

## 西南印度洋脊新发现热液场低温沉积物的微生物成矿过程

孙治雷<sup>1,2</sup>, 陈志刚<sup>3</sup>, 李军<sup>1,2</sup>, 黄威<sup>1,2</sup>, 李季伟<sup>4</sup>, G. P. Glasby<sup>5</sup>

1. 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室, 山东 青岛, 266071;
2. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛, 266071;
3. 厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门, 361005;
4. 西南交通大学 地球科学与环境工程学院, 四川 成都, 610031;
5. New Zealand Oceanographic Institute, Wellington 6011)

**摘要:** 在西南印度洋新发现的 2 个热液场获取了低温热液沉积物。矿物学分析结果显示, 双峰水铁矿与无定形蛋白石构成了这 2 个热液场低温热液沉积物的主体。而微区观测手段综合分析表明, 这些 Fe 和 Si 氧化物通常以形态各异的丝缕体存在, 反映了嗜中性 Fe 氧化菌(如 *Gallionella ferruginea* 和 *Mariprofundus ferrooxydans*) 在西南印度洋低温沉积物形成过程中的普遍作用。处于不同生长阶段丝缕体均具有特征的节瘤状结构, 表明流体中的成矿离子主要是通过静电键合在微生物表面成核而沉淀下来的。众多丝缕体相互交织构成的筛网状矿物菌席结构导致了低温热液流体中传导性热冷却机制的发生, 引发了蛋白石普遍沉淀的发生。但能谱分析显示, 一部分 Si 在丝缕体形成早期(即不饱和状态下)也可以通过与水铁矿的键合而发生沉淀。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明, Fe 和 Si 原子在矿物晶格间的相互替代导致 Fe—O—Si 键的形成, 这种结构能在后期有效阻止低温热液沉积物发生相变和蚀变, 提高了其矿物热稳定性。

**关键词:** 西南印度洋中脊; 低温热液沉积物; 微生物成矿; 嗜中性铁氧化菌

中图分类号: P735

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2011)S2-0039-10

## Biomineralization in low-temperature hydrothermal deposits: Examples on the Southwest Indian Ridge

SUN Zhi-lei<sup>1,2</sup>, CHEN Zhi-gang<sup>3</sup>, LI Jun<sup>1,2</sup>, HUANG Wei<sup>1,2</sup>, LI Ji-wei<sup>4</sup>, G. P. Glasby<sup>5</sup>

1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology,  
Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;
2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;
3. College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
4. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;
5. New Zealand Oceanographic Institute, Wellington 6011, USA)

**Abstract:** Neutrophilic Fe-oxidizing bacteria are thought to play an important role in the formation of low temperature hydrothermal oxide deposits in two newly discovered hydrothermal fields on the Southwest Indian Ocean Ridge (SWIR). Based on XRD and SAED analysis, the Fe-Si rich oxides are mainly composed of 2-line-ferrihydrite and amorphous opal-A. A variety of filaments is also observed in these deposits, indicating the presence of biomineralization. The filaments, *Gallionella ferruginea* and *Mariprofundus ferrooxydans* are involved in the process. The tiny blebs structure is

收稿日期: 2011-06-15; 修回日期: 2011-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40976036); 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室开放基金资助项目(MRE201119); 国土资源大调查专项工作项目(1212010811062)

通信作者: 孙治雷(1975-), 男, 山东沂南人, 博士, 助理研究员, 从事深海环境有关的矿物学与地球化学研究; E-mail: zhileisun@yeah.net

discovered on the surface of the filaments, indicating the nucleation of hydrothermal cation or preformed oxide debris is very important during the process of biomineralization. The decreasing porosity of the network caused by the gradually growth of the filaments leads to a restriction in the mixing between seawater and hydrothermal fluid. The subsequent conductive cooling in the filamentous mats results in the saturated state of the dissolve Si with respect to amorphous silica. Si is incorporated into the ferrihydrite structure and absorbed to the ferrihydrite surface and forms the Fe—O—Si bond in these deposits, which results in the increasing thermal stability of modern hydrothermal Fe-Si oxide deposits.

**Key words:** the Southwest Indian Ridge; low-temperature hydrothermal deposits; biomineralization; neutrophilic Fe-oxidizing bacteria

以 Fe-Si 氧(羟)化物为主体的低温热液沉淀是热液喷口系统中普遍存在的沉积物, 通常出现在洋盆海山、洋中脊扩张系统或弧后盆地扩张中心的热液系统中<sup>[1-18]</sup>。人们开始对于热液系统中的 Fe-Si 氧化物尤其是 Fe 氧化物的形成机制产生了兴趣, 其中重要的原因是在这些沉淀物中普遍发现了特征的丝缕状结构。而从形态上来看, 这些矿化的丝缕状结构很可能是嗜中性 Fe 氧化菌的代谢产物<sup>[12, 16-20]</sup>。迄今, 人们已经从夏威夷 Loihi 火山的热液喷口中分离出一株特殊的 Fe 氧化菌 *Mariprofundus ferrooxydans*<sup>[12]</sup>, 而它典型的代谢产物就是热液喷口中某种确定形态的富 Fe 丝缕体<sup>[21]</sup>。此外, 基于形态学与分子生物学的研究也确证了嗜中性 Fe 氧化菌(例如, *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea* 和 *Mariprofundus ferrooxydans*) 在热液系统的存在<sup>[12, 15, 17, 22-24]</sup>。这些事实表明, 微生物在 Fe-Si 氧化物的沉淀过程中起到了重要作用。但目前对于其确切的作用机理, 其种群类别和丰度以及如何促使 Fe-Si 氧化物发生共沉淀等问题仍需开展进一步工作。

## 1 地质背景

西南印度洋中脊(SWIR)长约 8 000 km, 其西段为布维三联点(Bouvet Triple Junction, BTJ), 东端为罗德里格斯三联点(Rodrigues Triple Junction, RTJ), 构成了非洲板块和南极洲板块之间的主要边界(图 1)。西南印度洋中脊的扩张速率非常缓慢, 半扩张速率仅为 0.7~0.9 cm/a。根据已有的地质地球物理资料的初步判断, 该区局部地段火山和构造活动活跃, 具备了热液体系形成所必需的热源和流体流动通道, 这为热液活动或块状硫化物的形成提供了有利条件<sup>[25]</sup>。

1997 年的“Fuji”航次在西南印度洋脊东部区域发现了 6 处热液异常<sup>[26]</sup>, 2000—2001 年的“R/V Knorr162”航次于西南印度洋脊西部发现了 8 个热液异常点<sup>[27]</sup>, 但一直未在该区发现活动的热液区。2007

