

doi:10.3799/dqkx.2011.004

# La-Ce 同位素体系应用现状和研究进展

高永娟<sup>1,2</sup>, 凌文黎<sup>1,3\*</sup>, 邱啸飞<sup>1,3</sup>, 陈子万<sup>1,3</sup>, 白秀娟<sup>1,3</sup>

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 成都地质矿产研究所, 四川成都 610081

3. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 铈在自然界中属变价元素, 可导致地质样品 La-Ce 与 Sm-Nd 同位素体系之间发生脱偶现象. 除了在同位素年代学中的应用外, 放射成因 Ce 同位素地球化学在地壳物质再循环示踪、地球表层演化过程中的氧化—还原事件和成矿作用等研究领域具有独特优势. 总结了 La-Ce 同位素体系目前的应用现状及其尚存在的问题, 并对实验技术与应用的发展趋势进行了分析. 介绍了采用无机酸进行 La-Ce 同位素样品化学制备的实验流程及应用该流程对部分国际标样和扬子克拉通核部辉长岩样品进行 Ce 同位素分析的结果.

**关键词:** La-Ce 同位素体系; 新化学流程; USGS 标样; 地球化学.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2011)01-0033-10

收稿日期: 2010-05-31

## La-Ce Isotopic System: Application Status and Advances

GAO Yong-juan<sup>1,2</sup>, LING Wen-li<sup>1,3\*</sup>, QIU Xiao-fei<sup>1,3</sup>, CHEN Zi-wan<sup>1,3</sup>, BAI Xiu-juan<sup>1,3</sup>

1. State Key Laboratory of Geological Progresses and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resource, Chengdu 610081, China

3. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Element Ce shows variable valences in the nature, which accounts for the decoupling between La-Ce and Sm-Nd isotopic system. In addition to a radiometric application, the La-Ce system thus sheds new light on a set of studies such as crust recycling in mantle components, oxidation events during outer sphere evolution of the Earth and metallogenesis. This paper consists of two parts. The first part summarizes the application status of the La-Ce system, its analytical problem faced as well as developing trends in experimental technique and geological application. The second half describes a new chemical procedure for La-Ce separation and purification. Analytical results for some USGS standards and some gabbroic rocks from the Neoproterozoic Huangling complex, interior of the Yangtze craton, are also reported.

**Key words:** La-Ce isotopic system; new chemical procedure; USGS standards; geochemistry.

## 0 引言

La 和 Ce 在岩浆作用过程中具强不相容的性质, 但因两元素同属轻稀土元素且原子数连续, 故在还原条件下由部分熔融作用和岩浆分异结晶过程引起的 La/Ce 比值变化有限, 多为 0.3~0.5 (陈德潜和陈刚, 1990; 李志昌等, 2002). La 同位素由<sup>138</sup>La (0.09%) 和<sup>139</sup>La (99.91%) 组成, Ce 同位素由<sup>136</sup>Ce

(0.185%, 平均丰度, 下同)、<sup>138</sup>Ce (0.251%)、<sup>140</sup>Ce (88.45%) 和<sup>142</sup>Ce (11.114%) 组成 (Rosman and Taylor, 1999). 放射性同位素<sup>138</sup>La 有两个分支衰变, 约 2/3 的<sup>138</sup>La 经电子捕获衰变成<sup>138</sup>Ba ( $\lambda_{EC} \approx 4.44 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ , Sato and Hirose, 1981), 构成 La-Ba 体系, 约 1/3 经  $\beta$  衰变成<sup>138</sup>Ce ( $\lambda_{\beta} \approx 2.58 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ , Tanaka *et al.*, 1987), 构成 La-Ce 体系 (Makishima and Masuda, 1993). 其中, La-Ba 同位

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 40673025, 40873017).

作者简介: 高永娟 (1982-), 女, 博士研究生, 地球化学专业. E-mail: gaoyongjuan@126.com.

\* 通讯作者: 凌文黎, E-mail: wlling@cug.edu.cn

素体系理论研究和应用目前较少,而 La-Ce 作为稀土元素中除 Sm-Nd 同位素体系之外的又一个长寿命同位素体系,受到了长期的关注。

虽然 La-Ce 和 Sm-Nd 同位素体系在地球科学中的应用均于 1980 年代初提出(Tanaka and Masuda, 1982),但 La-Ce 同位素体系的地质应用远未及 Sm-Nd 同位素体系普及. 当时的热电离质谱(TIMS)多接收器系统的应用使得对长半衰期的同位素体系进行高精度的测量成为可能(陈福坤等, 2005; 李潮峰等, 2008). 由于两同位素体系的衰变常数相近( $\lambda^{147}\text{Sm} = 6.54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ ,  $\lambda_{\beta}^{138}\text{La} = 2.58 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ , Tanaka *et al.*, 1987),加之两体系均为稀土元素(REE),研究者对同时采用 La-Ce 和 Sm-Nd 同位素方法探讨部分重要地质问题寄予了较高的希望. 但实践表明,La-Ce 同位素体系的地质应用面临诸多困难,主要体现在以下方面:(1)衰变母体 $^{138}\text{La}$ 极低的丰度(0.090%)及较长的半衰期( $\sim 100 \text{ Ga}$ ),使得自然界中 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值变化量很小, $\epsilon_{\text{Ce}}$ 变化范围仅为约 $-3 \sim +5$ (0.08%)(Makishima and Nakamura, 1991),比 $\epsilon_{\text{Nd}}$ 变化值低近一个数量级(Tazoe *et al.*, 2007);(2)Ba 的地壳丰度约为 Ce 的 10 倍,且 $^{138}\text{Ba}$ 在钡元素的平均丰度为 71.1%,因此质谱测量过程中 $^{138}\text{Ba}$ 对 $^{138}\text{Ce}$ 潜在的同量异位素干扰,使得开展金属离子状态的高精度 Ce 同位素比值分析困难;(3)衰变常数 $\lambda_{\beta}^{138}\text{La}$ 定值的不确定性( $\lambda_{\beta} = (2.17 \sim 2.77) \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ , Norman and Nelson, 1983a; Masuda *et al.*, 1988; Tanimizu and Tanaka, 2002).

然而 La-Ce 同位素体系不可替代的优点仍促进了其在地球科学应用领域的发展,并取得了许多有意义的成果(Dickin, 1987; Tanaka *et al.*, 1988; Amakawa *et al.*, 1996; Hayashi *et al.*, 2004). 与 Sm-Nd 体系不同,在氧化条件下 La-Ce 体系中 $\text{Ce}^{3+}$ 转化为 $\text{Ce}^{4+}$ 而发生与其他呈+3价 REE 的分离,进而在氧化还原条件发生明显变化的地质过程中产生 Ce 的元素含量和 La-Ce 同位素体系异常. 因此,La-Ce 同位素体系除了在同位素年代学中的应用之外,其突出的优势体现于地幔储库中地壳再循环物质的识别、地球氧化状态的演化和沉积型矿床成矿物质来源等研究领域的应用(Tanaka *et al.*, 1987; 刘丛强等, 1995; 李志昌等, 2000; Lee *et al.*, 2001).

