

安徽庐枞盆地砖桥深部钻孔内电气石对铀钍成矿流体在高温阶段的指示意义

熊欣¹, 徐文艺¹, 吕庆田¹, 贾丽琼², 李骏^{1,2}

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;
2. 中国地质大学 地球科学学院, 北京 100083)

摘要: 安徽庐枞盆地砖桥深部钻孔深部(1500~1900 m)岩体内存在大量铀钍矿化, 局部达到工业品位, 为区域铀钍矿床(点)在盆地深部、高温热液阶段的产物。钻孔内存在大量电气石族矿物, 电气石经历了生长-溶蚀、交代、再沉积-再生长的过程, 可至少划分为 3 个期次, 具有以下特点: ① 晶体因化学成分不同而呈现不同的颜色、结构; ② 存在于高温阶段; ③ 由于氧化还原状态、流体成分的改变, 化学成分发生 Fe-Al、Fe-Mg 等置换; ④ 从早到晚的 3 个期次电气石中 Mg 含量均较高且相对稳定, Fe³⁺ 含量逐渐升高, 反映氧逸度逐渐升高。电气石族矿物常在中高温热液矿床内出现, 因具有多期次且颜色可随成分不同而异, 常认为在找矿和勘察中具有重大意义。深钻内多期次的电气石化揭示了流体早期相对富镁, 而后镁、铝含量有所降低, 铁的含量相对升高。电气石反映出流体氧逸度逐渐升高和富 F、B、H₂O 等挥发分的特征, 这些为 U⁶⁺ 的形成和运移提供了环境, 反映了铀钍成矿流体在盆地深部高温阶段的演化特征。

关键词: 铀矿, 电气石, 流体特征, 类质同像, 庐枞盆地

中图分类号: P578.953; P619.14

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)02-0263-10

Tourmaline as an early stage indicator of uranium mineralization in the deep drilling, Luzong Basin, Anhui Province

XIONG Xin¹, XU Wen-yi¹, LÜ Qing-tian¹, JIA Li-qiong² and LI Jun^{1,2}

(1. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resource, CAGS, Beijing 100037, China;
2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Deep Drilling Program, namely SinoProbe-03-06, was implemented at Zhuangqiao, Lujiang City, Anhui Province, where thorium and uranium anomalies were found, which might indicate a high temperature mineralization style of uranium deposit in the depth of the basin. Abundant tourmaline-group minerals were found in the core, which could be classified into at least three types. The minerals exhibit some general features: ① sector and oscillatory chemical zoning of crystals; ② formation in high temperature; ③ Fe-Al, Fe-Mg coupled substitution; ④ high Mg content and evolution of varieties from Al-rich to Fe³⁺-rich through Fe-Al coupled substitution caused by the increase of f_{O_2} . Tourmalines usually occur in high-temperature hydrothermal deposits and can be taken as efficient indicators for both prospecting and exploration of these important mineral deposits. The study indicates that the f_{O_2} of the fluids was rising and the fluids carried plenty of volatile materials such as F, B and H₂O with the evolution of the tourmaline, which provided a favorable environment for the formation of U⁶⁺ and the migration of some useful elements. These data also present some constraints on features of the fluids

收稿日期: 2013-08-18; 修订日期: 2013-12-12

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项资助项目[201311166(SinoProbe-03-07)]

作者简介: 熊欣(1989-), 女, 矿床地球化学专业硕士研究生, E-mail: XiongXin_1989@163.com.

in the deep basin.

Key words: uranium deposit; tourmaline; characteristics of fluids; isomorphism; Luzong Basin

根据赋存围岩的不同,目前国内铀矿床可以划分为花岗岩型、火山岩型、砂岩型和碳硅泥岩型 4 大类(巫建华等,2005)。前两种类型铀矿床的产出环境虽有所不同,但成矿过程中有一定的相似之处,近来较多学者认为它们均在岩浆、高温热液阶段经历幔汁碱交代作用开始矿化(杜乐天等,1984;范洪海等,2003;姜耀辉等,2004;巫建华等,2005;杜乐天,2011)。以往教科书中认为铀矿床只是低温浅成热液矿床的概念需要修正。

近年来,一些学者发现电气石化广泛存在于国内外部分铀钍矿床中,为铀钍成矿高温热液阶段的典型蚀变(吴仁贵等,2000;胡宝群等,2001;王正其等,2007;Mercadier *et al.*, 2012)。电气石是一种非常复杂的硼硅酸盐矿物,结构通式为 $XY_3Z_6[T_6O_{18}I(BO_3)_3V_3W]$ 其中 $X=Na, Ca, K, □$; $Y=Li, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al, Cr^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$; $Z=Mg, Al, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$; $T=Si, Al$; $V=OH, O$; $W=OH, F, Cl$ (赵珊茸等,2004)。电气石化学成分变化较大,常在阳离子和阴离子之间发生广泛的置换,包括镁电气石-黑电气石和黑电气石-锂电气石两个完全类质同像系列及镁电气石和锂电气石之间不完全类质同像(邹天人等,1996;赵珊茸等,2004)。电气石的颜色与成分之间关系密切,通常富含 Fe 的电气石呈黑色,富含 Li、Mn 和 Cs 的电气石呈玫瑰色或淡蓝色,富含 Mg 的电气石常呈褐色和黄色,富含 Cr 的电气石呈深绿色(邹天人等,1996)。若电气石呈现出不同的颜色(绿色、褐色、蓝色和黄色),且同一个电气石晶体具有不连续的次生长大环带,表明电气石的形成长经历过多期次、多阶段生长(李德忍等,1988;毛景文等,1993;王元龙,1996)。电气石中常富含如 B、H₂O 等挥发组分,它们是流体演化、围岩蚀变以及金属迁移一系列过程的参与者(Mercadier *et al.*, 2012),因此,分析电气石晶体内部结构和组成的不均匀性可以获得成矿作用时溶液组成的变化、物理化学状态等方面信息(Hawthorne and Henry, 1999; Dutrow and Henry, 2000; Henry and Dutrow, 2001),这对解释矿床流体作用过程有一定的意义。

