

氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中 稀土元素的分异

—— pH 控制机理的实验研究*

刘丛强 吴佳红 于文辉

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要 实验研究了 pH 对 REE 水/粒界面配分行为的影响: 氢氧化铁胶体对 REE 的作用在胶体形成开始以吸附为主, 然后是解吸, 最后是吸附/解吸趋向平衡; 轻稀土元素 (LREE) 和重稀土元素 (HREE) 的吸附率不同, 后者大于前者. 随 pH 增加, LREE 和 HREE 在氢氧化铁胶体/水之间产生分异, 其配分系数比值 ($D^{\text{LREE}}/D^{\text{HREE}}$) 降低; D^{REE} 的分布模式呈现 Y 的异常 ($D^{\text{Y}}/D^{\text{Ho}} < 1$) 并在低 pH 条件下呈现明显的四重效应. 实验结果证明自然界中存在 REE 四重效应. 除 pH 外, 地表水的化学类型以及离子强度也是控制 REE 四重效应以及微粒吸附态 REE 和溶解态 REE 之间产生分异的重要因素.

关键词 稀土元素 吸附 四重效应 水/粒界面作用

稀土元素 (REE) 因其相似而又具有系统差异的化学性质, 被广泛用于许多地球科学研究领域中的物质来源和演化过程的示踪研究. 近年来, 由于微量元素分析技术和设备的改进而使微量元素浓度分析精度显著提高, 地表、近地表水体的 REE 地球化学的研究得到了迅速发展. 对地表水体 (海水、河水、地下水、湖水、雨水) 的 REE 地球化学研究表明^[1-6], 不同水体中溶解态的 REE 组成变化极大, 其控制因素主要有源区物质及其化学风化作用、水体中的不同微粒分布、pH 和水化学类型以及微生物作用, 其中水体中微粒/水界面作用对水体中溶解态 REE 的分布起着关键性的控制作用^[5, 7-10].

水体中轻稀土元素 (LREE) 与重稀土元素 (HREE) 的分异、特别是一些具有相同电价而又具有近似相同离子半径的元素对、如 $\text{Y}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ 的分异, Ce 异常、Gd 异常和 REE 四重效应 (tetrad effect) 存在及产生原因和不同因素的控制机理构成了水体稀土元素地球化学研究的核心科学问题, 是我们合理解释自然界水体中 REE 以及其它微量元素组成变化的重要理论基础. 因此, 在地表水 REE 地球化学研究中, 微粒/水界面作用对水体中稀土元素的分异机制的研究是目前最受关注的课题. 目前通过水体悬浮物吸附态 REE 组成变化分析来研究水/微粒界面作用的工作不少, 但至今进行的胶体或其他微粒对 REE 的吸附的实验研究不多^[11-14]. 已有的实验也未能对不同控制因素 (如 pH、离子类型与强度、有机质、微生物作用) 的控制机理的进行系统研究, 对已有所观察到的水体中 REE 及其他微量元素分布变化的多样性的解释仍缺乏实验依据.

2000-11-22 收稿, 2001-02-26 收修改稿

* 国家杰出青年基金项目 (批准号: 49625304) 和国家攀登计划 (编号: 95-39) 资助项目

铁的氢氧化物以无定形或半结晶方式广泛存在于各种地质体中(沉积物、岩石、各种水体等). 它可以以壳体的形式附着于各种颗粒物表面, 本身又可以形成氢氧化铁胶体颗粒存在于水体中, 是天然水体中悬浮颗粒物质的主要组成部分. 在水体中氢氧化铁胶体具有较大的比表面积, 极易吸附各种金属离子, 所以在很大程度上它有效地控制了水体中金属离子的浓度和运移规律. 因此, 我们设计开展了在不同物理化学条件(如 pH、离子类型与强度、有机质以及微生物参与)下, 氢氧化铁胶体对水体中的微量元素的吸附/解吸研究, 其主要目的是通过系统实验更深入地理解水/微粒界面作用影响水体中微量元素分异的机制. 本文报道了部分系列实验(pH 控制机理的实验)研究结果, 其他实验工作正在进行中.

