

粤东北桃源铀矿床黄铁矿地球化学特征 及其地质意义



www.
geojournals.cn/georev

李海东^{1, 2)}, 田世洪¹⁾, 江卫兵²⁾, 祁家明²⁾, 刘斌²⁾, 孙中瑞²⁾, 彭渤洋²⁾

1) 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌, 330013;

2) 中国核工业集团有限公司二九〇研究所, 广东韶关, 512029

内容提要: 粤东北桃源铀矿床位于华南铀成矿省武夷山铀成矿带, 其矿床成因、成矿物理化学环境特征等还未开展深入研究。黄铁矿的地球化学特征往往能够有效地反映其形成时的地球化学环境。桃源铀矿床中黄铁矿与沥青铀矿成因关系密切。因此笔者在野外地质调查和岩相学基础上, 利用 LA-ICP-MS 原位分析技术, 对桃源铀矿床黄铁矿主、微量元素开展研究。结果表明: ①黄铁矿主量元素 $w(\text{Fe}) = 41.64\% \sim 49.39\%$, 平均值为 45.83% ; $w(\text{S}) = 50.56\% \sim 57.62\%$, 平均值为 53.73% , $w(\text{Fe})/w(\text{S}) = 0.73 \sim 0.98$, 平均值为 0.85 , 表明其形成环境是一个微弱缺铁, 相对富硫的相对封闭的地球化学环境; ②黄铁矿中相对富集 Si、Na、Al、K、Ca、Cr、Co、Ni、Ti、Cu、Ge、As、Se、Bi、Pb 等微量元素; ③绝大多数微量元素与主量元素 Fe、S 无明显线性关系, 表明在黄铁矿形成过程中, 这些微量元素的地球化学行为除受到类质同象因素的影响外, 还受其他因素影响; ④成矿元素 U 与部分微量元素显示出较好的正相关关系, 其中 Na、Ti 等元素含量高表明与铀矿物在空间上紧密相关的黄铁矿形成于成矿早期的碱性热液蚀变阶段, 而非成矿期, 要早于铀成矿时间, 并为铀成矿提供还原剂; ⑤黄铁矿内部微裂隙发育, 成矿期铀矿物容易进入其中, 从而引起裂隙附近铀含量升高。伴随的高含量 As 表明其形成于中低温热液环境。

关键词: 桃源铀矿床; 黄铁矿; 微量元素; 成矿流体

华南是我国重要的产铀地区, 根据赋矿围岩可将华南地区主要铀矿化划分为花岗岩型、火山岩型和碳硅泥岩型。其中花岗岩型铀资源量占我国铀资源量的 35% (Hu Ruizhong et al., 2008)。一些学者对华南花岗岩型铀矿成矿物质来源、成矿流体来源等开展大量研究, 也取得许多成果 (凌洪飞等, 2005; 华仁民等, 2013; 赵如意等, 2020), 但是在铀矿成因方面还有很多未解决的问题, 尤其是成矿流体性质及其演化等方面还存在许多争议。桃源铀矿床是位于华南铀成矿省武夷山铀成矿带的南西端, 长塘火山盆地西侧的大坝岩体内的花岗岩型热液铀矿床。前人研究主要集中在矿体空间展布等方面, 对于成矿机制、矿床成因等方面缺乏科学系统性研究。而随着往深探矿找矿需求, 矿床理论研究显得尤为突出。

热液蚀变矿物特征可以反应其形成时的地球化

学环境, 因此通常用来研究铀成矿流体的演化特征。黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物, 广泛分布于岩浆岩、沉积岩、变质岩以及热液蚀变岩中, 且与众多金属矿产的形成有着十分紧密的关系 (Koglin et al., 2010; 周起凤, 2010; 申俊峰等, 2013; 陈炳翰等, 2014; 田广等, 2014; 韦龙明等, 2014; 祁家明等, 2015; Liu Guoqi et al., 2018)。研究表明通过研究黄铁矿特征可以反应与之密切联系成矿特征 (彭义伟等, 2020), 黄铁矿的主量和微量元素组成、含量以及相关元素比值等可以推断分析黄铁矿形成类型和成因, 反应其形成的地球化学环境以及与之关系密切的成矿物质来源、成矿流体来源以及矿床成因等 (毕献武等, 2004; 张阳等, 2016)。随着地质科学和测试技术的飞速发展, 矿物的微量元素含量得以定量测定, 且更加准确。激光剥蚀电感耦合等离子质谱 (LA-ICP-MS) 测试技术以其检出限低、灵敏度

注: 本文为中国核工业地质局项目 (编号: 201925、201925-2 和 201926)、中国核工业集团有限公司二九〇研究所科研创新项目 (编号: 201901)、东华理工大学资助项目 (编号: NRE1904 和 1410000874)、江西省“双千计划”创新领军人才长期项目和国家自然科学基金资助项目 (编号: 42002095) 的成果。

收稿日期: 2021-03-25; 改回日期: 2021-05-14; 网络首发: 2021-06-20; 责任编辑: 刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2021.06.041

作者简介: 李海东, 男, 1990 年生, 博士研究生, 主要从事铀矿勘查与研究; Email: hldl01@163.com。通讯作者: 田世洪, 男, 1973 年生, 研究员, 博士生导师, 主要从事同位素地球化学和矿床学研究工作; Email: s.h.tian@163.com。

高、抗干扰能力强等优势,受到学者们的广泛关注 (Cook et al. , 2009; Nadoll and Koenig, 2011; 范晨子等, 2012; 周佐民等, 2015)。桃源矿床中存在大量的黄铁矿, 且在空间上与沥青铀矿等铀矿物紧密共存, 是矿床内大量发育且与铀矿化关系密切的热液蚀变矿物。因此, 本文以桃源铀矿床中黄铁矿为研究对象, 利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱 (LA-ICP-MS) 对黄铁矿进行原位分析测试, 以研究黄铁矿主量、微量元素组成、含量等, 分析黄铁矿中各元素成分的变化及其影响因素, 进而通过分析研究黄铁矿中元素成分来探讨该区铀成矿流体性质及其演化规律, 以期为该地区铀矿成因研究提供依据, 为该地区铀矿找矿提供理论支持。

1 研究区概况

桃源铀矿床是一个位于长塘盆地西侧大坝岩体内的中型铀矿床, 成矿年龄约 88 Ma。矿床及其外围以花岗岩侵入体为主, 此外还出露有辉绿岩脉、晚期花岗斑岩、火山岩以及少量碱性钾质流体交代形成的钾化花岗岩 (图 1)。大坝岩体以岩基形式产出, 由主体中粒黑云母花岗岩和补体细粒 (二) 白云母花岗岩组成, 其中主体花岗岩年龄为 231.8 ± 1.8 Ma, 补体花岗岩年龄为 229.9 ± 1.2 Ma (数据待发表), 二者均形成于印支期, 且形成时间相近。岩石整体广泛发育钾长石化、绿泥石化等热液蚀变。

