

孙欣宇, 李立兴, 李厚民, 等. 辽东前寒武纪沉积变质型铁矿床中伴生铀矿的成矿时代与测年结果可靠性分析[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1090-1103. doi: 10.15898/j.ykcs.202301020001.

SUN Xinyu, LI Lixing, LI Houmin, et al. The Ore-forming Age of the Uranium Mineralization Associated with Precambrian Sedimentary-Metamorphic Iron Deposits in Eastern Liaoning Province and Reliability Analysis of Dating Results[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1090-1103. doi: 10.15898/j.ykcs.202301020001.

## 辽东前寒武纪沉积变质型铁矿床中伴生铀矿的成矿时代与测年结果可靠性分析

孙欣宇<sup>1,2</sup>, 李立兴<sup>2\*</sup>, 李厚民<sup>2</sup>, 章永梅<sup>1</sup>, 孟浩<sup>3</sup>, 李小赛<sup>2</sup>, 王亿<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;

2. 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

3. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037)

**摘要:** 辽东地区是中国成矿时代最古老的铀矿矿集区, 有单铀型和铁矿伴生型两种, 其中单铀型矿床成矿年龄已基本厘定, 而铁矿伴生型铀矿成矿年龄尚不明确, 制约了该类矿床的成因认识。晶质铀矿是铁矿伴生型铀矿中最主要的含铀矿石矿物, 对其开展测年能够直接厘定铀矿成矿时代。本文对翁泉沟富蛇纹石磁铁铁矿石和弓长岭石榴子石蚀变岩中的晶质铀矿进行电子探针(EPMA)测年, 并利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)对翁泉沟富蛇纹石磁铁铁矿石中的晶质铀矿进行U-Pb测年, 两种测年结果相互验证, 获得辽东地区铁矿伴生型铀矿的成矿时代为~1.85Ga, 并在~1.78Ga遭受了后期热液事件的改造, 与单铀型矿床成矿年龄一致, 说明辽东地区单铀型和铁矿伴生型铀矿都形成于碰撞后伸展环境。辽东地区铁矿伴生型铀矿不同矿床的成矿热液在流体成分和温度上有差别, 但都具有碱性和氧化的特征。

**关键词:** 晶质铀矿; U-Pb定年; 电子探针; 电感耦合等离子体质谱法; 铁矿伴生型铀矿; 成矿时代可靠性分析

**要点:**

(1) 晶质铀矿 EPMA 和 LA-ICP-MS 法测年技术联合应用, 可实现空间分辨率和测年精度的优势互补。

(2) 辽东地区铁矿伴生型铀矿的成矿年代为~1.85Ga, 与单铀型矿床成矿年龄一致。

(3) 辽东地区铁矿伴生型铀矿形成于碰撞后伸展环境。

中图分类号: O785.5; P612; P597.3

文献标识码: A

前寒武纪是全球铀矿成矿的重要时期, 期间在多个古老克拉通内部形成一批世界级的铀矿床, 如澳大利亚奥林匹克坝和南非威特沃特斯兰德<sup>[1-2]</sup>。因此, 前寒武纪铀矿成矿作用具有重要的研究价值。华北克拉通的辽东地区是中国最古老的铀矿矿集区, 铀矿体受构造控制, 成矿与古元古代热液作用有关<sup>[3-7]</sup>。辽东地区铀矿可分为单铀型和铁矿伴生型

两种<sup>[7-8]</sup>。单铀型以连山关和玄岭后矿床为代表, 铀矿体主要产于新太古代末期连山关花岗岩体与古元古代辽河群的接触带, 铀成矿时代~1.85Ga, 成矿热液的产生与区域伸展背景下同期碱性岩浆活动有关<sup>[8-11]</sup>。铁矿伴生型以翁泉沟硼镁铁矿床、高家沟铁矿床和弓长岭铁矿床为代表, 表现为构造带中热液交代成因铁矿石伴生铀矿化。

收稿日期: 2023-01-02; 修回日期: 2023-04-15; 接受日期: 2023-06-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2905400, 2022YFC2903701); 国家自然科学基金项目(42072112)

第一作者: 孙欣宇, 硕士研究生, 矿床学专业。E-mail: [sxy199809@126.com](mailto:sxy199809@126.com)。

通信作者: 李立兴, 博士, 研究员, 从事金属矿床成矿作用研究。E-mail: [lilixing@cags.ac.cn](mailto:lilixing@cags.ac.cn)。

对翁泉沟矿床的成矿时代仅有少量研究工作,已有年龄数据分散于2.00~1.80Ga<sup>[11-14]</sup>。1984年陈璋如等<sup>[12]</sup>最早对翁泉沟矿床的铀矿物进行同位素年代测定,得到1784Ma成矿年龄,但测试方法未作出详细说明。Lu等<sup>[13]</sup>对翁泉沟2件硼镁铁矿矿石样品开展Pb-Pb法同位素测年,获得1852±9Ma和1917±48Ma等时线年龄,对矿石的金云母进行Ar-Ar法测年,得到1925±2.5Ma变质改造年龄。赵宇霆等<sup>[14]</sup>对1件含铀磁铁矿蛇纹石化变粒岩中的晶质铀矿开展电子探针(EPMA)测年,获得年龄值介于2611~1500Ma之间,主要集中于2000~1800Ma。上述研究中多个晶质铀矿测点的化学年龄值老于含矿地层辽河群的沉积年龄(2.05~1.93Ga)<sup>[15]</sup>,很可能说明样品中晶质铀矿来源具有不均一性,除了与硼镁铁矿和磁铁矿同时结晶的晶质铀矿外,还含有碎屑成因的晶质铀矿。因此,辽东地区铁矿伴生型铀矿成矿时代尚未得到准确厘定,目前还不清楚这些铁矿伴生型铀矿床是否与单铀型矿床形成于同一大地构造背景,也无法判断不同单铀型矿床是否形成于同一热液成矿作用。

晶质铀矿是铁矿伴生型铀矿中最主要的含铀矿石矿物,是最理想的测年对象。晶质铀矿EPMA法

测年技术具有空间分辨率高(可至1μm)和有效地避免表层裂隙等铅易丢失区域的优势,但不同经验公式计算获得的年龄值经常差异较大<sup>[16-18]</sup>;LA-ICP-MS法比EPMA法的测试精度更高,可以获得更为准确的U-Pb同位素年龄数据,但空间分辨率(16μm)较低<sup>[19-21]</sup>。本文选择翁泉沟含铀富蛇纹石磁铁矿矿石和弓长岭富铁矿体边部的含铀石榴子石蚀变岩为研究对象,在对矿石矿物品质铀矿的赋存状态研究基础上,联合应用EPMA法和LA-ICP-MS法开展微区原位测年,厘定铁矿伴生型铀矿成矿时代,探讨辽东不同类型铀矿的成因关系,两种方法优势互补、相互佐证,以获得更精准年龄数据。

## 1 地质背景

辽东铀矿集区位于华北克拉通的东北部,地处龙岗地块与辽吉造山带的构造接合部位(图1)。

辽吉造山带是华北克拉通东缘一条重要的造山带,主体由南北辽河群地层和辽吉花岗岩组成。辽河群的沉积时代介于2.05~1.93Ga之间,在~1.90Ga由于造山作用遭受了变质<sup>[22-25]</sup>。辽河群南里尔峪组发育一套含硼岩系,空间上常与辽吉花岗岩共生,发育后仙峪、前仙峪和翁泉沟等硼矿床<sup>[26-28]</sup>。

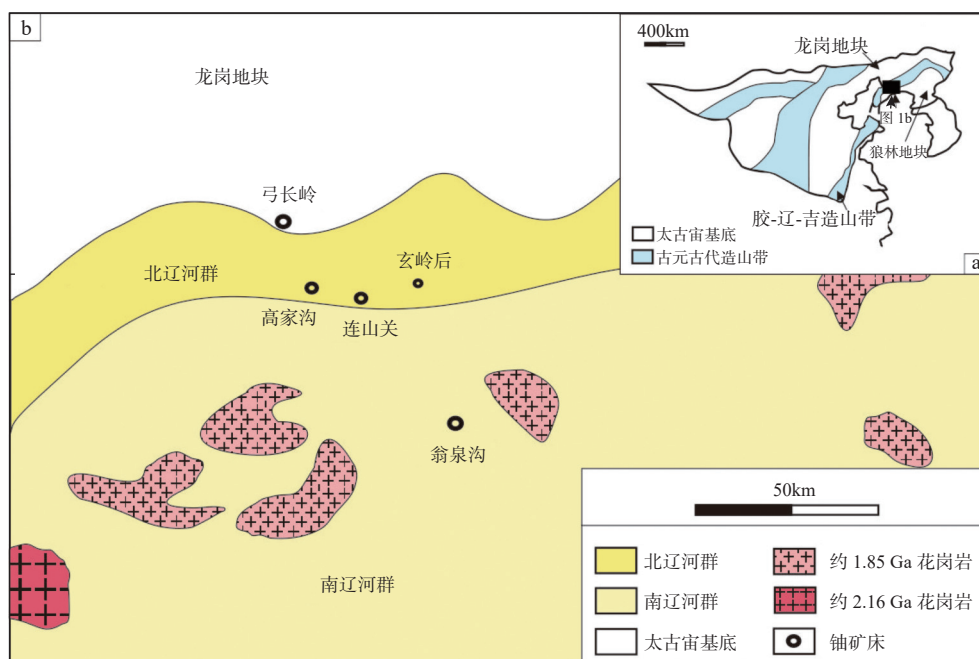


图1 (a)华北克拉通古元古代构造带示意图和(b)辽东地区地质及古元古代热液铀矿分布图

(修改据 Zhao 等<sup>[23]</sup>, 2005; 郭春影等<sup>[7]</sup>, 2017)

Fig. 1 (a) Sketch map of Paleoproterozoic orogenic belts in the North China craton and (b) simplified geologic map of the eastern Liaoning Province and the distribution of hydrothermal uranium deposits (After Zhao et al.<sup>[23]</sup>, 2005 and Guo et al.<sup>[7]</sup>, 2017).

