

中太平洋和中国南海富钴结壳稀土元素地球化学

陈守余¹, 张海生², 赵鹏大¹

(1 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074; 2 国家海洋局 第二海洋研究所, 杭州 310012)

摘要:对中太平洋海山和中国南沙海盆富钴结壳中稀土元素的含量、分布特征、配分模式分析结果表明:富钴结壳中稀土元素含量非常高,总量为 $1\ 380 \times 10^{-6} \sim 2\ 360 \times 10^{-6}$,约为正常深海沉积物和海水中稀土元素含量的10~100倍,与大陆地壳丰度相比Ce最为富集;中太平洋海山区和中国南沙海盆富钴结壳中的稀土元素配分模式与其他海域基本相同,属轻稀土元素富集、重稀土元素亏损型;Ce元素含量和轻重稀土元素的比值沿生长方向逐渐降低,底层比顶层高出近一倍;不同海域富钴结壳中稀土元素的含量变化较大,夏威夷群岛富钴结壳中的稀土元素总量最高,中太平洋海山区中等,中国南沙海盆偏低。

关键词:富钴结壳;稀土元素;中太平洋;南沙海盆

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

文章编号:0256-1492(2006)04-0045-06

广泛分布于各大洋海山、洋脊和大洋台地上的富钴结壳是大洋底的一种重要的非传统(新型)矿产资源。由于在富钴结壳中富含Co、Ni、Mn、Cu、Pb、Zn、Pt、稀土等有工业价值的元素,潜在资源量大,经济价值高。与多金属结核相比产出部位浅,开发利用时对生态环境的影响相对较小。自20世纪80年代以来,其一直是世界海洋矿产资源研究、开发探讨的热点。

近年来,国内外许多专家学者对太平洋富钴结壳研究认为,稀土元素是结壳的重要组分^[1],它在结壳中的含量、分布及其配分模式与结壳的物质来源、沉积环境有着密切的关系。因此,对富钴结壳中稀土元素分布特征的研究,可为结壳的成因、分布特征以及沉积环境研究提供地球化学证据,对大洋矿产资源成因研究有重要的科学意义。同时,富钴结壳的沉积过程记载着古气候变化的重要信息,也是研究长时间尺度全球变化的理想“化石”^[2-3]。本文对中太平洋海山区和中国南沙海盆富钴结壳样品中的稀土元素分布特征进行初步研究。

1 地质概况

中太平洋海山区位于中太平洋海山断裂带以北,皇帝海岭之南夏威夷海山群和马绍尔群岛之间的国际海域,地处 $17^{\circ} \sim 23^{\circ} \text{N}$ 和 $170^{\circ} \text{W} \sim 170^{\circ} \text{E}$ 范

围内,所研究的样本取自于CA、CB和CJ三座海山区,中国南海样本取自于中国南沙海盆(图1)。中太平洋海山链呈近EW向分布,绵延3000 km以上,海山顶面最浅水深800~1800 m,深海盆地水深近6000 m,是太平洋富钴结壳的主要分布区。该区存在大量的火山岛链、海山和海底高原,反映了该区历史上强烈的火山作用和复杂的演化历史。岩石类型主要为碱性玄武岩和拉斑玄武岩(属板内型),玄武岩基底之上覆盖有中、晚白垩纪的浅水碳酸盐及古新世至现代的深海沉积物。

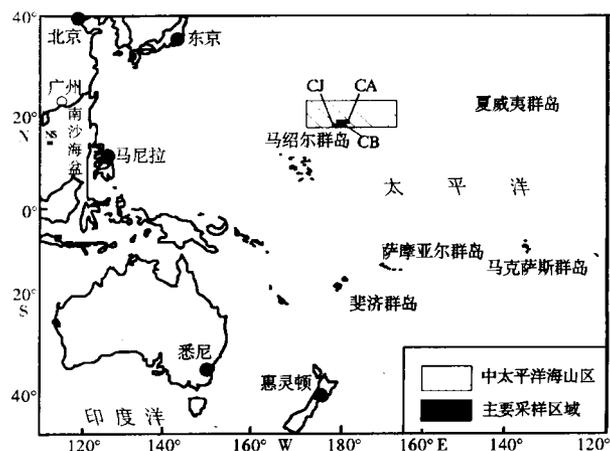


图1 中太平洋及中国南海富钴结壳取样位置
Fig. 1 Sampling location of Co-rich crust in the Mid-Pacific and South China Sea

