

刘明义, 吴柏林, 杨松林, 等. 松辽盆地砂岩型铀矿铀含量配分比例的半定量分析[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 224–233. DOI: [10.15898/j.ykcs.202310270169](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202310270169).

LIU Mingyi, WU Bailin, YANG Songlin, et al. Semi-Quantitative Analysis of Uranium Content Distribution Ratio in a Sandstone-Type Uranium Deposit in Songliao Basin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 224–233. DOI: [10.15898/j.ykcs.202310270169](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202310270169).

松辽盆地砂岩型铀矿铀含量配分比例的半定量分析

刘明义^{1,2}, 吴柏林^{1*}, 杨松林³, 郝欣¹, 王苗¹, 李琪¹, 林周洋¹, 张效瑞¹

(1. 大陆动力学国家重点实验室, 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 710119;

3. 中国石油辽河油田分公司勘探开发研究院, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 钱家店铀矿是位于松辽盆地南部的复成因砂岩型铀矿, 受表生淋滤、辉绿岩中低温热液和深部油气等多流体影响, 目前铀矿物赋存状态尚有一定争议, 铀在矿石内不同矿物中的配分尚不明确。为了进一步明确铀赋存状态和在不同矿物中的配分, 计算钱家店矿石中不同矿物中铀的配分比例, 本文运用岩矿鉴定、铀化学逐级提取、电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区原位分析技术开展综合测试分析。明确了钱家店铀矿物的赋存状态, 认为钱家店铀矿物以吸附态为主, 约占总铀含量的 80%, 结合态铀矿物或含铀矿物约占比 20%。其中吸附态铀矿物主要富集在方解石等碳酸盐矿物中, 占总铀含量的 47.86%, 其次是在黏土矿物中占 17.94%, 在铁锰氧化物矿物中占 12.21%。独立铀矿物是与黄铁矿密切共生的沥青铀矿为主, 约占总铀含量的 9.07%, 另有少量含钍铀矿物和铀石约占 5.08%。这种矿石中各碎屑组分中铀的占比量化研究, 为矿床地浸开采及资源量计算提供依据。

关键词: 铀赋存状态; 原位; 电子探针; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法; 配分比例; 钱家店铀矿; 松辽盆地

要点:

- (1) 逐级化学提取方法是松辽盆地砂岩型铀矿石中定量测试 3 种吸附态铀矿物和 2 种结合态铀矿物的有效手段。
- (2) 利用电子探针可识别矿石中独立铀矿物赋存形态, 测定铀矿物成分并判定不同铀矿物类型。
- (3) 逐级化学提取、电子探针和 LA-ICP-MS 微区原位 3 种测试方法可综合计算矿石中不同矿物中铀的含量, 是半定量计算铀矿物配分的有效方法。

中图分类号: P619.14; O657.63

文献标识码: A

铀是中国短缺的战略性矿产资源, 核电所需铀资源对外依存度已达 90% 以上, 中国铀矿资源禀赋不佳, 虽然近年发现了一批大型铀矿床, 但其中开发成本较低 (40 ~ 80 美元/kg) 的储量仅占全球的 7.8%。受开发技术条件等影响, 短期内产量难以实现快速增长。砂岩型铀矿是全球重要的铀矿床类型之一,

约占全球铀矿资源总储量的 50%, 是铀矿勘查和开发首选目标。松辽盆地是中国东部地区寻找砂岩型铀矿的主要盆地之一, 不同于中亚地区楚萨雷苏和锡尔达林近 1000km 的大型层间氧化带海相砂岩含铀盆地, 其为断凹转换盆地^[1-4], 盆地面积与深度比值小, 铀大量富集除了受表生流体成矿作用外, 还受

收稿日期: 2023-10-27; 修回日期: 2024-03-10; 接受日期: 2024-03-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFC2906702, 2021YFE0190500, 2021YFC2901802); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20230582); 中核铀业“揭榜挂帅”科技攻关项目 (202302)

第一作者: 刘明义, 博士研究生, 主要从事中亚地区矿产资源调查。E-mail: 286147047@qq.com。

通信作者: 吴柏林, 教授, 博士, 主要从事铀矿地质及盆地有机-无机矿产相互作用研究。E-mail: wubailin@126.com。

到深部油气还原、辉绿岩侵入的中低温热液叠加成矿等多因素影响^[5-10],故松辽盆地铀矿为复成因砂岩型铀矿,铀矿的赋存状态复杂,以盆地南部的钱家店铀矿尤为典型,是研究铀矿赋存状态和铀矿物特征的典型代表。研究铀含量配分比例的半定量特征,对矿床成因进一步研究及地浸开发奠定重要理论基础,有利于促进提高矿床地浸回收率,增强中国对铀矿资源的开发利用程度。

前人采用岩矿鉴定、电子探针、逐级化学提取、扫描电镜等方法^[11-17]研究了钱家店铀矿床铀矿特征,取得了较好进展,认为铀矿物的赋存状态以独立铀矿物为主,独立矿物主要是沥青铀矿,铀石次之,铀矿物具有与黄铁矿、碳酸盐等共生的特点^[18-19]。也有人认为钱家店铀矿以吸附态铀矿为主^[20],占总铀含量的73.5%,独立铀矿物含量较少,而独立铀矿物以沥青铀矿为主,含少量钛铀矿和含钛铀矿物。也有学者对钱家店铀矿床周边相同成矿条件的白兴吐矿床研究认为独立铀矿物以铀石为主^[21-28]。目前对钱家店铀矿床铀矿赋存状态尚存在争议,矿石不同矿物中铀含量尚不明确,主要是由于对各种测定方法的结果尚缺乏综合考虑,再加上没有直接对碎屑矿物进行微区原位铀含量测定,致使铀在不同矿物中的配分认识不清,只是一种定性的认识。

本文采用薄片鉴定、逐级化学提取、电子探针等综合方法判定钱家店铀矿物特征与赋存状态,配合激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区原位方法测定矿石中各类矿物中的铀含量,最终对不同方法的结果进行综合处理,得出矿石不同矿物中铀含量配分比例的半定量特征认识,拟为矿床成因及地浸开发提供依据。

