

怎样应用硫同位素组成判断金属矿床硫源

桂林冶金地质研究所同位素地质研究室

稳定同位素对确定矿床物质的来源、进而判断矿床成因问题，有其独特的功效。譬如碳同位素组成能说明碳的来源；锶的同位素组成能反映锶的来源；氢-氧的同位素研究能帮助区别成矿溶液中的水是岩浆水、雨水、地下水或大洋水；等等。同样，不同来源的硫，其同位素组成也各有特色，可以借助它判断硫的来源。鉴于硫是许多金属矿床的重要组成部分，有些金属元素的矿石矿物就是含硫化合物，所以硫同位素矿床地质研究在稳定同位素地质领域中占有突出的位置。

自然界中我们遇到的硫大体上可以分为：

1. 陨石、月岩及其它天体物质中的硫。
2. 来自上地幔、未发生明显的同位素分馏效应的原生硫。
3. 在地壳中赋存、经过各种地质作用已经发生了显著同位素分馏效应的地壳硫，其中包括：①海洋硫酸盐的硫。②各种蒸发岩硫酸盐的硫；③硫酸盐演化过程中产生的 H_2S 及硫化物中的硫；在这一过程中往往有生物细菌参与并起着重要的作用。

陨石的硫同位素组成相当稳定，绝大多数样品的 δS^{34} 数值在 $0 \sim \pm 0.5\%$ 范围内，极少达到 $\pm 1\%$ 。17块月岩标本的硫同位素组成变化范围在 $-0.2 \sim +9.7\%$ 。其中10块玄武岩样品的 δS^{34} 为 $-0.2 \sim +1.4\%$ ，2块角砾岩的 δS^{34} 分别为 $+3.5\%$ 和 $+3.6\%$ ，5个表土样品的 δS^{34} 在 $+4.4 \sim +9.7\%$ 范围内变化。

与基性—超基性岩关系密切的硫化铜—镍矿床的同位素组成可以代表地幔硫的特征，一些硫化铜—镍矿床的硫同位素组成特征列于表1。

分布在世界各地的矿床，虽然形成时代、围岩条件等极不相同，但它们的硫同位素组成却都具有成分均一、变化范围小、接近陨石硫的共同特点，可以视为地幔硫的代表。

现代海洋水中硫酸盐的硫与现代海相蒸发岩的硫同位素组成基本相同，世界各大洋的 δS^{34} 值彼此非常接近，都在 $+20\%$ 左右(表2)。

基于对现代海洋硫酸盐硫同位素组成的认识，推断古海洋的硫同位素组成也应该非常一致，并接近同时代的海相蒸发岩的 δS^{34} 。各个时代古海洋的硫同位素组成不同：寒武纪海洋的 δS^{34} 值最高，达到 $+28\%$ ；二迭纪海洋的 δS^{34} 值最低为 $+9\%$ ；从寒武纪到二迭纪， S^{32}

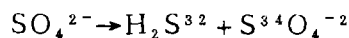
一些硫化铜—银矿床的硫同位素组成特征

表 1

矿 区	样 品 数 目	δS^{34} 变化区间(‰)	离差程度(‰)
红旗岭一号岩体	70	+1.2~+2.8	1.6
红旗岭七号岩体	7	+1.1~+2.4	1.3
白家咀子	24	-2.6~+2.5	5.1
核桃树	14	+1.8~+5.4	3.6
金 厂	8	-0.8~-3.3	2.5
萨德贝里(加)	20	+0.2~+2.5	2.3
斯提鲁阿杰尔(美)	5	0~+1.2	1.2
贝辰加(苏)	39	-0.6~+3.5	4.1
茵西兹瓦(南非)	6	-2.9~-2.5	0.4

逐渐富集,自二迭纪以后 S^{34} 逐步增长, δS^{34} 总的变化范围在+9‰~+30‰。同一纪内,蒸发岩的 S^{34} 也有不同程度的变化,从1~2‰到14‰不等。

