潘旭, 孙子威, 高继苇, 等. 多步浸提法在碳酸盐岩 Sr 同位素分析中的对比及优化[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 691-706. doi: 10. 15898/j.ykcs.202302200023.

PAN Xu, SUN Ziwei, GAO Jiwei, et al. Comparison and Optimization of Sr Isotope Analysis in Carbonate Rocks by Multiple-step Leaching Method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 691–706. doi: 10.15898/j.ykcs.202302200023.

# 多步浸提法在碳酸盐岩 Sr 同位素分析中的对比及优化

潘旭1,孙子威2,高继苇1,龚红梅2,3,王晓红2,3,段梦2,3,肖媛媛1,2,3\*

(1. 山东科技大学地球科学与工程学院,山东青岛 266590;

2. 中国科学院海洋研究所,海洋地质与环境重点实验室,山东青岛 266071;

3. 崂山实验室,山东青岛 266237)

摘要:海相沉积碳酸盐岩是记录海水信息的重要载体,其中碳酸盐岩的 Sr 同位素比值( $^{87}$ Sr) $^{86}$ Sr)可以反映大 陆地壳和地幔对海水组成的相对贡献,其长期变化趋势可用于反演地球历史上的全球构造事件、风化速率 变化和生物地球化学循环以及确定海相沉积地层年龄等。然而,现存古老地层中的碳酸盐岩常不同程度地 保留有非碳酸盐组分,并受到后期蚀变影响,从而使碳酸盐岩全岩的 Sr 同位素组成不等同于原生碳酸盐组 分的 Sr 同位素组成。为了获取可以反映当时的海水组成的原生碳酸盐组分,需要建立一种有效的浸提方法。本文基于已有的两种碳酸盐岩多步浸提方法,探讨了其适用性,并简化了预浸步骤、缩短了流程时间,明 确了不同种类的碳酸盐岩的浸提方法。结果表明:碳酸盐纯度≥85%的灰岩适用于采用浸提液为 1% 乙酸的 9 步浸提法,目标步骤为 L7~L9; 纯度≥65%的白云岩样品适用于采用浸提液为 0.25%~10% 乙酸的 14 步浸提法,目标步骤为 D13~D14,采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)对纯化后的目标 浸提液进行 Sr 同位素测试。通过此方法获得中国灰岩标准物质 GBW03105a 原生碳酸盐组分的  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr 比值 为 0.707868±0.000034 (n=12, 2SD),与前人研究结果(0.708879±0.000013)相吻合;并报道了欧洲钢铁标准 化委员会(ECISS)白云岩标准物质 ECRM-782-1 原生碳酸盐组分的  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr 比值 为 0.707868±0.000034 (n=12, 2SD),为后续地球化学分析提供了方法和数据支持。

关键词:碳酸盐岩; Sr 同位素; 多步浸提法; 原生碳酸盐组分; MC-ICP-MS

要点:

- (1)对比并优化前人研究,提出一种原生碳酸盐组分的多步浸提法,方法分别适用于碳酸盐纯度≥85%和纯度≥65%的灰岩和白云岩。
- (2)过量的 5%~10% 乙酸会造成灰岩中非碳酸盐组分浸出。
- (3)报道了欧洲钢铁标准化委员会(ECISS)白云岩标准物质 ECRM-782-1 原生碳酸盐组分的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值, 为 0.707868±0.000034(*n*=12, 2SD)。

中图分类号: O562.6; O614.23.2 文献标识码: A

由于 Sr 在海洋中的停留时间(约 10<sup>6</sup> 年)是海水 <sup>87</sup>Sr<sup>86</sup>Sr 变化是由大陆古老岩石风化提供的高放射 混合时间的 1000 多倍以上,所以在百万年尺度上海 性壳源 Sr(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.7119)和洋中脊热液系统提供 水 Sr 同位素组成具有稳定性<sup>[1-3]</sup>。研究发现海水 的低放射性幔源 Sr(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.7035)共同控制<sup>[4-5]</sup>,

收稿日期: 2023-02-20; 修回日期: 2023-04-04; 接受日期: 2023-06-16

基金项目: 崂山实验室科技创新项目(LSKJ202204104; LSKJ202202905); 泰山学者工程

第一作者:潘旭,硕士研究生,地质学专业。E-mail: 1323769741@qq.com。

通信作者: 肖媛媛, 博士, 研究员, 主要从事多圈层物质循环、俯冲带地球化学过程和地球动力学结果的研究。 E-mail: yuanyuan.xiao@qdio.ac.cn。

而海水中壳源 Sr 和幔源 Sr 的相对比值会受到全球 不同地质事件影响(例如,全球海平面变化、造山作 用以及大洋缺氧事件等),所以海水<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 是反演 全球重要历史事件的有效工具<sup>[6-9]</sup>。海相沉积碳酸 盐岩继承了古海水的地球化学特征,是研究古海水 的良好载体<sup>[1]</sup>,但其 Sr 同位素组成易受后期成岩 作用的影响<sup>[10-15]</sup>。在后期成岩过程中,易形成含 K 硅酸盐矿物, 而 Rb 倾向于取代 K 使其富含 Rb, 沉 积后的<sup>87</sup>Rb由于放射性衰变会造成间隙流体<sup>87</sup>Sr的 增加,在碳酸盐的成岩生长或重结晶过程中被吸收。 过量的<sup>87</sup>Sr 也可能因在埋藏过程中与放射源盆地流 体接触而产生<sup>[15]</sup>。所以,后期成岩等地质作用会 造成<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值升高<sup>[14]</sup>。由于原生碳酸盐组分 的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值较其他组分更低<sup>[16-18]</sup>,因此,必须建 立能够分离原生碳酸盐组分或提取受后期成岩作用 影响最小组分的浸提方法。

碳酸盐岩传统的 Sr 同位素分析方法采用盐酸 对样品进行溶解,具有反应迅速、溶样彻底和成本较 低等优点<sup>[19-20]</sup>。但随着分析测试技术的精进, Derry 等<sup>[10]</sup>1992 年研究发现盐酸会使非碳酸盐组 分(硅酸盐、磷酸盐等)溶解,对 Sr 同位素测试造成 影响。而采用乙酸溶解碳酸盐岩不会破坏黏土矿物 的晶体结构,且可以避免重结晶等其他杂质的溶解, 从而减少了非碳酸盐组分溶解所造成的影响<sup>[10]</sup>。 此后,不同学者根据乙酸选择性溶解的特性开发出 多种浸提方法,根据溶解步骤可以分为一步浸提法、 两步浸提法和多步浸提法。一步浸提法是采用过量 酸对样品进行一步整体浸提,其操作简单,适用于大 体量数据集<sup>[21-24]</sup>,但会造成可交换态和吸附态的 Sr 浸出,影响测试结果<sup>[22]</sup>。所以,后续研究通过乙 酸铵对样品进行预浸以去除矿物中可交换和吸附的 Rb 和 Sr,提高原生碳酸盐组分 Sr 同位素数据的代 表性[24]。两步浸提法根据样品碳酸盐纯度计算部分 提取所需用酸量,预浸后进行两步乙酸浸提,第二次 浸提液用于 Sr 同位素测试,并保留部分样品不溶解, 以减少过量酸造成的非碳酸盐组分中的 Sr 污 染<sup>[25-28]</sup>。然而,由于自然样品碳酸盐纯度、矿物组 成差异较大,通过控制定量的酸来溶解目标碳酸盐 组分,仍可能存在不确定性,对溶解碳酸盐的比例也 存在争议<sup>[13,17,25,29]</sup>。多步浸提法是预浸后对样品 进行多步乙酸浸提,并对所有浸提液进行元素测试, 通过各浸提步骤的 Ca、Mg、Mn/Sr、Sr/Ca、Al/Ca 等指标来监控浸提流程并区分原生碳酸盐组分,所 有步骤中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低值用于代表原生碳酸盐 组分<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值。相较于两步浸提法,多步浸提法 对于具有复杂矿物组成的自然样品的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值 测试准确度更高,所以应用最为广泛<sup>[15,25-26,29-31]</sup>。 例如, Liu 等<sup>[13]</sup>采用不同浓度的乙酸对白云岩自然样 品进行 15 步浸提,此浸提方法被多次应用<sup>[15,25,32-34]</sup>。 Li 等<sup>[29]</sup>采用同种浓度的乙酸对人工混合不同纯度 的标准物质进行 12 步浸提。这两种方法分别从不 均匀的白云岩自然样品和均匀的人工混合碳酸盐岩 标样两种角度设计了有效的浸提步骤,但仍需要对 不同纯度、不同种类的碳酸盐岩自然样品的应用进 行验证和完善。

