

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2023.01.005

相山矿田碱交代和酸交代铀矿石中钛铀矿的 地球化学差异研究

胡志华^{1,2}, 林锦荣¹, 王勇剑¹, 王峰³, 陶意⁴

HU Zhi-Hua^{1,2}, LIN Jin-Rong¹, WANG Yong-Jian¹, WANG Feng³, TAO Yi⁴

1. 核工业北京地质研究院中核集团铀资源勘查与评价技术重点实验室, 北京 100029; 2. 中核集团地热勘查技术研究中心, 北京 100029; 3. 中核地矿科技集团有限公司, 北京 100013; 4. 中广核铀业发展有限公司, 北京 100089

1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, CNNC Key Laboratory of Uranium Resource Exploration and Evaluation Technology, Beijing 100029; 2. CNNC Geothermal Exploration Technology Center, Beijing 100029; 3. China Nuclear Geology and Mineral Technology Group Co., Ltd, Beijing 100013; 4. CGN Uranium Industry Development Co., Ltd, Beijing 100089

摘要:相山铀矿田是我国最大的火山岩型铀矿田,发育碱交代型、酸交代型两种类型铀矿化。前人主要侧重于酸交代型铀矿化的研究,将两种矿化类型进行对比研究较少,致使对相山矿田铀成矿作用整体认识不全面。两种类型铀矿化的成矿流体、成矿环境的对比研究对揭示相山矿田铀成矿作用全貌具有重要意义。本文以碱交代型、酸交代型铀矿石中的钛铀矿为研究对象,采用显微镜、电子探针、微区原位LA-ICP-MS分析等手段,对比研究了两种类型铀矿石中钛铀矿的地球化学成分特征,研究了两种类型成矿流体成分差异,探讨了两种类型铀矿成因。结果表明:(1)两种类型矿石中钛铀矿都具有较稳定的U、Ti含量和Ti/U比值,且其主要元素U、Ti、K、Na、Mg、Fe、Al、Ca、P等的含量相近;两种类型矿石中钛铀矿都富含U、Th、Pb、Nb、Y、REE等元素,具有综合利用意义;(2)两种类型矿石中钛铀矿的成矿流体性质不同,碱性成矿流体中相对富含Si、Pb、Zr、Ta、Nd等元素和CO₂、Cl等挥发份,REE、U等元素可能主要以碳酸盐、氯化物型络合物形式迁移;酸性成矿流体中更加富集F、Th、Y、重稀土元素和Cl、F、CO₂等挥发份,REE、U、Th、Y等元素可能主要以碳酸盐、氯化物和氟化物型络合物形式迁移;(3)碱性、酸性成矿流体(铀)都为还原性的中高温流体,其中碱交代型钛铀矿形成环境相对稳定,酸交代型钛铀矿形成的物理化学条件变化剧烈。

关键词:碱交代型、酸交代型铀矿化;钛铀矿;地球化学特征;成矿环境;相山矿田

中图分类号:P619.14

文献标识码:A

文章编号:2097-0013(2023)01-0064-11

Hu Z H, Lin J R, Wang Y J, Wang F and Tao Y. 2023. Geochemical Difference of Brannerite in Alkali Metasomatic and Acid Metasomatic Uranium Ores of Xiangshan Deposit. *South China Geology*, 39(1):64–74.

Abstract: As the largest volcanic rock type uranium ore field in China, Xiangshan uranium ore field is where two types of uranium mineralization are developed, alkali metasomatic type and acid metasomatic type. The predecessors mainly focused on the study of acid metasomatic uranium mineralization, but neglected the comparative study of the two types, resulting in the incomplete understanding of the overall uranium mineralization in Xiangshan ore field. The study of ore-forming fluid and ore-forming environment of the two types of uranium mineralization is of great significance to reveal the uranium mineralization in Xiangshan ore field on

收稿日期:2022-8-16;修回日期:2022-10-11

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2017YFC0602600)、国家自然科学基金面上项目(编号:41573051)和核工业北京地质研究院长青年科技创新基金项目(热QJ2108)

第一作者:胡志华(1986—),男,硕士,高级工程师,主要从事地热资源勘查与评价、热液铀矿地质研究工作,E-mail:huzhihua2005@126.com

the whole. Taking the brannerite in the alkali metasomatic and acid metasomatic uranium ores as the research object, the geochemical composition characteristics of brannerite in the two types of uranium ores are compared and studied by means of microscopy, electron microprobe and micro area in-situ LA-ICP-MS analysis. The composition difference of uranium ore-forming fluids and the genesis of uranium deposits are also discussed. The results show that: (1) brannerite of two types have relatively stable U, Ti content and Ti / U ratio, and the contents of main elements U, Ti, K, Na, Mg, Fe, Al, Ca, P are similar. They are all rich in U, Th, Pb, Nb, Y, REE and other elements, which are of comprehensive utilization significance. (2) The ore-forming fluids of the two types of deposits are different. The alkaline ore-forming fluid is relatively rich in Si, Pb, Zr, Ta, Nd and etc., and volatile components such as CO₂ and Cl. REE, U and other elements may mainly migrate in the form of carbonate and chloride complexes. The acidic ore-forming fluid is richer in F, Th, Y, and heavy rare earth elements as well as Cl, F, CO₂ and other volatile components. The migration forms of REE, U, Th, Y and other elements may be mainly carbonate, chloride and fluoride type complexes. (3) Alkaline and acid ore-forming fluids (uranium) are both reducing medium high temperature fluids, while the forming environment of alkali metasomatic brannerite is relatively stable, compared with the dramatically changed physical and chemical conditions of acid metasomatic brannerite.

Key words: alkali metasomatic and acid metasomatic uranium mineralization, brannerite; geochemical characteristics; metallogenetic environment; Xiangshan deposit

相山铀矿田是我国最大的火山岩型铀矿田(谢国发等, 2014)。目前已发现的铀矿床主要分布于相山盆地西部和北部, 只有云际矿床就位于盆地东部(谢国发等, 2014)。矿田发育碱交代型、酸交代型两类铀矿石(张金带等, 2005; 李子颖等, 2014; 林锦荣等, 2017), 两种类型铀矿石在各矿床中都有发育, 除云际矿床矿石类型以碱交代型矿石为主外, 其余矿床的矿石类型以酸交代型矿石为主(林锦荣等, 2017)。前人主要侧重于酸交代型铀矿的研究, 而对碱交代型、酸交代型铀矿石进行对比研究的报道较少(胡宝群等, 2016; 王峰等, 2017)。相山铀矿田两种类型铀矿化的成矿流体组分、成矿环境的对比研究对揭示相山矿田铀成矿作用全貌具有重要意义。

