

泥灰岩中自生方解石的稀土元素酸溶方法研究

陈琳莹^{1,2}, 李崇瑛^{1*}, 陈多福^{2,3}

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 2. 中国科学院 南海海洋研究所, 广东 广州 510301;
3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 碳酸盐岩稀土元素是沉积环境示踪的理想参数, 但由于自生沉积碳酸盐矿物的稀土元素含量远低于陆源黏土等其他矿物, 在样品处理过程中少量陆源黏土矿物的溶解, 将影响沉积环境的示踪。因此, 如何在样品处理过程中避免陆源黏土矿物中稀土元素的释放, 从而获得海洋环境自生沉淀形成的碳酸盐矿物中的元素方法非常重要。本文应用地层中常见的同一泥灰岩样品, 分别用 5% 醋酸、5% 盐酸、2% 和 5% 硝酸浸取, 采用 0.5 h、1 h、2 h、3 h、6 h 和 24 h 的反应时间, 用 X 射线衍射法(XRD)分析酸不溶残渣矿物组成、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定酸可溶相溶液的主元素和微量元素含量、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定酸可溶相溶液的稀土元素含量, 结果表明所有酸溶均可完全溶解泥灰岩中的方解石矿物, 并有少量黏土发生溶解, 导致稀土总量和 Ce/Ce* 增高, 但对 Eu/Eu*、La_N/Yb_N 和 Gd/Gd* 等参数没有影响。泥灰岩中自生方解石的稀土元素理想溶样条件是 5% 醋酸反应 1 h 以内, 溶液的 ICP-MS 分析结果适用于示踪沉积环境的氧化还原条件。

关键词: 稀土元素; 分析方法; 自生方解石; 沉积泥灰岩

中图分类号: P599; P595、O655.6 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)06-0647-08

Dissolution method of authigenic calcites in marls for rare earth elements analysis

CHEN Lin-ying^{1,2}, LI Chong-ying^{1*} and CHEN Duo-fu^{2,3}

1. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
2. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;
3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Rare earth elements (REEs) of sedimentary carbonate rocks are the best parameters to trace redox conditions of sedimentary environment. However, because the REE contents of authigenic carbonate minerals are much lower than that of terrigenous clays, a small quantity of terrigenous clays dissolved will affect true redox implication of sedimentary environment. Therefore, it is very important to conduct an analytical method to get the true REE contents of authigenic carbonate minerals deposited in marine environment without the contamination from clays. Here we use 5% CH₃COOH, 5% HCl, 2% and 5% HNO₃ to dissolve powder samples split from one marls that usually occurred worldwide for 0.5, 1, 2, 3, 6 and 24 hours, respectively. The results of XRD analysis of insoluble residues and ICP-AES and ICP-MS analysis of acid dissolved solution show that calcite was completely dissolved and small quantities of clays were also dissolved. These dissolved clays resulted in an increase of REE contents and Ce/Ce* ratio, but not affect Eu/Eu*, La_N/Yb_N and Gd/Gd* ratios. The better dissolution method of authigenic calcites of marls is to use 5% CH₃COOH to dissolve powder samples for less than 1 hour. The results of ICP-MS analysis of acid dissolved solution are suitable to trace the redox condition of sedimentary environment.

Key words: rare earth elements; analytical method; authigenic calcites; sedimentary marls

收稿日期(Received): 2014-05-08; 改回日期(Revised): 2014-08-04; 接受日期(Accepted): 2014-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(41273041; 91228206); 四川省高等学校科技创新团队建设计划(12TD001)

作者简介: 陈琳莹(1987-), 女, 助理实验师, 从事沉积物和水体的元素分析研究。E-mail: cly2812@hotmail.com

* 通讯作者(Corresponding author): LI Chong-ying, E-mail: lichy@cdut.edu.cn, Tel: +86-28-84077239

CHEN Lin-ying et al.: Dissolution method of authigenic calcites in marls for rare earth elements analysis

0 引言

沉积碳酸盐岩广泛出露于地球表层,是各时代地层中常见的岩石类型,主要形成于海洋环境,通常由自生碳酸盐矿物(方解石和白云石)和陆源碎屑矿物(黏土、石英和长石)组成。其中的自生碳酸盐矿物能保存形成时的沉积环境信息,其稀土元素常用于研究形成时的氧化还原条件,如珊瑚、热液和冷泉作用形成的碳酸盐矿物的稀土元素被广泛应用于指示氧化还原条件的研究^[1-5],而且在碳酸盐岩成岩过程中稀土元素分布模式表现出相对的稳定性^[6-9]。因此,稀土元素也可用于示踪地史时期碳酸盐岩的沉积条件。

然而,自生沉积碳酸盐矿物的稀土元素含量远比陆源矿物的含量低^[10],少量的陆源矿物的溶解将严重影响碳酸盐矿物的稀土元素测定结果,从而影响对沉积环境信息的准确示踪。