本文旨在确定可以用于提取不同纯度和不同种 类自然样品中有代表性原生碳酸盐组分的实验流程 及目标提取步骤。因此,选择了白云岩和灰岩的标 准物质以代表碳酸盐纯度高的碳酸盐岩样品,同时 选择了灰岩(纯度 85%)和白云岩(纯度 65%)的自然 样品以代表纯度相对低的样品,采用上述两种多步 浸提法进行重复实验。分别使用电感耦合等离子体 质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)对所有步骤浸提液进行 Sr、Mn、Al和 Ca、 Mg 元素含量测试,使用多接收电感耦合等离子体质 谱仪(MC-ICP-MS)对纯化后的浸提液进行 Sr 同位 素测试,以验证两种方法是否对于不同纯度和不同 种类的碳酸盐岩样品具有适用性,并确定目标提取 步骤。

# 1 实验部分

所有实验均在中国科学院海洋研究所大洋岩石 圈与地幔动力学实验室完成。

#### 1.1 样品选择

本次实验分别选择了灰岩和白云岩的标准物质和 自然样品进行实验,以代表具有不同碳酸盐纯度和不 同种类的碳酸盐岩。灰岩标准物质选用 GBW03105a, 为中国一级标准物质,与 Li 等<sup>[29]</sup>选择的灰岩标准 物质相同。GBW03105a 含 54.03% CaO,以 CaO 含 量 计 算 碳 酸 盐 纯 度=CaO(%)×*M*<sub>r</sub>(CaCO<sub>3</sub>/CaO)× 100%(*M*<sub>r</sub> 为相对分子质量),获得纯度约为 96%;白 云岩标准物质选用 ECRM-782-1,为欧洲钢铁标准化 委员会(ECISS)标准物质,含 30.34% CaO 和 21.29% MgO,以 CaO、MgO 含量计算碳酸盐纯度=CaO(%)× *M*<sub>r</sub>(CaCO<sub>3</sub>/CaO)×100%+MgO(%)×*M*<sub>r</sub>(MgCO<sub>3</sub>/MgO)× 100%(*M*<sub>r</sub> 为相对分子质量),获得纯度约为 99%。

自然灰岩样品选用 C-3, 采自秦岭界河街组, 含 47.61% CaO, 纯度约为 85%; 自然白云岩样品选用 E-3,

采自秦岭辛集组,含 20.26% CaO 和 13.88% MgO,纯 度约为 65%。灰岩标准物质 GBW03105a 和白云岩 标准物质 ECRM-782-1 的 CaO、MgO 含量数据为推 荐值,自然样品的全岩 CaO、MgO 含量数据为测试 值,详见以下 1.3 节。

#### 1.2 试剂及仪器

所有化学试剂配制均在超净实验室通风橱内进 行。实验所用的盐酸、硝酸和过氧化氢均为国药集 团化学试剂有限公司生产,氢氟酸为上海傲班科技 有限公司生产,乙酸铵由北京酷来搏科技有限公司 生产,纯度等级均为优级纯,盐酸和硝酸经二次亚沸 蒸馏之后获得。实验所用乙酸由 Aladdin 公司生产 (HPLC≥99.9%)配制 而成。Sr 特效树脂为美国 Eichrom Technologies 公司生产,粒径为 50~100µm。 过滤器为 Thermo Scientific<sup>™</sup> Titan 3<sup>™</sup> 0.22µm 乙酸 纤维过滤器。实验所用水为 Millipore 公司生产的 Milli-Q 水纯化系统制备的超纯水,其电阻率在 25℃下为 18.2MΩ·cm,并在整个工作过程中用于稀 释浓酸。

Ca、Mg 元素含量测试使用 Agilent 5100 型电感 耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES); Al、Sr、Mn 元 素含量测试使用 Agilent 7900 型四极杆电感耦合等 离子体质谱仪(ICP-MS); Sr 同位素测试采用 Nu 公 司的多接收电感耦合等离子体质谱仪(Nu Plasms II MC-ICP-MS)。

# 1.3 样品的消解及纯化

# 1.3.1 全岩样品的消解

称取 50mg 烘干样品和 250mg 偏硼酸锂于铂金 坩埚中, 置于 1050℃ 马弗炉中加热。30min 后, 取出 熔饼置于 50mL 5% 硝酸中超声溶解, 用超纯水稀释 至称样质量的 2000 倍, 用于全岩主量元素测试<sup>[35]</sup>。

称取 50mg 烘干样品于聚四氟乙烯杯中, 依次 加入 1mL 反王水(盐酸与硝酸体积比 1:3)、0.5mL

#### 表1 多步浸提实验步骤

Table 1 Procedures of the multiple-step leaching experiment.

氢氟酸混合均匀。将聚四氟乙烯杯外加钢罐置于烘 箱中,190℃加热15h。待完全冷却后取出内胆,置 于电热板上120℃蒸干,加入1mL硝酸蒸干,重复 2次。蒸干后再加入4mL超纯水和1mL硝酸,置于 烘箱中190℃复溶2h<sup>[36]</sup>,用于全岩微量元素及全 岩Sr同位素测试。

#### 1.3.2 样品的多步浸提

本文对 Liu 等<sup>[13]</sup>和 Li 等<sup>[29]</sup>提出的多步浸提 方法进行重复实验,浸提步骤详见表1。称样量参照 原方法,分别称取灰岩和白云岩样品 200mg 于离心 管中用于 Liu 等<sup>[13]</sup>提出方法浸提;分别称取灰岩 300mg、白云岩 500mg 于离心管中用于 Li 等<sup>[29]</sup>提 出的方法浸提。两个方法的浸提步骤均可分为四部 分:Ⅰ—乙酸铵预浸,Ⅱ—乙酸浸提,Ⅲ—过量乙酸 浸提, IV---强酸溶解。 I---乙酸铵预浸是为了验证 乙酸铵去除黏土矿物中吸附态和可交换态 Sr 的效果。 Ⅱ—乙酸浸提中, Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法采用不同浓 度乙酸进行多次重复浸提,如:A3~A9使用 5mL 0.25% 乙酸对样品进行 7 次浸提; Li 等<sup>[29]</sup>提出的方 法采用相同浓度乙酸进行多次重复浸提,如: B2~B10分别使用 3mL 1% 和 4mL 2.5% 乙酸对灰 岩和白云岩样品进行9次浸提。Liu 等<sup>[13]</sup>方法中的 乙酸多步浸提步骤选择了逐步增加酸的浓度,是由 于其样品矿物组成复杂,通过不同浓度的乙酸连续 浸提来确定非碳酸盐组分 Sr 的影响和样品不均匀的 影响。Ⅲ—过量乙酸浸提是为了检验过量乙酸是否 会造成非碳酸盐组分浸出影响 Sr 同位素测试。IV— 强酸溶解是为了将不溶性残留物溶解,计算元素回 收率。每步浸提液离心过滤后用于元素测试。

# 1.3.3 Sr 的纯化

依次加入 10mL 6mol/L 盐酸、10mL 超纯水、 10mL 3mol/L 硝酸清洗并平衡树脂。将溶解于 3mol/L 硝酸的 2mL 样品溶液缓慢加入树脂中,然后

步骤名称	步骤序号	各步所需时间	Liu 等 <sup>[13]</sup> 提出方法	步骤序号	各步所需时间	Li 等 <sup>[29]</sup> 提出方法
I—乙酸铵预浸	A1, A2	30min	5mL 1mol/L 乙酸铵+ 0.02mL 8% 过氧化氢	B1	24h	10mL 1mol/L 乙酸铵
Ⅱ—乙酸浸提	A3 ~ A9 A10 ~ A12 A13 ~ A14	30min	5mL 0.25% 乙酸 6mL 1% 乙酸 3mL 5% 乙酸	B2 ~ B10	20min	3mL 1% 乙酸(灰岩) 4mL 2.5% 乙酸(白云岩)
Ⅲ—过量乙酸浸提	A15	30min	6mL 10% 乙酸	B11	20min	9mL 1% 乙酸(灰岩) 9mL 2.5% 乙酸(白云岩)
Ⅳ—强酸溶解	A16	15h	1mL反王水+0.5mL氢氟酸	B12	15h	1mL 反王水+0.5mL 氢氟酸

