

# 硫同位素地质介绍

桂林冶金地质研究所 同位素地质组

硫同位素地质研究工作开始于四十年代末期，第一批研究成果于1949年分别由H·G·舍德、J·麦克纳马拉、C·B·柯林斯在加拿大和A·B·特洛菲莫夫在苏联发表。硫同位素地质研究工作虽然开始较晚，但二十多年来发展迅速，目前研究的完善程度、应用范围以及投入的研究力量等方面，都超过了较早开始研究的氧、碳、氢等元素而与铅成为稳定同位素地质研究中最重要两个元素。

自然硫有四种同位素，它们的丰度分别为：

$$S^{32}—95.0\%, \quad S^{33}—0.74\%, \\ S^{34}—4.2\%, \quad S^{36}—0.014\%。$$

$S^{33}$ 、 $S^{36}$ 含量少，其丰度变化难于测定，所以在同位素地质工作中以 $S^{32}/S^{34}$ 比值代表硫的同位素组成。自然界硫的 $S^{32}/S^{34}$ 比值变化范围在20.40~23.60之间，即达到15%。对大量陨石中陨硫铁的测定结果发现，陨硫铁的硫同位素组成极其稳定， $S^{32}/S^{34}$ 变化范围仅 $\pm 0.25\%$ （图1）。因此就选择了陨硫铁的硫同位素组成作为测定其它自然体中硫同位素组成的标准，以 $\delta S^{34}\%$ 表示所测样品的硫同位素组成之间的差异：

$$\delta S^{34}\% = \frac{(S^{32}/S^{34})_{标准} - (S^{32}/S^{34})_{样品}}{(S^{32}/S^{34})_{样品}} \times 10^3$$

上式中， $\delta S^{34}\%$ 可为正值或负值，正值表示样品中硫较标准中硫富集 $S^{34}$ 同位素，负值时表示样品中的硫较标准中的硫富集 $S^{32}$ 同位素。 $\delta S^{34}\%$ 的绝对数值表示该样品的硫同位素组成与标准硫的差异程度。

陨硫铁中硫的同位素组成很稳定，但仍

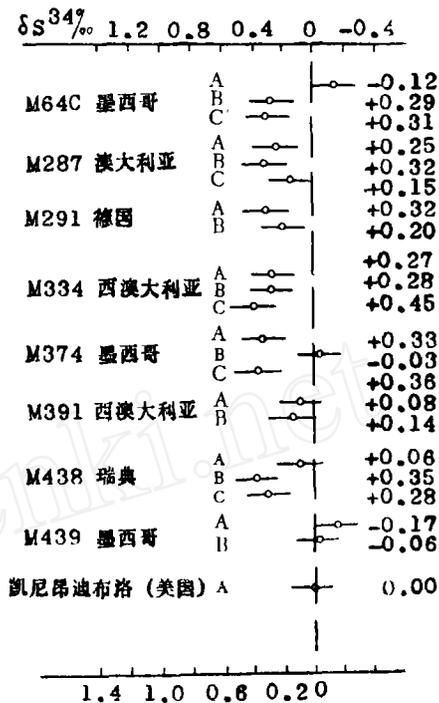


图1 陨石中陨硫铁的硫同位素组成  
A—巴尔法；B—HCl法；C—直接氧化法

有一定变化，为了便于对比和讨论研究结果，1962年举行的“硫同位素生物地球化学国际科学讨论会”上决定，把美国亚利桑那州的凯尼昂迪布洛陨石(Canyon Diablo)中硫同位素组成 $S^{32}/S^{34} = 22.220$ 作为标准( $\delta S^{34}\% = 0$ )。

## 一、硫同位素组成在自然界中发生变异的主要过程

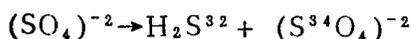
假设地壳中所有的硫均来自地幔，其中硫的同位素组成是均匀的，并与陨石的硫同位素组成近似。这种意见与世界不同地区的超基性岩和基性岩的硫同位素组成与陨石

