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.DOI:10.11867/j.issn.1001-8166.2018.09.0922.[Wang Yuhang, Zhu Yuanyuan, Huang Jiandong, 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.DOI:10.11867/j.issn.1001-8166.2018.09.0922.]

海相碳酸盐岩稀土元素在古环境研究中的应用*

王宇航[1],朱园园[2*],黄建东[3],宋虎跃[1],杜 勇[1],李 哲[1]

(1.中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北 武汉 430074;
2.中国地质调查局武汉地质调查中心,湖北 武汉 430223; 3.安徽省地质博物馆,安徽 合肥 230031)

摘 要:海相碳酸盐岩稀土元素(REE)配分模式和含量比值在古海洋环境研究中发挥着重要的作用。尽管海相碳酸盐岩 REE 主要来源于海水,但是也可能受到陆源碎屑输入和后期成岩改造的影响,因此需要对获得的 REE 可靠性进行全面评估。与此同时,选取合适的分析方法对获得可靠的碳酸盐相 REE 含量至关重要。对碳酸盐岩 REE 的地球化学性质、化学分析与数据处理方法、可行性验证及古环境应用方面进行总结与展望。在未来工作中,应着重于建立更加完善的分析方法,结合宏观地质背景、微观岩相学特征、其他地球化学指标以及同期沉积页岩的 REE 信息,开展海相碳酸盐岩 REE 在古海洋环境的全球表现形式研究。

关 键 词:碳酸盐岩;稀土元素;铈异常;影响因素;古环境

中图分类号:P736.4 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-8166(2018)09-0922-11

1 引 言

沉积岩稀土元素(Rare Earth Element, REE)含量的变化与物源组成及沉积环境密切相联[1,2],其中碳酸盐岩中的自生沉积矿物能保存原始海水 REE 信息[3]。随着古海洋环境研究的不断发展,很多重建指标逐渐被开发和应用,学者们开始重视海水中 REE 的地球化学行为及其在古环境中的指示意义[4~7]。开展海相碳酸盐岩中 REE 特征的研究工作,可重建古海洋沉积环境,示踪沉积物源,并且对重建古海水氧化还原条件及其他气候条件有重要的意义[8,9]。本文系统总结了 REE 的地球化学原理、分析测试方法、数据处理方法及评估等相关内容,对当前开展海相碳酸盐岩 REE 研究中存在的问题及解决方法进行分析,并对 REE 在古海洋环境变化中的应用前景做了初步展望。

2 REE 地球化学性质

REE 包括镧系元素以及与镧系元素密切相关的钪(Sc)等元素。钇(Y)也属于 REE,因为它与钬(Ho)具有非常相似的地球化学特性。REE 的离子半径和电价相近或相同,因此具有相似的地球化学行为,并且化学性质相对稳定,溶解度低[10]。它们的地球化学行为与沉积环境密切相关,因此可以用来示踪沉积环境[11~15]。

收稿日期:2018-04-19;**修回日期**:2018-07-28.

* **基金项目**:国家自然科学基金项目"华南早三叠世深水相硫同位素演化"(编号:41402302);安徽省国土资源科技项目"安徽早三叠世巢湖龙动物群的古环境研究"(编号:2016-K-5)资助.

作者简介:王宇航(1994-),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事碳酸盐微量元素地球化学及其古环境应用研究.
E-mail:z1076614465@163.com

* **通信作者**:朱园园(1985-),女,湖北随州人,工程师,主要从事元素分析测试技术及相关的地球化学应用研究.
E-mail:zhuyuanyuancug@21cn.com

2.1　典型 REE 配分模式及其指示意义

REE 对水深、盐度以及氧逸度都非常敏感,不同类型沉积水体的 REE 特性存在系统偏差,这些差异在其 REE 配分模式上较易识别[16,17]。因而 REE 配分模式可以示踪海相碳酸盐岩中 REE 的不同来源,主要包括海水、河水或风携带的灰尘以及海相热液输入等。几种典型的 REE 配分模式(澳大利亚后太古宙平均页岩(Post-Archean Australian Shale, PAAS)标准化结果),如图 1 所示[18],由图 1 可以看出不同来源的稀土配分模式存在明显差异。

海相自生碳酸盐岩 REE 的 PAAS 标准化配分模式与现代海水类似:①富集重稀土元素(Heavy Rare Earth Element, HREE);②镧(La)正异常;③轻微的钆(Gd)正异常;④高 Y/Ho 比值(44~74)[19,20]。与海水不同,淡水碳酸盐呈现轻微的轻稀土元素(Light Rare Earth Element, LREE)亏损或富集,也可能存在中稀土元素(Middle Rare Earth Element, MREE)富集,无明显的元素异常,接近球粒陨石的 Y/Ho 比值(25~28)[21,22]。因此,自生碳酸盐 REE 配分模式特点可以有效判断其是否沉积于开放海水条件以及该碳酸盐稀土组成是否因后期成岩改造影响而发生改变[17,23]。

海水中的 REE 主要来自河水、风尘和海底热液等[24,25]。河水 REE 的 PAAS 标准化配分模式与海水存在明显差异,表现为统一轻微的 LREE 亏损和无明显元素异常[26,27]。该特点被广泛应用于区分海相碳酸盐岩与湖相碳酸盐岩[17]。但是,当淡水在入海口与海水混合相互作用后,REE 则会迅速变为典型的海水 REE 配分模式[25]。

热液输入的 REE 相对于海水则表现出类似于次生流体的特征。前人研究发现还原性的酸性热液流体与海水的 REE 配分模式相差较大[28,29],表现出明显程度不一的铕(Eu)正异常,PAAS 标准化后呈现轻微的 MREE 富集,HREE 亏损以及具有更高的 REE 含量等特点[30]。Eu^{3+}通常在极端还原高温环境下才会被还原成 Eu^{2+},因此,Eu 的正异常一般不代表海水的缺氧环境,而被认为是海水与热液流体混合的结果[31,32]。值得注意的是,明显的 Eu 异常也可能是测试过程中 Ba 的干扰造成的[18,33]。

2.2　海水 REE 含量及比值

海水中溶解态 REE 主要以三价离子形式存在。从 LREE 到 HREE,其 4f 电子层填充电子数越来越多,使得它们在碳酸盐络合物中的含量逐渐上升[24,34],因而导致海水富集 HREE。由于部分 REE 具有与其他 REE 不同的地球化学性质,因此当海水环境发生变化时,特定的 REE 会体现出一定的异常现象。现代海水中常常会呈现 Y, La, Eu, Gd, 镥(Lu)的正异常以及铈(Ce)的负异常。

