

文章编号: 1000-4734(2023)03-0284-11

铈同位素研究进展

马钰涵^{1,2}, 张洪杰^{1,2}, 樊海峰^{1*}, 高剑峰¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 铈作为一种重要的稀土元素, 广泛存在于各种地质储库, 并参与到成岩成矿作用。铈是少数具有可变价态(Ce^{3+} , Ce^{4+})的稀土元素, 由此导致的铈异常被广泛应用于示踪氧化还原条件变化。随着质谱技术的不断发展, 铈同位素的高精度测量得以实现, 并在地质测年、示踪氧化还原状态等方面取得了重要进展。本文在前人研究的基础上, 对铈同位素的测试方法进行了小结。铈同位素测试主要利用热电离质谱(TIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)完成, 测试精度最高可达到 0.02‰ (2SD)。随后结合最新的研究成果, 较全面的总结了铈同位素在不同地质储库(如天体、海洋等)中的组成特征以及不同环境条件下(如低温、不同 pH 值等)的分馏机制, 指出铈同位素在不同温度体系下的分馏机制仍然缺少模拟实验的验证和理论计算的支持。最后梳理了铈同位素在示踪物质来源、沉积环境以及地质测年等方面的应用, 显示了铈同位素具有较大的应用潜力。

关键词: 铈同位素; 质谱法; 地质储库; 同位素分馏机制

中图分类号: P597

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.025

第一作者: 马钰涵, 男, 1997 年生, 硕士研究生, 主要从事地球化学研究. E-mail: mayuhan@mail.gyig.ac.cn

Advances of cerium isotope researches

MA Yu-han^{1,2}, ZHANG Hong-jie^{1,2}, FAN Hai-feng^{1*}, GAO Jian-feng¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Cerium, as an important rare earth element, is present widely in various geological reservoirs and is involved in processes of diagenesis and mineralization. Cerium is one of the few rare earth elements with variable valence states (Ce^{3+} , Ce^{4+}), and the cerium anomaly is widely used to trace changes of redox conditions. With the continuous development of mass spectrometry technology, the high precision measurement of cerium isotope has been realized, and some important progresses have been made in fields of geological dating, redox state tracing, and others. Based on the previous studies, the measurement methods of cerium isotope are summarized systematically in this paper. Cerium isotope composition is measured mainly using the Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) and Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS), with the highest analytical accuracy of 0.02‰ (2SD). Then, combined with the latest research results, the compositional characteristics of cerium isotopes of different geological reservoirs (such as celestial bodies, ocean, etc.) and the fractionation mechanisms of cerium isotopes in different environments (such as low temperature, different pH values, etc.) are comprehensively summarized. The fractionation mechanisms of cerium isotopes in different temperature systems are still lack of the verification of simulation experiment and support of theoretical calculation. Finally, the applications of cerium isotopes in tracing material source, tracing sedimentary environment, and the geological dating are summarized. It is shown that the cerium isotope has great application potential in relevant geochemical researches.

Keywords: cerium isotope; mass spectrometry technology; geological reservoir; isotopic fractionation mechanism

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 92062221; 41890840; U1812402; 42121003)

* 通讯作者, E-mail: fanhaifeng@mail.gyig.ac.cn

铈在地壳中的含量为 46~68 $\mu\text{g/g}$, 占总稀土元素含量的 28%, 是稀土元素中丰度最高的元素^[1-3]。与其他稀土元素相比 (钕除外), 铈具有可变的价态 (Ce^{3+} , Ce^{4+}), 在不同地质过程中, 2 个价态的铈离子表现出不同的地球化学行为, 从而导致不同地质对象表现出正的或负的铈异常^[4], 因此铈异常被广泛应用于流体 (海水、成矿流体等) 氧化还原状态的示踪^[4-5]。然而, 仅利用铈异常进行示踪可能出现偏差^[4]。由于铈同位素对氧化还原条件的变化十分敏感, 可对铈异常出现的偏差进行有效的校正, 近年来被尝试应用于不同地质过程中流体氧化还原条件演化和铈来源的示踪。

铈同位素, 包括放射性同位素体系— $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 和稳定同位素体系— $\delta^{142}\text{Ce}$ 。

铈同位素测试早在 20 世纪 60 年代就有报道^[6], 但由于当时分析仪器的局限, 分析精度不高, 铈同位素地球化学发展比较缓慢。随着 TIMS 和 MC-ICP-MS 的快速发展, 铈同位素的测试精度大幅度提高, 并逐渐得到了应用, 如低温体系中, $\delta^{142}\text{Ce}$ 值为判断沉积环境的氧化还原条件提供了强有力的证据^[3-4,7]。同时, $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 为示踪大陆源区对海洋沉积物影响提供了有效的证据^[8]。高温体系中, $\delta^{142}\text{Ce}$ 可判断其形成时的温度和氧化条件^[9]。

本文系统总结了铈同位素的分析测试方法、地质储库中铈同位素的特征、不同环境下铈稳定同位素的分馏机制以及铈同位素在相关领域内的应用, 并提出了在目前的测试及应用过程中仍然存在同质异位素干扰以及缺乏模拟实验对实际应用的理论支持等问题, 最后对铈同位素的发展做出适当的展望。

1 铈同位素高精度测量方法

当前铈同位素主要利用热电离质谱 (TIMS) 以及多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 进行测量, 测试过程需要利用高纯度标准溶液去进行标样-样品交叉测试, 并进行后期的铈同位素校正。高纯度的化学分离、精确的仪器测试以及完整的测试校准对于铈同位素高精度分析至关重要。本章对铈同位素高精度测量方法进行了详细的介绍。

1.1 铈同位素表示方法

目前已知的铈稳定同位素有 4 种: ^{136}Ce 、 ^{138}Ce 、 ^{140}Ce 以及 ^{142}Ce 。其中 ^{136}Ce 、 ^{140}Ce 以及 ^{142}Ce 的含量在地质体中是固定的; 而 ^{138}Ce 的含量受到 ^{138}La 经过 β 衰变后形成的 ^{138}Ce 的影响, 该衰变体系的半衰期为 292.5 Ga^[10]。4 种稳定铈同位素的含量比例分别为 ^{136}Ce 0.185%、 ^{138}Ce 0.251%、 ^{140}Ce 88.450% 和 ^{142}Ce 11.114%^[11-12]。

铈稳定同位素组成一般用 $\delta^{142}\text{Ce}$ 来表示, 单位为‰。 $\delta^{142}\text{Ce}$ 的计算公式为:

$$\delta^{142}\text{Ce} = \left(\frac{(^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce})_{\text{sample}}}{(^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000^{[9]}$$

