

大西洋中脊 TAG 热液活动区海底热液沉积物的硫同位素组成及其地质意义*

曾志刚 秦蕴珊 赵一阳 翟世奎[†]

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

[†](青岛海洋大学海洋地球科学学院 青岛 266003)

提要 对 1988 年取自大西洋中脊 TAG 热液活动区的海底表层热液沉积物中 36 件硫化物样品进行了硫同位素组成分析。结合 ODP Leg 158 的近期成果,对 TAG 区热液沉积物的硫同位素组成及其时空演变、硫源、硫同位素偏重的原因和硫的演化进行了探讨,得出如下结论:(1)TAG 区表层热液沉积物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从 3.9‰—7.6‰ 变化,均值为 5.98‰,与其它洋中脊热液活动区相比明显偏重。(2)从海底表层区到蚀变玄武岩区,热液沉积物的硫同位素组成有增大的趋势,而时间对热液沉积物的硫同位素组成则没有明显的控制。(3)热液沉积物中硫主要来自玄武岩,部分来自海水硫酸盐,是海水硫酸盐和玄武岩中硫不同程度混合的结果,且各硫源在不同阶段提供硫的比例分配和方式明显不同。(4)与其它无沉积物覆盖洋中脊中热液活动区相比,相对较大比例海水来源硫的加入是导致 TAG 区硫同位素组成偏重的一个重要原因,而 TAG 区具备有利海水硫酸盐还原作用进行的温度和海水/岩比值条件则是促使该区热液沉积物中海水来源硫相对较多的主要原因。(5)海水的直接混入、流体-玄武岩相互作用、先期形成硫化物的重溶作用和硫酸盐矿物的还原作用是海水和玄武岩直接或间接提供硫的主要方式,也是导致本区硫同位素演化复杂化的主要原因,且硫的演化与海底岩浆作用和构造运动紧密相关。

关键词 硫同位素组成 海底表层热液沉积物 TAG 热液区

学科分类号 P736.4

1994 年 10—11 月,对大西洋中脊的 TAG(Trans-Atlantic Geotraverse)热液活动区实施了大洋钻探(ODP)。钻探区定在一个直径为 200m 左右,水深为 3650m 左右,有高温热液活动的丘状堆积体上。从该丘状堆积体的 5 个不同部位进行了 17 次钻进,海底以下的钻孔深度从 9—125.7m 变化,从获得的 7 个钻孔岩芯剖面看,以硫化物和硫酸盐为主的热液沉积物厚达 50m 以上,垂直剖面上具特征的叠碗构造。整个丘状堆积体从顶部向下可分为:块状硫化物区、硫化物-硬石膏区、硫化物-二氧化硅区和蚀变玄武岩区 4 个不同的层区。目前,在该区大洋钻探的基础上,对 TAG 热液活动区进行整体全面深入的地球化学研究成为一项迫在眉睫的任务,加之该区表层热液沉积物的硫同位素工作一

* 山东省自然科学基金资助项目, Q98E02139 号和国家自然科学基金资助项目, 49625609 号。曾志刚,男,出生于 1968 年 8 月,博士后, E-mail: zgzeng@ms.qlio.ac.cn

收稿日期: 1999-04-23, 收修改稿日期: 2000-02-20

直是薄弱环节。因此,通过对该区海底表层热液沉积物的硫同位素研究,结合大洋钻探方面最新的硫同位素工作(Knott *et al.*, 1998; Herzig *et al.*, 1998; Gemmell *et al.*, 1998),对 TAG 热液活动区的硫同位素组成及其时空演变、硫源、硫同位素偏重的原因和硫的演化等问题进行深入探讨。

1 地质背景

TAG 热液活动区位于大西洋慢速扩张洋中脊 $26^{\circ}08' N, 44^{\circ}50' W$, 位置靠近洋中脊裂谷的东壁, 面积为 25km^2 (图 1), 由热液沉积物、玄武岩和一系列与轴平行的断裂构成。其中, 热液沉积物主要分布在低温热液区、停止活动的 Mir 和 Alvin 区以及正在活动的高温热液区。低温热液活动区分布在水深 2 400—3 100m 的裂谷东壁, 热液沉积物主要由块状和层状的铁、锰氧化物和绿脱石构成(Rona *et al.*, 1984; Thompson *et al.*, 1988)。而两个热液活动停止的地区, 位于裂谷东壁较低的地段。其中, Alvin 区主要由几个不连续的硫化物丘状堆积体构成; Mir 区主要由一个大的硫化物堆积体构成, 局部分布有几个高达 25m 的硫化物烟囱体, 同时体现出各种阶段的海底风化作用。而正在活动的高温热液区, 位于扩张轴东部 2.5km 处, 是由一直径大约为 200m、高为 50m 的热液沉积物丘状堆积体构成的, 该区具明显的环形特征, 位于水深 3 650m, 至少有 100ka 的洋壳上(Rona *et al.*, 1986)。而且, 该丘状堆积体由热液沉积物堆积形成的两层环形平台, 可能代表了热液沉

