

文章编号:1672-6561(2014)01-0193-08

## 西南印度洋中脊热液硫化物成矿物质 来源探讨:同位素证据

李小虎<sup>1,2</sup>, 初凤友<sup>1,2</sup>, 雷吉江<sup>1,2</sup>, 赵宏樵<sup>1,2</sup>, 余 星<sup>1,2</sup>

(1. 国家海洋局海底科学重点实验室, 浙江 杭州 310012; 2. 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012)

**摘 要:**报道了西南印度洋中脊 47°E~55°E 洋脊段热液区硫化物中 He、Pb 和 Cu 同位素特征, 探讨了热液硫化物成矿物质来源特征。结果表明:硫化物  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值变化范围较大 ( $R/R_a = 0.85 \sim 7.02$ ), 显示洋中脊玄武岩和海水对 He 来源具有不同贡献, 硫化物中 He 主要来源于洋中脊玄武岩, 也有部分放射性成因 He 的混入; 热液硫化物 Pb 同位素比值变化范围很小 ( $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb}) = 18.196 \sim 18.239$ ,  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb}) = 15.479 \sim 15.490$  和  $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb}) = 37.951 \sim 38.023$ ), 与西南印度洋中脊玄武岩 Pb 同位素比值较大的变化范围相比, 热液流体循环过程中 Pb 同位素发生了明显均一化; 硫化物单矿物 Cu 同位素组成均为正值 ( $\delta(^{64}\text{Cu}) = (0.02 \sim 0.52) \times 10^{-3}$ ), 显示西南印度洋中脊热液硫化物呈现略微富集 Cu 重同位素特征; 西南印度洋中脊热液硫化物中 He、Pb 和 Cu 同位素记录了热液喷口流体和金属源区特征, 热液硫化物成矿物质主要来源于洋中脊玄武岩和海水, 但明显经历了热液流体再循环和后期改造过程。

**关键词:**地球化学; 热液硫化物; 同位素; 源区; 成矿作用; 西南印度洋中脊

中图分类号: P597

文献标志码: A

## Discussion on Sources of Metallogenic Materials of Hydrothermal Sulfide from Southwest Indian Ridge: Isotope Evidences

LI Xiao-hu<sup>1,2</sup>, CHU Feng-you<sup>1,2</sup>, LEI Ji-jiang<sup>1,2</sup>, ZHAO Hong-qiao<sup>1,2</sup>, YU Xing<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Submarine Geosciences, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, Zhejiang, China;

2. The Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

**Abstract:** The source of hydrothermal fluid and metals of deposit is very important to understand mineralization of hydrothermal sulfide on the mid-ocean ridge. He, Pb and Cu isotopic characteristics of hydrothermal sulfide from the section of ocean ridge (47°E-55°E) of Southwest Indian Ridge were analyzed, and the characteristics of mineralization sources of hydrothermal sulfide deposit were discussed. The results show that the range of  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  of sulfide is wide with the  $R/R_a$  of 0.85-7.02, so that the contributions of mid-ocean ridge basalt (MORB) and seawater to the sources of He are different, and the main source of He of sulfide is MORB with radiogenic He mixing partially; the ranges of Pb isotopic ratios of sulfide are limited with  $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  of 18.196-18.239,  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  of 15.479-15.490 and  $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  of 37.951-38.023, so that compared with the wide ranges of Pb isotopic ratios of basalt from Southwest Indian Ridge, the Pb isotopes during the cycle processes of hydrothermal fluid

收稿日期: 2014-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40906036, 41276055); 国家海洋局海洋公益性行业科研专项项目(201005003);

中国大洋矿产资源研究开发协会“十二五”专项项目(DY125-12-R-02, DY125-12-R-04, DY125-12-R-06, DY125-11-R-06)

作者简介: 李小虎(1979-), 男, 甘肃灵台人, 副研究员, 理学博士, E-mail: xhli@sio.org.cn.

trend to homogeneous; the monomineral Cu isotopic compositions of sulfide are positive with the range of  $(0.02-0.52) \times 10^{-3}$ , so that the characteristics of hydrothermal sulfide from Southwest Indian Ridge are heavy Cu-rich appreciably; He, Pb and Cu isotope of hydrothermal sulfide from Southwest Indian Ridge record the characteristics of hydrothermal vent fluid and source of metal, and mineralization sources of Hydrothermal Sulfide are MORB and seawater with significant recycling and late reformation of hydrothermal fluid.

**Key words:** geochemistry; hydrothermal sulfide; isotope; source; mineralization; Southwest Indian Ridge

## 0 引言

西南印度洋中脊(SWIR)从印度洋三联点(约  $25.7^{\circ}\text{S}$ ,  $70^{\circ}\text{E}$ )到 Bouvet 三联点(约  $55^{\circ}\text{S}$ ,  $1^{\circ}\text{W}$ ),半扩张速率由每年  $0.6\text{ cm}$  到每年  $0.9\text{ cm}$ ,属于慢速—超慢速扩张洋脊<sup>[1]</sup>。由于 SWIR 具有低的扩张速率,而且岩浆供给相对贫乏<sup>[2]</sup>,近年来在西南印度洋脊段仅发现了一系列热液异常和不活动热液硫化物丘<sup>[3-8]</sup>,而首个活动热液喷口的发现为研究超慢速扩张洋脊热液循环和硫化物形成过程提供了新的认识。对首个活动热液区( $49^{\circ}39'\text{E}$ )热液硫化物矿物学和地球化学研究表明,硫化物矿物组成和稀土元素(REE)模式与典型无沉积物覆盖洋中脊硫化物烟囱体有所差异<sup>[9-10]</sup>,而对于热液循环过程中流体来源和金属源区的认识依然有限。

