

海底热液成因含金属沉积物的研究现状及展望

朱启宽, 周怀阳

(同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092)

摘要: 海底热液成因含金属沉积物广泛分布于全球各大洋与弧后活动扩张中心、大洋玄武岩上覆沉积层的底部以及板内火山的顶部等区域。块状硫化物烟囱体经氧化蚀变发生再沉积作用、热液羽流的扩散和沉降作用或低温弥散流的直接沉淀均可形成含金属沉积物。尽管不同热液区的含金属沉积物在矿物和化学组成上具有一定的差异, 但其相对正常远洋沉积物均表现为富含 Fe、Mn 并亏损 Al 和 Ti 等组分, 其中的主要矿物通常为结晶程度较差的铁锰氧化物/氢氧化物和富铁蒙脱石(绿脱石)。自二十世纪七十年代末发现现代海底热液活动以来, 大量的研究不仅基本明确了含金属沉积物的形成机制, 还在与之相关的微生物矿化作用和自生黏土矿物的成因研究等方面取得了重要的进展。对含金属沉积物开展综合研究, 确定其鉴别分类标准, 既能丰富人们对海底热液循环系统、热液活动对全球海洋热和化学通量的贡献以及对海底深部生物圈的认识, 也可为寻找多金属硫化物矿床、揭示古板块中类似矿床的成因和分布规律以及探索古海洋环境演化等提供重要信息。

关键词: 含金属沉积物; 热液活动; 铁氧化物; 微生物矿化; 绿脱石

中图分类号: P736

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2021)08-0069-12

DOI: 10.11759/hyxx20191221001

海底热液循环在岩石圈、水圈以及生物圈的物质与能量交换过程中具有重要作用, 与之相关的各种地质与生命现象的发现是 20 世纪自然科学界最重大的成果之一^[1-3]。迄今, 在沿全球海底洋脊与弧后扩张中心以及板内海山等地, 共有 711 处热液喷口和热液异常点被确认或探测到, 其中包括正在活动的热液区 657 处(根据 <https://www.interridge.org>, 2019)。海底热液系统发育的多金属硫化物矿床可作为将来人类社会发展的主要储备资源^[4], 而关于海底热液活动与地球生命起源关系的研究则有力地推动了地质学、地球化学和生物学的多学科交叉, 极大地丰富了人类对于地球上过去与现在正在发生的各种地质作用及其与生命活动关系的认识。

海底热液活动往往伴随着岩石的蚀变、多金属硫化物以及含金属沉积物等产物的形成。这些热液活动产物既是海底热液循环存在的证据, 也可作为探索海底热液系统形成与演化的窗口, 因此成为海洋科学研究与海底矿产资源勘探的重要研究对象。含金属沉积物(metalliferous sediments)是指, 与海底热液活动有关的深海未固结沉积物, 以富集 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 及 As 等元素并亏损 Al 和 Ti 等元素为特征^[5-10], 可区别于正常的远洋沉积物。具体来看, 含金属沉积物的形成方式包括以下三种: 块状硫化

物烟囱体经氧化蚀变发生再沉积^[6, 8-11]; 热液羽流的扩散与沉降作用^[6, 9-10]; 低温弥散流直接沉淀出铁锰氧化物于沉积物中^[8-9, 12-13]。本文旨在总结前人对海底热液成因含金属沉积物的研究, 系统介绍含金属沉积物的研究历史、分布与组成特征、判别标准及成因, 着重阐述近些年来受到重点关注的铁氧化物与绿脱石这两类特征矿物以及含金属沉积物的研究意义, 并在此基础上提出对未来进一步研究的展望, 以期更全面地认识海底热液活动并挖掘出更多蕴藏在含金属沉积物中的信息。

1 含金属沉积物研究概述

1.1 含金属沉积物的研究历史

事实上, 含金属沉积物的发现远早于现代海底热液活动, 其首次发现是在 1876—1893 年“挑战者”

收稿日期: 2019-12-21; 修回日期: 2020-03-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2012CB417300); 国家自然科学基金重点项目(91428207)

[Foundation: the National Basic Research Program of China, No. 2012CB417300; the National Natural Science Foundation of China (Key Program), No. 91428207]
作者简介: 朱启宽(1995—), 男, 安徽蚌埠人, 硕士研究生, 主要从事海底热液活动研究, E-mail: zhuqikuan1995@163.com; 周怀阳(1961—), 通信作者, 教授, 主要从事海洋地质和地球化学研究, 电话: 021-65983385, E-mail: zhouhy@tongji.edu.cn

号的环球科学考察中^[10]。但在之后的半个多世纪中,含金属沉积物并未受到科学家们的关注。直到 Skorniyakova^[14]率先提出东太平洋隆起富含金属元素的沉积物与海底热液活动相关后,Boström 等^[15-17]对东太平洋隆起的含金属沉积物开展了详细的研究,提出其中的金属物质来自地球内部释放并基本明确含金属沉积物的分布特征。与此同时,大规模的海洋调查在红海 Atlantis II、Discovery 和 Chain 等多个洼地发现了由非晶质铁氧化物、针铁矿、富铁蒙脱石及硫化物等组成的富金属沉积物,研究表明^[7]红海的富金属沉积物形成于热卤水与海水的混合作用。1977 年,“Alvin”号载人深潜器首次在 Galapagos 热液丘附近观测到弥散流喷口,随后 DSDP54 航次和 DSDP70 航次连续在此开展钻探工作,氧同位素测温指示以绿脱石为主的丘体沉积物形成于低温热液流体的沉淀^[18-19]。在大西洋 TAG 热液区,对丘体附近沉积柱的研究证实围绕热液丘分布的含金属沉积物具有浊流搬运的硫化物碎屑和沉降的热液羽流颗粒物两种来源^[6, 11]。早期的深海钻探计划还在各大洋盆相继发现了覆盖于玄武岩之上的古含金属沉积物^[20-21],揭示了古海底热液活动与成矿作用的存在。而且,类似的富金属沉积物在陆上也有相关报道,如日本黑矿中的富铁硅质沉积物和塞浦路斯、阿曼等特提斯域中生代蛇绿岩杂岩体沉积层中的铁帽、赭石等^[22-23],它们可作为寻找硫化物矿床的重要指标。这类富集金属元素的沉积物又因其在化学组成与构造背景上与前寒武纪 Algoma 型条带状铁建造(BIFs)的相似性而备受地质学界的关注。

关于含金属沉积物的研究主要集中在 20 世纪六十至八十年代末,一些学者^[15-18, 24-25]围绕矿物与地球化学组成、物质来源以及特征矿物绿脱石的成因等方面,对东太平洋隆起、太平洋海山以及大西洋 TAG 热液区的含金属沉积物开展大量的研究。然而,在现代海底热液活动被发现后,人们多将目光转向海底热液循环系统、硫化物烟囱体的沉淀机制以及高温热液喷口生物群落及生态系统等方面,逐渐忽视了对分布最为广泛但主要组成单一的含金属沉积物的研究。

