

现代海底热液化学组成特征及其控制因素

The chemical characteristics and their controlling factors of seafloor hydrothermal fluids

包申旭^{1,2}, 张一敏¹, 周怀阳^{2,3}, 孙治雷², 姚会强²

(1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 3. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)04-0095-05

1948年瑞典科学家利用“信天翁号”(Albatross)科学考察船在红海中部的 Atlantis II 深渊附近发现了高温高盐溶液, 第一次揭示了海底热液活动的存在。1979年在 21°N 东太平洋海隆(EPR)地区发现了高达 10 余米的金属硫化物烟囱并首次采集到了温度高达 350~400 的热液^[1]。随后, 在不同速率的扩张洋脊和大洋板块中都发现了数目众多的热液活动区。迄今为止, 在全球洋底已经发现了 200 多个热液喷口, 500 多个热液硫化物矿藏区^[2]。

海底热液系统的发现是 20 世纪海洋科学研究中的重大事件之一。对热液系统的研究不仅关系到海底多金属矿床——这一人类未来可以依赖的巨大资源宝库的开发利用, 同时对于研究地球生命起源以及推动地球系统科学的发展都具有重要的意义。作者总结了近些年来在热液化学组成方面的最新研究成果和进展, 系统分析和归纳了控制热液化学组成的主要因素, 最后展望了这一热点研究领域的发展方向。

1 大洋中脊热液循环系统特征

一般根据海水在洋壳间的不同循环阶段而将热液系统划分为下渗区、水岩反应区和上升区。

1.1 下渗区

下渗区存在的一个重要的反应为 Mg 的固定。在低温条件下(< 200°C), 海水中的 Mg 主要和 OH⁻形成蒙脱石的组分; 而在较高的温度条件下(> 200°C), Mg 主要和 OH⁻形成绿泥石的组分^[3]。当海水被加热到 150~200°C 时, 海水中大部分的 SO₄ 会和 Ca 形成硬石膏的沉淀, 温度进一步上升后(> 250°C), 剩余

的 SO₄ 会在水岩反应过程中被还原^[4]。

1.2 水岩反应区

在热液循环系统的最深部, 温度和压力达到最大值(温度在 350~400°C 以上, 压力超过 3.5×10⁷ Pa)。在该条件下, 岩石中大部分的碱金属、碱土金属被淋滤出来, 溶液和洋壳深部的绿片岩相矿物组合达到平衡并形成了特定的化学组成。由于变质过程和岩浆的脱气作用, 热液中 CO₂, H₂, CH₄ 等气体的含量会显著升高^[5, 6]。在特定的温度压力范围内, 溶液发生相分离而分为卤水相和气相, 密度较大的卤水相会停留在洋壳的裂隙和断层中^[7], 而密度较小的气相组分由于浮力较大沿着通道上升到洋底。

1.3 上升区

根据热液喷出海底的不同特征, 可以将其划分为“集中流”和“弥散流”。“集中流”的温度较高(约 200~400°C), 喷出海底时由于温度和金属元素含量的差异会形成高温的“黑烟囱”流体和温度相对较低的“白烟囱”流体。“弥散流”一般伴随高温流体出现, 温度约为 2~60°C。这种流体由于温度低、密度较大, 一般都缓慢渗出海底, 在喷口附近也很少能形成“烟囱体”。一般认为“弥散流”主要来源于高温流体的简单冷却或高温流体和海水的混合^[8, 9]。

收稿日期: 2009-03-19; 修回日期: 2009-12-14

基金项目: 国家博士后科学基金项目(20080440967); 国家自然科学基金重点项目(40532011)

作者简介: 包申旭(1979-), 男, 湖北京山人, 博士后, 研究方向为矿物资源开发和海洋化学, 电话: 027-87882128, E-mail: soar0001@163.com

2 热液化学组成特征

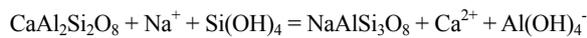
由于海水和玄武岩反应后的溶液中不含有 Mg, 因此热液的 Mg 含量应该为 0。由于采样过程中海水的混入, 一般利用最小二乘法将样品中的 Mg 含量外推到 0 得到热液端元的化学组成。