热液流体与海水混合沉淀过程形成了不同金属硫化物和硫酸盐矿物,矿物中捕获的流体包裹体  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值保留了热液流体 He 同位素信息,黄铁矿捕获流体中  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值可以保留  $100\text{ Ma}$ <sup>[11]</sup>。因此,流体包裹体中  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值可以反映流体-岩石相互作用,重建流体来源,反映流体组成及其变化特征<sup>[12-13]</sup>。热液流体中金属元素主要来源于洋壳,金属同位素组成研究可以很好地示踪金属源区和成矿过程,如 Pb 同位素在洋壳、沉积物和海水源区中具有不同特征,且硫化物中 Pb 同位素组成在后期蚀变过程中很少受到改变<sup>[14]</sup>,从而可以有效示踪金属源区特征。Cu 同位素在玄武岩、海水和热液沉积物等源区中相对均一且变化范围较小(平均值接近于 0),而在热液硫化物矿床中呈现很大变化<sup>[15-20]</sup>,反映了热液流体再循环和低温后期改造过程。

基于此,笔者报道了西南印度洋中脊热液区硫化物中 He-Ar 同位素和 Pb、Cu 同位素分析结果,进一步认识热液硫化物成矿物质来源特征,探讨西南印度洋中脊热液硫化物形成过程。

## 1 样品与分析方法

### 1.1 样品采集

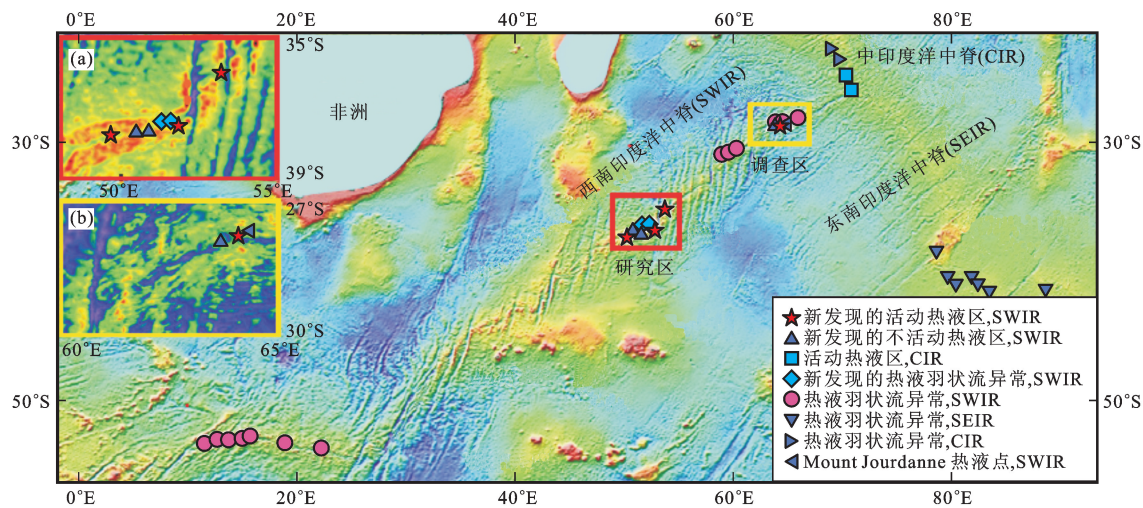
本研究样品来自中国大洋科考第 20 航次西南印度洋中脊热液区( $47^{\circ}\text{E} \sim 55^{\circ}\text{E}$ ,  $35^{\circ}\text{S} \sim 39^{\circ}\text{S}$ ),前人对研究区(图 1)地质背景和地球物理特征进行了详细报道<sup>[21-23]</sup>。研究区位于西南印度洋中脊第 28 洋脊段,洋脊轴部近 EW 走向,东西端分别为 Indo-med 和 Gallieni 转换断层,轴部水深北侧较深,南侧较浅<sup>[9]</sup>。硫化物样品主要来自可视抓斗取样,对 6 个硫化物样品进行了 Pb 同位素分析,对其中 3 个可挑选出含 Cu 单矿物的样品进行了 He-Ar 和 Cu 同位素分析。

### 1.2 He-Ar 同位素分析

挑选矿物组成相对均一的硫化物样品,用玛瑙研钵磨碎后( $60\text{ 目}$ ,  $0.280\text{ mm}$ )在双目实体显微镜下对硫化物样品进一步分选,选取以黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿为主的硫化物矿物颗粒,采用 MM5400 质谱计进行稀有气体丰度和同位素分析,标样使用兰州市皋兰山顶空气(AIRLZ2003),详细实验方法、流程和实验仪器条件见文献<sup>[24]</sup>、<sup>[25]</sup>。测试分析在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心完成。

### 1.3 Pb 同位素分析

硫化物样品在玛瑙研钵中破碎后在双目体视镜下手工分选相对纯净的硫化物矿物颗粒;称取  $5 \sim 10\text{ mg}$  硫化物矿物颗粒在  $2.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ HCl}$  和 2 倍 MiliQ 水中超声清洗 3 次,最后溶解在  $\text{HNO}_3$  中,充分溶解后的样品蒸干后再溶解在  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ HBr}$  中,Pb 分离采用  $200 \sim 400\text{ 目}$  孔径( $0.038 \sim 0.071\text{ mm}$ )的 AG-1X8 阴离子交换树脂,Pb 分离纯化采用阴离子交换过程。Pb 同位素比值采用多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)Neptune 进行分析,采用 NBS981 Pb 标准进行校正。 $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值和  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值分析误差小于  $0.2\%$ ,  $N(^{208}\text{Pb})/$