铈放射成因同位素组成一般用 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 来表示。 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 的计算公式为:

$$\epsilon^{138}\text{Ce} = \left(\frac{(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{sample}}}{(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10000^{[13-14]}$$

1.2 化学分离

从基质中分离出高纯度的铈元素对于铈同位素的高精度测试至关重要。目前, AG50W-X8 (200~400 目)、Ln、DGA 树脂被广泛使用, 来实现稀土元素与其他元素的高效分离^[13,15-16]。值得注意的是, 对铈同位素测定影响较大的 ^{138}Ba 也可在这一阶段高效去除^[15]。在进行化学纯化前, 一般使用 HCl 或 HNO_3 对树脂进行清洗^[14-15]。总体而言, 从稀土元素中提取出铈主要有 3 种方法:

1) Tanaka 和 Masuda^[17]提出当 pH 值在 4.8 左右时用 0.25 mol/L α -HIBA (α -羟基异丁酸) 在阳离子交换树脂上对稀土元素进行洗脱, 并在另一个小型阳离子交换树脂上去除 α -HIBA, 从而分离出铈。

2) Rehkämper 等^[18]提出在 10 mol/L 的 HNO_3 中使用 NaBrO_3 将 Ce(III) 氧化为 Ce(IV) , 然后将 Ce(IV) 优先吸附到树脂上 (如 HDEHP[二-(2-乙基己基)-磷酸]^[19]树脂) 从而提取出铈。

3) Bai 等^[11]提出了一种两段色谱提取技术, 首先选用 AG50W-X12 树脂在加入 6 mol/L HNO₃ 后提取出钡以及稀土元素, 之后使用 TODGA 树脂在加入 2.8 mol/L HCl 后提取出铈。该方法提取出铈的回收率在 99.3% 以上。

1.3 仪器测试

热电离质谱 (TIMS) 在测试较低丰度的 ¹³⁸Ce 时精准度高, 其测试精度最高可达到 0.02‰(2SD), 在 2007 年以前一直是铈同位素测量的主要仪器^[20]。使用 TIMS 测量铈同位素时大部分以铈氧化物 CeO⁺ 为测量目标来得到铈同位素比值。但不同研究人员使用了不同的测试仪器来测量峰值和半质量信号, 主要的测试仪器有 Thermo Scientific 公司的 Triton Plus, VG 公司的 VG 54-38、VG354 以及 Finnigan 公司的 MAT-261、MAT-262 等^[13-14,21]。

以含量更高的 ¹⁴⁰Ce 以及 ¹⁴²Ce 为测量目标时, MC-ICP-MS 能更精确的测量 ¹⁴²Ce/¹⁴⁰Ce 比值^[7]。然而在湿等离子体条件下, 铈在等离子体中被氧化, 这会在降低铈的灵敏度的同时造成非质量分馏, 导致铈同位素比值出现偏差^[22]。为解决此问题, Nakada 等^[22]通过使用 Aridus II 膜去溶雾化系统, 显著的降低了铈在测试过程中的氧化物产率并且增加了铈的灵敏度, 显著的提升了测量铈同位素比值的精准度。

不同的研究组在报道铈稳定以及放射成因同位素组成时, 并未采用统一的相对标准物质。20 世纪 80 年代科学家大多使用 JMC-304 作为参考物质^[20]。后来研究发现不同批次 JMC-304 铈同位素组成有差异, 在进行数据校正时会使结果产生明显的偏差^[20,23]。Willbold 和 Matthias^[23]引入一种 Ames 铈金属溶液作为铈同位素的标准物质, 这一标准物质具有均一的铈同位素组成, 因此被广泛采用^[14]。此外, 有部分学者使用 NIST 3110 作为铈同位素标准溶液进行测量^[11,22]。Nakada 等^[22]在测试仪器的多种分析条件下对 NIST 3110 铈标准溶液进行重复测量后发现重复测量 ($n=11$) 的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 最小标准差 (2SD) 为 0.020‰, 最大的标准差 (2SD) 为 0.042‰。其中 NIST 3110 的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 标准差最小值比早先报道的 JMC-304 的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 标准差要小很多, 即便是最大的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 标准差也要比早期报道的 JMC-304 的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 标准差要小^[5,9]。因此, 现阶段倾向于推荐 NIST 3110 为铈同位素测试的标准溶液。

1.4 测试校准

1.4.1 同质异位素干扰校正

为了获得可靠的铈同位素比值数据, 必须要排除同质异位素对铈同位素造成的质谱干扰。在测试过程中, 钡同位素、钆同位素以及氧同位素都会对铈同位素造成明显质谱干扰^[9,23-24]。

因为 ¹³⁸Ba 及其氧化物可在化学分离阶段高效去除, 加上 TIMS 和 MC-ICP-MS 的更新换代也能有效地减弱残余的 ¹³⁸Ba 及其氧化物对 ¹³⁸Ce 造成的影响, ¹³⁸Ba 对放射成因 ¹³⁸Ce 的同质异位素干扰问题现在已经可以消除^[15,25]。

在使用 MC-ICP-MS 进行测试的过程中, Hamed Pourkhorsandi 等^[7]通过 ¹⁴⁵Nd/¹⁴²Nd 的比值来确定对 ¹⁴²Ce 产生质谱干扰的 ¹⁴²Nd 的量, 研究人员在一系列 Ames 标准溶液中等比例逐步加入 HPS 钆标准溶液, 从而确定分析过程中溶液可接受的最大 Nd/Ce 比值, 并同时监测整个过程中 ¹⁴⁵Nd 的强度, 已得出用于校正的 ¹⁴⁵Nd/¹⁴²Nd 的比值以及产生质谱干扰的 ¹⁴²Nd 的含量, 进而有效降低 ¹⁴²Nd 对 ¹⁴²Ce 产生的质谱干扰。

在使用 TIMS 进行测试的过程中, 当以 CeO⁺ 为测定目标进行测量时, 为了减少氧同位素对测量结果造成的同质异位素干扰, 研究人员通常以 ¹³⁶Ce/¹⁴²Ce=0.01688 这一铈同位素标准比值对已经测得的铈同位素比值进行校正^[20,23,26-27]。此外, 也有部分研究者使用 ¹⁴²Ce/¹⁴⁰Ce=0.126 这一标准比值来进行校

