

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2023.02.003

蛋白石与关键金属成矿作用

邓宣驰^{1,2}, 李晓峰^{2,3*}, 白艳萍¹, 朱艺婷²

DENG Xuan-Chi^{1,2}, LI Xiao-Feng^{2,3*}, BAI Yan-Ping¹, ZHU Yi-Ting²

1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

1. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration, College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

摘要: 锡、铯、铀等关键金属是支撑高新技术产业与尖端国防科技发展的战略性金属资源, 其矿床的成因机制研究一直备受各国学者关注。研究发现, 在一些关键金属矿床中均发育有蛋白石矿物, 且蛋白石的形成与Be、Cs、U等金属元素的富集密切相关。这些关键金属的富集机制与蛋白石的成因、多相转化以及蛋白石中的微生物作用息息相关, 这种关系主要表现在:(1)蛋白石成因与结晶相转化机制控制着关键金属元素的赋存形式、迁移机制与沉淀机制;(2)含铀蛋白石的年代学与硅氧同位素可以示踪关键金属成矿时代与沉淀的物理化学环境;(3)蛋白石中的微生物群落可以为关键金属元素的富集提供合适的氧化还原环境。蛋白石的矿物学、地球化学及其中的微生物成矿作用可以厘定关键金属矿床的成矿时代, 示踪关键金属矿床的成矿物质来源, 探讨关键金属矿床的成因机制。未来关键金属矿床中蛋白石的研究可以为低温环境下关键金属的富集成矿提供重要的科学依据。

关键词: 蛋白石; 关键金属; 成矿机制; 微生物成矿作用

中图分类号:P611

文献标识码:A

文章编号:2097-0013(2023)02-0203-11

Deng X C, Li X F, Bai Y P and Zhu Y T. 2023. The Relationship Between the Opal Precipitation and the Key Metal Mineralization: A Review. *South China Geology*, 39(2): 203–213.

Abstract: Key metals such as beryllium, cesium and uranium are strategic metal resources that support the development of high-tech industry and cutting-edge national defense science and technology. It is found that the formation of opal in key metal deposits is closely related to the enrichment of Be, Cs, U and other metal elements, and the enrichment mechanism of these key metals is closely related to the genesis of opal, poly-phase transformation and microbial action in opal, which are mainly manifested in: (1) Opal origin and crystal phase transformation mechanism control the occurrence form, migration mechanism and precipitation mechanism of key metal elements; (2) The chronology and Si-O isotope of uraniferous opal can trace the metallogenetic age of key metals and the physical and chemical environment of precipitation; (3) Microorganisms in opal can provide a suitable oxidation-reduction environment for the enrichment of key metal elements. The mineralogy, geochemistry and microbial mineralization of opal indicate that the genesis of opal

收稿日期:2023-4-17;修回日期:2023-5-23

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41972087)和中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS2022-5)

第一作者:邓宣驰(1998—),男,硕士研究生,主要从事稀有金属矿床成矿作用研究,E-mail:xuanchideng@163.com

通讯作者:李晓峰(1971—),男,博士,研究员,主要从事矿床地质地球化学研究,E-mail:xiaofengli@mail.igcas.ac.cn

has important scientific significance for revealing the ore-forming age of key metal deposits, tracing the source of ore-forming materials of key metal deposits, exploring the genetic mechanism of key metal deposits, and establishing the ore-forming model of key metal deposits. Opal as a tracer mineral would play an increasingly important role in the study of key metal deposits.

Key words: opal; key metal; metallogenetic mechanism; microbial mineralization

蛋白石是一种含水的非晶态无定型二氧化硅以及准晶态二氧化硅矿物,其内部的水以H₂O分子、硅醇(R₃SiOH)或二者共存的形式存在,其化学式通常表示为SiO₂·nH₂O (Jones and Segnit, 1971; 郑辙和Reeder, 1986)。根据蛋白石的结构性质,国内外学者将其大致划分为Opal-A、Opal-C以及Opal-CT三种(Langer and Klorke, 1974; Karacik et al., 2011; 陈丰, 2019; Curtis et al., 2019)。三种蛋白石的成分组成与结构的区别主要为:Opal-A高度无序,近乎无定型,为非晶蛋白石,Opal-C则是由α-方石英无序堆垛而成,而Opal-CT是由α-方石英与α-鳞石英强烈无序堆垛而成(陈天虎等, 2005)。蛋白石通常具备由Opal-A、Opal-C与Opal-CT交替共生构成的生长纹层,而关键金属元素在成矿过程中往往富集于蛋白石生长纹层的层间或蛋白石晶体结构中,并随蛋白石结晶相的转化析出沉淀。因此,许多学者利用蛋白石的结构变化、化学成分变化以及同位素特征还原矿物沉积环境以及示踪岩浆-热液作用以及金属成矿过程(Petersen et al., 2004; Lynne et al., 2006; Saminpanya and Sutherland, 2013; Liesegang and Milke, 2014; Zeng Z G et al., 2015; Lowenstern et al., 2018)。

二十世纪八十年代初,Ludwig et al.(1980)在美国犹他州Spor Mountain铍矿中,通过TIMS对蛋白石进行U-Pb分析,初步确定了Spor Mountain铍矿的成矿时代为21~6 Ma。九十年代中期,郑绵平等(1995)首次对我国西藏地区硅华型铯矿床进行系统研究,通过对含铯蛋白石进行的X射线衍射图谱、红外光谱以及差热曲线等特征分析,确认了Cs替换蛋白石中的OH⁻并以OCs的形式存在。二十一世纪以来,国内外学者均在蛋白石指示关键金属成矿领域取得重要成果,例如,我国学者对西藏谷露、搭格架、藏南-腾冲地区热泉型铯矿中的蛋白石进行了研究,确立了该地区成矿流体主要来源于深