加入 6mL 3mol/L 硝酸重复三次淋洗基质元素,加入 5mL 超纯水收集 Sr。最后,依次加入 15mL 6mol/L 盐酸、5mL 超纯水清洗树脂<sup>[37]</sup>。

# 2 实验结果

#### 2.1 数据质量控制

Ca、Mg、Al、Sr、Mn 元素含量测试采用美国地 质调查局(USGS)岩石样品 BCR-2、BHVO-2 进行监 控,测试精确度和准确度都优于10%。所有样品 Sr 同位素测试通过86Sr/88Sr=0.1194校正,去除仪器质量 分馏影响,每4个样品测试一次国际标准样品 NBS-987来评估数据收集期间的仪器稳定性,利用 0.710245 对重复测量的 NBS-987 进行校正<sup>[37]</sup>。Sr 同位素测试采用 BHVO-2 作为标准物质,校正后的 分析值为<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.703489±0.000005(n=6, 2SD; 推 荐值:0.703478±0.000034), 与推荐值相吻合。本文 在实验中使用了 Li 等<sup>[29]</sup>相同的灰岩标准物质 GBW03105a,本次实验测试的原生碳酸盐组分 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值为 0.708877, 全岩<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值为 0.709161±0.000017,与Li等<sup>[29]</sup>所测数据(原生碳酸 盐组分:0.708879±0.000013,全岩:0.709149±0.000027) 相吻合。

本文采用 Liu 等<sup>[13]</sup>方法测试的灰岩 Ca 元素 回收率为 92.42%~ 97.63%, Sr 元素回收率为 92.31%~101.33%; 白云岩 Ca 元素回收率为 93.70%~ 102.21%, Mg 元素回收率为 90.82%~103.74%, Sr 元 素回收率为 81.07%~96.41%。本文采用的 Li 等<sup>[29]</sup> 方法测试的灰岩 Ca 元素回收率为 93.65%~94.67%, Sr 元素回收率为 89.02%~93.53%; 白云岩 Ca 元素 回收率为 99.24%~101.91%, Mg 元素回收率为 87.85%~99.98%, Sr 元素回收率为 92.42%~102.57%。 两种方法对 Ca、Mg 和 Sr 的提取都具有较高的回收 率, 多步浸提法不会造成元素含量的损失。ECRM-782-1 和 ECRM-782-1R 为两个方法实验流程的重复 样(表 2、表 3), 元素比值、含量及 Sr 同位素测试结 果显示重复性良好(图 1、图 2)。

#### 2.2 样品全岩实验结果

GBW03105a 全岩 Sr 含量为 216.64µg/g, 全岩 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.709161±0.000017。C-3 全岩含有 47.61% CaO 和 1.13% MgO, Sr 含量为 675.64µg/g, 全岩<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.710180。ECRM-782-1 全岩 Sr 含量为 24.68µg/g, 全岩<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.708452± 0.000009, 为首次报道。E-3 全岩含有 20.26% CaO — 694 —

# 表 2 采用 Liu 等<sup>[13]</sup> 的方法各步浸提液元素比值及<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值

Table 2 Element and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr values in each step of the leaching procedure in Liu et al<sup>[13]</sup>.

浔坦				样品 G	BW3105a		
步骤	870 / 860	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
2 010	Sr/ Sr	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
A1	0.709120	3	4	0.02	0.36	1.07	0.02
A2	0.709044	6	3	0.01	0.23	0.80	0.26
A3	0.709009	13	6	0.01	0.22	0.01	0.14
A4	0.709002	20	6	0.01	0.19	0.11	0.46
A5	0.708993	26	6	0.01	0.21	0.07	0.13
A6	0.708985	33	6	0.01	0.23	0.03	0.27
A7	0.708974	39	6	0.01	0.23	0.09	0.21
A8	0.708941	46	6	0.01	0.21	0.07	0.43
A9	0.708949	52	6	0.01	0.22	0.07	0.24
A10	0.708889	77	25	0.01	0.23	0.04	0.37
All	0.708920	99	22	0.03	0.25	0.17	0.44
A12	-	99	0	0.73	0.09	23.46	8.24
AI3	-	100	0	0.91	0.05	29.57	15.72
A14	-	100	0	0.88	0.28	68.51	3.86
AIS	-	100	0	0.39	1.04	0.00	3.06
Alb	-	100	2	0.62	6.22	/.65	0.73
浸提		首 Ca	Sr.		亩 C-3	A1/Ca	Mn/Sr
步骤	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	(%)	(0)	Mg/Ca	51/Ca	AI/Ca	MII/51
A 1	0 709862	(%)	(%) 	(mmol/mol)	(mmol/mol) 0.93	(mmol/mol) 0.29	(mol/mol) 0.34
A2	0.709773	7	3	0.02	0.93	0.43	0.40
A3	0.709721	14	7	0.02	0.90	0.01	0.17
A4	0 709712	21	7	0.02	0.84	0.01	0.48
A5	0.709702	29	7	0.02	0.83	0.01	0.48
A6	0.709707	37	8	0.02	0.86	0.01	0.47
A7	0.709696	45	8	0.02	0.88	0.02	0.46
A8	0.709709	52	7	0.02	0.88	0.02	0.25
A9	0.709680	59	7	0.02	0.90	0.03	0.25
A10	0.709655	75	16	0.04	0.86	0.00	0.55
A11	0.709655	98	23	0.02	0.86	0.05	0.50
A12	0.709807	99	1	0.12	0.94	24.14	0.67
A13	0.710330	100	1	0.39	0.83	49.37	1.40
A14	-	100	0	0.79	0.87	191.98	2.71
A15	-	100	0	0.67	2.58	1952.20	1.05
A16	-	100	0	8.06	1.93	32.74	3.08
) 1 1 1 1 1 1 1				样品 EC	CRM-782-1		
<b>反</b> 征 止郎	87 Cr / 86 Cr	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
少泳	51/ 51	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
A1	0.709127	3	8	1.06	1.77	3.74	23.15
A2	0.708408	4	2	1.01	0.54	4.04	46.89
A3	0.708270	6	2	1.02	0.54	5.73	42.24
A4	0.708276	11	6	1.00	0.65	1.84	56.58
A5	0.708185	17	5	1.00	0.50	0.70	58.77
A6	0.708010	22	4	1.01	0.46	0.72	46.22
A7	0.707987	27	4	1.00	0.47	1.51	47.75
A8	0.707913	32	4	1.01	0.47	1.70	44.70
A9	0.708009	36	3	1.02	0.47	7.40	48.15
A10	0.708018	42	5	1.00	0.50	16.67	45.40
A11	0.708000	51	7	1.00	0.45	8.34	43.13
A12	0.707935	60	7	0.99	0.45	7.70	40.91
A13	0.707875	65	5	1.01	0.50	13.95	38.91
A14	0.707880	73	7	1.00	0.50	8.80	38.36
A15	0.707873	96	19	1.00	0.48	6.45	38.10
A16	0.710082	100	11	1.00	1.37	469.94	34.58

							(续表 2)
浸提				样品 EC	RM-782-1R		
步骤	870 / 860	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
	o/Sr/ ooSr	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
A1	0.709080	2	8	1.04	1.74	3.30	22.91
A2	0.708318	4	2	0.99	0.56	4.47	49.75
A3	0.708155	5	1	1.00	0.49	5.16	44.60
A4	0.708311	10	5	0.98	0.53	0.85	65.37
A5	0.708051	15	5	0.98	0.46	1.16	55.30
A6	0.707996	20	5	0.98	0.45	0.73	48.69
A7	0.707956	25	4	0.99	0.45	1.02	46.70
A8	0.707944	30	4	0.99	0.45	1.23	44.30
A9	0.708024	33	2	0.99	0.47	18.25	48.09
A10	0.708005	38	5	0.98	0.43	11.40	45.70
A11	0.708036	44	5	0.99	0.44	7.58	44.59
A12	0.707903	56	11	0.98	0.45	5.39	40.16
A13	0.707875	66	9	0.98	0.44	8.74	38.81
A14	0.707873	75	8	0.98	0.46	7.34	39.00
A15	0.707853	98	20	0.98	0.44	5.50	37.25
A16	0.712228	100	7	1.00	1.55	1717.39	33.68
浸提				样,	品 E-3		
北聰	87Sr/ 86Sr	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
99-99K	51/ 51	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
A1	0.713153	2	1	0.91	0.20	0.00	8.55
A2	0.712982	3	1	1.00	0.18	0.00	11.37
A3	0.713075	8	3	1.00	0.17	0.42	12.00
A4	0.712645	14	4	0.96	0.16	0.17	12.64
A5	0.712345	22	5	0.91	0.15	0.06	11.55
A6	0.711715	29	4	0.94	0.14	0.13	12.48
A7	0.711543	36	5	0.88	0.15	0.05	12.23
A8	0.711056	41	3	0.97	0.15	0.49	12.17
A9	0.711750	48	4	0.91	0.15	0.10	11.98
A10	0.711815	51	3	0.94	0.17	1.21	10.53
A11	0.710880	61	6	0.91	0.15	0.20	11.68
A12	0.710850	64	2	0.95	0.16	0.47	10.75
A13	0.711104	74	6	0.91	0.15	0.25	11.27
A14	0.710849	81	4	0.91	0.15	0.32	10.50
A15	0.710849	90	7	0.90	0.16	0.33	9.22
A16	0.736939	100	40	0.88	0.93	411.08	1.45

