



论文

东马努斯海盆 PACMANUS 热液区 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的矿物学和微形貌特征

曾志刚^{①*}, 陈帅^{①②}, 王晓媛^①, 欧阳荷根^{①②}, 殷学博^①, 李兆学^①

① 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

* E-mail: zgeng@ms.qdio.ac.cn

收稿日期: 2012-04-19; 接受日期: 2012-09-10

国家自然科学基金项目(批准号: 40830849)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB429700)、山东省自然科学基金杰出青年基金项目(编号: JQ200913)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-YW-211)资助

摘要 本文对东马努斯海盆 PACMANUS 热液区产于英安岩环境中的 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品进行了矿物学和微形貌分析. 结果表明, 该样品主要由 Si-Fe-Mn 羟基氧化物组成, 结晶差, 含少量的针铁矿、水钠锰矿、钡镁锰矿、绿脱石和蛋白石-A. 样品中具疑似生物遗迹, 如细丝状硅质物和空心管状物. 鳞片状绿脱石可构成蜂窝状结构, 也可生长在空心管的表面. 绿脱石是低温热液活动的产物, 其形成可能受到了微生物作用. Si-Fe-Mn 羟基氧化物具有两种类型核心: Si-Mn 质核和 Si 质核, 其外层均包裹着 Si-Fe 质层, 分别分布在杆状和球状羟基氧化物中. Si-Mn 质核中 SiO₂ 含量为 39.32 wt%~86.31 wt%, MnO 为 4.97 wt%~27.01 wt%, Fe₂O₃ 含量较低, 为 0.54 wt%~3.43 wt%; Si 质核中 SiO₂ 含量为 90.17 wt%, MnO 和 Fe₂O₃ 含量较低, 分别为 0.06 wt% 和 3.47 wt%. 其中, Si-Mn 质核的生长与微生物活动相关, Si 质核为无机成因.

关键词Si-Fe-Mn 羟基氧化物
绿脱石
微生物
PACMANUS 热液区
东马努斯海盆

Si-Fe-Mn 羟基氧化物是海底热液系统中非常普遍的热液产物之一. 它们在弧后盆地和岛弧环境(如: 冲绳海槽、克利奥里海槽以及爱琴海火山弧)的海底热液活动区中大量存在^[1-4], 同时在其他构造背景(如: 板内海底火山、大陆边缘和洋中脊)中也有广泛分布^[5-11]. 通常, Si-Fe-Mn 羟基氧化物以烟卤体、不规则状堆积体和丘状体的形式产出, 或者是充填在熔岩之间的裂隙中^[9]. Si-Fe-Mn 羟基氧化物既可以是海底硫化物堆积体的次生蚀变产物(例如, 在大西洋洋中脊 TAG 热

液区的热液堆积体中^[12-14]以及在东太平洋海隆 21°N, 13°N 和 12°N 中产出的 Si-Fe-Mn 羟基氧化物^[9,15,16], 也可以从热液流体中直接沉淀形成^[6-9, 17, 18].

Hekinina 等^[9]曾依据热液区羟基氧化物的产出地质背景、形态和组成, 将其分为 4 种类型: (1) 不含硫化物的纯红色土状 Fe 羟基氧化物; (2) 与硫化物有关的赭色 Fe 羟基氧化物; (3) 杂色土状富含粘土的 Fe-Si 羟基氧化物; (4) 乳白色二氧化硅中带轻微暗色的 Si-Fe 羟基氧化物. 其中, 不含硫化物的紫-红色土

中文引用格式: 曾志刚, 陈帅, 王晓媛, 等. 东马努斯海盆 PACMANUS 热液区 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的矿物学和微形貌特征. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 61-71

英文引用格式: Zeng Z G, Chen S, Wang X Y, et al. Mineralogical and micromorphological characteristics of Si-Fe-Mn oxyhydroxides from the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin. Science China: Earth Sciences, 2012, 55: 2039-2048, doi: 10.1007/s11430-012-4536-7

状 Fe 羟基氧化物, 部分是从低温热液流体中直接沉淀形成的, 部分则来自易碎的烟囱体坍塌物, 其主要由无定形 Fe 羟基氧化物组成, Fe 含量高(25%~50%), Si 含量低(4%~10%), 结晶度较好的 Fe 羟基氧化物为针铁矿, 有时在无定形 Fe 羟基氧化物中还可可见小的绿脱石斑点和薄片^[9]. 与硫化物有关的赭色 Fe 羟基氧化物与热液不活动的喷口有关, 是早期形成的块状硫化物经次生蚀变作用形成的产物, 其在洋中脊的非轴部区域大量分布, 可形成小的丘状体或板状堆积体, 通常上部为 Fe-Mn 结壳覆盖, 结晶差, 富 Fe(20%~50%), 贫 Si(2%~10%) 并含少量硫化物^[9]. 富含粘土的 Fe-Si 羟基氧化物则富含淡绿-黄色绿脱石和纯红色褐铁矿-针铁矿, 上覆深褐色 Fe 和 Mn 壳层, 这种羟基氧化物可形成同心环状胶结体, 有的呈粉末、松散状覆盖在熔岩流上, 有的则以表面粗糙的不规则板状形态出现, Si 含量高(6%~20%), Fe 含量低(15%~31%)[9]. 乳白色 Si-Fe 羟基氧化物则主要由无定形二氧化硅, 石英以及无定形 Fe 氧化物组成, 富 Si(>40%), 贫 Fe(<10%)^[9].

尽管前人已对与热液活动有关的羟基氧化物做了多方面的报道, 特别是 Hekinian 等^[9]还对其进行了详细的分类和特征描述, 但其研究对象主要来自分布在玄武质、安山质火山岩环境中的热液区, 而对产于英安质火山岩环境中的羟基氧化物则缺乏足够了解. 本文研究了东马努斯海盆 PACMANUS 热液区中 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品的矿物学和微形貌特征, 探讨了该 Si-Fe-Mn 羟基氧化物中 Si-Mn 质核和 Si 质核的成因, 及其与生物活动的关系, 有助于深入认识海底热液系统中微生物与金属元素相互作用的过程.

1 区域地质概况

东马努斯海盆是马努斯海盆火山活动区中最年轻的扩张区, 内部发育一系列东西向雁列式火山脊(图 1)^[19,20]. 同时, 在东马努斯海盆的玄武岩和玄武质安山岩分布区域中, 火山活动以中心式喷发为主, 而在安山岩和英安岩分布区域中, 火山活动为裂隙式喷发, 形成线性火山脊, 如 Pual 脊^[19,21].

