

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# 碳、硫同位素储库效应的定量理论模式

张生

(中国科学院广州地球化学研究所)

**内容提要** 根据矿物沉淀作用与瑞利蒸馏过程的一级近似,导出了碳酸盐矿物沉淀时热液的碳同位素储库效应理论模式的定量方程,并在 Zheng 等的研究基础上给出了硫同位素储库效应的一般化理论模式以及模式参数  $R$  与物理化学参量的定量关系。180°C、热液的初始  $\delta^{13}\text{C}$  为-2‰时,沉淀方解石和残余热液  $\delta^{13}\text{C}$  值总体呈下降趋势。当热液以二氧化碳为主时,储库效应不明显;若热液含较多还原碳,沉淀方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  可从早期较大的正值(5‰—35‰)演化为晚期较大的负值(-15‰—-30‰)。封闭体系同位素储库效应模式至少可为预测天然热液矿物同位素组成的时空变化规律提供近似的估计方法,而对于那些同位素封闭的(半)开放体系或成矿期则是十分有效的。

**关键词** 碳同位素 硫同位素 储库效应 定量模式

在热液体系稳定同位素分馏和组成演化的定量理论模式方面, Sakai 和 Ohmoto 进行了先驱性和卓有成效的热力学研究<sup>[1,2]</sup>,如后者提出了平衡分馏条件下 pH 和  $f_{\text{O}_2}$  与矿物的硫、碳同位素组成及热液的总同位素组成之间的定量关系和图解(大本(Ohmoto)模式),该模式在确定矿床形成的物理化学条件与同位素来源上得到了广泛应用<sup>[3]</sup>。

在热液系统中,由于稳定同位素在固-液相之间的分馏作用,当含硫、碳的矿物不断沉淀时,残余溶液的总同位素组成将发生连续和系统的变化,从而影响到晚期沉淀矿物的同位素组成,最终有可能使早期和晚期形成矿物的  $\delta^{34}\text{S}$  或  $\delta^{13}\text{C}$  值存在明显差异,这就是矿物沉淀过程中的同位素储库效应。对此, Ding 等推导出与温度变化有关的微分方程<sup>[4]</sup>;近年 Zheng 等提出了封闭和恒温过程中硫酸盐和硫化物沉淀的硫同位素储库效应定量模式和图解<sup>[5]</sup>,事实上这是一个简化的模式,因为它仅考虑了热液中的  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  型体,此外,也未将模式中的重要参数  $R$  与物理化学参量直接联系起来。

本文给出了封闭体系中碳酸盐沉淀的碳同位素储库效应定量模式和相应图解,对硫同位素储库效应模式作了更一般化的表述,同时进一步导出了参数  $R$  与 pH,  $f_{\text{O}_2}$  之间的定量关系,从而完善了模式的地球化学内涵,加强了模式应用的针对性和普遍性。

## 1 碳酸盐矿物沉淀的碳同位素储库效应

### 1.1 定量模式的推导

根据瑞利分馏过程中溶液同位素组成变化的基本关系式<sup>[5]</sup>,碳酸盐矿物(记为 car)沉淀时溶液的碳同位素演化模式可表示为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{f}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{i}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{sol}}^{\text{car}} \cdot \ln F \quad (1)$$

其中:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{sol}}^{\text{car}} \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{car}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}} \quad (2)$$

式中带上标 f 和 i 者分别指溶液(sol)的最后和初始碳同位素组成,  $\alpha$  和  $F$  分别为分馏系数和总碳残留分数。而溶液的总碳同位素组成为(不考虑  $\text{CO}_3^{2-}$ , 因  $\text{pH} < 10$  时浓度很低):

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}} &= x\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + y\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + z\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \\ &= x\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + y\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + (1-x-y)\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \end{aligned} \quad (3)$$