### 表 3 采用 Li 等<sup>[29]</sup> 方法各步浸提液元素比值及<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值

Table 3 Element and  ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$  values in each step of the leaching procedure in Li et al<sup>[29]</sup>.

浸提				样品 G	BW3105a		
步骤	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
	51/ 51	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
B1	0.709095	4	7	0.02	0.43	0.17	0.01
B2	0.709012	12	8	0.01	0.21	0.01	0.26
B3	0.709025	22	8	0.01	0.20	0.02	0.40
B4	0.708964	31	8	0.01	0.20	0.01	0.61
B5	0.708934	40	9	0.01	0.21	0.01	0.38
B6	0.708926	49	9	0.01	0.21	0.01	0.38
B7	0.708877	58	8	0.01	0.22	0.05	0.34
B8	0.708878	67	9	0.01	0.22	0.06	0.34
B9	0.708877	76	9	0.01	0.22	0.04	0.30
B10	0.708881	85	9	0.01	0.23	0.05	0.34
B11	0.708912	99	15	0.04	0.24	0.72	0.45
B12	0.730411	100	2	0.92	0.41	364.51	3.20

							(续表3)
				样。	品 C-3		
浸提				11-1	ці С <b>-</b> 5	-	
步骤	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	忌 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
D1	0 700875	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
B1 B2	0.709873	15	10	0.02	0.96	0.13	0.12
B3	0.709731	25	10	0.02	0.82	0.00	0.55
B4	0.709734	36	11	0.02	0.87	0.00	0.48
В5	0.709686	47	11	0.02	0.87	0.00	0.48
B6	0.709682	58	11	0.02	0.86	0.00	0.49
B7	0.709666	69	10	0.02	0.83	0.00	0.48
B8	0.709675	79	11	0.02	0.87	0.00	0.49
B9	0.709670	88	9	0.02	0.86	0.07	0.44
B10	0.709677	95	7	0.04	0.83	0.53	0.53
B11	0.709831	99	4	0.08	0.84	6.55	0.61
B12	0.709652	100	0	2.30	0.35	12017.92	6.68
浸提				样品 EC	CRM-782-1		
步骤	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
-		(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
B1	0.709137	2	7	1.09	0.23	0.19	5.00
B2 D2	0.707071	12	10	0.97	0.05	0.65	61./9 50.06
D3 R4	0.707058	22	9	0.98	0.04	0.37	30.00 45.70
B5	0.707938	41	7	0.99	0.04	0.47	45.70
B6	0.707963	51	9	0.98	0.04	0.01	43.91
B7	0.707957	59	5	0.99	0.03	0.48	42.60
B8	0.707988	62	4	1.02	0.04	0.80	41.94
B9	0.707929	69	6	0.99	0.04	0.63	38.88
B10	0.707988	71	2	1.01	0.05	0.95	38.87
B11	0.707994	74	3	1.00	0.05	0.89	38.81
B12	0.708390	100	27	0.95	0.05	3.21	34.72
浸坦				样品 EC	RM-782-1R		
北聰	87Sr/ 86Sr	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
99-34	51/ 51	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
B1	0.709120	2	8	1.12	0.29	0.01	0.00
B2	0.708159	11	9	0.98	0.05	0.61	60.99
B3	0.708030	22	9	0.98	0.04	0.54	51.85
B4	0.709126	34 42	9	1.00	0.04	0.43	44.25
B2 B2	0.708126	42 52	8 14	0.98	0.05	0.82	55.92 12.64
B7	0.707930	52 60	6	0.99	0.07	0.09	40.70
B8	0.707934	64	3	0.99	0.04	0.70	41.49
B9	0.707945	67	2	1.01	0.05	0.80	40.09
B10	0.707945	70	2	1.00	0.04	0.65	39.85
B11	0.708029	74	4	0.99	0.05	0.90	32.85
B12	0.70888	100	26	0.82	0.05	5.28	34.60
				样,	品 E-3		
<b>浸提</b>	870 1860	总 Ca	Sr	Mg/Ca	Sr/Ca	Al/Ca	Mn/Sr
步骤	°'Sr/ °°Sr	(%)	(%)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mmol/mol)	(mol/mol)
B1	0.713510	4	2	0.47	0.14	0.06	7.26
B2	0.712825	13	7	0.83	0.20	0.94	13.58
B3	0.712315	23	7	0.85	0.20	0.47	12.81
B4	0.711839	33	8	0.81	0.20	0.32	12.76
B5	0.711553	41	5	0.85	0.16	0.37	12.31
B6	0.711417	50	5	0.84	0.15	0.35	12.18
B7	0.711054	53	2	0.95	0.15	0.60	11.27
B8 B8	0.711550	55	1	0.93	0.15	0.67	10.99
B10	0.711104	59 65	2	0.91	0.14	0.41	11.75
B11	0.711196	60 60	s n	0.89	0.15	0.42	11.79
B12	-	100	∠ 56	0.92	0.15	128.22	3 30
112	-	100	50	0.02	0.77	120.22	5.50

注:"-"表示低于检测限。



I—乙酸铵预浸; Ⅱ—乙酸浸提; Ⅲ—过量乙酸浸提; Ⅳ—强酸溶解。a、b—每步溶解的 Ca浓度累积值占总 Ca 的比例; c、d—每步溶解的 Sr 浓度占总 Sr 的比例; e、f—每步的 Sr/Ca 比值; g、h—每步的 Mn/Sr 比值; i、j—每步的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值, 直线为样品全岩数据; a、c、e、g、i 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法; b、d、f、h、j 采用 Li 等<sup>[29]</sup>提出的方法; a、b 为每步为累计值,其余图每步为单步独立值。

I —Ammonium acetate pre-leaching; II —Acetic acid leaching; III —Excessive acetic acid leaching; IV —Strong acid dissolution. a, b—The proportion of accumulated Ca concentration dissolved in each step to total Ca; c, d—The proportion of the Sr concentration dissolved in each step to the total Sr; e, f—Sr/Ca ratio of each step; g, h—Mn/Sr ratio of each step; i, j—<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr values of each step, the straight lines are the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr values of the whole rock; a, c, e, g, i adopt the method proposed by Liu et al. <sup>[13]</sup>; b, d, f, h, j adopt the method proposed by Li et al. <sup>[29]</sup>; a and b represent the cumulative values for each step, while the remaining figures show individual value for each step.

#### 图1 灰岩样品元素比值随浸提步骤的变化

Fig. 1 Variation of limestone samples element ratios with leaching steps.

— 696 —



I—乙酸铵预浸; Ⅱ—乙酸浸提; Ⅲ—过量乙酸浸提; Ⅳ—强酸溶解。a、b—每步溶解的 Ca+Mg 浓度累积值占总 Ca+Mg 的比例; c、d—每步 的 Mg/Ca 比值; e、f—每步溶解的 Sr 浓度占总 Sr 的比例; g、h—每步的 Sr/Ca 比值; i、j—每步的 Mn/Sr 比值; k、l—每步的<sup>87</sup>Sr/<sup>66</sup>Sr 比值, 直线为样品全岩数据; a、c、e、g、i、k采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法; b、d、f、h、j、l采用 Li 等<sup>[29]</sup>提出的方法; a、b 每步为累计值, 其余 图每步为单步独立值。

I —Ammonium acetate pre-leaching; II —Acetic acid leaching; III —Excessive acetic acid leaching; IV —Strong acid dissolution. a, b—The proportion of accumulated Ca+Mg concentration dissolved in each step to total Ca+Mg; c, d—Mg/Ca ratio of each step; e, f—The proportion of the Sr concentration dissolved in each step to the total Sr; g, h—Sr/Ca ratio of each step; i, j—Mn/Sr ratio of each step; k,  $I=^{87}Sr/^{86}Sr$  values of each step, the straight lines are the  $^{87}Sr/^{86}Sr$  values of the whole rock; a, c, e, g, i, k adopt the method proposed by Liu et al. <sup>[13]</sup>; b, d, f, h, j, I adopt the method proposed by Li et al. <sup>[29]</sup>; a and b represent the cumulative values for each step, while the remaining figures show individual value for each step.

