

太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义

何高文¹ 孙晓明^{2,3} 杨胜雄¹ 朱克超¹ 宋成兵⁴

(1.国土资源部广州海洋地质调查局,广东 广州 510075;2.中山大学地球科学系,广东 广州 510275;
3.中山大学海洋学院,广东 广州 510275;4.中国大洋矿产资源研究开发协会,北京 100860)

摘要:多金属结核和富钴结壳是大洋两类典型的铁锰产物。为探讨不同海区多金属结核和富钴结壳之间稀土元素特点及其揭示的地质意义,利用近年中国在太平洋获取的样品进行对比,采用 ICP-AES 对稀土元素测试。结果表明,结壳具有正 Ce 异常明显、LREE 富集、 Σ REE 高的特点,而结核表现为 HREE 相对富集、 Σ REE 相对较低,因成因类型不同,Ce 异常或表现为正异常、负异常或异常不明显。结核形成后受到成岩作用的影响,而结壳则为水成作用形成;结核和结壳中 REE 的存在形式比较复杂,不同海区各不相同,中太平洋东部产出的结壳和位于东太平洋的结核中 REE 可能主要赋存于铁矿物相,而西太平洋结壳 REE 可能主要赋存于锰矿物相;结核和结壳 REE 可能分别来自海水和海山蚀变玄武岩,热液作用影响有限。

关键词:多金属结核;富钴结壳;稀土元素;对比;太平洋

中图分类号:P618.31 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2011)02-0462-11

众所周知,稀土元素(REE)是一组最重要的微量元素之一,由于它们具有相同或相近的电价和离子半径,表现出相近的地球化学行为,在地质作用中常常同时出现,其中一些微小差异又可导致在地球化学作用过程中,元素之间表现出一定的分异,因此,长期以来被广泛应用于地球化学过程示踪。Ce 和 Eu 是稀土元素中具有变价的两个元素,它们的异常变化可以有效指示地质环境的氧化-还原条件。

多金属结核和富钴结壳(以下简称“结核”和“结壳”)是大洋两类典型的铁锰产物,对各自的稀土元素地球化学特征研究已积累了较多的资料^[1-7],在稀土元素地球化学特征、元素赋存状态等方面已进行了较为深入的研究,但对结核和结壳进行系统的对比研究显得不足。本文采用近年来在太平洋中国结核开辟区和结壳调查区所采集的样品资料,并结合

以往成果对结核和结壳稀土元素地球化学的异同进行比较研究,探讨二者产生差异的内在原因及其指示的地质意义。

1 样品与方法

本文研究所用样品由国土资源部广州海洋地质调查局“海洋四号”船于 DY105-13(2002 年)和 DY105-15(2003 年)航次在太平洋中国结核开辟区和结壳调查区采集(图 1)。

稀土元素测试方法:称 1 g 样品,加 5 g 过氧化钠,在马沸炉内 750°熔融,用水取出过滤;用 1:1 盐酸提取进离子交换柱交换后定容 10 mL,然后上机测试。使用的仪器为单道扫描型高频电感耦合等离子体直读光谱仪(ICP-AES),检测下限 0.01~0.1 μ g/mL,精密度 RSD \leq 2%,并采用多金属结核标准

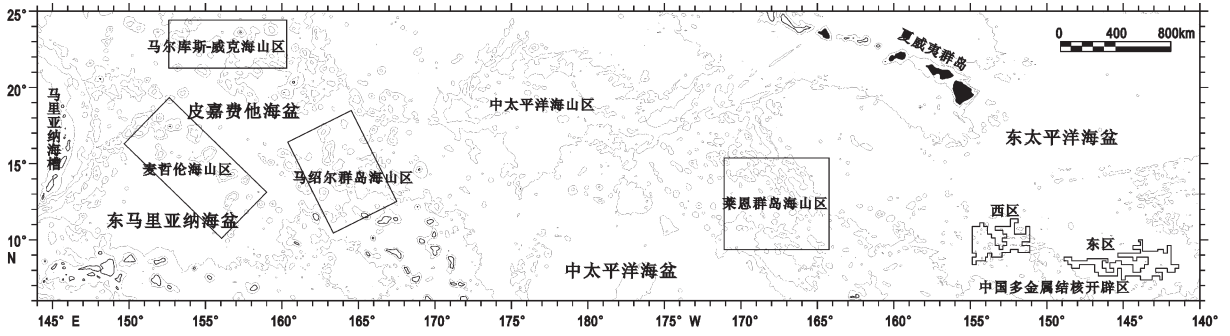


图 1 研究区位置图

Fig.1 Location of the study area

物质(标样号: GSPN-1 07249)进行监控。

2 结果

2.1 结核 REE 地球化学

从结核和结壳 REE 含量及特征值(表 1)可以看出, 结核 $\sum\text{REE}$ 变化范围为 $(502.57\sim 1299.26)\times 10^{-6}$, δEu 为 $1.042\sim 1.121$, Ce/Ce^* 为 $0.834\sim 1.345$, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 $0.694\sim 0.918$, Y/Ho 为 $14.49\sim 18.2$ 。不同海区不同类型的结核均表现为重稀土 (HREE) 富集, 弱正 Eu 异常或无 Eu 异常, Y/Ho 均小于海底热液流体(47~93)的范围^[8]。

结核中 REE 含量特征因成因类型不同, 也存在明显差异。在混合成因的菜花状结核和成岩成因的杨梅状结核中, $\sum\text{REE}$ 一般小于 700×10^{-6} , Ce/Ce^* 小于

1 或接近于 1, 表现为弱负 Ce 异常或不具异常; 而在水成成因的结核中(碎屑状、连生体状、盘状等) $\sum\text{REE}$ 大多大于 1000×10^{-6} , Ce/Ce^* 大于 1, 约为 1.3, 表现为正 Ce 异常。此外, 相同成因类型的结核在不同的区域, 其 REE 特征并不完全一致, 例如, 结核研究区东区的水成结核中, $\sum\text{REE}$ 和 Ce/Ce^* 均不如西区结核高。

从结核稀土元素配分图(图 2~3)可以进一步看出, 研究区东区和西区结核 REE 变化基本一致, 具有一定的“M”型 REE 四分组效应。其中东区结核类型相对单一, 以混合型的菜花状结核为主, 其配分曲线相对集中, $\sum\text{REE}$ 较低, 正 Ce 异常不显著, 大多为弱负异常或无异常, 菜花状结核的内层较中间层和外层具有相对较高的 $\sum\text{REE}$ 和 Ce/Ce^* 值, 中间