Gurvich^[7]指出,前人只是把含金属沉积物作为热液活动的产物来研究,却忽略了以海底热液活动形成的地球化学分散晕形式存在的含金属沉积物能有效地记录海底热液活动的历史及其影响范围,并可为圈定热液活动区和寻找硫化物矿体提供方向指引。目前,对大洋钻探获取的底层含金属沉积物的研

究也仅局限于部分钻孔中样品的岩性描述、矿物组成和元素含量等方面。近二十年来,由微生物代谢活动形成的丝缕状铁氧化物在胡安德富卡洋脊、Galapagos 扩张中心、Eolo 海山及劳盆地等区域的含金属沉积物中不断被发现^[26-30],其常与低温热液活动密切相关,这使科学家以其为对象研究微生物矿化作用及探索地质历史时期类似矿床的形成机制成为可能。

1.2 含金属沉积物的分布与组成特征

含金属沉积物在全球各大洋均有发现,主要集中于洋中脊两侧沿其轴向大致呈对称分布,还出现在弧后盆地、板内火山等地,与海底热液活动区域存在紧密联系。大洋钻探成果揭示,位于沉积序列底层的古含金属沉积物在太平洋、印度洋、大西洋钻达玄武岩基底的钻孔中的出现比例依次为 48%、33%、18%^[7],其厚度可达数十米乃至超过一百米。

一般情况下,含金属沉积物中最主要的组成矿物是结晶程度较差的铁锰氧化物/氢氧化物(非晶质形式或水铁矿、针铁矿、水钠锰矿及钡镁锰矿等)和/或富铁蒙脱石(绿脱石)^[10, 31-32];靠近高温热液喷口,含金属沉积物中还常出现黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿等硫化物碎屑。覆盖在 Galapagos 扩张中心低温热液丘体顶层的锰氧化物壳层主要为钡镁锰矿,丘体内部的沉积物则由互层绿脱石和铁氧化物/氢氧化物组成,偶夹钙质生物软泥^[18-19]。由于陆源碎屑与生物组分等背景沉积物的混入,不同地区含金属沉积物的矿物组成具有明显差异。胡安德富卡洋脊近喷口的含金属沉积物含有大量的 Fe-Mn-Si 质胶体与玄武质碎屑等无定形物质以及细粒的硫化物、重晶石;而洋脊两翼的含金属沉积物全岩组成为铁锰氧化物、方解石、石英、重晶石和各类黏土矿物,在 <2 μm 组分中,富铁蒙脱石的含量最高(60%~66%),伊利石次之(20%~26%),绿泥石含量最低(14%~17%),这反映了陆源沉积物不同程度的加入^[8]。

相对于正常的背景沉积物,含金属沉积物表现为富集 Fe、Mn 并贫 Al、Ti 等元素,与其基本定义一致,部分研究区含金属沉积物的平均化学组成见表 1。含金属沉积物的化学组成受到热液活动强度、热液流体的成分、洋壳扩张速率、与洋脊扩张中心的距离、深层洋流的性质及背景沉积物组成和堆积速率等众多因素控制^[7]。例如,在胡安德富卡洋脊,从近喷口至洋脊两翼,含金属沉积物中 Fe、Cu、Zn、

Pb、As、Mo 和 Au 等元素的含量不断降低,这反映了随与高温热液喷口距离的增加,热液羽流中的颗粒物不断发生扩散与沉降^[8]。西南太平洋热液活动区的含金属沉积物遭受了高沉积速率的陆源物质的稀

释作用,其中 Al 的堆积速率为 $20\sim 250\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$,显著高于东太平洋隆起($1.75\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ka}^{-1}$)的含金属沉积物^[33],因此 Fe、Mn、Cu 等热液物质的含量相对偏低。

表 1 部分研究区含金属沉积物的平均化学组成

Tab. 1 Average chemical compositions of metalliferous sediments in different research areas

元素浓度	“挑战者号” 环球考察	DSDP291 站位底层	Eolo 海山	大西洋 TAG 热液区	劳盆地低温 弥散流沉淀	东太平洋 隆起东翼	劳盆地 ODP834 站位
	<i>n</i> = 8	<i>n</i> = 19	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 13	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 57
SiO ₂ /%	16.14	32.63	25.49	—	50.56	32.98	—
TiO ₂ /%	0.28	0.35	0.10	—	0.28	0.48	0.22
Al ₂ O ₃ /%	4.81	8.27	1.15	1.81	2.71	9.52	4.32
Fe ₂ O ₃ /%	9.15	34.06	23.90	38.12	19.19	7.38	6.67
MnO ₂ /%	2.10	5.59	0.52	0.18	3.54	11.03	2.93
MgO/%	1.22	3.58	0.70	0.89	1.16	3.33	1.25
CaO/%	33.81	2.07	0.64	14.65	1.88	9.75	30.24
Na ₂ O/%	0.85	2.81	0.97	—	3.25	3.92	2.59
K ₂ O/%	0.67	2.13	0.31	—	0.36	1.60	0.72
P ₂ O ₅ /%	0.38	—	0.75	—	0.82	5.10	0.39
As/(mg·kg ⁻¹)	66.08	—	638.33	—	—	—	—
Ba/(mg·kg ⁻¹)	3 426.38	870.53	67.17	—	286.73	9 962.00	550.00
Cr/(mg·kg ⁻¹)	16.61	45.26	23.17	—	6.01	—	—
Co/(mg·kg ⁻¹)	41.31	64.11	31.89	—	18.67	173.50	25.00
Ni/(mg·kg ⁻¹)	425.95	348.79	25.17	—	15.07	2 055.67	93.00
Cu/(mg·kg ⁻¹)	416.83	551.58	24.33	30 416.67	141.15	796.67	232.00
Zn/(mg·kg ⁻¹)	164.09	268.95	66.42	1 825.00	75.72	—	109.00
V/(mg·kg ⁻¹)	166.70	488.06	197.50	—	—	—	208.00
Pb/(mg·kg ⁻¹)	381.86	123.68	15.81	91.67	24.88	—	39.00
数据来源	[10]	[21]	[32]	[11]	[12]	[9]	[33]

2 含金属沉积物的判别标准与成因

2.1 含金属沉积物的判别标准

海底不仅有热液活动形成的含金属沉积物,还有组成类似的水成型与成岩型富铁锰沉积物,因此用“含金属沉积物”这一术语来描述热液成因的富金属沉积物容易引起歧义,该词在本文中特指受到热液来源物质供应的富金属沉积物。

前人已经提出了多种基于地球化学组成的标准来判别含金属沉积物,对现代海底富金属沉积物和陆上类似矿床的成因鉴别都具有重要参考意义。Boström^[17]提出海底含金属沉积物中 $[\text{Fe}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})]>0.5$ 、 $[\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})]<0.3$ 、 $[(\text{Fe} + \text{Mn})/\text{Al}]>2.5$ 的划分标准。Bonatti^[34]发现含金属沉积物具有与海水相似的稀土元素球粒陨石标准化配分模式,相对于水成型富铁锰沉积物更贫过渡族金属元素并通过 $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})\times 10\text{-Fe-Mn}$ 三