### 1.1 翁泉沟矿床地质背景

翁泉沟硼镁铁矿床产于辽河群南里尔峪组含硼岩系,是中国最大的硼酸盐矿床。其硼镁铁矿矿体大多赋存于蛇纹石化橄榄岩和大理岩中,矿体分布受断层控制。矿床的围岩蚀变明显,发育大量的蛇纹石化(图2a)。

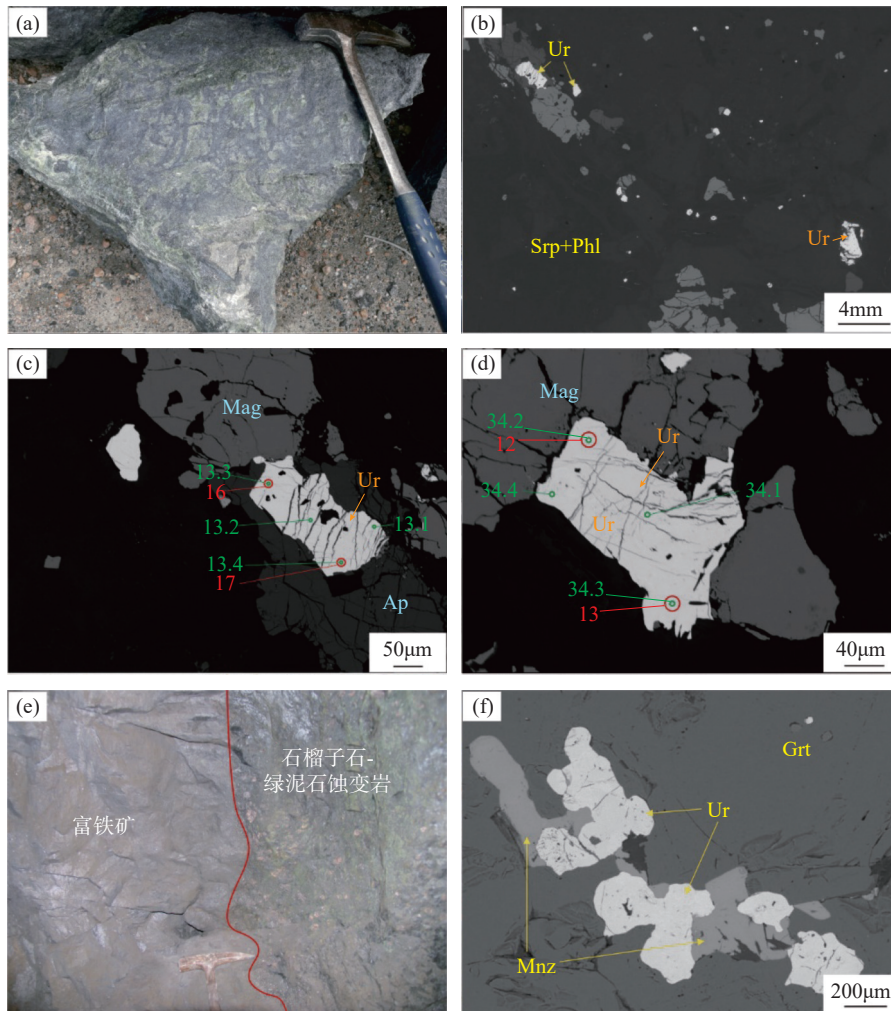
硼镁铁矿矿石的矿石矿物主要包括磁铁矿、硼镁铁矿以及少量的硼镁石和遂安石,脉石矿物主要有蛇纹石、金云母、磷灰石等(图2中b,c)。矿石中普遍含有晶质铀矿,多呈星点状以半自形-他形粒状结构分布于硼镁铁矿、磁铁矿、磷灰石以及蛇纹石中(图2中b,c,d)。岩相学观察表明,晶质铀矿在富蛇

纹石磁铁矿矿石中的分布并不均匀,但可见与磷灰石有密切的空间共生关系。

### 1.2 弓长岭矿床地质背景

弓长岭铁矿床二矿区累计查明资源储量9.46亿吨,其中贫矿7.82亿吨,富矿1.64亿吨,富矿全铁品位可高达63%,是中国最大的沉积变质型磁铁矿富矿[29-30]。

二矿区中矿体既有富铁矿也有贫铁矿,大多数富铁矿矿体边部普遍发育富石榴子石蚀变岩,多呈粗粒结构、块状构造,蚀变岩与富铁矿之间界线渐变或分明(图2e)。二矿区的晶质铀矿主要产于富铁矿体边部的石榴子石蚀变岩中,少量产于含石榴子石



a—翁泉沟蛇纹石磁铁矿矿石; b—翁泉沟晶质铀矿 BSE 图像; c—翁泉沟晶质铀矿 EPMA 打点 13.1、13.2、13.3、13.4(绿色)和 LA-ICP-MS 法打点 16、17(红色)(BSE 图像); d—翁泉沟晶质铀矿 EPMA 打点 34.1、34.2、34.3、34.4(绿色)和 LA-ICP-MS 法打点 12、13(红色)(BSE 图像); e—弓长岭富铁矿与石榴子石蚀变岩之间界线明显; f—弓长岭二矿区蚀变岩中晶质铀矿 BSE 图像,独居石、晶质铀矿与石榴子石共生。Ur—晶质铀矿; Srp—蛇纹石; Phl—金云母; Mag—磁铁矿; Ap—磷灰石; Grt—石榴子石; Mnz—独居石。

图2 翁泉沟和弓长岭铁矿床中晶质铀矿赋存状态和晶质铀矿电子探针及电感耦合等离子体质谱打点位置

Fig. 2 Occurrence of uraninites in the Wengquanguou and Gongchangling iron deposits and the location of EPMA and LA-ICP-MS spots.

的富铁矿石中,多呈半自形-他形粒状结构分布于石榴子石内部或者粒间,与独居石密切共生(图 2f)。晶质铀矿在贫铁矿石中不发育。

## 2 实验部分

### 2.1 样品特征

翁泉沟矿床中的样品选取自露天采坑的富蛇纹石磁铁矿矿石(WQG5)。富蛇纹石磁铁矿矿石呈斑杂状构造,其中磁铁矿呈自形-半自形,粒径一般在0.5~5mm之间(图2中b,c),所选样品中可见大量的蛇纹石以及少量的金云母,而晶质铀矿呈星点状分布于磁铁矿、磷灰石以及蛇纹石中,在背散射图像中呈高亮的灰白色(图2c,d)。晶质铀矿粒径在0.05~2mm之间,部分表面亮而平滑,有些发育裂隙。弓长岭矿床中的样品选取自二矿区富铁矿体边部的石榴子石蚀变岩(GCL2),其中晶质铀矿粒径在0.04~1.5mm之间,所选样品以大量的石榴子石和少量的镁铁闪石为主,在背散射图像中可见高亮的晶质铀矿与次高亮的独居石共生(图2f)。

### 2.2 测试方法

#### 2.2.1 晶质铀矿 EPMA 测年

将含晶质铀矿的翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石和弓长岭石榴子石蚀变岩样品制成探针片,利用TM3000扫描电子显微镜进行背散射图像观察,确定待测试的晶质铀矿颗粒,选择无裂痕、无包裹体和表面光滑平整的区域打点,进行元素定量分析。EPMA法测年在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,仪器型号为JXA-iHP200F。本次分析中仪器的加速电压为20kV,束流为50nA,束斑大小为5 $\mu$ m,修正方法为ZAF。在测试过程中选用UO<sub>2</sub>(U)、钇铝榴石(Y)、方钍石(Th)、PbCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Pb)、合成稀土五磷酸盐(稀土元素)、钙蔷薇辉石(Ca)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe)、钠长石(Si)作为测试标样,测试时间分别为20s、30s、30s、60s、20s、10s、10s、10s。为防止X射线之间的干扰,选取元素U、Th、Pb分析线系为M $\alpha$ ,元素Y、Ce、Nd分析线系为L $\alpha$ ,元素Ca、Fe、Si分析线系为K $\alpha$ <sup>[31-33]</sup>。

#### 2.2.2 晶质铀矿 LA-ICP-MS U-Pb 测年

在翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石样品中,选择粒径较大的晶质铀矿颗粒,应用LA-ICP-MS法在电子探针测点处进行U-Pb同位素测年,对部分电子探针测年数据进行验证。晶质铀矿原位U-Pb同位素测年分析在武汉上谱分析科技有限责任公司利用LA-ICP-MS仪器完成,其中激光剥蚀系统为GeoLas HD

