

鄂尔多斯盆地 HJQ 地区砂岩型铀矿 铀赋存状态研究

马晔¹, 吴柏林¹, 刘亚非², 刘池阳¹, 赵忠平¹, 王海桐¹, 宋子升¹, 魏安军¹

(1. 大陆动力学国家重点实验室 (西北大学), 西北大学地质学系, 陕西 西安 710069;

2. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘 要: 砂岩型铀矿床是一种具有重要经济价值的铀矿类型, 受到世界各国地质勘探部门的高度关注。通过电子探针、 α 径迹蚀刻、逐级化学提取等方法的联合应用, 对鄂尔多斯盆地 HJQ 砂岩型铀矿铀的赋存状态进行研究。结果表明, 该地区铀矿物以铀石为主, 还有极少量的钍铀石和钛铀矿, 这些矿物主要是以微粒吸附形式存在 ($1\sim 5\ \mu\text{m}$), 部分呈较大铀石微粒集合体形式存在的铀矿物颗粒主要存在于黄铁矿、绿泥石、方解石及有机质的裂隙中, 还有少数存在于石英、褐铁矿、云母等矿物的裂隙之中。逐级化学提取实验进一步证实, 铀矿物占很大比例, 约为 50%。分散吸附态的铀约占 50%。在分散吸附态的铀中又以黄铁矿和有机质吸附为主, 其他矿物吸附的铀在分散吸附的铀中约占 5%。

关键词: 砂岩型铀矿; 铀的赋存状态; 电子探针; 逐级化学提取; α 径迹蚀刻

中图分类号: P619.14

文献标识码: A

文章编号: 1009-6248(2013)02-0141-12

Study on Uranium Occurrence State of Sandstone-Type Uranium Deposits in HJQ Region, Ordos Basin

MA Ye¹, WU Bo-lin¹, LIU Ya-fei², LIU Chi-yang¹, ZHAO Zhong-ping¹,
WANG Hai-tong¹, SONG Zi-sheng¹, WEI An-jun¹

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamic, Department of Geology (Northwest University, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

Abstract: Because of its important economic value, sandstone-type uranium deposit have been highly concerned by geology exploration department around the world. The paper mainly studied the occurrence state of Uranium in sandstone-type Uranium deposits in the Ordos Basin, using methods of electron probe, sequential extraction procedure and α -track etching. The results show that the Uranium ore is rich in coffinite, and contains very small amounts of uranothorite and brannerite, which mainly exist as adsorbed particles ($1\sim 5\ \mu\text{m}$). Part of the Uranium particles, presenting as larger microparticle assemblages, mainly exist in pyrite, chlorite, calcite and the cracks of organic matter, and a few of them appear in the cracks of quartz, limonite, mica and other minerals. α -track etching further confirms that the percentage of Uranium ore in the deposit is up to 50%, in which the dispersive adsorbed Uranium accounts for about 50%. What's more, the dispersive absorbed uranium is basically found in pyrite and organic matter, adsorption

收稿日期: 2012-02-18; 修回日期: 2012-12-12

基金项目: 国家自然科学基金 (41173060) 和西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项经费的联合资助

作者简介: 马晔 (1987-), 女, 西北大学地质学系, 能源地质学专业。E-mail: maye-8113595@126.com

to other minerals is just about 5%.

Key words: sandstone-type uranium deposit; the occurrence state of uranium; electron probe; sequential extraction procedure; α -track etching

1 引言

砂岩型铀矿是我国具有工业意义的铀矿床类型,也是世界上发现最早的铀矿类型之一。我国中生代盆地砂岩型铀矿系赋存于侏罗纪、白垩纪、第三纪盆地中的铀矿床,其含矿主岩为陆相碎屑沉积岩(以砂岩为主,次为砾岩)(陈戴生,2003;彭新建,2003;李盛富,2003;Chen Daisheng, et al, 2003; Yang Dianzhong, et al, 2004; Min Maozhong, 2005)。根据沉积建造分类,该类型矿床可包括陆相红色碎屑建造中的铀矿床(衡阳型)、陆相暗色含煤碎屑建造中的铀矿床(伊犁型)以及陆相火山碎屑沉积建造中的铀矿床(青龙型)。含矿主岩沉积相主要为冲积扇前缘辫状河、辫状河三角洲平原分流河道及席状砂坝,少数为湖泊沼泽相。矿床成因为在沉积成岩基础上,以地下水的后生改造作用为主,属层间氧化带型或潜水氧化带型铀矿床(魏观辉等,1995;闵茂中等 2003;孙泽轩,2003;朱西养,2004;吴伯林等 2005)。

对于砂岩型铀矿,国内外学者从理论和实践等方面探讨了它的形成条件、成矿年龄等方面的问题(Pirc S, 1981; Meunier J D et al, 1992; Spirakis C S. 1996; Finch W I, 1996; Shikazon, 1997; Chen Zhaobo, et al. 2000; Lorilleux G, et al. 2003; Ling Mingxing, et al. 2006; Yang Xiaoyong, et al. 2009),成果较为丰富。另外,对于制约铀可浸出性本质原因的 U 的赋存状态也进行了大量的研究。张本浩等(2011)对长 7 段富 U 烃源中铀 U 赋存形态进行了研究,确定 U 以独立铀矿物形式存在于胶磷矿中,矿物类型为铀石、含钍铀矿物。秦艳(2009)对长 7 段富 U 烃源中 U 的赋存形态进行了研究,发现烃源岩中约 50% 以上的 U 赋存于胶磷矿中,20% 以上的 U 以吸附形式赋存于有机质中。胡珏珏等(2011)通过电子探针确定二连盆地赛汉高毕地区铀矿物主要类型为沥青铀矿、铀石和菱钙铀矿。苗爱生等(2010)应用电子显微镜分析,指出东胜砂岩型铀矿床中铀矿物主要为铀石和水硅铀矿。杨晓勇等(2009)应用

电子探针和高分辨分析型电镜联合确定鄂尔多斯盆地东胜—黄龙地区砂岩型铀矿物微粒主要分布矿物裂隙及其胶结物中。Galindoet (2007) 通过电子探针研究了摩洛哥 T-imao hdit 黑色页岩,认为 U 主要以吸附状态存在于有机质、碳酸盐岩和磷灰石中。Doveton (2004) 通过电子显微镜结合化学分析测试,认为美国堪萨斯州宾夕法尼亚黑色页岩中含有较高的 U, U 主要吸附于有机质及黏土矿物表面,并以类质同象赋存于磷灰石中。以往的研究较多为定性研究,而综合定量研究较少, U 矿中 U 赋存形态缺乏一个直观的综合定量衡量指标,并且对砂岩型铀矿中 U 赋存形态认识比较薄弱。但是对 U 的赋存状态的认识不仅关系到对铀矿质的沉淀和富集规律的系统认识,而且关系到将来在铀矿开发过程的选冶工艺的确定,所以对于砂岩型铀矿床中 U 的赋存状态的研究具有重要的意义。

