

综述与述评

海底热液系统高温流体的稀土元素  
组成及其控制因素

307-312

P736.43

P738.6

丁振举<sup>①②</sup>, 刘丛强<sup>①</sup>, 姚书振<sup>②</sup>, 周宗桂<sup>②</sup>

(①中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

(②中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**研究稀土元素在流体中的地球化学行为及其控制因素, 对利用稀土示踪与流体有关的地球化学过程具有重要意义。海底高温流体稀土组成研究表明, 不同背景、岩性热液系统喷口流体的稀土含量差别较大, 与海水之间可达几个数量级, 但配分模式却非常类似, 即普遍具有 LREE 富集、高的正 Eu 异常特征。流体的稀土组成与岩石或矿物的蚀变程度、结构构造有关, 同时受流体的温压、pH 值、Eh 值、络合介质种类等因素的影响, 其配分模式是流体循环、迁移过程中络合、吸附、矿物沉淀等不同因素共同作用而再次调整的结果。正 Eu 异常作为高温流体的特征标志, 可以用来示踪与高温流体有关的地球化学作用过程, 同时 Y/Ho 比值、负 Ce 异常可以用来示踪与流体/海水混合有关的化学过程。

**关键词:**热液流体; 稀土元素地球化学; 配分模式; 控制因素; 水—岩作用

**中图分类号:**P736.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-8166(2000)03-0307-06

海底热液

## 1 引言

稀土元素之间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, 所以长期以来被广泛用于矿物或矿物/熔体之间微量元素分异的地球化学过程示踪<sup>[1~3]</sup>。相对而言, 利用稀土元素进行与流体地球化学过程有关的示踪研究显得还很成熟。其原因在于利用稀土元素示踪地球化学过程的基础是其在地球化学作用过程中元素之间表现出一定的分异, 而在总体上又保持相对的情性行为。然而迄今为止, 对流体中稀土元素地球化学行为还了解不够。由于 REE 在大多数造岩矿物中仅以微量或痕量出现, 在岩石中除可以存在于矿物晶格位上之外, 同时有相当量的稀土出现在矿物颗粒边界、显微裂隙及流体包裹体的子矿物中<sup>[4~7]</sup>。一些实验已经证

实在水—岩反应过程中后者易于从矿物或岩石中迁出而进入溶液<sup>[8,9]</sup>。稀土元素在矿物—流体间表现出的复杂配分行为, 与在岩浆体系晶体—熔体间稀土元素分配行为严格受晶体场控制有所不同, 因而一些学者对在流体加入条件下稀土元素是否仍受晶体场控制提出了质疑<sup>[4~7,10,11]</sup>。目前, 有关流体中稀土元素行为的研究成果已在文献中大量出现, 但对稀土元素在流体中的地球化学行为尚缺乏系统的、令人普遍接受的解释。现代海底热液系统是正在进行着水—岩作用的场所, 也是研究流体稀土元素地球化学行为的重要窗口, 已经积累了大量流体稀土元素组成的资料。本文将海底热液系统热流体为例, 讨论流体稀土元素化学组成及其变化的控制因素。

- 国家杰出青年科学家基金项目:“流体—岩石反应体系中稀土元素(和钇)的地球化学”(编号:49625304)和国家“九五”攀登计划预选项目:“地质流体作用与成矿效应研究”(95—预—39)资助。

第一作者简介:丁振举,男,1965年10月出生于山东,博士,从事矿床学、地球化学的科研和教学工作。

收稿日期:1999-06-21;修回日期:1999-11-11。

## 2 海底高温流体稀土元素组成及配分模式

海底不同热水系统喷口流体的调查表明<sup>[12~16]</sup>,不同热水系统之间流体的稀土元素浓度差别很大,但对全球范围内不同构造背景、围岩类型的 8 个洋脊热液系统高温流体的稀土元素组成对比发现<sup>[16]</sup>,

