

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.413>



中国台湾龟山岛热液自然硫中微观包体的元素富集特征

陈雪刚¹, 邱中炎², 段威^{1*}, 李小虎², 叶瑛^{1*}, 陈镇东³

1. 浙江大学海洋学院, 浙江舟山 316021

2. 国家海洋局第二海洋研究所海底科学重点实验室, 浙江杭州 310012

3. 台湾中山大学海洋地质与化学研究所, 台湾高雄 80424

摘要:台湾东北部的龟山岛浅海热液体系产生大量的热液自然硫。为了理解微量元素在自然硫中的富集规律和机制, 采用激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICPMS)对龟山岛自然硫进行了元素含量分析。结果显示, 硫磺基底仅含有 As、Se 和 Te 等岩浆脱气产生的挥发性亲铜元素, Fe、Mn、Co、Ni 等亲铁元素主要来自于安山岩基岩, 富集于富铁或含硅包体中。Al、Zn、Ba、Pb、La、Ce、Au、Ag 等元素显著富集于含硅包体中, 表明这些元素受硅酸盐矿物控制。富铜包体具有最高的 Hg、Pb、Zn 等亲铜元素的单位富集程度。首次对龟山岛热液自然硫中的微量元素分布进行了原位微区分析, 有助于理解微量元素在热液活动中的来源、分布和分配等地球化学行为。

关键词:海底热液; 亲铜元素; 微观包体; 富集机制; 硫化物; 地球化学。

中图分类号: P736

文章编号: 1000-2383(2018)05-1549-13

收稿日期: 2017-08-16

Elemental Enrichment in the Microscopic Inclusions of the Native Sulfur from Kueishantao Hydrothermal System, Taiwan, China

Chen Xuegang¹, Qiu Zhongyan², Duan Wei^{1*}, Li Xiaohu², Ye Ying^{1*}, Chen Chentung Arthur³

1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China

2. Key Laboratory of Submarine Geoscience, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

3. Department of Oceanography, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 80424, China

Abstract: The Kueishantao shallow-water hydrothermal system, offshore northeast Taiwan, discharges large amounts of native sulfur. In order to unveil the distribution of trace elements in the native sulfur, we analyzed the elemental contents of sulfur matrix and microscopic inclusions in the KST native sulfur by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). The results indicate that the sulfur matrix only contains volatile chalcophile elements such as As, Se, and Te, which are mainly originated from magma degassing. The siderophile elements including Fe, Mn, Co, and Ni are mainly contributed by the andesite host rock of the KST system. These elements are enriched in the Fe-rich and/or Si-bearing inclusions as various sulfides. Al, Zn, Ba, Pb, La, Ce, Au, and Ag were significantly enriched in Si-bearing inclusions, suggesting that the occurrence of these elements was mainly controlled by silicate particles. The Cu-rich inclusions contain higher per unit chalcophile elements (Hg, Pb, and Zn) than Fe-rich inclusions. The distribution of trace elements is analyzed in-situ in the KST native sulfur for the first time. This study will help to better understand the geochemical behaviors of trace elements during hydrothermal processes.

基金项目: 中国大洋矿产资源研究开发协会项目 (Nos. DY125-12-R-02, DY125-12-R-03, DY125-12-R-04, DY125-12-R-06); 中德海洋与极地领域合作重大项目“龟山岛浅海热液体系的生态环境效应研究”; 台湾迈向顶尖大学计划项目 (No. 03C0302).

作者简介: 陈雪刚(1983—), 男, 副教授, 博士, 主要从事海底热液地球化学的研究. ORCID: 0000-0002-9148-8309. E-mail: chenxg83@zju.edu.cn

*** 通讯作者:** 段威, ORCID: 0000-0003-3145-6986. E-mail: duanwei@zju.edu.cn; 叶瑛, E-mail: gsyeying@zju.edu.cn

引用格式: 陈雪刚, 邱中炎, 段威, 等. 2018. 中国台湾龟山岛热液自然硫中微观包体的元素富集特征. 地球科学, 43(5): 1549-1561.

Key words: seafloor hydrothermal system; chalcophile elements; microscopic inclusions; enrichment mechanism; sulfide; geochemistry.

海底热液体系是地球内部与表面交换热量和物质的通道(曾志刚,2011;黄威等,2016).海底热液喷出的富金属流体从海底喷出后,与海水混合接触运移,可以形成一系列的热液硫化物、含金属沉积物、铁锰结壳等热液矿产(李军等,2014;李小虎等,2014;席振铎等,2016;Wang *et al.*,2017),这些热液矿产中富含的 Cu、Zn、Au、Ag、Co、Ni、稀土等元素具有重要的经济价值(Kato *et al.*,2011;陶春辉等,2014;邱中炎等,2015;German *et al.*,2016).因此,研究金属元素在热液矿产中的来源、分布和分配等特征对寻找和开发热液矿产资源、探明热液体系中微量元素的地球化学行为等具有重要意义.

热液自然硫也是一种常见于浅海热液体系和海底火山的热液产物,一般由岩浆来源的 H_2S 和 SO_2 反应或火山气体冷凝而成(Zeng *et al.*,2007).世界上已经发现的热液自然硫产于劳海盆热液(Kim *et al.*,2011)、马努斯海盆(Gena *et al.*,2006;Craddock and Bach,2010)、第勒尼安海(Petersen *et al.*,2014)以及其他海底火山(de Ronde *et al.*,2011;Park *et al.*,2016).除了 S 之外,这些热液硫磺中还含有 Se、Te、As、Sb 等挥发性亲铜元素.这些亲铜元素是重要的贵金属配位体,常用于指示铂族元素的

成矿作用(Helmy *et al.*,2010;König *et al.*,2012).因此,研究挥发性亲铜元素在热液自然硫中的赋存状态和地球化学行为具有重要的理论价值.

位于台湾东北部外海的龟山岛浅海热液体系水深小于 30 m,其典型热泉“黄泉”喷出的黄色热液羽状流在龟山岛附近形成了大量的热液自然硫产物,如自然硫烟囱体、自然硫沉积物等.前人研究表明龟山岛热液自然硫的硫含量在 99% 以上,含有各种微量元素和稀土元素;硫由 H_2S 和 SO_2 反应生成,稀土元素和部分微量元素主要来自于热液对安山岩基岩的淋滤(刘长华等,2006;Zeng *et al.*,2007),部分金属元素来自于海水或岩浆(Zeng *et al.*,2011).在本研究中,我们采用激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICPMS)对龟山岛热液自然硫进行了原位微区分析,着重研究了自然硫中微观包体的元素含量,分析了微量元素尤其是挥发性亲铜元素、金属元素和稀土元素在硫磺基底和硫化物包体中的富集规律和机制.

1 龟山岛热液体系的地质背景

台湾东部外海的龟山岛浅海热液体系位于冲绳

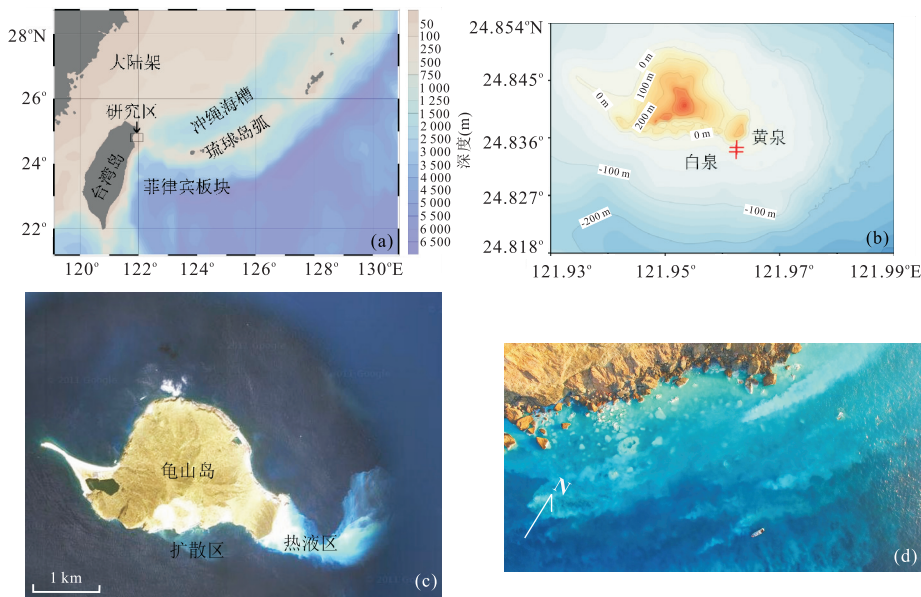


图 1 龟山岛浅海热液体系

Fig.1 Settings of Kueishantao shallow submarine hydrothermal system

据 Chen *et al.*(2016).a.龟山岛的地质背景;b.典型的龟山岛热液喷口黄泉和白泉的位置;c.龟山岛热液区的卫星图;d.无人机拍摄的龟山岛黄泉附近海域的高空航拍图

海槽与菲律宾板块之间(图 1a),是一个新生的弧后盆地型热液体系(郭富雯,2001;Chen *et al.*,2005a,2005b).由于菲律宾板块对亚欧板块的不断俯冲,冲绳海槽仍处于弧后扩张期,其强烈的构造—岩浆活动在龟山岛海域形成了一系列的热液喷口(Chen *et al.*,2001).在这些热液喷口中,黄泉(位置:24.834 89°N,121.962 10°E,深度:8 m)和白泉(位置:24.834 19°N,121.961 99°E,深度:13 m)分别是典型的相对高温泉和相对低温泉(图 1b).黄泉喷出的巨大热液羽状流(图 1c 和 1d)不仅对龟山岛海域的生态和环境造成重大影响(Peng *et al.*,2011;Jiang *et al.*,2014;Chen *et al.*,2018),还在喷口周围形成了硫磺砂沉积物、硫磺块、硫磺球、自然硫烟囱体等热液自然硫产物(Zeng *et al.*,2007,2011;刘长华等,2009).

