

刘锦风, 曾志刚, 王晓媛, 等. 马里亚纳弧 NW Eifuku 热液区岩石中黄铁矿的地球化学特征[J]. 海洋地质前沿, 2025, 41(6): 25-39.

LIU Jinfeng, ZENG Zhigang, WANG Xiaoyuan, et al. Geochemical characteristics of pyrite from rocks in the NW Eifuku hydrothermal area of the Mariana Arc[J]. Marine Geology Frontiers, 2025, 41(6): 25-39.

马里亚纳弧 NW Eifuku 热液区岩石中黄铁矿的地球化学特征

刘锦风^{1,2}, 曾志刚^{1,2*}, 王晓媛¹, 曾志斌³, 杨小双³, 齐海燕¹

(1 中国科学院海洋研究所, 中国科学院海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071; 2 中国科学院大学海洋学院, 青岛 266400;

3 河南省第五地质勘查院, 郑州 450001)

摘要: 本文选择马里亚纳弧北部 NW Eifuku 热液区的 4 块火山岩及其中 1 块微蚀变火山岩的内部黄铁矿作为研究对象, 对样品进行了全岩主量元素、橄榄石和黄铁矿原位主、微量元素及黄铁矿 S 同位素组成的测试分析工作, 探讨了岩石中黄铁矿的地球化学特征、物质来源和微生物成矿作用。结果显示, 火山岩为玄武安山岩, 包含 4 种类型的黄铁矿, 分别为蚀变斑晶中他形和胶状黄铁矿、斑晶裂隙中细长柱状黄铁矿、基质中半自形-他形黄铁矿、气孔中自形黄铁矿。后 3 种黄铁矿的晶形表明, 其是热液活动早期的产物。蚀变斑晶中黄铁矿的晶形为他形和胶状, 相较其他 3 种类型黄铁矿, 其 S/Fe 比值升高, 这些均为矿物在低温下形成的特征, 即该类黄铁矿的形成受到了热液与海水混合导致温度降低的影响。4 种黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 ($6.58\text{‰} \sim -19.60\text{‰}$) 以及部分自形黄铁矿的铁氧化层边缘表明, 它们在形成过程中可能受到了微生物作用的影响。蚀变橄榄石中黄铁矿的 Co、Ni 元素的含量明显高于其他类型黄铁矿, 与蚀变前后热液流体成分改变、热液与海水混合后温度降低导致元素更易进入黄铁矿晶格等因素有关, 其核部与边部元素含量的差异可能受到了微生物作用的影响, 而蚀变橄榄石对黄铁矿元素含量的影响相对较小。

关键词: 马里亚纳岛弧热液喷口; 黄铁矿; 微量元素; 微生物成矿

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2024.093

0 引言

海底热液活动是广泛发育于海底的一种自然

收稿日期: 2024-04-23

资助项目: 国家自然科学基金“深海界面过程和化能生态系统”(42221005), “西太平洋俯冲体系中岩浆活动及其对热液物质供给的制约”(91958213), “冲绳海槽与马里亚纳海槽的热液烟卤体特征及其对流体演化的指示”(42330409); 中国科学院战略性先导科技专项子课题“热液/冷泉区岩浆物质贡献与流体化学过程”(XDB42020402); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目“典型弧后盆地热液活动及其成矿机理”(2013CB429700); 泰山学者工程(ts201511061)

第一作者: 刘锦风(1999—), 女, 在读硕士, 主要从事热液硫化物方面的研究工作. E-mail: liujf@qdio.ac.cn

* 通讯作者: 曾志刚(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事海底热液活动方面的研究工作. E-mail: zgzeng@qdio.ac.cn

现象, 热液硫化物是热液活动的直接产物, 含有大量的金属元素(如 Zn、Au、Ag、Fe、Cu 等), 不仅具有较高的经济价值, 还具有重要的研究意义, 已成为当今地球科学重大前沿研究领域之一^[1]。对热液产物特征及成因的分析, 是对其进行开采利用的基础前提。目前, 人们已对全球海底热液产物中的硫化物^[2-5]、硫酸盐^[6-7]、流体^[8]、热液柱^[9-10]、含金属沉积物^[11]、蚀变产物^[12]以及喷口生物^[13]进行了研究, 明确了黄铁矿等硫化物矿物中 S^[6]、Pb^[6]、Re^[3]、Os^[3]、Fe^[5]、Cu^[5]、Zn^[5]和稀有气体^[4]的同位素组成特征及其来源, 分析了热液区及其邻域的岩浆、沉积及构造背景^[14], 深化了对热液系统中流体-岩石相互作用、流体-海水混合、构造演化、成矿作用、沉积过程以及生物相互作用的认知^[15]。

伊豆-小笠原-马里亚纳岛弧系统存在于太平洋

板块向菲律宾海板块俯冲之处,此处构造与岩浆作用强烈,热液活动广泛发育。20 世纪 80 年代,日本地质调查局首次对伊豆-小笠原海底弧火山进行采样调查^[16],后于该火山弧上发现数个活动热液喷口^[17-18]。到了 90 年代,人们发现马里亚纳弧上同样存在活动的热液系统^[19-20]。21 世纪初,研究者在位于马里亚纳弧北部的 NW Eifuku 热液喷口,发现了液态二氧化碳和大量热液生物群落^[21-22]。热液喷口流体与低温海水混合后,会在周围形成温度和化学变化梯度,能为一些嗜热微生物提供赖以生存的能量和营养物质^[23],同时,微生物又会对矿物的形成及其元素含量造成影响^[24-29]。因此,该区域是研究硫化物组成、流体-岩石相互作用及微生物与矿物相互作用的理想场所。

黄铁矿等硫化物的金属元素和 S 同位素组成是探索海底热液过程、流体-岩石相互作用和岩浆活动的有效示踪剂^[30-35],可用于揭示黄铁矿等热液产物的起源^[33-38],特别是海底热液硫化物中 S 等元素的来源^[2,6,39-45]。不仅如此,黄铁矿等硫化物中的 S 还可以反映海水、火成岩、岩浆、沉积物中细菌成因硫化物等多来源的特征^[46-50],且硫化物具负 $\delta^{34}\text{S}$ 值,可能是细菌还原硫酸盐的结果^[51-52]。过去 30 多年以来,对马里亚纳弧-槽系统中热液硫化物的研究多集中在 12° — 18°N 硫化物的元素组成、同位素组成及烟囱体结构和元素组成等方向,以此揭示其化学特征、物质来源、形成条件等^[53-57],这些研

究工作的样品多以块状硫化物为主,对岩石中的较小晶体黄铁矿研究较少,而这类黄铁矿可以作为块状硫化物矿化最初阶段的产物,为其后续成矿过程提供矿化条件的基础研究。

本文对马里亚纳弧北部 NW Eifuku 热液喷口附近的岩石及岩石中热液成因硫化物开展详细的岩相学、矿物学及元素组成特征研究,讨论不同类型的黄铁矿主要元素组成的变化及造岩矿物、微生物与硫化物之间的相互作用。通过分析黄铁矿的 S 同位素组成,揭示该地区岩石中黄铁矿的 S 来源。

1 地质背景

伊豆-小笠原-马里亚纳岛弧(IBM)体系属于汇聚板块边缘,位于太平洋西北部^[58]。其中,马里亚纳火山弧处于 IBM 体系的南端,整体呈向东凸出的弯月形,从南端 $12^{\circ}30'\text{N}$ 向北延伸至 24°N ,全长约 1 400 km,北端与伊豆-小笠原火山弧相接^[59-60]。约 43 Ma 之前,太平洋板块开始沿 IBM 向菲律宾海板块下部俯冲,形成马里亚纳海沟和一系列岛弧^[61],弧后的海底扩张开始于约 5 Ma,逐渐演化至如今的马里亚纳弧-槽体系^[62](图 1)。马里亚纳弧可细分为 3 部分:南部海山省(Southern Seamount Province, SSP, 13° — 16°N)、中部岛省(Central Island Province, CIP, 16° — 20.7°N)和北部海山省(Northern