正^[28]。然而使用 $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ 进行校正会使测量结果的方差增大两倍^[20]。因此, 推荐使用 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=0.01688$ 这一标准比值对测得的铈同位素比值进行校正。

所有这些不同的校正方法的使用导致了实验室间测试结果出现较大偏差, 这严重妨碍了数据间的比较^[23]。

1.4.2 质量分馏校正

同位素三稀释剂法被应用于校正样品处理过程中铈同位素分馏和仪器质量偏差效应^[14]。Bonnand 等^[14]对 3 种三稀释剂体系 ($^{136}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$ 、 $^{138}\text{Ce}-^{140}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$ 以及 $^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$) 进行测量后发现 $^{136}\text{Ce}-^{138}\text{Ce}-^{142}\text{Ce}$ 用于校正时得出的测量结果精度最高。相较于传统的双稀释剂法, 三稀释剂法需要的稀释剂/样本比值更低 (稀/样=0.33), 并且三稀释剂的不确定度模型曲线低于双稀释剂不确定度模型曲线且更加平坦, 这意味着大多数被测样品使用三稀释剂校正后能得到一个更加精确的测量结果^[14]。标样样品交叉测试 (SSB) 被应用于校正 MC-ICP-MS 测试过程中出现的质量分馏效应。Jiang-Hao Bai 等^[11]将 SSB 和内标同位素分馏校正模型结合使用, 从而使被测样品的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 精确度提高到 0.04‰(2SD) 以内。

1.4.3 质谱仪峰尾校正

由于 TIMS 和 MC-ICP-MS 的灵敏度均在 10^{-6} 到 10^{-7} 量级, 质谱仪峰尾效应在铈放射成因同位素组成 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 的测试中较为明显, 因为铈放射成因同位素 ^{138}Ce 的质量和含量均小于 ^{140}Ce , 并且测量得到的 ^{138}Ce 的小峰在位置上接近 ^{140}Ce 的峰, ^{140}Ce 的峰值是 ^{138}Ce 峰值的 350 倍^[26]。绝大多数研究人员使用 TIMS 来进行铈放射成因同位素组成 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 的测量, 这是因为相对于 MC-ICP-MS 而言, TIMS 允许特定元素的同位素进行选择性的电离, 因此受等压和/或多原子干扰的影响较小^[23]。尽管使用 TIMS 对铈放射成因同位素组成 $\epsilon^{138}\text{Ce}$ 进行测试可有效降低质谱仪峰尾干扰, 但仍需要进行一系列的校正来得到更加准确的测试结果。目前研究人员采用两级磁场采集程序 (two magnetic field steps acquisition procedure) 来确定 TIMS 测试过程中 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 对 $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 以及 $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 测量的影响^[23,26]。研究者对峰值的中心以及半质量位置进行积分测量, 每次积分的时间分别为 8 s 和 4 s。之后对 24 组数据进行采集, 在每组数据采集之前先测量基线 30 s, 从而得出一个与半质量测量的强度相吻合的指数曲线来计算峰尾效应在每个质量上的具体数值。然后从测出的原始 $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 以及 $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 信号中扣除 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 峰尾干扰值即可得到准确的测量数值^[26]。

2 地质储库中铈同位素特征

2.1 天体储库中铈同位素特征

2.1.1 天体储库中铈放射成因同位素特征

目前 Makishima 和 Masuda^[29]对碳质球粒陨石、普通球粒陨石以及无球粒陨石等进行了铈同位素分析, 假定所测的球粒陨石样品的年龄为 4.56 Ga, 样品中的初始铈同位素 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 平均比值为 0.0225321 ± 0.0000007 (2σ), 该比值代表太阳系内原始的铈同位素比值。Michael 和 Andreas^[30]对普通球粒陨石、碳质球粒陨石以及顽辉石球粒陨石进行多次测量后得出 $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ 的平均值为 1.336897 ± 0.00001 。Bellot 等^[26]测出的球粒陨石 $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$ 平均值为 1.336824 ± 0.000046 。造成两个研究结果差异的原因可能是测量时的峰尾效应和不同的校正方法以及样本不均一性等^[30]。

月球高原玄武岩样品 $^{138}\text{La}/^{138}\text{Ce}$ 比值异常低, 且其 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 的平均值经过标准样品 JMC-304 修正后为 0.0225858 与标准玄武岩样品 BCR-1 几乎相同, 表明其至少保存了 3.9 Ga, 暗示月球的年龄至少为 39 亿年^[31]。

2.1.2 天体储库中铈稳定同位素特征

Michael 和 Andreas^[30]测得球粒陨石 $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ 平均值为 7.94336 ± 0.00014 ($\delta^{142}\text{Ce} = -0.10\% \pm 0.02\%$), 与陆地样品的 7.94319 ± 0.00002 ($\delta^{142}\text{Ce} = -0.12\% \pm 0.01\%$) 在统计学上有 $18 \sim 21 \mu\text{g/g}$ 的差异。普通陨石 (Homestead) 的 $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ 比一般球粒陨石高 $48 \mu\text{g/g}$ 。目前球粒陨石的铈稳定同位素组成数据仍然很少。需要开展相关研究来获取更多的铈稳定同位素组成数据。