硫同位素组成类似相符合。地壳中的硫同位素组成的多样性乃是由于各种地质作用而使成分均一的原始硫发生同位素分馏效应所造成的。

促使硫同位素分馏的主要因素是：同位素交换反应和生物细菌的作用。

1.海水和蒸发盐的硫富集大量  $S^{34}$ ， $\delta S^{34}$  可达 1~3%。沉积成因的硫化物，其  $S^{32}/S^{34}$  比值变化范围大，但是大多数情况是富集  $S^{32}$  同位素，这与生物细菌作用有关。

在外生条件下，引起硫同位素分馏的主要过程是：当某些厌氧细菌还原硫酸盐时所产生的硫化氢富集  $S^{32}$  同位素而在残留的硫酸盐中聚积  $S^{34}$ ：



有细菌活动的地方，还原速度和硫酸盐的浓度是测定分离系数值的因素。这种作用反复进行的最后结果，最大的分离可达 5% 以上。某些细菌在 250~300°C 条件仍可以生存活动。

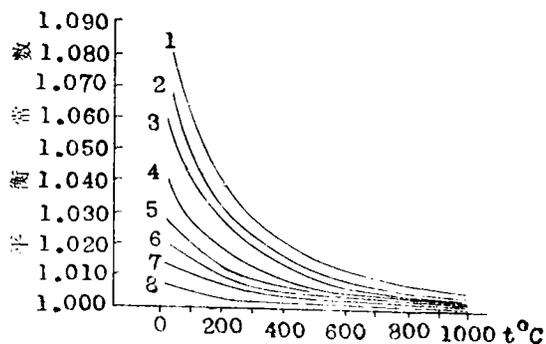


图2 一些硫的化合物之间同位素交换反应平衡常数与温度间的理论关系

- 1- $(SO_4)^{-2}-S^{-2}$ ;      2- $(SO_4)^{-2}-H_2S$ ;
- 3- $(SO_3)^{-2}-S$ ;        4- $SO_2-H_2S$ ;
- 5- $(SO_4)^{-2}-SO_2$ ;    6- $(SO_3)^{-2}-SO_2$ ;
- 7- $H_2S-S^{-2}$ ;         8- $(SO_4)^{-2}-(SO_3)^{-2}$

2.在内生条件下，硫同位素的分馏主要发生在同位素交换反应中。热力学计算表明，重同位素  $S^{34}$  具有聚集在高当量硫的化合物中的趋向， $S^{34}$  聚集量在下列系列中依序增长：

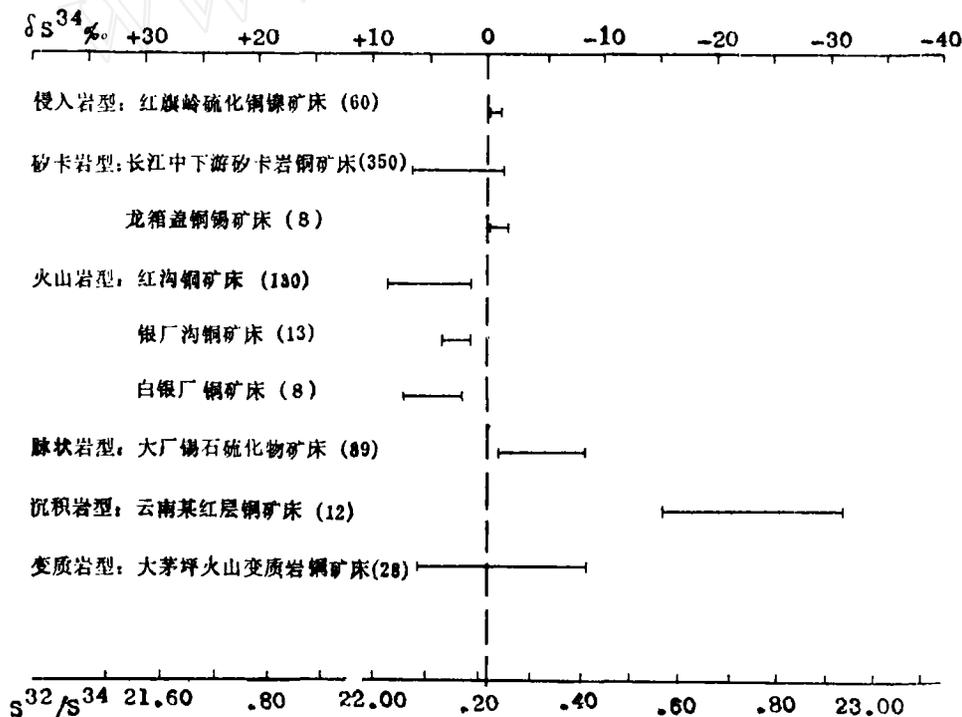
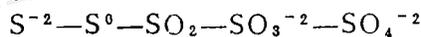
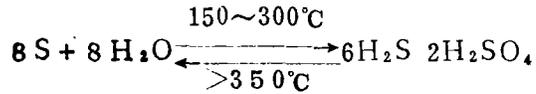