部,并明确了搭格架地区热泉型铯矿床的成矿五阶段(王海雷, 2006; 赵元艺等, 2006a, 2006b, 2007, 2009; 王微, 2020)。近年来,国外的学者在美国Spor Mountain火山岩型铀铍矿床的研究中,利用SHRIMP、LA-ICP-MS、XRD等方法测定分析铀铍元素在蛋白石中的迁移、扩散与沉淀机制,讨论了Spor Mountain铀铍矿床中成矿流体来源的多期次性,并在Spor Mountain区域构建起了较为精确的铀铍成矿年代格架(Neymark et al., 2000, 2002; Paces et al., 2004, 2010; Amelin and Back, 2006; Nemchin et al., 2006; Neymark and Paces, 2013; Foley and Ayuso, 2013; Neymark, 2014; Dutkiewicz et al., 2015; Schindler et al., 2017; Dailey et al., 2018),为探讨蛋白石对铀铍成矿的U-Pb年代学研究与铀铍元素沉淀机制等方面做出了突出贡献。因此,蛋白石在厘定关键金属成矿时代、示踪成矿流体及成矿物质来源与建立关键金属成矿模型等方面起到了重要作用(Lindsey, 1977; Ludwig et al., 1980; Barton and Young, 2002; 赵元艺等, 2006a, 2006b, 2010; Neymark and Amelin, 2008; Othmane et al., 2016; Schindler et al., 2017; 王微, 2020)。本文在前人的研究基础上,综述和分析了蛋白石的成因与关键金属富集成矿的关系,认为蛋白石可以为低温环境下关键金属的富集成矿提供重要的科学证据。

1 蛋白石成因机制与多相转化对关键金属的富集

蛋白石按成因类型通常分为沉积蛋白石和岩浆-热液蛋白石两种,分别由沉积作用和岩浆-热液作用机制形成(Rice et al., 1995)。两种蛋白石在形成过程中均受到热液流体中二氧化硅的过饱和程度、温度、压力、pH值等条件的直接影响(Lynne et al., 2006)。沉积蛋白石在形成过程中主要包含

Opal-A球状聚集体、致密玻璃状二氧化硅、鳞球和杏仁状Opal-C和Opal-CT以及石英微晶体四种状态(Herdianita et al., 2000);其中,热液流体中 SiO_2 的浓度是决定生成哪种蛋白石的主要因素。通常情况下,流体在到达地表后优先形成Opal-A,但当流体中的 SiO_2 浓度介于无定型 SiO_2 溶解度和方石英之间时(图1),直接形成Opal-CT(陈天虎等,2005)。岩浆-热液蛋白石与沉积蛋白石的成因机制相似,且都具有Opal-A、Opal-C、Opal-CT与微晶石英四种状态;不同的是,在稳定的地质条件下,岩浆-热液成因蛋白石中的方石英有序度更高(Nagase and Akizuki, 1997);而在浅成酸化热液环境中,由于热增压的原因,蛋白石更易于发生分解与快速脱水,导致蛋白石向稳定相石英转化(Lowenstern et al., 2018)。

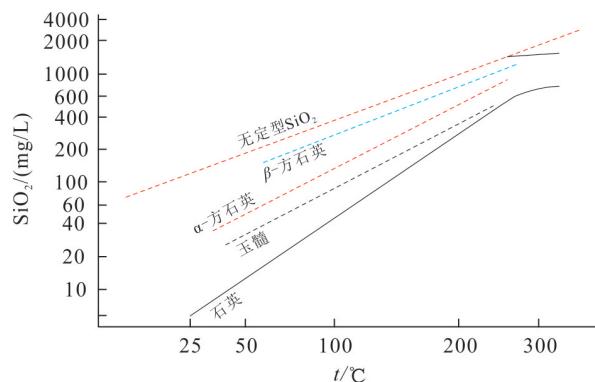


图1 SiO_2 同质多象变体溶解度图

Fig. 1 Solubility diagram of homogeneous multiimage variant map of the SiO_2
据陈天虎等(2005)修改。

蛋白石对关键金属元素的富集主要体现在以下两个方面:①蛋白石及其内部的水或羟基能够直接与成矿流体中的关键金属元素结合形成含关键金属蛋白石;②蛋白石可以作为关键金属元素迁移的载体,并通过结晶相转化析出形成含关键金属的副矿物。Cs在热泉型金属矿床中的富集主要受到沉积成因的蛋白石控制,而U和Be在火山岩型铀铍矿床中的富集则受到以岩浆-热液成因为主的沉积与岩浆-热液复合成因蛋白石的控制。

蛋白石在缓慢形成与转化过程中富集关键金属元素,在此期间蛋白石以不同的形式沉淀或与含

关键金属元素矿物共生。例如在热泉型铯矿中,含铯蛋白石在近地表处以硅华等形式直接沉淀;在火山岩型铀铍矿床中,蛋白石常与羟硅铍石、萤石、铁锰质矿物形成共生结核,沉淀于凝灰岩中。蛋白石的形成与关键金属富集沉淀有明显的成因联系,可以通过对各产状蛋白石进行LA-ICP-MS微量元素线分析以及EPMA微量元素面扫描分析加以验证。

1.1 蛋白石成因机制对关键金属元素富集的影响

在热泉型铯矿床中,蛋白石的形成机理解释为:热泉流体上涌至地表后,由于温度与压力的骤降致使 SiO_3^{2-} 等离子过饱和,进而导致硅酸根等离子析出形成蛋白石(王微,2020)。郑绵平等(1995)通过对热泉型铯硅华矿床的研究,指出铯能够以 OCs^- 的形式在富含铯和饱和硅酸的溶液中,不同程度替代蛋白石类分子中硅氧四面体中的 OH^- ,从而使铯离子大量进入蛋白石中,而后随着二氧化硅过饱和生成铯蛋白石,例如在地热主喷泉口处形成的Opal-A,其中的Cs含量高达 9000×10^6 (王微,2020)。

