

邹家山矿床超常富集铀矿石 Ti 的赋存特征 及其铀成矿意义*

王 运¹, 胡宝群^{1**}, 高海东¹, 邱林飞^{1,2}, 孙占学¹, 郭福生¹, 周万蓬¹, 吴志春¹

(1 东华理工大学 地球科学学院, 江西 南昌 330013; 2 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘 要 邹家山矿床位于赣杭构造火山岩铀成矿带与大王山-于山花岗岩型铀成矿带的复合叠加部位。矿体产于下白垩统鹅湖岭组上段碎斑熔岩和打鼓顶组上段流纹英安岩中, 呈脉状、细脉状, 主要受 NE 向邹家山-石洞断裂带控制。围岩蚀变主要为萤石化、伊利石化、黄铁矿化、绿泥石化、碳酸盐化等。文章通过野外地质调查、地球化学分析、电子探针分析及矿物自动定量分析等方法, 对该矿床超常富集铀矿石中 Ti 的赋存特征展开研究, 结果表明, 超常富集铀矿石中 $w(\text{TiO}_2)$ 和 $w(\text{U})$ 特征与前人研究的 $w(\text{TiO}_2)$ 和 $w(\text{U})$ 呈非线性正相关的结果不同。超常富集铀矿石中平均 $w(\text{TiO}_2)$ 仅是围岩的 1.90 倍, 而平均 $w(\text{U})$ 却是围岩的 565 倍, TiO_2 与 U 相比富集程度并不高。元素相关性研究发现超常富集铀矿石中 $w(\text{TiO}_2)$ 与 $w(\text{U})$ 呈中度负相关, 与易形成络阴离子的 F、S、 P_2O_5 含量关系不明显, 而 $w(\text{U})$ 与 F、S、 P_2O_5 含量呈正相关, 说明成矿环境中 U 与 Ti 物理化学性质差别较大, 物质来源可能不同。超常富集铀矿石中 Ti 主要赋存于钛铀矿中。钛铀矿呈自形-半自形, 大小约 1~75 μm , 大量分布于白云石、铁白云石等边缘。钛铀矿既包裹着早期的沥青铀矿, 又被晚期的沥青铀矿包裹。经研究分析认为, 铀矿石中 Ti 主要来源于赋矿围岩中的黑云母蚀变, 胶体 TiO_2 矿物对 U 的强吸附性有利于钛铀矿的形成, 并促使 U 在地球化学障处超常富集。但铀成矿后期, 热液中 Ti 几乎耗尽, 钛铀矿不再新增, 伴随成矿环境的改变, 部分钛铀矿缓慢溶蚀以及被新形成的沥青铀矿交代, 引起 Ti 流失, 导致超常富集铀矿石中 $w(\text{U})$ 与 $w(\text{TiO}_2)$ 为中度负相关。

关键词 地球化学; 超常富集; 钛铀矿; Ti 的赋存形式; 铀成矿作用; 邹家山矿床

中图分类号: P619.14

文献标志码: A

Modes of occurrence of Ti in supernormal enriched uranium ore of Zoujiashan deposit and its significance for uranium mineralization

WANG Yun¹, HU BaoQun¹, GAO HaiDong¹, QIU LinFei^{1,2}, SUN ZhanXue¹, GUO FuSheng¹,
ZHOU WanPeng¹ and WU ZhiChun¹

(1 School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2 Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract

The Zoujiashan deposit is located in the composite superimposition of the Ganhang structural volcanic rock uranium metallogenic belt and the Dawangshan-Yushan granite type uranium metallogenic belt. The orebodies occur in the porphyry lava of the Upper Ehuling Formation and rhyolite dacite of the Upper Daguding Formation of the Lower Cretaceous. The wall rock alterations include mainly fluoritization, illitization, pyritization, chloritization and carbonation. By means of field geological survey, geochemical analysis, electron microprobe analysis

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41472069,41572185), 中国地质调查局地质调查项目(编号:DD20190128)和东华理工大学博士启动基金(编号:DHBK2019051)联合资助

第一作者简介 王 运,男,1985年生,高级工程师,博士,主要从事岩矿地球化学研究。Email:357768473@qq.com

** 通讯作者 胡宝群,男,1965年生,教授,博士,主要从事岩矿地球化学研究。Email:bqhu@ecit.cn

收稿日期 2020-05-06;改回日期 2020-10-31。秦思婷编辑。

and mineral liberation analyser, the authors studied modes of occurrence of titanium in the ore. The results show that the content characteristics of TiO_2 and U in the supernormal enriched uranium ore are different from those of the previous studies, which argue for the nonlinear positive correlation between the content of TiO_2 and U. The average content of TiO_2 in the ore is only 1.90 times that in the surrounding rock, while the average content of U is 565 times that in the surrounding rock. Compared with U, the enrichment of TiO_2 is not high. The element correlation study shows that the content of TiO_2 and U in the ore shows moderately negative correlation. The relationship between the content of TiO_2 and the content of F, S and P_2O_5 , which is easy to form complex anion is not obvious, but the content of U is positively correlated with the content of F, S and P_2O_5 . These data indicate that the physicochemical properties of U and Ti are quite different in metallogenic environment, and the material sources may be different. Ti mainly occurs in brannerite. The brannerite is euhedral and subhedral, with a size of 1~75 μm . It is widely distributed at the edge of dolomite and ankerite. Brannerite is wrapped not only by the early uraninite but also by the late uraninite. It is considered that Ti of uranium ore is mainly derived from biotite alteration in host rock. The strong adsorption of uranium by colloidal TiO_2 minerals is beneficial to the formation of uraninite and promotes the supernormal enrichment of uranium at geochemical barrier. However, brannerite would not increase because Ti of hydrothermal solution is almost exhausted at the late stage of uranium mineralization. With the change of metallogenic environment, some brannerite is slowly dissolved and replaced by newly formed uraninite, which leads to the loss of Ti, resulting in moderate negative correlation between $w(\text{U})$ and $w(\text{TiO}_2)$ in supernormal enriched uranium ore.

Key words: geochemistry, supernormal enrichment, brannerite, occurrence form of Ti, uranium metallization, Zoujiashan deposit

随着铀矿床的开采,铀矿石中含Ti逐渐引起了国内外学者注意。Ti化学性质较为稳定,是铀矿石选冶过程中很难去除的杂质。同时,铀矿石中Ti含量明显高于围岩,且国内外铀矿床普遍存在U与Ti含量呈非线性正相关性(Saager et al., 1983; 王运, 2011; Singh et al., 2013; Miloš, 2016; 胡宝群等, 2016; Macmillan et al., 2017; 何升等, 2018; 王守敬, 2019; Mesbah et al., 2019),说明Ti可能参与了铀成矿作用。虽然国内外对铀矿石中含Ti铀矿物的赋存特征研究已较为广泛(Makar'ev et al., 2010; Singh et al., 2013; 章邦桐等, 2014; 王运等, 2014; Miloš, 2016; Macmillan et al., 2017; 王贵等, 2017; 何升等, 2018; 王守敬, 2019; Mesbah et al., 2019),但很少涉及Ti对U成矿作用的研究。相山铀矿田矿石中的Ti含量明显高于围岩,且 $w(\text{TiO}_2)$ 与 $w(\text{U})$ 呈非线性正相关(王运, 2011; 王倩等, 2015; 胡宝群等, 2016; 林锦荣等, 2017)。王峰等(2017)进一步研究发现,酸交代铀矿石 $w(\text{TiO}_2)$ 明显高于碱交代铀矿石。王运(2011)通过电子探针分析,初步查明邹家山铀矿床钛铀矿的赋存特征,常见钛铀矿包裹金红石或锐钛矿边缘生长,认为Ti来自于围岩。胡志华等(2018)通过电子探针分析,发现邹家山铀矿床

钛铀矿为细小板柱状半,自形-自形,认为其是在中高温酸性成矿流体中快速结晶所形成。王运(2018)通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定,发现邹家山铀矿床钛铀矿为重稀土富集型,钛铀矿形成于中低温酸性热液。本区主要存在2次主铀成矿热液活动(邵飞, 2007)。第1次发生在早白垩世(约120~105 Ma),以富Na、U、Th等为代表的中高温(>250℃)碱性热液活动,形成主要以钠长石化为标志的碱交代型铀矿化;第2次发生在晚白垩世(约100~80 Ma),以富F、U、Ti、Th、REE等为代表的中低温(150~250℃)酸性-弱酸性热液活动,形成萤石-水云母型铀矿化(邵飞, 2007; 胡宝群等, 2016; 王运, 2018)。

邹家山矿床矿石中Ti含量明显高于围岩, $w(\text{TiO}_2)$ 与 $w(\text{U})$ ($w(\text{U}) < 1.04\%$)呈非线性正相关,而超常富集铀矿石($w(\text{U}) > 3.00\%$)中Ti的含量并未随U含量的增高而增加。同时,前人对邹家山矿床含Ti矿物的研究多局限于利用电子探针分析含Ti矿物,定性估算含Ti矿物的多少,无法为铀矿选冶工艺的改进提供较准确的含Ti矿物数据,且对Ti的来源及在铀成矿中的作用很少提及。因此,急切需要开展超常富集铀矿石中Ti的赋存特征、来源及对

铀成矿的作用研究。本文在地球化学分析和电子探针分析的基础上,挑选1件具有代表性的典型样品开展矿物自动分析,较为准确地获得了矿石中含Ti矿物种类、含量、赋存特征及Ti在各矿物中的含量;在此基础上,结合前人实验研究成果探讨Ti的来源及其对铀成矿的作用。

1 地质背景

相山铀矿田位于江西省抚州市乐安县,大地构造位置处于赣杭构造火山岩铀成矿带与大王山-于山花岗岩型铀成矿带的复合叠加部位,是中国最大的岩浆岩型热液铀矿田,平面上存在东碱、西酸的演化趋势,而且在垂向上还存在上酸、下碱的演化规律(范洪海等,2003)。