## 图2 白云岩样品元素比值随浸提步骤的变化

Fig. 2 Variation of dolostone samples element ratios with leaching steps.

和 13.88% MgO, Sr 含量为 65.54µg/g, 全岩<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.718270(表 4)。

#### 表 4 样品基本信息

Table 4 Basic information of samples.

样旦疤旦		全岩 Sr 含量	~ <sup>86</sup> <b>S</b> r/ <sup>86</sup> <b>S</b> r 比估	碳酸盐纯度
件吅细丂	石口仲央	$(\mu g/g)$	主石 31/ 31 比阻	(%)
GBW03105a	灰岩	216.64	$0.709161 {\pm} 0.000017$	96
C-3	灰岩	675.64	0.710180	85
ECRM-782-1	白云岩	24.68	$0.708452 {\pm} 0.000009$	99
E-3	白云岩	65.54	0.718270	65

#### 2.3 灰岩多步浸提实验结果

通过计算 Ca 在每步溶解的含量来估算相应的 碳酸盐组分溶解比例,两种方法在乙酸多步浸提过 程中样品溶解速率较为均匀,不同样品溶解速率略 有区别,并在过量乙酸浸提前(Liu 等<sup>[13]</sup>的方法为 A13, Li 等<sup>[29]</sup>的方法为 B11)几乎完全溶解(图 1 中 a、b)。但 Liu 等<sup>[13]</sup>方法中的 A10~A11, 不同 纯度的样品溶解速率极其接近,可能是由于剩余碳 酸盐的减少和乙酸浓度的增加导致。两种方法除在 乙酸铵预浸和强酸溶解步骤中,每步溶解的 Sr、Sr/Ca、 Mn/Sr 比值较为恒定(图 1 中 c~h)。GBW03105a 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>方法测试的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低出现 在 A10, 为 0.708889, 采用 Li 等<sup>[29]</sup>方法测试的 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低出现在 B7、B9, 为 0.708877(图 1 中 i、i)。C-3 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>方法测试的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比 值最低出现在 A10、A11, 为 0.709655, 采用 Li 等<sup>[29]</sup> 方法测试的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低出现在 B7, 为 0.709666 (图 1 中 i、i)。由于后期成岩等地质作用会造成 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值升高<sup>[14, 16-18, 38-40]</sup>,本文将两实验中 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值的最低值作为该样品原生碳酸盐组分 的 Sr 同位素比值,即 GBW03105a 原生碳酸盐组分 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值为 0.708877, C-3 原生碳酸盐组分 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.709655。

### 2.4 白云岩多步浸提实验结果

通过计算 Ca 和 Mg 在每步溶解的含量来估算 每步碳酸盐组分已溶解的比例。采用 Liu 等<sup>[13]</sup>的 方法,碳酸盐纯度低的样品溶解速率更快,所有样品 在强酸溶解前碳酸盐组分均接近完全溶解(图 2a); 采用 Li 等<sup>[29]</sup>的方法,不同样品在 B1~B6溶解速 率一致,从 B7 溶解速率开始减慢,碳酸盐纯度低的 样品溶解速率更慢,并在强酸溶解前剩余约 30% 的 碳酸盐组分未溶解(图 2b)。两种方法除在乙酸铵预 浸和强酸溶解步骤中, Mg/Ca、Sr/Ca、Mn/Sr 比值较 为恒定(图 2 中 c ~ d, g ~ j)。Mg/Ca 比值变化显示 两种方法乙酸铵预浸步骤溶解的不是白云石,乙酸 浸提部分 Mg/Ca 比值均匀(接近 1)。ECRM-782-1 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>的方法,<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低值出现在 A15, ECRM-782-1 最低值为 0.707873、ECRM-782-1R最低值为 0.707853; 采用 Li 等<sup>[29]</sup>的方法, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值最低值出现在 B7、B9, ECRM-782-1<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值最低值为 0.707929、ECRM-782-1R<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低值为 0.707930(图 2 中 k, 1)。E-3 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>的方法,<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值最低值出现在 A15, 为 0.710849; 采用 Li 等<sup>[29]</sup>的方法, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比 值最低值出现在 B7, 为 0.711054(图 2 中 k, l)。由于 后期成岩等地质作用会造成<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值升 高<sup>[14, 16-18, 38-40]</sup>,本文将两实验中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值的最 低值作为该样品原生碳酸盐组分的 Sr 同位素比值, 即 ECRM-782-1 原生碳酸盐组分<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.707853, E-3 原生碳酸盐组分<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值为 0.710848

# 3 讨论

#### 3.1 原生碳酸盐 Sr 同位素组成的影响因素

碳酸盐岩全岩与目标原生碳酸盐组分的 Sr 同 位素比值相差很大,对于 GBW03105a 的 Sr 同位素 比值 相差 0.284‰(全岩: 0.709161,原生碳酸盐: 0.708877),对于 C-3 相差 0.525‰(全岩: 0.710180, 原生碳酸盐: 0.709655),对于 ECRM-782-1 相差 0.869‰(全岩: 0.708452,原生碳酸盐: 0.707583),对 于 E-3 相差 7.422‰(全岩: 0.718270,原生碳酸盐: 0.710848)(图 1 中 i, j;图 2 中 k, l)。GBW03105a 含 有 4% 非碳酸盐组分, ECRM-782-1 含有 1% 非碳酸 盐组分, ECRM-782-1 相较于 GBW03105a 具有更少 的非碳酸盐组分,但是具有更大的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值变化 幅度,表明即使少量的非目标组分的浸出也会影响 Sr 同位素结果,对于原生碳酸盐组分与其他组分 Sr 同位素比值相差大者,影响尤甚。

3.1.1 可溶态及可交换态的 Sr

对于 GBW03105a, 乙酸铵预浸部分相较于乙酸 浸提部分的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值高(图 1 中 i, j), 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法测试<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值变化幅度为0.231‰ (预浸: 0.709120, 最低值: 0.708889), 采用 Li 等<sup>[29]</sup> 提出的方法测试<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值变化幅度为 0.218‰ (预浸: 0.709095, 最低值: 0.708877)。假设灰岩中 Ca 都来自方解石, 乙酸铵预浸部分的低 Ca 含量表

明有极少量的方解石溶解(图1中a,b)。对于白云 岩标准物质 ECRM-782-1, 采用 Liu 等<sup>[13]</sup>的方法和 Li 等<sup>[29]</sup>的方法乙酸铵预浸部分相较于乙酸浸提部 分中的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值变化幅度分别为: 1.199‰(预浸: 0.709128, 最低值: 0.707929); 1.240‰(预浸: 0.709103, 最低值:0.707863)。因为白云岩的碳酸盐组分主要 为白云石(Mg/Ca 接近 1), 所以 ECRM-782-1 乙酸浸 提部分 Mg/Ca显示白云石的浸出, 而预浸部分 Mg/Ca 明显不同,表明预浸部分溶解的矿物不是白 云石<sup>[28]</sup>(图 2 中 c, d)。GBW03105a 和 ECRM-782-1 乙酸铵预浸部分的高<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值可归因于可溶性 的盐和吸附在黏土矿物上可交换态的具有高放射性 Sr 的污染<sup>[38]</sup>。除了预浸部分的浸出,随着多步乙 酸浸提的进行,这部分可溶态和可交换态的 Sr 也不 断减少至完全浸出,因此乙酸浸提部分<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值 随之逐渐降低(图 1 中 i, j; 图 2 中 k, l)。综上, 可溶 态和可交换态的 Sr 会影响原生碳酸盐<sup>87</sup>Sr/86Sr 比值 的测试,使其比值偏大。

