热液矿床共生矿物的硫同位素平衡分馏模式

储雪蕾
(中国科学院地质研究所，北京)

本文提出一个热液矿床共生矿物的硫同位素平衡分馏模式，为前人的高温外推法[1-3]提供了理论依据，同时也纠正了他们的错误.

现在，人们已经了解热液中硫的地球化学行为. Ohmoto 和 Rye 指出，高温热液 ($T \gtrsim 400$℃) 主要含硫组分是 SO_2 和 H_2S，其它可忽略. 低温热液 ($T \lesssim 350$℃) 中主要含硫组分是 $H_2S_{(水溶)}$、HS^- 和硫酸盐类 (SO_4^{2-}、HSO_4^-、KSO_4^-、$NaSO_4^-$ 和 $CaSO_4$ 等)，由于 H_2S 和 HS^- 之间硫同位素分馏很小，可并为 $\sum H_2S$ ($H_2S_{(水溶)}$ 和 HS^-) 和 $\sum SO_4$ (硫酸盐类)[4]. 因此，热液主要含硫组分可分为氧化态硫 (ox) 和还原态硫 (re) 两类.

假定所研究的热液体系满足下列条件:

(1) 硫同位素平衡，即热液的含硫组分、沉淀矿物以及它们相互之间的硫同位素始终平衡.

(2) 热液总硫同位素组成恒定，即是从均一化源区能够得到不断补给的开放体系，或矿物沉淀时带出的硫与热液总硫相比微不足道的封闭、半封闭体系.

(3) 热液的氧化态硫与还原态硫的比值始终不变.

本文与 Ohmoto 和 Rye 所讨论的平衡热液体系[4]不同处是多了第三条. 本文用 δ 代表 $\delta^{34}S$; δ_f 表示热液总硫同位素组成; x_i 表示 i 占热液总硫的摩尔分数; anh、py、sp 和 gn 分别表示硬石膏、黄铁矿、闪锌矿和方铅矿.

一、热液含硫组分之间的硫同位素平衡分馏

根据上述假定，能够得到

$$x_{ox} + x_{re} = 1, \tag{1}$$

$$\delta_{ox}x_{ox} + \delta_{re}x_{re} = \delta_f. \tag{2}$$

又因

$$\Delta_{ox-re} = \delta_{ox} - \delta_{re}, \tag{3}$$

代入 (1)、(2) 式，最后能够得到

$$\delta_{ox} = x_{re}\Delta_{ox-re} + \delta_f, \tag{4}$$

$$\delta_{re} = -x_{ox}\Delta_{ox-re} + \delta_f. \tag{5}$$

由于 x_{ox}、x_{re} 和 δ_f 为给定值，(4)、(5) 两式实际上是一组 Δ 对 δ 的直线方程.

在高温热液体系中，它们为

$$\delta_{SO_2} = x_{H_2S}\Delta_{SO_2-H_2S} + \delta_f, \tag{6}$$

$$\delta_{H_2S} = -x_{SO_2}\Delta_{SO_2-H_2S} + \delta_f. \tag{7}$$

本文 1984 年 1 月 17 日收到.

在Δ对δ图中，它们是在δ轴上相交，有相同截距 δ_f 的两条交汇直线；并且 δ_{SO_2} 的斜率等于 x_{H_2S}，δ_{H_2S} 的斜率等于 $-x_{SO_2}$，其斜率差的绝对值是1（图1）．若 δ_f 不为零，这两条直线将垂向平移 δ_f．若 x_{SO_2} 和 x_{H_2S} 改变，这两条直线的方向（斜率）也随之改变，图1中虚线表示它们可能的最大变化范围．

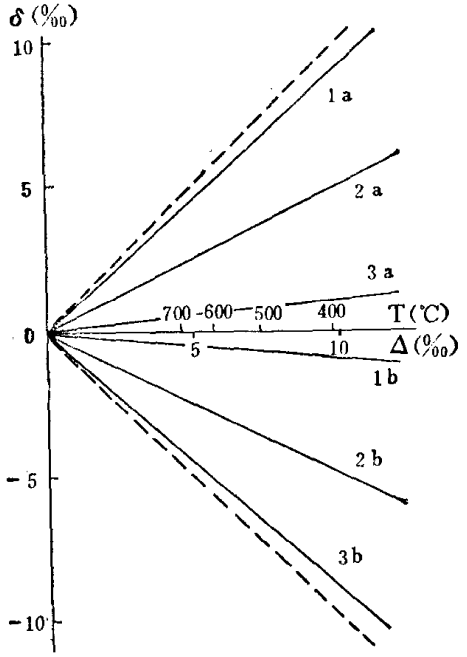


图1　高温热液 SO_2 和 H_2S 的Δ对δ图

$\delta_f = 0‰$；温度按(8)式计算．

1. a: $\delta_{SO_2} = 0.9\Delta_{SO_2-H_2S}$，b: $\delta_{H_2S} = -0.1\Delta_{SO_2-H_2S}$；
2. a: $\delta_{SO_2} = 0.5\Delta_{SO_2-H_2S}$，b: $\delta_{H_2S} = -0.5\Delta_{SO_2-H_2S}$；
3. a: $\delta_{SO_2} = 0.1\Delta_{SO_2-H_2S}$，b: $\delta_{H_2S} = -0.9\Delta_{SO_2-H_2S}$

