文章编号:1000-0550(2013)03-0461-07

# 层间氧化带砂岩型铀成矿过程中铁的地球化学行为<sup>①</sup>

### 乔海明<sup>1</sup> 徐高中<sup>1</sup> 张复新<sup>2</sup> 尚高峰<sup>1</sup> 宋 哲<sup>1</sup> 刘治国<sup>1</sup>

(1.核工业二〇三研究所 陕西咸阳 712000; 2.西北大学地学系 西安 710069)

摘 要 十红滩铀矿床形成于新疆吐哈盆地西南缘艾丁湖斜坡带的中侏罗统西山窑组河流相砂岩中,属典型的层间 氧化带砂岩型铀矿床。物相分析表明,容矿层中铁的存在形式分别为 FeCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 硅酸盐铁和 FeS<sub>2</sub>, 其含量在各地球 化学亚带间发生有规律的变化。黄铁矿是容矿层二价铁的主要形式,具有两期成因特点,属硫酸盐微生物还原作用 的产物。分析了铁的地球化学行为在铀成矿过程中的作用,认为在氧化带铁的氧化作用催化了铀的氧化、溶解以及 迁移,为铀成矿提供了重要的铀源条件。矿石带中黄铁矿在铀成矿过程中发挥着吸附剂的作用,其与沥青铀矿等具 有同成因特点。

关键词 铁物相 铀成矿 氧化一溶解 层间氧化带 十红滩

第一作者简介 乔海明 男 1963 年出生 博士 研究员级高级工程师 铀矿地质 E-mail: qhm1963@ yahoo. com. cn

中图分类号 P597 P619.14 文献标志码 A

铁在沉积岩中的主要存在形式包括铁的氧化物、 碳酸盐、硅酸盐、硫化物等,因为铁的氧化能量相当 大,致使它对氧化和还原过程特别敏感。在层间氧化 带砂岩型铀矿床的氧化带发育过程中,三价铁矿物即 褐铁矿化,赋予围岩黄色、褐黄色、红色等,构成该型 铀矿床最直接、最明显的找矿标志,而且铁的存在形 式也随着铀的溶解迁移和富集成矿发生有规律的变 化。两者不是相互平行的两个过程,而是相互作用、 相互影响。铁的化合物在层间氧化带砂岩型铀成矿 过程中发挥比较重要的作用。

1 十红滩铀矿床地质概况

十红滩铀矿床位于我国新疆吐哈盆地的西南缘, 是我国目前能够采用原地浸出技术开采的砂岩型铀 矿床之一。该矿床形成于盆地盖层的中侏罗统西山 窑组的灰色含煤碎屑岩建造中,含矿主岩为河流相砾 岩、岩屑砂岩、长石质岩屑砂岩。主要矿物成分为石 英、长石、黑云母,自生矿物有水云母、高岭石、方解石 和黄铁矿等。岩屑成分较复杂,主要为凝灰岩、板岩、 片岩等,其次为中基性火山岩、花岗岩、变质岩等。

层间氧化带控制着铀矿化的形成和分布范围 是







Fig. 1 The geological map of uranium deposit in Shihongtan area 1. Eogene; 2. Middle-lower Jurassic; 3. Middle Carboniferous; 4. Unconformity boundary; 5. Basement concealed reverse thrust; 6. Basement concealed downthrow fault; 7. Anticline; 8. Attitude; 9. Front line of interlayer oxidation zone; 10. Uranium mineralized zone

①国家自然科学基金项目(批准号:4172254)和国家重点基础研究发展规划项目(编号 2003 CB214604)资助 收稿日期:2012-07-13; 收修改稿日期:2012-09-23

近东西向带状分布 颜色以褐黄色、黄色、玫瑰红色为 主。不完全氧化带以灰色为主,夹有黄色、玫瑰红色 斑点。氧化--还原过渡带为灰色、深灰色 /含炭屑、黄 铁矿。原生带为灰色--深灰色,含碳屑。矿体以卷 状、似卷状赋存于层间氧化带前锋线上。铀的主要存 在形式为铀矿物和吸附形式两种,两者各占50%左 右。铀矿物主要有沥青铀矿、铀石、含铀钛铁氧化物 等。吸附状铀与矿石中黏土矿物、浸染状黄铁矿、碳 屑等的吸附有关(见图1)。