年 3 月, 中国科学家在西南印度洋脊 A 区(51°E)发现的热液羽流异常的基础上, 利用水下机器人(ABE)在该区(49.6°E 附近)发现了活动热液喷口区<sup>[28]</sup>。随后又相继在西南印度洋中脊发现了 5 个海底热液喷口区<sup>[29]</sup>。随着这些勘探活动的进行, 西南印度洋中脊热液活动区已经逐渐成为众多科学家当前关注的焦点。

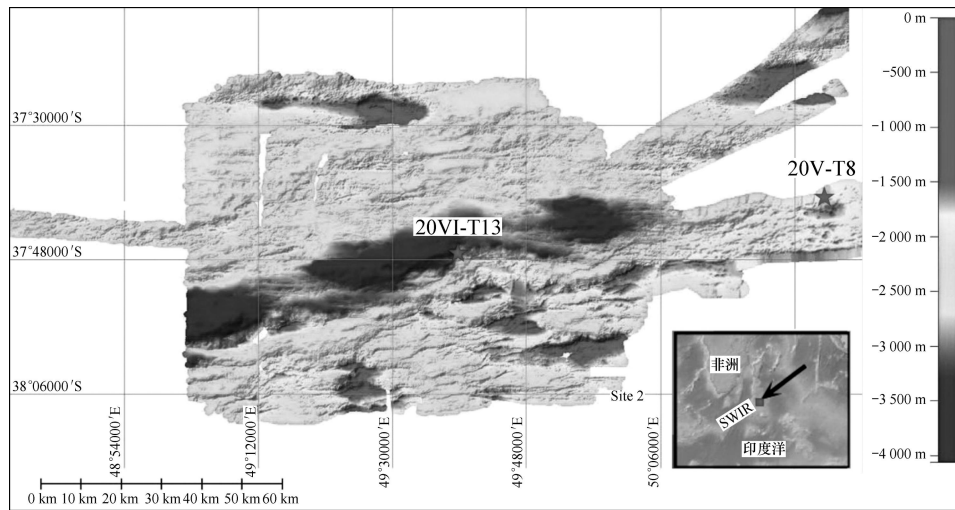
## 2 样品与方法

### 2.1 取样及样品描述

本研究所用样品来自 2008~2009 年大洋 20 航次在 2 个新发现热液区的低温热液氧化物沉积。热液场位置及采样地点见图 1。其中, 20V-S18-TVG8(简化编号为 20V-T8)位于印度洋 A 区中脊的侧翼缓坡上, 而 20VI-S16-TVG13(简化编号为 20VI-T13)位于中脊轴部外侧陡然变深的前渊中(图 1)。2 个热液场水深相差约 1 km, 但均发现了明显的浊度与温度异常, 甲烷及水化学现场测试也证实了热液活动的存在(DY115-20 第 5 和 6 航段报告)。研究所用样品的采集信息及描述见表 1, 甲板产状见图 2。

### 2.2 分析方法

矿物学分析主要利用 X 线衍射(XRD)方法, 透射电子显微镜(TEM)及选区电子衍射分析(SAED), 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), 能谱分析(EDS), 光学显微镜观察以及傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)。XRD 分析在 D/max2550VB3+/PC 型 X 线衍射仪上进行, 工作电压为 35 kV, 电流为 30 mA, 扫描速度为 2°/min, 分辨率为 0.02°, 最后在 MDI Jade 5.0 平台成图。FE-SEM 与 EDS 分析在中国石油大学化学学院进行, 粉末样品喷铂, 在日立公司的 Hitachi S4800 型冷场发射扫描电子显微镜上进行观察, 工作电压为 3.0 kV, 探测距离为 7.5~13.6 mm。同时应用 EDAX 公司 Phoenix 型能谱仪对微区化学成分进行分析。FTIR 在武汉理工大学 Nexus 智能型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 中红外测试区段为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>(2.5~25 μm),



★—热液场位置及采样点；箭头所指处表示研究区位置

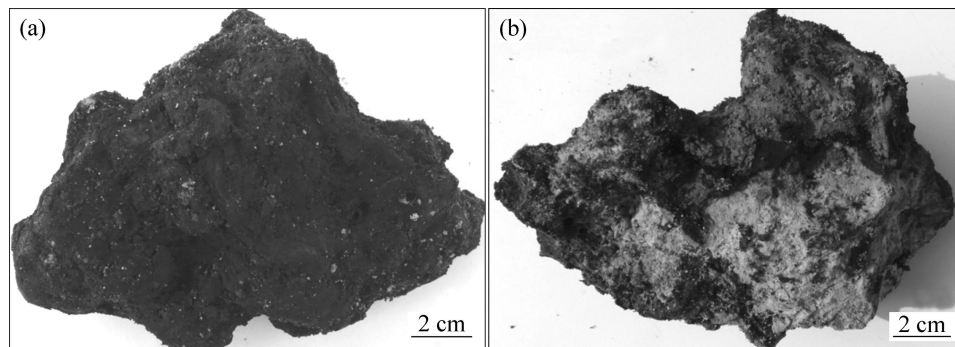
图 1 西南印度洋中脊 A 区新发现热液场位置及本次采样站点示意图

Fig.1 Regional bathymetric map and sample locations on the SWIR

表 1 西南印度洋脊新发现热液场样品采集信息及描述

Table 1 Information and description of samples from newly discovered hydrothermal field, SWIR

样品甲板编号	本文编号	采样时间	经度/°E	纬度/°S	水深/m	样品描述
20V-S18-TVG8	20V-T8	2008.12.04	50.467 8	37.658 7	1 745	褐-棕色, 块状, 半固结
20VI-S16-TVG13	20VI-T13	2009.01.16	49.647 4	37.780 5	2 786	明黄-暗黄色, 壳状, 半固结



(a) 棕色低温热液沉积物样品, 20V-T8; (b) 黄色低温热液沉积物, 20VI-T13

图 2 西南印度洋中脊新发现热液系统低温热液流体沉淀物

Fig.2 Low-temperature hydrothermal deposit samples from newly discovered fields on the SWIR