目前,测定碳酸盐岩中碳酸盐矿物的元素方法主要有酸溶解^[2,11-15]和微区原位分析^[5,16]。盐酸、硝酸等强酸可充分溶解自生沉积碳酸盐矿物^[2-3],但可能也溶解部分陆源黏土等矿物,而影响元素的分析结果;用弱酸醋酸溶解样品可避免非碳酸盐矿物的干扰^[4],但碳酸盐矿物可能没有溶解完全,同样影响分析结果。激光电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)是应用激光对碳酸盐矿物进行原位剥蚀^[5,16],但由于碳酸盐矿物稀土含量低,要求激光束光斑较大,且碳酸盐岩中普遍含有微小的黏土矿物,可能也存在不确定性。而且目前国内外对碳酸盐矿物的溶解方法没有统一标准。因此,有必要对各种不同浓度的溶解方法进行系统考察,确定一个可靠有效的方法。

本文拟选取形成于海底的泥灰岩样品,采用不同浓度的醋酸、盐酸、硝酸和不同的反应时间来溶

解样品,用X射线衍射分析法(XRD)测定酸不溶残渣矿物,检验酸溶解自生方解石是否完全,然后用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定酸可溶相的主元素含量,评价黏土等陆源碎屑矿物的溶解程度,最后用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定酸可溶相的稀土元素含量,对数据的变化进行分析,从而评价方法的有效性。找出方解石稀土元素分析的理想条件,确定用ICP-MS测定酸溶解的溶液中的稀土元素是否可用于沉积环境的示踪。

1 溶样方法与仪器分析

1.1 样品和溶样

用于溶解实验的样品为采集于南海北部海底的沉积泥灰岩样品,将样品破碎成毫米大小,选取20g左右新鲜部分,用超声波和去离子水清洗,室温干燥,用碎样机研磨到200目,用样品纸包好,放入烘箱于105℃烘干24h,取出存于干燥器中备用。溶样实验条件依不同的酸和浓度及反应时间设计了3组(表1)。

溶解实验所用各类酸均用亚沸蒸馏提纯,在通风橱内用去离子水配置不同浓度。实验用50mL溶样离心管用自来水冲洗后,加入20%~30%稀盐酸浸泡12h,用自来水冲洗干净后,再用去离子水冲洗3~5次,放入烘箱中低温($\leq 50^\circ\text{C}$)烘干备用。

按表1称取的样品分别放入50mL溶样离心管,用滴管向样品中缓慢加入表1所示浓度酸,不断摇晃离心管以便气体排出,待反应减缓后,用相应浓度的酸溶液定容至50mL,盖上并拧紧盖子,依设计的反应时间放在超声波振荡器上摇动,使样品与酸充分反应。待到设计的反应时间后,分别将样品取出,放入离心机离心3min(2500转/min),倒出上

表1 不同反应时间和不同浓度醋酸、盐酸和硝酸溶解实验条件

Table 1 Conditions of acid dissolution

溶样的酸及浓度	5%醋酸		5%盐酸				2%硝酸				5%硝酸					
第1组实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8								
溶样时间(h)	6	24	3	6	1	3	1	3								
第2组实验编号	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
溶样时间(h)	1	3	6	24	0.5	1	3	6	0.5	1	2	3	0.5	1	2	3
第3组实验编号	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
溶样时间(h)	1	3	6	24	0.5	1	3	6	0.5	1	2	3	0.5	1	2	3

注:第一组实验样品为(1.000±0.001)g;第二组实验样品为(1.500±0.001)g;第三组实验样品为(0.200±0.001)g。

层清液至干净的容器中作为酸溶相, 用去离子水清洗残渣, 摇匀离心, 重复 3 次, 每次移除上层清液, 剩余残渣用去离子水少量多次转入称好质量的干净小烧杯中, 置于电热板上于 150 °C 蒸干, 冷却后称重, 残渣相供 XRD 分析, 酸溶相溶液供 ICP-AES 和 ICP-MS 测定主元素、微量元素和稀土元素含量。

取碳酸盐岩全岩粉末样品 0.05 g 放入 Teflon 封闭溶样器中, 加入 1 mL 纯硝酸和 1.5 mL 氢氟酸, 于 190 °C 烘箱反应 12 h, 冷却后取出, 放置电热板上于 120 °C 蒸干, 再加入 0.5 mL 浓硝酸蒸干, 重复 2 次, 以赶尽氢氟酸。最后加入 7 mL 的 15% 硝酸再密封, 于 140 °C 电热烘箱加热 2~3 h 溶解残渣, 然后用去离子水洗出转入 50 mL 试管中定容至 50 mL, 备 ICP-AES 和 ICP-MS 测定元素含量。

1.2 仪器分析

样品的主元素和微量元素在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室用 Varian Vista-PRO 的 ICP-AES 测定, 测定过程中采用国家 1 级碳酸盐标样 GBW07108、GBW07129、GBW07133 和 GBW07135 控制分析质量, 主元素相对标准偏差小于 1%, 微量元素相对标准偏差小于 10%。

稀土元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室用 Thermo Scientific X Series 型 ICP-MS 测定, 同样采用碳酸盐标样 GBW07108、GBW07129、GBW07133 和 GBW07135 标准溶液控制分析质量, 相对标准偏差小于 10%, 相对标准偏差平均值小于 5%。