2012 年,国家公益性行业科研专项“深部矿产资源立体探测技术及实验研究”之 SinoProbe-03-06 项

旨在庐枞盆地的砖桥地区完成 2 012 m 科学钻探(孔号:刘屯 ZK01,孔位坐标:117°28′45.47″E,31°0′4.09″N),中国地质科学院地球物理与地球化学研究所的 γ 测井首次发现钻孔内深部岩体正长岩、二长岩(1 500~1 900 m)内铀钍异常,局部铀已达到工业边界品位。通过与区域铀矿床特征的对比,认为深部科学钻内的铀钍矿化代表了区域铀矿床的高温热液成矿事件(熊欣等,2013)。本文主要对深部科学钻孔内电气石进行矿物学工作,区分不同阶段的电气石,以探讨深部铀钍成矿过程中的流体成分特点及其物理化学环境的变化。

1 区域地质

庐枞盆地位于安徽庐江县(庐)和枞阳县(枞)之间,主要受区域性 I 级深大断裂郯庐深断裂和长江构造带控制(李朝长等,2010)。盆地基底东浅西深,属于继承式的中生代陆相盆地(任启江等,1991;周涛发等,2011)。盆地基底主要出露奥陶系白云岩、志留系砂岩、泥盆系砂岩、三叠系灰岩、侏罗系砂岩,上三叠统灰岩零星分布于盆地外围,下、中侏罗统磨山组及罗岭组砂岩构成了陆相火山岩盆地的基底,与陆相火山岩系呈不整合接触。中生代燕山期岩浆活动在盆地内发育有龙门院、砖桥、双庙和浮山 4 组以橄榄安粗岩系为特征的火山岩地层(常印佛等,1991;任启江等,1991;翟裕生等,1992;周涛发等,2011)。4 组火山岩在空间上大致呈同心环状分布,自盆地边缘至盆地中心依次出露龙门院组、砖桥组、双庙组和浮山组,各组之间均为喷发不整合接触,构成 4 个旋回(任启江等,1991;袁峰等,2008)(图 1)。区内各种产状的侵入岩均有出露,早期侵入岩主要为二长岩和闪长岩类,晚期侵入的岩体为正长岩,此外,还有 A 型花岗岩(周涛发等,2011)。

砖桥科学深钻(ZK01)位于庐枞盆地中部(图 1),南距黄梅尖岩体约 15 km,深部科学钻内的铀钍矿化代表区域(黄梅尖岩体与砂岩接触带)铀矿床的高温热液成矿事件(熊欣等,2013)。科学深钻开孔于砖桥组火山岩(K_{1z}),孔深 2 012 m,岩性总体上可划分为 3 段:0~1 488 m 主要为粗安岩、辉石粗安

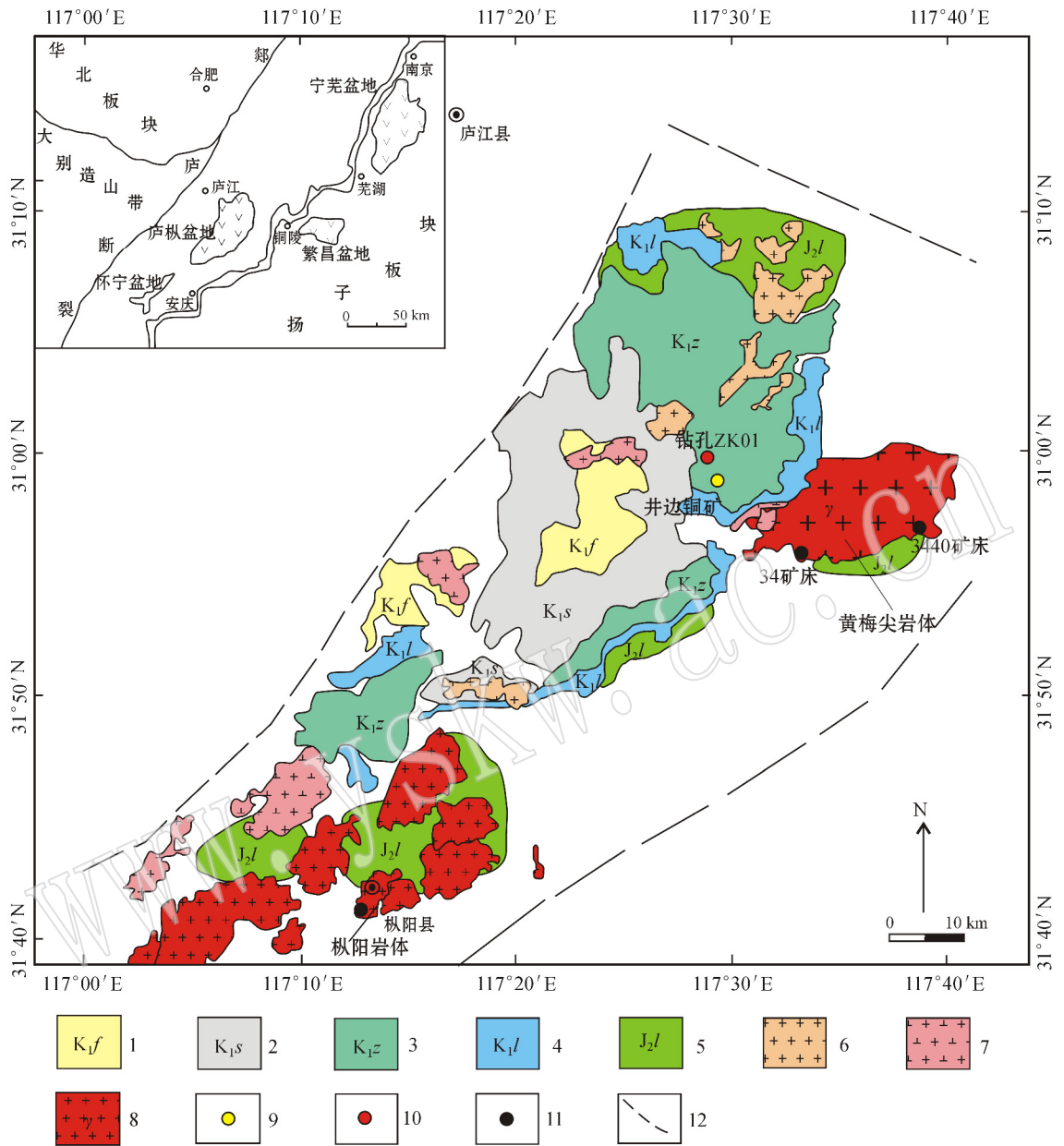


图1 庐枞盆地地质与铀矿床略图(据周涛发等, 2011; 熊欣等, 2013)

Fig. 1 Geology and U deposits in the Luzong Basin (modified after Zhou Taofa et al., 2011; Xiong Xin et al., 2013)