邹家山矿床位于相山矿田西部NE向邹家山-石洞断裂带的东侧(图1a),是矿田内资源储量最多,U品位最高的矿床。矿区地层出露简单,主要为下白垩统鹅湖岭组上段碎斑熔岩。矿区深部及外围发育下白垩统鹅湖岭组下段晶屑玻屑凝灰岩、下白垩统打鼓顶组上段流纹英安岩(图1b)。矿床内断裂构造主要为NE向邹家山-石洞断裂带。该断裂带的主断裂走向为 $30^{\circ}\sim 60^{\circ}$,倾向NW,倾角 $65^{\circ}\sim 80^{\circ}$,断裂带全长约10 km,宽约200~300 m,是由一系列平行的首尾相接的裂隙带组成;其次为如意亭-邹家山-书堂-阳家山弧形火山断陷构造,该火山断陷构造在平面上呈弧形,在剖面上各岩层或岩性段呈阶梯状向火山盆地中心倾。在阶梯状内倾岩性界面附近岩石破碎,微裂隙十分发育。区内未见岩浆岩出露,在矿床深部发育流纹英安斑岩,其为深灰色、灰绿色,斑状结构,块状构造,呈脉状、岩枝状侵入于下白垩统中,脉宽约1~30 m,长约50~200 m。该矿床矿体严格受断裂控制,呈脉状、细脉状。铀矿石类型为酸交代型和碱交代型矿石,赋矿围岩主要为碎斑熔岩和流纹英安岩。围岩蚀变主要为萤石化、伊利石化、黄铁矿化、绿泥石化、碳酸盐化等。

2 取样和测试方法

本次实验样品取自邹家山矿床15号竖井4号矿带-170 m、-210 m、-250 m中段的矿体。将矿石样品制备成薄片进行镜下观察,并在测定微量元素

基础上,挑选富U样品($w(U)>3.00\%$)的薄片,利用JXA-8100电子探针和矿物自动定量分析系统(MLA)对铀矿物的显微关系,尤其是Ti的分布及钛铀矿的赋存特征等进行研究。

常量微量元素的测定是在澳实分析检测(广州)有限公司采用X射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等完成,另外还利用红外硫碳测定仪(LECO)和离子电极等测定了C、S、F元素。

电子探针分析在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室电子探针室完成。电子探针的型号为JEOL JXA-8100,加速电压为15.0 kV,电流 $10\ \mu\text{A}$,探针束流为 $1.00\times 10^8\ \text{A}$,束斑大小为 $1\ \mu\text{m}$,能谱型号为Inca ENERGY,检测限 100×10^{-6} ,所用标准样品为美国国家标准局的53个国际标准样品。

矿物自动定量分析实验在中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所完成。按矿物自动定量分析测试要求(贾木欣,2007),在电子探针分析基础上挑选1件包含矿物种类多、铀矿物颗粒相对较大、铀矿物接触边界明显的样品,将样品粉碎至200目左右,开展矿物定量分析。

3 地球化学特征

对超常富集铀矿石进行化学测试分析(表1),测试结果 $w(U)$ 为 $3.45\%\sim 9.38\%$,平均为 5.65% ; $w(\text{TiO}_2)$ 为 $0.50\%\sim 1.58\%$,平均为 0.95% ; $w(\text{Th})$ 为 $0.55\%\sim 3.87\%$,平均为 1.91% ; $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 $1.39\%\sim 5.96\%$,平均为 3.72% ; $w(\text{SiO}_2)$ 为 $25.34\%\sim 53.62\%$,平均为 39.08% ; $w(\text{F})$ 为 $1.07\%\sim 6.05\%$,平均为 3.41% ; $w(\text{C})$ 为 $0.04\%\sim 1.66\%$,平均为 0.34% ; $w(\text{S})$ 为 $1.10\%\sim 3.61\%$,平均为 2.35% 。

超常富集铀矿石成分与围岩相比, SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、LREE含量减少, Fe_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO 、F、C、S、U、 $\sum\text{REE}+\text{Y}$ 、HREE、烧失量增加。超常富集铀矿石平均 $w(\text{TiO}_2)$ 是围岩的1.90倍,与 $w(U)$ 相比富集并不高。超常富集铀矿石U、S、F、 P_2O_5 等平均含量是围岩的565倍、33.57倍、31.00倍、18.60倍,说明U与S、F、 P_2O_5 共同富集。

利用数据分析SPSS17.0软件,研究 TiO_2 和U与其他化学成分的相关性发现:① $w(\text{TiO}_2)$ 与 $w(\text{K}_2\text{O})$ 呈显著正相关,与 Al_2O_3 、 MgO 、Th、HREE、 $\sum\text{REE}+\text{Y}$ 含量呈中度正相关,与LREE含量低度正相关; TiO_2 含

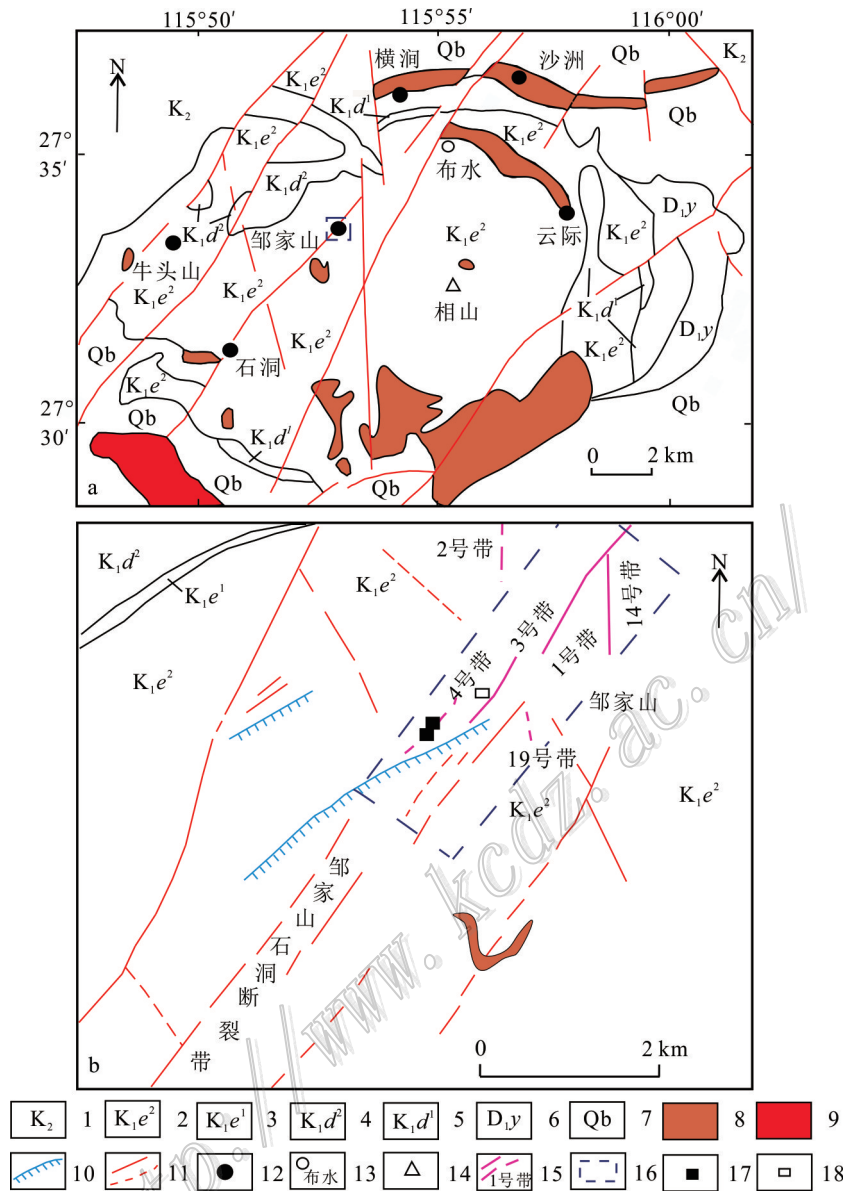


图1 相山矿田(a)与邹家山矿床(b)地质略图

1—上白垩统红层;2—下白垩统鹅湖岭组上段;3—下白垩统鹅湖岭组下段;4—下白垩统打鼓顶组上段;5—下白垩统打鼓顶组下段;6—泥盆统云山组;7—青白口系;8—花岗岩斑岩;9—花岗岩;10—火山塌陷构造;11—实测、推测断裂构造;12—铀矿床;13—地名;14—山峰;15—矿体和矿带编号;16—矿床范围;17—采样位置;18—15号竖井

Fig. 1 Geological sketch map of the Xiangshan orefield (a) and Zoujiashan deposit (b)

1—Late Cretaceous red beds; 2—Upper member of the Ehuling Formation of Lower Cretaceous; 3—Lower member of the Ehuling Formation of Lower Cretaceous; 4—Upper member of the Daguding Formation of Lower Cretaceous; 5—Lower member of Daguding Formation of Lower Cretaceous; 6—Yunshan Formation of Lower Devonian; 7—Qingbaikou system; 8—Granite porphyry; 9—Granite; 10—Volcanic collapse structure; 11—Measured and inferred fault structure; 12—Uranium deposit; 13—Place name; 14—Mountain peak; 15—Orebody and belt number; 16—Deposit range; 17—Sampling location; 18—No. 15 shaft

量与U含量为中度负相关,与SiO₂、Fe₂O₃、CaO、Na₂O、MnO、F、S含量低度负相关;②w(U)与w(F)呈中度正相关,与P₂O₅、S、LREE含量呈低度正相关;U含量与MgO、K₂O、TiO₂、MnO、C、烧失量中度负

