

讲座连载

《沉积地球化学应用讲座》(九)

第九讲 沉积作用过程中稀土元素的地球化学(1)

《沉积地球化学应用讲座》编写组

(成都地质学院沉积地质矿产研究所)

稀土元素在探索岩浆成因和地球演化方面得到了广泛的应用。沉积作用过程中稀土元素的地球化学行为有其独特之处。首先,沉积作用大部分是在水体中发生的,不同的稀土元素在水溶液中络合效应的差别,有可能造成轻、重稀土的分馏;其次,稀土元素主要为正三价态,然而 Ce^{3+} 可以氧化成不溶四价 Ce^{4+} , Eu^{3+} 可能还原成 Eu^{2+} , 由于沉积环境的氧化还原电位不同,造成这两个元素与其它三价稀土分离。最后,有些稀土元素具有弱的放射性,尤其是 ^{147}Sm 衰变为 ^{143}Nd (半衰期为 1.06×10^{11} 年), 结合 Sm/Nd 在地壳相对于地幔的分馏,使 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 之比可用来探索稀土元素的来源。

一、引言

稀土元素(REE),一般是指周期表中 57 号到 71 号镧系元素组(lanthanides)。包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、和镥(Lu)等 15 个端元。除钷外,其余都是自然元素。由于 39 号元素钇(Y)与稀土元素地球化学性质相似,常放入到稀土元素组中进行讨论。

按稀土元素质量数的差别,可分为轻、重稀土元素。

轻稀土元素(LREE),或称之为铈组稀土,具体包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu。

重稀土元素(HREE),或称钐组稀土,有 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 及 Y。

有时采用三分法,以 Sm、Eu、Gd、Tb 和 Dy 为中组稀土(MREE),其前(元素周期表上)五个为轻稀土元素,后五个为重稀土元素。

为了讨论稀土元素的地球化学性状(如含量和分馏特征),在沉积学研究中常用数值法和图解法相结合来进行数据整理。图解法是直观地表示稀土元素富集和亏损的一种图式。作法是以 La 到 Lu 的原子序数为横坐标(也有以离子半径为横坐标),其中 Y 排在 Dy 和 Ho 之间。以所测样品的每个 REE 含量除以球粒陨石或页岩中对应元素的含量作为纵坐标。纵标的间隔以对数值或几何值标定。这种图解叫做 REE 的分布型式或分配模式(REE

Pattern),而处理过程称之为 REE 的标准化或归一化(normalization)。这种图式的优点是消除了元素含量的偶奇效应(Odd-Even 规则),使图式上的曲线变为较平直的线条。

球粒陨石的稀土丰度一般代表地球原始组成的 REE 含量,而页岩平均稀土丰度则反映上部地壳的稀土元素组成。由于沉积物或沉积岩的 REE 分布型式与页岩相似,较轻微的差异都在图上有明显反映,故常采用页岩的标准化来比较不同沉积物中 REE 的分馏情况。为了不同的目的,例如对比沉积物的来源,也采用球粒陨石标准化。同时应该注意到,沉积物(岩)中 REE 的浓度与球粒陨石极为不同,球粒陨石标准化的结果加强了元素间的差异性,而在不同相之间的差异缩小。为了便于制作标准化图解,现将有关标准中 REE 的含量列于下表:

表 1 标准样品中稀土元素的丰度(ppm)

名称 \ 元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	资料来源
平均页岩组合样	41	83	10.1	38	7.5	1.61	6.35	1.23	5.5	1.34	3.75	0.63	3.53	0.61		Piper, 1974
CI 球粒陨石	0.312	0.813	0.123	0.603	0.197	0.074	0.26	0.047	0.323	0.072	0.211	0.0326	0.21	0.0325	2.06	Anders et. al 1982

