

УДК 550.461

## НОВАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В СОВРЕМЕННЫХ СУБМАРИННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Е. О. Дубинина\*, академик РАН Н. С. Бортников

Поступило 21.03.2019 г.

Предложена модель поведения изотопов серы в современных субмаринных гидротермальных системах, в которой принимается, что термогенное восстановление сульфата в зоне взаимодействия с породами океанского дна происходит в системе, закрытой относительно флюида, вследствие чего в нём возникает релеевское истощение относительно изотопа  $^{32}\text{S}$ . В модели также учитывается одновременное извлечение серы из окружающих пород, доля которой в общем содержании восстановленной серы во флюиде составляет от 0,15 до 0,06 для субмаринных систем, связанных с толеитовыми базальтами и перидотитами соответственно. Применение модели объясняет широко известные противоречия, обнаруженные при изучении изотопного состава серы сульфидов из глубоководных построек мирового Океана.

*Ключевые слова:* изотопы серы, океанские гидротермальные сульфиды, восстановление сульфата морской воды, взаимодействие вода–порода.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524865593-597>

Парадокс геохимии изотопов серы в современных субмаринных гидротермальных системах заключается в том, что во многих случаях величины  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов “черных курильщиков” (от 0 до +15‰, [1–4 и др.]) не соответствуют интервалу величин, задаваемому моделью смешения серы, восстановленной из сульфата океанской воды (от –3‰ до +6‰ [5]) с серой магматогенного происхождения или с серой, извлечённой из пород океанского дна ( $\delta^{34}\text{S} \approx 0‰$ ). Эта модель основывается на схеме циркуляции флюида в океанских гидротермальных системах, которая была предложена около 30 лет назад и претерпела мало изменений [6, 7]. В ней постулируется открытая система, в которой изотопный состав серы во флюиде буферизируется равновесием с сульфатом морской воды при повышенных температурах, и, следовательно, не изменяется. Однако в случае, когда время пребывания флюида в зоне взаимодействия с породой существенно превышает время установления изотопного равновесия серы между её соединениями в этом флюиде, гидротермальная система может рассматриваться как закрытая относительно флюида. Время восстановления сульфата с участием базальтов и других примитив-

ных пород океанской коры составляет от первых часов при  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  до первых суток при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  [8]. Медленнее устанавливается изотопное равновесие между  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  во флюиде (при pH от 4 до 7 и  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  реакция изотопного обмена между этими соединениями серы протекает на 90% за 140 дней при повышении температуры до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  — за 17 дней, а снижение pH до  $\leq 4$  сократит это время до первых дней или часов [5]). Оценки времени пребывания флюида в субмаринных гидротермальных системах немногочисленны: время пребывания флюида в гидротермальной системе на хребте Хуан де Фука по данным измерений  $^{210}\text{Pb}$  составило 22,3 года [9]. Сопоставление времени фильтрации флюида в гидротермальной ячейке (годы — десятки лет) с характерным временем восстановления морского сульфата и установлением изотопного равновесия между сульфатом и сульфидом во флюиде (часы — десятки суток) показывает, что условия закрытой относительно флюида системы при восстановлении сульфата реализуются в океанских гидротермальных системах. Это означает, что в зоне генерации сульфидной серы может происходить релеевское истощение флюида относительно изотопа  $^{32}\text{S}$ , обогащающего продукты реакции при восстановлении морского сульфата.

Нами предложена модель, которая учитывает эффект закрытой системы [4] и объясняет широко

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии*

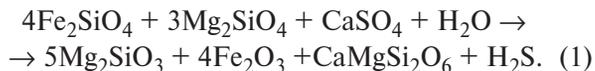
*Российской Академии наук, Москва*

\*E-mail: [elenadelta@gmail.com](mailto:elenadelta@gmail.com)

известные противоречия, обнаруженные при изучении изотопного состава серы сульфидов из глубоководных построек.

### ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПРОЦЕССА

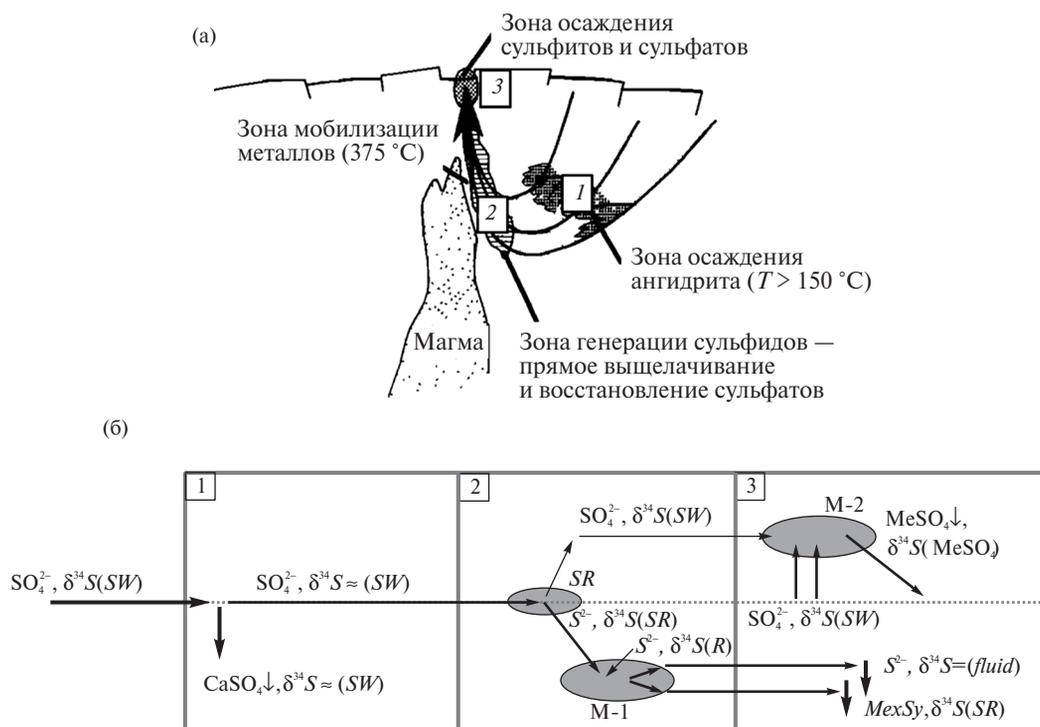
Схема расчёта величин  $\delta^{34}\text{S}$  растворённых соединений серы, кристаллизующихся сульфидов и сульфатов соответствует трём стадиям деятельности океанских гидротермальных систем (рис. 1а). Стадия осаждения ангидрита на нисходящей ветви фильтрации разогретой океанской воды в реакционную зону приводит к удалению из неё подавляющей доли морского сульфата, но его небольшая часть остаётся во флюиде в соответствии с равновесием по отношению к ангидриту [10]. В модели принято, что изотопный состав серы сульфата, оставшегося во флюиде после осаждения ангидрита, не отличается от изотопного состава серы сульфата морской воды. Взаимодействие флюид–порода, происходящее в зоне генерации минералообразующего флюида (зона 2 на рис. 1), сопровождается восстановлением сульфата при взаимодействии с железистыми минералами пород океанской коры [11]:



Эффект закрытой системы играет ключевую роль именно на этой стадии. Модель допускает, что при восстановлении сульфата достигается изотопное равновесие серы между сульфатом и сероводородом. Одновременно с восстановлением сульфата из пород извлекается восстановленная сера. На стадии подводной разгрузки происходит смешение гидротермальных флюидов с океанской водой и осаждение основной части сульфидов и сульфатов. Считается, что частичное окисление сероводорода при смешении флюида с океанской водой не играет заметной роли и не влияет на изотопный состав серы ни в нём, ни в осаждающихся сульфидах.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

При взаимодействии с породами на этапе 2 (рис. 1б) некая доля сульфата гидротермального раствора —  $f$  — подвергается восстановлению. Для упрощения полагается, что восстановление сульфата протекает до сероводорода (см. реакцию (1)). По



**Рис. 1.** Схема основных стадий деятельности подводной гидротермальной системы по [6] (а) и схема модели для описания поведения изотопной системы серы на этих стадиях (б). Серыми полями обозначены процессы: (SR) — восстановление сульфата при участии магматических пород, (M-1) — смешение восстановленной серы флюида с серой, извлечённой из магматических пород, (M-2) — смешение сульфата флюида с сульфатом морской воды в зоне осаждения сульфидов и сульфатов. Пунктир — примерный уровень изотопного состава серы сульфата морской воды (SW).

условию материального баланса в системе, закрытой по отношению к флюиду:

$$\delta(\text{SO}_4)^0 = \delta(\text{SO}_4)_{SR} \cdot (1 - f) + \bar{\delta}(\text{H}_2\text{S})_{SR} \cdot f, \quad (2)$$

где  $\delta(\text{SO}_4)^0$ , и  $\delta(\text{SO}_4)_{SR}$  — изотопный состав серы сульфата до начала восстановления и к моменту, когда в сероводород перешла его доля  $f = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{SR}}{[\text{SO}_4]^0}$ .