相山矿田碱交代型、酸交代型两种类型铀矿石中都发育钛铀矿(张金带等, 2005; 李子颖等, 2014), 其为两种类型铀矿石的成矿流体特征、成矿环境对比研究的理想对象。笔者采集云际矿床的碱交代型铀矿石和邹家山铀矿床的酸交代型铀矿石, 磨制探针片, 以具自形晶结构的细小板柱状钛铀矿为研究对象, 开展显微鉴定、电子探针、微区原位 LA-ICP-MS 分析工作, 对比研究两种类型铀矿石

中钛铀矿的地球化学化学成分特征, 探讨两种类型铀成矿流体成分差异和成矿环境差异, 以期对相山矿田铀成矿作用的进一步深入研究提供参考。

1 矿田地质概况

相山铀矿田位于江西省乐安县、崇仁县交界处的相山火山盆地, 后者位于赣杭火山岩型铀成矿带的南西端, 两者大地构造上处于扬子地块与华南褶皱系的结合部位, 受北东向抚州-永丰深断裂与北北东向宜黄-安远深断裂及北西向断裂带控制。

相山火山盆地为塌陷式火山盆地, 具有鹅湖岭组、打鼓顶组两个亚旋回。鹅湖岭组岩性主要为碎斑流纹岩、似斑状花岗岩或花岗斑岩、紫红色粉砂岩、晶屑玻屑凝灰岩。打鼓顶组岩性主要为流纹英安岩、粉砂岩、晶屑凝灰岩。火山岩基底主要为中元古界变质岩, 局部为上三叠统安源组砂砾岩、砂岩。盆地北西侧火山岩之上为上白垩统紫红色砂岩、砂砾岩。其中碎斑流纹岩、流纹英安岩和似斑状花岗岩或花岗斑岩为矿田主要赋矿围岩(图1)。

相山矿田发育东西向隐伏基底构造(邱爱金,

表 1 云际矿床、邹家山矿床铀矿石样品特征

Table 1 Characteristics of uranium ore samples from Yunji deposit and Zoujiashan deposit

样号	矿床	矿石类型	位置	岩性特征
Y15-4	云际	碱交代型 矿石	265 m 中段	红色强碱交代碎斑流纹岩, 矿石
Y15-23			265 m 中段 5-88-4 平巷	红色强碱交流利纹英安岩, 矿石
XL15-2-1			265 m 中段	红色强碱交代碎斑流纹岩, 矿石
Z15-66	邹家山	酸交代型 矿石	邹家山-90 m 中段 7-1-8 穿脉	紫黑色强萤石化、黄绿色强水云母化矿石, 原岩为流纹英安岩
Z15-105			邹家山-130 中段 8-2-3 巷道	灰黑色, 强紫色萤石化, 富矿石, 原岩为流纹英安岩
Z15-206			邹-210 中段 10-1-6-8 沿脉 334 号矿体	灰黑色矿石, 原岩为流纹英安岩
Z15-219			邹家山-250 m 中段 11-1-6-8 沿脉	黄绿色中等水云母化流纹英安岩, 矿石
Z15-252			邹家山矿床-90 m 中段 7-1-8-12	强紫黑色萤石化矿石
Z15-254			邹家山矿床-170 m 中段 9-1-14-10	黄绿色强水云母化流纹英安岩
Z15-257			邹家山矿床-210 m 中段 10-1-6-8	灰黑色流纹英安岩, 富矿石
Z15-261			邹家山矿床-250 m 中段 11-1-4-6	灰色黄绿色强水云母化碎斑流纹岩
Z15-270			邹家山矿床-250 m 中段 11-1-6-8	灰黑色铀矿石脉, 原岩为流纹英安岩

业北京地质研究院分析测试中心采用 JXA-8100 型电子探针分析仪完成, 加速电压 20 kv, 束流 10 nA, 束斑直径 2 μm 。将矿石粉碎至 100-200 目, 挑选铀矿物颗粒。将铀矿物颗粒制靶、抛光, 在显微镜下进行观察, 选定微区原位 LA-ICP-MS 分析测点。微区原位 LA-ICP-MS 在武汉上谱分析科技有限公司完成, 详细的仪器参数和分析流程见 Zong K Q et al. (2017)。本次分析的激光束斑和频率分别为 10 μm 和 1 Hz。单矿物微量元素含量处理中采用玻璃标准物质 BHVO-2G, BCR-2G 和 BIR-1G 进行多外标无内标校正 (Liu Y S et al., 2008)。每个时间分辨分析数据包括大约 20 ~ 30 s 空白信号和 50 s 样品信号。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以及元素含量计算) 采用软件 ICPMSDataCal (Liu Y S et al., 2008) 完成。由于激光束大于钛铀矿单颗粒的粒径, 本次选取钛铀矿集合体进行微量元素的测试。

微区原位 LA-ICP-MS 分析测点与电子探针测点并不重合。

3 钛铀矿微观特征

碱交代型、酸交代型铀矿石中的钛铀矿主要呈细小板柱状、针状、竹叶状, 为半自形-自形结构, 背

散射电子图像呈浅亮灰色均匀分布 (图 2)。碱交代型铀矿石中的钛铀矿与钠长石、磷灰石共生, 呈细柱状、自形细柱状集合体 (图 2A、B、C), 见含铀钛氧化物、方铅矿 (图 2A)。酸交代型矿石中的钛铀矿主要与紫黑色萤石共生, 或被萤石包裹, 常与含钛氧化物伴生, 或交代锐钛矿、金红石等含钛矿物, 或围绕黄铁矿、含钛矿物发育 (图 2D)。在背散射电子图像中, 铀钛氧化物的亮度明显低于钛铀矿, 其主要呈他形, 被钛铀矿包围或交代 (图 2D)。钛铀矿与铀钛氧化物为不同阶段形成的矿物。电子探针成分分析显示铀钛氧化物中的铀含量波动较大, 且明显低于钛铀矿的铀含量。铀钛氧化物可能是成矿流体交代原含钛矿物所形成, 而钛铀矿应是含铀流体在较高温度环境下沉淀、结晶所形成。

4 钛铀矿地球化学特征

4.1 主量元素

电子探针成分分析结果 (表 2) 显示, 云际矿床碱交代型矿石中的钛铀矿主成分 UO_2 含量为 44.19 ~ 48.71 wt.%, 均值为 47.06 wt.%; TiO_2 含量为 32.54 ~ 35.74 wt.%, 均值为 34.24 wt.%; TiO_2/UO_2 比值为 0.70 ~ 0.78, 均值为 0.73。邹家山矿床酸交代型矿石中的钛铀矿 UO_2 含量为 33.14 ~ 52.66 wt.%, 均