Pual 脊为一北东向火山建造^[19]. 脊顶部主要由英安质火山玻璃组成, 两侧水深相对较深部位主要分布叶片-管状多孔安山质熔岩流, 而水深大于 2000 m 的谷底则主要为叶片状玄武质安山岩(图 1)^[19,23].

沿着 Pual 脊顶部区域散布着一些热液堆积体, 构成了长达 13 km 的 PACMANUS 热液区(图 1)^[19].

PACMANUS 热液区主要由四个高温热液活动点(Rogers Ruins, Roman Ruins, Satanic Mills 和 Tsukushi)和一个低温热液活动点(Snowcap)组成(图 1). 已往对 Satanic Mills, Roman Ruins 和 Tsukushi 热液点喷溢出黑/灰流体和清澈流体的烟囱进行测温. 结果显示, 这三个热液点的流体温度值大致相当, 变化范围为 220~276 °C. 端元流体呈强酸性(pH=2.5~3.5), 具高 K/Ca 比值, 与洋中脊喷口流体相比, 具高 Mn 和 Fe 含量^[24,25]. 在 Roman Ruins 和 Rogers Ruins 之间以及 Satanic Mills 热液活动点中存在着 Fe-Mn 氧化物堆积体, 在 Tsukushi 热液活动点, 广泛分布着 Fe 羟基氧化物和 Fe-Mn 氧化物堆积体. 这些氧化物堆积体从 Tsukushi 热液活动点一直向东北部延伸, 构成了一个较大的 Fe 羟基氧化物堆积体, 该堆积体上正排泄着温度为 40~73 °C 的清澈流体, 同时在 Snowcap 热液活动点中, 所有的蚀变英安岩露头均覆盖着 Fe-Mn 氧化物^[22,26]. 此外, 从 Roman Ruins 和 Satanic Mills 热液活动点采集的烟囱体都富集贵金属(平均 Au = 15 ppm; 平均 Ag = 320 ppm), 主要由黄铜矿、闪锌矿以及少量的黄铁矿、斑铜矿、砷黝铜矿和方铅矿等矿物组成^[27], 在一些样品中还可可见硬石膏被重晶石取代的现象^[22].

该研究区的另一重要特征是在海底表面及海底面以下存在着大量的化能自养型微生物. 微生物集中分布于海底表层至海底面以下 50~60 m 的区域中, 且随着深度的增加, 微生物的数量逐渐减少, 这些微生物包含需氧和厌氧型, 对环境温度的最高适应温度为 90 °C, 主要生存在粘土-硫化物-硫酸盐矿物集合体中^[22].

2 样品与方法

2008 年“KX08-973”航次在东马努斯海盆 PACMANUS 热液区附近用拖网取得了大约 5 kg 左右的羟基氧化物样品, 拖网轨迹靠近 Rogers Ruins 和 Roman Ruins 热液活动点(图 1).

样品酥松易碎, 孔隙度高, 质轻, 结构比较复杂(图 2). 例如, 有的样品, 上部为一层厚约 2 mm 的酥松块状黑色物质, 局部可见酥松易碎的黑色细丝状物质, 下部为一层厚约 6 cm 的黄-黄褐色物质, 并且局部可见星点分布的白色细丝状物质, 中间为一层

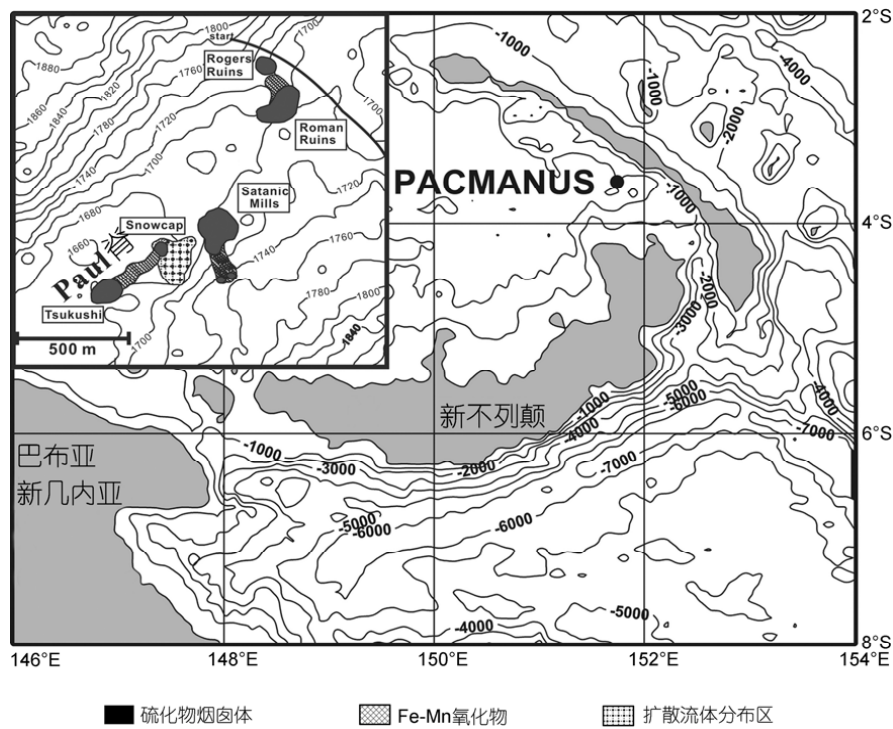


图 1 东马努斯海盆水深图以及 PACMANUS 热液区热液产物分布和采集研究样品的拖网轨迹
据文献[22]改绘. 图左上角小图中黑粗线为拖网轨迹

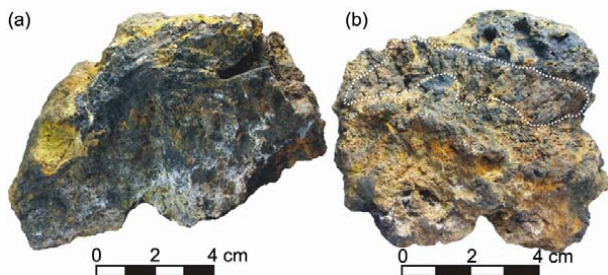


图 2 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品的手标本特征

(a) Si-Mn 质黑色物质表层粘附着少量黄褐色 Si-Fe 质物质, 局部为松散、白色的针形硅质物; (b) 局部为棕色 Si-Fe 质物质(白点线框). 上为酥松黑色 Si-Mn 质、黄色 Si-Fe 质、橄榄绿色绿脱石组成的混杂体, 下部为黄棕色 Si-Fe 质物质, 局部为白色针形硅质物

质地较硬厚约 2 cm 的黄褐色物质. 有的样品局部分布着非常纯净的黄色物质. 有的结构比较简单, 主要由黑色物质组成. 也有的样品具同心环状, 表层为一厚约 2 mm 的黑色物质组成; 向内第二层黄-黄褐色物质占主要, 并夹杂一些黑色物质, 厚约 1 cm, 同时局部还散布着一些橄榄绿色粘土质物质(绿脱石); 第三层为黑色酥松颗粒状物质, 厚约 1 cm, 也可见橄榄绿色粘土质物质; 核心由灰色细丝状物质组成, 酥松

多孔, 孔洞周围散布着白色细丝状物质.

