同位素地质

热液系统的物理化学性质和硫同位素演化

——$\lg f_{O_2}$—pH—δS_i^{34}图解的原理、用途与使用方法

中国科技大学　程伟基　支霞臣

硫同位素研究是推断矿床硫源，进而划分成矿类型的常用工具。以往多采用简单的统计类比法。该法以假设硫化物硫同位素组成 δS^{34} 等同于成矿热液硫同位素组成 $\delta S_{\Sigma S}^{34}$ 为前提，将未知成因矿床的硫化物 δS^{34} 值与自然界各地质体 δS^{34} 的统计分布进行简单比较，凡 δS^{34} 变化小且近零值的矿床，为岩浆热液矿床；凡 δS^{34} 值变化大且偏离零值的矿床，则为生物或沉积成因。然而，实际上常出现令人困扰的情况：有些类型相同的矿床，其 δS^{34} 值却大不相同；相反，类型各异，δS^{34} 值又相同；此外，不少矿床 δS^{34} 值范围介于上述不同类型矿床之间，似乎并无规律可循。

酒井（Sakai）首先对上述假设提出异议，指出矿物 δS^{34} 值不一定等于沉淀这些矿物的热液 $\delta S_{\Sigma S}^{34}$ 值，而受热液温度和 pH 的影响[1]。大本（Ohmoto）进一步推导了热液 $\delta S_{\Sigma S}^{34}$ 值及其物理化学性质对矿物 δS^{34} 值的函数关系式，并首创 $\lg f_{O_2}$ - pH - δS_i^{34} 图解应用于实际，把关于成矿机理的热化学解释与硫同位素研究有机地结合起来，从而揭示了成矿过程与矿物 δS^{34} 变异的本质联系。[2,3]

本文介绍 $\lg f_{O_2}$ - pH - δS_i^{34} 图解的主要原理和一般用途，并举例说明其使用方法。同时，作者还采用新近发表的热力学数据，编制出适用于 DJS - 8 机的 FORTRAN 计算程序，作出了不同热液性质下的 $\lg f_{O_2}$ - pH - δS_i^{34} 图，以资应用（详见[4]）。

热液系统中含硫原子团的化学平衡

矿物 δS^{34} 值是一定热液地球化学作用必然的抑或偶然的结果？这是要解决的主要问题。已知热液系统中含硫原子团和其他原子团之间发生着化学反应，同时又发生着同位素交换反应，并且无论 S^{32}、S^{34} 的化学行为是一致的。于是，上述问题转化为：两者之间有否联系？若有，则是否共受系统物理化学性质的制约？本节先讨论化学平衡。

包裹体成分研究表明，热液中主要水溶含硫原子团是 H_2S、HS^-、SO_4^{2-}、HSO_4^-、KSO_4^-，以及 $NaSO_4^-$（平衡热力学计算结果与此相吻）。写出它们的化学平衡方程式：

$$H_2S\,(\text{水溶}) \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad (1)$$

$$2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2S\,(\text{水溶}) + 2O_2 \qquad (2)$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad (3)$$

$$KSO_4^- \rightleftharpoons K^+ + SO_4^{2-} \qquad (4)$$

$$NaSO_4^- \rightleftharpoons Na^+ + SO_4^{2-} \qquad (5)$$

各式平衡常数为 K_1、K_2、K_3、K_4 和 K_5（K 的下标为文中化学方程式的编号，下同）。又设 x_i 为第 i 类含硫原子团对液相总硫的摩尔分数，即：$x_i = m_i/m_{\Sigma S}$；设 γ_i 为 i 类原子团的活度系数。则据化学平衡质量作用定理，有：

$$x_{H_2S} = \frac{1}{C} \qquad (7)$$

$$x_{HS^-} = \frac{K_1 \cdot \gamma_{H_2S}}{C \cdot a_{H^+} \cdot \gamma_{HS^-}} \qquad (8)$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$x_{SO_4^{2-}}=\frac{(f_{O_2})^2\cdot\gamma_{H_2S}}{C\cdot K_2\cdot(a_{H^+})^2\cdot\gamma_{SO_4^{2-}}} \tag{9}$$

$$x_{HSO_4^-}=\frac{(f_{O_2})^2\cdot\gamma_{H_2S}}{C\cdot K_2\cdot K_1\cdot a_{H^+}\cdot\gamma_{HSO_4^-}} \tag{10}$$

$$x_{KSO_4^-}=\frac{(f_{O_2})^2\cdot m_{K^+}\cdot\gamma_{K^+}\cdot\gamma_{H_2S}}{C\cdot K_2\cdot K_4\cdot(a_{H^+})^2\cdot\gamma_{KSO_4^-}} \tag{11}$$

$$x_{NaSO_4^-}=\frac{(f_{O_2})^2\cdot m_{Na^+}\cdot\gamma_{Na^+}\cdot\gamma_{H_2S}}{C\cdot K_2\cdot K_5\cdot(a_{H^+})^2\cdot\gamma_{NaSO_4^-}} \tag{12}$$

其中，

$$C=1+\frac{K_1\cdot\gamma_{H_2S}}{a_{H^+}\cdot\gamma_{HS^-}}+\left(\frac{(f_{O_2})^2\cdot\gamma_{H_2S}}{K_2\cdot(a_{H^+})^2}\right)\left(\frac{1}{\gamma_{SO_4^{2-}}}+\frac{a_{H^+}}{K_3\cdot\gamma_{HSO_4^-}}+\frac{m_{K^+}\cdot\gamma_{K^+}}{K_4\cdot\gamma_{KSO_4^-}}+\frac{m_{Na^+}\cdot\gamma_{Na^+}}{K_5\cdot\gamma_{NaSO_4^-}}\right) \tag{13}$$

上面各式中，平衡常数 K_i 是温度 T 的函数，

$$\lg K_i=-\frac{\Delta G_{f,T}}{2.303RT} \tag{14}$$

这里，$\Delta G_{f,T}$ 是温度 T 时生成物与反应物标准生成自由能之差；R 是气体常数，由此可算得给定温度下的 K_i 值（表 1）。活度系数 γ_i 是温度和离子强度 I 的函数，

