

PACMANUS 热液区 Si-Fe-Mn 氧化物的显微结构特征及意义

欧阳荷根^{1,2,3}, 曾志刚¹, 张国良¹, 陈帅^{1,3}, 殷学博¹, 汪小妹¹, 王晓媛¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 用显微镜、电子探针和扫描电镜等分析技术, 对 2008 年“KX08-973”航次中国首次在东马努斯海盆 PACMANUS 热液区用拖网取得的少量 Si-Fe-Mn 氧化物海底热液产物样品进行显微结构特征研究。研究表明, 显微镜下, 样品呈隐晶质结构; 扫描电镜下可见已石化的硅藻; 电子探针分析结果显示, Fe 和 Mn 的分布具有明显的分带性, 呈现出 Si-Mn 质层被 Si-Fe 质层包裹的特征, 反应了 Si-Fe-Mn 氧化物的形成具有多期多阶段性特征。样品是富 Si, Fe 和 Mn 的低温热液流体直接沉淀产物。本研究结果对该区热液氧化物的进一步研究, 如 Si-Mn 质层和 Si-Fe 质层中 Si 与 Mn 和 Fe 的化合方式、微生物在热液氧化物形成过程中的作用具有指导意义。

关键词: 东马努斯海盆; Si-Fe-Mn 氧化物; Fe 羟基氧化物

中图分类号: P736.12; P571; P575.1; P575.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2010)08-0069-07

PACMANUS 热液区发现于 1991 年^[1], 由于该热液区的形成与海底英安质火山作用密切相关^[1], 且显示出与古代火山岩型块状硫化物矿床(VMS)相似的构造地质背景^[2], 因而得到了世界地质工作者的广泛关注。2000 年 11 月至 2001 年 3 月, 大洋钻探计划“193”航段为探明 PACMANUS 热液区海底火山建造的结构、岩石矿化和蚀变类型对该区进行了详细的取样和研究工作^[2]。目前, 关于 PACMANUS 热液区的形成机理研究已比较透彻, 而对于该热液区 Si-Fe-Mn 氧化物特征报道则较少。本文借助偏光/反光显微镜、电子探针和扫描电镜分析技术, 对该区的 Si-Fe-Mn 氧化物进行了显微结构分析, 目的是通过了解 Si-Fe-Mn 氧化物的显微结构来探讨其形成过程。

1 区域地质概况

东马努斯海盆位于马努斯海盆西部靠近新爱尔兰岛位置, 夹于西侧的 Djaul 断层和东侧的 Weitin 断层之间, 是马努斯海盆最年轻的扩张区(图 1, 据文献[2]有修改)^[2]。该区已发现有 3 个大的热液活动区: PACMANUS 热液区、SuSu Knolls 热液区和 DESMOS 热液区^[2,3]。

PACMANUS 热液区位于 Pual Ridge 上(图 1)。Pual Ridge 为一北东向火山建造, 长 15 km, 宽 1.5 km, 高出海底 500 m, 最小水深 1 655 m^[2]。脊顶部火山岩主要为英安质火山玻璃, 脊两侧更深的部位则主要

为叶片扁平状含气泡多孔安山质熔岩流, 而周围水深大于 2 000 m 的位置则主要为叶片状玄武质安山岩^[1,4]。沿着 Pual Ridge 顶部区域散布着一些各自独立的热液堆积体, 形成长度达 13 km 的 PACMANUS 热液区^[2]。

PACMANUS 热液区主要由 4 个高温热液活动点(Rogers Ruins, Roman Ruins, Satanic Mills 和 Tsukushi)以及一个低温热液活动点(Snowcap)组成(图 2, 据文献[5]有修改)^[2]。对 Satanic Mills, Roman Ruins 和 Tsukushi 热液点流体测温显示, 这 3 个热液点的热液流体温度相当, 变化范围为 220~276 °C^[6]。端元流体酸性强(pH=2.5~3.5), 显示出高的 K/Ca 比值, 其 Mn 和 Fe 的浓度要高于洋中脊热液流体^[6,7]。在 Roman Ruins 和 Rogers Ruins 之间以及 Satanic Mills 中存在着一些 Fe 羟基氧化物和 Mn 氧化物堆积体, 在 Tsukushi, Fe 羟基氧化物和 Fe-Mn 氧化物堆积体非常普遍, 从 Tsukushi 一直向东北部延伸, 形成一大的 Tsukushi-Snowcap Knoll Fe 羟基氧化物堆积体, 而在 Snowcap Knoll 中, 几乎所有的蚀变英安岩露头都覆盖有 Fe-Mn 氧化物^[2,8]。

