

引用格式: 艾嘉仪, 钟宁宁, 陈践发, 邱楠生, 王晓梅, 韩舒筠, Simon C. George. 扫描电镜—能谱联用技术在古环境研究中的应用——方法、原理及对地球化学参数的约束[J]. 沉积学报, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.053. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.053. [AI JiaYi, ZHONG NingNing, CHEN JianFa, QIU NanSheng, WANG XiaoMei, HAN ShuJun, Simon C. Georg. Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometer in Paleoenvironmental Studies: Methods, theories and constraints on geochemical parameters[J]. Acta Sedimentologica Sinica, DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2025.053. CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2025.053.]

扫描电镜—能谱联用技术在古环境研究中的应用

——方法、原理及对地球化学参数的约束

艾嘉仪^{1,2,3}, 钟宁宁^{1,2}, 陈践发^{1,2}, 邱楠生^{1,2}, 王晓梅⁴, 韩舒筠^{3,4},

Simon C. George³

1. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249

2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249

3. School of Natural Sciences, Macquarie University, Sydney, NSW 2109, Australia

4. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

摘要 【目的】地球化学指标是重建关键地质时期化学风化强度和气候特征的重要工具, 但其应用常因无法区分化学成分相同而成因迥异的矿物相而失真, 导致对风化作用和古气候条件的误判。因此, 亟需发展一种能够准确识别矿物成因、提升地球化学指标可靠性的分析方法。【方法】场发射扫描电镜—能谱联用技术(SEM-EDS)通过嵌套 Nanomin 纳米级成像与混合像素解卷积算法(Mixel), 实现了将单个像素的混合能谱分解为多矿物相, 并自动关联形态学特征(如颗粒取向度、边界锐度), 从而可靠判别碎屑、自生和成岩成因的矿物类型, 显著提高了矿物成因鉴定和定量统计的精度, 为约束地球化学指标提供了核心支撑。

【结果】以华南埃迪卡拉纪陡山沱组顶部黑色页岩和中元古代澳大利亚中元古代 Velkerri 组页岩为例, 传统地球化学指标如化学蚀变指数(CIA)的高值, 曾被解释为强烈化学风化和温暖湿润古气候的标志。然而, 基于 Nanomin 的高分辨率矿物成因解析表明, 这两套富有机质页岩中铝元素的贡献主要来自成岩期蚀变矿物(如长石伊利石化), 而非沉积期化学风化过程所生成的富铝黏土矿物。通过 Nanomin 系统剔除次生黏土矿物的元素贡献并恢复原始碎屑组合, 校正后的 CIA 值显著降低, 指示了这两套富有机质沉积形成时期以物理风化为主导、化学风化作用十分有限的风化机制。【结论】Nanomin 技术通过建立“矿物成因—元素组成—地球化学指标”的定量关联, 可有效提升 CIA 值、钕同位素(ϵNd)、Rb-Sr 定年数据等关键地球化学参数的可靠性, 有望对重塑地球关键转折期古气候和古环境演变特征提供重要约束信息, 推动地球系统科学向多尺度、成因明确的方向进一步发展。

关键词 扫描电镜—能谱联用技术(SEM-EDS); 黏土矿物; 成因识别; 化学风化作用; 古气候; 中新元古代

第一作者简介 艾嘉仪, 女, 1991 年出生, 博士, 助理研究员, 沉积地球化学, E-mail: jiayi.ai@cup.edu.cn

通信作者 陈践发, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jfchen@cup.edu.cn

中图分类号: P512.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-0550(2026)00-0000-00

收稿日期: 2025-07-16; 收修改稿日期: 2025-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(42402147)

0 引言

沉积岩中的黏土矿物作为地球表层风化过程的重要产物,也是地球表生系统中最丰富的细粒组分,其矿物组合及地球化学特征记录了从源区风化、搬运沉积到成岩演化的完整地质信息 (Chamley, 1989; Wilson, 1999),更是理解地球表层系统古气候—古海洋—早期生命演化的关键载体 (Singer, 1980)。然而,传统黏土矿物分析方法长期面临一个根本性挑战:如何有效区分不同成因类型(碎屑、同沉积或成岩成因)黏土矿物的贡献。这一问题的解决直接关系到古环境重建的可靠性 (Pevcear, 1999; Tosca *et al.*, 2010)。

X射线衍射(XRD)作为最常用的黏土矿物鉴定手段,虽然能够提供黏土矿物组成的半定量数据,但其体积平均的特性覆盖了黏土矿物的微观分布及组分共生关系,且无法区分化学成分和晶体结构相同但成因迥异的矿物相,例如碎屑伊利石和成岩伊利石 (Tosca *et al.*, 2010)。类似地,基于全岩主量元素组成的化学蚀变指数(CIA)等方法,也因难以排除成岩作用和后期流体作用对元素组成的影响,导致对古风化条件的误判 (Rafiei *et al.*, 2020)。

近年来,随着微区分析技术的突破性发展,基于场发射扫描电镜—能谱联用技术(SEM-EDS)的Nanomin矿物自动分析系统应运而生,为解决这一长期困扰沉积学界的问题提供了全新方案 (Rafiei and Kennedy, 2019; Rafiei *et al.*, 2020; Han *et al.*, 2022)。该系统通过三个方面的技术创新实现了对细粒沉积岩黏土矿物的精细解析:(1)其特有的“混合像素解卷积”(Mixel)算法能够将单个像素点的混合EDS光谱分解为最多三种矿物相,显著提高了黏土矿物的识别精度;(2)高分辨率($<0.5\ \mu\text{m}$)背散射电子成像(BSE)与能谱面扫描(EDS)的有机结合,实现了从纳米到厘米尺度的矿物成分分布表征;(3)智能化的矿物分类系统可以基于形态学和成分特征自动精确判别黏土矿物成因 (Rafiei *et al.*, 2020)。

本文将系统阐述发射扫描电镜—能谱联用技术(SEM-EDS)的Nanomin矿物自动分析系统的实验方法原理及其在矿物成因识别中的关键技术优势,并通过对华南埃迪卡拉纪陡山沱组末期古风化机制和古气候恢复的研究实例,结合国内外学者的相关研究进展,阐述该技术在重建大陆风化机制、识别特殊沉积环境以及评估古海洋地球化学过程等地球科学领域的创新应用,展望该技术与其他先进分析手段的集成对未来地球系统研究的推动作用。

1 实验方法及技术原理

1.1 样品概况及制备方法

实验所用的新元古代晚期富有机质沉积样品取自华南重庆秀山地区的两口钻孔 ZK0408 ($28^{\circ}33'32''\text{N}$, $108^{\circ}52'02''\text{E}$) 和 ZK0803 ($28^{\circ}32'45''\text{N}$, $108^{\circ}52'01''\text{E}$) (图 1)。

