

相山铀矿田黄铁矿微量元素、硫同位素特征 及其地质意义*

刘 斌¹, 陈卫锋^{1**}, 高 爽¹, 方启春², 毛玉锋², 唐湘生², 严永杰², 魏 欣²,
赵葵东³, 凌洪飞¹

(1 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023; 2 核工业二七〇研究所, 江西 南昌 330200;
3 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要 相山铀矿田位于江西省境内的相山火山盆地中, 是中国目前最大的火山岩型铀矿田。文章利用电子探针(EPMA)和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)技术对矿田内几个典型铀矿床(居隆庵、河元背和沙洲矿床)中矿前期热液蚀变阶段形成的黄铁矿分别进行了微量元素及S同位素组成特征研究。研究表明, 矿田内铀矿床中黄铁矿的Co/Ni比值主要介于2.00~6.00, 支持其为热液成因。黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值总体变化于+0.1‰~+16.2‰, 但西部与北部铀矿床之间黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在显著差异: 西部铀矿床(居隆庵、河元背)中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+0.1‰~+8.4‰, 介于矿田内新元古代基底变质沉积岩 $\delta^{34}\text{S}$ 值(+7.9‰~+9.4‰)与壳源岩浆 $\delta^{34}\text{S}$ 值(-5.0‰~+5.0‰)之间, 暗示S可能来自基底变质沉积岩硫与围岩(流纹英安岩和碎斑熔岩)中硫化物的硫的混合; 北部沙洲铀矿床中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+7.5‰~+16.2‰, 与蒸发硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值相接近, 表明硫的来源可能主要与矿田西北侧红盆内硫酸盐的热化学还原(TSR)相关, 围岩(花岗斑岩)中的 Fe^{2+} 在还原过程中发挥了重要作用。同时, 热化学还原产生的 H_2S 与围岩中的 Fe^{2+} 进一步结合形成黄铁矿。铀成矿期含铀热液中的六价U(VI)与铀成矿前期形成的上述黄铁矿发生氧化还原反应, 导致铀沉淀成矿。

关键词 地质学; 矿前期黄铁矿; LA-MC-ICP-MS; S同位素; 铀沉淀; 相山铀矿田

中图分类号: P619.14

文献标志码: A

Sulfur isotope and trace element geochemical characteristics of pyrite in Xiangshan uranium orefield and its geological significance

LIU Bin¹, CHEN WeiFeng¹, GAO Shuang¹, FANG QiChun², MAO YuFeng², TANG XiangSheng², YAN YongJie²,
WEI Xin², ZHAO KuiDong³ and LING HongFei¹

(1 State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China; 2 No. 270 Research Institute, CNNC, Nanchang 330200, Jiangxi, China; 3 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract

The Xiangshan orefield in Jiangxi Province is the largest volcanic rock-hosted uranium orefield in China. This paper reports trace element content and sulfur isotope compositions of pyrites formed during pre-ore period by hydrothermal fluid in a few representative uranium deposits (Julong'an, Heyuanbei and Shazhou) analyzed by electron microprobe analysis (EPMA) and laser abrasion - inductively coupled plasma spectra (LA-MC-ICP-MS).

* 本文得到国家重点研发计划项目(编号:2017YFC0602600)子课题(编号:2017YFC0602601)和核工业地质局科研项目的联合资助

第一作者简介 刘 斌,男,1991年生,硕士研究生,矿产普查与勘探专业。Email: 13951651882@163.com

** 通讯作者 陈卫锋,男,1975年生,副教授,主要从事铀矿地质的教学和研究。Email: chenwf@nju.edu.cn

收稿日期 2018-07-02;改回日期 2019-04-15。秦思婷编辑。

Co/Ni ratios of pyrites are between 2.00 and 6.00, suggesting hydrothermal origin of these pyrites. $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites in the Xiangshan orefield vary in a large range, from +0.1‰ to +16.2‰, with significant differences between western and northern uranium deposits. The $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites in western uranium deposits (Julong'an, Heyuanbei) (+0.1‰ ~ +8.4‰) vary between $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites in the Neoproterozoic basement metamorphic sedimentary rocks (+7.9‰ ~ +9.4‰) and those of crustal magmatic rocks (-5.0‰ ~ +5.0‰). These data suggest that the sulfur that formed pyrite in these deposits originated from the basement rocks and magmatic wall rocks (cataclastic lava and rhyodacite). $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites in the northern uranium deposit (Shazhou) (+7.5‰ ~ +16.2‰) indicate that the sulfur of pyrites in this deposit likely originated from sulfate in the red strata. Thermochemical reduction of hydrothermal sulfate by Fe^{2+} in the surrounding rock (granite porphyry) produced H_2S which in turn reacted with remaining Fe^{2+} to form pyrite. U(VI) in the later uranium-containing hydrothermal fluid reacted with Fe^{2+} or pyrite in the altered rocks by previous hydrothermal fluids, facilitating uranium precipitation. In conclusion, sulfur of pyrites in the Xiangshan uranium orefield was multi-sourced, and pyrites formed in previous hydrothermal activities served as the major reductant during the uranium reduction and precipitation in the ore-forming hydrothermal fluid.

Key words: geochemistry, pre-ore pyrite, LA-MC-ICP-MS, S isotope, uranium precipitation, Xiangshan uranium orefield

相山铀矿田是中国目前规模最大的火山岩型铀矿田,众多学者对矿田内铀矿床的成矿物质来源(Jiang et al., 2006; Hu et al., 2009; 杨庆坤等, 2015)、成矿温度(王蕾等, 2008; 张树明等, 2012; 邱林飞等, 2012)、岩石地球化学特征(范洪海等, 2001; 2005; 杨水源等, 2012; 2013; Yang et al., 2011; 郭福生等, 2016)及铀成矿机制(范洪海等, 2003; 邵飞等, 2008)等方面做了详细的研究和探讨,获得了众多成果。但对于铀沉淀等问题在认识上还存在不足。前人研究认为矿田内铀矿床中铀沉淀主要是由于 CO_2 的去气作用导致的(范洪海等, 2003; Hu et al., 2008; 2009; 张万良等, 2011; 严冰等, 2013),而笔者通过镜下观察发现,矿田内铀矿床中普遍发育钛铀矿等铀矿物交代黄铁矿的现象,暗示黄铁矿在铀成矿过程中扮演了重要角色。因此,研究黄铁矿的矿物学和地球化学特征,对了解铀矿床的成矿流体演化及铀沉淀机制具有重要意义,如先期黄铁矿可在铀成矿过程中为铀沉淀提供还原环境和条件(赵凤民等, 1986; Descostse et al., 2010; Ingham et al., 2014; 邹明亮等, 2017),使含铀流体中的铀沉淀成矿。因此,对黄铁矿的特征和成因进行研究,有助于揭示铀矿床的成因和增进找矿预测。

以往对相山铀矿田内铀矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值测定采用的是单矿物粉末溶样法(严冰等, 2013; 吴玉, 2013; 杨庆坤等, 2015)。但笔者通过手标本及显微镜下观察发现,相山铀矿田内铀矿床中的黄铁矿

颗粒细小,常与其他金属硫化物矿物(方铅矿等)共生,难以挑选出高纯度的黄铁矿颗粒,易使测定的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为混合值,掩盖了重要的地质信息。另外,前人未能对矿田内多个铀矿床中的黄铁矿S同位素组成及主、微量元素地球化学特征进行对比研究。因此,本文利用电子探针(EPMA)及激光剥蚀-多接收电感耦合等离子质谱(LA-MC-ICP-MS)技术,系统对相山铀矿田内典型的3个铀矿床(河元背、居隆庵、沙洲)中的黄铁矿分别进行了主、微量元素及微区S同位素测定,综合分析黄铁矿的成因及S的来源,以期铀成矿机理和成矿规律提供基础资料。

1 区域地质特征

相山铀矿田赋存于相山火山塌陷盆地中,该火山盆地位于江西省抚州市乐安县境内,大地构造位置处于赣杭构造带的西南端(图1,邓家瑞等, 1989; 余心起等, 2006)。

相山火山塌陷盆地包含变质基底和火山-侵入杂岩2部分。变质基底为中元古代—震旦纪变质岩系,由低绿片岩相-低角闪岩相的各类片岩、变粒岩夹斜长角闪岩组成(图2,胡恭任等, 1998)。对火山-侵入杂岩,已有的研究表明相山火山活动具有明显2个旋回(夏林圻等, 1992; 吴仁贵, 1999):第一旋回呈裂隙式喷发,形成打鼓顶组中酸性晶玻屑凝灰岩、流纹英安岩及熔结凝灰岩,形成年龄范围为140~137

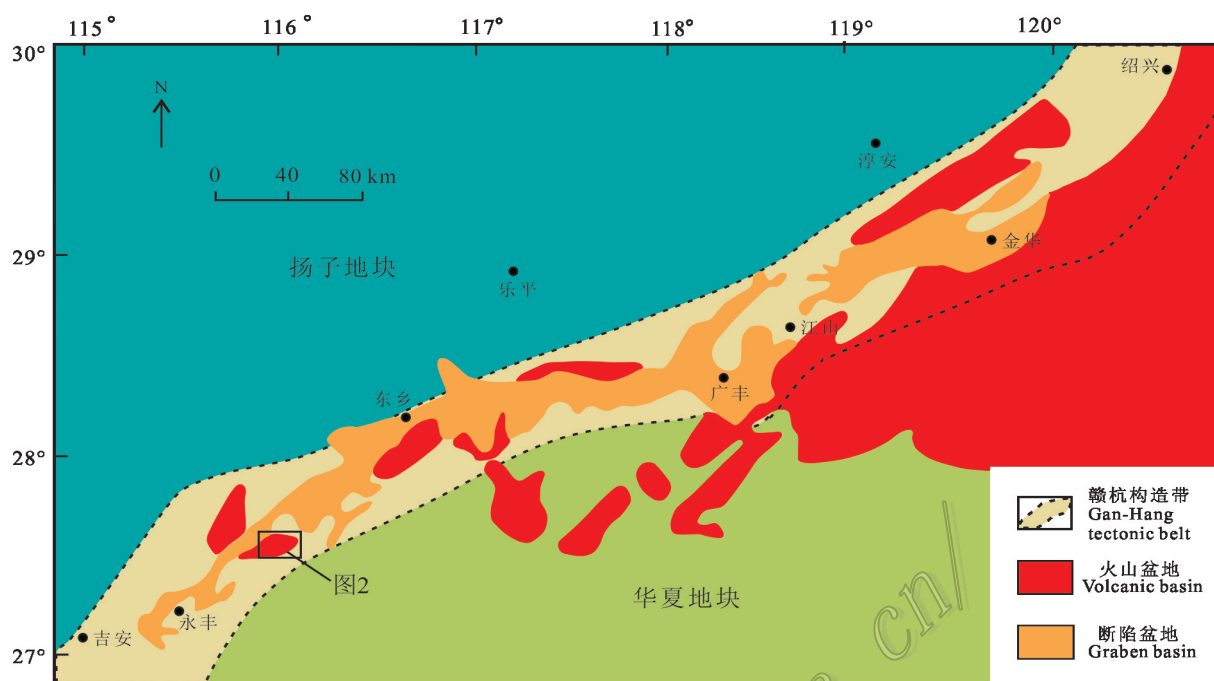


图1 赣杭构造带简图(据余心起等,2006修改)