结壳的产状各异,但主要呈板状、块状、层壳状。总体来看,结壳上表面较光滑,下表面粗糙(图2)。结壳呈层状生长,厚度变化较大,最厚的可达几十厘米,最薄的不超过1 mm。对于110 mm以上的结壳

基金项目:中国大洋矿产资源研究开发协会项目(DY95-08-06)

作者简介:陈守余(1956-),男,教授,博士,主要从事应用地球化学和矿产资源综合勘查评价及定量预测的教学与研究工作, E-mail: sychen@cug.edu.cn

收稿日期:2005-10-17;改回日期:2006-03-08. 周立君编辑

习惯上称之为结壳皮,而1 mm以下的结壳,称为铁锰薄膜。从工业利用的角度来看,只有厚度大于1 cm的结壳才有价值^[4-5]。与中太平洋海山区结壳相比,中国南沙海盆的结壳具壳状结核产状,薄而颜色偏浅,更为松软(图2d)。

2 样本制备与分析方法

将富钴结壳样品置于105℃烘箱中烘干12 h,称取样品50 mg于聚四氟乙烯溶样器中,加入几滴高纯水润湿样品,缓慢加入1.0 mL的高纯硝酸和3.0 mL的高纯氢氟酸摇匀。超声波助溶1 h后,置于电热板上加热蒸发至小体积,缓慢加入3.0 mL的高纯硝酸和1.0 mL的高纯氢氟酸,放入Bomb中,于190℃加热36 h。取出冷却,在电热板上于140℃将溶液蒸干至湿盐状,趁热加入3~5 mL(1:1)高纯盐酸,重新放入Bomb中,于140℃加热提取盐类12 h。取出冷却,将提取液用2%的硝酸稀释于聚酯瓶中,稀释为1:2 000,将上述溶液密闭保存,待上机测定。

采用POEMS(Plasma Optical Emission Mass Spectrometer) III型等离子体质谱仪,功率1 150 W,喷雾器流量0.90 L/min,辅助气流1.0 L/min,等离子气14 L/min。

用亚沸蒸馏装置制得高纯HNO₃、HCl试剂,E-pure制得18 mΩ高纯水。GSMS-1、GSMS-2海底沉积物和GSPN-3海底多金属结核样品作为标准参考物质,3个重复样和2个空白样作分析质量控制。

3 稀土元素地球化学特征

3.1 结壳 REEs 丰度

中太平洋富钴结壳中的稀土元素总量为(1 380~2 360)×10⁻⁶,平均为1 808×10⁻⁶,中国南沙海盆为(1 447~2 187)×10⁻⁶,平均为1 950×10⁻⁶,两者比较接近(表1),并以轻稀土富集为特征,∑LREE达到(1 340~2 231)×10⁻⁶,∑Ce/∑Y为8.41~17.24,其中Ce最为富集,与大陆地壳丰度相比浓集克拉克值达到18.70~38.77,其次为Pr、Nd、Sm、Tb、La、Ga元素的浓集克拉克值,为10~15,其他稀土元素的浓集克拉克值也都大于5。结壳中稀土元素含量比正常深海沉积物和海水中稀土元素含量高10~100倍。

3.2 稀土元素的配分模式

研究区富钴结壳稀土元素配分曲线总体上呈平行分布,配分模式基本一致(图3),共同的特征是球粒陨石(A G Herrman)标准化稀土元素配分曲线为轻稀土富集型,呈现出轻稀土元素正异常,Ce元素相当富集,与海底沉积物和海底玄武岩负Ce异常形成鲜明的对比;Eu元素显示亏损,形成负Eu异常。表明不同海山区控制稀土元素配分模式的因素是一致的。

