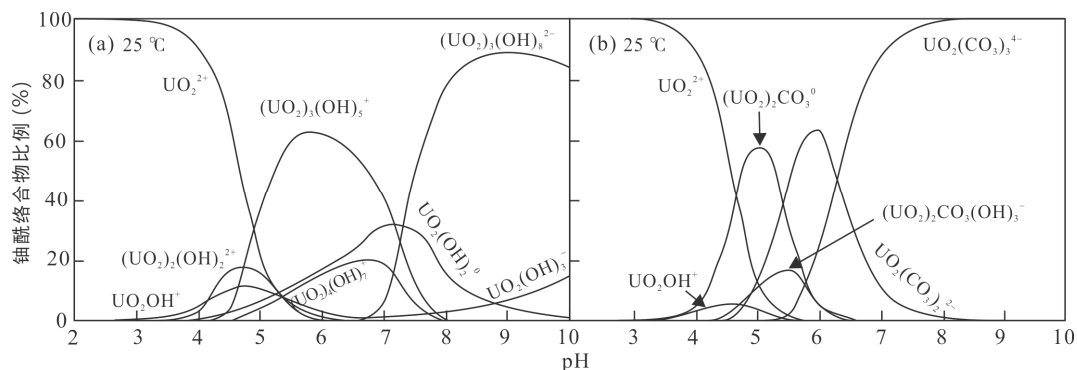
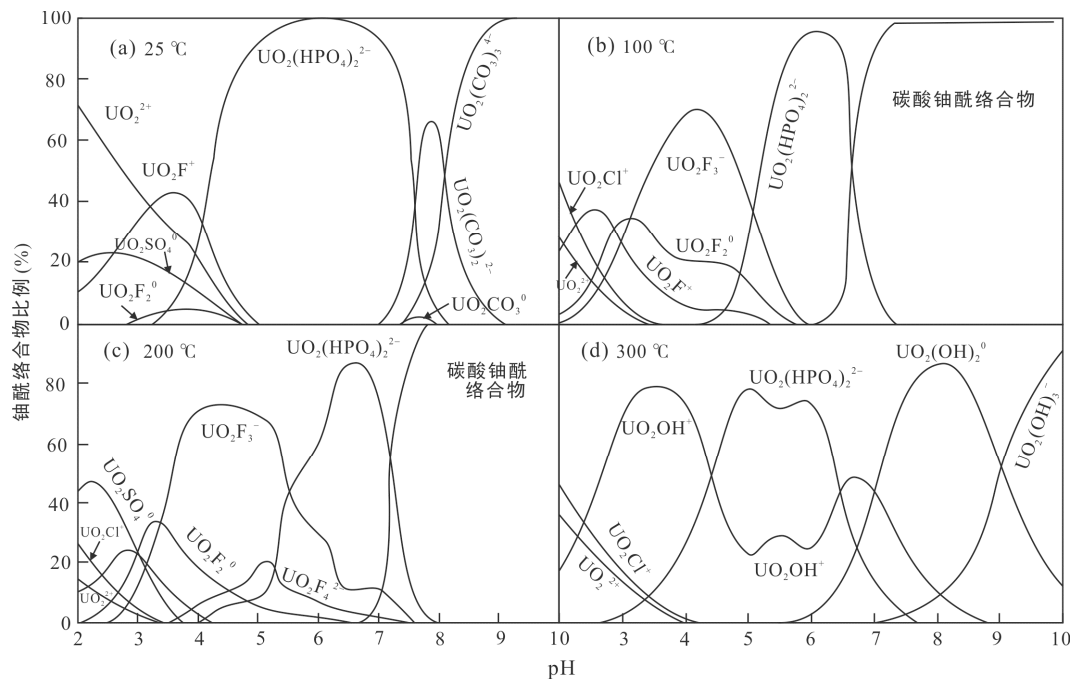


图 1 25 °C 时, 纯水 (a, $\Sigma\text{U} = 10^{-4}$ mol, 离子强度 = 0.01 mol/L) 和含 CO_2 流体 (b, $\Sigma\text{U} = 10^{-4}$ mol, $C_{\text{total}} = 600$ mg/L, 离子强度 = 0.31 mol/L) 中铀酰络合物在不同 pH 值下的相对含量图 (据 Panias, 2004 修改)

Fig.1 Relative concentration of uranyl complexes vs. pH at 25 °C for fluids of pure water (a, $\Sigma\text{U} = 10^{-4}$ mol, ionic strength = 0.01 mol/L) and CO_2 -bearing water (b, $\Sigma\text{U} = 10^{-4}$ mol, $C_{\text{total}} = 600$ mg/L, ionic strength = 0.31 mol/L)



(a) 流体成分为 $\Sigma U=10^{-8}$ mol、 $\Sigma F=0.3 \times 10^{-6}$ 、 $\Sigma Cl=10^{-5}$ 、 $\Sigma SO_4=10^{-4}$ 、 $\Sigma PO_4=10^{-7}$ 、 $\Sigma SiO_2=3 \times 10^{-4}$ 和 $P_{CO_2}=10^{-2.5}$ atm; (b) 流体成分为 $\Sigma U=10^{-8}$ mol、 $\Sigma F=10^{-5}$ 、 $NaCl=1$ mol、 $\Sigma SO_4=10^{-3}$ 、 $\Sigma PO_4=10^{-7}$ 和 $P_{CO_2}=1$ atm; (c) 流体成分为 $\Sigma U=10^{-8}$ mol、 $\Sigma F=10^{-4}$ 、 $NaCl=1$ mol、 $\Sigma SO_4=10^{-3}$ 、 $\Sigma PO_4=10^{-6}$ 和 $P_{CO_2}=1$ atm; (d) 流体成分为 $\Sigma U=10^{-8}$ mol、 $\Sigma F=10^{-5}$ 、 $NaCl=1$ mol、 $\Sigma SO_4=10^{-3}$ 、 $\Sigma PO_4=10^{-5}$ 和 $P_{CO_2}=10$ atm。

图 2 25 °C (a)、100 °C (b)、200 °C (c)和 300 °C (d)下, 流体中铀酰络合物在不同 pH 值下的相对含量(据 Kyser, 2014)

Fig.2 Relative concentration of uranyl complexes vs. pH at 25 °C (a), 100 °C (b), 200 °C (c) and 300 °C (d)

许多学者研究了富碳酸盐流体提取土壤/矿石中铀的过程和能力, 如 Zhou and Gu (2005)研究发现, 碳酸盐提取土壤中的铀可分为 3 个同时或独立的过程: ①U(VI)磷酸盐和其他矿物相的溶解; ②有氧条件下 U(IV)的氧化络合; ③高 pH 条件下 U(VI)-有机物络合物的分解。少量碳酸盐/碳酸氢盐的存在会使土壤中 U(VI)的溶解和迁移速率大大增加。U(VI)的溶解比例随碳酸盐浓度的增加而增加, pH 值越高, 碳酸盐溶解的铀越多。有氧条件下从土壤中提取的 U(VI)比在无氧条件下的多, 表明土壤中少量的铀以 U(IV)形式存在。Avasarala et al. (2019)研究利用富碳酸盐流体提取矿石中铀的过程, 发现矿石与含 100%空气饱和和溶解氧的水反应, U 浓度达 200 $\mu\text{g/L}$, 与 $\text{pH}=7.5$ 和 100%空气饱和和溶解氧的 0.01 mol/L NaHCO_3 溶液反应, U 浓度可达 25000 $\mu\text{g/L}$, 与 6% $\text{NaOCl}+0.01$ mol/L NaHCO_3 反应, 最初的 U 浓度达 8000 $\mu\text{g/L}$, 但随后降低, 可能是因为高浓度的 HOCl 和 OCl^- 抑制了碳酸氢盐的分解, 导致碳酸盐浓度降低, 碳酸铀酰分解。上述实验表明碳酸铀酰可以大大增强铀的溶解度, 对铀的迁移具有重要意义。

热力学数据表明碳酸盐与 U(IV)的结合能力弱, 在还原条件下不会增强 UO_2 的溶解。但实验发现

CO_3^{2-} 的存在的确增强了 UO_2 的溶解(Ulrich et al., 2009), 可能的解释为, 碳酸盐是光化离子的强络合剂, 一旦 U(IV)氧化为 U(VI), 碳酸盐可以加速 U(VI)从 UO_{2+x} 表面脱离, 从而促进 U(IV)氧化, 碳酸盐并没有改变 UO_2 的固有氧化动力(因为它不是氧化剂), 而是影响了 U(IV)的氧化物从 UO_{2+x} 表面的脱离速率。

不同学者对碳酸铀酰是否作为深源还原性流体中铀的主要迁移形式存在不同认识。胡瑞忠和金景福(1990)认为成矿源岩和矿床中的铀主要以 U(IV)存在, 但热液中的铀则以 U(VI)迁移。要实现铀自深部较还原环境中氧化转入热液, 然后在近地表相对浅部较氧化环境还原沉淀, 需要存在与富铀岩石相互作用的富 CO_2 热液。在热液后期演化过程中流体外压降低、 CO_2 去气以及温度和 pH 值的降低等, 导致 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (或 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$)分解成 UO_2^{2+} 。中低温条件下 UO_2 可以在较还原环境氧化成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 而 UO_2^{2+} 则可在较氧化环境还原成 UO_2 , 形成沥青铀矿(胡瑞忠等, 2019)。有的学者则认为, 深部还原环境下, 铀不以碳酸络合物, 而以羧基络合物的形式进行迁移, 理由是: ①部分铀矿床的流体包裹体中无 CO_2 , 且随成矿深度增加, 包裹体中 CO_2 含量减少(石少华等, 2010; 田建吉等, 2010), 因此还原

环境中碳可能以羧基或 CO 形式存在, 铀的沉淀与羧基氧化为 CO₂ 有关; ②一些矿床中成矿流体流经路线上未发现与沥青铀矿、方解石共生的氧化现象(李子颖, 2010); ③深部流体呈氧化性的证据不足, 铀可能以低价态进行迁移(Tartese et al., 2013)。由此可见, 虽然碳酸铀酰在氧化性流体中普遍存在并可大大增强 U 的溶解度, 但是其在深源流体中铀的迁移和沉淀中的具体作用尚需更多研究。

2.2.3 铀的卤化物

软硬酸碱理论认为, U 属于硬酸, F 属于硬碱, 两者可形成稳定的络合物(pH<6; Grenthe et al., 2008)。富 F 的还原性流体中, 当温度低时, UF₄⁰ 是主要存在形式, 随温度增高, HF 解离度下降, 氟离子含量快速降低, 导致 UF₄⁰ 分解(Langmuir, 1978; Guillaumont et al., 2003); 氧化性流体中, 低温下, UO₂F₂⁰、UO₂F⁺ 和 UO₂F₃⁻ 是主要存在形式, 随温度升高, 氟化铀酰络合物变得不稳定(Guillaumont et al., 2003; Bastrakov et al., 2010)。

铀与萤石经常共生产出, 因此热液中铀可能以氟化铀酰络合物形式迁移(Jiang et al., 2006), 且富 F 流体有助于从围岩和矿物中提取铀(McGloin et al., 2016)。但 Xing et al. (2018) 研究表明, 氟仅在相对低温下才能与铀络合, 高温下便会分解, 此时铀酰氢氧络合物是主要的迁移方式(图 2d), 其次氟矿物(如萤石)在热液中的溶解度低, 易发生沉淀, 导致流体中的 F 很少, 不能大量携带铀。氟和铀的共生可能只是由于萤石与铀矿物的共沉淀形成, 而非氟化铀酰的分解导致, F 和 U 的相关性主要反映源区两者共存, 而非流体运移过程中形成氟铀络合物(Xing et al., 2018)。

