

高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 西太平洋采薇海山群富钴结壳铂族元素地球化学特征与来源[J]. 海洋学报, 2023, 45(4): 82–94, doi:10.12284/hyxb2023039

Gao Jingjing, Liu Jihua, Zhang Hui, et al. Geochemistry and source of platinum group elements in cobalt-rich crusts from Caiwei Seamounts in the western Pacific[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(4): 82–94, doi:10.12284/hyxb2023039

西太平洋采薇海山群富钴结壳铂族元素 地球化学特征与来源

高晶晶^{1,2}, 刘季花^{1,2}, 张辉^{1,2}, 闫仕娟^{1,2}, 汪虹敏^{1,2}

(1. 自然资源部第一海洋研究所 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 崂山实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 为探讨富钴结壳铂族元素的来源, 以西太平洋采薇海山群富钴结壳样品为研究对象, 利用 X 射线衍射法、等离子体发射光谱法和质谱法, 对富钴结壳样品进行了矿物组成、主量元素和铂族元素含量分析。研究表明, 富钴结壳的主要结晶矿物为水羟锰矿, 次要矿物有石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石, 同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。富钴结壳中 Mn 和 Fe 含量最高, 且明显富集铂族元素, 铂族总量为 142~1 352 ng/g, 其中 Pt 为 114~1 268 ng/g, 占铂族总量的 80% 以上。老壳层的铂族元素含量高于新壳层, 老壳层发生了磷酸盐化作用。富钴结壳的铂族元素之间发生了分异作用, Pd 组 (PPGE) 含量高于 Ir 组 (IPGE)。铂族元素配分模式显示 Pt 正异常和 Pd 负异常, 具有 Pt 富集而 Pd 亏损特征, 推测富钴结壳的铂族元素来源于洋壳蚀变过程中海山玄武岩和海水之间的水-岩反应。富钴结壳的铂族元素与 CaO、P₂O₅、Ba 和 Cu 正相关, 推测铂族元素赋存于磷酸盐矿物相中。富钴结壳生长剖面从上到下, 由新到老, 铂族元素含量呈逐渐增加趋势, 海水氧化性环境和高海洋生产力可增进磷酸盐化作用, 从而进一步促进了铂族元素的富集。该研究对于揭示富钴结壳铂族元素的来源具有一定的参考价值。

关键词: 西太平洋; 采薇海山群; 富钴结壳; 铂族元素; 地球化学; 来源

中图分类号: P736.21^{†2}

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2023)04-0082-13

1 引言

富钴结壳是一种重要的大洋海底矿产资源, 主要由铁锰氧化物和氢氧化物组成, 富含 Co、Ni、Cu、稀土(REE)和铂族(PGE)等战略金属元素^[1-2], 具有巨大的开发潜力和经济价值。铂族元素包括 Os、Ir、Ru、Rh、Pd 和 Pt 6 种元素, 在元素周期表中紧密相邻, 外层电子结构相似。铂族元素具有化学性质稳定、不易受变质作用干扰等特殊的地球化学性能, 可以用于

物质来源、成矿作用和岩石成因等地球化学示踪研究^[3-4]。铂族元素在地壳的平均含量为 0.064 ng/g^[5], 在地幔为 1.05 ng/g^[5], 在地核为 48.1 ng/g^[5], 在洋壳为 5.52 ng/g^[5], 而太平洋海山富钴结壳中铂族元素总量为 100~2 000 ng/g^[6], 其含量远高于主要地质储库的丰度。同时, 富钴结壳的 Ru、Rh 和 Pt 含量接近或超过工业品位^[7], 可将富钴结壳称为铂族元素伴生矿床, 具有重要的工业意义。因此, 富钴结壳是继陆地铂族矿产资源之后, 极具潜在经济价值的海底矿产资源^[8-9]。

收稿日期: 2022-07-21; 修订日期: 2022-11-05。

基金项目: 崂山实验室科技创新项目(LSKJ202203602); 国家自然科学基金(40976038); 国际海域资源调查开发“十三五”资源环境课题(DY135-C1-1-04)。

作者简介: 高晶晶(1980—), 女, 山东省青岛市人, 工程师, 主要从事海洋地球化学分析研究。E-mail: gaojingjing8@163.com

目前,富钴结壳的调查与研究取得了一些阶段性成果,主要体现在物质组成、分布规律及成因机制等方面^[10-12],这些成果为富钴结壳的深入调查和研究奠定了基础。关于富钴结壳的元素地球化学的研究,已不仅限于常量、微量元素和稀土元素研究,而扩展向低含量铂族元素的研究。铂族元素同稀土元素一样,具有化学性质稳定、不易受变质作用干扰等特殊的地球化学性能,可以作为一种地球化学指示剂^[13-14],为研究地球化学演化过程以及物质来源提供新手段,特别是为地外物质来源提供证据。Halbach等^[15]研究发现,富钴结壳的铂族元素主要有海水和宇宙微粒两种来源,铂族元素与锰氧化物一起从海水中沉淀而富集于富钴结壳。同时,从铁锰结壳中发现直径为0.1~0.35 mm富含Ni的铁陨石,认为铁锰结壳的铂族元素可能来自铁陨石等地外物质微粒。姚德等^[16]通过富钴结壳 Re-Os 同位素的研究发现,除了大洋玄武岩等蚀变释放的地幔源铂族元素进入富钴结壳外,可能大部分铂族元素来源于地外物质微粒。孙晓明等^[17]通过惰性气体同位素分析发现,富钴结壳的疏松层在沉积过程中,有陨石碎屑或宇宙尘等地外物质微粒的参与,地外物质的加入是铂族元素富集的重要原因。赵宏樵和赵建如^[18]研究得出,热液成因结壳的铂族元素配分模式与水成成因结壳有所不同,热液结壳比水成结壳的生长速率快得多。任江波等^[19]发现陆源碎屑物质的 Os 同位素比值远大于幔源物质和地外物质,而富钴结壳的 Os 同位素与海水具有较好的对应关系,富钴结壳的铂族元素具有亲陆源属性。总结起来,铂族元素的来源主要有海水源、地幔源、生物源、天体源、海底热液源和陆源等^[20],其富集机制主要有氧化沉淀富集、还原沉淀富集、表面吸附富集和地外物质混入富集等^[20],这些成果均反映出富钴结壳的成矿物质具有多源性和富集机制的复杂性。

因此,本文针对富钴结壳铂族元素多源性成矿特征提出研究思路,选取西太平洋采薇海山群富钴结壳样品为研究对象,系统地探讨了矿物组成和铂族元素地球化学特征,旨在解决铂族元素的来源和富集特征问题,为大洋富钴结壳的成矿理论研究提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 样品采集与预处理方法

选择西太平洋麦哲伦海山区的采薇海山群富钴结壳样品 CD16 作为研究对象,是由“大洋一号”考察船在执行大洋 DY105-16A 航次时用拖网取得,站位

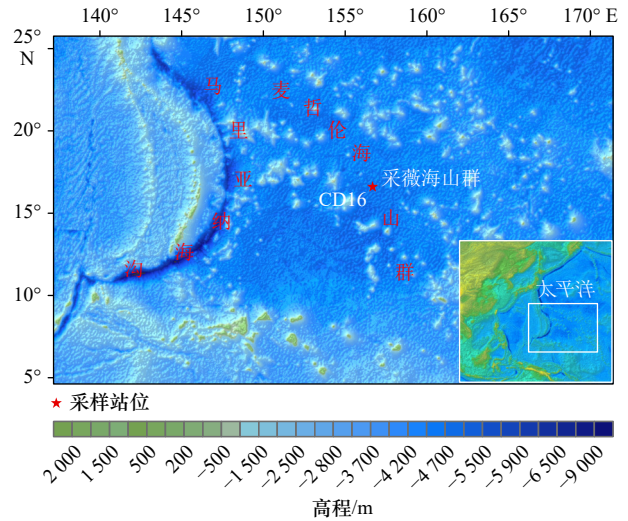


图1 富钴结壳 CD16 样品采集站位图

Fig. 1 The sampling location of cobalt-rich crust CD16

位置为 15.880 9°N, 155.168 8°E, 水深为 1 838 m。富钴结壳样品 CD16 采样站位如图 1 所示。

富钴结壳样品为板状结壳,具有明显 3 层结构,由上到下分为较致密层、疏松层和致密层,基岩为角砾岩。上层是较致密层,树丛状或柱状构造,黑褐色,表面发育葡萄体状突起;中间层是疏松层,树枝状构造,黄褐色,黏土杂质等较多;下层是致密层,柱状或层纹状构造,黑色,坚硬,发育磷酸盐脉。其中,上较致密层和中间疏松层为新壳层样品,下致密层为老壳层样品。沿富钴结壳生长剖面方向,用不锈钢刀分层取得 17 个微层样品,取样间距大约为 4~6 mm。样品手标本照片如图 2 所示,具体取样信息和样品描述如表 1 所示。将取得样品烘干后,用玛瑙研钵研磨至 200 目,置于干净的样品袋中,备用。