角图(图 1a)来划分海底水成型、成岩型富铁锰沉积物和热液成因含金属沉积物。但太平洋的远洋黏土^[35]落入了热液成因的范围,而且这种分类也不能完全将热液型含金属沉积物与成岩型富铁锰沉积物区分开来。

在 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 被氧化沉淀时,铁锰氧化物颗粒对海水中稀土元素的快速清扫作用使含金属沉积物稀土元素配分模式通常具有与海水类似的Ce负异常特征^[7-8, 10],这与稀土元素在水成型与成岩型富金属沉积物中的地球化学行为截然不同,因此稀土元素与Y(REY)可作为判别前述三类沉积物的重要指标。Bau等^[36]依据大量铁锰结核结壳和热液型铁锰沉积物数据,使用 $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*-\text{Nd}$ 和 $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*-\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ (经澳大利亚后太古界沉积岩标准化,其中 $\text{Ce}_{\text{SN}}^* = 0.5\times\text{La}_{\text{SN}} + 0.5\times\text{Pr}_{\text{SN}}$)图解(见图 1b)可有效将具有Ce负异常与Y正异常的热液成因含金属沉积物和水成型、成岩型富铁锰沉积物区分。

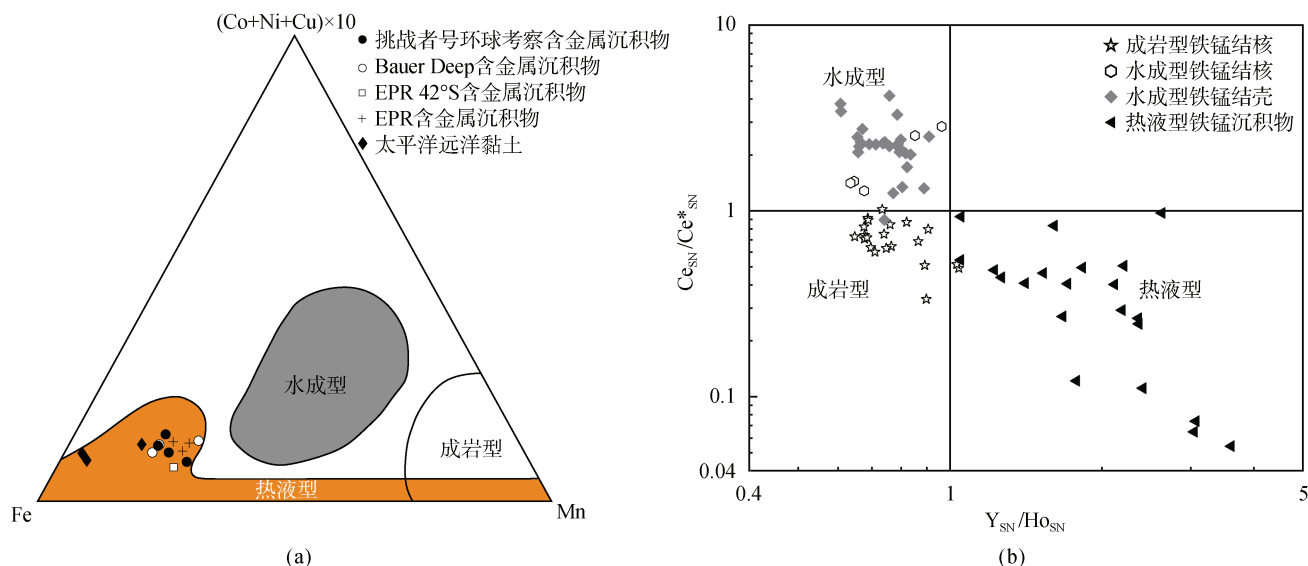


图1 a. 海底富铁锰沉积物 $(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu})\times 10\text{-Fe-Mn}$ 三角分类图(改自文献[10, 34]); b. 海底富铁锰沉积物 $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*-\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ 比值判别图(改自文献[36])

Fig. 1 a. $(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu})\times 10\text{-Fe-Mn}$ ternary diagram of seafloor Fe-Mn deposits (modified from Refs. [10, 34]); b. $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*-\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ ratio discrimination diagram of seafloor Fe-Mn deposits (modified from Ref. [36])

2.2 含金属沉积物的成因

在海底热液活动中, 仅有 5% 的金属元素赋存于热液区上部的块状硫化物堆积体中, 高达 95% 的金属元素会随着热液羽流、低温弥散流等迁移到热液区及其外围^[37], 进入海水或发生沉淀并与背景沉积物混合形成含金属沉积物(见图 2)。靠近洋脊高温热液活动区, 从高温热液流体中沉淀出的硫化物烟囱体在热液活动逐渐停止后发生氧化性风化, 随后崩塌形成硫化物碎屑堆, 在喷口周围或迁移一定距离形成含金属沉积物。高温热液流体在喷出海底之后迅速遭受海水稀释作用形成携带大量可溶性金属元素(Fe、Mn、Cu 等)和颗粒物的浮力羽流, 并在喷口附近几百米范围内先沉淀出粗粒的硫化物; 当浮力羽流上升至密度接近海水时, 演化成非上浮羽流(携带的细粒物质占全部粒级的 90% 以上)并横向扩散、沉降, 其影响范围甚至可达距离热液喷口上千公里的地方^[6, 8], 这对全球海底含金属沉积物的形成具有重要作用。洋脊两翼广泛发育的低温弥散流对全球海洋热通量和化学通量具有巨大贡献^[37-38], 通常以扩散的方式安静地溢出洋底, 会使洋底岩石和沉积物发生蚀变并沉淀出 Fe-Si-Mn 氧化物和自生黏土矿物, 也能形成分布范围很广的含金属沉积物。由于海底扩张作用, 热液来源的金属物质与背景沉积物在混合后随下覆洋壳不断向洋脊两侧移动, 并逐渐被远洋沉积物掩埋。

前人多将含金属沉积物简单归类为热液羽流末端沉淀的产物, 但上述不同类型的热液产物常与复杂多样的背景沉积物混合, 而且低温弥散流在很多热液区往往伴随着高温集中流同时出现, 这些因素使含金属沉积物的成因与物质来源更加复杂。因此, 对热液成因含金属沉积物的具体成因进行研究是认识海底热液成矿过程、揭示热液活动演化历史的重要部分。