数据引自文献[3]~[6],[21],[26],[27];图件引自文献[21];图(a)、(b)分别为研究区和调查区海底地形

图 1 西南印度洋中脊热液区地质背景及研究区位置

Fig. 1 Geological Setting of Hydrothermal Field in Southwest Indian Ridge and the Location of Study Area

$N(^{204}\text{Pb})$ 值分析误差小于 0.5%。测试分析在美国耶鲁大学地质与地球物理系同位素地质超净实验室完成。

1.4 Cu 同位素分析

硫化物样品在玛瑙研钵中破碎后在双目体视镜下手工分选相对纯净的硫化物矿物颗粒,包括黄铜矿、斑铜矿和蓝铜矿单矿物颗粒;样品用  $\text{HNO}_3$  完全溶解后,放加热板低温烘干,转换为  $\text{HCl}$  介质后,在阴离子交换树脂上用  $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}+0.001\%\text{H}_2\text{O}_2$  作为淋洗液,将  $\text{Cu}$  淋洗出来。流程详细化学处理见文献[28]。分离纯化后的溶液以  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  为进样介质,在 Nu Plasma HR 型 MC-ICP-MS 上进行测试,采用“标样-样品-标样”交叉法进行仪器质量歧视和同位素分馏校正,测试外部精度为  $0.08\times 10^{-3}$ ,方法详见文献[29]和[30]。测试分析在中国地质科学院地质研究所同位素地质超净实验室完成。

2 结果分析

西南印度洋中脊3个硫化物样品(S25-G21、

S32-G14a 和 S10-G8)流体包裹体中  $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$  丰度及其  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值和  $N(^{40}\text{Ar})/N(^{36}\text{Ar})$  值见表 1。样品中  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值( $R$ )与大气中  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值( $R_a$ ,  $1.384\times 10^{-6}$ )的相对比值,可表示为  $R/R_a$ 。样品  $^4\text{He}$  丰度为  $(0.96\sim 3.87)\times 10^{-8}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均为  $2.88\times 10^{-8}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,落在东太平洋海隆  $13^\circ\text{N}$  热液区硫化物  $^4\text{He}$  丰度为  $(0.21\sim 8.65)\times 10^{-8}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ [11,31]。样品  $R/R_a$  值变化范围为 0.85~7.02。在样品前处理过程中由于吸附作用可能使部分大气来源  $\text{He}$  进入样品表面导致比值减小,所以为了消除大气  $\text{He}$  的影响,对  $R/R_a$  值进行了校正[32],校正结果( $(R/R_a)_{\text{cor}}$ )见表 1。样品 S10-G8 的  $(R/R_a)_{\text{cor}}$  值为 8.10,略低于东太平洋海隆(EPR)  $13^\circ\text{N}$  热液硫化物(平均 8.28)[31],与洋中脊玄武岩平均值类似,表明硫化物中  $\text{He}$  主要来源于洋中脊玄武岩。样品 S25-G21 和 S32-G14a 的  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值较低,表明可能有放射性成因  $\text{He}$  混入。样品  $N(^{40}\text{Ar})/N(^{36}\text{Ar})$  值为 273.7~321.9,平均值为 306.6,略高于大气  $N(^{40}\text{Ar})/N(^{36}\text{Ar})$  值(295.5),表明大气来源  $\text{Ar}$  的特征。

表 1 热液硫化物 He-Ar、Cu 同位素分析

Tab. 1 He-Ar and Cu Isotopic Analyses of Hydrothermal Sulfide

样品 编号	$x(^4\text{He})/$ ( $10^{-7}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$x(^{20}\text{Ne})/$ ( $10^{-7}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$x(^{40}\text{Ar})/$ ( $10^{-7}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R/R_a$	$N(^{40}\text{Ar})/$ $N(^{36}\text{Ar})$	$(R/R_a)_{\text{cor}}$	矿物 类型	单矿物 $\delta(^{65}\text{Cu})$ 值/ $10^{-3}$
S25-G21	$0.096\pm 0.011$	$0.055\pm 0.008$	$10.57\pm 0.73$	$0.85\pm 0.06$	$273.7\pm 29.8$	$0.82\pm 0.06$	蓝铜矿	0.52
S32-G14a	$0.378\pm 0.034$	$0.259\pm 0.024$	$25.00\pm 1.70$	$4.11\pm 0.05$	$316.5\pm 1.4$	$4.88\pm 0.05$	黄铁矿	0.14
S10-G8	$0.296\pm 0.028$	$0.157\pm 0.016$	$26.30\pm 1.90$	$7.02\pm 0.03$	$321.9\pm 1.5$	$8.10\pm 0.03$	斑铜矿	0.02

注: $x(\cdot)$ 表示同位素丰度; $N(\cdot)/N(\cdot)$ 为同一元素同位素比值, $N(\cdot)$ 为该元素的原子丰度; $\delta(^{65}\text{Cu})$ 为  $\text{Cu}$  同位素组成。



西南印度洋中脊 3 个硫化物单矿物(黄铁矿、斑铜矿和蓝铜矿)中 Cu 同位素组成见表 1。硫化物  $\delta(^{65}\text{Cu})$  值均为正值且变化相对较小,为  $(0.02 \sim 0.52) \times 10^{-3}$ ,这与东太平洋海隆  $21^\circ\text{N}$  高温活动喷口硫化物  $\delta(^{65}\text{Cu})$  均为正值<sup>[16]</sup>和大西洋中脊 Lucky Strike、Logatchev 和 Rainbow 热液区活动喷口硫化物黄铜矿均具有正的  $\delta(^{65}\text{Cu})$  值结论类似<sup>[18]</sup>,表明研究区硫化物可能来自活动热液喷口的产物。