样品的矿物组成在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室由 Rigaku DXR 3000X 射线衍射仪测定, 将干燥酸溶解后获得的残渣和全岩粉末样品, 平整均匀装入玻片测定矿物组成, 工作参数为 Cu 靶 K α 射线, 石墨单色器, 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度为 5°~70° (2 θ), 步进扫描, 步宽为 0.02°, 发散狭缝为 0.5°, 接受狭缝为 0.15 mm, 防散射狭缝为 0.5°。

2 结果与讨论

2.1 碳酸盐矿物溶解程度

全岩泥灰岩的 XRD 分析显示主要由方解石、伊利石和绿泥石及长石和石英组成, 第 1 组实验中的 8

个不同酸溶条件下获得的样品不溶残渣的 XRD 分析显示均不存在方解石矿物(图 1), 表明第 1 组实验设计的酸溶解条件均可完全溶解泥灰岩中的方解石矿物。第 2 和第 3 组实验未对残渣进行 XRD 分析。

2.2 非碳酸盐矿物溶解程度

Ellingboe *et al.*^[11]通过对 6 种黏土矿物的溶解实验发现陆源黏土类沉积物中 Al 与 Ti 呈正相关关系。我们的实验酸溶解获得的溶液 Al 与 Ti 元素含量显示出明显的正相关关系(图 2a), 表明酸可溶相溶液中存在黏土矿物的溶解, 但代表黏土矿物含量的 Al₂O₃ 含量均低于 1.1%, 表明较少的黏土矿物溶解了。

2.3 溶解黏土矿物对碳酸盐矿物稀土元素的影响

表 2 为酸可溶相溶液中的 Al₂O₃、Ba 和稀土元素主要特征参数。图 2b 为代表黏土矿物的 Al₂O₃ 含量与稀土元素含量总量间的相关图, 在 Al₂O₃ 在小于 0.6% 时两者存在明显正相关性, 大于 0.6% 时相关性不明显, 表明少量的黏土矿物的溶解可能对稀土元素总量有影响, 这与 Rongemaille *et al.*^[12]的研究结果一致。

稀土元素特征参数中 Eu 的正异常(Eu/Eu*)通常是由于溶液中有 BaO 分子离子对 Eu 的干扰^[17]。表 2 中所有酸可溶相溶液中的 Ba 均不高, 且用 Ba 的单标准溶液测定其氧化物产率扣除了 Ba 的干扰, 图 3a 显示 Eu/Eu* 与 Ba 之间呈负相关关系, 且与 Al₂O₃ 无相关性(图 3b), 表明方解石的酸可溶相的 Eu 异常与少量溶解的黏土无关, 也与高含量 Ba 引起的干扰无关。同时 Al₂O₃ 与 La_N/Yb_N 和 Gd/Gd* 均无相关性(图 3c 和 3d), 说明少量溶解的黏土对方解石矿物稀土元素的 Eu/Eu*、La_N/Yb_N 和 Gd/Gd* 没有影响。

用于海洋环境氧化还原条件判别的稀土元素指标是 Ce 异常(Ce/Ce*), 一般认为 Ce/Ce* > 1.05 为正异常, 0.95~1.05 为无异常, < 0.95 为负异常。Ce/Ce* 为正异常和无异常表明形成于还原环境, 而负异常表明形成于氧化环境^[18]。图 4 显示除第 1 组实验中硝酸 1 和 3 h 溶样获得的自生方解石可溶相溶液的 Ce/Ce* 大于 1.1 外, 其他酸溶样条件获得方解石酸可溶相溶液中 Al₂O₃ 与 Ce/Ce* 间存在明显相关性, 说明溶解少量的黏土对自生方解石矿物的 Ce/Ce* 有一定的影响。