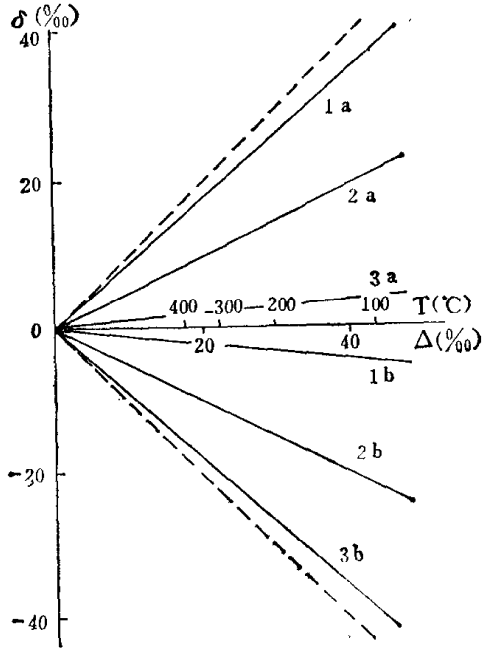


图2　低温热液 ΣSO_4 和 ΣH_2S 的Δ对δ图

$\delta_f = 0‰$；温度按(11)式计算．

1. a: $\delta_{\Sigma SO_4} = 0.9\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$，b: $\delta_{\Sigma H_2S} = -0.1\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$；
2. a: $\delta_{\Sigma SO_4} = 0.5\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$，b: $\delta_{\Sigma H_2S} = -0.5\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$；
3. a: $\delta_{\Sigma SO_4} = 0.1\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$，b: $\delta_{\Sigma H_2S} = -0.9\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$

表1　含硫物质对 H_2S 的硫同位素平衡分馏系数[4]

含硫物质	$1{,}000\ln\alpha_{i-H_2S} = a_i$	$\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + c_i$	(T 单位: K)
	a_i	c_i	温度范围(℃)
硫酸盐类	5.26	6.0	200—350
	8.0		>400
SO_2	4.70	−0.5	350—1050
FeS_2	0.40		200—700
ZnS	0.10		50—705
FeS	0.10		200—600
$CuFeS_2$	−0.05		200—600
CuS	−0.4		
PbS	−0.63		50—700

由于同位素平衡，查表1可得

$$\Delta_{SO_2-H_2S} = 4.70\left(\frac{10^6}{T^2}\right) - 0.5. \qquad (8)$$

因此，Δ轴也是温度轴．

在低温热液体系中，$\Delta_{\Sigma SO_4-\Sigma H_2S} \simeq \Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}$，那组直线方程具体为

$$\delta_{\Sigma SO_4} = x_{\Sigma H_2S}\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S} + \delta_f, \tag{9}$$

$$\delta_{\Sigma H_2S} = -x_{\Sigma SO_4}\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S} + \delta_f. \tag{10}$$

而且

$$\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S} = 5.26\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + 6.0. \tag{11}$$

这组直线方程的形式和图形与高温体系相同，只是 δ 和 $\Delta(T)$ 轴的坐标改变了(图 2).

二、共生矿物的硫同位素平衡分馏

如果两种含硫矿物 1 和 2，由于温度下降不断从热液中沉淀出来，它们之间的同位素分馏也随之改变. 因为它们达到同位素平衡，于是有

$$\Delta_{1-2} = (a_1 - a_2)\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + (c_1 - c_2). \tag{12}$$

而热液的氧化态硫与还原态硫之间的分馏为

$$\Delta_{ox-rc} = a\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + c, \tag{13}$$

高温体系 $a = 4.70$, $c = -0.5$; 低温体系 $a = 5.26$, $c = 6.0$ (表 1).

