

王意茹, 武晓郊, 何静, 等. 碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征及其获取方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 935-946.
WANG Yiru, WU Xiaotian, HE Jing, et al. A Review of Research Progress on Fractionation Characteristics and Acquisition Methods of Rare Earth Elements in Carbonate Minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 935-946.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202204180081】

碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征及其获取方法研究进展

王意茹, 武晓郊, 何静, 李崇瑛*
(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要: 古地表水中自生沉积的碳酸盐矿物能够较完整地保留沉积时水体稀土元素的分馏特征, 这些特征主要受水体环境条件的影响, 因此可以作为沉积水体古环境信息的良好指标。本文根据前人研究, 综述了古地表水 pH、盐度、溶氧量和热液输入等环境因素对稀土元素分馏特征的影响, 总结了碳酸盐矿物稀土元素分馏特征示踪沉积水体古环境信息和主要获取碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征信息的方法。目前, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)和酸溶-电感耦合等离子体质谱法是主要的获取碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征的分析方法。单纯只含碳酸盐矿物的样品较少见, 出露地表的通常是碳酸盐岩, 其在形成过程中会不可避免地混入陆源矿物(如黏土、石英、长石等)和自生沉积的非碳酸盐矿物, 这些矿物带入的稀土元素会扰乱碳酸盐矿物中原始稀土元素分馏特征, 而这两种方法均未能找到有效地避免这些非碳酸盐矿物干扰的途径。因此, 未来稀土元素分馏特征示踪古环境信息的研究首先应该探究能准确获取碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素分馏特征的方法。

关键词: 碳酸盐矿物; 稀土元素; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法; 分馏特征

要点:

- (1) 古地表水 pH、盐度、溶氧量和热液输入影响水体稀土元素分馏特征。
- (2) 碳酸盐矿物稀土元素分馏特征可示踪其沉积水体的古环境信息。
- (3) 碳酸盐岩中非碳酸盐矿物会干扰碳酸盐矿物稀土元素的测定。
- (4) 尚缺乏一种能准确测定碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素的方法。

中图分类号: O614. 33; O657. 63 **文献标识码:** A

稀土元素因各元素结构间的微小差异在水体不同 pH、盐度、溶氧量、热液输入环境条件下会产生不同的分馏特征^[1-5]; 并且 Taylor^[6]和 Taylor 等^[7]的研究表明沉积碳酸盐矿物可以保存其沉积水体的稀土元素分馏特征; 同时高价稀土元素离子与 Ca²⁺半径相近, 能够取代碳酸盐矿物晶格中的 Ca²⁺, 以类质同象的形式赋存于碳酸盐矿物中, 保存于碳酸盐矿物中的稀土元素分馏特征具有较高的稳定性, 不易受后期搬运、剥蚀等地质作用的影响^[8]。因此, 沉积碳酸盐岩的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征可以用

来示踪沉积水体古环境信息。目前这方面的研究已经取得可喜进展^[9-10], 但准确地获取碳酸盐岩的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征受到挑战。

在地表水中稀土元素分馏特征形成机理的研究方面, Liu 等^[11]、Sholkovitz 等^[12]、Morton 等^[13]和 Zhang 等^[14]较深入地研究了地表水的 pH、盐度、溶氧量和热液输入对水体中稀土元素分馏特征的影响, 但目前对多因素协同作用的研究较少。而在稀土元素分馏特征示踪古环境信息的方法研究方面已取得一些新的进展。例如, Zhou 等^[15]研究了塔里

收稿日期: 2022-04-18; 修回日期: 2022-05-30; 接受日期: 2022-07-29

基金项目: 国家自然科学基金项目“碳酸盐岩中碳酸盐矿物的稀土元素分析方法研究”(41573014)

第一作者: 王意茹, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源化学与地球化学。E-mail: wangyiru@stu. cdut. edu. cn。

通信作者: 李崇瑛, 硕士, 教授, 研究方向为分析化学、矿产资源化学与地球化学。E-mail: lichy@cdut. edu. cn。

木盆地古城地区下古生代碳酸盐岩的沉积古环境,发现碳酸盐矿物中稀土元素具有明显的Ce负异常,得出了此碳酸盐岩是在氧化环境中沉积的结论;刘阳等^[16]研究了陕南西乡微生物群郭家坝组和灯影组碳酸盐岩的沉积古环境,发现碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征呈现出弱的轻稀土元素亏损和Ce的轻微负异常,表明郭家坝组和灯影组的碳酸盐岩均为海相沉积岩。在碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素分馏特征的获取方法研究方面,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)^[17-19]和酸溶-电感耦合等离子体质谱法^[20-21]是目前获取碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征的主要方法,但针对碳酸盐岩样品,这两种方法均尚未能够准确地获取样品的碳酸盐矿物稀土元素分馏特征。LA-ICP-MS法存在样品基体效应和样品中非碳酸盐矿物组分进入取样区带来的干扰。酸溶-电感耦合等离子体质谱法中溶解碳酸盐岩样品时,酸的种类和酸溶程序在不断地开展探究,从开始的强酸硝酸^[22]到使用弱酸乙酸溶样^[20],溶样程序也从简单酸溶^[20]到分步浸出^[21]转变,都在探索避免非碳酸盐矿物组分中稀土元素干扰的方法,但目前还未建立有效的方法来实现碳酸盐岩的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征信息的准确获取。

本文总结了古地表水中稀土元素分馏特征影响因素的作用机理;综述了从古地表水沉积的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征示踪沉积水体古环境信息的方法;介绍了目前碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素分馏特征的获取方法及存在的问题;指明了未来研究重点是建立一种能有效地降低或消除非碳酸盐矿物组分对碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征干扰的分析方法。

1 古地表水中稀土元素分馏特征的形成机理

古地表水中稀土元素分馏特征的主要影响因素分为内因和外因。内因主要是古地表水物理化学性质对水体中稀土元素分馏特征的影响:pH主要影响水体中颗粒对轻稀土元素(LREE)、中稀土元素(MREE)、重稀土元素(HREE)和单个稀土元素(如Ho和Ce)的吸附作用,从而影响稀土元素的分馏特征;盐度主要影响稀土元素的溶解度和胶体的絮凝(胶体絮凝会对稀土元素产生清除);古地表水溶氧量主要影响变价元素Ce的存在形态,进而影响Ce的分馏特征。外因主要是热液输入。热液输入通过

