

桂北沙子江铀矿床稀土元素地球化学特征

石少华^{1,2}, 胡瑞忠¹, 温汉捷¹
李贤国³, 孙如良³, 王加昇^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 广西 310 核地质大队, 广西 桂林 541213

【摘要】 针对沙子江矿床的区域地层、赋矿围岩、成矿各阶段方解石及铀矿石进行稀土元素地球化学研究发现: 各类样品具大体类似的 LREE 富集及 Eu 负异常的稀土配分模式, 表明它们之间稀土元素特征具有继承性, 赋矿花岗岩与区域地层稀土元素特征指示两者具有共同的陆壳沉积物源区; 方解石及矿石中稀土元素主要继承了赋矿花岗岩的特征。成矿各阶段方解石 Y/Ho 值范围狭窄, 在 28.86~38.22 之间, 显示它们具共同的源区, 且从成矿早阶段经主成矿阶段到成矿晚阶段, Eu 负异常趋于强烈, δEu 均值由 0.34→0.26→0.25, 表明成矿流体向相对还原环境演化。铀矿石具最高的稀土元素总量 ($\Sigma\text{REE} = 259.88 \times 10^{-6} \sim 869.31 \times 10^{-6}$), 且与铀矿石的品位存在正相关关系, 暗示稀土元素与铀的迁移具同步性。铀矿石(以原生铀矿物为主)中 Ce 负异常的形成可能与铀源岩中分散的 U(IV) 被活化在成矿流体中易迁移的 U(VI) 的氧化过程相伴; 而铀黑的 Ce 正异常则是由表生作用过程所导致。

【关键词】 稀土元素; 地球化学; 沙子江; 苗儿山; 桂北

中图分类号: P619.14 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2010)01-0036-07

0 引言

沙子江矿床位于广西桂林市资源县境内, 是苗儿山铀矿田内重要的花岗岩型铀矿床之一, 在上世

纪 60 年代~70 年代开始勘探开发, 近年来详查已经确定其为大型铀矿床。苗儿山铀矿田是中南地区五大铀矿田之一, 其内分布有目前我国最大规模的碳硅泥岩型铀矿床——铲子坪矿床, 及双滑江、孟公界等诸多规模较大的花岗岩型铀矿床。

收稿日期: 2010-09-02; 改回日期: 2010-12-03

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(40634020); 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB411408)

作者简介: 石少华, 男, 30 岁, 博士生, 地球化学专业, 研究方向: 矿床学及矿床地球化学。

通讯作者: 胡瑞忠, 男, 52 岁, 研究员(博士生导师)。E-mail: huruizhong@vip.gyig.ac.cn

稀土元素地球化学在热液铀矿床研究中积累了许多有益的认识,在成矿物质来源、成矿流体物理化学状态、岩体含铀性,甚至指导铀矿找矿勘探等方面都发挥了重要作用。区内开展的稀土元素地球化学工作,主要是针对可能提供铀源的赋矿岩体^[1,2]及铀矿石或铀单矿物^[3],然而,对与成矿关系密切的脉石矿物研究尚欠深入。由于类质同像置换,含钙脉石矿物(如方解石及萤石)继承了较多成矿流体的稀土元素地球化学特征,开展此类脉石矿物的稀土元素地球化学研究,可以获取矿化过程中诸多有价值的物理化学信息^[4]。研究针对沙子江矿床的区域地层、赋矿新鲜花岗岩、蚀变花岗岩和酸性脉岩、不同成矿阶段方解石及铀矿石等不同组成部分的稀土元素地球化学系统研究,以期获取有关矿质迁移、沉淀及成矿流体经历的物理化学状态等信息。

1 地质概况

沙子江矿床的大地构造位置处于华南扬子板块江南被动陆缘隆起带的南缘,苗儿山-越城岭花岗岩穹隆构造西翼的苗儿山岩体中段,南东侧为华夏岛弧系(图1)。苗儿山-越城岭花岗岩穹隆构造区是我国南岭铀-多金属成矿带中的重要成矿区,除去苗儿山矿田,东翼越城岭隆起边缘晚古生代拗陷区分布有我国著名的碳硅泥岩型铀矿田——全州矿田,其内分布有广子田、矿山脚及大江背等诸多矿床。中部的(宁)资(源)断陷红盆内分布有众多铀矿点、矿化点,并发现了不少异常点、带,为很有远景的铀成矿区^①(图2)。区内主要产铀地层为震旦系陡山沱组及寒武系清溪组黑色岩系,中上泥盆统信都组的含碳质石英粉砂岩、泥质岩,唐家湾组的含碳深