硫酸盐、硫化物和硫在自然界中由于氧化—还原条件的变化而互相转化并伴随着强烈的同位素分馏效应。硫酸盐还原生成的硫化氢中轻同位素 S^{32} 相对富集,而在硫酸盐残余中则 S^{34} 富集:



在上述转化过程中,往往有微体生物积极参与并发挥重要作用。某些细菌在250℃~300℃和数百大气压强下仍可生存活动。这种作用反复进行的结果,可以造成50%以上的离差。目前发现最轻的硫化物($\delta S^{34} = -52.2\%$)和最重的硫化物($\delta S^{34} = +70.0\%$)都与生物细菌作用有密切关系。

各地海水中硫酸盐的 δS^{34}

表 2

采 样 地 点	δS^{34} , ‰
东海(3个样品平均值)	+20.0±1.0
墨西哥湾	+20.1
秘鲁勃康德维尔海叉	+20.2, +20.5+20.7
加里福尼亚州海岸(10个样品平均值)	+21.0±0.7
太平洋	+20.1
红海	+20.3
亚速海	+17.8
黑海	+18.9
波罗的海	+18.3
白海	+19.1

金属矿床中的硫,可以是地幔硫,蒸发岩硫酸盐和生物硫等演变形成。

图 1 是统计国外189个不同成因类型金属矿床硫同位素组成平均值的分布频率。如图 所示,金属矿床中硫的同位素组成变化范围相当宽阔,单个矿床的 δS^{34} 平均值可以从+27‰到-21‰的区间内分布。

根据地壳中硫同位素背景值和硫同位素分馏的特点,如果矿床内 δS^{34} 的变化范围不超过10‰,就可以认为其硫源是均一的;若 δS^{34} 的变化范围在10~30‰乃至更大,则硫有两种以上的来源,或局部有硫酸盐反应生成的 H_2S 及硫化物存在。相当数量矿床(42个,占189个矿床的22%)的 δS^{34} 平均值在±10‰以外,说明不少矿床的硫是来自地壳,并发生了强烈的

