

doi:10.3799/dqkx.2016.036

# 洋中脊热液系统中的钨及其同位素

黄威<sup>1,2,3</sup>, 陶春辉<sup>3,4\*</sup>, 李军<sup>1</sup>, 孙治雷<sup>1</sup>, 邓希光<sup>2</sup>, 崔汝勇<sup>1</sup>

1. 青岛海洋地质研究所、国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东青岛 266071
2. 广州海洋地质调查局、国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广东广州 510075
3. 中国地质大学地球物理与空间信息学院, 湖北武汉 430074
4. 国家海洋局第二海洋研究所、国家海洋局海底科学重点实验室, 浙江杭州 310012

**摘要:** 洋中脊热液系统是将相对富集在深部的 Os 运移到海底表面的重要媒介, 同时该过程也是全球 Os 循环的重要组成部分. 在归纳总结洋中脊热液系统各物源组分和产物中 Os 的化学形态、含量及其同位素组成特征的基础上, 探讨了 Os 在洋中脊热液活动各阶段中的分布演化规律及物源贡献特征. 在缺乏沉积物覆盖的洋中脊区域, 热液系统中的 Os 及其同位素组成特征主要受控于海水和不同构造环境下洋壳组分特征的差异以及这两种物源组分混合比例的不同. 经历了海底之下的水岩反应后, 围岩会将下渗海水中的部分放射性成因 Os 固定, 而将自身富集的非放射性成因 Os 释放进入热液流体中. 堆积在海底之上的各种热液产物中的 Os 大多来自海水, 而海底之下的热液产物则因为海水下渗深度以及海水与热液流体混合程度的差异而体现出宽泛的 Os 含量和<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 比值变化范围.

**关键词:** 洋中脊; 热液系统; Os; 同位素.

**中图分类号:** P736.4

**文章编号:** 1000-2383(2016)03-0441-11

**收稿日期:** 2015-12-23

## Osmium Isotopic Compositions and Osmium Distribution in the Mid-Ocean Ridge Hydrothermal System

Huang Wei<sup>1,2,3</sup>, Tao Chunhui<sup>3,4\*</sup>, Li Jun<sup>1</sup>, Sun Zhilei<sup>1</sup>, Deng Xiguang<sup>2</sup>, Cui Ruyong<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China
2. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China
3. Institute of Geophysics & Geomatics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
4. Key Laboratory of Submarine Geosciences, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

**Abstract:** The hydrothermal fluids occur along the mid-ocean ridges are capable of transporting a great amount Os from deep interior of the earth where it is relatively enriched to the ocean floor, this process plays a significant role in the global cycling of Os. The geochemical behavior of Os during the various stages of the hydrothermal circulation, its distribution and evolution features and source contributions are estimated basing on the chemical speciation, concentrations and isotopic compositions of Os in the sources for the hydrothermal systems and the hydrothermal deposits. The Os data from the sediment-free mid-ocean ridge systems indicated that there is a nearly complete Os isotope exchange between the interacting seawater and the oceanic crust during the hydrothermal circulation, the behavior of Os appears to be controlled by the relative proportions of seawater and crustal composition in the different tectonic areas. Reactions of seawater with surrounding rock result in the radiogenic Os removing from seawater to the altered host rock, and the nonradiogenic Os lost from the wall rock to the hydrothermal fluid. The hydrothermal deposits accumulated above the seafloor carry Os which is predominately seawater-derived, the Os of the hy-

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No. 41506074); 国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(No. KLMMR-2013-B-01); 中国科学院海洋地质与环境重点实验室开放基金(No. MGE2012KG06); 国际海域资源调查与开发“十二五”课题(No. DY125-11-R-06); 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室开放基金(No. MRE-201235).

**作者简介:** 黄威(1981-), 助理研究员, 博士, 从事现代海底热液系统的贵金属成矿作用研究. E-mail: qing\_huangwei@sina.com

\* **通讯作者:** 陶春辉, E-mail: taochunhuimail@163.com

**引用格式:** 黄威, 陶春辉, 李军, 等, 2016. 洋中脊热液系统中的钨及其同位素. 地球科学, 41(3): 441-451.

drothermal products beneath the the seafloor reflecting mixing of seawater-derived and ocean crust-derived Os.

**Key words:** Mid-ocean ridge; Hydrothermal system; Osmium; isotopics.

1977年在加拉帕戈斯隆起发现海底热液喷发事件,开启了一个大规模的海底调查研究时代并持续至今(Hannington *et al.*, 2011). 海底热液活动是现代地学界和生物学界的重大前沿研究领域之一,是岩石圈与水圈在大洋中脊、弧后弧前盆地、板内火山中心等离散型板块边界环境中发生的热-化学交换作用的产物,它可以改变洋壳的物质组成、影响海水的化学成分、形成富含金属的矿床并为深海生物群落提供能量源泉(Rona and Scott, 1993; Tivey, 2007; 李军等, 2014).

Os是地壳中最稀少的元素之一,由于Os在熔融过程中表现出相容性而富集在地球深处,故从地核到地壳其含量逐渐降低. 大洋中脊的热液活动是深部来源Os运移到地表系统的一种重要方式,是地球系统Os循环的一部分,并能对海洋的Os收支产生重要的影响(Sharma *et al.*, 2007; Sharma, 2011; Georg *et al.*, 2013). 由于现代洋中脊热液系统中各端元组分的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值差异很大,因此Os同位素还是热液系统中各种反应的敏感示踪剂. Os同位素研究为研究者提供了洞察洋壳或出露地

幔物质的水岩蚀变作用及相关产物堆积形成的机制、持续时间及范围的机会(Ravizza and McMurtry, 1993; Ravizza *et al.*, 1996; Sharma *et al.*, 2000, 2007; Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000, 2012; Cave *et al.*, 2003; Baioumy *et al.*, 2011).

## 1 Os在洋中脊热液系统中的来源与演化

Os在洋中脊热液系统中的物质循环主要表现在循环热液流体与围岩的反应过程中,这种反应首先是在低温的洋脊侧翼下渗区发生,且该反应会持续延伸到高温的热液循环系统最深部,然后,具有浮力的热流体迅速地通过渗透性较好的上涌区喷出海底,在与冷海水的混合及之前在海底之下的循环中,以及在羽状流的漂浮沉降进程中形成了各种热液产物(Alt, 1995; Tivey, 2007; German and Seyfried, 2014). 在以上整个过程的不同阶段和不同产物中,Os及其同位素表现出不同的地球化学行为特征

