

若干热液铀、金矿床稀土元素 地球化学行为对比及其成因解释

李建红* 罗 毅 赵瑞全

(核工业北京地质研究院, 北京)

提 要: 通过对若干热液铀、金矿床稀土元素地球化学的研究, 指出铀矿床中矿石具有相对围岩稀土总量高, 富重稀土, 稀土配分曲线高的特征; 金矿床中矿石具有相对围岩稀土总量低, 富轻稀土, 稀土配分曲线低的特征。造成这种差异的原因, 主要是金、铀、稀土元素之间的地球化学性质不同, 以及在热液活动中迁移、沉淀方式的差异造成的。

关键词: 热液铀、金矿床 稀土元素 地球化学

稀土元素的地球化学示踪作用被广泛地应用于地质研究的各个领域。热液金矿床和铀矿床中稀土元素的地球化学行为, 在国内外文献资料中多有报导。然而, 这两种矿床中稀土元素地球化学行为的异同及其成因解释, 却报导甚少。本文对若干热液铀、金矿床稀土元素地球化学特征进行了解析, 旨在对这两类矿床成矿规律的研究和找矿评价提供某些指示信息。

1 热液铀矿化过程中稀土元素的地球化学行为

在各种类型的热液铀矿化中, 都有稀土总量升高和轻、重稀土分异及重稀土的富集的过程, 这已经为国内外许多学者所共识。如: ① 澳大利亚派因克里克地槽区产于 Cahill 建造中的低温热液不整合面型铀矿床, 随着铀含量的升高, 有 ΣREE 及 HREE 的升高, HREE 与铀呈同步增长的趋势^[1]; ② 中条山变质热液铀矿化, 从蚀变围岩到矿石, 随着铀含量升高, 其 ΣREE 从 49×10^{-6} 增加到 404.9×10^{-6} , LREE/HREE 从 16.3 降到 1.4, HREE 在 Tb-Dy 区间表现出最高的丰度^[2]; ③ 江西修水产于下寒武统观音堂组碳质泥岩中的 DC 铀矿床, 属于浅成中低温热液改造成因, 其富铀矿石 $\Sigma\text{REE} = 1565.7 \times 10^{-6}$, HREE = 369.2×10^{-6} , 稀土分布型式呈向左倾斜的曲线, 为明显富重稀土型, 区别于相应岩石的富轻稀土型 (图 1)^①; ④ 西北某花岗岩中的碱交代热液型铀矿床, 从未蚀变花岗岩经碱交代岩到富铀矿石, 其稀土总量逐渐增加 ($141.1 \times 10^{-6} \rightarrow 662.2 \times 10^{-6} \rightarrow 1428.3 \times 10^{-6}$), 重稀土产生强烈富集, 而 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 降低 ($9.5 \rightarrow 1.8 \rightarrow 0.7$)^[3]; ⑤ 福建产于花岗岩、流纹岩等岩石中的 570 火山热液型铀矿床, 矿化岩与非矿化岩相比, 稀土总量升高 150×10^{-6} 左右, 其中重稀土含量分别升高 60×10^{-6} 和 180×10^{-6} 左右^[4]; ⑥ 赣杭构造带上的 6172 等 5 个火山热液型矿床, 矿化火山岩比无矿火山岩的稀土总量高出 1.5~2 倍, 特别是重稀土有大幅度升高^[5], 该构造带上目前我国最大的铀矿田——相山矿田, 其稀土元素的地球化学特征, 从围岩至矿

* 李建红, 女, 1962 年生, 副教授, 从事矿床地质研究。邮政编码: 100029

① 据张待时等, 1991 年资料

石随着铀含量的增加,也显示出 ΣREE 增加, LREE/HREE 降低,富矿石的 ΣREE 和 HREE 达最高值,其 $\text{HREE} = 1140.75 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{REE} = 1320 \times 10^{-6}$,岩石和矿石均有较明显的铕负异常^[6];⑦ 湖南鹿井热液型铀矿田,从花岗岩经碱交代岩到矿石, HREE 从 $22.19 \times 10^{-6} \rightarrow 12.57 \times 10^{-6} \rightarrow 24.61 \times 10^{-6}$, ΣREE 从 $219.75 \times 10^{-6} \rightarrow 92.135 \times 10^{-6} \rightarrow 215.99 \times 10^{-6}$,表明花岗岩经碱交代后,有明显 REE 带出,在此后铀成矿过程中,又有 REE 富集^①。