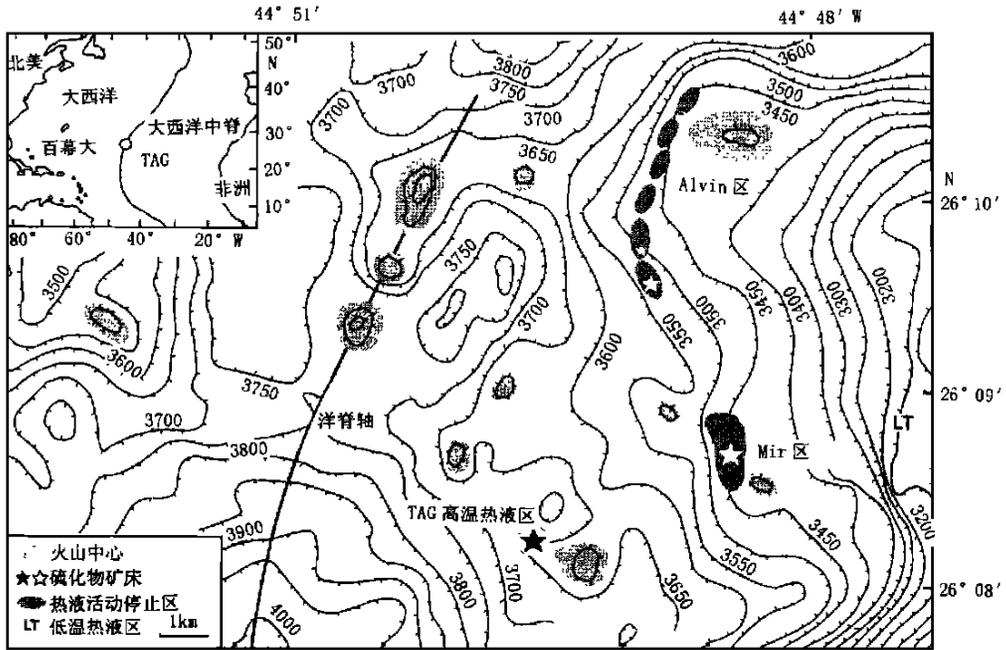


图 1 大西洋中脊 TAG 热液活动区的等深线图(等深间距为 50m; 引自 Herzig 等, 1998)

Fig. 1 Seabeam bathymetry of the TAG hydrothermal field in the Mid- Atlantic Ridge

(50m contour interval; from Herzig *et al.*, 1998)

★ 高温区的硫化物矿床; ☆ Alvin 区和 Mir 区的硫化物矿床

积物的两个形成堆积阶段(Kleinrock *et al*, 1996), 暗示了该区热液活动的长期性和多阶段性。

2 样品采集和分析方法

研究样品系 1988 年美国伍兹霍尔海洋研究所与英国剑桥大学在大西洋中脊 TAG 热液活动区联合调查时所获, 为拖网取样, 起始坐标为: 26. 13 730° N, 44. 83 880° W — 26. 13 710° N, 44. 82 330° W 和 26. 13 750° N, 44. 13 750° W — 26. 13 560° N, 44. 82 030° W。样品主要由黄铁矿组成, 其次为黄铜矿和白铁矿, 含有少量闪锌矿, 脉石矿物主要为石英。

表 1 大西洋中脊 TAG 热液活动区硫化物的硫同位素组成¹⁾

Tab. 1 Sulfur- isotopic compositions of sulfide samples from the TAG hydrothermal activity field, Mid- Atlantic Ridge

样品号	主要矿物组成	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\text{‰})$		
		黄铁矿	黄铁矿+ 白铁矿	黄铁矿+ 黄铜矿
01- 1	黄铜矿+ 黄铁矿	6. 3		
02- 1	黄铁矿+ 白铁矿	6. 4	7. 4	
02- 2	黄铁矿+ 白铁矿		7. 5	
02- 3	黄铁矿+ 白铁矿		7. 2	
02- 4	黄铁矿+ 白铁矿		7. 6	
03- 1	黄铜矿+ 黄铁矿			3. 9
04- 1	黄铁矿+ 黄铜矿	5. 4		5. 6
04- 2	黄铁矿+ 黄铜矿	5. 0		5. 4
04- 3	黄铁矿+ 黄铜矿			6. 4
05- 1	黄铜矿+ 黄铁矿	6. 3		6. 0
05- 2	黄铜矿+ 黄铁矿			5. 7
06- 1	黄铁矿+ 白铁矿		6. 0	
06- 2	黄铁矿+ 白铁矿		6. 0	
06- 3	黄铁矿+ 白铁矿		6. 0	
06- 4	黄铁矿+ 白铁矿		5. 8	
07- 1	黄铁矿+ 白铁矿+ 黄铜矿	6. 0	5. 9	
07- 2	黄铁矿+ 白铁矿+ 黄铜矿		6. 7	
07- 3	黄铁矿+ 白铁矿+ 黄铜矿		6. 0	
08- 1	黄铁矿+ 白铁矿	6. 7	6. 4	
08- 2	黄铁矿+ 白铁矿		7. 6	
42- 1	黄铁矿+ 白铁矿	6. 1	4. 4	
42- 2	黄铁矿+ 白铁矿	4. 0	5. 6	
42- 3	黄铁矿+ 白铁矿	4. 1		
47- 1	黄铜矿+ 黄铁矿			5. 2
47- 2	黄铜矿+ 黄铁矿			6. 3
47- 3	黄铜矿+ 黄铁矿			6. 3
47- 4	黄铜矿+ 黄铁矿			5. 9
47- 5	黄铜矿+ 黄铁矿			6. 2

1) 中国地质科学院矿床地质研究所白瑞梅分析

由于标本数量有限,加之不同矿物之间的交生结构比较发育和矿物中包裹体的存在。因此,采取挑选单矿物和硫化物集合体相结合的办法,选择矿物颗粒相对较粗(0.1—0.5mm左右)晶形较好的标本,先用刀刻和破碎相结合的方法取样,再粉碎,过筛选取60—80目之间的矿物,然后在双目实体显微镜下挑纯单矿物(>98%)和硫化物集合体样品,共获取10件黄铁矿样品和26件硫化物集合体样品。