表 1

文中编号	化学反应方程式	平衡常数 lg$K$					参考文献
		150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	
1	$H_2S=H^++HS^-$	-6.71	-7.09	-7.61	-8.27	-8.95	a
	$HS^-=H^++S^{2-}$	-11.30	-11.26	-11.43	-11.79	-11.56	a
2	$2H^++SO_4^{2-}=H_2S+2O_2$	-79.31	-67.13	-57.10	-48.55	-41.00	b
3	$HSO_4^-=H^++SO_4^{2-}$	-3.74	-4.49	-5.41	-7.06	-9.20	b
4	$KSO_4^-=K^++SO_4^{2-}$	-1.60	-1.94	-2.40	-3.00	-4.00	b
5	$NaSO_4^-=Na^++SO_4^{2-}$	-1.60	-1.94	-2.40	-3.00	-4.00	b
17	$FeS_2=FeS+1/2S_2$	-10.27	-8.45	-6.98	-5.75	-4.71	c
18	$3FeS_2+2O_2=Fe_3O_4+3S_2$	40.28	37.48	35.22	33.35	31.80	c
19	$2FeS_2+3/2O_2=Fe_2O_3+2S_2$	34.46	31.54	29.22	27.36	25.73	c
20	$3FeS+2O_2=Fe_3O_4+3/2S_2$	71.08	62.84	56.15	50.60	45.94	c
21	$2Fe_3O_4+1/2O_2=3Fe_2O_3$	22.83	19.64	17.22	15.38	13.60	c
22	$5CuFeS_2+S_2=Cu_5FeS_4+4FeS_2$	14.23	11.09	8.62	6.61	4.92	c
24	$H_2S(aq)+1/2O_2=H_2O(e)+1/2S_2$	20.00	17.53	15.30	13.60	12.50	b
35	$3KAlSi_3O_8+2H^+=KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$	8.91	8.49	8.12	7.82	7.60	b
36	$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+2H^++3H_2O=3AlSi_2O_5(OH)_4+2K^+$	7.96	7.04	6.20	5.44	4.90	b
39	$CaCO_3=Ca^{2+}+CO_3^{2-}$	-10.25	-11.37	-12.72	-14.10	-15.50	b
40	H_2CO_3（表观）$=H^++HCO_3^-$	-6.73	-7.08	-7.63	-8.86	-10.20	b
41	$HCO_3^-=H^++CO_3^{2-}$	-10.33	-10.73	-11.24	-11.83	-12.40	b
43	$MnCO_3+SiO_2=MnSiO_3+CO_2$	-1.63	-0.51	0.40	1.14	1.76	c
44	$MnS+CO_2+1/2O_2=MnCO_3+1/2S_2$	17.44	14.61	12.32	10.44	8.86	c
45	$MnS+SiO_2+1/2O_2=MnSiO_3+1/2S_2$	15.81	14.10	12.72	11.58	10.62	c
48	$PbS+2O_2=PbSO_4$	83.07	72.33	63.66	56.49	50.48	c
49	$CaSO_4+CO_2=CaCO_3+1/2S_2+3/2O_2$	-74.39	-65.44	-58.20	-52.22	-47.20	c
51	$SO_2(g)+H_2O(g)=H_2S(g)+3/2O_2(g)$	-59.94	-53.18	-47.70	-43.19	-39.39	c

注：表中 lgK_i 值 a．按林传仙等资料（待发表）计算；b．按［2］文数据；c．按［5］文资料计算得。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\lg\gamma_i = -\frac{AZ_i^2 I^{1/2}}{1+\mathring{a}bI^{1/2}} + \lg\gamma_{H_2CO_3} \tag{15}$$

这里，A和b是依赖温度的Debye-Hückel系数；Z_i是离子电价；$\mathring{a}$是离子有效直径系数，由此可算得给定温度和离子强度下的γ_i值。

这样，归根结底，（7）～（13）式中x_i取决于热液物理化学性质，有$x_i = f(T、f_{O_2}、pH、I)$。

我们若选用f_{O_2}和pH为坐标，而给定T和I值，编制计算程序，就可作出各T、I条件下的$\lg f_{O_2} - pH - x_i$图。图1为$T = 300℃$，$I = 1$条件下的$\lg f_{O_2} - pH - x_i$图，其他条件下x_i等值线趋势相同。由图可见有三类原子团各占优势的稳定区，其中f_{O_2}和（或）pH变化对平衡不会有很大影响；但在三类原子团均以较大比例共存区域，f_{O_2}和（或）pH的稍微变化都会明显改变各类原子团的x_i值。了解此点十分重要，因将如下文讨论，δS_i^{34}变化与x_i变化密切相关。

为了简便，常用另一参数代替x_i。定义R'为水溶含硫原子团氧化—还原比，即

$$R' = \frac{x_{\Sigma SO_4}}{x_{H_2S} + x_{HS^-}} \tag{16}$$

代入（7）～（12）式，可得各T、I条件下的$\lg f_{O_2} - pH - R'$图。如图2，在$R' = 1$及附近，即是氧化态和还原态水溶含硫原子团比例相当区域，f_{O_2}和（或）pH的稍微变化，即极大影响它们的平衡。

