

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

冲绳海槽中部 Jade 热液活动区中块状硫化物的 稀土元素地球化学特征

曾志刚¹⁾ 蒋富清¹⁾ 秦蕴珊¹⁾ 翟世奎²⁾ 侯增谦³⁾

1)中国科学院海洋研究所,青岛,266071; 2)青岛海洋大学,266003

3)中国地质科学院,北京,100037

内容提要 用 ICP-MS 对冲绳海槽 Jade 热液活动区中 6 个块状硫化物样品进行了稀土元素分析。除一个样品表现出极微弱的正 Eu 异常外($\delta\text{Eu}=1.09$),其他样品均表现出负 Eu 异常($\delta\text{Eu}=0.58\sim 0.71$)和 LREE 相对富集($(\text{La}/\text{Yb})_N=1.29\sim 47.87$)的球粒陨石标准化配分模式。块状硫化物样品之间稀土元素组成的变化是由于热液流体-岩石的相互作用以及海水和热液流体不同程度混合的结果。与深海沉积物,火山岩和海水稀土元素配分模式对比,表明块状硫化物的 REE 部分来自沉积物和火山岩,海水的混合作用对块状硫化物的 REE 配分模式具有一定的影响。海底热液硫化物稀土元素组成的变化可以一定程度的反映出热液流体的演化特征。

关键词 稀土元素 块状硫化物 Jade 热液活动区

1988 年 6 月,日德合作利用“太阳号”对伊是名海洼进行了调查,根据该区热流分布的特征和水体中的 CH_4 、Mn 异常,发现了 Jade 热液活动区(Halbach et al., 1993)。并在近 10 年的时间中,先后又在该区进行了多次深潜调查,对该区热液活动的分布特征,热液硫化物的类型,围岩和生物活动等地质背景有了较全面的认识。在此基础上,又对热液硫化物的主要化学组成和矿物学特征进行了较深入的研究,并结合地球化学和硫等同位素方面的工作,提出 Jade 热液活动区是与“黑矿型”块状硫化物矿床类似的典型现代海底热液成矿区(Halbach et al., 1989)。同时,国内学者根据实际情况,也积极开展的有关方面的工作,并陆续进行了矿石地球化学比较(侯增谦等, 1996)、黑烟囱类型与化学分带形式(侯增谦等, 1997)、流体包裹体(侯增谦等, 1998)、以及同位素(Halbach et al., 1989; Halbach et al., 1997; 曾志刚等, 2000a, 2000b)等方面的研究。但是,纵观国内外的研究现状,海底热液循环机制和成矿物源体系仍然是该区存在的最大问题之一。因此,针对该问题我们就冲绳海槽 Jade 热液活动区的块状硫化物,进行了稀土元素研究,并在明确块状硫化物稀土元素组成特征的基础上,探讨了 REE 的来源和演化问题。

1 地质背景概况

冲绳海槽位于西北太平洋琉球岛弧的弧后区。正经受着菲律宾板块向欧亚大陆俯冲的强烈影响,属初始扩张陆壳减薄的弧后裂谷盆地。海槽中分布着一系列 NE 向平行海脊和相间排列的地堑盆地。沿海脊,发育大量双峰岩石组合;沿地堑盆地,发育若干构造塌陷或洼陷,水深约 1300~1600m(侯增谦等, 1998)。Jade 热液活动区位于其中的伊是名(Izena)海洼的东北坡($27^{\circ}15'N, 127^{\circ}04.5'E$),呈南西-北东向带状展布,面积为 $1\times 10^6\text{m}^2$ 左右(图 1)。该区主要分布有火山岩、未固结的沉积物和块状硫化物。其中,火山岩主要由安山岩、流纹岩和英安岩等组成。未固结的沉积物则以泥或粉砂为主,并有部分沉积物受海底热液作用的影响,呈白色斑块状产出。Halbach 等(1993)对该区的热液硫化物矿石进行了总结,硫化物矿石中主要的矿石矿物是闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白铁矿、黄铜矿、黝铜矿和砷黝铜矿,而重晶石、碧玉和铅矾是主要的脉石矿物。矿石可分为 5 种类型:① 富 Zn-Pb 硫化物型矿石;② 富 Ba-Zn-Pb 硫化物型矿石;③ 富 Zn-Cu 块状硫化物型矿石;④ 富 Fe 交代型硫化物矿石;⑤ 富 Zn-Pb