$x, y, z$  分别为溶液中  $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-$  和  $\text{CH}_4(\text{aq})$  的摩尔分数。将(3)式代入(2)式, 整理可得:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{sol}}^{\text{car}} = 10^3 \ln \alpha_{\text{CH}_4}^{\text{car}} - x10^3 \ln \alpha_{\text{CH}_4}^{\text{H}_2\text{CO}_3} - y10^3 \ln \alpha_{\text{CH}_4}^{\text{HCO}_3^-} \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式, 即得到残余溶液的碳同位素组成为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{f}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{i}} + (10^3 \ln \alpha_{\text{CH}_4}^{\text{car}} - x10^3 \ln \alpha_{\text{CH}_4}^{\text{H}_2\text{CO}_3} - y10^3 \ln \alpha_{\text{CH}_4}^{\text{HCO}_3^-}) \ln F \quad (5)$$

$$\text{或表示为: } \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{f}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{i}} + [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{car}} - y10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{HCO}_3^-} - (1-x-y) 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{CH}_4}] \ln F \quad (6)$$

再据(2)式, 沉淀碳酸盐矿物的碳同位素组成即为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{car}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{i}} + (1 + \ln F) [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{car}} - y10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{HCO}_3^-} - (1-x-y) 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{CH}_4}] \quad (7)$$

方程(6)和(7)即为碳酸盐沉淀时碳同位素储库效应的定量理论模型。碳酸盐矿物析出时  $x, y$  是连续变化的, 其与  $F$  的关系为:

$$x + y = 1 / (1 + FR) \quad (8)$$

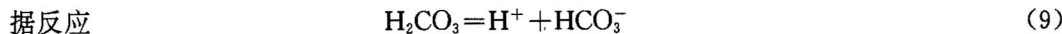
其中  $R$  为溶液中氧化碳物种( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$ )与还原碳物种  $\text{CH}_4(\text{aq})$  的初始浓度比值。

表1 化学反应的热力学平衡常数

Table 1 Equilibrium constants of chemical reactions

	平衡常数 (lg K)					文献
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	
$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.72	-7.19	-7.78	-8.50	-9.33	[6]
$\text{CH}_4(\text{aq}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	98.55	86.95	77.52	69.65		①
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-6.80	-7.17	-7.64	-8.18	-8.81	[7]
$\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-3.53	-4.25	-4.97	-5.70	-6.42	[7]
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	79.17	66.75	56.23	47.20	39.80	[8]

## 1.2 $x, y, R$ 与物理化学参数的关系



取中性物种的活度系数为1, 则有:

$$x/y = a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} / K_1 \quad (10)$$

式中  $a_{\text{H}^+}$  为  $\text{H}^+$  活度,  $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$  为  $\text{HCO}_3^-$  的活度系数,  $K_1$  为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的第一电离平衡常数(表1)。联立等式(8)和(10), 可得:

① Reed M H, Spycher N F. SOLTHERM data base. A compilation of thermodynamic data from 25 to 300°C for species, minerals and gases. Dept. Geol. Sci., Univ. Oregon. 1989.

$$x = a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} / [(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} + K_1)(1 + FR)] \quad (11)$$

$$y = K_1 / [(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} + K_1)(1 + FR)] \quad (12)$$

当  $\text{pH} \ll -\log K_1$  时 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  占优势),  $x \approx 1/(1 + FR)$ ,  $y \approx 0$ ; 若  $\text{pH} \gg -\log K_1$  ( $\text{HCO}_3^-$  为主),  $x \approx 0$ ,  $y \approx 1/(1 + FR)$ , 分别代表两种极端情况, 可用于简化处理。需指出的是, 对以  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{CH}_4(\text{aq})$  为主的强碱性溶液, 可按类似方法处理。

表2 碳同位素储库效应模式的

$R$ - $\text{pH}$ - $f_{\text{O}_2}$  关系 ( $I = 1.0\text{m}$ )

Table 2 Relationships among  $R$ ,  $\text{pH}$  and  $f_{\text{O}_2}$  for reservoir effect of carbon isotope

