



# 铀 矿 物 学



张成江 王德荫 傅永全 等编著



YOUKUANGWUXUE



原子能出版社

# 铀 矿 物 学

张成江 王德荫 傅永全 等编著

原子能出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

铀矿物学/张成江等编著. —北京:原子能出版社,  
2007. 9  
ISBN 978-7-5022-3999-2

I. 铀… II. 张… III. 铀矿物—矿物学 IV. P619.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 140115 号

## 内 容 简 介

本书共分为 4 章。第 1 章较系统地论述了铀矿物的基本特征,介绍了铀矿物的分类和命名原则。第 2 和第 3 章详细描述了主要的四价铀矿物和六价铀矿物的化学组成、晶体结构、形态、物理性质、鉴定特征及成因和产状。第 4 章简要介绍了铀矿物的鉴定和研究方法。书后还附有铀矿物中英文对照表和大量珍贵精美的铀矿物彩色照片,使本书成为关于铀矿物的颇具欣赏价值和使用价值的工具书。

本书可用作高等院校铀矿地质勘查、铀矿冶等相关专业方向的教材,亦可供核工业地矿系统科研、生产单位的技术人员参考。

## 铀矿物学

---

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100037)  
责任编辑 卫广刚  
责任校对 冯莲凤  
责任印制 丁怀兰  
印 刷 保定市中国画美凯印刷有限公司  
经 销 全国新华书店  
开 本 787 mm×1092 mm 1/16  
印 张 6.625 插页 12  
字 数 203 千字  
版 次 2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5022-3999-2  
印 数 1—1300 定 价 25.00 元

---

# 前 言

铀矿物是以铀为基本组分的矿物,学习和掌握铀矿物的有关知识,对于铀矿地质工作者具有重要的意义。鉴于我国最新的一部高等学校教学用《铀矿物学》教材出版至今已二十多年,为了适应当前核工业发展的新形势,满足铀矿地质领域教学、科研和生产的需求,按照成都理工大学铀矿地质专业方向教学计划和中國核工业地质局的建议,编写出版本书。

本书是在王德荫、傅永全编写的《铀矿物学》(1986)基础上,进行了大量的精减和章节调整,同时参考和引用了张静宜等著《中国铀矿物志》(1995)以及近年来国内外铀矿物研究的最新成果编写而成。

全书共分为4章。第1章较系统地论述了铀矿物的基本特征,介绍了铀矿物的分类和命名原则。第2章和第3章较详细地描述了四价铀矿物和六价铀矿物的化学组成、晶体结构、形态、物理性质、鉴定特征及成因和产状。第4章简要介绍了铀矿物的鉴定和研究方法。

受篇幅所限,书中只对常见或代表性的铀矿物进行了详细描述。为了查找方便,附录A中列出了铀矿物的中英文名称以及化学式、晶系等。附录B刊载了大量珍贵精美的铀矿物照片,使本书颇具欣赏价值和实用性。

本书中铀矿物种的名称统一采用我国新矿物及矿物命名委员会审订的《英汉矿物种名称》(1984)中建议使用的名称。

书中展示的珍贵铀矿物标本图片是成都理工大学核技术与自动化工程学院(其前身为北京地质学院三系)几代铀矿地质工作者不懈努力积累下来的宝贵财富。书中还引用了张静宜等著《中国铀矿物志》中的部分铀矿物照片。在本书编写过程中,得到了徐争启、樊融、曹瑞雪、李茂忠等的帮助。成都理工大学、中国核工业地质局有关领导给予了大力支持。编者对所有为本书出版而尽心的人士表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不妥之处在所难免,敬请读者提出宝贵意见。

编者

2007年8月

# 目 录

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| <b>第 1 章 铀矿物的基本特征</b> ..... | (1)  |
| 1.1 铀矿物的化学成分 .....          | (1)  |
| 1.1.1 铀矿物的组成元素 .....        | (1)  |
| 1.1.2 铀矿物的化学成分特点 .....      | (1)  |
| 1.2 铀矿物的晶体化学特点 .....        | (3)  |
| 1.2.1 四价铀矿物的晶体化学特点 .....    | (3)  |
| 1.2.2 六价铀矿物的晶体化学特点 .....    | (5)  |
| 1.3 铀矿物的形态 .....            | (8)  |
| 1.3.1 单体形态 .....            | (8)  |
| 1.3.2 集合体形态 .....           | (9)  |
| 1.4 铀矿物的特殊物理性质.....         | (10) |
| 1.4.1 放射性.....              | (10) |
| 1.4.2 颜色.....               | (11) |
| 1.4.3 发光性.....              | (11) |
| 1.5 铀矿物的成因.....             | (12) |
| 1.5.1 产于岩浆岩中的铀矿物.....       | (12) |
| 1.5.2 产于伟晶岩中的铀矿物.....       | (12) |
| 1.5.3 热液成因铀矿物.....          | (13) |
| 1.5.4 沉积-变质成因铀矿物 .....      | (13) |
| 1.5.5 沉积成因和后生淋积成因铀矿物.....   | (13) |
| 1.5.6 产于氧化带中的铀矿物.....       | (13) |
| 1.6 铀矿物的分类和命名.....          | (14) |
| 1.6.1 铀矿物的分类.....           | (14) |
| 1.6.2 铀矿物的命名.....           | (15) |
| 1.6.3 铀矿物的描述.....           | (15) |
| <b>第 2 章 四价铀(钍)矿物</b> ..... | (16) |
| 2.1 铀的简单氧化物.....            | (16) |
| 2.1.1 化学成分.....             | (16) |
| 2.1.2 晶体结构.....             | (17) |