相关,与Th、HREE含量为低度负相关;③TiO₂含量与F、S、P₂O₅等能组成络合物共同迁移的化学成分含量关系不明显,甚至呈低度负相关;而U含量与F、S、P₂O₅含量呈正相关(图2);进一步说明成矿

表 1 邹家山矿床超常富集铀矿石地球化学分析

Table 1 Geochemical analyses of super-enrichment uranium ore at the Zoujiashan deposit

序号	样品编号	岩性	w(B)/%																LREE/HREE			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	F	C	S	Th	U	烧失量	ΣREE+Y	LREE	HREE	
1	8-1-8	碎斑熔岩矿石	53.62	5.63	3.12	8.74	0.36	0.37	1.21	0.98	0.16	4.21	1.42	0.52	1.12	3.87	4.56	5.71	0.97	0.03	0.93	0.04
2	8-1-6-5-2-1	碎斑熔岩矿石	37.16	15.23	5.10	10.99	0.65	1.01	3.27	0.76	0.15	3.83	3.74	0.24	3.03	1.55	4.77	8.59	0.37	0.03	0.34	0.08
3	9-1-6-4-1	碎斑熔岩矿石	44.41	13.46	4.70	11.73	1.30	0.21	3.40	0.87	0.18	1.39	1.47	1.66	1.68	0.55	3.45	10.25	0.14	0.03	0.11	0.28
4	9-1-26-1	碎斑熔岩矿石	40.42	19.36	2.31	6.06	1.27	0.26	5.44	1.58	0.09	3.08	1.07	0.19	1.10	2.78	3.64	7.49	0.76	0.05	0.71	0.07
5	10-1-2-1	碎斑熔岩矿石	31.68	18.73	4.98	11.86	0.52	0.49	4.47	1.06	0.08	2.60	6.05	0.06	2.90	0.72	6.82	7.77	0.18	0.03	0.16	0.17
6	130-ud	碎斑熔岩矿石	35.91	16.94	4.98	10.06	0.91	0.54	4.05	1.07	0.06	3.99	3.88	0.09	3.10	1.91	4.17	8.66	0.43	0.03	0.40	0.07
7	334-1	碎斑熔岩矿石	25.34	14.68	4.81	14.43	0.55	0.41	2.85	0.82	0.08	5.83	5.74	0.08	3.61	2.15	7.84	10.10	0.50	0.03	0.47	0.06
8	334-3	碎斑熔岩矿石	29.71	13.48	4.98	15.48	0.57	1.15	2.31	0.93	0.13	5.96	5.50	0.19	3.15	2.53	6.21	8.91	0.56	0.02	0.54	0.04
9	380-1	碎斑熔岩矿石	53.43	9.59	2.73	5.66	0.53	0.26	2.31	0.50	0.09	2.56	1.82	0.04	1.50	1.15	9.38	5.15	0.27	0.05	0.22	0.21
	平均		39.08	14.12	4.19	10.56	0.74	0.52	3.26	0.95	0.11	3.72	3.41	0.34	2.35	1.91	5.65	8.07	0.46	0.03	0.43	0.11
	围岩	碎斑熔岩	65.95	15.33	3.69	2.28	0.89	1.80	5.76	0.50	0.10	0.20	0.11	—	0.07	—	0.01	3.18	0.31	0.23	0.03	7.31

注：“—”表示低于检测限。

表 2 邹家山矿床超常富集铀矿石化学成分相关性分析

Table 2 Correlation analyses of chemical components of super-enrichment uranium ore at the Zoujiashan deposit

组 分	对比项目	w(B)/%																烧失量		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	F	C	S	Th	U	ΣREE+Y		LREE	HREE
TiO ₂	Pearson 相关性	-0.19	0.56	-0.26	-0.18	0.52	-0.15	0.07*	1	-0.21	-0.03	-0.15	-0.05	-0.24	0.38	-0.62	0.46	0.16	0.46	0.09
	显著性(双侧)	0.62	0.12	0.5	0.65	0.15	0.70	0.05	0.58	0.94	0.70	0.89	0.54	0.31	0.07	0.22	0.68	0.21	0.82	0.82
U	Pearson 相关性	-0.09	-0.22	-0.05	0.06	-0.65	0	-0.35	-0.62	-0.42	0.23	0.41	-0.53	0.27	-0.23	1	-0.28	0.18	-0.28	-0.30
	显著性(双侧)	0.82	0.57	0.9	0.88	0.06	1.00	0.36	0.07	0.26	0.56	0.27	0.15	0.49	0.56	0.47	0.65	0.46	0.43	0.43

注:*代表在0.05水平(双侧)上显著相关;数据测试分析由澳实分析检测(广州)有限公司完成。

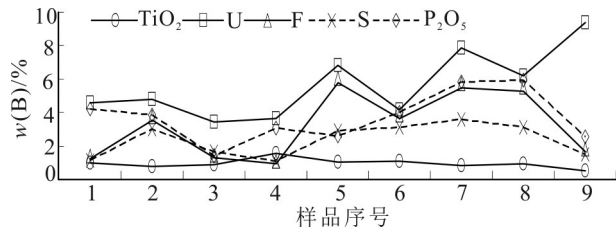


图2 邹家山矿床超常富集铀矿石 $w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{U})$ 、 $w(\text{F})$ 、 $w(\text{S})$ 、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 变化趋势图

Fig.2 The variation trend diagram of the $w(\text{U})$, $w(\text{F})$, $w(\text{S})$, $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ and $w(\text{TiO}_2)$ in super-enrichment uranium ore of the Zoujiashan deposit

环境中U与Ti物理化学性质差别较大,物质来源可能不同。

4 超常富集铀矿石矿化特征

由于铀矿物颗粒细小,且种类较多,很难通过普通显微镜进行观察。本次利用电子探针背散射图像对超常富集铀矿石矿化特征进行研究,发现铀矿化主要与萤石、伊利石、磷灰石、黄铁矿、白云石、铁白云石等关系密切(图3a~d)。本次对铀矿物及部分伴生矿物进行了电子探针定量分析(表3)。由于电子探针无法测试矿物中碳、氟、羟基等,且电子探针对于氧化物和硫化物的分析有不同的标准,在测试氧化物的同时测试硫化物,会使硫化物数据不准确。故本次分析的矿物元素含量数据合计很难

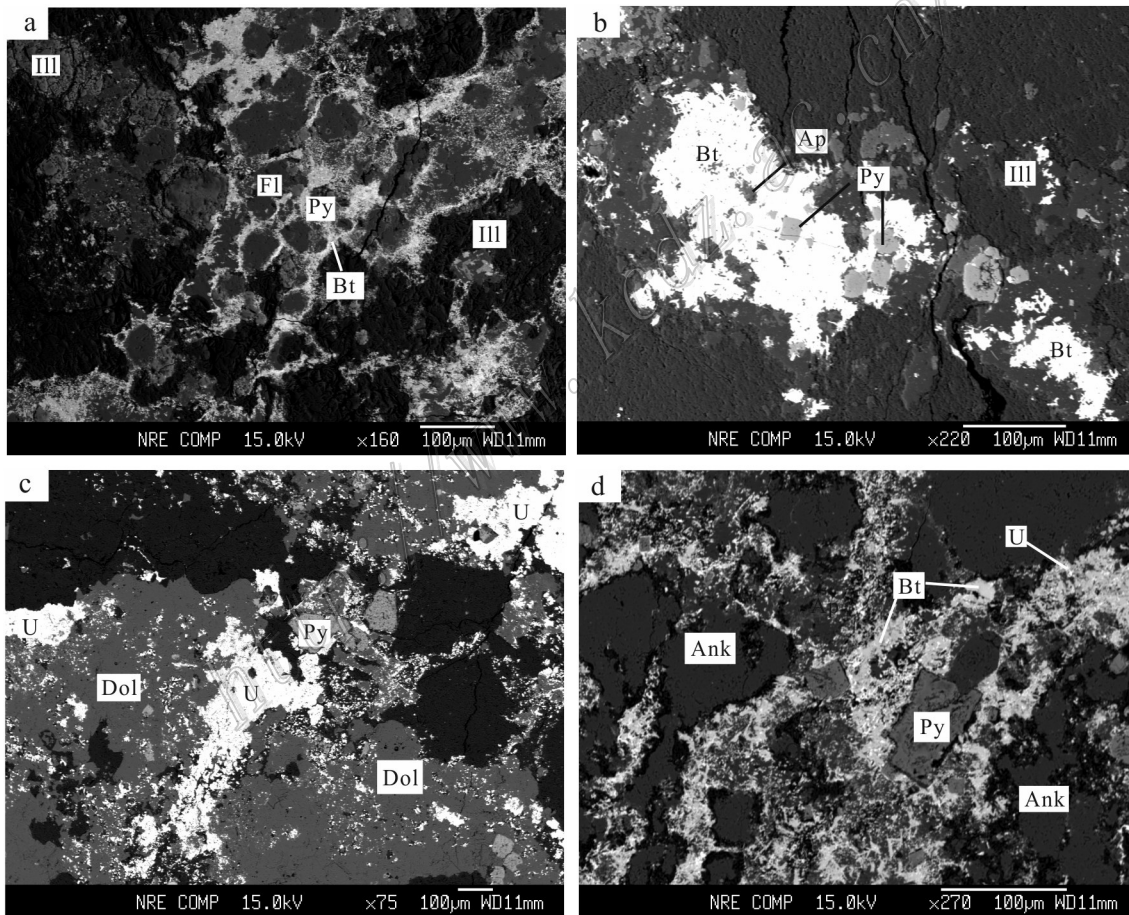


图3 邹家山矿床超常富集铀矿石矿物组合(电子探针背散射电子图像)

- a. 大量的沥青铀矿和钛铀矿生长于萤石边缘及裂隙中;
- b. 大量的钛铀矿生长于磷灰石边缘;
- c. 大量的沥青铀矿生长于白云石边缘及裂隙中;
- d. 大量的沥青铀矿和钛铀矿生长于铁白云石边缘及裂隙

