

## 硫同位素示踪与热液成矿作用研究

陕亮<sup>1</sup>, 郑有业<sup>2</sup>, 许荣科<sup>2</sup>, 曹亮<sup>2</sup>, 张雨莲<sup>2,3</sup>, 连永牢<sup>2,3</sup>, 李闫华<sup>2,3</sup>

(1. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074;

3. 国土资源部定量评价与信息工程重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 具有明显分馏效应的硫同位素以各种含硫物种广泛赋存于热液成矿作用过程中, 因此硫同位素示踪成为热液成矿作用研究的重要途径之一。在总结前人研究基础上, 综述了硫同位素在热液成矿作用中成矿物理化学条件、成矿物质来源、矿体剥蚀程度、矿化富集部位、矿床成因类型等的示踪意义, 认为硫同位素示踪应用须在了解热液矿床基础地质前提下, 准确区分成矿期次, 判别硫同位素分馏平衡状态, 结合 Ohmoto 模式综合研究影响成矿热液体系的各种因素才可以赋予同位素准确的地质内涵。

**关键词:** 硫同位素; 分馏; 示踪; Ohmoto 模式; 热液成矿作用

成矿作用是指地球演化过程中, 使分散的有用物质(化学元素、矿物、化合物)富集成矿的各种地质作用过程。研究成矿作用对深入认识矿床形成机理和分布规律, 指导矿产勘查和开发具有重要意义。热液成矿作用是指与热液体系有关的成矿地质过程。自然界分布广泛、主要集中于地幔的硫同位素在热液成矿作用研究中, 作为一种重要的稳定同位素发挥了极大作用, 如成矿物质及成矿流体来源示踪等。但硫同位素分馏机制与过程复杂, 影响因素甚多, 有时示踪结果不完全与地质事实相符合。因此本文对硫同位素在热液成矿作用中的示踪意义进行综述, 并对今后研究中需要注意的问题提出几点建议。

### 1 硫同位素

自然界中硫元素有 4 种稳定同位素, 相对丰度为:<sup>32</sup>S 95.02%,<sup>33</sup>S 0.75%,<sup>34</sup>S 4.21%,<sup>36</sup>S 0.02%<sup>[1]</sup>。地球化学研究一般只考虑分布最广泛、丰度较大的<sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S 比值, 用  $\delta^{34}\text{S}$  表示。研究地外物质时才考虑<sup>33</sup>S 和<sup>36</sup>S, 但目前对此的认识在逐渐变化为并非只有地外物质中才存在<sup>33</sup>S 和<sup>36</sup>S<sup>[2-5]</sup>。

$$\delta^{34}\text{S}(\%) = \left[ \left( \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}}{\text{样品}} - \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}}{\text{标准}} \right) / \left( \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}}{\text{标准}} \right) \right] \times 1000$$

国际标准是 Canyon Diablo 铁陨石的陨硫铁(Troilite), 简称 CDT, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S 比值一般为 0.0450045±

93  $\delta^{34}\text{S} = 0\%$ , 测试精度为  $\pm 0.2\%$ <sup>[3]</sup>。该标样目前已基本使用殆尽, 接替标准可能为 V-CDT 等<sup>[6-8]</sup>。

含硫物种主要有自然硫、硫酸盐和硫化物矿物、气相及液相中氧化态、还原态的硫离子<sup>[9]</sup>。此外, 岩石硫<sup>[3,9,10]</sup>、流体包裹体成分中 HS<sup>-</sup>及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[11,12]</sup>、大气与水体污染中的硫均可作可测试含硫物种<sup>[13,14]</sup>。测试样品采集须为与研究对象同源原生的物种, 且样品中不能混有其他固溶体颗粒; 若做对比分析则尽量采集同种矿物。用于成矿温度计算的共生矿物必须对样品先经岩相学检验确认为同一世代形成<sup>①</sup>。常用测试方法有中子活化分析、电磁谱分析、液体密度测定及质谱分析等, 其中最常用质谱分析。测试对象多为含硫单矿物在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(现也采用 Cu<sub>2</sub>O、CuO 或 O<sub>2</sub>)催化并提供氧原子时强烈氧化而成的 SO<sub>2</sub>。数据常用表达方式是频率直方图<sup>[15]</sup>。在探讨成矿作用过程中经常利用的参数有: 同位素组成变化范围、平均值或中值、极差、众数值、弥散度和总硫值等。

### 2 硫同位素分馏

一般认为  $\delta^{34}\text{S}$  有 3 种不同的来源<sup>[9,15]</sup>。①地幔硫,  $\delta^{34}\text{S}$  接近于 0, 变化范围为  $0 \pm 3\%$ ; ②现在海水硫,  $\delta^{34}\text{S}$  约为 +20‰, 但有很大的变化, 一般认为, 海相蒸发盐岩  $\delta^{34}\text{S}$  代表海水硫酸盐的硫同位素; ③还原(沉积)硫, 或

收稿日期 2008-12-03, 修回日期 2009-01-12, 李兰英编辑。

基金项目: 新一轮国土资源大调查项目“西部重要成矿带选区研究”(编号 1212010531504)资助。

①严阵, 王友文, 卓耀宗, 等. 地质矿产采样手册. 1990.

