

DOI: 10.3969/j.issn.1000-0658.2023.39.036

贵州剑河圭深铀矿床物质来源和 沉积环境研究

刘开坤¹, 徐进鸿^{2,3}, 王琼¹, 彭松¹, 范云飞¹, 卢平¹

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局核资源地质调查院, 贵州 贵阳 550005; 2. 铜仁学院 经济管理学院, 贵州 铜仁 554300; 3. 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 550081)

[摘要] 贵州剑河圭深铀矿床位于南明向斜东南翼, 含矿岩系为老堡组和牛蹄塘组碳质页岩, 围岩为老堡组硅质岩。为了探究该矿床的物质来源和沉积环境, 文章在野外地质调查的基础上, 开展了全岩元素地球化学特征研究, 结果表明: 硅质岩和碳质页岩的 Zr/Hf 和 Y/Ho 值变化较大, 且具有平坦的稀土元素配分模式, 指示成岩成矿物质来源受大陆风化和海水作用共同控制; 硅质岩和碳质页岩都具有较低的 Th/U 值 (最大值为 0.25)、较高的 δU 值 (最小值为 1.84) 和 V/(V+Ni) 值 (最小值为 0.87), 在稀土元素配分模式图上具有 Ce 负异常, 指示圭深铀矿床形成于缺氧还原的沉积环境。

[关键词] 铀矿床; 碳硅泥岩; 老堡组; 物质来源; 沉积环境; 圭深

[文章编号] 1000-0658(2023)03-0433-13 **[中图分类号]** P595 **[文献标志码]** A

碳硅泥岩型铀矿是重要的工业类型之一, 它是指产于未变质或弱变质海相碳酸盐岩、硅质岩、泥岩及其过渡型岩类中的铀矿床^[1-4]。这些矿床中 Mo、Ni、PGE 和 REE+Y 等金属元素含量较高, 具有很好的综合利用潜力^[1,3]。碳硅泥岩型铀矿形成后常遭遇后期构造热液的影响, 又可进一步划分为风化壳型、沉积-成岩型、淋积型和热液叠加改造型铀矿床^[5-9]。

贵州具有丰富的碳硅泥岩型铀矿资源, 已发现一系列碳硅泥岩型铀矿床(点), 如龙湾铀矿床和圭深铀矿床^[10-12]。成矿事件主要与震旦纪-早寒武世富有机质黑色沉积建造有关^[13]。贵州已发现的碳硅泥岩型铀矿床主要赋存于震旦系-下寒武统老堡组中, 含矿岩系以富有机质碳质页岩为主, 围岩主要为硅质岩^[10-12]。

黔东南广泛发育震旦纪-早寒武世黑色岩系, 是贵州最重要的碳硅泥岩型铀矿产地^[10-12]。圭深铀矿床是黔东南南明向斜东南翼最新发现的一个碳硅泥岩型铀矿床, 铀、钒都超过边界品位, 同时伴生钼、镍、稀土元素等多种金属元素, 综合利用前景良好^[10]。前人对这个矿床开展了地质特征等方面的研究, 但是有关其成岩成矿物质来源和沉积环境等还存在争议^[10]。本文以圭深铀矿床的鸭寨剖面为研究对象, 在系统采样的基础上, 通过元素地球化学研究, 以查明该矿床的成岩成矿物质来源和沉积环境。

1 区域地质背景

震旦纪-早寒武世, 贵州海水深度具有自西北向东南逐渐加深的趋势, 在东西方向形成

[基金项目] 贵州省重要类型铀矿成矿规律与找矿预测研究项目 (编号: MCHC-ZG20212206-2) 和贵州省教育厅高等学校科学研究项目青年项目 (编号: 黔教技[2022]349号) 联合资助。

[收稿日期] 2022-12-20 **[改回日期]** 2023-03-02

[作者简介] 刘开坤 (1983—), 男, 贵州锦屏人, 高级工程师, 学士, 主要从事地质矿产勘查研究。E-mail: kunlin618@163.com

[通信作者] 徐进鸿 (1989—), 男, 贵州遵义人, 副教授, 博士, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: jgyxjh@gztrc.edu.cn

多种沉积相共存的局面,发育一套高度富集磷、铀、钼、钒、镍、稀土元素等多种成矿元素的黑色岩系^[13-14]。贵州西部以碳酸盐沉积与陆源碎屑沉积为主,各类底栖生物发育,主要沉积地层为灯影组灰岩和牛蹄塘组碳质页岩;东部以较深水半活动性的陆源碎屑沉积为主,各

类重力流沉积发育,富含浮游生物化石,沉积地层主要为老堡组和牛蹄塘组,其中老堡组岩性主要为硅质岩夹薄层泥页岩,牛蹄塘组主要为碳质页岩。由于受区域北北东向同沉积断裂的影响,贵州晚震旦世-早寒武世沉积相带多呈北北东向展布^[15](图 1)。