- 1—浮山组; 2—双庙组; 3—砖桥组; 4—龙门院组; 5—罗岭组; 6—二长岩; 7—正长岩; 8—A型花岗岩; 9—铜矿床; 10—科学钻位置;
- 11—铀矿床; 12—断裂

- 1—Fushan Formation; 2—Shuangmiao Formation; 3—Zhuaniao Formation; 4—Longmenyuan Formation; 5—Luoling Formation; 6—monzonite;
- 7—syenite; 8—A-type granite; 9—copper deposit; 10—deep drilling; 11—U deposit; 12—fault

岩夹杂晶屑凝灰岩、硅化砂岩、石英砂岩, 常有闪长玢岩穿插; 1 488~1 848 m 为正长岩, 局部夹粗安岩和薄层砂岩; 1 848~2 011.95 m 为黑云母二长岩。其中, 铀钍矿化主要位于钻孔1 500~1 900 m 之间(熊欣等, 2013)。

2 电气石的产状及矿物学特征

钻孔内常见的蚀变类型有钾长石化、黑云母化、钠长石化、硅化、绢云母化、石膏-硬石膏化、电气石化、

绿帘石化、绿泥石化、阳起石化、水云母化、碳酸盐化等,时常伴有磁铁矿、黄铁矿、黄铜矿以及赤铁矿(镜铁矿)矿化。钻孔内与轴钼矿化有关的蚀变主要是发生在高温热液阶段以钠长石化为特征的碱交代。轴钼矿物以两种方式存在,一种呈自形程度较好的副矿物形式与锆石等共生;另一种呈不规则态与硬石膏、

磷灰石、金红石等热液蚀变产物共生(熊欣等, 2013)。

电气石主要分布于钻孔 800~820、1 500~1 900 m 内,呈脉状充填穿插于粗安岩、正长岩、二长岩内。电气石矿物多色性明显,可以从将近无色、浅绿色变化到深绿色、蓝绿色甚至近黑色(图 2)。电气石的晶形大小与热液活动所提供的构造有关,在 800~820 m

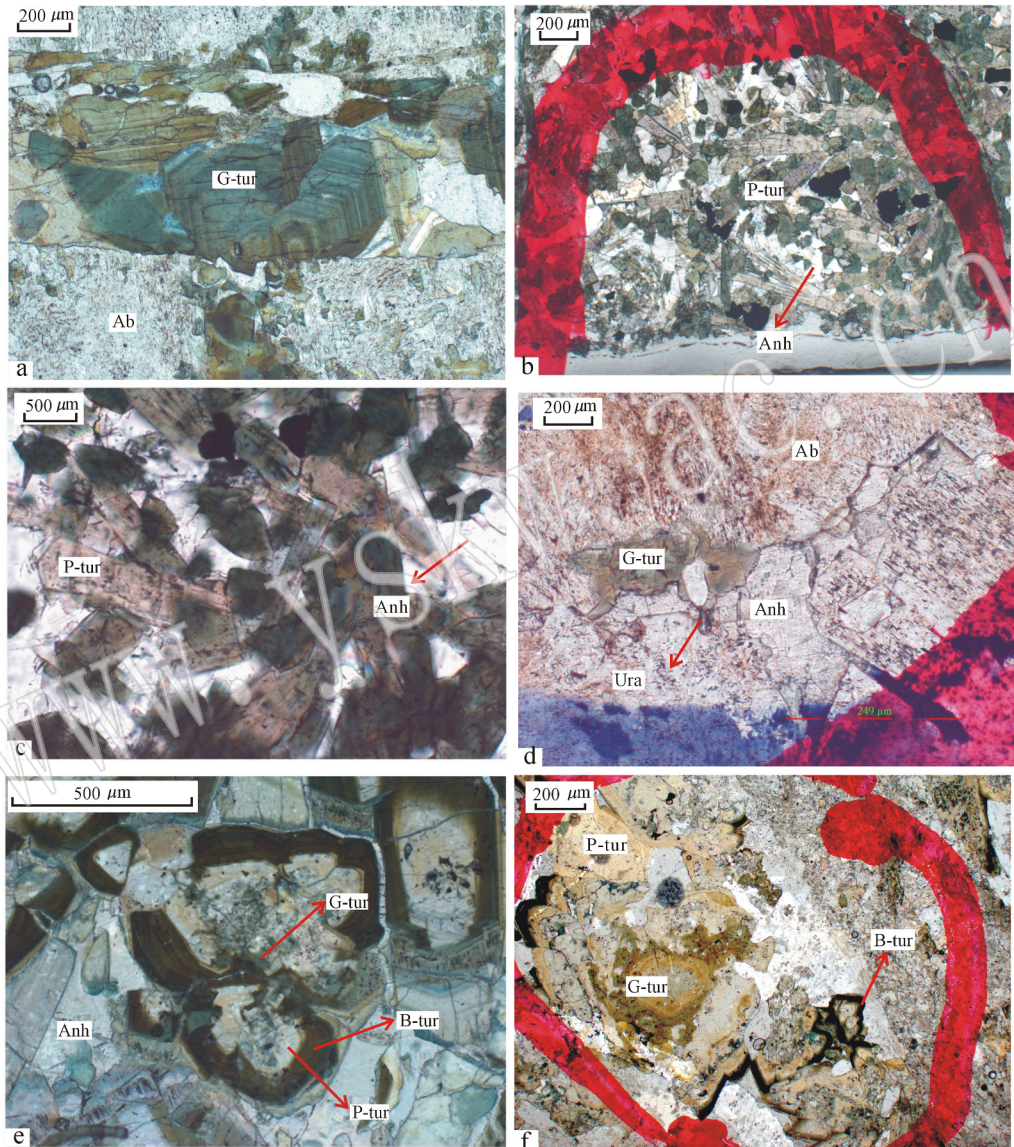


图 2 深部钻孔内不同期次的电气石照片

Fig. 2 Photomicrograph of tourmalines at different stages from deep drilling

a—第 1 阶段的电气石在宏观上常呈脉状充填,颜色较为均匀,为翠绿色,具有较好的环带或放射状(单偏光); b、c—不同粒度的短柱状粉色电气石—深绿色的电气石(单偏光); d—粉色电气石常与硬石膏脉共生,在硬石膏脉内与不规则态的轴钼矿物共生(单偏光); e、f—绿色电气石常发生溶蚀交代,具有明显的多色性,常为粉红色至浅褐色电气石(为第 2 阶段,后称为粉色电气石),并残留少量绿色电气石;粉红色形成后,其外缘层常再生长,形成环带较窄的黑色电气石(第 3 阶段)(单偏光); Ab—钠长石; Anh—硬石膏; Ura—轴钼石

