

碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素分析方法进展

陈琳莹^{1,2}, 李崇瑛², 陈多福^{1,3}

1. 中国科学院 边缘海地质重点实验室, 中国科学院 南海海洋研究所, 广州地球化学研究所, 广州 510640;
2. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059;
3. 中国科学院 广州天然气水合物研究中心, 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510640

摘 要:碳酸盐岩中测定碳酸盐矿物的稀土元素主要有酸溶-ICP-MS 和 LA-ICP-MS 方法。酸溶-ICP-MS 方法用盐酸、硝酸溶解碳酸盐矿物,但也能溶解部分非碳酸盐矿物,而影响分析结果;用醋酸溶样可避免非碳酸盐矿物的干扰,但可能没有溶样完全,同样影响分析结果。LA-ICP-MS 是应用激光对碳酸盐矿物进行原位剥蚀,将蒸发物导入 ICP-MS 进行分析,对不含粘土等的碳酸盐矿物最有效,由于激光束光斑较大,且碳酸盐岩中普遍含有微小的粘土矿物,可能也存在不确定性。总体而言,酸溶-ICP-MS 和 LA-ICP-MS 获得的稀土元素页岩标准化配分模式及主要参数相似,均可用于沉积环境的示踪。

关 键 词:稀土元素;分析方法;碳酸盐矿物;碳酸盐岩

中图分类号:P578.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2012)02-0177-07

Progress of Analytical Methods of Rare Earth Elements of Carbonate Minerals in Carbonate Rocks

CHEN Lin-ying^{1,2}, LI Chong-ying², CHEN Duo-fu^{1,3}

1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, South China Sea Institute of Oceanology and Guangzhou Institute Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;
2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
3. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Solution-ICP-MS and LA-ICP-MS are the most common analytical methods for measuring rare earth elements in carbonate minerals of carbonate rocks. HCl and HNO₃ not only can completely dissolve carbonate minerals in carbonate rocks but also dissolve some other minerals, and such will disturb the analytical results. CH₃COOH, on the other hand, can avoid interferences from non-carbonate minerals, but probably cannot completely dissolve carbonate minerals in carbonate rocks, and such will also cause bias from the true result. LA-ICP-MS, which uses laser beam to ablate carbonate minerals and directly analyze rare earth elements contents in the evaporation, is an effective method for analyzing carbonate mineral crystals in carbonate rocks. But this method may also be questionable since the diameter of the laser beam may be too large to avoid tiny clay minerals in carbonate minerals. In summary, the results obtained by solution-ICP-MS and LA-ICP-MS on the shale-normalized REE patterns and their main parameters of carbonate minerals in carbonate rocks are comparable, and both methods can be used to trace the sedimentary environment.

Key words: rare earth element; analytical method; carbonate minerals; carbonate rocks

碳酸盐岩广泛出露于地球表层,是各时代地层中常见的沉积岩石类型,主要由自生碳酸盐矿物(方解石和白云石)和陆源碎屑矿物(粘土、石英和长石)

组成。碳酸盐岩中自生沉积形成的文石和方解石等通常能保存形成时的沉积环境信息,其中稀土元素常用于研究形成时海水的氧化还原条件,如珊瑚、热

收稿日期:2011-05-02 收到,06-07 改回

基金项目:中国科学院边缘海地质重点实验室开放基金资助项目(MSGL11-1);中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室开放基金资助项目(0807K8);中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-GJ03)

第一作者简介:陈琳莹(1988—),女,研究实习员,主要从事分析测试方法的研究。E-mail: cly2812@hotmail.com.

通讯作者简介:陈多福(1962—),男,研究员,从事沉积地球化学、海底冷泉与天然气水合物研究。E-mail: cdf@gig.ac.cn.

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的条件^[1~5]。此外,在碳酸盐岩成岩过程中稀土元素的页岩标准化配分模式表现出相对的稳定性^[6~9]。因此,碳酸盐岩微量元素中的稀土元素是沉积环境氧化还原条件的理想示踪剂。然而,由于自生沉积碳酸盐矿物的稀土元素含量较低,同时陆源粘土等含有较高的稀土元素含量,少量陆源矿物的混入,将影响碳酸盐矿物的稀土元素含量和配分,从而影响对沉积氧化还原信息的示踪。因此,如何从碳酸盐岩中去除混有的陆源粘土、石英和长石,仅获得自生碳酸盐矿物部分的微量元素和稀土元素信息非常重要。