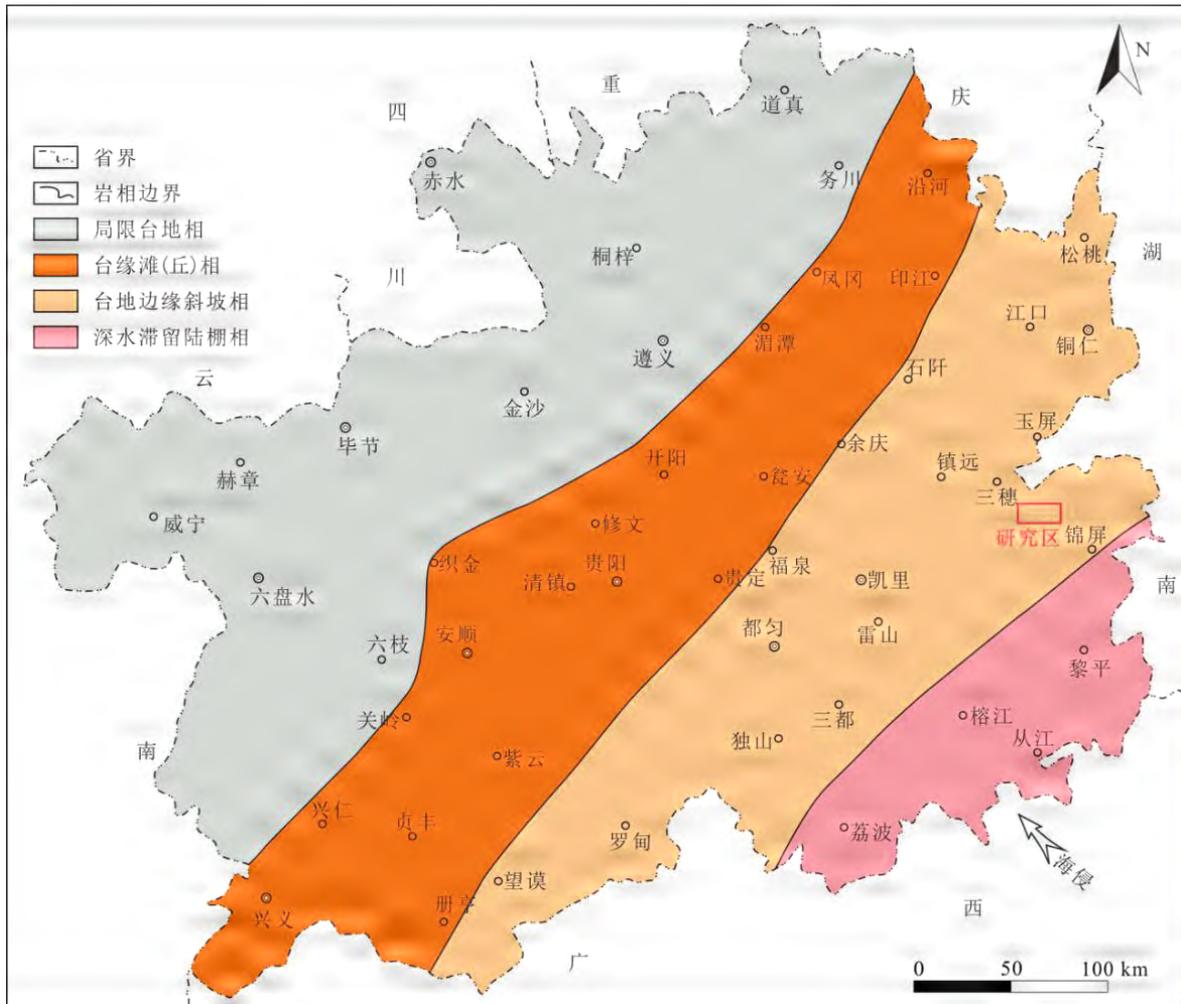


图 1 贵州晚震旦世-早寒武世岩相古地理图(据文献[16]修改)

Fig. 1 Late Sinian–Early Cambrian lithofacies paleogeography of Guizhou province (modified after reference[16])

贵州地区主要经历雪峰期、加里东期、燕山期构造运动,褶皱和断裂发育。在黔东南地区,褶皱构造主要有三穗向斜、南明向斜、盘山背斜、竹坪向斜、崇梭溪背斜、登都向斜及断层旁侧的牵引褶皱,多呈北东向展布。断裂构造以北东和北东东向为主,多期构造作用导致地层重复和缺失,主要断层有小堡正断层、泡木园拉伸断裂带、蕉溪东西向挤压断裂带、杨柳塘拉伸断裂带、翻滚平推断层、织云逆断层^[15]。

区域岩浆活动不发育,仅在镇远发育少量煌斑岩岩脉,岩脉规模小,单个岩脉一般长几米至数十米,最长 400 余米,厚几厘米至 6 m,一般多为 0.3~1.0 m,且常风化呈黄色土状物而不易发现,但是铈、钼、铜、铅、锌和金刚石含量较高^[17-19]。

2 矿床地质特征

南明向斜位于贵州东南部,震旦纪一早寒

武世属台地边缘斜坡相, 轴向为 35° , 长35 km, 宽12 km^[10](图2)。向斜核部出露地层主要为下寒武统, 部分地区受构造影响, 翼部地层缺失, 直接与震旦系不整合接触; 两翼地层由内向外依次发育上震旦统-下寒武统老堡组和下

寒武统牛蹄塘组, 倾角为 $40^\circ\sim 50^\circ$ 。受北北东和东西向断层的影响, 南明向斜轴线呈“S”型展布^[10]。向斜的西南缘出露二叠系^[10]。钻孔、剥土和探槽工程显示向斜老堡组碳质页岩具有较高的放射性^[10]。

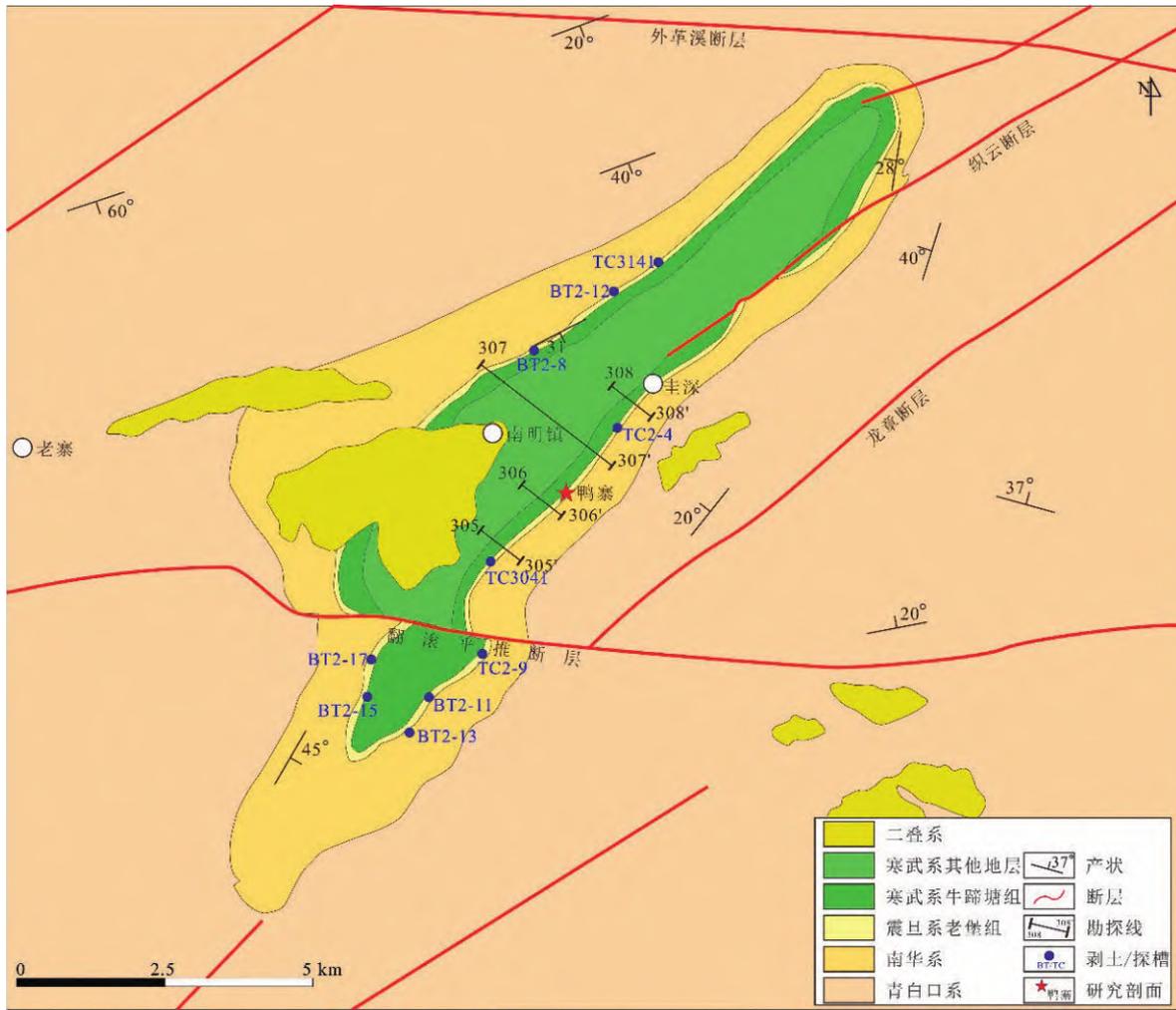


图2 南明向斜地质简图及鸭寨剖面位置^[10]