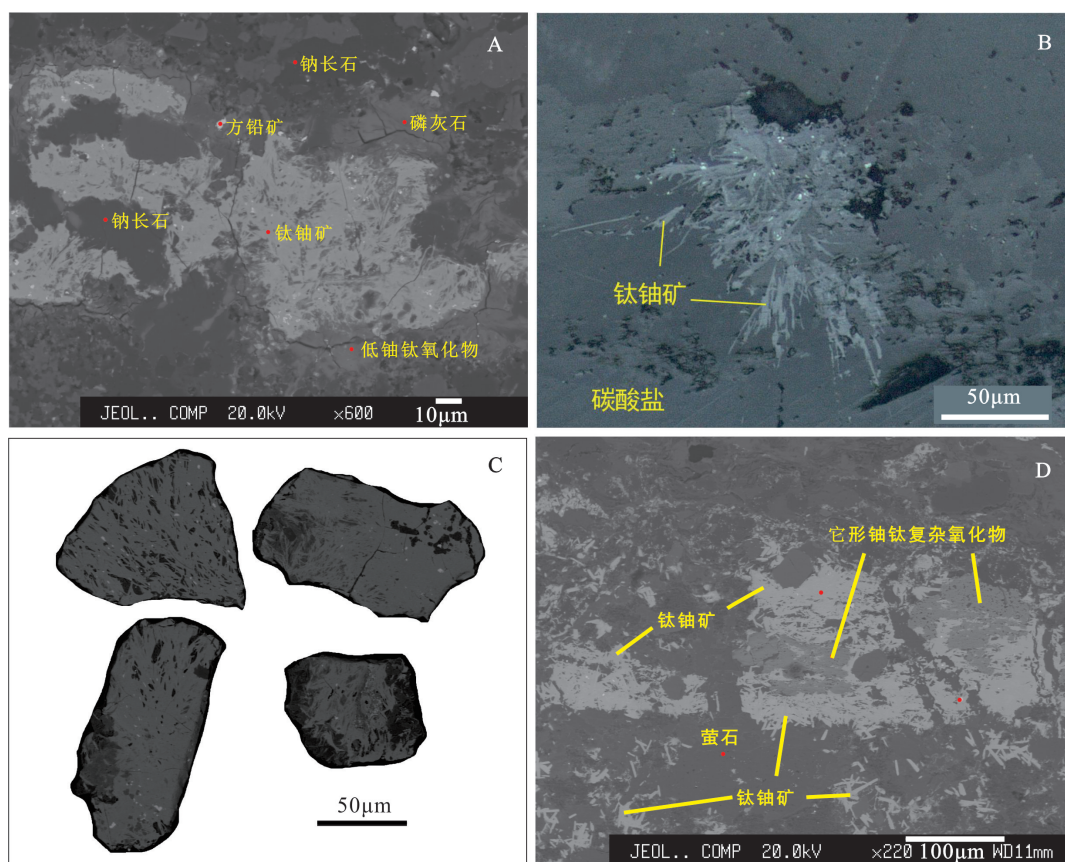


图2 相山矿田钛铀矿微观特征

Fig. 2 Microscopic characteristics of uraninite in the Xiangshan ore field

A. 碱交代型铀矿石中的钛铀矿集合体、含铀钛氧化物与钠长石、磷灰石共生(云际矿床Y15-23背散射电子图像);B. 细柱状钛铀矿(Y15-23单偏光反射光照片)(胡志华等,2018c);C. 细柱状自形钛铀矿集合体(Y15-23背散射电子图像);D. 酸交代型铀矿石中与萤石共生的细小板柱状半自形-自形钛铀矿交代它形铀钛氧化物(邹家山矿床Z15-267背散射电子图像)

值为47.29 wt.%; TiO_2 含量为26.99 ~ 36.75 wt.%, 均值为32.97 wt.%; TiO_2/UO_2 比值为0.62 ~ 0.85, 均值为0.70(胡志华等,2018c)。在两种类型矿石的钛铀矿中, 含量近一致的成分还有 K_2O 、 FeO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 P_2O_5 。酸交代型矿石中钛铀矿的 Y_2O_3 、 ThO_2 、F 含量明显高于碱交代型矿石, 而前者的 SiO_2 、 PbO 、 ZrO_2 含量明显低于后者。钛铀矿中含量达0.1%以上的元素成分有 Y_2O_3 、 PbO 、 ZrO_3 、 ThO_2 。

碱交代型、酸交代型矿石中钛铀矿的U、Ti、Ti/U 比值比较稳定、基本相近, 但碱交代型矿石中钛铀矿的U、Ti、Ti/U 比值变化范围相对酸交代型矿石中钛铀矿更窄, 其 SiO_2 、 Na_2O 、 MgO 、 PbO 、 ZrO 含量高于酸交代型矿石中钛铀矿的含量, 而F、 Y_2O_3 、 ThO_2 含量显著低于酸交代型矿石中钛铀矿的含量, 两种类型矿石中钛铀矿的次要成分存在较大差别。

4.2 微量元素

微区原位LA-ICP-MS分析结果(表3)显示, 钛铀矿所含微量元素主要为Th、Pb、Ta、Nb、Hf、Y。云际碱交代型矿石中钛铀矿的Th含量为 5176×10^{-6} ~ 12700×10^{-6} , 均值为 6807×10^{-6} ; Pb含量为 2808×10^{-6} ~ 49125×10^{-6} , 均值为 11446×10^{-6} ; Ta含量为 270×10^{-6} ~ 1120×10^{-6} , 均值为 761×10^{-6} ; Nb含量为 5620×10^{-6} ~ 9360×10^{-6} , 均值为 7622×10^{-6} ; Hf含量为 35.0×10^{-6} ~ 128×10^{-6} , 均值为 81.0×10^{-6} ; Y含量为 823×10^{-6} ~ 2957×10^{-6} , 均值为 1633×10^{-6} 。邹家山酸交代型矿石中钛铀矿的Th含量为 9987×10^{-6} ~ 115712×10^{-6} , 均值为 30005×10^{-6} ; Pb含量为 1986×10^{-6} ~ 9212×10^{-6} , 均值为 3982×10^{-6} ; Ta含量为 42.0×10^{-6} ~ 150×10^{-6} , 均值为 111×10^{-6} ; Nb含量为 822×10^{-6} ~ 2968×10^{-6} , 均值为 2381×10^{-6} ; Hf含量为 20.0×10^{-6} ~ 601×10^{-6} , 均值为

表 2 相山矿田碱交代型、酸交代型矿石中钍铀矿电子探针成分分析结果表(wt.%)