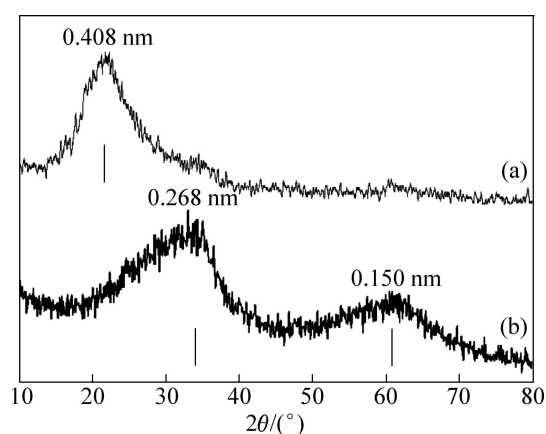
测试方法为 KBr 压片透射光谱法, 最高分辨率为  $0.019 \text{ cm}^{-1}$ 。测试前, 所有样品均在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温 2 h 以尽量减小空气中吸附水的影响。TEM 与 SAED 在中国海洋大学材料科学与工程研究院透射电镜实验室进行, 实验前样品烘干, 磨碎至  $2 \text{ }\mu\text{m}$ , 并在乙醇中分散, 然后在 JEM-1200EX 透射电子显微镜上进行, 并进行相应区域的电子衍射分析。

### 3 结果

#### 3.1 XRD 分析

XRD 分析结果表明, 样品 20VI-T13 的反射中心位于  $d=0.408 \text{ nm}$ , 谱峰为一明显的隆起(图 3(a)), 与

前人研究对照为无定形蛋白石(opal-A, 以下简称“蛋白石”)[<sup>30-31</sup>]。而 20V-T8 样品的 Fe 氧/羟化物在棕色壳层样品中普遍存在, 其中, 在  $d=0.268\text{ nm}$  和  $0.150\text{ nm}$  处亦各有 1 个大的隆起(图 3(b)), 可判定矿物为双峰水铁矿(2-line-ferrihydrite, 以下简称“水铁矿”)[<sup>32-33</sup>]。值得指出的是, 还有一部分样品的主隆起峰位于  $0.26\sim 0.41\text{ nm}$  之间, 这可能表明 Si 已经不同程度地占据水铁矿中四面体片和八面体片的中心位置, 更多地以含 Si 的水铁矿存在, 这和前人的研究[<sup>34-35</sup>]是一致的。另外, 研究中发现, 在棕色和黄色样品外层有时还覆有一层黑色的矿物, XRD 结果表明: 主要矿物为水钠锰矿和少量水羟锰矿( $\delta\text{-MnO}_2$ )。



(a) 无定形蛋白石, 样品 20VI-T13;  
(b) 二峰水铁矿, 样品 20V-T8

图 3 西南印度洋脊新发现热液场低温热液沉积物的 XRD 分析结果

Fig.3 XRD pattern of low-temperature hydrothermal deposits from newly discovered fields on the SWIR

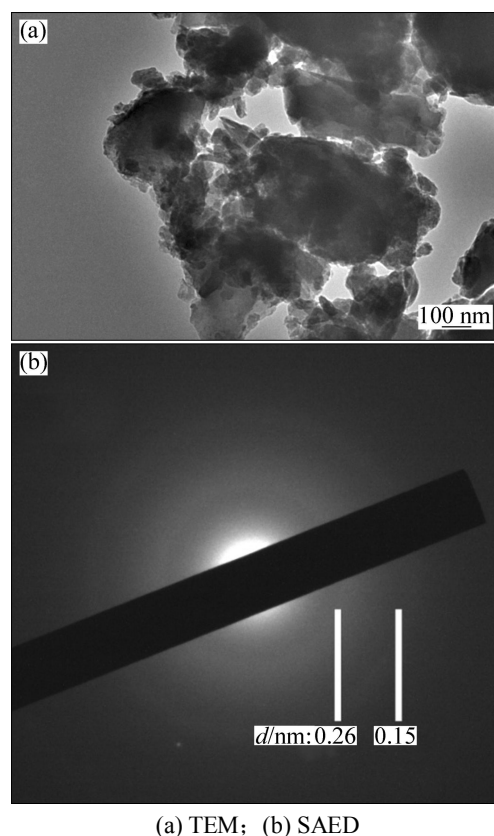
### 3.2 透射电子显微镜与电子衍射(TEM+SAED)分析

TEM 测试结果(图 4(a))表明, 大多数 Fe-Si 氧化物颗粒的尺寸在数十到数百纳米之间, 但大颗粒边缘同时存在着更加细小的纳米级小颗粒。同时, SAED 分析结果(图 4(b))显示, 该类型矿物通常呈现模糊的晕圈结构, 其中较明显的 2 个晕圈的分别为  $d=0.26\text{ nm}$ (内圈)和  $d=0.15\text{ nm}$ (外圈)处, 进一步证明了双峰水铁矿的存在[<sup>36</sup>]。

### 3.3 光学显微镜分析

显微薄片观察表明, 丝缕状形态是低温热液沉积物典型特征。多数丝缕体长度为  $10\sim 100\ \mu\text{m}$ , 直径为  $1\sim 5\ \mu\text{m}$ , 呈不规则弯曲状。其集合体常交错缠绕, 构成复杂的网眼结构, 网眼内部缺少矿物充填而互相贯通, 表明热液流体仍可通过其运移(图 5(a)和(b))。实

际观察中发现: 一部分丝缕体结构更为精细, 直径仅为  $1\sim 3\ \mu\text{m}$ , 在显微镜下成半透明状, 长度仅数十微米, 表面还可见微小球状颗粒沉淀形成的节瘤状结构(图 5(c)箭头所指处)。同时, 丝缕体的分布相对稀疏, 并未发生明显交织现象, 这可能代表了刚刚形成的丝缕状结构。节瘤状结构在矿化程度较高、直径和长度较大的丝缕体中也非常普遍(图 5(d)箭头所指处), 既可以出现在丝缕体末端(图 5(c)), 也可以出现在中间(图 5(d))。