1 实验与分析

1.1 溶液

实验所用溶液由超纯试剂配制. 配制的实验溶液为 0.01 mHCl, 其中 $[\text{Fe}^{3+}] = 51.98 \times 10^{-6}$, $\Sigma [\text{REE}^{3+}] = 473.9 \times 10^{-9}$. 所选 pH 值的范围为 3.5~6.3. 经计算, 在该条件下 Q (离子浓度积) $\ll K_{\text{SP}}$, 稀土元素以水合离子形态存在.

1.2 实验过程

取实验溶液 20 mL 于聚乙烯杯中, 在不断震荡下, 用 0.1 mol/L 氨水调节溶液的 pH 值为 3.00 左右, 再用 0.05 mol/L 氨水调节到所需要的 pH 值(3.5~6.3 之间), 待溶液反应平衡 200 min 后再次测定溶液的 pH 值(平衡前后所测 pH 的平均值为溶液的 pH 值, $\Delta \text{pH} < 0.1$). 随后将样品用孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤到聚乙烯瓶中(颗粒直径 $> 0.22 \mu\text{m}$ 认为是胶体颗粒; $< 0.22 \mu\text{m}$ 认为是真溶液), 并将其转化为 20 mL 含 2% HNO_3 的溶液. 同时用 6.4 mL 1 mol/L 的硝酸溶解固相(氢氧化铁胶体), 同样将其转化为 20 mL 含 2% HNO_3 的溶液. 最后用 ICP-MS 测定实验产物的 REE 浓度. 根据基质匹配法(matrix matching)配制标准对实验产物进行分析, ICP-MS 测定 LREE 的分析精度平均为 $\pm 3\%$, 测定 HREE 的分析精度平均为 $\pm 5\%$.

为了控制和了解整个实验过程(包括 ICP-MS 分析)的误差, 我们进行了实验重复性研究. 5 次重复实验溶液的 pH 为 3.50, 平衡时间为 200 min. 5 次平行实验结果说明(表 1), 除个别元

表 1 pH = 3.5 时稀土元素的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /溶液配分系数(D^{REE})重复实验结果

	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4	实验 5	平均值	相对偏差
La	405.50	433.45	403.50	428.50	405.50	415.29	3.11
Ce	516.29	516.59	493.87	526.67	476.99	506.08	3.57
Pr	491.27	488.86	478.25	511.69	477.64	489.54	2.52
Nd	417.86	420.16	462.04	471.26	418.49	437.96	5.39
Sm	605.00	569.25	664.55	620.46	566.65	605.18	5.97
Eu	602.98	583.86	588.36	588.56	609.50	594.65	1.65
Gd	598.49	563.98	556.46	596.38	584.28	579.92	2.93
Tb	599.87	612.05	599.96	603.49	592.01	601.47	1.08
Dy	617.60	637.51	610.07	663.50	603.29	626.39	3.48
Ho	608.02	602.79	632.06	650.89	625.56	623.86	2.77
Er	585.05	609.27	597.39	691.65	598.49	616.37	6.23
Tm	607.70	647.44	569.51	680.98	663.60	633.84	6.36
Yb	664.25	651.27	632.25	664.19	626.99	647.79	2.42
Lu	642.50	632.19	621.01	692.46	669.49	651.53	3.99
Y	529.03	536.50	518.84	529.89	502.59	523.37	2.26

素外(Sm, Er 和 Tm 的相对偏差为 6.0%~6.4%), 其余 REE 的相对偏差较小, 为 1.1%~5.4%. 本实验的较小误差容许我们对 REE 之间的微小分异、如 Y/Ho 和 REE 四重效应的变化进行讨论.

考虑到抽滤分离沉淀物、溶液两相的过程中难免有一定量氢氧化铁胶体的丢失而造成 REE 的损失, 所以本文采用 REE 的配分系数(吸附常数, D^{REE})来描述氢氧化铁胶体对溶液中 REE 的吸附/解吸行为, 其定义如下:

$$D^{\text{REE}} = ([\text{吸附态稀土元素}]/[\text{固相氢氧化铁}]) / [\text{液相稀土元素}].$$

2 结果与讨论

2.1 平衡时间系列实验

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的吸附/解吸过程平衡与时间的关系或化学动力学关系的研究说明, REE 的胶体吸附/解吸过程的动力学特征复杂^[12, 15], 因此对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的吸附/解吸平衡与时间的关系的研究具有重要意义. 在 D^{REE} -时间变化关系研究中, 我们选择了 $\text{pH}=3.95$, 在低 pH 条件下形成的氢氧化铁胶体不稳定, 难达到稳定的吸附和解吸平衡, 其结果可应用于较宽的酸碱度范围(表 2).