1 成矿地质背景

钱家店铀矿床位于松辽盆地南部开鲁坳陷东北部(图1),是松辽盆地超大型砂岩型铀矿床,铀矿平均品位0.024%,平均铀量为 $2.59\text{kg}/\text{m}^2$ ^[29]。铀主要赋存于上白垩统姚家组下段,岩性主要为细砂岩、中砂岩、粉砂岩及泥岩,含矿砂岩以浅灰色为主,铀矿化受控于油气还原的白色砂岩,矿体整体形态在平面上多呈块状、板状或不规则状分布。矿区发育有近EW、NW和NNE向三组断裂构造,中北部发育三个剥蚀天窗,形成小型层间氧化带,构造控矿作用也较明显。晚白垩世以来辉绿岩沿断裂带侵入,侵位于姚家组和嫩江组,平面上受断裂控制整体呈北

东向带状展布并基本与铀矿化区域重合。故钱家店铀矿床铀成矿受基性岩热液、油气还原流体和层间氧化大气降水等流体影响,有丰富的铀矿化蚀变,包括较强的还原褪色、赤铁矿化、黄铁矿化和碳酸盐化等蚀变特征^[30-32],还有高岭石化、蒙脱石化、伊利石化以及绿泥石化等黏土矿物蚀变等现象,致使铀赋存状态复杂,铀矿物多样,在不同矿物中的配分也异于传统层间氧化带成矿模式。

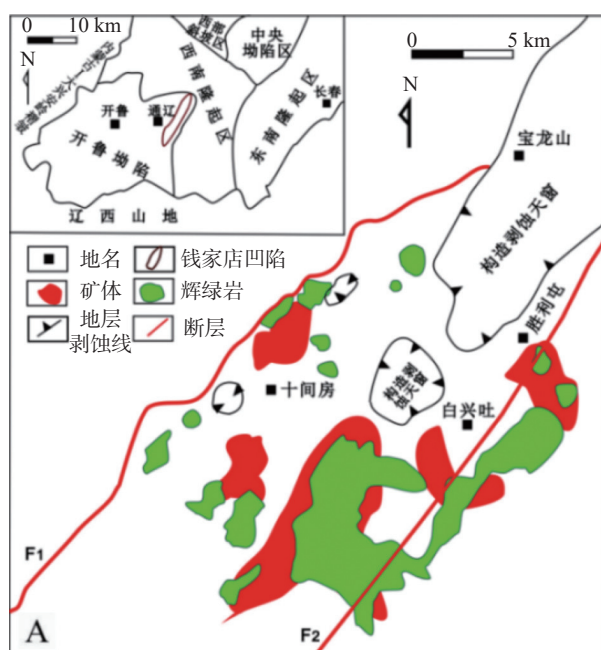


图1 松辽盆地西南部钱家店铀矿床位置

Fig. 1 Geographical location of Qianjiadian uranium deposit in the Southwest Songliao Basin.

2 样品采集与测试方法

采用岩矿鉴定方法鉴定砂岩型铀矿石中不同矿物含量,利用逐级化学提取实验测定吸附态和结合态铀含量,利用电子探针手段区分独立铀矿物种类,尝试以LA-ICP-MS微区原位分析不同矿物中铀的含量。综合以上测试方法明确铀矿赋存状态与配分,具体方法如下。

2.1 实验样品

本次在钱家店铀矿岩心库系统编录了钱家店铀矿床钱Ⅱ、钱Ⅲ、钱Ⅳ和QC四个区块代表性井位的岩心,采集了姚家组下段不同颜色、粒度和蚀变特征等具有代表性铀矿石样品(表1),通过伽马分析仪现场初步测定样品中铀的含量,样品编号采取Q(钱家店简称)+取样时间+样品采样时排序号方式命名,如Q2019-26样品编号为2019年采集的钱家店第26块

样品。测试过程中为保障实验测试分析数据准确性,采用核工业 203 研究所实验室铀标准溶液 (CAS 号: 7440-61-1)、西安地质调查中心实验室提供的晶质铀矿和西北大学大陆动力学国家重点实验购置的美国 NIST 系列 (NIST SRM610 和 NIST SRM612) 和 USGS 参考玻璃 (BCR-2G) 作为本次研究的标准物质。

2.2 实验方法

逐级化学提取 (SCEE) 实验主要被应用于铀矿和煤领域,是利用定量的方法来研究目标元素在不同赋存状态下的含量比例。本次研究是利用铀元素在不同赋存状态下的溶解度不同,选择相应的化学溶剂由弱到强依次将样品中不同赋存状态下的铀元素萃取出来,测定溶解液中 UO_2 的丰度代表对应赋存状态下的含量,以此确定铀元素在样品中的赋存状态,实现铀赋存状态的定量化研究。实验在核工业 203 研究所完成,所用仪器为核工业北京地质研究院制造的 MUA 型激光荧光仪,铀检测方法是依据《土壤、岩石等样品中铀的测定 激光荧光法》(EJ/T

550—2000),《铀矿石中铀的测定 三氧化钛还原/钒酸铵氧化滴定法》(EJ/T 267.3—1984),分析流程参照 Tessier 等^[33]和《岩石矿物分析》(第四版)^[34]实验方法,并将试剂进一步完善 (表 2),称取 1g(精确至 0.0001g)试样至 50mL 离心管中,分步定量提取样品中吸附态铀和结合态铀含量,其中铀吸附态包括水溶态、碳酸盐吸附态、铁锰氧化物吸附态三种,铀结合态分为硫化物及有机质结合态和残渣态两种。逐级化学提取实验中虽然可测出铀矿石中不同赋存状态的铀总含量,但所测结果是不同铀矿物相同状态的混合数据,此方法不能区分出铀矿物类型,需要采用电子探针进一步识别独立铀矿物。

电子探针是识别矿物的重要测试手段,可明确钱家店铀矿石中独立铀矿物的成分并计算铀矿物类型,本次研究为保证可以识别出较大颗粒铀矿物,挑选了铀矿石中铀品位较高的样品,磨制了厚度为 150~200 μm 的加厚电子探针片,在中国地质调查局西安地质调查中心电子探针实验室完成测试,仪器

表 1 钱家店铀矿床采集样品信息

Table 1 Information of samples collected from Qianjiadian uranium deposit.

