

文章编号: 0258-7106 (2006) 02-0164-11

东太平洋 CC 区多金属结核铂族元素 (PGE) 地球化学及其意义*

何高文^{1, 2}, 孙晓明^{1, 3 #}, 杨胜雄², 薛婷¹, 宋成兵², 石贵勇¹,
张美¹, 韩喜球⁴

(1 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 2 国土资源部广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075; 3 中国科学院
广州地球化学研究所南海海洋研究所边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640; 4 国家海洋局第二海洋研究所,
浙江 杭州 310012)

摘 要 文章采用火试金分离富集法和等离子发射光谱(ICP-MS)测定了东太平洋 CC 区多金属结核中 PGE 和 Au 元素的含量, 结果显示: 结核中 PGE 相对于洋壳明显富集, 尤其是 Pt 含量较高, w_{Pt} 平均值为 100.90×10^{-9} 。各种类型的多金属结核 PGE 和 Au 的球粒陨石配分曲线及有关参数非常一致, 均表现为 Pt 正异常和 Pd 负异常, 显示其中 PGE 和 Au 具有相似的来源。多金属结核与海底海山富钴结壳 PGE 配分模式及特征元素比值对比表明, 两者 PGE 可能具有相同的来源, 可能主要来源于海底玄武岩的水岩反应, 部分来源于铁陨石, 而并非主要来自海底热液及正常海水。

关键词 地球化学; 多金属结核; 铂族元素(PGE)和 Au; 富钴结壳; 成矿物质来源; 东太平洋 CC 区
中图分类号: P618.53 **文献标识码**: A

Platinum group elements (PGE) geochemistry of polymetallic nodules in CC zone, east Pacific Ocean

HE Gao Wen^{1, 2}, SUN Xiao Ming^{1, 3}, YANG Sheng Xiong², XUE Ting¹, SONG Cheng Bing²,
SHI Gui Yong¹, ZHANG Mei¹ and HAN Xi Qiu⁴

(1 Department of Earth Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 2 Guangzhou Marine Geological Survey, MLR, Guangzhou 510075, Guangdong, China; 3 Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry & South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China;
4 Second Institute of Oceanography, State Ocean Administration, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

Abstract

The platinum-group elements and Au concentrations of polymetallic nodules from the CC zone of East Pacific Ocean were determined by a combined NiS fire assay and ICP-MS method, in which PGE were preconcentrated and then measured by ICP-MS. The nodules are enriched with more PGEs than the oceanic crust. Pt, in particular, reaches a high concentration with an average of 100.90×10^{-9} in nodules. Different types of nodules have quite similar PGE and Au chondrite-normalized patterns and related parameters, with positive Pt and negative Pd anomalies, indicating that PGE and Au in different types of nodules have the same

* 本文得到中国大洋协会国际海底区域研究开发“十五”计划项目(DY105-01-02-1 和 DY105-2-01-13)、国家自然科学基金(40343019 和 40473024)、中科院广州地球化学研究所南海海洋研究所边缘海地质重点实验室开放基金(MSGLCAS03-4)、高等学校博士点基金(20040558049)和国土资源部百名优秀青年科技人才计划的联合资助

第一作者简介 何高文, 男, 1968 生, 教授级高级工程师, 在职博士生, 主要从事大洋矿产资源勘查与评价研究。E-mail: gwh@21cn.com

通讯作者, 中山大学地球科学系, E-mail: eessxm@mail.sysu.edu.cn

收稿日期 2005-10-08; 改回日期 2005-12-15。李岩编辑。

sources. Besides, the similar PGE chondrite-normalized patterns and element ratios between seamounts cobalt-rich crusts and nodules suggest that they may also have similar sources of PGE, perhaps derived mainly from seawater-rock interaction in submarine basalt and partially from iron meteorite, but not directly from submarine hydrothermal sulfides and seawater.

Key words: geochemistry, poly metallic nodules, PGE and Au, cobalt-rich crust, source of ore-forming materials, CC zone of East Pacific Ocean

自从 1873 年英国“挑战者”号船在大西洋首次发现锰结核(后称多金属结核)以来,由于其潜在的经济价值和科学意义,人们对海底多金属结核的探索和研究就没有中断过,特别是 20 世纪 60~80 年代,在海洋发达的国家之间,掀起了多金属结核资源调查与研究的热潮。东太平洋海盆 CC 区〔即克拉里昂(Clarion)–克里帕顿(Clipperton)断裂带之间的区域〕是多金属结核富集区,人们对该区的多金属结核开展了大量的研究,在矿物组成、结构构造、地球化学特征、沉积环境特征、分布规律和资源评价等方面积累了丰富的资料(Halbach, 1984; 许东禹等, 1994; 金翔龙, 1997; 梁宏锋等, 1997; Jung et al., 1999; 刘淑琴等, 2000; 朱克超等, 2001; 孟宪伟等, 2003)。在地球化学特征研究方面,以往大多将注意力集中在常量、微量、稀土元素特征以及个别元素的同位素研究上,对多金属结核中铂族元素(PGE)和金的地球化学特征研究,由于测试难度较大,仅见零星报道(Hodge et al., 1985; Stüben et al., 1999; Anikeeva et al., 2002),因此认识尚不深入。

铂族元素(Os、Ir、Pt、Ru、Rh、Pd)和金同为贵金属元素,在元素周期表中紧密相邻(其中 PGE 位于第五、六周期第 VIII 副族),外层电子构型相似,因此,具有相似的地球化学性质和分布、分配特征。铂族元素具有强烈的亲铁性和亲硫性,倾向于在硫化物相或铁镍相中富集,所以主要富集于地核中,少量分布于地幔中,地壳中含量很低。由于铂族元素具有的特殊性质,使得它们可以像稀土元素那样,成为一种地球化学示踪剂,为解决物质来源和地球化学演化过程及演变程度等问题提供新的手段(李胜荣等, 1994; 李晓林等, 1998; 许成等, 2003),特别是为地外物质来源提供证据(侯泉林等, 1998; 姚德等, 2002)。

海底多金属结核中,除富含 Mn、Cu、Co、Ni 等金属外,铂族元素相对洋壳也明显富集。因此,可以通过对铂族元素地球化学特征的研究,为多金属结核成矿机理探讨提供信息。本次研究显示:结核中 PGE 与富钴结壳(简称“结壳”)具有基本相同的来