上面围绕水溶含硫原子团的化学平衡讨论，涉及了液、气两态。下面讨论硫化矿物的化学平衡。以主要作为δS^{34}测定样品和常见共生关系的Fe－Cu－S－O矿物为例，化学反应方程式有：

$$FeS_2 = FeS + 1/2S_2 \tag{17}$$

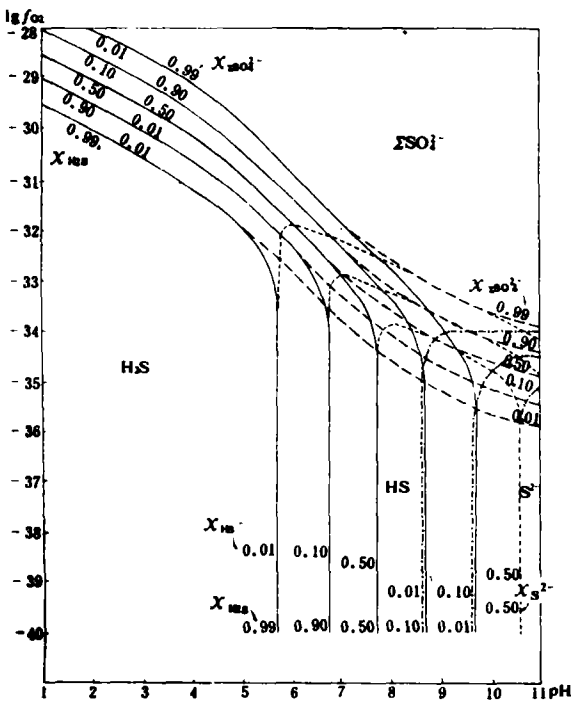


图1　水溶含硫原子团摩尔分数（x_i）$\lg f_{O_2}$－pH关系图
$T = 300℃$，$I = 1.0$

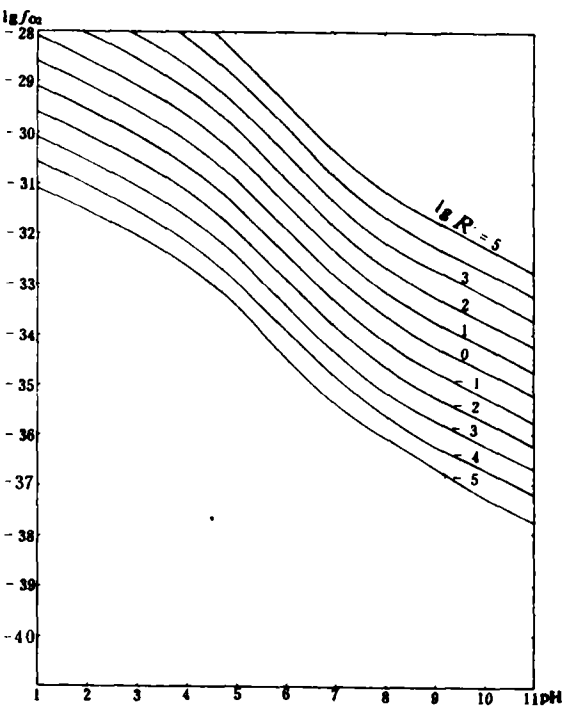


图2　水溶含硫原子团氧化还原态比率（R'）$\lg f_{O_2}$－pH关系图
$T = 300℃$，$I = 1.0$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$3FeS_2 + 2O_2 = Fe_3O_4 + 3S_2 \quad (18)$$

$$2FeS_2 + 3/2O_2 = Fe_2O_3 + 2S_2 \quad (19)$$

$$3FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + 3/2S_2 \quad (20)$$

$$2Fe_3O_4 + 1/2O_2 = 3Fe_2O_3 \quad (21)$$

$$5CuFeS_2 + S_2 = Cu_5FeS_4 + 4FeS_2 \quad (22)$$

平衡常数以 K_{17}～K_{22}记（表1）。如对（17）式有：

$$K_{17} = (f_{S_2})^{1/2} \quad (23)$$

又，系统中液、气两态组元的化学平衡关系还有：

$$H_2S(\text{水溶}) + 1/2\,O_2 = H_2O(\text{液}) + 1/2S_2 \quad (24)$$

该式平衡常数为K_{24}。按质量作用定理有：

$$f_{S_2} = (K_{33} \cdot x_{H_2S} \cdot m_{\Sigma S} \cdot \gamma_{H_2S})^2 \cdot f_{O_2} \quad (25)$$

式中$m_{\Sigma S}$是液相总硫浓度。将（25）式代入（23）式，仍以f_{O_2}、pH为变量编制计算程序，即得一定T、I、$m_{\Sigma S}$条件下FeS_2与FeS共生界线。同理，可作（18）～（22）式中共生矿物界线（图3）。

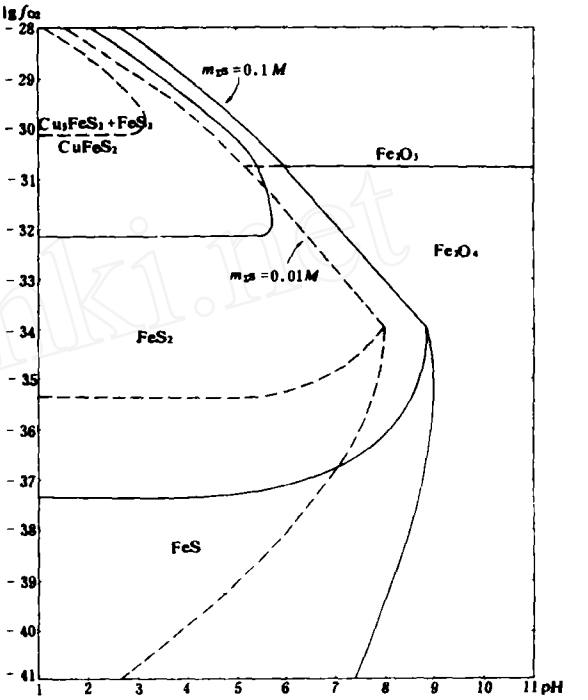


图3　Fe－Cu－S－O体系矿物稳定场
lgf_{O_2}－pH关系图
T=300℃；　I=1.0

以上讨论定量表明了热液物理化学性质对化学平衡关系的制约，任何物理化学参数的变化均导致水溶含硫原子团相对浓度、矿物稳定场及其共生关系的改变。

热液系统中的硫同位素平衡

设$\delta S^{34}_{\Sigma S}$在热液总硫平均同位素组成，可以各水溶含硫原子团δS^{34}_i的质量加权平均表示：

$$\delta S^{34}_{\Sigma S} = \delta S^{34}_{H_2S} \cdot x_{H_2S} + \delta S^{34}_{HS^-} \cdot x_{HS^-} + \delta S^{34}_{SO_4^{2-}} \cdot x_{SO_4^{2-}} + \delta S^{34}_{HSO_4^-} \cdot x_{HSO_4^-} + \delta S^{34}_{KSO_4^-} \cdot x_{KSO_4^-} + \delta S^{34}_{NaSO_4^-} \cdot x_{NaSO_4^-} \quad (26)$$