a—photomicrograph of an aggregate of zoned green tourmaline vein grains in generation I (plainlight); b and c—prismatic grains of pink-dark green tourmaline in different lengths in generation II (plainlight); d—tourmaline (tur) intergrown with uranothorite and anhydrite (Anh) (plainlight); e—image of an aggregate of green tourmaline represented by pink tourmaline and final growth of a short zoned black tourmaline (plainlight); f—photomicrograph of aggregate of tourmalines in different generations similar to that shown in e (plainlight); Ab—albite; Anh—anhydrite; Tur—tourmaline; G-Tur—green tourmaline; P-Tur—purple tourmaline; B-Tur—black tourmaline; Ura—uraniothorite

内由于热液活动(矿化)较弱,电气石尺寸大致为几毫米,而在铀钍异常内电气石颗粒较大,长度可达几厘米。

根据镜下关系,电气石可至少划分为3个阶段。第1阶段的电气石在宏观上常呈脉状充填,单偏光镜下观察颜色较为均匀,为翠绿色至深棕色(后称为绿色电气石),常具有较好的环带或放射状结构,是一次快速生长的结果(图2a)。绿色电气石常发生溶蚀交代,形成具有明显多色性、粉红色至浅褐色的电气石(为第2阶段,后称为粉色电气石),并残留少量绿色电气石(图2b、2c)。此阶段的电气石数量最多,常与硬石膏脉、浸染状黄铁矿共生。电气石-硬石膏脉内常可观察到共生热液磷灰石、不规则态的铀钍矿物和金红石(图2d)。在粉色电气石形成后,常见其外缘层再生长,形成环带较窄的黑色电气石(第3阶段,后成为黑色电气石)。薄层状边缘电气石呈吸收性高的黑色,这可能是因为此阶段电气石是内核微溶后从较富铁溶液中缓慢生长而成的(图2e、2f)。

综上,电气石3个阶段的矿物组合分别为环带电气石脉(绿色电气石)、电气石+硬石膏+铀钍矿化±金红石+浸染状黄铁矿(粉色电气石)和环带边缘黑色薄层状电气石(黑色电气石)。

3 测试分析方法及结果

3.1 分析方法

根据样品的宏观描述选取含有典型电气石脉的样品磨制成探针片,在显微镜下进行了详细的岩相学观察,为查明样品的矿物类型,在中国地质科学院矿产资源研究所矿物岩石实验室进行激光拉曼光谱定性分析。分析仪器为英国Renishaw公司产System 2000型显微共焦激光拉曼光谱仪,激光波长514.53 nm,激光功率20 mW,最小激光束斑直径1 μm,扫描范围0~2 500 cm⁻¹,分辨率1~2 cm⁻¹,分析样品为双面抛光薄片。

查明样品的矿物类型后,根据矿物共生组合、期次穿切关系,选取具有不同期次的电气石进行系统的电子探针测试。电子探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,仪器型号为JXA-8230,加速电压15 kV,电流20 nA。根据分析对象的条件,束斑大小在1~5 μm之间调整。

电子探针无法分析Li、H、B和O的含量,不能区分Fe的价态,因此不能测出电气石的完整化学成分。

虽然当电气石内Mg>0.02 apfu(apfu=atoms per formula unit)时,电气石内常含有一定量Li(Henry and Dutrow, 1996),但全岩分析显示本文样品中电气石Li的含量较低(另行发表)。另外,样品内常可见白云母、绢云母,相比起Fe-Mg电气石,Li更加优先进入白云母(Dutrow *et al.*, 1986; Henry *et al.*, 2003),因此推测全岩分析中Li含量主要来源于白云母。根据Henry和Dutrow(1996)电气石标准化方法为假设T、Z和Y位置均占满(即不存在空位),则T+Z+Y离子含量为15,这样在归一化的过程就不需要知道B、OH、O和铁氧化物内铁的价态,同时假定电气石单位结构式中B=3,OH+F+Cl=4(Y位上阳离子总和),可定量计算出电子探针所不能检测的B₂O₃、H₂O和Li₂O组分含量。

3.2 分析结果

拉曼探针分析(图3)结果显示,所测矿物呈现出典型镁-铁电气石特征(典型峰值为370、542、705 cm⁻¹)。电子探针分析结果显示(表1),不同期次的电气石均相对富镁、富硅、富铝,3个阶段Al分别为6.1~5.3、6.2~5.4和4.9~5.3 apfu;Fe^{tot}分别为0.17~0.4、0.1~1.5和1.3~2.1 apfu,Mg分别为3~2.3、2.44~1.4和2.8~2.1 apfu。

4 讨论

4.1 电气石成分反映成矿流体的成分变化

电气石的形成常经历多期次、多阶段,为多阶段不连续的热水溶液活动和变质事件的结果(毛景文等,1993;Baksheev *et al.*, 2012)。严格区分各期次的电气石,有利于探讨相关成岩成矿的环境和条件(毛景文等,1993)。深部钻孔内同一个电气石晶体具有不连续的次生长大环带,且具有不同的颜色(绿色、褐色、蓝色和玫瑰色),这种颜色和结构分带,主要是电气石的成分变化所致,而组成的微小变化又灵敏地反映出成矿溶液的成分变化(刘国彬等,1985a; 1985b; 李德忍等,1988)。

将电气石在X位置上的成分投入Ca-□-Na(+K)(Sengupta *et al.*, 2011),发现电气石主要为碱性族,少量为钙碱性族(图4a),X位上偶存在空位,表明存在少量碱不足类型的置换,即存在R⁺+R²⁺=R³⁺+t的置换方式(Sengupta *et al.*, 2011)。电气石在T位置Si占位完全,通常大于6,因此Al主要在Z位置占位。不同阶段的电气石成分存在一定差异(表1),

表 1 深部钻孔内不同期次电气电子探针成分分析表
Table 1 Electron microprobe analyses of tourmalines of different stages in deep drillings