Изменение величины  $\delta(\text{SO}_4)_{SR}$  за счёт восстановления сульфата можно записать как:

$$\frac{d\delta(\text{SO}_4)_{SR}}{df} = \frac{\Delta SR}{1 - f}, \quad (3)$$

где  $\Delta SR$  — равновесный изотопный сдвиг серы между сульфатом и сероводородом при данной температуре. Граничным условием для решения уравнения (3) является равенство  $\delta(\text{SO}_4) = (\text{SO}_4)^0$ , которое имеет место до начала восстановления сульфата ( $f = 0$ ). Выражение, описывающее изменение изотопного состава серы сульфата, оставшегося во флюиде, имеет вид

$$\delta(\text{SO}_4)_{SR} = \delta(\text{SO}_4)^0 - \Delta SR \cdot \ln(1 - f). \quad (4)$$

В любой момент состояния системы в равновесии с сульфатной серой флюида генерируется сероводород с изотопным составом серы, отличающимся на величину изотопного фракционирования, сопровождающего восстановление сульфата:

$$\delta(\text{H}_2\text{S})_{SR} = \delta(\text{SO}_4)_{SR} - \Delta SR. \quad (5)$$

Поскольку в зоне взаимодействия гидротермального флюида с породами океанского дна происходит не только восстановление сульфатной серы флюида, но и одновременное извлечение сульфидной серы из пород, необходимо ввести параметр, который задаёт долю этой серы:

$$k = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_R}{[\text{H}_2\text{S}]_{SR} + [\text{H}_2\text{S}]_R}. \quad (6)$$

Таким образом, изотопный состав восстановленной серы во флюиде представляет собой сумму:

$$\delta(\text{H}_2\text{S})_{FI} = k \cdot \delta(\text{H}_2\text{S})_R + (1 - k) \cdot \delta(\text{H}_2\text{S})_{SR}. \quad (7)$$

Величину параметра  $k$  в первом приближении можно оценить по мольным соотношениям химической реакции восстановления сульфата. Напри-

мер, из реакции (1) следует, что для восстановления одного моля сульфатной серы необходимо окислить восемь молей двухвалентного железа. Согласно средним оценкам содержания Fe(II) в толеитовых базальтах и перидотитах [12] и данным о содержании серы в этих породах (около 800 и 250 г/т), величины параметра  $k$  для флюидов, связанных с этими типами пород, будут равны 0,15 и 0,06 соответственно. Эти два значения, по-видимому, задают интервал, в котором должен находиться параметр  $k$  для флюидов, циркулирующих в большинстве субмаринных систем. Сульфидные минералы, осаждающиеся из минералообразующего флюида в зоне его подводной разгрузки, должны иметь изотопный состав серы, определяемый величиной изотопного сдвига между сульфидом и сероводородом флюида ( $\Delta(Sfd - \text{H}_2\text{S})$ ) при данной температуре:

$$\delta(Sfd) = \delta(\text{H}_2\text{S})_{FI} + \Delta(Sfd - \text{H}_2\text{S}). \quad (8)$$

Большинство изотопных данных для сульфидов из субмаринных построек получено в результате валового анализа зёрен или порций сульфидных минералов, поэтому более корректно использовать интегральный изотопный состав серы осаждающихся сульфидов:

$$\bar{\delta}(Sfd) = \left(\frac{1}{f}\right) \cdot \int_0^f (\delta(\text{H}_2\text{S})_{FI} + \Delta_{Sfd - \text{H}_2\text{S}}) df. \quad (9)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТА ПО МОДЕЛИ

Результаты расчёта изотопных характеристик серы соединений серы ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) во флюиде и серы сульфидов (пирита и сфалерита) для фиксированного значения  $k = 0,1$  при  $T = 300$  °C приведены на рис. 2. Благодаря большому изотопному сдвигу при восстановлении сульфата в закрытой системе возрастает величина  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  флюида. При высокой степени восстановления ( $f \approx 1$ ) эта величина может превысить значения, характерные для морского сульфата. Интегральный изотопный состав серы сульфидов не достигает столь высоких величин, и только при значениях  $f > 0,7$  могут отложиться сульфиды с величинами  $\delta^{34}\text{S}$  выше 10–15 промилле (рис. 3). Однако сульфиды с величинами  $\delta^{34}\text{S}$  выше, чем в морском сульфате, не могут кристаллизоваться даже при  $f \approx 1$ . Этот вывод подтверждается огромным числом природных наблюдений (см. Shanks, 2001, Seal et al., 2006 и другие обзоры). При температурах ниже 250 °C и небольших величинах  $f$  (менее 0,1) могут отлагаться сульфиды с небольшими отрица-