序号	样品编号	岩性	采样井号	铀含量 ($\mu\text{g/g}$)	采样深度 (m)
1	Q2019-26	灰白色中砂岩	Q4-04-07	240	402.0
2	Q2019-28	灰色炭质条带中砂岩	Q4-04-07	70	433.0
3	Q2019-37	红色泥质砂岩,致密	Q4-45-01	160	316.8
4	Q2019-48	杂色泥质砂岩,致密	Q2-WT-4	140	361.2
5	Q2019-49	含炭屑,杂色砾岩	Q2-WT-4	120	361.9
6	Q2019-50	灰白色疏松砂岩	Q2-WT-4	90	362.1
7	Q2019-51	灰色泥岩	Q3-27-04	145	387.0
8	Q2019-52	灰色中砂岩	Q3-27-04	110	387.2
9	Q2021-115	白色细砂岩,疏松	Q3-39-08	200	339.8
10	Q2021-143	杂色细砂岩,含碳屑	QC105	225	231.8
11	Q2021-151	浅红灰色中砂岩	QC43	100	527.9
12	Q2021-167	灰绿色细砂岩,含泥砾	QC100	150	344.3
13	Q2021-170	灰绿色泥质粉砂岩	QC100	90	347.5

表 2 砂岩型铀矿逐级化学提取实验步骤

Table 2 Experimental steps for stepwise chemical extraction of sandstone-type uranium deposit.

提取步骤	铀赋存状态	样品处理试剂	萃取条件	
			振荡时间 (h)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	水溶态	20mL 去离子水	24	20
2	碳酸盐吸附态	1mol/L 乙酸钠+1mol/L 乙酸 (pH=4.75)	24	20
3	铁锰氧化物吸附态	0.04mol/L 盐酸氢胺+25% 乙酸 (pH=2)	3	90
4	硫化物及有机质结合态	30% 双氧水+0.2mol/L 硝酸 (pH=2)	3	90
		30% 双氧水+3.2mol/L 乙酸铵 (pH=2)	3	90
5	残渣态	残渣 600 $^{\circ}\text{C}$ 灰化后双氧水溶解	—	—

型号为 EMX-SM7SM7, 实验电压控制在 20kV, 实验电流控制在 1×10^{-8} A, 束斑大小在 1~5 μ m 范围内, 检出角大小为 40°, 常温 (25℃), 电子探针虽然在区分铀矿物特征具有明显优势, 但只能以分析矿物表面成分, 其内部物质或晶格中吸附的铀元素无法准确分析, 需要采用 LA-ICP-MS 进一步分析不同矿物中的铀含量。

应用 LA-ICP-MS 原位微区手段测试矿石中不同矿物中吸附的 UO₂ 含量, 本次选用西北大学大陆动力学国家重点实验室飞秒激光剥蚀四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) 完成, 激光剥蚀系统是 193nm 准分子激光剥蚀系统 (RESolution M-50, ASI), 包含一台 193nm ArF 准分子激光器、一个双室样品室和电脑控制的高精度 X-Y 样品台移动、定位系统。双室样品池能有效地避免样品间交叉污染, 减少样品吹扫时间。激光能量密度为 6J/cm², 频率为 5Hz。每个样品数据包括大约 20~30s 空白信号、50s 样品信号以及 60s 吹扫时间。对矿石中岩屑、石英、黏土、方解石等碳酸盐、磁铁矿、沥青铀矿等不同矿物中的铀含量进行测定。

2.3 实验数据处理与质量保证

逐级化学提取 (SCEE) 实验在质量监控方面, 采取加标回收方法, 在被测溶液中加入铀标准溶液 (CAS 号: 7440-61-1), 加标回收率控制在 90%~110% 范围内视为样品测试合格。在电子探针实验中选择标准: GB/T 15245—2002, 以晶质铀矿作为本次实验标准样品监控样, 保障实验测试分析数据准确性, 实验室定量分析总量允许偏差小于±3%, 实验室实际测试误差小于±1% [35]。在 LA-ICP-MS 原位微区手段定量测试实验中以 NIST 系列 (NIST SRM610 和 NIST SRM612) 和 USGS 参考玻璃 (BCR-2G) 为校正标准, 采用多外标、单内标法对元素含量进行定量计算, 对分析数据的离线处理 (包括对样品和空白信

号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算) 采用软件 ICP MS DataCal 完成。

3 结果与讨论

3.1 铀赋存状态

具有代表性的 6 件铀矿石样品逐级化学提取分析结果显示, 不同样品因其矿物组成不同, 样品间的铀赋存状态测试数据有一定差异, 其中 Q2019-37 和 Q2019-48 两个泥质砂岩样品较为特殊, 水溶态含量较低, 这与泥岩中的铀难地浸性质一致, 但两个样品中碳酸岩呈细脉状, 故碳酸岩吸附含量较高。6 个样品平均测试结果显示, 钱家店铀矿石中以吸附态铀 (包括水溶态、碳酸盐吸附态、铁锰氧化物吸附态) 为主, 占总铀含量的 80.09%(表 3), 其中黏土矿物吸附和常规硅酸盐矿物内部缺陷吸附的水溶态铀占比 19.43%, 方解石等碳酸盐吸附的铀占比 47.86%, 铁锰氧化物吸附态铀占比 12.80%。矿石中以铀独立矿物形式或类质同象形式存在的结合态铀 (硫化物及有机质结合态、残渣态) 占比 19.91%, 其中硫化物及有机质结合态铀占比为 5.66%, 独立铀矿物或在矿物晶格中的铀 (残渣态) 占比为 14.25%。故钱家店铀矿以吸附态铀矿为主, 吸附态与独立铀矿物的比例约为 4:1。

3.2 独立铀矿物特征

对钱家店铀矿石电子探针片观察发现独立铀矿物颗粒较小, 约为 10~150 μ m, 主要分布在石英、长石、黄铁矿等矿物颗粒缝隙中。独立铀矿物整体较少, 所占矿物比例并不与铀矿石品位相符, 也说明铀矿物是以吸附态铀矿物为主。优选颗粒较大的独立铀矿物并测定了 16 个点, 数据显示独立铀矿物主要有沥青铀矿、含钛铀矿物和铀石三种 (表 4)。由于沥青铀矿主要形成于中性-弱酸性、弱氧化-弱还原性, 故 SiO₂ 含量较低, 钱家店铀矿 SiO₂ 含量变化较大,

表 3 钱家店铀矿石逐级化学提取占比

Table 3 Gradual chemical extraction fraction ratio of Qianjiadian uranium ores.