不同地点的高温流体除稀土含量变化较大之外,互相之间具有非常类似的 REE 配分模式,即 LREE 富集、高的正 Eu 异常。它们既不同于海水的 LREE 亏损、显著的负 Ce 异常,也不同于下伏玄武岩的稀土配分模式。高温流体相对 MORB 同样显示 LREE 富集和正 Eu 异常(图 1)。高温流体稀土配分模式之间所表现出的相似性表明,海底热液系统喷口流体的稀土组成及配分模式受某些共同因素控制。

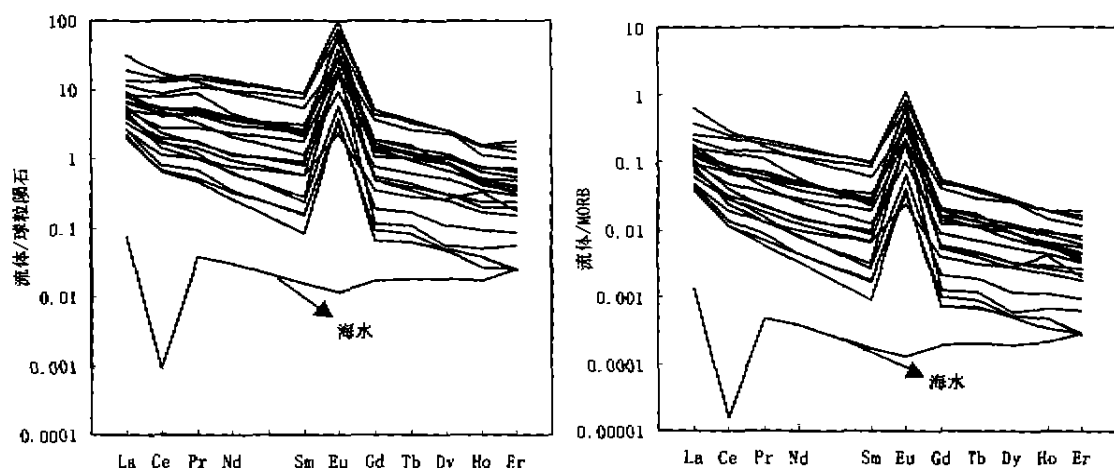


图 1 海底热水系统喷口流体稀土球粒陨石(左)及 MORB(右)标准化的配分曲线<sup>[16]</sup>(流体稀土元素深度  $\times 10^6$ )

Fig. 1 The chondrite or MORB normalized REE distribution patterns of fluids from oceanic ridge hydrothermal systems<sup>[16]</sup>

## 3 高温流体稀土的来源及其配分模式的控制因素

### 3.1 流体稀土的来源

热液系统喷口流体一般认为起源于海水并在下渗过程中与热岩石不断进行水-岩交换,并在系统内部对流循环再次返回海底的产物。由于在热液系统循环过程中不断发生岩石/流体作用,使岩石的组成发生改变,同时使流体的温度、pH 值、Eh 值不断变化,并不断从岩石中获得稀土。所以通常认为海底热液系统喷口流体的稀土元素,主要来源于系统内与循环的流体发生反应的岩石,并得到了流体 Nd 同位素证据<sup>[18]</sup>的支持。

流体的稀土元素主要来源于所反应的岩石,因此岩石的组成、结构、流体的性质对流体稀土含量具有一定的影响。如酸性流体便于淋滤岩石稀土,但过酸又会使稀土的络合物破坏,降低了稀土在溶液中的溶解度和搬运能力。已有的资料表明,流体对岩石稀土的可淋滤性(leachability)取决于岩石本身的蚀