#### 2 容矿层岩石铁的存在形式

该矿床容矿砂岩的铁含量 88~221 μg/g,平均 178 μg/g 远低于砂岩的铁克拉克值 9 800 μg/g 表明 容矿层砂岩属于低铁砂岩。从氧化带到矿石带,铁含

量呈逐次增高趋势 表明在矿石带铀矿化形成过程中 , 同时伴随着铁的迁入和新生铁矿物的形成(见表1)。

铁的氧化物是该矿床容矿层砂岩铁的主要存在 形式,占铁总含量的48%~88%,含量从氧化带到还 原带呈递减趋势。氧化带、不完全氧化带岩石具有最 高的含量 除了原成岩阶段本身铁的氧化物外,还有 层间氧化发育过程中新生氧化物的形成 是含铁的矿 物如角闪石、辉石、硫化物等在含氧水的作用下微生 物氧化作用结果<sup>[1]</sup>。主要以高价铁水合物(针铁矿、 水针铁矿) 及黄钾铁钒等形式存在<sup>[2]</sup>,以浸染状存在 于碎屑颗粒中 是二价铁氧化的常见矿物类型。氧化 还原过渡带铁的氧化物低于还原带 则表明在铀矿化 形成过程中,有部分铁的氧化物被还原为二价铁,转 化为铁的其它存在形式 如黄铁矿、白铁矿等。

容矿层砂岩的铁化学物相 表1

++	地球化学	CFe(FeCO <sub>3</sub> )		OFe(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		SiFe( 硅酸盐)		SFe( $FeS_2$ )		TFe	
件亏	亚带	CFe/%	CFe/TFe	OFe/%	OFe/TFe	SiFe/%	SiFe/TFe	SFe/%	SFe/TFe	1%	µg/g
SK03-39	氧化带	0.04	0.03	1.02	0.80	0.13	0.11	0.07	0.06	1.26	149
Sk03-41		0.03	0.04	0.78	0.80	0.10	0.10	0.06	0.06	0.97	121
Sk03-43		0.03	0.02	1.23	0.82	0.18	0.12	0.06	0.04	1.50	94
Sk03-46		0.04	0.03	0.98	0.81	0.14	0.12	0.05	0.04	1.21	102
Sk03-49		0.03	0.02	1.12	0.77	0.27	0.17	0.07	0.04	1.49	88
Sk03-29		0.02	0.02	0.77	0.71	0.26	0.23	0.05	0.04	1.10	111
Sk03-50		0.03	0.01	2.09	0.83	0.26	0.11	0.13	0.05	2.51	90
平均		0.03	0.02	1.14	0.79	0.19	0.14	0.07	0.05	1.32	108
Sk03-35	弱氧化带	0.02	0.02	1.00	0.75	0.20	0.15	0.10	0.08	1.45	95
Sk03-40		0.05	0.02	1.08	0.74	0.21	0.16	0.11	0.08	1.18	165
Sk03-42		0.03	0.03	1.00	0.84	0.09	0.08	0.06	0.05	1.23	113
Sk03-48		0.03	0.02	0.93	0.76	0.20	0.16	0.07	0.06	1.29	99
平均		0.03	0.03	1.00	0.76	0.18	0.14	0.08	0.07	1.19	118
Sk03-49	矿石带	0.03	0.02	1.12	0.72	0.27	0.19	0.07	0.07	1.49	88
Sk03-32		0.11	0.06	0.82	0.46	0.30	0.18	0.52	0.30	1.75	221
Sk03-34		0.09	0.05	1.05	0.57	0.26	0.15	0.39	0.23	1.79	178
Sk04-01		0.15	0.09	0.92	0.6	0.20	0.13	0.29	0.18	1.56	-
Sk04-02		0.12	0.11	0.69	0.59	0.17	0.16	0.15	0.14	1.13	-
平均		0.10	0.07	0.92	0.59	0.24	0.16	0.28	0.18	1.54	162
Sk03-31	还原带	0.08	0.08	0.61	0.63	0.12	0.14	0.13	0.15	0.94	216
Sk03-32		0.11	0.06	0.82	0.46	0.30	0.18	0.52	0.3	1.75	221
Sk03-30		0.03	0.04	0.77	0.69	0.20	0.19	0.09	0.08	1.09	126
Sk03-36		0.06	0.04	0.64	0.54	0.20	0.17	0.30	0.26	1.2	144
Sk03-37		0.08	0.06	0.75	0.58	0.23	0.18	0.23	0.18	1.29	209
Sk03-38		0.08	0.07	0.77	0.71	0.10	0.10	0.12	0.11	1.07	162
Sk03-44		0.08	0.08	0.65	0.67	0.05	0.05	0.18	0.19	0.96	137
Sk03-45		0.11	0.07	0.89	0.61	0.16	0.10	0.33	0.22	1.49	154
Sk03-47		0.09	0.04	0.72	0.50	0.20	0.14	0.53	0.32	1.54	204
Sk03-54		0.09	0.08	0.64	0.65	0.09	0.09	0.18	0.18	1.00	207
平均		0.08	0.07	0.73	0.60	0.16	0.15	0.26	0.19	1.23	178

