

松辽盆地北部龙虎泡地区铁钛氧化物与砂岩型铀矿化关系探讨

魏佳林^{1,2}, 汤超¹, 金若时^{1,2}, 陈路路¹, 郭虎^{1,2}, 徐增连¹, 李建国¹, 谷社峰³

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170; 2. 中国地质调查局铀等能源地质重点实验室, 天津 300170; 3. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712)

摘要: 龙虎泡铀矿化区的发现是近年来根据油田资料二次开发和钻探验证而取得的重要创新成果之一, 矿化区位于松辽盆地北部龙虎泡-大安阶地北, 西与泰康隆起区和西部超覆区相邻。本文在详实的野外工作基础之上, 利用偏光显微镜、电子显微镜、能谱、背散射、点化学分析及元素面扫描分析等手段, 对龙虎泡地区含铀砂岩中以钛铁矿及其相关蚀变矿物为代表的铁钛氧化物与砂岩型铀矿化之间的关系进行了研究探讨, 结果表明: ①以富铀-铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿为代表的蚀变矿物共生组合记录和保留了有关砂岩型铀矿成矿流体和成矿环境的重要信息, 含矿砂岩中钛铁矿及其蚀变相关的富铀-铁钛氧化物、钛氧化物、黄铁矿等矿物的不同产出类型和不同蚀变矿物共生组合关系对比分析指示, 龙虎泡地区铀成矿受到了后期含铀富铁的氧化性流体与富 H_2S 的还原性流体混合作用影响, 成矿环境偏强还原; ②与铀矿化关系最为密切的铁钛氧化物是蚀变程度高且富铀的钛铁矿, 富铀-铁钛氧化物即是这些强蚀变钛铁矿与后期成矿流体发生氧化还原作用形成的, 钛铁矿内部溶蚀裂隙为含矿流体的蚀变和铀的沉淀富集提供了良好的容矿空间, 蚀变钛铁矿和黄铁矿为铀的沉淀富集分别提供了良好的矿物尺度上的氧化障和还原障, 在含矿流体与富 H_2S 还原性流体混合过程中, 铀得以在蚀变钛铁矿与黄铁矿的氧化还原界面附近沉淀富集。

关键词: 松辽盆地北部; 龙虎泡; 铁钛氧化物; 钛铁矿; 砂岩型铀矿化

中图分类号: P619.14; P578.4⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)03-0375-15

A study of the relationship between the Fe-Ti oxide and sandstone-hosted uranium mineralization in Longhupao area, northern Songliao Basin

WEI Jia-lin^{1,2}, TANG Chao¹, JIN Ruo-shi^{1,2}, CHEN Lu-lu¹, GUO Hu^{1,2}, XU Zeng-lian¹, LI Jian-guo¹ and GU She-feng³

(1. Tianjin Center of China Geology Survey, Tianjin 300170, China; 2. Key Laboratory of Uranium & Other Energy Geology, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 3. Exploration and Development Research Institute of Daqing Oilfield Co., Ltd., Daqing 163712, China)

Abstract: The Longhupao uranium mineralization area, which is located in the north of Longhupao-Da'an terrace and adjacent to Taikang uplift and Western overlap in the west, is one of the important new achievements in northern Songliao Basin based on the secondary development and drilling verification of Daqing Oilfield wells. Based on detailed field work and using experimental means such as polarizing microscope, electron probe energy spectrum, backscattering, chemical analysis and distribution analysis of elements, the authors aimed to explore the relation-

收稿日期: 2018-09-04; 接受日期: 2019-01-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点基础研究计划("973"计划)(2015CB453006); 国家重点研发计划(2018YFC0604206); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190121)

作者简介: 魏佳林(1985-), 男, 汉族, 硕士, 工程师, 主要从事矿床学、矿物学方面的研究, E-mail: jlwei@126.com。

ship between the Fe-Ti oxides represented by ilmenite and sandstone-hosted uranium mineralization in Longhupao area. The study shows that the assemblage of altered minerals represented by U-rich Fe-Ti oxide-titanium oxide-pyrite has recorded the important information about ore-forming fluid and metallogenic environment in the process of sandstone-hosted uranium mineralization. The comparative analysis of different occurrences and assemblages for ilmenites and other altered minerals as U-rich Fe-Ti oxide, titanium oxide and pyrite reveals that the uranium mineralization in the Longhupao area was affected by the later oxidative fluid including U/Fe and the reductive fluid including H_2S , and the metallogenic environment was strongly reductive. These strongly altered and Mg-rich ilmenites were closely related to the uranium mineralization, and the U-rich Fe-Ti oxides were formed in the redox reaction between these altered ilmenites and the later ore-bearing fluid. The corrosion fissures in these altered ilmenites provided favorable space for further alteration by ore-bearing fluid and uranium precipitation. The altered ilmenite offered a profitable mineral-scale oxidation barrier, and the pyrite offered a reduction barrier for uranium precipitation. During the fluid mixing of ore-forming and H_2S -rich fluid, the uranium precipitated near the interface of reduction oxidation between altered ilmenites and pyrites.

Key words: northern Songliao Basin; Longhupao; Fe-Ti oxide; ilmenite; sandstone-hosted uranium mineralization

Fund support: National Key Basic Research Program of China (“973 Program”) (2015CB453006); National Key Research and Development Program of China (2018YFC0604206); Geological Survey Program of China Geological Survey (DD20190121)

铁钛氧化物指以铁和钛为主要成分的氧化物(如钛铁矿、铁板钛矿、钛磁铁矿、钛赤铁矿等),常以自生矿物形式发育于火成岩或变质岩中(Kolker, 1982; Frost and Donald, 1991; Lindsley and Epler, 2017),被广泛应用于研究其宿主岩石形成的温压、氧逸度等条件以及岩浆演化的热力学性质等(岳树勤等, 1982; Bacon and Hirschmann, 1988; Shellnutt *et al.*, 2009)。在沉积岩中,铁钛氧化物主要以碎屑重矿物的形式出现,被用于判断沉积物源(Darby, 1990; Sevastjanova *et al.*, 2012; Amini and Anketell, 2015)、分析湖泊沉积古环境(Reynolds *et al.*, 2008)等。碎屑铁钛氧化物及其蚀变矿物还被作为寻找砂岩型铀矿和油气的可靠指示标志(Yurkova, 1970; Reynolds and Goldhaber, 1978a; 郑一星, 1986)。

前人研究表明,碎屑铁钛氧化物(以钛铁矿为典型代表)的蚀变可以发生在蚀源区(Amini and Anketell, 2015)、表生风化(Gruner, 1959)以及沉积成岩(Morad and Aldahan, 1986)过程中。这些蚀变可以造成钛铁矿在成分、颜色、结构、形态以及磁性上的明显变化(Bailey *et al.*, 1956; Gruner, 1959; Temple, 1966)。这些差异性变化正是钛铁矿等碎屑铁钛氧化物被广泛应用于分析物源、沉积环境以及铀矿、油气勘查的理论基础,也使得沉积矿床中钛铁矿及其蚀变产物具有十分重要的地质意义和研究价值。

在我国,对铁钛氧化物的研究主要集中于与岩

浆作用或变质作用有关的自生钛铁矿,而对于沉积矿床尤其是砂岩型铀矿床中钛铁矿等铁钛氧化物的研究报道较少。本文在详实的野外地质编录基础上,通过大量室内矿相学观察,发现富铀-铁钛氧化物是松辽盆地北部龙虎泡地区含矿砂岩中的重要含铀矿物,其与蚀变钛铁矿、钛氧化物、黄铁矿等蚀变矿物存在着密切的共生组合关系。这对于揭示铁钛氧化物蚀变过程中记录和保留的成矿流体环境以及铀沉淀富集机制等有关信息具有十分重要的意义。

龙虎泡铀矿化区的发现是近年来利用大庆油田资料二次开发和钻探验证取得的成果之一(汤超等, 2018; 魏佳林等, 2018),矿化区含矿砂岩中的富铀-铁钛氧化物与鄂尔多斯盆地纳岭沟地区含钛类矿物蚀变(陈路路等, 2018)存在一定的差异性,即龙虎泡地区富铀-铁钛氧化物普遍以蚀变矿物共生组合形式产出于含矿段砂岩中,这些蚀变矿物之间以及它们与铀矿化之间很可能存在某种必然联系。对此,笔者利用偏光显微镜、电子显微镜等手段,对龙虎泡地区含矿砂岩中的富铀-铁钛氧化物及相关的蚀变钛铁矿、钛氧化物、黄铁矿等开展了矿相学、电子探针(EPMA)点化学分析、背散射电子成像分析(BSE)、能谱分析(EDS)以及元素面扫描分析等,从富铀-铁钛氧化物的产状、成分特征及其与蚀变钛铁矿、钛氧化物和黄铁矿等矿物的穿插接触关系等方面,探讨了铁钛氧化物与砂岩型铀矿化之间的内在联系。