2 样品与方法

2.1 采样

本文研究的龟山岛热液自然硫采集自 2011 年 5 月 25 日.潜水员下潜至黄泉喷口附近,采用聚乙烯样品袋直接采集喷口周围的硫磺沉积物.从图 2 可以看出,所得样品主要由黄色的硫磺块、黄色硫磺颗粒(直径约 2 mm)(Chen *et al.*,2005b;Zeng *et al.*,2011)、灰色颗粒(直径 1~2 mm)和安山岩碎屑组成.灰色颗粒的主要成分也是自然硫,其颜色差异可能是由于硫磺的表面修饰或不同的杂质(如 Se)含量造成的(Kargel *et al.*,1999).

2.2 实验方法

将龟山岛热液自然硫样品用去离子水洗净后,在105℃烘箱中过夜烘干.随后将硫磺块切片、打磨后制成厚度为 0.3 mm 的样品薄片.在德国基尔大学地球科学系 Dieter Garbe-Schönberg 实验室采用 Agilent 7500s 四极杆 ICPMS 偶联 GeolasPro 193 nm准分子激光剥蚀系统对制得的薄片样品进行原位微区分析(Garbe-Schönberg and Müller,2014;Sobolev *et al.*,2016).首先利用仪器内置的光学显微镜对样品薄片进行观察,以掌握样品的微观形貌并确定激光剥蚀的位置(图 3).随后对样品进行激光剥蚀分析,测试条件为:ICPMS 正向功率 1 500 W,使用氦气 1.0 L·min⁻¹+氢气 14 mL·min⁻¹为载气,停留时间 10 ms;激光剥蚀系统:激光波长 193 nm,激光频率 10 Hz,背景测量时间 20 s,样品测量时间 20~22 s;针对样品中的微观包体,激光剥蚀直径为 10 μm,能量密度为 3.5 J·cm⁻²;针对

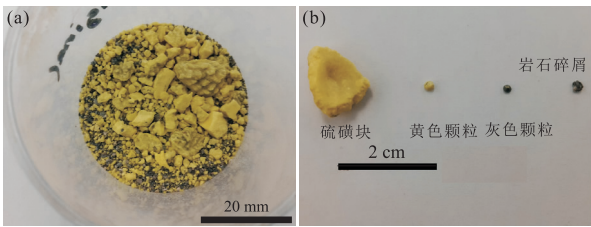


图 2 本文研究的龟山岛热液硫磺照片
Fig.2 Pictures of the studied Kueishantao native sulfur
a.龟山岛黄泉附近采集的热液自然硫沉积物;b.自然硫沉积物的主要组成

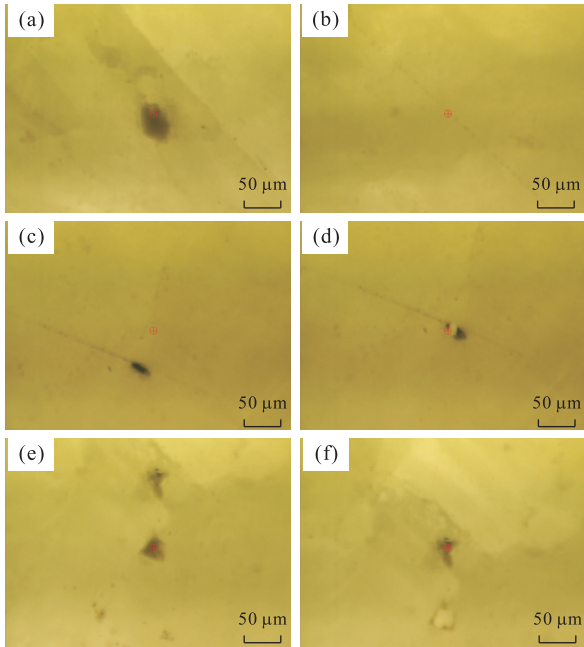


图 3 台湾龟山岛热液自然硫中微观包体的光学显微镜观察
Fig.3 Transmitted light microscopy images of Kueishantao native sulfur

a.球形包体;b.线状包体;c.脉状包体;d.包体 c 被激光剥蚀后;e.片状包体;f.包体 e 被激光剥蚀后.图中的黄色基底为硫磺,带十字的红色圆圈为激光剥蚀指针

硫磺基底,剥蚀直径为 50 μm,能量密度为 3.5 J·cm⁻².采用 NIST610 为标准样品对仪器的信号稳定性进行监控.在不同的剥蚀直径和能量密度下,仪器对 NIST610 的信号与直径×直径×能量密度成正比,表明仪器在测试过程中保持了较高的稳定度(表 1).通过标准样品测试和重复样测试,得到仪器的测量误差<30%.

此外,我们还利用 Agilent 7500s 四极杆 ICPMS 和岛津 XRF-1800 X 射线荧光光谱仪(XRF)对龟山岛自然硫样品的主要元素和微量元素含量进行了全岩分析.ICPMS 测试流程按照 Garbe-Schönberg(1993)的方法进行,通过空白样、重复样

表 1 本研究中所用外标 NIST610 在不同能量密度和剥蚀直径下的元素同位素信号响应值
Table 1 The signals of NIST610 under different energy densities and spot sizes

| 能量密度 | 7.0 J · cm ⁻² | | | 3.5 J · cm ⁻² | | 7.0 J · cm ⁻² | | | | | |
|-------------------|--------------------------|-------------|-------------|--------------------------|-----------|--------------------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| 斑束直径 | 50 μm | | | 10 μm | | 30 μm | | | 50 μm | | |
| 同位素 | 001N610 | 002N610 | 003N610 | 050N610 | 051N610 | 052N610 | 053N610 | 054N610 | 055N610 | 056N610 | 057N610 |
| ²⁷ Al | 10 632 795 | 10 506 287 | 10 646 829 | 199 557 | 200 659 | 2 428 744 | 2 386 419 | 3 726 995 | 3 713 084 | 9 826 536 | 9 502 382 |
| ²⁸ Si | 162 307 728 | 155 150 416 | 154 058 645 | 2 751 663 | 2 718 086 | 34 904 917 | 34 989 671 | 53 574 904 | 53 346 137 | 142 436 893 | 137 321 484 |
| ³⁴ S | 4 410 712 | 3 948 325 | 3 901 281 | 876 66 | 84 585 | 993 148 | 1043 368 | 1 637 267 | 1 552 397 | 4 420 334 | 4 079 054 |
| ⁵⁵ Mn | 1 751 111 | 1 645 997 | 1 612 647 | 27 285 | 28 026 | 355 690 | 357 967 | 564 389 | 554 986 | 1 460 432 | 1 437 729 |
| ⁵⁷ Fe | 1 656 012 | 1 587 383 | 1 581 955 | 28 178 | 27 234 | 332 996 | 327 048 | 545 207 | 529 867 | 1 458 480 | 1 413 498 |
| ⁵⁹ Co | 1 171 282 | 1 135 959 | 1 133 812 | 19 756 | 19 321 | 247 491 | 240 552 | 388 900 | 384 056 | 1 009 779 | 979 989 |
| ⁶⁰ Ni | 969 011 | 915 883 | 928 465 | 15 861 | 16 708 | 199 408 | 200 377 | 316 046 | 312 797 | 828 768 | 818 615 |
| ⁶³ Cu | 885 702 | 867 955 | 853 270 | 14 931 | 15 038 | 183 530 | 190 502 | 292 376 | 292 010 | 767 697 | 740 559 |
| ⁶⁶ Zn | 670 471 | 665 524 | 655 005 | 11 408 | 11 214 | 142 657 | 143 449 | 226 623 | 233 240 | 589 640 | 576 817 |
| ⁷⁵ As | 159 010 | 151 982 | 160 404 | 2 849 | 2 796 | 33 810 | 33 090 | 53 751 | 51 850 | 137 615 | 134 431 |
| ⁸² Se | 155 664 | 145 877 | 145 912 | 0 | 230 | 31 981 | 30 969 | 56 982 | 50 634 | 127 650 | 136 045 |
| ¹⁰⁷ Ag | 769 893 | 716 834 | 719 986 | 11 140 | 11 661 | 143 017 | 143 766 | 230 016 | 228 046 | 604 932 | 594 448 |
| ¹²¹ Sb | 931 607 | 859 698 | 852 742 | 14 412 | 14 987 | 182 821 | 181 167 | 279 544 | 285 044 | 748 600 | 732 489 |
| ¹²⁵ Te | 492 268 | 469 798 | 455 714 | 7 070 | 9 226 | 101 164 | 94 766 | 154 126 | 155 190 | 409 696 | 394 576 |
| ¹³⁸ Ba | 3 279 020 | 3 134 210 | 3 108 120 | 48 560 | 48 624 | 663 454 | 654 277 | 1 041 296 | 1 034 534 | 2 726 525 | 2 682 136 |
| ¹³⁹ La | 2 814 125 | 2 715 626 | 2 720 385 | 41 467 | 41 989 | 589 531 | 579 519 | 914 440 | 907 436 | 2 399 787 | 2 385 088 |
| ¹⁴⁰ Ce | 3 436 999 | 3 207 732 | 3 159 180 | 48 852 | 48 825 | 667 000 | 655 531 | 1 058 299 | 1 039 935 | 2 765 167 | 2 713 024 |
| ¹⁹⁷ Au | 28 130 | 25 946 | 26 177 | 432 | 414 | 5 394 | 5 386 | 8 504 | 8 453 | 22 343 | 22 117 |
| ²⁰² Hg | 1 624 | 914 | 927 | 0 | 0 | 0 | 0 | 356 | 405 | 870 | 808 |
| ²⁰⁸ Pb | 1 777 300 | 1 699 781 | 1 747 724 | 26 392 | 27 631 | 349 919 | 340 576 | 549 837 | 548 429 | 1 469 798 | 1 446 846 |

和标准样品 (AGV-2 和 JCP-1) 分析控制测试的准度和精度,测量的标准误差<5%.由于缺乏对应的标准品,我们采用了空白样和重复样控制 XRF 测试的精度和准度,测量的误差<10%.