图3 我国一些矿床硫化物同位素组成分布

在温度较低和建立平衡的化合物中，两种化合物中硫的氧化程度差别愈大，同位素的分馏就愈大。同位素交换反应的平衡常数和温度有很大关系（图2）。许多在较低温度下平衡的反应在较高温度下是可逆的，这样氧化—还原反应反复进行的结果，可以造成同位素组成的巨大变异。例如：



而H<sub>2</sub>S和(SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>可进行同位素交换，致使H<sub>2</sub>S中富集S<sup>32</sup>，硫酸根中富集S<sup>34</sup>。这

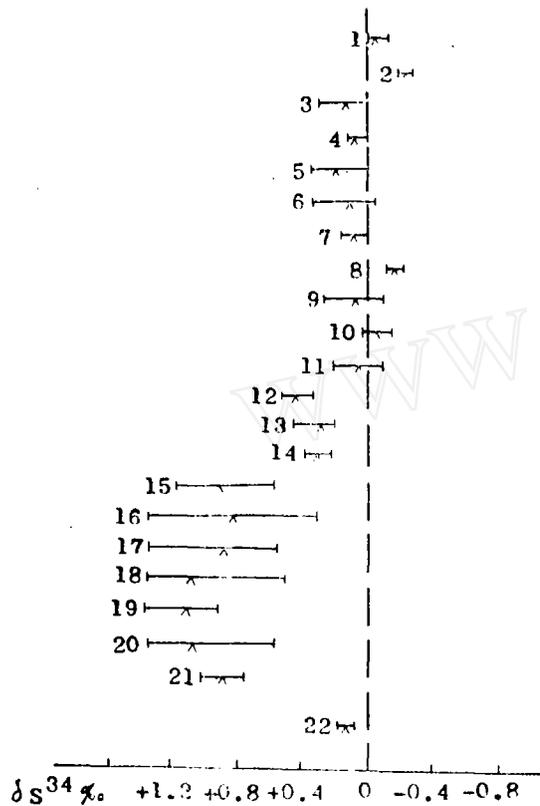


图4 一些硫化铜—镍矿床的硫同位素组成

- 1—红旗岭I号岩体(46); 2—因锡兹瓦(6);
  - 3—萨得别里(20); 4—斯梯卢特(5);
  - 5—沃罗涅什地区(10); 6—道维列恩(10);
  - 7—芒切苔原(13); 8—罗夫诺(7); 9—克乌拉(23)
  - 10—克特塞利瓦尔(8); 11—卡密奇维(9);
  - 12—日丹诺夫斯克(18); 13—阿拉列奇克(18);
  - 14—沃斯多克(14); 15—诺里耳斯克(48);
  - 16—塔尔纳赫(126); 17—黑山(9);
  - 18—尹曼格达(10); 19—尼日涅(6); 20—狄更(18);
  - 21—蒙都斯(5); 22—皮梁德钦斯克(4)
- (括弧内数字为样品数目)

一反应反复进行，造成自然界中硫同位素的差异。对天然物质进行的硫同位素组成的研究，证实了在同位素交换过程中的同位素分馏现象。如在一些天然气喷气孔收集的气体，各种形式的硫化物(H<sub>2</sub>S、SO、S、(SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>等)硫同位素组成不同。