Fig. 2 Geological map of the Nanming syncline with the studied Yazhai section^[10]

圭深铀矿床位于南明向斜东南翼(图2), 主要产出老堡组顶部的黑色薄层硅质岩与碳质泥岩、含碳质粉砂岩互层中以及牛蹄塘组一段底部碳质页岩内^[10]。矿体呈层状、似层状, 产状与围岩一致; 已发现5个矿(化)层, 单层沿走向长230~730 m, 厚0.32~0.44 m^[10](图3)。

鸭寨剖面位于圭深铀矿床西南端, 剥土和探槽工程显示剖面中主要含铀岩性为老堡组碳质页岩, 伽马照射量率多为 $50\sim 270\text{ nC}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ ^[10]。

剖面出露地层主要是下寒武统牛蹄塘组和上震旦统-下寒武统老堡组(图4a, b)。牛蹄塘组主要为灰黑-黑色薄层碳质页岩, 出露厚度约为45 m(图4a, c); 常含细粒黄铁矿, 水平层理发育, 磷、钼、钒等多金属含量较高。老堡组以黑色-灰黑色薄至中层硅质岩夹薄层碳质页岩为主(图4b、d), 出露厚度约60 m, 发育水平层理。本次研究分别采集老堡组硅质岩7件、老堡组碳质页岩4件和牛蹄塘组碳质页岩4件。

3 分析方法

去除样品的边部和氧化的部分后,先将样品碎成小块,再研磨成200目以下粉末,最后进行全岩主微量元素测试。主量和微量元素分别使用 Thermo Fisher 公司生产的 ARL Perform' X 4200 型 X 射线荧光光谱仪和日本岛津公司生产的 Perkin-Elmer Sciex ELAN DRC-e 型 ICP-MS 分析仪测试,分析精度分别优于 1% 和 10%,具体实验步骤见 Qi 等^[20],分析结果见表 1。实验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完成。

4 分析结果

4.1 主量元素

分析结果表明,鸭寨剖面上震旦统-下寒武统老堡组硅质岩以 SiO_2 为主, $w(\text{SiO}_2)$ 值为 84.79%~97.10% (平均值为 93.55%);其次含有少量 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、 Na_2O 和 S,质量分数分别为 0.44%~1.28% (平均值为 0.69%)、0.24%~0.98% (平均值为 0.68%)、0.27%~0.57% (平均值为 0.36%) 和 0.03%~0.30% (平均值为 0.15%); $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{K}_2\text{O})$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 和 $w(\text{TiO}_2)$ 值很低,最高分别为 0.14%、0.23%、0.26% 和 0.30%; $w(\text{MnO})$ 和 $w(\text{MgO})$ 值绝大多数小于检出限,最高分别为 0.01% 和 0.04%。

老堡组碳质页岩的主量元素以 SiO_2 为主, $w(\text{SiO}_2)$ 值为 19.80%~63.34% (平均值为 35.14%);其次为 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、 K_2O 和 P_2O_5 ,质量分数分别为 4.39%~11.35% (平均值为 7.28%)、0.24%~3.80% (平均值为 1.53%)、0.66%~1.68% (平均值为 1.20%) 和 0.83%~10.14% (平均值为 4.40%); $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 和 $w(\text{S})$ 值较低,分别为 0.33%~0.92% (平均值为 0.63%)、0.11%~0.73% (平均值为 0.39%)、0.01%~0.51% (平均值为 0.18%)、0.69%~1.50% (平均值为 1.06%) 和 0.14%~1.56% (平均值为 0.82%); $w(\text{MnO})$

值全部小于检出限。

牛蹄塘组碳质页岩的主量元素以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主, $w(\text{SiO}_2)$ 值和 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 值分别为 51.45%~86.56% (平均值为 67.96%) 和 6.80%~17.10% (平均值为 12.29%);其次含有少量 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、 MgO 、 K_2O 和 P_2O_5 ,质量分数分别为 0.39%~10.77% (平均值为 5.61%)、0.67%~3.57% (平均值为 2.03%)、0.32%~1.65% (平均值为 1.09%) 和 0.11%~2.88% (平均值为 1.63%); $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 和 $w(\text{S})$ 值较低,分别为 0.03%~0.58% (平均值为 0.34%)、0.31%~0.63% (平均值为 0.46%)、0.35%~0.78% (平均值为 0.56%) 和 0.04%~0.10% (平均值为 0.07%); $w(\text{MnO})$ 值很低,最高仅为 0.03%。

4.2 微量元素

老堡组硅质岩元素质量分数变化较大,在多元素上地壳标准化图解中(图 5a),富集 10 倍以上的元素是 Mo 和 Cd, $w(\text{Mo})$ 值和 $w(\text{Cd})$ 值分别为 31.5×10^{-6} ~ 74.2×10^{-6} (平均值为 49.2×10^{-6}) 和 0.53×10^{-6} ~ 55.0×10^{-6} (平均值为 14.0×10^{-6});富集倍数在 1~10 倍之间的元素有 V、Cr、Cu、Zn、As、Sb、Pb、Ba 和 U,其中成矿元素 $w(\text{U})$ 值为 3.04×10^{-6} ~ 38.8×10^{-6} (平均值为 19.6×10^{-6});强烈亏损 Sc、Co、Ga、Rb、Sr、Zr、Nb、In、Cs、Hf、Ta 和 Th。

老堡组碳质页岩微量元素质量分数较高(图 5a),V、Mo、Cd、Sb 和 U 发生明显富集,富集倍数都在 10 倍以上,其中成矿元素 $w(\text{U})$ 值为 318×10^{-6} ~ 602×10^{-6} (平均值为 476×10^{-6});Zn、As 和 Y 一定富集,富集倍数在 1 倍以上;亏损 Sc、Co、Ga、Rb、Zr、In、Sn、Hf 和 Ta。

与老堡组碳质页岩相似,牛蹄塘组碳质页岩微量元素质量分数也较高(图 5b),V、Mo、Sb 和 U 富集倍数在 10 倍以上,其中成矿元素 $w(\text{U})$ 值为 27.5×10^{-6} ~ 609×10^{-6} (平均值为 308×10^{-6});Cu、Ge、As、Y、Cd、Ba 和 Pb 一定富集,富集倍数在 1 倍以上;亏损 Co、Zr、Nb、Hf 和 Ta。

表 1 圭深铀矿床的主量/%和微量、稀土元素/ 10^{-6} 分析结果
Table 1 Major (%) and trace element and REE(10^{-6}) contents for Guishen uranium deposit