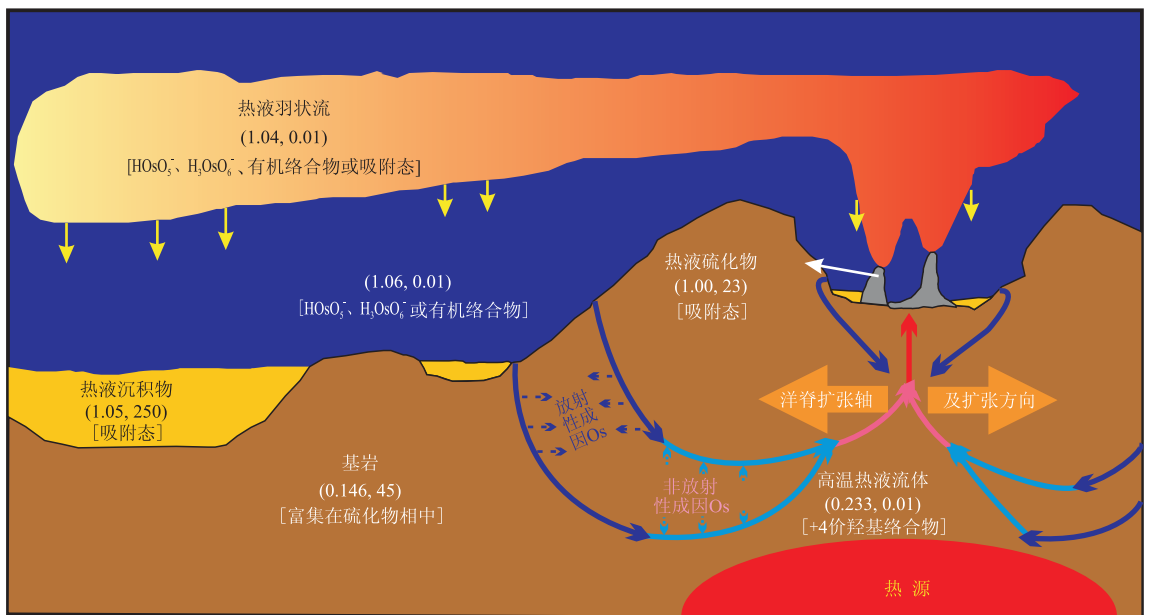


图 1 Os在洋中脊热液系统中的循环过程

Fig. 1 The cycle process of Os in the mid-ocean ridge hydrothermal system

底图改编自美国国家海洋和大气管理局网站([http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/vent\\_chem/media/chemistry.html](http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/vent_chem/media/chemistry.html)),圆括号中从左到右依次标注的是热液系统各端元和产物的Os同位素组成特征及Os含量的平均值(单位为 $10^{-12}$ ),方括号中标注的是其可能的组成形态,数据出处见下文

(图1),现简述如下:

### 1.1 海水中的 Os

洋中脊热液系统中原始流体的成分是海水.从20世纪末开始对开阔大洋中 Os 的含量及其同位素组成特征进行直接测试起就存在着 Os 是保守元素还是非保守元素之争(Levasseur *et al.*, 1998; Woodhouse *et al.*, 1999).随着近年来分析测试方法的改进以及高精度仪器的使用,海水中 Os 的含量和同位素组成特征的分析结果变得更加精确可靠.最新的分析结果显示 Os 在开阔大洋的垂向水体中分布并不均匀,表层海水中 Os 的含量要比深层海水的值低(Chen and Sharma, 2009),随着深度的增加,Os 的含量逐步升高,但在中上层位中可能再次出现低值(Woodhouse *et al.*, 1999; Chen and Sharma, 2009),深层海水的 Os 含量多在  $6 \times 10^{-15} \sim 14 \times 10^{-15}$  的范围内(Levasseur, 1998; Woodhouse *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2009; Chen and Sharma, 2009).Os 的这种分布特征可能与海水的营养盐剖面有关(Woodhouse *et al.*, 1999; Chen and Sharma, 2009; Sharma, 2011).Os 同位素组成特征在深度剖面上同样表现出不一致性,表层海水的值要明显低于深层海水的值,深层海水的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  值多在 1.05~1.08 的范围内变化(Sharma *et al.*, 1997; Levasseur *et al.*, 1998; Woodhouse *et al.*, 1999; Chen and Sharma, 2009),表层海水的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值较低,可能与人类活动所造成的污染有关(Chen *et al.*, 2009; Chen and Sharma, 2009).

Os 在海水中可能存在多种化学形态,在高度氧化的开阔大洋环境中,Os 保持+8价态,也许主要以诸如  $\text{HOsO}_5^-$  或  $\text{H}_3\text{OsO}_6^-$  含氧阴离子的形态溶解在海水中,部分可能以还原性惰性有机态的形式存在.X射线吸收精细结构(XAFS)研究显示,在含 Os 的海水—沉积物体系物质中,与 Os 最相邻的原子是 O 而不是 Cl,从而表明 Os 与海水中最主要的阴离子之一的 Cl 之间可能没有必然的联系(Woodhouse *et al.*, 1999; Yamashita *et al.*, 2007; Chen and Sharma, 2009).Os 在富含有机质的海底和湾区等相对低氧的环境中可以被还原,从而更普遍地以难溶的+4或+3价态以及有机络合物的形式被吸附进入沉积物中(Yamashita *et al.*, 2007).

### 1.2 洋壳中的 Os

海水(及其后来演化形成的热液流体)在下渗进入洋壳的裂隙和上升返回海底表面的过程中,与洋

壳发生的相互作用会导致彼此的 Os 丰度及其同位素组成特征发生明显变化.对洋壳而言,与热液流体发生的蚀变反应不仅影响着地球上部圈层的演化进程,而且还是海水中溶解性 Os 的重要的源或汇(Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003).由于  $^{187}\text{Re}$  是放射性成因  $^{187}\text{Os}$  的母体同位素,且其相对摩尔丰度占自然界中 Re 的 62.6%(Berglund and Wierer, 2011),因此随着时间的累积,Re 的含量变化会在相当程度上改变洋壳  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  的比值.包括 Os 在内的铂族元素(PGE)在硫化物/硅酸盐中的分配系数非常高,其在自然界中除了最常见的自然金属元素态外,还呈吸附态、硫化物、金属互化物、硅酸盐类质同象以及以上各种形态的超显微形式等存在(Dill, 2010).在洋中脊玄武岩中,PGE 主要呈小球体或者颗粒间边缘态高度富集在微小的 Fe、Cu 和 Ni 硫化物相中(Roy-Barman *et al.*, 1998; Gannoun *et al.*, 2007).洋中脊玄武岩中的 Re、Os 丰度变化比较大,Re、Os 含量的低值可分别低至约  $2 \times 10^{-10}$  和  $2 \times 10^{-13}$ ,高值可分别达到  $3\,000 \times 10^{-12}$  和  $110 \times 10^{-12}$ ,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值为 0.126~0.335(Es-crig *et al.*, 2004, 2005; Gannoun *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2013).Peucker-Ehrenbrink *et al.* (2012)综合分析了阿曼蛇绿岩套和 DSDP/ODP 钻探岩心样品后,给出的洋壳 Re、Os 平均含量为  $736 \times 10^{-12}$  和  $45 \times 10^{-12}$ ,初始  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值为 0.146.