称生物硫,以负值  $\delta^{34}\text{S}$  为特征。

自然界  $\delta^{34}\text{S}$  变化极大,表明硫同位素在自然过程中有显著的分馏效应。分馏的主要原因有:①硫元素电价可以在不同的氧化还原环境中变化;②广大生物群体能够在地表条件下还原硫酸根离子;③含硫物种本身物理化学性质不一致<sup>[3]</sup>。王义文等研究胶东地区西部金矿时发现构造作用亦能制约分馏过程,如  $\delta^{34}\text{S}$  值由蚀变岩型金矿的 7‰~12‰ 逐渐降低到石英脉型的 4‰~7‰<sup>[16]</sup>。

同位素分馏根本原因是同位素间质量存在差异,因此造成硫同位素分馏的主要机制有如下 2 种。

(1)热力学平衡分馏,即同位素受温度控制,按不同的分馏系数在各相间富集。常见热力学分馏主要发生在岩浆去气过程及温度变化的热液体系中。经大量实验和实际观测,当包括硫元素不同存在形式的含硫矿物由一个统一的流体相沉淀出来时,硫同位素会在含硫矿物间进行分配并达到平衡,共生矿物间的硫同位素组成差异明显。不同含硫物种富集  $^{34}\text{S}$  的能力为:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_2 > \text{SCO} > \text{S}_x\text{-H}_2\text{S-HS}^- > \text{S}^{2-}$ ; 硫酸盐:石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) > 天青石( $\text{SrSO}_4$ ) > 重晶石( $\text{BaSO}_4$ ) > 铅矾( $\text{PbSO}_4$ ) 硫化物:辉钼矿( $\text{MoS}_2$ ) > 黄铁矿( $\text{FeS}_2$ ) > 闪锌矿( $\text{ZnS}$ ) > 磁黄铁矿( $\text{FeS}_{1-x}$ ) > 黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ ) > 斑铜矿( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) > 方铅矿( $\text{PbS}$ ) > 辉铜矿( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) > 辉铋矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) > 辉铋矿( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) > 辰砂( $\text{HgS}$ ),其中辰砂与辉铋矿富集顺序可能略有争议<sup>[3,10,17-19]</sup>。然而最新研究提出该规律只考虑元素价态可能并不完备,刘耘提出压力导致元素电子自旋态变化的地质过程必定存在同位素分馏反常的复杂状况,甚至可能颠覆该原理<sup>[20]</sup>。

(2)动力学分馏,即同位素原子或原子团反应速率不一致而造成同位素组成变化,如氧化反应、细菌还原及有机物热分解、有机还原与高温无机还原过程、歧化作用等。细菌还原是最重要的硫同位素动力学分馏过程。在低于 50℃ 条件下,厌氧细菌易还原  $\text{SO}_4^{2-}$  成  $\text{H}_2\text{S}$ ,进而与金属离子结合成硫化物,从而造成自然界最大的硫同位素分馏。宏观上细菌还原过程中,硫同位素分馏程度取决于还原细菌的种类、还原反应速率及反应体系的封闭性<sup>[3]</sup>。索德等人首先提出硫同位素组成变化由以下 2 个过程产生:①硫酸盐离子被某些厌氧细菌还原为硫化氢,使硫化氢富集  $^{32}\text{S}$ ;②含硫离子、分子及固体间各种同位素交换反应,使  $^{34}\text{S}$  一般集中于最高氧化态硫或最大键强度化合物,如石膏、硬石膏( $\text{CaSO}_4$ )、重晶石( $\text{BaSO}_4$ )等<sup>[21]</sup>。

质量差异造成分馏效应比较常见,但分馏作用并

不绝对符合质量相关定则。非质量相关分馏已得到试验条件下验证及实际检验<sup>[3]</sup>。侯可军等测定辽宁鞍山地区硅铁建造硫化物的多硫同位素组成发现非质量分馏明显,表明太古宙硫同位素分馏机制不一致,可能受气相光化学反应影响<sup>[4]</sup>。也再次提醒我们, $^{33}\text{S}$  和  $^{36}\text{S}$  并不只存在于地外物质。Lasaga 等发现随温度增高,在不同种类化学吸附反应之间的硫同位素会异常分馏<sup>[22]</sup>。

另外,有关硫同位素分馏物理化学作用的现象及相关实验数据资料等,格里年科做了详细介绍,具有很强的指导意义<sup>[23]</sup>。

### 3 研究意义

大部分金属矿石矿物如铜、铅、锌等均以硫化物形式出现在金属矿床中,即使为非硫化物矿床,如金矿、原生铜矿等,还是在矿体中毫不例外地出现硫化物。它们形成于不同条件与环境,因此应用硫同位素可以有效示踪成矿物质来源、成矿流体搬运及成矿机制、矿床成因等<sup>[17,18,24]</sup>。另外,根据分馏机制还可有效用于其他判别示踪。

#### 3.1 成矿物理化学条件示踪

硫同位素是有效的物理化学示踪剂,可以很好地反映若干物理化学参数,如氧逸度和温度。

氧逸度( $f_{\text{O}_2}$ ): $f_{\text{O}_2}$  值对应于不同物理化学条件下热液成矿环境形成的矿物组合,与硫同位素组成也相对应。 $f_{\text{O}_2}$  较高时出现重晶石或赤铁矿、石膏、磁铁矿、磁黄铁矿及黄铁矿矿物组合,  $\text{SO}_4^{2-}$  大量存在并沉淀形成富  $^{34}\text{S}$  的硫酸盐,导致成矿流体亏损  $^{34}\text{S}$ ,沉淀的黄铁矿等硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值较低,常以负值低于整个体系  $\delta^{34}\text{S}$ ;  $f_{\text{O}_2}$  低时主要矿物为磁黄铁矿、石墨等,硫同位素组成单一,不发生明显分馏作用<sup>[17]</sup>。Evandro 等据此研究认为 Cipoeiro 金矿矿化流体为低氧逸度环境<sup>[25]</sup>。