2.2 壳—幔物质中铈同位素特征

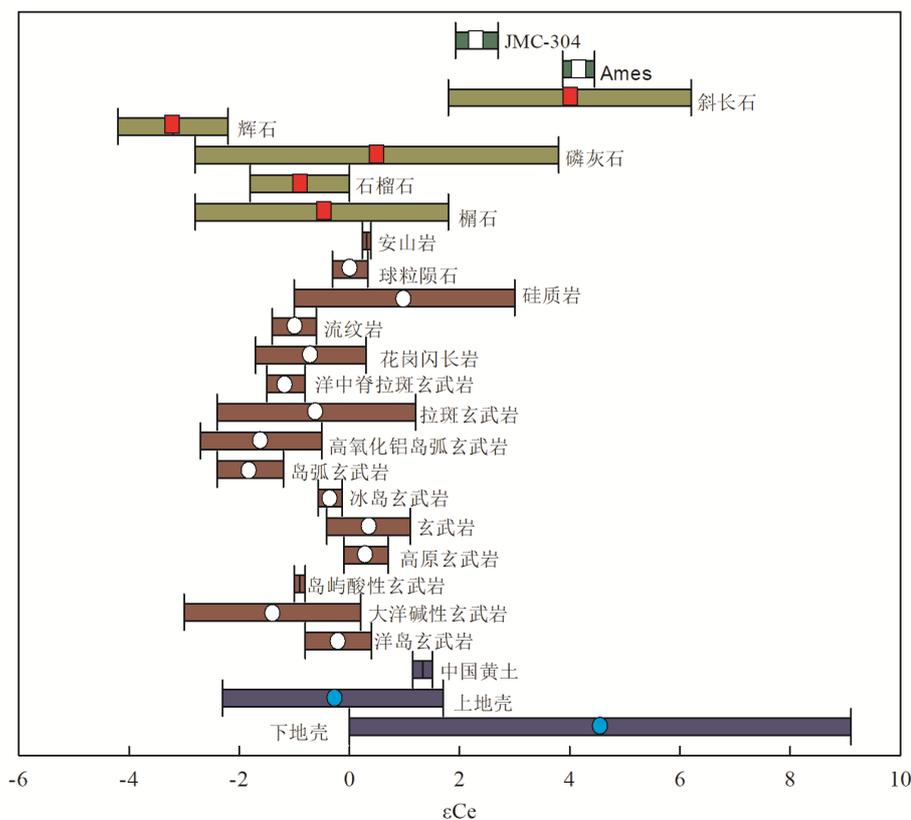
自 2007 年铈同位素的测量精度大幅度提高以来, 多个研究小组报告了不同地质储库的铈同位素组成特征和大量相关数据。尽管采用方法和使用的测试仪器有所不同, 但相同地质储库样品得到的铈同位素组成范围较为一致。

2.2.1 壳-幔物质中铈放射成因同位素特征

地质储库铈放射成因同位素组成如图 1 所示, 下地壳的 $\epsilon\text{Ce}(0)$ 值绝大多数大于 0, 最高可高达 +9.1, 其中极个别低于 0 的值也接近 0。而上地壳的 $\epsilon\text{Ce}(0)$ 值在 $-2.3 \sim +1.7$ 内, 其平均值为 +0.1^[8,13,32]。MORB (大洋中脊玄武岩) 和 OIB (洋岛玄武岩) 的 ϵCe 值范围为 $-1.5 \sim +0.4$, MORB (大洋中脊玄武岩) 的 ϵCe ($-1.5 \sim -0.8$) 比

OIB (洋岛玄武岩) 的 ϵCe ($-0.8 \sim +0.4$) 低^[30]。安山岩 (AGV-2) 的 ϵCe

值在 $+0.23 \sim +0.39$ 之间^[30]。不同地区的玄武岩的 ϵCe 值也并不相同。高原玄武岩 (BCR-1、BCR-2) 的 ϵCe 值在 $-0.1 \sim +0.7$ 之间^[14,20,26-27,29,33-37]。冰岛玄武岩 (BIR-1) 的 ϵCe 值范围为 $-0.57 \sim -0.13$ ^[30]。岛弧玄武岩 (IAB) ϵCe 值在 $-2.4 \sim -1.2$ 之间^[37]。拉斑玄武岩 (JB-2) 的 ϵCe 值范围为 $-2.4 \sim +1.2$ 。而高氧化铝岛弧玄武岩 (JB-3) 的 ϵCe 值范围为 $-2.7 \sim -0.5$ 之间^[37-38]。中国甘肃省采集的黄土 (CJ-1) 的 ϵCe 值在 $+1.15 \sim +1.51$ 之间^[38]。花岗闪长岩 (JG-1) 的 ϵCe 值在 $-1.9 \sim +0.3$ 之间^[37]。拉斑玄武岩、高氧化铝岛



数据源于文献[8,13-14,17,20-21,23,26-27,29-30,32-46]

图 1 地质储库放射成因铈同位素组成特征

Fig. 1. Radiogenic cerium isotopic compositions of geological repositories.

弧玄武岩、黄土以及花岗闪长岩样品的变化范围较大, 可能是样品不均一从而产生了这种结果。流纹岩(JR-1)的 ϵ_{Ce} 值范围在-1.4~-0.6之间^[37]。标准物质 Ames 溶液的 ϵ_{Ce} 值为 $+4.16 \pm 0.29$ ^[23,26-27,30]。标准物质 JMC-304 溶液的 ϵ_{Ce} 值为 $+2.39 \pm 0.38$ ^[13,17,21,26,38-46]。

2.2.2 壳-幔物质中铈稳定同位素特征

地质标样铈稳定同位素组成如图 2 所示。

土壤(SARM-40、SARM-41) $\delta^{142}\text{Ce}$ 值在 $-0.2\text{‰} \sim +0.32\text{‰}$ 之间^[7]。湖泊沉积物(JLK-1)的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值 $+0.014\text{‰} \sim +0.1\text{‰}$ 之间^[22]。白云岩(JDo-1)的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值在 $+0.11\text{‰} \sim +0.188\text{‰}$ 之间^[9,11,22]。安山岩样品(AGV、Ja)由于采集地点不同, $\delta^{142}\text{Ce}$ 值也存在一定程度的差异但差异较小, $\delta^{142}\text{Ce}$ 值在 $-0.032\text{‰} \sim +0.085\text{‰}$ 之间^[7,9,11,22]。花岗闪长岩(GSP-2)其 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值 $=+0.022\text{‰} \pm 0.035\text{‰}$ ^[11]。

不同类型玄武岩, 其

$\delta^{142}\text{Ce}$ 值也并不相同。冰岛玄武岩(BIR-1)的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值 $=+0.32\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ ^[7]。高原玄武岩(BCR-1、BCR-2)的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值在 $-0.08\text{‰} \sim +0.3\text{‰}$ 之间^[7,11,22]。高氧化铝岛弧玄武岩(JB-3)其 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值 $=-0.032\text{‰} \pm 0.032\text{‰}$ ^[22]。拉斑玄武岩(JB-2)的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值 $=-0.006\text{‰} \pm 0.041\text{‰}$ 。其他岩浆岩(流纹岩、辉长岩、辉绿岩)和沉积岩(碳酸盐岩、燧石)的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值均总结在图 2^[7,9,11,22]。

2.3 海洋中铈同位素特征

现代海水中铈浓度极低, 一般约为 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ g/g}$ ^[21]。测量海水中铈同位素组成通常需要样品中铈含量达几 μg 以上, 这就需要 $10^3 \sim 10^4 \text{ L}$ 海水^[21]。目前尚未见直接的海水铈稳定同位素组成被报道。但一些有关研究指出可利用锰铁结核的铈稳定同位素组成, 来间接推测海水铈稳定同位素组成^[36]。然而, 该假设仍缺乏相关实验的验证。另外, 也有学者利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法以及 MnO_2 包覆纤维法间接对海水的铈放射成因同位素进行了限定^[8,21]。

