

胡安·德富卡洋脊因代沃段热液黑烟囱体成矿物质来源:硫同位素的限制

姚会强^{1,2,3}, 周怀阳^{2,3}, 彭晓彤^{2,3}, 何高文¹

(1. 国土资源部 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760; 2. 同济大学 海洋学院 上海 200092; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 选取胡安·德富卡洋脊(Juan de Fuca Ridge, JDFR)因代沃(Endeavour)段的 17 个热液黑烟囱体样品对其中的硫同位素进行分析测定, 讨论了因代沃段热液活动区内黑烟囱体成矿的物质来源, 将硫同位素数据与已发表的热液流体及硫化物数据耦合, 并结合前人的成果得到如下认识: (1) 因代沃段硫化物的硫同位素组成与其他无沉积物覆盖的洋脊硫化物硫同位素组成相似, 然而其相比于南胡安·德富卡洋脊(South Juan de Fuca Ridge, SJFR)硫化物亏损重同位素; (2) 结合前人研究成果, 如果 SJFR 硫化物的硫全部来自基底玄武岩的淋洗与海水中的硫酸盐, 那么因代沃段硫化物的硫可能有 1%~3% 来自沉积物的贡献, 故提出因代沃段成矿系统中的硫来源主要来自基底玄武岩, 同时伴随有少量海水硫酸盐来源及沉积物来源的硫加入; (3) 将硫同位素数据与已发表的热液流体及硫化物数据进行耦合发现热液流体中的沉积物信号与硫化物中的硫可能来自不同的源, 并提出沉积物端元可能位于下渗区。

关键词: 洋中脊; 因代沃段; 热液黑烟囱体; 硫化物; 硫同位素

中图分类号: P736. 2; P736. 3; P597

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2010)05-0025-09

1 引言

从 20 世纪 70 年代海底热液喷口被发现以来, 人们已经在包括洋中脊、弧后盆地以及洋内岛弧^[1-5]不同构造背景下相继发现了海底热液活动。这些热液活动在形成热液烟囱体的同时, 也为海底生物的生存提供必须的物质和能量, 并形成独特的生态系统^[6-8]。根据有无沉积物覆盖, 可以将大洋中脊划分为有沉积物覆盖的洋脊和无沉积物覆盖的洋脊两种。有沉积物覆盖的洋脊包括 Gorda Ridge 南部的埃斯卡诺巴(Escanaba)槽^[9]、加利福尼亚海湾中的瓜伊马斯(Guaymas)海盆^[10-11]和胡安·德富卡洋脊北部的中河谷^[12-14]等处, 而无

沉积物覆盖的洋脊包括大西洋洋中脊的跨大西洋综合地质调查(Trans-Atlantic Geotraverse, TAG)热液区^[15]、SJFR^[11, 16]、EPR 9°~10°, 11°, 13°, 17°, 18°, 21°N^[17-20]以及北胡安·德富卡的因代沃段^[21-22]。针对无沉积物覆盖的洋脊热液流体的研究表明, 因代沃段热液流体具有明显的 CH₄ 以及 NH₄⁺ 浓度异常, 其中 CH₄ 浓度高于普通无沉积物覆盖洋脊的 15~70 多倍, 而与有沉积物覆盖的洋脊的接近; NH₄⁺ 浓度为 0.64~0.95 mmol/kg, 它明显大于南胡安·德富卡洋脊和 EPR21°N 的 NH₄⁺ 浓度后两者的 NH₄⁺ 的浓度小于 0.01 mmol/kg。热液流体中高浓度的铷、铯、碘和硼以及硼同位素含量异常都指示该区可能存在沉积物的影响^[23]。

收稿日期: 2009-09-03; 修订日期: 2010-02-02。

基金项目: 国际海底区域研究开发“十一五”项目(DYXM-115-2-01-06; DYXM-115-2-01-07); 国家自然科学基金重点项目(40532011); 国家自然科学基金(40403004; 40473032)。

作者简介: 姚会强(1982—), 男, 河南省柘城县人, 博士, 研究方向为海洋化学及海洋地球化学。E-mail: hqyao@163.com

尽管对该区硫化物 Pb 同位素的研究工作已经有一定程度的积累^[11, 24-26],但是有关该区硫同位素组成的研究工作鲜有报导,因此本文研究主要目的是查明该区成矿物质来源是否受到沉积物的影响,并试图对该区的流体循环提供一些新的认识。

2 地质背景

胡安·德富卡洋脊(44°~48°N)位于 EPR 北

部,距俄勒冈州和华盛顿州海岸线 280 n mile 的东北太平洋底,处于 Sovanco 断裂带和 Blanco 断裂带之间,是太平洋板块与胡安·德富卡板块的分界线(图 1)。其全扩张速率为 5.6~5.7 cm/a,属于典型的中速扩张洋脊^[27]。整个洋脊全长约为 500 km,分为独立的 7 段,自北而南依次为 West Valley 段、因代沃段、Cobb 段、CoAxial 段、Axial Volcano 段、Vance 段和 Cleft 段。