样号	YZ-H7	YZ-H9	YZ-H11	YZ-H13	YZ-H15	YZ-H17	YZ-H19	YZ-H12	YZ-H14	YZ-H16	YZ-H18	YZ-H1	YZ-H3	YZ-H4	YZ-H5	
	老堡组						老堡组						牛蹄塘组			
地层	硅质岩						碳质页岩						碳质页岩			
岩性	硅质岩						碳质页岩						碳质页岩			
SiO ₂	97.10	84.79	96.06	94.97	95.34	96.42	95.42	24.06	20.52	19.80	63.34	65.39	51.45	86.56	66.33	
Al ₂ O ₃	0.60	1.28	0.48	0.52	0.44	0.65	0.54	6.67	4.39	11.35	5.54	13.78	17.10	6.80	12.16	
Fe ₂ O ₃ ^T	0.74	0.24	0.77	0.67	0.65	0.98	0.81	0.24	0.26	3.80	0.86	4.45	10.77	0.39	6.91	
MgO	/	0.04	/	/	/	/	/	0.74	0.33	0.92	0.53	1.34	3.57	0.67	2.35	
CaO	0.14	0.06	0.08	0.05	0.04	0.05	0.07	0.32	0.33	0.73	0.11	0.58	0.41	0.03	0.39	
Na ₂ O	0.27	0.27	0.28	0.27	0.57	0.35	0.36	0.01	0.01	0.01	0.51	0.31	0.63	0.38	0.49	
K ₂ O	0.11	0.23	0.09	0.10	0.09	0.11	0.10	1.43	0.66	1.09	1.68	1.58	1.00	1.65	0.32	
MnO	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.01	0.03	/	0.01	
P ₂ O ₅	0.16	0.26	0.11	0.10	0.09	0.09	0.07	2.12	2.35	10.14	0.83	2.88	2.17	0.11	1.65	
TiO ₂	0.03	0.30	0.06	0.15	0.11	0.06	0.11	1.50	1.17	0.80	0.69	0.78	0.72	0.40	0.35	
S	0.03	0.14	0.12	0.10	0.14	0.30	0.16	0.46	1.56	1.08	0.14	0.10	0.06	0.04	0.06	
LOI	1.23	11.20	2.05	3.52	2.05	0.83	2.08	59.19	66.63	45.14	24.82	7.52	10.79	3.29	8.23	
SUM	100.37	98.8	100.06	100.41	99.49	99.79	99.72	96.75	98.2	94.86	99.05	98.72	98.7	100.32	99.24	
Li	2.10	2.05	2.83	8.00	1.20	1.77	1.15	8.05	3.18	16.4	10.9	26.8	69.1	7.55	32.7	
Be	0.288	0.426	0.364	0.620	0.260	0.314	0.436	7.53	4.59	9.55	6.05	3.92	4.97	1.49	3.89	
Sc	0.442	0.917	0.280	0.299	0.211	0.685	0.129	8.44	12.1	5.63	6.45	21.1	25.9	6.69	8.69	
V	428	1168	347	360	467	117	495	1909	1019	16290	2222	1227	1697	3780	1376	
Cr	629	173	588	574	585	464	613	324	202	96.5	201	205	224	247	129	
Co	1.53	1.64	1.71	1.63	1.92	2.17	1.91	2.07	2.56	3.79	1.98	2.31	10.2	1.55	6.94	
Ni	9.80	32.5	11.9	17.8	25.7	14.5	40.4	32.8	33.4	49.6	41.9	35.0	161	/	200	
Cu	53.2	97.1	71.5	208	160	11.1	77.0	214	260	171	14.6	480	599	111	230	
Zn	28.0	70.8	67.5	79.5	346	32.3	986	203	249	192	54.3	282	233	15.9	257	
Ga	1.73	5.25	1.14	1.82	1.12	0.830	1.62	15.2	14.2	6.40	17.8	24.2	23.6	10.7	9.01	
Ge	0.734	0.466	0.510	1.39	1.50	0.309	2.19	6.00	2.59	0.943	1.89	2.69	2.92	2.01	1.98	
As	21.6	5.77	10.4	21.4	11.1	11.0	9.85	24.5	31.6	269	42.3	43.7	73.6	4.70	80.5	
Rb	3.76	7.64	2.38	2.79	2.02	3.08	3.02	35.4	18.9	17.7	47.8	62.7	54.2	63.9	13.2	
Sr	21.4	17.0	40.7	23.1	17.2	20.6	18.2	62.5	303	511	103	389	495	15.4	305	
Y	53.0	39.3	15.3	15.5	50.5	3.27	4.70	266	203	193	158	169	139	35.8	132	
Zr	16.0	37.2	8.80	6.45	9.50	14.2	7.70	126	139	82.7	121	224	232	106	87.1	
Nb	1.40	0.846	0.920	0.720	0.680	1.26	0.620	16.2	18.7	11.1	14.4	12.0	11.5	5.97	5.82	
Mo	55.4	74.2	43.0	49.4	47.8	31.5	36.1	137	187	#	#	122	265	17.4	278	

表1(续)

岩性	YZ-H7	YZ-H9	YZ-H11	YZ-H13	YZ-H15	YZ-H17	YZ-H19	YZ-H12	YZ-H14	YZ-H16	YZ-H18	YZ-H1	YZ-H3	YZ-H4	YZ-H5
地层	老堡组														
	硅质岩							碳质页岩							
Ag	33.2	2.44	9.10	34.3	3.39	1.01	4.26	137	44.6	19.1	33.3	2.40	1.62	3.59	22.3
Cd	0.574	0.530	1.63	2.61	9.40	0.645	55.0	1.67	1.45	4.89	2.01	1.44	2.75	0.081	4.11
In	0.005	0.080	0.002	0.008	0.002	0.001	0.007	0.021	0.012	0.012	0.015	0.069	0.065	0.015	0.009
Sn	0.332	10.2	0.244	0.575	0.237	0.225	0.319	0.868	0.636	0.344	1.08	3.08	3.22	1.53	0.977
Sb	20.2	4.36	4.53	9.00	8.10	2.81	13.5	46.1	81.4	80.5	46.1	30.6	42.0	4.30	21.1
Cs	0.300	0.723	0.243	0.300	0.201	0.201	0.225	3.79	1.65	1.75	3.99	7.97	8.56	3.74	1.68
Ba	450	486	2973	752	373	227	262	13 949	9 711	8 392	3 077	10 708	4 507	1 290	2 271
La	4.26	6.74	6.30	7.50	8.05	2.02	2.17	176	156	73.7	125	89.8	59.6	22.7	28.2
Ce	5.08	9.06	4.82	5.95	5.40	2.37	1.93	160	147	72.7	104	163	108	35.4	45.6
Pr	1.58	1.46	1.10	1.48	1.89	0.340	0.417	33.5	26.8	12.8	19.1	25.6	17.3	5.65	8.53
Nd	9.72	6.53	4.43	6.40	8.85	1.25	1.67	146	116	54.0	77.9	123	84.8	23.9	48.8
Sm	3.44	1.66	0.870	1.23	2.22	0.233	0.314	32.3	26.3	11.8	13.7	34.6	25.0	4.13	18.0
Eu	0.920	0.406	0.298	0.259	0.600	0.060	0.072	8.72	7.20	3.26	2.67	9.70	9.20	0.762	6.32
Gd	4.98	2.94	1.21	1.39	3.99	0.244	0.378	37.8	31.6	15.9	15.5	40.7	31.3	4.04	27.8
Tb	0.752	0.559	0.214	0.224	0.730	0.046	0.070	5.68	4.36	2.62	2.20	5.60	4.63	0.660	3.93
Dy	4.88	4.30	1.60	1.53	5.50	0.359	0.540	34.9	25.8	19.1	14.4	32.2	26.1	4.64	21.4
Ho	1.12	1.04	0.40	0.368	1.36	0.096	0.135	7.35	5.23	4.72	3.39	5.86	4.80	1.10	3.90
Er	3.06	2.95	1.24	1.10	4.08	0.343	0.432	19.2	13.3	14.7	9.57	14.4	11.4	3.26	9.01
Tm	0.404	0.411	0.187	0.158	0.610	0.066	0.068	2.51	1.64	2.36	1.25	1.88	1.41	0.483	1.10
Yb	2.34	2.35	1.22	0.945	3.84	0.515	0.448	14.2	8.96	15.9	6.93	10.5	7.87	3.09	5.98
Lu	0.336	0.319	0.181	0.138	0.585	0.085	0.068	1.90	1.21	2.39	0.982	1.36	1.01	0.449	0.779
Hf	0.342	0.886	0.280	0.187	0.207	0.390	0.265	3.11	3.25	1.90	2.74	6.19	5.98	2.98	2.38
Ta	0.050	0.088	0.050	0.038	0.042	0.084	0.049	0.708	0.672	0.397	0.608	0.906	0.835	0.500	0.397
W	1.89	0.521	2.30	1.77	2.31	1.68	1.94	12.6	17.8	10.0	11.1	2.62	5.81	1.22	6.34
Tl	0.510	0.397	0.318	0.331	0.650	0.555	0.545	1.49	0.953	14.5	1.47	1.92	2.12	2.72	1.22
Pb	9.70	11.0	12.0	24.7	13.4	9.55	10.3	335	368	136	343	118	136	16.7	41.1
Bi	0.020	0.018	0.014	0.014	0.024	0.116	0.022	0.582	0.566	0.299	0.623	0.254	0.339	0.137	0.098
Th	0.506	1.09	0.303	0.378	0.256	0.462	0.272	7.14	8.00	4.50	7.88	14.1	15.3	6.99	5.03
U	38.8	34.6	16.9	23.8	14.3	3.04	3.09	493	522	602	318	353	609	27.5	222