Fig. 1 Geological sketch map of the Gan-Hang belt, Southeast China(modified after Yu et al., 2006)

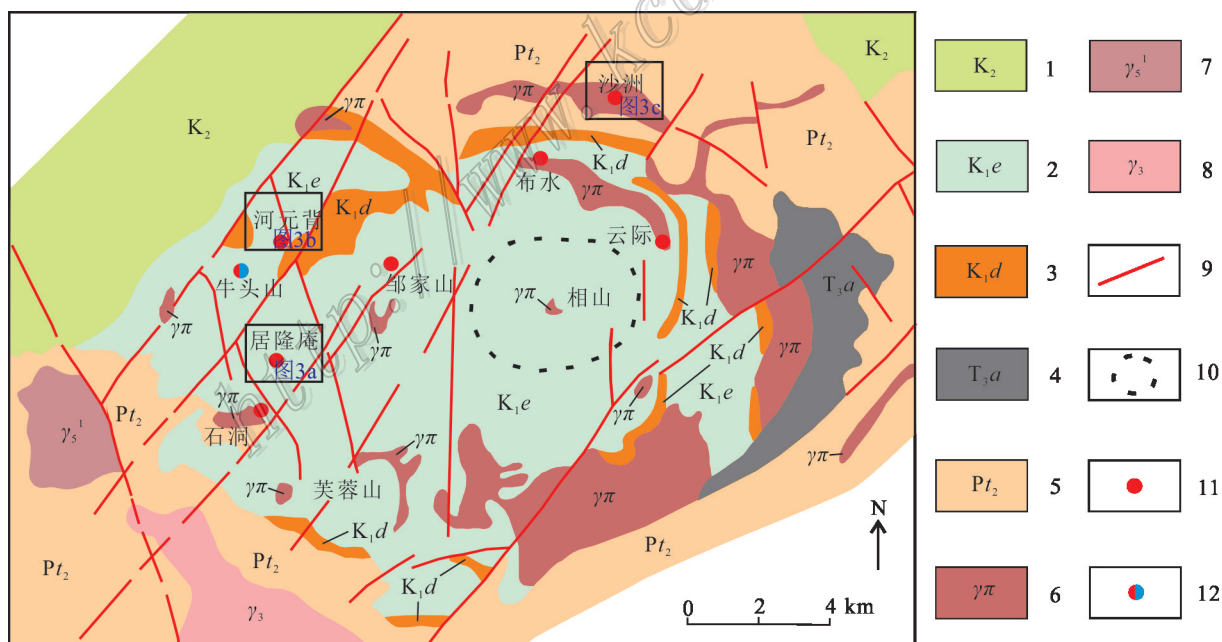


图2 相山铀矿田区域地质图(据谢国发等,2014修改)

- 1—白垩纪砂砾岩红层;2—晶玻屑凝灰岩、碎斑熔岩;3—熔结凝灰岩、流纹英安岩;4—砂砾岩、砂岩;5—千枚岩、片岩;6—燕山期花岗斑岩;
7—印支期花岗岩;8—加里东期花岗岩;9—断裂;10—推测火山颈;11—铀矿床;12—铀-铅锌矿床

Fig. 2 Simplified geological map of the Xiangshan orefield (modified after Xie et al., 2014)

- 1—Cretaceous red sandy conglomerate; 2—Crystal fragment and vitroclastic tuff, porphyroclastic lava; 3—Clinkering tuff, rhyolitic volcanics;
4—Conglomerate, sandstone; 5—Phyllite, schist; 6—Yanshanian porphyritic granite; 7—Indosinian granite; 8—Caledonian granite;
9—Fault; 10—Inferred volcanic plug; 11—Uranium deposits; 12—Uranium, Pb-Zn deposits

Ma;第二旋回呈中心式喷发,形成鹅湖岭组晶屑凝灰岩及碎斑熔岩,形成年龄为132 Ma(杨水源等,2012;2013;陈正乐等,2013)。在岩浆侵出的同时,火山口发生塌陷,并形成一系列环状断裂,晚阶段次火山岩相的花岗斑岩岩浆等沿环状断裂侵入,形成次火山岩岩墙,主要分布于盆地的东北部,西部出露相对较少。在盆地西北侧,由于区域性伸展拉张作用,形成晚白垩世红盆(Zhou et al.,2000)。

相山铀矿田铀矿化存在2种类型:早阶段铀-赤铁矿化成矿期年龄为115.2 Ma,在矿田北部发育;晚

阶段铀-萤石化成矿期年龄为97.6 Ma,西部较为发育(陈繁荣等,1990;范洪海等,2003)。北部沙洲铀矿床及西部居隆庵、河元背铀矿床分别是上述2种铀矿化类型的代表(图3)。

2 矿床地质特征

2.1 西部铀矿床

本次研究的相山西部铀矿床包括居隆庵和河元背铀矿床,位于矿田西北侧红盆西南缘约2 km处。

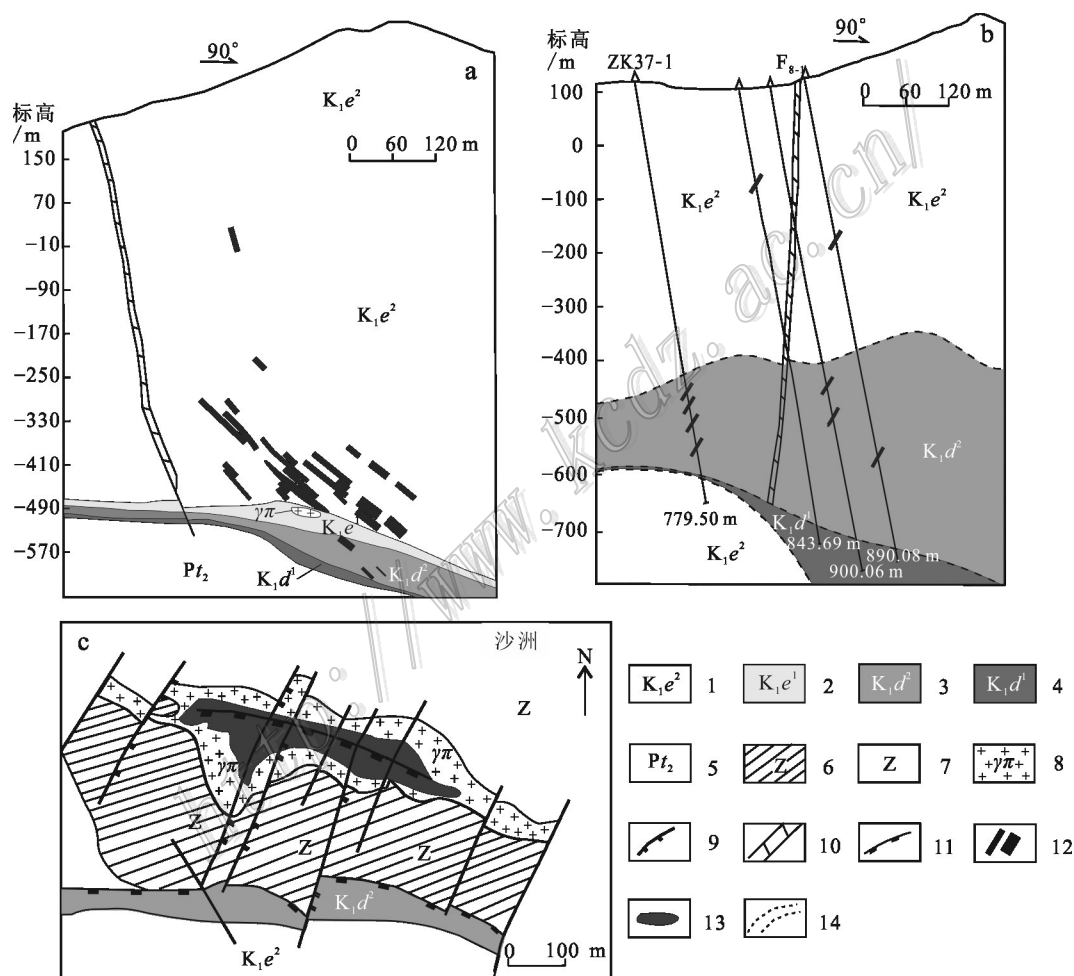


图3 居隆庵铀矿床矿体剖面图(a,据邱林飞等,2012)、河元背铀矿床矿体剖面图(b,据彭中用等,2018)和沙洲铀矿床地质简图(c,据王蕾等,2008)

1—碎斑熔岩;2—晶玻屑凝灰岩;3—流纹英安岩;4—熔结凝灰岩;5—千枚岩、片岩;6—推覆体变质岩;7—基底变质岩;8—花岗斑岩;
9—张性断裂;10—断裂破碎带;11—火山环状断裂;12—铀矿体;13—钻孔见矿范围;14—推测地质界线

Fig. 3 Geological cross section in the Julong'an uranium deposit (a, after Qiu et al.,2012); geological cross section in the Heyuanbei uranium deposit (b, after Peng et al.,2018); simplified geological map of the Shazhou uranium deposit (c, after Wang et al.,2008)