Table 2 Results of electron probe microanalysis of uraninite in alkali metasomatic and acid metasomatic ores in the Xiangshan ore field (wt.%)

测点	矿床	F	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	UO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	PbO	ZrO ₂	ThO ₂	P ₂ O ₅	总量
Y15-4-13	云际	0.08	2.65	0.12	0.09	/	48.71	2.01	0.65	0.10	4.80	35.55	0.52	1.12	/	/	96.40
Y15-4-2		/	7.58	0.13	0.10	0.06	44.19	0.33	0.71	/	4.97	34.44	0.87	1.15	/	/	94.53
Y15-23-8		/	6.68	0.08	0.12	0.05	46.42	0.33	0.97	0.16	3.12	32.54	0.69	0.56	0.24	/	91.96
Y15-23-9		/	4.57	0.07	0.02	0.05	46.16	0.14	1.05	0.15	2.56	33.30	2.15	0.47	0.21	/	90.90
XL15-2-1-4		/	3.65	0.11	0.09	/	48.41	1.49	0.72	0.37	3.74	35.74	0.24	0.90	0.24	0.04	95.74
XL15-2-1-8		/	3.32	0.13	0.11	0.06	48.45	1.73	0.60	0.65	3.09	33.84	0.24	0.76	0.56	0.08	93.62
Z15-66-2	邹家山	0.19	0.47	0.13	0.07	0.02	49.48	1.46	0.08	0.62	3.11	36.75	0.06	0.93	3.19	/	96.56
Z15-66-6		/	0.80	0.14	/	/	48.97	1.39	0.13	0.42	3.10	35.37	0.10	0.74	5.55	/	96.71
Z15-105-10		0.10	2.71	0.15	/	/	51.50	1.29	0.73	0.77	3.25	32.37	0.26	0.21	0.37	/	93.71
Z15-105-11		0.11	4.00	0.15	0.05	/	52.66	0.36	0.98	0.81	2.47	32.42	0.12	0.15	0.29	0.03	94.60
Z15-206		/	3.94	0.14	0.14	/	49.90	0.84	0.77	0.44	2.84	32.55	0.22	0.36	2.01	/	94.15
Z15-219-4		0.02	1.82	0.08	0.09	0.06	48.43	1.92	0.59	0.12	1.80	33.47	0.08	0.46	1.48	/	90.42
Z15-219-5		0.06	0.58	0.12	/	/	50.77	2.15	0.15	0.20	2.23	34.43	0.35	0.55	1.33	/	92.92
Z15-252-15		/	4.27	0.10	0.09	/	46.60	1.10	0.89	0.30	2.62	30.47	0.37	0.10	0.48	/	87.39
Z15-254-1		1.37	3.66	0.14	0.07	/	41.72	1.49	0.66	0.68	4.36	35.37	/	0.56	0.97	/	91.05
Z15-257-4		2.32	3.76	0.19	0.09	/	33.14	1.88	0.68	0.58	8.59	26.99	1.29	0.17	0.63	0.07	80.38
Z15-257-8		0.21	2.44	0.14	0.02	0.04	49.16	0.87	0.93	0.12	3.25	31.80	0.37	0.41	0.30	0.13	90.19
Z15-261-2		/	4.52	0.16	0.09	0.17	45.19	1.25	0.63	0.18	2.60	33.64	0.13	0.76	2.08	/	91.40

注:邹家山矿床样品数据来源于胡志华等,2018c;/-含量低于仪器检测限。

351×10^{-6} ; Y 含量为 $5894 \times 10^{-6} \sim 24035 \times 10^{-6}$, 均值为 9963×10^{-6} (胡志华等, 2018c)。碱交代型、酸交代型钍铀矿都富含 Th、Pb、Nb、Y, 但碱交代型钍铀矿的 Th、Y、Hf 元素含量明显低于酸交代型, 而其 Pb、Ta、Nb 含量明显高于酸交代型钍铀矿 (图 3), 两种类型矿石中钍铀矿的微量元素含量存在明显差异。

4.3 稀土元素特征

稀土元素分析结果 (表 3、表 4) 显示, 云际矿床碱交代型矿石中钍铀矿的 La、Ce、Nd 含量高 (含量平均值分别为 2505×10^{-6} 、 5745×10^{-6} 、 2332×10^{-6})。ΣREE 含量为 $4135 \times 10^{-6} \sim 46373 \times 10^{-6}$, 均值为 13950×10^{-6} , LREE 为 $2472 \times 10^{-6} \sim 42713 \times 10^{-6}$, 均值为 11909×10^{-6} , HREE 为 $923 \times 10^{-6} \sim 3660 \times 10^{-6}$, 均值为 2040×10^{-6} 。LREE/HREE 为 1.18 ~ 11.7, 均值为 5.83; (La/Yb)_N 值为 0.43 ~ 10.0, 均值为 3.99。δEu 值 0.10 ~ 0.24, 均值为 0.16, Eu 强烈负异常。δCe 值为 0.95 ~ 1.11, 均值为 1.03, 样品未经风化作用。碱交代型矿石中的钍铀矿富集稀土元素, 尤其富集轻

稀土元素, 稀土配分模式为右倾型, 轻稀土富集、轻重稀土分馏明显 (图 4)。

邹家山矿床酸交代型矿石中钍铀矿的 La、Ce、Nd、Dy、Er、Yb 含量高 (含量平均值分别为 2257×10^{-6} 、 5142×10^{-6} 、 2805×10^{-6} 、 1668×10^{-6} 、 1347×10^{-6} 、 2317×10^{-6})。ΣREE 含量为 $11922 \times 10^{-6} \sim 52770 \times 10^{-6}$, 均值为 19256×10^{-6} ; LREE 为 $3053 \times 10^{-6} \sim 30525 \times 10^{-6}$, 均值为 11840×10^{-6} ; HREE 为 $3696 \times 10^{-6} \sim 22245 \times 10^{-6}$, 均值为 7415×10^{-6} ; LREE/HREE 为 0.21 ~ 2.73, 均值为 1.79; (La/Yb)_N 值为 0.08 ~ 1.44, 均值为 0.91; δEu 值 0.25 ~ 0.90, 均值为 0.57, 为中等 Eu 负异常; δCe 值为 0.76 ~ 1.22, 均值为 0.99 (胡志华等, 2018c)。酸交代型矿石中的钍铀矿富集稀土元素, 尤其富集重稀土元素。稀土配分模式 (图 4) 显示, 配分曲线整体比较平缓, 略有左倾, 具中等 Eu 负异常, 为重稀土略富集的平坦型 (胡志华等, 2018c)。

