

CNIC-01864  
XYRIUG-0002

## 层间氧化带中稀土元素的赋存特征 初步研究

王金平

(核工业二〇三研究所, 陕西, 咸阳, 712000)

### 摘 要

砂岩型铀矿床中有关稀土元素的研究较少,在国内仅有对物源的示踪和其配分形式特征的研究。通过对吐哈盆地稀土元素在层间氧化带各地球化学作用带中赋存特征的研究,探讨了稀土元素在层间氧化作用中可能有的迁移特点,并对稀土元素的总量、轻重稀土元素的比值及 $\delta\text{Eu}$ 和 $\delta\text{Ce}$ 值等进行了对比研究,探讨了以上参数变化与层间氧化带分带的关系,以及对铀矿化的指示意义。

**关键词:** 砂岩型铀矿 层间氧化带 稀土元素 迁移特征

**Preliminary Study on the Existence Characteristics of Rare Earth  
Elements in the Interstratified Oxidized Zone**  
(*In Chinese*)

WANG Jinping

(No. 203 Institute of CNNC, Xianyang, Shaanxi, 712000)

**ABSTRACT**

There were few of studies on rare earth elements (REE) in sandstone hosted uranium deposits, except the study of sediments source tracing and REE distribution modalities. Based on the study of existence characteristics of REE in subzones of interstratified oxidized zone in Shihongtan uranium deposit, Tuhua basin, the possible migration features of REE was traced, and the significance of  $\Sigma$ REE, LREE/HREE ratios and  $\delta$ Eu,  $\delta$ Ce value during the interstratified oxidation were illustrated.

**Key words:** Sandstone hosted uranium deposit, Interstratified oxidized zone, Rare earth element, Migration feature

## 引言

砂岩型铀矿床中有关稀土元素(REE)的研究较少,在国内仅有对物源的示踪(彭新建, 2000)和其配分形式特征的研究(朱西养,等,2004);对稀土元素的分馏等与水岩反应及铀矿化的关系研究仅在国外见有报道(McLennan, et al., 1979. P. И. 戈利得什金,等,1992)。一些研究者(王果,等,2000)在层间氧化带砂岩型铀矿中注意到,在个别铀矿石样品中具有高于背景值 3~4 倍的 REE 富集,据此提出 REE 在层间氧化作用过程中可能存在从氧化带迁出、并在氧化—还原过渡带富集的现象。本文通过对层间氧化带不同地球化学作用带的系统采样分析后认为,尚没有充分的证据表明 REE 在层间氧化作用中存在系统而广泛的迁移现象,其铀矿石中增高的 REE 含量很可能是相当局部的 REE 迁移造成的,这种迁移甚至是“原地的”。但在不同的地球化学蚀变带中,稀土元素在总量、轻重稀土元素的比值和  $\delta\text{Eu}$  值具有各自的特征,依据这些特征可以作为层间氧化带分带的辅助地球化学指标。

### 1 地质背景

所研究的铀矿床位于吐哈盆地。该矿床属于典型的层间氧化带砂岩型铀矿床,铀矿床产于盆地南缘的艾丁湖斜坡带上。矿床的成矿主岩为中下侏罗统水西沟群( $J_{1-2}\text{sh}$ ),该套岩系属于陆相含煤碎屑岩建造。由下而上可以分为下侏罗统八道湾组( $J_1\text{b}$ )、三工河组( $J_1\text{s}$ )和中侏罗统西山窑组( $J_2\text{x}$ )。迄今为止的铀矿化只产于中侏罗统西山窑组,该组地层又被划分为 4 个岩性段。每个岩性段由下部的河流相砂体和上部的湖泊相泥岩构成,并在顶部以发育较为稳定的煤层而结束。

铀矿体分布在由泥岩(煤层)构成隔水层的砂岩含水层中,有关矿床的成因,被归咎于与层间氧化作用有关(权志高,等,2001;彭新建,等,2003)。铀矿体的分布严格限制在层间赤(褐)铁矿化带与未氧化的围岩附近(见图 1)。控矿的层间氧化带具有明显的分带性,即沿地下水流动方向发育氧化带(又可以进一步划分为强氧化带和弱氧化带)、氧化—还原过渡带(铀矿石带)和还原带(原生岩石带)。