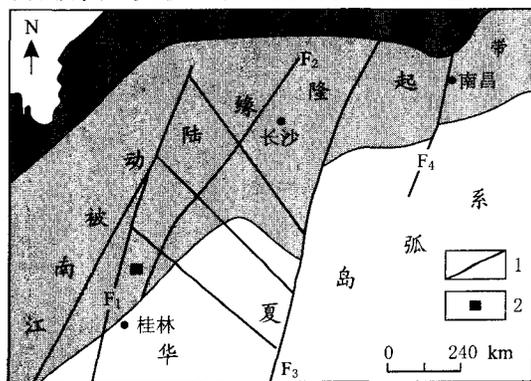


图1 研究区大地构造位置示意图(据核工业230研究所等,2007^②修改)

1. 断裂; 2. 研究区; F₁. 安化-城步断裂; F₂. 新资断裂; F₃. 茶陵-郴州断裂; F₄. 赣江断裂

Fig. 1 Sketch map showing the tectonic location of the Miaoershan uranium ore field

灰色厚-巨厚细晶白云岩。苗儿山-越城岭岩体为多期多阶段花岗岩复式岩体,除苗儿山岩体有少量雪峰期花岗斑岩出露外,两岩体主体均以加里东期花岗岩为主,伴有多个印支期及燕山期花岗岩体。另外,在苗儿山岩体中段及越城岭岩体东侧中上泥盆统见基性岩浆侵入,时代不详。新资断陷红盆地层不整合于早白垩系—震旦系地层及苗儿山-越城岭两花岗岩体之上,呈NNE向蜿蜒分布,主要为白垩系由一套陆相粗碎屑沉积物组成的类磨拉石建造。区内断裂构造发育,主体为NNE向断裂。新资断裂为区内最大断裂构造,并同时发育许多NNE向次级断裂,它们是铀矿化的重要部位。

沙子江矿床产于苗儿山岩体中段印支期的豆乍山岩体与香草坪岩体接触带附近,豆乍山岩体为中粒-中细粒黑(二)云母二长花岗岩,香草坪岩体为中粗粒黑云母花岗岩,最新锆石 SHRIMP U-Pb 年代学数据显示两岩体的成岩年龄分别为 $228 \text{ Ma} \pm 11 \text{ Ma}$ ^[2] 及 $211 \text{ Ma} \pm 2 \text{ Ma}$ ^②。矿化段花岗岩蚀变作用发育,蚀变带宽。近矿段常表现为强的赤铁矿化、黄铁矿化、绿泥石化、钾钠长石化、高岭土化;远矿段为伊利水云母化;无矿化段蚀变作用弱或无。另外,矿区内分布有较多的花岗斑岩及细晶岩等晚期岩浆活动脉岩。矿区构造发育,并伴有较多次级构造裂隙,呈束状构造群排列。构造变异部位及两岩体的接触带常控制了铀矿化的分布。矿体多呈透镜状、脉状及楔状侧幕式排列,具尖灭再现、膨胀收缩、分支复合等特点,矿体产状及形态与矿床内断裂近一致。矿石矿物主要为沥青铀矿,呈浸染状、脉状、肾状及球粒状等产出。另有铀黑、钙铀云母、铜铀云母、钙铀铀矿等次生铀矿物。与成矿关系紧密的脉石矿物主要有紫红色玉髓、微晶石英、紫黑色萤石、酱紫色方解石及胶状、尘封状黄铁矿等。

2 样品采集及分析方法

用于稀土元素分析的样品分为4类: I类为区域地层; II类为赋矿围岩,包括赋矿的豆乍山及香草坪新鲜花岗岩、蚀变花岗岩及矿区酸性脉岩; III类为方解石脉,均取自沙子江矿床坑道及矿区外围钻探岩心。根据方解石的产状、颜色等可分为成矿早阶段、主成矿阶段及成矿晚阶段3种:成矿早阶段方解石为浅肉红色细脉;主成矿阶段方解石为深肉红色、

①广西310核地质大队. 新资盆地黄沙江-湾底地段白垩系地层层序初步研究. 1991.

②核工业230研究所,南京大学地球科学系. 苗儿山铀矿田双滑江铀矿床次生铀矿富集成矿作用研究. 2007.

