

冲绳海槽中、南部热液活动区金属硫化物的地球化学特征

蔡宗伟¹, 翟世奎¹, 于增慧¹, 国 坤², 王淑杰¹, 张 侠¹

(1. 中国海洋大学海洋地球科学学院 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 中国科学院海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 对新近(2014年)采自冲绳海槽南部 Yonaguni Knoll IV 热液活动区和中部伊平屋热液活动区的金属硫化物样品分别进行了 X 射线荧光光谱(XRF)和等离子体质谱(ICP-MS)分析, 旨在通过对比分析两个热液活动区金属硫化物的元素地球化学特征, 探讨两个不同热液活动区成矿元素的富集规律、热液成矿的作用过程及其区域差异。研究结果表明: 在冲绳海槽中部和南部热液区分布有两种金属硫化物, 分别为富 Fe-Zn 型硫化物和 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐); 相较于大洋中脊和其它弧后盆地的热液硫化物, 研究区硫化物中 Pb 的含量明显较高, 而 Cu 和 Fe 的含量相对较低, 这与冲绳海槽存在较厚的沉积盖层有关; 无论是常量元素、微量元素、还是稀土元素(REE), 其含量和相关的特征值都变化较大, 表明研究区热液硫化物形成于不同的热液成矿阶段; 富 Fe-Zn 型硫化物是在高温热液活动阶段形成的, 而 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)则形成于热液喷出海底与海水混合的过程中, 成矿温度较低; 即使在同一热液活动区, 成矿环境也有较大变化, 主要表现在成矿温度的波动上; 研究区热液硫化物中 REE 的配分模式特征表明硫化物中 REE 的物源相同, 但经历的过程(REE 的迁移和富集)有所不同, 反映了热液硫化物形成于不同的热液成矿阶段; 热液成矿作用存在区域性差异, 海槽南部的成矿温度较中部低, 成矿物质来源方面, 南部热液区硫化物的 Pb 含量较中部高, 表明其成矿物质可能部分来源于沉积物。

关键词: 冲绳海槽; 热液活动区; 金属硫化物; 元素地球化学; 成矿作用

中图分类号: P67 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2018)11-0073-10

DOI: 10.11759/hyxx20161215001

海底热液多金属硫化物是海底热液活动形成的最具远景的海底矿产资源之一。从地质构造环境上看, 主要分布在大洋中脊和弧后盆地扩张中心, 同时在岛弧以及活动的热点海山上也有少量分布^[1-3]。

冲绳海槽作为一个年轻的弧后盆地, 构造活跃, 火山作用频繁^[4]。研究冲绳海槽热液硫化物, 有助于揭示弧后早期扩张阶段的热液成矿作用特征, 具有重要的科研意义。自 1984 年日本在冲绳海槽发现热液活动^[5]以来, 科学家对冲绳海槽热液硫化物已做了大量的调查研究, 对热液硫化物的地球化学特征及成矿物质来源等一系列科学问题进行了探讨^[6-9], 取得了丰硕的成果。

迄今, 在冲绳海槽已先后发现了伊是名、伊平屋和南奄西等 8 个热液活动区或热液喷溢点, 其中规模较大的热液活动区主要有 Jade 热液活动区和 Clam 热液活动区等^[9], 这些热液活动区都集中分布在海槽的中段, 热液喷口大多在现代火山活动区和活动断裂出露的地方。“唐印”热液活动区是中国科学家于 2014 年的“HOBAB-3”航次在冲绳海槽南段新发

现的热液活动区。冲绳海槽热液活动区内的金属硫化物及其它热液沉积物主要是呈烟囱体和不规则丘状体产出, 部分停止活动的热液喷口烟囱体已坍塌。

关于热液硫化物中成矿金属的来源, 目前主要有两种观点: 一是认为来源于热液对围岩及下伏基底岩石的淋滤^[10-12], 另一观点则认为是深部岩浆房岩浆结晶演化后期热液及挥发性组分直接进入热液循环系统^[9, 13-17]。此外, 在有沉积物覆盖的海底热液活动区, 通常认为沉积物也为海底热液硫化物的成矿作用提供了部分乃至主要物质来源^[9]。

Halbach 等^[18]总结前人的研究成果, 将 Jade 热液区的硫化物矿石划分为 5 种类型: ①产自烟囱体的富

收稿日期: 2016-12-15; 修回日期: 2018-03-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)(2013CB29702)

[Foundation: National Key Basic Research Program of China(973), No.2013CB29702]

作者简介: 蔡宗伟(1992-), 男, 山东招远人, 硕士研究生, 研究方向: 海底矿产资源与成矿作用; 翟世奎(1958-), 通信作者, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋地质学研究, E-mail: zhai2000@ouc.edu.cn

Zn-Pb 型硫化物矿石; ②产自烟囱体的富 Ba-Zn-Pb 型硫化物矿石; ③产自烟囱体的富 Fe 型硫化物矿石; ④产自丘状体的块状富 Zn-Cu 型硫化物矿石; ⑤出于长英质火山岩中的富 Zn-Pb 型硫化物矿石。Jade 热液区金属硫化物中元素质量分数的最大值分别为: Zn(42.8%)、Pb(22.0%)、Cu(14.3%)、As(5.3%)、Sb(4.0%)、Se(0.97%)、Ag(0.85%)、Cd(0.13%)、Tl(0.1%)、Hg(0.046%)、Bi(0.004%)和 Au(0.00128%)^[18-21]。与洋中脊和其它弧后盆地的热液硫化物相比, Jade 热液区金属硫化物明显具有较高的 Pb、Ag 和 Au 含量。质子探针分析结果表明, 即使在同一种硫化物矿石中, 微量元素也明显呈非均匀性分布^[22]。热液硫化物的同位素数据表明, 其 Pb 来源于沉积物与长英质火山岩中 Pb 的混合 Pb^[23-25], 而 S 主要来自中、酸性火山岩和海水, 并且在流体-沉积物相互作用过程中海底沉积物也可能为热液沉积物的形成提供了部分的 S^[7, 26]。此外, 对该热液区块状硫化物的稀土元素(REE)研究表明, 其 REE 部分来自沉积物和火山岩, 且海水的混合作用对块状硫化物的 REE 配分模式具有一定的影响^[7]。