# 3.1.2 过量乙酸

乙酸浸提在碳酸盐岩分析测试中被广泛使用, 但过量乙酸的使用可能造成非碳酸盐组分的浸出。 碳酸盐岩非碳酸盐组分主要为黏土矿物,可以通过 观察黏土矿物的浸出来指示非碳酸盐组分的浸出。 黏土矿物与原生碳酸盐矿物相比具有高的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值和 Al 含量, 所以 Al/Ca 和87Sr/86Sr 比值变化可 以指示黏土矿物的污染<sup>[29]</sup>。采用 Liu 等<sup>[13]</sup>方法 测试的灰岩样品在 A11~A12 碳酸盐组分全部溶解, A13~A15对于剩余样品均为过量乙酸浸提。在 A13~A15中Al/Ca、<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值持续增高(图 3a, 图 1i), 其中 A13~A14 使用 5% 的乙酸, A15 使用 10% 的乙酸;采用 Li 等<sup>[29]</sup>方法浸提的灰岩样品在 过量乙酸浸提步骤(B11)使用 1% 的乙酸, Al/Ca升 高,而<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值没有明显变化(图 3b,图 1j)。因 此,对于灰岩使用过量 5%~10% 的乙酸会造成明显 的黏土矿物浸出,影响原生碳酸盐组分的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比 值;而过量1%的乙酸会造成极少量黏土矿物浸出, 但对<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值影响不大。采用 Liu 等<sup>[13]</sup>的方 法和 Li 等<sup>[29]</sup>的方法浸提白云岩,在强酸溶解前分 别剩余 6% 和 30% 碳酸盐组分未溶解(图 2 中 a, b), 过量乙酸浸提步骤分别为 A15 使用的是 10% 的乙 酸和 B11 使用的是 2.5% 的乙酸, 两个方法的 Al/Ca 和<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值在过量乙酸浸提步骤均无明显升高。



I—乙酸铵预浸; Ⅱ—乙酸浸提; Ⅲ—过量乙酸浸提; Ⅳ—强酸溶解。a、b—灰岩样品, G05 为 Li 等<sup>[29]</sup>中 GBW03105a 样品数据; c、d—白 云岩样品; a、c—样品采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法; b、d—样品采用 Li 等<sup>[29]</sup>提出的方法。

I —Ammonium acetate pre-leaching; II —Acetic acid leaching; III —Excessive acetic acid leaching; IV—Strong acid dissolution. a, b—Limestone, G05 is GBW03105a in Li, et al <sup>[29]</sup>; c, d—Dolostone; a, c—The samples are processed by Liu et al <sup>[13]</sup>; b, d—The samples are processed by Li et al <sup>[29]</sup>.

# 图3 样品 Al/Ca 比值在浸提中的变化

Fig. 3 Variation of sample Al/Ca ratio in leaching steps.

对于白云岩样品,本文推测当存在未溶解碳酸盐矿物时,由于乙酸会优先与其反应,使用 2.5% ~ 10% 的乙酸不会造成黏土矿物明显浸出。

# 3.2 多步浸提方法的选择及优化

# 3.2.1 多步浸提方法的选择

对于灰岩样品,两种方法浸提的目标组分 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值相近(图 1 中 i, j), 理论上两种方法都可 以用于灰岩样品的浸提。但通过对比乙酸浸提部分 的碳酸盐组分溶解情况,发现采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的 方法 GBW03105a 和 C-3 目标步骤(A10~A11)溶解 的碳酸盐分别占总碳酸盐组分的 46.51% 和 39.49%, 大量的目标碳酸盐组分在这两步被快速溶解,没有 做到细致的区分;在采用 Li 等<sup>[29]</sup>提出的方法中 GBW03105a 和 C-3 目标步骤(B7~B9)溶解的碳酸 盐分别占总碳酸盐组分的 26.41% 和 30.31%。并且 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法目标组分接近强酸溶解的黏 土矿物等非碳酸盐组分,对于具有复杂矿物组成的 自然样品,采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的方法可能会造成非 碳酸盐组分的浸出,导致测试的 Sr 同位素比值偏大。 所以,对于未知灰岩样品的多步浸提,本文推荐采用 更为保守的 Li 等<sup>[29]</sup>提出的方法, 选择 B7~B9 作 为提取代表性原生碳酸盐组分的目标步骤。

对于白云岩样品, Liu 等<sup>[13]</sup>选择了 0.25%~10% 不同浓度的乙酸进行浸提, 碳酸盐组分基本完全溶 解, 并且测试的 Sr 同位素比值最低值比采用 Li 等<sup>[29]</sup>的方法更低, 所以选择浓度由低到高的乙酸 进行浸提, 有助于白云岩样品目标组分的分离。Li 等<sup>[29]</sup>选择相同浓度乙酸进行浸提, 不同纯度的样 品在 A9 溶解速度开始减慢, 并造成 30% 左右碳酸 盐组分未经过乙酸的浸提, 对后续判断是否提取到 目标的碳酸盐组分造成困难。所以, 对于未知白云 岩样品的多步浸提, 本文推荐采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提出的 方法, 选择 A14~A15 作为提取代表性原生碳酸盐 组分的目标步骤。

3.2.2 多步浸提方法的优化

实验过程中,倾倒转移浸提液时往往会带有一些未溶粉末,而未溶粉末会被后续加入的硝酸消解, 会影响目标组分的 Sr 同位素测试结果。本次实验使 用过滤器对浸提液进行过滤,发现在乙酸浸提部分 本次实验 Al/Ca 比 Li 等<sup>[13]</sup>研究中更低(图 3b),表 明过滤器可以降低非目标组分溶解造成的污染。

在乙酸铵预浸部分, Liu 等<sup>[13]</sup>方法使用 5mL 1mol/L 乙酸铵超声 30min, 重复两次; Li 等<sup>[29]</sup>方法 700 使用 10mL 1mol/L 乙酸铵静置 24h。两种预浸方法 对减少非碳酸盐组分的 Sr 污染没有明显差异(图 1 中 i, j; 图 2 中 k、l), 且 Sr/Ca、Mg/Ca、Mn/Sr 显示 Liu 等<sup>[13]</sup>的方法中的第二次预浸相较于第一次无 明显作用(图 1 中 e, g; 图 2 中 c, g, i), 所以后续实验 预浸部分可以选择 5mL 1mol/L 乙酸铵单次超声 30min, 以简化实验流程、缩短流程时间。

基于上述讨论,本文提出一种针对不同碳酸盐 岩种类和纯度的多步浸提方法,可用于测试碳酸盐 纯度≥85%的灰岩和纯度≥65%的白云岩样品 (表5)。首先进行一步乙酸铵预浸,用于浸出吸附态 和可交换态的 Sr。对于白云岩,采用 Liu 等<sup>[13]</sup>提 出的方法优化后的 14 步不同浓度乙酸连续浸提法, 步骤编号为 D,提取目标步骤为 D13~D14;对于灰 岩,采用 Li 等<sup>[29]</sup>提出的方法优化后的 9 步同种浓 度乙酸连续浸提步骤,步骤编号为 L,提取目标步骤 为 L7~L9。目标步骤浸提液离心过滤后再进行 Sr 同位素测试,以减少污染。

3.2.3 标准物质原生碳酸盐组分 Sr 同位素比值的 测定

使用优化后的多步浸提方法再次测试灰岩标准 物质 GBW03105a 和白云岩 ECRM-782-1 目标步骤 的 Sr 同位素比值(表 6), 其重复性良好。Sr 同位素 偏差是指优化后的浸提方法与采用 Liu 等<sup>[13]</sup>和 Li 等<sup>[29]</sup>方法实验过程中的最低<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值之间的偏 差, 均小于 0.06‰。同时, 本次测试的 GBW03105a 原生碳酸盐组分<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值(0.708930±0.000015) 与 Li 等<sup>[29]</sup>研究中所测数据(0.708879±0.000013)相 吻合。

# 4 结论

#### 表 5 优化后的多步浸提法实验步骤

Table 5	Optimized	experimental	procedures	for	multiple-step
	leaching m	ethod.			

步骤序号	各步所需时间 (min)	白云岩浸提流程				
D1	30	5mL 1mol/L 乙酸铵+0.02mL 8% 过氧化氢				
D2 ~ D8	30	5mL 0.25% 乙酸				
D9 ~ D11	30	6mL 1% 乙酸				
D12 ~ D13	30	3mL 5% 乙酸				
D14	30	6mL 10% 乙酸				
止啷它旦	各步所需时间	左出浸相运和				
少禄庁丂	(min)	灰石反定孤性				
L1	30	5mL 1mol/L 乙酸铵+0.02mL 8% 过氧化氢				
L2 ~ L9	20	3mL 1% 乙酸				

— 700 —

#### 表 6 采用优化后浸提法标准物质的 Sr 同位素结果

Table 6 The Sr isotope results of standard material using optimized leaching method.