在火山岩型铀铍矿床中,蛋白石的成因类型是岩浆-热液与沉积复合成因,其基本形成机理为:岩浆热液沿构造薄弱带上涌后,在大气降水和地下水的共同作用下,在近地表区域连续缓慢沉积,而流体的类型、温度、碱度等因素直接决定了生成哪种状态的蛋白石。在火山岩型矿床中,U、Be的富集可能与蛋白石的连续沉积或多期次形成有关(Schindler et al., 2017; 李晓峰等, 2022)。Zielinski (1980)研究表明,蛋白石与铀酰离子的共沉淀可导致析出相中铀的富集,富集系数与溶液中U浓度的比值为400~1000。在热液流体中,铀酰离子通常以吸附的方式与蛋白石结合,形成如 SiO_2UO_2 和 $\text{SiO}_2\text{UO}_2\text{OH}$ 等双齿吸附络合物,此外,铀酰离子也可以以三元表面配合物($\text{SiO}_2\text{UO}_2\text{OHCO}_3$)或聚合高铀酰形式富集于蛋白石中(Allard et al., 1999; Gabriel et al., 2001; Soderholm et al., 2008; Massey et al., 2014);在铀铍矿床中,铀酰离子相较于其他二价阳离子而言,对硅醇基团具有更高的亲和力(Dugger et al., 1964; Tran et al., 1999)。Schindler et al.(2017)研究指出,铀酰离子的数量与富集形式与溶液的pH值、溶液类型密不可分,即:①在含铀酰水溶液中,铀酰离子在蛋白石上的最大吸附发生在

pH值为5~7之间(Michard et al., 1996; Baik and Hahn, 2001),且蛋白石吸附的铀酰种类一方面会随着二氧化硅胶体数量的增加而增加,另一方面也随着铀浓度的增加而减少(Baik and Hahn, 2001);②在NaCl溶液中,铀酰离子在蛋白石上的吸附量在5~25℃内随温度的增加而增加,但当温度上升至25~65℃时,蛋白石的铀酰离子吸附量反而随温度的增加而减少;③在Na₂CO₃溶液中,铀酰离子的吸附量随温度的增加而不断增加(Ames et al., 1983)。

目前Be在火山岩型铀铍矿床中的沉淀机制可以分为两种:①成矿流体中的Be以氟络合物的形式迁移,当其与围岩中的碳酸盐碎屑接触时,氟络合物失稳导致Be沉淀(朱艺婷等,2019;李晓峰等,2022);②Be本身富集于流纹岩或凝灰岩当中的玻璃质基质中,但在后期岩浆热液的影响下,玻璃质发生脱玻化,致使Be被萃取,重新进入成矿流体中,并与大气降水或地下水混合后富集沉淀(Lindsey, 1977; Foley et al., 2012; 李晓峰等, 2022)。Ludwig et al.(1980)研究表明,含铍氟络合物的热液流体冷却后析出了二氧化硅形成石英,导致铍氟络合物失稳,进而使得热液中的二氧化硅含量降低,其中一部分热液水与二氧化硅形成蛋白石,铍元素也少量赋存于蛋白石中,而另一部分硅质热液则与析出的铍形成硅铍石(Be₂[SiO₄])或羟硅铍石(Be₄[Si₂O₇](OH)₂)。

1.2 蛋白石多相转化与关键金属成矿机制

蛋白石的结晶相转变机制可以分为脱水反应的固态扩散作用、溶解再沉淀作用与直接沉淀作用(Kastner et al., 1977; Williams and Crerar, 1985; Saminpanya and Sutherland, 2013),其中溶解再沉淀作用被大多学者认为是蛋白石由高度无序的Opal-A向Opal-CT至微晶石英的主要转变机制(Kastner et al., 1977; Rice et al., 1995)。在Opal-A向Opal-CT的转变过程中,一方面由于硅沉淀条件的不均一性、热水或外部源输入的硅与氧等因素,会使得蛋白石转变速率或稳定存在形态发生改变(Siever, 1962; Herdianita et al., 2000; Umeda, 2003; Jones and Renaut, 2007);另一方面,二氧化硅的过饱和程度、温度、压力、pH值等条件的改变也会使得蛋白石发生不同程度的转变(Siever, 1962;

Lynne et al., 2006; Jones and Renaut, 2007)。王微(2020)研究表明:溶液组成、流体碱度与围岩中的SiO₂/R_n⁺(二氧化硅与金属阳离子比值)也会直接影响二氧化硅相的转变,例如Hinman(1998)发现,高碱度的溶液中石英可以直接从Opal-A中沉淀而不经过Opal-CT的转化。Ludwig et al.(1980)和Paces et al.(2001, 2004)对美国犹他州 Spor Mountain铍矿床的研究表明,铍在硅析出相中的保留与迁移强烈依赖于蛋白石中原子堆垛方式的转变;同一时期,郑绵平等(1995)对西藏地区热泉型铯矿床的研究发现,铯在蛋白石各个结晶相中更倾向富集于Opal-A中。

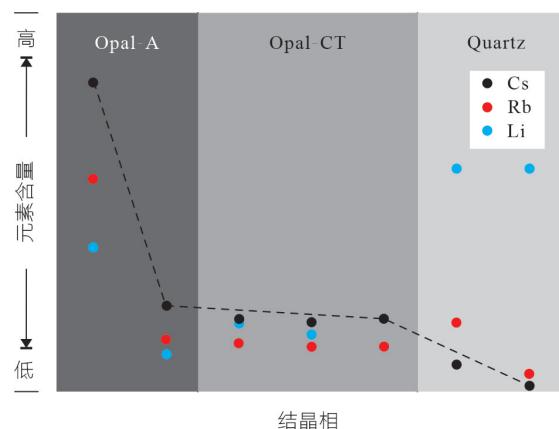


图2 关键金属元素Cs、Rb、Li与蛋白石结晶相的关系

Fig. 2 The relationship between Cs, Rb, Li and crystal phase of opal
据王微(2020)修改.

王微(2020)对热泉型铯矿床的研究表明,地热流体不断上升并与围岩发生强烈的水岩作用,使得铯从围岩中淋滤而出,而后在地热系统大规模对流作用下,Cs大量富集并形成碱性与中性流体,当富含铯的地热流体到达地表时,由于温压骤减,Cs等金属阳离子与杂质直接进入或以异价替代的形式进入快速生长的蛋白石矿物晶格中(张天乐等, 1997; 王江海等, 1998; 赵元艺等, 2008)。而在结晶相转变的过程中,蛋白石逐渐由非晶态向准晶态转变,致使蛋白石中的羟基含量降低,进而导致蛋白石内Cs浓度下降(图2),最后蛋白石受到成岩作用影响,逐渐向微晶石英转化,从而导致Cs向水溶液中迁移,而在蛋白石中表现为亏损(王微, 2020)。

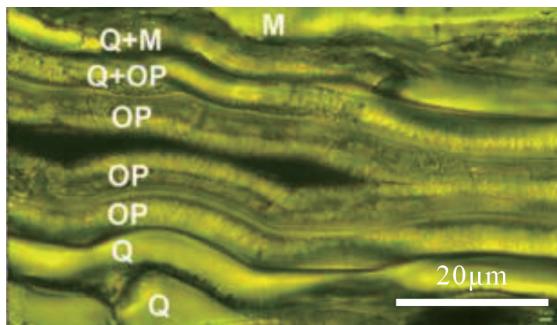


图3 蛋白石高分辨率光学图像

Fig.3 High-resolution optical images of opal

M-斜硅石;Q-石英;OP-蛋白石.据 Schindler et al.(2017)修改.