在热液流体与围岩发生相互作用的时候,洋壳中的 Os 和 Re 是得到补给还是遭受损失在很大程度上取决于反应时氧化还原环境的不同(Koide *et al.*, 1986; Colodner *et al.*, 1993; Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003; Reisberg *et al.*, 2008).在经历了与下渗流体的相互作用后,洋中脊玄武岩上部受热液作用影响程度较深的火山碎屑层段具有明显的“摄取 Os, 损失 Re”的特征(Reisberg *et al.*, 2008).此处 Os 含量增加的原因很可能是富 Os 的 Fe-Mn 羟基氧化物加入的缘故(Ravizza *et al.*, 2001; Baker and Jensen, 2004; Reisberg *et al.*, 2008),也有可能是来自于洋中脊扩张中心低温热液流体形成的富 Fe-Si 的热液沉淀物的清扫作用(Alt and Teagle, 2003; Rouxel *et al.*, 2003),因为此层段的渗透性较好且会经历很高程度的氧化性蚀变,而且这些矿物在离海水较近的洋壳上部层段中也是广泛存在的.而在洋壳的中下部火山碎屑层段中,岩体深处更倾向于还原性环境中的热液蚀变作用对于 Os 的

含量几乎没有什么影响(Reisberg *et al.*, 2008),因为在这种环境中生成的次生黄铁矿中的 Os 含量很低(Brügmann *et al.*, 1998; Stein *et al.*, 1998). Re 与 Os 不同,不易被 Fe-Mn 羟基氧化物所吸附,因此,洋壳上部火山碎屑层段中 Re 的损失除了岩浆的脱气作用外(Lassiter, 2003),氧化性蚀变过程中 Re 以  $\text{ReO}_4^-$  阴离子溶解态的形式被释放进入海水中也是非常重要的因素,因为 Re 在氧化性条件下具有很高的溶解度,但在还原性环境中则变得很稳定(Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003; Yamashita *et al.*, 2007; Reisberg *et al.*, 2008),所以 Re 在中下部火山碎屑层段中的损失程度要比上部的低很多,且由于在此区域中富含 Re 的还原性次生黄铁矿的大量出现(Roy-Barman and Allègre, 1994; Brügmann *et al.*, 1998; Ravizza *et al.*, 2001),使得在中下部火山碎屑层段中对 Re 的补给可能超过 Re 的损失(Reisberg *et al.*, 2008).

对于洋壳上部受热液作用影响程度相对较浅的枕状熔岩层段而言,虽然 Os 的含量比处于临近区域的上部火山碎屑层段的低,但相比于中下部枕状熔岩层段,其赋存的 Os 的数量明显高的多(Reisberg *et al.*, 2008). 因为洋中脊玄武岩中 Os 的丰度并非主要受控于硅酸盐的结晶作用,而是受控于硫化物和其他副矿物的熔离作用(Burton *et al.*, 2002; Gannoun, 2004),在岩浆分异过程中 Os 的相溶性行为导致了这些微量矿物大部分通过存在于包裹体内或与分馏的主要硅酸盐矿物共沉淀的形式迁移出来,因此 Os 在枕状熔岩不同层段中含量的差异更可能主要反映的是诸如岩浆分异作用、部分熔融程度或是物源成分特征的差异,而非热液蚀变的贡献(Reisberg *et al.*, 2008). Re 在所有枕状熔岩层段中的含量都要比火山碎屑层段中的含量高,同时也比典型新鲜洋中脊玄武岩的含量高,这可能也是得益于富集 Re 的次生黄铁矿的存在(Reisberg *et al.*, 2008).

不管是在洋壳的枕状熔岩层段还是火山碎屑层段中, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值都随着深度的增加而变大,这代表了洋壳深部区域对 Re 的吸收(Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003; Reisberg *et al.*, 2008). 同时,处于同一深度段内的枕状熔岩层段的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值要明显高过于火山碎屑层段的值,这与前者中较高的 Re/Os 比值相一致,而通过年龄推算得到的洋壳各层段初始  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值的差异则主要归因于洋壳在经历了热液作用后 Re、Os 的

增加或者是损失的程度,而越接近海底表面,海水对围岩的 Os 同位素组成特征的影响越重(Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2003; Reisberg *et al.*, 2008).

虽然洋中脊热液系统的形成时间普遍不长,但不同区域洋脊扩张速率的不同,会造成孕育热液活动区围岩的年龄也有较大差异,同时,围岩性质和热源深度的不同也都是影响洋壳的 Os 含量和同位素组成特征的重要因素. 比如东太平洋海隆  $9^{\circ}50'N$  附近轴部岩浆房的最浅深度约为海底之下 1.5 km (Tolstoy *et al.*, 2008),而在慢速扩张的大西洋中脊 TAG 区域,其轴部岩浆房的最浅深度可能深达 4~7 km(German and Seyfried, 2014). 由于洋中脊玄武岩的热液蚀变无法提供足够的非放射性成因 Os 来平衡河水汇入海洋带来的放射性成因 Os,虽然天体尘埃也许是潜在的能给海洋提供更多非放射性成因 Os 的源泉,但其仍不足以平衡海洋的 Os 库存(Sharma *et al.*, 2007). 所以地幔来源的远比玄武岩的 Os 含量高且有着较低  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值的超镁铁质岩石,例如出露在洋中脊区域且发育诸如 Logachev 和 Rainbow 等热液区的橄榄岩和蛇纹岩的水岩反应很可能是海洋中非放射性成因 Os 的另一个重要来源(Cave *et al.*, 2003). 最终,以上所有因素的结合使得发育洋中脊热液系统的洋壳其 Os 丰度和同位素组成特征呈现出较大的差异性.

### 1.3 热液流体中的 Os

热液流体是海底之下热液作用的参与者,也是热液反应产物的接受者和运移的主要载体,在现代海底热液系统中具有非常重要的地位. Sharma *et al.* (2000, 2007) 对来自胡安德福卡洋脊段上的轴部高温流体、离轴低温流体以及弥散流进行的 Os 含量和 Os 同位素组成特征分析结果显示,所有 24 个样品的 Os 含量为  $1.2 \times 10^{-15} \sim 39.4 \times 10^{-15}$ ,其中大部分样品的 Os 含量与海水的值接近或者低于海水的值,这暗示了热液流体相对于海水并不富集 Os. 高温和低温热液流体在 Os 丰度上并没有明显的区别,但在 Os 同位素组成特征上则有较大的不同,高温热液流体的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值为 0.129~0.401,这表明其 Os 同位素组成特征几乎完全受控于围岩,在海底之下的反应区中初始热液流体(即海水)与围岩之间存在明显地 Os 元素交换现象(Sharma *et al.*, 2000, 2007). 离轴低温热液流体和弥散流的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值(0.43~1.04)比较接近,且都要比高温热液流体的值高的多,这表明它们可能是高温热液流体和下渗海水组分在近海底表面区域内

混合的结果(Sharma *et al.*, 2000, 2007).

Cl 离子是热液流体中最主要的阴离子,热液流体中大部分的阳离子以 Cl 的络合物的形式存在(German and Seyfried, 2014),虽然  $\text{OsCl}_6^{2-}$  也可能是海水中溶解态 Os 的一种形式(Koide *et al.*, 1991; Yamashita *et al.*, 2007),但研究表明热液流体中 Cl 与 Os 在丰度上不存在相关性,因此氯的络合物几乎不可能是热液流体中 Os 溶解度的主要控制因素(Sharma *et al.*, 2000).