高温热液喷口附近由硫化物蚀变形成的含金属沉积物一般富集 Cu、Zn、Co 与 Ni 等过渡族金属元素, 具有较低含量的 Si, 并会继承高温热液 Eu 正异常的特点, 而由热液羽流沉降或低温热液弥散流沉淀的含金属沉积物因受海水影响程度较大而具有弱 Eu 正异常或负 Eu 异常^[8, 11, 27]。比如, 挑战者号环球考察时在东南太平洋隆起获取的由热液羽流形成的含金属沉积物就都具有轻微的 Eu 负异常特征^[10]。Main Endeavour 热液区高温热液喷口附近含金属沉积物的地球化学特征则表现为硫化物蚀变和低温热液的共同贡献^[8], 其中混合的硫化物和铁氧化物具有最高可达 33% 的 SiO_2 含量。TAG 热液区靠近热液丘的含金属沉积物由风化的硫化物碎屑与钙质软泥组成, 其中富集金属硫化物碎屑层具有与热液流体类似的 REE 分布模式特征和高含量的过渡金属元素, 且其中 U 的含量也相当高, 而钙质软泥层则具有与上部非浮力羽流颗粒物类似的 $^{30}\text{Th}_{\text{xs}}/\text{Fe}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{xs}}/\text{Fe}$ 和 REE/Fe 分布特征^[11], 这表明该含金属沉积物具有硫

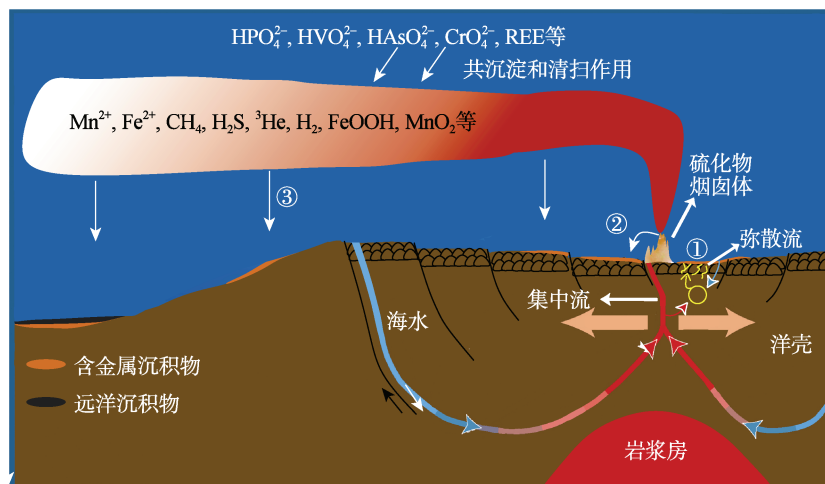


图2 海底热液成因含金属沉积物的形成模式示意图

Fig. 2 Formation mode of submarine metalliferous sediments of hydrothermal origin:

①-低温热液弥散流的直接沉淀; ②-硫化物烟囱体的氧化风化与再沉积; ③-热液羽流的扩散与沉降

① direct precipitation by low-temperature diffusive flow; ② oxidative weathering and re-deposition of massive sulfide chimneys; ③ hydrothermal plume diffusion and sedimentation

化物蚀变和热液羽流颗粒物沉降的双源特征。因此,对于含金属沉积物的物质来源与热液组分的类型,需要依据矿物学与地球化学特征并结合其与高温热液喷口的距离等产出背景来进行细致的研究和探讨。

3 含金属沉积物的两类重要特征矿物

3.1 铁氧化物与微生物矿化作用

现代海底含金属沉积物中存在的 Fe-Mn-Si 氧化物(尤其是铁氧化物)因具有与微生物类似的显微形貌特征(如图 3),吸引国内外学者对其沉淀机制开展了大量研究^[27, 30, 39-41],为认识微生物矿化作用及地质历史时期类似矿床的成因提供了参考依据。不同于以光合作用为生存基础的生态群落,海底热液环境中发育的生态群落以化能合成自养微生物为“初级生产力”。低温弥散流和非浮力羽流具有适宜的温度并富含 Fe 元素,可为通过化能合成作用获得能量的嗜中性铁氧化菌(属于变形杆菌门, *Proteobacteria*)提供良好的生存条件^[42]。

微生物的代谢活动与无机的氧化作用共同导致了铁氧化物的沉淀,且具有不同习性的铁氧化菌可通过自身代谢活动产生具有不同显微形态的铁氧化物。在胡安德富卡洋脊、东太平洋隆起以及夏威夷 Loihi 海山广泛存在的 *Leptothrix ochracea* 可形成由铁氧化物组成、长度从几微米到几百微米不等的管状中空鞘体^[28, 42],而近期的研究却发现这种管状中空鞘体也可能是 *Mariprofundus ferrooxydans* 和其近

缘种等 ξ -变形杆菌门的产物^[43]。Kennedy 等^[29]认为胡安德富卡洋脊存在的主要由二线水铁矿组成的螺旋状铁氧化物是由 *Gallionella ferruginea* 的代谢活动形成的。从 Loihi 海山热液流体中分离出来的 *M. ferrooxydans* 在代谢过程中能形成扭曲的丝状铁氧化物^[44],与该喷口发现的铁氧化物类似。但也有研究^[45]表明 *M. ferrooxydans* 与 *G. ferruginea* 的代谢机理类似,均可形成螺旋状结构的铁氧化物。尽管特定的超微形态特征常用来指示特定种类的微生物参与矿化作用,但这一证据并不充分,仍需开展培养工作来确认各类铁氧化菌的功能。

海底热液环境中嗜中性铁氧化菌参与 Fe^{2+} 氧化过程的机理一直是科学家们的关注重点。微生物对 Fe^{2+} 的氧化作用是一种酶催化作用^[39],铁氧化菌能够以 Fe^{2+} 为电子供体将其转换为 Fe^{3+} ,同时从中获得维持自身生命活动的能量。铁氧化菌细胞表面以及胞外聚合物(EPS)的各种活性基团可键合 Fe^{2+} ,而铁氧化物的不断沉淀导致整个菌席的密度增大,热液流体因流动受限而发生传导冷却,促进 Si 达到饱和状并在铁氧化物表面成核、沉淀^[30],最终形成普遍的丝缕状 Fe-Si 氧化物。铁氧化菌为了避免被沉淀出的矿物包围而死亡可能通过以下三种途径^[39, 46]将 Fe^{3+} 运移至距细胞一定距离的位置:①通过有机配体与 Fe^{3+} 络合使其处于溶解状态发生转移;②降低细胞周围微环境的 pH,抑制 Fe^{3+} 水解作用的发生;③提高细胞表面的正电荷,使带正电荷的 Fe^{3+} 远离细胞。

