

新西兰兄弟潜火山中“蓝黏土”的 呈色机理研究及地质意义

赵茜¹⁾, 蔡元峰¹⁾, 潘宇观¹⁾, 张贺²⁾



Pre-pub. on line: www.
geojournals.cn/georev

1) 南京大学内生金属成矿机理解国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210023;

2) 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210023

内容提要: 新西兰克马德克弧上发育一热液活动极为活跃的海底潜火山——兄弟火山, 为了研究该地区热液成矿模式, IODP376 科学家于 2018 年 5~7 月在火山口选取了 5 个位置进行了钻探工作, 并获得数百米岩芯。其中 U1530A 号钻孔采样深度为 453.1 mbsf (meter below sea floor), 共揭露 76.77 m 岩芯, 部分呈现出一种蓝色调, 被前人称作“蓝黏土”。为了查明其致色矿物、研究呈色机理及其地质意义, 笔者等利用 XRD、DR-UV-Vis、SEM、TEM 对 16.97~309.22 mbsf 的 11 个样品进行了分析测试。根据测试结果可以将样品的矿物组合大致分为两类: ①伊利石+绿泥石+毆泊-C+黄铁矿+硬石膏+石英±蓝铁矿; ②叶蜡石+伊利石+石英±蓝铁矿。SEM 和 TEM 形貌观察结果显示, 蓝铁矿并不具有完好的晶形, 甚至未发现微米级及以上尺寸的单颗粒, 而仅以基质或胶结物形式均匀分布在样品中, 最终导致样品被染色而呈现出不同色调的蓝色。蓝铁矿在 IODP 样品中的发现指示着研究区热液流体具有低温及还原性特征, 且在蓝铁矿形成后也仍然保持着相对还原的环境而使得蓝铁矿能够稳定存在。

关键词: 蓝铁矿; 兄弟潜火山; 致色机理; 一阶导数谱

1 背景介绍

国际大洋发现计划 (International Ocean Discovery Program, IODP) 是由 26 个国家和团体资助的国际海洋钻探计划, IODP376 航次执行于 2018 年 5~7 月间。大量前期的科考工作表明, 新西兰克马德克火山弧中热液活动极为活跃, 尤其是在兄弟破火山口 (Brothers caldera) 中发育着海底黑烟囱, 具有显著的铜和锌等多金属矿化 (de Ronde et al., 2001, 2003)。为深入研究热液活动与铜金矿化之间的成因联系, 376 航次实施了为期两月的海上钻探, 在全部 5 个位置中的 3 个位置钻取了连续的系列岩芯样品。在实验室内分析时, 笔者等发现部分岩芯呈现出深浅不同的蓝色色调, 镜下观察时却找不到对应的蓝色矿物, 但这种蓝色物质前人已有报道, Oinuma 在西太平洋浅海沉积物中发现“蓝黏土” (Blue clay), 其主要矿物成分为高岭石和蒙脱石, 绿泥石也普遍存在 (Oinuma et al., 1959), 但这两种矿物都不具备致色特性, Oinuma 也未对“蓝色黏土”

的致色机制进行进一步研究。然而, 在对样品进行初步处理分析时, 笔者等发现蓝色样品的矿物组成包括丰富的黏土矿物, 且随着样品在空气中暴露的时间增长, 其颜色也发生显著的由“蓝色转为蓝黑色”的变化。Bartrum (1926) 的研究中提到暴露于排水沟等施工挖出的沟壕中的淤泥中存在的蓝铁矿很快发生氧化进而分解, 颜色也从蓝色转变为蓝黑色。这一现象也正与实验过程中样品的颜色变化吻合。因此, 笔者等怀疑 IODP 376 潜火山钻孔中的“蓝黏土”的蓝色可能是由于蓝铁矿的存在所致。

蓝铁矿被广泛报道存在于湖泊、江河的河口、海岸带海底及沼泽等的沉积物中, 也被报道存在于污水处理厂污泥中, 同时是废水处理的常见产物之一, 其形成受其所处的环境所约束。蓝铁矿以其发现者 John Henry Vivian 的姓命名, 之后在世界各地陆续发现不同成因产状的蓝铁矿。如 Henderson 等 (1984) 总结了新西兰的蓝铁矿的产地, 指出新西兰土著毛利人在欧洲人到来之前就用蓝铁矿作颜料, 而 Morgan (1927) 在新西兰 Millerton 的粉砂岩中首

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号: 41672037、41272055) 和中国大洋发现计划项目的成果。

收稿日期: 2020-11-02; 改回日期: 2021-05-11; 网络首发: 2021-05-20; 责任编辑: 刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2021.05.111

作者简介: 赵茜, 女, 1996 年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业; Email: zhaoxi026@smail.nju.edu.cn。通讯作者: 蔡元峰, 男, 1971 年生, 教授, 博士生导师, 主要从事“矿物-水”之水岩反应机制与沉积及环境相关的黏土矿物学研究; Email: caiyf@nju.edu.cn。

先发现并报导了晶形良好的蓝铁矿,此后陆续在新西兰其他地方的第四纪沉积物中发现结核状或小的结节状蓝铁矿,此外富绿泥石和伊利石的砂岩中也有蓝铁矿产出 (Henderson et al., 1984; 王华田等, 1990; 赵永胜和赵霞飞, 1991)。在海岸带沉积物剖面中硫酸盐—甲烷转换带之下黏土样品中也有大量蓝铁矿发现,它们被解释为孔隙水中的磷酸与水铁矿和针铁矿等铁氧化物相互作用形成 (März et al., 2008; Egger et al., 2015; Lenstra et al., 2018; März et al., 2018; Kubeneck et al., 2021)。沉积物中的厌氧微生物利用吩嗪还原铁氧化物获得 Fe^{2+} , 并生成蓝铁矿 (McRose and Newman, 2021)。相当多的研究表明蓝铁矿是废水除磷处理的常见产物之一,蓝铁矿的形成受溶液的 pH 影响较大 (Liu Jiaqi et al., 2018; Zhang Cong et al., 2020; Li Changyu et al., 2021)。Liu Jiaqi 等 (2018) 利用结晶蓝铁矿的技术除掉污水中的磷,他们的实验研究表明 pH 是控制蓝铁矿形成的重要因素, pH 为 8 时沉淀的蓝铁矿结晶差且颗粒细,而 pH 为 7 时蓝铁矿具有完美的晶形和均一的大小且颗粒尺寸也较大。此外,微生物可以诱导蓝铁矿在细胞外沉淀 (Yuan Qing et al., 2021)。此外,在岩浆末期的水热作用阶段的富磷环境中也形成蓝铁矿等磷酸盐矿物 (Guastoni et al., 2007; Grey et al., 2017a,b)。如 Guastoni 等 (2007) 在中阿尔卑斯 Soè 花岗伟晶岩样品中发现了赋存于钙磷铁锰矿的解理缝之中的富锰蓝铁矿,该富锰蓝铁矿解释为低温蚀变成因。为了查明“蓝黏土”的致色矿物和呈色机理,笔者等对 IODP 376 岩芯中呈蓝色的样品进行了分析测试。

2 区域地质背景

克马德克火山弧位于新西兰北东方向,形成于太平洋板块向澳大利亚板块俯冲的构造环境中,其上发育着 34 个火山杂岩体,其中的兄弟火山是当今世界上热液活动最为活跃的几个火山之一。兄弟火山是一座海底潜火山,位于海面下约 2200 m 处,火山锥最高点距离海面约 1200 m,火山整体由四个破火山口区区和两个火山锥构成 (如图 1 所示)。兄弟火山的火山锥底部的直径约为 3.0~3.5 km,火山锥高约 290~530 m,在其内部发育两个高低不同的次火山锥。前者为一个宽 1.5~2.0 km、高 350 m 的火山锥 (Upper Cone),后者为位于高火山锥的北东侧的一个小的伴生火山锥 (Lower Cone)。

研究区热液活动活跃,火山锥和破火山口具有

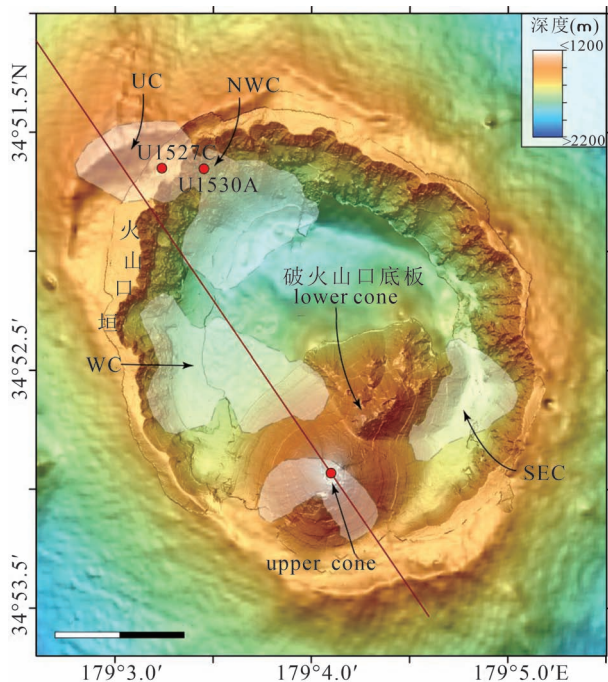


图 1 新西兰兄弟破火山高分辨地貌图 (修改自 de Ronde et al., 2019)

