

碳酸盐岩红色风化壳 Ce 异常特征及形成机理

李艳丽^{1,2}, 王世杰¹, 孙承兴^{1,3}, 刘秀明¹

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. 中国石化胜利油田有限公司地质科学研究所, 山东 东营 257015;
3. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

【摘要】 Ce在贵州碳酸盐岩红色风化壳剖面上部表现为正异常,在底部稀土超常富集层显示强烈亏损。通过对 Ce的质量迁移系数的计算,结合相态分析和水化学分析结果,对碳酸盐岩红色风化壳中 Ce的异常行为进行系统的分析后发现:在剖面上部,Ce³⁺氧化水解,水解产物主要与铁锰氧化物共沉淀,少量的与粘土矿物结合,使得 Ce保留而相对显示正异常;在剖面底部,Ce负异常一方面来源于对基岩负异常的继承;更重要的是,Ce较其他轻稀土稳定,发生迁移富集的量远远小于 La,Nd等轻稀土元素,导致 Ce在底部富集时相对于其他轻稀土元素发生强烈亏损。而 Ce与 HCO₃⁻络合迁出并不是导致碳酸盐岩红色风化壳中强烈 Ce负异常的主要原因。

【关键词】 碳酸盐岩风化壳; REE超常富集层; Ce异常; 形成机理

中图分类号: P512. F 3 文献标识码: A

文章编号: 1001- 6872(2005)04- 0085- 06

最近,对贵州碳酸盐岩红色风化壳稀土元素的研究发现,在剖面上部表现为 Ce正异常,这与大多数风化壳的特征一致^[1,2]。但是在底部稀土超常富集层,Ce显示强烈亏损, δCe 值最低为 0.007^[3],这也是目前报道过的风化壳中的最低值。根据以往大量的研究,并结合碳酸盐岩风化壳的自身特点,孙承兴等曾推断 Ce在岩土界面的强烈亏损主要由两个过程控制:一是 Ce在上部的沉淀分异;二是岩土界面碱性条件使 Ce³⁺氧化成 Ce⁴⁺,并与 HCO₃⁻络合迁出^[3]。前一个过程存在于大多数风化作用过程中,Ce³⁺被氧化成 Ce⁴⁺并发生水解沉淀(形成次生方磷

矿、或与高岭石等粘土矿物表面的阴离子团形成氢键、或与有机质形成难溶的稳定产物)而与其他三价稀土发生分异,使下渗水中出现贫 Ce的特征^[1,2,4]。后一个推测过程受到一些野外观测和实验结果的支持,如 Moller^[5]和 Johansson^[6]在一些碱性湖泊水中发现有 Ce正异常出现,并认为这与 Ce³⁺氧化成 Ce⁴⁺后和 HCO₃⁻形成稳定的可溶性络合物有关。有研究表明,在碱性溶液中并不需要很高的氧化还原电位(一般认为+ 0.3 V就足够)就可以使 Ce³⁺氧化成 Ce⁴⁺,并且很容易与 HCO₃⁻络合成稳定的可溶络合物迁走,而其他的 LREE则不易形成这样的稳定

收稿日期: 2005- 05- 11; 改回日期: 2005- 07- 25

基金项目: 国家自然科学基金(40273015和 40371012); 中国科学院地球化学研究所知识创新前沿领域项目(IG-04-01)

作者简介: 李艳丽,女,26岁,硕士,地球化学专业,研究方向: 环境地球化学。

络合物^[7,8]。Балапов (转引王中刚^[7])认为流霞正长岩风化壳中 Ce 比母岩明显亏损,是因为霞石和其它组成矿物在风化分解时释放出大量的 K^+ , Na^+ , 造成较强的碱性介质,该介质可以使 Ce 被水带出风化壳;他还指出碳酸盐岩风化壳也可能发生类似的效应。但是,即使象正在经历强烈红土化作用的喀麦隆 Goyoum 地区, Ce^{3+} 很容易氧化成 Ce^{4+} , 地下水的 δCe 值为 $0.1 \sim 0.4$ ^[9], 比本次研究岩土界面附近 Ce 强烈亏损值还是高 1~2 个数量级。因此,认为用这一机制解释碳酸盐岩风化壳中 Ce 的强烈亏损似乎并不充分。为此,拟通过已有的大量实验数据和水化学分析,对多个剖面从多角度进行对比分析,进一步探讨 Ce 在碳酸盐岩风化壳岩土界面呈现强烈负异常的形成机制。

