

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

相山铀矿田水-岩氢、氧同位素交换 的实验研究

周文斌

饶冰

(华东地质学院, 江西临川)

(南京大学成矿作用国家重点实验室)

内容提要 为了研究相山铀矿田的水-岩氢、氧稳定同位素交换作用及其对水溶液和岩石氢、氧稳定同位素组成的影响,为探讨矿床成因提供实验依据,笔者进行了相山铀成矿古水热系统中水-岩氢、氧同位素交换实验。实验结果表明,在水热系统中水-岩之间可以发生明显的氧同位素交换作用,致使岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值下降,水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值升高,即发生“氧-18 飘移”。热水溶液的 δD 值相对稳定,但与含有较多含氢矿物(云母等)的岩石作用时, δD 值可以发生较大的变化。本实验同时也证明相山铀矿田成矿热水溶液的水源可能主要为大气降水。

关键词 实验地球化学 水-岩相互作用 同位素交换反应 相山铀矿田

水热系统中热水溶液的来源是地质学中争论最激烈的问题之一^[1],在60年代以前岩浆成因说占主导地位。同位素方法的出现为解决这一问题提供了强有力的手段,1956年Craig等首次使用氢、氧稳定同位素比值证明现代活动地热系统的流体主要来自大气降水和地表水^[2]。此后,大量来自现代和古水热系统(热液矿床等)的氢、氧稳定同位素资料进一步验证了这一观点,从而导致了成矿理论的重新评价^[1,3,4]。

归纳起来,与大气降水有关的水热系统的氢、氧稳定同位素有以下几个特征:热水溶液的 δD 值与当地大气降水的 δD 值基本一致;热水溶液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不同程度地大于当地大气降水,其在 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 图解上的投影点沿近水平方向偏离Craig大气降水线,即出现氧-18 漂移;蚀变围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显低于其原岩。造成这些现象的根本原因是水-岩同位素交换作用,其作用程度与温度、水/岩比、原岩和水的化学成分等因数有关。

水-岩氢、氧同位素交换作用是水热系统中普遍存在的现象,其中比较典型的古水热系统有格陵兰的Skaergaard岩体^[5],美国盐湖城破火山口^[6],爱达荷州Yankee Fork矿化水热系统^[7],科罗拉多州Creede铅锌银矿^[8]和Carlin金矿^[3,9]。我国南方的铅锌及多金属矿床、胶东及东北的热液型金矿床也普遍存在水-岩氢、氧同位素交换作用^[10,11]。近年来对现代活动性水热系统详尽的同位素研究为阐明这一现象提供了更清晰、直接的证据:如在世界著名的美国盖瑟尔斯(The Geysers)和意大利拉德内罗(Larderello)地热田中发现,当地热流体以 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低的大气降水或埋藏水为主时,热储围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值下降明显;当地热流体以 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高的岩浆水为主时,热储围岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值则上升^[12-14]。

水-岩氢、氧同位素交换作用的原理目前已在探明水热系统中复杂的水岩相互作用过程,研究水热系统及矿床成因,估计水热系统和成矿期的温度、深度和水/岩比等方面得到了广泛

应用^[1,3,4]。近年来全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值填图已开始成为勘查地热系统和矿床的一项重要内容,全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低的中心部位往往是水热系统的活动中心和排泄区,也是成矿的有利部位^[1,3,12-16]。然而还应该指出,在水-岩同位素分馏机理方面尚有许多未知数,而且氢、氧稳定同位素研究应当与其它地质、地球化学、地球物理等工作相结合才能获得最佳效果。

相山铀矿田为一大型火山岩型热液铀矿田,对其成因素有争论。尽管为此做了大量氢、氧同位素研究工作,但对同位素数据的解释存在很大分歧:成矿热液的 $\delta^{18}\text{O}$ 值多处于典型大气降水和岩浆水氧同位素值之间,“双混合”模式认为这是大气降水与岩浆水混合的重要证据^[17]。但全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 研究表明,水热蚀变带中碎斑熔岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值由原岩的 10.48‰—11.70‰降至 4.1‰—7.9‰,蚀变花岗斑岩的全岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值则由原岩的 9.40‰—11.60‰下降到 4.42‰—5.82‰^①,而成矿流体的 δD 平均值为-73.1‰^{[18]①},与中生代相山地区大气降水的 δD 值^{[10]①}相吻合。结合成矿古水文地质分析^[19],笔者等初步认为相山铀成矿水热系统流体的主要来源可能为大气降水,上述岩石与流体的氢、氧稳定同位素成分正好反映了水-岩同位素交换作用的结果。为了验证水-岩同位素交换作用的存在及其对水溶液和岩石同位素组成的影响,为相山古水热系统排泄区铀成矿模式^{[20]①}提供实验证据,笔者进行了相山铀成矿古水热系统中水-岩氢、氧同位素交换实验。