一般采用酸溶解碳酸盐岩样品,然后测定酸可溶相的元素含量。最早 Ellingboe 和 Wilson^[10]用不同的酸溶解碳酸盐矿物及非碳酸盐矿物,发现大部分碳酸盐矿物在室温下用盐酸反应 24 h 均可溶解,包括部分粘土及石膏,只有菱铁矿最难溶。Rongemaille 等^[11]用不同浓度的醋酸、硝酸及盐酸溶解碳酸盐岩,并对可溶相中微量元素含量进行比较,得出 5% 的醋酸在室温下溶解 24 h 最佳。此外, Zhao 等^[12]采用不同强度的酸,逐步对碳酸盐岩样品进行溶解,分步获得方解石和白云石等矿物的溶液,再对溶液进行电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定各自的元素。硝酸溶样 ICP-MS 测定元素也是常用的方法,研究表明碳酸盐岩全岩测定的稀土元素含量不能代表碳酸盐矿物中的特征^[2, 5, 13~15]。最近 Himmler 等^[5]和 Chen 等^[16]应用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对碳酸盐岩中进行原位微区分析微量和稀土元素,同时使用硝酸溶样后,再用 ICP-MS 测定溶液中的微量和稀土元素含量,对比二者的结果发现 LA-ICP-MS 分析碳酸盐矿物的微量和稀土元素是可行的,但稀土元素的总量高于酸溶-ICP-MS 测定的结果。本文将对碳酸盐岩中碳酸盐矿物酸溶实验和其中的稀土等元素的分析方法进行介绍,并对可能存在的问题进行讨论。

1 化学分离分析

1.1 碳酸盐矿物的酸溶实验

Ellingboe 和 Wilson^[10]用 1%、10% 和 25% 盐酸,10% 甲酸,1% 和 10% 的乙酸,在室温下反应 2 h、煮沸 30 min 和蒸干三种方法对碳酸盐单矿物进行溶解实验,发现方解石、菱铁矿、白铅矿、碳酸钡矿几乎可完全溶解。另用 10% 的乙酸、甲酸、盐酸,在室温下反应 24 h、煮沸 30 min 和蒸干,对几种难溶碳酸盐矿物进行溶解,发现菱锰矿和菱铁矿最难溶。

此外,在室温下用 5%、10%、15% 的盐酸,分别溶解菱铁矿和铁白云石 4 h、12 h 和 24 h,结果表明菱铁矿在室温下用 10% 盐酸反应 24 h 溶解最多,铁白云石也有相似的结果。上述实验结果表明盐酸比乙酸和甲酸溶解碳酸盐矿物的能力强。用 10% 的乙酸、甲酸、盐酸分别在室温下反应 24 h、煮沸 30 min 和蒸干,对石膏和黄铁矿进行了溶解,石膏几乎可完全溶解,而黄铁矿则几乎不溶。分别用 10% 乙酸、甲酸和盐酸在室温反应 24 h 和煮沸 30 min 条件下对六种粘土矿物进行溶解,不同酸处理获得的残渣含量差别不大,且粘土溶解的量均不多,其中盐酸煮沸 30 min 对粘土的溶解最多。从表 1 可知 10% 盐酸在室温下反应 24 h 是碳酸盐岩中分离非碳酸盐矿物与碳酸盐矿物的最佳方法^[10]。但少量溶解的粘土矿物可能对碳酸盐矿物微量和稀土元素含量产生影响,从而影响对沉积环境的示踪。

表 1 粘土矿物酸处理后的残渣含量
Table 1 Contents of insoluble residues in clay minerals after acid treatments w_B (%)

酸处理	高岭石 API9	高岭石 API17	伊利石 API35	蒙脱石 API11	蒙脱石 API27	绿泥石
室温 24 h						
10% 乙酸	100.1	100.15	96.36	98.3	103.37	98.91
10% 甲酸	99.7	99.98	95.69	97.32	102.17	97.16
10% 盐酸	100	99.25	97.96	96.43	99.93	102.57
煮沸 30 min						
10% 乙酸	99.85	100.1	96.33	97.49	105.36	95.2
10% 甲酸	99.8	100.13	95.5	97.02	102.02	96.23
10% 盐酸	99.66	95.3	93.64	95.88	92.97	90.86