193nm准分子激光剥蚀系统,电感耦合等离子体质谱仪型号为Agilent 7900(美国Agilent公司)。本次分析所设定的激光能量为80mJ,背景信号采集时间20s,剥蚀信号采集时间50s,由于样品U含量高,为了避免ICP-MS探测器过载,采用激光束斑直径为16 $\mu$ m、频率为1Hz的条件进行测试。激光剥蚀过程中频率为1Hz的激光剥蚀会使ICP-MS信号产生锯齿状位移,为了提高信号的稳定性,在剥蚀的气溶胶进入ICP-MS之前安装了SSD(Single Smooth Device)装置。为了提高仪器的灵敏度,在进入剥蚀系统前分别用氦气和氩气作为载气和补偿气,在一个T形装置中混合,T形装置位于SSD装置之后<sup>[34]</sup>。

晶质铀矿U-Pb同位素测年采用核工业北京地质研究院研制的国家铀矿标准物质GBW04420作为外标校正同位素分馏<sup>[35]</sup>,每分析5次待测样品,分析2次标样来控制测试数据质量。对于分析数据的离线处理(包括随样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正和U-Pb同位素比值偏差校准)使用ICPMSDateCal 10.8软件完成。晶质铀矿的U-Pb年龄谱和图和年龄加权平均计算采用Isoplot/Ex\_ver3完成。

## 3 结果

对翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石样品WQG5中34颗表面干净的晶质铀矿进行电子探针分析,获得48组数据,测试结果见表1。这些测点的U、Th、Pb含量分别为:UO<sub>2</sub>含量介于63.76%~71.85%之间,平均值67.86%;ThO<sub>2</sub>含量介于1.07%~3.66%之间,平均值2.36%;PbO含量介于11.73%~17.16%之间,平均值15.33%。杂质SiO<sub>2</sub>、CaO、FeO的含量变化范围较大,(SiO<sub>2</sub>+CaO+FeO)含量介于0.23%~4.66%之间,但仅3个测点含量大于2%。稀土元素含量较高,(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含量介于2.82%~9.25%之间,平均值5.79%。根据Ranchin经验公式<sup>[36]</sup>计算获得年龄值,其变化范围较大,介于1899~1324Ma之间,但集中分布于1899~1741Ma之间,在年龄频率分布图上显示两个明显的峰值年龄,分别为1859Ma和1784Ma(图3a)。年龄数据小于Lu等<sup>[13]</sup>对翁泉沟的2件硼镁铁矿矿石开展的Pb-Pb同位素获得1852 $\pm$ 9Ma和1917 $\pm$ 48Ma的等时线年龄,以及赵宇霆等<sup>[14]</sup>对1件含铀磁铁矿蛇纹石化变粒岩中的晶质铀矿开展的EPMA法测年获得的集中于2000~1800Ma之间的年龄。此次研究得到的年龄数据均是小于辽河群的沉积年龄(2.05~1.93Ga)<sup>[15]</sup>

表 1 翁泉沟富蛇纹石磁铁铁矿石和弓长岭石榴子石蚀变岩中晶质铀矿电子探针分析数据及年龄计算

Table 1 EPMA analytical results and age calculations of uraninites of the serpentine-enriched magnetite ore from the Wengquangou deposit and the garnet altered rock from the Gongchangling deposit.

测点编号	UO <sub>2</sub> (%)	ThO <sub>2</sub> (%)	PbO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	FeO (%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Total (%)	年龄 (Ma)
WQG5-1	68.55	2.83	16.29	—	0.79	—	2.05	—	0.60	1.16	92.28	1862
WQG5-2	71.22	1.79	17.16	0.03	1.05	—	1.70	0.09	0.38	0.65	94.06	1899
WQG5-3	67.48	2.30	14.04	0.03	0.23	1.84	4.59	0.21	0.55	1.86	93.13	1635
WQG5-4	69.44	1.60	14.57	0.06	0.25	0.11	3.95	0.15	0.43	0.65	91.21	1655
WQG5-5	66.69	3.07	15.22	0.01	0.20	0.22	4.45	0.21	0.60	1.72	92.38	1785
WQG5-6	66.55	3.15	14.89	0.06	0.28	0.08	4.05	0.08	0.55	1.85	91.52	1749
WQG5-7	67.11	2.33	15.26	0.02	0.21	—	4.38	0.03	0.29	1.25	90.86	1786
WQG5-8.1	66.99	2.57	15.25	0.04	0.21	0.06	4.28	0.02	0.54	1.44	91.40	1785
WQG5-8.2	66.86	2.70	15.60	—	0.18	0.09	4.12	0.11	0.50	1.38	91.53	1828
WQG5-9.1	66.90	1.20	15.94	0.02	0.71	0.08	2.87	0.24	2.91	2.53	93.39	1882
WQG5-9.2	65.99	1.07	15.47	0.02	0.66	0.03	2.90	0.06	3.34	2.95	92.48	1854
WQG5-10	67.20	1.14	15.50	0.03	0.25	0.29	3.51	—	1.89	2.36	92.15	1823
WQG5-11	67.54	2.27	15.86	0.03	0.46	0.98	3.18	0.36	1.07	1.92	93.66	1845
WQG5-12	67.20	1.61	15.96	0.03	0.41	0.13	2.44	0.10	3.01	2.74	93.64	1872
WQG5-13.1	67.15	2.63	14.92	—	0.28	0.04	3.93	—	0.39	1.33	90.67	1741
WQG5-13.2	68.32	3.06	16.48	0.02	0.44	0.01	2.58	—	0.61	1.40	92.93	1888
WQG5-13.3	68.26	2.86	15.27	0.03	0.26	0.15	3.29	0.20	0.29	1.31	91.91	1752
WQG5-13.4	67.06	2.66	15.31	0.03	0.25	—	3.98	0.06	0.24	1.40	90.99	1790
WQG5-13.5	66.03	3.66	14.81	0.01	0.19	0.11	4.18	0.17	0.44	1.34	90.93	1748
WQG5-14.1	67.09	2.42	15.90	0.02	0.27	0.06	4.11	—	0.40	1.40	91.67	1860
WQG5-14.2	70.54	1.91	16.57	—	1.24	0.22	1.84	—	0.48	1.12	93.92	1850
WQG5-15	67.42	2.47	15.66	0.04	0.22	0.04	4.07	—	0.43	1.51	91.85	1822
WQG5-16	67.01	2.40	15.04	0.04	0.29	0.08	4.17	0.04	0.63	1.36	91.05	1762
WQG5-17	68.38	2.74	16.31	0.02	0.72	0.08	2.38	0.16	0.49	1.51	92.77	1869
WQG5-18.1	67.93	3.01	14.73	0.07	0.18	—	3.83	—	0.35	1.48	91.57	1697
WQG5-18.2	69.37	2.84	15.78	0.04	0.89	0.04	2.29	—	0.83	1.50	93.56	1782
WQG5-18.3	69.94	3.06	13.65	0.03	0.52	0.07	3.01	0.20	0.72	1.68	92.88	1528
WQG5-18.4	68.52	2.73	15.47	0.04	0.28	0.04	3.17	0.09	0.55	1.21	92.09	1769
WQG5-19	67.93	1.49	14.68	0.11	0.32	0.65	2.70	0.17	2.94	2.79	93.77	1705
WQG5-20	71.85	2.11	15.46	0.06	1.11	3.49	1.62	0.10	0.13	1.09	97.02	1694
WQG5-21.1	69.54	2.11	15.79	0.01	0.93	0.20	2.19	0.15	0.65	1.60	93.16	1786
WQG5-21.2	69.22	1.91	15.61	—	0.82	0.29	2.25	0.03	0.77	1.48	92.38	1775
WQG5-22	66.55	1.15	15.59	0.01	0.78	0.07	3.04	0.29	2.89	2.53	92.90	1851
WQG5-23	66.47	2.69	15.21	0.02	0.21	0.23	4.22	0.11	0.59	1.30	91.04	1793
WQG5-24	67.68	1.64	16.28	0.01	0.49	0.24	2.96	0.18	1.06	1.74	92.29	1896
WQG5-25	67.27	2.52	14.48	0.04	0.20	0.32	4.11	0.10	0.39	0.99	90.42	1689
WQG5-26	68.83	2.84	15.96	—	0.84	0.45	2.05	0.21	0.73	1.21	93.11	1816
WQG5-27	69.39	2.69	15.84	—	0.38	0.07	2.75	0.15	0.56	1.48	93.29	1790
WQG5-28	69.92	1.53	11.73	0.09	0.43	0.44	4.00	0.27	1.27	1.93	91.62	1324
WQG5-29	66.34	2.84	14.95	0.02	0.19	0.04	3.95	—	0.46	1.53	90.31	1765
WQG5-30	69.57	1.92	15.95	0.01	1.13	0.06	2.19	0.01	0.72	1.54	93.08	1805
WQG5-31	66.83	2.69	15.06	—	0.19	0.24	3.93	0.03	0.42	1.19	90.56	1766
WQG5-32	66.95	2.24	14.99	0.04	0.22	0.34	4.29	0.06	0.36	1.19	90.68	1760
WQG5-33	67.50	2.41	15.65	—	0.20	0.03	4.20	0.20	0.42	1.33	91.94	1820
WQG5-34.1	68.65	2.81	16.32	0.06	0.80	0.02	2.08	0.05	0.72	1.46	92.97	1863
WQG5-34.2	66.60	2.64	15.11	0.02	0.18	0.03	4.20	0.06	0.29	1.02	90.13	1778
WQG5-34.3	67.69	2.57	14.49	0.13	0.34	0.27	3.70	0.04	0.29	1.49	91.02	1679
WQG5-34.4	63.76	2.48	13.81	1.77	0.33	1.15	3.33	0.30	0.52	1.27	88.71	1698
GCL2-1	65.18	7.51	15.86	—	0.07	0.36	0.61	0.18	—	0.52	90.29	1858
GCL2-2	64.39	7.95	15.53	0.02	0.10	0.30	0.72	0.11	—	0.71	89.83	1837
GCL2-3	70.15	6.29	15.62	0.03	0.06	—	0.31	0.03	—	0.49	92.97	1715
GCL2-4	69.44	7.32	15.80	0.04	0.03	0.04	0.21	0.17	0.02	0.52	93.58	1743
GCL2-5	69.92	4.75	17.03	0.06	0.09	0.01	0.50	0.13	0.09	0.18	92.75	1891
GCL2-6	70.47	5.21	15.84	0.05	0.07	0.02	0.50	0.11	—	0.21	92.48	1741
GCL2-7	69.46	6.28	16.95	—	0.05	0.04	0.08	0.09	—	0.18	93.11	1879
GCL2-8	69.18	6.70	16.84	0.05	0.08	—	0.33	0.11	—	—	93.27	1870
GCL2-9	69.46	5.85	15.79	0.07	0.03	0.04	0.67	0.21	0.12	0.54	92.79	1755
GCL2-10	67.61	7.35	16.44	0.04	0.02	0.02	0.27	0.06	0.17	0.35	92.33	1861
GCL2-11	70.97	4.27	16.57	—	0.13	0.03	0.02	0.13	0.19	0.27	92.57	1817
GCL2-12	68.81	5.56	16.32	—	0.08	0.27	0.21	0.22	—	0.53	92.00	1832
GCL2-13	69.06	5.34	16.07	—	0.21	0.33	0.18	0.12	—	0.44	91.73	1800
GCL2-14	65.22	5.18	14.67	—	0.03	1.09	0.16	0.16	—	0.43	86.93	1739