2.1 阴离子

热液中阴离子主要为 Cl, Br 和极少量的 F(Cl⁻>>Br⁻>>F⁻), 其中 Cl 含量变化很大, 从仅占海水的 5.5%到超过海水的 2 倍多^[10, 11]。海水中的 SO₄ 主要由于硬石膏的沉淀和在高温下被还原而失去。在水岩反应和相分离过程中, Cl 相对 Br 具有保守性质^[12], 热液中的 Br/Cl 值一般接近海水的值。

2.2 碱金属

低温水岩反应中碱金属容易进入岩石, 但随着温度的升高(> 150°C)岩石中的碱金属元素和 B 易被淋滤出来导致热液中的碱金属含量一般要远高于海水。Na 是热液中含量最高的阳离子, 高温水岩反应过程中容易发生钠长石化过程:



因此热液的 Na/Cl 值一般要小于海水, 且这种现象在高 Cl 含量的热液中尤为明显。

2.3 碱土金属

除超基性岩系统外, 其他热液系统的高温热液不含 Mg, 热液中的 Mg 一般是大量海水混入的结果。热液中 Ca 的含量一般仅次于 Na, 要远高于海水, 同时钠长石化也会增加热液的 Ca 含量(式(1))。Sr 和 Ca 的离子半径相近, 热液中的 Sr 有可能进入硬石膏而失去。Ba 易形成 BaSO₄ 沉淀, 因此很难准确测定。

2.4 过渡金属

过渡金属元素在海水中的含量一般很低, 因此它们又被称作“痕量元素”, 但在热液中, 它们的含量要远远高于海水。Fe 和 Mn 一般是热液中丰度最高的一组过渡金属元素。热液中的 Cu 含量主要受到 Cl 含量、氧化还原条件和 pH 值的控制^[13]。在温度 > 350°C 时, Mo 易和富 Cu 矿物一起沉淀, 另外, 在 pH 值较高、氧化还原电位较低条件下, 热液中的 Mo 主要以 MoO₄²⁻ 的形式存在, 它易与其他矿物(如硬石膏)共沉淀^[14], 因此热液的 Mo 含量一般要低于海水。这些过渡金属元素除易受到矿物颗粒沉淀的影响外, 与 Cl 的络合也是控制其迁移的主要因素

之一。

2.5 稀土元素

稀土元素(REE)是一组特殊的微量元素, 相互间具有极为相似的地球化学性质, 元素间的分馏可以灵敏地反映地质-地球化学作用和过程, 具有良好的示踪作用, 因此常被用来研究热液系统的水岩反应特征及相关控制因素^[15, 16]。

不同地区热液的 REE 含量有较大的差异, 一般要高出海水 2~3 个数量级。然而, 它们都表现出相似的球粒陨石标准化分布模式, 即轻稀土(LREE)富集, 较高的正 Eu 异常^[15~17], 这明显区别于某些陆地热液系统流体的 REE 分布模式^[18]。热液流体的这种 REE 分布模式与海水和大洋中脊玄武岩(MORB)有明显的不同, 表明不同热液系统热液的 REE 分布模式受某些共同因素的控制。

2.6 气体

低 Cl 热液的气体含量一般要高于高 Cl 热液, 这主要是因为低 Cl 热液主要由气相组分组成, 气体易富集在气相组分中。在高温低 Cl 热液中最主要的气体是 H₂S, 但是由于金属硫化物的沉淀, H₂S 会被部分消耗。大洋中脊热液中的 CO₂ 含量一般接近或略大于正常海水, 弧后系统热液的 CO₂ 含量要高于大洋中脊热液。热液中的 CH₄ 含量一般要远低于 CO₂, 但在沉积物丰富地区和超基性岩基质热液系统中, CH₄ 含量明显偏高。热液中 H₂ 的含量变化非常显著, 从几 μmol/kg 变化到几十 mmol/kg。较高的 H₂ 主要见于超基性基质系统的热液以及火山喷发或岩浆侵入活动后较短时间内采集到的热液中。³He 和 Rn 是热液中含量相对较丰富的两种稀有气体。由于 ³He 被认为来自地幔的脱气作用, 因此海水水柱中 ³He 的含量和 ³He/⁴He 值常被用作寻找海底热液系统的重要依据。

