

粤北棉花坑铀矿床蚀变花岗岩副矿物特征研究

祁家明, 黄国龙, 朱捌, 伏顺成, 许幼, 叶松鑫

核工业二九〇研究所, 广东韶关, 512026

内容提要:采用电子探针等测试方法, 对采自棉花坑铀矿床特富矿体蚀变花岗岩中的副矿物, 特别是富铀副矿物进行研究。蚀变花岗岩中的副矿物有锆石、直氟碳钙铈矿、铀石-钍石、磷灰石、磷钇矿、褐帘石等, 其中主要富铀副矿物有铀石-钍石、磷钇矿、独居石。研究表明, 热液作用能使副矿物的晶体结构和成分发生改变, 甚至形成新的矿物, 同时使富铀副矿物释放大量的铀进入成矿流体, 如磷钇矿蚀变为磷灰石、铀钍石蚀变为铅钍石、独居石可蚀变为直氟碳钙铈矿等; 磷灰石、锆石、褐帘石等副矿物铀含量较低, 而且在蚀变过程中, 它们保持相对稳定, 且晶形完好, 释放的铀量少; 部分蚀变锆石出现相反情况, 其铀含量不降反升。研究还表明, 富铀副矿物受热液作用越强, 即距热液活动中心越近, 铀含量的降低越明显, 释放的铀就越多, 从而为铀矿床的形成提供了丰富的铀源。

关键词:副矿物; 蚀变花岗岩; 电子探针; 铀矿床

花岗岩型铀矿是我国最重要的铀矿类型之一, 主要分布于华南几个大的花岗岩体中, 诸广岩体即为其中的典型代表。黑云母是花岗岩中广泛分布的主要暗色造岩矿物, 当中保存有岩石结晶阶段大量的地球化学信息。陈佑纬等(2010)研究表明, 高温岩浆中 U 主要以四价与 F 的络合物形式存在。随着 F 的富集, U 的丰度也随之增长。由于 U 属于高亲和力不相容大离子亲石元素, 并不随着岩浆的分异演化大量进入造岩矿物中(凌洪飞, 2011), 而在岩浆分异的最晚阶段, U^{4+} 才与离子半径和电负性与之相近的离子(如 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Y^{4+} 等)进行类质同象置换, 与游离 O^{2-} 结合, 在黑云母中形成一系列含铀的、富 REE 和富 U 的副矿物, 如独居石、钍石、锆石、绿帘石、磷钇矿、金红石等。这些副矿物是主要的铀源矿物, 它们的热液蚀变行为对于铀矿床的形成具有非常重要的意义(冯明月, 1984; Chabiron et al., 2003; 郭国林等, 2005; 胡欢等, 2012)。

前人对粤北花岗岩型铀矿床的年代学、地球化学以及矿床成因方面做过很多研究(余达淦, 1979; 杜乐天等, 1982, 1984; 闵茂中等, 1993; 邓平等, 1997; 凌洪飞等, 2005; 商朋强等, 2006; 胡瑞忠等, 2007; 陈佑纬等, 2009; 沈渭洲等, 2010), 但对花岗岩体及成矿热液蚀变花岗岩中微区矿物学方面的研究

则相对较少, 而铀在副矿物中的赋存形式以及成矿流体对含铀副矿物的影响方面的研究则就更少。因此, 研究分布于蚀变花岗岩黑云母中的副矿物, 不仅能了解成矿流体对岩体的影响, 副矿物中铀在成矿铀源中所占的贡献率; 还可对铀的富集与沉淀机制有更深入的认识, 从而可为华南花岗岩型铀矿找矿工作提供重要信息。

1 地质背景

棉花坑(302)铀矿床位于诸广岩体东南部印支期中细粒二云母花岗岩与燕山期中粒黑云母花岗岩之接触部位, 且由 NE 向棉花坑断裂与 NW 向油洞断裂所夹持的区域(图 1)。铀矿体主要呈似脉状、扁豆状和透镜状产于上述夹持区域中的近 SN 向断裂蚀变破碎带内。铀矿化垂幅大, 自地表(海拔 500 m 左右)至深部(海拔 -647 m)均见有工业铀矿体分布。矿石成分相对简单, 矿石矿物以沥青铀矿为主, 呈肾状、葡萄状、分散球粒状等形式产出, 沥青铀矿形成温度介于 250~150°C 之间, 且其 Sm-Nd 等时线年龄为 70±11 Ma(黄国龙等, 2010; 沈渭洲等, 2010)。与沥青铀矿伴生的金属矿物主要是黄铁矿, 其次为赤铁矿和少量方铅矿等。与铀矿化相关的伴生脉石矿物有褐红色微晶石英、紫黑色萤石、浅粉红色方解石和少量绿

注: 本文为中国地质调查局“全国铀矿资源调查”项目(编号 1212011220781)、国家科技支撑计划项目(编号 2011BAB04B07)及中国核工业地质局生产中科研项目(编号 201369)等联合资助的成果。

收稿日期: 2014-01-31; 改回日期: 2014-07-29; 责任编辑: 周健。

作者简介: 祁家明, 男, 1987 年生。主要从事铀矿地质勘查和科研工作。Email: jiaming_qi@126.com。

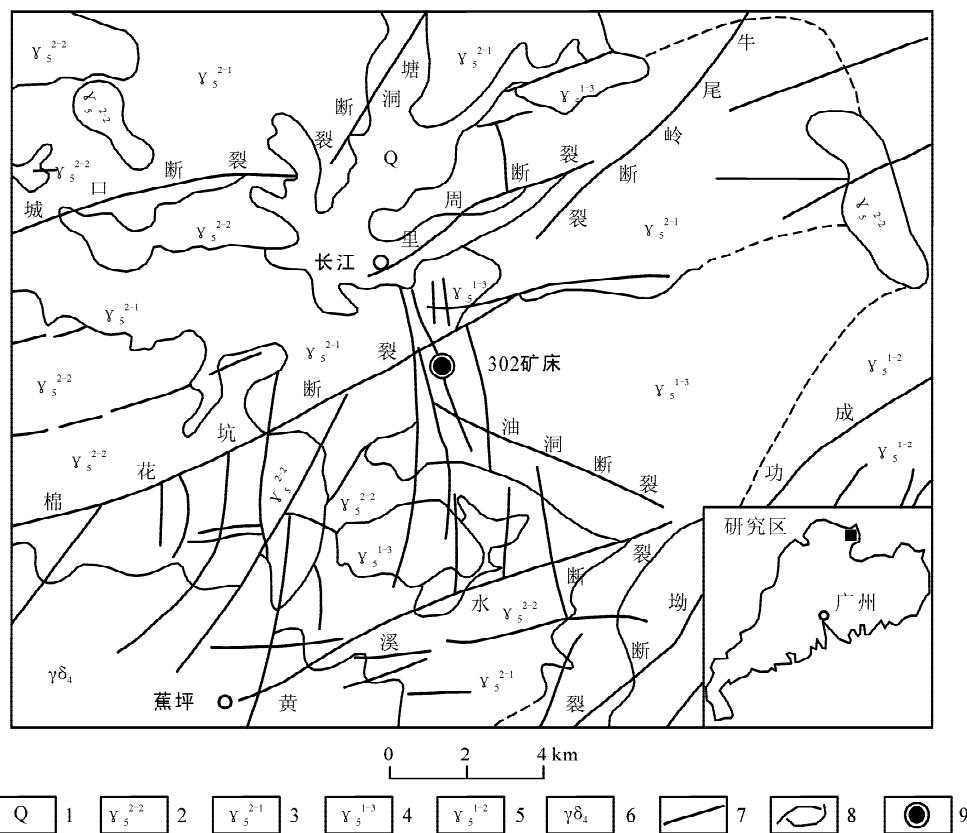


图 1 棉花坑矿床地质简图

Fig. 1 Geological sketch map of Mianhuakeng uranium deposit

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、中粗粒班状黑云母二长花岗岩;

6—花岗闪长岩;7—断裂;8—实测、推测地质界线;9—棉花坑铀矿床

1—Quaternary; 2—the second stage of early Yanshanian granite; 3—the first stage of early Yanshanian granite;

4—the third stage of Indosinian granite; 5—the second stage of Indosinian granite; 6—the granodiorite; 7—fault;

8—granite facies boundaries; 9—the Mianhuakeng uranium deposit

泥石、绢云母等。矿体围岩蚀变发育,且具有明显的分带现象,距矿体由近及远可划分为6条带,即:矿化中心带(强赤铁矿化硅化带,褐红色微晶石英)、矿体旁强蚀变带(强绢云母、绿泥石化碎裂花岗岩)、矿体蚀变带(红化绢云母化黑云母花岗岩)、近矿端蚀变带(红化黑云母花岗岩)、远矿端蚀变带(弱红化黑云母花岗岩)和正常黑云母花岗岩带。

2 样品采集及分析方法

样品采自棉花坑矿床坑道-150 m 中段内钻孔 ZK39-3 岩芯。该钻孔矿芯发育 2 m 多厚特富矿段,品位达 1.1%,且围岩蚀变类型丰富,可作为重点的研究对象。在该钻孔垂向上采取 6 件样品,标高为 -266.72~ -294.12 m,埋深约 600 m。采样位置由浅至深,由矿体过渡到正常岩体,蚀变亦由强变弱,详见图 2。

副矿物扫描电镜背散射电子图像观察及电子探

针定量分析均在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成,所用仪器型号为 JEOL JXA-8100,工作条件为电压 15 kV、电流 20 nA、束斑直径小于 1 μm,所测数据进行 ZAF 处理。分析标样的选择详见(张文兰等,2003)。