图2 富钴结壳 CD16 样品照片

Fig. 2 The photo of cobalt-rich crust CD16

2.2 样品主量元素测试方法

称取(50.00±0.50) mg 样品于溶样内胆中,加入硝酸 1.0 mL、盐酸 1.0 mL、氢氟酸 1.0 mL,加盖封闭后于烘箱 190℃ 加热 48 h。冷却后于电热板上 150℃ 蒸至湿盐状,加入硝酸 1.0 mL 蒸干后,再加入 20% (V/V) 盐酸溶液 3.0 mL、1.0 μg/g 铈内标溶液 0.5 mL,

表 1 富钴结壳 CD16 样品描述

Table 1 The description of cobalt-rich crusts CD16

样品号	构造层	深度/mm	样品描述
CD16(1)	较致密层	0~4	表面有葡萄体状突起, 树丛顶部
CD16(2)		4~8	树丛状构造, 黑褐色
CD16(3)		8~12	树丛状构造, 黑褐色
CD16(4)		12~16	树丛状构造, 黑褐色
CD16(5)		16~20	柱状构造, 黑色
CD16(6)		20~24	柱状构造, 黑色
CD16(7)	疏松层	24~30	树枝状构造, 黄褐色, 较多黏土杂质
CD16(8)		30~36	树枝状构造, 黄褐色, 较多黏土杂质
CD16(9)		36~42	树枝状构造, 黄褐色, 较多黏土杂质
CD16(10)		42~48	树枝状构造, 黄褐色, 较多黏土杂质
CD16(11)		48~54	树枝状构造, 黄褐色, 较多黏土杂质
CD16(12)		54~60	树枝状构造, 黄褐色, 较多黏土杂质
CD16(13)	致密层	60~66	斑杂状构造, 黑色, 有磷酸盐脉
CD16(14)		66~72	柱状构造, 黑色, 有磷酸盐脉
CD16(15)		72~78	柱状构造, 黑色, 有磷酸盐脉
CD16(16)		78~84	柱状构造, 黑色, 有磷酸盐脉
CD16(17)		84~90	层纹状构造, 黑色, 较多磷酸盐脉

加盖封闭后于烘箱 150℃ 加热 8 h。冷却后用 2% (V/V) 硝酸溶液定容至 50 g, 摇匀备测。常量元素用等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Thermo iCAP 6300 型) 测定。分析过程中用国家标准物质 GBW 07337、GBW 07338 和 GBW 07339 监控数据质量, 保证元素相对误差均在 5% 以内, 回收率均在 90%~110% 之间。样品测试工作在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

2.3 样品铂族元素测试方法

根据文献 [21-22] 中铂族元素分析方法, 对富钴结壳样品进行预处理, 步骤如下: 称取 (1.00±0.05) g 样品于卡洛斯管中, 加入盐酸 5 mL 除去碳酸盐后, 准确加入 ¹⁹⁴Pt、¹⁰⁵Pd、¹⁹³Ir、¹⁰¹Ru 和 ¹⁹⁰Os 稀释剂, 再加入硝酸 10 mL, 加盖封闭卡洛斯管后, 于烘箱 170℃ 加热 24 h。冷却后将卡洛斯管放入冰箱冷冻 2 h, 用蒸馏法分离 Os, 用 Te-SnCl₂ 共沉淀法分离剩余溶液中 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir, 沉淀经硝酸溶解后于电热板上 150℃ 蒸干, 然后用王水溶解残渣, 将溶液转移至 15 mL 离心管后离心, 取上层清液经过阳离子交换树脂柱, 收集滤液备测。铂族元素用电感耦合等离子质

谱仪 (ICP-MS, Thermo X series 2 型) 测定。分析过程中用国家标准物质 MCPt-1 和 MCPt-2 监控数据质量, 保证铂族元素相对误差均在 10% 以内, 回收率均在 85%~115% 之间。样品测试工作均在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

2.4 样品矿物相鉴定方法

将富钴结壳粉末样品置入专用载样杯中压成薄片, 利用 X 射线粉晶衍射仪 (XRD, 日本理学 D/MAX-2500HB+/PC 型) 进行扫描分析。样品矿物鉴定工作在自然资源部第一海洋研究所海洋地质实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 采薇海山群富钴结壳的矿物学特征

采薇海山群富钴结壳 CD16 样品矿物鉴定图谱如图 3 所示。结果表明, 富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿 (δ -MnO₂, V), 它是在强氧化环境下生成的一种水成氧化物, 它的出现暗示富钴结壳的生长环境为氧化环境^[23]。另外, 作为典型成岩作用的钡镁锰矿, 没有在富钴结壳样品中出现, 这说明富钴结壳基本没有受到成岩作用影响, 主要通过水成沉积作用形成。

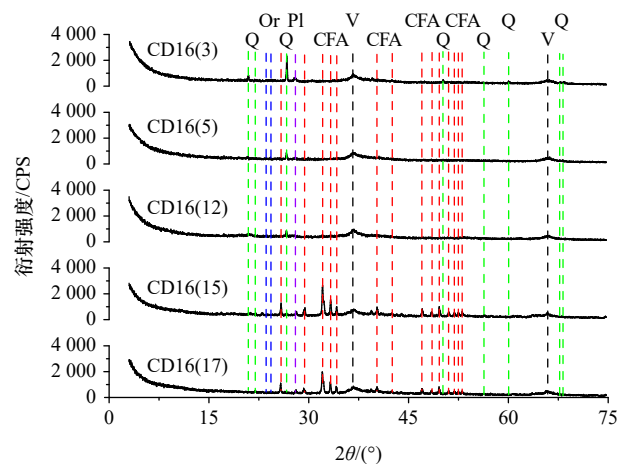


图 3 富钴结壳样品 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction analysis of cobalt-rich crusts

V. 水羟锰矿; Q. 石英; Pl. 斜长石; Or. 钾长石; CFA. 碳氟磷灰石

V. vernadite, Q. quartz, Pl. plagioclase, Or. orthoclase, CFA. carbonate fluorapatite

富钴结壳新壳层样品 CD16(3)、CD16(5) 和 CD16(12) 比老壳层 CD16(15) 和 CD16(17) 含有较多的碎屑矿物, 如石英 (Q)、斜长石 (Pl) 和钾长石 (Or)。其中, 石英含量的多少可以用来表示富钴结壳生长环境的变化, 如陆源碎屑物质对富钴结壳生长的影响^[24]。新壳层样品中石英含量较多, 这说明富钴结壳在此生长时期接受了较多的陆源碎屑物质。

富钴结壳老壳层样品 CD16(15) 和 CD16(17) 含有较多的碳氟磷灰石(CFA), 而在新壳层 CD16(3), CD16(5) 和 CD16(12) 并没有发现。碳氟磷灰石的出现, 表示富钴结壳生长初期出现了沉积间断, 是海洋发生磷酸盐化事件的记录^[25]。老壳层样品中发现了较多的碳氟磷灰石, 这说明富钴结壳在此生长时期受到了磷酸盐化事件的影响。

此外, 富钴结壳样品并没有发现铁结晶矿物的衍射峰, 但是衍射谱线的背景值却较强, 结合化学分析结果推断, 富钴结壳中含有大量非晶态的铁氧/氢氧化物($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$)^[24]。强氧化环境有利于水成型铁锰氧化物的生长, 在矿物组成上以结晶程度较差的水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物为主^[26], 由此推断富钴结壳的生长环境是氧化环境。

因此, 采薇海山群富钴结壳样品主要结晶矿物为水羟锰矿, 次要矿物包括石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石, 同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。根