Y 异常通常用 Y/Ho 表示。Y 与 Ho 具有相似的地球化学性质,它们的地球化学行为通常保持一致,但在海水中 Y 与 Ho 的表面络合行为不同,由表层海水至深层海水的过程中,Ho 的沉降速率是 Y 的 2 倍,导致海水中 Y/Ho 高于淡水,因而 Y/Ho 可以用来指示不同水体类型[35]。开放大洋会出现较强的 Y 异常(Y/Ho 为 40~80),近岸或特定背景下 Y 异常程度较低(Y/Ho 为 33~40)[36]。除盐度以外,化学风化、生物改造和氧化还原反应等过程引起的分馏作用也是引起 Y/Ho 变化的原因[37,38]。La, Gd 和 Lu 的富集可能与它们的 4f 电子排布有关,电子轨道上空白、半充满或是全充满状态使其在海水中的溶解态相对稳定[23]。自然海水条件下 Gd 异常程度通常较小,但人为因素可能引起较大程度异常。

氧化还原条件是反映古海洋环境的重要指标之一,利用相关的替代性指标是指示古氧化还原环境的必要手段[39]。Ce 是一种氧化还原敏感元素[40,41]。Ce 主要以 Ce^{3+}和 Ce^{4+}存在,在氧化水体中,可溶的 Ce^{3+}会被氧化成 Ce^{4+},而 Ce^{4+}不可溶且易吸附于细微颗粒物上[42],导致氧化性海水中普遍存在 Ce 的负异常,并且该信息被保存于海水的自生碳酸盐岩中;相反,吸附 Ce^{4+}的铁锰沉积物则显示 Ce 的正异常现象[43,44]。在缺氧的环境下,富 Mn 与 Fe 的沉淀在还原条件下溶解,Ce 的负异常较弱[10]。因此,Ce 异常是示踪氧化还原环境变化的重要指标[45~47]。Ce 在海水中的滞留时间仅为几十年,远远短于海水的混合时间,因此海水中 Ce 含量及 Ce 异常的波动一般反映局部环境的变化情况[48,49]。

3　碳酸盐相态 REE 分析方法

有效提取海相碳酸盐相态中的 REE 是开展该项研究的关键。由于非碳酸盐矿物在提取过程中会被部分溶解,进而对最终的分析结果造成干扰,因此在样品选取、预处理和化学提取过程中需小心谨慎[50],样品选取和预处理过程中可采取的措施包括:①选择新鲜的碳酸盐岩,避免碎屑岩;②正交偏光镜下观察微晶方解石和白云石无明显的重结晶作用以及变质作用;③小心挑除非碳酸盐矿物。

由于碳酸盐岩中 REE 含量比碎屑岩含量低很多,小部分碎屑 REE 成分的混入会极大地影响最终

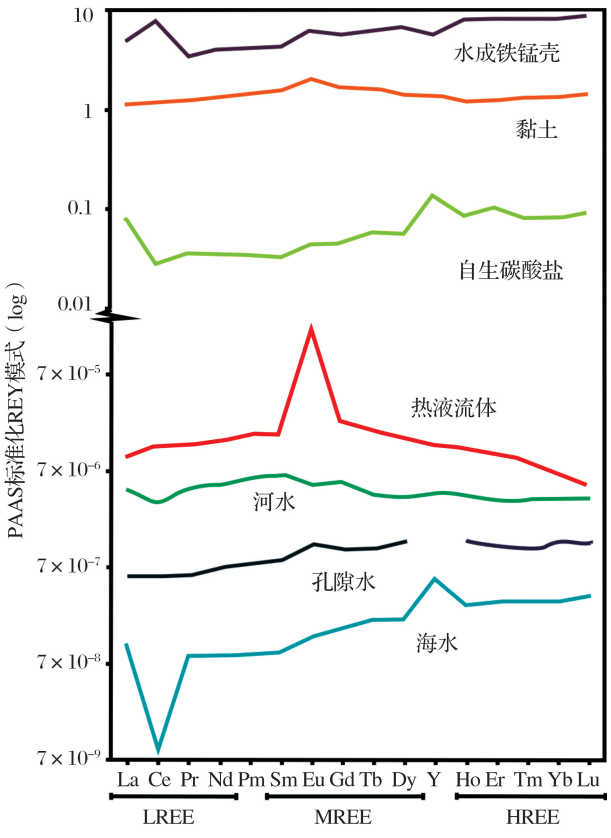


图 1 典型自然环境和矿物中 REE 的 PAAS 标准化配分模式

Fig.1 PAAS-normalized REE patterns in typical natural environments and minerals

结果。因此,利用碳酸盐岩全岩 REE 指示海水的组成显然不太合适。为准确获取碳酸盐相态的 REE 信息,相关学者主要利用不同浓度的酸进行选择性提取[51],即利用不同浓度的硝酸、盐酸或者醋酸对样品进行溶解,然后利用 ICP-MS 测试其 REE 含量。Ellingboe 等[52]利用不同浓度、不同种类的酸(盐酸、甲酸、乙酸)在不同条件(反应时间、温度)下分别对碳酸盐矿物进行溶解,发现 10%的盐酸在室温条件下反应 24 h 能够有效分离碳酸盐矿物与非碳酸盐矿物。但是后来的研究工作和我们最近的研究表明,该提取方法会造成少量非碳酸盐矿物溶解,可能会影响最终数据结果[53,54]。Chen 等[53]采用 5%的硝酸对样品溶解 2~3 h,然后分别测定其可溶相、残渣以及全岩中的 REE 含量,发现它们之间 REE 的 PAAS 标准化模式各不相同,同样说明非碳酸盐相矿物的混入对数据结果有明显影响。Rongemaille 等[54]通过系统研究发现醋酸溶解提取的 REE 含量明显低于硝酸与盐酸处理的结果,表明硝酸与盐酸处理可能导致非碳酸盐矿物的溶解(图 2)。最终结果显示体积百分比为 5%的醋酸在室温下溶解 24 h 效果最好。虽然 Rongemaille 等[54]采用不同处理方法获取的 REE 配分模式相似,但是他们的研究对象是纯度较高的冷泉碳酸盐岩,因此相同的配分模式可能不具有代表性,不同种类和浓度酸对 REE 的 PAAS 配分模式的影响仍需开展进一步的研究工作。