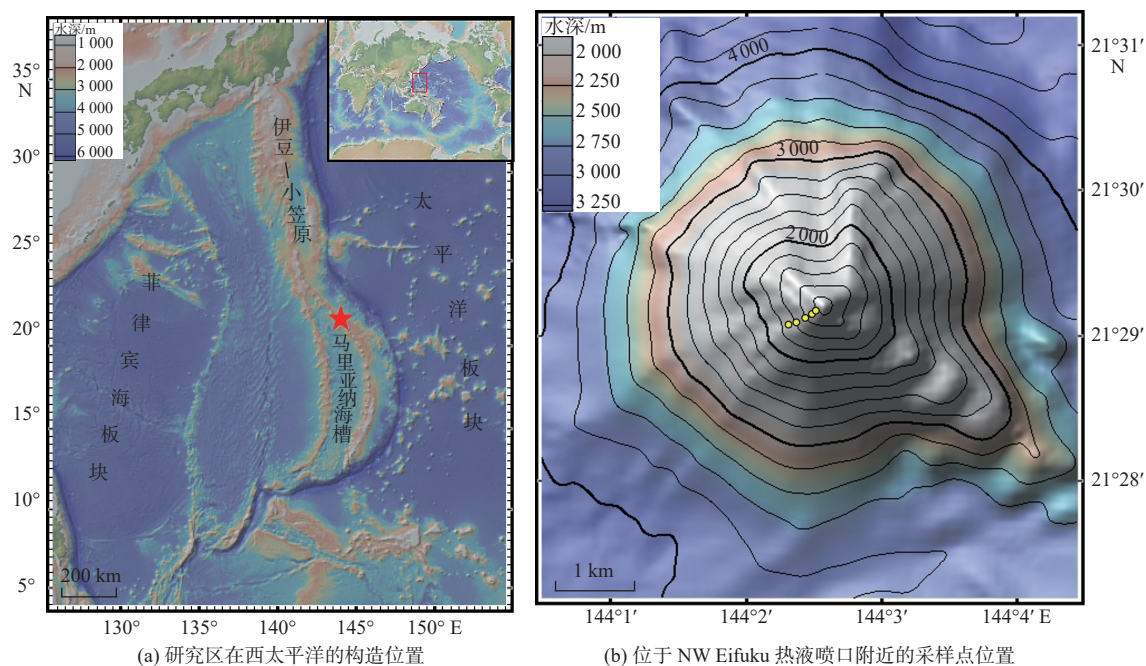


图 1 研究区地质概况及采样点位置

Fig.1 Geological background of the study area and the sampling sites

Seamount Province, NSP, 20.7°—24°N)), 其中, NSP 是 CIP 的延续, 但 NSP 的火山都在海底^[63]。

马里亚纳弧由大约 40 座活动的海底和陆上火山组成^[63], 对马里亚纳弧的水柱调查显示, 几乎一半的海底火山中心存在热液活动^[64]。截止目前, 共在马里亚纳弧-槽体系中发现 38 个热液喷口区, 其中位于岛弧上的有 25 个, 基本都是活动的喷口(数据来自 <https://vents-data.interridge.org/>)。

NW Eifuku 是位于马里亚纳弧北部的一座海底火山, 坐标为 21.49° N、144.04° E。2003 年首次观测到 NW Eifuku 热液喷口的热液柱(hydrothermal plume), 随后在其附近发现了丰富的热液系统, 其中, 喷发最强烈的热液喷口为香槟喷口(champagne vent site), 位于该火山西南侧水深 1 600 m 处^[65-66]。在该喷口观测到乳白色液态二氧化碳, 这是首次在活动岩浆弧环境下的玄武岩系统中发现了液态二

氧化碳的喷发^[11], 也是第 2 个观测到液态二氧化碳在海底喷发的地点(第 1 个是在冲绳海槽中部)^[67]。在该地点 100 m 范围内, 出现密集的贻贝群落, 更远处存在橙红色氢氧化物^[12]。

2 样品与方法

2.1 样品

样品是在“科学号”考察船执行 HOBAB5 航次任务中, 使用水下机器人在马里亚纳弧北部的 NW Eifuku 热液区获得。H5-R1-2-1 至 H5-R1-2-4 为 4 件岩石样品(图 2), 整体呈灰黑色块状, 表面均有褐色物质覆盖, 发育大小不一的气孔。样品 H5-R1-2-1 孔隙中可见褐黄色物质, 详细的采样信息与样品特征见表 1。

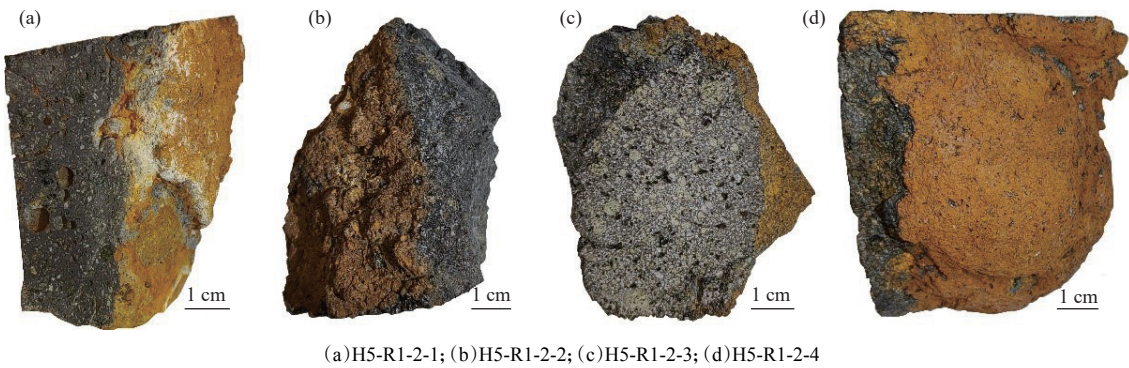


图 2 马里亚纳弧 NW Eifuku 热液区手标本样品

Fig.2 Rock samples from the NW Eifuku hydrothermal area in the Mariana Arc

表 1 马里亚纳弧 NW Eifuku 热液区样品的采样信息与样品特征

Table 1 Specifications of the samples from the NW Eifuku hydrothermal area in the Mariana Arc

样品编号	采样位置		水深/m	样品类型	样品特征
	经度(E)	纬度(N)			
H5-R1-2-1	144.0385°	21.4852°	1 866	玄武安山岩	表面具薄层黄褐色物质覆盖, 切割面呈黑灰色, 存在较多大小不一的气孔, 分布不均, 气孔中可见少量褐黄色物质
H5-R1-2-2	144.0394°	21.4856°	1 807	玄武安山岩	不规则块状, 黑色, 结构致密, 部分表面呈黄褐色, 气孔较小且分布不均匀, 无填充物
H5-R1-2-3	144.0406°	21.4865°	1 708	玄武安山岩	表面呈黄褐色, 切割面呈灰黑色, 有裂痕, 气孔较多且小而密, 无填充物
H5-R1-2-4	144.0413°	21.4870°	1 632	玄武安山岩	表面呈黄褐色, 分布有较少的细小的气孔。切割面呈灰黑色, 沿边缘有弧形裂纹

2.2 测试方法

首先, 对样品进行前处理工作, 清洗并烘干样品后, 将样品切割并取出未覆盖杂质部分, 破碎后使用超声波清洗仪反复清洗样品, 至烧杯内水保持清澈; 将样品浸泡在无水乙醇中, 水浴加热一段时间, 去除可能存在的有机质; 最后, 将样品烘干并

研磨成 200 目粉末。然后, 使用 X 射线荧光光谱仪(日本理学 ZSX Primus II 型)对 4 件岩石样品进行了全岩主量元素测试, 测试地点为青岛斯八达分析测试有限公司, 大部分元素的测试结果相对误差 <5%, 校正标样为 BHVO-2 和 BCR-2。

在中国科学院海洋研究所, 使用 TESCAN VEGA 3LMH 扫描电子显微镜对岩石样品的薄片

进行镜下观察。该电镜配备了背散射电子检测器(BSE),二次电子检测器和 Oxford INCA X-Max 能谱仪(EDS),其能量分辨率为 124 eV (Mn K α),计数率>500 000 cps,输出率>200 000 cps。加速电压为 20 kV,束流强度为 15~798 pA 的电子束流,束斑大小随测试样品不同而变化。

在中国科学院海洋研究所,使用 JOEL JXA-8230 电子探针对于样品中橄榄石、黄铁矿进行了主量元素测试。工作环境为:加速电压 15 kV,加速电流 20 nA,束斑直径根据矿物大小调整,为 1~10 μm ,分析方式为波谱分析。黄铁矿的校正标样为单质钼、单质镍、单质钴、单质银、单质砷、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿;橄榄石的校正标样为硬玉、钾长石、硅灰石、透辉石、磁性氧化铁、磷灰石、金红石、氧化铬、方锰矿、绿帘矿。

在科荟测试(天津)科技有限公司,使用 MC-ICP-MS (Neptune Plus)通过激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法对样品中黄铁矿进行原位 S

同位素测试。工作环境为:5 Hz, 3 J/cm²,束斑直径为 16 μm ,校正标样为黄铁矿 JX。

3 结果

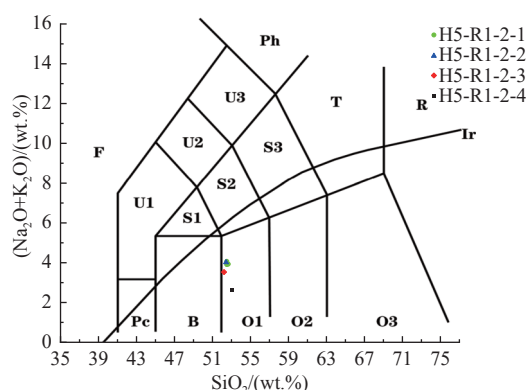
3.1 全岩主量元素地球化学特征

样品的主量元素含量见表 2。本区玄武岩命名采用国际地科联(IUGS)火成岩分类学分会 1989 年推荐的 TAS 分类命名图,通过 TAS 图解(图 3)可知,样品属于玄武安山岩。从主量元素含量图(图 4)中可以看出,样品具有相似的元素含量特征,表明 4 块样品的形成环境相似,但样品 H5-R1-2-1 与其他样品存在一些元素含量的差异,其 K₂O、MnO、P₂O₅、TiO₂ 的含量较低,特别是 K₂O 与 P₂O₅ 的含量明显偏低;MgO 的含量略高,LOI 偏高。以上特征均表明该样品后期所处环境的物理化学条件发生改变。