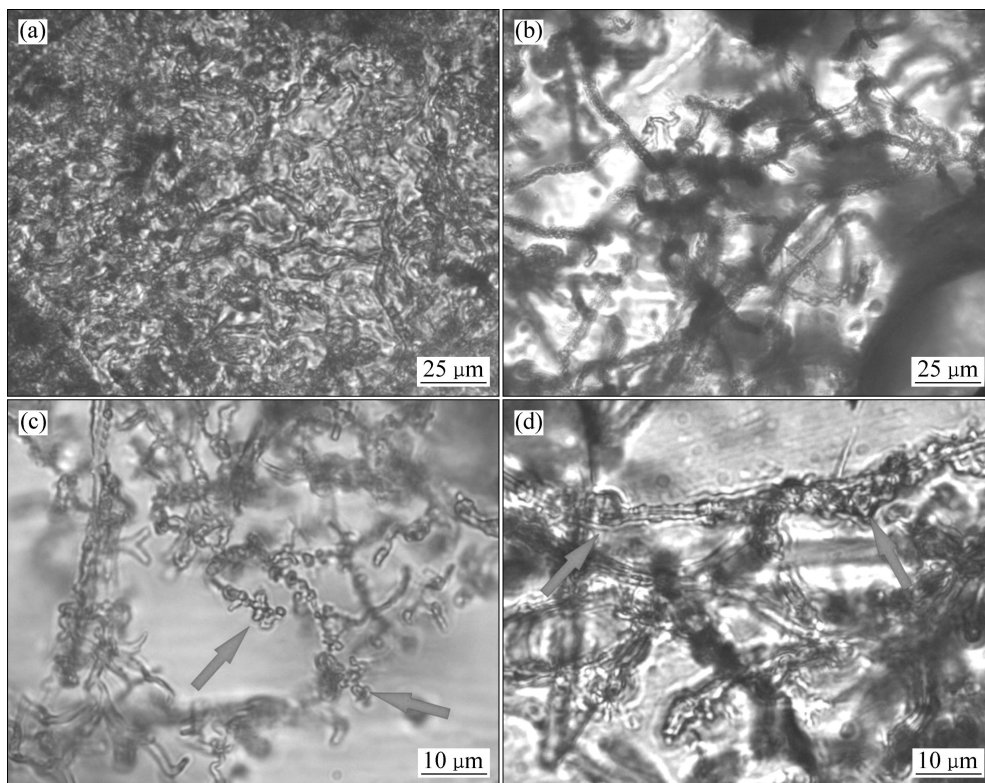
(a) TEM; (b) SAED

图 4 西南印度洋脊新发现热液场低温热液沉积物样品 20V-T8 的 TEM 及 SAED 分析结果

Fig.4 TEM image and SAED pattern of samples 20V-T8 from newly discovered hydrothermal fields on the SWIR

### 3.4 场发射扫描电子显微镜与能谱分析(FE-SEM+EDS)

FE-SEM 分析与光学显微镜结果非常一致: 丝缕态结构占据了低温热液沉积物的主体。在更精细的观察尺度上, 这些丝缕体呈现出如下几种典型形态: 不规则弯曲状(图 6(a))、双螺旋状(图 6(b))、长直杆状(图 6(c))、短杆状(图 6(d))和细小球粒状, 多数丝缕体的长度在数十微米左右, 直径为  $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。一些研究已经认定, 出现在低温热液沉积物中的弯曲树枝状结构是嗜中性铁氧化菌 *Mariprofundus ferrooxydans* 的典型产



(a) 20VI-T13, 丝缕状矿化微生物矿物形态, 表面有球状 Fe 质颗粒沉淀;  
 (b) 20V-T8, 交织成筛网状的矿化微生物丝缕体; (c) 20V-T8, 初生的丝缕体在直径与长度上明显较小;  
 (d) 20VI-T13, 由细小富 Fe 氧化物颗粒组成的瘤状结构

图 5 西南印度洋脊新发现热液场低温热液沉淀物显微薄片观察结果

Fig.5 Transmitted light photomicrographs of filamentous structures in newly discovered hydrothermal fields on the SWIR

物, 双螺旋状则代表了 *Gallionella ferruginea* 的柄状物, 长直杆状则由 *Leptothrix ochracea* 的外鞘形成<sup>[10-12, 17, 37]</sup>。但在本次实验中, 长直杆状的丝缕体非常有限。大量的观察表明, 还存在一些直径为 50~100 nm 的细小圆球(图 6(d))。这些特征不同的结构往往都是在某一范围内共生共存的(图 6(c)和(d))。从能谱分析来看, 丝缕体结构的成分由 Fe 和 Si 的氧化物及 Na, P 和 Cl 等元素组成(图 6(e)和(f)), 同时 EDS 分析还表明, 细小的圆球具有更多的 Si 氧化物而缺少 Fe 氧化物。

### 3.5 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

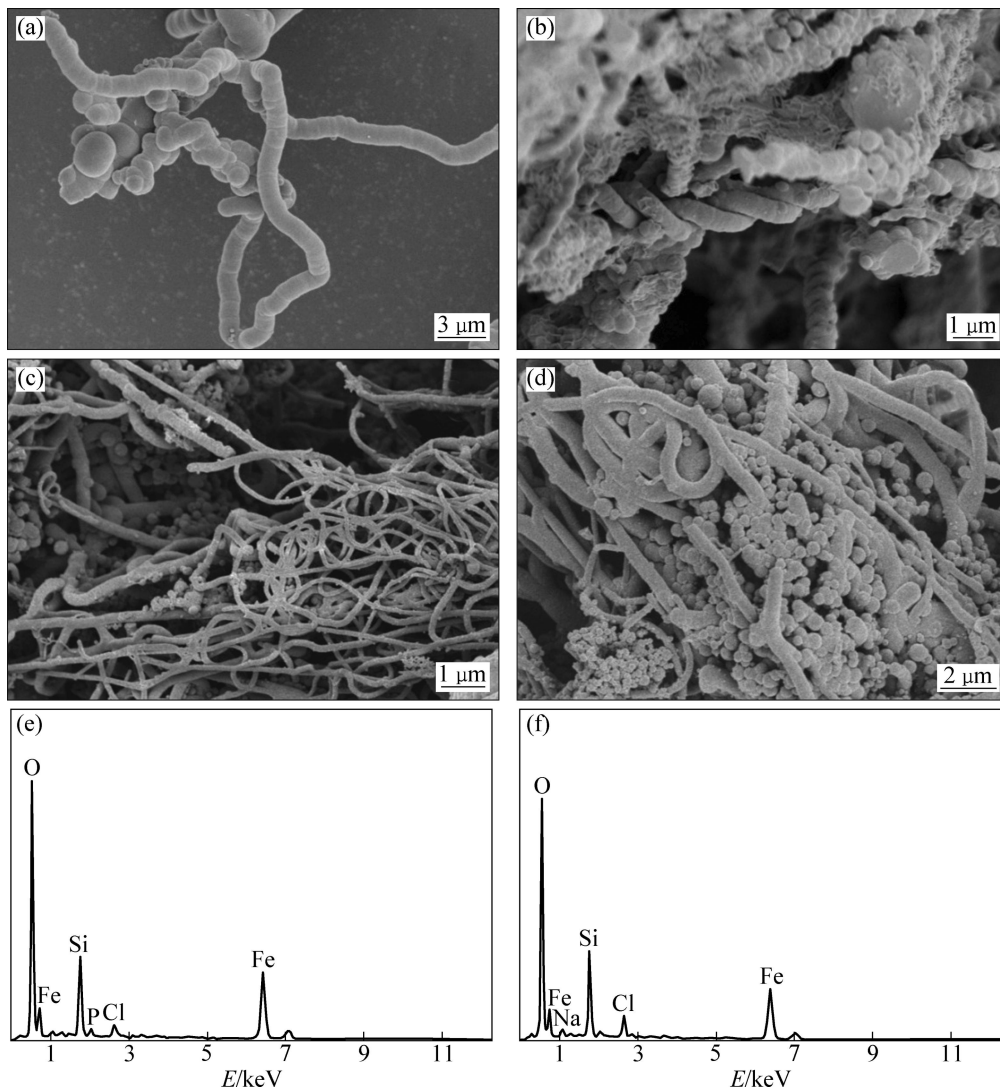
FTIR 分析结果显示, 2 个热液场样品均在 1 001~1 041  $\text{cm}^{-1}$  之间存在 1 个明显的吸收峰, 其中 20V-T8 的最大吸收峰为 1 001  $\text{cm}^{-1}$ (图 6(a)), 而 20VI-T13 则出现在 1 041  $\text{cm}^{-1}$  处(图 6(b))。此范围的吸收峰反映了三八面体中 Si—O 的伸缩振动<sup>[9, 38-39]</sup>。从 2 组明显偏移的 Si—O 的最大伸缩振动峰来看, 波数更大表明晶格中的 Si 和 Fe 已不同程度地发生了替代现象<sup>[38]</sup>, 从而形成 Fe—O—Si 键。20VI-T13 在 791  $\text{cm}^{-1}$  处有 1 个明显的吸收峰(图 6(b))反映了 Si—O—Si 键(硅氧烷)的