当热液流体在高温的反应区形成后,因为热浮力的缘故会向上运移,在经历冷却传导或者与下渗海水混合反应后喷出海底.在这个过程中,会生成大量的还原性硫化物,例如在热液系统内部普遍存在的黄铁矿.虽然黄铁矿中并不富集 Os,但因其巨大的储量,使得热液流体通过蚀变作用从岩石的硫化物相中摄取出来的 Os 有可能因为黄铁矿的沉淀而又从流体中迁移出去(Brügmann *et al.*, 1998; Sharma *et al.*, 2000, 2007),从而影响热液流体中 Os 的含量和同位素组成特征.

#### 1.4 热液产物中的 Os

海底热液活动过程中形成的各种产物类型丰富,分布广泛,它们既可以生成在海底之下上千米的深处,也可以覆盖在海底表面形成各种巨大的堆积体.常见的热液产物包括硫化物烟囱体、块状网脉状硫化物丘体、低温弥散流成因的 Fe-Mn 羟基氧化物和硅酸盐、以及热液羽状流的细颗粒沉降物等.

**1.4.1 热液硫化物中的 Os** 热液成因硫化物中的 Os 含量普遍不高且变化范围较大,对用电视抓斗和拖网采集自东太平洋海隆、大西洋中脊、中印度洋脊、西南印度洋脊不同热液区的 37 个块状硫化物样品进行的分析表明 Os 含量主要位于  $1.7 \times 10^{-12} \sim 118.0 \times 10^{-12}$  之间,仅有一个来自烟囱体内部的样品其 Os 含量达到了  $3990 \times 10^{-12}$  (Ravizza *et al.*, 1996; Zeng *et al.*, 2014). 而 Brügmann *et al.* (1998) 所分析的 10 个样品则来自 ODP 158 航次在 TAG 热液丘体中钻取的岩心,这些硫化物样品的 Os 含量更低,为  $0.04 \times 10^{-12} \sim 4.20 \times 10^{-12}$ . 相比之下,所有以上样品的 Os 同位素组成值的变化范围不大,除了那个来自烟囱体内部的样品的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值低至 0.16 外,其余样品的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值为 0.44~1.21,剔除了样品中  $^{187}\text{Re}$  放射性衰变的影响后,这些样品的 Os 同位素组成值基本介于海水组分和洋中脊玄武岩组分端元之间,这表明样品中的 Os 主要来自以上两个端元组

分的混合,且可能更多地是来自于海水组分(Ravizza *et al.*, 1996; Brügmann *et al.*, 1998; Zeng *et al.*, 2014).

Os 在 TAG 热液系统的垂直剖面上似乎呈现出主要富集在顶部区域的特征,由于此区域主要由硫化物烟囱体及其塌陷产物以及热液羽状流的沉降物组成,受海水的影响明显,所以该区域中相对富集的 Os 可能是硫化物矿物在沉淀形成的过程中对溶解在海水中的 Os 的吸附或是共沉淀的结果,此外也可能与热液流体将早期形成的 Os 重新活化并将其向顶部运移有关(Brügmann *et al.*, 1998). TAG 丘体顶部硫化物样品具有与海水相似的 Os 同位素组成特征也印证了这一观点(Brügmann *et al.*, 1998). 在 TAG 热液系统的中下部,硫化物样品的 Os 含量相对变低,且 Os 同位素组成特征更倾向于洋中脊玄武岩组分(Brügmann *et al.*, 1998). 然而,Os 含量高达  $3.99 \times 10^{-9}$  的由拖网获取的硫化物烟囱体内部样品则与以上观点相左,其  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  值低达 0.16,这表明 Os 的富集机制可能还受到其他因素的制约,包括热液流体 Os 含量的不同、流体与硫化物样品之间的分配系数、样品形成区域的氧化还原环境的变化以及多期的热液蚀变作用等(Ravizza *et al.*, 1996; Zeng *et al.*, 2014).

虽然洋中脊区域发育的热液系统年龄一般较小,但是其较高的 Re/Os 比值也可能在短时间内给样品带来大量的放射性成因 Os,所以有关热液系统中 Re 含量和分布的信息也十分重要.在 TAG 热液系统中,钻探所取的硫化物样品的 Re 含量的变化范围为  $2.1 \times 10^{-9} \sim 72.0 \times 10^{-9}$ ,其分布特征也与 Os 截然相反,呈现出上部低下部高的特征(Brügmann *et al.*, 1998),而由电视抓斗取自全球不同热液区的硫化物样品的 Re 含量为  $0.1 \times 10^{-9} \sim 33.5 \times 10^{-9}$  (Zeng *et al.*, 2014),比 Os 的含量高 3~5 个数量级,这也与在东太平洋海隆 21°N 热液区由阿尔文号深潜器所取的硫化物样品的 Re/Os 比值相似(Roy-Barman and Allègre, 1994). Re 和 Os 一样,在热液丘体中的分布同样受到氧化还原环境的制约.虽然在海水中 Re 主要以高铼酸盐离子( $\text{ReO}_4^-$ )的形式稳定存在,但在热液系统内部还原性环境下的  $\text{H}_2\text{S}$  会将其还原成溶解性很差的 +4 价态(Brügmann *et al.*, 1998; Yamashita *et al.*, 2007). 而且,研究表明 Re 确实具有倾向于富集在还原性环境中的特征,所以在热液系统的较深处可能成为 Re 的汇聚场所(Brügmann *et al.*, 1998; Reisberg

*et al.*, 2008). 因此,样品中的较高的Re/Os 比值和分布特征的差异也是影响热液硫化物中 Os 的丰度变化和同位素组成特征的一大因素.

海底热液系统中常见的不同类型硫化物对 Os 和 Re 的富集程度也不一样,Zeng *et al.* (2014)的研究表明,黄铁矿和 Fe-Cu 硫化物集合体样品的 Os 和 Re 的平均含量(分别为  $17.76 \times 10^{-12}$  和  $11.46 \times 10^{-9}$ )以及  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  平均比值(11 980)通常比闪锌矿和富 Zn 硫化物矿物集合体样品的值(平均 Os、Re 含量分别为  $7.09 \times 10^{-12}$  和  $0.31 \times 10^{-9}$ ,平均  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  比值为 207)高. 这暗示了 Re 和 Os 更容易进入富含 Fe 和 Fe-Cu 的硫化物矿物相中(Zeng *et al.*, 2014),且可能主要以吸附态存在于矿物表面(Brügmann *et al.*, 1998; Woodhouse *et al.*, 1999; Yamashita *et al.*, 2007).