阶段 样品	第1阶段							第2阶段							第3阶段				$w_B/\%$
	1500-1	1500-2	1500-3	1500-4	1500-5	1500-6	1525-4	1525-1	1500-7	1636-1	1524-1	1524-2	1707-1	1524-1	1524-2				
F	0.5	0.35	0.36	0.17	0.15	0.39	0	0.14	0.25	0.49	0.31	0.26	0.43	0.31	0.24				
N ₂ O	1.5	1.54	1.66	2.38	2.06	2	2.32	1.96	2.21	2.83	1.39	1.64	1.76	1.97	1.95				
MgO	12.54	12.6	12.1	11.07	10.2	10.12	10.11	9.98	9.37	8.97	11.79	11.38	9.61	9.42	8.86				
Al ₂ O ₃	28.23	27.98	29.34	32.86	29.83	28.62	34.18	35.02	28.03	29.71	27.83	28.24	25.34	25.88	25.67				
SrO					0.18		0.35												
CaO	2.64	2.7	2.49	1.06	1.62	1.76	0.24	1.11	1.59	0.24	2.86	2.4	2.3	2	1.71				
FeO	1.46	1.57	1.29	0.6	2.95	6.75	0.87	0.39	8.14	6.79	5.83	5.48	9.96	10.39	10.7				
TiO ₂	1.42	1.41	1.31	0.51	1.04	0.91	0.16	0.82	0.95	0.54	0.63	0.73	0.79	1.6	1.88				
SiO ₂	38.29	38.47	38.32	38.46	38.3	37.9	39.65	38.82	37.42	37.65	38.58	38.02	36.27	38.06	37.53				
B ₂ O ₃	10.85	10.87	10.93	11.1	10.81	10.82	11.24	11.3	10.68	10.71	10.95	10.85	10.33	10.73	10.59				
Total	97.41	97.48	97.8	98.22	96.95	99.28	98.76	99.53	98.64	98.1	100.16	99	97.12	100.36	99.12				
T-site:Si	6.14	6.16	6.1	6.03	6.16	6.1	6.14	5.98	6.09	6.12	6.13	6.1	6.11	6.17	6.17				
Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
B	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
Z-site:Al	5.32	5.27	5.5	6.06	5.65	5.42	6.23	6.35	5.37	5.68	5.2	5.33	5.02	4.94	4.96				
Fe ³⁺	0.2	0.21	0.17	0	0.35	0.58	0	0	0.63	0.32	0.77	0.67	0.98	1.06	1.04				
Y-Site:Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Mg	3.02	3.03	2.89	2.6	2.46	2.44	2.35	2.3	2.29	2.19	2.81	2.74	2.43	2.29	2.18				
Fe	0	0	0	0.08	0.05	0.32	0.11	0.4	0.47	0.6	0	0.06	0.42	0.34	0.43				
Ti	0.17	0.17	0.16	0.06	0.13	0.11	0.02	0.05	0.12	0.08	0.07	0.09	0.12	0.19	0.23				
Y-site total	2.71	2.68	2.72	2.8	2.64	2.87	2.71	2.79	2.88	2.87	2.85	2.89	2.97	2.82	2.84				
X-site:Ca	0.45	0.46	0.42	0.18	0.28	0.3	0.04	0.18	0.28	0.04	0.49	0.41	0.41	0.35	0.3				
Na	0.46	0.48	0.51	0.72	0.64	0.62	0.7	0.58	0.7	0.89	0.43	0.51	0.57	0.62	0.62				
X-site:□	0.09	0.06	0.07	0.1	0.08	0.08	0.26	0.24	0.02	0.07	0.08	0.08	0.02	0.03	0.08				
Fe ²⁺	0.2	0.21	0.17	0.08	0.4	0.9	0.11	0.05	1.1	0.92	0.77	0.73	1.4	1.4	1.47				
X ^{Mg} =Mg/(Fe ²⁺ +Mg)	1.00	1.00	1.00	0.97	0.98	0.88	0.96	0.85	0.83	0.78	1.00	0.98	0.85	0.87	0.84				

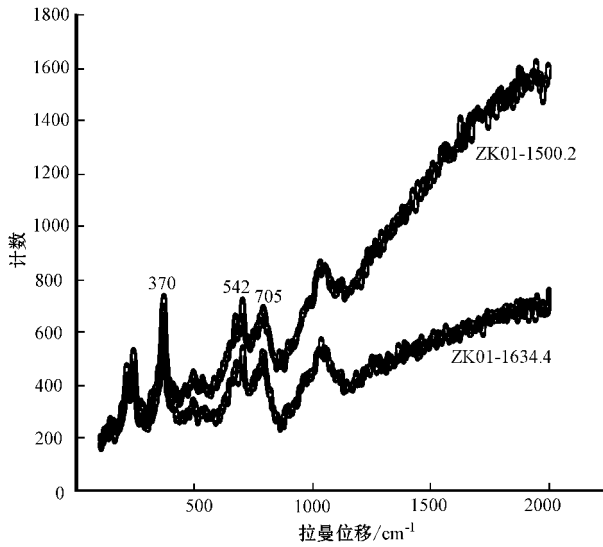


图 3 安徽庐江深部钻孔内电气石的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of tourmalines in Luzong Basin deep borehole , Anhui Province

第 1 阶段 A(6.1~5.3 apfu)与第 2 阶段 A(6.2~5.4 apfu)成分大致相似,而相比前两个阶段,第 3 阶段的 Al 含量较低(4.9~5.3 apfu),表明 Z 位置(Z=6 apfu)普遍存在 $Fe^{3+} \rightarrow Al$ 的置换,因此相比于第 1、第 2 阶段,第 3 阶段黑色电气石的 Fe^{3+} 要高得多,其呈现吸收性高的黑色也间接地证明了 Fe^{3+} 含量高(Baksheev *et al.*, 2012)。电气石 Fe^{tot} 总体上在第 1 阶段(0.17~0.4 apfu)、第 2 阶段(0.1~1.5 apfu)、第 3 阶段(1.3~2.1 apfu)逐渐降低,与 Fe^{tot} 相比,第 1 阶段的 Mg(3~2.3 apfu)含量最高,在第 2 阶段有所降低(Mg: 2.44~1.4 apfu),而第 3 阶段又有所增加(2.8~2.1 apfu)。

Mg - Fe - Fe - Mg - Al 图显示出了电气石的几种不同的演化趋势,3 个阶段均存在 $MgFe_{-1}$ 和 $FeAl_{-1}$ 、 $Al[R(OH)]_{-1}$ 置换(图 4b)。第 1 阶段、第 2 阶段成分低于黑电气石-镁电气石变化范围之下(图 4c),这间接表明 Fe 主要为 Fe^{2+} ,主要的替换化学式为 $\square + Al \rightarrow Na + Fe$ 或 $Al + O^{2-} \rightarrow Fe + OH^-$ (\square 为 X 位的晶格