温度( $T$ ):平衡共存的两相含硫矿物间同位素分馏程度是温度的函数,以分馏系数  $\alpha$  表示。因此共生矿物对的硫同位素组成可用来计算成矿温度,即地质温度计。根据测定对象不同,可分为共生硫化物矿物对计温法、共生硫酸盐-硫化物对计温法及 3 种共生硫化物(方铅矿、闪锌矿、黄铁矿)计温法<sup>[26]</sup>。同位素计温方程为  $1000 \ln \alpha = 10^6 AT^{-2} + B$ ,其中  $\alpha$  为分馏系数,  $T$  为绝对温度,  $A$ 、 $B$  均为可实验测试常数。储雪蕾等就安徽罗河铁矿硫酸盐与黄铁矿对硫同位素地质温度计适应性及地质意义进行研究,并探讨分馏机制及温度、氧逸度、硫逸度、总硫浓度、pH 等诸多成矿物理化学条件参数变化<sup>[27,28]</sup>。丁梯平等对闪锌矿-方铅矿硫同位素

地质温度计进行实验标定, 得出分馏校准方程为  $1000 \ln \alpha = 0.74 \times 10^6 T^{-2} + 0.08$  [29]。Field 等计算美国蒙大拿州 Butte 矿区斑岩铜矿共生硬石膏-硫化物对, 得出 6 个硬石膏-辉钼矿样品成矿温度为 545 ~ 630°C; 13 个硬石膏-黄铁矿样品成矿温度为 360 ~ 640°C; 8 个硬石膏-黄铜矿样品成矿温度为 480 ~ 575°C, 与岩石学、围岩蚀变、流体包裹体研究结果非常一致 [30]。

## 3.2 成矿物质来源示踪

### 3.2.1 硫同位素分布

地球物质中  $\delta^{34}\text{S}$  的含量并不完全一致, 有的相差可达数量级。简述如下。

#### (1) 火成岩

① 基性-超基性岩: 硫同位素组成最稳定的自然界物质是陨石  $\delta^{34}\text{S}$  只有  $\pm 0.2\%$  微小变化。一般认为基性-超基性岩来自上地幔, 假设上地幔未曾发生明显  $\delta^{34}\text{S}$  分异, 理论上应与陨石相近。事实上, 基性-超基性岩硫同位素组成变化范围窄小, 一般不超过 3‰。  $\delta^{34}\text{S}$  稳定均一, 接近 0 值, 呈正态分布且具有明显塔式效应。国内外众多超基性岩及铜镍硫化物矿床研究都证实了假设合理, 但也有例外, 如加拿大 Sudbury 矿床 [31]。也有部分  $\delta^{34}\text{S}$  与陨石差别明显, 可能与岩浆上升过程中结晶分异、同化混染或去气作用有关, 更重要的可能是假说中地幔硫初始并不完全均一造成 (据实验推测地幔初始  $\delta^{34}\text{S}$  约为  $-3\%$  ~  $+3\%$ ) [9]。

② 中酸性岩: 侵入岩  $\delta^{34}\text{S}$  组成变化很大, 约为  $-13.4\%$  ~  $+26.7\%$ , 与陨石硫差别明显。以花岗岩为例, 幔源花岗岩  $\delta^{34}\text{S} = 3.6\% \pm 5\%$ , 而壳源重熔型花岗岩  $\delta^{34}\text{S}$  约为  $-9.4\%$  ~  $+7.6\%$ 。一般认为重硫来源于海相硫酸盐还原, 轻硫来自含细菌分馏过的硫化物原岩, 因此, 高  $\delta^{34}\text{S}$  值花岗岩通常认为是沉积岩重熔形成 [3]。喷出岩  $\delta^{34}\text{S}$  值则处于超基性和基性岩之间, 平均为 1.9‰。与中酸性岩相关的大多数斑岩铜矿的硫酸盐与硫化物的硫同位素组成分别为 8‰ ~ 15‰ 及  $-3\%$  ~  $+1\%$  [17, 24], 如我国西藏冈底斯幔源硫源的斑岩铜矿 [32]。

#### (2) 沉积岩

沉积岩硫  $\delta^{34}\text{S}$  变化范围非常大, 最大可达 150‰, 即使单个矿床也可达 30‰, 如我国的层控铅锌矿床 [33]。常见的  $\delta^{34}\text{S}$  正负极值均见于沉积岩。这是由硫复杂的地球化学循环造成的 [3]。最主要的分馏过程为细菌还原硫酸盐与硫化物。

#### (3) 变质岩

变质岩  $\delta^{34}\text{S}$  值变化很大, 总体大约为  $-20\%$  ~

$+20\%$  之间。有的矿床可能为  $-10\%$  ~  $+40\%$ , 有的矿床仅 2‰ ~ 3‰。硫同位素迁移与变质岩原岩、变质过程同位素交换和变质去气等过程有关 [3]。但变质过程中温度增高会使硫同位素组成趋于均一化, 变质过程中因逸散硫富集  $^{34}\text{S}$  会使得  $\delta^{34}\text{S}$  值降低 [17, 18]。

### 3.2.2 成矿物质来源示踪

成矿物质来源示踪是硫同位素应用最广的内容, 也是热液成矿作用研究的核心问题。基本思路是通过对比矿石中硫元素与岩浆岩、被岩浆岩同化的围岩及矿区围岩蚀变过程中迁移与沉淀规律, 说明它们之间是否存在成因关系以及硫化物矿床中的硫的来源 [23]。

