

桂北沙子江花岗岩型铀矿床 碳、氧、硫同位素特征及其成因意义

石少华^{1,2}, 胡瑞忠¹, 温汉捷¹, 孙如良³, 王加昇^{1,2}, 陈恒^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 广西 310 核地质大队, 广西 桂林 541213

摘要: 测定了沙子江矿床及邻区矿床中与矿化密切有关的脉石矿物的稳定同位素, 测知沙子江矿床方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-2.8\text{‰} \sim -11.0\text{‰}$, 集中于 $-5\text{‰} \sim -9\text{‰}$; 表明矿化剂 CO_2 主要来自地幔, 混有少量有机质和沉积碳酸盐物质。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 呈显著的负相关关系, 暗示流体去气 (CO_2) 是方解石沉淀的主控因素。 铀沉淀为多因素耦合作用的结果; 去气作用导致成矿流体中碳酸铀酰络离子的解体, 有利于铀的沉淀。 S^{2-} 作为还原剂对铀沉淀也起了很大的作用。 沙子江矿床黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为 $-18.36\text{‰} \sim -8.92\text{‰}$, 可能主要来源于赋矿的花岗岩, 而邻区孟公界和白毛冲矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为 $-30.51\text{‰} \sim -27.64\text{‰}$, 更多地继承了赋矿花岗岩源岩中沉积硫的特征。

关键词: 稳定同位素; 方解石; 黄铁矿; 沙子江; 苗儿山; 桂北

中图分类号: P619.14 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2011)01-0088-09

Isotope Compositions of Carbon, Oxygen and Sulfur in the Shazijiang Granite-hosted Uranium ore Deposit, Northern Guangxi, China and Their Genetic Significance

SHI Shao-hua^{1,2}, HU Rui-zhong¹, WEN Han-jie¹,
SUN Ru-liang³, WANG Jia-sheng^{1,2}, CHEN Heng^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Guangxi Geological Party No. 310, CNNC, Guilin, Guangxi 541213, China

Abstract: The stable isotope compositions have been respectively analyzed for calcites and pyrites, which are closely related to the uranium mineralization in Shazijiang and in adjacent uranium ore deposits. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of the calcites from the Shazijiang ore deposit are in the range of $-2.8\text{‰} \sim -11.0\text{‰}$, mostly in the range of $-5\text{‰} \sim -9\text{‰}$. It indicates that the mineralizer, CO_2 , mainly originated from mantle and that only a little originated from organic matter and sedimentary carbonate. The negative correlation between $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ indicates that the degassing of CO_2 is a major controlling factor for calcite precipitation, while uranium precipitation may be controlled by multi-factors. The process of CO_2 degassing reduces the activity of uranyl-carbonate complexes, therefore causes uranium precipitation. S^{2-} , one of important reduction agents, also contributes to reduction of hexavalent uranium and to uranium precipitation. The measurement of S isotope in pyrites suggests that the most part of sulfur in the Shazijiang ore deposit came from the host granite, the $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ values are in the range of $-18.36\text{‰} \sim -8.92\text{‰}$. Whereas Menggongjie and Baimaoshong ore deposits inherit more sulfur from the granite originated sedimentary carbonate, so their $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ values are in the range of $-30.51\text{‰} \sim -27.64\text{‰}$.

Key words: stable isotope; calcite; pyrite; mineralizer; Shazijiang; Miaoershan; northern Guangxi

收稿日期: 2010-07-14 收到, 2010-08-17 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB411408); 国家自然科学基金重大项目(40634020)

第一作者简介: 石少华(1979—), 男, 博士研究生, 地球化学专业, 从事矿床学及矿床地球化学研究. E-mail: ssh311@163.com.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

沙子江矿床位于广西桂林市资源县境内,是苗儿山铀矿田中重要的花岗岩型铀矿床之一。上世纪60~70年代提交过储量,近年经补充勘探已落实为大型铀矿床。苗儿山铀矿田是中南地区五大铀矿田之一,区内有我国最大的碳硅泥岩型铀矿床——铲子坪矿床,及双滑江、孟公界和白毛冲等诸多花岗岩型铀矿床。前人对整个铀成矿区进行过大量的找矿勘探和专题研究,对围岩提供铀源潜力、构造与矿体的关系、围岩蚀变与成矿过程的关系等宏观基础地质有过较为详尽的论述^[1-6]。然而,有关矿床中铀迁移和沉淀等核心问题,无论在研究手段上还是认识上都有待深入探讨。本文拟通过对不同成矿阶段的方解石和成矿过程中贯通性脉石矿物黄铁矿的稳定同位素研究,结合宏观基础地质问题,探讨了沙子江矿床铀的迁移过程和沉淀富集机制,为进一步研究苗儿山地区铀成矿规律提供基础资料。