Table 1 The ferrum phases of sandstone in the ore-hosting belts

463

容矿层的岩芯地质编录发现 层间氧化带的颜色 以褐黄色为主,但经常见有玫瑰红色出现,有时以斑 块状出现于黄色砂岩中,有时以斑点状夹杂于褐黄色 砂岩中 这种现象造成对层间氧化带发育的地球化学 过程认识的不同。具代表性的观点有两种:一种认为 玫瑰红色是碱性前锋作用的产物 即在现阶段的层间 氧化发育之前 曾经有一次以碱性水溶液运动为特征 层间氧化作用,该作用发生在中侏罗世末到早白垩世 晚期<sup>[3]</sup>。另一种观点认为这是铁的存在形式不同造 成的 即不存在早期的酸性前锋说。笔者就这一现象 进行了仔细的岩芯地质编录和观察 发现在氧化还原 过渡带靠近氧化带一侧没有发现呈带状的玫瑰红色 发育 而玫瑰红色主要发育干粒度相对较细、渗透性 相对较差的砂岩中,这种情况在潜水氧化带和地表露 头非常普遍。特别是在氧化带中的钙质砂岩透镜体 中发现 由透镜体中心向外 颜色依次为灰色、玫瑰红 色、褐黄色 岩石的胶结程度及碳酸盐含量依次降低 , 透水性从里到外逐渐增强。根据这些证据笔者认为, 氧化铁的水化程度决定了岩石的颜色 ,褐黄色、黄色 表明铁的氢氧化物含有大量的水 而红色则显示铁以 水化程度相对较低的赤铁矿形式存在。赤铁矿经水 化可以形成针铁矿化<sup>[4]</sup>。

 $Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2Fe(OOH)$ 镜下鉴定发现 在该矿床容矿岩石中铁硫化物的 主要存在形式为黄铁矿和白铁矿 其中黄铁矿主要以 与生物有关的草莓状黄铁矿形式存在 其次为微粒状 黄铁矿聚晶 或者以次生增大边形式存在于棱角状的 成岩阶段黄铁矿周围 而白铁矿主要以胶结物形式存 在于黄铁矿周围(见图2)。表明容矿层中存在两期 成因的黄铁矿。与黄铁矿硫同位素分析得出结论相 符 而且第二期黄铁矿是在硫酸盐还原菌作用下硫酸 盐生物还原作用的产物<sup>[5 8]</sup>。

在岩芯地质编录过程中经常见到黄铁矿结核 最 大粒径达 100 mm 以上,一般 1~5 mm,内部呈同心 圆状 放射状 有时包裹有炭屑、砂屑等。在炭屑中黄 铁矿则以薄膜状与方解石一起充填在裂隙内。由于 在含二价铁的矿物中自生矿物一黄铁矿、白铁矿、碳 酸盐等在含氧环境中最容易被破坏 所以在该矿床的 氧化带、不完全氧化带砂岩中、铁的硫化物含量非常 低。细小的黄铁矿被氧化为硫酸盐 其中硫酸根随水 迁出 而大部分三价铁则以氢氧化物形式留在原地。 粒径相对较大的黄铁矿结核则发生球状氧化作用 在 表层与含氧水直接接触的部位 ,首先被氧化为铁的氧 化物 而在核部主要为黄铁矿 ,铁的不同存在形式成 圈壳层状分布。矿石带具有最高的铁硫化物 表明在 铀矿化的形成过程中伴有新生的黄铁矿、白铁矿的形 成,该带处于中性一弱酸性的还原环境,有利于铀的 还原沉淀和铀矿化的形成。