据矿物类型可以分为锰矿物相、铁矿物相、碎屑矿物相和生物成因相。

3.2 采薇海山群富钴结壳主量元素的含量特征

采薇海山群富钴结壳 CD16 样品主量元素含量见表 2。结果显示, 在主量元素中, Mn 和 Fe 含量最高, 其中, Mn 含量为 16.38%~26.74%, 平均值为 20.41%; Fe 含量为 10.11%~20.32%, 平均值为 16.74%。其次是 CaO、 P_2O_5 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、MgO、 TiO_2 和 K_2O , 其中, CaO 含量为 2.81%~18.16%; P_2O_5 含量为 0.78%~9.99%; Na_2O 含量为 2.23%~3.02%; Al_2O_3 含量为 0.72%~4.02%; MgO 含量为 1.43%~2.18%; TiO_2 含量为 1.30%~2.21%; K_2O 含量为 0.47%~0.99%。再次是 Co、Ni、Ba、Sr 和 Cu, 其中, Co 含量为 0.21%~0.78%; Ni 含量为 0.28%~0.53%; Ba 含量为 0.11%~0.20%; Sr 含量为 0.13%~0.17%; Cu 含量为 0.04%~0.19%。

富钴结壳 CD16 样品 CaO/ P_2O_5 比值为 1.79~4.34, 平均值为 3.25, 均大于碳氟磷灰石(1.621)和氟磷灰石

表 2 富钴结壳样品中常量元素含量

Table 2 Major elements contents of cobalt-rich crusts

样品号	Mn/%	Fe/%	CaO/%	P_2O_5 /%	Al_2O_3 /%	Na_2O /%	K_2O /%	MgO/%	TiO_2 /%	Co/%	Cu/%	Ni/%	Ba/%	Sr/%	Mn/Fe	CaO/ P_2O_5
CD16(1)	19.25	18.50	3.10	1.04	2.48	2.89	0.66	1.92	1.33	0.46	0.04	0.30	0.11	0.14	1.04	2.98
CD16(2)	20.45	20.32	3.20	0.98	2.75	2.83	0.73	1.98	1.44	0.49	0.05	0.32	0.12	0.15	1.01	3.27
CD16(3)	19.56	19.76	3.08	0.89	3.06	2.87	0.77	1.92	1.47	0.48	0.06	0.34	0.13	0.14	0.99	3.46
CD16(4)	23.04	19.07	3.37	0.88	2.34	2.86	0.70	2.03	1.59	0.61	0.08	0.42	0.14	0.16	1.21	3.83
CD16(5)	26.74	17.38	3.75	0.88	1.08	2.99	0.60	2.18	1.84	0.78	0.10	0.53	0.15	0.17	1.54	4.26
CD16(6)	26.71	17.63	3.78	0.87	1.12	3.02	0.62	2.16	2.07	0.75	0.11	0.53	0.16	0.17	1.52	4.34
CD16(7)	22.82	17.39	3.27	0.78	1.64	2.69	0.65	1.89	2.08	0.57	0.11	0.42	0.15	0.15	1.31	4.19
CD16(8)	19.45	19.02	2.98	0.78	2.56	2.51	0.75	1.83	2.08	0.42	0.11	0.34	0.16	0.14	1.02	3.82
CD16(9)	18.21	19.61	2.89	0.82	3.08	2.40	0.83	1.86	1.97	0.36	0.11	0.31	0.15	0.14	0.93	3.52
CD16(10)	17.08	20.02	2.81	0.85	4.02	2.32	0.99	2.01	1.83	0.33	0.12	0.28	0.15	0.13	0.85	3.31
CD16(11)	18.47	17.74	2.95	0.79	3.35	2.35	0.91	1.98	1.88	0.45	0.13	0.33	0.15	0.13	1.04	3.73
CD16(12)	20.60	16.07	3.47	0.97	3.03	2.35	0.93	2.09	2.21	0.55	0.16	0.40	0.17	0.13	1.28	3.58
CD16(13)	20.56	16.00	3.80	1.14	2.74	2.38	0.90	2.08	2.15	0.53	0.18	0.43	0.18	0.14	1.28	3.33
CD16(14)	21.07	13.33	10.36	4.93	1.33	2.47	0.57	1.83	1.64	0.39	0.19	0.49	0.17	0.15	1.58	2.10
CD16(15)	17.92	11.18	16.98	8.88	1.17	2.30	0.50	1.57	1.31	0.25	0.16	0.41	0.15	0.16	1.60	1.91
CD16(16)	16.38	11.37	18.16	9.99	1.25	2.23	0.47	1.54	1.30	0.21	0.16	0.36	0.17	0.16	1.44	1.82
CD16(17)	18.60	10.11	16.29	9.11	0.72	2.23	0.48	1.43	1.62	0.34	0.15	0.35	0.20	0.17	1.84	1.79
最小值	16.38	10.11	2.81	0.78	0.72	2.23	0.47	1.43	1.30	0.21	0.04	0.28	0.11	0.13	0.85	1.79
最大值	26.74	20.32	18.16	9.99	4.02	3.02	0.99	2.18	2.21	0.78	0.19	0.53	0.20	0.17	1.84	4.34
平均值	20.41	16.74	6.13	2.62	2.22	2.57	0.71	1.90	1.75	0.47	0.12	0.39	0.15	0.15	1.26	3.25

(1.318)的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值^[27]。富钴结壳底部老壳层的 CaO 和 P_2O_5 含量明显较高,太平洋海山磷酸化富钴结壳 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比值小于 2 时^[19],表示富钴结壳发生了磷酸盐化作用。并且在样品底部致密层发现较多磷酸盐脉,说明富钴结壳老壳层样品发生了磷酸盐化作用。富钴结壳 CD16 样品 Mn/Fe 比值为 0.85~1.84,平均值为 1.26,相对较低。海底铁锰矿床 Mn/Fe 比值是早期成岩作用的影响指标^[26], Mn/Fe 比值越小,受水成作用的影响越大;而 Mn/Fe 比值越大,受成岩作用的影响越大。因此,富钴结壳 CD16 样品 Mn/Fe 比值较小,受水成作用影响较大。此外,富钴结壳成因判别三角图(图 4)显示^[28],富钴结壳 CD16 样品为水成沉积成因,明显富集 Co 、 Ni 和 Cu ,基本没有受到海底热液活动和成岩作用的影响。

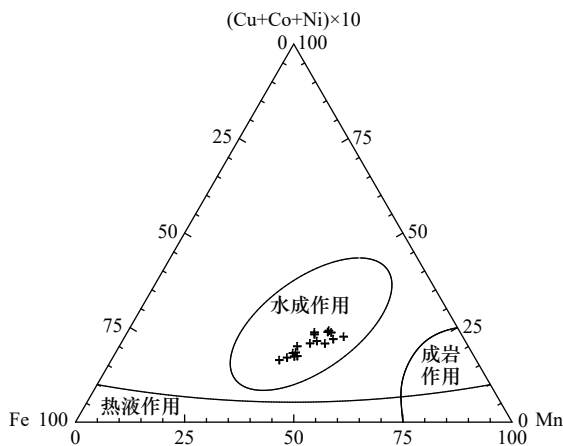


图 4 富钴结壳成因判别三角图^[28]

Fig. 4 Ternary discrimination diagram of cobalt-rich crusts^[28]

3.3 采薇海山群富钴结壳铂族元素的含量特征

采薇海山群富钴结壳 CD16 样品中铂族元素含量如表 3 所示。结果显示,富钴结壳的铂族元素明显富集,铂族总量为 142~1 352 ng/g,平均值为 623 ng/g。其中,在所有铂族元素中,Pt 含量明显高于其他铂族元素,Pt 含量为 114~1 268 ng/g,平均值为 567 ng/g,占铂族总量的 80% 以上,富 Pt 是富钴结壳中铂族元素的明显特征。其次是 Rh、Ru、Ir 和 Pd,而 Os 含量最低。Pd 组(PPGE)含量为 126~1 324 ng/g,平均值为 597 ng/g,Ir 组(IPGE)含量为 17.7~33.5 ng/g,平均值为 27.1 ng/g,PPGE/IPGE 比值为 7.11~39.5,平均值为 20.7,由此可见,铂族元素的 PPGE 含量明显高于 IPGE。富钴结壳 CD16 样品上层铂族元素总量平均值为 200 ng/g,中间层为 664 ng/g,下层为 1 081 ng/g,其大小顺序为:下层、中间层、上层。由此可见,构造层由上到下,由新到老,铂族元素含量逐渐增加,老壳层的铂族元素含量明显高于新壳层。