挑选块体较大的样品, 将其自然干燥后, 按颜色(黑色、黄色、黄绿色)取样做 X 射线衍射(XRD)分析, 选取样品中局部较坚硬部位制作薄片, 用于光学显微镜观察和探针分析, 同时对松散颗粒进行扫描电镜(SEM)观察. X 射线衍射分析在中国科学院地质与地球物理研究所的 D/max 2400 X 射线衍射仪上进行, 工作电压 40 kV, Cu 靶、电流 60 mA, 扫描范围: $3^{\circ}\sim 60^{\circ} 2\theta$, 扫描步长: 0.02° . 电子探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所的 JXA8800R 电子探针(EPMA)上进行, 工作电压 20 kV, 电子束束流 2×10^{-8} A, 样品表面镀碳. 扫描电镜观测在北京理化分析测试中心的 S4800 场发射扫描电子显微镜上进行, 工作电压 15 kV, 样品表面镀金.

3 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的微形貌和矿物学特征

3.1 显微镜下特征

透射光下, Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品呈隐晶质结

构。薄片有些区域呈红褐色, 有些区域则呈深黑色。可见两种形状羟基氧化物, 一种为杆状且中间为黑色长条状的核心, 长达 600 μm (图 3(a)); 另一种为球状由黄-红褐色物质组成, 呈环带状结构(图 3(b))。

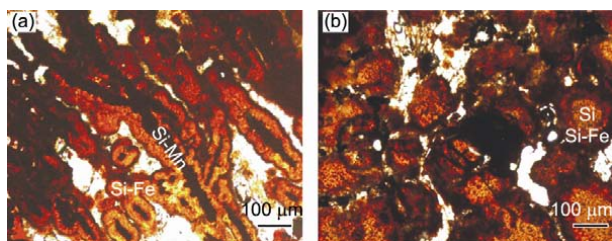


图 3 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品显微镜下特征

(a) 杆状羟基氧化物, 其黑色长条的 Si-Mn 质核心被 Si-Fe 质外层包裹; (b) 球状羟基氧化物, 其 Si 质核心为 Si-Fe 质外层包裹

3.2 X 射线衍射和扫描电镜特征

东马努斯海盆 PACMANUS 热液区中产于英安岩环境的 Si-Fe-Mn 羟基氧化物, 与玄武岩环境中产出的 Si-Fe-Mn 羟基氧化物类似^[9,16], 主要由三种颜色的物质组成, 黄色物质、黑色物质以及黄绿色物质(图 2)。X 射线衍射分析结果表明, 样品的结晶度较差, 主要由无定形的物质组成, 含少量针铁矿(图 4(a)中 0.256 nm 位置出现了弱峰, 显示样品含有少量针铁矿), 蛋白石-A(图 4(a)中在 0.4 nm 附近出现宽峰, 为蛋白石-A), 绿脱石(图 4(b)中在 1.54, 0.453 和 0.152 nm 位置上出现峰, 显示样品中有绿脱石), 水钠锰矿(图 4(c)中在 0.725 和 0.244 nm 位置上出现峰, 显示样品中有水钠锰矿)和钡镁锰矿(图 4(c)中在 0.96 nm 位置上出现峰, 显示样品中有钡镁锰矿)。

扫描电镜观测结果表明, Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品中黄色物质主要含 Si 和 Fe, 可见球状(图 5(a))和细丝状硅质物(图 5(b))以及片状 Fe-羟基氧化物晶体(图 5(c))。根据 Boyd 和 Scott^[17]对 Woodlark 海盆 Fe-Si-Mn 羟基氧化物的 XRD 分析结果和 Iizasa 等^[2]对 Coriolis 海槽含热液硫化物 Fe-Si 羟基氧化物的 XRD 分析结果可推断 1.54 和 0.453 nm 处的峰位指示绿脱石的存在(图 4(b))。扫描电镜结果显示这种物质主要含 Si, Fe 和 Mn。这种黄绿色 Si-Fe-Mn 质物质在扫描电镜下具有由鳞片状绿脱石晶体构成的蜂窝状结构(图 5(d))。

扫描电镜下还可见 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品中

有直径约 20 μm 的空心管(图 6(a),(b))。空心管内壁主要为 Si, Fe 和 Mn 物质, 空心管外层主要含 Si 和 Fe, 其上生长着绿脱石片状体(图 6(b),(c)), 在空心管外层中不出现的 Mn 元素则在管内壁中出现(图 6(d))。

目前, 依据样品的 XRD 特征、镜下特征和扫描电镜观测结果还很难确定 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品所属类别, 可初步将其划为无定形的 Si-Fe-Mn 氢氧化物类型, 且尚未发现 Si-Fe-Mn 羟基氧化物是海底热液硫化物堆积体蚀变产物的证据。

4 电子探针结果

对两种形状 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的核(图 3(a),(b))进行电子探针分析, 结果表明, 杆状羟基氧化物中的黑色长条为 Si-Mn 质(图 7(a))。Si-Mn 质类型核的 Si, Fe 和 Mn 元素线扫描特征(图 7(b))显示 Fe 与 Si 和 Mn 具明显的负相关性。此外还可见球状 Si-Mn 质核(图 7(c)), 其内部(图 7(d))主要为 Si 质。这些核的最外层都为 Si-Fe 质物质。

Si-Mn 质核中 SiO_2 含量为 39.32 wt%~86.31 wt%, MnO 为 4.97 wt%~27.01 wt%, 而 Fe_2O_3 含量较低, 为 0.54 wt%~3.43 wt%(表 1)。在单个杆状羟基氧化物中(图 7(a)), 沿着 a-b 方向, 核外边缘 Fe 的含量较高, Si 和 Mn 的含量较低; 随后核的 Fe 含量发生骤降并趋于稳定, 而 Si 的含量却发生骤增, Mn 含量的增加幅度则相对比较平缓, 同时 Si 和 Mn 还表现出负相关性, 至另一核外边缘, Si 和 Mn 的含量发生骤降, Fe 的含量发生骤增; 在核外边缘和核之间还有一层约 2~5 μm 厚的富 Mn 薄层(图 7(a), (b))。杆状 Si-Mn 质核的结构从内核到外缘可以分为四层: 层 I 为含 Si 和 Mn 的核, 孔隙度高, 厚约 30 μm , 可见明显的细小纹层; 层 II 为含 Si 和 Mn 的核, Si 的含量高于而 Mn 的含量低于层 I, 厚约 10 μm ; 层 III Mn 含量最高的薄层(图 7(b)), 介于层 II 和层 IV 之间, 不完全连续, 最薄约 2~5 μm ; 层 IV 为含 Si 和 Fe 的核外边缘, 厚约 10~50 μm 。球状 Si-Mn 质核的羟基氧化物也具有相似的特征。