表 2 马里亚纳弧 NW Eifuku 热液区岩石样品的主量元素

Table 2 Major elements of rock samples near the NW Eifuku hydrothermal vent in the Mariana Arc

样品编号	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	LOI	TOTAL
2-1	14.42	11.29	9.22	0.65	7.66	0.16	1.96	0.15	0.65	52.12	1.03	99.31
2-2	16.44	10.3	9.94	1.28	5.95	0.17	2.22	0.27	0.8	51.76	0.4	99.53
2-3	16.38	10.3	9.73	1.84	5.91	0.17	2.2	0.39	0.8	52.59	0.05	100.36
2-4外壳	15.89	10.51	9.57	1.78	6.09	0.17	2.11	0.37	0.78	52.24	0.72	100.23
2-4内1上	16.01	10.5	9.24	1.75	6.18	0.16	2.17	0.37	0.76	52.28	0.12	99.53
2-4内2中	16.24	10.5	9.08	1.71	6.42	0.16	2.22	0.36	0.75	52.76	0.46	100.66
2-4内3下	16.05	9.94	9.41	1.8	5.73	0.16	2.18	0.37	0.78	51.32	1.41	99.15



Pc-苦橄玄武岩;B-玄武岩;O1-玄武安山岩;O2-安山岩;O3-英安岩;R-流纹岩;S1-粗面玄武岩;S2-玄武质粗面安山岩;S3-粗面安山岩;T-粗面岩、粗面英安岩;F-副长石岩;U1-碱玄岩、碧玄岩;U2-响岩质碱玄岩;U3-碱玄质响岩;Ph-响岩;Ir-Irvine 分界线,上方为碱性,下方为亚碱性

图 3 研究区岩石样品的 TAS 分类^[68]

Fig.3 The TAS classification of the rocks in the study area^[68]

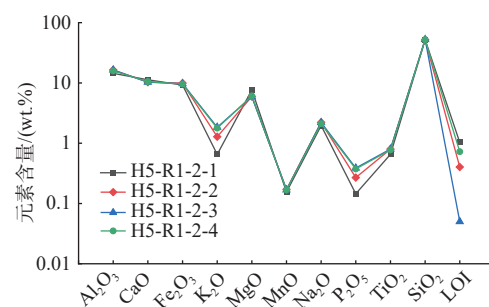


图 4 研究区玄武安山岩主量元素含量

Fig.4 The major element contents of the basaltic andesite in the study area

3.2 硫化物矿物学特征

通过显微镜与扫描电镜观察,只在样品 H5-R1-2-1 的薄片中发现黄铁矿和少量铜蓝等硫化物。铜

蓝呈放射丝状, 存在于蚀变橄榄石斑晶和气孔边缘中。根据黄铁矿的形态和生长位置, 将其分为以下 4 类: ①蚀变斑晶中的黄铁矿: 在橄榄石、辉石、斜长石等蚀变斑晶中的他形黄铁矿和胶状黄铁矿, 胶状黄铁矿所在的斑晶已完全蚀变; ②斑晶裂隙中的黄铁矿: 在辉石斑晶裂隙中, 呈细长柱状黄铁矿; ③基质中的黄铁矿: 在基质中的半自形-他形黄铁矿, 颗粒相对较小, 介于 $5\sim 15\ \mu\text{m}$; ④气孔内的黄铁矿: 在气孔内的自形黄铁矿, 粒径相对较大, 为 $20\sim 50\ \mu\text{m}$, 部分自形黄铁矿具有氧化层, 能谱分析数据显示, 氧化层的主要成分为 Fe、O 和 S。

3.3 矿物的化学组成

对样品 H5-R1-2-1 中的橄榄石、黄铁矿和 H5-R1-2-2、H5-R1-2-3、H5-R1-2-4 中的橄榄石进行电子探针分析(数据见附表 1、2), 计算不同矿物中元素的平均含量。结合 3.2 小节中显微镜与扫描电镜观察结果, 发现仅样品 H5-R1-2-1 中的橄榄石发生了不同程度的蚀变, 蚀变程度以残余斑晶占整个晶形的大约百分比为界定方法, 残余斑晶占比 $>80\%$ 为轻度蚀变(图 5c), 残余斑晶占比 $30\%\sim 80\%$ 为中度蚀变(图 5a), 残余斑晶占比 $<30\%$ 为重度蚀变

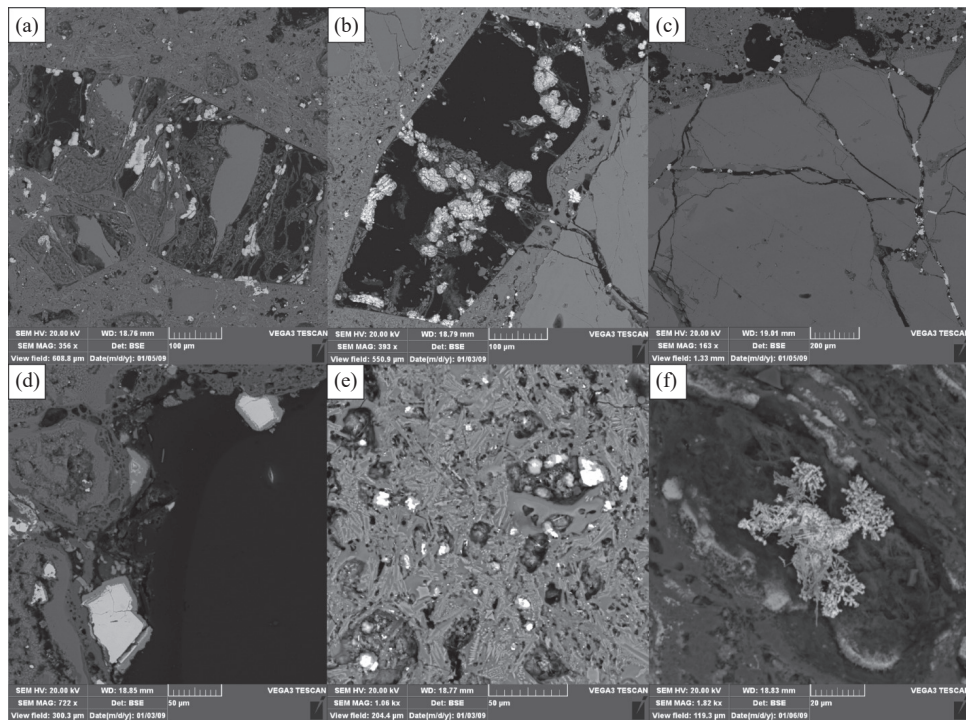
(图 5b), 这 3 类不同蚀变程度的橄榄石斑晶组分详见附表 1。4 类黄铁矿(3.2 节)的元素含量有所不同。图 6、7 分别显示了蚀变斑晶与黄铁矿的元素组成。

所有样品中的橄榄石均为富镁橄榄石, MgO 含量约为 FeO 的 2 倍(附表 1)。由图 6 可知, 将 H5-R1-2-1 中蚀变橄榄石与 4 块岩石样品中未蚀变橄榄石相比, 蚀变橄榄石中 Cr_2O_3 的含量有所升高, Na_2O 、 K_2O 、FeO、MnO、 P_2O_5 的含量有所下降, CaO、 SiO_2 、MgO、 Al_2O_3 、 TiO_2 、NiO 的含量基本不变。对于蚀变橄榄石, 随着蚀变程度增高, 橄榄石斑晶中 K_2O 、 TiO_2 的含量增高, Na_2O 、 P_2O_5 的含量降低, CaO、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO 的含量轻微浮动, SiO_2 、FeO、MgO、MnO 的含量基本不变。

样品 H5-R1-2-1 中 4 种类型黄铁矿的微量元素含量存在明显差异(图 7), 蚀变斑晶中的黄铁矿与其他 3 种类型黄铁矿的元素分布规律差异最大。

3.4 S 同位素组成

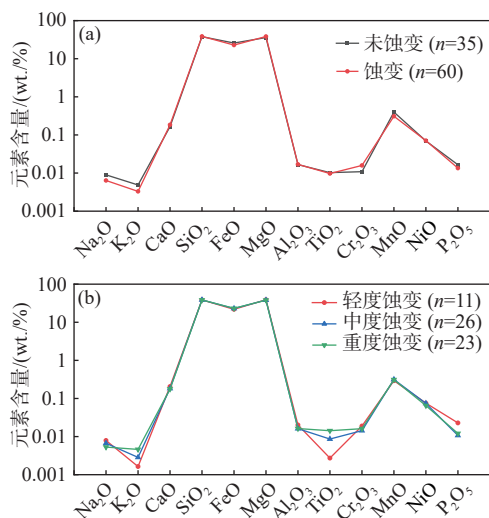
原位 S 同位素分析显示, 样品中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为负值, 介于 $-6.58\text{‰}\sim -19.6\text{‰}$ (表 3)。不同类型黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围不同(图 8), 气孔中黄铁矿



(a) 蚀变橄榄石斑晶中他形黄铁矿; (b) 完全蚀变斑晶中胶状黄铁矿; (c) 为斑晶裂隙中黄铁矿; (d) 气孔中自形黄铁矿, 具有氧化层; (e) 基质中的他形黄铁矿; (f) 丝状铜蓝