Fig. 1 High resolution topographic map of Brothers Volcano, New Zealand (modified from de Ronde et al., 2019)

UC—上部破火山口; NWC—北西破火山口; WC—西部破火山口; SEC—南东破火山口; Lower Cone—下火山锥; Upper—上火山锥 UC—Upper Caldera; NWC—Northwest Caldera; WC—West caldera; SEC—Southeast Caldera

不同的热液系统,前者为受岩浆流体影响的一个低温热液系统,主要发育硫化物烟囱和铁的羟基氧化物壳;后者为高温 ($\leq 320^\circ\text{C}$)、中等酸度 ($\text{pH} = 3.2$) 和较富含挥发份 ($\text{CO}_2 = 13 \sim 40 \text{ mM}$) 水岩反应热液系统,富铜、锌、金。该区域的岩性主要为英安岩。

3 样品和测试方法

本次研究的样品钻取自兄弟火山上的破火山口北西火山口垣上 (NWC), 钻孔编号为 U1530A, 钻探深度为 453.1 mbsf, 揭露岩芯共 76.77 m。实验室内观察,部分新鲜岩芯样品呈蓝灰色 (图 2), 样品颜色随着暴露时间变久而变深。岩芯主要为火山角砾岩 (图 2a~c) 和英安岩 (图 2d~f), 角砾岩中的砾石也是英安岩,部分样品明显被网状脉切割 (图 2a~c)。

显微镜下对样品薄片的观察表明,岩石具斑状构造,斑晶主要为斜长石,自形到半自形,斜长石发生轻微蚀变,具有熔蚀反应边 (图 3a)。岩石发育大量孔洞,排列具有定向性,孔洞被黏土矿物和蚀变的微晶长石充填;基质由微晶长石、石英和黏土矿物组

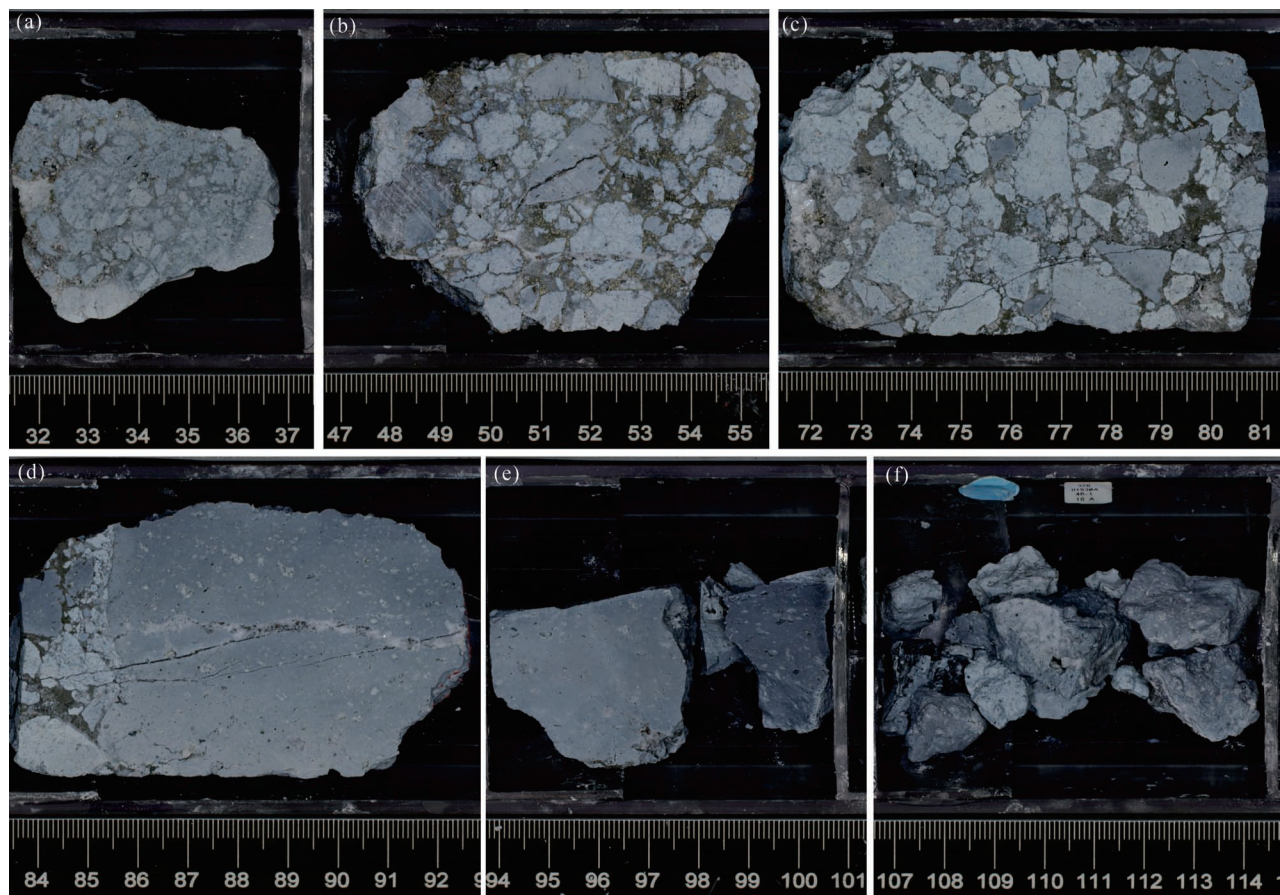


图 2 U1530A 号钻孔采得的部分岩芯照片
Fig. 2 The pictures for part of core sections drilled from U1530A

成,黄铁矿在基质中呈浸染状分布,还有硅质脉、硬石膏脉沿着裂隙充填(图 3c)。

利用静水沉降法和高速离心法将 11 个岩芯样品进行黏粒级矿物提取,(一般按照 Stokes 公式计算非黏粒级部分沉降到某个刻度线之下时,虹吸刻度线之上部分的悬浮液,高速离心回收黏粒级部分)得到以黏土矿物为主的黏粒级部分和提取后残余的非黏粒部分。提取的黏粒级样品主要呈灰白色、灰绿色,非黏粒级样品大都为灰色,仅有 U1530A-3R-1W-28-35 号样品(下文称为 3R)在湿润状态下呈墨蓝色,70℃ 下烘干后转变为灰黑色(加热加速了蓝色的褪色)。分别将各个样品的黏粒级部分和非黏粒级部分在玛瑙研钵中磨成粉末,并进一步将样品根据颜色分为具有蓝色调和不具有蓝色调两大类,每个样各取 0.1 g 研磨后的粉末,加适量去离子水制成悬浊液,用滴管将悬浊液均匀地涂在玻璃片上,大小约 1 cm²,实验室室温下自然晾干后进行漫反射光谱测试(DRS)和 X 射线衍射

分析。

X 射线衍射分析在南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室内完成,所用的 X 射线衍射仪为 Rigaku D/max Rapid II 微量微区衍射仪和德国 Bruker 公司的 D8 Advance 粉末衍射仪,利用上述两台仪器分别进行了微区、微量和常规粉末衍射的测量。D/max Rapid II 的工作条件为:Mo 靶,工作电压 50 kv,工作电流为 90 mA;探测器为二维弧形电子成像版(2D curve image plate)型面探测器,曝光时间 9 min。D8 advance 衍射仪为固定靶 θ - θ 型衍射仪,配备了自动狭缝系统(MBO)、水平可旋转样品台(5 r/min,减轻样品择优取向)和 LYNXEYE XE-T 型一维高分辨率位敏探测器(光子能量判别接收 0.76~0.81 eV),工作电压 40 kV、工作电流 40 mA,采用连续和步进耦合扫描模式,0.02°(2 θ)/步,预置时间 0.2 s/步,测试范围 3°~120°(2 θ)。为了更好的鉴定样品中的黏土矿物,采用通用的定向片测试方法。使用基于 Rietveld 技术的 TOPAS -