Si 质核中 SiO_2 含量为 90.17 wt%, MnO 和 Fe_2O_3 含量较低, 分别为 0.06 wt%和 3.47 wt%(表 1)。球状羟基氧化物的核与核之间通过一层薄的 Si-Fe 质物质相衔接(图 7(d))。根据 Si 和 Fe 两种元素在核中的分布特征可将这种具有 Si 质核的球状羟基氧化物分为

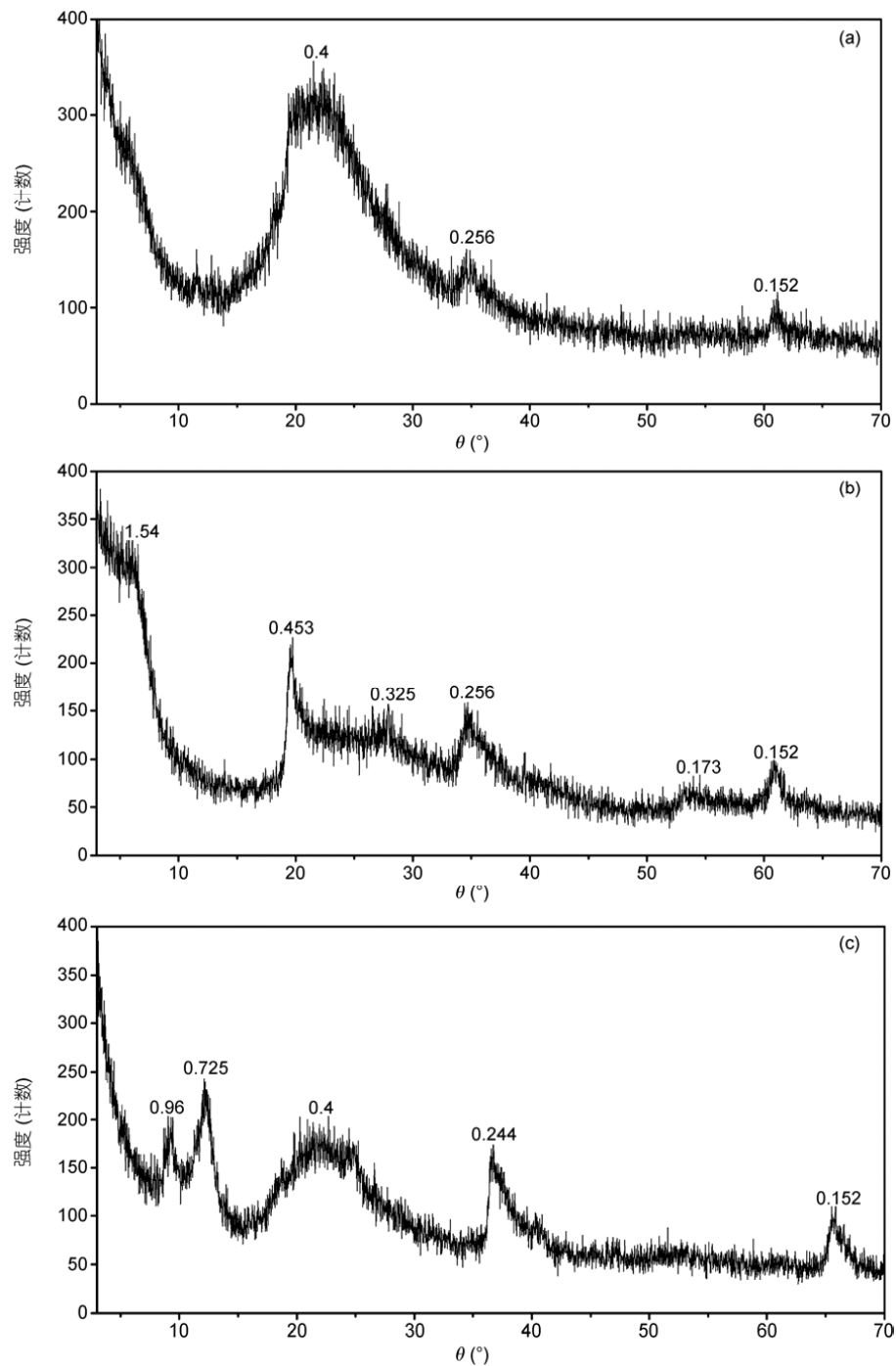


图 4 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的 X 射线衍射图

(a) 黄色 Si-Fe 质物质 X 射线衍射图; (b) 黑色 Si-Mn 质物质 X 射线衍射图; (c) 黄绿色 Si-Fe-Mn 质物质 X 射线衍射图

三层: Si 质层 I 位于中心, 面积较大, 孔洞较多; Si-Fe 质层 II 呈致密状, 厚约 20 μm ; Si-Fe 质层 III 中 Fe 的含量要高于层 II. Si 和 Fe 在整个核中的分布特征

为: Si 在整个核中的含量都较高, 但最大含量位置出现在 Si 质层 I; Fe 主要分布在次边缘层和外层, 从层 II 向外层 III, Fe 的含量逐渐升高(图 7(d)).