碱交代型、酸交代型矿石中, 钍铀矿富含的稀土元素种类及其含量、稀土配分模式及轻重稀土富集程度和分馏程度均存在明显的差异。

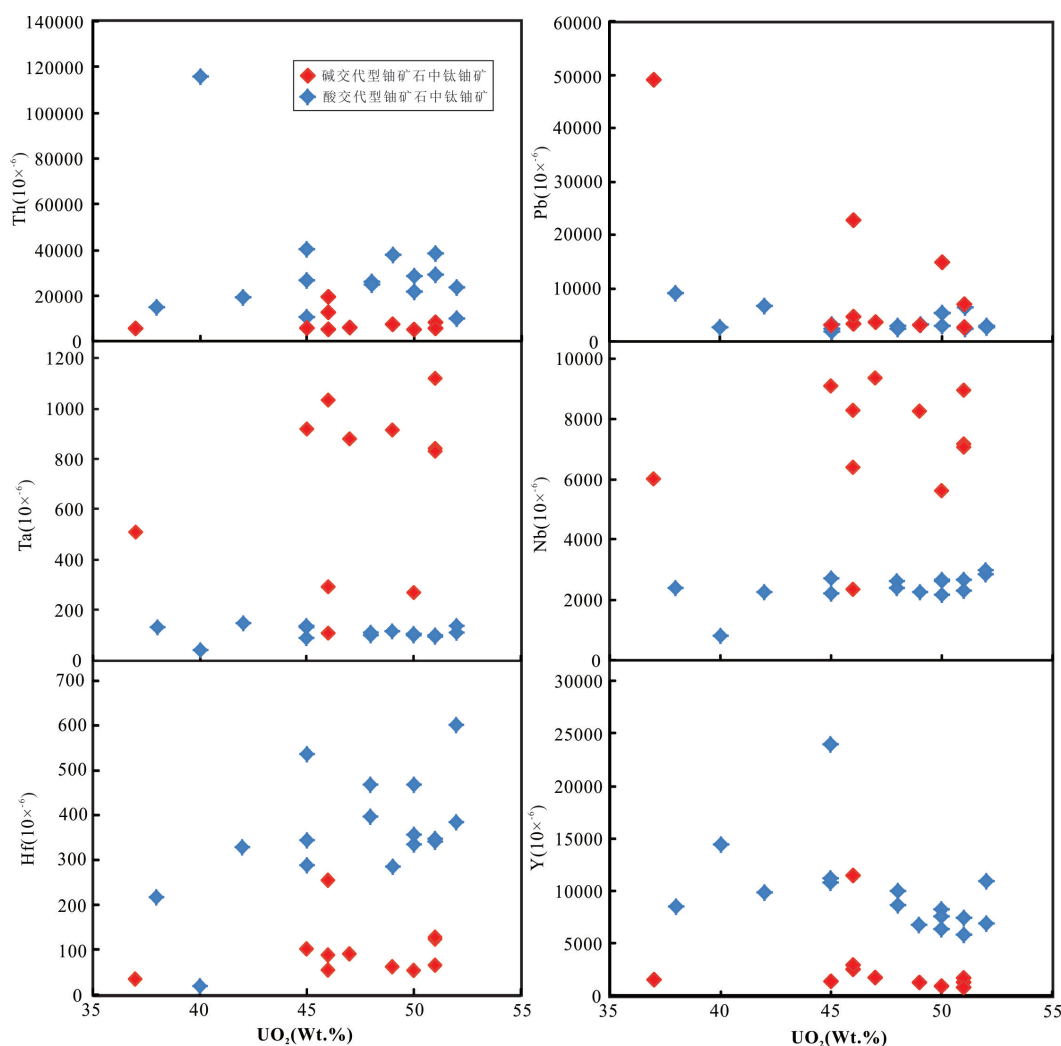


图3 相山矿田碱交代、酸交代型铀矿石中钛铀矿部分微量元素哈克图解

Fig. 3 Hack diagram of some trace elements of uraninite in alkali metasomatic and acid metasomatic uranium ores in Xiangshan deposit

5 讨论

5.1 成矿流体成分差异

碱交代型、酸交代型矿石中的钛铀矿均强烈富集稀土元素, REE 含量(不含 Y)均值分别高达 13950×10^{-6} 、 19256×10^{-6} , Y 含量均值分别高达 1633×10^{-6} 、 9963×10^{-6} 。由于铀矿物中 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} 的离子半径与三价 REE 离子的半径相似, 而发生类质同像置换(张德会等, 2013)。因此, 钛铀矿中 REE 可能主要呈类质同像形式存在。

酸交代型铀矿石中钛铀矿的 F、Th、Y、HREE 含量显著高于碱交代型, Si、Pb、Zr、Ta、Nd 含量低于碱交代型。两种类型铀矿石中钛铀矿的元素成分特征

均存在明显差异, 表明两者的成矿流体存在明显差异。碱性铀成矿流体相对富含 Si、Pb、Zr、Ta、Nd 等元素, 酸性铀成矿流体更加富含 F、Th、Y、重稀土等元素。

REE 是最难溶的微量元素, 但 CO_2 、Cl、F 等挥发分可以大大提高 REE 在热液中的活动性, 使 REE 可以呈活动态迁移。REE 在富 CO_2 地质流体中活动性增强(张德会等, 2013)。在高温环境中, 富 CO_3^{2-} 、Cl 等阴离子的热液流体更富集轻稀土元素, 富 CO_3^{2-} 的热液流体富集重稀土元素(赵振华, 1997), 含 F 的热液使重稀土元素的活动性进一步增强(张德会等, 2013)。

相山矿田钛铀矿元素成分分析结果显示, 两种类型矿石中钛铀矿的 REE 含量都很高, 指示两种

表 3 相山矿田碱交代型、酸交代型铀矿石中钍铀矿微区原位 LA-ICP-MS 分析结果

Table 3 In-situ LA-ICP-MS analysis results of uraninite in alkali metasomatic and acid metasomatic uranium ores in Xiangshan ore field