源,主要来自海底玄武岩经水岩反应的产物,部分来自地外物质。

1 区域地质概况

东太平洋海盆 CC 区为西起莱恩(Line)海岭,东止东太平洋海隆,南北分别以克拉里昂和克里帕顿断裂为界的区域,研究区位于 CC 区的西部(图 1)。受区域构造格局的控制,CC 区地形具有东高西低的特点。以 130°W 左右为界,往东,主体水深变化范围为 4 000~4 900 m,呈近南北向展布的阶梯状分布,其中 125°W 以东的地区水深值一般小于 4 500 m; 130°W 以西的区域水深加大,为 4 900~5 300 m。CC 区是由中生代晚期至新生代发生的海底扩张形成的。据深海钻探和中国的航次调查资料,CC 区基底洋壳(层 2)由大洋拉斑玄武岩构成。以海洋四号断裂带为界,可将 CC 区分为西、东两个构造单元,西部层 2 形成的地质时代为晚白垩世(距今约为 74~100 Ma),区内重力异常的低正值重力背景显示高密度地幔异常及海底区域隆起;东部地质时代为始新世–渐新世(距今约为 23~49 Ma),为比较年轻的洋壳区(van Andel et al., 1973; 张伯普等, 1995; 陈圣源等, 1997)。层 2 分布连续,起伏较大,落差一般大于 100 m,最大可达 1 000 m 以上。层 2 顶面起伏是由沿扩张脊两翼和洋脊轴平行的岩石圈冷却收缩时产生的断块-断层作用(形成地垒、地堑)形成的。层 2 顶面起伏控制沉积盖层的分布,影响沉积盖层的发育和多金属结核矿床的分布。在东部断块-断层构造发育,北北西向线状海丘-沟槽地形清晰可见,海丘与沟槽之间高差一般为 100~300 m;西部与东部明显不同,北北西向断块-断层构造表现微弱,而由基底洋壳隆起产生的断裂构造和多期活动断裂及相伴的强烈火山活动为其显著的特点(张伯普等, 1995; 朱克超等, 2001)。区内多金属结核广泛分布,与结核关系密切的沉积物类型主要有硅质粘土和含硅质粘土。

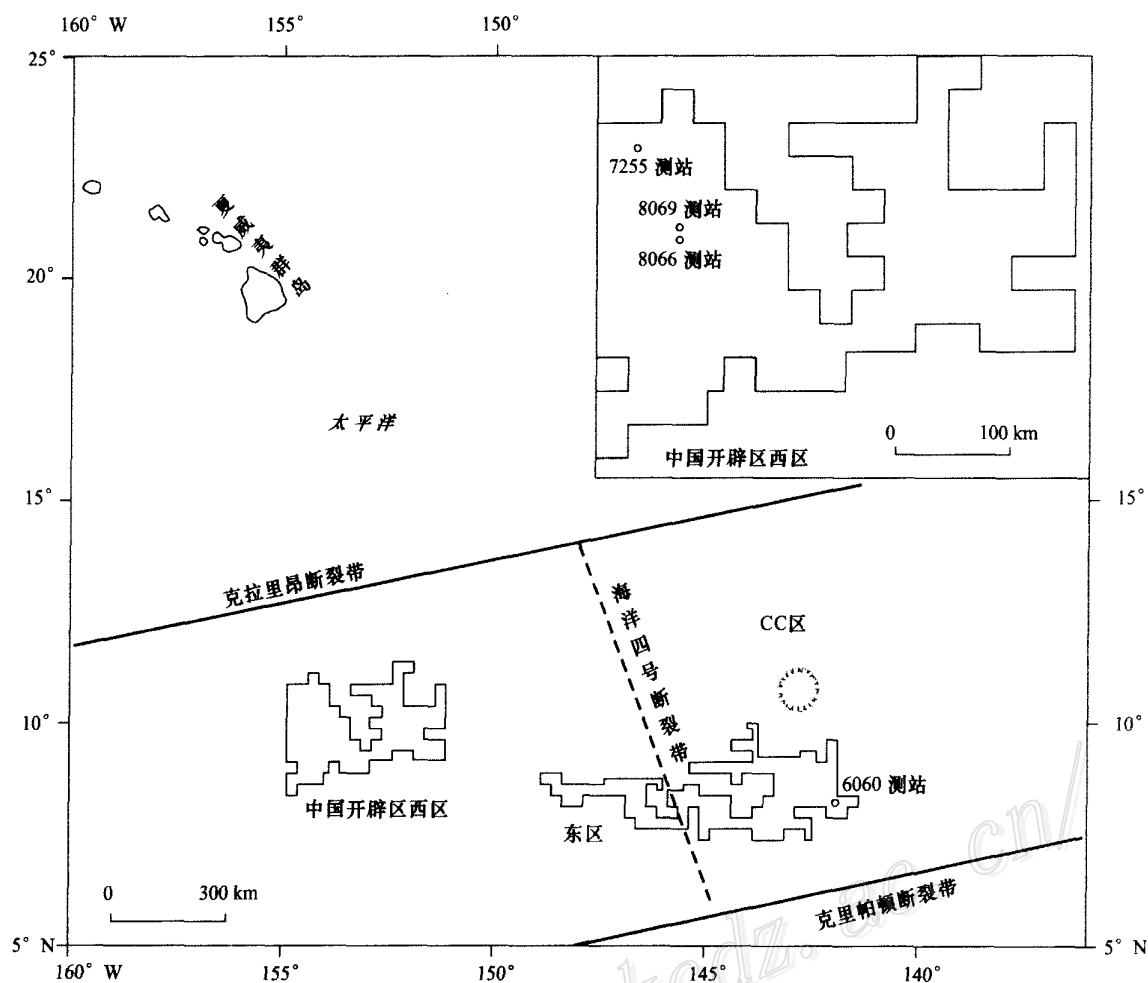


图 1 采样位置图

Fig.1 Map of sampling sites

2 样品与分析方法

研究所用样品由广州海洋地质调查局“海洋四号”船分别于 1997 年、1998 年和 2002 年在东太平洋 CC 区中国开辟区东区 6060 测站,西区 7255、8066 和 8069 测站采集。表 2 中 6060、7255、8066A、8069C 为产于沉积物表层的多金属结核(简称“结核”),水深 5 050 ~ 5 200 m,8066B 和 8069D 为埋藏于沉积物内部一定深度的结核,结核类型包括菜花状、连生体状和球状 3 种,根据表面特征可以划分为 S 型(表面光滑的连生体状和球状)和 S + R 型(顶面光滑、底面粗糙的菜花状)(朱克超等, 2001)。

铂族元素和 Au 的测定由国家地质实验测试中

心完成,铂族元素的测试方法:将约 15 ~ 25 g 样品粉碎至 200 目,称取试样,倒入坩锅内,并加入碳酸钠、硼酸钠、硼砂、羟基镍、硫磺和面粉等溶剂和钨稀释剂,在 1 150 °C 条件下熔融,将熔融体注入铁模,冷却后取出硫镍扣,粉碎后用 HCl 溶解,加入碲共沉淀剂沉淀后,过滤出不溶物,用王水溶解,转入比色管中定容,最后用 ICP-MS 测定元素含量。测试标样为 GPT-1 和 GPT-2,其测定结果见表 1,从结果可看出吻合性相当好。Au 的测试方法:将样品粉碎至 200 目,称取 5 g 样品于瓷坩锅中,650 °C 焙烧后,转入三角瓶中加入王水分解,泡沫塑料吸附,硫脲解脱,石墨炉原子吸收测定元素含量。选用不同基体和不同含量的国家一级地球化学标准物质进行测定,其方法精密度 RSD < 30 %。

