

辛文彩, 朱志刚, 宋晓云, 等. 应用电感耦合等离子体质谱测定深海富稀土沉积物中稀土元素方法研究[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(9): 92-96.

XIN Wencai, ZHU Zhigang, SONG Xiaoyun, et al. On pretreatment method for the determination of rare earth elements in deep sea REY-rich sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(9): 92-96.

应用电感耦合等离子体质谱测定深海富稀土沉积物中稀土元素方法研究

辛文彩¹, 朱志刚¹, 宋晓云¹, 朱爱美², 张道来^{1*}

(1 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266237; 2 自然资源部第一海洋研究所, 青岛 266061)

摘要:深海富稀土沉积物作为潜在的新型矿产资源, 其元素赋存特征及物源指示意义成为目前研究热点。采用高压密闭酸溶、过氧化钠碱熔 2 种前处理方法, 用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定稀土元素。以 In 和 Re 做内标元素, 用标准物质进行了比对试验, 2 种方法的实测值与推荐值基本相符, 测试精密度均满足测试要求; 对 3 个深海富稀土沉积物样品进行前处理, 稀土元素测试结果具有很好的一致性。从实验结果来看, 密闭酸溶比过氧化钠碱熔检出限更低、基体效应更小、分析步骤更加简单, 适用于大批量深海富稀土沉积物样品的测试。

关键词:深海富稀土沉积物; 密闭酸溶; 过氧化钠碱熔; 电感耦合等离子体质谱仪; 稀土元素

中图分类号: P736.4; O657.63

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.083

0 引言

深海富稀土沉积物因其稀土含量高且在大洋中分布范围广, 成为潜在的重要新型稀土矿产资源, 并引起广泛关注^[1]。中国学者很早就开始关注深海沉积物稀土元素富集现象, 陆续在印度洋中央洋盆、东太平洋及太平洋中部等海域发现了大范围富含稀土的深海沉积物^[2-3]。目前, 深入探究深海富稀土元素的地球化学特征、来源和富集机制, 科学评估这一海底金属矿产资源是研究热点^[4]。准确测定深海富稀土沉积物中的稀土元素含量, 是开展沉积物物源及稀土元素赋存特征研究的关键和深入评价开发的基础, 但现今鲜有对其测试技术的系统研究。

电感耦合等离子体质谱仪灵敏度高、检出限低、线性动态范围宽, 可进行多元素同时快速分析, 是目前稀土元素的主要测试手段^[5-6], 在沉积物稀土元素

测定中已广泛应用^[7-8]。沉积物稀土元素的前处理方法主要有敞口酸溶法^[9-10]、高压密闭酸溶法^[8,11]、碱熔法^[12-13]。酸溶法因加入氢氟酸, 易形成稀土氟化物沉淀, 对稀土含量高的样品, 敞口酸溶法易造成测试结果偏低^[14], 这限制了其在富稀土沉积物中的应用。针对富稀土沉积物样品高稀土含量的特点, 本文采用密闭酸溶法和碱熔法进行比对试验研究, 探索影响分析过程中的各项参数, 为深海富稀土沉积物样品测试提供科学、快速、准确的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

实验使用的主要仪器 X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Thermo fisher 公司), 主要工作参数: 射频功率 1200 W, 冷却气流量 13.5 L·min⁻¹, 辅助气流量 0.75 L·min⁻¹, 雾化气流量 0.80 L·min⁻¹, 采样深度 150 mm, 氧化物产率 < 3%, 双电荷产率 < 2%, 测量方式: 跳峰。

1.2 标准溶液和主要试剂

Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、

收稿日期: 2021-04-08

资助项目: 国际海域资源调查与开发“十三五”规划项目 (DY135-R2-1-03)

作者简介: 辛文彩 (1984—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学分析及标准物研制工作。E-mail: 115420535@qq.com

* 通讯作者: 张道来 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事地球化学分析及环境演化方面的研究工作。E-mail: zhangdaolai1984@163.com

Er、Tm、Yb、Lu、Ba 单元素标准储备溶液浓度: 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 用 2% 硝酸溶液逐级稀释配置标准曲线系列。

In、Re 单元素标准储备溶液: 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 用 2% 硝酸溶液稀释至 20 ng/mL 。

试剂: 硝酸、氢氟酸、盐酸、高氯酸均为优级纯, 试验用水为 Milli-Q 纯化水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), 实验所用器皿均在 10% 硝酸中浸泡 48 h 以上, 超纯水冲洗 3~5 遍后晾干备用。