标准物质编号	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr 比值	Sr 同位素偏差
GBW03105a	0.708930±0.000015( <i>n</i> =12, 2SD)	0.000053
ECRM-782-1	0.707868±0.000034( <i>n</i> =12, 2SD)	0.000015

本文使用标准物质和自然样品,从样品碳酸盐 纯度和种类的角度出发,对比了已有的碳酸盐岩原 生碳酸盐组分的浸提方法。将各步浸提液进行元素 分析测试,通过 Ca、Mg、Sr 元素含量, Sr/Ca、Mg/Ca、 Al/Ca、Mn/Sr 比值及 Sr 同位素比值变化确定了最具 代表性的原生碳酸盐组分的目标步骤。同时,使用 过滤器避免多步浸提过程中未溶样品粉末对测试的 影响。在前人基础上,本文提出了更有针对性的碳 酸盐岩多步浸提方法,碳酸盐纯度≥85%的灰岩适 用于采用浸提液为 1% 乙酸的 9 步浸提法,目标步骤 为 L7~L9;纯度≥65%的白云岩样品适用于采用浸 提液为 0.25%~10%乙酸的 14 步浸提法,目标步骤 为 D13~D14。

本文报道了中国标准物质 GBW03105a 和欧洲 钢铁标准化委员会(ECISS)白云岩标准物质 ECRM-782-1 原生碳酸盐组分的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比值,分别为 0.708930±0.000015(*n*=12,2SD)、0.707868±0.000034 (*n*=12,2SD),其中 ECRM-782-1数据为首次报道。 本文为后续的地球化学分析提供了方法和数据的支 持,未来亟需开展更多碳酸盐岩样品测试工作,以涵 盖不同来源和纯度的样品,确保实验方法的可靠性 和普适性。

**致谢:**感谢审稿人对本论文提出的建设性修改意见 和指导。

# Comparison and Optimization of Sr Isotope Analysis in Carbonate Rocks by Multiple-step Leaching Method

PAN Xu<sup>1</sup>, SUN Ziwei<sup>2</sup>, GAO Jiwei<sup>1</sup>, GONG Hongmei<sup>2,3</sup>, WANG Xiaohong<sup>2,3</sup>, DUAN Meng<sup>2,3</sup>, XIAO Yuanyuan<sup>1,2,3\*</sup>

- College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;
- 2. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
- 3. Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China)

# HIGHLIGHTS

- (1) A multiple-step leaching method for primary carbonate fraction is proposed by comparing and optimizing previous methods, and is suitable for limestone and dolostone with carbonate purity  $\geq 85\%$  and  $\geq 65\%$ , respectively.
- (2) Excessive 5%-10% acetic acid leads to leaching of non-carbonate fraction of limestone.
- (3) The  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr value of the primary carbonate fraction of the European Committee for Steel Standardization (ECISS) dolostone reference material ECRM-782-1 is reported for the first time, which is 0.707868 ±0.000034 (*n*=12, 2SD).



# ABSTRACT

BACKGROUND: Marine sedimentary carbonate rock is an important carrier for recording seawater information.

The Sr isotope composition (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) of carbonate rocks can reflect the relative contribution of the continental crust and mantle to the Sr isotope composition of seawater. The long-term variation trend of Sr isotope composition in geological history can be used to interpret global tectonic events, weathering rate changes, biogeochemical cycles, and determine the age of marine sedimentary strata. However, the carbonate rocks likely contain non-carbonate fractions to varying degrees, which lead to the whole rock Sr isotope composition being unequal to that of the primary carbonate fraction. In order to obtain the primary carbonate fraction that reflects the primitive seawater, an effective leaching method is required.

**OBJECTIVES:** To identify experimental procedures and target leaching steps that can effectively extract representative primary carbonate fractions in carbonate rock samples of varying purity and variety.

**METHODS:** Reference materials of dolostone and limestone (GBW03105a and ECRM-782-1) were selected to represent carbonate rock samples with high purity, and natural samples of limestone (C-3, purity: 85%) and dolostone (E-3, purity: 65%) were selected to represent samples with low purity. The leaching solution of all steps was measured for Ca and Mg contents by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), for Sr, Mn and Al contents by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The Sr isotope was measured by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) after purification of the leaching solution. Through the utilization of various indicators, such as Sr/Ca and Mn/Sr, the targeted leaching steps were ascertained.

**RESULTS: (1) Factors affecting the Sr isotope composition of the primary carbonate fraction.** The detection of Sr isotope composition of primary carbonate fraction is affected by the soluble and exchangeable Sr, resulting in higher <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr values. Thus, the pre-leaching step is essential for the multiple-step leaching method. It is shown that an excess of 5% acetic acid can cause leaching of non-carbonate fraction of limestone and affect the Sr isotope composition of the primary carbonate fraction.

(2) Comparison and selection of multiple-step extraction methods. (a) It is recommended to use the method proposed by Li, et al<sup>[29]</sup> for limestone samples. It was found that the carbonate of GBW03105a and C-3 dissolved in the target steps (A10-A11) proposed by Liu, et al<sup>[13]</sup> accounted for 46.51% and 39.49% of the total carbonate fraction. A large number of target carbonate was dissolved rapidly in these two steps without considerable differentiation. In the method proposed by Li, et al<sup>[29]</sup>, GBW03105a and C-3 target steps (B7-B9) dissolved carbonate accounted for 26.41% and 30.31% of the total carbonate fraction. The target steps are close to the step of non-carbonate fractions dissolved in strong acid. For natural samples with complex mineral compositions, the method proposed by Li, et al<sup>[29]</sup> may have leached non-carbonate fractions, which resulted in a higher <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr value for testing. Therefore, the more conservative method proposed by Li, et al<sup>[29]</sup> is recommended for leaching unknown limestone samples, and B7-B9 are the target steps for leaching representative primary carbonate fraction. (b) The method proposed by Liu, et al<sup>[13]</sup> is recommended for dolostone samples. Liu, et al<sup>[13]</sup> selected acetic acid with different concentration ranging from 0.25%-10% for leaching. The carbonate fraction is almost completely dissolved, and the lowest Sr isotope value measured is lower than the method proposed by Li, et  $al^{[29]}$ . Hence, to choose the concentration of acetic acid from low to high for leaching is helpful to separate the target fractions of dolostone samples. The same concentration of acetic acid is chosen by the method of Li, et al<sup>[29]</sup>, and the dissolution rate of samples with different purity began to slow down at A9, leaving about 30% of the carbonate fraction not leached. Thus, it is difficult to judge whether the target carbonate fraction using this method has been leached completely. For the multiple-step leaching of unknown dolostone samples, the method proposed by Liu, et al<sup>[13]</sup> is

recommended here, and A14-A15 are selected as the target steps for leaching representative primary carbonate fraction.

(3) Optimization of a multiple step leaching method. The insoluble powder in the leaching solution will be digested by the subsequent addition of nitric acid, which can affect the Sr isotope value of the target fraction. This study has found that the Al/Ca ratio in the acetic acid leaching part is lower than that in Li, et al<sup>[13]</sup> (Fig.3b), indicating that the filter can reduce pollution caused by the dissolution of non-target fractions. In addition, the pre-leaching steps can also be optimized. The experimental data showed that 5mL of 1mol/L ammonium acetate could be selected for pre-leaching to simplify the experimental procedure and shorten the processing time.

**CONCLUSIONS:** Based on prior research, a focused multiple-step leaching method for carbonate rocks is proposed. Limestone samples (purity  $\geq 85\%$ ) are suitable for 9-step leaching with 1% acetic acid, and the target steps are L7-L9; dolomite samples (purity  $\geq 65\%$ ) are suitable for the 14-step leaching method with 0.25%-10% acetic acid, and the target steps are D13-D14. The Sr isotope value of the primary carbonate fraction of the European Committee for Steel Standardization (ECISS) dolostone reference material ECRM-782-1 has been reported for the first time, which is 0.707868±0.000034 (*n*=12, 2SD). In the future, the experimental methods will be further improved to encompass samples from diverse sources and varying purity, thereby ensuring the reliability and universality of the experimental approach.