氯是自然界中最常见金属元素的配位体之一, 各类铀矿床成矿流体中的 NaCl 浓度都很高, 部分可达 9 mol/L(Derome et al., 2005)。Richard et al. (2011) 研究发现 H₂O-NaCl 体系中 U(VI) 的溶解度与 pH 值及盐度有关, 即 pH_{155 °C}=4.5~6.8 时, U(VI) 的溶解度为 10⁻⁷~10⁻⁵ mol/L, pH_{155 °C}=2 时, U(VI) 的溶解度升高为 10⁻¹ mol/L; NaCl 浓度低于 4.4 mol/L 时, U(VI) 的溶解度不随盐度变化而变化, NaCl 浓度高于 4.4 mol/L, 且 pH_{155 °C} 低于 4.3 时, U(VI) 的溶解度比低盐度的低 2 个数量级, 可能形成了铀酸钠。Migdisov et al. (2018) 研究表明, 富 Cl 热液环境中, U 主要以 UO₂²⁺、UO₂Cl⁺ 和 UO₂Cl₂⁰ 的形式存在; 25 °C 时, Cl⁻ 与铀酰离子的亲和力低, 所有浓度的 NaCl 溶液中 UO₂²⁺ 均占主要地位, 100 °C 时的络合物类型与 25 °C 相似; 200 °C 时,

UO₂Cl⁺ 占主要地位, 300 °C 时, UO₂Cl₂⁰ 则占主要地位; 在高于 250 °C 的所有温度下, UO₂Cl₂⁰ 是优势种, 可广泛存在热液流体中; 在高温和高 Cl⁻ 条件下可形成 UO₂Cl₃⁻, 但没有发现更高配体氯化铀酰络合物存在的证据。还原性流体中 U 可以 UCl₄⁰ 形式存在并迁移(Timofeev et al., 2018), 降温或 pH 升高导致 U-Cl 失稳使 U 发生沉淀, 而流体氧逸度则保持恒定(Yu et al., 2019)。虽然 U-Cl 络合物在水溶液中的含量很低(Guillaumont et al., 2003), 但卤水中超高的 Cl 浓度会使 U-Cl 络合物成为 U 的重要迁移形式(Migdisov et al., 2018)。

2.2.4 硫酸铀酰

热液中硫酸铀酰稳定性差, 形成硫酸铀酰的条件是高 SO₄²⁻、低 pH(pH<5) 及高氧逸度(图 2), 硫酸铀酰的主要存在形式为 UO₂SO₄⁰ 和 UO₂(SO₄)₂²⁻ (Tian and Rao, 2009)。研究表明, 250 °C 时硫酸铀酰可稳定存在, 温度高于 150 °C 时, UO₂SO₄⁰ 更加稳定, 而 UO₂(SO₄)₂²⁻ 在温度高于 25 °C 的流体中稳定性较低; 在高 Cl(10%~20%NaCl_{eqv})、低硫酸盐(100×10⁻⁶~5000×10⁻⁶) 的流体(100~300 °C) 中, 硫酸铀酰均较氯化铀酰占比高(pH 极低条件除外, 图 2c, Kalintsev et al., 2019)。以上研究表明硫酸铀酰络合物在部分热液成矿体系中对铀的运移起重要作用, 但由于硫酸铀酰与磷酸铀酰及氟化铀酰稳定存在的 pH 值接近, 经常被替代, 因此在富 P 或富 F 热液中硫酸铀酰可能不是铀的主要存在形式(Kyser, 2014)。

2.2.5 磷酸铀酰

磷酸铀酰络合物形成于 pH=4~7.5 的氧化性流体中, 主要存在形式为 UO₂(HPO₄)、UO₂(HPO₄)₂²⁻、UO₂(H₂PO₄)⁺、UO₂(H₂PO₄)₂ 和 UO₂(H₂PO₄)₃⁻, 更高和更低 pH 条件下会分别被碳酸铀酰和氟化铀酰所取代(Bastrakov et al., 2010)。温度变化不会对磷酸铀酰的稳定性产生太大影响, 富 P 流体中, 低中高温都有磷酸铀酰络合物的存在(图 2; Kyser, 2014)。

研究表明, UO₂²⁺ 可与磷在很大酸碱度范围内形成高度不溶的磷酸盐矿物, 目前已发现 40 多种铀酰磷酸盐矿物, 如 Ca(UO₂)₂(PO₄)₂、H₂(UO₂)₂(PO₄)₂、Mg(UO₂)₂(PO₄)₂、Na₂(UO₂)PO₄·xH₂O 和 K₂(UO₂)₂(PO₄)₂ 等(Beazley et al., 2011)。

2.3 表生环境

表生环境与热液环境具有明显不同的特征, 主要表现为: ①温度低, 具有昼夜和季节变化; ②处于大气游离氧和二氧化碳的环境; ③存在不同酸碱度的流体; ④含大量生物和有机质(余达淦等, 2005)。

表生环境中, 铀主要通过岩石和矿物的破坏和分解从岩石和矿物中分离和释放出来。铀从各种矿物释放出来的难易程度不一, 一般从易到难为: 氧化物>硅酸盐>硫化物和碳酸盐(余达淦等, 2005)。在风化壳和土壤的形成过程中, 沥青铀矿、铀石、铀钍矿、褐帘石等矿物中的 U(IV)会被氧化形成高溶的 UO_2^{2+} , 一部分铀聚集在黏土矿物中, 如伊利石, 蒙脱石, 多水高岭石等, 而土壤中的有机质, 特别是植物死亡后形成的腐殖质, 对铀的吸附和聚集起着重大作用(Dahlkamp, 1991; Spirakis, 1996); 一部分则同其他元素一起进入各种表生流体。

表生流体可以溶解围岩中的硫酸根、碳酸根、卤族元素等, 并在裂隙系统中循环萃取铀。当富铀的高氧逸度热液到达较为还原的环境时, 发生沉淀而形成铀矿床, 导致许多铀矿床的成岩成矿存在时间差(华仁民, 2005; 王鲲鹏等, 2020)。铀在表生流体中具有较强的迁移能力, 除碳酸铀酰、硫酸铀酰和铀酰氢氧络合物等, 铀酰有机酸络合物和生物作用也对铀的迁移有重要影响(宋昊等, 2014)。如向伟东等(2000)认为有机质在氧化带被氧化破坏, 形成可溶性的铀酰有机酸络合物进入地下水, 砂岩型铀矿石中的铀与有机质主要以腐殖酸吸附或腐殖酸盐形式存在; 孙庆津等(2007)提出芳香有机酸在弱酸到弱碱性条件下很容易和铀酰根离子形成络合物并进行迁移, 使铀发生富集。

研究表明, 水溶液中的 U(VI)可通过离子交换、络合或范德华力等作用与有机酸结合形成络合物(Yang et al., 2012, 2013), 如羧酸根(乙酸根、柠檬酸等)可以单齿或双齿配位体的方式与铀酰形成络合物, 羧酸根的去质子化会促进与铀酰的结合能力。当溶液中存在有机酸时, 铀的迁移能力取决于: ①U(VI)吸附到土壤矿物和固体有机物表面的强弱; ②有机酸中的疏水性分子和烷基碳含量; ③U(VI)-有机酸胶体存在与否(Yang et al., 2012)。

微生物也具有很强的从富铀岩石中提取分离铀的能力, 主要通过酸解和表面络合等过程来实现(Xia et al., 2020)。酸解作用是指微生物代谢产生的有机酸与质子化矿物表面结合, 削弱金属离子与矿物晶格之间的化学键(Brantley, 2003), 从而使铀从矿物内部迁出的能力加强。研究表明, 酸解作用是 $pH < 3$ 的环境中的主要反应过程, 但高 pH 值条件下, 酸解作用迅速减弱(Abhilash et al., 2009, 2010)。有机酸还可通过表面络合作用促进铀的溶解, 如柠檬酸盐会与铀络合形成五元环和六元环(Wongfun et al.,

2014), 乳酸-铀酰络合物可在 $pH < 3.5$ 时形成(Feldman et al., 1954)。除有机酸外, 微生物分泌的铁载体可能是促进铀溶解的另一种机制(Wolff-Boenisch and Traina, 2006; Kraemer et al., 2015), 研究表明, 痕量的铁载体可以使角闪石中的元素(Al, Si)迁出(Liermann et al., 2000), 从而促进铀的活化与迁移。微生物还可通过其他机制(如氧化溶解)促进 U 的活化, 但反应速率较慢(Wang et al., 2013)。

3 铀的沉淀机制

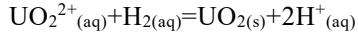
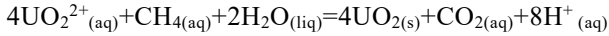
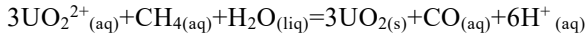
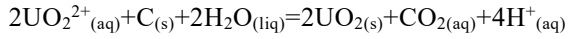
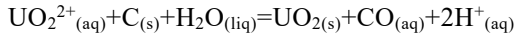
氧逸度、 pH 值、压力、温度、围岩成分等物理化学变化以及构造的开启程度等都会引起岩浆或热液体系中铀沉淀。虽然影响因素很多, 但总体可分为氧化还原反应、温度、化学组成改变及吸附作用。

3.1 氧化还原反应

岩浆中铀主要以 U(IV)和 U(V)的形式存在(凌洪飞, 2011), 还原反应不会导致铀的沉淀, 而氧化则会增强铀的迁移能力。流体中的铀主要以 U(VI)存在, U(VI)还原为 U(IV)是导致铀沉淀的最重要机制之一(李延河等, 2016; Yu et al., 2019)。热力学模拟表明, 氧逸度的降低会导致流体中的铀含量明显降低(图 3a), 使铀开始沉淀的氧逸度均高于磁铁矿-赤铁矿氧逸度缓冲剂(Bastrakov et al., 2010)。

铀的还原可通过生物和非生物过程进行。生物过程主要通过还原细菌将铀还原(Wilkins et al., 2006), 有机质和细菌(如微乳球菌、腐败希瓦菌、地杆菌等; Prakash et al., 2010)的代谢活动使硫酸盐还原产生硫化氢, 进而形成金属硫化物, 硫化氢和硫化物中的 Fe(II)是良好还原剂, 有利于铀的还原和沉淀。生物过程还原的 U(IV)并非总呈 UO_2 出现, 其会与磷酸基或羧酸基形成 $CaU(PO_4)_2$ 、 $U_2O(PO_4)_2$ 、 $U_2(PO_4)(P_3O_{10})$ 等配合物(Bernier-Latmani et al., 2010), 这类配合物结构简单, 容易被重新氧化迁移(Stylo et al., 2015)。非生物过程一般通过与流体中的还原剂发生反应(Latta et al., 2012), 使 U(VI)还原沉淀, 有效的还原剂包括还原性气体 H_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2S (Hu et al., 2008; 严冰等, 2014; 李延河等, 2016; Yu et al., 2019)、石墨及从硫化物或黑云母的蚀变中释放出来的 Fe(II)(Dargent et al., 2015)。Dargent et al. (2015)研究发现, H_2 、 CH_4 和石墨在酸性含氯流体中还原 U(VI)的效率很高, Fe(II)的效率低, 升高温度和氢逸度可提高反应速率, 升高盐度或 pH 值则降低反应速率, 任意温度和 Cl 浓度的流体中, H_2 都是最

有效的还原剂, 氢气和甲烷的还原效率比石墨高约 2 个数量级, Fe(II)在 pH>3 的流体中的还原效率高, 根据还原速率排序为 $H_2 > CH_4 >>$ 石墨。U(VI)还原的反应式如下:



成矿流体的化学组成也会影响 U 的还原效率, 如富 Ca 和 CO_2 流体中, Ca-U- CO_3^{2-} 络合物的存在会降低 U(VI)还原为 U(IV)的速率, 该过程是由动力学而非热力学因素引起, 主要通过部分阻断 Fe(II)在铀酰络合物上的结合点位和电子转移而减缓 Fe(II)对 U 的还原(Massey et al., 2014)。贫 Ca 富 CO_2 流体中, 碳酸铀酰可被 Fe(II)还原, 形成晶质铀矿/沥青铀矿, 反应方程为 $UO_2(CO_3)_3^{4-} + 2Fe^{2+} + 6H_2O(aq) = UO_2(s) + 2Fe(OH)_3(s) + 3HCO_3^- + 3H^+(aq)$ 。

