

贵州金沙岩孔矿床成矿物质来源与沉积环境研究

徐进鸿^{1,2,3}, 王兵¹, 杨应宝¹, 王琼⁴

(1. 铜仁学院, 经济管理学院, 贵州铜仁, 554300; 2. 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, 贵州贵阳, 550081;
3. 铜仁学院, 梵净山国家研究院, 贵州铜仁, 554300; 4. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州贵阳 550025)

铀在核电和国防军工等新兴产业有着不可替代的用途, 美国、欧盟、英国等均将其列为战略性关键金属矿产而引起高度重视(US Department of Defense, 2013; European Commission, 2017)。核电具有碳排放量低、能量密度高、单机容量大以及能够提供持续稳定服务的特点, 是我国实现“双碳”目标的理想选择(王明弹, 2021)。但是我国铀矿资源储量和产量均严重不足, 长期大量依赖进口。研究显示我国 2020 年 80% 的铀矿资源依靠进口, 预测到 2030 年进口将达到 90%, 对外依存度居高不下, 存在被人“卡脖子”的风险, 寻找更多铀矿资源已是一项国家战略任务(李晓翠等, 2020; 王成等, 2021; World nuclear association, 2022)。磷块岩型铀矿床中的铀资源量为 1467 万 t, 占世界铀资源量的 22.6%, 是极具工业价值和研究意义的铀矿类型(IAEA, 2018)。贵州金沙岩孔矿床产于上震旦统-早寒武世灯影组白云岩上部, 是我国最具有代表性的磷块岩型铀矿床之一(张维乾等, 2018; 李治兴等, 2020), 其成岩成矿物质来源和沉积环境受到广泛关注。

$\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值可以用于识别海相沉积岩的物质来源和成岩作用中是否有生物热水作用的参与, 当比值小于 0.9, 认为成岩物质主要是碎屑物且与物源区较为接近; 当比值在 0.9-1 之间, 认为是与生物热水作用关系密切(Rangin et al., 1981)。磷块岩中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的含量分别为 6.87-16.11%、0.54-3.88% 和 0.27-8.63%, $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值介于 0.45-0.93 之间, 表明岩孔矿床形成于正常的海相沉积环境。

Y 与 Ho 具有相似的地球化学性质, 它们在风化淋滤等地质作用过程中同步迁移、沉淀; 而以离子形式存在时, Y^{3+} 又与 Ho^{3+} 具有不同的表层络合能力, 致使 Ho 元素在海洋中的沉积速率约为 Y 元素的 2 倍, 根据这种特性, Y/Ho 比值具有识别海相沉积环境和非海相沉积环境的作用(Bau and Dulski, 1995), 具有相似地球化学特征的元素还有 Zr 和 Hf (Godfrey et al., 1996)。研究表明上地壳的 Y/Ho 和 Zr/Hf 比值分别为 25 和 36(Rudnick and Gao, 2003), 而海水的分别为 44-74 和 85-130(Bau and Dulski, 1995; Godfrey et al., 1996)。岩孔矿床磷块岩中 Y 和 Ho 的含量分别为 170-1366 ppm 和 3.07-23.3 ppm, Y/Ho 为 55.37-66.16。 Zr 和 Hf 的含量分别为 6.04-18.2 ppm 和 0.358-2.75 ppm, Zr/Hf 比值为 6.55-20.07。这些地球化学比值说明陆源风化碎屑物质和海水自生来源的物质共同沉淀形成了金沙岩孔磷块岩型铀矿。

海洋中稀土元素来源主要受到地表河流控制, 其含量和配分模式图可以有效识别海相沉积物的物质来源(Murray et al., 1990)。岩孔矿床磷块岩中稀土元素在澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化配分模式图上具有相对平坦的配分模式图, 与形成于大陆边缘环境的沉积岩非常相似(Murray et al., 1990), 说明成岩成矿物质可能主要来源于陆源碎屑物质。

沉积物中微量元素的富集程度受到水体氧化还原环境的控制, 通过 U 、 V 、 Ni 和 REE 等氧化还原敏感元素的比值可以判断古沉积环境。 U 本身是一种氧化还原敏感的变价元素, 其富集程度受到沉积环境氧化还原程度的影响, 可以根据 U 和 Th 两种元素来判断氧化还原环境(Wignall, 1994)。以 $\text{U}+\text{Th}/3$ 来代表自生铀含量, 通过计算 $\delta\text{U}(\delta\text{U}=\text{U}/(1/2*(\text{U}+\text{Th}/3)))$ 来判断沉积环境, 当 $\delta\text{U}>1$ 代表缺氧环境; 当 $\delta\text{U}<1$ 代表正常的海水环境(Wignall, 1994)。此外, Th/U 比值也可以指示成矿发生的氧化还原环境(Jones and Manning, 1994; Kimura and Watanabe, 2001)。当 Th/U 比值介于 0-2 之间指示缺氧环境, 而 $\text{Th}/\text{U}>3.8$ 指示氧化环境。 V/Cr 、 Ni/Co 和 $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 比值与海洋的氧化还原环境有关。 $\text{V}/\text{Cr}>4.25$ 指示缺氧环境, $2<\text{V}/\text{Cr}<4.25$ 代表贫氧环境, 而