注:本文为山东省自然科学基金项目(编号 Q98E02139)和国家重点基础研究发展规划项目(编号 G2000046703)的成果。

收稿日期:2000-02-14;改回日期:2001-01-25;责任编辑:郝梓国。

作者简介:曾志刚,男,1968 年生。1997 年在中国科学院地球化学研究所获博士学位。现为中科院海洋研究所研究员,主要从事海洋地球化学研究。通讯地址:266071,青岛市南海路七号中国科学院海洋研究所;电话:0532-2879062-2239;Email:zgzheng@ms.qdio.ac.cn。

浸染型硫化物矿石。其中,①、②和④型矿石产于海底热液成因烟囱体,③型矿石产于海底热液成因丘状堆积体,⑤型矿石产于长英质火山岩中。

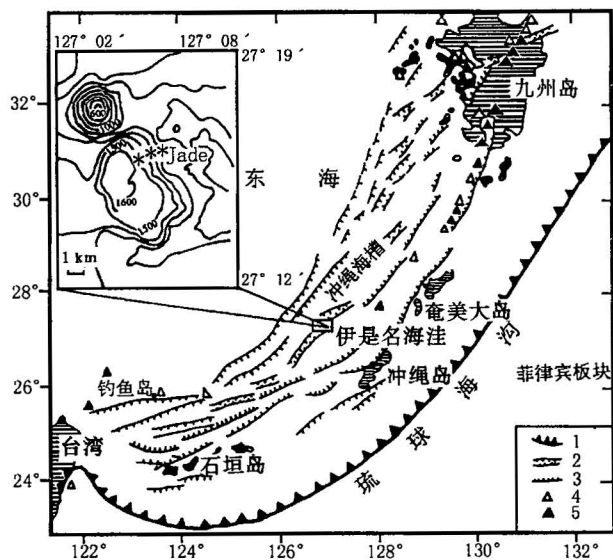


图1 冲绳海槽中部 Jade 热液活动区位置图

(引自 Halbach et al., 1993, 略有改编)

Fig. 1 Location of Jade Hydrothermal field in the central Okinawa Trough

(modified after Halbach et al., 1993)

1—汇聚板块边界;2—中央地堑;3—活动断裂;

4—第四纪海底火山;5—活火山

1—Convergent plate boundary;2—central graben;3—active

fault;4—Quaternary volcano;5—active volcano

此外,在伊是名海洼热液活动区及其附近的海底常可见到底栖生物孔穴或生物残骸,多次深潜调查表明,这些海底生物主要为海绵动物、白海星、海参、海胆、苏阳箱蛤、云雀贝、深海偏顶蛤、深海腰折虾、铠甲蟹、蠕虫等,甚至还可见到鱼和章鱼等(李乃胜,1995)。

2 样品的获取和分析

研究样品为块状硫化物矿石,取自冲绳海槽中部伊是名海洼的 Jade 热液活动区,与 Halbach 等(1993)总结的 5 种矿石类型有所不同,其主要由闪锌矿、黄铁矿、重晶石和硬石膏组成,含少量的黄铜矿、黝铜矿、方铅矿和自然硫。多具自形、半自形晶粒状结构,块状构造,局部孔隙结构发育。

由于标本数量有限,加之不同矿物之间交生结构比较发育和矿物中包裹体的存在。因此,先选择矿物颗粒相对较粗的标本,用刀刻和破碎相结合的方法取样,再粉碎,过筛选取 60~80 目之间的硫化物

矿物,然后在双目实体显微镜下挑选样品,共获取 6 件硫化物集合体样品,样品的矿物组合为闪锌矿+黄铁矿+黄铜矿+方铅矿,且 6 件样品均以闪锌矿为主,其他硫化物矿物的含量相对较少。

将样品磨碎(>200 目),用超纯水多次洗涤样品后,烘干。然后,通过碱熔富集分离方法处理样品,并用英国 VG 公司生产的 ICP-MS 等离子体质谱仪进行稀土元素测定。分析结果见表 1。样品的球粒陨石标准化采用 Boynton(1984)的推荐值。