样品编号	岩石岩性	水溶态占比 (%)	碳酸盐吸附态占比 (%)	铁锰氧化物吸附态占比 (%)	硫化物及有机质结合态占比 (%)	残渣态占比 (%)
Q2019-26	灰白色中砂岩	12.10	56.95	1.58	4.97	24.39
Q2019-37	红色泥质砂岩	2.81	54.77	3.35	12.80	26.28
Q2019-48	杂色泥质砂岩	3.60	75.49	0.95	8.24	11.72
Q2019-49	含炭屑杂色砾岩	39.66	40.48	2.28	3.38	14.20
Q2021-115	含炭屑杂色砂岩	33.46	35.51	28.13	0.76	2.14
Q2021-151	浅红灰色中砂岩	24.92	23.96	40.49	3.84	6.79
平均占比		19.43	47.86	12.80	5.66	14.25

在 0.67% ~ 12.34% 之间, 平均为 6.46%; 沥青铀矿中 UO_2 含量在 40% ~ 65% 之间。沥青铀矿主要呈雪花状、星点状、草莓状、不规则状等多种形态组成细小胶粒或胶粒结合体, 均呈它形结构, 与黄铁矿共生关系密切 (图 2), 或围绕黄铁矿边缘生长, 或充填黄铁矿的裂隙, 或与黄铁矿交叉共生产出。沥青铀矿在电子探针片中出现的频率大于其他独立铀矿物。

探针片中发现有含钛铀矿物, 其 TiO_2 含量在

10% ~ 44% 之间变化, UO_2 含量差异较大, 在 30% ~ 64% 之间波动, 因铀与钛铁矿交代作用不彻底, 继承了钛铁矿的网络状析离体而形成丝网状结构, 在电子探针图像上部分含钛铀矿具有网格状特点 (图 3), 故含钛铀矿物中 Ti 及 U 含量分布不均匀, 且 Ti 与 U 含量呈反比, 反映钱家店铀矿成矿过程中有中低温热液参与。矿石中还有少量的铀石矿物, 据《铀矿物学》铀石中 SiO_2 含量约 18.2%^[16], 而钱家店铀矿

表 4 钱家店铀矿物电子探针成分分析结果

Table 4 Composition of uranium minerals measured by electron probe microanalyzer in Qianjiadian.

样品编号	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	FeO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	UO ₂ (%)	PbO (%)	P ₂ O ₅ (%)	总量 (%)	矿物类型
Q2019-26	0.420	1.141	0.044	2.911	0.062	2.612	0	64.555	0.000	2.225	74.410	沥青铀矿
	1.318	1.154	0.245	43.995	0.893	1.704	0.347	32.412	0.052	1.773	84.443	含钛铀矿
Q2019-28	0.178	1.185	0.163	31.252	0.960	1.228	0.000	53.206	0.000	1.645	89.996	含钛铀矿
	3.068	3.544	0.714	9.108	2.736	1.382	0.963	54.024	0.006	1.729	77.724	含钛铀矿
	0.118	4.991	0.164	0.000	0.200	2.993	0.000	43.305	0.000	2.506	54.782	沥青铀矿
Q2019-51	0.050	3.897	2.142	6.926	1.187	4.051	0.000	55.205	0.000	4.781	78.303	含钛铀矿
	0.068	10.685	0.453	0.182	1.993	2.502	0.000	63.436	0.000	3.689	83.032	沥青铀矿
	0.338	8.368	1.022	0.249	2.845	4.154	0.000	64.080	0.068	5.543	87.025	沥青铀矿
	0.249	12.345	1.569	0.017	1.805	4.307	0.000	63.169	0.069	5.096	89.133	沥青铀矿
	0.079	15.705	6.26	0.051	2.889	3.32	0.382	48.621	0.007	4.204	83.311	铀石
Q2021-167	0.79	0.682	0.009	0.3	1.51	4.035	0	78.578	0.021	1.394	88.883	沥青铀矿
Q2021-143	0.252	0.674	0.068	0	1.148	4.412	0	68.405	0	2.084	78.333	沥青铀矿
	0.7	1.137	0.138	0	0.847	5.186	0	70.828	0.031	2.762	83.298	沥青铀矿
Q2021-170	0.133	9.615	0.171	0.15	7.379	2.315	0	39.428	0.042	5.759	74.047	沥青铀矿
	0.528	9.696	0.243	0	5.628	2.347	0	39.506	0.06	6.544	76.032	沥青铀矿
	0.525	16.209	2.902	0	9.301	2.599	0	37.89	0.119	6.373	87.170	铀石