1 研究剖面

根据已有的工作基础,重点选取黔中贵阳(花溪)、安顺(平坝)、黔东南铜仁(大兴)3个碳酸盐岩红色风化壳作为主要研究剖面。对这些剖面已经积累了大量的主量元素、微量元素、矿物学等方面的数据^[10~12],因此,所选剖面具有很强的代表性和可比

性。剖面均位于岩溶地区丘陵垄岗上,为人工开挖露头。样品从岩土界面从下至上依次编号。所有剖面在底部都有较薄的紫褐色土层(厚度约为 5 cm~10 cm),这层薄土不仅稀土元素超常富集,而且强烈 Ce 负异常(表 1)。所有剖面风化壳主体的稀土质量分数在 0.1×10^{-3} ,而在研究剖面底部稀土质量分数可以高达 20×10^{-3} 。同样,各研究剖面风化壳主体平均 δCe 值都大于 1,而在底部稀土富集层, δCe 值在最富稀土的 T1 均小于 0.01;从 T1 到 T3 仅仅 5 cm~10 cm 的范围内, δCe 值迅速增大到 0.3 以上。

2 分析方法与结果

样品经自然风干后,研磨成小于 0.075 mm (200目)粒级的粉末样备用。样品的微量元素及稀土元素分析,采用酸溶后进行电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定,测试过程以 Rh, In 双内标监控,测试误差小于 5%。平坝与花溪剖面的稀土元素分布特征见文献[3, 13],大兴剖面的测试数据见表 2。

元素质量迁移系数(τ_j)可以定量的反映元素

表 1 花溪、平坝、大兴剖面中稀土超常富集层 δCe 值

Table 1 δCe values of the REE super-enriched beds in three studied profiles

剖面	平坝			花溪			大兴		
样品编号	PBT1	PBT2	PBT3	HBT1	HBT2	HBT3	DX T1	DXT2	DXT3
深度 /cm	584	583	578	515	510	500	240	235	230
REE/ 10^{-6}	24.679	3.122	1.500	24.246	2.459	0.454	19.762	2.657	1.276
δCe	0.007	0.08	0.49	0.01	0.25	0.61	0.01	0.1	0.3

注: $\delta Ce = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$; $\delta Ce < 1$ 表示 Ce 负异常; $\delta Ce > 1$ 表示 Ce 正异常

表 2 大兴剖面稀土元素分析结果 $.w(B) / 10^{-6}$

Table 2 REE contents of the dolomitite profile in Daxing (in $\times 10^{-6}$)

样品	DX-Y1	DX-Y2	DX-T1	DX-T2	DX-T3	DX-T5	DX-T8	DX-T12	DX-T20	DX-T28
d /cm	300~350	270~300	235~240	232~235	227~232	220~225	202~212	165~175	85~95	5~15
La	2.53	1.59	6688.80	494.58	257.81	222.14	77.74	54.77	55.53	45.79
Ce	1.04	1.76	166.96	214.55	241.93	183.16	93.79	163.38	170.54	166.26
Pr	0.60	0.37	2093.92	209.42	100.32	66.72	17.70	11.54	10.28	8.52
Nd	2.59	1.69	7642.79	959.49	408.46	260.47	66.58	43.12	37.34	30.83
Sm	0.66	0.40	1617.46	306.64	111.20	59.09	14.26	8.80	7.40	6.18
Eu	0.18	0.10	265.99	63.08	20.98	10.77	2.65	1.68	1.51	1.22
Gd	0.79	0.50	648.23	158.84	53.01	29.10	8.85	6.62	5.76	5.14
Tb	0.11	0.06	89.13	27.58	8.97	4.44	1.35	1.07	0.85	0.79
Dy	0.48	0.28	292.76	109.63	35.15	16.70	6.54	5.75	4.30	4.71
Ho	0.09	0.06	36.57	13.88	4.59	2.45	1.17	1.17	0.82	0.95
Er	0.20	0.17	93.50	37.26	12.63	6.61	3.30	3.42	2.37	2.78
Tm	0.02	0.01	13.10	6.25	2.11	1.01	0.50	0.54	0.38	0.41
Yb	0.13	0.13	100.47	49.59	17.43	7.64	3.85	3.71	2.76	3.09
Lu	0.02	0.02	13.19	6.44	2.28	0.99	0.50	0.48	0.41	0.42
Σ REE	9.44	7.12	19762.86	2657.23	1276.88	871.27	298.76	306.05	300.23	277.09
Zr	1.08	0.58	117.56	132.14	98.99	140.68	146.13	218.41	146.58	193.96

