

稀土元素地球化学

P·亨德森 编

地质出版社

稀土元素地球化学

P·亨德森 编

田 丰 施 焯 等译
路凤香 鄂莫岚 等校



内 容 提 要

本书全面论述了稀土元素的地球化学、矿物学特征,详细阐明了运用稀土元素地球化学研究地壳演化、火成岩成因等方面的最新研究成果,介绍了稀土元素的开发、应用及分析方法。

适于从事地球化学、矿物学、岩石学、矿床学研究的技术人员和有关的大专院校师生参考。

RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY

edited by P. HENDERSON

Elsevier Science Publishers B. V.

1984

稀土元素地球化学

P·亨德森 编

田丰 施焱 等译

路凤香 鄂莫岚 等校

责任编辑:李云浮

地质出版社出版发行

(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092^{1/8} 印张: 18.25 字数: 431,000
1989年4月北京第一版·1989年4月北京第一次印刷
印数: 1—1140册 国内定价: 5.70元
ISBN 7-116-00408-4/P·353

译 者 的 话

稀土元素地球化学是地球化学的一个分支，也是近年来地球科学研究的重要方面。本世纪以来，随着分析技术的不断提高，稀土元素在各种地质作用中的行为逐渐为人们所认识。稀土元素地球化学研究在宇宙化学、地幔岩石学、火成岩岩石学、沉积岩岩石学、地壳演化等研究领域都取得了很好的成果，为岩石成因、成矿作用等研究提供了大量信息。

本书各章均由有关专家编写，系统地介绍了稀土元素地球化学的基础理论和基本知识，全面展示了稀土元素地球化学研究的最新成果，透彻地讲解了应用稀土元素进行地质研究的方法，还对该研究领域现存的一些问题做了如实的阐述。本书对从事地球化学、岩石学、矿物学、矿床学、岩矿测试等项工作的技术人员和在校的大学生、研究生都是一本较好的参考书。

下列同志参加了本书的翻译和校订工作。王希渠、田丰合译序言；田丰译第一、六、十三章；汤德平译第二、四章；黄鹏译第三章；顾赤峰译第五、十章；施焯译第七、九章；王希渠译第八章；侯增谦、胡享生合译第十一章；王希渠、黄锦江合译第十二章。路凤香校第一至第五章；鄂莫岚校第六至十一、十三章，叶丹校第十二章。

在翻译此书过程中，译者得到池际尚教授、林培英副研究员的指导，谨致谢意！

施焯和黄锦江同志在译稿的编辑过程中做了许多辅助性工作。冯小平同志完成了图件的修绘和植字工作。

译 者

1988年8月

序 言

大约在二个世纪之前的1787年, Carl Alex Arrhenius在斯德哥尔摩附近Ytterby的一个长石采石场采集到一种不寻常的黑色矿物。1794年Gadolin从这一矿物(后来命名为硅铍钇矿)中分离出“钇土”(earth“yttria”)——几种稀土氧化物的混合物。从此开始了发现和分离稀土元素的历史,但直到1907年Urbain分离出镨才完成了全部天然稀土元素的分离工作。早期化学家所面临的问题是稀土元素的化学亲合性(coherence)使得分离单个稀土元素十分困难。这种亲合性也表现在稀土元素的地球化学行为上。然而,它们确实发生了足够明显的分馏,这种分馏在解释岩石形成过程中已经证明是十分重要的。

本书反映了本世纪初以来对稀土元素化学和地球化学认识的重大进展。地球化学方面的进展导源于引进新的分析技术以及认识到稀土元素是以不同方式发生自然分馏的,并且是可以解释的。数据表示方法的改进,特别是球粒陨石标准化这一表示方式有助于这些进展,球粒陨石标准化方法能清楚形象地表示出分馏的类型和程度。已做的许多地球化学工作均限于火成岩成因领域,因此,本书也侧重于这一方面。关于变质岩及变质作用需要更多的资料,但现在还没有。很显然,将来把稀土元素地球化学用于解释交代作用过程、矿床形成过程、岩石蚀变过程以及海水和淡水中矿物的自生作用很可能会获得有益的成果。

本书由著名学者撰写他们所选领域的有关文章;这些文章反映了正在迅速发展中的这一科学领域当前的水平,阐明了稀土元素在地球化学中的价值,然而也说明了从稀土元素资料中得到的认识常常需要用其他地球化学证据或地质证据来验证。本书奉献给所有从事地球化学和岩石学研究的读者,不论他们是大学生、教师还是研究人员。书中某些章节(如第四章“岩石成因的模拟——稀土元素的应用”)重点阐述一般原理,对学生特别有用,而其他一些章节(如第二章“稀土元素矿物学”)对需要参考资料的学者来说特别有用。总之,在地球化学不断发展的今天,作者力图使本书成为急需的包罗不同地球化学领域的综合性著作。