图 5 扫描电镜下岩石样品中的硫化物

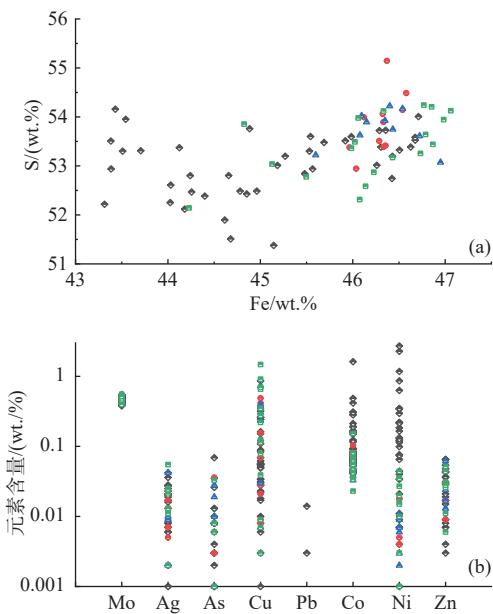
Fig.5 Scanning electron microscope images of sulfide in rock samples



(a) 样品 H5-R1-2-1 中蚀变橄榄石与四块样品中未蚀变橄榄石的元素平均含量对比; (b) 样品 H5-R1-2-1 中不同蚀变程度橄榄石的元素平均含量对比

图 6 具不同蚀变程度橄榄石中的主要元素含量

Fig.6 Content of major elements in olivine with different alteration degrees



◆ 蚀变斑晶中 Py ● 斑晶裂隙中 Py ▲ 基质中 Py ■ 气孔中 Py
(a) 样品 H5-R1-2-1 中 4 种类型黄铁矿的铁硫含量特征; (b) 样品 H5-R1-2-1 中 4 种类型黄铁矿的其他元素含量特征

图 7 样品 H5-R1-2-1 中 4 种类型黄铁矿 (Py) 的元素分布特征

Fig.7 Distribution characteristics of elements in four types of pyrite

的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-6.58\text{‰} \sim -9.27\text{‰}$, 蚀变斑晶中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-9.01\text{‰} \sim -19.60\text{‰}$, 辉石斑晶裂隙中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -9.37‰ 。基质中他形黄铁矿较小, 不符合仪器测试要求, 故暂不讨论其原位 S 同位素组成。

表 3 马里亚纳弧 NW Eifuku 热液区近岩石中黄铁矿的 S 同位素组成

Table 3 The sulfur isotopic composition of pyrite in rock samples near the NW Eifuku hydrothermal vent in the Mariana Arc

黄铁矿类型	样品点号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$
气孔中	2-1-1T-12A	-6.58
	2-1-1T-13	-6.9
	2-1-1T-16	-6.9
	2-1-1T-20	-6.75
	2-1-2T-1	-9.27
	2-1-2T-2	-8.31
	2-1-2T-9	-8.6
	2-1-2T-12	-8.85
	2-1-2T-13	-8.96
	2-1-2T-18	-9.03
	2-1-2J-4	-7.88
	2-1-2J-8	-6.69
蚀变长石中	2-1-1T-8	-19.6
蚀变橄榄石中	2-1-1T-9A	-16.62
	2-1-1T-14	-12.7
	2-1-2T-3	-9.01
斑晶裂隙中	2-1-1J-10	-9.37

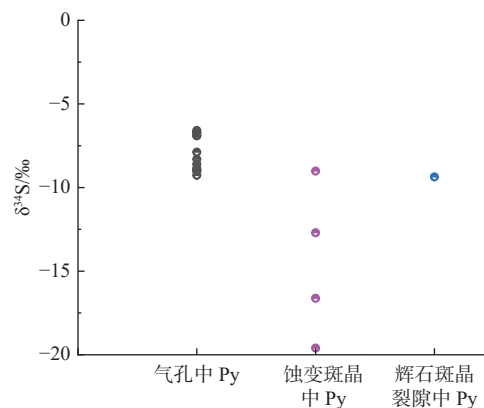


图 8 不同类型黄铁矿的 S 同位素

Fig.8 Sulfur isotopes in different types of pyrite

4 讨论

4.1 黄铁矿地球化学特征

根据 S/Fe 原子数比值, 计算得到该矿物的化学式为 FeS_2 , 结合矿物在单偏光显微镜下的颜色为黄

色,判断该矿物为黄铁矿。黄铁矿的镜下形态为自形-半自形-胶状,而岩浆成因硫化物(如磁黄铁矿)的晶形一般呈柱状或圆球状,以包裹体的形式存在于斑晶或基质中^[69]。岩浆中硫化物饱和时所需要的 S 含量与温度^[70]、压力^[71]、氧逸度^[72]、水含量^[73]、岩浆氧化还原条件^[69]等有关,马里亚纳岛弧原始岩浆为氧化环境^[74],在这种条件下,初始状态很难形成岩浆硫化物。因此,根据矿物化学式、颜色、晶形和岩浆硫化物饱和条件,本文研究的黄铁矿不是岩浆成因的硫化物。

H5-R1-2-1 样品中 4 类黄铁矿的晶形从自形到半自形再到胶状变化。热硫化条件下,在 250~410 °C 下均可形成黄铁矿,温度越高,矿物的晶形发育越完整^[75]。由此推测,自形黄铁矿为热液活动早期结晶产物,半自形黄铁矿的形成晚于自形黄铁矿(图 5d、e)。胶状黄铁矿的形成可归因于热液流体与周围海水的混合导致的快速结晶,指示了低温环境^[76]。随着橄榄石的蚀变程度不同,黄铁矿的晶形和元素含量发生轻微变化(图 5a、b);辉石的蚀变程度较低,沿解理方向产生裂隙,黄铁矿呈细柱状形成于裂隙中(图 5c)。

4 类黄铁矿的 S/Fe 原子数比值分别为 2.050、2.026、2.021、2.016,均为富硫型,主量元素 S 和 Fe 总含量的平均值分别为 98.11、100.15、100.08、99.56,说明蚀变斑晶中黄铁矿的“杂质”含量相对较多,可能指示黄铁矿中的 Fe 和 S 被不同程度地取代^[77]。S/Fe 比值的变化可以指示热液流体温度的变化^[78],一般而言,随着流体温度的降低,结晶黄铁矿的 S/Fe 比值升高。从蚀变斑晶中黄铁矿到气孔中黄铁矿呈现出的逐渐降低的 S/Fe 比值,指示了热液流体温度升高。其中,具有最低 S/Fe 比值的自形黄铁矿指示了最高的结晶温度,这与晶形对结晶温度的指示相一致。Cu 和 Mo 是 4 种黄铁矿共有的次要元素(<1 wt.%),而蚀变斑晶中黄铁矿的次要元素多了 Co 和 Ni。由其他 3 种类型黄铁矿到蚀变斑晶中黄铁矿,Cu 和 Mo 含量的减少及 Zn 和 Pb 含量的增加也反映了成矿温度的降低^[79]。与其他类型黄铁矿相比,蚀变斑晶中黄铁矿具有较高的 Ag、Co、Ni 和 Zn 含量,且 Co 含量的变化范围相对较大。前人研究表明,黄铁矿中 Co 的含量对温度的变化很敏感^[80],蚀变斑晶中黄铁矿较大的 Co 含量变化范围可能指示了其结晶过程中温度存在较大波动。Co 和 Ni 具有相似的地球化学行为特征,但在硫化

物的成矿过程中,Co 在封闭空间中比 Ni 具有更高的流动性^[81-82]。相对于其他类型黄铁矿,蚀变斑晶中黄铁矿的 Co/Ni 值较小(图 9),表明其形成于相对封闭的空间中^[81-82]。HANNAH 等^[83]提出 Co、Ni 含量的增高指示黄铁矿形成时的高温环境,其晶形为自形,晶面平整,而本文蚀变斑晶中黄铁矿为他形和胶状,指示低温环境,所以其较高的 Co、Ni 含量并非来自结晶温度的影响。晶形和 S/Fe 比值的特征均指示该类黄铁矿的形成温度相对较低,且嗜热微生物存在于相对开放环境中的热液流体中(详见下文 4.3 部分),所以该类黄铁矿不是形成于 Co/Ni 比值指示的封闭环境中,Co/Ni 比值和 Co、Ni 含量可能受到了橄榄石斑晶或热液流体成分改变的影响,即在热液蚀变过程中,来自岩石中橄榄石斑晶的 Co 和 Ni 进入到流体中,改变了蚀变前的流体组分,并在黄铁矿沉淀阶段以类质同象的形式进入黄铁矿中。其他 3 种类型黄铁矿的微量元素含量也有轻微差别,产生这种现象的原因可能是黄铁矿生长过程中热液流体的物理化学参数改变,导致这些微量元素的溶解度也发生变化^[76]。温度 <350 °C 时,Mo 在喷口流体中的溶解度会急剧下降,所以高 Mo 值一般出现在高温硫化物相中^[84]。在样品中,Mo 的含量相对较低,与 NW Eifuku 热液区喷口的温度条件(约 100 °C,数据来自 <https://vents-data.interridge.org/>)相符。