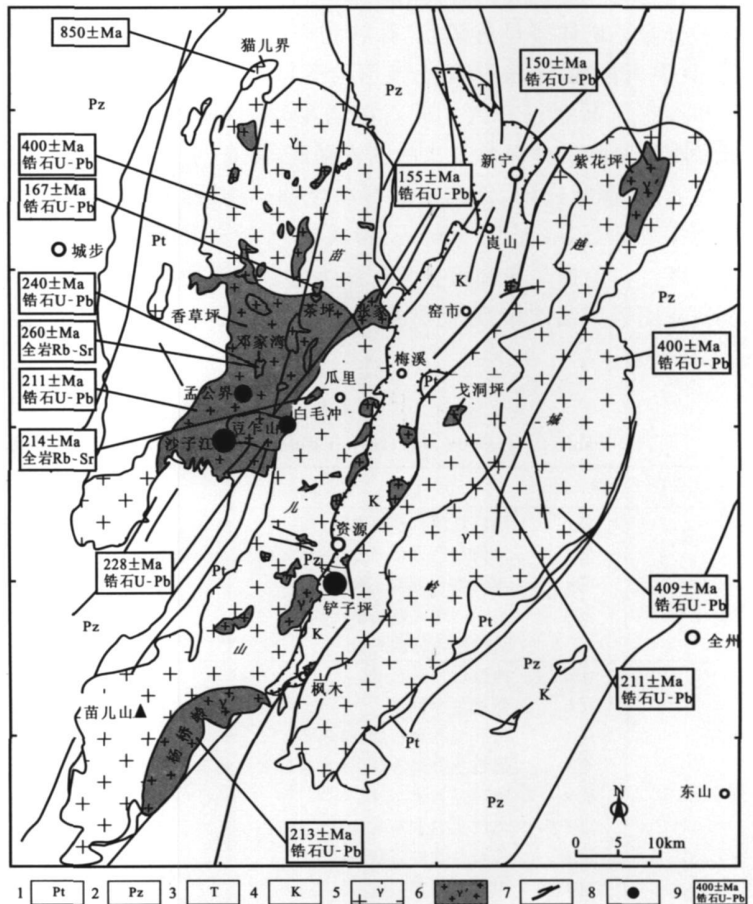
1 区域地质特征

沙子江矿床位于华南扬子板块江南被动陆缘隆起带的南缘,苗儿山-越城岭花岗岩穹窿构造西翼的苗儿山岩体中段,南东侧为华夏岛弧系。苗儿山-越城岭花岗岩穹窿构造区是我国南岭铀-多金属成矿带中的重要成矿区,除苗儿山矿田外,东翼越城岭隆起边缘晚古生代拗陷区分布有著名的碳硅泥岩型铀矿田——全州矿田。中部的新资断陷红盆内分布有众多铀矿点和矿化点,并有不少异常点和异常带,是很有远景的铀成矿区^[2](图1)。区内主要产铀地层为震旦系陡山沱组和寒武系清溪组黑色岩系,中上泥盆统信都组的含碳质石英粉砂岩和泥质岩,唐家湾组的含碳深灰色厚-巨厚细晶白云岩。苗儿山-越城岭岩体为多期多阶段花岗岩复式岩体,除苗儿山岩体有少量雪峰期花岗斑岩出露外,两岩体主体以加里东期花岗岩为主,伴有多个印支期和燕山期花岗岩体(图1)。苗儿山岩体中段和越城岭岩体东侧中上泥盆统中见有基性岩浆侵入,但时代不详。另外,矿区内分布有较多的花岗斑岩和细晶岩等晚期脉岩。新资断陷红盆地层不整合于早白垩系—震

旦系地层和苗儿山-越城岭两花岗岩体之上,呈北北东向沿新宁—窑市—梅溪—资源—中峰等地蜿蜒分布,长达70余km,北宽南窄,总面积约365km²,主要为白垩系的一套陆相粗碎屑组成的类磨拉石建造。区内断裂构造发育,主体为北北东向断裂。新资断裂为区内最大断裂构造,并同时发育许多北北东向次级断裂,是铀矿化的重要部位。

2 矿床地质特征

沙子江矿床产在苗儿山岩体中段豆乍山岩体与香草坪岩体接触带附近。豆乍山岩体为中粒—中细粒黑(二)云母二长花岗岩,香草坪岩体为中粗粒黑云母花岗岩,两岩体之间的接触界限不明显,也缺乏明显的反应边,呈涌动的接触关系,表明二者的形成



1. 元古宇; 2. 古生界; 3. 三叠系; 4. 白垩系; 5. 花岗岩体主体相; 6. 花岗岩体补体相; 7. 断裂; 8. 铀矿床及矿点; 9. 岩体年代及其测定方法; 底图据文献[2, 4, 5]综合; 岩体年代学数据据文献[4]统计和文献[3, 6]

1. Proterozoic, 2. Paleozoic, 3. Triassic, 4. Cretaceous, 5. main granite body, 6. patched granite body, 8. uranium ore deposit and occurrence, 9. age of granite and its dating method; modified after ref. [2~6]

图1 苗儿山铀成矿区地质略图

Fig.1 Simplified regional geological map of the Miaoershan uranium mineralization area

时代可能相近。最新锆石 SHRIMP U-Pb 年代学数据显示成岩年龄分别为 $228 \pm 11 \text{ Ma}^{[6]}$ 和 $211 \pm 2 \text{ Ma}^{[3]}$ 。花岗岩 U 含量[豆乍山: $(7.98 \sim 23.93) \times 10^{-6}$, 平均为 16.24×10^{-6} ($n=11$); 香草坪: $(3.96 \sim 9.30) \times 10^{-6}$, 平均为 6.97×10^{-6} ($n=5$)] 远高于中国东部上地壳铀平均值 (1.55×10^{-6})^[7]; 平均 Th/U 值(豆乍山: 1.91; 香草坪: 5.07) 低于中国东部上地壳 Th/U 值 (5.77)^[7], 均显示它们具有很好的提供铀源的潜力^[3, 6]。矿化段花岗岩蚀变作用发育, 蚀变带宽, 近矿段常表现为强的赤铁矿化、黄铁矿化、绿泥石化、钾钠长石化和高岭土化, 远矿段为伊利水云母化, 无矿化段蚀变作用弱或无。矿区构造发育, 伴有较多次级构造裂隙, 呈束状构造群排列。构造变异部位和两岩体的接触带常控制了铀矿化的分布。矿体多呈透镜状、脉状和楔状侧幕式排列, 具尖灭再现、膨胀收缩、分支复合等特点, 矿体产状和形态与断裂近一致。矿石矿物主要为呈浸染状、脉状、肾状和球粒状产出的沥青铀矿, 另有铀黑、钙铀云母、铜铀云母、钙铀矿等次生铀矿物; 脉石矿物主要是石英、萤石、方解石、黄铁矿、赤铁矿和针铁矿等。白毛冲矿床和孟公界矿床为邻区两个中小型花岗岩型铀矿床, 地质特征与沙子江矿床类似。

3 样品的采集和分析方法

用以 C、O 同位素研究的方解石样品均取自沙子江矿床坑道及其外围钻探岩芯(表 1)。各成矿阶段方解石具显著的特征: 成矿早阶段方解石为浅肉红色细脉, 少量沥青铀矿呈浸染状分布; 主成矿阶段方解石为深肉红色、酱紫色, 并伴有紫黑色萤石、烟灰色石英及紫红色玉髓等, 沥青铀矿呈浸染状、细脉状、细—粗脉状、肾状及球粒状等产出; 晚阶段方解石大部分为白色、乳白色大脉, 有的呈层解石产出, 距矿体有一定的距离(图 2a—d)。测试工作在中国地质科学院矿产资源研究所完成, 采用 100% 磷酸法。在 25 °C 时, 使样品与 100% 磷酸发生反应, 将反应释放出来的 CO₂ 在 MAT253 型质谱仪上测定 C、O 同位素组成, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相对标准分别为 PDB 和 SMOW, 分析精度为 $\pm 0.2\%$ 。