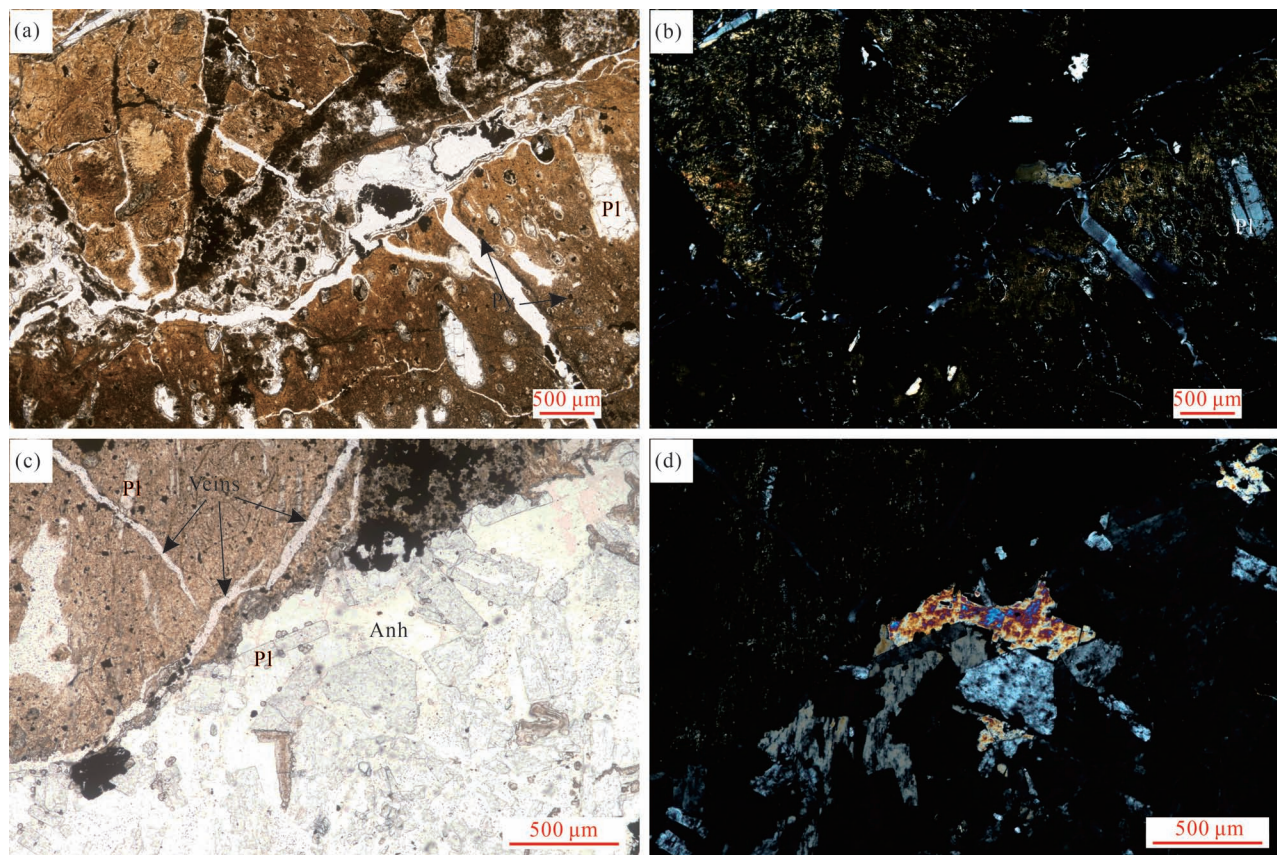


图 3 U1530A 钻孔岩芯样品的显微镜照片;Py—黄铁矿;Pl—斜长石;Anh—硬石膏;Veins—脉体

Fig. 3 Photomicrographs of core specimen from U1530A hole;Py—pyrite;Pl—plagioclase;Anh—anhydrite;Veins—veins

Academic 6.0 软件对实验数据进行全谱拟合矿物含量计算。

漫反射可见光光谱分析所用仪器为 Lambda 900 型紫外/可见/近红外分光光度计,仪器的光谱测量范围为 400~2500 nm。本实验测量范围为 400~1500 nm,步长 2 nm/步。测试结果以样品的反射率与标准白板的比率表示。

样品的形貌观察在南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室的场发射扫描电镜上完成,仪器为 Zeiss SUPRA55。由于样品为粉末状,采取粉末制样方法压平后喷碳以便更好进行 EDS 分析。

透射电镜测试在南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室进行,仪器型号为 Tecnai G2 F20S-TWIN,同时搭载 Oxford 能谱系统。向粉末样中滴加去离子水,超声分散后使用 2 μ L 的移液枪吸取,均匀滴在铜网上自然晾干然后上机测试。

4 实验结果

4.1 蓝色样品的矿物组成

针对挑选的 11 个样品进行全岩 X 射线衍射分析。如图 4 显示,样品的主要矿物成分为石英、黄铁矿和黏土矿物,主要的黏土矿物为绿泥石、伊利石、叶蜡石和少量蒙脱石,部分样品中还含有欧珀-C、闪锌矿以及少量的硬石膏和蓝铁矿等。测试结果表明,该样品所含的黏土矿物与前人所称蓝黏土基本一致,但总体矿物组成上存在差异。

针对上述差异,分别对非黏粒级样品和提取的黏粒级样品进行分析。对比发现,带有蓝色调的样品的矿物组成和灰白色、灰绿色样品的提取样的主要矿物组成成分基本一致,均为伊利石和绿泥石;而非黏粒级组分存在差异,“蓝色黏土”样品的非黏粒级部分(3R)由方石英、黄铁矿、蓝铁矿及未完全分离出去的少量黏土矿物组成,在其衍射谱图中有蓝铁矿的特征衍射峰出现(图 5)。

在定性分析的基础上,笔者等利用基于 Rietveld 技术的全谱拟合软件 Topas6.0 对各样品进行了定量分析。样品的矿物组分及其含量如表 1 所示。随

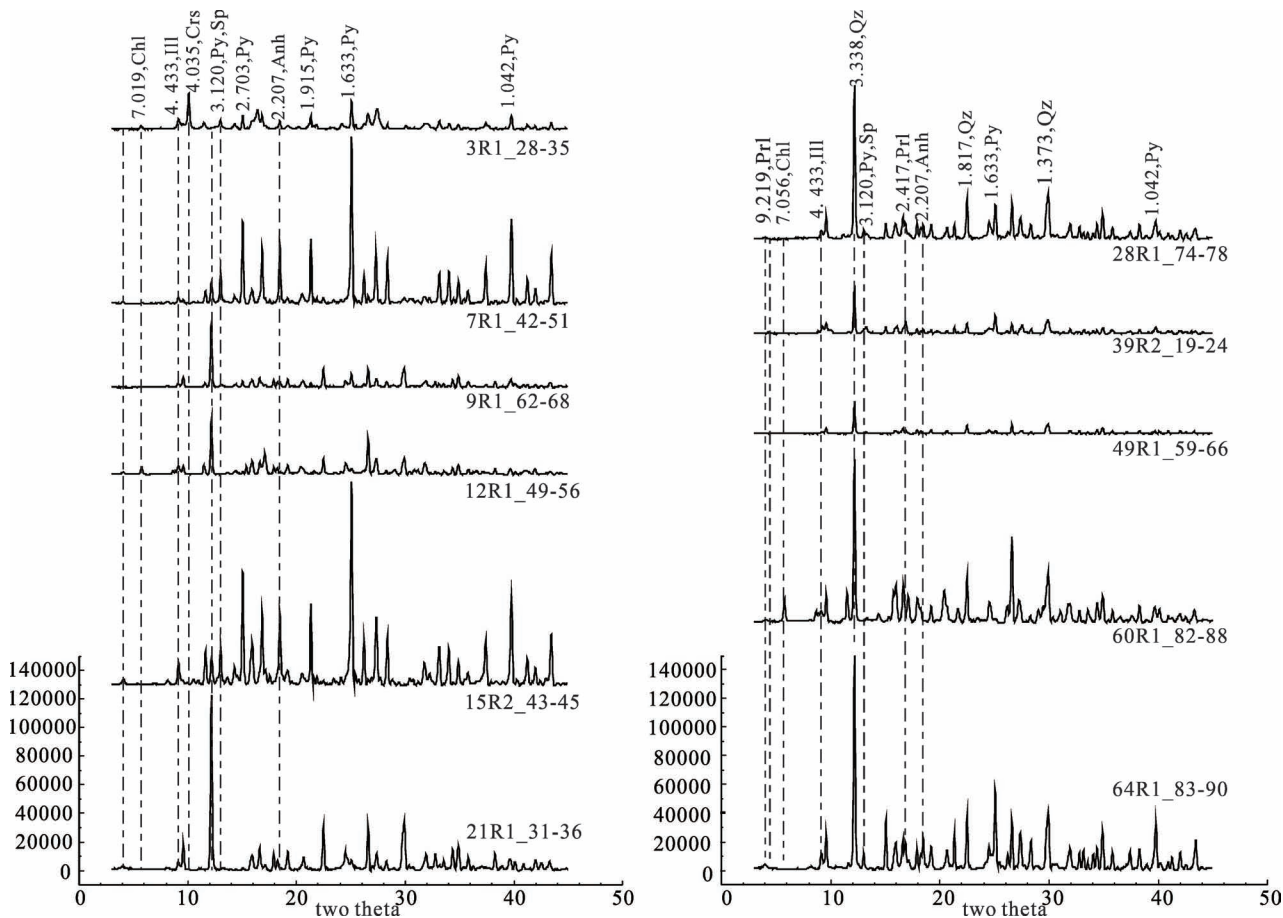


图 4 U1530A 全岩样品的 X 射线衍射图

Fig. 4 The XRD patterns of U1530A bulk rock

Chl—绿泥石; Ill—伊利石; Crs—方石英; Qz—石英; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Anh—硬石膏; Prl—叶蜡石
Chl—chlorite; Ill—illite; Crs—cristobalite; Qz—quartz; Py—pyrite; Sp—sphalerite; Anh—anhydrite; Prl—pyrophyllite

着深度的增加,绿泥石的含量逐渐减少,叶蜡石在较深的位置开始出现,伊利石和蒙脱石在钻孔的不同深度都有分布,仅在相对含量上有所不同;欧泊-C

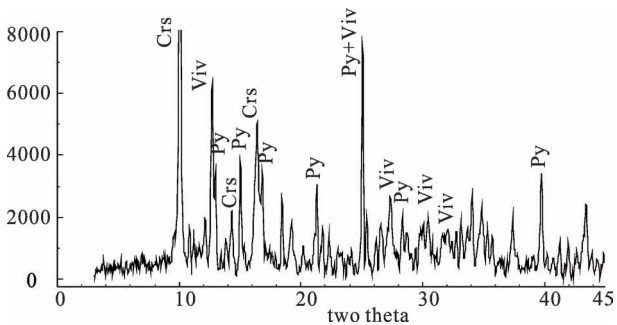


图 5 3R 非黏粒级样品的衍射谱图,出现蓝铁矿衍射峰;
Crs—方石英; Viv—蓝铁矿; Py—黄铁矿

Fig. 5 The XRD pattern of 3R residual after purification, with vivianite diffraction peaks; Crs—cristobalite; Viv—vivianite; Py—pyrite