|            |              |             |
|------------|--------------|-------------|
| 2.1.3      | 形态           | (18)        |
| 2.1.4      | 物理性质         | (19)        |
| 2.1.5      | 鉴定特征         | (19)        |
| 2.1.6      | 成因和产状        | (19)        |
| 2.2        | 铀和钛的复杂氧化物    | (20)        |
| 2.2.1      | 概述           | (20)        |
| 2.2.2      | 分述           | (21)        |
| 2.3        | 铀和钼的复杂氧化物    | (24)        |
| 2.3.1      | 概述           | (24)        |
| 2.3.2      | 分述           | (24)        |
| 2.4        | 铀的硅酸盐        | (25)        |
| 2.5        | 铀的磷酸盐        | (27)        |
| 2.6        | 钍矿物          | (27)        |
| 2.6.1      | 钍的简单氧化物      | (27)        |
| 2.6.2      | 钍的硅酸盐        | (28)        |
| <b>第3章</b> | <b>六价铀矿物</b> | <b>(30)</b> |
| 3.1        | 铀酰氢氧化物和重铀酸盐  | (30)        |
| 3.1.1      | 概述           | (30)        |
| 3.1.2      | 分述           | (33)        |
| 3.2        | 铀酰硅酸盐        | (35)        |
| 3.2.1      | 概述           | (35)        |
| 3.2.2      | 分述           | (39)        |
| 3.3        | 铀酰磷酸盐        | (43)        |
| 3.3.1      | 概述           | (43)        |
| 3.3.2      | 分述           | (48)        |
| 3.4        | 铀酰砷酸盐        | (52)        |
| 3.4.1      | 概述           | (52)        |
| 3.4.2      | 分述           | (55)        |
| 3.5        | 铀酰钒酸盐        | (57)        |
| 3.5.1      | 概述           | (57)        |
| 3.5.2      | 分述           | (61)        |
| 3.6        | 铀酰碳酸盐        | (63)        |
| 3.6.1      | 概述           | (63)        |
| 3.6.2      | 分述           | (66)        |
| 3.7        | 铀酰硫酸盐        | (68)        |
| 3.7.1      | 概述           | (68)        |
| 3.7.2      | 分述           | (70)        |
| 3.8        | 铀酰钨酸盐        | (72)        |

|             |                        |      |
|-------------|------------------------|------|
| 3.8.1       | 概述                     | (72) |
| 3.8.2       | 分述                     | (75) |
| 3.9         | 铀酰亚硒酸盐                 | (75) |
| 3.9.1       | 概述                     | (75) |
| 3.9.2       | 分述                     | (76) |
| 3.10        | 铀酰亚碲酸盐                 | (77) |
| 3.10.1      | 概述                     | (77) |
| 3.10.2      | 分述                     | (77) |
| 3.11        | 铀酰的复盐                  | (78) |
| <b>第4章</b>  | <b>铀矿物的鉴定方法</b>        | (80) |
| 4.1         | 铀矿物的鉴定程序               | (80) |
| 4.1.1       | 确定铀矿物                  | (80) |
| 4.1.2       | 分离铀矿物                  | (80) |
| 4.1.3       | 鉴定铀矿物                  | (81) |
| 4.2         | 铀矿物的鉴定方法               | (81) |
| 4.2.1       | 放射性照相                  | (81) |
| 4.2.2       | 裂变径迹分析                 | (82) |
| 4.2.3       | 简易化学定性分析               | (83) |
| 4.2.4       | 发光分析                   | (85) |
| 4.2.5       | 光性鉴定                   | (85) |
| 4.2.6       | X射线分析                  | (86) |
| 4.2.7       | 热分析                    | (86) |
| <b>参考文献</b> |                        | (88) |
| <b>附录 A</b> | <b>铀(钍)矿物种名称中英文对照表</b> | (89) |
| <b>附录 B</b> | <b>铀矿物图册</b>           | (94) |

# 第 1 章 铀矿物的基本特征

## 1.1 铀矿物的化学成分

### 1.1.1 铀矿物的组成元素

铀矿物是指以铀元素为基本组分的矿物。

在自然界,铀能与许多种化学元素结合。与铀结合的阴离子主要是  $O^{2-}$ , 而  $OH^-$  只见于少数铀矿物中,  $F^-$  只见于个别铀矿物中。许多元素以络阴离子形式与铀结合。铀矿物中常见的络阴离子有  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$ ,  $[AsO_4]^{3-}$ ,  $[V_2O_8]^{6-}$ ,  $[CO_3]^{2-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ,  $[MoO_4]^{2-}$ ,  $[SeO_3]^{2-}$  和  $[TeO_3]^{2-}$  等。