2.3 数据分析

本文采用 GLITTER 软件 (Macquarie Research Ltd.) 进行数据信号分析和解释.由于目前尚无相关的自然硫标准样品,本文采用以下方法计算样品中的元素含量:(1)将所得元素同位素的信号值扣除相应的背景值,得到每种同位素的每秒计数值 (CPS);(2)假定样品中元素的同位素丰度与其自然丰度相同,通过以下公式计算元素的 CPS 值:元素 CPS=同位素 CPS/同位素自然丰度.(3)假定在激光剥蚀及元素探测过程中元素的分馏效应较弱,则元素浓度为:元素浓度=元素 CPS/总元素 CPS.(4)可能的误差:由于本文没有分析 Mg、Cl、O、Ca 等元素 (尽管这些元素在龟山岛自然硫中的含量极低) (Zeng *et al.*, 2007, 2011), 因此计算所得的元素含量可能会偏高;由于样品中残留的 Cl 与氦气载气电离将产生 ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺, As 含量将会明显偏高;由于受到 ¹⁶O¹⁸O⁺、⁸²Kr 和 ⁸¹Br¹H 等物质的干扰, ³⁴S 和 ⁸²Se 的信号值也会偏高.通过分析仪器的背景值,得到元素的测定限为:Al 5×10⁻⁶, S 7.8%, Mn 5×

10⁻⁶, Fe 10×10⁻⁶, Co、Ni、Cu、Zn 5×10⁻⁶, As 6×10⁻⁶, Se 20×10⁻⁶, Sb 4×10⁻⁶, Te 30×10⁻⁶, Ba 3×10⁻⁶, La 和 Ce 2×10⁻⁶, Hg 10×10⁻⁶, Pb 5×10⁻⁶, Ag 1×10⁻⁶, Au 0.5×10⁻⁶.

采用 SPSS 软件 (Windows 版本 19.0) 对龟山岛自然硫的微区分析数据进行主成分分析,采用 R 语言 (3.4.2) 通过 Pearson 相关系数检验元素之间的双侧相关显著水平,研究元素之间的聚类关系并从而判断其可能的来源和地球化学行为.

3 结果

3.1 显微镜观察

本文采用 LA-ICPMS 内置的光学显微镜对样品中的微观包体进行了观察.如图 3 所示,龟山岛自然硫主要由黄色的硫磺基底组成,其间不规则地分布了灰色—黑色的微观包体.大部分包体为球形微粒,直径在 5~30 μm;有些包体形成了不连续的脉状或线状包体组合,其宽度一般小于 10 μm,长度在 50~200 μm.本文对包体进行激光剥蚀后,剥蚀部分包体完全消失,表明激光剥蚀可以将所剥蚀部位的元素完全电离化.由于微观包体与硫磺基底具有明

表 2 龟山岛热液自然硫的元素含量

| Table 2 Elemental contents of the native sulfur aggregates from Kueishantao | | | | | | | | | | |
|---|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 元素 | 方法 | 单位 | 样 1 | 样 2 | 样 3 | 样 4 | 样 5 | 样 6 | 样 7 | 检出限 |
| S | | % | 99.18 | 99.09 | 98.69 | 99.20 | 99.34 | 99.04 | 98.96 | 1.8 |
| Mg | XRF | 10 ⁻⁶ | 2 450 | 2 265 | 133 | 176 | 54 | 239 | 270 | 30 |
| Se | | 10 ⁻⁶ | 410 | 236 | 196 | 197 | 212 | 186 | 181 | 30 |
| As | | 10 ⁻⁶ | 394 | 245 | 325 | 363 | 220 | 286 | 198 | 90 |
| Si | | 10 ⁻⁶ | 394 | 1 000 | 410 | 270 | 220 | 310 | 310 | 60 |
| Fe | | 10 ⁻⁶ | 308 | 1 988 | 2 300 | 891 | 692 | 888 | 892 | 45 |
| Al | | 10 ⁻⁶ | 259 | 567 | 220 | 190 | 160 | 270 | 270 | 45 |
| Co | | 10 ⁻⁶ | 18.3 | 25.3 | 24.3 | 37.4 | 24.8 | 32.3 | 21.5 | 0.2 |
| Ni | ICPMS | 10 ⁻⁶ | 28.8 | 29.7 | 30.3 | 32.5 | 30.7 | 33.6 | 28.5 | 0.1 |
| Cu | | 10 ⁻⁶ | 33.2 | 42.4 | 51.5 | 46.3 | 54.8 | 55.5 | 43.0 | 0.2 |
| Zn | | 10 ⁻⁶ | 47.1 | 77.5 | 46.5 | 72.6 | 60.1 | 73.4 | 56.9 | 0.3 |
| Sb | | 10 ⁻⁶ | 1.56 | 0.741 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.02 |
| Ba | | 10 ⁻⁶ | 352 | 379 | 279 | 308 | 393 | 318 | 268 | 1 |
| La | | 10 ⁻⁶ | 16.5 | 22.8 | 23.5 | 20.5 | 18.9 | 17.6 | 15.5 | 0.05 |
| Ce | | 10 ⁻⁶ | 30.6 | 42.4 | 44.6 | 41.3 | 40.6 | 35.9 | 33.2 | 0.1 |
| Pb | | 10 ⁻⁶ | 10.0 | 9.68 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.02 |

注:n.d.代表没有检测到信号.

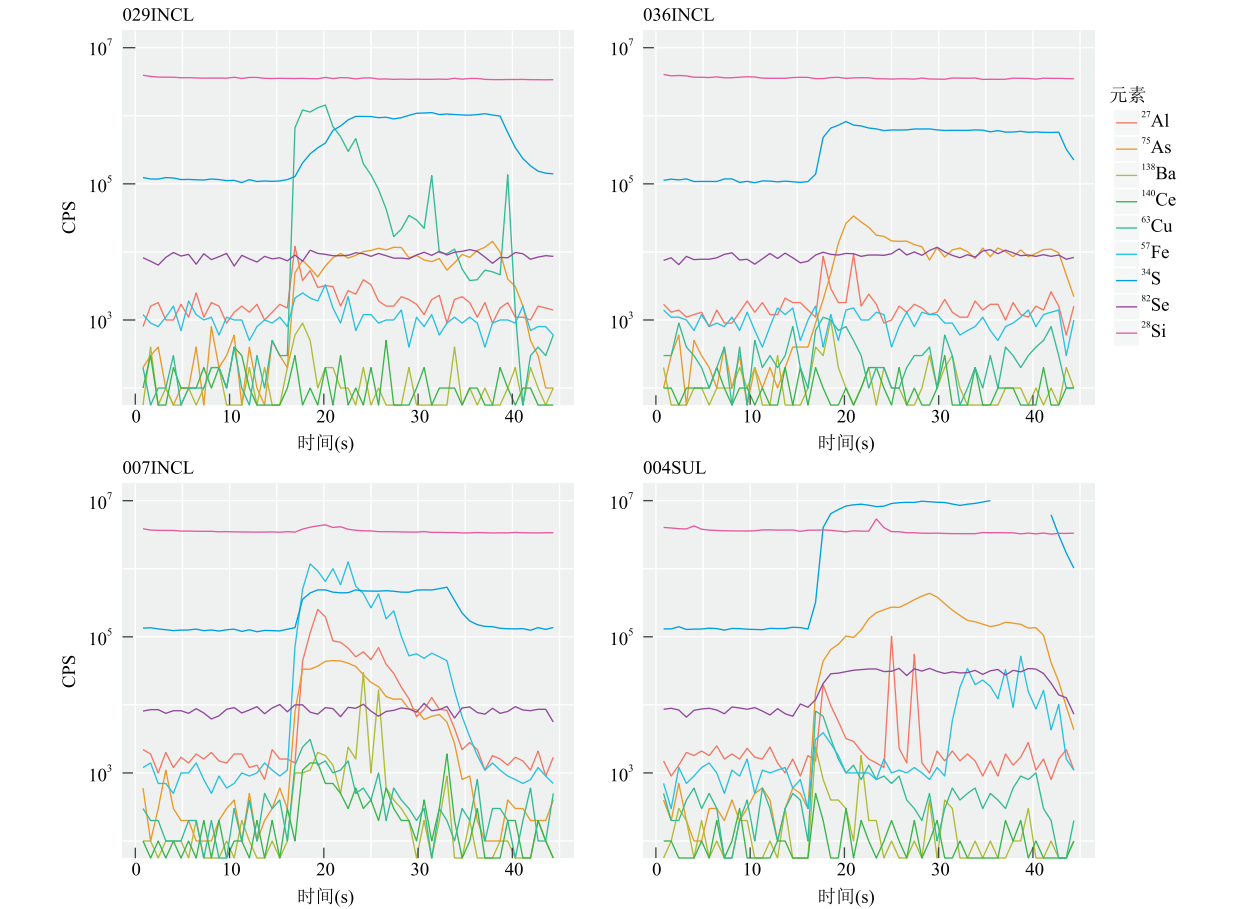


图 4 龟山岛热液自然硫中代表性包体(007INCL,029INCL,036INCL)和硫磺基底(004SUL)的 LA-ICPMS 信号图
Fig.4 The time-resolved LA-ICPMS profiles of typical inclusions (007INCL, 029INCL, 036INCL) and sulfur matrix (004SUL)

显不同的特征,需要对包体进行原位 LA-ICPMS 分析以研究元素在微观包体中的含量和富集机制.