注:其它球粒陨石的 REE 含量参见《国外地质参考资料》1981,20 期 1—14 页

稀土元素配分模式,即样品相对于某标准而作出的丰度曲线,有平坦型、富集型和亏损型之分(LREE 相对于 HREE 而言),并由其曲线斜率大小来表征分异的强度。

Ce 和 Eu 大洋海水和其中的沉积物(岩)中的行为与其它稀土元素不同,浓度波动幅度较大,与其相邻两边元素相比出现异常(anomaly)。通常用 $\delta\text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^*$ 或 $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^*$ 表示,值域为 $1 \leq \delta \neq 0 \leq 1$ 。式中 Ce、Eu 代表样品中 Ce 或 Eu 的标准化值, Ce^* 和 Eu^* 则代表该元素相邻两边元素标准化数值间的直线内插值。以 Ce 为例: $\text{Ce 异常} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = \frac{Z(\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{页岩}})}{\text{La}/\text{La}_{\text{页岩}} + \text{Pr}/\text{Pr}_{\text{页岩}}}$ 。根据 δ 值的大小可分三种类型:亏损型($\delta < 1$, 负异常),分布曲线在该元素处为一谷;富集型($\delta > 1$, 正异常),分布曲线在该元素处为一峰;无异常($\delta = 1$)则为平坦的线段。

二、河水中的稀土元素

迄今为止,有关河水中 REE 的资料不多。河流中 REE 的含量相当于 14×10^{-6} ppm。在河流的上、中、下游,REE 的含量变化较大,但其配分型式很相似,量锯齿型, LREE 相对于 HREE 稀有富集(图1)。Ronov(1967)指出,法国纪龙德河(Gironde River)的溶解载荷和悬浮载荷的 REE 模式极为相似,而且大部分 REE 聚积在悬浮物中,溶解载荷的丰度要低得多。

三、海水中的稀土元素

在本世纪六十年代,由 Goldberg(1963)和 Hogdahl(1968)等人首次完成了北大西洋和部分太平洋海水中 REE 的测定。当时报道的海水 REE 的浓度在 10^{-12} 摩尔/千克的范围内。最近的研究证实了这些结果(Piegras 等人 1979, De Baar 等 1985, Elderfield 等 1982, Musuda 等 1979)。表2列出了大洋表层水和深水区的 REE 浓度。

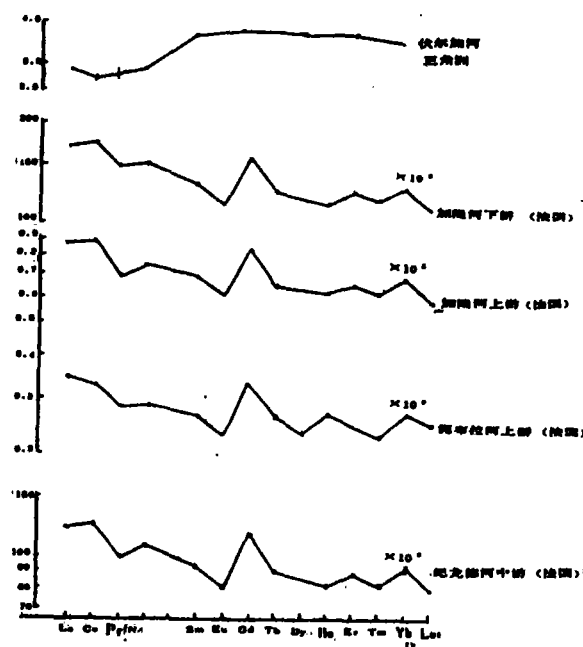


图1 河水中 REE 的页岩标准化模式

表2 海水中稀土元素浓度(10^{-12} 摩尔/千克)

