

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2019.04.003

## 应用锆石研究铀成矿流体的地球化学特征： 以粤北棉花坑铀矿床为例

康春晖<sup>1</sup>, 谭凯旋<sup>1,2\*</sup>, 刘江<sup>1</sup>, 谭婉玉<sup>1</sup>, 谢焱石<sup>1</sup>, 韩世礼<sup>1</sup>, 段先哲<sup>1</sup>

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 数理学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 铀矿中锆石富集 Li、P、Ti、Nb、Hf、U、Th、Ta、Y、Rare earth elements(REE) 等微量元素, Th/U 比值较低, 在以大陆上地壳为标准化的模式图上呈现明显的重稀土富集、Ce、Y 正异常和 Eu 负异常的特征。根据锆石/热液间微量元素的分配系数估算了成矿流体的微量元素质量分数。铀成矿流体具有富 U, 低 Th/U 比值, 高稀土元素质量分数, 轻、重稀土分异不明显, 显著的 Ce、Eu 负异常和 Y 正异常, 低 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 比值等特征。成矿流体主要来源于岩浆期后热液, 并得到流体/岩石反应的改造, 流体上升减压导致流体沸腾、气体溢出、碱性增高和还原环境, 最终导致铀矿物的沉淀和铀矿床的形成。

**关键词:** 锆石; 成矿流体; 微量元素; 稀土元素; 粤北棉花坑铀矿

中图分类号: P619.14 文献标志码: A 文章编号: 1673-0062(2019)04-0019-08

## Constraints of Uranium Ore-forming Fluids from Geochemical Characteristics of Zircon: an Example from Mianhuakeng U deposits in North Guangdong Province, China

KANG Chunhui<sup>1</sup>, TAN Kaixuan<sup>1,2\*</sup>, LIU Jiang<sup>1</sup>, TAN Wanyu<sup>1</sup>,  
XIE Yanshi<sup>1</sup>, HAN Shili<sup>1</sup>, DAUN Xianzhe<sup>1</sup>

(1. School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** Zircons in uranium ore deposit studied are enriched in trace elements (exempli gratia: Li, P, Ti, Nb, Hf, U, Th, Ta, Y, Rare earth elements(REE)), but have low Th/U ra-

收稿日期: 2019-04-16

基金项目: 国防基础科研计划项目(B3720110004)

作者简介: 康春晖(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事地球化学及溶浸采铀方面的研究。E-mail: kchahf@163.com。

\* 通信作者: 谭凯旋(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事地球化学与成矿动力学、溶浸采铀等方面的研究。

E-mail: nhtkx@126.com

tios. In addition, in the model diagrams of the trace elements normalized by the upper continental crust, the zircons show obvious enrichment of heavy rare earth elements, positive anomalies of Ce and Y, and negative anomaly of Eu. Based on the distribution coefficients of trace elements between zircon and hydrothermal solutions, the contents of trace elements in metallogenic fluids were estimated. The uranium metallogenic fluids have the characteristics, such as high U contents, low Th/U ratios, high rare earth element contents, insignificant differentiation of low and heavy rare earth elements, significant Ce and Eu negative anomalies, and Y positive anomalies, as well as low  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  ratios. The metallogenic fluids are mainly derived from the post-magmatic hydrothermal solutions, modified by fluid/rock reaction. The fluid rise and decompression leads to fluid boiling, gas overflow, increase in alkaline contents, and reduction environment, consequently resulting in the precipitation of uranium ore minerals and the formation of uranium ore deposits.

**key words:** Zircon; ore-forming fluids; trace element; Rare earth elements (REE); Mianhuakeng granitic uranium deposit

## 0 引言

锆石( $ZrSiO_4$ )是自然界中一种常见的副矿物,在各种火成岩、变质岩和沉积岩中均有产出。锆石在宽广的温度和压力范围内具有较高的化学和物理稳定性<sup>[1]</sup>,对各种地质作用如侵蚀、搬运等具有抗干扰能力。加上它具有承载微量元素和同位素特别是U、Th、Pb、HF、Ti和Li、稀土元素(REE)和O等的功能,已被广泛用于U-Pb同位素定年和地球化学示踪,并逐渐发展成为一门新兴学科-锆石学(zirconology)<sup>[2]</sup>。近年来的研究发现热液成因锆石在矿物晶体结构、微量元素特别是稀土元素组成等方面与岩浆、变质和蚀变成因的锆石具有明显的差异<sup>[3-5]</sup>,应用热液锆石中的微量元素质量分数可以估算母体热液中微量元素的浓度<sup>[6-7]</sup>。因此,锆石在热液矿床的成矿机制研究和成矿潜力评价中具有重要作用。