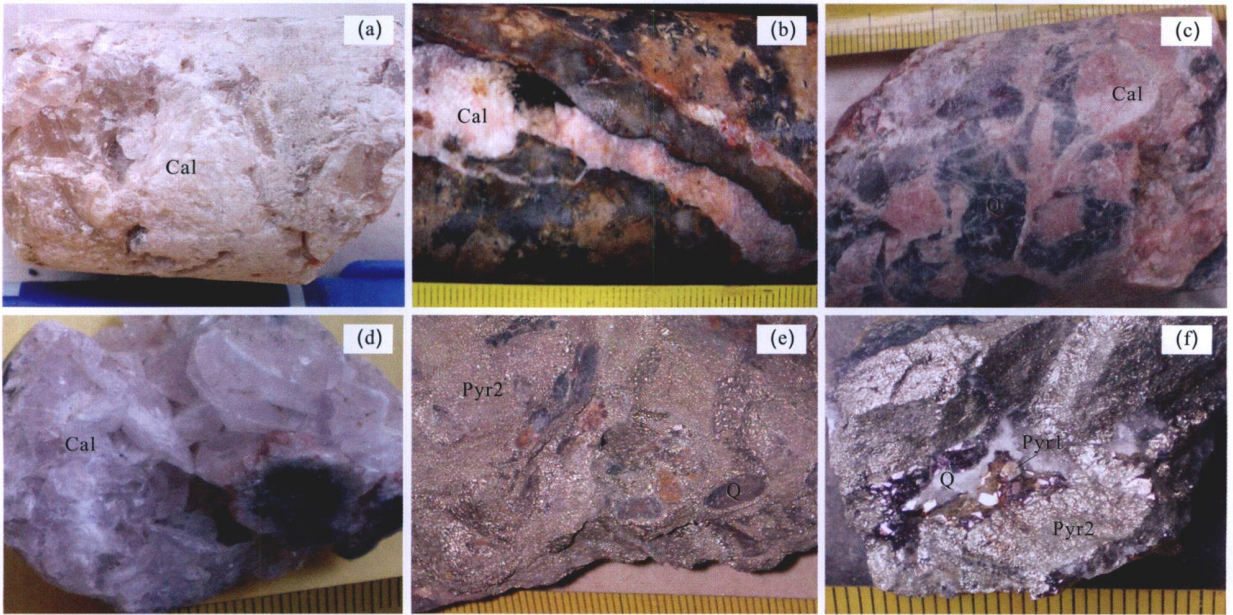
用以 S 同位素研究的黄铁矿样品取自沙子江矿床采矿坑道及矿床外围钻探岩芯。另行在邻区白毛冲和孟公界矿床采集了与矿体紧密共生的几个黄铁矿作为对比, 样品均取自老的探矿坑道(表 2)。黄铁矿是成矿过程中的贯通性矿物, 与成矿关系密切者常呈胶状和偏胶状, 偶见呈半自形—自形晶体

表 1 沙子江矿床方解石碳、氧同位素组成

Table 1 Carbon and Oxygen isotope compositions of calcites from the Shazijiang uranium ore deposit

成矿阶段	样号	简要描述	位置 ¹⁾	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\%)$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\%)$
成矿早阶段	⑩c	浅肉红色方解石脉	1320 m 中段	-2.8	6.9
	⑪a	浅肉红色方解石脉, 油脂光泽	ZK 704-29-3, 910 m 标高	-8.0	12.5
	⑫a	浅肉红色方解石脉	1320 m 中段	-4.6	9.0
	⑫d	浅肉红色方解石脉	ZK 1-17, 786 m 标高	-7.6	10.8
	19-1-1	浅肉红色方解石脉	1360 m 中段	-7.5	10.7
主成矿阶段	⑬d	肉红色方解石脉	1320 m 中段	-6.3	9.7
	④b	酱紫色方解石	ZK 5-15, 424 m 标高	-8.3	10.9
	④c	肉红色方解石脉, 结晶差	ZK 5-15, 420 m 标高	-8.2	8.9
	④f	肉红色方解石脉, 伴有晶形良好的黄铁矿细脉	ZK 5-15, 449 m 标高	-8.8	11.8
	④n	肉红色方解石脉	ZK 5-15, 438 m 标高	-8.9	11.2
	④s	肉红色方解石与烟灰色石英共生	ZK 5-15, 431 m 标高	-9.1	11.0
	④t	浅紫色方解石脉	ZK 5-15, 1211 m 标高	-8.6	12.3
	⑩f	肉红色方解石脉	1360 m 中段	-8.2	11.8
	⑪d	肉红色方解石脉	ZK 704-29-3, 973 m 标高	-8.7	14.1
	⑫a	肉红色方解石脉	ZK 1-17, 771 m 标高	-8.9	13.1
成矿晚阶段	19-1-2	肉红色方解石脉	1360 m 中段	-9.1	13.8
	17-2-1	乳白色方解石	1400 m 中段	-9.5	15.2
	⑪e	白色层解石	ZK 704-29-3, 1177 m 标高	-9.3	14.9
	17-3	白色层解石	1400 m 中段	-10.3	12.9
	18-7-2	白色方解石脉与绿色萤石共生	1360 m 中段	-11.0	15.9
	④i	乳白色方解石	ZK 5-15, 447 m 标高	-9.4	11.7
	④p	乳白色方解石, 油脂光泽	ZK 5-15, 443 m 标高	-9.5	12.2

1)注: 取自坑道样品的位置直接记录坑道中段; 岩芯样已换算为采样实际标高



a. 成矿早阶段浅肉红色方解石, b. 主成矿阶段深肉红色方解石, c. 主成矿阶段酱紫色方解石, 与烟灰色石英共生, d. 成矿晚阶段乳白色方解石, e. 主成矿阶段胶状黄铁矿, 与紫红色玉髓共生, f. 主成矿阶段胶状黄铁矿及具良好晶形的黄铁矿与细晶石英; Cal. 方解石; Pyr1. 晶形完好的黄铁矿; Pyr2. 胶状黄铁矿; Q. 石英; Cha. 玉髓; 编号 e 的样品采自孟公界矿床, 其余样品均采自沙子江矿床

a. slight pink calcite of early mineralization stage; b. pink calcite of main mineralization stage; c. paragenesis of dark reddish brown calcite and smokey-grey quartz of main mineralization stage; d. ivory-white calcite of late mineralization stage; e. paragenesis of colloidal pyrite and reddish purple chalcidony of main mineralization stage; f. colloidal pyrite, pyritohedral pyrite and fine crystalline quartz of main mineralization stage; Cal— calcite; Pyr1— pyrite with excellent pyritohedral form; Pyr2— colloidal pyrite; Q— quartz; Cha— chalcidony

