

海底热液喷口流体中 H₂S 浓度数据统计及其探测技术进展

马媛媛^{1,2}, 辛 洋^{2,3}, 蒋 磊²

(1. 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316000; 2. 中国科学院深海科学与工程研究所, 海南 三亚 572000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 统计了全球 38 个热液活动区 264 个热液喷口流体样品中的 H₂S 浓度数据, 结果表明 H₂S 浓度主要受岩浆去气、水岩反应、相分离作用影响, 而广泛使用的非气密保压采样技术不能反映原始喷口流体状态和化学组成, 可能会造成 H₂S 浓度测量误差。为了提高测量数据的精度, 一方面需要进一步发展气密保压采样技术, 以提高样品的保真水平; 另一方面利用深海原位电化学传感器或拉曼光谱系统进行海底原位探测也将是一个重要的发展方向。

关键词: 海底热液喷口; H₂S 浓度; 气密采样器; 原位探测

中图分类号: P736.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2020)02-0146-15

DOI: 10.11759/hyxx20190311002

海底热液喷口是海洋与地壳之间物质和能量交换的重要窗口^[1-2], 是 20 世纪海洋科学界的重大发现之一^[3]。海水沿着洋壳的断裂或裂隙向下渗透, 并在下渗过程中发生水岩相互作用, 被加热和改造后形成了富含 H₂S、Si、Fe、Mn 等化学成分的喷口端元流体^[4]。自 1979 年在加拉帕戈斯裂谷首次采集到热液喷口流体并分析化学成分以来^[5], 热液喷口流体的采样分析研究引起了国内外学者的持续关注。近 40 年来, 随着海底热液喷口的不断发现^[6]和采样技术的逐步提升^[7], 前人进行了大量的热液喷口流体化学分析研究, 为阐明海底热液系统中的地球化学和生物学过程提供了重要线索^[7-8]。

H₂S 作为热液喷口流体的主要成分之一, 其自身化学性质活泼, 对温度变化和海水混合作用高度敏感^[9], 是矿床地球化学和生物地球化学领域的重点研究对象。前人对喷口流体中的 H₂S 进行了大量的研究, 并取得了如下认识: (1)H₂S 作为一种矿化剂, 在海底热液成矿作用中发挥着重要作用。H₂S 呈弱酸性, 能够调节 pH 值从而影响流体中成矿物质溶解度和元素形态^[10], 而且其水解可提供从热液流体中析出过渡金属所需的阴离子, 将直接影响成矿元素的溶解、迁移和贵金属矿床的形成^[11]。在不同环境条件下, H₂S 可以发生转化, 转化后的其他形态(如 S₃⁻)对流体性质和元素行为也会产生影响^[12]。(2)H₂S 作为一种主要能量来源, 在海底微生物化能合成作用中发挥着重要作用^[13]。海底热液喷口往往伴着茂

盛的生物群落, H₂S 是这些“黑暗生物圈”微生物化能自养的重要能量来源^[14]。

在前人研究基础上, 本文介绍了海底热液喷口调查现状和热液流体采样技术的发展历程, 统计了不同构造背景下各热液区喷口流体中的 H₂S 浓度, 初步分析了 H₂S 浓度数据并讨论了其探测技术的进展。

1 研究背景

1.1 海底热液喷口调查现状

1963 年美国“发现号”首次在红海发现多金属热卤水和软泥, 随后在东太平洋海隆陆续发现了多金属化合物, 从而逐步开展了全球海底热液调查。据最新数据统计(<http://vents-data.interridge.org>), 迄今为止已经发现 600 多个海底热液喷口, 其中已证实仍在活动的热液喷口有 294 个, 推断为活动的热液喷口有 354 个。海底热液喷口分布区域主要集中在东太平洋海隆区、西太平洋弧后盆地区和大西洋中脊区(图 1), 构造背景以洋中脊为主(65%), 弧后盆地次之(22%), 火山弧相对较少(12%), 板内火山则最少(1%)^[1-2]。

收稿日期: 2019-03-11; 修回日期: 2019-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41873068)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41873068]

作者简介: 马媛媛(1994-), 女, 湖北荆门人, 硕士, 主要从事实验地球化学研究, 电话: 13329789445, E-mail: 21634046@zju.edu.cn; 蒋磊, 通信作者, 电话: 18689571979, E-mail: jl @idsse.ac.cn

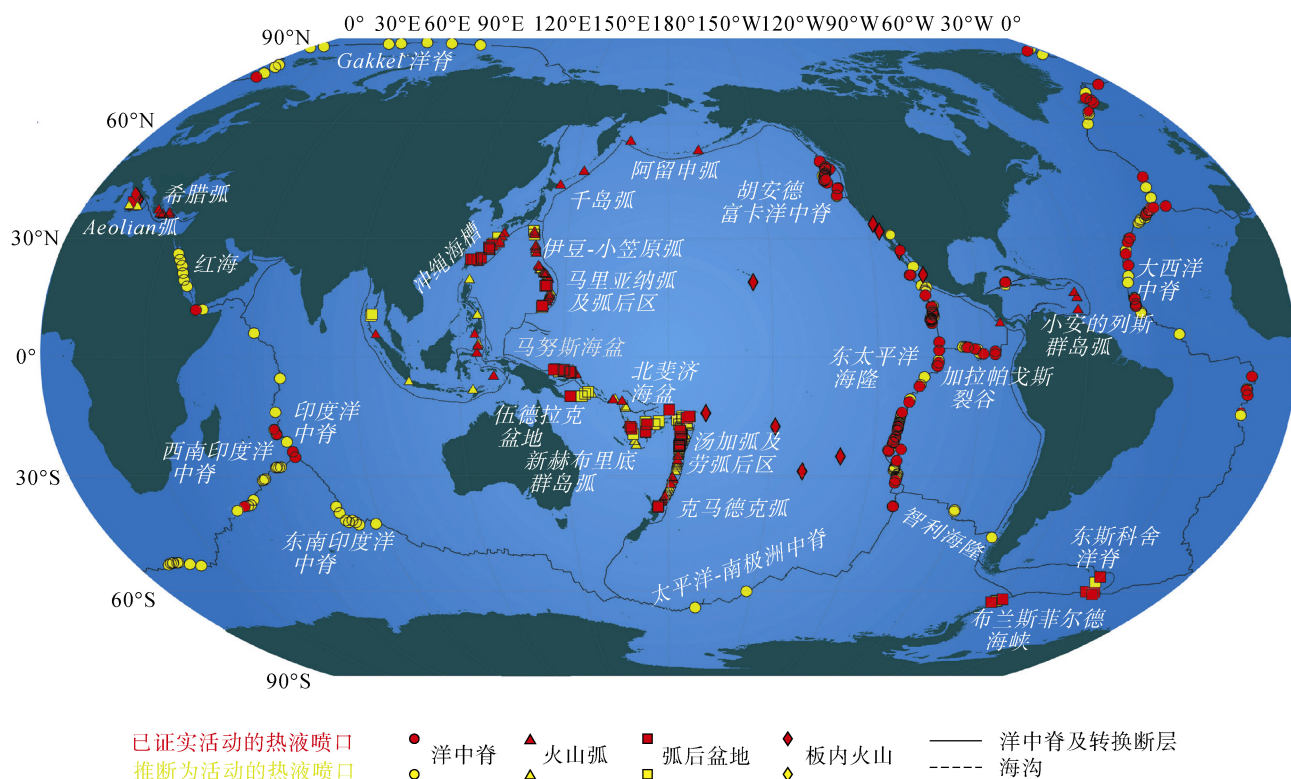


图1 全球热液喷口分布图(据 InterRidge Vents Database 2.1 版修改)

Fig. 1 Distribution of global seafloor hydrothermal vents (modified from InterRidge Vents Database version 2.1)

1.2 热液喷口流体采样技术

热液喷口流体样品主要由搭载在潜水器(ROV)上的采样器获得,采样过程为:当潜水器下潜至目标区域后,采样器通过操作自身机械手打开采样阀,抽取热液流体样品到采样腔(采样瓶)中,随后关闭采样阀,携带充填的流体样品随潜水器从海底上升至水面,完成样品采集工作^[3, 15]。自热液喷口流体采样工作开始,研究者们陆续研发了多种采样器,其中应用最广泛的是非气密采样器和气密不保压采样器两类。

1.2.1 非气密采样技术

非气密采样器是最早被研发并投入使用的采样装置,包括钛采样器、Niskin 采样器、NOAA 采样器、ORI 泵采样器等,其中使用最频繁、最具代表性的是钛采样器。钛采样器在采样时,由机械手驱动^[15],利用弹簧拉动活塞把样品抽取到采样腔。以钛采样器为代表的非气密采样器不能较好地保留流体样品中的化学成分,降低了样品分析结果的精度和可靠性^[16]。