在钻孔的浅段出现,深度增加后,欧泊-C 消失,石英出现;在不同深度的样品中都见到黄铁矿;硬石膏的分布表现为一个循环序列,在深度较浅的钻孔位置出现,随深度增加消失,后又逐渐出现;仅 3R 中蓝铁矿含量高至 XRD 可以检测到,其余蓝色样品的蓝铁矿含量低于 XRD 的蓝铁矿检测限。此外,因绿泥石和黄铁矿亦为致色矿物,它们的存在分别使得粉末样带灰绿色调和绿黑色调,当伊利石或叶蜡石作为主要矿物出现时,样品粉末呈灰白色,如表 1 所示,样品粉末的颜色与矿物组成和相对含量具有对应关系。

4.2 样品蓝色成因机理

可见光近红外漫反射光谱术是研究物质颜色成因的最为有效的技术 (Balsam and Wolhart, 1993; Jijunfeng et al., 2006; 周伟等, 2007; 蔡元峰等, 2008; Cai Yuanfeng et al., 2009; 姜莲婷等, 2019)。黏粒

表 1 新西兰兄弟火山钻孔样品的矿物组分及其含量(%)
Table 1 Minerals and its contents (%) of the samples from
Brothers Volcano, New Zealand

样品号	颜色	Qz	Py	Crs	Anh	Viv	Chl	Ill	Mnt	Prl	Ccp
U1530A_3R1_28-35	灰蓝	/	18.4	41.7	2.7	0.3	26.6	10.3	/	/	/
U1530A_7R1_42-51	深灰	11.6	44.2	/	8.8	/	6.7	26.5	2.2	/	/
U1530A_9R1_62-68	灰色	56.2	5.8	/	0.8	/	11.5	25.7	/	/	/
U1530A_12R1_49-56	灰白	18.2	16.6	/	2.8	/	16.5	45.9	/	/	/
U1530A_15R2_43-45	灰色	5.4	59.7	/	1.4	/	6.9	26.6	/	/	/
U1530A_21R1_31-36	灰白	69.7	11.5	/	/	/	3.2	15.6	/		/
U1530A_28R1_74-78	灰色	61.8	9.2	/	7.5	/	2.4	18.5	/	/	0.6
U1530A_39R2_19-24	灰色	34.4	8.1	/	2.9	/	5.5	15.3	1.9	31.9	/
U1530A_49R1_59-66	灰白	55.9	0.4	/	/	/	5.4	17.2	/	20.3	0.8
U1530A_60R1_82-88	灰绿	37.5	4.0	/	/	/	2.9	16.6	0.6	38.4	/
U1530A_64R1_83-90	灰绿	41.2	10.0	/	0.3	/	12.3	10.2	/	26.0	/

注:“/”指示含量低于检测限(“/”indicates below detection limit)。

级和非黏粒级样品的漫反射一阶导数谱如图 6 所示。谱图显示,提取的以黏土矿物为主的黏粒级样品和残余的非黏粒级样品在 425 nm 和 525 nm 左右出现明显反射峰。非黏粒级样品的反射峰较黏粒级的更为明显且分散,这是由于这组样品的黏土矿物组分基本一致,但非黏土矿物存在差异,非黏粒级样品在 475 nm、485 nm 和 505 nm 左右出现反射峰。

根据是否具有蓝色调将残余样品分为两部分,其一阶导数谱图如图 7 所示,蓝色样品在紫光波段(400~435 nm)和青光波段(480~490 nm)都普遍具有明显的反射肩。根据光学原理,物质的颜色为它反射的色光的颜色或颜色环中相邻两色光的混合色(王玉湘,1991),样品反射紫光和青光,最终呈现出来的是这两种色光的混合色,即蓝色。其中,3R 的非黏粒级样品具有尤为显著的反射峰(图 7 中蓝色线),分别在 435 nm(蓝光段)和 500 nm(蓝绿光段)

处,这也与该样品的残余粉末颜色一致。

4.3 蓝色样品的形貌观察

结合 XRD 测试结果及光谱学特征,笔者等已经确定样品中存在蓝铁矿(vivianite, $C2/m$, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)这一矿物。为了查明蓝铁矿在样品中的存在形式及其致色机制,利用扫描电子显微镜(SEM)对其进行了仔细的形貌和赋存状态的观察与分析。

在各样品中均未见具有良好晶形(沿 c 轴延伸的柱状晶形)的蓝铁矿,也未见到单独的微米尺度的蓝铁矿颗粒。但如图 8 所示,EDX 半定量分析显示了主量元素组成中有明显的 P、Fe、Ca、S 的峰,且 Fe 的峰明显强于 S 的峰(Fe 的灵敏度因子为 2.957, S 的灵敏度因子为 0.668),表明 Fe 除了以黄铁矿的形式存在外,还与其他元素结合形成另外的矿物。首先以 Fe 和 S 的元素扫描图确定了黄铁矿的颗粒,然后以 Ca 和 P 的元素分布确定了磷灰石的大颗粒,最

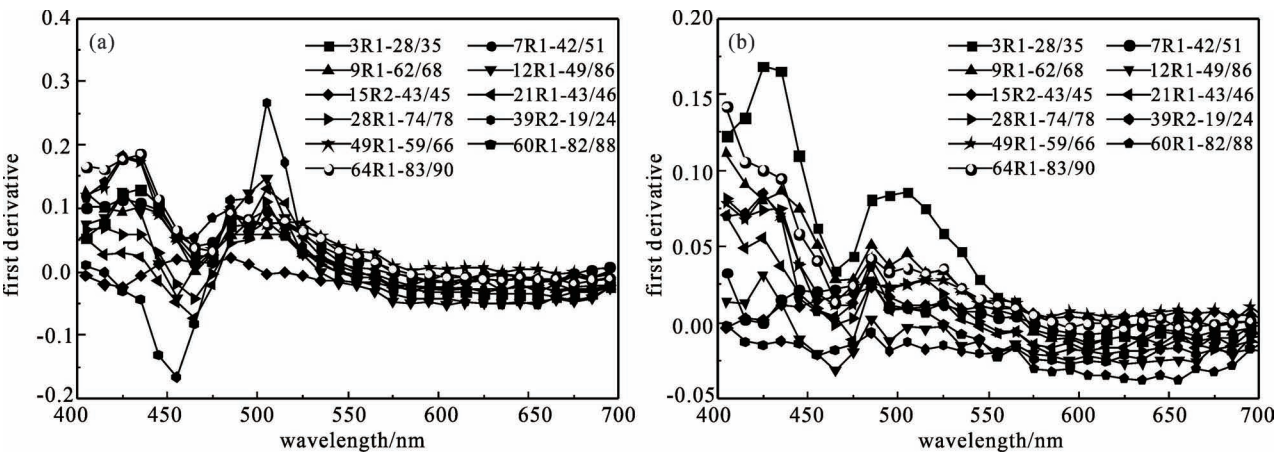


图 6 U1530A 黏粒级样品(a)与非黏粒级样品(b)的漫反射一阶导数谱图
Fig. 6 The first derivative Diffuse Reflection spectra of U1530A clayey parts(a) and residual non-clay parts(b)

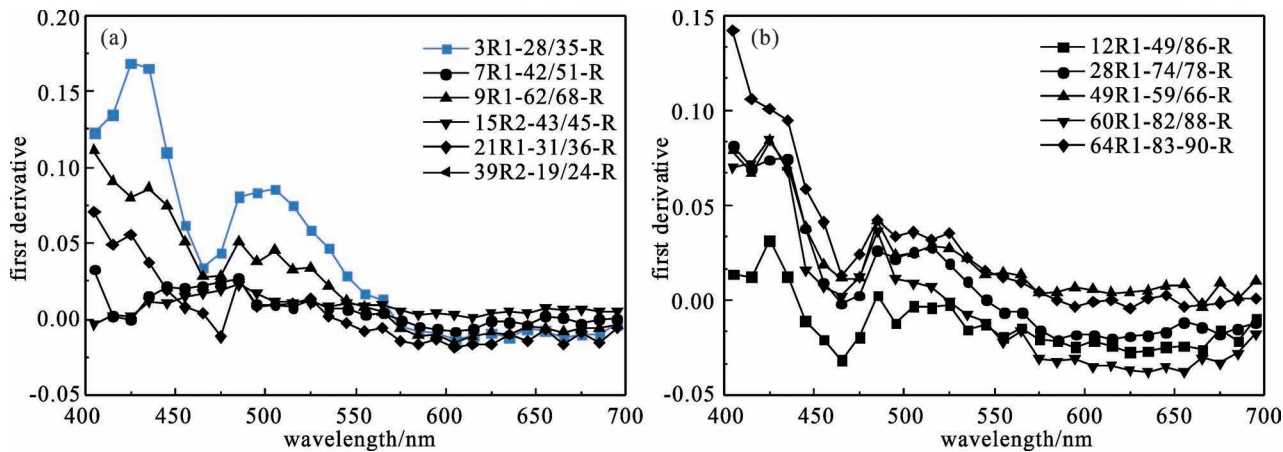


图 7 U1530A 残余样的漫反射一阶导数谱图,蓝色非黏粒级样品(a),非蓝色非黏粒级样品(b)
Fig. 7 The first derivative Diffuse Reflection spectra of U1530A residual parts, blue non-clay samples(a), other color non-clay samples(b)