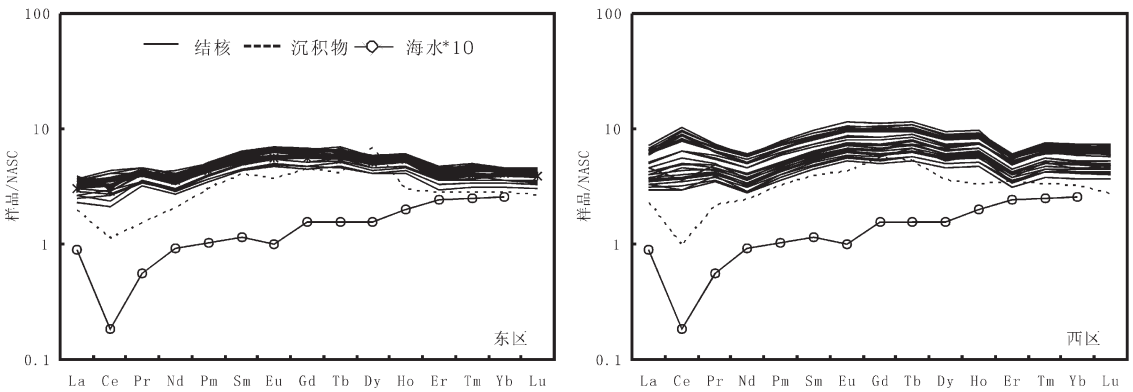


图 2 多金属结核及其赋存沉积物稀土元素配分曲线

(东区: 28 个样品, 包括菜花状、碎屑状结核; 西区: 33 个样品, 包括连生体状、碎屑状、盘状、菜花状结核等; 沉积物为柱状样 0~50cm 段平均值; 海水据 Elderfield 等, 1982, 转引自[9])

Fig.2 NASC-normalized REE patterns of polymetallic nodules and sediments

(Eastern section: 28 samples, consisting of cauliflower-shaped and fragment-shaped nodules; Western section: 33 samples, consisting of parallel, fragment-shaped, discoidal and cauliflower-shaped nodules; Sediment sample is the core sample in 0~50cm layer; the seawater data are from Elderfield et al, 1982, extracted from [9])

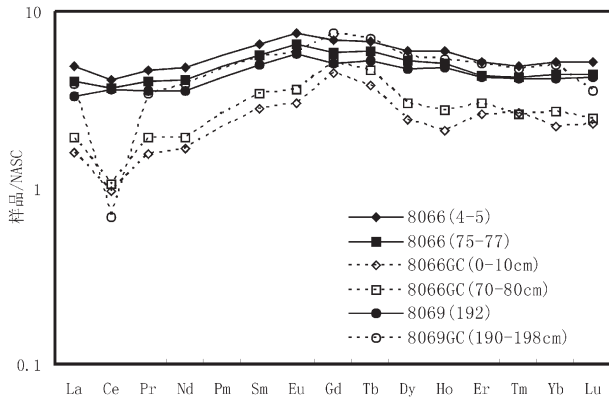


图3 结核西区 8066GC 和 8069GC 测站柱状沉积物内部结核及其赋存沉积物稀土元素配分曲线(实线为结核,虚线为沉积物)

Fig.3 NASC-normalized REE patterns of nodules and sediments of stations 8066GC and 8069GC in the western section of COMRA area (Solid lines denote nodules, dashed lines denote sediments)

层最低;西区结核类型相对较多,且以水成型结核占主导,曲线展布范围较宽,水成型结核 \sum REE 相对较高,表现正 Ce 异常,菜花状结核 \sum REE 则相对较低,且 Ce 异常不明显。

结核 REE 普遍高于其周围的沉积物,除个别元素发生分异外,配分模式总体基本类似,它们与海水的相关性表明,二者 REE 均来自海水^[9]。由于在氧化条件下,海水中 Ce 通常以 Ce⁴⁺的形式存在,极易发生沉淀析出,进入结核中,故海水和沉积物中表现出 Ce 的亏损。在结核区西区 8066GC 和 8069GC 两个测站的柱状样沉积物中发现了结核,其中 8066GC 站在海底以下 4~5 cm 和 75~77 cm 两处分别为小型球状(8066(4~5)样)和连生体状结核(8066(75~77)样),8069GC 站在海底以下 192 cm 处为中型菜花状结核(8069(192)样)。

2.2 结壳 REE 地球化学

从表 1 可见,结壳中 \sum REE 变化范围为(1380.57~2063.97) $\times 10^{-6}$,Ce/Ce*变化范围为 1.293~1.937,(La/Yb)_N变化范围为 1.044~1.249,Y/Ho 变化范围为 15.53~26.03,与太平洋未磷酸盐化结壳接近(17~22)^[9],Eu 呈不明显的负异常或无异常。

与结核相比,结壳中 \sum REE 明显较高,约为结核的 2~3 倍,正 Ce 异常特征显著,轻稀土(LREE)相对富集。与结核类似,Y/Ho 小于海底热液流体的范围。

在具有 3 层结构的板状结壳中, \sum REE、Ce/Ce*、(La/Yb)_N、Y/Ho 均表现出由内往外依次降低的变化

特征(表 1、图 5)。

不同海区结壳稀土元素配分模式表现出较高的一致性(图 4),总体比较平缓。除麦哲伦海山区少数样品 Ce 异常不明显外,其余均表现为明显的正 Ce 异常。

3 讨论

3.1 结核和结壳 REE 地球化学特征对比

如前所述,结壳具有正 Ce 异常明显、LREE 富集、 \sum REE 高的特点,而结核表现为 HREE 相对富集、 \sum REE 相对较低,具有“M”型四分组效应,因成因类型不同,Ce 异常或表现为正异常、负异常或异常不明显。而且,从混合型、成岩型结核→水成型结核→结壳,由 HREE 富集((La/Yb)_N 小于 1)逐渐转变为 LREE((La/Yb)_N 大于 1)富集,轻稀土的富集程度与 Ce_N、Yb_N 值呈正相关(图 6)。

结核、结壳与东太平洋海隆 EPR13°N 现代海底热液流体的 REE 配分模式差异较大,而与 Galapagos 热丘主要成分为 δ -MnO₂ 的海底硫化物具有一定的相似性(图 5)。