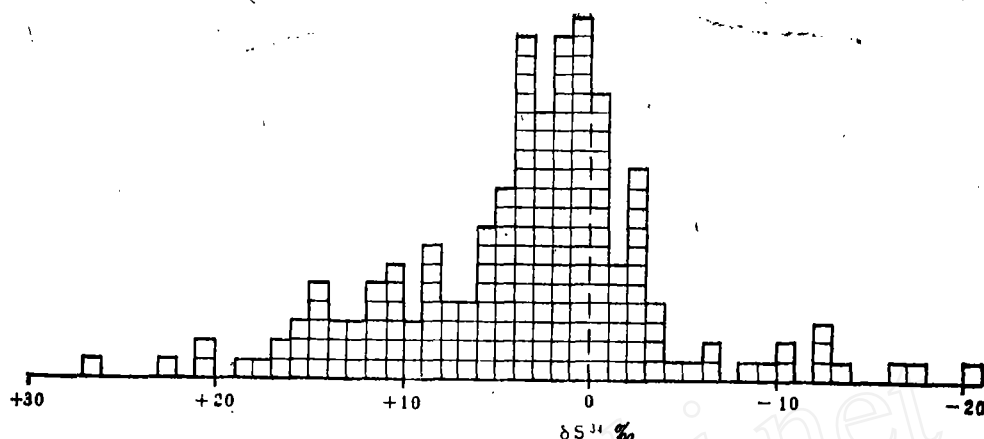


图1 各种成因类型(铜—镍、火山型、斑岩型、层状铜矿、层状铅—锌矿等)硫化矿床的 δS^{34} 平均值

同位素分馏。含 S^{34} 高者是因为同化了沉积硫酸盐, S^{32} 富集的矿床很可能有大量生物成因的沉积硫化物存在。

约有65%的矿床, δS^{34} 平均值在 $-4 \sim +6\%$ 的狭窄区间内,表明大部分矿床的硫来自接近陨石硫同位素组成的硫源。

当矿床中硫化物的 δS^{34} 与陨石硫有很大差别时,可以相当有把握地说这些硫主要是地壳硫;但当其近似陨石硫时,就很难肯定它一定是地幔硫了。因为有一部分地壳硫,其同位素成分非常接近陨石硫。要正确地分辨这种矿床的硫源是深源、原生的还是来自地壳硫,应该综合分析对比同一类型矿床的硫同位素组成特征。如果分布在世界各地的同类矿床的 δS^{34} 都一致地接近陨石硫,则此规律绝非偶然,可以表明此种类型矿床的硫来自地壳下的深源,例如硫化铜镍矿床、斑岩型铜(钼)矿床即是;在相反的情况时,很可能是在一定的外界条件下,由地壳硫演化造成的结果。例如赋存在鞍山群中的红透山铜矿,是个火山—沉积—变质型矿床,由于深度区域变质作用所造成的高温条件,发生硫同位素“均匀化”反应,使其 δS^{34} 的变化范围成为 $+1.6 \sim +4.6\%$,只有千分之三的差异;其数据的分布形态也呈现为一个靠近零线高高耸起的塔形图案,非常接近陨石硫的特征(见图2)。

对 δS^{34} 为 $+4 \sim +10\%$ 的矿床,其硫源问题比较难于解释。具有这种 δS^{34} 数值的硫可能是硫酸盐和深源硫的混合物,也可能有大量地壳物质中各种成因硫参加的结果。在此情况下,为了正确评价不同来源硫在成矿过程中的作用,应该和其它地区同类矿床及本矿区内围岩中的硫的同位素组成进行对比。

当矿床内的同位素组成在 $+10 \sim +20\%$ 时,可以大体肯定有地壳硫存在。如煎茶岭硫化镍矿(δS^{34} 为 $+8.2 \sim +18.6\%$)、力马河($+3.7 \sim +15.7\%$)、诺里尔斯克($+2.7 \sim +19.0\%$)硫化铜—镍矿床等,表明除地幔硫外,地壳硫同化、混染、“硫化作用”在成矿过程中是很重要的因素。

一些火山沉积岩中的层状矿床,其 δS^{34} 在 $+15 \sim +30\%$ 范围,并且数据相当集中,可能是因硫酸盐还原而成。如柴河铅锌矿(δS^{34} 集中在 27.1% 左右)、炭窑口多金属矿(δS^{34} 在 $+22.7 \sim +34.3\%$)、东升庙多金属矿($\delta S^{34} + 17.1 \sim +24.3\%$)等。在这种情况下,应该特别注意围岩中硫酸盐的硫同位素组成测定。

细菌还原硫酸盐产生的硫化氢富集 S^{32} ,可以认为轻而易变是生物成因硫的特点。因此具有富集 S^{32} 硫化物($\delta S^{34} < 0$)的矿床,生物成因硫是主要的组成部分,例如六直($\delta S^{34} - 12.5$

~-28.7‰)、郝家河($\delta S^{34} = -5.8 \sim -27.6\%$)、金鸡岭($\delta S^{34} = -6.3 \sim -36.0\%$)砂(砾)岩铜矿(见图2)、西北某砂岩铀矿(δS^{34} 集中在 $-20.2 \sim -36.6\%$)等沉积矿床即是。但实验研究表明,当硫化物有限氧化时,并不直接生成硫酸盐而是首先形成亚硫酸盐,亚硫酸盐再进一步演变为富集 S^{34} 的硫酸盐和富集 S^{32} 的二硫化物离子。这种无机产生的硫化矿物同样可以富集 S^{32} ,例如美国怀俄明州气山(加斯希尔)卷筒式铀矿床中的黄铁矿都具有轻而易变的硫同位素组成特点,最初曾认为矿床硫是细菌成因的,但进一步研究发现更可能是由于黄铁矿和铀矿在一种连续氧化、反复沉淀的无机环境中形成的。无机成因的推断可以比细菌成因更圆满地解释卷筒式矿体的不连续性、内一外无矿带的分布等地质现象。除此之外,在一些岩浆热液矿床中,由于内生硫酸盐的作用也会使部分硫化矿物富集 S^{32} ,例如乌拉尔阿列克塞铜矿床。