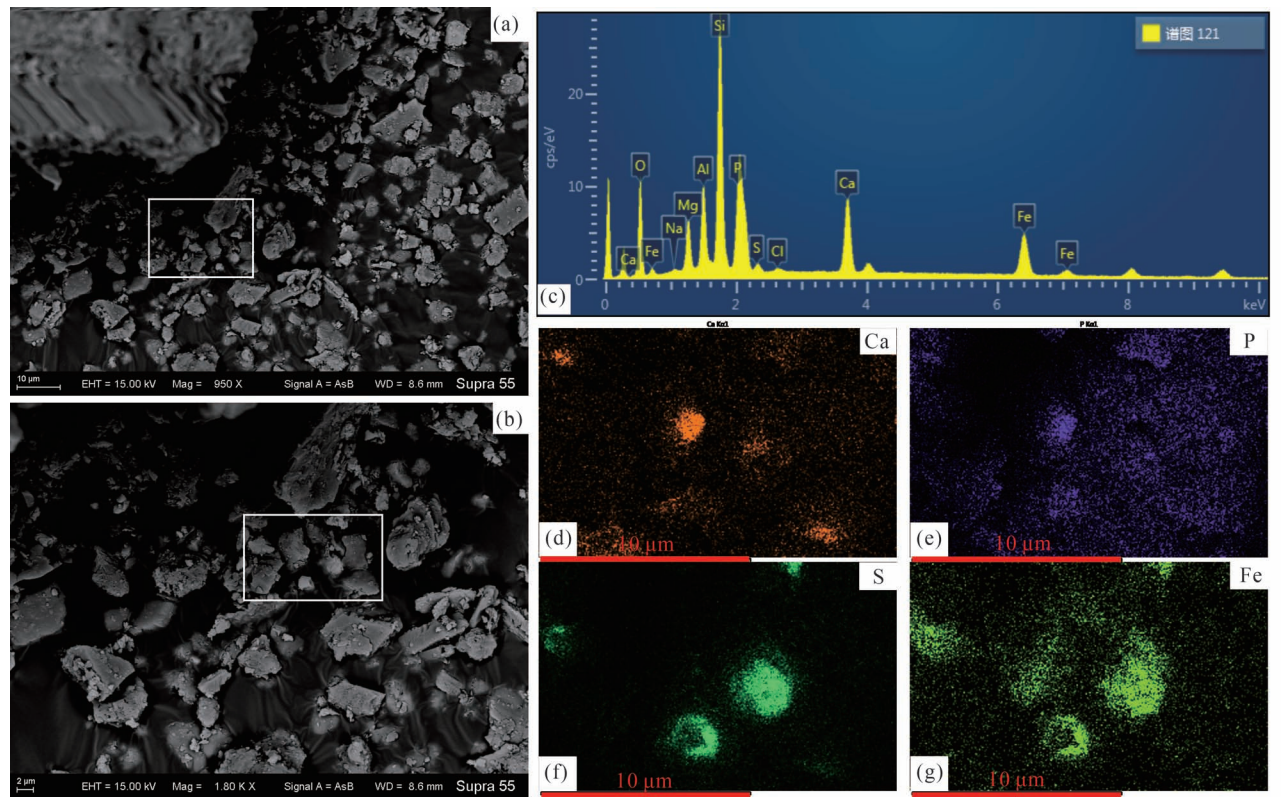


图 8 SEM 下蓝铁矿的形貌、元素组成及其耦合关系
Fig. 8 Morphology, chemical composition and elements coupling relationship of vivianite under SEM

后检查除黄铁矿外的富铁区域和 P 的元素扫描确定了富含蓝铁矿的区域。综合能谱分析结果,笔者等发现蓝铁矿以微米或纳米尺度的颗粒形式黏附在黏土矿物(能谱显示了 Si、Al、Mg 的存在)之上。

为更清晰的查明蓝铁矿的赋存状态,笔者等针对原样进行了详细地形貌观察,结果如图 9 所示,视

域中仅可见黄铁矿、石英及磷灰石等矿物具有良好自形一半自形颗粒形态,而黏土矿物粒径均匀且细小,多呈片状,偶可见磷灰石与黄铁矿伴生,磷灰石晶体因蚀变而部分晶形不规则,难以观察到蓝铁矿颗粒。元素面分布图显示,分析区域中 P 与 Ca 耦合组成磷灰石,在其附近 Fe、S 呈星点状分布(图 9 方

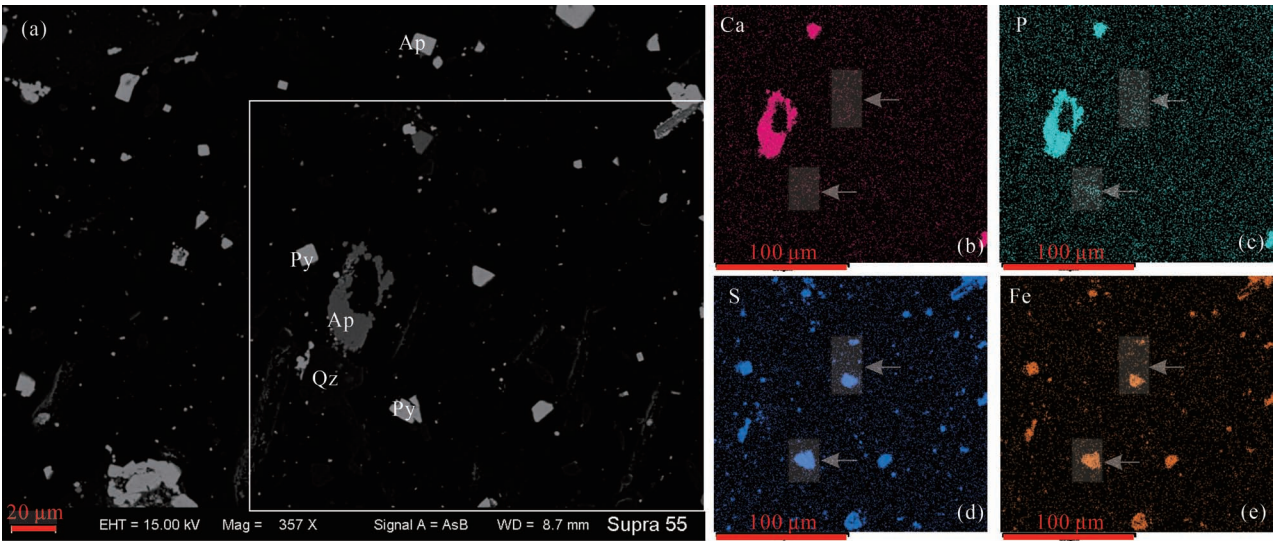


图 9 含蓝铁矿原岩样品的扫描电镜照片及 EDX 元素扫描图;Py—黄铁矿;Ap—磷灰石;Anh—硬石膏;Qz—石英
Fig. 9 SEM images and EDX element scanning map of vivianite-bearing protolith;
Py—pyrite; Ap—apatite; Anh—anhydrite; Qz—quartz

框所示),扣除黄铁矿的 Fe,基质部分仍具有均匀分
分布的 Fe,同时 P 元素也表现出相应的分布规律,
表明蓝铁矿以基质形式均匀赋存在主矿物之间。
为进一步查明蓝铁矿的赋存状态及形貌,笔者
等利用透射电镜的暗场像和 EDX 能谱查找富 Fe、P

和 Ca 的区域,然后对样品进行更微观的观察。在电
镜下几乎所有颗粒均无良好的晶形,但在如图 10a
所示区域中亦发现极少呈六边形的氯磷灰石晶体,
EDS 元素面扫描(图 10a)显示该磷灰石也具有上述
元素耦合特征。对该氯磷灰石晶体进行选区电子衍