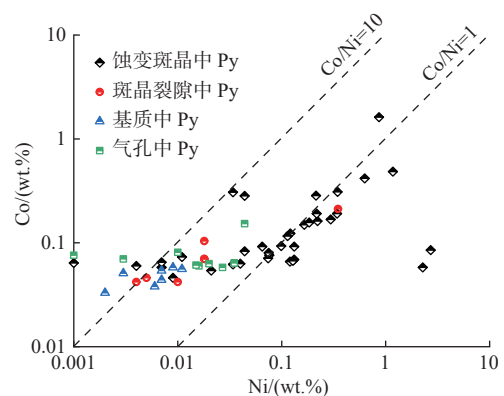


图 9 4 类黄铁矿中 Co 与 Ni 的相关性变化

Fig.9 Correlation changes of Co and Ni in four types of pyrite

4.2 S 同位素分馏

本研究中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为负值,特别是蚀变斑晶中黄铁矿表现出很低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($-9.01\text{‰} \sim -19.6\text{‰}$),低于岛弧火山岩(安山岩和流纹岩,

$\delta^{34}\text{S}$ 为 $5\text{‰} \sim 7\text{‰}$) [85] 和现代海水 ($\delta^{34}\text{S}$ 为 $(21.0 \pm 0.2)\text{‰}$) [32, 86]。温度 $< 350 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 根据歧化反应 $4\text{SO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3\text{HSO}_4^-$, $\delta^{34}\text{S}$ 值会发生快速歧化, 从这些流体中析出的硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值将 $< 0\text{‰}$, 从同一流体中得到的硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值将 $> 0\text{‰}$, 但一般低于海水 [87]。根据 OHMOTO 和 LASAGA 在 1982 年提出的方程 [88], 源自海水硫酸盐的还原硫的最大 δ 值可以从 -8.3‰ ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) 到 $+8.2\text{‰}$ ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) 变化。因此, 仅仅是海水硫酸盐的还原反应无法导致样品低至 -19.6‰ 的低 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

海底沉积物中的硫酸盐还原菌可以将海水中的 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , 反映了微生物硫酸盐还原作用, 这种微生物硫酸盐还原可引起 $15\text{‰} \sim 60\text{‰}$ 的硫酸盐-硫化物分馏, 产生 $\delta^{34}\text{S}$ 值较低的生物 S^{2-} ($-44\text{‰} \sim +11\text{‰}$) 和 $\delta^{34}\text{S}$ 值高于现代海水的残余 SO_4^{2-} [89-93]。在天作热液区的围岩中存在一种 $\delta^{34}\text{S}$ 值极低的黄铁矿, $\delta^{34}\text{S}$ 值最低达 -23.8‰ , 也与微生物参与的动力学分馏有关 [94]。EMBLEY 等 [12] 在 2007 年通过水下机器拍照发现, 研究区确有大量生物的存在, 部分自形黄铁矿晶体边缘存在可能因微生物溶蚀作用产生的铁氧化层 [95]。因此, 样品极低的 S 同位素值可能是受到了生物硫酸盐还原作用的影响 [44]。

从数据可以看出, 不同类型黄铁矿其 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围不同 (图 8)。与其他类型相比, 蚀变斑晶中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围最大, 气孔中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相较于蚀变斑晶中黄铁矿分布范围较小, 且值要高, 反映出二者形成条件存在差异: 气孔中黄铁矿的 S 源较为稳定, 形成环境变化不大, 蚀变斑晶中黄铁矿受到微生物硫酸盐还原作用的强度不同, 形成环境变化较大, 推测为后期微生物数量增多, 还原作用增强的结果。

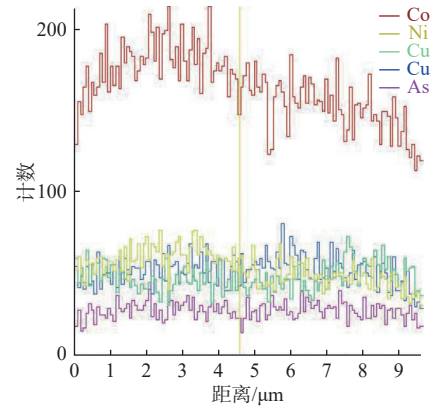
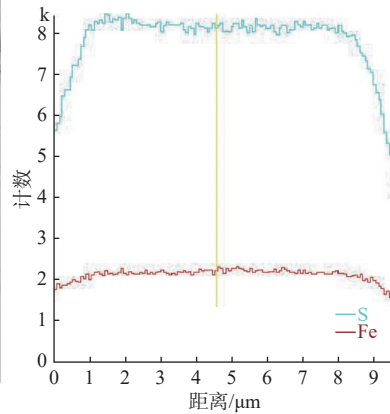
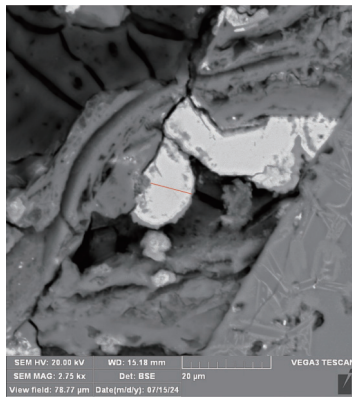
4.3 黄铁矿元素特征的影响因素

在海底热液系统中, 微生物群落存在于热液喷口 (流体温度为 $60 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$) 附近, 均为厌氧的化能自养或异养细菌, 可以对热液产物的形成产生影响, 促进氧化物、硅酸盐、碳酸盐、硫化物等各种矿物结晶 [24, 26, 96] 和某些金属元素的富集 [25, 29]。微生物可以利用氧化还原过程中电子迁移释放的能量进行自身生命活动 [95, 97], 如微生物溶蚀 Fe、Cu 的硫化物矿物, 利用 S 与 Fe 之间化学反应释放出的能量,

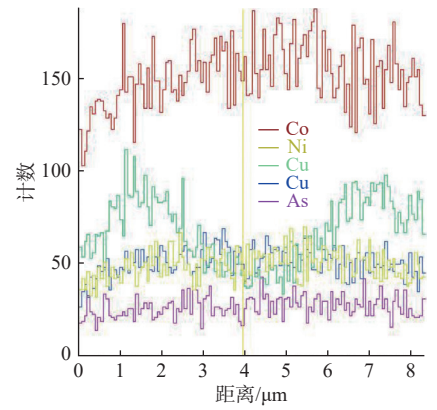
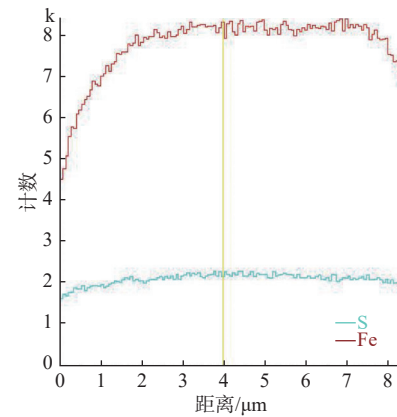
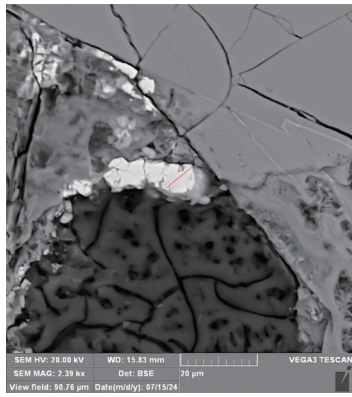
将其转化为铁氧化层或氢氧化物 [95]。本研究中部分自形黄铁矿可见边缘被铁氧化层包围 (图 5d), 可能是受到微生物对黄铁矿的溶蚀作用所致。自形黄铁矿边缘的铁氧化层和较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值都是其在生长过程中受到微生物作用的证据。值得注意的是, 尽管微生物与矿物的浸出机制尚未完全明确, CHRYSTELE 等 [98] 提出存在一种直接作用机理, 即细菌与矿物直接接触后, 将金属硫化物氧化为二价的金属离子和硫化物的原子团 ($\text{FeS}_2 + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$), 且微生物可直接利用矿物分解过程中释放的能量进行自身必需的生命活动 [27]。

由黄铁矿核边部元素变化趋势 (图 10) 可知, 蚀变斑晶中黄铁矿 (2-1-1T-9、2-1-2T-15) 的 Co、Ni 等元素含量大于气孔中的自形黄铁矿 (2-1-2T-13)。MASLENNIKOV 等 [80] 经过研究发现, 热液流体快速冷却时微量元素进入黄铁矿晶格的程度会受到影响, 进而影响到元素含量。这与前文所述蚀变斑晶中黄铁矿的形成温度变低相符, 在其他 3 类黄铁矿形成之后, 热液流体与周围海水混合, 流体温度快速降低, 蚀变斑晶中黄铁矿快速沉淀, 微量元素更多的进入到黄铁矿中 [80]。从核部到边部, 气孔中自形黄铁矿的元素变化趋势不明显, 表明形成过程中的流体成分较稳定。而蚀变斑晶中黄铁矿的元素含量由核部到边部发生明显变化, 与边部相比, 核部的 S、Fe、Co、Ni 相对富集, 且 Co、Ni 含量变化趋势一致, 这些元素含量较为稳定, 而 Cu 的含量和变化趋势与 Co、Ni 相反, 表明在黄铁矿核部形成时, 流体成分相对稳定; 从核部到边部, 黄铁矿元素的含量是逐渐变化的, 指示流体中的元素含量发生了变化, 这种现象可能受到了微生物影响, 即流体与海水混合后温度降低, 在适宜的生存条件下微生物数量迅速增加, 可从流体中捕获金属离子 [99-100], 导致流体中部分金属元素浓度降低, 形成的黄铁矿中元素含量对应减少。