上述铀矿床的稀土分布型式,均体现了从含矿主岩的轻稀土富集的向右陡倾式,过渡到矿化岩石的重稀土富集的向右缓倾式,甚至左倾式的分布型式。而且,由于铀矿石中 ΣREE 高,其稀土配分曲线一般高于围岩的曲线(图1,图2)。

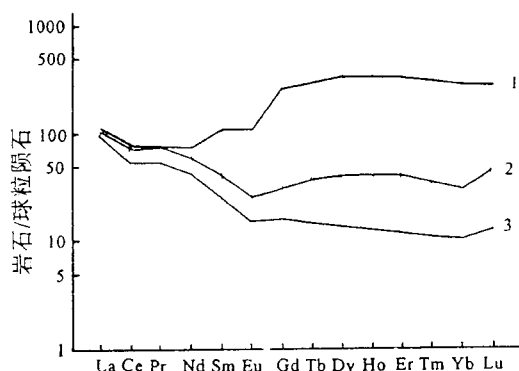


图1 修水地区寒武系围岩及铀矿
石的稀土分布型式

1—破碎角砾岩型矿石; 2—构造角砾岩型矿石;
3—碳质泥岩

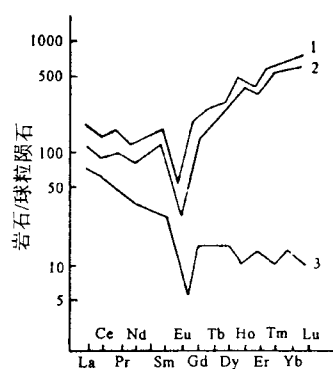


图2 相山 622 铀矿床岩石及矿石的
稀土分布型式

1—富矿石; 2—矿石; 3—碎斑熔岩

2 热液金矿化过程中稀土元素的地球化学行为

在热液金矿化过程中,一般均具有稀土总量降低,尤其重稀土亏损, LREE/HREE 远大于1的特点。如:① 江西德兴金山动力变质热液型金矿床,从双桥山群千枚岩经硅化糜棱岩型金矿石到含金石英脉矿石,其 ΣREE 从 $198.482 \times 10^{-6} \rightarrow 155.165 \times 10^{-6} \rightarrow 4.977 \times 10^{-6}$, HREE 从 $21.062 \times 10^{-6} \rightarrow 16.724 \times 10^{-6} \rightarrow 0.569 \times 10^{-6}$,显示明显降低, LREE/HREE 均远大于1,但逐渐降低,从 $7.00 \times 10^{-6} \rightarrow 6.823 \times 10^{-6} \rightarrow 5.946 \times 10^{-6}$,属于轻稀土富集型^[7];② 江西留龙重熔岩浆热液金矿床,从变沉凝灰岩到含金铅锌硫化物石英脉至含金毒砂石英脉,其 ΣREE 和 HREE 明显降低, ΣREE 从 $383.54 \times 10^{-6} \rightarrow 47.53 \times 10^{-6} \rightarrow 27.63 \times 10^{-6}$, HREE 从 $25.01 \times 10^{-6} \rightarrow 5.82 \times 10^{-6} \rightarrow 2.32 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 也逐渐降低,从 $13.05 \times 10^{-6} \rightarrow 9.89 \times 10^{-6} \rightarrow 5.78 \times 10^{-6}$,但都远大于1^[8];③ 修水万源洞—东港段碳硅泥岩系中的热液金矿化,矿化岩石与正常岩石相比, ΣREE 从 $203.70 \times 10^{-6} \rightarrow 52.22 \times 10^{-6}$, HREE 从 $20.15 \times 10^{-6} \rightarrow 8.03 \times 10^{-6}$,均明显下降,且岩石、矿石仍为富轻稀土型^[9];④ 湖南黄金洞沉积-热液改造型金矿床,从围岩的 ΣREE (201.26×10^{-6}) 和 HREE