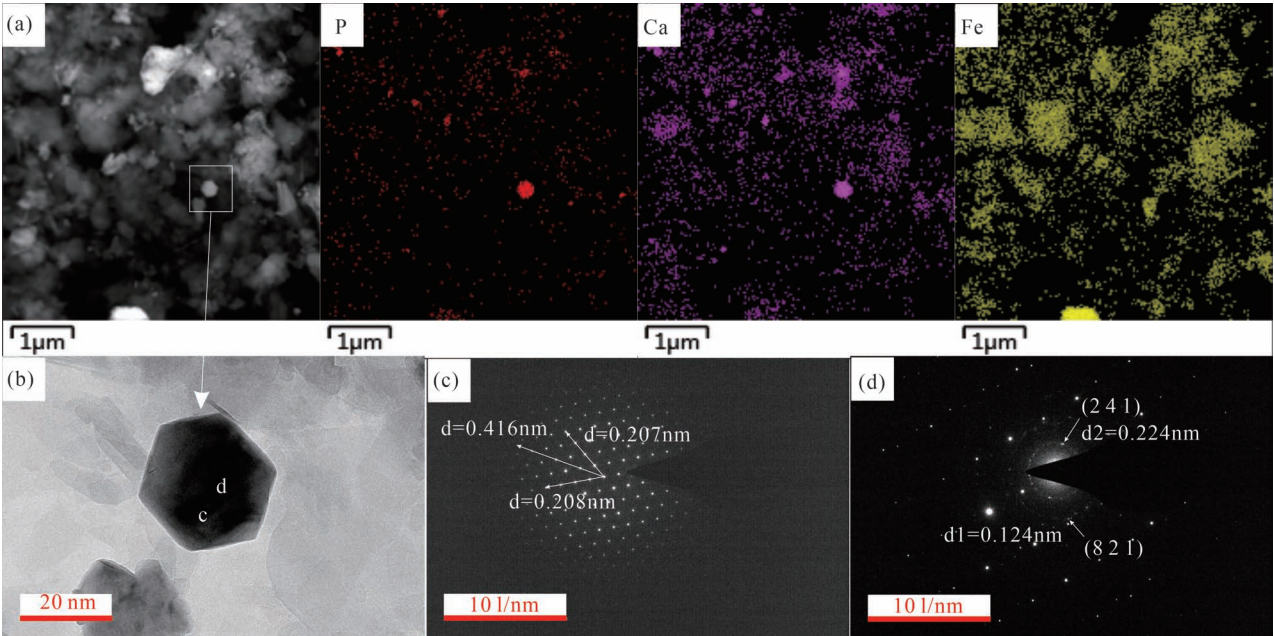


图 10 粉末样品的 TEM 照片;(a)暗场像图及 EDX 元素扫描图;(b)明场像下氯磷灰石;
(c)氯磷灰石的选区电子衍射图;(d)多晶衍射环
Fig. 10 TEM images of powder sample;(a) HAADF image and EDX element scanning map of sample;
(b) BF image of chlorapatite;(c) SAED pattern of chlorapatite;(d) Polycrystalline diffraction ring

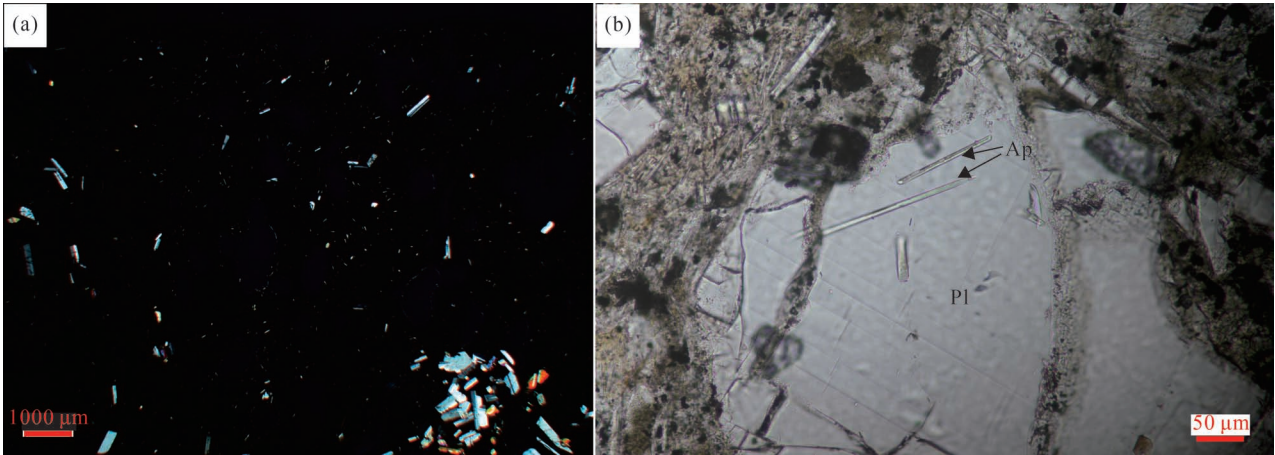


图 11 英安岩薄片照片和斜长石晶体内的针状磷灰石

Fig. 11 Photomicrographs of dacite under polarized light and acicular apatite in plagioclase crystals in planar light
(a) 英安岩中基质中的斜长石微晶的正交偏光照片; (b) 针状磷灰石; Ap—磷灰石; Pl—斜长石
(a) Fine plagioclase crystals in the matrix of dacite; (b) Acicular apatite; Ap—apatite; Pl—plagioclase

射分析(图 10c 和 d),选区衍射表明该颗粒具有单晶和多晶衍射的叠加(如图 10c 和 d),将晶体晶带调正后显示单晶衍射特征(图 10c)。

对选区电子衍射进行指标化和物相分析发现,该六边形矿物单晶为氯磷灰石,但多晶环的存在指示该矿物并非单晶颗粒,经过测量和比对,多晶环的 d 值与氟磷灰石不符,而与蓝铁矿吻合较好,指示氯磷灰石可能部分发生了假像替代,即氯磷灰石原地溶解再沉淀生成了蓝铁矿并保持了氯磷灰石的晶形。

5 蓝铁矿的成因与地质意义

5.1 蓝铁矿的成因

蓝铁矿是一种亚铁的磷酸盐类矿物,主要产于还原性浅湖沉积环境、热液硫化物矿床和玢岩式铁矿床的氧化带中(王华田等,1990),也可见于微生物活跃的海洋、湖泊沉积环境(王芙仙等,2018)。前者属于表生作用产物,后者则是在铁还原细菌诱导下 Fe(III) 还原后与 PO_4^{3-} 结合的产物。研究区所见的蓝铁矿见于火山型硫化物矿床中,且仅出现在北西破火山口采出的浅部钻孔样品中,与磷灰石、黄铁矿、黏土矿物伴生。扫描电镜下观察到,样品中的磷灰石具有半自形晶形,边缘发生蚀变,蓝铁矿在其附近出现,P、Fe、Ca、S 四个元素总是紧密伴生。

前人研究表明,研究区热液反应活跃,海底火山弧内发育多个浅的(<2000 mbsf)黑烟囱,特别是本钻孔位置的喷流的流体温度高达 320°C 、pH 为中等酸度(pH 近中性)(de Ronde et al., 2019),流体成分具有高 Fe、低 Mg、富含 H_2S 的特点,黑烟囱表面的微生物种类主要是嗜热细菌和极嗜热细菌。在这种高温酸性条件下,持久的水岩反应和岩浆流体的加入使得火山口垣的英安岩发生了围岩蚀变,原岩中的斜长石、辉石等矿物蚀变为伊利石、叶腊石、绿泥石,提供了 Na、Ca、Fe、Mg 等元素,丰富了喷气口排出液的化学成分;围岩中发育磷灰石,在光学显微镜下观察到,具有良好的针状晶形发育在斜长石晶体(图 11),而在热液活动活跃地区采的钻孔样品显微镜下已观察不到完好晶体,仅可在场发射扫描电镜下观察到半自形短柱状到粒状的磷灰石(图 12)。

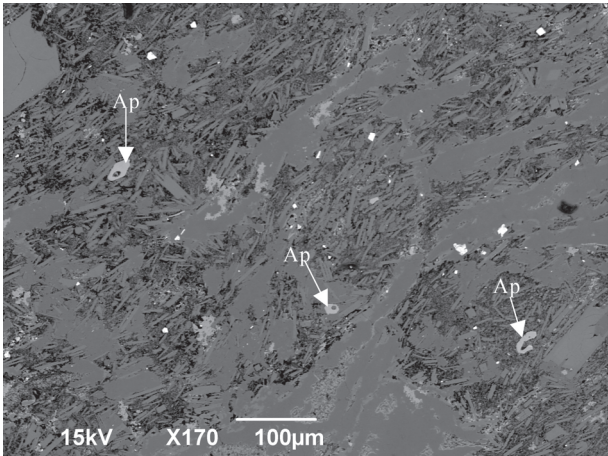
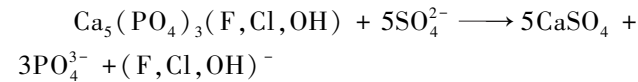


图 12 水岩反应后岩石中的磷灰石的背散射电子像

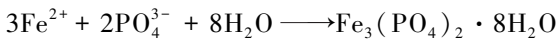
Fig. 12 BSE image of apatite after water-rock interaction
Ap—磷灰石; Ap—apatite

据此笔者等推测,研究区的较高温的酸性流体环境($t \leq 320^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.2$)为黄铁矿、磷灰石和斜长石等矿物的分解提供了条件,斜长石和磷灰石的水热蚀变形成硬石膏和大量磷酸:



区内普遍发育黄铁矿,在氧化带黄铁矿发生分解: $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

同时,磷灰石蚀变产生的磷酸与 Fe^{2+} 相遇,生成了铁的磷酸盐矿物:



在水热条件下,流体的 pH 是约束矿物稳定性的重要因素,蓝铁矿能在 $\text{pH} = 3 \sim 12$ 的范围内稳定存在 (Liu Jiaqi et al., 2018),而磷灰石在更为碱性的条件下形成 (宋可可等, 2021),如宋可可等利用水热法并以尿素为酸碱调节剂,在 150°C 、 pH 为 $10 \sim 11$ 的环境下合成了羟基磷灰石 (宋可可等, 2021)。Cichy 等的废水除磷研究表明磷灰石的形成需要在 pH 高于 10 的环境 (Cichy et al., 2019)。研究区中酸性高温条件使得磷灰石不断发生分解,为蓝铁矿的形成提供了充足的 P 来源,同时蓝铁矿在海底火山中生成又避免了光照的影响,最低氧还原环境下得以稳定保存。