图 2 白铁矿胶结草莓状黄铁矿 薄片(X) (py: 黄铁矿 ,mrc: 白铁矿) Fig. 2 Capillary pyrites cements the strawberry pyrite

	衣之 谷顶层砂石的灯状比值								
Table 2         The valency iron ratio of sandstone in the ore-hosting belts									
地球化学环境	${\rm Fe}^{3+}/{\rm Fe}^{2+}$	SiFe/OFe	CFe/OFe	SFe/OFe	(CFe + SFe) /OFe				
氧化带	2.13	0.17	0.03	0.06	0.09				
弱氧化带	1.05	0.18	0.03	0.08	0.11				
氧化还原过渡带	0.63	0.26	0.11	0.30	0.41				
还原带	1.11	0.22	0.11	0.35	0.47				

呈砂岩的松锥比仿

二价铁的碳酸盐一菱铁矿多呈葡萄状、球粒状存 在。与铁的硫化物表现出相近的变化趋势,即在氧化 带被氧化,形成铁的氢氧化物,而在矿石带有新生菱 铁矿的形成。其氧化过程中多从中心开始,染成浅褐 色菱形环带,氧化物为针铁矿和赤铁矿。

 $2 \text{FeCO}_{3(s)} + 0.5 \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_2 \text{O}_{(1)} \rightarrow \text{FeOOH}_{(s)} + \text{Fe}$ ( OH)  $_{3(s)} + 3 \text{HCO}_{3-} + 2 \text{H}^+$ 

铁的硅酸盐及硅酸盐中的铁是容矿层砂岩铁的 最主要来源,但在该矿床各个地球化学分带的岩石中 含量均较低,含量为0.1%~0.3%,远低于氧化铁的 含量,表明在原岩风化剥蚀和搬运过程中,曾经发生 较强烈铁的氧化作用,致使以二价形式存在于原岩硅 酸盐中的铁被氧化为三价铁的氧化物。从氧化带到 还原带,以硅酸盐形式存在的铁含量处于增高趋势, 但变化曲线相对较为平缓,这与含二价铁的硅酸盐 (黑云母、绿泥石等)等的难氧化有关(见表3、图3)。





Fig. 3 Histogram of the ratio between different forms of iron and total iron in the ore-hosting belts

#### 3 铁的地球化学行为与铀的成矿作用

#### 3.1 铀迁移过程中铁的地球化学作用

层间氧化带的形成过程实际上也是原有铀矿化 或者异常的破坏、铀发生迁移的过程。这一过程为氧 化一还原过渡带(矿石带)新的铀矿化的形成提供了 重要的成矿元素。在铀迁移过程中包括两个重要的 反应 即物理反应和化学反应。物理反应是指以吸附 状态形式存在的六价铀在一定的条件下被解吸附 ,溶 解于地下水中并随之发生迁移。化学反应则是指以 四价铀形式存在的铀矿物如沥青铀矿、铀石等被氧化 成六价铀 与地下水中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等络阴离子形成碳酸 铀酰络合离子(大部分情况下是  $UO_2(CO_3)_2^2$  和  $UO_2(CO_3)_2^4$  和  $UO_2(CO_3)_3^4$ )随地下水溶液一起向前方运移。

在以往的层间氧化带砂岩型铀矿床研究中很少 关注铀迁移过程中铁的地球化学行为,实际上,铁的 氧化作用和铀的迁移不是相互平行的两个独立过程, 铁的地球化学行为在铀迁移过程中发挥了至关重要 的作用。