沉淀矿物 1 的硫同位素组成可表示为

$$\delta_1 = \Delta_{1-H_2S} + \delta_{H_2S}, \tag{14}$$

其中 $\Delta_{1-H_2S} = a_1\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + c_1$. 无论高温还是低温体系都有 $\delta_{H_2S} \cong \delta_{rc}$, 所以 δ_1 又可写成

$$\delta_1 = a_1\left(\frac{10^6}{T^2}\right) + c_1 - x_{ox}\Delta_{ox-rc} + \delta_f.$$

然后把 (13) 式代入，并通过 (12) 式消去含 $\frac{10^6}{T^2}$ 的项，最后得到 δ_1 与 Δ_{1-2} 的关系式:

$$\delta_1 = \left(\frac{a_1 - ax_{ox}}{a_1 - a_2}\right)\Delta_{1-2} + \delta_f + \frac{a(c_1 - c_2)x_{ox}}{a_1 - a_2} + \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1 - a_2} - cx_{ox}. \tag{15}$$

同样可导出矿物 2 的硫同位素组成的表达式:

$$\delta_2 = \left(\frac{a_2 - ax_{ox}}{a_1 - a_2}\right)\Delta_{1-2} + \delta_f + \frac{a(c_1 - c_2)x_{ox}}{a_1 - a_2} + \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1 - a_2} - cx_{ox}. \tag{16}$$

如果令

$$k_1 = \frac{a_1 - ax_{ox}}{a_1 - a_2}, \tag{17}$$

$$k_2 = \frac{a_2 - ax_{ox}}{a_1 - a_2}, \tag{18}$$

$$b = \delta_f + \frac{a(c_1 - c_2)x_{ox}}{a_1 - a_2} + \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1 - a_2} - cx_{ox}, \tag{19}$$

则 (15)、(16) 两式又可写成

$$\delta_1 = k_1\Delta_{1-2} + b, \tag{20}$$

$$\delta_2 = k_2\Delta_{1-2} + b. \tag{21}$$

由于 δ_f、x_{ox} 和 x_{rc} 都是给定值，a_1、a_2、a、c_1、c_2 和 c 都是常数，所以 k_1、k_2 和 b 也是定值，δ_1 和

δ_2 的表达式也都为直线方程．它们是相交在 δ 轴上、截距为 b 的两条直线．这两条直线的斜率分别为 k_1 和 k_2，斜率差的绝对值也为 1．与前面不同的是它们的截距不再是 δ_f，而是 b；斜率不再是 x_{re} 和 $-x_{ox}$，而是 k_1 和 k_2．

由 (17)、(18) 和 (19) 式很容易导出

$$x_{ox} = \frac{a_1}{a} - \frac{k_1}{a}(a_1 - a_2), \tag{22}$$

或

$$x_{ox} = \frac{a_2}{a} - \frac{k_2}{a}(a_1 - a_2), \tag{23}$$

$$x_{re} = 1 - x_{ox}, \tag{24}$$

$$\delta_f = b + cx_{ox} - \frac{a(c_1 - c_2)x_{ox}}{a_1 - a_2} - \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1 - a_2}. \tag{25}$$

因此，可以根据共生矿物对在 Δ 对 δ 图中的相交直线的截距 (b) 和斜率 (k_1 和 k_2) 来计算 δ_f、x_{ox} 和 x_{re}．

例 1. 如果共生的硬石膏和黄铁矿是由满足假定条件的高温热液中沉淀的，且 $\delta_f = 0‰$，热液中 SO_2/H_2S (摩尔比) = 9:1，则 δ_{SO_2} 和 δ_{H_2S} 的表达式可写为