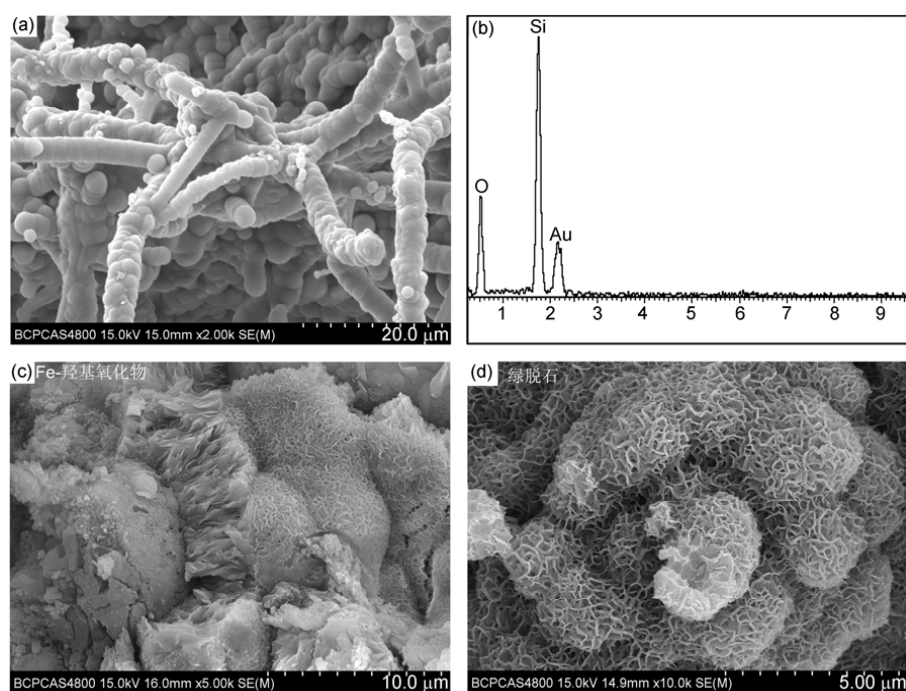


图5 PACMANUS 热液区 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的显微结构

(a) 球状和丝状硅石; (b) 丝状硅石 EDS 图谱; (c) Fe 羟基氧化物微形貌; (d) 鳞片状绿脱石构成蜂窝结构. (b)中横坐标数值单位为 keV

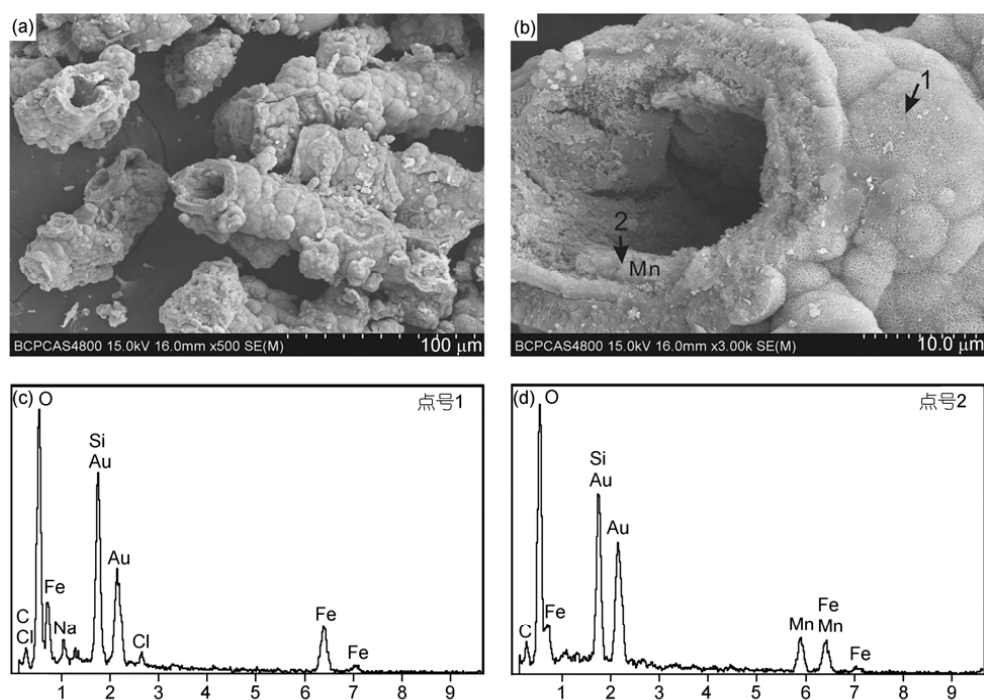


图6 PACMANUS 热液区 Si-Fe-Mn 羟基氧化物中空管的微形貌与组成

(a) 疑似生物遗迹的空心管(直径约 20 μm); (b) 空心管放大图. 其内壁主要由 Si, Fe 和 Mn 组成, 其外壁生长着 Si-Fe 质的绿脱石;
(c) 外表面片状晶体的 EDS 图谱; (d) 空心管内壁的 EDS 图谱. (c)和(d)中横坐标数值单位为 keV

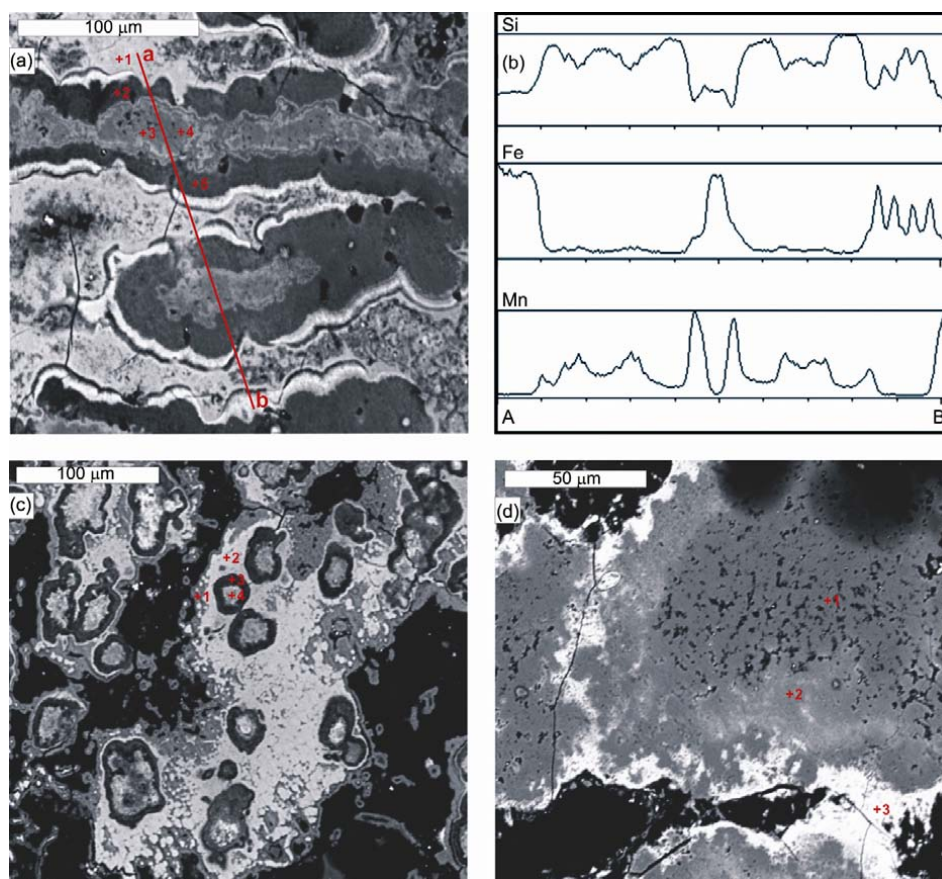


图 7 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的电子探针二次电子图像及线扫描图

(a) 图 3(a) 电子探针二次电子图像。长条状核心为 Si-Mn 质, 向外 Mn 含量逐渐减少, Fe 含量逐渐升高(样品 2-2H)。 (b) 线扫描图。 (c) 球状 Si-Mn 质核心(样品 8-4)。 (d) 图 3(b) 电子探针二次电子图像。核心为 Si 质, 向外 Fe 含量逐渐升高, Si 含量逐渐减少(样品 5-1B)