的迁入或迁出情况,提供风化作用过程中元素活动的真实信息。元素质量迁移系数(τ_j)的计算公式为:

$\tau_{j,w} = (C_{j,w} / C_{j,p}) / (C_{Zr,w} / C_{Zr,p}) - 1$, 式中 $C_{j,w}$, $C_{j,p}$ 元

素 j 在风化残积层和基岩中的浓度; $C_{Zr,w}$, $C_{Zr,p}$ 参比元素 Zr 在风化层和基岩中的浓度。由于 Ce 异常是研究的重点,同时为了更直观的显示稀土元素在剖

面的净迁移量,因此,根据计算结果做出了各研究剖面 La, Ce, Pr, Nd 轻稀土元素的质量迁移系数随深度变化图(图 1)。

从图 1 中可以看出,(底部以上)平坝(除铁质壳

及其上下外)和大兴两个剖面 τ_{Ce} 值大多在 0 值左右,呈现出零获得和零亏损特征;花溪剖面的 τ_{Ce} 值在 $-0.5 \sim -0.4$ 之间,体现出中等程度的亏损;总体来看,大兴和花溪剖面 τ_{Ce} 值变化不是十分明显,

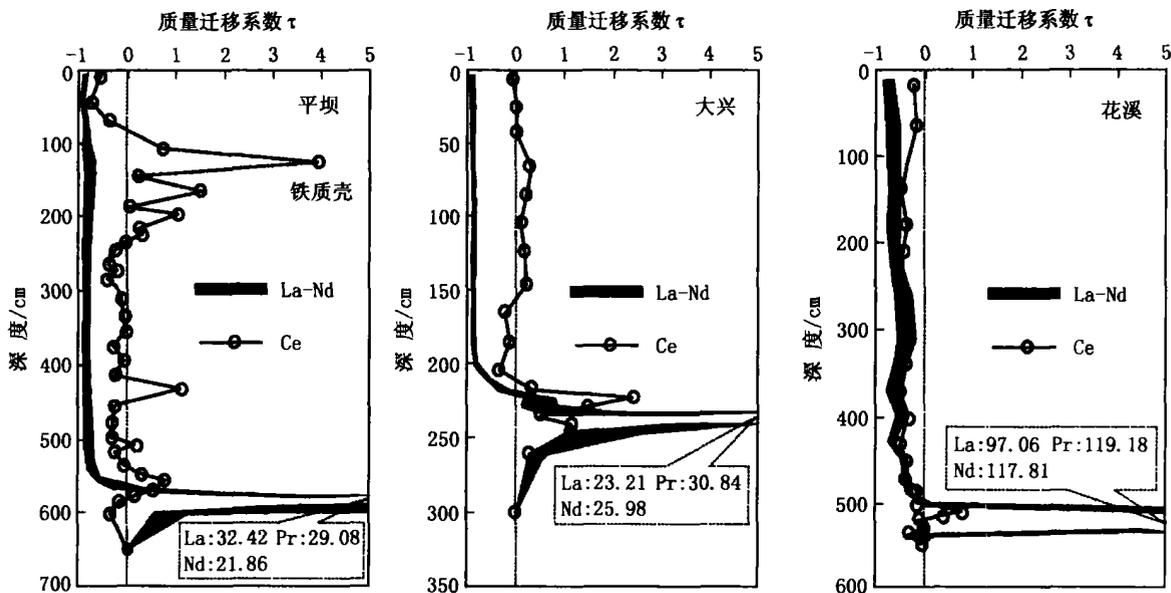


图 1 各研究剖面轻稀土元素质量迁移系数随深度变化图

Fig. 1 The mass transport coefficient of LREE in study profiles

只有平坝剖面在约 160 cm 铁质壳及其上下处 τ_{Ce} 值明显大于 0, 最大值可达 4.08, 可能指示铁质壳对 Ce 的影响。但是, 在剖面底部, 主要是在稀土超常富集层, 也就是 Ce 强烈亏损的地方, τ_{Ce} 值均大于 0, 只是不同剖面的迁入程度存在差别, 平坝和花溪两个剖面的迁入程度接近 100%, 大兴剖面迁入程度最大, 大于 200%。