花岗岩型铀矿床是我国重要的铀矿床类型,其中,粤北长江矿田中的棉花坑铀矿床是我国单体矿床规模最大的花岗岩型铀矿床之一,前人对此区域进行了大量的找矿勘查和地质工作<sup>[8-12]</sup>。对该铀矿床成矿流体的研究较为薄弱,祁家明等<sup>[13]</sup>对棉花坑铀矿床成矿期黄铁矿地球化学特征的研究表明,成矿流体中的U、Pb质量分数高且受到不同热液体系的干扰;徐浩等<sup>[14]</sup>对长江矿田中的另一铀矿床长排铀矿床成矿流体的研究表明其具有中低温、中低盐度的特征,受到深部流体的作用且混有大气降水。对于该矿床成矿流体的微量元素组成特征研究,目前还未见报道。因此

本文在对棉花坑铀矿床中的锆石进行微量元素特别是稀土元素地球化学进行研究的基础上,进一步探讨成矿流体的微量元素地球化学特征和矿床成因。

## 1 矿床地质背景

棉花坑铀矿床处于诸广山复式岩体南部的长江矿田中部,区域上受到万长山—北东隆起带,九峰—内良东西隆起带及万洋—诸广北隆起带的控制,区域内断裂构造发育,矿床位于棉花坑断裂和油洞断裂夹持部位<sup>[10]</sup>(图1)。

铀矿体主要呈扁豆状、透镜状产出于构造带中,产状近似于构造蚀变带,矿化垂幅达1 000多米<sup>[11]</sup>。铀矿物以沥青铀矿为主,含有少量铀的次生矿物。矿区主要含矿岩石有赤铁矿化硅化碎裂岩、硅化碎裂花岗岩和灰色微晶石英(或硅化碎裂岩)等,主要的矿物共生组合可见棕红色微晶石英-赤铁矿-沥青铀矿组合、浅灰色微晶石英-方解石-黄铁矿-沥青铀矿组合<sup>[12]</sup>。矿体围岩蚀变发育,具有明显的分带现象,自矿体由远至近可分为六条蚀变带:正常的黑云母花岗岩带、远矿端蚀变带(弱红化黑云母花岗岩)、近矿端蚀变带(红化黑云母花岗岩)、矿体蚀变带(红化绢云母化黑云母花岗岩)、矿体旁强蚀变带(强绢云母、绿泥石化碎裂花岗岩)和矿化中心带(强赤铁矿化硅化带,褐红色微晶石英)<sup>[13]</sup>。

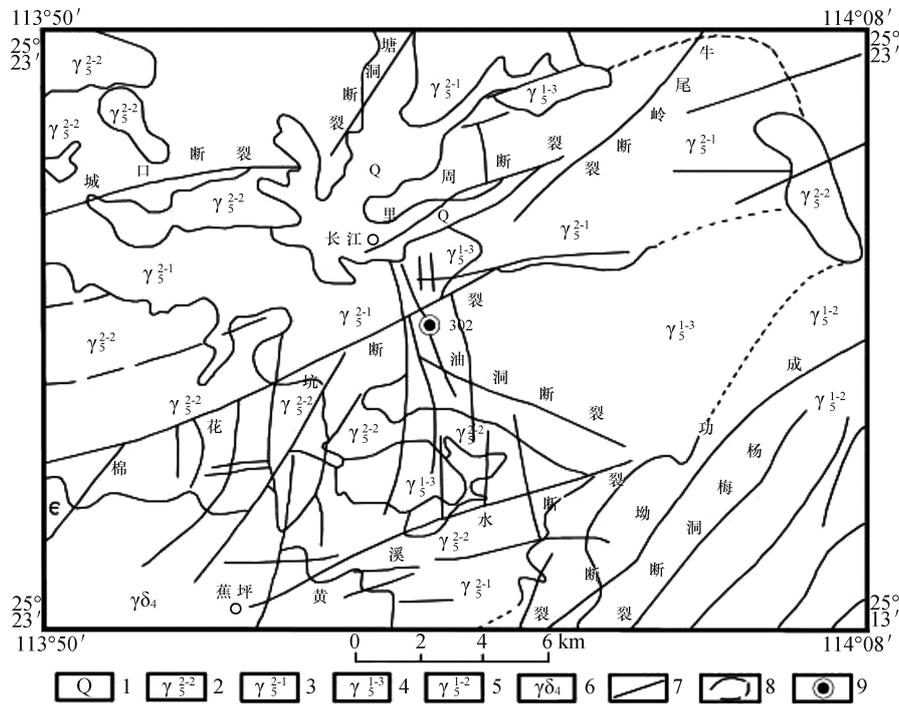
## 2 样品采集与分析方法

### 2.1 样品采集、处理与微量元素分析

研究样品采自棉花坑铀矿的近南北走向的9

号矿脉-100米中段。所采矿石样品经破碎,清洗,然后用陶盘进行人工粗选,再用电磁仪和重液等方法精选,最后在双目镜下挑纯,选得锆石在1000粒以上。将锆石置于环氧树脂中,然后研磨

抛光至约一半,使锆石内部暴露。在光学显微镜下对所有锆石样品进行反射光和透射光观察,然后进行阴极发光和背散射电子图像分析照相,分析电压20 kV,电流50 nA。



1—第四系;2—中细粒二云母花岗岩;3—中粒(斑状)黑云母花岗岩;4—中粒(斑状)二云母花岗岩;  
5—中粒、中粗粒斑状黑云母二长花岗岩;6—花岗闪长岩;7—断裂;8—实测-推测地质界限;9—棉花坑铀矿床。

