

海水对现代海底热液烟囱体中硫同位素演化的影响

The sea water influence on sulfur isotopic evolution within modern seafloor hydrothermal chimneys

刘长华^{1,2}, 付兆辉³, 殷学博¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 东营市河口区仙河镇海洋采油厂研究所, 山东 东营 257237)

中图分类号: P59 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096 (2006) 08-0090-04

在现代海底热液烟囱体的研究中, 涉及硫同位素的讨论较多, 主要是因为(1) 海底热液活动形成的多为硫化物、硫酸盐等矿物, 对于硫同位素的研究能提供很好的素材; (2) 硫同位素的研究可以探讨物源, 包括海水中硫酸盐对烟囱体形成的贡献以及烟囱体的形成机制等问题^[1]。但是, 目前对于硫同位素在热液烟囱体中分布特征的原因分析, 还存在许多观点, 这主要是因为各个热液区烟囱体中硫同位素值的演化特点不同所致。

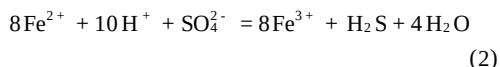
1 南胡安得夫卡洋脊热液活动的硫同位素研究

Shanks^[1]对南胡安得夫卡洋脊热液活动的硫同位素进行了研究, 其热液流体中 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值范围是 4.0‰~7.4‰, 与共存的烟囱体内壁的硫化物相比较富集³⁴S。烟囱体硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值范围是 1.6‰~5.7‰, 由烟囱体外壁向内到烟囱体的内通道依次出现的主要矿物是: 闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿。该区主要分布的烟囱体有两种类型, A 型和 B 型, A 型的特点是结构相对致密, 有明显的矿物分带, B 型的特点是结构疏松、多孔道, 无明显的矿物分带, 闪锌矿含量低, 离洋脊轴部较远。分别对两种类型烟囱体中硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值分析得出 A 型比 B 型小, 且 B 型硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值普遍大于 3.5‰。对于每一个具体的烟囱体则硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值从烟囱体的外部向内部是逐渐变小。该区烟囱体中硫化物的最小 $\delta^4\text{S}$ 值是 1.6‰, 此值比大洋中脊玄武岩 (MORB) 硫的同位素值 (0.1‰±0.5‰)^[2] 大, Shanks 等认为是在热液系统下部的水/岩反应中流体内 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值演化成了 1.6‰, 然后在热液流体上升的过程中便直接沉淀形成了含有高 $\delta^4\text{S}$ 值 (但是相对于更后期形成硫化物的硫同位素值是低的) 硫化物。而对于更高 $\delta^4\text{S}$

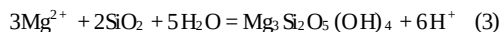
值的硫化物以及 H_2S , 作者则认为是海水中硫酸盐还原的结果造成的。Shanks^[3] 等证明在高于 250℃ 的条件下, 热液海水中的硫酸盐还原是迅速的, 这为海水中硫酸盐还原后作为硫化物中硫源的假设提供了理论基础。对于南胡安得夫卡洋脊热液活动中热液流体及烟囱体硫化物硫同位素的演化特征, Shanks 认为是两个来源, 即深部玄武岩的直接渗滤和海水中硫酸盐的还原。开始端元流体中的最小 $\delta^4\text{S}$ 值为 1.6‰, 随着流体上升到达热液蚀变区, 部分磁黄铁矿 (FeS) 转化为黄铁矿 (FeS_2), 海水中的硫酸盐部分进入黄铁矿中, 使硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值增大。其化学方程式为:



热液流体继续上升, 在近海底表面的环境中, 热液液中包含的硫酸盐进一步还原, 由于条件的变化铁离子作为还原剂, 其化学方程式为:



这一反应要求酸性环境, 而下面的化学方程式能提供大量的氢离子, 形成酸性环境:



Brett 等^[4]的确发现了 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (利蛇纹石) 在热液环境中的存在, 证明化学式 (3) 的反应发生。

收稿日期: 2006-03-21; 修回日期: 2006-05-08

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-223); 国家自然科学基金项目 (40376020); 国家大洋重大专项 (DY105-01-03-1); 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000046701)