由于同位素交换反应而造成硫同位素分馏，最可能发生于岩浆源的溶液或液体的分离过程、火山气体、热液矿床演化阶段以及在新的氧化—还原条件下温度增高使矿石物质局部再沉淀等情况之下。例如大厂锡石硫化物矿床中，晚期矿化阶段形成的辉锑锡铅矿与早期矿化阶段形成的闪锌矿，在硫同位素组成上有明显的差异。辉锑锡铅矿的δS<sup>34</sup>为-5.5~-5.68‰，闪锌矿的δS<sup>34</sup>为-2.76~4.96‰。

## 二、不同类型矿床中硫的同位素组成特点

多年来，对各种地质体中硫的同位素组成进行了大量研究工作，积累了不少资料。由于自然界中硫主要是与许多金属元素化合呈硫化矿物存在，所以在硫的同位素资料中，和金属矿床有关的部分占有极大比重。下面分别介绍一下不同类型矿床中硫同位素组成的特点（图3）。

### 1. 岩浆矿床

世界许多著名的岩浆硫化铜—镍矿床都进行了硫同位素组成的研究，如加拿大萨得别里、苏联的诺里耳斯克、芒切苔原、贝辰加等；我国红旗岭地区I号岩体也做过硫同位素组成测定，它们共同的主要特征为（图4）：

(1) 硫同位素组成的相对变化范围很小，通常不超过1%，各个矿床的S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>比值密集在一个特有的最大平均值的附近，并与陨石硫同位素组成相似。如红旗岭I号岩体矿床中，从不同深度、不同岩相所采不同矿石类型的近50块标本的S<sup>32</sup>/S<sup>34</sup>比值，变化范围局限在22.22~22.25（图5）。

(2) 主要成因的矿石类型和各种形态

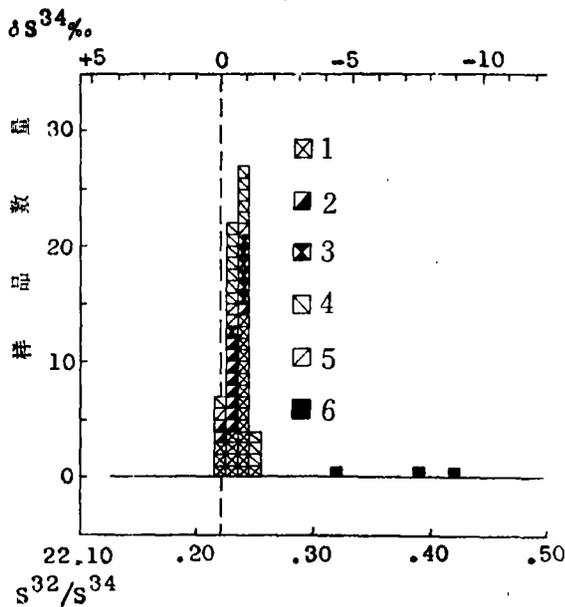


图5 红旗岭1号岩体硫化物硫同位素组成分布

- 1—海绵晶铁—斑杂状矿石；2—浸染状矿石；  
3—块状矿石；4—岩石中的硫化物；  
5—脉岩中的硫化物；6—围岩及混染岩中的硫化物

的矿石类型之间，硫同位素组成的差别很小。例如在红旗岭I号岩体中主要矿体（即底部矿体）中海绵晶铁状—斑杂状矿石的硫同位素组成 $S^{32}/S^{34}$ 为22.23~22.24，次要矿体（上悬矿体）中浸染状矿石的硫同位素组成 $S^{32}/S^{34}$ 为22.22~22.23。侵入母岩同生混染的四块角闪斜长岩脉状硫化物矿石的 $S^{32}/S^{34}$ 比值为22.23，而七块后成纯硫化物矿脉的同位素 $S^{32}/S^{34}$ 比为22.24，两块晚期黄铁矿晶簇的 $S^{32}/S^{34}$ 为22.22和22.24（图5）。

这些不同类型标本在硫同位素组成上的相似性，证明在硫化铜—镍建造的矿床中，矿石矿物的硫具有单一的和同质的来源，同时也说明它们是在相同的物理化学条件下形成的。

（3）侵入岩外接触带的硫化物，其硫同位素组成的变化最大。如红旗岭I号岩体与围岩接触的混染岩带中的磁黄铁矿 $S^{32}/S^{34}$ 比为22.32，而围岩（黑云母片麻岩）中的黄铁矿和磁黄铁矿的 $S^{32}/S^{34}$ 分别

