

试谈应用硫同位素资料 推断硫源时应注意的几个问题

——以我国两个前寒武纪层状铜矿床为例

王可南

近三十年来,硫同位素地质得到了广泛地发展和应用,并逐渐成为地质学中的一个专门学科。十多年来,我国积累了不少矿区的硫同位素资料,并用以解决了一些矿床地质问题,因此日益引起广大地质工作者的兴趣和注意。但是,在应用硫同位素资料时也应该看到,象其他学科一样,既有其独到之处,也有其不完备的一面。

本文是在研究云南和山西两个铜矿床的硫同位素资料时,在学习国内外硫同位素地质文献的基础上,根据个人的体会编写而成的。由于作者对硫同位素地质学处于初学阶段,错误之处,请指正。

一 应用硫同位素资料推断、解释硫源时应注意的几个问题

1.关于 δS^{34} 的问题 长期以来,在硫同位素组成的研究与解释工作中,由于观察到许多火成岩硫化物硫具有 $\delta S^{34} \approx 0\%$ 的同位素组成,因而,当矿床中硫化物硫的 δS^{34} 等于或近于零时,不论其地质条件如何,人们常习惯地把这种矿床的硫源归之于岩浆源或岩浆热液成因。但是,随着硫同位素研究工作的深入,情况并非完全这样。在这方面,洒井和大本等把硫同位素的研究推进了一步。根据大本的资料,在热液条件下,控制硫同位素变异的因素有:①矿液中全硫的同位素组成,②温度,③氧逸度,④矿液的pH值,⑤离子浓度。这五个因素可用下式表示:

$$\delta S^{34}_i = f(\delta S^{34}_0, T, fO_2, pH, I)$$

这样看来, δS^{34} 近于零的硫化物硫不一定为岩浆源,而 δS^{34} 等于或近于零的硫化物也无需从 $\delta S^{34}_0 = 0$ 的溶液中沉淀。

在变质作用均匀化的过程中,随着变质程度的加深,矿床中硫化物硫的 δS^{34} 值范围可能变窄,甚至有时可近于零。

总之,当矿石与陨硫铁的硫同位素组成相近时,不能简单地把这种硫化物硫统归于岩浆硫源,必须结合矿床的地质地球化学特征和同位素资料进行综合考虑,才可能把问题弄清。

2.关于 δS^{34} 为负值或正值的问题 当前,利用硫同位素资料解释矿床成因时,有时会遇到一种简单化的倾向。只要一看到硫同位素组成(δS^{34})出现负值,即断言其为生物成因。反之,只要一看到硫化物硫的 δS^{34} 为正值,就断言其为非生物成因。因此,讨论一下 δS^{34} 出现正值或负值的可能原因不是没有意义的。

首先应该说明:当硫酸盐还原细菌将 SO_4^{2-} 还原成 H_2S 时,发生同位素分馏。细菌成因硫的特点是:①在 H_2S 中 S^{32} 的含量要超过原始 SO_4^{2-} 。②在 H_2S 中 S^{32} 呈不同程度的富集。

其次,应该注意到,在自然界中,当细菌还原 SO_4^{2-} 而形成硫化物时需要区别沉积环境中的两种情况,即开放系统与封闭系统。在开放系统中,硫酸盐可源源不断地得到补充,这时与硫酸盐贮存所相比,产生的硫化

物将有恒定的 δS^{34} 。在封闭系统中,硫酸盐数量有限。此时产生的硫化物及剩下的硫酸盐的 δS^{34} 值都取决于硫酸盐贮存库反应的程度。换言之,在有限 SO_4^{2-} 储备的细菌还原过程中,随着愈来愈多的部分被还原为 H_2S ,而自身(残余的 SO_4^{2-})将愈来愈富集 S^{34} 。

当其继续还原时所形成的 H_2S 也相对地富集 S^{34} 。因此,越近晚期其硫化物硫较早期越富集 S^{34} 。这样看来,生物成因硫 δS^{34} 不仅可以出现负值,也可以出现正值。就全部生物反应来说,有迹象表明,在地球历史上,前寒武纪晚期的反应产物中优先富集轻硫同位素的变化可能比现代为小。