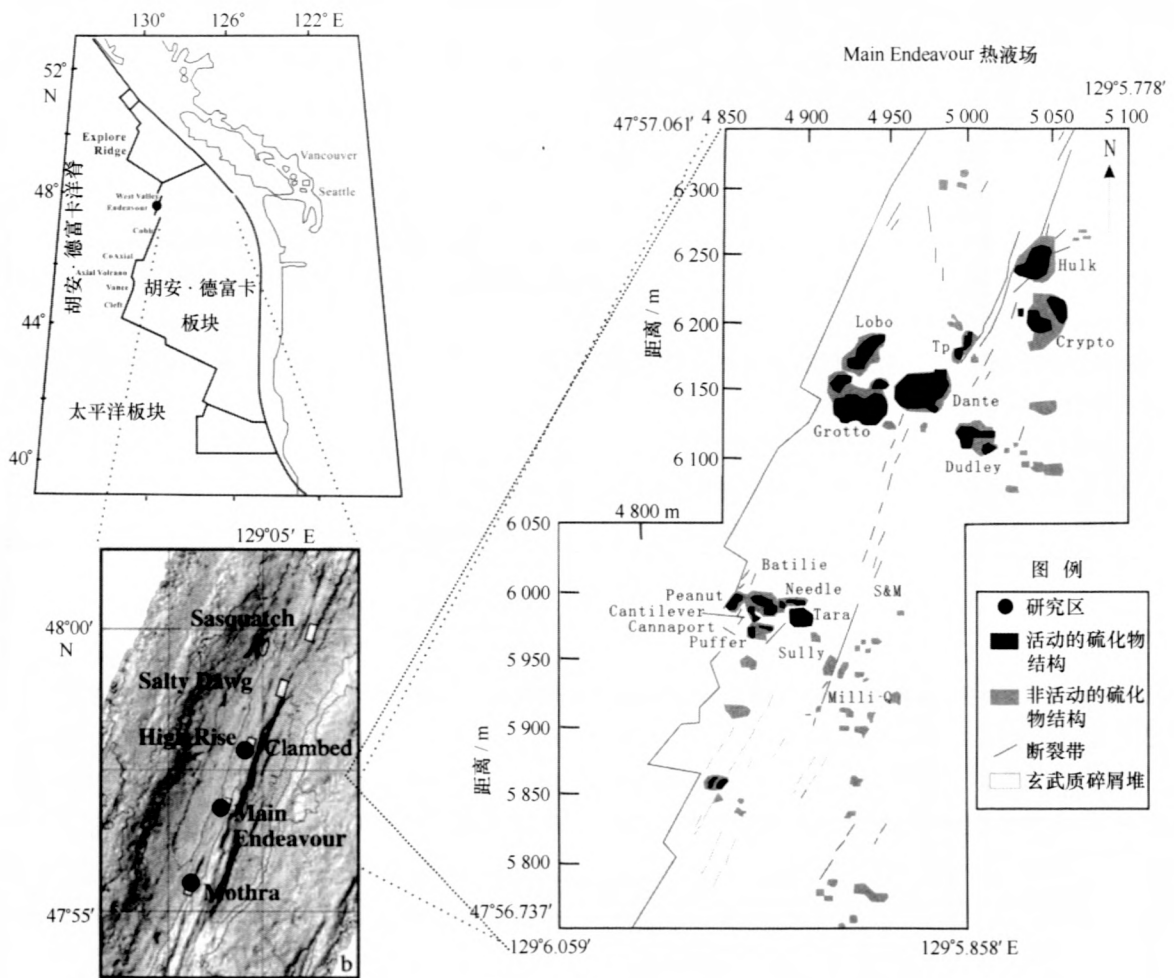


图 1 胡安·德富卡洋脊因代沃段位置及 Main Endeavour 热液场详细地质图(修改自文献[1,22])

S & M, Tp, Milli-Q 等均为硫化物结构体的名称

因代沃段位于胡安·德富卡洋脊北部,长约 90 km,宽约 4.5 km,全扩张速度为 6.0 cm/a,整段洋脊隆起于年龄大约为 0.5 M/a 的洋壳上,两翼由相距约 6 km 平行轴向的海山和盆地所包围,它们大致和整个胡安·德富卡洋脊一样呈 N20°E 走向

分布。轴部峡谷深度为 100~200 m,宽 500~1 000 m,水深约 2 200 m。因代沃段轴部峡谷的熔岩在较短的距离内存在较大的差异,但是以出露富集型的洋中脊玄武岩(E-MORB)与过渡型的洋中脊玄武岩(T-MORB)为主^[28-29]。多通道地震调查及