注: /表示低于检出限; #表示含量太高未测出。

4.3 稀土元素

老堡组硅质岩中稀土元素质量分数较低,总量(ΣREE)为 $8.02 \times 10^{-6} \sim 47.7 \times 10^{-6}$ (平均值为 28.5×10^{-6})。LREE/HREE 值为 1.31~3.90 (平均值为 2.56), $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 0.12~0.50 (平均值为 0.27), 轻重稀土分异不明显。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 0.19~1.31 (平均值为 0.80), $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 0.23~1.04 (平均值为 0.59), 说明轻稀土和重稀土分异都不明显。 δEu 值为 0.80~1.26 (平均值为 0.98), δCe 值为 0.33~0.68 (平均值为 0.50)。在上地壳标准化配分模式图上, 相对富集重稀土元素和轻微的 Ce 负异常(图 5c)。

老堡组碳质页岩中稀土元素质量分数很高, 总量(ΣREE)为 $306 \times 10^{-6} \sim 680 \times 10^{-6}$ (平均值为 490×10^{-6})。LREE/HREE 值为 2.94~6.31 (平均值为 4.70), $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 0.29~1.14 (平均值为 0.79), 轻重稀土分异不明显。 $(\text{La}/$

$\text{Sm})_N$ 值为 0.83~1.38 (平均值为 1.04), $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 0.49~1.73 (平均值为 1.14), 表明轻稀土和重稀土分异都不明显。 δEu 值为 0.79~1.08 (平均值为 0.98), δCe 值为 0.49~0.56 (平均值为 0.52)。在上地壳标准化配分模式图上, 相对富集重稀土元素和轻微的 Ce 负异常(图 5c)。

牛蹄塘组碳质页岩中稀土元素质量分数较高, 总量(ΣREE)为 $110 \times 10^{-6} \sim 558 \times 10^{-6}$ (平均值为 326×10^{-6})。LREE/HREE 值为 2.10~5.22 (平均值为 3.67), $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为 0.30~0.54 (平均值为 0.44), 轻重稀土分异不明显。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值为 0.24~0.83 (平均值为 0.48), $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 值为 0.64~2.28 (平均值为 1.61), 说明轻稀土和重稀土分异都不明显。 δEu 值为 0.81~1.43 (平均值为 1.14), δCe 值为 0.69~0.80 (平均值为 0.75)。在上地壳标准化配分模式图上, 相对富集中稀土元素和轻微的 Ce 负异常(图 5d)。

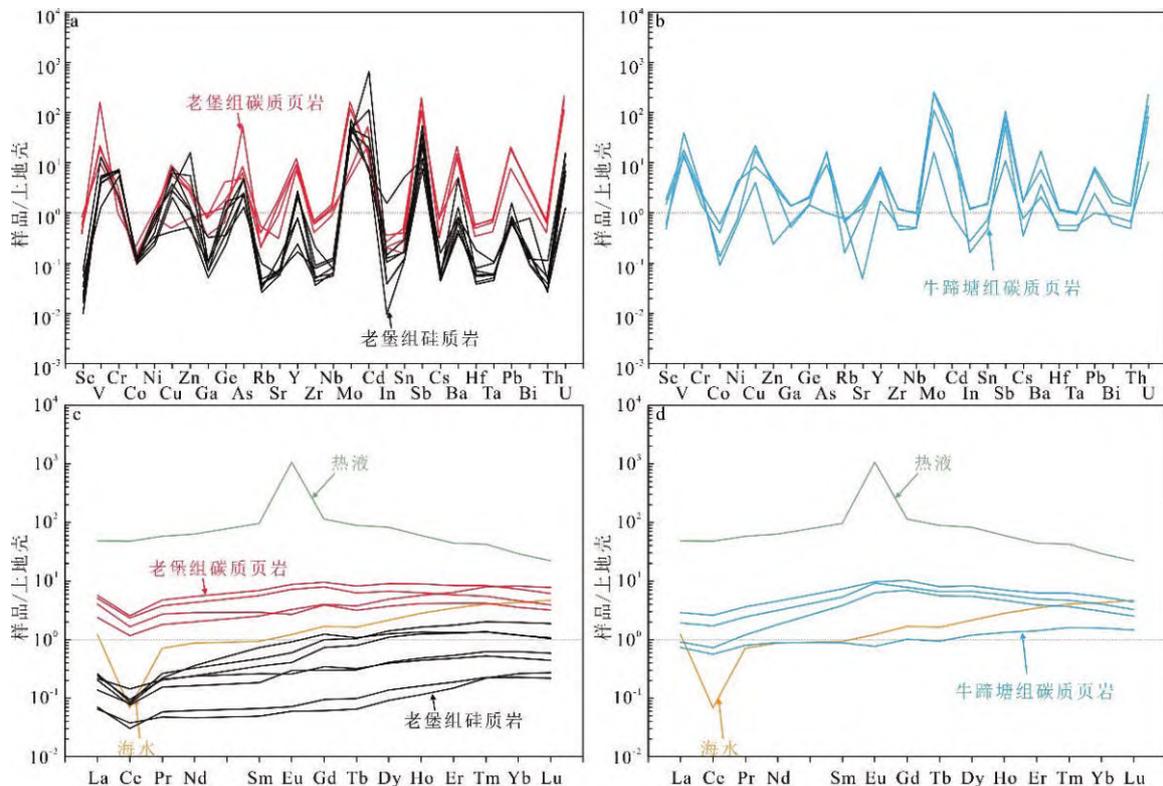


图 5 圭深铀矿床多元素上地壳标准化图解(a,b)和稀土元素上地壳均一化配分曲线(c,d)(上地壳、海水和热液数据分别引自文献[21]、[22]和[23])