3.2 热液自然硫的元素含量组成
龟山岛热液自然硫的元素含量如表2所示,其

表 3 龟山岛热液硫磺中硫磺基质 (SUL) 和微观包体 (INCL) 的激光剥蚀 ICP-MS 结果
Table 3 Laser ablation ICP-MS results for sulfur matrix (SUL) and microscopic inclusions (INCL) in the native sulfur aggregates from Kueishantao

| 样品 | 类型 | Al | Si | S (%) | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | As | Se | Sb | Te | Ba | La | Ce | Hg | Pb | Ag | Au |
|---------|----|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|
| 004SUL | 基底 | 31 | b.d.l. | 99.4 | 9 | 2103 | 5 | b.d.l. | b.d.l. | b.d.l. | 1067 | 1189 | 132 | 1150 | b.d.l. | b.d.l. | b.d.l. | 90 | b.d.l. | 1.9 | b.d.l. |
| 005SUL | 基底 | 12 | b.d.l. | 99.6 | b.d.l. | 26 | b.d.l. | 86 | b.d.l. | b.d.l. | 1151 | 1237 | 130 | 1196 | b.d.l. | b.d.l. | b.d.l. | 74 | n.d. | 1.2 | b.d.l. |
| 006SUL | 基底 | 8 | 466 | 99.5 | b.d.l. | n.d. | 7 | b.d.l. | b.d.l. | 9 | 1138 | 1394 | 219 | 1286 | b.d.l. | 5.0 | 50.5 | 72 | b.d.l. | b.d.l. | b.d.l. |
| 007INCL | 含硅 | 2295 | 8072 | 18.2 | 1640 | 778557 | 102 | 119 | 33 | 74 | 783 | 81 | 908 | 289 | 182 | 10.5 | 14.6 | 519 | 64 | 1.4 | b.d.l. |
| 008INCL | 含硅 | 1893 | 8239 | 37.2 | 2546 | 575878 | 133 | 197 | 41 | 92 | 976 | 408 | 1360 | 365 | 32 | 4.3 | 22.4 | 688 | 96 | 1.4 | b.d.l. |
| 009INCL | 富铁 | 396 | n.d. | 20.5 | 275 | 791654 | 75 | 101 | 168 | 10 | 716 | 148 | 617 | 221 | 400 | 0.5 | n.d. | 345 | 13 | b.d.l. | b.d.l. |
| 010INCL | 富铁 | 2468 | n.d. | 32.3 | 7538 | 660689 | 167 | 295 | 728 | 191 | 902 | n.d. | 564 | 670 | 43 | 118.8 | 293.6 | 320 | 236 | 1.0 | n.d. |
| 011INCL | 富铁 | 1510 | n.d. | 52.3 | 1343 | 435803 | 61 | 127 | 530 | 214 | 1486 | 330 | 913 | 924 | 88 | 5.8 | 21.1 | 662 | 114 | 1.3 | n.d. |
| 012INCL | 富铁 | 429 | n.d. | 15.8 | 652 | 834030 | 1009 | 4681 | 437 | 23 | 324 | n.d. | 103 | 127 | 3 | b.d.l. | b.d.l. | 58 | 70 | b.d.l. | b.d.l. |
| 013INCL | 富铜 | 40 | n.d. | 97.5 | n.d. | 4199 | 5 | b.d.l. | 17738 | 241 | 615 | 782 | 73 | 535 | 30 | n.d. | b.d.l. | 139 | 108 | n.d. | b.d.l. |
| 014INCL | 富铜 | 104 | n.d. | 97.5 | n.d. | 5041 | n.d. | 11 | 18628 | 229 | 460 | n.d. | 39 | 493 | 16 | n.d. | n.d. | 162 | 111 | n.d. | 1.1 |
| 015INCL | 富铁 | 631 | n.d. | 90.1 | 100 | 87539 | 68 | 110 | 121 | 43 | 2283 | 909 | 465 | 985 | 15 | n.d. | n.d. | 361 | 25 | b.d.l. | n.d. |
| 016INCL | 含硅 | 7922 | 17399 | 80.4 | 676 | 153399 | 67 | 58 | 477 | 1687 | 1435 | 905 | 314 | 1008 | 2071 | 31.7 | 157.3 | 281 | 436 | 1.5 | n.d. |
| 017INCL | 含硅 | 1450 | 17839 | 61.6 | 1258 | 351545 | 194 | 256 | 462 | 68 | 1720 | 777 | 805 | 874 | 210 | 4.8 | 11.9 | 437 | 62 | b.d.l. | b.d.l. |
| 018INCL | 富铁 | 15769 | n.d. | 90.5 | 321 | 75590 | 37 | 32 | 200 | 11 | 910 | 871 | 102 | 748 | 5 | n.d. | n.d. | 110 | 45 | n.d. | n.d. |
| 019INCL | 富铁 | 190 | n.d. | 19.2 | 5744 | 795143 | 37 | 26 | 336 | 128 | 1483 | 124 | 1971 | 769 | 10 | b.d.l. | b.d.l. | 1352 | 55 | 4.5 | n.d. |
| 020INCL | 富铁 | 27 | n.d. | 51.3 | 169 | 484445 | 295 | 117 | 450 | 90 | 404 | 749 | 88 | 292 | 23 | 2.6 | 13.1 | 30 | 57 | n.d. | n.d. |
| 021INCL | 富铁 | 2563 | n.d. | 94.7 | 245 | 44545 | 46 | 68 | 115 | 18 | 1267 | 925 | 216 | 644 | 210 | 5.5 | 3.2 | 110 | 33 | n.d. | b.d.l. |
| 022INCL | 富铁 | 12122 | n.d. | 93.7 | 841 | 25904 | 49 | 125 | 427 | 1633 | 731 | 1439 | 126 | 1170 | 3754 | 110.8 | 880.4 | 76 | 498 | 13.0 | n.d. |
| 023INCL | 富铁 | 1359 | n.d. | 67.9 | 2657 | 310704 | 72 | 77 | 452 | 95 | 1330 | 477 | 342 | 768 | 61 | 27.2 | 2.3 | 293 | 90 | 4.0 | b.d.l. |
| 024INCL | 富铜 | 220 | n.d. | 90.9 | 30 | 1955 | b.d.l. | 15 | 86068 | 124 | 685 | 659 | 43 | 546 | 23 | b.d.l. | n.d. | 109 | 509 | 6.0 | n.d. |
| 025INCL | 富铜 | 103 | n.d. | 87.2 | 15 | 2643 | b.d.l. | 17 | 122564 | 154 | 417 | 892 | b.d.l. | 600 | 16 | 3.6 | 4.9 | 104 | 151 | 2.0 | 0.7 |
| 026INCL | 富铁 | 520 | n.d. | 29.9 | 968 | 692239 | 121 | 105 | 1333 | 39 | 1627 | 234 | 1306 | 452 | 7 | b.d.l. | n.d. | 1001 | 22 | n.d. | b.d.l. |
| 027INCL | 富铁 | 632 | n.d. | 17.3 | 644 | 820812 | 81 | 58 | 1184 | 23 | 1220 | b.d.l. | 915 | 138 | b.d.l. | b.d.l. | n.d. | 712 | 12 | 1.1 | b.d.l. |
| 028INCL | 富铜 | 820 | n.d. | 82.0 | 21 | 18057 | 14 | 91 | 158756 | 84 | 496 | n.d. | 47 | 452 | 155 | 5.2 | n.d. | 154 | 129 | 1.6 | n.d. |
| 029INCL | 富铜 | 324 | n.d. | 85.1 | 16 | 5369 | b.d.l. | n.d. | 139914 | 250 | 724 | 1111 | 94 | 316 | 38 | b.d.l. | n.d. | 223 | 281 | n.d. | 2.3 |
| 030INCL | 富铜 | 133 | n.d. | 82.2 | 105 | 2945 | 8 | 9 | 173482 | 173 | 432 | 48 | 58 | 466 | 29 | n.d. | 4.3 | 81 | 178 | 7.5 | n.d. |
| 031INCL | 含硅 | 4585 | 437 | 95.1 | 253 | 38151 | 13 | 47 | 130 | 77 | 1468 | 301 | 404 | 619 | 121 | 5.2 | 15.8 | 330 | 39 | 1.6 | b.d.l. |
| 032INCL | 含硅 | 7561 | 7662 | 52.0 | 1142 | 454979 | 269 | 318 | 914 | 88 | 1228 | 405 | 425 | 410 | 304 | 25.2 | 57.4 | 398 | 100 | b.d.l. | n.d. |
| 033INCL | 富铁 | 7105 | n.d. | 94.9 | 414 | 33867 | 55 | 38 | 325 | 63 | 1725 | 1262 | 1217 | 1053 | 146 | 9.4 | 53.5 | 253 | 31 | n.d. | 0.9 |
| 034INCL | 含硅 | 13414 | 57490 | 58.2 | 671 | 331441 | 377 | 784 | 3447 | 242 | 649 | n.d. | 457 | 1936 | 1439 | 122.5 | 12.7 | 544 | 1977 | 112.9 | 61.5 |
| 035INCL | 含硅 | 2184 | 57254 | 73.7 | 460 | 195693 | 486 | 228 | 1039 | 63 | 521 | 703 | 178 | 666 | 118 | 4.5 | 26.2 | 189 | 58 | n.d. | 13.2 |
| 036INCL | 基底 | 80 | n.d. | 99.6 | n.d. | 97 | n.d. | n.d. | b.d.l. | n.d. | 1517 | 1011 | 170 | 1047 | b.d.l. | n.d. | b.d.l. | 111 | n.d. | 25.3 | 0.8 |
| 037INCL | 富铁 | 1510 | n.d. | 85.1 | 20 | 137145 | b.d.l. | 18 | 2648 | 138 | 942 | 1239 | 224 | 819 | 154 | n.d. | 241.1 | 156 | 38 | 67.2 | b.d.l. |
| 038INCL | 富铁 | 5245 | n.d. | 95.4 | 193 | 31485 | 13 | 14 | 2398 | 92 | 1177 | 484 | 223 | 934 | 112 | 7.1 | 14.2 | 194 | 58 | b.d.l. | b.d.l. |
| 039INCL | 含硅 | 1824 | 2347 | 23.5 | 2093 | 659334 | 878 | 799 | 880 | 127 | 670 | b.d.l. | 494 | 370 | 27 | 27.0 | 27.2 | 149 | 92 | 7.4 | b.d.l. |
| 040INCL | 含硅 | 3589 | 53765 | 92.2 | 125 | 7955 | 18 | 843 | 2091 | 300 | 657 | 250 | 286 | 828 | 1075 | 288.4 | 1659.8 | n.d. | 53 | 234.8 | 14.7 |
| 041INCL | 富铁 | 660 | n.d. | 95.5 | 127 | 42084 | 25 | 6 | 107 | b.d.l. | 472 | 379 | 89 | 472 | 19 | 29.0 | b.d.l. | 164 | 28 | 17.2 | 2.4 |
| 042INCL | 含硅 | 6612 | 5048 | 93.8 | 432 | 21330 | b.d.l. | 8 | 591 | 355 | 891 | 872 | 114 | 1178 | 7602 | 99.3 | 950.4 | n.d. | 321 | 93.8 | 9.9 |
| 043INCL | 富铁 | 1312 | n.d. | 97.0 | 18 | 21865 | 15 | 31 | 56 | 23 | 1237 | 1056 | 196 | 1016 | 88 | n.d. | 2.2 | 164 | 43 | 1.9 | b.d.l. |
| 044INCL | 富铜 | 589 | n.d. | 95.9 | 81 | 4529 | 9 | 6 | 34162 | 77 | 206 | 85 | 23 | 300 | 20 | 5.6 | 5.5 | 135 | 36 | b.d.l. | n.d. |
| 045INCL | 富铜 | 218 | n.d. | 94.1 | 38 | 2856 | n.d. | n.d. | 54305 | 99 | 338 | 150 | 33 | 392 | 12 | n.d. | n.d. | 241 | 92 | 2.3 | n.d. |
| 046INCL | 含硅 | 643 | 1147 | 95.7 | 9 | 28553 | 9 | 148 | 9029 | 124 | 292 | 492 | 49 | 491 | 39 | 16.9 | 374.3 | 121 | 125 | 17.8 | 1.7 |
| 047INCL | 含硅 | 1496 | 34583 | 21.3 | 396 | 745347 | 131 | 186 | 2332 | 74 | 595 | 179 | 419 | 274 | 68 | b.d.l. | b.d.l. | 378 | 28 | 1.5 | n.d. |
| 048INCL | 富铁 | 286 | n.d. | 12.7 | 480 | 870152 | 11 | 84 | 378 | 429 | 196 | 134 | 138 | 135 | 16 | b.d.l. | b.d.l. | 158 | 62 | 1.4 | b.d.l. |
| 049INCL | 富铁 | 6086 | n.d. | 65.5 | 1172 | 323895 | 397 | 101 | 882 | 166 | 2606 | 633 | 462 | 608 | 275 | 16.6 | 449.5 | 255 | 116 | 1.7 | n.d. |