**1.4.2 热液沉积物中的 Os** 海底热液系统中的热液沉积物一般有两类来源,一类是来自热液羽流物质的沉降,另一类是来源于活动热液喷口附近块体物质的崩塌(Mills *et al.*, 1993; German and Seyfried, 2014). 因为从热液系统深部迁移到海底的溶解性物质一般只有一部分沉淀在近喷口区域,形成以块状硫化物为主的堆积体,而更多的物质通过浮力和非浮力羽状流扩散到了洋脊的周边甚至更远的地方,所以热液沉积物相对于热液硫化物而言分布更广且总量更大(German and Seyfried, 2014). Sharma *et al.* (2007)对胡安德福卡洋脊 Endeavour 段 Hulk 热液喷口上方 1.00 m 和 2.75 m 处的热液羽状流的研究发现,Os 含量与海水的值接近,分别为  $8.8 \times 10^{-15}$  和  $14.1 \times 10^{-15}$ ,Os 同位素组成特征也与海水的值一致, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值分别为 1.01 和 1.00,且 Woodhouse *et al.* (1999)对东太平洋海隆近喷口区域的热液羽状流的分析结果也与此一致,这表明热液羽状流虽然刚离开喷口区域,但海水已经主导着其 Os 含量及同位素组成特征. Ravizza and McMurtry (1993)对东太平洋海隆和临近的 Bauer 海盆的 8 个表层含金属沉积物进行的分析显示 Os 含量位于  $129 \times 10^{-12} \sim 553 \times 10^{-12}$  之间,所有样品的 Os 同位素组成特征与海水的值几乎一样,从而推断这些沉积物中的 Os 基本都是水生成因的. 之后,Ravizza *et al.*, (1996)又对阿尔文号深潜器用插管取心的方式采集自围岩为玄武岩的大西洋中脊 TAG 热液区的热液沉积物样品进行了分析,这段沉积物由上部热液硫化物物质崩塌后的碎屑堆积和下部热液羽状流的沉降物质组成(German *et al.*,

1993),相比于下部物质  $197 \times 10^{-12} \sim 277 \times 10^{-12}$  的 Os 含量和 1.038~1.053 的接近海水的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值,上部物质的 Os 含量更高,为  $404 \times 10^{-12} \sim 509 \times 10^{-12}$ ,Os 同位素组成值的变化范围大,为 0.579~1.055. 在剔除了远洋正常沉积的钙质和硅质物质的影响后,沉积岩心柱上部物质更高的 Os 含量和变化范围更广的 Os 同位素组成特征是硫化物物质本身、及其形成后的氧化作用和堆积区海水的渗入共同作用的结果(Ravizza *et al.*, 1996). 而下部的羽状流沉降物质虽然离活动高温热液喷口仅约 100 m,但其  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值依旧没有明显受到洋壳组分的影响,反而一致性地表现出了近似于海水的 Os 同位素组成特征(Ravizza *et al.*, 1996).

Cave *et al.* (2003)对围岩为超基性岩的 Rainbow 热液区获取的柱状热液沉积物样品进行了研究,这些样品的热液组分基本来自热液羽状流物质的沉降,因为离尚在活动的热液喷口较远(2~25 km),所以样品中碳酸盐的含量基本位于 80%~90%之间(Cave *et al.*, 2002). 即便如此,样品中的 Os 含量( $(67 \sim 544) \times 10^{-12}$ )也远比正常远洋沉积物和平均洋壳的 Os 含量高得多(Koide *et al.*, 1986; Cave *et al.*, 2003; Peucker-Ehrenbrink *et al.*, 2012). 样品中 Os 的埋藏通量是背景值的 6~9 倍,这说明样品中约 85%~90%的 Os 都来自热液清扫作用(Cave *et al.*, 2003). 样品的 Os 同位素组成特征与海水相似,且离活动喷口较近的样品的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值比较远的样品略低,以上这些证据可能暗示了围岩为超基性岩的热液系统相对于发育在玄武岩中的热液系统而言更富集 Os (Cave *et al.*, 2003).

## 2 洋中脊热液系统中 Os 循环的控制因素

洋中脊热液系统在固体地球和海洋的 Os 循环之间扮演了重要的角色. 在海底热液循环过程中,Os 在海水与洋壳之间的化学和同位素的交换方向和交换程度取决于温度和渗透性的不同,这在热液系统的深度方向上尤其明显. 在温度较低、渗透性较好的浅部离轴下渗区,海水(及其被改造后的热液流体)对围岩中的 Os 的摄取能力较弱,而围岩却可能因为富 Os 的含 Fe、Mn、Si 羟基氧化物的沉淀而使其 Os 含量得到增加(Ravizza *et al.*, 2001; Alt and

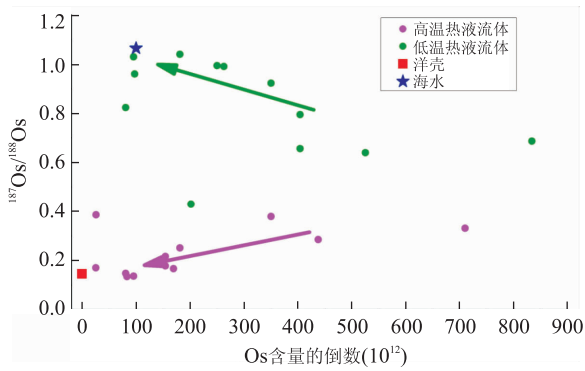


图2 高温和低温热液流体的 Os 含量的倒数与 Os 同位素组成之间的关系

Fig. 2 Os contents versus  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  plots for the high temperature and low temperature fluids

高温和低温热液流体数据引自 Sharma *et al.* (2000, 2007); 海水的的数据引自 Levasseur (1998)、Woodhouse *et al.* (1999)、Chen and Sharma (2009); 洋壳的数据引自 Peucker-Ehrenbrink *et al.* (2012)

Teagle, 2003; Rouxel *et al.*, 2003; Baker and Jensen, 2004; Reisberg *et al.*, 2008). 从图2中可以看出, 绝大部分低温热液流体的 Os 含量比海水的值低, 即使考虑到低温热液流体可能是由高温热液流体被下渗冷海水稀释而成的, 而不仅仅只是传导性加热的结果, 但因为大部分高温热液流体的 Os 含量也比海水的值低, 所以依旧可以表明水岩反应过程中流体内的 Os 会遭受损失. 低温热液蚀变过程中流体内的 Os 迁移出去的机制尚不清楚, 但由于 Os 与氧化物的表面具有较高的亲和力 (Yamashita *et al.*, 2007), 因此低温水岩蚀变过程中含 Fe、Mn、Si 羟基氧化物的形成对流体内的 Os 的清扫作用可能具有重要意义. Os 同位素在围岩与流体之间的交换作用可能也较微弱, 这体现在低温热液流体的 Os 同位素组成特征主要还是受海水的控制.