两个剖面上部平坝和大兴剖面风化壳主体 La, Pr, Nd 的 τ 值变化不大, 大多接近 -1, 表明几乎全部迁出; 花溪剖面的 τ 值在 -0.5 左右, 迁出程度略低于前两个剖面。在 3 个剖面底部稀土富集层, La, Pr, Nd 的 τ 值由负变为正, 并且迅速增大到几十, 花溪剖面的 τ_{La} 甚至可以高达 119, 显示出骤然的富集现象。

3 讨论

3.1 剖面上部 Ce 正异常

质量迁移系数表明平坝剖面上部 Ce 迁入富集的主要部位是 160 cm 左右的深度, τ_{Ce} 出现整个剖面的最大值 4.08, 显示明显的 Ce 的带入富集。其他剖面在此位置附近 τ_{Ce} 值也有所增大, 但是增加不明显, 表现为亏损减弱或向富集转化。对于理想剖面, 元素一般只能亏损或零获得, 所以富集部位 Ce 的

物质来源应该是剖面上部。从图 1 可以看出, 虽然剖面顶部出现 Ce 的亏损, 但也不足以使得 160 cm 深度的富集程度达到 400%, 说明平坝剖面顶部可能存在一定程度的剥蚀。

一般说来, 在近地表 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并发生分异沉淀是上部正异常的主要原因, 那么, Ce 究竟以何种形式保留在剖面上部呢?

对多个剖面进行了化学连续提取实验^[14]。结果显示, 无论是白云岩剖面还是灰岩剖面, 铁锰氧化物结合态稀土在风化壳主体均显示 Ce 正异常(图 2)。在花溪和大兴剖面, Ce 正异常最显著的是非晶质氧化铁锰结合态, 而在平坝剖面主要是晶质氧化铁锰结合态。由于平坝剖面的风化程度高于前两个剖面, CIA 值为平坝 (91.11) > 大兴 (89.50) > 花溪 (85.74), 说明风化程度越高, Ce 越易进入稳定的铁锰相中。风化程度最高, 最典型的平坝剖面, 野外露头在 160 cm 深处普遍存在铁质壳层, 表明该处氧化还原条件发生明显改变。铁质壳层稀土总量相对于上下紧邻土样均有增加, 并且 Ce 的增加程度明显大于其他稀土, 由于铁质壳分布的不均一性, 导致 Ce 的迁入富集也在该部位出现波动。其他剖面野外并没有观测到明显的铁质壳层, 但是, 相态分析结果显示在这些剖面上部与铁锰氧化物结合同样是 Ce 的主要存在形式。

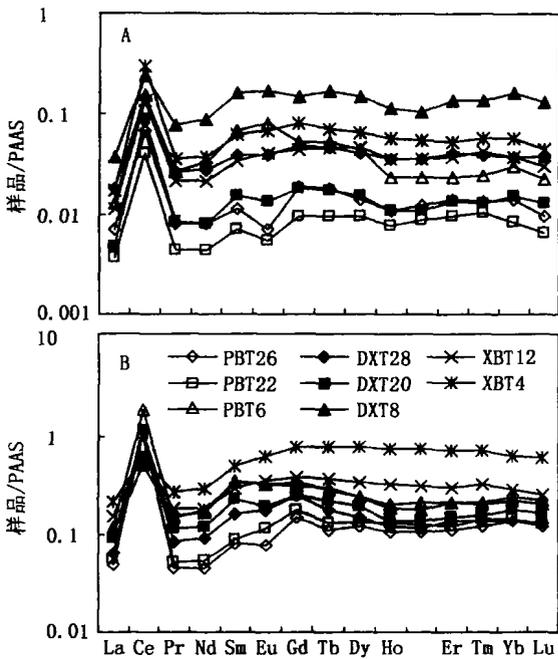


图 2 各研究剖面上部部分样品的铁锰结合态稀土分布模式图

A. 非晶质铁锰结合态; B. 晶质铁锰结合态; PAAS 古澳大利亚页岩

Fig. 2 REE combining with Fe-Mn abundance distribution patterns in the upper part of profiles