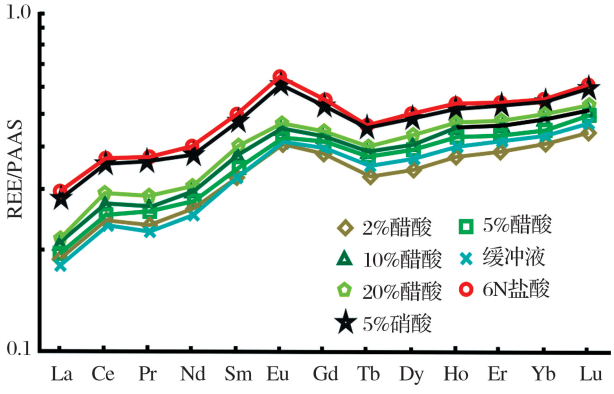


图 2 不同酸溶解碳酸盐岩碳酸盐矿物提取液 REE 页岩标准化模式(据参考文献[54]修改)

Fig.2 Shale-normalized REE patterns of leachates from carbonate minerals in carbonate rocks treated by different acids (modified after reference[54])

为此,Zhang 等[55]开展了更为系统的研究,他们分别选取 5%和 10%的醋酸对灰岩、钙质白云岩、硅质白云岩及纯白云岩等不同碳酸盐岩进行逐步溶解和分析,获取其 REE 含量和 PAAS 配分模式,结果显示 5%醋酸提取效果优于 10%醋酸,并发现次生碳酸盐相和吸附物会优先溶解,非碳酸盐矿物则最后溶解,进一步证明溶解过程中段得到的溶液 PAAS 配分模式更能够代表原始海水的信息,但此方法操作起来非常繁琐。

需特别说明的一点,前处理过程使用的器具本身会对 REE 数据结果产生影响,但关于此方面的研究较少。Lawrence 等[27]处理时分别采用 0.22 μm 和 0.45 μm 孔径的滤膜,发现 0.22 μm 滤膜过滤出来的滤液,相较于 0.45 μm 滤膜,其 REE 含量低于 5%~15%,并存在轻微的 HREE 富集现象,预示 LREE 优先于 HREE 被胶质物吸附,这与前人结果一致[56]。2 种条件下的 REE 比值模式较为平缓,异常元素(La,Ce,Eu,Gd,Y/Ho,Lu)几乎没有变化,所受影响较小。此外,Lawerence 等[27]还对比了溶液放置于离心管中 14 天的变化,其 REE 组成并无明显变化。

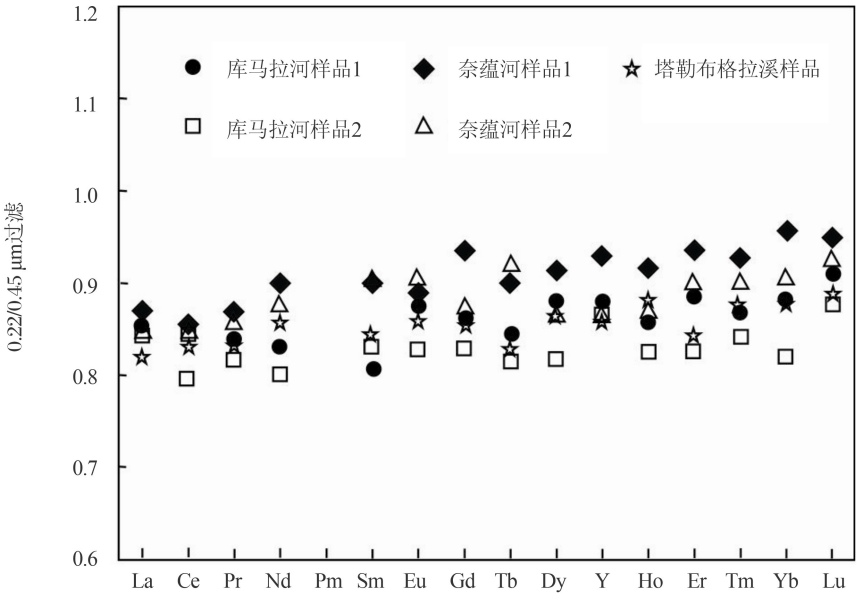


图 3　0.22/0.45 μm 过滤河水样品 REE 模式[27]

Fig.3　REE patterns for 0.22/0.45 μm filtered river samples[27]

0.22/0.45 μm 过滤代表过滤后样品相同元素含量之比

0.22/0.45 μm filtered represent the ratios of same elements filtered samples

综上所述,在采用酸溶法提取碳酸盐相态 REE 时,低浓度的醋酸提取可有效避免非碳酸盐相成分的干扰,现有的结果表明 5%的醋酸提取效果最佳,其缺点是可能溶解不完全,造成总稀土含量偏低,但是不会对元素比值和 PAAS 配分模式造成影响。硝酸、盐酸等虽然能够充分溶解样品,但其溶解的非碳酸盐相成分会对最终的结果造成较大的干扰。

LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子体质谱)法是分析碳酸盐岩样品 REE 含量的另外一种方法,与化学溶解不同,该方法可以直接对碳酸盐岩样品表面进行剥蚀然后测定元素含量。Chen 等[57]比较了 2 种不同分析方法(LA-ICP-MS 法及酸溶法)获取的碳酸盐矿物中 REE 信息,发现 LA-ICP-MS 测试的 REE 含量略高于酸溶法,但这 2 种方法得到 REE 的 PAAS 标准化配分模式几乎完全相同(图 4),据此推断 LA-ICP-MS 分析碳酸盐矿物 REE 含量的方法可靠有效。该方法与酸溶法相比,省去了较为繁复的前处理过程,但是无法消除非碳酸盐矿物的影响。

总而言之,如果研究对象(灰岩、白云岩等)是单一的纯海相自生碳酸盐矿物,我们可以利用稀硝酸、盐酸或醋酸对样品进行溶解并利用 ICP-MS 分析测试,或者也可以采用 LA-ICP-MS 法进行分析测试。然而自然界中纯碳酸盐岩是不存在的,因此作