我要感谢为本书各章作评述以及在讨论中提出许多有用建议的学者们。

P·亨德森

目 录

第一章 稀土元素的一般地球化学特征及其丰度	1
1.1 引言.....	1
1.2 太阳系、太阳和地球中的稀土元素丰度.....	3
1.3 数据的表示.....	6
1.4 氧化态.....	9
1.5 元素的配位和离子半径.....	10
1.6 元素的置换和分配.....	11
第二章 稀土元素矿物学	20
2.1 引言.....	20
2.2 卤化物.....	24
2.3 碳酸盐.....	25
2.4 含氟碳酸盐.....	26
2.5 氧化物.....	27
2.6 硼酸盐.....	31
2.7 硅酸盐.....	31
2.8 含其它阴离子的硅酸盐.....	35
2.9 磷酸盐.....	36
2.10 砷酸盐.....	39
2.11 硫酸盐.....	39
第三章 稀土元素的天体化学：陨石的研究	40
3.1 引言.....	40
3.2 冷凝理论.....	41
3.3 富Ca、Al包体的REE丰度.....	45
3.4 其它球粒陨石组分中的REE.....	54
3.5 球粒陨石全岩分析.....	56
3.6 无球粒陨石的的分析结果.....	59
3.7 其它分异陨石的REE.....	66
3.8 REE宇宙化学小结及未来趋势.....	68
第四章 岩石成因的模拟——稀土元素的应用	69
4.1 引言.....	69
4.2 分离作用的模拟.....	70
4.3 简单的化学分配——能斯特分配系数.....	71
4.4 平衡熔融和平衡结晶作用.....	73
4.5 分离结晶作用——晶体连续地移出.....	77

4.6 分离结晶作用——晶体表面带状平衡	80
4.7 增量部分熔融	83
4.8 带状熔融	85
4.9 萃取	86
4.10 混合	87
4.11 关于综合模式和 其它评论	88
第五章 上地幔岩石中的稀土元素丰度	91
5.1 引言	91
5.2 阿尔卑斯型橄榄岩	92
5.3 与蛇绿岩套有关的超镁铁岩	100
5.4 洋底橄榄岩	103
5.5 玄武岩和金伯利岩中的超镁铁岩包体	106
5.6 REE资料对认识上地幔成分和上地幔作用的意义	118
第六章 大洋盆地火成岩的稀土元素特征	121
6.1 引言	121
6.2 研究史	122
6.3 洋脊玄武岩	123
6.4 洋岛	127
6.5 大洋高原火山作用	130
6.6 大洋玄武岩中REE分配的控制因素	132
6.7 小结及结论	136
第七章 陆壳火成岩——主要基性和超基性岩中的稀土元素	138
7.1 引言	138
7.2 金伯利岩	139
7.3 碳酸岩和共生的碱性硅酸盐岩石	142
7.4 煌斑岩	146
7.5 科马提岩和共生的基性岩	147
7.6 碱性镁铁质岩和共生的中性和长英质岩	149
7.7 大陆、弧后盆地和岛弧拉斑玄武岩	154
7.8 小结	157
第八章 陆壳火成岩中的稀土元素：中性和酸性岩石-矿石的成因	159
8.1 引言	159
8.2 安山岩及其伴生岩石	159
8.3 斜长岩及伴生的纹长苏长岩、纹长二长岩和紫苏花岗岩	163
8.4 花岗质岩石——石英闪长岩、英云闪长岩、花岗闪长岩和奥长花岗岩	165
8.5 花岗质岩石——二长花岗岩和正长花岗岩	170
8.6 热液体系中的REE	175
8.7 小结	178
第九章 稀土元素在地壳中的活动性	180

9.1 引言.....	180
9.2 影响REE活动程度的因素.....	180
9.3 火成结晶作用史——REE在蚀变岩石中的分配和对风化和蚀 变作用的灵敏性.....	181
9.4 流体相.....	183
9.5 次生矿物对REE的摄取.....	191
9.6 结论.....	194
第十章 稀土元素的水成和沉积地球化学.....	195
10.1 引言.....	195
10.2 风化和迁移.....	197
10.3 海洋环境.....	199
10.4 沉积物和沉积岩的REE含量.....	211
10.5 成岩作用.....	213
第十一章 放射成因同位素在地质上的一些应用.....	214
11.1 引言.....	214
11.2 放射性衰变.....	214
11.3 地质年代学——岩石和矿物年龄测定.....	216
11.4 模式Nd年龄及 $T_{\text{CHUR}}^{\text{Nd}}$	220
11.5 岩石成因的示踪同位素.....	222
11.6 海水的同位素变化.....	233
11.7 地壳和地幔的演化模式.....	235
11.8 Lu—Hf同位素.....	237
11.9 结束语.....	238
第十二章 稀土元素的经济意义.....	242
12.1 引言.....	242
12.2 丰度及矿石矿物学.....	242
12.3 矿床地质特征.....	243
12.4 世界储量和资源.....	251
12.5 开采、矿物加工、提取和分离.....	252
12.6 历来的生产及要求.....	255
12.7 目前的应用.....	259
12.8 应用开发.....	266
第十三章 分析化学.....	267
13.1 序言.....	267
13.2 中子活化分析.....	267
13.3 质谱同位素稀释分析.....	274
13.4 电感耦合等离子体发射光谱法.....	281
13.5 其他方法.....	282
13.6 结束语.....	284