东北大西洋 (Elderfield 等)		西北大西洋 (De Baar 等)		东南太平洋 (Kinkhammer)		西北太平洋		
表层	2500m	表层	2486m	表层	2500m	表层	2500m	
La	36.7	29.4	15.0	36	4.9	30	8.3	47
Ce	66.3	26.1	86	17	3.1	3.5	10	9.0
Nd	34.3	25.0	—	—	3.4	1.6	5.1	30
Sm	6.01	4.75	3.7	3.3	0.56	2.7	1.6	5.3
Eu	6.15	0.895	0.78	0.72	0.20	0.8	0.33	1.4
Gd	5.59	7.19	—	—	1.1	5.0	1.6	8.2
Dy	5.00	6.10	—	—	1.3	6.3	2.0	9.7
Er	3.63	5.09	—	—	1.2	7.0	1.7	9.4
Yb	3.15	4.79	4.3	5.0	0.79	7.5	1.1	8.0

注:其它深度省略

总的看来,大洋海水中的 REE 具有几个明显的特征:(1)浓度低。以大西洋为例,La、Ce 和 Nd 的浓度变化于 $10-90 \times 10^{-12}$ 摩尔/千克,Pr 为 $3-11 \times 10^{-12}$ 摩尔/千克,Eu 为 $0.5-1 \times 10^{-12}$ 摩尔/千克,而 Sm 到 Yb 之间的元素的变化范围大约在 $0.5-8 \times 10^{-12}$ 摩尔/千克之间。(2)海水的页岩标准化模式呈现轻稀土亏损而重稀土富集的分配式(图2、3)。一般深部海水的轻、重稀土分馏比浅部海水更强烈。(3)Ce 的行为与其它 REE 明显不同,以出现负异常为特征。但浅部海水异常不明显,局部地方呈正异常,如西北大西洋所见(图2)。此外,东北大西洋的浅部海水出负 Eu 异常(Elderfield, 1982)。(4)所有大洋区 REE 浓度随深度有增加的趋势,即深水区富集所有的 REE;同时,轻 REE 的富集比例是比重稀土大一些(Elderfield 等, 1982, De Baar, 1985, Kinkhammer 等, 1983)。然而,不同地区和不同元素的浓度-深度剖面有

所不同。(5)将大西洋和太平洋海水的 REE 浓度作一比较,可以发现,太平洋表层海水的 REE 浓度较低。用北大西洋2500m 水深的 REE 浓度对太平洋相当深度的海水标准化(图4)。可以看出,太平洋深水比大西洋深水更富 Dy、Er 和 Yb 等重稀土元素而贫 Ce。