1 成矿地质背景

研究区位于松辽盆地北部一级构造单元中央坳

陷区西北,地处二级构造单元龙虎泡-大安阶地北,东与齐家-古龙凹陷毗邻,西与泰康隆起区和西部超覆区相邻(图1)。

盆地盖层以白垩系碎屑岩为主,具有“下断中拗

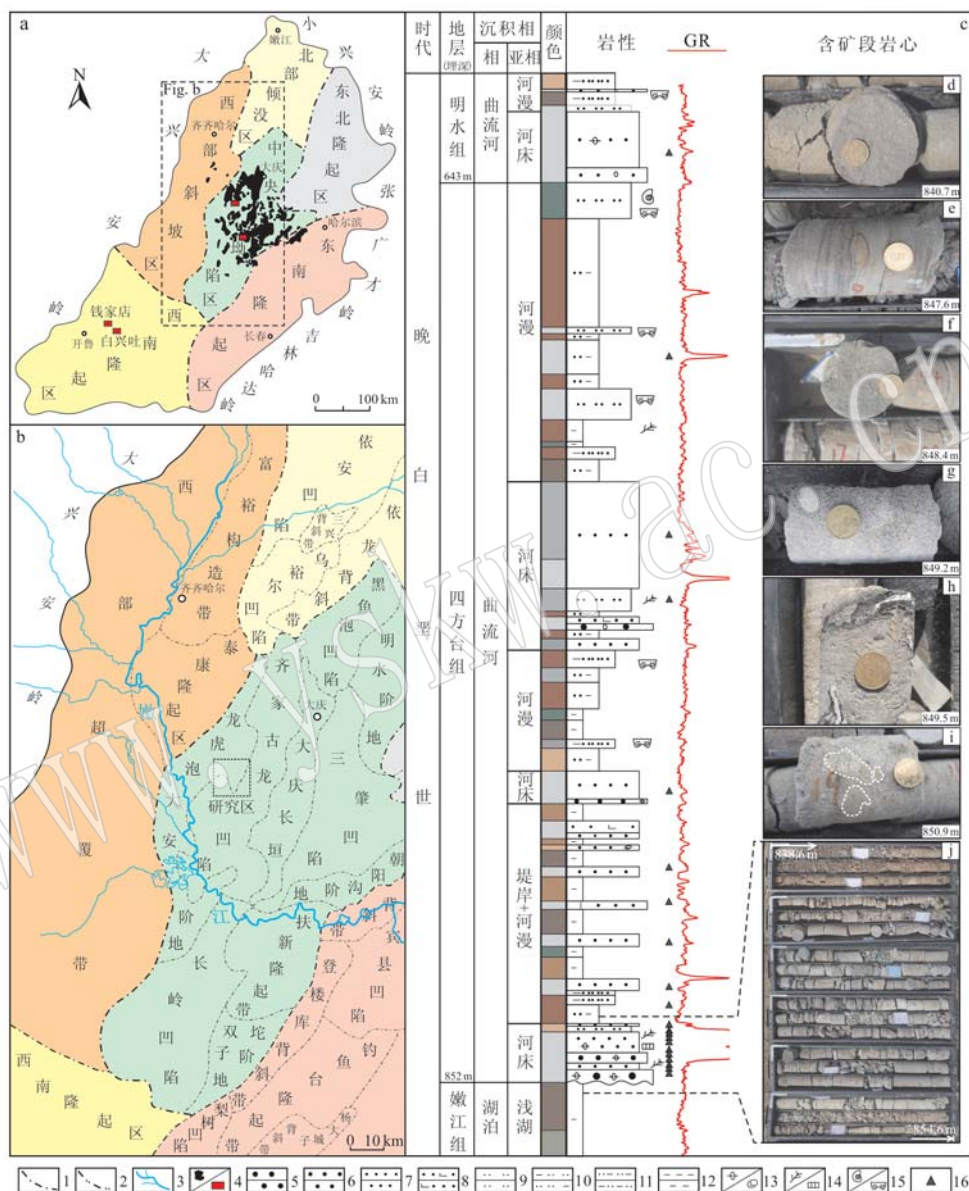


图1 松辽盆地北部龙虎泡地区构造位置图及钻孔综合柱状图

Fig. 1 Structural location of the Longhupao area and borehole histogram of the uraniferous rock series in northern Songliao Basin
a—松辽盆地构造单元图[据唐振国(2015)改绘]; b—松辽盆地北部构造分区图[据王始波(2013)改绘]; c—龙虎泡地区钻孔综合柱状图;
d—浅红色细砂岩; e—浅灰色黄铁矿化含矿细砂岩,发育炭屑层理; f—灰绿色含矿细砂岩; g—浅灰色黄铁矿化含矿细砂岩; h—浅灰色含矿细砂岩,发育碳酸盐脉、炭屑以及细粒黄铁矿; i—浅灰色含泥砾矿化粗砂岩; j—孔深 838.6 ~ 854.6 m 含矿段岩心整体照片; 1—一级构造分区界线; 2—二级构造分区界线; 3—河流; 4—油气田/砂岩型铀矿床(点); 5—粗砂岩; 6—中砂岩; 7—细砂岩; 8—钙质细砂岩; 9—粉砂岩; 10—泥质粉砂岩; 11—粉砂质泥岩; 12—泥岩; 13—泥砾/钙质结核; 14—炭屑/黄铁矿; 15—生物化石/槽状交错层理; 16—采样位置

a—structural unit map of Songliao Basin (modified after Tang Zhenguo, 2015); b—structural unit map of the northern Songliao Basin (modified after Wang Shibo, 2013); c—borehole histogram of the uraniferous rock series in the Longhupao area; d—light red fine sandstone; e—light gray uraniferous fine sandstone with pyrites and lamellar charcoal debris; f—gray green uraniferous fine sandstone; g—light gray uraniferous fine sandstone with pyrites; h—light gray uraniferous fine sandstone with carbonate vein, organic matter and fine pyrites; i—light gray uraniferous gritstone with boulder clay; j—holistic photo of core of the ore-bearing segment at the hole depth of 838.6 ~ 854.6 m; 1—boundary of the first-class structural units; 2—boundary of the second-class structural units; 3—rivers; 4—oil and gas field/sandstone-hosted uranium deposits; 5—grit stone; 6—medium sand; 7—fine sandstone; 8—calcareous fine sandstone; 9—siltstone; 10—argillaceous siltstone; 11—silty mudstone; 12—mudstone; 13—boulder clay/calcareous concretion; 14—organic matter/pyrite; 15—biological fossil/trough cross bedding; 16—sampling site

上隆顶平”结构特征(胡望水等, 2005), 先后经历了断陷期改造、拗陷期改造、反转期改造3个主要构造演化阶段。拗陷期和反转期沉积地层主要为上白垩统, 自下而上依次为青山口组、姚家组、嫩江组、四方台组和明水组, 其中四方台组为研究区内的主要赋铀层位。

盆地北部具有十分有利的铀源条件。大兴安岭、小兴安岭的花岗岩富铀(钟延秋等, 2011), 这些富铀岩体很可能为早期底侵于古陆块下部的镁铁质岩类大规模部分熔融作用的产物(巫建华等, 2017)。大兴安岭中段分布有诸多火山热液型、花岗岩型铀矿(化)点、异常点, 西北部盆缘即为扎兰屯—乌兰哈达火山岩型铀多金属成矿带, 铀成矿期主要为晚侏罗世—早白垩世(席海银等, 2017)。

区域上的构造反转活动为砂岩型铀矿的形成提供了有利构造剥蚀条件。盆地内以嫩江组沉积末期、明水组沉积末期、古近纪遭受的反转构造影响作用较大(杨海波等, 2012; 石万超, 2017), 并在嫩江组末期和明水组末期形成了两期大规模剥蚀期(万双双, 2012; 杨承志, 2014)。大兴安岭地区从新生代开始则处于持续的隆升剥蚀状态, 部分铀矿化点被直接抬升于地表并遭受强烈剥蚀(席海银等, 2017)。

区域上水系发育, 具有十分有利的水文地质条件(陈德兵等, 2007)。近南北向嫩江主河道流经研究区, 上游分布有诸多源于大兴安岭蚀源山区的小型水流体系, 下游龙虎泡地区分布有大片的沼泽和水系, 这些成为形成砂岩型铀矿的有利排泄区。

紧邻龙虎泡地区的泰康隆起区总体呈北北东向, 发育鼻状构造、推覆背斜构造以及正断层构造(王始波, 2013)。龙虎泡地区在嫩江组沉积之前一直处于东倾斜坡上, 在嫩江组末期形成了一个宽缓背斜, 并在明水组末期的水平挤压作用下形成了利于油气存储的北北东向龙虎泡鼻状构造(张方吼, 1987; 王始波, 2013)。研究区内断裂构造发育(张明学等, 2018), 尤其明水组沉积末期形成的断层对该地区中浅层油气成藏起了至关重要的作用(么忠文等, 2017)。

龙虎泡地区是大庆油田外围的一个大型含油区, 主要生烃层为晚白垩世嫩江组和青山口组。研究区内发现的砂岩型铀矿化即位于嫩江组生烃层之上的四方台组内, 该含铀层与嫩江组和青山口组生烃层、沙河子组含煤层在松辽盆地北部形成了自下

而上的煤—油—铀多能源矿产同盆共存组合模式。

研究区内揭露砂岩型铀矿化的钻孔为最新施工完成的钻孔, 目的是验证原油田井测井中发现的高自然伽玛值异常。钻孔揭露的地层自下而上依次为上白垩统嫩江组(K_2n)、四方台组(K_2s)、明水组(K_2m)、古近系泰康组(N_2t)和第四系(Q)。

四方台组(K_2s)为一套曲流相沉积建造, 发育3层铀矿化(异常)层, 以底部铀矿化最强。下部为一套杂色细碎屑岩与泥岩互层沉积建造, 是砂岩型铀矿化发育的最主要层段, 岩性主要为浅灰色细砂岩、含砾中砂岩、粗砂岩夹红棕色泥岩、粉砂质泥岩(图1d~1j), 含矿段顶部发育浅红色细砂岩, 底部可见冲刷面构造, 与下伏嫩江组呈角度不整合接触, 这为铀成矿作用提供了良好的储层条件。含矿砂岩中多发育星点状、结核团块状黄铁矿化, 并发育炭屑纹层, 局部沿炭屑分布少量碳酸盐细脉。中部为一套浅灰色中细碎屑沉积建造, 岩性主要为浅灰色细砂岩夹灰色泥质粉砂岩、泥岩薄层, 铀异常段位于浅灰色细砂岩中, 异常厚度较小。上部为一套红色为主的沉积建造, 岩性主要为红棕色泥岩、粉砂质泥岩夹灰绿色、浅灰色粉砂岩、粉砂质泥岩, 铀异常强度最弱且厚度小, 主要发育于浅灰色粉砂质泥岩中。

嫩江组(K_2n)为一套湖泊相沉积建造, 岩性主要为灰红色泥岩、绿灰色粉砂岩、杂色泥岩互层, 夹浅灰色细砂岩薄层, 透水性差, 为四方台组含铀层重要的隔水层。

明水组(K_2m)为一套曲流相沉积建造, 总体呈浅灰色、灰绿色, 底部岩性主要为浅灰色砂砾岩、粗砂岩等粗碎屑沉积建造。

四方台组底部浅灰色砂岩铀矿化最强, 为本文的重点研究层段。

2 样品采集及研究方法

本研究首先对含矿钻孔进行详细的全孔地质编录, 同时利用岩心 $\gamma + \beta$ 编录仪确定具体含矿层段, 详细观察对比矿段与非矿段宏观岩石学及蚀变差异, 重点采集含矿段相关测试样品。然后, 利用偏光显微镜对采集样品磨制的电子探针片进行镜下观察, 优选出重要探针片, 并对重点现象进行标记。最后, 利用电子显微镜对优选探针片进行能谱分析、背散射分析、微区化学成分分析以及元素面扫描分析。

研究样品采集于新施工完成的铀矿孔岩心, 按

照含矿段与非矿段、不同颜色砂岩、不同层段采集电子探针样品 28 件(埋深 249 ~ 852 m), 岩性主要为浅灰色含矿细砂岩、中砂岩, 相关电子探针分析测试在天津地质矿产研究所完成, 仪器型号为 EP-MA1600, 测试条件为加速电压 15 kV, 束流 20 nA, 束斑直径最低可至 1 μm , 测试元素为 Ti、Fe、U、Mg、Mn、V、Na、Al、Si、P、Th、Ca、Cr 共 13 种元素; 面扫描分析元素主要为 Ti、Fe、U、Si、S。