收稿日期: 2010-03-30; 修回日期: 2010-06-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-211, KZCX3-SW-223); 国家自然科学基金项目(40830849, 40976027, 40906029); 山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ200913)

作者简介: 欧阳荷根(1984-), 男, 江西宜春人, 硕士, 主要从事海洋地质研究, E-mail: oyhg1984@163.com

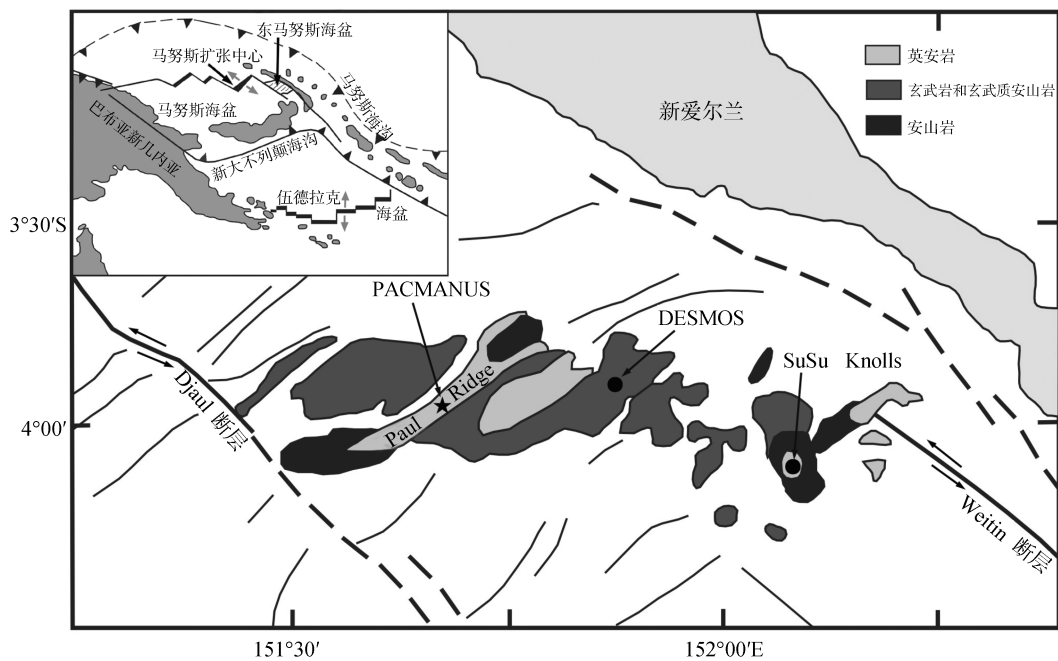


图 1 研究区区域地质图

Fig. 1 Regional geological map of the research area

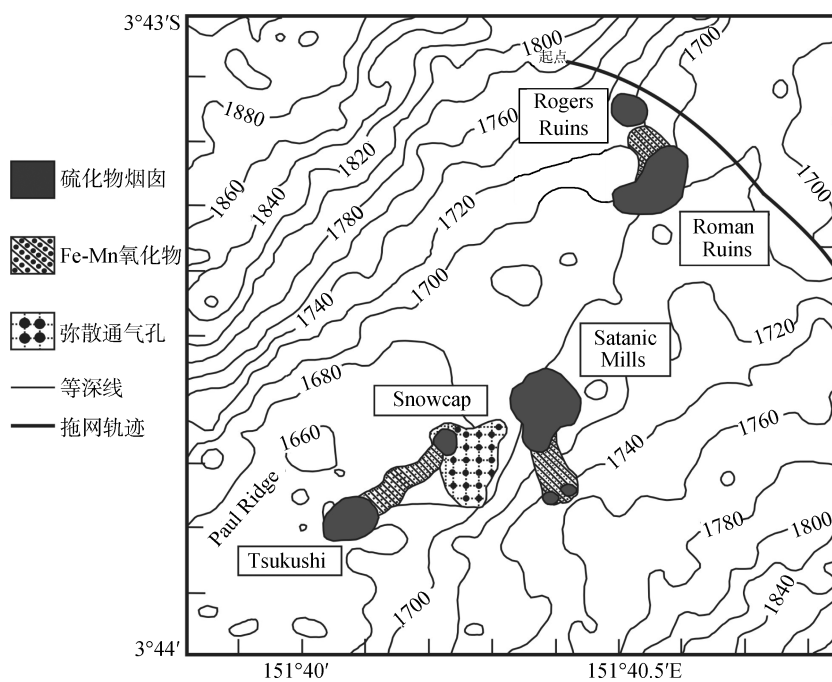


图 2 PACMANUS 热液区热液点分布及样品采集位置图

Fig. 2 Distribution of hydrothermal deposits within the PACMANUS hydrothermal vent field and sampling locations of the present study

2 样品与方法

样品是 2008 年“KX08-973”航次在东马努斯海盆 PACMANUS 热液区用拖网取得的少量 Si-Fe-Mn

氧化物。拖网轨迹(起点 3°43.0751' S, 151°40.4173' E; 终点 3°43.3952' S, 151°40.8478' E)靠近 PACMANUS 热液区的 Rogers Ruins 和 Roman Ruins 热液点(图 2)。样品疏松易碎, 其结构显示出明显的分带性。层