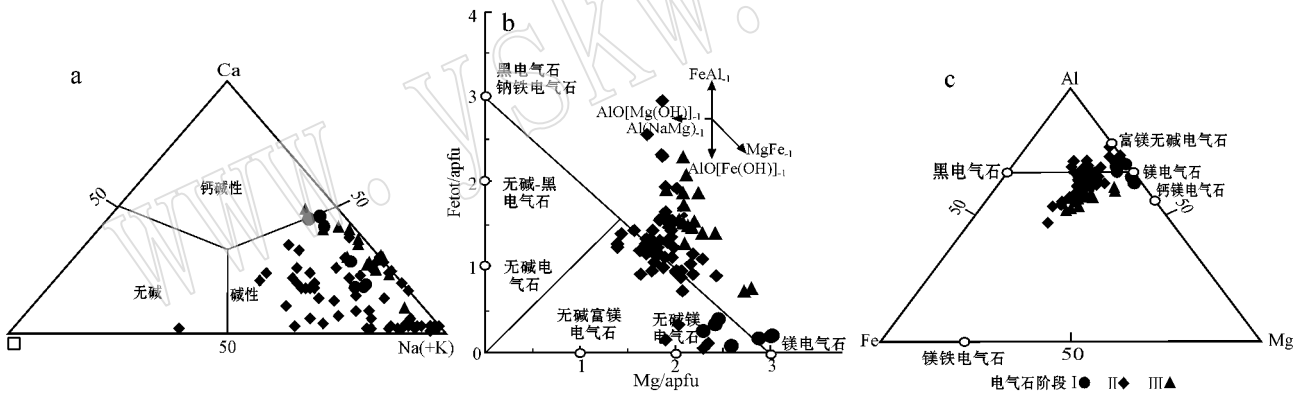


图 4 电气石 Ca-□-Na(+K)(a)、Mg-Fe(b)和 Fe-Mg-Al 分类图(c) (据 Sengupta *et al.*, 2011 修改)

Fig. 4 Ca-□-Na(+K) plot (a), Mg-Fe plot (b) and Fe-Mg-Al plot (c) for tourmaline from deep drilling (modified after Sengupta, 2011)

空缺)。第 3 阶段数据明显偏离了 $Al[R(OH)]_{-1}$ 区域,这可能是由于 $FeAl_{-1}$ 和 $\square Al(NaR)_{-1}$ 区域参与影响的结果(Sengupta *et al.*, 2011)。

综合上述分析,可以定量地推断出不同电气石期次的形成过程:快速生长-交代、溶蚀、沉积-再生长。起初成矿溶液以富钛、铝、镁而贫铁为特征,溶液过饱和度较高,结晶速度快,形成一种镶嵌结构的内核,然后,由于溶液温度一度升高,原先生成的内核遭受溶蚀和交代,并在孔洞中结晶出金红石等矿物,接着又在其外缘沉积出环带状的黑色薄层(环带的间距很狭),在生长的后期,溶液组成相对富铁、镁,而贫钛、铝。

4.2 成矿流体的物理化学状态

热液蚀变对铀成矿富集作用有着多方面的影响,能够改变围岩的物理力学性质,为成矿溶液的运移和矿质沉淀提供必要通道和容矿空间;能够改变围岩中铀的存在形式,使活动铀含量增高,有利于铀的活化转移并为成矿溶液提供部分铀源,还可为成矿物质的沉淀固定提供有利的物理化学环境(章邦桐等, 1990; 姜耀辉等, 2004; Mercadier *et al.*, 2012)。此外,挥发分的存在对 U、Th 的迁移起着重要作用,刘英俊等(1987)认为 U、Th 的迁移取决于挥发分的含量。

深部钻孔内的热液流体体系复杂,在开放空间

形成电气石脉,富 B 流体的到来使得断裂重新变得活跃。B 和其它挥发分一起参与了流体演化、围岩蚀变以及金属迁移和沉积的一系列过程(Mercadier *et al.*, 2012)。本区电气石显示出热液成因电气石的特征(黄小勇等, 2008),具细尺度的成分振荡分带,具有富镁、Y 位中无 Al 或低 Al 等特征。电子探针数据表明,电气石内 F 的含量并不高,尤以第 2 阶段最低,这主要是因为与电气石共生的硬石膏脉内存在富氟磷灰石,因此,可以判断铀钍高温热液阶段流体处于富 F、B、H₂O 等挥发分的环境。

第 1 阶段的电气石以 Fe²⁺ 为主,几乎不存在 Fe³⁺ Al₋₁ 之间的类质同像,相比后两阶段以 Fetot 低为特点。Fe²⁺ 为主和全铁低很可能是由于 H₂S 含量较高,硫化物(黄铁矿等)的沉淀带走了铁,导致电气石内的含量降低。后电气石内 Fetot、Fe³⁺ 含量逐渐升高,到第 3 阶段时,分析数据全铁含量中有大约 50% 为 Fe³⁺,为富 Fe³⁺ 石英-电气石。Fe³⁺ 含量的升高表明电气石氧逸度逐渐升高,后期电气石是在相对高的氧逸度条件下形成的(郑大中, 2003; 黄小勇等, 2008)。

本区铀钍矿化主要以铀钍矿、铀钍矿、少量晶质铀矿和分散吸附态存在(郑大中, 2003)。通常认为,铀为变价元素, U⁶⁺ 为难溶元素,不可能在热液中迁移,必须氧化成 U⁶⁺ 才有可能在溶液中迁移,并在一定的条件下被还原沉淀而得以成矿(姜耀辉等, 2004; 王正其等, 2007)。铀钍矿在自然界中主要形成于高温(450~300℃)或中低温(300~120℃)弱碱性(pH=7~9)还原环境,生成介质的压力和氧化还原状态大致与生成晶质铀矿的介质相当(郑大中, 2003)。UO₂ 与 UO₃ 含量的多少与矿物的形成条件及氧化程度有关,一般强还原条件下形成的晶质铀矿 UO₂ 含量高,氧化程度高的晶质铀矿 UO₂ 含量低(郑大中, 2003; 姜耀辉等, 2004; 王正其等, 2007)。因此,相对还原的环境有利于晶质铀矿、铀钍矿等的沉淀,电气石第 1、2 阶段揭示流体处于相对还原的状态,有利于部分晶质铀矿、铀钍矿等的沉淀。相比之下,电气石第 3 阶段揭示流体处于相对氧化的状态,氧化环境可促成 U、Th 变为高价离子,有利于它们形成络合物,并且离子电价越高,越能与更多的配位离子组成络合物,使其密度更小,更易于向上迁移(郑大中, 2003; 姜耀辉等, 2004)。