第一章 稀土元素的一般地球化学特征及其丰度

Paul Henderson

1.1 引言

稀土元素（以下均采用英文缩写REE），从镧到镱（原子序数从57到71），是元素周期表第三主族中的元素（图1.1），它们有着极其相似的化学性质和物理性质。这样的相似性是由它们电子构型的性质决定的，它们有特别稳定的正3价氧化态，并在配位数一定的条件下，随原子序数的增加，离子半径轻微而稳定地减小。尽管REE化学行为十分相似，但它们在岩石和矿物形成作用中彼此能发生部分分馏。在造岩矿物中，阳离子配位多面体类型及大小的巨大差异给这种化学分馏作用提供了条件，正是这种分馏作用在地球化学上具有重要的意义。

1 IA H																	2 VIII B He																												
3 IIA Li	4 Be											5 IIIB B	6 IVB C	7 VB N	8 VIB O	9 VIIB F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 IIIA Sc	22 IVA Ti	23 VA V	24 VIA Cr	25 VIIA Mn	VIII 26 Fe 27 Co 28 Ni			29 IB Cu	30 IIB Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac																																											
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lw</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw																																

图 1.1 元素周期表
REE用黑体表示

由于认识到在岩石或矿物中所观测到的REE分馏程度能指示岩石和矿物的成因，还因为即使REE含量非常低，也能在常规基础上对其（单个元素或REE总和）进行精确的定量分析（见第十三章），从而使人们对REE地球化学的兴趣大大增加。REE在岩石成因上的应用主要集中在火成岩演化方面，包括象地壳或地幔物质的部分熔融、分离结晶作用和岩浆混合作用这样的过程（第五章到第八章）。在这些研究中，把实测的REE丰度与岩石成因理论上模拟得出的REE丰度进行比较有助于限制岩石或矿物系列的多解性。

钇（Y，原子序数39）也是第三主族的一个元素，与REE的化学性质很相似，有时把它归入REE中来描述。“镧系”（Lanthanons）这个术语（缩写为Ln）指从La到Lu再加

上Y共十六个元素。第三主族中最轻的元素钪，由于它的正3价离子的半径相对较小，与REE化学性质差别较大，可以分开来描述。有时用“镧系元素”（Lanthanides）这个术语指镧以后的十四个元素（即从Ce到Lu）。本书中考虑十五个元素，从La到Lu，和以往及目前在地球化学上的用法相一致，称它们为“稀土元素”。*在第二章和第十二章中对REE的讨论还包括Y。

把REE分为两个亚组十分方便：从La到Sm（原子序数较小，质量较轻）称轻稀土元素（缩写为LREE），从Gd到Lu（原子序数较大，质量较重）称为重稀土元素（缩写为HREE）。偶尔也使用中稀土元素这一术语（缩写为MREE），它大致指从Pm到Ho。表1.1列出了REE的原子量。

表1.1还给出了REE基态和三种不同氧化态的电子构型。元素镧基态的外层电子构型为 $5d^16s^2$ ，而下一个元素铈有一个电子在4f亚层中（见表1.1），后面的元素都有4f电子，直到钇的4f亚层被填满为止。4f电子受到 $5s^2$ 和 $5p^6$ 亚层八个电子很好的屏蔽，它很

表 1.1 原子量和基态电子构型

原子序数	原子量	符号	构 型			
			0	+ 1	+ 2	+ 3
57	138.9055	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]5d ²	[Xe]5d ¹	[Xe]4f ⁰
58	140.12	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹
59	140.9077	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ³ 6s ¹	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²
60	144.24	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴ 6s ¹	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³
61	(145)	Pm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ¹	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁴
62	150.4	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ¹	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵
63	151.96	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 6s ¹	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶
64	157.25	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁷
65	158.9254	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁹ 6s ¹	[Xe]4f ⁹ 5d ¹	[Xe]4f ⁸
66	162.50	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰ 6s ¹	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁹
67	164.9304	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹¹ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ¹⁰
68	167.26	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹² 6s ¹	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹¹
69	168.9342	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³ 6s ¹	[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹²
70	173.04	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹³
71	174.97	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁴

[Xe] = 氙的构型， $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

少参与化学反应，所以4f亚层电子数的不同不会引起化学行为很大的不同，也不会有很大的配位场效应。因此，REE在自然界倾向于共生在一起而不是以单个元素的形式存在或几个元素共生。它们是亲石元素，当硅酸盐相、金属相和硫化物相共存时，它们主要集中在硅酸盐中而不是集中在金属相或硫化物相中。它们也是“分散”元素，因为它们在许多矿物中以痕量形式存在，很少以高含量形式存在（见第二章）。

本章评述REE地球化学的几个基本方面，给出了在太阳系、整个地球和地壳中REE的丰度，阐述了当前对REE的配分、特别是在火成岩系统中配分的认识，列出了有关REE的参考文献。

* 1968年国际纯化学和应用化学学会建议用“稀土元素”指钪、钇、镧系及铈系元素。但这一用法在地球化学文献中没有得到普遍采纳，因此，在本书中也不采用这一用法。

1.2 太阳系、太阳和地球中的稀土元素丰度

根据碳质球粒陨石和年轻星体中的元素含量估算太阳系的成分,得出了太阳系中REE的相对丰度值。表1.2列出了Cameron(1973)汇编的部分资料以及根据光谱分析(Ross和Aller, 1976)估算的太阳大气圈中REE的相对丰度值(基准:Si=10⁶个原子)。太阳系中REE的丰度值标在图1.2中,从中可以看出原子序数为奇数和偶数的元素的丰度值呈韵律式变化。这一变化是由于键能和核的稳定性不同而引起的,核的稳定性取决于中子数(N)和质子数(Z)是奇数还是偶数。N和Z都是偶数的原子核是最稳定的,而N和Z都是奇数的原子核是最不稳定的。表1.2表明REE低的相对丰度值,服从随原子序数增加丰度值降低的总趋势。

表 1.2 太阳和太阳系中的REE及其他元素的相对丰度
(对Si=10⁶个原子标准化)

原子序数	元 素	丰 度	
		太阳 ^a	太阳系 ^b
1	H	2.24 × 10 ¹⁰	3.18 × 10 ¹⁰
11	Na	4.27 × 10 ⁴	6.0 × 10 ⁴
12	Mg	8.91 × 10 ⁵	1.016 × 10 ⁶
20	Ca	5.01 × 10 ⁴	7.21 × 10 ⁴
21	Sc	24.5	35
26	Fe	7.08 × 10 ⁵	8.3 × 10 ⁵
39	Y	2.82	4.8
40	Zr	12.6	28
50	Sn	2.2	3.6
57	La	0.302	0.445
58	Ce	0.794	1.18
59	Pr	0.102	0.149
60	Nd	0.380	0.78
62	Sm	0.12	0.226
63	Eu	0.01	0.085
64	Gd	0.295	0.297
65	Tb	n. a.	0.055
66	Dy	0.257	0.36
67	Ho	n. a.	0.079
68	Er	0.13	0.225
69	Tm	0.041	0.034
70	Yb	0.2	0.216
71	Lu	0.13	0.036
72	Hf	0.14	0.21
82	Pb	1.91	4
92	u	<0.09	0.0262

n. a = 没有可用数据;

a. 据 Ross 和 Aller(1976)中的数据;

b. 引自 Cameron(1973)。

确定元素在整个地球中的浓度比确定太阳大气层中元素的浓度更为困难，这大概不足为奇。鉴于缺乏直接的证据，必须对聚集成地球的不同成分的比例作出假设，或者假设某些物质能够代表地球内部的成分。Ganapathy和Anders(1974)在估算地球总体成分时采用了前一种处理方法（应是后一种处理方法——译者注）。他们假定内行星的形成过程与球

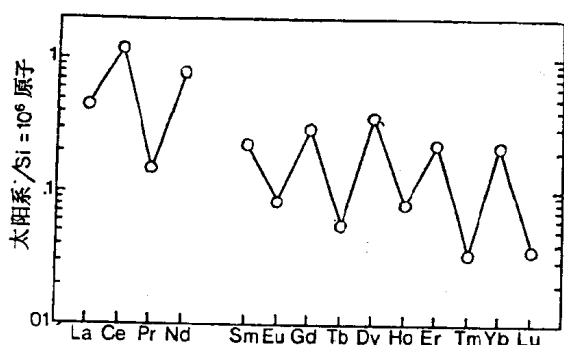


图 1.2 相对于 10^6 个硅原子，太阳系中 REE 的丰度（对数值）与原子序数关系图（数据引自Cameron, 1973）

粒陨石相同，并采用了星云气体的理论冷凝顺序；他们推断太阳系星云早期冷凝成的物质是提供整个地球中 REE 的唯一物质。Smith (1977) 采用了后一种处理方法（应是前一种处理方法——译者注）。他将水圈、大气圈、地壳、地幔以及地核可能的贡献加和起来从而得到大多数元素（包括稀土元素）在整个地球中的浓度估算值（表1.3）。上述两种估算都可能存在较大的误差，因为有关元素冷凝顺序还存在有问题，并且球粒陨石和可能代表早期