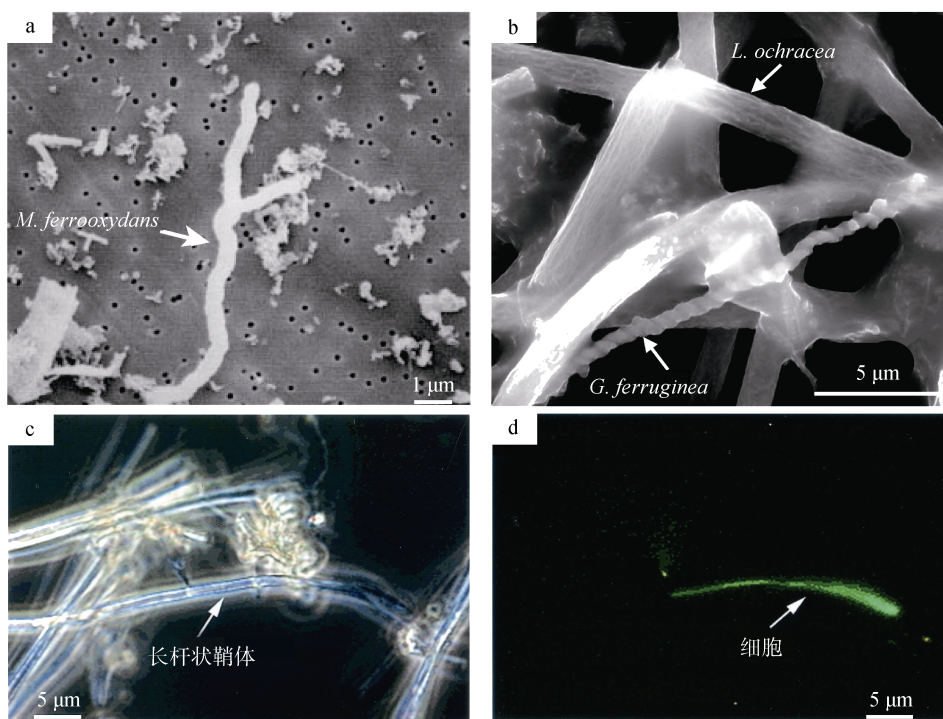


图3 a. 由 *Mariprofundus ferrooxydans* 形成的弯曲状结构^[28]; b. 分别由 *Leptothrix ochracea* 和 *Gallionella ferruginea* 形成的长杆状鞘体与螺旋丝带结构^[29]; c. 由 *Leptothrix ochracea* 形成的长杆状鞘体; d. 由 *Leptothrix ochracea* 形成的长杆状鞘体的荧光染色图像^[42]

Fig. 3 a. Distorted filament of *Mariprofundus ferrooxydans*^[28]; b. straight sheath and helical structure of *Leptothrix ochracea* and *Gallionella ferruginea*, respectively^[29]; c. *Leptothrix ochracea*-like sheath; d. fluorescent image of the *Leptothrix ochracea*-like sheath^[42]

在现代海底热液环境下发现的生物成因铁氧化物通常为结晶程度差的二线水铁矿,这可能是由于铁氧化菌胞外聚合物含有的羟基、磷酸基等有机官能团与无定形硅的共沉淀抑制了铁氧化物晶体的生长^[47]。但在温度增高或遭受埋藏经历成岩作用的条件下,二线水铁矿会向结晶程度更高的针铁矿和赤铁矿转变,其原始的类似微生物形态也会被破坏。例如,在菲律宾海盆 DSDP291 站位,位于玄武岩之上的始新世含金属沉积物主要由赤铁矿组成^[21]。

此外,微生物参与非活动硫化物烟囱体的氧化风化也已被证实^[48-49],这对含金属沉积物的形成具有重要意义。在热液活动停止后,还原性的热液流体以及气体(H_2S 、 CH_4 、 H_2)不复存在,残留的多金属硫化物成为支撑化能合成微生物群落继续繁衍生息的物质基础。Edward等^[48]对烟囱体硫化物开展为期两个月的原位培养实验,结果表明原先光滑的矿物表面不仅被微生物占据,还发生了不同程度的蚀变形成溶蚀坑与丝缕状的铁氧化物。Barco等^[50]以磁黄铁矿为基底开展原位培养实验并分离出一株新型的铁氧化菌(*Thiomicrospira*

sp. SC-1), SC-1 的代谢作用具有同时氧化 Fe 与 S 的能力并可形成球状的铁氧化物。这些研究表明微生物在硫化物矿物的氧化过程中发挥着重要营力作用,改变了硫化物烟囱体的矿物、化学组成组成以及形态结构特征,同时也促进了含金属沉积物的形成。

3.2 自生绿脱石的成因及其对热液活动的示踪

绿脱石是一种具有二八面体结构,贫 Al 富 Fe 的蒙脱石族矿物,普遍存在于现代热液活动区的含金属沉积物中^[24-25, 51]。洋脊、海山等不同地质背景的绿脱石成分显示^[51-52],绿脱石中 SiO_2 含量在 46%~57%之间,而 Fe_2O_3 含量介于 25%~34%之间。前人^[30, 51]使用穆斯堡尔谱来分析绿脱石中 Fe 的赋存形态,发现绿脱石中的 Fe 均以三价的形式存在并占据结构中的八面体位置。绿脱石在埋藏后会发生转变成类似高岭石的无定形态铝硅酸盐矿物或者 Fe 氧化物^[51],因此,在大洋钻探和陆上的古含金属沉积物中均未发现绿脱石。

含金属沉积物的研究丰富了我们对于自生黏土矿物成因的认识。前人对海底自生绿脱石的成因共提出以下四种模式：①块状硫化物或含金属沉积物的海底风化作用^[24-25]；②由低温弥散流或者热液羽流直接沉淀形成^[30, 51-53]；③从热液流体中沉淀出的铁氧化物与热液或生物成因蛋白石反应形成^[30, 51]；④海底岩石、火山玻璃及远洋沉积物遭受低温热液流体蚀变而成^[53-54]。部分研究根据绿脱石具有与微生物类似的细丝状等结构认为微生物参与了热液绿脱石的形成^[39, 51-52]，但其中具体的生物地球化学过程还未明确。Ta 等^[55]对南大西洋低温热液沉淀物开展综合的地球化学、矿物学和微生物学分析，认为低温热液流

体驱动的微生物群落可为绿脱石的沉淀提供成核位置，微生物的被动矿化对缺氧条件下绿脱石的形成起重要作用。

利用绿脱石的氧同位素测温计可限定其形成时热液流体的温度条件，通常使用公式(1)进行计算^[56]。大量研究^[53-54, 57]表明自生的热液绿脱石形成于中低温条件下(表 2)，而且主要受控于热液流体的温度，不同地区、不同成因绿脱石的形成温度稍有差异。目前的报道中，TAG 热液区从低温热液流体中沉淀的绿脱石形成温度最高(81~96 °C)，但在实测的 TAG 热液区低温热液流体的温度范围内。

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ntronite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}} = 2.67 \times 10^6 T^{-2} - 4.82 \quad (1)$$