$R$	150°C		200°C		250°C	
	$\text{pH}$	$\log f_{\text{O}_2}$	$\text{pH}$	$\log f_{\text{O}_2}$	$\text{pH}$	$\log f_{\text{O}_2}$
100	6	-48.24	6	-42.45	6	-37.77
	8	-49.04	8	-43.0	8	-38.12
10	6	-48.74	6	-42.95	6	-38.27
	8	-49.54	8	-43.50	8	-38.62
1	6	-49.24	6	-43.45	6	-38.77
	8	-50.04	8	-44.0	8	-39.12
0.1	6	-49.74	6	-43.95	6	-39.27
	8	-50.54	8	-44.5	8	-39.62

注: 据等式(15)计算。

度时  $R$  与  $\text{pH}$ ,  $f_{\text{O}_2}$  的对应关系见表2。

## 2 硫同位素储库效应的定量模式

当硫化物沉淀时, 对于残余溶液(sol)与析出硫化物(sul)的  $\delta^{34}\text{S}$  值, Zheng 等曾提出如下形式的演化模式<sup>[5]</sup>:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^f = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^i + [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{sul}} - (1-x)10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}}] \ln F \quad (16)$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sul}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^i + (1 + \ln F) [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{sul}} - (1-x)10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}}] \quad (17)$$

其中  $x$  为溶液中  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  的摩尔分数,  $x = F/(F + R)$ ;  $R$  为  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度初始比值,  $F$  为残余硫的分数, 该模式适用于  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  为主的情形。但实际热液一般可分为  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  为主 ( $\text{pH} < 7-9$ ) 与  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  为主 ( $\text{pH} > 4-6$ ) 的两种情况, 对此本文给出更一般化的方程如下:

(1)  $\text{pH} < 7-9$  时,

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^f = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^i + [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{sul}} - y10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}} - (1-x-y)10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{HSO}_4^-}] \ln F \quad (18)$$

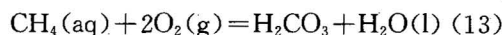
$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sul}}^f = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^i + (1 + \ln F) [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{sul}} - y10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}} - (1-x-y)10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{HSO}_4^-}] \quad (19)$$

其中  $x, y$  分别为  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔分数,  $x = F/(F + R)$ ,  $R$  为  $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^-)$  与  $\text{H}_2\text{S}$  的初始浓度比值。据反应



可见, 根据不同温度时的分馏系数  $\alpha$ 、 $\text{pH}$ 、离子强度  $I$  与溶液的初始碳同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^i$ ), 利用方程(6), (7), (8)和(12)可对不同  $R$  值的溶液及从中持续析出的碳酸盐矿物(如方解石)的  $\delta^{13}\text{C}$  值进行动态模拟和理论预测。

另外, 浓度比值  $R$  也与物理化学参数有关, 据反应:

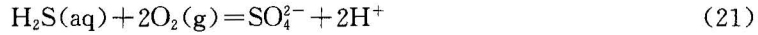


有  $z/x = (1/K_2 f_{\text{O}_2}^2)$  (14)

$K_2$  为反应(13)的平衡常数(表1)。结合(10)式, 可得:

$$R = K_2 f_{\text{O}_2}^2 [1 + K_1 / (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-})] \quad (15)$$

即当  $\text{pH} \ll -\log K_1$  时,  $R \approx K_2 f_{\text{O}_2}^2$ ;  $\text{pH} \gg -\log K_1$  时,  $R \approx K_1 K_2 f_{\text{O}_2}^2 / (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-})$ 。不同温



可导出如下关系式:  $y = K_3 \gamma_{\text{HSO}_4^-} R / [(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + K_3 \gamma_{\text{HSO}_4^-})(F + R)]$  (22)

$$R = K_4 f_{\text{O}_2}^2 (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} + K_3 \gamma_{\text{HSO}_4^-}) / (K_3 a_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{HSO}_4^-}) \quad (23)$$