改变古地表水的物理化学性质从而影响稀土元素分馏特征。但在实际水体环境中,通常是pH、盐度、溶氧量和热液输入的协同作用影响稀土元素的分馏特征。

1.1 古地表水物理化学性质的影响

1.1.1 pH

pH是影响地表水中稀土元素分馏特征的重要因素,主要表现为pH影响稀土元素在地表水中的存在形式和地表水中铁锰氧化物/氢氧化物对稀土元素的清除作用。

pH<6.0时,稀土元素不易发生水解,且在地表水中主要与Cl⁻、F⁻、SO₄²⁻等离子络合;pH为6.0~8.0时,稀土元素的存在形式为REE(CO₃)⁺;pH>8.0时,稀土元素的络离子形式为REE(CO₃)₂⁻^[23-24]。

地表水中铁锰氧化物因水体pH的改变,表面电荷发生变化,进而影响铁锰氧化物对稀土元素的吸附作用。随着地表水pH降低,黏土和铁锰氧化物表面质子作用增强,负电荷基团比例下降,吸附稀土元素的能力降低,对稀土元素的清除作用降低^[11],从而使水体中稀土元素总量更高。Liu等^[11]构建了关于氢氧化铁对稀土元素的吸附模型。结果显示,在pH为5.5~7.0条件下,氢氧化铁对稀土元素的吸附百分量由La到Lu递增,故吸附顺序为:HREE>MREE>LREE,且氢氧化铁对MREE和HREE的吸附始于一个更低的pH值。因此,在低pH地表水中,LREE相对于MREE和HREE富集。在高pH地表水中,HREE与CO₃²⁻以HREE(CO₃)₂的形式存在;LREE(CO₃)⁺的存在形式比LREE(CO₃)₂稳定,因此LREE以LREE(CO₃)⁺的形式存在。氢氧化铁表面带正电,根据静电引力作用,HREE(CO₃)₂即优先被吸附,HREE与氢氧化铁一同沉降,从地表水中清除。但氧化锰因质子作用其表面带负电荷,对LREE(CO₃)⁺的吸附优先于HREE(CO₃)₂,优先将LREE从水体中清除^[25-27]。因此,在高pH水体中,稀土元素的分馏情况要综合考虑铁锰氧化物/氢氧化物的清除作用。

此外,地表水的pH也会影响一些单个稀土元素(如Ho和Ce)的分馏特征。随着地表水pH增加,水体中黏土、铁锰氧化物/氢氧化物对Ho的清除作用增大,Y与Ho之间的分馏程度增大^[28]。并且在高pH条件下,水体中的Ce³⁺易被氧化成Ce⁴⁺,以CeO₂的形式附着在黏土和铁锰氧化物/氢氧化物表面,从水体中清除,造成Ce的负异常^[3,27]。

1.1.2 盐度

盐度对地表水中稀土元素分馏特征的影响主要表现为:影响稀土元素的溶解度和诱导胶体絮凝对稀土元素产生清除作用。在 0.00‰~6.56‰盐度区,地表水中的胶体颗粒发生絮凝,使得稀土元素与胶体颗粒共同沉降,从地表水中清除^[12,29],稀土元素总量相对较低。稀土元素与配体的络合作用由 La 到 Lu 逐渐增强,稀土元素与颗粒表面亲和力由 La 到 Lu 逐渐降低,地表水中的颗粒对稀土元素的清除作用强弱为:LREE>MREE>HREE,故在低盐度水体中一般呈现 HREE 相对富集^[30-31]。在 6.56‰~34.40‰盐度区,地表水中稀土元素溶解度由最小值增大到最大值,悬浮颗粒和沉积物中的稀土元素释放^[3,32],稀土元素总量增大。

1.1.3 溶氧量

地表水溶氧量主要是对稀土元素中变价元素 Ce 的分馏特征产生影响。在低温富氧地表水环境中,Ce³⁺被氧化为 Ce⁴⁺,以 CeO₂ 形式附着在铁锰氧化物/氢氧化物表面发生沉降,水体出现 Ce 的亏损^[33-34]。在弱氧环境或缺氧条件下,富含 Ce 的铁锰氧化物/氢氧化物发生还原溶解,Ce⁴⁺被还原为 Ce³⁺后释放到水体中,使得 Ce 在水体中富集,呈现出 Ce 无异常甚至是正异常现象^[35]。

另外,地表水溶氧量还会影响水体中铁锰氧化物的形成。铁锰氧化物吸附稀土元素沉降是地表水清除稀土元素的重要途径,其含量将影响稀土元素的分馏程度。如铁锰氧化物对 Ho 的清除作用是 Y 的两倍^[36],在缺氧环境中铁锰氧化物含量低,Y 与 Ho 的分馏程度小^[33]。

1.2 热液输入的影响

热液流体是地表水中稀土元素的一个重要输入源,并且热液输入会改变水体的 pH、盐度、温度等物理化学性质,进而影响稀土元素在水体中的分馏特征。热液流体分为高温热液流体和低温热液流体。

高温热液主要来自弧后扩张中心和洋中脊,热液温度高于 250℃,稀土元素主要特征表现为 Eu 的显著正异常^[37]。高温热液中 Eu³⁺被还原为 Eu²⁺,与 Cl⁻、F⁻ 形成络离子,其中与 Cl⁻ 形成的络离子具有相对更高的溶解度。因此,在高温热液流体和有高温热液流体输入的水体中通常会出现 Eu 的相对富集^[38]。此外,高温热液流体输入通常会导致水体 pH 降低和盐度增加,同时也伴随着稀土元素的大量输入^[24]。若水体中存在高温热液流体输入,其稀土元素分馏特征与热液流体性质、热液输入中心的距

离和输入水体性质密切相关^[14]。

对于低温热液流体,热液温度小于 200℃,无明显 Eu 异常,具有较高的 Sm/Yb 值,稀土元素与 SO₄²⁻ 络合或者以自由离子形式存在^[39-40]。低温热液流体的输入也会增加地表水的盐度,影响其输入水体中稀土元素的分馏特征。

1.3 多因素协同作用

在实际水体环境中,水体 pH、盐度、溶氧量和热液输入情况综合作用影响着稀土元素的分馏特征。在低 pH、高盐度条件下,稀土元素溶解度更高,水体中稀土元素浓度更大。若存在高温热液输入,将会使得水体盐度增大、温度升高,稀土元素的溶解度也会增大,最终导致水体中稀土元素总量更高^[4]。且在低 pH、高盐度水体中,铁锰氧化物/氢氧化物含量少,对单个稀土元素(Ce 和 Ho)的清除作用弱,水体中 Ce 异常不明显,Y/Ho 值相对较小^[28,32]。在低 pH、高盐度水体中,高价稀土元素离子主要与 SO₄²⁻ 络合以络离子的形式存在,MREE 与 SO₄²⁻ 形成的络离子稳定性大于 LREE 和 HREE;且在此条件下,水体中悬浮颗粒表面的 MREE 解吸,与 SO₄²⁻ 形成更稳定的络离子溶解在水体中,水体呈现出 MREE 相对富集^[41]。在高 pH、富氧水体中,pH 越高,氧化还原电位越低,Ce 越易被氧化,铁锰氧化物/氢氧化物对 Ce 和 Ho 的清除作用更大,水体中稀土元素分馏特征一般为 Ce 的显著负异常、更高的 Y/Ho 值^[11,35]。