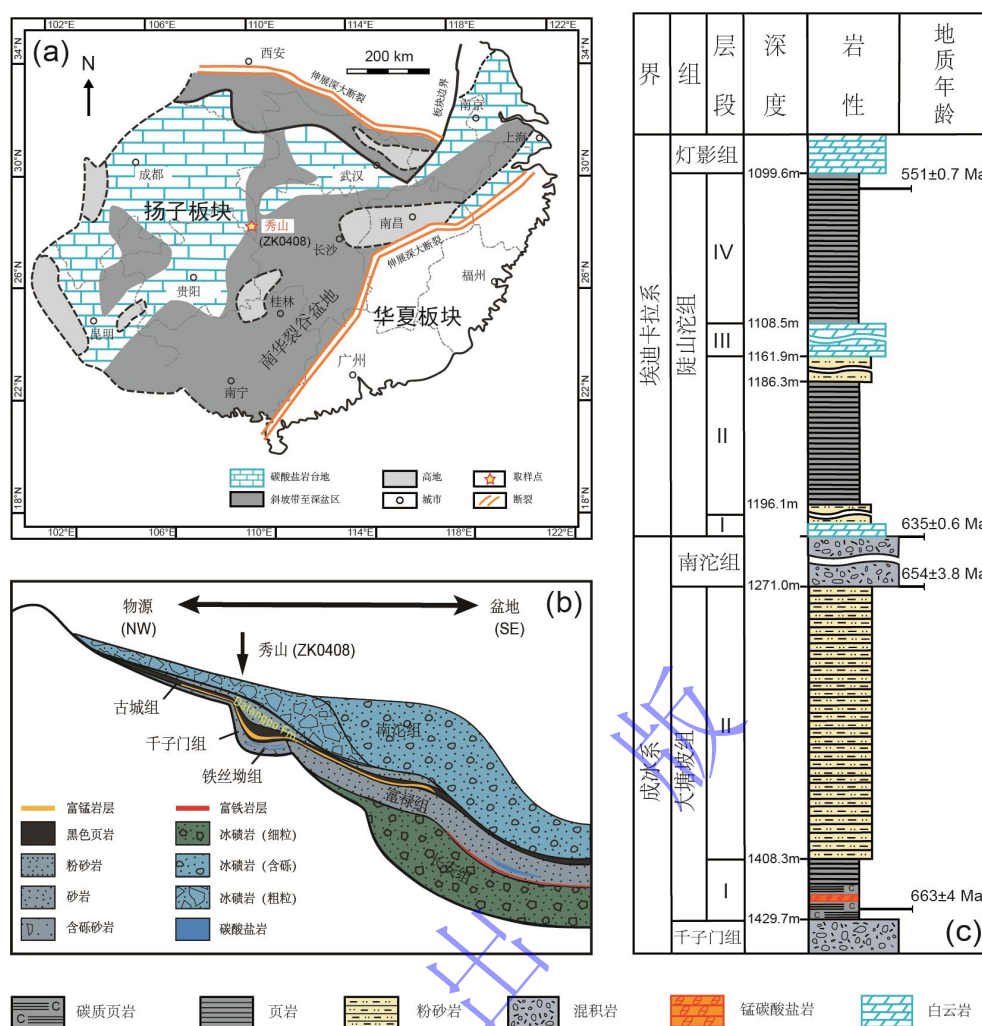


图 1 (a) 新元古代晚期华南南华盆地地质背景图 (采样位置以星号标记); (b) 新元古代南华盆地地层序及沉积剖面图; (c) 钻孔 ZK0408 岩性柱状图

Fig.1 (a) Geological setting of the Late Neoproterozoic Nanhua Basin in South China (star indicates the sampling location); (b) Neoproterozoic stratigraphic sequence and sedimentary section of the Nanhua Basin; (c) stratigraphic column of drill core ZK0408

进行 FEI-Nanomin 实验分析测试的目标样品为成冰纪间冰期 (斯图尔特冰期—Sturtian glaciation 和马莲诺冰期—Marinoan glaciation 之间) 大塘坡组一段的 (含锰) 黑色页岩和埃迪卡拉纪陡山沱组四段的黑色页岩 (图 1、表 1)。

华南成冰纪包含两次冰川事件: 以斯图尔特冰期 (Sturtian Glaciation) 千子门组冰碛岩和马莲诺冰期 (Marinoan glaciation) 南沱组冰碛岩为特征, 其间为含锰富有机质黑色页岩与粉砂岩组成的间冰期大塘坡组 (Shen *et al.*, 2008a; Jiang *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2017)。大塘坡组底部年龄约为 663±4 Ma (Zhang *et al.*, 2008; Macdonald *et al.*, 2010)。陡山沱组底部火山凝灰岩中锆石年龄约为 6.35 亿年 (Condon *et al.*, 2005), 重庆秀山地区陡山沱组总厚度约 110 米, 自下而上可划分为四个岩性段, 与长江三峡地区标准四段划分方案一致 (McFadden *et al.*,

2008)。

表 1 华南重庆秀山地区新元古代晚期富有机质页岩样品信息

Table 1 Late Neoproterozoic organic-rich shale samples from the Xiushan area, Chongqing, South China

样品编号	钻孔	层位	深度/m	TOC/(wt.%)
XS-13	ZK0408	成冰纪大塘坡组	1 427.50	1.6
XS-133	ZK0408	埃迪卡拉纪陡山沱组四段	1 102.68	5.6
XS-199	ZK0803	埃迪卡拉纪陡山沱组四段	1 176.18	3.1
XS-205	ZK0803	埃迪卡拉纪陡山沱组四段	1 173.58	4.9

根据研究需要,将岩石样品沿平行层理(能够更好地观察特殊矿物形态及其与周边矿物共生关系)或沿垂直层理(便于观察样品在垂向上成分和结构的非均质性)切割为厚度约为 3 mm,面积约 1 cm² 的薄片,经过机械抛光和氩离子抛光(如 Hitachi IM4000, 5 kV)获得超平表面,表面粗糙度控制在 10 nm 以下。抛光后的样品表面须进行碳镀膜处理,以消除电镜观察过程中的电荷积累效应,增加页岩表面的导电性。将处理好的样品用导电胶固定在样品台上便可以进行扫描电镜观察。

经过氩离子抛光和碳镀的超抛光块体样品,使用配备二次电子探测器、背散射电子探测器及集成布鲁克能量色散 X 射线光谱仪(EDX; Bruker XFlash series 6)分析器的 FEI Teneo 场发射扫描电子显微镜进行成像。元素和矿物精确识别及丰度测定由 Nanomin 系统通过 300 nm 至 1 μm 像素分辨率采集的 EDX 数据测定。纳米矿物分析仪(Nanomin)专为细粒沉积物(如页岩)设计,其独特之处在于能对混合相 X 射线光谱进行解卷积和矿物识别,其单点多矿物模式最多可对每个像素点进行多达三种矿物相的建模。矿物图谱分析采用 FEI Maps 2.0 矿物学软件完成,该软件可以采集高分辨率区域内的背散射电子(BSE)和能谱(EDS)数据,并将其拼接成直径最多可达 3 cm 的复合图像。

1.2 技术原理与工作流程

首先在背散射(BSE)模式下对页岩表面进行扫描电镜观察,根据样品情况和实验目的,按照 100 nm~500 nm 步长对样品表面进行全扫描,拼合成为一张覆盖整个样品表面的高分辨率大拼图像,再选择大拼图像中感兴趣的代表区域进行元素成分和矿物成分的定性和定量扫描。

Nanomin 矿物成分分析技术的核心创新在于其独特的“混合像素解卷积”(Mixel)算法和自动化矿物识别系统。与传统 SEM-EDS 分析相比,该系统通过以下三个关键步骤实现了对细粒沉积岩的精准表征:(1)在数据采集阶段,采用场发射扫描电镜(15 kV 加速电压)获取高分辨率背散射电子(BSE)图像和能谱数据。BSE 图像的分辨率可达 100 nm,能够