一些传统上划为低温岩浆热液硫化物矿床,其硫同位素组成常缺失那些内生矿床所具有的变化范围窄、接近陨石硫、塔式分布规律等特点。如万山汞矿($+14.1 \sim +23.3\%$)、新晃汞矿($+18.1 \sim +34.3\%$)、会泽铅锌矿($+7.0 \sim +28.7\%$)、柴河铅锌矿($+13.7 \sim +27.1\%$)、独山铅锌矿($-5.6 \sim +24.9\%$)、广西某铀矿($-9.2 \sim +32.4\%$)、东川铜矿($-10.0 \sim +16.7\%$)、易门铜矿($-5.2 \sim +19.5\%$)等。可能是有生物成因硫或地壳中其它来源的硫存在,应当对这些矿床的岩浆热液成因认识重新加以审议。

三

1. 以我国的几种类型铜矿床为例,进一步阐述硫同位素组成特征和硫源的关系。

按照铜矿体和岩石的共生关系及其赋存特点,可以把铜矿分为:①与基性—超基性岩密切相关的硫化铜—镍矿床;②与中酸性火山—深成杂岩有关的斑岩铜矿;③与中酸性侵入岩有关的夕卡岩铜矿;④与海底火山作用有关的火山岩铜矿;⑤砂、砾、页岩中赋存的砂岩铜矿;⑥产在各种变质岩中的变质岩铜矿。这六种类型铜矿分别形成于大地构造各个发展阶段的不同构造—岩浆活动环境。成矿时的温度、压力、pH、Eh等条件各异,矿体形成的机理也不相同,硫同位素组成上也各有特色。六种类型铜矿的硫同位素组成特征示于图2。

从图2可以看出,六种类型铜矿的硫同位素组成在变化范围、分布图形及距零点标准线的相对位置等方面存在着明显的区别。

硫化铜—镍矿床以变化范围狭窄、高耸的塔形分布图案为其显著特征,塔形图多分布在零线附近。

斑岩铜矿和硫化铜—镍矿的硫同位素组成特征近似,但 δS^{34} 变化区间明显增大、塔形变低、图形沿零线向左发展,这种变化在夕卡岩型铜矿和火山岩型铜矿上更趋显著。

这四种内生矿床的硫同位素组成都具有塔形分布规律、变化范围较窄,很少超过10‰,一般只有5~6‰。这些特点表明这几类矿床的同位素分馏以热力学效应为主,且都具有同质的高温硫源。它们在 δS^{34} 数值、变化范围及分布图形特征方面的差别,是这几类矿床硫源的均匀化程度不完全一致的反映。

实验证明,在 $FeS \rightleftharpoons H_2S$ 系统中,当温度为200~400℃时, H_2S 可以比 FeS 富集3‰的 S^{34} 。可以用这点来解释在夕卡岩铜矿、斑岩铜矿、硫化铜—镍矿床等与侵入岩有关的矿床中,硫化物的硫常比陨石富集一些 S^{34} 同位素的现象(δS^{34} 在+3‰以上)——可能是当硫做为成矿物质之一,从岩浆源分离时发生了类似 $FeS-H_2S$ 系统中的同位素分馏效应所造成。