矿床	测点	SiO ₂	TiO ₂	UO ₂	Th	Pb	Ta	Nb	Hf	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
		wt.%																						
云际	Y15-23-01	7.49	30.1	37.0	5681	49125	510	6012	35.0	510	1354	227	799	347	10.0	220	77.0	534	103	301	54.0	490	44.0	1557
	Y15-23-04	7.80	36.1	51.0	8342	2739	842	8953	66.0	2072	5119	603	2001	443	21.0	259	55.0	470	78.0	195	46.0	354	37.0	1312
	Y15-23-05	7.68	37.9	49.0	7490	3193	915	8259	62.0	2386	4952	624	1867	470	21.0	248	64.0	428	76.0	216	41.0	342	43.0	1294
	Y15-23-08	9.68	30.8	50.0	5176	14956	270	5620	54.0	421	1097	158	550	237	9.00	173	72.0	456	93.0	273	73.0	486	38.0	944
	Y15-23-09	5.67	34.9	46.0	5277	22840	293	6396	55.0	500	1523	258	1008	465	17.0	335	121	895	186	639	115	840	72.0	2547
	Y15-23-11	7.78	35.4	51.0	5740	7099	831	7171	124	650	1848	259	895	395	19.0	300	93.0	526	115	334	60.0	487	57.0	1726
	Y15-23-14	9.52	35.1	51.0	5753	2808	1120	7068	128	2253	4997	606	1791	316	15.0	182	45.0	272	51.0	135	24.0	197	18.0	823
	Y15-23-15	7.87	39.1	47.0	6069	3754	880	9360	91.0	3624	8372	1032	2805	702	43.0	372	85.0	628	127	336	73.0	574	66.0	1763
	Y15-23-16	7.93	41.6	45.0	5842	3194	919	9096	102	3579	7703	1087	2670	614	38.0	303	89.0	523	110	316	68.0	492	44.0	1402
	Y15-23-18	3.66	39.1	46.0	12700	4757	1034	8287	88.0	9059	20488	2515	8937	1665	49.0	851	197	1149	200	459	94.0	647	63.0	2957
均值	7.51	36.0	47.3	6807	11446	761	7622	81.0	2505	5745	737	2332	565	24.0	324	90.0	588	114	320	65.0	491	48.0	1633	
邹家山	Z15-270-01	2.65	40.5	45.0	10889	1986	137	2720	536	2608	12517	2139	9769	3177	315	2406	667	5206	1206	3807	838	7080	1035	24035
	Z15-270-02	6.27	35.4	40.0	115712	2819	42.0	822	20.0	767	1092	139	631	386	38.0	568	207	2387	671	2714	707	6560	932	14407
	Z15-270-03	4.28	38.3	50.0	21852	3034	99.0	2172	336	1730	3952	492	2278	676	123	747	192	1359	358	1068	208	1817	261	8276
	Z15-270-04	8.17	44.2	38.0	15055	9212	133	2416	218	2744	5913	815	2795	794	100	614	156	1109	304	905	162	1376	188	8484
	Z15-270-05	5.95	42.6	42.0	19175	6881	150	2270	329	3239	7942	887	3889	945	158	816	179	1585	404	1229	240	1738	271	9917
	Z15-270-06	6.03	40.5	45.0	26617	2403	92.0	2229	287	2778	5655	714	2766	758	160	787	180	1557	394	1217	229	1953	299	10807
	Z15-270-07	3.38	40.3	48.0	26225	3005	103	2598	467	2452	4416	525	2264	675	198	943	163	1345	348	1119	214	1627	250	8645
	Z15-270-08	1.77	39.2	52.0	23747	2975	110	2847	384	1601	2792	318	1472	395	106	535	119	1122	313	996	204	1719	237	6938
	Z15-270-09	1.49	39.4	50.0	28560	5433	105	2653	356	1771	3333	355	1631	454	119	578	132	1193	300	957	205	1800	263	7594
	Z15-270-10	4.78	35.7	51.0	29093	6381	98.0	2645	341	2409	3722	376	1467	369	97.0	374	95.0	804	233	648	148	1197	197	5894
	Z15-270-11	3.29	37.5	51.0	38589	2604	99.0	2300	347	2367	4317	425	1810	436	118	558	116	1037	248	820	154	1306	187	7465
	Z15-270-12	5.98	36.5	49.0	37645	3343	117	2280	286	2636	4762	452	1866	405	127	460	120	872	221	773	138	1325	185	6789
	Z15-270-13	6.09	37.7	48.0	24970	2608	112	2391	397	3210	6953	724	2807	714	177	789	198	1494	359	1202	211	1823	266	10041
	Z15-270-15	2.74	38.7	52.0	9987	2867	138	2968	601	1552	4814	731	3341	1176	176	1614	285	2131	482	1441	250	1944	260	10968
	Z15-270-16	1.93	39.9	50.0	21874	5529	107	2608	468	970	2323	342	1681	702	111	716	161	1287	361	1166	197	1645	260	6441
	Z15-270-17	4.37	40.0	45.0	40591	3180	131	2211	343	2814	6776	946	3795	1106	165	1042	249	2026	438	1467	292	2305	372	11195
	Z15-270-18	9.75	36.2	46.0	19502	3430	109	2348	255	2713	6140	920	3431	946	108	887	204	1840	438	1372	254	2167	375	11481
	均值	4.64	39.0	47.2	30005	3982	111	2381	351	2257	5142	665	2805	830	141	849	201	1668	416	1347	274	2317	343	9963

注:邹家山矿床数据来自胡志华等(2018c)

表 4 相山矿田碱交代型、酸交代型铀矿石中钍铀矿稀土元素特征值

Table 4 Characteristic values of rare earth elements of uraninite in alkali metasomatic and acid metasomatic uranium ores in the Xiangshan ore field

矿 床	测 点	$\Sigma\text{REE}(\times 10^{-6})$	$\text{LREE}(\times 10^{-6})$	$\text{HREE}(\times 10^{-6})$	LREE/HREE	La_N/Yb_N	δEu	δCe
云 际	Y15-23-01	5070	3247	1824	1.78	0.75	0.10	0.97
	Y15-23-04	11752	10259	1494	6.87	4.20	0.17	1.11
	Y15-23-05	11778	10320	1458	7.08	5.00	0.17	0.97
	Y15-23-08	4135	2472	1664	1.49	0.62	0.12	1.04
	Y15-23-09	6974	3771	3203	1.18	0.43	0.13	1.03
	Y15-23-11	6039	4066	1973	2.06	0.96	0.17	1.10
	Y15-23-14	10901	9978	923	10.8	8.20	0.18	1.03
	Y15-23-15	18838	16578	2261	7.33	4.53	0.23	1.05
	Y15-23-16	17636	15691	1945	8.07	5.22	0.24	0.95
	Y15-23-18	46373	42713	3660	11.7	10.0	0.11	1.03
	均值	13950	11909	2040	5.83	3.99	0.16	1.03
邹家山	Z15-270-01	52770	30525	22245	1.37	0.26	0.33	1.22
	Z15-270-02	17799	3053	14746	0.21	0.08	0.25	0.76
	Z15-270-03	15261	9251	6010	1.54	0.68	0.53	1.03
	Z15-270-04	17975	13161	4814	2.73	1.43	0.42	0.96
	Z15-270-05	23522	17060	6462	2.64	1.34	0.54	1.13
	Z15-270-06	19447	12831	6616	1.94	1.02	0.63	0.96
	Z15-270-07	16539	10530	6009	1.75	1.08	0.76	0.91
	Z15-270-08	11929	6684	5245	1.27	0.67	0.70	0.90
	Z15-270-09	13091	7663	5428	1.41	0.71	0.71	0.97
	Z15-270-10	12136	8440	3696	2.28	1.44	0.79	0.86
	Z15-270-11	13899	9473	4426	2.14	1.30	0.73	0.98
	Z15-270-12	14342	10248	4094	2.50	1.43	0.90	0.98
	Z15-270-13	20927	14585	6342	2.30	1.26	0.72	1.07
	Z15-270-15	20197	11790	8407	1.40	0.57	0.39	1.10
	Z15-270-16	11922	6129	5793	1.06	0.42	0.47	0.99
	Z15-270-17	23793	15602	8191	1.90	0.88	0.46	1.01
	Z15-270-18	21795	14258	7537	1.89	0.90	0.35	0.95
	均值	19256	11840	7415	1.79	0.91	0.57	0.99

