

文章编号: 0379 - 1726(2004)06 - 0627 - 07

# 贵州平坝白云岩风化壳稀土超常富集层中 稀土赋存状态的研究

李艳丽<sup>1,2</sup>, 孙承兴<sup>3</sup>, 王世杰<sup>1\*</sup>, 刘秀明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;  
3. 华东师范大学 河口海岸动力沉积和动力地貌综合国家重点实验室, 上海 200062)

**摘要:**以平坝白云岩风化壳剖面为例, 主要利用化学连续提取的方法, 结合透射电镜的分析, 对碳酸盐岩风化壳 - 土界面附近的稀土超常富集层中 REE 的赋存状态进行了研究, 获得了 REE 在水溶态及可交换态(相态 I)、碳酸盐结合态及专性吸附态(相态 II)、非晶质氧化铁锰结合态(相态 III)、晶质氧化铁锰结合态(相态 IV)、有机质及硫化物结合态(相态 V)和残渣态(相态 VI)等 6 种相态的含量及变化规律。结果表明, REE 在富集层中主要以专性吸附态、残渣态和有机态为主。风化前缘可溶态稀土所占比例较高, 为稀土在风化壳中的迁移、转化提供可能; 基岩中原生含磷稀土矿物的风化产生的稀土磷酸盐矿物的聚集导致了残渣态稀土大量存在于风化前缘; 此外, 由于风化淋溶的不断进行, 可溶态的 REE 在高的 pH 值条件与剖面中的有机质、铁锰氧化物和粘土矿物共同作用下沉淀、富集, 也导致了风化前缘稀土的超常富集。

**关键词:**碳酸盐岩风化壳; 稀土赋存状态; 富集层; 化学连续提取; 贵州省  
**中图分类号:** P595      **文献标识码:** A

## 0 引言

我国西南碳酸盐岩风化壳中岩 - 土界面稀土元素(REE)可以达到 3% 的富集, 这种发育在基岩稀土仅为几十  $\mu\text{g/g}$  的低背景上的超常富集现象引起了广泛关注, 其形成机理已经有过初步的分析和讨论<sup>[1, 2]</sup>。然而对于这种超常规的 REE 富集模式的地球化学机理至今还不够明晰, 早先的文章主要基于对碳酸盐岩风化壳形成过程中的特殊微环境的探讨, 缺乏其他实验证据的支持。由于稀土元素可以广泛存在于富稀土的副矿物中, 如磷灰石、独居石、褐帘石和锐钛矿等, 稀土元素的迁移取决于这些矿物在风化过程中的抗风化能力<sup>[3-5]</sup>。另外, 环境介质的 pH 值影响着溶解态稀土的含量, 随着 pH 值的降低, 溶解态稀土的含量增加<sup>[6]</sup>; 同时, pH 值直接影响粘土矿物吸附稀土的能力, 研究表明, 在较高的 pH 值时分配系数和吸附百分率达到最大值<sup>[7, 8]</sup>。此外, 高的  $\text{CO}_3^{2-}$  能够提高稀土的溶解量, 高的  $\text{PO}_4^{3-}$  由于与稀土结合形成稀土磷酸盐矿物发生沉淀而减少稀

土的溶解量<sup>[9]</sup>; 介质有机质量也影响着稀土的地球化学行为, 实验证明胡敏酸和富里酸对稀土溶出、迁移和富集起着重要作用<sup>[10, 11]</sup>。铁锰氧化物、粘土矿物等能够让溶解态稀土发生沉淀<sup>[5, 12]</sup>。诸多研究表明, 在风化过程中随着环境介质的 pH 值、氧化还原电位和络合物种类及含量等条件的变化, REE 会参与固 - 液两相的吸附与解吸, 与不同固相物质进行表面络合的能力也会发生改变, 表现为 REE 赋存状态的变化<sup>[4, 6, 13]</sup>。

化学连续提取方法过去作为一种研究环境中重金属迁移转化行为的有效手段, 被广泛地应用于各类风化壳、沉积物及土壤的研究中。由于提取目的和提取剂的选择不同, 大多数是在经典流程<sup>[14]</sup>的基础上改进的, Gleyzes *et al.*<sup>[15]</sup> 曾对化学连续提取方法进行过总结并讨论了优缺点, 但到目前为止还没有一个完全有效和通用的提取流程。近来, 人们逐渐把这种方法应用于稀土赋存状态的研究中, 为稀土在河水、沉积物、风化壳和土壤等表生条件下迁移、转化行为提供了大量信息<sup>[12, 16, 17]</sup>。本文拟主要根据化学连续提取的实验结果, 结合部分样品酸淋溶