作为现代海底热液活动的重要产物, 多金属硫化物中保存有丰富的关于热液活动和成矿作用过程的信息。通过对热液硫化物中元素地球化学特征的研究, 不仅可以分析元素的富集规律, 进而研究元素的成矿作用过程, 而且可以探讨热液循环的过程, 从而丰富和发展海底热液成矿作用理论, 并为多金属矿产资源的勘探与开发提供科学依据^[27-28]。本文主要是基于对 2014 年采自冲绳海槽中部伊平屋热液活动区和南部 Yonaguni Knoll IV 热液活动区的金属硫化物所做的元素地球化学分析, 探讨了两个不同热液活动区成矿元素的富集规律、热液成矿作用过程以及热液活动及其成矿作用的区域性差异。

1 样品及分析方法

中国科学院海洋研究所分别于 2014 年 4 月和 5 月执行了针对冲绳海槽热液活动调查的 HOBAB-2 和 HOBAB-3 航次, 利用电视抓斗分别在冲绳海槽中部和南部热液活动区的热液喷口周围获取到热液成因的硫化物样品, 包括热液硫化物和热液硫化物(+硫酸盐)样品。本研究中的 H2-R1 号和 H2-T4 号样品取自冲绳海槽中部的伊平屋热液活动区, 取样点位置在 126°53'49"E, 27°47'27"N 附近, 水深约 1 000 m。T9 号和 T9-1 号样品取自冲绳海槽南部 Yonaguni

Knoll IV 热液活动区, 取样点的位置: 122°41'55"E, 24°50'26"N, 水深约 1 390 m。

选取新鲜、均匀且具代表性的样品供作测试分析用。通过光学显微镜和电子探针等分析手段, 确定了研究区样品的主要矿物组成: H2-T4 号富 Fe-Zn 型硫化物样品主要由闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿及少量方铅矿和非晶质 SiO₂ 组成; 而 T9、T9-1 和 H2-R1 号 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)样品则主要由两种类型的矿物组成, 包括闪锌矿、方铅矿、少量黄铁矿和黄铜矿等硫化物矿物, 以及重晶石等硫酸盐矿物。

采用 X 射线荧光光谱(XRF)分析样品中常量元素和微量元素的含量, 在中国海洋大学“海底科学与探测技术教育部重点实验室”完成。分析流程及条件如下: 将样品在蒸馏水中使用超声波振荡 15 min, 并用纯水清洗(以去除海水蒸发所遗留下的盐类和表面沾染的沉积物)。将清洗好的样品置于烘箱内, 先后在 65℃和 105℃条件下烘干。取 4~5 g 的样品, 放在玛瑙研钵中研磨至 65 μm 之下, 装入直径为 32 mm 的聚乙烯样品杯内, 压实, 保证底面绝对压平。然后用德国斯派克分析仪器公司生产的 SPECTRO XEPOS 台式偏振 X 射线荧光光谱仪进行常量和微量元素含量的测试。仪器使用 50 W 低能量的 X 射线管作为辐射源, 内设 8 种二级靶材, 检测器采用目前最先进的硅漂移计数器, X 射线源、偏振二次靶、检测器之间呈 90°角分布, 最大限度的减少了样品表面在受到激发时所产生的散射背底, 从而提高了信噪比, 起到了降低检出限的作用, 元素分析的相对标准偏差(RSD)<2%。

REE 含量的分析是利用 ICP-MS 技术, 在中国科学院海洋“地质与环境重点实验室”完成。分析方法如下: 准确称取 0.1 g 经研磨成粉末状的硫化物样品于刚玉坩埚中, 加入 1.0 g Na₂O₂, 混合均匀, 然后置于 700℃马氟炉中, 热熔 10 min, 取出放入热水中浸取。采用慢速滤纸过滤浸取液, 上层沉淀物用 HNO₃ 溶解到 50 mL 烧杯中, 定容到 20 g。然后, 采用 ICP-MS 测试样品中的稀土元素含量, 元素分析的 RSD<3%。

2 结果与讨论

2.1 常量元素

表 1 给出了冲绳海槽中和南部热液活动区金属硫化物样品的常量元素分析结果。可以看出, 研究区

硫化物大体可以分为两类: (1)富 Fe-Zn 型硫化物, 主要为 H2-T4 号样品; (2)Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐), 包括 T9、T9-1 和 H2-R1 号 3 个样品。在富 Fe-Zn 型硫化物中, Zn 是主要富集元素(质量分数为 33.82%), 其次是 Fe(质量分数为 18.68%), 样品中未检测到 Ba, 但含有少量的 Si 和 P(质量分数分别为 2.03%和 0.77%)。在 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)中, Zn 和 Pb 为主要金属元素, 含量大体相当, 平均质量分数分

别为 Zn: 15.74%和 Pb: 12.63%, 同时 Ba 的含量较高(质量分数在 11.8%~26.47%)。结合样品观察, Ba 含量高的原因是因为样品中含有重晶石这种硫酸盐矿物, 而重晶石是由富 Ba 的热液流体和富 SO_4^{2-} 的海水直接混合形成的^[29-31], 因此样品中富含重晶石一是说明矿物形成时的温度不高, 二是说明海水作用强烈。在 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)中同样含有少量的 Si 和 P(平均质量分数分别为 8.06%和 0.49%)。