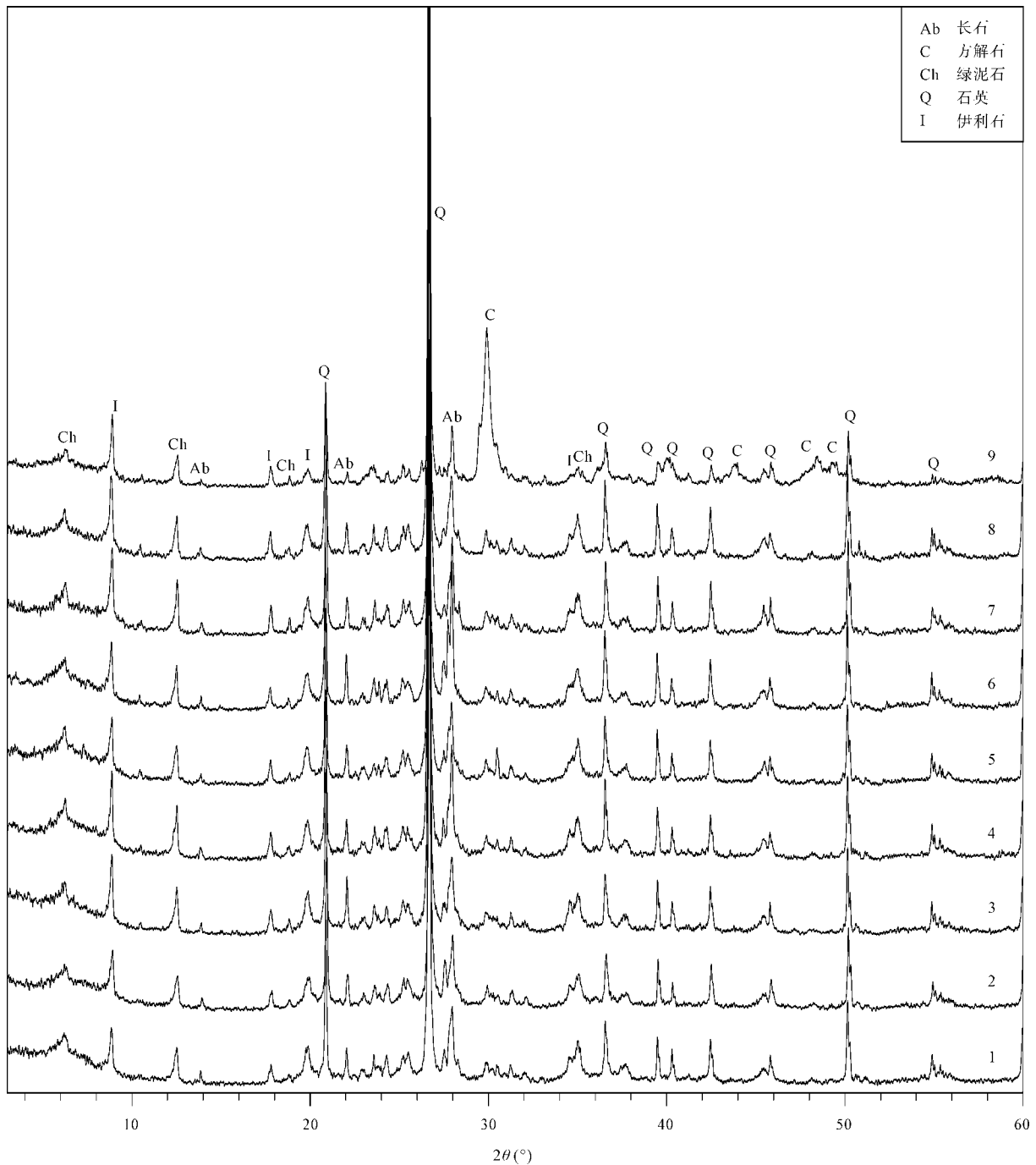


图1 全岩和第1组酸溶解实验不溶残渣的X射线衍射图谱

Fig.1 XRD of the marls and its acid insoluble residues

图中右侧数字1~8对应于表1中的样品实验编号。9为全岩,其中存在明显的方解石峰。1~8为酸溶残渣样品,均不存在方解石峰。

2.4 酸溶样自生方解石矿物的稀土元素分析方法

2.4.1 醋酸溶样

图5a为5%醋酸在不同的反应时间获得的 Ce/Ce^* 比值。第1组样品为1g左右(表1),醋酸溶样反应时间6h和24h获得的 Ce/Ce^* 比值分别为0.80和0.81,结果基本相同;第2组样品为1.5g左右(表1),醋酸溶样反应时间为1h、3h、6h和24h,

获得的 Ce/Ce^* 比值为0.80~0.81,与第1组获得的结果基本一致;第3组样品为0.2g左右(表1),醋酸溶样反应时间为1h、3h、6h和24h,获得的 Ce/Ce^* 比值为0.86~0.88,比前两组值要高,但仍小于0.95,没有改变氧化的沉积环境属性。上述结果表明,5%的醋酸溶解样品不同的反应时间对获得的 Ce/Ce^* 影响不大,均可以用于沉积环境的氧化还原条件的判别。