在温度较高且处于还原性环境的深部反应区, 由于大部分涉及矿物和流体的反应其温度越高反应速率越快 (Seewald and Seyfried, 1990; Seyfried and Shanks, 2004; Pester *et al.*, 2011), 所以此区域的水岩反应较为剧烈. 高温热液流体将会将席状岩墙杂岩体的基底部位或是靠近基底部位的岩石中的 Os 摄取出来, 从而使自身的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值大幅降低. 但高温热液流体的 Os 含量相对于海水并没有显著增加, 相反大部分样品的 Os 含量比海水的值低. 高温和低温热液流体随着 Os 含量的升高, 其  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值分别趋向于洋壳端员和海水端员 (图2), 这反映了高低温热液流体 Os 含量的控制因素之间的差异. 高温热液流体的  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值明

显比低温热液流体的值低, 但 Os 含量同样没有优势, 这表明高温热液流体内的 Os 同样存在向外迁移的情况, 甚至比低温热液流体中的迁移程度更高. Os 从高温热液流体中迁移出去的机制和途径现在同样不清楚. Sharma *et al.* (2000) 猜测 Os 从高温热液流体中迁移出去是通过流体从反应区到海底表面的上升过程中硫化物的析出沉淀来实现的. 虽然海底之下赋存着的规模巨大且 Os 含量比热液流体高几个数量级的硫化物矿层 (Humphris *et al.*, 1995; Zierenberg *et al.*, 1998), 可以让我们做出以上推断. 然而, 胡安德富洋脊 Baby Bare 热液区的低温热液流体样品中溶解性硫酸盐的含量约为 17 mmol/kg, 而硫化物的含量极低, 这暗示了硫化物的沉淀可能不是 Os 从热液流体中迁移出来的唯一机制 (Sharma *et al.*, 2007). 相分离作用是制约热液流体中许多金属元素丰度的重要因素, 因为大部分金属离子在高温流体中是以氯络合物的形态迁移的 (Helgeson *et al.*, 1981; Tievy, 2007; German and Seyfried, 2014). 但对于 Os 而言则可能是个例外, 虽然目前并不清楚热液流体中 Os 的物质组成形态, 但研究表明热液流体中 Os 和 Cl 的含量之间不存在相关性 (Sharma *et al.*, 2000), 所以相分离作用造成的低氯或高氯热液流体对于 Os 的迁移可能影响甚微. Yamashita *et al.* (2007) 通过实验发现海水中的溶解性 +8 价态 Os 难以被 Fe、Mn、Si 的氧化物所吸附, 但当其发生还原反应后, 则比较容易从海水中迁移出来. 这说明还原性环境对于热液流体中 Os 的析出具有重要意义. 此外, 由于低价态的 Os 比 +8 价态 Os 溶解度低得多 (Yamashita *et al.*, 2007), 所以深部反应区中的 Os 也可能因为溶解能力的变化而从流体中释放出来.

当热液流体达到最高温度后, 由于其相对于冰冷的海水极具浮力, 因此会快速上涌返回海底. 在上涌的过程中, 随着传导性冷却以及与下渗海水的混合, Os 会因为硫化物的逐步析出而从热液流体中被清扫出来. 热液流体喷出海底表面后, 与冷海水的混合而造成的温度骤降和氧化还原环境等巨变会迅速导致硫化物的大规模沉淀堆积. 热液系统不同深度硫化物中的 Os 含量和同位素组成由此具有不同的特征 (图3), 硫化物堆积体的顶部区域相对于底部区域而言会富集 Os, 同时, Os 同位素组成值也比底部区域的值高. 以上现象的出现可能是以下两种情况共同作用的结果: (1) 海水中的 Os 含量比热液流体的含量高, 所以表层硫化物从海水中清扫出来的

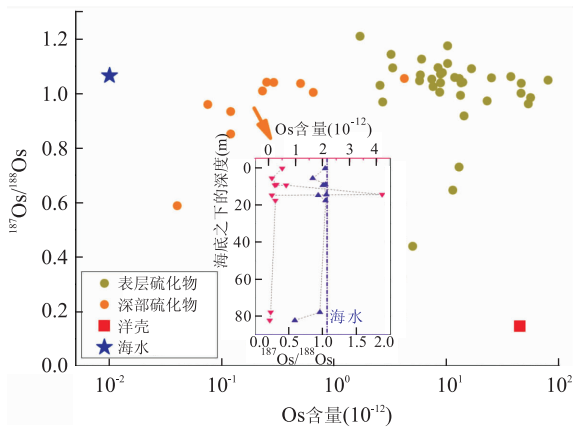


图 3 热液硫化物的 Os 含量与 Os 同位素组成之间的关系  
Fig. 3 Os concentrations versus  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  plots for the hydrothermal massive sulfide

表层硫化物数据引自 Ravizza *et al.* (1996)、Zeng *et al.* (2014); 深部硫化物数据引自 Brüggmann *et al.* (1998); 海水的的海水数据引自 Levasseur (1998)、Woodhouse *et al.* (1999)、Chen and Sharma (2009); 洋壳的数据引自 Peucker-Ehrenbrink *et al.* (2012)

Os 含量也高,因此其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值也高;(2)Os 的活性比较高,早期形成的硫化物中的 Os 会被上涌的流体携带而沉淀在浅表层. 在剔除了 $^{187}\text{Re}$  衰变所造成的影响后,硫化物的 Os 同位素组成基本位于海水和热液流体端元之间,表明硫化物中的 Os 基本是这两者混合的结果. 此外,从图 3 中可以明显看出,通过电视抓斗、拖网等工具从海底表面获取的硫化物样品的 Os 含量比通过钻探获取的深部硫化物样品的 Os 含量高得多. 受限于深部硫化物样品的采样数量较少且采样区域单一,海底之下硫化物与海底表面硫化物 Os 含量的巨大差异是特例还是普遍现象目前还不得而知,假如这是一种普遍现象,那么表明氧化还原环境对硫化物清扫 Os 的效果影响巨大,硫化物在氧化环境中对 Os 清扫的能力可能要比在还原性环境中强的多.

### 3 结语

Os 在洋中脊热液系统中的循环起始于海水的下渗,被加热后温度持续升高的海水与围岩中的 Os 会彼此发生交换,使得正在形成中的热液流体释放出其自身的放射性成因 Os 组分,得到源自洋壳的非放射性成因 Os 组分,从而降低其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值. 在这个过程中,上部围岩可能因为富 Os 的含 Fe、Mn、Si 羟基氧化物的沉淀而使其 Os 含量得到增加,下部围岩 Os 含量增加的幅度可能因为以黄

铁矿为代表的硫化物较弱的清扫能力而减低,而高温和低温热液流体的 Os 含量则普遍比海水低. 热液流体在从围岩中摄取出 Os 的同时,热液沉淀物的析出也会从热液流体中带走大量的 Os,热液流体中 Os 的此消彼长取决于温度、氧化还原环境以及溶解度等的不同. 当流体到达热液系统的深部,温度上升到最高值后,会因为浮力作用而开始快速上升返回海底表面,在海水与热液流体的混合过程中,近喷口区域会形成高耸的硫化物堆积体,而远离喷口区域的地方由于热液羽状流的漂移,会沉淀形成含金属沉积物. 从高温热液流体到低温热液流体乃至热液羽状流,海水组分所占的比重越来越大,这直接导致了不同类型热液产物的 Os 含量及同位素组成特征差别巨大. 由于富集铁羟基氧化物的含金属沉积物强大的清扫能力,使得其相对于热液硫化物而言更富集 Os. 热液硫化物中的 Os 同位素组成特征虽然更多地与海水接近,但依旧可以看出热液流体参与的迹象,且硫化物在热液系统浅部氧化环境中对 Os 清扫的能力可能要比在深部还原性环境中强的多,而含金属沉积物的 Os 同位素组成特征则基本受到海水的控制.