当然, Ce 也有以粘土矿物吸附形式存在, 但是这种结合应该与粘土矿物的含量和类型有关。平坝比花溪和大兴两个剖面风化作用强, 高岭石含量高, 因而上部以粘土吸附形式存在的 Ce 较其他剖面正异常明显。在本次研究剖面里吸附态 Ce 是仅次于铁锰结合态 Ce 的另一种主要存在形式^[14]。除此以外, 在其他的提取相态中无明显 Ce 正异常。由此, 认为风化壳剖面中大量存在的铁锰氧化物是 Ce 的主要结合形式。平坝剖面上部铁质壳层的存在更是突出了这一机制, Fe_2O_3 含量的显著增加, 使得 Ce^{4+} 水解产物与铁锰氢氧化物共沉淀的量也增加, 显示明显的带入富集。此外, 粘土矿物与 Ce^{4+} 的水解产物结合也是导致剖面上部 Ce 正异常的因素之一。

3.2 剖面底部强烈的 Ce 负异常

剖面底部具有最大的稀土富集量。最大的富集量主要是剖面风化淋漓, 稀土元素向下迁移, 在底部合适的条件下沉淀、富集的结果^[3, 14]。从图 1 可以看出, Ce 在剖面上部体的迁出程度不大, 但整体还是以迁出为主, 在底部出现迁入富集, 使得 τ_{Ce} 大于 0。同时, 底部富集层还具有最大的 Ce 负异常, 这是本次研究工作的重点。根据已有的大量研究工作, 并结合碳酸盐岩风化壳的自身特点, 推断以下几个方面的因素可能造成 Ce 负异常: (1) 对母岩的继承; (2)

高的 pH 值, 高的 HCO_3^- 有利于 Ce 与 HCO_3^- 形成稳定络合物大量迁出; (3) 剖面上部 Ce 正异常导致下部相对贫 Ce , 这也是导致大多数风化壳剖面 Ce 负异常的主要原因。究竟是哪些机制在起作用, 又是哪种机制占主导呢? 为此寻找了多方面的实验证据。

首先, Ce 负异常是否来源于对基岩的继承? 碳酸盐岩一般存在明显的 Ce 负异常, δ_{Ce} 在 0.70 左右, 并且随着泥质含量的增加, 亏损逐渐消失^[7]。选取了典型的平坝剖面, 对其基岩的稀土分布特征进行分析 (表 3)。所选基岩厚度为从岩土界面向下 2.4 m, 越靠近岩土界面加密取样。平坝基岩的 δ_{Ce} 值大多在 0.3~0.4 之间, 显示明显的 Ce 负异常, 并且, 越靠近岩土界面 δ_{Ce} 值越小, 负异常越明显。说明平坝碳酸盐岩基岩确实存在 Ce 负异常。那么, 在碳酸盐岩风化残积阶段土层继承了基岩的特征, 也显示了 Ce 负异常。

表 3 平坝剖面基岩的 δ_{Ce} 值

Table 3 δ_{Ce} values of basement carbonate rocks in the Pingba profile

样品层位	T1	岩粉层	基岩				
深度 /m	+ 0.20	+ 0.10	0	- 1	- 2	- 3	- 5
δ_{Ce}	0.007	0.02	0.18	0.18	0.37	0.41	0.40
深度 /m	+ 0.20	+ 0.10	- 8	- 16	- 18	- 20	- 24
δ_{Ce}	0.007	0.02	0.44	0.37	0.43	0.32	0.33

注: 样品在剖面中所处的位置以基岩的顶部为基准, 在其上为+, 在其下为-。

此外, 表 3 还显示, 基岩和 风化壳虽然都亏损 Ce , 但是土层比基岩明显亏损 Ce 。从基岩顶部向上到岩粉层, δ_{Ce} 值迅速从 0.18 左右降到 0.02, 到 T1 时仅为 0.007。在仅仅 20 cm 的深度内 δ_{Ce} 值迅速减少, 这一变化仅仅靠从基岩的继承是难以实现的, 很显然还有其他的重要制约因素。如前所述, 在碳酸盐岩风化前缘, 高的 pH 值有利于 Ce 与 HCO_3^- 形成稳定络合物大量迁出, 可以导致 δ_{Ce} 值发生如此大的变化。如果这一过程真正起主导作用, 那么, 无论是剖面元素的质量迁移系数, 还是风化流体都应该携带相关的信息。