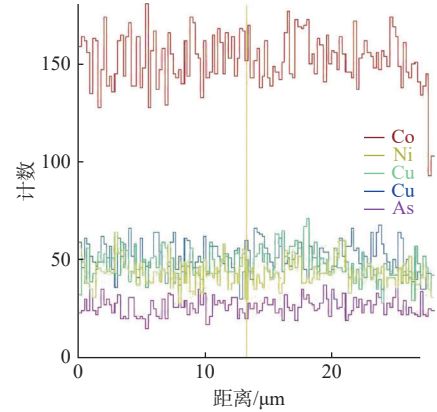
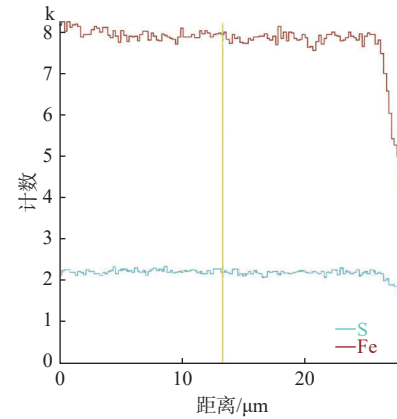
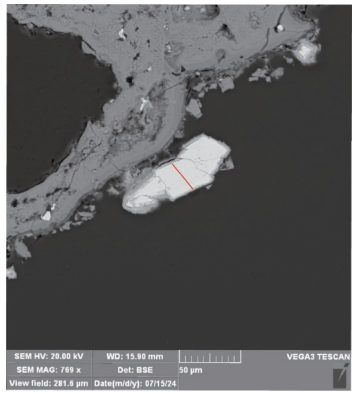
前人研究认为, 岩石经过热液流体的作用后, 会对热液产物的化学成分产生强烈的影响 [101]。不同构造背景下, 元素在不同岩石中的富集程度不同, 而硫化物中某些微量元素的含量对原岩组分很敏感, 特别是低温下形成的硫化物 [82, 102-103]。本研究中, 蚀变橄榄石的 NiO 的含量随岩石蚀变程度的增加而轻微减少 (图 6), 可能是造成蚀变斑晶中黄铁矿 Ni 含量较高的原因。蚀变斑晶中黄铁矿中的 Co、Ni 元素含量明显高于其他 3 类黄铁矿,



(a) 蚀变斑晶中黄铁矿, 2-1-1T-9



(b) 蚀变斑晶中黄铁矿, 2-1-2T-15



(c) 气孔中黄铁矿, 2-1-2T-13

图 10 黄铁矿核部元素变化趋势

Fig.10 Variation trend of element content in pyrite from core to edge

在热液蚀变前后橄榄石中 Ni 元素的含量基本不变。随着蚀变程度的增强, 蚀变斑晶中黄铁矿的 Ni 含量增加(图 11)。加之, 黄铁矿中 Ni 含量升高的程度大于蚀变橄榄石中 Ni 损失的程度, 因此, 蚀变斑晶中黄铁矿的高 Co、Ni 含量很有可能是受到了蚀变前后热液流体成分改变, 以及热液与海水混合时温度降低导致元素进入黄铁矿晶格程度改变的影响。

5 结论

(1) 马里亚纳弧北部 NW Eifuku 热液喷口附近玄武安山岩中的黄铁矿共有 4 类, 分别是蚀变斑晶中黄铁矿、斑晶裂隙中黄铁矿、基质中黄铁矿和气孔中黄铁矿, 后 3 类为早期生成, 蚀变斑晶中黄铁矿为晚期低温形成。

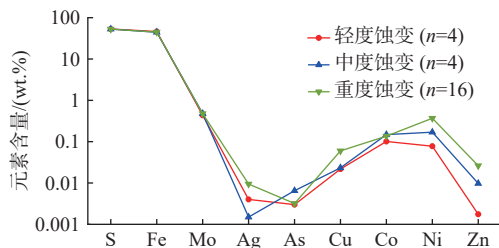


图 11 不同蚀变程度橄榄石中黄铁矿的元素含量平均值变化趋势

Fig.11 Variation trend of the average content of pyrite in olivine with different alteration degrees

(2) 马里亚纳弧北部 NW Eifuku 热液喷口附近玄武安山岩中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为负值,除了受海水硫酸盐还原反应的影响外,极低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值表明黄铁矿还受到了微生物对硫酸盐的还原作用影响。蚀变斑晶中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值比气孔中黄铁矿更低,且变化范围更大,表明其形成环境发生较大变化,且受微生物硫酸盐还原作用的影响更大。

(3) 部分自形黄铁矿的边缘被铁氧化层所包围,可能是微生物对黄铁矿溶蚀作用的结果。蚀变斑晶中黄铁矿的高 Co、Ni 值可能是蚀变前后热液流体成分改变以及热液与海水混合后温度降低导致元素更易进入黄铁矿晶格的结果,而与蚀变橄榄石的关系不大,其核部与边部元素含量的差异可能受到了微生物作用的影响。

致谢: 感谢 HOBAB 5 航次期间“科学”号所有船队员为样品采集所作出的贡献及帮助。

参考文献:

- [1] 侯增谦, 韩发, 夏林圻. 现代与古代海底热水成矿作用 [M]. 北京: 地质出版社, 2003.
HOU Z Q, HAN F, XIA L Q. Modern and Ancient Submarine Hydrothermal Mineralization[M]. Beijing: Geology Press, 2003.
- [2] 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.
- [3] ZENG Z G, CHEN S, SWLBY D, et al. Rhenium-osmium abundance and isotopic compositions of massive sulfides from modern deep-sea hydrothermal systems: implications for vent associated ore forming processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 396: 223-234.
- [4] ZENG Z G, NIEDERMANN S, CHEN S, et al. Noble gases in sulfide deposits of modern deep-sea hydrothermal systems: implications for heat fluxes and hydrothermal fluid processes[J]. *Chemical Geology*, 2015, 409: 1-11.
- [5] ZENG Z G, LI X H, CHEN S, et al. Iron, copper, and zinc isotopic fractionation in seafloor basalts and hydrothermal sulfides[J]. *Marine Geology*, 2021, 436: 106491.
- [6] ZENG Z G, MA Y, CHEN S, et al. Sulfur and lead isotopic compositions of massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems: implications for ore genesis and fluid circulation[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 155-171.
- [7] ZENG Z G, CHEN Z X, QI H Y. Two processes of anglesite formation and a model of secondary supergene enrichment of Bi and Ag in seafloor hydrothermal sulfide deposits[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2022, 10(1): 35.
- [8] ZENG Z G, WANG X Y, CHEN C T A, et al. Boron isotope compositions of fluids and plumes from the Kueishantao hydrothermal field off northeastern Taiwan: implications for fluid origin and hydrothermal processes[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 157: 59-66.
- [9] ZENG Z G, WANG X Y, QI H Y, et al. Arsenic and antimony in hydrothermal plumes from the Eastern Manus Basin, Papua New Guinea[J]. *Geofluids*, 2018, 1: 1-13.
- [10] ZENG Z G, WANG X Y, MURTON B J, et al. Dispersion and intersection of hydrothermal plumes in the Manus Back-Arc Basin, western Pacific[J]. *Geofluids*, 2020, 1: 4260806.
- [11] RONG K B, ZENG Z G, YIN X B, et al. Smectite formation in metalliferous sediments near the East Pacific Rise at 13°N[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 37(9): 67-81.
- [12] ZENG Z G, WANG X Y, ZHANG G L, et al. Formation of Fe-oxyhydroxides from the East Pacific Rise near latitude 13°N: evidence from mineralogical and geochemical data[J]. *Science in China: Series D*, 2008, 51(2): 206-215.
- [13] HUANG X, ZENG Z G, CHEN S, et al. Component characteristics of organic matter in hydrothermal barnacle shells from southwest Indian Ridge[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, 32(12): 60-67.
- [14] CHEN J B, ZENG Z G. Metasomatism of the peridotites from southern Mariana fore-arc: trace element characteristics of clinopyroxene and amphibole[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50(7): 1005-1012.
- [15] ZENG Z G, CHEN Z X, ZHANG Y X, et al. Geological, physical, and chemical characteristics of seafloor hydrothermal vent fields[J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2020, 38(4): 985-1007.
- [16] NAKAO S. Submarine hydrothermal activity in the Izu-Ogasawara Arc, western Pacific[J]. *Journal of the Sedimentological Society of Japan*, 1989, 31: 3-14.
- [17] ISHIBASHI J I, URABE T. Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the western Pacific [J]. *Tectonics and Magmatism*, 1995: 451-495.
- [18] GLASBY G P, IIZASA K, YUASA M, et al. Submarine hydrothermal mineralization on the Izu-Bonin Arc, south of Japan: an overview[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2000,