表 2 部分热液区自生绿脱石的成因与温度

Tab. 2 Origins and temperatures of nonttronite in different hydrothermal fields

采样位置	形成温度/°C	成因	参考文献
大西洋活动 TAG 热液区	81~96	热液流体直接沉淀	[53]
劳盆地 Mariner 热液区	87.9	热液流体直接沉淀	[30]
大西洋不活动 Alvin 热液区	54~67	热液流体交代远洋沉积物	[53]
中太平洋海山	32~48	玄武岩蚀变	[54]
劳盆地 Hine Hina 热液区	46.2	Fe-Si 氧化物转变	[30]
夏威夷 Loihi 海山	31	高温热液硫化物蚀变	[24]
Eolo 海山	30	热液流体直接沉淀或 Fe-Si 氧化物转变	[51]
Galapagos 扩张中心	25~47	热液流体直接沉淀	[18]

此外，绿脱石 Sr 同位素组成还可以示踪热液流体和成矿物质的来源以及热液流体与海水的混合比例。Eolo 海山的绿脱石具有与现今海水类似的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值，但略向负值偏移^[51]，反映从玄武岩中淋滤出的 Sr 或火山灰对绿脱石形成的贡献。TAG 活动热液区含金属沉积物中的绿脱石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在 0.708 1~0.709 1 之间^[53]，由质量平衡原理可计算出该绿脱石由不到 15% 的热液流体与海水混合沉淀而成。Alvin 不活动热液区以绿脱石为主的黏土具有与北大西洋沉积物和大陆风尘类似的 Sr 同位素组成^[53]，表明该绿脱石为热液流体交代远洋沉积物的产物。

4 含金属沉积物的研究意义

除了可作为潜在的资源，含金属沉积物在海底热液活动的演化、古海洋环境演化等方面也具有重要的指示意义，因此受到了广泛的关注。

(1) 作为勘探硫化物和示踪海底热液活动的重要指标。含金属沉积物记录了热液活动的历史和活动范围，其组成和堆积速率能为重建热液活动的演

化历史、寻找热液喷口和具有经济价值的硫化物堆积体提供重要信息。TAG 活动热液区的含金属沉积物指示在最近 25 ka 内发生了三个旋回的高温热液活动，每个旋回持续约 3~6 ka，具有约 10 ka 的周期^[7, 58]。Gurvich^[7]根据 ODP138 航次的相关研究资料估计了东太平洋隆起 5°S~12°N 范围内表层和玄武岩之上的底层含金属沉积物中 Fe 的沉降通量，并据此重建了 12 Ma 以来东太平洋洋脊扩张过程中可能会存在块状硫化物堆积体的区域。另外，含金属沉积物中自生绿脱石的矿物学与地球化学特征研究可以用来示踪热液流体的性质，保存在陆地上蛇绿岩套中的含金属沉积物也使研究地质历史时期的海底热液活动的性质与规模成为可能。

(2) 影响海水化学组成与记录古海洋环境信息。铁锰氧化物通过共沉淀和清扫作用影响以水合阴离子形式存在的元素(例如 P、V、As 等)、稀土元素等的地球化学行为，对全球元素循环和探索古海水中相关微量元素变化乃至指示洋流或水团混合具有重要意义^[59-63]。据 Wheat 等^[61]估计，在不考虑洋脊两

翼低温热液沉积影响的情况下,从热液羽流中沉淀的铁氧化物颗粒每年就至少从海水中清扫约 1.7×10^{11} g 的磷(占河流输入溶解态磷的 18%)并将其固定在含金属沉积物中。Elderfield 等^[64]估计低温弥散流的热通量占 TAG 热液区总热通量的 3/4~6/7,但低温弥散流及从其中沉淀出的铁锰氧化物对海洋化学的贡献却一直难以定量研究。Gurvich^[7]对太平洋从始新世至今的含金属沉积物的稀土元素特征进行总结,其均具有相似的配分模式和一致的 Ce 负异常,并据此认为太平洋海水的稀土元素组成在近 50 Ma 以来未发生明显变化。

(3) 认识微生物矿化作用与指示陆地类似矿床的成因。现代海底含金属沉积物与 Algoma 型 BIFs 具有相似的成矿环境,已有大量的研究认为形成 BIFs 的 Fe 源自海底热液活动,但关于二价铁如何在早期海洋缺氧条件下被氧化以及 BIFs 中硅铁韵律层的成因仍存在很多争论。BIFs 中存在的微生物化石具有细丝状结构,这与现代海底含金属沉积物中铁氧化物的显微结构可以对比^[65],表明了微生物可能与 BIFs 中铁矿物的沉淀存在密切的联系。有学者提出海底热液的周期性喷发会控制硅铁韵律层的沉淀及其相对厚度变化, Sun 等^[66]在西南印度洋发现了受热液流体温度变化控制而沉淀的富 Fe 条带与富 Si 条带交替层,进一步为该猜想提供证据。虽然地质历史时期的古海洋环境与现代海洋存在差异,但含金属沉积物对认识热液微生物群落及相关的生物地球化学循环和揭示陆上类似矿床的成因等研究仍值得进一步探索。

5 展望

含金属沉积物中既有地球深部物质的贡献,又有陆源碎屑、海水物质与生物组分的加入,对于地球系统科学研究的重要性不言而喻。当前,在含金属沉积物的分布、组成、形成机制以及与之相关的微生物矿化作用和自生黏土矿物成因等方面已经取得了一定的进展,但我们对其的认识与重视仍存在不足。随着新世纪大洋钻探计划的实施,加上我国正在大力发展载人深潜器和海底观测平台以及相关先进的深海采样技术等,并辅以越来越先进的分析测试方法,我们能通过含金属沉积物更加全面地认识过去和现在正在发生的海底热液活动。针对已有的相关研究,我们提出以下几点展望:

(1) 低温热液系统对全球海洋热通量和化学通

量具有难以估量的巨大贡献,可作为深部生物圈研究的窗口。在今后的研究中,低温弥散流及其形成的含金属沉积物应当被予以更多关注。相关工作对于明确海底热液活动在全球海洋元素循环中的贡献和揭示地球内部的岩石、流体和生物之间的相互作用机制等科学问题具有重要意义。

(2) 相比于从海水中自生沉淀的水成铁锰结核/结壳,热液成因的铁锰氧化物沉淀速率十分快,更有可能作为高分辨率、高精度的古环境信息记录。陆上的古含金属沉积物和大洋钻探获取的不同海区、不同时期的含金属沉积物可用于恢复古海水中相关元素及其同位素组成的变化,然而该记录可能会受到成岩作用的影响而产生变化,且当前的研究大多局限于热液物质与背景沉积物的混合组成。因此,含金属沉积物对古海洋环境的指示意义仍有待进一步解读。

(3) 大洋钻探向人们揭示了覆盖在玄武岩基底之上的古含金属沉积物,这使得追踪洋壳生长过程中古热液活动的演化和海底热液活动产物形成后的迁移、埋藏、蚀变以及保存机制等可成为今后的研究方向之一。

参考文献:

- [1] ALT J C. Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems[J]. Geophysical Monograph Series, 1995, 91: 85-114.
- [2] KELLEY D S. Volcanoes, fluids and life at mid-ocean ridge spreading centers[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2002, 30(9): 385-491.
- [3] TIVEY M K. Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits[J]. Oceanography, 2007, 20(1): 50-65.
- [4] HANNINGTON M, JAMIESON J, MONECKE T, et al. The abundance of seafloor massive sulfide deposits[J]. Geology, 2011, 39(12): 1155-1158.
- [5] DYMOND J, CORLISS J B, HEATH G R, et al. Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean[J]. Geological Society of America Bulletin, 1973, 84(10): 3355-3372.
- [6] MILLS R, ELDERFIELD H, THOMSON J. A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1993, 98(B6): 9671-9681.
- [7] GURVICH E G. Metalliferous sediments of the world ocean: fundamental theory of deepsea hydrothermal sedimentation[M]. Bermerhaven: Springer, 2006: 1-410.