桑斯特(Sangster)发现各个地质时代古海水的 SO_4^{2-} 与同时代层状硫化物硫同位素间有着一种明显的平行关系。即矿床硫化物与海水硫酸盐相比,一般是 S^{34} 减少。 δS^{34} 平均大约减少12%或17%。佐佐木明等认为在同位素交换平衡反应中,硫酸盐与硫化物之间的同位素分离可以达到与同位素动力学效应同样大、甚或更大的程度。例如在 $H_2S^{34} + S^{34}O_4^{2-} \rightarrow H_2S^{32} + S^{34}O_4^{2-}$ 反应中,当25°C时,其平衡常数大约为1.07。即硫化氢与 SO_4^{2-} 平衡时富集 S^{32} 可多至7%。如果温度变化至100°C,200°C与300°C时,在 H_2S 中 S^{32} 的富集程度相应为5%,3%至2%。至于介质中pH和 fO_2 对硫同位素分馏作用的影响,根据大本的资料,在水溶硫化物之间及水溶硫化物与沉淀的硫化物之间达到化学与同位素平衡条件下,在250°C时 fO_2 增加一个对数单位或pH增加一个单位会使 δS^{34} 值降低约20%。在低温条件下由于硫同位素富集系数较大, fO_2 或pH改变一个单位所能引起的 δS^{34} 变化将更大。由此可见,造成矿床中硫化物硫的 δS^{34} 为正值或负值的因素较多,必须对具体问题作具体分析。

3.关于海底火山硫源的问题 假如某些层状硫化物矿床是海底火山活动的产物,那么这种化学体系的硫化物矿化作用一定会受到海水较大的影响,因为海水含有较高浓度

的 SO_4^{2-} 。如果海底火山喷发,这时火山硫可以喷入海水中,但与海水中的硫相比,其数量是微小的;如果仅属海底火山喷气性质,因其压力较小,火山硫喷入量将更少,这种化学体系中从海水加入的硫必将占主导地位。此时海水硫酸盐在层状硫化物矿床的形成过程中就可能起着重要作用。这样看来,鉴别海底火山硫源的标志,与其说是硫同位素方面的,勿宁说是地质学方面的。就是说,只有当层状矿床具有充分的地质和地球化学证据,可说明其与海相火山岩有密切联系时,才可肯定其有火山硫源存在。但即使在这种情况下,也难以排除海水硫酸盐对层状硫化物矿床硫同位素组成的控制作用。由此可见,如果把一些基本上缺乏火山物质或微含火山物质的海相沉积岩中的层状硫化物矿床,仅仅根据硫同位素数据,统统解释为火山硫源,这种论断似嫌牵强附会,依据不足,甚至会得出错误的结论。

二 矿床实例

1.云南东川铜矿床 该矿床赋存于前寒武系昆阳群中。昆阳群为一套浅变质岩系,一般泥质岩仅达到绢云母化的程度。铜矿床主要产于由紫色层到白云岩之间的过渡部位。在白云岩中铜矿石常具有迭层石(古藻)的明显痕迹。根据44个硫同位素测定资料, δS^{34} 的变化范围较大,为-3.8%至+14.5%,平均值+4.2%,以富集重硫(占总数86%)为特点。自过渡层起至白云岩顶部,一般沿层分布的铜硫化物越向上部越富集重硫(S^{34}),表现了 δS^{34} 的岩性(岩层)控制特征。按自下而上的顺序,各层数值如下:

过渡层底部层状铜矿床:七个铜硫化物硫的测定资料, δS^{34} 平均值为+0.8%。

白云岩底部层状铜矿床:五个铜硫化物硫的测定资料, δS^{34} 平均值为+4.2%。

白云岩中部层状铜矿床:六个铜硫化物硫的测定资料, δS^{34} 平均值为+9.8%。

在同一矿层中,一般裂隙矿中硫化物硫的 δS^{34} 值多大于沿层分布的硫化物硫的 δS^{34} 值,又表现了 δS^{34} 的构造控制特征。结合地质条件分析,上述资料说明了以下几

个问题。

①海水硫酸盐控制着层状铜矿床的主要硫源：硫在海洋中是一个重要元素，它仅次于 Cl^- 、 Mg^{++} 和 Ca^{++} ，而居于第四位，古代海洋与现代海洋情况可能在某些方面有所不同，但海水硫的重要意义未必是可疑的。由于海水中硫的数量远远大于火山硫的数量，可以预料，层状铜矿的硫同位素组成主要受海水组成的控制。