参与铀矿物组成的阳离子主要是亲石元素(惰性气体型离子和靠近惰性气体型离子一侧的过渡型离子)中的 K, Na, Ca, Mg, Ba, Al, Ti, Th, Y, REE, Nb, Ta 和 Mn 等, 其次是亲硫元素(铜型离子)中的 Cu, Pb, Zn, Bi, Tl 以及亲铁元素(过渡型离子)中的 Fe, Co, Ni 和 Mo 等(图 1-1)。在个别情况下, 亲气元素 H 和 N 以  $H^+$  和  $NH^{4+}$  的形式参与铀矿物的组成。

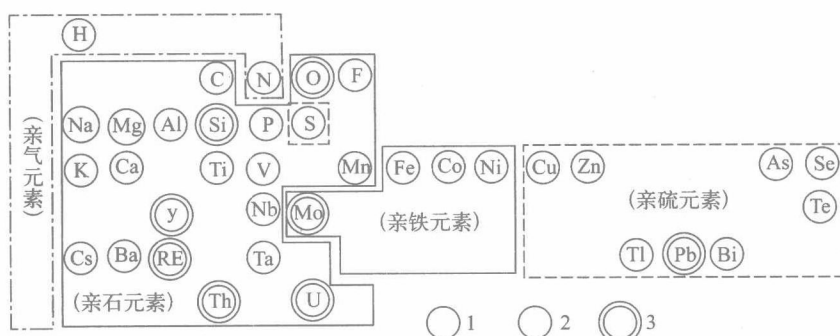


图 1-1 组成铀矿物的主要化学元素

- 1 参与组成四价铀矿物的元素；
- 2 参与组成六价铀矿物的元素；
- 3 既参与组成四价铀矿物，又参与组成六价铀矿物的元素

### 1.1.2 铀矿物的化学成分特点

#### 1.1.2.1 铀的价态

铀是变价元素, 在矿物中以 +4 和 +6 两种价态存在。



铀原子有 6 个价电子,其价电子层结构式为  $5f^3 6d^1 7s^2$ 。当这 6 个价电子相继失去时,铀可以形成 +2, +3, +4, +5 和 +6 五种价态。但是,在自然界除 +4 和 +6 外,其他价态都不稳定。

在自然界 +4 和 +6 价的铀以  $U^{4+}$  和  $UO_2^{2+}$  (铀酰)离子形式存在。这一现象有十分重要的意义,因为四价铀和六价铀,不但在晶体化学性质上,而且在地球化学性质上都有很大的差别。

在化学成分上既含四价铀,又含六价铀,在结构上以  $U^{4+}$  为基本构造单元的矿物称为四价铀矿物。在成分上以六价铀为主(或全部是六价铀),在结构上以铀酰-阴离子组合(主要是铀酰-阴离子层)为基本构造单元的矿物称为六价铀矿物。

四价铀矿物多数为内生作用的产物,能稳定地存在于还原环境下;六价铀矿物多数为表生作用的产物,能稳定地存在于氧化环境下。当外界环境改变时,矿物中的  $U^{4+}$  和  $U^{6+}$  能相互转化。

### 1.1.2.2 元素组合

铀属于亲石元素,与氧有很强的亲和力,因此在自然界只形成氧化物、氢氧化物和含氧盐类矿物,而不形成硫化物、砷化物和氟化物类矿物,也不存在自然元素型的单质铀。

铀矿物中的元素组合因铀的价态而异。这是铀矿物化学成分的又一特点。

由图 1-1 可见,与四价铀结合的元素几乎全部属于亲石元素<sup>①</sup>。它们组成的矿物有简单氧化物、复杂氧化物、硅酸盐和磷酸盐等。

与六价铀结合的元素种类很多。除亲石元素外,还有亲硫元素、亲铁元素和亲气元素。它们组成的矿物有氢氧化物和含氧盐类。

### 1.1.2.3 类质同像

由于  $U^{4+}$  的离子半径与  $Th^{4+}$  及  $REE^{3+}$  的相近,所以一些四价铀矿物中常含有钍和稀土元素的类质同像混入物。例如,晶质铀矿中常含千分之几至百分之几的  $ThO_2$  和  $REE_2O_3$ ,存在着晶质铀矿-方钍石类质同像系列。又如,在铀-钍复杂氧化物中也常含有 Th 和 REE。

六价铀矿物中类质同像主要表现为阴离子之间的置换,如  $O^{2-}$  和  $OH^-$  之间、 $[PO_4]^{3-}$  和  $[AsO_4]^{3-}$  之间的置换。阳离子类质同像不太明显,仅见于少数矿物中。

### 1.1.2.4 放射性衰变

由于铀原子核属于不稳定原子核,铀矿物的化学成分是不恒定的。自从铀矿物在地壳中形成之后,其成分就按照一定的规律发生着变化,结果矿物中的铀含量逐渐减少,而铀的衰变产物—— $^{206}Pb$  却越积越多。在形成时代较晚的矿物中,此变化甚微,可忽略不计。在形成时代较早的矿物中,放射性衰变成因的铅可积累得相当多。据统计,晶质铀矿中  $PbO$  含量最高达 20.45%。铅含量与其形成年代成正比,例如,某前寒武纪地盾中的古老晶质铀矿含  $PbO$  达 19.50%,而中、新生代形成的沥青铀矿含  $PbO$  一般只有千分之几到 1%~2%。