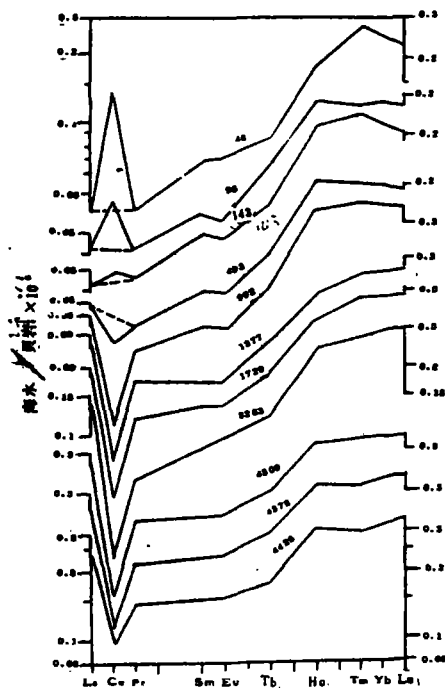


图2 西北大西洋的 REE 模式

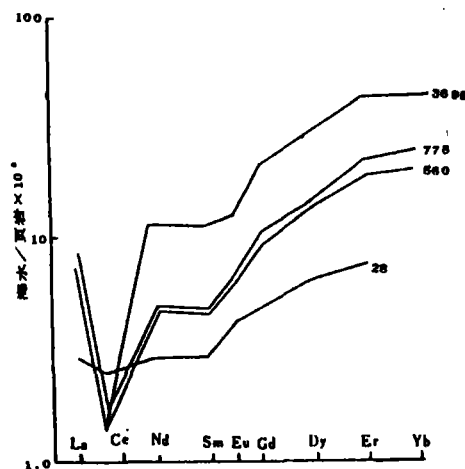


图3 马里亚纳海沟中不同深度海水的页岩标准化模式

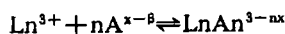
四、热液流体中的稀土元素

在东太平洋隆起区分布着一系列热液喷口群。这些正在喷溢的流体富含 Cu、Zn 和 Fe 等金属元素,其温度超过300°C, pH 值低至3.8。A. Michard 等(1983)从两个地点的喷口中直接采取了流体样品做了 REE 分析,其球粒陨石标准化模式见图5。从图中可以发现,热液流体具强烈的轻 REE 富集而重 REE 亏损的分配形式,这与海水形成明显的对比。其次,热液流体以铕异常的特征, Eu/Eu^* 变化于9.92-5.6之间。

五、海水和河水中 REE 的存在形式

稀土元素在水溶液中主要以三价态 Ln^{3+} 形式存在,其中 Ce^{3+} 可氧化为 Ce^{4+} , Eu^{3+} 可还原为 Eu^{2+} 。对于 $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$, $Sm^{3+} \rightarrow Sm^{2+}$ 的还原电位分别为+0.58和+0.8伏,由于其低的电位值大大超过了纯水的稳定区间,所以在自然界不可能出现。 $Lu^{3+} \rightarrow Lu^{4+}$, $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$ 和 $Dy^{3+} \rightarrow Dy^{4+}$ 的情况与此类似。

海水和河水中高电荷、大半径($Ln^{3+} = 1.14 - 0.85 \text{ \AA}$)的稀土元素极易形成络合物。镧系元素 Ln^{3+} 与过量阴离子络合一般可表示如下



β 是稳定性常数。

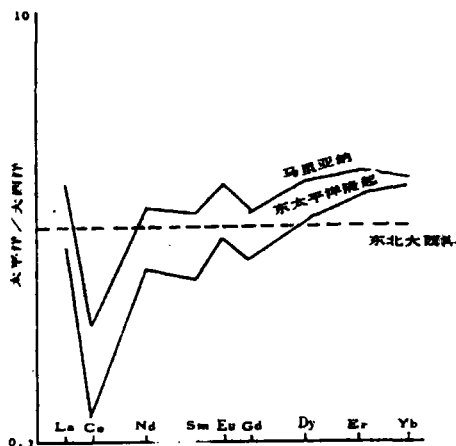


图4 太平洋海水用东北大西洋海水标准化的 REE 模式(所有样品水深均为2500m)

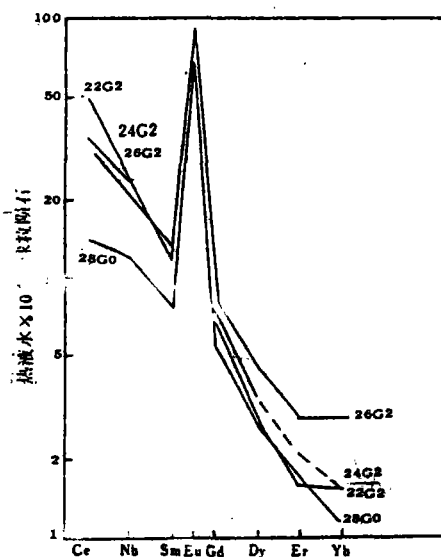


图5 北纬13°东太平洋隆起热液喷口流体的 REE 球粒陨石标准化模式。

样品采自水深约2600米相距6000米的两个热液喷口群, 22G2和24G2位于北纬12°50'30"西经103°57'10", 26G2和28G0处于北纬12°46'50", 西经103°56'05"。(摘自 A. Michard 等, 1983)