相关地震研究表明因代沃段之下的低速带通常位于海底之下 2.1~3.5 km 处^[30],略深于 EPR 区域的地震低速带区域的深度(通常在海底之下 1~2 km),这些在洋中脊的低速带通常被认为是轴部岩浆房(AMC)^[31]。

在因代沃段北部 15 km 的范围内至少存在 5 个正在活动的热液场,从北向南依次为 Sasquatch, Salty Dawg, High Rise, Main Endeavour 和 Mothra 热液场(见图 1)。相邻热液场有规律地间隔 2~3 km(见图 1)。Sasquatch 热液场位于 Main Endeavour 热液场最北部约 5.6 km 处,Salty Dawg 热液场位于 Main Endeavour 热液场北部约 3.5 km 的位置,High Rise 热液场位于 Main Endeavour 热液场北部约 1.8 km 的地方,而 Mothra 热液场距离 Main Endeavour 热液场南部大约有 2.8 km。除了这五个主要热液场外,在 High Rise 热液场和 Main

Endeavour 热液场之间还存在一个主要以低温的弥散流为主的小型热液场,这个热液场因布满蛤蚌而得名 Clam Bed(养哈埕)热液场^[21-22,32-33]。

3 样品及分析方法

本次研究的样品是首次中美联合深潜科学考察在胡安·德富卡洋脊(JDFR)的因代沃段采集得到的。因为本次研究的样品是通过载人深潜器“Avlin”采集得到的,故为研究工作提供了高精度的原始采样信息。本研究样品共有 5 块,其中 4133 样品采自 Main Endeavour 热液场;4143 和 4143-2 样品采自 Mothra 热液场;4136-1-10 硫化物样品采自 Clam Bed 热液场。1# Cap 样品为放置在 Main Endeavour 段 Dudley 点高温帽上新生长的烟囱体样品,其中高温帽中温度探针记录的热液流体温度为 332 °C(见图 1)。

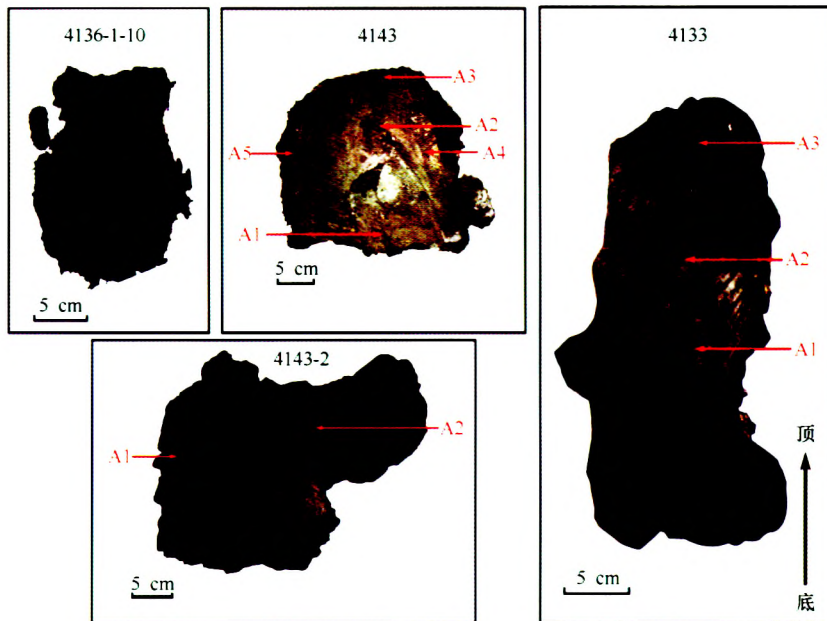


图 2 JDFR 的因代沃段热液黑烟固体样品剖面以及采样位置图

用钢制取样器在图上的相应位置(图 2)取样,把样品放在玛瑙研中研磨至 100~200 目,用去离子水冲洗矿物表面以去除矿物表面的硫酸盐,然后在 50~70 °C 干燥。在双目镜下挑选单矿物和矿物聚合物。对 1# Cap 样,因为纤维锌矿和硬石膏交错生长在一起,故在我们挑选的纤维锌矿聚合物中含有一定量的硬石膏(故这个样品本文将不

再讨论),而硬石膏样品中含有一定量的闪锌矿和纤维锌矿。

对于硫化物单矿物和聚合物样品使用 Cu_2O 制备 SO_2 气体,而对硫酸盐则是先用 Na_2CO_3 - ZnO 半熔法转化为 BaSO_4 ,再用 V_2O_5 将 BaSO_4 转化为 SO_2 气体。制备好的 SO_2 气体经过德国产 MAT-251 仪在宜昌地质所完成分析测试,采用的国际标