注：“—”表示实验结果未达到检测限。

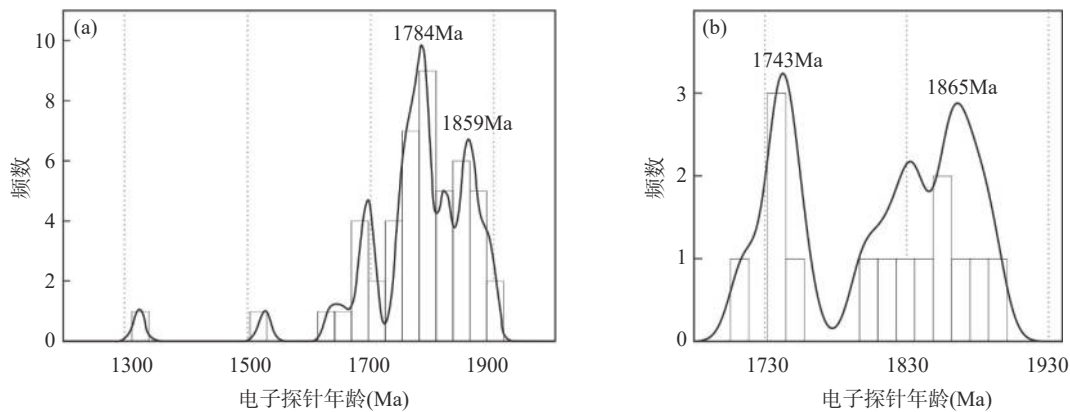


图3 辽东(a)翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石和(b)弓长岭二矿区石榴子石蚀变岩中晶质铀矿电子探针年龄频率分布图

Fig. 3 EPMA age histogram plots of uraninites in (a) the serpentine-enriched magnetite ore from the Wengquanguo deposit and (b) the garnet altered rock from the mining area II of the Gongchangling deposit.

的,而前人研究中的多个晶质铀矿测点的化学年龄老于含矿地层辽河群的沉积年龄,很可能说明前人测试样品中晶质铀矿来源具有不均一性,除了与硼镁铁矿和磁铁矿同时结晶的晶质铀矿外,还含有碎屑成因的晶质铀矿。

对弓长岭石榴子石蚀变岩样品 GCL2 中 14 颗表面干净的晶质铀矿进行电子探针分析,获得 14 组数据,测试结果见表 1。这些测点 U、Th、Pb 含量分别为:  $\text{UO}_2$  含量介于 64.39% ~ 70.97% 之间,平均值 68.52%;  $\text{ThO}_2$  含量介于 4.27% ~ 7.95% 之间,平均值 6.11%,明显高于翁泉沟矿床中的晶质铀矿;  $\text{PbO}$  含量介于 14.67% ~ 17.03% 之间,平均值 16.10%。杂质  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$  的含量变化范围与翁泉沟矿床相似, ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{FeO}$ ) 含量介于 0.08% ~ 1.12% 之间。稀土元素含量较低, ( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) 含量介于 0.35% ~ 1.54% 之间,平均值 0.90%。根据 Ranchin 经验公式计算获得年龄值介于 1858 ~ 1715Ma 之间,在年龄频率分布图上显示两个明显的峰值年龄,分别为 1865Ma 和 1743Ma(图 3b)。

对翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石样品 WQG5 中 15 颗晶质铀矿进行 LA-ICP-MS 法 U-Pb 测年,获得 20 组数据,测试结果及与电子探针测点的对应关系见表 2。其中 5 组数据的不谐和度超过 10%,不参与年龄计算,其余 15 组数据根据  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  年龄值和普通 Pb 含量可再分为两组: 一组为 7 个测点(包括测点 WQG5-04、WQG5-05、WQG5-07 至 WQG5-11),年龄值介于 1873 ~ 1816Ma 之间,普通 Pb 含量介于 13.0 ~ 52.0 $\mu\text{g/g}$  之间(平均值 27.4 $\mu\text{g/g}$ ),加权平均年龄为 1840 $\pm$ 16Ma(MSWD=2.0); 另一组为 8 个测点(包括测点 WQG5-12 至 WQG5-19),年龄值介

于 1802 ~ 1769Ma 之间,普通 Pb 含量介于 19.4 ~ 107.0 $\mu\text{g/g}$  之间(平均值 60.0 $\mu\text{g/g}$ ),加权平均年龄为 1787 $\pm$ 8Ma (MSWD=0.95)(图 4)。

## 4 讨论

### 4.1 电子探针测年结果可靠性分析

电子探针 U-Th-Pb 测年技术以放射性元素衰变规律为理论基础,利用电子探针准确测定矿物的 U、Th、Pb 元素含量,通过经验公式计算获得矿物的结晶年龄。晶质铀矿主要由 U 和少量的 Th、Pb 元素组成,其积累的放射性成因铅比其他含 U、Th 矿物高,是非常理想的电子探针测年对象。利用晶质铀矿的化学成分计算结晶年龄的方法均需满足两个前提条件: ①晶质铀矿中没有普通 Pb,或者低到可以忽略不计; ②晶质铀矿在结晶以后 U-Th-Pb 体系保持封闭,没有 U、Th、Pb 的获得或丢失<sup>[16,37-40]</sup>。

研究表明,晶质铀矿中的普通 Pb 含量普遍较低,相对于放射性 Pb 可以忽略不计<sup>[32,41]</sup>。本研究对翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石中的晶质铀矿进行 LA-ICP-MS 法 U-Pb 同位素测年分析,获得普通 Pb 含量介于 13.0 ~ 107.0 $\mu\text{g/g}$  之间,相比于电子探针分析获得的总 Pb 含量(11.73% ~ 17.16%)完全可以忽略不计。

晶质铀矿是地球化学性质比较活泼的矿物,容易被后期热液事件改造,破坏其 U-Th-Pb 封闭体系,使得年龄计算结果失真<sup>[42-43]</sup>。根据前人研究经验,为了降低 Pb 丢失造成的误差,应在样品分析时选择表面光滑完整明亮的区域进行电子探针打点分析。本研究选定的晶质铀矿虽然存在一定的裂隙,但在背散射图像上明暗均匀,边缘没有存在明显变暗的现象(图 2 中 c, d),表明所测样品后期 U-Th-Pb 的封

表 2 翁泉沟富蛇纹石磁铁矿中晶质铀矿 LA-ICP-MS 法 U-Pb 同位素分析结果和对应电子探针测试点

Table 2 LA-ICP-MS isotope dating results of uraninites of the serpentine-enriched magnetite ore from the Wengquanguou deposit and corresponding EPMA analytical spots.