变程度和稀土在矿物中的赋存状态<sup>[8,9]</sup>,蚀变岩石相对新鲜岩石稀土更易被淋滤掉<sup>[8]</sup>,由 La 到 Lu 可淋滤性逐渐降低,淋滤液稀土相对主岩显示 LREE 富集和负 Eu 异常<sup>[8]</sup>。在水-岩反应的初始,稀土元素相对碱金属、碱土金属更容易活动<sup>[9]</sup>,这与通常将稀土元素视为不活泼元素,而将 K、Rb、Sr 等大离子亲石元素作为活泼元素的认识相反,说明有相当量的稀土元素并不赋存在矿物晶格内,而是存在岩石基质、玻璃或颗粒边界膜上。由于在流体-岩石反应过程中,随着岩石蚀变程度的增强,矿物原有的结构和组成不断发生变化并形成新的矿物,从而导致原有矿物内的稀土元素重新进行再分配,除一部分继续保存于新生矿物晶格内之外,相当部分的稀土因矿物结构变化不再被矿物晶体所容纳,而出现在矿物颗粒边界或孔隙壁膜上。淋滤非晶格部分的稀土不需要破坏矿物晶体结构,相对容易随流体迁出岩石。这可能是蚀变岩石相对新鲜岩石稀土元素易被流体淋滤的原因。所以流体、岩石性质的变化,对流体的稀土含量具一定的影响。

### 3.2 影响流体稀土配分模式的因素

海底高温流体稀土配分模式主要与流体对玄武岩的溶解或蚀变、阴离子的络合、绿片岩相变质过程中矿物的退变质反应、与海水混合时的沉淀反应<sup>[16]</sup>,以及颗粒对流体稀土元素的吸附<sup>[17]</sup>等因素有关。由于海底高温热水流体具有相似的稀土元素配分模式,说明它们受某些共同因素的作用,但迄今为止对流体稀土配分模式的形成机制尚无统一、令人普遍接受的观点。

Bau<sup>[17]</sup>认为海底高温流体的稀土元素配分模式受颗粒对稀土的吸附作用控制。因为离子的吸附强度与电荷数、半径大小有关,离子的电价越高、半径越小,颗粒对离子的吸附强度越大。颗粒对流体稀土的吸附,将导致流体中HREE浓度降低,使流体稀土的配分模式具有 $(La/Lu)_n > 1$ 的特征( $n$ 代表球粒陨石标准化)。当Eu在热液中主要以 $Eu^{2+}$ 形式存在时,由于电荷数减小和离子半径增大,颗粒对Eu的吸附强度降低,导致流体相对富Eu而显示正Eu异常。Bau<sup>[17]</sup>认为稀土元素在流体中的络合与吸附是一个互补的过程。由于一般认为HREE较LREE具更强络合能力,如果流体稀土配分模式主要受络合过程控制,则流体应显示HREE富集而不是LREE富集<sup>[17]</sup>,即流体稀土具 $(La/Lu)_n < 1$ 的特征。所以,Klinkhammer等<sup>[16]</sup>、Bau<sup>[17]</sup>认为络合过程不是流体稀土元素分配行为的主要控制因素。

与Klinkhammer、Bau等认识不同,Hass<sup>[19]</sup>认为海底热水流体的稀土元素配分模式受稀土络合行为控制。稀土元素络合物的稳定性一般随温度升高而增大,随压力增大而降低,同一元素与同一络阴离子在不同级络合反应中的行为、不同元素与相同络阴离子形成的络合物之间(如Nd、Sm与相邻元素的F的络合物,F与Cl的络合物之间络合常数最大可差几个Log单位)、相同元素不同络合物之间稳定性都存在一定的差异。另外,流体中形成的络合物主要种类,除与络合常数有关外,更重要的是受流体络阴离子种类及含量控制。流体络阴离子的相对丰度受pH值控制(如 $OH^-$ 、 $CO_2$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 阴离子在偏碱性的流体中出现),在酸、中、碱性条件下,稀土元素可分别与Cl、F、OH发生强烈络合作用形成不同的络合物。因而,流体中稀土元素的络合物种类及其相对比例将随pH值的变化产生一定程度的差异。所以在特定热液系统中,稀土元素只可能与流体中主要的络阴离子形成重要络合物。Hass等<sup>[19]</sup>认为不同络合物种类或不同络合物间的稳定性差异,可

