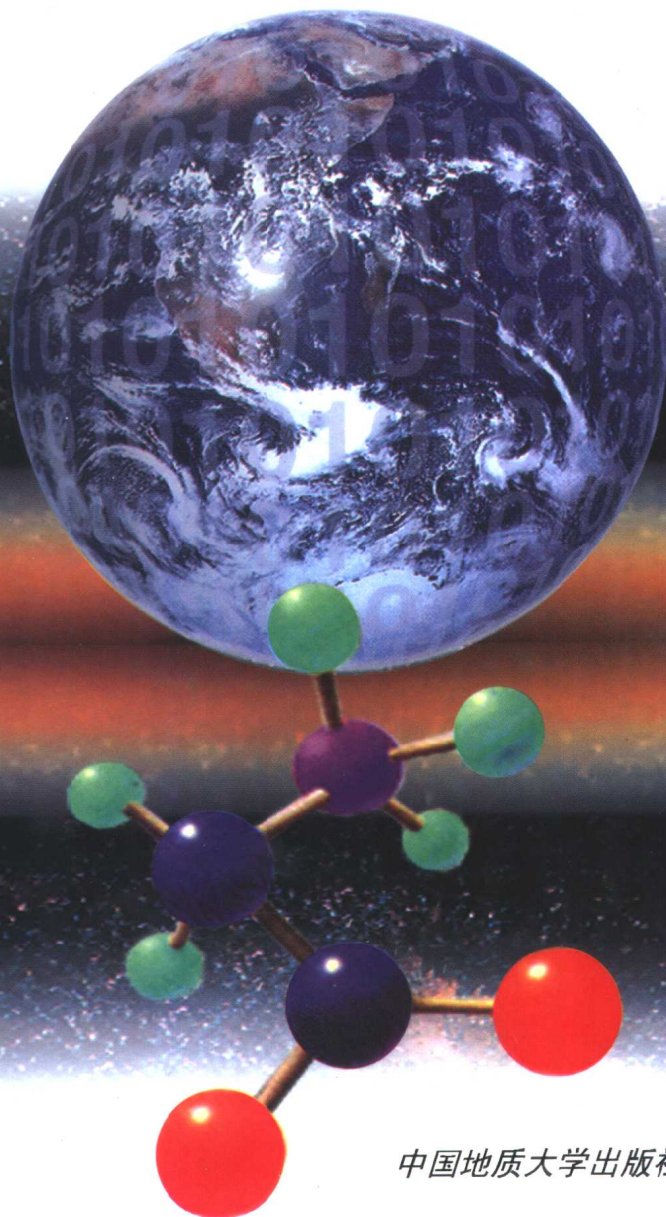


地质行业科技发展基金  
与中国地质调查局  
同位素地球化学开放研究  
实验室基金联合资助

# La-Ce法与Ce同位素地球化学

李志昌 方 向 刘文贵 著



中国地质大学出版社

地质行业科技发展基金

中国地质调查局同位素地球化学开放研究实验室基金

联合资助

# La-Ce 法与 Ce 同位素地球化学

李志昌 方 向 刘文贵

中国地质大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

La-Ce 法与 Ce 同位素地球化学/李志昌,方向,刘文贵著. —武汉:中国地质大学出版社,  
2002.4

ISBN 7-5625-1666-9

I. La-Ce…

II. ①李…②方…③刘…

III. La-Ce-体系-同位素-地球化学

IV. O611.7

La-Ce 法与 Ce 同位素地球化学

李志昌 方向 刘文贵 著

---

责任编辑:高勇群

责任校对:胡义珍

---

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路388号)

邮编:430074

电话:(027)87483101 传真:87481537 E-mail:cbo@cug.edu.cn

---

开本:787mm×1092mm 1/16

字数:170千字 印张:6.375

版次:2002年4月第1版

印次:2002年4月第1次印刷

印刷:武汉市科普教育印刷厂

---

ISBN 7-5625-1666-9/P·569

定价:18.00元

---

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

## 序 言

天然放射性同位素 $^{138}\text{La}$ 有 $\beta^-$ 和K层电子捕获(EC)两种分支衰变。经 $\beta^-$ 衰变后,一个 $^{138}\text{La}$ 原子变成稳定 $^{138}\text{Ce}$ 原子,构成 $^{138}\text{La}$ - $^{138}\text{Ce}$ 母-子体系。这个体系像 $^{147}\text{Sm}$ - $^{143}\text{Nd}$ 等一样,既可以做地质计时器,又是地球化学示踪器。这样一个新方法的实验条件与地质应用研究,最早始于Tanaka和Masuda(1982),他们首先测出了南非布什维尔德杂岩体中辉长岩的La-Ce矿物-全岩等时线年龄。后来,在一个相当长时间里较多地是测定和讨论了 $^{138}\text{La}$ 的 $\beta^-$ 衰变常数,研究化学分离和同位素组成精确测定方法(Makishima *et al.*, 1987; 1991; Shen *et al.*, 1994; Rehkämper *et al.*, 1996),以及给氧化物标样JMC304CeO<sub>2</sub>的Ce同位素组成定值。

十几年的进展表明,与测年工具相比,Ce同位素作为一个新的地球化学示踪器,研究内容要更加丰富,发展更快,显示了很好的前景与潜力。Ce同位素地球化学研究背景,像Nd同位素一样,在新方法提出来前,稀土元素地球化学早已成为地质学中重要而独立的研究方法,La、Ce在岩石、矿物中的含量与变化情况已得到广泛而详细研究。特别是近十几年来,在稀土元素配分图形中对Ce异常性质及其对沉积环境指示意义的研究,发展相当迅速,成果显著(Murray *et al.*, 1990; 吴明清等, 1992)。开展Ce同位素研究,就是在这样的研究基础上新增加时间的制约,应用透视的眼睛,从多阶段演化角度,结合Nd同位素,更全面地揭示源区中轻稀土元素的分馏情况。由于Ce是变价元素,四价态Ce<sup>4+</sup>与三价态REE<sup>3+</sup>地球化学行为存在明显差异,CeO<sub>2</sub>难溶于水,所以在表生地质作用下,La-Ce间具有更强的不相容性,要发生最大分馏。因此,理论和实际研究都证明,Ce同位素在外生地质作用领域,特别是在海水沉积作用与风化淋滤研究等方面更能发挥作用。而这些领域正是当前Pb、Sr、Nd等固体同位素涉及较少或应用受到限制的领域。例如,在前寒武纪变质地层研究中,判断不整合面、确定地层界线,历来是个极其重要而困难的问题。如果在气候、地形等条件均理想的情况下,不整合面下部的古风化淋滤剖面得以保存,那么Ce同位素研究就可以为不整合面的存在提供新的证据。在条件合适地段还能进一步测出界线处La-Ce等时线年龄,给出不整合面的形成时间。依据同样原理,在岩石、矿床成因研究中,Ce同位素也一定能提供重要信息。总之,尽管Ce同位素地球化学研究历史不长,当前的Ce同位素测定精度需要提高,但它要研究的内容十分丰富,是个新技术、新方法,在过去固体同位素涉及较少的领域能够进行开拓和创新。在当前Ce同位素测定精度条件下,选择合适对象,仍能取得有意义的研究成果。