表 1 冲绳海槽热液硫化物的常量元素组成

Tab. 1 Major elemental data for hydrothermal sulfides in the Okinawa Trough

样品编号	常量元素质量分数/%								
	Cu	Fe	Zn	Pb	Ba	Al	Mg	Si	P
T9	2.36	1.09	11.62	10.07	26.47	0.07	0.01	8.10	0.49
T9-1	3.88	2.65	24.43	17.74	11.08	0.03	0.01	5.45	0.54
H2-R1	2.77	1.43	11.16	10.09	24.68	0.12	0.01	10.63	0.45
H2-T4	3.60	18.68	33.82	3.23	0.00	0.04	0.03	2.03	0.77

冲绳海槽热液硫化物中主量元素的突出特征是, 元素含量相差较大, 即使在采自同一热液区的硫化物样品中, 元素的含量差异也较大。例如, 在采自同一热液活动区的 T9 号和 T9-1 号样品中, 常量元素的含量差异很大, 其中 Fe、Zn、Pb 和 Ba 等元素的含量差异尤为明显; 又如, 同为 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)的 T9-1 号和 H2-R1 号样品, 其 Zn、Pb 和 Ba 的含量却相差较大。上述特征说明, 研究区的热液成矿作用具有不均一性, 反映了热液活动区成矿条件的剧烈变化, 主要包括成矿温度和成矿介质(海水的

作用或参与程度)的差异或变化两个方面。此外, 在所有硫化物样品中还含有一定量的生物作用富集元素 P(质量分数 0.45%~0.77%)和 Si(质量分数 2.03%~10.63%), 说明生物参与海底热液成矿作用的可能性。

将研究区金属硫化物与冲绳海槽中部 Jade 热液区金属硫化物、其它弧后盆地热液区金属硫化物进行对比, 并制作 Cu-Pb-Zn 三角图(图 1)和 Cu-Fe-Zn 三角图(图 1)。可以看出, 弧后盆地热液区金属硫化物中 Cu 含量普遍偏低, 而 Zn 含量较高。冲绳海槽和马里亚纳海槽热液区的金属硫化物具有相对较高的

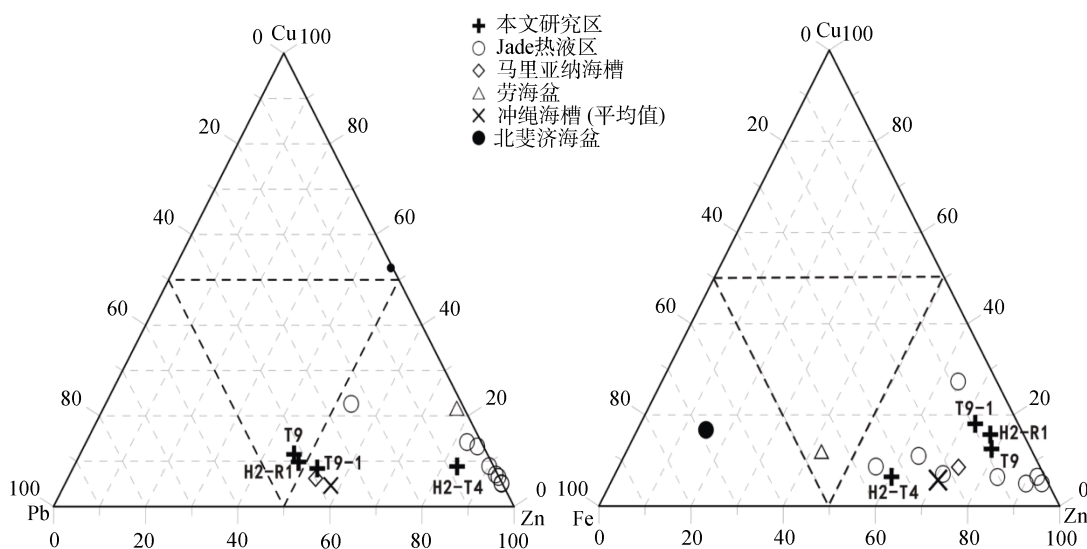


图 1 冲绳海槽热液硫化物 Cu-Pb-Zn、Cu-Fe-Zn 三角图

Fig. 1 Cu-Pb-Zn and Cu-Fe-Zn triangle chart of hydrothermal sulfides in the Okinawa Trough

Pb 含量,这与该区域存在较厚沉积盖层有关。已有研究结果^[23~25]表明,冲绳海槽热液沉积物中的 Pb 来源于沉积物与长英质火山岩。因此,冲绳海槽中部和南部热液活动区的金属硫化物在形成过程中受到了海槽沉积物和长英质火山岩的影响。此外,H2-T4 号硫化物样品中 Zn、Fe、Cu 和 Pb 的相对含量与 Jade 热液区金属硫化物相近,且二者均为富 Fe-Zn 型硫化物,因此 H2-T4 号硫化物样品可能与 Jade 热液区的金属硫化物形成于相近的成矿条件下。

2.2 微量元素

金属硫化物中微量元素含量的分析结果列于表 2

中。可以看出,在研究区金属硫化物中微量元素的含量同样差异很大,例如,Mo(质量比 3.3~438.2 $\mu\text{g/g}$)、Bi(0.1~76.6 $\mu\text{g/g}$)、Ag(192.2~8 438 $\mu\text{g/g}$)和 As(868~3 819 $\mu\text{g/g}$),其含量差异多在百倍以上。即使采自同一热液区的金属硫化物样品,其微量元素的含量差异也较大,例如 T9 号和 T9-1 号样品的微量元素含量便相差数倍之多。微量元素含量具有较大差异的特征与常量元素一致,一方面反映了所取样品尽管来自同一热液活动区,但可能形成于不同的热液成矿阶段;另一方面则反映了研究区热液成矿作用具有不均一性,或者热液成矿环境不稳定。