通过对龙虎泡地区铀矿孔明水组至四方台组不同层段砂岩取样研究发现, 该地区铁钛氧化物类型主要为富铀-铁钛氧化物(U-rich Fe-Ti Oxide, 以下简称 UFTO)、不同程度蚀变的钛铁矿以及少量含铀富铁-钛氧化物(U/Fe-TiO₂) (图 2)。其中, 钛铁矿最多, 其次为 UFTO, 含铀富铁-钛氧化物只在个别样品中出现。

需要强调的是, 通过对大量探针片的镜下观察发现, UFTO、含铀富铁-钛氧化物只分布于四方台组底部含矿砂岩中, 不以独立矿物形式产出, 而是以铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿矿物共生组合形式产出。而钛铁矿在明水组/四方台组、含矿段/非矿段、红色/灰色砂岩中均有分布, 以独立矿物、未蚀变钛铁矿-黄铁矿、强蚀变钛铁矿-钛氧化物-黄铁矿 3 种形式产出, 其中前两者普遍不含铀。这些矿物共生组合上的差异性表明, 钛铁矿的蚀变程度和黄铁矿的出现, 在铀的富集沉淀也就是 UFTO 的形成过程中发挥了非常重要的作用。因此, 本文重点研究和探讨 UFTO 及与其密切共生的强蚀变钛铁矿、钛氧化物、黄铁矿等蚀变矿物的共生组合特征。

3 分析结果

3.1 镜下矿物学特征

UFTO 由于富铀, 在背散射图像中灰度值最高, 呈亮白色, 明显区别于钛铁矿、钛氧化物、黄铁矿等其他共生矿物(图 2d ~ 2i)。其产出状态与钛铁矿蚀变程度密切相关, 在蚀变钛铁矿颗粒内部裂隙中, UFTO 呈细脉状分布, 同时裂隙脉状分布的还有钛氧化物(图 2a、2d)和黄铁矿(图 2b、2e); 在钛铁矿强烈蚀变部位, UFTO 呈非结晶态产出(图 2f ~ 2i); 在蚀变钛铁矿颗粒与外部环绕包裹黄铁矿的接触边界, UFTO 的分布明显受两者接触边界控制(图 2h、2i)。

与 UFTO 密切共生的钛铁矿多呈浑圆状-次棱角状, 反射色为灰色、深灰色, 裂隙发育, 被部分或完

全蚀变交代, 在背散射图像中灰度明显低于 UFTO、黄铁矿而高于钛氧化物。

钛氧化物可分为细脉状(图 2d)和片状集合体(图 2g)两种产出类型。根据钛铁矿的连续蚀变及蚀变矿物组合特征(Mücke and Chaudhuri, 1991), 细脉状钛氧化物表面较为平整, 结晶程度较高, 很可能为钛铁矿蚀变的第 1 阶段产物锐钛矿, 部分残留有未蚀变或弱蚀变的钛铁矿; 片状集合体钛氧化物很可能为钛铁矿的第 3 阶段终极蚀变产物白钛石, 钛铁矿被完全蚀变, 形成的白钛石多是复杂的机械混合物。这些钛氧化物相与铀矿化密切相关, 在其边部多分布有铀矿物。

黄铁矿主要分为蚀变钛铁矿内部裂隙细脉状和外部环绕包裹的胶状黄铁矿两类(图 2b、2e)。两者可沿钛铁矿溶蚀裂隙相互贯通, 细脉状黄铁矿很可能比外部胶状黄铁矿稍早形成。在 UFTO 内部, 黄铁矿还呈细小星点状分布。值得注意的是, 环绕蚀变钛铁矿包裹的胶状黄铁矿外部可见有铀石等铀矿物分布(图 2j), 这说明铀的富集沉淀至少经历了两个阶段, 即早阶段铀矿化产物为 UFTO, 晚阶段铀矿化产物为铀石等其他铀矿物。

在该地区含矿砂岩中, 与 UFTO-钛氧化物-黄铁矿矿物共生组合同时出现的还有未/弱蚀变钛铁矿-钛氧化物-黄铁矿矿物组合, 该组合中的钛铁矿、钛氧化物反射色呈浅灰色, 多呈次棱角状, 表面光滑平整(图 2k ~ 2l), 明显区别于前者组合中的强蚀变钛铁矿、钛氧化物, 基本不含铀。

与这些弱蚀变钛铁矿相关的含铀富铁-钛氧化物虽然含量少, 但其复杂的蚀变矿物组合结构(图 2l)对后期流体蚀变作用具有一定的启示意义, 其可能为钛铁矿向钛氧化物、UFTO 蚀变过程中的过渡产物。图 2l 中, 含铀富铁-钛氧化物外形轮廓为自形钛铁矿的假晶形态, 但内部遭受了一定程度的后期流体蚀变, 形成多种矿物相。长条状钛铁矿“外壳”构成了该蚀变矿物组合的外部整体轮廓, 核部分布有半自形-他形残留的钛铁矿、钛氧化物, 在这残留钛铁矿与“外壳”钛铁矿之间环绕分布有胶状含铀富铁-钛氧化物。该蚀变矿物组合外部被胶状黄铁矿部分包裹, 在胶状黄铁矿内部包含有早世代的草莓状黄铁矿。

3.2 化学成分特征

利用电子探针对 UFTO、U/Fe-TiO₂ 进行了微区化学成分分析。为了更好地对比研究钛铁矿及共生

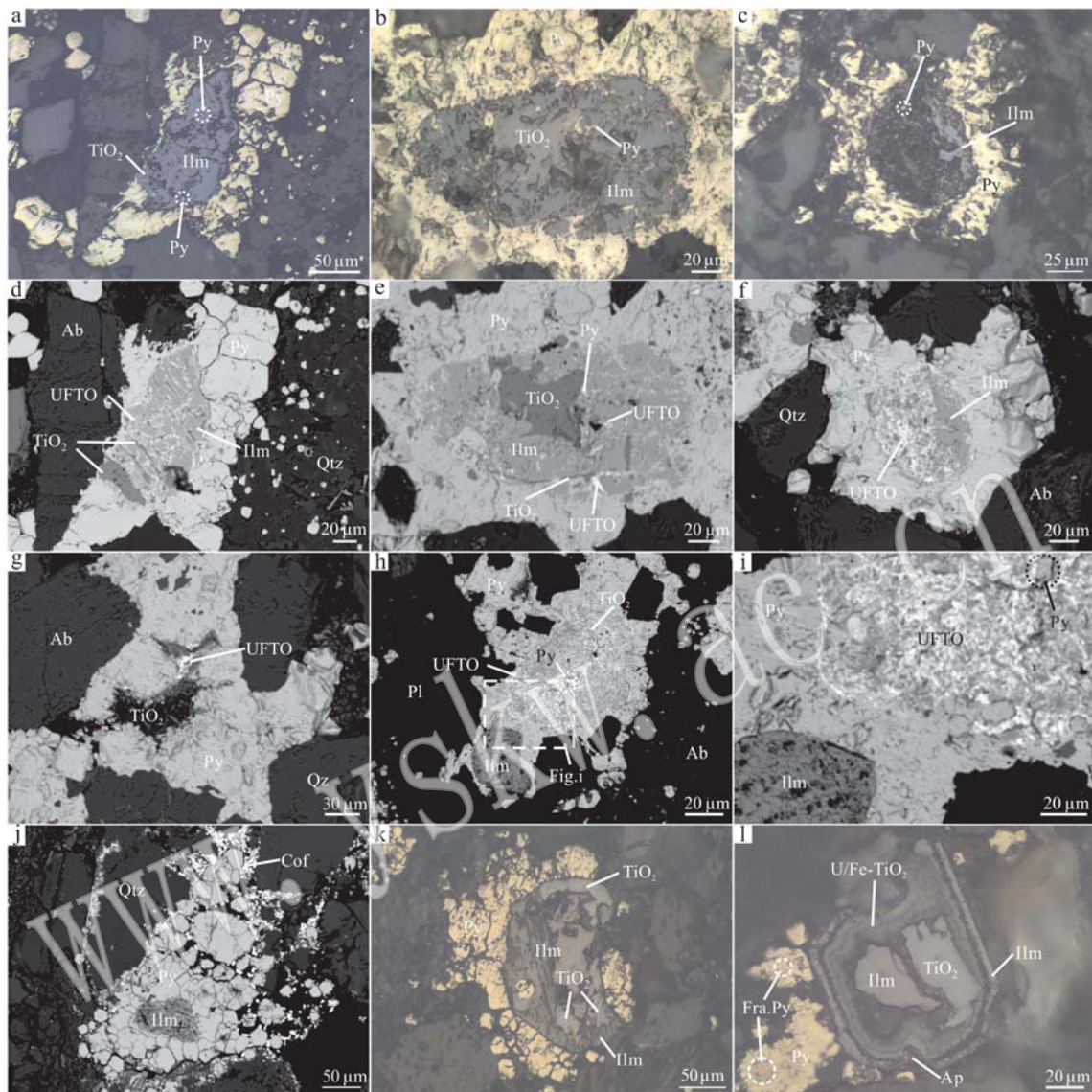


图2 龙虎泡地区含矿砂岩铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿矿物组合镜下特征

Fig. 2 Mineralogical features of the mineral assemblage of Fe-Ti oxide-titanium oxide-pyrite in the uraniferous sandstone in Longhupao area

a ~ c, k ~ l—反射光照片; d ~ j—背散射图像, 其中 d ~ f 是 a ~ c 对应的背散射图像; Qtz—石英; Ab—钠长石; Kfs—钾长石; Pl—斜长石; Ap—磷灰石; Ilm—钛铁矿; TiO_2 —钛氧化物; Py—黄铁矿; Fra. Py—草莓状黄铁矿; UFTO—富铀-铁钛氧化物; U/Fe- TiO_2 —含铀富铁-钛氧化物; Cof—铀石

a ~ c, k ~ l—reflection photos by polarizing microscope; d ~ j—BSE images by electron microscope; Qtz—quartz; Ab—albite; Kfs—K-feldspar; Pl—plagioclase; Ap—apatite; Ilm—ilmenite; TiO_2 —titanium oxide; Py—pyrite; Fra. Py—framboidal pyrite; UFTO—U-rich Fe-Ti oxide; U/Fe- TiO_2 —U/Fe-rich titanium oxide; Cof—coffinite

组合的钛氧化物化学成分对铀富集的影响, 还选取 UFTO-钛氧化物-黄铁矿矿物共生组合中的残留钛铁矿 (Ilm-A)、钛氧化物 (TiO_2 -A) 以及未蚀变钛铁矿-钛氧化物-黄铁矿矿物共生组合中的未蚀变钛铁矿 (Ilm-B)、钛氧化物 (TiO_2 -B) 进行了分析。分析结果见表 1。