准为 CDT, 分析精度为 $\pm 0.2 \times 10^{-3}$, 测试结果见表 1。

表 1 JDFR 因代沃段热液烟囱体硫化物及硫酸盐硫同位素组成

热液场	烟囱	样品号	$\delta c(^{34}\text{S})_{\text{CDT}} (10^{-3})$					样品位置描述
			py/mar	po	sph	an	ba	
MEF	4133	A1	2.2					烟囱体的中部
		A2		1.8 ¹⁾				烟囱体的中上部
		A3	1.7	1.1	3.6			烟囱体的喷口处
	1# Cap	1# Cap			6.3	19.2 ¹⁾		高温帽上生长的样品
MF	4143	A1	2.4					靠近烟囱体外壁
		A2	3.0					烟囱体中心
		A3	2.6					烟囱体外壁
		A4	2.7					烟囱体外壁
		A5	2.6					烟囱体外壁
	4143-2	A1			1.7			靠近烟囱体外壁
	A2			1.7 ¹⁾			烟囱体中间部位	
CBF	4136-1-10	4136-1-10A					21.8 ¹⁾	白色为主的样品
		4136-1-10B	0.8	2.1				黑色为主的样品

注: MEF 代表 Main Endeavour 热液场; MF 代表 Mothra 热液场; CBF 代表 Clam Bed 热液场; py 代表黄铁矿; mar 代表白铁矿; po 代表磁黄铁矿; sph 代表闪锌矿; an 代表硬石膏; ba 代表重晶石; 1) 表示该数值为两次测试样品的平均值。

4 结果

JDFR 的因代沃段热液烟囱体硫化物 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值为 $0.8 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ (表 1) (除去 1# Cap 的闪锌矿聚合物), 平均值为 2.1×10^{-3} 。在 Clam Bed 热液场, 4136-1-10B 样品中的磁黄铁矿和黄铁矿/白铁矿硫同位素组成分别为 2.1×10^{-3} 和 0.8×10^{-3} 。在 Main Endeavour 热液场, 硫化物样品硫同位素组成在 $1.1 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-3}$ 之间变化, 均值为 2.1×10^{-3} 。Mothra 热液场硫化物样品的硫同位素组成变化范围相对狭窄, 从 2.4×10^{-3} 到 3.0×10^{-3} , 均值为 2.6×10^{-3} 。

关于热液烟囱体硫酸盐中硫同位素, 4136-1-10A 样品的重晶石和 1# Cap 的硬石膏 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值分别为 21.8×10^{-3} 和 19.2×10^{-3} 。因为 1# Cap 的硬石膏样品中可能含有一定量的闪锌矿, 故我们的分析结果有可能偏小。

5 讨论

5.1 硫同位素组成对因代沃段热液系统成矿物质来源的限制

在热液系统中硫的来源有 4 个: 海水、基底的

火成岩、沉积物以及岩浆流体 (magmatic fluid)。海水中的硫酸盐的硫同位素组成大约为 21×10^{-3} ^[34]; 大部分火成岩中硫化物以及单质硫的硫同位素组成为 $0 \pm 3 \times 10^{-3}$ ^[35], 而洋中脊玄武岩硫同位素的变化范围仅为 $(0.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ ^[36]。岛弧岩浆相对于 MORB 富集 ^{34}S 高达 10.3×10^{-3} , 这是由于在岛弧之下地幔中存在与俯冲相关的水中硫酸盐还原^[37-38]。在弧后区域玄武岩的硫同位素 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值位于 MORB 与岛弧岩石的 $\delta c(^{34}\text{S})$ 之间^[38-39]。沉积物的硫同位素明显亏损重同位素, 最低达 -50×10^{-3} ^[40]。为了解释劳海盆的 Hine Hina 热液场以及东马努斯海盆 Susu Knolls 烟囱硫化物异常亏损的硫同位素值 (分别在 $-7.7 \times 10^{-3} \sim -2.4 \times 10^{-3}$, $-8.0 \times 10^{-3} \sim -3.9 \times 10^{-3}$), 部分研究者提出岩浆来源的 SO_2 是热液系统硫的一个可能的来源^[41-42]。

对比全球不同构造背景下热液硫化物以及硫酸盐同位素组成 (见图 3) 可以发现因代沃段硫化物同位素组成落在无沉积物覆盖的洋脊热液系统硫化物的硫同位素变化范围之内, 而与有沉积物覆盖的洋脊热液系统以及弧后盆地热液系统硫化物的硫同位素组成存在明显的不同, 特别

在弧后盆地个别热液场硫化物的硫同位素表现出明显的重同位素亏损, Herzig 等^[41]和 Kim 等^[42]认为这些热液场存在岩浆来源硫的贡献;在有沉积物覆盖的洋脊热液场硫化物的硫同位素表现出重同位素亏损,这是由于存在沉积物的贡