注:除了S,其他元素单位为10⁻⁶,b.d.l.代表低于检测限;n.d.代表没有检测到信号。

主要元素组成为单质硫,含量在 99% 以上.其他元素含量都在 1% 以下;挥发性亲铜元素中,Se 的含量为 $196 \times 10^{-6} \sim 410 \times 10^{-6}$,As 的含量为 $198 \times 10^{-6} \sim 394 \times 10^{-6}$,Sb 的含量较低,为 $0.74 \times 10^{-6} \sim 1.56 \times 10^{-6}$.热液自然硫中的金属元素包括:Fe 含量 $308 \times 10^{-6} \sim 1\,988 \times 10^{-6}$,Co 含量 $18.3 \times 10^{-6} \sim 37.4 \times 10^{-6}$,Cu 含量 $33 \times 10^{-6} \sim 56 \times 10^{-6}$,Zn 含量 $47 \times 10^{-6} \sim 78 \times 10^{-6}$.重金属元素包括 Ba 和 Pb,其含量分别为 $268 \times 10^{-6} \sim 379 \times 10^{-6}$ 和 10×10^{-6} 左右.此外,自然硫中还出现了稀土元素,La 和 Ce 的含量分别为 $15.5 \times 10^{-6} \sim 23.5 \times 10^{-6}$ 和 $30.6 \times 10^{-6} \sim 44.6 \times 10^{-6}$,La/Ce 比接近球粒陨石的对应比值 ($0.39 \sim 0.44$) (McDonough and Sun, 1995).

为了研究这些元素在热液自然硫中的富集特征,我们对龟山岛热液自然硫进行了 LA-ICPMS 原位微区分析.典型的 LA-ICPMS 检测曲线如图 4 所示,可见在激光剥蚀过程中,各种元素的信号相继被检测到.例如在 007INCL 包体中,当激光开始剥蚀时, ^{57}Fe 等金属元素的信号急剧升高,而 ^{34}S 的信号升高至稳定水平,说明此时激光剥蚀遇到了一个含铁硫化物包体.随着激光剥蚀的继续进行, ^{57}Fe 的信号缓慢下降,而 ^{34}S 的信号继续维持在较高水平,表明此时包体已被剥蚀,激光剥蚀遇到了硫磺基底.在硫磺基底(004SUL)中, ^{28}Si 、 ^{138}Ba 、 ^{140}Ce 在激光剥蚀过程中与背景值相似,说明这些元素在硫磺基底中含量较低. ^{75}As 和 ^{82}Se 随 ^{34}S 的信号而变,表明这些挥发性亲铜元素富集于硫磺基底中.在激光剥蚀过程中,偶有 ^{28}Si 、 ^{57}Fe 以及 ^{63}Cu 的微弱信号出现,可能是遇到了更为微小的纳米包体 (Wohlgemuth-Ueberwasser *et al.*, 2015).此外,经过 2 次激光剥蚀的包体 036INCL 的 LA 信号接近于硫磺基底,表明激光可以将这些微观包体完全剥蚀电离化.

经过对这些 LA-ICPMS 信号的软件计算,龟山岛自然硫微观包体的元素含量如表 3 所示.大部分包体由 S、Fe ($0.2\% \sim 87.0\%$, 平均值 28.4%) 和 Cu ($33 \times 10^{-6} \sim 17.3\%$, 平均值 2%) 组成,表明这些包体主要为硫化物,如 FeS_2 、 Cu_2S 、 CuS 和 CuFeS_2 等 (Herzig and Hannington, 1995).其他微量元素包括:(1)挥发性亲铜元素:As, Se, Te, Sb 和 Hg 等,其平均元素含量均在 300×10^{-6} 以上,表现为 $\text{As} > \text{Te} > \text{Se} > \text{Sb} > \text{Hg}$.(2)Al 和 Si:Al 的平均含量为 $2\,830 \times 10^{-6}$;Si 仅在部分包体中出现,其含量在 437×10^{-6} 和 5.75% 之间,平均值为 2.09% .(3)重金属元素:包括 Mn, Co, Ni, Zn, Ba 和 Pb 等,其浓度在

几个 $\mu\text{g/g}$ 到几千 $\mu\text{g/g}$ 之间.(4)贵金属元素:大约 2/3 包体中检测到了高于检出限的 Ag,其含量 $< 235 \times 10^{-6}$;仅有 1/4 的包体中存在 Au,其最大含量为 62×10^{-6} .(5)稀土元素:本文仅研究了 La 和 Ce 这 2 种稀土元素,其平均含量分别为 38×10^{-6} 和 205×10^{-6} .

龟山岛自然硫硫磺基底中 S 的含量在 99.4% 以上,其他的主要微量元素为挥发性亲铜元素.硫磺基底中几乎不含 Co、Ni、Cu、Zn、Ba 等金属元素和稀土元素.此外,我们还对其中 1 个铁硫化物包体(034INCL)进行了 2 次激光剥蚀测试.第 2 次剥蚀实验结果(036INCL)显示,包体中的金属元素和稀土元素消失,只剩下 S、As、Se、Sb、Te 和 Hg 等挥发性亲铜元素,是典型的硫磺基底,表明激光剥蚀可以将硫化物微观包体完全剥蚀.

4 讨论

4.1 微区分析与全岩分析结果对比

为了评估本文 LA-ICPMS 数据处理方法的可行性,我们将龟山岛热液自然硫的微区分析结果与其全岩分析结果(表 2)进行了对比(图 5).由于自然硫的主要成分为硫磺基质,全岩分析得到的金属元素(如 Fe、Cu、Al、Co、Ni、Zn 等)含量明显低于 LA-ICPMS 对硫化物包体的微区分析结果.除了 Cu 之外,全岩分析和微区分析呈现了相似的金属元素分布规律,表明本文采用的数据处理方法可以准确反映金属元素在硫化物包体中的相对元素含量.As 和 Se 主要赋存于热液自然硫的硫磺基底中,微区分析与全岩分析应获得相似的 As 和 Se 元素含量.然而,

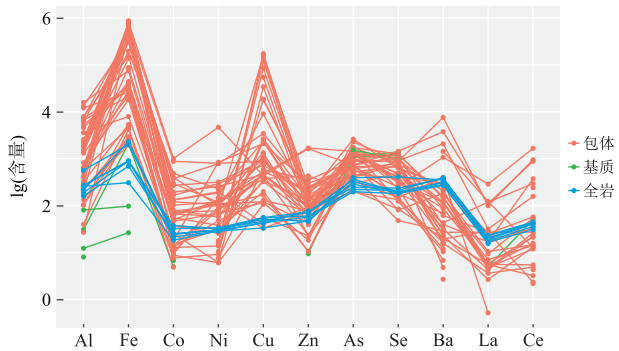


图 5 龟山岛热液自然硫的微区分析结果
Fig. 5 Comparisons between the microscopic and bulk analyses results of the Kueishantao native sulfur
包体代表硫化物包体;基质代表硫磺基质与全岩分析结果对比图