1.2.2 气密不保压采样技术

在非气密采样器的基础上,各国先后研发了多种气密不保压采样器。其原理是通过压力补偿措施

保持采样器内部压力与外部环境压力基本一致,再通过一定的密封技术保证流体样品不泄漏,包括“Lupton”气密采样器、多瓶气密采样器 WHATS II、真空采样器、旋转式采样器等,其中具有代表性的有“Lupton”气密采样器和 WHATS II。“Lupton”气密采样器结构简单紧凑、尺寸较小,采样前先将采样腔内抽成真空,再依靠机械手驱动采样阀,然后样品在压力差作用下被吸入采样腔。由于采样时速度较快,常常吸入大量周围的海水而降低了样品的纯度^[17]。WHATs II 通过电机驱动的机械手操纵 8 个阀门来控制 4 个采样瓶,利用蠕动泵抽取样品,可以一次采取不同要求的流体样品,有效提升了采样效率^[16]。但该采样器几何形状复杂,阀门操作繁琐而且机械稳健性还有待提高^[7]。

2 热液喷口流体中 H₂S 浓度数据分析

2.1 H₂S 浓度数据统计

自 1982 年以来,学者们^[15, 18-20]在瓜伊马斯海盆、胡安德富卡洋中脊、东太平洋海隆、大西洋中脊、冲绳海槽、马里亚纳弧和伊豆-小笠原弧等热液活动区域采集了一系列的热液流体样品,在船上或

者室内实验室进一步处理后, 获得了大量喷口流体中的 H_2S 浓度数据。本文共统计了 38 个热液活动区 264 个 H_2S 浓度数据, 为了更好地认识和理解喷口流体中 H_2S 浓度差异, 也统计了相应的基底岩性、Cl 元素浓度等参数(表 1)。

2.1.1 洋中脊构造背景

在洋中脊构造背景下, 东太平洋海隆、大西洋中脊和胡安德富卡洋中脊是海底热液活动的重要研究区域。热液活动区的基底岩性主要为 MORB(洋中脊玄武岩), 含少量超镁铁质岩、E-MORB(富集型洋中脊玄武岩), 部分区域有沉积物覆盖; 热液喷口的温度集中在 $270\sim 390^\circ\text{C}$, 水深集中在 $1\ 500\sim 3\ 000\ \text{m}$ (图 2a); 喷口流体中的 H_2S 浓度范围为 $0.12\sim 81.6\ \text{mmol/kg}$ (图 2c)。

东太平洋海隆区(EPR)中 H_2S 浓度主要在 $3.0\sim 10.0\ \text{mmol/kg}$ 范围内变化, 部分可达 $24.8\sim 81.6\ \text{mmol/kg}$, 是热液喷口流体中 H_2S 浓度最高的区域。Von Damm 等^[33]通过研究 EPR 9°N 喷口流体化学变化发现, 海底火山事件造成的相对高温、低压条件可以提高 H_2S 浓度并且通常会产生产低氯蒸气相流体。EPR 9°N 热液区中 F 热液点还显示 H_2S 浓度、Fe 浓度与 H_2S 浓度之比 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 同生物群落活动关系密切, 1991 年 H_2S 浓度为 $41\ \text{mmol/kg}$, $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 小于 1(Fe 浓度为 $1.49\ \text{mmol/kg}$), 过量的 H_2S 有利于生物群落生长; 但 1994 年 H_2S 浓度下降到 $8.7\ \text{mmol/kg}$, $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 大于 1(Fe 浓度为 $12.1\ \text{mmol/kg}$), 铁硫化合物生成后 H_2S 浓度过低不能支持生物生长, 导致生物群落死亡^[34]。

大西洋中脊区中 H_2S 浓度范围为 $0.1\sim 11.0\ \text{mmol/kg}$ 。其中 Rainbow 和 Lost city 热液区基底为超镁铁质岩, 与区域内 MORB 基底热液区的化学成分有显著差别^[8], 显示 H_2S 浓度相对较低, 这可能与超镁铁质岩发生蛇纹石化有关^[40]。Menez Gwen 和 Lucky Strike 热液区基底均为 E-MORB, 但 Menez Gwen 热液区温度更低以及水岩反应区更浅, 所以 H_2S 浓度相对更低^[47]。Edmond 等^[13]发现大西洋中脊以及东太平洋海隆区热液喷口流体中 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 与 Cl 浓度呈正相关线性关系, 且 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 在高盐度流体中大于 1, 但由于 Fe^{2+} 主要与 Cl 形成络合物, 所以 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{S}$ 与 Cl 浓度的比值不能应用于解释热力学过程。

胡安德富卡洋中脊中 H_2S 浓度在 $1.4\sim 10.5\ \text{mmol/kg}$ 范围内变化, 部分可达 $20\sim 25\ \text{mmol/kg}$ 。Seyfried 等^[18]发现在 Endeavour 热液区中由于海底地震活动导致热液流体发生相分离, 造成流体化学特征发生大的变

化。Endeavour 热液区中蒸汽相的 Sully 和 Cantilever 热液点(Cl 浓度为 $32\sim 39\ \text{mmol/kg}$)的 H_2S 浓度达到 $20\sim 23\ \text{mmol/kg}$; Hulk 和 Dante 热液点(Cl 浓度为 $418\sim 426\ \text{mmol/kg}$)的 H_2S 浓度只有 $7\sim 13\ \text{mmol/kg}$, 这可能是由于相分离后的蒸汽相流体与海水混合而造成的。

2.1.2 弧后盆地构造背景

在弧后盆地构造背景下, 冲绳海槽、马努斯海盆是重要的热液活动研究区域。热液活动区的基底岩性主要为 MORB、BABB(弧后盆地玄武岩)、英安岩、安山岩; 热液喷口温度集中在 $240\sim 360^\circ\text{C}$, 水深多在 $2\ 500\ \text{m}$ 以浅(图 2a); 喷口流体中 H_2S 浓度范围为 $0.2\sim 23\ \text{mmol/kg}$ (图 2c)。ISHIBASHI 等^[20]通过分析冲绳海槽 Biwako 热液点 ^{34}S 同位素数据, 认为该热液点 H_2S 浓度较高($23\ \text{mmol/kg}$)可能是由于热液源区因素以及微生物还原硫酸盐作用。Sakai 等^[1, 67]通过分析冲绳海槽 Jade 热液区流体化学成分以及碳、硫和氮同位素值, 认为热液流体中 CO_2 、 CH_4 和 H_2S 气体含量较高可能反映岩浆去气作用。Nakagawa 等^[14]发现冲绳海槽 Iheya North 热液区发生相分离作用, 相对于卤水相流体, 富 H_2 、 H_2S 和 CO_2 的蒸汽相流体, 能够为海底微生物群体化能自养提供更多的能量。Reeves 等^[57]对比马努斯海盆中 Vienna Woods 热液区和 PACMANUS 热液区的流体化学成分, 发现它们均受到水岩反应和相分离作用影响, 但 PACMANUS 热液区 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 为负值(低至 -2.7‰), 显示其热液流体成分受到更强烈的酸性岩浆流体输入的影响。马瑶等^[68]通过分析数值模拟结果也发现, PACMANUS 热液系统中具有岩浆流体的输入。而且与 Vienna Woods 热液区相比, PACMANUS 热液区水深相对较浅, 其热液活动强度和流体组成受到岩浆作用影响更明显。

2.1.3 火山弧构造背景

在火山弧构造背景下, 马里亚纳弧、伊豆-小笠原弧、克马德克弧是重要的热液活动研究区域。热液活动区的基底岩性主要为 IAB(岛弧玄武岩)、玄武岩、安山岩; 热液喷口温度集中在 $16\sim 40^\circ\text{C}$ 、 $257\sim 311^\circ\text{C}$, 水深多在 $1\ 700\ \text{m}$ 以浅(图 2a); 喷口流体中的 H_2S 浓度范围为 $0.002\sim 5.8\ \text{mmol/kg}$ (图 2c)。Butterflied 等^[62]研究指出 SO_2 通过不同反应可以分别生成 $\text{S}(0)$ 、 H_2SO_4 、 H_2S , 但马里亚纳弧 NW Rota 热液区中几乎没有 H_2S , 这可能是由于火山口的热液通道太短而不能产生 H_2S 。

表 1 全球热液喷口流体中的 H₂S 浓度统计表
Tab. 1 Statistics of H₂S concentrations in global hydrothermal vent fluids