2 研究区地质背景

鄂尔多斯盆地呈近南北向矩形,横跨陕、甘、宁、蒙、晋五省区,东邻吕梁山,南接秦岭,西与六盘山、贺兰山为界,北与阴山接壤,是产在不稳定克拉通内部的叠合盆地。盆地基底具有鲜明的双层结构,古生界、中生界是盆地的直接“基底”,但是盆地真正基底是太古宇和中下元古界,它们主要由深变质的麻粒岩,绿片岩、混合花岗岩等结晶岩组成。古生界主要为碳酸盐岩和碎屑岩类,是基底主要的石油天然气赋存层位,中生界为陆相沉积碎屑岩。盆地的盖层主要为三叠系、侏罗系和下白垩统砂岩和泥岩,还有极少部分第三系和第四系沉积物。盆地基地有 2 个大型隆起,分别为北部的伊盟隆起和中南部的中央古隆起。盆地基底结构明显控制着上覆地层的岩性和层级,从而间接影响到能源矿产的生成、运移及富集,隆起的周围是油气和砂岩型铀矿富集的有利场所。

HJQ 铀矿区位于鄂尔多斯盆地东北缘,构造位置上位于伊盟隆起北部。大量的测井数据显示 HJQ 地区中侏罗统直罗组也有大范围、厚度不等

的放射性伽马显著正异常，地球化学分析数据证实该异常主要是由 U 引起的，从而表明 HJQ 地区中侏罗统直罗组为一套富 U 地层，U 正异常岩层在纵向上分布于直罗组下段上亚段 (J_2z^{1-2})，厚度为 20~50 m，平面上直罗组放射性异常主要分布在研究区北部。

3 岩石学特征

笔者通过岩石薄片和光片镜下分析、扫描电镜

和能谱分析，对 HJQ 地区中侏罗统直罗组矿化砂岩的岩石学特征进行了研究。研究显示该含矿砂体矿物组合主要有长石、石英、云母及高岭石、蒙脱石、伊利石等黏土矿物。除此之外，所采砂岩样品有一个显著的特点，就是富含黄铁矿和有机质碳屑（图 1）。

如图 1 所示，含矿砂岩中富含草莓状黄铁矿，也可见草莓状集合体。该砂体黄铁矿含量很高，可能与缺氧的沉积环境有关。在缺氧的条件下，有机质还原出大量的 HS 能与游离的 Fe^{2+} 及时结合，因

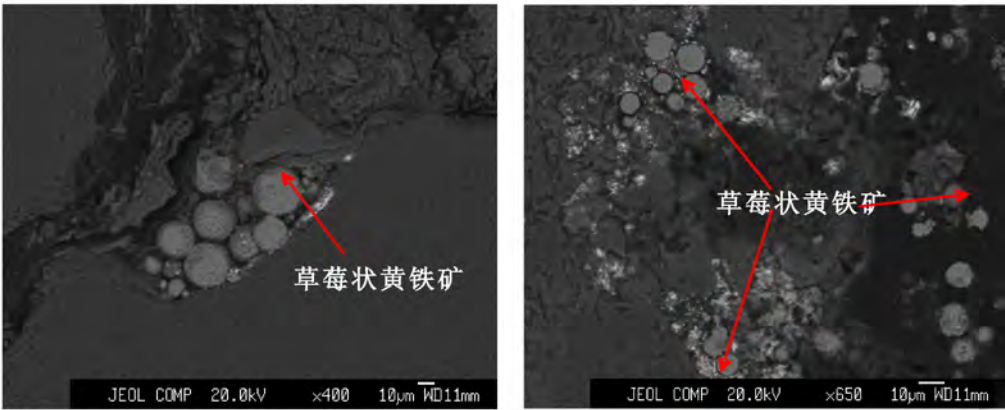


图 1 登 1 井深度 631.25 m 直罗组 (J_2z^{1-2}) 含铀砂岩黄铁矿特征的背散射图

Fig. 1 D1 well depth of 631.25 m (J_2z^{1-2}) uranium sandstone pyrite characteristic COPM diagram

此黄铁矿颗粒较小，一般为 $10^{-2}\mu m$ 。在手标本和镜下还可以看到该矿化砂体富含有机碳屑（图 2），这些特征均指示了一种还原性的成岩环境。

HJQ 地区直罗组矿化砂岩中 U 元素比较富

集。据前人研究，东胜铀矿中铀矿物主要是以铀石微粒及微粒吸附形式存在（小于 $1\mu m$ ）。铀石微粒一般富集在砂岩中的钾长石、微斜长石、白云母裂隙和解理缝或胶结物中（杨晓勇，2009）。那么

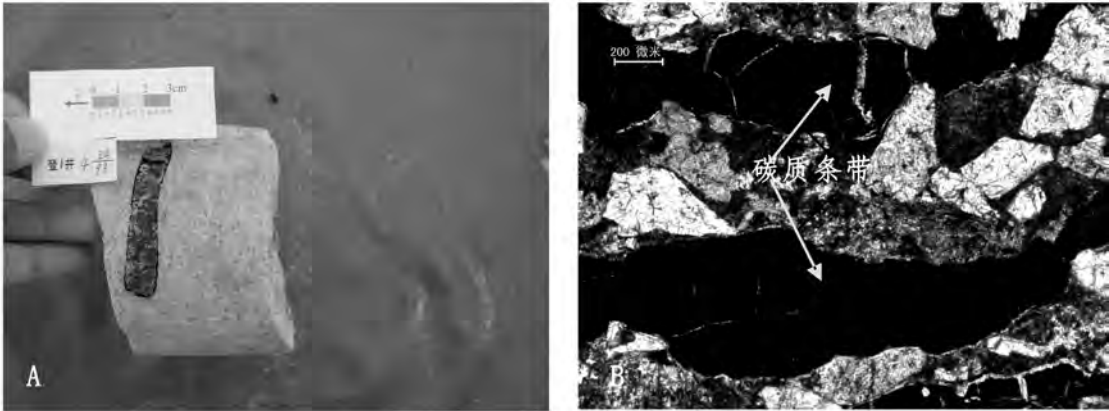


图 2 登 1 井深度 592.54 m 直罗组砂体有机碳屑分布特征图（A 为手标本照片，B 为镜下照片）

Fig. 2 D1 Well depth 592.54 m J_2z sand body organic carbon dust distribution characteristics

HJQ 地区的 U 是否与东胜铀矿具有(相同)相似的存在形式呢?为此,笔者主要通过电子探针,逐级化学提取和 α 径迹蚀刻等方法进行了综合分析。

4 U 的赋存状态

本次研究的砂岩型铀矿样品主要采自鄂尔多斯盆地 HJQ 矿区 4 个钻井中侏罗统直罗组下段上亚段,样品属于随钻采样,比较新鲜。电子探针分析在核工业北京地质研究院实验室和西安地质调查中心实验室完成,逐级化学提取实验在核工业北京地质研究院实验室完成, α 径迹蚀刻在西北大学化学系实验室完成。

4.1 电子探针分析

电子探针主要选取 HJQ 探区 4 个钻井直罗组下段上亚段中的 8 个岩心样品,对铀矿物及周围矿物都进行了分析,共分析了 77 个点。电子探针分析中,探针的检测限为 100×10^{-6} ,由于探针无法检测羟基、碳氢和有机质,所以有机质和水无法检出,造成总含量不够 100%。