1.2 醋酸溶解分析

Rongemaille 等^[11]用 2% 和 5% 高纯度醋酸在不同的反应时间和温度下溶解碳酸盐矿物,实验发现 2% 与 5% 的醋酸溶解能力差异不大,方解石可完全溶解,文石和镁方解石在反应 1 h 后达到平衡,溶解率约 98%。白云石在 5% 醋酸反应 1 h,2% 醋酸反应须 6 h 达到平衡,溶解率在 95% 左右。菱铁矿的溶解率要低得多,2% 和 5% 醋酸反应 48 h 后均不到 60% (图 1)。

此外,Rongemaille 等^[11]分别用 2%、5%、10%、20% 醋酸、6 N 盐酸、5% 硝酸及醋酸和醋酸钠缓冲溶液,在室温下反应 24 h 溶解碳酸盐岩全岩样品,然后用 ICP-MS 测定溶液的稀土元素含量。结果表明 10% 和 20% 的醋酸、盐酸和硝酸溶解获得的稀土元素总量波动较大,且盐酸和硝酸溶解获得的稀土

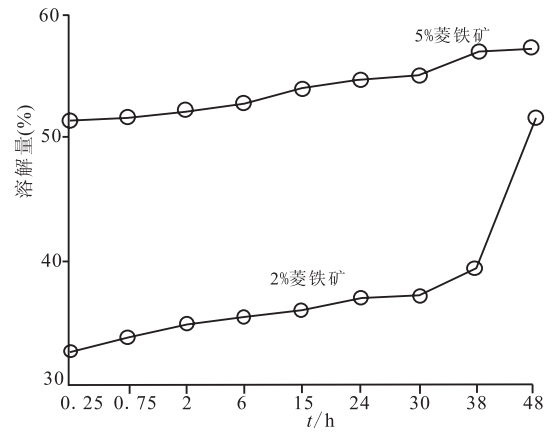
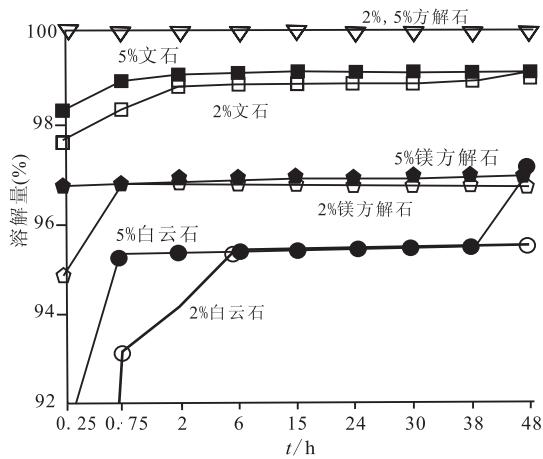


图 1 醋酸对文石、方解石、白云石、镁方解石和菱铁矿溶解实验

Fig. 1 CH₃COOH treatments for aragonite, calcite, dolomite, Mg-calcite and siderite

元素总量明显高于醋酸溶解所得,说明非碳酸盐矿物,如粘土可能被溶解。但不同的酸溶解获得的稀土元素页岩标准化配分模式和主要参数变化不大(表 2、图 2),表明不同酸溶样品获得可溶相碳酸盐矿物的稀土元素仍可用于沉积环境的示踪。

Zhao 等^[12]用醋酸对不同碳酸盐岩矿物进行分步溶解,然后用 ICP-MS 测定各步获得溶液中的元素含量。首先用 0.5 M 醋酸在室温下溶解 4 h 获得溶液 I,它主要有方解石、文石等碳酸盐矿物溶液,而白云石等矿物可能部分溶解;其次将残余物加入 3.4 M 醋酸 60℃ 溶解 24 h,获得溶液 II,它主要为剩余的方解石和白云石等矿物,非碳酸盐岩部分可能没有溶解;最后加入 1:1 HNO₃ 和 HClO₄ 将残余物完全溶解,获得溶液 III,它主要为陆源粘土和长

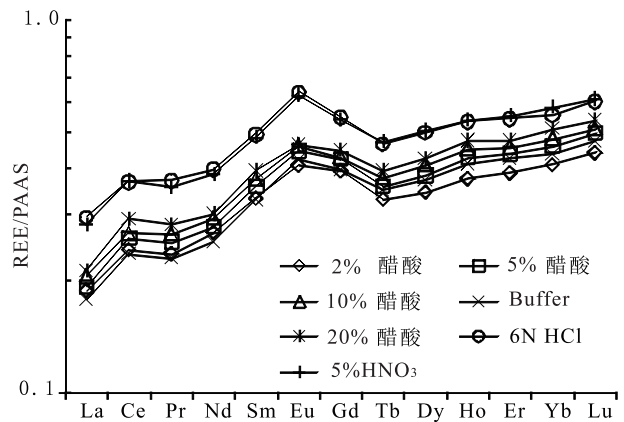


图 2 不同酸溶解碳酸盐岩中碳酸盐矿物酸可溶相中稀土元素页岩标准化模式

Fig. 2 Shale-normalized REEs patterns of carbonate minerals in carbonate rocks treated by different acids