Fig. 5 Upper crust-normalized multi-elements (a,b) and REE patterns (c,d) for Guishen uranium deposit (data of upper crust, seawater and hydrothermal are cited from reference [21], [22] and [23], respectively)

5 讨论

5.1 成岩成矿物质来源

前人的研究表明海洋沉积物主要受到海底热液和大陆风化控制^[24-26]。Zr和Hf地球化学性质相似,但是在海洋环境中具有不同的表层络合能力,因此Zr/Hf值可识别海相沉积环境和非海相沉积环境^[27-28]。上地壳和海水的Zr/Hf值分别为36和85~130^[21,27-28]。鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的Zr/Hf值分别为29.06~46.78、40.51~44.16和35.57~38.80,介于上地壳和海水之间,暗示圭深铀矿床成岩成矿物质来自于大陆风化和海水的混合。

稀土元素和Y具有相似的地球化学性质,在海洋沉积物中主要受到陆源风化物质、海水和海底热液控制,其含量和配分模式图可以有效识别物质来源^[21-22,27-28]。通常与热液有关的沉积物具有明显Eu正异常^[23],鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的稀土元素在上地壳标准化配分模式图上没有明显的Eu正异常(图5c、d);此外热液的Y/Ho值通常很低(<27)^[23],鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的Y/Ho值分别为34.24~47.32、36.19~46.61和28.84~33.85,排除热液作用的影响。

沉积物的Ce异常受到海水氧化还原状态和后期成岩作用共同控制,因此在使用Ce异常表征沉积环境时,需要先排除后期地质作用的影响^[29]。前人的研究表明当沉积样品具有相对平坦的稀土元素配分模式和 $(La/Sm)_N > 0.35$ 时,表明后期成岩作用的影响较小^[30]。鸭寨剖面除样品YZ-H7(0.18)和YZ-H5(0.23)外,其余样品的 $(La/Sm)_N > 0.35$,表明多数样品在形成后都没有遭受明显的后期成岩作用影响,因此Ce异常可以代表他们沉积时的氧化还原信息。

海水具有明显的Ce负异常,相对亏损轻稀土元素和较大的Y/Ho值(44~74)^[31]。鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的相对亏损轻稀土元素,相对富集重稀土元素特征,与海水相似(图5c、d)。但Ce负异常不明显,Y/Ho值为28.84~47.32,表明圭深铀矿床稀土元素不可能单独来自海水,需要一个Y/Ho值较低的端元进行混合。上地壳的Y/Ho值为25,在Y/Ho-Zr/Hf

图解中(图6),鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的介于上地壳和海水之间,暗示圭深铀矿床成岩成矿物质受到陆源碎屑物质和海水共同约束。

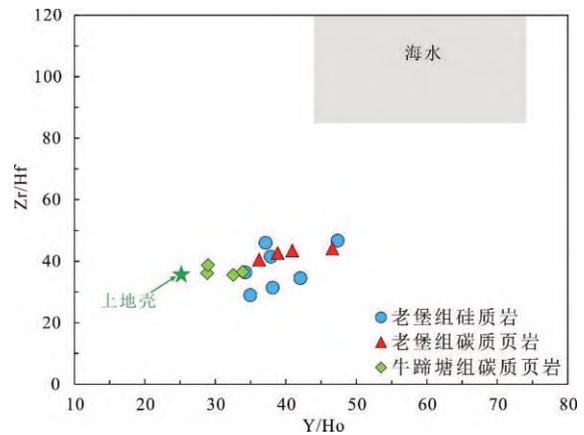


图6 圭深铀矿床Y/Ho-Zr/Hf图解(底图据文献[21,27-28])

Fig. 6 Y/Ho-Zr/Hf diagram for Guishen uranium deposit (base map after reference[21,27-28])

综合鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩微量和稀土元素分析结果,指示圭深碳泥岩型铀矿成岩成矿物质来源受大陆风化和海水共同作用。

5.2 沉积环境

U属于氧化还原敏感元素,成矿作用与沉积环境的氧化还原程度密切相关,可以通过计算沉积物中 δU 和U/Th值识别氧化还原环境^[32-34]。通常以U+Th/3来代表海水自生铀含量,当 $\delta U (\delta U = 2U/(U+Th/3)) > 1$ 代表缺氧环境;当 $\delta U < 1$ 代表正常的海水环境^[32]。当Th/U值介于0~2之间指示缺氧环境,而Th/U > 3.8指示氧化环境^[33-34]。鸭寨剖面老堡组硅质岩的 δU 和Th/U值分别为1.37~1.92和0.01~0.15,老堡组碳质页岩的 δU 和Th/U值分别为1.83~1.96和0.01~0.03,牛蹄塘组碳质页岩的 δU 和Th/U值分别为1.13~1.87和0.02~0.25,表明圭深铀矿床形成于缺氧沉积环境中。

海相沉积物中Cr和V主要来源于陆源风化碎屑物,沉积环境中的有机质会优先吸附V,进而导致还原沉积物相对富集V,因此可以用V/Cr值判断沉积环境^[33,35]。当V/Cr值 > 4.25时,代表缺氧环境;当V/Cr值介于2~4.25之间时,代表贫氧环境;当V/Cr值 < 2时,代表富氧环境^[33]。圭深铀矿床的

老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的 V/Cr 值为 0.25~0.81、5.04~168.81 和 5.99~15.30, 表明该矿床铀成矿作用发生于还原环境中。

沉积岩的 Ni/Co 值可以表征其形成时的氧化还原环境, 当 Ni/Co 值 < 5, 指示富氧环境; 当 Ni/Co 值介于 5~7 之间时, 指示贫氧沉积环境; 当 Ni/Co 值 > 7 时, 指示缺氧环境^[33]。鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的 Ni/Co 值分别为 6.40~21.18、13.05~21.16 和 15.15~28.82。在 Th/U-Ni/Co 图解中(图 7a), 样品绝大部分投点位于缺氧环境中, 暗示圭深铀矿床形成于缺氧的还原沉积环境。

海水中 V 和 Ni 具有不同的地球化学行为, V 在氧化环境中富集, 而 Ni 在还原环境中富集, 因此可以根据 V/(V+Ni) 值识别海水的氧化还原环境^[36-37]。当 V/(V+Ni) 值介于 0.84~0.89 之间, 暗示缺氧环境; 当 V/(V+Ni) 值介于 0.54~0.82 之间, 暗示贫氧环境; 当 V/(V+Ni) 值介于 0.46~0.60 之间, 暗示氧化环境^[36]。鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的 V/(V+Ni) 值分别为 0.89~0.98、0.97~1.00 和 0.87~0.97。在 Th/U-V/(V+Ni) 图解中(图 7b), 样品投点全部位于 0.6 之上, 表明圭深碳硅泥岩型铀矿床的形成环境是以缺氧为主的沉积环境。