铀成矿流体都富含 CO₂挥发分;碱交代型矿石中的钍铀矿富集轻稀土,指示其成矿流体富 Cl⁻离子。酸交代型矿石中钍铀矿的稀土配分曲线为轻、重稀土均富集的平坦型,指示成矿流体中富含 CO₂、Cl⁻、F⁻等挥发分。因此,相山矿田碱交代型矿石的成矿流体富含 Cl⁻、CO₂等挥发份,REE、U 等元素可能主要以碳酸盐、氯化物型络合物形式迁移;酸交代型矿石的成矿流体富含 CO₂、Cl⁻、F⁻等挥发分,REE、U、Th、Y 等元素可能主要以碳酸盐、氯化物和氟化物型络合物的形式迁移。

5.2 成矿环境探讨

显微镜下照片、背散射图像均显示,碱交代型、酸交代型矿石中的钍铀矿都呈细小板柱状晶形,具有半自形-自形结构(图 2),电子探针成分分析显示其 U、Ti 含量和 Ti/U 比值都基本一致、且较为稳定,表明两种类型矿石中的钍铀矿具有较为稳定的矿物结构和主成分,为含铀热液中的矿质直接沉淀、结晶所形成。钍铀矿一般形成于高温条件下(王德荫和傅永全,1981;闵茂中和张富生,1992),相山矿田碱交代型、酸交代型矿石中存在钍铀矿,表明相

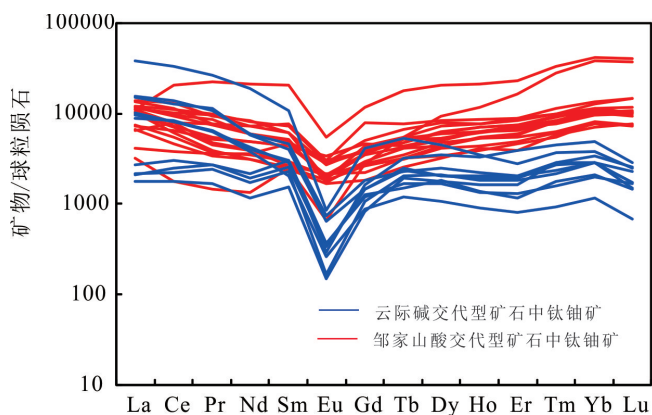


图4 相山矿田云际、邹家山矿床钛铀矿微区原位LA-ICP-MS 稀土配分曲线图

Fig. 4 In situ LA-ICP-MS rare earth distribution curve of Yunji and Zoujiashan uranium deposit in Xiangshan ore field
球粒陨石数据引自 Sun and McDonough (1989)

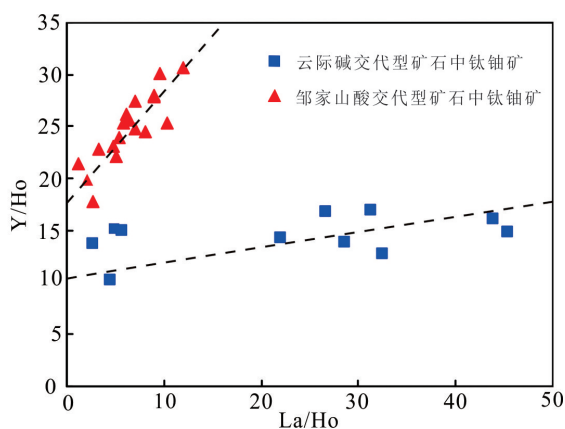


图5 相山矿田碱交代型、酸交代型矿石中钛铀矿的 La/Ho-Y/Ho 图解

Fig. 5 La/Ho-Y/Ho plots of uraninite in alkali metasomatic and acid metasomatic ore of the Xiangshan ore field

山矿田早期碱性铀成矿流体和晚期酸性铀成矿流体都存在中高温演化阶段,与相山矿田早期碱性铀矿化流体包裹体均一温度(240 ~ 295 ℃)、晚期酸性铀矿化流体包裹体均一温度(167 ~ 367 ℃)测试结果(林锦荣等,2022)相符。

Eu^{2+} 易于在高温、还原的热液中存在,导致Eu正异常,但不易于在低温还原的热液中存在,导致Eu负异常。氧化条件下, Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} ,与其他元素分离,导致Ce异常(张德会等,2013)。两种矿石中的钛铀矿均具有Eu负异常、无Ce异常,表明成矿流体为还原性流体;但酸交代型矿石中钛铀矿的 δEu 值明显高于碱交代型,显示酸性成矿流体温度较碱性成矿流体温度更高。

通常状况下,Y-Ho、Nb-Ta具有两两相近的离子半径和电价,其相互之间的比值在同一热液体系中比较稳定,当热液体系受到干扰变化时,这些元素对会发生明显的分异,表现为不同样品之间同一元素对的比值有较大的变化范围(Yaxley et al., 1998)。相山矿田碱交代型矿石中钛铀矿的Y/Ho值为10.18 ~ 16.98(均值14.53),Nb/Ta值为6.31 ~ 21.83(均值11.76);酸交代型矿石中钛铀矿的Y/Ho值为17.84 ~ 30.72(均值24.89),Nb/Ta值为15.13 ~ 25.88(均值21.83)。两种类型矿石中钛铀矿的Y/Ho、Nb/Ta变化范围较大,表明两个阶段热液体系可能