1 实验

本实验模拟相山古水热系统深部高温高压环境中,地下水与围岩进行互相作用并演化为成矿热液的过程中水-岩间的氢氧同位素交换反应。

固相实验材料为采自相山矿田的碎斑熔岩、流纹英安岩、花岗斑岩和黑云母石英片岩。反应流体为相山地区的现代地下水(XS-D)。水/岩比定为 2 左右^[10,20]。反应温度选定为 350℃;压力为 15—50 MPa,相当于 1.5 km 至 5 km 深处的静水压力,处在地下热水循环深度范围内。反应历时为 48 小时至 120 小时。各项实验条件如表 1 所示。

表 1 水-岩交换反应实验条件一览表

Table 1 Experimental conditions of water-rock interactions

样品号	岩 样	流 体	水/岩	温度(℃)	压力(MPa)	反应时间(h)
XS-07	碎斑熔岩	XS-D	2.29	350	50	120
XS-08	流纹英安岩	XS-D	2.29	350	50	120
XS-09	花岗斑岩	XS-D	2.29	350	50	48
XS-10	黑云母片岩	XS-D	2.29	350	50	120

实验在南京大学成矿作用国家重点实验室的快速内冷淬火高温高压装置(RQV)中进行。温控器采用上海自动化仪表六厂生产的 XTMA-1000 型智能数字显示调节仪,热电偶测温,控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。压力采用缸式液压装置控制,压力表测压,测量精度 1 MPa。反应容器为黄金管,内径 4.2 mm,长 100 mm,经焊封后有效体积约为 1.3 mL。黄金管用热盐酸洗液浸泡,再用清水冲洗,最后用二次蒸馏水清洗后烘干。实验时先称取一定数量的岩样粉末加入反应管,再用微量注射器注入反应溶液。用酒精棉签擦净管口,然后焊封管口。将反应管放至高压釜底部,放入钢条以减少剩余空间,釜内注满蒸馏水后封闭高压釜。加压 2 小时后如无泄漏,则开启管

① 周文斌. 华东南中生代典型铀成矿水热系统与成矿作用研究. 南京大学博士学位论文, 1995.

式炉加温,并恒定在设计温度上。达到预定反应时间后,将高压釜移出管式炉,立即淬火。等高压釜冷却至室温时,在负压下取出反应管。通过外表观察和称重确定反应管是否发生了泄漏。

表 2 水-岩作用前后岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值

Table 2 The $\delta^{18}\text{O}$ values of rocks before and after the water-rock interaction

样品号	岩石名称	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (SMOW)	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (SMOW)
XS-07	碎斑熔岩	9.6	9.3
XS-08	流纹英安岩	9.8	6.3
XS-09	花岗斑岩	10.2	8.7
XS-10	片 岩	9.9	7.9

注:由地质矿产部矿床地质研究所同位素室测定。

表 3 水-岩作用前后 XS-D 水样的
 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 值

Table 3 The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of XS-D Water before and after the water-rock interaction

样品号	反应固相	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ (SMOW)	$\delta\text{D}(\text{‰})$ (SMOW)
XS-D ^①	/	-8.2	-50
XS-07	碎斑熔岩	1.3	-50
XS-08	流纹英安岩	-0.4	-44
XS-09	花岗斑岩	-2.1	-52
XS-10	片 岩	0.6	-38

注:①原始水样;由地质矿产部矿床地质研究所同位素室测定。

反应产物经高速离心机作固-液相分离后,用微量注射器抽取反应管上部的清液并转入并封存于 0.1 mL 的小塑料瓶中,固相经反复淋洗后蒸干供测试用。流体相的氢、氧稳定同位素组成和固相的氧同位素组成由地矿部矿床地质研究所测定,结果见表 2 和表 3。