若以$\delta S^{34}_{H_2S}$作参照，那末同位素平衡条件下，其他水溶含硫原子团或同温度下从该热液中沉淀的硫化矿物δS^{34}_i值均可表达为：

$$\delta S^{34}_i = \delta S^{34}_{H_2S} + \Delta^i_{H_2S} \quad (27)$$

显然，$\Delta^{H_2S}_{H_2S} = 0$，$\Delta^i_{H_2S}$称作i类含硫原子团对H_2S的硫同位素富集系数。将（27）式代入（26）式，得：

$$\delta S^{34}_i = \delta S^{34}_{\Sigma S} + \Delta^i_{H_2S} - [(\Delta^{HS^-}_{H_2S} \cdot x_{HS^-}) + (\Delta^{SO_4^{2-}}_{H_2S} \cdot x_{SO_4^{2-}}) + (\Delta^{HSO_4^-}_{H_2S} \cdot x_{HSO_4^-}) + (\Delta^{KSO_4^-}_{H_2S} \cdot x_{KSO_4^-}) + (\Delta^{NaSO_4^-}_{H_2S} \cdot x_{NaSO_4^-})] \quad (28)$$

根据同位素分馏原理，在平衡条件下相对富集系数$\Delta^i_{H_2S}$与分馏系数$\alpha^i_{H_2S}$的关系为：

$$\Delta^i_{H_2S} = 1000\ln\alpha^i_{H_2S} \quad (29)$$

而$\alpha^i_{H_2S}$是温度的函数，它们通过含硫原子团振动频率资料并结合实验研究获得，所以，$\Delta^i_{H_2S}$也是温度的函数（表2）。

由于$\Delta^{HS^-}_{H_2S} \approx 0$；　$\Delta^{SO_4^{2-}}_{H_2S} = \Delta^{HSO_4^-}_{H_2S} = \Delta^{KSO_4^-}_{H_2S} = \Delta^{NaSO_4^-}_{H_2S}$

所以，（28）式简化为：

$$\delta S^{34}_i = \delta S^{34}_{\Sigma S} + \Delta^i_{H_2S} - \Delta^{SO_4^{2-}}_{H_2S} \cdot x_{\Sigma SO_4} \quad (30)$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

含硫化合物对 H_2S 的硫同位素平衡相对富集系数　　表 2

化合物	$\Delta^{i}_{H_2S}=\frac{A}{T^2}\times10^6+\frac{B}{T}\times10^3+C$			温度（℃）				
	A	B	C	150	200	250	300	350
H_2S (aq.g)	0			0	0	0	0	0
HS^-	−0.06 ± 0.15		−0.6	−0.94 ± 0.84	−0.87 ± 0.67	−0.82 ± 0.55	−0.78 ± 0.46	−0.75 ± 0.39
S^{2-}	−0.21	−1.23	−1.23	−5.31	−4.77	−4.35	−4.02	−3.74
SO_4^{2-} 硫酸盐	5.26		6.0 ± 0.5	35.38 ± 0.5	29.5 ± 0.5	25.2 ± 0.5	22.0 ± 0.5	19.5 ± 0.5
S	−0.16		±0.5	−0.9 ± 0.5	−0.7 ± 0.5	−0.6 ± 0.5	−0.5 ± 0.5	−0.4 ± 0.5
SO_2	4.70		−0.5 ± 0.5	25.7 ± 0.5	20.5 ± 0.5	16.7 ± 0.5	13.8 ± 0.5	11.6 ± 0.5
FeS_2	0.40 ± 0.08			2.2 ± 0.4	1.8 ± 0.4	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2
FeS	0.10 ± 0.05			0.6 ± 0.3	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1
ZnS	0.10 ± 0.05			0.6 ± 0.3	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1
$CuFeS_2$	−0.05 ± 0.08			−0.3 ± 0.4	−0.2 ± 0.4	−0.2 ± 0.3	−0.2 ± 0.2	−0.1 ± 0.2
Cu_5FeS_4	−0.25 ± 0.1			−1.4 ± 0.6	−1.1 ± 0.4	−0.9 ± 0.4	−0.8 ± 0.3	−0.6 ± 0.3
PbS	−0.63 ± 0.05			−3.5 ± 0.3	−2.8 ± 0.2	−2.3 ± 0.2	−1.9 ± 0.2	−1.6 ± 0.1
HgS	−0.7 ± 0.1			−3.9 ± 0.6	−3.1 ± 0.4	−2.6 ± 0.4	−2.1 ± 0.3	−1.8 ± 0.3
CuS	−0.4 ± 0.1			−2.2 ± 0.6	−1.8 ± 0.4	−1.5 ± 0.4	−1.2 ± 0.3	−1.0 ± 0.3
Cu_2S	−0.75 ± 0.1			−4.2 ± 0.6	−3.3 ± 0.4	−2.7 ± 0.4	−2.3 ± 0.3	−1.9 ± 0.3
Ag_2S	−0.8 ± 0.1			−4.5 ± 0.6	−3.6 ± 0.4	−2.9 ± 0.4	−2.4 ± 0.3	−2.1 ± 0.3

注：表中 $\Delta^{i}_{H_2S}$ 值均据〔3〕文资料计算

再据（16）式，又可改写为：

$$\delta S_i^{34}=\delta S_{\Sigma S}^{34}+\Delta^{i}_{H_2S}-\Delta^{SO_4^{2-}}_{H_2S}\cdot\left(\frac{R'}{1+R'}\right)\qquad(31)$$