表 1 东马努斯海盆 PACMANUS 热液区中 Si-Fe-Mn 羟基氧化物的电子探针分析结果(wt%)^{a)}

样品号	类型	分层	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	CoO	NiO	SO ₃	Cl	总量
2-2H-1	Si-Fe 质	层 IV	34.39	38.99	0.20	0.46	0.50	0.45	0.93	1.29	—	0.07	—	0.30	0.12	0.10	—	77.80
2-2H-2	Si-Mn 质	层 II	75.00	3.32	9.10	0.21	0.07	0.32	0.17	0.18	—	0.01	0.04	0.03	—	0.21	0.37	89.03
2-2H-3	Si-Mn 质	层 I	77.81	0.54	11.83	0.16	0.30	0.49	0.69	0.18	0.12	—	—	0.03	—	0.11	0.43	92.69
2-2H-4	Si-Mn 质	层 I	54.76	0.90	25.74	0.53	0.43	0.73	1.28	0.11	0.20	—	—	0.03	—	0.43	0.08	85.19
2-2H-5	Si-Mn 质	层 II	86.31	0.87	4.97	0.01	0.01	0.12	0.07	0.24	0.02	0.02	0.05	—	0.05	0.19	0.01	92.97
5-1B-1	Si 质	层 I	90.17	3.47	0.06	—	—	0.27	0.13	0.09	—	0.07	0.12	0.07	0.05	0.05	0.10	94.65
5-1B-2	Si-Fe 质	层 II	55.11	26.42	0.23	0.26	0.79	1.09	0.98	0.30	0.04	0.02	0.05	0.21	—	0.73	0.16	86.39
5-1B-3	Si-Fe 质	层 III	29.09	45.82	0.03	0.25	0.63	1.20	0.86	1.07	—	—	0.07	0.28	0.02	0.21	0.61	80.14
8-4-1	Si-Fe 质	层 IV	41.80	35.97	0.18	1.04	0.43	0.85	0.93	0.16	—	0.08	0.10	0.32	0.04	0.14	0.09	82.13
8-4-2	Si-Fe 质	层 IV	30.63	44.23	0.23	0.47	0.38	1.16	0.55	0.37	0.01	0.02	0.04	0.29	0.10	—	0.07	78.55
8-4-3	Si-Fe-Mn 质	层 II	33.67	12.69	11.65	0.47	0.25	0.81	1.24	0.10	0.29	—	—	0.21	—	0.36	0.11	61.85
8-4-4	Si-Mn 质	层 I	39.32	3.43	27.01	0.51	0.18	0.84	0.48	0.14	1.40	—	0.07	0.07	—	0.26	0.25	73.96

a) “—”未检测出

5 讨论

5.1 绿脱石的成因

绿脱石是贫 Al 的二八面体 Fe-蒙脱石^[28,29]。在海底环境中绿脱石经常可见,通常以次生粘土矿物的形式出现在现代海底沉积物中,也可直接从热液流体中沉淀产生^[30],如在红海、加拉帕戈斯裂谷、马里亚纳海槽、胡安德福卡洋脊的热液系统中出现的绿脱石都是通过这种方式形成的^[31-34]。海底热液环境中形成的绿脱石不仅出现在靠近热液喷口的位置,在远离喷口位置中也可见,其可是玄武质熔岩在热液蚀变作用过程中的产物,同时在低温条件下 Fe 羟基氧化物和硅石在微生物的作用下也可形成绿脱石。在表生环境中,绿脱石是玄武岩和超基性岩风化后常见的矿物^[35],同时在高度风化的变质岩中如片岩、片麻岩、闪长岩中也可见^[30],而且在长英质火山岩中也有发现,其是富 Fe 硅酸盐的蚀变产物或者是流纹凝灰岩遭淋滤和溶解后形成的^[36]。

依据上述绿脱石成因方式及样品采集区地质构造特点,本研究样品中绿脱石可能是热液流体直接沉淀产物或者是英安岩在热液蚀变作用过程中的产物。大洋钻探 Leg193 航次调查结果显示, PACMANUS 热液区经受过强烈的热液蚀变,热液蚀变产生的粘土矿物主要由伊利石和绿泥石组成^[22],因此不能排除英安岩曾遭受过热液蚀变作用。

人工合成绿脱石实验表明,在 $E_h = -0.1 \sim -0.8 \text{ V}$, $\text{pH} = 7 \sim 10$ 及含亚铁离子和硅的溶液中,绿脱石将伴随 Fe 羟基氧化物和硅石的沉淀而形成^[37-39],并且绿脱石形成温度为 $15 \sim 96^\circ\text{C}$,更高的温度将有利于 Fe 羟基氧化物的形成^[40]。这说明形成绿脱石的流体为低温还原性流体。绿脱石形成过程中两个重要影响因素为硅的浓度以及是否存在亚铁离子^[37]。高浓度的硅将导致硅石的聚合,并阻止绿脱石的形成^[41]。因此,低温还原性流体在向上排泄的过程中,伴随着海水的混入以及温度的降低,将首先沉淀 Fe 羟基氧化物和硅石;残余溶液由于硅浓度的降低以及亚铁离子的存在,在低温、低氧化还原电位以及中等 pH 值的条件下形成绿脱石。

在空心管中(图 6(b)),绿脱石生长在 Si-Fe 质物质之上,空心管类似生物遗迹。尽管我们还不能确定这种微生物的种属,但在已有的许多关于热液氧化物堆积体的文献中都报道过微生物遗迹的存在,同

时有研究报道绿脱石附着在微生物表面生长^[34,42]。因此,微生物的存在对样品中绿脱石的形成可能起到了一定的作用,这有待于进一步工作的证实,且不排除空心管可能是热液流体的微通道。