Ni 和 Cu 的测试方法:称取 0.1 g 试样于聚四

表 1 PGE 分析采用的标样标准值和测定值对比
Table 1 Comparison between the recommended and the measured PGE contents in the standard samples

标 样	Os	Ir	Pt	Ru	Rh	Pd
GPT-1						
$w_B(\text{标准值})/10^{-9}$	0.05	0.04	0.26	(0.05)	(0.02)	0.26
$w_B(\text{测量值})/10^{-9}$	0.060	0.0376	0.25	0.065	0.013	0.245
RSD/ %	27.3	23.4	12.9	39.8	28.9	26.9
GPT-2						
$w_B(\text{标准值})/10^{-9}$	0.06	0.05	1.6	0.095	(0.1)	2.3
$w_B(\text{测量值})/10^{-9}$	0.06	0.059	1.64	0.17	0.09	2.01
RSD/ %	28.7	16.9	9.9	61.5	21.6	13.5

氟坩锅中,加入 HCl、HNO₃、HF、HClO₄,在电热板上分解样品,根据含量高低选择不同的稀释倍数使用 ICP-AES 和 ICP-MS 测定。选用不同基体和不同含量的国家一级地球化学标准物质进行测定,其方法精密度 RSD<10%。另一部分样品采用 X 荧光光谱仪测定。

3 结果与讨论

6 个结核样品的 PGE、Au、Cu 和 Ni 测试结果见表 2。表 2 显示:① 结核中 PGE 和 Au 元素含量(w_B ,下同)明显高于洋壳,富集系数(结核中元素含量平均值÷洋壳中元素含量)最小的为 Au 10.87,最大的为 Os 265,Pt 的含量较高,平均值 100.90×10^{-9} ;在所分析的样品中,Ru 的含量变化为 $(10.0 \sim 14.3) \times 10^{-9}$,Rh 为 $(2.41 \sim 6.34) \times 10^{-9}$,Pd 为 $(4.53 \sim 5.95) \times 10^{-9}$,Os 为 $(0.85 \sim 1.42) \times 10^{-9}$,Ir 为 $(1.88 \sim 4.56) \times 10^{-9}$,Pt 为 $(76.3 \sim 124) \times 10^{-9}$,Au 为 $(1.00 \sim 4.00) \times 10^{-9}$;② 结核中 Σ PGE 变化不大,为 $(101.56 \sim 155.82) \times 10^{-9}$,稍高于具三层结构结壳外层的平均值 (111.39×10^{-9}) ,而低于三层结壳的内层和中间层以及单层结壳;③ 样品中特征元素对的比值较为稳定,如 Pt/Ir 比值大多在 45~49 之间变化,Pd/Ir 比值大体在 2~3 之间变化,Pt/Pd 比值在 19~23 之间变化,Pd 组(PPGE,即 Rh+Pt+Pd+Au)与 Ir 组(IPGE,即 Os+Ir+Ru)元素比值大多在 7~8 之间变化。样品 6060 由于 Ru 含量相对较高,8066B 由于 Ir 含量较高,元素对比值有所差异。由此可见,结核中的 PGE 可能均赋存于某一矿物相中,且 PGE 之间发生了明显分异,不相容、易熔组分(PPGE)在结核中含量比相容、难熔组分(IPGE)要高,且比值稳定。

与 REE 中 Eu、Ce 异常表达方式类似,采用以下公式计算 Pt、Pd 异常:

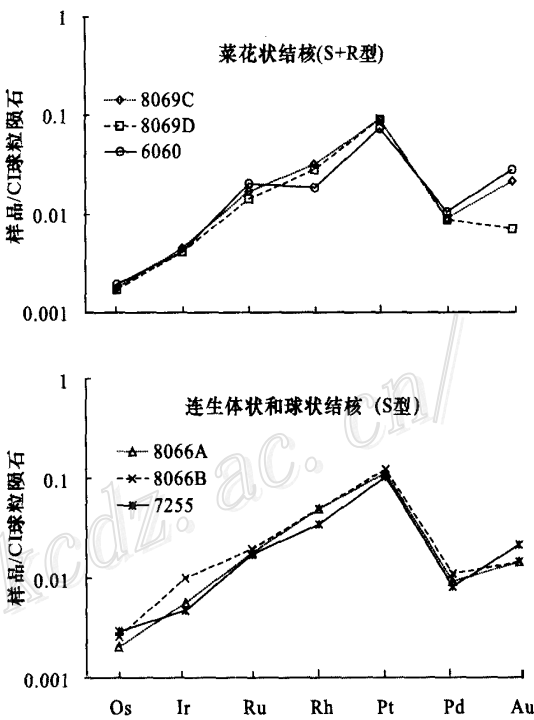


图 2 不同类型结核中 PGE 和 Au 球粒陨石标准化配分图
CI 球粒陨石 PGE 和 Au 含量据 McDonough 等(1995)
Fig. 2 Chondrite-normalized patterns of PGE and Au in various polymetallic nodules
PGE and Au contents of CI chondrite after McDonough et al. (1995)

$$Pt/Pt^* = \frac{Pt_N}{\sqrt{Rh_N \cdot Pd_N}}, Pd/Pd^* = \frac{Pd_N}{\sqrt{Pt_N \cdot Au_N}}$$

式中 Pt_N 、 Rh_N 、 Pd_N 、 Au_N 为球粒陨石标准化后的值。

对数据进行 CI 碳质球粒陨石标准化后做图(图 2、图 3),从图中可以看出,各样品元素配分特征非常一致,均表现为 Pt 正异常($Pt/Pt^* > 1$)、Pd 负异常($Pd/Pd^* < 1$),图形呈明显的左倾型,Pt/Ir 比值

表 2 太平洋多金属结核和富钴结壳中成矿与铂族元素(PGE)组成及相关参数
Table 2 Ore-forming elements and PGE contents and related parameters of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts from the Pacific Ocean