表 2 稀土元素 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /溶液配分系数(D^{REE})的平衡时间系列实验结果

时间/min	7	15	35	65	120	300
La	343.9	267.7	207.9	224.9	229.8	220.9
Ce	434.4	364.4	275.4	289.9	321.4	293.0
Pr	418.9	348.2	288.6	308.1	327.8	302.7
Nd	420.9	384.7	312.0	319.3	364.2	345.9
Sm	465.8	379.1	317.6	243.9	272.9	256.1
Eu	555.4	525.2	423.9	379.0	409.4	416.8
Gd	551.7	445.2	358.7	328.4	404.8	343.8
Tb	550.0	453.8	362.4	359.4	382.2	361.7
Dy	515.8	472.2	377.1	391.1	394.0	383.3
Y	429.2	381.0	276.6	303.2	311.3	293.6
Ho	479.9	464.2	410.3	363.2	393.2	383.1
Er	551.6	493.4	377.8	348.1	359.1	360.2
Tm	504.1	435.4	360.5	448.7	410.6	368.0
Yb	535.6	506.5	393.3	406.1	443.2	378.0
Lu	492.6	425.1	436.8	402.3	409.7	319.6

从 D^{REE} -时间变化关系图(图 1(a))可以看出, 各 D^{REE} 在初期阶段随时间增长显著降低, 在 30 min 左右达到最小值. 而后随着时间增长, 其 D^{REE} 又略有增大, 在 120 min 后无明显变化. Koeppenkastrop 和 Carlo^[15]以及 Bau^[12] 同样进行了类似的实验, 其实验结果与本实验不同: Koeppenkastrop 和 Carlo^[15]的实验证明, 随反应时间增长, D^{REE} 和吸附百分率呈指数增加; 而 Bau^[12]的实验结果却表明 D^{REE} 在 50 min 内急剧下降, 到 300 min 仍然显示逐渐下降的趋势.

我们的实验结果说明, 氢氧化铁胶体形成过程中的吸附与解吸过程的动力学有差别: 吸附反应速率大于解吸反应速率. 这是因为在吸附初期, 胶体颗粒刚刚生成, 溶液中 REE 的浓度 \gg 胶体颗粒上 REE 的浓度, 这种水和胶体微粒之间的浓度梯度则有利于吸附作用进行, 所以在反应开始阶段吸附速率 \gg 解吸速率. 因此, 氢氧化铁胶体形成过程中对溶液中的 REE 首先是吸附为主, 然后是解吸过程, 最后在吸附与解吸过程之间达到平衡. 这一过程所需平衡时

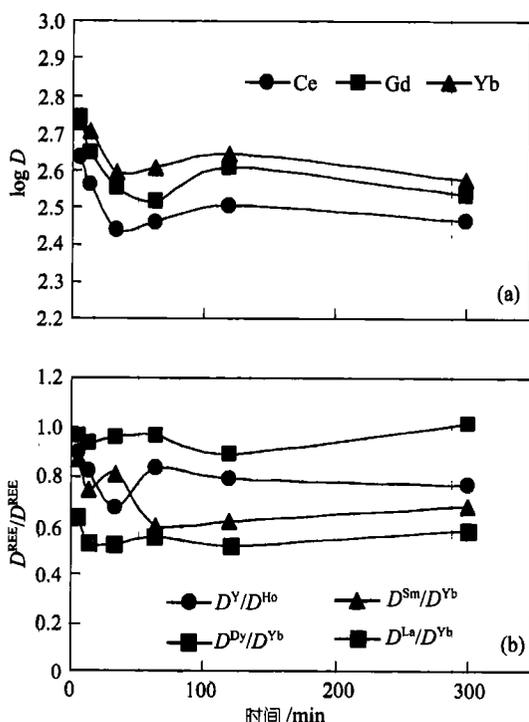


图 1 平衡时间系列实验

(a) 为配分系数的对数与时间的变化关系; (b) 为不同 D^{REE} 的比值与时间的变化关系

间为 120 min 左右, Koeppenkastrop 和 De Carlo^[15] 的实验同样支持这一结论. 为了保证吸附/解吸平衡, 本实验采用了 200 min 的平衡时间.