献。因代沃段硫化物的硫同位素组成的这种分布说明因代沃段硫化物硫的来源与其他无沉积物覆盖的洋脊热液系统硫化物硫的来源相似,主要来自热液流体对基底火成岩的淋洗及海水中的硫酸盐的还原。

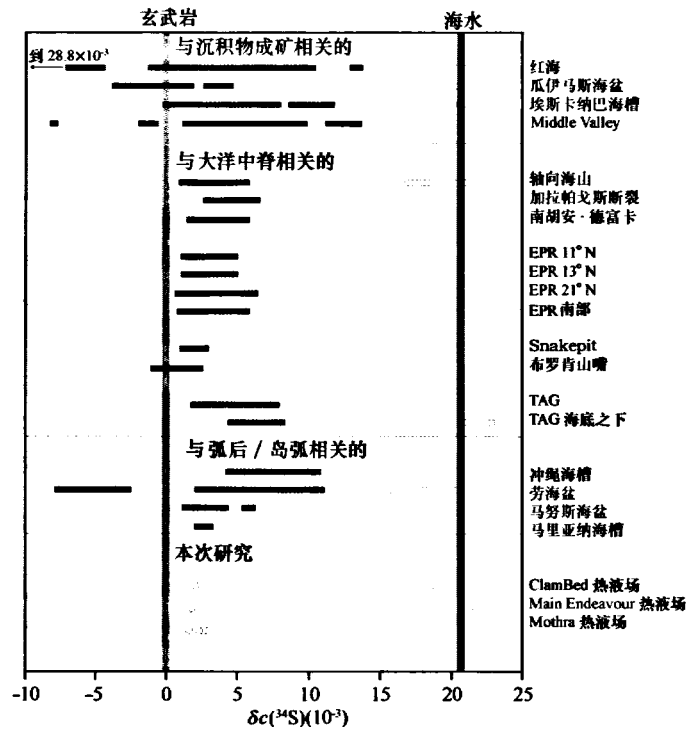


图3 不同构造背景下的热液系统硫化物及硫酸盐的硫同位素组成 $\delta c(^{34}\text{S})$ (修改自文献[41])

-28.8 × 10⁻³表示图中红海沉积的硫同位素范围最大亏损可达到-28.8 × 10⁻³

因代沃段与南 JDFR 同属于 JDFR,而且轴部岩浆房的深度大致相似,热液流体的循环深度以及循环时间也应该相似,两个段硫化物的硫同位素组成也应该大致相同,故我们认为南 JDFR 与因代沃段硫化物的硫具有相似的来源,同为热液流体对基底火成岩的淋洗及海水中硫酸盐的还原,然而当将因代沃段与南 JDFR 硫化物的硫同位素组成进行对比时却发现因代沃段硫化物的 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值 (2.1×10^{-3}) 要小于南 JDFR 硫化物的 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值 (3.17×10^{-3})^[43]。如果因代沃段相比于南 JDFR 硫化物 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值 1×10^{-3} 的亏损是由于沉积物的影响造成的,那么将有 1%~3% 的硫来源于沉积物(假设基底火成岩的 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值为 0,而沉积物的 $\delta c(^{34}\text{S})$ 值为 $-20 \times 10^{-3} \sim 40 \times 10^{-3}$),这与对该区硫化物 Pb 同位素的研究结果相一致,Pb 同位素的研究结果指

出,沉积物对成矿物质的贡献不超过 1.5%,其中大部分小于 1.0%^[24]。尽管岩浆来源的硫是热液硫化物硫的一个可能的来源,然而用其来解释因代沃段硫化物中的硫同位素变化还为时尚早。因此,通过硫同位素的研究,我们认为因代沃段硫化物的硫的主要来源是基底火成岩以及海水中的硫酸盐,虽然其相对于南 JDFR 表现出来的重同位素亏损表明沉积物对研究区热液系统成矿物质的来源也有一定程度的贡献,但是沉积物贡献的比例可能很小,可能不会超过 3%。

5.2 硫同位素数据与热液流体沉积物信号之间的耦合

热液流体中浓度异常高的甲烷、氨以及溴与氯含量比值大都指示在因代沃段之下存在一个有机物富集沉积物源^[23],同时端元热液流体中高含量的

硼、碱金属元素(如锂、铷及铯)以及高的 $\delta c(^{11}\text{B})$ 值进一步证明在该区海底之下存在沉积物源^[32, 44]。对因代沃段热液流体演化的研究表明,因代沃段热液流体中高的甲烷浓度并不是偶尔出现的,而是至少可以持续 10 a ^[23, 45],应该存在一个稳定贡献的沉积物端元,然而硫同位素以及已经发表的铅同位素的研究结果表明,沉积物的贡献很小或者根本不存在沉积物的贡献^[24-26]。因此,怎么解释两者之间的分歧是目前研究本区成矿物质来源的一个难点。