表 2 不同的酸溶解碳酸盐岩中酸可溶相稀土元素含量

Table 2 Contents of acid dissolvable REEs in carbonate rocks under treatments of different acids $w_B (\times 10^{-6})$

	2%醋酸	5%醋酸	10%醋酸	20%醋酸	6N HCl	5%HNO ₃	Buffer
La	7.16	7.344	7.865	8.153	11.292	10.828	6.777
Ce	19.255	20.659	21.355	23.336	29.269	29.537	18.81
Pr	2.085	2.243	2.351	2.503	3.275	3.149	2.033
Nd	9.112	9.477	9.96	10.247	13.497	13.116	8.616
Sm	1.847	1.991	2.078	2.185	2.736	2.693	1.83
Eu	0.441	0.481	0.496	0.499	0.692	0.678	0.456
Gd	1.837	1.972	1.998	2.083	2.555	2.52	1.852
Tb	0.256	0.277	0.291	0.306	0.36	0.366	0.271
Dy	1.618	1.789	1.914	1.991	2.336	2.371	1.743
Ho	0.372	0.424	0.447	0.47	0.53	0.535	0.409
Er	1.109	1.245	1.299	1.35	1.55	1.582	1.213
Yb	1.155	1.297	1.358	1.442	1.57	1.649	1.233
Lu	0.191	0.215	0.221	0.233	0.262	0.266	0.205
∑REE	46.439	49.415	51.634	54.799	69.925	69.291	45.449
Ce*	1.13	1.17	1.14	1.21	1.11	1.17	1.16
Eu*	1.13	1.14	1.15	1.10	1.23	1.23	1.17
LaN/Yb _N	0.46	0.42	0.43	0.42	0.53	0.48	0.41

注:Ce* = 3Ce_N/(2La_N + Nd_N); Eu/Eu* = Eu_N/(Sm_N × Gd_N)^{0.5}; N 为 PAAS 标准化值^[17]; Buffer 为醋酸和醋酸钠缓冲溶液

英质矿物等。用 ICP-MS 分别测定各溶液中的微量和稀土元素含量。Huang 等^[18]在分析碳酸盐矿物中的微量及稀土元素的实验中也使用 3 mol/L 醋酸溶样 12 h, 然后 ICP-MS 测定溶液中的微量元素, 来避免非碳酸盐矿物的干扰。

综上所述, 醋酸溶解样品是分析碳酸盐岩中碳酸盐矿物元素的常用方法, 但这种方法能溶解大部分碳酸盐矿物, 与盐酸及硝酸溶样相比, 可避免溶解非碳酸盐矿物所造成的影响。但在 ICP-MS 测量前必须将获得的溶液在电热板上蒸干, 用硝酸复溶后加入内标, 再稀释至仪器限定浓度。该法需要转换酸介质, 操作繁琐, 增加了污染的可能性。不同浓度的醋酸及盐酸和硝酸溶解样品, 获得碳酸盐岩中酸可溶的碳酸盐矿物的稀土元素在总量不同, 但对页岩标准化配分模式的特征影响不大(图 2), 仍可用于沉积环境的示踪。

1.3 硝酸溶样分析

硝酸溶解碳酸盐岩后用 ICP-MS 测定溶液中的稀土元素也是一种常用的方法。Chen 等^[2]用 5% 的 HNO₃ 溶样 2~3 h, 然后获得不溶残渣, 再对全岩和残渣完全溶解, ICP-MS 测定各自的稀土元素含量, 根据样品可溶相、残渣相的含量及稀土元素含量计算全岩稀土元素含量(表 3), 计算值与实测值几乎完全一致, 且澳大利亚后太古代页岩(PAAS)^[17]标准化稀土元素配分模式显示碳酸盐矿物与全岩和残渣中的稀土元素模式完全不同(图 3)。此外, Himmler 等^[5]用 2% 的硝酸室温下溶样 3 min, 然后分离可溶部分与残渣部分, 用全岩方法溶解残渣, 再用 ICP-MS 测定可溶部分和残渣部分的稀土元素含量, 结果显示可溶相(碳酸盐矿物)与残渣(陆源碎屑矿物)中的稀土元素含量和模式差别显