基金项目: 贵省教育厅高等学校科学研究项目青年项目(黔教技〔2022〕349号); 贵州省地质勘查基金项目(项目编号: MCHC-ZG20212206-2); 国家自然科学基金项目(批准号: No. U1603245); 铜仁市科技计划项目(铜市科研〔2022〕64号); 铜仁学院博士科研启动基金项目(批准号: trxyDH2106)

第一作者简介: 徐进鸿, 男, 1989 年生, 副教授, 主要从事矿床地球化学专业研究,

$V/Cr < 2$ 指示富氧环境(Jones and Manning, 1994)。 $0.84 < V/(V+Ni) < 0.89$ 指示缺氧环境， $0.54 < V/(V+Ni) < 0.82$ 代表贫氧环境， $0.46 < V/(V+Ni) < 0.60$ 表示氧化环境(Hatch and Leventhal, 1992; Authur and Sageman, 1994)

岩孔矿床磷块岩中 Th 和 U 含量分别为 0.17-0.233ppm 和 321-707ppm； δU 值最低为 1.99，全部大于 1；Th/U 比值最高为 0.01 和 0.48，全部小于 2。V、Cr 和 Ni 含量分别为 817-11517ppm、133-1959ppm 和 57.7-81.5ppm，V/Cr 比值最低为 5.19，V/(V+Ni) 比值最低为 0.92。这些地球化学参数表明岩孔矿床形成于缺氧沉积环境中。

研究表明海洋沉积物的 Ce 异常受古海水的氧化还原状态控制(Shields and Stille, 2001)，但只有当沉积样品具有平坦稀土元素配分模式和 $(La/Sm)_N$ 大于 0.35 时，Ce 异常才可作为海洋环境的指示剂(Morad and Felitsyn, 2001)。岩孔矿床磷块岩在 PAAS 标准化的稀土配分曲线具有近水平的特征， $(La/Sm)_N$ 比值最低为 0.77，表明该矿床形成后没有遭受明显的后期成岩作用和风化作用影响，Ce 异常可以代表沉积时的原始信息。磷块岩的 Ce 值为 0.41-0.46，在稀土元素配分模式图上显示明显的 Ce 负异常，说明岩孔矿床形成于缺氧还原环境。

参考文献：

- Authur M, Sageman B B. 1994. Marine Shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits. Annual Review of Earth and Planetary Science, 22(1): 499-551.
- Bau M, Dulski P. 1995. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research, 79(1-2): 37-55.
- European Commission. 2017. Study on the review of the list of Critical Raw Materials.
- Godfrey L V, White W M, Salters V J M. 1996. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(21): 3995-4006.
- Hatch J R, Leventhal J S. 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. Chemical Geology, 99(1-3): 65-82.
- IAEA. 2020. Uranium 2020: Resource, Production and Demand.
- Jones B, Manning D A. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. Chemical geology, 111(1-4): 111-129.
- Kimura H, Watanabe Y. 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary. Geology, 29(11): 995-998.
- Morad S, Felitsyn S. 2001. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. Sedimentary Geology, 143(3-4): 259-264.
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Jones D L, et al. 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. Geology, 18(3): 268-271.
- Rangin C, Steinberg M, Bonnot-Courtois C. 1981. Geochemistry of the Mesozoic bedded cherts of Central Baja California (Vizcaino-Cedros-San Benito): implications for paleogeographic reconstruction of an old oceanic basin. Earth and Planetary Science Letters, 54(2): 313-322.
- Rudnick R L, Gao S. 2003. The composition of the continental crust, in: Rudnick, R.L. (Eds.), The Crust: Elsevier-Pergamon, Oxford: 1-64.
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. Chemical Geology, 175(1-2): 29-48.
- US Department of Defense. 2013. Strategic non-proprietary materials.
- Wignall Paul B. 1994. Black shales. Clarendon Press Oxford.
- World Nuclear Association. 2022. The Nuclear Fuel Report: Expanded Summary-Global Scenarios for Demand and Supply Availability 2021-2040.
- 李晓翠, 李林强, 蔡煜琦. 2020. 中国天然铀资源保障策略研究. 铀矿地质, 36(03), 183-189.
- 李治兴, 秦明宽, 漆富成, 等. 2020. 含铀磷块岩型矿床研究现状和未来展望. 铀矿地质, 36(06): 520-528.
- 王成, 宋继叶, 张晓, 蔡煜琦. 2021.“两碳目标”下铀资源的保障能力及应对策略. 铀矿地质, 37(05), 765-779.
- 王明弹. 2021. 构建核能与新能源协同的电源结构. 中国电力报.
- 张维乾, 刘斌锋, 郑懋荣. 2018. 贵州岩孔含铀磷块岩矿床元素地球化学及其指示意义. 矿产勘查, 9(02): 253-259.