样品及样品号	样品类型*	$w_B/10^{-9}$								$w_B/\%$		PPGE/IPGE						
		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Ni	Cu	Pt/Ir	Pd/Ir	Ir/Au	Pt/Pd	Σ PGE	Pt/Pt*	Pd/Pd*	
多金属结核(本文数据)																		
8069C	M[C]	12.2	4.15	5.01	0.87	2.08	94.2	3.00	1.37	1.08	45.37	2.41	0.69	18.81	7.02	118.45	5.47	0.204
8069D	M[C]	10.0	3.65	4.85	0.85	1.88	92.2	1.00	1.05	0.93	49.02	2.58	1.88	19.02	7.98	113.38	5.80	0.345
8066A	S[S]	12.6	6.34	4.97	0.99	2.58	115	2.00	1.09	0.66	44.57	1.92	1.29	23.16	7.93	142.48	5.43	0.224
8066B	S[P]	13.7	6.34	5.95	1.28	4.56	124	2.00	0.78	0.20	27.19	1.30	2.28	20.84	7.08	155.82	5.35	0.258
7255	M[P]	12.3	4.39	4.53	1.42	2.16	104	3.00	1.15	0.86	48.06	2.09	0.72	22.94	7.29	128.60	6.17	0.175
6060	M[C]	14.3	2.41	5.71	0.94	1.91	76.3	4.00	1.30	1.11	40.05	3.00	0.48	13.36	5.16	101.56	5.45	0.223
	平均值	12.52	4.55	5.17	1.06	2.53	100.90	2.50	1.12	0.81	42.38	2.22	1.22	19.69	7.08	126.72	5.61	0.238
富钴结壳(Xue et al., 2005)																		
	三层结壳(内层)	16.39	21.30	0.89	1.24	2.91	408.40	32.21			140.18	0.31	0.090	457.16	22.52	451.14	24.79	0.005
	三层结壳(中间层)	24.37	21.78	1.12	1.94	3.44	386.60	12.39			112.49	0.33	0.277	345.18	14.18	439.25	20.72	0.011
	三层结壳(外层)	19.93	5.30	0.74	2.52	3.35	79.56	82.97			23.77	0.22	0.040	107.52	6.54	111.39	10.64	0.006
	单层结壳	18.23	9.23	1.29	2.18	1.73	220.46	469.54			127.63	0.74	0.004	171.38	31.64	253.12	16.93	0.003
	平均值	19.73	14.40	1.01	1.97	2.86	273.76	149.28			101.02	0.40	0.103	270.31	18.72	313.73	18.27	0.006
洋壳(Taylor et al., 1985)																		
		1.00	0.20	0.20	0.004	0.02	2.30	0.23			115.0	10.0	0.09	11.50	2.86	3.72	3.04	0.188
C1 球粒陨石(McDonough et al., 1995)																		
		710	130	550	490	455	1010	140.0			2.22	1.21	3.44	1.84	1.11	3345		

* M[C]为中型菜花状, S[S]为小型球状, S[P]为小型连生体状, M[P]为中型连生体状。

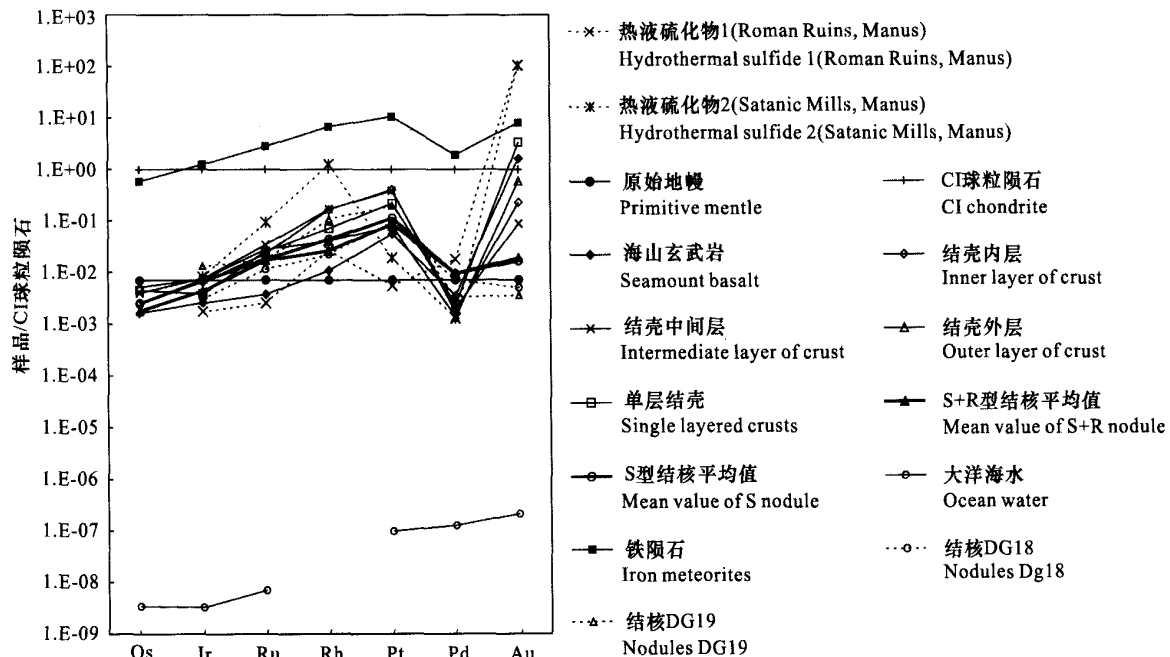


图 3 多金属结核和富钴结壳铂族元素和 Au 球粒陨石标准化配分曲线对比图

原始地幔和 CI 球粒陨石中 PGE 和 Au 据 McDonough 等(1995), 铁陨石据 Wilson 等(1997), 富钴结壳和海山玄武岩据 Xue 等(2005), 热液硫化物据 Pasava 等(2004)

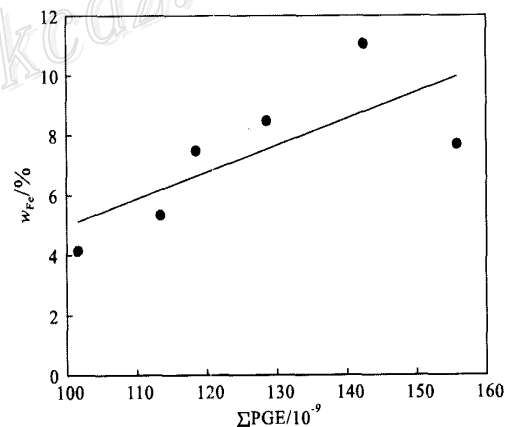
Fig. 3 Chondrite normalized PGE and Au patterns of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts

The contents of PGE and Au in primitive mantle and CI chondrite after McDonough et al. (1995), iron meteorites after Wilson et al. (1997), cobalt-rich crust and seamount basalt after Xue et al. (2005), hydrothermal sulfides after Pasava et al. (2004)

最大为 49.02(表 2)。不同类型结核的 PGE 组成及配分模式差异不显著(图 2)。

与结壳对比可以看出,CC 区结核与太平洋海山结壳的配分模式具有一定的相似性(图 3),表明结核和结壳的 PGE 可能具有相似的来源。但海山结壳中 PGE 总量(Σ PGE)、Au、Pt/Pt* 等明显高于结核(表 2),其中 Σ PGE 约为结核的 2.5 倍,Au 约为结核的 60 倍,Pt/Pt* 约为结核的 3.3 倍,而 Pd 则相对亏损,结核中 Pd/Pd* 约为结壳的 40 倍,这些差异表明 PGE 加入结核和结壳的过程不尽相同,并且发生了分异作用。此外,CC 区结核与 Stüben 等(1999)报道的中太平洋结核 DG18、DG19 样品的 PGE 配分模式非常吻合,表明太平洋不同地区结核的 PGE 具有相似的形成机制。

Ir/Au 比值被认为是判断地外物质来源的重要标志之一,K/T 界线的 Ir 异常被认为是地外物体撞击的结果,研究表明,大多数 K/T 界线的 Ir/Au 比值与球粒陨石接近(3.44)(马配学等,1999)。本文所研究的结核中 Ir/Au 为 0.48 ~ 2.28,平均 1.01,与球粒陨石相差较大,其他元素对比值也存在类似