酱紫色脉,伴紫黑色萤石、烟灰色石英及紫红色玉髓等;晚阶段方解石大部分为白色、乳白色大脉,有的呈层解石产出,距矿体有一定的距离;IV类为不同品位的铀矿石。以上4类样品详细特征及取样位置见表1。

I类,II类及IV类样品直接用全岩及矿石,III类样品挑取纯度为99%以上的方解石单矿物进行分析。稀土测试工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法完成,分析误差±5%,具体分析方法及流程见文献[7]。

3 测试结果

样品的稀土元素含量和特征参数见表1,稀土元素配分模式见图3,球粒陨石标准化采用文献[8]数据。

I类样品, $\Sigma\text{REE} = 111.30 \times 10^{-6} \sim 202.63 \times 10^{-6}$ (不含Y,下同),稀土配分模式稍许右倾,轻稀土相对富集, $\text{LREE}/\text{HREE} = 7.26 \sim 8.57$,轻重稀土之间分异相对明显, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 6.50 \sim 8.88$,轻稀土分异相对显著, $(\text{La}/\text{Sm})_N = 3.75 \sim 4.62$,而重稀土之间分异相对较弱, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 1.02 \sim 1.45$ 。

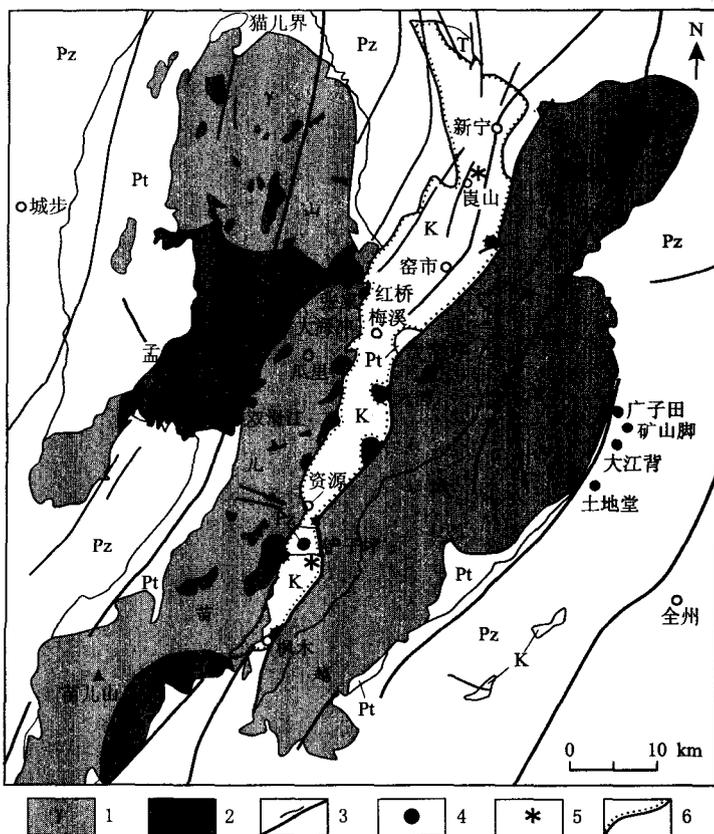


图2 苗儿山铀成矿区地质略图(盆地边界据广西310核地质大队,1991^①;底图据孙清,2007^[5];矿床位置据方道宜,2007^[6]修改)
Pt.元古界;Pz.古生界;T.三叠系;K.白垩系红盆地层;1.花岗岩体主体相;2.花岗岩体补体相;3.断裂;4.铀矿床及矿点;5.采样位置;6.盆地边界
Fig.2 Simplified regional geological map of the Miaoershan uranium ore field