UFTO 多呈非晶质, 镜下特征见图 2a ~ 2i, 多为蚀变钛铁矿、钛氧化物、铀矿物等矿物组成的复杂集合体, 因此导致表 1 中 UFTO 的总含量在 86.34% ~ 95.76%。UFTO 主要成分为 TiO_2 、FeO、 UO_2 , 三者平均含量比为 1:0.51:0.71。其中, TiO_2 含量为 27.12% ~

表1 龙虎泡地区含矿砂岩铁钛氧化物电子探针分析结果

测试点	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	TFeO	Total	矿物种类
151TZ1-6B7	0.27	0.84	0.30	1.90	0.03	0.01	17.87	0.99	41.96	0.58	0.22	0.40	26.25	91.62	UFTO
151TZ1-6B8	0.41	1.03	0.27	1.51	0.04	0.00	16.25	0.56	45.84	0.54	0.27	0.39	23.48	90.59	
151TZ18-2B2	0.74	0.48	0.76	5.87	0.07	0.00	30.66	1.06	34.88	0.31	0.11	0.49	16.06	91.48	
151TZ18-2B4	0.81	0.46	1.25	8.54	0.10	0.06	40.06	1.60	33.22	0.29	0.04	0.53	8.79	95.76	
151TZ19-1B2	0.58	0.71	0.31	2.10	0.00	0.06	19.60	0.55	42.37	0.49	0.14	0.32	22.37	89.59	
151TZ19-1B3	0.58	0.11	0.33	3.94	0.16	0.01	34.50	1.23	27.12	0.16	0.05	0.39	17.76	86.34	
平均值	0.57	0.61	0.54	3.98	0.07	0.02	26.49	1.00	37.57	0.40	0.14	0.42	19.12	90.90	
151TZ2-8B3	0.10	0.19	0.75	1.56	0.01	0.26	0.61	0.40	73.88	0.47	0.09	0.57	16.14	95.01	U/Fe-TiO ₂
151TZ2-8B4	0.14	0.26	1.70	5.50	0.41	0.14	5.00	0.70	75.13	0.46	0.06	0.16	2.90	92.56	
151TZ2-8B6	0.06	0.43	3.74	8.45	0.27	0.06	4.00	0.47	68.57	0.40	0.06	0.19	4.64	91.34	
151TZ2-8B10	0.15	0.18	0.74	1.44	0.06	0.15	0.62	0.36	71.21	0.58	0.01	0.62	15.59	91.70	
151TZ2-8B11	0.07	0.06	0.64	1.81	0.18	0.00	0.64	0.24	89.16	0.61	0.00	0.13	4.29	97.82	
151TZ2-8B13	0.14	0.16	0.71	1.48	0.17	0.11	0.74	0.22	73.24	0.48	0.03	0.62	16.33	94.41	
151TZ2-8B14	0.10	0.14	0.76	1.51	0.11	0.00	0.70	0.41	73.71	0.55	0.00	0.59	16.14	94.72	
平均值	0.11	0.20	1.29	3.11	0.17	0.10	1.76	0.40	74.99	0.51	0.04	0.41	10.86	93.94	
151TZ1-6B5	0.01	1.28	0.66	0.06	0.00	0.01	0.88	0.05	51.66	1.01	0.20	0.15	37.73	93.68	Ilm-A
151TZ18-2B1	0.07	3.76	0.22	0.05	0.00	0.00	0.10	0.02	43.06	0.49	0.04	0.63	45.12	93.56	
151TZ19-1B1	0.00	2.72	0.50	0.11	0.03	0.00	0.12	0.03	48.89	0.90	0.12	0.34	41.75	95.50	
平均值	0.03	2.59	0.46	0.07	0.01	0.00	0.37	0.03	47.87	0.80	0.12	0.37	41.53	94.25	
151TZ17-1B1	0.06	1.73	0.08	0.00	0.03	0.08	0.00	0.02	47.47	0.65	0.04	0.45	49.12	99.75	
151TZ17-1B2	0.07	1.70	0.10	0.06	0.01	0.00	0.03	0.01	47.13	0.56	0.05	0.49	48.26	98.47	
151TZ24-3B1	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	53.36	0.67	0.09	2.27	44.19	100.65	
151TZ24-3B3	0.00	0.59	0.06	0.10	0.01	0.00	0.00	0.02	57.52	0.86	0.14	2.06	37.28	98.63	
151TZ2-8B1	0.03	0.85	0.05	0.03	0.01	0.04	0.01	0.03	51.07	0.36	0.05	0.91	46.68	100.11	Ilm-B
151TZ2-8B7	0.02	0.86	0.09	0.07	0.00	0.00	0.00	0.03	51.25	0.29	0.01	0.89	46.23	99.73	
平均值	0.03	0.96	0.06	0.05	0.01	0.02	0.01	0.02	51.30	0.57	0.06	1.18	45.29	99.56	
151TZ1-6B6	0.21	0.05	0.20	0.80	0.06	0.00	0.11	0.11	95.18	1.27	0.27	0.06	1.67	99.96	
151TZ18-2B3	0.03	0.02	0.15	0.15	0.00	0.03	0.92	0.07	97.16	1.26	0.35	0.15	2.13	102.43	
平均值	0.12	0.04	0.18	0.48	0.03	0.02	0.52	0.09	96.17	1.27	0.31	0.11	1.90	101.20	
151TZ2-8B2	0.06	0.02	0.41	1.18	0.01	0.00	0.03	0.17	95.50	0.63	0.03	0.00	0.94	98.97	
151TZ2-8B8	0.01	0.00	0.21	0.63	0.00	0.02	0.06	0.15	97.26	0.64	0.00	0.02	1.22	100.21	TiO ₂ -B
平均值	0.04	0.01	0.31	0.91	0.01	0.01	0.05	0.16	96.38	0.64	0.02	0.01	1.08	99.59	

注: TFeO 为全铁含量。

45.84%, 平均37.57%; ^{56}FeO 含量为 8.79% ~ 26.25%, 平均19.12%; UO_2 含量为 16.25% ~ 40.06%, 平均26.49%; 微量元素中含量较高的主要为 SiO_2 , 平均含量 3.98%。成分上总体特征为, 相对于钛铁矿显示出了 Fe、Ti 的迁出和 U 的迁入, 且 Fe 的迁出程度要高于 Ti。

U/Fe-TiO_2 呈胶体状, 镜下特征见图 2l, 主要成分为 TiO_2 、 FeO , 两者平均含量比为 1:0.14, 其中 TiO_2 含量为 68.57% ~ 89.16%, 平均含量 74.99%; FeO 含量为 2.90% ~ 16.33%, 平均含量 10.86%。微量元素中含量较高的主要为 SiO_2 、 UO_2 、 Al_2O_3 , 平均含量分别为 3.11%、1.76%、1.29%。钛铁矿到钛氧化物是一个连续的过程, 中间伴随着铁的浸出和水的参与 (Temple, 1966; Frost, 1983; Mücke and Chaudhuri, 1991)。该胶状含铀富铁-钛氧化物相对于钛铁矿成分也显示出了铁的浸出特征, 总体含量变化范围为 91.34% ~ 97.82% (平均 93.94%), 可能正是含有一定量的水造成的, 结合镜下产出特征, 推断其为钛铁矿向钛氧化物蚀变过程中的中间产物。

Ilm-A、 TiO_2 -A 均与 UFTO 密切共生, 镜下特征见图 2a ~ 2f。分析结果显示, Ilm-A 主要成分为 TiO_2 (47.87%)、 FeO (41.53%), 两者含量比为 1:0.86, 具有较高的 MgO 含量 (2.59%), 普遍含有少量 UO_2 (0.37%); TiO_2 -A 主要成分为 TiO_2 (96.17%), 微量元素中含量较高的为 FeO (1.90%) 和 V_2O_5 (1.27%), 含少量 UO_2 (0.52%)。

Ilm-B、 TiO_2 -B 普遍贫铀, 镜下特征见图 2k ~ 2l, 未蚀变或遭受了弱蚀变, 反射色明显区别于 Ilm-A、 TiO_2 -A。分析结果显示, Ilm-B 主要成分为 TiO_2 (51.30%)、 FeO (45.29%), 两者含量比为 1:0.88, 但区别于 Ilm-A, 其具有较高的 MnO_2 (1.18%) 和较低的 MgO (0.96%) 含量; TiO_2 -B 与 TiO_2 -A 主成分 TiO_2 含量相近, 区别于 TiO_2 -A 的是, TiO_2 -B 中 FeO 、 V_2O_5 含量相对较低。

从表 1、图 3 中可以看出, 在不同的铁钛氧化物矿物相中, FeO 与 TiO_2 呈明显的负相关性。除 UFTO 具有高含量铀外, 与强蚀变有关的 Ilm-A、 TiO_2 -A、 U/Fe-TiO_2 均含有一定量的铀, 而未蚀变的 Ilm-B、 TiO_2 -B 普遍贫铀。UFTO、 U/Fe-TiO_2 相对于钛铁矿均显示出了 Fe、Ti 的迁出和 U 的迁入特征。这些说明了铀的富集沉淀与蚀变作用密切相关, 蚀变过程中伴随有铁、钛和铀在不同矿物相之间的迁移。

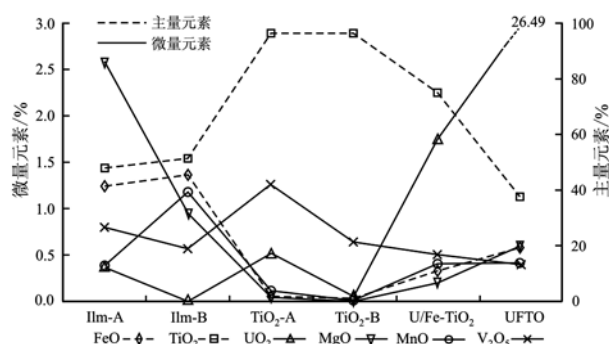


图3 龙虎泡地区含矿砂岩不同类型铁钛氧化物重要成分含量变化折线图

Fig. 3 The line graph of important components of different Fe-Ti oxides in the uraniferous sandstone in Longhupao area

与铀矿化关系密切的 Ilm-A 为高镁型钛铁矿, 而普遍贫铀的 Ilm-B 多为相对高锰低镁型钛铁矿。单从矿物成因角度来看, 这两种不同类型钛铁矿的形成与蚀源区岩体熔浆成分或岩浆分异演化过程中结晶程度、氧逸度、冷却速度变化等有关 (岳树勤等, 1982; 任启江等, 1987; Frost and Donald, 1991; Castillo *et al.*, 2017)。但是, 这两种钛铁矿的成分差异很可能与钛铁矿的蚀变程度之间存在一定的联系, 进而影响到后期的铀富集沉淀, 其与铀矿化的关系将在后文中做出讨论。