电子探针分析数据显示(表 1),铀矿物有 3 种:①主要以铀石为主,铀石的 U、Si 含量分别为:65.7%~86.92%、16.82%~28.42%。②还有少量的钍铀石,钍铀矿、钍铀石中 Th、U、Si 含量分别为:62.59%~64.89%、2.64%~2.86%、18.5%~19.4%。钍铀矿中 Ti、U、Si 含量分别为:29.88%~34.53%、36.12%~38.16%、12.45%~13.86%。这 3 种铀矿物主要赋存于黄铁矿、方解石、绿泥石、有机质及石英的裂隙和它们之间的缝隙中,其次为云母、长石等矿物的裂隙和解理缝中。在探针下观察到这些矿物主要是以铀石微粒(UO_2)的形式存在($<10 \mu\text{m}$),少数呈较大铀石微粒集合体形式存在,最大可达 $300 \mu\text{m}$ (图 3)。铀矿物主要以铀石集合体的形式存在于矿物的裂隙之中,有些呈现出沿裂隙分布的特征,并且与黄铁矿和方解石关系比较密切。铀石集合基本分布于黄铁矿和方解石的分布区域,说明该铀矿物的形成与黄铁矿和方解石的关系比较密切。同时在镜下还可以看出,铀矿物与有机质的关系也比较密切,但是因为探针没法检出有机质,没有对有机质进行分析。笔者对黄铁矿和方解石进行

测试,探针数据显示黄铁矿均含有少量的 U, UO_2 含量为 0.048%~0.056%,方解石中 UO_2 的含量为 0.207%~0.235%,表明部分铀矿物是以呈微细粒浸染状寄生于黄铁矿和方解石中。同时对局部铀石微粒集合体进行分析,数据显示为较纯的微粒铀石集合体, UO_2 的含量为 70%~80%。

该地区除铀石以外,还发现少数钍铀矿,约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。从图 4-A 可以看出,钍铀矿分布于黏土矿物和方解石的裂隙之中。从 4-B 可以看出,钍铀矿主要存在于石英和长石的岩屑中,但是钍铀矿总体比较少,在测试的点中少于 2%。极少部分铀矿物以钍铀矿的形式与黏土矿物共生,存在于黏土和碳酸盐矿物及石英的节理面和裂隙之中。

探针数据显示,该地区富 U 砂岩中存在极少部分铀钍石。如图 5 所示,铀钍石颗粒比较大($20 \sim 30 \mu\text{m}$),镶嵌于方解石和云母的矿物裂隙之中,可见铀矿物与方解石和云母矿物关系比较密切。

以上分析表明,该地区的铀矿物主要有 3 种:铀石及少量的钍铀石和钍铀矿。这 3 种铀矿物主要分布于黄铁矿、方解石和有机质等矿物的裂隙中,可见 U 的富集与黄铁矿、碳酸盐矿物和有机质的关系比较密切。前人研究表明,黄铁矿主要为 U 提供了还原环境,从而有利于 U 的富集。另外,对通辽盆地砂岩型铀矿 U 的赋存状态的研究(马汉峰,2009)表明,铀矿化与碳酸盐化存在密切的成因联系,而 HJQ 地区 U 与碳酸盐矿物的关系还有待于进一步研究。探针数据还显示该地区有些矿物中 Y 和 Th 含量比较高,说明铀矿物的形成、富集很可能与热液作用有关。

4.2 逐级化学提取结果

根据本区直罗组砂岩的特征,样品中的 U 赋存形态应分为可交换离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机物结合态和残渣态五种形态。采用逐级化学提取方法分析 U 在砂岩型铀矿中的赋存形态及含量分布。

4.2.1 方法步骤

实验步骤见表 2,具体操作如下。

(1)称取 1 g 样品于塑料 60 mL 瓶中,加入 20 mL 去离子水,摇匀,振荡 24 h,过滤,滤液待测。

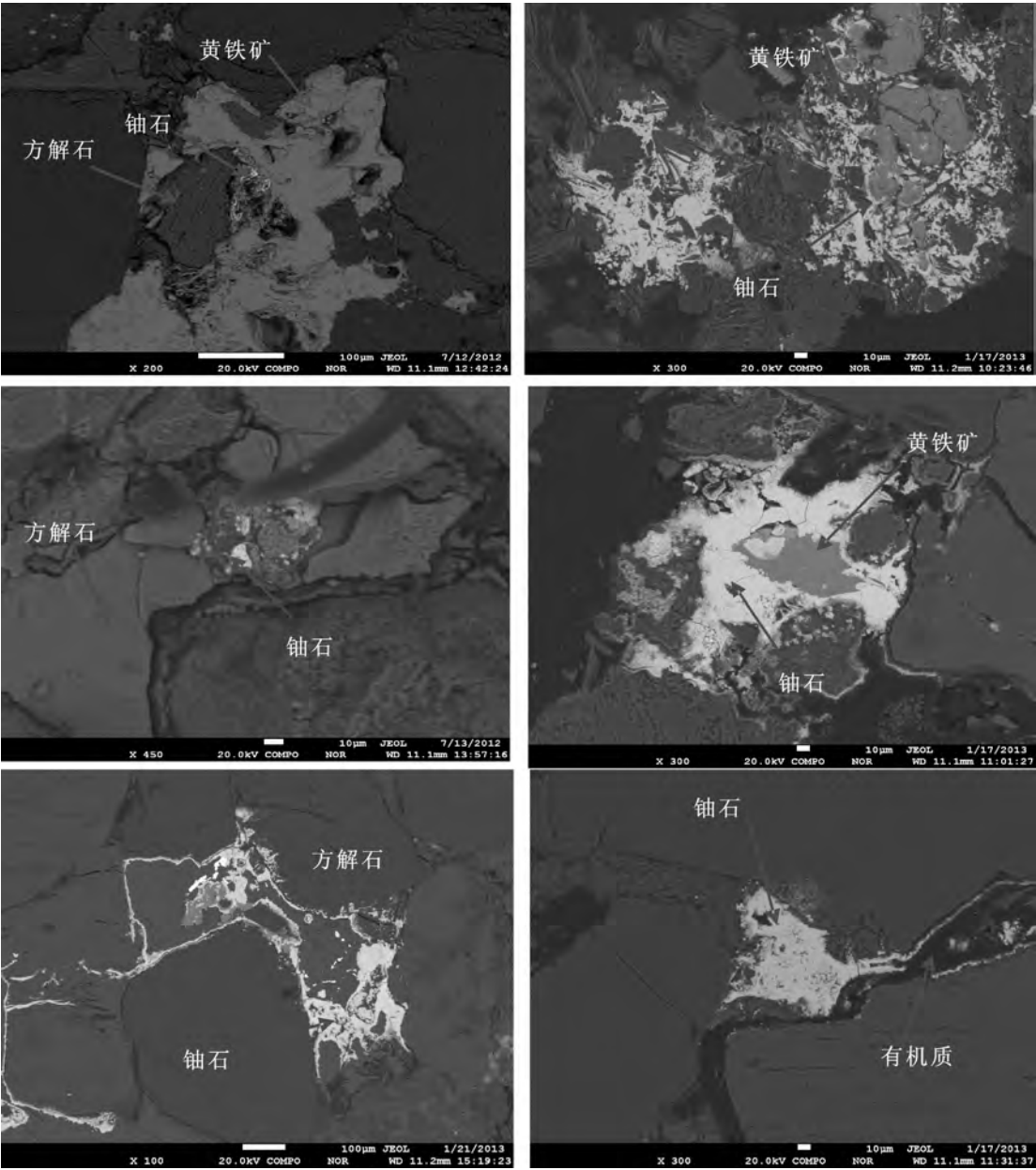


图 3 铀石在 HJQ 地区直罗组砂岩中分布的背散射图

Fig. 3 Uranium stone in HJQ regionJ₂z sandstone distribution COMP diagram

A 和 B 为登 1 井，深度：631.59 m；C 和 D 为登 3 井，深度：327.98 m 的不同部位测的点；E 为登 1 井，深度：631.25 m；F 为登 1 井，深度：632.11 m