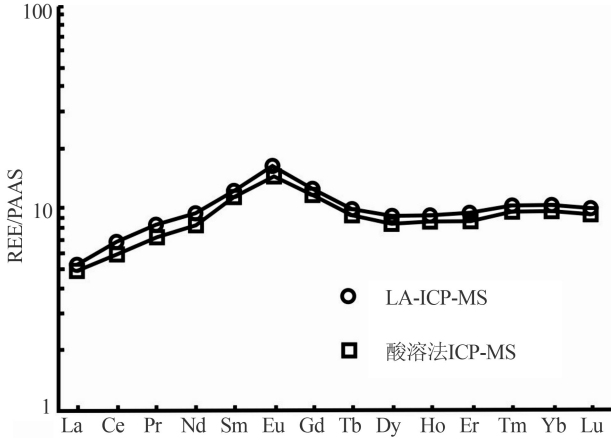


图 4　酸溶法与 LA-ICP-MS 法测定碳酸盐矿物 REE 页岩标准化模式(据参考文献[57]修改)

Fig.4　Shale-normalized REE patterns of carbonate minerals analyzed by acid-leaching method and LA-ICP-MS method (modified after reference[57])

者认为,Zhang 等[55]利用 5%醋酸提取的分析方法在实际研究工作中最为适用,既能够准确获取高纯度碳酸盐岩中的 REE 信息,又适用于低纯度碳酸盐岩(泥灰岩、硅质白云岩等)中 REE 的提取。

4　REE 比值及配分模式的计算方法

沉积岩的 REE 配分模式一般通过 PAAS 进行

标准化,以消除元素奇偶效应引起组成模式图的锯齿状变化,同时也可以展示其相对于标准物质的分异程度。采用其他的标准化方式,如北美页岩(North American Shale Composites, NASC),一般也不会改变整体的趋势以及关键的元素异常[42]。但是,当海水以 NASC 为标准时会显示 Ho 的正异常,这与其他的标准参考值不同。通常采用$(La/Sm)_N$,$(La/Yb)_N$ 和$(Sm/Yb)_N$ 分别表示轻中稀土之比(LREE/MREE)、轻重稀土之比(LREE/HREE)、中重稀土之比(MREE/HREE),其中 N 代表 PAAS 标准化后结果。也有学者采用 Er/Nd 代表海水的 LREE/HREE[58],正常海水中的 Er/Nd 约为0.27[59]。

海水中存在部分 REE 的异常,这些元素的异常值一般通过其相邻元素进行计算。由于 La 的相邻元素仅有 Ce,因此计算 La 异常时一般选取 Pr 和 Nd 这 2 种元素,具体公式为 $La/La^* = La_N/(3Pr_N - 2Nd_N)$。传统的 Ce 异常($Ce/Ce^*$)计算方法包括 $3Ce_N/(2La_N+Nd_N)$[59,60] 和 $2Ce_N/(La_N+Pr_N)$[61] 等。但是海水中存在 La 异常,采用 La 计算时可能会对 Ce 异常结果产生影响。因此 Bau 等[61]认为只有在 $Pr/Pr^*>1.0$ 的情况下 Ce 的负异常才被认为是可靠的,其中 $Pr/Pr^* = 2Pr_N/(Ce_N+Nd_N)$(图 5)。

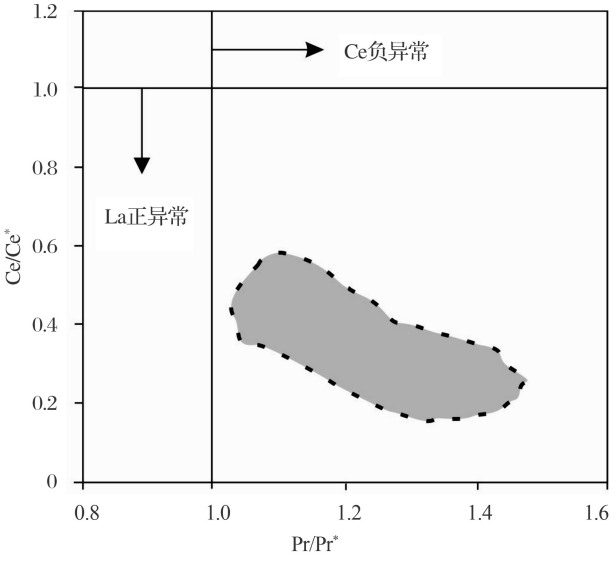


图 5 Ce/Ce* 与 Pr/Pr* 相互关系图[58,61]

Fig.5 Corrections of Ce/Ce* and Pr/Pr* for marine carbonates[58,61]

阴影部分代表现代海水范围

The shaded area represents the range of modern seawater

某些异常元素的相邻元素在地质过程中可能出现富集或亏损现象,为避免该情况对元素异常值计算造成的影响,部分学者通过非异常相邻元素的几何平均算法计算 REE 的异常值,例如,Ce 异常的计算公式 $Ce^* = Pr_N \times (Pr_N/Nd_N)$[27]。目前使用普遍的计算方法如表 1 总结,但总体来说,这 2 种计算方法获得的结果差异小于 5%[62]。

表 1 REE 常见参数计算公式

Table 1 Common methods of calculation for REE parameters

参数	传统计算方法	几何平均算法
LREE/MREE	$(La/Sm)_N$	
LREE/HREE	$(La/Yb)_N$; $(Nd/Yb)_N$[3]	
MREE/HREE	$(Sm/Yb)_N$	
La/La^*	$La_N/(3Pr_N-2Nd_N)$[16]	$La_N/[Pr_N\times(Pr_N/Nd_N)^2]$[27]
Ce/Ce^*	$2Ce_N/(La_N+Pr_N)$[61]; $Ce_N/(2Pr_N-Nd_N)$[6]; $3Ce_N/(2La_N+Nd_N)$[45]	$Ce_N/(Pr_N^2/Nd_N)$[27]
Pr/Pr^*	$2Pr_N/(Ce_N+Nd_N)$[31]	
Eu/Eu^*	$2Eu_N/(Sm_N+Gd_N)$[27]; $Eu_N/(0.67Sm_N+0.33Tb_N)$[6]; $Eu_N/(1.5Sm_N-0.5Nd_N)$[27]	$Eu_N/(Sm_N^2\times Tb_N)^{1/3}$; $Eu_N/[Sm_N\times(Sm_N/Nd_N)^{1/2}]$[27]
Gd/Gd^*	$Gd_N/(2Tb_N-Dy_N)$[6] $Gd_N/(0.67Tb_N+0.33Sm_N)$[3]	$Gd_N/(Tb_N^2\times Sm_N)^{1/3}$; $Gd_N/[Tb_N\times(Tb_N/Dy_N)]$[27]
Lu/Lu^*	$Lu_N/(2Yb_N-Tm_N)$[27]	$Lu_N/(Yb_N^2/Tm_N)$[27]