1—Porphyroclastic lava; 2—Crystal fragment and vitroclastic tuff; 3—Rhyolitic volcanics; 4—Clinkering tuff; 5—Phyllite, schist; 6—Metamorphic rock nappe; 7—Basement metamorphic rock; 8—Granite porphyry; 9—Extension fracture; 10—Fracture zone; 11—Volcanic ring fracture; 12—Uranium orebody; 13—Ore intersected by drill hole; 14—Inferred geological boundary

通过遥感解译及地球物理方法进行的构造分析研究表明(吴志春等,2013;窦小平等,2015;王峰等,2016),矿田内西部铀矿床(居隆庵、河元背及邹家山铀矿床)的产出位置,主要受盆地沉积盖层北东向邹-石断裂、河元背-小陂断裂及其派生的构造裂隙控制。赋矿围岩主要为熔结凝灰岩及碎斑熔岩(图3a、b),矿体主要赋存于鹅湖岭组碎斑熔岩底部和打鼓顶组熔结凝灰岩顶部。矿体形态较为复杂,多呈脉状、透镜状,走向和倾向与断裂基本一致。

矿床围岩蚀变发育,主要包括红化(赤铁矿化)(图4a)、绿泥石化(图4b)、萤石化(图4b、c)等蚀变。矿体中主要矿石矿物有沥青铀矿、钛铀矿等,铀矿物与萤石、绿泥石及磷灰石等脉石矿物密切共生(图4d),往往交代早期形成的自形-半自形黄铁矿(4e)。脉石矿物主要有黄铁矿(图4f)、磷灰石及方解石(图4d)等,此外,在河元背铀矿床中有少量重晶石与石英共生(图4d)。

2.2 北部铀矿床

本次研究选取的相山北部代表性铀矿床为沙洲铀矿床,位于矿田西北侧红盆东缘约5 km处。遥感解译及地球物理方法构造分析结果表明(邵飞等;2008;窦小平等,2015;吴赞华,2015),沙洲铀矿床的产出位置主要受盆地东西向茆头-沙洲基底断裂控制。该矿床的赋矿围岩主要为震旦纪浅变质岩及火山活动后期侵入的花岗斑岩,矿体主要以脉状的形式赋存于花岗斑岩内,其展布受一系列北东向平行张性破裂带控制,由于部分构造裂隙之间的相互交错,导致矿体存在局部膨大、分支复合等现象(图3c)。

矿床围岩蚀变强烈,主要发育绿泥石化(图5a)、紫黑色萤石化(图5b、c)及钠长石化(图5d)等蚀变。绿泥石化呈黑云母假象,针状金红石及黄铁矿分布其中(图5e),钠长石通常是由钾长石蚀变形成(图5d),紫黑色萤石化与铀矿物共生(图5f、g)。矿床中的矿石矿物主要为沥青铀矿和钛铀矿(图5f-h)等,脉石矿物主要为石英、黄铁矿及钠长石(图5d、e、h)等。

2.3 黄铁矿产出特征

相山铀矿田居隆庵、河元背及沙洲铀矿床中黄铁矿以单颗粒分散状及以脉状集合体产出。

单颗粒分散状黄铁矿主要为自形-半自形粒状结构,颗粒大小不一,在反射光下,单颗粒自形-半自

形黄铁矿多呈现疏松多孔的海绵状结构(图4g),黄铁矿颗粒与黑云母蚀变形成的绿泥石平直接触(图4h),或与长石、石英等矿物相伴生;细脉状黄铁矿主要是由自形-半自形黄铁矿组成,主要分布于黑云母中(图4f),暗示细脉状黄铁矿可能是在黑云母蚀变过程中形成的。在扫描电镜下,普遍见有呈残余不规则状的黄铁矿被钛铀矿颗粒集合体交代包裹或部分包裹,自形-半自形黄铁矿呈交代残余结构(图5g),还有一些自形-半自形黄铁矿的部分边缘分布有钛铀矿颗粒(图4e,图5h)。

3 样品采集与实验方法

本次研究按照不同岩性、不同区域共系统采集了8件样品进行黄铁矿主、微量元素和S同位素分析。在河元背和居隆庵铀矿床采集的样品为钻孔样,沙洲铀矿床样品采自堆石场,具体采样钻孔号及位置见表1和表2。首先在显微镜下观察探针薄片并圈定要分析的区域,经过喷碳处理后,用电子探针分析黄铁矿的化学成分进行分析。电子探针分析是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,仪器型号为JEOL JXA-8100,测试条件为:加速电压为15.0 kV,束流20 nA,束斑直径1 μm ,测量时间:主量元素峰位10 s,背景为5 s,微量元素峰位测量为20 s,背景为10 s,修正方法ZAF。分析元素为Fe、S、As、Co、Ni、Cu,Fe检测限为0.02%,S检测限为0.005%,Co、Ni、As检测限为0.01%,Cu检测限为0.02%。采用校正的标准样品为:Fe-FeAsS、S-HgS、Cu-CuFeS₂、Co-Co、Ni-Ni、As-FeAsS,分析结果列于表1。

黄铁矿S同位素采用激光剥蚀-多接收电感耦合等离子质谱(LA-MC-ICP-MS)进行分析测试,该分析测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成;其激光剥蚀系统为Resolution S-155,MC-ICP-MS为Nu plasma II。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合,激光波长193 nm,束斑33 μm ,脉冲10 Hz,密度3~5 mJ,测试过程中首先遮挡激光束进行30 s空白采集,然后进行样品连续40 s剥蚀采集。测试采用标样-样品交叉法进行样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值测定和校正,采用的标样为实验室内部黄铁矿标样WS-1,分析精度为 $\pm 0.5\text{‰}$,具体分析及测试流程见Liu等(2018)。

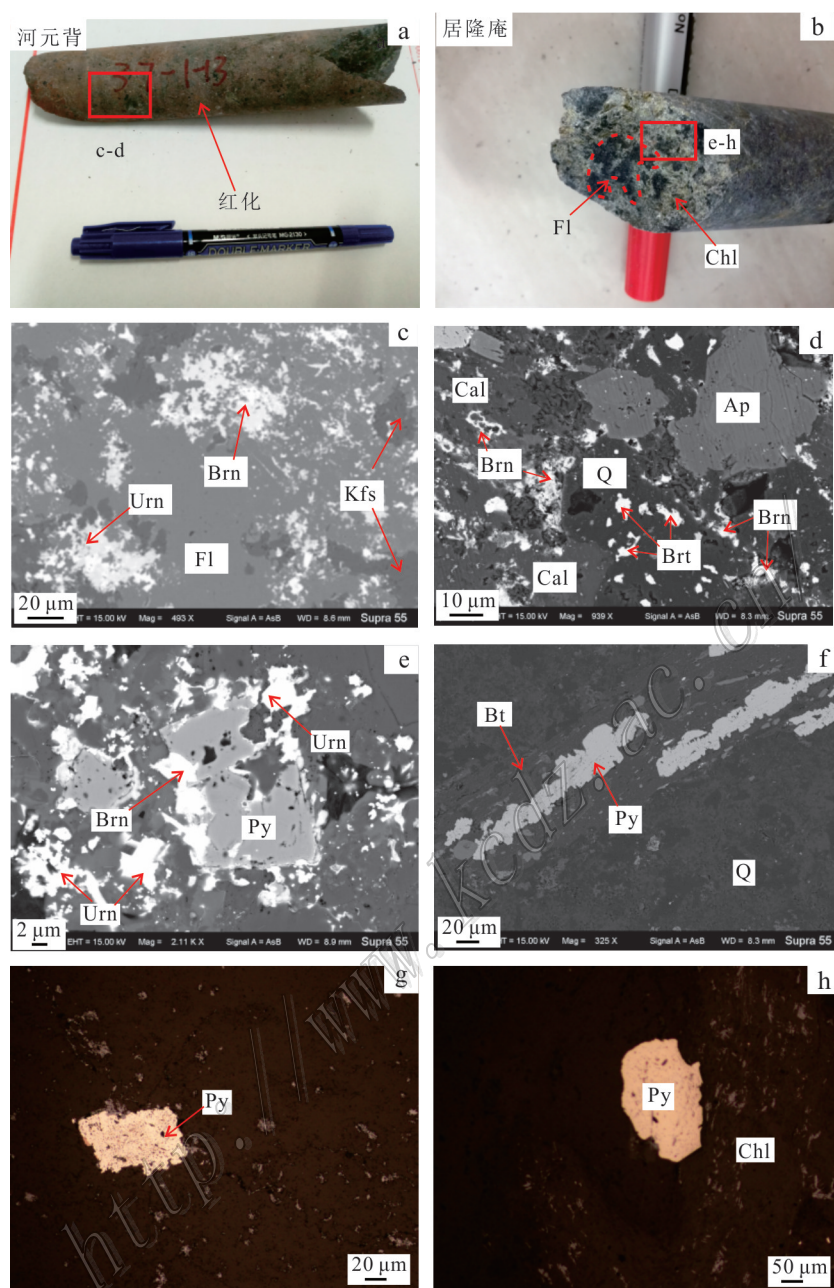


图4 居隆庵与河元背铀矿床铀矿化特征(手标本a~b、背散射图像c~f及反射光g~h)

a. 红化(赤铁矿化); b. 绿泥石化及紫黑色萤石化; c. 沥青铀矿、钛铀矿与萤石共生; d. 钛铀矿与方解石及磷灰石共生、石英包裹重晶石;
e. 钛铀矿、沥青铀矿交代自形-半自形黄铁矿; f. 细脉状黄铁矿分布在黑云母表面; g. 疏松多孔黄铁矿; h. 自形-半自形黄铁矿与绿泥石共生

Q—石英; Kfs—钾长石; Bt—黑云母; Chl—绿泥石; Ap—磷灰石; Cal—方解石; Fl—萤石; Py—黄铁矿; Brt—重晶石;