自1991年以来,我们相继完成了La-Ce法三个研究课题,它们是“La-Ce法实验与地质应用研究”,“Ce同位素地球化学演化模型”,“鄂西黄陵地区地壳演化的Ce同位素示踪”,本专著是这些研究成果的系统总结,总结中也适当地综合了一些国外已发表资料,主要引用了海水与海洋沉积作用方面的Ce同位素研究进展。我们所有实验工作都是在中国地质调查局同位素地球化学开放研究实验室(原地质矿产部宜昌地质矿产研究所同位素地质实验室)中完成的。与地质应用相关的研究是与本所陈孝红研究员、黄圭成副研究员、马大铨研究员、国土资源部青岛海洋地质研究所崔汝勇研究员等分别合作完成。不同时期阶段性成果部分地先后发表在《地球化学》、《地质论评》等国内学术刊物上,其中主要成果“La-Ce法实验与地质应用”研究报告,于1996年通过了原地质矿产部科学技术司主持的评审。评审组由五人组成,主审是地质科

学院地质研究所张宗清研究员,其他评审员是:中国地质大学张本仁院士、中国科技大学陈江峰教授、南京大学杨杰东教授、宜昌地质矿产研究所张自超研究员。最后,用评审组对该项研究所做的鉴定意见(地质矿产部 技成 鉴字[1996]第 199 号)结束本序言:

La、Ce 都是稀土元素,La-Ce 同位素体系定年和 Ce 同位素地球化学示踪在地质研究中具有重要意义和广泛应用前景。但因为 $^{138}\text{La}$ 相对丰度低,半衰期长,干扰元素多等因素,实验技术有相当难度,致使该方法一直未被广泛应用。就国际国内研究状况来看,该方法尚处于探索阶段。本项目在前人研究基础上,对 La-Ce 法实验方法的各技术环节进行了系统研究,使该方法达到了实用阶段,该项研究取得的主要成果是:

(1)通过大量实验确立了 La、Ce 分离最佳化学流程。

(2)通过大量实验和理论推算,选择了 La、Ce 同位素分析的最佳条件,确定了各种分析参数,其中对同质异位素干扰校正、氧同位素校正和质量分馏效应等讨论最为详细,采用联立方程方法进行混合物同位素比值的分馏效应校正,使 Ce 浓度测定精度与准确度明显提高,稀释剂浓度的标定精度被提高了 1~2 个数量级。

(3)在我国首次用 La-Ce 法成功地测定了湖北西部黄陵背斜核部太古宙崮岭群斜长角闪岩的 La-Ce 等时线年龄,并根据同一组样品的 Sm-Nd 等时线年龄,采用地球化学方法在我国首次提出 $^{138}\text{La}$ 的 $\beta$ -衰变常数值为 $(2.41 \pm 0.12) \times 10^{-12} \text{a}^{-1}$ 。

(4)探讨了 Ce 同位素地球化学示踪作用原理和应用前景,并重点地在外生地质作用领域进行了有意义的探索。

(5)总之,本项目对 La-Ce 同位素定年和 Ce 同位素应用做了大量开拓性工作,理论原则正确,实验流程有效,取得了满意结果,使 La-Ce 法达到了可实际应用的程度,其研究工作深度和成果,在国内居领先水平。同时也达到了当今国际上同类研究的先进水平。希望有关方面继续支持,把 Ce 同位素地质应用方面的工作深入下去。

张宗清 张本仁 陈江峰  
杨杰东 张自超

1996 年 11 月 17 日

# 目 录

第一章 La、Ce 地球化学	(1)
一、La、Ce 晶体化学性质	(1)
二、La、Ce 在地壳与地幔中的分布	(2)
三、风化作用下的 La、Ce 地球化学行为	(2)
四、海洋沉积环境下的 La、Ce 地球化学行为	(3)
五、Ce 同位素增长方程	(5)
第二章 化学分离程序	(6)
第一节 全稀土元素分离	(6)
一、样品分解	(6)
二、离子交换树脂纯化	(7)
三、全稀土元素分离流程	(7)
第二节 La、Ce 元素化学分离	(7)
一、P507 和 P204 萃取色谱法	(8)
二、 $\alpha$ -HIBA 离子交换法	(8)
第三章 La、Ce 同位素分析	(13)
第一节 La、Ce 同位素分析条件	(13)
一、仪器工作条件	(13)
二、Re 带的 Ba 本底和发射剂	(15)
第二节 干扰校正和氧校正	(16)
一、同质异位素干扰校正	(16)
二、氧校正	(16)
三、 $R_{18}$ 的确定	(17)
四、 $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值测定	(19)
第三节 质量分馏效应校正	(20)
一、标准化比值确定	(20)
二、质量分馏定律选择	(21)
第四节 La、Ce 氧化物标样测定	(22)
一、JMC304CeO <sub>2</sub> 多接收静态分析测定	(22)
二、JMC304CeO <sub>2</sub> 单接收测定	(42)
三、JMCLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 测定	(43)
第四章 La、Ce 稀释剂	(45)
第一节 La、Ce 稀释剂溶液配制和同位素组成	(45)
一、La、Ce 稀释剂溶液配制	(45)
二、 $^{136}\text{Ce}$ 稀释剂同位素组成	(45)
三、 $^{138}\text{La}$ 稀释剂同位素组成	(46)