图1 棉花坑铀矿床区域地质简图

Fig. 1 Regional geological map of the Mianhuakeng uranium deposit

锆石样品的微量元素和稀土元素质量分数使用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)进行测试。元素质量分数外标采用美国国家标准技术研究院人工合成的硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST610,元素内标采用<sup>29</sup>Si。

2.2 成矿流体组分估算方法

岩浆和热液流体系统中微量元素的地球化学行为服从 Henry 定律<sup>[15]</sup>,微量元素在矿物和热液流体之间的分配系数表示为:

$$D_i^{m/f} = \frac{C_i^m}{C_i^f} \quad (1)$$

式中  $C_i^m$  为微量元素  $i$  在矿物中的质量分数,  $C_i^f$  为元素  $i$  在热液流体中的质量分数,  $D_i^{m/f}$  为元素  $i$  的分配系数。根据 Henry 定律,分配系数  $D_i$  与流体中微量元素的浓度无关<sup>[15]</sup>,并且近年来的实验研究表明温度和流体的组成对分配系数的影响也很小<sup>[7]</sup>。因此,在已知微量元素分配系数值的情

况下,热液流体中微量元素的浓度可以根据锆石中的所测得的微量元素质量分数  $C_i^z$  进行估算<sup>[6-7]</sup>,估算公式为:

$$C_i^f = \frac{C_i^z}{D_i^{z/f}} \quad (2)$$

锆石中微量元素的分配系数  $D_i^{z/f}$  可以通过实验测定,最近 J. C. Ayers 等<sup>[7]</sup>对锆石/热液间的 Li、B、P、Y、Nb、Ba、Hf、Ta、U、Th 及稀土元素的分配系数进行了系统的实验测定,本文采用这些最新的分配系数数据进行研究。

稀土元素 Ce 除+3 价状态外,在氧化条件下还可呈+4 价状态,锆石中  $Ce^{3+}$  和  $Ce^{4+}$  的分配系数相差较大<sup>[7]</sup>(分别为0.002 1和2.8),根据质量平衡定律可以分别计算出锆石和热液中  $Ce^{3+}$  和  $Ce^{4+}$  的浓度。对于锆石和流体中 Ce 其质量平衡方程为:

$$C_{Ce^{3+}}^z + C_{Ce^{4+}}^z = C_{Ce}^z \quad (3)$$

$$C_{\text{Ce}^{3+}}^f + C_{\text{Ce}^{4+}}^f = C_{\text{Ce}}^f \quad (4)$$

将式(2)代入式(4)得:

$$\frac{C_{\text{Ce}^{3+}}^z}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{z/f}} + \frac{C_{\text{Ce}^{4+}}^z}{D_{\text{Ce}^{4+}}^{z/f}} = \frac{C_{\text{Ce}}^z}{D_{\text{Ce}}^{z/f}} \quad (5)$$

将式(3)代入式(5)并整理得到计算锆石中  $\text{Ce}^{4+}$  质量分数的公式:

$$C_{\text{Ce}^{4+}}^z = \frac{D_{\text{Ce}^{3+}}^{z/f} \frac{D_{\text{Ce}^{4+}}^{z/f}}{D_{\text{Ce}}^{z/f}} C_{\text{Ce}}^z - D_{\text{Ce}^{4+}}^{z/f} C_{\text{Ce}}^z}{D_{\text{Ce}^{3+}}^{z/f} - D_{\text{Ce}^{4+}}^{z/f}} \quad (6)$$

根据实验获得的锆石  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  及总 Ce 的分配系数和锆石中的 Ce 质量分数,由式(6)计算锆石中的  $\text{Ce}^{4+}$  质量分数,然后由式(3)和式(2)分别计算出锆石中  $\text{Ce}^{3+}$  和流体中  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  质量分数。

### 3 结果和讨论

4 个锆石样品的微量元素分析结果以及估算的成矿流体的微量元素质量分数一并列于表 1。

表 1 锆石和估算的成矿流体微量元素和稀土元素质量分数  
Table 1 Zircon and estimated content of trace elements and rare earth elements in metallogenic fluids  $10^{-6}$