收稿日期: 2003 - 11 - 18; 改回日期: 2004 - 03 - 06; 接受日期: 2004 - 04 - 08

基金项目: 中国科学院地球化学研究所知识创新工程领域前沿项目(IG0401); 国家自然科学基金(40273015, 40371012); 中国科学院“西部之光”资助项目

作者简介: 李艳丽(1979 -), 女, 硕士研究生, 环境地球化学专业。\* 通讯作者: 王世杰, E-mail: sjwang@ms.gyig.ac.cn

实验、透射电镜分析和元素分析结果,着重从风化前缘超常富集层中 REE 赋存状态的角度进一步解释 REE 在碳酸盐岩风化过程中的低背景、高富集的地球化学机理。

## 1 样品及分析方法

研究剖面为发育在黔中平坝的丘陵垄岗上的白云岩风化壳,下伏基岩为产状平缓的早三叠世安顺组(T<sub>1a</sub>)下段灰色中厚层状白云岩。剖面土层厚 5~6 m,取样处厚约 5.8 m,土层下为 10~20 cm 厚的岩粉层,再往下是遭受强烈风化的碎裂基岩。样品一般按 10 cm 的间距从下至上连续刻槽取样,其中岩-土界面附近呈紫褐色的 REE 富集层加密采样,而土壤结构和质地较为均匀的剖面上部则加大取样间距,整个剖面一共采集土层样品 40 个。剖面结构和取样位置的详细描述以及主要矿物、主微量元素分析参见文献[1, 2, 18]。

根据整个剖面的样品分析结果,本次主要选取风化前缘 REE 超常富集层(T<sub>1</sub>—T<sub>4</sub>)为研究重点,并选取紧邻其上的半风化层的两个样品(T<sub>5</sub>和 T<sub>6</sub>)以及剖面中部全风化层的两个样品(T<sub>22</sub>和 T<sub>26</sub>)进行对比。样品经自然风干、缩分后,研磨成 200 目备

用。根据 REE 的化学性质,参考 Tessier *et al.* [14] 的提取方法,并做少量修改,按表 1 的实验步骤进行 REE 形态提取实验。另外,对剖面中部分样品进行了有机碳和硫的测定。实验所用试剂均为优级纯,水为高纯水。REE 分析在中国科学院地球化学研究所的 ICP-MS 仪上完成,有机碳用该所 PE2400-II 元素分析仪测试。所有测试均用标样控制,REE 分析误差小于 10%,有机碳及硫误差小于 0.2%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

表 2 给出了样品 REE 的 6 种赋存状态之和以及总量的分析结果,二者总体相差不大,相对于总量的偏差均小于 10%,表明实验过程中没有明显的人为污染和损失,因此,实验方法和结果较为可信。从表 2 中可以看出,和以往稀土总量在富集层中最高达 30 000 多  $\mu\text{g/g}$  的结果相比<sup>[1, 2]</sup>,本次研究的稀土富集层样品的 REE 总量稍低,这可能和取样位置及样品的不均匀性有关,但本次的稀土富集层(T<sub>1</sub>—T<sub>4</sub>) REE 总量也均大于 1 000  $\mu\text{g/g}$ ,相应层位样品 REE 总量和以往的在同一数量级,并且也较为接

表 1 REE 形态化学连续提取方法

Table 1 Sequential extraction method of various rare earth elements fractions

步骤	形态	提取剂	提取条件
①	水溶态及可交换态	1 g 样品加 10 mL 1 mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	25 °C 振荡 2 h, 离心分离, 提取 2 次; 5 mL 高纯水清洗 2 次
②	碳酸盐结合态及专性吸附态	① 步残渣加 10 mL 1 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{Ac}$ ( $\text{HAc}$ 调至 $\text{pH} = 5$ )	25 °C 振荡 6 h, 离心分离, 提取 2 次; 5 mL 高纯水清洗 2 次
③	非晶质氧化铁锰结合态	② 步残渣加 20 mL ( $\text{pH} = 3$ ) 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.2 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	暗处振荡 4 h, 离心分离, 再用 10 mL 相同溶液提取 1 次; 5 mL 高纯水清洗 2 次
④	晶质氧化铁锰结合态	③ 步残渣加 20 mL 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.2 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 mol/L 抗坏血酸	96 °C 水浴 2 h, 离心分离, 再用 10 mL 相同溶液提取 1 次; 5 mL 高纯水清洗 2 次
⑤	有机质及硫化物结合态	④ 步残渣加 5 mL 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ + 3 mL 0.02 mol/L $\text{HNO}_3$ , 加 10 mL 1 mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	反应不剧烈后 85 °C 水浴 5 h, 冷却; 振荡 2 h, 离心分离; 5 mL 高纯水清洗 3 次
⑥	残渣态	⑤ 步残渣用 $\text{HF} + 1 \text{ mL } \text{HNO}_3$ (优级纯) 消化	