表 2 冲绳海槽热液硫化物中微量元素质量比

Tab. 2 Trace element data for hydrothermal sulfides in the Okinawa Trough

元素	微量元素质量比/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					变化范围
	T9	T9-1	H2-R1	H2-T4	平均值	
As	1935	3819	2883	868	2376.2	868~3819
Cr	0.4	0.3	0.7	6.0	1.9	0.3~6.0
Mn	-	985.9	-	672.5	829.2	672.5~985.9
Co	3.8	0.7	0.2	0.7	1.4	0.2~3.8
Ni	1.1	1.3	1.8	17.5	5.4	1.1~17.5
Mo	5.3	3.3	6.4	438.2	113.3	3.3~438.2
Au	0.2	0.3	0.4	2.6	0.9	0.2~2.6
Ag	4854	2766	8438	192.2	3987.6	192.2~8438
Ti	-	60.3	-	-	60.3	60.3
V	1.2	0.6	2.6	3.5	2.0	0.6~3.5
Se	64.3	112	64.8	-	80.4	64.3~112
Cd	271	589	230	818.3	477.1	230~818.3
Ga	10.4	23.6	8.2	26.8	17.3	8.2~26.8
Rb	0.9	0.4	1.5	0.3	0.8	0.3~1.5
Sr	263	280	306	8.8	214.5	8.8~280
Hf	-	119	-	151	135	119~151
W	0.6	0.2	0.3	3.9	1.3	0.2~3.9
Hg	178.8	394	202.5	-	258.4	178.8~394
Bi	0.1	0.2	1.3	76.6	19.6	0.1~76.6

注:“-”表示未检测出,表 3、表 4 同

热液硫化物中 Mo 的含量主要受控于温度,温度越高,Mo 的含量越高。对比可知,研究区硫化物中 Mo 的质量比变化于 3.3~438.2 $\mu\text{g/g}$,其最大值出现在 H2-T4 号样品中,说明 H2-T4 号富 Fe-Zn 型硫化物形成于高温热液成矿阶段;而在 T9、T9-1 和 H2-R1 号三个样品中 Mo 的含量较低,说明其成矿温度相对较低。采自冲绳海槽中部热液活动区的 H2-T4 号和 H2-R1 号样品,分别形成于高温和低温两个成

矿阶段下,说明冲绳海槽中部热液区金属硫化物的成矿环境较为不稳定,主要表现在成矿温度的波动上。通常情况下,Bi 在高温矿物中富集,而 Pb 在低温矿物中富集^[32~33]。H2-T4 号样品中 Bi 的含量明显高于其他 3 个样品,而 H2-R1 号样品中 Bi 含量也比南部两个样品(T9 和 T9-1)高一个数量级,因此推测冲绳海槽中部热液活动区的金属硫化物形成于相对高温的成矿环境下,但其成矿温度存在一定的波动;

而南部热液区的金属硫化物则形成于相对低温的成矿环境。同样, Pb 的含量对低温矿物有一定的指示作用, 采自海槽南部热液区的 T9 号和 T9-1 号样品中 Pb 的含量较高, 据此推测其成矿温度相对较低; 而采自海槽中部热液区的 H2-T4 号和 H2-R1 号样品中 Pb 的含量明显较南部样品低, 同样说明海槽中部热液区金属硫化物的成矿温度高于南部热液区。

表 3 中给出了研究区金属硫化物、冲绳海槽沉

积物和玄武岩以及其它热液区金属硫化物的代表性金属元素含量。通过对比分析可以发现, 冲绳海槽热液区金属硫化物与大洋中脊热液区金属硫化物相比, 相对富集 Zn、Pb、As、Au 和 Ag 等元素, 而贫 Fe 和 Cu 等元素。海槽南部和中部热液区的金属硫化物样品中金属元素的含量也稍有不同, 如 Cu 的含量, 在南部热液区硫化物中含量略高于洋中脊硫化物, 而在中部热液区硫化物中 Cu 的含量却相对较低。

表 3 冲绳海槽热液硫化物及相关样品中微量元素质量比/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Tab. 3 Trace element data for hydrothermal sulfide samples from the Okinawa Trough and related areas/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	T9	T9-1	H2-R1	H2-T4	1	2	3	4	5	6	7	8
Zn	116200	244300	111600	338200	405700	99.7	130	106	91	13900	59300	182500
Pb	100700	177400	100900	32300	137200	6.4	8	56	18	460	1160	67000
Fe	10900	26500	14300	186800	910000	71500	85600	n.r.	n.r.	302000	231000	158000
Cu	23600	38800	27700	36000	20000	51.3	100	42	23	20100	6100	39600
Au	0.2	0.3	0.4	2.6	3.7	n.r.	0.004	1.43	n.r.	1.00	0.18	2.4
Ag	4850	2770	8440	192.2	2249.6	0.75	0.10	100	n.r.	48.6	172.6	81.4
Hg	178.8	394	202.5	-	5.5	n.r.	0.09	491	63	n.r.	n.r.	n.r.
Sr	263	280	306	8.761	292.2	25.3	440	425	440	n.r.	n.r.	n.r.
Cr	0.4	0.3	0.7	6.0	n.d.	18.7	200	74	58	n.r.	n.r.	n.r.
Co	3.8	0.6	0.2	0.7	n.d.	34.8	45	19	12	103.8	44.0	n.r.
Ni	1.1	1.3	1.8	17.5	n.d.	68.3	160	52	33	38.0	2.7	n.r.
Cd	271	589	230	818.3	1382.6	n.r.	0.2	0.3	0.2	52	493	845.5
As	1935	3819	2883	868	3606	n.r.	2	18.3	4.3	67	431	1135.2
Sb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	200	0.7	0.1	5.2	0.6	n.r.	n.r.	225.3

注: T9 和 T9-1 为海槽南部样品, H2-R1 和 H2-T4 为中部样品; 1. 冲绳海槽热液活动区硫化物矿石^[6]; 2. 冲绳海槽热液活动区玄武岩; 3. 玄武岩转引自赵伦山等^[34]; 4. 冲绳海槽热液区沉积物; 5. 冲绳海槽非热液活动区现代沉积物^[35]; 6. 大西洋中脊 26°N 硫化物; 7. 东太平洋海隆 21°N 硫化物; 8. 日本黑矿^[36]。n.d. 表示未测定, n.r. 表示未见报道