Bt—钛铀矿;U—沥青铀矿;Py—黄铁矿;Ap—磷灰石;Fl—萤石;Ill—伊利石;Dol—白云石;Ank—铁白云石

Fig. 3 Mineralogical assemblage of super-enrichment uranium ore at the Zoujiashan deposit(BSE images)

- a. A large amount of uraninite and brannerite on fluorite margin and fracture;
 - b. A large amount of uraninite at the edge of apatite;
 - c. A large amount of uraninite growing in dolomite margin and fracture;
 - d. A large amount of uraninite and brannerite in ankerite margin and fracture
- Bt—Brannerite; U—Uraninite; Py—Pyrite; Ap—Apatite; Fl—Fluorite; Ill—Illite; Dol—Dolomite; Ank—Ankerite

表 3 铀矿物及部分伴生矿物电子探针分析

Table 3 The electron microprobe analysis results of uranium and some associated minerals

序号	矿物	<i>w</i> (B)/%															总和
		UO ₂	ThO ₂	TiO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	PbO	MgO	MoO ₃	ΣREE ₂ O ₃	
1	钛铀矿	48.08	1.29	31.81	3.55	2.42	0.56	—	—	0.98	0.20	0.15	0.17	—	0.01	4.94	94.16
2	钛铀矿	49.17	2.58	32.97	1.17	2.72	2.93	0.03	—	0.26	—	0.84	0.44	—	—	1.67	94.78
3	钛铀矿	44.68	0.55	27.18	16.24	0.62	2.16	—	—	1.08	0.04	0.93	—	—	—	1.08	94.56
4	钛铀矿	56.99	0.41	34.20	1.58	3.26	1.16	—	—	0.42	—	0.54	0.14	0.01	0.09	0.50	99.30
5	钛铀矿	49.77	0.94	38.08	1.71	2.73	1.04	0.02	—	0.31	—	3.57	0.40	—	0.05	0.45	99.07
6	沥青铀矿	72.12	5.24	0.28	10.17	2.43	0.49	0.02	—	1.35	0.03	0.13	0.30	0.02	—	3.77	96.35
7	沥青铀矿	67.78	6.08	0.29	10.81	2.29	0.33	—	—	1.08	0.24	0.23	0.27	0.03	—	2.37	91.8
8	沥青铀矿	71.24	2.07	0.68	2.37	16.84	0.46	0.52	—	0.42	2.36	0.87	0.66	0.01	—	1.07	99.57
9	沥青铀矿	72.45	2.81	0.71	13.51	2.58	0.26	0.02	—	1.32	0.07	0.19	0.32	—	—	0.82	95.06
10	沥青铀矿	86.59	3.50	1.65	2.80	2.55	0.39	0.07	—	0.27	0.05	0.57	0.66	0.05	—	0.85	100.00
11	磷灰石	0.03	—	—	—	56.51	0.66	0.04	0.03	0.02	38.56	0.06	—	0.19	0.01	1.71	97.82
12	磷灰石	0.04	—	0.04	—	56.30	0.43	0.04	0.01	—	35.02	0.11	—	0.06	0.07	1.09	93.21
13	伊利石	—	—	0.06	49.31	0.06	1.35	0.03	7.88	35.45	—	—	—	1.02	0.05	0.21	95.42
14	伊利石	—	0.02	0.08	46.60	0.12	3.52	0.05	7.09	31.72	—	0.02	0.06	1.10	—	0.18	90.56

注:“—”为低于检测限。

达到 100%,并未对白云石、铁白云石、萤石、黄铁矿等进行定量分析。这些未进行电子探针定量分析的矿物是根据电子探针能谱定性数据判别矿物类别。

萤石颗粒大小约为 50~100 μm,呈自形-半自形,边缘及裂隙中生长着大量的沥青铀矿和钛铀矿(图 3a)。伊利石主要为长石蚀变形成,多保留部分长石晶体的假象,其中生长着大量钛铀矿(图 3a)。磷灰石以小颗粒为主,大小约 10 μm,半自形,其边缘生长着大量的钛铀矿,说明颗粒较小的磷灰石可能更有利于富集铀矿物(图 3b)。黄铁矿分布较广,颗粒大小约 20~100 μm,自形-半自形,边缘生长着钛铀矿、沥青铀矿等(图 3a~d)。白云石颗粒大小一般>100 μm,半自形,晶体呈支离破碎状,边缘及裂隙中充填大量沥青铀矿(图 3c)。铁白云石颗粒大小约 50~100 μm,自形-半自形,晶体呈支离破碎状,边缘及裂隙中充填大量沥青铀矿、钛铀矿(图 3d)。

5 超常富集铀矿石矿物自动分析

利用矿物自动定量分析(MLA)对典型超常富集铀矿石中 Ti 在矿物中的分布测试,发现 95.54%的 Ti 赋存于钛铀矿中,4.46%的 Ti 赋存于金红石中。矿石中,钛铀矿质量分数为 4.69%,金红石质量分数为 0.10%,因此,矿石中 Ti 主要赋存于钛铀矿中。

在 MLA 扫描电镜背散射图像上(图 4a~f)显示钛铀矿、沥青铀矿和磷钇矿均为自形-半自形;钛铀矿表面较为纯净,而沥青铀矿表面则有暗色的磷钇矿“斑点”;钛铀矿大小约为 1~75 μm,沥青铀矿大小约为 1~90 μm,磷钇矿大小约为 1~10 μm。钛铀矿生长于沥青铀矿边缘,两者矿物边缘均为港湾状,沥青铀矿表面生长磷钇矿(图 4a);钛铀矿集合体包裹沥青铀矿且在钛铀矿集合体外边缘生长沥青铀矿及磷灰石(图 4b);钛铀矿与沥青铀矿交代接触,两者边界处存在颜色渐变带(图 4c);沥青铀矿较为碎裂且包裹钛铀矿(图 4d);沥青铀矿包裹钛铀矿和磷灰石(图 4e、f)。经研究发现,钛铀矿既包裹着边缘呈港湾状的沥青铀矿(图 4a、b),又被边缘较为规整的沥青铀矿包裹(图 4e),说明沥青铀矿存在早、晚 2 期,即早期的沥青铀矿被钛铀矿包裹,晚期的沥青铀矿包裹钛铀矿。

6 讨 论

6.1 Ti 来源

地球中大于 98%的 Ti 存在于地幔中(赵新苗等, 2020)。相山铀矿田来自于地幔的基性岩煌斑岩、辉绿岩平均 *w*(TiO₂)分别为 1.20%、1.00%(饶泽煌, 2012),高于浅变质岩基底上施组(*w*(TiO₂)平均为 0.77%)、库里组(*w*(TiO₂)平均为 0.71%)、神山组

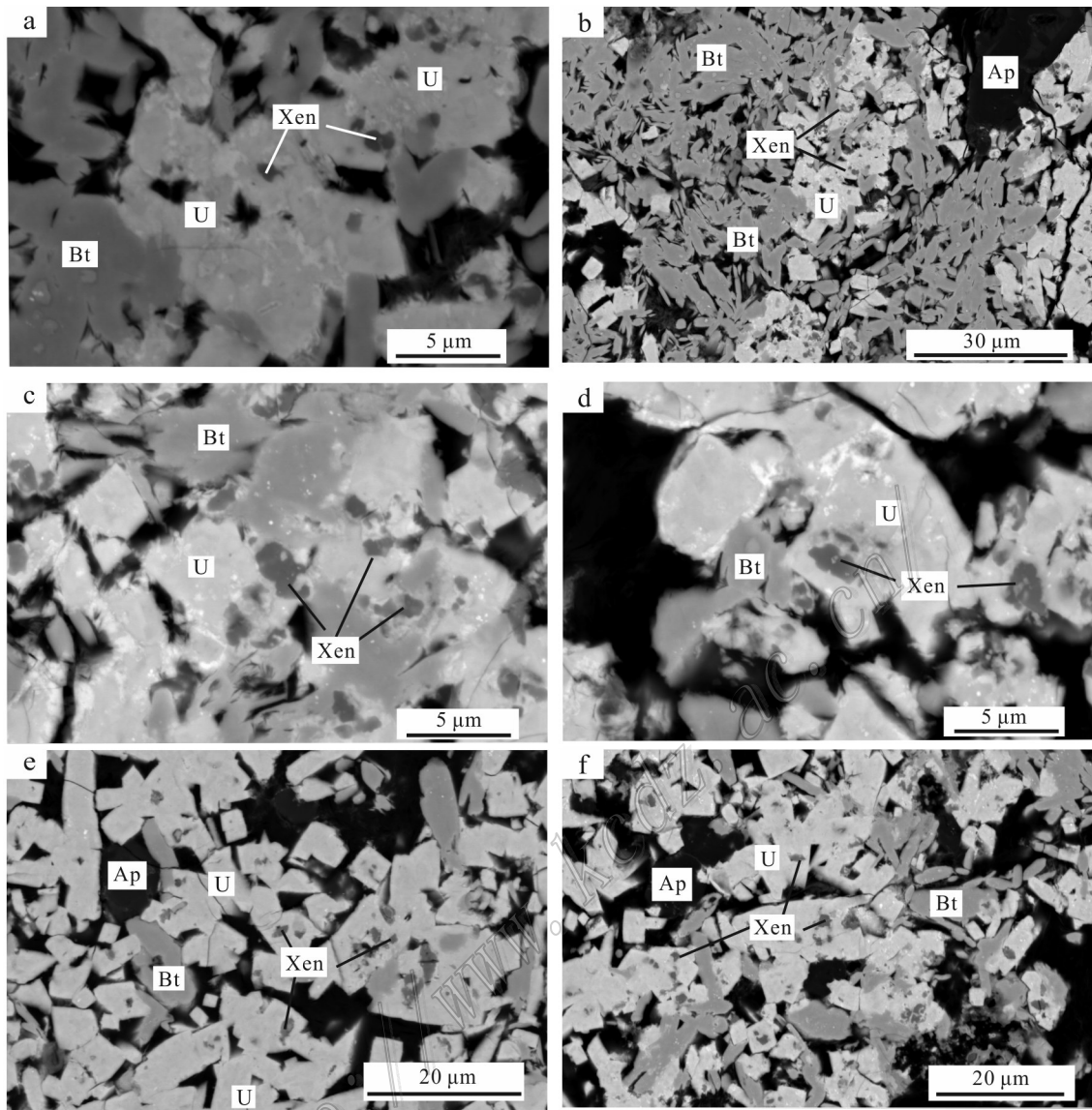


图4 钛铀矿嵌布照片(扫描电镜背散射电子图像)