5.2 Si 质核、Si-Mn 质核及 Si-Fe 质外层的成因

在图 7(a)的杆状物质中,其边缘 Fe 含量较高,而向核心时 Fe 含量发生骤降,同时 Si-Mn 质核的层 I 相比靠外的层 II,具高的 Mn 含量和低的 Si 含量。这种在微米级尺度范围内存在着各层间化学组分的明显差异,用 Si、Fe 和 Mn 共沉淀作用很难解释,用 Si、Fe 和 Mn 的化学沉积分异解释也很难令人信服。这意味着,在该类物质形成过程中存在着某种特殊的作用方式使 Mn 集中沉淀于杆状、球状区域内,而 Fe 则散布于其外。

现代海底热液系统为各种微生物群落提供了天然的栖息场所^[41]。微生物的存在能够影响热液氧化物的沉淀和溶解,微生物死亡后发生矿化而被保留在氧化物中^[6,9,11,41,43,44]。从形态特征上看,图 7(a)杆状羟基氧化物的 Si-Mn 质核非常类似生物遗迹。ODP Leg193 航次在该区的低温热液活动点,发现有大量微生物的存在,同时在岩石下部一定深度区域内也存在大量的微生物,特别需指出的是在 Snowcap 热液活动点的蚀变英安岩内部,其极细的裂隙中发现有显微镜下可见的管状蠕虫(不确定种属)^[22]。这种管状蠕虫从大小上与图 7(a)相当,同时在扫描电镜下也发现有类似大小微生物的存在,且在这种管表层不曾出现的 Mn 元素在管内壁中出现。综合这些特征,我们认为 Si-Mn 质核是由于微生物的作用而形成的。

已有的研究表明,生物膜以及生物新陈代谢作用形成的胞外聚合物含有大量的带负电荷官能团,能够从溶液中吸附铁离子^[45]。这种吸附作用能够被动和主动的发生。前者表现为,当热液从海底喷出并通过生物膜时,亚铁自发与溶解态氧反应,在合适的成核位置快速沉淀形成无定形 Fe 羟基氧化物,微生物在这个过程中仅为 Fe 羟基氧化物的沉淀提供场所^[45]。后者则为 Fe 优先吸附在 Fe(II) 氧化细菌上,这种细菌依靠氧化 Fe^{2+} 来获取能量,通过细菌的新陈代谢作用,铁羟基氧化物围绕细菌沉淀,形态上呈杆状^[45]。图 6(b)疑似微生物管外壁为 Si-Fe 质,未见有 Fe 氧化细菌类似形态物质的存在,表明微生物在 Si-Fe 质物质的形成过程中仅起着提供成核位置的作用。另外,

微生物表层沉淀的 Fe^{3+} 会明显增加二氧化硅的吸收和沉淀速率, 这个过程是通过 Fe^{3+} 做为媒介将细胞壁上带负电的官能团与硅酸盐阴离子结合而完成, 并且伴随着这种作用的发生还可能形成绿脱石^[45], 这充分解释了图 6(b) 中绿脱石的成因. 而在疑似微生物管外壁中(图 6(b))不曾出现的 Mn 在管内壁中出现了, 这表明与管外壁不同, 管内壁具有吸附 Mn 的能力, 这也进一步解释了前述 Si-Mn 质核(图 7(a))的成因, Si-Mn 质核是由于微生物管内壁优先吸附 Mn 而形成的, 但疑似微生物管是通过何种方式达到优先吸附 Mn 的目的我们还不知晓, 或许是在管内壁存在着 Mn 氧化细菌.

相比 Si-Mn 质核的成因, Si 质核和 Si-Fe 外层的形成更为简单. 热液流体相对于周围海水具非常高的 Si 和 Fe 浓度, 当这种具还原性的酸性溶液与氧化性海水混合后, 流体中的成分将发生沉淀, 形成 Fe 羟基氧化物和无定形二氧化硅^[34], 图 7 中的 Si-Fe 质外层就是由于流体与海水混合, 溶液中的 Si 和 Fe 共沉淀的结果. 同时, 图 7(d) 中首先沉淀的是二氧化硅,

之后沉淀 Fe 羟基氧化物并环绕在二氧化硅周围, 在这个过程中并无微生物的参与, 属无机成因. 由于研究区微生物的存在, 也有部分二氧化硅吸附在微生物表面而沉淀形成细丝状二氧化硅(图 5(a)).

6 结论

(1) 东马努斯海盆 PACMANUS 热液区中 Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品的结晶度差, 主要由无定形的 Si-Fe-Mn 羟基氧化物组成, 含少量水钠锰矿、钡镁锰矿、绿脱石、针铁矿和蛋白石-A. 样品中的细丝状硅石和空心管为疑似生物遗迹, 但不排除空心管可能是热液流体的微通道.

(2) 绿脱石是低温热液流体沉淀产物. 微生物对绿脱石的形成产生了影响.

(3) Si-Fe-Mn 羟基氧化物样品具多层结构, 并有两种类型核(Si-Mn 质、Si 质), 核外层均包裹着 Si-Fe 质层. Si-Mn 质核的成因可能与微生物活动相关, 而 Si 质核属无机成因.

致谢 感谢参加 2008 年“KX08-973”航次所有船、队员为样品的获得所做的贡献.

参考文献

- Kimura M, Uyeda S, Kato Y, et al. Active hydrothermal mounds in the Okinawa trough Backarc Basin, Japan. *Tectonophysics*, 1988, 145: 319–324
- Iizasa K, Kawasaki K, Maeda K, et al. Hydrothermal sulfide-bearing Fe-Si oxyhydroxide deposits from the Coriolis troughs, Vanuatu backarc, southwestern Pacific. *Mar Geol*, 1998, 145: 1–21
- Smith P, Cronan D. The geochemistry of metalliferous sediments and waters associated with shallow submarine hydrothermal activity (Santorini, Aegean sea). *Chem Geol*, 1983, 39: 241–262
- Varnavas S, Cronan D. Hydrothermal metallogenic processes off the islands of Nisiros and Kos in the Hellenic volcanic arc. *Mar Geol*, 1991, 99: 109–133
- Malahoff A, McMurtry G M, Wiltshire J C, et al. Geology and chemistry of hydrothermal deposits from active submarine volcano Loihi, Hawaii. *Nature*, 1982, 298: 234–239
- Alt J C. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the eastern Pacific. *Mar Geol*, 1988, 81: 227–239
- Puteanus D, Glasby G P, Stoffers P, et al. Hydrothermal iron-rich deposits from the Teahitia-Mehitia and Macdonald hot spot areas, southwest Pacific. *Mar Geol*, 1991, 98: 389–409
- Binns R A, Scott S D, Finlayson E J, et al. Hydrothermal oxide and gold-rich sulfate deposits of Franklin seamount, western Woodlark Basin, Papua New Guinea. *Econ Geol*, 1993, 88: 2122–2153
- Hekinian R, Hoffert M, Larqué P, et al. Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from south Pacific intraplate volcanoes and East Pacific Rise axial and off-axial regions. *Econ Geol*, 1993, 88: 2099–2121
- Stoffers P, Glasby G P, Stuben D, et al. Comparative mineralogy and geochemistry of hydrothermal iron-rich crusts from the Pitcairn, Teahitia-Mehitia, and Macdonald hot-spot areas of the SW Pacific. *Mar Geores Geotechnol*, 1993, 11: 45–86
- Fortin D, Ferris F G, Scott S D. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the northeast Pacific ocean. *Am Miner*, 1998, 83: 1399–1408