3.3 不同壳层间的稀土元素含量变化

表2是中太平洋CB09不同层次微量元素的分析数据。由表可见,稀土元素在结壳的不同生长时代含量分布有一定的差别:

(1) Ce元素含量和轻重稀土元素比值(∑Ce/∑Y)沿生长方向明显地逐渐降低,在结壳的上层——年轻结壳层中含量最低,底层——老结壳层



图2 中太平洋和中国南海的富钴结壳结构

a. CA海山区CA06结壳样光片; b. CB海山区CB02、CB09结壳样光片; c. CJ01结壳样光片; d. 中国南沙盆地结壳

Fig. 2 Structure of Co-rich crust in the Mid-Pacific and South China Sea

a. Polished Section of CA06; b. Polished Section of CB02 and CB09; c. Polished Section of CJ01; d. South China Sea

表 1 中太平洋海山和中国南沙海盆富钴结壳稀土元素分布

Table 1 Rare earth element distribution of Co-rich crust in the Mid-Pacific and South China Sea $\times 10^{-6}$

样品	中太平洋海山区								中国南沙海盆				大陆地壳丰度
	CA02	CA04	CA06	CA09	CB02	CB09	CB12	CJ01	NS52	NS52-1	NS57-1	NS57-2	
La	265	201	292	177	273	253	316	224	260	152	189	215	18.00
Ce	994	815	1 628	1 027	923	1 385	1 165	786	1 358	967	1 414	1 526	42.00
Pr	60.1	38.4	51.6	33.2	58.9	52.8	58.0	49.8	56.6	34.2	42.3	47.9	5.00
Nd	255	165	209	143	254	216	250	220	243	145	177	205	20.00
Sm	56.8	35.2	41.0	30.6	56.8	46.3	52.9	49.2	60.8	36.7	44.5	50.0	3.90
Eu	12.9	8.22	9.15	6.97	12.7	10.4	12.2	11.5	13.4	7.99	9.60	10.7	1.20
Gd	61.2	40.6	53.2	37.2	60.7	50.7	61.9	52.9	67.3	38.5	49.5	54.7	3.60
Tb	9.11	6.11	6.90	5.29	9.37	7.04	9.00	8.07	9.84	5.66	6.68	7.62	0.56
Dy	37.1	27.7	26.7	36.2	41.8	28.6	37.2	40.2	39.7	25.2	29.2	30.2	3.50
Ho	7.70	6.09	5.84	8.31	8.86	5.93	8.55	8.59	8.55	5.24	5.86	6.11	0.76
Er	20.4	16.4	16.1	22.9	23.7	15.9	23.5	22.6	22.6	13.6	15.3	16.0	2.20
Tm	2.94	2.45	2.42	3.50	3.46	2.36	3.37	3.29	3.18	1.98	2.15	2.24	0.32
Yb	18.7	15.8	15.9	22.5	21.8	15.4	20.9	20.6	19.5	12.1	13.5	14.0	2.00
Lu	2.74	2.40	2.40	3.46	3.24	2.23	3.23	3.09	2.98	1.85	2.08	2.12	0.33
Σ LREE	1 644.6	1 262.9	2 230.7	1 416.7	1 578.7	1 963.0	1 854.5	1 340.3	1 991.7	1 342.6	1 876.7	2 053.9	90.1
Σ HREE	159.9	117.5	129.4	139.4	172.9	128.2	167.7	159.3	173.7	104.1	124.3	133.0	13.27
Σ Ce/ Σ Y	10.29	10.75	17.24	10.16	9.13	15.31	11.06	8.41	11.47	12.90	15.10	15.44	6.79
Σ REE	1 804.5	1 380.4	2 360.1	1 556.1	1 751.6	2 091.2	2 022.2	1 499.6	2 165.4	1 446.7	2 001.0	2 186.9	103.37

注:中太平洋海山区样品来源于国家海洋局第二海洋研究所;中国南海样品由中国科学院南海海洋研究所提供;样品测试单位:中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室;大陆地壳丰度数据依据 GERM,1998。