近年来 TIMS 分析技术得到了明显提高,如 Triton 的内、外部精度较 MAT261 的 $\sim 0.025\%$ 提

高至 $\leq 0.005\%$ ,为高精度 La-Ce 同位素分析创造了新条件. 本文对 La-Ce 体系的部分同位素特征进行了介绍,对其在地球科学研究中的应用现状及存在的问题进行总结和评述,并介绍了笔者采用改进的化学制备流程对部分国际标样和岩石样品进行 Ce 同位素分析取得的成果。

## 1 La-Ce 同位素体系特征

### 1.1 Ce-Nd 同位素脱偶现象

Nd, Ce 同属于 REE, 在地质过程中具有相似的地球化学行为,故常采用 $\epsilon_{\text{Ce}} - \epsilon_{\text{Nd}}$ 参数对进行地球化学示踪研究. 不同物质端元具有不同的 REE 组成特征,进而表现出不同的 $\epsilon_{\text{Ce}}$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}}$ 的演化趋势(图 1 和图 2). 与地质样品的 $\epsilon_{\text{Sr}} - \epsilon_{\text{Nd}}$ 特征相似,源于亏损地幔的岩石(LREE 亏损)具有的 $\epsilon_{\text{Ce}} < 0$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}} > 0$ 特点,表现出沿图 1 第 II 象限中“c-d”方向的演化趋势;源于富集地幔和地壳的物质(LREE 富集)具有 $\epsilon_{\text{Ce}} > 0$ 和 $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$ 的特征,表现出沿图 1 第 IV 象限中“g-h”方向的演化趋势,其中源于上部地壳的岩石或年轻地壳位于该区域上部,而源于下部地壳的岩石或古老地壳位于区域下部. 通过对无明显 Ce 异常的

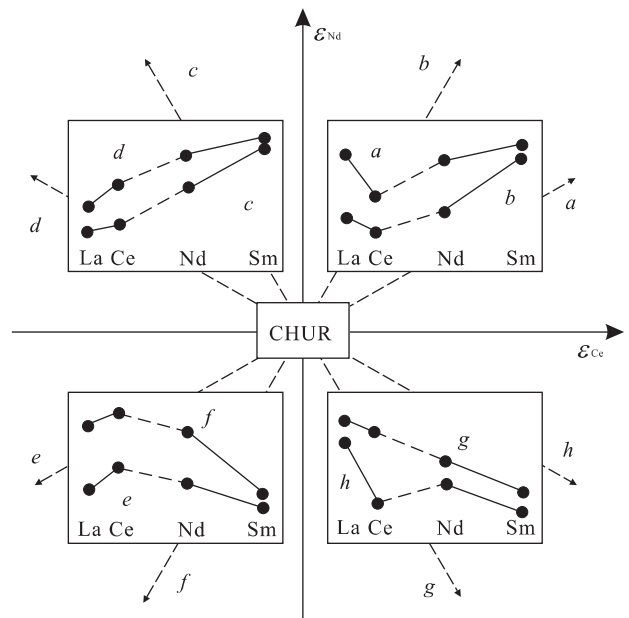


图 1 不同 LREE 组成条件下的 $\epsilon_{\text{Ce}}$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}}$ 演化趋势示意(箭头示随时间演化方向)(据 Hayashi *et al.*, 2004)

Fig. 1 A schematic diagram for explaining the relationship between LREE patterns of rocks derived from CHUR and the direction of their isotopic growth of Ce and Nd isotope ratio in  $\epsilon_{\text{Ce}}$  and  $\epsilon_{\text{Nd}}$  values with time

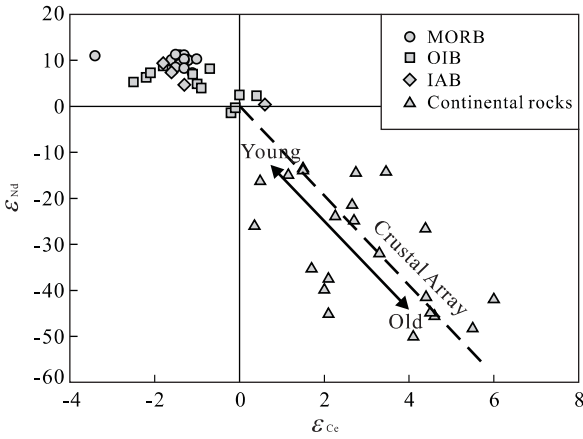


图 2 MORB、OIB、IAB 和大陆地壳的  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  关系(据 Dickin, 1987; Tanaka *et al.*, 1988; Makishima and Masuda, 1994; Lee *et al.*, 2001)

Fig. 2  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  correlation plot for MORB, OIB, IAB and continental rocks

LREE 富集型地壳岩石样品的分析, Tanaka *et al.* (1987) 获得了  $\epsilon_{Ce} = -0.112\epsilon_{Nd}$  的线性方程, 与其计算的理论斜率  $-0.097 \sim -0.110$  相近, 从而提出“地壳分布”(crustal array)的概念(图 2)。Masuda *et al.* (1988) 和 Lee *et al.* (2001) 通过对前寒武纪基底岩石系的研究, 进一步证实了“地壳分布”的现象。

但对包括存在 Ce 异常地壳岩石的系统分析发现, 不同性质样品间其  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  具明显离散性。造成这种现象的原因除样品的年龄和源区稀土组成差异外, Ce 异常是另一个重要原因。例如, 受氧化条件的影响, 导致 Ce 与其他 REE 分离, 使得分离后的岩石出现 Ce 负异常, 进而表现为随时间演化样品中放射成因 Ce 同位素丰度相对于 Nd 同位素逐渐富集, 发生 Nd-Ce 同位素脱偶现象。偶合情况下, 样品  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  沿图 1 中“g”演化线分布, 而脱偶情况下样品则沿“h”演化线分布。因此, 根据样品的  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  偶合关系, 可对地质样品所经历的事件过程进行示踪研究, 包括幔源岩浆中的再循环地壳物质的识别、地壳增生过程的环境演化和变质改造事件等。

### 1.2 Ce 异常事件年龄 $T_{Ce}$

具 Ce 异常的地质样品既可是对形成时源区组成的记录, 也可是后期改造所致。由于改造事件中发生了 Ce 丰度变化的体系, 其 Sm-Nd 体系仍可保持封闭, 而 Nd 模式年龄  $T_{DM}$  指的是 Sm/Nd 比值不发生改变的条件下地壳物质从亏损地幔源岩进入地壳的存留时间, 因此 Nd 同位素模式年龄并不一定能反映出 La-Ce 体系的演化特征。Ce 异常事件年龄  $T_{Ce}$  是指从 La/Ce 比值不再改变时算起至今的时

间。若 Ce 的异常发生于岩石形成时期, 则  $T_{Ce}$  与 Nd 模式年龄一致, 若 Ce 的异常发生于后期改造事件, 则  $T_{Ce}$  小于 Nd 模式年龄。如 Hayashi *et al.* (2004) 利用 La-Ce、Sm-Nd 同位素体系, 对来自于南非 Barberton 绿岩带(3 250 Ma) 存在负 Ce 异常的沉积岩样品进行了研究, 其中 1 件含铁燧石和 1 件页岩样品的 Ce 异常指数分别为 0.40 和 0.81。含铁燧石初始同位素比值为  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  (3 250 Ma) = 0.022 505 9, 远低于 CHUR 在 3 250 Ma 时的同位素比值, 甚至低于地球形成时的初始值 ( $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}_{\text{CHUR}}$  (4 560 Ma) = 0.022 540 9)。因此样品的负 Ce 异常并非约 3 250 Ma 氧化事件的记录, 而是后期蚀变作用。