3 控制热液化学组成的因素

3.1 温度和压力

温度和压力影响着水岩反应的进行, 决定着反应的化学平衡。由于传导散热、低温流体的混入以及绝热膨胀等因素的存在, 使得喷口的温度一般要低于水岩反应区的原位温度。通过 SiO₂ “地质温压计”以及热液中金属元素的含量可以推断出水岩反应区的温度约为 375~400°C^[19], 这要远低于玄武岩

岩浆的温度。许多因素限制了水岩反应区温度的上升。首先,在水岩反应条件下石英的溶解度在350~400℃左右达到最大,温度进一步升高, SiO₂ 易形成沉淀;其次,当温度超过350~400℃左右后,岩石的塑性会明显增加,岩石的孔隙率和渗透性下降,这限制了海水的进一步下渗。因此,水岩反应区一般位于洋壳1.5~2 km深处,温度约为350~400℃左右。温度和压力除影响水岩反应的进行外,最重要的是它们决定着相分离的发生。

3.2 相分离

对于热液中 Cl 含量的变化存在许多不同的认识, Seyfried 等^[20]和 Bischoff 等^[21]通过模拟实验表明含氯矿物的沉淀-溶解以及岩石的水合作用可以改变热液的 Cl 含量,这一结论也曾经用来解释 Galápagos 和 EPR 等地热液中 Cl 含量的变化,但该过程不足以使热液中的 Cl 含量产生如此显著的变化; Cowan 和 Von Damm 等^[22, 23]则提出三组分混合的模型来解释这一现象。然而许多喷口热液的碱金属和碱土金属等元素与 Cl 都表现出较好的线性关系,这表明热液不可能由海水和某一低氯的热液端元混合而成的。后来通过对高温高压下海水物理化学性质的研究,人们逐渐认识到相分离可能是导致热液 Cl 含量显著变化的主要原因。

当冷的海水刚开始下渗入洋壳时,它处于单一的液相状态。随着温度和压力的升高,在低于临界点的某一温度和压力条件下海水会形成盐度较低的气相和盐度较高的液相,这一过程被称作“亚临界”的相分离。低盐度的气相中含有较低金属元素但是拥有较高的气体和挥发性组分含量;相反,高盐度的液相中金属元素含量较高但是气相和挥发性组分含量较低。当温度和压力进一步上升,到达海水的临界点时,气相和液相的分界线消失,此时两相的物理化学性质完全一致。随着温度和压力的升高,海水不会继续保持这种均一的临界状态,而会形成体积非常小、高度压缩的卤水相以及体积较大的气相,这一过程被称为“超临界”的相分离。卤水相含有的金属元素含量要大于气相但是气体和挥发性组分仍远小于气相。在“亚临界”和“超临界”相分离过程中,不同的温度和压力条件下海水可以形成一系列盐度变化极大的气相和卤水相^[24],不同盐度的相喷出海底就会形成 Cl 含量变化范围极广的热液,这些不同盐度的组分也被洋壳深部的流体包裹体数

据所证实。由于地震和岩浆的侵入等地质活动,储存于洋壳中的卤水相可能被挤压出洋壳,从而使得同一喷口热液的 Cl 由气相含量转变为对应的卤水相的含量^[25]。Cl 是热液中最主要的阴离子,由于电荷平衡和络合作用,大部分元素都随 Cl 发生迁移,因此相分离被广泛认为是引起热液的 Cl 和其他化学组成变化的主要原因。