- a. 钛铀矿和沥青铀矿伴生, 沥青铀矿表面生长磷铀矿; b. 钛铀矿集合体包裹沥青铀矿, 沥青铀矿表面生长磷铀矿; c. 钛铀矿和沥青铀矿伴生, 沥青铀矿表面生长磷铀矿; d. 钛铀矿和沥青铀矿伴生, 沥青铀矿表面生长磷铀矿; e. 钛铀矿与沥青铀矿、磷灰石伴生, 沥青铀矿表面生长磷铀矿; f. 钛铀矿与沥青铀矿、磷灰石伴生, 沥青铀矿表面生长磷铀矿

Xen—磷铀矿; U—沥青铀矿; Bt—钛铀矿; Ap—磷灰石

Fig. 4 Photo of dissemination state of brannerite (SEM images)

- a. Brannerite associated with uraninite on the surface of uraninite; b. Uraninite wrapped by brannerite aggregate, xenotime on the surface of uraninite; c. Brannerite associated with uraninite, xenotime on the surface of uraninite; d. Brannerite associated with uraninite, xenotime on the surface of uraninite; e. Brannerite associated with uraninite and apatite, xenotime on the surface of uraninite; f. Brannerite associated with uraninite and apatite, xenotime on the surface of uraninite

Xen—Xenotime; U—Uraninite; Bt—Brannerite; Ap—Apatite

($w(\text{TiO}_2)$ 平均为 0.85%) (时国等, 2015) 以及赋矿围岩流纹英安斑岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均为 0.44%)、碎斑熔岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均为 0.15%)、似斑状花岗岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均为 0.40%) 等。

大量研究表明, 相山不同火山岩由浅变质基底熔融形成, 为源于同一岩浆房的岩浆演化产物 (杨水源, 2013; 郭福生等, 2015; 杨庆坤, 2015; 周万蓬, 2015), 且无明显地幔物质的加入 (杨水源, 2013)。

在岩浆房内结晶分异是其主导作用(夏林圻等, 1992), 由于 Ti 在部分熔融过程中是不相容元素(Ren et al., 2017), 因此, 绝大部分 Ti 优先进入熔体中(赵新苗等, 2020; 孙赛军等, 2020), 导致 Ti 随岩浆的演化而富集于岩体, 如攀枝花岩体随岩浆演化而逐渐富 Ti(柏中杰等, 2019); 新疆东天山香山岩体随岩浆演化而逐渐富 Ti(姜超等, 2015)。相山火山-侵入杂岩火山喷发相流纹质熔结凝灰岩 $w(\text{TiO}_2)$ 最低, 平均 0.08%, 火山喷发之后的火山侵入相碎斑熔岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均 0.15%) 及浅成-超浅成侵入岩花岗斑岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均 0.33%)、流纹英安斑岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均 0.44%)、英安斑岩 ($w(\text{TiO}_2)$ 平均 0.82%) 中 $w(\text{TiO}_2)$ 则逐渐增高(张万良, 2005), 同样说明随岩浆演化, 导致岩体中 TiO_2 相对富集。

邹家山矿床存在 2 次大的热液成矿活动, 第 1 次为先富 Na 后富 K 的碱性热液活动, 以碱交代型铀矿化为代表; 第 2 次为富 F 的酸性-弱酸性热液活动, 以萤石-水云母型铀矿化为代表(邵飞, 2007; 胡宝群等, 2016; 王运, 2018)。邹家山矿床的金红石 $w(\text{FeO})$ 为 1.07%~1.69%(王运, 2011), 而 $w(\text{FeO})$ 大于 0.13% 的金红石, 一般为变质成因(Zack et al., 2004), 因此认为本矿床中金红石为热液变质成因, 即热液变质的强弱影响着金红石的含量。从近矿围岩→蚀变岩→铀矿石, 热液变质程度逐渐增强, TiO_2 含量逐渐增加(王运等, 2012; 王倩等,

2015; 胡宝群等, 2016; 林锦荣等, 2017), 但富集程度不高, 其他铀矿床(谢玉华等, 2016; 李治兴等, 2012) 及金矿床(祁冬梅等, 2015) 也有类似特征。邹家山矿床成矿期萤石 Sr、Nd 同位素和黄铁矿 Pb 同位素示踪显示铀成矿物质来源具壳源特征(范洪海等, 2001; 邵飞等, 2008)。刘斌等(2019)通过对邹家山矿床附近的河元背和居隆庵矿床铀矿石中黄铁矿的 S 同位素研究认为, 钛铀矿的 Ti 来自于围岩(流纹英安岩和碎斑熔岩)中的钛铁矿。另外, 据研究地下流体中 Ti 迁移距离短(Liu et al., 2019), 很难从深部或远处迁移至此。根据以上分析笔者认为, 铀矿石中 Ti 来源于围岩。邹家山矿床围岩中含 Ti 矿物主要为黑云母、钛铁矿、榍石等, 其中, 黑云母含量在岩石中相对较多, 而钛铁矿、榍石等作为副矿物含量相对较少。在富 K 的热液中黑云母蚀变会释放大量的 Ti(袁峰等, 2017; Yuan et al., 2018), 本次对围岩中主要暗色矿物黑云母及其蚀变矿物绿泥石进行电子探针分析, 发现黑云母 $w(\text{TiO}_2)$ 为 2.12%~2.26%, 平均值为 2.18%, 绿泥石 $w(\text{TiO}_2)$ 为 0%~0.13%, 平均值为 0.06%, 说明黑云母蚀变为绿泥石时, 释放出大量的 Ti 进入流体, 进而与铀结合形成钛铀矿。在电子探针背散射电子图像上可以看到绿泥石中生长钛铀矿(图 5a、b)。因此, 推测铀矿石中的 Ti 主要来自围岩中蚀变的黑云母。

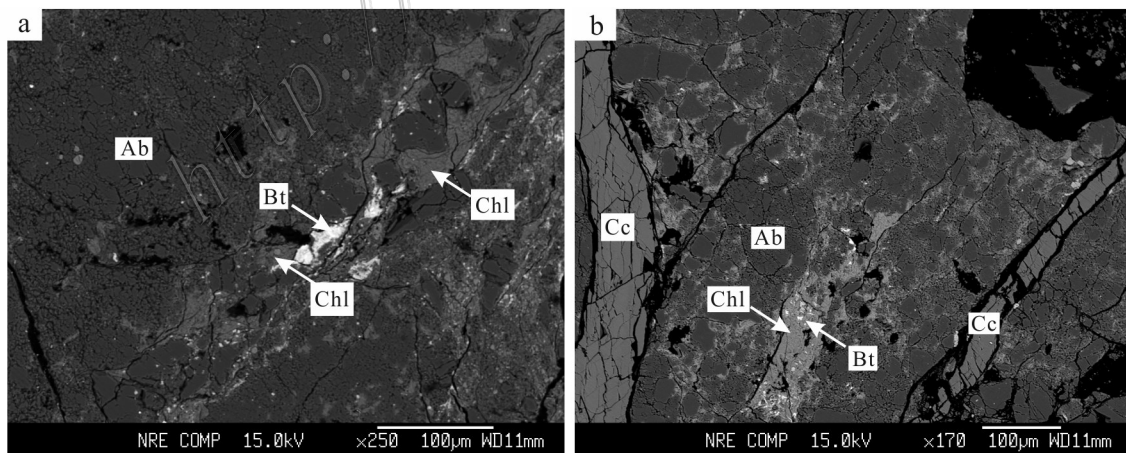


图5 邹家山矿床绿泥石与钛铀矿特征(电子探针背散射电子图像)

a. 绿泥石中生长钛铀矿; b. 绿泥石中生长钛铀矿, 方解石脉切穿蚀变的钠长石

Bt—钛铀矿; Chl—绿泥石; Ab—钠长石; Cc—方解石

Fig. 5 Characteristics of chlorite and brannerite at the Zoujiashan deposit(BSE images)

a. Growth of uraninite in chlorite; b. Growth of uraninite in chlorite, calcite veins cutting through altered albite