冷凝的物质中的REE浓度是有变化的（见Boynton的讨论，第三章）。组成地球各主要圈层中的REE浓度亦是不确定的。因此，对表1.3中的数据应谨慎地对待。

表 1.3 Ganapathy 和 Anders (1974) 以及 Smith (1977) 所估计的整个地球中REE的丰度和Taylor (1964) 所估计的陆壳中REE的丰度 (ppm)

	整 个 地 球		地 壳 Taylor (1964)
	Ganapathy和Anders(1974)	Smith (1977)	
La	0.48	0.78	30
Ce	1.28	2.2	60
Pr	0.162		8.2
Nd	0.87	1.2	28
Sm	0.26	0.22	6
Eu	0.100	0.066	1.2
Gd	0.37	0.35	5.4
Tb	0.067		0.9
Dy	0.45	0.21	3
Ho	0.101		1.2
Er	0.29	0.093	2.8
Tm	0.044		0.48
Yb	0.29		3
Lu	0.049	0.015	0.5

在确定地壳成分方面已有不少尝试，但绝大多数都没有包括REE。Taylor (1964) 的工作是一个重要的例外。他以花岗岩质岩石和玄武岩质岩石中很不相同的REE丰度为基础估算了大陆地壳的成分。他指出：镁铁质和硅质的火成岩以1:1的比例混合可得出“平均沉积物”中见到的REE分布。因此认为这一火成岩混合物代表了大陆壳的平均成分。表1.3列出了Taylor的REE数据，相应的球粒陨石标准化曲线（对此曲线的解释见下一节）

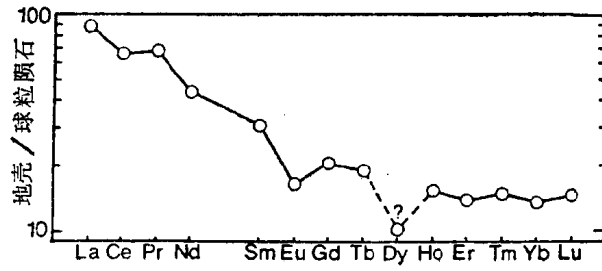


图 1.3 陆壳中球粒陨石标准化的REE丰度(对数值)与原子序数关系图
数据引自Taylor(1964)。镝的数值可能不正确

表 1.4 REE 同位素的天然丰度(原子百分数)及其半衰期(年)

丰度	半衰期	同位素	丰度	半衰期	
^{138}La 0.089	1.05×10^{11}	^{159}Tb	100	2×10^{14}	
^{139}La 99.91		^{156}Dy	0.052		
^{136}Ce 0.193	$> 5 \times 10^6$	^{158}Dy	0.090		
^{138}Ce 0.250		^{160}Dy	2.29		
^{140}Ce 88.48		^{161}Dy	18.88		
^{142}Ce 11.07		^{162}Dy	25.53		
^{141}Pr 100		^{163}Dy	24.97		
^{142}Nd 27.17		^{164}Dy	28.18		
^{143}Nd 12.20		2.1×10^{15}	^{165}Ho		100
^{144}Nd 23.79			^{162}Er		0.136
^{145}Nd 8.29	^{164}Er		1.56		
^{146}Nd 17.18	^{166}Er		33.41		
^{148}Nd 5.748	^{167}Er		22.94		
^{150}Nd 5.625	^{168}Er		27.07		
^{144}Sm 3.075	1.1×10^{14}	^{170}Er	14.88		
^{147}Sm 15.00		^{169}Tm	100		
^{148}Sm 11.24		^{168}Yb	0.135		
^{149}Sm 13.82		^{170}Yb	3.03		
^{150}Sm 7.38		^{171}Yb	14.31		
^{152}Sm 26.74		^{172}Yb	21.82		
^{154}Sm 22.75		^{173}Yb	16.13		
^{151}Eu 47.82		^{174}Yb	31.84		
^{153}Eu 52.18		^{176}Yb	12.73		
^{152}Gd 0.20		2.6×10^{10}	^{176}Lu	97.41	
^{154}Gd 2.15	^{175}Lu		2.59		
^{155}Gd 14.73					
^{156}Gd 20.47					
^{157}Gd 15.68					
^{158}Gd 24.87					
^{160}Gd 21.90					

描绘在图 1.3 中。在岩石风化过程中有时会有 REE 的迁移（见第九、十章），这一事实使 Taylor 方法的精确性受到怀疑，不过除了 Dy 明显的丰度异常是错的以外，他的丰度模式总体性质可能是正确的。图 1.3 说明：相对于球粒陨石而言。