结核和结壳 REE 与 Fe、Mn、P₂O₅、Ba 等其他元素的相关关系明显不同(图 7)。结核中 \sum REE 与 Fe、P、Ca 呈明显的正相关,与 Mn 呈负相关。在与 Ba 的相关关系上,表现比较复杂,西区结核表现为负相关,而东区结核相关性不明显。结壳 \sum REE 与上述元素的相关图上,数据点明显分散,相关性不如结核强,其中 \sum REE 与 Ba 呈正相关关系,不同海区的结壳 \sum REE 与 Fe、Mn 相关性表现各异(图 8~9),在 \sum REE 与 Fe 的关系上,西太平洋麦哲伦海山区总体表现为负相关,而中太平洋莱恩群岛海山区为正相关;在 \sum REE 与 Mn 的关系上,两大海区的结壳正好相反,麦哲伦海山区为正相关,莱恩群岛海山区为负相关;马绍尔群岛海山区结壳 \sum REE 与 Fe、Mn 均为负相关。

3.2 地质意义探讨

从前述结核和结壳稀土元素特征对比可以看出,二者虽同属海洋环境中形成的铁锰氧化物、氢氧化物集合体,具有相似的矿物组成,但稀土元素组成及特征存在明显差异,这表明结核、结壳之间的物质组成、成矿作用和成矿环境并不完全一致。

结壳中 REE 明显富集,其机制存在不同的观点,以往比较普遍的观点认为,REE 主要被锰的氧

表 1 结核和结核壳稀土元素含量及特征值
Table 1 REE content and ratios of polymetallic nodules and cobalt-rich crusts

样品数	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE/ HREE	Y/Ho	Ce/Ce*	(La/Sm) _N	δEu	(Gd/Yb) _N	(La/Yb) _N	REE _N
东区																								
15	107.81	248.43	33.19	118.32	32.94	7.86	31.93	5.27	29.44	5.76	14.51	2.17	13.09	1.97	84.19	652.69	5.27	14.63	0.899	1.064	1.455	0.798	3.774	
4	105.18	274.70	34.21	124.83	32.02	7.61	32.04	5.19	30.33	5.84	14.01	2.16	13.20	2.00	84.63	683.29	5.52	14.49	0.988	1.042	1.447	0.772	3.951	
3	81.31	181.20	26.97	95.24	26.78	6.40	25.45	4.42	24.54	4.70	11.60	1.72	10.64	1.60	74.62	502.57	4.94	15.86	0.834	1.077	1.426	0.74	2.906	
3	96.41	230.20	31.98	114.53	29.52	7.03	29.32	4.80	28.07	5.48	12.97	1.98	12.54	1.86	82.98	606.69	5.25	15.13	0.893	1.048	1.394	0.745	3.508	
2	91.68	222.30	28.86	103.03	28.21	6.69	27.54	4.51	25.67	5.09	12.66	1.89	11.42	1.71	77.9	571.24	5.31	15.31	0.934	1.054	1.437	0.778	3.303	
47	113.50	297.94	32.15	143.64	32.59	8.54	34.45	5.34	29.54	5.85	14.89	2.15	14.21	2.02	97.06	736.82	5.79	16.58	1.072	1.116	1.445	0.774	4.26	
29	102.00	270.66	29.46	131.87	30.44	7.97	31.86	4.98	27.62	5.45	13.87	2.02	13.41	1.91	85.88	673.51	5.66	15.77	1.072	1.121	1.416	0.737	3.894	
11	97.65	258.36	28.56	127.36	29.32	7.67	30.96	4.86	26.80	5.27	13.34	1.96	12.98	1.89	84.33	647.00	5.60	15.99	1.062	1.115	1.422	0.729	3.741	
9	106.64	278.22	30.46	136.33	31.56	8.23	33.00	5.14	28.41	5.59	14.27	2.08	13.74	1.93	87.48	695.60	5.68	15.64	1.06	1.117	1.431	0.752	4.022	
3	87.67	219.00	25.57	107.67	23.93	6.36	28.00	3.95	22.47	4.57	12.15	1.71	11.39	1.66	83.13	556.10	5.47	18.2	1.004	1.071	1.466	0.746	3.215	
17	135.36	350.88	37.35	166.35	36.86	9.69	39.57	6.05	33.44	6.67	16.95	2.41	15.90	2.27	118.22	859.76	5.98	17.71	1.073	1.111	1.484	0.825	4.971	
西区																								
12	113.91	267.95	32.23	108.22	30.22	7.69	31.06	5.43	30.52	5.99	13.15	2.34	14.21	2.18	—	665.09	5.34	—	0.961	1.1	1.303	0.776	3.846	
8	189.71	572.21	48.51	166.67	44.89	11.34	47.21	7.97	43.22	8.53	18.50	3.33	20.02	3.11	—	1185.24	6.80	—	1.299	1.079	1.406	0.918	6.853	
7	163.96	483.46	44.73	155.19	41.85	10.60	43.56	7.52	40.20	7.89	16.56	3.04	17.87	2.74	—	1039.17	6.46	—	1.228	1.088	1.453	0.889	6.008	
5	200.42	632.94	53.79	183.86	50.26	12.42	51.88	8.86	47.08	9.21	19.90	3.6	21.67	3.37	—	1299.26	6.85	—	1.345	1.066	1.437	0.897	7.512	
25	130.91	438.68	39.77	159.2	35.50	9.12	38.24	5.36	32.41	6.18	15.64	2.28	15.80	2.40	102.80	931.47	6.87	16.85	1.265	1.083	1.43	0.79	5.386	
6	90.28	246.10	27.32	109.13	24.95	6.65	27.36	3.94	25.62	4.69	11.75	1.80	12.60	2.00	83.16	594.18	5.62	17.72	1.07	1.112	1.295	0.694	3.436	
19	143.74	499.49	43.70	175.01	38.83	9.90	41.67	5.81	34.55	6.64	16.87	2.43	16.81	2.52	109.00	1037.98	7.15	16.41	1.33	1.077	1.478	0.828	6.002	
69	300.63	968.23	52.33	192.70	42.98	10.58	53.38	7.94	47.51	10.02	24.30	4.02	25.73	3.96	197.47	1744.3	8.86	19.71	1.656	1.246	1.237	1.132	10.086	
18	303.82	977.47	51.44	185.90	43.46	10.67	52.58	7.83	47.80	10.22	24.04	4.10	26.27	4.10	187.52	1749.77	8.89	18.34	1.673	1.245	1.193	1.12	10.117	
2	260.05	710.85	44.74	158.40	37.57	9.58	45.72	7.03	43.42	9.34	23.16	3.70	23.43	3.58	—	1380.57	7.66	—	1.412	1.005	1.163	1.075	7.982	
13	278.28	717.15	51.382	186.23	43.808	10.88	53.79	8.12	49.26	10.26	24.69	4.09	25.8	3.91	159.2	1467.66	7.16	15.53	1.293	1.131	1.242	1.044	8.486	
12	256.53	891	46.187	165.92	39.668	9.758	49.67	7.28	43.21	9.06	22.37	3.58	22.8	3.49	166.9	1570.5	8.73	18.41	1.761	1.152	1.3	1.091	9.081	
12	347.2	1237.6	52.549	193.89	42.538	10.08	55.03	7.74	46.92	10.19	25.08	4.1	26.9	4.18	265.1	2063.97	10.46	26.03	1.937	1.454	1.218	1.249	11.934	