研究区内地层不发育。仅在外围出露寒武系和

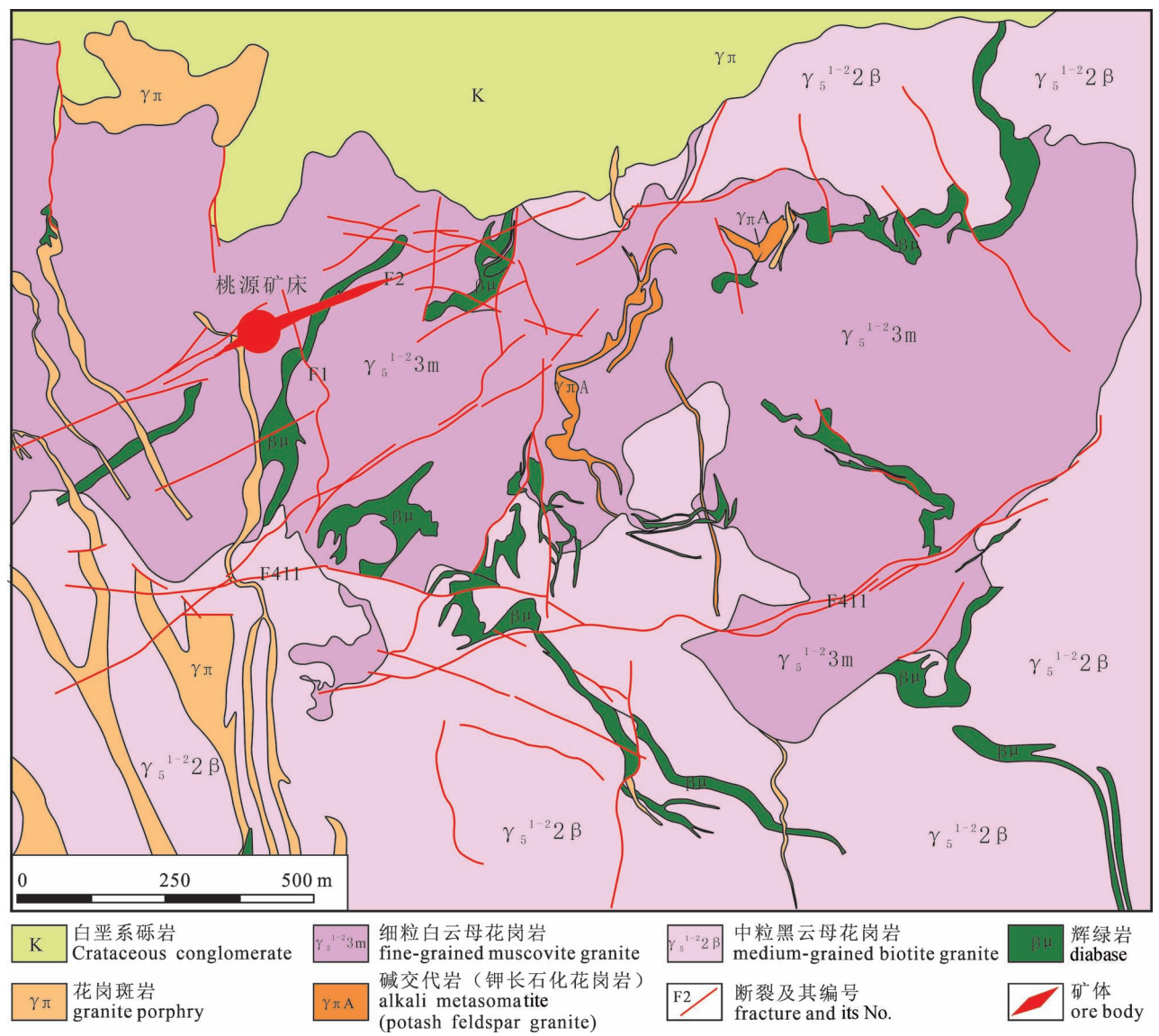


图 1 粤东北桃源铀矿床地质略图

Fig. 1 Geological sketch map of the Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

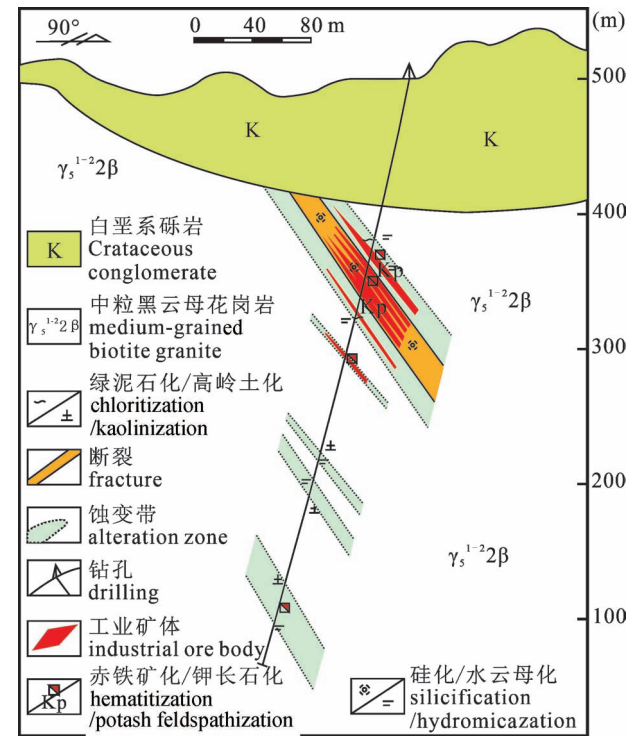


图 2 粤东北桃源铀矿床钻孔剖面图

Fig. 2 Drilling profile of the Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

白垩系地层,寒武系地层主要分布在研究区南部,岩性为石英云母片岩、变质砂岩、板岩、千枚岩。上白垩统地层分布在研究区北部,岩性为紫红色砾岩、含砾砂岩、砂岩等,复盖于花岗岩体、辉绿岩脉之上,被英安岩和晚期细粒斑状花岗岩脉穿插。

桃源矿床铀矿化主要受北东向断裂构造控制,矿体主要分布在构造带及其两侧蚀变带中(图 2),呈脉状、透镜状等,矿体厚度变化较大,品位多介于 0.065%~0.203%。矿石矿物主要为沥青铀矿、铀石、钍铀矿,脉石矿物主要为石英、萤石、方解石等。铀矿化与热液蚀变关系密切,区内热液蚀变主要有钾长石化、赤铁矿化、黄铁矿化、硅化、水云母化、绿泥石化、碳酸盐化、高岭土化等,局部有萤石化。按热液蚀变与铀成矿作用形成时间先后关系可将桃源矿床热液蚀变分为矿前期、成矿期和矿后期。矿前期热液蚀变主要为钾长石化、硅化、水云母化、绿泥石化,是区内的一般性热液蚀变,呈面状广泛分布,其中钾长石化与铀矿化关系密切,在钾长石化过程完成了铀的预富集,且为铀成矿提供赋存空间,沥青铀矿脉往往位于钾长石化中(图 3a、b);成矿期热液蚀变有赤铁矿化、黄铁矿化、硅化、紫黑色萤石化等,

其中赤铁矿化、黄铁矿化、硅化与铀矿化关系最为密切,为酸性热液蚀变,成矿热液温度为中低温(另有数据待发表);成矿后期热液蚀变主要为硅化、碳酸盐化、高岭土化等。热液蚀变水平分带明显(图 2、图 3b),铀矿脉中心主要发育赤铁矿化、黄铁矿化、硅化,往外依次钾长石化、绿泥石化、水云母化。

2 样品采集及分析方法

黄铁矿微量元素分析样品采自桃源铀矿床,取样位置为 1738 矿点地表露头以及 ZK20-2 钻孔 330 m 标高。黄铁矿呈胶状、粒状、细脉状,与铀矿化关系密切,和沥青铀矿、铀石密切共生(图 3)。

黄铁矿 LA-ICP-MS 微量稀土元素测试在南京聚谱检测科技有限公司完成。分析仪器为 Agilent7700x 型四级杆电感耦合等离子体质谱仪和 193 nmArF 准分子激光剥蚀系统。激光剥蚀过程中采用氦气作为剥蚀物质的载气。实验过程中采用直径为 30~50 μm 的激光束对分析样品进行斑点式剥蚀,频率为 5 Hz,激光的能量密度为 5.45 J/cm²,分析打点部位均为黄铁矿表面平整无裂隙部位。每个样品分析点的分析时间为 90 s,其中包括 30 s 的剥蚀前的背景值测定,接下来激光开启后的 60 s 的时间内接收的数据为有效分析数据。黄铁矿微量元素含量处理中采用玻璃标准物质 NIST 610, NIST 612 进行多外标无内标校正,USGS 的硫化物标准物质 MASS-1 作为监控标样验证校正方法的可靠性。

3 黄铁矿成分特征

3.1 主量元素特征

利用 LA-ICP-MS 原位分析方法,对黄铁矿主量元素和微量元素含量进行分析,结果见表 1。黄铁矿 $w(\text{Fe}) = 41.64\% \sim 49.39\%$,平均值为 45.83%; $w(\text{S}) = 50.56\% \sim 57.62\%$,平均值为 53.73%, $w(\text{Fe})/w(\text{S}) = 0.73 \sim 0.98$,平均值为 0.85。黄铁矿中各主量元素的理论值分别为: $w(\text{Fe}) = 46.55\%$, $w(\text{S}) = 53.45\%$ (邹明亮等,2017), $w(\text{Fe})/w(\text{S}) = 0.87$ 。从上述数据可知,所有样品的 $w(\text{Fe})/w(\text{S})$ 平均值为 0.85,低于理论值(0.87),表明该地区黄铁矿形成所代表的环境是一个微弱缺铁,相对富硫的相对封闭的地球化学环境。黄铁矿化学组成从 $\text{FeS}_{1.79} \sim \text{FeS}_{2.40}$,铁和硫显示出负相关的线性关系。