单矿物样品使用Cu₂O制备气体,硫化物集合体样品先经碳酸盐—氧化锌半熔法提纯,再用V₂O₅氧化法制备气体,制备好的SO₂气体在MAT230C质谱计上测试,采用的国际标准为CDT,分析精度为±0.2‰,测试结果见表1。

3 硫同位素组成及其时空演变

大西洋中脊TAG热液活动区热液沉积物中254件硫化物样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从0.35‰—10.27‰变化,均值为6.71‰,在直方图上呈塔式分布(图2)。其中,所贡献的36件样品的硫同位素比值($\delta^{34}\text{S}$ 值从3.9‰—7.6‰变化,均值为5.98‰)与Gemell等(1998)、Knott等(1998)和Herzig等(1998)的测试结果一致,基本上代表了TAG热液活动区海底表层热液沉积物的硫同位素组成。并且,本区除一件 $\delta^{34}\text{S}$ 值(0.35‰)最小的样品和一件 $\delta^{34}\text{S}$ 值最大(10.27‰)的样品外,绝大多数硫化物样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布在5‰—8‰这样一个狭窄的范围内,表明6.71‰的 $\delta^{34}\text{S}$ 均值可以很好的代表TAG热液活动区热液沉积物中硫化物的硫同位素组成,同时也反映出硫化物样品中硫同位素组成的变化程度不大。

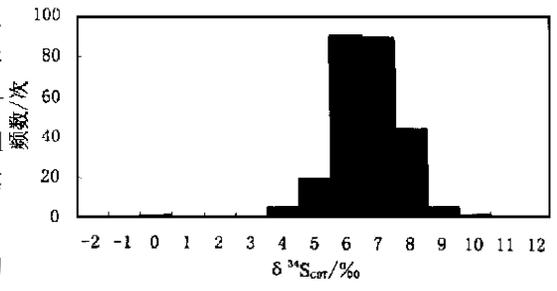


图2 大西洋中脊TAG热液活动区硫化物的硫同位素组成直方图

Fig. 2 Histogram of sulfur- isotopic ratios for sulfide samples from the TAG hydrothermal field

由于TAG热液活动区的热液沉积物在垂向上具明显的分层(Knott *et al.*, 1998),结合ODP近期的研究结果,作者将TAG热液活动区从海底表层向下分出5个层区:表层硫化物区、块状硫化物区、硫化物—硬石膏区、硫化物—二氧化硅区和蚀变玄武岩区(表2)。

表2 TAG热液活动区不同层区中硫化物的硫同位素组成特征

Tab. 2 Characteristic of sulfur- isotopic compositions for sulfide samples from different sections in the TAG hydrothermal activity field

层区	样品件数	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\text{‰})$		文献来源
		范围	均值	
表层硫化物区	36	3.9—7.6	5.98	本文
块状硫化物区	38	0.35—7.78	6.36	1), 2), 3)
硫化物—硬石膏区	75	4.4—10.27	6.48	同上
硫化物—二氧化硅区	68	5.1—9.29	7.1	同上
蚀变玄武岩区	37	6.2—8.85	7.56	同上
总计	254	0.35—10.27	6.71	

1) Knott *et al.*, 1998; 2) Herzig *et al.*, 1998; 3) Gemell *et al.*, 1998

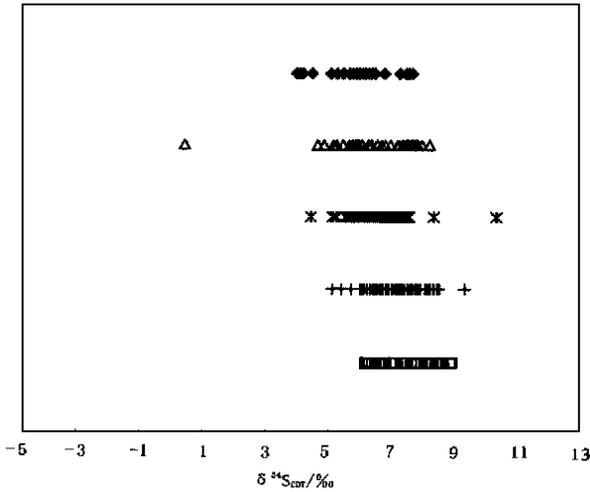


图3 大西洋中脊 TAG 热液活动区不同区段硫同位素组成的变化

Fig. 3 Variations in sulfur- isotopic ratios for sulfide samples

from different sections in the TAG hydrothermal activity field

- ◆ 表层区; △ 块状硫化物区; × 硫化物- 硬石膏区;
- + 硫化物- 二氧化硅区; □ 蚀变玄武岩区

与黑烟囱水平距离的加大有逐渐增大的趋势, 而且在白烟囱出露且有相对低温 (260—300℃) 热流喷出的 TAG - 2 区 (Kremlin 区), 热液沉积物的硫同位素组成明显增大, 表明海底热流对热液沉积物的硫同位素组成具有明显的控制作用。

从时间上看, TAG 区的海底热液活动经历了一个漫长的演化过程。根据年代学方面的资料 (Lalou *et al*, 1990, 1993), 目前热液正在活动的 TAG 热液沉积物丘状堆积体可能在 50—40ka 开始的热液活动 (在 Kremlin 区可能开始的更早), 经过一段热液活动停止期, 在 20ka 左右的时期, 又开始了新一轮的海底热液活动, 从此以后, 每隔 5ka 海底热液都要重新活动一个时期, 而且从 20—5ka 之间是该区高温热液沉积物形成的主要时期。