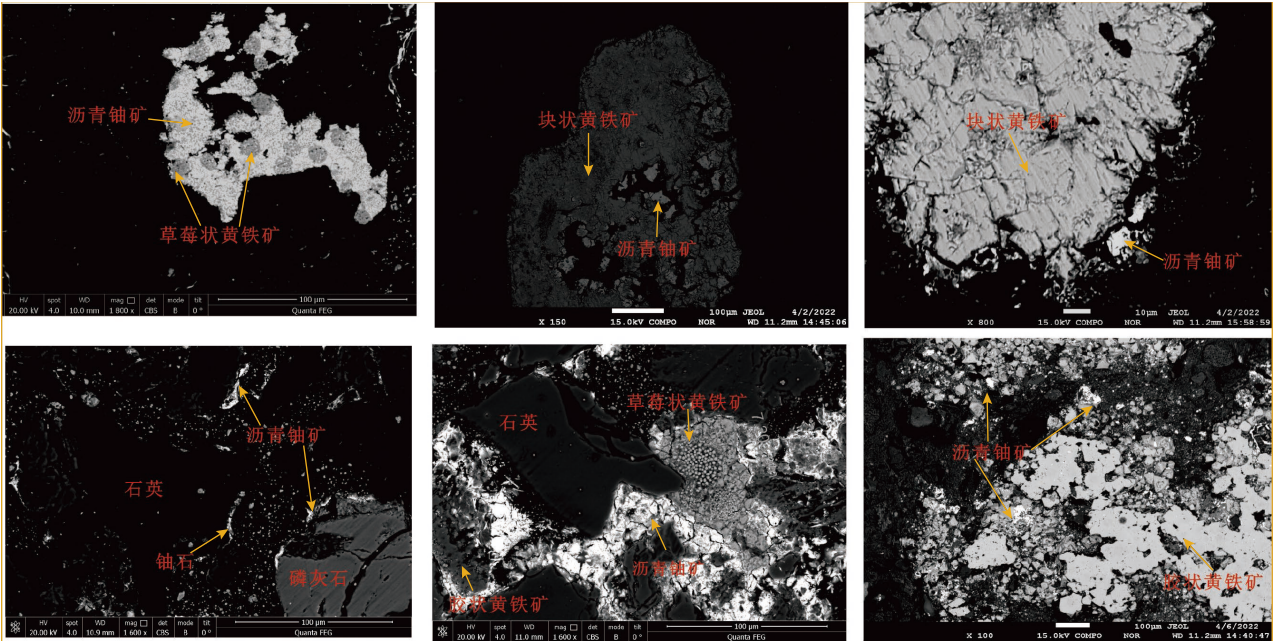


图2 沥青铀矿与黄铁矿密切共生

Fig. 2 Close symbiosis between pitchblende and pyrite.

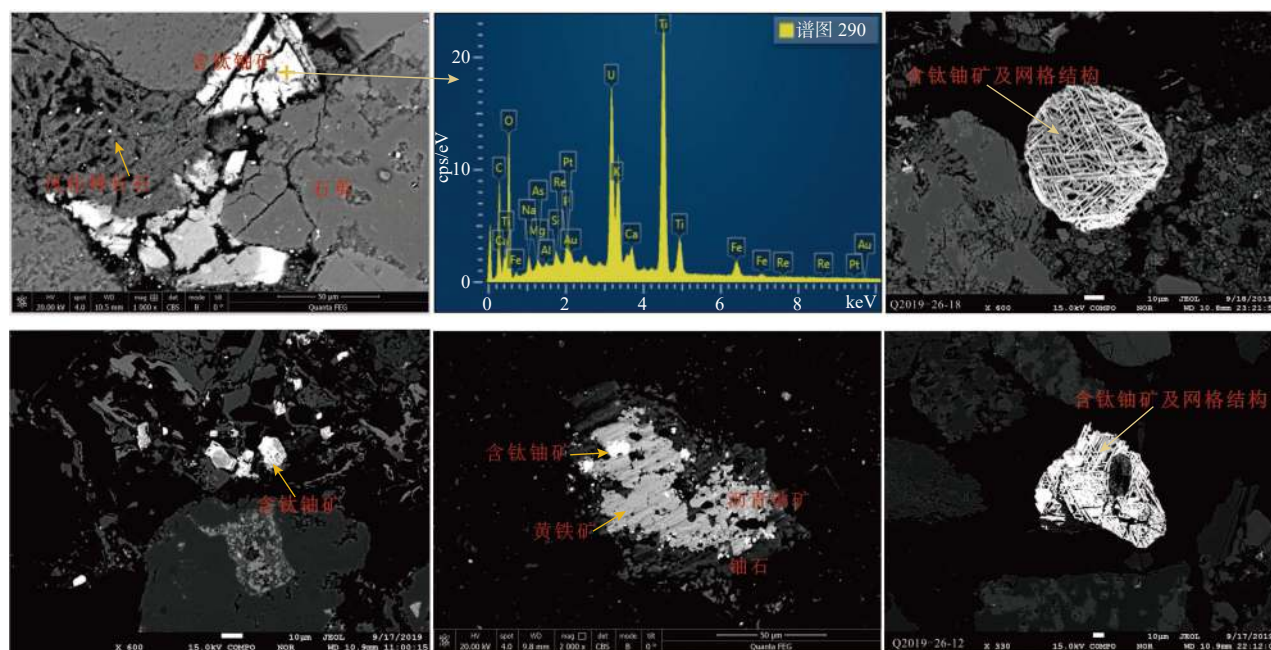


图3 含钛铀矿物电子探针背散射图像

Fig. 3 Electron probe backscatter images of titanium-containing uranium minerals.

物中, 铀石中 SiO_2 含量平均为 16%, 主要分布在矿物碎屑边缘, 呈块状分布。

3.3 不同矿物中铀含量

对铀矿石中不同矿物颗粒进行 LA-ICP-MS 测试分析发现, 在水溶态吸附铀的矿物中, 疏松多孔结构的黏土矿物可充分接触含铀流体并提供容矿空间, 平均铀含量为 17.94%(表 5), 是水溶态主要吸附铀的矿物。碳酸盐吸附态的矿物中, 方解石等碳酸盐在所有吸附态铀中占比最高, 平均占总铀含量 47.86%, 这也是铀矿物常与碳酸盐矿物共生关系的体现^[2]。

铁锰氧化物吸附态的矿物中, 本实验仅发现了磁铁矿和闪锌矿等矿物, 从测试结果看, 这两种矿物中铀吸附含量远小于逐级化学提取中的比例, 主要是因为本实验样品中尚有未发现的其他铁锰氧化物, 通过逐级化学提取数据测算其铀含量占比 12.21%, 还需要进一步开展大量的实验数据统计。硫化物及有机质结合态的矿物中, 因技术方法限制, 电子探针和 LA-ICP-MS 无法直接测定有机质中 UO_2 含量, 目前只能通过逐级化学提取数据测算其铀含量占比 5.23%, 而黄铁矿表面吸附铀矿相对含量较低, 占比仅 0.43%。以残渣态的矿物中, 独立铀矿物中 UO_2 含量最高, 沥青铀矿、含钛铀矿和铀石三种矿物中铀含量共占 14.15%, 以类质同象方式赋存在锆石、独居石、磷灰石、块磷铝石等矿物中的 UO_2 含量仅共占 0.10%, 这些类质同象的铀尚无法进行开采。