实验所用标准物质: 多金属结核 GBW07295、海底沉积物 GBW07313、深海沉积物 GBW07315。

1.3 样品分解方法

密闭酸溶: 称取 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干的样品 0.050 0 g 于聚四氟乙烯坩埚中, 加入氢氟酸 3 mL、硝酸 1 mL, 拧紧坩埚盖, 置于多孔电热板上 180 $^{\circ}\text{C}$ 加热 48 h, 取下冷却, 加入高氯酸 0.5 mL 逐步升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 蒸至白烟冒尽。加 2 mL 盐酸(1+1, 体积分数)蒸至近干, 加入 5 mL(1+1, 体积分数)硝酸溶液, 拧紧盖, 于 120 $^{\circ}\text{C}$ 复溶 12 h。冷却后转移到聚乙烯瓶中, 用超纯水定容至 50 mL, 上机测试。采用三通在线加入内标溶液。

过氧化钠碱熔: 称取 0.250 0 g 经 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥的样品于刚玉坩埚中, 加 1.50 g 过氧化钠混匀, 再覆盖 0.50 g 过氧化钠。把坩埚放入预先升温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中, 熔融 12 min 至坩埚内呈暗红色流体, 取出冷却。将冷却后的坩埚放于盛有 50 mL 水的烧杯中, 电热板上加热至微沸, 至熔块脱落, 放置过夜。以慢速定量滤纸过滤, 用 1:1 热盐酸溶液溶解沉淀于 50 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 再分取稀释 10 倍进行测试。

2 结果与讨论

2.1 基体干扰

ICP-MS 是现代大型精密仪器, 其显著特点是灵敏度极高, 适用于痕量及超痕量分析, 但测试过程中极易受到基体背景干扰。测试海洋样品时的主要局限性是易受含盐量限制, 通常通过合理调节稀释倍数控制含盐量 $<0.2\%$, 同时调节仪器最佳化可以有效地降低海洋沉积物中盐分造成的基体效应。大洋沉积物形成年代久远、来源多样导致样品

基体成分偏复杂, 测试时通过采用动能歧视(KED)模式, 进一步有效地降低基体效应和氧化物干扰。在开机测试时, 仪器稳定后先喷入样品溶液稳定系统, 信号稳定后进样测试, 避免接受系统中信号的波动。

内标法也是检验和校正信号的漂移的重要手段, 能够校正样品带来的基体效应, 保证测试准确度。此方法选择被测溶液中不含的或者含量极微的元素作为内标元素, 且内标元素质量数和被测元素尽量匹配, 内标元素不受干扰。因此, 本试验中 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 等元素测定时选用 10 ng/mL 的 ^{115}In 做内标元素, Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 选用 10 ng/mL 的 ^{187}Re 做内标元素, 控制回收率为 80%~120%, 可以有效补偿信号漂移对测定结果的影响, 进而保证测试效果。本试验中充分估量大洋沉积物背景复杂、含盐量高等特征, 通过认为优化测试步骤和选择合适内标, 取得良好的实验结果。

2.2 质谱干扰

ICP-MS 测定沉积物样品中的稀土元素, 干扰主要来自同质异位素和多原子离子。同质异位素干扰是指样品中与分析离子质量数相同的其他元素同位素引起的质谱重叠干扰, 如 ^{144}Nd 和 ^{144}Sm 、 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 等, 测试中尽量选择不受干扰和丰度较高的同位素。本次分析所选元素质量数如下: ^{89}Y 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{153}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{163}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 。

在实际工作中, 多原子离子干扰是大洋沉积物样品中最严重的干扰, 它是由等离子体、样品本身及酸和溶剂中引入的 Ar、H、O 等和样品本底元素在等离子体中发生反应结合形成^[15-16]。地质样品中 Ba 含量一般较高, Ba 与 O 结合对质量数在 146~155 的稀土元素均有干扰, 除 Eu 外其他元素可选择不受干扰的同位素进行测试, 而 Eu 2 个同位素 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 均受干扰, 特别是样品中 Eu 含量很低时, 干扰更为明显。可通过配制质量浓度为 1 000 ng/mL 的 Ba 单元素标准溶液, 测定其在 151 或 153 峰处的贡献, 计算出干扰系数。本次测试选用 ^{153}Eu , 校正方程如下:

$$^{153}\text{Eu} = M - 0.000\ 23 * ^{137}\text{Ba}$$

式中: M 为 153 处待测元素和干扰元素的总量。

2.3 分析方法评价

2.3.1 前处理方法比较

碱熔法是测试样品中稀土元素的传统经典前

处理方法,碱熔法熔融样品的效果与熔融温度、时间、所用坩埚和熔剂等直接相关^[17]。本次实验采用刚玉坩埚,在700℃熔融12min能保证样品分解完全。但是碱熔法引入了大量Na⁺,使溶液盐分过高,加重基体干扰,会降低雾化效率,影响仪器稳定性,也容易积盐堵塞锥口。碱熔法工序繁杂,引入大量离子,导致测试空白值高,特别是Y、Ce空白值偏高,且每次测试空白值相差较大。