### 2 样品采集和分析方法

#### 2.1 样品采集

所研究的 26 件样品采自某铀矿床 37 号剖面,该剖面产出有与层间氧化带有关的良好卷状铀矿体。剖面由 9 个钻孔构成,可以明显的区分出氧化带(强氧化亚带和弱氧化亚带),氧化—还原过渡带和原生岩石带。其中包括强氧化亚带样品 4 件,弱氧化亚带样品 12 件,氧化—还原过渡带样品 9 件和原生带样品 1 件。所有的样品均采自钻孔岩心,岩性均为中—粗粒的砂岩,采样时尽量保证样品在粒度上的均一性,以尽可能消除因碎屑物粒度组成上的差异而引起的 REE 含量上的变化。在矿区附近还采集了不同产状的地下水样品 10 件。这些样品包括蚀源区出露泉,区域排泄区—艾丁湖湖水以及铀矿床产出部位径流区含矿含水层中的地下水。其中地下水样品采自专门施工的水文地质孔,由定深采样的方法获得。

#### 2.2 分析方法

岩、矿石样品的稀土元素由南京大学内生金属矿床国家重点实验室在德国菲尼根质谱公司产 Finnigan Mat Element 型质谱仪上,采用  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  法和国际标准实验室(GBPG-1

和 OU-6)标准测定,相对误差 $\leq 10\%$ 。水样的稀土元素分析由南京大学内生金属矿床国家重点实验室采用法国产 JY38S 单道扫描型高频电感耦合等离子直读光谱仪(ICP-AES)测定,测定条件:功率 0.9 kW,频率 40.68 MHz,焦距 1 m,实际分辨率 0.005 nm,波长范围 165~800 nm,检测下限 0.01~0.1 mg/L, RSD $\leq 2\%$ 。

### 3 分析结果及讨论

岩石样品的分析结果列于表 1,水样的分析结果列于表 2。

(1) 层间氧化带各亚带在稀土元素的配分上表现出高度的一致性(见图 1),呈现强烈的 Eu 亏损。因为 REE 在地下水中实际上是不可溶的(Rollison H. R., 1992),所以该配分形式反映了构成成矿主岩的物源区的岩石成分的配分特征(Fleet, 1984; McLennan, 1989)。因此,可以推断整个成矿围岩具有统一的物源、沉积环境和构造背景。

(2) 在层间氧化带的各亚带砂岩中,强氧化亚带砂岩的 $\Sigma$ REE 含量最高(见图 2),达  $190.980 \times 10^{-6}$ ;弱氧化亚带和原生带砂岩的最低,分别为  $166.451 \times 10^{-6}$  和  $141.988 \times 10^{-6}$ ;而过渡带砂岩的 $\Sigma$ REE 处于中值,为  $175.652 \times 10^{-6}$ 。需要指出的是原生带样品只有 1 个,而该值处于弱氧化亚带各分析值之间,因此,原生带砂岩的 $\Sigma$ REE 含量可能略有低估。在表示轻重稀土元素分馏程度的 LREE/HREE 上,其表现趋势与 $\Sigma$ REE 含量完全一致,即强氧化亚带具有最高的轻重稀土元素比值,为 13.328(见图 2),原生带具有最低值,为 11.943,而氧化还原过渡带砂岩居中为 12.833。由于层间氧化带中稀土元素的赋存与黏土关系较为密切(彭新建,2003),因此,强氧化亚带中 $\Sigma$ REE 的增高可归咎于由于黏土化、赤铁矿化作用而引起的黏土质含量的增高(王金平,等,2005)所致;LREE/