<sup>①</sup> 四价铀矿物中的铅一般是铀的衰变产物,钍与四价铀结合只发生在表生条件下。

### 1.1.2.5 铀矿物中的水

四价铀矿物一般不含水。一些矿物化学分析数据中的水多数不是矿物固有组分,而是在矿物(尤其是隐晶质矿物)形成过程中带入的,或者是由于变生作用而产生的。

大多数六价铀矿物都含水,其中以层间水和结构水为主。

层间水以水分子形式存在,参与矿物晶格的组成,其性质介于结晶水与吸附水之间。随着介质温度和湿度的升降,层间水含量可在一定范围内变化。例如,在潮湿介质中钙铀云母含10至12个水分子,当湿度降低时,则该矿物转变为含6至8个水分子的变钙铀云母。

结构水主要以羟基( $\text{OH}^-$ )形式存在,仅在少数矿物中以水合离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )形式存在。

## 1.2 铀矿物的晶体化学特点

按铀的价态和矿物中基本构造单元的组成,铀矿物可分为四价铀矿物和六价铀矿物两大类。它们在晶体化学上各有特色,在结构上有很大差别,这对它们的晶形、物理性质等方面都有很大的影响。

### 1.2.1 四价铀矿物的晶体化学特点

#### 1.2.1.1 键性和晶格类型

四价铀矿物中铀以  $\text{U}^{4+}$  离子形式存在。四价铀矿物主要是离子键化合物,多数属于离子晶格。由于  $\text{U}^{4+}$  的离子半径较大,所以其配位数较高。四价铀简单氧化物和硅酸盐中铀的配位数为8,铀-钛复杂氧化物中铀的配位数为6。

#### 1.2.1.2 晶体结构类型

四价铀矿物的晶体结构有配位型、岛状型和层状型三种类型。

##### 1. 配位型结构

四价铀简单氧化物的结构属于配位型,与萤石的结构相似。在其晶格中,离子键在三度空间均匀分布,各配位多面体有共用棱和共用角顶,同一角顶联结着4个配位多面体。

##### 2. 岛状型结构

四价铀硅酸盐的结构属于岛状型,与锆石的结构相似。在其结构中,彼此孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过  $\text{U}^{4+}$  离子相连。

##### 3. 层状型结构

铀-钛复杂氧化物和铀-钼复杂氧化物具有复杂层状结构。其结构单元层由 $[\text{TiO}_4]$ 八面体或 $[\text{MoO}_4]$ 八面体组成。

#### 1.2.1.3 类质同像

在四价铀矿物中, $\text{U}^{4+}$  与  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$  之间的类质同像置换关系十分普遍。因为  $\text{U}^{4+}$  的离子半径(1.01 Å<sup>①</sup>)与  $\text{Th}^{4+}$  (1.06 Å)及  $\text{REE}^{3+}$  (0.86~1.18 Å)的离子半径相近,离子

① 1 Å =  $10^{-10}$  m

类型和键性也相似,所以它们之间能够发生置换。值得注意的是, $U^{4+}$ 对 $REE^{3+}$ 的置换有一定的选择性。由于重稀土的离子半径( $0.86\sim 1.08\text{ \AA}$ )与 $U^{4+}$ 的离子半径比较接近,而轻稀土的离子半径( $1.00\sim 1.18\text{ \AA}$ )与 $Th^{4+}$ 的离子半径比较接近,所以 $U^{4+}$ 倾向于置换重稀土三价阳离子,而 $Th^{4+}$ 则倾向于置换轻稀土三价阳离子。

$Zr^{4+}$ (离子半径 $0.82\text{ \AA}$ )和 $Ca^{2+}$ (离子半径 $1.03\text{ \AA}$ )也能与 $U^{4+}$ 发生类质同像置换,但它们之间的置换通常是单向的,属于极性类质同像。在锆石和磷灰石中, $Zr^{4+}$ 和 $Ca^{2+}$ 常被 $U^{4+}$ 所置换,然而在四价铀矿物中尚未发现 $Zr^{4+}$ 和 $Ca^{2+}$ 的类质同像混入物。虽然某些晶质铀矿含Ca,但是否有 $Ca^{2+}\rightarrow U^{4+}$ 的置换关系,尚有待于证实。

除上述晶体化学因素外,矿物的形成条件对类质同像的发育程度也有很大的影响。例如,矿物形成温度的增高有利于类质同像。同一种四价铀矿物的高温变种比其中、低温变种可含较多的类质同像混入物。因此,矿物中类质同像混入物的种类和含量可作为研究矿物形成温度的重要标型特征。

四价铀矿物中常含有 $U^{6+}$ ,但 $U^{4+}$ 与 $U^{6+}$ 之间绝不是类质同像关系。 $U^{6+}$ 在四价铀矿物晶体结构中的位置和作用尚有待于查明。

#### 1.2.1.4 变生作用

在铀、钍衰变过程中放出的射线的作用下和核裂变碎片的作用下,某些含铀、钍矿物的晶体结构遭到破坏从而呈非晶态的现象称为变生作用。变生矿物是指其内部结构遭到了破坏,但仍保持着晶体外形的矿物。与结晶质的同种矿物相比,变生矿物的性质已发生了相当大的变化。这主要表现在下列五方面:

- (1) 光性上为均质体,或局部残留有非均质性,折光率和反射率都偏低。
- (2) 无解理,断口呈贝壳状或次贝壳状,具沥青光泽或油脂光泽,硬度和相对密度(比重)都偏低。
- (3) 在X射线照射下不发生衍射,但在一定温度下焙烧后能恢复结晶构造。
- (4) 在热处理过程中,当变生矿物恢复为结晶质时,其差热曲线上能显示出放热效应,有时还会出现发光现象(再辉现象),此现象与矿物中积累的辐射能的释放有关。
- (5) 非结构水含量偏高。

按非晶化程度,变生矿物可分为完全变生矿物和半变生矿物两类。划分的主要根据是X射线粉晶分析结果。矿物完全不产生衍射线时,称为完全变生矿物;矿物只产生少量弱衍射线时,称为半变生矿物。每一变生矿物单体的各个部分的变生程度经常是不均匀的,局部还可能有未变生的残留体。

变生作用在铀-钍复杂氧化物、四价铀的硅酸盐、含铀的铈-钽-钍复杂氧化物和含铀硅酸盐中普遍存在。这些矿物在自然界多以变生态出现,个别矿物甚至只以变生态出现,如钍铀矿。

变生矿物在化学组成上的特点是含铀、钍等放射性元素;类质同像混入物的种类和数量较多;普遍有阳离子缺位,矿物中阳离子数比理论值偏低。

矿物发生变生的原因,一般都认为是由于放射性衰变中产生的 $\alpha$ 粒子、反冲核和核裂变碎片对其晶格的破坏作用所造成的。此外,矿物晶体结构的不稳定性也是一个重要因素。晶体结构复杂,类质同像代替范围广,因而原子间结合松弛的矿物一般比结构简单,原子间

结合紧密的矿物更易受变生作用的破坏。以铀为主要组分的晶质铀矿从来不呈变生态,而只含少量或微量铀的锆石、褐帘石等却常呈变生态,这显然与上述因素有关。

对矿物热处理产物的X射线分析是研究和鉴定变生矿物的主要手段之一。但焙烧后的产物一般都是粉晶,有时把半变生矿物妥善加热后可获得单晶。此外,在热处理过程中变生矿物常发生相变,甚至产生多相混合物,而不一定能恢复矿物的原始结构,因此掌握好热处理的条件是十分重要的。

## 1.2.2 六价铀矿物的晶体化学特点

### 1.2.2.1 铀酰离子的结构

单独的  $U^{6+}$  离子在自然界是不稳定的。 $U^{6+}$  在矿物中几乎总是以铀酰离子( $UO_2^{2+}$ )形式存在。

经X射线分析确定,铀酰离子呈哑铃状(图1-2),U—O间的平均距离为1.9 Å。此距离比  $U^{6+}$  与  $O^{2-}$  的离子半径之和( $0.80 + 1.32 = 2.12$  Å)要小得多。这说明铀原子和氧原子的电子云相互重叠,U—O之间为共价键。由于铀原子的内层电子——5f电子参与了U—O间共价键的组成,所以U—O键非常牢固,无论在溶液中还是在固态化合物中,铀酰离子都很稳定,不易分解。

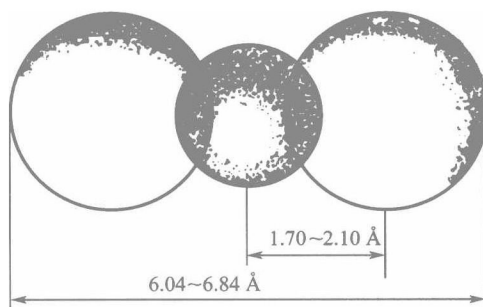


图1-2 铀酰离子

铀酰离子沿长轴方向的总长是6.04~6.84 Å,比自然界中任何一个阳离子的直径都大得多(最大阳离子  $Cs^{3+}$  的直径为3.64 Å),因此它不与任何阳离子发生类质同像置换。铀酰离子带有两个正电荷,此电荷在各个方向上的分配是不均匀的。由于  $O^{2-}$  的负电荷几乎完全被U—O键所中和,所以铀酰的两个氧原子基本上是电中性的。铀酰的两个正电荷完全集中分布在其赤道平面内,即沿着垂直其长轴的平面分布。这样,铀酰与周围的离子(原子)能以两种键相连。在赤道平面上,它对周围离子的引力最强,基本上是离子键。而在其长轴方向上,键力很弱,基本上是分子键。但实际上沿铀酰长轴两端分布的阳离子配位体对它还是有一定影响的,因此U—O键的长度能在一定范围(1.70~2.10 Å)内变化,铀酰的“两臂”可以不等长,U—O键与赤道平面的夹角不一定等于90°,O—U—O键角甚至可以从180°变到140°。上述情况表明,沿铀酰长轴方向还有一定程度的离子键在起作用。

### 1.2.2.2 晶体结构类型

六价铀矿物的晶体结构有三种类型。其中层状型结构最常见,而链状型结构和架状型结构仅见于个别矿物中。

#### 1. 层状型结构

层状型结构的形成与铀酰离子的电荷分配有密切的关系。由于铀酰离子的离子键力在

赤道平面内最强,所以与铀酰结合的阴离子或络阴离子都分布在其赤道平面内,或者在此平面附近,这些阴离子配位体通过铀酰彼此相联,从而形成了平面网层。在层内结合力强,而层与层之间结合力薄弱,这是六价铀矿物趋于形成层状结构的根本原因。