因此,电气石成分分析揭示流体早期即电气石的第 1、2 阶段为相对还原状态,有利于铀钍石、铀钍

矿、晶质铀矿的沉淀,第 3 阶段逐渐转变为相对氧化状态。氧逸度升高,这为氧化成 U⁶⁺ 并在溶液中迁移提供了条件。铀钍元素在沉淀和迁移的过程中发生分离,钍早于铀沉淀。因此,在铀钍矿化高温热液阶段,钍的含量比铀要高得多(熊欣等, 2013),在早期相对还原的状态有少量的铀沉淀。

5 结论

本区存在多期次的电气石,且与铀钍矿化关系密切,流体成分、氧化状态的改变,既引起了电气石成分的变化,亦反映出铀、钍成矿流体的特征,具体特征如下:

(1) 电气石经历快速生长-交代、溶蚀、沉积-再生长的过程,成矿溶液早期为以富钍、铝、镁而贫铁为特征,在晚期逐渐转变为相对富铁、镁,贫钍、铝。

(2) 在铀钍高温热液阶段,流体富 F、B、H₂O 等挥发分,流体早期为相对还原的状态,这使得大量的钍元素和少量铀矿沉淀,主要以铀钍石等富钍矿物为主,后流体转变为氧化状态,这为 U⁶⁺ 的迁移提供了较好的条件。

致谢 室内测试得到中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇博士、陈小丹硕士的帮助,在成文过程中,中国地质科学院地质研究所任留东研究员和中国地质科学院矿产资源研究所朱乔乔博士提出了宝贵的意见和建议,审稿专家给论文提出了许多建设性的意见,一并在此表示衷心的感谢!

References

- Baksheev I A, Prokof'ev V Y, Zaraisky G P, *et al.* 2012. Tourmaline as a prospecting guide for the porphyry-style deposits[J]. *European Journal of Mineralogy*, 24(6): 957~979.
- Chang Yinbo, Liu Xiangpei and Wu Yanchang. 1991. The Copper and Ore Belt in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze river [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Du Letian. 2011. On the theory system of hydrothermal uranium metalization in China[J]. *Uranium Geology*, 27(2): 65~68 (in Chinese with English abstract).
- Du Letian and Wang Yuming. 1984. The integration of metallogenic mechanisms of the granite-type, volcanic rock-type, carbonaceous-sliceous-pelitic rock-type, and sandstone-type uranium deposits in South China[J]. *Radioactive Geology*, (3): 1~10 (in Chinese).
- Dutrow B L and Henry D J. 2000. Complexly zoned fibrous tourmaline,

- Cruzeiro Mine, Minas Gerais, Brazil: a record of evolving magmatic and hydrothermal fluid[J]. *The Canadian Mineralogist*, 38: 131~143.
- Dutrow B L, Holdaway M J and Hinton R W. 1986. Lithium in staurolite and its petrologic significance[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94: 496~506.
- Fan Honghai, Ling Hongfei, Wang Dezi, *et al.* 2003. Study on metallogenetic mechanism of Xiangshan uranium ore-field[J]. *Uranium Geology*, 19(4): 208~213 (in Chinese).
- Hawthorne F C and Henry D J. 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group[J]. *European Journal of Mineralogy*, 11: 201~216.
- Henry D J and Dutrow B L. 1996. Metamorphic tourmaline and its petrologic applications[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1): 503~557.
- Henry D J and Dutrow B L. 2001. Compositional zoning and element partitioning in nickeloan tourmaline from a metamorphosed karst-bauxite from Samos, Greece[J]. *American Mineralogist*, 86: 1130~1142.
- Henry D J, Dutrow B L and Selverstone J. 2003. Compositional asymmetry in replacement tourmaline-An example from the Tauern Window, Eastern Alps[J]. *American Mineralogist*, 88(8~9): 1399~1399.
- Hu Baoqun, Bai Lihong and Xu Dazhong. 2001. The early high-temperature uranium mineralization in Xiazhuang ore-field and its significance[J]. *Uranium Geology*, 17(5): 280~284 (in Chinese with English abstract).
- Huang Xiaoyong, Zhang Hui, Tang Yong, *et al.* 2008. Chemical Composition of tourmalines from the B-rich granite and miarolitic cavities in Yinping, Guanxi and its implications for evolution of the magmatic-hydrothermal system[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(1): 25~34 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Yaohui, Jiang Shaoyong and Ling Hongfei. 2004. Mantle-Derived Fluids and uranium mineralization[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(2): 491~496 (in Chinese with English abstract).
- Li Chaochang and Jing Hehai. 2010. Analysis of uranium-prospecting potential in the Huangmeijian intrusion and its neighboring area in eastern Lu-Zong area[J]. *Geology of Anhui*, 20(3): 197~203 (in Chinese with English abstract).
- Li Deren and Liu Guobin. 1988. An EMPA study of the compositional heterogeneity of color-zoned tourmaline from Xinjiang, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 3(3): 207~212 (in Chinese with English abstract).
- Liu Guobin and Guo Jiufu. 1985a. Growth process and origin of colour banding tourmaline from Xinjiang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 5(3): 199~207 (in Chinese with English abstract).
- Liu Guobin and Lu Huanzhang. 1985b. Fluid inclusion study of gem tourmaline from Xinjiang[J]. *Geochimica*, 3: 264~268 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun and Cao Liming. 1987. Guidance to Element Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 81~97 (in Chinese).
- Mao Jingwen, Wang Pingan, Wang Denghong, *et al.* 1993. The tracer of tourmaline for rock-forming and metallogenic environments and its applied conditions[J]. *Geological Reviews*, 39(6): 497~507 (in Chinese with English abstract).
- Mercadier J, Richard A and Cathelineau M. 2012. Boron- and magnesium-rich marine brines at the origin of giant unconformity-related uranium deposits: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from Mg-tourmalines[J]. *Geology*, 40(3): 231~234.
- Qiu Tianren and Yang Yueqing. 1996. The color and composition of tourmaline in China[J]. *Mineral Deposits*, 15: 65~68 (in Chinese).
- Ren Qijiang, Liu Xiaoshan, Xu Zhaowen, *et al.* 1991. The Luzong Mesozoic Volcanic Tectonic Depression and Its Related Metallogensis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~145 (in Chinese).
- Sengupta N, Sengupta P and Sachan H K. 2011. Aluminous and alkali-deficient tourmaline from the Singhbhum Shear Zone, East Indian shield: Insight for polyphase boron infiltration during regional metamorphism[J]. *American Mineralogist*, 96: 752~767.
- Wang Yuanlong, Kang Xu, Wang Shuzhen, *et al.* 1996. Study of color tourmalines for their color genesis from Altay, Xinjiang[J]. *Mineral Resources and Geology*, 3(10): 172~178 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhengqi and Li Ziyang. 2007. Discussion on Mantle-derived Uranium Mineralization[J]. *Geological Review*, 53(5): 608~615 (in Chinese with English abstract).
- Wu Jianhua, Liu Shuai, Yu Dagan, *et al.* 2005. Mantle geofluid and uranium ore-formation mode[J]. *Uranium Geology*, 21(4): 196~203 (in Chinese with English abstract).
- Wu Rengui and Yu Dagan. 2000. Comparison of ore formation characteristics of uranium deposit No. 134 to those of uranium deposits No. 1611 and 6122[J]. *Uranium Geology*, 16(4): 204~211 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Xin, Xu Wenyi, Jia Liqiong, *et al.* 2013. Modes of occurrence and composition of uranium and thorium minerals in deep drilling program in Zhuanqiao of Lujiang, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 32(6): 1211~1220 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Feng, Zhou Taofa, Fan Yu, *et al.* 2008. Source, evolution and tectonic setting of Mesozoic volcanic rocks in Luzong basin, Anhui province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1691~1702 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Yusheng, Yao Shuzhen, Lin Xinduo, *et al.* 1992. Metallogenic of iron-copper-(gold) deposits of the Middle and Lower Reaches of Changjiang River[J]. Beijing: Geological Publishing House, 12~35 (in Chinese).
- Zhang Bangtong, Wu Junqi, Qiu Zhili, *et al.* 1990. On the relationship between hydrothermal alteration and uranium enrichment[J]. *Geology Review*, 36(3): 238~244 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Shanrong, Bian Qiujuan and Lin Qicong. 2004. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: High Education Press, 179~405 (in Chinese).