表 2 连续提取样品 REE 的 6 项形态之和与总量( $\mu\text{g/g}$ )及偏差

Table 2 The sum of six fractions and total concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) of REEs and the deviation

样号	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T22	T26
6 项之和	23 488	3 204	1 582	1 122	553	514	329	344
总量	24 678	3 122	1 500	1 175	543	503	351	314
偏差(%)	-4.82	2.63	5.50	-4.49	1.72	2.25	-6.21	9.61
深度(cm)	583 ~ 584	578 ~ 583	568 ~ 578	557 ~ 568	547 ~ 557	537 ~ 547	293 ~ 303	253 ~ 263

注: 偏差 = (6 项之和 - 总量) / 总量  $\times 100\%$ 。

近; 从 T5 往上 REE 总量迅速递减到与剖面中上部平均含量接近, REE 总量在剖面上的变化特征与以前的研究结果一致<sup>[1,2]</sup>。

表 3 为连续提取实验样品各形态 REE 总量的分析结果及各形态 REE 在总量中的比例。从表中看出,就富集层而言,最重要的形态是碳酸盐结合态及专性吸附态(II)和残渣态(VI),在 REE 含量最高的 T1 样品中,两者的 REE 含量都大于 10 000  $\mu\text{g/g}$ ,二者之和占总量的 97% 多;到 T2 样品时,REE 含量绝对值降低了一个数量级,这两种形态的 REE 总量约在 1 000  $\mu\text{g/g}$  左右,占总量的 70% 左右;从 T2 开始,有机质及硫化物结合态(V)的所占比重加大,在 T3 中达到总量的 30% 多;到样品 T5、T6 时,REE 总量和相态 II 大幅度降低,但晶质氧化铁锰结合态(IV)、水溶态和易交换态(I)所占比例增加;到剖面中上部的样品 T22 和 T26 时,相态 II、III 和 V 的 REE 总量均不足 10  $\mu\text{g/g}$ ,而相态 IV 和 VI 变成了最

重要的两种相态。对于相态 VI,从 T6 到上部,REE 总量十分接近,均约为 190  $\mu\text{g/g}$ 。上述规律在图 1 中可以更为直观地看出。

### 2.2 讨论

根据上面的分析结果,平坝剖面 REE 超常富集层中 REE 主要以碳酸盐结合态和专性吸附态(II)和残渣态(VI)两种形态存在,稍上的富集层中有机质及硫化物结合态(V)也较为重要。鉴于提取方法的局限,目前尚无法区分相态 II 中碳酸盐矿物相和专性吸附态两者间确切的比例关系。相态 II 的 REE 总量在样品 T1 中高达 11 000  $\mu\text{g/g}$ ,如果它们主要以碳酸盐独立矿物相存在,那么我们早期扫描电镜和透射电镜的分析中应该能够找到这些矿物,但事实上却没有观察到,由此可以推断 REE 在相态 II 中最主要的存在形式可能以专性吸附态为主。以碳酸盐独立矿物形式存在的可能有,但不是主要的。

表 3 稀土富集层样品及对比样品中各形态 REE 含量( $\mu\text{g/g}$ )及占总量比例(%)

Table 3 Concentrations ( $\mu\text{g/g}$ ) of various REE fractions in sequential extraction samples and the percentages of total REE

样号	I		II		III		IV		V		VI		$\Sigma$ REE ( $\mu\text{g/g}$ )
	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	
T26	41	12.0	2.6	0.8	6.4	1.9	99	28.8	5.5	1.6	189	54.9	344
T22	33	10.1	2.5	0.8	3.8	1.2	92	28.0	9.0	2.7	188	57.2	329
T6	119	23.3	5.8	1.1	15	3.0	164	31.9	19	3.9	189	36.8	514
T5	104	18.9	10	1.9	25	4.7	111	20.2	92	16.6	208	37.7	553
T4	109	9.8	176	15.7	87	7.8	102	9.1	249	22.3	396	35.3	1 122
T3	139	8.8	419	26.5	76	4.9	91	5.8	481	30.4	373	23.6	1 582
T2	160	5.0	914	28.5	82	2.6	96	3.0	616	19.2	1 333	41.7	3 201
T1	198	0.8	11 429	48.7	91	0.4	59	0.3	194	0.8	11 515	49.0	23 486