- [8] 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(14): 3476-3497.
- [9] BODEI S, BUATIER M, STEINMANN M, et al. Characterization of metalliferous sediment from a low-temperature hydrothermal environment on the Eastern Flank of the East Pacific Rise[J]. *Marine Geology*, 2008, 250(1/2): 128-141.
- [10] DEKOV V M, CUADROS J, KAMENOV G D, et al. Metalliferous sediments from the H.M.S. Challenger voyage (1872—1876)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 5019-5038.
- [11] GERMAN C R, HIGGS N C, THOMSON J, et al. A geochemical study of metalliferous sediment from the tag hydrothermal mound, 26°08'N, Mid-Atlantic Ridge[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(B6): 9683-9692.
- [12] SUN Zhilei, ZHOU Huaiyang, YANG Qunhui, et al. Hydrothermal Fe-Si-Mn oxide deposits from the Central and South Valu Fa Ridge, Lau Basin[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(7): 1192-1204.
- [13] 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[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(1): 2039-2048.
ZENG Zhigang, CHEN Shuai, WANG Xiaoyuan, et al. Mineralogical and micromorphological characteristics of Si-Fe-Mn oxyhydroxides from the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2013, 43(1): 2039-2048.
- [14] SKORNYAKOVA N S. Dispersed iron and manganese in sediments of the Pacific Ocean[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 1964, 5: 3-20.
- [15] BOSTROMÖM K, PETERSON M N. Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise[J]. *Economic Geology*, 1966, 61: 1258-1265.
- [16] BOSTROMÖM K, PETERSON M N. The origin of aluminum poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise[J]. *Marine Geology*, 1969, 7: 427-448.
- [17] BOSTROMÖM K. The origin and fate of ferromanganese active ridge sediments[J]. *Stockholm Contributions in Geology*, 1973, 27: 149-243.
- [18] MCMURTRY G M, YEH H W. Hydrothermal clay mineral formation of East Pacific rise and Bauer Basin sediments[J]. *Chemical Geology*, 1981, 32(1): 189-205.
- [19] CLAUER N, O'NEIL J R, HONNOREZ J, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of clays from a hydrothermal area near the Galapagos rift as records of origin, crystallization temperature and fluid composition[J]. *Marine Geology*, 2011, 288: 32-42.
- [20] CRONAN D S, ANDEL T H V, HEATH G R, et al. Iron-Rich Basal Sediments from the Eastern Equatorial Pacific: Leg 16, Deep Sea Drilling Project[J]. *Science*, 1972, 175(4017): 61.
- [21] BONATTI E, KOLLA V, MOORE W S, et al. Metallogenesis in marginal basins: Fe-rich basal deposits from the Philippine Sea[J]. *Marine Geology*, 1979, 32(1): 21-37.
- [22] ROBERTSON A H F, FLEET A J. Geochemistry and palaeo-oceanography of metalliferous and pelagic sediments from the Late Cretaceous Oman ophiolite[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1986, 3(4): 315-337.
- [23] KARPOFF A M, WALTER A V, PFLUMIO C. Metalliferous sediments within lava sequences of the Sumail ophiolite (Oman): Mineralogical and geochemical characterization, origin and evolution[J]. *Tectonophysics*, 1988, 151: 223-245.
- [24] MALAHOFF A, MCMURTRY G M, WILTSHIRE J C, et al. Geology and chemistry of hydrothermal deposits from active submarine volcano Loihi, Hawaii[J]. *Nature*, 1982, 298(5871): 234-239.
- [25] MCMURTRY G M, WANG C H, YEH H W. Chemical and isotopic investigations into the origin of clay minerals from the Galapagos hydrothermal mounds field[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(3): 475-489.
- [26] DEKOV V M, PETERSEN S, GARBE-SCHÖNBERG C D, et al. Fe-Si-oxyhydroxide deposits at a slow-spreading centre with thickened oceanic crust: The Lilliput hydrothermal field (9°33'S, Mid-Atlantic Ridge)[J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(3/4): 186-200.
- [27] 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 offaxial regions[J]. *Economic Geology*, 1993, 88: 2099-2121.
- [28] KENNEDY C B, SCOTT S D, FERRIS F G. Characterization of Bacteriogenic Iron Oxide Deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, Northeast Pacific Ocean[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2003, 20(3): 199-214.
- [29] 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(2): 247-254.
- [30] SUN Zhilei, ZHOU Huaiyang, GLASBY G P, et al. Formation of Fe-Mn-Si oxide and nontronite deposits in hydrothermal fields on the Valu Fa Ridge, Lau Basin[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 43(1): 64-76.
- [31] ALT J C. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the eastern Pacific[J]. *Marine Geology*, 1988, 81: 227-239.