4 铀的配分

通过对岩矿鉴定矿物含量比例、逐级化学提取中铀各组分的比例, 以及电子探针测定含量结果综合分析、半定量计算各矿物吸附或赋存 UO_2 的份额(表 5), 认为钱家店铀矿石吸附态铀主要赋存在方解石等碳酸盐、铁黏土和锰氧化物中, 独立铀矿物以沥青铀矿为主, 主要赋存在有机质、黄铁矿周边。

5 结论

采用薄片鉴定、化学逐级提取、电子探针等方法判定铀矿物特征与赋存状态, LA-ICP-MS 微区原位方法测定各矿物铀含量, 认为钱家店铀矿床铀矿物以吸附态为主, 约占铀总量 80%, 其中分布在方解石等碳酸盐矿物吸附铀约占 47.86%, 黏土矿物吸附铀约占 17.94%, 铁锰氧化物矿物吸附铀约占 12.21%。结合态铀矿物约占 20%, 有机质(煤屑)约占 5.23%, 沥青铀矿约占 9.07%, 含钛铀矿和铀石约占 5.08%。

通过对本次测试结果进行综合处理, 形成了钱家店铀矿床中铀含量配分比例的半定量特征认识, 可对矿床成因研究及地浸开发奠定基础。但本次研究尚存有局限性, 不能对有机质中铀含量直接进行 LA-ICP-MS 微区原位测定, 部分矿物在本次实验测试的样品中未发现, 不同矿物实验测试的选择有待完善, 后期将加大实验数据量来增强统计规律。

表 5 钱家店铀矿石中各矿物 UO₂ 配分统计

Table 5 UO₂ distribution statistics of various minerals in Qianjiadian uranium ores.

赋存状态分类	矿物种类	逐级化学提取铀 (%)	矿物含量 (%)	铀含量 (%)	测试方法	铀的配分 (%)
水溶态	岩屑	19.43	6.5	0.012	电子探针	0.07
	石英		21.6	0.04		0.79
	黑云母		0.96	0.043	LA-ICP-MS	0.04
	黏土		14.28	1.37		17.94
	钾长石		14.67	0.044		0.59
碳酸盐吸附态	方解石等碳酸盐	47.86	10.3	1.43	电子探针	47.86
铁锰氧化物吸附态	磁铁矿	12.80	0.85	0.036	LA-ICP-MS	0.36
	闪锌矿		0.91	0.022		0.23
	其他铁锰氧化物		2.49	0.42	逐级化学提取测算	12.21
有机质黄铁矿结合态	黄铁矿	5.66	11.6	0.048	LA-ICP-MS	0.43
	有机质		5.64	1.20	逐级化学提取测算	5.23
残渣态	含钛铀矿	14.25	1.83	26.88	电子探针	2.78
	沥青铀矿		2.7	59.35		9.07
	铀石		0.94	43.25		2.30
	独居石		1.42	0.77	扫描电镜	0.06
	块磷铝石		0.8	0.13		0.01
	磷灰石		0.97	0.18		0.01
	锆石		1.54	0.19	LA-ICP-MS	0.02

Semi-Quantitative Analysis of Uranium Content Distribution Ratio in a Sandstone-Type Uranium Deposit in Songliao Basin

LIU Mingyi^{1,2}, WU Bailin^{1*}, YANG Songlin³, HAO Xin¹, WANG Miao¹, LI Qi¹,
LIN Zhouyang¹, ZHANG Xiaorui¹

- (1. State Key Laboratory of Continental Dynamics; Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China;
2. Xi'an Center, China Geological Survey, Xi'an 710119, China;
3. The Exploration and Development Research Institute of Liaohe Oilfield Branch Company, PetroChina, Panjin 124201, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The step-by-step chemical extraction method is an effective means of quantitatively testing three adsorbed and two bound uranium minerals in sandstone-type uranium ores in Songliao Basin.
- (2) The electron probe microanalysis can be used to identify the occurrence form of independent uranium minerals in ores, determine the composition of uranium minerals and determine different types of uranium minerals.
- (3) The three testing methods of step-by-step chemical extraction, electron probe microanalysis and LA-ICP-MS *in situ* microanalysis can be synthesized to calculate the content of uranium in different minerals in ores, which is an effective method to semi-quantitatively calculate the allotment of uranium minerals.

ABSTRACT: The Qianjiadian uranium deposit is a complex-metamorphic sandstone-type uranium mine located in the southern part of the Songliao Basin. To determine the state of uranium mineralization and its partitioning in different minerals, petrographic identification, uranium chemical step-by-step extraction, electron probe microanalysis and laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) were used. The results show that Qianjiadian uranium minerals are predominantly in adsorbed state, accounting for about 80% of the total uranium content, of which 47.86% is in carbonate minerals, such as calcite, 17.94% in clay minerals, and 12.21% in iron and manganese oxides minerals. Combined or uranium-bearing minerals account for approximately 20% of the total uranium content, of which stand-alone uranium minerals are dominated by pitchblende uranium ore, which accounts for approximately 9.07% of the total uranium content, and a small amount of titanium-bearing uranium minerals and uraninite, which accounts for approximately 5.08%.