- (2) 把滤纸放回原塑料瓶中，加入 20 mL 1M/L 醋酸溶液，摇匀，振荡 24 h，过滤，滤液待测。
- (3) 把滤纸放回原塑料瓶中，加入 20mL0.04 mol/L 盐酸羟胺溶液，摇匀，振荡 24 h，在 90℃ 电热板中加热 3 h，过滤，滤液待测。
- (4) 把滤纸放回原塑料瓶中，加入 5 mL 30%

- H₂O₂溶液，再加入 5 mL 0.2 mol/L HNO₃溶液，摇匀，在 90℃电热板中加热 3h，取下，再加入 10 mL 3.2 mol/L 醋酸胺溶液，摇匀，过滤，滤液待测。溶液主要是黄铁矿和有机质组分。测溶液中 U 含量。
- (5) 上述残渣 600℃灰化后用 H₂O₂溶解，测溶液中 U 含量。

表 1 铀矿物及其周围矿物的电子探针测试数据表 (%)
Tab. 1 Uranium mineral and surrounding mineral probe data (%)

测点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Y ₂ O ₃	0	/	4.967	/	7.57	0	0		0	0	0	/	/	0.48	0.86
Na ₂ O	0.026	/	/	/		0	0.046		0	0.024	0.078	0.03	/	0.22	0.02
SiO ₂	20.361	/	18.6	/	22.785	0	20.022		0	18.183	12.901	19.15	18.63	13.85	13.53
Al ₂ O ₃	1.468	/	1.509	/	2.662	0.011	1.587		0.012	1.655	1.233	0.2	0.17	0.3	0.22
MgO	0.012	/	0	/	0.578	0.01	0.022		0.021	0.008	0.025	/	0.02	/	0.02
CaO	2.408	/		/	0.243	54.447	2.386		55.008	2.367	3.175	2.54	2.21	0.83	1.25
TiO ₂	0.004	/	1.297	/	0	0	0.147		0	0	0.021	/	0.05	32.53	29.85
Cr ₂ O ₃	0	/	0.06	/	0.25	0.009	0.079		0	0.044	0.126	/	0.08	/	/
FeO	0	/	3.207	/	0.121	0.058	0.174		/	0.041	0.104	2.45	4.46	1.54	1.31
SO ₃		/	1.473	/	/	/	/		/	/	/	0.42	0.58	/	0.05
MnO	0.034	/	0	/	1.052	0.975	0.037		1.319	0.119	0.167	0.18	0.18	0.2	0.17
P ₂ O ₅	0.137	/	/	/	0	0.022	0.167		/	0.111	0.022	1.47	1.24	0.13	0.27
S	/	52.8	/	51.21	/	/	/	54.32	/	/	/	/	/	/	/
Fe	/	45.411	/	42.32	/	/	/	38.68	/	/	/	/	/	/	/
Pb	/	0.002	/	0.032	/	/	/	0.004	/	/	/	/	/	/	/
U	/	0.049	/	0.056	/	/	/	0.048	/	/	/	/	/	/	/
Ag	/	0.02	/	0.031	/	/	/	0.021	/	/	/	/	/	/	/
Co	/	0.076	/	0.086	/	/	/	0.073	/	/	/	/	/	/	/
Ni	/	0.036	/	0.011	/	/	/	0.009	/	/	/	/	/	/	/
K ₂ O	0	/	/	/	/	0	0		0	0	0	0.01	0.02	0.04	0.05
UO ₂	63.977	/	60.427	/	48.944	0.207	67.719		0.235	71.435	71.176	2.86	2.64	38.8	38.16
ThO ₂	0	/	0	/	0	0.019	0		0.026	0	0	62.59	62.58	/	/
PbO	0.088	/	0.025	/	0.104	0	0		0	0	0.023	0.08	0.34	0.1	/
Total	89.37	98.394	91.565	93.69	84.917	55.758	92.386	93.155	56.621	93.987	89.051	91.98	93.19	89.02	85.77

注：测试单位中国地质调查中心西安地质矿产研究中心实验室，所用仪器为：JXA-8230 电子探针分析仪，所用电压：20 kV<铀矿物，稀土，硫化物> 15 kV（硅酸盐 碳酸盐）电流：1×10×-8（A）束斑：1~5μm，检出角：40° 校正：ZAF，标样：中国 GSB，美国 SPI 日本标准：GB/T 15245-2002 GB/T 15246-2002 GB/T 15617-2002，温度：25℃，湿度：50%· 测试人：刘亚非；*：其中数字代表前面图中所测试点的数据。

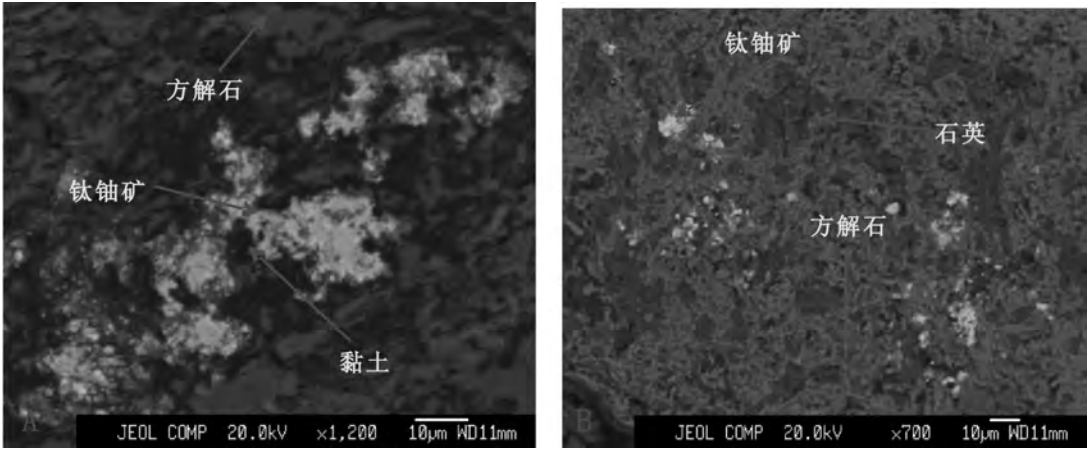


图 4 钛铀矿在富铀砂体中分布特征的背散射图

Fig. 4 Titanium uranium in uranium rich sand body distribution characteristics in COMP diagram
A 为登 1 井，深度 631.25 m；B 为登 3 井，深度：334.00 m