Bt—Brannerite; Chl—Chlorite; Ab—Albite; Cc—Calcite

6.2 钛铀矿成因

邹家山铀矿床中Ti主要分布于钛铀矿和金红石中,且金红石边缘伴生钛铀矿(王运,2011;胡志华等,2018),国内外各类型矿床也普遍存在含钛矿物边缘生长钛铀矿等类似特征(Saager et al.,1983;Markar'ev et al.,2010;Singh et al.,2013;章邦桐等,2014;王运等,2014; Miloš,2016;王贵等,2017;Macmillan et al.,2017;何升等,2018;王守敬,2019)。通过对邹家山矿床伴生铀矿物的萤石、方解石等流体包裹体测试,其成矿温度集中于250~303.2°C和141~175°C,成矿流体盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为1.14%~13.41%、平均值6.76%(张树明等,2012;杨庆坤,2015;王运,2018),成矿流体中气体组分主要为 CO_2 、 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 H_2O ,少量 CO 、 O_2 、 C_4H_6 ,液体组分为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等,其中, Ca^{2+} 、 F^- 含量相对较高(杨庆坤,2015;王运,2018),这与该矿床普遍发育紫黑色萤石化现象一致。因此,邹家山矿床主成矿期流体为中低温、低盐度、酸性富F流体。邹家山铀矿床酸性热液含有大量的富F流体,富F流体可以有效地活化围岩中的Ti,从而形成含TiF络合物(Rapp et al.,2010;何俊杰等,2015)以及胶体金红石、白钛石等。这些胶体的 TiO_2 矿物对铀离子有很强的吸附能力(Dymkov et al.,2003;Vinokurov et al.,2010;Guo et al.,2016;Tatarchuk et al.,2019;Chen et al.,2019),可为铀矿的生长提供晶核(Fuchs et al.,2015)。Konstantinou等(2008)通过对比研究发现, TiO_2 表面对金属离子的相对亲和力为 $\text{U(VI)} > \text{Eu(III)} > \text{Cu(II)}$ 。范圣茜等(2019)实验研究发现,温度为298 K, $\text{pH}=2.0 \sim 5.0$ 时,纳米 TiO_2 的铀吸附容量随 pH 值的增加而增加,且受溶液中阳离子 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、

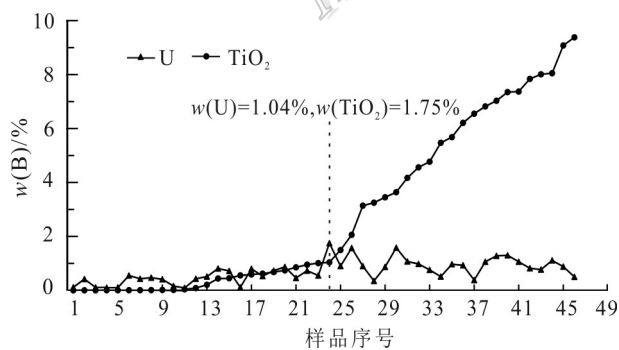


图6 邹家山矿床铀矿石的 $w(\text{TiO}_2)$ 和 $w(\text{U})$ 变化趋势图

Fig. 6 The variation trend diagram for the $w(\text{TiO}_2)$ - $w(\text{U})$ of uranium ore at the Zoujiashan deposit

Na^+ 及阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 的浓度影响很小,而受 F^- 浓度影响较大,但 Al^{3+} 的存在会减小 F^- 的影响。邹家山铀矿床成矿流体 pH 值为5左右(杨庆坤,2015),因此,铀成矿时 TiO_2 对U具有很强的吸附能力,为钛铀矿的形成提供有利环境。

笔者通过研究在邹家山矿床共采集的46件不同蚀变类型和强度的碎斑熔岩铀矿石 $w(\text{U})$ 与 $w(\text{TiO}_2)$ 数据发现, $w(\text{U})$ 以1.04%为界, $w(\text{U}) < 1.04\%$ 时, $w(\text{U})$ 与 $w(\text{TiO}_2)$ 总体为正相关性, $w(\text{U}) > 1.04\%$ 时, $w(\text{U})$ 与 $w(\text{TiO}_2)$ 总体为负相关性(图6)。利用电子探针和MLA分析,发现超常富集铀矿石中几乎不含金红石,沥青铀矿晶体不完整,常见港湾状、破裂状,其边缘常生长钛铀矿,并可见钛铀矿集合体包裹沥青铀矿,表明前期形成的金红石和沥青铀矿被酸性热液溶解,导致U与Ti结合形成钛铀矿。

据此推测,沥青铀矿是在碱性和弱酸性条件下形成。由于水岩作用,流体 pH 值逐渐降低,先前形成的沥青铀矿在酸性流体作用下发生部分溶解,同时,Ti从围岩中浸出。在酸性溶液环境下,铀矿石的水岩实验发现,U浸出率为24.64%~93.94%(王莉,2013),Ti同样有较高的浸出率(林锦荣等,2017;王运,2018)。因此,本矿床酸性成矿流体中存在大量的Ti与U等,随着水岩反应的进行, pH 值缓慢升高,形成胶体 TiO_2 吸附热液中的U。这时部分U存在于流体中,还有部分吸附在流体中的 TiO_2 胶体上,从而大大增加了流体的U含量。当遭遇弱碱性矿物如白云石、铁白云石、羟基磷灰石等,便会与其发生中和反应,导致 pH 快速升高,形成地球化学障,从而使流体中的成矿物质溶解度降低,进而在这些弱碱性矿物边缘卸载,形成沥青铀矿、钛铀矿等铀矿物。本次研究发现超常富集铀矿石中Ti主要赋存于钛铀矿,部分钛铀矿边缘成港湾状以及被沥青铀矿紧密包裹,说明随着铀成矿作用的持续进行,热液中Ti几乎已耗尽,钛铀矿不再新增,但受后期成矿热液的温度及 pH 值变化等影响,钛铀矿缓慢溶蚀(Gilligan et al.,2015)以及被新形成的沥青铀矿交代(Aleshin et al.,2007;王运,2011),引起Ti的缓慢流失,导致超常富集铀矿石中 $w(\text{U})$ 与 $w(\text{TiO}_2)$ 为中度负相关。

7 结论

(1) 超常富集铀矿石 TiO_2 、U、S、F、 P_2O_5 含量分别是围岩的1.90倍、565倍、33.57倍、31.00倍、18.60

倍,其中, TiO_2 与 U 相比富集程度并不高,说明成矿流体中 Ti 含量不高,且 U 与 Ti 物理化学性质差别较大。

(2) 超常富集铀矿石中铀矿物主要为沥青铀矿、钛铀矿,与萤石、伊利石、磷灰石、黄铁矿、白云石、铁白云石等关系密切,尤其是白云石、铁白云石等边缘发现大量的沥青铀矿和钛铀矿。

(3) 超常富集铀矿石中 95.54% 的 Ti 赋存于钛铀矿中, 4.46% 的 Ti 赋存于金红石中。矿石中钛铀矿质量分数为 4.69%, 金红石质量分数为 0.10%, 因此矿石中 Ti 主要赋存于钛铀矿中; 钛铀矿呈自形-半自形, 大小约 1~75 μm ; 钛铀矿既包裹着早期的沥青铀矿, 又被晚期的沥青铀矿包裹。

(4) Ti 来源于赋矿围岩中的黑云母蚀变, 胶体 TiO_2 矿物对铀的强吸附性有利于钛铀矿的形成, 并促使铀在地球化学障处超常富集。

致 谢 感谢审稿专家对本文提出的宝贵修改意见。

References

- Aleshin A P, Velichkin V I and Krylova T L. 2007. Genesis and formation conditions of deposits in the unique Strel'tsovka Molybdenum-Uranium ore field: New mineralogical, geochemical, and physicochemical evidence[J]. *Geology of Ore Deposits*, 49 (5): 392-412.
- Bai Z J, Zhong H and Zhu W G. 2019. Redox state of mantle-derived magma and constraints on the genesis of magmatic deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 204-214(in Chinese with English abstract).
- Chen L L, Chen Y, Feng X X, Li J G, Guo H, Miao P S, Jin R S, Tang C, Zhao H L and Wang G. 2019. Uranium occurrence state in the Tarangaole area of the Ordos basin, China: Implications for enrichment and mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 115: 103034.
- Dymkov Y M, Doinikova O A and Volkov N I. 2003. Finding of U-Fe-Zr-Ti-S-P Gel at the exogenic epigenetic Khokhlovskoe uranium deposit, southern Transural region[J]. *Geochemistry International*, 41 (11): 1126-1133.
- Fan H H, Ling H F, Wang D Z, Shen W Z, Liu C S and Jiang Y H. 2001. Ore-forming material sources for Xiangshan uranium ore-field in Jiangxi Province: Evidence from Nd-Sr-Pb isotopes[J]. *Geological Journal of China Universities*, 7(2): 139-145(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 S Q, Luo W, Zhou J F, Liao X P and Shi B. 2019. Hydrothermal synthesis of nano- TiO_2 using tannins as templates and its adsorption performance for uranium[J]. *Fine Chemicals*, 36(8): 1650-1659(in Chinese with English abstract).
- Fuchs S, Schumann D, Williams-Jones A E and Vali H. 2015. The growth and concentration of uranium and titanium minerals in hydrocarbons of the Carbon Leader Reef, Witwatersrand Supergroup, South Africa[J]. *Chemical Geology*, 393-394: 55-66.
- Gilligan R and Aleksandar N N. 2015. The extraction of uranium from brannerite—a literature review[J]. *Minerals Engineering*, 71: 34-48.
- Guo F S, Yang Q K, Xie C F, Meng X J, Zhou W P, Jiang Y B, Zhang S M and Wu Z C. 2015. Zircon geochronology and evolution sequence of the acidic volcano-intrusive complex from Xiangshan, Jiangxi Province[J]. *Chinese Journal of Geology*, 50(3): 684-707 (in Chinese with English abstract).
- Guo Y D, Jiang H H, Bu X Z, Fu X T, Gao B and Ma W J. 2016. Low-temperature synthesis and photocatalytic reduction of U(VI) of anatase TiO_2 [J]. *Journal of Ceramics*, 3: 283-288.
- He J J, Ding X, Wang Y R, Sun W D and Fu B. 2015. The effect of temperature and concentration on hydrolysis of Fluorine-rich titanium complexes in hydrothermal fluids: Constraints on titanium mobility in deep geological processes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(3): 802-810(in Chinese with English abstract).
- He S, Hui X C and Guo J. 2018. U-Nb-REE mineralization characteristics of Huayangchuan uranium polymetallic deposit, Shaanxi Province[J]. *World Nuclear Geoscience*, 35(4): 203-209(in Chinese with English abstract).
- Hu B Q, Wang Q, Qiu L F, Sun Z X, Wang Y, Lü G X and Hu R Q. 2016. Geochemistry of alkali metasomatized rocks of Zoujiashan uranium ore-deposit in Xiangshan ore-field[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 40(2): 377-385(in Chinese with English abstract).
- Hu Z H, Lin J R, Wang Y J, Wang F and Tao Y. 2018. Discussion on geochemical characteristics of the brannerite and its metallogenic significance in Zoujiashan uranium deposit, Xiangshan ore field[J]. *World Nuclear Geoscience*, 35(2): 63-70(in Chinese with English abstract).
- Jia M X. 2007. Process mineralogy progress and its trend abroad[J]. *Mining and Metallurgy*, 16(2): 95-99(in Chinese with English abstract).
- Jiang C, Qian Z Z, Yang S H, Wang R M and Xu G. 2015. Genesis of Xiangshan Cu-Ni sulfide and Ti-Fe oxide deposit in eastern Tianshan mountains[J]. *Mineral Deposits*, 34(5): 913-928(in Chinese with English abstract).
- Konstantinou M and Pashalidis I. 2008. Competitive sorption of Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on TiO_2 in aqueous solutions—a potentiometric study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 324(1): 217-221.
- Li Z X, Qi F C, He Z B and Zhang Z L. 2012. Geochemic characters of trace elements in Daxin uranium deposit[J]. *Uranium Geology*, 28