目前关于多因素协同作用影响水体中稀土元素分馏特征的研究较少,缺乏能够准确地反映水体 pH、盐度、溶氧量和热液输入协同作用对稀土元素分馏特征影响的数学模型。多因素协同作用影响水体中稀土元素分馏特征的机理还有待进一步研究。

2 碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征示踪古环境信息的方法

古地表水稀土元素的分馏特征能被完整地保存在水体中自生沉积的碳酸盐矿物中,并且不受后期地质作用的影响。因此,利用碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征可以示踪沉积水体的物源、氧化还原性、热液输入情况等古环境信息。为更直观地反映稀土元素间的分馏情况,通常采用一个标准物进行标准化来消除元素的奇偶效应。在碳酸盐岩稀土元素地球化学的研究中常用的标准有后太古代澳大利亚页岩(PAAS)^[23,42]、北美页岩(NASC)^[16,43]和大陆上地壳(UCC)^[44-45]。在沉积古环境研究中,稀土元素配分模式图、特征异常值指数是常见的表示稀土元素分馏特征的方法^[46]。

2.1 稀土元素配分模式图

以标准化后各稀土元素含量的对数值为纵坐标,原子序数为横坐标作图,得出稀土元素配分模式图^[47]。不同地表水稀土元素配分模式图有明显差别,如图1所示。根据湖水、河水、海水的稀土元素配分模式图中稀土元素富集和亏损等特征,可以判断碳酸盐矿物的沉积流体物源信息。

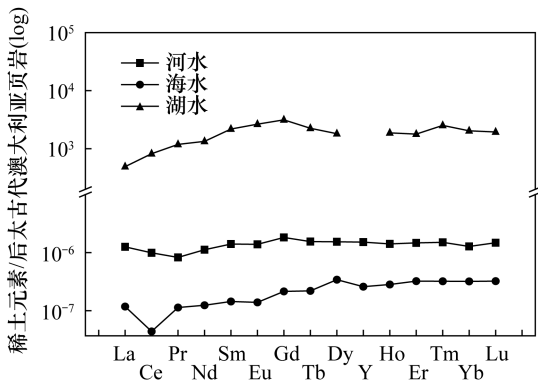


图1 常见地表水稀土元素配分模式图(据赵彦彦等^[39]和Fee等^[48]修改)

Fig. 1 REY patterns of various surface waters (Modified after Zhao, et al^[39] and Fee, et al^[48])

2.2 稀土元素特征异常值指数

稀土元素特征异常值指数也可以示踪古环境信息^[49]。常见的稀土元素特征异常值指数有:Ce异常、Eu异常、Y/Ho值、La异常。

Ce作为氧化还原敏感元素,在富氧地表水中,以CeO₂的形式从地表水中被除去,并且相对于其他稀土元素,Ce在地表水中的滞留时间更短(仅50年,其余稀土元素则能保留200~400年),地表水中沉积的碳酸盐矿物中Ce表现出负异常(Ce/Ce* < 1);在缺氧或弱氧地表水环境中,富集Ce的铁锰氧化物/氢氧化物颗粒发生还原溶解,促进Ce⁴⁺还原为Ce³⁺释放到地表水中,使得Ce在地表水中富集,呈现出Ce的正异常现象(Ce/Ce* > 1)^[50-52]。因此,

根据Ce异常值可以示踪沉积水体的氧化还原性。

Eu虽属于变价元素,具有Eu²⁺、Eu³⁺两个价态,但只有当温度高于250℃时,Eu³⁺才能被还原为Eu²⁺^[53]。若存在高温热液输入,温度高于250℃,Eu³⁺被还原为Eu²⁺,离子半径增大,地表水中发生沉积作用形成碳酸盐矿物时,Eu²⁺更易代替Ca²⁺进入碳酸盐矿物晶格中,在沉积的碳酸盐矿物中表现出Eu的正异常现象(Eu/Eu* > 1)^[15,54]。因此,当碳酸盐岩的碳酸盐矿物稀土元素分馏特征出现Eu的正异常时,通常代表其沉积流体有高温热液输入。

Y³⁺和Ho³⁺两个元素的化学性质、电价和离子半径相近,二者在自然水体中具有相似的地球化学行为,但二者与铁锰氧化物/氢氧化物的络合行为具有明显差异,在实际水体环境中,铁锰氧化物/氢氧化物对二者的清除能力不同,根据Y/Ho值可以进行物源判断^[55-57]。此外,由于La³⁺与其他轻稀土元素离子相比具有更高的稳定性(La³⁺的4f轨道上没有电子),轻稀土元素被清除时,La相对富集表现出正异常^[58]。且淡水La异常值相比海水La异常值更小,故也可以根据La异常值进行物源示踪^[59]。

碳酸盐岩沉积流体物源可能为:海水、河水、湖水等,不同地表水中稀土元素具有不同的分馏特征。表1列举了常见地表水的稀土元素分馏特征。

沉积水体环境条件不同时,碳酸盐岩的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征不同,但因在实际情况下碳酸盐岩的沉积流体来源可能并不单一^[63],不同地区地表水物理化学性质也会有差异,因此在进行实际样品分析时要综合考虑多种因素。

3 碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征的获取方法

3.1 干扰及判断方法

在碳酸盐岩形成过程中,会不可避免地混入一些陆源矿物和自生沉积的非碳酸盐矿物,而这些矿物中稀土元素可能会在后续分析测试时被释放出

表1 各类地表水稀土元素分馏特征

Table 1 Fractionation characteristics of rare earth elements in various surface waters

地表水	稀土元素分馏特征			参考文献	
	稀土元素配分模式	La异常值	Ce异常值		Y/Ho
海水	HREE相对富集	>3	负异常	44~74	Liang等 ^[36] , Rieger等 ^[55] , 施泽进等 ^[60]
河水	平坦型	<2	轻微负异常	25~28	Zhao等 ^[46] , Kamber等 ^[61] , Goldstein等 ^[62]
湖水	MREE相对富集或平坦型	—	无明显异常现象	—	赵彦彦等 ^[39] , Johannesson等 ^[41] , Fee等 ^[48]

