

现代海底热液沉积物中硫化物集合体和其单矿物之间的硫同位素关系及其意义^{*}

曾志刚¹ 翟世奎² 秦蕴珊¹ 赵一阳¹

(¹ 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

(² 青岛海洋大学地球科学学院 266003)

提要 硫化物集合体的硫同位素比值介于其单矿物中硫同位素比值的最大和最小值之间。当 $|\delta - \delta_1| < \Delta$ 时, $\delta_{(1+2)}$ 与矿物中硫同位素组成最大和最小值的距离均小于 Δ 。当 $|\delta_2 - \delta| > \Delta$ 时, $\delta_{(1+2)}$ 与 δ 和 δ_2 的距离有可能大于 Δ 。对现代海底热液沉积物来讲,排除了生物和有机质的影响后,直接测定其硫化物集合体的硫同位素比值进行同位素示踪研究是可行的。

关键词 硫同位素关系,硫化物集合体及其单矿物,现代海底热液沉积物

Kerridge 等 1983 年, Shanks 等 1987 年, Goodfellow 等 1988 年, Woodruff 等 1988 年, Kusakabe 等 1990 年和 Peter 等 1992 年在现代海底热液活动研究过程中,均指出由于海底热液沉积物中的硫化物普遍具有矿物颗粒细、不同矿物相互交生的特点,为单矿物的挑纯带来极大的难度。尽管如此,在研究海底热液沉积物的硫同位素组成时,仍尽量选择硫化物颗粒较粗、晶形较好的样品,运用物理和化学相结合的方法,对样品进行提纯处理,并努力避免化学处理过程中可能的交叉污染,但事实上许多海底热液活动区的热液沉积物中仍然有许多硫化物是无法真正彻底和其他硫化物分开的。因此,有些研究者迫不得已采取硫化物集合体和单矿物相结合的办法,将硫化物集合体当作单矿物看待(即认定硫化物集合体与单矿物的硫同位素组成一致或相近),通过分别测试它们的硫同位素比值,研究海底热液沉积物的硫同位素组成特征,进而探讨热液沉积物的硫源和硫的演化问题,而且已有部分硫化物集合体的硫同位素数据刊登在国外文献上^[1~3]。但是,却没有针对使用硫化物集合体样品进行硫同位素研究的合理性论证。为了使这些数据得到更好的应用,作者对硫化物集合体和其单矿物之间的硫同位素组成关系进行了论证。并通过研究硫化物集合体的硫同位素组成与其单矿物硫同位素组成的距离,探讨了现代海底热液沉积物中硫化物集合体的硫同

位素示踪意义。

1 硫化物集合体和其单矿物之间的硫同位素组成关系

假设样品中硫化物集合体是由两种矿物组成,这两种矿物的硫同位素组成分别为 δ 和 δ_2 , 对应的同位素比值为 R 和 R_2 , 且两种组成所占的百分数分别为 a_1 和 a_2 , $a_1 + a_2 = 1$ 。

则硫化物集合体的同位素比值为:

$$R_{(1+2)} = a_1 R + a_2 R_2$$

而硫化物集合体的硫同位素组成应为:

$$\begin{aligned} \delta_{(1+2)} &= \left(\frac{R_{(1+2)}}{R_s} - 1 \right) \times 10^3 \\ &= \left(\frac{a_1 R_1 + a_2 R_2}{R_s} - 1 \right) \times 10^3 = a_1 \delta_1 + a_2 \delta_2 \end{aligned}$$

由上式可进一步得到:

$$\delta - \delta_{(1+2)} = a_2 (\delta - \delta_2) \quad (1)$$

$$\delta_{(1+2)} - \delta_2 = a_1 (\delta - \delta_2) \quad (2)$$

结合(1),(2)两式,若 $\delta \geq \delta_2$,可得到:

^{*} 国家自然科学基金资助项目 49625609 号和山东省自然科学基金项目 Q98E02139 号; 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3874 号。