一方面, 风化壳主体 Ce 的质量迁移系数变化不大 (图 1), 平坝、大兴基本维持在 0 左右, 没有明显的迁入、迁出; 花溪灰岩剖面 Ce 的亏损程度小于 50%。在剖面底部稀土超常富集层, 平坝、大兴、花溪剖面 Ce 的迁移系数都明显增大 (都大于 0), 大兴甚至可达 250% 的富集, 表明 Ce 在风化壳底部有带入。假设 Ce 在风化壳剖面下部主要与 HCO_3^- 络合迁出, 那么, τ 值应该为负, 而不是为正。这显然与我们的实验结果相悖。

另一方面, 穿透土壤层的溶洞滴水应记录风化

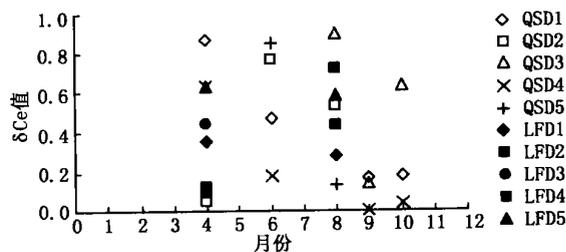


图 3 凉风洞 (LFD) 和七星洞 (QXD) 洞穴滴水的 δCe 值

Fig. 3 δCe of the dropping water in Liangfeng and Qixing caves

流体的信息。选择两个岩溶洞穴——七星洞和凉风洞,其洞顶上覆土层土壤水均为酸性,所选时间为 2003 年雨量充沛的 4 月~10 月间,每个洞穴安置多个采样点。对多个采样点每次采的水样计算出 δCe 值(图 3),结果显示所有洞穴滴水的 δCe 值均小于 1,即并无明显的 Ce 正异常,反而大多呈现负异常特征,表明 Ce 以 HCO_3^- 络合物形式迁走这一过程可能存在,但并不是导致底部稀土富集层强烈 Ce 负异常的主要原因。另外,韩贵琳^[15]对碳酸盐岩地区河流水研究发现,贵州省内的乌江、清水江和舞阳河,无论丰水期还是枯水期河水并无明显的 Ce 正异常,反而表现一定程度的负异常,说明碳酸盐岩地区的风化流体并不富 Ce。

以上两个主要方面的证据都证实风化壳剖面没有明显的 Ce 的流失,即使在高的 pH 值条件下,Ce 与 HCO_3^- 络合迁出的量也甚微。由此认为:碳酸盐岩风化前缘虽然具有较高的 pH 值和高的 HCO_3^- ,可能有利于 Ce 与 HCO_3^- 络合迁出,这一过程可能是存在的,但在研究剖面里并不是主要过程,更不是导致 Ce 强烈亏损的主要原因。

Ce 在基岩中的演化规律和在地下水中的分布特征同时说明,风化壳体系并未出现 Ce 明显的流失,稀土超常富集层 Ce 的强烈亏损应该是 REE 在风化壳剖面内部分异重组的结果,也就是说残积土风化淋漓最终导致 Ce 的强烈亏损。图 1 中 Ce 的质量迁移系数大多接近 0,反映了 Ce 本身的迁移活性

弱,在整个剖面很稳定,净迁出量少。相对而言,La 和 Pr 的 τ 值接近 -1,几乎全部向下迁移,迁出量远远大于 Ce 的迁出量,Ce 与它们分异明显。根据对土壤水的初步分析,发现两个洞穴上覆土壤水的 δCe 值均小于 1;相态分析也证实^[14],Ce 负异常最强烈的主要是水溶态及专性吸附态,表明以易溶的形式存在的 Ce 本来就很少;透射电镜的结果也显示稀土富集层的次生磷酸盐矿物富含 La, Nd^[12],不是常见的水磷铈矿。以上都证实:由于 Ce 的迁移活性弱,与其他轻稀土发生明显分异,导致向下迁移的风化流体明显亏损 Ce;在底部碱性障条件下,轻稀土发生吸附或沉淀^[14],La, Ce, Pr 等由于迁入量大,因而富集量也远远大于 Ce。因此,在碳酸盐岩风化壳上界面处 La, Ce, Pr 轻稀土元素出现超常富集现象,其实 Ce 也在一定程度上富集,但相对其它轻稀土元素,Ce 富集程度非常小,从而导致强烈的 Ce 负异常。