图 1(b) 表示不同 REE 的吸附/解吸动力学特征的差别. 不同的元素的吸附/解吸过程速率或动力学在反应初 (<60 min) 有微小变化, 但总

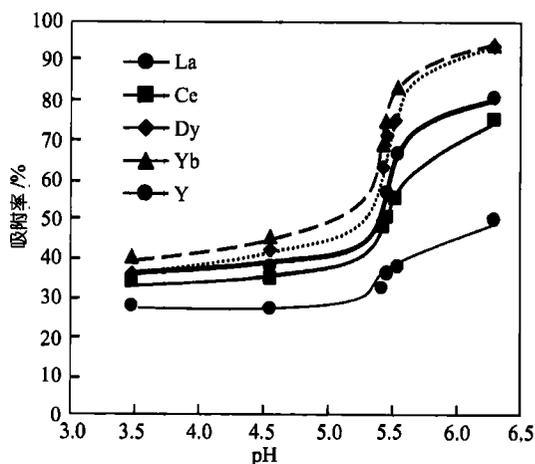


图 2 不同 REE 吸附率与 pH 的变化关系

体上表现出在氢氧化铁胶体的吸附/解吸过程中, 不同 REE 之间随时间不表现明显的分异或在较短的时间内吸附/解吸过程达到平衡. 深海铁锰结核和洋中脊热液的氢氧化铁胶体沉积物具有相同的 REE 配分模式则说明这种吸附/解吸过程可以很快达到平衡^[16,17].

2.2 pH 对 REE 在水/氢氧化铁界面配分行为的影响

REE 的吸附/解吸强烈受到 pH 的控制 (见表 3 和图 2), 不同 REE 和 Y 均呈现随 pH 增加而增加的总体趋势. 不同 REE 吸附率在 pH 为 5.5 左右快速增加. REE 的吸附率随 pH 值的变化与氢氧化铁胶体的形成百分率与 pH 值的变化具有相似或相同的趋势, 因此可以认为, REE 在含铁的溶液中随 pH 的变化实际上在很大程度上是氢氧化铁胶体形成与 pH 的关系所支配的.

图 3 表示 D^{REE} 的分布模式随 pH 值的变化情况. 随 pH 值增加, D^{REE} 分布模式从平坦型演化到向左倾斜型. D^{HREE} 增加比 D^{LREE} 速度快. 图 2 表示了在相同的 pH 值时, LREE 的吸附率低于 HREE 的吸附率. La 的吸附率在 pH 达到 6 以上时, 其吸附率也只有 50% 左右, 而此时 Yb 的吸附率则可达 90% 以上. 图 4 显示, D^{La}/D^{Yb} 比值随 pH 增大而减小, LREE/HREE 随 pH 变化发生分异. 在 D^{REE} 的分布模式中 (图 3), Y 出现了负异常 ($D^Y/D^{Ho} < 1$), 而且随 pH 增加而增加 (图 4). 我们的实验结果没有发现 Ce 在任何 pH 值条件下的明显的正异常. 但 Bau 的实验结果却显示^[12], 在 pH 为 3.6~4.6 时, D^{REE} 的分布模式出现 Ce 的正异常, 他将其归因于铁胶体表面催化作用. 但 Bau 并未对 pH > 5 时, 不存在 Ce 异常的原因作出解释.