Schindler et al.(2017)研究表明,U在硅析出相中的保留和迁移强烈依赖于 Opal-A→Opal-C/Opal-CT→微晶石英的转化反应,另一方面,在相对稳定的P-T条件下和较低的流体活度下,如果铀被困在不同代蛋白石层之间或蛋白石改性的颗粒和纤维之间(图3),它可以被保留数百万年。然而,蛋白石在开放体系中与高温流体相互作用,发生溶解-再沉淀反应,U从蛋白石转变为微晶石英的过程中得到释放并再次进入流体中迁移。铀在蛋白石多相转化过程中的沉淀机制主要分为三种:①在非晶态蛋白石向微晶石英的转化过程中,成矿流体携带的铀酰与含钙离子的水溶液在蛋白石的生长层间不断积累沉淀;②在不同初始结晶相的蛋白石转化过程中,成矿流体携带铀酰与钙离子进入地球化学系统中,并优先沿着 Opal-CT 与微晶石英(图4)以及 Opal-CT 与萤石的接触界面富集沉淀;③成矿流体携带铀酰与钙离子直接进入蛋白石中,由于蛋白石外壳(微晶石英层)孔隙度较低,导致铀酰离子无法逸散至围岩当中,进而在蛋白石中与流体中的钙离子结合沉淀,形成高铀酸钙一类的矿物(Schindler et al., 2017)。

2 蛋白石铀铅年代学与硅氧同位素地球化学

2.1 蛋白石铀铅年代学与关键金属成矿时代

蛋白石通常从近地表的饱和硅质溶液中沉淀出来,其中可能含有较高浓度的U与较低的初始铅,因而是一种U-Pb定年的理想矿物(Neymark,

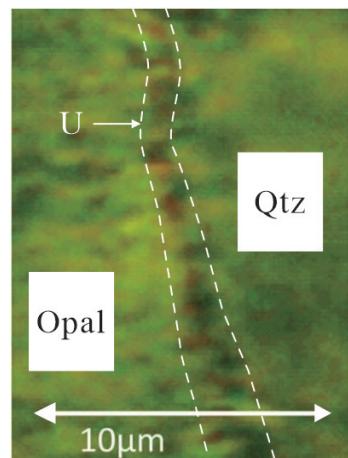


图4 蛋白石与石英接触界面之间的含U矿物

Fig.4 Uranium bearing mineral at the contact interface between opal and quartz
Opal-蛋白石;Qtz-石英.据 Schindler et al.(2017)修改.

2014);另一方面,缓慢沉积的蛋白石通常具有许多生长条带,使用高空间分辨率的原位分析技术(例如 SHRIMP、SIMS 等),不仅能够确定蛋白石中不同区域的形成时代,还可以结合蛋白石中其他微量元素特征推断在不同时期热液中元素的变化情况(Nemchin et al., 2006; Paces et al., 2010)。Neymark et al.(2000)运用热电离质谱法对美国内华达州 Yucca Mountain 地区第四系含铀蛋白石进行分析研究,开发了一种联合 U-Th-Pb 测年技术,其最大的优越性在于允许同一蛋白石拥有不同的同位素系统。基于蛋白石的 TIMS 分析数据,Neymark and Paces(2013)通过 SIMS 与 XRD 进一步深化蛋白石 U-Pb 年代学研究,结果表明,XRD 图谱与 $^{207}\text{Pb}^{*}/^{235}\text{U}$ 年龄相关性反映了蛋白石年龄会随着其二氧化硅晶格有序度的升高而缓慢增大,另一方面也印证了 Wilson et al.(2003)与 Whelan et al.(2008)提出的在低温条件下 ^{235}U 衰变产物并没有产生大量损失的观点。但在利用 SIMS 或 LA-ICP-MS 对蛋白石进行原位 U-Pb 分析的过程中,需要使用一个已经通过 TIMS 分析的蛋白石 U-Th-Pb 与 U 系列同位素数据作为标准(Neymark, 2014),这也是目前蛋白石 U-Pb 年代学研究中的一个限制。而蛋白石的 U-Pb 年代学没有得到大范围应用主要受限于以下几点:①U-Pb 定年标准样品较难获取;②蛋白石中的 U、Pb 含量较低;③蛋白石易受后期热液影响致使地

球化学系统开放,使得U发生活化迁移或Pb发生丢失,也可能会对成矿年龄的判断造成影响。

热泉型铯矿床中,由于Cs可以直接赋存于非晶态蛋白石之中,因此通过测定蛋白石的形成时代即可明确铯矿床的成矿时代。郑绵平等(1995)与李振清(2002)在西藏搭格架地区铯矿床中最早给出了5个ESR年龄数据;而后赵元艺等(2006b)运用同位素稀释法对该地区的硅华、钙化以及泉华进行了U-Pb年龄测定,将搭格架地区铯矿床中的泉华划分为403~202 Ka、99 Ka、39~25 Ka、17~4 Ka以及现代五个形成阶段,其中铯的成矿与现代阶段的热泉活动最为密切。而在火山岩型铀铍矿床中,铍可能赋存于由火山活动形成的凝灰岩内,其在后期岩浆热液的影响下,从凝灰岩与流纹岩玻璃质基质中被萃取进入成矿流体中,最后与大气降水或地下水混合富集成矿(Lindsey, 1977; Foley et al., 2012; 李晓峰等, 2022),而蛋白石的形成时代对应了后期岩浆热液改造凝灰岩的时期,因此,蛋白石的形成时代基本能够对应铍的成矿时代。国外学者运用TIMS、LA-ICP-MS、ICP-AES、SIMS、SHRIMP等技术方法,证实了Spor Mountain地区在42~39 Ma、38~32 Ma以及21~8 Ma各发生了一次火山喷发,但两次较早火山喷发产生的凝灰岩中铍含量较低,与铍成矿关联微弱,铍主要富集于21~8 Ma期间形成的凝灰岩中(Ludwig et al., 1980; Neymark et al., 2000, 2002; Paces et al., 2004, 2010; Amelin and Back, 2006; Nemchin et al., 2006; Neymark and Paces, 2013; Foley and Ayuso, 2013; Neymark, 2014; Dutkiewicz et al., 2015)。Ludwig et al.(1980)根据Spor Mountain矿床中蛋白石与含铀、铍矿物的共生关系,运用同位素稀释法对含铀蛋白石进行了U-Pb年代学分析,结果表明:Spor Mountain铍矿床中与含铍矿物共生的蛋白石表面年龄为21 Ma、 8.2 ± 0.1 Ma以及 9.1 ± 0.1 Ma,说明了在凝灰岩形成不久后,蛋白石开始间歇性与连续性地生长,同时也说明了Spor Mountain铍矿床的成矿时代为21~8 Ma。