构造位置	热液区	扩张速率	基底岩性	采样器	采样时间	温度/°C	水深/m	pH 值	浓度/mmoll/kg		已测 H ₂ S 浓度数量/个	数据来源
									H ₂ S	Cl		
胡安德富卡	South Cleft	55.9	MORB	钛采样器	1984	285	2200	—	3.0~4.4	896	2	[21]
	North Cleft	55.9	MORB	钛采样器	1990—1991	262~327	2270	2.8~3.1	1.4~4.8	735~1245	6	[22]
胡安德富卡	Axial	56.0	MORB	钛采样器	1986—1988	283~323	1542	3.5	6.0~8.5	482~624	4	[23]
	Endeavour	56.2	MORB、沉积物	钛采样器	1988	217~299	1542	—	10.5~18.0	176~258	2	[24]
戈达	Middle Valley	56.2	MORB、沉积物	钛采样器、IGT	1994—1998	346~370	2200	4.3~4.5	2.0~8.0	253~505	7	[25]
	Escanaba	55.4	MORB、沉积物	钛采样器	1999	347~379	2200~2300	3.4~5.6	7.4~20.0	32~462	5	[18]
戈达	Sea Cliff	55.7	MORB	—	1990	265~276	2400	5.1~5.5	3.0	412~578	2	[26]
	EPR 21°N	77.7	MORB	钛采样器	1988	108~217	3300	5.4	1.1~1.5	668	2	[27]
东太平洋海隆	EPR 13°N	91.1	MORB	钛采样器	2000—2002	207~212	3250	—	0.5~0.6	632~653	3	[28]
	EPR 11°N	99.4	MORB	钛采样器	2000—2002	294~305	2730	4.6~4.7	2.1~2.4	450~462	7	[29]
东太平洋海隆	EPR 9°N	102.6	MORB	Lupton、钛采样器、NOAA 采样器	1981—1985	260~372	2500~2600	3.3~4.0	6.6~8.4	489~579	8	[15, 30-31]
	EPR 17°S	146.4	MORB	钛采样器	1984	354~380	2600	3.1~3.3	2.9~8.2	712~760	3	[32]
大西洋中脊	EPR 18°S	147.0	MORB	钛采样器	1984	347	2600	3.1~3.7	4.4~12.2	338~686	3	[32]
	EPR 21°S	149.0	MORB	钛采样器、IGT	1991	71~403	2513~2585	2.1~5.7	0.4~81.6	31~864	26	[33-36]
大西洋中脊	瓜伊马斯	46.1	MORB、沉积物	钛采样器	1992—2002	322~392	2510~2540	3.0~3.7	3.6~32.0	76~622	43	[33-36]
	Logatchev	25.5	超镁铁质岩	KIPS	1993	300~340	2573~2574	3.0~3.1	7.8~8.6	190~323	2	[37]
大西洋中脊	Snake Pit	23.6	MORB	钛采样器	1993	310	2620~2669	3.0~3.3	8.4~35.0	155~848	4	[37]
	TAG	23.6	MORB	钛采样器	1998	368~405	2840	3.1~3.3	6.7~8.2	297~558	9	[38]
大西洋中脊	Broken Spur	22.9	MORB	—	1982—1985	100~359	2000	5.9	3.8~6.0	580~637	10	[30, 39]
	MARK	26	MORB	钛采样器	1996—2005	280~353	2964~3042	3.3	0.8~3.6	545~552	5	[40-41]
大西洋中脊	Lost City	22.3	超镁铁质岩	IGT	1988—1996	341~345	3400	3.7~3.8	2.7~6.0	550~590	2	[40, 42]
	Rainbow	20.6	超镁铁质岩	钛采样器、IGT	1995	358~369	3625~3700	3.3~3.8	3.0~4.0	643~665	2	[19, 43]
大西洋中脊	MARK	26	MORB	钛采样器	1993	356~364	3200~3300	—	8.5~11.0	469	2	[44]
	Lost City	22.3	超镁铁质岩	IGT	1986—1990	335~356	3600	3.7~3.9	6.1	559~563	3	[13, 44-45]
大西洋中脊	Rainbow	20.6	超镁铁质岩	钛采样器、IGT	2005	64~94	741~781	9.9~11.7	0.1~0.5	537~570	5	[46]
	Rainbow	20.6	超镁铁质岩	钛采样器、IGT	1997, 2005	324~365	2293~2307	2.8~3.8	1.0~1.5	750~783	6	[44, 46]

续表

构造位置	热液区	扩张速率	基底岩性	采样器	采样时间	温度/°C	水深/m	pH 值	浓度/mmol/kg	已测 H ₂ S 浓度数量/个	数据来源	
大西洋中脊	Lucky Strike	20.2	E-MORB	钛采样器 IGT, CGT	1993—1996 2008	172~328 270~324	1618~1729 1700~1760	3.5~4.9 3.6~4.4	1.4~3.3 2.9~4.0	417~546 414~588	23 5	[47-48] [49]
	Menez Gwen	19.9	E-MORB	钛采样器	1994	275~284	840~870	4.2~4.3	1.3~1.8	357~381	5	[47]
印度洋中脊	Kairei	49.1	MORB	钛采样器、Lupton	2000—2001	315~365	2422~2452	3.4~3.5	3.9~4.1	571~642	4	[50-51]
	Edmond	47.8	MORB	钛采样器、Lupton	2001	273~382	3273~3303	3.1	1.0~4.8	927~929	4	[51]
加利福尼亚	加拉帕戈斯	63	MORB、安山岩	—	1976	30	2450	6.7	0.2	511~513	1	[5, 52]
冲绳海槽	Minami-Ensei	24.2	玄武岩、高钾安山岩、英安岩	WHAT'S(II)、ORI 泵采样器、真空采样器等	1992—2007 2002—2007 1989—2010	266~280 247~311 104~320	692~730 970~1020 1525~2000	4.9 4.9~5.3 4.7~4.8	0.3~2.0 0.2~4.6 5.2~23.0	— 511~864 167~608	6 4 4	[53-54] [14, 55] [20, 56]
	Vienna Woods	26.2	MORB、BABB	钛采样器、IGT	2006	273~285	2470	4.2~4.8	1.4~1.6	672~691	3	[57]
	PACMANUS	140.6	安山岩、英安岩	—	2006	278~358	1660~1710	2.5~3.2	2.5~18.5	454~731	7	[57-58]
斐济海盆	North Fiji	55.5	MORB、BABB	钛采样器	1989	285	—	<4.7	2.0	255	1	[1, 59]
伊豆-小笠原弧	Suiyo	—	IAB、安山岩、英安岩	旋转式采样器、 玻璃采样器等	1992—2001	260~311	1300~1390	3.6~3.9	1.1~2.4	—	10	[53, 60-61]
	Kasuga 2	—	玄武岩、玄武岩	钛采样器	1987	39	402	2.0~5.2	0.002	515	1	[52]
亚纳弧	NW Rota 1	—	安山岩	HFPS	2004—2006	17~257	549~566	2.0~5.2	0.003~0.06	—	7	[62]
克马德克弧	Brothers	—	IAB、BABB	WHAT'S II	2004	265~302	1543~1692	2.8~3.1	1.6~5.8	502~737	5	[63]
夏威夷	Loihi	—	OIB	Niskin 采样器	1990	31	980	5.1~5.6	0.002	522~538	1	[64]

注：扩张速率的单位为 mm/a；“—”为无效数据；MORB 为洋中脊玄武岩；E-MORB 为高集型洋中脊玄武岩；BABB 为弧后盆地玄武岩；IAB 为岛弧玄武岩；OIB 为洋岛玄武岩；IGT 为“left”气密保压采样器；CGT 为机械触发式气密保压热液采样器；Lupton 为“Lupton”气密采样器；WHAT(II)为 WHAT 和 WHAT II；HFPS 为热液和颗粒采样器；KIPS 为基尔泵系统；pH 值测量温度为 25°C。