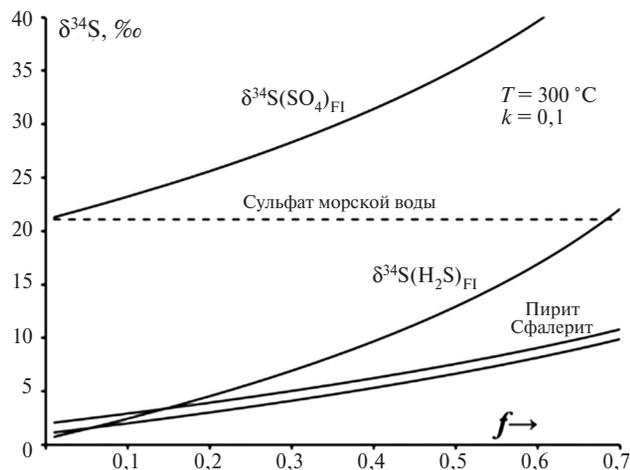


Рис. 2. Изменение изотопного состава форм серы ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) во флюиде и серы гидротермальных сульфидов (пирита и сфалерита) при взаимодействии флюид–порода в закрытой относительно флюида системе ( $k = 0,1$ ,  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

тельными величинами  $\delta^{34}\text{S}$ , не превышающими первых промилле (рис. 3).

Как следует из приведённых расчётов интегрального состава пирита и сфалерита, кристаллизовавшихся при 200, 250, 300 и 370 °C по мере возрастания  $f$ , более ранние минералы должны иметь более низкие величины  $\delta^{34}\text{S}$ , чем более поздние. Подобное соотношение изотопных характеристик серы было установлено нами при изучении единичных зёрен

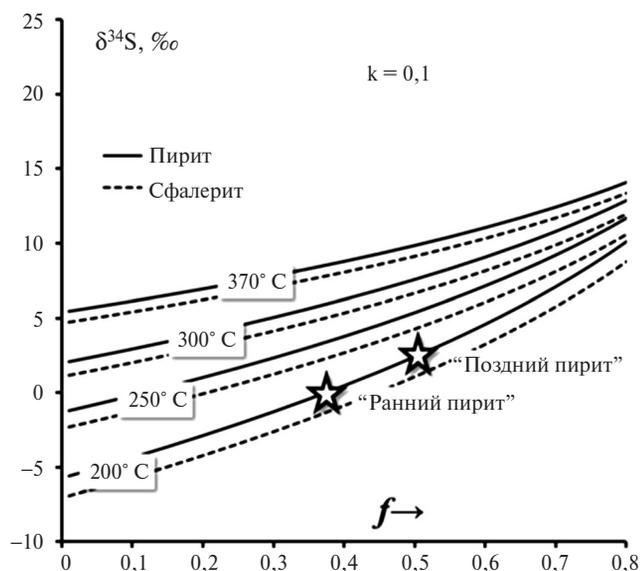


Рис. 3. Интегральный изотопный состав серы сульфидов, формирующихся в равновесии с флюидом, который прошел взаимодействие с породами при разной температуре. Звёздочки — формирование “ранних” и “поздних” минералов из одной и той же порции флюида.

сульфидов построек трёх полей САХ — Логачев, Краснов и Рейнбоу [4]. Модель объясняет пространственные и временные вариации изотопного состава серы не только внутри отдельных гидротермальных построек [2, 13, 14], но и между отдельными зёрнами минералов в локальном (около  $1\text{ см}^3$ ) масштабе [4].

С позиций изложенной модели находят объяснение не только широкие вариации величин  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах субмаринных построек, но и отложение сульфидов, обогащённых тяжёлым изотопом серы по отношению к равновесию с сульфатом морской воды [4]. Обогащение изотопом  $^{34}\text{S}$  часто обнаружено в минералах из построек, расположенных в зонах медленного спрединга, для которых пребывание флюида в порово-трещинном пространстве пород является более длительным [3]. Модель объясняет отсутствие изотопного равновесия серы между сероводородом гидротермальных флюидов и морским сульфатом в зоне подводной разгрузки [1, 15, 7], а также между сосуществующими минералами построек. Расчёты показали, что эти эффекты возникают при неодновременном осаждении сульфидов из гидротермального флюида, изотопный состав серы в котором постоянно изменяется за счёт релеевского истощения.