而对应每个阶段形成的热液沉积物, 其硫同位素组成是否在时间上也表现出一定的变化规律? 结合 ODP Leg158 航次的有关年代学方面的成果 (Lalou *et al*, 1998), 可以看出热液沉积物的硫同位素组成与热液沉积物形成

并且, 表层硫化物区和块状硫化物区的热液沉积物的矿物组合和结构构造特征基本一致, 为便于对比研究才将其分开。可以看出, 从表层硫化物区到蚀变玄武岩区, 尽管硫化物的硫同位素组成总体上保持一致, 但由上到下 $\delta^{34}\text{S}$ 值还是表现出明显增加的趋势 (图 3), 反映出空间上热液沉积物组合的变化与其硫同位素组成有一定的对应关系。同时, 将同一层区在不同地段 (按布钻分区划分地段) 分布的海底热液成因硫化物的硫同位素组成在横向上从西向东进行对比 (图 4)。可以看出, 同一层区不同地段硫化物的硫同位素组成基本上没有太大的变化, 但将同一层区硫同位素组成的空间分布与正在喷出高温 (350—360℃) 热流体的黑烟囱相联系时, 却发现同一层区中热液沉积物的硫同位素组成随着

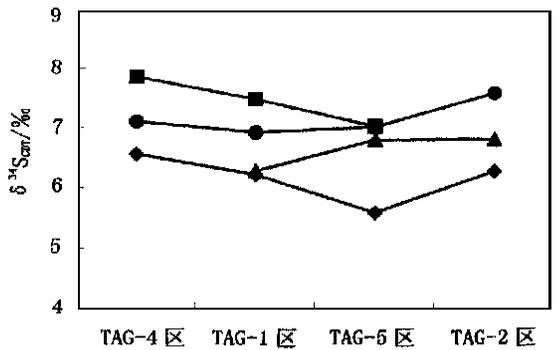


图4 大西洋中脊 TAG 热液活动区硫同位素均值的横向变化

Fig. 4 Transverse variations in sulfur- isotopic average ratios for sulfide samples from the TAG hydrothermal field,

Mid- Atlantic Ridge

- 蚀变玄武岩; ● 硫化物- 二氧化硅; ▲ 硫化物- 硬石膏;
- ◆ 块状硫化物

的早晚并没有必然的联系,表明热液沉积物的硫同位素组成变化不受时间的控制,控制热液沉积物硫同位素组成变化的主要因素是热液流体的温度、pH 值等物理化学条件。

4 讨论

4.1 硫源

由于 TAG 热液活动区中热液沉积物的基底为典型的 N 型洋中脊玄武岩(Normal-MORB), 因此为该区热液沉积物的形成提供硫的可能来源是下伏的玄武岩和上覆的海水。但是, TAG 热液活动区中热液沉积物的硫同位素组成与现代海水硫酸盐($\delta^{34}\text{S}$ 值为 20.99‰左右) (Rees *et al.*, 1978) 和大洋底玄武岩 [$\delta^{34}\text{S}$ 值为(0.3 ± 0.5‰)] (Sakai *et al.*, 1984) 的硫同位素组成明显不同, 其明显偏向玄武岩来源硫这一端, 表明 TAG 热液活动区硫的来源不是单一来源, 可能是海水硫酸盐和玄武岩中硫不同程度混合后的结果, 并且玄武岩来源硫占了较大的份额。但是, 目前很难找到一个有效的模式来估计热液沉积物中海水硫酸盐来源硫和玄武岩来源硫所占的比例。已有的研究表明, 流体中的 H_2S 如果有 10%—20% 来自海水硫酸盐的还原作用, 有 80%—90% 来自玄武岩, 将产生 2‰—4‰ 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (Styt *et al.*, 1981)。因此, 在 TAG 热液活动区, 热液沉积物中硫可能有 20%—40% 来自海水硫酸盐中硫, 而有 60%—80% 来自玄武岩。而且, 从表层区到蚀变玄武岩区, 热液成因硫化物中海水来源硫的比例有增大的趋势, 而玄武岩来源硫的比例有减少的趋势。

4.2 硫同位素比值偏重的原因

在无沉积物覆盖洋中脊的热液活动区中, 例如: 轴向海岭 (Axial Seamount)、加拉帕戈斯裂谷 (Galapagos

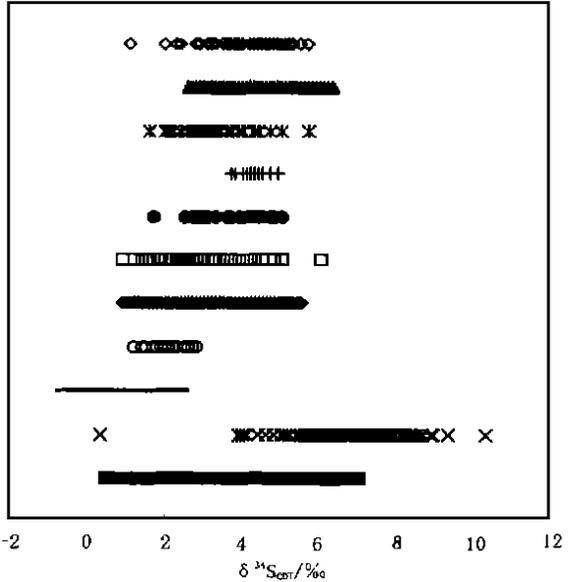


图5 洋中脊不同热液活动区中硫化物的硫同位素组成对比

Fig. 5 Contrast of sulfur- isotopic ratios for sulfide samples from different hydrothermal fields in un-sediment- hosted mid- ocean ridge