第二节 La、Ce 标准溶液配制、浓度和同位素组成	(46)
一、La、Ce 标准溶液配制	(47)
二、标准溶液 Ce 同位素组成	(47)
第三节 最佳稀释比和误差放大曲线	(48)
一、 <sup>136</sup> Ce 稀释剂	(48)
二、 <sup>138</sup> La 稀释剂	(48)
第四节 混合物同位素比值的质量分馏效应校正	(50)
第五节 稀释剂溶液浓度标定	(52)
一、 <sup>136</sup> Ce 稀释剂浓度	(52)
二、 <sup>138</sup> La 稀释剂浓度	(52)
第五章 La-Ce 法年龄测定	(55)
第六章 地幔与地壳的 Ce 同位素演化	(58)
一、Ce 同位素组成表达方式	(58)
二、地幔的 Ce 同位素演化	(59)
三、地壳的 Ce 同位素演化	(61)
第七章 海相沉积作用的 Ce 同位素地球化学	(67)
第一节 海相硅质、泥质岩	(67)
一、湘西及邻区晚震旦世—早二叠世黑色岩系	(67)
二、其他硅质岩	(73)
第二节 海洋铁锰结核	(74)
一、太平洋中国开辟区铁锰结核微量和稀土元素	(75)
二、太平洋中国开辟区铁锰结核 Ce、Nd 同位素	(78)
三、其他海区铁锰结核	(78)
四、讨论	(83)
第三节 海水的 Ce、Nd 同位素组成	(84)
第八章 风化淋滤作用的 Ce 同位素地球化学	(89)
结 语	(92)
参考文献	(93)

# 第一章 La、Ce 地球化学

## 一、La、Ce 晶体化学性质

稀土元素地球化学资料异常丰富,这里仅扼要地表述一些与 Ce 同位素特殊示踪能力有关的一些性质。作为稀土元素家族成员,La 和 Ce 是典型亲石、亲氧元素,自然界多以氧化物、硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐或氟碳酸盐形式存在,极少有硫化物和硫酸盐。在自然界它们与其他稀土元素一起存在于 250 种以上矿物中,从不形成独立矿物,在岩石中多以分散元素形式存在于造岩矿物中。

全部稀土元素常见价态是  $REE^+$ , 由于 La 系收缩,随原子序数增大,从 La 到 Lu 离子半径减小,碱性减弱。但是,Ce 还具有另一种常见的高价态  $Ce^{4+}$ , 它的离子半径减小更快。由于电价增大,离子半径变小,离子电位和电离势显著提高(表 1-1),导致  $Ce^{4+}$  的两性增强,形成络合物能力增强,也由于离子半径小,离子的表面积小,吸附水粒子的能力增大,水合作用增强。离子半径变小也引起吸附能增大,容易被胶体粒子吸附。这些因素都促使  $Ce^{4+}$  在迁移能力与沉淀顺序方面产生差异,造成 Ce 与其他稀土元素,包括 La 在内的化学分离。对于 Nd 同位素地球化学示踪来说,Sm-Nd 体系的重要特征是 Sm/Nd 值通常能够反映整个稀土元素的配分特征,低的 Sm/Nd 比与轻稀土元素富集图形一致,高的 Sm/Nd 比能代表轻稀土元素亏损图形。因此,根据 Nd 同位素就能获得地幔源区中整个稀土元素的配分信息。Ce 同位素地球化学示踪作用意义则不同。由于 Ce 是变价元素,高价态  $Ce^{4+}$  的地球化学性质不同于三价态的其他稀土元素,因此在地质作用过程中,随地质环境氧化还原条件或介质的酸碱度变化,La-Ce 体系又常常要发生新的分馏,出现所谓 Ce 异常。这种 Ce 异常的产生,一般没有改变整个稀土元素配分图形,但是反映了源区或岩石形成过程中的地质环境变化。

表 1-1 La、Ce、Sm、Nd 晶体化学参数

(陈德潜、陈刚,1990)

元素	电子层结构	常见价态	离子半径 ( $10^{-10}m$ )	能量系数	离子电位	电离势 (eV)
La	[Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3 <sup>+</sup>	1.061	4.01	2.83	5.61
Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3 <sup>+</sup>	1.034	4.02	2.90	6.91
		4 <sup>+</sup>	0.92	7.30	4.35	6.91
Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	3 <sup>+</sup>	0.995	4.05	3.02	6.31
Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	2 <sup>+</sup>			3.11	5.6
		3 <sup>+</sup>	0.964	4.08	3.11	5.6



## 二、La、Ce 在地壳与地幔中的分布

表 1-2 中列出了一些代表性数据。球粒陨石的 La、Ce 浓度是 25 组数据平均值,与下地幔值处于同一数量级。地壳中从基性岩到酸性岩,La、Ce 浓度快速增高,但 La/Ce 比变化不大,大约是 0.3~0.5,意味着在岩浆作用条件下 La-Ce 体系的分馏作用虽然存在但不强烈。

表 1-2 La、Ce、Sm、Nd 在地壳地幔中的分布  
(陈德潜、陈刚,1990)

岩石类型	浓度 ( $10^{-6}$ )				La/Ce	Sm/Nd
	La	Ce	Sm	Nd		
球粒陨石	0.34	0.94	0.20	0.60	0.36	0.33
上地幔	0.70	1.1	1.3	5.0	0.64	0.26
下地幔	0.40	0.70	0.30	0.80	0.57	0.38
地壳平均值	30	60	6	28	0.50	0.21
东太平洋隆起拉斑玄武岩	7.1	25.1	6.4	20.3	0.28	0.32
大西洋中脊拉斑玄武岩	5.7	15.3	4.2	12.9	0.36	0.33
玄武岩类	15	48	5.3	20	0.31	0.26
花岗岩类	90	188	17.7	87	0.46	0.20