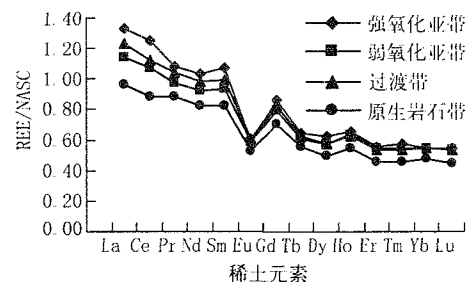


图 1 某铀矿床 37 号剖面不同分带稀土元素配分图  
据表 3 数据绘制

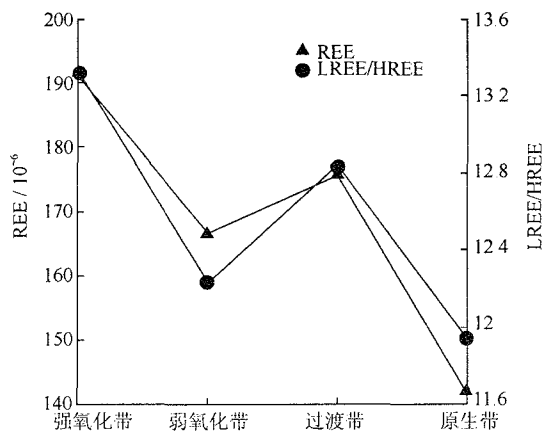


图 2 层间氧化带各亚带 REE 含量和 LREE/HREE 变化趋势图

表1 吐哈盆地某铀矿床37号剖面稀土元素分析结果

( $\mu\text{g/g}$ )

样号	分带	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	$\Sigma\text{REE}$	LREE/ HREE
T031	强	4.145	47.620	96.095	9.471	35.371	6.844	0.725	5.090	0.617	4.128	0.802	2.214	0.356	1.939	0.302	196.126	15.448	211.574	12.696
T033	强	4.651	37.047	76.538	7.200	27.572	5.338	0.731	3.940	0.471	3.100	0.620	1.687	0.249	1.537	0.245	154.426	11.849	166.275	13.033
T035	强	3.889	39.034	80.702	7.967	29.299	5.446	0.718	4.195	0.524	3.220	0.635	1.844	0.273	1.639	0.250	163.166	12.580	175.746	12.970
T036	强	4.935	46.611	97.772	9.659	35.285	6.809	0.752	4.746	0.574	3.417	0.652	1.874	0.269	1.658	0.248	196.888	13.438	210.326	14.652
平均值		4.405	42.578	87.777	8.574	31.882	6.109	0.732	4.493	0.547	3.466	0.677	1.905	0.287	1.693	0.261	177.652	13.329	190.980	13.328
T040	弱	4.192	40.787	86.318	8.238	30.688	6.027	0.557	4.414	0.526	3.018	0.610	1.788	0.244	1.479	0.225	172.615	12.304	184.919	14.029
T041	弱	6.030	31.085	66.015	6.472	23.113	4.250	0.845	3.363	0.424	2.794	0.603	1.813	0.282	1.687	0.276	131.780	11.242	143.022	11.722
T046	弱	6.353	34.817	73.348	7.293	26.687	5.014	0.751	4.099	0.491	3.294	0.685	1.977	0.288	1.773	0.263	147.910	12.870	160.780	11.493
T047	弱	4.986	37.101	76.101	7.325	28.288	5.292	0.705	4.226	0.515	3.280	0.694	1.957	0.291	1.827	0.290	154.812	13.080	167.892	11.836
T048	弱	3.753	48.852	99.992	10.018	37.821	7.026	0.823	5.128	0.618	3.662	0.723	1.950	0.278	1.684	0.264	204.532	14.307	218.839	14.296
T056	弱	13.820	47.679	97.534	9.639	36.865	6.941	0.807	5.353	0.673	4.176	0.864	2.513	0.374	2.339	0.368	199.465	16.660	216.125	11.973
T057	弱	3.956	32.977	68.495	6.857	25.373	4.626	0.718	3.530	0.425	2.655	0.510	1.487	0.208	1.280	0.196	139.046	10.291	149.337	13.511
T058	弱	4.300	30.305	60.075	6.891	25.314	4.589	0.685	3.759	0.491	2.922	0.615	1.683	0.244	1.565	0.229	127.858	11.507	139.366	11.111
T062	弱	5.213	34.363	66.624	7.538	27.573	5.052	0.676	3.938	0.504	2.897	0.612	1.628	0.237	1.513	0.217	141.824	11.546	153.370	12.284
T063	弱	4.868	40.958	79.589	7.777	33.797	6.217	0.680	4.650	0.578	3.345	0.678	1.837	0.264	1.677	0.234	169.018	13.264	182.282	12.743
T064	弱	4.187	29.254	58.868	6.680	25.199	4.515	0.698	3.678	0.483	2.851	0.603	1.667	0.244	1.562	0.226	125.214	11.314	136.527	11.067
T065	弱	7.203	28.541	58.825	6.649	24.478	4.520	0.727	3.838	0.527	3.172	0.686	1.905	0.283	1.839	0.269	123.741	12.518	136.258	9.885
平均值		5.700	36.528	74.998	7.681	28.607	5.330	0.727	4.152	0.519	3.182	0.657	1.856	0.272	1.687	0.257	153.871	12.581	166.451	12.231
T059	过渡带	26.175	39.438	76.096	8.627	31.996	5.849	0.613	4.295	0.546	2.992	0.596	1.632	0.228	1.482	0.204	162.618	11.976	174.594	13.579
T061	过渡带	71.795	36.443	70.186	8.051	29.960	5.417	0.744	4.334	0.577	3.398	0.729	2.065	0.314	2.122	0.311	150.800	13.849	164.649	10.889
T050	过渡带	11.695	35.557	73.650	7.711	28.856	5.574	0.858	4.247	0.540	3.441	0.733	2.076	0.312	1.849	0.285	152.206	13.483	165.689	11.289
T054	过渡带	72.355	38.865	79.293	7.816	28.445	5.503	0.683	3.978	0.477	3.235	0.643	1.833	0.267	1.606	0.253	160.605	12.292	172.897	13.066