测点编号	普通 Pb 含量 (μg/g)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb		<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U		不谐和度 (%)	对应电子探针测试点	电子探针年龄 (Ma)
		比值	1σ	比值	1σ	比值	1σ	年龄 (Ma)	1σ (Ma)	年龄 (Ma)	1σ (Ma)			
WQG5-01	53.9	0.1154	0.0007	4.7798	0.0593	0.3000	0.0030	1887	11	1691	15	10.4	WQG5-1	1862
WQG5-02	41.6	0.1150	0.0007	4.6733	0.0470	0.2953	0.0033	1880	16	1668	17	11.3	WQG5-2	1899
WQG5-03	96.5	0.1143	0.0007	4.6626	0.0506	0.2967	0.0041	1869	11	1675	20	10.4	WQG5-9.2	1854
WQG5-04	22.9	0.1116	0.0006	4.8099	0.0624	0.3129	0.0042	1826	9	1755	21	3.9	WQG5-9.1	1882
WQG5-05	20.2	0.1110	0.0013	4.4265	0.0509	0.2920	0.0048	1816	22	1651	24	9.1	WQG5-10	1823
WQG5-06	26.8	0.1145	0.0010	4.2651	0.0623	0.2706	0.0034	1872	17	1544	17	17.5	WQG5-11	1845
WQG5-07	38.2	0.1127	0.0006	4.7316	0.0588	0.3047	0.0038	1844	9	1715	19	7.0	WQG5-12	1872
WQG5-08	18.4	0.1119	0.0015	5.1489	0.0709	0.3358	0.0049	1831	24	1866	24	-1.9	WQG5-14.1	1860
WQG5-09	13.0	0.1141	0.0010	5.6601	0.0810	0.3596	0.0042	1866	15	1980	20	-6.1	WQG5-14.2	1850
WQG5-10	27.1	0.1120	0.0007	5.4790	0.0571	0.3548	0.0037	1832	10	1957	18	-6.8	WQG5-17	1869
WQG5-11	52.0	0.1145	0.0009	4.9450	0.0636	0.3136	0.0040	1873	15	1758	20	6.1	WQG5-7	1786
WQG5-12	60.3	0.1090	0.0007	4.5419	0.0625	0.3030	0.0046	1783	12	1706	23	4.3	WQG5-34.2	1778
WQG5-13	107.0	0.1093	0.0007	4.9063	0.0836	0.3257	0.0055	1788	12	1818	27	-1.7	WQG5-34.3	1679
WQG5-14	19.4	0.1091	0.0006	4.6320	0.0571	0.3079	0.0037	1784	9	1731	18	3.0	WQG5-16	1762
WQG5-15	91.3	0.1082	0.0010	4.8412	0.0861	0.3245	0.0050	1769	18	1812	24	-2.4	WQG5-6	1749
WQG5-16	35.8	0.1096	0.0008	4.8450	0.0550	0.3209	0.0036	1794	13	1794	18	0	WQG5-13.3	1752
WQG5-17	53.3	0.1082	0.0007	4.5799	0.0523	0.3073	0.0037	1770	11	1727	18	2.4	WQG5-13.4	1790
WQG5-18	49.5	0.1102	0.0007	4.5852	0.0578	0.3023	0.0038	1802	12	1703	19	5.5	WQG5-18.2	1782
WQG5-19	63.7	0.1099	0.0007	4.5958	0.0546	0.3040	0.0036	1798	11	1711	18	4.8	WQG5-8.1	1785
WQG5-20	35.9	0.1117	0.0007	4.2390	0.0521	0.2754	0.0033	1827	11	1568	17	14.2	WQG5-8.2	1828

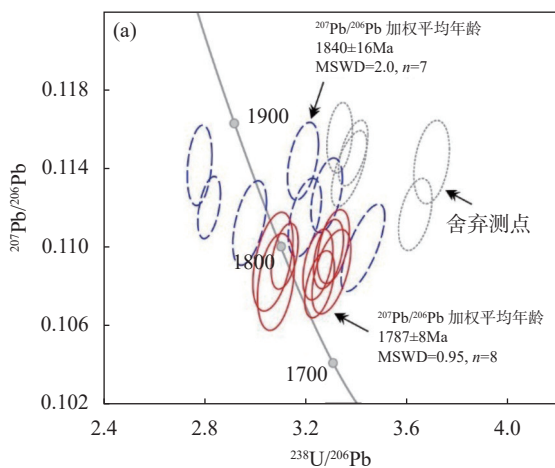


图 4 翁泉沟矿床富蛇纹石磁铁矿中晶质铀矿 U-Pb 谐和图  
Fig. 4 Uraninite U-Pb age concordia of the serpentine-enriched magnetite ore from the Wengquanguou deposit.

闭体系未遭到破坏。Alexandre 等<sup>[44]</sup>研究了晶质铀矿蚀变时元素的替代关系,发现后期热液事件通常会造成 Pb 丢失,取而代之的是 Si、Ca、Fe 元素会进入矿物。翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石和弓长岭石榴子石蚀变岩中晶质铀矿绝大多数测点的 (SiO<sub>2</sub>+CaO+FeO) 含量 < 1%, 与计算获得的年龄值不 — 1096 —

存在相关性(图 5a), 说明本次测试选择的晶质铀矿的 U-Th-Pb 体系总体保持了封闭, 电子探针测年获得年龄是可靠的。除了通过对体系内的元素含量探讨得到电子探针测年数据是可靠的之外, LA-ICP-MS 法的测试点选取自部分进行电子探针的测试点, 将对应点的年龄结果进行数据对比, 其斜率接近 1 (图 5b), 表明 EPMA 法测年数据和 LA-ICP-MS 法测年数据相吻合, 进一步证明了电子探针测试获得的年龄数据的可靠性。

#### 4.2 铁矿伴生型铀矿成矿时代及地质意义

岩相学观察表明, 翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石中晶质铀矿与磁铁矿密切共生, 表明它们同时形成。本文对 1 件翁泉沟富蛇纹石磁铁矿矿石中的晶质铀矿分别开展 EPMA 法测年和 LA-ICP-MS 法 U-Pb 测年, 获得 1899 ~ 1324Ma 和 1873 ~ 1769Ma 的年龄值分布范围, 一方面指示测点中不包含碎屑成因的晶质铀矿, 另一方面也说明铀矿形成于 ~ 1.90Ga 区域变质事件之后。EPMA 测年结果表明, 晶质铀矿年龄值集中分布于 1899 ~ 1741Ma 之间, 在年龄频率分布图上显示 1859Ma 和 1784Ma 两个峰值。LA-ICP-MS 法 U-Pb 测年结果表明, 晶质铀矿的年龄值分为

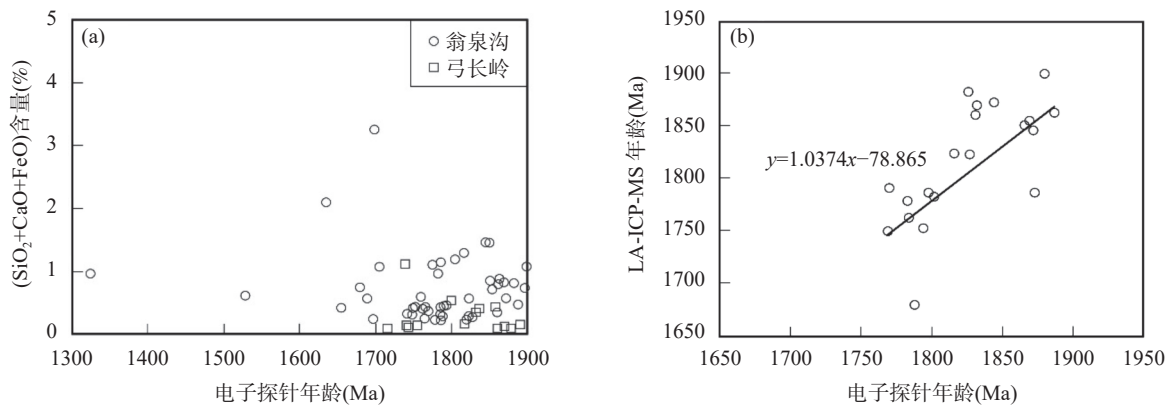


图5 (a) 翁泉沟矿床富蛇纹石磁铁矿矿石中晶质铀矿电子探针年龄与  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{FeO}$  相关关系图; (b) 翁泉沟矿床 EPMA 和 LA-ICP-MS 法对应点测年结果关系图

Fig. 5 (a) Binary diagrams of  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{FeO}$  contents and uraninite EPMA ages of the serpentine-enriched magnetite ore from the Wengquangou deposit; (b) Relationship between EPMA and LA-ICP-MS dating results of the Wengquangou deposit.

两个组, 年龄值分别为  $1840 \pm 16 \text{Ma}$  和  $1787 \pm 8 \text{Ma}$ 。翁泉沟晶质铀矿 EPMA 法和 LA-ICP-MS 法 U-Pb 测年结果基本一致, 说明测年结果可靠, 晶质铀矿在  $\sim 1.85 \text{Ga}$  和  $\sim 1.78 \text{Ga}$  都有形成。值得注意的是, 这两期年龄可限定于 EPMA 测试的同一晶质铀矿颗粒上, 如测点 13(包括测点 13.1~13.4) 的年龄分别为  $1888 \text{Ma}$  和  $1790 \sim 1741 \text{Ma}$  以及测点 34(包括测点 34.1~34.4) 的年龄分别为  $1863 \text{Ma}$  和  $1778 \sim 1679 \text{Ma}$ (图 2, 表 1), 这一特征很可能与晶质铀矿化学性质活泼的特点有关。此外, 赵岩等<sup>[45]</sup>对翁泉沟矿床露天采场中切穿硼镁铁矿体的二长花岗岩开展了锆石 U-Pb 测年, 获得  $1842 \pm 30 \text{Ma}$  的侵位年龄, 提出成矿时代早于该年龄。因此, 本文认为铀矿的成矿时代为  $\sim 1.85 \text{Ga}$ , 在  $\sim 1.78 \text{Ga}$  遭受了后期热液事件的改造。

弓长岭石榴子石蚀变岩中晶质铀矿的 EPMA 针测年结果介于  $1858 \sim 1715 \text{Ma}$  之间, 在年龄频率分布图上显示  $1865 \text{Ma}$  和  $1743 \text{Ma}$  两个峰值年龄。岩相学观察表明, 石榴子石蚀变岩中晶质铀矿与独居石密切共生(图 2f)。独居石的 U-Pb 年龄已经精确厘定为  $1864 \pm 7 \text{Ma}$ <sup>[46]</sup>, 与晶质铀矿较老的峰值年龄  $1865 \text{Ma}$  完全一致, 代表了铀矿的成矿时代, 而  $1743 \text{Ma}$  与后期热液改造事件有关。