3.2 微量元素特征

黄铁矿微量元素原位分析结果见表 1。黄铁矿中大部分微量元素含量小于 10×10^{-6} ,而部分微量

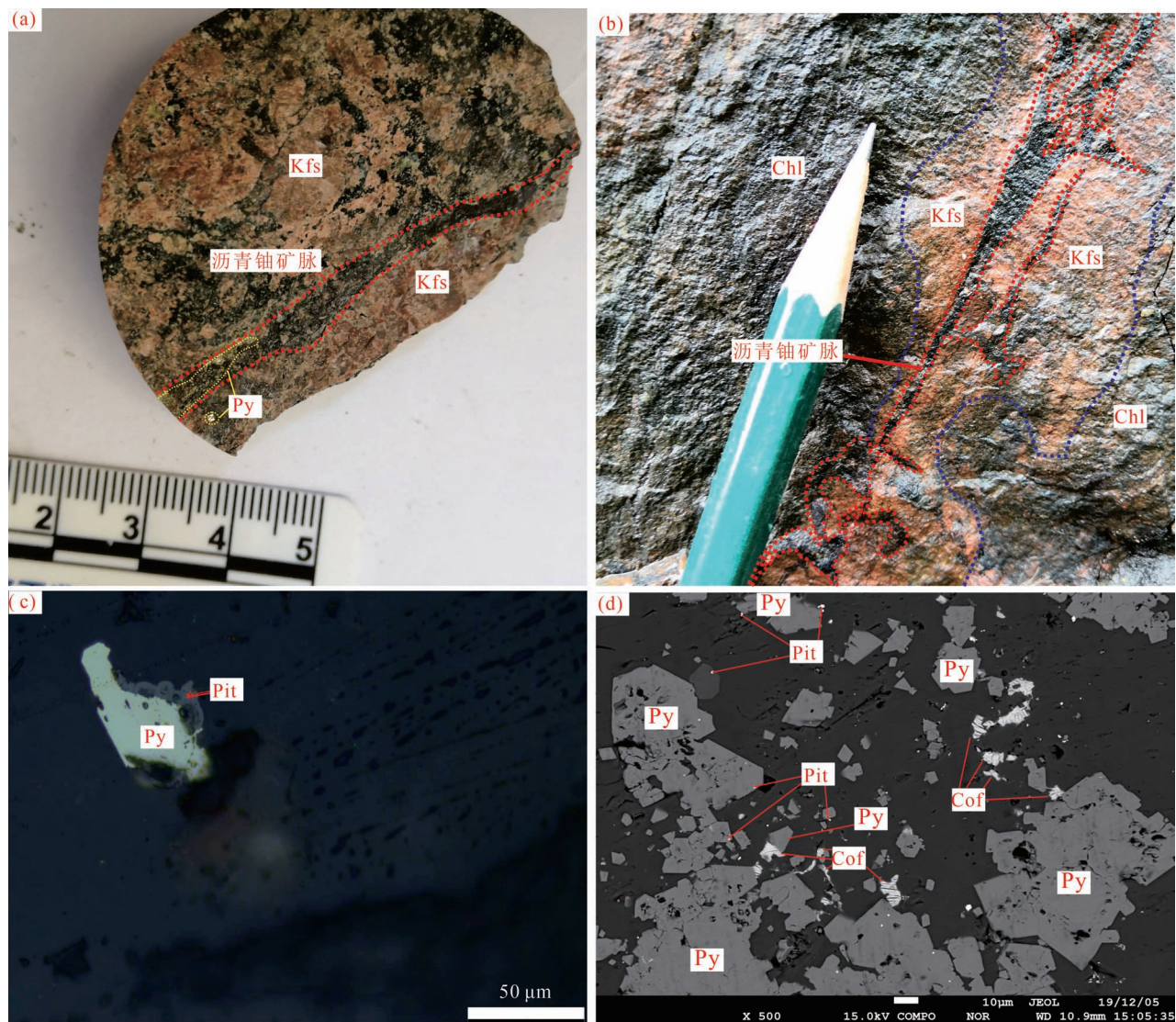


图 3 粤东北桃源矿床矿石手标本、显微及背散射照片

Fig. 3 Ore hand specimens, microscopy and backscatter photos of Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

Pit—沥青铀矿;Cof—钍石;Py—黄铁矿;Kfs—钾长石;Chl—绿泥石

Pit—Pitchblende;Cof—Coffinite;Py—Pyrite;Kfs—K-feldspar;Chl—Chlorite

元素显示较高的含量(达万分之几到百分之几),比如 Si、Na、Al、K、Ca、Cr、Co、Ni、Cu、Ge、As、Se、Bi、Pb;含量较高的微量元素表现出较大的含量分布范围, Si($72.54\times10^{-6}\sim5015.02\times10^{-6}$)、Na($1.47\times10^{-6}\sim820.81\times10^{-6}$)、Al($0.82\times10^{-6}\sim2558.15\times10^{-6}$)、K($2.51\times10^{-6}\sim226.65\times10^{-6}$)、Ca($0\times10^{-6}\sim1555.18\times10^{-6}$)、Cr($0.42\times10^{-6}\sim111.98\times10^{-6}$)、Co($10.78\times10^{-6}\sim1342.62\times10^{-6}$)、Ni($3.61\times10^{-6}\sim2484.09\times10^{-6}$)、Cu($0.69\times10^{-6}\sim1397.27\times10^{-6}$)、Ge($22.11\times10^{-6}\sim72.00\times10^{-6}$)、As($4.28\times10^{-6}\sim3002.36\times10^{-6}$)、Se($0\times10^{-6}\sim169.48\times10^{-6}$)、Bi($1.05\times10^{-6}\sim697.34\times10^{-6}$)、Pb($0.78\times10^{-6}\sim4593.83\times10^{-6}$)。此

外,19-7 号样品绝大多数测试点的微量元素比其他样品测试点微量元素高出几个数量级,而这些点有一个共同特征是钍含量也异常高,表明这些元素主要受钍成矿过程影响。

黄铁矿中常含有 Co、Ni、Sb、Se、As 等元素,Co、Ni 可以以类质同象的形式替换黄铁矿中的 Fe;Sb、Se、As 常以类质同象的形式替换 S。但是从元素相关性图解来看(图 4 和 5),这些微量元素的含量与 Fe 或 S 没有明显的线性关系,表明在黄铁矿形成过程中,这些微量元素的地球化学行为除受到类质同象因素的影响外,还受其他因素影响。

黄铁矿的 Co/Ni 值是众多学者关注的焦点之

表 1 粤东北桃源铀矿床黄铁矿元素含量 (×10⁻⁶)

Table 1 Element analysis for pyrite from Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong (×10⁻⁶)