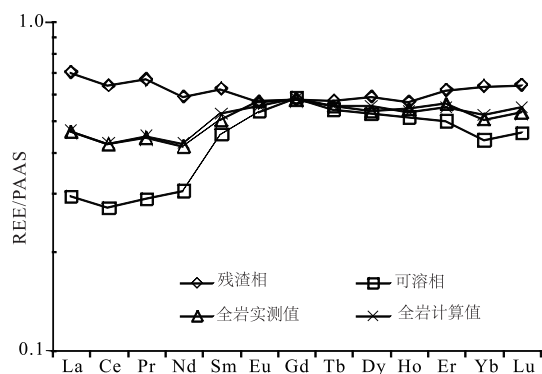


图 3 碳酸盐岩的 5% 硝酸可溶相(碳酸盐矿物)稀土元素页岩标准化模式

Fig. 3 Shale-normalized dissolvable REEs patterns of carbonate rocks treated by 5% HNO₃ solution

著(表 4、图 4)。因此, 碳酸盐岩全岩分析获得的稀土元素含量不能代表碳酸盐岩中的自生碳酸盐矿物的稀土元素特征, 不能用于沉积环境的示踪。

表 3 碳酸盐岩的 5% 硝酸溶样 ICP-MS 分析的稀土元素含量

	under 5% HNO ₃		w _B (×10 ⁻⁶)	
	残渣相 (42%)	可溶相 (58%)	全岩 实测值	全岩 计算值*
La	26.97	11.29	17.81	17.87
Ce	51.28	21.77	34.06	34.16
Pr	5.94	2.57	3.94	3.98
Nd	20.23	10.44	14.25	14.55
Sm	3.50	2.53	2.80	2.94
Eu	0.62	0.58	0.62	0.60
Gd	2.73	2.75	2.71	2.74
Tb	0.45	0.42	0.43	0.43
Dy	2.79	2.47	2.51	2.61
Ho	0.57	0.51	0.54	0.53
Er	1.78	1.43	1.61	1.58
Tm	0.26	0.20	0.23	0.23
Yb	1.81	1.24	1.43	1.48
Lu	0.28	0.20	0.23	0.24
ΣREE	119.22	58.39	83.18	83.70

注: 全岩计算值=残渣相稀土元素含量×42%+可溶相稀土元素含量×58%

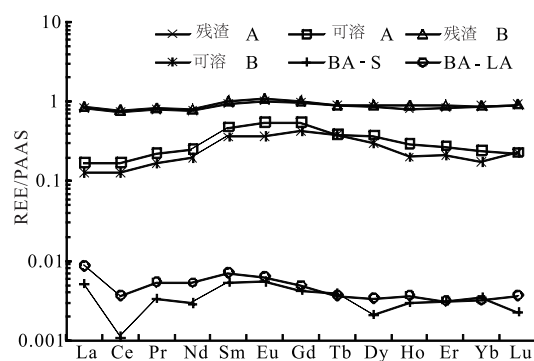


图 4 碳酸盐岩的硝酸溶样-ICP-MS 和与 LA-ICP-MS 测定的稀土元素页岩标准化模式

Fig. 4 Shale-normalized REE patterns of standard samples and carbonate samples analyzed with LA-ICP-MS and ICP-MS

2 LA-ICP-MS 分析

LA-ICP-MS 分析是利用激光对碳酸盐岩样品表面进行微区剥蚀, 用 He 或 Ar 气将激光剥蚀获得的蒸发物导入 ICP-MS 测试系统直接测定元素的储

表 4 标样及碳酸盐岩样品 LA-ICP-MS 及硝酸溶样 ICP-MS 测定稀土元素含量

Table 4 REE contents of standard samples and carbonate samples analyzed with LA-ICP-MS and ICP-MS $w_B (\times 10^{-6})$