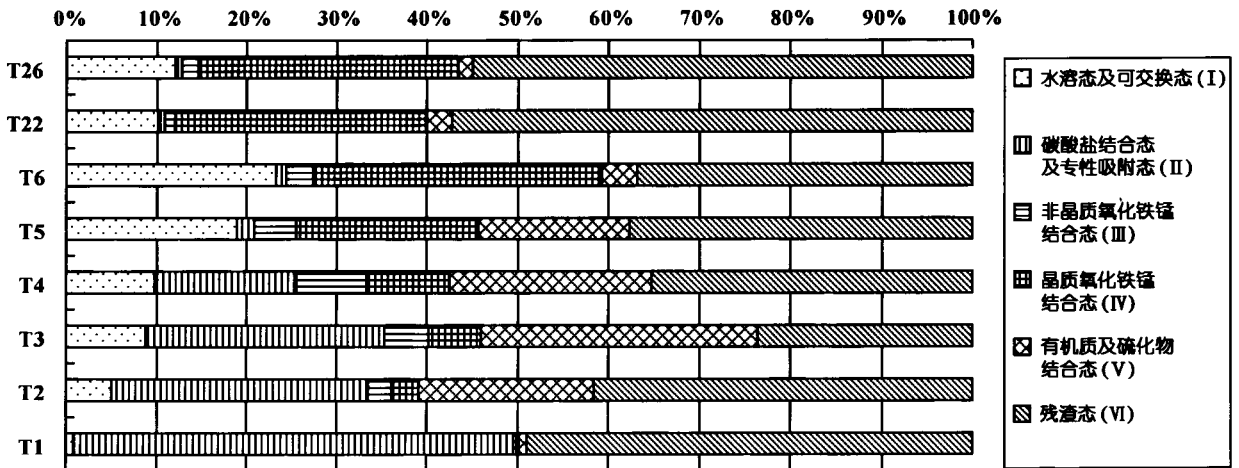


图 1 各形态 REE 在总量中的比例

Fig. 1 The various fractions percentages of total REE

透射电镜分析发现,在稀土最富集的底部样品(T1)中,普遍存在一种呈针状、柱状和纤维状集合体出现的颗粒细小的 REE 磷酸盐矿物(通常不到 1  $\mu\text{m}$  长,0.0n  $\mu\text{m}$  粗,甚至更细小),成分以 La、Nd、P 为主(图 2),少数矿物还含少量的 Ce<sup>[2]</sup>。能谱图中出现的 Ca、K、Al 和 Si 主要受稀土矿物周围的粘土矿物的影响。这种矿物在岩-土界面以上的第 2 和第 3 个土样中就很难发现,甚至没有。这表明这种矿物只出现在最靠近界面的土样中。由于这种稀土磷酸盐矿物颗粒十分细小,不能用电子探针等手段研究其准确的化学成分,加上对此细小矿物不容易进行分离或富集,也无法使用 XRD 来确定该矿物的结构。因此,到目前为止,尚不能准确确定该稀土矿物具体结构和成分。但矿物形态特征和能谱显示的主要成分指示它与国外一些红土风化壳中出现的水磷镧(或钕)矿十分相似,所以初步推测这种稀土磷酸盐矿物是水磷镧(或钕)矿[(La, Nd)PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>[19]</sup>。随着风化作用的增强和继续,剖面中上部的磷灰石风化释放出来的 REE 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 可以随风化流体向下

迁移,并在风化介质发生显著变化的地方或环境界面处沉淀下来,形成 REE 的含水磷酸盐矿物,如水磷铈矿、水磷镧(或钕)矿等<sup>[3,4,20]</sup>。这些磷酸盐矿物颗粒十分细小(近于纳米级矿物),因此在酸性介质中较易溶解,有利于 REE 在风化过程中的进一步活化、迁移,能为后期 REE 在岩-土界面附近的富集提供物质来源。Ce 在地表和近地表容易氧化并发生水解沉淀,从而使向下迁移的风化流体中贫 Ce;此外,碳酸盐岩风化前缘大量的碳酸氢根络阴离子的存在,以及较高 pH 值的碱性环境中,Ce 也相对容易氧化,但并不发生水解沉淀,而是与碳酸氢根络合形成相对稳定的络合物随风化流体流失,进一步促使岩-土界面 Ce 的亏损<sup>[21]</sup>。相比较而言,La 及 Nd 可以被大量携带并沉积于此,因此,这里与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 形成的主要就是水磷镧矿和水磷钕矿<sup>[9]</sup>,而不是红土风化壳中常见的水磷铈矿。