表 3 不同 pH 条件下稀土元素 Fe(OH)₃/溶液配分系数的对数值

log D^{REE}	pH = 3.48	pH = 4.55	pH = 5.43	pH = 5.46	pH = 5.54	pH = 5.65	pH = 6.29
La	2.53	2.56	2.68	2.70	2.78	2.82	3.22
Ce	2.64	2.67	2.86	2.90	2.98	3.08	3.67
Pr	2.61	2.68	2.98	3.01	3.07	3.15	3.86
Nd	2.57	2.62	3.08	3.12	3.16	3.21	3.94
Sm	2.73	2.83	3.11	3.14	3.24	3.33	4.15
Eu	2.71	2.77	3.08	3.14	3.25	3.38	4.20
Gd	2.68	2.78	3.00	3.08	3.20	3.31	4.02
Tb	2.72	2.85	3.02	3.10	3.24	3.35	4.10
Dy	2.74	2.82	3.04	3.12	3.23	3.35	4.17
Ho	2.69	2.78	3.00	3.07	3.24	3.34	4.11
Er	2.67	2.76	2.99	3.10	3.26	3.35	4.18
Tm	2.73	2.80	3.05	3.13	3.28	3.37	4.20
Yb	2.74	2.83	3.09	3.17	3.31	3.39	4.32
Lu	2.72	2.83	3.05	3.16	3.32	3.43	4.29
Y	2.65	2.70	2.86	2.95	3.10	3.18	3.74

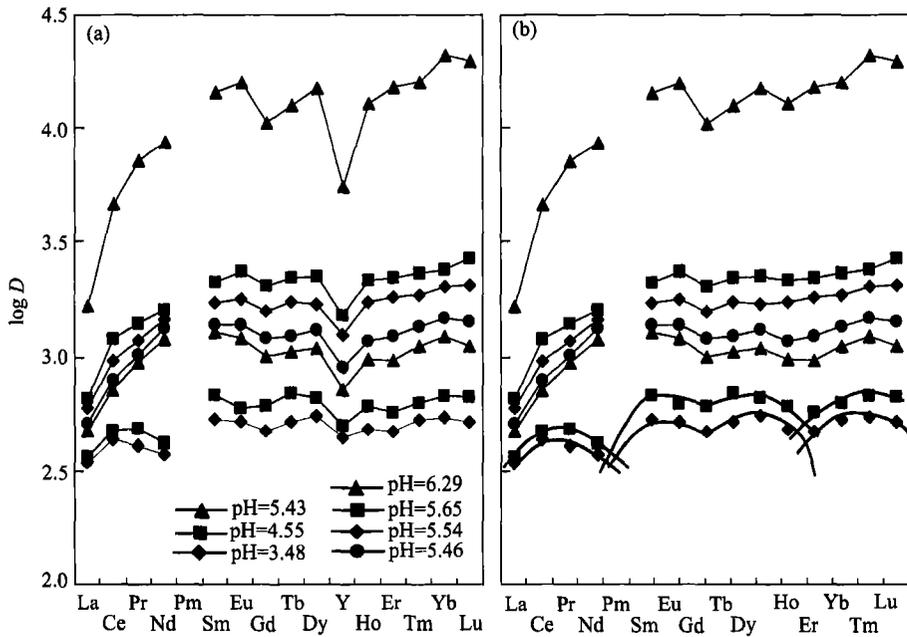


图 3 不同 pH 条件下 D^{REE} 分布模式的变化

左图显示了 Y 的明显负异常; 右图表示在低 pH 情况下存在显著的四重效应

河水中溶解态 REE 的页岩标准化模式具有不同形态: 有平坦型, 中稀土元素富集型, HREE 富集型, 个别河流如 Great Whals 和 Isua 则为 LREE 富集型(有关参考文献见王中良等^[18]). 海水中 REE 的页岩标准化模式显示明显的 HREE 富集型和 Ce 的负异常, 并在垂直剖面上随深度变化. 海水 REE 的这种分布模式主要是因为水体中 REE 的络合与水/粒界面作用之间的竞争平衡决定的. 对海洋和河流悬浮物的吸附态 REE 组成的研究表明, 海水和河水中