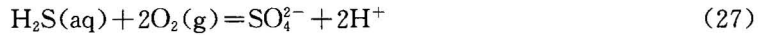
$K_3, K_4$  分别为反应(20)和(21)的平衡常数(表1)。依 pH 范围可将模式与  $R$  简化, 如  $\text{pH} \ll -\log K_3$  时,  $y \approx 0$ ,  $R = K_4 f_{\text{O}_2}^2 / (K_3 a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HSO}_4^-})$ ; 当  $\text{pH} \gg -\log K_3$  时,  $y = 1 - x$ , 即简化为 Zheng 等的模式<sup>[5]</sup>, 此时  $R = K_4 f_{\text{O}_2}^2 / (a_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})$ 。

(2)  $\text{pH} > 4 - 6$  时,

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^{\text{f}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^{\text{i}} + [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{sol}} - y 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{HS}^-} - (1 - x - y) 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}}] \ln F \quad (24)$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^{\text{i}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}^{\text{i}} + (1 + \ln F) [10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{sol}} - y 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{HS}^-} - (1 - x - y) 10^3 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}}] \quad (25)$$

其中  $x, y$  分别为  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HS}^-$  的摩尔分数, 且  $x + y = F / (F + R)$ ,  $R$  则为  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-)$  的初始浓度比值。据反应



可导出如下关系式:  $x = a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-} F / [(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-} + K_5)(F + R)]$  (28)

$$y = K_5 F / [(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-} + K_5)(F + R)] \quad (29)$$

$$R = K_4 f_{\text{O}_2}^2 \gamma_{\text{HS}^-} / [(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-} + K_5) a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}] \quad (30)$$

$K_5, K_4$  分别为反应(26)和(27)的平衡常数(表1)。当  $\text{pH} \ll -\log K_5$  时, 即简化为 Zheng 等的模式<sup>[5]</sup>, 此时  $R = K_4 f_{\text{O}_2}^2 / (a_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})$ ; 若  $\text{pH} \gg -\log K_5$ ,  $R = K_4 f_{\text{O}_2}^2 \gamma_{\text{HS}^-} / (K_5 a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})$ 。

为便于应用, 本文计算了高温下有关离子的活度系数并示于表3,  $R$  与  $\text{pH}, f_{\text{O}_2}$  的对应关系读者可自行计算。对于硫酸盐矿物的沉淀作用, 除  $x$  和  $x + y$  的表达式有变外, 上述各方程在形式上均适用, 读者可参见 Zheng 等的简化模式<sup>[5]</sup>, 这里不再赘述。

### 3 碳同位素储库效应的图解与应用

Zheng 等以  $250^\circ\text{C}$  为例给出了硫酸盐和硫化物持续沉淀过程中溶液和矿物  $\delta^{34}\text{S}$  值对硫残余分数  $F$  的演化曲线<sup>[5]</sup>, 张生绘制了  $200^\circ\text{C}$  时的图解并据以讨论了长坑金银矿床的硫同位素分布型式<sup>①</sup>。本文以  $180^\circ\text{C}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^{\text{i}} = -2\text{‰}$  为例, 给出了方解石持续沉淀时残余溶液和方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  值随  $F$  的变化曲线(图1), 可用以预测沉淀过程中二者随时间的演化趋势, 计算条件为  $\text{pH} = 6, I = 0.89\text{m} (\gamma_{\text{HCO}_3^-} = 0.53)$ , 分馏系数  $\alpha$  据 Ohmoto 等<sup>[9]</sup>。

由图可知, 随着方解石的沉淀 ( $F = 1 \rightarrow 0$ ), 残余溶液和晶出的方解石愈来愈贫  $^{13}\text{C}$ , 并且  $R$  越小,  $\delta^{13}\text{C}$  值下降得越快。当溶液以二氧化碳 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCO}_3^-$ ) 为主时 ( $R > 10$ ), 储库效应不明显, 早期方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  略高于溶液的初始  $\delta^{13}\text{C}$ , 在一半碳析出之前 ( $F < 0.5$ ) 方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  下