图2 研究区与成矿关系密切的典型方解石和黄铁矿样品

Fig.2 Graphs of calcites and pyrites closely related to uranium mineralization

(图2, e—f)。测试工作在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成, 采用连续流同位素质谱仪 CF-IRMS (EA-IsoPrime, 型号为 Euro3000, GV instruments) 测定硫同位素组成, 测定数据以国际硫同位素 CDT 标准标定的国家硫同位素标准(Ag₂S)GBW-4414 和 GBW-4415 校正, 分析精度 ±0.2‰

4 碳、氧同位素

4.1 碳、氧同位素组成

由沙子江矿床方解石的 C、O 同位素组成特征(表1)可见, 成矿早阶段 $\delta^3\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -8.0‰ ~ -2.8‰, 均值 -6.1‰, $\delta^8\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 6.9‰ ~ 12.5‰, 均值 9.98‰; 主成矿阶段 $\delta^3\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 -9.1‰ ~ -6.3‰, 均值 -8.5‰, $\delta^8\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 8.9‰ ~ 14.1‰, 均值 11.7‰; 成矿晚阶段 $\delta^3\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 -11.0‰ ~ -9.3‰, 均值 -9.8‰, $\delta^8\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 11.7‰ ~ 15.9‰, 均值 13.8‰。从成矿早阶段到晚阶段,

$\delta^3\text{C}_{\text{PDB}}$ 总体呈降低趋势, 而 $\delta^8\text{O}_{\text{SMOW}}$ 则呈增高趋势, 两者具显著的负相关关系, 碳、氧同位素组成特征与广东 302 铀矿床非常相似^[8]。

4.2 成矿过程中 CO₂ 的动态

华南花岗岩型铀矿床是典型的热液铀矿床, 其共同特点表现为: 成矿时代集中于白垩纪至新近纪, 空间上与基性脉岩或断陷红色盆地相伴, 成岩成矿有很大的时差^[9~17]。前人的大量研究已取得了一些基本共识, 即铀来自富铀围岩; 成矿流体以大气降水为主, 其中的铀大多以碳酸铀酰络离子形式迁移^[9~14, 18~21]。但对于将富铀围岩中铀活化为可迁移的碳酸铀酰络离子的矿化剂 CO₂ 的来源, 以及铀的沉淀过程尚有诸多分歧。目前主要的观点有 CO₂ 主要源自赋矿围岩^[11, 15] 和幔源脱气作用^[11~14, 22] 等; 对铀的沉淀机理则有铀沉淀受控于流体去气 (CO₂) 作用^[11~14, 23, 24]、还原作用^[16, 17, 25] 和温度变化^[25] 等。

表 2 沙子江矿床及邻区矿床黄铁矿硫同位素组成

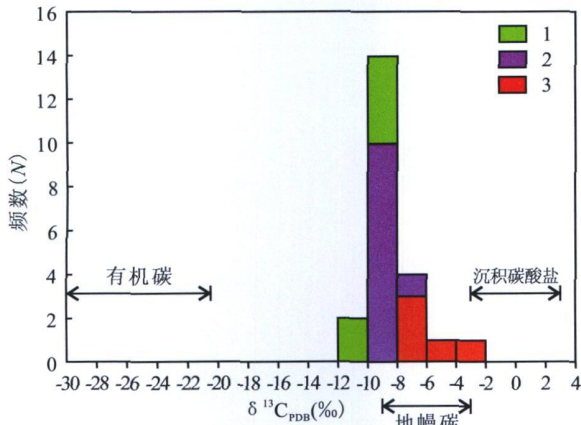
Table 2 Sulfur isotope compositions of pyrites from Shazijiang and two adjacent uranium ore deposits

样号	位置	简要描述	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}/\text{‰}$
X③		致密块状黄铁矿, 与低品位铀矿石共生	-8.92
ZKZ		晶形完好的黄铁矿, 与暗色细晶石英共生	-10.35
X②	沙子江矿床; 其中编号 X 打头	致密块状黄铁矿, 与肉红色方解石共生	-9.63
SZJ1320	样品取自 1360 m 中段采矿坑	黄铁矿细脉, 与沥青铀矿紧密共生	-10.53
④f	道; SZJ 及 S 打头 样品取自	黄铁矿细脉, 与酱紫色方解石共生	-18.36
X①	1320 m 中段采矿坑道; ④ 打头	致密块状黄铁矿, 内见沥青铀矿细脉	-8.99
SZJ①	样品取自矿床外围 ZK5-15	晶形良好黄铁矿, 与紫红色玉髓紧密共生	-12.86
X④	致密块状黄铁矿, 与沥青铀矿紧密共生		-9.65
SZJ②	钻孔岩芯 样品 ZKZ 取自矿床	晶形良好黄铁矿, 与烟灰色石英共生	-13.03
④g	外围向阳坪段钻孔岩芯	黄铁矿细脉, 与肉红色方解石共生	-18.11
S-15		黄铁矿细脉, 与紫黑色萤石共生	-9.58
S-17		黄铁矿细脉, 与紫黑色萤石共生	-9.43
MGJ①		胶状黄铁矿, 与玉髓角砾胶结	-29.99
MGJ②	孟公界矿床; I 号带 5 号老探	黄铁矿细脉, 与紫色萤石共生	-30.19
MGJ③	矿坑道, 标高 1594 m	块状黄铁矿, 与紫红色玉髓共生	-30.43
MGJ⑦		胶状黄铁矿, 与玉髓角砾胶结	-30.51
MGJX		黄铁矿细脉, 附近见高纯度沥青铀矿	-29.87
BMC①	白毛冲矿床; 近南北向老探矿	细晶黄铁矿, 与暗色细晶石英共生	-28.57
BMC②	坑道, 标高 915 m	细晶黄铁矿, 与暗色细晶石英共生	-28.73
BMC③		细晶黄铁矿, 与紫色萤石共生	-27.64