为了解碳酸盐岩和风化土层,尤其是稀土富集层中稀土元素的赋存状态,王世杰等<sup>[1]</sup>曾用 1 mol/L 浓度的 HCl 对碳酸盐岩及富稀土样品进行淋溶,将

样品中的稀土初步分为酸可溶态和不溶态,其中,酸可溶态中包括了本次研究中的粘土矿物吸附态、碳酸盐结合态、磷酸盐结合态和少量次生非晶质氧化铁锰结合态的稀土<sup>[22]</sup>。REE 富集层中酸可溶态 REE 所占比例也较高,富集层中可溶态稀土含量在岩-土界面 T1 样品所占比例最大(如平坝剖面最高可达 88.8%),向上逐渐减少,到 T3 样品减少到 53.9%。但总体而言,稀土富集层中酸可溶态稀土所占比例较高,有利于风化作用深入时稀土元素的活化和迁移,从而确保稀土富集层能持续不断向下迁移并不断得到富集。雷国良等<sup>[7]</sup>对

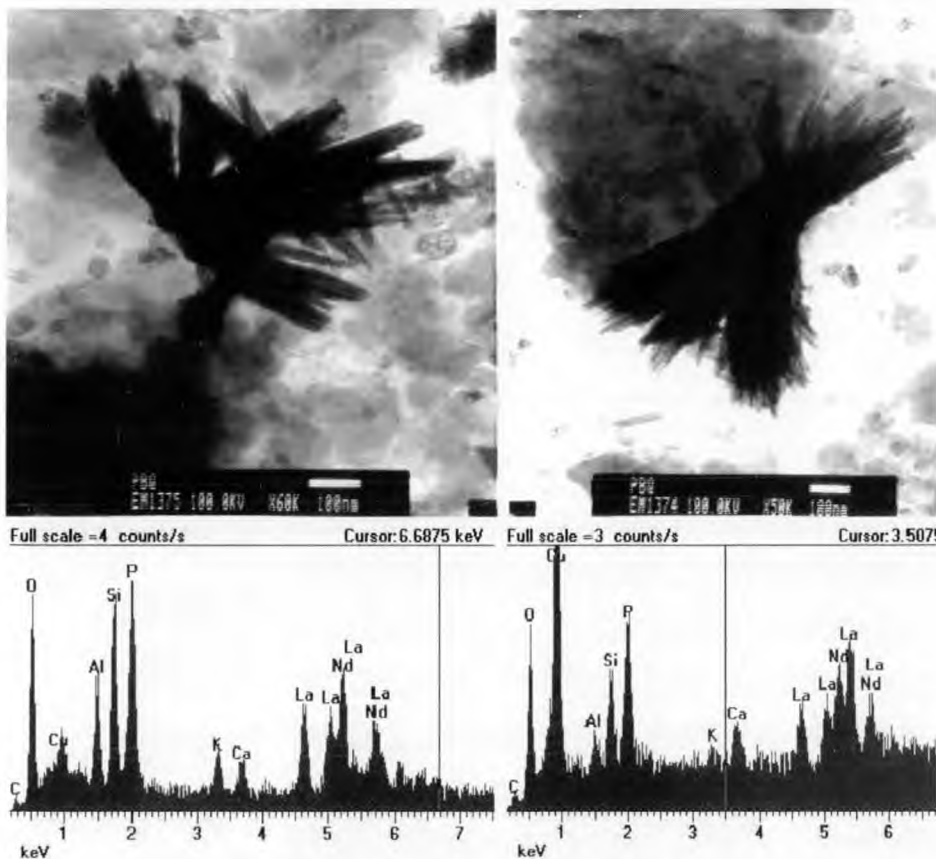


图 2 平坝剖面稀土富集层中稀土独立矿物形态 TEM 及 EDS 能谱图

Fig. 2 TEM observation of rhabdophane-La crystals coupled with EDS

能谱图中大量 Cu 的出现是受载样品的铜网的影响

The appearance of large amount of Cu in energy spectrum as result of copper meshwork upholding the samples.