在热液体系中, 早期曾认为矿物  $\delta^{34}\text{S}$  就是热液的  $\delta^{34}\text{S}$ 。Sakai 首先认识到热液体系中含硫物种之间存在硫同位素分馏, 认为  $\delta^{34}\text{S}$  是温度和 pH 的函数 [34]。Ohmoto 研究硫同位素分馏并进一步深入, 首次提出硫同位素分馏大本 (Ohmoto) 模式, 认为热液矿物硫同位素组成是总硫同位素组成、氧逸度 ( $f_{\text{O}_2}$ )、pH、离子强度和温度的函数 [17]。因此, 热液硫化物的硫同位素组成, 不仅取决于其源区物质的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 而且与成矿流体演化的物理化学条件有关。

$$\delta^{34}\text{S} = f(\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}, T, \text{pH}, f_{\text{O}_2}, I, \dots)$$

其中  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$  与硫的来源有关, 成矿物理化学条件可借助于包裹体温度等求得, 也可通过蚀变矿物和矿石矿物共生组合研究定性获得。

Ohmoto 模式还认为需要区别对待高温 ( $>350^\circ\text{C}$ ) 和低温 ( $<350^\circ\text{C}$ ) 条件下分馏过程。因为高温时含硫物种主要为  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  气态混合物, 低温状态要复杂得多, 可能为  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$  及硫酸盐类, 包括  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{KSO}_4^-$ 、 $\text{NaSO}_4^-$ 、 $\text{CaSO}_4$ , 甚至  $\text{MgSO}_4$ 。另外, 针对 Ohmoto 和 Rye 所绘的实用但有限的  $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH、 $\lg f_{\text{O}_2}$ - $T$  等图解 [17, 18], 我国学者, 尤其在部分热力学数据修正后对此做出了努力与成绩。支霞臣曾系统介绍低温平衡热液系统的  $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH 图解 [35], 程伟基等对 Ohmoto 首创的  $\lg f_{\text{O}_2}$ -pH- $\delta^{34}\text{S}_i$  图解的原理、用途与使用方法进行了详细介绍 [36]。储雪蕾详细阐述了高温和低温平衡热液系统体系  $\lg f_{\text{O}_2}$ - $T$  图解, 并针对支霞臣的不足之处进行了修善, 具有较强的实用性 [37]。

单矿物的硫同位素常用来推算热液的总硫同位素组成, 具体方法除上述 Ohmoto 模式外, 亦可参考简便实用的平格里 (Pinckney) 共生矿物对  $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{34}\text{S}$  图解等 [38, 39]。储雪蕾还考虑热液氧化态硫与还原态硫的比例, 对上述外推法进行了修善并进一步提供了理论依据 [40]。

成矿物质来源研究工作中, 由于硫同位素的复杂

性, 很容易出现不够完备之处<sup>[41,42]</sup>, 但也有不少成功例子<sup>[43-45]</sup>. 吴南平等对云南兰坪-思茅盆地由北至南金满、水泄、白龙厂 3 个脉状铜矿成矿物质来源进行研究<sup>[46]</sup>, 硫化物中, 金满矿床  $\delta^{34}\text{S}$  值变化最大(-20.5‰ ~ +7.0‰), 水泄矿床  $\delta^{34}\text{S}$  值变化最小(-0.1‰ ~ +4.2‰), 而白龙厂矿床  $\delta^{34}\text{S}$  值为-14.3‰ ~ -3.6‰, 且均显示塔式分布特征. 另外, 水泄和白龙厂矿床硫酸盐中重晶石  $\delta^{34}\text{S}$  值分别为+12.3‰ ~ +19.0‰和+13.1‰, 与盆地蒸发岩中石膏  $\delta^{34}\text{S}$  值(+10.8‰ ~ +15.7‰)相近. 矿物共生组合均出现重晶石和砷黝铜矿, 个别还有磁铁矿. 结合流体包裹体成分研究, 成矿溶液具有较高氧逸度和 pH 值. 因此, 根据大本模式<sup>[17]</sup>, 硫酸盐重晶石  $\delta^{34}\text{S}$  应相当于或略大于热液  $\delta^{34}\text{S}$  值, 而硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值则显著低于热液  $\delta^{34}\text{S}$  值. 由此确认硫源主要为盆地热卤水萃取地层蒸发岩中硫酸盐, 并通过有机质热分解反应还原为低价硫分馏得到. 李文博等研究云南会泽超大型铅锌矿硫同位素, 也结合成矿温度考虑, 发现流体中硫源为地层海相硫酸盐还原, 热化学还原可能是其主要机制<sup>[47,48]</sup>.

硫化物沉淀时与流体存在硫同位素分馏, 热液总硫的组成表示为各溶解相中硫同位素浓度加权平均值, 因此即使  $\delta^{34}\text{S} = 0$ , 也不一定说明硫源为岩浆或地幔. 臧文栓等研究西藏冈底斯帮浦、新嘎果、夏龙铅锌银矿床发现, 组成均一、分馏平衡且分布范围狭小(-3.9‰ ~ -1.1‰)的  $\delta^{34}\text{S}$  与该带斑岩铜矿床  $\delta^{34}\text{S}$  几乎一致(-3‰ ~ +1‰), 说明铅锌银矿  $\delta^{34}\text{S}$  与斑岩铜矿一致<sup>[49]</sup>. 但仍不能直接说明硫源为岩浆, 仅能确定与岩浆作用有一定成因关联. 缘由于热液体系中不同含 S 矿物之间  $\delta^{34}\text{S}$  的复杂分馏受流体诸多物理化学条件, 如氧逸度、硫浓度、pH、与硫酸盐有关的阳离子活度等影响. 因此, 在未知氧逸度和 pH 等条件下, 热液流体的  $\delta^{34}\text{S}$  不能直接根据沉淀的硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  估算, 硫化物矿物也不能直接用来确定热液流体体系中 S 的来源<sup>[17,18]</sup>.