与上述四种类型矿床成鲜明对照的是砂岩型铜矿。它的 δS^{34} 数值变化不定,分布弥散,

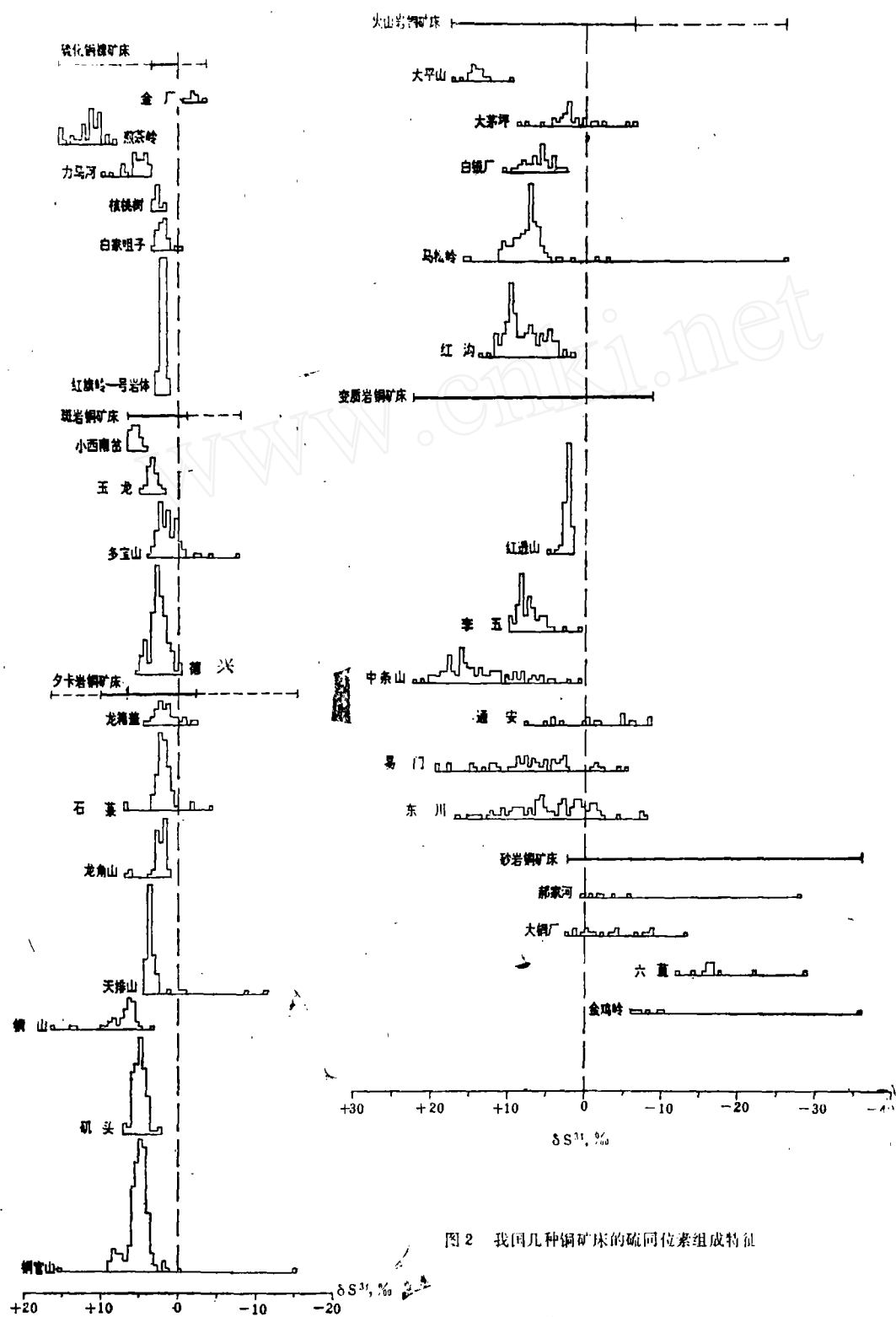
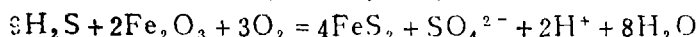