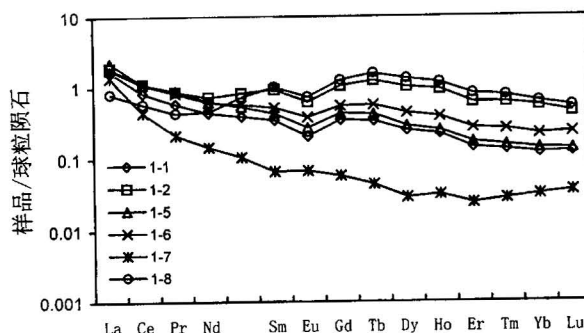


图2 冲绳海槽 Jade 热液区表层块状硫化物的球粒陨石标准化 REE 分布模式

Fig. 2 Chondrite-normalised REE patterns for the surface massive sulfides from the Jade hydrothermal field

3 稀土元素组成特征

由表 1 可以得出,冲绳海槽 Jade 热液活动区块状硫化物矿石的稀土元素含量远远低于海洋沉积物和火山岩, ΣREE 从 1.04×10^{-6} 到 4.88×10^{-6} ,变化不大。大多数样品表现出相对较明显的负 Eu 异常($\delta\text{Eu}=0.58 \sim 0.71$),仅样品 1-7 具极微弱的正 Eu 异常($\delta\text{Eu}=1.09$)。且所有样品均具微弱的负 Ce 异常($\delta\text{Ce}=0.78 \sim 0.98$)。轻重稀土元素有一定程度的分馏,LREE/HREE 比值从 1.04 到 6.87 变化, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 从 1.29 到 42.87 变化, $(\text{Nd}/\text{Yb})_N$ 也从 0.72 到 4.60 变化,除样品 1-8 例外(轻稀土元素呈相对略微亏损的特点),大多数样品表现出 LREE 相对富集,HREE 亏损的 REE 配分模式(图 2)。同时,不同样品 LREE 和 HREE 之间的分馏程度也不相同, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 从 0.80 到 20.61 变化,表明仅样品 1-8 的 LREE 之间没有明显的分馏;而 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 从 1.81 到 3.14,变化不大,表明各样品 HREE 之间的分馏程度不高。因此,反映出本区大多数样品 LREE 之间的分馏程度要比 HREE 之间的分馏程度高,具 LREE 富集程度相对较高的特点。

表 1 冲绳海槽 Jade 热液活动区中块状硫化物的 REE 含量($\times 10^{-6}$)Table 1 REE concentrations($\times 10^{-6}$) in massive sulfides from the Jade hydrothermal field

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
1-1	0.523	0.677	0.072	0.262	0.068	0.015	0.091	0.016	0.08
1-2	0.583	0.91	0.107	0.439	0.183	0.046	0.273	0.059	0.327
1-5	0.691	0.899	0.11	0.383	0.085	0.02	0.113	0.02	0.093
1-6	0.56	0.886	0.102	0.375	0.102	0.028	0.143	0.027	0.142
1-7	0.426	0.359	0.026	0.087	0.013	0.005	0.015	0.0021	0.0094
1-8	0.253	0.473	0.053	0.275	0.198	0.054	0.326	0.074	0.428
沉积物	33.92	63.98	7.87	26.14	5.11	0.99	3.96	0.64	3.64
英安岩	21.13	38.03	5.60	19.90	4.77	1.24	5.97	0.97	6.00
安山岩	15.00	32.10	—	15.40	3.27	0.695	3.84	0.612	—
玄武岩	11.05	21.14	2.70	12.23	3.15	1.06	3.74	0.59	3.26
海水($\times 10^{-9}$)	0.0075	0.000825	—	0.00521	0.001029	0.000272	0.001524	—	0.001853
样号	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE	δ Eu	(La/Yb) _N
1-1	0.016	0.03	0.0043	0.025	0.0041	0.379	2.2624	0.58	14.10
1-2	0.068	0.131	0.02	0.115	0.015	1.607	4.883	0.63	3.41
1-5	0.018	0.036	0.005	0.029	0.0045	0.436	2.9425	0.62	16.06
1-6	0.028	0.057	0.0084	0.046	0.0077	0.637	3.1491	0.71	8.21
1-7	0.0023	0.0051	<0.001	0.0067	<0.001	0.088	1.04668	1.09	42.87
1-8	0.084	0.172	0.025	0.132	0.018	1.981	4.546	0.65	1.29
沉积物	0.70	2.02	0.32	1.95	0.30	19.06	170.59	0.67	11.70
英安岩	1.30	3.90	0.60	4.01	0.61	36.70	150.73	0.71	3.56
安山岩	—	—	—	2.28	0.328	—	—	0.60	4.44
玄武岩	0.81	2.40	0.36	2.18	0.33	21.13	86.11	0.94	3.42
海水($\times 10^{-9}$)	—	0.001642	—	0.001817	0.000338	—	—	0.66	2.77