清晰地显示矿物的形态特征和结构关系（如伊利石的纤维状生长或长石的溶蚀边界）。能谱采集使用双 Bruker XFlash 6 探测器，每个像素点的采集时间通常设置为 8 ms，确保即使是含量低于 1% 的微量矿物（如锐钛矿）也能被有效检测（Han *et al.*, 2022）。（2）在数据处理阶段，Mixel 算法通过最小二乘拟合将每个像素点的混合 EDS 光谱分解为最多三种矿物相。在传统的单点单矿物模式下，由于只能识别与标准矿物数据库能谱匹配度超过 90% 的单一矿物，故无法对存在混合矿物相的区域（例如细粒组分和矿物边缘）进行有效识别。而 Mixel 算法下的单点多矿物模式的测量能谱，允许每个像素点被识别为至多三种矿物，极大提升了多种矿物以一定比例配分组成的混合矿物相的识别能力。以澳大利亚中元古代 Velkerri 组页岩为例，在传统单矿物分类模式下，由于细粒矿物的混合效应，无法识别的区域占比高达 28.6%，而应用 Mixel 算法后，这一比例降至 1.1%，极大程度上解决了细粒样品中矿物边界和混合相的识别难题，显著提高了数据利用率（Rafiei *et al.*, 2020）。通过重叠独立提取的 Nanomin 矿物图谱的像素边界与 BSE 矿物形貌边界，可极大程度上提高对细粒矿物原始成分、形态和成岩变化的识别精度。（3）在结果呈现阶段，Nanomin 系统可将矿物测量识别数据进行处理，为每种矿物添加假色。Maps Mineralogy 软件将数百万个像素点的矿物识别结果通过矿物假色的方式叠加在 10% 的背散射图像上，拼接成厘米级的可视化 SEM-EDS 矿物分布面扫描图像，确保 Nanomin 系统以假色区分的矿物边界与 SEM 背散射图像上以灰度对比度区分的矿物边界基本吻合，从而实现从纳米到宏观尺度的关联分析。这种多尺度表征能力对于理解沉积岩中矿物的成因和演化历史至关重要（Abbott *et al.*, 2019; Han *et al.*, 2022）。

在数据采集过程中，需要特别关注以下几个关键参数：（1）工作距离：通常设置为 12 mm，以兼顾图像分辨率和能谱采集效率；（2）像素大小：根据研究目标选择，一般为 100 nm 至 1 μ m，页岩等细粒沉积物或非均质性较强的沉积物通常选择更小的步长进行扫描；（3）能谱采集时间：根据矿物组成复杂程度调整，通常为 5~10 ms/像素（一般选择 8 ms/像素）。此外，为验证仪器稳定性，每批次样品分析前后都需要运行标准样品（如纯矿物或已知成分的玻璃标样）进行校准。

1.3 黏土矿物成因判识及技术优势

与 SEM-EDS 联用的 Nanomin 纳米矿物分析技术的革命性突破，在于其通过整合高分辨率成像、混合像素解卷积算法（Mixel）及空间关联技术，将矿物成分信息与其微观产状、形态和矿物空间组合进行关联分析，形成多维度成因判别标准，尤其是对颗粒取向度、边界锐度及共生指数等成因敏感参数的自动提取和量化，实现了对细粒沉积岩中黏土矿物（碎屑、

自生、成岩)的精准识别与定量表征,为黏土矿物成因判定提供客观依据。相较于传统技术,该技术为解决沉积学中长期存在的成因判别难题提供了全新视角(表2)。

表2 FEI-Nanomin 与传统分析技术优势对比表

Table 2 Advantages between field emission (FEI-)Nanomin and traditional analytical techniques				
参数	XRD	电子探针	传统 SEM-EDS	FEI-Nanomin
空间分辨率	>10 μm	1~5 μm	1~2 μm	亚微米级连续扫描
矿物识别能力	依赖全谱拟合,低估混层黏土	点分析	面分析	Mixel 算法多相解卷积混合光谱
成因判别 (形态-成分关联)	仅提供体成分,无法区分成因	手动关联,主观性强	手动关联,主观性强	自动叠加矿物成分与 BSE 图像,多参数自动判别
分析效率	高	低	中等	高
微量元素检测	不可行(>1 wt.%)	可检测,统计代表性不足	中等	良好

碎屑黏土矿物 (Detrital Clay Mineral) 通常保留原生结晶习性,表现为离散颗粒边界 (discrete grain boundaries)、棱角状形态及清晰的矿物解理。常与相似粒度的碎屑矿物 (如石英、长石) 紧密共生。碎屑黏土矿物颗粒长轴常平行层理定向排列,反映水力分选与机械压实作用。自生黏土矿物 (Authigenic Clay Mineral) 通常以孔隙充填、包裹于其他矿物颗粒边缘或纹层状富集形式出现。呈现弯曲而纤薄片状的典型自生形态。由于自生黏土矿物晶体形成于沉积早期且受刚性颗粒 (如黄铁矿、长石) 屏蔽保护,未受压实变形影响,因而空闲排列呈现随机取向。成岩黏土矿物 (Diagenetic Clay Mineral) 是原始长石、云母等不稳定矿物在埋藏过程中与流体发生相互作用,长石和云母等矿物发生交代作用,形成伊利石/绿泥石等次生黏土矿物。成岩黏土矿物常呈现保留原矿物轮廓的假晶结构,并可能与石英加大边和碳酸盐胶结等与晚期胶结物共生,切割早期沉积矿物组构。

值得注意的是, Nanomin 技术虽然空间分辨率略低于透射电镜 (TEM),但其分析面积可达平方厘米级别,更适用于解决沉积学中的实际问题。此外,与传统 SEM-EDS 相比, Nanomin 的 Mixel 算法显著提高了对细粒混合矿物的识别能力,使其在黏土矿物研究中,尤其在区分不同成因的黏土矿物 (碎屑、自生、成岩) 方面,具有不可替代的优势。

2 结果与讨论

2.1 FEI-Nanomin 对地球化学参数的约束

2.1.1 华南新元古代晚期 CIA 值修正及风化机制重建

新元古代晚期,地球经历了极端的环境变化,包括两次主要的低纬度冰川作用,即

Sturtian 冰期 (720 Ma~710 Ma) 和 Marinoan 冰期 (即南沱冰期) (650 Ma~635 Ma) (Hoffman *et al.*, 1998; Hoffman and Schrag, 2002)、新元古代氧化事件 (NOE) 的发生 (Lyons *et al.*, 2014), 以及真核生物多样性的提升及早期动物的逐步崛起 (Shen *et al.*, 2008b; Brocks *et al.*, 2017; Zumberge *et al.*, 2018)。

大陆风化作用是调控古海洋营养元素输入、初级生产力、成土黏土矿物 (Pedogenic Clay Mineral) 形成的关键地质作用, 间冰期和冰期后有机碳的高效埋藏和富有机质沉积的形成与大气中氧气的积累效率密切相关 (Catling and Claire, 2005; Kennedy *et al.*, 2006)。化学风化所生成的成土黏土矿物, 如蒙脱石 (及其成岩产物伊利石), 由于其独特的物理化学特性, 如高比表面积, 被认为是协助有机碳封存的重要载体 (Mayer *et al.*, 2004; Kennedy *et al.*, 2006, 2014)。因此, 风化强度的重建对于理解新元古代晚期有机碳埋藏机理和富有机质沉积形成机制具有重要意义。

化学蚀变指数 (Chemical Index of Alteration, CIA) 由 Nesbitt and Young (1982) 提出, 是衡量土壤和沉积物化学风化程度的重要地球化学指标 (McLennan *et al.*, 1993; Fedo *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2020)。CIA = $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$ (Fedo *et al.*, 1995)。在温暖湿润气候条件下, 化学风化作用会导致易溶性阳离子如钾离子 (K^+)、钙离子 (Ca^{2+}) 和钠离子 (Na^+) 优先被淋滤出来, 并被地下水系统带走, 而铝离子 (Al^{3+}) 和钛离子 (Ti^{2+}) 等溶解度较低的阳离子则被保留而富集。因此, 较高的 CIA 值通常指代较强的化学风化作用。但需要特别注意的是, 只有化学风化作用所形成的富铝 (Al) 黏土矿物 (包括蒙脱石和伊利石等) 所贡献的 Al 元素才能计入 CIA 值的计算。然而, 由于长石和云母成岩蚀变作用所形成的成岩伊利石具有和化学风化作用过程中生成的伊利石具有完全相同的化学成分, 若不剔除这些成岩伊利石对 Al 元素的贡献, 则会造成对 CIA 值和化学风化强度的高估。