注:REE元素含量单位:10⁻⁶; (La/Sm)_N等为北美页岩(NASC)标准化后的比值,北美页岩数据引自Haskin等(1966)和Gromet等(1984)(转引自[9]);结核、结核壳数据根据DY957、DY959、DY105-11、DY105-13、DY105-15等航次数据重新整理,REE样品由南京大学成矿作用国家重点实验室测定;Ce/Ce* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N), δEu = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)。

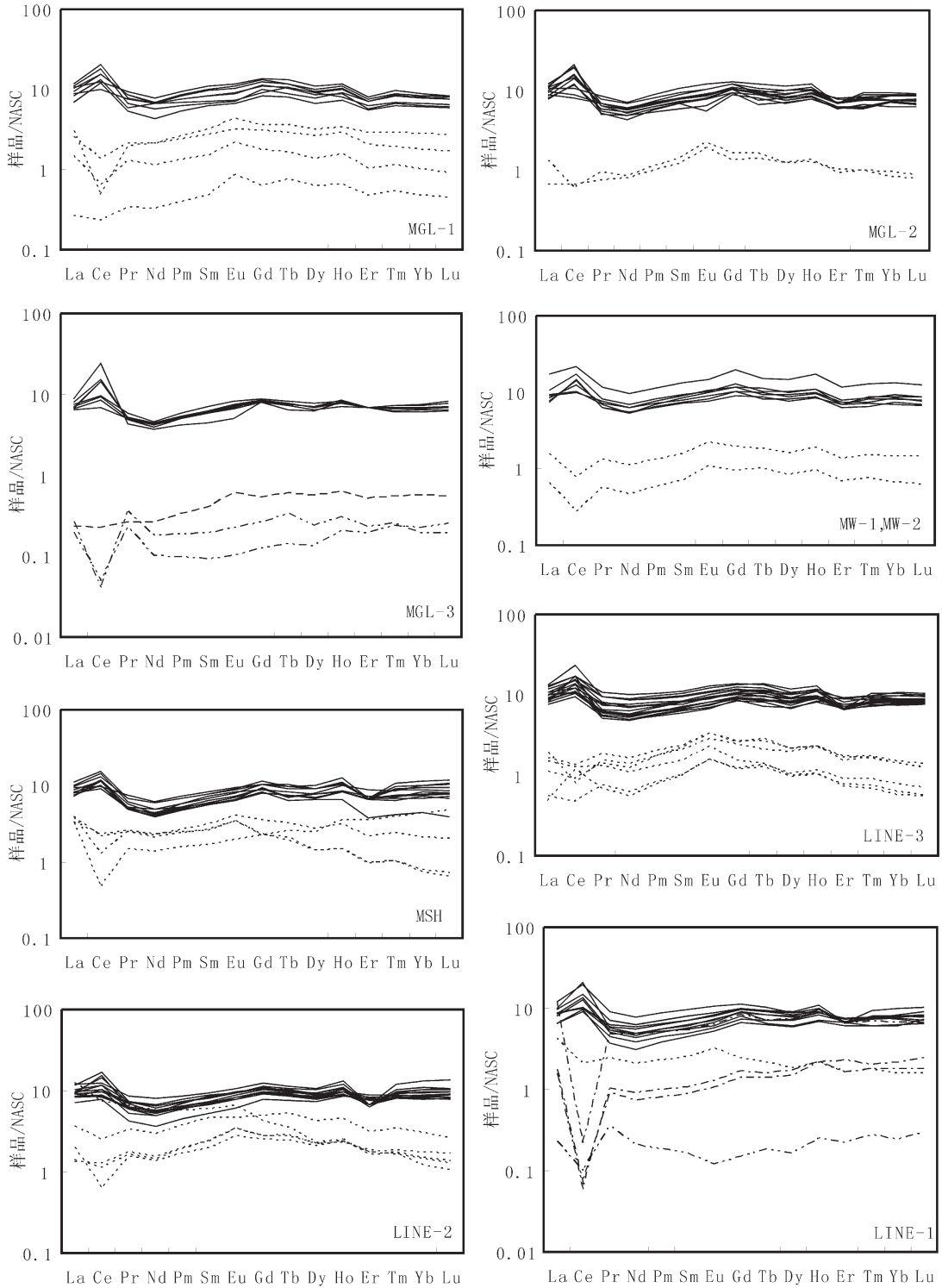


图 4 不同海区富钴结壳及其基岩稀土元素配分曲线
 (麦哲伦海山区: MGL-1、MGL-2、MGL-3, 马绍尔群岛海山区: MSH, 马尔库斯-威克海山区: MW-1、MW-2,
 莱恩群岛海山区: LINE-1、LINE-2、LINE-3)

Fig.4 NASC-normalized REE patterns of crusts and substrates in different oceanic areas
 (Magellan seamounts: MGL-1, MGL-2, MGL-3; Marshall islands seamounts: MSH; Marcus-Wake seamounts: MW-1,
 MW-2; Line islands seamounts: LINE-1, LINE-2, LINE-3)