富钴结壳的特征元素对 Pt/Pd 比值为 36.9~420,远大于 C1 球粒陨石(1.84)的值^[29];Pt/Ir 比值为 23.3~99.5,远大于 C1 球粒陨石(2.22)的值^[29];Pd/Ir 比值为 0.19~0.72,小于 C1 球粒陨石(1.21)的值^[29]。由此可见,富钴结壳样品铂族元素之间发生了分异作用。富钴结壳中 δPt 为 5.91~26.5, δPt 远大于 1,表现出明显 Pt 正异常; δPd 为 0.03~0.21, δPd 远小于 1,表现出明显 Pd 负异常,因此,富钴结壳的铂族元素具有 Pt 富集而 Pd 亏损特征。此外,富钴结壳样品上层 δPt 平均值为 7.85, δPd 平均值为 0.14;中间层 δPt 为 17.0, δPd 为 0.09;下层 δPt 为 24.2, δPd 为 0.04。 δPt 大小顺序为下层、中间层、上层, δPd 大小顺序为上层、中间层、下层。因此,构造层由上到下, δPt 呈增大趋势而 δPd 呈减小趋势。 δPt 可以反映富钴结壳形成时海水氧化性的强弱程度^[20],这说明构造层由上到下,由新到老,海水氧化性呈增强趋势,则海水强氧化性有利于 Pt 正异常,从而促进了铂族元素的富集。

为了直观地反映采薇海山群富钴结壳的铂族元素富集特征,对富钴结壳与其他地质体如洋壳、地壳、海山玄武岩、海水、热液硫化物和原始地幔的铂族元素含量进行比较,用富集倍数(以 f 表示)来表示富钴结壳与其他地质体的铂族元素含量比值^[31],其富集倍数结果见表 4。结果显示,富钴结壳的铂族元素明显高于洋壳、地壳、海山玄武岩、热液硫化物、原始地幔和海水,富集倍数分别是 167、33、9.7、28、26 和 3.2×10^{-6} 。相比于其他铂族元素,Pt 的富集倍数较大,分别为 247、113、10、103、80 和 12×10^{-6} 。由此可见,富钴结壳的铂族元素对地壳、海山玄武岩、热液硫化物和原始地幔的富集倍数相当,在 9.7~33 之间,对洋壳的富集倍数较大,为 167 倍,而对海水的富集倍数明显偏大,即富钴结壳的铂族元素比海水高 6 个数量级。因此,富钴结壳比其他地质体明显富集铂族元素。

3.4 采薇海山群富钴结壳铂族元素的来源

目前,对于富钴结壳中铂族元素来源仍无最终定论,总结起来主要有地幔源、海水源、生物源、天体源、海底热液源和陆源等方面^[20],这些研究成果均反映了富钴结壳的成矿物质具有多源性特点。采薇海山群富钴结壳和其他类型地质体,如海山玄武岩、洋壳、原始地幔、铁陨石、热液硫化物和海水的铂族元素进行 C1 球粒陨石标准化,其配分曲线见图 5。结果显示,尽管富钴结壳不同构造层中铂族元素含量变化较大,但铂族元素的配分曲线总体上呈平行分布,配分模式基本一致,这表明控制铂族元素富集的地球

表3 富钴结壳样品中铂族元素含量

Table 3 Platinum group elements (PGE) contents in cobalt-rich crusts

样品号	Os/ (ng·g ⁻¹)	Ir/ (ng·g ⁻¹)	Ru/ (ng·g ⁻¹)	Rh/ (ng·g ⁻¹)	Pt/ (ng·g ⁻¹)	Pd/ (ng·g ⁻¹)	PGE/ (ng·g ⁻¹)	PPGE/ (ng·g ⁻¹)	IPGE/ (ng·g ⁻¹)	PPGE/ IPGE	Pt/Pd	Pt/Ir	Pd/Ir	δPt	δPd
CD16(1)	0.39	4.90	12.4	7.40	114	3.10	142	126	17.7	7.11	36.9	23.3	0.63	6.32	0.21
CD16(2)	0.44	4.70	15.0	10.9	136	3.40	170	151	20.1	7.51	39.9	28.9	0.72	5.91	0.19
CD16(3)	0.37	4.20	16.2	14.0	158	2.60	196	176	20.8	8.47	60.9	37.7	0.62	6.95	0.15
CD16(4)	0.62	5.40	18.4	15.6	184	2.60	227	203	24.4	8.33	70.9	34.1	0.48	7.66	0.14
CD16(5)	0.69	5.70	19.7	13.4	182	1.80	223	198	26.1	7.61	101	31.9	0.32	9.81	0.08
CD16(6)	0.65	5.70	20.1	17.7	197	1.40	242	217	26.5	8.20	140	34.5	0.25	10.5	0.06
CD16(7)	0.32	6.60	19.9	19.5	312	3.70	362	336	26.8	12.5	84.4	47.3	0.56	9.73	0.13
CD16(8)	0.28	7.80	21.3	22.6	487	3.00	542	513	29.4	17.5	162	62.4	0.38	15.6	0.08
CD16(9)	0.26	8.20	18.8	21.9	581	3.79	634	608	27.2	22.3	153	70.8	0.46	16.9	0.08
CD16(10)	0.22	8.10	18.8	25.5	657	3.12	713	687	27.1	25.4	211	81.2	0.39	19.5	0.08
CD16(11)	0.27	9.84	19.5	33.7	774	3.12	840	812	29.6	27.4	248	78.6	0.32	20.0	0.07
CD16(12)	0.16	9.69	18.4	32.3	828	3.60	892	865	28.2	30.6	230	85.4	0.37	20.3	0.07
CD16(13)	0.16	10.79	19.2	41.1	1 073	3.52	1 148	1 122	30.2	37.2	305	99.5	0.33	23.6	0.04
CD16(14)	0.16	10.25	20.8	33.5	887	2.40	954	925	31.3	29.6	370	86.5	0.23	26.2	0.04
CD16(15)	0.45	11.33	19.8	34.5	875	2.21	943	913	31.6	28.9	396	77.2	0.19	26.5	0.04
CD16(16)	0.12	10.58	18.9	40.9	932	2.22	1 005	979	29.6	33.1	420	88.1	0.21	25.9	0.03
CD16(17)	0.17	13.36	20.0	43.6	1 268	7.19	1 352	1 324	33.5	39.5	176	94.9	0.54	19.0	0.06
最小值	0.12	4.20	12.4	7.40	114	1.40	142	126	17.7	7.11	36.9	23.3	0.19	5.91	0.03
最大值	0.69	13.4	21.3	43.6	1 268	7.19	1 352	1 324	33.5	39.5	420	99.5	0.72	26.5	0.21
平均值	0.34	8.07	18.7	25.2	567	3.10	623	597	27.1	20.7	189	62.5	0.41	15.9	0.09

注: Pd组(PPGE)=Rh+Pt+Pd+Au, Ir组(IPGE)=Os+Ir+Ru, $\delta Pt = Pt_N / \sqrt{Rh_N \cdot Pd_N}$, $\delta Pd = Pd_N / \sqrt{Pt_N \cdot Au_N}$, Rh_N 、 Pt_N 、 Pd_N 、 Au_N 均为C1球粒陨石标准化值; C1球粒陨石数据引自文献[29]。

化学行为过程基本一致。

富钴结壳的铂族元素配分模式均表现为Pt正异常、Pd负异常,而海水显示Os和Rh正异常、Ir负异常,海底热液硫化物显示Rh正异常、Pd负异常,洋壳和海山玄武岩显示Pt正异常、Pd负异常,而原始地幔和铁陨石则无异常。与其他地质体比较,富钴结壳的铂族元素配分模式与海水、原始地幔、铁陨石和海底热液硫化物明显不同,这表明富钴结壳的铂族元素可能不是直接来自正常海水和原始地幔,也不是来自于铁陨石等地外物质,基本上没有受到海底热液活动的影响。富钴结壳的铂族元素配分模式与洋壳、海山玄武岩比较相似,均显示Pt正异常、Pd负异常特征,推断富钴结壳的铂族元素来自洋壳的蚀变释放^[31,34]。

富钴结壳、海山玄武岩、洋壳、原始地幔、铁陨石、C1球粒陨石、热液硫化物和海水的Pt/Pd-Ir/Pd

关系图如图6所示。结果显示,富钴结壳与玄武岩、洋壳的关系点均位于壳源线区域范围内^[35],而原始地幔、热液硫化物、铁陨石和球粒陨石的关系点均位于幔源线区域范围内^[35]。由此可见,富钴结壳与原始地幔、热液硫化物、铁陨石和球粒陨石不具有相关性,因此,原始地幔、海底热液、陨石等地外物质并不是铂族元素的主要来源。而富钴结壳与洋壳、海山玄武岩之间存在相关性,这进一步推断富钴结壳的铂族元素来自于洋壳的蚀变释放^[31,34]。