存在<sup>[40-41]</sup>; 而这是由于 Si—OH 基团脱羟基作用的结果<sup>[42]</sup>。同时, 二八面体中的 Fe—O 键的弯曲振动导致两个样品在 457~472  $\text{cm}^{-1}$  处均存在 1 个明显的吸收峰<sup>[34, 43-44]</sup>。而在 1 618~1 620  $\text{cm}^{-1}$  和 3 365~3 371  $\text{cm}^{-1}$  处存在的吸收峰则分别代表了 2 种不同形态的水的存在, 其中前者为 H—O—H(水分子)的伸缩振动峰, 而后者为 Si—O—H(硅烷醇)的伸缩振动峰<sup>[38-39, 44]</sup>。

## 4 讨论

### 4.1 微生物在现代洋底低温热液沉积物形成中的作用

洋底热液系统弥散流区低温热液流体侵入海水时形成的氧化还原带内存在着激烈的生物和无机作用的竞争<sup>[12, 45-47]</sup>, 导致了热液流体中的  $\text{Fe}^{2+}$  的迅速氧化。研究表明, 微生物尤其是各种嗜中性 Fe 氧化菌在这个过程中占据优势地位<sup>[8, 45]</sup>。由于质子化作用, 微生物的细胞壁与胞外物质(EPS)均为负电性<sup>[48]</sup>, 因此,  $\text{Fe}^{2+}$



(a) 弯曲的丝缕体结构, 20VI-T13; (b) 双螺旋状丝缕体结构, 20VI-T13;

(c) 长直杆状(左上)与弯曲状(下方)丝缕体共存, 20V-T8;

(d) 短杆状丝缕体与细小球粒结构共存, 20V-T8;

(e) 图(a)中弯曲丝缕体的 EDS 分析结果; (f) 图(b)双螺旋状丝缕体的 EDS 分析结果

图 6 西南印度洋脊新发现热液场低温热液沉淀物 FE-SEM 及 EDS 分析结果

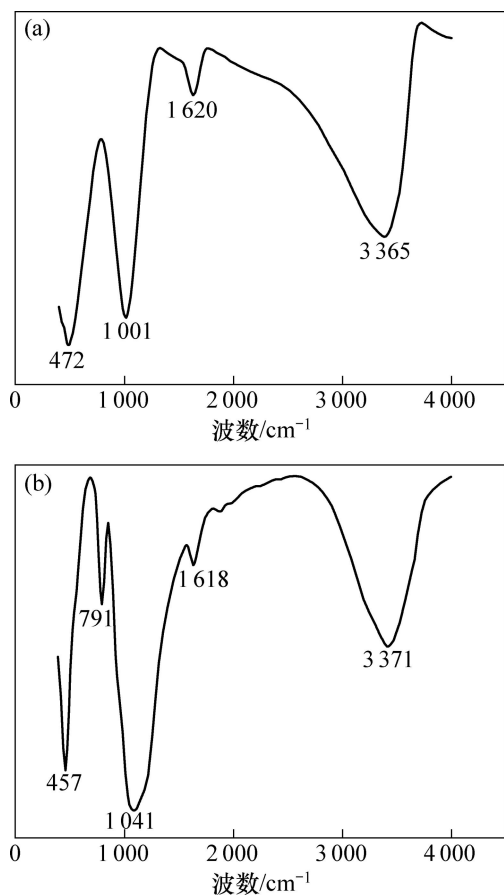
Fig.6 SEM images and EDS spectrum of low-temperature hydrothermal deposits recovered from newly discovered hydrothermal fields on the SWIR

很容易在其表面键合沉淀<sup>[6, 49]</sup>, 在离子供应充分的情形下, 先成矿物会作为成核点, 使更多的离子发生沉淀。从不同阶段矿化丝缕体表面的瘤状结构来看, 富 Fe 氧化物的形成总是以先成矿物的表面为基点聚集, 这可能代表着流体中还原性的 Fe 能得以氧化沉淀下来的最重要的机制。

无论是双螺旋的 *Gallionella ferruginea* 的柄状物还是弯曲的 *Mariprofundus ferrooxydans* 丝缕体, 从西南印度洋脊获得的样品的矿化丝缕体结构的长度(数十至上百微米)已超过了—个微生物个体的长度(数十