油气与铀成矿具有密切联系, 多数学者认为油气在铀成矿过程中主要起还原作用, 即油气一方面消耗含铀层中的氧气, 造就较强的还原环境, 另一方面参与铀成矿过程的氧化还原反应, 加速铀还原、沉淀、富集成矿的速度。蔡春芳等(2008)认为油气中的硫酸盐还原菌或其他微生物在将油气厌氧氧化时, 同步将硫酸盐和 U(VI)还原, 形成黄铁矿和 U(IV)。Mossman et al. (2005)研究发现, 早期地层中有机质的大量堆积导致了铀的预富集, 当有机质生成油气时会萃取围岩中的铀, 并将其搬运至构造圈闭中富集成矿。

综上所述, 热液中 U(VI)发生沉淀需要存在还原障和充足的还原剂。李延河等(2016)总结了铀成矿过程中 4 个重要的还原障: ①富含有机质和碳质的地层; ②富含油气、煤成气的层位/部位; ③富含硫化物、 Fe^{2+} 等还原剂的层位及岩矿体; ④富含 H_2 、 CH_4 、CO 等还原剂和挥发分的基性岩。

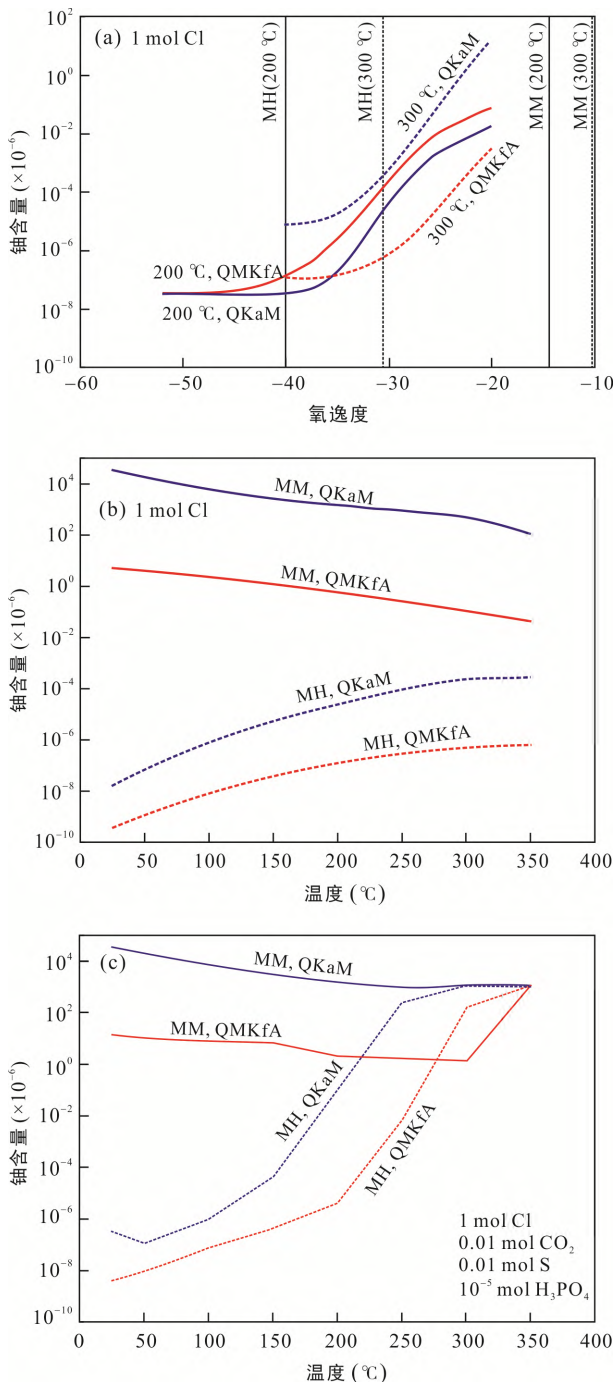
表生或近地表的高氧逸度环境下, 成矿流体在氧化-还原间的不断变化也会影响铀矿物的沉淀, 如张展适(2011)发现, 与成矿有关的方解石中同时存在 Fe(III)和 Mn(II), 表明铀沉淀时处于氧化-还原过渡的环境, 成矿流体在还原-弱还原-弱氧化间变化有利于晶质铀矿和沥青铀矿的形成, 在弱氧化-氧化之间变化有利于硅钙铀矿和钙铀云母等的沉淀; 姚莲英和仇宝聚(2014)通过研究沥青铀矿的组成, 发现其核心部分是晶质铀矿, 外围则是一些微小的

晶质变体, 该结构可能是由于成矿流体氧化-还原交替性变化形成; 赵凤民(2017)发现自然界大多数晶质铀矿/沥青铀矿中都含有 20%~51%的 U(VI), 认为流体中的 U(VI)并非全都通过还原反应而发生沉淀, 部分也可在氧化环境中沉淀成矿。

3.2 温度

岩浆的降温减压过程会导致流体出溶及结晶分异。铀在岩浆流体出溶过程中倾向保留在熔体中(Keppler and Wyllie, 1990), 从而保证了其不会发生大量流失。岩浆结晶分异过程中, 矿物会按熔点的高低依次晶出, 最后结晶的熔体会位于 Q-Ab-Or 花岗岩体系的最低共结点附近(吴福元等, 2017), 产出硅铈钇矿、硅铈钇矿、氟碳铈矿、铯沸(榴)石、独居石和磷灰石等特征矿物(朱金初等, 2002; Merino et al., 2013), U(IV)则可类质同象进入副矿物晶格。经历高分异过程形成的花岗岩中的锆石具有较高的铀和钍含量, 是重要的富铀矿物(吴福元等, 2017)。伍皓等(2020)研究发现我国华南富铀花岗岩中锆石的铀含量可达 4000×10^{-6} , 远高于同期贫铀岩体, 认为铀主要来自高分异花岗岩浆。

与岩浆降温导致铀富集并进入副矿物不同, 含矿流体温度的变化使溶液的物理化学平衡受到破坏, 对铀的迁移和沉淀产生一定的影响, 如温度升高, 化学反应加速, 热液中铀的溶解度增加; 温度降低, 一些铀酰络合物的稳定常数降低, 解离增强, UO_2^{2+} 的活度增大, 析出铀矿物(余达淦等, 2005)。但不是所有的铀酰络合物都具有随温度变化溶解度发生变化的特点, 因此有学者认为温度不是流体体系中铀沉淀的主要因素。如 Romberger (1984)认为, 即使流体温度发生变化, 也不会导致铀的沉淀, 只有 pH 值的升高或氧逸度的降低会促进铀的沉淀; Kyser (2014)指出, 在 25~300 °C 的氧化性流体中铀酰络合物具有较高的溶解度, 温度变化不会对铀沉淀产生明显影响, 而且降温会使热液中 CO_2 浓度增大, 形成碳酸铀酰络合物, 使铀的溶解度增高。热力学模拟结果显示, 在 Cl-H₂O 简单热液体系中, 氧逸度低时, 温度降低使铀的溶解度降低, 氧逸度高时, 温度降低, 铀的溶解度有升高的趋势(图 3b; Bastrakov et al., 2010); 但在 S-P-Cl-CO₂ 的热液体系中, 低氧逸度流体中铀的溶解度随温度降低明显减小(图 3c), 高氧逸度-高 pH 值流体中的铀也在降温初期显著减少, 之后趋于平稳(图 3c), 表明温度变化对不同流体体系中铀沉淀的影响不同(Bastrakov et al., 2010)。



MH. 磁铁矿-赤铁矿氧逸度矿物对; MM. Mn_3O_4 - Mn_2O_3 氧逸度矿物对; QKaM. 石英-高岭石-白云母 pH 矿物对; QMKfA. 石英-白云母-钾长石-钠长石 pH 矿物对。

图 3 不同氧逸度下含 Cl 热液(a)、不同温度下含 Cl 热液(b)和不同温度下 Cl-CO₂-S-PO₄ 热液(c)的铀含量变化(据 Bastrakov et al., 2010)

Fig.3 Uranium concentrations vs. f_{O_2} at Cl-bearing fluids (a), Uranium concentrations vs. T at Cl-bearing fluids (b) and Cl-CO₂-S-PO₄ fluids (c)

3.3 化学组成

流体的 pH 值、气相及卤素含量发生变化会引起铀的沉淀。

铀的化合物和络合物在一定 pH 值范围内稳定存在并可进行长距离迁移, 如 UO_2^{2+} 、 UO_2OH^+ 、 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 、 UO_2F_2 、 UO_2F^+ 和 $UO_2F_3^-$ 等在酸性热液中稳定, $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ 在中性热液中稳定, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 在碱性热液中稳定(图 2; Langmuir, 1978; Guillaumont et al., 2003; Kyser, 2014), 当热液的 pH 值发生改变时, 原 pH 值下的铀酰络合物失稳, 发生解离并转化为其他络合物, 由于各铀酰络合物的溶解度不同, 从而导致铀的溶解或沉淀(图 2)。热力学模拟结果显示, 石英-高岭石-白云母较石英-白云母-钾长石-钠长石 pH 值缓冲剂的铀溶解度高 2 个数量级, 且该差值不随氧逸度或温度的变化发生明显变化(图 3), 表明 pH 值与铀溶解度的关系不受其他因素干扰, 一定区间内, 流体 pH 值升高导致铀沉淀(Bastrakov et al., 2010)。

同 pH 值一样, 流体中气相和卤素含量变化也会导致铀酰络合物的失稳。如, 含铀热液与围岩发生水岩反应, 流体中的钙、镁、铁等元素含量增高。这些元素可以与 CO_3^{2-} 、 F^- 等反应形成碳酸盐矿物和萤石, 导致铀酰络合物失稳分解, 铀溶解度降低, 发生沉淀。含铀热液进入开闭构造体系时, 压力骤减, 导致流体沸腾, 大量挥发分发生逃逸, 如 HF、HCl、CO₂、O₂等, 铀酰络合物大量分解, 铀发生沉淀(Hu et al., 2008; 严冰等, 2014; 李延河等, 2016)。

3.4 吸附作用

吸附是吸附剂通过表面作用降低吸附质表面活化能, 使其附着到吸附剂表面的作用。吸附过程受多种物理化学机制的相互作用影响, 包括各种物理吸附、化学吸附、离子交换、络合、螯合以及毛细现象等(徐春霞和钟开龙, 2010)。

影响 U(VI)吸附的因素很多, 包括吸附剂的比表面积、pH 值、离子强度、共存离子、温度等(Gajowiak et al., 2009)。U(VI)的吸附位点官能团在矿物的表面和边界处, 因而吸附率与比表面积成比例(Idemitsu et al., 1994)。pH 值会影响矿物表面吸附位点的数量, 同时影响 U 的存在形式, 从而影响吸附过程(Comarmond et al., 2011)。不同矿物吸附铀存在不同的最佳 pH 值, 如随 pH 值增加, 黏土矿物的吸附能力增强, 最佳 pH 值范围为 3~6(Kornilovich et al., 2001); pH=2~6 时, U(VI)在 SiO₂ 表面的吸附能力