西太平洋海域的水深在500~1 250 m范围内为最小含氧带(OMZ)^[36],它为富钴结壳提供了丰富的成矿物质。富钴结壳生长在最小含氧带下方的海山表面,海山玄武岩和海水之间发生水-岩反应,释放的是铂族元素的络合物形式^[27],在较强的氧化环境下,海水中可溶性Pt²⁺被氧化成不溶性Pt⁴⁺,并随铁锰氧化物

表 4 富钴结壳与其他地质体铂族元素富集倍数

Table 4 The enrichment factors of platinum group elements (PGE) in cobalt-rich crusts and other geological bodies

富集倍数	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	PGE
富钴结壳	0.34	8.07	18.7	25.2	567	3.10	1.77
洋壳	0.004	0.02	1.0	0.2	2.3	0.2	3.72
地壳	1	1	1	1	5	10	19
海山玄武岩	0.8	1.17	2.63	1.4	56.41	1.92	64.33
海水	6.8	0.1	2.5	79	49	59	196
热液硫化物	-	0.8	1.8	3.5	5.5	9.9	22
原始地幔	3.4	3.2	5	0.9	7.1	3.9	24
f(洋壳)	84	403	19	126	247	16	167
f(地壳)	0.3	8.1	19	25	113	0.31	33
f(海山玄武岩)	0.4	6.9	7.1	18	10	1.6	9.7
f(海水)	0.05	81	7.5	0.32	12	0.05	3.2
f(热液硫化物)	-	10.1	10	7.2	103	0.31	28
f(原始地幔)	0.10	2.5	3.7	28	80	0.8	26

注：“-”表示无数据；海水铂族元素单位为fg/g，其他单位均为ng/g；富钴结壳数据为表3中平均值；地壳数据引自文献[5]；原始地幔数据引自文献[29]；洋壳数据引自文献[30]；海山玄武岩数据引自文献[31]；海水数据引自文献[32]；热液硫化物数据引自文献[33]。

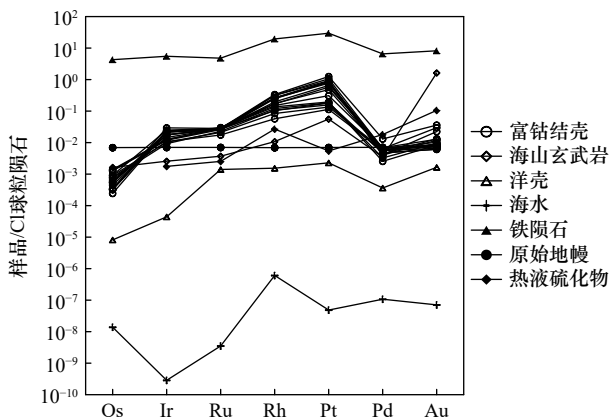


图 5 富钴结壳与其他地质体铂族元素配分曲线图

Fig. 5 Platinum group elements (PGE) distribution curves in cobalt-rich crusts and other geological bodies

胶体颗粒一起沉淀，使 Pt 与其他铂族元素分离，从而造成富钴结壳的 Pt 明显富集。而 Pd 与其他铂族元素相比，离子半径较大^[20]，且具有较强的地球化学活性，在海水中的溶解度较高，难以被铁锰氧化物胶体颗粒所吸附，从而导致富钴结壳的 Pd 明显亏损。

为了进一步揭示采薇海山群富钴结壳铂族元素的来源，开展了铂族元素和主量元素之间的相关性分析，其相关性结果见图 7。结果显示，PGE 与 CaO、P₂O₅、Ba 和 Cu 有正相关性关系，PGE 与 Mn、Fe、Na₂O、MgO 和 Co 有负相关性关系，PGE 与 Al₂O₃、K₂O、TiO₂、Ni

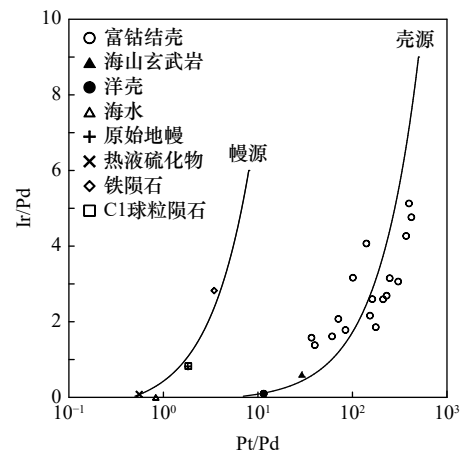


图 6 富钴结壳与其他地质体 Pt/Pd-Ir/Pd 关系图^[35]

Fig. 6 Correlation plots of Pt/Pd and Ir/Pd in cobalt-rich crusts and other geological bodies^[35]

和 Sr 相关性不明显。因此，富钴结壳的铂族元素与 CaO、P₂O₅、Ba 和 Cu 存在正相关关系。

为了探讨富钴结壳中铂族元素和主量元素之间相关性关系，利用 SPSS 软件计算了元素之间的相关系数，其相关系数矩阵如表 5 所示。结果显示，PGE 与 CaO、P₂O₅、Ba 和 Cu 的相关系数分别为 0.632、0.641、0.826 和 0.879，具有正相关性关系；PGE 与 Mn、Fe、Na₂O、MgO 和 Co 的相关系数分别为 -0.520、-0.749、-0.909、-0.558 和 -0.587，具有负相关性关系；PGE 与 Al₂O₃、K₂O、TiO₂、Ni 和 Sr 的相关系数分别为 -0.157、

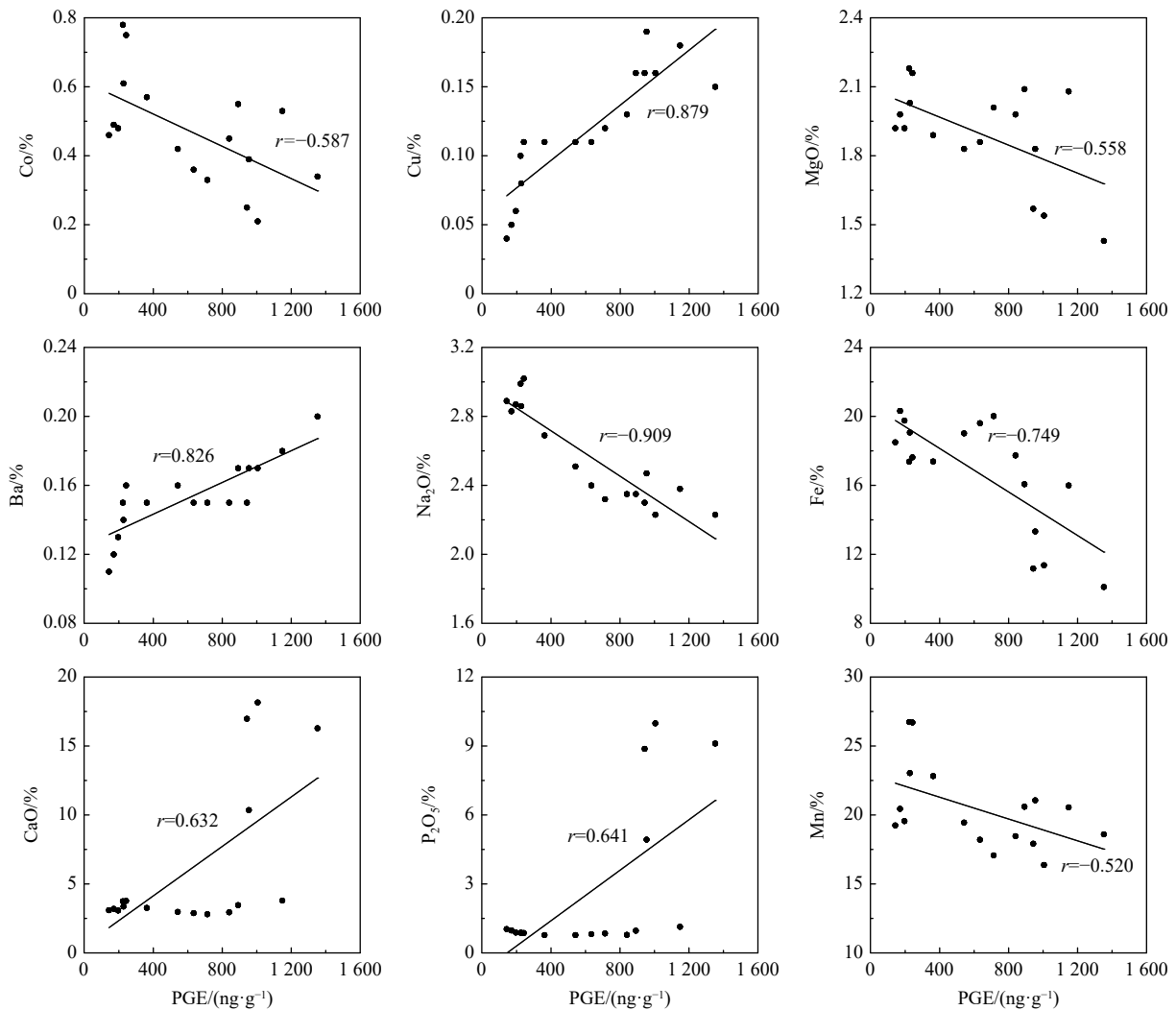


图7 富钴结壳铂族元素(PGE)和主量元素之间相关性图

Fig. 7 Correlation plots of platinum group elements (PGE) and major elements in cobalt-rich crusts