	锆石				分配系数 <sup>[7]</sup>		成矿流体			
	k-2	k-8	k-22	k-28	-	k-2	k-8	k-22	k-28	
Li	2.990 00	2.590 00	8.580 00	10.020 00	0.100 00	24.910 00	21.550 00	71.480 00	83.470 00	
P	1 541.880 00	1 759.400 00	3 173.660 00	385.340 00	17.000 00	256.980 00	293.230 00	528.940 00	64.220 00	
Ti	3.250 00	2.420 00	30.560 00	8.510 00	-	-	-	-	-	
Nb	3.720 00	2.640 00	5.100 00	6.360 00	0.070 00	23.260 00	16.470 00	31.870 00	39.740 00	
La	15.836 00	16.419 00	22.004 00	4.550 00	0.000 02	35 192.030 00	36 485.580 00	48 897.900 00	10 111.150 00	
Ce	60.179 00	59.131 00	76.643 00	22.541 00	0.090 00	1 114.421 00	1 095.022 00	1 419.322 00	417.420 80	
Pr	5.2930 0	5.700 00	7.769 00	2.342 00	0.001 80	2 646.603 00	2 850.221 00	3 884.529 00	1 170.790 00	
Nd	29.632 00	29.539 00	39.058 00	14.261 00	0.004 90	4 004.283 00	3 991.806 00	5 278.081 00	1 927.225 00	
Sm	7.865 00	9.755 00	11.415 00	13.129 00	0.023 00	271.206 00	336.396 00	393.637 00	452.711 00	
Eu	0.823 00	0.715 00	0.625 00	1.141 00	0.043 00	16.452 00	14.299 00	12.498 00	22.829 00	
Gd	22.316 00	27.452 00	23.607 00	30.990 00	0.076 00	268.862 00	330.742 00	284.425 00	373.379 00	
Tb	7.249 00	8.281 00	6.406 00	10.347 00	0.130 00	55.759 00	63.701 00	49.275 00	79.596 00	
Dy	86.225 00	94.203 00	74.197 00	117.221 00	0.210 00	410.596 00	448.585 00	353.317 00	558.197 00	
Y	984.220 00	1 036.810 00	823.810 00	1 307.790 00	0.270 00	3 645.260 00	3 840.030 00	3 051.150 00	4 843.650 00	
Ho	33.214 00	35.443 00	28.221 00	41.908 00	0.320 00	110.714 00	118.145 00	94.071 00	139.694 00	
Er	153.948 00	160.878 00	125.496 00	195.402 00	0.460 00	375.483 00	392.385 00	306.087 00	476.591 00	
Tm	32.410 00	33.560 00	26.812 00	44.861 00	0.620 00	60.018 70	62.149 00	49.651 00	83.077 00	
Yb	293.203 00	299.415 00	263.211 00	444.231 00	0.790 00	431.181 00	440.317 00	387.075 00	653.280 00	
Lu	59.783 00	59.248 00	52.263 00	91.786 00	1.000 00	72.906 00	72.254 00	63.734 00	111.935 00	
Hf	11 104.500 00	11 327.300 00	12 337.500 00	13 262.100 00	7.800 00	1 442.100 00	1 471.100 00	1 602.300 00	1 722.300 00	
U	627.360 00	571.500 00	822.727 00	2 028.820 00	0.900 00	697.070 00	635.000 00	914.140 00	2 254.240 00	
Th	279.130 00	249.100 00	262.150 00	523.600 00	0.170 00	398.760 00	355.860 00	374.510 00	748.010 00	
Ta	2.680 00	2.320 00	3.420 00	6.350 00	0.230 00	6.710 00	5.790 00	8.550 00	15.870 00	
$\text{Ce}^{3+}$	2.297 00	2.257 00	2.925 00	0.860 00	0.000 62	1 093.750 00	1 074.710 00	1 392.990 00	409.680 00	
$\text{Ce}^{4+}$	57.882 00	56.874 00	73.718 00	21.680 00	2.500 00	20.670 00	20.310 00	26.330 00	7.743 00	
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	25.200 00	25.200 00	25.200 00	25.200 00	-	0.020 00	0.020 00	0.020 00	0.020 00	
$\Sigma\text{REY}$	1 792.196 00	1 876.549 00	1 581.537 00	2 342.498 00	-	48 675.780 00	50 541.630 00	64 524.750 00	21 421.520 00	
L/H	0.070 00	0.070 00	0.110 00	0.030 00	-	7.960 00	7.760 00	12.910 00	1.930 00	
Ce/Ce *	1.520 00	1.410 00	1.350 00	1.500 00	-	0.023 00	0.022 00	0.021 00	0.027 00	
Eu/Eu *	0.230 00	0.160 00	0.150 00	0.220 00	-	0.260 00	0.190 00	0.160 00	0.240 00	
(La/Yb) <sub>N</sub>	0.003 00	0.004 00	0.005 00	0.001 00	-	5.270 00	5.350 00	8.150 00	1.000 00	
Y/Ho	29.630 00	29.250 00	29.190 00	31.210 00	-	32.920 00	32.500 00	32.430 00	34.670 00	
Th/U	0.440 00	0.430 00	0.320 00	0.260 00	-	0.570 00	0.560 00	0.410 00	0.330 00	

### 3.1 锆石的微量元素地球化学特征

阴极发光图像(图2)可见,锆石颗粒呈无色透明,大部分为半自形、自形短柱状或长柱状,形态不一,粒径大小变化于80~150 μm,可见明显的韵律环带结构,部分锆石中可见液相包裹体。这些特征反映出为岩浆热液锆石。