主要由黑色物质组成,厚约 2 mm;层 主要由黑色物质组成,厚约 4 cm,介于这两层之间的层 则主要由黄-黄褐色物质组成(图 3)。样品自然干燥后,截取局部相对较坚硬部位(图 3 标注部位)制作探针片,作显微镜观察和电子探针分析。挑选肉眼颜色比较纯净的颗粒(黄色和黑色颗粒)作扫描电镜分析。电子探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所进行,仪器名称为 JXA8800R,工作条件为:电压 20 kV,电子束束流 $2 \times 10^{-8} \text{A}$ 。扫描电镜在北京理化分析测试中心进行,仪器名称为 S4800 场发射扫描电子显微镜,工作条件为:电压 15 kV。显微镜观察在中国科学院海洋研究所进行,仪器名称为 Nikon 偏光/反光显微镜。

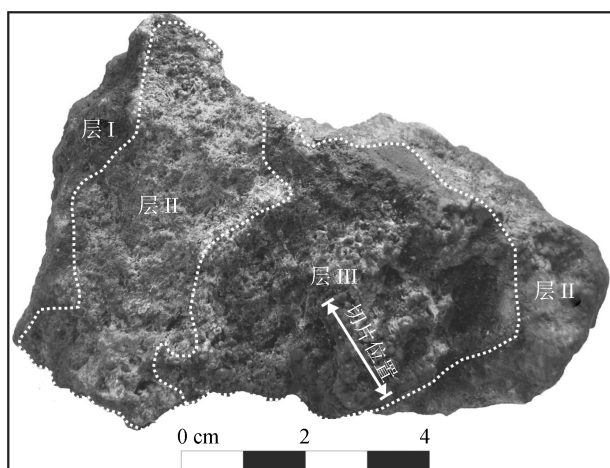


图 3 Si-Fe-Mn 氧化物手标本照片
Fig. 3 Image of the Si-Fe-Mn oxide

3 Si-Fe-Mn 氧化物显微结构特征

3.1 显微镜及电子探针下 Si-Fe-Mn 氧化物显微结构特征

显微镜下观察发现, Si-Fe-Mn 氧化物的结晶度差,主要以显微隐晶质形式存在,可见透射率较低的物质边缘环绕着一层透明-半透明物质(图 4A)。这两种透射率不同的物质电子探针结果显示,透射率较低的物质主要含 Si 和 Mn(Si-Mn 质层,图 4B 灰色区域),透明-半透明物质主要含 Si 和 Fe(Si-Fe 质层,图 4B 白色区域)。