### References

- Alt, J. C., 1995. Subseafloor Processes in Mid-ocean Ridge Hydrothermal Systems. In: Humphris S. E., Zierenberg R. A., Mullineaux L. S., eds., *Geophysical Monograph Series 91, Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. American Geophysical Union, Washington D. C., 85–114. doi:10.1029/GM091p0085
- Alt, J. C., Teagle, D. A. H., 2003. Hydrothermal Alteration of Upper Oceanic Crust Formed at a Fast-Spreading Ridge: Mineral, Chemical, and Isotopic Evidence from ODP Site 801. *Chemical Geology*, 201 (3–4): 191–211. doi:10.1016/s0009-2541(03)00201-8
- Baioumy, H. M., Eglinton, L. B., Peucker-Ehrenbrink, B., 2011. Rhenium-Osmium Isotope and Platinum Group Element Systematics of Marine Vs. Non-Marine Organic-Rich Sediments and Coals from Egypt. *Chemical Geology*, 285 (1–4): 70–81. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.026
- Baker, J. A., Jensen, K. K., 2004. Coupled  $^{186}\text{Os}$ – $^{187}\text{Os}$  Enrichments in the Earth's Mantle-Core-mantle Interaction or Recycling of Ferromanganese Crusts and Nodules? *Earth and Planetary Science Letters*, 220 (3–4): 277–286. doi:10.1016/s0012-821x(04)00059-7



- Berglund, M., Wieser, M. E., 2011. Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83 (2): 397–410. doi: 10.1351/pac-rep-10-06-02
- Brüggemann, G. E., Birck, J. L., Herzig, P. M., et al., 1998. Os Isotopic Composition and Os and Re Distribution in the Active Mound of the TAG Hydrothermal System, Mid-Atlantic Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 92–100. doi: 10.2973/odp.proc.sr.158.209.1998
- Burton, K. W., Gannoun, A., Birck, J. L., et al., 2002. The Compatibility of Rhenium and Osmium in Natural Olivine and their Behaviour during Mantle Melting and Basalt Genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 198 (1–2): 63–76. doi: 10.1016/S0012-821X(02)00518-6
- Cave, R. R., German, C. R., Thomson, J., et al., 2002. Fluxes to Sediments Underlying the Rainbow Hydrothermal Plume at 36° 14' N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (11): 1905–1923. doi: 10.1016/S0016-7037(02)00823-2
- Cave, R. R., Ravizza, G. E., German, C. R., et al., 2003. Deposition of Osmium and other Platinum-Group Elements beneath the Ultramafic-Hosted Rainbow Hydrothermal Plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 210 (1–2): 65–79. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00135-3
- Chen, C., Sedwick, P. N., Sharma, M., 2009. Anthropogenic Osmium in Rain and Snow Reveals Global-Scale Atmospheric Contamination. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (19): 7724–7728. doi: 10.1073/pnas.0811803106
- Chen, C., Sharma, M., 2009. High Precision and High Sensitivity Measurements of Osmium in Seawater. *Analytical Chemistry*, 81 (13): 5400–5406. doi: 10.1021/ac900600e
- Colodner, D., Sachs, J., Ravizza, G., et al., 1993. The Geochemical Cycle of Rhenium; A Reconnaissance. *Earth and Planetary Science Letters*, 117 (1–2): 205–221. doi: 10.1016/0012-821X(93)90127-U
- Dill, H. G., 2010. The “Chessboard” Classification Scheme of Mineral Deposits; Mineralogy and Geology from Aluminium to Zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100 (1–4): 1–420. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.10.011
- Escrig, S., Capmas, F., Dupré, B., et al., 2004. Osmium Isotopic Constraints on the Nature of the DUPAL Anomaly from Indian Mid-Ocean-Ridge Basalts. *Nature*, 431 (7004): 59–63. doi: 10.1038/nature02904
- Escrig, S., Schiano, P., Schilling, J. G., et al., 2005. Rhenium-Osmium Isotope Systematics in MORB from the Southern Mid-Atlantic Ridge (40°–50° S). *Earth and Planetary Science Letters*, 235 (3–4): 528–548. doi: 10.1016/j.epsl.2005.04.035
- Gannoun, A., 2004. Osmium Isotope Heterogeneity in the Constituent Phases of Mid-Ocean Ridge Basalts. *Science*, 303 (5654): 70–72. doi: 10.1126/science.1090266
- Gannoun, A., Burton, K. W., Parkinson, I. J., et al., 2007. The Scale and Origin of the Osmium Isotope Variations in Mid-Ocean Ridge Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 259 (3–4): 541–556. doi: 10.1016/j.epsl.2007.05.014
- Georg, R. B., West, A. J., Vance, D., et al., 2013. Is the Marine Osmium Isotope Record a Probe for CO<sub>2</sub> Release from Sedimentary Rocks? *Earth and Planetary Science Letters*, 367: 28–38. doi: 10.1016/j.epsl.2013.02.018
- German, C. R., Higgs, N. C., Thomson, J., et al., 1993. A Geochemical Study of Metalliferous Sediment from the TAG Hydrothermal Mound, 26° 08' N, Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 98 (B6): 9683. doi: 10.1029/92JB01705
- German, C. R., Seyfried, W. E., 2014. Hydrothermal Processes. In: Holland, H., Turekian, K., eds., *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, 191–233. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00607-0
- Hannington, M., Jamieson, J., Monecke, T., et al., 2011. The Abundance of Seafloor Massive Sulfide Deposits. *Geology*, 39 (12): 1155–1158. doi: 10.1130/G32468.1
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., Flowers, G. C., 1981. Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures; IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 600 °C and 5 kBar. *American Journal of Science*, 281: 1249–1516. doi: 10.2475/ajsc.281.10.1249
- Humphris, S. E., Herzig, P. M., Miller, D. J., et al., 1995. The Internal Structure of an Active Sea-Floor Massive Sulphide Deposit. *Nature*, 377 (6551): 713–716. doi: 10.1038/377713a0
- Koide, M., Hodge, V. F., Yang, J. S., et al., 1986. Some Comparative Marine Chemistries of Rhenium, Gold, Silver and Molybdenum. *Applied Geochemistry*, 1 (6): 705–714. doi: 10.1016/0883-2927(86)90092-2
- Koide, M., Goldberg, E. D., Niemyer, S., et al., 1991. Osmium in Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (6): 1641–1648. doi: 10.1016/0016-7037(91)90135-r