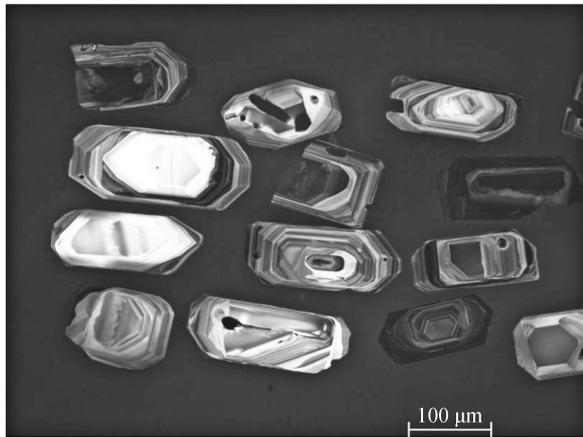


图2 锆石颗粒的阴极发光图像

Fig.2 Cathodoluminescence images of zircon particles

锆石中Li、P、Ti、Nb、Hf、U、Th、Ta、Y、REE等微量元素质量分数均比较高,其中Hf质量分数高达 $(11\ 104.5 \sim 13\ 262.1) \times 10^{-6}$ ,U质量分数为 $(571.5 \sim 2\ 028.82) \times 10^{-6}$ ,Th质量分数为 $(249.1 \sim 523.6) \times 10^{-6}$ ,稀土元素和钇总质量分数 $(1\ 581.5 \sim 2\ 342.5) \times 10^{-6}$ 。Th/U比值较低,为0.26~0.44。

微量元素钇(Y)的化学性质和地球化学行为与镧系元素相似,被称为准镧系元素, $Y^{3+}$ 的离子半径(VIII配位体)为0.1019 nm,与稀土元素Ho的离子半径(0.1015 nm, VIII配位体)最接近,因此当前一般将Y与稀土元素一起进行研究(简称REEY),并在稀土模式图中插入Dy与Ho之间。以大陆上地壳(upper continental crust, UCC)的REEY平均质量分数<sup>[14]</sup>对锆石进行标准化,得到锆石的稀土元素和钇的模式图(图3)和有关参数(表1)。由图3可见锆石的REEY模式从La到Lu显著上升, LREEY/HREEY比值为0.03~0.11,  $(La/Yb)_N$ 值为0.001~0.005;可见显著的Eu负异常,  $Eu/Eu^*$ 值为0.15~0.23;Ce呈现正异常,  $Ce/Ce^*$ 值为1.35~1.52;Y也呈现正异常, Y/Ho比值为29.19~31.21,高于大陆上地壳的比值25.3。因此U成矿过程中锆石的沉淀发生

了较显著的稀土元素分异,导致锆石中显著富集重稀土元素并产生了Eu的亏损和Ce、Y的富集。

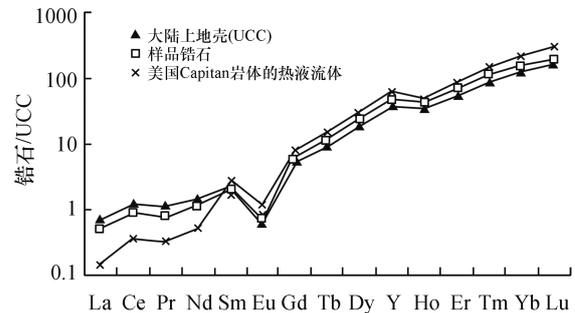
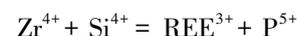


图3 大陆上地壳标准化的锆石REEY模式图

Fig.3 Zircon REEY pattern normalized to the continental crust

锆石的结晶过程中,离子半径与 $Zr^{4+}$ 和 $Si^{4+}$ 相近的微量元素置换锆石中的 $Zr^{4+}$ 和 $Si^{4+}$ 晶格位置而进入锆石颗粒中<sup>[7]</sup>。锆石中 $Zr^{4+}$ 的离子半径(8次配位)为0.084 nm,  $Si^{4+}$ 的离子半径(4次配位)为0.026 nm。  $Hf^{4+}$ 的离子半径(8次配位)为0.083 nm,与 $Zr^{4+}$ 最接近,因此锆石中可发生大量的 $Hf^{4+}$ 置换 $Zr^{4+}$ 而出现高的Hf质量分数 $(11\ 104.5 \times 10^{-6} \sim 13\ 262.1 \times 10^{-6})$ 。  $U^{4+}$ (8次配位离子半径0.10 nm)和 $Th^{4+}$ (8次配位离子半径0.105 nm)的离子半径也与 $Zr^{4+}$ 相差不大,它们也可以置换 $Zr^{4+}$ 而进入锆石中而富集,并且 $U^{4+}$ 的离子半径比 $Th^{4+}$ 更接近 $Zr^{4+}$ ,由此 $U^{4+}$ 比 $Th^{4+}$ 更容易置换 $Zr^{4+}$ ,从而导致锆石中Th/U比值较小。 $P^{5+}$ 的4次配位离子半径为0.029 nm,与 $Si^{4+}$ 很接近,可以置换锆石中的 $Si^{4+}$ ,由此锆石中的P质量分数也比较高。