变质事件导致的 Ce 负异常有两种可能的形成模式(Hayashi *et al.*, 2004) Ce 丢失和 La、Nd 及 Sm 的加入模式。其中 Ce 的丢失模式较为普遍, 假设: (1) Ce 的初始丰度(即丢失事件发生之前)可根据 La、Nd 丰度及 LREE 组成模式以内插法计算; (2) 丢失事件没有对样品的 Ce 同位素组成产生影响; (3) 丢失事件只发生一次, 则可以得出:

$$\left[ \frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right]_{T=T_{Ce}} = \left[ \frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right]_{T=0} - \left[ \frac{^{138}\text{La}}{^{142}\text{Ce}} \right]_{T=0-T_{Ce}} \times \left[ \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{EC}}} \right] \left( e^{(\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{EC}}) T_{Ce}} - 1 \right), \quad (1)$$

$$\left[ \frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right]_{T=t} = \left[ \frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right]_{T=T_{Ce}} - \left[ \frac{^{138}\text{La}}{^{142}\text{Ce}} \right]_{T=T_{Ce}-t} \times \left[ \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{EC}}} \right] \left( e^{(\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{EC}})(t-T_{Ce})} - 1 \right), \quad (2)$$

式中  $T_{Ce}$  代表 Ce 负异常发生的年龄, “ $T=0-T_{Ce}$ ” 表示由 Ce 负异常事件发生至今的时间, “ $T=T_{Ce}-t$ ” 表示由岩石形成( $t$ )至发生 Ce 负异常事件之间的时间。式(1)中表示 Ce 异常事件发生至今 Ce 同位素比值的演化, 其中  $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$  比值采用样品测定值。式(2)表示样品岩石形成( $t$ )至 Ce 异常事件发生之前的 Ce 同位素比值的演化, 其中  $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$  据内插获得的  $\text{La}/\text{Ce}^*$  比值计算,  $T_{Ce}$  为假定值。该模型根据假设值  $T_{Ce}$  计算出对应的  $\epsilon_{Ce}(t)$  值, 并通过与同时期无 Ce 负异常样品的  $\epsilon_{Ce}(t)$  值相比较判断  $T_{Ce}$  的合理性, 进而获得样品的 Ce 异常年龄。如 Hayashi *et al.* (2004) 分别以  $T_{Ce}=1\ 500\ \text{Ma}$ ,  $1\ 100\ \text{Ma}$ ,  $600\ \text{Ma}$ ,  $300\ \text{Ma}$  的计算结果揭示该期变质事件的年龄应小于  $1\ 100\ \text{Ma}$ 。事实上, 采用 La、Nd 的加入模式获得的 Ce 异常年龄与 Ce 的丢失模式一致。

## 2 La-Ce 同位素体系的部分应用

### 2.1 球粒陨石和壳—幔物质储库 Ce 同位素特征

与多数同位素体系类似, La-Ce 同位素也将球粒陨石的组成作为地质样品相对原始地幔的同位素体系分异演化参考点. 然而目前对球粒陨石 (CHUR)  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  比值的定值并不统一, 其中引用较多的两组比值为 0.022 565 2 (Makishima and Masuda, 1993) 和 0.022 572 2 (Shimizu *et al.*, 1988), 且后者更为常用. BCR-1 (USGS 元素标样) 的  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  比值有两组报道结果:  $0.022 565 2 \pm 0.000 000 4$  (Makishima and Nakamura, 1991) 和  $0.022 576 4 \pm 0.000 000 7$  (李志昌等, 2002), 与 CHUR 相近.

源于软流圈亏损地幔的 N-MORB (White *et al.*, 1987), 其  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  比值为 0.022 561 6 ( $\epsilon_{\text{Ce}} = -1.6$ )  $\sim$  0.022 563 3 ( $\epsilon_{\text{Ce}} = -1.0$ ),  $\epsilon_{\text{Ce}}$  和  $\epsilon_{\text{Nd}}$  平均值分别为  $-1.4$  和  $9.5$  (Makishima and Masuda, 1994). 岛岛玄武岩 (OIB) 和大洋碱性玄武岩的  $\epsilon_{\text{Ce}}$  值变化范围较大, 为  $+0.6 \sim -2.5$  (Dickin, 1987; Tanaka *et al.*, 1987). 下地壳的  $\epsilon_{\text{Ce}}$  值多大于 0, 可高达  $+9.1$ ; 而上地壳的  $\epsilon_{\text{Ce}}$  值变化于  $-2.3 \sim +1.7$  之间 (Dickin, 1987; Masuda *et al.*, 1988; Shimizu *et al.*, 1988; Makishima and Nakamura, 1991; 李志昌和方向, 1998).

### 2.2 对岩浆岩源区性质的指示

不同性质源区物质形成的岩浆具有不同的 REE 组成特征, 进而在其 La-Ce 同位素体系中得以反映. Tanaka *et al.* (1987) 总结了不同稀土元素配分模式地质样品的  $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$  关系模型 (图 3). 图 3 中实线表示相同稀土元素组成样品同位素组成随时间的演化线, 虚线表示不同稀土元素组成模式样品的  $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$  等时线. 模式显示不同程度 LREE 富集型地质样品 (L1-L3) 具有近似的  $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$  演化趋势, 而不同程度 LREE 亏损型的样品 (S1-S4) 的演化趋势差异明显, 即 LREE 富集型样品的数据表现出线性收敛特征, LREE 亏损型样品的数据表现出离散特征. 其中强 LREE 亏损样品 (S1) 具低 La/Ce、高 Sm/Nd 比值, 随时间演化表现出明显的  $\epsilon_{\text{Ce}}$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}}$  变化和低  $\epsilon_{\text{Ce}}/\epsilon_{\text{Nd}}$  比值特征; 弱 LREE 亏损样品 (S4) 具高 La/Ce、低 Sm/Nd 比值, 随时间演化表现出较小的  $\epsilon_{\text{Ce}}$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}}$  变化和高  $\epsilon_{\text{Ce}}/\epsilon_{\text{Nd}}$  比值.

通过对西格陵兰岛太古宙片麻岩进行 Ce、Nd 同位素和 REE 元素分析发现, 虽然所有样品均具有

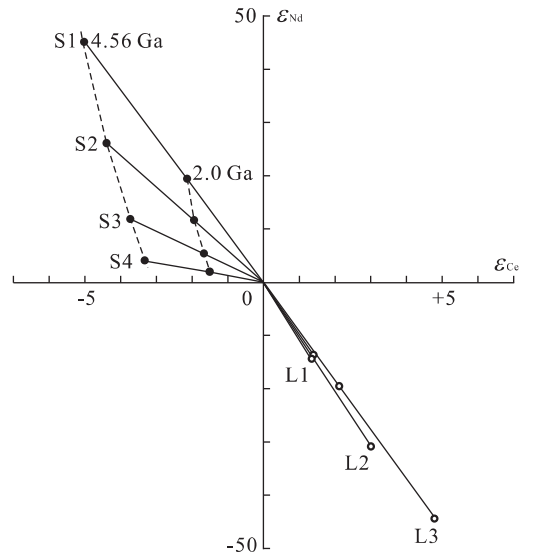


图 3 不同稀土元素组成岩石的 Ce、Nd 同位素理论增长线 (Tanaka *et al.*, 1987)

Fig. 3 Theoretically calculated variation of  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  values for the rocks with various REE patterns

负  $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$  特征, 但其  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  和  $\epsilon_{\text{Ce}}(t)$  关系存在差异, 进而区别出 Godthaab 地区灰色片麻岩来自于原始地幔源区, 而 Isukasia 地区灰色片麻岩和条带片麻岩来自于 LREE 亏损型地幔源区 (Shimizu *et al.*, 1988). Lee *et al.* (2001) 通过对朝鲜半岛前寒武纪黑云母片麻岩和花岗质片麻岩开展类似研究, 虽然两类片麻岩的  $\epsilon_{\text{Ce}}(0)$  值沿  $\epsilon_{\text{Ce}}-\epsilon_{\text{Nd}}$  图解“地壳分布”展布, 但  $\epsilon_{\text{Ce}}(t)$  指示显示黑云母片麻岩源于 LREE 富集地壳岩石, 而花岗质片麻岩具 LREE 亏损的地幔来源 (图 4).