**KEY WORDS**: carbonate rocks; Sr isotope; multiple-step leaching method; primary carbonate fraction; MC-ICP-MS

#### 参考文献

- [1] Mcarthur J M, Howarth R J, Shields G A. Strontium isotope stratigraphy[J]. The Geologic Time Scale, 2012: 127-144.
- [2] Kuznetsov A B, Semikhatov M A, Gorokhov I M. The Sr isotope composition of the world ocean, marginal and inland seas: Implications for the Sr isotope stratigraphy[J]StratigraphyandGeologicaCorrelation2012, 20(6): 501–515.
- [3] Jones C E, Jenkyns H C. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous[J]. American Journal of Science, 2001, 301(2): 112–149.
- [4] Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1989, 92(1): 11–26.
- [5] Allègre C J, Louvat P, Gaillardet J, et al. The fundamental role of island arc weathering in the oceanic Sr isotope budget[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 292(1-2): 51–56.
- [6] Schildgen T F, Cosentino D, Frijia G, et al. Sea level and climate forcing of the Sr isotope composition of late Miocene Mediterranean marine basins [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2014, 15(7): 2964–2983.

- [7] Peucker-Ehrenbrink B, Fiske G J. A continental perspective of the seawater <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr record: A review[J]. Chemical Geology, 2019, 510: 140–165.
- [8] Zaky A H, Brand U, Buhl D, et al. Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: Tracer of secular change in ocean chemistry[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 2019, 56(3): 245–264.
- [9] Mcarthur J M, Howarth R J, Shields G A, et al. Strontium isotope stratigraphy[M]. Geologic Time Scale, 2020: 211-238.
- [10] Derry L A, Kaufman A J, Jacobsen S B. Sedimentary cycling and environmental change in the late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes[J].
   Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(3): 1317–1329.
- [11] Shields G, Veizer J. Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2002, 3(6): 1–12.
- [12] 张志军, 尹观, 张其春, 等. 碳酸盐岩锶同位素比值测定中的残渣分析[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 151–153.
  Zhang Z J, Yin G, Zhang Q C, et al. The residue analysis in determination of Sr isotopes ratio of carbonate[J].
  Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(2): 151–153.
- [13] Liu C, Wang Z R, Raub T D. Geochemical constraints on the origin of Marinoan cap dolostones from

— 704 —

Nuccaleena Formation, South Australia[J]. Chemical Geology, 2013, 351: 95–104.

- [14] Edwards C T, Saltzman M R, Leslie S A, et al. Strontium isotope (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) stratigraphy of Ordovician bulk carbonate: Implications for preservation of primary seawater values[J]. Geological Society of America Bulletin, 2015, 127(9): 1275–1289.
- [15] Fairchild I J, Spencer A M, Ali D O, et al. Tonian—Cryogenian boundary sections of Argyll, Scotland[J]. Precambrian Research, 2018, 319: 37–64.
- [16] Hood A, Wallace M W. Neoproterozoic marine carbonates and their paleoceanographic significance[J]. Global and Planetary Change, 2017, 160: 28–45.
- Li D, Shields-Zhou G A, Ling H F, et al. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks[J].
   Chemical Geology, 2011, 290(3-4): 133–144.
- 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.
- [19] Azmy K, Kaufman A J, Misi A, et al. Isotope stratigraphy of the Lapa Formation, São Francisco Basin, Brazil: Implications for late Neoproterozoic glacial events in South America[J]. Precambrian Research, 2006, 149(3-4): 231–248.
- [20] Nogueira A, Riccomini C, Sial A N, et al. Carbon and strontium isotope fluctuations and paleoceanographic changes in the late Neoproterozoic Araras carbonate platform, Southern Amazon Craton, Brazil[J]. Chemical Geology, 2007, 237(1-2): 168–190.
- [21] Galindo C, Casquet C, Rapela C, et al. Sr, C and O isotope geochemistry and stratigraphy of Precambrian and lower Paleozoic carbonate sequences from the Western Sierras Pampeanas of Argentina: Tectonic implications[J]. Precambrian Research, 2004, 131(1): 55–71.
- [22] Miller N, Johnson P R, Stern R J. Marine versus nonmarine environments for the Jibalah Group, NW Arabian shield: A sediment logic and geochemical survey and report of possible metazoa in the Dhaiqa Formation[J]. Arabin Journal for Science and Engineering, 2008, 33(1): 55–77.
- [23] Sawaki Y, Kawai T, Shibuya T, et al. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian carbonates below the Port Askaig Glaciogenic Formation, Scotland[J]. Precambrian Research, 2010, 179(1-4): 150–164.
- [24] Zhang Y G, Yang T, Hohl S V, et al. Seawater carbon

and strontium isotope variations through the late Ediacaran to late Cambrian in the Tarim Basin[J]. Precambrian Research, 2020, 345: 105769.

- [25] Bailey T R, Mcarthur J M, Prince H, et al. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Whole rock analysis[J]. Chemical Geology, 2000, 167(3): 313–319.
- [26] Bellefroid E J, Planavsky N J, Miller N R, et al. Case studies on the utility of sequential carbonate leaching for radiogenic strontium isotope analysis[J]. Chemical Geology, 2018, 497: 88–99.
- [27] Cui H, Kaufman A J, Xiao S, et al. Redox architecture of an Ediacaran ocean margin: Integrated chemostratigraphic ( $\delta^{13}$ C- $\delta^{34}$ S- $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr-Ce/Ce<sup>\*</sup>) correlation of the Doushantuo Formation, South China[J]. Chemical Geology, 2015, 405: 48–62.
- [28] Kochnev B B, Pokrovsky B G, Kuznetsov A B, et al. C and Sr isotope chemostratigraphy of Vendian—lower Cambrian carbonate sequences in the Central Siberian Platform[J]. Russian Geology and Geophysics, 2018, 59(6): 585–605.
- [29] Li Y L, Li C F, Guo J H. Re-evaluation and optimisation of dissolution methods for strontium isotope stratigraphy based on chemical leaching of carbonate certificated reference materials[J]. Microchemical Journal, 2020, 154: 104607.
- Brand U, Jiang G, Azmy K, et al. Diagenetic evaluation of a Pennsylvanian carbonate succession (Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, U. S. A.)—1: Brachiopod and whole rock comparison[J]. Chemical Geology, 2012, 308-309: 26–39.
- [31] 王意茹,武晓郯,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 Y R, Wu X T, He J, 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.
- [32] Liu C, Wang Z, Raub T D, et al. Neoproterozoic capdolostone deposition in stratified glacial meltwater plume[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 404: 22–32.
- [33] Wen B, Evans D A D, Li Y X, et al. Newly discovered Neoproterozoic diamictite and cap carbonate (DCC) couplet in Tarim Craton, NW China: Stratigraphy, geochemistry, and paleoenvironment[J]. Precambrian Research, 2015, 271: 178–294.
- [34] Romero J A S, Lafon J M, Nogueira A C R, et al. Sr isotope geochemistry and Pb-Pb geochronology of the

Neoproterozoic cap carbonates, Tangará da Serra, Brazil[J]. International Geology Review, 2013, 55(2): 1–19.

- [35] Kong J J, Niu Y L, Sun P, et al. The origin and geodynamic significance of the Mesozoic dykes in eastern continental China[J]. Lithos, 2019, 332-333: 328-339.
- [36] Chen S, Wang X H, Niu Y L, et al. Simple and costeffective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS[J]. Science Bulletin, 2017, 62(4): 277–289.
- [37] Sun P, Niu Y L, Guo P Y, et al. Multiple mantle metasomatism beneath the Leizhou Peninsula, South China: Evidence from elemental and Sr-Nd-Pb-Hf isotope geochemistry of the late Cenozoic volcanic

rocks[J]. International Geology Review, 2019, 61(14): 1768–1785.

- [38] Lv Y W, Liu S A, Wu H C, et al. Zn-Sr isotope records of the Ediacaran Doushantuo Formation in South China: Diagenesis assessment and implications[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 239: 330–345.
- [39] Frimmel H E. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation[J].
   Precambrian Research, 2010, 182(4): 239–253.
- [40] 赵彦彦, 郑永飞. 碳酸盐沉积物的成岩作用[J]. 岩石学 报, 2011, 27(2): 501-519.
   Zhao Y Y, Zheng Y F. Diagenesis of carbonate sediments[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(2): 501-519.

— 706 —