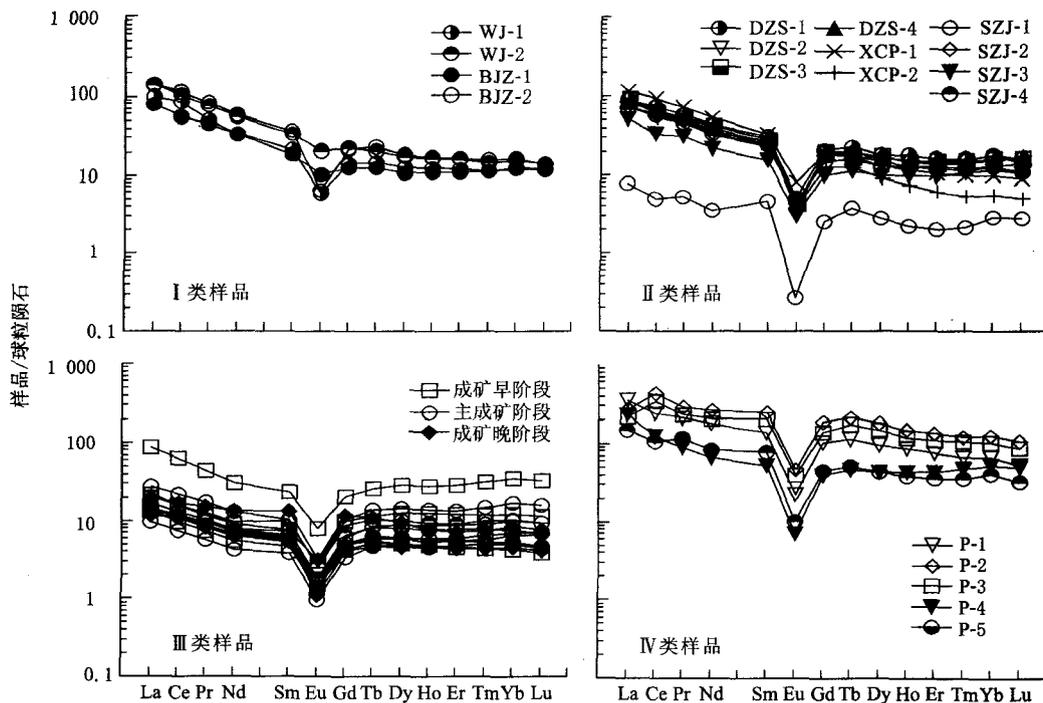


图3 沙子江矿床各类样品球粒陨石标准化模式图

Fig.3 Chondrite-normalized REE distribution patterns of all involved samples from the Shazijiang uranium ore deposit

表 1 沙子江矿床稀土元素特征质量分数, $w(B)/10^{-6}$ 及特征参数Table 1 REE contents and parameters of all involved samples from the Shazijiang uranium ore deposit (in $[\times 10^{-6}]$)

分类	样号	名称	主要地质特征	位置*	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
					(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	δEu	δCe	
I 类	WJ-1	硅质岩	寒武系清溪组内黑-灰色硅质岩	铲子坪	42.40	83.90	9.28	32.50	6.49	1.49
	WJ-2	板岩	寒武系清溪组内深灰色碳质板岩		24.40	44.10	5.47	19.50	3.59	0.76
	BJZ-1 BJZ-2	砂砾岩	白垩纪断陷红盆内砖红色砂砾岩	莫山	30.60	68.10	6.06	20.30	4.17	0.43
II 类	DZS-1 DZS-2 DZS-3 DZS-4	新鲜花岗岩	豆乍山岩体,青灰色,中细粒二云二长似斑状花岗岩,斑晶主要为钾长石、石英、黑云母及白云母	1 360 m 中段	28.00	60.00	7.24	25.70	6.17	0.38
	*			27.69	47.91	5.95	21.85	4.73	0.29	
	*			29.00	52.89	6.41	25.01	5.46	0.32	
	*			25.92	50.45	6.56	23.65	5.05	0.31	
	XCP-1 XCP-2	细晶岩	香草坪岩体,青灰色,中粗粒斑状黑云母花岗岩,斑晶主要为钾长石,斜长石次之	1 320 m 中段	34.80	74.50	8.98	32.20	6.53	0.60
				22.70	42.80	5.48	19.20	4.45	0.29	
	SZJ-1	脉岩,淡色,细粒白云母花岗岩	大坪里	2.44	3.95	0.65	2.13	0.91	0.02	
	SZJ-2 SZJ-3 SZJ-4	碎裂蚀变花岗岩	钾交代花岗岩	1 360 m 中段	22.50	47.90	5.97	20.90	5.26	0.28
			赤铁矿化花岗岩		16.10	27.20	3.81	12.90	3.04	0.22
			伊利水云母化花岗岩		22.00	46.10	5.61	19.70	4.72	0.33
III 类	(11)a (12)d 19-1-1	成矿早阶段方解石	浅肉红色方解石脉,油脂光泽	ZK704-29-3.910 m 标高	4.11	7.66	0.88	3.31	0.91	0.10
			浅肉红色方解石脉	ZK1-17,786 m 标高	26.80	50.50	5.32	18.00	4.47	0.58
			浅肉红色方解石脉	1 360 m 中段	6.78	12.60	1.42	5.31	1.50	0.22
	④b ④c ④f ④s ④t ④f (12)a	主成矿阶段方解石	酱紫色方解石	ZK5-15,424 m 标高	8.43	17.80	2.08	7.61	2.01	0.18
			肉红色方解石脉,结晶差	ZK5-15,420 m 标高	5.17	10.30	1.24	4.55	1.27	0.12
			肉红色方解石脉,伴黄铁矿细脉	ZK5-15,449 m 标高	4.00	9.42	1.16	4.20	1.21	0.10
			肉红色方解石脉与烟灰色石英共生	ZK5-15,431 m 标高	4.28	9.42	1.17	4.59	1.42	0.13
			浅紫色方解石脉	ZK5-15,1 211 m 标高	2.94	5.90	0.69	2.53	0.75	0.07
			肉红色方解石脉	1 360 m 中段	6.26	12.70	1.51	5.63	1.94	0.19
			肉红色方解石脉	ZK1-17,771 m 标高	4.56	9.02	1.06	3.96	1.21	0.12
	17-3 18-7-2 ④i ④p	成矿晚阶段方解石	白色层解石	1 400 m 中段	4.27	8.75	0.98	3.70	1.10	0.10
			白色方解石脉与绿色萤石共生	1 360 m 中段	6.17	13.40	1.87	7.84	2.56	0.23
			乳白色方解石	ZK5-15,447 m 标高	4.46	9.33	1.05	3.88	1.01	0.08
			乳白色方解石,油脂光泽	ZK5-15,443 m 标高	3.66	8.68	1.03	3.75	1.17	0.10
IV 类	P-1 P-2 P-3	品位较高矿石	致密块状沥青铀矿石	1 320 m 中段	110.65	193.92	25.54	108.43	26.78	1.63
			疏松块状铀黑	1 320 m 中段	85.72	348.01	35.57	160.25	49.14	3.42
			疏松块状铀黑	1 340 m 中段	67.88	278.58	28.03	121.44	40.15	2.88
	P-4 P-5	品位较低矿石	网脉状沥青铀矿石	1 360 m 中段	71.55	102.42	10.92	40.24	10.38	0.52
			红色含铀玉髓		46.04	84.81	14.27	50.32	15.10	0.76