Ce-Nd 双 REE 同位素体系的另一重要应用领域是壳—幔物质混合作用的识别. Tanaka *et al.* (1987) 提出了亏损地幔和地壳物质的二端元混合理论曲线, 而 Dickin (1987) 应用相同原理讨论了苏格兰西北 Skye 地区新近纪岩浆岩成因与奥长花岗岩—地幔岩浆混合作用的关系. 中国东部岩石圈富集地幔的成因长期受到关注, 刘丛强等 (1995) 的研究表明, 中国东部新生代玄武岩 Ce 同位素组成沿亏损地幔与古老地壳物质的混合线分布, 其岩浆源区具有不同程度的 Ce 负异常, 进而提出中国东部 EMI 地幔端元的形成与大洋板块的俯冲作用有关.

### 2.3 对沉积成矿物源的指示

通过对比粤西新生代新榕锰矿床和扬子陆块南缘古生代碳酸盐型锰矿的 Nd-Ce 同位素组成, 发现两者间具有的继承性, 进而提出新榕锰矿床的成因

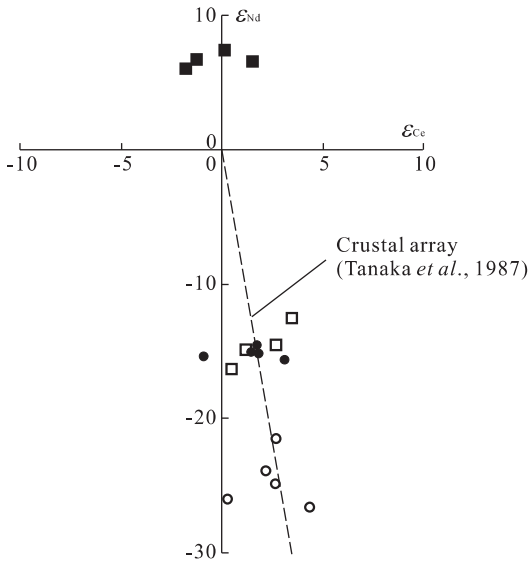


图 4 西格林兰太古宙黑云母片麻岩和花岗质片麻岩的  $\epsilon_{Nd}$ - $\epsilon_{Ce}$  组成 (Lee *et al.*, 2001) (圆圈表示黑云母片麻岩, 方块表示花岗质片麻岩, 空心符号表示  $\epsilon(0)$ , 实心符号表示  $\epsilon(t)$ )

Fig. 4  $\epsilon_{Nd}$ - $\epsilon_{Ce}$  diagram of the present ( $\epsilon(0)$  open symbols) and initial isotopic compositions ( $\epsilon(t)$ , solid symbols) for the Archean biotite (circle) and granitic gneisses (rectangle) in the western Greenland

与中泥盆世含锰碳酸盐地层的剥蚀—迁移—富集作用有关 (李志昌等, 2000). 对洋底铁锰结核开展的 Ce-Nd-Sr 同位素研究显示, 其组成代表了陆壳物质与 MORB 化学蚀变物质的混合结果. 大洋环境中普遍存在的 Ce 负异常导致洋底 Fe-Mn 结核具放射成因 Ce (李志昌和方向, 1998). 对比不同大洋 Fe-Mn 结核表明, 太平洋锰结核的  $\epsilon_{Ce}$  为负值, 而大西洋  $\epsilon_{Ce}$  为正值, 虽然它们的  $\epsilon_{Nd}$  均为负值. 对于太平洋与其他大洋 Ce 同位素之间的脱偶现象存在不同的解释, 多数人认为太平洋多金属结核中的 Nd 主要来自大陆物质而 Ce 元素则主要来自幔源岩石.

#### 2.4 在定年研究中的应用

较长的半衰期决定了 La-Ce 法主要适用于古老岩石或矿物的定年研究 (Dickin, 1987; Masuda *et al.*, 1988; 李志昌等, 2002). Tanaka and Masuda (1982) 对南非 Bushveld 杂岩体中的辉长岩进行了矿物—全岩等时线定年, 采用  $\lambda_{\beta} = 2.58 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  时得到了  $2390 \pm 480 \text{ Ma}$  的年龄, 其结果与 Sm-Nd 等时线年龄 ( $2050 \pm 90 \text{ Ma}$ ) 和 Rb-Sr 等时线年龄 ( $2091 \pm 94 \text{ Ma}$ ) 在误差范围内一致. 值得注意的是, 若采用  $\lambda_{\beta} = 2.35 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  则得到 ( $2630 \pm 530 \text{ Ma}$ ) 明显老于 Sm-Nd 和 Rb-Sr 法的年龄. Masuda *et al.* (1988) 对苏格兰西北的片麻岩进行全岩

法定年, 采用  $\lambda_{\beta} = 2.29 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  获得的年龄值 ( $2990 \pm 400 \text{ Ma}$ ) 与 Sm-Nd 等时线年龄 ( $2890 \pm 100 \text{ Ma}$ ) 在误差范围内一致. 李志昌等 (2002) 对鄂西黄陵地区崆岭太古宙 TTG 片麻岩及其斜长角闪岩包体进行等时线定年 ( $\lambda_{\beta} = 2.41 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ ), 获得了  $3292 \pm 417 \text{ Ma}$  的年龄, 与其相应的 Sm-Nd 等时线年龄 ( $3290 \pm 160 \text{ Ma}$ ) 一致. 由于 La-Ce 体系性质和早期仪器性质的限制, 这些早期发表的结果显示了较大的定年误差, 同样地对矿物开展的 La-Ce 法定年误差也相对偏高, 如 Masuda *et al.* (1988) 发表了褐帘石、磷灰石、石榴石等矿物的等时线年龄, 分别为  $2325 \pm 324$ 、 $2129 \pm 198$  和  $3271 \pm 305 \text{ Ma}$ , 明显高于其 Sm-Nd 等时线年龄 ( $1817 \pm 11$ 、 $1807 \pm 3$  和  $2417 \pm 28 \text{ Ma}$ ).

### 3 存在的问题

#### 3.1 $^{138}\text{La}$ 衰变常数

由于  $^{138}\text{La}$  衰变时发射粒子的能量很低, 导致其衰变常数的测量困难 (Dickin, 2005), 进而反映在不同研究者测定结果之间的差异 (表 1). 目前多数人采用  $\lambda_{EC} = 4.44 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  (Masuda *et al.*, 1988) 或  $4.42 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  (Makishima and Masuda, 1993), 但对  $\lambda_{\beta}$  的定值有较大分歧.