- (4):208-214(in Chinese with English abstract).
- Lin J R, Hu Z H, Wang Y J and Wang F.2017.Characteristics of profitable elements in uranium ores in Xiangshan ore-field[J].Uranium Geology,33(6):340-345(in Chinese with English abstract).
- Liu B, Chen W F, Gao S, Fang Q C, Mao Y F, Tang X S, Yan Y J, Wei X, Zhao K D and Ling H F. 2019.Sulfur isotope and trace element geochemical characteristics of pyrite in Xiangshan uranium ore-field and its geological significance[J]. Mineral Deposits, 38(6): 1321-1335(in Chinese with English abstract).
- Liu Z R R, Zhou M F, Williams-Jones A E,Wang W and Gao J F. 2019. Diagenetic mobilization of Ti and formation of brookite/anatase in Early Cambrian black shales, South China[J].Chemical Geology, 506: 79-96.
- Macmillan E, Cook N J, Ehrig K and Pring A. 2017. Chemical and textural interpretation of late-stage coffinite and brannerite from the Olympic Dam IOCG-Ag-U deposit[J]. Mineralogical Magazine, 81(6):1323-1366.
- Makar'ev L B, Mironov Y B and Voyakovskiy S K .2010. The outlook for the discovery of new types of economic uranium deposits in the Kodar-Udokan zone of the Transbaikalian territory in Russia[J]. Geology of Ore Deposits, 52(5):381-391.
- Mesbah A, Szenknect S, Clavier N, Lin H T, Baron F, Beaufort D, Battonneau Y, Mercadier J, Eglinger A and Turuani M. 2019. Direct synthesis of pure brannerite UTi_2O_6 [J]. Journal of Nuclear Materials, 515:401-406.
- Miloš René. 2016. Alteration of granitoids and crystalline rocks and uranium mineralisation in the Bor pluton area, Bohemian Massif, Czech Republic[J]. Ore Geology Reviews, 81:188-200.
- Qi D M, Zhou H W, Gong Y J, Xiong S F, Jia D, Zhang J and Zhang M Y.2015.Element mobility during the fluid-rock hydrothermal alteration: Evidence from altered porphyritic granite in IV pipe of the Qiyugou gold deposit, Henan Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 31(9):2655-2673(in Chinese with English abstract).
- Rao Z H. 2012.Mafic geochemical characteristics and its research significance of Xiangshan uranium ore-field, Jiangxi Province(Dissertation for Master Degree)[D]. Supervisors: Zhang S M. Nanchang: East China University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Rapp J F, Klemme S, Butler I B and Harley S L. 2010. Extremely high solubility of rutile in chloride and fluoride bearing metamorphic fluids: An experimental investigation[J].Geology, 38: 323- 326.
- Ren Z Y, Wu Y D, Zhang L, Nichols A R L, Hong L B, Zhang Y H, Zhang Y, Liu J Q and Xu Y G. 2017. Primary magmas and mantle sources of Emeishan basalts constrained from major element, trace element and Pb isotope compositions of olivine-hosted melt inclusions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 208: 63-85.
- Saager R and Stupp H D. 1983. U-Ti phases from Precambrian quartz-pebble conglomerates of the Elliot Lake area, Canada, and the Pongola basin, South Africa[J]. Mineralogy and Petrology, 32(2): 83-102.
- Shao F.2007.Study on water-rock interaction and its relation with uranium metallogenesis: A case study in Xiangshan uranium orefield (Dissertation for Doctoral Degree)[D].Supervisors: Xu H L. Wuhan: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Shao F, Chen X M, Xu H L, Tang X S, Zou M Q, Hu M M and He X M. 2008.Discussion of metallogenic substance source of Xiangshan uranium orefield[J].Journal of East China University of Technology (Natural Science),31(1):39-44(in Chinese with English abstract).
- Shi G, Guo F S, Xie C F and Yu G M.2015.Protoliths reconstruction and formation conditions of basement metamorphic rocks in the Xiangshan uranium orefield, Central Jiangxi[J].Geology in China, 42(2):457-468(in Chinese with English abstract).
- Singh Y, Viswanathan R, Parihar P S and Maithani P B. 2013. X-ray crystallography of uraninites associated with the albitite belt of western India: Evidence for the high-temperature origin of uranium and associated mineralisation[J]. Journal of the Geological Society of India, 81(1):79-90.
- Sun S J, Liao R Q, Cong Y N, Sui Q L and Li A. 2020. Geochemistry and mineralization of titanium[J]. Acta Petrologica Sinica, 36(1): 68-76(in Chinese with English abstract).
- Tatarchuk T, Shyichuk A, Mironyuk I and Naushad M. 2019. A review on removal of uranium (VI) ions using titanium dioxide based sorbents[J]. Journal of Molecular Liquids, 293:111563.
- Vinokurov S F and Nesterova M V. 2010.New mechanism of the formation of the uranium-titanium association in ores of paleovalley deposits[J].Doklady Earth Sciences, 431 (1) :380-385.
- Wang F, Lin J R, Hu Z H and Wang Y J.2017.Metallogenic characteristics of alkali and acid metasomatism in Julong'an uranium deposit[J]. Uranium Geology, 33(3): 144-150(in Chinese with English abstract).
- Wang G, Wang Q, Miao A S, Jiao Y Q, Yi C and Zhang K.2017.Characteristic of uranium minerals in Nalinggou uranium deposit of Ordos basin and their formation mechanism[J].Acta Mineralogica Sinica,37(4):461-468(in Chinese with English abstract).
- Wang L.2013.The changes of uraniums phase and characteristics analysis of REE from Zoujiashan uranium ore-deposit in the process of acid leaching experiments(Dissertation for Master Degree)[D].Supervisors:Zhang W M, Hu B Q.Nanchang:East China University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Wang Q, Hu B Q, Deng S B, Qiu L F, Sun Z X, Li M G and Lü G X.2015.Characteristics of heavy REE enrichment in Zoujiashan uranium ore-deposit[J]. Journal of East China University of Technology(Natural Science), 38 (3): 240-248(in Chinese with English abstract).
- Wang S J.2019.Process mineralogy study on uranium polymetallic ore in Huayangchuan[J].Metal Mine,48(4): 116-120(in Chinese with English abstract).
- Wang Y.2011.Occurrence characteristic and preliminary discussion formation of brannerite at Zoujiashan uranium deposits, Xiangshan (Dissertation for Master Degree)[D]. Supervisors: Hu B Q. Nanchang: East China University of Technology(in Chinese with English abstract).