3.3 元素面分布特征

为进一步研究蚀变强、矿物细小且复杂多样的富铀/含铀铁钛氧化物, 选取典型的富铀和含铀铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿矿物相分别进行了电子探针元素面扫描分析 (图 4), 显示出了铀富集与铁钛氧化物后期蚀变密切相关的元素分布特征。

与 UFTO 密切共生的组合矿物相元素面扫描结果 (图 4b ~ 4f) 显示, 强蚀变钛铁矿出现了明显的铀富集。U 元素高值带呈长条状, 为高铀含量的 UFTO, 这些与钛铁矿裂隙、微裂隙分布基本吻合。在残留钛铁矿的光滑平整面区域 U 含量明显降低, 说明 U 的富集与矿物相的内部溶蚀结构尤其裂隙发育程度紧密相关。值得注意的是, 在钛铁矿外部环绕的黄铁矿中也出现了一定程度的铀富集, 可能为后期含铀流体蚀变作用下形成, 这反映出了其与 UFTO 的形成存在成因联系。

在 UFTO 铀富集区, 高值带呈长条状分布的元素还有 Ti、Fe。其中, 长条状 Ti 高值带是以细脉状钛氧化物矿物相形式产出, 在外部黄铁矿中也出现有一定程度的 Ti 富集, 且自蚀变钛铁矿向外呈弥

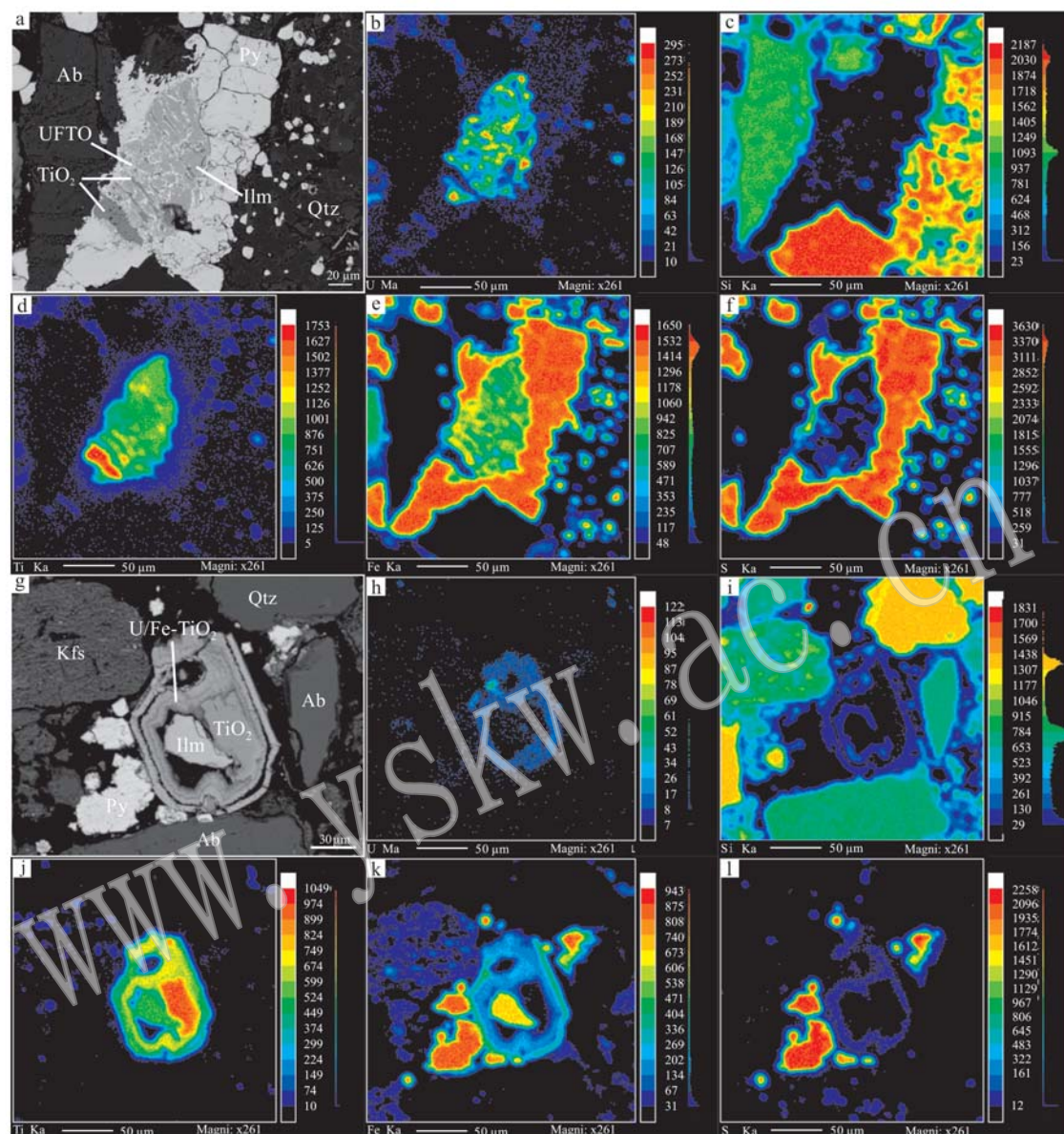


图4 龙虎泡地区含矿砂岩铁钛氧化物元素面扫描图像

Fig. 4 Area scanning for element distributions of Fe-Ti oxide in the uraniferous sandstone in Longhupao area
a、g—背散射图像; b~f、h~l—a、g 对应的电子探针 U、Si、Ti、Fe、S 元素面扫描图像; Qtz—石英; Ab—钠长石; Kfs—钾长石; Ilm—钛铁矿; TiO₂—钛氧化物; Py—黄铁矿; UFTO—富铀-铁钛氧化物; U/Fe-TiO₂—含铀富铁-钛氧化物
a, g—BSE image by electron microscope; b~f, h~l—area scanning of element U, Si, Al, Fe, Ti, S for A and G; Qtz—quartz; Ab—albite; Kfs—K-feldspar; Ilm—ilmenite; TiO₂—titanium oxide; Py—pyrite; UFTO—U-rich Fe-Ti oxide; U/Fe-TiO₂—U/Fe-rich titanium oxide

散状扩散(图4d),这表明早期蚀变钛铁矿与后期形成的黄铁矿之间发生了一定程度的交代蚀变作用, Ti 自蚀变钛铁矿向黄铁矿方向发生了一定程度的迁移扩散;长条状、串珠状 Fe 高值带(图4e)与 S 元素(图4i)分布基本一致,这些高值带是以细脉状、星点状黄铁矿矿物相形式产出,还可能肉眼难以识别的微细黄铁矿。

含铀富铁的胶状铁钛氧化物矿物组合元素面扫

描结果(图4h~4l)同样显示出, U 富集与 Ti、Fe、S 3 种元素之间存在成因联系。相对未蚀变的“外壳”钛铁矿、核部钛铁矿以及钛氧化物,遭受后期蚀变的胶状铁钛氧化物出现了明显的铀富集。相对于未蚀变钛铁矿,胶状铁钛氧化物具有 Fe 浸出而 Ti 相对富集的元素分布特征。S 元素的分布基本与胶状钛铁矿氧化物相吻合,且明显高于未蚀变的钛铁矿和钛氧化物,这表明在后期流体蚀变过程中有 S 的参与。

4 讨论

龙虎泡地区含矿砂岩中铁钛氧化物与铀矿化关系的重要体现是 UFTO 的形成,诸多分析结果已表明,该矿物并非单一因素形成,而是蚀变钛铁矿在后期含矿流体的进一步蚀变并发生氧化还原过程中形成的。

4.1 钛铁矿蚀变程度与铀沉淀富集的关系

钛铁矿内部早期溶蚀裂隙为后期含矿流体的蚀变进行和铀的沉淀富集提供了有利反应空间。UFTO 的产出形式与钛铁矿的蚀变程度密切相关,铀富集程度基本与钛铁矿的蚀变程度呈正相关性。如前所述,与 UFTO 关系最为密切的是强蚀变的 Ilm-A;胶状 $U/Fe-TiO_2$ 为钛铁矿蚀变过程中的中间产物,含少量铀;未蚀变的 Ilm-B 几乎不含铀。

Ilm-A 的蚀变可以分为铀矿化前蚀变和铀矿化期蚀变,这两期蚀变造成的溶蚀裂隙都为含矿流体的进一步蚀变提供了良好的铀富集沉淀的物理空间。钛铁矿内部裂隙的发育程度直接影响到与铀矿化有关的后期成矿流体蚀变强度以及 UFTO 的产出状态。在裂隙发育较强的部位,钛铁矿被蚀变改造的程度较高,这有利于铀的充分富集沉淀,从而形成裂隙细脉状或具钛铁矿假晶轮廓的非晶质 UFTO;在裂隙发育较弱的部位,钛铁矿被蚀变改造的程度相对较弱,含铀流体与钛铁矿发生化学反应的表接触面积相对较小,不利于铀的完全沉淀富集,从而形成 $U/Fe-TiO_2$;在裂隙不发育或者不甚发育的部位,含矿流体很难与钛铁矿反应形成铀矿物。

Ilm-A 与 Ilm-B 发育的裂隙类型不同。Ilm-A 中发育的裂隙多为化学溶蚀作用形成的,这些裂隙的形成时间可以是母岩剥蚀期、搬运风化期、沉积成岩期甚至后期成矿流体蚀变期,或者是多时期物理化学条件共同作用的结果。而 Ilm-B 表面多光滑平整,裂隙发育程度较低,发育的裂隙多为机械性压裂裂隙,局部可见“X”形剪裂隙,这些裂隙很可能是 Ilm-B 在沉积后压实应力作用下形成的,错段位移距离很小。

钛铁矿的裂隙发育程度尤其铀矿化前形成的裂隙受其搬运过程和化学成分影响作用明显。从钛铁矿的晶形上来看,Ilm-A 的磨圆度明显高于 Ilm-B,显示出 Ilm-A 的剥蚀搬运距离要大于 Ilm-B,这是造成两类钛铁矿裂隙发育程度及裂隙类型明显不同的一

个重要原因。从化学成分上来看,Ilm-A 高镁低锰,Ilm-B 则相对高锰低镁。Mg、Mn 等杂质可以直接影响钛铁矿物理化学方面的稳定性(Wang and Yuan, 2006),Mg 的化学性质比 Mn 活泼,在钛铁矿的剥蚀风化以及长距离搬运过程中,Mg 比 Mn 更易从钛铁矿晶格中迁出,造成结构塌陷,从而破坏原有矿物结构,在颗粒内部形成大量孔隙,使得高镁的 Ilm-A 更易遭受后期的风化溶蚀,进而为后期 UFTO 的形成提供了充足的容矿空间。