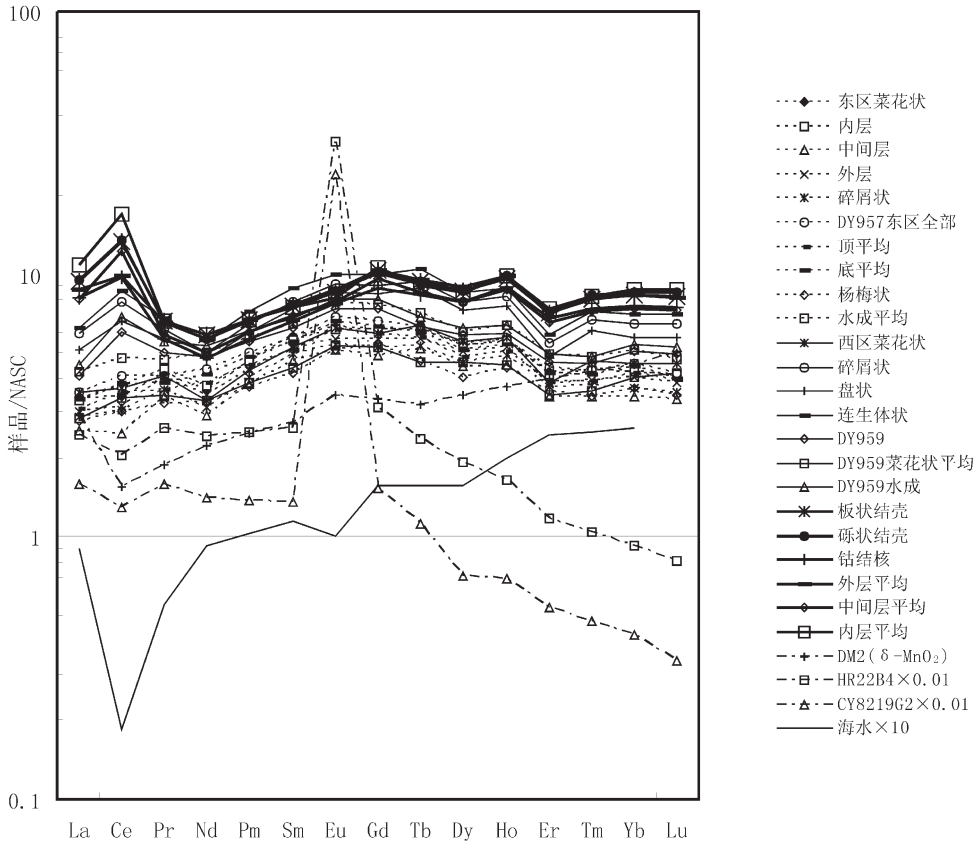


图 5 不同海区不同类型结核、结壳与热液硫化物、热液流体和海水 REE 对比图
 (热液硫化物 DM2 为 Galapagos 热丘-1 样品(转引自[11]),热液流体 HR22B4, CY8219G2 为 EPR13°N 样品(据[8]))
 Fig.5 Comparison of NASC-normalized REE patterns between different types of nodules, crusts, hydrothermal sulfides, fluids and seawater
 (Hydrothermal sulfide sample DM2 is from Galapagos mound-1 (extracted from [1]), hydrothermal fluid samples HR22B4 and CY8219G2 are from EPR13°N (extracted from [8]))

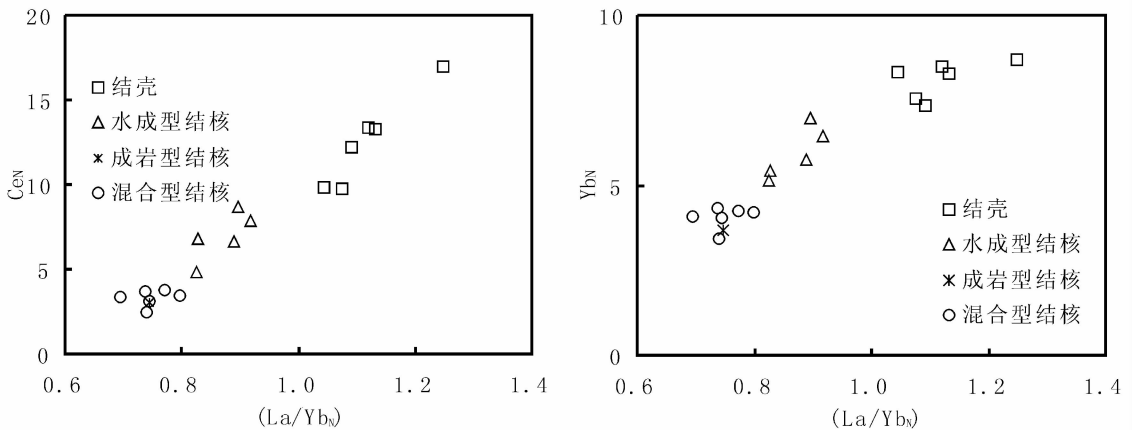


图 6 结核和结壳 Ce_N, Yb_N 与 $(La/Yb)_N$ 关系图解
 Fig.6 Plot of $(La/Yb)_N$ versus Ce_N, Yb_N of nodules and crusts