注:因湖泊存在淡水湖和盐湖,稀土元素分馏特征较复杂,La异常值与Y/Ho值变化较大。

来,对碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征产生干扰。

3.1.1 陆源矿物

常见的陆源矿物有黏土、石英、长石等,这些矿物中稀土元素无明显分馏,稀土元素配分模式图呈平坦型^[64-65]。在获取碳酸盐矿物稀土元素分馏特征信息时,陆源矿物的混入会使原始稀土元素分馏特征丢失^[66-67]。特别是黏土矿物,其矿物中稀土元素含量(200.0~300.0 $\mu\text{g/g}$)^[68]远高于碳酸盐矿物中稀土元素含量(0.1~50.0 $\mu\text{g/g}$)^[69-70],就算只有1%~2%的稀土元素来源为黏土矿物,海相沉积的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征都将被改变^[71]。

根据稀土元素总量、特征异常值与不同矿物典型元素含量之间的相关性,可判断碳酸盐矿物稀土元素所受干扰的情况。黏土为铝硅酸盐矿物,长石和石英类矿物中通常含有钍(Th)元素,故可选择Al元素含量作为黏土含量指标,Th元素含量作为石英、长石类矿物的含量指标。若Al或Th含量与稀土元素总量、Ce异常值、Y/Ho值呈正相关,则表示存在陆源矿物的干扰^[72-74]。

3.1.2 自生沉积的非碳酸盐矿物

碳酸盐岩中对碳酸盐矿物稀土元素分馏特征产生干扰的自生沉积非碳酸盐矿物主要为铁锰氧化物和磷酸盐。这些矿物中的稀土元素与碳酸盐矿物中的稀土元素具有不同的分馏特征。铁锰氧化物表面通常附着 CeO_2 ,呈现Ce的相对富集^[28];并且,因表面质子作用铁锰氧化物会优先吸附LREE,呈现出LREE的相对富集^[75]。而磷酸盐中通常出现MREE或HREE的相对富集^[76-78]。因此这些矿物中稀土元素也会扰乱碳酸盐矿物中稀土元素的分馏特征。

存在铁锰氧化物中稀土元素干扰的指标为:Ce的明显正异常^[79];稀土元素总量与Fe或Mn元素含量呈正相关^[46,80]。碳酸盐矿物中P的含量低,可用P含量直接代表磷酸盐的溶出量,若P含量与稀土元素总量呈正相关,则代表存在磷酸盐中稀土元素的干扰^[81]。

3.2 碳酸盐矿物中稀土元素测试方法

目前测定碳酸盐矿物中稀土元素的方法主要为:LA-ICP-MS法和酸溶-电感耦合等离子体质谱法。LA-ICP-MS法具有样品制备时间短、空间分辨率高、处理速度快等优点。酸溶-电感耦合等离子体质谱法主要优点为样品前处理方法的可变性,可以根据实际样品定制前处理方法。但针对碳酸盐岩样品,LA-ICP-MS法存在样品基体效应,并且由于碳酸盐矿物中的稀土元素含量低,取样光斑面积大,

光斑范围内会存在干扰测定的非碳酸盐矿物;酸溶-电感耦合等离子体质谱法则还未找到能够有效地避免非碳酸盐矿物中稀土元素溶出的酸溶方法。因此,这两种方法目前均不能准确地获取碳酸盐岩的碳酸盐矿物中稀土元素分馏特征信息。

3.2.1 LA-ICP-MS法

研究者们利用LA-ICP-MS法对碳酸盐岩中碳酸盐矿物的主量和微量元素进行了测定,取得了一些研究成果。贾文博等^[17]利用LA-ICP-MS和电子探针进行了湖相碳酸盐岩样品中主量、微量元素含量分析,提出:微区测试需关注其适用范围,光斑直径是否对泥晶、亮晶部分的测试结果产生影响需进行后续判断。吴石头等^[18]研究了LA-ICP-MS结合超高压粉末压片技术定量分析了碳酸盐岩中的Mg、Ca、Sr、Ba和LREE。超高压粉末压片通过改善粉末的胶结性能,进而改善了激光剥蚀性能。但在使用LA-ICP-MS测定碳酸盐矿物中稀土元素时,因稀土元素含量低,要求光斑光束大,而碳酸盐岩中通常含有微小的黏土矿物等非碳酸盐矿物,这些矿物会进入取样区,对分析测试结果产生干扰。并且,基体效应也会影响分析结果的准确性。采用LA-ICP-MS法要实现碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素含量的准确测定,有两个研究重点:一是提高仪器灵敏度、降低检测限,缩小取样光斑避免非碳酸盐矿物进入取样区;二是消除样品基体效应。

3.2.2 酸溶-电感耦合等离子体质谱法

目前,在酸溶-电感耦合等离子体质谱法方面的研究中,不同研究者所使用的酸种类和酸溶程序存在差异。Zhang等^[21]使用5%和10%体积分数的乙酸溶液溶解0.6g碳酸盐岩样品,使用稀乙酸溶解10%碳酸盐矿物,超声间歇处理,反应24h,离心取上清液。未溶解部分用超纯水清洗3次后再次溶解,重复9次,得到10管上清液。最后残渣部分用过量乙酸溶解得到第11管溶液。各上清液进行元素测定,然后根据每管溶液中各元素含量之间关系确定未被非碳酸盐矿物组分干扰的部分。最后得出结论:推荐使用5%的乙酸溶液可溶解总碳酸盐量的30%~40%。

Tostevin等^[82]系统地对比了不同酸种类和酸强度获取195个不同纯度碳酸盐岩样品中碳酸盐矿物稀土元素的结果,建议用作测定碳酸盐矿物中稀土元素含量的碳酸盐岩,其 CaCO_3 含量应大于85%。并针对此类样品提出三步顺序浸出法:第一步用2%的硝酸浸出0%~20%的样品,此次滤液包含吸

附离子和黏土矿物上易交换离子,去除上清液;第二步继续用2%硝酸溶解20%~60%的样品,该部分溶解液受非碳酸盐矿物的影响最小;第三步用过量硝酸溶解剩余样品。陈琳莹等^[20]利用不同浓度的乙酸、硝酸、盐酸溶解泥灰岩样品,结果表明所有酸溶实验均存在少量黏土矿物的溶解,稀土元素分馏特征被改变。