**Источник финансирования.** Работа выполнена в рамках НИОКТР АААА-А-18-118022090074-4 государственного задания 0136-2018-0033.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shanks W.C.I.I.I. Stable Isotope in Seafloor Hydrothermal Systems: Vent Fluids, Hydrothermal Deposits, Hydrothermal Alteration, and Microbial Processes. // Rev. Mineral. Geochem. 2001. № 43. P. 469–525.
2. Бортников Н.С., Викентьев И.В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане // Геология руд. месторождений. 2005. Т. 47. № 1. С. 16–50.
3. Peters M., Strauss H., Farquhar J., Ockert C., Eikmann B., Jost C.L. Sulfur Cycling at the Mid-Atlantic Ridge: A Multiple Sulfur Isotope Approach // Chemical Geology. 2009. DOI:10.1016/j.chemgeo.2009.09.016
4. Дубинина Е.О., Ставрова О.О., Бортников Н.С. Аномально высокие величины  $\delta^{34}\text{S}$  в постройках Срединно-Атлантического хребта: эффект закрытой системы в зоне генерации сульфидов // ДАН. 2018. Т. 483. № 6. С. 650–653.
5. Ohmoto H., Lasaga A.C. Kinetics of Reactions Between Aqueous Sulfates and Sulfides in Hydrothermal

- Systems // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982. № 46. P. 1727–1745.
6. *Woodruff L.G., Shanks W.C.I.I.I.* Sulfur Isotope Study of Chimney Minerals and Hydrothermal Fluids from 21°N, East Pacific Rise: Hydrothermal Sulfur Sources and Disequilibrium Sulfate Reduction // *J. Geophys. Res.* 1988. V. 93. P. 4562–4572.
  7. *Tivey M.K.* Generation of Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Associated Mineral Deposits // *Oceanography*. 2007. V. 20. № 150. P. 50–65.
  8. *Shanks W.C.I.I.I., 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 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. P. 1977–1995.
  9. *Kadko D., Koski R., Tatsumoto M., Bouse R.* An Estimate of Hydrothermal Fluid Residence Times and Vent Chimney Growth Rates Based on <sup>210</sup>Pb/Pb Ratios and Mineralogic Studies of Sulfides Dredged from the Juan de Fuca Ridge // *Earth and Planetary Science Letters*. 1985. V. 76. № 86. P. 35–44.
  10. *Bischoff J.L., Seyfried W.E.* Hydrothermal Chemistry of Seawater from 25° to 350° // *American Journal of Science*. 1978. V. 278. № June. P. 838–860.
  11. *Seal R.R.I.I.* Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* 2006. V. 61. P. 633–677.
  12. *Le Maitre R.W.* The Chemical Variability of Some Common Igneous Rocks // *J. Petrol.* 1976. V. 17. P. 589–637.
  13. *Bortnikov N.S.* Contrasts of Fluid Chemistry, Isotope Compositions and Temperature in Modern Seafloor Hydrothermal Systems. OCEANS Meeting. 2007. IEEE, 2007. C. 1–8.
  14. *Bluth G.J., Ohmoto H.* Sulfide-Sulfate Chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13°N Latitude Part II: Sulfur Isotopes // *Can. Mineral.* 1988. V. 26. P. 505–515.
  15. *Rouxel O., Shanks W.C.I.I.I., Bach W., Edwards K.J.* Integrated Fe- and S-Isotope Study of Seafloor Hydrothermal Vents at East Pacific Rise 9–10°N // *Chem. Geol.* 2008. V. 252. P. 214–227.

## A NEW MODEL OF SULFUR ISOTOPES BEHAVIOR IN THE MODERN SUBMARINE HYDROTHERMAL SYSTEMS

**E. O. Dubinina, Academician of the RAS N.S. Bortnikov**

*Institute of Geology of Ore Deposits, Mineralogy, Petrography and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Received August 22, 2018

A model of sulfur isotope distribution at modern submarine hydrothermal systems is proposed. It is assumed that thermogenic sulfate reduction at the water-rock interaction zone takes place under closed system conditions respectively to fluid phase. As a result, the Rayleigh exhaustion with respect to the <sup>32</sup>S isotope arises in the fluid. The model also takes into account the simultaneous extraction of reduced sulfur from surrounding rocks. The calculated fraction of extracted sulfur at the total content of reduced sulfur in the fluid varies from 0.15 to 0.06 for submarine systems associated with tholeiitic basalts and peridotites, respectively. The model application to published data can explain the well-known contradictions that have arisen during the study of the sulfur isotope composition of sulfides from world Ocean deep-sea edifices.

*Keywords:* sulfur isotopes, submarine hydrothermal sulfides, reduction of seawater sulfate, water-rock interaction.