迅速增强, pH=6~9 时吸附率仍然增强, 但增速放缓 (Zhang et al., 2011); 白云石、石英、绿泥石和钠长石等矿物吸附铀的最佳 pH 值在 7 附近 (Arnold et al., 1998)。不同铀酰络合物的吸附能力对 pH 值也存在选择性, pH=6~12 时, UO_2OH^+ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})$ 易发生吸附, pH=6 时, 以 UO_2OH^+ 的吸附为主, 随酸度增加, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})$ 的吸附比例增加 (Kornilovich et al., 2001)。Hayes et al. (1988) 指出, 离子强度对吸附的影响与吸附剂和吸附质之间是内层还是外层球表面络合有关, 如 SiO_2 吸附 U(VI) 为外层球表面络合, 其吸附能力随离子强度降低而升高 (Guo et al., 2009), 而离子强度对内层球表面络合的吸附影响小。Li et al. (2013) 研究发现, 对于土壤等地质体而言, 由于其组成过于复杂, 离子强度的变化对铀的吸附影响不大, 难以确定其络合机理。流体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 F^- 等离子都会抑制铀的吸附 (Xie et al., 2009; Liu et al., 2017), 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等在库仑力的作用下吸附在带负电的矿物颗粒表面, 导致吸附点位大幅降低从而阻止矿物对铀的吸附 (Liu et al., 2017), 但该过程对赤铁矿影响小 (Xie et al., 2009); 碳酸盐配位体与铀酰的结合力强于吸附作用 (Pabalan et al., 1996), 铀酰阳离子可以充当矿物表面和碳酸根离子之间的连接桥梁 (Bargar et al., 1999), 因此碳酸铀酰可直接吸附在矿物表面; Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 同时存在时会形成三元 Ca-U-CO_3^{2-} 络合物 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 和 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$, 这类络合物为中性或带负电荷, 吸附能力弱, 只能吸附在带相反电荷的 SiO_2 、针铁矿和蒙脱石等表面 (Yang et al., 2013; Troyer et al., 2016)。

沉积岩中褐煤对铀的吸附能力最强, 其次是磷块岩、褐铁矿和黏土等, 灰岩和砂岩吸附能力最弱, 其中, 黏土吸附的铀是溶液的 20~790000 倍 (Gupta and Walther, 2020)。土壤中的长石、高岭石、铁氧化物、蒙脱石和黄铁矿也是铀的良好吸附剂 (Catalano and Brown, 2005), 通常, 结晶程度好、粒径粗大的矿物的吸附能力弱, 而各种矿质胶体的吸附能力则强得多。

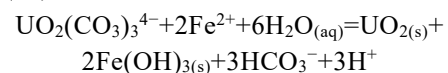
由于铁氧化物 (FHO) 在热液及表生流体中广泛存在, 并与铀成矿密切相关 (李延河等, 2016; Yu et al., 2019), 因此本节将详述铁氧化物对铀的吸附性研究进展。

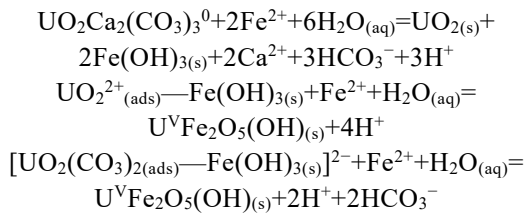
早期研究认为, 铀酰与水铁矿形成单核双齿络合物 ($\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$), U-O 八面体与 Fe-O 八面体共享两个氧原子 (Waite et al., 1994), 但 Sherman et al. (2008) 研究 U(VI) 在针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 表面的络合后发现, $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 络合物只能形成于 $\{210\}$ 和 $\{010\}$ 晶面上, 在 $\{101\}$ 晶面上主要以二齿角

共享络合物 ($\equiv\text{FeOH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$) 为主。金宝等 (2013) 利用第一性原理研究铀在针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 中的占位情况, 发现单个铀很容易掺入到针铁矿中的替位、八面体以及四面体间隙缺陷, 两个相邻的铀原子容易掺入到两个相邻的替位缺陷或相邻的替位缺陷和八面体间隙缺陷中, 这些过程为放热反应, 表明所形成的络合物的结构稳定。

在 pH=2~10 时, 铀在赤铁矿、磁铁矿、针铁矿和水铁矿等铁氧化物上的吸附曲线均为 S 型; pH<3 时几乎不吸附, 随后吸附率急剧升高, pH=5~10 时几乎完全吸附 (Waite et al., 1994; Missana et al., 2003; Zeng et al., 2009)。由于表面积、粒径及可用吸附位点不同, 水铁矿、针铁矿和细粒赤铁矿相比其他 FHO 具有更高的吸附性 (Missana et al., 2003; Zeng et al., 2009)。温度变化、Ca 和 Mg 的存在不会明显影响铁氧化物的吸附能力 (Missana et al., 2003; Xie et al., 2009)。碳酸根和碳酸氢根的存在会强烈抑制 FHO 吸附铀酰的能力。Steward et al. (2010) 研究流体中的 Ca 和 CO_3^{2-} 对针铁矿吸附铀的影响, 发现三元 Ca-U-CO_3^{2-} 络合物的形成抑制了针铁矿的吸附; Steward et al. (2011) 进一步研究 Ca 和 FHO 对生物还原 U(VI) 的影响, 发现 0.0008 mol/L Ca 的流体中, 存在针铁矿时, U(VI) 可还原 24%, 无针铁矿时, U(VI) 只能还原 14%, 表明 FHO 可以吸附 Ca, 从而减弱了 Ca-U-CO_3^{2-} 络合物的形成, 促进了 U(VI) 的还原。在含磷酸盐流体中, 低 pH 值条件下, 可在 FHO 表面形成 $\equiv\text{FePO}_4\text{UO}_2$ 三元络合物, 提高了铀的吸附比例, 高 pH 值下, 形成可溶的磷酸铀酰络合物, 降低了铀的吸附比例 (Cheng et al., 2007)。胡敏酸 (HA) 在 pH < 7 的环境下会增强三水铁矿和赤铁矿对铀的吸附能力, 高 pH 值环境下无影响 (Lenhart and Honeyman, 1999)。

虽然 Fe(II) 还原流体中的 U(VI) 的效率非常缓慢, 但在 FHO 悬浮液中加入 Fe(II) 可显著增强 U(VI) 的吸附和还原效率 (Liger et al., 1999), 该过程形成的 U(IV) 处于亚稳态, 易被重新氧化迁移 (Jang et al., 2008)。Descostes et al. (2010) 研究黄铁矿表面吸附-还原铀的过程, 发现存在两种不同机理, 一为先形成 M_xS 物质, 通过歧化黄铁矿的 S_2^{2-} 进行电子转移, 还原 U(VI), 二为黄铁矿直接对吸附的铀酰阳离子进行还原。Massey et al. (2014) 研究发现碳酸铀酰络合物易吸附在赤铁矿表面, 并发生还原形成晶质铀矿和 U(V), 反应式为:





矿物或有机物对铀酰的吸附过程会先于铀的还原(Wersin et al., 1994), 并且部分矿物表面可以吸附 U(IV)离子(Latta et al., 2016), 从而抑制了铀的沉淀和晶质铀矿的形成。

铀的沉淀常常是各种机制相互关联、相互作用的结果, 若含铀流体由浅部向深部迁移(砂岩型、不整合面型铀矿床成矿模式), 氧化还原反应和吸附作用是铀沉淀的关键, 若含铀流体由深部向浅部迁移(火山岩型铀矿床和热液铀矿床成矿模式), 氧化还原反应、温度和化学组成变化是铀沉淀的关键(余达淦等, 2005)。

4 典型矿床分析

铀成矿过程涉及岩浆体系、流体体系和表生体系, 不同体系会形成不同类型的铀矿床。基于前述铀的地球化学性质, 本文选取典型的与岩浆-热液体系相关的火山岩型铀矿床(相山铀矿田)、与表生流体相关的钙结岩型铀矿床(Yeelirrie 铀矿床)及多成因的石英卵石砾岩型铀矿床(Witwatersrand 铀矿床), 分析矿床中铀的迁移形式和沉淀机制, 讨论铀成矿的物理化学条件及矿床成因。

4.1 相山铀矿田

相山铀矿田位于我国赣杭构造火山岩铀成矿带西段, 产于相山火山杂岩盆地内, 是与中-酸性火山岩和浅成侵入岩有关的热液型铀矿田(余达淦等, 2005)。区内产出许多大中型规模的铀矿床, 其中邹家山铀矿床规模最大、铀品位最高(邵飞等, 2008)。受火山盆地内基底构造、火山机构构造联合控制, 区内矿床、矿点大致呈等间距分布, 尤其是在北部成矿区这一特点尤为明显。区内成矿成岩存在时间差, 其中相山火山岩的形成时代集中在 137~130 Ma(杨水源等, 2013), 铀成矿年龄为 128~90 Ma(李子颖等, 2014), 矿岩时差达 20~50 Ma。

铀矿化类型分为早期碱交代型和晚期酸交代型两类矿化类型(胡志戌等, 2019)。早期成矿温度高(330~300 °C), 成矿流体富钠, pH 值为 8.8~9.4(苏守田等, 1982; 李子颖等, 2014)。该时期形成的矿体连续性好, 规模大, 品位低, 形成铀-钠长石-磷灰石矿石, 矿石呈猪肝色、褐红色, 金属矿物主要为沥青

铀矿、黄铁矿、赤铁矿及少量铅、锌矿物, 非金属矿物主要有钠长石、磷灰石、绿泥石、碳酸盐等矿物(苏守田等, 1982; 李子颖等, 2014)。铀主要以独立铀矿物形式存在, 次为分散吸附状态存在于绿泥石、赤铁矿、磷灰石及其他黏土矿物中(张万良和余西垂, 2011)。围岩蚀变以钠长石化和红化(主要为赤铁矿化)为主, 并伴随有碳酸盐化、水云母化和绿泥石化(李子颖等, 2014)。晚期成矿温度低(150~120 °C), 成矿流体为富氟的酸性流体(苏守田等, 1982; 李子颖等, 2014)。该期矿体一般呈脉状、细脉状或网脉状矿体, 矿体小而薄, 连续性差, 但矿化密度大, 品位高, 形成铀-水云母-萤石矿石, 矿石呈黑色、灰黑色, 金属矿物主要为含钍沥青铀矿、沥青铀矿、铀石、钍铀矿、含钍钍铀矿、钍石、辉钼矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、针镍矿, 非金属矿物为水云母、萤石、方解石、伊利石、磷灰石。围岩蚀变主要为水云母化和萤石化, 伴有碳酸盐化、绿泥石化和磷灰石化(李子颖等, 2014)。矿床中流体包裹体主要为气液两相和含液态 CO₂ 三相包裹体, 包裹体中 HCO₃⁻和 CO₂ 含量达 1.09~37.12 mol/L H₂O, F⁻含量为 0.04~2.66 mol/LH₂O, Cl⁻含量为 0.02~1.80 mol/LH₂O, SO₄²⁻含量为 0.08~0.97 mol/LH₂O, 且流体中的气相比例具有从早期到晚期急剧减少的趋势(戚华文和胡瑞忠, 2000; Hu et al., 2008)。

依据前人研究分析可知, 相山铀矿形成于热液流体阶段, 而非岩浆阶段(凌洪飞, 2011; 李子颖等, 2014)。区内成矿流体主要分为两期, 早期为高温、高 pH 值的富 CO₂ 流体; 晚期为低温、低 pH 值的富卤素(F 和 Cl)流体(苏守田等, 1982; 李子颖等, 2014)。早期成矿流体中存在大量 CO₃²⁻、少量 P、F⁻和 Cl⁻, 铀可以碳酸铀酰、磷酸铀酰、铀酰卤化物或氢氧化铀酰形式迁移, 但晚期成矿流体温度达 300 °C, pH 值达 9 左右, 碳酸铀酰和铀酰卤化物在该条件下不能稳定存在(图 2d), 因此磷酸铀酰和氢氧化铀酰可能为铀的主要迁移形式。晚期成矿流体中的 CO₃²⁻含量降低(Hu et al., 2008), 卤素含量增加(李子颖等, 2014)。由于该期成矿流体的 pH 值低, 碳酸铀酰和磷酸铀酰不能稳定存在, 铀酰卤化物是重要的迁移形式(图 2b、c)。在富卤族元素的流体中, 低温下氟化铀酰络合物的稳定性高, 高温下 UO₂Cl₂⁰ 是铀的主要存在形式(图 4a)。Yu et al. (2019)研究邹家山铀矿床中的磷灰石, 发现早期富氟磷灰石中的铀含量低, 晚期富氟磷灰石中的铀含量高, 表明氟与铀存在密切相关性。因此晚期的低温(120~150 °C)成矿流体中, 铀应主要以氟化铀酰形式进行迁移。