依据目前的认识我们认为热液流体中的沉积物信号(如高浓度的甲烷、氨等等)与热液流体中的硫及铅可能来自不同的来源。实验研究表明,海水从玄武岩和沉积物中淋洗出铅需要温度在 $250\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$,并且 pH 值应小于 5 ^[46-49],而对沉积物中的硼以及其他碱金属的淋洗需要的温度不超过 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ^[46-49]。尽管对海水淋洗玄武岩或者沉积物中硫的研究较少,但是我们相信在相同温度及压力条件下,有机质相对硫则更容易被淋洗出来,故推断较低的温度(可能小于 $200\text{ }^\circ\text{C}$)就足以使沉积物中有机质被淋洗出来,这一点从硫以及铅同位素的结果就可以得到证实^[24]。因此,如果南 JDFR 硫化物的硫全部来自对基底玄武岩的淋洗与海水的混合,那么因代沃段硫化物的硫则可能有 $1\%\sim 3\%$ 来自沉积物的贡献,而铅同位素结果显示,沉积物的贡献不超过 1.5% ^[24],这可能是由于沉积物中的硫相对于铅可以在较低的温度下从沉积物中淋洗出来造

成的。

依据碱金属元素与氯含量之间的线性关系以及碱金属与硼含量的比值与氯含量之间的正相关关系,Berndt 等^[50]认为流体中的沉积物信号的富集发生在相分异之前;Butterfield 等^[32]进一步指出沉积物信号的富集要么发生在下渗区,要么发生在高温反应区。结合硫以及已经发表的铅同位素数据^[25-26],我们认为因代沃段潜在的沉积物源位于下渗区而不是位于高温反应区。

6 小结

因代沃段硫化物的硫同位素组成与其他无沉积物覆盖的洋脊中硫化物的硫同位素组成相似,然而其相比于南 JDFR 的硫化物,前者明显亏损重同位素,故结合前人研究成果,我们认为如果南 JDFR 的硫化物的硫全部来自对基底玄武岩的淋洗与海水的混合,那么因代沃段硫化物中的硫可能有 $1\%\sim 3\%$ 来自沉积物的贡献。本区成矿系统中硫的来源主要来自基底玄武岩,同时伴随有少量海水硫酸盐来源及沉积物来源的硫加入。将硫同位素数据与热液流体中的沉积物信号进行耦合,我们认为热液流体中的沉积物信号与硫化物中的硫来源于不同的源。

感谢参加中美联合深潜航次全体科考队员和船员为研究样品的采集付出的辛勤劳动以及相关试验人员测试过程中提供的无私帮助!

参考文献:

- [1] DELANEY J R, ROBIGOU V, MCDUFF R E. Geology of a vigorous hydrothermal system on the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge[J]. *J Geophys Res*, 1992, 97:19663—19682.
- [2] HANNINGTON M D, CORNEL E J, PETERSEN S. Sea floor tectonics and submarine hydrothermal systems[G]//HEDENQUIST J W, THOMPSON J F H, GOLDFARB R J, et al. *Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume* Littleton, Colo: Society of Economic Geologists, 2005: 111—141.
- [3] PETER J M, SHANKS III W C. Sulfur, carbon, and oxygen isotope variations in submarine hydrothermal deposits of Guaymas Basin, Gulf of California, USA [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1992, 56:2025—2040.
- [4] STYRT M M, BRACKMANN A J, HOLLAND H D, et al. The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulphide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1981, 53:382—390.
- [5] TIVEY M K, STAKES D S, COOK T L, et al. A model for growth of steep-sided vent structures on the Endeavour segment of the Juan de Fuca Ridge: results of a petrologic and geochemical study [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104:22859—22883.
- [6] EDWARDS K J, BACH W, MCCOLLOM T M. Geomicrobiology in oceanography: microbe mineral interactions at and below the seafloor [J]. *Trends in Microbiology*, 2005, 13:449—456.
- [7] KELLEY D S, BAROSS J A, DELANEY J R. Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers [J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2002, 30:385—491.
- [8] LUTHER III G W, ROZAN T F, TAILLEFERT M. Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology [J]. *Nature*, 2001, 410:

813—816.