续表

样号	分带	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	ΣREE	LREE/ HREE
T037	过渡带	22.233	38.904	83.676	8.006	30.269	5.223	0.723	4.143	0.483	3.187	0.624	1.782	0.263	1.661	0.268	166.801	12.411	179.212	13.440
T039	过渡带	75.301	49.674	95.256	9.019	34.858	6.683	0.843	4.849	0.544	3.384	0.664	1.733	0.262	1.531	0.239	196.333	13.206	209.539	14.867
T043	过渡带	109.785	39.541	80.688	8.093	29.246	5.442	0.668	3.910	0.507	2.941	0.586	1.622	0.253	1.522	0.250	163.678	11.591	175.269	14.121
T066	过渡带	104.561	38.969	74.346	8.581	31.616	5.883	0.722	4.505	0.565	3.279	0.661	1.823	0.267	1.732	0.252	160.116	13.084	173.200	12.238
T068	过渡带	26.118	36.258	72.478	8.201	30.142	5.493	0.852	4.326	0.548	3.051	0.619	1.742	0.253	1.618	0.237	153.423	12.392	165.815	12.381
平均值		57.780	39.294	78.408	8.234	30.599	5.674	0.745	4.287	0.532	3.212	0.651	1.812	0.269	1.680	0.255	162.953	12.698	175.652	12.833
T072	原生带	5.722	30.909	62.184	6.970	25.631	4.676	0.649	3.697	0.475	2.755	0.569	1.567	0.229	1.466	0.213	131.018	10.970	141.988	11.943

HREE 的增高则是因为强烈的黏土化作用,可使赋存于副矿物中的重稀土元素析出,而随流体向前迁移。氧化—还原过渡带中,无论是 $\Sigma$ REE 含量,还是 LREE/HREE,均高于弱氧化亚带,表明该亚带经历了比弱氧化亚带更为强烈的水—岩反应,因此,该亚带原生岩石带和弱氧化亚带 $\Sigma$ REE 含量的增高,可能是由于更高的黏土含量和有机质含量所致。

表 2 某矿区不同产状水的稀土元素含量测定结果<sup>1)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )

样号	取样位置	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	$\Sigma$ REE <sup>2)</sup>
S1	火山岩出露泉	0.071	0.071	0.164	0.019	0.080	0.019	<0.001	0.020	0.005	0.453
S4	zk13w4,147 m	0.058	0.036	0.044	0.007	0.028	0.004	0.002	0.002	0.003	0.186
S5	zk15w1,70 m	0.054	0.085	0.120	0.012	0.034	0.004	0.002	0.006	0.003	0.320
S7	zk15w3,165 m	0.038	0.113	0.150	0.016	0.05	0.007	0.003	0.007	<0.001	0.384
S9	zk39w5g,305 m	0.047	0.007	0.009	0.001	0.004	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.069
S10	zk39w5g,325 m	0.017	0.01	0.019	0.001	0.006	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	0.055
S11	zk39w5,305 m	0.057	0.033	0.021	0.005	0.017	0.002	0.002	0.003	<0.001	0.140
S12	zk39w5,325 m	0.032	0.066	0.072	0.009	0.030	0.005	0.002	0.003	<0.001	0.219
S13	zk39w5,345 m	0.060	0.079	0.170	0.013	0.041	0.006	0.002	0.007	0.005	0.388
S18	艾丁湖水	0.346	0.038	0.074	0.005	0.029	0.002	0.012	<0.001	0.003	0.520