样品号	点号	Fe	S	Si	Se	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
TY19-1	1	434830	555243	5015.02	0.00	820.81	9.18	959.73	39.63	316.59	3.41	0.46	50.50	3.20	140.29	45.88	61.68	3.58	0.36
TY19-1	2	420038	576159	1113.02	0.00	177.63	12.39	211.60	65.61	74.90	1.31	0.21	28.23	8.34	152.47	38.04	44.42	9.94	0.10
TY19-1	3	430981	554520	4561.92	1.10	65.38	1792.97	2558.15	162.02	193.21	203.36	12.51	111.98	203.55	94.33	20.61	92.47	36.99	3.54
TY19-1	4	428012	554730	4041.28	1.86	744.40	156.93	1367.54	208.63	1555.18	1168.75	10.71	74.27	19.99	78.75	25.33	106.01	0.75	0.73
TY19-1	5	469496	529008	662.18	0.11	5.25	1.96	10.59	2.51	41.46	0.41	0.16	4.30	1.30	217.19	13.61	10.33	0.00	0.03
TY19-1	6	470479	522445	2299.94	0.03	25.58	4.76	31.94	7.50	115.44	18.90	0.39	54.56	6.15	477.97	29.96	90.81	2.22	0.24
TY19-1	7	457506	540397	406.75	0.02	45.95	0.95	20.10	11.42	0.00	0.42	0.08	2.98	1.41	1242.75	20.18	6.83	0.00	0.01
TY19-1	8	452959	540678	368.34	0.04	12.86	2.73	10.47	15.02	2.36	4.89	0.17	1.15	1.04	551.47	1728.93	1198.40	82.66	0.03
TY19-1	9	416370	566677	2955.92	0.27	271.30	75.82	788.97	226.65	536.84	15.72	1.83	49.44	11.31	650.29	223.88	504.04	3.42	0.56
TY19-1	10	456634	539564	298.87	0.00	30.41	15.76	69.70	38.49	0.00	0.81	0.16	22.54	1.78	468.87	59.48	69.72	1.83	0.05
TY19-2	1	482357	517273	108.69	0.00	9.32	0.52	3.80	10.58	0.00	0.20	0.16	6.69	0.90	59.08	121.06	0.90	0.00	0.02
TY19-2	2	465099	534519	0.00	0.00	6.91	2.06	4.72	10.23	2.60	0.30	0.11	0.79	1.13	100.58	213.93	1.11	0.00	0.00
TY19-2	3	469118	529909	188.20	0.00	7.70	5.82	18.16	12.48	13.56	0.33	0.17	6.33	0.84	489.83	161.47	0.97	3.22	0.03
TY19-2	4	462317	536580	210.43	0.12	7.18	7.49	57.75	37.19	111.81	0.44	0.19	10.55	6.62	119.43	62.10	8.49	3.08	0.02
TY19-2	5	447652	551541	311.49	0.03	1.47	118.78	186.98	15.29	16.00	0.59	0.56	3.23	23.19	38.26	31.01	0.92	5.28	0.12
TY19-2	6	471350	527878	223.63	0.03	24.38	3.36	12.18	25.99	0.00	0.40	0.20	16.91	1.20	196.00	19.38	4.53	0.55	0.04
TY19-2	7	493948	505610	155.66	0.00	7.43	9.20	15.65	8.59	107.57	0.11	0.16	2.56	2.50	40.07	29.36	2.10	0.00	0.03
TY19-3	1	483326	515860	348.10	0.02	6.78	0.44	2.35	8.20	0.00	0.66	0.22	2.58	0.95	336.04	10.53	2.26	0.30	0.00
TY19-3	2	474118	525528	98.02	0.05	9.73	0.00	4.94	10.17	13.52	0.72	0.10	0.42	1.14	10.78	70.24	0.69	0.00	0.01
TY19-3	3	464056	534754	127.94	0.05	9.24	2.51	1.91	8.65	25.41	0.81	0.22	1.75	1.08	296.84	566.36	0.87	1.53	0.03
TY19-4	1	456277	538935	2195.86	0.22	664.86	6.03	718.35	23.84	57.75	2.51	0.19	3.98	3.50	329.42	18.63	10.58	0.00	0.16
TY19-4	2	455833	542751	316.66	0.05	44.87	18.21	27.14	49.22	67.26	2.85	0.18	36.77	3.24	110.60	13.21	7.25	5.11	0.03
TY19-4	3	470092	529278	291.42	0.13	2.30	2.11	17.46	7.08	0.00	11.08	0.25	11.08	1.41	49.95	3.61	16.13	0.06	0.01
TY19-4	4	456239	537886	108.79	0.06	33.78	5.92	4.99	13.31	40.00	2.43	0.08	57.14	1.24	440.24	213.18	1130.09	4.03	0.01
TY19-4	5	459059	534756	72.55	0.00	48.39	6.75	0.82	17.31	41.55	3.33	0.17	57.77	1.07	573.44	2484.09	1397.27	25.35	0.00
TY19-4	6	467873	526585	112.50	0.01	19.44	9.96	2.68	6.35	0.00	0.92	0.15	33.78	0.92	1342.62	367.20	740.38	3.27	0.01

样品号	点号	Ge	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Te	Ba	W	Bi	Pb	Th	U	Co/Ni
TY19-1	1	22.63	335.15	68.96	0.44	0.91	9.33	6.64	13.42	0.01	0.52	1.72	28.21	0.98	0.34	152.65	807.16	0.65	1005.28	3.06
TY19-1	2	25.27	650.84	39.70	0.89	0.49	0.86	0.70	11.61	0.00	0.64	1.86	21.64	0.68	0.00	109.78	957.78	0.05	40.03	4.01
TY19-1	3	23.01	1205.21	53.12	2.86	0.76	15.15	8.73	7.03	0.07	10.33	8.15	18.21	0.49	2.21	98.70	374.68	11.66	2541.05	4.5
8TY19-1	4	22.11	3002.36	59.37	2.75	6.30	38.02	27.82	8.02	0.06	6.96	30.79	13.85	1.28	4.58	110.58	526.88	40.67	3789.24	3.11
TY19-1	5	25.98	116.76	8.00	0.00	0.07	1.85	0.70	2.97	0.00	0.04	0.27	2.88	0.01	0.03	32.18	238.09	0.04	93.88	15.95
TY19-1	6	23.68	234.91	18.61	0.00	0.63	32.26	1.73	11.59	0.00	0.27	1.43	12.72	0.33	0.52	96.07	1144.69	10.34	2317.98	15.96
TY19-1	7	24.93	133.01	21.86	0.00	0.01	0.38	0.23	1.29	0.00	0.01	0.08	2.90	0.06	0.00	35.42	103.49	0.12	11.07	61.60
TY19-1	8	25.14	726.75	44.11	0.03	0.02	0.34	0.12	11.60	0.38	8.12	10.93	5.57	0.09	0.13	133.43	1250.30	0.06	157.80	0.32

样品号	点号	Ge	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Te	Ba	W	Bi	Pb	Th	U	Co/Ni
TY19-1	9	23.32	1205.18	169.48	4.27	1.87	31.73	319.03	45.36	0.01	3.10	52.90	119.84	0.94	1.30	697.34	4593.83	6.06	3353.01	2.90
TY19-1	10	24.70	884.56	25.60	0.54	0.16	0.29	0.18	17.99	0.01	0.06	6.07	12.49	0.33	0.00	122.62	1617.27	0.08	6.87	7.88
TY19-2	1	28.98	8.04	2.82	0.04	0.02	0.00	0.02	0.08	0.00	0.09	0.00	1.48	0.01	0.00	2.69	2.34	0.00	0.04	0.49
TY19-2	2	25.79	4.28	2.75	0.07	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.80	0.00	0.01	1.64	1.52	0.00	0.01	0.47
TY19-2	3	26.78	18.04	2.17	0.16	0.21	0.01	0.01	0.32	0.01	0.00	0.25	0.14	0.19	0.00	3.64	10.04	0.00	0.25	3.03
TY19-2	4	24.91	146.98	1.78	0.36	0.40	0.30	0.11	2.96	0.01	0.25	3.04	0.39	0.38	0.06	30.95	147.32	2.44	96.08	1.92
TY19-2	5	26.44	7.25	0.85	0.45	0.06	0.01	0.00	0.18	0.01	0.00	0.18	1.13	0.06	0.01	5.17	11.27	0.00	0.05	1.23
TY19-2	6	25.93	88.02	0.00	0.32	0.08	0.05	0.42	0.40	0.00	0.24	1.13	0.33	0.16	0.06	8.52	26.76	0.01	89.31	10.11
TY19-2	7	25.75	7.34	1.30	0.00	0.03	0.00	0.49	0.38	0.00	0.12	0.13	0.15	0.05	0.01	6.04	18.13	0.00	0.75	1.36
TY19-3	1	25.92	20.00	13.98	0.00	0.10	0.13	1.29	0.31	0.00	0.10	0.57	0.58	0.03	0.00	3.87	14.11	0.16	11.18	31.91
TY19-3	2	25.12	12.39	23.95	0.11	0.03	0.22	0.32	0.05	0.00	0.00	0.06	0.25	0.00	0.03	1.05	1.79	0.52	66.33	0.15
TY19-3	3	25.11	44.85	58.95	0.06	0.01	0.14	0.39	0.06	0.00	0.20	0.41	0.13	0.01	0.01	1.51	0.78	0.13	10.59	0.52
TY19-4	1	23.20	68.36	16.56	0.23	1.32	3.04	0.15	2.56	0.00	0.36	0.38	0.97	0.94	0.14	37.44	398.62	0.60	195.11	17.68
TY19-4	2	23.30	94.53	22.36	0.76	0.22	2.11	0.43	3.30	0.01	0.00	0.24	0.15	0.54	0.16	29.49	359.45	0.48	174.85	8.38
TY19-4	3	24.12	103.31	12.79	0.13	0.03	0.66	6.75	1.06	0.02	0.00	0.18	0.69	0.00	0.24	16.26	34.76	0.06	13.35	13.85
TY19-4	4	24.16	2013.54	39.87	0.00	0.31	0.33	2.33	21.47	0.09	0.13	1.66	1.29	0.29	0.03	312.22	1380.52	0.01	13.46	2.07
TY19-4	5	23.23	796.43	12.45	0.00	0.24	0.46	28.93	7.23	0.89	0.76	4.90	0.35	0.34	0.09	112.30	430.28	0.02	27.22	0.23
TY19-4	6	23.90	2059.09	34.30	0.01	0.21	0.08	1.85	8.96	0.15	0.12	0.72	0.37	0.06	0.01	133.79	629.49	0.02	3.55	3.66