2.3.1 海洋中铈稳定同位素特征

Nakada 等^[5]采集了南、北太平洋地区三种成因(水成、成岩、热液)的锰铁结核与 Sambe 地区热泉水, 其中, 太平洋地区水成锰铁结核样品的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值($\delta^{142}\text{Ce} = +0.257\text{‰} \pm 0.045\text{‰}$)高于成岩锰铁结

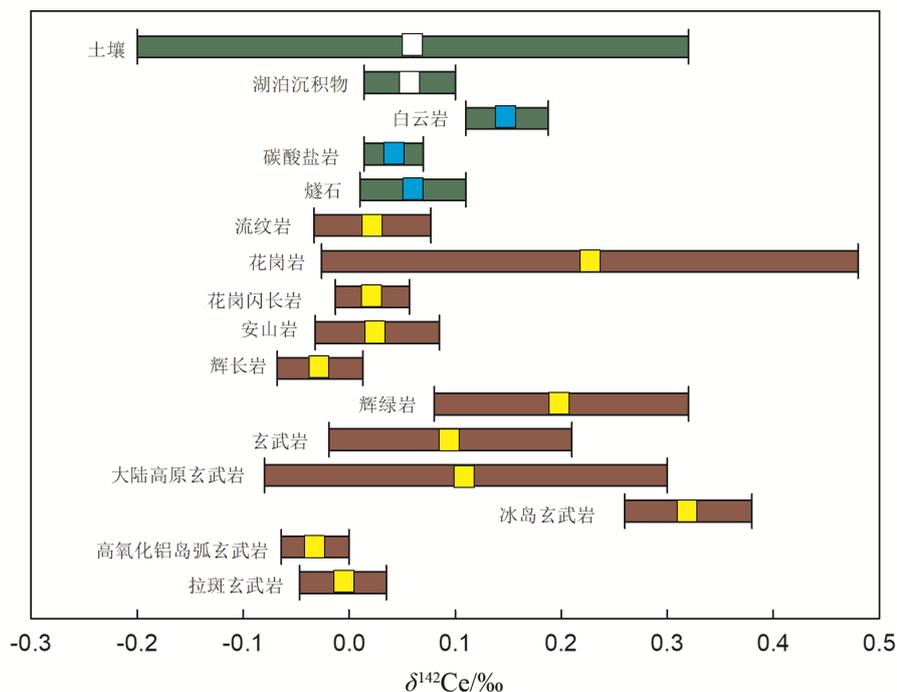


图 2 地质标样铈稳定同位素组成特征(数据源于文献[7,9,11,22])

Fig. 2. Stable cerium isotopic compositions of geological reference samples.

核样品 ($\delta^{142}\text{Ce}=+0.104\text{‰}\pm 0.034\text{‰}$) 以及热液锰铁结核样品 ($\delta^{142}\text{Ce}=+0.041\text{‰}\pm 0.039\text{‰}$) 的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值, 表明水成锰铁结核形成于一个更加氧化的环境内。Sambe 地区热泉水的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值为 -0.053‰ 。

2.3.2 海洋中铈放射成因同位素特征

如图 3 所示, 在太平洋中部地区, 锰铁结核的 ϵCe 值为 $-1.7\sim +0.3$ ^[43,47]。东京湾地区 ($\epsilon\text{Ce}=-0.6\sim 0$) 以及新几内亚岛等火山岛附近太平洋赤道水体 ($\epsilon\text{Ce}=-0.4\sim +0.3$) 主要呈现负的 ϵCe 值^[8,38]。然而, 大西洋锰铁结核、北太平洋海水和西北太平洋海水的 ϵCe 值通常为正值^[8,43]。Amakawa 等^[43]测定大西洋地区 800~5600 m 的锰铁结核的 ϵCe 值介于 $+0.8\sim +4.8$ 之间 ($n=12$)。Shimizu^[21]发现北太平洋地区 0~5809 m 海水的 ϵCe 值呈现较大的范围为 -1.2 至 $+1.82$ 之间, 但主要为正值。相比, 西北太平洋表层海水 (海平面以下 5 m) 的 ϵCe 值范围较窄 ($+0.9\sim +1.4$)^[8]。此外, 巴伦支海、波罗的海和波尼亚湾的锰铁结核 ($\epsilon\text{Ce}=+2.3\sim +2.9$) 以及中国东海和南海海水 ($\epsilon\text{Ce} = +0.7\sim +1.4$) 均呈现正的 ϵCe 值^[8,43]。

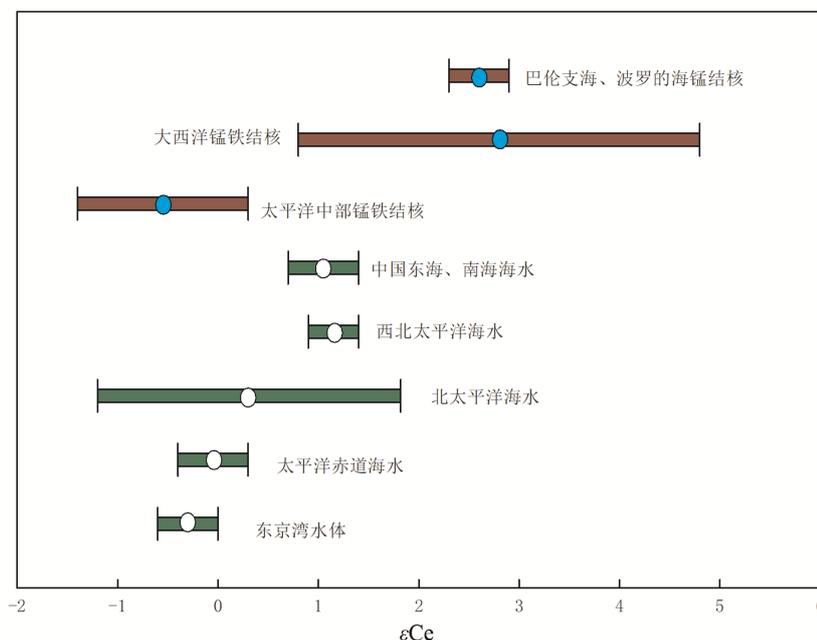


图 3 海洋中放射成因铈同位素组成 (数据源于文献[8,21,38,43,47])

Fig. 3. Radiogenic cerium isotopic compositions of seawaters and iron-manganese nodules in the ocean.