### 3.3 剥蚀程度示踪

胶东成矿带自东向西矿田中  $\delta^{34}\text{S}$  有增加的趋势, 在成矿热液演化的不同阶段, 矿石  $\delta^{34}\text{S}$  值从成矿作用早期到晚期阶段逐渐增高. 杨忠芳等研究认为硫同位素组成的上述区域变化规律, 按照矿体空间分带模型, 实际上矿体下部的  $\delta^{34}\text{S}$  比上部高, 硫同位素组成成分带与金属矿物组合及成矿阶段分带有关<sup>[50]</sup>. 王义文等也认为, 胶东西部区域上  $\delta^{34}\text{S}$  呈水平定向递变与矿床或矿化类型垂直分带及剥蚀深度有关. 因此硫同位素组

成还可作为矿体剥蚀深度的一个指标, 在矿床含矿性评价中具有一定意义<sup>[16]</sup>.

### 3.4 矿化富集预测

桂林冶金地质研究所曾研究硫同位素在夕卡岩铜矿找矿工作中的意义, 认为硫同位素组成与硫化物形成时期有关, 而形成时期受控于矿化所在部位的硫氧比, 这与成矿作用有明显的关系<sup>[51]</sup>. 最近, 冯健行对多宝山斑岩铜矿硫同位素系统分析认为, 空间上纵、横向都以矿体品位最高、最厚大部位为中心,  $\delta^{34}\text{S}$  值最低, 向四周则逐渐增高, 并提出以此可预测其他矿体富集规律<sup>[52]</sup>. 原因在于同位素分馏受温度控制, 成矿热液随温度降低, 流体中  $\text{SO}_2$  水解成  $\text{H}_2\text{S}$ , 热液体系中同时存在  $\text{SO}_4^{2-}$ , 发生动力学分馏同位素交换, 使  $^{34}\text{S}$  富集于  $\text{SO}_4^{2-}$  中, 而富  $^{32}\text{S}$  的  $\text{H}_2\text{S}$  先形成硫化物沉淀. 形成的硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值低, 则残余硫中富集  $^{34}\text{S}$ . 随着体系中  $\text{H}_2\text{S}$  的减少, 同位素交换再次逆向发生, 此时的  $\text{H}_2\text{S}$  比先前  $\text{H}_2\text{S}$  富集  $^{34}\text{S}$ . 所以残余热液富集  $^{34}\text{S}$ , 形成的硫化物也相应越来越富集  $^{34}\text{S}$ , 从而造成  $\delta^{34}\text{S}$  从中心逐渐向外增大趋势.

### 3.5 矿床成因类型判断

$\delta^{34}\text{S}$  值还能为矿床成因提供部分证据. 李月臣等通过对阿尔金北缘铜金矿床研究, 结合矿床地质特征, 主要以硫同位素为据划分矿床成因类型, 主要有 3 类: 似层状海相火山沉积型铜多金属矿床、韧性剪切带型(铜)金矿床、受裂隙控制脉状岩浆热液型铜多金属矿床<sup>[53]</sup>. 梁一鸿等就韧性剪切带金矿中脆性断裂体系控制的其他矿体的成因及其与韧性剪切带关系, 对内蒙古固阳县十八顷壕金矿采用硫同位素组成分析认为, 该矿由 2 种不同性质的成矿作用叠加而成, 属于“不同层次叠加构造控矿”成因<sup>[54]</sup>. 但硫同位素单独应用显然不足以准确判断矿床成因类型.

## 4 注意的问题

### 4.1 矿床基础地质研究

矿床基础地质研究是矿床学研究的基础, 但现实情况中有时没有被足够地重视. 江思宏等研究阿拉善地区朱拉扎嘎金矿床, 在划分矿床成矿期次前提下提出硫为深源硫<sup>[55]</sup>. 李波等分析四川冕宁大型稀土矿床  $\delta^{34}\text{S}$ , 显示成矿期脉石矿物重晶石与矿化期后硫化物(黄铁矿和方铅矿)硫同位素组成明显不同, 说明成矿流体和矿化期后的富含硫流体  $\delta^{34}\text{S}$  具有不同来源<sup>[56]</sup>. 曾庆栋等研究白音诺尔铅锌矿发现, 早期矿化硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值(平均-4.31‰)明显小于晚期矿化硫

化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值(平均 $-1.83\text{‰}$ )<sup>[57]</sup>. 因此, 成矿期次划分对硫同位素准确示踪具有重要意义.