3 结果及讨论

3.1 含铀副矿物背散射电子图像

经显微电子探针仪背散射电子图像观察,蚀变花岗岩样品中副矿物主要为铀石-钍石、锆石、磷灰石和直氟碳钙铈矿等,个别样品中见有磷钇矿、褐帘石等。大部分副矿物分布于黑云母内部或其周围。研究剖面中副矿物的分布具有较为明显的垂直分带特征:

矿石样品 F393-5:镜下观察主要为沥青铀矿,含少量钍石,呈星点状或脉状发育于长英质矿物颗粒间或黄铁矿周围(图 3),同时发育大量微小赤铁

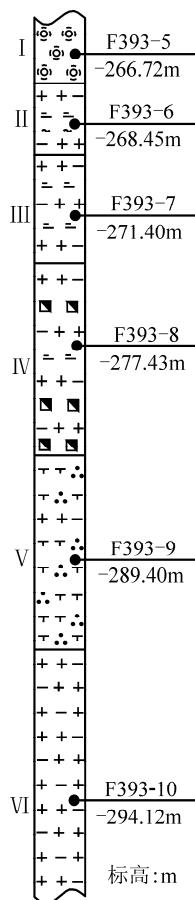


图2 棉花坑铀矿床钻孔采样位置示意图

Fig. 2 Sampling diagram in Mianhuakeng uranium deposit
I—强赤铁矿化硅化带(特富矿石,褐红色微晶石英); II—强绢云母、绿泥石化碎裂花岗岩; III—红化绢云母化黑云母花岗岩; IV—红化黑云母花岗岩; V—弱红化黑云母花岗岩; VI—无蚀变黑云母花岗岩

I—Strong hematization silicified zone (high grade uranium ore, brown reddish microcrystalline quartz); II—strong sericite cracked granite; III—red sericite biotite granite; IV—red biotite granite; V—weak red biotite granite; VI—normal biotite granite

矿颗粒。这可能由于黄铁矿具有强还原性,使成矿流体中 U^{6+} 被还原而沉淀形成沥青铀矿。

蚀变花岗岩各样品 F393-6~9:发育的副矿物主要有锆石、磷灰石、直氟碳钙铈矿和铀石-钍石等4种,靠近矿体的强绢云母化、绿泥石化样品中发育蚀变磷钇矿。少数锆石被蚀变,但多数晶形完好;磷灰石较为稳定,晶形较好;直氟碳钙铈矿为蚀变带中特有矿物,呈脉状或浸染状,疑为成矿流体带入,其内部共生有大量的铀石-钍石。在近矿强绢云母化样品 F393-6 中发育大量黄铁矿颗粒,其周围或内部伴生有沥青铀矿或钍石(图4~7)。

正常花岗岩样品 F393-10:除锆石、磷灰石和铀

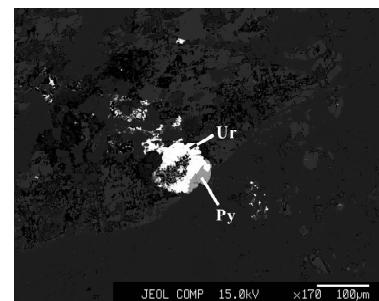


图3 棉花坑铀矿床矿石样品 F393-5 沥青铀矿背散射电子图像

Fig. 3 Backscattered scanning electron microscope

image of pitchblende in No. F393-5 sample of

the Mianhuakeng uranium deposit

发育于微晶石英脉中的沥青铀矿,呈团块状、浸染状,沥青铀矿与黄铁矿共生。Ur—沥青铀矿; Py—黄铁矿

Pitchblende in microcrystalline quartz veins, massive and disseminated shape, and with pyrite together; Ur—pitchblende; Py—pyrite

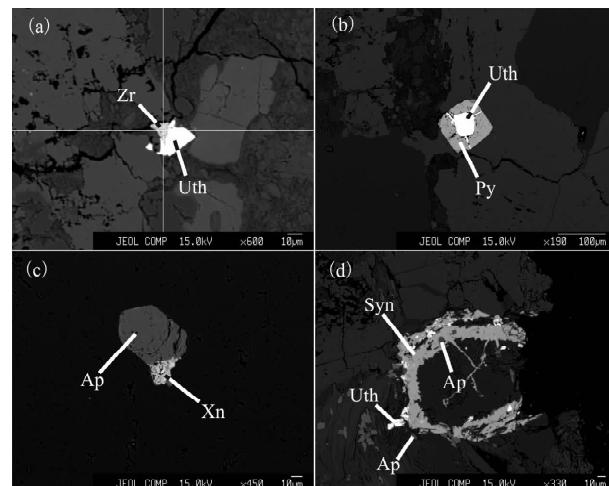


图4 棉花坑铀矿床强绢云母化样品 F393-6 副矿物背散射电子图像

Fig. 4 Backscattered scanning electron microscope

images of No. F393-6 strong sericite sample of

the Mianhuakeng uranium deposit

(a)—锆石蜕晶为钍石,且可见锆石残余;(b)—钍石沿裂隙充填于黄铁矿之中;(c)—磷钇矿蚀变成磷灰石,可见少量残留磷钇矿;(d)—充填于矿物裂隙中的直氟碳钙铈矿,呈脉状,矿物内发育钍石,并含有磷灰石; Zr—锆石; Syn—直氟碳钙铈矿; Ap—磷灰石; Uth—铀石-钍石; Xn—磷钇矿; Py—黄铁矿

(a)—Zircon altered to thorite, visible remnants of zircon; (b)—thorite filled in pyrite along the fissure; (c)—xenotime altered to apatite, and visible remnants of xenotime; (d)—parasite filled in the main minerals, growing thorite and apatite in it; Zr—zircon; Syn—parasite; Ap—apatite; Uth—coffinite-thorite; Xn—xenotime; Py—pyrite

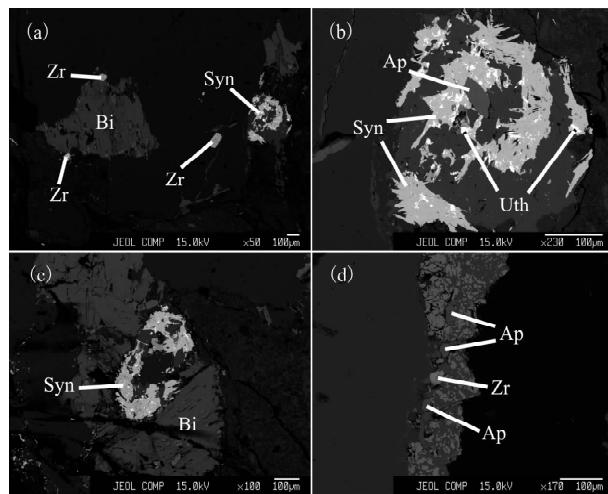


图 5 棉花坑铀矿床红化绢云母化样品 F393-7
副矿物背散射电子图像

Fig. 5 Backscattered scanning electron microscope images of No. F393-7 red sericite sample of the Mianhuakeng uranium deposit

(a)—黑云母周围发育的锆石，晶形完好，右侧发育直氟碳钙铈矿，呈填充脉带状；(b)—(a)中的直氟碳钙铈矿大部分，呈脉状，为后期成矿充填，且内部发育钍石；(c)—填充于黑云母中的直氟碳钙铈矿，内部发育钍石；(d)—钾长石与石英之间充填的直氟碳钙铈矿，含有锆石与磷灰石，晶形较好；Zr—锆石；Uth—铀石-钍石；Syn—直氟碳钙铈矿；Ap—磷灰石；Bi—黑云母

(a)—Zircons grew around biotite, with good crystal type, parsite right next to them; (b)—enlarged section of parsite in the picture (a), filled after the mineralization, and thorite grew in it; (c)—parsite filled in the biotite, and thorite grew in it; (d)—parsite filled in the main minerals, zircons and apatite in it, and with good crystal type; Zr—zircon; Uth—coffinite-thorite; Syn—parsite; Ap—apatite; Bi—biotite

石-钍石外，还发育褐帘石，且晶形完好，颗粒较大，生长于黑云母与长石之间。该样品离矿体最远，其副矿物受成矿流体的影响比较小，因而这些矿物的晶形均比较完整，无蚀变现象；褐帘石是该样品中特有的副矿物，在其余 5 个样品中均未发现（图 8）。

3.2 含铀副矿物成分特征

通过对 ZK39-3 样品中锆石、沥青铀矿、铀石-钍石、磷灰石、直氟碳钙铈矿、磷钇矿和褐帘石等矿物的背散射电子图像的观察，研究成矿热液作用对副矿物成分变化影响，并分析铀及与铀具有相似地球化学性质的稀土元素的活化迁移特征。

3.2.1 铀石-钍石

在本文所采集的样品中，发现有大量的铀石-钍石，其中，绝大部分铀石-钍石发育于直氟碳钙铈矿之中，并与之共生（图 4a、b、d，图 5b、c，图 6a、b 和图

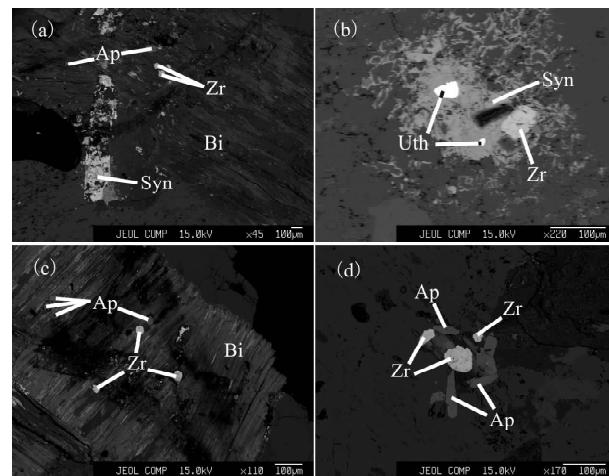


图 6 棉花坑铀矿床红化样品 F393-8
副矿物背散射电子图像

Fig. 6 Backscattered scanning electron microscope images of No. F393-8 red sample of the Mianhuakeng uranium deposit