这也解释了扫描电镜面分布图中上述四种元素的密切共存,且 Fe 除了在黄铁矿区域与 S 耦合之外始终保持着一定含量,用于结合磷灰石蚀变产生的 P 形成蓝铁矿。

5.2 蓝铁矿的地质意义

此前多报道蓝铁矿在现代海洋和湖泊沉积物中均有产出 (Oinuma et al., 1959; 王华田等, 1990; 赵永胜和赵霞飞, 1991),而此次在 IODP376 位于热液活动活跃地区的钻孔采得的样品中也有发现,这具有重要的地质指相意义,指示了一种低温还原的环境。

(1) 蓝铁矿是一个亚稳定矿物,简单的电子转移就可以使得亚铁离子被氧化,而导致其颜色变深变暗。因此,富含蓝铁矿的沉积物或岩石其必须形成于并保存于还原环境下。在兄弟潜火山的蚀变岩中出现蓝铁矿指示其流体具有还原性的特征。

(2) 蓝铁矿形成需要相应的磷和铁的供给,为全球磷和铁的循环提供了重要的路径。在现代海洋和湖泊环境中,其沉积物具有还原性的孔隙水及微生物活动,磷和铁源于沉积物中的有机质和黏土矿物或硫化物矿物 (如草莓状黄铁矿、白铁矿或胶黄铁矿

等等)。而在 IODP 样品中出现蓝铁矿就更凸显了磷和铁来源的重要性,如赋存于斜长石中的磷灰石的水热蚀变提供了磷的来源,而黄铁矿或英安岩中的铁镁矿物提供了铁的来源。U1530A 钻孔主要有两类蚀变矿物组合,分别为浅部的伊利石+绿泥石+硬石膏+黄铁矿+石英±欧珀-C 和深部的伊利石+叶蜡石+石英等不同矿物组合,不同的矿物组合暗示了不同的“水—岩”反应且为蓝铁矿的形成提供了不同的物质来源,浅部的矿物组合给出了蓝铁矿发育必须的物质条件。

6 结论

通过详细的矿物学工作,笔者等获得了如下一些认识:

(1) 本文研究的蓝铁矿为水热蚀变产物,是该地区所称“蓝黏土”的致色矿物。其赋存于黄铁矿、磷灰石及黏土矿物粒间,以基质形式均匀存在,与黄铁矿和磷灰石的水热蚀变具有紧密的成因联系。

(2) 蓝铁矿为一亚铁磷酸盐矿物,极易发生后生转变。它的存在也指示了其形成环境处于相对还原的条件下,并维持着这样的条件使它得以保存。

(3) 蓝铁矿的存在和转变也是全球磷铁循环的一个节点,为研究全球磷铁循环提供了一条新的矿物途径。

致谢: 本研究的样品来自国际大洋发现计划 (IODP),笔者等对 IODP 技术人员和 D/V JOIDES 的船员们的辛勤奉献表示诚挚的感谢。

参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 蔡元峰, 李响, 潘宇观, 胡修棉. 2008. Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的致色作用: 来自意大利白垩纪远洋红色灰岩的启示. 地质学报, 82(1): 133~138.
- 姜莲婷, 孙杰, 胡立天, 詹文欢, 唐琴琴, 李健. 2019. 南海 IODP 349 航次 U1434 站位海相红层成因—来自漫反射光谱与 X 荧光光谱的制约. 光谱学与光谱分析, 39(4): 1294~1300.
- 骆少勇, 周跃飞, 刘星. 2020. 磷灰石对湖泊沉积物中水铁矿稳定性的制约. 地学前缘, 27(5): 218~226.
- 宋可可, 黄浩, 鲁梦婕, 杨安春, 翁杰, 段可. 2021. 水热制备锌、硅、镁、铁等元素掺杂羟基磷灰石及其表征. 无机材料学报, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1363.TQ.20210207.1446.008.html>
- 王美仙, 郑世玲, 邱浩, 曹长乾, 唐旭, 郝立凯, 刘芳华, 李金华. 2018. 铁还原细菌 *Shewanella oneidensis* MR-4 诱导水合氧化铁形成蓝铁矿的过程. 微生物学报, 58(4): 573~583.
- 王华田, 章纯荪, 贺菊瑞. 1990. 宁芜、庐枞火山岩地区几种表生磷

- 酸盐矿物特征及形成机理. 矿物学报, 10(1): 58~65.
- 王玉湘, 任引哲. 1991. 物质的颜色与结构. 北京: 北京师范大学出版社: 8~15.
- 徐宗顺. 1992. 广东高要某铜—钼矿床中蓝铁矿矿物学特征. 河北地质学院学报, 15(4): 444~447.
- 赵永胜, 赵霞飞. 1991. 云南星云湖中蓝铁矿的发现及其环境意义. 沉积学报, 9(3): 116~121.
- 钟旭群, 庄故章. 2011. 蓝铁矿特征及其对铁矿选矿的意义. 有色金属, 63(2): 199~203.
- 周玮, 季峻峰, William B, 陈骏. 2007. 利用漫反射光谱鉴定红黏土中针铁矿和赤铁矿. 高校地质学报, 13(4): 730~736.
- Balsam W L, Wolhart R. 1993. Sediment dispersal in the Argentine Basin: evidence from visible light spectra. Deep-Sea Research, 40: 1001~1031.
- Bartrum J A. 1926. Vivianite (hydrous ferrous phosphate): Record of its occurrence on the west shores of Firth of Thames. New Zealand Journal of Science and Technology, 8: 191~192.
- Burns S J, Piper D J W, Klaus A, Peterson L C. 1997. Early diagenesis in Amazon fan sediments. Proceedings of the Ocean Drilling Program, 155 Scientific Results, 497~504.
- Cai Yuanfeng, Li Xiang, Hu Xiumian, Chen Xiaoming, Pan Yuguan. 2009. Paleoclimatic approach to the origin of the coloring of Turonian pelagic limestones from the Vispi quarry section (Cretaceous, central Italy). Cretaceous Research, 30(5): 1205~1216.
- Cai Yuanfeng, Li Xiang, Pan Yuguan, Hu Xiumian. 2008. The color causing mechanism of Mn^{2+} and Fe^{3+} : Evidence from the Italian Cretaceous pelagic red limestones. Acta Geologica Sinica, 82(1): 133~138.
- Cichy B, Kuźdał E, Krztoń H. 2019. Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. Journal of Environmental Management, 232: 421~427.
- de Ronde C E J, Baker E T, Massoth G J, Lupton J E, Wright I C, Feely R A, Greene R R. 2001. Intra-oceanic subduction-related hydrothermal venting, Kermadec volcanic arc, New Zealand. Earth and Planetary Science Letters, 193: 359~369.
- de Ronde C E J, Massoth G J, Baker E T, Lupton J E. 2003. Submarine hydrothermal venting related to volcanic arcs. in Simmons S F, Graham I G, eds. Giggenbach Memorial Volume: Society of Economic Geology and Geochemistry Special Publication, 10: 91~110.
- de Ronde C E J. 2005. Evolution of a submarine magmatic-hydrothermal system: Brothers Volcano, Southern Kermadec Arc, New Zealand. Economic Geology, 100: 1097~1133.
- de Ronde C E J, Baker E T, Massoth G J, Lupton J E, Wright I C, Sparks R J, Walker S L, Greene R R, Bannister S C, Reyners M E, Ishibashi J, Faure K, Resing J A, Lebon G T. 2006. Submarine hydrothermal activity along the mid-Kermadec Arc, New Zealand: Large-scale effects on venting. Geochimica et Cosmochimica Acta, 8(7): 1~27.
- de Ronde C E J, Humphris S E, Höfig T W, Reyes A G, and the IODP Expedition 376 Scientists. 2019. Critical role of caldera collapse in the formation of seafloor mineralization: The case of Brothers volcano. Geology, 47(8): 762~766.
- Egger M, Jilbert T, Behrends T, Rivard C, Slomp C P. 2015. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 169: 217~235.
- Grey I E, Keck E, Kampf A R, MacRae C M, Glenn A M, Price J R. 2017a. Wilhelmgümbelite, $[ZnFe^{2+}Fe^{3+}(PO_4)_3(OH)_4(H_2O)_5]$ · 2H₂O a new schoonerite-related mineral from the Hagendorf Süd-pegmatite, Bavaria. Mineralogical Magazine, 81: 287~296.
- Grey I E, Keck E, Kampf A R, Mumme W G, MacRae C M, Gable R W, Glenn A M, Davidson C J. 2017b. Steinmetzite, $Zn_2Fe^{3+}(PO_4)_2(OH) \cdot 3H_2O$, a new mineral formed from alteration of phosphophyllite at the Hagendorf Süd pegmatite, Bavaria. Mineralogical Magazine, 81(2): 329~338.
- Gruen G, Weis P, Driesner T. 2014. Hydrodynamic modeling of magmatic-hydrothermal activity at submarine arc volcanoes, with implications for ore formation. Earth and Planetary Science Letters, 404: 307~318.
- Guastoni A, Nestola F, Mazzoleni G, Vignola P. 2007. Mn-rich graftonite, ferrisicklerite, staněkite and Mn-rich vivianite in a granitic pegmatite at Soè Valley, central Alps, Italy. Mineralogical Magazine, 71(5): 579~585.
- Henderson G S, Black P M, Rodgers K A, Rankin P C. 1984. New data on New Zealand vivianite and metavivianite. New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 27(3): 367~378.
- Ji Junfeng, Zhao Liang, Balsam W L, Chen Jun, Wu Tao, Liu Lianwen. 2006. Detecting chlorite in the Chinese loess sequence by diffuse reflectance spectroscopy. Clays and Clay Minerals, 54: 266~273.
- Jiang Lianting, Sun Jie, Hu Litian, Zhan Wenhuan, Tang Qinqin, Li Jian. 2019. The genesis and geological implications for oceanic redbeds of the South China sea in U1434 of IODP Expedition 349—the constraints from diffuse reflectance and X-ray Fluorescence spectroscopy. Spectroscopy and Spectral Analysis, 39(4): 1294~1300.
- Kleint C, Bach W, Diehl A, Fröhberg N, Garbe-Schönberg D, Hartmann J F, de Ronde C E J, Sander S G, Strauss H, Stucker V K, Thal J, Zitoun R, Koschinsky A. 2019. Geochemical characterization of highly diverse hydrothermal fluids from volcanic vent systems of the Kermadec intra-oceanic arc. Chemical Geology, 528: 119289.
- Kubeneck L J, Lenstra W K, Malkin S Y, Conley D J. 2021. Phosphorus burial in vivianite-type minerals in methane-rich coastal sediments. Marine Chemistry, 231: 103948.
- Lenstra W K, Egger M, van Helmond N A, Kritzbeg E, Conley D J, Slomp C P. 2018. Large variations in iron input to an oligotrophic Baltic Sea estuary: impact on sedimentary phosphorus burial. Biogeosciences, 15: 6979~6996.
- Li Changyu, Sheng Yanqing, Xu Hengduo. 2021. Phosphorus recovery from sludge by pH enhanced anaerobic fermentation and vivianite crystallization. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9: 104663.
- Liu Jiaqi, Cheng Xiang, Qi Xin, Li Nan, Tian Jingbao, Qiu Bin, Xu Kangning, Qu Dan. 2018. Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: Thermodynamics and influence of pH. Chemical Engineering Journal, 349: 37~46.
- Luo Shaoyong, Zhou Yaofoi, Liu Xing. 2020. Effect of apatite on the stability of ferrihydrite in lacustrine sediments. Earth Science Frontiers, 7(5): 218~226.
- Madsen H E L. 2020. Morphology and optical properties of precipitated vivianite, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Crystal Research and Technology, 55(6) 1900226.
- März C, Hoffmann J, Bleil U, de Lange G J, Kasten S. 2008. Diagenetic changes of magnetic and geochemical signals by anaerobic methane oxidation in sediments of the Zambezi deep-sea fan (SW Indian Ocean). Marine Geology, 255: 118~130.