注: * 取自坑道的样品位置直接记录坑道的中段;岩心样品已换算为采样实际标高。* * 样号 DZS-2, DZS-3 及 DZS-4 的数据据文献[2]

寒武系清溪组硅质岩及板岩具 Eu 负异常, δEu 分别为 0.73 和 0.67, 而白垩系砂砾岩两样品 Eu 负异常显著增强, δEu 分别为 0.33 和 0.22。

II 类样品, $\Sigma\text{REE} = 13.19 \times 10^{-6} \sim 173.34 \times 10^{-6}$, 稀土配分模式稍许右倾, 轻稀土相对富集, $\text{LREE}/\text{HREE} = 3.27 \sim 10.02$, 轻重稀土之间分异相对明显, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 2.70 \sim 13.31$, 轻稀土分异相对显著, $(\text{La}/\text{Sm})_N = 1.69 \sim 3.68$, 而重稀土之间分异相对较弱, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.87 \sim 2.34$ 。Eu 亏损明显, $\delta\text{Eu} = 0.08 \sim 0.31$ 。大多数样品均无明显 Ce 异常。其中, 蚀变岩体较新鲜岩体, 稀土元素总量有降低趋势。

III 类样品, $\Sigma\text{REE} = 18.11 \times 10^{-6} \sim 138.33 \times 10^{-6}$, 轻稀土相对富集, 但 HREE 与 I 类及 II 类相比明显增加, $\text{LREE}/\text{HREE} = 1.74 \sim 3.67$, 轻重稀土之间分异较弱, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 1.20 \sim 3.18$, 轻稀土分异相对显著, $(\text{La}/\text{Sm})_N = 1.52 \sim 3.77$, 而重稀土之间分异相对较弱, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.59 \sim 1.41$ 。Eu 亏损明显, $\delta\text{Eu} = 0.23 \sim 0.37$, 从成矿早阶段经主成矿阶段到成矿晚阶段, Eu 负异常趋于强烈, δEu 平均由 $0.34 \rightarrow 0.26 \rightarrow 0.25$; 稀土元素总量趋于减小, 平均由 $67.40 \rightarrow 32.50 \rightarrow 29.37$ 。所有样品均无明显铈异常, δCe 约为 1。

IV 类样品的稀土元素总量显著增加, $\Sigma\text{REE} = 259.88 \times 10^{-6} \sim 869.31 \times 10^{-6}$, 轻稀土相对富集, 且与 I 类及 II 类相比 HREE 有所增加, $\text{LREE}/\text{HREE} = 3.59 \sim 4.54$, 轻重稀土之间分异相对明显, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 2.13 \sim 5.38$, 轻稀土分异相对显著, $(\text{La}/\text{Sm})_N = 1.10 \sim 4.34$, 而重稀土之间分异弱, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.72 \sim 1.54$ 。Eu 强烈亏损, $\delta\text{Eu} = 0.15 \sim 0.23$ 。两个铈黑样品表现为 Ce 正异常, δCe 为 1.52 及 1.54, 而其他(以原生铈矿物为主的)铈矿石表现为 Ce 负异常, $\delta\text{Ce} = 0.79 \sim 0.85$ 。