表3 高温下离子的活度系数  
(真实离子强度  $I = 1.0\text{m}$ )

Table 3 Ion activity coefficients at elevated temperatures ( $I = 1.0\text{m}$ )

	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$	0.572	0.495	0.395	0.267	0.120
$\gamma_{\text{HSO}_4^-}$	0.565	0.506	0.422	0.302	0.148
$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$	0.119	0.064	0.027	0.007	0.0004

注: 据 Helgeson et al. 的活度系数方程<sup>[10]</sup>计算。

① 张生. 广东长坑超大型金银矿床地球化学与成矿机制. 中国科学院广州地球化学研究所博士论文. 1996.

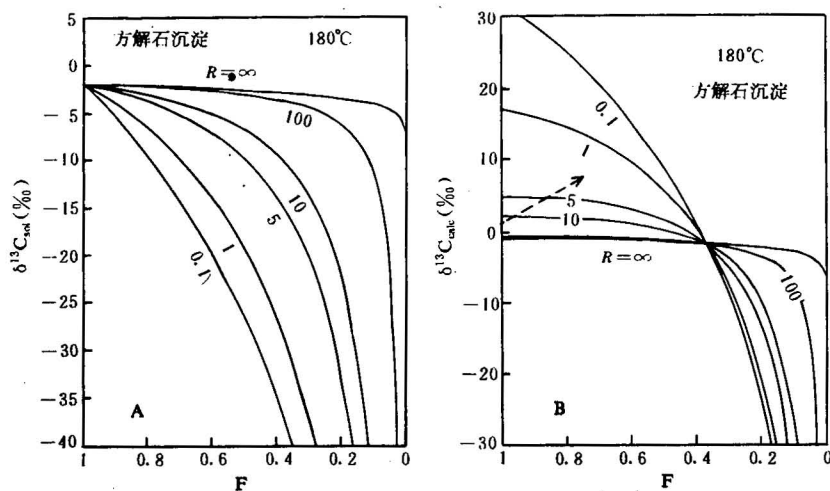


图1 热液中残余碳的分数对残余热液(A)和沉淀方解石(B) $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

Fig. 1 Influence of the fraction of carbon remaining in hydrothermal solution on the  $\delta^{13}\text{C}$  values of solution (A) and calcite (B) during Rayleigh-type precipitation at 180°C with different  $R$  values under a condition of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}^i = -2\%$

降缓慢,从早至晚方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较窄(2‰—-10‰);若溶液含较多还原碳(富 $\text{CH}_4$ ,  $R < 5$ ),储库效应则非常显著,方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 可从早期较大的正值(5‰—35‰)演化为晚期较大的负值(-15‰—-30‰),导致矿床中方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围很宽(图1B)。

虽然图1B曲线反映出方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从早至晚总体呈下降趋势,但若沉淀过程中 $R$ 值发生显著降低(如热液中的 $E_h$ 降低,使 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 还原和 $\text{CH}_4$ 含量增大),方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在沉淀过程中也有逐渐增大的可能(图中剪头所示)。

广东长坑金银矿床热液方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较小,为0.25‰—-3.23‰;在成矿流体的氧逸度条件下,对应的 $R$ 值大于10<sup>①</sup>,据图1B可知储库效应对方解石 $^{13}\text{C}$ 含量的影响应该很小,与实测结果吻合;同时也说明所测方解石样品形成的氧逸度和酸度条件基本相似,且成矿热液中的溶解碳物种主要为氧化态形式。