以引起流体稀土元素之间溶解度的差异,使稀土元素发生分异。按照Hass对EPR13°N热液流体组分的计算,溶液中是以F和Cl的稀土元素络合物为主(La、Ce二者各占40%,Er~Lu氟络合物占70%~90%),而Eu主要以 $Eu^{2+}$ 形式与Cl形成稳定的络合物<sup>[19]</sup>。由于在酸性条件下, $H^+$ 对F有重要的竞争,在酸性流体中REE与F的络合并不起主要作用<sup>[17]</sup>,而Cl与LREE的络合强于HREE,所以在高温酸性热水流体中稀土与Cl的络合不容忽视。Klinkhammer等<sup>[16]</sup>根据玄武岩主要造岩矿物辉石、橄榄石、斜长石的晶体/熔体分配系数与离子半径之间的分布特征,认为只有斜长石具有优先结合LREE和Eu的能力,深海高温热水流体的稀土配分模式主要受流体/斜长石之间的离子交换反应控制。同时由于辉石、橄榄石的溶解不会导致流体LREE富集和Eu含量的相对增加,而只有斜长石的稀土配分模式与高温热水流体的相似,Klinkhammer等<sup>[16]</sup>认为海底高温流体稀土元素组成与斜长石/流体之间离子交换和不平衡溶解有关。但如果考虑质量平衡问题,在斜长石溶解的同时,辉石、橄榄石以及阴晶质的基质也会同时被溶解,而辉石、橄榄石的溶解将对流体的稀土组成产生的效应与斜长石相反,况且辉石比斜长石的稀土元素含量高,其溶解对流体稀土组成的贡献将更大。根据Bach等<sup>[8]</sup>的淋滤实验和模拟计算结果,新鲜玄武岩的单斜辉石和基质是高温流体稀土的主要来源。所以单靠斜长石的溶解或蚀变不足以形成流体LREE富集、正Eu异常的稀土配分模式。Bach等<sup>[8]</sup>依据蚀变岩淋滤液与海底热液喷口流体稀土配分模式的差异提出,在系统深部与岩石反应的高温流体的原始稀土组成,主要受玄武岩基质稀土组成的控制,伴随流体在热液系统内部迁移、上升、颗粒的吸附、矿物沉淀使流体稀土不断调整,所以热液系统喷口流体的稀土组成同样可能是迁移过程中演化的结果。

### 3.3 高温流体高正Eu异常的形成与控制因素

高温流体除LREE明显富集外,高的正Eu异常是其另一个重要特征标志。由于Eu异常的形成与环境的氧化—还原条件变化有关,Eu异常特征成了解水—岩作用过程的重要参数。导致流体正Eu异常的原因主要有:流体/斜长石的离子交换<sup>[16]</sup>、颗粒对稀土的吸附<sup>[17]</sup>、络合作用差异<sup>[19]</sup>、环境因素控制<sup>[20]</sup>等不同解释。由于流体Eu异常的形成归根到底是和Eu在不同氧化—还原条件下具有不同的化学行为有关。根据Bau<sup>[17]</sup>、Sverjensky<sup>[20]</sup>对 $Eu^{3+}$ /