KEY WORDS: occurrence state of uranium; *in situ*; electron probe microanalysis; laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS); distribution rate; Qianjiadian uranium deposit; Songliao Basin

参考文献

- [1] 雷安贵, 付永, 杨松林, 等. 开鲁拗陷钱家店凹陷构造演化与铀成矿[J]. *中国矿业*, 2018, 27(1): 125–129.
Lei A G, Fu Y, Yang S L, et al. Structural evolution and uranium mineralization in Qianjiadian area Kailu depression[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(1): 125–129.
- [2] 金若时, 称银行, 王少轶, 等. 中国北方中生代含铀盆地类型划分[J]. *地质学报*, 2019, 93(7): 1571–1587.
Jin R S, Cheng Y H, Wang S Y. Type classification of Mesozoic—Cenozoic uraniferous basins in Northern China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(7): 1571–1587.
- [3] 夏飞勇. 松辽盆地南部钱家店地区姚家组砂岩物源分析及其构造背景综合研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2019: 14–39.
Xia F Y. Comprehensive provenance study and tectonic setting of sandstones from the upper Cretaceous Yaojia Formation, Qianjiadian area, Southern Songliao Basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2019: 14–39.
- [4] 王世亮, 笄国军, 陈泽亚, 等. 钱家店铀矿床沉积特征及其与铀成矿的关系[J]. *特种油气藏*, 2014, 21(4): 73–75.
Wang S L, Zan G J, Chen Z Y, et al. Sedimentary features of uranium deposit in Qianjiadian and its relationship with uranium mineralization[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2014, 21(4): 73–75.
- [5] 宫文杰, 张振强, 于文斌, 等. 松辽盆地地浸砂岩型铀成矿铀源分析[J]. *世界核地质科学*, 2010, 27(1): 25–30.
Gong W J, Zhang Z Q, Yu W B, et al. Analysis of uranium sources *in-situ* leachable sandstone-type uranium deposit in Songliao Basin[J]. *World Nuclear Geoscience*, 2010, 27(1): 25–30.
- [6] 称银行, 张天福, 曾威, 等. 中国北方中生代盆地砂岩型铀超常富集的驱动力[J]. *大地构造与成矿学*, 2020, 44(4): 590–606.
Cheng Y H, Zhang T F, Zeng W, et al. Driving forces for sandstone-type uranium super-enrichment in Meso—Cenozoic Basins, North China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2020, 44(4): 590–606.
- [7] 吴仁贵, 徐喆, 宫文杰, 等. 松辽盆地白兴吐铀矿床成因讨论[J]. *铀矿地质*, 2012, 28(3): 142–147.
Wu R G, Xu Z, Gong W J, et al. Discussion on the genesis of Baixintu uranium deposit in Songliao Basin[J]. *Uranium Geology*, 2012, 28(3): 142–147.
- [8] 贾俊民, 荣辉, 焦养泉, 等. 松辽盆地钱家店铀矿床中碳酸盐胶结物赋存状态及其与铀成矿关系[J]. *地球科学*, 2018, 43(S2): 149–161.
Jia J M, Rong H, Jiao Y Q, et al. Occurrence of carbonate cements and relationship between carbonate cementation and uranium mineralization of Qianjiadian uranium deposit, Songliao Basin[J]. *Earth Science*, 2018, 43(S2): 149–161.
- [9] 吴仁贵, 蔡建芳, 于振清, 等. 松辽盆地白兴吐铀矿床热液蚀变及物质组成研究[J]. *铀矿地质*, 2011, 27(2): 74–80.
Wu R G, Cai J F, Yu Z Q, et al. The hydrothermal alteration and mineral composition of Baixintu uranium deposit in Songliao Basin[J]. *Uranium Geology*, 2011, 27(2): 74–80.
- [10] 王苗. 松辽盆地钱家店铀矿成矿热流体作用研究[D]. 西安: 西北大学, 2022: 35–55.
Wang M. Study on metallogenic hydrothermal process of Qianjiadian uranium deposit in the Songliao Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2022: 35–55.
- [11] Cheng Y H, Wang S Y, Zhang T F, et al. Regional

- sandstone-type uranium mineralization rooted in Oligo—Miocene tectonic inversion in the Songliao Basin, NE China[J]. *Gondwana Research: International Geoscience Journal*, 2020, 88(1): 88–105.
- [12] Cheng Y H, Wang S Y, Jin R S, et al. Global Miocene tectonics and regional sandstone-style uranium mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 106: 238–250.
- [13] 寸小妮, 吴柏林, 张洪深, 等. 鄂尔多斯盆地大营铀矿铀的赋存状态研究[J]. *西北地质*, 2016, 49(2): 198–212.
- Cun X N, Wu B L, Zhang H S, et al. Study on uranium occurrence state of daying sandstone-type uranium deposits in Ordos Basin[J]. *Northwestern Geology*, 2016, 49(2): 198–212.
- [14] 蔡宁宁. 松辽盆地 XX 地区砂岩型铀矿铀赋存状态及其成矿意义[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022: 29–42.
- Cai N N. Uranium occurrence and metallogenic significance of sandstone type uranium deposit in XX area, Songliao Basin[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022: 29–42.
- [15] 张明瑜, 郑纪伟, 田时丰, 等. 开鲁拗陷钱家店铀矿床铀的赋存状态及铀矿形成时代研究[J]. *铀矿地质*, 2005, 21(4): 213–218.
- Zhang M Y, Zheng J W, Tian S F, et al. Research on existing state of uranium and uranium ore-formation age at Qianjiadian uranium deposit in Kailu depression[J]. *Uranium Geology*, 2005, 21(4): 213–218.
- [16] 吴柏林, 张婉莹, 宋子升, 等. 鄂尔多斯盆地北部砂岩型铀矿地质地球化学特征及其成因意义[J]. *地质学报*, 2016, 90(12): 3393–3407.
- Wu B L, Zhang W Y, Song Z S, et al. Geological and geochemical characteristics of uranium minerals in the sandstone-type uranium deposits in the north of Ordos Basin and their genetic significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3393–3407.
- [17] Qi L, Wu B L, Luo J G, et al. Characters and metallogenetic significance of organic matter in coal from the daying sandstone-hosted uranium deposit in the Northern Ordos Basin, China[J]. *Minerals*, 2023, 13(8): 1002.
- [18] 黄少华, 秦明宽, 刘章月, 等. 松辽盆地西南部钱家店凹陷 DL 铀矿带铀的赋存形式及成矿时代[J]. *地质论评*, 2022, 68(3): 817–830.
- Huang S H, Qin M K, Liu Z Y, et al. Uranium occurrence and metallogenic age for the DL uranium mineralized belt in Qianjiadian sag, Southwestern Songliao Basin[J]. *Geological Review*, 2022, 68(3): 817–830.
- [19] 张博, 李建国, 苗培森, 等. 开鲁盆地钱家店铀矿床铀的赋存状态及成因探讨[J]. *华北地质*, 2021, 44(2): 40–48.
- Zhang B, Li J G, Miao P S. The occurrence state and origin of uranium in Qianjiadian uranium deposit, Kailu Basin[J]. *North China Geology*, 2021, 44(2): 40–48.
- [20] 郝欣. 松辽盆地钱家店砂岩型铀矿成矿特点及其成因分析[D]. 西安: 西北大学, 2020: 25–35.
- Hao X. Metallogenic characteristics and genesis of Qianjiadian sandstone-type uranium deposit in the Songliao Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2020: 25–35.
- [21] 邓刘敏, 葛祥坤, 刘章月, 等. 松辽盆地西南部 DL 铀矿带铀赋存状态及矿物组成特征[J]. *铀矿地质*, 2021, 37(2): 192–204.
- Deng L M, Ge X K, Liu Z Y. The Occurrence and mineral composition of uranium ore of DL mineralized zone in Southwestern Songliao Basin[J]. *Uranium Geology*, 2021, 37(2): 192–204.
- [22] 汤超, 魏佳林, 肖鹏, 等. 松辽盆地北部砂岩型铀矿铀的赋存状态研究[J]. *矿产与地质*, 2017, 31(6): 1009–1016.
- Tang C, Wei J L, Xiao P, et al. Research on uranium occurrence state of sandstone-type uranium deposit in the Northern Songliao Basin[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2017, 31(6): 1009–1016.
- [23] 魏佳林, 汤超, 徐增连, 等. 松辽盆地北部龙虎泡地区含铀岩系铀矿物赋存特征[J]. *矿物学报*, 2019, 39(6): 709–725.
- Wei J L, Tang C, Xu Z L. Characteristics of the occurrence of uranium minerals in U-bearing rocks of the Longhupao region in the Northern Songliao Basin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(6): 709–725.
- [24] 马晔. 鄂尔多斯盆地杭锦旗砂岩型铀矿铀的赋存状态及铀源探讨[D]. 西安: 西北大学, 2013: 23–40.
- Ma Y. The occurrence and provenance of uranium mineral in Hangjinqi area, Ordos Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2013: 23–40.
- [25] 谢惠丽, 焦养泉, 刘章月, 等. 鄂尔多斯盆地北部铀矿床铀矿物赋存状态及富集机理[J]. *地球科学*, 2020, 45(5): 1531–1543.
- Xie H L, Jiao Y Q, Liu Z Y, et al. Occurrence and enrichment mechanism of uranium ore minerals from sandstone-type uranium deposit, Northern Ordos Basin[J]. *Earth Science*, 2020, 45(5): 1531–1543.
- [26] 王贵, 王强, 苗爱生, 等. 鄂尔多斯盆地纳岭沟铀矿床