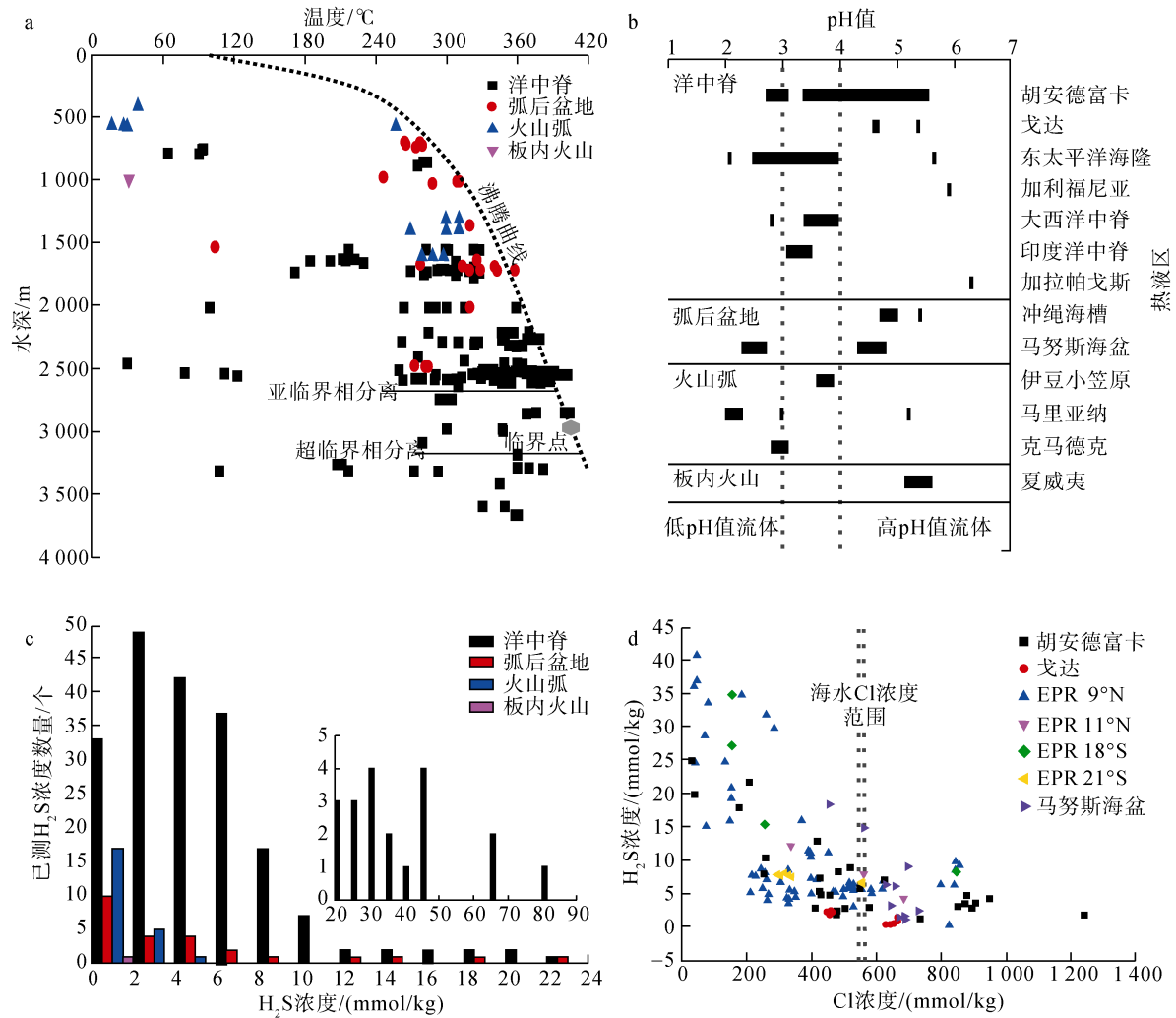


图2 已测 H₂S 浓度的热液喷口统计图

Fig. 2 Statistics of the global hydrothermal vents with H₂S concentrations

a: 温度-水深对应关系(据文献[65-66]修改); b: pH值; c: 不同构造背景区的 H₂S 浓度; d: H₂S-Cl 浓度关系(海水 Cl 浓度范围, 据文献[29, 41])

2.1.4 板内火山构造背景

在板内火山构造背景下, 目前已测得 H₂S 浓度的热液区为夏威夷地区 Loihi 热液区, 主要岩性为 OIB(洋岛玄武岩); 温度为 31°C, 水深为 980 m(图 2a); 喷口流体 H₂S 浓度为 0.002 mmol/kg。Sedwick 等^[64]认为可能因为热液中相当高含量的 Fe²⁺消耗 H₂S 生成了铁硫化物所以导致 H₂S 浓度极低, 这一结果与溶液中黄铁矿处于过饱和状态一致。

2.2 H₂S 浓度影响因素

综合前人研究成果, 可以发现不同构造背景的热液系统经历了相同的物理化学过程, 如水岩反应、岩浆去气、相分离、流体混合等^[57-58, 69]。所以从整体上来说, 影响各热液区喷口流体中 H₂S 浓度的因素除了温度、压力^[47]条件外, 还主要包含以下因素:

1) 岩浆去气。前人研究表明与弧火山相关的热液喷口有岩浆挥发物的直接输入^[1-2, 60, 68], 尽管没有明确证据显示 H₂S 可以直接由岩浆去气化加入到热液系统中^[3], 但 SO₂ 和 H₂S 是两种主要的岩浆来源的含硫气体, 而且 SO₂ 是高温岩浆气体的主要成分之一, 在总溶解度降低、pH 值偏高条件下 SO₂ 容易发生歧化反应转化为 H₂S^[62]。

2) 水岩反应。基岩组分较大程度影响了热液端元流体化学组分^[44], 玄武岩是热液系统中主要的基底岩性, 通过水岩作用浸出其中的火成硫化物可以产生大量的 H₂S^[3]; 但在慢速或超慢速扩张洋脊中, 超镁铁质岩基底比较常见, 其中的橄榄石、辉石等矿物发生蛇纹石化作用导致 pH 值降低并产生大量的 CH₄ 和 H₂, 而 H₂S 浓度则相对较低, 这可能与超碱性

岩中硫含量较低有关^[4, 41]。此外,海底微生物也可还原硫酸盐生成 H_2S , 为自身化合作用提供能量^[20]。但在洋中脊构造背景下热液喷口流体中的 $\delta^{34}S$ 范围为 1‰~7‰, 表明 H_2S 主要来源于玄武岩基质中的硫化物, 海水硫酸盐的贡献小于 10%^[70-71]。

3) 相分离作用。前人曾对胡安德富卡、戈达、东太平洋海隆、大西洋中脊等热液区域的喷口流体进行长期化学成分观察, 发现 EPR 21°N、瓜伊马斯海盆等区域流体化学成分长期保持稳定^[30-32], 而 North Cleft、EPR 17°S、EPR 18°S 等热液区由于火山作用促使热液流体发生亚临界相分离^[22, 37], 造成流体化学成分发生较大变化。研究显示相分离作用在海底热液流体中普遍发生^[51, 58, 72], 可以分配流体中的可溶性气体(如 H_2S 、 H_2 等)^[35], 即在相分离作用中 H_2S 等气体组分优先进入蒸汽相, 主要阳离子则在卤水相中聚集^[19, 31, 33, 35-36, 38, 47], 造成 H_2S 浓度与 Cl 浓度整体上呈负相关。如图 2d 所示, 海水中 Cl 浓度主要分布在 540~560 mmol/kg, 低氯蒸汽相中的 H_2S 浓度明显高于高氯卤水相。所以尽管在同一热液区, 流体来源相同, 不同热液点由于相分离作用可能导致流体化学成分不同^[70]。

3 采样及探测技术进展

目前用于分析热液流体化学成分的研究手段基本可分为两类: 一类是传统的“采样-实验室分析”方法, 即使用采样器采集流体样品后, 再分离富集和定量检测其中的流体成分; 另一类是近年来国内外致力发展的海底原位探测技术, 该技术可以直接在海底进行物理与化学量的原位测定^[17]。在“采样-实验室”分析方法使用过程中, 由于研究技术手段的限制可能会造成 H_2S 浓度测量误差^[15, 19, 22, 24, 28, 33, 52]。测量误差主要来源于: (1)非气密采样。早期非气密采样器在返回海面过程中内部形成过压环境, 可能使采样阀门被打开导致流体样品发生泄漏或者混合死区预装的蒸馏水或海底海水而受到污染^[15-16], 尽管这种污染可以进行校准, 但校准阶段的一些偏差是不可避免的^[7]; (2)不保压采样。由于大量使用的采样装置不具备保压性能, 从深海的高压环境到海面的常温常压环境时, 流体样品中的 H_2S 浓度超过海洋表面温压条件下的溶解度^[16], 会导致 H_2S 逸散^[15, 73]或者发生硫化物沉淀反应^[24, 49, 51], 使其不能较好地反映原始流体状态和化学组成。只有提高热液喷口流体中 H_2S 浓度的测量精度, 才能为海底热液流体以

及流体-岩石相互作用的热力学过程提供更准确的基础数据, 进而为相关的热液成矿作用和海底微生物化能合成作用提供更可靠的证据。

3.1 气密保压采样技术

在传统“采样-实验室”分析方法中, 精确测量热液流体成分的浓度对采样技术提出了更高的要求。在非气密、气密不保压采样器基础上, 气密保压采样器进一步完善采样性能, 能够在密封条件下完整保存热液流体的化学成分, 同时保持采集样品时的压力。

美国伍兹霍尔海洋研究所(WHOI)研制了“Jeff”气密保压采样器, 该采样器设计了两个分立腔体结构, 通过在蓄能腔内预充氮气缓冲压力波动来保持内部样品压力(将预充氮气压力调节至采样深度静水压力的 10%), 并在两个腔体间安装阻尼孔来调节样品采集速率, 有效避免了因热液扰动而造成的大量海水夹带^[73], 但采样器使用电机驱动打开采样阀, 驱动结构复杂而且需要消耗较大的电能。“Jeff”气密保压采样器曾多次被应用于采集海底热液喷口流体样品, 如 2006 年在马努斯海盆^[57]以及 2012 年在开曼群岛收集喷口流体样品。

我国浙江大学研究团队依据采样阀触发方式不同研制了机械触发式、液压触发式、电控自动触发式系列气密保压热液采样器, 并分别于 2005、2008、2010 年在大西洋中脊、龟山岛海域成功进行了多次海试实验。其中液压触发式气密保压热液采样器使用了双向自紧密封式设计使采样阀密封力更加可靠, 但采集深海样品时需要提供很大的驱动力才能开启采样阀门, 而且容易造成采样管抖动导致周围海水混入^[74-75]; 电控自动触发式气密保压热液采样器自带电控驱动器, 无需外力即可打开采样阀, 能够在人工模式或者自动模式下根据温度自动采集流体样品^[76]。其中基于时间序列的气密保压采样器由一个控制模块和 6 个采样模块组成, 可在海底长期部署以获取序列的热液流体样品。2012—2013 年, 该采样器作为 CALLISTO 系统的一部分在 MARS 海底观测网成功通过了测试^[77]。