电子探针分析表明,在 Si-Mn 质层中, SiO_2 的质量分数可达 72.16%, MnO_2 可达 14.43%, 而 Fe_2O_3 的质量分数较低(0.56%~0.59%);在 Si-Fe 质层中, SiO_2 的质量分数可达 53.68%, Fe_2O_3 可达 40.78%, 而 MnO_2 的质量分数非常低(0.01%~0.18%)(表 1)。对这两层物质中的 Si, Mn, Fe 和 P 元素进行线扫描(图 4B, 线 AB), 结果显示, 沿着 AB 方向(图 4B), Si 和 Mn 的含量呈降低趋势, Fe 和 P 的含量呈升高趋势(图 5)。

3.2 扫描电镜下 Si-Fe-Mn 氧化物显微结构特征

对图 3 中层 的黑色颗粒和层 中的黄色颗粒在扫描电镜下观察,发现黑色颗粒有的呈碎屑状,有的呈球粒状(图 6A)。对球粒状物质进行能谱分析,结果显示,球粒状物质主要含 Si 和 Mn(图 6B);黄色颗粒在扫描电镜下呈鳞片状结构(图 6C),对其进行

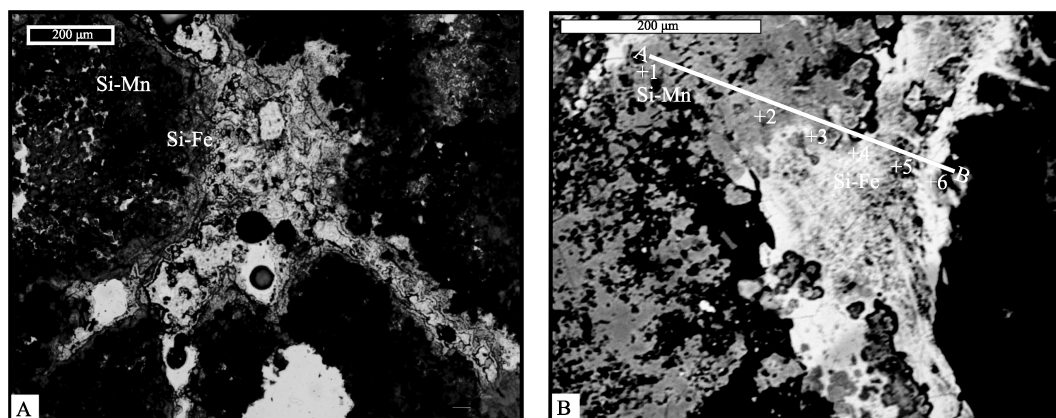


图 4 Si-Fe-Mn 氧化物偏光显微镜下特征(A)及其电子探针二次电子图像(B)
Fig. 4 Characteristics of the Si-Fe-Mn oxide under optic microscope(A)and its secondary electron image(B)

的能谱分析结果显示,其主要含 Si, Fe 和 Mn(图 6D)。此外,在黄色颗粒中还可可见直径约 10 μm 的 Si 质空

心管(图 7), Si 质空心管的形态类似前人在湖相热泉沉积物中观察到的石化硅藻^[9]。

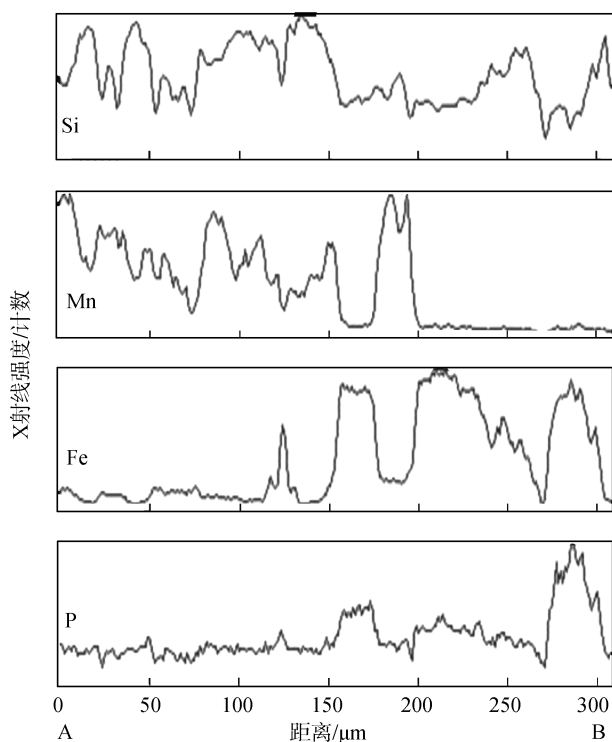


图 5 Si-Fe-Mn 氧化物中 Si, Mn, Fe 和 P 线扫描图

Fig. 5 Linear scanning analysis images of the Si, Mn, Fe and P in the Si-Fe-Mn oxide