贵州岩溶粘土沉积物对稀土的人工吸附率实验结果显示,在 pH 为 7~9 时粘土对稀土吸附率最大。因此,本次研究的风化前缘 pH 达到 8.03,为稀土元素的再沉淀、富集提供了良好条件,特别是有利于专性吸附态稀土的富集,导致在富集层相态 II 占主要。

残渣态(VI)又可称为晶格态,一般认为是未分解的原生稀土矿物,或者以类质同像形式存在于原生矿物之中的稀土,而不是风化、迁移和富集过程中形成的次生矿物<sup>[23]</sup>。这里的残渣态仅仅是前 5 个相态之外的稀土总量,其中可能包含了很多风化过程中可以被溶解的矿物相,如稀土的磷酸盐矿物等。从稀土的化学连续提取实验方法中可以看出,提取剂中没有使用具有强溶蚀力的酸液等,因此,用 1 mol/L 浓度 HCl 淋溶出来是化学连续提取实验中前 5 种相态稀土,其中有一部分应该来自连续提取实验中的残渣相。透射电镜分析的结果已经表明,这些样品中含有颗粒细小的稀土磷酸盐独立矿物,这部分矿物没有被单独提取出来,而是残留于残渣态中。那么,残留下来的稀土中,到底有多少是以磷酸盐矿物形式存在的呢?以 T1 为例,酸可溶态(1 mol/L 的 HCl)稀土占全样总量的 88.8%,即酸不溶态占 11.2%左右,也可以将这部分酸不溶稀土认为是稳定的原生稀土独立矿物相态。而连续提取分析中的残渣态占 REE 总量的 49%多,除去里面 11.2%的酸不溶态,剩下的 37.8%的可能主要是前面所述的那种颗粒细小、可以被 1 mol/L 浓度的 HCl 溶解的稀土磷酸盐矿物。对英安岩风化壳中稀土元素进行的相态提取实验,同样发现风化过程中形成的次生稀土磷酸盐矿物主要进入连续提取程序中的残渣态中<sup>[24]</sup>。这一相态所占比例的多少,对剖面稀土富集层最大的富集程度具有十分重要的影响。

有机质及硫化物结合态(V)的 REE 占 T2 总量的 19.2%,成为该样品中最重要的一种稀土形态。根据样品中有机碳和元素硫的测试结果(表 4),发现这些样品中硫的含量并不高(通常低于 0.15%),并且和相邻土样的硫含量不存在显著差异。将有机碳、硫和相态 V 的稀土量进行对比,发现在剖面中部

有机碳和硫含量有相反的变化趋势,但相态 V(与两者结合)的 REE 总量变化不大(图 3)。一般风化壳中有机质结合态稀土在地表富有机质的样品中所占比例较高,往下逐渐降低<sup>[25]</sup>,而在碳酸盐岩风化壳岩-土界面附近,笔者等发现有有机碳含量有明显增加,高于除表层数十厘米范围内的整个剖面主体有机碳的含量,甚至与 REE 一起在岩-土界面附近出现了富集。这可能暗示了相态 V 主要是有机质结合态,而不是硫化物结合态<sup>[2]</sup>。陈志澄等<sup>[11]</sup>对花岗岩风化壳剖面中稀土与有机物进行了实验研究,提出了稀土矿是稀土的溶出、迁移、富集,是有机和无机协同作用的结果。在岩-土界面附近,有机质数量的增加可能是导致有机结合态稀土大量出现的主要原因,这从另一个侧面说明了有机质在风化作用过程中对稀土元素迁移、富集具有重要的影响。

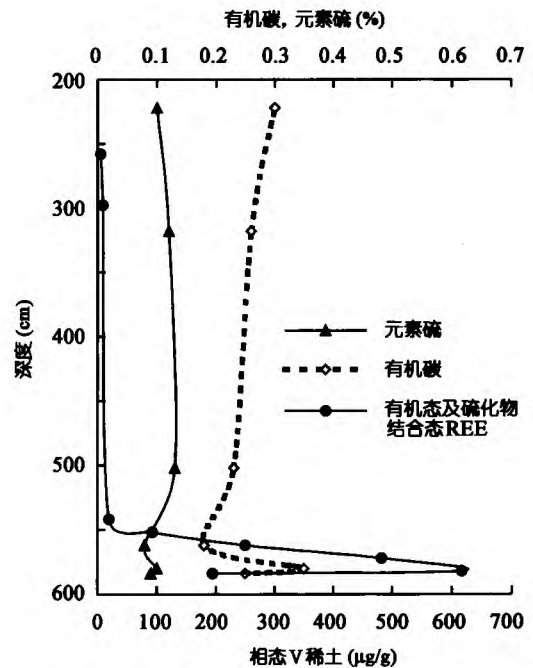


图 3 有机碳、硫与相态 V 稀土的含量变化对比

Fig. 3 Comparison among organic carbon, sulfur and state V REE

表 4 部分样品有机碳和硫含量(%)