Chinese).

Zheng Dazhong. 2003. New approach to the migration-enrichment mechanism for uranium[J]. Acta Geologica Sichuan, 23(2): 77~86(in Chinese with English abstract).

Zhou Taofa, Fan Yu and Yuan Feng. 2008. Advances on petrogenesis and metallogeny study of the mineralization belt of the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River area[J]. Acta Petrologica Sinica, 24(8): 1665~1678(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京: 地质出版社, 1~56.

杜乐天. 2011. 中国热液铀成矿理论体系[J]. 铀矿地质, 27(2): 65~68.

杜乐天, 王玉明. 1984. 华南花岗岩型、火山岩型、碳硅泥岩型、砂岩型铀成矿机理的统一性[J]. 放射性地质, (3): 1~10.

胡宝群, 白丽红, 徐达忠. 2001. 下庄铀矿田早期高温成矿作用及其意义[J]. 铀矿地质, 17(5): 280~284.

姜耀辉, 蒋少涌, 凌洪飞. 2004. 地幔流体与铀成矿作用[J]. 地学前缘, 11(2): 491~496.

黄小勇, 张辉, 唐勇, 等. 2008. 广西银屏富B花岗岩及其晶洞中电气石的化学组成特征以及对岩浆-热液演化的指示[J]. 矿物学报, 28(1): 25~34.

李朝长, 金和海. 2010. 庐枞地区东部黄梅尖岩体及周边地段找铀矿前景分析[J]. 安徽地质, 20(3): 197~203.

李德忍, 刘国彬. 1988. 新疆色带电气石成分不均匀性的电子探针研究[J]. 矿物学报, 3(3): 207~212.

刘国彬, 郭九皋. 1985. 新疆色带电气石的生长过程及颜色起因研究[J]. 矿物学报, 3(3): 199~207.

刘国彬, 卢焕章. 1985. 新疆宝石级彩色电气石中包裹体研究[J]. 地球化学, 3: 264~268.

刘英俊, 曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 81~97.

毛景文, 王平安, 王登红, 等. 1993. 电气石对成岩成矿环境的示踪性及应用条件[J]. 地质论评, 39(6): 497~507.

邹天人, 杨岳清. 1996. 中国电气石(碧玺)的颜色与成分[J]. 矿床地质, 15(增刊): 65~68.

任启江, 刘孝善, 徐兆文, 等. 1991. 安徽庐枞中生代火山构造洼地及其成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1~145.

王元龙, 康旭, 王淑珍, 等. 1996. 新疆阿尔泰彩色电气石的颜色成因研究[J]. 矿产与地质, 3(10): 172~178.

王正其, 李子颖. 2007. 幔源铀成矿作用探讨[J]. 地质论评, 53(5): 608~615.

巫建华, 刘帅, 余达淦, 等. 2005. 地幔流体与铀成矿模式[J]. 铀矿地质, 21(4): 196~203.

吴仁贵, 余达淦. 2000. 相山铀矿田 611 和 6122 矿床与 34 号矿床矿床建造特征对比[J]. 铀矿地质, 16(4): 204~211.

熊欣, 徐文艺, 贾丽琼, 等. 2013. 安徽庐江砖桥科学深钻内的铀钍赋存状态研究[J]. 矿床地质, 32(6): 1211~1220.

袁峰, 周涛发, 范裕, 等. 2008. 庐枞盆地中生代火山岩的起源、演化及形成背景[J]. 岩石学报, 24(8): 1691~1702.

翟裕生, 姚书振, 林新多. 1992. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 12~35.

赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 2004. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 179~405.

章邦桐, 吴俊奇, 丘志力, 等. 1990. 论热液蚀变与铀成矿富集作用的关系[J]. 地质论评, 36(3): 238~244.

郑大中. 2003. 铀的迁移富集机理新探索[J]. 四川地质学报, 23(2): 77~86.

周涛发, 范裕, 袁峰, 等. 2011. 长江中下游成矿带火山岩盆地的成岩成矿作用[J]. 地质学报, 85(5): 712~730.