图 4 多金属结核 Σ PGE 与 Fe 相关关系图Fig. 4 Σ PGE versus Fe diagram of polymetallic nodules

特征。同时,所有样品均出现明显的 Pd 负异常,表明球粒陨石不是此类矿床 PGE 的主要来源(姚德等,2002)。从图 3 可以看出,铁陨石的配分曲线特征与结核和结壳相似,尤其与结核非常类似(如 Pd 和 Au 异常的特征),据此可以推断,部分地外物质(铁陨石)可能是结核和结壳 PGE 的提供者。结核

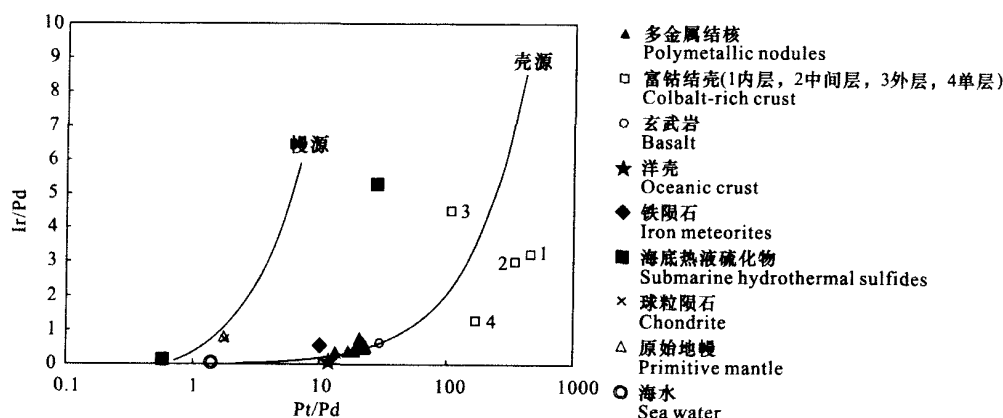


图 5 Pt/Pd-Ir/Pd 图解(据 Jiang et al., 2003 改编)

Fig. 5 Pt/Pd versus Ir/Pd diagram of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts(modified from Jiang et al., 2003)

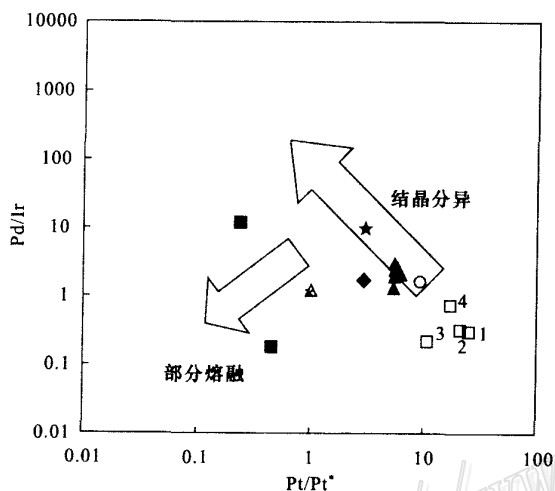


图 6 Pt/Pt* - Pd/Ir 图解(据储雪蕾等, 2001 改编)
图例同图 5

Fig. 6 Pt/Pt* versus Pd/Ir diagram of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts (after Chu et al., 2001)
Symbols as for Fig. 5

中 Σ PGE与 Fe 的相关关系(图 4)也说明,结核中的 PGE 可能与铁矿物存在某种成因关联。Halbach 等(1989)在中太平洋海山结壳中发现了铁陨石,姚德等(2002)根据结壳 Re-Os 同位素的研究结果也得出 PGE 可能部分来自地外物质的结论。

从海底热液硫化物 PGE 配分曲线与结核及结壳的对比来看,两者存在一定差异,它们虽均表现出 Au 正异常和 Pd 负异常,但海底热液硫化物具有明显的 Rh 正异常,且 Au 正异常程度要大得多,不存在 Pt 正异常。因此,海底热液应当不是结核和结壳中 PGE 的主要来源。结核和结壳的 PGE 曲线特征

与正常海水差异也很大,表明其中的 PGE 也可能不是直接来源于海水。

从图 3 可以进一步看出,海山蚀变玄武岩的 PGE 曲线与结核和结壳类似,均存在 Pt、Au 正异常和 Pd 负异常,其中 Au 异常幅度与结壳一致。由此可见,结核和结壳中的 PGE 可能是海底玄武岩经水岩反应后的结果。

在 Pt/Pd-Ir/Pd(图 5)和 Pt/Pt* - Pd/Ir 图解(图 6)中,结核、结壳与玄武岩、洋壳、铁陨石等构成一组,分别落在壳源线附近和结晶分异的范围内,而热液硫化物与原始地幔、球粒陨石构成一组,分别落在幔源线附近和部分熔融的范围内。这进一步说明,结核和结壳中的 PGE 与洋壳(及其玄武岩产物)及铁陨石存在成因联系,而与热液硫化物不具有相关性。

在 Au/Ir - Pt/Pt* 图解(图 7)中,结核、结壳、硫化物由于 Au/Ir 比值和 Pt/Pt* 差异明显,各成一组,其中结核与黑色页岩、硅质页岩的特征类似(低 Au/Ir 值),结壳与玄武岩、磷块岩特征类似(高 Pt/Pt*),热液硫化物与其他块状硫化物矿床相似,具有高 Au/Ir 和低 Pt/Pt* 比值。这表明 Au 与 PGE 相比,在热液中具有较强的可溶性,在结核、结壳、硫化物之中, Pt 更倾向于在结壳中富集。

从元素对比值图解(图 5、图 6、图 7)可以看出:尽管结核和结壳中的 PGE 可能具有相似的来源,但是在 PGE 进入结核和结壳的过程中发生了部分分异,其结果是与结核相比,结壳中 Pd 更加亏损,而 Pt、Au 相对富集。由于结壳以水成作用直接赋存于玄武岩等海山基岩之上,且处于最低含氧带(OMZ)之下,具有有利于 PGE(特别是 Pt)沉淀的海洋化学