前寒武的构造演化对该区域的成矿有着重要的意义。伴随华北克拉通古元古代晚期的碰撞拼合造山, 华北中部造山带和胶辽吉带发生过一次广泛的热液铀成矿作用<sup>[8, 47]</sup>, 该事件与晶质铀矿所测得  $\sim 1.85 \text{Ga}$  的成矿年龄相吻合。鞍本地区内断裂构造多呈 NE 方向展布, 说明该地区可能在华北克拉通碰撞拼合的过程中, 受到统一的应力影响形成如今的

断裂构造展布, 为早先富集的成矿流体提供运移通道<sup>[48]</sup>。辽东铀成矿集区内单轴型铀矿中连山关铀矿、黄沟铀矿、玄岭后铀矿均已确定成矿年龄在  $1.8 \sim 1.9 \text{Ga}$ <sup>[10-11]</sup>, 这与此次研究得到的翁泉沟成矿年龄和弓长岭晶质铀矿年龄在同一个年龄区间, 且成矿均受到断裂构造的影响, 说明在辽东铀矿集区内, 铀是在同一时期内形成的。

铀的迁移和沉淀受氧化还原条件控制, 表现为氧化态的  $\text{U}^{6+}$  能够以络合物的形式在热水溶液中迁移, 而还原态的  $\text{U}^{4+}$  以晶质铀矿、沥青铀矿或铀石的形式沉淀形成热液铀矿<sup>[4]</sup>。翁泉沟矿床中硼镁铁矿的  $\delta^{11}\text{B}$  值介于  $6.8\text{‰} \sim 8.2\text{‰}$  之间, 而弓长岭二矿区富铁矿边部蚀变岩中电气石的  $\delta^{11}\text{B}$  值介于  $3.3\text{‰} \sim 17\text{‰}$  之间, 具有海相蒸发盐的特征, 说明铁矿伴生型铀矿成矿热液淋滤了辽河群蒸发盐地层中的硼酸盐、氯化钠、硫酸盐等矿化剂<sup>[30, 49]</sup>。上述研究表明, 辽东地区翁泉沟和弓长岭铁矿伴生型铀矿的成矿热液具有碱性和氧化的特征。

翁泉沟和弓长岭矿床中的晶质铀矿在化学成分上有明显区别, 前者有更低的  $\text{ThO}_2$  含量 ( $1.07\% \sim 3.66\%$ ) 和更高的  $(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$  含量 ( $2.82\% \sim 9.25\%$ ), 而后者有更高的  $\text{ThO}_2$  含量 ( $4.27\% \sim 7.95\%$ ) 和更低的  $(\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$  含量 ( $0.35\% \sim 1.54\%$ ), 表明两个矿床的成矿热液在组分上有差别, 这可能与成矿热液和不同围岩的交代淋滤有关。晶质铀矿在结晶时,  $\text{Th}^{4+}$  能替换部分  $\text{U}^{4+}$  进入晶质铀矿晶格, 温度越高  $\text{Th}^{4+}$  的溶解度越高, 因此晶质铀矿中  $\text{ThO}_2$  含量越高通常指示其结晶温度越高<sup>[50-52]</sup>, 说明弓长岭铁矿床比翁泉沟矿床成



矿热液的温度更高。刘明军等<sup>[53]</sup>对弓长岭二矿区不同成矿阶段的石英进行了流体包裹体测温,得到富铁矿成矿重要阶段的早期热液阶段和晚期热液阶段其包裹体的均一温度分别集中在340~398℃和230~280℃两个区间。李雪梅等<sup>[54]</sup>对翁泉沟石英脉流体包裹体测温得到均一温度范围在156.1~376.8℃,数据集中分布在180~200℃。以上研究也佐证了前述根据晶质铀矿中ThO<sub>2</sub>含量分析得到的弓长岭铁矿床比翁泉沟矿床成矿热液的温度更高的结论。

## 5 结论

本文联合应用晶质铀矿 EPMA 和 LA-ICP-MS 法测年技术,通过对成矿年代的可靠性分析,准确地限定了辽东地区铁伴生铀矿的成矿时代为~1.85Ga,

与区内单铀型铀矿成矿时代一致,均形成于华北克拉通东部古元古代末期碰撞后伸展环境,并在~1.78Ga左右遭受了后期热液事件的改造。辽东地区铁矿伴生型铀矿成矿热液具有碱性和氧化的特征,但在成分和温度上有差别。

研究表明,晶质铀矿 EPMA 和 LA-ICP-MS 法测年结果相互验证,有利于实现空间分辨率和测年精度的优势互补,从而准确地约束地质年代,同时成矿期形成的晶质铀矿的元素组成可用来约束成矿热液的成分和温度等信息。本次研究中,两种测年方法均获得成矿事件和后期热液改造事件的年龄,但在高对比度背散射图像中未观察到两期年龄对应的矿物结构上的差异,建议晶质铀矿测年选点时应结合精度更高的元素面扫描技术。

# The Ore-forming Age of the Uranium Mineralization Associated with Precambrian Sedimentary-Metamorphic Iron Deposits in Eastern Liaoning Province and Reliability Analysis of Dating Results

SUN Xinyu<sup>1,2</sup>, LI Lixing<sup>2\*</sup>, LI Houmin<sup>2</sup>, ZHANG Yongmei<sup>1</sup>, MENG Jie<sup>3</sup>, LI Xiaosai<sup>2</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>

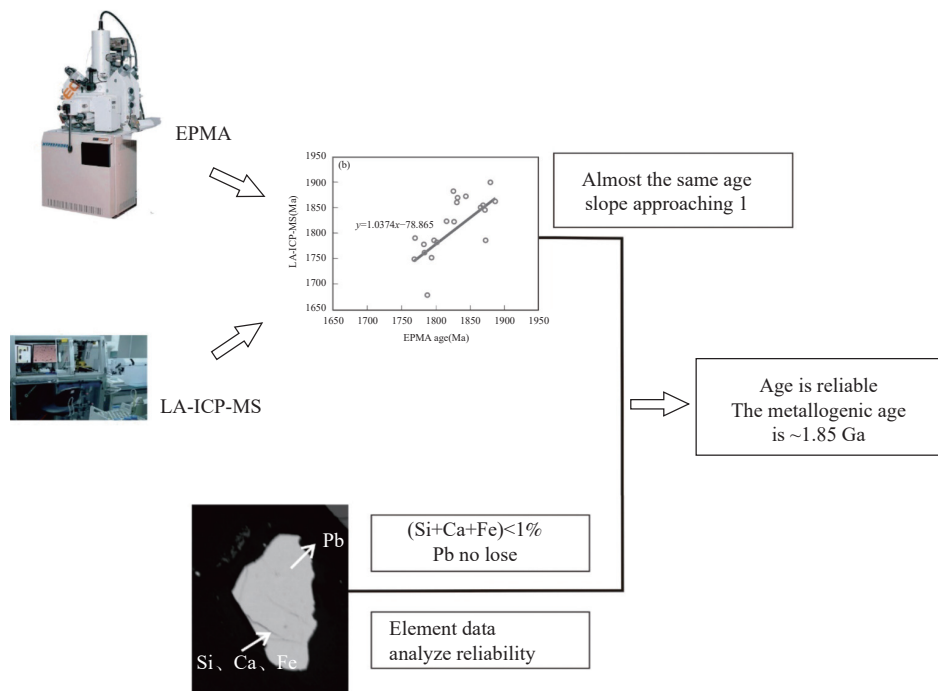
(1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

3. Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing 100037, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The combined application of uraninite EPMA and LA-ICP-MS dating methods has the complementary advantages of spatial resolution and dating precision.
- (2) Iron deposit-associated uranium mineralization in the eastern Liaoning Province formed at ~1.85Ga, coeval with independent uranium mineralization.
- (3) Iron deposit-associated uranium mineralization in the eastern Liaoning Province formed at a post-orogenic extensional setting.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The eastern Liaoning Province represents the eldest hydrothermal uranium ore cluster area in China. Two ore types are classified, including independent uranium mineralization and uranium mineralization associated with Precambrian sedimentary-metamorphic iron deposits. The ore-forming age of the former type has been well constrained at ~1.85Ga, whereas the age of the latter type remains uncertain. Iron deposit-associated uranium mineralization developed in the Wengquangou B-Mg-Fe deposit, the Gaojiagou Fe deposit, and the Gongchangling Fe deposit. Geochronological studies on uraninite of the Wengquangou deposit yielded variable ages ranging from 2.0 to 1.8Ga<sup>[11-14]</sup>, with some ages even older than the depositional ages of the hosting Liaohe Group (2.05 to 1.93Ga<sup>[15]</sup>). This inconsistency suggests that some uraninite grains used for dating are detrital in origin. The lack of reliable age constraints on the iron deposit-associated uranium mineralization has raised questions about its origin. It remains unknown whether the iron deposit-associated uranium mineralization resulted from the same hydrothermal process and formed at the same tectonic setting when compared with the independent uranium mineralization.

**OBJECTIVES:** To determine the metallogenic age and verify the accuracy of the age in uranium.

**METHODS:** The instrument JXA-iHP200F was used for analysis, and the age was calculated according to Ranchin's empirical formula<sup>[38]</sup>. The analytical conditions were 20kV acceleration voltage, 50nA beam current, and 5 $\mu$ m beam spot size. A further LA-ICP-MS U-Pb dating method was used to verify the EPMA chemical ages of the uraninite, using a 193nm GeoLasPro and Agilent 7900 ICP-MS with a laser spot size of 16 $\mu$ m.