六价铀矿物中层状结构的基本构造单元是铀酰-阴离子层。铀酰-阴离子层的结构取决于铀酰的配位体的类型和数量。铀酰的配位体有  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  和  $F^-$  等。它们可以是单独的阴离子,也可以是络阴离子中的配位体,如  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[PO_4]^{3-}$ ,  $[CO_3]^{2-}$  等络阴离子中的  $O^{2-}$  离子。

铀酰的配位数有 4、5、6 三种。四次配位见于六价铀的磷酸盐、砷酸盐和个别氢氧化物中;五次配位见于六价铀的硅酸盐、钒酸盐、硫酸盐、磷酸盐、钼酸盐和氢氧化物中;六次配位见于六价铀的碳酸盐、钨酸盐、磷酸盐和少数氢氧化物中。从几何因素的角度看来,只有当原子相互接触时,原子间的配位才最稳定。如图 1-3 所示,当配位数为 4 时, O—O 间距离(约 3 Å)大大超过两个  $O^{2-}$  离子半径之和,因此其结构是松弛的。当配位数为 6 时,6 个氧离子相互紧密接触,但它们不能同时与  $U^{6+}$  离子接触,因为此平面层中心空隙的大小(2.64 Å)比  $U^{6+}$  的直径(1.60 Å)大得多,因此结构也不稳定。实验表明,当配位数为 6 时,  $U^{6+}$  周围的氧离子常呈波状环式分布,即三个位于赤道平面之上,另外三个位于赤道平面之下。这样, O—O 之间和 U—O 之间都能相互接触。当配位数为 5 时,在一个平面层内 U—O 之间以及 O—O 之间都能紧密接触,因而结构最稳定。近年来完成的结构分析表明,五次配位在六价铀矿物中确实是最常见的。

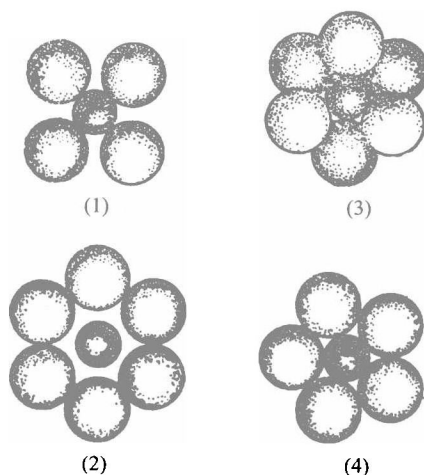


图 1-3 铀酰的配位

(1)四次配位;(2)六次配位;(3)六次配位,波状环状;(4)五次配位

铀酰-阴离子层之间的结合方式有两种。当铀酰-阴离子层本身的电价已达到平衡,不带剩余的负电荷时(称为电中性层),层与层通过分子键或氢键相连。而当铀酰-阴离子层本身的电价不平衡,因而在层面上有过剩的负电荷时,则层与层通过层间阳离子以离子键相

连,前者如成分为 $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$ , $[\text{UO}_2\text{CO}_3]$ 的铀酰-阴离子层,后者如成分为 $[\text{UO}_2\text{PO}_4]^{2-}$ 和 $[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)]^{2-}$ 的铀酰-阴离子层。

按照包括铀酰-阴离子层的数量,单位晶胞可分为单层型、双层型及三层型,即每个结构单元层可由一层、二层或三层铀酰-阴离子层(单个的铀酰-阴离子层可称为基本结构层)组成。晶体的对称程度取决于铀酰-阴离子层本身的结构、层与层之间的搭配方式、层间阳离子的位置和配位数等因素。

### 2. 架状型结构

架状型结构仅发现于六价铀的硅酸盐-硅铀矿中。其基本构造单元是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 络阴离子和铀酰离子组成的铀酰-硅酸根链。链与链相互交叉排列,组成了三维格架。在链体中铀酰为五次配位。

### 3. 链状型结构

链状型结构仅发现于六价铀的硅酸盐(多硅钾铀矿)和氢氧化物(水丝铀矿)中。此二矿物的结构分析尚未全部完成。

#### 1.2.2.3 同质多像和多型性

同质多像系指同种化学成分的物质,在不同的物理-化学条件下结晶成不同晶体结构的现象。这些不同结构的晶体称为该物质的同质多像变体。在矿物学中这些变体都是独立的矿物种。

在六价铀矿物中已发现了一系列同质多像变体,如硅钙铀矿和 $\beta$ 硅钙铀矿等,据报道,还发现过正交晶系的钙铀云母和三斜晶系的铜铀云母等(这两个矿物一般都结晶成四方晶系)。上述各同质多像变体的结构在总体上是相似的,仅在铀酰-阴离子层本身的结构上有某些差异。例如, $\beta$ 硅钙铀矿和硅钙铀矿以铀酰-硅酸根层中某些 $[\text{SiO}_4]$ 四面体角顶的不同指向而区别。而六价铀的磷酸盐中同质多像变体的产生与其中 $(\text{UO}_6)$ 配位多面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体间的角度偏差有关。

多型性系指化学成分相同的物质,形成若干种仅仅在层的堆积顺序上有所不同的层状晶体结构的现象(目前在非层状结构中也发现有多型现象)。多型也就是一维的同质多像。每种矿物与其多型变体在晶体结构和物理性质等方面的差别都很小,因此属于同一矿物种。