4 讨论

已有的研究表明, 富 Si, Fe 和 Mn 氧化物在洋中脊^[10]、弧后盆地^[11]以及板内海底火山^[12,13]中都有产出。大部分为高温黑烟囱边缘沉淀的含金属沉积物^[14,15], 也有些是块状硫化物的海底风化产物^[16], 其他还有些是低温热液流体直接沉淀产物^[17]。

本研究中, 显微镜、电子探针和扫描电镜下, 样品都呈现出显微隐晶质结构, 假使样品是块状硫化物海底风化产物, 样品中应该可见残留的硫化物, 但实际观察结果并未见到这些矿物。其次, 样品的结构呈现出明显的分带性(图 3), 而块状硫化物通过海底风化是很难形成这种结构的。因此, 可基本排除样品是块状硫化物海底风化产物的可能性。对于高温热液流体来说, 由于其 $Fe^{2+}/H_2S < 1$, Fe^{2+} 将以硫化物的形式沉淀^[18]。实际中, 尽管样品的拖网轨迹靠近 Rogers Ruins 和 Roman Ruins 高温热液点(图 2), 但假使样品是高温热液黑烟囱边缘沉淀的含金属沉积物的话, 却很难解释样品中的隐晶质物质主要含 Si, Fe 和 Mn 以及缺少硫化物的原因。综合上述认识, 作者认为样品是低温热液流体直接沉淀产物的可能性较大。

表 1 Si-Fe-Mn 氧化物中 Si-Mn 质层和 Si-Fe 质层电子探针成分分析结果

Tab. 1 Electron microprobe compositions of the Si-Mn layer and Si-Fe layer in the Si-Fe-Mn oxide

化学成分	各化学成分质量分数(%)					
	Si-Mn 质层		Si-Fe 质层			
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	72.16	70.23	40.53	37.44	53.68	23.45
Fe ₂ O ₃	0.56	0.59	33.5	36.48	26.72	40.78
MnO ₂	11.2	14.43	0.18	0.03	—	0.01
P ₂ O ₅	0.06	0.1	1.23	0.72	0.5	5.81
K ₂ O	0.18	0.22	0.55	0.41	0.42	0.4
CaO	0.1	0.14	0.44	0.55	0.62	1.04
Na ₂ O	0.57	0.38	5.12	4.74	0.95	2.84
MgO	0.63	0.69	1.1	0.9	0.99	2.74
CoO	0.08	0.05	0.38	0.2	0.16	0.31
NiO	—	—	0.02	0.07	—	0.03
CuO	0.09	—	0.04	0.02	—	—
TiO ₂	0.11	0.2	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	0.05	0.07	0.09	0.02
SO ₃	0.04	0.24	0.11	0.07	0.01	0.22
Cl	0.46	0.57	2.48	2.6	0.76	2.44
总量	86.24	87.84	85.73	84.3	84.9	80.09