西南印度洋中脊 6 个硫化物样品中 Pb 同位素比值见表 2。热液硫化物  $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$ 、 $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$ 、 $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值分别为  $18.196 \sim 18.239$ 、 $15.479 \sim 15.490$  和  $37.951 \sim 38.023$ 。与贫沉积物覆盖 Juan de Fuca 洋脊热液硫化物 Pb 同位素比值<sup>[33]</sup> ( $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $18.66 \sim 18.77$ ,  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $15.46 \sim 15.57$ ,  $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $37.81 \sim 38.28$ ) 和 Pito 海山活动黑烟囱 Pb 同位素比值<sup>[34]</sup> ( $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $18.45 \sim 18.52$ ,  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $15.48 \sim 15.58$ ,  $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $37.78 \sim 38.21$ ) 相比,西南印度洋中脊热液硫化物中  $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值相对较低,  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$ 、 $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值与之类似。与沉积物覆盖 Eastern Manus 海盆热液区黑烟囱硫化物 Pb 同位素比值<sup>[35]</sup> ( $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $18.75 \sim 18.78$ ,  $N(^{207}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $15.51 \sim 15.54$ ,  $N(^{208}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值为  $38.31 \sim 38.40$ ) 相比,弧后盆地 Pb 同位素比值显著高于西南印度洋中脊硫化物。洋中脊热液硫化物与弧后盆地热液硫化物矿物组成和 Pb 同位素源区均具有显著差异,而不同硫化物矿物对 Pb 同位素比值影响较小,如黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿 Pb 同位素比值类似<sup>[35]</sup>,因此, Pb 同位素比值可能主要与源区差异有关。

表 2 热液硫化物 Pb 同位素比值

Tab. 2 Pb Isotopic Ratios of Hydrothermal Sulfide

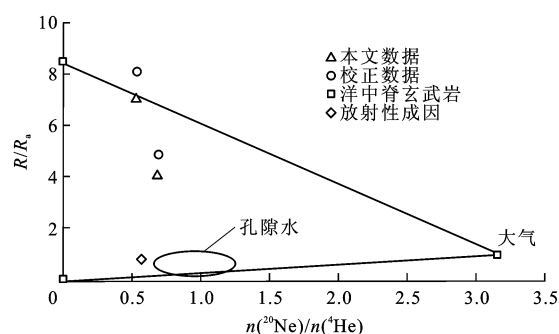
样品 编号	$N(^{206}\text{Pb})/$ $N(^{204}\text{Pb})$	$N(^{207}\text{Pb})/$ $N(^{204}\text{Pb})$	$N(^{208}\text{Pb})/$ $N(^{204}\text{Pb})$
S25-G21	18.228	15.489	38.018
S32-G14a	18.233	15.489	38.020
S10-G8	18.229	15.489	38.019
S32-G14c	18.239	15.488	38.022
S32-G14b	18.229	15.490	38.023
S35-G17	18.196	15.479	37.951

### 3 讨论

#### 3.1 热液硫化物 He 源区

不同热液区和不同类型硫化物中  $N(^3\text{He})/$

$N(^4\text{He})$  值的变化表明 He 同位素源区差异。图 2 显示了 He 同位素源区端员,包括洋中脊玄武岩和地幔来源、大气来源, U 与 Th 放射性成因来源和孔隙水。Sano 等认为闪锌矿中低的  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值可能与岛弧岩浆作用有关,也可能受到地壳组分混染或俯冲物质的影响<sup>[36]</sup>。而较高的  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值可能受到深部岩浆影响,如 Northern Fiji 盆地硫化物 He 同位素研究发现,白烟囱硫化物中流体包裹体  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值不仅高于黑烟囱硫化物,也显著高于洋中脊玄武岩 (MORB) 平均值,表明 Northern Fiji 盆地岩浆系统中存在富  $^3\text{He}$  类似地幔柱的组分<sup>[37]</sup>。



混合曲线各端员大气数据 ( $R/R_a=1$ )、洋中脊玄武岩数据 ( $R/R_a=8.4$ ,  $n(^{20}\text{Ne})/n(^4\text{He})=0.5 \times 10^{-5}$ , 引自文献<sup>[38]</sup>), 放射性成因和孔隙水数据引自文献<sup>[36]</sup>;  $n(\cdot)/n(\cdot)$  为不同元素同位素比值,  $n(\cdot)$  为元素的物质的量

图 2 热液硫化物  $R/R_a-n(^{20}\text{Ne})/n(^4\text{He})$  图解

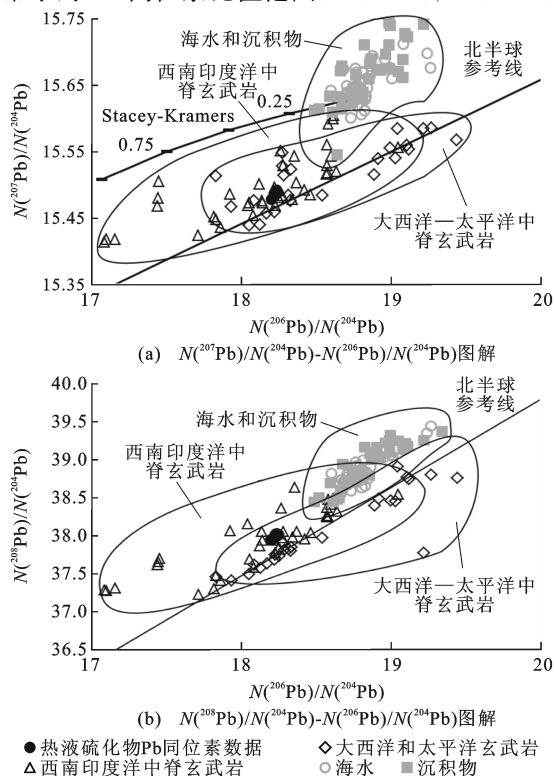
Fig. 2 Diagram of  $R/R_a-n(^{20}\text{Ne})/n(^4\text{He})$  of Hydrothermal Sulfide