Urn—沥青铀矿; Brn—钛铀矿

Fig. 4 Characteristics of mineralization in the Julongan and Heyuanbei uranium deposit (Hand specimen a~b, back-scattered electron images c~f and reflected light g~h)

a. Reddening (hematitization); b. Chloritization and purple black fluoritization; c. Uraninite and brannerite accompanying fluorite; d. Brannerite accompanying calcite and apatite, quartz included barite; e. Brannerite and uraninite replacing euhedral-subhedral pyrite; f. Vein pyrite distributed on the biotite surface; g. Porous pyrite; h. Euhedral-subhedral pyrite accompanying chlorite

Q—Quartz; Kfs—K-feldspar; Bt—Biotite; Chl—Chlorite; Ap—Apatite; Cal—Calcite; Fl—Fluorite; Py—Pyrite; Brt—Barite;

Urn—Uraninite; Brn—Brannerite

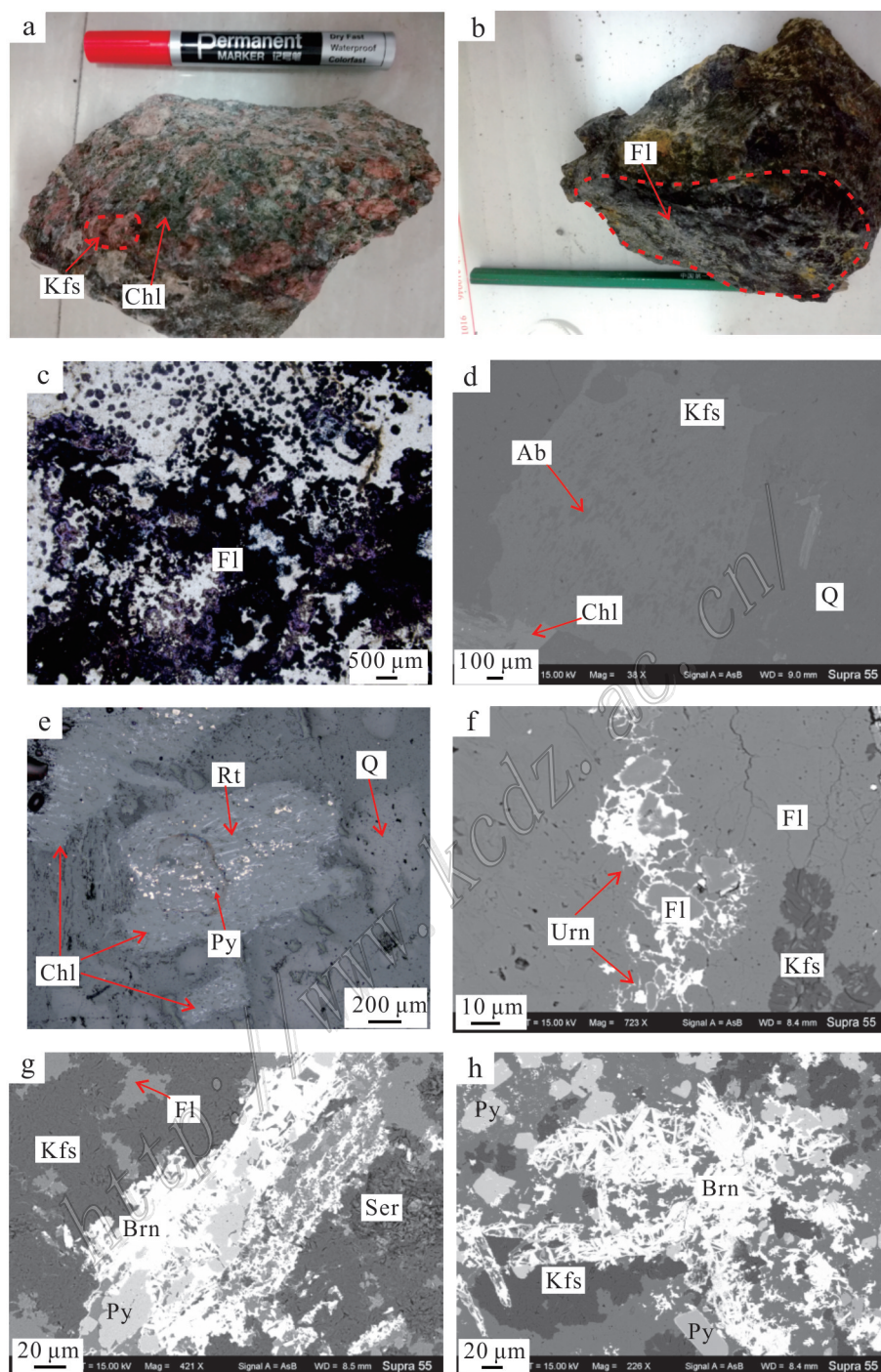


图5 沙洲铀矿床围岩蚀变及铀矿化特征(手标本a、b,反射光c、e,背散射图像d、f-h)

a. 绿泥石化;b、c. 紫黑色萤石化;d. 钾长石发生钠长石化;e. 黑云母绿泥石化,黄铁矿和针状金红石分布其中;f. 沥青铀矿与萤石共生;
g. 钛铀矿交代自形-半自形黄铁矿;h. 自形-半自形黄铁矿分布于钛铀矿周围

Q—石英;Fl—萤石;Kfs—钾长石;Ab—钠长石;Rt—金红石;Chl—绿泥石;Py—黄铁矿;Ser—绢云母;Urn—沥青铀矿;Brn—钛铀矿

Fig. 5 Wall rock alteration and characteristics of mineralization in the Shazhou uranium deposit (Hand specimens a, b;
reflected-light microscope c, e; back-scattered electron images d, f-h)

a. Chloritization; b, c. Purple black fluoritization; d. Albitization of K-feldspar; e. Chloritization of biotite, pyrite and needle of rutile occurring in the foliations; f. Uraninite accompanying fluorite; g. Brannerite replacing euhedral-subhedral pyrite; h. Euhedral-subhedral pyrite accompanying brannerite
Q—Quartz; Fl—Fluorite; Kfs—K-feldspar; Ab—Albite; Rt—Rutile; Chl—Chlorite; Py—Pyrite; Ser—Sericite; Urn—Uraninite; Brn—Brannerite

表1 相山铀矿田铀矿床黄铁矿电子探针(EPMA)分析结果
Table 1 EPMA analyses of pyrite in the Xiangshan uranium orefield

矿床名称	样品编号	样品类型	w(B)/%							总和	Co/Ni
			Fe	S	Co	Ni	As	Cu	Se		
河元背铀矿床	ZK 37-1-9-1	蚀变流纹英安岩	46.35	51.93	0.09	0.03	0.02	—	**	98.42	3.00
	ZK 37-1-9-2	蚀变流纹英安岩	46.69	52.91	0.11	0.02	—	0.01	0.06	99.80	5.00
	ZK 37-1-9-3	蚀变流纹英安岩	45.65	52.65	0.08	—	—	0.02	**	98.40	
	ZK 37-1-13-2	铀矿石	45.60	53.19	0.07	—	0.32	0.06	**	99.24	
居隆庵铀矿床	ZK60A-60-15-1	铀矿石	45.86	53.83	0.08	0.03	—	0.03	**	99.83	2.66
	ZK60A-60-15-2	铀矿石	47.83	52.65	0.08	0.02	0.02	—	**	100.60	4.00
	ZK60A-60-22-1	铀矿石	46.26	52.22	0.12	0.02	—	—	—	98.62	6.00
	ZK60A-60-22-2	铀矿石	46.28	53.77	0.06	—	0.02	0.03	—	100.16	
沙洲铀矿床	SZ-A-1	铀矿石	46.85	52.60	0.09	—	0.11	—	—	99.65	
	SZ-A-2	铀矿石	46.43	52.76	0.11	—	0.04	—	—	99.34	
	SZ-E-1	蚀变花岗斑岩	46.12	52.48	0.08	0.02	0.16	—	0.08	98.94	4.00
	SZ-E-2	蚀变花岗斑岩	46.40	52.16	0.09	—	0.74	—	—	99.39	
	SZ-F-1	铀矿石	47.37	51.63	0.04	0.02	0.39	—	0.07	99.52	2.00
	SZ-F-2	铀矿石	47.50	52.13	0.09	0.02	0.38	—	0.01	100.13	4.50
	SZ-H-1	蚀变花岗斑岩	46.73	52.24	0.02	0.06	0.05	—	—	99.10	3.00

注:**表示未测,“—”表示低于检测限。

表2 相山矿田铀矿床黄铁矿S同位素组成
Table 2 S isotope compositions of pyrite from the Xiangshan uranium orefield

矿床名称	样品编号	样品类型	采样位置	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
河元背铀矿床	ZK37-1-9-1	蚀变流纹英安岩	-676 m	+3.1
	ZK37-1-9-2	蚀变流纹英安岩	-676 m	+3.2
	ZK37-1-9-3	蚀变流纹英安岩	-676 m	+4.2
	ZK37-1-9-4-A	蚀变流纹英安岩	-676 m	+1.1
	ZK37-1-9-4-B	蚀变流纹英安岩	-676 m	+1.0
	ZK37-1-9-4-C	蚀变流纹英安岩	-676 m	+0.1
	ZK37-1-13-1	铀矿石	-623 m	+6.8
	ZK37-1-13-2	铀矿石	-623 m	+5.2
	ZK37-1-13-3	铀矿石	-623 m	+4.5
	ZK37-1-13-4	铀矿石	-623 m	+4.9
居隆庵铀矿床	ZK60A-60-15-1	铀矿石	-764 m	+8.4
	ZK60A-60-15-2	铀矿石	-764 m	+5.4
	ZK60A-60-22-1	铀矿石	-777 m	+7.3
	ZK60A-60-22-2	铀矿石	-777 m	+6.3
	ZK60A-60-22-3	铀矿石	-777 m	+5.5
沙洲铀矿床	SZ-A-1	铀矿石	堆石场	+15.9
	SZ-A-2	铀矿石	堆石场	+13.2
	SZ-A-3	铀矿石	堆石场	+8.0
	SZ-E-1	蚀变花岗斑岩	堆石场	+7.5
	SZ-E-2	蚀变花岗斑岩	堆石场	+8.1
	SZ-F-1	铀矿石	堆石场	+16.2
	SZ-F-2	铀矿石	堆石场	+12.2
	SZ-H-1	蚀变花岗斑岩	堆石场	+11.9
	SZ-H-2	蚀变花岗斑岩	堆石场	+14.4