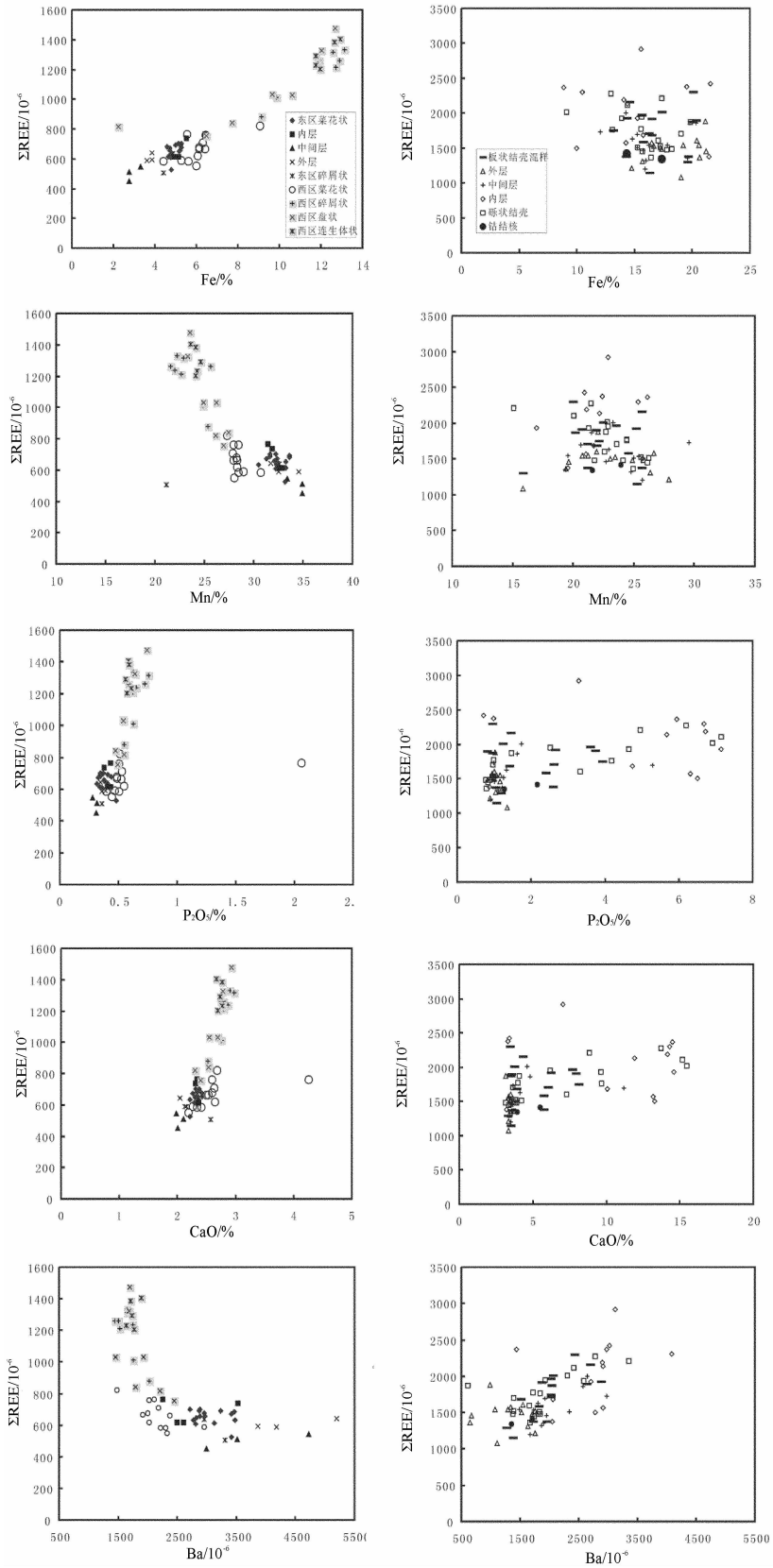


图7 结核和结壳 Fe、Mn、P₂O₅、CaO、Ba 与 ΣREE 关系图解
 Fig.7 Plot of ΣREE versus Mn, Fe, P₂O₅, CaO, Ba of nodules and crusts

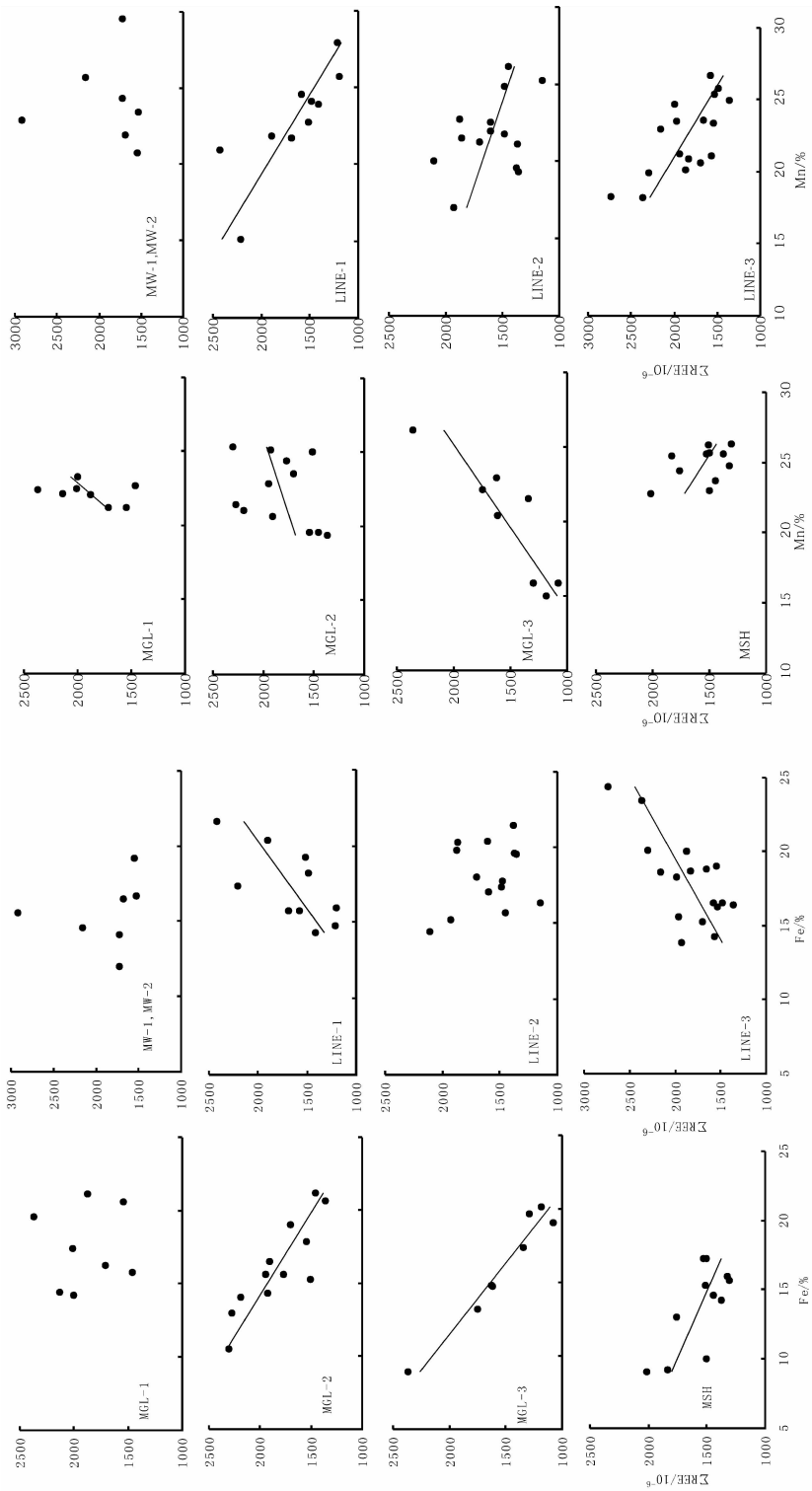


图 8 不同海区结壳 REE 与 Fe、Mn 关系图解
Fig.8 Plot of REE versus Fe and Mn of crusts from different oceanic areas