数据引自: 轴向海岭 (◇) (Hamington *et al.*, 1998); 加拉帕戈斯裂谷 (▲) (Skirrow *et al.*, 1982); 南胡安德富卡洋脊 (×) (Shanks *et al.*, 1987); 11°N EPR (+) (Bluth *et al.*, 1988); 13°N EPR (●) (Bluth *et al.*, 1988); 21°N EPR (□) (Arnold *et al.*, 1981; Styt *et al.*, 1981; Kerridge *et al.*, 1983; Zierenberg *et al.*, 1984; Woodruff *et al.*, 1988); EPR South (◆) (Knott *et al.*, 1998); 蛇坑区 (○) (Kase *et al.*, 1990); Broken Spur 区 (-) (Knott *et al.*, 1998); TAG 区 (×) (本文; Knott *et al.*, 1998; Herzig *et al.*, 1998; Gemell *et al.*, 1998); 塞普鲁斯型矿床 (■) (Knott *et al.*, 1998)

Rift)、蛇坑区 (Snakepit) 等, 热液沉积物中硫的来源有着相同的端元, 并且海水来源硫端元与玄武岩来源硫端元的混合为热液成因硫化物的形成提供了硫 (Woodruff *et al.*, 1988; Kerridge *et al.*, 1983; Fouquet *et al.*, 1996; Arnold *et al.*, 1981; Shanks *et al.*, 1987; Alt, 1988; Kase *et al.*, 1990; Hannington *et al.*, 1988; Skirrow *et al.*, 1982)。TAG 热液活动区与这些地质背景相似的洋中脊热液活动区相比, 其热液沉积物中硫化物的硫同位素组成明显偏重 (图 5)。并且, 导

致 TAG 热液活动区中热液成因硫化物的硫同位素组成偏重的一个重要原因是由于海底热流循环体系中海水来源硫占了相对较大的比例。而与其它洋中脊热液活动区相比, TAG 区热液流体中海水来源硫比例之所以相对增加的原因与该区海水硫酸盐还原作用过程中特有的温度和水/岩比值条件有关。结合该区 Sr、O 同位素和流体包裹体方面的研究成果(Chiba *et al.*, 1998; Petersen *et al.*, 1998) 可以看出, 当海水下渗到蚀变玄武岩区时, 由于下部岩浆的加热(海水被加热的温度可达 300—400 °C 以上, 这也可通过 TAG 区黑烟筒喷出流体的温度高达 360 °C、白烟筒喷出流体的温度高达 260—300 °C(Rona *et al.*, 1993) 得到间接证明) 和该地段所具备的水/岩比值较低的条件, 使该地段成为进行海水硫酸盐还原作用较有利的地方, 进而导致相对较多的海水硫酸盐发生快速的还原作用, 同时不产生硫同位素分馏(Shanks *et al.*, 1981; Ohmoto *et al.*, 1982; Shanks *et al.*, 1987; Alt, 1994)。这种经过海水硫酸盐还原作用产生的硫与玄武岩质来源硫进行混合, 可使热液沉积物的硫同位素组成明显偏重。因此, 在温度较高和水/岩比值较低条件下进行海水硫酸盐还原作用, 是导致 TAG 区热液成因硫化物中海水来源硫相对增加的一个主要原因。

此外, TAG 热液活动区从海底表层区到下伏的蚀变玄武岩区, 热液沉积物的矿物组合特征发生了相应的变化, 其反映出: (1) 蚀变玄武岩区和硫化物—二氧化硅区的存在, 表明海水—玄武岩相互作用的存在和广泛发育, 该作用是本区热液沉积物形成过程中, 玄武岩提供硫源的一个重要证据; (2) 硫化物—硬石膏区的存在, 表明历史上热液流体曾有 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 高浓度的长期演化阶段, 而热流体中 SO_4^{2-} 高浓度的存在是相对大量的海水硫酸盐被加热并直接加入海底热流循环体系的一个有力证据; (3) 表层区和块状硫化物区中以黄铁矿为主的块状硫化物的大量堆积, 表明该区热液沉积物形成时流体中 SO_4^{2-} 浓度明显降低, 海水以间接的方式为热液沉积物的形成提供硫。以上讨论说明, TAG 热液活动区特征的热液沉积物堆积序列不仅是该区热液活动长期演化、多期次活动(Lalou *et al.*, 1990, 1993) 的一个有力证明, 同时也说明 TAG 热液活动区中硫同位素偏重与该区海底热液长期演化、多期次活动有关。

4.3 硫的演化

在无沉积物覆盖的洋中脊, 海底热液中的硫主要汇集了海水硫酸盐和玄武岩中的硫。其中, 海水中硫的提供, 一是通过海水硫酸盐下渗加热后直接加入流体中, 这也是 TAG 区大量硬石膏沉淀形成的一个重要条件; 二是通过海水—玄武岩相互作用为热流体提供硫。而玄武岩提供硫, 主要通过流体—玄武岩相互作用得以实现。实验研究证实, 在海水与洋中脊玄武岩相互作用过程中, 当 $T \geq 250$ °C 时, 海水硫酸盐与 Fe^{2+} 反应并还原形成 H_2S , 同时与玄武岩中淋滤出来的硫混合, 最终可以导致 $\delta^{34}\text{S}$ 值 $> 5\%$ 的热液沉积物的沉淀形成(Styrt *et al.*, 1981)。