稀土元素和钇主要为+3价离子,三价稀土元素的离子半径(8次配位)为0.116~0.0977 nm,与 $Zr^{4+}$ 的离子半径相近。由此在锆石的结晶过程中,三价稀土元素通常置换锆石中十二面体位(8次配位)中的 $Zr^{4+}$ ,为了补偿电荷差异和保持锆石的中性,REEY的结合需要一个5价的元素如 $P^{5+}$ 通过电荷偶联的磷钇矿置换来置换四面体位中的 $Si^{4+}$ <sup>[6]</sup>:



因此,锆石中可富集REEY元素和P。同时由于镧系收缩规律,三价稀土元素的离子半径随原子系数的增大而逐渐减小,即从 $La^{3+}$ 的0.116 nm减小到 $Lu^{3+}$ 的0.0977 nm。因此,从La到Lu随原

子序数的增加,离子半径逐渐趋向于更接近  $Zr^{4+}$ ,从而更易置换  $Zr^{4+}$ ,因此导致锆石中重稀土较轻稀土更富集,其稀土模式图从 La 到 Lu 显著升高(图3)。自然界中稀土元素 Ce 除了+3外,还可以呈+4价离子存在<sup>[6]</sup>,  $Ce^{4+}$ 的离子半径为0.097 nm,比  $Ce^{3+}$ (离子半径0.114 3 nm)和相邻的其它轻稀土离子更接近  $Zr^{4+}$ ,因此  $Ce^{4+}$ 更容易置换  $Zr^{4+}$ 而进入锆石并导致锆石的总 Ce 质量分数增高和模式图中 Ce 的正异常。计算的锆石中  $Ce^{4+}$ 质量分数显著高于  $Ce^{3+}$ ,其  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ 比值为25.2(表1)。

### 3.2 成矿流体的微量元素地球化学特征

由锆石的微量元素组成估算出的成矿热液流体的微量元素组成看出,成矿流体中 U 质量分数为  $(635.0 \sim 2\ 254.24) \times 10^{-6}$ , Th/U 比值 0.33 ~ 0.57,说明热液流体为高 U 低 Th 环境,是有利于形成铀矿床的。流体中稀土元素质量分数较高,  $\Sigma REEY$  为  $(21\ 421.52 \sim 64\ 524.75) \times 10^{-6}$ 。在大陆上地壳标准化的模式图中(图4),REEY 分布曲线总体呈相对平坦的状态(特别是重稀土段),轻稀土弱富集, LREEY/HREEY 比值 1.93 ~ 12.91,  $(La/Yb)_N$  值为 1 ~ 8.15。具有显著的 Ce 和 Eu 负异常,  $Ce/Ce^*$  比值为 0.021 ~ 0.027,  $Eu/Eu^*$  比值为 0.16 ~ 0.26, Y 也具有正异常, Y/Ho 比值为 32.43 ~ 34.67。在模式图上还可见所研究的 U 成矿流体的稀土模式与美国 Capitan 深成岩体的热液中稀土元素组成模式<sup>[16]</sup>非常相似。

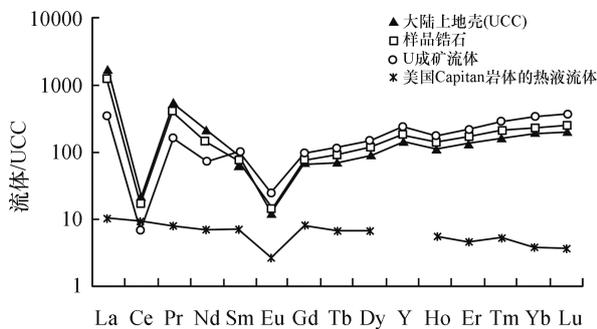


图4 大陆上地壳标准化的U成矿流体REEY模式图

Fig. 4 REEY pattern of U-mineralized fluids normalized to the continental crust

总体来说,稀土元素和U为不相容元素,在岩浆结晶过程中难进入早期的造岩矿物而不断富集在残余岩浆特别是岩浆期后热液中,同时岩浆热液中含有较高的  $CO_3^{2-}$ 、 $F^-$  等阴离子,U和

REEY离子易于  $CO_3^{2-}$ 、 $F^-$  形成稳定的络合物进行迁移,特别是岩浆期后热液早期氧逸度较高,有利于氧化溶解围岩中的U,形成富U的成矿流体。Y的化学性质虽然与Ho相近,但是Y与  $CO_3^{2-}$ 、 $F^-$  等阴离子的络合物稳定常数比Ho大,从而可发生络合物驱动的分异作用并在热液流体中产生Y/Ho异常使Y/Ho比值显著增高<sup>[16]</sup>。

流体中  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  比值较低,为0.02,说明在流体沉淀成矿期处于较强的还原环境,这是有利于热液中活动的  $U^{6+}$  还原为不活动的  $U^{4+}$  而沉淀形成沥青铀矿。