(a)—黑云母中发育了大量磷灰石、锆石等副矿物，晶形较好，无蚀变，在黑云母与钾长石之间充填了直氟碳钙铈矿，内部发育有少量钍石；(b)—直氟碳钙铈矿呈浸染状，内部发育有钍石，锆石呈蚀变状态；(c)—黑云母内部发育锆石、磷灰石等，晶形完好；(d)—造岩矿物之间锆石与磷灰石共生，且晶形完好；Syn—直氟碳钙铈矿；Zr—锆石；Ap—磷灰石；Uth—铀石-钍石；Bi—黑云母

(a)—Apatite and zircons grew in biotite, with good crystal type and no alteration, parsite filled among the main minerals, and thorite stones grew in it; (b)—parsite was disseminated shape, thorite and altered zircon grew in it; (c)—zircons and apatites grew in biotite, with good crystal type; (d)—zircon grew with apatites among the main minerals; Syn—parsite; Zr—zircon; Ap—apatite; Uth—coffinite-thorite; Bi—biotite

7a)，其中部分铅钍石发育于黄铁矿之中，沿裂隙充填（图 4b）；部分铅钍石是由锆石脱晶而成（图 4a）。正常花岗岩样品 F393-10 中为铀石-钍石，发育于长英质矿物中，其背散射电子图像见图 8b、c，可代表正常岩体的铀石-钍石，但由于样品 F393-10 较为靠近蚀变带，所观察到的铀石-钍石发育弱蚀变。含矿红色微晶石英样品 F393-5 中无钍石，只发育星点状沥青铀矿，部分与黄铁矿共生（图 3）。各样品中铀石-钍石成分电子探针定量分析结果见表 1。

从表 1 可以看出，正常岩体样品 F393-10 的铀石-钍石主要含 Si、U、Th 等元素，其中 SiO_2 含量为 17.63% ~ 19.77%， UO_2 含量为 10.45% ~ 16.12%， ThO_2 含量为 39.95% ~ 44.30%，由于所观察到的铀石-钍石已发生轻微脱晶作用，导致其成分和结构发生变化（Nasdala et al., 2010）。所以 U、Th 在该矿物中的含量分布不太均匀，且 U 含量

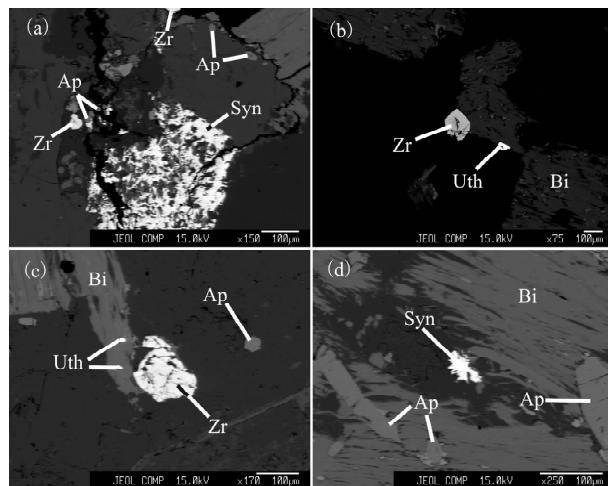


图 7 棉花坑铀矿床弱红化样品 F393-9
副矿物背散射电子图像

Fig. 7 Backscattered scanning electron microscope images of No. F393-9 weak red sample of the Mianhuakeng uranium deposit

(a)—发育于钾长石、石英颗粒之间的锆石、磷灰石等副矿物,晶形均较好,直氟碳钙铈矿呈散块状、浸染状,为后期成矿流体填充;(b)—发育于黑云母与石英之间的锆石、钍石等副矿物,锆石有弱蚀变;(c)—发育于钾长石与黑云母间的锆石、磷灰石、钍石等,锆石蚀变发育,磷灰石晶形较好;(d)—发育于黑云母间的磷灰石、直氟碳钙铈矿等,磷灰石晶形完好,直氟碳钙铈矿呈浸染状;Zr—锆石;Ap—磷灰石;Syn—直氟碳钙铈矿;Uth—铀石-钍石;Bi—黑云母

(a)—Zircons and apatite grew among the main minerals, with good crystal types, parsite filled after the mineralization; (b)—weak altered zircon and thorite grew among quartz and biotite; (c)—weak altered zircon, apatite and thorite grew among the potash feldspar and biotite; (d)—apatite and parsite grew among biotite, apatite with good crystal type; Zr—zircon; Ap—apatite; Syn—parsite; Uth—coffinite-thorite; Bi—biotite

高的部位 Th 含量较低。

在蚀变样品 F393-6~9 中,与直氟碳钙铈矿共生的铅钍石主要含 Si、Th、Pb 等元素,其中 SiO_2 含量为 16.24%~19.72%, ThO_2 含量为 22.55%~29.93%, PbO 含量为 33.29%~44.62%。由于蚀变的原因,这几种元素在铅钍石中的含量分布明显不均匀,且 Pb 的含量异常高,而 Th 含量低于未蚀变的钍石,铀几乎全部释放。根据文献(陈璋如等,1984;严春杰等,1997)资料,正常钍石中的 Pb 含量远低于上述铅钍石中的含量,因此,蚀变带中的铅钍石应该与成矿作用有关。鉴于铅钍石中 PbO 与 ThO_2 保持着良好的正相关关系(图 9),说明铅钍石中 Pb 的富集与 Th 的关系密切。

在矿石样品 F393-5 中,沥青铀矿呈星点状,部分发育于黄铁矿周围,其中 SiO_2 含量为 20.39%~

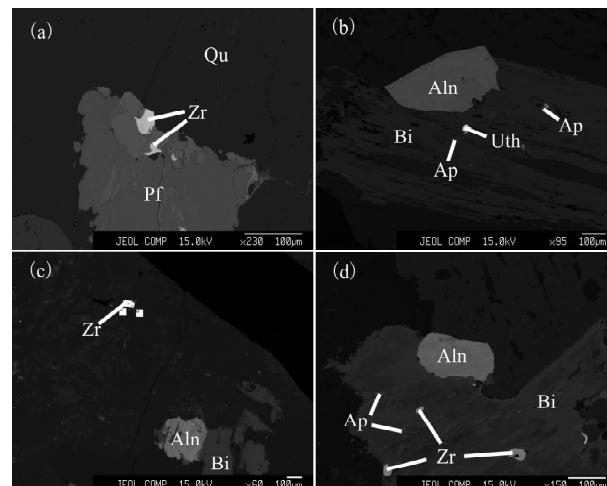


图 8 棉花坑铀矿床未蚀变花岗岩样品 F393-10
副矿物背散射电子图像

Fig. 8 Backscattered scanning electron microscope images of No. F393-10 normal granite sample of the Mianhuakeng uranium deposit

(a)—发育于长英质矿物颗粒之间的锆石,晶形较好;(b)—发育于黑云母与石英之间的褐帘石,晶形较好,无蚀变,在黑云母内部发育少量钍石和磷灰石;(c)—发育于石英内部的锆石与褐帘石,其中褐帘石有微弱蚀变;(d)—发育于石英、黑云母、钾长石等造岩矿物颗粒间的褐帘石,晶形较好无蚀变,在黑云母内部发育磷灰石和锆石,晶形均较好;Zr—锆石;Aln—褐帘石;Uth—铀石-钍石;Ap—磷灰石;Bi—黑云母;Pf—钾长石;Qu—石英

(a)—Zircons with good crystal type grew among quartz and potash feldspar; (b)—allanite with good crystal type and a few apatites and thorite grew among the biotite; (c)—zircon and weak altered allanite grew in the quartz; (d)—apatites, zircons and allanite grew in the biotite; Zr—zircon; Aln—allanite; Uth—coffinite-thorite; Bi—biotite; Pf—potash feldspar; Qu—quartz

23.70%, UO_2 含量为 64.82%~66.40%。矿石样品中未发现钍石,也未检测出 Pb 和 Th 的含量。上述研究表明,铀石-钍石是最为重要的铀源矿物,其铀含量非常高,在成矿热液蚀变过程中,铀的释放率基本可达到 100%。

3.2.2 磷钇矿

在本文采集的样品中,磷钇矿比较少见,只在强绢云母化、绿泥石化样品 F393-6 中发现了一颗磷钇矿(图 4c)。该磷钇矿已蚀变成磷灰石,在磷灰石中还隐约可见磷钇矿的晶形轮廓。对该磷钇矿成分的电子探针定量分析结果见表 2。

从表 2 可以看出,磷钇矿中主要含 P、Y、Si 等元素,它们的含量占矿物总量的 71% 左右,其中 P_2O_5 含量为 25.47%~37.08%, Y_2O_3 含量为 36.69%~42.92%, SiO_2 含量为 3.19%~7.59%;

表 1 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中轴石-钍石成分电子探针定量分析结果(%)

Table 1 The electron probe quantitative analysis(%) of coffinite-thorite component in Mianhuakeng uranium deposit