$\text{Eu}^{3+}$  氧化—还原电位的计算和实验结果,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  氧化—还原平衡是 T、P、流体化学组成、pH 值等的函数。 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  氧化—还原电位 (Eh) 随着温度的升高而急剧增加, 随 pH 值增大略有增大, 随压力增大而略有降低。因而, 随温度的增加  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  的平衡向着氧逸度 ( $f_{\text{O}_2}$ ) 增加的方向转移。所以在温度足够高时, 即便是在中等还原环境下 Eu 亦可主要以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在, 从而与相邻的稀土元素发生分离而显示 Eu 异常。而在常温常压条件下, 除在极度还原环境中 (非氧化、碱性的海相沉积物孔隙水), 溶液中 Eu 主要以  $\text{Eu}^{3+}$  为主<sup>[20]</sup>。所以通常情况下, 流体并不显示 Eu 的正异常或负异常。从理论上讲, 与含水溶液达到平衡的矿物会从沉淀的母溶液中继承其稀土组成特征。由于大多数矿物对  $\text{Eu}^{2+}$  或优先结合或排斥, 矿物将显示 Eu 正异常或负异常。当流体与这些矿物发生水—岩反应时, 流体将从矿物中获得稀土, 那么流体显示 Eu 的正异常或显示负异常。通常认为长石的蚀变将导致  $\text{Eu}^{2+}$  由矿物进入溶液 (如长石的绢云母化过程), 使溶液的  $\text{Eu}^{2+}$  浓度相对增加。但正象 Bach<sup>[8]</sup>, Bau<sup>[17]</sup> 所认为的那样, 流体与长石以外的其它矿物反应, 将抵消由长石蚀变引起的正 Eu 异常效应。Sverjensky<sup>[20]</sup> 认为溶液中  $\text{Eu}^{3+}$  在高温条件下不稳定, 它与  $\text{Eu}^{2+}$  之间通过:  $\text{Eu}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  的氧化—还原反应使  $\text{Eu}^{3+}$  转化为  $\text{Eu}^{2+}$ 。

除上述原因之外, 热液系统内部矿物的溶解、沉淀同样能够影响流体的 Eu 异常。在 TAG 热液系统集中区, 含海水组分较多的白烟囱流体相对含海水组分较少的黑烟囱流体, 稀土含量下降, 但正 Eu 异常不仅没有减小反而更大<sup>[21]</sup>。虽然海底白烟囱流体稀土含量的降低可以通过黑烟囱流体端元与海水端元的混合来解释, 但正 Eu 异常变大则无法由混合机制来解释。Mills 等<sup>[22]</sup> 指出白烟囱流体正 Eu 异常增大的原因, 是由于具较低 Eu 分配系数的石膏在热液系统内部沉淀引起的。所以矿物的沉淀同样可以引起流体稀土组成的变化。

### 3.4 深海流体 Y/Ho 比值的变化与原因

除 Eu、Ce 异常之外, Y/Ho 比值也是示踪流体过程的重要参数。由于 Y 与 Ho 在自然界中一般以三价态存在, 且离子半径非常接近 (八面体配位时  $\text{Y}^{3+}$  离子半径为 0.900 Å,  $\text{Ho}^{3+}$  离子半径为 0.901 Å), 在地球化学过程中具有相似的地球化学行为, 也就是说在地球化学过程中 Y/Ho 比值维持球粒陨石的比值不变。如经历部分熔融或分离结晶的火成

岩、洋中脊玄武岩以及一个沉积旋回内的碎屑岩, 都粗略保持球粒陨石 Y/Ho 的比值在 28 左右<sup>[23]</sup>。而含水溶液或其沉积物 Y/Ho 比值却出现一定的变化, 如南太平洋海水 Y/Ho 比值为 57<sup>[23]</sup>, 海相灰岩<sup>[24]</sup>、热液成因萤石和菱铁矿 Y/Ho 比值分别高于和低于球粒陨石的比值<sup>[23]</sup>等, 说明在有流体参与的地质过程与无流体参与的地质过程之间稀土元素行为存在一定的差异。由于 Y/Ho 比值不受环境的氧化—还原条件控制, 所以 Y/Ho 比值可以提供独立于 Eu、Ce 异常之外的有关流体的其他重要信息。