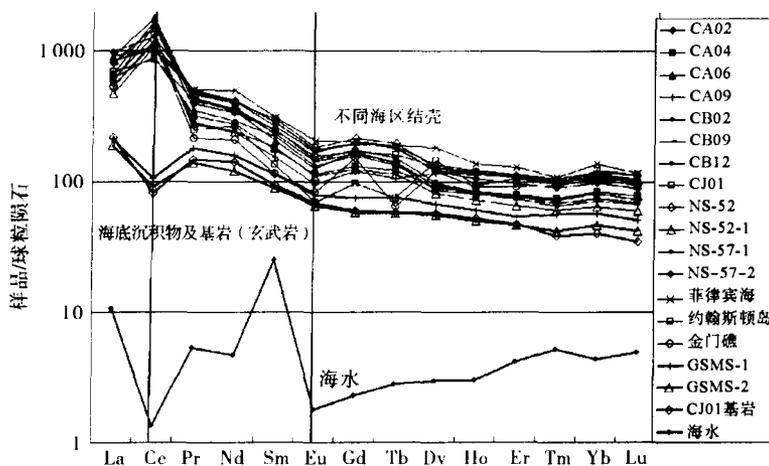


图 3 中太平洋和中国南沙海盆富钴结壳稀土元素配分模式

Fig. 3 Distributive pattern of rare earth element of Co-rich crust in the Mid-Pacific and South China Sea

中含量最高,自上而下(从新到老)Ce 元素依次从 $1 109 \times 10^{-6}$ 增加至 $2 134 \times 10^{-6}$, Σ Ce/ Σ Y 从 10.62 增加至 20.02,底层比顶层高出近一倍,Zn、V、Sr、Ba 元素与 Ce 具有一致的变化规律,而主成矿元素 Co 与 Ce 呈明显的负相关关系,Co 元素沿生长方向含量逐渐增加,在结壳的上层即年轻结壳层中含量最高,底层即老结壳层中含量最低,自下而

上(从老到新)依次从 $2 122 \times 10^{-6}$ 增加至 $4 307 \times 10^{-6}$,顶层比底层高出一倍。

(2) 除 Ce 元素外,其他稀土元素具有新、老壳层含量偏高,中间层偏低特征,并且 La 元素新、老壳层含量接近,其他稀土元素均为新壳层含量高,老壳层次之,中间层最低,Th、U、Sc、Y、Rb、Cs、Cr、Th 等微量元素也具有相同的特征。

表2 中太平洋CB海山区CB09号样品结壳分层的稀土与微量元素分布

Table 2 Layered rare earth element and trace element distribution of Co-rich crust in the CB

元素	Seamount of the Mid-Pacific				CB09 混合样
	顶层 (0~ 2 mm)	中上层 (12~ 14 mm)	中下层 (22~ 25 mm)	底层 (38~ 42 mm)	
Co	4 037	3 873	2 990	2 122	3 307
Ni	2 159	3 786	2 478	2 301	2 730
Cu	1 189	1 789	2 075	1 942	1 657
Pb	966	569	962	1 300	846
Zn	456	486	505	555	499
Sr	1 141	1 175	1 468	1 504	1 228
Ba	1 384	1 573	2 487	3 003	1 930
Zr	427	811	1 209	810	897
Hf	5.92	8.86	13.7	8.56	10.3
Nb	49.3	64.4	73.1	59.6	56.5
Ta	0.58	0.91	1.11	0.97	0.81
Th	30.2	6.84	15.8	16.0	18.4
U	10.8	8.07	8.65	7.78	8.48
Sc	9.60	7.84	14.8	15.8	12.1
Y	165	121	118	209	154
Rb	8.58	14.0	6.02	25.2	8.69
Cs	0.58	0.19	0.20	0.48	0.56
Be	5.35	4.79	11.4	12.1	6.94
Ga	8.78	9.12	13.2	13.0	11.0
Cr	12.1	8.70	11.8	12.6	13.9
V	423	443	613	631	476
La	278	200	235	279	253
Ce	1 109	1 148	1 611	2 134	1 385
Pr	62.2	44.2	47.4	51.8	52.8
Nd	264	181	188	215	216
Sm	59.1	40.3	38.9	42.9	46.3
Eu	13.6	9.14	8.75	10.1	10.4
Gd	62.6	44.8	47.4	57.3	50.7
Tb	9.57	6.36	5.91	7.15	7.04
Dy	39.7	23.7	23.3	25.1	28.6
Ho	8.33	5.00	4.88	5.61	5.93
Er	22.0	13.5	12.9	15.4	15.9
Tm	3.24	2.02	1.98	2.25	2.36
Yb	19.9	12.8	13.3	14.6	15.4
Lu	2.94	1.89	1.97	2.25	2.23
ΣLREE	1 786.10	1 623.10	2 129.76	2 732.80	1 963.00
ΣHREE	168.21	110.13	111.56	129.60	128.17
ΣCe/ΣY	10.62	14.74	19.09	20.02	15.31
ΣREE	1 954	1 733	2 241	2 862	2 091