样品编号	分析点位	CaO	SiO ₂	UO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	PbO	Ho ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Yb ₂ O ₃
F393-5	1	—	21.39	66.4	—	0.57	0.22	—	—	—	0.29
	2	—	20.39	64.99	—	0.61	—	—	0.01	—	—
	3	0.02	23.7	64.82	—	0.81	—	—	—	—	0.01
F393-6	1	0.04	18.97	0.13	25.56	0.07	—	38.89	0.03	0.07	0.39
	2	—	18.53	—	26.16	0.07	0.3	39.03	0.13	—	0.05
	4	—	19.13	—	24.6	0.15	0.03	37.02	0.09	—	0.07
	5	—	18.51	—	23.73	0.05	—	35.05	0.07	0.16	0.43
	6	0.01	18.76	0.07	25.47	0.04	0.51	38.41	0.12	0.05	0.31
	1	—	18.76	0	24.2	—	0.07	37.6	0.04	0.06	0.04
F393-7	2	—	18.81	0.04	26.17	—	—	40.09	0.37	0.04	0.6
	3	—	18.58	0.03	27.52	0.02	—	40.06	0.52	0.04	0.77
	4	—	16.24	—	23.57	0	—	36.85	0.23	0.08	0.79
	1	0.03	19.72	—	25.75	0.04	0.04	38.92	0.08	0.02	0.02
F393-8	2	0	18.3	0.17	23.31	0.03	—	36.07	0.25	0.06	0.21
	3	0.03	17.09	0.11	24.71	0.08	—	36.79	0.04	0.02	—
	4	0.02	18.33	0.08	28.33	0.02	—	42.34	0.17	0.13	0.27
	1	0.01	18.37	—	29.93	0.04	0.32	43.63	0.07	0.06	—
F393-9	2	0.02	18.39	—	29.66	0.03	—	44.62	—	0.08	—
	3	0.01	19.31	0.06	22.55	0.03	—	33.29	0.34	0.11	—
	4	0.01	18.24	—	23.01	0.07	0.17	33.43	0.31	0.1	—
	1	—	17.63	16.12	39.95	0.02	0.08	0.04	0.36	0.05	0.08
F393-10	2	—	19.77	10.56	44.3	0.07	—	0.18	0.14	0.05	—
	3	0.01	18.74	10.45	43.51	0.1	—	0.02	—	0.02	0.18
样品编号	分析点位	Y ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	FeO	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	总计
F393-5	1	0.16	—	0.11	—	0.09	0.18	1.23	0.15	0.36	91.14
	2	—	0.06	—	0.1	0.1	0.15	0.15	0.15	0.61	87.33
	3	—	—	0.05	0.2	0.13	0.15	1.32	—	0.48	91.68
F393-6	1	—	0.56	—	0.64	—	—	0.3	0.04	—	85.7
	2	0.01	0.28	—	0.21	—	0.18	—	0.52	—	85.46
	4	—	1.03	—	0.33	0.18	0.34	0.14	1.15	0.08	84.35
	5	0.03	0.6	—	0.29	—	0.33	—	0.06	1.32	80.64
	6	0	0.84	—	0.32	—	0.16	0.14	0.34	—	85.55
	1	0.04	1.11	—	0.14	—	0.36	—	0.53	0.85	83.8
F393-7	2	0.09	1.2	—	0.03	0.08	—	—	0.36	0.08	87.94
	3	0.02	1.02	—	0.09	0.18	0.3	0.2	0.46	—	89.81
	4	0.05	1.16	—	0.04	—	0.01	0.01	0.36	—	79.38
	1	0.01	0.35	—	2.26	0.13	0.16	—	0.19	0.08	87.8
F393-8	2	0.09	0.51	—	2.67	—	0.21	0.19	0.2	0.62	82.88
	3	0	0.04	—	0.92	0.08	0.23	0.35	—	0.77	81.26
	4	0.01	0.16	—	1.18	—	0.01	0.05	0.33	—	91.43
	1	0.05	0.28	—	1.18	—	0.17	—	0.12	—	94.22
F393-9	2	0.02	0.38	0.07	1.02	—	—	0.1	0.08	—	94.47
	3	0.04	0.44	—	1.44	—	—	—	0.03	0.08	77.7
	4	0.07	0.34	—	1.34	—	0.04	0.05	0.24	0.62	78.03
	1	—	0.01	0.13	0.3	0.06	0.55	0.78	—	0.03	76.19
F393-10	2	—	—	—	0.25	—	0.06	—	0.22	0	75.6
	3	—	—	—	0.12	—	0.14	0.94	—	0.18	74.41

注:— 低于检测限,FeO 为全铁。

而未蚀变磷钇矿的 P₂O₅ 含量一般为 33% 左右, Y₂O₃ 含量为 40.5% 左右, SiO₂ 含量为 0.72%~1.70% (王濮等, 1982)。由此可见, 热液蚀变作用对

磷钇矿成分的影响较大。同时磷钇矿中富含稀土元素, Lu₂O₃ 含量为 2.90%~2.93%, Yb₂O₃ 含量为 4.55%~4.89%, Gd₂O₃ 含量为 3.34%~4.21%,

表2 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中磷钇矿成分电子探针定量分析结果(%)

Table 2 The electron probe quantitative analysis (%) of xenotime component in the Mianhuakeng uranium deposit

样品编号	分析点位	CaO	F	Lu ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	Tm ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
F393-6	1	1.05	1.46	2.94	0.6	7.58	0.34	2.75	—	0.68	25.47	4.55	36.69
	2	0.25	—	2.9	0.23	3.19	0.21	0.39	—	0.15	37.08	4.89	42.92
样品编号	分析点位	Er ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	FeO	Sm ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	总计
F393-6	1	4.4	—	4.21	—	0.06	0.31	0.63	—	0.05	2.79	0.05	95.98
	2	4.4	—	3.34	0.02	0.12	0.1	0.24	—	0.05	1.21	0.09	101.79

注:—低于检测限,FeO为全铁。

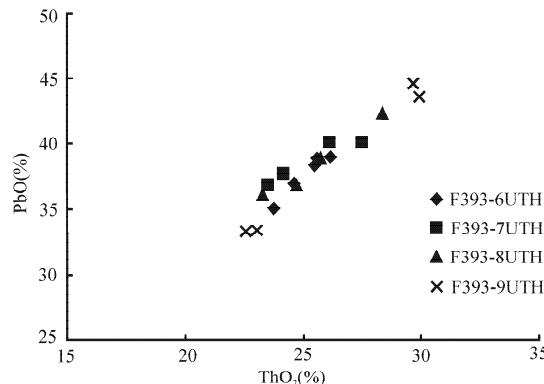


图9 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中铅钍石

PbO-ThO₂关系图解

Fig. 9 The diagram of PbO-ThO₂ of plumbothorite in Mianhuakeng uranium deposit

Dy₂O₃含量为1.21%~2.79%。由图10可知,磷钇矿异常富集重稀土,特别是Gd、Dy、Er、Yb和Lu等元素,而轻稀土则异常亏损。造成这种现象的原因在于,重稀土元素易于与磷钇矿中主要元素Y发生类质同象替换。

同时,在本文研究的样品中,磷钇矿的UO₂含量为0.23%~0.60%,ThO₂含量为0.40%~2.75%(表2),同一颗矿物的不同部位的U、Th含量不尽相同,表明在蚀变的磷钇矿中,U、Th的含量分布并不均匀。而在未蚀变的磷钇矿中,UO₂含量为2.56%~3.55%,ThO₂含量为0.53%~2.89%(王濮等,1982)。由此可见,成矿热液活动对磷钇矿中的铀含量的影响是巨大的。由于磷钇矿的化学性质不太稳定,很容易被蚀变为磷灰石,在棉花坑铀矿床的蚀变花岗岩中,由于围岩蚀变异常发育,磷钇矿已很少存在,在大多数样品中已基本缺失,找到的唯一一颗磷钇矿也几乎蚀变为磷灰石。经计算,在热液蚀变过程中磷钇矿大概释放83%~90%的铀含量,释放5%~25%的钍含量。如此大规模的铀元素迁出,可为特富矿体的形成提供铀源。磷钇矿蚀变成磷灰石的过程大致如下:富铀磷钇矿+黑云母

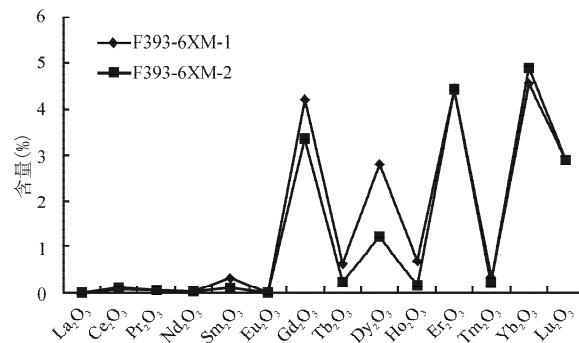


图10 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中磷钇矿稀土元素分布图

Fig. 10 The REE distribution diagram of xenotime in the Mianhuakeng uranium deposit

+富Ca²⁺、F⁻流体→富钇磷灰石+绿泥石+U⁶⁺(胡欢等,2012)。

3.2.3 直氟碳钙铈矿

直氟碳钙铈矿是富含稀土元素的氟碳酸盐矿物,一般是热液活动或大气降水多阶段、多次作用萃取的产物,这种相互作用是多元体系参与并经历多阶段演化,直氟碳钙铈矿形成于富Ca²⁺和CO₃²⁻的流体及还原性环境(王濮等,1982;赵海玲等,2009)。

棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中发育较多直氟碳钙铈矿,分布于长英质矿物颗粒之间,其背散射电子图像如图4d,图5b、c,图6a、b和图7a,且内部可见有大量钍石。在背散射电子图像中,直氟碳钙铈矿通常呈浸染状、脉状或散块状,为后期成矿流体所带入,且只发育于蚀变花岗岩中,在正常花岗岩样品及矿石样品中未发现该矿物。对该矿物成分的电子探针分析(表3)可发现,主要含La、Ce和Pr等轻稀土元素及Ca、F等元素,这些元素共占其总量的66%左右。其中Ce₂O₃含量为25.00%~28.00%,La₂O₃含量为9.81%~12.83%,Pr₂O₃含量为4.72%~6.36%,CaO含量为17.00%~20.34%,F含量为2.47%~4.15%。除以上组分外,直氟碳钙铈矿还含有少量的SiO₂、Al₂O₃、FeO等。