获得  $\lambda_{\beta}$  值的方法包括  $\gamma$  射线计数法和地球化学方法 (通过年龄样品的 La-Ce 等时线推算  $\lambda_{\beta}$  值). Sato and Hirose (1981) 以及 Norman and Nelson (1983a) 用  $\gamma$  射线法获得的  $\lambda_{\beta}$  值分别为  $2.29 \times 10^{-12}$  和  $(2.17 \pm 0.14) \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ . 根据已知的文献年龄值, Tanaka and Masuda (1982) 通过对 Bushveld 辉长岩的 La-Ce 分析, 获得的  $\lambda_{\beta}$  值为  $2.58 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ , 该推荐值得到了同类研究的支持 (Dickin, 1987). 此后, Masuda *et al.* (1988) 通过芬兰伟晶岩和西格陵兰片麻岩、Makishima and Masuda (1993) 通过对西澳大利亚花岗岩的类似研究, 获得了  $(2.77 \pm 0.21) \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  和  $(2.33 \pm 0.24) \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  的  $\lambda_{\beta}$  值. 李志昌等 (2002) 通过对比崆岭杂岩 Sm-Nd 等时线年龄, 获得的  $\lambda_{\beta}$  值为  $(2.41 \pm 0.12) \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$  和  $\lambda_{\beta} = 2.52 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ , 并得出  $\lambda_{\beta}$  值不应高于  $2.52 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ . 总之, 目前对  $\lambda_{\beta}$  值的定值有待于进一步工作.

#### 3.2 分析技术

由于 La-Ce 体系中  $^{138}\text{La}$  丰度过低 ( $\sim 0.09\%$ ) 和半衰期较长, 使得地质样品间  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  比值差

表 1  $^{138}\text{La}$  衰变常数Table 1 Documented  $^{138}\text{La}$  decay constants

参考文献	分析方法	$\lambda_{\beta}(10^{-12} \text{ a}^{-1})$	$\lambda_{\text{EC}}(10^{-12} \text{ a}^{-1})$
Sato and Hirose, 1981	$\gamma$ 射线计数法	2.29	4.44
Tanaka and Masuda, 1982	文献加权平均	2.35	3.98
Norman and Nelson, 1983a	$\gamma$ 射线计数法	2.17	4.39
Norman and Nelson, 1983b	文献加权平均	2.24	4.41
Tanaka <i>et al.</i> , 1987	Sm-Nd 对比法	2.58	4.59
Tanaka <i>et al.</i> , 1988	Sm-Nd 对比法	2.68	—
Masuda <i>et al.</i> , 1988	Sm-Nd 对比法	2.77	4.44
Makishima and Masuda, 1993	Sm-Nd、Rb-Sr 对比法	2.33	4.42
Tanimizu and Tanaka, 2002	Sm-Nd 对比法	2.32	4.41

异较小。因此,高精度的 Ce 同位素比值测量是该方法的应用前提。此外,质谱测量过程中同量异位素  $^{138}\text{Ba}$  可对  $^{138}\text{Ce}$  产生干扰,而  $^{138}\text{Ba}$  的自然界丰度 (71.698%) 为 Ba 的其他同位素的  $\sim 6.4 \sim 710$  倍,故对  $^{138}\text{Ba}$  的干扰校正可将测量误差放大 6 倍以上。因此高效的 Ba 分离化学流程和合理的质谱测量条件显得十分重要。

目前 La-Ce 同位素分析样品制备主要采用离子交换法,即用 AG50W-X8 阳离子交换树脂和 HCl 淋洗液完成 REE 与其他元素的分离,其中 Ba 的分离采用  $\text{HNO}_3$  洗脱。而 La、Ce 之间及其与其他 REE 的分离采用 AG50W-X8 阳离子交换树脂和  $\alpha$ -羟基异丁酸 ( $\alpha$ -HIBA) 淋洗液。该方法最早由 Eugster *et al.* (1970) 提出并沿用至今,其优点是利用 Ba 不易与  $\alpha$ -HIBA 结合形成稳定络合物的特点,最大限度地降低了 Ba 的干扰,并有效地对 Ce 进行分离 (Tanaka and Masuda, 1982; Dickin, 1987)。但该方法也存在不足:实验过程要求严格控制淋洗液的 pH 值,较长的离子交换树脂柱增加了操作流程的时间和淋洗液体积,同时增加了试剂带入的本底值。尽管后来的研究在提高元素回收率、降低流程本底、减少树脂用量、优化离子交换柱型号、调整  $\alpha$ -HIBA 淋洗液浓度等方面做了改进 (Tanaka and Masuda, 1982; Dickin, 1987; Makishima and Nakamura, 1991; Amakawa *et al.*, 1996; Hayashi *et al.*, 2004; Tazoe *et al.*, 2007),但并未对整个化学流程作实质修改。虽然有研究者采用有机溶剂萃取法实现了 Ce 与其他 REEs 的高效分离,并将全流程空白降低至 30 pg (Rehkämper *et al.*, 1996),但 due to 该方法操作步骤繁琐,并没有得到推广。

与 Nd 同位素分析类似,Ce 同位素质谱分析也可采用金属离子和氧化物离子两种方式测量 (Chang *et al.*, 1995; Amakawa *et al.*, 1996)。但

大多数实验室采用氧化物测量方式,因为该方法利用了 Ba 在电离过程中不容易形成  $\text{BaO}^+$  的特点,避免了对 CeO 的同量异位素干扰。

## 4 Ce 同位素样品制备无机酸淋洗法

笔者在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室的同位素实验室建立了以非有机酸,即 HCl 作为淋洗介质的 La-Ce 同位素化学制备流程,并采用新型热电离质谱 Triton Ti 对部分国际标样、Ce 同位素岩石标样及黄陵地区部分岩浆岩样品进行了高精度分析。

### 4.1 化学制备流程

样品溶解以  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  混合酸为介质,采用聚四氟乙烯坩埚+不锈钢外套为溶样装置。样品溶解液采用 AG50W-X8 阳离子交换树脂实现 REE 与基质元素的分离,而 La、Ce 的分离纯化采用 LN 特效树脂。在阳离子交换树脂分离流程中,采用  $\text{HNO}_3$  去除干扰元素 Ba;而 LN 树脂的分离条件为树脂床高度 6 cm,离子交换柱内径 6 mm,淋洗液为 0.18 mol/L。为进一步提高 Ce 与 La、Nd、Pr 之间的分离效率,将 Ce 的接收液进行第二次 LN 树脂强化分离。采用这一流程的优点在于全部试剂均为常用的普通无机酸,其高纯度形式试剂易于从市场上购得,且在实验室中进行进一步纯化的装置和工作条件已成熟,从而可显著降低样品制备过程的本底值。采用该流程对标准样品和普通地质样品的分析结果表明,其实验结果符合高精度 Ce 同位素测量的要求。

### 4.2 质谱分析

质谱 (Triton Ti) 分析中样品电离采用双灯丝带结构,灯丝材料为高纯 Re 带,质谱测量对象为  $\text{CeO}^+$  氧化物离子。对测量过程中同量异位素干扰问

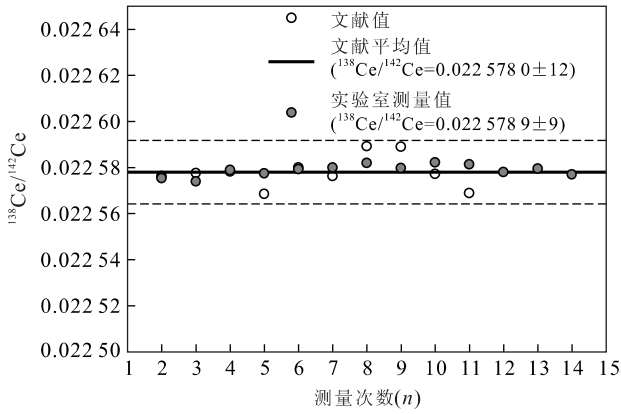


图 5 仪器标样 JMC304 的<sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce 比值测量值

Fig. 5 Measured <sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce ratios of JMC304 by this study

题的解决方法如下: (1) 质谱分析中为消除质谱分析出现的微量 BaO<sup>+</sup> 的干扰, 在将蒸发带在低电流条件下 (~1 300 mA) 停留较长时间, 将 BaO 完全烧掉 (李志昌等, 2002); (2) 以 <sup>160</sup>M/<sup>158</sup>M (<sup>142</sup>NdO/<sup>142</sup>CeO) 比值变化作为判断 <sup>142</sup>Nd 干扰的依据, 以此控制最佳的数据采集时间; (3) 通过接收质量数 <sup>155</sup>M (<sup>139</sup>LaO) 对 <sup>138</sup>La 的贡献进行准确扣除. 对质谱分析测量的原始数据作离线干扰校正、脱氧校正、以 <sup>136</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce = 0.01688 为质量分馏校正的标准化值.