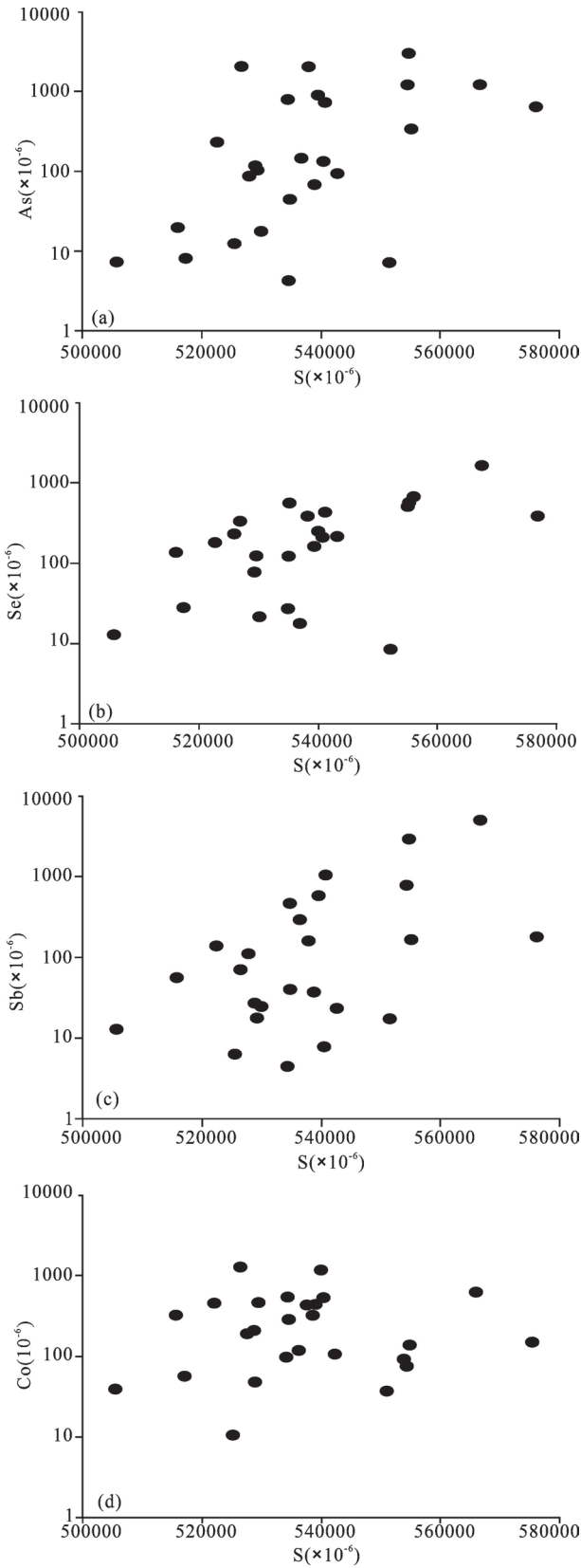


图 4 粤东北桃源铀矿中黄铁矿的微量元素与主要元素 S 的关系图

Fig. 4 Plots of trace elements vs. major elements S of pyrites from the Taoyuan uranium deposit

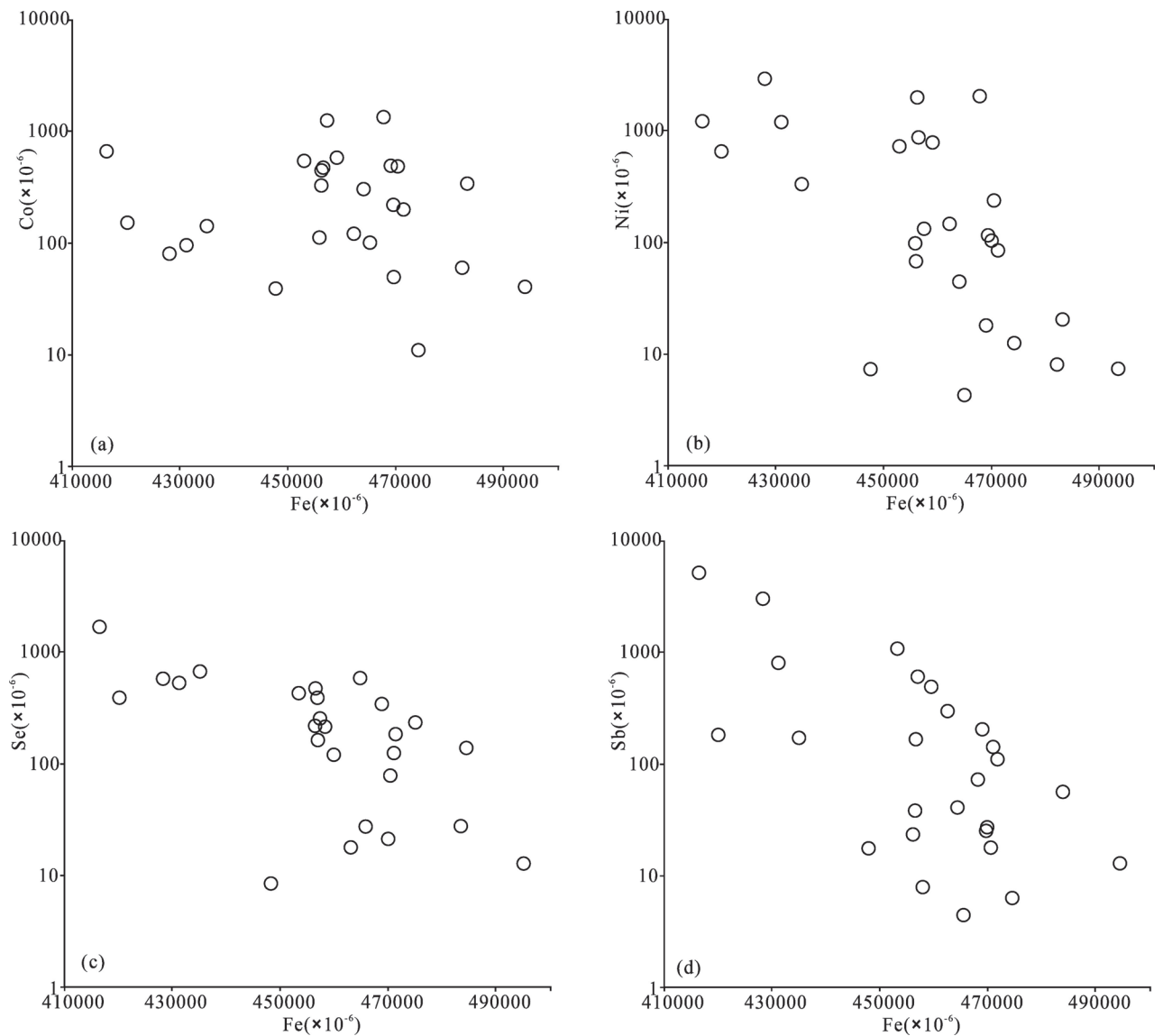


图 5 粤东北桃源铀矿中黄铁矿的微量元素与主要元素 Fe 的关系图

Fig. 5 Plots of trace elements vs. major elements Fe of pyrites from the Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

一,研究认为 Co、Ni 以及 Co/Ni 值对于其形成环境具有一定的指示意义(陈光远等,1987;刘文泉等,2021),不同成因的黄铁矿的 Co/Ni 值存在一定的变化趋势(徐国风等,1980;肖鑫等,2016)。桃源矿床黄铁矿表现出高 Co(绝大多数大于 100×10^{-6})、高 Ni 的特征(绝大部分大于 10×10^{-6}),且具有较大范围的 Co/Ni 值,多在 0.15~17.68,个别为 61.60,平均值为 8.32,大部分 Co/Ni 值大于 1,说明黄铁矿很可能形成于混合热液流体(Brumsack, 2006; Ingham et al., 2014; 邹明亮等,2017)。在 Co—Ni 关系图解中(图 6),绝大多数点落在Ⅲ和Ⅳ区域内,表明黄铁矿形成于岩浆或热液环境,结合野外标本和显微镜下照片特征,黄铁矿分布在断裂内及裂隙两侧,表明