3.3 基质和沉积物

虽然热液的循环模式基本一致,但不同地区热液的化学组成表现出各自的特点,其中最明显的是反应区基质的影响。大部分热液的化学组成都表现出海水和玄武岩在高温高压下反应后的特征,但是某些热液系统的热液化学组成却表现出海水和超基性岩反应后的特征。如位于 MAR 的 Rainbow 喷口高温流体比玄武岩基质热液系统热液的 SiO₂ 含量低,而 H₂, Ca 和 Fe 含量却要高于玄武岩基质热液^[17]。尽管存在这些差异,但来自玄武岩热液系统和超基性热液系统的高温热液都具备一些共同的特征,如溶液呈酸性,不含有 Mg 等。然而,低温的超基性岩基质热液却表现出截然不同的特征,如 Lost City 热液的 pH 值甚至高于海水,其中 Mg 含量约为海水的 20%~40%^[26],这和陆地超基性岩基质热液系统热液的化学组成类似。位于西太平洋的一些弧后热液系统,如 Manus Basin 和 Lau Basin 等,深部岩石大多为安山岩,这些弧后盆地热液一般比普通玄武岩基质热液的 pH 值更低,氧化性更强,两者气体和过渡金属元素的含量也有显著的差异^[27]。

除了基岩的影响外,沉积物的存在也是一个不容忽视的因素。首先,沉积物中的碳酸盐或有机质可以中和酸性热液,使得热液的 pH 值升高,同时热液中的有机质和气体含量也相应会增加;其次,沉积物丰富地区热液的金属元素含量一般要低于沉积物贫瘠地区,这主要是由于 pH 值的升高,热液中的金属元素容易沉淀所致;最后,沉积物对热液同位素组成也有明显的影响。如 Escandba Trough 和 Guaymas Basin 等地热液的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值要明显低于沉积物贫瘠的 EPR 和 South Cleft 等地,而 ¹¹B/¹⁰B 值却要显著低于后者。

3.4 络合作用和颗粒物的清扫

热液的 REE 球粒陨石标准化分布曲线和大洋中脊玄武岩(MORB)较为平坦的 REE 球粒陨石标准化分布曲线有很大区别,表明热液中 REE 的分布并不

单纯地受 MORB 蚀变的控制^[28]。对玄武岩中斜长石斑晶的研究表明, 其 REE 分布曲线和热液相似, 即表现出 LREE 富集和强烈的正 Eu 异常, 因此 Douville 等^[15]提出热液中的 REE 分布特征是斜长石斑晶受热液蚀变的结果。然而, 实验室的模拟实验表明, 在没有斜长石存在的情况下水岩反应仍能产生类似热液的 REE 分布模式^[29]。另一方面, 大量的研究表明, REE 在热液中并不以自由离子的形式存在, 大部分的 REE 都以络合物的形式存在, 与络离子的络合不仅可以增加热液中 REE 的稳定性同时还使其在热液循环过程中更易于迁移。因此, 与络离子的络合是影响热液中 REE 分布值得考虑的重要因素之一。

在高温高压下, 热液中 REE 主要与 Cl 和 F 形成络合物。由于热液中 Cl 的含量要远高于 F 且部分 F 会优先与 H⁺ 结合, 因此热液中 REE 的分布模式实际上主要受到与 Cl 络合的影响。随着原子量的增加, REE 与 Cl 的络合程度逐渐减弱, 而且在高温高压条件下 Eu 几乎全部以 EuCl_n 的形式存在^[30], 这与热液中 LREE 富集, 明显的正 Eu 异常分布模式一致。

Y 与 Ho 由于具有相近的离子半径和电负性, 因此在地质过程中通常都一起迁移, 热液中 Y 的正异常主要是由于铁氢氧化物或锰氢氧化物(或氧化物)对 Y 和 Ho 清扫效率的差异所导致的^[31]。矿物颗粒对 Y 的清扫效率要远小于其他 REE, 清扫作用可以增大溶液的 Y/Ho 值。在较高的温度下, 热液中的 Eu²⁺ 相比其他 REE 受清扫作用的影响较小, 因此清扫作用也可增加热液的正 Eu 异常。除清扫作用外, REE 与其他矿物(如重晶石和硬石膏等)共沉淀也会在较大程度上影响热液中 REE 含量。Desmos 流体由于海水的混入含有较高的 SO₄, 大部分 REE 主要与 SO₄ 络合, 同时由于部分 LREE 随重晶石一起沉淀^[15], 导致 Desmos 热液表现出较为平坦的 REE 球粒陨石分布曲线。

3.5 海水的混入

由于大量海水的混入, 弥散流的化学组成在很大程度上受到海水的影响, Mg 和其他主量元素的端元组成一般接近海水, 过渡金属元素含量虽然要远高于海水, 但是要明显低于高温集中流体。