4.2 钛铁矿外部环绕的黄铁矿与 UFTO 形成的内在联系

与钛铁矿外部环绕黄铁矿形成有关的蚀变流体为 UFTO 的形成提供了铀成矿物质。相对于非矿段,含矿段砂岩中的黄铁矿含量明显增加。UFTO 多被胶状黄铁矿完全包裹环绕,以富铀-铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿矿物共生组合形式产出,几乎未见到单一的 UFTO 独立出现。这些充分说明了后期含矿流体参与了 UFTO 的形成。

龙虎泡地区含矿砂岩中一种重要的黄铁矿类型就是环绕包裹铁钛氧化物的胶状黄铁矿,其广泛充填于砂岩碎屑粒间孔隙中。此类黄铁矿中具有明显的铀富集特征(图 4b),表明与这些黄铁矿形成有关的后期蚀变流体为含铀的成矿流体,它为钛铁矿进一步蚀变过程中 UFTO 的形成提供了铀成矿物质来源,含矿砂岩中的碎屑铁钛氧化物是在后期含矿流体蚀变时期被黄铁矿硫化交代并包裹的。

这种铁硫化物结壳部分是成矿流体通过吸附蚀变钛铁矿颗粒表面或裂隙中浸出的 Fe 而形成的,蚀变交代过程中伴随有一定程度的 Ti 迁移逸散,这在 UFTO 中 Ti 元素(图 4d)面扫描结果中得到了证实。值得注意的是,含矿砂岩中环绕包裹铁钛氧化物的胶状黄铁矿含量要远远高于铁钛氧化物的含量,即使这些铁钛氧化物中的 Fe 被全部蚀变浸出,也不可能形成如此高含量的黄铁矿,这其中必定有 Fe 的另外一种来源,只能是后期含矿流体富铁。

这些黄铁矿的形成很可能是含铀富铁的氧化性流体与龙虎泡油气田区富 H_2S 的还原性流体相互作用的结果。这些大量 Fe 的来源,可以是富含铀流体淋滤途经围岩中的赤铁矿、磁铁矿、黑云母、角闪石、辉石等富铁矿物,也可以是微生物通过改变无机界中铁的赋存形式来吸附铁(孙剑等, 2015); H_2S 的来源可以是深部油气藏 H_2S 气体沿活动断裂带向上的运移逸散,也可以是还原细菌分解烃类或硫酸

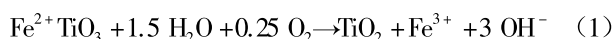
盐的产物(Mcguire *et al.*, 2001)。

4.3 蚀变钛铁矿-黄铁矿矿物组合与铀沉淀富集的关系

蚀变钛铁矿和黄铁矿为铀的沉淀富集分别提供了矿物尺度上的氧化障和还原障。龙虎泡地区含矿砂岩中,与UFTO紧密共生的另外一种类型黄铁矿就是沿蚀变钛铁矿裂隙分布的细脉状、星点状黄铁矿,其与环绕包裹UFTO的胶状黄铁矿均为后期含矿流体蚀变作用下形成的,时间上前者稍早于后者形成。

钛铁矿的蚀变过程不只是铁的逐渐浸出过程,还伴随着铁从 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的价态变化,这个变化也是渐变过渡的(Temple, 1966; Teufer and Temple, 1966; Mücke and Chaudhuri, 1991; Vinokurov and Nesterova, 2010)。前人(Ismail *et al.*, 1989; Tang and Liu, 2013)通过实验已证明,在有利的水热条件下,钛铁矿可以被完全分解为磁铁矿(Fe_3O_4)和二氧化钛(TiO_2),水的持续添加可以导致钛铁矿的彻底分解。在钛铁矿的预氧化过程中,假金红石、三氧化二铁和三价铁板钛矿等新物相也已经被学者们所发现(郭宇峰等, 2010; 王曼等, 2012)。

龙虎泡地区含矿砂岩中的钛铁矿在搬运过程中的表生风化氧化或者沉积后氧化流体蚀变作用下,自身携带的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,并附着于钛铁矿内部溶蚀裂隙中或矿物颗粒表面。此后,蚀变钛铁矿又遭受后期富 H_2S 流体的进一步蚀变改造,早期形成的 Fe^{3+} 被 H_2S 还原形成黄铁矿。该过程的反应式可以表达为:

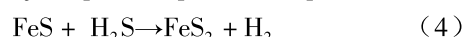
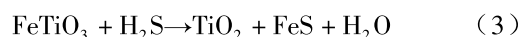


铁的浸出程度与蚀变过程中水的含量密切相关,水化发挥了重要作用。铁氧化物在蚀变过程中是水合的,铁是以可移动的氢氧化物形式被除去的(Temple, 1966; Frost, 1983)。在表生风化且有水参与的前提下,钛铁矿可以在不超过 50°C 的温度条件下发生连续蚀变直至形成白钛石等钛氧化物(Mücke and Chaudhuri, 1991)。这种表生条件下的钛铁矿阶梯式氧化在砂岩型铀矿床实例中已有所体现(Vinokurov and Nesterova, 2010),蚀变形成的铁氧化物还可以促进铀的活化(Noubactep *et al.*, 2006)。

龙虎泡地区含矿砂岩铁钛氧化物矿相学观察研究过程中,在其蚀变矿物周围未发现磁铁矿、赤铁矿等含 Fe^{3+} 氧化物,可能是这些早期形成的含三价铁氧化物被后期强烈作用的 H_2S 还原交代形成了黄铁

矿。因此,钛铁矿先被氧化形成部分铁氧化物,然后再与富 H_2S 流体反应形成黄铁矿,这可能是龙虎泡地区UFTO中裂隙脉状黄铁矿和钛氧化物的一种形成机制。

此外,还可能存在另外一种氧化还原反应机制。Gruner(1959)研究已证明, H_2S 饱和流体可以与钛铁矿发生反应形成黄铁矿和二氧化钛,反应式为:



在反应过程中,钛从钛铁矿中析出形成二氧化钛,铁则进入黄铁矿以 $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体形式出现(Dymkov *et al.*, 2003)。这也可以成为龙虎泡地区含矿砂岩UFTO中裂隙脉状黄铁矿的一种形成机制,即 H_2S 饱和流体充注钛铁矿早期蚀变裂隙,并直接与钛铁矿反应形成裂隙脉状黄铁矿和钛氧化物。

反应式(1)(2)与反应式(3)(4)两种机制的区别在于,前者钛铁矿是先被预氧化(Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+})再被富 H_2S 流体还原(Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+})形成黄铁矿,而后者钛铁矿直接与饱和 H_2S 流体发生反应形成黄铁矿和钛氧化物。无论以上哪种反应过程,最终结果是一致的,即钛铁矿蚀变浸出的铁被释放到裂隙或其他有利溶蚀空间内,与 H_2S 反应形成裂隙脉状黄铁矿,同时形成的还有裂隙脉状的锐钛矿、白钛石等钛氧化物。这些反应过程均为铀的沉淀富集提供了有利的氧化还原条件,钛铁矿作为具氧化性的矿物,黄铁矿作为具还原性的矿物,分别提供了有利于成矿的氧化障和还原障。

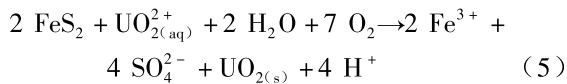
与铀矿化有关的流体是后期含铀富铁的氧化性溶液和 H_2S 饱和的还原性溶液。钛铁矿蚀变裂隙内部细脉状黄铁矿与其外部包裹环绕的黄铁矿在形成过程中 H_2S 的来源基本是一致的,但在Fe的来源上具有一定的差别,前者中的Fe更多来源于钛铁矿蚀变过程中Fe的迁移浸出,而后者中的Fe更多的来源于后期含矿流体。

4.4 与铁钛氧化物紧密相关的铀富集沉淀机制

含矿流体与强蚀变钛铁矿发生反应形成UFTO的过程中,铁对于铀的富集沉淀发挥了重要作用,钛铁矿蚀变过程中铁的浸出及其价态变化是使含矿流体中铀价态发生变化而沉淀富集的重要机制。

在龙虎泡地区含矿砂岩中,只有大量铁流失的强蚀变钛铁矿才与铀矿物紧密共生,铁的去除创造了有利空间,允许进一步和更深层次反应进行,直到钛铁矿晶格完全断裂。通过反应式(1)(2)或反

应式(3)(4)或者两者同时进行,在钛铁矿溶蚀裂隙中形成脉状黄铁矿,这些黄铁矿是含矿溶液中铀酰离子的强还原剂(Dymkov *et al.*, 2003),黄铁矿表面吸附 U(VI)并在表面还原 U(VI)形成 U(IV)而发生铀的沉积(Eglizaud *et al.*, 2006)。水成铀矿与黄铁矿的反应式(Scott *et al.*, 2007)可以表达为:



在低温还原条件下,沥青铀矿(UO_2)于含硅溶液中可以形成铀石(USiO_4) (Janeczek and Ewing, 1992)。 UO_2 可以与 TiO_2 形成钛铀矿(UTi_2O_6),但是这个过程需要的温度至少在 250°C 以上(Saager and Stupp, 1983),这基本排除了在龙虎泡地区含矿砂岩流体蚀变过程形成钛铀矿的可能性。从理论上来看,钛铁矿沿裂隙蚀变并与 H_2S 反应形成黄铁矿,利于含矿溶液中的铀酰离子在黄铁矿表面及附近发生还原沉淀富集,可以形成沥青铀矿或铀石等铀矿物。因此,龙虎泡地区含矿砂岩中的 UFTO 可能为沥青铀矿或铀石与蚀变残留铁钛氧化物、钛氧化物的混合物。UFTO 中 U、Fe、S 这 3 种元素面扫描结果中的分布一致性,一定程度上反映了黄铁矿可能广泛参与铀的沉淀富集过程,在蚀变反应充分的部位可以形成裂隙脉状黄铁矿,但在反应不充分的部位则可能以非结晶态的微细黄铁矿形式产出。

在铁的大量浸出过程中,还会发生钛的活化迁移,形成钛络合物,进一步吸附铀。蚀变过程中水的持续加入,不仅可以造成钛铁矿内部 Fe 的浸出量增加,还可以形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体(李津等, 2012)、胶状白钛石或者胶状 U/Fe-TiO_2 ,这些胶体对铀均具有较强的吸附能力(Dymkov *et al.*, 2003)。在钛铁矿蚀变过程中,钛还可以被与油气有关的烃类流体所活化(Parnell, 2004),活化浸出的钛于水溶液中可以形成大量的钛酸盐或钛氢氧化物,这些化合物对低铀浓度溶液中的铀具有很强的铀吸附能力(Davies *et al.*, 1964; Vinokurov and Nesterova, 2010)。在 UFTO 的形成过程中,可能同时存在着含矿溶液中铀的还原沉淀和吸附,两者协同作用下使 U(VI)得以以 U(IV)形式进一步沉淀富集。