冲绳海槽的玄武岩中很多元素的含量明显低于地壳玄武岩中相应元素的平均含量, 而海槽玄武岩中亏损的元素恰恰是热液硫化物中富集的元素, 因此推测玄武岩可能是硫化物中部分成矿元素及微量元素的来源^[9]。

Pb 在冲绳海槽玄武岩与平均玄武岩中的含量相差不大, 而在硫化物矿石中却明显富集, 说明 Pb 不是单一来源的。研究表明, 在玄武岩直接裸露、缺少沉积物的洋中脊(如大西洋中脊和东太平洋海隆等)硫化物中 Pb 的含量一般都很少(如表 3 中 6、7), 而在沉积物较丰富, 有安山岩或较酸性的火山岩伴生的热液硫化物中富集 Pb。由冲绳海槽的地质背景可知, 冲绳海槽热液活动区中有沉积层覆盖, 而且分布有酸性火山岩, 因此硫化物中的 Pb 除了来源于玄武岩外, 也可能来源于酸性火山岩和沉积物。另据 Halbach 等^[23]对冲绳海槽伊是名海注 Jade 热液活动

区火成岩、沉积物和硫化物矿石中 Pb 的同位素研究结果, 未蚀变的火成岩中的 Pb 是地幔 Pb 和地壳 Pb 混合的结果, 硫化物矿石中的 Pb 则是火成岩与冲绳海槽沉积物混合的结果。

2.3 稀土元素

冲绳海槽中部和南部热液活动区金属硫化物的 REE 分析结果列于表 4。可以看出, 研究区样品中 REE 的含量与常量和微量元素的含量特征一致, 表现为 REE 的含量变化较大($\sum\text{REE}=4.71\times 10^{-6}\sim 8.99\times 10^{-6}$), 即使是采自同一热液区的硫化物, 其 REE 的含量也存在较大差异。

尽管研究区样品中 REE 的含量差别很大, 但 REE 的球粒陨石标准化配分模式形态却十分相近, 例如, 4 个样品的配分模式均表现出右倾的 LREE 富集和 HREE 亏损的特征, 硫化物样品中均存在 Eu 的

表 4 冲绳海槽热液硫化物及相关样品的稀土元素质量比/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Tab. 4 Rare earth element data for hydrothermal sulfide samples from the Okinawa Trough and related samples/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	T9	T9-1	H2-R1	H2-T4	玄武岩	沉积物	Jade 1	Jade 2	海水/ $\times 10^{-12}$
La	3.40	4.42	4.07	1.98	6.950	33.920	42.060	0.506	3.54
Ce	0.679	0.683	1.47	3.89	15.350	63.980	32.040	0.701	0.762
Pr	0.066	0.061	0.093	0.470	2.200	7.870	1.519	0.078	-
Nd	0.194	0.126	0.223	1.81	10.500	26.140	6.463	0.304	3.09
Sm	0.050	0.044	0.042	0.340	2.900	5.110	26.865	0.108	0.621
Eu	0.238	0.193	0.339	0.030	0.965	0.990	19.605	0.025	0.161
Gd	0.045	0.046	0.061	0.240	3.200	3.960	1.005	0.160	-
Tb	-	-	-	0.030	0.575	0.640	0.041	0.033	-
Dy	0.012	0.012	0.016	0.110	3.900	3.640	0.205	0.180	1.853
Ho	-	-	-	-	0.860	0.700	0.022	0.036	-
Er	-	-	-	-	2.400	2.020	0.158	0.072	1.642
Tm	-	-	-	-	0.360	0.320	0.022	0.011	-
Yb	-	-	-	0.030	2.250	1.950	0.146	0.059	0.938
Lu	-	-	-	-	0.350	0.300	0.026	0.008	0.154
ΣREE	4.71	5.62	6.35	8.99	52.76	151.54	130.18	2.28	12.761
LREE	4.627	5.532	6.242	8.518	38.865	138.01	128.552	1.722	8.174
HREE	0.087	0.088	0.107	0.475	13.895	13.53	1.625	0.559	4.587
LREE/HREE	53.037	62.542	58.540	17.932	2.797	10.20	79.109	3.080	1.782
δEu	15.013	12.977	20.353	0.306	0.964	0.649	3.766	0.649	0.66
δCe	0.146	0.115	0.262	0.941	0.939	0.910	0.535	0.763	0.10

注: 沉积物和 Jade 2 数据转引自曾志刚等^[7]; Jade 1 数据引自曾志刚等^[8]; 海水, 数据引自翟世奎^[9]

正异常和 Ce 的负异常(H2-T4 除外)。此外, 对比分析冲绳海槽热液区金属硫化物(本文样品)、研究区玄武岩、沉积物、海水以及 Jade 热液区金属硫化物的稀土元素资料, 可以发现: (1)相对于 Jade 热液区硫化物, 研究区的 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)和以重晶石与硬石膏为主的 Jade 热液沉积物具有相似的稀土元素配分模式(图 2)(m 表示质量), 表现出 LREE 富集, HREE 亏损, 以及明显的正 Eu 异常($\delta\text{Eu}=12.977\sim 20.353$)和负的 Ce 异常($\delta\text{Ce}=0.115\sim 0.262$)等特征; (2)H2-T4 号富 Fe-Zn 型硫化物样品与以闪锌矿为主的 Jade 热液区硫化物具有相似的稀土元素配分模式, 表现出 LREE 富集, HREE 亏损, 具有相对明显的负 Eu 异常($\delta\text{Eu}=0.306$)和轻微的负 Ce 异常($\delta\text{Ce}=0.941$); (3)与研究区玄武岩、沉积物以及海水的稀土元素配分模式相比(图 3), 研究区硫化物样品的 REE 总量低于玄武岩和沉积物, 但远高于海水, 而 δEu 和 δCe 却与沉积物和玄武岩具有一定的相似性。例如, T9、T9-1 和 H2-R1 号三个样品与热液流体具有相似的 REE 配分模式特征, 即 LREE 相对富集正 Eu 异常的特点, 反映了以上站位所在热液区在热液