桃源铀矿床与铀矿化关系密切的黄铁矿为岩浆成岩之后热液作用阶段的产物,为岩浆期后热液成因。

虽然大部分微量元素与主要元素 Fe 和 S 没有明显的相关性(图 4 和 5),但是 Mo、Al、Ca、Pb、As、W、Bi 等与成矿元素 U 具有较好的正相关线性关系(图 7),且在铀含量高的点这些元素含量也异常的高,这些高点均分布在黄铁矿内部微裂隙附近,这可能与微裂隙中分布有铀矿物有关。U 与 Mo、Pb、W 具有较好的正相关线性关系,表明 U 与 Mo、Pb、W 在流体中具有相似的地球化学行为,并且可能具有相似的物质来源,已有资料表明赋矿围岩大坝岩体为富铀 S 型花岗岩,一般认为 W 在 S 型花岗岩中较为富集,因此 U 和 W 都有可能来源于后期热液对大

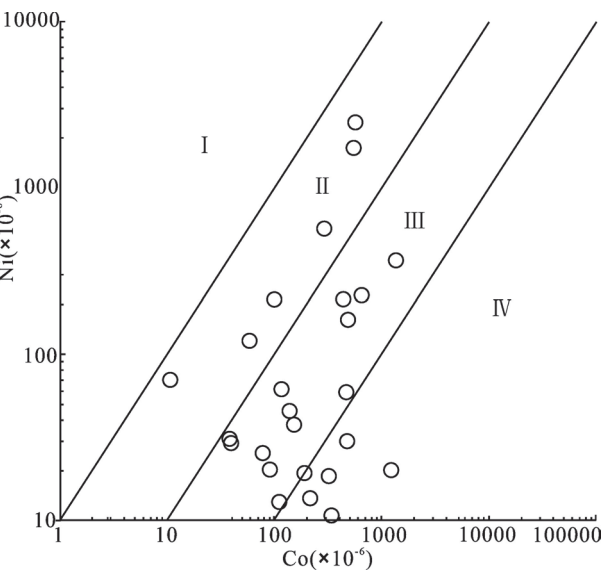


图 6 粤东北桃源铀矿中黄铁矿中 Co/Ni 关系图
Fig. 6 Correlation illustration of Co/Ni in pyrites from the Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

坝岩体中相关元素的萃取 (Liu Guoqi et al. , 2018)。

4 讨论

在热液铀矿床中,由于各种元素在成矿流体以

及在成矿流体与围岩反应中地球化学活动性不同,在热液蚀变矿物中会显示出一定的差异性以及相关元素的相似性,并反映在黄铁矿等热液蚀变矿物中。在此次黄铁矿元素分析中显示出较大范围变化的 Co/Ni 值,这和岩浆热液体系中黄铁矿 Co/Ni 值特征明显不同 (Bralia et al. , 1979)。另外,黄铁矿中高铀低钍的元素特征 (图 8,表 1),也反映出其热液成因的特征。

在铀成矿过程中热液蚀变作用往往具有多期多阶段性,而部分学者通常简单地根据蚀变矿物与铀矿物之间的空间展布关系粗略地划分蚀变矿物的形成时代,例如简单地将铀矿物附近的黄铁矿划分为成矿期的黄铁矿,但事实有时并非如此。本次研究的黄铁矿均为在空间上与沥青铀矿紧密分布的黄铁矿 (图 3),但黄铁矿是否是成矿期形成的呢? 其形成时间与铀成矿时间同时还是要早呢? 前已述及,桃源矿床热液蚀变分成矿前、成矿期、成矿后 3 个阶段。成矿前热液蚀变以发育钾长石化、绿泥石化等为特征的碱性热液蚀变。黄铁矿微量元素中明显富集 Na、K、Ti 元素,其中 Na 含量介于 $1.47\times10^{-6}\sim820.81\times10^{-6}$,平均值为 119.36×10^{-6} ;K 含量介于 $2.51\times10^{-6}\sim1555.18\times10^{-6}$,平均值为 128.19×10^{-6} ;

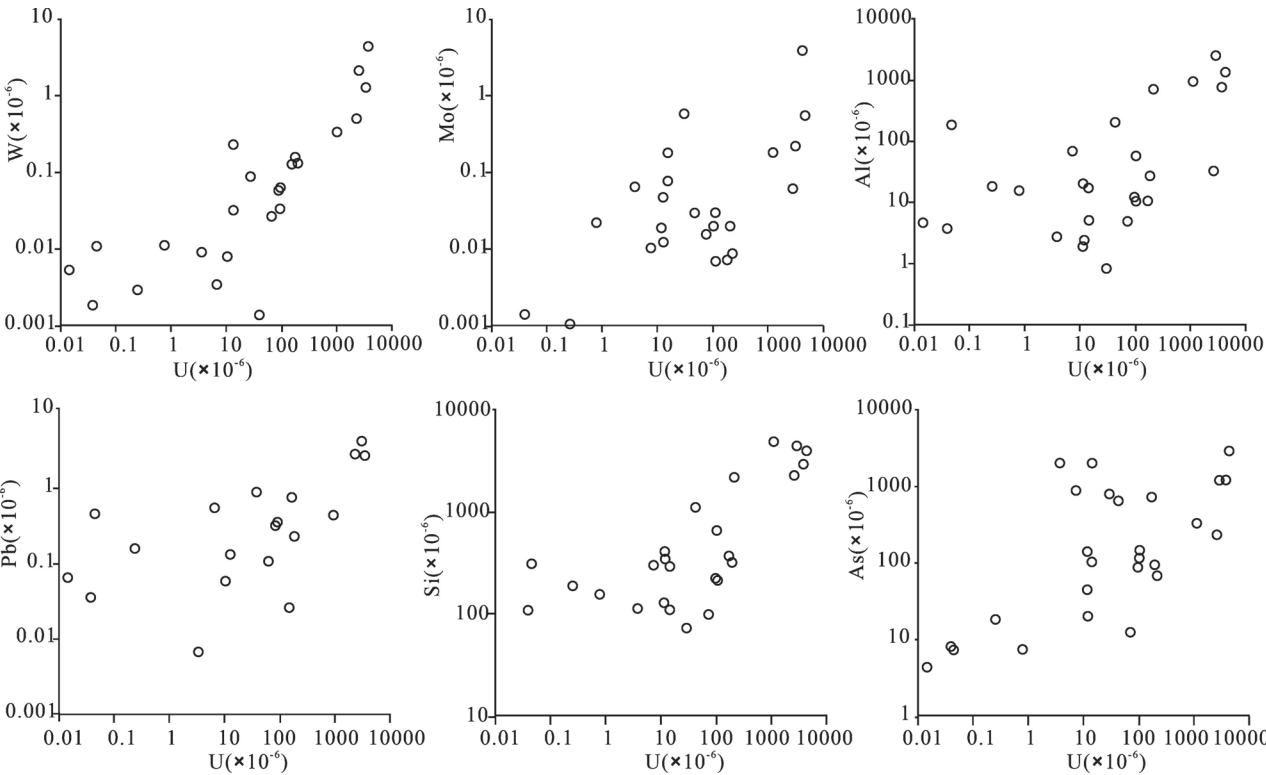


图 7 粤东北桃源铀矿中黄铁矿的微量元素与铀的关系图

Fig. 7 Plots of trace elements vs. U of pyrites from the Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

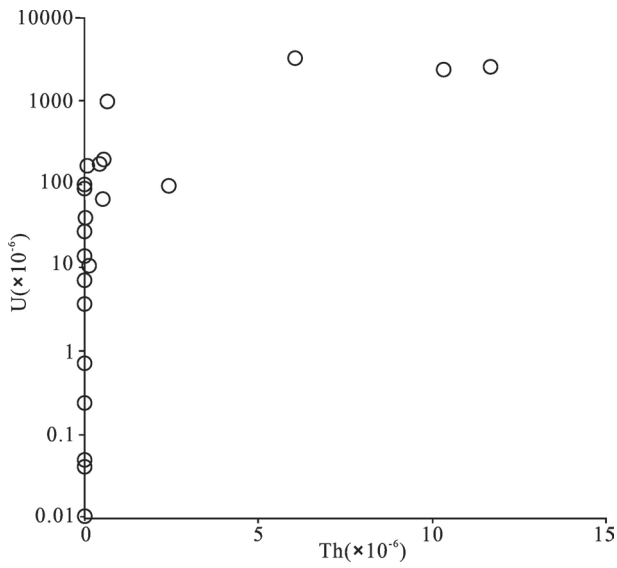


图 8 粤东北桃源铀矿黄铁矿中 U、Th 关系图
Fig. 8 Correlation illustration of U and Th in pyrites from Taoyuan uranium deposit in northeastern Guangdong