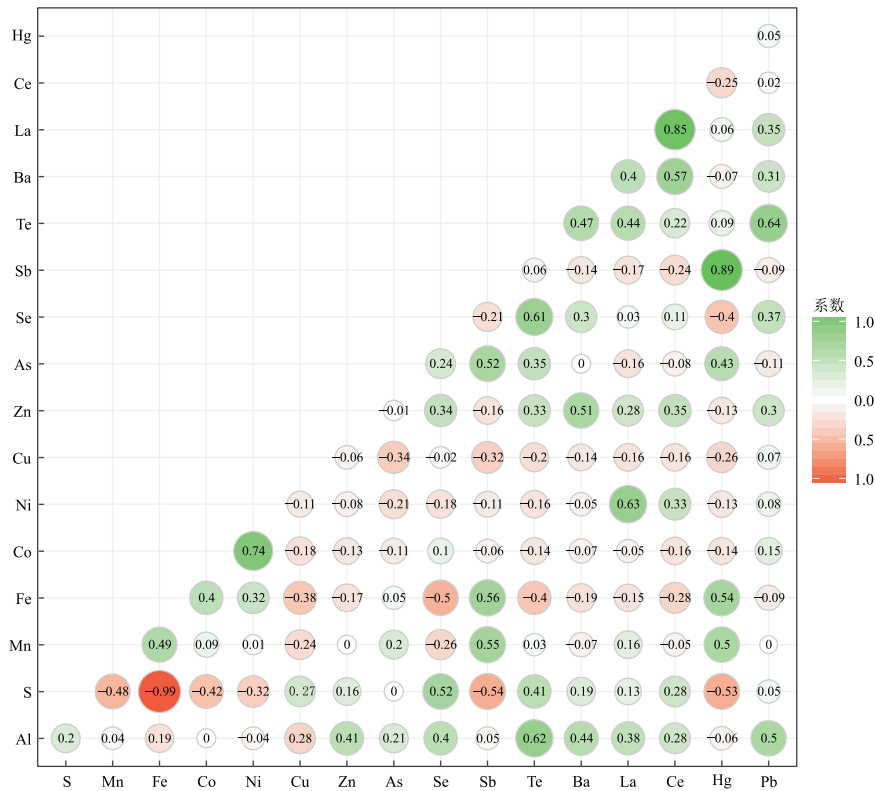


图 6 龟山岛热液自然硫微观包体中元素的相关系数图

Fig.6 The Pearson's coefficient pattern of the elements in the microscopic inclusions of Kueishantao native sulfur

对硫磺基质和包体的微区分析得到了比全岩分析高 2~3 倍的 As 和 Se 元素含量,这可能是由两方面原因造成的:(1)由于⁴⁰Ar³⁵Cl⁺、⁸²Kr 和⁸¹Br¹H 等物质的干扰,造成 As、Se 元素含量偏高;(2)因为 As 和 Se 是挥发性金属元素,对 LA-ICPMS 具有更高的灵敏度,同等含量条件下相比其他金属元素具有更高的信号响应值.总而言之,尽管不同的金属元素对仪器具有不同的灵敏度,但是通过本文的均一化处理方法可以获得相对准确的金属元素的相对含量分布特征.

4.2 包体中元素的来源

综合 Pearson 相关分析(图 6)和 PCA 分析结果(表 4),我们可以将龟山岛热液硫磺包体中的元素分为 4 大类:(1)挥发性亲铜元素 As、Se 和 Te,这些元素之间与 S 均具有相似的地球化学行为。(2)Fe、Mn、Co、Ni、Sb 和 Hg.前 4 种元素在自然硫微观包体中以硫化物的形式存在,其主要来自于热液对基岩的淋滤作用(曾志刚, 2011).Sb 和 Hg 也是挥发性亲铜元素,主要来自于岩浆脱气作用并通过气相运输(Wardell *et al.*, 2008),Sb 和 Hg 与 Fe 显著正相关,表明这两种元素倾向于富集在含铁硫化物中.

表 4 龟山岛热液自然硫微观包体中元素的主成分分析

Table 4 Principle component analysis of the elements in the microscopic inclusions of Kueishantao native sulfur

| 元素 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------|--------|--------|--------|--------|
| Al | -0.175 | 0.511 | 0.456 | 0.121 |
| S | -0.607 | 0.069 | 0.660 | -0.323 |
| Mn | 0.867 | 0.064 | -0.044 | 0.008 |
| Fe | 0.619 | -0.088 | -0.616 | 0.347 |
| Co | -0.052 | -0.078 | -0.017 | 0.838 |
| Ni | 0.058 | 0.057 | -0.176 | 0.843 |
| Cu | -0.271 | -0.007 | -0.344 | -0.542 |
| Zn | -0.022 | 0.965 | 0.078 | -0.063 |
| As | 0.425 | -0.133 | 0.709 | 0.151 |
| Se | -0.305 | 0.320 | 0.761 | 0.131 |
| Sb | 0.927 | -0.147 | 0.076 | 0.042 |
| Te | 0.055 | 0.316 | 0.866 | -0.177 |
| Ba | -0.063 | 0.952 | 0.168 | 0.033 |
| Hg | 0.949 | -0.127 | -0.064 | 0.021 |
| Pb | -0.067 | 0.962 | 0.078 | -0.065 |
| 特征值 | 5.086 | 3.043 | 2.135 | 1.789 |
| 方差的% | 33.907 | 20.287 | 14.235 | 11.926 |

注:提取方法:主成分.旋转法;具有 Kaiser 标准化的正交旋转法.

(3)Al、Zn、Ba、Pb、La、Ce.除了 Zn 和 Pb 之外,其他元素是典型的亲石元素,主要来自于热液对龟山岛基岩—安山岩的淋滤作用,并由于其与硅酸盐的良

好相容性而相互之间呈现显著的相关性。(4)Cu:主要来自于热液对基岩的淋滤,可能由于富铜包体与其他包体具有不同的物理化学性质,造成 Cu 与其他元素之间没有显著的相关性。

4.3 不同包体的元素富集特征

根据微观包体中的元素含量,我们可以将这些包体分为 3 类:(1)富铜包体:包体中的 Cu 含量在 3%以上,同时 Fe 含量低于 2%。这些包体包括:013,014,024,025,028,029,030,044 和 045INCL。由于富铜包体中的 Cu 平均含量仅为 9.0%,表明包体测试过程中受到了硫磺基底的影响,所得“包体”以硫磺基底和含铜硫化物(如辉铜矿、靛铜矿和黄铜矿等)为主。(2)富铁包体:包体中的 Fe 含量在 2%以上,同时 Cu 含量在 1%以下,Si 含量低于检出限。这些包体主要为铁硫化物,其他金属元素如 Mn、Cu、Co、Ni 等在包体中也以硫化物的形式存在。该类包体包括 009~012,015,018~023,026,027,033,037,038,041,043,048 和 049INCL。(3)含硅包体:与富铁包体含量组成类似,以含有 Si 元素为典型特征,表明包体中含有一定量的硅酸盐矿物。这些包体包括 007,008,016,017,031,032,034,035,039,040,042,046 和 047INCL。

元素在这 3 类包体中具有不同的含量特征。如图 7 所示,含硅包体和富铁包体具有相似的元素含量组成,其中含硅包体具有更高的 Ag、Au、Ba、La 和 Ce 含量。硫磺基底的主要元素组成为单质硫、As、Se、Te、Sb、Hg、Fe 以及痕量的 Co 和 Ag。其中 As、Se、Te、Sb、Hg 均为挥发性亲铜元素,其倾向于富集在硫磺基底之中。硫磺基底中所含的 Fe、Co 和 Ag 可能是由于测试过程中遇到了光学显微镜不可见的纳米级包体造成的(Wohlgemuth-Ueberwasser *et al.*, 2015)。富铜包体除了具有较高的 Cu 含量(9.0%)外,其他金属元素的含量较低。这也可能是由于富铜包体总体偏小,在激光剥蚀过程中受到了硫磺基底的干扰,一个典型特征是富铜包体中的单质硫含量达到了 90%左右,接近硫磺基底的单质硫含量。

4.4 微量元素在热液自然硫中的富集机制

综合前面章节的讨论,我们对元素在龟山岛自然硫中的富集机制进行了分析:

富集于硫磺基质中的元素:这些元素包括 As、Se 和 Te。例如 As 在硫磺基底中的含量是富铜包体的 2.3 倍,略高于含硅包体,与富铁包体中的含量相当。Se 在硫磺基底中的平均含量达到了 $1\,273 \times$

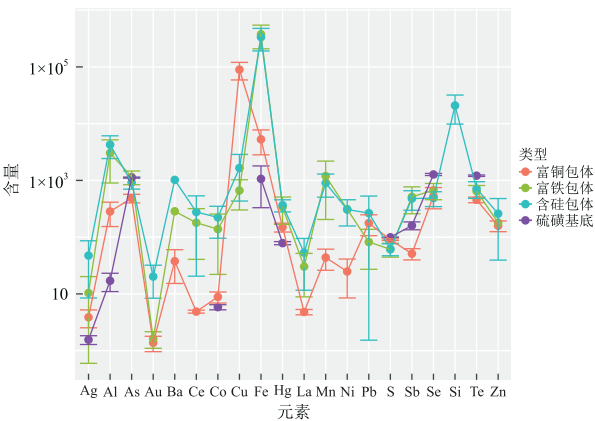


图 7 龟山岛热液自然硫中元素在不同种类包体和硫磺基底中的分布

Fig.7 Elemental distributions in the different inclusions and sulfur matrix of Kueishantao native sulfur
除 S 以外元素单位为 10^{-6} ; S 的单位为 %