表 3 棉花坑铀矿床变花岗岩中直氟碳钙铈矿成分电子探针定量分析结果(%)

Table 3 The electron probe quantitative analysis(%) of parisite component in Mianhuakeng uranium deposit

样品编号	分析点位	CaO	F	Lu ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	Tm ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
F393-6	1	20.34	3.5	—	—	0.05	—	1.54	0.02	—	0.02	—	0.87
	2	18	3.28	—	—	0.16	0.13	2.34	0.04	0.15	—	0.15	0.48
	3	18.4	3.83	—	0.05	0.13	0.11	1.17	0.05	0.21	—	0.13	0.36
F393-7	1	18.26	3.62	—	—	—	0.17	1.53	—	—	0.04	0.04	0.46
	2	18.66	3.11	—	0.01	0.14	0.03	0.77	—	0.04	—	—	0.8
	3	18.25	3.3	—	0.02	0.03	0.01	0.77	0.03	0.49	—	0.07	0.44
F393-8	1	19.15	3.06	—	0.05	—	—	0.64	—	—	—	0.13	1.5
	2	18.88	2.47	—	0.01	0.03	0.02	0.26	0.04	—	0.04	—	1.14
	3	18.72	3.04	—	0.07	—	0.28	0.04	—	—	—	0.05	1.57
	4	19.75	3.63	—	0.07	0.03	0.12	2.32	—	—	—	0.01	1.37
	5	18.15	3.29	—	0.06	0.03	—	0.59	0.12	—	—	0.05	1.17
F393-9	1	17	2.62	0.09	—	0.1	—	0.05	0.32	—	—	—	1.68
	2	18.63	3.88	—	0.02	0.08	—	0.08	0.02	0.38	0.02	0.01	1.72
	3	17.95	2.71	0.08	—	—	0.07	0.23	—	0.14	0.03	—	2.14
	4	18.42	3.41	—	—	0.12	0.17	0.34	—	—	0.05	—	1.51
	5	18.62	3.04	0.03	—	0.15	—	0.11	—	0.08	0.04	—	1.97
	6	18.66	3.2	—	0.04	0.1	0.19	0.82	0.01	0.24	0.01	—	0.94
	7	18.52	3.03	—	—	1.06	—	4.2	0.04	—	0.02	0.12	0.96
	8	18.7	4.15	—	—	0.64	—	1.5	0.35	—	—	0.04	0.9
样品编号	分析点位	Er ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	FeO	Sm ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	总和
F393-6	1	0.01	9.81	0.86	—	0.1	0.61	—	0.01	6.36	0.05	27.43	70.08
	2	0.07	11.36	0.3	—	0.43	0.8	—	—	5.56	—	27.44	69.31
	3	—	12.83	0.29	—	0.48	1.52	—	—	5.14	—	26.87	69.97
F393-7	1	—	11.32	1.18	—	0.07	1.4	—	—	4.95	—	26.33	67.82
	2	—	10.56	1.28	—	0.46	1.95	—	—	4.68	—	25.99	67.17
	3	—	11.06	0.68	—	0.22	1.35	—	—	4.8	—	28.08	68.2
F393-8	1	0.09	10.04	0.97	—	0.13	2.27	—	0.02	4.85	—	27.19	68.79
	2	—	11.65	0.93	—	0.2	1.04	—	0.01	5.24	—	26.77	67.69
	3	0.06	11.82	1.32	—	0.22	2.05	—	—	4.89	—	27.49	70.35
	4	—	11.19	0.93	—	0.56	1.21	—	0.07	4.89	0.65	26.45	71.69
	5	—	10.72	0.91	—	0.28	1.81	—	0.1	4.67	0.06	26.45	67.05
F393-9	1	—	12.06	1.3	—	0.17	2.07	—	—	4.85	0.53	26.42	68.13
	2	—	11.42	1.43	—	0.33	2.11	—	0.08	4.7	0.28	26	69.54
	3	—	10.9	1.57	—	0.24	2.07	—	—	5.01	0.86	24.26	67.14
	4	0.12	11.6	1.15	—	0.32	1.81	—	0.08	5.03	—	26.77	69.45
	5	—	12.22	1.65	—	0.64	1.94	—	—	4.75	0.42	24.99	69.37
	6	—	11.62	0.75	—	0.17	1.42	—	—	5.19	0.17	28.09	70.27
	7	—	10.33	0.6	—	0.23	1.3	—	0.01	4.72	—	25.34	69.2
	8	—	11.66	0.5	—	0.62	1.75	—	0.06	5.16	0.38	26.69	71.36

注:— 低于检测限,FeO 为全铁。

在稀土元素含量分布图(图 11)中,直氟碳钙铈矿轻稀土含量较高(以 Ce、La、Pr 等 3 种稀土元素为主),而重稀土含量很低,其中 Nd₂O₃、Tb₂O₃ 的含量均低于检测限(表 3)。不同蚀变带中直氟碳钙铈矿稀土元素含量分布模式十分相似,说明它们具有相同的来源。

直氟碳钙铈矿中 UO₂ 的含量并不高,部分低于检测限,最大含量不超过 0.069%,ThO₂ 的含量为 0.05%~4.20%。虽然其 U、Th 含量并不高,但它富

含 F、C(探针片表面经喷碳处理,无法测出矿物真实 C 含量)等元素。基于棉花坑铀矿床的脉石矿物以萤石、方解石为主,反映成矿流体中铀主要以含 F、C 等铀酰络合物形式搬运,在流体运移过程中可从岩体中萃取大量的轻稀土元素;同时,直氟碳钙铈矿在镜下多呈浸润状、脉状产出。因此,可判断直氟碳钙铈矿是成矿流体卸载铀后由残余流体所形成的矿物。该矿物中的铀含量虽很低,但因其只发育于铀矿床的蚀变花岗岩中,因而可作为找矿的标志性矿物。

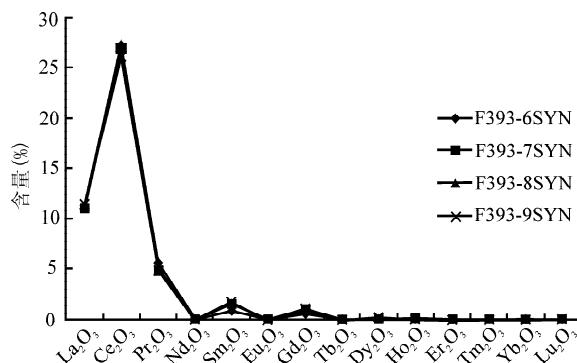
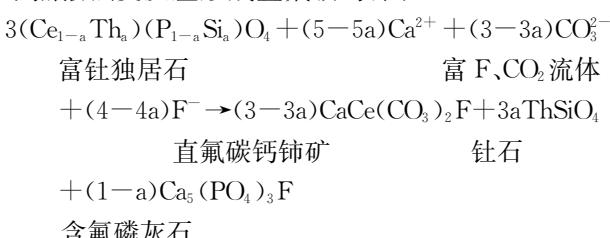


图 11 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中直氟碳钙铈矿

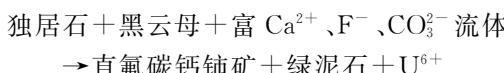
稀土元素含量分布图

Fig. 11 The REE distribution diagram of parisite in Mianhuakeng uranium deposit

据流体包裹体研究表明,直氟碳钙铈矿的结晶沉淀温度为210~480℃,属于中低温矿物(袁忠信等,1995;周利敏等,2011)。高温模拟试验表明,直氟碳钙铈矿的形成温度上限为400℃,同时还受到F、P浓度的控制,当F>P时,易形成直氟碳钙铈矿,反之则形成独居石(黄舜发等,1986)。在低pH值、高F活度的条件下,独居石极易溶解,而CO₃²⁻活度越高,直氟碳钙铈矿就越稳定(Ayers et al., 1991)。Wang(2003)在研究西华山岩体副矿物时,发现氟磷灰石、钍石和直氟碳钙铈矿紧密共生,并提出在富F、CO₂的流体作用下,富钍独居石可通过以下热液蚀变反应形成直氟碳钙铈矿:



上式可解释直氟碳钙铈矿内部发育大量钍石的原因。同时,胡欢等(2012)在研究桂东北豆乍山产铀花岗岩的铀源矿物时,提出独居石蚀变为直氟碳钙铈矿的如下过程:



独居石是花岗岩中常见的副矿物,但我们在棉花坑铀矿床的蚀变花岗岩中并未发现独居石,于其蚀变后的产物正是直氟碳钙铈矿,基于上述研究,因此有理由认为,棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中的独居石已完全蚀变为直氟碳钙铈矿。

3.2.4 锆石

锆石普遍存在于岩浆岩中,在经过漫长的地质

作用过程以后仍可保持稳定,是岩浆岩中重要的副矿物。在采集的6件样品中,锆石最为发育,形态多呈自形一半自形,主要被包裹于黑云母中,可见少部分蚀变锆石(图4a,图5a,d,图6b,c,d,图7a,b,c和图8a,b,d),其电子探针成分定量分析结果见表4。

从表4可以看出,锆石的成分较为单一,Zr、Si元素含量总和占94%左右,其余元素(主要为Hf、Th、Y、U等)的含量较少。晶形较好未发生蚀变的锆石中,ZrO₂含量为63.21%~66.56%,SiO₂含量为30.98%~32.25%,HfO₂含量为1.36%~1.88%,UO₂含量为0.034%~0.198%,ZrO₂/HfO₂比值介于35.85~55.92之间,为典型的岩浆锆石。在发生蚀变的锆石中,ZrO₂含量为57.30%~60.45%,SiO₂含量为22.02%~30.11%,稍低于正常锆石的含量;HfO₂含量为1.87%~4.73%,UO₂含量为0.28%~0.66%,Hf、U的含量较正常锆石有所增高,且离矿体越近,蚀变锆石中UO₂含量呈升高的趋势;ZrO₂/HfO₂比值介于12.21~32.73之间,离矿体越近,ZrO₂/HfO₂比值逐步降低。这可能是由于成矿流体对其的影响,使得锆石的结构与成分发生变化,但这种变化很微弱。