②细菌还原海水硫酸盐可能是本区铜矿床硫化物的主要形成方式：由于本区含矿白云岩中选层石颇为发育，常形成铜矿石中的马尾丝构造和同心圆构造（沿同心圆藻的纹理分布有铜矿物），故生物成因硫的重要意义就比较明显了。这是因为当藻类死亡后，被掩埋的藻礁富含有机质并饱和着硫酸盐的海水，造成了硫酸盐还原细菌得以繁殖的一种理想培养基。由于细菌使藻类腐烂而产生硫化氢、二氧化碳和沼气等气体，故腐烂的藻类是硫化氢的重要来源，而硫化氢容易使游离的金属结合，形成金属硫化物沉积。所以，在解释本区铜矿床的硫源时，忽视海水硫酸盐的重要作用和矿床中藻类化石的存在是不易得出正确结论的。

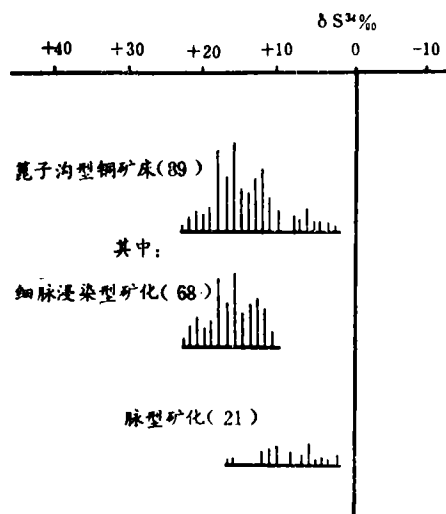
③在成岩过程中，细菌还原海水 SO_4^{2-} 的

结果，使残余溶液中 SO_4^{2-} 愈来愈富集 S^{34} ；当其继续还原时，所形成的 H_2S 也相对地富集 S^{34} ，造成裂隙中铜硫化物较沿层分布的铜硫化物硫 δS^{34} 偏高的现象。

在浅变质过程中，铜铁硫化物发生了溶解、迁移与再沉淀。由于轻硫同位素较重硫同位素反应得快一些，反应生成物与原来物质比较，富集轻硫同位素。因而，造成本区有的白云石英英脉中的块状铜硫化物硫（与层状矿相比） δS^{34} 偏低的现象。诚然，在一些非生物成因矿床中，晚期硫化物比早期硫化物富集 S^{34} 的现象也是不容忽视的。

2. 山西篦子沟铜矿床 该矿床赋存于中条群篦子沟组中。据华北地质研究所铜组的资料，“含矿岩石主要为变泥质白云质灰岩、变钠质（层）凝灰岩和变炭质半泥质岩等。其原始沉积环境为浅海湾沉积，其区域变质相属绿帘角闪岩相”。“根据矿脉中

黄铁矿、黄铜矿和石英的八个样品爆裂法测定的成矿温度主要区间为 $225\sim 360^\circ\text{C}$ 。黄铜矿与磁黄铁矿，黄铜矿与斑铜矿，黄铜矿与闪锌矿的固溶体分离温度范围为 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 之间。硫同位素组成特征是： δS^{34} 均为正值，总的分散范围为 $+0.2\%\sim +21.0\%$ ，不出现明显的塔式峰值和波浪式变化（见图），而在 $+8.8\%\sim +16.8\%$ 间有一个相对集中区间。 $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ 的变化百分率为2%”。值得注意的是，代表早期“热液”成矿作用的 M_2 型矿化 δS^{34} 为正值，分散范围为 $+9\%\sim +21\%$ ，平均为 $+14.1\%$ ；而代表晚期“热液”成矿作用的 M_3 型矿化 δS^{34} 亦为正值，但明显地较前者为小。其分散范围为 $+0.2\%\sim +14.3\%$ ，平均为 $+6.6\%$ 。从早期到晚期，两种矿化类型的 S^{34} 含量相对有所减少，轻硫有所增加。在分析这一矿床时，首先要看到它本身的地质特点。由于该矿床处于中等变质程度，在区域变质所产生的硫同位素均匀化过程中，可能使 δS^{34} 的变化范围有一定程度的缩小。换言之，矿床形成初期的 δS^{34} 分析范围可能比现在为大。如果这种推断是合理的，那么可以设想，这种硫同位素组成颇具沉积矿床的特征。考虑到篦