2.2 蛋白石硅氧同位素示踪成矿流体

蛋白石通常是热液流体连续沉积的产物,在其沉淀的过程中,硅同位素与氧同位素分馏并不强

烈,可以忽略不计。蛋白石内部的硅、氧同位素能够反映形成矿物时的地质条件:一方面,研究各相蛋白石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值可以判断蛋白石形成时的温度条件;另一方面,Si-O键中 $\delta^{18}\text{O}$ 的数值研究可以判断在成矿过程中是否存在大气降水、地下水以及多期次热液的影响。王微(2020)研究指出,Opal-A的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值相较于Opal-CT更高,反映了Opal-A的形成温度比Opal-CT更高,而在较高的温度下,Si-O键更容易被破坏并发生置换作用使得Cs进入到矿物晶格中,这也是较高 $\delta^{30}\text{Si}$ 的Opal-A富集Cs的一个原因。Schindler et al.(2017)在对Spor Mountain与Thomas地区的蛋白石研究中发现, $\delta^{18}\text{O}$ 在蛋白石的富U边界(即蛋白石与微晶石英边界)上突显极高值,而后通过对蛋白石氧同位素分馏因子与水锰矿硅氧同位素分馏因子的研究,表明了在蛋白石中不同结晶相的分带之间, $\delta^{18}\text{O}$ 与U浓度均发生突变,说明了蛋白石和石英的生长带以及以斜硅石为主的生长带可能来源于不同温压和铀浓度的流体(Kita et al., 1985; Zheng Y F, 1991),同时也说明了Spor Mountain地区的含铀蛋白石是多期或长时间连续沉积的结果。

3 蛋白石中微生物作用与成矿

蛋白石在关键金属元素成矿过程中能够为微生物吸附、还原关键金属元素提供适宜的环境;反之,微生物的新陈代谢作用对蛋白石的形成与转化也具促进作用。蛋白石的形成、结晶相转化富集关键金属元素与微生物吸附、还原关键金属元素相辅相成,二者共同组成了关键金属矿床成矿作用中的重要部分。

蛋白石的形成与转化通常具备低温($<100^\circ\text{C}$)以及持续时间长两大特点,例如在 $<30^\circ\text{C}$ 的条件下,蛋白石的缓慢沉积可以持续超过35 Ma之久(Varkouhi et al., 2021),而SRB(硫酸盐还原菌)、IRB(铁细菌)与栖热菌等细菌微生物基本都可以在 $<100^\circ\text{C}$ 的环境中快速生长(阎葆瑞和张锡根, 2000)。蛋白石中生长发育的SRB、IRB等细菌微生物自身在关键金属元素富集成矿过程中发挥着重要作用。微生物自身富集铀的机制分为四种:细胞表面吸附、细

胞的摄取和积累、生物还原沉淀以及U(VI)与磷酸根配位沉淀(Sivaswamy et al., 2011; Choudhary and Sar, 2015; 张健等, 2018)。微生物还原铀的成矿机理可基本表示为:在外界有机质提供电子的情况下,微生物通过自身酶促作用,将U(VI)作为最终的电子受体使其被还原为U(IV)(Lovley et al., 1993; Reguera et al., 2005; Gregory and Lovley, 2005; Stirling et al., 2015; Li X L et al., 2017)。Lovley et al. (1991)研究指出,微生物不仅可以直接将U(VI)还原为U(IV),而且其还原U(VI)速度远超非生物性还原U(VI)。在厌氧条件下,IRB与SRB在U(VI)还原为U(IV)的过程中起主要作用,其通过还原作用将U固定并成矿(Akob et al., 2012)。SRB通过新陈代谢作用不断产生H₂S,使得地下环境中的Eh(氧化还原电位)值下降,并为U的沉淀提供地球化学障,而IRB则具有显著的氧化U(IV)能力,其对于U的浸出起到极大作用(王士艳, 2008)。

蛋白石在富集关键金属元素过程中会受到微生物作用与金属阳离子的影响而加速形成与转化。王海雷(2006)对我国西藏地热区的微生物与铯成矿研究表明,流体中的微生物(如:栖热菌)对铯等金属阳离子具有一定的吸附能力,同时,微生物可以通过铁、铯等正电荷离子的盐桥作用以及胞外聚合物或胞外胶体来吸附水中的硅多聚合物与硅胶体等(Phoenix et al., 2003),促使二氧化硅凝结形成蛋白石,并使铁铯离子沉淀聚集。此外,在热泉型铯矿中,Na、K、Cs等碱金属对于胶体的促凝结能力与元素离子半径以及原子质量呈现正相关关系,而Cs作为强电解质,其本身也能够促进流体中蛋白石的形成(郑绵平等, 1995)。在浅成低温矿床中,IRB则于流体中通过新陈代谢作用氧化黄铁矿产生能量并提升流体的pH值,促使蛋白石与U的析出沉淀(阎葆瑞和张锡根, 2000)。微生物在改变流体pH值的过程中,蛋白石还可以从硅酸(H₄SiO₄)聚合形成的胶体悬浮液中析出沉淀,当流体的pH值为约7.5时,硅酸的聚合速率达到最大值,当pH值介于1~3或大于9时,硅酸的聚合速率则降至最低(Devès et al., 2012)。