注:样品来源与样品测试单位同表1。

4 不同海域稀土元素的分布

不同海域富钴结壳中稀土元素的含量变化较大(表3)。其中夏威夷群岛富钴结壳中的稀土元素总量最高($2\ 110 \times 10^{-6}$),其余各海域富钴结壳中稀土元素总量由高到低依次为:莱恩群岛、Kiribati海山、菲律宾海、中太平洋海山区、约翰斯顿岛、中国南沙海盆、金门礁、马绍尔群岛。Ce元素含量由高到低的海域依次为:中太平洋海山区、夏威夷群岛、约翰斯顿岛、莱恩群岛、金门礁、南中国海、Kiribati海山、菲律宾海、马绍尔群岛海域;依据Ce元素在富钴结壳中富集的高氧化条件,表明各海域形成富钴结壳的氧化还原环境有所不同,中太平洋海山区氧化程度最高,菲律宾海、马绍尔群岛氧化程度较低。各海域富钴结壳中Eu元素的含量最高是菲律宾海(15×10^{-6}),最低为约翰斯顿岛(5×10^{-6}),两者相差3倍,Eu元素含量由高到低(Eu负异常程度)的海域依次为:菲律宾海、夏威夷群岛、莱恩群岛、Kiribati海山、中国南沙海盆、中太平洋海山区、马绍尔群岛、金门礁、约翰斯顿岛。依据结壳中Eu元素亏损程度与结壳中含有的磷灰石等矿物有关,表明各海域磷灰石等矿物的发育程度也有所不同。

由于稀土元素在海水中滞留的时间较短(几十年至几百年),而深海海水达到充分混合需要较长时间(1 000 a)^[6]。因此,海水中稀土元素含量,无论是在横向还是在纵向上都是不均匀的,海水的这种不均匀性以及区域大环境、局部小环境氧化还原条件的变化等因素都对从海水中吸取稀土元素的富钴结壳的形成产生重要的影响,导致不同海域、环境、地形条件下产出的富钴结壳的稀土元素总量变化较大^[7-9]。

5 讨论

结壳中稀土元素含量普遍偏高的原因很多,目前已被认可的观点是多金属结壳铁锰氧化物、氢氧化物直接从海水中沉淀稀土元素而富集。结壳中自生矿物比率较大,而自生矿物在形成过程中能大量吸附海水中的稀土元素,致使结壳中稀土元素总量增大^[10]。同时也说明在富钴结壳生成的大洋环境中含Ca、K、Th、Sr的矿物、高配位数的矿物以及吸附能力强的黏土、铁锰质矿物比较发育。稀土元素在海水中滞留的时间短、分布的不均匀性以及氧化还原条件局部差异等因素导致不同海域、环境、地