## 三、风化作用下的 La、Ce 地球化学行为

风化作用在大陆壳基岩的地表与浅部形成一层风化壳。稀土元素在风化壳中的行为取决于多种因素,包括原岩中稀土元素赋存状态、气候和地形条件。当原岩中耐风化矿物(如独居石、磷钇矿、褐帘石、锆石等)含量大且占据稀土元素总量的支配地位时,由于这些矿物晶格不易被破坏,稀土元素稳定,因此风化壳中的 La-Ce 体系基本保持着原岩特征。同样,在干旱条件下,主要是物理风化作用,La-Ce 体系的分馏作用也不明显。但是,在湿热条件下,化学风化作用强烈,一些不耐风化,晶格能低的稀土元素矿物和造岩矿物被分解。在稀土元素被释放后,一方面在地表氧化条件下,Ce<sup>3+</sup>转化成 Ce<sup>4+</sup>,以 CeO<sub>2</sub> 形式优先沉淀;另一方面,其他稀土元素,包括 La<sup>3+</sup>,在有腐殖酸参与的弱酸性条件下,随地下水向下渗透,一般在风化壳中上部造成富集,La/Ce 比升高,Ce 相对亏损。江西两个风化壳型稀土元素矿床是这种风化剖面上 La/Ce 比垂直变化的典型例子(表 1-3)。残积带普遍的 Ce 相对富集,比基岩一般增高 2~5 倍,强风化带 La 高度富集,比残积带高出 7~10 倍,La/Ce 比成了稀土元素富矿成矿部位的最好标志。许多研究证实,稀土元素在风化壳中随地下水的运移可以呈 REE<sup>3+</sup> 自由离子形式,也可以呈 Cl<sup>-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 盐等化合物形式,这些化合物在水中溶解度都很大。在 pH=5.5 左右的弱酸性条件下被多水高岭石、高岭石等粘土级矿物吸附,粘土矿物越细,稀土元素含量越高。可以认为在这样的迁移、吸附作用下,能促使 Ce 同位素组成达到新的平衡。在研究前寒武纪地质时常常被地层界线划分问题所困扰。例如太古宇与元古宇界线是一条极其重要但又常常难以鉴别的界线。如果在太古宇不整合面上,由于气候和地形条件优越,发育并保存着良好的风化剖面,那么我们就可以通过测定它们变质岩的 Ce 同位素组成,追踪过去 La-Ce 体系的分馏作用特征,为不整合面的存在提供证据。同时,因为 La-Ce 同位素体系也是一个有效的计时器,因此还可以提供这个不整合面产生的时间。这是开拓 La-Ce 法地质应用范围的一个值得探索

的课题。

表 1-3 701 和 H 矿床风化带的 La/Ce、Sm/Nd 比值

(陈德潜、陈刚,1990)

矿床类型	岩体	风化带	La/Ce	Sm/Nd	矿床类型	岩体	风化带	La/Ce	Sm/Nd
重稀土元素相对富集(709矿床)	白云母花岗岩	残积带	0.17		轻稀土元素相对富集(H矿床)	凝灰熔岩	残积带	0.13	0.11
		强风化带	1.34				强风化带(上)	1.34	0.21
		弱风化带	1.25	0.64			强风化带(中)	1.33	0.21
		基岩	0.80				强风化带(下)	1.76	0.24
	基岩			基岩			0.52		
	黑云母花岗岩	残积带	0.92			花岗岩	残积带	0.72	0.12
		强风化带	1.30	0.10			强风化带(上)	5.07	0.15
		强风化带(下部)	0.43	0.38			强风化带(下)	1.92	0.24
		弱风化带	0.35				弱风化带	0.95	0.16
		基岩	0.34				基岩	0.42	0.27
基岩									

#### 四、海洋沉积环境下的 La、Ce 地球化学行为

稀土元素主要以微细沉积物形式进入海洋,这些物质在搬运和沉积过程中经过了充分混合,于岩浆演化和风化作用中产生的稀土元素分馏作用在此过程中被再度均一化,而且粒度越细,混合越均匀,因此世界各地的页岩具有相似的稀土元素浓度和分馏特征(表 1-4),只有在局部火

表 1-4 各种类型沉积岩中 La、Ce 平均含量

(陈德潜、陈刚,1990)

地区	岩石类型	浓度 ( $\times 10^{-6}$ )				La/Ce	Sm/Nd
		La	Ce	Sm	Nd		
中国桂北地区	砂岩	37.62	73.4	6.1	31.56	0.51	0.19
	页岩	42.12	81.08	7.08	35.34	0.52	0.20
	石灰岩	7.39	10.01	1.26	6	0.74	0.21
	沉积岩	37.53	72.25	6.23	31.47	0.52	0.20
俄罗斯地台	砂岩	17	33	3.7	16.5	0.51	0.22
	页岩	34	67	6.9	30.5	0.51	0.23
	石灰岩	8.3	16	1.5	7.9	0.19	0.20
	沉积岩	29	57	6	26.4	0.51	0.23
北美	页岩	39	76	7.0	37	0.51	0.19
欧洲	古生代页岩	41	81	7.3	40	0.51	0.18
澳洲	沉积岩	38	80	5.6	32	0.48	0.18
地壳平均值		30	60	6	28	0.50	0.22

山活动和存在微细粒富稀土的锰结核输入地区,稀土元素配分图形才有变化。在溶于海水的稀土元素中,与中稀土元素(MREE)相比,轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)相对富集,但总的浓度很低,La、Ce、Nd变化于 $10 \times 10^{-12} \sim 90 \times 10^{-12} \text{mol/L}$ 之间,以经常出现负Ce异常为特征。例如,位于太平洋北部的DE-4观测点,在垂直剖面上(图1-1)仅有表层海水显正Ce异常,水深100m

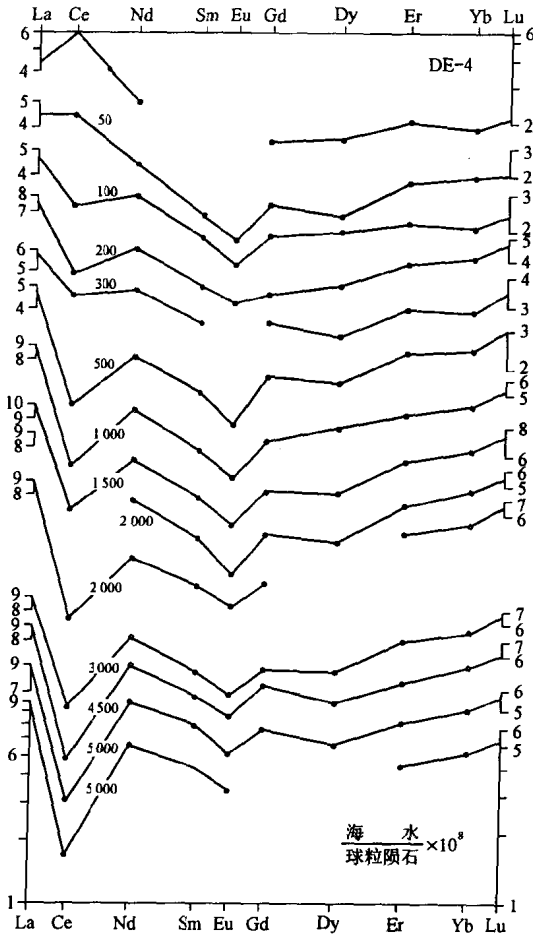


图 1-1 太平洋北部 DE-4 水柱,海水稀土元素配分图形(北美页岩标准化)  
(据 Shimizu 等,1994)