现代深海热水流体的 Y/Ho 比值范围在 25~50 之间<sup>[25]</sup>, 其中黑烟囱型流体的 Y/Ho 比值为 25~28 之间, 白烟囱流体的 Y/Ho 比值在 30~35 之间<sup>[26]</sup>, 黑烟囱型流体 Y/Ho 比值与球粒陨石的比值接近, 而白烟囱流体 Y/Ho 比值却与球粒陨石比值存在较大的差别。流体之间 Y/Ho 比值的变化, 可能与上升过程中因流体/海水混合形成的铁氧化物对 REE 较强的吸附, 使 REE 从流体中优先清除或低酸度流体/岩石反应不彻底而保留较多海水 Y/Ho 值特征有关<sup>[25]</sup>。由于铁氧化物表面对稀土的吸附强于 Y, 从流体中沉淀铁氧化物, 其 Y/Ho 比值要小于流体本身的该比值。黑烟囱型热液系统喷口流体的 Y/Ho 比值接近球粒陨石比值的事实, 表明流体在热液系统深部发生沉淀的可能性较小, 这与通常认为流体混合主要发生在海底或喷口附近的认识是一致的。另外, 从热液萤石和菱铁矿所表现出的不同 Y/Ho 比值特征也可以看出, Y 在以  $\text{F}^-$  为主要络合介质和在以  $\text{CO}_3^{2-}$  为主要络合介质的热水溶液中具有不同的络合行为<sup>[23]</sup>, 也就是说络合行为的差异也是导致流体具不同 Y/Ho 比值的可能原因之一。

综上所述, 稀土元素在流体中的地球化学行为非常复杂, 流体的温度、压力、pH 值、Eh 值、络合介质种类和浓度、颗粒的吸附以及与流体反应的岩石性质及反应程度等都会引起流体稀土含量的变化, 但不同海底热液系统之间, 流体的稀土配分模式变化并不大, 说明流体稀土配分模式更多的是反映了流体本身的属性。由于在系统内部高温流体和岩石发生水—岩作用之后, 流体在到达喷口之前在系统内部一般要经过一定距离的循环、运移, 在这个过程中流体稀土继续受到颗粒的吸附、热液矿物的沉淀等过程的影响, 使流体的稀土模式不断得到调整。所以热液系统喷口流体的稀土配分模式也许是流体运移过程中再调整的结果。

#### 4 稀土配分模式对示踪水—岩作用的意义

由上面的讨论可以看出,控制海底热水流体稀土元素组成的因素极为复杂,其不仅与系统的围岩性质、pH 值、Eh 值、温度压力、络合介质种类及吸附过程有关,而且还与水—岩反应的阶段有关。在水—岩反应之初,流体的稀土主要来自岩石中非矿物晶格的可淋滤部分,随着水—岩反应的持续进行,流体通过对矿物的蚀变而改变矿物的组成、结构,使稀土容易进入流体。同时,在水—岩反应过程中次生矿物的沉淀、络阴离子的络合作用及颗粒物质的吸附等都不同程度地影响着流体的稀土组成及配分模式。所以流体的稀土组成与配分模式是随水—岩反应的进行而动态变化的。现代海底热水流体稀土组成及配分模式,可能是一系列不同因素所产生的综合效应,并不存在与某一因素之间的简单对应关系。由于 Eu 在高温下以  $\text{Eu}^{2+}$  为主,所以高正 Eu 异常一般出现在高温流体中,而低温流体由于破坏矿物晶格的作用微弱, Eu 主要以  $\text{Eu}^{3+}$  态存在,不出现正 Eu 异常。流体的负 Ce 异常程度与流体上升过程中海水混入比例有关,所以负 Ce 异常的变化规律对研究流体/海水混合过程具有特别重要的意义。流体的 Y/Ho 比值由于不直接与环境的氧化—还原条件有关,它的变化与海水的混合或海水/岩石不彻底的反应有关,也可能与不同热液系统间络合介质差异有关。所以,流体稀土(包括 Y)的组成及配分模式特征,对流体/岩石反应或流体的地球化学过程具有重要的示踪意义。

