

# 龟山岛附近海底热液自然硫烟囱体的硫同位素研究\*

刘长华<sup>1,2</sup> 曾志刚<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

**提要** 利用稳定同位素质谱仪对龟山岛附近海底热液自然硫烟囱体分层取样的硫同位素分析, 获得了自然硫烟囱体的硫同位素特征。结果表明, 龟山岛附近海底热液自然硫烟囱体的<sup>34</sup>S 值变化不大, 幅宽只有 0.913, 说明自然硫的来源较为单一, 受控因素相对较少。根据硫同位素值的特征, 划分出三种类型的烟囱体, 它们是由热液流体中的硫同位素值和海水与烟囱体外壁的反应来控制, 型烟囱体、型烟囱体的外壁与海水发生化学反应, 形成一定量的自然硫沉淀, 烟囱体的生长是向内、向外两个角度同时生长; 型烟囱体则主要是向内一个角度生长。热液流体中的<sup>34</sup>S 值(H<sub>2</sub>S)随时间的变化是由于海水端元和玄武岩端元不同比例的混合所致。

**关键词** 龟山岛, 自然硫, 硫同位素, 烟囱体  
**中图分类号** P731

台湾东北部龟山岛附近海底热液活动的主要产物是自然硫构成的烟囱体, 自然硫的纯度达99%以上, 几乎没有矿物晶出。龟山岛是一座活火山(Chen *et al.*, 2001), 位于菲律宾海板块向欧亚板块俯冲隐没的部位(Letouzey *et al.*, 1985; Yeh *et al.*, 1989), 龟山岛附近的热液活动产物自然硫烟囱体的出现无论和火山作用有关与否, 都为研究海底热液烟囱体的成因机制和环境介质的影响提供了一种简单的模型。作者研究了龟山岛附近自然硫烟囱体的硫同位素组成特征及其成因, 探讨了海水对烟囱体生长中的影响。

## 1 背景概况

龟山岛是一个火山岛, 岛上分布的是由熔岩流和火成碎屑岩形成的安山岩(Chen, 1990; Chen *et al.*, 1995)。该岛位置比较特殊, 位于台湾断层系和冲绳海槽南部裂谷系延伸交接的部位, 后者是琉球岛弧系中一个正在活动的弧后裂谷凹陷区

(Letouzey *et al.*, 1985; Shinjo *et al.*, 1999; 曾志刚等, 2006; 图 1), 菲律宾海板块向欧亚大陆板块下面俯冲, 造成陆壳断裂下陷后张开, 形成的该裂谷凹陷区。菲律宾海板块在此处下方隐没造成弧后盆地扩张并伴随有岩浆活动。龟山岛的地质年龄较年轻, 根据热释光法测定其为 7000 ± 800a, 是全新世的火山岛(Chen *et al.*, 2001)。出现于其附近的热液活动区位于龟山岛东南部的峭崖下方海域, 基底是中性安山岩, 和龟山岛上的安山岩性质一样。热液活动区的海底表面除了少数硫磺砂沉淀外, 几乎没有其它沉积物<sup>1)</sup>。

## 2 样品的采集和处理

研究样品是在龟山岛东南部距岛的峭崖有10m、水深约10—20m的浅海处取得, 取样点位于24°50'N、121°57'E, 样品为几个完整的烟囱体分别呈柱状、圆锥状等, 由XRF测试烟囱体其单质硫含量达到99%以上。硫同位素的分馏效应受

\*中国科学院知识创新工程重要方向项目, KZCX3-SW-223号; 国家自然科学基金项目, 40376020号; 国家大洋重大专项课题, DY105-01-03-1号; 国家重点基础研究发展规划项目, G2000046701号。刘长华, 博士, E-mail: lchzh@yaho.com.cn