注:沉积物(冲绳海槽 10 个样品平均),数据引自吴明清(1991);英安岩,玄武岩(分别为冲绳海槽 3 个和 7 个样品的平均)和安山岩,数据引自翟世奎等(1995),李巍然等(1997);海水(北太平洋 1000~6000m 水深,15 个样品平均),数据引自 Piepgras et al. (1992)。

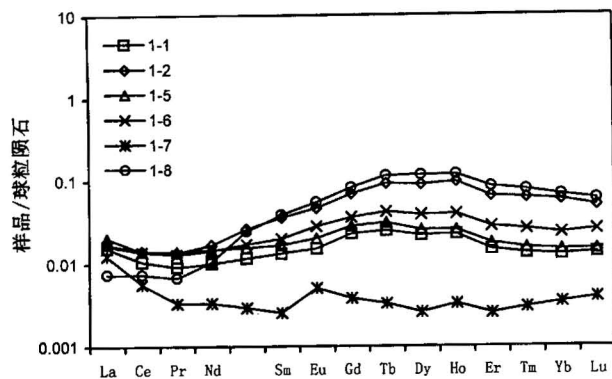


图 3 冲绳海槽 Jade 热液区表层块状硫化物的平均沉积物标准化 REE 模式

Fig. 3 Average sediment-normalized REE patterns for surface massive sulfides in the Jade hydrothermal field

块状硫化物的 REE 配分模式与样品的组构特征有一定的对应关系。其中,在孔隙较发育、相对疏松的部位取样(1-7)和孔隙较少、相对致密的部位取样(1-2,1-6 和 1-8),对应的(La/Yb)_N和(La/Sm)_N值有减小的趋势,而 Sm/Nd 和(Gd/Yb)_N比值有增加的趋势,表明后者和前者相比 HREE 的分馏程度

相对增加,且前者的 LREE 的富集程度相对较高。两者的 REE 配分模式有一定的差别,前者表现为极微弱的正 Eu 异常,而后者为相对明显的负 Eu 异常。

此外,将本区硫化物的稀土元素组成与冲绳海槽火山岩(英安岩、安山岩和玄武岩)(翟世奎等,1995;李巍然等,1997)、沉积物(吴明清,1991;赵一阳等,1994)和北太平洋海水(Piepgras et al.,1992)的(表 1)进行对比,尽管在 REE 总量上,块状硫化物远远低于火山岩和沉积物,并远高于海水,但在 δ Eu、 δ Ce、(Nd/Yb)_N、(La/Sm)_N、和 Sm/Nd 等方面,块状硫化物和沉积物以及火山岩均有一定程度的相似性。为了进一步研究在稀土元素方面块状硫化物和深海沉积物以及火山岩的关系,我们分别使用冲绳海槽平均玄武岩、安山岩、英安岩和沉积物的稀土元素组成(表 1)对所研究块状硫化物样品的稀土元素组成进行了标准化。发现块状硫化物的稀土元素组成特征和沉积物的相似性最大,其次是英安岩、安山岩和玄武岩。从图 3 可以看出,除样品 1-7 ($Eu_s/Eu^* = 1.63$)外,其余样品均表现出极轻微的负 Eu 异常或无 Eu 异常的 REE 配分模式,且(La/