4 测试结果

据表1可知,相山铀矿田3个铀矿床中黄铁矿的 $w(\text{Fe})$ 为45.60%~47.83%,平均46.53%, $w(\text{S})$ 为51.63%~53.83%,平均52.61%。 $w(\text{Co})$ 为0.02%~0.12%, $w(\text{Ni})$ 为0~0.06%,多数低于检测限, $w(\text{As})$ 为0~0.74%,还含有少量的Cu、Se等元素。

相山铀矿田3个铀矿床中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值在+0.1‰~+16.2‰之间变化(图6),但西部和北部铀矿床之间黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在显著差异,矿田西部河元背与居隆庵铀矿床铀矿石及其蚀变围岩中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为+0.1‰~+8.4‰($n=15$)。其中,居隆庵铀矿床铀矿石中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+5.4‰~+8.4‰($n=5$),河元背铀矿床铀矿石中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+4.5‰~+6.8‰($n=4$),蚀变围岩(流纹英安岩)内黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+0.1‰~+4.2‰($n=6$),这2个铀矿床铀矿石中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值比蚀变围岩(流纹英安岩)中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值稍高;矿田北部沙洲铀矿床中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+7.5‰~+16.2‰($n=9$),明显高于西部铀矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

5 讨论

5.1 黄铁矿成因分析

通过显微镜及电子探针观察发现,相山铀矿田居隆庵、河元背铀矿床与沙洲铀矿床铀矿石中普遍发育铀矿交代黄铁矿的现象(图4e,图5g),暗示铀矿石中的黄铁矿先于铀矿形成。上述铀矿床蚀变围岩内的黄铁矿多以脉状的形式发育于黑云母绿泥石化或长石黏土化中,表明矿田内蚀变围岩中黄铁矿的形成可能与黑云母绿泥石化或长石黏土化等蚀变有关。已有的研究表明,矿田内铀矿床中黑云母绿泥石化或长石黏土化等蚀变主要发生于铀成矿前期的碱交代阶段(吴玉,2013;李海东等,2017)。因此,矿田内铀矿床中蚀变围岩内的黄铁矿主要也形成于铀成矿前期。

黄铁矿中Co、Ni的含量及Co/Ni比值的变化可以有效地约束和确定黄铁矿的成因(Loftus-Hilis et al., 1967; Bralía et al., 1979)。研究表明,不同成因类型的黄铁矿有不同的Co、Ni含量以及Co/Ni比值:沉积成因的黄铁矿Co和Ni的含量通常相对都较高,且Co/Ni比值<1;与火山成因有关的黄铁矿Co/Ni比值

一般>1,通常>5~10,典型的在5~50之间;热液成因(脉状)黄铁矿其比值一般<5(Bralía et al., 1979)。从表1可知,居隆庵、河元背铀矿床与沙洲铀矿床中黄铁矿的Co/Ni比值主要介于2~6之间,指示其为热液成因。

5.2 S的来源

相山铀矿田3个铀矿床中的金属硫化物主要为黄铁矿,此外,前已叙及,在河元背铀矿床中有少量的重晶石与石英共生,且与钽铀矿及方解石相伴生,暗示重晶石可能为铀成矿期或铀成矿晚期结晶沉淀的产物。因此,铀成矿前期黄铁矿形成阶段的热液流体中的S主要以 S^{2-} 、 HS^- 形式存在,其黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以近似等同于热液流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$ 值(Ohmoto, 1972; Robert et al., 1974)。数据显示(图6),矿田内铀矿床中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围广泛(+0.1‰~+16.2‰),且矿田西部居隆庵、河元背铀矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值与北部沙洲铀矿床存在明显的差异性。造成这种现象的原因,主要包括成矿的物理化学特征(t 、 $f(\text{O}_2)$ 、pH等)的不同和S源不同(雷新勇,1994)2个方面。Ohmoto(1972)提出,当热液流体中的S主要以 HS^- 的形式存在时,pH或 $f(\text{O}_2)$ 的改变对硫化物的S同位素组成基本无影响。前已叙及,相山铀矿田铀成矿前期热液作用过程中无硫酸盐沉淀,金属硫化物以黄铁矿为主,其热液流体中的S主要为 S^{2-} 、 HS^- 。另外,居隆庵、河元背铀矿床与沙洲铀矿床铀成矿前期碱性热液流体蚀变均发生于中低温($t=237\sim 297^\circ\text{C}$)的条件下(王蕾等,2008;李海东等,2017)。因此,相山铀矿田居隆庵、河元背铀矿床和沙洲铀矿床中黄铁矿S同位素的差异不是由成矿物理化学条件不同造成的,而可能是由于S的来源不同而引起的。

相山铀矿田居隆庵、河元背铀矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值(+0.1‰~+8.4‰)分布范围较宽(图6),其中居隆庵铀矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+5.4‰~+8.4‰,与矿田内新元古代基底变质沉积岩 $\delta^{34}\text{S}$ 值(+7.9‰~+9.4‰)(吴玉,2013)相似,暗示居隆庵铀矿床中黄铁矿的S的来源可能与基底变质沉积岩有关。研究表明,相山铀矿田铀成矿前期热液流体主要为大气降水通过深部循环和岩浆来源热量加热升温、并且通过水-岩相互作用而演化形成,而非直接来自岩浆热液(陈迪云等,1993;孙占学,2001;严冰等,2013)。所以,居隆庵铀矿床中黄铁矿S的来源可能主要为大气降水演化热液对基底变质沉

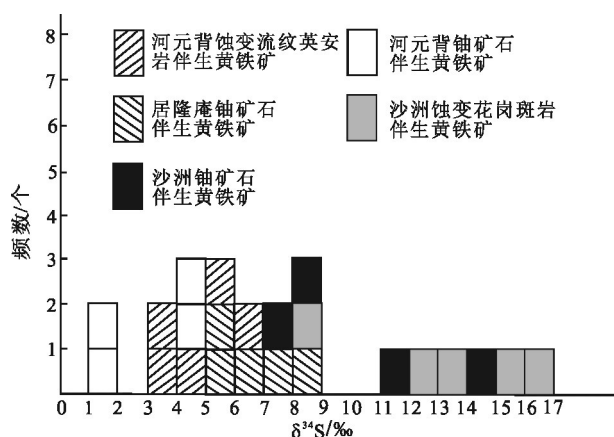


图6 相山铀矿田S同位素组成直方图

Fig. 6 Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfide minerals from the Xiangshan uranium ore district

积岩硫的浸取。河元背铀矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (+0.1‰~+6.8‰) 变化范围较大, 其值介于壳源岩浆硫 (-5.0‰~+5.0‰) (Ohmoto et al., 1979) 和基底变质沉积岩硫 (+7.9‰~+9.4‰) (吴玉, 2013) 之间, 暗示该铀矿床中黄铁矿的S的来源可能为岩浆岩和基底变质沉积岩硫的混合, 即被大气降水演化热液吸取的基底变质沉积岩中的硫在其运移过程中混染了部分赋矿围岩火山岩中硫化物的硫。其中, 大气降水热液吸取基底变质沉积岩中的黄铁矿硫, 其反应式如下(郑永飞等, 2000):



河元背铀矿床蚀变围岩(标高-676 m)中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (+0.1‰~+4.2‰) 稍低于铀矿石(标高-623 m)中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (+4.5‰~+6.8‰), 产生这种现象的原因可能是: 河元背铀矿床成矿前期热液流体中来自基底变质沉积岩的硫和来自火山岩硫在不同位置所占的比例有所不同, 在蚀变围岩带, 热液流体中S以火山岩硫为主; 而在后来发生铀矿化带的地方热液流体中S以基底变质沉积岩硫为主。邱林飞(2009)对居隆庵铀矿床中脉石矿物流体包裹体成分分析, 认为该铀矿床热液流体相对富 S^{2-} , 该资料支持相山西部铀矿区蚀变流体中S可能主要是以还原硫为主。总之, 该铀矿床中黄铁矿的S来源明显不同于矿田北部沙洲铀矿床中黄铁矿的S源, 后者的大部分S来自矿田西北侧红盆内的硫酸盐(见下述)。虽然从矿床与红盆的距离而言, 相山西部居隆庵、河元背铀矿床(距红盆约2 km)近于北部沙洲铀矿床(距红盆约5 km), 但如前所述, 西部居隆庵、河

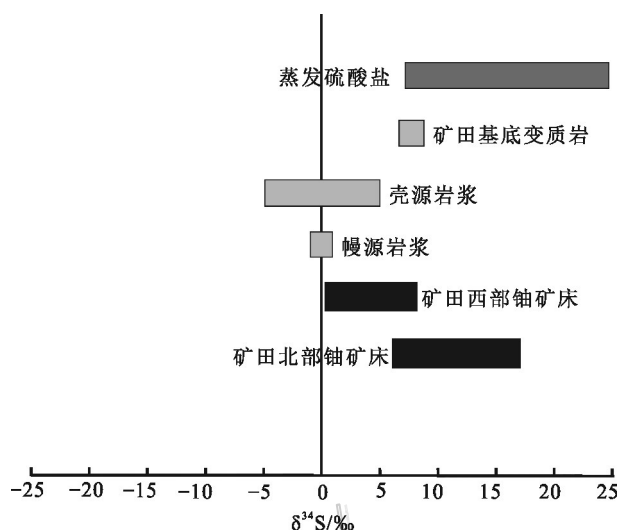


图7 硫同位素储库特征(壳源岩浆、幔源岩浆、蒸发硫酸盐数据引自 Ohmoto et al., 1979; 基底变质岩数据引自吴玉, 2013)

Fig. 7 Characteristics of sulfur isotopes in various reservoirs (crustal magma, mantle magma and evaporation sulfate data after Ohmoto et al., 1979; basement metamorphic rocks data after Wu, 2013)