达到22.39和22.42（图5）。

（4）大多数矿床的硫同位素组成与陨石硫的同位素组成相近，表明这些矿床的矿石矿物硫主要来源于地幔或上地幔。

（5）铜—镍矿床硫化物的硫和陨石硫在同位素组成上的差异，取决于深成含镍岩浆在上升过程受到地壳物质中硫的同化混染作用。例如诺里耳斯克矿床中矿石矿物硫，具有异常高的 $S^{34}$ 同位素（图4中第15矿床； $\delta S^{34}$ 达到12~4‰， $S^{32}/S^{34}$ 比值为22.00~22.11），是由于成矿岩浆同化混染了围岩中的石膏—硬石膏夹层，而这些硫酸盐中硫的 $\delta S^{34}$ 高达20‰。

## 2. 含铜黄铁矿型矿床

世界上几个主要的含铜黄铁矿型矿床中硫同位素组成在一个相当狭窄的范围内变化。例如苏联乌拉尔含铜黄铁矿中硫的 $S^{32}/S^{34}$ 比值22.10~22.20，近于陨石硫的成分。我国红沟矿区内几个矿点的130多块标本的黄铁矿的 $S^{32}/S^{34}$ 比值在22.02至22.20范围内变化。白银厂矿区8块标本的 $S^{32}/S^{34}$ 比值为22.06~22.17。这类矿床硫同位素组成的分布规律有下列几点（图6）：

（1）硫同位素组成有一个较小的相对变化范围，大多数情况下不超过6~8‰。如红沟130多块标本 $\delta S^{34}$ ‰的变化范围为+1.09~+8.91；白银厂8块标本的 $\delta S^{34}$ ‰值变化范围为+2.38~+7.31。

（2）硫同位素组成的平均值接近于岩浆硫化矿床，但和陨石硫比较，富集 $S^{34}$ 同位素0.2~0.4‰（ $\delta S^{34} > 0$ ）。

（3）在成矿过程中，从早期硫化物到晚期硫化物有逐渐增加 $S^{34}$ 同位素含量的趋向。

根据硫同位素组成的特点，黄铁矿型铜矿的成矿物质可能来源于上地幔或地壳深部。

## 3. 斑岩铜矿

最近几年对斑岩铜矿进行了大量硫同位素地质研究，这些矿床的硫同位素组成也具

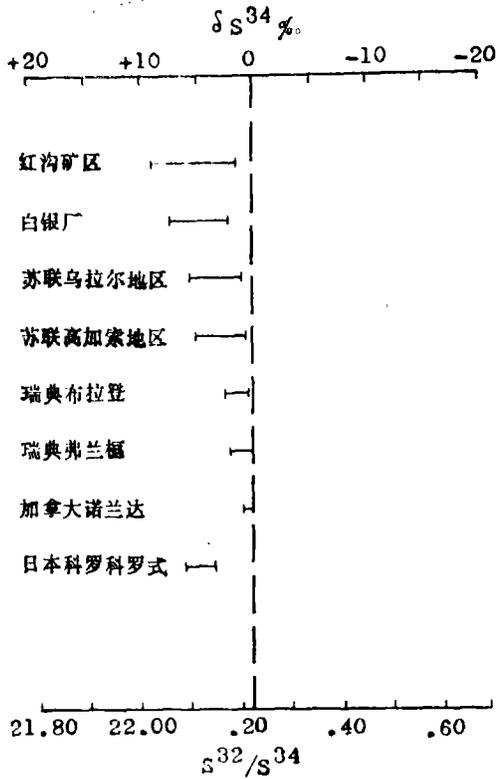


图6 一些含铜黄铁矿型矿床的硫同位素组成

有变化范围狭窄、接近陨硫的特点，推测其成矿物质是来自地壳下部、可能是由上地幔中来。美国一些斑岩铜矿的硫同位素组成列举如下：

亚里桑那州阿洪矿区	$\delta S^{34} \text{‰}$ 为 -2.2
犹他州宾厄姆矿床	" +3.1~-3.9
亚里桑那州毕斯比矿床	" +1.8~-5.8
- " - 华他克里克矿床	" -0.9~-6.3
- " - 格罗布-买梅矿床	" -0.8~-4.8
- " - 门纳派派克矿床	" +3.6~-2.4
蒙大拿州标特矿床	" +4.1~-3.6
新墨西哥州华他克里克矿床	" -1.9~-8.4
- " - 羌诺矿床	" +0.4~-1.0
内华达州耶灵顿矿区	" -4.9~-2.4