- 12 Hannington M D, Thompson G, Rona P A, et al. Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, 1988, 333: 64–66
- 13 Herzig P M, Hannington M D, Scott S D, et al. Gold-rich seafloor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ Geol*, 1991, 86: 1747–1755
- 14 Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3511–3524
- 15 Haymon R M, Kastner M. Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: Preliminary description on mineralogy and genesis. *Earth Planet Sci Lett*, 1981, 53: 363–381
- 16 曾志刚, 王晓媛, 张国良, 等. 东太平洋海隆 13°N 附近 Fe-氧羟化物的形成: 矿物和地球化学证据. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37: 1349–1357
- 17 Boyd T, Scott S D. Two-XRD-line ferrihydrite and Fe-Si-Mn oxyhydroxide mineralization from Franklin seamount, western Woodlark Basin, Papua New Guinea. *Can Mineral*, 1999, 37: 973–990
- 18 Benjamin S B, Haymon R M. Hydrothermal mineral deposits and fossil biota from a young (0.1 Ma) abyssal hill on the flank of the fast spreading East Pacific Rise: Evidence for pulsed hydrothermal flow and tectonic tapping of axial heat and fluids. *Geochem Geophys Geosyst*, 2006, 7: Q05002. doi: 10.1029/2005GC001011
- 19 Binns R A, Scott S D. Actively forming polymetallic sulfide deposits associated with felsic volcanic rocks in the Eastern Manus Back-arc Basin, Papua New Guinea. *Econ Geol*, 1993, 88: 2226–2236
- 20 Hrischeva E, Scott S D. Geochemistry and morphology of metalliferous sediments and oxyhydroxides from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3476–3497
- 21 Martinez F, Taylor B. Backarc spreading, rifting, and microplate rotation, between transform faults in the Manus Basin. *Mar Geophys Res*, 1996, 18: 203–224
- 22 Binns R A, Barriga F J A S, Miller D J. Leg 193 synthesis: Anatomy of an active felsic-hosted hydrothermal system, Eastern Manus Basin, Papua New Guinea. *Proc ODP Sci Results*, 2007, 193: 1–71
- 23 Waters J C, Binns R A, Naka J. Morphology of submarine felsic volcanic rocks on Pual ridge, Eastern Manus Basin, Papua New Guinea. *EOS Trans Am Geophys Union*, 1996, 77: W120
- 24 Gamo T, Okamura K, Kodama Y, et al. Chemical characteristics of hydrothermal fluids from the Manus Back-arc Basin, Papua New Guinea, I. Major chemical components. *EOS Trans Am Geophys Union*, 1996, 77: W116
- 25 Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, et al. Variability in the chemistry of hydrothermal fluids from the Manus Back-arc Basin, Papua New Guinea. *EOS Trans Am Geophys Union*, 1996, 77: W116
- 26 Moss R, Scott S D. Geochemistry and mineralogy of gold-rich hydrothermal precipitates from the Eastern Manus Basin, Papua New Guinea. *Can Mineral*, 2001, 39: 957–978
- 27 Parr J M, Binns R A, Gemmell J B. Sulfide chimneys from the Satanic Mills site in the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin, Papua New Guinea. *EOS Trans Am Geophys Union*, 1996, 77: W120
- 28 Bischoff J L. A ferroan nontronite from the Red Sea geothermal system. *Clay Clay Min*, 1972, 20: 217–223
- 29 Thompson G, Mottl M J, Rona P A. Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Chem Geol*, 1985, 49: 243–257
- 30 Keeling J L, Raven M D, Gates W P. Geology and characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley graphite mine, South Australia. *Clay Clay Min*, 2000, 48: 537–548
- 31 Cole T G, Shaw H F. The nature and origin of authigenic smectites in some recent marine sediments. *Clay Min*, 1983, 18: 239–252
- 32 Murnane R, Clague D A. Nontronite from a low-temperature hydrothermal system on the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 65: 343–352
- 33 Singer A, Stoffers P. Mineralogy of a hydrothermal sequence in a core from the Atlantis II Deep, Red Sea. *Clay Min*, 1987, 22: 251–267
- 34 Kohler B, Singer A, Stoffers P. Biogenic nontronite from marine white smoker chimneys. *Clay Clay Min*, 1994, 42: 689–701
- 35 Bender-Koch C, Morup S, Madsen M B, et al. Iron-containing weathering products of basalt in a cold, dry climate. *Chem Geol*, 1995, 122: 109–119
- 36 Reyes A G, Read S. Nontronite formation in rhyolitic ignimbrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: A635
- 37 Harder H. Nontronite synthesis at low temperatures. *Chem Geol*, 1976, 18: 169–180
- 38 Harder H. Clay mineral formation under lateritic conditions. *Clay Min*, 1977, 12: 281–287
- 39 Harder H. Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clay Clay Min*, 1978, 26: 65–72

- 40 de Carlo E H, McMurtry G M, Yeh H W. Geochemistry of hydrothermal deposits from Loihi submarine volcano, Hawaii. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 66: 438–449
- 41 Dekov V M, Kamenov G D, Stummeyer J, et al. Hydrothermal nontronite formation at Eolo seamount (Aeolian volcanic arc, Tyrrhenian Sea). *Chem Geol*, 2007, 245: 103–119
- 42 Stackelberg U, Marchig V, Miiller P, et al. Hydrothermal mineralization in the Lau and North Fiji Basins. *Geology*, 1990, 92: 547–614
- 43 Tunncliffe V, Fontaine A R. Faunal composition and organic surface encrustations at hydrothermal vents on the southern Juan de Fuca Ridge. *J Geophys Res*, 1987, 92: 303–314
- 44 Juniper S K, Fouquet Y. Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal sites. *Can Mineral*, 1998, 26: 859–869
- 45 Konhauser K O, Ferris F G. Diversity of iron and silica precipitation by microbial mats in hydrothermal waters, Iceland: Implications for Precambrian iron formations. *Geology*, 1996, 24: 323–326