### 4.3 国际标样测量结果

(1) 仪器标样 JMC304. 通过对仪器标样 JMC304 进行的长期 (2008 年 4 月 ~ 2009 年 1 月) 测量, 获得的 <sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce 比值平均值为 0.0225789 ± 0.0000009 (2σ, 下同), 与文献 (Makishima *et al.*, 1987; Shimizu *et al.*, 1988, 1990, 1996; Amakawa *et al.*, 1991; Makishima and Nakamura, 1991; 李志昌和方向, 1998; Tanimizu and Tanaka, 2002; Hayashi *et al.*, 2004; Tanimizu *et al.*, 2004; Tazoe *et al.*, 2007) (平均值) 0.0225780 ± 0.0000012 在误差范围内相符 (图 5).

(2) 国际标样及 Ce 同位素岩石标样. 本次研究首次对 USGS 国际岩石标样 BCR-2、BHVO-2 和 AGV-2 进行了 Ce 同位素分析 (图 6, 表 2), 获得的 <sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce 平均值分别为 0.0225804 ± 0.0000015、0.0225842 ± 0.0000024 和 0.0225781 ± 0.0000011, 相应的 ε<sub>Ce</sub>(0) 分别为 3.6 ± 0.7、5.3 ± 1.1 和 2.6 ± 0.5. 在 ε<sub>Ce</sub>(0)-ε<sub>Nd</sub>(0) 图解上, 3 件标样与 BCR-1 (<sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce = 0.0225764 ± 0.0000007, 李志昌等, 2002) 共同落入第一象限, 且与大多数新生代玄武岩组成相近 (图 6), 该特征与这些样品高 La/Ce 比值相符合. 采用前述流程对 La-Ce 法国家标样 EQB

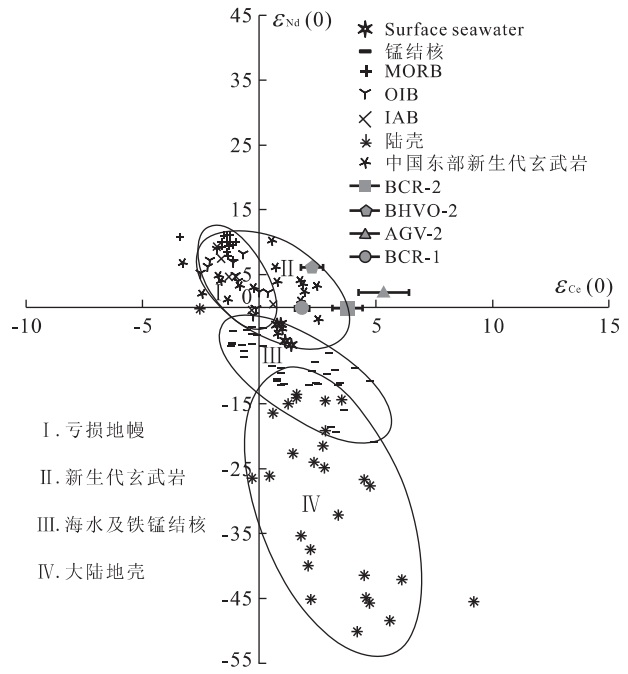


图 6 自然界样品的 ε<sub>Nd</sub>-ε<sub>Ce</sub> 分布

Fig. 6 ε<sub>Nd</sub>-ε<sub>Ce</sub> diagram for depleted mantle

(峨眉山玄武岩) 进行了 Ce 同位素分析, 经 10 次独立实验分析获得的 <sup>138</sup>Ce/<sup>142</sup>Ce 平均值为 0.0225743 ± 0.0000010, 与推荐值 0.0225755 ± 0.0000003 (杨红梅等, 2009) 在误差范围内一致.

### 4.4 黄陵杂岩体 Ce-Nd 同位素特征

对黄陵侵入杂岩体三斗坪岩套的 6 件辉长岩和 2 件闪长岩样品进行了主、微量元素和 Ce、Nd 同位素分析 (表 3). 样品在 TAS 图解上属亚碱性, 在 AFM 图解上表现为拉斑质岩系演化趋势. 在球粒陨石标准化 REE 配分模式图上 (图 7), 闪长岩样品表现为 LREE 轻度富集的右倾型分布特征, 辉长岩样品表现为 La 轻度富集且不同程度的 Ce 负异常的近水平分布的特征, Ce/Ce\* 为 0.39 ~ 0.97. 在原始地幔标准化蛛网图中, 闪长岩样品富集 LILE, 而辉长岩显示出与 MORB 相似的特征. 所有样品均不同程度亏损 HFSE, 指示岩浆演化过程存在地壳岩石的混染作用. 由表 3 可见, 样品的 ε<sub>Nd</sub>(0) = -5.91 ~ +8.21, 按 t = 820 Ma 计算得到其 ε<sub>Nd</sub>(t) = +2.15 ~ +7.75, 受混染较弱样品的高 ε<sub>Nd</sub>(t) 指示了岩浆源区的高亏损性质. 样品的 Ce 同位素组成存在较大的变化范围, 其 ε<sub>Ce</sub>(0) = -1.11 ~ +8.77, ε<sub>Ce</sub>(t) = -6.89 ~ +7.58. 除强烈 Ce 异常的两件样品 ZG07-25-1 和 ZG07-35 及 ZG07-27 外, 其余样品的 ε<sub>Ce</sub>(t) = -1.81 ~ +0.28, 显示出 MORB 的特征 (图 8), 并在 ε<sub>Ce</sub>-ε<sub>Nd</sub> 图解中落入大陆地壳演化带内.

表 2 USGS 标样 BCR-2、AGV-2、BHVO-2 和 La-Ce 法国家标样(EQB)的 Ce 同位素比值测量值  
Table 2 Measured Ce isotopic ratios of BCR-2, BHVO-2, AGV-2 and Emei basalt standards (EQB)

样号	测量次数	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	误差 ( $2\sigma$ )	测量平均值 ( $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ , $2\sigma$ )
BCR-2	1	0.022 582 2	0.000 001 1	0.022 580 4 $\pm$ 0.000 001 5
	2	0.022 578 4	0.000 001 8	
	3	0.022 580 0	0.000 002 0	
	4	0.022 582 4	0.000 001 3	
	5	0.022 579 1	0.000 001 3	
AGV-2	1	0.022 582 9	0.000 002 0	0.022 584 2 $\pm$ 0.000 002 4
	2	0.022 581 7	0.000 003 3	
	3	0.022 588 1	0.000 002 0	
BHVO-2	1	0.022 576 1	0.000 000 9	0.022 578 1 $\pm$ 0.000 001 1
	2	0.022 576 8	0.000 000 6	
	3	0.022 576 7	0.000 001 4	
	4	0.022 578 9	0.000 001 1	
	5	0.022 579 1	0.000 000 9	
	6	0.022 581 9	0.000 001 4	
	7	0.022 578 1	0.000 001 2	
	8	0.022 577 0	0.000 001 0	
EQB	1	0.022 582 1	0.000 001 2	0.022 574 3 $\pm$ 0.000 001 0
	2	0.022 574 5	0.000 001 0	
	3	0.022 570 7	0.000 001 1	
	4	0.022 569 4	0.000 000 9	
	5	0.022 574 2	0.000 001 3	
	6	0.022 576 0	0.000 001 0	
	7	0.022 576 2	0.000 001 1	
	8	0.022 573 6	0.000 000 7	
	9	0.022 574 2	0.000 000 7	
	10	0.022 572 5	0.000 000 8	