4 结论与展望

蛋白石作为一种浅成低温矿物,广泛发育在热泉型铯矿床以及部分火山岩型铀铍矿床等关键金属矿床中。在这些关键金属矿床中:(1)元素的富集成矿均受控于蛋白石成因机制与Opal-A向微晶石英的结晶相转化机制,关键金属元素主要在Opal-A中沉淀,而在Opal-CT中析出进入流体相;(2)在蛋白石形成的过程中, $\delta^{30}\text{Si}$ 、 $\delta^{28}\text{Si}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 与 ^{16}O 的变化可以直接反映蛋白石的形成温度以及成矿流体来源是否具有不一致性;(3)蛋白石具有独特的生长环带结构,通过对其进行U-Pb年代学与微量元素分析,可以更为准确地推断成矿时代以及含矿热液的成分变化,更有利于划分成矿的不同期次;(4)微生物与蛋白石在富集关键金属元素过程中相辅相成,相互叠加;微生物不仅可以通过自身吸附、摄取作用富集关键金属元素,而且可以通过新陈代谢作用改变流体的Eh、pH值等物化条件,一方面为关键金属沉淀提供良好的氧化还原条件,另一方面,还能促进蛋白石的形成,进而再次富集关键金属元素。

尽管国内外的学者利用蛋白石对关键金属矿床进行了大量研究,但在火山岩型铀铍金属矿床中,关于U、Be元素是否来源于围岩基质的活化、U、Be元素在硅质热液中的迁移沉淀机制以及蛋白石中微生物对U、Be富集的主要机制问题仍然存在争议,而在U、Be成矿的过程中,大气降水与地下水是否参与成矿等许多问题也亟待解决。蛋白石作为一种含多种结晶相的矿物,其本身具有独特的矿物结构与极具规律的地球化学特征。因此,未来运用蛋白石研究关键金属矿床成因机制应注重以下几个方面:(1)加强蛋白石脱玻化与结晶相转化机制对U、Be等关键金属元素富集机制的研究,完善Be在蛋白石中的富集、迁移与沉淀机制;(2)运用蛋白石中硅、氧同位素地球化学特征示踪U、Be等关键金属元素的成矿流体来源;(3)建立蛋白石U-Pb定年标准,运用SIMS与SHRIMP等现代测试技术,明确关键金属矿床的成矿时代;(4)加强蛋白石、微生物以及关键金属矿床成矿联系研究,深入探讨蛋白

石与微生物对关键金属的叠加成矿作用,为进一步揭示低温环境下关键金属的富集成矿提供重要的科学证据。

参考文献:

- 陈丰.2019.蛋白石——新型的光子晶体[J].矿物学报,39(1):23-30.
- 陈天虎,徐晓春, Xu H F,岳书仓.2005.苏皖坡缕石粘土中蛋白石特征及其成因意义[J].矿物学报,25(1):81-88.
- 李晓峰,王果,朱艺婷,张龙.2022.火山岩型铀铍矿床——以新疆白杨河大型铀铍矿床为例[M].北京:科学出版社,1-251.
- 李振清.2002.青藏高原碰撞造山过程中的现代热水活动[D].中国地质科学院博士学位论文,1-88.
- 王海雷.2006.西藏地热区微生物对铯的吸附及其对铯硅华成矿的贡献[D].中国地质科学院博士学位论文,1-99.
- 王江海,颜文,常向阳,解广轰,邱华宁,董金泉,张丽彦.1998.陆相热水沉积作用-以云南地区为例[M].北京:地质出版社,1-131.
- 王士艳.2008.十红滩铀矿床中参与S、Fe地球化学循环的微生物分布及其成矿作用研究[D].西北大学硕士学位论文,1-60.
- 王微.2020.藏南-腾冲地热区富关键金属热泉的地球化学和硅同位素示踪研究[D].中国地质大学博士学位论文,1-118.
- 阎葆瑞,张锡根.2000.微生物成矿学[M].北京:科学出版社,1-171.
- 张健,宋晗,邓洪,党志,程宏飞,林璋.2018.铀与微生物相互作用研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,37(1):55-62+158-159.
- 张天乐,王宗良,胡云中.1997.腾冲现代热泉系统硅华的矿物学特征及其地质意义 [J]. 岩石矿物学杂志,16(2):170-179.
- 赵元艺,樊兴涛,韩景仪,邓坚,赵希涛.2009.西藏谷露热泉型铯矿床地质地球化学特征与成矿作用[J].地质通报,28(7):933-954.
- 赵元艺,韩景仪,郭立鹤,钱作华,周永章,聂凤军,李振清.2008.西藏搭格架热泉型铯矿床矿物学与矿石组构特征及地质意义[J].岩石学报,24(3):519-530.
- 赵元艺,赵希涛,马志邦.2006a.西藏搭格架热泉型铯矿床年代学研究[J].岩石学报,22(3):717-724.
- 赵元艺,聂凤军,侯增谦,李振清,赵希涛,马志邦.2006b.西藏搭格架热泉型铯矿床地质特征及形成时代[J].矿床地质,25(3):281-291.
- 赵元艺,聂凤军,侯增谦,李振清,赵希涛,马志邦.2007.西藏搭格架热泉型铯矿床地球化学[J].矿床地质,26(2):163-174.
- 赵元艺,赵希涛,马志邦,邓坚.2010.西藏谷露热泉型铯矿床年代学及意义[J].地质学报,84(2):211-220.
- 郑绵平,王秋霞,多吉,刘杰,平措旺杰,张苏春.1995.水热成矿新类型——西藏铯硅华矿床[M].北京:地质出版社,2-24.
- 郑辙,Reeder R J.1986.蛋白石硅质岩中二氧化硅相的实验研究[J].矿物学报,6(3):258-265+294.
- 朱艺婷,李晓峰,张龙,王果,张迪.2019.新疆白杨河U-Be矿床中电气石的矿物学特征及其成矿指示[J].岩石学报,35(11):3429-3442.
- Akob D M, Lee S H, Sheth M, Kusel K, Watson D B, Palumbo A V, Kostka J E, Chin K J. 2012. Gene expression correlates with process rates quantified for sulfate-and Fe (III)-reducing bacteria in U(VI)-contaminated sediments[J]. Frontiers in Microbiology, 3: 280.
- Allard T, Ildefonse P, Beaucaire C, Calas G. 1999. Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine[J]. Chemical Geology, 158: 81-103.
- Amelin Y, Beck M. 2006. Opal as a U-Pb geochronometer: Search for a standard[J]. Chemical Geology, 232(1-2): 67-86.
- Ames L L, McGarrah J E, Walker B A. 1983. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I. Uranium[J]. Clays and Clay Minerals, 31: 321-334.
- Baik M H, Hahn P S. 2001. Experimental study on Uranium sorption onto silica colloids: Effects of geochemical parameters[J]. Journal of the Korean Nuclear Society, 33: 261-269.
- Barton M D, Young S. 2002. Non-pegmatitic deposits of beryllium: Mineralogy, geology, phase equilibria and origin[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 50: 591-691.
- Choudhary S, Sar P. 2015. Interaction of uranium (VI) with bacteria: potential applications in bioremediation of U contaminated oxic Environments[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 14(3): 347-355.
- Curtis N J, Gascooke J, Johnston M R, Pring A. 2019. A Review of the Classification of Opal with Reference to Re-