表 3 不同海域富钴结壳稀土元素分布

Table 3 Rare earth element distribution of Co-rich crust in different sea areas

× 10⁻⁶

海域	样数	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	总量
中太平洋	8	204	1 316	45	192	48	10	52	7.4	31	6.4	16.9	2.4	14.8	2.3	1 816
中国南海	4	250	1 091	50	214	46	11	52	7.6	34	7.4	20.2	3.0	18.9	2.9	1 661
莱恩群岛	19	307	1 100	56	261	54	14	55	—	52	—	31	—	28	4.2	1 962
夏威夷群岛	32	288	1 277	54	260	51	14	61	—	49	—	27	—	25	3.6	2 110
马绍尔群岛	11	212	901	34	151	30	8	39	4.8	—	8.2	24	3.6	24	3.9	1 444
菲律宾海	1	293	933	61	301	62	15	63	9.5	57	10	27	3.6	26	3.6	1 865
约翰斯顿岛	4	196	1187	30	161	27	5	30	3.7	45	6.8	22	3.2	23	3.5	1 743
Kiribati 海山	16	278	1 065	66	268	57	14	66	9.7	50	10	27	3.9	24	—	1 938
金门礁	2	171	1 091	26	125	23	6	47	3.2	37	6.6	19	3.1	20	2.9	1 580
海水		3.4	1.2	0.64	2.8	5	0.13	0.7	0.14	0.91	0.22	0.87	0.17	0.82	0.15	17.15

注:中太平洋和中国南海结壳中的稀土元素含量依据表 1 的平均值;其他海山区依据文献[11];海水依据文献[12];表中“—”表示未检测出。

形条件下产出的富钴结壳的稀土元素总量变化较大。同时显示了不同海域海水中地球化学元素分布特征的差异。

Ce 元素与其他三价稀土元素的地球化学性质不同,它可以在 pH 值为 8、Eh 值为 0.34 V 的较强氧化环境下发生化学反应生成 Ce(OH)₄,最终形成 CeO₂ 沉淀^[13]。因此,在较强的氧化环境中,Ce 元素常与其他三价稀土元素分离,使形成的富钴结壳中的 Ce 元素呈现出正异常。另外,海水中 Ce 表现出明显负异常(图 3),而结壳中 REEs 则表现出明显的正异常,表明在氧化性海水中 Ce 除由颗粒物清除作用从海水中迁出外,其本身亦发生了氧化沉淀,因而相对于其他 REEs 在结壳中富集程度更大,在 REEs 分布模式上表现出明显的正异常。图 3 中富钴结壳的稀土元素与海水的稀土元素的配分模式为明显的镜像关系,由于富钴结壳的形成明显受海洋环境的制约,表现为较强的氧化环境,使水体中的 Ce 元素沉淀得更彻底,也导致了富钴结壳中 Ce 元素呈明显的正异常,从而与海水水体中 Ce 元素呈镜像关系^[14-15]。

中太平洋和中国南沙海盆结壳中明显富 Ce,表明富钴结壳是在一种高氧化条件下形成的。重稀土元素的相对亏损是由于其在海水中的重稀土元素易形成较稳定的络合物而不易进入矿物相中,因而呈现出负异常。结壳中 Eu 元素明显亏损,负 Eu 异常与结壳中含有的磷灰石等矿物有关,往往 Eu 优先结合进入磷灰石而不是富钴结壳。

稀土元素在富钴结壳不同生长时期的配分变化可能与氧化还原条件、生长速率和海洋环境有关,研究生长层稀土元素的分布分配规律有助于了解结壳

不同生长时代的海洋地球化学环境^[16]。

致谢:国家海洋局海洋二所、中国科学院南海海洋研究所周蒂教授提供了大洋结壳样本,中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室胡圣虹教授等完成了样品测试,在此深表感谢!

参考文献 (References)

- [1] De Carlo E H, Mcmurtry G M. Rare earth element geochemistry of seamount ferromanganese deposits from the Hawaii Archipelago[J]. *Chemical Geology*, 1992, 95: 235-250.
- [2] 武光海,周怀阳,陈汉林. 大洋富钴结壳研究现状与进展[J]. *高校地质学报*, 2001, 7(4): 379-389. [WU Guang-hai, ZHOU Huai-yang, CHEN Han-lin. Progress in the research of cobalt-rich crusts[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2001, 7(4): 379-389.]
- [3] Eisenhauer, Gogenk, Pernickae, et al. Climatic influences on the growth rates of Mn crusts during the Late Quaternary [J]. *Earth and Planet. Sci. Letts.*, 1992, 109(1/2): 71-75.
- [4] 张海生,赵鹏大,陈守余,等. 中太平洋海山多金属结壳的成矿特征[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2001, 26(22): 205-209. [ZHANG Hai-sheng, ZHAO Peng-da, CHEN Shou-yu, et al. Mineralizing characters of cobalt-rich ferromanganese nodule and crust in Central Pacific Ocean seamounts[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2001, 26(22): 205-209.]
- [5] 郭世勤. 多金属结核和沉积物的地球化学研究[M]. 北京:地质出版社, 1994. [GUO Shi-qin. *Geochemistry Research of Polymetal Nodule and Sediment*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.]
- [6] Baar H J W. Rare earth distributions with apposite Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean [J]. *Nature*, 1983, 301(5 898): 324-327.
- [7] Kunzendorf H, Glasby G P, Stooffers P et al. The distribution