注: “—”表示未检测到; 分析位置见图 4B

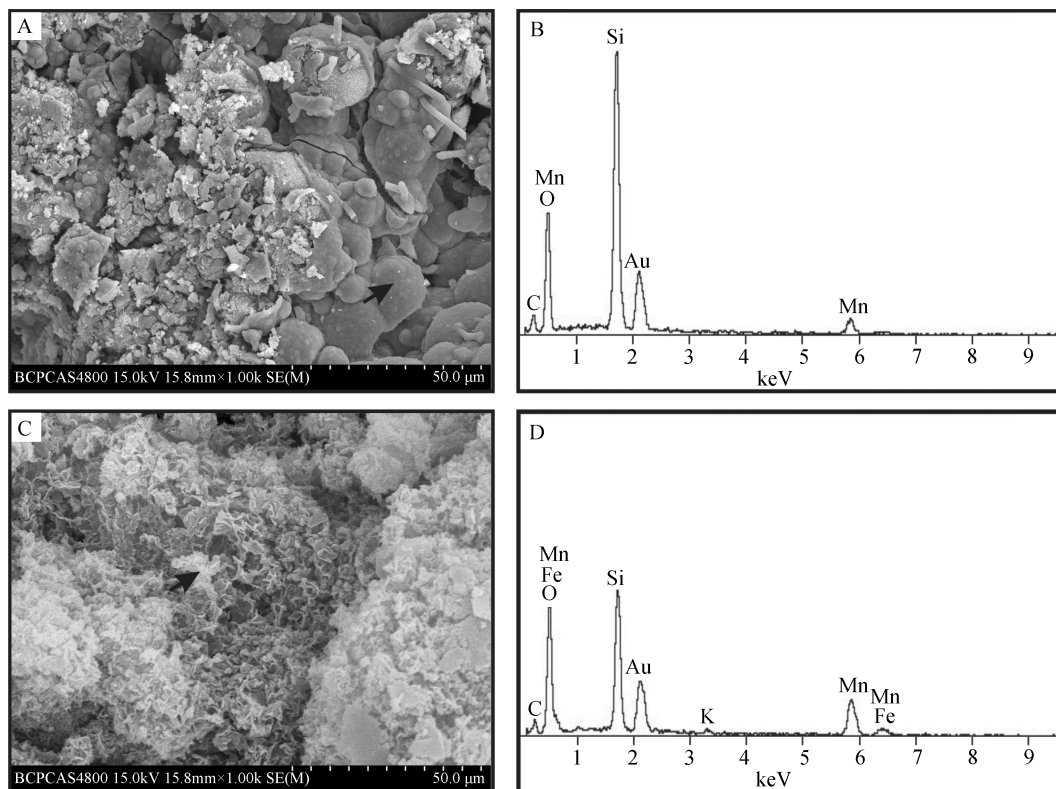


图 6 黑色和黄色颗粒扫描电镜下的图像及其相应能谱图

Fig. 6 Images of the black and yellow particles under scanning electron microscope and its EDS spectrum (A)黑色颗粒扫描电镜下图像; (B)黑色颗粒能谱图; (C)黄色颗粒扫描电镜下图像; (D)黄色颗粒能谱图

(A) Image of the black particle under scanning electron microscope; (B) EDS spectrum of the black particle; (C) Image of the yellow particle under scanning electron microscope; (D) EDS spectrum of the yellow particle

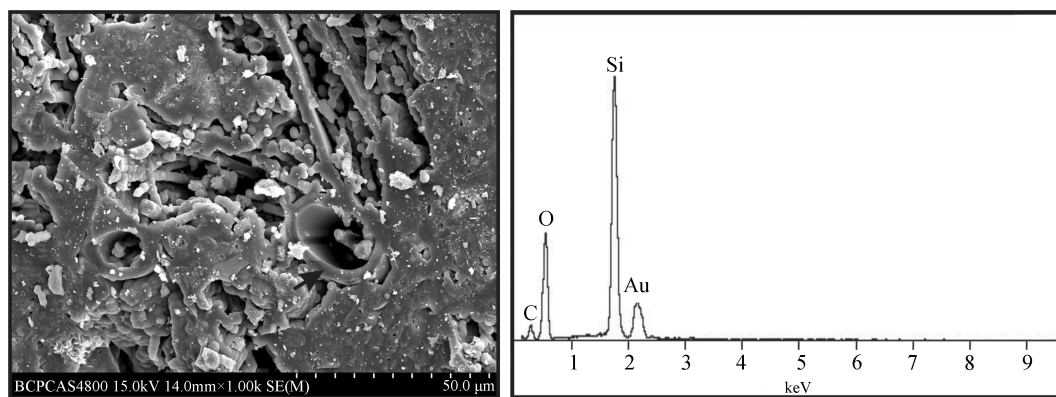


图 7 扫描电镜下黄色颗粒中 Si 质空心管形态及其能谱图

Fig. 7 Images of the hollow siliceous pipes under scanning electron microscope and its EDS spectrum