西南印度洋中脊热液硫化物  $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值为  $0.82 \sim 8.1$ , 其中样品 S10-G8 ( $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值为  $8.1$ ) 与东太平洋海隆  $13^\circ\text{N}$  热液区硫化物和玄武岩 ( $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值为  $7 \sim 9$ ) 类似, 而 S32-G14a 硫化物 ( $N(^3\text{He})/N(^4\text{He})$  值为  $4.88$ ) 与 Jade 热液区 (平均  $5.73$ )<sup>[37]</sup>、Manus 盆地 Pacmanus 热液区 (平均  $4.65$ )<sup>[39]</sup> 类似, 表明热液硫化物中 He 主要来自洋壳或热液系统之下岩浆源区。高温硫化物中 He 组成代表了原始喷口流体特征, 而海水 He 的贡献小于  $7\%$ <sup>[37]</sup>, 样品 S32-G14a 数据投点在大气 He 和 MORB 组分混合线之下, 表明来自海水 He 的贡献。样品 S25-G21 数据与大气 He 和放射性成因 He 混合线十分接近, 表明可能有大量放射性成因 He 混入; 样品矿物组成中含有一定量硫酸盐矿物相 (如水铁矾), 表明硫化物后期发生一定程度氧化风化作用, 海水对硫化物中 He 同位素比值具有显著影响。

### 3.2 热液硫化物金属来源

不同源区 Pb 同位素比值的差异可以用来判别金属来自洋壳高温淋滤或海水、沉积物,或是不同源区混合的结果。西南印度洋中脊硫化物 Pb 同位素比值均一旦落在洋中脊玄武岩 Pb 同位素比值范围内(图 3),说明硫化物中 Pb 主要来源于洋中脊玄武岩,但与洋中脊玄武岩 Pb 同位素比值具有很大的变化范围不同,硫化物 Pb 同位素比值具有非常均一的特征。本研究对硫化物样品在不同温度条件下采用不同浓度 HCl 淋滤后,发现 Pb 同位素比值没有明显变化,也证实后期海水或热液流体蚀变作用对 Pb 同位素影响很小。这与 Southern Juan de Fuca 洋脊热液硫化物 Pb 同位素比值研究结果类似,尽管轴部海山硫化物样品经历了晚期热液蚀变和海水-硫化物相互作用,但依然保留了区域洋中脊玄武岩和热液硫化物沉淀形成时的 Pb 同位素特征<sup>[14]</sup>。

与其他洋中脊玄武岩相比,西南印度洋中脊不同洋脊段玄武岩 Pb 同位素比值有很大差异(图 3)。36°E~39°E 洋脊段受到北部 Marion 热点影响,具有非常小的 Pb 同位素比值范围( $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$ )值



沉积物数据引自文献<sup>[40]</sup>;玄武岩数据引自文献<sup>[41]</sup>、<sup>[42]</sup>;

海水和沉积物(含 Fe-Mn 结核)数据引自文献<sup>[43]</sup>、<sup>[44]</sup>

图 3 热液硫化物 Pb 同位素比值图解

Fig. 3 Diagrams of Pb Isotopic Ratios of Hydrothermal Sulfide

为 18.5~18.6),类似于典型 MORB,而 39°E~41°E 洋脊段玄武岩具有非常低的  $N(^{206}\text{Pb})/N(^{204}\text{Pb})$  值(16.87~17.44),既不像 Marion 热点,在全球 MORB 中也是独特的。对太平洋 Southern Juan de Fuca 洋脊的洋中脊玄武岩和硫化物 Pb 同位素研究发现,玄武岩和硫化物 Pb 同位素比值的一致性表明热液流体 Pb 主要来自玄武岩<sup>[45]</sup>,而来自 Explorer 洋脊的硫化物具有更多放射性成因 Pb<sup>[46]</sup>。Middle Valley 硫化物 Pb 同位素比值介于 Juan de Fuca 洋脊的洋中脊玄武岩和 Middle Valley 沉积物覆盖区之间,表明硫化物 Pb 具有幔源和沉积物源混合特征<sup>[46-48]</sup>。尽管西南印度洋中脊玄武岩 Pb 同位素比值具有很大差异,硫化物样品中 Pb 同位素比值却具有十分均一的变化,且与不同硫化物(黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿)和氧化物组成无关。随着热液系统发育,晚期流体可能使硫化物发生元素再活化或重结晶,形成的硫化物将具有更加均一的 Pb 同位素组成,也证实了来自洋壳的 Pb 同位素在大尺度热液流体循环过程中被均一化<sup>[46]</sup>。对来自西南印度洋中脊和北极 Gakkel 洋脊深海橄榄岩中硫化物颗粒的 Pb 同位素<sup>[49]</sup>研究表明,硫化物 Pb 同位素比值呈现很大的变化范围,不同于洋中脊玄武岩全岩 Pb 同位素比值,进一步证实了地幔源区的不均一性。因此,现代海底热液循环过程中形成的硫化物 Pb 同位素源区特征和均一化过程仍有待深入研究。