1) 据彭新建,2000,简化。

2) 表中未列出低于检测限的稀土元素。

(3) 尽管 REE 在层间氧化带的各亚带中,其含量和 LREE/HREE 比值上存在差异,但总的来说,这种差异还不足以得出 REE 从氧化带溶出,随成矿流体(地下水)迁移,并在氧化—还原过渡带富集结论。事实上,在现代矿床地下水中,稀土元素的平均含量仅为  $0.236 \times 10^{-9}$  (表 2, S4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 平均),这与成矿主岩平均稀土元素含量  $141.988 \times 10^{-6}$  相比几乎要差 6 个数量级。而蚀源区样品(S1)和区域排泄区样品(S18)的含量分别为  $0.453 \times 10^{-9}$  和  $0.520 \times 10^{-9}$  (表 2),三者基本处于一个水平上,这表明某铀矿床地下水在径流过程中没有携带来自围岩的 REE,因此,层间氧化带岩石样品中 REE 含量的变化很难用成矿流体中所携带的 REE 变化来解释,而很可能是由局部的溶蚀、迁移(以固相颗粒形式)进行。

(4) 王果等(2000)曾报道过在伊犁盆地某铀矿床的铀矿石中检测到两个铀矿石样品 REE 含量明显高于围岩的现象(见表 3),除 Tm, Yb 和 Lu 三种重稀土元素外,其 REE 总量可以达到原岩的 3~4 倍左右。但这一想象是非常特殊的,这种个别铀矿石样品中出现的 REE 异常现象,很可能和 REE 的非常局部的迁移和富集有关,甚至是“原地”的。由于在铀矿石带附近通常存在因有机质和黄铁矿等被氧化而产生的酸性环境(酸化前锋亚带),这对 REE 的淋蚀有利(Michard A., 1989),但可以推测其迁出的 REE,无论在流体中是以  $[\text{REE}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$  形式(McLennan, et al., 1979),还是以有机胶体颗粒(Aline D., et al., 2000)的形式迁移,均很快就会沉淀到附近的含有机质、黏土质丰富的岩石或矿石中。事实上, Nes-

bitt(1979)的研究指出,尽管在风化作用过程中,REE 可能被活化出来,但是它们又在风化壳中再沉淀下来。陈志澄等(1994) 在研究华南花岗岩风化壳中有机质与 REE 的溶出、迁移和富集模拟实验时也指出:“溶出过程中配位反应与水解反应同时出现,溶出和在风化壳中保存同时进行”。

表 3 伊犁盆地某铀矿床各类岩石稀土元素含量分析结果<sup>1)</sup> ( $\times 10^{-6}$ )

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
砂岩铀矿石															
K-3	101.9	224.3	9.78	93.58	13.61	1.53	4.36	1.63	4.48	0.80	6.77	0.30	1.39	0.21	464.64
W-1	78.93	194.3	9.86	79.83	12.58	1.45	4.76	1.81	1.15	0.77	5.18	0.30	1.15	0.18	392.25
基岩															
S-1	93.36	205.6	12.44	103.0	22.91	3.11	8.15	2.66	9.08	1.49	11.45	0.44	2.34	0.33	476.45
S-2	13.78	26.18	4.64	15.95	2.98	0.32	1.04	0.74	0.97	0.28	1.63	0.13	0.29	0.09	69.02
无矿围岩															
W-15	18.99	40.35	4.28	15.40	2.95	0.52	2.70	0.44	2.31	0.51	1.35	0.23	1.30	0.20	91.59
W-18	18.84	41.23	4.62	16.81	3.25	0.56	3.01	0.55	2.71	0.63	1.59	0.27	1.42	0.23	122.9