在酸性  $SO_4^{2-}$  介质条件下 , $U^{4+}$  被氧化为  $UO_2^{2+}$  的 氧化还原电位值为 + 0. 407 mV ,而  $Fe^{2+}$  被氧化为  $Fe^{3+}$  的氧化还原电位值为 + 771 mV。因此在理论上  $Fe^{3+}$  能夺取  $U^{4+}$  的电子而自身被还原。

 $2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O = 2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+$ 

该反应在常温、常压下的平衡常数为 5.88 × 10<sup>16</sup> 而且溶液中 UO<sub>3</sub><sup>2+</sup> 活度与 Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>活度的比值 呈正比关系:

 $\mathrm{lg}a_{\mathrm{UO}_{2^{+}}} = 4\mathrm{pH} + \mathrm{lg}a_{\mathrm{Fe^{3+}}}^2 / a_{\mathrm{Fe^{2+}}}^2 - 16.77$ 

即  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比值越大,越利于  $U^{4+}$  的氧化溶解 作用。解朝炎<sup>[6]</sup> 在  $MnO_2$ 作为氧化剂进行沥青铀矿 的浸出实验中发现,为使  $UO_2$ 的氧化有效地进行,必 须保持溶液中的铁呈  $Fe^{3+}$  因为  $U^{4+}$  的氧化不断的消 耗着  $Fe^{3+}$  , $UO_2^{2+}$  溶解的量随着  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比值的增 大而增大。即  $MnO_2$ 首先把  $Fe^{2+}$ 氧化成  $Fe^{3+}$  ,而  $Fe^{3+}$ 又反过来氧化  $U^{4+}$  , $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  在  $U^{4+}$  的氧化过程中 充当了催化剂的作用<sup>[7]</sup>。

由于在氧化作用发生前的十红滩铀矿床的容矿 层岩石中含有大量的黄铁矿、菱铁矿等 Fe<sup>2+</sup> 矿物,在 层间氧化发生过程中 在渗入地下水中的溶解氧和容 矿岩石中的铁细菌等好氧菌等的共同作用下<sup>[8]</sup>,被 氧化为高价铁水合物(针铁矿、水针铁矿)及黄钾铁 钒等,致使岩石中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量由还原带的 0.73% 增至 1.14% ,Fe<sup>3+</sup> /Fe<sup>2+</sup> 达到了 2.13 ,而 Fe<sup>3+</sup> 又作用于 U<sup>4+</sup>,使其氧化形成 UO<sup>2+</sup>,直至绝大部分铀被氧 化<sup>[6]</sup>。由于含氧大气降水的持续补给,致使 Fe<sup>3+</sup>与  $Fe^{2+}$ 氧化—还原作用的循环进行,不断地促使  $U^{4+}$  的 氧化。此时岩石中大量存在的方解石等碳酸盐矿物 发挥了缓冲剂的作用 使容矿层地下水 pH 没有因为 有大量的 H<sup>+</sup> 生成而降低,始终保持在7.1~7.3 范 围内<sup>[8]</sup> 水中的 CO<sub>3</sub><sup>2</sup> 含量却由于碳酸盐的溶解而升 高 在阻止针铁矿、赤铁矿对 UO2+ 吸附作用同时<sup>[9]</sup>, 与后者形成  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  和  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  等碳酸铀 酰络合离子,又促进了铀的氧化迁移作用。同时由于 黄铁矿的氧化,原来吸附在其表面上的UO22+在



A 黄铁矿

Bα径迹

#### 图4 黄铁矿周围的放射性径迹

Fig. 4 The radiological track around the pyrite

表3 十红滩铀矿床铀矿石电子探针结果(%)

Table 3	The results	of electron	microprobe	in Shihongtan	uranium o	deposit(	%	)
								~

样号	矿 物	U	Th	Pb	Fe	S	0	总量
02-12-2①	赤铁矿	0.13	0.04	0.26	70.35	-	29.22	100
02-12-22	白铁矿	1.15	0.28	0.00	47.10	50.76	-	99.29
02-12-25	黄铁矿	1.61	0.00	0.00	48.71	50.89	-	101.21
02-12-26	黄铁矿	0.48	0.14	0.00	43.76	54.14	-	98.52
02-12-11	硫铁混合铀矿物	38.83	0.07	0.00	21.60	21.39	-	81.89
02-12-234	沥青铀矿	60.37	0.06	0.00	5.47	2.09		67.99
02-12-16	沥青铀矿	72.21	0.03	0.22	0.50			72.96