- 18(2): 141-176.
- [19] STÜBEN D, BLOOMER S H, TAÏBI N E, et al. First results of study of sulphur-rich hydrothermal activity from an island-arc environment: Esmeralda Bank in the Mariana Arc[J]. *Marine Geology*, 1992, 103(1/3): 521-528.
- [20] PATRICIA F, JAMES G, MICHAEL J. Volcanologic and tectonic evolution of the Kasuga seamounts, northern Mariana Trough: alvin submersible investigations[J]. *Journal of Volcanology & Geothermal Research*, 1997, 79: 277-311.
- [21] LUPTON J, BUTTERFIELD D, LILLEY M, et al. Submarine venting of liquid carbon dioxide on a Mariana Arc volcano[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(8): 1-20.
- [22] ROBERT E, EDWARD B, DAVID B, et al. Exploring the submarine ring of fire: Mariana Arc-western Pacific[J]. *Oceanography*, 2007, 20(4): 68-79.
- [23] 李江海, 牛向龙, 冯军. 现代海底热液微生物群落及其地质意义 [J]. *地球科学进展*, 2005, 20(7): 1-8.
- LI J H, NIU X L, FENG J. Modern seafloor hydrothermal microbial communities and their geological significance[J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(7): 1-8.
- [24] 曾志刚. 海底热液地质学 [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 436-473.
- ZENG Z G. Submarine Hydrothermal Geology[M]. Beijing: Science Press, 2011: 436-473.
- [25] LLANOS J, CAPASSO C, PARISI E, et al. Susceptibility to heavy metals and cadmium accumulation in aerobic and anaerobic thermophilic microorganisms isolated from deep-sea hydrothermal vents[J]. *Current Microbiology*, 2000, 41(3): 201-205.
- [26] CARY S C, SHANK T, STEIN J. Worms bask in extreme temperatures[J]. *Nature*, 1998, 391: 545-546.
- [27] 黄菊芳, 曾乐平, 周洪波. 深海热液喷口微生物对矿物元素行为的影响 [J]. *生态环境学报*, 2006, 15(1): 175-178.
- HUANG J F, ZENG L P, ZHOU H B. Influence of microorganisms in deep-sea hydrothermal vents on the behavior of mineral elements[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(1): 175-178.
- [28] 李冬玉, 黄建华. 微生物成矿的研究现状 [J]. *科技信息*, 2009, 7: 407-408.
- LI D Y, HUANG J H. The current achievements of microbial biomineralization[J]. *Science & Technology Information*, 2009, 7: 407-408.
- [29] FORIEL J, PHILIPPOT P, SUSINI J, et al. High-resolution imaging of sulfur oxidation states, trace elements, and organic molecules distribution in individual microfossils and contemporary microbial filaments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(7): 1561-1569.
- [30] FOUQUET Y, MARCOUX E. Lead isotope systematics in Pacific hydrothermal sulfide deposits[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1995, 100(B4): 6025-6040.
- [31] BJERKGAED T, COUSENS B L, FRANKLIN J M. The middle valley sulfide deposits, northern Juan de Fuca Ridge: radiogenic isotope systematics[J]. *Economic Geology*, 2000, 95(7): 1473-1488.
- [32] KIM J, LEE I, HALBACH P, et al. Formation of hydrothermal vents in the north Fiji Basin: sulfur and lead isotope constraints[J]. *Chemical Geology*, 2006, 233(3): 257-275.
- [33] SEAL R R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 61(1): 633-677.
- [34] 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.
- [35] AOYAMA S, NISHIZAWA M, TAKAI K, et al. Microbial sulfate reduction within the Iheya north subseafloor hydrothermal system constrained by quadruple sulfur isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 398: 113-126.
- [36] MCDERMOTT J M, ONO S, TIVEY M K, et al. Identification of sulfur sources and isotopic equilibria in submarine hot springs using multiple sulfur isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 160: 169-187.
- [37] 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.
- [38] HALBACH P E, HANSMANN W, KÖPPEL V, et al. Whole-rock and sulfide lead-isotope data from the hydrothermal Jade Field in the Okinawa back-arc trough[J]. *Mineralium Deposita*, 1997, 32: 70-78.
- [39] VERATI C, LANCELOT J, HÉKINIENR. Pb isotope study of black-smokers and basalts from Pito Seamount site (easter microplate)[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1): 45-63.
- [40] SEAL R R, ALPERS C N, RYE R O. Stable isotope systematics of sulfate minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2000, 40(1): 541-602.
- [41] 曾志刚, 秦蕴珊, 赵一阳, 等. 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 [J]. *海洋与湖沼*, 2000, 31(5): 518-529.
- ZENG Z G, QIN Y S, ZHAO Y Y, et al. Sulfur isotopic composition of seafloor surface hydrothermal sediments in the TAG hydrothermal field of Mid-Atlantic Ridge and its geological implications[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2000, 31(5): 518-529.
- [42] 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 Z G, JIANG F Q, ZHAI S K, 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.
- [43] 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.
- [44] COUSENS B L, BLENKINSOP J, FRANKLIN J M. Lead isotope systematics of sulfide minerals in the middle valley hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3(5): 1-16.
- [45] 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): 1-13.
- [46] HERZIG P M, HANNINGTON M D, ARRIBAS A. Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems[J]. *Mineralium Deposita*, 1998, 33: 226-237.
- [47] SHANKS W C, BISCHOFF J L, ROSENBAUER R J. Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200-350°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(11): 1977-1995.
- [48] SOLOMON M, EASTOE C J, WALSH J L, et al. Mineral deposits and sulfur isotope abundances in the Mount Read Volcanics between Que River and Mount Darwin, Tasmania[J]. *Economic Geology*, 1988, 83(7): 1307-1328.
- [49] PETER J M, SHANKS W C. Sulfur, carbon, and oxygen isotope variations in submarine hydrothermal deposits of Guaymas Basin, Gulf of California, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(5): 2025-2040.
- [50] ARNOLD M, SHEPPARD S M F. East Pacific Rise at latitude 21°N: isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1981, 56: 148-156.
- [51] GOLDBERGER M B, KAPLAN I R. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California[J]. *Marine Chemistry*, 1980, 9(2): 95-143.
- [52] BRUNNER B, BERNASCONI S M. A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(20): 4759-4771.
- [53] 吴世迎, 陈穗田, 张德玉, 等. 马里亚纳海槽海底热液活动和热液硫化物研究 [J]. *中国科学: B 辑*, 1991(2): 198-204.
- WU S Y, CHEN S T, ZHANG D Y, et al. Study of seafloor hydrothermal activity and hydrothermal sulfides in the Mariana Trough[J]. *Science in China: Series B*, 1991(2): 198-204.
- [54] 张德玉, 陈穗田, 王冠荣, 等. 马里亚纳海槽热液硅质烟囱矿物学及地球化学研究 [J]. *海洋学报*, 1992, 14(4): 61-68.
- ZHANG D Y, CHEN S T, WANG G R, et al. Mineralogical and geochemical study of hydrothermal siliceous chimney in the Mariana Trough[J]. *Haiyang Xuebao*, 1992, 14(4): 61-68.
- [55] 吴世迎, 白黎明, 吴军瑞. 马里亚纳海槽海底热液硫化物的同位素地球化学特征 [C]//中国质谱学会. 中国质谱学会第七届会员代表大会暨学术报告会议论文集. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2004: 2.
- WU S Y, BAI L M, WU J R. Stable isotope geochemistry of hydrothermal sulfides in Mariana Trough[C]//Chinese Mass Spectrometry Society. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*. Qingdao: First Institute of Oceanography, MNR, 2004: 2.
- [56] KAKEGAWA T, UTSUMI M, MARUMO K. Geochemistry of sulfide chimneys and basement pillow lavas at the southern Mariana Trough (12.55°N—12.58°N)[J]. *Resource Geology*, 2008, 58(3): 249-266.
- [57] HEIN J R, RONDE C E J d, KOSKI R A, et al. Layered hydrothermal barite-sulfide mound field, east Diamante Caldera, Mariana Volcanic Arc[J]. *Economic Geology*, 2014, 109: 2179-2206.
- [58] KNAACK D R, SULLIVAN K, BROWN D J, et al. Geochemical and mineralogical composition of ferromanganese precipitates from the southern Mariana Arc: evaluation, formation, and implications[J]. *Chemical Geology*, 2021, 568: 120132.
- [59] BLOOMER S H, STERN R J, SMOOT N C. Physical volcanology of the submarine Mariana and volcano arcs[J]. *Bulletin of Volcanology*, 1989, 51(3): 210-224.
- [60] 陈俊兵, 曾志刚. 马里亚纳南部前弧橄榄岩的岩石及矿物学: 对弧下地幔楔交代作用的指示 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2007, 27(1): 53-59.
- CHEN J B, ZENG Z G. Petrology and mineralogy of peridotites from the southern Mariana forearc: implications for the metasomatism of the mantle wedge under Mariana Arc[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2007, 27(1): 53-59.
- [61] STERN R J, FOUCH M J, KLEMPERER S L. An Overview of the Izu-Bonin-Mariana Subduction Factory [M]. Washington, D C : the American Geophysical Union, 2004: 175-222.
- [62] HAWKINS J W, LONSDALE P F, MACDOUGALL J D, et al. Petrology of the axial ridge of the Mariana Trough backarc spreading center[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 100(1): 226-250.
- [63] PEARCE J A, STERN R J, BLOOMER S H, et al. Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: implications for the nature and distribution of subduction components[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2005, 6(7): 1-27.
- [64] BAKER E T, EMBLEY R W, WALKER S L, et al. Hydrothermal activity and volcano distribution along the Mariana Arc[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2008, 113(B8): 1-16.