注: Ce 同位素比值在中国地质大学(武汉)国家重点实验室用 Triton 测定。

表 3 黄陵杂岩体辉长—闪长岩 Ce、Nd 同位素组成  
Table 3 Ce and Nd isotopic compositions for the Huangling gabbroic suite

序号	样号	岩性	年龄(Ga)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$2\sigma(10^{-7})$	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$	$2\sigma(10^{-7})$	$\epsilon_{\text{Nd}}(0)$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	$\epsilon_{\text{Ce}}(0)$	$\epsilon_{\text{Ce}}(t)$	Ce/Ce <sub>Nd</sub>
1	ZG07-2	闪长岩	0.82	0.512 649	11	0.022 578 0	47	+0.21	+3.85	+2.56	+0.28	0.68
2	ZG07-3	辉长岩	0.82	0.512 467	11	0.022 572 2	9	-3.34	+4.07	+0.02	-0.10	0.97
3	ZG07-24-3	闪长岩	0.82	0.512 335	2	0.022 575 9	11	-5.91	+2.15	+1.64	-0.04	0.76
4	ZG07-25-1	辉长岩	0.82	0.512 949	10	0.022 569 7	47	+6.07	+6.57	-1.11	-6.89	0.43
5	ZG07-27	辉长岩	0.82	0.513 059	13	0.022 592 0	31	+8.21	+7.75	+8.77	+7.58	0.76
6	ZG07-28-2	辉长岩	0.82	0.512 548	2	0.022 576 4	23	-1.76	+4.02	+1.88	-1.29	0.61
7	ZG07-34	辉长岩	0.82	0.512 922	2	0.022 572 8	36	+5.54	+5.47	+0.25	-1.81	0.68
8	ZG07-35	辉长岩	0.82	0.512 992	2	0.022 573 4	13	+6.91	+5.68	+0.55	-6.35	0.39

注: Ce/Ce<sub>Nd</sub> = w(Ce)<sub>N</sub> / [(1/3) × w(La)<sub>N</sub> + (2/3) × w(Nd)<sub>N</sub>]; Nd、Ce 同位素比值在中国地质大学(武汉)国家重点实验室用 Triton 测定。

两件具有强烈 Ce 负异常的辉长岩样品 ZG07-25-1 和 ZG07-35, 其  $\epsilon_{\text{Ce}}(t)$  分别为 -6.89 和 -6.35, 远低于现代 MORB 的平均组成 (-1.3)。导致该现象的可能原因有两种: (1) 该组成代表了岩石形成时的特征, 即 Ce 负异常继承了岩浆源区的性质, 指示源岩具有 Ce 亏损、LREE 富集的特点。然而, 由于正常的地幔岩石部分熔融不可能产生如此 REE 组成的熔体, 说明其源区应存在具 Ce 负异常的端元物质加入。(2) 该组成是后期变质—蚀变所

致, 即由于变质(氧化)作用使得 Ce 的活动性增强而造成 Ce 丢失, 进而形成放射成因 Ce 同位素相对富集。前一种成因可能反映了亏损地幔岩石与具 Ce 负异常、LREE 富集古老沉积物的混合。但因古沉积物具有正  $\epsilon_{\text{Ce}}$  值, 无论两端元以何种比例混合均不形成低于 MORB 的  $\epsilon_{\text{Ce}}$  值。因此, 这些样品应代表了后期改造的结果。若改造事件发生在岩石形成后不久的时间内, 则其实际的  $\epsilon_{\text{Ce}}(t)$  应该接近于根据其现今  $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$  计算获得值; 若改造事件发生近期, 则



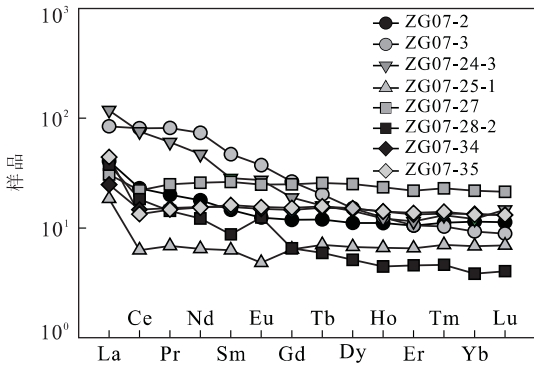


图 7 黄陵杂岩体辉长—闪长岩球粒陨石标准化 REE 配分模式

Fig. 7 Chondrite normalized REE patterns for the Huangling gabbroic suite

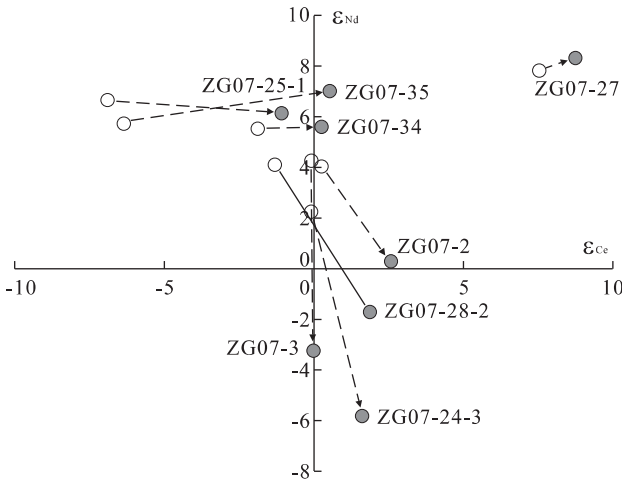


图 8 黄陵杂岩体辉长—闪长岩样品  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  演化趋势

Fig. 8  $\epsilon_{Ce}-\epsilon_{Nd}$  correlation plot for the Huangling gabbroic suite  
空心符号表示  $\epsilon(0)$ ; 实心符号表示  $\epsilon(t)$

其实际的  $\epsilon_{Ce}(t)$  应该明显高于计算值。根据多数样品点的  $\epsilon_{Ce}(t)$  判断, 改造事件显然应发生于近期。同理, 具有最高  $\epsilon_{Nd}$  值的样品 ZG07-27 的高  $\epsilon_{Ce}(t)$  正值也是岩石受到近期改造的结果。

## 5 结论

(1) 受半衰期的限制, La-Ce 法主要适用于古老岩石或矿物的定年。自然条件下 Ce 的可变价行为可导致 Sm-Nd 与 La-Ce 体系间的脱偶现象, 进而成为探讨岩浆岩源岩的性质与演化历史、幔源岩石中再循环地壳物质、区域变质或氧化还原事件以及大洋环境演化和铁锰结核的成矿物质来源等提供了新的研究手段。

(2) La-Ce 体系特征决定了地质样品较小的 Ce 同位素组成变化范围, 故最大限度地降低 Ba 的同量异位素干扰、提高质谱分析精度显得尤为重要。采用新一代高精度热电离质谱结合氧化物离子测量方法, 为获得满足地质要求的 Ce 同位素比值测量奠定了基础。

(3) 无机酸制样方法控制化学流程本底。本次研究采用常规的无机酸作为淋洗液, 达到了 La-Ce 法对元素进行分离和纯化的要求。通过对国际标样的分析, 获得了可信的结果。采用相同流程对新元古代黄陵侵入杂岩体具 Ce 负异常的辉长岩进行的 Ce、Nd 同位素分析研究表明, 导致其 Nd-Ce 同位素脱偶的原因是近期蚀变—变质事件。

## References

Amakawa, H., Ingri, J., Masuda, A., et al., 1991. Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromanganesenodules from the Pacific and Atlantic oceans, the Baltic and Barents seas and the Gulf of Bothnia. *Earth and Planetary Science Letters*, 105:554-565.