近期, 围绕如何提升采样器的气密性能、保压性能、操作性能等关键问题, 部分学者们也开展了许多性能优化实验, 如 Wu 等^[78]在新设计的气密保压采样器中采用了 Maxon 直流电机(DC22L), 该电机具有体积小、驱动力大和可控性好的优势。但大部分性能优化实验尚未用于实际测试, 其效果还有待进

一步的应用验证。整体来说, 采样分析技术的开发和优化既繁琐又耗时^[46], 采样器经历了“非气密采样器—气密不保压采样器—气密保压采样器”的发展历程。但现有的气密保压采样器的共同特点是结构复杂且成本高昂, 还需大力发展气密保压技术来提高样品保真水平, 为精确测定热液喷口流体中的 H_2S 浓度提供采样技术支持。

3.2 海底原位探测技术

海底原位探测技术, 是指利用原位化学传感器或原位化学分析器直接在海底采样点对样品进行分析的技术, 能够解决气密保压采样技术存在的局限, 可以较好地反映原始流体化学状态, 有效提升热液喷口流体化学成分测量精度^[9]。目前国内外热液喷口流体原位 H_2S 探测技术主要有: 基于电势分析法的电化学传感技术、基于伏安法的电化学传感技术以及基于激光拉曼光谱系统的光学传感技术^[79-80]。

3.2.1 原位电化学传感器

原位电化学传感器可在极端条件下原位测量热液流体的化学参数, 具有体积小、操作简单、成本低的优势, 既可以搭载在深潜器上进行实时探测, 也可以放置在海底进行长期海底热液流体化学成分监测, 等待回收后再读取储存的探测数据。

美国明尼苏达大学研究团队基于电势分析法研制了 YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)电化学传感器, 其工作原理为: 将 YSZ 电极作为参比电极, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 电极作为测量电极, 构成原电池: $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{H}_2\text{S}, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}|\text{YSZ}|\text{HgO}|\text{Hg}$, 通过测量原电池在热液中的电动势求得 H_2S 逸度($f_{\text{H}_2\text{S}}$), 再依据 H_2S 逸度计算热液流体中溶解态 H_2S 的浓度。其中 YSZ 电极将 YSZ 管底部作为感应端, 内部填充的 HgO/Hg 糊状物作为内参比电极^[81], 在高温下具有优异的电化学性能, 但在温度低于 200°C 时不敏感^[82]; $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 电极是由将银线浸入含硫离子的溶液, 通过化学反应在银线表面形成敏感硫化银层制成的, 具有结构简单、灵敏度高、线性范围大等优点, 也存在电极响应时间长、潜在信号漂移现象、使用寿命短等缺点^[83]。2000 年, Ding 等^[9]利用搭载在 Alvin 潜水器上的 YSZ 电化学传感器, 首次在海底原位测得 Endeavour 热液区中 Hulk 和 Cantilever 热液点喷口流体中溶解态 H_2S 的浓度, 表明该传感器在短期内能够有效地探测高温热液中的 H_2S 逸度。叶瑛等^[84]对传统的 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 电极制作过程进行了改进, 使用含超细银粉的导电聚

合物作为中间层, 再通过化学反应形成硫化银层, 实验结果显示改进型电极具有响应迅速、探测灵敏度高、低温性能更好的优势。Tan 等^[85]研制了一种用于长期监测喷口流体多化学参数(pH 、 H_2 、 H_2S)的原位电化学传感器, 通过前置放大器将 YSZ 电极的高阻抗信号转换为低阻抗信号来提高测量精度。2014 年, 该传感器在胡安德富卡洋脊 Axial Seamount 热液点完成海底原位长期部署, 其改进版本也记录了 Bastille 热液点喷口流体(最高温度 301°C 、深度 2 192 m)中的 H_2S 参数变化。

张荣华等^[86]自主研制了 Zr/ZrO_2 电化学传感器, 在实验室以及中国南海成功通过试验, 被证实能够在 $2\sim 200^\circ\text{C}$ 范围对热液流体进行原位检测, 较好地弥补了 YSZ 电化学传感器在 200°C 以下响应不灵敏的缺陷。其中 Zr/ZrO_2 电极是由熔融 Na_2CO_3 氧化 Zr 金属线在其表面上形成 ZrO_2 薄膜而制成的^[87], 具有耐腐蚀性和良好的机械稳定性。在前期基础上, 他们研制出了用于测量高温高压流体中溶解态 H_2S 的新型化学传感器, 该传感器由 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 测量电极配合 YSZ/ HgO/Hg 参比电极以及 Zr/ZrO_2 参比电极构成, 在温度为 $0\sim 400^\circ\text{C}$ 、压力为 25 MPa 和 33 MPa 的条件下分别进行了实验测试, 结果显示该传感器适合在高压条件下测量溶液中溶解态 H_2S 的浓度, 但存在部分实验数据较离散、拟合程度较差的问题^[82]。

Luther 等^[79]将固态金汞齐电极安装在 CTD 上, 随 Alvin 潜水器下潜后, 成功检测了 EPR $9^\circ 50'\text{N}$ 热液区喷口流体中的 H_2S 浓度, 为准确测定热液中的 H_2S 浓度提供了一种有效的技术。其工作原理基于伏安法: 在扫描整个固态电势范围时测量电极电流, 在该电势范围内进行氧化还原反应的物质会产生一定的特征伏安波形, 且波峰高度与浓度大小成正比^[88]。金汞齐电极能够快速测量热液中的 O_2 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 HS^- 、 I^- 、 FeS 和 Fe(III) , 具有非常好的再现性^[79], 但由于伏安法具有非选择性, 允许在相同的空间区域中测量多种物质, 可能存在由于不同物质氧化还原电位接近而产生波峰重叠现象, 导致测量结果不准确^[89]。

从当前的应用情况来看, 原位电化学传感器可以有效地反映海底热液的真实化学状况, 具有结构简单、操作灵活、灵敏度高等优点, 但在海底探测中还存在抗干扰能力较差、信号漂移等不足。目前电化学传感器主要使用 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 电极作为工作电极进行海底原位 H_2S 浓度测量, 使用寿命短不适合长期监测, 不能获取热液流体 H_2S 浓度长期连续的变化,

所以还有待进一步研发在海底高温高压环境下能正常、准确、持久探测 H_2S 参数的原位电化学传感器。

3.2.2 原位激光拉曼光谱系统

拉曼光谱技术作为一种定性分析手段,被广泛的应用于具有拉曼活性键的固体、液体(包括熔体)和气体物质^[90],而基于内标定理论的拉曼光谱分析方法使拉曼光谱技术也可以进行定量分析^[91]。随着深海原位激光拉曼光谱系统的成功研制,拉曼光谱技术已经开始应用于海底原位探测研究,提供了原位、实时、无接触光学传感的新可能^[80]。

美国蒙特利海湾研究所(MBARI)和华盛顿大学联合研制了一套基于 ROV 平台的 DORISS 系统(深海拉曼光谱系统),该系统由 Kaiser Optical 的激光拉曼光谱系统改装而成,包括光谱接收系统、控制及激光发射系统和光学探头三部分,被分别安装在可承受 41 MPa 海水压力的耐压舱内^[92]。DORISS 系统在 3 600 m 深度成功获得了高质量的拉曼光谱,这些光谱来自海洋中的气体、液体、矿物固体以及海水本身的信号^[93],但在使用过程中也发现 DORISS 系统存在较多缺陷,比如体积重量太大不能与其他探测仪器一起使用;光学探头是由 ROV 机械手控制的,探测过程中 ROV 振动和滑动将影响光学探头的精确定位^[92, 94]。White 等^[95]设计了一款水下精确定位系统(PUP),该系统能够以 0.1 mm 的精度平移 DORISS 光学探头,能够为深海拉曼光谱探测提供所需的稳定性和精确定位。在 DORISS 系统基础上,MBARI 研究所研制了 DORISS II 系统,将光谱仪、激光器和控制与通讯系统集成在一个耐压舱内。与 DORISS 系统相比,DORISS II 系统整体重量减少,功耗大幅度降低,光学平台更加稳定,工作可靠性大幅提高^[96]。2005 年 10 月,Dunk 等^[91]首次在蒙特利海湾使用 DORISS II 系统定量分析了海水中的 CO_2 浓度,结果显示 DORISS II 系统还需要使用信号增强技术将灵敏度提高 5~10 倍。2008 年,Zhang 等^[80]在蒙特利海湾利用 DORISS II 系统获得了沉积物孔隙水的拉曼光谱,并使用拉曼特征峰面积定量计算了孔隙水中溶解硫化物(H_2S , HS^-)的浓度。2016 年,Peltzer 等^[97]在加利福尼亚州近海的 Santa Monica 盆地使用 DORISS II 系统利用沉积物孔隙水中 H_2S 与 HS^- 拉曼特征峰强的比值估算了沉积物孔隙水的 pH 值。以 DORISS II 系统为基础,侧重于增加灵敏度的 DORISS III 系统目前已完成概念设计并进行集成测试,预计系统灵敏度将提高 19 倍^[98]。