微米), 这表明每一条 Fe 质丝缕都是由数个矿化的微生物个体及其附属部位(如柄状物或外鞘)连接而形成的, 而更多的丝缕体互相交织形成了复杂的筛网状结构。生物通过被动反应形成各种矿物结构的机理已有许多探讨<sup>[50-52]</sup>, 但那种丝缕状网络对微生物成矿的促进机制仍不明确。从本次研究来看, 形成复杂网络可能是微生物在氧化还原过渡带生存的一种策略。因为这样细密的网络能阻滞海水和热液流体迅速混合, 使网络内部流体的营养(金属离子和颗粒态 Fe 氧化物)梯度得到保持甚至提高, 同时, 网络内部也能保持一种

微含氧状态, 以免  $\text{Fe}^{2+}$  的沉淀被无机因素所控制。因而, 在此环境中, 微生物更容易获取生长所需要的能量。同时, 由于生物表面形成的水铁矿包壳本身具有很大的比表面积<sup>[33, 53]</sup>, 也会使微生物从流体中吸附大量的 Fe 和其他元素的能力进一步提高。



(a) 样品 20V-T8; (b) 样品 20VI-T13

图 7 西南印度洋脊新发现热液场低温热液沉积物的 FTIR 分析结果

Fig.7 FTIR spectrum of low-temperature deposits from newly discovered hydrothermal fields on the SWIR

#### 4.2 低温热液沉积物中硅的沉淀与微生物的关系

从大量的实地研究来看, 蛋白石实际是低温热液沉积物中最丰富的矿物。由于热液与周围海水的简单混合, 并不能使 Si 达到饱和<sup>[31, 54]</sup>, 所以人们一般将其沉淀归结为传导性热冷却模式。实际上, 有相当程度的 Si 可能在不饱和状态下发生沉淀, 从而在丝缕体生长早期形成含 Si 的水铁矿。通过 EDS 分析发现, Fe 和 Si 氧化物在丝缕体结构中总是相互伴生的, 而在早期丝缕体相对稀疏生长的状态下热液流体中的 Si 不会达到饱和。在其他类似环境中开展的研究发现, 不饱和状态下 Si 的沉淀与微生物的活动关系密切<sup>[55-57]</sup>,

并经历了如下 2 步: (1)  $\text{Fe}^{2+}$  因生物的吸附及浓缩作用<sup>[55]</sup>在生物表面的静电键合; (2) Fe 氧化物与溶液中溶解态 Si 的反应。在 pH 为 3~5 时, 水铁矿与溶液中的 Si 的主导反应为:  $>\text{FeOH}^0 + \text{SiO}_{2(\text{aq})}^0 \leftrightarrow >\text{FeSiO}_3\text{H}^0$ <sup>[55]</sup>。在该阶段, 虽然微生物本身并不能明显促进系统中 Si 的沉淀速度及数量, 但负电性的细胞表面能有效键合和吸附  $\text{Fe}^{2+}$  及颗粒态 Fe 粒子, 而  $\text{Fe}^{2+}$  会通过离子桥键合 Si, 从而导致不饱和 Si 首先成核<sup>[54, 58]</sup>, 继而发生沉淀。这也可能是低温热液流体系统 Fe-Si 质丝缕体形成的一个重要机制。

随着富 Fe 丝缕体逐步生长, 交织缠绕, 丝缕体形成的菌席内部密度越来越大, 周围海水和热液的混合被有效阻滞, 流体的热量通过传导性冷却散逸出去而其化学浓度未经历较大改变, 最终导致流体溶解态 Si 的达到饱和临界点, 从而发生更大尺度上的蛋白石沉淀<sup>[58]</sup>。此时, 无机因素完全控制了 Si 的沉淀过程, 作为最初富 Fe 核心形成主导因素的微生物已经变得不再重要。最终形成低温热液系统以 Si 和 Fe 的氧化物为主的沉积体。

#### 4.3 生物成因低温热液沉积物的矿物学特征研究意义及启示

新形成的水铁矿具有很差的热稳定性, 通常会向针铁矿、纤铁矿以及赤铁矿(内部原子结构的重组)发生因持续氧化、水解或者内部原子结构重组导致的相变<sup>[16, 32, 59]</sup>。但在现代热液低温沉淀物(包括本次的样品)中却很难见到这些蚀变或相变的发生, Fe-Si 氧化物仍以含 Fe 的蛋白石或含 Si 的水铁矿存在。这引发了对于 Fe-Si 低温沉淀物热稳定性及后期成岩蚀变机制的讨论。

已有研究表明, Si 对于四面体片中 Fe 的替代能有效阻止水铁矿向赤铁矿的转变<sup>[60]</sup>, 并导致矿物脱羟基作用发生的温度大幅度提高。例如, 当 Si 在水铁矿结构中达到 4.90% 时, 脱羟基温度可从纯净水铁矿的 331 °C 提高至 778 °C<sup>[61]</sup>。也有实验表明, 当结构中 Si 与 Fe 物质的量比超过 0.10 时, 加热到 800 °C(36 h)并不能使水铁矿向赤铁矿转变<sup>[42]</sup>。从 FTIR 分析发现, 低温热液沉积物中 Si 和 Fe 原子相互替代的现象普遍存在, 因之形成的 Fe—O—Si 键有效阻止了 Fe 氧化物和 Si 氧化物在其形成环境发生相变或蚀变的可能。一个重要原因在于 Fe—O—Fe 键的形成必须以 Fe—O—Si 键的断裂为前提。当四面体中的 Si 含量逐渐增多时, 破坏该键所需要的能量(温度)也逐渐加大; 即使发生了 Fe—O—Si 键的断裂, 由于 Si 和 Fe 离子的不相容特征也很难使其絮凝在一起<sup>[60]</sup>。当前已有众多学



者关注现代热液 Fe-Si 沉积与古代类似沉积体在形成机制上的关系<sup>[54, 59, 62-63]</sup>, 本次实验结果对于人们理解古代热液活动导致的类似沉积体后期 Fe-Si 氧化物的蚀变、分异机制能提供一个较好的借鉴作用。

## 5 结论

微生物(嗜中性 Fe 氧化菌)在 Fe-Si 氧化物沉淀的形成中起到了重要的作用。细胞表面多种功能基团可有效键合热液流体中的  $\text{Fe}^{2+}$ , 形成 Fe 氧化物沉淀下来, 形成与各种形态和尺寸的丝缕体, 一个重要的证据就是各种 Fe 氧化物包壳以及节瘤状结构的存在。这种富 Fe 氧化物主要是二峰水铁矿。早期 Si 的沉淀受水铁矿的键合作用, 而丝缕体的增长逐步导致菌席中热液和海水的混合受限, 使菌席内部的流体发生传导性热冷却作用, 导致溶解态 Si 达到饱和状态, 从而促使蛋白石大规模沉淀。Fe 与 Si 原子的相互替代导致 Fe—O—Si 键在低温热液沉积物中普遍存在, 从而使其热稳定性大大提高, 阻止了其后期的相变或蚀变的发生, 这种特征必将对其在后期的老化甚至成岩蚀变过程中产生重要的影响。

### 致谢:

中国石油大学文玲教授和吴伟林博士 FE-SEM 及 EDS 测试中提供了帮助, 中国海洋大学材料科学与工程研究院刘晓云教授级高级工程师在 TEM 与 SAED 测试中提供了帮助, 武汉理工大学包申旭博士在 FTIR 测试中提供了帮助与鼓励, 青岛海洋地质研究所江云水在 XRD 测试中提供了帮助, 在此一并表示衷心感谢!