$(Yb)_s$ (从 0.11 到 3.66) 和 $(Nd/Yb)_s$ (从 0.15 到 0.99) 的变化相对较小, 证明了块状硫化物的 REE 配分模式与沉积物最为相似。尽管如此, 这并不能说明块状硫化物的 REE 均来自沉积物, 而很有可能主要是沉积物和火山岩中 REE 混合的结果。并且, 结合冲绳海槽块状硫化物 S (Halbach et al., 1989; 曾志刚等, 2000a)、Pb (Halbach et al., 1997; 曾志刚等, 2000b) 同位素方面的研究成果可以看出, 除深海沉积物以外, 本区火山岩中的中酸性火山岩也可能是块状硫化物中 REE 的提供者, 并且不能排除海水和深部地幔物质对块状硫化物稀土元素组成的影响。

4 讨论

冲绳海槽 Jade 热液活动区块状硫化物具有 REE 含量较低的特点, 是由于 REE 相对于 Zn、Fe 和 Cu 等金属离子, 具有较大的离子半径而产生的歧视效应所致 (Alt, 1988; Gillis et al., 1990)。尽管, 除样品 1-7 外, 其他块状硫化物的 REE 配分模式基本一致。但仍然可以看出, 在反映稀土元素组成的特征参数, $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 、 $(Nd/Yb)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 δEu 和 δCe 等方面均存在一定的差别, 特别是在同一标本不同结构部位取得的样品, 其稀土元素组成的变化就更加明显。而导致稀土元素组成产生这种变化, 以及块状硫化物样品在 δEu -Gd, δEu - $(\Sigma LREE-Eu)$ 和 δEu -($La/Yb)_N$ (图 4) 之间所表现出的变化趋势, 则是由于热液流体-岩石相互作用以及海水和热液流体不同程度混合的结果, 也是海底热液循环复杂性的具体体现。并且, 根据样品采取部位的组构特点和已有的矿物学工作基础, 从图 4 可以看出, 在海底热液循环过程中, 由于热液流体的演变, 使得块状硫化物中 REE 随着 δEu 的增加, 有 ΣREE 减少和轻稀土元素相对富集的趋势。并且热液循环体系的空间规模大小, 热液流体与各种岩类 (沉积物、英安岩、安山岩和玄武岩等) 相互作用的强度以及海水与热液混合的比例等是控制这种变化趋势的主要因子。尽管目前无法通过单一的块状硫化物稀土元素组成特征定量把握以上因子, 但是热液流体在形成块状硫化物和与岩石相互作用以及海水的混合过程中其稀土元素所发生的一系列演化, 都可以在块状硫化物上得到一定程度的印证 (Humphris, 1998)。

在块状硫化物和海水、沉积物以及火山岩的稀土元素组成特征对比过程中, 发现块状硫化物虽然与沉积物和火山岩均有一定的相似性, 但也表现出

明显的不同。产生这种不同的原因可能是由于在热液活动过程中, 通过海底热液循环作用, REE 在从岩石迁出并进入到热液流体的过程中, 和 REE 随热液流体从海底喷出, 并有部分 REE 随块状硫化物的