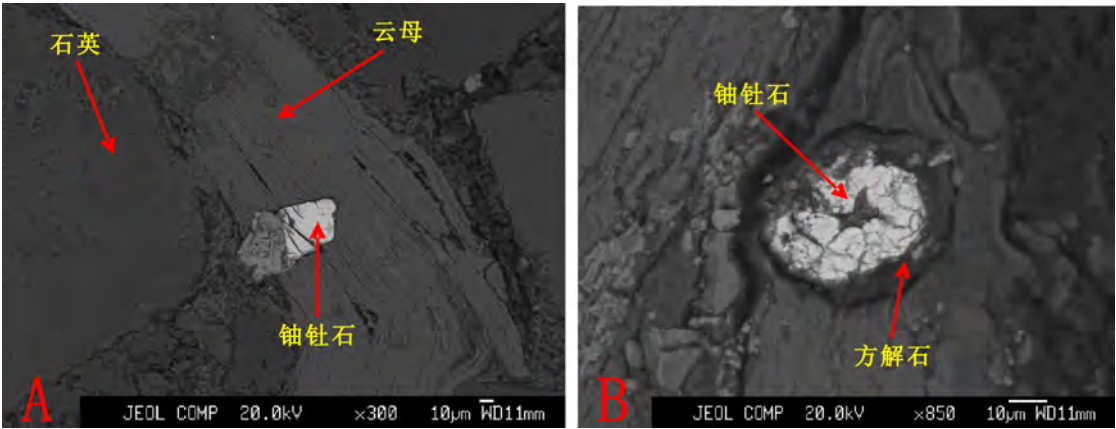


图 5 钍铀矿在在富铀砂体中分布的背散射图

Fig. 5 Thorium uranium in uranium rich sand body distribution characteristics in COMP diagram
A 为登 1 井，深度：631.59 m；B 为 HJQ-登 3 井，深度：334.00 m

表 2 逐级提取实验步骤表

Tab. 2 Experimental Procedure of a-tranck etching

提取步骤	赋存状态	方 法	萃取条件	
			振荡时间 (h)	温 度
G1	可交换离子态	1mol/LMgCl ₂	24	20℃
G2	碳酸盐态	1mol/L CH ₃ COONa+1mol/L CH ₃ COOH (pH=4.75)	24	20℃
G3	铁锰氧化物态	0.04mol/L NH ₃ OH·HCl+25% CH ₃ COOH (pH=2)	3	90℃
G4	有质+黄铁矿态	30% H ₂ O ₂ +0.2mol/L HNO ₃ (pH=2)	3	90℃
		30% H ₂ O ₂ +3.2mol/L CH ₃ COONH ₄ (pH=2)	3	
G5	残渣态	残渣 600℃灰化后 H ₂ O 溶解		

每一步萃取完后，用离心机 3 000 转/min 转 20 分钟，将溶液与固体颗粒分离开，把表面清液用 0.45 μm 的滤膜过滤，然后将残渣用高纯水清洗 2 次，并离心、过滤，滤液装入清洗干净的塑料瓶中保存以待分析。将滤液稀释到一定的浓度后，进行微量元素分析。

为保证实验结果的准确性，选取不同的样品量进行重复性实验，实验结果基本一致，数据见表 3 和表 4。

G1 溶解的是通过扩散作用和外层络合作用非专属性地吸附在黏土和沉积物的表面，能被水等中性试剂解吸，通过离子交换即可将它们从试样中迅速萃取出来。G2 溶解的是以沉淀或共沉淀的形式赋存于碳酸盐中，如碳酸盐岩、白云石、菱锰矿等。G3 溶解的是较强的结合力吸附在沉积物中的铁锰氧化物上，此种形态的重金属最大特点是在还原条件下的稳定性较差，主要是通过将 Fe、Mn 还原为可溶性低价态，可释放该部分结合的 U。G4

溶解的是以不同形式进入或包裹在有机质颗粒上，与有机质螯合或生成硫化物。萃取剂的作用一方面是将试样中的有机物氧化；另一方面是将有机物从沉积物中萃取出来。G5 是原生矿物中 U 最重要的组成部分，它们一般赋存在原生、次生硅酸盐和其他一些稳定矿物中，主要表明以铀矿物形式存在的 U 的份额；残渣态 U 的含量可以代表 U 在原生矿物中的背景值。

4. 2. 2 铀提取形态分析及实验数据解释

(1) 可交换离子态的 U：主要是通过扩散作用和外层络合作用非专属性地吸附在黏土矿物的表面，能被水等中性试剂解吸，通过离子交换即可将它们从试样中迅速萃取出来。如表 4 及图 6 所示，在 U 的所有形态中，可交换离子态的 U 比例为 0.87%，如表 3、图 7 中可以得出，在吸附态的 U 中可交换离子态 U 的含量与总量 U 的比值为 1.31%，说明可交换离子态含量高的铀矿石比例总体较少。在地浸采铀工艺中，对于可交换离子态含

表 3 逐级化学提取萃取液中 U 的含量及比例表

Tab. 3 A-tranck etching extract liquor of U content and proportion

提取 步骤	赋存状态	U (×10 ⁻⁶)							
		登 1		登 3				平均值	质量百分比
		HJQ-36	HJQ-37	HJQ-131	HJQ-137	HJQ-147	HJQ-148		
G1	可交换离子态	1.68	1.47	1.78	0.51	0.868	0.267	1.095	0.87%
G2	碳酸盐态	72.5	0.393	2.92	18.2	12.5	13	19.918	15.83%
G3	铁锰氧化物态	1.26	0.157	0.2	0.985	2.15	0.848	0.9333	0.75%
G4	有机质+黄铁态	210	0.78	6.56	43	28.1	78.8	61.206	48.66%
G5	残渣态	143	8.56	33.2	17.2	13.5	40.4	42.643	33.89%

注：测试单位为：核工业北京地质研究院，所用仪器为：Finnigan MAT 制造，HR-ICP-MS《Element I》，仪器编号：6493，检测人：张良圣（前 4 种形态铀为活性铀，残渣态铀为惰性铀）。

表 4 逐级化学提取吸附态萃取液中 U 的含量及比例表

Tab. 4 A-tranck etching Adsorption state in the extract of U content and proportion

提取 步骤	赋存状态	U (×10 ⁻⁶)							
		登 1		登 3				平均值	质量百分比
		HJQ-6	HJQ-37	HJQ-131	HJQ-137	HJQ-147	HJQ-148		
G1	可交换离子态	1.68	1.47	1.78	0.51	0.868	0.267	1.095	1.73%
G3	铁锰氧化物态	1.26	0.157	0.2	0.985	2.15	0.848	0.9333	1.47%
G4	有机质+黄铁矿态	210	0.78	6.56	43	28.1	78.8	61.206	96.79%