$$\delta_{SO_2} = 0.1\Delta_{SO_2-H_2S}, \tag{26}$$

$$\delta_{H_2S} = -0.9\Delta_{SO_2-H_2S}. \tag{27}$$

根据这些和有关常数 (表 1)，通过 (17)、(18) 和 (19) 式计算，可以得到硬石膏和黄铁矿的方程组

$$\delta_{anh} = 0.50\Delta_{anh-py} + 0.5, \tag{28}$$

$$\delta_{py} = -0.50\Delta_{anh-py} + 0.5. \tag{29}$$

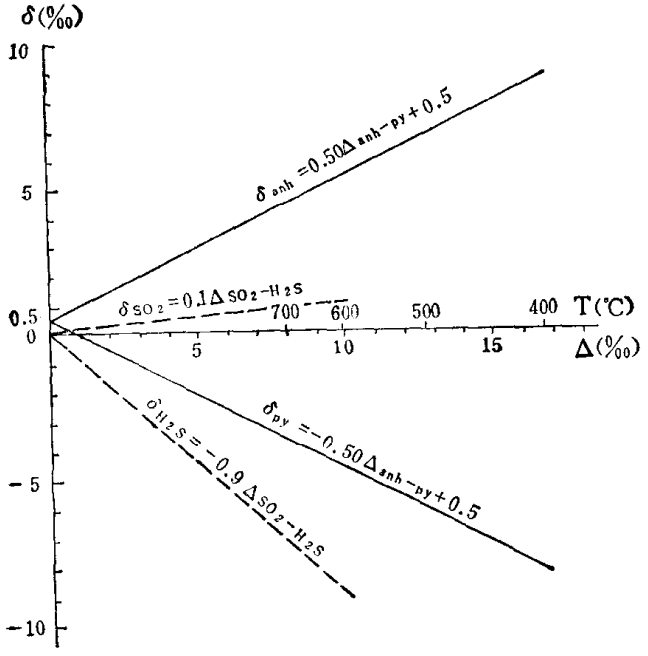


图 3　高温热液矿床硬石膏和黄铁矿的 Δ 对 δ 图
$\delta_f = 0‰$；$x_{SO_2} = 0.9$，$x_{H_2S} = 0.1$．
温度按 (30) 式计算，T 仅作为矿物对的温度坐标

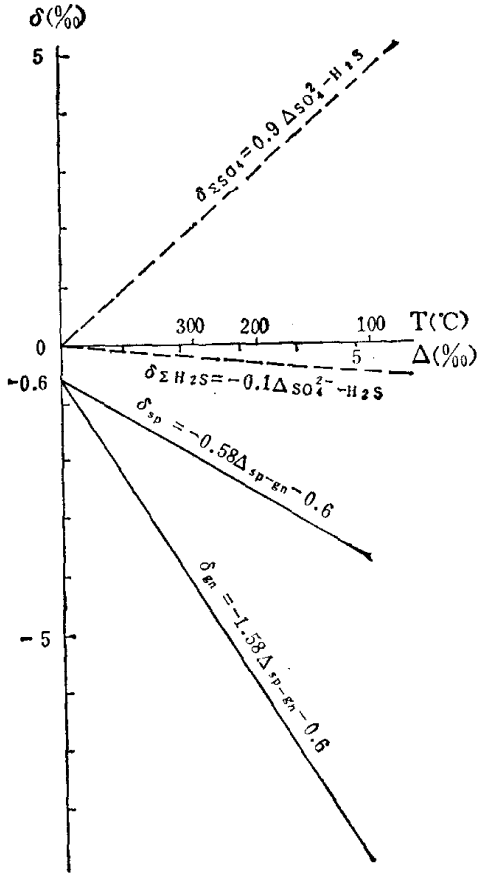


图 4　低温热液矿床闪锌矿和方铅矿的 Δ 对 δ 图
$\delta_f = 0‰$；$x_{\Sigma SO_4} = 0.1$，$x_{\Sigma H_2S} = 0.9$．
温度按 (35) 式计算，T 仅作为矿物对的温度坐标

而且

$$\Delta_{anh-py} = 7.60\left(\frac{10^6}{T^2}\right). \tag{30}$$

图 3 表现这对共生矿物的Δ对 δ 关系。

例 2. 如果共生的闪锌矿和方铅矿是由满足假定条件的低温热液中沉淀的，且 $\delta_f = 0‰$，热液中 $\sum SO_4/\sum H_2S$（摩尔比）= 1:9，则有

$$\delta_{\Sigma SO_4} = 0.9\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}, \tag{31}$$

$$\delta_{\Sigma H_2S} = -0.1\Delta_{SO_4^{2-}-H_2S}. \tag{32}$$

同样，获一组直线方程

$$\delta_{sp} = -0.58\Delta_{sp-gn} - 0.6, \tag{33}$$

$$\delta_{gn} = -1.58\Delta_{sp-gn} - 0.6. \tag{34}$$

而且

$$\Delta_{sp-gn} = 0.73\left(\frac{10^6}{T^2}\right). \tag{35}$$

图 4 表现了它们的Δ对 δ 关系.

仅从以上两例（图 3、4）可以看出，严格地说共生矿物对的Δ对 δ 图不能直接给出热液总硫同位素组成及其氧化还原状态. 因此，前人的工作[1-3]是有错误的，他们把两条直线的截距认做 δ_f，斜率认做 x_{re} 和 $-x_{ox}$. 然而，一般情况下可以认为这组直线方程的交点（截距）近似等于热液的总硫同位素组成，但它们的斜率却可能与热液的氧化态硫和还原态硫的摩尔分数相差很大.

致谢：谨对赵瑞同志的有益讨论，表示感谢.

参 考 文 献

[1] Pinckney, D.M., Rafter, T. A., *Econ. Geol.*, **67** (1972), 315—327.

[2] Field, C. W., Gustafson, L. B., *Econ. Geol.*, **71** (1976), 1533—1548.

[3] Eastoe, C. J., *Econ. Geol.*, **78** (1983), 201—213.

[4] Ohmoto, H., Rye, R. O., *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. (Barnes, H. L. ed.), Wiley-Interscience, New York, 1979, 509—567.