- [9] ZIERENBERG R A, KOSKI R A, MORTON J L, et al. Genesis of massive sulfide deposits on a sediment covered spreading center, Escanaba Trough, southern Gorda Ridge [J]. *Econ Geol*, 1993, 88:2069—2098.
- [10] FOUQUET Y, MARCOUX E. Lead isotope systematics in Pacific hydrothermal sulfide deposits [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100:6025.
- [11] LEHURAY A P, CHURCH S E, KOSKI R A, et al. Pb isotopes in sulfides from mid-ocean ridge hydrothermal sites [J]. *Geol*, 1988, 16:362—365.
- [12] BJERKGARD T, COUSENS B L, FRANKLIN J M. The Middle Valley sulfide deposits, northern Juan de Fuca Ridge; radiogenic isotope systematics [J]. *Econ Geol*, 2000, 95:1473—1488.
- [13] COUSENS B L, BLENKINSOP J, FRANKLIN J M. Lead isotope systematics of sulfide minerals in the Middle Valley hydrothermal systems, northern Juan de Fuca Ridge [J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2002, 3:10.1029/2001GC00257.
- [14] STUART F M, ELLAM R M, DUCKWORTH R C. Metal sources in the Middle Valley massive sulphide deposit, northern Juan de Fuca Ridge: Pb isotope constraints [J]. *Chem Geol*, 1999, 153:213—225.
- [15] ANDRIEU A S, HONNOREZ J J, LANCELOT J. Lead isotope compositions of the TAG mineralization, Mid-Atlantic Ridge, 26°08'N [J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results*, 1998, 158:101—109.
- [16] HEGENER H, TATSUMOTO M. Pb, Sr, and Nd isotopes in basalts and sulfides from the Juan de Fuca Ridge [J]. *J Geophys Res*, 1987, 92:11380—11386.
- [17] HAYMON R M, FORNARI D J, VON DAMM K L, et al. Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9°5'—52'N; direct submersible observations of seafloor phenomena associated with an eruption event in April, 1991 [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 119:85—101.
- [18] RACHEL M H, KASTNER M. Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N; preliminary description of mineralogy and genesis [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1981, 53:363—381.
- [19] WOODRUFF L G, SHANKS III W C. Sulfur isotope study of chimney minerals and vent fluids from 21°N, East Pacific Rise; hydrothermal sulfur sources and disequilibrium sulfate reduction [J]. *J Geophys Res*, 1988, 93:4562—4572.
- [20] BLUTH G J, OHMOTO H. Sulfide-sulfate chimneys on the EPR11° and 13°N latitudes; Part II. Sulfur isotopes [J]. *Canadian Mineralogist*, 1988, 26:505—515.
- [21] GLICKSON D A, KELLEY D S, DELANEY J R. Geology and hydrothermal evolution of the Mothra hydrothermal field, Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2007, 8:Q06010, doi:10.1029/2007GC001588.
- [22] KELLEY D S, DELANEY J R, YOERGER D R. Geology and venting characteristics of the Mothra hydrothermal field, Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [J]. *Geol*, 2001, 29:959—962.
- [23] LILLEY M D, BUTTERFIELD D A, OLSON E J, et al. Anomalous CH₄ and NH₄⁺ concentrations at an unsedimented mid-ocean ridge hydrothermal system [J]. *Nature*, 1993, 364:45—47.
- [24] 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]. *App Geochem*, 2009, doi:10.1016/j.apgeochem.2009.07.010.
- [25] HARRIS C R, GILL J, WOODCOCK J, et al. Small-scale mantle heterogeneities beneath Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [C]//*Eos Trans*, 2008, 89(Fall Meet Suppl abstract V51G-05). Washington D C: American Geophysical Union, 2008.
- [26] LABONTE F, HANINGTON M D, COUSENS B L, et al. Lead isotopic compositions of Endeavour sulfides, Juan de Fuca Ridge [C]//*Eos Trans*, 2006, 87(Fall Meet Suppl, abstract V31D-0622). Washington D C: American Geophysical Union, 2006.
- [27] DEMETS C, GORDON R G, ARGUS D F, et al. Effect of recent revisions to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions [J]. *Geophys Res Lett*, 1994, 21:2191—2194.
- [28] KARSTEN J L, DELANEY J R, RHODES J M, et al. Spatial and temporal evolution of magmatic systems beneath the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge; tectonic and petrologic constraints [J]. *J Geophys Res*, 1990, 95:19235—19256.
- [29] WOODCOCK J P, GILL J, KELA J, et al. Basalt geochemistry of the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [J]. *American Geophysical Union, Fall Meeting*, 2006, B31B:1105.
- [30] WILCOCK W S D, ARCHER S D, PURDY G M. Microearth-quakes on the Endeavour segment of Juan de Fuca Ridge [J]. *J Geophys Res*, 2002, 107; doi:10.1029/2001JB000505.
- [31] BAKER E T. Relationships between hydrothermal activity and axial magma chamber distribution, depth, and melt content [J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2009, doi:10.1029/2009GC002424.
- [32] BUTTERFIELD D A, MCDUFF R E, MOTTI M J, et al. Gradients in the composition of hydrothermal fluids from the Endeavour segment vent field: phase separation and brine loss [J]. *J Geophys Res*, 1994, 99:9561—9583.
- [33] ROBIGOUS V, DELANEY J R, STAKES, D S. Large massive sulfide deposits in a newly discovered active hydrothermal system, the High-Rise field, Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [J]. *Geophys Res Lett*, 1993, 20:1887—1890.