收稿日期:1999-05-07;修回日期:1999-06-06

$$\delta \leq \delta_{(1+2)} \leq \delta_2 \quad (3)$$

若 $\delta \leq \delta_2$, 可得到:

$$\delta \leq \delta_{(1+2)} \leq \delta_2 \quad (4)$$

由(3)和(4)式可知:当硫化物集合体由矿物1和矿物2组成时,该硫化物集合体的硫同位素组成必介

于两单矿物的硫同位素组成之间,且仅当两矿物为同一种矿物时,三者的硫同位素组成相同。并且将以上推导加以推广,可知当硫化物集合体由两种以上的矿物组成时,硫化物集合体的硫同位素组成将介于两种以上矿物中硫同位素组成的最大和最小值之间。若这

表1 硫化物矿物间的最大相对硫同位素富集系数

Tab.1 The most sulfur isotopic enrichment factors in the sulfide mineral pairs

矿物对	分馏方程	温度范围(℃)	Δ
闪锌矿-方铅矿	$(7.0/T^2) \times 10^5$	275-600	2.33
	$(8.0/T^2) \times 10^5$	250-600	2.92
黄铁矿-黄铜矿	$(4.5/T^2) \times 10^5$	250-600	1.65
	$(4.5/T^2) \times 10^5$	200-600	2.01
黄铁矿-方铅矿	$(0.9/T^2) \times 10^6$	340-690	2.40
	$(0.963/T^2) \times 10^6$	270-527	3.27
	$(1.1/T^2) \times 10^6$	250-600	4.02
	$(1.03/T^2) \times 10^6$	200-700	4.60
黄铜矿-方铅矿	$(6.5/T^2) \times 10^5$	250-600	2.38
	$(5.8/T^2) \times 10^5$	200-600	2.59
黄铁矿-闪锌矿	$(3.0/T^2) \times 10^5$	250-600	1.10
	$(3.0/T^2) \times 10^5$	200-700	1.34
闪锌矿-黄铜矿	$(1.5/T^2) \times 10^5$	200-600	0.55

注:分馏方程分别引自 Sakai 1968, Grootenboer 等 1969, Kajiwar 等 1971 和 Czamanske 等 1974 的文献。

$$0 \leq \delta_{(1+2)} - \delta_1 \leq \delta_2 - \delta_1 \quad (5)$$

$$\delta_2 - \delta_1 \leq \delta_{(1+2)} - \delta_1 \leq 0 \quad (6)$$

当条件①成立时,可得:

$$\delta \leq \delta_{(1+2)} \leq \delta_1 + \Delta \quad (7)$$

$$\delta_2 - \Delta \leq \delta_{(1+2)} \leq \delta_2 \quad (8)$$

此时,硫化物集合体的硫同位素组成满足: $\delta_{(1+2)} = \delta_1 + \Delta n$ 或 $\delta_{(1+2)} = \delta_2 - \Delta n$, 且 $\delta_{(1+2)}$ 与 δ 和 δ_2 的距离不会超过 Δ 。

同样,假设硫化物集合体由矿物1和矿物2组成,且两矿物为非平衡共生矿物对,可设非平衡态时有:② $0 < \delta_2 - \delta < \Delta$, 或 ③ $|\delta_2 - \delta| > \Delta$; 由条件②可知(3)式成立(排除等于的情况),从(3)式可得:

$$\delta_2 - \delta < \delta_{(1+2)} - \delta_1 < 0 \quad (9)$$

$$0 < \delta_{(1+2)} - \delta_2 < \delta - \delta_2 \quad (10)$$

进一步,可得:

$$\delta_2 - \Delta < \delta_{(1+2)} < \delta_2 \quad (11)$$

$$\delta < \delta_{(1+2)} < \delta_2 + \Delta \quad (12)$$

此时, $\delta_{(1+2)}$ 与 δ 和 δ_2 的距离小于 Δ 。无论 $\delta > \delta_2$ 还是 $\delta < \delta_2$, 当条件③成立时,对应满足(5)和(6)

种关系不存在,就应考虑样品是否受到污染或有硫酸盐矿物的混入。

2 硫化物集合体与其单矿物中硫同位素组成的距离

假设硫化物集合体由矿物1和矿物2组成,且两矿物为平衡共生矿物对,可设平衡状态时有:① $0 \leq \delta - \delta_2 \leq \Delta$, 这里 Δ 为两矿物的最大相对硫同位素富集系数(指分馏方程适用温度范围内,最低温度条件下的相对同位素富集系数)(表1);从(4)式可得:

或(9)和(10)。此时, $\delta_{(1+2)}$ 与 δ 和 δ_2 的距离均小于 $|\delta - \delta_2|$, 但可能大于 Δ 。

3 讨论

传统认识中,由于硫化物集合体中共存矿物之间的硫同位素配分并不一定是温度的函数。因此,测定硫同位素组成多选择挑纯的单矿物样品,避免使用硫化物集合体样品。但结合(3)和(4)式看,无论硫化物集合体中的不同矿物是否达到平衡,硫化物集合体的硫同位素组成都将介于多种单矿物中硫同位素组成的最大和最小值之间。尽管如此,如果多种单矿物中硫同位素组成的最大和最小值之间的差值较大,且硫化物集合体的硫同位素组成多为中间值,则其示踪意义不大。因此,只有硫化物集合体的硫同位素组成,和任一单矿物的硫同位素组成基本一致或接近时,才具有示踪意义。

根据上面的推导,当 $|\delta - \delta_2| < \Delta$ 时,无论硫化物集合体是由两种还是多种矿物组成的,也不必考

虑不同的矿物是否为平衡共生矿物, δ_{i+2} 与矿物中硫同位素组成最大和最小值的距离均小于 Δ , 且仅当 $|\delta - \delta'| > \Delta$ 时, δ_{i+2} 与 δ 和 δ' 的距离有可能大于 Δ 。因此, 使用硫化物集合体进行硫同位素示踪研究时, 必须考虑其不同矿物的硫同位素分馏情况。

由于现代海底热液沉积物中的硫化物, 多与“黑烟囱”的喷出流体有关, Von Damm 1990 年的研究表明, 全球范围内, 大多数“黑烟囱”喷出流体的温度不低于 200 °C, 这表明硫化物的形成温度大多也不会低于 200 °C。而且在硫化物形成过程中, 主要发生硫同位素平衡交换分馏, 虽然 Arnold 等 1981 年和 Bluth 等 1988 年的研究表明, 在许多热液活动区, 共存硫化物并没有达到同位素平衡, 因而可以不考虑硫同位素的化学动力学分馏和生物动力学分馏。此时, 从表 1 可以看出, Δ 一般小于 5, 并且随着温度的升高, Δ 趋近

于 0。这意味着, 若硫化物集合体和其单矿物硫同位素组成的距离不大于 Δ , 则硫化物集合体的硫同位素组成就有示踪意义。而且由于海底热液成因硫化物集合体中多种硫化物的硫同位素分馏相对较小 (即 $|\delta - \delta'| < \Delta$)^[4], 特别是对海底表层新堆积的热液沉积物, 直接测定其硫化物集合体的硫同位素比值进行同位素示踪研究是合理的。

参考文献

- 1 Herzig, P. M., Petersen, S. et al. . *Proc. ODP, Sci. Results*, 1998, 158: 47 ~ 70
- 2 Knott, R. et al. . *Proc. ODP, Sci. Results*, 1998, 158: 5 ~ 26
- 3 Herzig, P. M., Hannington, M. D. et al. . *Mineral. Deposita*, 1998, 33: 226 ~ 237
- 4 Gemmell, J. B. & Sharpe, R. . *Proc. ODP, Sci. Results*, 1998, 158: 71 ~ 84

THE SULFUR-ISOTOPIC RELATIONS BETWEEN BULK AND SINGLE SULFIDES IN THE MODERN SEAFLOOR HYDROTHERMAL SEDIMENT AND ITS IMPLICATIONS

ZENG Zhi-gang¹ ZHAI Shi-kui² QIN Yun-shan¹ ZHAO Yi-yang¹

(¹ Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071)

(² College of Marine Geosciences, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

Received: May, 7, 1999

Key Words: Sulfur isotopic relations, Bulk and single sulfide samples, Modern seafloor hydrothermal sediments

Abstract

The sulfur isotopic values of bulk sulfide samples are between the most and the least value of sulfidic monomineral samples. If $|\delta - \delta'| < \Delta$, then the margin of δ_{i+2} with the most and the least value of sulfidic monomineral samples is not more than Δ . If $|\delta - \delta'| > \Delta$, however the margin of δ_{i+2} with the most and the least value of sulfidic monomineral samples may be more than Δ . For the modern seafloor hydrothermal sediments, without the effect biota and organic matter, it is reasonable to analyse the sulfur isotopic compositions of bulk sulfide samples for tracing metallogenic element.

(本文编辑: 李本川)