需要注意的是, 沉积过程中的矿物分选和再循环作用 (Nesbitt and Young, 1982; McLennan *et al.*, 1993) 以及沉积后的成岩作用过程 (主要是钾交代作用) (Fedo *et al.*, 1995) 可能会对原始矿物组成进行一定程度的改造, 从而影响 CIA 值的适用性和准确性。Ai *et al.* (2020) 通过多种地球化学指标证实, 矿物分选和再循环过程对华南埃迪卡拉纪陡山沱组沉积成分组成的改造非常有限, 因而可以用 CIA 值的变化趋势追踪陡山沱组沉积时期的化学风化强度变化。钾 (K) 交代作用对 CIA 值的改造可以用 Panahi *et al.* (2000) 提出的 K_2O 校正值 (K_2O_{corr}) 计算公式校正回归:

$$K_2O_{\text{corr}} = \frac{[m \cdot A + m \cdot (C^* + N)]}{1 - m} \quad (1)$$

$$CIA_{\text{corr}} = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O_{\text{corr}})] \times 100 \quad (2)$$

式中: $m = K / (A + (C^* + N) + K)$, 而 $A + (C^* + N) + K$ 代表母岩中 Al_2O_3 , $(CaO^* + Na_2O)$ 和 K_2O 的摩尔百分数。

根据元素地球化学组成特征, 可计算得到 K 含量校正后的华南新元古代晚期间冰期大塘坡组一段 (DTP-1) 富有机质页岩的 CIA 分布介于 70~82 (平均为 76), Marinoan 冰期后陡山沱组二段 (DST-2) 和四段 (DST-4) 的黑色页岩沉积时期的 CIA 值相近, 分别为 70~78 (平均为 74) 和 69~75 (平均为 74) (Ai *et al.*, 2020; Table 1) (表 3), 似乎都指代了两次冰期后中等到较强的化学风化作用强度和相对稳定的温暖潮湿气候 (Zou *et al.*, 2012; Tripathy *et al.*, 2014)。

这可能是冰期后较高的大气二氧化碳含量 (pCO_2) 所导致的 (Chebykin *et al.*, 2002; Hessler and Lowe, 2006; Le Hir *et al.*, 2009)。这样的气候条件, 有利于云母伊利石 (mica-illite) 和长石等矿物在化学风化作用中逐步向蒙脱石、伊蒙混层和高岭石转化 (Nesbitt and Young, 1982; Kennedy *et al.*, 2006)。

分别借助扫描电镜观察和 QEMSCAN 矿物定量系统对 DTP-1 和 DST-4 页岩样品的矿物组成、含量、分布和结构特征进行了观测 (图 2)。DTP-1 的黑色页岩中黏土矿物 (以伊利石为主) 的含量较高, 最高可以达到 67%, 平均为 46.7%, 其余主要为石英和菱锰矿。相反, DST-4 页岩样品中黏土矿物含量则相对较低, 介于 12.6%~39.8%, 主要由伊利石 (可达 27.9%)、云母 (可达 18.3%) 和零星绿泥石 (0.4%) 组成, 发育较高含量的石英 (22.2%~40.2%, 平均为 34.1%) 和少量长石 (1.6%~3.8%)。然而, 由于 QEMSCAN 矿物定量系统的矿物成分分布图呈现斑块状, 无法清晰显示矿物边界, 且同一微区范围内成分相似的矿物 (例如云母、碎屑伊利石和成岩伊利石) 成分被平均化, 加之各类硅酸盐矿物在扫描电镜 BSE 图像上灰度非常接近, 因而很难通过人工对比准确辨识黏土矿物的原始形态, 从而难以判识黏土矿物的成因类型, 不能估算原始黏土矿物成分的含量, 也就无法对 CIA 计算值进行有效约束。

表 3 华南重庆秀山地区新元古代晚期富有机质页岩主量元素组成和 CIA 值

Table 3 Concentrations of major elements and Chemical Index of Alteration (CIA) values for the Late Neoproterozoic organic-rich shale samples from the Xiushan area, Chongqing, South China

样品编号	钻孔	层位	深度	TOC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	CIA	CIA _{corr} -K ^a	CIA _{corr} -Illite ^b
			/m	/%	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %	/wt. %			
xs-13	ZK0408	DTP-1	1 427.50	1.6	56.45	16.24	6.69	0.944	0.606	1.83	4.02	0.653	0.668	0.162	11.18	67	71	71
xs-133	ZK0408	DST-4	1 102.68	5.6	56.59	9.73	4.01	3.64	4.94	0.56	3.45	0.06	0.49	0.45	14.90	64	74	52
xs-199	ZK0803	DST-4	1 176.18	3.1	57.76	9.24	3.89	3.65	3.89	0.57	3.26	0.03	0.44	0.31	15.04	63	74	56
XS-205	ZK0803	DST-4	1 173.58	4.9	57.23	9.57	4.03	3.58	4.24	0.62	3.71	0.02	0.47	0.34	15.13	61	70	53

注：CIA_{corr}-K^a为经过钾交代校正后的 CIA 值，其中大塘坡组和陡山沱组页岩分别根据其不同母岩组成进行校正（Ai et al., 2020）；CIA_{corr}-Illite^b为经过 Nanomin 剔除成岩作用伊利石对铝元素的贡献重新计算得到的 CIA 值。

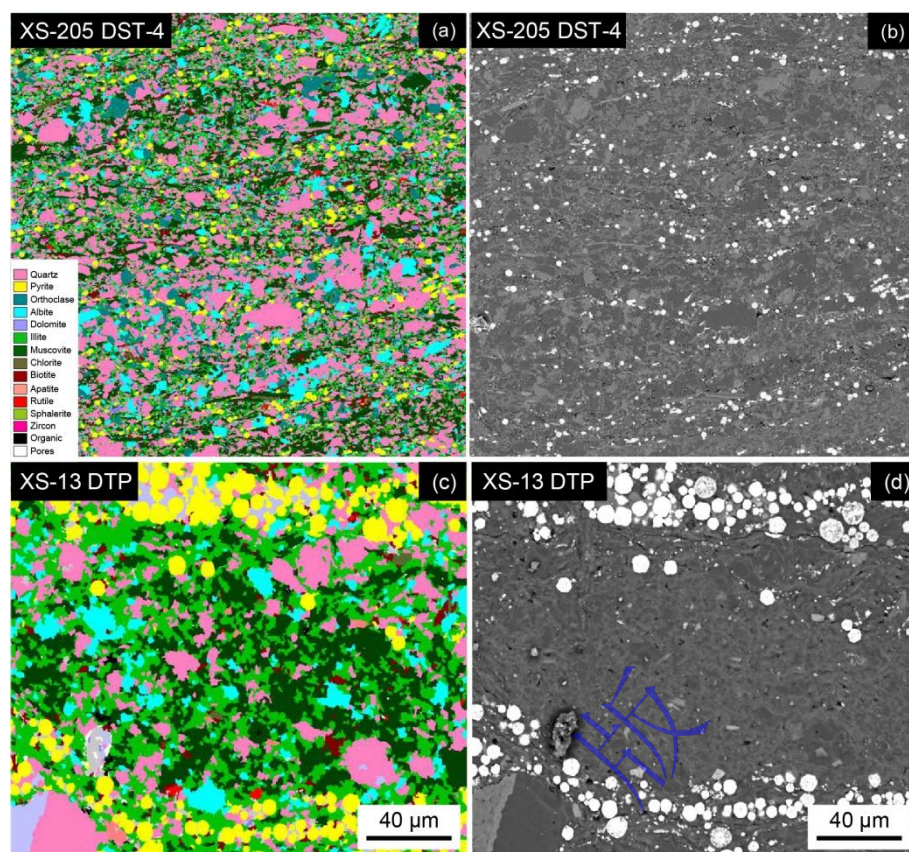


图2 华南新元古代埃迪卡拉纪陡山沱组顶部四段(DST-4)黑色页岩矿物分布图(a)、背散射图像(b)和成冰纪间冰期大塘坡组一段(DTP-1)黑色页岩扫描电镜QEMSCAN矿物分布图(c)和背散射图像(d)
Fig.2 QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy) mineral mapping and scanning electron microscope (SEM) backscatter images for the black shales from the (a), (b) Ediacaran Doushantuo Formation (uppermost DST-4) and (c), (d) Cryogenian interglacial Datangpo Formation (DTP-1)