如前所述，上式中 $\Delta^{i}_{H_2S}$ 是 T 的函数；R' 是 T、f_{O_2}、pH 和 I 的函数，故归根结底

$$\delta S_i^{34}=f\ (\delta S_{\Sigma S}^{34},T,f_{O_2},\mathrm{pH},I)\qquad(32)$$

由此可见，热液系统的硫同位素平衡亦受系统的物理化学性质的制约，矿物 δS^{34} 值并不简单地等于热液 $\delta S_{\Sigma S}^{34}$ 值。同样，我们以 f_{O_2}、pH 为坐标，编制计算程序，即得给定 T、I 和 $\delta S_{\Sigma S}^{34}$ 条件下的 $\lg f_{O_2}-\mathrm{pH}-\delta S_i^{34}$ 图。一般仍以 $\delta S_{H_2S}^{34}$ 为参照。据（31）式，对 $\delta S_{H_2S}^{34}$ 值来说，有

$$\delta S_{H_2S}^{34}=\delta S_{\Sigma S}^{34}-\Delta^{SO_4^{2-}}_{H_2S}\left(\frac{R'}{1+R''}\right)\qquad(33)$$

图 4 为 $\lg f_{O_2}-\mathrm{pH}-\delta S_{H_2S}^{34}$ 图。显然，在硫同位素平衡条件下，由（27）式和 Δ_{H_2S} 资料，可将 $\delta S_{H_2S}^{34}$ 等值线转化为其他 i 类原子团 δS_i^{34} 等值线。

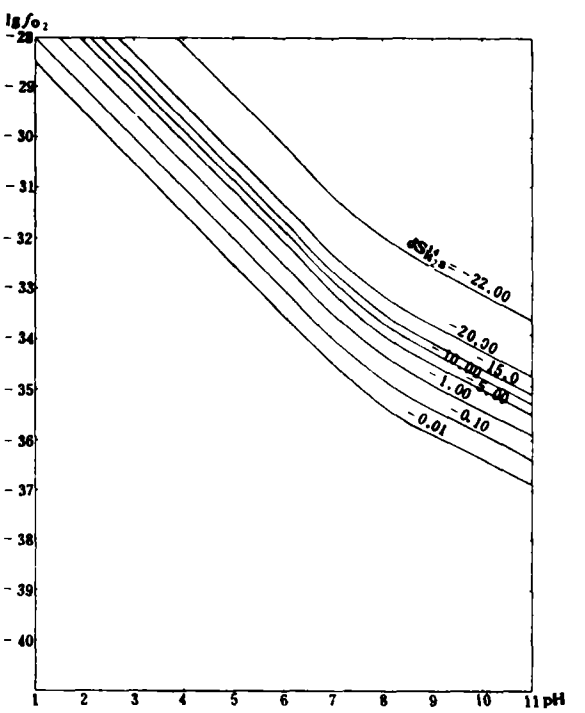


图 4　含硫原子团硫同位素组成（δS_i^{34}）$\lg f_{O_2}-\mathrm{pH}$ 关系图

$T=300$℃；$I=1.0$；$\delta S_{\Sigma S}^{34}=0$（‰）

$\lg f_{O_2}-\mathrm{pH}-\delta S_i^{34}$ 图解的基本用途

以上讨论表明，矿物 δS^{34} 值取决于沉淀该矿物的热液 $\delta S_{\Sigma S}^{34}$ 值（硫源）和各水溶含硫原子团的相对浓度，而后者取决于物理化学条件。因此，

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

归根结底，热液物理化学性质对含硫原子团化学平衡及其同位素平衡的制约是并行不悖的。换言之，在热力学平衡条件下，一定物理化学环境对应一定的含硫原子团及其他原子团的化学共生关系，同时，也必对应一定的δS^{34}值及其变异范围。

只要把上述$\lg f_{O_2}$－pH关系图叠加，这种关系即一目了然。例如图1、2、4叠加，可见在某水溶含硫原子团占优势区域（或$R \gg 1$；$R \ll 1$区域），物理化学参数变化对$\delta H^{34}_{H_2S}$值无很大影响。另外，在水溶H_2S占优势的区域，由于$R' \ll 1$，据（33）式可得$\delta S^{34}_{H_2S} = \delta S^{34}_{\Sigma S}$，又由于磁黄铁矿、黄铁矿等硫化矿物与水溶$H_2S$的同位素相对富集系数$\Delta^{i}_{H_2S}$在零值附近不大的范围，故同时大抵有矿物$\delta S^{34}_{i} \doteq \delta S^{34}_{\Sigma S}$。由此可见，长期沿用的统计类比法仅在此条件下有效。但在$R = 1$及附近区域，f_{O_2}和（或）pH改变一个单位，即可给$\delta S^{34}_{H_2S}$带来大至20（‰）的变化。

同样，若把图3、4叠加，则得到矿物稳定场与$\delta S^{34}_{H_2S}$的对应关系。例如，与Fe_2O_3共生的FeS_2较与FeS共生的FeS_2的δS^{34}值要小得多。还如，由于FeS总是出现在H_2S占优势区域，则δS^{34}_{FeS}值总是变化不大并接近于$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值。这也就是FeS或与其共生的硫化矿物特别能作为热液$\delta S^{34}_{\Sigma S}$的指示值的原因。这便给我们一个有益的启示，若得到合理的矿物稳定产出范围，就能得到相应的δS^{34}值的特征及变异原因；反之，由矿物δS^{34}值就可获得其稳定范围的信息。这种把矿物稳定场与δS^{34}_{i}等值线的$\lg f_{O_2}$－pH关系图叠加来讨论矿床成因的某些方面，谓之$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}图解法。

为清晰起见，让我们再回到（32）式。该式的建立说明矿物δS^{34}不是仅有统计意义的一个参数，而是成矿过程特定阶段的必然结果。该式反映了δS^{34}_{i}、$\delta S^{34}_{\Sigma S}$和物理化学参数三者的函数关系。显然，知道两者就得第三者。如由矿物共生组合的热力学计算及液包体研究获得热液T、pH、f_{O_2}和I值，就可结合δS^{34}_{i}来确定$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值和硫源；反之，已知$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值，又可通过δS^{34}_{i}来估计热液性质。同时，反映在图解上，特定矿物稳定场应由其特定δS^{34}等值线所“布满”，两者有一一对应关系。