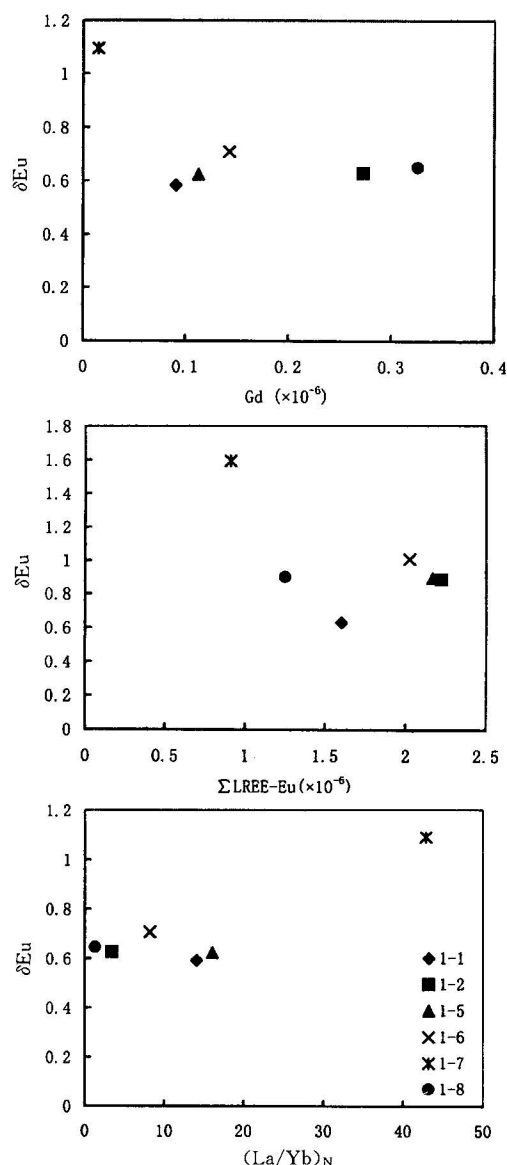


图 4 冲绳海槽 Jade 热液区块状硫化物的 REE 中 Gd, $(\Sigma LREE-Eu)$ 和 $(La/Yb)_N$ 与 δEu 的关系

Fig. 4 Relation Between Gd, $(\Sigma LREE-Eu)$, $(La/Yb)_N$ and δEu in REE of massive sulfides from the Jade hydrothermal field

沉淀而进入矿物晶格的过程中, 以及 REE 在海水混入热液流体的过程中均可能发生了相应的变化。遗憾的是我们缺乏本区热液流体的稀土元素方面的资料, 因此根据块状硫化物和有关沉积物、火山岩以及海水的稀土元素组成仅能对这种变化作出初步推断。块状硫化物经玄武岩、安山岩、英安岩和深海沉

积物的稀土元素组成标准化后,表现出极轻微的负 Eu 异常或无 Eu 异常,以及 HREE 相对沉积物和火山岩呈略微富集趋势的特点(除样品 1-7 例外)。这表明在本区由于与块状硫化物有关的火山岩、沉积物和海水均表现出负的或弱的负 Eu 异常,因此海底热液在与其发生相互作用或混合后,基本上继承了这种特点(Mills et al., 1995; Humphris, 1998)。仅当热液流体与海水混合的过程中,由于海水强烈的负 Ce 异常,以及具 HREE 富集的特点,可能会导致热液流体的 HREE 元素也产生相对的富集作用,并且这种影响可以通过块状硫化物 REE 配分模式得以体现,致使块状硫化物的 REE 配分模式与各端元的(深海沉积物、火山岩和海水)并不完全一致。因此,块状硫化物稀土元素组成特征的变化,可以一定程度的反映出热液流体的演化。

在大多数天然情况下,REE 以三价状态存在,并且表现出一致的化学行为。但是,由于 Ce 和 Eu,可以分别以 Ce^{4+} 和 Eu^{2+} 的形式存在,因此在一定的氧化还原条件下 Ce 和 Eu 将不随其他元素同步变化,从而表现出异常。同时,REE 随着原子序数的增加可以导致 4f 电子亚层的收缩(镧系收缩),从而使离子半径减小。这些均是导致 REE 在迁移过程中表现出复杂性的主要原因。此外,块状硫化物形成时流体的温度,pH 值和氧化还原条件对于流体演化中 Eu 的分馏也起着非常重要的作用。在本区除 Eu 例外,所有的稀土元素在喷口的温度和压力条件下是以三价形式存在的(Wood, 1990)。并且,有研究表明在 250℃ 以上的温度和高压、低 Eh 条件下, Eu 主要以二价形式存在,而在相对低温的条件下, Eu 以二价和三价形式共存(Sverjensky, 1984)。本区喷口流体(Halbach et al., 1993)和矿物流体包裹体(侯增谦等, 1998)研究表明,以闪锌矿为主的块状硫化物矿石应在 200℃ 以上的温度条件下形成。因此, Eu^{2+} 较大的离子半径,也是阻碍流体中 Eu 进入硫化物晶格的一个重要原因,但随着温度的降低, Eu 相对于其他稀土元素优先进入硫化物晶格的量有增加的趋势。因此,随着硫化物的不断沉淀,其 Eu 异常有增加的趋势,这与从孔隙不发育,较致密的样品到孔隙较发育,相对疏松的样品, Eu 异常的变化情况是一致的。同时表明 REE 从流体进入硫化物晶格主要受矿物的结晶作用控制,而且由于硫化物相对于热液流体使 REE 得到了相对富集,因此硫化物的形成对流体稀土元素组成的影响,很大程度上取决于硫化物形成的规模。