Ti 含量介于 $0.11 \times 10^{-6} \sim 1168.75 \times 10^{-6}$, 平均值为 55.60×10^{-6} ; Na、K、Ti 是典型的碱性热液代表元素, 因此表明桃源矿床与铀矿物密切分布的黄铁矿为碱性热液蚀变的产物, 即为成矿前热液蚀变产物。黄铁矿中 As 含量往往能指示其形成温度, As 高一般反应中低温地球化学环境。黄铁矿中 As 含量介于 $4.28 \times 10^{-6} \sim 3002.36 \times 10^{-6}$, 平均值为 537.97×10^{-6} , 表现出特高值, 说明黄铁矿形成于中低温, 表明其形成于碱性热液蚀变阶段较后时间。

成矿物质能够聚集成矿除了要有足够的物质来源还需存在地球化学障, 使成矿元素沉淀富集成矿。众多研究表明, 热液铀成矿过程中的铀主要以 U^{6+} 形式迁移, 在遇到氧化还原障时发生氧化还原反应, 在成矿流体中稳定迁移的 U^{6+} 变成 U^{4+} , 形成沥青铀矿、铀石等铀矿物。在这一过程黄铁矿就为铀成矿提供还原物质, 当成矿热液遇到较早形成的黄铁矿时, 黄铁矿中的二价铁与六价铀发生氧化还原反应形成三价铁和四价铀 ($2Fe^{2+} + U^{6+} \rightarrow 2Fe^{3+} + U^{4+}$), 形成沥青铀矿、铀石等矿石矿物, 同时形成大量的红褐色赤铁矿, 这与铀矿物多分布于黄铁矿四周以及含矿部位发育强赤铁矿化相一致(图 3)。

5 结论

(1) 黄铁矿中富集 Si、Na、Al、K、Ca、Cr、Co、Ni、Cu、Ge、As、Se、Bi、Pb 等元素, Fe、S 与黄铁矿中微量

元素无明显线性关系, 表明在黄铁矿形成过程中, 这些微量元素的地球化学行为除受到类质同象因素的影响外, 还受其他因素影响。

(2) 黄铁矿微量元素 Na、Ti 等元素含量表明与铀矿物在空间上紧密相关的黄铁矿形成于成矿早期的碱性热液蚀变阶段, 而非成矿期。黄铁矿高 As 含量特征表明其形成于中低温热液环境。

(3) 黄铁矿与铀矿化关系密切, 为铀成矿提供还原剂。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 吴兴开. 2004. 黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示. 矿物岩石地球化学通报, 23(1): 1~4.

陈炳翰, 王中亮, 李海林, 李金奎, 李京濂, 王国强. 2014. 胶东台山上金矿床成矿流体演化: 载金黄铁矿稀土元素和微量元素组成约束. 岩石学报, 30(9): 2518~2532.

陈光远, 孙岱生, 张立, 藏维生, 王健, 鲁安怀. 1987. 黄铁矿成因形态学. 现代地质, 1(1): 60~76.

范晨子, 胡明月, 赵令浩, 孙冬阳, 詹秀春. 2012. 锆石铀—铅定年激光剥蚀—电感耦合等离子体质谱原位微区分析进展. 岩矿测试, 31(1): 29~46.

华仁民, 张文兰, 陈培荣, 翟伟, 李光来. 2013. 初论华南加里东花岗岩与大规模成矿作用的关系. 高校地质学报, 19(1): 1~11.

刘文泉, 江卫兵, 李海东, 李俊, 梁园园. 2021. 下庄竹山下铀矿床黄铁矿元素地球化学特征及其表征意义. 铀矿地质, 37(1): 15~27.

凌洪飞, 沈渭洲, 邓平, 蒋少涌, 姜耀辉, 邱检生, 黄国龙, 叶海敏, 谭正中. 2005. 粤北帽峰花岗岩体地球化学特征及成因研究. 岩石学报, 21(3): 677~687.

彭义伟, 顾雪祥, 章永梅, 王新利, 郑少华, 王冠南. 2020. 新疆阿希与塔吾尔别克金矿床的成因联系: 来自流体包裹体、S—Pb 同位素和黄铁矿热电性的证据. 地质学报, 94(10): 2919~2945.

祁家明, 罗春梧, 黄国龙, 曹豪杰, 许丽丽. 2015. 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. 铀矿地质, 31(2): 73~80.

申俊峰, 李胜荣, 马广钢, 刘艳, 于洪军, 刘海明. 2013. 玲珑金矿黄铁矿标型特征及其大纵深变化规律与找矿意义. 地学前缘, 20(3): 55~75.

田广, 张长青, 彭惠娟, 周云满, 李建荣, 张兴培, 胡明月. 2014. 袁牢山长安金矿成因机制及动力学背景初探: 来自 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年和黄铁矿原位微量元素测定的证据. 岩石学报, 30(1): 125~138.

韦龙明, 王莉, 张广辉, 朱文凤, 王潇潇, 王登红, 王然. 2014. 广东石人嶂钨矿床中的晶质铀矿研究. 地质学报, 88(4): 805~813.

肖鑫, 周涛发, 范裕, 谢杰, 张乐俊. 2016. 安徽铜陵新桥铜硫金矿床的成因: 来自两类黄铁矿微形貌学、地球化学特征的证据. 岩石学报, 32(2): 369~376.

徐国风, 邵洁涟. 1980. 黄铁矿的标型特征及其实际意义. 地质评论, 26(6): 541~546.