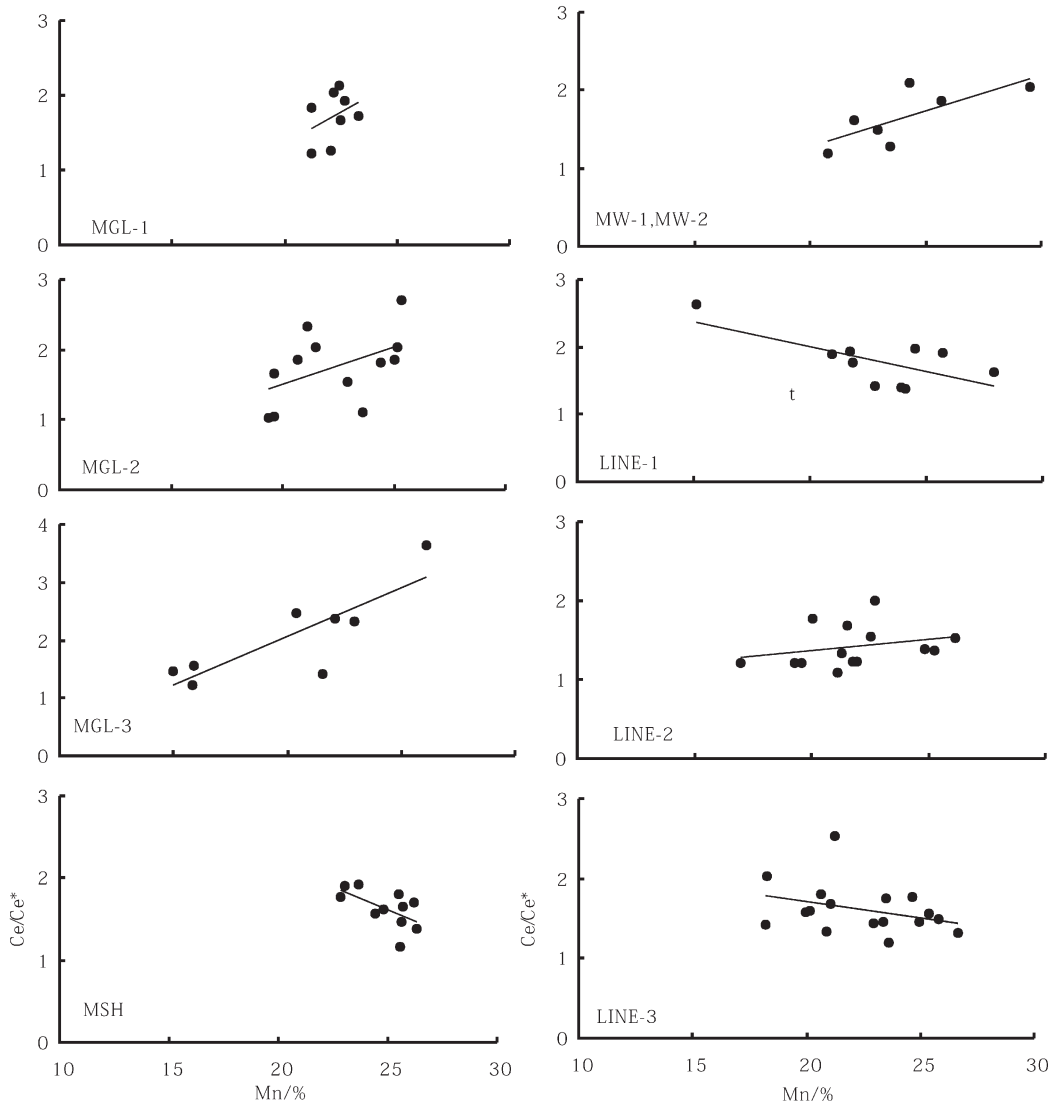


图9 不同海区结壳 Ce/Ce^* 与 Mn 关系图解

Fig.9 Plot of Ce/Ce^* versus Mn of the crusts from different oceanic areas

化物/氢氧化物吸附,其中 Ce 被锰矿物氧化,导致 Ce 正异常^[12];Nath 等^[2]基于结壳中金属元素滤取实验,认为 REE 在结壳中的富集是受铁的氢氧化物($FeOOH$)和锰的氧化物($\delta-MnO_2$)共同作用的结果。REE 首先被前者吸附,然后被后者氧化,由溶解于海水中的三价 Ce 变为不可溶的四价 Ce 而富集在结壳中,从而导致海水中 Ce 负异常^[13]。De Carlo 等^[14]的实验证明,人工合成的氢氧化铁可以吸收 90%以上的溶解态 REE。白志民等^[15]对太平洋结壳中 REE 的赋存状态的研究认为,非晶态 $FeOOH$ 对稀土元素具有较强的吸附能力,是结壳 REE 的主要

赋存物相,其次为有机结合态,水羟锰矿中的 REE 含量较低。根据前面的讨论可知,结壳 ΣREE 与 Fe 的相关性复杂,不同海区相关性截然相反,位于中太平洋东部的莱恩群岛海山区产出的结壳和位于东太平洋的结核 ΣREE 与 Fe 具有较强的相关关系,这些结核和结壳的铁矿物相可能是其 REE 的主要赋存物相。而位于西太平洋麦哲伦海山区的结壳 REE 可能主要与锰矿物相有关。由此可见,REE 在结壳中的地球化学行为较为复杂,除遵循一般规律外,还受其他因素影响,例如:结壳生长速率、海山周围水团环流、新生代海洋碳酸盐补偿深度等^[13]。

Ce 异常通常用来作为反映成矿环境氧化还原条件的指标^[6],本次研究发现,结核中 Ce 异常特征存在 3 种情况,一是与结壳类似,为正异常,但强度要低于结壳,主要体现在西区水成成因的结核中,二是弱负异常,主要体现在东区菜花状结核的外层和中间层,三是不具明显异常,主要体现在东区大多数结核和西区菜花状结核。结核的这一特征表明,在 CC 区西部,由西往东,随着南极底流作用的逐渐减弱,海水氧化性降低,结核中 Ce 正异常也随之减弱,混合型(菜花状)和成岩型结核可能形成于溶解氧含量较低海洋环境。

结核中 REE“M”型四分组效应较结壳明显,四分组效应是水/岩反应的结果^[7],结核中 REE 表现出的四分组效应表明它们形成后受到成岩作用的影响,而结壳不存在此过程,为水成作用形成。

Baturin 等在陆架和海山结壳的磷钙土中发现了 REE 的自然矿物(独居石、磷钇矿、方铈矿等)^[13],因此,结壳的磷酸盐化作用对 REE 的富集可能具有积极贡献。

从结核与海水及结壳与其下伏基岩的 REE 配分模式相关性可以推断,结核和结壳 REE 可能分别来自海水和基岩(尤其是蚀变玄武岩)^[18];Y/Ho 值较小,且配分模式存在一定差异,因此,与热液硫化物可能具有一定的成因联系,但影响有限。从 REE 特征来看,水成型结核是混合、成岩型结核与结壳之间的过渡产物。