Amakawa, H., Nozaki, Y., Masuda, A., 1996. Precise determination of variations in the  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$  ratios of marine ferromanganese nodules. *Chemical Geology*, 131 (1-4):183-195. doi:10.1016/0009-2541(96)00066-6

Chang, T. L., Qian, Q. Y., Zhao, M. T., et al., 1995. The absolute isotopic composition of cerium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 142(1-2):125-131. doi:10.1016/0168-1176(95)90677-A

Chen, D. Q., Chen, G., 1990. Practical geochemistry of rare earth elements. Metallurgical Industry Press, Beijing, 18-21 (in Chinese).

Chen, F. K., Li, Q. L., Li, C. F., et al., 2005. Prospect of high precision mass spectrometer in isotope geochemistry. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30 (6):639-645 (in Chinese with English abstract).

Dickin, A. P., 1987. Cerium isotope geochemistry of ocean island basalts. *Nature*, 326(19):283-284. doi:10.1038/326283a0

Dickin, A. P., 2005. Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press, New York, 246.

Eugster, O., Tera, F., Burnett, D. S., et al., 1970. The isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites. *Geophysics Research*, 75 (14):2753-2768. doi:10.1029/JB075i014p02753

Hayashi, T., Tanimizu, M., Tanaka, T., 2004. Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La-Ce and Sm-Nd isotope systematics. *Precambrian Research*, 135:345-357.

- Lee, S. G., Masuda, A., Shimizu, H., et al., 2001. Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia; the significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian gneisses. *Geochemical Journal*, 35: 175—187.
- Li, C. F., Chen, F. K., Wang, F., 2008. Precise measurement of Nd isotopic ratio of micro-samples using NdO<sup>+</sup> method. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(2): 243—250 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. C., Fang, X., 1998. Ce isotope—a new useful geochemical tracer. *Geology and Mineral Resources of South China*, (2): 1—8 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. C., Fang, X., Liu, W. G., 2002. La-Ce system and Ce isotope geochemistry. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Li, Z. C., Huang, G. C., Liu, W. G., 2000. The source of manganese and iron in Xinrong manganese deposit, western Guangdong—Nd, Ce isotopic evidences. *Mineral Resource and Geology*, 14(6): 408—411 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C. Q., Xie, G. H., Akimasa, M., 1995. Geochemistry of Cenozoic basalts from East China (II) Sr, Nd, and Ce isotopic compositions. *Geochimica*, 24(3): 203—214 (in Chinese with English abstract).
- Makishima, A., Masuda, A., 1993. Primordial Ce isotopic composition of the solar system. *Chemical Geology*, 106(3—4): 197—205. doi:10.1016/0009-2541(93)90026-F
- Makishima, A., Masuda, A., 1994. Ce isotope ratios of N-type MORB. *Chemical Geology*, 118(1—4): 1—8. doi:10.1016/0009-2541(94)90166-X
- Makishima, A., Nakamura, E., 1991. Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chemical Geology*, 94(1): 1—11. doi:10.1016/0168-9622(91)90035-U
- Makishima, A., Shimizu, H., Masuda, A., 1987. Precise measurement of Cerium and Lanthanum isotope ratios. *Mass Spectroscopy*, 35: 64—72.
- Masuda, A., Shimizu, H., Nakai, S., 1988. <sup>138</sup>La  $\beta$ -decay constant estimated from geochronological studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(3—4): 316—322. doi:10.1016/0012-821X(88)90119-7
- Norman, E. B., Nelson, M. A., 1983a. Half-life and decay scheme of <sup>138</sup>La. *Physical Review C (Nuclear Physics)*, 27(3): 1321—1324. doi:10.1103/PhysRevC.27.1321
- Norman, E. B., Nelson, M. A., 1983b. On the half-life of <sup>138</sup>La. *Nature*, 306: 503—504. doi:10.1038/306503d0
- Rehkämper, M., Gärtner, M., Galer, S. J. G., et al., 1996. Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm-Nd and La-Ce chronometry. *Chemical Geology*, 129(3—4): 201—208. doi:10.1016/0009-2541(95)00143-3
- Rosman, K. J. R., Taylor, P. D. P., 1999. Report of the IUPAC Subcommittee for isotopic abundance measurements. *Pure Application Chemistry*, 71: 1593—1607.
- Sato, J., Hirose, T., 1981. Half-life of <sup>138</sup>La. *Radiochemical Radioanalytical Letter*, 46: 145—152.
- Shimizu, H., Lee, S. G., Masuda, A., et al., 1996. Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE abundances in Precambrian orthogneiss clasts from the Kamiaso conglomerate, Central Japan. *Geochemical Journal*, 30: 57—69.
- Shimizu, H., Nakai, S., Tasaki, S., et al., 1988. Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amitsoq gneisses, West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, 91(1—2): 159—169. doi:10.1016/0012-821X(88)90158-6
- Shimizu, H., Umemoto, N., Masuda, A., et al., 1990. Source of iron-formation in the Archean Isua and Malene supracrustals, West Greenland: evidence from La-Ce and Sm-Nd isotopic data and REE abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1147—1154.
- Tanaka, T., Masuda, A., 1982. The La-Ce geochronometer: a new dating method. *Nature*, 300: 515—518. doi:10.1038/300515a0
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., et al., 1987. Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature*, 327: 113—117. doi:10.1038/327113a0
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., et al., 1988. Mantle and crustal Ce/Nd isotope systematics. *Nature*, 333: 404. doi:10.1038/333404a0
- Tanimizu, M., Hayashi, T., Tanaka, T., 2004. Development of Ce isotopic analysis for cosmochemistry using the dynamic multicollector technique. *Journal of Mass Spectrometry Society Japan*, 52: 177—181.
- Tanimizu, M., Tanaka, T., 2002. Coupled Ce-Nd isotope systematics and rare earth elements differentiation of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22): 4007—4014. doi:10.1016/S0016-7037(02)00961-4
- Tazoe, H., Obata, H., Amakawa, H., et al., 2007. Precise determination of the cerium isotopic compositions of surface seawater in the Northwest Pacific Ocean and Tokyo Bay. *Marine Chemistry*, 130(1—2): 1—14. doi:10.1016/j.marchem.2006.05.008
- White, W. M., Hofmann, A. W., Puchelt, H., 1987. Isotope geochemistry of Pacific mid-ocean ridge basalt. *Geophysics Research*, 92(B6): 4881—4893. doi:10.1029/JB092iB06p04881
- Yang, H. M., Duan, G. L., Ling, W. L., 2009. A certifying study on La-Ce rock reference material and Ce isotopic standard solution. *Geochimica*, 38(2): 179—186 (in Chinese with English abstract).