1) 郭富雯, 2001. 龟山岛海底热液活动初步调查. 硕士论文, 68—70

收稿日期: 2005-08-16, 收修改稿日期: 2006-11-04

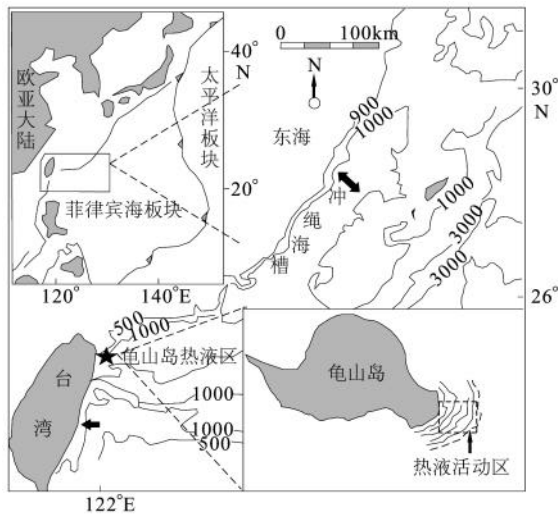


图 1 龟山岛附近热液活动区地质构造背景

Fig.1 The tectonic setting of hydrothermal activity area near Kueishan Island

温度的影响较大(郑永飞等, 2000), 热液自然硫烟囱体的内外层与热液流体的接触程度存在差异, 所以在处理样品时进行了分层取样, 分层的依据主要是颜色的不同, 由烟囱体的外壁到内壁依次划分为外层(A)、中层(B)、内层(C)。在取样前所有样品都用自来水冲洗, 再用去离子水反复冲洗数遍, 置于烘箱中烘干, 然后用小刻刀分层取样。共对六块样品进行了取样, 编号为 S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-6, 每块样品分别有外层(A)、中层(B)、内层(C)三份, 把测试样用玛瑙研钵研磨至 200 目以下, 呈粉末状, 称取 5mg 样品与 80mg  $\text{Cu}_2\text{O}$  混合研磨, 使两者混合均匀。把所有盛样的石英管抽真空, 密封好, 放到马弗炉中在恒定 900 °C 高温下灼烧 3h, 石英管中的样品与过量的氧化剂( $\text{Cu}_2\text{O}$ )在 1:16 的情况下生成二氧化硫气体。将石英管降温后在真空状态下收集二氧化硫气体, 上机测试。

### 3 硫同位素特征

硫同位素的前期制样及后期上机测试都是在中国科学院地质与地球物理所完成, 测试样品使用的仪器是稳定同位素质谱仪, 型号为 Delta S / EA1108。因为样品的单质硫纯度非常高, 有利于样品的测试, 所以精度较高, 因此对结果取三位小数。测试的标准采用国际通用的 CTD 标准, 测试结果以及测试精度见表 1。

龟山岛附近热液活动区 20 件样品的  $^{34}\text{S}$  值变化范围是 1.984‰—2.897‰, 均值为 2.301‰,

表 1 龟山岛附近自然硫烟囱体硫同位素分析数据

Tab.1 The data of isotopic sulfur isotope of native sulfur chimney

编号	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$s$ (‰)
S-1-A	2.326	0.013
S-1-B	2.049	0.014
S-1-C	2.412	0.016
S-2-A	2.504	0.018
S-2-B	2.051	0.013
S-2-C	1.984	0.006
S-3-A	2.382	0.006
S-3-B	2.015	0.014
S-3-C	2.673	0.006
S-4-A	2.293	0.008
S-4-B	2.384	0.010
S-4-C	2.422	0.006
S-5-A	2.897	0.008
S-5-B	2.399	0.010
S-5-C	2.141	0.010
S-6-A	1.996	0.009
S-6-B	2.043	0.009
S-6-C	2.680	0.003
平均值	2.301	

注: 以上数据由中国地质与地球物理所张福松测定

在直方图上呈现两个数据密集区(图 2), 分别是 2.0‰—2.1‰区间和 2.3‰—2.4‰区间, 整个数据范围主要分布于 2.0‰—2.5‰之间, 只有两个值低于 2.0‰, 还有四个较大的值超过 2.500‰, 其中一个最大值 2.897‰ 远高于均值(2.301‰)。A 层是样品的最外层,  $^{34}\text{S}$  值的分布范围是 1.996‰—2.897‰, 平均值为 2.400‰, 最高值 2.897‰就出现在 A 层(图 3a)。A 层的  $^{34}\text{S}$  值变化较小, 除了最高值外, 其它的基本上呈一条直线。样品的 B 层  $^{34}\text{S}$  值变化范围比较 A 层的值更小(图 3b), 除了 2.384‰和 2.399‰两个值外, 其它