六价铀矿物的晶体结构以层状结构为主,因此多型在其中广泛发育。在六价铀的磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐、碳酸盐和氢氧化物中都发现了多型,如钙铀云母-变钙铀云母、铜铀云母-变铜铀云母等都是多型变体。每一对多型变体都是由相同的铀酰-阴离子层构成的,区别仅在于层的堆积顺序不同。

#### 1.2.2.4 类质同像

类质同像置换在六价铀矿物中很有限,因为不同的离子之间和不同的络离子之间能否发生置换,不但取决于其离子半径的大小,而且与矿物晶体结构的类型、离子在结构中的位置和配位数等因素有密切的关系,而各种铀矿物的结构中上述方面的差别是相当大的。

##### 1. 阴离子类质同像

阴离子类质同像在六价铀矿物中有一定程度的发育,例如,在六价铀的氢氧化物和硅酸盐中, $(\text{OH})^-$ 与 $\text{O}^{2-}$ 之间的置换;在六价铀的磷酸盐和砷酸盐中, $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 之间

的置换。这不仅是由于其离子半径相近,而且因为它们与  $\text{UO}_2^{2+}$  组成的铀酰-阴离子层具有相同的结构。而铀酰-磷酸根(砷酸根)层的结构与铀酰-钒酸根层、铀酰-硅酸根层的结构完全不同,所以  $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{AsO}_4]^{3-}$  与  $[\text{VO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$  之间不能相互置换。

## 2. 阳离子类质同像

阳离子类质同像在六价铀矿物中仅见于少数矿物,如六价铀硅酸盐中 K—Na 间的置换,钒酸盐中 Ba—Pb 间的置换,氢氧化物中 K—Ca 间的置换以及福磷钙铀矿中 Ca—Pb 间的置换等。从已测定的结构可知,许多种阳离子在结构中的具体位置和配位数都是不同的,这就限制了它们的相互置换。此外,六价铀矿物形成温度低对于类质同像也是不利的因素。

# 1.3 铀矿物的形态

铀矿物的形态是各式各样的,其形态特点不仅可作为矿物的鉴定特征,而且能对其形成条件提供重要的信息。

## 1.3.1 单体形态

铀矿物常具有特定的晶形,其晶体习性大体上有以下几类:

### 1. 等轴粒状

等轴粒状晶形见于铀的简单氧化物和含铀的简单氧化物和复杂氧化物中,如晶质铀矿、方钍石等。

### 2. 针状、柱状和双锥状

具有柱状和针状晶形的铀矿物较常见,如铀石、钍铀矿等。六价铀的硅酸盐常以十分典型的针状和纤维状形态出现。此外,在六价铀的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、钼酸盐和四价铀的磷酸盐以及铀-钼复杂氧化物中有些矿物也能形成柱状和针状晶形。

双锥状晶形在铀矿物中比较少见,如硅铀矿的斜方双锥状晶形,而含铀矿物中钍石和褐钇铀矿却常具有双锥状晶形。

### 3. 板状和片状

板状和片状晶形是六价铀的磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐的典型形态,这三类矿物常形成四方片状及矩形片状晶体。此外,有些铀-钍复杂氧化物(镧铀钍铁矿)以及六价铀的氢氧化物、钼酸盐、碳酸盐、硫酸-碳酸盐、亚硒酸盐和亚碲酸盐中的一些矿物也能形成板状和片状晶体。

### 4. 板条状

板条状晶形见于铀-钍复杂氧化物、六价铀的碳酸盐、磷酸盐和砷酸盐中。少数六价铀的硅酸盐、磷酸盐和砷酸盐矿物能结晶成长片状晶体。

铀矿物的晶体习性与其成分和内部结构有密切的关系。例如,晶质铀矿属于等轴晶系,配位型结构,因此其晶体常呈立方体状。铀石属于四方晶系,岛状结构,其中铀的配位多面体与硅氧四面体沿  $c$  轴呈纵向排列,因此其晶体呈柱状及针状。六价铀矿物多具有层状结构,其平行于层面的晶面是面网密度最大的晶面,因此最发育,其晶体也常呈片状、板状及板

条状。但层状结构的矿物也能结晶成针状和柱状晶体,其原因在于其结构单元层内存在着铀酰-络阴离子链,这种链体代表着结构中化学键最强的方向,因此形成了平行于链体发育的针状和柱状晶体。

铀矿物的生成环境和形成方式对其晶体习性也有一定的影响。这方面的研究工作做得还不多,目前仅对结晶温度和速度等因素的影响有一些了解。例如,晶质铀矿是在高温条件下缓慢结晶而形成的,所以常具有完好的晶形,而其变种沥青铀矿是在中、低温条件下快速结晶的产物,因此在自然界只以隐晶质集合体形式存在。大量的六价铀矿物是在常温下缓慢结晶形成的,因此其晶体常发育得较好。但其中有些矿物是以直接交代原生铀矿物的方式产生的,因此常呈原生铀矿物的假象及隐晶质致密体的形态。

### 1.3.2 集合体形态

铀矿物多数是以集合体状态产出的。其集合体形态可分为下列两类:

#### 1.3.2.1 显晶集合体

在铀矿物中常见的显晶集合体形态有下列几种:

##### 1. 散染粒状集合体

由许多粒状单体组成,但各个单体并不集中,而是分散地呈浸染状产出,因此称为散染粒状。晶质铀矿、钍铀矿、镧铀钍铁矿和铀石等四价铀矿物和含铀的简单氧化物、复杂氧化物和硅酸盐等常具此种集合体形态。

##### 2. 放射状集合体

放射状集合体是六价铀硅酸盐的典型形态。此外,它也常见于六价铀的氢氧化物、碳酸盐和钼酸盐等类矿物中。

##### 3. 纤维状集合体

纤维状集合体见于六价铀的硅酸盐、碳酸盐、亚硒酸盐和氢氧化物中。

##### 4. 鳞片状集合体

鳞片状集合体是六价铀的磷酸盐和砷酸盐等类矿物的典型形态。此外,六价铀的钼酸盐、硫酸-碳酸盐和铀-钼复杂氧化物也能形成鳞片状集合体。

##### 5. 晶簇状集合体

晶簇状集合体常见于六价铀的磷酸盐和砷酸盐中。铀石也能形成晶簇,但其集合体一般都很细小。

##### 6. 微晶皮壳状集合体

六价铀的磷酸盐、砷酸盐和硫酸-碳酸盐常形成微晶皮壳状集合体。它与一般的皮壳状集合体的区别在于其中的细小片状晶体可用肉眼观察到。

#### 1.3.2.2 隐晶和胶态集合体

在铀矿物中常见的隐晶和胶态集合体形态有下列几种:

##### 1. 肾状集合体

肾状集合体是铀的简单氧化物——沥青铀矿的典型形态。此外,它在铀石和六价铀的氢氧化物中也比较常见。



## 2. 葡萄状集合体

葡萄状集合体也是沥青铀矿的典型形态。此外,它还见于四价铀的磷酸盐中。

## 3. 致密块状集合体

致密块状集合体常见于沥青铀矿以及六价铀的氢氧化物和硅酸盐中。

## 4. 薄膜状集合体

六价铀的碳酸盐、钒酸盐、硫酸盐、硅酸盐、磷酸盐、砷酸盐和钼酸盐常形成薄膜状集合体。

## 5. 粉末状集合体

粉末状集合体见于六价铀的钒酸盐、碳酸盐、硫酸盐和钼酸盐中。

## 6. 皮壳状集合体

六价铀的氢氧化物、硅酸盐、钒酸盐、碳酸盐和钼酸盐中有些矿物能呈较厚的壳层状覆盖于其他矿物或岩石表面上,形成皮壳状集合体。

铀矿物集合体形态的种类繁多,以上列举的仅是其中主要的几种。但从中可以看到,其集合体形态与其单体形态以及集合方式都有密切的关系,许多种矿物都有其特定的形态,掌握了这些形态的特点对于准确鉴定矿物和研究其形成条件有重要的意义。

# 1.4 铀矿物的特殊物理性质

## 1.4.1 放射性

铀、钍矿物与其他矿物在物理性质上的最重要区别在于具有放射性。

放射性系指铀、钍、镭等元素的原子核能自发地蜕变为另一种原子核,同时放出 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 射线的现象。这一过程称为放射性衰变。其中放出 $\alpha$ 粒子和 $\beta$ 粒子的过程称为 $\alpha$ 衰变和 $\beta$ 衰变。 $\alpha$ 射线由快速运动的 $\alpha$ 粒子流组成。 $\alpha$ 粒子带两个正电荷,质量数为4,实际上就是氦的原子核 ${}^4_2\text{He}$ 。 $\beta$ 射线是一群高速运动的电子束, $\beta$ 粒子就是带负电荷的粒子 ${}_{-1}^0\text{e}$ 。 $\gamma$ 射线是伴随着 $\alpha$ 衰变和 $\beta$ 衰变而放出的一种波长极短的电磁辐射。 $\alpha$ 射线和 $\beta$ 射线都能使物质中的原子发生电离。当它们通过物质时,能把部分能量传递给原子中的束缚电子,使它们从电子壳层中逸出成为自由电子,这样原子就变成了带正电的离子。 $\gamma$ 射线本身不能使原子电离,而是通过次级作用使原子电离。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 三种射线都有穿透物质的能力,其穿透力之比大约是1:100:10 000。

由于具有上述特性,铀、钍矿物,甚至含微量铀、钍的矿物,都很容易用仪器、照相底片或其他手段探查出来,而且可以根据射线的强度和能谱测定矿物中铀、钍的含量。但是,在用仪器测量铀矿物的放射性时,需要考虑由放射性平衡破坏所造成的影响。由于测定射线强度的物理方法一般都是基于测定 $\gamma$ 射线的强度,而铀系的 $\gamma$ 射线中98%是镭组(RaB, RaC)的贡献,只有2%才是铀组(U1, UX<sub>1</sub>, UX<sub>2</sub>, UZ)的贡献,所以当铀-镭处于不平衡状态时,仅仅根据 $\gamma$ 射线的强度来判断矿物中的铀含量就会产生很大的误差。在稳定的地球化学环境下,铀-镭达到平衡状态需要250百万年。原生铀矿物中铀-镭一般是平衡的,而近代形成的