碳同位素是示踪成矿流体中 CO_2 来源的有效方法。由于沙子江矿床中矿物共生组合简单, 没有广泛发育其他碳酸盐类脉石矿物, 因此可使方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值近似代表成矿流体中的碳同位素组成^[26]。热液矿床成矿流体中的碳有三种可能来源: 岩浆或地幔来源的碳、沉积碳酸盐的碳和有机碳^[27]; 而且岩浆和地幔的 $\delta^{13}\text{C}$ 通常被认为是一致的^[28]。图 3 标识了目前已取得较多共识的几种来源碳同位素的范围。沙子江矿床各成矿阶段成矿流体碳同位素组成稳定在 $-2.8\text{‰} \sim -11.0\text{‰}$, 多数样品集中在 $-5\text{‰} \sim -9\text{‰}$, 显示成矿流体中碳以岩浆或地幔碳为主导, 混合了少量有机和沉积碳酸盐来源。由于区内富铀花岗岩中含有大量的沉积变质岩的捕掳体, 地层有机碳在花岗岩浆重熔改造和侵位过程中进入岩体, 成矿流体可能混染了此类来源的碳, 从而显示少量有机及沉积碳酸盐碳的特征。而以下 3 点理由基本可以排除岩浆来源的碳, 成矿流体中占主导地位的碳应该来源于地幔: 1) 沙子江矿床主成矿作用时代为 104.4 Ma 和 $53.0 \pm 6.4 \text{ Ma}$ ^[29], 而赋矿的豆乍山和香草坪花岗岩体均为印支期岩体, 成岩年代前已述及, 矿岩时差 100 Ma 以上, 远远超出了岩浆活动所能影响的时限。2) 虽然区内有较多晚阶段酸性岩浆的活动, 形成了诸多花岗岩斑岩脉和细晶岩脉, 但并未发现与矿床成矿时代对应的酸性岩浆活动, 况且高酸度的花岗岩是贫

CO_2 的^[11]。3) 基性岩浆活动可以分异出 CO_2 , 但形成这样一个大型矿床所需要巨量的 CO_2 , 而苗儿山地区基性脉岩的数量非常有限。另外, 结合铲子坪矿床主要成矿年代 $74.1 \pm 9.9 \text{ Ma}$ ^[29], 苗儿山矿田三期主要成矿作用时代与文献^[12~14] 统计的基性脉岩年代数据反映的晚中生代以来华南地区岩石圈伸展的期次 (145 ~ 135 Ma、125 ~ 115 Ma、110 ~ 100 Ma、95 ~ 85 Ma、75 ~ 70 Ma、55 ~ 45 Ma) 相对应, 暗示地幔来源 CO_2 加入成矿流体可能是通过岩石圈伸展致使地幔去气作用而实现的。

沙子江矿床方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 呈显著的负相关关系 (图 4)。文献^[30~32] 指出, 这种负相关关系主要与流体去气 (CO_2) 作用或流体与围岩之间的水岩反应有关。这两种机制都要求流体处于开放体系, 且流体中溶解的碳以 HCO_3^- 为主。虽然以 H_2CO_3 为主要溶解碳的流体, 因剧烈沸腾导致流体去气 (CO_2) 而丢失比例很高的碳时, 也会产生这种负相关关系; 但在实际的浅成热液体系中因去气丢失很高比例碳是不可能的^[32]。流体与围岩之间的水岩反应导致方解石沉淀本质上是相对高温的热液流体与相对低温的围岩进行阳离子和同位素交换、氧化还原反应或三者同时作用。理论上讲, 不能排除铀成矿流体与花岗岩接触发生类似的作用, 但单纯由流体与围岩之间水岩反应引起的方解石碳、氧同位素组成变化, 往往呈现较小的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化, 而

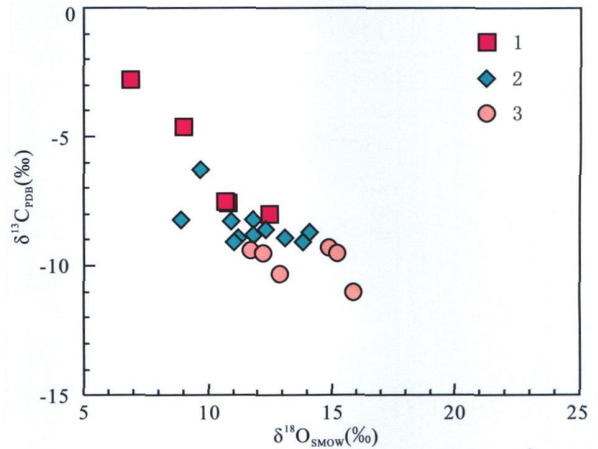


1. 成矿早阶段方解石; 2. 主成矿阶段方解石;
3. 成矿晚阶段方解石

1. calcite in the early mineralization stage; 2. calcite in the main mineralization stages; 3. calcite in the late mineralization stage

图3 沙子江矿床方解石碳同位素组成统计直方图

Fig.3 Histogram of carbon isotope compositions of calcites from the Shazijiang ore deposit



1. 成矿早阶段方解石; 2. 主成矿阶段方解石; 3. 成矿晚阶段方解石

1. calcite in the early mineralization stage; 2. calcite in the main mineralization stages; 3. calcite in the late mineralization stage

图4 沙子江矿床方解石 $\delta^{13}C_{PDB}$ — $\delta^{18}O_{SMOW}$ 图解

Fig.4 The $\delta^{13}C_{PDB}$ — $\delta^{18}O_{SMOW}$

diagram of calcite from the Shazijiang ore deposit

$\delta^{18}O$ 则变化非常大, 在 $\delta^{13}C$ — $\delta^{18}O$ 相关图解上趋势线往往近于水平, 这显然与我们的实验结果迥异。由此可以认为, 沙子江矿床的方解石沉淀应该主要是流体去气(CO_2)作用所致。成矿流体发生减压沸腾是实现去气(CO_2)作用的重要途径之一。沙子江矿床内流体包裹体中含(多)子矿物高盐度包裹体和低盐度包裹体共存, 且均一温度相近, 纯气相包裹体随机镶嵌分布, 是成矿流体发生了沸腾作用的有力证据^[33]。从成矿早阶段到晚阶段, 碳同位素显著降低, 也暗示发生了强烈的流体去气(CO_2)作用, 因为 CO_2 相对于碳酸盐富集 ^{13}C , 成矿流体发生去气(CO_2)作用必将导致沉淀的方解石更为亏损 ^{13}C 。去气(CO_2)作用在导致方解石沉淀的同时, 导致成矿流体中稳定迁移的碳酸铀酰络离子的解体, 有利于铀的沉淀。