从本区海底表层区到下伏的蚀变玄武岩区, 硫同位素组成表现出增大的趋势, 表明流体中硫的演化具有一定的阶段性, 即在蚀变玄武岩形成阶段, 热液成因硫化物中的硫, 主要通过海水硫酸盐还原形成的 H_2S 提供, 该过程要求海水的滞留时间相对较长, 流体的流速较慢, 并被充分加热, 同时具备海水/岩石比值较低的条件, 从而保证海水硫酸盐还原形成大量的 H_2S , 该阶段热液成因硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 7.56‰ 左右, 这要求海水和玄武岩来源硫的比例大约为 36:64; 在硫化物—二氧化硅形成阶段, 是海水—玄武岩相互作

用较为彻底的一个阶段,也是流体以玄武岩为主要物质基础并对其彻底改造的阶段,该阶段形成热液成因硫化物的硫部分来自下伏蚀变玄武岩区热液成因硫化物的重溶,部分来自玄武岩中淋滤出来的硫,而海水硫酸盐中硫的比例(海水和玄武岩来源硫的比例大约为 33:67)有一定降低。在硫化物-硬石膏形成阶段,流体中有大量的硫直接来自被加热的海水,同时流体在循环过程中,下伏硫化物-二氧化硅区、蚀变玄武岩区中热液成因硫化物的重溶作用,以及流体-玄武岩的相互作用也为该阶段热液沉积物的形成提供了一部分硫,其中重溶作用提供硫的比例相对增加,而流体中海水硫酸盐还原形成的 H_2S 所占的比例明显降低,同时海水的滞留时间较短,流体的流速加大,并被迅速加热,且对应较高的海水/岩石比值,该阶段海水和玄武岩来源硫的比例大约为 30:70。在表层区和块状硫化物区,流体中海水 SO_4^{2-} 的浓度急剧降低,流体中的硫主要是通过下伏硫化物-硬石膏区、硫化物-二氧化硅区和蚀变玄武岩区中热液成因硫化物的重溶、硫酸盐矿物(硬石膏)的还原作用和玄武岩中淋滤出来的硫提供,而海水硫酸盐还原形成的 H_2S 所占的比例明显减少,该阶段海水和玄武岩来源硫的比例大约为 28:72。而且,从 TAG 热液活动区 1986、1990、1993、1994 和 1995 年喷口热流的化学特征来看(Gamo *et al.*, 1996; Edmonds *et al.*, 1996; Charlou *et al.*, 1996), 喷口热流体中的硫主要以 H_2S 形式存在,证明了海水硫酸盐对喷口热流的影响很小,表明形成海底表层区和块状硫化物区的热液沉积物时,海水不经过海底循环直接在热液喷口处通过硫酸盐还原作用提供硫的可能性很小。

由上述可以看出,不同阶段各端元为热液沉积物形成提供硫的比例和方式均明显不同,而导致硫产生复杂演化历程的原因与洋中脊海底岩浆活动和相应的构造运动密切相关,岩浆房的每次侵位、散热高峰期和冷却过程都将对海底热液的化学组成和物理特性产生明显的影响,并最终在热液沉积物的硫同位素组成上得到一定程度的反映。

5 结语

5.1 TAG 热液活动区海底热液沉积物中硫化物样品的 $\delta^{34}S$ 值变化不大,均值 6.71‰基本上代表了 TAG 热液活动区热液成因硫化物的硫同位素组成。其中,表层热液沉积物的 $\delta^{34}S$ 值从 3.9‰—7.6‰变化,均值为 5.98‰,与其它洋中脊热液活动区相比明显偏重。

5.2 从海底表层区到下伏蚀变玄武岩区,热液沉积物的硫同位素组成有增大的趋势,而热液沉积物的硫同位素比值在横向上的分布与黑烟囱和白烟囱的空间距离有一定对应关系,但时间对热液沉积物的硫同位素组成则没有明显的控制。

5.3 热液沉积物中硫主要来自玄武岩,部分来自海水硫酸盐,是海水硫酸盐和玄武岩中硫不同程度混合的结果,且各硫源在不同阶段提供硫的比例分配和方式明显不同。

5.4 与其它无沉积物覆盖洋中脊中热液活动区相比,相对较大比例海水来源硫的加入是导致 TAG 区硫同位素组成偏重的一个重要原因,而 TAG 区具备有利海水硫酸盐还原作用进行的温度和海水/岩石比值条件则是促使该区热液沉积物中海水来源硫相对较多的主要原因。

5.5 海水的直接加入、流体-玄武岩相互作用、早期形成硫化物的重溶作用和硫酸盐矿物的还原作用是海水和玄武岩为热液沉积物的形成提供硫的主要方式,也是导致本区硫同位素演化复杂化的主要原因,且硫的演化与海底岩浆作用和构造运动紧密相关。