都受到干扰变化。恒定的Y/Ho值是结晶环境稳定的表现,故同期结晶的矿物在La/Ho-Y/Ho图上会大致呈水平分布(Bau and Moller,1992; 双燕等,2006)。La/Ho-Y/Ho图解(图5)显示,碱交代型矿石中钛铀矿的投点大致位于缓倾斜线附近,酸交代型矿石中钛铀矿的投点位于陡倾斜线附近,暗示两种类型铀矿石的成矿环境都不稳定,其中碱交代型铀矿的成矿环境扰动较小,而酸交代型铀矿的成矿环境极不稳定,发生了强烈的物理化学条件变化。

综上所述,碱交代型、酸交代型铀成矿流体都为中高温还原性流体,碱交代型铀矿形成环境相对稳定,其物理化学条件变化较小;酸交代型铀矿形成的物理化学条件变化剧烈。

6 结论

(1) 钛铀矿在相山矿田碱交代型、酸交代型铀成矿作用中均有发育,具有较为稳定的U、Ti含量和Ti/U比值,且其主要元素U、Ti、K、Na、Mg、Fe、Al、Ca、P等的含量相近。自形钛铀矿的存在表明碱性、酸性成矿流体存在中高温成矿阶段。

(2) 两种类型矿石中钛铀矿都富含U、Th、Pb、Nb、Y、REE等元素,其中碱交代型矿石中钛铀矿相较于酸交代型矿石中钛铀矿更加富集Si、Pb、Zr,酸

交代型矿石中钛铀矿相对碱交代型矿石中钛铀矿更加富集F、Th、Y、HREE,尤其富集Y、Yb。两种矿石中钛铀矿具有明显的微量元素化学成分差异,两者的成矿流体成分也存在明显差异,碱交代型成矿流体中相对富集Si、Pb、Zr等元素,酸交代型成矿流体中更加富含F、Th、Y、HREE。

(3)碱交代型和酸交代型矿石中钛铀矿都富含稀土元素,前者的稀土配分型式为富集轻稀土、亏损重稀土的右倾型,后者的稀土配分型式为略富集轻稀土、富集重稀土的平坦型或海鸥型。碱交代型铀成矿流体富含CO₂、Cl等挥发份,酸交代型铀成矿流体富含Cl、F、CO₂等挥发份。碱性成矿流体中REE、U等元素可能主要以碳酸盐、氯化物型络合物形式迁移;酸性成矿流体中REE、U、Th、Y等元素可能主要以碳酸盐、氯化物和氟化物型络合物的形式迁移。

(4)依据钛铀矿稀土元素特征和微量元素比值特征,认为碱性、酸性铀成矿流体都为还原性的中高温流体,碱交代型铀矿形成环境相对稳定,其物理化学条件变化较小;酸交代型铀矿形成环境极不稳定,其物理化学条件变化剧烈。

参考文献:

胡宝群,王倩,邱林飞,孙占学,王运,吕古贤,胡荣泉.2016.相山矿田邹家山铀矿床碱交代矿化蚀变岩石地球化学[J].大地构造与成矿学,40(2):377-385.

胡志华,林锦荣,姚亦军,王勇剑,王峰,饶泽煌,陈建平,陶意.2018a.相山铀矿田成矿构造系统及找矿方向探讨[J].东华理工大学学报(自然科学版),41(2):124-133.

胡志华,林锦荣,王勇剑,王峰,庞雅庆,高飞.2018b.相山铀矿田红卫-沙洲岩体⁴⁰Ar-³⁹Ar年龄及其地质意义[J].铀矿地质,34(2):90-98.

胡志华,林锦荣,王勇剑,王峰,陶意.2018c.相山矿田邹家山铀矿床钛铀矿地球化学特征及其成矿意义探讨[J].世界核地质科学,35(2):63-70.

李子颖,黄志章,李秀珍,张金带,林子瑜,张玉燕.2014.相山火成岩与铀成矿作用[M].北京:地质出版社.

林锦荣,胡志华,王勇剑,王峰.2017.相山铀矿田矿石有用共生组分研究[J].铀矿地质,33(6):340-345.

林锦荣,胡志华,陶意,王勇剑,王峰.2019a.相山矿田邹家山铀矿床成矿热事件的锆石裂变径迹年龄响应[J].铀矿地质,35(4):193-198.

林锦荣,胡志华,王勇剑,张松,陶意.2019b.相山铀矿田铀多金属成矿时代与成矿热历史[J].岩石学报,35(9):2801-2816.

林锦荣,胡志华,凌洪飞,兰青,杨水源,陈卫锋,刘政国.2022.华南热液铀矿时空分布规律与深源成矿机理研究[R].北京:核工业北京地质研究院.

闵茂中,张富生.1992.成因铀矿物学概论[M].北京:原子能出版社,54-59.

邱爱金.2001.江西相山铀矿田东西向隐伏构造的发现及其地质意义[J].地质论评,47(6):637-641.

双燕,毕献武,胡瑞忠,彭建堂,李兆丽,李晓敏,袁顺达,齐有强.2006.芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J].矿物岩石,26(2):57-65.

王德荫,傅永全.1981.铀矿物学[M].北京:原子能出版社.

王峰,林锦荣,胡志华,王勇剑.2017.居隆庵铀矿床酸碱交代叠合成矿特征[J].铀矿地质,33(3):144-149.

谢国发,姚亦军,胡志华,吉高萍.2014.相山火山盆地西部铀矿床分布特征[J].铀矿地质,30(6):328-334.

张德会,赵仑山,张本仁,陈岳龙,毛世德,杨忠芳,侯青叶,袁国礼.2013.地球化学[M].北京:地质出版社.

张金带,戴民主,邵飞,朱立庠.2005.华东铀矿地质志[R].中国核工业地质局.

赵振华.1997.微量元素地球化学原理[M].北京:科学出版社.

Bau M, Moller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite [J]. Mineralogy and Petrology, 45(3): 231-246.

Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther, D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 257(1-2): 34-43.

Sun S, McDonough W. 1989. Chemical and Isotopic Systematic of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes [J]. Special Publication of Geological Society of London, 42: 313-345.

Yaxley G M, Green D H, Kamenetsky V. 1998. Carbonatite metasomatism in the Southeastern Australian Lithosphere [J]. Journal of Petrology, 39(11-12): 1917-1930.

Zong K Q, Klemd R, Yuan Y, He Z Y, Guo J L, Shi X L, Liu Y S, Hu Z C, Zhang Z M. 2017. The assembly of Rodinia: The correlation of early Neoproterozoic (ca. 900 Ma) high-grade metamorphism and continental arc formation in the southern Beishan Orogen, southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB) [J]. Precambrian Research, 290: 32-48.