Li 和 Rb 元素被认为不受矿物的沉淀和溶解控制, 且在混合过程中具有保守的特性, 因此弥散流中的 Li 和 Rb 可以较好地指示热液的混合过程^[32]。

4 存在问题和展望

尽管目前对水岩反应的一般特征及海底热液化学组成有了较深入的认识, 但迄今为止对热液循环系统的研究还不到 30 a 的时间, 对其深部的水岩反应状况以及热液循环系统的内部结构等问题仍不甚明了, 今后需要地球物理、地球化学以及工程技术等多学科相互结合, 重点从以下几方面对热液循环系统展开深入的研究: (1) 发展适合长期工作的原位物理化学传感器并与陆地实验中心联网, 通过这套装置可以(a)在海底地震或岩浆侵入活动后的零时间内观测到热液物理化学参数的变化; (b)记录热液系统随时间的完整演化规律; (c)观测地球系统的扰动(如潮汐、海啸等)对热液物理化学参数的影响。(2)研制新型的水下遥控或自行机器人对热液喷口区域进行原位考察, 包括探测热液羽流, 绘制精细的洋底地貌和进行其他地球物理化学实验等。(3)继续推进 ODP 计划的实施。通过这一计划的持续推进, 未来可以更深入地研究海底不同扩张中心热液循环体系的水岩反应特征, 卤水的储藏状况以及不同类型扩张系统热液循环的差异。

参考文献:

- [1] Spiess F N, MacDonald K C, Atwater T, *et al.* East Pacific Rise: Hot springs and geophysical experiments [J]. **Science**, 1980, 207: 1421-1433.
- [2] Baker E T, German C R. On the global distribution of hydrothermal vent fields [A]. German C R, Lin J, Parson L M. Mid-ocean ridges: Hydrothermal interactions between the lithosphere and oceans, Geophysical Monograph Ser. 148 [C]. Washington D C: AGU, 2004. 245-266.
- [3] Saccocia P J, Seyfried W E Jr. Talc-quartz equilibria and the stability of magnesium chloride complexes in NaCl-MgCl₂ solutions at 300°C, 350°C and 400°C, 500 bars [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1990, 54: 3283-3294.
- [4] Bowers T S. Stable isotope signatures of water-rock interaction in mid-ocean ridge hydrothermal systems: sulfur, oxygen and hydrogen [J]. **J Geophys Res**, 1989, 94: 5775-5786.
- [5] Seewald J, Cruse A, Saccocia P. Aqueous volatiles in hydrothermal fluids from the Main Endeavour Field, northern Juan de Fuca Ridge: Temporal variability following earthquake activity [J]. **Earth Planet Sci Lett**, 2003, 216: 575-590.
- [6] Lilley M D, Lupton J E, Butterfield D A, *et al.* Magmatic events produce rapid changes in hydrothermal vent chemistry [J]. **Nature**, 2003, 422: 878-881.
- [7] Fontaine F J, Wilcock W S D. Dynamics and storage of