① 据闵茂中等,1996年资料

(20.94×10^{-6}) 到矿石 ΣREE (42.70×10^{-6}) 和 HREE (4.72×10^{-6}), 均呈明显降低趋势^[10]。⑤ 笔者研究的江西虎墟中低温热液裂隙充填型金矿床, 石英闪长玢岩的 ΣREE (218.6×10^{-6}) 和 HREE (15.8×10^{-6}) 明显高于金矿石的 ΣREE (82.6×10^{-6}) 和 HREE (7.32×10^{-6}), 二者的 LREE/HREE 均大于 10, 分别为 10.23 和 12.86, 且岩石、矿石均为 Eu 的弱正异常或无异常^①。以上金矿床实例中, 含矿主岩与矿石的稀土元素分布型式都表现为富轻稀土的“右倾式”, 金矿石 ΣREE 相对于主岩为低-中等, 因而其稀土曲线一般低于相应围岩的曲线 (图 3)。虽然有个别金矿石 HREE 偏高, 但其 LREE/HREE 仍然远大于 1。类似这种规律的热液金矿床还有许多。

3 热液金、铀矿床中稀土元素地球化学行为差异的原因

3.1 金、铀、稀土元素地球化学性质

金为贵金属元素, 原子序数为 79, 在元素周期表中位于第六周期第 I 副族 (IB)。铀为放射性元素, 原子序数为 92, 在周期表中位于第七周期第 III 副族 (III B), 是锕系元素之一。金的电离势为金属元素中的最高值, 其电负性、氧化还原电位均很高, 表现出明显的化学惰性。铀电离势、电负性及氧化还原电位相对较小, 表现出明显的化学活泼性。但铀和金的原子的体积、密度和半径相差不大, 表现出两元素的相似性。两者的离子电位均介于钾、钠与氟、氯之间, 都极易形成络离子。金的常见价态为 0 价, +1 价和 +3 价, 为亲铁、亲硫元素, 在自然界中主要以自然金属、金属互化物产出, 没有金的硫化物。与金不同, 铀的常见价态为 +4 价和 +6 价, 为亲氧、亲石元素, 在自然界中主要呈氧化物 (晶质铀矿) 及含氧盐出现, 而见不到自然金属及硫化物。铀从地幔到地壳, 从基性岩到酸性岩, 其含量是递增的, 而金则相反。稀土元素即镧系元素在周期表中属 III B 族。稀土元素在共存的硅酸盐相与金属硫化物相中, 优先浓集于硅酸盐中, 所以它们具有亲石性。且随地质历史演化, 不断富集在地壳上部的硅铝层中。由此不难看出, 稀土与铀颇有类似的地球化学性质, 而稀土和金的差异性较明显。

3.2 热液中金、铀、稀土的迁移、沉淀

(1) 迁移条件的比较: 在热液中金的主要迁移形式有 AuCl_2^- 、 AuCl_4^- 、 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Au}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ 、 AuS^- 等。金在热液中的迁移形式与 pH、Eh、氧逸度及总硫浓度密切相关, 而与 CO_2 无关。铀在热液中有 UO_2F_3^- 、 $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 、 $[\text{UO}_2\text{SO}_4]^0$ 、 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 等迁移形式, 其中最主要的是 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 形式。稀土在热液也可以 $[\text{RE}(\text{CO}_3)_n]^{3-2n}$ 、 $[\text{RE}(\text{HCO}_3)_n]^{3-n}$ 和 $[\text{RE}(\text{F}, \text{Cl})_n]^{3-n}$ 等络合物形式迁移。而且, 在简单的水-

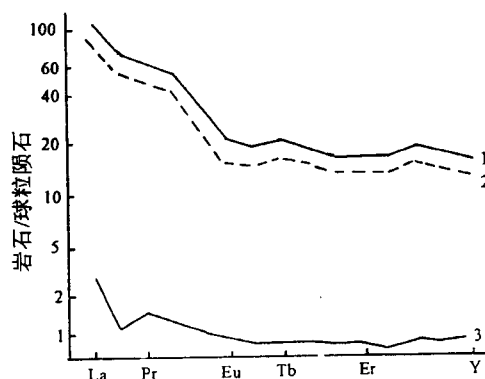


图 3 德兴金山双桥山群千枚岩围岩及含金石英脉矿石中稀土分布型式
1—千枚岩; 2—硅化糜棱岩型矿石; 3—含金石英脉矿石

① 据梁良、李建红等, 1996 年资料

氯化物溶液中,中—重稀土元素溶解度逐渐降低。当有 F^- 和 CO_3^{2-} 参与溶液时,REE 的氟和碳酸盐络合物稳定性从 $La \rightarrow Lu$ 增大。故不难理解,在大多数弱碱性的含氯化物、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 的成矿溶液中,金以 $Au(HS)^{2-}$ 、铀以 $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ 、稀土以 $[RE(CO_3)_n]^{3-2n}$ 形式实现同路迁移是可能的,且重稀土较轻稀土更稳定地与铀一起,以碳酸盐络合物形式迁移。