- cent New Localities[J]. Minerals, 9(5): 299.
- Dailey S R, Christiansen E H, Dorais M J, Kowallis B J, Fernandez D P, Johnson D M. 2018. Origin of the fluorine- and beryllium-rich rhyolites of the Spor Mountain Formation, Western Utah[J]. American Mineralogist, 103(8): 1228-1252.
- Devès G, Perroux A S, Bacquart T, Plaisir C, Rose J, Jaiillet S, Ghaleb B, Ortega R, Maire R. 2012. Chemical element imaging for speleothem geochemistry: Application to a uranium-bearing corallite with aragonite diagenesis to opal (Eastern Siberia, Russia) [J]. Chemical Geology, 294-295: 190-202.
- Dugger D L, Stanton J H, Irby B N, McConell B L, Cummings W W, Maatman R W. 1964. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel[J]. Journal of Physical Chemistry, 68: 757-760.
- Dutkiewicz A, Thomas C W, Landgrebe, Rey P F. 2015. Origin of silica and fingerprinting of Australian sedimentary opals[J]. Gondwana Research, 27(2): 786-795.
- Foley N K, Ayuso R A. 2013. Rare earth element mobility in high-alumina altered metavolcanic deposits, South Carolina, USA[J]. Journal of Geochemical Exploration, 133: 50-67.
- Foley N K, Hofstra A H, Lindsey D A, et al. 2012. Occurrence model for volcanogenic beryllium deposits: Chapter F[R]//Mineral deposit models for resource assessment (No. 2010-5070-F). US Geological Survey. Scientific Investigation Report, 2010-5070-F.
- Gabriel U, Charlet L, Schlaifer C W, Vial J C, Brachmann A, Geipel G. 2001. Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 239: 358-368.
- Gregory K B, Lovley D R. 2005. Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface Environments with electrodes[J]. Environmental Science & Technology, 39(22): 8943-8947.
- Herdianita N R, Browne P R L, Rodgers K A, Campbell K A. 2000. Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter[J]. Mineralium Deposita, 35(1): 48-62.
- Hinman N W. 1998. Sequences of silica phase transitions: effects of Na, Mg, K, Al, and Fe ions[J]. Marine Geology, 147: 13-24.
- Jones B, Renaut R W. 2007. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland[J]. Sedimentology, 54: 921-948.
- Jones J B, Segnit E R. 1971. The nature of Opal I. Nomenclature and constituent phases[J]. Journal of the Geological Society of Australia, 18(1): 57-68.
- Karacik Z, Genc S C, Esenli F, Goller G. 2011. The Gümüldür Fire Opal: Mode of Occurrence and Mineralogical Aspects[J]. Turkish Journal of Earth Sciences, 20(1): 99-114.
- Kastner M, Keene J B, Gieskes J M. 1977. Diagenesis of siliceous oozes⁻¹: chemical controls on the rate of Opal-A to Opal-CT transformation- an experimental study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41: 1041-1059.
- Kita I, Taguchi S, Matsubaya O. 1985. Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34-93 °C [J]. Nature, 314: 83-84.
- Langer K, Klorke O W. 1974. Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂ · H₂O minerals[J]. Fortschritte der Mineralogie, 52: 17-51.
- Li X L, Ding C C, Liao J L, Du L, Sun Q, Yang J J, Yang Y Y, Zhang D, Tang J, Liu N. 2017. Microbial reduction of uranium (VI) by *Bacillus* sp. DWC-2: A macroscopic and spectroscopic study[J]. Journal of Environmental Sciences, 53: 9-15.
- Liesegang M, Milke R. 2014. Australian sedimentary opal-A and its associated minerals: Implications for natural silica sphere formation[J]. American Mineralogist, 99: 1488-1499.
- Lindsey D A. 1977. Epithermal beryllium deposits in Water-Laid Tuff, Western Utah[J]. Economic Geology, 72: 219-232.
- Lovley D R, Phillips E J P, Gorby Y A, Landa E. 1991. Microbial reduction of uranium[J]. Nature, 350(6317): 413-416.
- Lovley D R, Widman P K, Woodward J C, Phillips E J. 1993. Reducion of uranium by cytochrome c3 of *Desulfovibrio vulgaris*[J]. Appliedand Environmental Microbiology, 59(11): 3572-3576.
- Lowenstein J B, Hinsberg V V, Berlo K, Liesegang M, Iacovino K, Bindeman I N, Wright H M. 2018. Opal-A in Glassy Pumice, Acid Alteration, and the 1817 Phre-