- 铀矿物特征与形成机理[J]. *矿物学报*, 2017, 37(4): 461–468.
- Wang G, Wang Q, Miao A S, et al. Characteristics of uranium minerals in Nalinggou uranium deposit of Ordos Basin and their formation mechanism[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2017, 37(4): 461–468.
- [27] 丁波, 刘红旭, 许德如, 等. 鄂尔多斯盆地北缘砂岩型铀矿热液改造的铀成矿效应: 来自黑云母绿泥石化过程的制约[J]. *地球科学*, 2024, 49(2): 625–638.
- Ding B, Liu H X, Xu D R, et al. Uranium metallogenic effect of hydrothermal fluid transformation in sandstone type uranium deposits in Northern Ordos Basin: Constraints from the study of biotite chloritization process[J]. *Earth Science*, 2024, 49(2): 625–638.
- [28] 郭亮亮. 钱家店铀矿床中铀矿物的赋存状态、地球化学特征及其对成矿的约束[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2023.
- Guo L L. Occurrence and geochemical characteristics of uranium minerals in the Qianjiadian uranium deposit and their constraints on mineralization[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2023.
- [29] 陈振岩, 李清春, 邵建欣, 等. 地浸砂岩型铀矿伴生铼资源开采可行性研究[J]. *自然资源情报*, 2023(2): 1–9.
- Chen Z Y, Li Q C, Shao J X, et al. Feasibility study on the exploitation of rhenium associated with *in-situ* leaching sandstone type uranium deposit[J]. *Natural Resources Information*, 2023(2): 1–9.
- [30] 荣辉, 焦养泉, 吴立群, 等. 松辽盆地南部钱家店铀矿床后生蚀变作用及其对铀成矿的约束[J]. *地球科学*, 2016, 41(1): 153–166.
- Rong H, Jiao Y Q, Wu L Q, et al. Epigenetic alteration and its constraints on uranium mineralization from the Qianjiadian uranium deposit, Southern Songliao Basin[J]. *Earth Science*, 2016, 41(1): 153–166.
- [31] 夏飞勇, 焦养泉, 荣辉, 等. 松辽盆地南部钱家店铀矿床姚家组砂岩地球化学特征及地质意义[J]. *地球科学*, 2019, 44(12): 4235–4251.
- Xia F Y, Jiao Y Q, Rong H, et al. Geochemical characteristics and geological implications of sandstones from the Yaojia Formation in Qianjiadian uranium deposit, Southern Songliao Basin[J]. *Earth Science*, 2019, 44(12): 4235–4251.
- [32] 单芝波, 雷安贵, 杨光达, 等. 钱家店铀矿床含矿建造后生改造作用探讨: 来自蚀变特征及地球化学的证据[J]. *地球化学*, 2021, 50(4): 398–414.
- Shan Z B, Lei A G, Yang G D, et al. Discussion on the alteration of the ore-bearing structure and subsequent transformation of the Qianjiadian uranium deposit: Evidence from alteration characteristics and geochemistry[J]. *Geochimica*, 2021, 50(4): 398–414.
- [33] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [34] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 724–728.
- Yin M, Li J X. Rock and Mineral Analysis (The fourth edition, Volume III)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 724–728.
- [35] 张效瑞, 吴柏林, 雷安贵, 等. 砂岩型铀矿成矿期与非成矿期黄铁矿的微区原位 Pb 同位素识别特征[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 717–732.
- Zhang X R, Wu B L, Lei A G, et al. *In-situ* micro-scale Pb isotope identification characteristics of metallogenic and non-metallogenic pyrites in sandstone-type uranium deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 717–732.