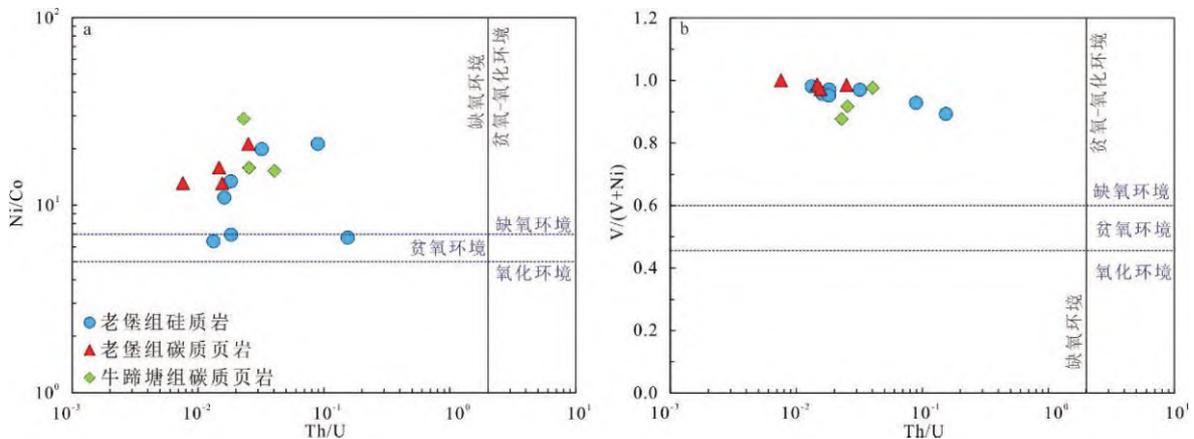


图 7 圭深铀矿床 Th/U-Ni/Co 图解(底图据文献[33-34])(a) 和 Th/U-V/(V+Ni) 图解(底图据文献[33,37])(b)
Fig. 7 Th/U-Ni/Co (base map after reference[33-34]) (a) and Th/U-V/(V+Ni) (base map after reference[33, 37]) (b) diagrams for Guishen uranium deposit

鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的 δCe 值分别为 0.32~0.66、0.48~0.67 和 0.68~0.78, 稀土元素在上地壳标准化配分模式图上具有 Ce 负异常(图 5c、d), 说明圭深矿床形成于缺氧还原环境。

综合鸭寨剖面样品的微量和稀土元素氧化还原判定指标, 表明圭深碳硅泥岩铀矿形成于贫氧-缺氧的还原环境。

6 结论

通过对黔东南南明向斜圭深铀矿床鸭寨剖面老堡组硅质岩和含矿碳质页岩以及牛蹄塘组硅质岩的全岩主量、微量和稀土元素研究, 获得主要结论如下:

1) 鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的 Zr/Hf 值分别为 29.06~

46.78、40.51~44.16 和 35.57~38.80, Y/Ho 值分别为 34.24~47.32、36.19~46.61 和 28.84~33.85, 表明圭深碳硅泥岩型铀矿床成岩成矿物质来源受大陆风化和海底热液共同作用;

2) 鸭寨剖面老堡组硅质岩、碳质页岩和牛蹄塘组碳质页岩的 δU 值、Th/U 值、Ni/Co 值和 V/(V+Ni) 值分别为 1.13~1.92、0.01~0.25、6.40~28.82 和 0.87~1.00, 在上地壳标准化配分模式图上明显的 Ce 负异常, 表明圭深矿床成矿作用发生在贫氧-缺氧环境与还原环境。

致谢: 样品测试过程中得到中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验杨淑勤工程师、胡静工程师和黄艳工程师的帮助, 在此一并感谢。

[参考文献]

- [1] 蔡煜琦,张金带,李子颖,等. 中国铀矿资源特征及成矿规律概要[J]. 地质学报,2015,89(6):1051-1069. CAI Yuqi, ZHANG Jindai, LI Ziyang, et al. Outline of uranium resources characteristics and metallogenetic regularity in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(6): 1051-1069(in Chinese).
- [2] 朱鹏飞,蔡煜琦,郭庆银,等. 中国铀矿资源成矿地质特征与资源潜力分析[J]. 地学前缘,2018,25(3):148-158. ZHU Pengfei, CAI Yuqi, GUO Qingyin, et al. Metallogenetic and geological characterization and resource potential assessment of uranium resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 148-158(in Chinese).
- [3] 李治兴,秦明宽,漆富成,等. 含铀磷块岩型矿床研究现状和未来展望[J]. 铀矿地质,2020,36(6):520-528. LI Zhixing, QIN Mingkuan, QI Fucheng, et al. Research status and prospect of uranium-bearing phosphorite deposits[J]. Uranium Geology, 2020, 36(6): 520-528(in Chinese).
- [4] 赵凤民. 中国碳硅泥岩型铀矿地质工作回顾与发展对策[J]. 铀矿地质,2009,25(2):91-97. ZHAO Fengmin. An review on geology study of carbonaceous-siliceous-pelitic rock type uranium deposit in China and the strategy for its development [J]. Uranium Geology, 2009, 25(2): 91-97 (in Chinese).
- [5] 张待时. 中国碳硅泥岩型铀矿成矿规律探讨[J]. 铀矿地质,1994,10(4):207-211. ZHANG Daishi. Discussion on metallogenetic regularities of carbonate-siliceous-pelitic rock type uranium deposits in China[J]. Uranium Geology, 1994, 10(4):207-211(in Chinese).
- [6] 曾天柱. 碳硅泥岩型铀矿成矿特征,形成机理及找矿前景的讨论[J]. 铀矿地质,2002,18(1):46-51. ZENG Tianzhu. Discussion on metallogenic characteristics, formation mechanism and prospecting vistas of carbonaceous-siliceous-argillitic rock type uranium deposits[J]. Uranium Geology, 2002, 18(1): 46-51(in Chinese).
- [7] 张成江,倪师军,徐争启,等. 扬子地台西缘及邻区重大地质事件与铀成矿作用初探[J]. 矿物学报,2009,29(增刊):648-649. ZHANG Chengjiang, NI Shijun, XU Zhengqi, et al. Major geological events and uranium mineralization in the western margin of Yangtze Terrace and adjacent areas[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(S1): 648-649(in Chinese).
- [8] 漆富成,张宇龙,李治兴,等. 中国碳硅泥岩型铀矿床时空演化规律[J]. 铀矿地质,2012,28(2):65-71. QI Fucheng, ZHANG Zilong, LI Zhixing, et al. Temporal and spatial evolution pattern of carbonaceous-siliceous-argillaceous rock type uranium deposits in China[J]. Uranium Geology, 2012, 28(2): 65-71(in Chinese).
- [9] 宋昊,徐争启,宋世伟,等. 桂西大新-钦甲地区辉绿岩脉地球化学与锆石 U-Pb 同位素年代学及对碳硅泥岩型铀矿床成因的启示[J]. 岩石学报,2019,35(9):2845-2863. SONG Hao, XU Zhengqi, SONG Shiwei, et al. Geochemistry and LA-ICP-MS zircon U-Pb geochronological dating of diabase dykes and their relationship with mineralization of the carbonate-siliceous-pelitic rock type uranium deposits in Daxin-Qinjia, western Guangxi[J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(9): 2845-2863(in Chinese).
- [10] 李浙,王琼,林丹. 贵州剑河圭深铀矿床地质特征及找矿标志研究[J]. 世界有色金属,2018(11):222-225. LI Zhe, WANG Qiong, LIN Dan. Geological characteristics and prospecting criteria of Guishen uranium deposit, Jianhe, Guizhou [J]. World Nonferrous Metals, 2018(11): 222-225(in Chinese).
- [11] 金中国,刘开坤,罗开,等. 贵州三穗龙湾铀矿床地质地球化学特征及成因[J]. 岩石学报,2019,35(9):2830-2844. JIN Zhongguo, LIU Kaikun, LUO Kai, et al. Geological, geochemical characteristics and genesis of Longwan uranium deposit, Sansui, Guizhou Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(9): 2830-2844 (in Chinese).
- [12] 金中国,刘开坤,郑明泓,等. 贵州三穗龙湾铀矿床矿石矿物学特征[J/OL]. 中国地质,2020:1-18[2020-09-15]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200915.1110.013.html>. JIN Zhongguo, LIU Kaikun, ZHENG Minghong, et al. Mineralogy characteristics of uranium deposits in Sansuilongwan, Guizhou[J/OL]. China Geology, 2020: 1-18[2020-09-15]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200915.1110.013.html>(in Chinese).
- [13] 付勇,周文喜,王华建,等. 黔北下寒武统黑色岩系的沉积环境与地球化学响应[J]. 地质学报,2021,95