**RESULTS:** The calculated age of the Wengquangou deposit ranges from 1899 to 1324Ma, but it is mainly concentrated from 1899 to 1741Ma. Two peaks at 1859Ma and 1784Ma are constrained by an age frequency distribution histogram. This result is younger than the deposition age of the Liaohe Group. The age of the Gongchangling deposit ranges from 1858Ma to 1715Ma, with two peaks at 1865Ma and 1743Ma constrained by an age frequency distribution histogram. In the Wengquangou deposit, the position for uraninite LA-ICP-MS U-Pb

dating corresponds to EPMA analytical points. The weighted mean ages are grouped into  $1840 \pm 16$  Ma (MSWD=2.0) and  $1787 \pm 8$  Ma (MSWD=0.95), which are consistent with the results obtained by EPMA. The loss of Pb can result in disruption of U-Th-Pb isotope system and thus affect the calculated ages. The loss of Pb can be probed because it is generally considered to be positively correlated with Si, Ca and Fe contents. The  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{FeO}$  contents of most measuring spots of uraninite of the two deposits is less than 1%, and show no correlation with Pb contents, indicating that the loss of Pb is negligible.

**CONCLUSIONS:** The uranium mineralization associated with iron deposits has been constrained at  $\sim 1.85$  Ga and then experienced hydrothermal superposition at  $\sim 1.78$  Ga. The age results indicate that both the independent and iron ore-associated uranium mineralization in the eastern Liaoning Province was formed at  $\sim 1.85$  Ga, linking to a Proterozoic post-orogenic extensional environment in the eastern North China craton. The ore-forming fluids of different deposits of iron associated uranium deposits are all alkaline and oxidated but vary in fluid composition and temperature. This study highlights combined application of EPMA and LA-ICP-MS dating methods on uraninite, realizing the complementary advantages of spatial resolution and dating precision.

**KEY WORDS:** uraninite; U-Pb dating; electron microprobe; LA-ICP-MS; uranium mineralization associated with iron deposit; reliability analysis of ore-forming age

## 参考文献

- [1] Skirrow R G, van der Wielen S E, Champion D C, et al. Lithospheric architecture and mantle metasomatism linked to iron oxide Cu-Au ore formation: Multidisciplinary evidence from the Olympic Dam region, South Australia[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(8): 2673–2705.
- [2] Robb L J, Davis D W, Kamo S L, et al. Ages of altered granites adjoining the Witwatersrand Basin with implications for the origin of gold and uranium[J]. *Nature*, 1992, 357(6380): 677–680.
- [3] 蔡煜琦, 张金带, 李子颖, 等. 中国铀矿资源特征及成矿规律概要[J]. *地质学报*, 2015, 89(6): 1051–1069.  
Cai Y Q, Zhang J D, Li Z Y, et al. Characteristics and metallogenic regularity of uranium deposits in China[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2015, 89(6): 1051–1069.
- [4] 李延河, 段超, 赵悦, 等. 氧化还原障在热液铀矿成矿中的作用[J]. *地质学报*, 2016, 90(2): 201–218.  
Li Y H, Duan C, Zhao Y, et al. The role of oxidizing reducing barrier in mineralization of hydrothermal uranium ore[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(2): 201–218.
- [5] 朱鹏飞, 蔡煜琦, 郭庆银, 等. 中国铀矿资源成矿地质特征与资源潜力分析[J]. *地学前缘*, 2018, 25(3): 148–158.  
Zhu P F, Cai Y Q, Guo Q Y, et al. Metallogenic and geological characterization and resource potential assessment of uranium resources in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(3): 148–158.
- [6] 吴迪, 刘永江, 李伟民, 等. 辽东铀成矿带连山关地区韧性剪切带与铀成矿作用[J]. *岩石学报*, 2020, 36(8): 2571–2588.  
Wu D, Liu Y J, Li W M, et al. Ductile shear zone and uranium mineralization in the Lianshangan area of Eastern Liaoning uranium metallogenic belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(8): 2571–2588.
- [7] 郭春影, 李子颖, 韩军, 等. 辽东大石桥组蛇纹石化大理岩中铀矿化特征及形成时代[J]. *地质通报*, 2017, 36(4): 565–574.  
Guo C Y, Li Z Y, Han J, et al. Geological features and dating of uraninite in serpentinized dolomite marbles of the Dashiqiao Formation in Eastern Liaoning Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(4): 565–574.
- [8] 郭春影, 韩军, 徐浩, 等. 辽东古元古代热液铀矿床形成的大地构造背景[J]. *大地构造与成矿学*, 2018, 42(5): 893–907.  
Guo C Y, Han J, Xu H, et al. Tectonic settings of Paleoproterozoic hydrothermal uranium deposits in Eastern Liaoning Province, China[J]. *Geotectonic et Metallogenia*, 2018, 42(5): 893–907.
- [9] Zhong J R, Guo Z T. The geological characteristics and metallogenic control factors of the Lianshangan uranium deposit, Northeast China[J]. *Precambrian Research*, 1988, 39(1-2): 51–64.
- [10] 夏毓亮, 韩军. 中国最古老铀矿床成矿年龄及铅同位素

- 素示踪铀成矿省[J]. 地球学报, 2008, 29(6): 752-760.
- Xia Y L, Han J. Uranium ore-forming ages of the oldest uranium deposits in China and the tracing of uranium metallogenic provinces with lead isotopes[J]. Journal of Earth Sciences, 2008, 29(6): 752-760.
- [11] 韩军. 鞍本地区早前寒武纪地球化学、年代学及铀成矿作用同位素示踪[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 2009.
- Han J. Early Precambrian geochemistry, chronology and uranium mineralization trace in Ananben area[D]. Beijing: Beijing Institute of Geology of Nuclear Industry, 2009.
- [12] 陈璋如, 王安然. 硼矿床中的原生铀矿物——晶质铀矿和铅铀方钍石[J]. 矿物学报, 1984(3): 259-264, 291-292.
- Chen Z R, Wang A R. Primary uranium minerals in boron deposits—Uraninite and aldanite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1984(3): 259-264, 291-292.
- [13] Lu Y F, Chen Y C, Li H Q, et al. Metallogenic chronology of boron deposits in the Eastern Liaoning Paleoproterozoic rift zone[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2005, 79(3): 414-425.
- [14] 赵宇霆, 李子颖, 郭春影. 辽宁翁泉沟铁-硼-铀矿床成矿年代学研究[J]. 铀矿地质, 2021, 37(3): 433-445.
- Zhao Y T, Li Z Y, Guo C Y. Metallogenic chronology of Wengquangou Fe-B-U deposit in Liaoning[J]. Uranium Geology, 2021, 37(3): 433-445.
- [15] Luo Y, Sun M, Zhao G, et al. LA-ICP-MS U-Pb zircon ages of the Liaohé group in the eastern block of the North China Craton: Constraints on the evolution of the Jiao—Liao—Ji belt[J]. Precambrian Research, 2004, 134(3-4): 349-371.
- [16] 葛祥坤. 电子探针Th-U-Pb微区测年方法及其在铀矿地质研究中的应用前景[J]. 铀矿地质, 2008, 24(3): 175-180.
- Ge X K. Th-U-Pb dating method of electron probe microanalysis and its application foreground in uranium geology research[J]. Uranium Geology, 2008, 24(3): 175-180.
- [17] 赵慧博, 刘亚非, 阳珊, 等. 电子探针测年方法应用于晶质铀矿的成因类型探讨[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 102-109.
- Zhao H B, Liu Y F, Yang S, et al. Study on genetic types of crystalline uranium ore by electron probe dating method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 102-109.
- [18] 李超, 王登红, 屈文俊, 等. 关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 658-669.
- Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 658-669.
- [19] 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. LA-ICP-MS在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3863-3878.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(36): 3863-3878.
- [20] 汪双双, 韩延兵, 李艳广, 等. 利用LA-ICP-MS在16 $\mu$ m和10 $\mu$ m激光束斑条件下测定独居石U-Th-Pb年龄[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 349-357.
- Wang S S, Han Y B, Li Y G, et al. U-Th-Pb dating of monazite by LA-ICP-MS using ablation spot sizes of 16 $\mu$ m and 10 $\mu$ m[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 349-357.
- [21] 胡靓, 张德贤, 娄威, 等. 含膏盐建造铁矿床中磁铁矿LA-ICP-MS微量元素测定与地球化学特征研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 564-574.
- Hu L, Zhang D X, Lou W, et al. *In situ* LA-ICP-MS determination of trace elements in magnetite from a gypsum-salt bearing iron deposit and geochemical characteristics[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 564-574.
- [22] 张招崇, 李厚民, 李建威, 等. 中国铁矿成矿背景与富铁矿成矿机制[J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(6): 827-852.
- Zhang Z C, Li H M, Li J W, et al. Geological settings and metallogenesis of high-grade iron deposits in China[J]. Science China: Earth Sciences, 2021, 51(6): 827-852.
- [23] Zhao G C, Sun M, Wilde A, et al. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: Key issues revisited[J]. Precambrian Research, 2005, 136(2): 177-202.
- [24] Li S Z, Zhao G. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of the Liaoji granitoids: Constraints on the evolution of the Paleoproterozoic Jiao—Liao—Ji belt in the eastern block of the North China Craton[J]. Precambrian Research, 2007, 158(1-2): 1-16.
- [25] 马玉波, 张勇, 李立兴, 等. 古元古代胶—辽—吉带造山后转换机制: 来自青城子地区花岗岩体年代学与地球化学特征的制约[J]. 岩石学报, 2022, 38(10): 2971-2987.
- Ma Y B, Zhang Y, Li L X, et al. Orogenic to post-orogenic transition of the Paleoproterozoic Jiao—Liao—Ji belt: Constraints from geochronology