注:N 代表 PAAS 标准化后结果

5 分析结果的可靠性验证

后期成岩作用是造成海相自生沉积碳酸盐的 REE 发生变化的原因之一[63,64],另外,分析测试过程中非碳酸盐相态成分的混入也会造成最终的分析结果发生变化[65]。因此,在利用 REE 组成和 Ce 异常开展古海洋环境研究工作时,必须充分探讨分析结果是否能够代表原始海水的信息。

5.1 成岩流体对碳酸盐相态 REE 的影响

REE 在碳酸盐晶格中以类质同象的方式替代 Ca^{2+}[34],这种赋存状态使得它们在成岩过程相对稳定,并且成岩流体中∑REE 非常低(1×10^{-12} ~ 100×10^{-12})[66]。Webb 等[67]研究成岩蚀变对碳酸盐岩 REE 组成的影响时发现,即使成岩蚀变程度相对较强,其对碳酸盐岩中的 REE 组成和配分模式的影响较小。由此可以初步推断,后期成岩改造对碳酸盐相态 REE 组成影响很小[68~70]。

虽然在成岩过程中,碳酸盐矿物中 REE 并不会轻易随流体迁移[71],但是对于自生碳酸盐矿物而

言,其中包含的原始海水 REE 信息仍然可能会发生改变。Shields 等[63]发现沉积作用之后的成岩交换会慢慢使得自生碳酸盐或磷酸盐的 REE 组成配分模式发生改变,具体表现为 Ce 逐渐富集,Eu 逐渐亏损和 Dy_N/Sm_N 相应减小。所以,当地质样品中 Ce/Ce^* 与 Eu/Eu^* 及 Dy_N/Sm_N 表现出负相关时,可能反映其 REE 模式已经受到成岩作用的影响。Bolhar 等[17]认为如果碳酸盐中的 REE 信号未受到明显的成岩改造影响,页岩标准化后的 Eu/Eu^* 与 $(Pr/Nd)_N$ 之间会呈现正相关性。此外,成岩流体改造可能会造成碳酸盐相态的 ∑REE 上升[72]。部分学者认为成岩流体作用的影响不可忽视,而这种影响可以通过 REE 配分模式与主微量元素的对比等对之加以评估和限制[73]。例如,成岩流体作用通常导致 Sr 的亏损,Mn 的富集和 $\delta^{18}O$ 的降低等[74~76],所以 Mn/Sr 比和 Rb/Sr 比常常被用来判断成岩作用的强弱。因此,我们可以利用 REE 与反映成岩作用强弱的指标之间的相互关系进一步验证其是否受到后期成岩改造作用的影响。

总之,现有的研究表明成岩流体对海相碳酸盐相态 REE 含量及配分模式影响不显著,但仍不能排除。我们在开展碳酸盐相态 REE 研究工作时,仍需要讨论成岩流体对 REE 的影响。

5.2　非碳酸盐相态成分的干扰

非碳酸盐成分的混入是改变最终分析结果的主要因素,该部分物质可以分为 3 类:①陆源碎屑颗粒,其主要特征为 ∑REE 明显高于碳酸盐相,并且其 REE 配分模式较为平缓,与碳酸盐相区别明显[25];②Fe,Mn 氧化物[19],也具有较高 ∑REE,同时可能出现 Ce 的正异常以及 Y 的负异常;③磷酸盐矿物[77],同样具有高 ∑REE,通常 P 浓度与 ∑REE呈正相关性。这些干扰物质都表现出 ∑REE 明显高于碳酸盐的特征,但是 ∑REE 高并不一定代表非碳酸盐相物质的干扰。除此之外,相比碳酸盐岩,微生物岩的 ∑REE 更高,并且不同类型的微生物岩的 REE 分配系数也可能不同[3]。

一般情况下,改变自生碳酸盐 REE 分布特征的主要影响因素是来自陆壳碎屑岩的干扰,特别是黏土矿物。因为陆源碎屑岩的 REE 含量明显高于碳酸盐矿物,并且 REE 配分模式与海相碳酸盐岩及海水差别显著。Nothdurft 等[3]研究显示少量的碎屑岩混入就可以改变海相碳酸盐岩的整个 REE 配分模式。碎屑岩在沉积过程中会释放出 REE,并迁入到次生碳酸盐矿物相中,在化学分析过程中随次生碳酸盐矿物溶解进入提取液中,此外其本身也可能存在部分溶解,从而对最终的分析结果产生影响。研究人员通常根据碳酸盐全岩中 Al 含量、溶解碳酸盐组分中 Th 和 Sc 含量,或这些元素含量与 ∑REE 之间的相关性来评估陆源碎屑岩的影响[9,67]。

除此之外,Zr,Fe 和 Th 等元素在碎屑岩中的丰度也相对较高。例如,PAAS 中的 Zr 元素含量(210×10^{-6})明显高于碳酸盐岩沉积岩,因此可以作为评估页岩干扰的一个指标。当样品数据受到页岩干扰时,它的 Y/Ho 与 Zr 含量呈现出负相关性;与此同时,Zr 含量越高,REE 总量也将越高,已有学者通过部分相关性指标,如 (La/La^*) vs. $(Y/Ho)_{PAAS}$,(La/La^*) vs. Zr 和 Nd/Yb vs. Zr 等,指示碳酸盐相态 REE 是否受到页岩污染[62]。硫化物与氧化物中的 REE 信号与原始海水信号也存在显著差异,这些因素对碳酸盐样品的污染可以通过组分中相关元素与 Y/Ho 之间的相关性排除[17],例如,富集于氧化物中的 Ni 和 Cu、富集于硫化物中的 Pb 和 Sc。假若样品的 REE 信号受到这 2 个因素的污染,Y/Ho 会与 Pb 以及 Cu 之间存在明显的相关性。