### 参考文献:

- [1] Corliss J B, Lyle M, Dymond J, et al. The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos rift[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1978, 40: 12-24.
- [2] Malahoff A, Hammond S R, Naughton J J, et al. Geophysical evidence for post-Miocene rotation of Viti Levu, Fiji and its relationship to the tectonic development of the north Fiji basin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1982, 57: 398-414.
- [3] Alt J C. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the eastern Pacific[J]. *Marine Geology*, 1988, 81: 227-239.
- [4] Binns R A, Scott S D, Bogdanov Y A, et al. Hydrothermal oxide and gold-rich sulfate deposits of Franklin Seamount, western Woodlark basin, Papua New Guinea[J]. *Economic Geology*, 1993, 88: 2122-2153.
- [5] 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: 2099-2121.
- [6] Fortin D, Ferris F G, Scott S D. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in hydrothermal deposits collected near the Southern Explorer Ridge in the Northeast Pacific Ocean[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83: 1399-1408.
- [7] Iizasa K, Kawasaki K, Maeda K, et al. Hydrothermal sulfide-bearing Fe-Si oxyhydroxide deposits from the Coriolis Troughs, Vanuatu backarc, southwestern Pacific[J]. *Marine Geology*, 1998, 145: 1-21.
- [8] Boyd T D, Scott S D. Microbial and hydrothermal aspects of ferric oxyhydroxides and ferrous hydroxides: the example of Franklin Seamount, Western Woodlark Basin, Papua New Guinea[J]. *Geochemical Transactions* 2001, 2: 45-56.
- [9] Taitel-Goldman N, Singer A. Metastable Si-Fe phases in hydrothermal sediments of Atlantis II Deep, Red Sea[J]. *Clay Minerals*, 2002, 37: 235-248.
- [10] Kennedy C B, Scott S D, Ferris F G. Characterization of bacteriogenic iron oxide deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, north-east Pacific Ocean[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2003, 20(3): 199-214.
- [11] Kennedy C B, Martinez R E, Scott S D, et al. Surface chemistry and reactivity of bacteriogenic iron oxides from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, north-east Pacific Ocean[J]. *Geobiology*, 2003, 1(1): 59-69.
- [12] Emerson D, Rentz J A, Lilburn T G, et al. A novel lineage of proteobacteria involved in formation of marine Fe-oxidizing microbial mat communities[J]. *PloS one*, 2007, 2(7): e667.
- [13] Hrischeva E, Scott S D. Geochemistry and morphology of metalliferous sediments and oxyhydroxides from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 3476-3497.
- [14] Toner B M, Santelli C M, Marcus M A, et al. Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents: Juan de Fuca Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 388-403.
- [15] Kato S, Kobayashi C, Kakegawa T, et al. Microbial communities in iron-silica-rich microbial mats at deep-sea hydrothermal fields of the Southern Mariana Trough[J]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11: 2094-2111.
- [16] Langley S, Igric P, Takahashi Y et al. Preliminary characterization and biological reduction of putative biogenic iron oxides (BIOS) from the Tonga-Kermadec Arc, southwest Pacific Ocean[J]. *Geobiology*, 2009, 7: 35-49.
- [17] Edwards K J, Glazer B T, Rouxel O J, et al. Ultra-diffuse hydrothermal venting supports Fe-oxidizing bacteria and