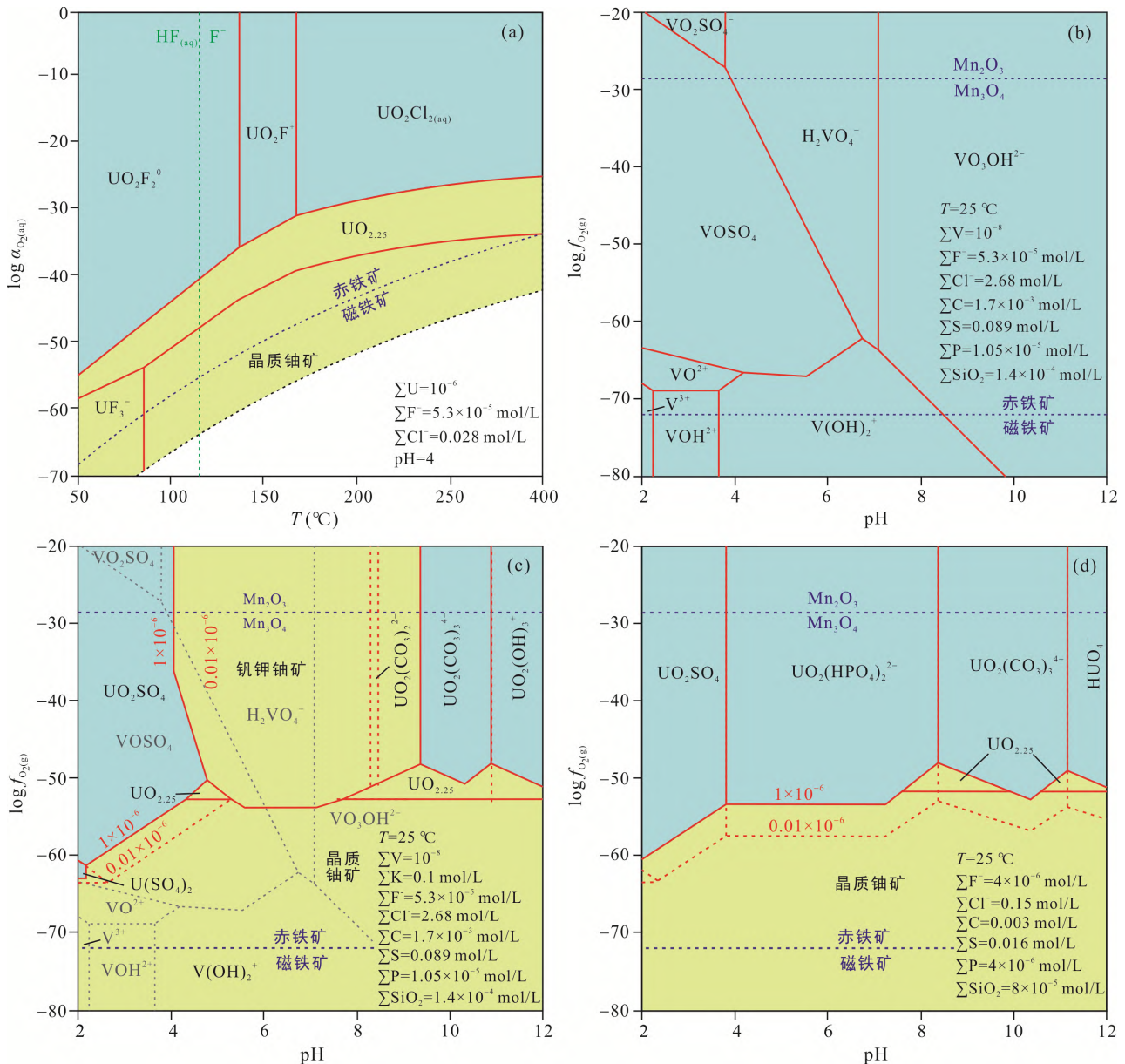
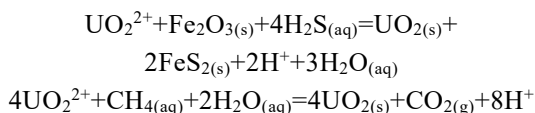


图 4 U-F-Cl 系统中铀矿物的溶解度及存在形式(a, 据 Xing et al., 2018)、地下水中钒的存在形式(b, 据 Bastrakov et al., 2010)、U-V-K 系统中铀矿物的溶解度及存在形式(c, 据 Bastrakov et al., 2010)和地下水中铀矿物的溶解度及存在形式(d, 据 Bastrakov et al., 2010)

Fig.4 Uranium mineral solubility and speciation for the U-F-Cl system (a), speciation of vanadium for the groundwater (b), uranium mineral solubility and speciation for the U-V-K system (c), uranium mineral solubility and speciation for the groundwater (d)

相山铀矿中的铀主要以沥青铀矿和铀石等 U(IV) 形式存在, 铀矿物与黄铁矿共生, 且流体包裹体中产出大量还原性气体(CH₄、CO 和 H₂S; Hu et al., 2008; Yu et al., 2019), 表明还原反应是相山地区铀沉淀的重要因素(李延河等, 2016; Yu et al., 2019), 可能的反应式为:



Yu et al. (2019)认为富氯流体和富氟流体的混合也是导致相山地区铀沉淀的因素之一。而温度的降低仅会改变铀的存在形式, 难以使铀沉淀(Kyser, 2014)。

4.2 Witwatersrand 铀矿床

Witwatersrand 铀矿床位于南非 Kaapvaal 克拉通东南部, 是典型的石英卵石砾岩型铀矿床(Frimmel et al., 2005)。区域中最古老的太古代结晶片岩和花岗岩构成基底, 其上为巨厚的元古代地层, 矿区出

露产状平缓的石炭纪-二叠纪含煤碎屑岩系,为河流三角洲冲积扇的中下段,属缺氧大气条件下的浅水沉积(Frimmel et al., 2005)。铀、金及其他重矿物在不整合面上或在沉积间断面上及其邻近处富集。

矿床 U_3O_8 的平均品位为 271×10^{-6} , 1952~1975 年间产出 U_3O_8 达 1.5×10^6 t (Camisani-Calzolari et al., 1985)。受控于变质砾岩体的形态,矿体形态多呈透镜状。含矿砾岩由 70% 的砾石和 30% 的填隙物组成,砾石由脉石英、石英岩及片岩组成。砾石平均直径为 3.5 cm,磨圆好、无矿化。填隙物 70%~80% 为细粒石英,其次为绢云母、绿泥石、白云母、叶腊石、炭质物、金属硫化物及若干重矿物如锆石、金红石、独居石、电气石、石榴石等(Frimmel et al., 2005)。金属硫化物主要为黄铁矿,极少出现铁氧化物,黄铁矿呈致密圆形、多孔圆形或次生加大,表面存在冲击痕迹和蚀刻坑,粒径为 0.5~2 mm,最大可达 5 mm (Frimmel and Minter, 2002)。铀矿物主要为晶质铀矿,其颗粒呈磨圆状至半磨圆状,直径一般 100 μ m (Frimmel et al., 2005)。除晶质铀矿外还有少量的沥青铀矿和含铀有机物(钍铀碳氢矿)。沥青铀矿呈细粒状,是变质作用的产物。钍铀碳氢矿呈椭圆形细粒和细脉状,少量呈柱状及块状。Witwatersrand 地区的珊瑚礁含有丰富的铀资源,主要的铀矿物为晶质铀矿、钍铀矿和白钨矿,铀、金及沥青常在同一构造通道中迁移沉淀(Jolley et al., 2004)。大部分晶质铀矿被沥青包裹,包膜厚 5~100 μ m,将晶质铀矿与周围矿物分隔开(England et al., 2001),从而避免了晶质铀矿的氧化。未被沥青包裹的晶质铀矿在沉淀后经历了强烈的蚀变和破坏,形成钍铀矿、水硅铀石和铀钍石等次生铀矿物(Schidlowski, 1981)。

地球演化早期(<1.8 Ga)大气圈缺少自由氧, U(IV)不能氧化为 U(VI),铀矿物以碎屑机械作用进行搬运沉淀富集(余达淦等, 2005),并保留经过搬运磨蚀的矿物特征,如磨圆、冲击和蚀刻坑等,因此许多学者认为 Witwatersrand 矿床中的铀矿物主要来源于碎屑沉积,后期含金热液对其进行部分蚀变(England et al., 2001)。除了机械沉积外,沥青的存在可能也对成矿起重要作用,如 Fuchs et al. (2015)认为 Witwatersrand 盆地中的烃类流体溶解了 U-Ti 的碎屑矿物,在降温固化为沥青的过程中将铀富集起来; Fuchs et al. (2017)进一步通过研究晶质铀矿的微观结构,提出了水油混合成矿的模型,认为含铀的烃类流体中可形成大量纳米晶质铀矿晶体,这些晶体凝聚呈多孔的晶质铀矿集合体。

4.3 Yeelirrie 铀矿床

Yeelirrie 铀矿床位于澳大利亚西弗吉尼亚州的威卢纳和莱因斯特地区,卡尔古利以北 500 km 处(Needham, 2009),是典型的表生钙结岩型铀矿床。矿床主要产在第三纪古河道中, U_3O_8 总量约 52000 t,品位为 0.05%~0.15%(Needham, 2009)。矿区河道基底为太古代花岗岩、花岗质片麻岩及一系列 NNW 向的绿岩带,其中花岗岩主要为变形变质的花岗闪长岩-二长花岗岩,绿岩由镁铁质-超镁铁质火山岩及其下伏的石英岩、条带状铁建造和长英质火山岩组成(Myers, 1997)。河道沉积物的类型主要为冲积物、蒸发盐类和钙结岩,其中钙结岩呈洞穴状、结核状、多孔状或粉末状,孔隙度大,是区内主要的储水层(余达淦等, 2005)。区内年降雨量为 200~300 mm,年蒸发量为 2500 mm,降水量远远少于蒸发量(Bureau of Meteorology, 2010)。干旱和潮湿交替的气候与准平原地形结合,促进了钙结岩的形成。干旱季节,地表水的蒸发导致盐类的浓集和沉淀;潮湿季节,地表水带走易溶的盐类,留下难溶的方解石和石膏,方解石、石膏等胶结砾石和砂等形成钙结岩和膏结岩。该过程也促进了地表流体中铀浓度的不断升高,铀与钒形成难溶化合物,并沉淀富集在近地表的钙结岩和膏结岩中,形成钙结岩型铀矿床(余达淦等, 2005)。

Yeelirrie 矿床中 90% 的铀矿化产于结核状和多孔状钙结岩中,少量产于洞穴状钙结岩。矿床中主要铀矿物为钒钾铀矿($K(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$)和钙钒铀矿($Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot (5\sim 8)H_2O$)(Chudasama et al., 2018),可见钒的存在对成矿至关重要。钒是一种变价元素,自然界中存在+3、+4 和+5 价,地壳中的平均含量为 100×10^{-6} ,镁铁质岩石中为 250×10^{-6} ,而花岗岩中仅为 50×10^{-6} (Bastrakov et al., 2010; Rudnick and Gao, 2014)。25 $^{\circ}$ C 条件下,当氧逸度低于磁铁矿-赤铁矿缓冲对时,钒主要以 $V(OH)_2^+$ (V 为+3 价)形式存在溶液中,当 $pH > 8.5$ 时, VO_3OH^- (V 为+5 价)成为唯一稳定存在的络合物(图 4b);当氧逸度高于磁铁矿-赤铁矿缓冲对时,中酸性条件下($pH = 4\sim 7$), VO_4^{3-} (V 为+4 价)可稳定存在,碱性条件下形成 VO_3OH^{2-} (V 为+5 价,图 4b);在氧逸度高于 Mn_3O_4 - Mn_2O_3 缓冲对条件下,钒以 V^{5+} 的硫酸盐和羟基络合物存在(图 4b; Bastrakov et al., 2010)。钒钾铀矿的溶解度取决于流体的氧逸度、pH 值及钾、铀、钒等离子的浓度。25 $^{\circ}$ C 条件下,钒钾铀矿稳定存在所需要的氧逸度远高于磁铁矿-赤铁矿缓冲对,并且溶于酸性