硫化物形成的过程中, 一定程度的继承了热液流体的 REE 组成特征; 而其 δCe 的值却在 0.115~0.262, 与海水($\delta\text{Ce}=0.10$)接近, 说明 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)样品可能形成于以海水为主要介质的环境中, 或者形成于热液流体喷出海底并与海水发生充分混合之后的环境与过程中。H2-T4 号样品与研究区沉积物和玄武岩具有相似的 REE 配分模式, 表明该样品的 REE 可能部分来自于沉积物和玄武岩, 其贡献比例受控于热液流体与沉积物或玄武岩的相互作用强度; 与此同时, 其 Ce 异常的值($\delta\text{Ce}=0.941$)与海水差别较大, 但与黑烟囱喷出的热液流体($\delta\text{Ce}=0.947$)相近, 说明富 Fe-Zn 型硫化物样品可能是高温热液沉积作用的产物。

上述特征表明, 研究区硫化物中 REE 的含量及其特征不仅反映了热液流体与岩石的相互作用, 而且表现出海水和热液流体不同程度混合的结果, 指示了海底热液活动及其沉积成矿作用的复杂性。

3 结论

(1) 冲绳海槽中部和南部热液区的金属硫化物主要有两种: 富 Fe-Zn 型硫化物和 Ba-Zn-Pb 型硫化物

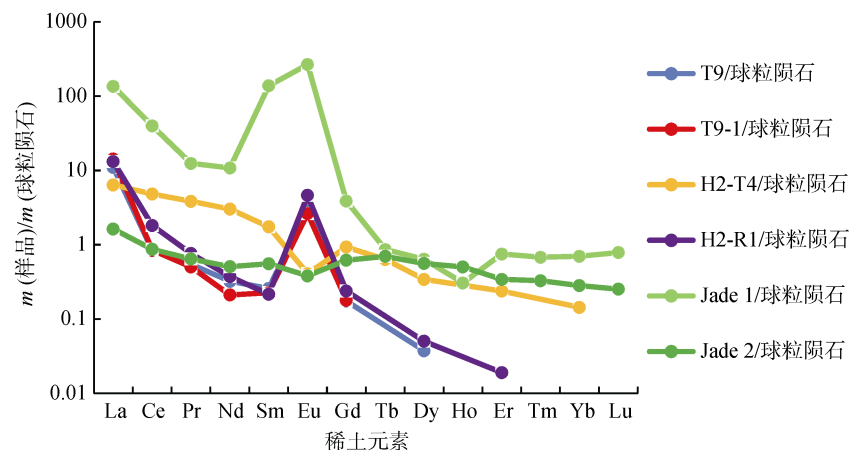


图 2 冲绳海槽硫化物中 REE 的球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of hydrothermal sulfides in the Okinawa Trough

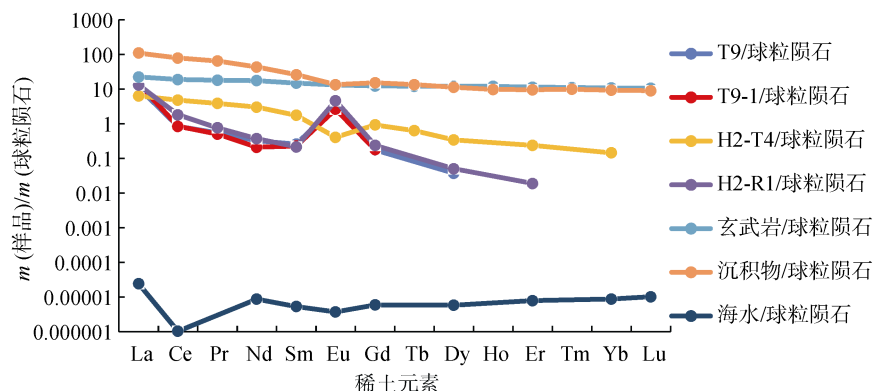


图 3 冲绳海槽硫化物及相关样品中 REE 的球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of hydrothermal sulfides in the Okinawa Trough and related samples

(+硫酸盐); 相较于大洋中脊和其它弧后盆地的热液硫化物, 研究区硫化物中 Pb 的含量明显较高, 而 Cu 和 Fe 的含量相对较低, 这与冲绳海槽存在较厚的沉积物盖层有关。

(2) 无论是常量元素、微量元素、还是稀土元素, 其含量和相关的特征值都变化较大, 表明研究区热液硫化物形成于不同的热液成矿阶段; 富 Fe-Zn 型硫化物是在高温热液活动阶段形成的, 而 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)则形成于热液喷出海底与海水的混合过程中, 成矿温度较低; 即使在同一热液活动区, 成矿环境也有较大变化, 主要表现在成矿温度的波动上。

(3) 研究区金属硫化物的 REE 配分模式特征表明硫化物中 REE 的物源相同, 但经历的过程(REE 的迁移和富集)有所不同, 反映了热液硫化物形成于不同的热液成矿阶段: 富 Fe-Zn 型硫化物是高温热液沉积作用的产物, 而 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐)则

形成于热液喷出海底之后, 受海水作用影响较大。

(4) 研究区的热液成矿作用存在区域性差异。成矿温度方面, 海槽南部热液区热液硫化物的成矿温度较海槽中部的低, 具体表现为中部热液区的热液产物主要是低温的 Ba-Zn-Pb 型硫化物(+硫酸盐); 物质来源方面, 海槽南部热液硫化物中 Pb 的含量较中部高, 说明其成矿物质可能部分来源于沉积物。

参考文献:

- [1] 戴宝章, 赵葵东, 蒋少涌. 现代海底热液活动与块状硫化物矿床成因研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(3): 246-254.
Dai Baozhang, Zhao Kuidong, Jiang Shaoyong. Modern sea-floor hydrothermal activity and genesis of massive sulfide deposits: an overview[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 23 (3): 246-254.
- [2] 曾志刚. 海底热液地质学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
Zeng Zhigang. Submarine Hydrothermal Geology[M].