在龙虎泡地区,后期含铀富铁的氧化性流体与 H_2S 饱和的还原性流体两种不同性质的流体,在活动断裂带的驱动作用下于四方台组底部有利砂体中发生氧化还原反应形成铀矿化,这一过程体现在了强蚀变钛铁矿与成矿流体氧化还原反应形成富铀-

铁钛氧化物-钛氧化物(锐钛矿或白钛石)-黄铁矿的蚀变矿物共生组合中。

4.5 铁钛氧化物对铀成矿的指示意义

碎屑状铁钛氧化物是与砂岩型铀矿定位有关的地球化学环境的灵敏指示器(Reynolds and Goldhaber, 1978a; 郑一星, 1986)。Reynolds 和 Goldhaber(1978b)研究指出黄铁矿交代包裹铁钛氧化物这一现象主要发育于砂岩型铀矿床的还原带部位,并且在矿床向深部倾伏方向上,铁钛氧化物被黄铁矿硫化交代越来越强烈。

龙虎泡地区含铀层显示了偏强的还原环境。含矿砂岩中的钛铁矿及其蚀变相关的富铀-铁钛氧化物、钛氧化物多被胶状黄铁矿环绕包裹,且未发现磁铁矿、赤铁矿等三价铁氧化物。造成这种强还原环境的原因与龙虎泡地区中浅层油气藏关系密切。在明水组沉积末期,深部断陷期形成的断层在挤压走滑作用下发生反转,向上扩展切穿四方台组等拗陷期沉积地层(么忠文等, 2017)。这期断裂活动对油气向浅部的二次运移以及在四方台组砂体中的侧向运移发挥了重要作用。

铀矿化过程明显受到了后期含铀富铁的氧化性流体与富 H_2S 的还原性流体混合作用的影响。含矿砂岩中的富铀-铁钛氧化物是以富铀-铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿蚀变矿物共生组合的形式出现,而不是以独立分布的单一矿物形式出现。而对于独立分布的钛铁矿,在其矿物颗粒内部及周边均未发现有铀矿物分布。含矿砂岩中钛铁矿含量的增加与盆地北部嫩江组末期大规模的剥蚀作用(万双双, 2012; 杨承志, 2014)密切相关,含铀富铁流体可能是与嫩江有关的古水流持续淋滤研究区西北部大兴安岭地区富铀富铁岩体以及四方台组沉积期至新生代隆升剥蚀并出露地表的铀矿(化)点形成的,富 H_2S 流体的形成则与明水末期断层活动中伴随的油气二次运移和侧向运移有关。

5 结论

(1) 富铀-铁钛氧化物是松辽盆地北部龙虎泡地区含矿砂岩中的一种重要含铀矿物,以富铀-铁钛氧化物-钛氧化物-黄铁矿矿物共生组合形式产出,这种蚀变矿物共生组合记录并保留了有关砂岩型铀矿成矿环境的重要信息。

(2) 与铀矿化关系最为密切的铁钛氧化物是蚀

变程度高且富镁的钛铁矿。富铀-铁钛氧化物是这些钛铁矿与后期成矿流体发生氧化还原作用形成的。与钛铁矿外部黄铁矿形成有关的后期蚀变流体提供了铀成矿物质, 钛铁矿内部发育的溶蚀裂隙为含矿流体的蚀变和铀的沉淀富集提供了良好的反应空间, 蚀变钛铁矿和黄铁矿为铀的沉淀富集分别提供了良好的矿物尺度上的氧化障和还原障, 在含矿流体与富 H_2S 的还原性流体混合过程中, 铀得以在蚀变钛铁矿与黄铁矿的氧化还原界面附近沉淀富集。

(3) 铁钛氧化物对于砂岩型铀矿化的启示意义在于, 从含矿砂岩钛铁矿及其蚀变相关的富铀-铁钛氧化物、钛氧化物、黄铁矿等矿物产出的不同类型和不同蚀变矿物共生组合关系中, 可以揭示出龙虎泡地区铀成矿受到了后期含铀富铁的氧化性流体与富 H_2S 的还原性流体混合作用的影响, 成矿环境偏强还原。

致谢 匿名审稿专家为本文的修改和完善提出了大量建设性意见, 编辑老师为稿件的完善付出了辛勤的劳动, 在此一并表示衷心感谢!

References

- Amini A and Anketell J M. 2015. Textural and geochemical studies of detrital Fe-Ti oxides and test of their validity in provenance determination, a case study from Central Iran[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 103: 140 ~ 152.
- Bacon C R and Hirschmann M M. 1988. Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe-Ti oxides[J]. *American Mineralogist*, 73(1 ~ 2): 57 ~ 61.
- Bailey S W, Weege R J, Cameron E N, *et al.* 1956. The alteration of ilmenite in beach sands[J]. *Economic Geology*, 51(3): 263 ~ 279.
- Castillo O M, Melgarejo J C, Galí S, *et al.* 2017. Use and misuse of Mg- and Mn-rich ilmenite in diamond exploration: A petrographic and trace element approach[J]. *Lithos*, 292 ~ 293: 348 ~ 363.
- Chen Debing, Bai Jingping and Zhang Shuyi. 2007. Elementary analysis on the hydrodynamic system and uranium mineralization type in Songliao basin[J]. *Uranium Geology*, 23(5): 283 ~ 288(in Chinese with English abstract).
- Chen Lulu, Chen Yin, Guo Hu, *et al.* 2018. Alteration characteristics of titanium-bearing minerals and new knowledge about their relationship to uranium occurrence in uraniferous sandstone of Nalinggou area, Ordos Basin[J]. *Geology in China*, 45(2): 408 ~ 409(in Chinese).
- Darby D A. 1990. Evidence for the Hudson River as the dominant source of sand on the US Atlantic Shelf[J]. *Nature*, 6 287(346): 828 ~ 831.
- Davies R V, Kennedy J, Mcilroy R W, *et al.* 1964. Extraction of uranium from sea water[J]. *Nature*, 203(4 950): 1 110 ~ 1 115.
- Dymkov Y M, Doinikova O A and Volkov N I. 2003. Finding of U-Fe-Zr-Ti-S-P gel at the exogenic epigenetic Khokhlovskoe Uranium Deposit, Southern Transural Region[J]. *Geochemistry International*, 41(11): 1 126 ~ 1 133.
- Eglizaud N, Miserque F, Simoni E, *et al.* 2006. Uranium(VI) interaction with pyrite (FeS_2): Chemical and spectroscopic studies[J]. *Radiochimica Acta*, 94(9 ~ 11): 651 ~ 656.
- Frost B R and Donald H L. 1991. Occurrence of iron-titanium oxides in igneous rocks[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 25(1): 433 ~ 468.
- Frost M T. 1983. The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia[J]. *Mineralogical Magazine*, 47: 201 ~ 208.
- Gruner J W. 1959. The decomposition of ilmenite: Discussion[J]. *Economic Geology*, 54(7): 1 315 ~ 1 316.
- Guo Yufeng, Lü Yanan, Jiang Tao, *et al.* 2010. Effect of pre-oxidation on Pangzhijia ilmenite in solid state reduction process[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 32(4): 413 ~ 419(in Chinese with English abstract).
- Hu Wangshui, Lü Bingquan, Zhang Wenjun, *et al.* 2005. An approach to tectonic evolution and dynamics of the Songliao Basin[J]. *Chinese Journal of Geology*, 40(1): 16 ~ 31(in Chinese with English abstract).
- Ismail M G M U, Hirano S I and Sōmiya S. 1989. Decomposition of ilmenite under hydrothermal condition (preliminary work)[A]. *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering*[C]. Springer Netherlands, 190 ~ 193.
- Janeczek J and Ewing R C. 1992. Coffinitization—A mechanism for the alteration of UO_2 under reducing conditions[J]. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 257: 497 ~ 504.
- Kolker A. 1982. Mineralogy and geochemistry of Fe-Ti oxide and apatite (nelsonite) deposits and evaluation of the liquid immiscibility hypothesis[J]. *Economic Geology*, 77(5): 1 146 ~ 1 158.
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2012. Equilibrium fractionation of Fe isotopes during $Fe(III)$ hydrolysis[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(6): 891 ~ 896(in Chinese with English abstract).
- Lindsley D H and Epler N. 2017. Do Fe-Ti-oxide magmas exist? Probably not! [J]. *American Mineralogist*, 102: 2 157 ~ 2 169.
- Meguire M M, Jallad K N, Ben A D, *et al.* 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—Old and new insights[J]. *Applied Surface Science*, 178(1): 105 ~ 115.
- Morad S and Aldahan A A. 1986. Alteration of detrital Fe-Ti oxides in