2 实验结果与讨论

表 2 中的数据说明,水-岩氧同位素交换应使得岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低,由原岩的 9.6‰—10.2‰,降低到 6.3‰—9.3‰与蚀变带岩石 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显降低的事实相吻合^①。同时,初始 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-8.2‰(SMOW)的 XS-D 水样与碎斑熔岩、流纹英安岩、花岗斑岩和黑云母片岩作用后 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别演化为 1.3‰, -0.4‰, -2.1‰, 0.6‰(表 3),表现出明显的“氧-18 漂移”(图 1)。上述现象是 $\delta^{18}\text{O}$ 值很高的岩石与 $\delta^{18}\text{O}$ 值很低的水进行氧同位素交换的结果,反应过程下^[21]:

$$W \delta_w^{18}\text{O} + R \delta_R^{18}\text{O} = W \delta_w^{18}\text{O} + R \delta_R^{18}\text{O}$$

式中, $\delta_w^{18}\text{O}$ 和 $\delta_R^{18}\text{O}$ 为反应前后水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;

$\delta_R^{18}\text{O}$ 和 $\delta_R^{18}\text{O}$ 为反应前后岩石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值;W 和 R 分别为水和岩石中参加反应的氧原子数。该式表明水-岩氧同位素交换的程度与水和岩石的初始 $\delta^{18}\text{O}$ 值、反应温度和水/岩比(W/R)等有关。

相山矿田成矿期热液的实测 $\delta^{18}\text{O}$ 值主要分布于-2.08‰—+1.83‰^[18],而反应后 XS-D 水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-2.1‰—+1.3‰,正好落在这一范围内。这说明通过水-岩间的同位素交换反应, $\delta^{18}\text{O}$ 初始值很低的水溶液(如大气降水)的 $\delta^{18}\text{O}$ 值完全可以升高到介于典型大气降水与典型岩浆水之间,因而不应当把 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 0‰附近的热热水溶液简单地解释为是大气降水与岩浆水混合的产物。

与 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化较大的情形形成鲜明对照,水-岩作用前后水溶液的 δD 值一般变化较小(表 3);XS-D 水样的初始 δD 值为-50‰,与碎斑熔岩作用后, δD 值仍为-50‰;与流纹英安岩和花岗斑岩反应后 δD 值分别仅变化至-44‰和-52‰,保持了目前相山地区大气降水的氢同位素特征($\delta\text{D}=-50\text{‰}$)^①。但当水与黑云母片岩作用时,热液的 δD 值发生了明显变化,由-50‰上升至-38‰。这一实验结果与相山矿田及大量现代水热系统流体的 δD 值比较稳定且与当时大

① 周文斌. 华东中生代典型铀成矿水热系统与成矿作用研究. 南京大学博士学位论文, 1995.

气降水的 δD 值相一致的事实是吻合的^[1,3,4,18]。产生这种现象的主要原因在于一般岩石的含氢量很低($<1\%$),在水-岩体系中,水中的氢占有绝对优势,水的 D/H 比值对整个系统的 δD 值起着缓冲作用^[4]。因此,尽管水-岩之间也进行氢同位素交换,但对水溶液的 δD 影响较小。也正是由于这个原因,水-岩氢同位素交换显得对温度不够敏感,而对岩石成分(云母等)非常敏感^[1,3]。

上述实验再现了相山铀矿田古水热系统中的水-岩氢、氧稳定同位素交换作用,其结果具有与相山铀矿田岩石和成矿流体的氢、氧稳定同位素实测数据相一致的特征,从而从实验的角度证明了相山铀成矿古水热系统中流体主要来自大气降水的可能性。

3 结论

(1)水-岩同位素交换实验证明,在水热系统中水-岩之间可以发生明显的氧同位素交换作用,使岩石的 $\delta^{18}O$ 值下降,水则发生“氧-18 飘移”。通过水-岩间同位素交换反应, $\delta^{18}O$ 初始值很低的水溶液(如大气降水)的 $\delta^{18}O$ 值可以升高到介于典型大气降水和典型岩浆水之间。

(2)热水溶液的 δD 值一般相对稳定且与其补给水源的 δD 值相一致,但与含有较多含氢矿物(云母等)的岩石作用时 δD 值可以发生较大的变化。水-岩氢同位素交换对岩石成分(云母等)非常敏感。