4 讨 论

综上所述, 不论是区域地层、赋矿围岩、方解石还是矿石, 均具有大体类似的 LREE 富集及 Eu 负异常的球粒陨石标准化配分模式, 表明了各类型样品中稀土元素具有继承性。II 类样品分析获得的赋矿花岗岩稀土元素总量较低, 低于世界花岗岩的平均值(250×10^{-6})^[1], 可能主要与花岗岩的源岩有关。苗儿山岩体为典型的 S 型花岗岩, 与 I 类地层获得的稀土元素特征参数及配分模式非常相似, 指示它们具有共同的陆壳沉积物源区。随岩浆分异程

度增加, 至岩浆活动晚期的酸性脉岩, 花岗岩中 Eu 负异常明显增大, 稀土元素总量有降低的趋势, Eu 负异常部分是继承了陆壳源区的特点, 主要受控于斜长石的结晶分离; 稀土元素总量降低与富含稀土元素矿物结晶分离有关。碎裂蚀变花岗岩中稀土元素总量有降低趋势, 但应该注意的是所分析的碎裂蚀变花岗岩为发生铈矿化后的岩体, 由于铈成矿特殊的成岩-成矿巨大时差特点, 其内稀土元素的活动可能存在两种过程: (1) 蚀变过程直接活化了岩体中的稀土元素, 并大规模迁移聚集; (2) 直至成矿作用发生时, 稀土元素才与 U 一起被活化并进入成矿流体大规模迁出。然而, 单纯的前者必将增加岩体中粘土矿物含量, 它们是更易富集稀土元素的, 这必将导致碎裂蚀变花岗岩中局部稀土元素总量的增加, 这与此次分析结果相悖, 说明后者可能是造成碎裂蚀变花岗岩中稀土元素总量降低的主要原因, 暗示稀土元素的活化迁移与铈的迁移具有同步性, 富铈的热液同时应该也是富稀土的, 但不能排除蚀变过程中发生了少量稀土元素的活化及聚集。

方解石是沙子江矿床内重要的脉石矿物, 其内保留了成矿流体中的重要信息。不同成矿阶段方解石尽管稀土元素总量变化较大, 但 Y/Ho 值分布范围狭窄, 在 28.86~38.22 之间, 暗示所有方解石具有相同的来源^[9]。方解石内稀土元素特征总体继承了赋矿花岗岩的特征, 但 HREE 有增加的趋势, 使球粒陨石标准化曲线呈现近“海鸥型”。目前, 铈在成矿热液中主要以碳酸铈酰络离子 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{2(1-n)}$ 形式迁移^[10] 已取得了较多共识, 成矿流体中 CO_2 的加入对铈的活化迁移至关重要。沙子江矿床方解石碳、氧同位素研究显示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 相关图解上两者呈明显负相关关系, 暗示了成矿流体去气(CO_2)作用是导致方解石沉淀的重要因素之一^③。在富 CO_2 的流体中稀土元素与碳酸络离子形成稳定络合物迁移, 且重稀土较轻稀土更容易迁移^[10], 这可能是方解石样品中 HREE 相对增加的原因。成矿流体中稀土元素含量一定的条件下, 伴随成矿流体去气(CO_2)作用导致方解石的沉淀, 较早阶段沉淀的方解石中可能更多的富集了稀土元素, 其后, 稀土元素含量逐渐趋于减少, 导致了成矿早阶段到晚阶段, 稀土元素总量大体呈降低趋势。Eu 负异常趋于强烈, 暗示了成矿流体向相对还原环境演化, 因为 Eu 在成矿流体中通常呈 Eu^{3+} , 在相对还原条件下部分转变为 Eu^{2+} 与其他稀土元素分离, 导致了

③石少华, 胡瑞忠, 温汉捷, 等. 桂北沙子江花岗岩型铈矿床碳、氧、硫同位素特征及其成因意义. 矿物岩石地球化学通报(待刊).