早期提出的络合物形成有 LnSO_4^+ , LnF^{2+} 和 $\text{Ln}[\text{CO}_3]_2^{2-}$ 等。苏联学者认为三碳酸络合物 $\text{Ln}[\text{CO}_3]_3^{3-}$ 和三硫酸络合物也很重要。Turner 等(1981)总结了大量实际资料, 提出三价稀土元素可形成多种类型的络合物, 有 $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$, LnF^{2+} , LnCl^{2+} , LnCl_2^+ , $\text{Ln}(\text{SO}_4)^+$, $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$ 等形式。如果取海水的 pH 为 8.2, 游离阴离子浓度分别为 $[\text{Cl}^-] = 0.56$, $[\text{F}^-] = 3.3 \times 10^{-5}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 9.5 \times 10^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 3.16 \times 10^{-5}$, 单位摩尔; 河水的 pH=6.0, 游离阴离子浓度分别为 $[\text{Cl}^-] = 2.19 \times 10^{-4}$, $[\text{F}^-] = 4.9 \times 10^{-6}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.15 \times 10^{-4}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1.12 \times 10^{-8}$, 则可通过下式求出溶液中不同类型离子和络合物所占的比例:

某一稀土元素的浓度为游离的 Ln^{3+} 和各种络合物之和:

$$C_{\text{Ln}} = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnOH}]_{\Sigma} + [\text{LnCl}]_{\Sigma} + [\text{LnF}]_{\Sigma} + [\text{LnCO}_3]_{\Sigma} + [\text{LnSO}_4]_{\Sigma}$$

游离的 $[\text{Ln}^{3+}]$ 在总 C_{Ln} 中所占比例为:

$$[\text{Ln}^{3+}] \% = \frac{[\text{Ln}^{3+}]}{C_{\text{Ln}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-] + \beta_3[\text{F}^-] + \beta_4[\text{CO}_3^{2-}] + \beta_5[\text{SO}_4^{2-}]}$$

为了表达方便起见, 式中省略了络合物的具体形式, 电价以及阴离子系数, 笼统表示为 $[\text{LnA}]_{\Sigma}$ 。

其它型体所占的份额可用类似的方法计算, 结果列于表3、4中。

表3 海水中 REE 的存在形式及其相对比例

型 式 \ 元 素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
自由离子 Ln^{3+}	38	21	25	22	18	18	9	16	11	10	8	11	5	5	15
Ln-羟基络合物(%)	5	5	8	9	10	13	5	11	8	8	12	21	9	21	14
Ln-氟络合物(%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3
Ln-氟络合物(%)	18	12	12	10	8	10	4	8	5	5	4	5	2	1	7
Ln-硫酸络合物(%)	16	10	13	12	11	9	6	9	6	5	4	6	3	1	6
Ln-碳酸络合物(%)	22	51	41	46	52	50	74	55	68	70	70	55	81	71	54

由表可见,三价稀土在海水中主要以碳酸盐络合物和自由离子的形式存在,其次为硫酸络合物和氟络合物,而以氟络合物形式出现的极少,可以忽略不计。河流淡水中稀土元素主要呈自由阳离子,仅有20%左右的硫酸络合物。

表4 河水中 REE 的存在形式及其相对比例

型 式 \ 元 素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
自由离子 Ln^{3+}	73	72	72	70	68	71	63	67	65	65	63	66	58	59	63
Ln-羟基络合物(%)	<1	<1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ln-氟络合物(%)	1	3	2	3	3	3	5	6	6	7	7	8	7	8	17
Ln-氟络合物(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ln-硫酸络合物(%)	25	22	23	24	25	21	22	22	21	19	19	20	17	15	14
Ln-碳酸络合物(%)	1	3	2	3	4	4	9	4	7	8	10	6	17	17	4

Turner(1979)比较了不同稀土盐类的浓度积(表5),发现海水中三价稀土元素的浓度对这些矿物远远没有达到饱和。因此,沉积物中将没有独立的稀土矿物出现,而只能以其它形式,如类质同象和表面吸附等形式参与沉积作用过程。