西南印度洋中脊硫化物单矿物  $\delta(^{65}\text{Cu})$  值均为正值,变化范围落在大西洋和太平洋热液硫化物 Cu 同位素范围内<sup>[16,18]</sup>。东太平洋海隆 Galapagos 热液区和大西洋 Broken Spur 热液区的活动黑烟囱中的黄铜矿具有正的  $\delta(^{65}\text{Cu})$  值,为  $(0.31 \sim 1.16) \times 10^{-3}$ ,而来自同样点的不活动烟囱 Cu 同位素组成相对较轻,为  $(-0.48 \sim -0.19) \times 10^{-3}$ <sup>[16]</sup>。这些变化反映了来自源区岩石中  $^{65}\text{Cu}$  的选择性淋滤以及重同位素倾向于向活动喷口富集的特征。结合前人研究结果推断,本研究区热液硫化物可能来自活动热液喷口的产物或形成年代相对较新,这也与海底观察发现活动黑烟囱现象一致<sup>[21]</sup>。样品 S25-G21 中蓝铜矿  $\delta(^{65}\text{Cu})$  值  $(0.52 \times 10^{-3})$  相对于黄铁矿和斑铜矿更加富 Cu 重同位素,表明硫化物经历了次生氧化风化过程,Cu 重同位素在次生矿物相中发生富集,也进一步支持了次生矿物相对原生矿物更富重同位素的结论<sup>[18]</sup>。热液硫化物形成过程中 Cu 同位素分馏主要经过了 2 个过程:在热液循环的第 1 阶段,氧化性海水下渗进入洋壳,水-岩反应过程中

随着温度增加和氧气逐渐消耗,大量  $\text{Cu}^{2+}$  进入热液流体中,释放的  $\text{Cu}^{2+}$  优先富集 Cu 重同位素,热液流体形成富  $\text{Cu}^{2+}$  和 Cu 重同位素的特征;在热液循环的第 2 阶段,热液流体上升与海水混合沉淀过程中 Cu 重同位素优先结合进入硫化物沉淀中,使得热液流体越来越富 Cu 轻同位素,随着流体不断扩散沉淀,热液硫化物烟囱体从内向外和由底部到顶部均呈现出硫化物矿物 Cu 同位素组成由重变轻的特征。目前,对热液循环过程中 Cu 同位素分馏机理有了一定认识,随着“非传统”稳定同位素(Cu、Fe 和 Mg 等)的出现和研究,大大拓展了同位素地球化学理论,稳定同位素地球化学也面临新的挑战和发展<sup>[50]</sup>。

## 4 结 语

(1)西南印度洋中脊热液硫化物中 He 同位素特征表明热液流体中 He 主要来源玄武岩,放射性成因 He 的混入和深部岩浆作用影响了热液流体和硫化物中 He 同位素比值。

(2)西南印度洋中脊热液硫化物中 Pb 同位素比值变化范围很小且十分均一,Pb 同位素主要来源于玄武岩且在热液流体循环过程中发生了明显均一化。

(3)硫化物单矿物 Cu 同位素组成呈现富 Cu 重同位素特征,表明研究区热液硫化物可能形成于高温活动热液喷口流体沉淀,并经历了后期热液流体和海水改造作用。

谨以此文感谢恩师汤中立院士长期以来给予的支持和关心,在此特祝先生健康长寿,学术常青! 中国大洋调查第 20 航次所有队员以及朱祥坤研究员、王峥嵘副教授、史宝光副研究员在 Cu、Pb 和 He 同位素分析测试中给予了大力支持,在此一并表示感谢。

## 参考文献:

### References:

- [1] FISHER R L, SCLATER J G. Tectonic Evolution of the Southwest Indian Ocean Since the Mid-Cretaceous: Plate Motions and Stability of the Pole of Antarctica/Africa for at Least 80 Myr[J]. *Geophysical Journal International*, 1983, 73(2): 553-576.
- [2] DICK H J B, LIN J, SCHOUTEN H. An Ultraslow-spreading Class of Ocean Ridge[J]. *Nature*, 2003, 426: 405-412.
- [3] GERMAN C R, BAKER E T, MEVEL C, et al. Hydrothermal Activity Along the Southwest Indian Ridge[J]. *Nature*, 1998, 395: 490-493.
- [4] MUNCH U, LALOU C, HALBACH P, et al. Relict Hydrothermal Events Along the Super-slow Southwest Indian Spreading Ridge near 63° 56' E—Mineralogy, Chemistry and Chronology of Sulfide Samples[J]. *Chemical Geology*, 2001, 177(3/4): 341-349.
- [5] BACH W, BANERJEE N R, DICK H J B, et al. Discovery of Ancient and Active Hydrothermal Systems Along the Ultra-slow Spreading Southwest Indian Ridge 10°-16° E[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3(7): 1-14.
- [6] TAO C H, WU G H, NI J Y, et al. New Hydrothermal Fields Found Along the SWIR During the Legs 5-7 of the Chinese DY115-20 Expedition[C]// AGU: AGU Fall Meeting Abstract. Washington DC: AGU, 2009: 1150.
- [7] 张涛, LIN J, 高金耀. 西南印度洋中脊热液区的岩浆活动与构造特征[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(11): 1834-1846.  
ZHANG Tao, LIN J, GAO Jin-yao. Magmatism and Tectonic Processes in Hydrothermal Area on the Southwest Indian Ridge[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 43(11): 1834-1846.
- [8] 孙晓霞, 杨作升, 范德江, 等. 西南印度洋中脊区悬浮硫化锌颗粒及与热液活动的关系[J]. *科学通报*, 2014, 59(9): 825-832.  
SUN Xiao-xia, YANG Zuo-sheng, FAN De-jiang, et al. Suspended Zinc Sulfide Particles in the Southwest Indian Ridge Area and Their Relationship with Hydrothermal Activity[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(9): 825-832.
- [9] TAO C H, LI H M, HUANG W, et al. Mineralogical and Geochemical Features of Sulfide Chimneys from the 49° 39' E Hydrothermal Field on the Southwest Indian Ridge and Their Geological Inferences[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(26): 2828-2838.
- [10] CAO Z M, CAO H, TAO C H, et al. Rare Earth Element Geochemistry of Hydrothermal Deposits from Southwest Indian Ridge[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 31(2): 62-69.
- [11] JEAN-BAPTISTE P, FOUQUET Y. Abundance and Isotopic Composition of Helium in Hydrothermal Sulfides from the East Pacific Rise at 13°N[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(1): 87-93.
- [12] TURNER G, STUART F. Helium/Heat Ratios and Deposition Temperatures of Sulphides from the Ocean Floor[J]. *Nature*, 1992, 357: 581-583.
- [13] STUART F M, TURNER G, DUCKWORTH R C, et al.