赵如意, 王登红, 陈毓川, 冷成彪, 秦锦华, 赵晨辉. 2020. 南岭成

- 矿带铀矿地质特征、成矿规律与全位成矿模式. 地质学报, 94(1): 149~160.
- 张阳, 蔡元峰. 2016. 中—低温水热条件下黄铁矿与 Cu(I) — Cl 相互作用机制研究. 地质论评, 62(4): 997~1009.
- 周起凤. 2010. 胶东乳山英格庄金矿成因矿物学与深部远景研究. 导师: 李胜荣. 北京: 中国地质大学硕士论文: 1~97.
- 周佐民, 谢财富, 孙文良, 郭福生, 周万篷, 刘林青, 刘伟. 2015. 江西乐安县咸口花岗岩体的锆石 LA-ICP-MS 定年及构造意义. 地质学报, 89(1): 83~98.
- 邹明亮, 黄宏业, 刘鑫扬, 范立亭, 向庭富, 徐浩, 欧阳平宁. 2017. 华南诸广岩体中段含砷黄铁矿特征及其与铀成矿关系. 地质论评, 63(4): 1021~1039.
- Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, Wu Kaixin. 2004&. REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: tracing ore forming fluid signatures. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 23(1): 1~4.
- Bralia A, Sabatini G, Troja F. 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. Mineralium Deposita, 14(3): 353~374.
- Brumsack H. 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 232(2): 344~361.
- Chen Bingham, Wang Zhongliang, Li Hailin, Li Jinkui, Li Jingkian, Wang Guoqiang. 2014&. Evolution of ore fluid of the Taishang gold deposit, Jiaodong: constraints on REE and trace element component of auriferous pyrite. Acta Petrologica Sinica, 30(9): 2518~2532.
- Chen Guangyuan, Sun Daisheng, Chang Li, Zang Weisheng, Wang Jian, Lu Anhuai. 1987&. Morphogenesis of pyrite. Geoscience, 1(1): 60~76.
- Cook N, Ciobanu C, Mao J. 2009. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China). Chemical Geology, 264(1~4): 101~121.
- Fan Chenzi, Hu Mingyue, Zhao Linghao, Sun Dongyang, Zhan Xiuchun. 2012&. Advances in in situ microanalysis of U-Pb zircon geochronology using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Rock and Mineral Analysis, 31(1): 29~46.
- Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Zhou Meifu, Peng Jiantang, Su Wenchao, Liu Shen, Qi Huawen. 2008. Uranium metallogenesis in South China and its relationship to crustal extension during the Cretaceous to Tertiary. Economic Geology, 103: 583~598.
- Hua Renmin, Zhang Wenlan, Chen Peirong, Zhai Wei, Li Guanglai. 2013&. Relationship between caledonian granitoids and large-scale mineralization in South China. Geological Journal of China Universities, 19(1): 1~11.
- Ingham E, Cook N, Cliff J, Ciobanu C, Huddleston A. 2014. A combined chemical, isotopic and microstructural study of pyrite from roll-front uranium deposits, Lake Eyre Basin, South Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 125: 440~465.
- Koglin N, Frimmel H, Lawrie Minter E, Brätz W. 2010. Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoproterozoic to Palaeoproterozoic placer deposits. Mineralium Deposita, 45(3): 259~280.
- Liu Guoqi, Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong, Chen Wei. 2018. In-situ sulfur isotope and trace element analysis of pyrite from the Xiwang uranium ore deposit in South China: implication for ore genesis. Journal of Geochemical Exploration, 195: 49~65.
- Liu Wenquan, Jiang Weibing, Li Haidong, Li Jun, Liang Yuanyuan. 2021&. Geochemical characteristics and their geological significance of pyrite in Zhushanxia deposit of Xiazhuang uranium orefield. Uranium Geology, 37(1): 15~27.
- Lin Hongfei, Shen Weizhou, Deng Ping, Jiang Shaoyong, Jiang Yaohui, Qiu Jiansheng, Huang Guolong, Ye Haimin, Tan Zhengzhong. 2005&. Study of geochemistry and petrogenesis of the Maofeng granite, northern Guangdong province. Acta Petrologica Sinica, 21(3): 677~687.
- Nadoll P, Koenig A E. 2011. LA-ICP-MS of magnetite: methods and reference materials. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26(9): 1872~1877.
- Peng Yiwei, Gu Xuexiang, Zhang Yongwei, Wang Xinli, Zheng Shaohua, Wang Guannan. 2020&. Genetic link between the Axi and the Tawuerbieke gold deposits, Xinjiang Province: constraints from fluid inclusions, S—Pb isotopes and the microelectric characteristics of pyrite. Acta Geologica Sinica, 94(10): 2919~2945.
- Qi Jiaming, Luo Chunwu, Huang Guolong, Cao Haojie, Xu Lili. 2015&. Geochemical character of pyrite and its Tracing effects to ore-forming fluid for granite type uranium deposit in North Guangdong. Uranium Geology, 31(2): 73~80.
- Shen Junfeng, Li Shengrong, Ma Guaggang, Liu Yan, Yu Hongjun, Liu Haiming. 2013&. Typomorphic characteristics of pyrite from the Linglong gold deposit: its vertical variation and prospecting significance. Earth Science Frontiers, 20(3): 55~75.
- Tian Guang, Zhang Changqin, Peng Huijuan, Zhou Yunman, Li Jianrong, Zhang Xingpei, Hu Mingyue. 2014&. Petrogenesis and geodynamic setting of the Chang'an gold deposit in southern Ailaoshan metallogenic belt. Acta Petrologica Sinica, 30(1): 125~138.
- Wei Longming, Wang Li, Zhang Guanghui, Zhu Wenfeng, Wang Xiaoxiao, Wang Denghong, Wang Ran. 2014&. Study on the uraninite in Shirenzhang tungsten deposit, Guangdong Province. Acta Geologica Sinica, 88(4): 805~813.
- Xiao Xin, Zhou Taofa, Fan Yu, Xie Jie, Zhang Lejun. 2016&. LA-ICP-MS in situ trace elements and FE-SEM analysis of pyrite from the Xinqiao Cu—Au—S deposit in Tongling, Anhui and its constraints on the ore genesis. Acta Petrologica Sinica, 32(2): 369~376.
- Xu Guofeng, Shao Jielian. 1980#. The Typomorphic characteristics of pyrite and its practical significance. Geological Review, 26(6): 541~546.
- Zhao Ruyi, Wang Denghong, Chen Yuchuan, Leng Chengbiao, Qin Jinhua, Zhao Chenhui. 2020&. Geological characteristics, metallogeny and geospatial mineralization model of uranium in the Nanling metallogenic belt. Acta Geologica Sinica, 94(1): 149~160.
- Zhang Yang, Cai Yuanfeng. 2016&. The mechanism of the reaction between pyrite and Cu(I)-Chloride in mesothermal to low temperature hydrothermal condition. Geological Review, 62(4): 997~1009.
- Zhou Qifeng. 2010&. Genetic mineralogy and deep prospects of the Yinggezhuang gold deposit in Rushan County, Jiaodong. Tutor: Li Shengrong. Beijing: China University of Geosciences Master Dissertation: 1~97.
- Zhou Zuomin, Xie Caifu, Sun Wenliang, Guo Fusheng, Zhou Wangpeng, Liu Linqing, Liu Wei. 2015&. Zircon LA-ICP-MS U-Pb dating of the Xiankou granitoid in Le'an County, Jiangxi Province and its geological significance. Acta Geologica Sinica, 89(1): 83~98.
- Zou Mingliang, Huang Hongye, Liu Xinyang, Fan Liting, Xiang Tingfu,

Xu Hao, Ouyang Pingning. 2017&. Characterization of arsenic-bearing pyrite and the relationship with uranium metallogenic in the

central Zhuguang pluton, Southern China. Geological Review, 63 (4): 1021~1039.

Geochemical characteristics of pyrite from Taoyuan uranium deposit in Northeastern Guangdong and their geological significance

LI Haidong^{1, 2)}, TIAN Shihong¹⁾, JIANG Weibing²⁾, QI Jiaming²⁾, LIU Bin²⁾, SUN Zhongrui²⁾, PENG Boyang²⁾

1)State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang, 330013;

2)Research Institute NO. 290, China National Nuclear Corporation, Shaoguan, Guangdong, 512029

Objectives: Taoyuan uranium deposit is located in the Wuyishan uranium metallogenic belt in the south China uranium metallogenic province, but the genesis of mineral deposit and the physical and chemical environment of mineralization have not been studied in depth. Geochemical characteristics of pyrite can often effectively reflect the geochemical environment at the time of formation. Pyrite and pitchblende are closely related in Taoyuan uranium deposit, northeastern Guangdong.

Methods: This paper uses LA-ICP-MS testing technology to systematically analyze the major and trace elements of pyrite in the Taoyuan deposit.

Results: The analytical results indicate that:① $w(\text{Fe})$ of pyrite are 41.64%~49.39% with the average of 45.83%, whereas its $w(\text{S})$ are 50.56%~57.62% with the average of 53.73%. The $w(\text{Fe})/w(\text{S})$ is 0.73~0.98 the average of 0.85, indicating that its formation environment is a relatively closed geochemical environment with a weak iron deficiency and relatively rich sulfur; ② Si, Na, Al, K, Ca, Cr, Co, Ni, Ti, Cu, Ge, As, Se, Bi, Pb and other trace elements are relatively enriched in pyrite; ③ There is no obvious linear relationship between most of the trace elements and the main elements Fe and S, indicating that the geochemical behavior of these trace elements is affected by other factors in addition to the isomorphic factors during the formation of pyrite.

Conclusions: ① The ore-forming element U is positively correlated with some trace elements. The high content of Na, Ti and other elements indicates that the pyrite, which is closely related to uranium minerals in space, was formed in the alkaline hydrothermal alteration stage at the early stage of mineralization rather than the mineralization stage; ② The micro-cracks within the pyrite are developed, and uranium minerals are easy to enter during the mineralization period, which causes the increase of uranium deposit amount near the cracks. The accompanying high content of as indicates that the pyrite was formed in a medium—low temperature hydrothermal environment; ③ Pyrite provided reduction for uranium mineralization.

Keywords: Taoyuan uranium deposit; pyrite; trace element; ore-forming fluid

Acknowledgements: This research was financially supported by grants from the China Bureau of Nuclear Geology (Nos. 201925, 201925-2 and 201926), the Research Institute No. 290, China National Nuclear Corporation (No. 201901), the East China University of Technology (Nos. NRE1904 and 1410000874), the Jiangxi Province and the Natural Science Foundation of China (No. 42002095). We would like to express my heartfelt thanks to all reviewers and editors for their valuable suggestions

First author: LI Haidong, male, born in 1990, doctoral student, mainly engaged in uranium exploration and research; Email: hldli01@163.com

Corresponding author: TIAN Shihong, male, born in 1973, professor, mainly engaged in isotope geochemistry and ore deposit; Email: s.h.tian@163.com

Manuscript received on: 2021-03-25; Accepted on: 2021-05-14; Network published on: 2021-06-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2021. 06. 041

Edited by: LIU Zhiqiang