异常,  $\delta_{Ce} = 1.27 \sim 1.29$ , 水深 100m 以下开始显负 Ce 异常, 100 ~ 5200m,  $\delta_{Ce}$  由 0.71 逐渐降至 0.30, 至底层水  $\delta_{Ce} = 0.23$ 。同样, 太平洋东南部表层海水  $\delta_{Ce}$  为 0.31, 水深 2500m 处降至 0.07。江河水 Ce 异常不明显或呈正异常, 因此美国东海岸的近岸海水因为不断地有河水供应, 其 Ce 浓度增大, 是大西洋远洋的 10~100 倍。Ce 异常主要受海水的氧化还原电位和 pH 值变化制约。海水中主要以  $Ce^{3+}$  形式出现, 当海水的  $pH = 8$ ,  $Eh = 0.34V$  时, 就要发生下列反应:  $Ce^{3+} + 4(OH)^- \rightleftharpoons Ce(OH)_4 + e^-$ 。实际上  $CeO_2$  比  $Ce(OH)_4$  更稳定, 根据不同方法计算, 引起  $CeO_2$  沉淀的 Eh 值, 还要降低至 0.15~0.27V(成都地质学院沉积地球化学编写组, 1989)。由此可见,  $Ce^{3+}$  的氧化作用能够出现在大多数海洋环境中, 导致 Ce 在海水中的居留时间很短, 仅有 80 年。进一步用固相矿物饱和度也能说明这个问题, 根据计算, 在水温  $25^\circ C$ 、 $pH = 8.0$  条件下, 海水中  $Ce(OH)_4$  的浓度对海水来说是过饱和的, 这意味着 Ce 从海水中要不断地氧化、移走。

Ce 从海水中的移出是通过氢氧化物共沉淀和浮游生物的吸附作用。浮游生物的碳酸盐介壳、大陆壳沉积物中的贝壳遗骸, 在大洋热带水域生长的珊瑚礁、具硅质骨架的深水硅藻、放射虫及磷酸盐质鱼骨等, 都从海水中吸附稀土元素, 因此都表现出负 Ce 异常。由海底火山岩经海水分解产生的自生水成矿物, 如伊利石、蒙脱石、沸石等各种粘土矿物, 同样也吸附海水中的稀土元素, 显示负 Ce 异常。稀土元素在洋中脊多金属沉积物中的高丰度及负 Ce 异常是成矿物质中有海水来源的标志。与大多数生物壳和硅质岩不同, 分布在世界各大洋海底的 Fe-Mn 结核, 绝大多数呈现正 Ce 异常, 仅有少数显负异常或无异常, 与海水的稀土元素图形呈显著的镜面映像关系。

Ce 异常是研究沉积环境的指标。Murray(1991)指出海相燧石和页岩中的稀土元素配分

图形和总含量差异反映了这些沉积物的沉积环境。扩张洋中脊区(400km 以内)沉积的燧石和页岩,由于受金属活动影响,以极小的  $\delta_{\text{Ce}}$  值为特征( $\sim 0.29$ ),洋盆区的燧石和页岩  $\delta_{\text{Ce}}$  值为 0.55,而大陆边缘的燧石和页岩,以 Ce 异常不明显或正异常为特征( $\delta_{\text{Ce}} = 0.90 \sim 1.30$ ),大陆注入物影响较大的地区燧石和页岩中稀土元素总量偏低,这是由于高的沉积速度,降低了与海水的接触时间,影响了对稀土元素的吸附。

### 五、Ce 同位素增长方程

由于  $^{138}\text{La}$  的  $\beta^-$  衰变,自然界中  $^{138}\text{Ce}$  的同位素丰度随时间演化而增长,增长方程式是:

$$(^{138}\text{Ce})_p = (^{138}\text{Ce})_i + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda} (^{138}\text{La})_p \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (1-1)$$

式中:  $\lambda = \lambda_{\beta} + \lambda_{\text{EC}}$ , 为  $\beta^-$  衰变常数和电子捕获衰变常数之和;  $t$  为时间(年龄); 角标  $p$  与  $i$  分别示现在测定量和初始的量。

质谱分析测定的是同位素比值, 如何选择一个稳定同位素作最佳参比同位素, 对于丰度相差悬殊的 Ce 同位素来说十分重要。如果选择的是  $^{136}\text{Ce}$  (Dikin, 1987; Dikin *et al.*, 1987),  $^{136}\text{Ce}$  与  $^{138}\text{Ce}$  质量数相差最小, 丰度相近,  $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$  比值近于 1, 因而质量分馏效应较小, 校正误差最小, 这是优点。但是  $^{136}\text{Ce}$  是非常弱的峰, 测量误差大, 选作参比同位素并不合适。如果选择  $^{140}\text{Ce}$ , 虽然它与  $^{138}\text{Ce}$  也是仅差两个质量数, 但它的丰度太大, 是  $^{138}\text{Ce}$  的 350 多倍, 存在测定困难, 不能满足高精度测定要求。相比之下, 选择  $^{142}\text{Ce}$  较为合理, Ce 同位素增长方程式变化为:

$$(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_p = (^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_i + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda} (^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce})_p \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (1-2)$$

这是 Ce 同位素地球化学研究的最基本方程。

## 第二章 化学分离程序

式(1-2)中需要直接测定的比值是 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 和 $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ 。其中 $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ 是两个同位素物质的量浓度之比,采用同位素稀释法测定。无论测定 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比值或浓度,在质谱分析前都要求将La、Ce元素从样品中单独提纯,不能混入任何杂质。化学分离分两步进行,首先将全稀土元素与常量元素分开,然后再将La、Ce分别提纯。

为了降低流程本底,La、Ce化学分离的全过程,包括溶样前的样品准备,都在超净实验室内完成。进入实验室内的空气经三级过滤。高、纯HCl、HNO<sub>3</sub>等化学试剂使用前再经亚沸蒸馏进一步纯化。试剂水和洗涤器皿用水通过两套试剂水纯化装置经两级制备,电阻率达到17~18MΩ·cm<sup>-1</sup>。所用各种器皿无一例外都是由石英、聚四氟乙烯或PFA材料制作而成。