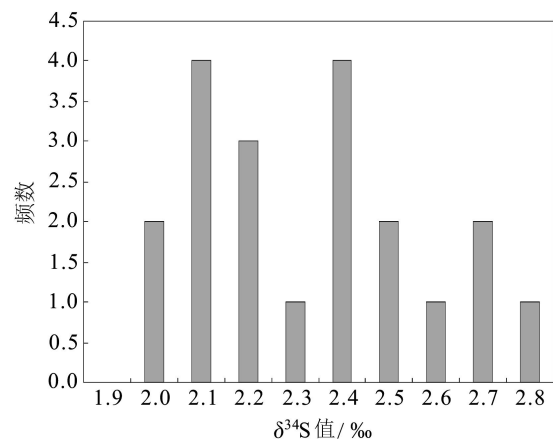


图 2 龟山岛附近自然硫烟囱体的  $^{34}\text{S}$  分布直方图

Fig.2 The distribution of  $^{34}\text{S}$  value of native sulfur chimney near Kueishan Island

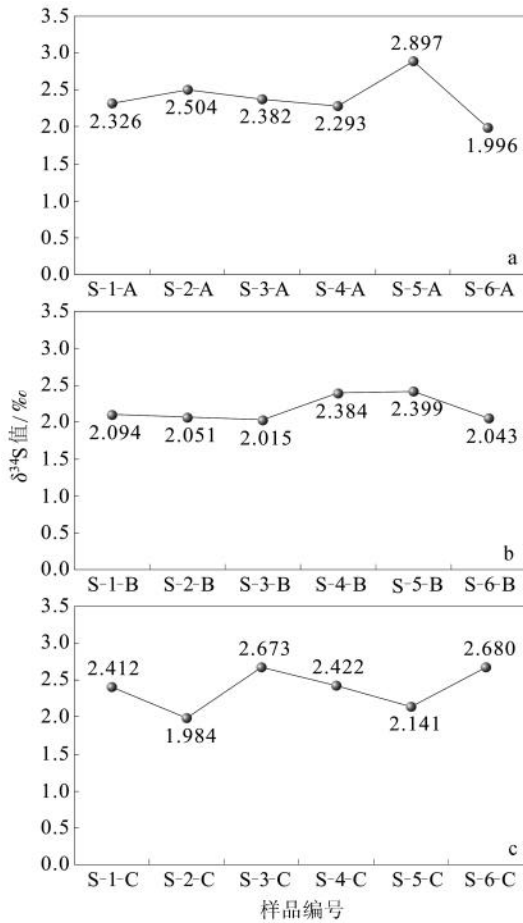


图3 龟山岛附近自然硫烟囱体样品的各层 $\delta^{34}\text{S}$ 分布图  
Fig. 3 The distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  value in each layer of the sulfur chimney

a. A层 $\delta^{34}\text{S}$ 分布图; b. B层 $\delta^{34}\text{S}$ 分布图; c. C层 $\delta^{34}\text{S}$ 分布图

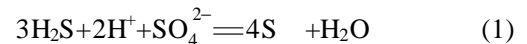
a. Layer A; b. Layer B; c. Layer C

都在2.0‰左右,平均值为2.164‰,可见B层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较为稳定。样品C层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值是变化相对较大的一层(图3c),整体趋势呈现波浪形,高值与低值相间排列,平均值是2.385‰,仅次于A层的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值,C层出现了所有测试样品中的最小值1.984‰,同时又有第二高值2.680‰,可见其变化范围是A、B、C(外层、中层、内层)三层中最大的一层,也就是C层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对来说不稳定,受影响的因素较多。