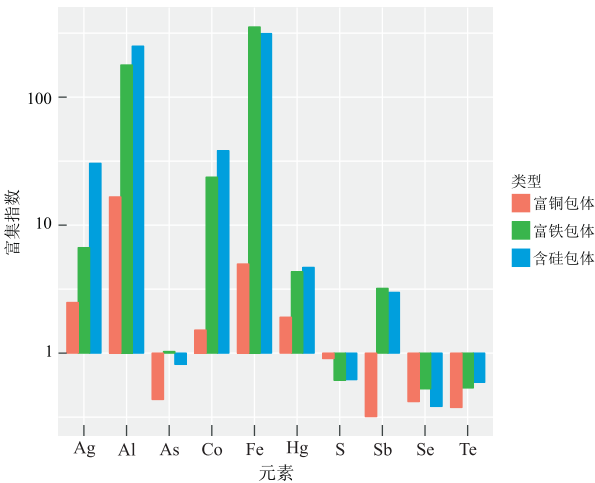


图 8 龟山岛热液自然硫微观包体相对硫磺基底的元素富集特征

Fig.8 Enrichments of elements in the microscopic inclusions compared with sulfur matrix of Kueishantao native sulfur

10^{-6} , 远高于富铜包体、富铁包体和含硅包体($288 \times 10^{-6} \sim 670 \times 10^{-6}$)(图 8)。这些元素均为挥发性亲铜元素,来源于岩浆脱气作用,并与热液伴生气体一起通过气相运移(Wilkinson *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2011)。热液喷出时热液气体中的 H_2S 与 SO_2 反应生成热液自然硫(Zeng *et al.*, 2007),由于这些元素在岩浆—热液活动过程中与硫具有相似的地球化学行为,在此过程中 As、Se 和 Te 显著富集于硫磺基底中(Hattori *et al.*, 2002; Rose-Weston *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2011)。

富集于富铁包体和含硅包体中的元素:这些元素包括 Fe、Mn、Co、Ni、Sb 和 Hg。富铁包体和含硅

包体具有相似的Fe和S含量,而含硅包体额外含有2%左右的Si,这表明富铁包体和含硅包体的主体成分均为铁硫化物。Fe、Mn、Co、Ni均为亲铁元素,均来源于龟山岛热液体系的基岩安山岩,来自海水的贡献较小(Zeng *et al.*, 2007, 2011; Chen *et al.*, 2018).由于龟山岛酸性热液对安山岩基岩进行淋滤,这些元素被热液带出,并与热液中的H₂S反应生成各种硫化物(Li and Audétat, 2012; Zheng *et al.*, 2017).由于这些硫化物之间的高度相容性,这些亲铁金属元素以硫化物熔体的形态富集于富铁包体中(Li and Audétat, 2012).与龟山岛安山岩相比(图9),富铁和含硅包体中Fe、Co、Ni具有相似的富集因子,而Mn的富集指数较低,这表明在热液淋滤或硫化物熔体形成过程中元素之间产生了分馏作用。

Sb和Hg也是挥发性亲铜元素,也应富集于硫磺基底之中。然而富铁和含硅包体中Sb和Hg含量显著高于富铜包体和硫磺基底。此外,富铁包体还与硫磺基底具有相近含量的As。前人研究表明,As、Sb、Se、Te等与硫化物熔体的相容性随原子半径的增大而增大,且15族元素相比16族元素具有更高的相容性(Helmy *et al.*, 2010).因此,这些元素在硫化物包体中相对硫磺基底的富集程度为: Hg>Sb>As>Te>Se,与本研究的结果一致(图7)。

富集于含硅包体中的元素:与富铁包体相比,含硅包体中含有一定量的硅酸盐矿物。由于这些硅酸盐矿物的存在,含硅包体中相对富铜包体和富铁包体富集了Al、Zn、Ba、Pb等金属元素,La和Ce等稀

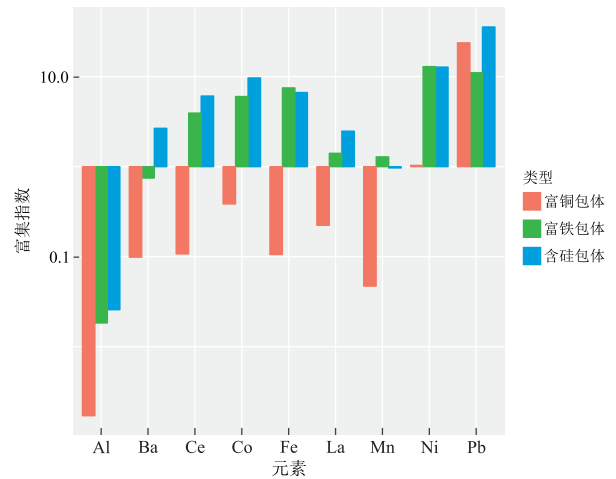


图9 龟山岛自然硫微观包体相对龟山岛安山岩基岩的元素富集指数

Fig. 9 Enrichment factors of elements in the microscopic inclusions compared with Kueishantao andesite

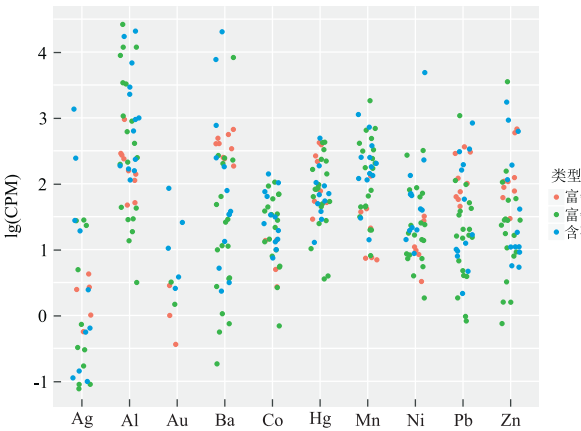


图10 龟山岛自然硫微观包体中微量元素的单位摩尔硫化物富集指数(CPM)

Fig.10 Enrichment factor per mol sulfide of trace elements in the microscopic inclusions of the KST native sulfur

土元素,以及Ag和Au等贵金属元素。这可能是因为亲石元素和稀土元素这些不相容元素主要赋存于安山岩基岩的硅酸盐矿物中造成的(Maier, 1999).在热液对安山岩进行淋滤的过程中,含硅矿物形成了显微或超显微矿物相,这些矿物相携带微量元素随热液活动而运移。在热液运移和热液喷出过程中,硫化物包体和硫磺基底相继形成,这些硅酸盐矿物相继被捕获而存在于龟山岛热液自然硫中。

元素在富铜包体中的富集特征:相对于富铁包体和含硅包体,金属元素在富铜包体中的含量较低。这可能是由于富铜包体较小,在测试过程中受到了硫磺基底的影响。由于硫磺基底中只富集了挥发性亲铜元素,造成测试所得富铜包体的微量元素含量较低。为了更加直观地对比微量元素在微观包体中的富集指数,我们计算了单位摩尔硫化物(CuS_x或FeS_x)中微量元素的含量。如图10所示,在单位摩尔硫化物中,Mn、Co、Ni等亲铁元素与铜硫化物的亲和力较低,在富铜包体中的富集程度也较低(Graf, 1977).然而,Hg、Pb和Zn等亲铜元素在富铜包体中相对富铁包体和含硅包体具有更高的富集程度。此外,3种包体具有相似的Ag、Al和Ba的富集程度,说明这些元素在富铜包体中的低含量是由于硫磺基底的干扰造成的。Au元素含量由于所得数据量有限,难以准确分析其在龟山岛自然硫微观包体中的富集特征。

5 结论

(1)我们采用激光剥蚀等离子体质谱仪对台湾

东北部龟山岛热液自然硫中的微观包体进行了原位微区分析.根据其元素组成,可以将包体分为富铜包体、富铁包体和含硅包体3种,这些包体的主要成分为各种硫化物.

(2)As、Se、Te、Sb和Hg等挥发性亲铜元素来源于岩浆脱气作用,并通过气相运输到热液喷口.硫磺基底中仅含有挥发性亲铜元素,且As、Se和Te在硫磺基底中相对富集.

(3)其他金属元素和稀土元素均主要来自于热液对龟山岛安山岩基岩的淋滤作用,Mn、Co、Ni等亲铁元素以及Sb和Hg以硫化物熔体的形式富集于富铁和含硅包体中.Al、Zn、Ba、Pb等亲石元素、La和Ce等稀土元素以及Au和Ag等贵金属元素在含硅包体中显著富集,表明这些元素的富集受硅酸盐矿物的控制.

(4)亲铜元素和贵金属元素在微观包体中的富集,可能是海底热液成矿作用的一种重要方式,今后研究中我们将继续深入分析热液环境下元素的纳米成矿机理.

致谢:感谢德国基尔大学Dieter Garbe-Schönberg对本研究测试的支持.感谢探海公司对本研究采样工作的帮助,感谢审稿人对本文提出的宝贵意见!

References

Chen, C. T. A., Wang, B. J., Huang, J. F., et al., 2005a. Investigation into Extremely Acidic Hydrothermal Fluids Off Kueishan Tao, Taiwan, China. *Acta Oceanologica Sinica*, 24(1): 125–133.

Chen, C. T. A., Zeng, Z. G., Kuo, F. W., et al., 2005b. Tide-Influenced Acidic Hydrothermal System Offshore Ne Taiwan. *Chemical Geology*, 224(1–3): 69–81.

Chen, X. G., Lyu, S. S., Garbe-Schönberg, D., et al., 2018. Heavy Metals from Kueishantao Shallow-Sea Hydrothermal Vents, Offshore Northeast Taiwan. *Journal of Marine Systems*, 180: 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2016.11.018>

Chen, X. G., Zhang, H. Y., Li, X., et al., 2016. The Chemical and Isotopic Compositions of Gas Discharge from Shallow-Water Hydrothermal Vents at Kueishantao, Offshore Northeast Taiwan. *Geochemical Journal*, 50(4): 341–355.

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(5): 869–873.

Craddock, P. R., Bach, W., 2010. Insights to Magmatic-

Hydrothermal Processes in the Manus Back-Arc Basin as Recorded by Anhydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19): 5514–5536.

de Ronde, C., Massoth, G. J., Butterfield, D. A., et al., 2011. Submarine Hydrothermal Activity and Gold-Rich Mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 46(5–6): 541–584.