5 结论

综上所述,本文得出以下认识:

(1) 冲绳海槽 Jade 热液活动区块状硫化物的稀土元素含量较低,具明显的负 Eu 异常和 LREE 相对富集的 REE 配分模式。

(2) 块状硫化物具有 REE 含量较低的特点,是由于 REE 相对于 Zn、Fe 和 Cu 等金属离子,具有较大的离子半径而产生的歧视效应所致,而在同一标本不同部位取得的块状硫化物样品,其稀土元素组成的变化则主要是由于热液流体-岩石相互作用以及海水和热液流体不同程度混合的结果,也是海底热液循环复杂性的具体体现。

(3) 本区块状硫化物与深海沉积物和火山岩的稀土元素配分模式相似,表明块状硫化物的 REE 部分来自深海沉积物和火山岩,其贡献的比例受控于热液流体与沉积物和火山岩相互作用的强度。同时,海水的混合作用也对块状硫化物的稀土元素组成产生了一定的影响。

(4) 海底块状硫化物的稀土元素组成特征可以一定程度的反映出热液流体的演化特征。

参 考 文 献

- 侯增谦, Urabe T. 1996. 古代与现代海底黑矿型块状硫化物矿石地球化学比较研究. 地球化学, 25: 228~239.
- 侯增谦, Urabe T. 1997. 西太平洋冲绳海槽黑烟囱类型与化学分带模式. 地球学报, 18: 171~181.
- 侯增谦, 张绮玲. 1998. 冲绳海槽现代活动热水区 CO_2 -烃类流体: 流体包裹体证据. 中国科学(D 辑), 28: 142~148.
- 李乃胜. 1995. 冲绳海槽地热. 青岛: 青岛出版社.
- 李巍然, 杨作升, 王永吉, 张保民. 1997. 冲绳海槽火山岩岩石化学特征及其地质意义. 岩石学报, 13: 538~550.
- 吴明清. 1991. 冲绳海槽沉积物稀土和微量元素的某些地球化学特征. 海洋学报, 13: 75~81.
- 翟世奎, 干晓群. 1995. 冲绳海槽海底热液活动区玄武岩的矿物学和岩石化学特征及其地质意义. 海洋与湖沼, 26: 115~123.
- 赵一阳, 鄢明才. 1994. 中国浅海沉积物地球化学. 北京: 科学出版社.
- 曾志刚, 蒋富清, 翟世奎等. 2000a. 冲绳海槽中部 Jade 热液活动区中海底热液沉积物的硫同位素组成及其地质意义. 海洋学报, 22(4): 74~82.
- 曾志刚, 翟世奎, 秦蕴珊. 2000b. 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. 地球化学, 29(3): 239~245.

References

- Alt J C. 1988. The chemistry and sulfur isotope composition of massive sulfide and associated deposits on Green Seamount, Eastern Pacific. Econ. Geol., 83: 1026~1033.
- Gillis K M, Smith A D, Ludden J N. 1990. Trace element and Sr isotopic contents of hydrothermal clays and sulfides from the Snakepit hydrothermal field; ODP site 649. Proc. ODP, Sci. Res., 106/109: 315~319.