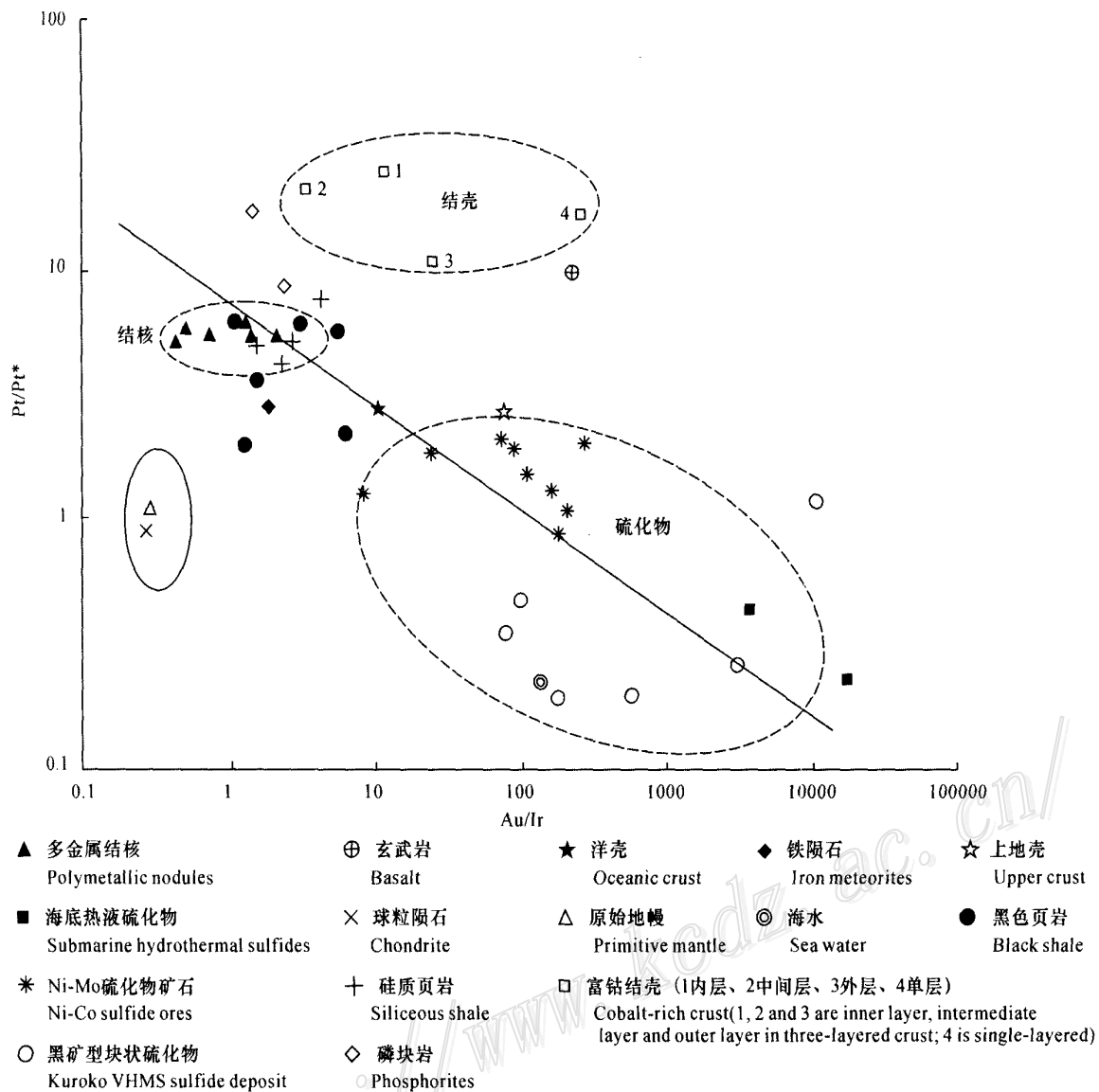


图 7 多金属结核和富钴结壳 Au/ Ir- Pt/ Pt* 图解 (引自 Jiang et al., 2003)

Fig. 7 Au/ Ir versus Pt/ Pt* diagram of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts (after Jiang et al., 2003)

环境,这可能是结壳与结核相比,Pt 相对富集的原因之一。结核和结壳形成年代研究表明,太平洋结壳大约形成于 58 Ma (Ling et al., 1997; Frank et al., 1999),而 CC 区结核则要年轻得多,大约形成于 8 Ma (黄永祥等, 1992)。结壳内层和中间(疏松)层中 PGE 含量明显高于外层和结核,而结壳内层和中间层大约形成于始新世—中新世(55 ~ 7 Ma) (Pulyaeva, 1997),在此期间曾发生 2 次较大规模的地外物体撞击地球事件(欧阳自远等, 1992),因此,宇宙物质的大量加入可能是结壳内层和中间层 PGE 富集的又一原因,惰性气体研究结果也表明在中间层存

在地外物质的证据(Sun et al., 2005),同时也说明,在 65 Ma 以来的 6 次较大规模的地外撞击事件中,早期的规模要大于晚期。此外,由图 6 可见,结壳中的 PGE 可能与海底玄武岩的早期结晶分异有关,结核主要与相对晚期的结晶分异相关。

结核 PGE 成矿作用并未因结核类型不同而有所差异,水成作用形成的连生体状和球状结核与水成-成岩混合作用形成的菜花状结核具有非常相似的 PGE 配分模式,表明结核的形成方式及 Fe- Mn 矿物的种类对 PGE 进入结核的过程没有产生明显的影响。

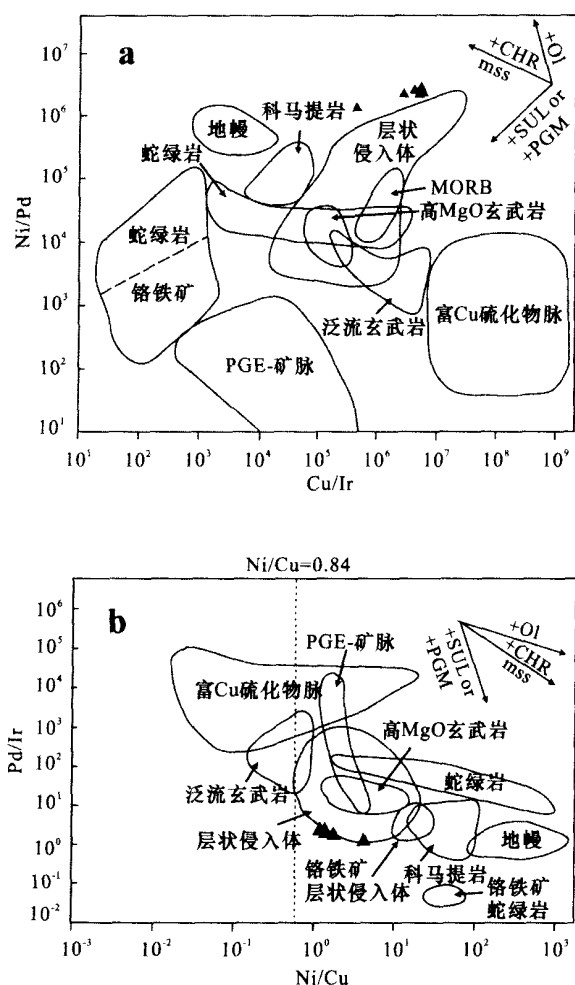


图 8 Cu/ Ir- Ni/ Pd 和 Ni/ Cu- Pd/ Ir 图解(引自 Pasava et al., 2003)

▲—多金属结核投点;Ol—橄榄石;CHR—铬铁矿;mass—硫化物固相溶解;PGM—铂族元素;SUL—硫化物;MORB—大洋中脊玄武岩

Fig. 8 Plot of Cu/ Ir versus Ni/ Pd and Ni/ Cu versus Pd/ Ir (after Pasava et al., 2003)