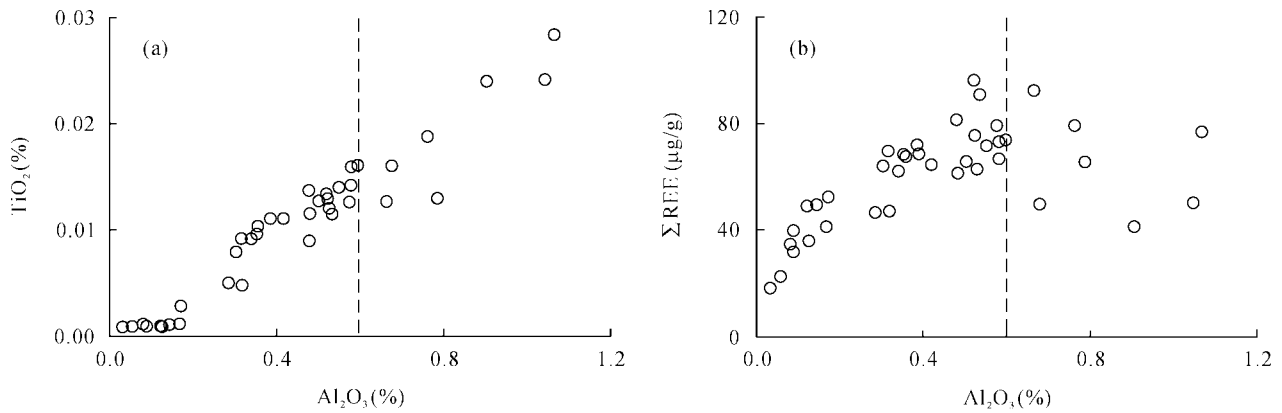


图 2 酸溶样品可溶相溶液中的 Al₂O₃ 与 TiO₂ (a)和稀土元素总量(b)相关图

Fig.2 Relationship between Al₂O₃, TiO₂ and REEs in solution

表 2 溶解的黏土矿物对方解石矿物稀土元素特征参数的影响

Table 2 Effects of clays on REE contents in solution

项目	时间 (h)	编号	Al ₂ O ₃ (%)	Ba (μg/g)	ΣREE (μg/g)	Ce/Ce*	Eu/Eu*	La _N /Yb _N	Gd/Gd*
全岩			9.63	281.6	126.1	0.97	1.07	1.00	1.19
第 1 组实验									
5%醋酸	6	1	0.03	13.3	18.4	0.80	2.48	0.88	1.13
5%醋酸	24	2	0.06	16.1	22.3	0.81	2.26	0.86	1.13
5%盐酸	3	3	0.29	26.8	46.4	0.90	1.52	0.84	1.14
5%盐酸	6	4	0.32	26.0	47.3	0.90	1.50	0.81	1.13
2%硝酸	1	5	0.48	33.7	61.4	1.13	1.41	0.78	1.13
2%硝酸	3	6	0.79	35.7	65.8	1.11	1.35	0.80	1.13
5%硝酸	1	7	0.68	31.7	49.9	0.95	1.51	0.85	1.12
5%硝酸	3	8	1.05	32.9	50.2	0.95	1.52	0.85	1.11
第 2 组实验									
5%醋酸	1	9	0.08	24.2	34.8	0.80	1.75	0.85	1.19
5%醋酸	3	10	0.09	25.0	39.9	0.80	1.62	0.84	1.20
5%醋酸	6	11	0.09	22.7	32.2	0.81	1.81	0.83	1.21
5%醋酸	24	12	0.13	26.4	36.2	0.81	1.71	0.82	1.20
5%盐酸	0.5	13	0.32	38.9	69.9	0.89	1.22	0.88	1.19
5%盐酸	1	14	0.30	34.0	64.6	0.89	1.27	0.87	1.19
5%盐酸	3	15	0.54	55.5	91.2	0.91	1.08	0.89	1.19
5%盐酸	6	16	0.67	45.3	92.6	0.91	1.07	0.91	1.19
2%硝酸	0.5	17	0.50	46.5	65.8	0.92	1.26	0.87	1.19
2%硝酸	1	18	0.58	45.8	66.8	0.92	1.26	0.87	1.20
2%硝酸	2	19	1.07	49.3	77.0	0.97	1.20	0.89	1.19
2%硝酸	3	20	0.90	40.1	41.3	0.97	1.64	0.90	1.18
5%硝酸	0.5	21	0.36	46.7	68.1	0.91	1.25	0.88	1.19
5%硝酸	1	22	0.35	42.3	69.1	0.91	1.24	0.90	1.20
5%硝酸	2	23	0.52	49.8	75.9	0.91	1.18	0.92	1.21
5%硝酸	3	24	0.58	46.9	79.5	0.92	1.17	0.93	1.20
第 3 组实验									
5%醋酸	1	25	0.17	33.0	52.7	0.86	1.42	0.84	1.19
5%醋酸	3	26	0.12	27.0	49.3	0.87	1.47	0.82	1.19
5%醋酸	6	27	0.14	28.2	49.4	0.87	1.48	0.82	1.18

(续表 2)

项目	时间 (h)	编号	Al ₂ O ₃ (%)	Ba (μg/g)	∑REE (μg/g)	Ce/Ce*	Eu/Eu*	La _N /Yb _N	Gd/Gd*
全岩			9.63	281.6	126.1	0.97	1.07	1.00	1.19
第 3 组实验									
5%醋酸	24	28	0.17	27.5	41.5	0.88	1.61	0.81	1.19
5%盐酸	0.5	29	0.39	37.1	69.0	0.89	1.23	0.91	1.19
5%盐酸	1	30	0.52	49.7	96.7	0.91	1.05	0.91	1.18
5%盐酸	3	31	0.55	39.0	72.2	0.91	1.22	0.94	1.19
5%盐酸	6	32	0.76	43.1	79.5	0.91	1.16	0.95	1.19
2%硝酸	0.5	33	0.34	36.2	62.1	0.89	1.30	0.90	1.19
2%硝酸	1	34	0.42	40.2	65.0	0.90	1.27	0.91	1.19
2%硝酸	2	35	0.48	39.1	61.5	0.90	1.30	0.91	1.20
2%硝酸	3	36	0.53	40.6	63.1	0.90	1.30	0.91	1.20
5%硝酸	0.5	37	0.38	37.4	72.5	0.91	1.21	0.91	1.19
5%硝酸	1	38	0.48	42.5	81.8	0.91	1.14	0.93	1.20
5%硝酸	2	39	0.58	41.7	73.5	0.91	1.21	0.93	1.20
5%硝酸	3	40	0.60	38.9	74.1	0.92	1.21	0.95	1.20

注: $Ce/Ce^* = 3Ce_N/(2La_N + Nd_N)$; $Eu/Eu^* = [Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)]^{0.5}$; $Gd/Gd^* = 2Gd/(Eu + Tb)$ 。下标 N 为澳大利亚后太古宙页岩(PAAS)标准化值^[15]。