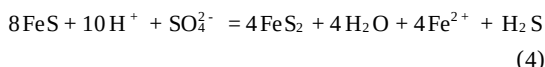
作者简介: 刘长华 (1977-), 男, 山东临邑人, 博士研究生, 主要从事海洋地球化学研究, 电话: 0532-82898525, E-mail: liuchanghua@ms.qdio.ac.cn

因此形成了该区烟囱体(位于海底表面以上部分)硫化物和热液流体中 H_2S 的较高硫同位素值。至于烟囱体内部硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值比外壁硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值小, Shanks 则认为当烟囱体生长时, 首先形成一个硫酸盐(如硬石膏)和硫化物组成的冷凝壳, 这样烟囱体内部的硫化物就只能由热液流体直接沉淀或者交代先结晶的矿物形成, 避免了和海水来源的硫酸盐再一次的反应, 即化学方程式(2)的重复发生, 从而不能形成富含 ^{34}S 的硫化物(相对烟囱体外壁而言)。B型烟囱体比A型烟囱体疏松、多孔道, 则易与海水硫酸盐发生反应, 所以B型烟囱体比A型烟囱体硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值高。

2 东太平洋海隆 21°N 热液活动的硫同位素研究

东太平洋海隆(EPR) 21°N 热液活动区烟囱体硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值范围是 0.9‰~6.2‰, 热液流体中硫化氢的 $\delta^4\text{S}$ 值范围是 1.3‰~5.5‰, 烟囱体外部的闪锌矿比烟囱体内部粗粒结晶的黄铜矿富集 ^{34}S , 通过交代其它硫化物形成的黄铜矿比直接由热液沉淀形成的黄铜矿硫同位素值高^[5]。位于烟囱体外边缘的斑铜矿是通过交代先结晶的黄铜矿形成的, 在 EPR 21°N 热液区具有最高 $\delta^4\text{S}$ 值, 范围是 5.2‰~6.2‰。11 个热液流体样品中有 7 个 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值与共存烟囱体内壁的硫化物硫同位素值相近, 4 个 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值比烟囱体内壁硫化物硫同位素值高。Woodruff 等以 EPR 21°N 热液区中测得的最小 $\delta^4\text{S}$ 值 0.9‰作为端元流体 $\delta^4\text{S}$ 值, 原因是在无沉积物覆盖的火山岩石系统中获得的约 300 个 $\delta^4\text{S}$ 值(包括硫化物和 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值), 都较 0.9‰大。但是此值比玄武岩中硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值稍高^[3], Woodruff 等^[5]认为在热液系统的深部, 磁黄铁矿转化为黄铁矿时硫酸盐的参与使 $\delta^4\text{S}$ 值从 0.1‰±0.5‰升高到 0.9‰。Shanks 等根据海水-玄武岩系统中硫酸盐还原速度和机制的实验研究, 提出海水来源的硫酸盐在热液系统深部被还原后进入热液 H_2S , 可以用简图说明(图 1)。Zierenberg 等^[6]又把这一模型拓展, 认为海水来源的硫酸盐还原反应形成的富集 ^{34}S 的硫化物或者 H_2S 进入热液系统不只是在深部反应区, 也出现于近表面的硫化物-硫酸盐沉淀区, 甚至出现于热液流体喷出的过程中, 但是流体喷出后被还原的反应可能由于缓慢的反应动力学而受限制^[1,7,8]。对于 EPR 21°N 热液区的 $\delta^4\text{S}$ 值的演化, Woodruff 等也是从玄武岩中的磁黄铁矿转化为黄铁矿开始, 在热液蚀变区, 硫酸盐作为氧化剂, 化学方程

式如下:



值得注意的是依据这一反应会生成 H_2S , 而 Shanks 等提出的磁黄铁矿转化为黄铁矿则没有 H_2S 的生成, 如化学方程式(1)。热液流体进一步上升, 在近海底表面的海水硫酸盐还原对于改变流体以及硫化物中的 $\delta^4\text{S}$ 值更为重要(图 2), 且热液流体中 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值变化可以由烟囱体内壁硫化物中的 $\delta^4\text{S}$ 值来反映。理论依据是: EPR 21°N 喷口流体具有 Cu 44 ng/g^[9], 喷口流量是 1 kg/s^[8], 假设 Cu 的沉积系数是 1%, 则 1 m 高 2 cm 喷口直径的圆锥状烟囱体, 约 1 000 d 才能在烟囱体的内壁沉积出均匀 1 mm 厚的黄铜矿层, 即黄铜矿的生长速率约是 0.3 mm/a, 取样 1 mm 厚度的样品层就可以完全代表热液流体中 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值的变化。以 1 mm 为取样单位测得的硫同位素值的变化在一定意义上可以反映热液流体中 $\delta^4\text{S}$ 值的变化。

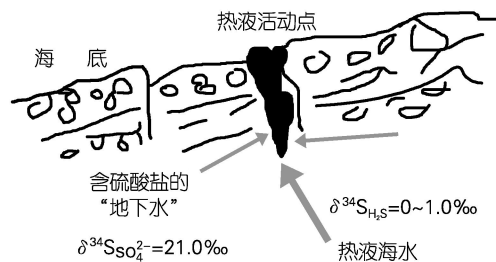


图 1 硫酸盐还原后在深部进入热液系统
(据 Shanks 等图, 1988, 略作修改)

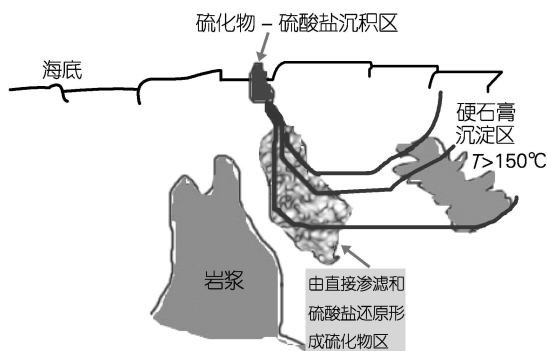
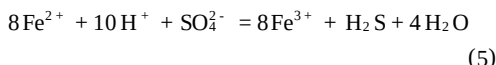


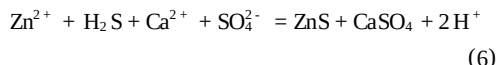
图 2 硫酸盐还原后在浅部进入热液系统
(据 Woodruff 等, 1988, 略作修改)

烟囱体生长中, 热液流体与周围海水的混合是起决定作用的冷却机制, 同时在这个过程中形成硬石膏和少量硫化物^[10], 硬石膏在 350 °C 的端元溶液中是不稳定的, 其少量的还原对于流体中 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值影

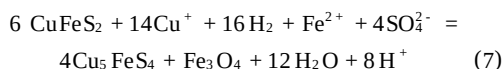
响是巨大的^[11],可以通过下列化学反应方程式作用,在近表面的环境中铁离子作为还原剂:



在硬石膏沉淀区发生交代反应,使硫化物中 $\delta^4\text{S}$ 值进一步增大,化学反应方程式为:



烟囱体最外层出现的斑铜矿^{*}(Cu_5FeS_4)是通过交代黄铜矿(CuFeS_2)形成的,具有最高 $\delta^4\text{S}$ 值,这一反应主要是有大量海水硫酸盐被还原后加入所致,其化学方程式为:



在有关热液区获得的样品中也出现了磁铁矿(Fe_3O_4)与斑铜矿伴生的现象^[5]。

3 EPR 11 ~ 13 N 热液活动的硫同位素研究

Bluth^[12]等对该地区热液硫化物样品分析获得 $\delta^4\text{S}$ 值的均值是 $4.1\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$,烟囱体中硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值从内向有略微增加的趋势,从下到上沿烟囱体纵向分析,硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值呈现下降趋势。他们针对该地区硫同位素演化特征提出了自己的模型,认为在 EPR 11 ~ 13 N 地区的热液活动中,热液流体的喷出速度较快,所以在近海底表面无法发生海水硫酸盐和先期形成硬石膏的还原反应,而硫化物的 $\delta^4\text{S}$ 值的变化是由于早期硫源中 $\delta^4\text{S}$ 值的变化所致,早期流体中 $\delta^4\text{S}$ 值是 1.7‰ ,随着在热液系统深部海水来源的硫酸盐被还原后不断加入到热液流体中,使流体中的 $\delta^4\text{S}$ 值演化为 5.0‰ ,这些变化在海底表面的烟囱体中和喷出的热液流体中都能留下记录,即造成的烟囱体中硫化物硫同位素值的规律性演化。实质上该模型最根本的也是海水硫酸盐的还原反应,而后加入热液系统中改变了硫同位素值,只不过 Bluth 等限制了海水的硫酸盐还原反应仅仅发生在热液系统深部。

4 总结

热液系统中硫源主要存在两个,一是玄武岩的直接渗滤,另一个是硫酸盐的还原,玄武岩直接渗出的 $\delta^4\text{S}$ 值都是接近于 $0.1\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$ ^[2]。而对热液系统中硫化物和流体中 H_2S 的 $\delta^4\text{S}$ 值影响最大的是硫酸盐的还原造成的,如最早在热液蚀变区发生的磁黄铁矿转化为黄铁矿的反应,像化学方程式(1)、(4),

都是将海水中的硫酸盐还原为硫离子,与金属元素形成硫化物,在 DSDP 孔 504B 站中,大量黄铁矿的出现证明这些反应的合理性^[13,14]。所有观点都认为海水中硫酸盐还原的加入是必然存在的,不同的是在海水混入部位有所差异,Shanks^[11]和 Woodruff^[5]等认为海水硫酸盐混入是广泛的,在热液系统的各个深度、部位都可能存在海水硫酸盐的还原反应,使富集³⁴S 的硫离子进入热液系统的硫化物和 H_2S 内,Turner 和 Campbell^[15]已经证明在烟囱体内外压力不同时,烟囱体内部压力多数大于外部压力,流体由内向外是高流速,而如果流速下降(压力差减小所致),则很快就可能造成流体的反向流动,某些情况下流体无论向外或向内速度都是很慢的,甚至接近于零,因此缓慢的硫酸盐还原过程^[7]在该条件下是完全可能发生的,EPR 21 N 和南胡安得夫卡洋脊热液活动区的热液流体喷出速度较慢^[1,5],所以按 Shanks 和 Woodruff 等的理论来解释是可行的。而对于 EPR 11 ~ 13 N 热液区,烟囱体的生长速度很快^[16]所以热液流体的速度也很快,则对于要求反应时间较长的硫酸盐还原过程来说条件是远远不够的,所以海水硫酸盐的还原反应不可能在热液系统的各个深度发生,Bluth^[12]等为了解释热液烟囱体和流体中 $\delta^4\text{S}$ 值的变化,才提出在该地区海水硫酸盐的还原反应只是发生在热液系统深部。另外,海水硫酸盐的高 $\delta^4\text{S}$ 值可以直接影响热液活动产物中的硫酸盐的 $\delta^4\text{S}$ 值^[17],一般来说热液活动形成的硫酸盐在没有生物作用的前提下 $\delta^4\text{S}$ 值基本都接近于海水中的硫酸盐 $\delta^4\text{S}$ 值为 21.0‰ 左右^[18],这是海水来源的 $\delta^4\text{S}$ 值占的比例较大所致,而在冲绳海槽的 JADE 热液区,烟囱体中重晶石的 $\delta^4\text{S}$ 值在烟囱体的内壁和外壁值分别是 10.2‰ , 15.2‰ ,呈现逐渐增大的趋势,这是海水来源的硫酸盐加入成分逐渐增多的原因^[19]。

由此看来,海水硫酸盐还原反应能否在热液系统中进行是受多个因素综合控制的,热液流体的流速是决定热液流体与周围介质反应程度的主要因素,其次是还原剂(如铁离子)的存在与否、溶液介质的酸碱性条件、温度、压力等。

海水对热液活动的产物无论是硫化物还是硫酸盐中的 $\delta^4\text{S}$ 值都产生明显的影响。

参考文献:

- [1] Shanks W C, Seyfried W E. Stable isotope studies of vent fluids and chimney minerals, Southern Juan de Fuca Ridge: Sodium metasomatism and seawater sulfate reduction [J]. *J Geophys Res*, 1987, 92(B11): 11 387-11 399.