- massive umber deposition at 5000m off Hawaii[J]. *The ISME Journal*, 2011, 1–11, doi:10.1038/ismej.2011.48.
- [18] Sun Z, Zou H, Yang Q, et al. Hydrothermal Fe-Si-Mn oxide deposits from the Central and South Valu Fa Ridge, Lau Basin[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: 1192–1204.
- [19] Taylor B, Zellmer K, Martinez F, et al. Sea-floor spreading in the Lau back-arc basin[J]. *Earth and Planetary Science Letters* 1996, 144: 35–40.
- [20] Kennedy C B, Scott S D, Ferris F G. Ultrastructure and potential sub-seafloor evidence of bacteriogenic iron oxides from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, north-east Pacific Ocean[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, 43: 247–254.
- [21] Little C T S, Glynn S E J, Mills R A. Four-hundred and ninety-million-year record of bacteriogenic iron oxide precipitation at sea-floor hydrothermal vents[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21: 415–429.
- [22] Dhillon A, Teske A, Dillon J, et al. Molecular characterization of sulfate-reducing bacteria in the Guaymas Basin[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69: 2765–2772.
- [23] Davis R, Moyer C. Extreme spatial and temporal variability of hydrothermal microbial mat communities along the Mariana island arc and southern Mariana backarc system[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113: doi: 10.1029/2007JB005413.
- [24] Hodges W, Olson J B. Molecular comparison of bacterial communities within iron-containing flocculent mats associated with submarine volcanoes along the kermadec arc[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, 75, 1650–1657.
- [25] Georgen J E, Lin J, Dick H J B. Evidence from gravity anomalies for interactions of the Marion and Bouvet hotspots with the Southwest Indian Ridge: Effects of transform offsets[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 187: 283–300.
- [26] German C R, Baker E T, Mevel C, et al. Hydrothermal activity along the southwest Indian ridge[J]. *Nature*, 1998, 395: 490–493.
- [27] Bach W, Banerjee N R, Dick H J B, et al. Discovery of ancient and active hydrothermal systems along the ultra-slow spreading Southwest Indian Ridge 10-16°E[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2002, 3 (7): 10.1029/2001GC000279, 2002.
- [28] Tao C, Lin J, Chen Y J, et al. Discovery of the first active hydrothermal vent field at the ultraslow spreading Southwest Indian Ridge: The Chinese DY115219 Cruise[J]. *InterRidge News*, 2007, 16: 25–26.
- [29] Chen Y J, Li J. National News: China[J]. *InterRidge News*, 2009, 18: 29–30.
- [30] Jones J B, Segnit F R. Nomenclature and the structure of natural disordered (opaline) silica[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1975, 51: 231–234.
- [31] Herzig P M, Becker K P, Stoffers P, et al. Hydrothermal silica chimney fields in the Galapagos Spreading Center at 86 °W[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89: 261–272.
- [32] Boyd T D, Scott S D. Two-XRD-line ferrihydrite and Fe-Si-Mn oxyhydroxide mineralization from Franklin Seamount, western Woodlark Basin, Papua New Guinea[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1999, 37: 973–990.
- [33] Jambor J L, Dutrizac J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide[J]. *Chemical Review*, 1998, 98: 2549–2585.
- [34] Vempati R K, Loeppert R H. Influence of structural and adsorbed Si on the transformation of synthetic ferrihydrite[J]. *Clays and Clay minerals*, 1989, 37: 273–279.
- [35] Campbell A S, Schwertmann U, Stanjek H, et al. Si incorporation into hematite by heating Si-ferrihydrite[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 7804–7809.
- [36] Gloter A, Zbinden M, Guyot F, et al. TEM-EELS study of natural ferrihydrite from geological–biological interactions in hydrothermal systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222: 947–957.
- [37] Chan C S, Fakra S C, Emerson D, et al. Lithotrophic iron-oxidizing bacteria produce organic stalks to control mineral growth: implications for biosignature formation [J]. *The ISME Journal*, 2011, 5(4): 1751–7362.
- [38] Michalski J R, Kraft M D, Sharp T G, et al. Mineralogical constraints on the high-silica martian surface component observed by TES[J]. *Icarus*, 2005, 174: 161–177.
- [39] Hatipoğlu M. Moganite and quartz inclusions in the nano-structured Anatolian fire opals from Turkey[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2009, 54: 1–21.
- [40] Decarreau A, Bonnin D, Badaut-Trauth D, et al. Synthesis and crystallogensis of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions[J]. *Clay Minerals*, 1987, 22: 207–223.
- [41] Moschen R, Lücke A, Parplies J, et al. Transfer and early diagenesis of biogenic silica oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatoms in a temperate freshwater lake (Lake Holzmaar, Germany)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 4367–4379.
- [42] Vempati P K, Loeppert R H, Sittertz-Bhatkar, et al. Infrared vibrations of hematite formed from aqueous- and dry-thermal incubation of Si-containing ferrihydrite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38: 294–298.
- [43] Schwertmann U, Fishcher W R. Natural “amorphous ferric hydroxide” [J]. *Geoderma*, 1973, 10: 237–247.
- [44] Ying F, Shui-li Y, Yan-zhen Y, et al. Reaction mode between Si and Fe and evaluation of optimal species in poly-silicic-ferric coagulant[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19: 678–688.
- [45] Emerson D, Moyer C L. Neutrophilic Fe-oxidizing bacteria are abundant at the Loihi Seamount hydrothermal vents and play a major role in Fe oxide deposition[J]. *Applied and environmental microbiology*, 2002, 68: 3085–3093.

- [46] Brune A, Frenzel P, Cypionka H. Life at the oxic-anoxic interface: Microbial activities and adaptations[J]. FEMS Microbiology Review, 2004, 24: 691–710.
- [47] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction[J]. Nature Reviews Microbiology, 2006, 4: 752–764.
- [48] Fortin D, Ferris F G, Beveridge T J. Surface-mediated mineral development by bacteria[C]//Banfield J F, Nealson K H, Reviews in Mineralogy. Washington DC: MSA, 1997: 161–180.
- [49] Yee N, Phoenix V R, Konhauser K O, et al. The effect of cyanobacteria on silica precipitation at neutral pH: Implications for bacterial silicification in geothermal hot springs[J]. Chemical Geology, 2003, 199: 83–90.
- [50] Hallbeck L, Pedersen K. Biofilm development by the stalk-forming and iron-oxidizing bacterium *Gallionella ferruginea* and evaluation of the benefits associated with the stalk[J]. Microbial Ecology, 1995, 30: 257–269.
- [51] Chan C S, De Stasio G, Welch S A, et al. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers[J]. Science, 2004, 303: 1656–1658.
- [52] Hallberg R, Ferris F G. Biomineralization by *Gallionella*[J]. Geomicrobiology Journal, 2004, 21, 325–330.
- [53] Crosby S E, Glasson D R, Cuttler A H, et al. Surface areas and porosities of Fe(III)- and Fe(II)-derived oxyhydroxides[J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17: 709–713.
- [54] Grenne T, Slack J F. Paleozoic and Mesozoic silica-rich seawater: Evidence from hematitic chert (jasper) deposits[J]. Geology, 2003, 31: 319–322.
- [55] Fein J B, Scott S, Rivera N. The effect of Fe on Si adsorption by *Bacillus subtilis* cell walls: insights into non-metabolic bacterial precipitation of silicate minerals[J]. Chemical Geology, 2002, 182: 265–273.
- [56] Davis C C, Chen H W, Edwards M. Modelling silica sorption to iron hydroxide[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 582–587.
- [57] Dekov V M, Kamenov G D, Stummeyer J, et al. Hydrothermal nontronite formation at Eolo Seamount (Aeolian volcanic arc Tyrrhenian Sea)[J]. Chemical Geology, 2007, 245: 103–119.
- [58] Juniper S K, Fouquet Y. Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal site[J]. The Canadian Mineralogist, 1988, 26: 859–869.
- [59] Parenteau M N, Cady S L. Microbial biosignatures in iron-mineralized phototrophic mats at Chocolate Pots hot spring, Yellowstone National Park, United States[J]. PALAIOS, 2010, 25: 97–111.
- [60] Zhao J, Huggins F E, Feng Z, et al. Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation [J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(6): 737–746.
- [61] Carlson L, Schwertmann U. Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 421–429.
- [62] Hamade T, Konhauser K O, Raiswell R, et al. Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations[J]. Geology, 2003, 31: 35–38.
- [63] 孙治雷, 李军, 孙致学, 等. 热液喷口系统中 Fe-Si 氧化物沉淀体的形成及微生物的作用[J]. 地球科学进展, 2010, 25(12): 1325–1336.
- SUN Zhi-lei, LI Jun, SUN Zhi-xue, et al. Formation mechanism of biogenic Fe-Si oxide deposits in seafloor hydrothermal systems[J]. Advances in Earth Science, 2010, 25(12): 1325–1336.

(编辑 赵俊)