($\text{pH}<5$)和碱性($\text{pH}>9$)流体(图 4c)。流体中钾、铀、钒等离子浓度的升高会增大钒钾铀矿的稳定范围(图 4c), 而 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度的升高则会使钒钾铀矿的稳定范围缩小(Bastrakov et al., 2010), 因此碳酸盐和硫酸盐矿物的沉淀有利于钒钾铀矿的沉淀。

Yeelirrie 矿床中的铀主要由早期铀矿化(晶质铀矿、铀石及沥青铀钍矿等; Noble et al., 2011)、花岗岩和片麻岩提供, 基性-超基性的绿岩带及其风化所形成的红土可以提供铀沉淀所需的钒(Needham, 2009)。矿床的成矿流体主要是近地表的地下水及大气降水, 这类流体的 pH 值接近中性、氧逸度高, 当流体与铀矿物及花岗岩/片麻岩接触时, 可使其中的 U(IV) 氧化为 U(VI) (图 4d), 发生活化迁移, 形成含铀成矿流体。地表水中含大量 P 和 CO_2 , CO_2 的逸度与大气中 CO_2 逸度相近($P_{\text{CO}_2}=10^{-3.4}$ atm; Chudasama et al., 2018), 铀主要以磷酸铀酰和碳酸铀酰络合物的形式迁移(图 4d)。

蒸发和流体混合是表生流体中 U(VI) 沉淀的主要因素。蒸发作用会使地下水中所有离子的浓度增加, 导致方解石、石膏和磷灰石等矿物沉淀(Noble et al., 2011), 进而使 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 浓度降低。蒸发还会使流体的 f_{CO_2} 增加, 需要通过释放 CO_2 与大气中的 P_{CO_2} 达到平衡, 导致 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 向 CO_2 转化(Chudasama et al., 2018)。流体中 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 的降低促使铀酰络合物分解形成 UO_2^{2+} 离子, 与 K^+ 和 V^{5+} 结合形成钒钾铀矿而沉淀, 如果流体中 Ca^{2+} 含量足够高, 也可形成钙钒铀矿(Langmuir, 1978)。

Chudasama et al. (2018)模拟发现, 化学成分相似的地下水混合不会导致铀矿物的沉淀, 但化学成分差异大的流体(如氧化性流体与还原性流体、富铀流体与贫铀流体及富钒流体与贫铀流体)混合会导致钒钾铀矿/钙钒铀矿的沉淀。流经花岗岩/片麻岩的地下水富铀呈弱酸性, 流经绿岩带的地下水富钒呈碱性(Noble et al., 2011), 两者的交汇处容易沉淀铀矿物(Chudasama et al., 2018); 深部弱还原的地下水与绿岩带中的基性岩发生反应形成 V^{4+} 络合物, 当其通过扩散或上涌与浅部氧化含铀流体混合, 也会导致 V^{4+} 氧化为 V^{5+} , 进而形成钒钾铀矿(Mann and Deutscher, 1978); 当富铀的地下水与富钾、钙的湖水混合时, 也会促进钒钾铀矿的沉淀(Bastrakov et al., 2010)。

5 结 论

(1) 岩浆体系中, 铀主要以 U(IV) 和 U(V) 进行

迁移, 钾、钠、卤素含量的增加会提升铀的溶解度, 岩浆的降温使铀以独立矿物结晶或类质同象进入副矿物晶格, 从而达到富集成矿。

(2) 流体体系中, 铀以 U(IV) 和 U(VI) 存在, U(IV) 具有强酸性, 仅稳定存在极低 pH 值环境中, U(VI) 可与羟基、碳酸根、硫酸根、磷酸根、氯离子、氟离子等阴离子(团)形成铀酰络合物, 极大增强了其在流体中的迁移能力。氧化还原反应及流体化学成分的变化是导致铀沉淀的主要因素。

(3) 表生环境中, 微生物和有机物对铀的迁移起重要作用, 其中微生物可通过酸解、表面络合及分泌的铁载体等将岩石中的铀活化分离, 有机酸可与铀结合形成络合物进行迁移。铁氧化物、黏土矿物和黑色岩的吸附作用是表生环境中铀富集成矿的关键。

(4) 铀的成矿是各种机制相互关联、相互作用的结果, 铀的来源、迁移和沉淀过程都较复杂, 并存在许多争议, 在研究具体成矿实例或成矿过程时需要全面分析才能得出较为准确的结论。

致谢: 本文在写作过程中得到东华理工大学林少泽和王求贵等老师的帮助。感谢成都理工大学宋昊副教授和另一位匿名评审人对本文详细而全面的审阅, 他们提出的意见使本文的质量得到很大提高。

参考文献(References):

- 蔡春芳, 李宏涛, 李开开, 姜磊. 2008. 油气厌氧氧化与铀还原的耦合关系: 以东胜和钱家店铀矿床为例. 石油实验地质, 30(5): 518-521.
- 胡瑞忠, 金景福. 1990. 上升热液浸取成矿过程中铀的迁移沉淀机制探讨: 以希望铀矿床为例. 地质论评, 36(4): 317-325.
- 胡瑞忠, 骆金诚, 陈佑纬, 潘力川. 2019. 华南铀矿床研究若干进展. 岩石学报, 35(9): 2625-2636.
- 胡志成, 李晔, 蔡明海, 邵主助, 张含, 刘嘉兴, 韦绍成. 2019. 相山铀矿田围岩蚀变及成矿流体特征. 矿产勘查, (8): 1852-1862.
- 华仁民. 2005. 南岭中生代陆壳重熔型花岗岩类成岩——成矿的时间差及其地质意义. 地质论评, 51(6): 633-639.
- 金宝, 蔡军, 陈义学. 2013. 放射性核素铀在针铁矿中的占位研究. 物理学报, 62(8), 087101.
- 李延河, 段超, 赵悦, 裴浩翔, 任顺利. 2016. 氧化还原障在热液铀矿成矿中的作用. 地质学报, 90(2): 201-218.
- 李子颖. 2010. 南岭贵东岩浆岩与铀成矿作用. 北京: 地

- 质出版社: 1-293.
- 李子颖, 黄志章, 李秀珍, 张金带, 林子瑜, 张玉燕. 2014. 相山火成岩与铀成矿作用. 北京: 地质出版社: 1-324.
- 凌洪飞. 2011. 论花岗岩型铀矿床热液来源: 来自氧逸度条件的制约. 地质论评, 57(2): 193-206.
- 戚华文, 胡瑞忠. 2000. 华南花岗岩岩浆期后热液与铀成矿热液的初步对比. 矿物学报, 20(4): 401-405.
- 邵飞, 陈晓明, 徐恒力, 黄辉明, 唐相生, 邹茂卿, 何晓梅, 李梅. 2008. 江西省相山铀矿田成矿模式探讨. 地质力学学报, 14(1): 65-73.
- 石少华, 胡瑞忠, 温汉捷, 孙如良, 王加昇, 陈恒. 2010. 桂北沙子江铀矿床成矿年代学研究: 沥青铀矿 U-Pb 同位素年龄及其地质意义. 地质学报, 84(8): 1175-1182.
- 宋昊, 施泽明, 倪师军, 张成江, 黄小东, 徐进勇. 2014. 铀在地表水中的主要迁移形式及其沉淀条件的模拟计算: 以四川沱江流域绵远河为例. 环境化学, 33(1): 100-107.
- 苏守田, 蒋桂玉, 肖葳. 1982. 一二二〇铀矿田成矿温度及沥青铀矿的沉淀环境与机理. 放射性地质, (4): 300-307.
- 孙庆津, 张维海, 张维萍, 赵建社, 苗建宇, 孙卫, 刘池洋. 2007. 有机质在铀成矿过程中作用的实验模拟研究. 中国地质, 34(3): 463-469.
- 田建吉, 胡瑞忠, 苏文超, 张国全, 商朋强, 齐有强. 2010. 661铀矿床流体包裹体特征及成矿流体来源探讨. 矿物岩石地球化学通报, 29(1): 17-23.
- 王鲲, 邓江洪, 郝锡萃. 2020. 铀的地球化学性质与成矿: 以华南铀成矿省为例. 岩石学报, 36(1): 35-43.
- 邬斌, 王汝成, 刘晓东, 郭国林, 宋振涛. 2018. 辽宁赛马碱性岩体异性石化学成分特征及其蚀变组合对碱性岩浆-热液演化的指示意义. 岩石学报, 34(6): 1741-1757.
- 吴福元, 刘小驰, 纪伟强, 王佳敏, 杨雷. 2017. 高分异花岗岩的识别与研究. 中国科学: 地球科学, 47(7): 745-765.
- 伍皓, 夏彧, 周恳恳, 张建军. 2020. 高分异花岗岩浆可能是华南花岗岩型铀矿床主要铀源——来自诸广山南体花岗岩锆石铀含量的证据. 岩石学报, 36(2): 589-600.
- 向伟东, 陈肇博, 陈祖伊, 尹金双. 2000. 试论有机质与后生砂岩型铀成矿作用: 以吐哈盆地十红滩地区为例. 铀矿地质, 16(2): 65-73.
- 徐春霞, 钟开龙. 2010. 无机及分析化学. 北京: 科学出版社: 1-449.
- 严冰, 严寒, 魏文凤, 曹阳, 李健. 2014. 江西相山沙洲铀矿床 He、Ar 同位素特征及其地质意义. 地质论评, 60(3): 624-634.
- 杨水源, 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 陈培荣. 2013. 江西相山铀矿田如意亭剖面火山岩的年代学格架及其地质意义. 岩石学报, 29(12): 4362-4372.
- 姚莲英, 仇宝聚. 2014. 相山热液铀矿床实验地球化学. 北京: 中国原子能出版社: 1-109.
- 余达淦, 吴仁贵, 陈培荣. 2005. 铀资源地质学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社: 1-450.
- 张万良, 余西垂. 2011. 相山铀矿田成矿综合模式研究. 大地构造与成矿学, 35(2): 249-258.
- 张展适. 2011. 下庄矿田岩浆作用及其与铀成矿的关系. 北京: 中国原子能出版社: 1-144.
- 赵凤民. 2017. 重新认识还原作用在铀成矿中的贡献. 铀矿地质, 33(4): 193-214.
- 朱金初, 饶冰, 熊小林, 李福春, 张佩华. 2002. 富锂氟含稀有矿化花岗质岩石的对比和成因思考. 地球化学, 31(2): 141-152.
- Abhilash M K D, Kumar V, Pandey B D, Tamrakar P K. 2010. Column bioleaching of a low-grade silicate ore of uranium. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31(4): 224-235.
- Abhilash S S, Mehta K D, Kumar V, Pandey B D, Pandey V M. 2009. Dissolution of uranium from silicate-apatite ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 95(1-2): 70-75.
- Arnold T, Zorn T, Bernhard G, Nitsche H. 1998. Sorption of uranium (VI) onto phyllite. *Chemical Geology*, 151(1-4): 129-141.
- Avasarala S, Torres C, Ali A S, Thomson B M, Spilde M N, Peterson E J, Artyushkova K, Dobrica E, Lezama-Pacheco J S, Cerrato J M. 2019. Effect of bicarbonate and oxidizing conditions on U(IV) and U(VI) reactivity in mineralized deposits of New Mexico. *Chemical Geology*, 524: 345-355.
- Bargar J R, Reitmeyer R, Davis J A. 1999. Spectroscopic confirmation of uranium (VI) — Carbonate adsorption complexes on hematite. *Environmental Science and Technology*, 33(14): 2481-2484.
- Bastrakov E N, Jaireth S, Mernagh T P. 2010. Solubility of uranium in hydrothermal fluids at 25-300 °C: Implications for the formation of uranium deposits. Canberra: Geoscience Australia Record: 1-91.
- Beazley M J, Martinez R J, Webb S M, Sobecky P A, Taillefert M. 2011. The effect of pH and natural microbial phosphatase activity on the speciation of uranium in