注：测试单位为：核工业北京地质研究院，所用仪器为：Finnigan MAT 制造，HR-ICP-MS《Element I》，仪器编号：6493，检测人：张良圣。

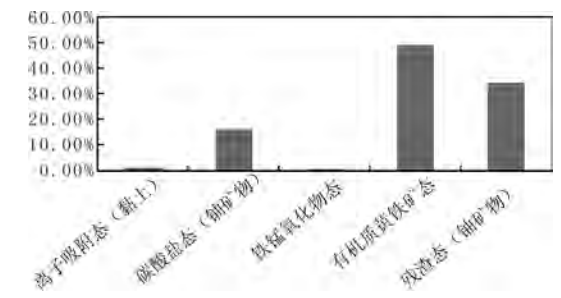


图 6 铀在各个组分中分布图

Fig. 6 Uranium in each component of distribution

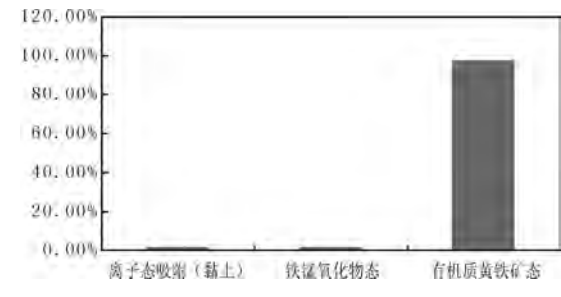


图 7 吸附态的铀在各个组分中的分布图

Fig. 7 Adsorption state of each component in the distribution of uranium

量高的铀矿石通过水与矿石的作用，就可以浸出一定量的 U。

(2) 碳酸盐结合态的 U：是以沉淀或共沉淀的形式赋存于碳酸盐中。例如，白云石、方解石等。从表 3 和表 4 得知：碳酸盐结合态 U 的含量与总量 U 的比值总体比较高，在 U 的所有形态中，碳酸盐结合态的 U 为 15.83%，吸附形式 U 中碳酸盐结合态 U 的含量与总量 U 的比值为 23.95%，同时可以看出，碳酸盐结合态在 6 件样品中分布比较均匀，因而碳酸盐结合态 U 分步较广。此部分 U 主要为赋存于碳酸盐矿物裂隙中的铀矿物的量。

(3) 铁锰氧化物结合态的 U：一般以较强的结合力吸附在沉积物中的铁锰氧化物上，此种形态的重金属最大特点是在还原条件下的稳定性较差。由表 3 和表 4 中得知：试样中铁锰氧化物结合态 U 的含量比较低，所占的组分为 1% 左右。本次试验主要是通过将 Fe、Mn 还原为可溶性低价态，可释放该部分结合的 U，说明在铁锰氧化物中所含有的 U 比较少。

(4) 黄铁矿及有机物结合态的 U：黄铁矿及有

机物结合态的U是以不同形式吸附或包裹在有机质和黄铁矿颗粒上(表3、表4)。在U的所有形态中,黄铁矿及有机物结合态U的含量与总量U的比值为48.66%,在吸附形式的U中黄铁矿及有机物结合态的U含量与总量U的比值为73.61%,含量都比较高。另外,在探针研究过程中发现有机质中的U比黄铁矿中所含的少。因此,笔者认为与黄铁矿相结合的U相对于与有机物结合态的U所占比例要大一些。

(5)残渣态的U:该部分U是原生矿物中铀最重要的组成部分,一般赋存在原生、次生硅酸盐和其他一些稳定矿物中,主要为铀石等铀矿物。残渣态U在6件试样中分布广泛,且含量比例较高,可见残渣态U的含量可以代表U在原生矿物中的背景值。

碳酸盐结合态和残渣态的U为铀矿物的主要形态,数据显示(表3),残渣态的U和碳酸盐结合态所占比例较高,约占50%,而分散吸附态的U主要为有机质和黄铁矿态,可交换离子态的U及铁锰氧化物结合态约占50%。

总的来说,以铀矿物及以分散吸附态存在的U的份额各占一半。在分散吸附态的U中,有机质和黄铁矿吸附的U占很大的比例,为96.79%,而其他2种形态所占比例很小,总和为4.21%。可以说在整个富U砂岩中,铀矿物占很大比例约占50%,分散吸附态的U约占50%。另外,在分散吸附态的U中又以黄铁矿和有机质所吸附的形式为主,其他形式在整个分散吸附的U中占5%。

4.3 α 径迹蚀刻

α 径迹蚀刻法是用感光胶片的片基记录放射性元素衰变产生的 α 粒子所造成的辐射损伤,经化学蚀刻扩大径迹的方法, α 径迹蚀刻法适用于研究岩石、矿石中U的分布状况、存在形式等,也适用于寻找岩石和矿石中颗粒细小的铀矿物和含铀矿物,研究铀矿石的结构构造。

赵凤民等(1988)认为 α 径迹呈密集分布的细脉、团块、放射状是由铀矿物中的U放射性衰变产生的 α 射线所引起,一些普通矿物中密集的中心放射状的 α 径迹大都是由颗粒细小的铀矿物引起,其与含U矿物的区别是径迹密集程度高,而且不会出现空心放射状。一般认为, α 径迹呈稀疏均匀分布时为分散U,既可以是类质同象也可以是吸附

形式,具体区分要看赋U矿物的性质。例如,锆石、独居石、复杂氧化物等矿物中的U常为类质同象形式,而黏土矿物、长石、石英、有机质等所含的U常为吸附形式。

α 径迹蚀刻实验步骤为:把样品磨成光片,洗净表面,将感光胶片的片基薄膜覆在光片表面上,用钢针在薄膜上划出光片轮廓,便于以后观察时对齐,然后将其捆紧,置于无灰尘、干燥、常温的地方,放足时间后取出拆开,将片基置于蚀刻溶液中进行蚀刻。蚀刻溶液配方为:30g KOH + 5g NaOH + 5g KMnO_4 + 100 mL H_2O ,蚀刻溶液温度为60℃,蚀刻时间为35分钟,再用1:1盐酸溶液溶去表面沉淀物,然后用清水洗净,晾干。最后在显微镜下对片基蚀刻的径迹观察照相。

通过对HJQ36和HJQ137、HJQ35富U砂体进行 α 径迹照相(图8),发现径迹的分布和黄铁矿、碳酸盐矿物及有机质分布比较一致。在这些矿物的裂隙之中呈现出较密的团块,而在这些矿物的表面径迹比较稀疏,且比较均匀,但是黄铁矿密集分布的地方径迹比较密集,表明该地的U主要是铀石的形式赋存于矿物裂隙之中,同时也有部分以分散吸附的形式存在于这些矿物的表面,并且与黄铁矿和碳酸盐矿物的关系比较密切。

通过 α 径迹蚀刻,笔者更进一步证实了该砂岩型U矿中铀矿物的分布状态以及U的富集规律,得出铀矿化与碳酸盐化、黄铁矿化密切相关,为下一步工作指明了方向。径迹蚀刻形态如下。

①光片HJQ-137对应的蚀刻后胶片,左上角见密集分布和细脉状密集分布的径迹,单偏光100 $\times$ 。②光片HJQ-36对应的蚀刻后胶片,见细脉状密集分布及团块状分布的径迹,单偏光100 $\times$ 。③与图2A为同一视域内的岩石镜下特征(稍有错动),对应于团块状聚集的 α 径迹位置为黄铁矿,细脉状密集分布为碳酸盐矿物分布的位置。④与图B为同一视域内的岩石镜下特征,对应于团块状聚集的 α 径迹位置为黄铁矿,细脉状密集分布的 α 径迹位置为黏土及绿泥石矿物。⑤对应于图C中黄铁矿和碳酸盐的背散射电子像,在黄铁矿和碳酸盐矿物内部发现铀矿物。⑥对应于图D中黄铁矿和绿泥石等矿物的背散射电子像,本区砂岩中大量碳酸盐矿物和黄铁矿及绿泥石,铀矿物形态与所形成的 α 径迹形态基本一致。