- Halbach P, Nakamura K, Wahsner M, et al. 1989. Probable modern analogue of kuroko-type massive sulfide deposits in the Okinawa trough back-arc basin. *Nature*, 338: 496~499.
- Halbach P, Pracejus B, Marten A. 1993. Geology and mineralogy of massive sulfide ores from the central Okinawa Trough, Japan. *Econ. Geol.*, 88: 2210~2225.
- Halbach P, Hansmann W, Koppel V, Pracejus B. 1997. Whole-rock and sulfide lead-isotope data from the hydrothermal JADE field in the Okinawa back-arc trough. *Mineralium Deposita*, 32: 70~78.
- Humphris S E. 1998. Rare earth element composition of anhydrite: Implications for deposition and mobility within the active TAG hydrothermal mound. *Proc. ODP, Sci. Res.*, 158: 143~159.
- Hou Z Q, Urabe T. 1996. A comparative study on geochemistry of sulfide ores from the Kuroko-type deposits on ancient and modern seafloor. *Geochimica*, 25: 228~239 (in Chinese with English abstract).
- Hou Z Q, Urabe T. 1997. Chemistry and zoning for metal elements in massive sulfide ores and sulfide chimneys from the central Okinawa Trough, west Pacific. *Acta Geoscientia Sinica*, 18: 171~181 (in Chinese with English abstract).
- Hou Z Q, Zhang Q L. 1998. CO₂-hydrocarbon fluids of the Jade hydrothermal field in the Okinawa Trough: fluid inclusion evidence. *Sciences in China(D)*, 28: 142~148 (in Chinese with English abstract).
- Li N S. 1995. Geothermics of the Okinawa Trough. Qingdao: Qingdao Press (in Chinese).
- Li W R, Yang Z S, Wang Y J, Zhang B M. 1997. The petrochemical features of the volcanic rocks in Okinawa Trough and their geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 13: 538~550 (in Chinese with English abstract).
- Mills R A, Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 3511~3524.
- Piegras D, Jacobsen S B. 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1851~1862.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 70~78.
- Wu M Q. 1991. Some geochemical characteristics of rare earth and trace elements in the sediments from the Okinawa Trough. *Acta Oceanologica Sinica*, 13: 75~81 (in Chinese with English abstract).
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.*, 88: 99~125.
- Zhai S K, Gan X Q. 1995. Mineralogical and petrochemical characteristics of basalt from the hydrothermal field of the Okinawa Trough and its geological significance. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 26: 115~123 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Y Y, Yan M C. 1994. Geochemistry of sediments of the China shelf sea. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Zeng Z G, Jiang F Q, Zhai S K, Qin Y S, Hou Z Q. 2000a. Sulfur isotopic composition of seafloor hydrothermal sediment from the Jade hydrothermal field in the central Okinawa Trough and its geological significance. *Acta Oceanologica Sinica*, 22(4): 74~82 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Z G, Jiang F Q, Zhai S K, Qin Y S. 2000b. Lead isotopic compositions of massive sulfides from the Jade hydrothermal field in the Okinawa Trough and its geological implications. *Geochimica*, 29(3): 239~245 (in Chinese with English abstract).

Rare Earth Element Geochemistry of Massive Sulphides from the Jade Hydrothermal Field in the Central Okinawa Trough

ZENG Zhigang¹⁾, JIANG Fuqing¹⁾, QIN Yunshan¹⁾, ZHAI Shikui²⁾, HOU Zengqian³⁾

1) Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071

2) College of Marine Geosciences, Ocean University of Qingdao, 266003

3) Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037

Abstract

Rare earth elements of 6 massive sulphide samples from the Jade hydrothermal field in the central Okinawa Trough have been analyzed with the ICP-MS. Except one sample ($\delta\text{Eu}=1.09$), the chondrite-normalized REE patterns of the massive sulphide samples are characterized by negative Eu anomalies ($\delta\text{Eu}=0.58\sim0.71$) and varying levels of LREE enrichment ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=1.29\sim47.87$). The variation of REE compositions of different massive sulphides is a result of hydrothermal fluid-rock interaction and the mixing of hydrothermal fluid and seawater in different proportions in the seafloor hydrothermal circulation system. By comparing with the REE distributive patterns of pelagic sediments, volcanics and seawater from the Okinawa Trough, it is suggested that the REE in massive sulphides is partially from pelagic sediments and volcanics, and the REE distributive patterns of seafloor hydrothermal sulphides are influenced by the mixing of seawater. The variation of REE concentrations in the massive sulphide samples appears to be an indicator of the evolutionary characteristics of the hydrothermal fluid.

Key words: rare earth elements; massive sulphides; Jade hydrothermal field