### 第一节 全稀土元素分离

在消除常量元素的干扰中,La-Ce法对Ba的分离要求特别高,因为Ba在自然界中分布广泛,它的同位素 $^{138}\text{Ba}$ 、 $^{136}\text{Ba}$ 干扰Ce同位素测定。然而,在阳离子树脂和HCl作介质条件下,Ba与ΣREE的分离效果又不理想,两个洗出峰几乎同时出现,且Ba峰拖尾更长。为解决这个问题需要采取阳离子树脂柱,HCl和HNO<sub>3</sub>交替淋洗办法。

#### 一、样品分解

大于200网目的岩石、矿物粉末样品装在PFA密封溶样器中用HF+HClO<sub>4</sub>混合酸加热分解。决定样品的称样量大小,掌握原则是考虑到回收率,以经过化学分离后装到Re带上的Ce或La能达到4~6μg为宜。这样大的量使得在质谱分析时154( $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}$ )的峰强度达到200mV左右(放大器10<sup>11</sup>Ω高阻),稳定2h以上,保证采集到30个数据块左右的高质量数据。这时158( $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ )峰强度超过9V,接近满档。为此,在测定Ce同位素组成时,对于Ce含量在20×10<sup>-6</sup>~50×10<sup>-5</sup>水平的一般岩石样品来说,需要称取150~200mg。测定浓度的样品称量可以减少一半(100mg左右)。样品称量过小,不能长时间稳定地采集数据,影响到精度。但是,如果像有些文献(Tanaka and Masuda,1982)介绍,称取样品达到0.5~1g,量过大,会给化学分离带来困难,且增大本底。所以大称量并不具有优点,关键是在化学分离上下功夫,尽可能提高回收率。

在保证样品完全均匀的前提下,Ce同位素组成和La、Ce浓度测定最好分别溶样,这样可以避免影响浓度的准确测定。在用铂皿或铂坩埚敞开溶矿时,特别是分解花岗岩类和混合岩类样品时,应注意样品达到完全分解。因为这些岩石中副矿物锆石一般含量较大,敞开溶矿下,它们不容易被全部分解,其中会有大量稀土元素没有被完全释放。最后因分解程度不同而影响测量结果重现性。

## 二、离子交换树脂纯化

离子交换树脂用 Dowex50W×8, 这种树脂交换性能完全同 Bio Rad AG50W×8, 但买回的商品其粒度均匀性远不如后者。尽管标明为 200~400 目, 实际上 100~600 目各级粒度都有, 小于 200 目的更占有相当大比例, 此外还混有不少黑色杂质, 因此使用前必须做纯化处理。

处理程序是, 将原始树脂包在 150 网目尼龙筛网布中, 在蒸馏水中揉搓, 从中选出 200~400 目较均匀树脂, 大量蒸馏水漂洗, 除黑色杂质, 无水乙醇中浸泡 48h, 经常搅拌促使有机杂质溶解。滤去乙醇, 晾干, 换 6.0mol/L HCl 再浸泡 48h, 转入大型专用石英柱中, 10 倍于树脂体积的 6.0mol/L HCl 淋洗, 水洗至近中性, 储存待用。用于第二次 La、Ce 分离的阳离子树脂还需要进一步处理。

## 三、全稀土元素分离流程

在内径为 6mm, 长度为 320mm 上部接敞口容器, 下部嵌有石英筛板的石英交换柱中装入高度为 160mm 纯化 Dowex50W×8 树脂, 30mL 浓度为 6.0mol/L HCl 再淋洗, 15mL 浓度为 2.5mol/L HCl 平衡, 倒入溶好的样品溶液, 流干后, 先后加入 30mL 2.5mol/L HCl 和 15mL 2.5mol/L HNO<sub>3</sub> 淋洗, 最后用 15mL 6.0mol/L HCl 解脱全稀土。这个流程经历过两次等离子光谱分析检验, 两次结果显示, 全稀土元素洗出峰位置完全重合, La、Ce 回收率大于 90% (图 2-1)。图 2-1 还显示在用 6.0mol/L HCl 解脱下来的稀土元素中, 仍有 0.52μg/mL 的 Ba 拖尾。但这样少的 Ba 在第二次分离和质谱分析过程中已能完全消除。

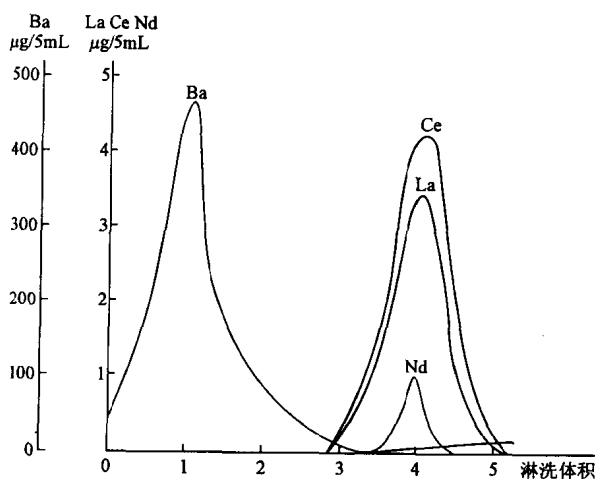


图 2-1 稀土元素 HCl+HNO<sub>3</sub> 淋洗曲线

试液为 2mL 混合标准溶液, 含 BaCl<sub>2</sub> 712μg, CeO<sub>2</sub> 6.1μg, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.8μg—30mL 2.5mol/L HCl;  
1、2、3—分三次加入 2.5mol/L HNO<sub>3</sub>, 每次 5mL; 4—15mL 6.0mol/L HCl; 5—15mL 2.5mol/L HNO<sub>3</sub>

## 第二节 La、Ce 元素化学分离

<sup>138</sup>La 和 <sup>138</sup>Ce 是同质异位素, 存在相互干扰, 加上选择 CeO<sup>+</sup> 离子流作测定对象, 来自 NdO<sup>+</sup> 和 PrO<sup>+</sup> 的同质异位素干扰也相当严重, 尽管理论上有办法对这些干扰进行校正, 但实

际效果并不好。因此高水平的研究要求对 La、Ce 进行完全提纯。现行分离方法有三种,即 P507 和 P204 萃取色谱法与  $\alpha$ -HIBA 离子交换法。