#### 4.2 应用前提

同位素示踪应用前提是同期同位素载体分馏达到平衡. 同位素信息在分馏不平衡时不足以做出准确判断.  $^{34}\text{S}$  分馏平衡富集规律可用来从同位素角度判断分馏程度及矿物是否为同期矿化所致, 从而确定是否示踪可以有效. 过去往往认为  $\delta^{34}\text{S}$  变化范围宽, 中值为负值则被解释为沉积来源, 且很可能混有生物成因.  $\delta^{34}\text{S}$  变化范围窄小则认为认为是岩浆-热液成因.  $\delta^{34}\text{S}$  中值接近于 0 则被认为是幔源硫. 这可能过于简单. 在具体应用过程中必须结合大本模式, 判断同位素分馏状态, 才可进行准确的示踪判别. 李红梅等研究破山银矿发现, 黄铁矿、闪锌矿、方铅矿  $\delta^{34}\text{S}$  分别为 $-1.6\text{‰} \sim +5.2\text{‰}$ 、 $-1.8\text{‰} \sim +3.7\text{‰}$ 、 $0.2\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$ , 表明硫化物结晶时与热液已达到分馏平衡<sup>[58]</sup>. 但自然界中不平衡实例比比皆是, 尤其是多成因复合叠加矿床. 李红梅等研究邻近破山银矿的银洞坡金矿发现, 同样矿物的  $\delta^{34}\text{S}$  分别为 $1.6\text{‰} \sim 5.2\text{‰}$ 、 $2.5\text{‰} \sim 5.1\text{‰}$ 、 $-0.31\text{‰} \sim +3.4\text{‰}$ , 表明硫化物与热液未达到分馏平衡<sup>[58]</sup>. 胡小蝶等研究冀北蔡家营铅锌矿床, 发现黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  小于闪锌矿而大于方铅矿, 不符合分馏规律(黄铁矿 $>$ 闪锌矿 $>$ 方铅矿), 说明硫同位素分馏未平衡, 因此难以利用硫同位素相对富集系数求总硫同位素来确切判断矿源<sup>[59]</sup>. 这虽然给我们的示踪判别造成很多麻烦, 但也说明了热液成矿作用中硫源多样性和复杂过程. 前文已述的同位素计温方程应用前提同样也是同位素交换必须达到平衡, 并且未受后期干扰<sup>[10,27,28]</sup>.

#### 4.3 时代影响

海水及从中沉淀的硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  随时代而变化. 海洋硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值现在约为  $20\text{‰}$ , 历史上以寒武纪最高(约  $30\text{‰}$ )<sup>[21]</sup>. 地质历史上硫同位素异常高也较为常见, 如我国南方新元古代大塘坡期含锰层中黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值也普遍很高( $40\text{‰}$ , 甚至  $60\text{‰}$ )<sup>[60]</sup>, 由此形成了硫同位素地层学<sup>[61]</sup>. 千里山蒸发岩被认为形成于太古宙, 但因定年难度大, 一直未获得准确年龄. 阎月华等发现  $\delta^{34}\text{S}$  与其他时代差别很大, 远小于后太古宙  $\delta^{34}\text{S}$  值, 从同位素地层学方面认为形成于太古宙, 说明地质演化中  $\delta^{34}\text{S}$  的组成变化<sup>[62]</sup>. 热液成矿作用能形成于漫长的各个地质历史时期, 因此成矿时代对  $\delta^{34}\text{S}$  组成是又一个重要的因素.

#### 4.4 生物影响

硫同位素的特殊性在于生物能轻易而又极其明显地影

响  $\delta^{34}\text{S}$  组成, 如影响沉积旋回中硫化物和硫酸盐中同位素分馏, 尤其当硫酸盐还原细菌出现时<sup>[63]</sup>. 差别很大的硫同位素组成(如黄铁矿中)最先出现在多细胞动物及高级藻类大量形成的古元古代时期. 林耀庭等研究四川盆地同层位高异常  $\delta^{34}\text{S}$ , 认为由封闭环境中厌氧细菌对硫酸盐还原而分馏形成<sup>[64]</sup>. LI Zhao-Li 等研究湖南芙蓉锡矿, 发现  $\delta^{34}\text{S}$  硫源以岩浆源为主, 但生物硫占有相当大的比例<sup>[65]</sup>. 因此在研究与应用过程中, 我们除了考虑岩石类型之外, 还要考虑生物作用影响.

## 5 结语

硫同位素广泛存在于热液成矿作用过程中, 且具有比较明显的分馏效应, 因此是热液成矿作用研究的重要途径之一. 但硫同位素广泛参与地球物质循环过程, 分馏机制与过程较为复杂多变, 应用中可能造成与地质事实不相符合或缺乏明确的地质意义. 硫同位素示踪须在了解矿床基础地质前提下, 准确区分成矿期次与成矿阶段, 研究硫同位素分馏平衡状态, 结合 Ohmoto 模式, 综合研究与系统分析可能影响成矿热液体系的因素, 如氧逸度( $f_{\text{O}_2}$ )、pH、温度等, 才可较好地理解硫同位素结果并赋予准确的地质意义. 当然, 这部分工作还有待于继续深化, 如从分馏始末状态着手, 进一步研究硫同位素分馏机制及分馏中间过程; 矿化类型与  $\delta^{34}\text{S}$  的相关性等还有待进一步查明, 显然, 这些研究可以提供更有价值的资料. 当今越来越先进的微区化、自动化、标准化测试技术可以获得更高质量测试数据. 在尽可能的情况下, 多采用几种研究方法, 结合基础地质做出对比分析, 可以更准确接近地质事实.

## 参考文献:

- [1] Tuli J K. Nuclear wallet cards[M]. Natural Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, 1985. 35.
- [2] Farquhar J, Bao H M, Thiemens M H. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle[J]. Science, 2000, 289: 756—758.
- [3] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [4] 侯可军, 李延河, 万德芳. 鞍山-本溪地区条带状硅铁建造的硫同位素非质量分馏对太古代大气氧水平和硫循环的制约[J]. 中国科学(D辑), 2007, 37(8): 997—1003.
- [5] Mathi P, Sahoo P K, Joshi D N, et al. A novel two-stage process for laser enrichment of sulphur isotopes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, (194): 344—350.
- [6] Jensen M L, Nakai N. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations[A]. In: Biogeochemistry of Sulfur Isotopes[C]. NSF Symposium, 1962. 30—35.
- [7] 丁梯平, Valkiers S, 万德芳, 等. IAEA 和中国的硫同位素参考物质的