表5 海水中(盐度35‰, pH=8.2)不同种类稀土矿物的浓度积常数及与海水的观测值比较

	氢氧化物		碳酸盐		磷酸盐		海水中 Ln^{3+} 的观测值 $\log[\text{Ln}^{3+}]$
	$\log K_s(\text{OH})$	允许最大浓度 $\log[\text{Ln}^{3+}]$	$\log K_s(\text{CO}_3)$	允许最大浓度 $\log[\text{Ln}^{3+}]$	$\log K_s(\text{PO}_4)$	允许最大浓度 $\log[\text{Ln}^{3+}]$	
La	21.7	-2.3	-26.4	-6.3	-18.4	-8.7	-11.2
Ce	21.3	-2.7	—	—	—	—	-10.7
Eu	18.9	-5.1	—	—	—	—	-13.0
Gd	17.0	-7.0	-25.2	-5.7	-18.3	-8.6	-12.4
Y	18.9	-5.1	-23.6	-4.9	—	—	-11.6
Lu	15.9	-8.1	—	—	—	—	-13.2

(1) 铈(Ce)的地球化学行为: Gddeborg 等1963年首先发现了海底 Fe-Mn 结核中 Ce 的富集,这也为最近对太平洋和大西洋结核的研究证实(Cullers, 1979, Elderfield, 1984)。当时设想在海洋环境中 Ce^{3+} 氧化为不溶的四价态 $[\text{CeO}_2]$ 进入结核中的 MnO_2 矿物相并优先于其它 REE 从海水中直接沉淀出来。后来海水中 Ce 的亏损被发现, Ce 在结核中富集同时在海水中亏损被认为有力地支持了 Ce 与结核共沉淀的机理。最近的研究发现,海水既有 Ce 的负异常也有正异常出现,而负 Ce 异常在结核中也有报导(Ottonello, 1978)。看来 Ce 异常主要受环境的氧化还原电位和 pH 变化制约, Ce 的形为可做为环境氧化还原变化的指标。

铈(Ce)的固体和溶解型体之间的关系示于图6。

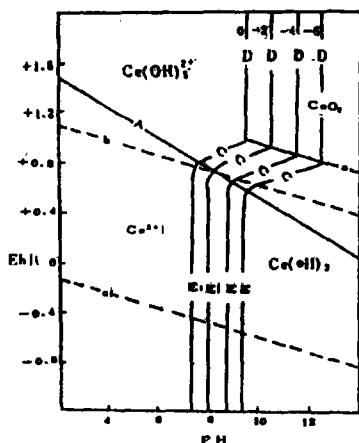


图6 25°C、1大气压条件下 Ce 的溶解型体和固体关系的 Eh—pH 相图

线 A: 示溶解物质 $Ce^{3+}/Ce(OH)_3^{2+}$ 的优势场边界, $Eh = 1.731 - 0.1182pH$ 。线 B: 示固相 Ce_2O_3/CeO_2 的相对稳定边界, $Eh = 1.559 - 0.0591pH$ 。线 C: 示固相 Ce_2O_3 溶解为 $(Ce(OH)_3^{2+})$ 的边界, $Eh = 0.422 + 0.0591pH + 0.0591 \log(Ce(OH)_3^{2+})$ 。线 D: 示固相 CeO_2 溶解为 $Ce(OH)_3^{2+}$ 的边界, $\log(Ce(OH)_3^{2+}) = 19.22 - 2pH$ 。线 E: 示固相 $Ce(OH)_3$ 溶解为 Ce^{3+} 边界 $\log(Ce^{3+}) = 22.15 - 3pH$ 。数字是溶解物质的摩尔浓度。线 a 和 b 示水的稳定场分别以 $Eh = 1.22 - 0.059pH$ 和 $Eh = 0.059pH$ 画出。(摘自 Pourbaix, 1966)