-0.059、0.093、-0.062和-0.056,相关性不明显。同时,Pt与CaO、P₂O₅、Ba和Cu的相关系数分别为0.631、0.640、0.823和0.877,具有正相关性关系,Rh与CaO、P₂O₅、Ba和Cu的相关系数分别为0.655、0.658、0.847和0.904,具有正相关性关系。因此,富钴结壳的铂族元素与CaO、P₂O₅、Ba和Cu之间有一定联系。富钴结壳的铂族元素与Fe、Mn的负相关性,应该是受到了磷酸盐化作用的影响。铂族元素和Co、Cu、Ni等水成元素一样,早期受到了铁、锰水合物的清扫作用进入富钴结壳中,而磷酸盐化过程活化了铁、锰氧化物矿物,从而进一步促进了铂族元素的富集。

根据前人矿物学和元素赋存状态研究得出^[37-40],富钴结壳的矿物相主要包括锰矿物相、铁矿物相、碎屑矿物相和生物成因相。其中,Mn赋存于锰矿物相,Fe赋存于铁矿物相,Al和K赋存于碎屑矿物相,Ca、P、Ba和Cu赋存于生物成因相。因此,富钴结壳铂族元素的来源除了与洋壳和海水有关外,与其中的磷酸

盐矿物相也有着密切关系,推测富钴结壳铂族元素赋存于磷酸盐矿物的生物成因相中。Koschinsky等^[6]通过淋滤实验研究发现,未磷酸盐化富钴结壳中,稀土元素主要赋存在铁氧化物相中,Pt主要赋存在铁氧化物相中,而磷酸盐化富钴结壳中,稀土元素主要赋存在残渣态中,Pt主要赋存在锰氧化物相中。任向文等^[41]通过富钴结壳元素的相关性分析发现,在未磷酸盐化新壳层中,稀土元素主要赋存在锰氧化物相中,而在磷酸盐化老壳层中,稀土元素除了赋存在铁、锰氧化物相外,主要是以独立于碳氟磷灰石(CFA)的矿物相存在,可能是稀土磷酸盐矿物。若要进一步证实铂族元素的赋存状态,到底是赋存于碳氟磷灰石矿物晶格中,还是以铂族磷酸盐矿物存在,下一步需要借助微区原位分析和同步辐射等技术手段进行解决。

3.5 采薇海山群富钴结壳生长剖面中元素富集特征

采薇海山群富钴结壳样品CD16生长剖面中主量元素和铂族元素随深度变化曲线见图8,其变化曲线

表 5 富钴结壳元素之间相关系数矩阵表

Table 5 Correlation matrix of elements in cobalt-rich crusts

元素	Mn	Fe	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Co	Cu	Ni	Ba	Sr	Rh	Pt	PGE
Mn	1																
Fe	0.233	1															
CaO	-0.389	-0.927**	1														
P ₂ O ₅	-0.431	-0.917**	0.998**	1													
Al ₂ O ₃	-0.382	0.708**	-0.659**	-0.630**	1												
Na ₂ O	0.754**	0.562*	-0.536*	-0.556*	-0.105	1											
K ₂ O	-0.151	0.662**	-0.736**	-0.719**	0.924**	-0.109	1										
MgO	0.637**	0.722**	-0.853**	-0.874**	0.426	0.593*	0.605*	1									
TiO ₂	0.374	0.288	-0.539*	-0.553*	0.243	-0.056	0.554*	0.531*	1								
Co	0.936**	0.447	-0.623**	-0.653**	-0.093	0.774**	0.136	0.805**	0.472	1							
Cu	-0.198	-0.718**	0.544*	0.525*	-0.286	-0.742**	-0.095	-0.317	0.275	-0.337	1						
Ni	0.813**	-0.266	0.077	0.021	-0.640**	0.366	-0.380	0.325	0.271	0.625**	0.332	1					
Ba	-0.058	-0.673**	0.493*	0.487*	-0.388	-0.624**	-0.162	-0.348	0.394	-0.172	0.844**	0.310	1				
Sr	0.491*	-0.474	0.513*	0.487*	-0.893**	0.301	-0.840**	-0.268	-0.293	0.238	0.038	0.598*	0.238	1			
Rh	-0.458	-0.771**	0.655**	0.658**	-0.208	-0.874**	-0.098	-0.534*	0.103	-0.535*	0.904**	0.026	0.847**	0.004	1		
Pt	-0.524*	-0.748**	0.631**	0.640**	-0.153	-0.910**	-0.057	-0.558*	0.090	-0.590*	0.877**	-0.066	0.823**	-0.060	0.976**	1	
PGE	-0.520*	-0.749**	0.632**	0.641**	-0.157	-0.909**	-0.059	-0.558*	0.093	-0.587*	0.879**	-0.062	0.826**	-0.056	0.978**	1.000**	1

注: 相关系数为Pearson简单系数, n=17; **表示置信度P为99%; *表示置信度P为95%。

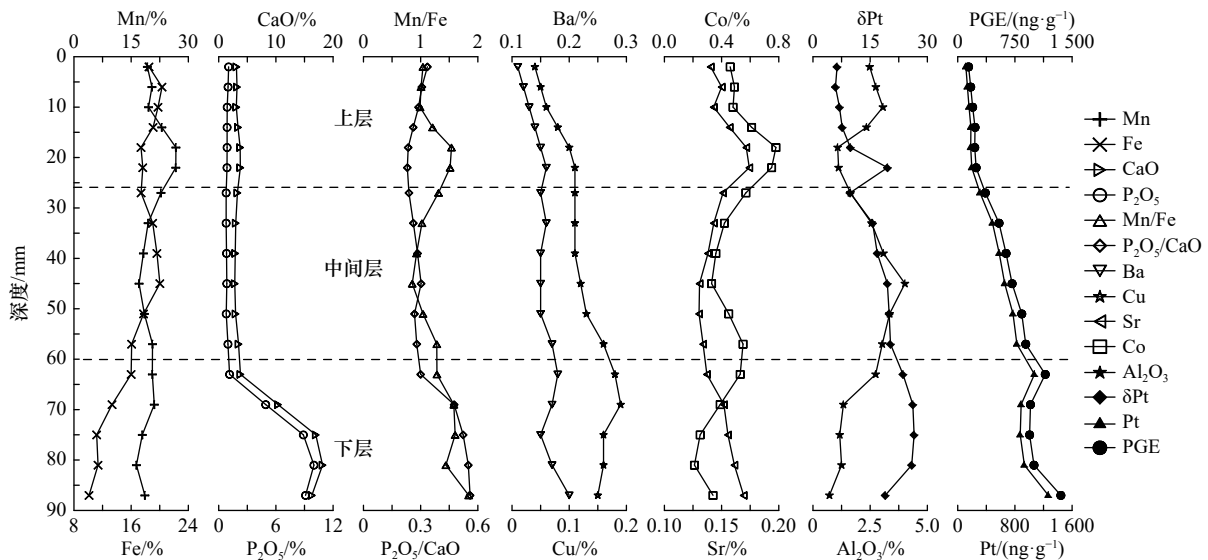


图 8 富钴结壳生长剖面中元素含量随深度变化曲线

Fig. 8 Variation curves of elements contents with depth in the growth profile of cobalt-rich crusts

显示了富钴结壳成长历史时期中元素的演化特征。结果显示, CaO 和 P₂O₅ 含量在新壳层(上层和中间层)基本保持不变, 在老壳层(下层)呈明显增加的趋势。P₂O₅/CaO 比值在新壳层变化不大, 在老壳层呈明