REE 同位素的相对天然丰度，连同那些放射性 REE 同位素的半衰期一并列在表 1.4 中。Frey（第五章 5.1 节）讨论了地幔中 REE 可能的含量。

1.3 数据的表示

REE 浓度除了简单的列表法之外，还可用好几种其他方法表示。有两种作图的方法最为常用，这两种方法都包括样品浓度对所选定的参考物质浓度标准化（即样品中每一 REE 的浓度除以参考物质中同一 REE 的浓度）。作图时，通常是取标准化丰度的对数值作为原子序数（或离子半径，见下文）的函数进行投点。

方法 1 对所研究体系之外的参考物质进行标准化

参考浓度或是取球粒陨石中的浓度或某种沉积的“平均岩石”中的浓度，或是取估算的地壳浓度。对球粒陨石丰度值的标准化最为常用，由此得到的曲线（见图 1.4）有时也依提出这一方法的人的名字称之为 Masuda-Coryell 图解（Masuda, 1962; Coryell 等, 1963）。

此方法的优点是消除了原子序数为偶数的和为奇数的 REE 之间丰度的差异。鉴于通常认为球粒陨石中不存在 LREE 和 HREE 之间的分馏，因此样本中各 REE 之间分馏的程度便

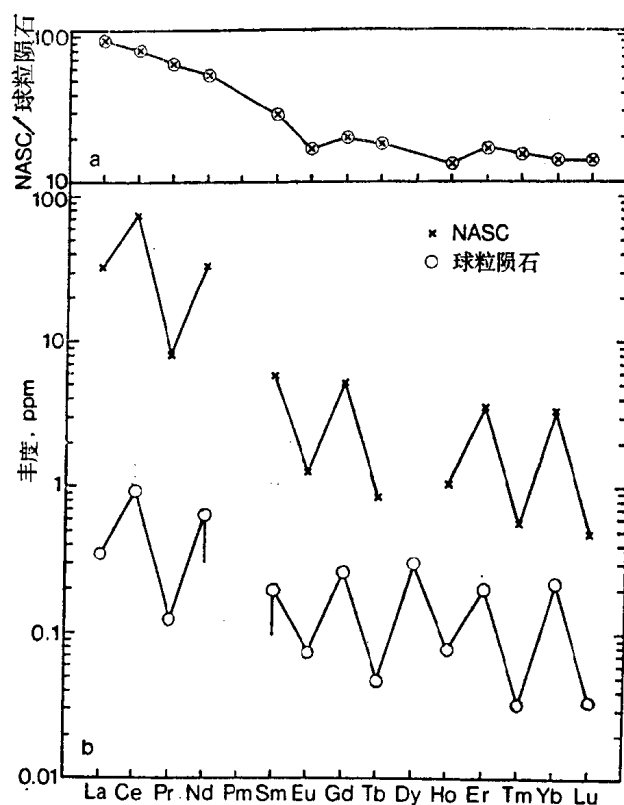


图 1.4 (a) “北美页岩复合样品”（缩写为 NASC）中球粒陨石标准化的 REE 丰度。(b) Haskin 等人 (1968) 所给出的 NASC 中 REE 的实际丰度和 Wakita 等人 (1971) 所给出的普通球粒陨石中的平均 REE 丰度。(b) 中的值用来作图 (a)

一目了然。REE彼此间的分馏还可用球粒陨石标准化的元素比值来表示，如 $(La/Lu)_{cn}$ 。 $(La/Lu)_{cn}$ 比值给出了那些接近直线的标准化曲线的总体斜率，从而给出了LREE相对于HREE的分馏程度。 $(La/Sm)_{cn}$ 和 $(Gd/Lu)_{cn}$ 比值分别给出了LREE和HREE可用于比较的资料。这些比值和类似的其他一些比值在确定球粒陨石标准化REE丰度的性质时都很有用，不过使用时必须小心。例如，某些橄榄岩和纯橄岩的 $(La/Lu)_{cn}$ 比值接近1，但此比值丝毫不能反映出它们中某些球粒陨石标准化丰度曲线具有的明显凹凸性质（见第五章）。

在球粒陨石标准化丰度图上Eu的位置有时落在由其他REE限定的趋势线之外（见图1.5a中长石的曲线），这种偏离称为铕异常。如果 Eu_{cn} 比 Sm_{cn} 和 Gd_{cn} 都高，称铕的正异常，反之，则称铕的负异常。异常的程度用比值 $[Eu]/[Eu^*]$ 确定，其中 $[Eu]$ 是铕的实际值， $[Eu^*]$ 是根据在Sm和Gd的投影点之间用直线内插法确定的铕的位置所得到的铕的浓度值。少数其他REE的类似异常偶尔见于文献中，尤其是Ce。