(3)相山铀矿田成矿热水溶液的水源可能主要为大气降水。

本实验得到了南京大学成矿作用国家重点实验室和地质矿产部矿床地质研究所同位素室的大力支持,在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Criss R E, Taylor H P Jr. Meteoric-hydrothermal systems. In: Valley J W, Taylor H P Jr, O'Neil J R. eds. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy, 1986, 16:373—424.
- 2 Craig H, Boato G, White D E. Isotopic geochemistry of thermal waters. In: Proc. Conf. Nuclear Processes in Geol. Settings. Second Natl. Res. Council Publication, 1956, 400:29.
- 3 Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: Valley J W, Taylor H P Jr, O'Neil J R. eds. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy, 1986, 16:491—559.
- 4 Sheppard S M F. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley J W, Taylor H P Jr, O'Neil J R. eds. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy, 1986, 16:165—183.
- 5 Taylor H P Jr, Forester R W. An oxygen and hydrogen isotope study of the Skaergaard intrusion and its country rocks: a description of a 55—M. Y. old fossil hydrothermal system. Journal of Petrology. 1979, 20:355—419.
- 6 Larson P B, Taylor H P Jr. $^{18}O/^{16}O$ relationships in hydrothermally altered rocks from the Lake City Caldera, Western San Juan Mountains, Colorado. Journal of Volcanology, Geothermal Resources. 1986.

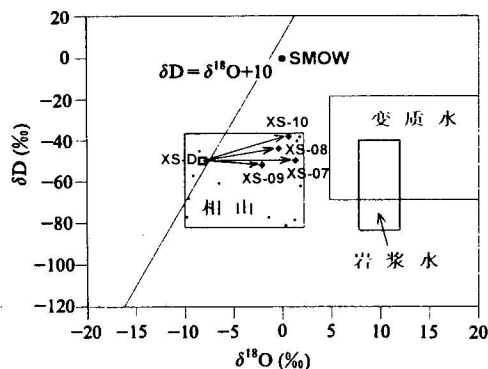


图 1 水-岩作用过程中水同位素的演化

Fig. 1 Isotopic evolution during water-rock interaction

• —成矿流体氢、氧同位素实测值

—Measured value of hydrogen and oxygen isotope of ore-forming hydrothermal solutions

- 7 Criss R E , Champion D E , McIntyre D H. Oxygen isotope, aeromagnetic, and gravity anomalies associated with hydrothermal altered zones in Yankee Fork mining district, Custer County, Idaho. *Economic Geology*, 1985, 80:1277—1296.
- 8 Bethke P M , Rye R O. Environment of ore deposition in Creede mining district, San Juan Mountains, Colorado: Part IV. Source of fluids from oxygen, hydrogen and carbon isotope studies. *Economic Geology*, 1979, 74:1832—1851.
- 9 Kuehn C A , Bodnar R J. P—T—X characteristics of fluids associated with the Carlin sediment-hosted gold deposit. *Geol. Soc. Am. Abstracts with Programs*, 1984, 16:566.
- 10 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用. 陕西科学技术出版社, 1983.
- 11 张理刚. 成岩成矿理论与找矿. 北京工业大学出版社, 1989.
- 12 Lambert S J , Epstein S. Stable-isotope studies of rocks and secondary minerals in a vapor-dominated hydrothermal systems at the Geysers, Sonoma County, California. *Journal of Volcano and Geothermal Resources*, 1992, 53:199—226.
- 13 Moore J N , Gunderson R P. Fluid inclusion and isotopic systematics of an evolving magmatic-hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(19):3887—3907.
- 14 Cathelineau M , Marignac C , Boiron M C , Puxeddu M. Evidence for Li-rich brines and early magmatic fluid-rock interaction in the Larderello geothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58:1083—1099.
- 15 Li Xueli. Model of uranium mineralization by ancient thermal groundwater. In: *Extended Abstracts of Water-Rock Interaction-5*. Reykjavik, 1986, 345—349.
- 16 李学礼. 论热源、水源、矿(铀)源三源成矿问题. *华东地质学院学报*, 1992, 15(2):101—113.
- 17 陈肇博, 谢佑新, 万国良, 季树藩, 王灿林, 方锡珩. 华东南中生代火山岩中的铀矿床. *地质学报*, 1982, 56(3):235—243.
- 18 Zhou Wenbin, Li Xueli. Stable isotope studies of fluids from Xiangshan fossil hydrothermal system. In: Miles eds. *Water-Rock Interaction*. Rotterdam: A. A. Balkema, 1989, 809—812.
- 19 周文斌, 李学礼. 相山铀矿田成矿古水文地质分析. *高校地质学报*, 1995, 1(1):101—108.
- 20 Zhou Wenbin, Li Xueli, Shi Weijun. Water-rock interaction in discharge areas of Xiangshan fossil hydrothermal system, South-eastern China. In: Kharaka , Chudakov. eds. *Water-Rock Interaction*. Rotterdam: A. A. Balkema, 1995, 553—556.
- 21 Taylor H P Jr. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problem of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 1974, 69:843—883.