6　结　语

大量的研究表明海相碳酸盐相态 REE 组成及配分模式可以保留原始海水的信息,因此在古氧化还原环境重建中发挥着重要的作用[78,79]。目前,该指标已经被应用在前寒武纪[80~82],二叠纪—三叠纪之交[83~85]和新生代[67]的古海洋环境变化研究中。但是这些研究中所采用的提取方法各不相同,可能引起最终分析结果和结论的差异。并且,一些研究直接利用全岩的 REE 组成来代表原始海水的信息,这样得到的古环境信息显然存在问题,需进一步研究来校验。

因此,我们认为该项研究工作仍需进一步开展的研究包括以下几个方面:

第一,系统开展碳酸盐相态 REE 分析方法研究工作,建立可靠的分析方法,保证准确提取能够反映原始海水的信息。

第二,利用可靠的分析测试技术对关键地质时期的碳酸盐岩样品进行研究,重新审视古海洋环境的具体变化情况。

第三,由于某些 REE 异常(如 Ce 异常)指示的是区域性环境变化,因此有必要对全球不同地区同时期的碳酸盐岩开展对比研究,这样更能够揭示海洋环境的全球表现形式。

第四,在利用海相碳酸盐相态 REE 重建古海洋环境时,一方面需要紧密结合研究区域的地质背景(如沉积背景,构造背景等),获取宏观尺度上的环境变化信息。此外还需要综合参考其他地球化学指标,如风化指标和氧化还原指标等,这样可以获得更加全面和可靠的古环境信息。

第五,由于海相碳酸盐岩的 REE 特征代表古海水的信息,而同时期沉积页岩中 REE 的变化情况则反映海水中 REE 向沉积物中迁移的情况,因此研究同时期沉积页岩中的 REE 组成及其变化可以进一步佐证海相碳酸盐岩 REE 变化的可靠性。

参考文献(References):

[1] Li Jun, Sang Shuxun, Lin Huixi, *et al*. REE characteristics and its geological significance of the Permo-Carboniferous in Bohaiwan Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(4):589-596.[李军, 桑树勋, 林会喜, 等.渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义[J].沉积学报, 2007, 25(4):589-596.]

[2] Lan Xianhong, Li Rihui, Mi Beibei, *et al*. Distribution characteristics of rare earth elements in surface sediment and their provenance discrimination in the Eastern Bohai and Northern Yellow Seas[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2016, 41(3):463-474.[蓝先洪, 李日辉, 密蓓蓓, 等.渤海东部和黄海北部表层沉积物稀土元素的分布特征与物源判别[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2016, 41(3):463-474.]

[3] 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.

[4] Li Jun, Zhao Jingtao. Characteristics of rare earth elements in the sediments from the middle Okinawa Trough and its application in the paleoenvironment evolution[J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19(12): 1 333-1 342.[李军, 赵京涛.冲绳海槽中部沉积物稀土元素地球化学特征及其在古环境变化研究的应用[J]. 自然科学进展, 2009, 19(12): 1 333-1 342.]

[5] Kakuwa Y, Matsumoto R. Cerium negative anomaly just before the Permian and Triassic boundary event—The upward expansion of anoxia in the water column[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 229(4): 335-344.

[6] Frimmel H E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3/4): 338-353.

[7] Li Y, Zhao L, Chen Z, *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.

[8] Gao Changlin. REE geochemical characteristics of carbonate rocks in Southern Qinling, Shaanxi Province and their Paleo-Oceanologic significance[J]. *Geochimica*, 1992, (4):383-390.[高长林.陕西南岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋学意义[J].地球化学, 1992, (4):383-390.]

[9] Ling H, Chen X, Li D, *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.

[10] Chen Song, Gui Herong, Sun Linhua, *et al*. Geochemical characteristics of REE in limestone of Jiudingshan Formation, Northern Anhui Province and their constraint on the seawater[J]. *Geology in China*, 2011, 38(3): 664-672.[陈松, 桂和荣, 孙林华, 等.皖北九顶山组灰岩稀土元素地球化学特征及对古海水的制约[J].中国地质, 2011, 38(3):664-672.]

[11] Zhu Lixia, Fu Xiugen, Tan Fuwen, *et al*. REE geochemistry of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous carbonate rocks and palaeoclimates in the Nadigangri region, Qiangtang Basin[J]. *Sedimentary Geology & Tethyan Geology*, 2010, 30(4): 92-96.[朱丽霞, 付修根, 谭富文, 等.羌塘盆地那底岗日地区上侏罗统—下白垩统碳酸盐岩稀土元素地球化学与古气候[J].沉积与特提斯地质, 2010, 30(4):92-96.]

[12] Cantrell K J, Byrne R H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 597-605.

[13] Lee J H, Byrne R H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(2): 295-302.

[14] Pourret O, Davranche M, Gruau G, *et al*. Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 305(1): 25-31.

[15] Ge L, Jiang S Y, Swennen R, *et al*. 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]. *Marine Geology*, 2010, 277(1): 21-30.

[16] Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, *et al*. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2004, 222(1): 43-60.

[17] Bolhar R, Van Kranendonk M J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates[J]. *Precambrian Research*, 2007, 155(3): 229-250.

[18] 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.

[19] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, *et al*. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium

between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(10): 1 709-1 725.

[20] Shields G A, Webb G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1/2): 103-107.

[21] Zhang J, Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(23): 4 631-4 644.

[22] García M G, Lecomte K L, Pasquini A I, *et al*. Sources of dissolved REE in mountainous streams draining granitic rocks, Sierras Pampeanas (Córdoba, Argentina)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(22): 5 355-5 368.

[23] Frimmel H E. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation[J]. *Precambrian Research*, 2010, 182(4): 239-253.

[24] Byrne R H, Kim K H. Rare earth element scavenging in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2 645-2 656.

[25] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(4): 971-991.

[26] Goldstein S J, Jacobsen S B. Rare earth elements in river waters [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1988, 89(1): 35-47.

[27] 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(1): 39-72.

[28] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1/2): 77-90.

[29] Wheat C G, Mottl M J, Rudnicki M. Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(21): 3 693-3 705.

[30] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, *et al*. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(5): 627-643.

[31] Meyer E E, Quicksall A N, Landis J D, *et al*. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: Evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition [J]. *Precambrian Research*, 2012, 192/195: 89-106.