4 硫同位素

4.1 硫同位素组成

沙子江矿床黄铁矿 $\delta^{34}S_{CDT}$ 为 $-18.36\% \sim -8.92\%$, 极差 9.45% , 均值 -11.62% 。孟公界和白毛冲的黄铁矿具非常稳定且相似的硫同位素组成, $\delta^{34}S_{CDT}$ 值为 $-30.51\% \sim -27.64\%$, 极差 2.79% , 均值为 -29.49% , 显示出了与沙子江矿床差异显著的硫同位素组成(表2)。

4.2 成矿过程中硫的动态

相对于对成矿流体中碳的研究, 对硫的关注程度明显较少, 然而, 基于华南热液铀矿床中铀矿化

经常与黄铁矿共生的事实, 弄清硫在成矿过程中的动态, 对全面客观地把握该类铀矿床成矿规律非常必要。众所周知, 铀的沉淀经历了从易迁移的 U^{6+} 形式到在大多数地质环境中稳定存在的 U^{4+} 形式的还原过程。能够营造还原环境的因素是多方面的: 围岩蚀变、有机质及还原性硫(硫化物)等^[15-17, 25]。赵凤民等^[34] 实验证实, 黄铁矿是铀沉淀的重要还原剂, 且真正起还原作用的为 S^{2-} , 与铀矿体共生的黄铁矿既有可能是热液中没有溶解完全的先存原生黄铁矿, 也有可能是强还原环境下还原早阶段沉淀的赤铁矿而新生的黄铁矿。结合前部分方解石碳、氧同位素分析, 推测沙子江矿床铀的沉淀是多因素耦合作用的结果, 且目前阶段以下两种因素基本可以得到证实: 流体去气(CO_2)作用及还原作用。

自然界硫同位素变化有以下基本特点: 幔源硫同位素组成稳定, 范围狭窄(为 $0\% \pm 1\%$); 岩石酸度增大, 硫同位素绝对值增加, 变化范围增大; 海洋硫酸盐均强烈富重硫; 沉积来源硫多为负值, 且变化范围大^[32]。确定成矿流体中的总硫同位素组成是应用硫同位素方法探讨成矿物质来源的主要依据。沙子江矿床的矿物共生组合简单, 极少见硫酸盐矿物及其他硫化物, 说明黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 可以近似代表成矿流体的总硫同位素组成^[26]。另外, 来自同一源区的硫, 因各种氧化还原、交代反应和动力学过程产生的分馏, 其 $\delta^{34}S$ 偏差不会超过 $\pm 10\%$ ^[35]。由此, 一个矿床的硫同位素变化范围如果不超过 $\pm 10\%$, 则可以认为该矿床的硫源是均一的。沙子江矿床成

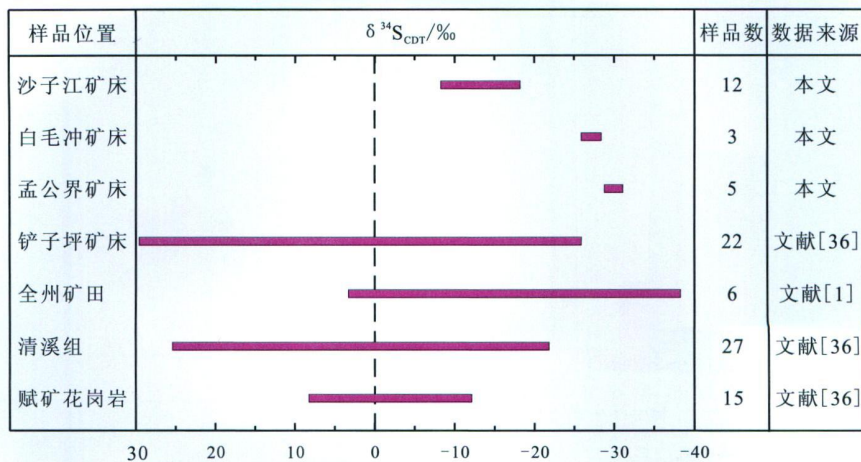


图5 沙子江矿床与苗儿山铀成区其它矿床(田)及围岩硫同位素组成对比图

Fig.5 Sulfur isotope compositions of the Shazijiang ore deposit, other uranium ore deposits and the host rock at Miaoershan uranium mineralization area

矿流体中总硫同位素组成为 $-18.36\text{‰} \sim -8.92\text{‰}$, 均值 -11.62‰ , 显著区别于海洋硫酸盐和幔源硫同位素组成, 与岩石酸度增大导致的硫同位素变化的特征一致, 而且接近赋矿花岗岩的硫同位素值^[36], 表明硫源稳定, 可能主要来源于赋矿的花岗岩, 且发生了明显的分馏。而孟公界和白毛冲矿床成矿流体的硫同位素组成为 $-30.51\text{‰} \sim -27.64\text{‰}$, 均值为 -29.49‰ , 与沉积来源硫同位素组成相近, 强烈富轻硫, 具明显的生物成因硫特征。研究表明, 区内赋矿的豆乍山岩体源岩为上地壳富粘土质泥岩^[6]; 据此, 笔者推测孟公界和白毛冲矿床成矿流体中的硫可能较多的继承了赋矿花岗岩源岩中沉积硫的特征。区域上, 碳硅泥岩型的全州矿田和苗儿山矿田的碳硅泥岩型的铲子坪矿床硫同位素显示了较为分散的特征, 与赋矿清溪组地层中沉积硫同位素组成较为一致(图5)。实际上, 硫不论来源于何处, 当还原作用充当了铀沉淀重要因素时, S^{2-} 就能发挥其作为还原剂的功效, 为营造有利于铀沉淀的还原环境作贡献。而且, 硫广分于岩石圈、生物圈、水圈和气圈, 这无疑导致热液铀矿床中硫源的多样性, 这也可能正是华南热液铀矿床中硫同位素分析数据较为分散的原因。

5 结 论

(1) 沙子江矿床成矿流体中 CO_2 主要源于地幔, 混入了少量有机碳和沉积碳酸盐的碳。 CO_2 在成矿过程中的重要性体现在两方面: 作为矿化剂活化了富铀花岗岩中的铀; 由减压沸腾引起的流体去气(CO_2)作用导致方解石沉淀和碳酸铀络合离子解体, 有利于铀的沉淀。