- Helium Isotopes as Tracers of Trapped Hydrothermal Fluids in Ocean-floor Sulfides[J]. *Geology*, 1994, 22(9):823-826.
- [14] LEHURAY A P, CHURCH S E, KOSKI R A, et al. Pb Isotopes in Sulfides from Mid-ocean Ridge Hydrothermal Sites[J]. *Geology*, 1988, 16(4):362-365.
- [15] MARECHAL C N, TELOUK P, ALBAREDE F. Precise Analysis of Copper and Zinc Isotopic Compositions by Plasma-source Mass Spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1/2/3/4):251-273.
- [16] ZHU X K, O'NIONS R K, GUO Y, et al. Determination of Natural Cu-isotope Variation by Plasma-source Mass Spectrometry: Implications for Use as Geochemical Tracers[J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1/2/3/4):139-149.
- [17] LARSON P B, MAHER K, RAMOS F C, et al. Copper Isotope Ratios in Magmatic and Hydrothermal Ore-forming Environments[J]. *Chemical Geology*, 2003, 201(3/4):337-350.
- [18] ROUXEL O, FOUQUET Y, LUDDEN J N. Copper Isotope Systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev Sea-floor Hydrothermal Fields on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Economic Geology*, 2004, 99(3):585-600.
- [19] MARKL G, LAHAYE Y, SCHWINN G. Copper Isotopes as Monitors of Redox Processes in Hydrothermal Mineralization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(16):4215-4228.
- [20] MATHUR R, TITLEY S, BARRA F, et al. Exploration Potential of Cu Isotope Fractionation in Porphyry Copper Deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102(1):1-6.
- [21] TAO C H, LIN J, GUO S Q, et al. First Active Hydrothermal Vents on an Ultraslow-spreading Center: Southwest Indian Ridge[J]. *Geology*, 2012, 40(1):47-50.
- [22] 于 淼, 苏 新, 陶春辉, 等. 西南印度洋中脊 49.6°E 和 50.5°E 区玄武岩岩石学及元素地球化学特征[J]. *现代地质*, 2013, 27(3):497-508.
- YU Miao, SU Xin, TAO Chun-hui, et al. Petrological and Geochemical Features of Basalts at 49.6°E and 50.5°E Hydrothermal Fields Along the Southwest Indian Ridge[J]. *Geoscience*, 2013, 27(3):497-508.
- [23] 陈 灵, 初凤友, 朱继浩, 等. 西南印度洋中脊地质构造对地幔部分熔融的影响: 深海橄榄岩尖晶石成分证据[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2013, 43(1):102-109.
- CHEN Ling, CHU Feng-you, ZHU Ji-hao, et al. Impact of Geological Structure on Mantle Partial Melting Beneath SWIR: Evidence from Spinel Composition in Abyssal Peridotite[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2013, 43(1):102-109.
- [24] 叶先仁, 吴茂炳, 孙明良. 岩矿样品中稀有气体同位素组成的质谱分析[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(3):174-178.
- YE Xian-ren, WU Mao-bing, SUN Ming-liang. Determination of the Noble Gas Isotopic Composition in Rocks and Minerals by Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(3):174-178.
- [25] 叶先仁, 陶明信, 余传鳌, 等. 用分段加热法测定的雅鲁藏布江蛇绿岩的 He 和 Ne 同位素组成: 来自深部地幔的信息[J]. *中国科学: D 辑*, 2007, 37(5):573-583.
- YE Xian-ren, TAO Ming-xin, YU Chuan-ao, et al. Helium and Neon Isotopic Compositions in the Ophiolites from the Yarlung Zangbo River, Southwestern China: The Information from Deep Mantle[J]. *Science in China: Series D*, 2007, 37(5):573-583.
- [26] GERMAN C R. Hydrothermal Activity on the Eastern SWIR(50°-70°E): Evidence from Core-top Geochemistry, 1887 and 1998[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4(7):9102-9105.
- [27] LIN J, ZHANG C. The First Collaborative China-international Cruises to Investigate Mid-ocean Ridge Hydrothermal Vents[N]. *Interridge News*, 2006-11-20(5).
- [28] 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1):5-8.
- TANG Suo-han, ZHU Xiang-kun, CAI Jun-jun, et al. Chromatographic Separation of Cu, Fe and Zn Using AGMP-1 Anion Exchange Resin for Isotope Determination by MC-ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(1):5-8.
- [29] 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. *高校地质学报*, 2006, 12(3):392-397.
- CAI Jun-jun, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han, et al. Assessment of Interferences in Cu Isotope Ratio Measurements Using Multiple-collector Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2006, 12(3):392-397.
- [30] 李 津, 朱祥坤, 唐索寒. 酸及其浓度对多接收器等离子体质谱法测定 Cu 和 Zn 同位素的影响[J]. *分析化学*, 2008, 36(9):1196-1200.
- LI Jin, ZHU Xiang-kun, TANG Suo-han. Effects of