- Beijing: Science Press, 2011.
- [3] 景春雷, 郑彦鹏, 刘保华, 等. 海底热液多金属硫化物分布及控矿因素[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(1): 57-64.
Jing Chunlei, Zheng Yanpeng, Liu Baohua, et al. Distribution pattern of submarine hydrothermal sulfide deposits and controlling factors[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2013, 33(1): 57-64.
- [4] 蒋富清. 冲绳海槽现代海底热液活动研究概况[J]. 海洋科学, 1998, 22(6): 25-28.
Jiang Fuqing. Status of the studies on the hydrothermal activity in the Okinawa Trough[J]. Marine Sciences, 1998, 22(6): 25-28.
- [5] Kimura M, Uyeda S, Kato Y, et al. Active hydrothermal mounds in the Okinawa Trough back-arc basin, Japan[J]. Tectonophysics, 1988, 145(s 3-4): 319-324.
- [6] 刘焱光, 孟宪伟, 付云霞. 冲绳海槽 Jade 热液场烟囱物稀土元素和铈、钕同位素地球化学特征[J]. 海洋学报, 2005, 27(5): 67-72.
Liu Yanguang, Meng Xianwei, Fu Yunxia. Rare earth element and strontium-neodymium isotope characteristics of hydrothermal chimney in Jade area in the Okinawa Trough[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2005, 27(5): 67-72.
- [7] 曾志刚, 蒋富清, 秦蕴珊, 等. 冲绳海槽中部 Jade 热液活动区中块状硫化物的稀土元素地球化学特征[J]. 地质学报, 2001, 75(2): 244-249.
Zeng Zhigang, Jiang Fuqing, Qin Yunshan, et al. Rare earth element geochemistry of massive sulfides from the jade hydrothermal field in the central Okinawa Trough[J]. Acta Geologica Sinica, 2001, 75(2): 244-249.
- [8] 曾志刚, 翟世奎, 杜安道. 冲绳海槽 Jade 热液区海底块状硫化物的 Os 同位素组成[J]. 海洋与湖沼, 2003, 34(4): 407-413.
Zeng Zhigang, Zhai Shikui, Du Andao. Os isotopic compositions of seafloor massive sulfides from the Jade hydrothermal field in the Okinawa Trough[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2003, 34(4): 407-413.
- [9] 翟世奎, 陈丽蓉, 张海启. 冲绳海槽的岩浆作用与海底热液活动[M]. 北京: 海洋出版社, 2001.
Zhai Shikui, Chen Lirong, Zhang Haiqi. Magmatism and Seafloor Hydrothermal Activity in the Okinawa Trough[M]. Beijing: China Ocean Press, 2001.
- [10] Stolz J, Large R R. Evaluation of the source-rock control on precious metal grades in volcanic-hosted massive sulfide deposits from western Tasmania [J]. Economic Geology, 1992, 87(3): 720-738.
- [11] 李文渊. 现代海底热液成矿作用[J]. 地球科学与环境学报, 1996, 25(3): 228-241.
Li Wenyuan. Hydrothermal mineralization on the modern seafloor[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 1996, 25(3): 228-241.
- [12] 叶庆同, 张晓华. 阿舍勒铜锌块状硫化物矿床地质特征和成因[J]. 矿床地质, 1997, 16(2): 97-106.
Ye Qingtong, Zhang Xiaohua. Geological characteristics and genesis of the Ashele copper-zinc massive sulfide deposit, Xinjiang[J]. Mineral Deposits, 1997, 16(2): 97-106.
- [13] Stanton R L. Magmatic evolution and the ore type-lava type affiliations of volcanic exhalative ores[J]. Australasian Institute of Mining & Metallurgy, 1990, 14: 101-107.
- [14] Urabe T, Kusakabe M. Barite silica chimneys from the Sumisu Rift, Izu-Bonin Arc: possible analog to hematitic chert associated with Kuroko deposits [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1990, 100(1): 283-290.
- [15] Urabe T, Marumo K. A new model for Kuroko-type deposits of Japan[J]. Episodes, 1991, 14(3): 246-251.
- [16] Yang K, Scott S D. Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system[J]. Nature, 1996, 383(6599): 420-423.
- [17] 侯增谦, 李延河. 冲绳海槽活动热水成矿系统的氦同位素组成: 幔源氦证据[J]. 中国科学: D 辑, 1999, 29(2): 155-162.
Hou Zengqian, Li Yanhe. Helium isotopic composition of the active hot water mineralization system in the Okinawa Trough: evidence from mantle - derived helium[J]. Scientia Sinica Terrae, 1999, 29(2): 155-162.
- [18] Halbach P, Pracejus B, Marten A. Geology and mineralogy of massive sulfide ores from the middle Okinawa trough, Japan[J]. Econ Geol, 1993, 88: 2210-2225.
- [19] Glasby G P, Notsu K. Submarine hydrothermal mineralization in the Okinawa Trough, SW of Japan: an overview[J]. Ore Geol Rev, 2003, 23(3): 299-339.
- [20] Halbach P, Nakamura K I, Wahsner M, et al. Probable modern analogue of Kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin[J]. Nature, 1989, 338(6215): 496-499.
- [21] Herzig P M, Hannington M D. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor: A review[J]. Ore Geol Rev, 1995, 10(2): 95-115.
- [22] Murao S, Sie S H, Suter G F. Distribution of rare metals in kuroko-type ore: a PIXIEPROBE study[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 1996, 109(95): 627-632.
- [23] Halbach P, Hansmann W, Koppel V, et al. Whole-rock and sulfide lead-isotope data from the hydrothermal JADE field in the Okinawa back-arc trough[J]. Miner Depos, 1997, 32: 70-78.
- [24] Pracejus B, Halbach P. Do marine moulds influence Hg and Si precipitation in the hydrothermal JADE field (Okinawa Trough)[J]. Chem Geol, 1996, 130: 87-99.
- [25] 曾志刚, 蒋富清, 翟世奎, 等. 冲绳海槽 Jade 热液活动区块状硫化物的铅同位素组成及其地质意义[J].