酸溶法测定地质样品中的稀土元素大多采用加硫酸的混合酸体系溶解样品^[10,18],以防止氢氟酸和稀土元素形成难溶稀土氟化物导致稀土测试结果偏低,但是硫酸的加入会引入多原子离子干扰,并可能降低雾化效率^[14]。本试验采用HF-HCl-HNO₃-HClO₄四酸密闭溶样,在高温高压下溶样48h能保证待测元素完全分解,最后用硝酸密闭复溶12h可以彻底破坏难溶稀土氟化物沉淀,消解后的溶液澄清透亮,无残渣沉淀。密闭酸溶法引入离子简单,基体效应小,检出限比碱熔法低。同时在密闭条件下溶样,用酸量少,对环境的污染也很小。

2.3.2 方法检出限

分别使用2种前处理方法开展10份样品空白溶液实验,测定结果的6倍标准偏差为定量检出限。密闭酸溶和过氧化钠碱熔测定稀土元素的方法定量检出限如表1所示,明显可以看出,酸溶法的方法定量检出限检出远低于碱熔法,特别是Ce元

素最为明显,碱熔法Ce检出限0.88比酸溶法高了约36倍,显现了酸溶法的优越性。

表1 方法检出限
Table 1 Detection limit of the method

元素	检出限/(μg/g)		元素	检出限/(μg/g)	
	密闭酸溶	碱熔		密闭酸溶	碱熔
Y	0.011	0.064	Tb	0.002	0.010
La	0.010	0.048	Dy	0.004	0.015
Ce	0.024	0.88	Ho	0.004	0.012
Pr	0.006	0.018	Er	0.005	0.015
Nd	0.010	0.067	Tm	0.003	0.012
Sm	0.007	0.012	Yb	0.005	0.016
Eu	0.005	0.014	Lu	0.003	0.012
Gd	0.006	0.015			

2.3.3 方法精密度和准确度

为验证方法的准确度和精密度,本文选择了稀土元素含量相对较高的深海沉积物标准物质GBW07313、GBW07315及大洋多金属结核GBW07295进行方法准确度和精密度检验,标准物质均平行测定12次,结果取平均值。由表2可以看出,2种方法标准物质测定值与推荐值基本一致,15种稀土元素在酸溶法多次测定的相对标准偏差(RSD)范围为0.8~4.8,略优于碱熔法。同时与文献报道的常压消解测定稀土元素相对标准偏差RSD高达8%有显著差异^[19],进一步证明了密闭酸溶法的优越性和可靠性。