- $\delta^{32}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$  值与  $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$ 、 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  绝对比值[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 425—427.
- [8] Robert R, Seal II. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2006, (61): 633—677.
- [9] Chaussidon M, Lorand J P. Sulphur isotope composition of orogenic spinel ilherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): An ion microprobe study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2835—2846.
- [10] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [11] 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.
- [12] 门兰静, 孙景贵, 赵俊康, 等. 黑龙江省东宁县金厂金矿床角砾型铜金矿体流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 2008, 27(1): 71—80.
- [13] 张丽芬, 张树明, 潘家永. 酸雨的硫源及其硫同位素示踪综述[J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 65—69.
- [14] 郎超, 刘丛强, Satake H, 等. 贵阳地表水-地下水的硫和氯同位素组成特征及其污染物示踪意义[J]. 地球科学进展, 2008, 23(2): 151—159.
- [15] Rollison H R. 岩石地球化学[M]. 杨学明, 杨晓勇, 陈双喜, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993. 235—242.
- [16] 王义文, 朱奉三, 宫润潭. 构造同位素地球化学——胶东金矿集中区硫同位素再研究[J]. 黄金, 2002, 23(4): 1—16.
- [17] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Economic Geology*, 1972, 67(5): 551—578.
- [18] Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon[A]. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*[C]. New York: Wiley, 1979. 509—567.
- [19] 李永兵, 刘建明, 胡玉峰, 等. 用改进的增量方法计算硫化物中硫的同位素分馏系数[J]. 岩石学报, 2006, 22(2): 449—456.
- [20] 刘耘. 对稳定同位素地球化学一个基本原理的反思[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(1): 49—51.
- [21] Faure G. 同位素地质学原理[M]. 潘曙兰, 乔广生, 译. 北京: 科学出版社, 1983.
- [22] Lasaga C A, Otake T, Watanabe Y, et al. Anomalous fractionation of sulfur isotopes during heterogeneous reactions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, (268): 225—238.
- [23] 格里年科 B A, 格里年科 II H. 硫同位素地球化学[M]. 赵瑞, 译. 北京: 科学出版社, 1980.
- [24] Barnes H L. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*[M]. The Pennsylvania State University (the 3rd edition), 1997. 517—600.
- [25] Klein E L, Harris C, Giret A, et al. The Cipoeiro gold deposit, Gurupi Belt, Brazil: Geology, chlorite geochemistry, and stable isotope study[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2007, (23): 242—255.
- [26] 魏菊英, 王关玉. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- [27] 储雪蕾, 陈锦石, 王守信. 安徽罗河铁矿的硫同位素温度及意义[J]. 地球化学, 1984, 4: 350—356.
- [28] 储雪蕾, 陈锦石, 王守信. 罗河铁矿的硫同位素分馏机制和矿床形成的物理化学条件的研究[J]. 地质科学, 1986, (3): 276—288.
- [29] 丁梯平, 张承信, 万德芳, 等. 闪锌矿-方铅矿硫同位素地质温度的实验标定[J]. 科学通报, 1992, 37(15): 1392.
- [30] Giret C W, Zhang L, Dilles J H, et al. Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early, deep, pre-Main Stage porphyry Cu-Mo and late Main Stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana[J]. *Chemical Geology*, 2005, (215): 61—93.
- [31] 李文渊. 岩浆 Cu-Ni-PGE 矿床研究现状及发展趋势[J]. 西北地质, 2007, 40(2): 1—28.
- [32] Qu X M, Zeng Q H, Zaw K, et al. Characteristics and genesis of Gangdese porphyry copper deposits in the southern Tibetan Plateau: Preliminary geochemical and geochronological results[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, (31): 205—223.
- [33] 陈好寿. 同位素地球化学研究[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.
- [34] Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes[J]. *Geochem J*, 1968, (2): 29—49.
- [35] 支霞臣, 程伟基. 低温平衡热液系统中硫同位素演化的  $\lg\alpha_{\text{S}_2}$ -pH 图解[J]. 地球化学, 1982, (3): 226—23.
- [36] 程伟基, 支霞臣. 热液系统的物理化学性质和硫同位素演化  $\lg\alpha_{\text{S}_2}$ -pH- $\delta\text{S}_2$  图解的原理、用途与使用方法[J]. 地质与勘探, 1983, (9): 21—29.
- [37] 储雪蕾, 陈锦石, 王守信. 平衡热液体系中硫同位素演化的几个图解[J]. 地质科学, 1984, (2): 186—200.
- [38] Pinckney D M, Rafter T A. Fractionation of sulphur isotopes during ore deposition in the Upper Mississippi Valley zinc-lead district[J]. *Economic Geology*, 1972, (67): 315—328.
- [39] Field C W, Gustafson L B. Sulphur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile[J]. *Economic Geology*, 1976, (71): 1533—1548.
- [40] 储雪蕾. 热液矿床共生矿物的硫同位素平衡分馏模式[J]. 科学通报, 1984, (15): 923—927.
- [41] 王峰, 何明友. 兰坪白秧坪铜银多金属矿床成矿物质来源的铅和硫同位素示踪[J]. 沉积与特提斯地质, 2003, 23(2): 82—85.
- [42] 宋世明, 胡凯, 蒋少涌, 等. 粤北大宝山多金属矿床成矿流体的 He-Ar-Pb-S 同位素示踪[J]. 地质找矿论丛, 2007, 22(2): 87—99.
- [43] 葛军. 水洞岭铜锌矿床硫、铅同位素地球化学特征及成矿机理探讨[J]. 矿产化工地质, 2003, 25(4): 213—218.
- [44] 侯增谦, 韩发, 夏林圻, 等. 现代与古代海底热水成矿作用——以若干火山成因块状硫化物矿床为例[M]. 北京: 地质出版社, 2003. 355—359.
- [45] Shen P, Shen Y C, Liu B T, et al. Genesis of volcanic-hosted gold deposits in the Sawur gold belt, northern Xinjiang, China: Evidence from REE, stable isotopes, and noble gas isotopes[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, (32): 207—226.
- [46] 吴南平, 蒋少涌, 廖启林, 等. 云南兰坪-思茅盆地脉状铜矿床铅、硫同位素地球化学与成矿物质来源研究[J]. 岩石学报, 2003, 19(4): 799—807.
- [47] 李文博, 黄智龙, 陈进, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床硫同位素和稀土元素地球化学研究[J]. 地质学报, 2004, 78(4): 507—518.
- [48] Li X B, Huang Z L, Li W B, et al. Sulfur isotopic compositions of the Huize super-large Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, (89): 227—230.