流体中Eu的较大的负异常和较强的亏损,说明岩浆形成于具负Eu异常的原岩的部分熔融,具负Eu异常的源岩在部分熔融过程中使得熔体Eu负异常增大,而斜长石的结晶促使残余岩浆和后期热液Eu负异常增大,并且在成矿过程中由于压力降低导致热液富碱碱性化再使Eu负异常增大。锆石的结晶也继承了流体的Eu负异常特征。

综合上述分析,该铀矿的成矿流体为岩浆期后的热液流体。

### 3.3 铀成矿作用探讨

华南地区在中生代发生伊泽奈奇板块斜向俯冲大陆,致使特提斯构造域向环太平洋构造域的转变,引起了强烈的地壳运动,造成白垩纪岩石圈大面积伸展,形成断陷盆地,同时发生大规模的岩石熔融作用、岩浆侵入和热液成矿作用<sup>[17]</sup>。棉花坑铀矿所在的诸广岩体虽然是由加里东、海西、燕山期花岗岩组成的复式岩体,但是铀矿床主要受燕山期花岗岩的控制,燕山期岩浆作用为热液型铀矿床的形成提供了热源、流体源和铀源,该时期的花岗岩具有明显的铀成矿专属性<sup>[18]</sup>。早期花岗岩为这些热液铀矿床提供了基底或围岩,也通过流体/岩石反应提供部分铀源<sup>[19]</sup>。深大断裂构造为岩浆的侵入和成矿流体的上升迁移提供了良好的通道和容矿空间,棉花坑铀矿床主要受到棉花坑断裂和油洞断裂的夹持控制。

岩石的部分熔融作用使得具负Eu异常的源岩形成的岩浆其Eu负异常增大,所结晶的花岗岩的稀土元素特征在继承原岩特征的基础上也发生较大的改变。诸广岩体的花岗岩稀土元素分布模式从加里东→海西→燕山期呈现出有规律的变化, LREE/HREE 及  $(La/Yb)_N$  逐渐降低,并且Eu的亏损程度有所增加。

随着燕山期岩浆的侵入和花岗岩的结晶,形成了岩浆期后的富U和稀土元素的热液流体,这种流体早期具有较高的氧逸度和 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 等阴离子,与U和稀土离子形成稳定的络合物,有利于U的迁移;同时在流体流动过程中与流经的围岩发生反应,使得围岩中的U和稀土元素溶解进入流体中。残余岩浆热液加上不断的流体/岩石反应最终形成了富U贫Th、Th/U比值低、富稀土元素、Ce、Eu亏损、Y富集的成矿流体(表1)。随着流体的上升,流体的温度和压力降低,特别是流体沿断裂构造上升,构造扩容空间的减压阀作用导致成矿流体发生沸腾,致使流体中氧气、二氧化碳等气相组分溢出,热液中 $\text{CO}_3^{2-}$ 活度降低、氧逸度降低及碱性增高,发生强烈的碱交代蚀变作用<sup>[8]</sup>,如钾长石化、白云母化、云英岩化、绿泥石化、绢云母化等,碱交代蚀变作用与铀成矿具有密切的空间关系。同时伴随 $\text{CO}_2$ 的溢出、 $\text{CO}_3^{2-}$ 活度降低和还原环境的转化( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值低)(表1),铀酰碳酸盐络合物发生分解, $\text{U}^{6+}$ 被还原为 $\text{U}^{4+}$ 而形成沥青铀矿,同时沉淀方解石、萤石等脉石矿物及锆石等副矿物,最终形成铀矿床。

## 4 结 论

本文通过对粤北棉花坑铀矿床中的锆石的微量元素地球化学分析进一步研究了成矿流体的微量元素地球化学特征和铀成矿机理,获得如下初步认识:

1) 锆石中富集Li、P、Ti、Nb、Hf、U、Th、Ta、Y、REE等微量元素, Th/U比值较低,在以大陆上地壳为标准化的模式图上呈现明显的重稀土富集、Ce、Y正异常和Eu负异常的特征。

2) 微量元素的化学性质和镧系收缩规律控制了锆石结晶过程中微量元素的置换作用,并导致了稀土元素的分异。

3) 铀成矿流体具有富U、Th/U比值低、稀土元素质量分数高、稀土分布模式较平坦、显著的Ce和Eu负异常、Y正异常、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值低的特征。

4) 铀成矿流体为岩浆期后热液流体,并得到流体/岩石反应的改造,形成具有特征稀土元素分布模式的富U成矿流体。流体上升减压沸腾导致气体溢出、碱性增高和还原环境的转化,最终导致铀矿物的沉淀和铀矿床的形成。