4. 岩浆期后接触交代矿床

这类矿床的硫同位素组成没有独特的固有成分，不同矿床可以具有不相同的硫同位素组成，但是每个矿床内硫同位素比值的变化范围却很狭窄，一般不超过1%，而在大多数情况下在0.5%左右。这点与前几种类

型矿床一致，表明在含矿溶液或熔融岩浆源里，硫具有很好的均一性，而在具体矿床中 $\delta S^{34}$ 值的变化可能是岩浆岩化的物质主要是沉积硫化物( $S^{32}$ 增高)或者成矿物质来自一种硫酸盐多的矿源，致使 $S^{34}$ 含量增高。

对长江中下游十多个接触交代型铁-铜矿床的硫同位素成分的研究结果就是如此(图7)，它们彼此之间 $\delta S^{34}$ 值并不一致，但每个矿区内 $\delta S^{34}$ 变化范围并不大。如靠近东部的滁县矿区内15块标本的 $\delta S^{34} \text{‰}$ 自-0.42至-1.4；铜官山矿区的60多块标本 $\delta S^{34} \text{‰}$ 为+4.11~+1.01；武山矿区的20多块

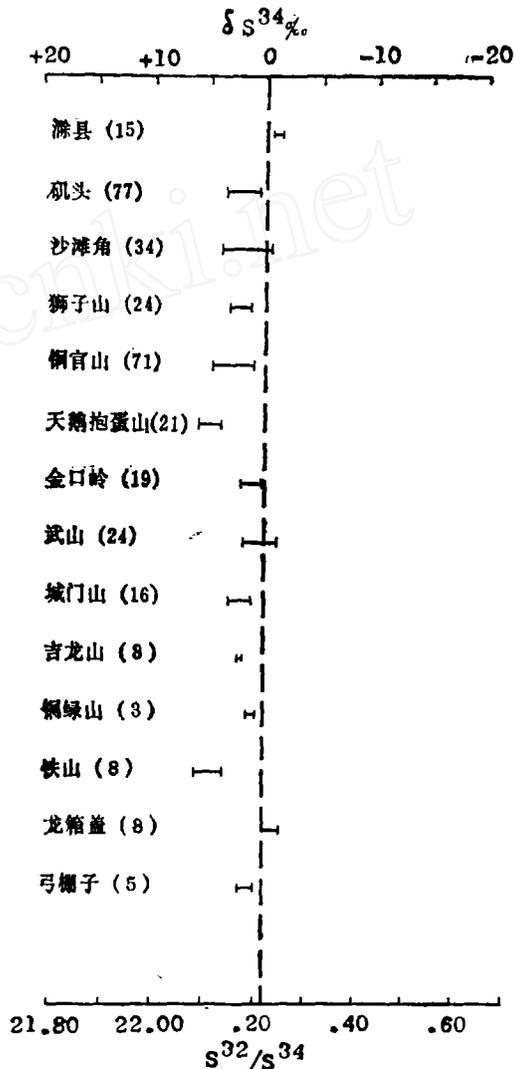


图7 一些砂卡岩型铜矿床硫化物硫同位素组成分布(括弧内为样品数)

标本的 $\delta S^{34}\%$ 变化范围在 $+1.80\sim-1.26$ 之间。另外个旧矿区的6块标本 $\delta S^{34}$ 为 $-8.49\sim-0.77\%$ ，龙箱盖砂卡岩矿点的8块硫化矿物标本的 $\delta S^{34}$ 在 $-0.03\sim-1.51\%$ 范围内变化。造成这种差别的原因可能与具体矿床中硫化矿物沉淀时矿液中的氧、硫两种元素的相对丰度有关。应用这个关系，可以根据硫的同位素组成特点来判断岩体的矿化特点，从而对指导普查找矿有一定意义。关于这个问题的详细叙述，可参阅本期“硫同位分析方法在砂卡岩铜矿找矿工作中的意义”一文。