- subsurface soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19): 5648–5663.
- Bernier-Latmani R, Veeramani H, Vecchia E D, Junier P, Lezama-Pacheco J S, Suvorova E I, Sharp G O, Wigginton N S, Bargar J R. 2010. Non-uraninite products of microbial U(VI) reduction. *Environmental Science and Technology*, 44(24): 9456–9462.
- Brantley S L. 2003. Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient conditions // Holland H D and Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*, 5–9: 73–117.
- Bureau of Meteorology. 2010. Climate data from regional (Leinster Aero) weather stations and Australian rainfall map. Bureau of Meteorology, Canberra, ACT.
- Burns P C, Finch R J. 1999. Wyartite: Crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral. *American Mineralogist*, 84(9): 1456–1460.
- Camisani-Calzolari F A G M, de Klerk W J, van der Merwe P J. 1985. Assessment of South African uranium resources. Methods and results: Pretoria. *Transactions of the Geological Society of South Africa*, 88(1): 83–97.
- Catalano J G, Brown J R G E. 2005. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(12): 2995–3005.
- Cheng T, Barnett M O, Roden E E, Zhuang J L. 2007. Reactive transport of uranium(VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: An experimental study. *Chemosphere*, 68: 1218–1223.
- Chudasama B, Porwal A, González-Álvarez I, Thakur S, Wilde A, Kreuzer O P. 2018. Calcrete-hosted surficial uranium systems in Western Australia: Prospectivity modeling and quantitative estimates of resources. Part 1 — Origin of calcrete uranium deposits in surficial environments: A review. *Ore Geology Reviews*, 102: 906–936.
- Comarmond M J, Payne T E, Harrison J J, Thiruvoth S, Wong H K, Aughterson R D, Lumpkin G R, Muller K, Foerstendorf H. 2011. Uranium sorption on various forms of titanium dioxide — influence of surface area, surface charge, and impurities. *Environmental Science and Technology*, 45(13): 5536–5542.
- Dahlkamp F J. 1991. Uranium ore deposits. Berlin: Springer-Verlag: 1–460.
- Dargent M, Truche L, Dubessy J, Bessaque G, Marmier H. 2015. Reduction kinetics of aqueous U(VI) in acidic chloride brines to uraninite by methane, hydrogen or C-graphite under hydrothermal conditions: Implications for the genesis of unconformity-related uranium ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167: 11–26.
- Derome D, Cathelineau M, Cuney M, Fabre C, Lhomme T, Banks D A. 2005. Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: A Raman and laser-induced breakdown spectroscopic study of fluid inclusions. *Economic Geology*, 100(8): 1529–1545.
- Descostes M, Schlegel M L, Eglizaud N, Descamps F, Miserque F, Simoni E. 2010. Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS₂) suspensions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(5): 1551–1562.
- England G L, Rasmussen B, Krapež B, Groves D I. 2001. The origin of uraninite, bitumen nodules, and carbon seams in Witwatersrand gold-uranium-pyrite ore deposits, based on a Permo-Triassic analogue. *Economic Geology*, 96(8): 1907–1920.
- Feldman I, Havill J R, Neuman W F. 1954. Polymerization of uranyl-citrate, -malate, -tartrate and -lactate complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 76(18): 4726–4732.
- Finch R J, Ewing R C. 1992. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 190: 133–156.
- Frimmel H E, Groves D I, Kirk J, Ruiz J, Chesley J, Minter W E L. 2005. The formation and preservation of the Witwatersrand goldfields, the world's largest gold province. *Economic Geology*, 100: 769–797.
- Frimmel H E, Minter W E L. 2002. Recent developments concerning the geological history and genesis of the Witwatersrand gold deposits, South Africa. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 9: 17–45.
- Fuchs S H, Schumann D, Williams-Jones A E, Murray A J, Couillard M, Lagarec K, Phaneuf M W, Vali H. 2017. Gold and uranium concentration by interaction of immiscible fluids (hydrothermal and hydrocarbon) in the Carbon Leader Reef, Witwatersrand Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 293: 39–55.
- Fuchs S H, Schumann D, Williams-Jones A E, Vali H. 2015. The growth and concentration of uranium and titanium minerals in hydrocarbons of the Carbon Leader Reef, Witwatersrand Supergroup, South Africa. *Chemical Geology*, 393: 55–66.
- Gajowiak A, Majdan M, Drozdal K. 2009. Sorption of uranium(VI) on clays and clay minerals. *Przemysł*

- Chemiczny*, 88(2): 190–196.
- Götz C, Geipel G, Bernhard G. 2010. The influence of the temperature on the carbonate complexation of uranium (VI): A spectroscopic study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287(3): 961–969.
- Grenthe I, Drożdżynński J, Fujino T, Buck E C, Albrecht-Schmitt T E, Wolf S F. 2008. Uranium // Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Dordrecht: Springer: 253–698.
- Guillaumont R, Fanghänel T, Fuger J, Grenthe I, Neck V, Palmer D A, Rand M H. 2003. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Amsterdam: Elsevier: 157–292.
- Guo Z T, Su H Y, Wu W S. 2009. Sorption and desorption of uranium (VI) on silica: Experimental and modeling studies. *Radiochimica Acta*, 97(3): 133–140.
- Gupta D K, Walther C. 2020. Uranium in Plants and the Environment. Springer: 1–246.
- Hayes K F, Papelis C, Leckie J O. 1988. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2): 717–726.
- Hazen R M, Ewing R C, Sverjensky D A. 2009. Evolution of uranium and thorium minerals. *American Mineralogist*, 94(10): 1293–1311.
- Henderson P. 1982. Inorganic geochemistry. Oxford: Pergamon Press: 1–254.
- Hsieh P S, Chen C H, Yang H J, Lee C Y. 2008. Petrogenesis of the Nanling Mountains granites from South China: Constraints from systematic apatite geochemistry and whole-rock geochemical and Sr-Nd isotope compositions. *Journal of Asian Earth Sciences*, 33(5–6): 428–451.
- Hu R Z, Bi X W, Zhou M F, Peng J T, Su W C, Liu S, Qi H W. 2008. Uranium metallogenesis in South China and its relationship to crustal extension during the Cretaceous to Tertiary. *Economic Geology*, 103(3): 583–598.
- IAEA. 2016. World distribution of uranium deposits (UDEPO). Vienna: IAEA: 1–247.
- Idemitsu K, Obata K, Furuya H, Inagaki Y. 1994. Sorption behavior of uranium(VI) on a biotite mineral. *Materials Research Society*, 353(1): 981–988.
- Jang J H, Dempsey B A, Burgos W D. 2008. Reduction of U(VI) by Fe(II) in the presence of hydrous ferric oxide and hematite: Effects of solid transformation, surface coverage, and humic acid. *Water Research*, 42: 2269–2277.
- Jiang Y H, Ling H F, Jiang S Y, Shen W Z, Fan H H, Ni P. 2006. Trace element and Sr-Nd isotope geochemistry of fluorite from the Xiangshan uranium deposit southeast China. *Economic Geology*, 101(8): 1613–1622.
- Jolley S J, Freeman S R, Barnicoat A C, Phillips G M, Knipe R J, Pather A, Fox N P C, Strydom D, Birch M T G, Henderson I H C, Rowland T W. 2004. Structural controls on Witwatersrand gold mineralization. *Journal of Structural Geology*, 26: 1067–1086.
- Kalintsev A, Migdisov A, Xu H, Roback R, Brugger J. 2019. Uranyl speciation in sulfate-bearing hydrothermal solutions up to 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 267: 75–91.
- Keppler H, Wyllie P J. 1990. Role of fluids in transport and fractionation of uranium and thorium in magmatic processes. *Nature*, 348(5–6): 531–533.
- Kornilovich B Y, Pshinko G N, Kovalchuk I A. 2001. Influence of fulvic acids on the interaction of U(VI) with clayey components of soils. *Radiokhimiya*, 43(5): 404–407.
- Kraemer D, Kopf S, Bau M. 2015. Oxidative mobilization of cerium and uranium and enhanced release of “immobile” high field strength elements from igneous rocks in the presence of the biogenic siderophore desferrioxamine B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165: 263–279.
- Krepelova A, Sachs S, Bernhard G. 2006. Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochimica Acta*, 94: 825–833.
- Kyser K. 2014. Uranium ore deposits // Holland H D and Turekian K K. Treatise on Geochemistry: 489–513.
- Langmuir D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 547–569.
- Latta D E, Boyanov M I, Kemner K M, O’Loughlin E J, Scherer M M. 2012. Abiotic reduction of uranium by Fe(II) in soil. *Applied Geochemistry*, 27(8): 1512–1524.
- Latta D E, Kemner K M, Mishra B, Boyanov M I. 2016. Effects of calcium and phosphate on uranium(IV) oxidation: Comparison between nanoparticulate uraninite and amorphous U^{IV} — Phosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 122–142.
- Lenhart J J, Honeyman B D. 1999. Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 63: 2891–2901.
- Li X L, Wu J J, Liao J L, Zhang D, Yang J, Feng Y, Zeng J H, Wen W, Yang Y Y, Tang J, Liu N. 2013. Adsorption and desorption of uranium(VI) in aerated zone soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 115: 143–150.
- Li Z Y, Huang Z Z, Li X Z, Guo J, Fan C. 2015. The discovery of native uranium and its significance. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 89(5): 1561–1567.
- Liermann L, Kalinowski B E, Brantley S L, Ferry J G. 2000. Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(4): 587–602.
- Liger E, Charlet L, Cappellen P. 1999. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 2939–2955.
- Liu J, Zhao C S, Yuan G Y, Dong Y, Yang J J, Li F Z, Liao J L, Yang Y Y, Liu N. 2017. Adsorption of U(VI) on a chitosan/polyaniline composite in the presence of Ca/Mg-U(VI)-CO₃ complexes. *Hydrometallurgy*, 175: 300–311.
- Mann A W, Deutscher R L. 1978. Genesis principles for the precipitation of carnotite in calcrete drainages in Western Australia. *Economic Geology*, 73(8): 1724–1737.
- Manning D A C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(2): 206–215.
- Massey M S, Lezama-Pacheco J S, Jones M E, Ilton E S, Cerrato J M, Bargar J R, Fendorf S. 2014. Competing retention pathways of uranium upon reaction with Fe(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 166–185.
- McGloin M V, Tomkins A G, Webb G P, Spiers K, MacRae C M, Paterson D, Ryan C G. 2016. Release of uranium from highly radiogenic zircon through metamictization: The source of orogenic uranium ores. *Geology*, 44(1): 15–18.
- Merino E, Villaseca C, Orejana D, Jeffries T. 2013. Gahnite, chrysoberyl and beryl co-occurrence as accessory minerals in a highly evolved peraluminous pluton: The Belvis de Monroy leucogranite (Cáceres, Spain). *Lithos*, 179: 137–156.
- Migdisov A A, Boukhalfa H, Timofeev A, Runde W, Roback R, Williams-Jones A E. 2018. A spectroscopic study of uranyl speciation in chloride-bearing solutions at temperatures up to 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 130–145.
- Missana T, García-Gutiérrez M, Maffiotte C. 2003. Experimental and modeling study of the uranium(VI) sorption on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260: 291–301.
- Mossman D, Gauthierlafaye F, Jackson S. 2005. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon. *Precambrian Research*, 137(3–4): 253–272.
- Myers J S. 1997. Preface: Archaean geology of the Eastern Goldfields of Western Australia — Regional overview. *Precambrian Research*, 83(1–3): 1–10.
- Needham S. 2009. Yeelirrie uranium deposit in Western Australia. Canberra: Parliament of Australia, Department of Parliamentary Service, Background Note: 1–12.
- Nex P A M, Kinnaird J A, Oliver G J H. 2001. Petrology, geochemistry and mineralization of post-collisional magmatism in the southern Central Zone, Damaran Orogen, Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, 33: 481–502.
- Nguyen-Trung C, Palmer D A, Begun G M, Peiffert C, Mesmer R E. 2000. Aqueous uranyl complexes I. Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl(VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25 °C and 0.1 MPa. *Journal of Solution Chemistry*, 29: 101–129.
- Noble R R P, Gray D J, Reid N. 2011. Regional exploration for channel and playa uranium deposits in Western Australia using groundwater. *Applied Geochemistry*, 26(12): 1956–1974.
- Pabalan R T, Bertetti F P, Prikryl J D, Turner D R. 1996. Uranium^{VI} sorption onto selected mineral surfaces: key geochemical parameters // Jenne E A. Adsorption of metals by geomedia. San Diego: Academic Press: 99–130.
- Panias A K. 2004. Uranium(VI) speciation diagrams in the UO₂²⁺/CO₃²⁻/H₂O system at 25 °C. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4(2): 113–129.
- Payne T E, Davis J A, Lumpkin G R, Chisari R, Waite T D. 2004. Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite. *Applied Clay Science*, 26: 151–162.
- Peiffert C, Cuney M. 1996. Uranium in granitic magmas: Part 2. Experimental determination of uranium solubility and fluid-melt partition coefficients in the uranium oxide-haplogranite-H₂O-NaX (X=Cl, F) system at 770 °C, 2 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9):