#### 4 讨论

在已经确认的139处热液活动区中只有少数几处有自然硫的产出,弧后盆地和大洋中脊两种

典型的热液活动背景区都有存在,如劳海盆热液活动区(Herzig *et al*, 1998)、冲绳海槽的Jade热液活动区(Halbach *et al*, 1989)、东太平洋海隆(EPR)21°N(Styrt *et al*, 1981)等,作者将测得的龟山岛附近的热液活动区产生的自然硫烟囱体的硫同位素值同其它热液活动区的硫同位素值比较可以看出(表2),龟山岛附近的热液活动产生的自然硫的同位素值范围非常窄,幅宽0.913,在所有热液活动区中硫同位素分布相对集中,说明硫元素的来源较为简单,受控因素较少,即使受到其它因素的影响(如海水等)其影响程度也是较小的,据此特征非常适合简单模型的建立。Bluth等(1988)通过对EPR11°和13°N区的烟囱体中的 $\delta^{34}\text{S}$ 特征研究认为,该区早期喷出的热液流体中 $\delta^{34}\text{S}$ 值是+1.7‰,随着时间的推移到目前喷出的热液流体中 $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ 值大约是+5.0‰,所以呈现硫同位素值在烟囱体中从内层到外壁逐渐变小的趋势;EPR21°N热液区烟囱体中的 $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ 值的变化规律则可以解释为早期热液流体中的 $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ 值是大于6‰逐渐变成目前的约1‰,从而导致烟囱体从内向外 $\delta^{34}\text{S}$ 值(硫化物)逐渐增大的趋势(Woodruff *et al*, 1988)。如果没有周围一般海水的影响,作者可以根据Bluth等的模型认为外层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值代表了早期热液流体中的硫同位素值,则所获得样品中 $\delta^{34}\text{S}$ 值由烟囱体的内壁到外壁应该有一致的变化趋势,但事实是六块样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化并不一致,分别呈现出由内层到外层递增、递减、“V”型三种变化趋势,因此须考虑是否有海水的影响。根据烟囱体各层样品中Sr含量的变化趋势可以初步判断,海水对烟囱体的形成起到了一定的影响<sup>1)</sup>。另外,喷出的热液流体中含有大量的 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 气体<sup>2)</sup>,烟囱体的内层和外壁之间存在着压力、温度梯度差,烟囱口喷出的热液流体pH值为1.75<sup>2)</sup>,海水中含有大量的硫酸根离子,所以可以发生如下氧化还原反应(Alonso-Azcarate *et al*, 2001):



即烟囱体外壁甚至次外壁的硫同位素值至少是受热液流体中 $\text{H}_2\text{S}$ 和自然海水中硫酸盐的双重作用的结果,因此烟囱体外壁的 $\delta^{34}\text{S}$ 值不能代表早

1) 刘长华, 2004. 台湾东北部龟山岛海底自然硫烟囱体地球化学特征研究. 硕士论文, 26—27

2) 郭富雯, 2001. 龟山岛海底热液活动初步调查. 硕士论文, 47—54

表 2 龟山岛附近热液区与其他部分热液区自然硫中硫同位素比较

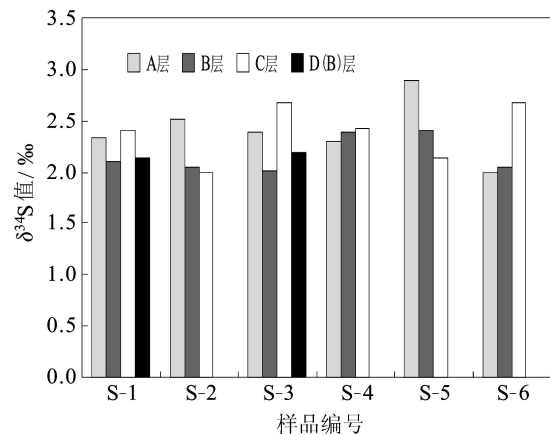
Tab. 2 Comparison in isotopic sulfur among this case to the others