- Lassiter, J. C., 2003. Rhenium Volatility in Subaerial Lavas: Constraints from Subaerial and Submarine Portions of the HSDP-2 Mauna Kea Drillcore. *Earth and Planetary Science Letters*, 214 (1–2): 311–325. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00385-6
- Levasseur, S., 1998. Direct Measurement of Femtomoles of Osmium and the  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  Ratio in Seawater. *Science*, 282(5387): 272–274. doi: 10.1126/science.282.5387.272
- Li, J., Sun, Z. L., Huang, W., et al., 2014. Modern Seafloor Hydrothermal Processes and Mineralization. *Earth Science*, 39(3): 312–324 (in Chinese with English abstract).
- Mills, R., Elderfield, H., Thomson, J., 1993. A Dual Origin for the Hydrothermal Component in a Metalliferous Sediment Core from the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 98 (B6): 9671. doi: 10.1029/92jb01414
- Pester, N. J., Rough, M., Ding, K., et al., 2011. A New Fe/Mn Geothermometer for Hydrothermal Systems; Implications for High-Salinity Fluids at 13°N on the East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(24): 7881–7892. doi: 10.1016/j.gca.2011.08.043
- Peucker-Ehrenbrink, B., Ravizza, G., 2000. The Marine Osmium Isotope Record. *Terra Nova*, 12(5): 205–219. doi: 10.1046/j.1365-3121.2000.00295.x
- Peucker-Ehrenbrink, B., Bach, W., Hart, S. R., et al., 2003. Rhenium-Osmium Isotope Systematics and Platinum Group Element Concentrations in Oceanic Crust from DSDP/ODP Sites 504 and 417/418. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4 (7): 253. doi: 10.1029/2002gc000414
- Peucker-Ehrenbrink, B., Ravizza, G., 2012. Osmium Isotope Stratigraphy. In: Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M. D., eds., *The Geologic Time Scale*. Elsevier, Boston, 145–166. doi: 10.1016/B978-0-444-59425-9.00008-1
- Peucker-Ehrenbrink, B., Hanghoj, K., Atwood, T., et al., 2012. Rhenium-Osmium Isotope Systematics and Platinum Group Element Concentrations in Oceanic Crust. *Geology*, 40(3): 199–202. doi: 10.1130/g32431.1
- Ravizza, G., McMurtry, G. M., 1993. Osmium Isotopic Variations in Metalliferous Sediments from the East Pacific Rise and the Bauer Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(17): 4301–4310. doi: 10.1016/0016-7037(93)90324-p
- Ravizza, G., Martin, C. E., German, C. R., et al., 1996. Os Isotopes as Tracers in Seafloor Hydrothermal Systems; Metalliferous Deposits from the TAG Hydrothermal Area, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1–4): 105–119. doi: 10.1016/0012-821X(95)00216-y
- Ravizza, G., Blusztajn, J., Prichard, H. M., 2001. Re-Os Systematics and Platinum-Group Element Distribution in Metalliferous Sediments from the Troodos Ophiolite. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(3–4): 369–381. doi: 10.1016/S0012-821X(01)00337-5
- Reisberg, L., Rouxel, O., Ludden, J., et al., 2008. Re-Os Results from ODP Site 801: Evidence for Extensive Re Uptake during Alteration of Oceanic Crust. *Chemical Geology*, 248(3–4): 256–271. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.07.013
- Rona, P. A., Scott, S. D., 1993. A Special Issue on Sea-Floor Hydrothermal Mineralization; New Perspectives; Preface. *Economic Geology*, 88(8): 1935–1976. doi: 10.2113/gsecongeo.88.8.1935
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., et al., 2003. Iron Isotope Fractionation during Oceanic Crust Alteration. *Chemical Geology*, 202: 155–182. doi: 10.1016/j.chemgeo.2003.08.011
- Roy-Barman, M., Allègre, C. J., 1994.  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  Ratios of Mid-ocean Ridge Basalts and Abyssal Peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 5043–5054. doi: 10.1016/0016-7037(94)90230-5
- Roy-Barman, M., Wasserburg, G. J., Papanastassiou, D. A., et al., 1998. Osmium Isotopic Compositions and Re-Os Concentrations in Sulfide Globules from Basaltic Glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 154(1–4): 331–347. doi: 10.1016/S0012-821X(97)00180-5
- Seewald, J. S., Seyfried, W. E., 1990. The Effect of Temperature on Metal Mobility in Subseafloor Hydrothermal Systems; Constraints from Basalt Alteration Experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, 101(2–4): 388–403. doi: 10.1016/0012-821X(90)90168-w
- Seyfried, W. E., Shanks, W. C., 2004. Alteration and Mass Transport in Mid-ocean Ridge Hydrothermal Systems; Controls on the Chemical and Isotopic Evolution of High-temperature Crustal Fluids. In: Davis, E. E., Elderfield, H., eds., *The Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere*. Cambridge University Press, Cambridge, 451–494.
- Sharma, M., Papanastassiou, D. A., Wasserburg, G. J., 1997. The Concentration and Isotopic Composition of Osmium in the Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3287–3299. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00210-x

- Sharma, M., Wasserburg, G. J., Hofmann, A. W., et al., 2000. Osmium Isotopes in Hydrothermal Fluids from the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 179(1): 139—152. doi: 10.1016/S0012-821X(00)00099-6
- Sharma, M., Rosenberg, E. J., Butterfield, D. A., 2007. Search for the Proverbial Mantle Osmium Sources to the Oceans; Hydrothermal Alteration of Mid-Ocean Ridge Basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(19): 4655—4667. doi: 10.1016/j.gca.2007.06.062
- Sharma, M., 2011. Applications of Osmium and Iridium as Biogeochemical Tracers in the Environment. In: Baskaran, M., Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry. Springer, Berlin, 205—227. doi: 10.1007/978-3-642-10637-8\_11
- Stein, H. J., Sundblad, K., Markey, R. J., et al., 1998. Re-Os Ages for Archean Molybdenite and Pyrite, Kuittila-Kivisuo, Finland and Proterozoic Molybdenite, Kabeliai, Lithuania; Testing the Chronometer in a Metamorphic and Metasomatic Setting. *Mineralium Deposita*, 33(4): 329—345. doi: 10.1007/s001260050153
- Tivey, M., 2007. Generation of Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Associated Mineral Deposits. *Oceanography*, 20(1): 50—65. doi: 10.5670/oceanog.2007.80
- Tolstoy, M., Waldhauser, F., Bohnenstiehl, D. R., et al., 2008. Seismic Identification of Along-Axis Hydrothermal Flow on the East Pacific Rise. *Nature*, 451(7175): 181—184. doi: 10.1038/nature06424
- Woodhouse, O. B., Ravizza, G., Falkner, K. K., et al., 1999. Osmium in Seawater; Vertical Profiles of Concentration and Isotopic Composition in the Eastern Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 173(3): 223—233. doi: 10.1016/S0012-821X(99)00233-2
- Yamashita, Y., Takahashi, Y., Haba, H., et al., 2007. Comparison of Reductive Accumulation of Re and Os in Seawater-sediment Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14): 3458—3475. doi: 10.1016/j.gca.2007.05.003
- Yang, A. Y., Zhao, T. P., Zhou, M. F., et al., 2013. Os Isotopic Compositions of MORBs from the Ultra-Slow Spreading Southwest Indian Ridge; Constraints on the Assimilation and Fractional Crystallization (AFC) Processes. *Lithos*, 179: 28—35. doi: 10.1016/j.lithos.2013.07.020
- Zeng, Z. G., Chen, S., Selby, D., et al., 2014. Rhenium-osmium Abundance and Isotopic Compositions of Massive Sulfides from Modern Deep-Sea Hydrothermal Systems; Implications for Vent Associated Ore Forming Processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 396: 223—234. doi: 10.1016/j.epsl.2014.04.017
- Zierenberg, R. A., Fouquet, Y., Miller, D. J., et al., 1998. The Deep Structure of a Sea-floor Hydrothermal Deposit. *Nature*, 392: 485—488. doi: 10.1038/33126

#### 附中文参考文献

- 李军, 孙治雷, 黄威, 等, 2014. 现代海底热液过程及成矿. *地球科学*, 39(3): 312—324.