由表4可知,各个分析点位锆石的平均铀含量为0.29%~0.39%,显示锆石中的铀含量相对于其他含铀矿物较低,且较为平均。从图12a可以看出,各样品中未蚀变锆石含铀量较低,而蚀变后锆石铀含量增高,总体上锆石UO₂与Y₂O₃呈良好的正相关关系,这是由于稀土元素与铀的地球化学性质相近造成的。同时,图12b显示,不同蚀变带中锆石的HfO₂含量大致保持稳定,不随ThO₂+Y₂O₃的含量变化而发生改变,这主要是锆石的HfO₂含量基本上受锆石内部的晶体结构所控制,抗热液蚀变能力强(汪相等,1999)。

3.2.5 磷灰石

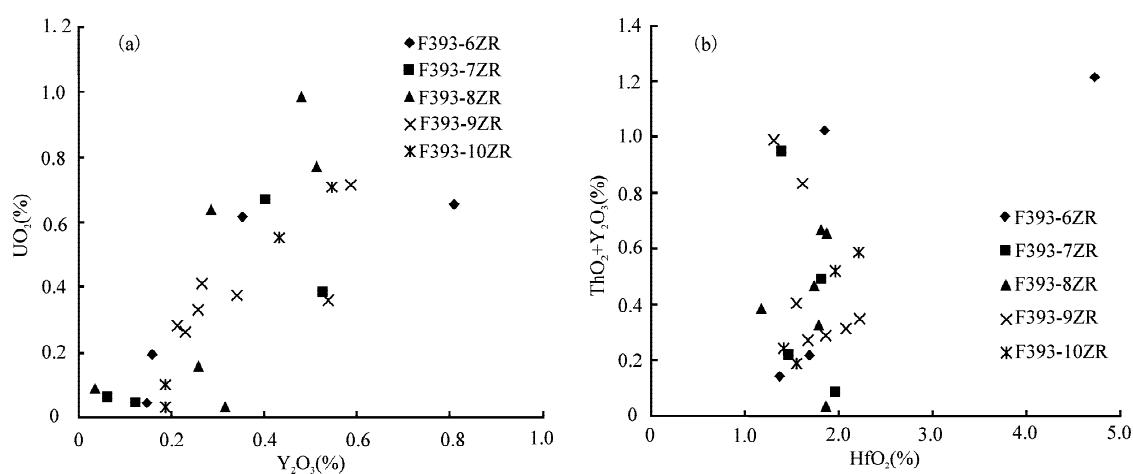
磷灰石是岩浆岩、变质岩中常见的副矿物,它含有F、Cl、OH、S、C等挥发性元素(组分)及较高的稀土元素含量,不仅是进行元素地球化学和流体性质研究的主要矿物,而且也是进行同位素和低温热年代学研究的重要对象之一。由于它几乎可以在各种地质条件下稳定存在,被认为是地质过程的一种重要见证矿物,在岩石成因、矿床成因、流体演化、构造地质演化等研究中都具有重要指示意义(Gry et al., 2005;朱文斌等,2005;陈振宇等,2009)。

表 4 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中锆石成分电子探针定量分析结果(%)

Table 4 The electron probe quantitative analysis(%) of zircon component in Mianhuakeng uranium deposit

样品编号	分析点位	FeO	SiO ₂	HfO ₂	UO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ThO ₂	P ₂ O ₅	PbO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	总和
F393-6	1	—	30.98	1.85	0.62	0.02	0.02	0.67	0.26	—	64.39	0.36	99.16
	2	0.15	31.99	1.38	0.05	—	0.05	—	—	—	66.74	0.15	100.51
	3	0.15	32.46	1.69	0.20	0.02	0.01	0.06	—	0.01	64.38	0.16	99.15
	4	0.21	30.11	4.73	0.66	0.38	0.73	0.41	0.63	0.01	57.79	0.81	96.47
F393-7	1	0.06	32.25	1.48	0.04	—	0.01	0.09	—	—	66.56	0.13	100.62
	2	0.02	31.89	1.82	0.67	—	0.01	0.08	0.04	—	63.56	0.41	98.50
	3	0.28	31.41	1.41	0.38	—	0.02	0.42	0.08	—	64.69	0.53	99.21
	4	0.33	32.52	1.98	0.06	—	0.02	0.02	—	0.03	64.80	0.06	99.82
F393-8	1	1.29	22.02	1.81	0.99	0.03	0.21	0.19	0.06	—	57.30	0.48	84.38
	2	0.59	31.25	1.75	0.64	—	0.04	0.18	0.02	—	63.03	0.29	97.78
	3	0.19	31.21	1.80	0.16	—	0.10	0.07	—	—	63.22	0.26	97.00
	4	0.37	29.58	1.88	0.78	—	0.30	0.14	0.50	0.02	60.45	0.51	94.54
	5	0.41	31.55	1.86	0.09	—	0.11	—	0.00	—	65.29	0.04	99.35
	6	0.21	31.57	1.18	0.03	—	0.05	0.07	0.06	0.00	65.99	0.32	99.48
F393-9	1	0.12	31.83	1.68	0.26	0.04	0.04	0.04	0.01	—	64.81	0.23	99.06
	2	0.06	31.45	1.56	0.38	—	0.03	0.06	0.31	—	63.99	0.34	98.17
	3	1.35	31.27	1.61	0.36	0.01	0.03	0.29	0.48	0.05	62.73	0.54	98.72
	4	1.60	30.74	1.31	0.72	—	0.02	0.40	0.55	—	62.87	0.59	98.79
	5	—	31.85	2.08	0.33	—	0.01	0.06	0.05	—	64.73	0.26	99.37
	6	—	31.56	2.23	0.41	0.01	0.00	0.08	—	—	64.90	0.27	99.45
	7	0.01	32.01	1.87	0.28	—	—	0.08	—	—	64.75	0.21	99.21
F393-10	1	0.04	31.79	1.56	0.03	0.03	0.08	—	0.31	—	65.73	0.19	99.75
	2	0.16	31.78	1.97	0.55	—	0.06	0.09	0.16	—	62.60	0.43	97.81
	3	0.24	31.32	1.41	0.10	0.00	0.26	0.05	0.35	0.01	64.75	0.19	98.68
	4	0.80	31.64	2.21	0.71	0.04	0.14	0.04	0.41	—	63.22	0.55	99.76

注:— 低于检测限,FeO 为全铁。

图 12 棉花坑矿床蚀变花岗岩中锆石 UO₂-Y₂O₃ 图解(a)与 ThO₂+Y₂O₃-HfO₂ 图解(b)Fig. 12 The diagram of UO₂-Y₂O₃(a) and ThO₂+Y₂O₃-HfO₂(b) of zircon in Mianhuakeng uranium deposit

在本文采集的 6 件样品中,磷灰石是一种较常见的副矿物,其背散射电子图像形态特征(图 4c,d,图 5a,d,图 6a,c,d,图 7a,c,d 和图 8d)表明,绝大部分磷灰石发育于黑云母内部,也有少数发育于长英质矿物颗粒之间,通常与锆石、直氟碳钙铈矿共生。在这些磷灰石中,岩浆成因的晶形均较完好且无蚀

变,而由磷钇矿蚀变形成的则晶形较差,且可见原生矿物残影(图 4c)。磷灰石成分电子探针定量分析结果见表 5。

从表 5 可以看出,磷灰石主要含 Ca、P、F 3 种元素,共占磷灰石元素总量的 97% 左右。磷灰石中 CaO 含量为 49.65%~55.01% 之间,P₂O₅ 含量为

表5 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中磷灰石成分电子探针定量分析结果(%)

Table 5 The electron probe quantitative analysis (%) of apatite component in Mianhuakeng uranium deposit