遗憾的是，大家并非都采用一套标准化球粒陨石浓度值，相反，好几套数值都有人用，尽管有的数值远比其他数值用得普遍。十分常用的是Wakita等人（1971）的球粒陨石浓度值和Haskin等人（1968）的九种球粒陨石平均值，二者数值相似。除了注明的以外，本书中全都是采用Wakita等人的数值。Boynton对球粒陨石标准化的方法作了进一步的讨论（第三章3.5节，见图3.7）。

任何新“推荐”的用于标准化的数据（如Boynton提出的，第三章3.5节）都应得到国际上的公认。然而，到目前为止还没有做到这一点。因为标准化方法主要是为了明确地表示REE浓度值和便于对比，因此建议在达到用法一致之前使用Wakita等人（1971）或

表 1.5 用于标准化的球粒陨石和北美平均页岩(NASC)中的REE丰度

	12个球粒陨石的平均值 ^a	9个球粒陨石的平均值 ^b	Leedy陨石 ^c	10个球粒陨石的平均值 ^d	CI球粒陨石的平均值 ^e	NASC ^b
La	0.34	0.330	0.378	0.329	0.2446	32
Ce	0.91	0.88	0.976	0.865	0.6379	73
Pr	0.121	0.112	—	—	0.09637	7.9
Nd	0.64	0.60	0.716	0.630	0.4738	33
Sm	0.195	0.181	0.230	0.203	0.1540	5.7
Eu	0.073	0.069	0.0866	0.0770	0.05802	1.24
Gd	0.26	0.249	0.311	0.276	0.2043	5.2
Tb	0.047	0.047	—	—	0.03745	0.85
Dy	0.30	—	0.390	0.343	0.2541	—
Ho	0.078	0.070	—	—	0.05670	1.04
Er	0.20	0.200	0.255	0.225	0.1660	3.4
Tm	0.032	0.030	—	—	0.02561	0.50
Yb	0.22	0.200	0.249	0.220	0.1651	3.1
Lu	0.034	0.034	0.0387	0.0339	0.02539	0.48

a. H. Wakita 和D. Zellmer (未发表), 引自 Wakita等人(1971)资料;

b. Haskin 等人(1968);

c. Masuda等人(1973);

d. Nakamura(1974);

e. Evensen等人(1978)。

Haskin等人(1968)提出的标准化数据。在沉积物方面,用某种合适的沉积物或平均沉积物(如北美平均页岩,缩写为NASC,见表1.5和第十章)中的一套REE浓度值更为妥当,通常也是这么用的。