- (2):536-548.
- FU Yong, ZHOU Wenxi, WANG Huajian, et al. The relationship between environment and geochemical characteristics of black rock series of Lower Cambrian in northern Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(2):536-548 (in Chinese).
- [14] YEASMIN R, CHEN D, FU Y, et al. Climatic-oceanic forcing on the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (Age 2 through 3) in the mid-upper Yangtze Block, NE Guizhou, South China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 134: 365-386.
- [15] 贵州省地质调查院. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 2017: 1-1244.
- Guizhou Geological Survey. Regional geology of Guizhou Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2017: 1-1244(in Chinese).
- [16] 王琼, 徐进鸿, 吴林锋, 等. 黔东南地区磷块岩型铀矿床岩石地球化学特征[J]. *铀矿地质*, 2022, 38(6): 1137-1151.
- WANG Qiong, XU Jinhong, WU Linfeng, et al. Geochemical characteristics of phosphorite-type uranium deposits in Tongren area, eastern Guizhou [J]. *Uranium Geology*, 2022, 38 (6) : 1137-1151 (in Chinese).
- [17] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 贵州镇远地区钾镁煌斑岩类的侵位时代[J]. *科学通报*, 2002, 47(4): 307-312.
- FANG Weixuan, HU Ruizhong, SU Wenchao, et al. Age of potassium-magnesium porphyry in Zhenyuan area of Guizhou[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(4): 307-312(in Chinese).
- [18] 高军波, 杨瑞东, 杨光海, 等. 贵州东南部煌斑岩类中稀土元素超常富集[J]. *地质论评*, 2018, 64(5): 1103-1104.
- GAO Junbo, YANG Ruidong, YANG Guanghai, et al. Super-enrichment of rare earth element in the lamprophyres in southeastern Guizhou[J]. *Geological Review*, 2018, 64(5): 1103-1104(in Chinese).
- [19] 高军波, 杨光海, 汪龙波, 等. 贵州镇远煌斑岩风化壳中稀土-铌的富集特征与赋存状态[J]. *矿物学报*, 2021, 41(增刊): 548-557.
- GAO Junbo, YANG Guanghai, WANG Longbo, et al. A study on features and occurrence states of rare earth elements and niobium in the weathering crust of lamprophyre in Zhenyuan, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(Z1): 548-557(in Chinese).
- [20] QI L, JING H, GREGOIRE D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51: 507-513.
- [21] MURRAY R W, JONES D L, BRINK M T. Diagenetic formation of bedded chert: Evidence from chemistry of the chert-shale couplet[J]. *Geology*, 1992, 20(3): 271-274.
- [22] MURRAY R W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90(3-4): 213-232.
- [23] RANGIN C, STEINBERG M, BONNOT-COURTOIS C. Geochemistry of the Mesozoic bedded cherts of Central Baja California (Vizcaino-Cedros-San Benito): implications for paleogeographic reconstruction of an old oceanic basin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1981, 54(2): 313-322.
- [24] BAU M, DULSKI P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1995, 79(1-2): 37-55.
- [25] GODFREY L V, WHITE W M, SALTERS V J M. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 3995-4006.
- [26] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the continental crust [M]// *The upper continental crust*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003: 1-64.
- [27] MURRAY R W, BUCHHOLTZ TEN BRINK M R, JONES D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. *Geology*, 1990, 18(3): 268-271.
- [28] BAU M, DULSKI P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1-2): 77-90.
- [29] SHIELDS G, STILLE P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1-2): 29-48.
- [30] MORAD S, FELITSYN S. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: Implication for the Cambrian oceanic anoxia and

- phosphogenesis[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 143(3-4):259-264.
- [31] ALIBO D S, NOZAKI Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3-4):363-372.
- [32] WIGNALL P B. *Black shales*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1994.
- [33] JONES B, MANNING D A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1-4):111-129.
- [34] KIMURA H, WATANABE Y. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 2001, 29(11):995-998.
- [35] YARINCIK K M, MURRAY R W, LYONS T W, et al. Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578 000 years: Results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe) [J]. *Paleoceanography*, 2000, 15(6):593-604.
- [36] HATCH J R, LEVENTHAJ J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA [J]. *Chemical Geology*, 1992, 99(1-3):65-82.
- [37] AUTHUR M, SAGEMAN B B. Marine shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 1994, 22(1):499-551.

Source and Sedimentary Environment of Guishen Uranium Deposit in Jianhe, Guizhou

LIU Kaikun¹, XU Jinhong^{2,3}, WANG Qiong¹, PENG Song¹,
FAN Yunfei¹, LU Ping¹

(1. *Geological Survey Institute for Nuclear Resources, Non-Ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang, Guizhou 550005, China*; 2. *School of Economics and Management, Tongren University, Tongren, Guizhou 554300, China*; 3. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550081, China*)

Abstract: In order to explore the source and sedimentary environment of the carbonaceous-siliceous-argillaceous type uranium deposits of Guishen uranium deposit in southeastern Guizhou, this paper studied the major and trace elements of the bulk rock of the deposit located in the southeastern wing of the Nanming syncline, and found that the ore-bearing rocks of the Guishen uranium deposit was the carbonaceous shale of the Laobao Formation and the Niutitang Formation, and the wall rock was the siliceous rock of the Laobao Formation. The analysis results showed that the siliceous rocks and carbonaceous shale had varied Zr/Hf and Y/Ho ratios with a flat distribution pattern of rare earth elements, which suggests that the source of the Guishen uranium deposit was mainly controlled by continental weathering and sea water. Both siliceous and carbonaceous shale had lower Th/U ratio (maximum 0.25), higher δU value (minimum 1.84) and V/(V+Ni) value (minimum 0.87), and negative Ce anomalies in REE distribution patterns, indicating that the Guizhou uranium deposit was formed in an anoxic and reducing sedimentary environment.

Keywords: uranium deposit; carbonaceous-siliceous-argillaceous type; Laobao Formation; ore-forming materials; sedimentary environment; Guishen