Garbe-Schönberg, C. D., 1993. Simultaneous Determination of Thirty-Seven Trace Elements in Twenty-Eight International Rock Standards by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 17(1): 81–97.

Garbe-Schönberg, C. D., Müller, S., 2014. Nano-Particulate Pressed Powder Tablets for LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 990–1000.

Gena, K. R., Chiba, H., Mizuta, T., et al., 2006. Hydrogen, Oxygen and Sulfur Isotope Studies of Seafloor Hydrothermal System at the Desmos Caldera, Manus Back-Arc Basin, Papua New Guinea: An Analogue of Terrestrial Acid Hot Crater-Lake. *Resource Geology*, 56(2): 183–190.

German, C. R., Petersen, S., Hannington, M. D., 2016. Hydrothermal Exploration of Mid-Ocean Ridges: Where Might the Largest Sulfide Deposits Be Forming? *Chemical Geology*, 420: 114–126.

Graf, J. L., 1977. Rare Earth Elements as Hydrothermal Tracers during the Formation of Massive Sulfide Deposits in Volcanic Rocks. *Economic Geology*, 72(4): 527–548.

Guo, F. W., 2001. Primary Investigation of the Hydrothermal Activities off Kueishantao Island, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung (in Chinese with English abstract).

Hattori, K. H., Arai, S., Clarke, D. B., 2002. Selenium, Tellurium, Arsenic and Antimony Contents of Primary Mantle Sulfides. *Canadian Mineralogist*, 40(2): 637–650.

Helmy, H. M., Ballhaus, C., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., et al., 2010. Partitioning of Se, As, Sb, Te and Bi between Monosulfide Solid Solution and Sulfide Melt-Application to Magmatic Sulfide Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(21): 6174–6179.

Herzig, P. M., Hannington, M. D., 1995. Polymetallic Massive Sulfides at the Modern Seafloor a Review. *Ore Geology Reviews*, 10(2): 95–115.

Huang, W., Tao, C. H., Li, J., et al., 2016. Osmium Isotopic Compositions and Osmium Distribution in the Mid-Ocean Ridge Hydrothermal System. *Earth Science*, 41(3): 441–451 (in Chinese with English abstract).

Jiang, W., Zhong, Y., Shen, L., et al., 2014. Stress-Driven Discovery of Natural Products from Extreme Marine Envi-

- ronment-Kueishantao Hydrothermal Vent, a Case Study of Metal Switch Valve. *Current Organic Chemistry*, 18 (7): 925–934.
- Kargel, J. S., Delmelle, P., Nash, D. B., 1999. Volcanogenic Sulfur on Earth and Io: Composition and Spectroscopy. *Icarus*, 142(1): 249–280.
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., et al., 2011. Deep-Sea Mud in the Pacific Ocean as a Potential Resource for Rare-Earth Elements. *Nature Geoscience*, 4(8): 535–539.
- Kim, J., Lee, K. Y., Kim, J. H., 2011. Metal-Bearing Molten Sulfur Collected from a Submarine Volcano: Implications for Vapor Transport of Metals in Seafloor Hydrothermal Systems. *Geology*, 39(4): 351–354.
- König, S., Luguet, A., Lorand, J. P., et al., 2012. Selenium and Tellurium Systematics of the Earth's Mantle from High Precision Analyses of Ultra-Depleted Orogenic Peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86: 354–366.
- Li, J., Sun, Z. L., Huang, W., et al., 2014. Modern Seafloor Hydrothermal Processes and Mineralization. *Earth Science*, 39 (3): 312–324 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. H., Chu, F. Y., Lei, J. J., et al., 2014. Discussion on Sources of Metallogenic Materials of Hydrothermal Sulfide from Southwest Indian Ridge: Isotope Evidences. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 36(1): 193–200 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Audétat, A., 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between Sulfide Phases and Hydrous Basanite Melt at Upper Mantle Conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 355: 327–340.
- Liu, C. H., Wang, X. M., Zeng, Z. G., et al., 2009. Lead Isotopic Compositions of Native Sulfur Chimneys from Nearby Kueishantao Island in Northeast Taiwan and Its Geological Implications. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 40(4): 393–399 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C. H., Zeng, Z. G., Yin, X. B., et al., 2006. Basic Characters of Native Sulfur Chimneys Near the Sea off Kueishantao from the Northeastern Taiwan. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 25(3): 309–317 (in Chinese with English abstract).
- Maier, W., 1999. The Fractionation of Ni, Cu and the Noble Metals in Silicate and Sulfide Liquids. *Geological Association of Canada Short Course Notes*, 13: 69–106.
- McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253.
- Park, J. W., Campbell, I. H., Kim, J., 2016. Abundances of Platinum Group Elements in Native Sulfur Condensates from the Niutahi-Motutahi Submarine Volcano, Tonga Rear Arc: Implications for Pge Mineralization in Porphyry Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 236–246.
- Peng, S. H., Hung, J. J., Hwang, J. S., 2011. Bioaccumulation of Trace Metals in the Submarine Hydrothermal Vent Crab *Xenograpsus Testudinatus* off Kueishan Island, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 63(5–12): 396–401.
- Petersen, S., Monecke, T., Westhues, A., et al., 2014. Drilling Shallow-Water Massive Sulfides at the Palinuro Volcanic Complex, Aeolian Island Arc, Italy. *Economic Geology*, 109(8): 2129–2158.
- Qiu, Z. Y., Han, X. Q., Wang, Y. J., et al., 2015. The Characters of Sediment from Northwest Indian Ocean Carlsberg Ridge and Its Prospecting Application. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(Suppl.): 776 (in Chinese).
- Rose-Weston, L., Brenan, J. M., Fei, Y., et al., 2009. Effect of Pressure, Temperature, and Oxygen Fugacity on the Metal-Silicate Partitioning of Te, Se, and S: Implications for Earth Differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15): 4598–4615.
- Sobolev, A. V., Asafov, E. V., Gurenko, A. A., et al., 2016. Komatiites Reveal a Hydrous Archaean Deep-Mantle Reservoir. *Nature*, 531: 628–632.
- Tao, C. H., Li, H. M., Jin, X. B., et al., 2014. Seafloor Hydrothermal Activity and Polymetallic Sulfide Exploration on the Southwest Indian Ridge. *Chinese Science Bulletin*, 59(19): 1812–1822 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Han, X., Petersen, S., et al., 2017. Mineralogy and Trace Element Geochemistry of Sulfide Minerals from the Wocan Hydrothermal Field on the Slow-Spreading Carlsberg Ridge, Indian Ocean. *Ore Geology Reviews*, 84: 1–19.
- Wardell, L., Kyle, P., Counce, D., 2008. Volcanic Emissions of Metals and Halogens from White Island (New Zealand) and Erebus Volcano (Antarctica) Determined with Chemical Traps. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 177(3): 734–742.
- Wilkinson, J. J., Stoffell, B., Wilkinson, C. C., et al., 2009. Anomalous Metal-Rich Fluids Form Hydrothermal Ore Deposits. *Science*, 323(5915): 764–767.
- Wohlgenuth-Ueberwasser, C. C., Viljoen, F., Petersen, S., et al., 2015. Distribution and Solubility Limits of Trace Elements in Hydrothermal Black Smoker Sulfides: An in-Situ LA-ICP-MS Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159: 16–41.
- Xi, Z. Z., Li, R. X., Song, G., et al., 2016. Electrical Structure of Sea-Floor Hydrothermal Sulfide Deposits. *Earth Science*, 41 (8): 1395–1401 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, Z. G., 2011. Seafloor Hydrothermal Geology. Science

Press, Beijing.

Zeng, Z. G., Chen, C. T. A., Yin, X. B., et al., 2011. Origin of Native Sulfur Ball from the Kueishantao Hydrothermal Field Offshore Northeast Taiwan; Evidence from Trace and Rare Earth Element Composition. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40(2): 661—671.

Zeng, Z. G., Liu, C. H., Chen, C. T. A., et al., 2007. Origin of a Native Sulfur Chimney in the Kueishantao Hydrothermal Field, Offshore Northeast Taiwan. *Science China Earth Sciences*, 50(11): 1746—1753.

Zheng, L., Minami, T., Takano, S., et al., 2017. Distribution and Stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Seawater around the Juan De Fuca Ridge. *Journal of Oceanography*, 73(5): 1—17.

附中文参考文献

郭富雯, 2001. 龟山岛海底热液活动初步调查. 高雄: 台湾中山大学.

黄威, 陶春辉, 李军, 等, 2016. 洋中脊热液系统中的钼及其同

位素. *地球科学*, 41(3): 441—451.

李军, 孙治雷, 黄威, 等, 2014. 现代海底热液过程及成矿. *地球科学*, 39(3): 312—324.

李小虎, 初凤友, 雷吉江, 等, 2014. 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. *地球科学与环境学报*, 36(1): 193—200.

刘长华, 汪小妹, 曾志刚, 等, 2009. 台湾东北部龟山岛附近海域自然硫烟囱体的铅同位素组成及地质意义. *海洋与湖沼*, 40(4): 393—399.

刘长华, 曾志刚, 殷学博, 等, 2006. 台湾岛东北部龟山岛附近海域自然硫烟囱体的基本特征研究. *台湾海峡*, 25(3): 309—317.

邱中炎, 韩喜球, 王叶剑, 等, 2015. 西北印度洋卡尔斯伯格脊沉积物特征及其找矿启示. *矿物学报*, 35(增刊): 776.

陶春辉, 李怀明, 金肖兵, 等, 2014. 西南印度洋脊的海底热液活动和硫化物勘探. *科学通报*, 59(19): 1812—1822.

席振铎, 李瑞雪, 宋刚, 等, 2016. 深海热液金属硫化物矿电性结构. *地球科学*, 41(8): 1395—1401.

曾志刚, 2011. 海底热液地质学. 北京: 科学出版社.