3 铈同位素的分馏机制及应用

3.1 铈稳定同位素分馏

3.1.1 低温氧化还原过程铈稳定同位素分馏

铈的地球化学行为与大多数稀土元素不同, 铈元素具有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两个价态, 这可能是铈同位素分馏机制的主要控制因素。铈稳定同位素组成 ($\delta^{142}\text{Ce}$) 作为反映古氧化还原条件的新指标, 比单独使用铈异常更能反映古氧化还原条件的定量信息^[22]。研究发现在低温氧化环境中, 随着液相的氧化程度增加, 液相以及随后形成的固相内的铈同位素的分馏程度增大并且 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值会升高^[5]。例如: 在铁-锰矿床连续形成的过程中, 根据 Eh-pH 图, 铁氧化沉积物在氧化程度较低条件下先沉淀, 锰氧化沉积物在强氧化条件下后沉淀^[48]。 $\delta^{142}\text{Ce}$ 在锰氧化沉积物中呈现最高值 ($\delta^{142}\text{Ce}=0.295\text{‰}$), 在铁氧化沉积物中呈现最小值 ($\delta^{142}\text{Ce}=-0.330\text{‰}$)^[5]。造成铁氧化沉积物中 $\delta^{142}\text{Ce}$ 较小的原因可能铁氧化沉积物自身的氧化条件较弱, 吸附铈离子并将其氧化为 Ce^{4+} 的能力较差, 从而导致了 $\delta^{142}\text{Ce}$ 较低^[4]。而锰氧化沉积物自身具有较强的氧化能力, 大量的铈离子在锰氧化沉积物表面被迅速氧化为 Ce^{4+} , 较强的氧化能力

也可能是导致 $\delta^{142}\text{Ce}$ 较高的原因之一^[4]。虽然具体的分馏机制有待进一步研究, 但上述实验发现氧化条件的改变影响着铁锰氧化沉积物的铈稳定同位素组成。目前妨碍铈稳定同位素在低温环境中应用的主要问题是缺乏大量的实验来验证哪些沉积物能够使用 $\delta^{142}\text{Ce}$ 来确定氧化还原情况。该方面的实例仍非常少。目前仅有 Nakada 等^[4]确定了可以使用 $\delta^{142}\text{Ce}$ 来判定天然铁锰矿床内矿物形成时的氧化还原情况。因此, 需要大量开展后续研究来确认低温氧化环境中铈稳定同位素具体的分馏机制以及可具体应用于哪些沉积物。

3.1.2 pH 值对铈同位素分馏的影响

Nakada 等^[49]在 pH 6.8、8.2 和 11.0 条件下, 用 2.25 mmol/L 溶解碳酸盐进行吸附和沉淀实验, 以模拟自然环境中的铈稳定同位素分馏, 并检验同位素分馏与液相中铈形态之间的关系。研究发现吸附在铁氢化物上的固相铈与液相铈 ($\Delta^{142}\text{Ce}_{\text{液体-固体}}$) 之间的平衡同位素分馏因子与 pH 条件或溶解铈的形态无关, 这可能是由于铈的配位环境没有发生显著变化^[49]。在 Ce/ $\delta\text{-MnO}_2$ 系统中, 溶液中铈从 Ce^{3+} 变为 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 主导时, 随着 pH 值或碳酸盐离子数量的增加, $\Delta^{142}\text{Ce}_{\text{液体-固体}}$ 值从 0.41‰ 降至 0.19‰, 这可能与 Ce-O 键的键长增加导致的化学键能减小有关。 $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ 在溶液中存在时, 在 pH 为 8.2 和 11.00 的铈沉淀过程中 $\Delta^{142}\text{Ce}_{\text{液体-固体}}$ 值分别为 -0.18‰ 和 -0.42‰, 意味着在液相中观察到较轻的铈同位素富集, 这与其他系统相反。尽管具体的机制尚有待进一步研究, 但这一发现暗示 pH 值和溶液中铈的形态影响着沉积物的铈稳定同位素组成。

3.1.3 其他过程中铈稳定同位素分馏

平衡反应下的同位素交换常数 (同位素效应) 是温度的函数, 这表明高温 (>1000 K) 作用下的同位素分馏系数比低温作用 (<300 K) 下的同位素分馏系数小 1 个数量级^[9]。Ohno 和 Hirata^[9]发现白云岩样品 (JDo-1) 的 $\delta^{142}\text{Ce}$ (0.17‰) 值显著高于火成岩和其他沉积岩样品, 这表明 JDo-1 的铈稳定同位素组成升高可能是由地球化学或物理化学过程诱导, 而非氧化还原反应所致, 因为氧化还原过程通常伴随更大的铈稳定同位素分馏, 但具体的控制机制尚需进一步查明。

3.2 铈同位素应用

3.2.1 铈放射成因同位素地质测年

铈同位素在地质测年方面的研究还处于起步阶段, 是近年来对地质体测年的新方法, 使用该方法进行地质测年的研究实例仍然很少。已知 ^{138}La 经过 β 衰变后形成的 ^{138}Ce 的半衰期为 292.5 Ga^[26], 因此, 该同位素体系仅适用于古老地质体的定年。Tanaka 和 Masuda^[17]运用该体系对南非布什维尔德矿床上部矿体的辉长岩进行定年, 测得其形成年龄为 (2390±480) Ma, 该年龄与同一样品溶液的 Sm-Nd 等时线年龄 (2050±90) Ma 在误差范围内一致。目前使用铈放射成因同位素进行地质测年存在一定的弊端, 因为不能完全去除掉其他氧化物离子对铈放射成因同位素比值测定的干扰, 因而铈放射成因同位素比值的测定并不完全准确从而影响计算的年龄精度。此外, 不同的校正系数也会影响铈同位素比值测定, 从而导致测定的年龄和实际的年龄有一定程度的差距^[7,23]。即便如此, Tanaka 和 Masuda^[17]指出 La-Ce 同位素体系可进行古老的岩石和矿物定年研究, 具有开创性的意义。

3.2.2 物质来源和沉积环境示踪

当前已有研究利用 ϵCe 值来研究海水中铈的物质来源。海洋中 ϵCe 值主要受铈来源的影响, 在海洋中呈现不均匀分布, 低的 ϵCe 值 (≤ 0) 表明受地幔源区影响, 而高的 ϵCe 值 (> 0) 则表明主要受大