样品编号	分析点位	CaO	F	Lu ₂ O ₃	UO ₂	SiO ₂	Tm ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
F393-6	1	52.67	4.63	0.45	0.01	0.48	—	—	0.05	0.18	42.23	—	0.77	0.04
	2	54.72	2.49	—	0.02	0.26	—	—	—	—	39.98	—	0.74	—
	3	52.59	4.18	—	—	0.66	—	0	0.03	0.05	40.53	0.06	0.87	—
	4	51.84	5.32	—	0.01	0.75	0.1	0.06	0.03	—	39.61	—	0.88	0.08
	5	49.64	3.75	0.23	0	1.19	—	0.05	0.43	0.1	44.31	0.08	0.72	—
F393-7	1	53.05	4.08	—	—	0.62	0.03	0.02	0.01	0.03	41.91	0.06	0.94	0.13
	2	52.87	4.87	—	—	0.39	—	0.06	0	0.11	42.46	—	0.89	0.01
	3	53.24	4.08	—	0.03	0.88	—	—	—	0.03	42.28	0.11	1.05	0.07
F393-8	1	53.05	4.51	—	—	0.76	—	—	—	—	39.54	—	1.05	0.11
	2	54.21	4.95	—	—	0.15	0.01	—	0.02	0.02	41.49	0.04	0.65	—
	3	53.98	4.51	0.12	—	0.31	0.01	—	0.01	0.02	40.6	—	0.59	0.13
F393-9	1	50.32	7.46	0.12	0.03	0.93	0.05	0.02	0.06	—	40.73	0.14	1.22	0.04
	2	50.23	7.28	0.06	0.01	1.1	—	—	—	—	41.93	0.08	1.48	—
	3	51.57	4.45	—	—	0.83	—	—	—	0.02	42.32	0.1	1.2	0.07
F393-10	1	55.01	1.73	—	0	0.77	0.05	0.03	0.02	0.16	38.8	0.02	1.37	0.12
	2	54.48	3.37	—	—	0.32	—	—	0.03	0.07	40.13	0.05	0.88	0.13
	3	51.65	4.94	—	0	0.68	—	0.05	0	—	39.08	0.18	0.77	—
样品编号	分析点位	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	MnO	Ce ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	FeO	Dy ₂ O ₃	总和	
F393-6	1	—	0.15	—	—	0.2	0.07	—	0.04	0.05	0.69	—	100.7	
	2	0.16	—	—	0.04	0.24	—	0.3	—	0.1	0.76	0.06	98.82	
	3	0.19	—	0.06	—	0.25	0.04	—	—	0.12	0.75	0.01	98.62	
	4	0.22	0.51	—	0.14	0.26	0.25	0.47	0.02	0.06	0.08	0.1	98.53	
	5	—	0.04	—	0.02	0.25	0.09	—	0.05	—	0.19	0.43	99.99	
F393-7	1	0.38	0.23	—	0.04	0.38	0.11	—	0.05	0.03	0.46	—	100.8	
	2	—	0.2	—	—	0.3	0.17	—	—	0.1	0.93	—	101.3	
	3	0.03	0.11	0.19	0.06	0.41	0.18	0.32	0.04	0.03	0.47	—	101.9	
F393-8	1	—	0.21	—	—	0.27	0.1	0.11	0.08	0.14	0.26	0.16	98.43	
	2	0.06	0.28	—	—	0.17	0.03	0.36	—	0.03	0.15	—	100.5	
	3	0.1	0.17	0.23	0.04	0.18	0.01	0.07	—	0.02	0.08	0.05	99.33	
F393-9	1	0.03	0.19	—	—	0.27	0.2	0.06	—	—	0.16	0.4	99.26	
	2	0.19	0.17	—	0.05	0.34	0.27	0.15	—	0.01	0.12	0.07	100.5	
	3	0.16	0.38	—	0.03	0.27	0.12	0.23	—	—	0.21	—	100.1	
F393-10	1	—	0.21	—	0.07	0.29	0.15	0.03	0.05	0.1	0.73	0.09	99.08	
	2	0.29	0.23	—	—	0.26	0.09	—	0.05	0.2	0.72	—	99.85	
	3	—	0.34	—	—	0.33	—	—	0.09	0.17	1.16	0.15	97.52	

注:— 低于检测限,FeO为全铁。

38.80%~44.31%, F含量为1.73%~7.46%。UO₂含量为0.001%~0.034%, ThO₂含量为0.003%~0.059%。上述结果表明,磷灰石中UO₂、ThO₂含量均比较低,且还有不少测点的含量均低于检测限。

由于磷灰石中很多测点的稀土元素含量均低于检测限,因此采用各样品测点稀土元素含量的平均值做元素分布图(图13)。从图13可以看出,各样品的稀土元素含量分布曲线均较为相似,且轻稀土元素含量较高,而重稀土元素含量较低,轻、重稀土元素总体分馏不明显。研究表明,稀土元素主要以联合置换方式进入磷灰石晶体结构中,置换机制有多种,其中最主要为Si⁴⁺+REE³⁺=Ca²⁺+P⁵⁺和

Na⁺+REE³⁺=2Ca²⁺(Hogarth, 1989; Dawson et al., 2003; 邱检生等, 2009)。因此,磷灰石的稀土元素含量明显受到熔体中Si的活度和碱度等因素的制约。

蚀变花岗岩样品(F393-6~9)中的磷灰石与正常岩体样品(F393-10)相比,轻稀土更为富集,而重稀土较为相似,这是由于稀土含量受矿物晶体化学性质和流体性质(*T*、f_{O₂}和pH值)的影响(毕献武等, 2011);流体中轻REE³⁺离子半径(103.2~95.8 pm)(李胜荣等, 2008)与磷灰石中Ca²⁺离子半径(100 pm)相近,更容易以类质同象形式进入磷灰石晶格中,而重REE³⁺离子半径(93.8~86.1 pm)与Ca²⁺半径不符,难于进入其晶格。蚀变花岗岩中磷

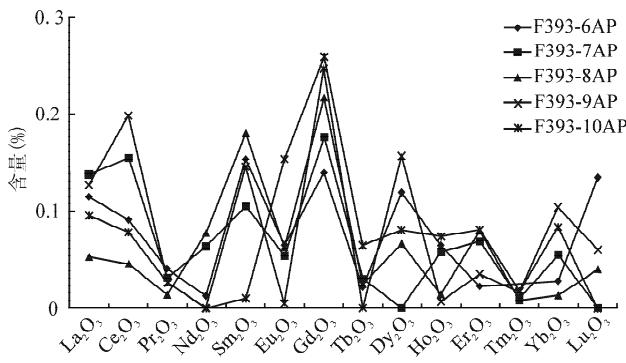


图 13 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中磷灰石稀土元素含量分布图

Fig. 13 The REE distribution diagram of apatite in Mianhuakeng uranium deposit

灰石更富集 Ce、Sm 等元素,而 Eu 亏损明显;而正常岩体中的磷灰石亏损 Sm,富集 Eu、Gd。这种变化可能由于磷灰石受到成矿流体的影响,使其稀土含量发生变化,且离矿体越近,这种变化就越大。由于磷灰石中铀含量较低,且其化学性质稳定,热液蚀变过程对其影响较小,因而为铀矿床形成提供铀源的可能性不大。

3.2.6 褐帘石

褐帘石是花岗岩中较为常见的一种副矿物,一般呈柱状、板柱状或板状产出(宋林康等,1992)。褐帘石属斜方晶系,主要由 Ca、Al、Fe 及 Ce 族稀土元素组成,其中 H₂O、FeO、Fe₂O₃的含量变化较大。

在采集的样品中,褐帘石只存在于正常花岗岩

样品 F393-10 中(图 8b、c、d),发育于长英质矿物颗粒之间,且晶形较好,未蚀变或微弱蚀变;而在蚀变花岗岩样品中未发现该矿物,有可能已蚀变为其他矿物。

褐帘石成分电子探针定量分析结果见表 6,从中可以看出,褐帘石主要含 Ca、Si、Al、Fe 及 Ce 族稀土元素,其中 CaO 含量为 9.48%~10.66%,SiO₂ 含量为 31.08%~35.86%,FeO 含量为 11.60%~14.98%;稀土元素含量平均占总量的 18.40%,其中 Ce₂O₃ 含量为 9.49%~11.46%,La₂O₃ 含量为 3.15%~4.41%,Pr₂O₃ 含量为 1.72%~2.20%,Eu₂O₃ 含量为 1.05%~1.46%,其余稀土元素含量较少。从稀土元素含量分布图(图 14)可看出,褐帘石中轻稀土元素含量较高,而重稀土元素含量很低。表 6 显示各个分析点位的稀土含量十分相似,说明褐帘石中的稀土元素组成基本上没有受到蚀变作用的影响。褐帘石中 UO₂ 含量为 0.03%~0.11%,ThO₂ 含量为 1.80%~2.69%,U、Th 的分布较为均匀,但含量并不高,因而在铀成矿过程中成为铀源矿物的可能性不高。

4 结论

通过对棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中副矿物成分的电子探针分析研究,可得出如下结论:

(1) 富铀副矿物铀石-钍石、磷钇矿、独居石等作为铀源矿物的可能性最大。在花岗岩体发生蚀变的

表 6 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中褐帘石成分电子探针定量分析结果(%)

Table 6 The electron probe quantitative analysis(%) of allanite component in Mianhuakeng uranium deposit

样品编号	分析点位	CaO	F	UO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Lu ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Ho ₂ O ₃	La ₂ O ₃
F393-10	1	10.5	0.12	0.04	0.37	33.19	0.37	1.87	15.49	—	0.93	0.68	0.16	4.41
	2	9.48	0.19	0.1	0.42	34.22	0.22	2.69	13.75	—	1.13	0.56	0.01	3.56
	3	10.28	0.2	0.08	0.15	33.42	—	2.16	14.14	—	1.13	0.62	—	3.59
	4	10.08	0.12	0.05	0.4	34.38	—	1.9	15.01	—	0.81	0.71	0.22	4
	5	10.01	0.13	0.03	0.15	35.86	0.02	1.8	13.88	—	1.11	0.6	0.02	4.29
	6	9.99	0.22	0.1	0.4	34.6	0.22	2.64	13.9	—	1.1	0.64	0.15	3.15
	7	10.08	0.17	0.05	0.34	31.08	—	2.42	13.36	—	0.88	0.62	0.17	4.28
	8	10.66	0.15	0.11	0.19	32.86	—	2.44	14.65	—	0.96	0.64	—	3.64
样品编号	分析点位	Yb ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	FeO	Ce ₂ O ₃	MnO	总计
F393-10	1	0.15	—	—	0.63	0.31	1.44	—	0.03	1.85	13.84	9.84	0.57	96.71
	2	0.1	—	—	0.23	0.33	1.08	—	0.31	1.72	12.94	10.4	0.74	94.08
	3	—	0.04	—	0.25	0.15	1.21	—	0.34	1.99	13.82	10.35	0.7	94.52
	4	—	—	—	0.4	0.48	1.05	—	—	1.92	13.15	10.02	0.66	95.31
	5	0.06	—	—	0.5	0.41	1.13	—	—	2.08	11.6	11.05	0.53	95.21
	6	—	—	—	0.65	0.19	1.46	—	—	1.88	13.34	10.03	0.74	95.3
	7	0.01	—	—	0.1	0.25	1.24	—	—	2.2	14.98	11.46	0.66	94.26
	8	0.1	—	—	0.07	0.62	1.36	—	—	1.83	14.56	9.49	0.6	94.86