### 一、P507 和 P204 萃取色谱法

P507 萃取色谱柱法使用的是 200~400 目 P507 萃淋树脂。这种树脂是在一般阳离子树脂合成过程中加入稀土元素萃取剂 P507(全名 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯,缩写为 HEHEHP)。这个方法用于其他稀土元素分离是有效的,但是不同条件下的分离试验结果证明,对于 La-Ce 的分离,效果并不理想。在树脂床高度是 100mm 和 200mm 两种情况下,内径都是 8mm,淋洗 HCl 的浓度从 0.15mol/L 系统变化到 0.05mol/L。最好的结果 La 和 Ce 的分辨率也仅有 1.3,而且重现性差。P204 萃取色谱法是把萃取剂 P204(二-2-乙基己基膦酸, HDEHP)与聚四氟乙烯粉,在丙酮参与下,按 1:10:100 比例充分搅拌,使萃取剂紧密附着在后者微粒表面,制成萃取色谱柱,或者直接使用 P204 萃淋树脂制成色谱柱。设计柱高为 120mm 和 200mm 两种,内径都是 8mm,淋洗的 HCl 分别用四种浓度 0.15mol/L、0.12mol/L、0.10mol/L 和 0.075mol/L,用铈试剂 III 比色法检测。十多次反复试验表明,对于 La、Ce 的分离这个方法效果也不好。即使在柱高 200mm、HCl 浓度为 0.075mol/L 条件下,La 和 Ce 的分辨率也仅有 1.3,且 Ce 拖尾很长(图 2-2)。大量实验证明关于萃取色谱分离,在相邻稀土元素的分离系数与原子序数的关系曲线上存在“四分组效应”,即出现 La-Nd、Pm-Gd、Gd-Ho 和 Er-Lu 四条平滑曲线(图 2-3)(武汉大学化学系,1981)。Nd 和 Sm 分别在两个组,两者间的分离系数陡增。所以萃取色谱法十分有利于 Sm-Nd 的分离,而 La-Ce-Nd 同在一个组内,彼此间分离系数较小,因而分离效果不理想。理论分析证实了实验结果。

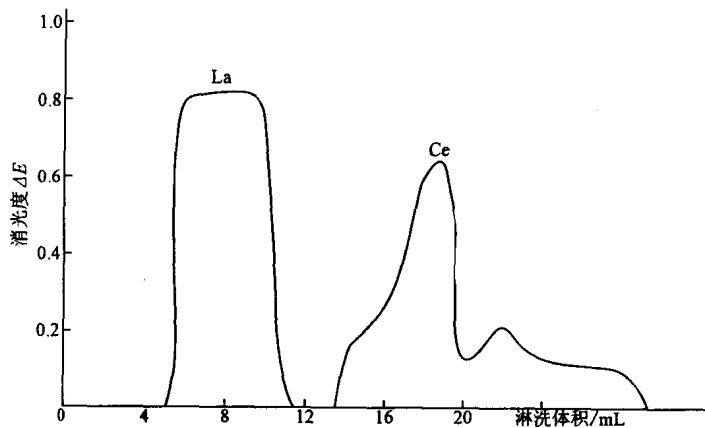


图 2-2 P204 萃取色谱柱 La、Ce 淋洗曲线

试液为 1mL 混合标准溶液,含  $\text{CeO}_2$  20 $\mu\text{g}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  12 $\mu\text{g}$ ,淋洗液为 0.075mol/L 浓度的 HCl

### 二、 $\alpha$ -HIBA 离子交换法

全稀土元素的分离情况证明,阳离子交换树脂对不同稀土元素亲合力差异很小,任何一对相邻稀土元素的分离因子都近于 1,因此不可能期待利用非常微小的亲合力差异来分离相邻的稀土元素。然而,在络合剂存在情况下,稀土元素络合物的稳定性随络合剂浓度和酸度变化

而有很大不同。利用这种差异可以达到分离相邻稀土元素目的。

适宜分离单个稀土元素的络合剂有多种,但更适用于分离轻稀土元素,有利于 La、Ce、Nd、Sm 在一个流程中实现完全分离的较好络合剂是  $\alpha$ -羟基异丁酸( $\alpha$ -HIBA)。与其他络合剂相比, $\alpha$ -HIBA 具有平均分离因子大、动力学性质好、温度系数较小、能在室温下实现快速分离等优点。然而,这种  $\alpha$ -HIBA 离子交换法又是一个对各项分离条件要求十分严格的方法。影响分离效果和效率的因素很多,包括阳离子树脂类型、粒度、 $\alpha$ -HIBA 溶液的浓度和酸度,以及树脂床直径、高度等,每一项因素都需要通过对比实验确定,在使用一批新处理树脂和新配制  $\alpha$ -HIBA 溶液之后,都要重新测定洗脱曲线。

### 1. 阳离子树脂预处理

离子交换柱中,由于离子在树脂内部的扩散速度决定着离子反应速度。树脂粒度小,离子内扩散途径短,在固相内传质作用快,因而可以加快分离,提高分辨率。均匀的树脂粒度

可以减少涡流及物质在流动相中的传质阻力,有利提高柱效。因此,La、Ce 元素的提纯对树脂粒度和均匀性要求比全稀土元素分离更高。具体操作是,首先,从粒度不均匀的原装 Dowex50W $\times$ 8 树脂中,用前节所述方法选出 400~600 目均匀树脂(显微镜下标尺测量),乙醇、HCl 依次浸泡,HCl 反复淋洗、纯化,最后将这批树脂铵化,由原来的功能团  $\text{RSO}_3^- \text{H}^+$  型转变为  $\text{RSO}_3^- \text{NH}_4^+$  型(R 代表树脂基体)。

### 2. $\alpha$ -HIBA 溶液的酸度

$\alpha$ -HIBA 溶液的浓度影响稀土元素络合物的形成和稳定性,与分离效果关系很大,因此必须加以严格控制。最佳浓度应通过多次反复实验对比后确定。此外, $\alpha$ -HIBA 溶液的酸度也是影响分离效果的又一个重要因素,这里先分析一下选择溶液酸度条件(pH 值)的依据。在离子交换色谱分析中,相邻稀土元素的分辨率  $R_s$  决取于理论塔板数  $N$  和分配系数  $K$ 。

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{K}{K + 1}$$

$N$  和  $K$  值越大, $R_s$  越高。

$$K = \frac{\text{组分在固定相树脂中的浓度}}{\text{组分在流动相洗脱液中的浓度}}$$

$K$  值大意味着组分在树脂上的浓度大,难于洗脱,洗脱时间增长。为了兼顾分辨率与缩短分离时间,最佳  $K$  值一般选择在 5~10 之间,0.3mol/L 浓度的  $\alpha$ -HIBA 溶液其酸度(pH 值)对分配系数  $K$  的影响如图 2-4 的一组变化曲线所示。从该图可见,当取  $K=10$  时,兼顾 La-Ce-Pr-Nd 的分离,pH 值条件应选择 4.5~4.8 范围内为最佳。