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 络合作用下自然而然的发生解吸附作用,溶解 于地下水中,并随之迁移,与氧化作用形成铀酰络合 物共同构成了砂岩型铀成矿的主要铀源之一。

3.2 铀富集成矿过程中铁的地球化学行为

在大部分砂岩型铀矿床中均发现铀以吸附形式 或者沥青铀矿形式赋存于黄铁矿周围(图4),而且铀 矿石电子探针结果显示,在白铁矿或者黄铁矿内部铀 含量均很低(表3)。因此很容易认为两者不是共同沉 淀相反却存在成因联系,即先期沉淀的黄铁矿作为 还原剂导致了 UO<sup>2+</sup> 的还原,其以沥青铀矿形式沉淀 在黄铁矿周围。假如这种情况属实,在黄铁矿与沥青 铀矿之间应该存在褐铁矿化,但是室内薄片镜下鉴定 和野外岩心观察均没有发现这一迹象的存在。

Белериман А. И<sup>[10]</sup> 对取之不同地点、不同形态、 不同地质条件下形成的 16 个铁矿样品的 Eh、pH 进 行了测量 ,发现在 pH 1 ~7 时黄铁矿与水发生相互作 用 ,溶液的 Eh = 0.52 – 0.06pH ,与 Белериман АИ<sup>[10]</sup> 根据地质条件推断的 Fe,S 氧化成褐铁矿的反应式:  ${\rm Fe_2 \, S_{(s)}} + 3 {\rm H_2 \, O_{(1)}} = {\rm Fe(OH)}_{3(s)} + 2 {\rm S_{(s)}} + 3 {\rm H^+} + 3 {\rm e^-}$ 

导出的 Eh—pH 关系: Eh = 0.55 - 0.06pH<sup>[11]</sup> 非 常接近。根据十红滩地下水的 pH(7.1~7.33),用 Лисицин A. K. 推导的公式进行计算,容矿层岩石中 黄铁矿发生氧化作用只能使地下水的氧化 – 还原电 位降低到 0.110~0.124 mV,明显的高于该区地下水 中  $UO_2^{2+}$  被还原为  $UO_2$ 所需的氧化—还原临界值 (Eh<sub>w</sub>) 0.019~0.068 mV,即黄铁矿的氧化作用不足 于使该区地下水中的  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  还 原形成沥青铀矿或者铀石。而在该区的氧化还原过 渡带的岩石中存在大量的硫酸盐还原菌<sup>[11]</sup>,该细菌 可以直接消耗容矿层中生物成因的甲烷等烃类,使地 层中富含硫化氢气体,形成黄铁矿等金属硫化物 <sup>[12]</sup>。

 $CaSO_{4} + CH_{4(g)} \rightarrow CaCO_{3} \downarrow + H_{2}S_{(g)} + H_{2}O_{(L)}$   $Na_{2}SO_{4} + 2CH_{4(g)} \rightarrow 2NaHCO_{3} + H_{2}S_{(g)} + 2H_{2}O_{(L)}$  $SO_{4}^{2^{-}} + 2C + 2H_{2}O \rightarrow H_{2}S_{(g)} + 2CO_{2(g)} + 2H_{2}O_{(L)}$  UO<sub>2</sub> ( CO<sub>3</sub>)  $_{3}^{2-}$  + HS<sup>-</sup>  $\rightarrow$  UO<sub>2</sub>  $\downarrow$  + S + 2CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