- of rare earth and minor elements in manganese nodules, micro nodules and sediments along an east-west transect in the southern Pacific[J]. *Lithos.*, 1993, 30:45-56.
- [8] Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45(4):513-528.
- [9] De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G, et al. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, 49:1 943-1 959.
- [10] 赵宏樵. 中太平洋富钴结壳稀土元素的地球化学特征[J]. *东海海洋*, 2003, 21(1):19-26. [ZHAO Hong-qiao. Rare earth elements geochemistry in Co-rich crust[J]. *Donghai Marine Science*, 2003, 21(1):19-26.]
- [11] 许东禹, 姚德, 梁宏峰, 等. 多金属结核形成的古海洋环境[M]. 北京:地质出版社, 1994. [XU Dong-yu, YAO De, LIANG Hong-feng. *Paleoceanographic Environment for Formation of Polymetallic Nodules*[M]. Beijing, Geologic Publishing House, 1994.]
- [12] Wedepohl K H. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 1 217-1 232.
- [13] 白志民, 王英滨, 姜波, 等. 太平洋富钴结壳中稀土元素的赋存状态[J]. *地学前缘*, 2004, 11(2):387-392. [BAI Zhi-min, WANG Ying-bin, JIANG Bo, et al. Occurrence modes of REE in the Pacific cobalt-rich crusts [J]. *Earth Science Frontiers*(China University of Geosciences Beijing), 2004, 11(2): 387-392.]
- [14] Baturin G N, Rakovskiy E Y, Kuligin V M. The REE in east equatorial Pacific manganese nodules [J]. *Geochim. Int.*, 1991, 28(9):57-67.
- [15] Hein J R. Cobalt and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands [J]. *Marine Geology*, 1988, 78:225-283.
- [16] De Carlo E H. Paleocene graphic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crust from the central Pacific Ocean[J]. *Marine Geology*, 1991, 98: 449-467.

RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY OF Co-RICH CRUST IN THE MID -PACIFIC AND SOUTH CHINA SEA

CHEN Shou-yu¹, ZHANG Hai-sheng², ZHAO Peng-da¹

(1 State Key Laboratory of Geo-Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2 Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The rare-earth element (REE) concentrations of Co-rich crust from the Central Pacific Ocean and South China Sea were determined using chemical-digest ICP-MS method. This paper discusses the REE abundance, distribution features in different layers, and REE participation patterns of Co-rich crust. Our research results indicate that: (1) The REE concentrations in Co-rich crusts of the Central Pacific and South China Sea are distinctively high, and REE content varies between $1380 \times 10^{-6} \sim 2360 \times 10^{-6}$, 10~100 times higher than the REE concentration of crusts from water sediment and seawater. (2) The REE participation patterns of research area and other sea area are similar. The TREE is relatively enriched and the HREE is in relative depletion. (3) Content of Ce and $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ is decreasing along the growth layer of the Co-rich crust (from bottom to top). (4) Different sea areas have great differences in REE concentrations of Co-rich crusts. REEs in Co-rich crust are the highest in the Hawaiian Islands, and the lowest in the South China Sea, with those of the Mid-Pacific seamounts in between. The rare earth element distribution characters indicate that ocean environment for Co-rich crust growth is different from each other in different seamounts.

Key words: Co-rich crust; rare earth element; Central Pacific; South China Sea