	残渣-A	可溶-A	残渣-B	可溶-B	标 G	标 G-LA	标 R	标 R-LA	BA-S	BA-LA
La	31.6	6.6	33.2	4.9	36	35.77	24	24.9	0.2	0.341
Ce	59.5	13.9	62.3	10.3	38	38.35	51	52.9	0.09	0.309
Pr	7	2	7.4	1.5	37	37.16	6	6.7	0.03	0.048
Nd	26.2	8.7	27.4	6.6	35	35.24	27	28.7	0.1	0.182
Sm	5.3	2.7	5.7	2	37	36.72	6	6.58	0.03	0.045
Eu	1.1	0.6	1.2	0.4	34	34.44	1.8	1.96	0.006	0.007
Gd	4.6	2.6	4.8	2	37	36.95	6	6.75	0.02	0.023
Tb	0.7	0.3	0.7	0.3	36	35.92	1	1.07	0.003	0.003
Dy	4.1	1.8	4.3	1.4	36	35.97	6	6.41	0.01	0.017
Ho	0.8	0.3	0.9	0.2	38	37.87	1.2	1.28	0.003	0.004
Er	2.4	0.8	2.6	0.6	37	37.43	4	3.66	0.009	0.009
Yb	2.5	0.7	2.5	0.5	40	39.95	3	3.38	0.01	0.010
Lu	0.4	0.1	0.4	0.1	38	37.71	0.5	0.503	0.001	0.002
ΣREE	146.2	41.1	153.4	30.8	479	479.5	137.5	144.8	0.512	0.980

注: A 和 B 为二个碳酸盐岩样品, 残渣与可溶为 2% 的硝酸室温下溶解 3min 获得的残渣和溶液用 ICP-MS 测定的稀土元素含量; 标 G 为玻璃标样 NIST612, 标 R 为参考标样 BCR-2; 标 G-LA 和标 R-LA 分别为玻璃标样 NIST612 和参考标样 BCR-2 用 LA-ICP-MS 分析值; BA-S 为文石样品 2% 的硝酸室温下溶解 3 min 获得的残渣和溶液用 ICP-MS 测定的稀土元素含量, BA-LA 为文石样用 LA-ICP-MS 测定 25 个点的平均稀土元素含量。

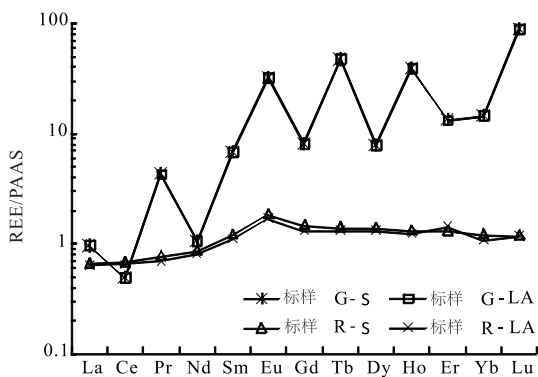


图 5 NIST612 和 BCR-2 稀土元素 LA-ICP-MS 测定值与参考值的对比

Fig. 5 Shale-normalized REE patterns of NIST612 and BCR-2 analyzed by LA-ICP-MS and reference data

量。Himmler 等^[5]应用 LA-ICP-MS 对玻璃标样 NIST612 和参考标样 BCR-2 进行了稀土元素分析, 其含量及页岩标准化模式与标样参考值完全相同(表 4、图 5), 表明 LA-ICP-MS 的分析结果可信。此外, Himmler 等^[5]分别用酸溶-ICP-MS 和 LA-ICP-MS 方法测量碳酸盐岩中纯文石样品稀土元素含量, 除 LA-ICP-MS 法实测值偏高外, 稀土元素页岩标准化模式及主要的特征参数基本一致(表 4、图 4), 所指示的沉积环境信息相同。

Chen 等^[16]分别用 LA-ICP-MS 法和酸溶 ICP-MS 法测定 MACS-3 碳酸盐岩标样和火石岩中碳酸盐矿物的稀土元素含量。两者结果几乎完全一致,

且均与标样的参考值一致, 同时它们的页岩标准化模式也基本重合(表 5、图 6)。由此可知 LA-ICP-MS 原位分析技术测定结果可靠且对稀土元素配分模式的特征影响不大。