Eu 负异常的增加。这与大多数热液铀矿床中铀在成矿流体中以 U(VI) 的酰类形式迁移,而沉淀成矿的主要铀矿物为 U(IV),经历了还原过程的认识是一致的。另外,在成矿晚阶段梳状石英的流体包裹体研究中发现了较多的烃类包裹体,也佐证了成矿流体向有利于铀沉淀的相对还原环境演化^④。

IV 类矿石样品具高稀土元素总量,而且,稀土元素总量与铀矿石品位存在正相关关系,这一特征在众多铀矿床铀矿石中都有体现^[11,12]。McLennan 等^[10]认为稀土元素与铀经历了极为相似的活化、迁移及富集过程,这可能是导致铀矿石中具上述稀土元素特征的原因。沥青铀矿中稀土元素主要是以类质同像形式存在,由于 U(IV) 与 REE³⁺ 的离子半径相近,离子类型和键性也相似,它们之间的类质同像置换十分普遍,另外,Th,Ca 及 U 衰变产物 M(Ra,Pb 及 Po 等)的混入,致使沥青铀矿呈现复杂的化学式 (U_{1-x-y-z}⁴⁺ U_x⁶⁺ REE_y³⁺ M_z²⁺ O_{2+x-y-z})^[13]。HREE 相对增加可能是由于 U(IV) 与 HREE 的离子半径更为接近,而导致类质同像置换时 HREE 较 LREE 在铀矿石中具更大的分配系数。另外,沥青铀矿复杂的晶体结构可能也是导致 U 与 REE 广泛类质同像并具高 ΣREE 的重要因素之一。

沙子江矿床赋存于豆乍山岩体与香草坪岩体接触带附近,本次分析的 II 类样品赋矿花岗岩具有较高的 U 质量分数,平均为 20.63×10^{-6} (n=10),远高于全球花岗岩的 U 平均质量分数 (3.5×10^{-6})^[1],而且该值为发生成矿作用之后可能已有大量 U 迁出的花岗岩的现代 U 含量,说明它们完全具有提供铀源的潜力。而矿石及方解石稀土元素配分模式与花岗岩的相似性也暗示了铀源为就近的赋矿花岗岩体。花岗岩中 U 经早期蚀变作用及其载体矿物“自洁作用”被活化,并可能发生了预富集。提供铀源的花岗岩中分散的 U(IV) 被活化为以碳酸铀

酰络合物形式的 U(VI) 在成矿流体中大规模迁移,这一(氧化)过程同时将成矿流体中的部分 Ce³⁺ 氧化为 Ce⁴⁺,而 Ce⁴⁺ 溶解度很小,易被氢氧化物吸附而脱离溶液体系^[14],这可能是(以原生矿物为主的)铀矿石样品(样号 P-1,P-4 及 P-5)显示 Ce 负异常的原因。而样号 P-2 及 P-3 的样品依据麦尔科夫的分类原则,应归为残余铀黑,是沥青铀矿在表生作用中不充分氧化的产物(转引自余达淦等^[15]),显示为 Ce 正异常。表生作用中 Ce 正异常在众多地质体研究中都有发现,常被归因于 Ce³⁺ 的氧化、水解,并以高价铈氧化物形式被吸附保留^[16]。研究认为,苗儿山地区至少存在 3 期铀成矿作用,分别为 04.4 Ma, 74.1 Ma±9.9 Ma 及 53.0 Ma±6.4 Ma^[17],且与统计的华南地区基性脉岩反映的岩石圈伸展作用时代一致^[18],铀的大规模活化迁移受控于成矿流体中地幔来源 CO₂ 的加入,而铀的沉淀则受成矿流体去气(CO₂)作用及氧化还原电位降低等因素影响,与前述稀土元素演化过程是一致的。

5 结 论

5.1 赋矿花岗岩与区域地层稀土元素特征指示两者具有共同的陆壳沉积物源区;方解石及矿石中稀土元素主要继承了赋矿花岗岩体的特征。

5.2 不同成矿阶段方解石具有共同的来源,成矿早阶段到晚阶段, Eu 负异常趋于强烈,暗示成矿流体向相对还原环境演化。

5.3 稀土元素与铀的迁移具有同步性,富铀的热液同时应该也是富稀土的,铀源为就近的富铀花岗岩体。(以原生铀矿物为主的)铀矿石 Ce 负异常的形成可能与铀源岩中分散的 U(IV) 被活化为在成矿流体中易迁移的 U(VI) 的氧化过程相伴;而铀黑 Ce 正异常则是由表生作用过程所导致。