EXPERIMENTAL STUDY OF WATER-ROCK HYDROGEN AND OXYGEN ISOTOPE EXCHANGE IN THE XIANGSHAN URANIUM ORE-FIELD

Zhou Wenbin

(East China Institute of Geology , Linchuan, Jiangxi)

Rao Bing

(National Key Laboratory on Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu)

Abstract

The Xiangshan uranium ore-field, the largest uranium ore-field of volcanic type in China, has been disputed over its genesis for a long time. Although a lot of work has been done on the hydrogen and oxygen isotopes in order to solve the problem, there exist much differences in the interpretation of the isotope data. For example, the $\delta^{18}\text{O}$ values for the rocks in the hydrothermal system are usually much lower than those of the original rocks, and the $\delta^{18}\text{O}$ values for the hydrothermal fluids are between those of local meteoric water and those of magmatic water. The "

double mixing model" proposes that the fact¹ is important evidence for the mixing of meteoric water with magmatic water, while the authors believe that this is the result of water-rock isotope exchange. To verify the influence of isotope exchange on the isotopic composition of both water and rocks, an experiment of water-rock isotopic exchange has been carried out. The experimental results reveal that the $\delta^{18}\text{O}$ values of the rocks decrease but those of water increase due to the oxygen isotope exchange between the water and rocks, so called "oxygen-18 shift", whereas the δD of both kinds of water remain relatively unchanged. The experiment has proved that the ore-forming hydrothermal solutions can be possibly derived mainly from meteoric water as well.

Key words: experimental geochemistry, water-rock interaction, isotope exchange, Xiangshan uranium ore-field

作者简介

周文斌,男,1960年10月生。1982年毕业于华东地质学院,1996年南京大学博士研究生毕业,现任华东地质学院副教授。通讯地址:江西临川华东地质学院,邮政编码:344000。

被引频次最高的中国科技期刊前 500 名排行表

(据中国科学引文数据库 1995 年数据统计)

(仅列与地质有关的期刊)

名次	期刊名称	名次	期刊名称	名次	期刊名称	名次	期刊名称
1	科学通报	3	中国科学 B 辑	14	地球物理学报	28	古生物学报
36	古脊椎动物学报	42	地理学报	49	地质学报	68	地球科学
69	地球化学	84	地质论评	88	岩石学报	90	环境科学学报
92	硅酸盐学报	94	北京大学学报	94	地质科学	98	地震地质
104	冰川冻土	104	地震学报	104	海洋地质与第四纪地质	131	地层学杂志
131	中山大学学报	134	石油地球物理勘探	145	岩土工程学报	148	南京大学学报
155	沉积学报	157	东北大学学报	194	兰州大学学报	196	西北大学学报
212	中国地震	216	第四纪研究	216	石油学报	223	微体古生物学报
237	矿物学报	244	岩石力学与工程学报	261	浙江大学学报	279	青岛海洋大学学报
291	长春地质学院学报	301	煤炭学报	310	地理研究	310	地质科技情报
319	地理科学	319	中国水土保持	338	岩矿测试	345	同济大学学报
364	新疆地质	390	地球科学进展	401	石油物探	401	石油与天然气地质
431	矿床地质	437	现代地质	437	地科院地质所所刊	437	中国地质科学院院报
452	地震	465	环境遥感	473	岩石矿物学杂志	473	中国区域地质
486	广东地质	486	中国海上油气				

本表根据中国科学引文数据库 1995 年的数据统计编制而成。该库共收录中国出版的重要核心期刊 316 种。

(据中国科学引文数据库 1996 年 12 月资料)