显增加的趋势, 这说明富钴结壳老壳层样品发生了磷酸盐化作用^[19]。Mn/Fe 比值可以用来指示海洋氧化还原条件的变化^[26]。富钴结壳从上到下, 由新到老, Mn/Fe 比值呈增高-降低-增高变化, 所指示的海洋氧

化环境呈高-低-高变化。 δPt 可以反映富钴结壳形成时海水氧化性的强弱程度^[20,31]。富钴结壳从上到下,由新到老, δPt 呈增大趋势,在下层老壳层出现明显的高点,这表明富钴结壳在此生长时期,海水氧化性较强。

此外, Al_2O_3 可以用来反映风尘碎屑物质的沉降情况^[42]。富钴结壳从上到下,由新到老,Al含量呈降低-增高-降低变化,表示风尘活动呈低-高-低变化。这是因为在此生长时期,风尘活动频繁,可能是风尘活动为富钴结壳沉积提供了更多的碎屑物质所致。Sr/Ca比值可以作为海洋古生产力的高低指标,Ca含量除受磷酸盐化影响外,富钴结壳中Ca含量变化不大,因此,可以把Sr含量变化作为海洋古生产力的高低指标^[43]。富钴结壳从上到下,由新到老,Sr含量呈增高-降低-增高变化,表示当时的海洋生产力呈高-低-高变化。Co含量变化可以指示富钴结壳生长速率的快慢程度^[44]。富钴结壳从上到下,由新到老,Co含量呈增高-降低-增高-降低变化,表示富钴结壳的生长速率呈慢-快-慢-快变化。Ba和Cu是表示海洋生物生产力高低的重要指标^[45]。富钴结壳从上到下,由新到老,Ba和Cu含量呈逐渐增加的趋势,在下层老壳层具有明显的高点,这表明富钴结壳在此生长时期,海洋生物生产力较高。

富钴结壳生长剖面从上到下,由新到老,铂族元素含量呈逐渐增加的趋势,在下层老壳层具有明显的高点。由此可见,铂族元素的变化特征和Mn/Fe、 P_2O_5 /CaO、 δPt 、Sr、Ba和Cu的变化趋势存在相似之处。

参考文献:

- [1] Hein J R, Conrad T, Mizell K, et al. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean[J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 110: 1-19.
- [2] Halbach P E, Jahn A, Cherkashov G. Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources[M]//Sharma R. *Deep-Sea Mining*. Cham: Springer, 2017: 65-141.
- [3] Astakhova N V. Noble metals in ferromanganese crusts from Marginal Seas of the Northwest Pacific[J]. *Oceanology*, 2017, 57(4): 558-567.
- [4] Marino E, González F J, Somoza L, et al. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 41-61.
- [5] 刘英俊,曹励明.元素地球化学导论[M].北京:地质出版社,1987:1-281.
Liu Yingjun, Cao Liming. *Introduction to Elemental Geochemistry*[M]. Beijing: Geology Press, 1987: 1-281.
- [6] Koschinsky A, Hein J R, Kraemer D, et al. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach[J]. *Chemical Geology*, 2020, 539: 119426.
- [7] 王登红,骆耀南,屈文俊,等.中国西南铂族元素矿床地质、地球化学与找矿[M].北京:地质出版社,2007:1-335.
Wang Denghong, Luo Yaonan, Qu Wenjun, et al. *Geology, Geochemistry and Exploration of PGE Deposits in SW China*[M]. Beijing: Geology Press, 2007: 1-335.
- [8] Josso P, Rushton J, Lusty P, et al. Late Cretaceous and Cenozoic paleoceanography from North-east Atlantic ferromanganese crust microstratigraphy[J]. *Marine Geology*, 2020, 422: 106122.
- [9] Sousa I M C, Santos R V, Koschinsky A, et al. Mineralogy and chemical composition of ferromanganese crusts from the Cruzeiro do Sul Lineament-Rio Grande Rise, South Atlantic[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2021, 108: 103207.

因此,海水氧化性环境和高海洋生产力可增进磷酸盐化作用,从而进一步促进了铂族元素的富集。

4 结论

(1)采薇海山群富钴结壳的主要结晶矿物为水羟锰矿,次要矿物有石英、斜长石、钾长石和碳氟磷灰石,同时含有大量非晶态铁氧/氢氧化物。水羟锰矿和非晶态铁氧/氢氧化物的出现,推断富钴结壳的生长环境是氧化环境,主要通过水成沉积作用形成。

(2)采薇海山群富钴结壳中Mn和Fe含量最高,Mn为16.38%~26.74%,Fe为10.11%~20.32%。富钴结壳明显富集铂族元素,其铂族总量为142~1352 ng/g,Pt含量为114~1268 ng/g,占总量的80%以上。老壳层中铂族元素含量高于新壳层,老壳层发生了磷酸盐化作用。富钴结壳的铂族元素之间发生了分异作用,PPGE含量高于IPGE,具有Pt富集而Pd亏损特征。

(3)采薇海山群富钴结壳铂族元素的配分模式与洋壳、海山玄武岩比较相似,均显示Pt正异常和Pd负异常特征,推测铂族元素来源于洋壳蚀变过程中海山玄武岩和海水之间的水-岩反应。铂族元素与CaO、 P_2O_5 、Ba和Cu正相关,推测铂族元素赋存于磷酸盐矿物相。

(4)富钴结壳的生长剖面从上到下,由新到老,铂族元素含量逐渐增加,铂族元素和Mn/Fe、 P_2O_5 /CaO、 δPt 、Sr、Ba和Cu的变化趋势相似。海水氧化性环境和高海洋生产力可增进磷酸盐化作用,从而进一步促进了铂族元素的富集。

- [10] Azami K, Hirano N, Machida S, et al. Rare earth elements and yttrium (REY) variability with water depth in hydrogenetic ferromanganese crusts[J]. *Chemical Geology*, 2018, 493: 224–233.
- [11] Josso P, Parkinson I, Horstwood M, et al. Improving confidence in ferromanganese crust age models: a composite geochemical approach[J]. *Chemical Geology*, 2019, 513: 108–119.
- [12] Jiang Xiaodong, Sun Xiaoming, Chou Y M, et al. Geochemistry and origins of carbonate fluorapatite in seamount Fe-Mn crusts from the Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 2020, 423: 106135.
- [13] Maeno M Y, Ohashi H, Yonezu K, et al. Sorption behavior of the Pt (II) complex anion on manganese dioxide (δ -MnO₂): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust[J]. *Mineralium Deposita*, 2016, 51(2): 211–218.
- [14] Josso P, Lusty P, Chenery S, et al. Controls on metal enrichment in ferromanganese crusts: temporal changes in oceanic metal flux or phosphatisation?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 308: 60–74.
- [15] Halbach P, Sattler C D, Teichmann F, et al. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposits on seamount: nature, formation, and metal potential[J]. *Marine Mining*, 1989, 8(1): 23–29.
- [16] 姚德, 张丽洁, Wiltshire J C, 等. 富Co铁锰结壳铂族元素与铼-钨同位素组成及其意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2002, 22(3): 53–58.
Yao De, Zhang Lijie, Wiltshire J C, et al. PGE and Re-Os isotope compositions and their significances of Co-rich ferromanganese crusts[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2002, 22(3): 53–58.
- [17] 孙晓明, 薛婷, 何高文, 等. 西太平洋海底海山富钴结壳惰性气体同位素组成及其来源[J]. *岩石学报*, 2006, 22(9): 2331–2340.
Sun Xiaoming, Xue Ting, He Gaowen, et al. Noble gases isotopic compositions and sources of cobalt-rich crusts from West Pacific Ocean seamounts[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(9): 2331–2340.
- [18] 赵宏樵, 赵建如. 富钴结壳中贵金属元素的特征[J]. *现代地质*, 2007, 21(4): 654–658.
Zhao Hongqiao, Zhao Jianru. Characteristics of noble metal elements in cobalt-rich crusts[J]. *Geoscience*, 2007, 21(4): 654–658.
- [19] 任江波, 何高文, 姚会强, 等. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义[J]. *地球科学*, 2016, 41(10): 1745–1757.
Ren Jiangbo, He Gaowen, Yao Huiqiang, et al. Geochemistry and significance of REE and PGE of the cobalt-rich crusts from West Pacific Ocean seamounts[J]. *Earth Science*, 2016, 41(10): 1745–1757.
- [20] 卜文瑞. 太平洋富钴结壳稀有气体地球化学特征及其成矿指示意义[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2008: 1–164.
Bu Wenrui. Noble gas geochemistry of ferromanganese crusts from Pacific Ocean and their significations for the formation of crusts[D]. Qingdao: The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2008: 1–164.
- [21] Qi Liang, Zhou Meifu, Wang C Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(10): 1335–1339.
- [22] Qi Liang, Zhou Meifu, Wang C Y, et al. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion[J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41(6): 407–414.
- [23] Hein J R, Koschinsky A, Bau M, et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific[M]//Cronan D S. Handbook of Marine Mineral Deposits. Boca Raton: CRC Press, 2000: 239–279.
- [24] Hein J R. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities[C]//Minerals Other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Area. Kingston Jamaica: International Seabed Authority, 2004: 188–256.
- [25] Koschinsky A, Stascheit A, Bau M, et al. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4079–4094.
- [26] 杨胜雄, 龙晓军, 祁奇, 等. 西太平洋富钴结壳矿物学和地球化学特征——以麦哲伦海山和马尔库斯-威克海山富钴结壳为例[J]. *中国海洋大学学报*, 2016, 46(2): 105–116.
Yang Shengxiong, Long Xiaojun, Qi Qi, et al. The mineralogical and geochemical characteristics of Co-rich crusts from the western Pacific: taking the Co-rich crusts from Magellan and Marcus-wake seamounts as an example[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, 46(2): 105–116.
- [27] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 西太平洋海山磷酸盐的常量、微量和稀土元素地球化学研究[J]. *地质论评*, 2002, 48(5): 534–541.
Pan Jiahua, Liu Shuqin, Yang Yi, et al. Research on geochemical characteristics of major, trace and rare-earth elements in phosphates from the West Pacific seamounts[J]. *Geological Review*, 2002, 48(5): 534–541.
- [28] Bonatti E, kraemer T, Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits[M]//Horn D R. Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. Washington: National Science Foundation, 1972: 149–166.
- [29] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(3/4): 223–253
- [30] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Press, 1985: 1–312.
- [31] 孙晓明, 薛婷, 何高文, 等. 太平洋海山富钴结壳铂族元素(PGE)和Os同位素地球化学及其成因意义[J]. *岩石学报*, 2006, 22(12): 3014–3026.
Sun Xiaoming, Xue Ting, He Gaowen, et al. Platinum group elements (PGE) and Os isotopic geochemistry of ferromanganese crusts from Pacific Ocean seamounts and their constraints on genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(12): 3014–3026.
- [32] Glasby G P. Incorporation of transition and platinum group elements (PGE) in Co-rich Mn crusts at Afanasiy-Nikitin Seamount (AFS) in