参考文献

- [1] 张祖还,章邦桐. 华南产铀花岗岩及有关铀矿床研究[M]. 北京:原子能出版社,1991.
- [2] 谢晓华,陈卫锋,赵葵东,等. 桂东北豆乍山花岗岩年代学与地球化学特征[J]. 岩石学报,2008,24(6):1 302-1 312.
- [3] 徐伟昌,张运洪. 桂东北铀矿区各类型铀矿床中沥青铀矿的稀土元素分布模式的研究[J]. 铀矿地质,1988,4(2):94-98.
- [4] Schwinn G, Markl G. REE systematics in hydrothermal fluorite[J]. *Chemical Geology*, 2005, 216(3-4): 225-248.
- [5] 孙 涛,王志成,陈培荣,等. 南岭地区晚中生代北带花岗岩研究,苗儿山-越城岭岩体[A]. 周新民. 南岭地区晚中生代花岗岩成因与岩石圈动力学演化[C]. 北京:科学出版社,2007,504-520.
- [6] 方适宜,范立亭,朱康任,等. 孟公界花岗岩型脉状铀矿床成矿构造研究及找矿预测[J]. 铀矿地质,2007,23(3):138-144.
- [7] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3):507-513.
- [8] Boynton W V. Geochemistry of the rare earth elements; meteorite studies[A]. In: Henderson P (Ed), *Rare Earth Element Geochemistry* [C]. Elsevier, Amsterdam, 1984:63-114.
- [9] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to*

④石少华,胡瑞忠,温汉捷,等. 桂北沙子江铀矿床流体包裹体初步研究. 矿床地质(待刊).

- Mineralogy and Petrology**, 1995, 119(2-3): 213-223.
- [10] McLennan S M, Taylor S R. Rare earth element mobility associated with uranium mineralisation[J]. **Nature**, 1979, 282: 247-250.
- [11] Fryer B J, Taylor R P. Rare-earth element distributions in uraninites: Implications for ore genesis[J]. **Chemical Geology**, 1987, 63(1-2): 101-108.
- [12] Fayek M, Kyser T K. Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca basin, Saskatchewan[J]. **The Canadian Mineralogist**, 1997, 35: 627-658.
- [13] Janeczek J, Ewing R C. Structural formula of uraninite[J]. **Journal of Nuclear Materials**, 1992, 190: 128-132.
- [14] Möller P, Morteani G. On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits[A]. In: Augustithis S S. ed. **The Significance of The Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies**[C]. Athens: Theophrastus Publ, 1983: 747-191.
- [15] 余达浚, 吴仁贵, 陈培荣. 铀资源地质学[M]. 哈尔滨工程大学出版社, 2005, 54.
- [16] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. **Nature**, 1979, 279: 206-210.
- [17] 石少华, 胡瑞忠, 温汉捷, 等. 桂北沙子江铀矿床成矿年代学研究: 沥青铀矿 U-Pb 同位素年龄及其地质意义[J]. **地质学报**, 2010, 84(8): 1 175-1 182.
- [18] 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 等. 华南白垩-第三纪地壳拉张与铀成矿的关系[J]. **地学前缘**, 2004, 11(1): 153-160.

REE GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SHAZIJANG URANIUM ORE DEPOSIT, NORTHERN GUANGXI, CHINA

SHI Shao-hua^{1,2}, HU Rui-zhong¹, WEN Han-jie¹, LI Xian-guo³
SUN Ru-liang³, WANG Jia-sheng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. 310 Guangxi Geological Party, China National Nuclear Corporation, Guilin 541213, China

Abstract: REE geochemistry of 4 groups of samples (the regional stratigraphy, ore-hosting rocks, calcites and uranium ores) were analyzed by using ICP-MS method to investigate the genesis of the Shazijiang uranium ore deposit in northern Guangxi, China. Different groups of samples show significant similarities in LREE-enriched REE patterns and negative Eu anomalies. It is indicated that ore-hosting rocks and regional strata are of common sedimentary source of the continental crust. Besides, calcites and uranium ores inherited abundant REE geochemical characteristics from ore-hosting rocks. The calcites from different mineralization stages with narrow range of Y/Ho ratios between 28.86~38.22 were the products derived from the same source. From early to main and then late mineralization stage, the growing trend of negative Eu anomalies (a decrease in the δEu values: 0.34→0.26→0.25) of calcites suggests that the ore-forming fluid changed to reducing environment. In addition, uranium ores are characterized by highest ΣREE contents ($\Sigma\text{REE}=259.88\times 10^{-6}\sim 869.31\times 10^{-6}$) and ΣREE contents correlating positively with uranium ores grades, which is regarded as a clue to Simultaneous transportation of REE and U. Negative Ce anomalies of uranium ores (except for two uranium black samples) were most probably resulted from oxidation condition. Meanwhile, U(IV) distributed in uranium source was oxidized to U(VI) which is easily transported in ore-forming fluid. Whereas, positive Ce anomalies of 2 uranium black samples are attributed to supergene processes.

Key words: REE; geochemistry; Shazijiang; Miaoershan; northern Guangxi

ISSN 1001-6872(2010)04-0036-07; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Shi Shaohua, male, 30 years old, a Ph D of geochemistry. Now he is engaged in the research of economic geology and ore deposit geochemistry.