- Acid and Concentration on Cu and Zn Isotope Measurements by Multicollector-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(9): 1196-1200.
- [31] STUART F M, TURNER G. Mantle-derived  $^{40}\text{Ar}$  in Mid-ocean Ridge Hydrothermal Fluids; Implications for the Source of Volatiles and Mantle Degassing Rates[J]. Chemical Geology, 1998, 147(1): 77-88.
- [32] HILTON D R. The Helium and Carbon Isotope Systematics of a Continental Geothermal System; Results from Monitoring Studies at Long Valley Caldera (California, USA) [J]. Chemical Geology, 1996, 127(4): 269-295.
- [33] YAO H Q, ZHOU H Y, PENG X T, et al. Metal Sources of Black Smoker Chimneys, Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge; Pb Isotope Constraints[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(10): 1971-1977.
- [34] VERATI C, LANCELOT J, HEKINIAN R. Pb Isotope Study of Black-smokers and Basalts from Pito Seamount Site (Easter Microplate) [J]. Chemical Geology, 1999, 155(1): 45-63.
- [35] KIM J, LEE I, LEE K Y. S, Sr, and Pb Isotopic Systematics of Hydrothermal Chimney Precipitates from the Eastern Manus Basin, Western Pacific; Evaluation of Magmatic Contribution to Hydrothermal System [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2004, 109(B12): 210.
- [36] SANO Y, WAKITA H. Geographical Distribution of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  Ratios in Japan; Implications for Arc Tectonics and Incipient Magmatism[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1985, 90(B10): 8729-8741.
- [37] LUDERS V, NIEDERMANN S. Helium Isotope Composition of Fluid Inclusions Hosted in Massive Sulfides from Modern Submarine Hydrothermal Systems[J]. Economic Geology, 2010, 105(2): 443-449.
- [38] STAUDACHER T, SARDA P, RICHARDSON S H, et al. Noble Gases in Basalt Glasses from a Mid-Atlantic Ridge Topographic High at  $14^\circ\text{N}$ ; Geodynamic Consequences[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1989, 96(1/2): 119-133.
- [39] WEBBER A P, ROBERTS S, BURGESS R, et al. Fluid Mixing and Thermal Regimes Beneath the PACMANUS Hydrothermal Field, Papua New Guinea; Helium and Oxygen Isotope Data[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 304(1/2): 93-102.
- [40] OTHMAN D B, WHITE W M, PATCHETT J. The Geochemistry of Marine Sediments, Island Arc Magma Genesis and Crust-mantle Recycling [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1989, 94(1/2): 1-21.
- [41] MAHONEY J J, NATLAND J H, WHITE W M, et al. Isotopic and Geochemical Provinces of the Western Indian Ocean Spreading Centers[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1989, 94(B4): 4033-4052.
- [42] MAHONEY J, LE ROEX A P, PENG Z, et al. South-western Limits of Indian Ocean Ridge Mantle and the Origin of Low  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  Mid-ocean Ridge Basalt: Isotope Systematics of the Central Southwest Indian Ridge ( $17^\circ\text{-}50^\circ\text{E}$ ) [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1992, 97(B13): 19771-19790.
- [43] HAMELIN B, DUPRE B, ALLEGRE C J. Lead-strontium Isotopic Variations Along the East Pacific Rise and the Mid-Atlantic Ridge; A Comparative Study [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 67(3): 340-350.
- [44] LING H F, BURTON K W, O'NIONS R K, et al. Evolution of Nd and Pb Isotopes in Central Pacific Seawater from Ferromanganese Crusts[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1997, 146(1/2): 1-12.
- [45] HEGNER E, TATSUMOTO M. Pb, Sr, and Nd Isotopes in Basalts and Sulfides from the Juan de Fuca Ridge [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1987, 92(B11): 11380-11386.
- [46] FOUQUET Y, MARCOUX E. Lead Isotope Systematics in Pacific Hydrothermal Sulfide Deposits [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1995, 100(B4): 6025-6040.
- [47] GOODFELLOW W D, FRANKLIN J M. Geology, Mineralogy, and Chemistry of Sediment-hosted Clastic Massive Sulfides in Shallow Cores, Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge[J]. Economic Geology, 1993, 88(8): 2037-2068.
- [48] STUART F M, ELLAM R M, DUCKWORTH R C. Metal Sources in the Middle Valley Massive Sulfide Deposit, Northern Juan de Fuca Ridge; Pb Isotope Constraints[J]. Chemical Geology, 1999, 153(1/2/3/4): 213-225.
- [49] BLUSZTAJN J, SHIMIZU N, WARREN J M, et al. In-situ Pb Isotopic Analysis of Sulfides in Abyssal Peridotites; New Insights into Heterogeneity and Evolution of the Oceanic Upper Mantle[J]. Geology, 2014, 42(3): 159-162.
- [50] EILER J M, BERGQUIST B, BOURG I, et al. Frontiers of Stable Isotope Geoscience [J]. Chemical Geology, 2014, 372(1): 119-143.