- [49] 臧文栓, 孟祥金, 杨竹森, 等. 西藏冈底斯成矿带铅锌银矿床的 S、Pb 同位素组成及其地质意义[J]. 地质通报, 2007, 26(10): 1393—1397.
- [50] 杨忠芳, 徐景奎, 赵伦山, 等. 胶东区域地壳演化与金成矿作用地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1998. 112—114.
- [51] 桂林冶金地质研究所砂卡岩铜矿专题组、同位素地质组. 硫同位素分析方法在砂卡岩铜矿找矿工作中的意义[J]. 地质与勘探, 1974, (1): 8—13.
- [52] 冯健行. 多宝山铜矿硫同位素空间分布特征[J]. 地质与勘探, 2008, 44(1): 46—49.
- [53] 李月臣, 陈柏林, 陈正乐, 等. 阿尔金北缘红柳沟-拉配泉一带铜金矿床硫同位素特征及其意义[J]. 地质力学学报, 2007, 13(2): 131—140.
- [54] 梁一鸿, 张宏颖. 十八顷壕金矿床硫同位素组成的构造学意义[J]. 地质与勘探, 2004, 40(6): 1—4.
- [55] 江思宏, 杨岳清, 聂凤军, 等. 阿拉善地区朱拉扎嘎金矿床硫、铅同位素研究[J]. 地质论评, 2001, 47(4): 438—445.
- [56] 李波, 黄智龙, 许成. 四川冕宁稀土矿床硫同位素地球化学[J]. 矿物学报, 2007, 27(3/4): 430—433.
- [57] 曾庆栋, 刘建明, 贾长顺, 等. 内蒙古赤峰市白音诺尔铅锌矿沉积喷流成因: 地质和硫同位素证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(4): 659—667.
- [58] 李红梅, 魏俊浩, 黄祥芝. 河南桐柏县破山银矿和银洞坡金矿的硫同位素研究[J]. 现代地质, 2008, 22(1): 18—23.
- [59] 胡小蝶, 沈保丰, 毛德宝, 等. 冀北蔡家营铅锌矿床成因探讨[J]. 地质调查与研究, 2005, 28(5): 221—227.
- [60] 储雪蕾, 李仁伟, 张同钢, 等. 在大塘坡期锰矿层中黄铁矿异常高的  $^{34}\text{S}$  值的意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 320—327.
- [61] 陈锦石. 同位素地层学和地质事件[A]. 见: 于津生, 编. 中国同位素地球化学研究[C]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [62] 阎月华, 吴毅. 内蒙千里山太古代蒸发岩: 常量元素、微量元素及硫同位素证据[J]. 岩石学报, 2002, 18(4): 531—538.
- [63] 张伟, 刘丛强, 梁小兵. 硫同位素分馏中的生物作用及其环境效应[J]. 地质与环境, 2007, 35(3): 223—227.
- [64] 林耀庭, 曹善行. 四川盆地海相三叠系气田(卤)水和硬石膏硫同位素出现同步罕见异常[J]. 海相油气地质, 1999, 4(2): 20—24.
- [65] Li Z L, Hu R, Yang J S, et al. He, Pb and S isotopic constraints on the relationship between the A-type Qitianling granite and the Furong tin deposit, Hunan Province, China[J]. Lithos, 2007, (97): 161—173.

## REVIEW ON SULFUR ISOTOPIC TRACING AND HYDROTHERMAL METALLOGENESIS

SHAN Liang<sup>1</sup>, ZHENG You-ye<sup>2</sup>, XU Rong-ke<sup>2</sup>, CAO Liang<sup>2</sup>, ZHANG Yu-lian<sup>2,3</sup>, LIAN Yong-la<sup>2,3</sup>, LI Yan-hua<sup>2,3</sup>

(1. Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing 100037, China;

2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. Key Laboratory of Quantitative Resources Assessment and Information Technology, Ministry of Land and Resources, Wuhan 430074, China)

**Abstract** : The tracing of sulfur isotope is one of the significant methods in hydrothermal metallogenesis research for its broad existence in the hydrothermal metallogenesis with obvious fractionation. The application of sulfur isotope tracing involves the physical and chemical conditions, origin of ore-forming minerals, denudating degree of orebody, ore enriching position and genesis types of deposits. In the application, the geology of the hydrothermal deposit should be well understand to distinguish metallogenic epochs and judge the isotopic fractional equilibrium state, combined with the Ohmoto mode to study the factors possibly affecting hydrothermal fluid system.

**Key words** : sulfur isotope; fractionation; tracing; Ohmoto mode; hydrothermal metallogenesis

作者简介: 陕亮(1984—) 男, 硕士, 2009年毕业于中国地质大学(武汉)研究生院, 从事岩石学、矿物学、矿床学研究, 通信地址北京市西城区阜外大街45号中国地质调查局发展研究中心部署研究室, 邮政编码100037, E-mail// shanlianggongzuo@126.com