针对碳酸盐岩样品,目前的酸溶浸取程序均不能有效地避免样品中非碳酸盐矿物组分的溶出。今后可以从矿物溶解热力学和动力学的角度出发,利用不同矿物溶解度和溶出速度的差异,探究放大这些差异的方法从而消除矿物之间的相互干扰。

4 结论及展望

古地表水中自生沉积的碳酸盐矿物能够较完整地保存水体稀土元素的分馏特征,这些特征受水体环境条件的影响,可利用这些特征示踪沉积水体的古环境信息。目前针对古地表水pH、盐度、溶氧量和热液输入等因素的单因素作用机理研究已经比较清楚,但尚缺乏一个数学模型来准确描述多因素协同作用。

碳酸盐矿物稀土元素分馏特征可示踪沉积水体物源、氧化还原性和热液输入等古环境信息,常见的碳酸盐岩在形成过程中会不可避免地混入陆源矿物和一些自生沉积的非碳酸盐矿物,这些矿物中的稀土元素会对碳酸盐矿物稀土元素分馏特征产生干扰。LA-ICP-MS法和酸溶-电感耦合等离子体质谱法是主要的获取碳酸盐矿物稀土元素分馏特征的分析方法,这两种方法目前均不能有效地避免碳酸盐岩中非碳酸盐矿物组分的干扰。因此,碳酸盐岩的碳酸盐矿物稀土元素分馏特征示踪古环境信息的应用受到限制。综上所述,未来研究可能会在以下两个方面展开:

(1)探究避免非碳酸盐矿物组分干扰的分析测试方法,使出露地表的常见碳酸盐岩样品也能应用于沉积流体古环境信息的研究。

(2)针对碳酸盐矿物中稀土元素含量低的问题,研发出更高精密度、更低检测限的分析仪器。

致谢:感谢加拿大 University of Regina 李美涵女士对本文撰写提供的帮助,感谢匿名审稿人对本文提出了中肯的修改建议。

5 参考文献

- [1] 陈道公. 地球化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2009:203-206.
Chen D G. Geochemistry [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2009:203-206.
- [2] 赵平,李爱民,刘建中,等. 应用 ICP-MS 研究黔西南地区构造蚀变体稀土元素地球化学特征[J]. 岩矿测试,2017,36(1):89-96.
Zhao P, Li A M, Liu J Z, et al. Application of ICP-MS to study REE geochemistry of structure alteration rocks in southwestern Guizhou Province, China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1):89-96.
- [3] 陈莹,王晓蓉,彭安. 稀土元素分馏作用研究进展[J]. 环境科学进展,1999,7(1):10-17.
Cheng Y, Wang X R, Peng A. The research progress of fractionation among the rare earth elements [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 1999, 7(1):10-17.
- [4] 余海东,范宏瑞,胡芳芳,等. 稀土元素在热液中的迁移与沉淀[J]. 岩石学报,2018,34(12):3567-3581.
She H D, Fan H R, Hu F F, et al. Migration and precipitation of rare earth elements in the hydrothermal fluids [J]. Acta Petrologica Sinica, 2018, 34(12):3567-3581.
- [5] 王宇航,朱园园,黄建东,等. 海相碳酸盐岩稀土元素在古环境研究中的应用[J]. 地球科学进展,2018,33(9):922-932.
Wang Y H, Zhu Y Y, Huang J D, et al. Application of rare earth elements of the marine carbonate rocks in paleoenvironmental researches [J]. Advances in Earth Science, 2018, 33(9):922-932.
- [6] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(8):1273-1285.
- [7] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33(2):241-265.
- [8] Zhong S, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3):443-453.
- [9] 万友利,王剑,万方,等. 羌塘盆地南部古油藏带布曲组碳酸盐岩稀土元素特征及意义[J]. 石油实验地质, 2017, 39(5):655-665.
Wan Y L, Wang J, Wan F, et al. Characteristics and indications of rare earth elements in carbonates in the Buqu Formation, southern Qiangtang Basin [J].

- Petroleum Geology & Experiment, 2017, 39 (5): 665-665.
- [10] 杜洋,樊太亮,高志前.塔里木盆地中下奥陶统碳酸盐岩地球化学特征及其对成岩环境的指示——以巴楚大板塔格剖面 and 阿克苏蓬莱坝剖面为例[J].天然地球科学,2016,27(8):1509-1523.
- Du Y, Fan T L, Gao Z Q. Geochemical characteristics and their implications to diagenetic environment of lower-middle Ordovician carbonate rocks, Tarim Basin, China: A case study of Bachu Dabantage outcrop and Aksu Penglaiba outcrop[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27 (8): 1509-1523.
- [11] Liu H Y, Pourret O, Guo H M, et al. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater [J]. Applied Geochemistry, 2017, 87: 158-166.
- [12] Sholkovitz E R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(10): 2181-2190.
- [13] Morton P L, Landing W M, Shiller A M, et al. Shelf inputs and lateral transport of Mn, Co, and Ce in the western North Pacific Ocean [J]. Frontiers in Marine Science, 2019, 6: 1-25.
- [14] Zhang L Y, Tao C H, Su X, et al. Characteristics of rare earth elements in the surface sediments of southwest Indian Ridge: Implication of grain size for the identification of hydrothermal activity [J]. Geo-Marine Letters, 2022, 42: 7.
- [15] Zhou X X, Lu X X, Liu C. Geochemical characteristics of carbonates and indicative significance of the sedimentary environment based on carbon - oxygen isotopes, trace elements and rare earth elements: Case study of the lower Paleozoic carbonates in the Gucheng area, Tarim Basin, China [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14: 1341.
- [16] 刘阳,邵铁全,刘云焕,等.陕南西乡寒武纪梅树村期微古生物群产出层位的地球化学特征及古环境和古气候条件研究[J].地质论评,2022,68(1):309-322.
- Liu Y, Shao T Q, Liu Y H, et al. Geochemical characteristics and palaeo - environment and palaeoclimate conditions of early Cambrian Meishucun micropalaeontological strata in Xixiang, southern Shaanxi [J]. Geological Review, 2022, 68(1): 309-322.
- [17] 贾文博,关平,刘沛显,等.湖相碳酸盐岩元素测试方法研究[J].沉积学报,2018,36(4):842-852.
- Jia W B, Guan P, Liu P X, et al. Study on the testing method for elemental composition of lacustrine carbonates [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2018, 36 (4): 842-852.
- [18] 吴石头,许春雪,陈宗定,等. LA-ICP-MS 结合超高压粉末压片技术快速分析碳酸盐岩中 Mg, Ca, Sr, Ba 和轻稀土元素 [J]. 分析实验室, 2019, 38 (9): 1089-1094.
- Wu S T, Xu C X, Chen Z D, et al. Rapid determination of Mg, Ca, Sr, Ba and LREEs in carbonate by laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry in combination with high pressure tableting technique [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38 (9): 1089-1094.
- [19] 樊连杰,裴建国,赵良杰,等.利用 ICP-MS 研究桂林寨底地下河系统中碳酸盐岩稀土元素特征及其形成环境[J].岩矿测试,2016,35(3):251-258.
- Fan L J, Pei J G, Zhao L J, et al. Rare earth element composition of carbonate rocks afforded by ICP-MS and formation environment of the Zhaidi underground river in Guilin [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 (3): 251-258.
- [20] 陈琳莹,李崇瑛,陈多福.泥灰岩中自生方解石的稀土元素酸溶方法研究[J].地球化学,2014,43(6):647-654.
- Chen L Y, Li C Y, Chen D F. Dissolution method of authigenic calcites in marls for rare earth elements analysis [J]. Geochimica, 2014, 43(6): 647-654.
- [21] Zhang K, Zhu X K, Yan B. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks [J]. Chemical Geology, 2015, 412: 82-91.
- [22] Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, et al. 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]. Marine Petroleum Geology, 2005, 22(5): 613-621.
- [23] Quinn K A, Byrne R H, Schijf J. Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: Competitive influences of solution and surface chemistry [J]. Aquatic Geochemistry, 2004, 10(1-2): 59-80.
- [24] Falcone E E, Federico C, Boudoire G. Geochemistry of trace metals and rare earth elements in shallow marine water affected by hydrothermal fluids at Vulcano (Aeolian Islands, Italy) [J]. Chemical Geology, 2022, 593: 120756.
- [25] Ghosh R, Baidya T K. Using BIF magnetite of the Badampahar greenstone belt, iron ore group, East Indian Shield to reconstruct the water chemistry of a 3.3-3.1 Ga sea during iron oxyhydroxides precipitation [J]. Precambrian Research, 2017, 301: 102-112.
- [26] Surya P L, Ray D, Paropkari A L, et al. Distribution of

- REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe - Mn - oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits [J]. *Chemical Geology*, 2012, 312-313: 127-137.
- [27] Liu H Y, Pourret O, Guo H M, et al. Impact of hydrous manganese and ferric oxides on the behavior of aqueous rare earth elements (REE): Evidence from a modeling approach and implication for the sink of REE [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(12): 2837.
- [28] Ohta A, Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide; Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(5): 695-703.
- [29] Casse M, Montero-Serrano J C, St-Onge G, et al. REE distribution and Nd isotope composition of estuarine waters and bulk sediment leachates tracing lithogenic inputs in eastern Canada [J]. *Marine Chemistry*, 2019, 211: 117-130.
- [30] Kim T, Kim H, Kim G. Tracing river water versus wastewater sources of trace elements using rare earth elements in the Nakdong River estuarine waters [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 160: 111589.
- [31] 王中良, 刘丛强. 长江口水体混合过程中溶解态稀土元素分布特征 [J]. *科学通报*, 2000, 45(12): 1322-1326.
- Wang Z L, Liu C Q. Distribution characteristics of dissolved rare earth elements during water mixing in the Yangtze River Estuary [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(12): 1322-1326.
- [32] Arienzo M, Ferrara L, Trifuoggi M, et al. Advances in the fate of rare earth elements, REE, in transitional environments: Coasts and estuaries [J]. *Water*, 2022, 14(3): 401.
- [33] 赵思凡, 顾尚义, 沈洪娟, 等. 华南地区南沱冰期海洋氧化还原环境研究——来自贵州松桃南沱组白云岩稀土元素地球化学的指示 [J]. *沉积学报*, 2020, 38(6): 1140-1151.
- Zhao S F, Gu S Y, Shen H J, et al. Ocean redox environment in the Nantuo Ice Age of South China: An indication of the rare earth element geochemistry in the dolomites from the Nantuo Formation in Guizhou Province [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2020, 38(6): 1140-1151.
- [34] Garcia-Solsona E, Jeandel C. Balancing rare earth element distributions in the northwestern Mediterranean Sea [J]. *Chemical Geology*, 2020, 532: 119372.
- [35] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules [J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [36] Liang T, Bao Z D, Zhu X E, et al. Rare earth elements in dolostones and limestones from the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation, North China: Implications for penecontem poraneous dolomitization [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 196: 104374.
- [37] 魏浩天, 刘刚, 韩孝辉, 等. 珊瑚礁对热液流体的地球化学记录——来自南海西沙永兴岛珊瑚礁稀土元素的证据 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2020, 40(4): 78-95.
- Wei H T, Liu G, Han X H, et al. Geochemical records of hydrothermal fluids in corals: Evidence of rare earth elements from coral reefs in the Yongxing Island, Xisha, South China Sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2020, 40(4): 78-95.
- [38] Debruyne D, Hulsbosch N, Muchez P. Unraveling rare earth element signatures in hydrothermal carbonate minerals using a source-sink system [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72: 232-252.
- [39] 赵彦彦, 李三忠, 李达, 等. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义 [J]. *大地构造与成矿学*, 2019, 43(1): 141-167.
- Zhao Y Y, Li S Z, Li D, et al. Rare earth element geochemistry of carbonate and its paleoenvironmental implications [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2019, 43(1): 141-167.
- [40] Johannessen K C, Vander Roost J, Dahle H, et al. Environmental controls on biomineralization and Fe-mound formation in a low-temperature hydrothermal system at the Jan Mayen Vent Fields [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 202: 101-123.
- [41] Johannesson K H, Lyons W B, Yelken M A, et al. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments [J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1-4): 125-144.
- [42] 黄清华, 席党鹏, 王辉, 等. 松辽盆地北部中二叠统碳酸盐岩元素和稳定同位素地球化学特征与古环境 [J]. *现代地质*, 2021, 35(5): 1282-1295.
- Huang Q H, Xi D P, Wang H, et al. Element and isotope geochemical characteristics of middle Permian carbonates and paleoenvironment in the northern Songliao Basin [J]. *Geoscience*, 2021, 35(5): 1282-1295.
- [43] 史冀忠, 牛亚卓, 许伟, 等. 银额盆地石板泉西石炭系白山组碳酸盐岩地球化学特征及其环境意义 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2021, 51(3): 680-693.
- Shi J Z, Niu Y Z, Xu W, et al. Geochemical characteristics