生成的硫化氢溶于地下水中,使地下水的氧化— 还原电位急剧降低,最低可达 – 209 mV,构成铀的还 原地球化学障,对从氧化带运移而来地下水中的六价 铀进行还原并高度富集,形成沥青铀矿、铀黑。部分 H<sub>2</sub>S则与细菌还原作用形成的 Fe<sup>2+</sup>结合,形成由轻 同位素硫组成的黄铁矿、白铁矿。由于形成黄铁矿、 白铁矿所需的氧化还原电位值相对比较高,所以首先 沉淀析出,并构成吸附剂,吸附随后沉淀的沥青铀矿、 铀黑等,形成了该矿床普遍存在的黄铁矿与沥青铀矿 共生现象。另一部分 H<sub>2</sub>S则与碎屑铁—钛氧化物中 二价铁相互作用,在铁—钛氧化物周围形成黄铁矿、 白铁矿晶体,使其中碎屑铁—钛氧化物中的钛含量升 高形成锐钛矿(TiO<sub>2</sub>)结晶,与同时沉淀的沥青铀矿, —同形成该矿床普遍存在含铀 Ti—Fe 氧化物。

 $FeTiO_3 + 2H_2S \rightarrow TiO_2 + FeS_2$ 

#### 4 结论

在十红滩铀矿床容矿层中 三氧化二铁是铁主要 存在形式,其次以硅酸盐形式存在,不同存在形式铁 以及 SiFe/OFe、CFe/OFe、SFe/OFe、(CFe + SFe) /OFe 等在各地球化学亚带发生有规律的变化 其中矿石带 具有最高的 FeCO3、FeS5、硅酸盐形式铁含量和最低 的 Fe,O,含量。FeS,具有两期形成特征,第二期黄铁 矿是在硫酸盐还原菌作用下硫酸盐生物还原作用的 产物。在含氧的渗入地下水作用下,首先发生了以二 价铁氧化为主要特征的层间氧化作用,导致吸附型  $UO_2^{2+}$ 的溶解。形成的  $Fe^{3+}$  又氧化以沥青铀矿为主 要形式存在的 U<sup>4+</sup> 形成溶解形式的 UO<sub>2</sub><sup>+</sup> ,溶解于层 间水中,为矿石带铀的富集成矿提供了重要的成矿物 质。在矿石带 发生硫酸盐还原菌参与下的硫酸盐还 原作用 在形成黄铁矿、白铁矿等二价铁硫化物同时, 使地下水的氧化还原电位降低 ,低于 U<sup>6+</sup>还原为 U<sup>4+</sup> 所需的氧化还原电位临界值 导致的铀的再吸附沉淀 和还原沉淀 形成工业铀矿化。即无论是铀的迁移或 者富集成矿都伴随的铁存在形式的变化 ,铁的地球化 学行为对层间氧化带砂岩型铀矿床的成矿作用有重 要的影响。

#### 参考文献(References)

 乔海明,张复新,耿海波,等. 层间氧化带砂岩型铀矿床微生物地 球化学特征及与铀成矿的关系研究——以吐哈盆地十红滩铀矿床 为例[J]. 地质论评,2006,52(5): 636-641 [Qiao Haiming, Zhang Fuxin, Gen Haibo, *et al.* The microbial geochemistry characteristic of interlayer oxidized zone type sandstone uranium deposit and analyses on relation to metallogenesis of uranium: A case study of the Shihongtan u-ranium deposit in Turpan-Hami basin [J]. Geological Review, 2006, 52(5): 636-641]