然而对实际工作来说，上述三项参数中$\delta S^{34}_{\Sigma S}$（硫源）是未知的，T、pH、f_{O_2}和I等热液物理化学参数也不完全确切，相比之下只有δS^{34}值的实验室测定是比较可靠的，显然由（32）式，已知δS^{34}_{i}值无法解出另两项未知数。但信息是可以互相补充的，$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}为不同手段的信息间的相互补充提供了直观的表示。我们常用矿物共生组合的热力学计算及液包体研究所得热液可能的物理化学性质与矿物δS^{34}值在$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}图解上的对应关系来判断矿物合理的沉积环境，并以此估算$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值，进而判断硫源。

总之，$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}图解提供了一个使矿物稳定场研究和硫同位素研究两者所得信息互相结合、互相补充（过去两者信息是分离的！），解决有关成矿热液性质和硫源等问题的有用手段。

$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}图解使用方法

选择什么条件的$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}图解，由T和I确定。关于成矿温度可由包裹体测温、矿物温度计、同位素地质温度计等手段获得，本文不作讨论。热液离子强度I由下式计算：

$$I = 1/2\sum_i m_i Z_i^2 \qquad (34)$$

注意，式中$\sum_i$是对全部离子求和，若有液包体成分分析资料，代入此式即得I。但一般亦可据盐度估算。由于盐度是用假设的$NaCl-H_2O$体系相图确定，考虑到热液中其他盐分分子量均大于NaCl，故实际上盐的总摩尔浓度应小于盐度所代表的NaCl摩尔浓度，即实际I<理想I。究竟小多少，很难精确判断。由于同温度下I大小对各类$\lg f_{O_2}$－pH关系图影响不大，故大致认为：当盐度分别为5%、10%、20%和30%左右时，相应I值为0.5、1、2和3。

一定T、I条件下$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_{i}图上，Fe－Cu－S－O体系矿物理论上作出的最大稳定范围和

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$\delta S^{34}_{H_2S}-\delta S^{34}_{\Sigma S}$等值线（相当于 $\delta S^{34}_{\Sigma S}=0$ 时 $\delta S^{34}_{H_2S}$ 等值线）是确定的。以后的主要问题是对实际系统圈出其合理稳定范围并与实测 δS^{34} 值在图上进行比较。前者是热力学在地学中应用的重要课题，其主要依据来自液包体和矿物共生组合的信息。设想若有各成矿阶段理想包体样品的话，则在图上能得到个别点，点的连线反映了成矿环境的变化。然而实际并非理想，或仅有个别包体样品，必须结合共生矿物的热化学计算和 δS^{34} 等值线比较给出一个“面”的可能范围。圈定实际矿物稳定场的基本方法同前所述（有关热力学原理和具体作图参见专著及［4］文），本节以实例展开。

已知某矿体成矿作用按其主要矿物组合分为五阶段：（Ⅰ）石英—黄铁矿，（Ⅱ）方铅矿—闪锌矿—黄铜矿—赤铁矿，（Ⅲ）金—碲化物—石英，（Ⅳ）锰化物，（Ⅴ）石英—碳酸盐—硫酸盐矿物。其中（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段成矿温度判断为300±20℃，第（Ⅴ）阶段为200±20℃。其他地质研究和包体研究结果在讨论中叙述。以讨论（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段热液性质为例。

pH 如上所述，若能用灵敏pH计直接测定包体酸碱度则是理想之举，本例曾测得（Ⅲ）阶段中一个样品pH＝4.2。但仅有一点的信息是不够的，还需结合共生矿物的热力学计算。一般是直接或间接利用与H^+有关的化学反应式。如本例中，由于绢云母常以蚀变矿物出现，故pH应在绢云母稳定场内，pH上下限分别由绢云母—钾长石和绢云母—高岭石共生界线确定：

$$3KAlSi_3O_8+2H^+=KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+ \quad (35)$$

$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+2H^++3H_2O=3AlSi_2O_5(OH)_4+2K^+ \quad (36)$$

两式平衡常数分别为K_{35}、K_{36}（表1），则有

$$pH\ (上限)=-\lg[a_{K^+}]+1/2\lg K_{35} \quad (37)$$

$$pH\ (下限)=-\lg[a_{K^+}]+1/2\lg K_{36} \quad (38)$$

由包体成分分析得$[a_{K^+}]\doteq 0.02M$，故解得pH≒4.3～5.9。对此尚可用其他信息检验或补充。如用（Ⅴ）阶段方解石稳定场来推断（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段pH下限：

$$(a_{H^+})^3=\frac{(K_{40})^2\cdot(K_{41})\cdot\gamma_{Ca^{2+}}\cdot(m_{H_2CO_3}\cdot\gamma_{H_2CO_3})^2}{2(K_{39})\cdot\gamma_{HCO_3^-}} \quad (42)$$

其中K_{39}、K_{40}和K_{41}分别为（39））40）（41）式平衡常数（表1）。由（Ⅴ）阶级包裹体分析得$m_{H_2CO_3}=0.01\sim0.02M$，代入上式，解得$T$＝200℃时，pH＝5.9～6.3。与上述结果相吻。