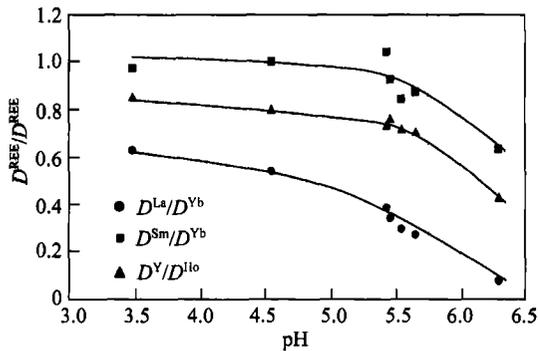


图 4 不同 pH 条件下, 胶体吸附/解吸过程对 LREE/HREE 和 Y/Ho 的分异

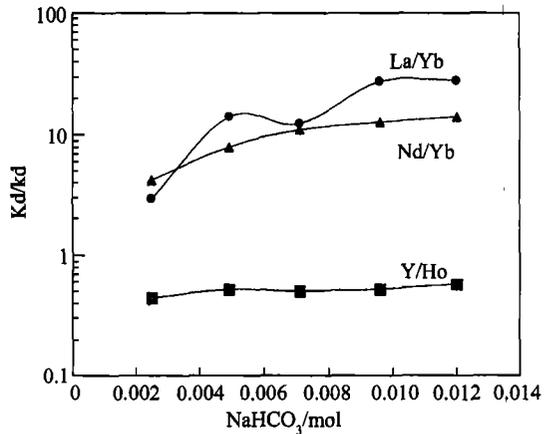


图 5 不同 REE 配分系数的比值与溶液中 HCO_3^- 浓度的变化关系^[14]

LREE 比 HREE 更容易被微粒吸附 ($D^{\text{LREE}} > D^{\text{HREE}}$), 或者说水体中 HCO_3^- 更容易与 HREE 络和形成较稳定的络合物^[19-20]. Koepenkastrup 和 De Carlo^[11]用海水进行的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 REE 吸附实验获得 $D^{\text{LREE}} > D^{\text{HREE}}$ 的结果, 与海水观察到的富集 HREE 的分布模式吻合. Kawabe 等人^[14]的实验说明, 溶液的 HCO_3^- 浓度增加, $D^{\text{La}}/D^{\text{Yb}}$, $D^{\text{Nd}}/D^{\text{Yb}}$ 比值明显增大(图 5). Bau^[12]与我们的实验总体上均获得 $D^{\text{LREE}} > D^{\text{HREE}}$ 的结果, 与海水、河水及悬浮物的研究结果不同, 造成这一不吻合的主要原因是实验体系化学组成与地表水不同. 我们正进行的实验结果将系统阐明阴离子类型和强度与 LREE/HREE 分异的关系.

自 Masuda^[21]首次报道海水的 REE 组成具有四重效应以来, 越来越多的研究发现, 许多地质样品、特别是与水/岩作用有关的地质样品中存在这种 REE 的四重效应^[22-26]. 但是, McLennan^[27], Byrne 和 Li^[28]对自然界中存在 REE 的四重效应表示怀疑, 认为 REE 四重效应是因样品的化学处理和分析误差以及采用不同的物质标准化所引起的假象. 因此, 四重效应存在和产生的机理的实验地球化学研究便成为解决有关 REE 四重效应的争论的重要途径. 由于地表水体中微量元素的分异, 如 Y/Ho 和四重效应明显存在, 因此不少工作集中在水体中胶体吸附与解吸 REE 过程的分异的研究^[11-15].

我们的实验结果表明, D^{REE} 的分布模式在低 pH 条件时存在明显的四重效应. 但当 pH 增加时, 四重效应却变得不清楚. Bau^[12]的实验结果却不同, 他发现四重效应在高 pH 时清楚, 而在低 pH 时则显得模糊. Kawabe 等人^[13]的实验证明, pH=5 时, D^{REE} 分布模式出现四重效应. 但在他们的实验中, 溶液中加入 NaHCO_3 , 在 pH=8.4 时, D^{REE} 分布模式的四重效应却不显著. 总之, 至今的实验研究均证明, 水/粒界面作用能产生 REE 的四重效应. 但是, 四重效应的显著程度的变化与何种因素有关及其控制机理却有待深入研究.