- and geochemistry of the granites in the Qingchengzi area[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(10): 2971–2987.
- [26] 王惠初, 任云伟, 陆松年, 等. 辽吉古元古代造山带的地层单元划分与构造属性[J]. *地球学报*, 2015, 36(5): 583–598.  
Wang H C, Ren Y W, Lu S N, et al. Stratigraphic units and tectonic setting of the Paleoproterozoic Liao—Ji orogen[J]. *Journal of Earth Sciences*, 2015, 36(5): 583–598.
- [27] 刘福来, 刘平华, 王舫, 等. 胶—辽—吉古元古代造山/活动带巨量变沉积岩系的研究进展[J]. *岩石学报*, 2015, 31(10): 2816–2846.  
Liu L F, Liu P H, Wang F, et al. Progresses and overviews of voluminous meta-sedimentary series within the Paleoproterozoic Jiao—Liao—Ji orogenic/mobile belt, North China Craton high-grade iron deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(10): 2816–2846.
- [28] 胡古月, 李延河, 范昌福, 等. 辽东翁泉沟硼镁铁矿床海相蒸发成因: 来自稳定同位素地球化学证据[J]. *矿床地质*, 2014, 33(4): 821–832.  
Hu G Y, Li Y H, Fan C F, et al. The origin of marine evaporation in the Wengquangou boromagite deposit, Eastern Liaoning Province: Evidence from stable isotope geochemistry[J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(4): 821–832.
- [29] Li H M, Li L X, Yang X Q, et al. Types and geological characteristics of iron deposits in China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 103: 2–22.
- [30] 李厚民, 李延河, 李立兴, 等. 沉积变质型铁矿成矿条件及富铁矿形成机制[J]. *地质学报*, 2022, 96(9): 3211–3233.  
Li H M, Li Y H, Li L X, et al. Ore-forming conditions of the sedimentary metamorphic iron deposit and metallogenesis of the high-grade iron deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(9): 3211–3233.
- [31] 葛祥坤. 电子探针定年技术在铀及含铀矿物测年中的开发与研究[D]. 北京: 核工业北京地质研究院, 2013: 33–80.  
Ge X K. Research and development of electron microprobe dating on uranium minerals and U-bearing minerals[D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2013: 33–80.
- [32] 张龙, 陈振宇, 田泽瑾, 等. 电子探针测年方法应用于粤北长江岩体的铀矿物年龄研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(1): 98–107.  
Zhang L, Chen Z Y, Tian Z J, et al. The application of electron microprobe dating method on uranium minerals in Changjiang granite, Northern Guangdong[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(1): 98–107.
- [33] 员媛娇, 范成龙, 吕喜平, 等. 电子探针和LA-ICP-MS技术研究内蒙古浩尧尔忽洞金矿床毒砂矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(2): 211–225.  
Yuan Y J, Fan C L, Lyu X P, et al. Application of EPMA and LA-ICP-MS to study mineralogy of arsenopyrite from the Haoyaoerhudong gold deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 211–225.
- [34] Zong K Q, Chen J Y, Hu Z C, et al. *In-situ* U-Pb dating of uraninite by fs-LA-ICP-MS[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58(10): 1731–1740.
- [35] 赵溥云, 李喜斌, 营俊龙, 等. 沥青铀矿铀铅同位素年龄标准物质[R]. 北京: 核工业北京地质研究, 1995: 22.  
Zhao B Y, Li X B, Ying J L, et al. Certified reference material for U-Pb isotopic dating (pitchblende)[R]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 1995: 22.
- [36] Ranchin G. La géochimie de l'uranium et la différenciation granitique dans la province uranifère du Nord-Limousin[J]. *Science Terre*, 1968, 13: 161–205.
- [37] Bowles J F W. Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analysis[J]. *Chemical Geology*, 1990, 83(1–2): 47–53.
- [38] Kempe U. Precise electron microprobe age determination in altered uraninite: Consequences on the intrusion age and the metallogenic significance of Kirchberg granite (Erzgebirge, Germany)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 145: 107–118.
- [39] 肖志斌, 耿建珍, 涂家润, 等. 砂岩型铀矿微区原位U-Pb同位素定年技术方法研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 262–273.  
Xiao Z B, Geng J Z, Tu J R, et al. *In situ* U-Pb isotope dating techniques for sandstone-type uranium deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 262–273.
- [40] 骆金诚, 石少华, 陈佑纬, 等. 铀矿床定年研究进展评述[J]. *岩石学报*, 2019, 35(2): 589–605.  
Luo J C, Shi S H, Chen Y W, et al. Review on dating of uranium mineralization[J]. *Journal of Petrology*, 2019, 35(2): 589–605.
- [41] 张昭明. 电子探针在测定晶质铀矿年龄中的应用[J]. *放射性地质*, 1982(5): 408–411.  
Zhang Z M. The application of electron microprobe on dating uraninite[J]. *Radioactive Geology*, 1982(5): 408–411.

- [42] Grandstaff D E. A kinetic study of the dissolution of uraninite[J]. *Economic Geology*, 1976, 71(8): 1493–1506.
- [43] Korzer T G, Kyser T K. O, U, and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: Implications for determining the temporal and fluid history of ancient terrains[J]. *American Mineralogist*, 1993, 78: 1262–1274.
- [44] Alexandre P, Kyser T K. Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits[J]. *Canadian Mineralogist*, 2005, 43(3): 1005–1017.
- [45] 赵岩, 李生辉, 杨中柱, 等. 辽东翁泉沟硼矿区二长花岗岩脉锆石U-Pb年龄及对成矿时代的制约[J]. *地质与资源*, 2022, 31(3): 342–350.
- Zhao Y, Li S H, Yang Z Z, et al. Zircon U-Pb dating of monzogranite dikes in Wengquangou boron orefield, Eastern Liaoning: Constraints on metallogenic age[J]. *Geology and Resources*, 2022, 31(3): 342–350.
- [46] Li L X, Zi J W, Li H M, et al. High-grade magnetite mineralization at 1.86Ga in Neoproterozoic banded iron formations, Gongchangling, China: *In situ* U-Pb geochronology of metamorphic-hydrothermal zircon and monazite[J]. *Economic Geology*, 2019, 114(6): 1159–1175.
- [47] 李三忠, 郝德峰, 韩宗珠, 等. 胶辽地块古元古代构造-热演化与深部过程[J]. *地质学报*, 2003, 77(3): 328–340.
- Li S Z, Hao D F, Han Z Z, et al. Paleoproterozoic tectonic-thermal evolution and deep process of Jiaoliao block[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2003, 77(3): 328–340.
- [48] 牛树银, 孙爱群, 张建珍, 等. 辽宁弓长岭铁矿二矿区构造特征分析[J]. *地质找矿论丛*, 2013, 28(2): 167–175.
- Niu S Y, Sun A Q, Zhang J Z, et al. Structural analysis of the second mining district of Gongchangling iron mine in Liaoning Province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2013, 28(2): 167–175.
- [49] Hu G Y, Li Y H, Fan C F, et al. *In situ* LA-MC-ICP-MS boron isotope and zircon U-Pb age determinations of Paleoproterozoic borate deposits in Liaoning Province, Northeastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65(4): 1127–1141.
- [50] Fryer B J, Taylor R P. Rare-earth element distributions in uraninites: Implications for ore genesis[J]. *Chemical Geology*, 1987, 63(1-2): 101–108.
- [51] Mukhopadhyay J, Mishra B, Chakrabarti K, et al. Uraniferous paleoplacers of the Meso-Archaean Mahagiri quartzite, Singhbhum Craton, India: Depositional controls, nature and source of > 3.0Ga detrital uraninites[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72: 1290–1306.
- [52] 陈佑纬, 胡瑞忠, 骆金诚, 等. 桂北沙子江铀矿床沥青铀矿微区原位年代学和元素分析: 对铀成矿作用的启示[J]. *岩石学报*, 2019, 35(9): 2679–2694.
- Chen Y W, Hu R Z, Luo J C, et al. *In-situ* mineral chemistry and chronology analyses of the pitchblende in the Shazijiang uranium deposit and their implications for mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(9): 2679–2694.
- [53] 刘明军, 李厚民, 李立兴, 等. 辽宁弓长岭铁矿床二矿区流体包裹体研究[J]. *矿床地质*, 2013, 32(5): 989–1002.
- Liu M J, Li H M, Li L X, et al. A study of fluid inclusions from No. 2 mining area of Gongchangling iron deposit in Liaoning Province[J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(5): 989–1002.
- [54] 李雪梅, 孙丰月, 李碧乐, 等. 辽东地区后仙峪及翁泉沟硼矿床流体包裹体特征研究[J]. *现代地质*, 2007, 21(4): 645–653.
- Li X M, Sun F Y, Li B L, et al. Study on the fluid inclusions from Houxianyu and Wengquangou borate deposits in Eastern Liaoning Province[J]. *Geoscience*, 2007, 21(4): 645–653.