- [32] DEKOV V M, KAMENOV G D, SAVELLI C, et al. Metalliferous sediments from Eolo Seamount (Tyrrhenian Sea): Hydrothermal deposition and re-deposition in a zone of oxygen depletion[J]. Chemical Geology, 2009, 264(1): 347-363.
- [33] CRONAN D S, HODKINSON R A. Geochemistry of hydrothermal sediments from ODP Sites 834 and 835 in the Lau Basin, southwest Pacific[J]. Marine Geology, 1997, 141: 237-268.
- [34] BONATTI E, KRAEMER T, RYDELL H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[C]// HORN D R. Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor. National Science Foundation, Washington, D.C, 1972: 149-165.
- [35] BISCHOFF J L, HEATH G R, LEINEN M L. Geochemistry of deep-sea sediments from the Pacific Manganese Nodule Province, DOMES Sites A, B, and C[C]//BISCHOFF J L. Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province. New York: Plenum Press, 1979: 397-436.
- [36] BAU M, SCHMIDT K, KOSCHINSKY A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium[J]. Chemical Geology, 2014, 381: 1-9.
- [37] RONA P A. Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers[J]. Earth Science Review, 1984, 20(1): 1-104.
- [38] GERMAN C R, CASCIOTTI K A, DUTAY J C, et al. Hydrothermal impacts on trace element and isotope ocean biogeochemistry[J]. Philosophical Transaction of the Royal Society A, 2016, 374: 20160035, doi: 10.1098/rsta.2016.0035.
- [39] EDWARDS K J, BACH W, MCCOLLOM T M. Geomicrobiology in oceanography: microbe-mineral interactions at and below the seafloor[J]. Trends in Microbiology, 2005, 13(9): 449-456.
- [40] LI Jiangtao, ZHOU Huaiyang, PENG Xiaotong, et al. Microbial diversity and biomineralization in low-temperature hydrothermal iron-silica-rich precipitates of the Lau Basin hydrothermal field[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2012, 81(1): 205-216.
- [41] PENG Xiaotong, CHEN Shun, ZHOU Huaiyang, et al. Diversity of biogenic minerals in low - temperature Si - rich deposits from a newly discovered hydrothermal field on the ultraslow spreading Southwest Indian Ridge[J]. Journal of Geophysical Research Biogeosciences, 2015, 116(G3): 162-162.
- [42] 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 Environmental Microbiology, 2002, 68(6): 3085-3093.
- [43] FLEMING E J, DAVIS R E, MCALLISTER S M, et al. Hidden in plain sight: discovery of sheath-forming, iron-oxidizing Zetaproteobacteria at Loihi Seamount, Hawaii, USA[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2013, 85(1): 116-127.
- [44] 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): 1-9.
- [45] 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, 2010, 5(4): 717-727.
- [46] SCHADLER S, BURKHARDT C, HEGLER F, et al. Formation of cell-iron-mineral aggregates by phototrophic and nitrate-reducing anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria[J]. Geomicrobiology Journal, 2009, 26: 93-103.
- [47] BANFIELD J F. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products[J]. Science, 2000, 289(5480): 751-754.
- [48] EDWARDS K J, MCCOLLOM T M, KONISHI H, et al. Seafloor bioalteration of sulfide minerals: results from in situ incubation studies[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(15): 2843-2856.
- [49] LI Jiangtao, CUI Jiamei, YANG Qunhui, et al. Oxidative weathering and microbial diversity of an inactive seafloor hydrothermal sulfide chimney[J]. Frontiers in Microbiology, 2017, 8: 1378, doi: 10.3389/fmicb.2017.01378.
- [50] BARCO R A, HOFFMAN C L, RAMIREZ G A, et al. In-situ incubation of iron-sulfur mineral reveals a diverse chemolithoautotrophic community and a new biogeochemical role for, *Thiomicrospira*[J]. Environmental Microbiology, 2017, 19(3): 1322-1337.
- [51] 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(1): 103-119.
- [52] LUBETKIN M, CAREY S, KELLEY K A, et al. Nontronite-bearing tubular hydrothermal deposits from a Galapagos seamount[J]. Deep-Sea Research Part II, 2018, 150: 181-194.
- [53] SEVERMANN S, MILLS R A, PALMER M R, et al. The origin of clay minerals in active and relict hydrothermal deposits[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(1): 73-88.
- [54] SCHOPS D, HERZIG P M, HALBACH P, et al. Mineralogy, chemistry and oxygen isotope thermometry of nontronitic smectites from Central Pacific seamounts[J]. Chemical Geology, 1993, 106(s3/4): 331-343.

- [55] TA Kaiwen, PENG Xiaotong, CHEN Shun, et al. Hydrothermal nontronite formation associated with microbes from low-temperature diffuse hydrothermal vents at the South Mid-Atlantic Ridge[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122: 2375-2392.
- [56] YEH H W, SAVIN S M. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1977, 88(9): 1321-1330.
- [57] 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[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006, 7(5): Q05002, doi: 10.1029/2005GC001011.
- [58] LALOU C, REYSS J L, BRICHET E, et al. Hydrothermal activity on a 105-year scale at a slow-spreading ridge, TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26°N[J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1995, 100(B9): 17855-17862.
- [59] SCHALLER T, MORFORD J, EMERSON S R, et al. Oxyanions in metalliferous sediments: tracers for paleoseawater metal concentrations?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(13): 2243-2254.
- [60] POULTON S W, CANFIELD D E. Co-diagenesis of iron and phosphorus in hydrothermal sediments from the southern East Pacific Rise: Implications for the evaluation of paleoseawater phosphate concentrations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5883-5898.
- [61] WHEAT C G, FEELY R, MOTT L M J. Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes: An update of the phosphorus budget in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3593-3608.
- [62] MILLS R A, TAYLOR S L, HEIKO P, et al. Hydrothermal sediments record changes in deep water oxygen content in the SE Pacific[J]. *Paleoceanography*, 2010, 25: PA4226, doi: 10.1029/2010PA001959.
- [63] WALLMANN K. Phosphorus imbalance in the global ocean?[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24: GB4030, doi: 10.1029/2009GB003643.
- [64] ELDERFIELD H, MILLS R A, RUDNICKI M D. Geochemical and thermal fluxes, high-temperature venting and diffuse flow from mid-ocean ridge hydrothermal systems: the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26°N[J]. *Geological Society London Special Publications*, 1993, 76(1): 295-307.
- [65] PLANAVSKY N, ROUXEL O, BEKKER A, et al. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286(1/2): 230-242.
- [66] SUN Zhilei, LI Jun, HUANG Wei, et al. Generation of hydrothermal Fe-Si oxyhydroxide deposit on the Southwest Indian Ridge and its implication for the origin of ancient banded iron formations[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(1): 187-203.

Reviews and prospects of submarine metalliferous sediments of hydrothermal origin

ZHU Qi-kuan, ZHOU Huai-yang

(School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Received: Dec. 21, 2019

Key words: metalliferous sediments; hydrothermal activity; Fe-oxide; bio-mineralization; nontronite

Abstract: Submarine metalliferous sediments of hydrothermal origin occur widely in the global ocean and back-arc spreading centers, and basal sedimentary layers overlie oceanic basalts and the top of intraplate volcanos. Metalliferous sediments may be formed by oxidative weathering and re-deposition of massive sulfide chimneys, hydrothermal plume diffusion and sedimentation, or direct precipitation from low-temperature diffusive flows. These sediments are mainly composed of poorly crystallized Fe-Mn oxide/oxyhydroxides and Fe-rich smectite (nontronite). Although obvious regional differences in the composition of metalliferous sediments from various hydrothermal fields have been observed, the sediments are usually characterized with more metallic elements, such as Fe and Mn, and less Al and Ti compared with pelagic sediments. Since the discovery of modern submarine hydrothermal activity in the late 1970s, the formation mechanism of metalliferous sediments has been clarified, and important advances in the microbial mineralization and origins of authigenic clay minerals have been made. A comprehensive study of metalliferous sediments and detailed explication of their identification criteria can not only enrich the current understanding of seafloor hydrothermal systems and their heat and chemical fluxes to the global ocean as well as the understanding of deep sea biosphere, but also provide insights into the development of polymetallic sulfide deposits, reveals the origin and distribution of the ancient analogs of these sediments on paleo-plates as well as information to explore the evolution of the paleo-oceanographic environment in the future.

(本文编辑: 赵卫红)