### 5. 热液类型矿床

和侵入体有关的热液矿床硫的来源问题，是一个较为复杂的课题。如果侵入体是上地幔物质分异作用的产物，可以预期与侵入岩有关的硫化物矿物的硫同位素组成，和陨石硫的同位素成分没有本质上的差别，而只会有在矿石溶液发生分离作用时主要取决于硫同位素交换反应的某些定向分离。如果火成岩是由地壳物质的再熔融或花岗岩化所形成的，那末硫化物矿物的硫同位素组成可能与陨石硫有较为明显的差异。

热液矿床成因上的复杂性决定了硫同位素组成上的多变性。和上述几种类型矿床相比，热液矿床硫同位素组成的变化范围较大；热液矿床中矿化作用的多阶段性在硫同位素组成上也有一定的反映。例如大厂锡石硫化物矿床中的硫同位素组成的测定结果即是如此。矿区中97个硫化矿物的硫同位素分析结果， $\delta S^{34}$ 变化范围自 $+0.19\%$ 到 $-8.49\%$ ，各期矿物组合的硫同位素成分为：

矿物组合	$\delta S^{34}, \%$
A. 磁黄铁矿-闪锌矿	$+0.19\sim-8.49$
B. 锡石-石英-毒砂	$-6.77\sim-8.31$
C. 黄铁矿-闪锌矿	$-2.76\sim-6.30$
D. 辉锑锡铅矿-方解石	$-5.50\sim-5.68$
E. 浸染在围岩中之黄铁矿	$-1.50\sim-3.30$

### 6. 沉积矿床、沉积变质矿床以及与沉积岩有关的地下水热液矿床或淋滤矿床

这些类型矿床具有 $S^{32}/S^{34}$ 变幅大和富集 $S^{32}$ 同位素的特点 ( $\delta S^{34} < 0$ )。如美国

科罗拉多沉积铀矿床 $S^{32}/S^{34}$ 比值变化在 $22.10\sim23.30$ 之间；我国云南某砂岩铜矿的12块标本中硫化物的同位素组成变化范围是 $\delta S^{34}$ 自 $-15.20$ 至 $31.4\%$ 之间 ( $S^{32}/S^{34}$ 由 $22.57$ 至 $22.94$ )。 $S^{32}$ 同位素富集的原因主要是生物作用的结果。

关于这几类矿床的成因问题过去一直争论很激烈，例如密西西比河谷型铅-锌矿床、科罗拉多铀矿床、红层铜矿、赞比亚-扎伊尔铜矿带等著名矿床，成因问题一直是争论的焦点，现在根据硫同位素地质资料证明它们的形成与生物硫有密切关系。

## 三、硫同位素的地质应用

### 1. 解决矿床成因问题

金属矿床中的硫同位素地质研究对于分辨出热液成因还是沉积成因是极有价值的。对这类矿床成因上长期的争论，说明用一般地质学方法解决这一问题的困难性。生物硫同位素分馏的特殊性，为应用硫同位素分析方法解决这类问题创造了优越的前提条件。由于生物细菌参与作用而引起的硫同位素分异结果与内生条件下通过同位素交换反应所造成的同位素变异迥然不同。世界上很多具有这种争论的矿床，如前已列举的科罗拉多铀矿、赞比亚-扎伊尔铜矿带、红层铜矿等的成因问题，都进行了硫同位素地质研究工作，并取得了令人满意的结果。苏联哲兹卡兹甘矿床的硫同位素地质研究也是其中的一个例子。

关于哲兹卡兹甘矿床的成因问题，讨论了将近半个世纪，至今仍有沉积和热液之争。对矿床内不同的矿石矿物类型和含铜矿层的系统剖面采了29块标本，做了硫同位素分析，测定结果硫同位素组成的变化范围很大， $\delta S^{34}\%$ 由 $+9.7$ 到 $-40.2$ ，达到 $50\%$ 。与类似的层状、似层状矿床如赞比亚-扎伊尔铜矿带、西伯利亚的乌道坎-科达尔构造建造带的硫同位素组成的特点一致，均属沉积成因的矿床。在我国有类似争议的层状、似层状铜、铅、锌、铀等矿床也不少，