1) 据王果等,2000。由南京大学内生金属矿床成矿作用研究国家重点实验室 ICP-AES 室测试。

(5)  $\delta$ Eu 和  $\delta$ Ce 值的环境指示意义。 $\delta$ Eu 值对其所经历的地球化学环境的氧化还原电位具有一定的指示意义(刘英俊,等,1987)。在计算  $\delta$ Eu 和  $\delta$ Ce 时,首先将不同亚带采集的样品分析数据进行算术平均,然后选用北美页岩成分 NASC 作标准化(Gromet et al., 1984)(见表 4),计算  $\delta$ Eu 和  $\delta$ Ce。 $\delta$ Eu 的计算公式按照 Taylor 和 McLennan(1985)建议的几何平均值计算:

$$\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N)^{0.5}$$

$\delta$ Ce 的计算公式为:

$$\delta\text{Ce} = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N) \quad (\text{Elderfield, et al., 1982})$$

计算结果见表 3。

$\delta$ Eu 和  $\delta$ Ce 在成矿层间氧化带中的变化范围均很小: $\delta$ Eu 为 0.61~0.69, $\delta$ Ce 为 0.96~1.04。但两者在成矿层间氧化带中的规律性依然比较明显: $\delta$ Eu 值随氧化作用的减弱而递增,而  $\delta$ Ce 值随氧化作用的减弱而递减,这两个参数的表现刚好相反(见图 3)。 $\delta$ Ce 由氧化带的微弱正异常向原生岩石带的微弱负异常的演化,可以归因于氧化环境中  $\text{Ce}^{4+}$  呈  $\text{CeO}_2$  形式从流体沉淀到岩石(Rollison H. R., 1992)中有关。 $\delta$ Eu 值的增高表明岩石还原容量的提高(刘英俊,等,1987)。 $\delta$ Eu 和  $\delta$ Ce 在成矿层间氧化带中的规律性变化,意味着与铀矿化有关的成矿层间氧化带具有稳定和持续的流体作用。这里稳定的含义不单包括流体的动力学,而且还应该包括流体的地球化学性质,如 pH, Eh 以及温度等。



表 4 吐哈盆地某铀矿床 37 号剖面稀土元素标准化结果(NASC)

 $10^{-6}$ 

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$
强氧化亚带	1.33	1.25	1.09	1.03	1.07	0.59	0.86	0.64	0.63	0.65	0.56	0.57	0.55	0.54	1.04	0.61
弱氧化亚带	1.14	1.07	0.97	0.92	0.94	0.59	0.80	0.61	0.57	0.63	0.55	0.54	0.54	0.54	1.01	0.68
过渡带	1.23	1.12	1.04	0.99	1.00	0.60	0.82	0.63	0.58	0.63	0.53	0.54	0.54	0.53	0.99	0.66
原生带	0.97	0.89	0.88	0.83	0.82	0.52	0.71	0.56	0.50	0.55	0.46	0.46	0.47	0.44	0.96	0.69

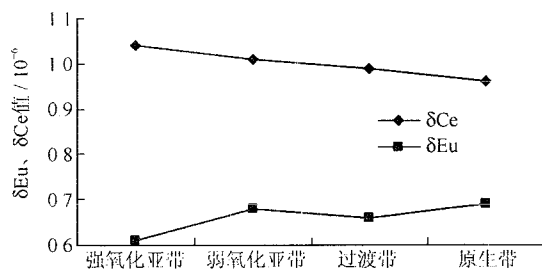


图3 吐哈盆地某铀矿矿床37号剖面不同分带 $\delta\text{Ce}$ 和 $\delta\text{Eu}$ 变化趋势图  
据表3数据绘制

#### 4 结 论

(1) 层间氧化带中,REE 具有强氧化亚带最高、弱氧化亚带最低和氧化—还原过渡带居中的特征,这一特征可以作为对层间氧化带划分的参考因素之一。

(2) REE 在层间氧化过程中,并未出现从氧化带被氧化迁出、在氧化—还原过渡带富集的现象,REE 含量的局部增高与黏土含量、有机质的增高有关,这种变化是局部的、甚至是“原地的”。

(3) 利用稀土元素  $\delta\text{Eu}$  和  $\delta\text{Ce}$  值,可以判断岩石所处的氧化—还原环境。 $\delta\text{Eu}$  值随氧化作用的减弱而递增,而  $\delta\text{Ce}$  值随氧化作用的减弱而递减。