- sedimentary rocks[J]. Geological Society of America Bulletin, 97(5): 567 ~ 578.
- Mücke A and Chaudhuri J N B. 1991. The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene[J]. Ore Geology Reviews, 6(1): 25 ~ 44.
- Noubactep C, Sch Ner A, Dienemann H, *et al.* 2006. Release of co-precipitated uranium from iron oxides[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 267(1): 21 ~ 27.
- Parnell J. 2004. Titanium mobilization by hydrocarbon fluids related to sill intrusion in a sedimentary sequence, Scotland[J]. Ore Geology Reviews, 24(1 ~ 2): 155 ~ 167.
- Ren Qijiang, Guilbert J M, Lei Bingshun, *et al.* 1987. Manganese content in ilmenite from intermediate-acid intrusions and its implication for petrogenesis[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 6(3): 235 ~ 246(in Chinese with English abstract).
- Reynolds R L and Goldhaber M B. 1978a. Iron-titanium oxide minerals and associated alteration phases in some uranium-bearing sandstones[J]. Journal of Resrarch of the U. S. Geological Suevey, 6(6): 707 ~ 714.
- Reynolds R L and Goldhaber M B. 1978b. Origin of a south Texas roll-type uranium deposit[J]. Economic Geology, 73(8): 1 677 ~ 1 689.
- Reynolds R L, Rosenbaum J G and Thompson R S. 2008. Mineralogic causes of variations in magnetic susceptibility of Late Pleistocene and Holocene sediment from Great Salt Lake, Utah[J]. U. S. Geological Survey Open-File Report 2008 ~ 1352, 1 ~ 17.
- Saager R and Stupp H G. 1983. U-Ti phases from precambrian quartz-pebble conglomerates of the Elliot Lake Area, Canada, and the Pongola Basin, South Africa[J]. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 32(2 ~ 3): 83 ~ 102.
- Scott T B, Riba Tort O and Allen G C. 2007. Aqueous uptake of uranium onto pyrite surfaces: Reactivity of fresh versus weathered material [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(21): 5 044 ~ 5 053.
- Sevastjanova I, Hall R and Alderton D. 2012. A detrital heavy mineral viewpoint on sediment provenance and tropical weathering in SE Asia [J]. Sedimentary Geology, 280: 179 ~ 194.
- Shellnutt J G, Zhou M F and Zellmer G F. 2009. The role of Fe-Ti oxide crystallization in the formation of A-type granitoids with implications for the Daly gap: An example from the Permian Baima igneous complex, SW China[J]. Chemical Geology, 259(3 ~ 4): 204 ~ 217.
- Shi Wanchao. 2017. Study on Layer-lithology Traps Recognition and Evaluate of K_2y in the Taikang Uplift Belt Songliao Basin[D]. Daqing: Master Thesis of Northeast Petroleum University, 7 ~ 13(in Chinese with English abstract).
- Sun Jian, Zhu Xiangkun and Li Shizhen. 2015. Fe isotope biogeochemistry and its applications[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 34(5): 777 ~ 784(in Chinese with English abstract).
- Tang Chao, Jin Ruoshi, Gu Shefeng, *et al.* 2018. Discovery and significance of industrial uranium ore in Sifangtai Formation, north Songliao basin[J]. Geological Survey and Research, 41(1): 1 ~ 8(in Chinese with English abstract).
- Tang H B and Liu Y M. 2013. Decomposition of ilmenite by ammonium hydroxide[J]. Advanced Materials Research, 813: 484 ~ 488.
- Tang Zhenguo. 2015. The Accumulation Research of Lithology and Structural-lithologic Reservoirs in the Western Slope of the Northern Songliao Basin[D]. Chengdu: Doctoral Thesis of Chengdu University of Technology, 22 ~ 42(in Chinese with English abstract).
- Temple A K. 1966. Alteration of ilmenite [J]. Economic Geology, 61(4): 695 ~ 714.
- Teufer G and Temple A K. 1966. Pseudorutile—A new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the N alteration of ilmenite[J]. Nature, 211(5 045): 179 ~ 181.
- Vinokurov S F and Nesterova M V. 2010. New mechanism of the formation of the uranium-titanium association in ores of paleovalley deposits[J]. Doklady Earth Sciences, 431(1): 380 ~ 385.
- Wan Shuangshuang. 2012. The Study on Tectonic Evolution in North Songliao Basin[D]. Chengdu: Master Thesis of Chengdu University of Technology, 34 ~ 56(in Chinese with English abstract).
- Wang Man, Tan Jun, Chen Qiyuan, *et al.* 2012. Effect of oxidization-reduction-mechanical activation process on leaching behavior of Panxi Ilmenite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), (5): 1 ~ 4(in Chinese with English abstract).
- Wang Shibo. 2013. Research of Structural Feature and Basin-forming Dynamic in the North of Songliao Basin[D]. Chengdu: Doctoral Thesis of Chengdu University of Technology, 60 ~ 90(in Chinese with English abstract).
- Wang Y and Yuan Z. 2006. Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon[J]. International Journal of Mineral Processing, 81(3): 133 ~ 140.
- Wei Jialin, Tang Chao, Xu Zenglian, *et al.* 2018. Research on sandstone-hosted uranium mineralization of the Sifangtai Formation in southern Daqing placanticline[J]. Geological Survey and Research, 41(1): 9 ~ 17(in Chinese with English abstract).
- Wu Jianhua, Guo Guolin, Guo Jialei, *et al.* 2017. Spatial-temporal distribution of Mesozoic igneous rock and their relationship with hydrothermal uranium deposits in eastern China[J]. Acta Petrologica Sinica, 33(5): 1 591 ~ 1 614(in Chinese with English abstract).
- Xi Haiyin, Ma Chao, Lu Shengjun, *et al.* 2017. Metallogenic condition and prospecting orientation of uranium deposits in the middle district of Daxinganling mountains[J]. Journal of East China University of

- Technology (Natural Science), 40(3): 237 ~ 245 (in Chinese with English abstract).
- Yang Chengzhi. 2014. Comparative Study on Late Cretaceous Tectonic Inversion of Songliao Basin-Great Sanjiang Basin and Its genetic Relationships[D]. Wuhan: Doctoral Thesis of China University of Geosciences, 31 ~ 52 (in Chinese with English abstract).
- Yang Haibo, Zhu Yanping and Gu Shefeng. 2012. Reversal tectonic characteristics and their contribution to mineralizing uranium in North Songliao Basin[J]. Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing, 31(5): 7 ~ 11 (in Chinese with English abstract).
- Yao Zhongwen, Wan Shuangshuang, Zheng Zhiyi, *et al.* 2017. Reservoir accumulation mechanism of Aogula-Talaha fault zone in the Songliao Basin[J]. J. Mineral Petrol., 31(1): 66 ~ 73 (in Chinese with English abstract).
- Yue Shuqin, Fang Yelong and Sun Shuqiong. 1982. Iron-titanium oxides and their equilibrium temperatures[J]. J. Mineral. Petrol., 2: 15 ~ 17 (in Chinese with English abstract).
- Yurkova R M. 1970. Comparison of post-sedimentary alterations of oil-, gas- and water-bearing rocks[J]. Sedimentology, 15: 53 ~ 68.
- Zhang Fanghou. 1987. Secondary migration of hydrocarbon from Qijia-Gulong Sag to Longhupao oil field[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 6(4): 11 ~ 19 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Mingxue, Dai Haotian and Li Zhandong. 2018. Characteristics behind tectonic evolution and optimization of favorable oil and gas areas in Longhupao area[J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 28(2): 163 ~ 167 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Yixing. 1986. Research on the Fe-Ti oxides in the uraniferous sandstone[J]. Uranium Geology Abroad, 1: 12 ~ 16 (in Chinese).
- Zhong Yanqiu and Ma Wenjuan. 2011. Mesozoic, Cenozoic tectonic movements and the control on sandstone-hosted uranium deposit in north Songliao Basin[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 26(4): 411 ~ 416 (in Chinese with English abstract).
- 胡望水, 吕炳全, 张文军, 等. 2005. 松辽盆地构造演化及成盆动力学探讨[J]. 地质科学, 40(1): 16 ~ 31.
- 李 津, 朱祥坤, 唐索寒. 2012. Fe(III)水解过程中的 Fe 同位素分馏研究[J]. 岩石矿物学杂志, 31(6): 891 ~ 896.
- 任启江, Guilbert J M, 雷秉舜, 等. 1987. 中-酸性侵入岩中钛铁矿的锰含量及其岩石成因意义[J]. 岩石矿物学杂志, 6(3): 235 ~ 246.
- 石万超. 2017. 松辽盆地北部泰康隆起带姚家组岩性圈闭识别及评价研究[D]. 大庆: 东北石油大学硕士论文, 7 ~ 13.
- 孙 剑, 朱祥坤, 李世珍. 2015. 生物过程中的铁同位素地球化学行为及应用[J]. 岩石矿物学杂志, 34(5): 777 ~ 784.
- 汤 超, 金若时, 谷社峰, 等. 2018. 松辽盆地北部四方台组工业铀矿体的发现及其意义[J]. 地质调查与研究, 41(1): 1 ~ 8.
- 唐振国. 2015. 松辽盆地北部西斜坡岩性及构造-岩性油藏成藏规律研究[D]. 成都: 成都理工大学博士论文, 22 ~ 42.
- 万双双. 2012. 松辽盆地北部构造演化研究[D]. 成都: 成都理工大学硕士论文, 34 ~ 56.
- 王 曼, 谭 军, 陈启元, 等. 2012. 氧化还原-机械活化对攀西钛铁矿浸出行为的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 5: 1 ~ 4.
- 王始波. 2013. 松辽盆地北部构造特征与成盆动力学研究[D]. 成都: 成都理工大学博士论文, 60 ~ 90.
- 魏佳林, 汤 超, 徐增连, 等. 2018. 大庆长垣南部四方台组砂岩型铀矿化特征研究[J]. 地质调查与研究, 41(1): 9 ~ 17.
- 巫建华, 郭国林, 郭佳磊, 等. 2017. 中国东部中生代岩浆岩的时空分布及其与热液型铀矿的关系[J]. 岩石学报, 33(5): 1 591 ~ 1 614.
- 席海银, 马 超, 卢胜军, 等. 2017. 大兴安岭中段铀成矿地质条件及找矿方向[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 40(3): 237 ~ 245.
- 杨承志. 2014. 松辽盆地-大三江盆地晚白垩世构造反转作用对比及其成因联系[D]. 武汉: 中国地质大学博士论文, 31 ~ 52.
- 杨海波, 朱彦平, 谷社峰. 2012. 松辽盆地北部反转构造特征及对铀成矿的作用[J]. 大庆石油地质与开发, 31(5): 7 ~ 11.
- 么忠文, 万双双, 郑治义, 等. 2017. 松辽盆地敖古拉-他拉哈断裂带成藏机制[J]. 矿物岩石, 31(1): 66 ~ 73.
- 岳树勤, 方业龙, 孙淑琼. 1982. 铁钛氧化物及其平衡温度[J]. 矿物岩石, 2: 15 ~ 17.
- 张方吼. 1987. 齐家-古龙凹陷向龙虎泡油田的油气二次运移[J]. 大庆石油地质与开发, 6(4): 11 ~ 19.
- 张明学, 戴昊天, 李占东. 2018. 龙虎泡地区构造演化特征与油气有利区优选[J]. 黑龙江科技大学学报, 28(2): 163 ~ 167.
- 郑一星. 1986. 含铀砂岩中的铁-钛氧化物研究[J]. 国外铀矿地质, 1: 12 ~ 16.
- 钟延秋, 马文娟. 2011. 松辽盆地北部中-新生代构造运动特征及对砂岩型铀矿的控制作用[J]. 地质找矿论丛, 26(4): 411 ~ 416.

附中文参考文献

- 陈德兵, 白景萍, 张书义. 2007. 松辽盆地水动力系统和铀矿化类型浅析[J]. 铀矿地质, 23(5): 283 ~ 288.
- 陈路路, 陈 印, 郭 虎, 等. 2018. 鄂尔多斯盆地纳岭沟地区含铀砂岩中含钛类矿物蚀变特征及与铀赋存关系新认识[J]. 中国地质, 45(2): 408 ~ 409.
- 郭宇峰, 吕亚男, 姜 涛, 等. 2010. 预氧化在攀枝花钛铁矿固态还原过程中的作用[J]. 北京科技大学学报, 32(4): 413 ~ 419.