- [65] EMBLEY R W, BAKER E T, CHADWICK W W, et al. Explorations of Mariana Arc volcanoes reveal new hydrothermal systems[J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 2004, 85(4): 37-44.
- [66] LUPTON J E, LILLEY M D, BUTTERFIELD D A, et al. Liquid carbon dioxide venting at the Champagne Hydrothermal Site, NW Eifuku Volcano, Mariana Arc [C]//American Geophysical Union. Fall Meeting. Washington, D. C., 2004: V43F-08.
- [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] LEBAS M, LEMAITRE R, STRECKEISEN A, et al. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica diagram[J]. *Journal of Petrology*, 1986, 27(3): 745-750.
- [69] CHEN Z X, ZENG Z G, TAMEHE L S, et al. Magmatic sulfide saturation and dissolution in the basaltic andesitic magma from the Yaeyama Central Graben, southern Okinawa Trough[J]. *Lithos*, 2021, 106082(388/389): 1-14.
- [70] NASH W M, SMYTHE D J, WOOD B J. Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 507: 187-198.
- [71] MATJUSCHKIN V, BLUNDY J D, BROOKER R A. The effect of pressure on sulphur speciation in mid-to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2016, 171: 66-90.
- [72] JUGO P J, WILKE M, BOTCHARNIKOV R E. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses, implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 5926-5938.
- [73] FORTIN M A, RIDDLE J, DESJARDINS L Y, et al. The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 160: 100-116.
- [74] CHEN Z X, CHEN J B, TAMEHE L S, et al. Heavy copper isotopes in arc-related lavas from cold subduction zones uncover a sub-arc mantle metasomatized by serpentinite-derived sulfate-rich fluids[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2022, 127(10): 1-19.
- [75] 寇大明, 黄菲, 杨大勇, 等. 热硫化条件下温度对黄铁矿结晶生长的影响 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2010, 40(1): 104-108.
- KOU D M, HUANG F, YANG D Y, et al. Temperature influence on pyrite crystallization growth under conditions of thermal-sulfurization[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2010, 40(1): 104-108.
- [76] KEITH M, HÄCKEL F, HAASE K M, et al. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72: 728-745.
- [77] REICH M, DEDITIUS A, CHRYSSOULIS S, et al. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: a SIMS/EMPA trace element study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 104: 42-62.
- [78] 陈丽蓉, 石学法, 初凤友. 大西洋中脊热液黄铁矿的标型演化特征研究 [J]. *科学通报*, 1995(12): 1119-1121.
- CHEN L R, SHI X F, CHU F Y. Characterization of the typomorphic evolution of hydrothermal pyrite from the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995(12): 1119-1121.
- [79] 曹红. 西南和中印度洋洋脊热液硫化物的成矿作用研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- CAO H. Mineralization of hydrothermal sulfide on the southwest and central Indian Ridge [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [80] MASLENNIKOV V V, MASLENNIKOVA S P, LARGE R R, et al. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS)[J]. *Economic Geology*, 2009, 104(8): 1111-1141.
- [81] MARQUES A F A, BARRIGA F J A S, FOUQUET Y. Co/Ni ratio variation throughout the Rainbow hydrothermal system [C]//Society for Geology Applied to Mineral Deposits. Mineral exploration and sustainable development. Rotterdam, 2003: 143-146.
- [82] FOUQUET Y, CAMBON P, ETOUBLEAU J, et al. Geodiversity of Hydrothermal Processes along the Mid-Atlantic Ridge and Ultramafic-Hosted Mineralization: A New Type of Oceanic Cu-Zn-Co-Au Volcanogenic Massive Sulfide Deposit [M]. Washington, D C: the American Geophysical Union, 2010: 321-367.
- [83] HANNAH L J, MARK D, SVEN P, et al. Constraints on the behavior of trace elements in the actively-forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2018, 498: 45-71.
- [84] METZ S, TREFRY J H. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 2267-2279.
- [85] UEDA A, SAKAI H. Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(9): 1837-1848.
- [86] REES C E, JENKINS W J, MONTER J. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(4): 377-381.
- [87] OHOMOTO H, RYE R O. Isotopes of sulfur and carbon [J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 1979: 509-567.

- [88] OHMOTO H, LASAGA A C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(10): 1727-1745.
- [89] CANFIELD D E, TESKE A. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies[J]. *Nature*, 1996, 382(6587): 127-132.
- [90] OHMOTO H. Sulfur and carbon isotopes [J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 1997: 517-612.
- [91] ALT J C, SHANKS W C. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: serpentinization processes and microbial sulfate reduction[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1998, 103(B5): 9917-9929.
- [92] CANFIELD D E. Biogeochemistry of sulfur isotopes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, 43(1): 607-636.
- [93] ALT J C, SHANKS W C. Microbial sulfate reduction and the sulfur budget for a complete section of altered oceanic basalts, IODP hole 1256D (eastern Pacific)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 310(1): 73-83.
- [94] DING T, TAO C H, DIAS Á A, et al. Sulfur isotopic compositions of sulfides along the southwest Indian Ridge: implications for mineralization in ultramafic rocks[J]. *Mineralium Deposita*, 2021, 56(5): 991-1006.
- [95] 汪卫国. 现代大洋不同热液区地球化学特征及微生物成矿 [J]. *矿物学报*, 2011, 31(S1): 702-703.
WANG W G. Geochemical characteristics and microbial mineralization of different hydrothermal regions in modern oceans[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(S1): 702-703.
- [96] 冯军, 李江海, 牛向龙. 现代海底热液微生物群落及其地质意义 [J]. *地球科学进展*, 2005, 20(7): 732-739.
FENG J, LI X H, NIU X L. Research advances in hydrothermal vent microbial communities and its significance for geology. [J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(7): 732-739.
- [97] 刘洵, 赖潘民旺, 张敏, 等. 微生物-矿物相互作用: 机制与重金属固定效应 [J]. *环境化学*, 2023, 43(2): 1-16.
LIU X, LAI P M W, ZHANG M, et al. Microbe-mineral interactions: mechanisms and immobilization effect toward heavy metals[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 43(2): 1-16.
- [98] VERATI C, DONATO P, PRIEYR D, et al. Evidence of bacterial activity from micrometer-scale layer analyses of black-smoker sulfide structures (Pito Seamount Site, Easter microplate)[J]. *Chemical Geology*, 1999, 158(3): 257-269.
- [99] FORTIN D, SOUTHAM G, BEVERIDGE T J. Nickel sulfide, iron-nickel sulfide and iron sulfide precipitation by a newly isolated desulfotomaculum species and its relation to nickel resistance[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1994, 14(2): 121-132.
- [100] GORBY Y A, LOVLEY D R. Enzymatic uranium precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(1): 205-207.
- [101] DOE B R. Zinc, copper, and lead in mid-ocean ridge basalts and the source rock control on Zn/Pb in ocean-ridge hydrothermal deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(10): 2215-2223.
- [102] HANNINGTON M D. Volcanogenic massive sulfide deposits [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 47(5): 463-488.
- [103] WANG Y, HAN X, PETERSEN S, et al. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal precipitates from Kairei Hydrothermal Field, Central Indian Ridge[J]. *Marine Geology*, 2014, 354: 69-80.

Geochemical characteristics of pyrite from rocks in the NW Eifuku hydrothermal area of the Mariana Arc

LIU Jinfeng^{1,2}, ZENG Zhigang^{1,2*}, WANG Xiaoyuan¹, ZENG Zhibin³, YANG Xiaoshuang³, QI Haiyan¹

(1 Chinese Academy of Sciences/Key Laboratory of Marine Geology & Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences,

Qingdao 266071, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, College of Marine Sciences, Qingdao 266400, China;

3 Henan Fifth Geological Exploration Institute, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A slightly altered volcanic rock sample and the bearing pyrite near NW Eifuku hydrothermal vent in the northern part of the Mariana Arc were selected. The major elements of the sample were analyzed, the olivine and pyrite were observed by electronic microprobe, and the S-isotope of pyrite was investigated. In addition, the geochemical characteristics, origination, and microbial mineralization of the pyrite were scrutinized. Results show that the sample is basaltic andesite in lithology, and contains four types of pyrite in occurrence, namely pyrite in altered porphyritic crystals, in porphyritic fissure, in matrix, and in air bubbles. The last three types of pyrite are idiomorphic or semi-idiomorphic, and are the products of early hydrothermal activity, while the pyrite in altered porphyritic crystals are allotriomorphic and colloidal and the S/Fe ratio is greater than those of the other three types, indicating their low temperature origin due to temperature drop caused by the mixing of hydrothermal fluids with seawater. The $\delta^{34}\text{S}$ values of the four types of pyrite are negative ($-6.58\text{‰} \sim -19.60\text{‰}$), and some of the idiomorphic pyrite have iron oxide layer edges, indicating that those pyrites may have been affected by microbial action during its formation. In particular, the Co and Ni contents of pyrite in altered peridotite is significantly greater than those of other types of pyrite, indicating the influence by the change in hydrothermal fluid composition before and after alteration and the temperature drop due to hydrothermal fluid mixture with seawater, resulting in the easier entry of elements into the lattice of pyrite. The difference in the chemical element content between the core and the rim of pyrite might be caused by microbial action, while the effect of olivine alteration on the element content of pyrite was relatively small.

Key words: Mariana Arc hydrothermal vent; pyrite; trace element; microbial mineralization