3 结论

氢氧化铁胶体对 REE 的作用同时包括吸附和解吸两个过程: 胶体形成初期, 吸附速率大于解吸速率, 但两者很快达到平衡, 所需时间小于 120 min. pH 不但控制 REE 的吸附率变化, 而且同时也对 LREE 和 HREE 在水/粒界面的分异作用产生重要影响. REE 的吸附常数 (D^{REE})

的分布模式产生 Y 的异常($D^Y/D^{Ho} < 1$), 并在低 pH 条件下明显存在 REE 四重效应。

PH 对胶体微粒/水界面上 REE 的吸附/解吸行为的控制机理与地表水体中悬浮物的研究结果以及溶液组分对微粒/水界面 REE 的吸附/解吸的初步实验研究结果的对比表明, 除 pH 外, 地表水的化学类型, 离子强度, 有机质和微生物的参与也是控制微粒/水界面 REE 分异的重要因素。实验研究表明自然界地质样品, 特别是经历过水/岩作用的地质样品中可以存在 REE 的四重效应, 但其强度或明显程度与何种因素有关及其控制机理却有待系统深入的研究。

参 考 文 献

- 1 Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in fiver waters. *Earth Planet Lett*, 1988, 89: 35~47
- 2 Sholkovitz E R, Piepgras D J, Jacobsen S B. The pore water chemistry of rare earth elements in buzzards bay sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 2847~2856
- 3 Elderfield H R, Upstill-Goddard, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of oevan waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 971~991
- 4 Sholkovitz E R, Church T M, Arimoto R. Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *J Geophys Res*, 1993, 98: 20587~20599
- 5 Sholkovitz E R, Landing W M Lewis B L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particulates and seawater. *Geochim Csmochim Acta*, 1994, 58: 1567~1579
- 6 Volkova N I. Geochemistry of rare earth elements in waters and sediments of alkaline lakes in the Sasykkul depression, East Pamirs. *Chem Geol*, 1998, 147: 265~277
- 7 Hoochella M F, White A F. ed, *Mineral-water interface Eochemistry, Rewiews in Mineralogy*, Vol. 23. Published by the Mineralogical Society of America, 1990
- 8 Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim Csmochim Acta*, 1981, 45: 513~528
- 9 Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. *Chem Geol*, 1990, 82: 159~186
- 10 Lewis A J, Komninou A, Yardley B W D, et al. Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochem Cosmochim Acta*, 1998, 62: 657~663
- 11 Koepfenkastro D, De Carlo E H. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chemi Geol* 1992, 95: 251~263
- 12 Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 67~77
- 13 Kawabe I, Ohta A, Ishii S, et al. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides. *Geochem J*, 1999, 33: 167~179
- 14 Kawabe I, Ohta A, Miura N. Distribrtion coefficients of REE Fe oxyhydroxide precioitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation. *Geochem J*, 1999, 33: 181~197
- 15 Koepfenkastro D, De Carlo E H. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environ Sci Technol*, 1993, 23: 1796~1802
- 16 German C R, Klinkhammer G P, Edmond J M, et al. Hydrothermal scavenging of rare earth elements in the ocean. 1991, 345: 516~518
- 17 Kuhn T, Bau M, Blum N, et al. Negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 163: 207~220
- 18 王中良, 刘丛强, 徐志方, 等. 河流稀土元素地球化学研究进展. *地球科学进展*, 2000, 15: 553~558
- 19 De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G. Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the western North Atlantic ocean. *Nature*, 1983, 301: 324~327

- 20 Bau M, Möller P, Dulski P. Distribution of yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Mar Chem*, 1997, 56: 123~131
- 21 Masuda A, Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem J*, 1979, 13: 19~22
- 22 Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, et al. Lanthanide tetrad effect in nature: Two mutually opposite types, W and M. *Geochem J*, 1987, 21: 119~124
- 23 Masuda A, Akagi T. Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China. *Geochem J*, 1989, 13: 245~253
- 24 Akagi T, Shabai M B, Masuda A. Lanthanide tetrad effect in kimuraite [$\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]: implication for a new geochemical index. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2899~2905
- 25 刘丛强 唐红峰. 变质作用中的稀土元素再分配及其对流体作用的指示意义—庐山星子群变质沉积岩的微量元素组成研究. *中国科学, D 辑*, 1999, 29: 520~526
- 26 赵振华, 熊小林, 韩小东. 花岗岩稀土元素四分组效应形成机理探讨——以千里山和巴尔哲花岗岩为例. *中国科学, D 辑*, 1999, 29: 331~338
- 27 McLennan S M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 2025~2033
- 28 Byrne R H, Li B. Comparative complexation behaviour of the rare earths. *Geochim Cosmochim Acta* 1995, 59: 4575~4589