- and sedimentary environment of Carboniferous Baishan Formation carbonate in Shibanzhanxi of Yinggen—Ejin Banner Basin [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2021, 51(3): 680–693.
- [44] 陈聪,林良彪,余瑜,等. 四川盆地南部 CLD1 井龙潭组地球化学特征及古环境意义[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 49(2): 225–238.
- Chen C, Lin L B, Yu Y, et al. Geochemical characteristics and paleo-environmental significance of Longtan Formation in Well CLD1 in southern Sichuan Basin, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2022, 49(2): 225–238.
- [45] Li Y, Zhao L, Chen Z Q, et al. Oceanic environmental changes on a shallow carbonate platform (Yangou, Jiangxi Province, South China) during the Permian—Triassic transition: Evidence from rare earth elements in conodont bioapatite [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 486: 6–16.
- [46] Zhao Y Y, Wei W, Li S Z, et al. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 574: 110443.
- [47] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 430–431.
- Zhao Z H. Principles of trace element geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2016: 430–431.
- [48] Fee J A, Gaudette H E, Lyons W B, et al. Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia [J]. *Chemical Geology*, 1992, 96(1): 67–93.
- [49] 余新亚,李平平,邹华耀,等. 川北元坝气田二叠系长兴组白云岩稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. *古地理学报*, 2015, 17(3): 309–320.
- Yu X Y, Li P P, Zou H Y, et al. Rare earth element geochemistry of dolostones and its indicative significance of the Permian Changxing Formation in Yuanba Gasfield, northern Sichuan Basin [J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 2015, 17(3): 309–320.
- [50] Zhang K, Shields G A. Sedimentary Ce anomalies: Secular change and implications for paleoenvironmental evolution [J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 229: 104015.
- [51] Ling H F, Li C F, Chu Z Y, et al. Cerium anomaly variations in Ediacaran—earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow seawater [J]. *Precambrian Research*, 2013, 225: 110–127.
- [52] Chen J B, Algeo T J, Zhao L S, et al. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from lower Triassic conodonts of South China [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 149: 181–202.
- [53] 江冉,付勇,王富良,等. 应用去除碳酸盐法研究滇黔地区“白泥塘层”硅质成分的来源[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(3): 236–244.
- Jiang R, Fu Y, Wang F L, et al. Application of the removing carbonate method to study the origin of silica in “Bainitangceng” of Yunnan—Guizhou area [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3): 236–244.
- [54] Ye Y T, Wang H J, Wang X M, et al. Elemental geochemistry of lower Cambrian phosphate nodules in Guizhou Province, South China: An integrated study by LA-ICP-MS mapping and solution ICP-MS [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 538: 109459.
- [55] Rieger P, Magnall J M, Gleeson S A, et al. Differentiating between hydrothermal and diagenetic carbonate using rare earth element and yttrium (REE+Y) geochemistry: A case study from the Paleoproterozoic George Fisher massive sulfide Zn deposit, Mount Isa, Australia [J]. *Mineralium Deposita*, 2022, 57(2): 187–206.
- [56] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 148: 329–340.
- [57] Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: Implications for ocean chemistry and continental erosion history [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(15): 2509–2525.
- [58] Li F, Webb G E, Algeo T J, et al. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures [J]. *Chemical Geology*, 2019, 509: 163–177.
- [59] Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland Waterways [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2006, 12: 39–72.
- [60] 施泽进,张瑾,李文杰,等. 四川盆地 Guadalupian 统碳酸盐岩稀土元素和碳-锶同位素特征及地质意义[J]. *岩石学报*, 2019, 35(4): 1095–1106.
- Shi Z J, Zhang J, Li W J, et al. Characteristics of rare earth element and carbon-strontium isotope and their geological significance of Guadalupian carbonate in Sichuan Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(4): 1095–1106.
- [61] Kamber B S, Webb G E, Gallagher M. The rare earth element signal in Archaean microbial carbonate: Information on ocean redox and biogenicity [J]. *Journal of the Geological Society*, 2014, 171(6): 745–763.
- [62] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river

- waters [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89 (1): 35–47.
- [63] Zhao M Y, Zheng Y F. A geochemical framework for retrieving the linked depositional and diagenetic histories of marine carbonates [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 460: 213–221.
- [64] Bolhar R, Hofmann A, Siali M, et al. A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones and associated shales of the ~3.0 Ga Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 158: 57–78.
- [65] Caetano-Filho S, Paula-Santos G M, Dias-Brito D. Carbonate REE+Y signatures from the restricted early marine phase of South Atlantic Ocean (late Aptian—Albian): The influence of early anoxic diagenesis on shale-normalized REE+Y patterns of ancient carbonate rocks [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 500: 69–83.
- [66] Zhao Y M, Zheng F Y. Marine carbonate records of terrigenous input into Paleotethyan seawater: Geochemical constraints from Carboniferous limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 141: 508–531.
- [67] 兰叶芳, 任传建, 李小彩, 等. 黔西北毕节地区中二叠统碳酸盐岩岩石学、地球化学特征及意义 [J]. *地球学报*, 2022, 3(5): 309–324.
- Lan Y F, Ren C J, Li X C, et al. Petrological and geochemical characteristics and their significance of middle permian carbonate rocks in Bijie area, northwestern Guizhou [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 3(5): 309–324.
- [68] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展 [J]. *地球科学进展*, 1999(2): 63–66.
- Yang S Y, Li C X. Research progress in REE tracer for sediment source [J]. *Advances in Earth Science*, 1999 (2): 63–66.
- [69] 郭晓强, 李好斌, 魏荣珠, 等. 山西沁水盆地西缘寒武系碳酸盐岩的元素地球化学特征及其古环境意义 [J]. *古地学报*, 2020, 22(2): 349–366.
- Guo X Q, Li H B, Wei R Z, et al. Characteristics of elemental geochemistry of the Cambrian carbonate rocks and their palaeoenvironmental implication in western margin of Qinshui Basin, Shanxi Province [J]. *Journal of Palaeogeography (Chinese Edition)*, 2020, 22(2): 349–366.
- [70] Feng D, Lin Z J, Bian Y Y, et al. Rare earth elements of seep carbonates: Indication for redox variations and microbiological processes at modern seep sites [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 65: 27–33.
- [71] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(2): 263–283.
- [72] Ward J F, Verdel C, Campbell M J, et al. Rare earth element geochemistry of Australian Neoproterozoic carbonate: Constraints on the Neoproterozoic oxygenation events [J]. *Precambrian Research*, 2019, 335: 105471.
- [73] Gong Q L, Li F, Lu C J, et al. Tracing seawater- and terrestrial-sourced REE signatures in detritally contaminated, diagenetically altered carbonate rocks [J]. *Chemical Geology*, 2021, 570: 120169.
- [74] Della P G, Webb G E, McDonald I. REE patterns of microbial carbonate and cements from Sinemurian (lower Jurassic) siliceous sponge mounds (Djebel Bou Dahar, High Atlas, Morocco) [J]. *Chemical Geology*, 2015, 400: 65–86.
- [75] Bau M, Schmidt K, Koschinsky A, et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium [J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 1–9.
- [76] Auer G, Reuter M, Hauzenberger C A, et al. The impact of transport processes on rare earth element patterns in marine authigenic and biogenic phosphates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 203: 140–156.
- [77] 娄方炬, 顾尚义. 贵州织金寒武纪磷块岩中磷灰石和白云石稀土元素的 LA-ICP-MS 分析: 对沉积环境和成岩过程的指示意义 [J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(2): 225–239.
- Lou F J, Gu S Y. LA-ICP-MS REE analyses for phosphates and dolomites in cambrian phosphorite in Zhijin, Guizhou Province: Implication for depositional conditions and diagenetic processes [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(2): 225–239.
- [78] Baldwin G J, Thurston P C, Kamber B S. High-precision rare earth element, nickel, and chromium chemistry of chert microbands pre-screened with *in-situ* analysis [J]. *Chemical Geology*, 2011, 285(1): 133–143.
- [79] Loope G R, Kump L R, Arthur M A. Shallow water redox conditions from the Permian—Triassic boundary microbialite: The rare earth element and iodine