(2) 沉淀条件的比较:金、铀的成矿温度都为中低温,酸碱度均为中性左右。只是在不同的金、铀矿床中,热液酸碱度的变化有所不同。如相山矿田成矿热液早期呈碱性,形成碱交代型铀矿化,然后才是富氟的酸性热液活动,导致萤石-水云母型铀矿化^[7]。而与相山相邻的茅排金矿,成矿早期流体温度较高, $pH \approx 5.4$, 偏酸性,成矿晚期流体温度降低, $pH \approx 5.97$, 近中性^①。这种酸碱度不同的变化规律是造成金、铀矿床中稀土元素富集程度不同的原因之一。一般而言,稀土元素中碱性最大的是 La, 随原子序数增加,元素的碱性减弱,酸性增强。在碱性溶液中 HREE 较 LREE 的活动性强(相对),可溶性大,一般不易析出和沉淀,而在酸性溶液中则有利于 HREE 沉淀。因而在大多数早期碱性、晚期酸性的热液铀矿床中,稀土总量高并富集重稀土。而在一些早期酸性,晚期中性、弱碱性的金矿床中,稀土元素的贫化也就不足为奇了。

(3) 赋存状态的比较:当铀的络合物解体被还原成矿时,铀以沥青铀矿颗粒沉淀或以微粒被吸附于富稀土的矿物如绿泥石、赤铁矿、磷灰石等矿物中。当金的络合物解体被还原时,金主要以微粒形式被吸附于贫稀土的黄铁矿和石英中。这也是造成金矿化中贫稀土,铀矿化中富稀土尤其富重稀土的一个重要原因。

综上所述,由于铀和稀土元素具有类似的地球化学性质,有相同的迁移形式及相似的沉淀条件,而金与稀土元素的地球化学习性差异明显,它们有着不同的迁移形式及不同的沉淀条件,且金、铀在成矿阶段赋存状态的不同,导致热液铀矿床中稀土总量升高、重稀土富集,金矿床中稀土总量降低,相对富轻稀土的特点。

参 考 文 献

- 1 S. M. McLennan 等. 与铀矿化有关的稀土元素活动性, 稀土元素在矿床研究中的应用. 北京: 地质出版社, 1982, 5 (5), 149~153.
- 2 李子颖. 中条山地区早前寒武纪岩石(含铀矿化岩石)稀土元素与铀的关系及其意义. 铀矿地质, 1989, 5 (5): 298~304.
- 3 李占游. 西北某花岗岩型碱交代热液铀矿床稀土元素地球化学. 铀矿地质, 1987, 3 (3): 175~183.
- 4 陈迪云, 章邦桐, 曾振维等. 论 570 矿床稀土元素特征及地球化学演化. 矿床地质, 1995, 1 (14): 35~43.
- 5 王剑峰. 浙赣部分火山岩的稀土元素地球化学特征及其地质意义. 铀矿地质, 1989, 5 (5): 268~276.
- 6 李建红, 梁良, 刘成东等. 622 铀矿床近矿围岩蚀变地质地球化学特征. 华东地质学院学报, 1995, 4 (18): 335~343.
- 7 韦永福, 吕英杰等. 中国金矿床. 北京: 地震出版社, 1994, 83~85.
- 8 张乾, 曹裕波, 张宝贵等. 江西留龙金矿两类矿石成因的稀土与微量元素证据. 桂林冶金地质学院学报, 1993, 2 (13): 170~179.
- 9 张待时, 刘正义, 赵瑞麟等. 修水地区碳硅泥岩型金(铀)矿成矿条件. 北京: 原子能出版社, 1993, 70~75.
- 10 张乾, 曹裕波, 张宝贵等. 湖南黄金洞金矿床的稀土与微量元素地球化学——矿石成因证据. 地质与勘探, 1992, 11: 12~61.
- 11 陈德潜、陈刚等, 实用稀土元素地球化学, 北京: 冶金出版社, 1990, 1~268.
- 12 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等, 元素地球化学, 北京: 科学出版社, 1984, 1~548.

① 据徐海江等, 1991 年资料