[32] Wang Q, Lin Z, Chen D. Geochemical constraints on the origin of Doushantuo cap carbonates in the Yangtze Gorges area, South China[J]. *Sedimentary Geology*, 2014, 304: 59-70.

[33] Jarvis K E, Gray A L, Mccurdy E. Avoidance of spectral interference on europium in inductively coupled plasma mass spectrometry by sensitive measurement of the doubly charged ion[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1989, 4(8): 743-747.

[34] Zhong S, Mucci A. Partitioning of Rare Earth Elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 ℃ and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.

[35] Nozaki Y, Zhang J, Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1997, 148(1): 329-340.

[36] Baar H J W D, Bacon M P, Brewer P G, *et al*. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(9): 1 943-1 959.

[37] Liu X, Byrne R H. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8): 1 625-1 633.

[38] Hill I G, Worden R H, Meighan I G. Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic weathering [J]. *Geology*, 2000, 28(10): 923-926.

[39] Wu Yijing, Fan Daidu, Yin Ping, *et al*. Research advances in sedimentary records of coastal bottom-water Hypoxia [J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31(6):567-580.[吴伊婧, 范代读, 印萍,等. 近岸底层水体低氧沉积记录研究进展[J]. 地球科学进展, 2016, 31(6):567-580.]

[40] Baar H J W D, Schijf J, Byrne R H. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater[J]. *European Journal of Solid State & Inorganic Chemistry*, 1991, 28: 357-373.

[41] Bodin S, Godet A, Westermann S, *et al*. Secular change in northwestern Tethyan water-mass oxygenation during the late Hauterivian-early Aptian [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2013, 374(4): 121-131.

[42] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3/4): 363-372.

[43] Elderfield H, Hawkesworth C J, Greaves M J, *et al*. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(4): 513-528.

[44] Birgel D, Feng D, Roberts H H, *et al*. Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico[J]. *Chemical Geology*, 2011, 285(1/2/3/4): 82-96.

[45] Lin Zhijia, Chen Duofu, Liu Qian. Geochemical indices for redox conditions of marine sediments[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry*, 2008, 27(1): 72-80.[林治家, 陈多福, 刘芊.海相沉积氧化还原环境的地球化学识别指标[J].矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1):72-80.]

[46] Zhao Laishi, Wu Yuanbao, Hu Zhaochu, *et al*. Trace element compositions in conodont phosphates responses to biotic extinction event: A case study for main act of global boundary Stratotype Section and point of the Permian-Triassic[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2009, 34(5): 725-732.[赵来时, 吴元保, 胡兆初, 等.牙形石微量元素对生物绝灭事件的响应:以二叠—三叠系全球层型剖面第一幕绝灭事件为例[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2009, 34(5):725-732.]

[47] Xu Ran, Gong Yiming, Tan Xuejiao, *et al*. Differences between the Upper and Lower Kellwasser events and productivity variations during the Late Devonian Frasnian-Famennian transition in Yangdi of Guilin, South China[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2015, 40(2): 357-371.[徐冉, 龚一鸣, 谭雪娇, 等. 广西桂林杨堤晚泥盆世弗拉期—法门期之交上、下 Kellwasser 事件的差异与海洋生产力变化[J].地球科学——中国地质大学学报, 2015, 40(2):357-371.]

[48] Nozaki Y. Rare earth elements and their isotopes in the ocean [J]. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 2001, 4: 2 354-2 366.

[49] Song H, Wignall P B, Tong J, *et al*. Geochemical evidence from bio-apatite for multiple oceanic anoxic events during Permian-Triassic transition and the link with end-Permian extinction and recovery[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 353/354: 12-21.

[50] Zhao Y, Zheng Y, Chen F. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3/4): 345-362.

[51] Chen Linying, Li Chongying, Chen Duofu. Progress of analytical methods of rare earth elements of carbonate minerals in carbonate rocks[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology & Geochemistry*, 2012, 31(2): 177-183.[陈琳莹, 李崇瑛, 陈多福. 碳酸盐岩中碳酸盐矿物稀土元素分析方法进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31(2): 177-183.]

[52] Ellingboe J, Wilson J. A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1964,(2): 412-418.

[53] 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 and Petroleum Geology*, 2005, 22(5): 613-621.

[54] Rongemaille E, Bayon G, Pierre C, *et al*. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta[J]. *Chemical Geology*, 2011, 208(3): 196-206.

[55] Zhang K, Zhu X, Yan B. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks[J]. *Chemical Geology*, 2015, 412: 82-91.

[56] Sholkovitz E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries[J]. *Aquatic Geochemistry*, 1995, 1(1): 1-34.

[57] Chen L, Liu Y, Hu Z, *et al*. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3/4): 283-295.

[58] Nagarajan R, Madhavaraju J, Armstrong-Altrin J S, *et al*. Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnataka, southern India[J]. *Geosciences Journal*, 2011, 15(1): 9-25.

[59] Baar H J W D, German C R, Elderfield H, *et al*. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 1 203-1 219.

[60] Zaky A H, Azmy K, Brand U, *et al*. Rare earth elements in deep-water articulated brachiopods: An evaluation of seawater mass[J]. *Chemical Geology*, 2016, 435: 22-34.

[61] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 1996, 79(1/2): 37-55.

[62] Delpomdor F, Blanpied C, Virgone A, *et al*. Paleoenvironments in Meso-Neoproterozoic carbonates of the Mbuji-Mayi Supergroup (Democratic Republic of Congo)-Microfacies analysis combined with C-O-Sr isotopes, major-trace elements and REE+Y distributions[J]. *Journal of African Earth Science—Journal of China University of Geosciencess*, 2013, 88: 72-100.

[63] 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]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1/2): 29-48.

[64] Li R. Deciphering the diagenetic alteration degree in thrombolites across the Permian-Triassic boundary and the evaluation of REY as a proxy of palaeoseawater[J]. *Journal of Asian Earth Science—Journal of China University of Geosciencess*, 2017, 147: 37-49.

[65] Eltom H A, Abdullatif O M, Makkawi M H, *et al*. Rare earth element geochemistry of shallow carbonate outcropping strata in Saudi Arabia: Application for depositional environments prediction [J]. *Sedimentary Geology*, 2017, 348: 51-68.

[66] Banner J L, Hanson G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(11): 3 123-3 137.