热液活动区	$^{34}\text{S}(\text{‰})$	$^{34}\text{S}$ 均值( $\text{‰}$ )	数据来源
龟山岛附近热液区	1.984—2.897	2.301	本文
Jade 热液区	5.2—7.2	6.25	曾志刚等, 2000a, b
EPR21°N 热液区	1.3—4.1	2.1	Styrt <i>et al</i> , 1981
马里亚纳海槽	2.1—3.1	-	Kusakabe <i>et al</i> , 1990
劳海盆	-7.7—16.2	-	Herzig <i>et al</i> , 1998
TAG	3.9—7.6	5.98	曾志刚等, 2000 a, b

注: - 表示没有数据

期热液流体中的  $^{34}\text{S}$  值, 所以可以取烟囱体中受影响最小的中层(B 层)2.0‰值为烟囱体初始形成时的硫同位素原始值, 这一层的硫同位素值非常稳定。烟囱体的形成时间快而且很短(Chen *et al*, 2005), 中层从形成至今还没有受到外界因素的过多影响, 所以这种假设是可以成立的, 即无论烟囱体的初始来源是地幔还是海水或者基底安山岩, 其硫同位素的初始值为 2.0‰左右。图 4 是六块样品的 A、B、C 层各自的变化趋势图, S-1、S-3 各包含一个平行样, 其它各样都没有平行样。从六块样品的变化趋势看, 样品 S-2、S-5 的  $^{34}\text{S}$  值是从外层向内层依次减小的, 硫同位素的值呈下降的趋势, 样品的外层(A 层)硫同位素值大, 中层(B 层)稍微有些降低, 内层(C 层)最低, 为递减型(型烟囱体)。在  $\text{H}_2\text{S}$  为主的区域内, 低  $f_{\text{O}_2}$  和低 pH 值条件下, 硫化物的  $^{34}\text{S}$  值与热液的  $^{34}\text{S}$  值近乎相等(郑永飞等, 2000), 烟囱体的内层受到热液的影响, 其目前的硫同位素值代表了现在喷出热液流体中的  $^{34}\text{S}$  值( $\text{H}_2\text{S}$ ), 相对于初始值(2.0‰)有略微的减小, 而外层由于海水通过方程(1)的作用, 硫同位素值有所增大, 最终造成此类烟囱体的硫同位素值由外向内依次减小的趋势(型烟囱体)。样品 S-1、S-3 的  $^{34}\text{S}$  值是先下降然后上升, 上升到比起始值还高, 样品的  $^{34}\text{S}$  值从烟囱体的外层到内层是呈“V”形变化(型烟囱体), 这种类型的烟囱体的内层受到热液的影响, 外层受到海水的影响, 中层虽然在历史上也受到以上两种介质的影响, 但相比较内外层而言目前受影响的程度小得多, 依然可以代表热液流体早期的硫同位素值。外层的  $^{34}\text{S}$  值除了热液活动早期沉淀形成烟囱体的原值外, 还有海水中硫酸盐由方程(1)加入的硫同位素值, 导致烟囱体外层的  $^{34}\text{S}$  值增大, 内层(C 层)代表了目前热液流体中的  $^{34}\text{S}$  值( $\text{H}_2\text{S}$ ), 即现在喷出热液流体中的  $^{34}\text{S}$  值( $\text{H}_2\text{S}$ ), 相对于初始值(2.0‰)有逐渐增

大的趋势, 从而显示出  $^{34}\text{S}$  值的“V”字型特征(型烟囱体)分布。

图 4 龟山岛附近自然硫烟囱体样品层位  $^{34}\text{S}$  分布图Fig.4 The distribution of  $^{34}\text{S}$  value in the sulfur chimney layers

样品 S-4、S-6 的  $^{34}\text{S}$  值是从烟囱体的外壁到内壁逐渐增大的趋势, 其外层的  $^{34}\text{S}$  值分别是 2.293‰和 1.996‰, 相比较上述两样品各自的中层更加接近于假定的初始值 2.0‰, 所以在该类型烟囱体中, 后期热液流体中的  $^{34}\text{S}$  值( $\text{H}_2\text{S}$ )是逐渐变大的, 形成了递增型烟囱体(型烟囱体)。