电子探针下可见 Si-Mn 质层被 Si-Fe 质层包裹 (图 4B), 在这两层的接触带上, Fe 和 Mn 的含量都呈现出突变的特征。作者认为这可能是由于形成 Si-Mn 质层的流体成分(流体富 Si, Mn)与形成 Si-Fe 质层的流体成分(流体富 Si, Fe)不同的缘故。K, Na, Ca, Mg 是海水的主要离子, 在 Si-Fe 质层中, 这些离子的含

量要高于 Si-Mn 层, 说明 Si-Fe 质层从周围海水中吸附了较多的元素。这可能指示着 Si-Mn 质层的形成要早于 Si-Fe 质层, 反映了氧化物的形成在显微尺度内具有多期多阶段性特征。宏观上, 样品表现出从外层至核心具有 Si-Mn→Si-Fe→Si-Mn 变化特征, 这也从另外一方面说明在样品的形成过程中, 流体的物

质成分是在不断变化, 从早期的富 Si 和 Mn 变化至富 Si 和 Fe, 再致富 Si 和 Mn。

样品中 Fe 含量高的区域, P 的含量也相应偏高(图 5), 这是由于 Fe 羟基氧化物能够从海水中吸附 P 的缘故^[19]。已有的研究表明^[20,21], 在 Fe 羟基氧化物形成过程中经常可见细菌的存在。当 Fe 羟基氧化物中含有较多的细菌时, 也可使其相应的 P 含量偏高^[21]。扫描电镜下, 样品中出现的 Si 质空心管(图 7)与前人在湖相热泉沉积物中观察到的硅藻非常相似^[9], 而硅藻为浮游微生物, 生活在海水表层可见光部位。样品中出现的硅藻很大可能是硅藻死亡后沉降到热液区附近的。硅藻为有机生命体, 含有可被异样型细菌利用的有机物, 其死亡后, 如果沉降到热液区, 是否可促使热液区附近细菌的繁殖, 进而影响着 Si-Fe-Mn 氧化物中 P 的含量以及 Si-Fe-Mn 氧化物的形成这些科学问题还待进一步研究。

5 结论

通过对 PACMANUS 热液区 Si-Fe-Mn 氧化物的显微结构观察, 作者获得如下认识:

1) Si-Fe-Mn 氧化物主要由隐晶质物质组成, 其中还含有些已石化的硅藻。

2) 宏观和微观尺度上, Si-Fe-Mn 氧化物的结构都显示出明显的分带性, 反映了 Si-Fe-Mn 氧化物的形成具有多期多阶段性特征。样品是富 Si, Fe 和 Mn 的低温热液流体直接沉淀产物。