[67] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1 557-1 565.

[68] Bau M, Alexander B. Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential re-establishment of marine anoxia im-

mediately after the "Great Oxidation Event"[J]. *South African Journal of Geology*, 2006, 109(1/2): 81-86.

[69] Lin Z, Wang Q, Feng D, *et al*. Post-depositional origin of highly ^{13}C-depleted carbonate in the Doushantuo cap dolostone in South China: Insights from petrography and stable carbon isotopes[J]. *Sedimentary Geology*, 2011, 242(1): 71-79.

[70] Wang Rui, Yu Kefu, Wang Yinghui, *et al*. The diagenesis of coral Reefs[J]. *Advances in Earth Science*, 2017, 32(3):221-233.[王瑞, 余克服, 王英辉,等. 珊瑚礁的成岩作用[J]. 地球科学进展, 2017, 32(3):221-233.]

[71] Webb G E, Nothdurft L D, Kamber B S, *et al*. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: A sequence through neomorphism of aragonite to calcite[J]. *Sedimentology*, 2009, 56(5): 1 433-1 463.

[72] Frimmel H E, Lane K. Geochemistry of carbonate beds in the Neoproterozoic Rosh Pinah Formation, Namibia: Implications on depositional setting and hydrothermal ore formation[J]. *South African Journal of Geology*, 2005, 108(1): 5-18.

[73] Chen J, Algeo T J, Zhao L, *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.

[74] Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1. Trace elements[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1980, 50(4): 1 219-1 236.

[75] Bartley J K, Semikhatov M A, Kaufman A J, *et al*. Global events across the Mesoproterozoic-Neoproterozoic boundary: C and Sr isotopic evidence from Siberia[J]. *Precambrian Research*, 2001, 111(1): 165-202.

[76] Tong H, Wang Q, Peckmann J, *et al*. Diagenetic alteration affecting $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ signatures of carbonates: A case study on Cretaceous seep deposits from Yarlung-Zangbo Suture Zone, Tibet, China[J]. *Chemical Geology*, 2016, 444: 71-82.

[77] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.

[78] Tobia F H, Aqrawi A M. Geochemistry of rare earth elements in carbonate rocks of the Mirga Mir Formation (Lower Triassic), Kurdistan Region, Iraq[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2016, 9(4):259.

[79] Zhang Mingzheng, Peng Songbai, Zhang Li, *et al*. New recognition of carbonate nodules genesis in Sinian Doushantuo Formation in Zigui Area and its geological implication[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2016, 41(12):1 977-1 994.[张明正, 彭松柏, 张利, 等.秭归地区震旦系陡山沱组碳酸盐岩结核成因新认识及其地质意义[J].地球科学——中国地质大学学报, 2016, 41(12):1 977-1 994.]

[80] Zhang P, Hua H, Liu W. Isotopic and REE evidence for the paleoenvironmental evolution of the late Ediacaran Dengying Section, Ningqiang of Shaanxi Province, China[J]. *Precambrian Research*, 2014, 242: 96-111.

[81] Rodler A S, Frei R, Gaucher C, *et al*. Chromium isotope, REE and redox-sensitive trace element chemostratigraphy across the late Neoproterozoic Ghaub glaciation, Otavi Group, Namibia[J]. *Precambrian Research*, 2016, 286: 234-249.

[82] Tang D, Shi X, Wang X, *et al*. Extremely low oxygen concentration in mid-Proterozoic shallow seawaters[J]. *Precambrian Research*, 2016, 276: 145-157.

[83] Dolenec T, Lojen S, Ramovš A. The Permian-Triassic boundary in Western Slovenia (Idrijca Valley section): Magnetostratigraphy, stable isotopes, and elemental variations[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1/2): 175-190.

[84] Fio K, Spangenberg J E, Vlahovič I, *et al*. Stable isotope and trace element stratigraphy across the Permian-Triassic transition: A redefinition of the boundary in the Velebit Mountain, Croatia[J]. *Chemical Geology*, 2010, 278(1/2): 38-57.

[85] 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.

Application of Rare Earth Elements of the Marine Carbonate Rocks in Paleoenvironmental Researches*

Wang Yuhang[1], Zhu Yuanyuan[2*], Huang Jiandong[3],
Song Huyue[1], Du Yong[1], Li Zhe[1]

(1. *State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan* 430074, *China*; 2. *Wuhan Center, China Geological Survey, Wuhan* 430223, *China*; 3. *Anhui Geological Museum, Hefei* 230031, *China*)

Abstract: The pattern, contents and ratios of Rare Earth Elements (REE) from marine carbonates play an important role in the paleo-environmental researches. As result of the REE´s source being variable, which includes marine carbonates, detrital input and diagenesis, the overall assessment for the reliability of REE´s data is necessary. Furthermore, appropriate analytical method is vital for the reliable contents of REE. This paper reviewed the geochemical properties, analytical and data processing methods, feasibility verification and paleo-environmental application of carbonates REE. The patterns of REE, which provide theoretical basis for the provenance and depositional environment of carbonates, are various with different sources. Cerium, as a redox sensitive element, is a key proxy for the reconstruction of paleo-redox conditions. There are two available analytical methods, acid-leaching method and direct LA-ICP-MS analytical method, to extract REE of seawater preserved in marine carbonate rocks. The contamination from detritus and diagenetic alteration can be detected by the correlations of various elements or element ratios. The REE of marine carbonate has been well applied to reconstruct the environment changes during the Precambrian, Permian-Triassic transition and Cenozoic.

Key words: Carbonate rock; Rare earth elements; Ce anomaly; Affecting factor; Palaeo-environment.

* **Foundation item**: Project supported by the National Natural Science Foundation of China "Sulfur isotope evolution in deep water facies of South China during the Early Triassic" (No.41402302); The Science and Technological Project of Land and Resources of Anhui Province "Paleo-environment of the Anhui ichthyosaur fauna during the early Triassic" (No.2016-K-5).

First author: Wang Yuhang (1994-), male, Huanggang City, Hubei Province, Master student. Research areas include carbonate geochemistry. **E-mail**: z1076614465@163.com

* **Corresponding author**: Zhu Yuanyuan (1985-), female, Suizhou City, Hubei Province, Engineer. Research areas include elemental analysis and geochemistry. **E-mail**: zhuyuanyuancug@21cn.com