- 1515–1529.
- Prakash O M, Gihring T M, Dalton D D, Chin K J, Green S J, Akob D M, Wanger G, Kostka J E. 2010. *Geobacter daltonii* sp. nov., an Fe(III)- and uranium(VI)-reducing bacterium isolated from a shallow subsurface exposed to mixed heavy metal and hydrocarbon contamination. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 60(3): 546–553.
- Ramdohr P. 1980. *The Ore Minerals and Their Intergrowths* (2nd ed.). Oxford: Pergamon Press: 1–1205.
- Richard A, Rozsypal C, Mercadier J, Banks D A, Cuney M, Boiron M C, Cathelineau M. 2011. Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines. *Nature Geoscience*, 5(2): 142–146.
- Roberts H E, Morris K, Law G T W, Mosselmans J F W, Bots P, Kvashnina K, Shaw S. 2017. Uranium(V) incorporation mechanisms and stability in Fe(II)/Fe(III) (oxyhydr)oxides. *Environmental Science and Technology Letters*, 4: 421–426.
- Romberger S B. 1984. Transport and deposition of uranium in hydrothermal systems at temperatures up to 300 °C: Geological implications // De Vivo B, Ippolito F, Capaldi G, Simpson P R. *Uranium Geochemistry, Mineralogy, Geology, Exploration and Resources*. Dordrecht: Springer: 12–17.
- Rudnick R L, Gao S. 2014. Composition of the continental crust // Holland H D and Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*: 1–51.
- Sandino M C A, Grambow B. 1994. Solubility equilibria in the U(VI)-Ca-K-Cl-H₂O system: Transformation of schoepite into becquerelite and compreignacite. *Radiochimica Acta*, 66(s1): 37–44.
- Schidowski M. 1981. Uraniferous constituents of the Witwatersrand conglomerates: Ore-microscopic observations and implications for the Witwatersrand metallogeny. U.S. Geological Survey Professional Paper, 1161-N: 1–23.
- Sherman D M, Peacock C L, Hubbard C G. 2008. Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 298–310.
- Skomurski F N, Ilton E S, Engelhard M H, Arey B W, Rosso K M. 2011. Heterogeneous reduction of U⁶⁺ by structural Fe²⁺ from theory and experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7277–7290.
- Sørensen H, Bailey J C, Rose-Hansen J. 2011. The emplacement and crystallization of the U-Th-REE-rich apatitic and hyperapatitic lujavrites at Kvanefjeld, Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 59: 69–92.
- Spirakis C S. 1996. The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks. *Ore Geology Reviews*, 11: 53–69.
- Stewart B D, Amos R T, Nico P S, Fendorf S. 2011. Influence of uranyl speciation and iron oxides on uranium biogeochemical redox reactions. *Geomicrobiology Journal*, 28(5–6): 444–456.
- Stewart B D, Mayes M A, Fendorf S. 2010. Impact of uranyl-calcium-carbonate complexes on uranium(VI) adsorption to synthetic and natural sediments. *Environmental Science Technology*, 44(3): 928–934.
- Stylo M, Neubert N, Roebbert Y, Weyer S, Bernier-Latmani R. 2015. Mechanism of uranium reduction and immobilization in *Desulfovibrio vulgaris* biofilms. *Environmental Science and Technology*, 49(17): 10553–10561.
- Tartese R, Boulvais P, Poujol M, Gloaguen E, Cuney M. 2013. Uranium mobilization from the Variscan Questembert syntectonic granite during fluid-rock interaction at depth. *Economic Geology*, 108(2): 379–386.
- Tian G X, Rao L F. 2009. Spectrophotometric and calorimetric studies of U(VI) complexation with sulfate at (25 to 70)°C. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41: 569–574.
- Timofeev A, Migdisov A A, Williams-Jones A E, Roback R, Nelson A T, Xu H. 2018. Uranium transport in acidic brines under reducing conditions. *Nature Communication*, 9(1), 1469.
- Tournassat C, Tinnacher R M, Grangeon S, Davis J A. 2018. Modeling uranium(VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: A surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 291–308.
- Troyer L D, Maillot F, Wang Z, Wang Z, Mehta V S, Giammar D E, Catalano J G. 2016. Effect of phosphate on U(VI) sorption to montmorillonite: Ternary complexation and precipitation barriers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 86–99.
- Tsarev S, Collins R N, Ilton E S, Fahy A, Waite D. 2017. The short-term reduction of uranium by nanoscale zero-valent iron (nZVI): Role of oxide shell, reduction mechanism and the formation of U(V)-carbonate phases. *Environmental Science: Nano*, 6(4): 1304–1313.
- Ulrich K U, Ilton E S, Veeramani H, Sharp J O, Bernier-

- Latmani R, Schofield E J, Bargar J R, Giammar D E. 2009. Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20): 6065–6083.
- Wander M C F, Shuford K L. 2012. A theoretical study of the qualitative reaction mechanism for the homogeneous disproportionation of pentavalent uranyl ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 177–185.
- Wang Z, Lee S W, Kapoor P, Tebo B M, Giammar D E. 2013. Uraninite oxidation and dissolution induced by manganese oxide: A redox reaction between two insoluble minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100: 24–40.
- Waite T D, Davis J A, Payne T E, Waychunas G A, Xu N. 1994. Uranium(VI) sorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 5465–5478.
- Wersin P, Hochella M F J, Persson P, Redden G, Leckie J O, Harris D W. 1994. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(13): 2829–2843.
- Wilkins M J, Livens F R, Vaughan D J, Lloyd J R. 2006. The impact of Fe(III) — Reducing bacteria on uranium mobility. *Biogeochemistry*, 78(2): 125–150.
- Wolff-Boenisch D, Traina S J. 2006. A comparative study of the effect of desferrioxamine B, oxalic acid, and Na-alginate on the desorption of U(VI) from goethite at pH 6 and 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17): 4356–4366.
- Wongfun N, Plötze M, Furrer G, Brandl H. 2014. Weathering of granite from the Damma Glacier area: The contribution of cyanogenic bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 31(2): 93–100.
- Xia Q Y, Zhang L M, Dong H L, Li Z Y, Zhang Y Y, Hu J L, Chen H Y, Chen Y. 2020. Bio-weathering of a uranium-bearing rhyolitic rock from Xiangshan uranium deposit, Southeast China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 279: 88–106.
- Xie S B, Zhang C, Zhou X H, Yang J, Zhang X J, Wang J S. 2009. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100: 162–166.
- Xing Y L, Mei Y, Etschmann B, Liu W H, Brugger J. 2018. Uranium transport in F-Cl-bearing fluids and hydrothermal upgrading of U-Cu ores in IOCG deposits. *Geofluids*, 2018: 1–22.
- Yang Y, Saiers J E, Barnett M O. 2013. Impact of interactions between natural organic matter and metal oxides on the desorption kinetics of uranium from heterogeneous colloidal suspensions. *Environmental Science and Technology*, 47(6): 2661–2669.
- Yang Y, Saiers J E, Xu N, Minasian S G, Tyliczszak T, Kozimor S A, Shuh D K, Barnett M O. 2012. Impact of natural organic matter on uranium transport through saturated geologic materials: From molecular to column scale. *Environmental Science and Technology*, 46(11): 5931–5938.
- Yu Z Q, Ling H F, Mavrogenes J, Chen P R, Chen W F, Fang Q C. 2019. Metallogeny of the Zoujiashan uranium deposit in the Mesozoic Xiangshan volcanic-intrusive complex, southeast China: Insights from chemical compositions of hydrothermal apatite and metal elements of individual fluid inclusions. *Ore Geology Reviews*, 113, 103085.
- Zeng H, Singh A, Basak S, Ulrich K U, Sahu M, Biswas P, Catalano J G, Giammar D E. 2009. Nanoscale size effects on uranium(VI) sorption to hematite. *Environmental Science and Technology*, 43: 1373–1378.
- Zhang H X, Wen C X, Tao Z Y, Wu W S. 2011. Effects of nitrate, fulvate, phosphate, phthalate, salicylate and catechol on the sorption of uranyl onto SiO₂: A comparative study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287: 13–20.
- Zhou P, Gu B H. 2005. Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: Effects of carbonate concentration and pH. *Environmental Science and Technology*, 39(12): 4435–4440.

Geochemical Characteristics and Mineralization of Uranium

WANG Dazhao¹, LENG Chengbiao^{1,2*}, QIN Chaojian²,
DUAN Fenghao¹, ZHOU Wanpeng³, XU Deru⁴

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resource and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 3. Key Laboratory of Digital Land and Resources of Jiangxi Province, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 4. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: Uranium mineralization is controlled by material sources, migration and deposition mechanisms. In this paper, we summarized the research of geochemical characteristics, migrating forms and deposition mechanisms of uranium, which may shed lights on ore-forming mechanisms, mineral exploration, and pollution control. The electronic configuration of uranium determines its oxytropicism, multivalent state, and ability of isomorphic replacement. The uranium contents in different geological bodies are different, and among them, acidic rocks, alkaline rocks and organic rich sedimentary rocks and phosphate contain higher uranium. Uranium mainly appears as U(IV) and U(V) in magmatic systems, and its partition coefficient between melt and hydrothermal fluid is very low, so it cannot enter the magmatic hydrothermal fluid in large quantities, and consequently, U is difficult to accumulate and mineralize. Uranium exists as U(IV) and U(VI) in hydrothermal fluids. U(IV) can migrate in reducing brine in the form of UCl_4^0 , while U(VI) can form uranyl complexes with hydroxyl, carbonate, sulfate, phosphate, chloridion and fluorinon. Formation of uranyl complexes enhances the ability of uranium migration in the fluids. However, whether uranyl carbonate exists in the reducing deep-source fluid and whether uranyl fluoride can exist in a large amount in the fluid is still controversial. Uranium exists in the surface environment as U(VI), which can combine with organic acids to form complexes and can migrate as such. Acidolysis, surface complexation and siderophore secreta of microorganisms can reactivate and migrate uranium in rocks. Redox reaction is one of the most important mechanisms leading to uranium precipitation. H_2 , CH_4 , CO , H_2S , graphite, $Fe(II)$ and oil and gas are all effective reducing agents for uranium. The influences of temperature and pH changes on uranium precipitation vary in different hydrothermal fluids. Adsorption by ferric oxides, clay minerals and black shales is of great significance in the process of surface mineralization, and its strength is affected by the pH of the environment. Uranium mineralization is the result of multi-factor coupling, and a comprehensive analysis is required in discussion of ore-forming processes.

Keywords: uranium mineralization; geochemical characteristics; existing forms; migration processes; deposition mechanisms