从分析中可以看出, 型烟囱体、型烟囱体的外壁与海水通过方程(1)发生化学反应, 形成一定量的自然硫沉淀, 烟囱体的生长应该是向内、向外两个角度同时生长, 而型烟囱体则主要是向内一个角度生长。至于烟囱体中热液流体的  $^{34}\text{S}$  值( $\text{H}_2\text{S}$ )的变化可以由 Styrt 等(1981)和 Bluth 等(1988)提出的模型解释:  $\text{H}_2\text{S}$  存在两个物质来源, 一个是海底玄武岩中硫的滤出( $\delta^{34}\text{S} = +0.5\text{‰}$ , Ohmoto, 1986), 一个是在热液系统深部玄武岩部分由于铁离子的还原使海水中的硫酸盐还原出硫( $\delta^{34}\text{S} = +20.0\text{‰}$ ), 龟山岛附近热液活动区, 位置在贝尼奥夫带上(Chen *et al*, 1995), 热液系统下部具有复杂的通道系统, 导致海水来源

的  $H_2S$  组分比例的改变, 最终形成烟囱体硫化物中硫同位素值的规律性变化。

烟囱体形成的过程复杂, 通过烟囱体中矿物学、元素、同位素值的研究 (Haymon, 1983; Hannington *et al*, 1988; Marchig *et al*, 1988; Bluth *et al*, 1988) 建立的烟囱体生长模型多只是强调热液流体的作用, 而不注重海水的作用。在龟山岛附近海域自然硫烟囱体的硫同位素特征研究中, 自然海水加入反应较好地解释了硫同位素特征的成因。

## 5 结论

(1) 龟山岛热液烟囱体的  $^{34}S$  值变化不大, 20 个样品的  $^{34}S$  值的变化范围为 1.984‰—2.897‰, 均值为 2.301‰。与其它热液活动区相比, 该地区的自然硫烟囱体中的硫同位素组成分布非常集中, 幅宽只有 0.913, 说明自然硫的来源较为单一, 受控因素相对较少。

(2) 根据  $^{34}S$  值在烟囱体外层(A层)、中层(B层)、内层(C层)的变化将烟囱体分为三种类型: 型烟囱体、型烟囱体、型烟囱体。 $^{34}S$  值在三种类型烟囱体中的变化与热液流体中  $^{34}S$  值( $H_2S$ )的变化以及外壁和海水的反应程度有关。型烟囱体热液流体的  $^{34}S$  值( $H_2S$ )较初始值略微变小; 型烟囱体热液流体的  $^{34}S$  值( $H_2S$ )较初始值逐渐增大; 型烟囱体的外层代表了早期的热液流体的  $^{34}S$  值( $H_2S$ ), 到目前逐渐增大。

(3) 型烟囱体生长顺序是由外向内一个方向, 型烟囱体的生长则分别向内、向外两个角度。

(4) 烟囱体的生长不只是受热液流体的控制, 还受到自然海水的影响。

## 参 考 文 献

郑永飞, 陈江峰, 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 218—240

曾志刚, 蒋富清, 翟世奎等, 2000a. 冲绳海槽中部 Jade 热液活动区中热液沉积物的硫同位素组成及其地质意义. 海洋学报, 22(4): 74—82

曾志刚, 秦蕴珊, 赵一阳, 2000b. 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. 海洋与湖沼, 31(5): 518—529

曾志刚, 付永涛, 陈丽蓉, 2006. 冲绳海槽岩浆性质的变化特点: 斜方辉石提供的信息. 海洋与湖沼, 37(1): 84—89

Alonso-Azcarate J, Bottrell S H, Tritlla J, 2001. Sulfur redox reactions and formation of native sulfur veins during low grade metamorphism of gypsum evaporates, Cameros Basin (NE Spain). *Chemical Geology*, 174: 389—402

Bluth G, Ohmoto H, 1988. Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11°N and 13°N latitudes. Part : Sulfur isotopes. *Canadian Mineralogist*, 26: 505—515

Chen C H, 1990. Igneous rocks of Taiwan (in Chinese). *Cent Geol Surv, Spec Publ*, 1: 1—137