- chang: East China University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Wang Y, Hu B Q, Sun Z X, Li X L, Guo G H and Rao M H. 2012. The geochemical characteristics of alkali metasomatic ore and its ore-forming significance at Zoujiashan deposit, Xiangshan uranium field[J]. *Uranium Geology*, 28(5): 288-296(in Chinese with English abstract).
- Wang Y, Hu B Q, Gao H D, Li W C, Bai H and Guo G L. 2014. Existing and enriching mechanism of uranium minerals from lower Cambrian black rock series in Xiuyu Basin[J]. *Uranium Geology*, 30(1): 1-6(in Chinese with English abstract).
- Wang Y. 2018. Study of occurrence characteristics and enrichment mechanism of HREE in Zoujiashan uranium deposit, Jiangxi Province(Dissertation for Doctoral Degree)[D]. Supervisors: Li Y G and Hu B Q. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Wang Y, Hu B Q, Wang Q, Li Y G, Sun Z X and Guo G L. 2018. Occurrence characteristics of HREE in Zoujiashan uranium deposit[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 48(3): 719-735(in Chinese with English abstract).
- Xia L X, Xia Z C, Zhang C, Clocciatti R, Dardel J and Joron J L. 1992. Petrogeochemistry of Mesozoic uraniferous volcanic complex from Xiangshan, China[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Xie Y H and Long Y Z. 2016. Geochemical characteristics and genesis of Jinguanchong uranium deposit in eastern Hunan[J]. *Mineral Resources and Geology*, 30(4): 542-549(in Chinese with English abstract).
- Yang Q K. 2015. Genesis of the volcanic-intrusive complex and metallogenesis of uranium polymetallic in the Xiangshan orefield of Jiangxi Province(Dissertation for Doctoral Degree)[D]. Supervisors: Guo F S and Meng X J. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Yang S Y. 2013. Petrogenesis and geodynamic setting of magmatic rocks from uranium-bearing volcanic basins, Gan-Hang Belt, southeast China(Dissertation for Doctoral Degree)[D]. Supervisors: Jiang S Y. Nanjing: Nanjing University(in Chinese with English abstract).
- Yuan F, Liu J J, Lü G X, Sha Y Z, Zhang S, Zhai D G, Wang G W, Zhang H Y, Liu G, Yang S S, Wang J C and Ren W R. 2017. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and petrogenesis of the granites and pegmatites from the Guangshigou uranium deposit in the northern Qinling orogen, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 25-45(in Chinese with English abstract).
- Yuan F, Liu J J, Carranza E J M, Zhai D G, Wang Y H, Zhang S, Sha Y Z, Liu G and Wu J. 2018. The Guangshigou uranium deposit, northern Qinling orogen, China: A product of assimilation-fractional crystallization of pegmatitic magma[J]. *Ore Geology Reviews*, 99: 17-41.
- Zack T, von Eynatten H and Kronz A. 2004. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies[J]. *Sedimentary Geology*, 171(1): 37-58.
- Zhang B T, Ling H F and Wu J Q. 2014. New finding of brannerite-uraninite-coffinite-pitchblende micro-assemblage and its genetic significance at the No. 6722 uranium deposit, southern Jiangxi Province[J]. *Geological Review*, 60(6): 1418-1424(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 orefield, Jiangxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 31(1): 65-82(in Chinese with English abstract).
- Zhang W L. 2005. Reverse magmatic evolution series of the Xiangshan volcanic intrusive complex[J]. *Geology in China*, 32(4): 24-32(in Chinese with English abstract).
- Zhao X M, Tang S H, Li J, Zhu X K, Wang H, Li Z H and Zhang H F. 2020. A review of titanium isotope geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 27(3): 68-77.
- Zhou W P. 2015. The magmatic evolution in Xianshang area and its important role in the uranium mineralization(Dissertation for Doctoral Degree)[D]. Supervisors: Fan H H and Guo F S. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 柏中杰, 钟宏, 朱维光. 2019. 幔源岩浆氧化还原状态及对岩浆矿床成矿的制约[J]. *岩石学报*, 35(1): 204-214.
- 范洪海, 凌洪飞, 王德滋, 沈渭洲, 刘昌实, 姜耀辉. 2001. 江西相山铀矿田成矿物质来源的 Nd, Sr, Pb 同位素证据[J]. *高校地质学报*, 7(2): 139-145.
- 范洪海, 凌洪飞, 王德滋, 刘昌实, 沈渭洲, 姜耀辉. 2003. 相山铀矿田成矿机理研究[J]. *铀矿地质*, 19(4): 208-213.
- 范圣茜, 骆微, 周建飞, 廖学品, 石碧. 2019. 单宁为模板水热合成纳米 TiO₂ 及其对铀的吸附[J]. *精细化工*, 36(8): 1650-1659.
- 郭福生, 杨庆坤, 谢财富, 孟祥金, 周万蓬, 姜勇彪, 张树明, 吴志春. 2015. 江西相山酸性火山-侵入杂岩精确年代学与演化序列研究[J]. *地质科学*, 50(3): 684-707.
- 何俊杰, 丁兴, 王玉荣, 孙卫东, 傅斌. 2015. 温度、浓度对流体中氟钛络合物水解的影响: 对深部地质过程中钛元素活动的制约[J]. *岩石学报*, 31(3): 802-810.
- 何升, 惠小朝, 郭建. 2018. 陕西省华阳川铀多金属矿床铀-钍-稀土矿化特征研究[J]. *世界核地质科学*, 35(4): 203-209.
- 胡宝群, 王倩, 邱林飞, 孙占学, 王运, 吕古贤, 胡荣泉. 2016. 相山矿田邹家山铀矿床碱交代矿化蚀变岩地球化学[J]. *大地构造与成矿学*, 40(2): 377-385.
- 胡志华, 林锦荣, 王勇剑, 王峰, 陶意. 2018. 相山矿田邹家山铀矿床铀矿地球化学特征及其成矿意义探讨[J]. *世界核地质科学*, 35(2): 63-70.
- 贾木欣. 2007. 国外工艺矿物学进展及发展趋势[J]. *矿冶*, 16(2): 95-99.
- 姜超, 钱壮志, 杨素红, 王若梅, 徐刚. 2015. 东天山香山铜镍硫化物-

- 钛铁氧化物矿床成因[J]. 矿床地质, 34(5): 913-928.
- 李治兴, 漆富成, 何中波, 张字龙. 2012. 大新铀矿床微量元素富集特征[J]. 铀矿地质, 28(4): 208-214.
- 林锦荣, 胡志华, 王勇剑, 王峰. 2017. 相山铀矿田矿石有用共生组分研究[J]. 铀矿地质, 33(6): 340-345.
- 刘斌, 陈卫锋, 高爽, 方启春, 毛玉锋, 唐湘生, 严永杰, 魏欣, 赵葵东, 凌洪飞. 2019. 相山铀矿田黄铁矿微量元素、硫同位素特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 38(6): 1321-1335.
- 祁冬梅, 周汉文, 宫勇军, 熊索菲, 贾耽, 张金, 张旻玥. 2015. 岩石热液蚀变作用过程元素的活动性——河南祁雨沟金矿IV号岩体蚀变花岗岩的研究[J]. 岩石学报, 31(9): 2655-2673.
- 饶泽煌. 2012. 江西相山铀矿田基性岩特征及意义研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 张树明. 南昌: 东华理工大学.
- 邵飞. 2007. 水-岩相互作用及其与铀成矿关系研究——以相山铀矿田为例(博士学位论文)[D]. 导师: 徐恒力. 武汉: 中国地质大学.
- 邵飞, 陈晓明, 徐恒力, 唐湘生, 邹茂卿, 胡茂梅, 何晓梅. 2008. 相山铀矿田成矿物质来源探讨[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 31(1): 39-44.
- 时国, 郭福生, 谢财富, 余关美. 2015. 赣中相山铀矿田基底变质原岩恢复及其形成环境[J]. 中国地质, 42(2): 457-468.
- 孙赛军, 廖仁强, 丛亚楠, 隋清霖, 李爱. 2020. 钛的地球化学性质与成矿[J]. 岩石学报, 36(1): 68-76.
- 王峰, 林锦荣, 胡志华, 王勇剑. 2017. 居隆庵铀矿床酸碱交代叠合成矿特征[J]. 铀矿地质, 33(3): 144-150.
- 王贵, 王强, 苗爱生, 焦养泉, 易超, 张康. 2017. 鄂尔多斯盆地纳岭沟铀矿床铀矿物特征与形成机理[J]. 矿物学报, 37(4): 461-468.
- 王莉. 2013. 邹家山铀矿石浸出过程中铀的相态变化及稀土浸出特征分析(硕士学位论文)[D]. 导师: 张卫民, 胡宝群. 南昌: 东华理工大学.
- 王倩, 胡宝群, 邓声保, 邱林飞, 孙占学, 李满根, 吕古贤. 2015. 邹家山铀矿床矿石中的重稀土富集特征[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 38(3): 240-248.
- 王守敬. 2019. 华阳川铀多金属矿工艺矿物学研究[J]. 金属矿山, 48(4): 116-120.
- 王运. 2011. 相山铀矿田邹家山矿床铀矿赋存特征及其成因初探(硕士学位论文)[D]. 导师: 胡宝群. 南昌: 东华理工大学.
- 王运, 胡宝群, 孙占学, 李学礼, 郭国林, 饶明辉. 2012. 相山铀矿田邹家山矿床交代型矿石地球化学特征及成矿意义[J]. 铀矿地质, 28(5): 288-296.
- 王运, 胡宝群, 高海东, 李文成, 伯慧, 郭国林. 2014. 修武盆地寒武统黑色岩系铀矿物赋存特征及富集机理[J]. 铀矿地质, 30(1): 1-6.
- 王运. 2018. 江西邹家山铀矿床重稀土赋存特征及富集机制研究(博士学位论文)[D]. 导师: 李佑国, 胡宝群. 成都: 成都理工大学.
- 王运, 胡宝群, 王倩, 李佑国, 孙占学, 郭国林. 2018. 邹家山铀矿床伴生重稀土元素的赋存特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 48(3): 719-735.
- 夏林忻, 夏祖春, 张诚, Clocchiatti R, Dardel J, Joron J L. 1992. 相山中生代含铀火山杂岩岩石地球化学[M]. 北京: 地质出版社.
- 谢玉华, 龙永珍. 2016. 湘东金管冲铀矿床地球化学特征及其成因分析[J]. 矿产与地质, 30(4): 542-549.
- 杨庆坤. 2015. 江西相山矿田岩浆作用与铀多金属成矿(博士学位论文)[D]. 导师: 郭福生, 孟祥金. 北京: 中国地质大学.
- 杨水源. 2013. 华南赣杭构造带含铀火山盆地岩浆岩的成因机制及动力学背景(博士学位论文)[D]. 导师: 蒋少涌. 南京: 南京大学.
- 袁峰, 刘家军, 吕古贤, 沙亚洲, 张帅, 翟德高, 王功文, 张宏远, 刘刚, 杨尚松, 王菊婵, 仁王瑞. 2017. 北秦岭光石沟铀矿区花岗岩、伟晶岩锆石U-Pb年代学、地球化学及成因意义[J]. 地学前缘, 24(6): 25-45.
- 章邦桐, 凌洪飞, 吴俊奇. 2014. 赣南6722铀矿床钛铀矿-晶质铀矿-铀石-沥青铀矿显微共生组合的厘定及成因意义[J]. 地质评论, 60(6): 1418-1424.
- 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. 2005. 相山火山-侵入杂岩的反方向岩浆演化系列研究[J]. 中国地质, 32(4): 24-32.
- 赵新苗, 唐索寒, 李津, 朱祥坤, 王辉, 李志汉, 张宏福. 2020. 钛同位素地球化学综述[J]. 地学前缘, 27(3): 68-77.
- 周万蓬. 2015. 相山地区岩浆演化及其对铀成矿作用的制约(博士学位论文)[D]. 导师: 范洪海, 郭福生. 北京: 核工业北京地质研究院.