在未有包裹体资料时，一般将pH范围扩大到合理程度，如热液中一般有$10^{-3}M<m_{K^+}<10^{-1}M$，据此解得pH最大范围为4.4～7.9。又据其他共生矿物的信息，可圈出比较合理的pH范围。

f_{CO_2} 本例测得（Ⅳ）阶段—液包体中CO_2气体分子摩尔数为$10^{-3}\sim10^{-4}$，由亨利定律即可解得300℃时$\lg f_{CO_2}=-0.3\sim+0.6$。该阶段菱锰矿—锰三斜辉石—石英共生组合亦可提供$f_{CO_2}$的信息：

$$MnCO_3+SiO_2=MnSiO_3+CO_2 \quad (43)$$

平衡常数为K_{43}（表1），解得300℃时，$\lg f_{CO_2}=1.2$，似与上述结果有误差，但考虑热力学数据不确性导致$\lg f_{CO_2}$有±0.8误差，故大致相吻。取$\lg f_{CO_2}=+0.6$。

f_{S_2} （Ⅱ）阶段黄铁矿—斑铜矿—黄铜矿共生组合可提供f_{S_2}信息，由(22)式解得$\lg f_{S_2}=-6.7$。但其他阶段不同的硫化物组合说明f_{S_2}是变化的。目前主要利用电子探针实测与黄铁矿共生的闪锌矿中含铁量，本例测得（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段闪锌矿中FeS含量为0.5～0.8（M%），代入经验公式（Scott等，1971），解得$\lg f_{S_2}=-7.3\sim-8.0$。结合上述结果，$\lg f_{S_2}=-6.7\sim-8.0$。

f_{O_2} 主要由各阶段矿物组合及相应的f_{S_2}、f_{CO_2}信息计算得到。例如对（Ⅳ）阶段中锰矿物集合体，有S_2、O_2、CO_2气体组元的两两关系见（43）式和下两式：

$$MnS+CO_2+1/2O_2=MnCO_3+1/2S_2 \quad (44)$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$MnS + SiO_2 + 1/2O_2 = MnSiO_3 + 1/2S_2 \quad (45)$$

平衡常数分别为K_{44}和K_{45}（表1），有

$$\lg f_{O_2} = \lg f_{S_2} - 2\lg K_{44} - 2\lg f_{CO_2} \quad (46)$$

$$\lg f_{O_2} = \lg f_{S_2} - 2\lg K_{58} - 2\lg a_{SiO_2} \quad (47)$$

已知该阶段$\lg f_{S_2} = -8$；又未见共生SiO_2，取$a_{SiO_2} = 0.5 \sim 1$。解得三相共存时$\lg f_{O_2} = -31 \pm 0.1$。

尚需进一步判断f_{O_2}合理的最大可能范围。考虑本例中方铅矿出现，但未见$PbSO_4$。由

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4 \quad (48)$$

可解得300℃时$\lg f_{O_2} \leq -28.3$，此即为f_{O_2}的上限。又因（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段有硬石膏而未见$CaCO_3$，则由

$$CaSO_4 + CO_2 = CaCO_3 + 1/2S_2 + 3/2O_2 \quad (49)$$

$$\lg f_{O_2} = 2/3\lg K_{49} - 1/3\lg f_{S_2} + 2/3\lg f_{CO_2} \quad (50)$$

当取$\lg f_{CO_2} = 0.6$，$\lg f_{S_2} = -6.6$，解得$\lg f_{O_2} = -32.3$。此即为f_{O_2}的下限。

另外用包裹体H_2S、SO_2气体成分分析也可得个别f_{O_2}信息。如测得（Ⅲ）阶段一包裹体中$x_{H_2S} = 1.9 \times 10^{-5}$，$x_{SO_2} = 7.2 \times 10^{-8}$，由亨利定律解得$\lg f_{H_2S} = -1.4$，$\lg f_{SO_2} = -4.1$。又据气相反应：

$$SO_2 + H_2O = H_2S + 3/2O_2 \quad (51)$$

解得$\lg f_{O_2} = -29.7$，在上述f_{O_2}最大范围内。

为了直观，常用上述各式作相应的$\lg f_{CO_2} - \lg f_{O_2}$，$\lg f_{S_2} - \lg f_{O_2}$等关系图。

$m_{\Sigma S}$ 如前面化学平衡讨论所述，硫化矿物共生界线与$m_{\Sigma S}$值相关。在$\lg f_{O_2}$-pH图上给出不同$m_{\Sigma S}$值时的Fe－Cu－S－O矿物稳定场，其中与上述热液性质估算结果和实际观察相吻的即为合理$m_{\Sigma S}$值。例如设$m_{\Sigma S} = 0.05M$，作图5，可见与估算结果及实际观察相吻，阴影区为可能沉积环境。而若$m_{\Sigma S} = 0.08M$，则所作$Cu_3FeS_4 - FeS_2$稳定场将占据整个上述估算范围，即应在各阶段产出，显然与事实不符。若$m_{\Sigma S} = 0.02M$，则在上述估算的pH范围内不再出现$Fe_2O_3 - FeS_2$共生组合，而出现Fe_3O_4稳定范围，亦与事实不符。故唯一合理可能是$m_{\Sigma S} = 0.05 \pm 0.02M$。

此外也可据包裹体资料，如上述（Ⅲ）阶段一包裹体得$\lg f_{O_2} = -29.7$，pH＝4.2，则据（7）式解得x_{H_2S}，又$\lg f_{S_2} = -8$，据（25）式可解得$m_{\Sigma S} = 0.05M$。

$\delta S^{34}_{\Sigma S}$ 判断（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段成矿热液性质后，便可据实测δS^{34}值进行比较，同时估算$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值。测得（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段矿物δS^{34}值分别为：$\delta S^{34}_{ZnS} = -0.4 \sim +2.7$（‰）；$\delta S^{34}_{PbS} = -3.2 \sim +0.2$(‰)；$\delta S^{34}_{FeS_2} = -6.3 \sim +2.3$（‰）；$\delta S^{34}_{\Sigma SO_4} = +16.2 \sim +22.9$（‰）。其中曾测得共生黄铁矿—硬石膏间$\delta S^{34}$相差22.3（‰）。此值与300℃时平衡$\Delta^{CaSO_4 \cdot 2H_2O}_{FeS_2} = 22.0$（‰）非常一致，故认为（Ⅰ）～（Ⅳ）阶段系统达同位素平衡，据表2将δS^{34}值换算为统一的$\delta S^{34}_{H_2S}$范围，得$\delta S^{34}_{H_2S} = -5.4 \sim +5$（‰）。