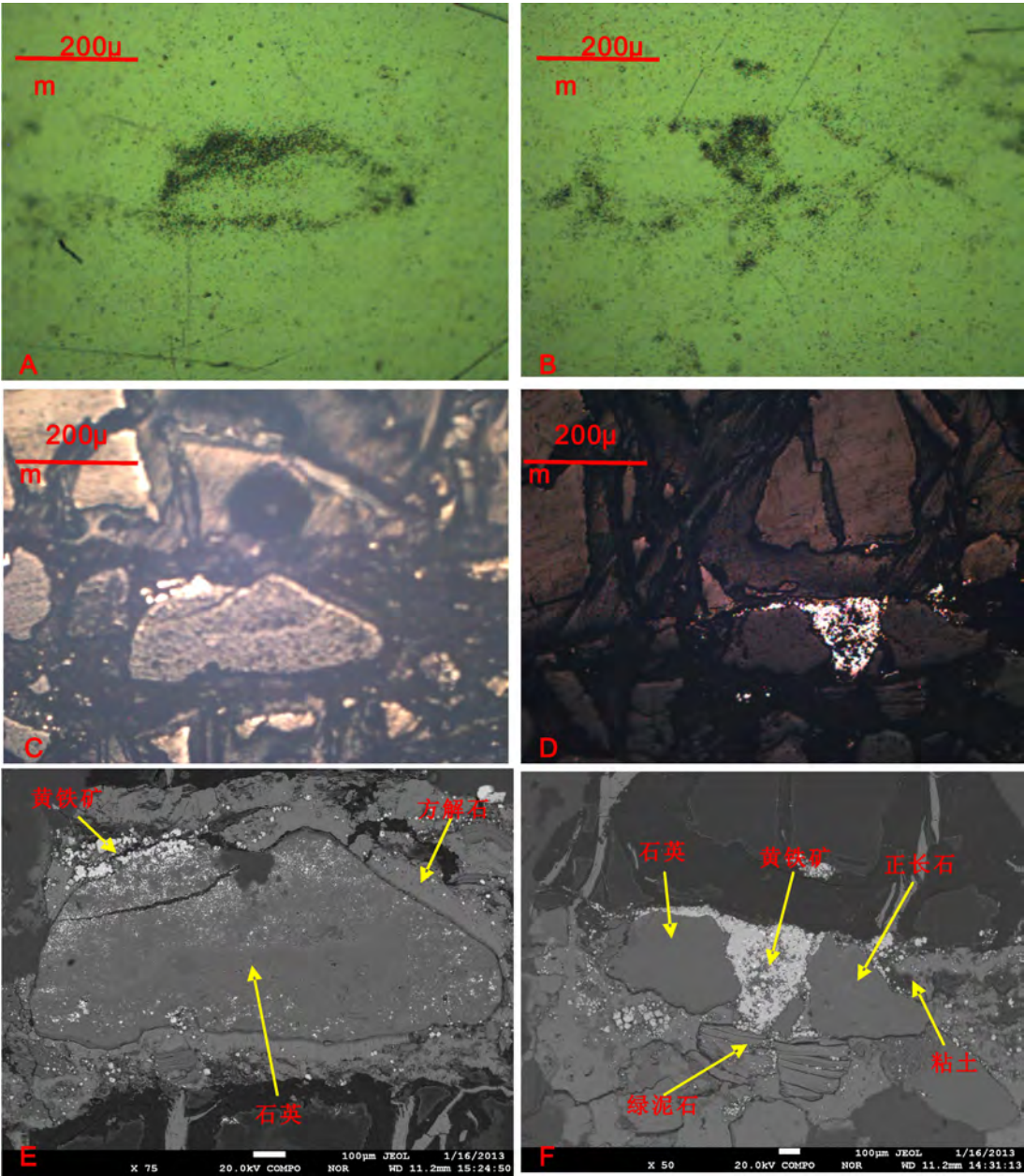


图 8 富铀砂体中 α 径迹与对应的铀矿物的关系图

Fig. 8 Uranium-rich sand α track with corresponding uranium minerals in the body

5 结论

(1) 鄂尔多斯盆地 HJQ 地区砂岩型铀矿中铀矿物有 3 种。主要以铀石为主，其次含有少量的钍铀石，钍铀矿，主要是以微粒形式存在（1~5 μm ），少数呈较大微粒集合体形式存在（200~300

μm ），铀石主要存在于黄铁矿和碳酸盐矿物的裂隙中，还有少数存在于石英、褐铁矿、绿泥石等矿物的裂隙之中。

(2) 逐级化学提取定量研究表明，整个富 U 砂岩中，铀矿物及分散吸附态的 U 约各占 50%，在分散吸附态的 U 中又以黄铁矿和有机质所吸附的形式为主。其他在整个分散吸附的 U 中占 5%。

(3) 电子探针数据显示铀矿物中 Y 和 Th 含量

较高,指示该区铀石可能是在较高温度的热水或热液环境中生成。表明成矿作用有后期热液的参与,这与东胜矿床的形成环境比较相似。

参考文献 (References):

陈戴生,李胜祥,蔡煜琦.我国中新生代盆地砂岩型铀矿研究现状及发展方向的探讨[J].沉积学报,2003,21(1):113-117.

Chen Daisheng, Li Shengxiang, Cai Yuqi. A Discussion on Research Situation and Development Direction of Sandstone-type Uranium Deposits in the Meso-Cenozoic Basin of China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21 (1): 113-117.

彭新建,闵茂中,王金平,等.层间氧化带砂岩型铀矿床的铁物相特征及其地球化学意义-犁盆地511铀矿床和吐哈盆地十红滩铀矿床为例[J].地质学报,2003,77(1):120-125.

Peng Xinjian, Min Maozhong, Wang Jinping, et al. Characteristics and Geochemical Significance of the Ferrum Phases in the Shihongtan Interlayered-oxidation Zone Sandstone Type Uranium Deposit [J]. Acta Geologica Sinica, 2003, 77 (1): 120-125.

李盛富,张蕴.砂岩型铀矿床中铀矿物的形成机理[J].铀矿地质,2003,20(2):80-84.

Li Shengfu, Zhang Yun. Formation mechanism of uranium minerals at sandstone-type uranium deposits [J]. Uranium Geology, 2003, 20 (2): 80-84.

魏观辉,陈宏斌.我国伊犁大型砂岩型层间氧化带铀矿床地质地球化学特征[J].铀矿地质,1995,11(1):70-71.

Wei Guanghui, Chen Hongbin. Geological and Geochemical Characteristics of a Large Sandstone Type Uranium Deposit of Interlayered Oxidation Zone in the Northwest of China [J]. Uranium Geology, 1995, 11 (1): 70-71.

闵茂中,王汝成,边立曾,等.层间氧化带砂岩型铀矿中的生物成矿作用[J].自然科学进展,2003,13(2):164-168.