在FEI-Nanomin纳米级微区矿物分析系统中,DTP-1页岩中的黏土矿物主要由细小颗粒($<5\ \mu\text{m}$)的伊利石集合体和伊利石—蒙脱石集合体组成,黏土矿物集合体围绕石英等刚性矿物排列(图3a, b),表明其形成于同沉积时期,在后期压实作用过程中发生形变填充于刚性矿物周缘。蒙脱石是典型的化学风化作用过程所产生的成土黏土矿物,在较为强烈的化学风化作用下或后期埋藏过程中会逐步向更为富铝元素的伊利石和高岭石等矿物转化(图3)。因而,根据Nanomin矿物分析系统所反映的黏土矿物组成、形态及与其他矿物的共生关系,可以判识DTP-1富有机质页岩中的伊利石是在化学风化作用过程中形成的,指代了Sturtian冰期后DTP-1富有机质页岩沉积时期较为强烈的化学风化作用,与地球化学指标CIA所反映的情况一致。

FEI-Nanomin揭示DST-4的页岩样品中部分伊利石以大于 $10\ \mu\text{m}$ 的长条形形态赋存,且平行于层理(图4a, b),长条内部残存少量云母成分(图4b, d)。也就是说,这类尺寸较大的长条形伊利石,其前体很可能是云母类矿物。同时,DST-4的页岩样品中还有很大比例

的伊利石赋存于石英和长石的溶蚀孔隙中，尤其是在溶蚀残存的长石边缘，发育大量不定向排列的毛发状伊利石，表明这些伊利石是沉积后，流体与长石相互作用所生成的成岩伊利石（图 4e, f）。以上两类转化自云母和长石的伊利石，都不是在化学风化作用过程中产生的伊利石，其含量并不能反映化学风化作用的强弱。如果将这些成岩伊利石剔除，那么 DST-4 黑色页岩中真正来自化学风化作用的伊利石（ $<5\ \mu\text{m}$ ，平行层理发育的细长颗粒）含量不足 10%。通过 Nanomin 纳米矿物系统，剔除成岩伊利石交代原始碎屑云母和长石类矿物对铝元素的贡献，重新计算得到 CIA 值介于 52~56（表 3），与云母、长石等化学不成熟矿物在 DST-4 沉积时期的广泛发育所指代的较强物理风化作用主导、化学风化作用有限的风化机制相一致。这可能是埃迪卡拉纪末期到寒武纪初期，冈瓦纳超大陆（Gondwana supercontinent）的聚合期造山作用的进行和强烈的构造剥蚀作用导致的（Brasier and Lindsay, 2001; Squire *et al.*, 2006）。这与 DST-4 页岩显著低于 DTP-1 和 DST-2 的 Rb/Sr，以及该时期显著增大的海水 Sr 同位素（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ）数据相一致。因此，埃迪卡拉纪末期的气候，可能并没有较高的 CIA 数值所指代的那样温暖潮湿，实际上更可能是较为寒冷干燥的，体现了 FEI-Nanomin 系统在校正地球化学指标和约束地球环境关键转变期气候特征的重要作用。

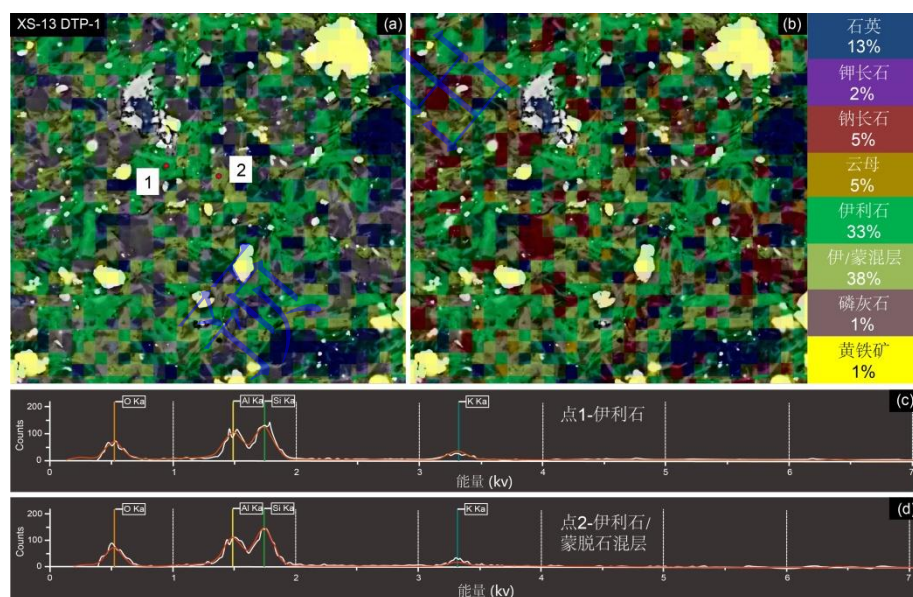


图3 华南成冰纪间冰期大塘坡组一段（DTP-1，钻孔 ZK0408）黑色页岩 SEM 背散射图像与 Nanomin 矿物组成交叠图。(a) 石英、长石、伊利石、伊蒙混层和黄铁矿与 SEM 交叠图；(b) 全矿物组分与 SEM 交叠图；(c) 伊利石（点 1）和 (d) 伊蒙混层（点 2）能谱图（EDS）

Fig.3 SEM backscatter image with Nanomin mineral map overlay of the black shales from the Cryogenian interglacial DTP-1 (borehole ZK0408) in South China. (a) Quartz, feldspar, illite, illite/smectite, and pyrite minerals overlaid with an SEM image; (b) All minerals identified by the Nanomin overlay with the SEM image. Electron dispersive spectroscopy (EDS) spectra of (c) point 1 (illite) and (d) point 2 (illite/smectite), respectively