在这些矿床中开展硫同位素地质的研究,对于确定其成因问题,能够提供重要的依据。

2. 根据前述不同类型矿床中硫同位素组成的特征,分析对比所得硫同位素组成数据,可能对所研究矿床的矿液来源、矿化过程、矿化阶段的划分等一系列矿床地质问题提出一些有用的论据。在很多情况下硫的同位素成分,可以用来解释含矿溶液来源是一个还是多个的问题。对于含矿溶液可能从不同深度岩浆源的各个部分分离出来的假设,硫同位素地质研究也可以提供一些根据。

3. 成矿过程中的交代作用和岩石物质的攫取。

这个问题与前述两个问题紧密联系,因此可以应用同样的一些标志进行研究。如诺里耳斯克矿区矿石中硫同位素组成和其它类似成因的矿床相比,重同位素  $S^{34}$  含量过高,乃是由于含矿溶液在上升过程受到围岩物质混杂的结果。

4. 成矿作用的分期问题、划分成矿世代。

应用硫同位素比值的差异来判断矿石中不同时期的矿物组合。例如上面举出的大厂矿区几个矿物组合在硫同位素组成上的明显区别,表示它们在形成时间上有一定的间

隔。

4. 地质测温计。

一些研究者应用硫化矿物和硫酸盐矿物进行同位素交换反应时,分离系数及平衡常数对温度的依赖关系这个特点,在一些硫化矿物和硫酸盐矿物共生的矿床,做了成矿温度测定的试验性研究,取得了一定的成绩。

5. 把硫同位素组成的变异用于地球化学找矿方面,在美国、加拿大、苏联等国都进行了一些试验,但从已发表的资料来看,效果并不理想,尚处于探索试验阶段。基于金属矿床与硫的密切关系和硫同位素分馏效应的广泛性,可以期望这一方面的研究工作,将会得到应有的重要结果。

\* \* \*

总的来说,硫同位素分析方法在研究矿床地质方面正在起着愈来愈大的作用,并且展现出广阔的发展前景。当前,在应用硫同位素数据时最大的问题在于对同位素分馏效应的机理了解不够透彻,因而时常造成数据解释上的模棱两可的困难境地。因此,必须加强硫同位素地球化学特点的研究工作,为硫同位素在地质学上的应用提供可靠的理论依据。

(上接第13页)

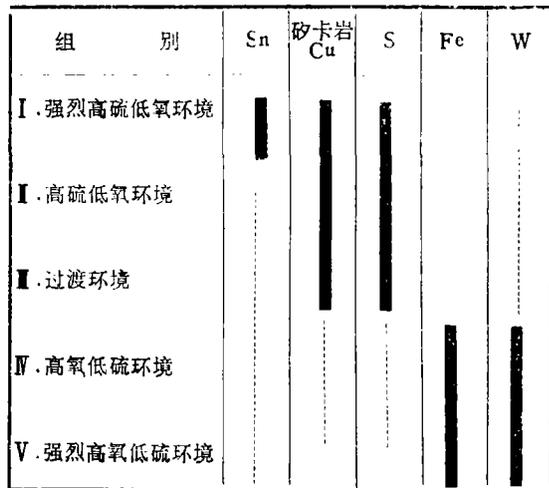
于0.5%,反之亦然。目前知道超出这个界线的只有枫林,铜大于1%, $WO_3$ 含量为0.65%。

因此,钨的富集可能是趋于高氧低硫条件。

以上概略讨论可以归纳如表4。

总之,似乎可以认为,一定矿床的形成需要一定的硫氧比条件。对于矽卡岩铜矿而言,需要的是由强烈高硫低氧到过渡的环境。通过硫同位素组成和矿物共生组合关系的研究,寻找对矿床形成最有利的条件,可能是寻找和评价矽卡岩铜矿的重要途径之一。

几种矿床富集的硫氧比条件 表4



■ 大量的或高品位的工业富集  
 ..... 少量的或低品位的工业富集