- [34] REES C E, JENKINS W J, MONSTER J. The sulfur isotopic composition of ocean water sulfate [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42:377—381.
- [35] CHAUSSIDON M, LORAND J P. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (Pyrenees, N. E. France); an ion microprobe study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54:2835—2846.
- [36] SAKAI H, DES MARAIS D J, UEDA A, et al. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48:2433—2441.
- [37] UEDA A, SAKAI H. Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks from the Japanese island arc [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48:1837—1848.
- [38] ALT J C, SHANKS III J C, JACKSON M C. Cycling of sulfur in subduction zones; the geochemistry of sulfur in the Mariana island arc and back-arc trough [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 119:477—494.
- [39] WOODHEAD J D, HARMON R S, FRASER D G. O, S, Sr, and Pb isotope variations in volcanic rocks from the northern Mariana Islands: implications for crustal recycling in intraoceanic arcs [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 83:39—52.
- [40] OHMOTO H, GOLDBERGER M B. Sulfur and carbon isotopes [G]//BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: John Wiley and Sons, 1997: 517—612.
- [41] HERZIG P M, HANNINGTON M D, ARRIBAS A J. Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems [J]. *Miner Deposita*, 1998, 33:226—237.
- [42] 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]. *J Geophys Res*, 2004, 109: B12210, doi: 10.1029/2003JB002912.
- [43] SHANKS III W C, SEYFRID W E. Stable isotope studies of vent fluids and chimney minerals, southern Juan de Fuca Ridge; sodium metasomatism and seawater sulfate reduction [J]. *J Geophys Res*, 1987, 92:11387—11399.
- [44] YOU C F, BUTTERFIELD D A, SPIVACK A J, et al. Boron and halide systematics in submarine hydrothermal systems-effects of phase separation and sedimentary contributions [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 123:227—238.
- [45] LILLEY M D, LUPTON J E, BUTTERFIELD D A, et al. Magmatic events produce rapid changes in hydrothermal vent chemistry [J]. *Nature*, 2003, 422:878—881.
- [46] BISCHOFF J L, RADTKE A S, ROSENBAUER R J. Hydrothermal alteration of graywacke by brine and seawater; roles of alteration and chloride complexing on metal solubilization at 200 and 350 °C [J]. *Econ Geol*, 1981, 76:659—676.
- [47] SEEWALD J S, SEYFRIED W E. The effect of temperature on metal mobility in subseafloor hydrothermal systems; constraints from basalt alteration experiments [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1990, 101:388—403.
- [48] SEEWALD J S, SEYFRIED W E, THORNTON E C. Organic-rich sediment alteration; an experimental and theoretical study at elevated temperatures and pressures [J]. *App Geochem*, 1980, 5:193—209.
- [49] JAMES R H, ALLEN D E, SEYFRIED W E. An experimental study of alteration of oceanic crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350 °C); insights as to chemical processes in near-shore ridge-flank hydrothermal systems [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67:681—691.
- [50] BERNDT M E, SEYFRIED W E. Boron, bromine, and other trace elements as clues to the fate of chlorine in mid-ocean ridge vent fluids [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1990, 54:2235—2245.

Ore-forming matter sources of hydrothermal black smoker chimneys in the Endeavour segment of the Juan de Fuca Ridge: sulfur isotope constraints

YAO Hui-qiang^{1,2,3}, ZHOU Huai-yang^{2,3}, PENG Xiao-tong^{2,3}, HE Gao-wen¹

(1. *Guangzhou Marine Geology Survey Bureau, Ministry of Land and Natural Resources, Guangzhou 510760, China*; 2. *State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China*; 3. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Seventeen samples were collected from hydrothermal black smoker chimneys in the Endeavour

segment of the Juan de Fuca Ridge, and were analyzed for sulfur isotope compositions. The ore-forming matter sources of hydrothermal black smoker chimneys were discussed, and the sulfur isotope data were coupled with the published data of hydrothermal fluid and sulfide. Summaries and /or conclusions are as follows. (1) Sulfide from the Endeavour segment has similar sulfur isotope range as that of other sediment-starving mid-ocean ridges, and heavy isotope is depleted when comparing with that of SJDFR (southern Juan de Fuca Ridge). Together with the previous results, it is considered that if sulfur in sulfide of SJDFR wholly comes from the leaching of basal basalts and sulfate in seawater, 1%~3% sediment should contribute to sulfide in the Endeavour segment. Therefore, the sulfur sources for sulfide in the Endeavour segment are mainly from the leaching of basal basalts and minor from seawater and sediment. (2) Coupling the sulfur isotope data with the published data of hydrothermal fluid and sulfide, it is suggested that the sources for the sediment signal in hydrothermal fluid and sulfur in sulfide may be different, and it is proposed that the sediment end-member should be located in the recharge zone.

Key words: mid-ocean ridge; Endeavour segment; hydrothermal black smoker chimney; sulfide, sulfur isotope composition