Rye等<sup>[3]</sup>发现某些热液矿床,如Pine point, Bluebell和Casapalca等矿床的碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值早期为-10‰—-5‰,晚期则为-4‰—11‰,即从早到晚 $\delta^{13}\text{C}$ 呈增大趋势,除成矿期间碳源可能有变化外,据图1B和等式(15)可知,成矿过程中氧逸度或pH降低(均使 $R$ 减小)也是值得考虑的机制之一。而上密西西比河谷矿床的 $\delta^{13}\text{C}$ 从早至晚则呈下降趋势(-1‰—-4‰→-9‰—-13‰),不排除碳的储库效应对此有影响。

最后,图1还显示在讨论矿床中碳的成因时,仅依据方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 推断碳的来源应十分谨慎,如通常认为具较大负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的碳来自有机碳,但碳的储库效应也可使源于沉积碳酸盐( $\delta^{13}\text{C}$ 通常为 $0 \pm 4\%$ )的碳在热液晚期形成具较大负 $\delta^{13}\text{C}$ 值的方解石——如果成矿的物理化学

① 张生. 广东长坑超大型金银矿床地球化学与成矿机制. 中国科学院广州地球化学研究所博士论文. 1996.

条件合适,例如较为封闭的还原环境。

## 4 讨论

有关上述碳、硫同位素储库效应定量模式的应用限制,主要是体系的封闭性以及封闭条件下矿物的沉淀机制。因为一般的热液成矿作用是在开放体系中进行,换言之,即不断有新的热液将矿质(包括碳和硫)搬运到矿石沉淀区,故正如 Zheng 等<sup>[5]</sup>指出的那样,若不考虑热液流动方向和水岩交换特征等约束条件,在封闭体系中建立的理论模式与矿物的实际沉淀作用具有一定的距离。尽管如此,封闭条件下的理论模型至少可为估计热液矿物同位素组成的演化方向和变化程度提供有益近似,或为揭示矿物的沉淀条件和机制提供一个参照系。另一方面,对于那些虽不断有碳、硫物质加入,但其同位素组成变化较小(即同位素相对封闭)的(半)开放、流动热液过程或脉动成矿论中的稳定成矿阶段, Zheng 等<sup>[5]</sup>和本文提供的储库效应定量模式是有效的;在此情况下,模式所预测的矿物同位素组成与流体流动方向上不同空间位置的矿物同位素组成是对应的,虽然后者在实际矿床中不总是那么容易确定。

封闭体系中矿物能否直解沉淀也影响上述模式的实用性。对于方解石,其溶解度随温度降低而增大,故封闭体系中简单的温度下降并不能使方解石析出<sup>[11,12]</sup>,但 CO<sub>2</sub>去气、减压沸腾、水岩反应(导致 pH 增大和 Ca<sup>2+</sup>或 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>进入热液)等均是使方解石沉淀的有效机制。Zheng 在定量研究 CO<sub>2</sub>去气对热液方解石碳、氧同位素组成协变关系的影响中,也曾涉及碳的储库效应<sup>[12]</sup>,但仅分别考虑了 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>物种。与之相比,本文提出的定量模式同时考虑了 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 CH<sub>4</sub>这三个碳的主要溶解型体,适用于因热液 pH 增大或富 Ca<sup>2+</sup>流体与富 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>流体混合使溶解方解石达到过饱和而析出的情形。

总之,大本(Ohmoto)模式<sup>[2]</sup>反映在热液的初始总同位素组成条件下,沉淀矿物的同位素组成与  $f_{O_2}$ , pH(决定初始  $R$  值)的瞬时与静态关系( $F=1$ ),而储库效应模式则描述了连续结晶过程中( $F=1 \rightarrow 0$ )沉淀矿物与残余溶液同位素组成的动态演化规律。这两种模式图解的联合有助于深入揭示矿石形成的物理化学条件及造成矿床中硫、碳同位素组成时空分布特征的地球化学机制,它对稳定同位素数据的定量应用与科学解释具有很大的实际意义。