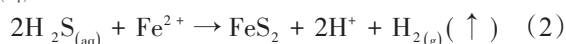
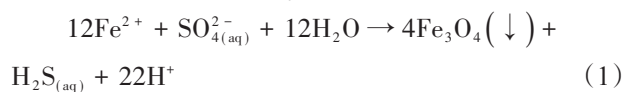
元背铀矿床主要受沉积盖层北东向邹-石断裂、河元背-小陂断裂及其派生的构造裂隙控制, 但这些控矿断裂未与红盆相通(张万良等, 2005; 邵飞等, 2008; 窦小平等, 2015), 因而西部铀矿床中基本没有来自红盆的含硫酸盐流体参与的蚀变; 而北部沙洲铀矿床主要受东西向芜头-沙洲基底断裂控制, 该断裂曾与红盆联通, 为后期来自红盆的含硫酸盐流体运移提供了通道(张万良等, 2005; 邵飞等, 2008; 吴赞华, 2015), 这种流体在沙洲铀矿区留下了参与蚀变的踪迹(黄铁矿S同位素记录, 见下述)。

沙洲铀矿床中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +7.5‰~+16.2‰, 明显高于矿田内基底变质沉积岩S同位素值 (+7.9‰~+9.4‰, 吴玉, 2013), 其高值与石膏等蒸发硫酸盐S同位素组成特征相接近(图7)。相山铀矿田西北侧发育晚白垩世红盆, 红盆中含有大量的石膏、氯化钠等蒸发岩, 红盆下部夹有玄武质岩层, K-Ar定年为105~98 Ma(余心起等, 2005), 与沙洲铀矿床沥青铀矿U-Pb定年结果(115~98 Ma)(范洪海等, 2003)接近。且空间上红盆与沙洲铀矿床紧邻, 直线距离不超过5 km, 另外, 如前所述, 该铀矿床发育的EW向基底断裂构造为热液流体运移提供了通道, 以上特征暗示矿田北部沙洲铀矿床S的来源可能大部

分来自矿田西北侧红盆内的硫酸盐。黄锡强等(2008)采用脉石矿物流体包裹体对矿田北部沙洲铀矿床热液流体成分进行了分析,获得该流体中 SO_4^{2-} 离子的含量较高。这些资料也支持矿田北部铀矿床热液流体中含有较高硫酸盐成分。

红盆中富含硫酸盐的卤水或大气降水溶解红盆中沉淀的硫酸盐沿基底断裂运移至相山火山盆地,被加热形成富 SO_4^{2-} 热液流体,随后在一定条件下发生硫酸盐还原作用,导致正六价的硫还原为负二价的硫,这可能是引起北部沙洲铀矿床中黄铁矿沉淀的重要机制。

富硫酸盐流体发生还原作用而形成黄铁矿主要有2种可能的机制:细菌硫酸盐还原(BSR)作用与热化学硫酸盐还原(TSR)作用(Machel et al., 1995)。BSR作用多发生在表生环境下,而本地区与黄铁矿的形成有关的热液作用多属于中低温热液流体,此外,矿床中黄铁矿的形成与表生沉积没有直接关系,因此,BSR作用基本可以排除。研究表明,TSR作用通常发生在相对高温($t > 140^\circ\text{C}$)的条件下,能产生大量的还原硫(Machel et al., 1995; Worden et al., 1995)。前已述及,沙洲铀矿床铀成矿前期热液蚀变作用形成黄铁矿是在中低温的条件下发生的,其温度高于TSR作用发生所要求的最低温度。同时,相山火山盆地沙洲铀矿床成矿前期围岩蚀变主要为钠长石化、绿泥石化(图5d、e)等,其中,黄铁矿与绿泥石密切伴生的产出特征暗示黑云母的绿泥石蚀变过程可能主导了热液流体中硫酸盐的还原和黄铁矿的沉淀。因为黑云母在绿泥石化蚀变过程中释放的 Fe^{2+} 可充当TSR作用的还原剂(Ohmoto, 1996; Wilson et al., 2007; Haller et al., 2009; Mms et al., 2014; Brueckner et al., 2015; Sun et al., 2015),其化学反应式如下:



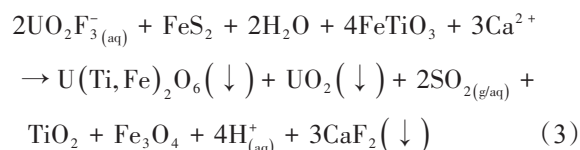
Fe^{2+} 相对于 SO_4^{2-} 供应而言充足的情况下,由反应式(1)产生的 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 可以在原地与 Fe^{2+} 结合形成黄铁矿(FeS_2 , 反应式2);反之,在 Fe^{2+} 相对于 SO_4^{2-} 供应而言不足的情况下, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 可以迁移一段距离,在有 Fe^{2+} 存在的地方与之结合形成黄铁矿(FeS_2 , 反应式2)。

5.3 铀沉淀机制

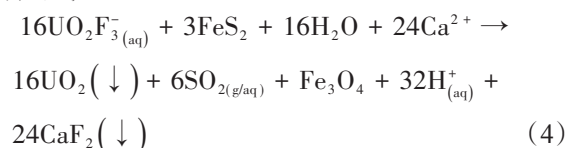
基于对相山铀矿田内铀矿床黄铁矿的成因及硫

的来源分析并结合前人的氢、氧同位素、流体包裹体的数据,笔者对铀沉淀机制进行了探讨。矿田内铀矿床成矿流体的水源主要来自大气降水,并且可能有大气降水渗透溶解蒸发岩溶液参与,尤其是在矿田北部。这些流体沿相山火山-侵入杂岩张性断裂流动和下渗,受到相山晚期岩浆活动余热和地热梯度增温的加热成为热液,这些较为氧化的热液与相山火山-侵入杂岩为主的围岩发生相互作用,导致围岩进一步蚀变,同时富铀围岩中 U^{4+} 被氧化为 U^{6+} 进入热液中。研究表明, $\text{U}(\text{VI})$ 在热液中主要以 UO_2F_3^- 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 等铀酰络阴离子形式运移,少量以 $\text{UO}_2(\text{PO}_4)^-$ 的形式运移(Langmuir, 1978; Chen et al., 1992)。矿石的显微图像及电子探针背散射图像显示:矿田内铀矿床中钛铀矿及沥青铀矿主要与萤石相伴生(图4c, 图5f),部分钛铀矿与方解石及磷灰石相伴生,因此,该矿田铀矿床中的铀在热液中主要以 UO_2F_3^- 的形式进行运移,也存在以 $\text{UO}_2(\text{PO}_4)^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的形式运移的情况,此外,矿田北部沙洲铀矿床热液中可能还有 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 存在。

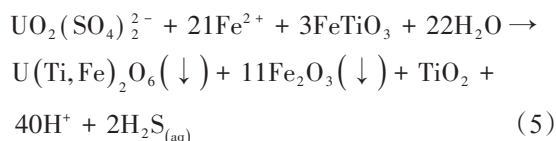
当铀成矿期含 U^{6+} 的氧化性流体流经早期热液蚀变形成的黄铁矿时,流体中的 U^{6+} 与黄铁矿发生氧化还原反应,六价铀被黄铁矿还原,以铀矿物的形式沉淀下来。下面以流体中的 UO_2F_3^- 为例,列出铀酰络阴离子与矿前期形成的黄铁矿、围岩内的钛铁矿及长石蚀变释放的 Ca^{2+} 相互作用形成钛铀矿、沥青铀矿、金红石及萤石沉淀的反应式如下:



或与黄铁矿及长石蚀变释放的 Ca^{2+} 作用形成沥青铀矿沉淀:



如前所述,相山铀矿田北部沙洲铀矿床热液流体中可能存在部分铀以 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 的形式进行迁移,在运移过程中与围岩中的钛铁矿及黑云母蚀变释放的 Fe^{2+} 作用形成钛铀矿及赤铁矿沉淀:



6 结 论

(1) 矿相学及围岩蚀变特征研究显示,相山铀矿田铀矿床中黄铁矿主要形成于铀成矿前期,且Co/Ni比值显示主要为热液成因。

(2) S同位素研究结果表明,相山铀矿田铀矿床中黄铁矿的S源具有明显的区域性和多源性特征,矿田北部铀矿床中的黄铁矿的S主要来源于西北侧红盆中的硫酸盐还原,其还原机制为热化学还原(TSR),围岩中黑云母绿泥石化过程中释放的 Fe^{2+} 提供了还原剂,还原产物(H_2S)与过量的 Fe^{2+} 结合形成黄铁矿;矿田西部铀矿床中的黄铁矿的硫可能来自变质基底沉积岩的硫与围岩中的硫化物的硫的混合。

(3) 相山铀矿田铀成矿期,以 UO_2F_3 为主的氧化性热液流体中的 U^{6+} 与矿前期形成的热液黄铁矿及围岩中的钛铁矿反应,生成沥青铀矿和钛铀矿沉淀。

致 谢 野外工作得到了核工业270研究所和江西省核工业261大队的大力帮助,硫同位素实验测定得到了中国地质大学(武汉)李前的帮助,第一作者在论文写作过程中得到了孙立强和魏文芳的热情帮助,审稿专家对本文提出了宝贵的意见,在此一并表示衷心的感谢。