## 参考文献:

- [1] HAELEY S L, KELLY N M. Zircon tiny but timely[J]. *Elements*, 2007, 3(1):13-18.
- [2] ZEH A, OVTCHAROVA M, WILSON A H, et al. The bushveld complex was emplaced and cooled in less than one million years—results of zirconology, and geotectonic implications[J]. *Earth and planetary science letters*, 2015, 418:103-114.
- [3] URS S U. Hydrothermal zircon[J]. *Elements*, 2007, 3(1):51.
- [4] PETTKE T, AUDETAT A, SCHALTEGGER U. Heinrich CA (2005) Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized mole granite (nsw, australia): part II: evolving zircon and thorite trace element chemistry[J]. *Chemical geology*, 2005, 220(3/4):191-213.
- [5] LEI W Y, SHI G H, SANTOSH M, et al. Trace element features of hydrothermal and inherited igneous zircon grains in mantle wedge environment: A case study from the myanmar jadeitite[J]. *Lithos*, 2016, 266-267:16-27.
- [6] VAN HINSBERG V J, MIGDISOV A A, WILLIAMS-JONES A E. Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning[J]. *Geology*, 2010, 38(9):847-850.
- [7] AYERS J C, PETERS T J. Zircon/fluid trace element partition coefficients measured by recrystallization of mud tank zircon at 1.5 GPa and 800-1000 °C[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2018, 223:60-74.
- [8] 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, 1991:124-131.
- [9] 刘汉彬, 韩娟, 金贵善, 等. Pb同位素特征值示踪法在棉花坑铀矿床及其外围应用[J]. *世界核地质科学*, 2017, 34(4):244-248.
- [10] 黄国龙, 曹豪杰, 徐文雄, 等. 诸广棉花坑铀矿床垂向分带模式及深部找矿潜力[J]. *铀矿地质*, 2015, 31(3):355-362.
- [11] 沈渭州, 凌洪飞, 邓平, 等. 粤北302铀矿床同位素地球化学研究[J]. *铀矿地质*, 2010, 26(2):80-87.
- [12] 庞雅庆, 徐文雄, 匡正平, 等. 粤北棉花坑铀矿床原生晕地球化学特征与深部找矿预测标志[J]. *铀矿地质*, 2015, 31(6):582-588.
- [13] 祁家明, 罗春梧, 黄国龙, 等. 粤北花岗岩型铀矿黄铁矿地球化学特征及对成矿流体的指示作用[J]. *铀矿地质*, 2015, 31(2):73-80.
- [14] 徐浩, 张闯, 庞雅庆, 等. 广东长排铀矿床成矿流体特征[J]. *现代地质*, 2018, 32(5):902-912.
- [15] WASTON E B. Henry's Law behavior in simple systems and in magmas: criteria for discerning concentration-dependent partition coefficients in nature[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1985, 49(4):917-923.

- [16] RUDNICK R, GAO S. Composition of the continental crust, in: rudnick, r. l. (ed.), the crust. in: holland h d, turekian k k (eds.), treatise on geochemistry [J]. Elsevier-pergamon, oxford, 2003, 3:1-64.
- [17] 商朋强, 胡瑞忠, 毕献武, 等. 华南热液铀矿成矿作用若干问题探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3):290-294.
- [18] BANKS D A, YARDLEY B W D, CAMPBELL A R, et al. REE composition of an aqueous magmatic fluid: a fluid inclusion study from the capitan pluton, new mexico, U. S. A [J]. Chemical geology, 1994, 113(3/4):259-272.
- [19] KUCERA J, CEMPIREK J, DOLNICEK Z, et al. Rare earth elements and yttrium geochemistry of dolomite from post-Variscan vein-type mineralization of the nízký jeseník and upper silesian basins, czech republic [J]. Journal of geochemical exploration, 2009, 103(2/3):69-79.

(责任编辑:扶文静)

(上接第18页)

## 4 结 论

本文通过使用遗传算法和二次优化,为屏蔽体多目标优化提供了一种方法。对该种方法的结果与 NIST 数据库数据进行对比、MCNP 验证以及实验验证,说明了该方法的正确性,考虑到工程问题上的复杂性,可以在工程开始前用本方法模拟计算。

### 参考文献:

- [1] 杨寿海. 基于遗传算法的多目标智能辐射屏蔽方法研究[D]. 保定:华北电力大学, 2012.
- [2] 王智慧, 刘芳. 论帕累托最优概念的相对性与局部性 [J]. 天府新论, 2005(增刊1):107-110.
- [3] 甘明刚, 陈杰, 蔡涛, 等. 多层平板屏蔽体的多目标优化设计[J]. 兵工学报, 2007, 28(2):242-245.
- [4] 唐丽丽.  $\gamma$ 能谱全谱法测定  $\gamma$ 剂量方法技术研究 [D]. 成都:成都理工大学, 2010.
- [5] 刘立波, 刘义保, 王娟. 积累因子影响因素的福特卡罗模拟[J]. 辐射防护, 2008, 28(2):108-111.
- [6] 赵峰, 周四春, 张保静, 等. 基于 MCNP 对  $\gamma$ 辐射积累因子不同影响因素的研究[J]. 核电子学与探测技术, 2012, 32(5):590-594.
- [7] 何林, 蔡永军, 李强. 中子和伽马射线综合屏蔽材料研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(7):1107-1113.

(责任编辑:周泉)