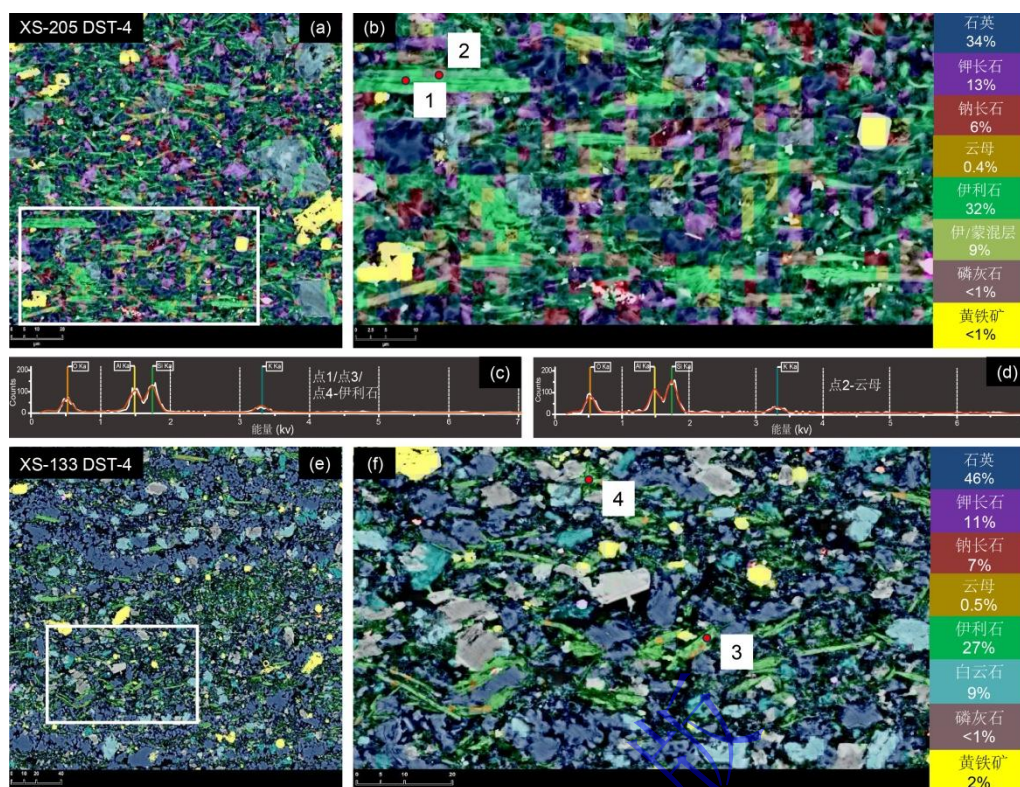


图4 华南埃迪卡拉纪陡山沱组四段 (DST-4) 黑色页岩 SEM 背散射图像与 Nanomin 矿物组成交叠图 (a, b) 样品 XS-205 (DST-4, 钻孔 ZK0803), (b) 为 (a) 中白色方框部分的放大图; (c, f) 样品 XS-133 (DST-4, 钻孔 ZK0408), (f) 为 (e) 中白色方框部分的放大图; (c, d) 分别为图 (b, f) 中点 1-点 3-点 4 (伊利石) 和点 2 (云母) 的能谱图

Fig.4 SEM backscatter image with Nanomin mineral map overlay of the black shales from the Ediacaran DST-4 in South China

(a, b) Nanomin mineral map of shale sample XS-205 (DST-4, borehole ZK0803), (b) enlarged figure of the white square in (a); (c, f) Shale sample XS-133 (DST-4, borehole ZK0408), (f) enlarged figure of the white square in (e); (c, d) EDS spectrum of point 1-point 3-point 4 (illite) and point 2 (muscovite) in (b) and (f)

2.1.2 澳大利亚中元古代 CIA 值修正及风化机制重建

澳大利亚北部中元古代罗珀群 (Roper Group) 维尔克里组 (Velkerri Formation) Velkerri 组 (约 14.1~13.6 Ga) 出露于北澳大利亚 McArthur 盆地, 是一套富有机质 (总有机碳含量 TOC 可高达 10%) 的黑色页岩—粉砂岩序列, 总体沉积于深水缺氧环境 (Cox *et al.*, 2016)。北澳大利亚中元古代 Velkerri 组埋藏较浅且未变质, 热成熟度较低, 正处于或处于生油窗范围内。作为前寒武纪“无聊的十亿年” (Boring Billion, 18~0.8 Ga) 的关键地层, 其矿物组合长期被视为该时期古风化作用和古气候特征的记录载体。

Tosca *et al.* (2010) 和 Cox *et al.* (2016) 根据中元古代 Velkerri 组页岩的可类比显生宙页岩的高黏土矿物含量 (伊利石 55%~45%, 高岭石可达 25%) 和异常高的 CIA 值 (61~80), 认为该地层发育于 (生物) 化学风化强烈而温暖潮湿的古气候条件下。但这与 Boring Billion 缺乏陆生生命、不发育有效成土作用的地质背景冲突 (Kennedy *et al.*, 2006)。

Rafiei and Kennedy (2019) 借助 Nanomin 纳米级微区矿物分析技术, 通过整合扫描电

镜背散射成像 (SEM-BSE)、微区 X 射线能谱 (EDX) 及“混合像素解卷积” (Mixel) 算法, 对澳大利亚 McArthur 盆地中元古代 Velkerri 组色页岩开展高分辨率黏土矿物成因解析。分析表明, 仅有小于 2% 的伊利石和小于 3% 的高岭石属母岩机械破碎的原始成分, 而样品中 78% 的伊利石和大于 90% 的高岭石则是长石和云母类矿物在埋藏后与流体相互作用发生成岩蚀变的产物。这类成岩伊利石往往保留了长石和云母的原始形态, 呈长条状或薄片状平行层理发育 (图 5a, b)。然而, 长石和云母是在化学风化作用中非常不稳定的矿物类型, 在化学风化的作用下会向蒙脱石、伊利石甚至更富铝的高岭石转化, 故长石和云母矿物的原位大量埋藏实际上指代的是以物理风化为主而化学风化不发育的大陆风化特征。

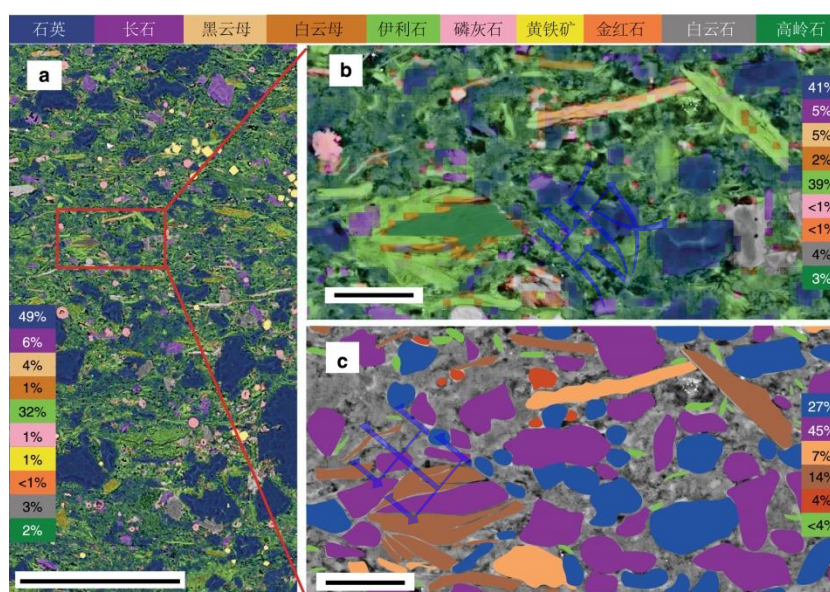


图 5 北澳大利亚麦阿瑟盆地中元古代 Velkerri 组页岩 SEM 背散射图像与 Nanomin 矿物组成交叠图 (引自 Rafiei and Kennedy, 2019)

(b) 为图 (a) 中红框部分的放大图; (c) 为经 Nanomin 系统剔除成岩伊利石后, 回归原始碎屑矿物组分重新计算得到的矿物百分比

Fig.5 SEM backscatter image with Nanomin mineral map overlay from a dark fine-grained lamina in shale samples from the Mesoproterozoic Velkerri Formation, McArthur Basin, northern Australia (cited from Rafiei and Kennedy, 2019)

(b) enlarged image of the red square in figure (a); (c) recalculated percentage of the original detrital minerals after removing the diagenetic illite by Nanomin

总的来说, 嵌套于场发射扫描电镜—能谱分析技术 (SEM-EDS) 的 Nanomin 纳米矿物分析系统可以有效地将成岩黏土矿物 (包括长石和云母原位交代蚀变产生的伊利石和孔隙高岭石等) 从矿物图谱中剔除, 从而进行原始矿物组成的归算, 并基于归算后的矿物组成重新计算各元素的摩尔比 (图 5c), 从而校正被高估的 CIA 指数。校正后的中元古代北澳大利亚 Velkerri 组的 CIA 值从最初的 61~80 回归到 48~61, 落入未风化—弱化学风化区间, 与重建

的碎屑矿物组合（长石+云母>73%）一致，确证中元古代 McArthur 盆地物源区以机械剥蚀为主，缺乏陆地微生物协助的化学风化增强效应，为该时期地球早期生命—环境协同演化研究提供了核心约束。

2.1.3 对古海洋水化学和定年参数的约束

除了古风化和古气候研究，FEI-Nanomin 技术在验证和改进古海洋水化学代指标、提升地质年代学分析精度方面也展现出巨大潜力。例如，通过高分辨率 FEI-Nanomin 矿物图谱分析，可以示踪钕（Nd）元素在自生矿物和碎屑黏土矿物（尤其是绿泥石）中的分布，从而靶向提取真正能反映海水组成特征的自生矿物中的 Nd 进行 ϵNd 分析和古海洋环流重建（Haley *et al.*, 2017; Abbott *et al.*, 2019, 2022）。类似地，Löhr *et al.*（2025）通过借助 FEI-Nanomin 技术指导了原位 Rb-Sr 定年有效矿物（自生海绿石）的选取，从而有效提升了定年精度。