- 地球化学, 2000, 29(3): 239-245.
- Zeng Zhigang, Jiang Fuqing, Zhai Shikui, et al. Lead isotopic compositions of massive sulfides from the Jade hydrothermal field in the Okinawa Trough and its geological implications[J]. *Geochimica*, 2000, 29(3): 239-245.
- [26] Luders V, Pracejus B, Halbach P. Fluid inclusion and sulfur isotope studies in probable modern analogue Kuroko-type ores from the JADE hydrothermal field (Middle Okinawa Trough, Japan)[J]. *Chem Geol*, 2001, 173: 45-58.
- [27] Melekestseva I Y, Tret'yakov G A, Nimis P, et al. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13° 30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input[J]. *Marine Geology*, 2014, 349: 37-54.
- [28] Zeng Z G, Chen D G, Yin X B, et al. Elemental and isotopic compositions of the hydrothermal sulfide on the East Pacific Rise near 13 N[J]. *Science China Earth Sciences*, 2010, 53(2): 253-266.
- [29] McDuff R E, Edmond J M. On the fate of sulfate during hydrothermal circulation at mid-ocean ridges[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1982, 57(1): 117-132.
- [30] You C F, Castillo P R, Gieskes J M, et al. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 140: 41-52.
- [31] Jamieson J W, Hannington M D, Tivey M K, et al. Precipitation and growth of barite within hydrothermal vent deposits from the Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 173: 64-85.
- [32] Halbach P E, Tunncliffe V, Hein J R. Energy and Mass Transfer in Marine Hydrothermal Systems[M]. Berlin: Dahlem University Press, 2003: 85-122.
- [33] Smith R N, Huston D L. Distribution and association of selected trace elements at the Rosebery deposit, Tasmania[J]. *Economic Geology*, 1992, 87(3): 706-719.
- [34] 赵伦山, 张本仁. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 1-283.
- Zhao Lunshan, Zhang Benren. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988: 1-283.
- [35] 赵一阳, 翟世奎, 李永植, 等. 冲绳海槽中部热水活动的新纪录[J]. *科学通报*, 1996, 41(14): 1307-1310.
- Zhao Yiyang, Zhai Shikui, Li Yongzhi, et al. A New record of hot water activities in the central Okinawa Trough[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(14): 1307-1310.
- [36] 侯增谦, 浦边撤郎. 古代与现代海底黑矿型块状硫化物矿床矿石地球化学比较研究[J]. *地球化学*, 1996, 25(3): 228-241.
- Hou Zengqian, Urabe T. A comparative study on geochemistry of sulfide ores from the Kuroko-type deposits on ancient and modern sea-floor[J]. *Geochimica*, 1996, 25(3): 228-241.

Geochemical characteristics of hydrothermal sulfide from the middle and southern hydrothermal fields in the Okinawa Trough

CAI Zong-wei¹, ZHAI Shi-kui¹, YU Zeng-hui¹, GUO Kun², WANG Shu-jie¹, ZHANG Xia¹

(1. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques. MOE. China, Qingdao 266100, China; 2. CAS Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academic of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Dec. 15, 2016

Key words: the Okinawa Trough; hydrothermal field; hydrothermal sulfide; geochemistry of element; mineralization

Abstract: Previous studies of the hydrothermal fields in the Okinawa Trough mainly focused on the middle of the Okinawa Trough. In this paper, new hydrothermal sulfide samples collected from the Yonaguni Knoll IV and the Iheya hydrothermal field were analyzed based on their x-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). By comparing the geochemical characteristics of the hydrothermal sulfides in two hydrothermal fields, this paper discusses the enrichment regularity of metallogenic elements, the process of hydrothermal mineralization, and the differences in hydrothermal processes and mineralization among the different hydrothermal fields. The results showed that there are two kinds of hydrothermal sulfides in the middle and southern Okinawa Trough, namely sulfide enriched in Fe and Zn, and sulfide (+sulfates) enriched in Ba, Zn, and Pb. Compared with the sulfides in the mid-ocean ridge and other back-arc basins, the contents of Pb in the samples were obviously higher, while the contents of Cu and Fe were relatively low, which is related to the thick sedimentary cover in the Okinawa Trough. Additionally, the content and related characteristic values of major elements, trace elements, and rare earth elements in the samples change greatly, indicating that the hydrothermal sulfides were formed in different hydrothermal mineralization stages. The sulfide enriched in Fe and Zn was formed at the high temperature hydrothermal stage, while the sulfide (+ sulfate) enriched in Ba, Zn, and Pb was formed during the mixing of hydrothermal fluid and seawater, which implies a low-temperature environment. Even with in the same hydrothermal fields, the mineralization environments also changed greatly, mainly in the fluctuation of mineralization temperature. The rare earth element patterns in the hydrothermal sulfides of the study area showed that the source of REE in the samples is the same, but the migration and enrichment of REE were different. This reflects that the hydrothermal sulfides formed in different hydrothermal mineralization stages. The hydrothermal mineralization in the different fields were different. The ore-forming temperature in the south of the trough was lower than that in the middle. In terms of mineral source, the mineral source in the southern trough may be partly from the sediment, as its content of Pb in the sulfide is higher than that in the middle part.

(本文编辑: 刘珊珊)