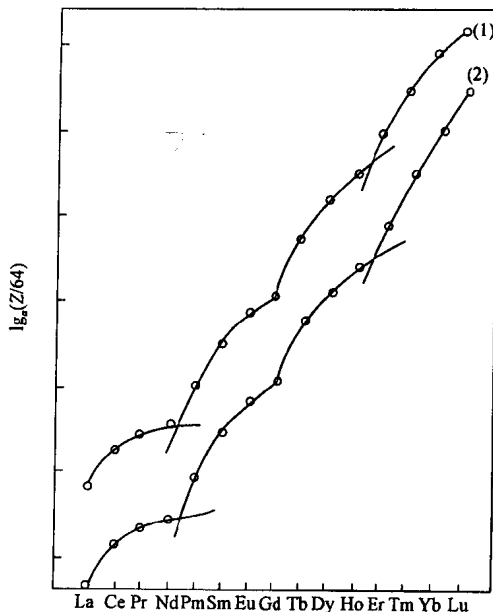


图 2-3 稀土元素萃取色谱分离相邻元素分离系数与原子序数变化关系的四分组效应

(1)HDEHP(P204-HCl 体系)

(2)HEHΦP(P406-HCl 体系)

$\alpha$ —分离系数,Z—原子序数

(据武汉大学化学系,1981)



0.3mol/L 的  $\alpha$ -HIBA 溶液 pH 值为 2.6, 需要通过加入高纯氨水, 将 pH 值小心地调节到 4.6 左右, 用国产 PSH-02 型酸度计检定。该型号酸度计 pH 测量精度为  $\pm 0.02$ , 已满足实验要求。有人提出调节  $\alpha$ -HIBA 溶液的 PH 值, 精度要达到小数点后第三位。实际上无此必要, 也难达到。因为每次配制和酸度调节好的  $\alpha$ -HIBA 溶液, 体积都应该比较大(3 500mL 以上), 放在石英试剂瓶中密封保存, 供长期使用。这样, 在这瓶溶液使用期间, 洗脱体积是稳定的。配制新的溶液时, 再做新的洗脱曲线。

### 3. $\alpha$ -HIBA 浓度与树脂床高度

为了求得最佳分离效果和较高效率, 下面有四个方案供选择和对比。

(1) 树脂床高 250mm, 内径 2.2mm,  $\alpha$ -HIBA 浓度为 0.23mol/L, pH=4.90, 自然流速, 铀试剂 III 比色法检测, 两次实验结果完全一致(图 2-5)。实验以液滴计数, 每 20 滴(大约 13.5 滴是 1mL)一个分样, Pr、Ce、La 的洗出峰分别出现在第 2 号、6~7 号和 15~16 号分样, 相当的淋洗体积分别是 1.5~3.0mL、7.4~10.4mL 和 20.8~23.0mL, Pr-Ce、Ce-La 的分辨率分别为 3.0 和 4.5。

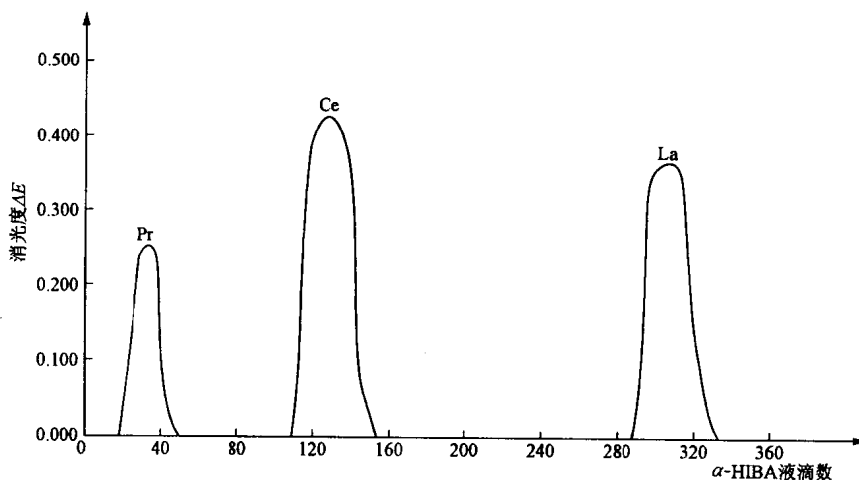


图 2-5 (1)方案 Pr-Ce-La 洗脱曲线

条件:  $\alpha$ -HIBA 溶液, 浓度 0.23mol/L, pH=4.90, 树脂床高度 250mm, 内径 2.2mm, 试剂为  $\text{JMCP}_{\text{r}_6}\text{O}_{11} + \text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$   
标准溶液, 加入量:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  5 $\mu\text{g}$ ,  $\text{CeO}_2$  25 $\mu\text{g}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  20 $\mu\text{g}$ ,  $R_S(\text{Pr-Ce})=3.0$ ,  $R_S(\text{Ce-La})=4.5$

(2) 树脂床高 350mm, 内径 2.2mm,  $\alpha$ -HIBA 浓度用两种, Ce 以前用 0.26mol/L, Ce 以后

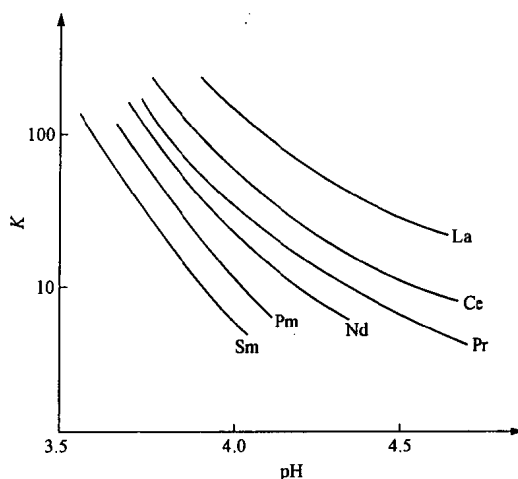


图 2-4 0.3mol/L  $\alpha$ -HIBA 的 pH 值对 La、Ce、Pr、Nd 分配系数 K 的影响  
(武汉大学化学系, 1981)