表2 两种方法精密度和准确度

Table 2 Precision and accuracy tests of the two methods

元素	推荐值 (μg/g)	GBW07295				推荐值 (μg/g)	GBW07313				推荐值 (μg/g)	GBW07315			
		酸溶		碱熔			酸溶		碱熔			酸溶		碱熔	
		测定值 (μg/g)	RSD /%	测定值 (μg/g)	RSD /%		测定值 (μg/g)	RSD /%	测定值 (μg/g)	RSD /%		测定值 (μg/g)	RSD /%	测定值 (μg/g)	RSD /%
Y	133	137.2	3.2	140.3	3.0	104.0	106.2	3.8	109.5	4.7	98.0	97.2	2.9	99.8	2.9
La	184	182.7	2.8	189.9	4.9	67.8	70.5	2.0	68.9	5.8	62.0	60.2	3.2	62.2	1.7
Ce	620	608	3.7	622	5.3	92.0	94.2	2.4	95.0	2.0	82.0	80.4	1.2	80.0	1.0
Pr	49	48.0	4.1	49.8	3.2	20.1	20.8	1.7	20.2	2.9	17.0	17.4	2.1	17.2	1.1
Nd	198	202	0.8	213	1.2	91.8	91.5	1.7	91.8	1.2	75.0	76.6	2.1	76.4	1.4
Sm	46	48.6	1.6	47.5	3.1	21.5	21.6	2.2	21.9	1.4	18.0	18.4	1.8	18.1	2.2
Eu	11	11.6	3.7	10.2	2.2	5.3	5.31	1.8	5.37	1.2	4.5	4.57	2.5	4.43	3.3
Gd	48	47.0	3.6	48.5	3.7	22.0	21.1	3.6	21.9	1.8	18.0	18.4	2.8	18.1	4.8
Tb	7.6	8.05	3.0	7.87	4.2	3.4	3.53	3.7	3.65	2.3	3.1	3.06	2.6	2.99	3.3
Dy	42	41.1	1.7	41.8	2.8	19.9	19.1	1.5	20.2	0.8	17.0	17.4	2.0	17.3	1.7
Ho	8.2	8.32	2.7	8.60	3.4	4.3	4.22	1.9	4.25	1.7	3.6	3.70	1.9	3.67	1.5
Er	21	23.1	1.2	21.2	2.9	11.0	11.2	2.0	11.3	1.0	9.8	9.88	1.1	10.0	3.9
Tm	3.1	3.12	1.6	3.07	3.8	1.5	1.61	2.1	1.61	2.8	1.4	1.41	1.8	1.44	1.5
Yb	20	19.2	1.1	20.7	2.8	9.8	10.2	1.6	10.1	1.0	8.9	8.95	1.3	8.98	1.9
Lu	2.9	3.01	3.2	2.87	3.4	1.5	1.55	4.8	1.53	3.8	1.3	1.34	4.0	1.39	3.3

2.4 深海富稀土沉积物样品测试

对 3 个深海富稀土沉积物样品分别用高压密闭酸溶和过氧化钠碱熔法进行了前处理, 用 ICP-MS 测试稀土元素, 样品来自我国大洋科考项目的样品。每个样品分别平行测试 8 份, 结果见表 3, 酸溶法测试数据与传统碱熔法测试数据具有很好的

一致性, 且相对标准偏差基本在 5% 以内。3 个深海沉积物样品中, 稀土总量为 837~2100 $\mu\text{g/g}$, 属于典型的富稀土沉积物, 可见本文中的酸溶法是一种可靠的深海富稀土沉积物样品中稀土元素测定方法, 可以用于准确测定深海富稀土沉积物中的稀土元素含量。

表 3 富稀土沉积物测试结果比对

Table 3 Comparison of test results of rare-earth-rich sediments

元素	M-1				M-2				M-3			
	酸溶测定值 /($\mu\text{g/g}$)	RSD /%	碱熔测定值 /($\mu\text{g/g}$)	RSD /%	酸溶测定值 /($\mu\text{g/g}$)	RSD /%	碱熔测定值 /($\mu\text{g/g}$)	RSD /%	酸溶测定值 /($\mu\text{g/g}$)	RSD /%	碱熔测定值 /($\mu\text{g/g}$)	RSD /%
Y	170	2.33	174	4.60	529	1.15	521	1.20	743	0.71	754	1.22
La	117	1.69	114	4.65	244	2.24	241	2.68	351	2.10	353	0.67
Ce	226	1.80	226	5.05	122	2.84	112	1.21	130	1.30	138	4.57
Pr	32.5	1.27	30.9	4.55	50.6	1.84	52.5	1.63	74.4	1.22	75.9	0.70
Nd	142	1.92	138	4.84	236	1.78	240	1.24	343	1.29	350	0.70
Sm	32.5	1.84	32.0	2.50	50.6	0.89	50.8	1.73	73.7	1.01	73.3	0.58
Eu	8.06	2.53	7.96	2.35	13.73	1.11	13.8	1.44	19.5	1.07	20.0	0.75
Gd	32.6	3.44	33.5	3.27	61.1	1.13	62.5	2.84	88.1	0.97	89.2	0.51
Tb	5.47	4.04	5.35	2.85	10.32	1.01	10.2	1.92	14.5	0.98	14.8	1.22
Dy	29.4	1.61	31.17	2.25	64.9	0.73	65.1	0.67	93.0	1.13	93.7	0.51
Ho	6.28	1.39	6.37	1.04	15.39	0.61	15.0	1.24	22.4	0.95	21.5	0.52
Er	16.8	1.27	16.7	1.23	42.9	0.76	42.3	1.29	62.4	1.32	61.0	0.46
Tm	2.34	1.41	2.38	0.93	6.03	0.62	6.10	1.07	8.7	1.40	8.68	1.02
Yb	14.4	0.98	14.5	2.04	37.8	0.63	38.5	1.45	55.0	1.37	54.1	1.13
Lu	2.17	1.52	2.22	0.73	5.84	0.87	5.95	0.84	8.5	1.36	8.42	0.47