在$\lg f_{O_2}$－pH－δS^{34}_i图上，将不同的$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值代入，则$\delta S^{34}_{H_2S}$等值线值相应改变。当取$\delta S^{34}_{\Sigma S} = +15$（‰）左右时，等直线$-5.4 \sim +5$（‰）正好“布满”稳定场（图6）。这种“布满”意味着

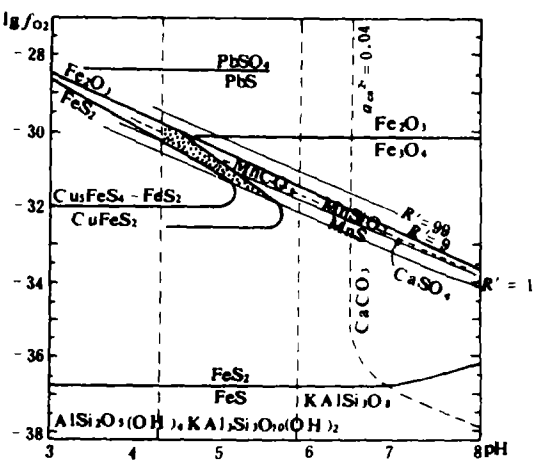


图5 Ⅰ～Ⅳ 阶段稳定场 $\lg f_{O_2}$－pH 关系图

$T = 300$℃；$I = 1.0$，$m_{\Sigma S} = 0.05M$；阴影区示热液物化学性质可能范围

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

上面判断的热液性质与矿物δS^{34}所给出的信息相吻，并且热液$\delta S^{34}_{\Sigma S} = +15$（‰）。

或者将图5的阴影区投在$\lg f_{O_2}$ - pH - R'图上（图2），可见$R' = 1 \sim 9$（说明热液主要处于ΣSO_4优势场）。以$\delta S^{34}_{H_2S} = +5$，$R' = 1$代入（33）式，解得$\delta S^{34}_{\Sigma S} = +16$（‰）；以$\delta S^{34}_{H_2S} = -5.4$，$R' = 9$代入（33）式，解得$\delta S^{34}_{\Sigma S} = +14.4$（‰）。两值差异不大，故估算得$\delta S^{34}_{\Sigma S} = +15 \pm 1$（‰）。

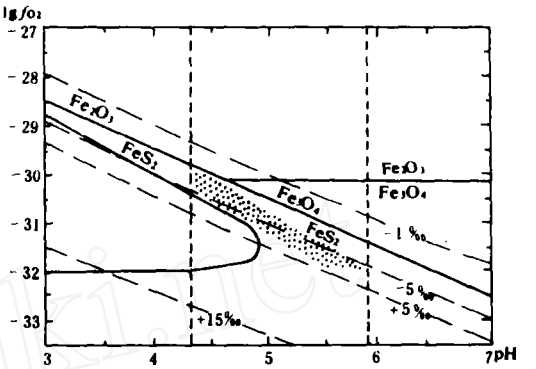


图6　Ⅰ～Ⅳ阶段矿物稳定和$\delta S^{34}_{H_2S}$等值线的$\lg f_{O_2}$ - pH关系图
$T = 300℃$；$I = 1.0$；$m_{\Sigma S} = 10^{-2}M$，阴影区为热液物理化学性质可能范围$\delta S^{34}_{\Sigma S} = +15$（‰）

需指出，根据图解原理，实际稳定场似应被δS^{34}_i等值线正好“布满”，并只得一个$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值。然而，由于地质过程的复杂性及实验和热力学资料的误差，两者不可能完全相吻，同时如上分别计算得到的$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值也不一致。故本文强调的是“估算”。若如上计算$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值的差异在5（‰）范围（其时，圈定的稳定场与δS^{34}_i等值线范围接近），一般认为可利用图解的有关信息；若超此范围，则说明不能应用本图解。

造成不能应用本图解的原因主要是由于实际系统不符合使用图解的条件。第一，如原理所讨论的，其应用对象必须接近或达到化学平衡和同位素平衡系统。研究表明，许多热液矿床满足这一条件。显然，以硫同位素细菌动力分馏效应为主的矿床不符合该条件。第二，使用图解时，我们总是在假定$\delta S^{34}_{\Sigma S}$不变时讨论热液性质对δS^{34}_i的影响。$\delta S^{34}_{\Sigma S}$值不变意味着矿物沉淀时所带走的硫量与总硫量相比忽略不计，亦即$m_{\Sigma S}$不变。故图解仅适用于无限大开放系统。这也是平衡热力学工具所限。对有限封闭系统来说，情况复杂得多。已据瑞利分馏模式推导了热液系统中$m_{\Sigma S}$对$\delta S^{34}_{\Sigma S}$的函数关系式，可与该图解结合来处理封闭系统问题。其次不能很好使用图解的原因是由于热力学资料不全，实验和计算误差以及矿物共生组合过于简单等情况。

最后需指出，为赋于δS^{34}_i在成矿过程时、空上的意义，样品的代表性须予以重视。总之，图解使用必须建立在详细的综合地质研究基础之上。图解本身反映了事物不同现象间的内在联系。

本文承蒙冶金部地质研究所陈民扬同志热情帮助，谨表衷心感谢。

参 考 文 献

[1] Sakai, H., 1968, Geochem. Jour., V.2, P. 29～49

[2] Ohmoto, H., 1972, Econ. Geol., V. 70, P.551～578

[3] Ohmoto, H., & Rye, R.O., 1979, in Barnes, H.L. ed, Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed.

[4] 支霞臣，程伟基，1982，低温平衡热液系统中硫同位素演化的$\lg f_{O_2}$ - pH图解，地球化学（待发表）

[5] Robie, R.A., Hemingway, B. S. & Fisher, J.R., 1978, U.S. Geological Swrvey Bulletin, 1452

[6] 程伟基，陈江峰，1980，热液体系中硫同位素的瑞利分馏，中国科技大学学报，10卷3期

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net