2.2 FEI-Nanomin 在重建沉积环境中的应用

同沉积或早成岩期从孔隙流体中沉淀而形成的自生黏土矿物对沉积环境具有特征性的记录和指代作用，其应用高度依赖于对黏土矿物成因的有效识别。华南埃迪卡拉纪陡山沱组二段（约 635~551 Ma）以发育潜在后生动物胚胎化石和磷酸盐结核著称（Liu *et al.*, 2013），其沉积环境长期存在“海相潟湖”和“非海相碱性湖”的争议，直接影响对早期生命和环境协同演化的理解。Han *et al.*（2022）借助 FEI-Nanomin 精确辨识不同成因类型（碎屑、自生、成岩）黏土矿物的独特优势，证实了华南三峡地区两个典型剖面（泗溪剖面和青林口剖面）陡山沱组二段页岩中发育的大量富镁黏土矿物（如皂石、绿泥石等）主要是同沉积期或早成岩期自生成因的，重建了该地层发育时期局限、轻度蒸发的海相潟湖沉积环境。

皂石（saponite）是一种需富 Mg^{2+} 、 H_4SiO_4 的碱性流体（ $\text{pH}>8.5$ ）条件而发育的一种特殊黏土矿物。华南三峡地区陡山沱组二段中皂石的自生成因判识主要基于以下证据（Han *et al.*, 2022）：（1）颗粒尺寸普遍超过 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，与同沉积微晶白云石紧密共生，较大的皂石呈纹层状结构（平行层理，长约 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、宽 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ），围绕粉砂级石英/白云石发生弯曲形变，表明其被压实作用改造，故皂石形成早于机械压实作用的同沉积时期；（2）皂石周围缺乏碎屑物质，且皂石的薄片形态难以经受搬运改造，否定了皂石的碎屑成因。更重要的是，Nanomin 纳米矿物分析系统的 Mixel 解卷积算法还精确识别出陡山沱组二段中普遍发育的、与皂石成分和结构都十分相似的鳞片状绿泥石（形成绿泥石—皂石混层矿物），实际上是原始皂石在区域性热液事件影响下被部分交代所形成的，从而成功将这部分绿泥石回归计算到原始皂石的含量。嵌套于场发射扫描电镜—能谱分析技术（SEM-EDS）的 Nanomin 纳米矿

物分析系统大大提升了陡山沱组二段中黏土矿物成因判识、自生皂石含量计算及其生成环境重建的准确度，解决了该层段长期存在的沉积环境争议，推动了早期动物和沉积环境协同演化的相关研究。

3 技术局限性及展望

嵌套 Nanomin 矿物分析系统的新一代 SEM-EDS 分析技术在精细识别矿物成因、约束地球化学参数有效性方面的独特优势推动了古环境研究的突破性进展，但其应用仍具有一定局限性。例如该技术提供的是岩石样品表面的二维信息，对于复杂的三维结构，如孔隙网络、矿物包裹体或微裂隙系统，其空间关系可能无法在单个二维截面中被完全揭示，从而影响对成因和属性的完整理解。另外，尽管场发射 SEM 提供了纳米级的图像分辨率，但 EDS 信号的激发体积通常在微米尺度（约 1~3 μm ），因而对于亚微米级的矿物或纳米级包体，Mixel 解卷积算法能力会达到物理极限。在未来研究中，可将该技术与具有原子级分辨率的透射电镜（TEM）、三维 CT 扫描及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱（LA-ICP-MS）联用等技术联用，实现更精准更综合的地质—地球化学信号分析技术系统。

4 结论

Nanomin 纳米矿物识别系统嵌套的场发射扫描电镜—能谱联用技术在关键地质单元的古环境解读中的突破性进展显著提升了对地球表层地质过程的重建精度。该技术通过混合像素光谱解析（Mixel 算法）及形态—成分协同判别，能够实现对矿物成因类型的精准识别，为解决“成分相同而成因不同”这一长期困扰古环境研究的难题提供了可靠途径。其主要应用贡献包括：（1）约束气候参数：在华南埃迪卡拉纪陡山沱组及澳大利亚中元古代 Velkerri 组黑色页岩中，校正了因成岩期长石伊利石化而高估的 CIA 值，从而将古气候解释从“温暖湿润、强化学风化”修正为“寒冷干旱、以物理风化为主”；（2）辨识特殊矿物及成因：在华南三峡地区发育动物胚胎化石的陡山沱组二段页岩中识别出自生皂石，并基于其形态和产状重建了其沉积时期局限、蒸发的海相潟湖环境，为推动埃迪卡拉纪末期后生动物与沉积环境协同演化提供了关键信息。扫描电镜 Nanomin 技术通过矿物成因—地球化学信号—古环境重建的有机整合，实现了从矿物微观成因机制到宏观古环境演化的有效链接，为突破地球关键变革期（如大氧化事件、雪球地球、埃迪卡拉纪生物革新）的环境瓶颈提供了新一代研究方法 with 实证基础。

致谢 感谢中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室王焕老师和中国石油勘探开发研究院丁立华老师在研究过程中提供的实验技术支持,感谢评审专家提出的宝贵修改意见。

参考文献 (References)

- Abbott A N, Löhr S, Trethewy M. 2019. Are clay minerals the primary control on the oceanic rare earth element budget?[J]. *Frontiers in Marine Science*, 6: 504.
- Abbott A N, Löhr S C, Payne A, et al. 2022. Widespread lithogenic control of marine authigenic neodymium isotope records? Implications for paleoceanographic reconstructions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 319: 318-336.
- Ai J Y, Zhong N N, George S C, et al. 2020. Evolution of paleo-weathering during the Late Neoproterozoic in South China: Implications for paleoclimatic conditions and organic carbon burial[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 555: 109843.
- Brasier M D, Lindsay J F. 2001. Did supercontinental amalgamation trigger the "Cambrian explosion"?[M]//Zhuravlev A, Riding R. *The ecology of the Cambrian radiation*. New York: Columbia University Press, 69-89.
- Brocks J J, Jarrett A J M, Sirantoine E, et al. 2017. The rise of algae in Cryogenian oceans and the emergence of animals[J]. *Nature*, 548(7669): 578-581.
- Catling D C, Claire M W. 2005. How earth's atmosphere evolved to an oxic state: A status report[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(1/2): 1-20.
- Chamley H. 1989. *Clay sedimentology*[M]. Berlin: Springer.
- Chebykin E P, Edgington D N, Grachev M A, et al. 2002. Abrupt increase in precipitation and weathering of soils in East Siberia coincident with the end of the last glaciation (15 cal kyr BP)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1/2): 167-175.
- Condon D, Zhu M Y, Bowring S, et al. 2005. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China[J]. *Science*, 308(5718): 95-98.
- Cox G M, Jarrett A, Edwards D, et al. 2016. Basin redox and primary productivity within the Mesoproterozoic roper seaway[J]. *Chemical Geology*, 440: 101-114.
- Fedo C M, Wayne Nesbitt H, Young G M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. *Geology*, 23(10): 921-924.
- Haley B A, Du J H, Abbott A N, et al. 2017. The impact of benthic processes on rare earth element and neodymium isotope distributions in the oceans[J]. *Frontiers in Marine Science*, 4: 426.
- Han S J, Löhr S C, Abbott A N, et al. 2022. Authigenic clay mineral evidence for restricted, evaporitic conditions during the emergence of the Ediacaran Doushantuo Biota[J]. *Communications Earth & Environment*, 3(1): 165.
- Hessler A M, Lowe D R. 2006. Weathering and sediment generation in the Archean: An integrated study of the evolution of siliciclastic sedimentary rocks of the 3.2 Ga Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 151(3/4): 185-210.
- Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P, et al. 1998. A Neoproterozoic snowball earth[J]. *Science*, 281(5381): 1342-1346.
- Hoffman P F, Schrag D P. 2002. The snowball earth hypothesis: Testing the limits of global change[J]. *Terra Nova*, 14(3): 129-155.
- Jiang G Q, Shi X Y, Zhang S H, et al. 2011. Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635-551 Ma) in South China[J]. *Gondwana Research*, 19(4): 831-849.
- Kennedy M, Droser M, Mayer L M, et al. 2006. Late Precambrian oxygenation; inception of the clay mineral factory[J]. *Science*, 311(5766): 1446-1449.
- Kennedy M J, Löhr S C, Fraser S A, et al. 2014. Direct evidence for organic carbon preservation as clay-organic nanocomposites in a Devonian black shale; from deposition to diagenesis[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 388: 59-70.
- Le Hir G, Donnadieu Y, Goddérès Y, et al. 2009. The snowball earth aftermath: Exploring the limits of continental weathering processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(3/4): 453-463.