4 结 论

Ce 在碳酸盐岩红色风化壳中行为较特殊,表现为上部正异常和底部强烈负异常。剖面上部氧化条件下 Ce^{3+} 氧化水解,水解产物主要与铁锰氧化物共沉淀或与粘土矿物结合,使得 Ce 相对保留富集;而其它的稀土元素,特别是 LREE 元素,在剖面几乎全部向下迁移,Ce 的迁移活性明显地弱于其它稀土元素,几乎不发生明显的迁出,下渗风化流体以相对贫 Ce 为特征。在底部碱性障条件下,Ce 和其它稀土元素一样发生吸附、沉淀富集,由于富集量远远小于 La, Nd 等轻稀土元素,因此,底部稀土富集层显示强烈的 Ce 负异常。虽然碱性流体利于 Ce 与 HCO_3^- 络合迁移,但这并不是导致碳酸盐岩红色风化壳中强烈 Ce 负异常的主要原因。风化残积过程使风化壳继承了基岩中一定的 Ce 负异常;残积土演化过程由于 Ce 本身的迁移活性较相邻元素弱,在底部没有明显的富集从而加剧了负异常,共同作用导致了强烈的 Ce 负异常。

参考文献

- [1] Banfield J F and Eggleton R. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1989, 37: 113-127.
- [2] Braun J-J, Pagel M, Herbillon A. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic latentic profile: A mass balance study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 4 419-4 434.
- [3] 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.
- [4] Duddy I R. Retribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile [J]. *Chemical Geology*, 1980, 30: 363-381.
- [5] Moller P and Bau M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey [J]. *Earth and Planetary*

Science Letters, 1993, 117: 671-676.

- [6] Johannesson K H, Lyons W B and Bird D A. Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the western U. S. A [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21: 773-776.
- [7] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989, 1-495.
- [8] Brooking B G. Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one bar pressure [J]. *Journal of Geochemistry*, 1983, 17: 223-229.
- [9] Braun J-J, Viens J, Dupre B. 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 273-299.
- [10] 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: 474-480.
- [11] 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 等. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征 [J]. *矿物学报*, 2002, 22(1): 19-28.
- [12] 孙承兴. 贵州岩溶区红色风化壳物源及稀土元素地球化学研究 [D]. 贵阳: 中国科学院研究生院博士学位论文, 2002, 1-114.
- [13] Hongbing Ji, Shijie Wang, Ziyuan Ouyang, *et al.* Geochemistry for red residua underlying dolomites in Karst Terrains of Yunnan-Guizhou Plateau II. The mobility of rare earth elements during weathering [J]. *Chemical Geology*, 2004, 203(1/2): 29-50.
- [14] 李艳丽, 孙承兴, 王世杰, 等. 贵州平坝白云岩风化壳稀土富集层中稀土赋存状态的研究 [J]. *地球化学*, 2004, 33(6): 627-633.
- [15] 韩贵琳. 喀斯特环境质量变化的自然与人为过程特征 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2002, 1-159.

THE CHARACTERISTICS OF Ce ANOMALIES IN WEATHERING CRUSTS OF CARBONATE ROCKS AND ITS FORMATION MECHANISM

LI Yan-li^{1,2}, WANG Shi-jie¹, SUN Cheng-xing^{1,3}, LIU Xiu-ming¹

1. *The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;*
2. *Geological Scientific Research Institute of Shengli Oil Field Ltd. Co., SINOPEC, Dongying 257015, China;*
3. *School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*

Abstract: In this paper, Ce geochemical behavior has been studied systematically through REE mass transport coefficient, REE combining states and water chemistry of cave drip waters. In the upper part of weathering profiles, Ce³⁺ is oxidized into Ce⁴⁺ and hydrated, then mainly co-precipitated with Fe-Mn oxides and partly adsorbed by clay minerals, showing positive anomalies, whereas at the rock-soil boundary, Ce shows intensively negative anomalies. Two reasons are considered to be responsible for this phenomenon. Firstly, soil samples inherited Ce negative anomalies from the basement carbonate rocks. Secondly, more important reason is that in the weathering process Ce is more stable than the other LREEs and the Ce content in the downward leaching solution is much less than the other LREE contents such as La and Nd, resulting in intensively negative Ce anomalies when LREE are super-enriched at the rock-soil boundary. Consequently, the authors excluded the possibility of Ce migrating downward by the preferential formation of complexes with HCO₃⁻ ligand.

Key words: weathering crust of carbonate rock; super-enriched REE bed; Ce anomalies; formation mechanism

ISSN 1001-6872(2005)04-0085-06 CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author Li Yanli, female, 26 years old, a Ms of geochemistry. Now she is engaged in environmental geochemistry.