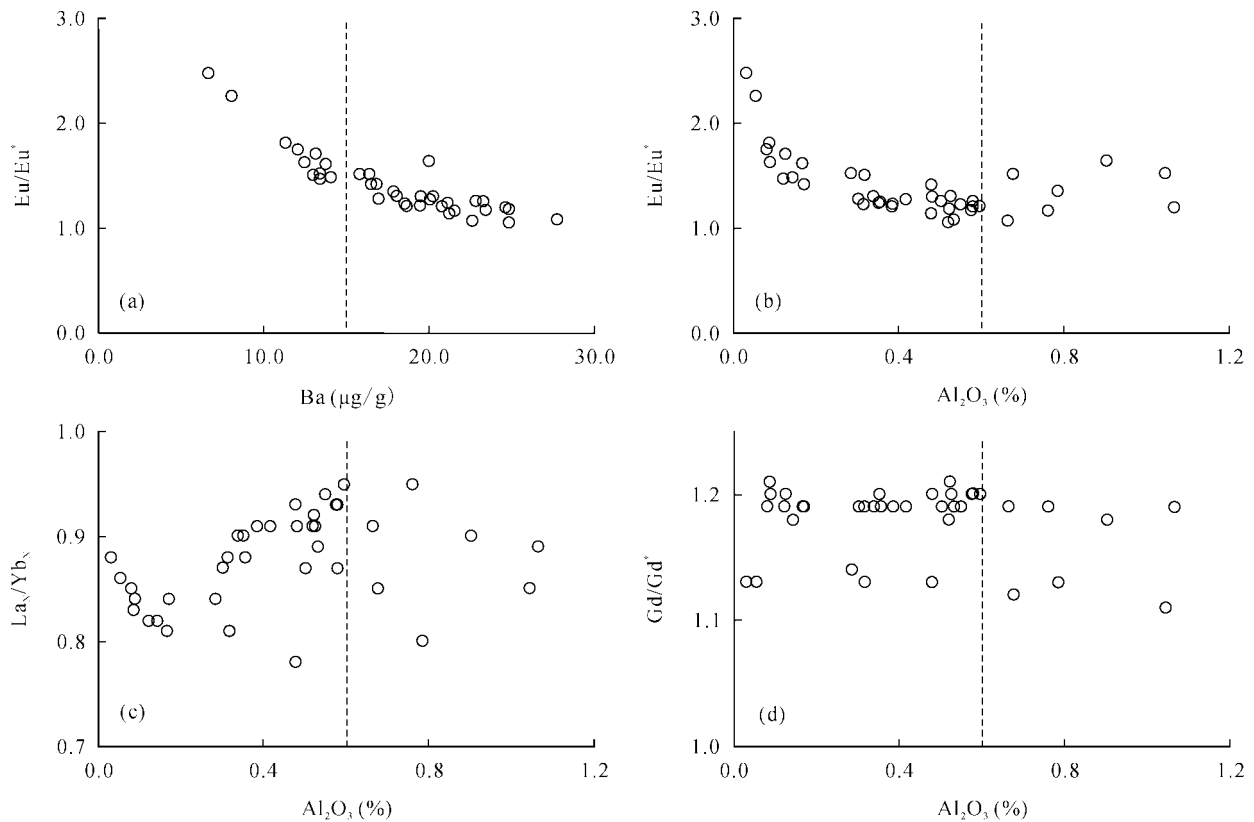


图 3 Eu/Eu^* 与 Ba 和 Al_2O_3 及 La_N/Yb_N 和 Gd/Gd^* 与 Al_2O_3 相关性分析

Fig.3 Relationship between Al_2O_3 , Ba and REEs in solution

2.4.2 盐酸溶样

图 5b 为 5% 盐酸在不同的反应时间获得的 Ce/Ce^* 比值。3 组实验不同的盐酸反应时间获得的 Ce/Ce^* 比值在 0.89~0.91 之间。上述结果显示了 5%

的盐酸溶解的反应时间和不同的样品质量对获得的 Ce/Ce^* 比值影响不大, 但 Ce/Ce^* 比值比醋酸获得的值高, 仍然小于 0.95, 没有改变氧化的沉积环境属性。

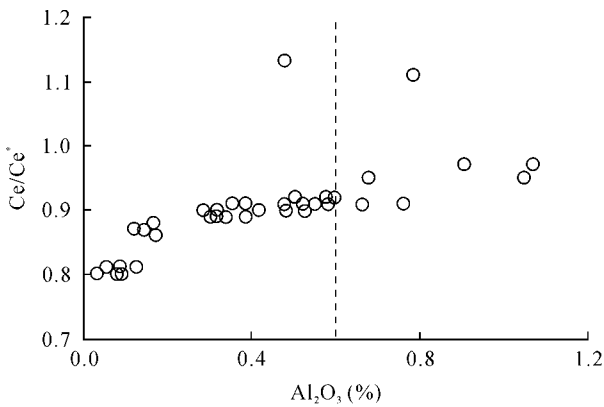


图 4 泥灰岩中自生方解石酸可溶相溶液的 Ce/Ce* 与 Al₂O₃ 间的相关性

Fig.4 Relationship between Ce/Ce* and Al₂O₃ in solution

2.4.3 硝酸溶样

图 5c 和 5d 分别为 2% 和 5% 硝酸在不同的反应时间获得的 Ce/Ce* 比值。第 1 组 1 g 左右样品 2% 和 5% 硝酸溶样 1 h 和 3 h 获得的 Ce/Ce* 比值为 0.95~1.1, 大于醋酸和盐酸溶样获得的值。同时 Ce/Ce* > 0.95 属于还原环境, 改变了沉积环境的属性。显然该溶样方法不适用于泥灰岩中自生方解石矿物的稀土元素分析。