▲—Represents projected points of polymetallic nodules; Ol—Olivine; CHR—Chromite; mass—Monosulfide solid solution; SUL—Sulfide; PGM—Platinum-group elements

在 Cu/ Ir- Ni/ Pd 图解和 Ni/ Cu- Pd/ Ir 图解中(图 8a、图 8b)中,结核投点均位于层状侵入体范围的边缘,这也表明结核中 PGE 的来源与海底岩浆活动有关,而与地幔物质不具有直接相关性。

有学者(侯泉林等,1998)认为,大规模的火山喷发和地内作用是 PGE 富集的不可忽视的原因,在德干高原火山气相微粒和夏威夷基拉韦厄(Kilauea)火山气相微粒中检测到 $(6 \sim 8) \times 10^{-9}$ 的 Ir,并且在夏威夷热点火山的富含 Ir 的气相微粒中检测到的钨同

位素的丰度在铁陨石和石陨石的范围之内就是很有力的证据。海底玄武岩作为海底火山作用的产物,可能正是其能够提供 PGE 的原因所在。由海底火山作用带来的 PGE 和玄武岩海蚀蚀变释放的 PGE,在海水中可能以不溶于水的胶体颗粒或微粒形式运移,并最终参与结核和结壳的成矿,因此,没有改变海水原有的 PGE 配分模式。在东太平洋 CC 区和结壳分布区,海底火山活动强烈,形成规模不等的火山,具备提供物源的条件。

4 结 论

(1) 东太平洋 CC 区多金属结核中 PGE 相对于洋壳明显富集,尤其是 Pt 含量较高,平均值为 100.90×10^{-9} 。特征元素对比值稳定,元素配分特征非常一致,均表现为 Pt 正异常、Pd 负异常,图形呈明显的左倾型,Pt/ Ir 比值最大为 49,不同类型结核的 PGE 组成及配分模式差异不显著。

(2) 结核与结壳的 PGE 配分模式及元素对比值特征表明,两者 PGE 具有相似的来源,可能主要来源于海底玄武岩的水岩反应,部分来源于铁陨石,而不是主要来自海底热液及正常海水。

(3) 在 PGE 进入结核和结壳的过程中,发生了部分分异,与结核相比,结壳中 Pd 更加亏损,而 Pt、Au 相对富集。结壳具有有利于 PGE(特别是 Pt)沉淀的海洋化学环境,而且内层和中间层接受了较多的地外物质,这可能是结壳中 Pt 相对于结核较为富集的原因。

致 谢 国家地质实验测试中心杜安道研究员、屈文俊研究员和邓赛文研究员等协助进行 PGE 和 Au 的分析,谨致谢忱!同时衷心感谢审稿人提出的修改意见。

References

- Anikeeva L I, Andreev S I, Alexandrov P A, Kazakova V E and Torokhov M P. 2002. Formation processes of PGE-bearing oceanic ores[A]. In: Andreev S I and Torokhov M, ed. "Minerals of the Ocean" International Conference, Abstracts[C]. St. Petersburg. 31 ~ 35.
- Chen S Y, Yang S X, Zhu K C, Li Z S, Liu F L, Zeng R J, He G W and Zhang S Z. 1997. Polymetallic nodules deposit in the eastern Pacific[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 42 ~ 47(in Chinese).

- Chu X L, Sun M and Zhou M F. 2001. The Platinum-group element geochemistry in chemical geodynamics[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 17(1): 112 ~ 122 (in Chinese with English abstract) .
- Frank M, O' Nions R K, Hein J R and Banakar V K. 1999. 60 Myr records of major elements and Pb- Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(11/12): 1689 ~ 1708 .
- Halbach P, Kriete C, Prouse B, Prause B and Puteanus D. 1989. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts[J]. *Marine Geol.*, 76: 95 ~ 106 .
- Halbach P. 1984. Deep-sea metallic deposits[J]. *Ocean Management*, 9: 35 ~ 60 .
- Hodge V F, Stallard M, Koide M and Goldberg E D. 1985. Platinum and platinum anomaly in the marine environment[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 72: 158 ~ 162 .
- Hou Q L, Ma P X and Ju X. 1998. K/ T boundary: Discussion of the platinum group elements as indicators of extraterrestrial materials [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 43(19): 1585 ~ 1593 .
- Huang Y Y and Zhou W Q. 1992. Sedimentary rate of sediments and growth rate of polymetallic nodules in the central Pacific[A]. In: Liang D H, ed. *Collected papers on polymetallic nodules in the central Pacific Ocean (I)* [C]. Beijing: Geol. Pub. House. 77 ~ 126 (in Chinese) .
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, Feng H Z, Chen Y Q and Chen J H. 2003. Re- Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni- Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. *Progress in Natural Sciences*, 13(10): 788 ~ 794 .
- Jin X L. 1997. Marine geological and deposit features for mineral belt of polymetallic nodules in eastern Pacific Ocean[M]. Beijing: Ocean Press. 1 ~ 433 (in Chinese) .
- Jung H S and Lee C B. 1999. Growth of diagenetic ferromanganese nodules in an oxic deep-sea sedimentary environment, northeast equatorial Pacific marine [J]. *Geol.*, 157: 127 ~ 144 .
- Li S R, Gao Z M and Chen N S. 1994. A trial discussion on geochemical tracing system of platinum group elements [J]. *Bull. Mineral. Petrol. & Geochem.*, 1: 36 ~ 37 (in Chinese with English abstract) .
- Li X L, Cai Z F and Mao X Y. 1998. Study of geochemical tracing of platinum group elements: The geochemical characteristics of platinum group elements in Xinjie layered intrusion, Sichuan Province[J]. *Acta Geophysica Sinica*, 41 (Supp.): 162 ~ 168 (in Chinese with English abstract) .
- Liang H F and Liu J H. 1997. The distribution of ferromanganese nodules in the northeast Pacific basin[J]. *Marine Geol. & Quaternary Geol.*, 17(3): 45 ~ 52 (in Chinese with English abstract) .
- Ling H F, Burton K W, O' Nions R K, Kamber B S, von Blanckenberg F, Gibb A J and Hein J R. 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in central Pacific seawater from ferromanganese crusts [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 146: 1 ~ 12 .
- Liu S Q and Song H B. 2000. Isotope geochemical studies of oceanic polymetallic nodules[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 21(3): 273 ~ 281 (in Chinese with English abstract) .
- Ma P X, Gao H L and Hou Q L. 1999. Abundance anomalies and distribution patterns of platinum group elements at the K/ T boundary and extraterrestrial impact origin[J]. *Advance in Earth Sciences*, 14(1): 24 ~ 30 (in Chinese with English abstract) .
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the Earth[J]. *Chem. Geol.*, 120: 223 ~ 253 .
- Meng X W, Liu N and Han Y B. 2003. Ce isotopic composition of ferromanganese nodules from the CC area, the Pacific Ocean: Evidence for mantle-originated Ce[J]. *Donghai Marine Sci.*, 21(1): 13 ~ 17 (in Chinese with English abstract) .
- Ouyang Z Y and Guan Y B. 1992. Preliminary study on the paleoclimate cycle induced by the giant impact[J]. *Chinese Sci. Bull.*, 37(9): 826 ~ 831 (in Chinese) .
- Pasava J, Barnes S and Vyma A. 2003. The use of mantle normalization and metal ratios in the identification of the sources of platinum-group elements in various metal-rich black shales[J]. *Mineralium Deposita*, 38: 775 ~ 783 .
- Pasava J, Vyma A, Petersen S and Herzig P. 2004. PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: Implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 784 ~ 792 .
- Pulyaeva I. 1997. Stratification of ferromanganese crusts on the Magellan seamounts[A]. In: Wang P X and Berggren W A, ed. *Marine geology and palaeoceanography, Proceedings of the 30th International Geological Congress, Volume 13* [C]. Leiden: VNU Science Press .
- Stüben D, Glasby G P, Eckhardt J D, Eckhardt J D, Brenner Z, Mountain B W and Usui A. 1999. Enrichments of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits[J]. *Explor. & Mining Geol.*, 8: 233 ~ 250 .
- Sun X M, Xue T, He G W, Ye X R, Wang S W, Lu H F and Zhang M. 2006. Noble gases isotopic composition of cobalt-rich ferromanganese crusts from western Pacific Ocean and its geological significances[J]. *Acta Geologica Sinica (English edition)* (in press) .
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Press. 1 ~ 312 .
- van Andel T H and Heach G R. 1973. Geological results of Leg 16: The central equatorial Pacific west Pacific Rise[A]. In: *Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, V. 16* [C]. Washington: U. S. Government Printing Office. 937 ~ 949 .
- Wilson G C, Rucklidge J C, Kilus L R, Ding G J and Cresswell R G. 1997. Precious metal abundances in selected iron meteorites: In-situ AMS measurements of the six platinum-group elements plus gold[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*: 583 ~ 588 .
- Xu C, Huang Z L, Liu C Q, Zhai S K, Li W B and Guan T. 2003. Review on geochemistry of platinum group elements[J]. *Earth Science Frontiers*, 10(4): 520 ~ 528 (in Chinese with English abstract) .
- Xu D Y, Jing Q H and Liang D H. 1994. The ferromanganese nodules