图2 我国几种铜矿床的硫同位素组成特征

都富集 S^{32} 同位素,在分布图上位于零点标准线右侧且离标准线较远,呈现一种连绵起伏、不高不低的波浪式分布形态。这种同位素特征既表明同位素分馏以动力学效应为主,又可以说明硫的多源性。所引的几个具体矿床是在植物茂密生长的环境中形成的,这点可由当地发育的煤系地层证明。植物残骸为微体生物的生存发展提供了优越条件。可以断定这种富集大量轻同位素 S^{32} 、 δS^{34} 数值变化大、数据呈波浪式分布等特点正是生物细菌作用的结果。在当地做为找矿标志之一的红层“褪色”现象,很可能就是在细菌还原硫酸盐时生成的硫化氢将原地的三氧化二铁还原成硫化亚铁的结果:



所列变质岩型铜矿均属产于沉积—变质岩或火山—沉积—变质岩中的层状、似层状矿床。矿床形成受沉积作用控制,并不同程度地受到区域变质作用的改造。它是介于砂岩型铜矿和火山岩型铜矿之间的一种独立的矿床类型,这种关系在硫同位素组成特征上也有反映:以变化范围宽而与砂岩铜矿相似,但富集 S^{34} 同位素,图形位置分布在零点线左侧;同位素组成既有波浪式分布规律又有塔形分布图象,体现了这类矿床的过渡性质。

红透山、李伍等矿床与岩浆无关,但也有类似内生矿床的硫同位素组成特征。这种硫的同质性是在变质作用时高温条件下硫质的均匀化作用所造成的,东川、易门、中条山等矿床具有广阔的 δS^{34} 范围,达到30%左右,可能是有地壳中多种来源硫存在,又一直未能发生均匀化作用的结果。变质岩铜矿的硫可以是均一的,也可能变化强烈(和分散在围岩中的硫化物相似,显示生物成因硫的特征),似取决于矿床的变质程度。

关于这几类矿床的硫源问题讨论如下:

地质证据和硫同位素组成特征都说明硫化铜—镍矿床的硫主要来自上地幔。一些矿床由于同化混染、硫化作用等,自地壳岩石圈攫取了部分硫。

砂岩铜矿的硫来自地壳岩石圈和海水;变质岩型铜矿的硫主要来自地壳岩石圈、部分来自海水,少量硫可能来自深源。两种类型矿床硫源相同,组成矿方式有别:前者以剥蚀、搬运、机械作用为主;后者以溶解、渗流等化学作用起主要作用。

关于斑岩铜矿、夕卡岩铜矿以及大部分火山岩铜矿的硫源问题着重讨论一下。几乎所有的研究者根据这几类矿床、尤其是根据斑岩型铜(钼)矿床的大量硫同位素资料(变化范围狭窄、接近陨硫硫、分布在世界各地的同类矿床同位素特点相近等),认为它们的硫来自上地幔。但是这种意见和一些地质认识及实际资料不相一致。首先如果认为这些与中—酸—中性岩浆源有成因关系的成矿物质来自上地幔,也就是无异于认为地幔深处有中—酸—中性岩浆甚至花岗岩岩浆存在(例如个旧、大厂、玉龙等矿床的母岩为花岗岩)。而多年积累的大量资料(包括同位素地质资料)证明,花岗岩类岩浆主要产生并赋存在地球的硅铝层内,鲍文提出的花岗岩岩浆是由地幔物质分异而成的设想已被否定。其次,这些矿床的 δS^{34} 虽然具有变化范围较窄、绝对值小、接近陨硫硫等特点,但是尚有接近10%的明显差异。这既有别于同位素成分变化强烈的地壳岩石圈的硫,但又显然不同于与来自地幔的基性—超基性岩关系密切的硫化铜—镍矿床的硫。图3列出了世界各地主要斑岩铜(钼)矿和硫化铜—镍矿床的 δS^{34} 变化范围(有同化混染的铜—镍矿床未列入)。两类矿床的区别是很明显的。氧、锆等同位素资料也证明它们的差别(见表3)。