从图中可以得出,水溶液中 Ce 主要以 Ce^{3+} 形式出现, $Ce(OH)_3^{2+}$ 仅能在氧化的碱性溶液中存在。海水和沉积物中测量的 Eh 值范围为 0.25~0.45 伏, 平均为 0.35V。从关系式:



$$Eh = 1.731 - 0.1182pH + 0.0591 \log \frac{[Ce(OH)_3^{2+}]}{[Ce^{3+}]}$$

取 $pH = 8.2$, 则海洋中 $\frac{[Ce(OH)_3^{2+}]}{[Ce^{3+}]} = 1.156 \times 10^{-7}$, 看来海水中 $Ce(OH)_3^{2+}$ 的浓度极低。取大西洋海水的 Ce 浓度的平均值为 40×10^{-12} 摩尔/千克, 如果不考虑活度系数的影响, 则 $Ce(OH)_3^{2+}$ 的深度为 4.624×10^{-19} 摩尔。

Pourbaix(1966)提出,在接近海水的 Eh 和 pH 值条件下, Ce 以下述方式沉淀:



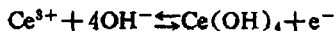
$Ce(OH)_3^{2+}$ 和 CeO_2 的优势区间以不同的 $Ce(OH)_3^{2+}$ 浓度投影于图6上, 其边界以 $\log(Ce(OH)_3^{2+}) = 19.22 - 2pH$ 限定。在高 Eh 值时, Ce 要比其它 REE 更易溶解。如果溶液的 Eh 值低, 则含水的 Ce_2O_3 的沉淀出现。



其氧化-还原电位与 pH 值的关系如下:

$$Eh = 0.422 + 0.0591pH + 0.0591 \log(Ce(OH)_3^{2+})$$

但是,在海水的 Eh 和 pH 范围内,由上述两个方程式计算出的 $Ce(OH)_3^{2+}$ 浓度,要比海水中总 Ce 的浓度大几个数量级。看来,海水中 Ce 的浓度变化不受上述两个反应的控制,更可能是以下述方式发生:



在 pH 值为 8 时,反应平衡时的 Eh 值是 0.34V;其次,由于 CeO_2 比 $Ce(OH)_4$ 更稳定, CeO_2 实际上控制着这个反应的 Eh 值,反应的 Eh 比这个值要低。根据不同数据计算,上述反应的 Eh 变化于 0.15~0.27V 之间,可见 Ce 的氧化可出现在大多数海洋环境中(图7)。然而 Eh 低于 0.2~0.45V 以下的地方, Ce 的氧化将不会发生。

进一步考虑海水中 Ce 的固相矿物的饱和度,也能说明这一问题。25°C 时,海水中: $Ce(OH)_4 \rightleftharpoons Ce^{4+} + 4OH^-$ 的溶度积 $K_{s(Ce(OH)_4)} = a_{Ce^{4+}} \cdot a_{OH^-}^4 = 2 \times 10^{-48}$, 取活度系数均为 1, $pH =$

8.0, 则 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 与 Ce^{4+} 平衡时, $[\text{Ce}^{4+}] = 8.34 \times 10^{-45}$ 摩尔/升与海水中由方程 $\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e$, $E^\circ = 1.28\text{V}$ 计算的 Ce^{4+} 的浓度 7×10^{-27} 摩尔/升相对比 (Y. L. Wang, 1985), 明显的, 海水对 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 是过饱和的。这就意味着 Ce 从海水中不断的氧化而移走, Ce 在海水中的停留时间要比其它 REE 短得多。