geochemistry of carbonates from Turkey and South China[J]. *Chemical Geology*, 2013, 351: 195–208.

[80] Bi D, Shi X, Huang M, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of deep-sea sediments from the western North Pacific Ocean: Constraints on the enrichment processes of rare earth elements [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 138: 104318.

[81] Mishra P K, Mohanty S P. Geochemistry of carbonate

rocks of the Chilpi Group, Bastar Craton, India: Implications on ocean paleoredox conditions at the late Paleoproterozoic Era [J]. *Precambrian Research*, 2021, 353: 106023.

[82] Tostevin R, Shields G A, Tarbuck G M, et al. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings [J]. *Chemical Geology*, 2016, 438: 146–162.

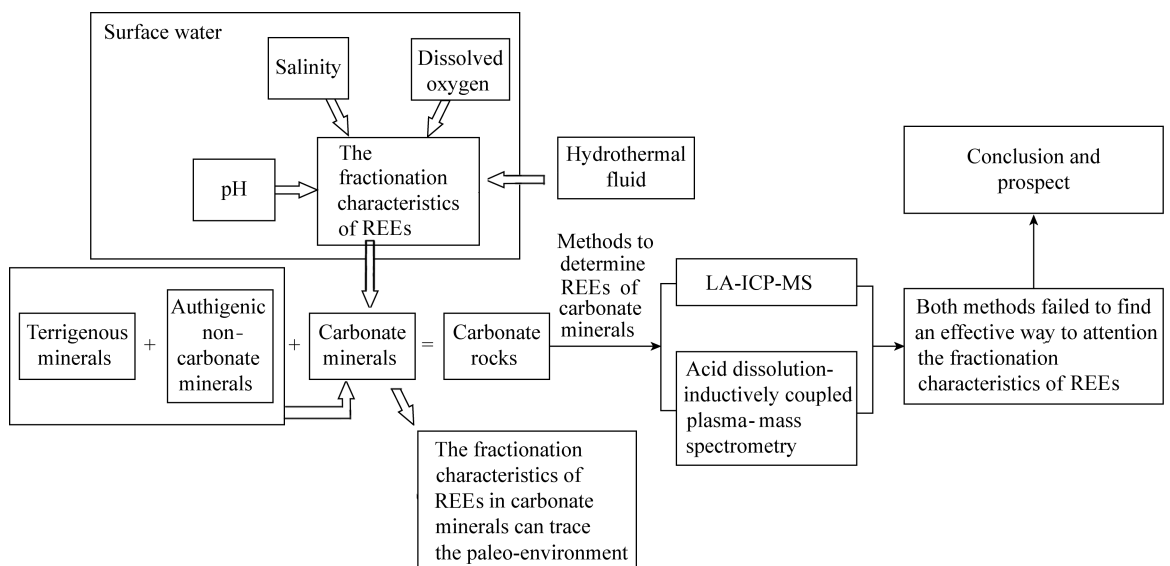
A Review of Research Progress on Fractionation Characteristics and Acquisition Methods of Rare Earth Elements in Carbonate Minerals

WANG Yiru, WU Xiaotan, HE Jing, LI Chongying*

(School of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The fractionation characteristics of rare earth elements in paleo-surface water are affected by pH, salinity, dissolved oxygen and hydrothermal input of the water.
- (2) The fractionation characteristics of rare earth elements of carbonate minerals can be used to trace the paleo-environmental information of the water where they precipitated.
- (3) Non-carbonate minerals in carbonate rocks can affect the determination of the rare earth elements in carbonate minerals.
- (4) An accurate method is absent for the determination of rare earth elements in carbonate minerals in carbonate rocks.



ABSTRACT

BACKGROUND: Authigenic carbonate minerals deposited from paleo-surface water can retain the fractionation characteristics of rare earth elements in water when deposited. The environmental conditions of the water at the time affect these characteristics. Therefore, these characteristics can be used as a reliable indicator for the paleo-environmental information of deposited water.

OBJECTIVES: Based on previous studies, the influence of pH, salinity, dissolved oxygen and hydrothermal input of paleo-surface water on the fractionation characteristics of rare earth elements are reviewed, and the methods of tracing the paleo-environment information and obtaining the characteristics information of rare earth elements in carbonate minerals are summarized.

METHODS: At present, laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) and acid dissolution-inductively coupled plasma-mass spectrometry are the mainstream analytical methods used to obtain the fractionation characteristics of rare earth elements in carbonate minerals.

RESULTS: It is rare to find samples that only contain carbonate minerals, so samples are usually carbonate rocks exposed on the earth's surface. However, carbonate rocks have been inevitably mixed with terrigenous minerals (such as clay, quartz, feldspar) and authigenic non-carbonate minerals during their formation, which will disturb the original rare earth elements fractionation characteristics of the carbonate minerals. Unfortunately, neither method mentioned earlier was successful in avoiding this interference.

CONCLUSIONS: The future study on the fractionation characteristics of rare earth elements should first explore the methods to accurately obtain the fractionation characteristics of carbonate minerals in carbonate rocks.

KEY WORDS: carbonate minerals; rare earth elements; laser ablation inductively coupled plasma - mass spectrometry; fractionation characteristics