(2) 铀的沉淀可能是多因素耦合作用的结果, 除流体去气(CO_2)作用外, 还原作用表现显著; 作为重要还原剂的 S^{2-} 对铀的沉淀也起了很大的作用。沙子江矿床成矿流体中的硫可能主要来源于赋矿的花岗岩, 且发生了明显的分馏作用, 而邻区的孟公界和白毛冲矿床则更多的继承了赋矿花岗岩源岩中沉积硫的特征。

致 谢: 野外工作得到广西壮族自治区 310 核地质大队、金原铀业公司 桂林分公司和核工业 230 研究所的大力帮助, 在此表示衷心的感谢。

参考文献 (References):

- [1] 中国核工业地质局. 中南铀矿地质志[R]. 2005. Bureau of Geology, China National Nuclear Corporation. Uranium Geography of Center South China[R]. 2005. (in Chinese)
- [2] 广西 310 核地质大队. 新资盆地黄沙江-湾底地段白垩系地层序初步研究[R]. 1991. Guangxi Geological Party No. 310, China National Nuclear Corporation. Cretaceous sequence stratigraphic study on the Huangshajiang-Wandi area at Xinzi basin[R]. 1991. (in Chinese)
- [3] 核工业 230 研究所, 南京大学地球科学系. 苗儿山铀矿田双滑江铀矿床次生铀矿富集成矿作用研究[R]. 2007. Research Institute No. 230, China National Nuclear Corporation, College of Earth Science, Nanjing University. Study on mineralization enrichment of secondary uranium mineral at the Shuanghuajiang uranium ore deposit, Miaoershan uranium ore field[R]. 2007. (in Chinese)
- [4] 孙涛, 王志成, 陈培荣, 周新民. 南岭地区晚中生代北带花岗岩研究: 苗儿山-越城岭岩体[A]. 周新民. 南岭地区晚中生代花岗岩成因与岩石圈动力学演化[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

- 504—520.
- Sun Tao, Wang Zhicheng, Chen Peirong, Zhou Xinmin. Study on late Mesozoic granites in northern Nanling Range, Miaoshehan and Yuechengling granite[A]. Zhou Xinmin. Genesis of late mesozoic granites and their geodynamic evolution of Nanling Range[M]. Beijing: Science Press, 2007, 504—520. (in Chinese)
- [5] 方适宜, 范立亭, 朱康任, 舒孝敬, 欧阳平宁, 肖建军, 孟公界. 花岗岩型脉状铀矿床成矿构造研究及找矿预测[J]. 铀矿地质, 2007, 23(3): 138—144.
- Fang Shiyi, Fan Liting, Zhu Kangren, Shu Xiaojing, Ouyang Pingning, Xiao Jianjun. Study on mineralization structures of vein shape granite type uranium deposit and prospecting prognosis in Menggongjie[J]. Uranium Geology, 2007, 23(3): 138—144. (in Chinese with English abstract)
- [6] 谢晓华, 陈卫锋, 赵葵东, 孙涛, 陈培荣, 蒋少涌, 朱康任, 李妩巍. 桂东北豆乍山花岗岩年代学与地球化学特征[J]. 岩石学报, 2008, 24(6): 1302—1312.
- Xie Xiaohua, Chen Weifeng, Zhao Kuidong, Sun Tao, Chen Peirong, Jiang Shaoyong, Zhu Kangren, Li Wuwei. Geochemical characteristics and geochronology of the Douzhashan granite, northeastern Guangxi, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(6): 1302—1312. (in Chinese with English abstract)
- [7] Gao S, Luo T C, Zhang B R, Zhang H F, Han Y W, Zhao Z D. Structure and composition of the continental crust in East China[J]. Science in China(Series D), 1999, 42(2): 129—140.
- [8] 张国全, 胡瑞忠, 商朋强, 田建吉, 双燕. 302 铀矿床方解石 C—O 同位素组成与成矿动力学背景研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(4): 413—420.
- Zhang Guoquan, Hu Ruizhong, Shang Pengqiang, Tian Jianji, Shuang Yan. Study on the C—O isotopic composition of calcites and metallogenic dynamics background in the No. 302 uranium deposit[J]. Acta Miner. Sinica, 2008, 28(4): 413—420. (in Chinese with English abstract)
- [9] 杜乐天, 王玉民. 华南花岗岩型铀矿、火山岩型、碳硅泥岩型、砂岩型铀矿成矿机理的统一性[J]. 放射性地质, 1984, (3): 1—10.
- Du Letian, Wang Yumin. The integration of metallogenic mechanisms of the granite-type, volcanic-type, carbonaceous-siliceous-pelitic rock-type and sandstone-type uranium deposits in South China[J]. Radioactive Geol., 1984(3): 1—10. (in Chinese)
- [10] Min M Z, Luo X Z, and Du G S, He B A and Campbell A R. Mineralogical and geochemical constraints on the genesis of the granite-hosted Huanggao uranium deposit, SE China[J], Ore Geology Reviews, 1999, 14: 105—127.
- [11] 胡瑞忠, 李朝阳, 倪师军, 刘莉, 于津生. 华南花岗岩型铀矿床成矿热液中 ΣCO_2 来源研究[J]. 中国科学(B 辑), 1993, 2: 189—196.
- Hu Ruizhong, Li Chaoyang, Ni Shijun, Liu Li, Yu Jinsheng. Research on ΣCO_2 source in ore-forming hydrothermal solution of granite type uranium deposit, South China[J]. Science in China(Series B), 1993, 2: 189—196. (in Chinese)
- [12] 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 彭建堂, 李朝阳. 华南白垩—第三纪地壳拉张与铀成矿的关系[J]. 地学前缘, 2004, 11(1): 153—160.
- Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Su Wenchao, Peng Jiantang, Li Chaoyang. The relationship between uranium metallogenesis and crustal extension during the Cretaceous-Tertiary in South China[J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(1): 153—160. (in Chinese with English abstract)
- [13] 胡瑞忠, 毕献武, 彭建堂, 刘燊, 钟宏, 赵军红, 蒋国豪. 华南地区中生代以来岩石圈伸展与铀成矿关系研究的若干问题[J]. 矿床地质, 2007, 26(2): 139—152.
- Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Peng Jiantang, Liu Shen, Zhong Hong, Zhao Junhong, Jiang Guohao. Some problems concerning relationship between Mesozoic-Cenozoic lithospheric extension and uranium metallogenesis in South China[J]. Mineral Deposits, 2007, 26(2): 139—152. (in Chinese with English abstract)
- [14] Hu R Z, Bi X W, Zhou M F, Peng J T, Su W C, Liu S, Qi H W. Uranium metallogenesis in South China and its relationship to crustal extension during the Cretaceous to Tertiary[J]. Eco. Geol., 2008, 103: 583—598.
- [15] 章邦桐, 陈祖伊. 内生铀矿床及其研究方法[M]. 北京: 原子能出版社, 1990.
- Zhang Bangtong, Chen Zuyi. Endogenic Uranium Deposits and Methods of Study[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1990, 38—39. (in Chinese)
- [16] 张祖还, 章邦桐. 华南产铀花岗岩及有关铀矿床研究[M]. 北京: 原子能出版社, 1991.
- Zhang Zuhuan, Zhang Bangtong. Study on Uranium-bearing Granites and Their Related Uranium Deposits[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1990, 38—39. (in Chinese)
- [17] 章邦桐, 张祖还. 华南东部陆壳演化与铀成矿作用[M]. 北京: 原子能出版社, 1993.
- Zhang Bangtong, Zhang Zuhuan. Continental Crustal Evolution and Uranium Mineralization of South China[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1990, 38—39. (in Chinese)
- [18] 王联魁, 刘铁庚. 华南花岗岩型铀矿 H、O、S、Pb 同位素研究[J]. 地球化学, 1987, (1): 67—78.
- Wang Liankui, Liu Tiegeng. H, O, S, Pb isotopic studies of uranium ore deposit in granitoid rocks of South China[J]. Geochimica, 1987, (1): 67—78. (in Chinese with English abstract)
- [19] Cuney M. Geological environment, mineralogy and fluid inclusions of the Bois Noirs-Limouzat uranium vein, Forez, France[J]. Economic Geology, 1978, 73: 1567—1610.
- [20] McLennan S M and Taylor S R. Rare earth element mobility associated with uranium mineralization[J]. Nature, 1979, 282: 247—250.
- [21] Michard A, Beaucarite C and Michard G. Uranium and rare earth element in CO_2 -rich waters from Vals-les-Bains (France)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51:

- 901—909.
- [22] 邓平, 沈渭洲, 凌洪飞, 叶海敏, 王学成, 濮巍, 谭正中. 地幔流体与铀成矿作用: 以下庄矿田仙石铀矿床为例[J]. 地球化学, 2003, 32(6): 520—528.
Deng Ping, Shen Weizhou, Lin Hongfei, Ye Haimin, Wang Xuecheng, Pu Wei, Tan Zhengzhong. Uranium mineralization relation related to mantle fluid: A case study of the Xianshi deposit in the Xiazhuang uranium ore field[J]. *Geochemistry*, 2003, 32(6): 520—528. (in Chinese with English abstract)
- [23] Naumov G B and Mironova O F. Migration of uranium in hydrothermal carbonate solutions (according to physicochemical data)[A]. in: Khitarov N I eds. *Problems of Geochemistry* [C]. 1969, 166—175.
- [24] Poty B P, Leory J and Cuney M. Les inclusions fluids dans les minerais des gisements d'uranium intragranitiques du Limousin et du Forez (Massif central, France)[A]. IAEA. *Formation of uranium ore deposits*[C]. 1974, 569—582.
- [25] Rich R A, Holland H D and Petersen U. *Hydrothermal Uranium Deposits*[M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
- [26] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Economic Geology*, 1972, 67(5): 551—578.
- [27] 沈渭洲, 稳定同位素地质[M]. 北京: 原子能出版社, 1987.
Shen Weizhou. *Stable Isotope Geology*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1987. (in Chinese)
- [28] Taylor B E. Magmatic volatiles: isotope variation of C, H and S[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1986, 16: 185—226.
- [29] 石少华, 胡瑞忠, 温韩捷, 孙如良, 王加昇, 陈恒. 桂北沙子江铀矿床成矿年代学研究: 沥青铀矿 U-Pb 同位素年龄及其地质意义[J]. 地质学报, 2010, 84(4): 1175—1182.
Shi Shaohua, Hu Ruizhong, Wen Hanjie, Sun Ruliang, Wang Jiasheng, Chen Heng. Geochronology of the Shazijiang uranium ore deposit, northern Guangxi, China: U-Pb ages of pitchblende and their geological significance[J]. *Acta Geol. Sinica*, 2010, 84(4): 1175—1182. (in Chinese with English abstract)
- [30] Zheng Y F. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂[J]. *Miner. Deposita*, 1990, 25(4): 246—250.
- [31] Zheng Y F, Hoefs J. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites[J]. *Miner. Deposita*, 1993, 28(2): 79—89.
- [32] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. *Stable Isotope Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2000. (in Chinese)
- [33] 石少华, 胡瑞忠, 温汉捷, 赵肖芒, 宋生琼, 魏文凤. 桂北沙子江铀矿床流体包裹体初步研究[J]. 矿床地质, 2011, 30(1): 33—34
Shi Shaohua, Hu Ruizhong, Wen Hanjie, Zhao Xiaomang, Song Shengqiong, Wei Wenfeng. Fluid inclusions in quartz veins of the Shazijiang uranium ore deposit, northern Guangxi, China[J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(1): 33—34
- [34] 赵凤民, 沈才卿. 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, 1986, 2(4): 193—199.
Zhao Fengmin, Shen Caiqing. Experimental researches on paragenetic condition for pyrite and pitchblende and its role in pitchblende formation process[J]. *Uranium Geology*, 1986, 2(4): 193—199. (in Chinese with English abstract)
- [35] Rye R O, Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review[J]. *Economic Geology*, 1974, 69: 826—842.
- [36] 黄世杰, 夏毓亮, 徐伟昌. 铲子坪铀矿床成因机制的同位素地质学研究[J]. 铀矿地质, 1985, 1(5): 10—18.
Huang Shijie, Xia Yuliang, Xu Weichang. The study of isotope geology for the genetic mechanism of Chanziping uranium deposit[J]. *Uranium Geology*, 1985, 1(5): 10—18. (in Chinese with English abstract)