篦子沟型铜矿床硫同位素组成特征
(竖线代表样品数，每一毫米代表一个样品；
括号内的数字为样品总数)
(引自《华北地质科技情报》，1977年第1期)

子沟组的相邻岩层中有迭层石、并含有丰富的古微体植物化石,故海水硫酸盐对铜矿床的硫同位素控制作用及细菌(生物)还原海水硫酸盐的可能性,未必完全排除。当然,从理论上讲,也存在着硫同位素交换平衡反应的可能性。

其次,该铜矿床与黑色岩系有一定关系。重要矿体几乎无例外地与富含碳质的黑色片岩紧密相伴。黑色片岩含碳质较高,这样无论在沉积或变质过程中,都会造成一种 E_h 值或 fO_2 值较低的环境。在变质副热液条件下,这可能是造成篦子沟型层状铜矿床 M_2 型铜矿硫化物的 δS^{34} 偏高的一个重要原因。至于 M_3 型铜矿化较 M_2 型铜矿化相对富集轻硫同位素的现象,可能因轻硫比重硫更易再活化、迁移所致。

第三,海底火山作用与篦子沟型铜矿床存在着空间联系,但在硫同位素组成上究竟有哪些明显反映,现在还不清楚。因为所谓火山—沉积变质矿床纵有少量火山硫存在,但与海水硫相比是微不足道的。

综上所述,篦子沟型铜矿床的硫同位素组成主要反映了沉积—变质矿床的特征,而不具明显的火山硫源特点。

三 结 语

硫同位素地质学是一门正在迅速发展的学科,象许多新兴学科一样,有其广阔的发展远景。为了正确的应用硫同位素资料,在解释硫同位素组成时必须密切结合地质背景,综合考虑各种影响因素,才能达到预期的效果。

本文主要叙述了我国两个前寒武系层状铜矿床的硫同位素组成资料。这两个矿床分别处于我国南北两地。一个与紫色岩层有一定联系,一个与黑色岩系有关,一个与含藻碳酸盐岩有关,一个与含凝灰质的沉积岩有一定联系,一个仅遭受低级变质作用,一个已达到中级变质程度。虽然二者间有这样多的差异,但它们都反映了沉积—变质铜矿床的特点,都反映了海水硫酸盐对层状铜矿床硫同位素组成的控制作用,都反映了在成岩和变质作用阶段因 fO_2 和 pH 等不同条件

而在裂隙铜矿中 δS^{34} 所具有的定向变异规律。

最后应该说明,作者对铜质或部分铜质可能来源于火山作用或与火山作用有某些联系的见解并无完全排斥之意。但是认为,仅凭藉与其他矿床的已有硫同位素组成数据进行对比是难以得出这种结论的。因此作者认为,目前可把这类铜矿床泛称为沉积—变质矿床,而不宜统称为火山—沉积变质铜矿床。

本文初稿承冶金工业部地质研究所同位素地质研究室孙延绵、陈民扬二同志审阅并提出了宝贵意见,谨此致谢。

参 考 资 料

- (1) 桂林冶金地质研究所同位素地质研究室: 怎样应用硫同位素组成判断金属矿床硫源,《地质与勘探》1977年第4期。
- (2) 张理刚: 硫同位素在地质科学上的应用,《中南地质科技情报》1974年第4期(增刊)。
- (3) 桂林冶金地质研究所变质岩铜矿专题组: 东川铜矿的地层岩石特征及其与成矿的关系,《地质与勘探》1975年第4期。
- (4) 华北地质研究所铜矿组: 中条山前寒武纪地层和铜矿的同位素地质年龄的初步分析,《华北地质科技情报》1977年第1期。
- (5) 华北地质研究所铜矿组: 从硫同位素特征探讨篦子沟层状铜矿床的成因,《华北地质科技情报》1977年第1期。
- (6) 《稳定同位素地质译文集》,1974,地质出版社。
- (7) J. 霍夫斯: 《稳定同位素地球化学》,1976,科学出版社。
- (8) 北京大学地理系、桂林冶金地质研究所: 《硫同位素地质译文集》,1975。
- (9) 佐佐木明等: 某些同生硫化物矿床与海水硫酸根之间同位素交换的证据,《地质地球化学》1976年第8期。