研究结果证实 LA-ICP-MS 原位分析方法测定碳酸盐矿物中的稀土元素是可行的。LA-ICP-MS 微区分析方法省略了常规化学溶样 ICP-MS 分析中

表 5 LA-ICP-MS 原位测定碳酸盐岩标样及碳酸盐岩矿物中的稀土元素含量

Table 5 REE contents of carbonate standard MACS-3 and carbonate minerals analyzed

	with LA-ICP-MS		$w_B (\times 10^{-6})$		
	MACS-3a	MACS-3b	MACS-3c	HLP-a	HLP-b
La	10.6	10.8	10.4	185.88	194.00
Ce	11.0	11.1	11.2	487.63	525.88
Pr	11.7	11.5	12.1	67.51	71.33
Nd	11.1	11.1	11.0	286.38	310.75
Sm	10.8	10.8	11.0	63.23	65.74
Eu	11.2	11.2	11.8	16.10	16.92
Gd	10.3	10.5	10.8	52.59	56.56
Tb	10.6	10.4	—	7.20	7.34
Dy	10.9	10.5	10.7	39.19	41.77
Ho	10.9	10.5	11.3	8.41	8.77
Er	10.7	10.7	11.2	24.81	26.16
Tm	11.4	11.1	—	3.99	4.01
Yb	10.8	11.6	—	27.93	29.39
Lu	10.7	11.1	10.8	4.03	4.26

注: MACS-3a 为 5% 硝酸溶解 ICP-MS 测定; MACS-3b 为 LA-ICP-MS 原位测定; MACS-3c 为标样的参考值; HLP-a 为 5% 硝酸溶解 ICP-MS 测定; HLP-b 为 LA-ICP-MS 原位测定。

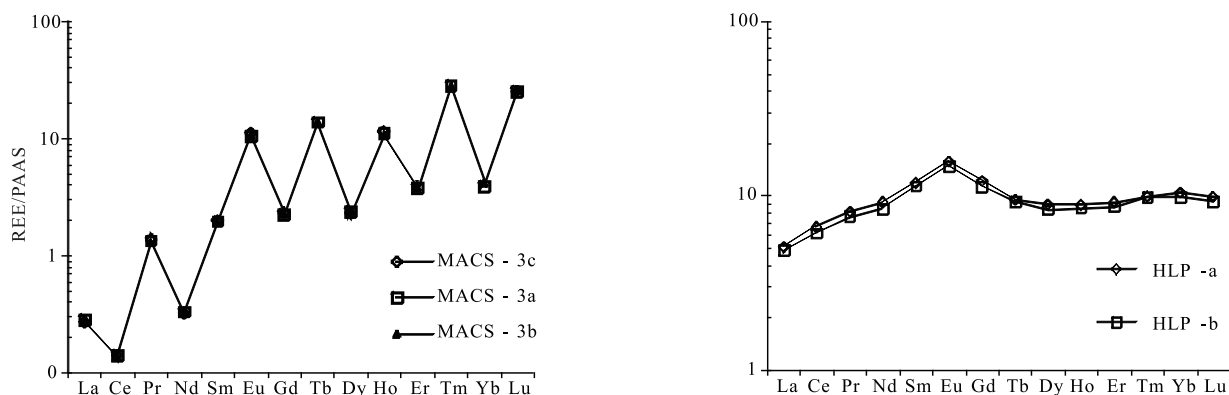


图6 LA-ICP-MS原位测定MACS-3碳酸盐岩标样和火成碳酸盐矿物稀土元素页岩标准化模式

Fig. 6 Shale-normalized REE patterns of carbonate standard MACS-3 and carbonate minerals analyzed by LA-ICP-MS

繁琐的前期样品处理,减少了样品的污染且精确度和准确度较高,是一种方便、快速的碳酸盐岩中碳酸盐矿物元素分析的有效方法。但与酸溶样 ICP-MS 测定的数据对比,获得的元素含量稍高,可能是激光剥蚀的样品中可能含有微细的粘土所造成。

3 结 论

碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素酸溶-ICP-MS 测定法中,不同的酸溶各有利弊,使用盐酸、硝酸溶解样品可充分溶解其中的碳酸盐矿物,但同时可能将部分非碳酸盐矿物溶解,引起混染。使用醋酸溶样,虽然在一定程度上避免非碳酸盐矿物溶解的干扰,但碳酸盐矿物可能没有完全溶解,不代表碳酸盐矿物的真实元素含量。LA-ICP-MS 原位分析技术对纯碳酸盐矿物分析最为有效,但可能对含粘土的碳酸盐矿物的分析结果有影响。总体而言,各种不同的方法获得的稀土元素在总量上可能存在差异,但它们的页岩标准化配分模式和主要参数的特征基本一致,仍可用于沉积环境的示踪。