4 结论

(1)结壳具有正 Ce 异常明显、LREE 富集、 \sum REE 高的特点,而结核表现为 HREE 相对富集、 \sum REE 相对较低,具有“M”型四分组效应,因成因类型不同,Ce 异常或表现为正异常、负异常或异常不明显。结核中明显的四分组效应表明它们形成后受到成岩作用的影响,而结壳不存在此过程,为水成作用形成。

(2)结壳是在较强的氧化环境下形成的;在 CC 区西部,由西往东,随着南极底流作用的逐渐减弱,海水氧化性降低,结核中 Ce 正异常也随之减弱,混合型(菜花状)和成岩型结核可能形成于溶解氧含量较低海洋环境。

(3)结核和结壳中 REE 的存在形式比较复杂,不同海区各不相同,中太平洋东部产出的结壳和位于东太平洋的结核中 REE 可能主要赋存于铁矿物相,而

西太平洋结壳 REE 可能主要赋存于锰矿物相。

(4)结核和结壳 REE 可能分别来自海水和海山蚀变玄武岩,热液作用影响有限。

参考文献(References):

- [1] Kasten S, Glasby G P, Schulz H D. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow[J]. *Marine Geology*, 1998, 146:33-52.
- [2] Nath B N, Roelandts I, Sudhakar M, et al. Cerium anomaly variations in ferro-manganese nodules and crusts from the Indian Ocean[J]. *Marine Geology*, 1994, 120: 385-400.
- [3] Varentsov I M, Drits V A, Gorshkov A I. Rare earth element indicators of Mn-Fe oxyhydroxide crust formation on Krylov Seamount, Eastern Atlantic[J]. *Marine Geology*, 1991, 96:71-84.
- [4] 许东禹. 多金属结核的特征及成因[M]. 北京:地质出版社, 1993: 46-77.
Xu Dongyu. Characteristics and Genesis of Polymetallic Nodules [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993:46-77(in Chinese with English abstract).
- [5] 许东禹. 中太平洋锰结壳地球化学特征 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1990, 10(4):1-47.
Xu Dongyu. Geochemical characteristics of manganese crusts in the central Pacific[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1990, 10 (4):1-47(in Chinese with English abstract).
- [6] 刘季花, 林学辉, 梁宏锋, 等. 东太平洋海底结核及相关沉积物的稀土元素地球化学特征[J]. *海洋学报*, 1999, 21(2):134-141.
Liu Jihua, Lin Xuehui, Liang Hongfeng, et al. REEs geochemistry of nodules and associated sediments from the eastern Pacific[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1999, 21(2):134-141(in Chinese with English abstract).
- [7] 郭世勤, 吴必豪, 卢海龙, 等. 多金属结核和沉积物的地球化学 [M]. 北京:地质出版社, 1994:60-71.
Guo Shiqin, Wu Bihao, Lu Hailong, et al. Geochemistry of Polymetallic Nodules and Sediments [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994:60-71.
- [8] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(5):627-643.
- [9] Rollison H R, 杨学明等译. 岩石地球化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2000:109.
Rollison H R (translated by Yang Xueming et al). Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation [M]. Hefei: Press of University of Science & Technology of China, 2000:109(in Chinese).
- [10] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10):1709-1725.
- [11] 吴世迎. 世界海底热液硫化物资源[M]. 北京:海洋出版社, 2000:

- 167-168.
Wu Shiyong. Submarine Hydrothermal Sulfide Resources in the World [M]. Beijing: Ocean Press, 2000: 167-168 (in Chinese with English abstract).
- [12] Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A, et al. Rare Earth Distribution in Marine Environments [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1963, 68(14): 4209-4217.
- [13] Baturin G N, Yushina I G. Rare earth elements in phosphate - ferromanganese crusts on Pacific seamounts [J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2007, 42(2): 101-117.
- [14] De Carlo E H, Wen X Y, Cowen J P. Rare earth element fractionation in hydrogenetic Fe - Mn crusts: the influence of carbonate complexation and phosphatization on Sm/Yb ratios [M], SEPM Special Publication, 2000, 66: 271-285.
- [15] 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 Zhimin, Wang Yingbin, Jiang Bo, et al. Occurrence modes of REE in the Pacific cobalt-rich crusts [J]. *Earth Science Frontiers*, 2004, 11(2): 387-392 (in Chinese with English abstract).
- [16] Glasby G P. Manganese: Predominant role of nodules and crusts [C] // Schulz H D, Zabel M (eds.). *Marine Geochemistry* (2nd edition), Springer Berlin Heidelberg New York, 2006: 388.
- [17] Masuda A, Kaeakami O, Dohmoto Y, et al. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M [J]. *Geochem. J.*, 1987, 21: 119-124.
- [18] De Carlo E H, McMurtry G M. Rare-earth elemental geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific [J]. *Chemical Geology*, 1992, 95: 235-250.

A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the Pacific Ocean

HE Gao-wen¹, SUN Xiao-ming^{2,3}, YANG Sheng-xiong¹, ZHU Ke-chao¹, SONG Cheng-bing⁴

(1. *Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, Guangdong, China*; 2. *Department of Earth Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China*; 3. *School of Marine Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China*; 4. *China Ocean Mineral Resources R&D Association, Beijing 100860, China*)

Abstract: Polymetallic nodules and cobalt-rich crusts are two types of ferro-manganese deposits in the ocean. In order to probe into their REE geochemical characteristics in different oceanic areas of the Pacific Ocean, the authors collected samples from eastern Pacific basin, central Pacific Ocean and western Pacific Ocean and examined REE characteristics by means of ICP-AES. There are obvious positive Ce anomalies, rich LREE (light REE) and high total REE (\sum REE) in the crusts. In contrast, there are rich HREE (heavy REE) and relatively low \sum REE in the nodules, Ce anomalies have different styles, such as positive, negative and indistinct anomalies caused by different genetic types of nodules. The "M" type tetrad effects of nodules indicate that the nodules have suffered diagenesis, while the crusts have not been subjected to this effect. There exist different modes of occurrence of REE in nodules and crusts in different oceanic areas. REE in the crusts from central Pacific Ocean and in the nodules from eastern Pacific Ocean probably exist in the Fe-mineral phase, whereas REE in the crusts from western Pacific Ocean might exist in the Mn-mineral phase. REE in the nodules and crusts might have been mainly derived from seawater and seamount altered basalt respectively, with limited hydrothermal contribution.

Key words: polymetallic nodules; cobalt-rich crusts; rare earth elements (REE); comparison; Pacific Ocean

About the first author: He Gao-wen, male, born in 1968, doctor and professor, mainly engages in oceanic mineral resources investigation, evaluation and research; E-mail: gwhe@21cn.com.