#### 参考文献

- [1] Henderson P. General geochemical properties and abundances of rare earth elements[A]. In: Henderson P. ed. Rare Earth Element Geochemistry[C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 1~32.
- [2] Fleet A J. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements[A]. In: Henderson P. ed. Rare Earth Element Geochemistry[C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 343~373.
- [3] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. Oxford: Blackwell Scientific Press, 1985.
- [4] Guichard F, Church T M, Treuil M. *et al.* Rare earth in barite: distribution and effects on aqueous partitioning[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 983~997.
- [5] Excey R A. Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1980, 48(1): 97~110.
- [6] Jolliff B L, Papike J J, Laul J C. Mineral recorders of pegmatite internal evolution: REE contents of tourmaline from the Bob Ingersoll pegmatite, South Dakota[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(8): 2 235~2 232.
- [7] Fryer B J, Taylor R P. Rare-earth element distributions in uraninites: implications for ore genesis[J]. *Chemical Geology*, 1987, 63(1/2): 101~108.
- [8] Bach W, Irber W. Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex: evidence from geochemical data and leaching experiments[J]. *Chemical Geology*, 1988, 151(2): 309~326.
- [9] Bau M, Usui A, Pracejus B. *et al.* Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from nature waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan[J]. *Chemical Geology*, 1998, 151(1): 293~307.
- [10] Pagel M, Pimpe G, Rotach-Toulhoat N. The rare earth elements in natural uranium oxides, Gebrüder Bornträger Stuttgart, Monogr[J]. Series on Mineral Deposits, 1987, 27: 81~85.
- [11] Terakado Y, Masuda A. The coprecipitation of rare earth elements with calcite and aragonite[J]. *Chemical Geology*, 1988, 69(1/2): 103~110.
- [12] Michard A, Albarede F, Michard G. *et al.* Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N)[J]. *Nature*, 1983, 303(5920): 795~797.
- [13] Michard A, Albarede F. The REE content of some hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 1986, 55(1/2): 51~60.
- [14] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(3): 745~750.
- [15] Campbell A C. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Nature*, 1988, 335(6189/6190): 514~519.
- [16] Klumhammer G P, Elderfield H, Mita A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(23): 5 105~5 113.
- [17] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3/4): 219~230.
- [18] Peppgras D J, Wasserburg G J. Strontium and neodymium isotopes in hot spring on the East Pacific Rise and Guaymas Basin[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1985, 72(4): 341~356.
- [19] Hass J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal

- thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4 329~4 350.
- [20] Sverjensky D A. Europium equilibria in aqueous solution[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 67(1): 70~78.
- [21] James R H, Elderfield H. Chemistry of ore-forming fluids and mineral formation rates in an active hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geology*, 1996, 24 (12): 1 147~1 150.
- [22] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3 511~3 524.
- [23] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119: 213~223.
- [24] Kawabe I, Kitahara Y, Naito K. Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones [J]. *Geochemical Journal*, 1991, 25(1): 31~44.
- [25] 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.
- [26] Bau M, Dulski. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1): 77~90.

## RARE EARTH ELEMENTS COMPOSITIONS OF HIGH-TEMPERATURE HYDROTHERMAL FLUIDS IN SEA FLOOR AND CONTROL FACTORS

DING Zhenju<sup>①②</sup>, LIU Congqiang<sup>①</sup>, YAO Shuzhen<sup>②</sup>, ZHOU Zonggui<sup>②</sup>

(<sup>①</sup> Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002 China)

(<sup>②</sup> China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** It is very important to study the behavior and control factors of rare earth elements in fluids for applying them to tracing of the geochemical processes. The REE compositions of the vent fluid show wide contents in concentration but similar on the REE distribution patterns among different seafloor hydrothermal system with various setting and rocks. The distribution patterns common possess high positive Eu anomalies and enriched LREE. The composition of the fluids is related to alteration and texture of rock or mineral and is controlled by environment conditions such as temperature, pressure, pH, Eh, complexing agents. The distribution patterns of high temperature fluids are the results of sorption, complexation, and mineral deposit process and the REE patterns were adjusted and redistributed during fluid circulation and migration. Some REE's parameters such as Eu, Ce anomalies and Y/Ho ratios can be used to study processes concerning fluid. For example, the positive Eu anomalies, negative Ce anomalies and Y/Ho ratios as mark of involving high-temperature fluid and sea water may be used to trace geochemical processes concerning on mixing.

**Key words:** Hydrothermal fluid; Geochemistry of the REE; Distribution pattern; Control factor; Water-rock interaction.