第 2 组 1.5 g 左右的样品 2% 和 5% 硝酸溶样反应

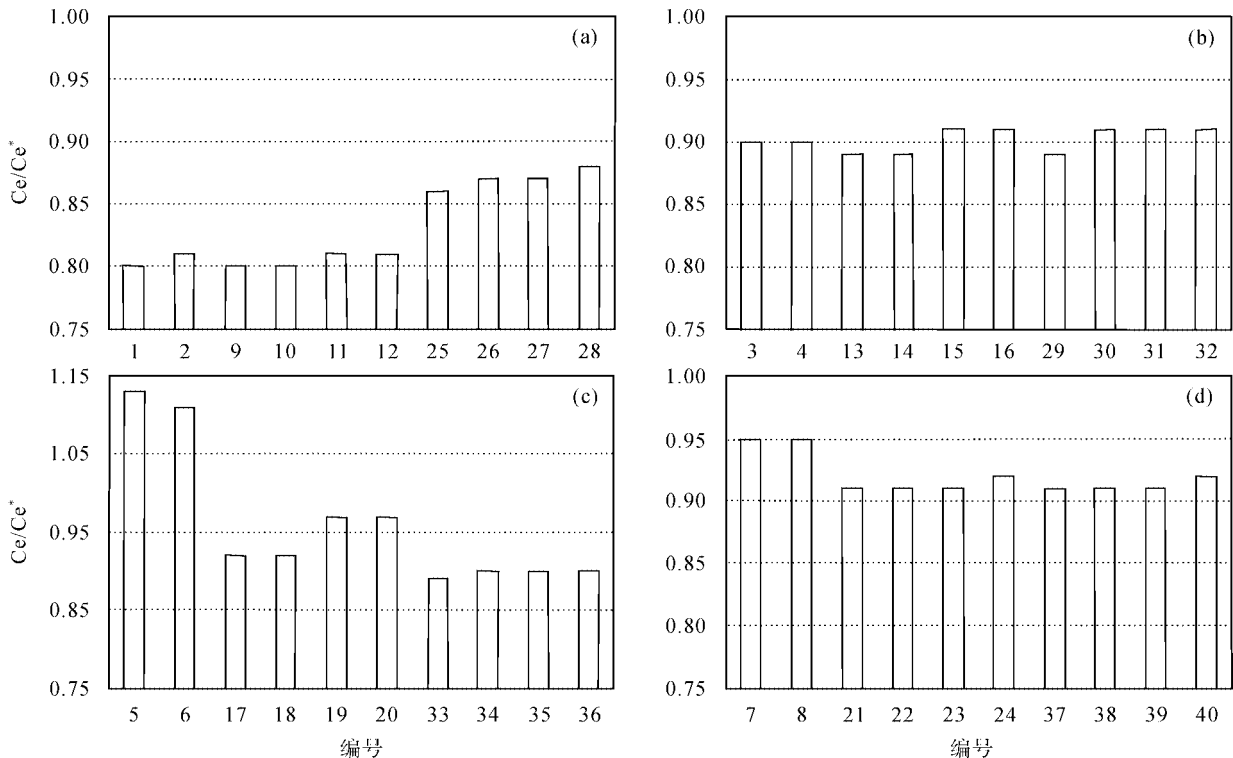


图 5 不同酸溶条件对 Ce/Ce* 比值的影响

Fig.5 Effects of Ce/Ce* on different acid solutions

(a)和(b)分别为 5% 醋酸和 5% 盐酸溶样; (c)和(d)分别为 2% 和 5% 硝酸溶样

时间为 0.5 h、1 h、2 h 和 3 h, 除 2% 硝酸 2 h 和 3 h 获得的 Ce/Ce* 比值为 0.97 外, 其他为 0.91~0.92, 与盐酸溶样的结果相似。

第 3 组 0.2 g 左右的样品 2% 和 5% 硝酸溶样反应时间为 0.5 h、1 h、2 h 和 3 h, 获得的 Ce/Ce* 比值在 0.89~0.92 之间, 与盐酸溶样的结果相似。

2.4.4 溶样方法

对于泥灰岩中自生方解石的稀土元素分析理想的条件是 0.5~1.0 g 样品, 用 5% 的醋酸, 反应 1 h, 对示踪沉积环境的 Ce/Ce* 比值影响不大。

对于硝酸则应该用低于 2% 的浓度, 反应时间小于 0.5 h, 0.2 g 样品, 获得的 Ce/Ce* 比值仍可用于示踪沉积环境的氧化还原条件。对于 5% 的盐酸在反应时间小于 0.5 h, 0.2~1.0 g 样品, 获得的 Ce/Ce* 比值也可用于示踪沉积环境的氧化还原条件。但这两种硝酸和盐酸溶解样品的方法获得的 Ce/Ce* 比值将比醋酸溶样的值高 0.1 左右。