- Liu P J, Yin C Y, Chen S M, et al. 2013. The biostratigraphic succession of acanthomorphic acritarchs of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area, South China and its biostratigraphic correlation with Australia[J]. *Precambrian Research*, 225: 29-43.
- Löhr S C, Khazaie E, Farkas J, et al. 2025. Origin and significance of age variability in the glauconite reference material GL-O: Implications for *in situ* Rb-Sr geochronology[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 49(1): 197-216.
- Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in earth's Early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506(7488): 307-315.
- Macdonald F A, Schmitz M D, Crowley J L, et al. 2010. Calibrating the Cryogenian[J]. *Science*, 327(5970): 1241-1243.
- Mayer L M, Schick L L, Hardy K R, et al. 2004. Organic matter in small mesopores in sediments and soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19): 3863-3872.
- McFadden K A, Huang J, Chu X, et al. 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(9): 3197-3202.
- McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, et al. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[M]//Johnsson M J, Basu A. Processes controlling the composition of clastic sediments. McLean: Geological Society of America, 21-40.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 299(5885): 715-717.
- Panahi A, Young G M, Rainbird R H. 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Québec, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2199-2220.
- Pevear D R. 1999. Illite and hydrocarbon exploration[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3440-3446.
- Rafiei M, Kennedy M. 2019. Weathering in a world without terrestrial life recorded in the Mesoproterozoic Velkerri Formation[J]. *Nature Communications*, 10(1): 3448.
- Rafiei M, Löhr S, Baldermann A, et al. 2020. Quantitative petrographic differentiation of detrital vs diagenetic clay minerals in marine sedimentary sequences: Implications for the rise of biotic soils[J]. *Precambrian Research*, 350: 105948.
- Shen B, Mao S H, Kaufman A J, et al. 2008a. Stratification and mixing of a post-glacial Neoproterozoic ocean: Evidence from carbon and sulfur isotopes in a cap dolostone from northwest China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1/2): 209-228.
- Shen Y N, Zhang T G, Hoffman P F. 2008b. On the coevolution of Ediacaran oceans and animals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(21): 7376-7381.
- Singer A. 1980. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles[J]. *Earth-Science Reviews*, 15(4): 303-326.
- Squire R J, Campbell I H, Allen C M, et al. 2006. Did the Transgondwanan Supermountain trigger the explosive radiation of animals on earth?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(1/2): 116-133.
- Tosca N J, Johnston D T, Mushegian A, et al. 2010. Clay mineralogy, organic carbon burial, and redox evolution in Proterozoic oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(5): 1579-1592.
- Tripathy G R, Singh S K, Ramaswamy V. 2014. Major and trace element geochemistry of Bay of Bengal sediments: Implications to provenances and their controlling factors[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 397: 20-30.
- Wang P, Du Y S, Yu W C, et al. 2020. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in earth history[J]. *Earth-Science Reviews*, 201: 103032.
- Wilson M J. 1999. The origin and Formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives[J]. *Clay Minerals*, 34(1): 7-25.
- Yu W C, Algeo T J, Du Y S, et al. 2017. Newly discovered Sturtian cap carbonate in the Nanhua Basin, South China[J]. *Precambrian Research*, 293: 112-130.

Zhang S H, Jiang G Q, Han Y G. 2008. The age of the Nantuo Formation and Nantuo glaciation in South China[J]. *Terra Nova*, 20(4): 289-294.

Zou J J, Shi X F, Liu Y G, et al. 2012. Reconstruction of environmental changes using a multi-proxy approach in the Ulleung Basin (Sea of Japan) over the last 48 ka[J]. *Journal of Quaternary Science*, 27(9): 891-900.

Zumberge J A, Love G D, Cárdenas P, et al. 2018. Demosponge steroid biomarker 26-methylstigmastane provides evidence for Neoproterozoic animals[J]. *Nature Ecology & Evolution*, 2(11): 1709-1714.

Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometer in Paleoenvironmental Studies: Methods, theories and constraints on geochemical parameters

AI JiaYi^{1,2,3}, ZHONG NingNing^{1,2}, CHEN JianFa^{1,2}, QIU NanSheng^{1,2}, WANG XiaoMei⁴, HAN ShuJun^{3,4}, Simon C. George³

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

3. School of Natural Sciences, Macquarie University, Sydney, NSW 2109, Australia

4. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Abstract [Objective] Geochemical proxies are crucial tools for reconstructing chemical weathering intensity and climatic characteristics during key geological periods. However, their application is often compromised by the inability to distinguish mineral phases with identical chemical compositions but distinct origins, leading to misinterpretations of weathering processes and paleoclimatic conditions. It is therefore critical to develop an analytical method capable of accurately identifying mineral genesis and improving the reliability of geochemical proxies. **[Methods]** The field-emission scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (FEI-SEM-EDS) technique, by integrating Nanomin nanoscale imaging with the mixed pixel deconvolution algorithm (Mixel), enables the decomposition of mixed energy spectra from individual pixels into multiple mineral phases. This approach automatically correlates morphological features (e.g., particle orientation and boundary sharpness) to discriminate detrital, authigenic, and diagenetic mineral types reliably. It significantly enhances the accuracy of mineral genetic identification and quantitative statistics, providing core support for refining geochemical proxies. **[Results]** Taking the uppermost black shales from the Ediacaran Doushantuo Formation in South China and the Mesoproterozoic Velkerri Formation shales in Australia as examples, traditional geochemical proxies such as high values of Chemical Index of Alteration (CIA) were previously interpreted as indicators of intense chemical weathering and warm-humid paleoclimates. However, high-resolution genetic mineral analysis based on Nanomin reveals that in these organic-rich shales, aluminum is primarily contributed by diagenetic

Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 42402147.

Corresponding author: CHEN JianFa, E-mail: jfchen@cup.edu.cn.

minerals (e.g., illitized feldspar) rather than by aluminum-rich clay minerals formed during chemical weathering. By systematically excluding the elemental contributions of secondary clay minerals and restoring the original detrital composition using Nanomin, the corrected CIA values were found to be significantly lower. This indicates that physical weathering dominated with limited chemical weathering during the deposition of these two intervals of organic-rich sediments. **[Conclusion]** By establishing a quantitative relationship integrating "mineral origin, elemental composition, and geochemical proxies," Nanomin technology effectively enhances the reliability of key geochemical parameters such as CIA values, neodymium isotopes (ϵNd), and Rb-Sr dating data. These results can provide critical constraints on reconstructing the evolution of paleoclimatic and paleoenvironmental conditions during Earth's key transitional periods, thereby advancing Earth system science toward multi-scale and genesis-explicit interpretations.

Key words Scanning electron microscopy- electron dispersive spectroscopy (SEM-EDS); Clay minerals; genesis identification; Chemical weathering; paleoclimate; Meso-Neoproterozoic