- the equatorial S Indian Ocean[J]. *Resource Geology*, 2010, 60(2): 212–215.
- [33] Pašava J, Vymazalová A, Petersen S, et al. 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*, 2004, 39(7): 784–792.
- [34] 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等. 东太平洋CC区多金属结核铂族元素(PGE)地球化学及其意义[J]. *矿床地质*, 2006, 25(2): 164–174.
He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Shengxiong, et al. Platinum group elements (PGE) geochemistry of polymetallic nodules in CC zone, East Pacific Ocean[J]. *Mineral Deposits*, 2006, 25(2): 164–174.
- [35] Jiang Shaoyong, Yang Jinghong, Ling Hongfei, et al. 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 Science*, 2003, 13(10): 788–794.
- [36] 何高文, 赵祖斌, 朱克超, 等. 西太平洋富钴结壳资源[M]. 北京: 地质出版社, 2001: 1–92.
He Gaowen, Zhao Zubin, Zhu Kechao, et al. Cobalt-Rich Crust Resources in the West Pacific[M]. Beijing: Geology Press, 2001: 1–92.
- [37] Koschinsky A, Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5113–5132.
- [38] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198(3/4): 331–351.
- [39] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋海山富钴结壳中铂族元素赋存状态与富集机理[J]. *海洋学报*, 2019, 41(8): 115–124.
Gao Jingjing, Liu Jihua, Zhang Hui, et al. Occurrence phase and enrichment mechanism of platinum group elements in the Pacific cobalt-rich crusts[J]. *Haiyang Xuebao*, 2019, 41(8): 115–124.
- [40] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 太平洋徐福海山富钴结壳稀土元素和铂族元素赋存状态研究[J]. *海洋学报*, 2021, 43(11): 77–87.
Gao Jingjing, Liu Jihua, Zhang Hui, et al. Occurrence phases of rare earth elements and platinum group elements in cobalt-rich crusts from the Seamount Xufu in the Pacific[J]. *Haiyang Xuebao*, 2021, 43(11): 77–87.
- [41] 任向文, 石学法, 朱爱美, 等. 麦哲伦海山群MK海山富钴结壳稀土元素的赋存相态[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, 41(3): 707–714.
Ren Xiangwen, Shi Xuefa, Zhu Aimei, et al. Existing phase of rare earth elements in Co-rich Fe-Mn crusts from seamount MK of Magellan seamount cluster[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2011, 41(3): 707–714.
- [42] 崔迎春, 石学法, 刘季花, 等. 70 Ma以来风尘活动在太平洋铁锰结壳中的记录[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(2): 393–399.
Cui Yingchun, Shi Xuefa, Liu Jihua, et al. Records of past 70 Ma dust activities in ferromanganese crusts from Pacific Ocean[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(2): 393–399.
- [43] 李江山, 石学法, 刘季花, 等. 古海洋环境演化对富钴结壳稀土元素富集的制约[J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(5): 622–629.
Li Jiangshan, Shi Xuefa, Liu Jihua, et al. Constraints of paleoceanographic environmental evolution on REEs enrichment in Co-rich crust[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2011, 29(5): 622–629.
- [44] 任向文, 刘季花, 石学法, 等. 麦哲伦海山群M海山富钴结壳成因与成矿时代: 来自地球化学和Co地层学的证据[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31(6): 65–74.
Ren Xiangwen, Liu Jihua, Shi Xuefa, et al. Genesis and ore-forming stages of Co-rich ferromanganese crusts from Seamount M of Magellan Seamounts: evidence from geochemistry and Co chronology[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2011, 31(6): 65–74.
- [45] 侯晓帆, 王珍岩, 李文建, 等. 西太平洋卡罗琳洋脊CM4海山铁锰结壳矿物学和地球化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 2020, 51(5): 1118–1126.
Hou Xiaofan, Wang Zhenyan, Li Wenjian, et al. Mineralogy and geochemistry of ferromanganese crusts of Caroline ridge CM4 guyot in the western Pacific[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2020, 51(5): 1118–1126.

Geochemistry and source of platinum group elements in cobalt-rich crusts from Caiwei Seamounts in the western Pacific

Gao Jingjing^{1,2}, Liu Jihua^{1,2}, Zhang Hui^{1,2}, Yan Shijuan^{1,2}, Wang Hongmin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China)

Abstract: To explore the source of platinum group elements (PGE) in cobalt-rich crusts, the samples from Caiwei Seamounts in western Pacific were chosen as the research object, for which XRD, ICP-OES and ICP-MS were used to analyze the mineral composition, major elements contents and PGE contents in cobalt-rich crusts. The results showed that, the main crystalline minerals were vernadites in cobalt-rich crusts, and the minor minerals included quartz, plagioclase, potassium feldspar and carbon fluoride apatite. Also many amorphous ferric minerals were contained in cobalt-rich crusts. In addition, Mn and Fe contents were the highest in cobalt-rich crusts, and PGE were enriched in cobalt-rich crusts. PGE contents were 142–1 352 ng/g, and Pt contents were 114–1 268 ng/g, in which Pt accounted for more than 80%. PGE contents in the old layers were higher than that in the new layers. And the phosphatization appeared in the old crust layers. Moreover, there was an obvious contrast in PGE of cobalt-rich crusts, Pd group (PPGE) contents were more than Ir group (IPGE). PGE diagrams showed the positive Pt anomalies and negative Pd anomalies. And Pt was enriched and Pd was poor in cobalt-rich crusts. Meanwhile, PGE in cobalt-rich crusts were probably derived from the reaction between seamount basalt and seawater during the oceanic shell erosion process. PGE had positive correlation with CaO, P₂O₅, Ba and Cu, so PGE were probably enriched in the phosphate phase. In addition, the growth profile of cobalt-rich crust was from top to bottom and from new to old, PGE contents increased gradually. Therefore, oxidative marine environment and high marine productivity had a positive impact on phosphatization, which further promoted the enrichment of PGE. This study provided a certain reference value for revealing the source of PGE in cobalt-rich crusts.

Key words: the western Pacific; Caiwei Seamounts; cobalt-rich crusts; platinum group elements; geochemistry; source