3 结论

本研究对比了深海富稀土沉积物中稀土元素的不同前处理测试方法, 实验发现过氧化钠熔融和密闭酸溶法均能保证样品充分分解, 实现 ICP-MS 对稀土元素的测试, 且测试结果无明显差异。密闭酸溶法引入盐分少, 精密度好, 检出限更低, 且步骤简便, 更利于操作, 适合于大批量深海富稀土沉积物中稀土元素的分析测试, 可为沉积物物源及稀土元素赋存特征研究、评价、开发等提供有效的技术支持。

参考文献:

[1] 王汾连, 何高文, 赖佩欣. 太平洋深海富稀土沉积物及黏土组分 (<2 μg) 的 Nd 同位素特征及物源意义[J]. 大地构造与成矿学, 2009, 43(2): 292-302.
[2] 张霄宇, 黄牧, 石学法, 等. 中印度洋洋盆 GC11 岩心富稀土深海

沉积的元素地球化学特征[J]. 海洋学报, 2009, 41(12): 51-61.
[3] 丁孝恒, 赵建武, 贾颖. 深海沉积物稀土矿产资源研究进展[J]. 世界有色金属, 2019, 10: 285-287.
[4] 邓义楠, 任江波, 郭庆军, 等. 太平洋西部深海富稀土沉积物的地球化学特征及其指示意义[J]. 岩石学报, 2018, 34(3): 734-747.
[5] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理及应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005: 40.
[6] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164-179.
[7] 辛文彩, 林学辉, 徐磊. 电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中 34 种痕量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(4): 459-464.
[8] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 高压密闭消解电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 425-429.
[9] 张亚峰, 冯俊, 唐杰. 基于五酸溶样体系-ICP-MS 同时测定地质样品中稀土等 46 种元素[J]. 质谱学报, 2016, 37(2): 187-192.
[10] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 等. 敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中 45 个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 440-445.
[11] 孙德忠, 何红蓼. 封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地

- 质样品中42个元素[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(1): 21-25.
- [12] 黎卫亮, 程秀花, 李忠煜, 等. 碱熔共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定橄榄岩中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(5): 468-473.
- [13] 王蕾, 何红蓼, 李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(2): 86-92.
- [14] 吴石头, 王亚平, 孙德忠. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素-四种前处理方法的比较[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 12-19.
- [15] 王冠, 李华玲, 任静, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 561-567.
- [16] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 263-264.
- [17] 周国兴, 刘玺祥, 崔德松. 碱熔ICP-M S测定岩矿样品中稀土等28种元素[J]. *质谱学报*, 2010, 31(2): 120-124.
- [18] 龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等28种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3): 340-348.
- [19] 程祎, 李志伟, 于亚辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铈、钽、锆、钪和16种稀土元素[J]. *理化检验-化学分册*, 2020, 56(7): 782-787.

On pretreatment method for the determination of rare earth elements in deep sea REY-rich sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry

XIN Wencai¹, ZHU Zhigang¹, SONG Xiaoyun¹, ZHU Aimei², ZHANG Daolai^{1*}

(1 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266237, China;

2 First Institute of Oceanography, Ministry of Mineral Resources, Qingdao 266061, China)

Abstract: The REY (Rare Earth Element and Yttrium) rich sediments from deep sea is a new potential seabed mineral resource and the REY element occurrence and the significance of provenance indication have become a research hotspot. In this study, we compared two pretreatment methods: sealed acid dissolution and sodium peroxide alkali fusion, for the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). ¹¹⁵In and ¹⁸⁵Re were used as internal isotopes to complement matrix effect and correct signal drift. The results of the two methods are consistent with the certified values and the standard deviations of them fall within 6%. Three samples of deep sea REY-rich sediments were pretreated by the two methods, and the REE test results are in good agreement. Therefore, the sealed acid dissolution was proved more suitable for treating a large batch of deep-sea REY-rich sediment samples due to the lower detection limit, smaller matrix effect, and simpler analysis procedure than those of the second method.

Key words: REY-rich sediment; sealed acid dissolution; sodium peroxide alkali fusion; inductively coupled plasma mass spectrometry; rare earth elements