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: 287—298.
- [2] Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, Cathles III L M. Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the sea floor in the northeastern South China Sea[J]. *Mar. Pet. Geol.*, 2005, 22: 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: 390—396.
- [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: 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: 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: 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: 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: 1557—1565.
- [9] Shields G, Webb G. Has the REE composition of seawater changed over geological time[J]. *Chem. Geol.*, 2004, 204: 103—107.
- [10] Ellingboe J, Wilson J. A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1964, 2: 412—418.
- [11] Rongemaille E, Bayon G, Pierre C, Bolinger C, Chu N C, Fouquet Y, Riboulot V, Voisset U. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta[J]. *Chem. Geol.*, 2011, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.05.001.
- [12] Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F K. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China[J]. *Chem. Geol.*, 2009, 265: 345—362.
- [13] Feng D, Chen D F, Roberts H H. Petrographic and geo-

- chemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico [J]. *Mar. Petr. Geol.*, 2009, 26:1190—1198.
- [14] Feng D, Chen D F, Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps[J]. *Terra Nova*, 2009b, 21: 49—56.
- [15] Feng D, Chen D F, Peckmann J, Bohrmann G. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan; Microbial formation mechanism[J]. *Mar. Petr. Geol.*, 2010, 27:748—756.
- [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, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.03.007.
- [17] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[A]. Lipin B R, McKay G A, eds. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*[J]. *Min. Soc. Am. Rev. Mineral*, 1989, 21: 169—200.
- [18] 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 Jin, Chu Xuelei, Chang Huajin, Feng Lianjun. Trace element and rare earth element of cap carbonate in Ediacaran Doushantuo Formation in Yangtze Gorges[J]. *Chinese Sci. Bull.*, 2009, 54: 3295—3302. (in Chinese with English abstract)
-
- (上接第 145 页)
- [32] Upstill G R C, Barnes J, Frost T, Punshon S, Owens N. Methane in the southern North Sea; Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(4): 1205—1217.
- [33] Judd A G, Davies J, Wilson J, Holmes R, Baron G, Bryden L. Contributions to atmospheric methane by natural seepages on the UK continental shelf[J]. *Marine Geology*, 1997, 137(1-2): 165—189.
- [34] Dando P R, O'Hara S C M, Schuster U, Taylor L J, Clayton C J, Baylis S, Laier T. Gas seepage from a carbonate-cemented sandstone reef on the Kattegat coast of Denmark[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1994, 11(2): 182—189.
- [35] Garcia G S. A natural laboratory for shallow gas: The Rias Baixas (NW Spain) [J]. *Geo-Marine Letters*, 2003, 23(3-4): 215—229.
- [36] Tkeshelashvili G I, Egorov V N, Mestvirishvili S A, Parkhaladze G, Gulin M, Gulin S, Artemov G. Methane emissions from the Black Sea bottom in the mouthzone of the Supsa River at the coast of Georgia[J]. *Geochemistry International*, 1997, 35(3): 284—288.
- [37] Cadle R D. A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents[J]. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 1980, 18(4): 746—752.
- [38] Welhan J A. Origins of methane in hydrothermal systems[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1-3): 183—198.
- [39] Wguttucar M. A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1-3): 531—547.
- [40] Christiansen T R, Cox P. Response of methane emission from arctic tundra to climatic change: Results from a model stimulation [J]. *Tellus, Series B*, 1995, 47 (B1): 301—309.
- [41] Blake D R, Rowland F S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978—1989[J]. *Science*, 1988, 239(4844): 1129—1131
- [42] Shih T T. A survey of the active mud volcanoes in Taiwan and a study of their types and the character of the mud[J]. *Petroleum Geology of Taiwan*, 1967, 5: 259—310.
- [43] Rivkina E, Gilichinsk D, Wagener S, Tiedje J, McGrath J. Biogeochemical activity of anaerobic microorganisms from buried permafrost sediments[J]. *Geomicrobiology Journal*, 1998, 15(3): 187—193.
- [44] Mörner N, Etiope G. Carbon degassing from the lithosphere[J]. *Global and Planetary Change*, 2002, 33(1-2): 185—203.
- [45] Yang T F, Yeh G H, Fu C C, Wang C C, Lan T F, Lee H F, Chen C H, Walita V, Sung Q C. Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan[J]. *Environmental Geology*, 2004, 46(8): 1001—1013.
- [46] Tang J H, Bao Z Y, Xiang W, Gou Q H. Geological emission of methane from the Yakela condensed oil/gas field in Talimu Basin, Xinjiang, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1055—106.
- [47] Zheng G D, Fu B H, Takahashi Y, Kuno A, Matsuo M, Zhang J D. Chemical speciation of redox sensitive elements during hydrocarbon leaching in the Junggar Basin, northwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 39(6): 713—723.