致谢: 2008 年“KX08-973”航次“科学一号”考察船船员以及参与该航次的各院校老师和学生在取样过程中提供了大力帮助, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Binns R, Scott S. Actively forming polymetallic sulfide deposits associated with felsic volcanic rocks in the eastern Manus back-arc basin, Papua New Guinea [J]. **Economic geology**, 1993, **88**(8): 2226-2236.
- [2] Binns R, Barriga F, Miller D. Anatomy of an active felsic-hosted hydrothermal system, eastern Manus Basin [R]. **Texas: A&M University**, 2001.
- [3] Binns R, Parr J, Scott S, *et al.* PACMANUS: An active seafloor hydrothermal field on siliceous volcanic rocks in the eastern Manus Basin, Papua New Guinea [A]. *Australasian institute of mining and metallurgy publication*. PACRIM Congress 1995-Exploring the Rim [C]. Auckland: Australasian institute of mining and metallurgy publication, 1995. 49-54.
- [4] Waters J, Binns R, Naka J. Morphology of submarine felsic volcanic rocks on Pual Ridge, eastern Manus Basin, Papua New Guinea [J]. **Eos, Trans Am Geophys Union**, 1996, **77**:120.
- [5] McConachy T F, McInnes B I A. Copper-Zinc Massive Sulphide Deposits in Western Australia [A]. Binns R. Eastern Manus Basin, Papua New Guinea: guides for volcanogenic massive sulphide exploration from a modern seafloor analogue(2)[C]. Canberra: CSIRO Explores, 2004. 59-80.
- [6] 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 [J]. **Eos, Trans Am Geophys Union**, 1996, **77**: 22.
- [7] Auzende J, Urabe T, Shipboard Scientific Party. Cruise explores hydrothermal vents of the Manus Basin [J]. **Eos Trans Am Geophys Union**, 1996, **77**: 244.
- [8] Moss R, Scott S. Geochemistry and mineralogy of gold-rich hydrothermal precipitates from the eastern Manus Basin, Papua New Guinea [J]. **Canadian Mineralogist**, 2001, **39**(4): 957-978.
- [9] Renaut R, Jones B, Tiercelin J, *et al.* Sublacustrine precipitation of hydrothermal silica in rift lakes: evidence from Lake Baringo, central Kenya Rift Valley [J]. **Sedimentary Geology**, 2002, **148**(1-2):235-257.
- [10] Rona P. Hydrothermal mineralization at oceanic ridges [J]. **Canadian Mineralogist**, 1988, **26**(3): 431-466.
- [11] Fouquet Y, Charlou J, Stackelberg U, *et al.* Metallogenesis in back-arc environments: the Lau Basin example [J]. **Economic geology**, 1993, **88**(8): 2154-2181.
- [12] Karl D, McMurtry G, Malahoff A, *et al.* Loihi Seamount, Hawaii: a mid-plate volcano with a distinctive hydrothermal system [J]. **Nature**, 1988, **335**: 532-535.
- [13] Hekinian R, Hoffert M, Larque P, *et al.* Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific Rise axial and off-axial regions [J]. **Economic Geology**, 1993, **88**(8): 2099-2121.
- [14] Hrischeva E, Scott S, Weston R. Metalliferous sediments associated with presently forming volcanogenic massive sulfides: The SuSu Knolls Hydrothermal Field, Eastern Manus Basin, Papua New Guinea [J]. **Economic geology**, 2007, **102**(1): 55-73.

- [15] Scott M, Scott R, Morse J, *et al.* Metal-enriched sediments from the TAG Hydrothermal Field [J]. *Nature*, 1978, 276: 811-813.
- [16] Hannington M, Thompson G, Rona P, *et al.* Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Nature*, 1988, 333: 64-66.
- [17] Tunnicliffe V, Botros M, De Burgh M, *et al.* Hydrothermal vents of Explorer ridge, northeast Pacific [J]. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1986, 33(3): 401-412.
- [18] Edmond J, Von Damm K. Hot springs on the ocean floor [J]. *Scientific American*, 1983, 248(4): 78-93.
- [19] Wedepohl K. Handbook of geochemistry [M]. Berlin: Springer, 1969.
- [20] Fortin D, Leppard G, Tessier A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(18): 4391-4404.
- [21] Leblanc M, Achard B, Ben Othman D, *et al.* Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites) [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(4): 541-554.

Microstructure of the Si-Fe-Mn oxide from the PACNANUS hydrothermal field and its implications

OUYANG He-gen^{1,2,3}, ZENG Zhi-gang¹, ZHANG Guo-liang¹, CHEN Shuai^{1,3}, YIN Xue-bo¹, WANG Xiao-mei¹, WANG Xiao-yuan¹

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Mar., 30, 2010

Key words: Eastern Manus Basin; Si-Fe-Mn oxide; Fe-oxyhydroxide

Abstract: With optic microscope, electronic probe and scanning electron microscope analytical methods, the microstructure of the Si-Fe-Mn oxide, which had been collected by trawl during the expedition of “KX08-973” on the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin, in 2008 was analyzed. The Si-Fe-Mn oxide exhibited cryptocrystalline texture under optic microscope; and fossilized diatoms were found under scanning electron microscope. The electronic probe results revealed that the distributions of Fe and Mn were zoned and manifested the characteristics of Si-Mn layer enveloped by Si-Fe layer, reflecting a multi-staged formation of the Si-Fe-Mn oxide. The Si-Fe-Mn oxide was a result of direct precipitation of low temperature hydrothermal fluid, which rich in Si, Fe and Mn. This study will facilitate further research of Si-Fe-Mn oxide in this hydrothermal field, such as the combining of Si with Mn and Fe in the Si-Mn layer and Si-Fe layer and the role of the microbes during the forming of the Si-Fe-Mn oxide.

(本文编辑: 刘珊珊)