国内相关单位也积极开展了海底原位拉曼光谱仪研制工作,如中国海洋大学研制了能够在深海环境使用的 DOCARS 系统(自容式深海原位激光拉曼光谱仪)。DOCARS 系统结构上可分为光学系统、电子控制系统和机械系统,具有低功耗、小型化、便捷布放等特点^[99]。2009—2010 年,DOCARS 系统在南海、西北太平洋海域进行了海试,并在 4 016 m 成功获得了深海原位自带样品的拉曼光谱信号,但结果显示 DOCARS 系统的灵敏度还有待提高^[100]。中国科学院海洋研究所基于 DORISS 系统研制了 RiP 系统(插入式深海原位拉曼光谱探针系统),主要由拉曼光谱探针、吸吮过滤系统和拉曼光谱仪三部分组成。拉曼光谱探针具有 3 种不同类型,其中的 RiP-Hv 探针可以直接插入热液喷口收集拉曼光谱,并且能过滤大部分硫化物矿物增强拉曼光谱信号^[101]。2015—2016 年,中国科学院海洋研究所张鑫团队利用 RiP-Hv 系统在冲绳海槽、马努斯海盆热液区域进行了原位拉曼光谱探测。在冲绳海槽 Jade 和 Hakurei 热液区获得高温热液喷口流体中溶解态 H_2S 、 CH_4 、 CO_2 等成分的原位拉曼光谱,结合高温高压模拟实验建立的定量分析模型^[102],在国际上首次获得高温热液流体中溶解态 CO_2 的原位浓度,高出在同一热液喷口采用保压取样方法测试所得 CO_2 浓度的 3 倍以上^[103];在马努斯海盆 PACMANUS 热液区的 Snowcap 热液点附近也获得了低温热液喷口流体化学成分的特征拉曼光谱,但由于 H_2S 、 CH_4 、 CO_2 等成分浓度低于 RiP-Hv 系统的检测限(~ 1 mmol/L),因此未能检测到的它们的特征拉曼光谱峰,可考虑采用表面增强拉曼散射(SERS)和液芯光纤等新技术来提高系统的灵敏度^[104]。在实验模拟方面,学者们也利用 RiP 系统进行了一些热液喷口流体化学成分拉曼光谱研究,并建立了相应成分的定量分析模型。2017 年,Xi 等^[105]在实验室条件下利用 RiP 系统通过测量不同的温度压力条件下硫酸氢盐在酸性硫酸盐流体中的拉曼光谱,建立了 0~100℃ 范围内硫酸氢盐浓度与特征拉曼光谱峰面积(HSO_4^-/H_2O)之间的定量分析模型,该分析方法可应用于原位检测深海热液中硫酸氢盐的浓度。Li 等^[106]基于 RiP 系统收集了 0~400℃、0~40 MPa 范围内 H_2 在纯水及海水中的拉曼光谱,并建立了 H_2 浓度与特征拉曼光谱峰面积比(H_2/H_2O)之间的经验公式。原位拉曼光谱探测系统可同时探测多种化学成分,分析速度快,适应面广,为深海地球化学原位探测开辟了新的途径。但在实际

探测过程中,仍然有许多问题需要解决,比如探测系统的灵敏度还有待提高;由于实验仪器和光学路径差异造成原位拉曼光谱定量分析结果不同^[103],所以不同探测系统需要分别建立各自的拉曼光谱定量分析模型。

海底热液的原位定量分析能够大量获取实时的原位海底热液信息,为研究热液系统的演化、热液系统的物质能量交换等科学问题提供重要的原位数据支持。但目前的原位探测技术在实际使用过程中还存在较多缺陷,无法取代传统的采样分析技术,因此其实用性、可靠性和智能化的原位探测设备还亟待进一步的研发。

4 结论与展望

热液喷口流体化学分析能够为海水与洋壳之间的物理、化学和生物过程提供重要的线索,通过统计和分析 38 个热液活动区 264 个 H₂S 浓度数据,我们发现 H₂S 浓度主要集中在低于 10 mmol/kg 范围,其中东太平洋海隆的部分热液区可达到 24.8~81.6 mmol/kg。除了基本的温度压力条件外,影响各热液区喷口流体中 H₂S 浓度的主要因素还包括:(1)岩浆去气,可能造成热液喷口流体中 H₂S 气体含量较高;(2)水岩反应,与玄武岩基底体系浸出火成硫化物产生大量 H₂S 相比,超镁铁质岩基底体系发生蛇纹石化产生大量 CH₄、H₂,而 H₂S 浓度相对较低;(3)相分离作用,在相分离作用过程中 H₂S 等挥发性组分倾向于进入低氯蒸汽相,H₂S 浓度与 Cl 浓度整体上呈负相关。

已有的 H₂S 浓度数据主要通过非气密保压采样技术获得,不能准确地反映原始流体状态和化学组成,可能会造成 H₂S 浓度测量误差。只有精确测定热液喷口流体中的 H₂S 浓度,才能为相关的海底热液成矿作用和海底微生物化能合成作用提供更可靠的证据。实践已经说明,要获得精确的科学数据往往需要相应高水平工程技术的支撑,进一步发展气密保压采样技术,以提高样品的保真水平,仍然是推动深海相关学科发展的重要动力。另一方面,利用深海原位电化学传感器或拉曼光谱系统等进行海底原位探测,让传统的分析测试装备进入深海,可能是一个更为广阔的发展方向。

参考文献:

[1] Hannington M D, de Ronde C E J, Petersen S. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems[C]//

- Hedenquist J W, John F H T, Goldfarb R J, et al. Economic Geology 100th Anniversary Volume. Colorado: Society of Economic Geologists, 2005: 111-141.
- [2] Humphris S E, Klein F. Progress in deciphering the controls on the geochemistry of fluids in seafloor hydrothermal systems[J]. Annual Review of Marine Science, 2018, 10: 315-343.
- [3] Shanks W C. Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: Vent fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration, and microbial processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2001, 43(1): 469-525.
- [4] 曾志刚. 海底热液地质学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 1-567.
- Zeng Zhigang. Submarine Hydrothermal Geology[M]. Beijing: Science Press, 2011: 1-567.
- [5] Edmond J M, Measures C, Mangum B, et al. On the formation of metal-rich deposits at ridge crests[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1979, 46(1): 19-30.
- [6] Beaulieu S E, Baker E T, German C R, et al. An authoritative global database for active submarine hydrothermal vent fields[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2013, 14(11): 4892-4905.
- [7] Miyazaki J, Makabe A, Matsui Y, et al. WHATS-3: An improved flow-through multi-bottle fluid sampler for deep-sea geofluid research[J]. Frontiers in Earth Science, 2017, 5: 45.
- [8] Seyfried W E, Pester N J, Ding K, et al. Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on seafloor alteration processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(6): 1574-1593.
- [9] Ding K, Seyfried W E, Tivey M K, et al. In situ measurement of dissolved H₂ and H₂S in high-temperature hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Juan de Fuca Ridge[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 186(3-4): 417-425.
- [10] Brugger J, Liu W, Etschmann B, et al. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits?[J]. Chemical Geology, 2016, 447: 219-253.
- [11] Suleimenov O M, Seward T M. A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to 350°C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(24): 5187-5198.
- [12] Pokrovski G S, Dubessy J. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S₃⁻ in hydrothermal fluids[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 411: 298-309.
- [13] Edmond J M, Campbell A C, Palmer M R, et al. Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution

- chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies[J]. Geological Society of London Special Publications, 1995, 87(1): 77-86.
- [14] Nakagawa S, Takai K, Inagaki F, et al. Variability in microbial community and venting chemistry in a sediment-hosted backarc hydrothermal system: Impacts of seafloor phase-separation[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2005, 54(1): 141-155.
- [15] Von Damm K L, Edmond J M, Grant B, et al. Chemistry of hydrothermal solutions at 21°N East Pacific Rise[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(11): 2197-2220.
- [16] Saegusa S, Tsunogai U, Nakagawa F, et al. Development of a multibottle gas-tight fluid sampler WHATS II for Japanese submersibles/ROVs[J]. Geofluids, 2006, 6(3): 234-240.
- [17] 吴世军. 深海热液保真采样机理及其实现技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
Wu Shijun. The principle and technologies for sampling deep-sea high-fidelity hydrothermal fluids[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [18] Seyfried W E, Seewald J S, Berndt M E, et al. Chemistry of hydrothermal vent fluids from the Main Endeavour Field, northern Juan de Fuca Ridge: Geochemical controls in the aftermath of June 1999 seismic events[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2003, 108(B9): 2429.
- [19] Charlou J L, Donval J P, Jean-Baptiste P, et al. Gases and helium isotopes in high temperature solutions sampled before and after ODP Leg 158 drilling at TAG Hydrothermal Field (26°N, MAR)[J]. Geophysical Research Letters, 1996, 23(23): 3491-3494.
- [20] Ishibashi J, Noguchi T, Toki T, et al. Diversity of fluid geochemistry affected by processes during fluid upwelling in active hydrothermal fields in the Izena Hole, the middle Okinawa Trough back-arc basin[J]. Geochemical Journal, 2014, 48(4): 357-369.
- [21] Von Damm K L, Bischoff J L. Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1987, 92(B11): 11334-11346.
- [22] Butterfield D A, Massoth G J. Geochemistry of north Cleft segment vent fluids: Temporal changes in chlorinity and their possible relation to recent volcanism[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1994, 99(B3): 4951-4968.
- [23] Massoth G J, Butterfield D A, Lupton J E, et al. Submarine venting of phase-separated hydrothermal fluids at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge[J]. Nature, 1989, 340(6236): 702-705.
- [24] Butterfield D A, Massoth G J, McDuff R E, et al. Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount hydrothermal emissions study vent field, Juan de Fuca Ridge: Seafloor boiling and subsequent fluid-rock interaction[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1990, 95(B8): 12895-12921.
- [25] Butterfield D A, McDuff R E, Mottl M J, et al. Gradients in the composition of hydrothermal fluids from the Endeavour segment vent field: Phase separation and brine loss[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1994, 99(B5): 9561-9583.
- [26] Butterfield D A, McDuff R E, Franklin J, et al. Geochemistry of Hydrothermal Vent Fluids from Middle Valley, Juan de Fuca Ridge[C]//Mottl M J, Davis E E, Fisher A T, et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. Texas: Texas A&M University, 1994: 95-410.
- [27] Campbell A C, German C R, Palmer M R, et al. Chemistry of hydrothermal fluids from Escanaba Trough, Gorda Ridge[J]. Oceanographic Literature Review, 1994, 42(9): 732.
- [28] Von Damm K L, Parker C M, Zierenberg R A, et al. The Escanaba Trough, Gorda Ridge hydrothermal system: Temporal stability and seafloor complexity[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(21): 4971-4984.
- [29] Von Damm K L, Parker C M, Lilley M D, et al. Chemistry of vent fluids and its implications for subsurface conditions at Sea Cliff hydrothermal field, Gorda Ridge[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006, 7, Q05005, doi: 10.1029/2005GC001034.
- [30] Campbell A C, Suter B T, Measures C I, et al. A time series of vent fluid compositions from 21°N, East Pacific Rise (1979, 1981, 1985), and the Guaymas Basin, Gulf of California (1982, 1985)[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1988, 93 (B5): 4537-4549.
- [31] Von Damm K L. Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1990, 18(1): 173-204.
- [32] Bowers T S, Campbell A C, Measures C I, et al. Chemical controls on the composition of vent fluids at 13°-11°N and 21°N, East Pacific Rise[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1988, 93(B5): 4522-4536.
- [33] Von Damm K L, Oosting S E, Kozlowski R, et al. Evolution of East Pacific Rise hydrothermal vent fluids following a volcanic eruption[J]. Nature, 1995, 375(6526): 47-50.
- [34] Von Damm K L, Buttermore L G, Oosting S E, et al. Direct observation of the evolution of a seafloor 'black smoker' from vapor to brine[J]. Earth and Planetary

- Science Letters, 1997, 149(1-4): 101-111.
- [35] Von Damm K L. Chemistry of hydrothermal vent fluids from 9°–10°N, East Pacific Rise: “Time zero”, the immediate post-eruptive period[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2000, 105(B5): 11203- 11222.
- [36] Von Damm K L. Evolution of the hydrothermal system at East Pacific Rise 9°50'N: Geochemical evidence for changes in the upper oceanic crust[C]//German C R, Lin J, Parson L M. *Geophysical Monograph Series(148)*. Washington DC: American Geophysical Union, 2004: 285-304.
- [37] Charlou J L, Fouquet Y, Donval J P, et al. Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1996, 101(B7): 15899-15919.
- [38] Von Damm K L, Lilley M D, Shanks W C, et al. Extraordinary phase separation and segregation in vent fluids from the southern East Pacific Rise[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 206(3-4): 365-378.
- [39] Von Damm K L, Edmond J M, Measures C I, et al. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(11): 2221-2237.
- [40] Douville E, Charlou J L, Oelkers E H, et al. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): The influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184(1-2): 37-48.
- [41] Schmidt K, Koschinsky A, Garbe-Schönberg D, et al. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation[J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(1-2): 1-21.
- [42] Jeanbaptiste P, Charlou J L, Stievenard M, et al. Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge: The Snake Pit site at 23°N[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 106(1-4): 17-28.
- [43] Edmonds H N, German C R, Green D R H, et al. Continuation of the hydrothermal fluid chemistry time series at TAG, and the effects of ODP drilling[J]. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(23): 3487-3489.
- [44] Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, et al. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR)[J]. *Chemical Geology*, 2002, 191(4): 345-359.
- [45] Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer G P, et al. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Nature*, 1988, 335(6190): 514-519.
- [46] Konn C, Charlou J L, Donval J P, et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3-4): 299-314.
- [47] Charlou J L, Donval J P, Douville E, et al. Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen(37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores triple junction on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Chemical Geology*, 2000, 171(1-2): 49-75.
- [48] Von Damm K L, Bray A M, Buttermore L G, et al. The geochemical controls on vent fluids from the Lucky Strike vent field, Mid-Atlantic Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 160(3): 521-536.
- [49] Pester N J, Reeves E P, Rough M E, et al. Seafloor phase equilibria in high-temperature hydrothermal fluids of the Lucky Strike Seamount (Mid-Atlantic Ridge, 37°17'N)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 90: 303-322.
- [50] Gamo T, Chiba H, Yamanaka T, et al. Chemical characteristics of newly discovered black smoker fluids and associated hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Central Indian Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 193(3-4): 371-379.
- [51] Gallant R M, Von Damm K L. Geochemical controls on hydrothermal fluids from the Kairei and Edmond Vent Fields, 23°-25°S, Central Indian Ridge[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(6): 1-24.
- [52] McMurtry G M, Sedwick P N, Fryer P, et al. Unusual geochemistry of hydrothermal vents on submarine arc volcanoes: Kasuga Seamounts, Northern Mariana Arc[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 114(4): 517-528.
- [53] Sakai H, Kanayama S, Tsunogai U, et al. Gas geochemistry of submarine hydrothermal systems at Okinawa backarc basin and Ogasawara arc[J]. *Mineral Magazine*, 1994, 58A: 797-798.
- [54] Kawagucci S, Ueno Y, Takai K, et al. Geochemical origin of hydrothermal fluid methane in sediment-associated fields and its relevance to the geographical distribution of whole hydrothermal circulation[J]. *Chemical Geology*, 2013, 339: 213-225.
- [55] Kawagucci S, Chiba H, Ishibashi J, et al. Hydrothermal fluid geochemistry at the Iheya North field in the mid-Okinawa Trough: Implication for origin of methane in seafloor fluid circulation systems[J]. *Geochemical Journal*, 2011, 45(2): 109-124.
- [56] Sakai H, Gamo T, Kim E S, et al. Unique chemistry of the hydrothermal solution in the mid-Okinawa Trough Backarc Basin[J]. *Geophysical Research Letters*, 1990, 17(12): 2133-2136.