Table 4 Contents (%) of organic carbon and sulfur

样号	T1	T2	T4	T10	T20	T30
有机碳(%)	0.25	0.35	0.18	0.23	0.26	0.30
硫(%)	0.09	0.10	0.08	0.13	0.12	0.10
深度(cm)	583~584	578~583	557~568	497~507	313~323	206~236

### 3 结论

综上所述,在碳酸盐岩风化壳风化前缘附近的 REE 富集层下部(超常富集层),REE 主要以专性吸附态和次生磷酸盐独立矿物两种形式存在,富集层上部残渣态(含次生磷酸盐独立

矿物)、有机质结合态和专性吸附态构成该层 REE 的主要相态。风化壳中一定比例的可溶态稀土的出现为稀土的迁移、转化提供了可能,在不断的风化淋溶过程中,可溶态稀土不断向下迁移,在岩-土界面附近,高的 pH 值条件下,发生沉淀富集,导致吸附态稀土的增加。同时,由于介质条件的改变, $PO_4^{3-}$  与稀土在此形成稀土磷酸盐矿物,进一步使得稀土发生富集。

### 参考文献(References):

- [1] 王世杰,季宏兵,孙承兴. 贵州平坝县白云岩风化壳中稀土元素分布特征之初步研究[J]. 地质科学, 2001, 36(4): 474~480.  
Wang Shi-jie, Ji Hong-bing, Sun Cheng-xing. Preliminary study on REE distribution characteristics in dolomitite weathering profile in Pingba County, Guizhou[J]. Chinese J Geol, 2001, 36(4): 474~480 (in Chinese with English abstract).
- [2] 孙承兴,王世杰,季宏兵. 碳酸盐岩风化成土过程中 REE 超常富集及 Ce 强烈亏损的地球化学机理[J]. 地球化学, 2002, 31(2): 119~128.  
Sun Cheng-xing, Wang Shi-jie, Ji Hong-bing. Formation mechanism of the superhigh concentration of REE and the strong negative Ce anomalies in the carbonate rock weathering profiles in Guizhou Province, China[J]. Geochimica, 2002, 31(2): 119~128 (in Chinese with English abstract).
- [3] Bandfield J F, Eggleton R A. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering[J]. Clays Clay Miner, 1989, 37: 113~127.
- [4] Braun J-J, Pagel M, Muller J-P, *et al.* Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54(3): 781~795.
- [5] Walter A V, Nahon D, Flicoteaux R, *et al.* Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil[J]. Earth Planet Sci Lett, 1995, 136(3-4): 591~602.
- [6] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiotite[J]. Nature, 1979, 279: 206~210.
- [7] 雷国良,王长生,钱志鑫,等. 贵州岩溶沉积物稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 1994, 14(3): 298~308.  
Lei Guo-liang, Wang Chang-sheng, Qian Zhi-xin, *et al.* REE geochemistry of karst sediments in Guizhou Province[J]. Acta Mineral Sinica, 1994, 14(3): 298~308 (in Chinese with English abstract).
- [8] 林传仙,郑作平. 风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的实验研究[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 189~198.  
Lin Chuan-xian, Zheng Zuo-ping. Experimental studies on metallogenetic mechanism of weathering crust leaching REE deposits in southern China[J]. Geochimica, 1994, 23(2): 189~198 (in Chinese with English abstract).
- [9] Byrne R H, Kim K H. Rare earth precipitation and coprecipitation behaviour: The limiting role of  $PO_4^{3-}$  on dissolved rare earth concentrations in seawater[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57(3): 519~526.
- [10] 陈志澄,陈达慧,俞受望,等. 试论有机质在华南花岗岩风化壳 REE 溶出、迁移和富集中的作用[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 168~178.  
Chen Zhi-cheng, Chen Da-hui, Yu Shou-jun, *et al.* A preliminary study on the role of organic matter in dissolution, migration and concentration of rare earth elements in weathering crust of granites from South China[J]. Geochimica, 1994, 23(2): 168~178 (in Chinese with English abstract).
- [11] 陈志澄,俞受望,符群策,等. 风化壳稀土矿有机成矿机理研究[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(3): 244~251.  
Chen Zhi-cheng, Yu Shou-jun, Fu Qun-ce, *et al.* Study on the organic metallogenetic mechanism of weathering crust REE deposits [J]. J Chinese Rare Earth Soc, 1997, 15(3): 244~251 (in Chinese with English abstract).
- [12] Nasraoui M, Toulkeridis T, Clauer N, *et al.* Differentiated hydrothermal and meteoric alterations of the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo) identified by a REE study combined with a sequential acid-leaching experiment[J]. Chem Geol, 2000, 165(1-2): 109~132.
- [13] Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58(6): 1567~1579.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem, 1979, 51: 844~851.
- [15] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures[J]. Trends Anal Chem, 2002, 21(6-7): 451~467.
- [16] Salomons W. Adoption of common schemes for single and sequential extractions of trace-metal in soil and sediments[J]. Int J Environ Anal Chem, 1993, 51: 3~4.
- [17] Land M, Öhlander B, Ingri J, *et al.* Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction[J]. Chem Geol, 1999, 160(1-2): 121~138.
- [18] 孙承兴,王世杰,周德全,等. 碳酸盐岩酸不溶物作为贵州岩溶区红色风化壳主要物质来源的证据[J]. 矿物学报, 2002, 22(3): 235~242.  
Sun Cheng-xing, Wang Shi-jie, Zhou De-quan, *et al.* Insoluble residues of carbonate rocks as source material for red weathering crusts in karst regions of Guizhou Province, China[J]. Acta Mineral Sinica, 2002, 22(3): 235~242 (in Chinese with English abstract).
- [19] Bowles J F W, Morgan D J. The composition of rhabdophane [J]. Mineral Mag, 1984, 48: 146~148.
- [20] Braun J-J, Vier J, Dupré B, *et al.* Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical

- regions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(2): 273 ~ 299.
- [21] Möller P, Bau M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1993, 117(3-4): 671 ~ 676.
- [22] Awwiller D N. Geochronology and mass transfer in Gulf Coast mudrocks (south-central Texas, U. S. A.): Rb-Sr, Sm-Nd and REE systematics[J]. *Chem Geol*, 1994, 116(1-2): 61 ~ 84.
- [23] 马英军. 化学风化作用中的微量元素和锶同位素地球化学(博士学位论文)[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1999. 1 ~ 107.  
Ma Ying-jun. Trace elements and strontium isotope geochemistry during chemical weathering(PhD Thesis) [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1999. 1 ~ 107 (in Chinese with English abstract).
- [24] 顾尚义. 酸性火山岩风化壳氧化还原界面地球化学研究——以广西凭祥英安岩与蚀变流纹岩风化壳为例(博士学位论文)[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2001. 1 ~ 119.  
Gu Shang-yi. The redox interface geochemistry of acidic volcanics weathering crust: An example from dacite and altered rhyolite weathering crust from Pingxiang, Guangxi(PhD Thesis) [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2001. 1 ~ 119 (in Chinese with English abstract).
- [25] 高效江, 章申, 王立军, 等. 赣南富稀土景观中稀土元素的土壤地球化学特征[J]. *土壤学报*, 1999, 36(4): 492 ~ 498.  
Gao Xiao-jiang, Zhang Shen, Wang Li-jun, et al. Soil geochemistry of rare earth elements (REE) in REE-riched landscape in southern Jiangxi Province[J]. *Acta Pedol Sinica*, 1999, 36(4): 492 ~ 498 (in Chinese with English abstract).

## Occurrence of REE at REE extra-enriched bed in Pingba dolomite weathering crust, Guizhou Province, China

LI Yan-li<sup>1,2</sup>, SUN Cheng-xing<sup>3</sup>, WANG Shi-jie<sup>1</sup>, LIU Xiu-ming<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Correspondence should be addressed to WANG Shi-jie (E-mail: sjwang@ms.gyig.ac.cn)

Received November 18, 2003; revised March 6, 2004; accepted April 8, 2004; published November, 2004

**Abstract:** Behavior and fractionation of REE at a REE extra-enriched bed near the soil-rock boundary in Pingba weathering profile have been studied by chemical sequential extraction experiment and TEM observation. REE in the profile was partitioned into six fractions including soluble and exchangeable (I), carbonate and adsorbed (II), amorphous Fe-Mn oxide (III), crystalline Fe-Mn oxide (IV), organics and sulfide (V), and residual (VI). The states II, V and VI prevail at the REE extra-enriched bed. Acid-soluble REEs are dominant in the weathering frontier, making REEs easy to migrate downwards and transfer into other states (for example, State II) during weathering process. The secondary mineral of rare earth phosphates formed by weathering of primary phosphor-containing mineral in dolomite was found to be accumulated in the weathering frontier and was the major components in the state VI. With the progressive weathering and leaching, the soluble REE leached from the upper profile can co-precipitate with organics, Fe-Mn oxides and clay minerals under the high pH values near soil-rock boundary, leading to the formation of the REE extra-enriched bed at Pingba, Guizhou Province.

**Key words:** carbonate rock weathering crust; REE occurrence; extra-enriched bed; chemical sequential extraction experiment; Guizhou Province