- 2 蔡根庆,黄志章,李胜祥.十红滩地浸砂岩铀矿层间氧化带蚀变矿 物群[J]. 地质学报,2006,80(1):119-125 [Cai Genqing, Huang Zhizhang, Li Shengxiang. Alteration mineral assemblages in interlayer oxidation zone of the Shihongtan in situ leachable sandstone type uranium deposit[J]. Acta Geologica Sinica,2006,80(1):119-125]
- 3 徐高中. 吐哈盆地南缘构造演化及其对层间氧化带砂岩型铀矿成 矿作用的控制[J]. 铀矿地质, 2003, 19(3):137-140 [Xu Gaozhong. Tectonic evolution and its control over ore-formation of interlayer oxidized zone sandstone type uranium deposit at southern margin of Turpan-Hami basin[J]. Uranium Geology, 2003, 19(3):137-140]
- 4 王恩德,王丹丽,王毅. 铁矿物形成过程中的细菌作用研究[J]. 岩石矿物学杂志,2001 20(4):414-418[Wang Ende, Wang Danli, Wang Yi. A study on the role of bacterial action in the formation of iron minerals[J]. Acta Petrologica et Minerologica, 2001,20(4):414-418]
- 5 朱西养,彭新建,王云量,等.新疆十红滩层间氧化带砂岩型铀矿 同位素地球化学研究[J].矿床地质,2004,23(4):443-451[Zhu Xiyang, Peng Xinjiang, Wang Yunliang, et al. Isotope geochemistry of Shihongtan interlayer oxidized zone type sandstone uranium deposit [J]. Mineral Deposits,2004,23(4):443-451]
- 6 解朝炎. 稀硫酸介质中沥青铀矿溶解动力学的探讨[J]. 铀矿业, 1985,(3): 19-25 [Xie Chaoyan. Exploration on acid leaching process of a uraniferous argillaceous slate [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 1985,4(3): 19-25]
- 7 张景廉,周鲁民,黄克玲. 铀矿物-溶液平衡[M]. 北京: 原子能出版社,2005:36-40[Zhang Jinlian,Zhou Lumin,Huang Keling. Uranium Solution-Mineral Equilibria[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2005:36-40]
- 8 乔海明,张复新,徐高中,等. 吐哈盆地十红滩铀矿床的水文地质 特征及矿床成因分析[J]. 地质论评,2005 51(3): 257-263 [Qiao Haiming, Zhang Fuxin, Xu Gaozhong. The hydrogeologic characteristics and metallogenetic analyses of the Shihongtan sandstone-type uranium deposit in Xinjiang[J]. Geological Review, 2005, 51(3): 257-263]
- 9 His C-K D Langmuir D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxide: Application of the surface complexation site binding model [J]. Geochimica Acta, 1985 A9: 1931-1941
- 10 Белериман А. И. Hydromorphic Uranium Deposit [M]. No. 203 Research of Northwest Bureau of Geological Exploration of Nuclear Industry, 1995: 56-57]
- 11 陈祖伊,郭庆银.砂岩型铀矿床硫化物还原富集铀的机制[J]. 铀矿地质,2005,23(6): 321-327 [Chen Zuyi, Guo Qingyin. Mechanism of U-reduction and concentration by sulphidesat sandstone type uranium deposits [J]. Uranium Geology, 2005,23(6): 321-327]

12 蔡春芳. 沉积盆地流体岩石相互作用研究的现状[J]. 地球科学 进展, 1996, 11(6): 575-579 [Cai Chunfeng. Advancements of fluid rock interactions in sedimentary basin [J]. Advance in Earth Sciences, 1996, 11(6): 575-579]

## Study on Iron Geochemical Behavior in the Interlayer Oxidation Zone Sandstone-type Uranium Metallogenetic Process: A case from Shihongtan uranium deposit in the Turpan-Hami Basin of Xinjiang

QIAO Hai-ming<sup>1</sup> XU Gao-zhong<sup>1</sup> ZHANG Fu-xin<sup>2</sup> SHANG Gao-feng<sup>1</sup> SONG Zhe<sup>1</sup> LIU Zhi-guo<sup>1</sup>

(1. No. 203 Research Institute of Nuclear Industry , Xianyang , Shaanxi 712000;
2. Department of Geology , Northwest University , Xian 710069)

**Abstract**: As the typical interlayer oxidation zone sandstone type uranium deposit, Shihongtan uranium deposit occurs in the fluvial facies sandstone of the Xishanyao Formation of the middle Jurassic at the Aiding Lake slope in the southwest margin of Turpan-Hami basin. According to the results of ferrum phases analysis, the formations of iron element in the ore hosting belts include  $FeCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , silicate-facies iron and  $FeS_2$  whose contents take regular changes in different geochemical subzone. Pyrite, the main form of ferrous iron in the ore hosting belts, has the two-period causes, belongs to the sulphate and microbe reducing product. The author analyzed the function of iron geochemical behavior in uranium mineralization process, thought that in the oxidized zone, the iron catalyzed uranium oxidation, dissolution and move, which provided the important source for uranium mineralization. The pyrite of ore belt played the sorption in uranium mineralization process, indicating the similar cause with the bitumionous uranium. **Key words**: ferrum phases; uranium mineralization; oxidation-dissolution; Shihongtan