- brine in mid-ocean ridge hydrothermal systems [J]. **J Geophys Res**, 2006, 111, B06102, doi: 1.1029/2005JB003866.
- [8] Butterfield D A, Roe K K, Lilley M D, *et al.* Mixing, reaction and microbial activity in the sub-seafloor revealed by temporal and spatial variation in diffuse flow vents at axial volcano [A]. Wilcock W S D, Delong E F, Kelley D S, *et al.* The subseafloor biosphere at mid-ocean ridges, Geophysical Monograph Ser. 144 [C]. Washington, D C: AGU, 2004. 269-289.
- [9] Von Damm K L, Lilley M D. Diffuse flow hydrothermal fluids from 9°50'N East Pacific Rise: Origin, evolution and biogeochemical controls[A]. Wilcock W S D, Delong E F, Kelley D S, *et al.* The subseafloor biosphere at mid-ocean ridges, Geophysical Monograph Ser. 144 [C]. Washington D C: AGU, 2004. 245-268.
- [10] Butterfield D A, Massoth G J. Geochemistry of north Cleft segment vent fluids: Temporal changes in chlorinity and their possible relation to recent volcanism [J]. **J Geophys Res**, 1994, 99: 4951-4968.
- [11] Von Damm K L. Chemistry of hydrothermal vent fluids from 9°-10°N, East Pacific Rise: "Time zero," the immediate post-eruptive period [J]. **J Geophys Res**, 2000, 105: 11203-11222.
- [12] Berndt M E, Seyfried W E Jr. Calibration of Br/Cl fractionation during sub-critical phase separation of seawater: possible halite at 9 to 10°N East Pacific Rise [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1997, 61: 2849-2858.
- [13] Seyfried W E Jr, Seewald J S, Berndt M E, *et al.* Chemistry of hydrothermal vent fluids from the Main Endeavour Field, northern Juan de Fuca Ridge: Geochemical controls in the aftermath of June 1999 seismic events [J]. **J Geophys Res**, 2003, 108(B9): doi: 10.1029/2002JB001957.
- [14] Metz S, Trefry J H, Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids [J], **Geochim Cosmochim Acta**, 2000, 64: 2267-2279.
- [15] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, *et al.* Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1999, 63: 627-643.
- [16] Bao Shen-xu, Zhou Huai-yang, Peng Xiao-tong, *et al.* Geochemistry of REE and yttrium in hydrothermal fluids from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [J]. **Geochem J**, 2008, 42: 359-370.
- [17] Douville E, Charlou J L, Oelkers E H, *et al.* The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): The influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids [J]. **Chem Geol**, 2002, 184 : 37-48.
- [18] Wood S A. Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand [J]. **J Geochem Explor**, 2006, 89: 424-427.
- [19] Seewald J S, Seyfried W E Jr. The effect of temperature on metal mobility in subseafloor hydrothermal systems: Constraints from basalt alteration experiments [J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1990, 101: 388-403.
- [20] Seyfried W E Jr, Berndt M E, Janecky D R. Chloride depletions and enrichments in seafloor hydrothermal fluids: Constraints from experimental basalt alteration studies [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1986, 50: 469-475.
- [21] Bischoff J L, Rosenbauer R J. Salinity variations in submarine hydrothermal systems by layered double-diffusive convection [J]. **J Geol**, 1989, 97: 613-623.
- [22] Cowan J, Cann J. Supercritical two-phase separation of hydrothermal fluids in the Troodos ophiolite [J]. **Nature**, 1988, 333: 259-261.
- [23] Von Damm K L. Systematics of and postulated controls on submarine hydrothermal solution chemistry [J]. **J Geophys Res**, 1988, 93: 4551-4561.
- [24] Bischoff J L, Pitzer K S. Liquid-vapor relations for the system NaCl-H₂O: Summary of the P-T-X surface from 300 to 500 [J]. **Am J Sci**, 1989, 289: 217-248.
- [25] Von Damm K L, Buttermore L G, Oosting S E, *et al.* Direct observation of the evolution of a seafloor 'black smoker' from vapor to brine [J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1997, 149: 101-111.
- [26] Kelley D S, Karson J A, Blackman D K, *et al.* An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N [J]. **Nature**, 2001, 412: 145-149.
- [27] Gamo T, Okamura K, Charlou J L, *et al.* Acidic and sulfate-rich hydrothermal fluids from the Manus back-arc basin, Papua New Guinea [J]. **Geology**, 1997, 25: 139-142.
- [28] 包申旭, 周怀阳, 彭晓彤, 等. Juan de Fuca 洋脊 Endeavour 段热液硫化物稀土元素地球化学特征[J]. **地球化学**, 2007, 36: 303-310.
- [29] Allen D E, Seyfried W E Jr. REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 2005, 69: 675-683.
- [30] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. **Earth Planet Sci Lett**, 1984, 67: 70-78.
- [31] Quinn K A, Byrne R H, Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide, Influence of pH and ionic strength [J]. **Mar Chem**, 2006, 99, 128-150.
- [32] Koschinsky A, Seifert R, Halbach P, *et al.* Geochemistry of diffuse low-temperature hydrothermal fluids in the North Fiji Basin [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 2002, 66: 1409-1427.

(本文编辑: 刘珊珊)