- [57] Reeves E P, Seewald J S, Saccocia P, et al. Geochemistry of hydrothermal fluids from the PACMANUS, Northeast Pual and Vienna Woods hydrothermal fields, Manus Basin, Papua New Guinea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(4): 1088-1123.
- [58] de Ronde C E J, Stucker V K. Seafloor hydrothermal venting at volcanic arcs and backarcs[C]//Sigurdsson H. *The Encyclopedia of Volcanoes*. Amsterdam: Academic Press, 2015: 823-849.
- [59] Grimaud D, Ishibashi J, Lagabrielle Y, et al. Chemistry of hydrothermal fluids from the 17°S active site on the North Fiji Basin Ridge (SW Pacific)[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3): 209-218.
- [60] Tsunogai U, Ishibashi J, Wakita H, et al. Peculiar features of Suiyo Seamount hydrothermal fluids, Izu-Bonin Arc: Differences from subaerial volcanism[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 126(4): 289-301.
- [61] Kishida K, Sohrin Y, Okamura K, et al. Tungsten enriched in submarine hydrothermal fluids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(3-4): 819-827.
- [62] Butterfield D A, Nakamura K I, Takano B, et al. High SO₂ flux, sulfur accumulation, and gas fractionation at an erupting submarine volcano[J]. *Geology*, 2011, 39(9): 803-806.
- [63] de Ronde C E J, Massoth G J, Butterfield D A, et al. Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand[J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46(5-6): 541-584.
- [64] Sedwick P N, Mcmurtry G M, Macdougall J D. Chemistry of hydrothermal solutions from Pele's Vents, Loihi Seamount, Hawaii[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(10): 3643-3667.
- [65] Bischoff J L, Rosenbauer R J. The critical point and two-phase boundary of seawater, 200–500°C[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 68(1): 172-180.
- [66] Bischoff J L, Rosenbauer R J. Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl-H₂O from 380 to 415°C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(8): 2121-2126.
- [67] Sakai H, Gamo T, Kim E S, et al. Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid- Okinawa Trough backarc basin[J]. *Science*, 1990, 248(4959): 1093-1096.
- [68] 马瑶, 殷学博, 王晓媛, 等. 构造-岩浆作用对热液活动的控制机理: 马努斯海盆为例[J]. *海洋科学*, 2018, 42(5): 165-173.
Ma Yao, Yin Xuebo, Wang Xiaoyuan, et al. Influence of tectonic-magmatism on hydrothermal activity: A case study of the Manus Basin[J]. *Marine Sciences*, 2018, 42(5): 165-173.
- [69] 张侠, 翟世奎, 于增慧, 等. 岩浆作用对海底热液系统物质的贡献[J]. *海洋科学*. 2018, 42(4): 153-161.
Zhang Xia, Zhai Shikui, Yu Zenghui, et al. Review on magmatic contribution to seafloor hydrothermal system[J]. *Marine Sciences*, 2018, 42(4): 153-161.
- [70] Gamo T. Wide variation of chemical characteristics of submarine hydrothermal fluids due to secondary modification processes after high temperature water-rock interaction: a review[C]//Sakai H, Nozaki Y. *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1995: 425-451.
- [71] Shanks W C, Böhlke J K, Seal R R I. Stable isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal systems: Interactions between fluids, minerals, and organisms[C]//Humphris R A, Zierenberg L S M, Thomson R E. *Geophysical Monograph Series*. Washington: American Geophysical Union, 1995, 91: 194-221.
- [72] Ishibashi J I, Urabe T. Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the Western Pacific[C]//Taylor B. *Backarc Basins*. Boston: Springer, 1995: 451-495.
- [73] Seewald J S, Doherty K W, Hammar T R, et al. A new gas-tight isobaric sampler for hydrothermal fluids[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2001, 49(1): 189-196.
- [74] Wu S, Yang C, Pester N J, et al. A new hydraulically actuated titanium sampling valve for deep-sea hydrothermal fluid samplers[J]. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 2011, 36(3): 462-469.
- [75] 孙辉. 基于电机驱动采样阀的深海水体采样技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Sun Hui. The water sampling technology based on the motor actuated sampling valves[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [76] Wu S J, Yang C J, Huang H C, et al. Development of an electric control gas-tight sampler for seafloor hydrothermal fluids[J]. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2014, 15(2): 120-129.
- [77] Wu S, Yang C, Ding K, et al. A remotely operated serial sampler for collecting gas-tight fluid samples[J]. *China Ocean Engineering*, 2015, 29(5): 783-792.
- [78] Wu S J, Wang S, Yang C J. Collection of gas-tight water samples from the bottom of the challenger deep[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2018, 35(4): 837-844.
- [79] Luther G W, Glazer B T, Ma S, et al. Use of voltammetric solid-state(micro)electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer (ISEA)[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(3): 221-235.

- [80] Zhang X, Walz P M, Kirkwood W J, et al. Development and deployment of a deep-sea Raman probe for measurement of pore water geochemistry[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, 57(2): 297-306.
- [81] Macdonald D D, Hettiarachchi S, Lenhart S J. The thermodynamic viability of yttria-stabilized zirconia pH sensors for high temperature aqueous solutions[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1988, 17(8): 719-732.
- [82] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. Novel sensor based on Ag/Ag₂S electrode for in situ measurement of dissolved H₂S in high temperature and pressure fluids[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 163-171.
- [83] Beat Müller S R. In situ determination of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S electrode[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 401(1-2): 257-264.
- [84] 叶瑛, 黄霞, 韩沉花, 等. 海底热液扩散流溶解硫化物的原位观测: 电极的制备与性能标定[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(1): 5-8.
Ye Ying, Huang Xia, Han Chenhua, et al. In-situ measurement of the dissolved S²⁻ in seafloor diffuse flow system: sensor preparation and calibration[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2008, 21(1): 5-8.
- [85] Tan C, Ding K, Seyfried W E, et al. An in-situ chemical sensor system for cabled ocean observatory applications at hydrothermal vents[C]//The Marine Technology Society (MTS), The Oceanic Engineering Society of IEEE (OES). OCEANS 2015-MTS/IEEE Conference. Washington: IEEE Press, 2015: 1-4.
- [86] Zhang X T, Zhang R H, Hu S M, et al. Development of Zr/ZrO₂ high temperature and high pressure sensors for in-situ measuring chemical parameters of deep-sea water[J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2009, 52(8): 2466-2473.
- [87] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. Zr/ZrO₂ sensors for in situ measurement of pH in high-temperature and-pressure aqueous solutions[J]. *Analytical chemistry*, 2008, 80(8): 2982-2987.
- [88] Bond A M. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*[M]. Florida: CRC Press, 1980.
- [89] 潘依雯. 海底热液探测的电化学传感器制备与海上试验应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Pan Yiwen. Development and sea trial study of electrochemical sensors for seafloor hydrothermal vent[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [90] Chou I M, Wang A. Application of laser Raman micro-analyses to earth and planetary materials[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 145: 309-333.
- [91] Dunk R M, Peltzer E T, Walz P M, et al. Seeing a deep ocean CO₂ enrichment experiment in a new light: Laser Raman detection of dissolved CO₂ in seawater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(24): 9630-9636.
- [92] Brewer P G, Malby G, Pasteris J D, et al. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2004, 51(5): 739-753.
- [93] Brewer P G, Pasteris J, Malby G, et al. Laser Raman spectroscopy used to study the ocean at 3600-m depth[J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 2002, 83(42): 469-470.
- [94] Pasteris J, Wopenka B, Freeman J J, et al. Raman spectroscopy in the deep ocean: Successes and challenges[J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(7): 195A- 208A.
- [95] White S N, Kirkwood W, Sherman A, et al. Development and deployment of a precision underwater positioning system for in situ Laser Raman spectroscopy in the deep ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2005, 52(12): 2376-2389.
- [96] Zhang X, Kirkwood W J, Walz P M, et al. A review of advances in deep-ocean Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(3): 237-249.
- [97] Peltzer E T, Zhang X, Walz P M, et al. In situ Raman measurement of HS⁻ and H₂S in sediment pore waters and use of the HS⁻: H₂S ratio as an indicator of pore water pH[J]. *Marine Chemistry*, 2016, 184: 32-42.
- [98] Wilson A. Deep-sea Laser Raman-developments for in-situ chemical analysis and applications[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 2016, 68(9): 116-117.
- [99] 程凯. 深海原位激光拉曼光谱系统机械结构设计及海上试验关键问题研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [100] Du Z, Li Y, Chen J, et al. Feasibility investigation on deep ocean compact autonomous Raman spectrometer developed for in-situ detection of acid radical ions[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2015, 33(2): 545-550.
- [101] Zhang X, Du Z, Zheng R, et al. Development of a new hybrid Raman insertion probe for deep-ocean science[C] //The Marine Technology Society (MTS), The IEEE Oceanic Engineering Society (OES). OCEANS 2016 MTS/IEEE Conference. Monterey: IEEE Press, 2016: 1-6.
- [102] Li L, Du Z, Zhang X, et al. In situ Raman spectral characteristics of carbon dioxide in a deep-sea simulator of extreme environments reaching 300°C and 30 MPa[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 72(1): 48-59.
- [103] Li L, Zhang X, Luan Z, et al. In situ quantitative Raman detection of dissolved carbon dioxide and sulfate in deep-sea high-temperature hydrothermal vent fluids[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(6):

- 1809-1823.
- [104] Zhang X, Du Z, Zheng R, et al. Development of a new deep-sea hybrid Raman insertion probe and its application to the geochemistry of hydrothermal vent and cold seep fluids[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 123: 1-12.
- [105] Xi S, Zhang X, Luan Z, et al. A direct quantitative Raman method for the measurement of dissolved bisulfate in acid-sulfate fluids[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(8): 1234-1243.
- [106] Li L, Zhang X, Luan Z, et al. Raman vibrational spectral characteristics and quantitative analysis of H₂ up to 400°C and 40 MPa[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(10): 1722-1731.

Concentration statistics and detection technology of hydrogen sulfide in submarine hydrothermal vent fluids

MA Yuan-yuan^{1, 2}, XIN Yang^{2, 3}, JIANG Lei²

(1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316000, China; 2. Institute of Deep Sea Science and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Sanya 572000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Mar. 11, 2019

Key words: hydrothermal vent fluids; H₂S concentrations; gas-tight sampler; in-situ detection

Abstract: A total of 264 hydrogen sulfide (H₂S) concentrations in hydrothermal vent fluids were collected from 38 hydrothermal fields worldwide, indicating that H₂S concentrations are mainly affected by magma degassing, water-rock reaction, and phase separation. However, the widely used non gas-tight, pressure-retaining sampling technology cannot reflect the state and chemical composition of original hydrothermal vent fluids and may cause errors in the measurement of the H₂S concentrations. To improve data precision, it is necessary to develop the pressure-retaining, gas-tight sampler to enhance the accuracy of the samples. Alternatively, the application of deep-sea in-situ electrochemical sensors or a Raman spectroscopy system for in-situ detection will also be an important development.

(本文编辑: 刘珊珊 李晓燕)