- März C, Riedinger N, Sena C, Kasten S. 2018. Phosphorus dynamics around the sulphate – methane transition in continental margin sediments; Authigenic apatite and Fe (II) phosphates. *Marine Geology*, 404: 84~96.
- McRose D L, Newman D K. 2021. Redox – active antibiotics enhance phosphorus bioavailability. *Science*, 371: 1033~1037.
- Missenard Y, Bertrand A, Vergely P, Benedicto A, Cushing M E, Rocher M. 2014. Fracture – fluid relationships; implications for the sealing capacity of clay layers – Insights from field study of the Blue Clay formation, Maltese Islands. *Bulletin De La Societe Geologique De France*, 185(1): 51~63.
- Morgan P G. 1927. Minerals and mineral substances of New Zealand. *New Zealand Geological Survey bulletin*, 32: 110.
- Oinuma K, Kobayashi K, Sudo T. 1959. Clay mineral composition of some recent marine sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 29(1): 56~63.
- Reyes A G, Massoth G, de Ronde C E J, Wright I C. 2006. Hydrothermal mineralization in arc – type submarine volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): A528.
- Song Keke, Huang Hao, Lu Mengjie, Yang Anchun, Weng Jie, Duan ke. 2021. Hydrothermal preparation and characterization of Zn, Si, Mg, Fe doped hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Materials*, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1363.TQ.20210207.1446.008.html>
- Taylor G, Hefford R J W, Birley A, Huntley J P. 2019. Identifying the "blue substance" at the Roman site of Vindolanda, Northumberland. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 24: 582~587.
- Tonyini F C, Davy B, de Ronde C E J. 2012. Crustal Magnetization of Brothers Volcano, New Zealand, Measured by autonomous underwater vehicles; geophysical expression of a submarine hydrothermal system. *Economic Geology*, 107: 1571~1581.
- Wang Fuxian, Zheng Shiling, Qiu Hao, Cao Changqian, Tang Xu, Hao Likai, Liu Fanghua, Li Jinhua. 2018. Ferrihydrite reduction and vivianite biomineralization mediated by iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-4. *Acta Microbiologica Sinica*, 58(4): 573~583.
- Wang Huatian, Zhang Chunsun, He Jurui. 1990. Mineralogical features and genetic mechanism of some hypogene phosphates in Nanjing – Wuhu and Lujiang – Zongyang volcanic areas. *Acta Mineralogica Sinica*, 10(1): 58~65.
- Wang Yuxiang, Ren Yinze. 1991. The Color and Structure of Material. Press of Beijing Normal University: 8~15.
- Xu Zongshun. 1992. Mineralogy features of vivianite from a certain copper – molybdenum deposit in Gaoyao, Guangdong Province. *Journal of Hebei College of Geology*, 15(4): 444~447.
- Yuan Qing, Wang Shu, Wang Xin, Li Nan. 2021. Biosynthesis of vivianite from microbial extracellular electron transfer and environmental application. *Science of the Total Environment*, 762: 143076.
- Zhang Cong, Hu Dexiu, Yang Ruijie, Liu Zichen. 2020. Effect of sodium alginate on phosphorus recovery by vivianite precipitation. *Journal of Environmental Sciences*, 93: 164~169.
- Zhao Yongsheng, Zhao Xiafei. 1991. The discovery and environmental significance of vivianite nodule in Xingyun lake, Yunnan. *Acta Sedimentologica Sinica*, 9: 116~121.
- Zhong Xuqun, Zhuang Guzhang. 2011. The mineralogical features of vivianite and its significance on iron ore process. *Nonferrous metals*, 63(2): 199~203.
- Zhou Wei, Ji Junfeng, Balsam William, Chen Jun. 2007. Determination of goethite and hematite in red clay by diffuse reflectance spectroscopy. *Geological Journal of China Universities*, 13(4): 730~736.

The study of coloration mechanism of “blue clay” from submarine Brothers Volcano in New Zealand and its geological significance

ZHAO Xi¹⁾, CAI Yuanfeng¹⁾, PAN Yuguan¹⁾, ZHANG He²⁾

1) State key Laboratory of Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023;

2) School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023

Objectives: Brothers submarine volcano is very hydrothermally active and sits in the Kermadec arc, New Zealand. The International Ocean Discovery Program (IODP) Expedition 376 was intended to explore the Cu, Au etc. mineralization model, they drilled five sites in caldera and recovered about hundreds of meters of cores between May and July 2018. The hole U1530A drilled to 453. 1meter below sea floor and recovered 76. 77 meter samples. Some of them show different degrees of blue color, which is usually called “blue clay”. We attempt to find out the coloration mineral and mechanism, and further discuss the geological significance.

Methods: A series of analytic methods, involved X-ray powder diffraction, Diffused Reflection Spectrum – Ultra Violet – Visual (DRS-UV-VIS), Scanned Electron Microscopy (SEM) and Transmission electron microscope (TEM) were applied to 11 cores from 16.97 mbsf to 309.22 mbsf.

Results: There is different amounts of vivianite in the blue samples. According to these test results, mineral assemblages can be divided into two types: ① illite + chlorite + opal-C + pyrite + anhydrite + quartz ± vivianite; ② pyrophyllite + quartz + illite ± vivianite. SEM and TEM images suggest that the vivianite grains in the blue

samples shows ultra-fine xenomorphic crystal, or even none single grain with size of micron or bigger.

Conclusions: Vivianite is the coloration mineral and it filled in the intergranular of other mineral grains as matrix or cement, which caused blue color of samples. Discovery of vivianite in the IODP drill cores suggests that brothers volcano hydrothermal fluid characterized by low temperature and reducibility, and still maintains relative reduction condition after the formation of vivianite, which makes vivianite exists stably.

Keywords: vivianite, Brothers Volcano, coloration mechanism, first derivative spectra

Acknowledgements: funded by the National Nature Science Foundation of China (Nos. 41672037 and IODP China). The samples were collected from cores recovered by the International Ocean Discovery Program expedition 376 (No. IODP 376). We appreciate to the IODP scientists, technicians and the crew of D/V JOIDES for their hard work

First author: ZHAO Xi, female, born in 1996, Master graduated student, major in mineralogy, petrology and economic geology; Email: zhaoxi026@smail.nju.edu.cn;

Corresponding author: CAI Yuanfeng, male, born in 1971, professor of mineralogy; Email: caiyf@nju.edu.cn

Manuscript received on: 2020-11-02; Accepted on: 2021-05-11; Network published on: 2021-05-20

Doi: 10. 16509/ j. georeview. 2021. 05. 111 **Edited by:** LIU Zhiqiang