注:— 低于检测限,FeO 为全铁。

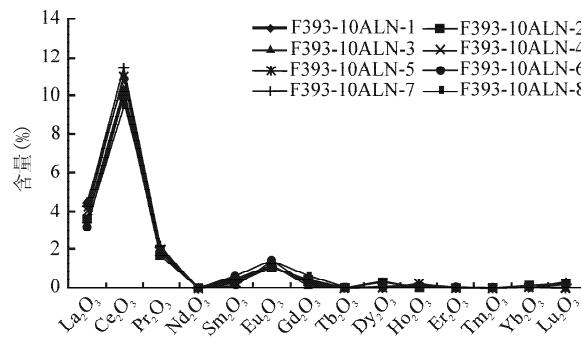


图 14 棉花坑铀矿床蚀变花岗岩中褐帘石稀土元素分布图

Fig. 14 The REE distribution diagram of allanite in Mianhuakeng uranium deposit

过程中,铀石-钍石蚀变为铅钍石,磷钇矿蚀变为磷灰石,独居石蚀变为直氟碳钙铈矿,它们均在这一蚀变过程中释放出大量的铀。同时,离特富矿体越近,释放的铀量呈增大趋势。

(2) 锆石、原生磷灰石由于其独特的晶体结构,在蚀变过程中保持相对稳定,且在蚀变带中分布较均匀。锆石铀含量相对于其他含铀矿物较低,且在蚀变过程中铀含量反而升高;褐帘石、原生磷灰石的铀含量很低。因此上述3种副矿物作为铀源矿物的可能性不大。

(3) 富集U及部分REE的成矿热液在适当的条件下被还原卸载形成特富矿石后,其残余热液可形成直氟碳钙铈矿等富稀土矿物,并呈浸染状充填于长英质矿物之间。这些矿物中稀土的富集受其晶体结构及流体性质的影响。

参 考 文 献

- 毕献武,胡瑞忠,双燕,等. 2011. 热液蚀变过程中REE地球化学行为及其蚀变流体性质的指示意义——全岩及单矿物对比研究. 矿物岩石地球化学通报,24(S1):234~235.
- 陈佑纬,毕献武,胡瑞忠,等. 2009. 贵东复式岩体印支期产铀和非产铀花岗岩地球化学特征对比研究. 矿物岩石,29(3):106~114.
- 陈佑纬,毕献武,胡瑞忠,等. 2010. 贵东岩体黑云母成分特征及其对铀成矿的制约. 矿物岩石地球化学通报,29(4):355~363.
- 陈振宇,曾令森,孟丽娟. 2009. 苏鲁榴辉岩中磷灰石的矿物学和微量元素地球化学. 岩石学报,25(7):1663~1677.
- 陈璋如,王安然,等. 1984. 硼矿床中的原生铀矿物——晶质铀矿和铅铀方钍石. 矿物学报,3:259~264.
- 邓平,舒良树,谭正中,等. 1997. 诸广-贵东大型铀矿聚集区富铀矿成矿地质条件. 地质评论,49(5):486~494.
- 杜乐天. 1982. 花岗岩型铀矿文集. 北京:原子能出版社,1~99.
- 杜乐天,王玉明. 1984. 华南花岗岩型、火山岩型、碳硅泥岩型、砂岩型铀矿成矿机理的统一性. 放射性地质,3:1~10.

- 冯明月. 1984. 华南产铀岩体的副矿物特征. 放射性地质, (1): 21~25.
- 郭国林,潘家永,刘成东,等. 2005. 电子探针化学测年技术及其在地学中的应用. 东华理工学院学报,28(1):39~42.
- 胡欢,王汝成,陈卫锋,等. 2012. 桂东北豆乍山产铀花岗岩的铀源矿物研究. 地质论评,58(6):1056~1068.
- 胡瑞忠,毕献武,彭建堂,等. 2007. 华南地区中生代以来岩石圈伸展及其与铀成矿关系研究的若干问题. 矿床地质,26(2):139~152.
- 黄国龙,尹征平,凌红飞,等. 2010. 粤北地区302矿床沥青铀矿的形成时代、地球化学特征及其成因研究. 矿床地质,29(2):352~360.
- 黄舜发,王中刚,章钟帽,等. 1986. 氟碳铈矿形成条件的实验研究. 矿物学报,6(2):155~160.
- 李胜荣,等. 2008. 晶体学与矿物学. 北京:地质出版社.
- 凌洪飞. 2011. 论花岗岩型铀矿热液来源——来自氧逸度条件的制约. 地质论评,57(2):193~206.
- 凌洪飞,沈渭洲,邓平. 2005. 粤北下庄铀矿田鲁溪—仙人嶂辉绿岩脉的地球化学特征与成因. 地质学报,79(4):575~575.
- 闵茂中,张祖还,章邦桐,等. 1993. 华南花岗岩型铀矿床的成矿特征. 核科学与工程,1:67~76.
- 邱检生,张晓琳,胡建,等. 2009. 鲁西碳酸岩中磷灰石的原位激光探针分析及其成岩意义. 岩石学报,25(11):2855~2865.
- 商朋强,胡瑞忠,毕献武,等. 2006. 花岗岩型热液铀矿床C,O同位素研究——以粤北下庄铀矿田为例. 矿物岩石,26(3):71~76.
- 沈渭洲,凌洪飞,邓平,等. 2010. 粤北302铀矿床同位素地球化学研究. 铀矿地质,26(2):80~87.
- 宋林康,陈春,刘力文,等. 1992. 褐帘石及其他生物的研究. 湖南地质,11(4):311~314.
- 王濮,潘兆椿,等. 1982. 系统矿物学. 北京:地质出版社.
- 汪相,吴梦霜,等. 1999. 锆石形态的定量研究:福州花岗质复式岩体的成岩机制. 岩石学报,15(2):247~254.
- 严春杰,杨光明,张素新,等. 1997. 钨石的新变种——铅钍石. 地质科技情报,16(2):29~31.
- 余达淦. 1979. 燕山花岗岩演化与铀矿化富集——对华南一些含铀岩体成岩成矿关系探讨. 放射性地质,2:13~25.
- 袁忠信,施泽明,白鸽,等. 1995. 四川牦牛坪稀土矿床. 北京:地震出版社.
- 赵海玲,王成,刘振文,等. 2009. 松辽盆地中生代火山岩中的氟碳铈矿特征及成因意义. 地质找矿论丛,24(3):189~193.
- 张文兰,王汝成,华仁民,等. 2003. 副矿物的电子探针化学定年方法原理及应用. 地质论评,49(3):253~260.
- 周丽敏,侯增谦,郑远川,等. 2011. 藏南程巴岩体副矿物研究:岩浆源区的指示. 岩石学报,27(9):2786~2894.
- 朱文斌,万景林,舒良树,等. 2005. 裂变径迹定年技术在构造演化研究中的应用. 高校地质学报,11(4):593~600.
- Ayers J C, Watson E B. 1991. Solubility of apatite, monazite, zircon and rutile in supercritical aqueous fluids with implication for subduction zone geochemistry, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 335:365~375.
- Chabiron A, Cuney M, Poty B. 2003. Possible uranium sources for the largest uranium district associated with volcanism: the

- Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia). Minerlum Deposita, 38(2):127~140.
- Dawson J B, Hinton R W. 2003. Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite and apatite in carbonatite, Phalaborwa, South Africa. Mineral Magazine, 67(5):921~930.
- Gry H B, Eirik J K, Robert F and Francis A. 2005. Lu-Hf and PbSL geochronology and apatites from Proterozoic terranes: a first look at Lu-Hf isotopic closure in metamorphic apatite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(7):1847~1859.
- Hogarth D D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in Carbonatite. In: Bell K, ed. Carbonatites: Genesis and Evolution. London: Unwin Hyman, 105~148.
- Nasdala L, Hanchar J M, Rhede D, Kennedy A K, Vaczi T. 2010. Retention of uranium in complexly altered zircon: an example from Bancroft, Ontario. Chemical Geology, 269(3):290~300.
- Wang R C. 2003. Accessory minerals in the Xihuashan Y-enriched granitic complex, southern China: a record of magmatic and hydrothermal stages of evolution. The Canadian Mineralogist, 41:727~748.

Compositions Study of Auxiliary Minerals in Altered Granitic Rocks of the Mianhuakeng Uranium Deposit in Northern Guangdong

QI Jiaming, HUANG Guolong, ZHU Ba, FU Shuncheng, XU You, YE Songxin

No. 290 Institute, CNNC, Shaoguan, Guangdong, 512026

Abstract

The Mianhuakeng uranium deposit is one of the most important uranium bases with complex mineralization conditions. In the paper, the characteristics of auxiliary minerals, especially U-bearing minerals, have been systematically studied using the electron-microprobe in altered rock of the deposit. Auxiliary minerals include pitchblende, zircon, parisite, coffinite-thorianite, aapatite, xenotime, and allanite. The main U-rich minerals are coffinite-thorianite, xenotime and monazite. Our study shows that hydrothermal activity can have great impact on crystal structure and composition of auxiliary minerals, even giving a rise to new minerals. Meanwhile, U-rich auxiliary minerals can release a large amount of uranium into hydrothermal fluid, altering xenotime to apatite, coffinite-thorianite to plumbothorite, and monazite to parosite. Apatite, zircon and allanite are relatively stable in crystalline structures and emit less uranium during the alteration process due to the fact that they contain less amount of uranium. But part of altered zircons behaves opposite, rising in uranium content. The study also suggests that the stronger hydrothermal activity the U-rich minerals undergo, i.e. more close to the center of hydrothermal activity, more distinct the decreasing of U content. This provides abundant source for the formation of uranium deposit.

Key words: minerals; altered granite; electron-microprobe; uranium deposit