- atomagmatic Eruption at Kawah Ijen (Java), Indonesia[J]. Original Research, 6:11.
- Ludwig K R, Lindsey R A, Zielinski, Simmons K R. 1980. U-Pb ages of uranium-bearing opals from Spor Mountain, Utah, and their implications for beryllium, fluorine, and uranium metallogenetic history[J]. Earth and Planetary Science Letters, 46: 221-232.
- Lynne B Y, Campbell K A, Perry R S, Browne P R L, Moore J N. 2006. Acceleration of sinter diagenesis in an active fumarole, Taupo volcanic zone, New Zealand[J]. Geology, 34(9): 749-752.
- Massey M S, Lezama-Pacheco J S, Nelson J M, Fendorf S, Maher K. 2014. Uranium incorporation into amorphous silica[J]. Environmental Science & Technology, 48: 8636-8644.
- Michard P, Guibal E, Vincent T, Le-Cloirec P. 1996. Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects[J]. Microporous Materials, 5: 309-324.
- Nagase T, Akizuki M. 1997. Texture and structure of Opal-CT and Opal-C in volcanic rocks[J]. Canadian Mineralogist, 35(4): 947-958.
- Nemchin A A, Neymark L A, Simons S L. 2006. U-Pb SHRIMP dating of uraniferous opals[J]. Chemical Geology, 227(1-2): 113-132.
- Neymark, L. 2014. Uranium-Lead Dating, Opal. In: Rink W, Thompson J. (eds) Encyclopedia of Scientific Dating Methods[M]. Springer, Dordrecht, 909-917.
- Neymark L A, Amelin Y V. 2008. Natural radionuclide mobility and its influence on U-Th-Pb dating of secondary minerals from the unsaturated zone at Yucca Mountain, Nevada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(8): 2067-2089.
- Neymark L A, Amelin Y V, Paces J B, Peterman Z E. 2002. U-Pb ages of secondary silica at Yucca Mountain, Nevada: implications for the paleohydrology of the unsaturated zone[J]. Applied Geochemistry, 17(6): 709-734.
- Neymark L A, Amelin Y V, Paces J B. 2000. ^{206}Pb - ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U and ^{207}Pb - ^{235}U geochronology of Quaternary opal, Yucca Mountain, Nevada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(17): 2913-2928.
- Neymark L A, Paces J B. 2013. Ion-probe U-Pb dating of authigenic and detrital opal from Neogene-Quaternary alluvium[J]. Earth and Planetary Science Letters, 361(1): 98-109.
- Othmane G, Allard T, Vercouter T, Morin G, Fayek M, Calas G. 2016. Luminescence of uranium-bearing opals: Origin and use as a pH record[J]. Chemical Geology, 423: 1-6.
- Paces J B, Neymark L A, Marshall B D, Whelan J F, Peterman Z E. 2001. Ages and origins of calcite and opal in the exploratory studies facility tunnel, Yucca Mountain, Nevada, U.S.[R]. Geological Survey Water-Resource Investment Report 01-4049, p 95.
- Paces J B, Neymark L A, Whelan J F, Wooden J L, Lund S P, Marshall B D. 2010. Limited hydrologic response to Pleistocene climate change in deep vadose zones -Yucca Mountain, Nevada[J]. Earth and Planetary Science Letters, 300(3-4): 287-298.
- Paces J B, Neymark L A, Wooden J L, Persing H M. 2004. Improved spatial resolution for U-series dating of opal at Yucca Mountain, Nevada, U.S.A., using ion-microprobe and microdigestion methods[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68: 1591-1606.
- Petersen S, Herzig P M, Schwarz-Schampera U, Hannington M D, Jonasson I R. 2004. Hydrothermal precipitates associated with bimodal volcanism in the Central Bransfield Strait, Antarctica[J]. Mineralium Deposita, 39: 358-379.
- Phoenix V R, Konhauser K O, Ferris F G. 2003. Experimental study of iron and silica immobilization by bacteria in mixed Fe-Si systems: Implications for microbial silicification in hot springs[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 40: 1669-1678.
- Reguera G, McCarthy K D, Mehta T, Nicoll J S, Tuominen M T, Lovley D R. 2005. Extracellular electron transfer via microbial nanowires[J]. Nature, 435(7045): 1098-1101.
- Rice S B, Freund H, Huang W L, Clouse J A, Isaacs C M. 1995. Application of fourier transform infrared spectroscopy to silica diagenesis: the Opal-A to Opal CT transformation[J]. Journal of sedimentary research, 65(4): 639-647.
- Saminpanya S, Sutherland F L. 2013. Silica phase-transformations during diagenesis within petrified woods found in fluvial deposits from Thailand-Myanmar[J]. Sedimentary Geology, 290: 15-26.
- Schindler M, Fayek M, Courchesne B, Kyser K, Hawthorne F C. 2017. Uranium-bearing opals: Products of U-mobiliza-

- tion, diffusion, and transformation processes[J]. American Mineralogist, 102(6): 1154-1164.
- Siever R. 1962. Silica solubility, 0-200°C., and the diagenesis of siliceous sediments[J]. The Journal of Geology, 70(2): 127-150.
- Sivaswamy V, Boyanov M I, Peyton B M, Viamajala S, Gerlach R, Apel W A, Sani R K, Dohnalkova A, Kemner K M, Borch T. 2011. Multiple mechanisms of uranium immobilization by Cellulomonas sp. strain ES6[J]. Biotechnology and Bioengineering, 108(2): 264-276.
- Soderholm L, Skanthakumar S, Gorman-Lewis D, Jensen M P, Nagy K L. 2008. Characterizing solution and solid-phase amorphous uranyl silicates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72: 140-150.
- Stirling C H, Andersen M B, Warthmann R, Halliday A N. 2015. Isotope fractionation of ^{238}U and ^{235}U during biologically-mediated uranium reduction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 163: 200-218.
- Tran H H, Roddick F A, O' Donnell J A. 1999. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions—I. adsorption and kinetics. Adsorption and kinetics[J]. Water Research, 33: 2992-3000.
- Umeda M. 2003. Precipitation of silica and formation of chert-mudstone-peat association in Miocene coastal environments at the opening of the Sea of Japan[J]. Sedimentary Geology, 161(3-4): 249-268.
- Varkouhi S, Tosca N J, Cartwright J A. 2021. Temperature-time relationships and their implications for thermal history and modelling of silica diagenesis in deep-sea sediments[J]. Marine Geology, 439: 106541.
- Whelan J F, Neymark L A, Moscati R J, Marshall B D, Roeder E. 2008. Thermal history of the unsaturated zone at Yucca Mountain, Nevada, USA[J]. Applied Geochemistry, 23: 1041-1075.
- Williams L A, Crerar D A. 1985. Silica diagenesis, II. General mechanisms[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 55: 312-321.
- Wilson N S F, Cline J S, Amelin Y V. 2003. Origin, timing, and temperature of secondary calcite-silica mineral formation at Yucca Mountain, Nevada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 1145-1176.
- Zeng Z G, Niedermann S, Chen S, Wang X Y, Li Z X. 2015. Noble gases in sulfide deposits of modern deep-sea hydrothermal systems: Implications for heat fluxes and hydrothermal fluid processes[J]. Chemical Geology, 409: 1-11.
- Zheng Y F. 1991. Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55: 2299-2307.
- Zielinski R A. 1980. Uranium in secondary silica: A possible exploration guide[J]. Economic Geology, 75: 592-602.