参 考 文 献

- Arnold M, Sheppard S M F, 1981. East Pacific Rise at latitude 21°N: isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur. *Earth Planet Sci Lett*, 56: 148—156
- Alt J C, 1988. The chemistry and sulfur isotope composition of massive sulfide and associated deposits on Green Seamount, Eastern Pacific. *Econ Geol*, 83: 1 026—1 033
- Alt J C, 1994. A sulfur isotopic profile through the Troodos ophiolite, Cyprus: primary composition and the effects of seawater hydrothermal alteration. *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 1 825—1 840
- Bluth G J, Ohmoto H, 1988. Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11°N and 13°N latitude. Part II: sulfur isotopes. *Can Mineral*, 26: 505—515
- Charbu J L, Donval J P, Jean-Baptiste P *et al*, 1996. Gases and helium isotopes in high temperature solutions sampled before and after ODP Leg 158 drilling at TAG hydrothermal field (26°N, MAR). *Geophys Res Lett*, 23: 3 491—3 494
- Chiba H, Uchiyama N, Teagle D A H, 1998. Stable isotope study of anhydrite and sulfide minerals at the TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. *Proc ODP, Sci Results*, 158: 85—90
- Edmonds H N, German C R, Green D R H *et al*, 1996. Continuation of the hydrothermal fluid chemistry time series at TAG, and the effects of ODP drilling. *Geophys Res Lett*, 23: 3 487—3 489
- Fouquet Y, Knott R, Cambon P *et al*, 1996. Formation of large sulfide mineral deposits along fast spreading ridges: Example from off-axial deposits at 12°43'N on the East Pacific Rise. *Earth Planet Sci Lett*, 144: 147—162
- Gamo T, Chiba H, Masuda H *et al*, 1996. Chemical characteristics of hydrothermal fluids from the TAG mound of the Mid-Atlantic Ridge in August 1994: implications for spatial and temporal variability of hydrothermal activity. *Geophys Res Lett*, 23: 3 483—3 486
- Gemmell J B, Sharpe R, 1998. Detailed sulfur-isotope investigation of the TAG hydrothermal mound and stockwork zone, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. *Proc ODP, Sci Results*, 158: 71—84
- Hannington M D, Scott S D, 1988. Mineralogy and geochemistry of a hydrothermal silica-sulfide-sulfate spire in the Caldera of Axial Seamount, Juan de Fuca Ridge. *Can Mineral*, 26: 603—625
- Hekinian R, Fevrier M, Bischoff J L *et al*, 1980. Sulfide deposits from the East Pacific Rise near 21°N. *Science*, 207: 1 433—1 444
- Herzig P M, Petersen S, Hannington M D, 1998. Geochemistry and sulfur-isotopic composition of the TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. *Proc ODP, Sci Results*, 158: 47—70
- Kase K, Yamamoto M, Shibata T, 1990. Copper-rich sulfide deposit near 23°N, Mid-Atlantic Ridge: Chemical composition, mineral chemistry, and sulfur isotopes. *Proc ODP, Sci Results*, 106/109: 163—177
- Kerridge J F, Haymon R M, Kastner M, 1983. Sulfur isotope systematics at the 21°N site, East Pacific Rise. *Earth Planet Sci Lett*, 66: 91—100
- Kleinrock M C, Humphris S E, the Deep-TAG Team, 1996. Detailed structure and morphology of the TAG active hydrothermal mound and its geotectonic environment. *Proc ODP, Init Reports*, 158: 15—21
- Knott R, Fouquet Y, Honnorez J *et al*, 1998. Petrology of hydrothermal mineralization: A vertical section through the TAG mound. *Proc ODP, Sci Results*, 158: 5—26
- Lalou C, Thompson G, Arnold M *et al*, 1990. Geochronology of TAG and Snakepit hydrothermal fields, Mid-Atlantic Ridge: witness to a long and complex hydrothermal history. *Earth Planet Sci Lett*, 97: 113—128
- Lalou C, Reyss J L, Bricchet E *et al*, 1993. New age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites: TAG and Snakepit geochronology revisited. *J Geophys Res*, 98: 9 705—9 713
- Lalou C, Reyss J L, Bricchet E, 1998. Age of sub-bottom sulfides samples at the TAG active mound. *Proc ODP, Sci Results*, 158: 111—117
- Ohmoto H, Lasaga A C, 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim Cosmochim Acta*, 46: 1 727—1 745

- Petersen S, Herzig P M, Hannington M D, 1998. Fluid inclusion studies as a guide to the temperature regime within the TAG hydrothermal mound, 26° N, Mid- Atlantic Ridge. *Proc ODP, Sci Results*, 158: 163—178
- Rees C E, Jenkins W J, Monster J, 1978. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochim Cosmochim Acta*, 42: 377—381
- Rona P A, Thompson G, Mottl M J *et al*, 1984. Hydrothermal activity at the TAG hydrothermal field, Mid- Atlantic Ridge crest at 26° N. *J Geophys Res*, 89: 11 365—11 377
- Rona P A, Klinkhammer G, Nelson T A *et al*, 1986. Black smokers, massive sulfides and vent biota on the Mid- Atlantic Ridge. *Nature*, 321: 33—37
- Rona P A, Hannington M D, Raman C V *et al*, 1993. Active and relict seafloor hydrothermal mineralization at the TAG hydrothermal field, Mid- Atlantic Ridge. *Econ Geol*, 88: 1 989—2 017
- Sakai H, Des Marais D J, Ueda A, 1984. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts. *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 2 433—2 441
- Shanks W C III, Bischoff J L, Rosenbauer R J, 1981. Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200—350°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 45: 1 977—1 995
- Shanks W C III, Seyfried W E Jr, 1987. Stable isotope studies of vent fluids and chimney minerals, southern Juan de Fuca Ridge: Sodium metasomatism and seawater sulfate reduction. *J Geophys Res*, 92: 11 387—11 399
- Skirrow R, Coleman M L, 1982. Origin of sulphur and geothermometry of hydrothermal sulphides from the Galapagos Rift, 86° W. *Nature*, 299: 142—144
- Styrt M M, Brackmann A J, Holland H D *et al*, 1981. The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21° N Latitude. *Earth Planet Sci Lett*, 53: 382—390
- Thompson G, Humphris S E, Schroeder B *et al*, 1988. Active vents and massive sulfides at 26° N (TAG) and 23° N (Snake Pit) on the Mid- Atlantic Ridge. *Can Mineral*, 26: 697—711
- Woodruff L G, Shanks W C III, 1988. Sulfur isotope study of chimney minerals and vent fluids from 21° N, East Pacific Rise: Hydrothermal sulfur sources and disequilibrium sulfate reduction. *J Geophys Res*, 93: 4 562—4 572
- Zierenberg R A, Shanks W C III, Bischoff J L, 1984. Massive sulfide deposits at 21° N, East Pacific Rise: Chemical composition, stable isotopes, and phase equilibria. *Geol Soc Amer Bull*, 95: 922—929

SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION OF SEAFLOOR SURFACE HYDROTHERMAL SEDIMENTS IN THE TAG HYDROTHERMAL FIELD OF MID- ATLANTIC RIDGE AND ITS GEOLOGICAL IMPLICATIONS

ZENG Zhi- gang, QIN Yun- shan, ZHAO Yi- yang, ZHAI Shi- kui

(Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071)

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

Abstract The Trans- Atlantic Geotraverse (TAG) hydrothermal field is located on the slow- spreading Mid- Atlantic Ridge at 26° 08' N, 44° 50' W, near the east wall of rift valley of the mid- ocean ridge, and within a 25km² area of the floor. Previous investigations have described the sulfur- isotope characteristics of various sulfides and sulfates from the TAG hydrothermal field and proposed some models for the sulfur- isotope systematics of modern seafloor volcanic- hosted massive deposit. However, the cause of heavy $\delta^{34}\text{S}$ signature (compared to other sediment- free hydrothermal system), and the model for the time- space variation of sulfur- isotopic composition from hydrothermal sulfide and sulfate in the TAG hydrothermal field are still questions with uncertainty.

Samples for this study were collected by dredges in the TAG hydrothermal field of the Mid- Atlantic Ridge during the R. R. S. . Discovery cruise 176 in 1988. A total of 36 sulfide samples from seafloor surface hydrothermal sediments were analyzed using sulfur- isotopic method. Combining the recent scientific results of ODP Leg158, the authors have undertaken analyses of the sulfur isotopic characteristics of sulfides from the seafloor surface hydrothermal sediments, the spatial distribution of the sulfur- isotopic values, the sources of sulfur in surface hydrothermal sediments, the cause of the heavy $\delta^{34}\text{S}$ values in the hydrothermal sediments, and the evolution of sulfur for the TAG hydrothermal system. The conclusions obtained in this study are listed below.

1. Sulfides from the TAG surface hydrothermal sediments have $\delta^{34}\text{S}$ ranging from 3.9‰ to 7.6‰, with a mean of 5.98‰. It is remarkable for the heavy $\delta^{34}\text{S}$ signature compared to other hydrothermal sulfides from sediment- starved mid- ocean ridge axial and off- axial settings in the Atlantic and Pacific Oceans.

2. From the surface hydrothermal sediment zone to the altered basalt zone, the sulfur- isotopic values of hydrothermal sulfides have an increasing trend, and the variation of sulfur- isotopic composition of hydrothermal sulfide and sulfate essentially has no relationship with the time for forming the hydrothermal sulfide and sulfate.

3. The sulfur of surface hydrothermal sediments is derived mainly from Mid- Atlantic Ridge basalt, and partial from reduced seawater sulfate; it is the result of totally to partially reduced seawater sulfate mixes with basaltic sulfur. At different stages of seafloor hydrothermal activity, the portion and the way of supplying sulfur from seawater and basalt are different.

4. Comparing to other sediment- free hydrothermal fields, a considerably reduced seawater sulfate mixes with a deep hydrothermal fluid is a principal reason for causing the heavy $\delta^{34}\text{S}$ signature of TAG hydrothermal field, and the temperature and water/ rock ratio for the reduction of seawater sulfate in the TAG hydrothermal

field is a major factor controlling the portion of sulfur from seawater in the hydrothermal sulfides.

5. The principal way of supplying sulfur from seawater and/or basalt is by the direct mixture of seawater, the fluid-basalt interaction, the dissolution of previously formed sulfide, and the reduction of sulfate minerals. The evolution of sulfur in the seafloor hydrothermal system is associated with magmatism and tectonism of the Mid-Atlantic Ridge.

Key words Sulfur-isotopic composition Seafloor surface hydrothermal sediment TAG hydrothermal field

Subject classification number P736.4

欢迎订阅 2001 年《水产学报》

《水产学报》是中国水产学会主办的水产科学技术的学术性刊物。主要刊载渔业资源、水产养殖和增殖、水产捕捞、水产品保鲜与综合利用、渔业水域环境保护、渔船、渔业机械与仪器以及水产基础研究的论文和综述。并酌登学术动态和重要书刊的评介。

本刊为双月刊,大 16 开,国内外公开发行。每期单价:15.00 元。国内统一刊号:GN31-1283/S;国际标准刊号:ISSN 1000-0615。国外发行代号:Q-387,国内邮发代号:4-297。读者可在当地邮局订阅,也可直接汇款到编辑部订阅。

编辑部地址:上海市军工路 334 号,上海水产大学 48 信箱,邮编:200090。

联系电话:(021)65710232,传真:(021)65680965。

E-mail:scxuebao@online.sh.cn