陆源区影响^[8]。在太平洋中部地区, 锰铁结核的 ϵCe 值为-1.7 到+0.3^[43,47]。Amakawa 等^[36]通过 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 与 ϵCe 的数据耦合分析发现太平洋中部地区物质来源主要是以地幔物质为主。然而, 大西洋锰铁结核、北太平洋海水和西北太平洋海水的 ϵCe 值和铈的来源与中太平洋地区并不相同。大西洋锰铁结核、北太平洋海水和西北太平洋海水的 ϵCe 值通常为正值, 指示铈主要是来自于大陆地壳^[8,43]。如: Amakawa 等^[43]测定大西洋地区 800~5600 m 的锰铁结核的 ϵCe 值介于+0.8~+4.8 之间 ($n=12$)。Shimizu^[21]发现北太平洋地区 0~5809 m 海水的 ϵCe 值呈现较大的范围为-1.2 至+1.82 之间, 但主要为正值。相比, 西北太平洋表层海水(海平面以下 5 m)的 ϵCe 值范围较窄(+0.9~+1.4), 完全不同与 MORB(大洋中脊玄武岩)的 ϵCe 值($\epsilon\text{Ce}=-1.4$), 却更加接近于大陆地壳的 ϵCe 值($\epsilon\text{Ce}=+1.3$)^[38]。进一步表明大西洋锰铁结核、北太平洋和西北太平洋海水的铈主要来自大陆地壳。此外, 巴伦支海、波罗的海和波尼亚湾的锰铁结核($\epsilon\text{Ce}=+2.3\sim+2.9$)以及中国东海和南海海水($\epsilon\text{Ce}=+0.7\sim+1.4$)均呈现正的 ϵCe 值, 暗示上述地区海水的铈也主要来自大陆地壳^[8,43]。

目前, 使用铈稳定同位素进行古氧化环境示踪的实例仍非常少。该理论由 Nakada 等^[4-5]提出, 他们对合成的富铁、富锰化合物和天然锰铁矿床样品进行研究, 发现随着液相的氧化程度增加, ^{140}Ce 优先富集在先形成的铁氧化物沉积相内, 因而导致了残留液相以及后形成的锰氧化物的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值升高。因为铁氧化物和锰氧化物的 $\delta^{142}\text{Ce}$ 值差异较大, 表明铈稳定同位素组成($\delta^{142}\text{Ce}$)对环境的氧化条件变化非常敏感, 所以他们提出铈稳定同位素组成($\delta^{142}\text{Ce}$)可作为研究古氧化环境演化的潜在工具。Pourkhorsandi 等^[7]认为 $\delta^{142}\text{Ce}$ 与 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{56}\text{Fe}$ 、 $\delta^{53}\text{Cr}$ 和 $\delta^{98}\text{Mo}$ 同位素体系不同, 后 4 种同位素体系只有在低大气氧条件下才敏感, 这使得它们研究大氧化事件后(约 22 亿年前)的地层演化非常有挑战性。而 $\delta^{142}\text{Ce}$ 适用于研究显生宙从缺氧环境到含氧环境过渡过程氧含量的微弱增加趋势。此外, $\delta^{142}\text{Ce}$ 与 $\delta^{238}\text{U}$ 同位素体系也并不相同, 后者在还原环境中发生非常明显的同位素分馏, 但在氧化和次氧化环境下, 铈同位素仅发生微小的分馏^[50]。因此, 铈稳定同位素可以与上述同位素体系联合使用, 共同作为研究大氧化事件以来海洋氧化还原环境变化的有力工具^[5]。

4 结语与研究展望

铈是具有特殊性质的稀土元素并拥有较为广泛的用途。鉴于目前 TIMS 和 MC-ICP-MS 测试技术的飞速发展, 对铈同位素的准确测量已经得以实现。目前研究者已获得一系列的天体、地球圈层以及海洋中铈同位素的组成特征, 并且对其在少数地质过程中的分馏机制进行了初步探讨, 并使得铈同位素已在地球化学示踪以及地质测年等方面被尝试性地应用。然而目前铈同位素的研究仍然存在一些待解决的问题: 1) 质谱测试过程中, 干扰元素镧、钕及其氧化物仍无法高效去除, 对实验结果的准确性造成了一定的影响。2) 高温、低温环境中的分馏机制缺少模拟实验的验证和理论计算的支持。3) 现阶段各类地质储库中铈同位素数据仍很少, 需要今后工作加以补充和完善。另外, 矿床学研究中通常涉及复杂的矿物体系, 开展原位铈同位素测试显得尤为重要, 但由于存在显著的同质异位素干扰, 难度较大。

参 考 文 献:

- [1] 王箴. 化工辞典 [M]. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 黄宗理. 地球科学大辞典[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [3] 窦学宏. 铈及其应用发展[J]. 稀土信息, 2005(1): 28-29.
- [4] Nakada R, Takahashi Y, Tanimizu M. Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 103: 49-62.
- [5] Nakada R, Takahashi Y, Tanimizu M. Cerium stable isotope ratios in ferromanganese deposits and their potential as a paleo-redox proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 181: 89-100.
- [6] Umemoto S. Isotopic composition of barium and cerium in stone meteorites[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1962, 67(1): 375-379.
- [7] Pourkhorsandi H, Debaille V, De Jong J, et al. Cerium stable isotope analysis of synthetic and terrestrial rock reference materials by MC-ICPMS[J]. *Talanta*, 2021, 224: 121877.
- [8] Tazoe H, Obata H, Gamo T. Coupled isotopic systematics of surface cerium and neodymium in the Pacific Ocean[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2011, 12(4).
- [9] Ohno T, Hirata T. Determination of mass-dependent isotopic fractionation of cerium and neodymium in geochemical samples by MC-ICPMS[J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2013, 29(1): 47-53.
- [10] Xiao Y K, Liu W G, Zhou Y M. Precise measurement of the isotopic composition of cerium and its atomic weight[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994, 136(2/3): 181-189.
- [11] Bai J H, Ma J L, Wei G J, et al. Ce and Nd stable isotope purification and determination of geological samples by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(8): 1618-1628.
- [12] Berglund M, Wieser M E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and applied chemistry*, 2011, 83(2): 397-410.
- [13] Makishima A, Nakamura E. Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples[J]. *Chemical Geology Isotope Geoscience*, 1991,94(1): 1-11.
- [14] Bonnand P, Israel C, Boyet M, et al. Radiogenic and stable Ce isotope measurements by thermal ionisation mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(3): 504-516.
- [15] Shao X P, Bu W T, Fan Y C, et al. High-precision cerium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry using the Ce+ technique[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(3):467-477.
- [16] Liu F, Zhang Z, Li X, et al. Single-Stage Extraction Technique for Ce Stable Isotopes and Measurement by MC-ICP-MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(37): 12524-12531.
- [17] Tanaka T, Masuda A. The La-Ce geochronometer: a new dating method[J]. *Nature*, 1982, 300(5892): 515-518.
- [18] Rehkämper M, Gärtner M, Galer S J G, et al. Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm-Nd and La-Ce chronometry[J]. *Chemical Geology*, 1996, 129(3/4): 201-208.
- [19] 陈达仁, 吴子言. 应用HDEHP萃淋树脂萃取色谱分离快速测定矿石中微量铈组和钇组稀土[J]. *岩石矿物学杂志*, 1983(3): 215-216.
- [20] Willig M, Stracke A. Accurate and precise measurement of Ce isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry (TIMS)[J]. *Chemical Geology*, 2018, 476: 119-129.
- [21] Shimizu H, Tachikawa K, Masuda A, et al. Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(1): 323-333.
- [22] Nakada R, Asakura N, Nagaishi K. Examination of analytical conditions of cerium (Ce) isotope and stable isotope ratio of Ce in geochemical standards[J]. *Geochemical Journal*, 2019, 53(5): 293-304.
- [23] Willbold, Matthias. Determination of Ce isotopes by TIMS and MC-ICPMS and initiation of a new, homogeneous Ce isotopic reference material[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(11): 1364-1372.
- [24] Dickin A P. Cerium isotope geochemistry of ocean island basalts[J]. *Nature*, 1987, 326(6110): 283-284.
- [25] Allan M J. An integrated laboratory technique for acquisition of high precision (138/136) Cerium metal isotopic ratios[J]. *Chemical Geology*, 1988, 70(1/2): 172-172.
- [26] Bellot N, Boyet M, Doucelance R, et al. Ce isotope systematics of island arc lavas from the Lesser Antilles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 168(6): 261-279.
- [27] Doucelance R, Bellot N, Boyet M, et al. What coupled cerium and neodymium isotopes tell us about the deep source of oceanic carbonatites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 407: 175-186.
- [28] Nakamura N, Tatsumoto M, Ludwig K R. Applicability of La-Ce systematics to planetary samples[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89(S02): B438-444.
- [29] Makishima A, Masuda A. Primordial Ce isotopic composition of the solar system[J]. *Chemical Geology*, 1994, 106(3/4): 197-205.

- [30] Willig M, Stracke A. Earth's chondritic light rare earth element composition: Evidence from the Ce–Nd isotope systematics of chondrites and oceanic basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2019, 509: 55-65.
- [31] Picard S, Lécuyer C, Barrat J-A, et al. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England)[J]. *Chemical Geology*, 2002, 186(1/2): 1-16.
- [32] 李志昌, 方向. Ce 同位素——一个新的地球化学示踪器[J]. *华南地质与矿产*, 1998 (2): 8.
- [33] Makishima A, Shimizu H, Masuda A. Precise measurement of cerium and lanthanum isotope ratios[J]. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 1987, 35(2): 64-72.
- [34] Makishima A, Masuda A. Primordial Ce isotopic composition of the solar system[J]. *Chemical Geology*, 1993, 106(3/4): 197-205.
- [35] Makishima A, Masuda A. Ce isotope ratios of N-type MORB[J]. *Chemical Geology*, 1994, 118(1/2/3/4): 1-8.
- [36] Amakawa H, Nozaki Y, Masuda A. Precise determination of variations in the $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ratios of marine ferromanganese nodules[J]. *Chemical Geology*, 1996, 131(1/2/3/4): 183-195.
- [37] Tanaka T, Shimizu H, Kawata Y, et al. Combined La–Ce and Sm–Nd isotope systematics in petrogenetic studies[J]. *Nature*, 1987, 327(6118): 113-117.
- [38] Tazoe H, Obata H, Gamo T. Determination of cerium isotope ratios in geochemical samples using oxidative extraction technique with chelating resin[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(6): 616-622.
- [39] Masuda A, Shimizu H, Nakai S, et al. ^{138}La β -decay constant estimated from geochronological studies[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89(3/4): 316-322.
- [40] Shimizu H, Nakai S, Tasaki S, et al. Geochemistry of Ce and Nd isotopes and REE abundances in the Amtsoq gneisses, West Greenland[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 91(1/2): 159-169.
- [41] Shimizu H, Umamoto N, Masuda A, et al. Sources of iron-formations in the archaean isua and malene supracrustals, West Greenland: Evidence from La–Ce and Sm–Nd isotopic data and REE abundances[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 1147-1154.
- [42] Shimizu H, Lee S G, Masuda A, et al. Geochemistry of Nd and Ce isotopes and REE abundances in Precambrian orthogneiss clasts from the Kamiaso conglomerate, central Japan[J]. *Geochemical Journal*, 1996.
- [43] Amakawa H, Ingrí J, Masuda A, et al. Isotopic compositions of Ce, Nd and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barents Seas, and the Gulf of Bothnia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 105(4): 554-565.
- [44] Lee S G, Masuda A, Shimizu H, et al. Crustal evolution history of Korean Peninsula in East Asia: The significance of Nd, Ce isotopic and REE data from the Korean Precambrian gneisses[J]. *Geochemical journal GJ*, 2001, 35(3): 175-187.
- [45] Hayashi T, Tanimizu M, Tanaka T. Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La–Ce and Sm–Nd isotope systematics[J]. *Precambrian Research*, 2004, 135(4): 345-357.
- [46] Makishima A, Nakamura E, Akimoto S I, et al. New constraints on the ^{138}La β -decay constant based on a geochronological study of granites from the Yilgarn Block, Western Australia[J]. *Chemical Geology*, 1993, 104(1/2/3/4): 293-300.
- [47] Tanaka T, Usui A, Masuda A. Oceanic Ce and continental Nd: Multiple sources of REE in oceanic ferromanganese nodules[J]. *Terra Cognita*, 1986, 6: 114.
- [48] Brookins D G. Eh-pH Diagrams for Geochemistry[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1988.
- [49] Nakada R, Tanaka M, Tanimizu M, et al. Aqueous speciation is likely to control the stable isotopic fractionation of cerium at varying pH[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta: Journal of the Geochemical Society and the Meteoritical Society*, 2017, 218: 273-290.
- [50] 徐林刚. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分馏及其地质应用[J]. *矿床地质*, 2014, 33(3): 497-510.