References

- Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A revolution of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems[J]. *Mineralium Deposita*, 14: 353-374.
- Brueckner S M, Piercey S J, Layne G D, Piercey G and Sylvester P J. 2015. Erratum to: Variations of sulphur isotope signatures in sulphides from the metamorphosed Ming Cu (-Au) volcanogenic massive sulphide deposit, new found land Appalachians, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 50(5): 641-642.
- Chen D Y, Zhou W B, Zhou L M, Wu B L, Tan J H and Sun Z X. 1993. Isotope geology of the Xiangshan uranium ore field[J]. *Mineral Deposits*, 12(4): 370-377(in Chinese with English abstract).
- Chen F R, Shen W Z, Wan D Z and Liu C S. 1990. Isotopic geochemistry of uranium ore-field No. 1220 and the implication to ore genesis[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 14(1): 69-77(in Chinese with English abstract).
- Chen P R, Zhang B T and Zhang Z H. 1992. Speciation and precipitation of uranium complexes in hydrothermal solutions related to granite-type uranium deposits[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 11(3): 252-260.
- Chen Z L, Wang Y, Zhou Y G, Han F B, Wang P A, Gong H L, Shao F, Tang X S and Xu J S. 2013. SHIMPR U-Pb dating of zircons from volcanic-intrusive complexes in the Xiangshan uranium ore-field, Jiangxi Province, and its geological implications[J]. *Geology in China*, 40(1): 217-231(in Chinese with English abstract).
- Deng J R and Zhang Z P. 1989. Gan-Hang tectonic belt and its geological significance[J]. *Uranium Geology*, 5(1): 15-21(in Chinese with English abstract).
- Descostes M, Schlegel M L, Eglizaud N, Descamps F, Miserque F and Simoni E. 2010. Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS_2) suspensions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(5): 1551-1562.
- Dou X P, Shi Y H, Wu Z H, Xiong C, Wang S S and Sun C B. 2015. Rules of structural ore-controlling of the Xiangshan uranium ore-field in Jiangxi Province[J]. *Geology and Exploration*, 51(5): 879-887(in Chinese with English abstract).
- Fan H H, Ling H F, Shen W Z, Wang D Z, Liu C S and Jiang Y H. 2001. Nd-Sr-Pb isotope geochemistry of the volcanic-intrusive complex at Xiangshan, Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 17(3): 395-402(in Chinese with English abstract).
- Fan H H, Ling H F, Wang D Z, Liu C S, Shen W Z and Jiang Y H. 2003. Study on metallogenetic mechanism of Xiangshan uranium ore-field[J]. *Uranium Geology*, 19(4): 208-213(in Chinese with English abstract).
- Fan H H, Wang D Z, Shen W Z, Liu C S, Wang X and Ling H F. 2005. Formation age of the intermediate basic dikes and volcanic intrusive complex in Xiangshan, Jiangxi Province[J]. *Geological Review*, 51(1): 86-91(in Chinese with English abstract).
- Guo F S, Yang Q K, Meng X J, Xie C F, Shi G, Chen L Q, Jiang Z P, Zeng T and Luo N H. 2016. Geochemical characteristics and petrogenesis of the acidic volcano intrusive complexes, Xiangshan, Jiangxi Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(4): 769-784(in Chinese with English abstract).
- Haller A D and Fontbote L. 2009. The raul-contestable iron oxide copper-gold deposit, central coast of peru: Ore and related hydrothermal alteration, sulfur isotopes and thermodynamic constraints[J]. *Econ. Geol.*, 104(3): 365-384.
- Hu G R and Zhang B T. 1998. Neodymium isotope composition and source materials of the meta-basement in central Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 17(1): 35-40(in Chinese with English abstract).
- Hu R Z and Bi X W. 2008. Uranium metallogenesis in South China and its relationship to crustal extension during the Cretaceous to Tertiary[J]. *Econ. Geol.*, 103: 583-598.
- Hu R Z, Burnard P G, Bi X W, Zhou M F, Peng J T, Su W C and Zhao J H. 2009. Mantle-derived gaseous components in ore-forming fluids of the Xiangshan uranium deposit, Jiangxi province, China: Evidence from He, Ar and C isotopes[J]. *Chemical Geology*, 266

- (1-2): 86-95.
- Huang X Q, Chen Z L, Wang P A, Yang N and Zhi J. 2008. Fluid inclusion study of the Shazhou uranium orefield in the Xiangshan deposit, Jiangxi Province[J]. *Journal of Geomechanics*, 14(2): 82-91 (in Chinese with English abstract).
- Ingham E S, Cook N J, Cliff J, Ciobanu C L and Huddleston A. 2014. A combined chemical, isotopic and microstructural study of pyrite from roll-front uranium deposits, Lake Eyre Basin, South Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 440-465.
- Jiang Y H, Ling F H, Jiang S Y, Shen W Z, Fan H H and Ni P. 2006. Trace element and Sr-Nd isotope geochemistry of fluorite from the Xiangshan uranium deposits, South China[J]. *Econ. Geol.*, 101: 1613-1622.
- Langmuir. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 547-569.
- Lei X Y. 1994. Stable isotope geochemical studies of tin-polymetallic deposits in eastern Guangdong[J]. *Mineral Deposits*, 13(4): 322-329(in Chinese with English abstract).
- Li H D, Pan J Y, Liu W Q, Jiang W B, Li J, Liang Y Y, Xie Q and Lu Y. 2017. Mineral characteristics and geological significance of chlorite from the Julong'an uranium deposit in Le'an, Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(4): 535-548(in Chinese with English abstract).
- Liu G Q, Zhao K D, Jiang S Y and Chen W. 2018. In-situ sulfur isotope and trace element analysis of pyrite from the Xiwang uranium ore deposit in South China: Implication for ore genesis[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 195: 49-65.
- Loftus-Hills G and Solomon M. 1967. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 2: 228-242.
- Machel H G, Krouse H R and Sen R S. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction[J]. *Applied Geochemistry*, 10: 373-389.
- Mms C P, Mmvg S and Amr N. 2014. Release, migration, sorption and (re)precipitation of U during a granite alteration under oxidizing conditions[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 8: 28-32.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 67: 551-579.
- Ohmoto H and Rye R O. 1979. Isotope of sulfur and carbon[A]. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*[M]. 509-567.
- Ohmoto H. 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroki perspective[J]. *Ore Geology Reviews*, 10:135-177.
- Peng Z Y, Chen W F, Mao Y F, Fang Q C, Tang X S and Ling H F. 2018. Multiple episodes of the Yanshanian magmatism in the Xiangshan volcanic area[J]. *Geological Review*, 64 (6): 1413-1437 (in Chinese with English abstract).
- Qiu L F. 2009. Characteristics and identification sign of ore-forming fluid of Julong'an Uranium deposit, in Xiangshan Uranium ore-field (dissertation for master degree)[D]. Supervisor: Ou G X. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology. 1-71(in Chinese with English abstract).
- Qiu L F, Ou G X, Zhang M and Zhang J F. 2012. Characteristics and origin of ore-forming fluid of Julong'an uranium deposits in Xiangshan uranium ore field[J]. *Mineral Deposits*, 31(2): 271-281 (in Chinese with English abstract).
- Robert R and Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review[J]. *Econ. Geol.*, 69: 826-842.
- Shao F, Chen X M, Xu H L, Huang H M, Tang X S, Zou M Q, He X M and Li M. 2008. Metallogenic model of the Xiangshan uranium ore field, Jiangxi Province[J]. *Journal of Geomechanics*, 14(1): 65-73(in Chinese with English abstract).
- Sun W D, Huang R F, Li H, Hu Y B, Zhang C C, Sun S J, Zhang L P, Li C Y, Ding X, Li C Y, Robert E Z and Ling M X. 2015. Porphyry deposits and oxidized magmas[J]. *Ore Geology Reviews*, 97-131.
- Sun Z X, Li X L, Shi W J, Zhou W B and Liu J H. 2001. Isotope geochemistry of oxygen and hydrogen of the Xiangshan uranium ore-field, South China[J]. *Geology and Prospecting*, 24(1): 20-23(in Chinese with English abstract).
- Wang F, Wu Z C, Chen K, Guo F S, Ying Y G, Luo J Q and Hou M Q. 2016. The application of CSAMT to detecting deep geological structures in the Zoujiashan area of the Xiangshan uranium ore-field[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 40(1): 17-20 (in Chinese with English abstract).
- Wang L, Zhang S M, Jiang Z P and Guo G L. 2008. The study of fluid inclusion of Shazhou deposit in Xiangshan uranium ore-field[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 32(4): 500-508(in Chinese with English abstract).
- Wilson A J, Cooke D R, Harper B J and Deyell C L. 2007. Sulfur isotopic zonation in the Cadia district, southeastern Australia: Exploration significance and implications for the genesis of alkali porphyry gold-copper deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 42: 465-487.
- Worden R H, Smalley P C and Oxtoby N H. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79(6): 854-863.
- Wu R G. 1999. The features of volcanic formation in Ruyiting profile of Xiangshan[J]. *Journal of East China Geological Institute*, 22 (3): 201-208(in Chinese with English abstract).
- Wu Y. 2013. The geochemical characteristics of ore-forming fluid and ore genesis from the Xiangshan uranium ore-field (dissertation for master degree)[D]. Supervisor: Pan J Y. Nanchang: East China Institute of Technology. 1-70(in Chinese with English abstract).
- Wu Z C, Guo F S, Xie C F, Liu L Q and Jiang Y B. 2013. The ore prognosis and gravity and magnetic slope anomaly extraction in the Xiangshan uranium ore-field, Jiangxi Province[J]. *Geophysical Geochemical Exploration*, 37(3): 453-460.
- Wu Z H. 2015. Study on structural characteristics and uranium metallogenesis of Xiangshan uranium ore-field in Jiangxi province (dissertation for doctor degree) [D]. Supervisor: Li Z Q. Chendu: Chendu University of Technology. 1-120(in Chinese with English abstract).