Min Maozhong, Wang Rucheng, Bian Lizeng, et al. Interstratified oxidation zone sandstone type uranium deposit in biological mineralization [J]. Progress in Natural Science, 2003, 13 (2): 164-168.

孙泽轩,李国新,姚毅锋,等.沙麦地区区域地质构造演化及其与砂岩型铀矿的关系[J].铀矿地质,2003,19

(2): 214-219.

Sun Zexuan, Li Guoxin, Yao Yifeng, et al. Regional geologic-tectonic evolution and its relation to sandstone-type uranium mineralization in Shamai area [J]. Uranium Geology, 2003, 19 (2): 214-219.

朱西养,彭新建,汪云亮,等.新疆十红滩层间氧化带型砂岩铀矿同位素地球化学研究.矿床地质[J].2004,23(4):444-451.

Zhu Xiyang, Peng Xinjian, Wang Yunliang, et al. Isotope Geochemistry of Shihongtan Interlayer Oxidized Zone Type Sandstone Uranium Deposit [J]. Mineral Deposits, 2004, 23 (4): 444-451.

吴伯林,权志高,魏观辉,等.吐哈盆地西南缘砂岩型铀矿地质地球化学基本特征[J].矿床地质,2005,24(1):34-43.

Wu Bolin, Quan Zhigao, Wei Guanhui, et al. Basic geological and geochemical characteristics of sandstone type uranium deposits in southwestern margin of Turpan-Hami Basin [J]. Mineral Deposits, 2005, 24 (1): 34-43.

张本浩,吴柏林,刘池阳,等.鄂尔多斯盆地延长组长7富铀烃源岩铀的赋存状态[J].西北地质,2011,44(2):124-132.

Zhang Benhao, Wu Bailin, Liu Chiyang, et al. Occurrence of Uranium in Hydrocarbon of Chang-7 Member of Yanchang Formation of Ordos Basin [J]. Northwestern Geology, 2011, 44 (2): 124-132.

胡琚珩,聂逢君,邓居智,等.二连盆地赛汉高毕地区砂岩型铀矿赋存状态研究[J].采矿技术,2011,11(2):35-37.

Hu Junjun, Nie Fengjun, Deng Juzhi, et al. Uranium Mineral Occurrence of Sandstone-Type Uranium Deposits in the Saihangaobi long Region, Erlan basin [J]. Mining Technology, 2011, 11 (2): 35-37.

苗爱生,陆琦,刘惠芳,等.鄂尔多斯盆地东胜砂岩型铀矿中铀矿物的电子显微镜研究[J].现代地质,2010,24(4):785-792.

Miao Aisheng, Lu Qi, Liu Huifang, et al. Electronic Microscopy Study on the Uranium Minerals of Dongsheng Sandstone-type Uranium Deposit in Ordos Basin [J]. Geoscience, 2010, 24 (4): 785-792.

秦艳,张文正,彭平安,等.鄂尔多斯盆地延长组长7段富铀烃源岩的铀赋存状态与富集机理[J].岩石学报,2009,25(10):2469-2476.

Qin Yan, Zhang Wenzheng, Peng Pingan, et al. Occurrence and concentration of uranium in the hydrocarbon

- source rocks of Chang 7 member of Yanchang Formation, Ordos basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25 (10): 2469-2476.
- 杨晓勇, 凌明星, 赖小东, 等. 鄂尔多斯盆地东胜-黄龙地区砂岩型铀矿物赋存状态研究 [J]. *地质学报*, 2009, 83 (8): 1167-1177.
- Yang Xiaoyong, Ling Mingxing, Lai Xiaodong, et al. Uranium Mineral Occurrence of Sandstone-Type Uranium Deposits in the Dongsheng-Huanglong Region, Ordos Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83 (8): 1167-1177.
- 马汉峰, 罗毅, 李子颖, 等. 松辽盆地南部姚家组沉积特征及铀成矿条件 [J]. *铀矿地质*, 2009, 25 (3): 144-149.
- Ma Hanfeng, Luo Yi, Li Ziyang, et al. Sedimentary features and uranium metallogenic conditions of Yaojia formation in southern Songliao basin [J]. *Uranium Geology*, 2009, 25 (3): 144-149.
- 赵凤民, 陈璋如, 张静宜, 等. 铀矿物鉴定手册 [M]. 北京: 原子能出版社, 1988.
- Zhao Fengmin, Chen Zhangru, Zhang Jingyi, et al. The Systematic identification of Uranium Minerals [M]. Atomic Press House, Beijing, 1988.
- Chen Daisheng, Li Shengxiang, Cai Yuqi. A discussion on research situation and development direction of sandstone-type uranium deposits in Mesozoic-Cenozoic basin of China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21 (1): 113-117.
- Yang Dianzhong, Xia Bin, Wu Ganguo. Development characteristics of interlayer oxidation zone type of sandstone uranium deposits in the southwestern Turpan-Hami basin [J]. *Science in China (Ser. D)*, 2004, 47: 419-426.
- Min Maozhong, Xu Hui fang, Chen Jia, et al. Evidence of uranium biomineralization in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, northwestern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2005a, 26: 198-206.
- Pirc S, Rose A W. Uranium anomalies in paleo-aquifers near sandstone-type uranium deposits in the Devonian Catskill formation of Pennsylvania [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1981, 15: 219-231.
- Meunier J D, Bruhlet J, Pagel M. Uranium mobility in the sediment-hosted uranium deposit of Coutras, France [J]. *Applied Geochemistry*, 1992, 7: 111-121.
- Spirakis C S. The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks [J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 11: 53-69.
- Finch W I. Uranium provinces of North America: their definition, distribution, and models [J]. *US Geological Survey Bulletin*, 1996, 2141: 18-30.
- Shikazono N, Ueda M. Stable isotope geochemistry and diagenetic mineralization associated with the Tono sandstone-type uranium deposit in Japan [J]. *Mineralium Deposita*, 1997, 32 (6): 596-606.
- Chen Zhaobo, Zhao Fengmin, Xiang Weidong, et al. 2000. Uranium provinces in China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1997, 74 (3): 587-594.
- Lorilleux G, Cuney M, Jacob M, et al. Chemical brecciation processes in the Suevian unconformity-type uranium deposits, Eastern Athabasca Basin (Canada) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 80: 241-258.
- Ling Mingxing, Yang Xiaoyong, Sun Wei, et al. Geochemical characteristics of REE and trace elements of sandstone-type uranium deposit in Ordos Basin [J]. *Northwest China. Chinese Journal of Geochemistry*, 2006, 25: 354-364.
- Yang Xiaoyong, Ling Mingxing, Sun Weidong, et al. Secondary fluid inclusion hosted in quartz from sandstone-type uranium deposits in Ordos Basin, northwestern China [J]. *International Geology Review*, 2009, 51: 422-455.
- Doveton, J H, Merriam, D F. Borehole petrophysical chemostratigraphy of Pennsylvanian black shales in the Kansas subsurface [J]. *Chemical Geology* 2009, 206: 249-258.
- Galindo, C I, Mougin, L, Fakhri, S, et al. 2007. Distribution of naturally occurring radio nuclides (U, Th) in Timahdit black shale (Morocco) [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, 92: 41-54.