- and their forming environment in the Central Pacific[M]. Beijing: Geol. Pub. House(in Chinese).
- Xue T, Sun X M, He G W, Wang S W, Lu H F and Zhang M. 2005. Geochemistry of PGE and Au in ferromanganese crusts from seamounts in the west Pacific Ocean[A]. In: Mao J W and Bierlein F P, ed. Mineral deposit research: Meeting the global challenge, Proceedings of the 8th Biennial SGA Meeting[M]. Berlin, Heidelberg: Springer- Verlag. 207 ~ 209.
- Yao D, Zhang L J, Wiltshire J, Chu F Y, Du A D, Liu X Z and Yang F G. 2002. PGE and Re- Os isotope compositions and their significances of Co-rich ferromanganese crusts[J]. Marine Geol. & Quaternary Geol., 22(3): 53 ~ 58 (in Chinese with English abstract).
- Zhang B P, Chen S Y, Wang G N and Tao J. 1995. The geological structure features of the central Pacific[A]. In: Liang D H and Zhang B P, ed. Collected papers on polymetallic nodules in the central Pacific Ocean (II) [M]. Beijing: Geol. Pub. House(in Chinese).
- Zhu K C, Li Z S, He G W, Zhao Z B, Zeng R J, Chen S Y and Zhu B D. 2001. The polymetallic nodules deposit in the eastern Pacific Ocean[M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).
- 附中文参考文献**
- 陈圣源, 杨圣雄, 朱克超, 李振韶, 刘方兰, 曾瑞坚, 何高文, 张顺枝. 1997. 东太平洋多金属结核矿床地质[M]. 北京: 地质出版社. 42 ~ 47.
- 储雪蕾, 孙敏, 周美夫. 2001. 化学地球动力学中的铂族元素地球化学[J]. 岩石学报, 17(1): 112 ~ 122.
- 侯泉林, 马配学, 巨新. 1998. 关于铂族元素作为地外物质指示元素问题的讨论——以 K/ T 界线为例[J]. 科学通报, 43(4): 354 ~ 360.
- 黄永祥, 周文勤. 1992. 太平洋中部沉积物沉积速率与多金属结核的生长速率[A]. 见: 梁德华, 主编. 太平洋中部多金属结核研究文集(一)[C]. 北京: 地质出版社. 77 ~ 126.
- 金翔龙. 1997. 东太平洋多金属结核矿带海洋地质与矿床特征[M]. 北京: 海洋出版社. 1 ~ 443.
- 李胜荣, 高振敏, 陈南生. 1994. 试论铂族元素地球化学示踪体系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1: 36 ~ 37.
- 李晓林, 柴之芳, 毛雪瑛. 1998. 铂族元素地球化学示踪研究——四川新街层状侵入岩体铂族元素地球化学特征[J]. 地球物理学报, 41(增刊): 162 ~ 168.
- 梁宏锋, 刘季花. 1997. 东北太平洋海盆铁锰结核分布规律[J]. 海洋地质与第四纪地质, 17(3): 45 ~ 52.
- 刘淑琴, 宋鹤彬. 2000. 大洋多金属结核同位素地球化学研究[J]. 地球学报, 21(3): 273 ~ 281.
- 马配学, 高洪林, 侯泉林. 1999. K/ T 界线铂族元素丰度异常与地外撞击事件[J]. 地球科学进展, 14(1): 24 ~ 30.
- 孟宪伟, 刘娜, 韩贻兵. 2003. 太平洋 CC 区多金属结核 Ce 同位素组成——幔源 Ce 证据[J]. 东海海洋, 21(1): 13 ~ 17.
- 欧阳自远, 管云彬. 1992. 巨大撞击事件诱发古气候旋回的初步研究. 科学通报, 37(9): 826 ~ 831.
- 许成, 黄智龙, 刘丛强, 翟世奎, 李文博, 管涛. 2003. 铂族元素地球化学研究评述[J]. 地学前缘, 10(4): 520 ~ 528.
- 许东禹, 金庆煊, 梁德华. 1994. 太平洋中部铁锰结核及其形成环境[M]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 418.
- 姚德, 张丽洁, Wiltshire J C, 初凤友, 杜安道, 刘心中, 杨富贵. 2002. 富 Co 铁锰结核铂族元素与铼-钨同位素组成及其意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 22(3): 53 ~ 58.
- 张伯普, 陈圣源, 王公念, 陶军. 1995. 太平洋中部地质构造特征[A]. 见: 梁德华, 张伯普, 主编. 太平洋中部多金属结核研究文集(二)[C]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 9.
- 朱克超, 李振韶, 何高文, 赵祖斌, 曾瑞坚, 陈圣源, 朱本铎. 2001. 东太平洋多金属结核矿产[M]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 134.