- Xia L Q, Xia Z C, Zhang C, Clocchiatti R, Joron J L and Dardel J. 1992. Differentiation mechanism and evolution of high level magma reservoir from Xiangshan, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 8 (3): 205-221(in Chinese with English abstract).
- Xie G F, Yao Y J, Hu Z H and Ji G P. 2014. Distribution feature of uranium deposit in the west of Xiangshan volcanic basin[J]. *Uranium Geology*, 6: 328-334 (in Chinese with English abstract).
- Yan B, Yan H, Zhou L, Wang T, Xu G M and Cao Y. 2013. Isotope characteristics of C, O, H and S in Xiangshan uranium ore-field, Jiangxi Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 33(3): 47-53(in Chinese with English abstract).
- Yang Q K, Huang Q T and Sun Q Z. 2015. Geological characteristics of sulfur and lead isotope in the Xiangshan ore field[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(4): 756-762(in Chinese with English abstract).
- Yang S Y, Jiang S Y, Jiang Y H, Zhao K D and Fan H H. 2011. Geochemical, zircon U-Pb dating and Sr-Nd-Hf isotopic constraints on the age and petrogenesis of an Early Cretaceous volcanic-intrusive complex at Xiangshan, southeast China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 101:21-48.
- Yang S Y, Jiang S Y, Jiang Y H, Zhao K D and Fan H H. 2010. Zircon U-Pb geochronology, Hf isotopic composition and geological implications of the rhyodacite and rhyodacitic porphyry in the Xiangshan uranium ore field, Jiangxi Province, China[J]. *Science China (Earth Sciences)*, 53(10): 1411-1426.
- Yang S Y, Jiang S Y, Zhao K D, Jiang Y H and Fan H H. 2012. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopic compositions of the rhyolite porphyry from the Zhoujiaoshan deposit in Xiangshan uranium ore field, Jiangxi Province, SE China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3915-3928(in Chinese with English abstract).
- Yang S Y, Jiang S Y, Zhao K D, Jiang Y H, Ling H F and Chen P R. 2013. Timing and geological implications of volcanic rocks from the Ruyiting section, Xiangshan uranium ore field, Jiangxi Province, SE China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4362-4372(in Chinese with English abstract).
- Yu X Q, Shu L S, Yan T Z and Zu F P. 2005. Prototype and sedimentation of red basins along the Gan-Hang tectonic belt[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 23(1): 12-20(in Chinese with English abstract).
- Yu X Q, Wu G G, Shu L S, Yan T Z, Zhang D and Di Y J. 2006. The Cretaceous tectonics of the Gan-Hang belt, southeastern China[J]. *Earth Science Frontiers*, 13(3): 31-43(in Chinese with English abstract).
- Zhang S M, Cao S S, Zeng W L, Rao Z H, Xie G F, Fang X, Zhang Y, Wang L and Zhang X. 2012. Fluid inclusion characteristics of typical uranium deposits in Xiangshan ore field, Jiangxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 31(1): 65-82(in Chinese with English abstract).
- Zhang W L, Liu D C, Li Z Y and Zhang J B. 2005. A remote sensing image tectonic analysis of the Xiangshan uranium ore-field, Jiangxi Province[J]. *Remote Sensing for Land Resources*, (3): 52-56(in Chinese with English abstract).
- Zhang W L and Yu X C. 2011. A study of integrated Metallogenic model for the Xiangshan uranium field[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 35(2): 249-258(in Chinese with English abstract).
- Zhao F M and Shen C Q. 1986. Experimental researches on paragenetic condition for pyrite and pitchblende and its role in pitchblende formation[J]. *Uranium Geology*, 2(4): 193-199(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F and Chen J F. 2000. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 226-248(in Chinese).
- Zhou X M and Li W X. 2000. Origin of late Mesozoic igneous rocks in Southeastern China: Implications for lithosphere subduction and underplating of mafic magmas[J]. *Tectonophysics*, 326: 269-287.
- Zou M L, Huang H, Liu X Y, Fan L T, Xiang T F, Xu H and Ou Y P P. 2017. Characterization of arsenic-bearing pyrite and the relationship with uranium metallogenic in the Central Zhugang pluton, southern China[J]. *Geological Review*, 63(4): 1021-1039(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈迪云, 周文斌, 周鲁民, 吴伯林, 谭敬华, 孙占学. 1993. 相山铀矿田同位素地质学特征[J]. *矿床地质*, 12(4): 370-377.
- 陈繁荣, 沈渭洲, 王德滋, 刘昌实. 1990. 1220 铀矿田同位素地球化学和矿床成因研究[J]. *大地构造与成矿学*, 14(1): 69-77.
- 陈正乐, 王永, 周永贵, 韩凤彬, 王平安, 宫红良, 邵飞, 唐湘生, 徐金山. 2013. 江西相山火山侵入杂岩体锆石 SHRIMP 定年及其地质意义[J]. *中国地质*, 40(1): 217-231.
- 邓家瑞, 张志平. 1989. 赣杭构造带及其地质意义[J]. *铀矿地质*, 5 (1): 15-21.
- 窦小平, 时燕华, 吴赞华, 熊超, 万双双, 孙崇波. 2015. 江西相山铀矿田构造控矿规律研究[J]. *地质与勘探*, 51(5): 879-887.
- 范洪海, 凌洪飞, 沈渭洲, 王德滋, 刘昌实, 姜耀辉. 2001. 相山火山-侵入杂岩 Nd-Sr-Pb 同位素地球化学特征[J]. *岩石学报*, 17(3): 395-402.
- 范洪海, 凌洪飞, 王德滋, 刘昌实, 沈渭洲. 2003. 相山铀矿田成矿机理研究[J]. *铀矿地质*, 19(4): 208-213.
- 范洪海, 王德滋, 沈渭洲, 刘昌实, 汪相, 凌洪飞. 2005. 江西相山火山-侵入杂岩及中基性脉岩形成时代研究[J]. *地质论评*, 51(1): 86-91.
- 郭福生, 杨庆坤, 孟祥金, 谢财富, 时国, 陈留勤, 蒋振频, 曾涛, 罗能辉. 2016. 江西相山酸性火山-侵入杂岩体地球化学特征与岩石成因[J]. *地质学报*, 90(4): 769-784.
- 胡恭任, 章邦桐. 1998. 赣中变质基底的 Nd 同位素组成和物质来源[J]. *岩石矿物学杂志*, 17(1): 35-40.
- 黄锡强, 陈正乐, 王平安, 杨农, 鄧剑. 2008. 江西相山铀矿田沙洲矿床流体包裹体研究[J]. *地质力学学报*, 14(2): 82-91.
- 雷新勇. 1994. 粤东锡多金属矿床稳定同位素地球化学研究[J]. *矿床地质*, 13(4): 322-329.
- 李海东, 潘家永, 刘文泉, 江卫兵, 李俊, 梁园园, 谢强, 鲁彦. 2017. 江西乐安居隆庵铀矿床绿泥石特征及地质意义[J]. *岩石矿物学杂*

- 志, 36(4): 535-548.
- 彭中用, 陈卫锋, 毛玉锋, 方启春, 唐湘生, 凌洪飞. 2018. 江西相山燕山期岩浆活动的多阶段性及其意义[J]. 地质论评, 64(6): 1413-1437.
- 邱林飞. 2009. 相山居隆庵矿床铀成矿流体特征及其识别标志研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 欧光习. 北京: 核工业北京地质研究院. 1-71.
- 邱林飞, 欧光习, 张敏, 张建锋. 2012. 相山居隆庵矿床铀成矿流体特征及其来源探讨[J]. 矿床地质, 31(2): 271-281.
- 邵飞, 陈晓明, 徐恒力, 黄辉明, 唐相生, 邹茂卿, 何晓梅, 李梅. 2008. 江西省相山铀矿田成矿模式探讨[J]. 地质力学学报, 14(1): 65-73.
- 孙占学, 李学礼, 史维浚, 周文斌, 刘金辉. 2001. 华东南相山铀矿田的氢氧同位素地球化学研究[J]. 地质与勘探, 37(3): 20-23.
- 王峰, 吴志春, 陈凯, 郭福生, 应阳根, 罗建群, 侯曼青. 2016. CSAMT法在深部地质结构探测中的应用——以相山铀矿田邹家山地区为例[J]. 物探与化探, 40(1): 17-20.
- 王蕾, 张树明, 蒋振频, 郭国林. 2008. 相山铀矿床沙洲矿床流体包裹体研究[J]. 大地构造与成矿学, 32(4): 500-508.
- 吴仁贵. 1999. 相山地区如意亭剖面火山建造特征[J]. 华东地质学院学报, 22(3): 201-208.
- 吴玉. 2013. 相山铀矿田成矿流体地球化学特征及矿床成因探讨(硕士学位论文)[D]. 导师: 潘家永. 南昌: 东华理工大学. 1-70.
- 吴赞华. 2015. 江西相山铀矿田构造特征及铀成矿作用研究(博士学位论文)[D]. 导师: 李忠权. 成都: 成都理工大学. 1-120.
- 吴志春, 郭福生, 谢财富, 刘林清, 姜勇彪. 2013. 江西省相山铀多金属矿田重磁坡度异常提取与成矿预测[J]. 物探与化探, 37(3): 453-460.
- 夏林圻, 夏祖春, 张诚, Clocchiatti R, Joron J L, Dardel J. 1992. 相山高位岩浆房分异机制和演化[J]. 岩石学报, 8(3): 205-221.
- 谢国发, 姚亦军, 胡志华, 吉高萍. 2014. 相山火山盆地西部铀矿床分布特征[J]. 铀矿地质, 30(6): 328-334.
- 严冰, 严寒, 周莉, 王腾, 许国明, 曹阳. 2013. 江西相山火山岩型铀矿C、O、H、S同位素特征及意义[J]. 矿物岩石, 33(3): 47-53.
- 杨庆坤, 黄强太, 孙清钟. 2015. 江西相山矿田硫铅同位素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(4): 756-762.
- 杨水源, 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 范洪海. 2012. 江西相山铀矿田邹家山矿床中流纹斑岩的锆石U-Pb年代学、岩石地球化学与Sr-Nd-Hf同位素组成[J]. 岩石学报, 28(12): 3915-3928.
- 杨水源, 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 陈培荣. 2013. 江西相山铀矿田如意亭剖面火山岩的年代学格架及其地质意义[J]. 岩石学报, 29(12): 4362-4372.
- 余心起, 舒良树, 颜铁增, 祖辅平. 2005. 赣杭构造带红层盆地原型及其沉积作用[J]. 沉积学报, 23(1): 12-20.
- 余心起, 吴淦国, 舒良树, 颜铁增, 张达, 狄永军. 2006. 白垩纪时期赣杭构造带的伸展作用[J]. 地学前缘, 13(3): 32-42.
- 张树明, 曹寿孙, 曾文乐, 饶泽煌, 谢国发, 方欣, 张莹, 王蕾, 张鑫. 2012. 江西相山矿田典型铀矿床流体包裹体特征及意义[J]. 矿床地质, 31(1): 65-82.
- 张万良, 刘德长, 李子颖. 2005. 江西相山铀矿田遥感影像呈现的新构造运动及其意义[J]. 国土资源遥感, (3): 52-56.
- 张万良, 余西垂. 2011. 相山铀矿田成矿综合模式研究[J]. 大地构造与成矿学, 35(2): 249-258.
- 赵凤民, 沈才卿. 1986. 黄铁矿与沥青铀矿的共生条件及在沥青铀矿形成过程中所起作用的实验研究[J]. 铀矿地质, 2(4): 193-199.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 226-248.
- 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[J]. 地质论评, 63(4): 1021-1039.