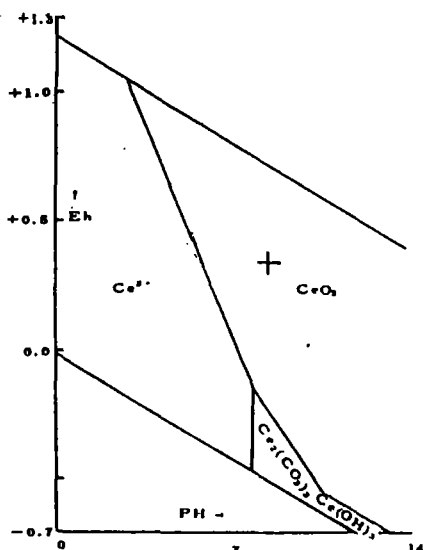


图7 在25°C, 1巴大气压条件下 Ce 的离子和固体相稳定性关系的 Eh-pH 图 (D. G. Brookins, 1983)

+ 为正常海水的 Eh 和 pH 值投影点。

(2) 铕 (Eu) 的地球化学行为: Eu 是稀土元素组中唯一能还原为2价的元素。根据可靠资料, Eu^{2+} 在矿物中确实是存在的, Eu^{2+} 可在菱锆矿、磷氯铅矿、高温富 Sr 的正长石、热液形成的萤石和方解石中找到。似乎没有充分的证据说明海水中有 Eu^{2+} 存在。通常认为三价 Eu^{3+} 还原为二价 Eu^{2+} 需要极还原的条件。

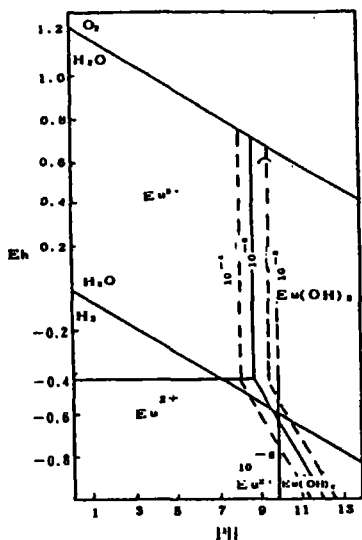


图8 Eu 离子和其固相矿物稳定关系的 Eh-pH 相图

$\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{3+}$ 的边界方程: $\text{Eh} = -0.43 + 0.059 \log(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+})$ 画出

$\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}(\text{OH})_3$ 的边界方程: $\text{pH} = 6.84 - 0.33 \log[\text{Eu}^{3+}]$ 画出

$\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}(\text{OH})_3$ 的边界方程: $\text{Eh} + 0.80 - 0.059 \log(\text{Eu}^{2+}) - 0.18\text{pH}$ 画出

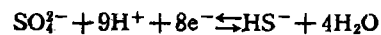
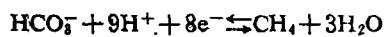
$\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}(\text{OH})_2$ 的边界方程 $\text{pH} = 13 - 0.5 \log(\text{Eu}^{2+})$

水的稳定场由下列关系限定:

$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{Eh} = 0.0 - 0.059\text{pH}$ $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

$\text{Eh} = 1.23 - 0.059\text{pH}$

有关 Eu 的地球化学资料十分稀少, 唯一报导的 $\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$ 反应的 Eh 值为 -0.43 , Eu^{2+} 或 Eu^{3+} 离子与固体相矿物的稳定图形见图8。在海洋环境中, 如果主要由细菌作用导致强还原环境, 其 Eh 值的量的大小可由碳酸或硫酸的还原作用确定。



在 $\text{pH}=8.2$ 时, 取海水中 $\log[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-]=2$, $\log[\text{HCO}_3^-]/[\text{CH}_4]=2$, 则有 $\text{Eh}=-0.303$ 伏。其中, 平衡时海水中 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}=7.097 \times 10^{-3}$ 可以预料, Eu^{3+} 的量极小。在正常的海水中, 取平均 $\text{Eh}=0.35$ 伏, 则 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}=1.58 \times 10^{13}$ 。显然, 现代大洋水中 Eu 主要以三价形式出现。