Zheng 等<sup>[5]</sup>及本文提供的模式曲线适用于恒温过程( $\alpha$  恒定),若已知或假定温度相对于  $F$  的变化速率,则可进一步对降温过程进行理论预测并给出更为实用的图解。

论文研究过程中得到王联魁研究员和李统锦副研究员的支持与指导,在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- 1 Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochim. J.*, 1968, 2: 29-49.
- 2 Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 1972, 67: 551-579.
- 3 Rye R O, Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis; A review. *Econ. Geol.*, 1974, 69: 826-842.
- 4 Ding T, Rees C E. The sulfur isotope systematics of the Taolin lead-zinc ore deposit, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 2381-2392.
- 5 Zheng Y F, Hoefs J. Effects of mineral precipitation on the sulfur isotope composition of hydrothermal solution. *Chem. Geol.*, 1993, 105: 259-269.
- 6 Wood S A, Crerar D A, Borcsik M P. Solubility of the assemblage pyrite - pyrrhotite - magnetite - sphalerite - galena - gold - stibnite - Bismuthinite - argentite - molybdenite in H<sub>2</sub>O - NaCl - CO<sub>2</sub> solutions from 200° to 350 C. *Econ. Geol.*, 1987, 82: 1864-1887.

- 7 Shenberger D M, Barnes H L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350 C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 269—278.
- 8 Gammons C H, Barnes H L. The solubility of  $\text{Ag}_2\text{S}$  in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 to 300 C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 279—290.
- 9 Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H L Barnes ed. ). New York, John Wiley and sons, 2nd ed. , 1979.
- 10 Helgeson H C, Kirkham D H, Flowers G C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. *Amer. Jour. Sci.* , 1981, 281: 1249—1516.
- 11 Holland H D, Malinin S D. The solubility and occurrence of non-ore minerals. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H L Barnes ed. ). New York, John Wiley and sons, 2nd ed. , 1979.
- 12 Zheng Y F. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of  $\text{CO}_2$ . *Mineralium Deposita*, 1990, 25: 246—250.

## THEORETICAL MODELS OF RESERVOIR EFFECTS ON CARBON AND SULFUR ISOTOPES

Zhang Sheng

(*Guangzhou Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Guangdong*)

### Abstract

This paper presents the quantitative equations for reservoir effect on carbon isotope, assuming the Rayleigh distillation process provides a first approximation to the precipitation of carbonate minerals in hydrothermal solutions. General theoretical models for reservoir effect on sulfur isotopes are given here based on Zheng and Hoefs (1993), and the thermodynamic relations among  $R$ ,  $\text{pH}$ , and  $f_{\text{O}_2}$  are also quantitatively evaluated. Under conditions of 180°C and  $\delta^{12}\text{C}_{\text{sol}}^i = -2\text{‰}$ , the calculations show that the  $\delta^{13}\text{C}$  values of deposited calcite and remaining solution decrease generally with the progressive removal of calcite from the solution. The reservoir effect is not distinct for hydrothermal solution composed mainly of oxidized carbon species, whereas the  $\delta^{13}\text{C}$  values of calcite can vary from higher positive values (5‰—35‰) in the early stage to higher negative values (—15‰— —30‰) in the late stage for fluids dominated by reduced carbon species. The models of isotopic reservoir effects for the closed system, at least, can provide an approximate estimation of the spatio-temporal variation for the isotopic compositions of natural hydrothermal minerals, and is effective for some (semi-) open systems or mineralizing periods which are closed for isotopic compositions other than ore-forming material.

**Key words:** carbon isotope, sulfur isotope, reservoir effect, quantitative models

### 作者简介

张生,男,1967年生。1989年、1992年和1996年分别于中国地质大学(武汉)、中国地质科学院和中国科学院广州地球化学研究所获学士、硕士和博士学位,主要从事矿床学、地球化学热力学和实验地球化学研究。通讯处:广州五山中国科学院广州地球化学研究所,邮政编码:510640。