方法 2 用所研究体系的一部分作参考物质进行标准化

在这一方法中,参考物质可以是某种特定的岩石或矿物。例如,矿物中的REE浓度

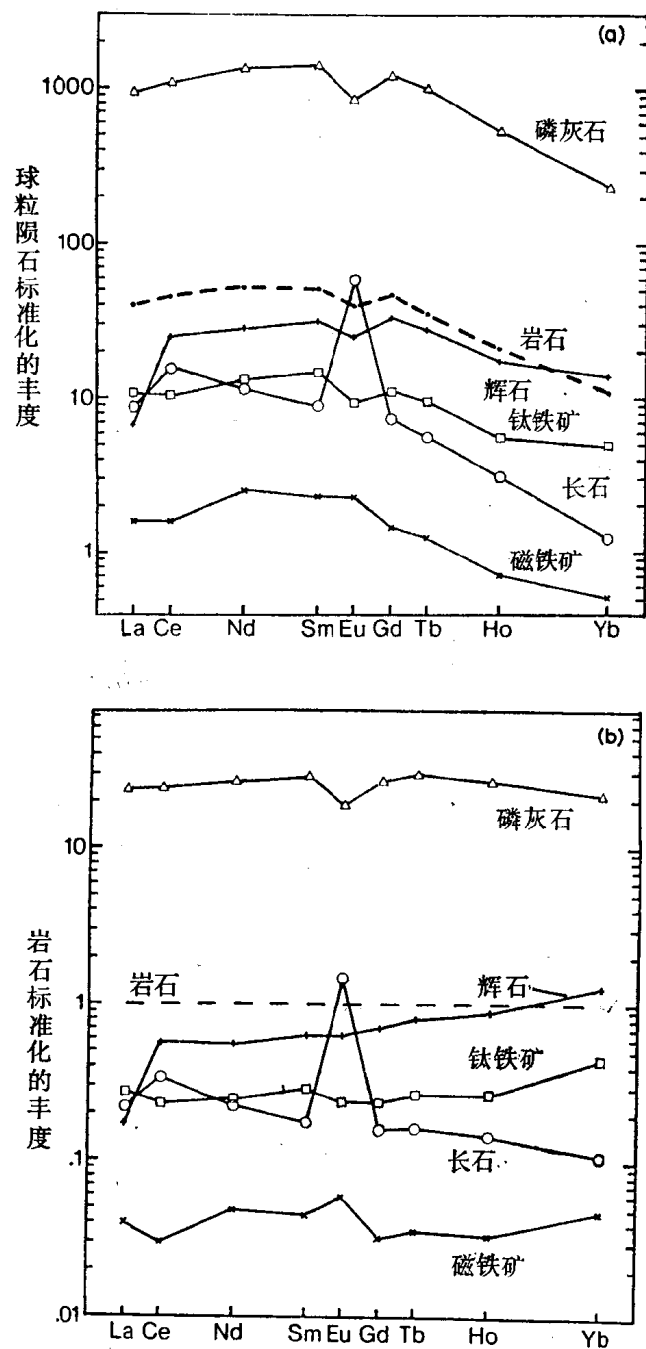


图 1.5 (a)岩石及其组成矿物中的REE丰度对球粒陨石中的REE丰度标准化后与原子序数的关系图(岩石取自Skaergaard侵入岩体),数据引自Paster等人(1974)。(b)同(a),但它的REE丰度是对岩石中的REE丰度标准化

由这些矿物组成的岩石中的浓度进行标准化。这样可以清楚地表现出不同矿物间彼此分馏的REE数量。图1.5b中给出了一个例子，它可与图1.5a中的球粒陨石标准化曲线对比。

在上述两种方法中都应该避免使用离子半径作参数，因为任何离子的半径都是配位数和离子电价的函数。配位数因矿物而异，而某些REE离子的价态在同一岩石体系中不止一种。

1.4 氧化态

REE有很强的正电性，因此它们之中大部分为离子键，只有少数为共价键。

REE电离的一般顺序为：首先失去两个6s电子，接着失去能量与6s电子比较接近的5d或4f电子。要失去的第四个电子应当是4f电子，但4f电子的电离能太高，因此很少见正4价态的REE。实际上所有REE在化学和地球化学上主要是很稳定的正3价态。Eu和Yb有正2价态，Ce和Tb有正4价态。存在这些氧化态是因为4f亚层半充满（Eu²⁺、Tb⁴⁺）和全充满（Yb²⁺）使稳定性提高而Ce⁴⁺具有惰性气体氙的电子构型。在化学上偶见其他REE具有正2价和正4价氧化态，但是在地球化学上很明显没有这些氧化态（Goldschmidt (1954) 认为有一些证据说明在矿物中存在Sm²⁺，但这还没有被证实，而且这是不太可能的）。

在天然体系中有充分证据说明呈正2价和正4价态的只有Eu²⁺和Ce⁴⁺。在矿物和天然含水介质中还未记录过有Tb⁴⁺。Yb²⁺的存在被用来解释Eu和Yb存在有负异常和碳质球粒陨石的某些包体中Eu和Yb含量的相关性（Allende，见第三章）。不过Yb²⁺的存在需要有极端的还原条件（例如比月岩形成过程中的条件还要还原的条件），所以要去探讨对Yb异常的其他解释（Mason和Matin, 1977; Boynton, 见第三章）。在地壳的一般条件下，Yb是三价。

多价态离子不同氧化态的比例取决于给定化学体系中的成分、温度和压力。现对这些影响依次进行讨论。

成分控制

Morris和Haskin (1974) 证明在Ca、Mg、Al硅酸盐液相中Eu²⁺/Eu³⁺之比值随着原子比（Al+Si）/O的增加（即随着熔体聚合程度的增加）而大大地升高。Morris和Haskin所研究的成分变化范围很大，与在天然体系中所见到的较小的变化只存在有限的关系。这使Drake和Weill (1975) 认为可以用Eu²⁺/Eu³⁺比值的变化来确定氧化还原条件（在下面讨论），因为天然成分的变化对这个比值的影响相对较小，但还要对成分的影响进行更多的研究。Morris和Haskin所描述的Eu的行为可以根据硅酸盐熔体中铕的氧化物具有两性来解释（Fraser, 1975）。

氧化还原状态

假定已知温度、压力和成分的影响，并能对它们进行估计，则根据所测得的M²⁺/M³⁺或M⁴⁺/M³⁺比值可以确定岩石或水体系中的氧化还原状态。现已把主要注意力集中在矿物中能指示矿物形成过程氧逸度的Eu²⁺/Eu³⁺比值上（Towell et al., 1965; Philpotts, 1970; Drake, 1975）。Philpotts (1970) 认为Sr²⁺的离子半径和电价与Eu²⁺十分相近会使岩石体系中这两个离子的分配行为近于相同。这一相似性可以用来计算Eu²⁺的分配和Eu³⁺的分