3 结 论

在 0.5~24 h 的不同反应时间中, 对同一泥灰岩样品用 5% 醋酸、5% 盐酸、2% 和 5% 硝酸进行溶解,

酸不溶残渣 XRD 分析显示, 均不存在方解石, 表明这些酸溶解条件下均可完全溶解泥灰岩中的自生方解石矿物。对自生方解石酸可溶相溶液的 ICP-AES 测定表明, 溶液中存在小于 1.1% 的 Al_2O_3 , 表明少量的黏土发生了溶解。少量溶解的黏土对自生方解石的稀土总量有影响, 但对 Eu/Eu^* 、 La_N/Yb_N 和 Gd/Gd^* 没有实质影响, 但对 Ce/Ce^* 有一定的影响, 进而影响示踪沉积环境氧化还原条件的准确性。对于泥灰岩中自生方解石的稀土元素分析的理想条件是 0.5~1.0 g 样品, 用 5% 的醋酸, 反应 1 h, 对示踪沉积环境的 Ce/Ce^* 比值影响不大。

论文中的 XRD 图谱分析由中国科学院广州地球化学研究所王辅亚研究员帮助完成; 样品的化学前处理和 ICP-MS 分析在孙亚莉研究员指导下完成; ICP-AES 分析在刘颖高级工程师指导下完成, 在此一并致以衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] Barrat J A, Boulegue J, Tiercelin J J, Lesourd M. Strontium isotopes and rare-earth element geochemistry of hydrothermal carbonate deposits from Lake Tanganyika, East Africa [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(2): 287-298.
- [2] Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, Cathles L M III. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea [J]. *Mar Petrol Geol*, 2005, 22(5): 613-621.
- [3] 冯东, 陈多福. 黑海西北部冷泉碳酸盐岩的沉积岩石学特征及氧化还原条件的稀土元素地球化学示踪[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 390-396.
Feng Dong, Chen Duo-fu. Biogenic fabrics and rare earth elements as geochemical tracers for redox condition of seep carbonates from northwestern Black Sea [J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 390-396 (in Chinese with English abstract).
- [4] Ge L, Jiang S Y, Swennen R, Yang T, Yang J H, Wu N Y, Liu J, Chen D H. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry [J]. *Mar Geol*, 2010, 277(1-4): 21-30.
- [5] Himmler T, Bach W, Bohrmann G, Peckmann J. Rare earth elements in authigenic methane-seep carbonates as tracers for fluid composition during early diagenesis [J]. *Chem Geol*, 2010, 277(1/2): 126-136.
- [6] Scherer M, Seitz H. Rare-earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their redistribution during diagenesis [J]. *Chem Geol*, 1980, 28(1-4): 279-289.
- [7] Shaw H F, Wasserburg G J. Sm-Nd in marine carbonates and phosphates—Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49(2): 503-518.
- [8] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(9): 1557-1565.
- [9] Shields G, Webb G. Has the REE composition of seawater changed over geological time [J]. *Chem Geol*, 2004, 204(1/2): 103-107.
- [10] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 535p.
Wang Zhong-gang, Yu Xue-yuan, Zhao Zhen-hua. *Geochemistry of Rare Earth Elements* [M]. Beijing: Science Press, 1987: 535p (in Chinese).
- [11] Ellingboe J, Wilson J. A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals [J]. *J Sediment Petrol*, 1964, 34(2): 412-418.
- [12] Rongemaille E, Bayon G, Pierre C, Bollinger C, Chu N C, Fouquet Y, Riboulot V, Voisset M. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta [J]. *Chem Geol*, 2011, 286(3/4): 196-206.
- [13] Zhao Yanyan, Zheng Yongfei, Chen Fukun. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China [J]. *Chem Geol*, 2009, 265(3/4): 345-362.
- [14] 黄晶, 储雪蕾, 常华进, 冯连君. 三峡地区埃迪卡拉系陡山沱组帽碳酸盐岩的微量元素和稀土元素研究[J]. *科学通报*, 2009, 54(22): 3498-3506.
Huang Jing, Chu Xuelei, Chang Huajin, Feng Lianjun. Trace element and rare earth element of cap carbonate in Ediacaran Doushantuo Formation in Yangtze Gorges [J]. *Chin Sci Bull*, 2009, 54(18): 3295-3302.
- [15] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Rev Mineral*, 1989, 21(1): 169-200.
- [16] Chen L, Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Zong K Q, Chen H H. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100% [J]. *Chem Geol*, 2011, 284(3/4): 283-295.
- [17] Taylor J C. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile [J]. *Powd Diffract*, 1991, 6(1): 2-9.
- [18] Qi Liang, Zhou Mei-fu, Malpas J, Sun Min. Determination of rare earth elements and Y in ultramafic rocks by ICP-MS after preconcentration using $Fe(OH)_3$ and $Mg(OH)_2$ coprecipitation [J]. *Geostand Geoanal Res*, 2005, 29(1): 131-141.
- [19] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites [J]. *Chem Geol*, 2001, 175(1/2): 29-48.