因此我们认为这几类矿床中的硫,不是同位素成分更趋均一的上地幔而假定它是来源于地壳的下部更恰当一些。在那里进行的花岗岩化、混合岩化、深大断裂熔融再造作用以及如板块构造说所主张的地壳重溶等,总之地壳下部的高温条件引起的“均匀化作用”,足以使具有完全不同的同位素成分的原始含硫物质,最终成为同位素组分均一的岩浆物质。“均匀

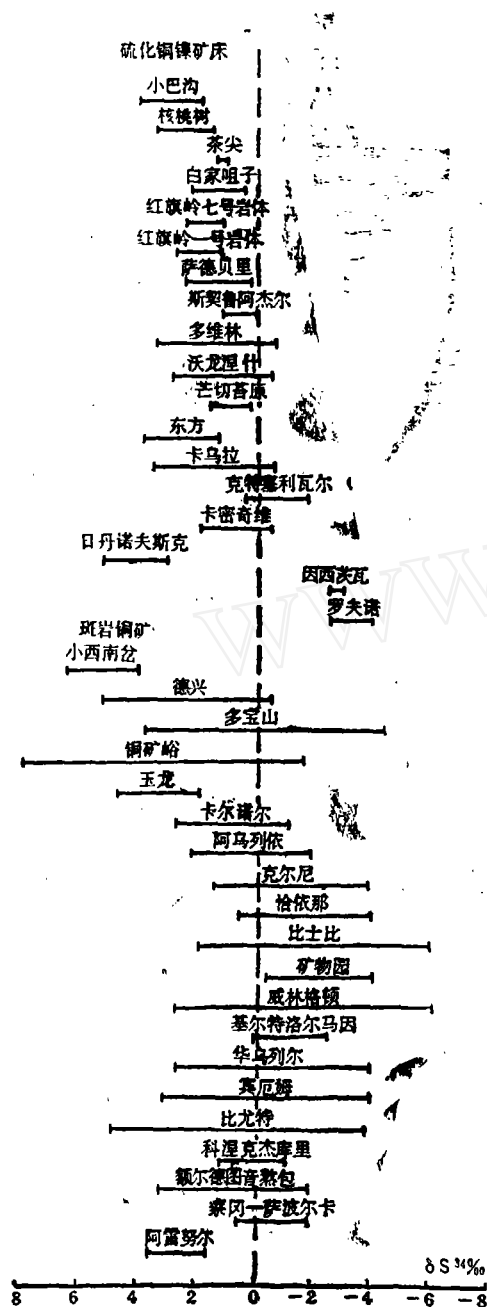


图3 硫化铜镍矿床、斑岩铜矿硫同位素组成对比

化作用”囊括的原始物质范围越广、含硫原子团的数量越多，最终均一物质的硫同位素组成就越接近地球原始硫成分，亦即接近陨石硫成分，达到我们在斑岩铜矿、夕卡岩铜矿、火山岩铜矿中所观察到的那样均匀的程度。