- [2] Sakai H, Des Marais D J, Ueda A, *et al.* Concentration and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1984, 48: 2 433-2 441.
- [3] Shanks W C, Bischoff J L, Rosenbauer R J. Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: Interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200-350 °C [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1981, 45: 1 977-1 995.
- [4] Brett R, Evans H T, Gibson E K, *et al.* Mineralogical studies of sulfide samples and volatile concentrations of basalt glasses from the southern Juan de Fuca Ridge [J]. **J Geophys Res**, 1987, 92 (B11): 11 373-11 379.
- [5] Woodruff L G, Shanks W C. Sulfur isotope study of chimney minerals and vent fluids from 21 °N, East Pacific Rise: Hydrothermal sulfur sources and disequilibrium sulfate reduction [J]. **J Geophys Res**, 1988, 93: 4 562-4 572.
- [6] Zierenberg R A, Shanks W C, Bischoff J L. Massive sulfide deposits at 21 °N, East Pacific Rise: Chemical composition, stable isotopes, and phase equilibria [J]. **Geol Soc Am Bull**, 1984, 95: 922-929.
- [7] Ohmoto H, Lasaga A C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1982, 46: 1 727-1 745.
- [8] Converse D R, Holland H D, Edmond J M. Flow rates in the axial hot springs of the East Pacific Rise (21 °N): Implications for the heat budget and formation of massive sulfide deposits [J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1984, 69: 159-175.
- [9] Von Damm K L, Edmond J M, Grant B, *et al.* Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1985, 49: 2 197-2 220.
- [10] Haymon R M. Growth history of hydrothermal black smoker chimneys [J]. **Nature**, 1983, 301: 695-698.
- [11] Shanks W C, Janecky D R. Incremental reaction modeling of sulfur isotope evolution of seafloor hydrothermal fluids: 21 °N and Juan de Fuca Rise [J]. **Geol Soc Am Abstr Programs**, 1984, 16: 651.
- [12] Bluth G J, Hiroshi O. Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11 ° and 13 °N latitudes. Part 2: sulfur isotopes [J]. **Canadian Mineralogist**, 1988, 26: 505-515.
- [13] Alt J C, Honnorez J, Laverne C. Hydrothermal alteration of a 1-km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project hole 504B: Mineralogy, chemistry, and evolution of seawater-basalt interactions [J]. **J Geophys Res**, 1986, 91: 10 309-10 335.
- [14] Honnorez J, Alt J C, Honnorez-Guerstein B M, *et al.* Stockwork-like sulfide mineralization in young oceanic crust: Deep Sea Drilling Project hole 504B [J]. **Initial Rep Deep Sea Drill P ROJ**, 1987, 82: 36-48.
- [15] Turn J S, Campbell I H. A laboratory and theoretical study of the growth of "black smoker" chimneys [J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1981, 53: 363-381.
- [16] Hekinian F, Renard V, Ballard R D, *et al.* Intense hydrothermal activity at the axis of the East Pacific Rise 13 °N; submersible witnesses the growth of a sulfide chimney [J]. **Mar Geophys Res**, 1983, 6: 1-14.
- [17] Robert O R. A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems [J]. **Chemical Geology**, 2005, 215: 5-36.
- [18] Kusakabe M, Komoda Y, Takano B, *et al.* Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: implications for the $\delta^{34}\text{S}$ variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes [J]. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, 2000, 97: 287 - 307.
- [19] Luders V, Pracejus B, Halbach P. Fluid inclusion and sulfur isotope studies in probable modern analogue Kuroko-type ores from the JADE hydrothermal field (Central Okinawa Trough, Japan) [J]. **Chemical Geology**, 2001, 173: 45-58.

(本文编辑:刘珊珊)