Chen C H, Lee T, Shieh Y N *et al*, 1995. Magmatism at the onset of back-arc basin spreading in the Okinawa Trough. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 69: 313—322

Chen C T, Zeng Z G, Kuo F W *et al*, 2005. Tide-influenced acidic hydrothermal system offshore NE Taiwan. *Chemical Geology*, 224: 69—81

Chen Y G, Wu W S, Chen C H *et al*, 2001. A date for volcanic eruption inferred from a siltstone xenolith. *Quaternary Science Reviews*, 20: 869—873

Halbach P, Nakamura K I, Wahsner M *et al*, 1989. Probable modern analogue of Kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin. *Nature*, 338: 496—498

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. *Canadian Mineralogist*, 26: 603—625

Haymon R M, 1983. Growth history of hydrothermal black smoker chimneys. *Nature*, 301: 695—698

Herzig P M, Hannington M D, Jr Arribas A, 1998. Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems. *Mineralium Deposita*, 33: 226—237

Kusakabe M, Mayeda S, Nakamura E, 1990. S, O and Sr isotope systematics of active vent materials from the Mariana back-arc basin spreading axis at 18°N. *Earth Planet Science Letter*, 100: 275—282

Letouzey J, Kimura M, 1985. Okinawa Trough genesis: structure and evolution of a back arc basin developed in a continent. *Mar Pet Geol*, 2: 111—130

Marchig V, Rosch H, Lalou C *et al*, 1988. Mineralogical zonation and radiochronological relations in a large sulfide chimney from the East Pacific Rise at 18°25' S. *Canadian Mineralogist*, 26: 541—554

Ohmoto H, 1986. Systematics of metal ratios and sulfur isotopic ratios in low-temperature basemetal deposits. *Terra Cognita*, 6: 134—135

Shinjo R, Chung S-L, Kato Y *et al*, 1999. Geochemical and

- Sr-Nd isotopic characteristics of volcanic rocks from the Okinawa Trough and Ryukyu Arc: Implications for the evolution of a young, intracontinental back arc basin. *J Geophys Res*, 104(B5): 10591—10608
- 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 Science Letter*, 53: 382—390
- Woodruff L G, Shanks W C , 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: 4562—4572
- Yeh Y H, Lin C H, Roecker S W, 1989. A study of upper crustal structures beneath northeastern Taiwan: possible evidence of the western extension of Okinawa trough. *Proc Geol Soc China*, 2: 139—156

## SULFUR ISOTOPE OF SUBMARINE SULFUR CHIMNEYS NEAR KUEISHAN ISLAND

LIU Chang-Hua<sup>1,2</sup>, ZENG Zhi-Gang<sup>1</sup>

(1. *Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*; 2. *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*)

**Abstract** Composition and distribution of isotopic sulfur were studied for samples taken *in situ* (24°50'N/121°57'E) between 10—20 m underwater from different layers of submarine sulfur chimney near Kueishan Island, a live volcano in an active tectonic background northeast of Taiwan Island. Six sets of three samples were collected in horizontal direction from outside to inside of the chimney (built up by native sulfur underwater) in 3 corresponding color layers named A, B, and C. Stable isotope of native sulfur samples were measured. The results show that the  $\delta^{34}\text{S}$  values of the samples varied slightly at  $\pm 0.913$ , indicating a single and common source and less impacted by environmental factors. In terms of the isotopic feature, three types ( , and ) were classified. Hydrothermal fluid inside the chimney and the reaction between seawater and the outer-layer of chimney may have affected the  $\delta^{34}\text{S}$  value. The outer-layer of - and -typed chimneys reacted with seawater and produced native sulfur bearing sediments that accumulated from both outside and inside, whereas -typed chimney from inside. In addition, various  $\delta^{34}\text{S}$  values in  $\text{H}_2\text{S}$  from hydrothermal fluid in different layers were believed to be resulted from the mixing between end compositions of seawater and basalt in different proportions.

**Key words** Kueishan Island, Native sulfur, Sulfur isotope, Sulfur chimney