归纳上述，可以把我国六种类型铜矿床的硫源概括如下（参阅表3）：

①硫化铜—镍矿：以地幔为主要硫源地，少量由于硫化作用来自地壳岩石圈，不排除地壳下部的可能性。

②斑岩铜矿：以地壳下部为主要硫源地，不排除地幔的可能性。由于同化混染作用，少量来自地壳岩石圈。

③夕卡岩铜矿：以地壳下部为主要硫源地，由于交代作用有部分硫来自地壳岩石圈。

④火山岩铜矿：以地壳下部为主要硫源地，部分来自海水。

⑤变质岩铜矿：以地壳岩石圈为主要硫源地，少量来自地壳下部及海水。

⑥砂岩铜矿：以地壳岩石圈和海水为其硫源地。

四

在确定了硫源的特点之后，可以在此基础上进行矿床分类试探。

林格伦、尼格里等提出的内生矿床成因分类在地质界长期流传，影响很大。这个分类主要是根据成矿温度、压力、深度等因素；这些因素对矿床的形成会起很大影响，但它们只是矿床形成的外部条件，还不是矿床形成的决定因素。决定因素应该在于成矿物质的性质、特点、矿床的物质来源等内部

因素。不少人建议根据成矿物质来源划分矿床类型，徐克勤、张理刚等同志在这方面进行了有益的尝试。他们根据大量国外同位素地质资料，分别提出了内生矿床的分类方案。两种方案有许多共同之处，综合二者可为：

1.原生岩浆矿床类：成矿物质来源于地壳以下的上地幔，与基性—超基性岩浆或中性安山岩类岩浆及其分异产物的岩浆活动有直接关系。

2.混合岩浆矿床类：成矿物质来源于地壳硅铝层混合岩浆，与花岗岩化、混合岩化有关的各类矿床都包括在内。

我国六类铜矿床按硫源划分的成因分类

表 8

成因类型	矿床类别	硫源				δS^{34} 变化范围 ‰	主要地质作用	* Sr^{87}/Sr^{88}	δO^{18} ‰
		地幔	地壳下部	地壳岩石圈	海水				
同生沉积型 矿床	砂岩铜矿			—————		-36.0~+2.4	剥蚀搬运作用、 沉积作用、生物 作用、成岩作用、 地下水作用	0.707 ~0.729	+14~+19
岩源型 矿床	变质岩铜矿			—————		(-8.4)-5.2 ~+24.3	混合岩浆喷溢作 用、地下渗流水 作用、变质作用		+2.5 ~+12
混合岩浆 型矿床	火山岩铜矿	—————	-----			(-13.7)-5.9 ~+17.6	混合岩化作用、 花岗岩化作用、 深熔重熔作用、 侵入作用、喷溢 作用、同化交代 作用	0.700 ~0.719 (0.737)	+7~+14
	夕卡岩铜矿	—————				-5.8~+9.2			
	斑岩铜矿	—————				(-4.4)-1.6 ~+7.9			
原生岩浆型 矿床	硫化铜镍矿	—————	-----			(-3.3)-0.8 ~+3.2, (+18.6)	原生岩浆熔离作 用、分异作用、 侵入作用、结晶 作用、硫化作用、 同化作用	0.703 ~0.712	+5~+8

* 文献资料数据

3.岩源矿床类：成矿物质来源于地壳岩石圈，由地下卤水溶液深部环流时溶解、淋滤、迁移、富集等作用形成的矿床。

根据这一方案，我们对我国六种类型铜矿进行了分类，得到较好的效果，证明根据硫源进行铜矿床的成因分类是个应该注意的研究课题。

小 结

- 1.不同成因矿床的硫同位素组成的变化区间虽然彼此重叠，但它们的硫同位素组成分布特征仍有一定差异，恰当地运用这些特点，可以帮助我们确定矿床中硫的来源，从而为解决成矿物质来源，矿床成因等问题，提供重要依据。
- 2.同位素地质工作的成效，在很大程度上取决于地质工作的深度，因此在开展硫同位素地质研究工作时必须注意：①要有数量足够多的测试样品。②矿区内各种不同的地质体，都应采集有一些代表性的样品。③要进行详细的野外地质观察和室内地质研究工作，详尽了解、研究每个测试样品的地质特征。
- 3.合理的矿床成因分类方案具有重要的理论意义和实际意义。根据硫及其它成矿元素的来源进行矿床成因分类很有前景，应该引起足够的重视。