

doi:10.3799/dqkx.2017.115

广西某地花岗岩风化壳中稀土元素 特征与 iREE 矿床成矿机制

赵 芝¹, 王登红^{1*}, 潘 华², 屈文俊³

1. 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

2. 广西壮族自治区地质调查院, 广西南宁 530023

3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

摘要: 为了解风化壳中离子交换相稀土元素的特征, 对广西某地花岗岩风化壳剖面样品进行了 X 射线衍射及主量、稀土元素地球化学特征的研究。剖面自上而下可划分为腐殖土层(A₁)、亚粘土层(A₂)、网纹状风化层(B₁)和全风化层(B₂)。自 A₁ 至 B₂, 粘土矿物的含量和化学风化蚀变指数快速降低; 与母岩相比 A₁、A₂、B₁ 中全相 Ce、Nd 和 HREE 相对富集, B₂ 中全相稀土与母岩特征相似, 所有样品的离子交换相 HREE 亏损, Y 相对富集; 离子交换相轻、重稀土一起富集在 B₂ 中。据此推测, 花岗岩中褐帘石、榍石等易风化的稀土矿物为离子交换相稀土提供了主要的物源, 锆石、磷钇矿等难风化的稀土矿物的残留及表生稀土矿物的形成使全相 HREE 相对富集; 离子交换相轻、重稀土元素的分馏程度随风化程度的增加而变化。

关键词: 风化壳剖面; 稀土元素; 离子交换相稀土; 风化程度; 花岗岩; 地球化学。

中图分类号: P595

文章编号: 1000-2383(2017)10-1697-10

收稿日期: 2017-03-30

REE Geochemistry of a Weathering Profile in Guangxi, Southern China, and Genesis of Ion-Adsorption Type REE Deposit

Zhao Zhi¹, Wang Denghong^{1*}, Pan Hua², Qu Wenjun³

1. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment of Ministry of Land and Resources (MLR), Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

2. Guangxi Geological Survey, Nanning 530023, China

3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

Abstract: X-ray diffraction (XRD), major and rare earth elements (REEs) geochemical characteristics of samples in a weathering profile from Guangxi were studied in order to reveal the geochemical behaviors of REEs during weathering. The profile can be divided into four layers from surface downwards: the humic layer (A₁), the sub-clay layer (A₂), the net-veined weathered layer (B₁), and the completely weathered layer (B₂). Clay minerals and chemical indexes of alteration (CIA) rapidly decrease from top to bottom. Samples from A₁, A₂ and B₁ are enriched in Ce, Nd and heavy REE relative to their parent rocks. All samples are depleted in ion-exchangeable heavy REE and are relatively enriched in Y. Ion-exchangeable light and heavy REEs are enriched in the completely weathered layer. The ion-exchangeable REEs in the weathered granite are sourced mainly from labile REE-bearing minerals, such as allanite and titanate. The enrichment of heavy REE in samples from A₁, A₂ and B₁ may have been caused by the residual zircon and xenotime, or the formation of supergene mineral, such as churchite-Y. The degree of weathering of granite leads to the change of the fractional degree of ion-exchangeable light and heavy REE.

Key words: weathering profile; rare earth element; ion-exchangeable REE; weathering degree; granite; geochemistry.

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(No.K1506); 中国地质调查局地质大调查项目(No.DD20160056).

作者简介: 赵芝(1984-), 女, 博士, 主要从事离子吸附型稀土矿床成矿理论研究. ORCID: 0000-0001-8122-7052.

E-mail: zhaozhi_sun@163.com

* **通讯作者:** 王登红, E-mail: wangdenghong@vip.sina.com

引用格式: 赵芝, 王登红, 潘华, 等, 2017. 广西某地花岗岩风化壳中稀土元素特征与 iREE 矿床成矿机制. 地球科学, 42(10): 1697-1706.

自20世纪60年代至今,国内外已有大量关于风化过程中稀土元素地球化学行为的研究(Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Topp *et al.*, 1984; Banfield and Eggleton, 1989; Price *et al.*, 1991). 20世纪70年代初,离子吸附型稀土(iREE)矿床的发现促进了人们对风化壳中稀土元素地球化学行为的深入探讨(杨岳清等, 1981; 吴澄宇, 1988; 白鸽等, 1989; Wu *et al.*, 1990; 吴澄宇等, 1993; Bao and Zhao, 2008; Ishihara *et al.*, 2008; 池汝安等, 2012; Sanematsu *et al.*, 2013, 2015; 王登红等, 2013, 2017; 向雷等, 2015; Bern *et al.*, 2017), 稀土元素的赋存状态研究就是其中之一. 离子吸附型稀土矿床中稀土元素主要呈离子交换相存在, 约占全相稀土的40%~95%, 少部分稀土元素以离子相专性吸附态、胶体分散相、独立矿物相(含表生矿物态, 如方钍石; 残留矿物态, 如独居石、磷钇矿等)以及晶格杂质相存在. 其中, 离子交换相稀土元素呈交换性阳离子状态赋存于风化壳粘土中, 可用NaCl、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等电解质溶液提取出来, 是离子吸附型稀土矿体的成矿物质(白鸽等, 1989; 丁嘉榆和邓国庆, 2013; Tian *et al.*, 2013). 离子交换相稀土元素的地球化学特征可以揭示成矿元素的来源及演化过程. 但是, 由于受分析技术的约束, 风化壳中离子交换相稀土元素只能从整体考虑(李先春和李思群, 1982), 稀土元素地球化学行

为的研究主要研究对象是全相稀土, 并沿用至今. 风化壳中当离子交换相稀土含量较高时, 全相稀土的含量、配分及富集规律与离子交换相稀土相近; 反之, 当其他相态稀土含量较高时, 两者的含量、配分等会存在较大差异(丁嘉榆和邓国庆, 2013; 王登红等, 2013). 近年来, 随着ICP-MS测试技术的快速发展和广泛应用, 离子交换相稀土单元素, 如离子交换相La、离子交换相Ce、离子交换相Eu的含量可以分析测试出来(施意华等, 2014). 为了解风化壳中离子交换相稀土元素的地球化学特征, 本文对广西某花岗岩一处风化壳剖面进行了物质组成、主量及稀土元素地球化学特征的研究.

1 地质背景

本文研究的花岗岩位于广西某地, 是大容山一十万大山花岗岩带的组成部分. 岩体长64 km, 宽2~8 km不等, 北东向 60° 展布, 出露面积为238 km², 侵入于寒武系、奥陶系和泥盆系浅变质岩、沉积岩中, 局部被下侏罗统和白垩系砂砾岩覆盖, 残留在三叠纪花岗岩体北端, 全岩Rb-Sr等时线年龄为283 Ma, 属二叠纪岩浆活动产物(引自前人保密文献)(图1).

岩体岩相变化明显, 岩相分带不全, 自中心向边

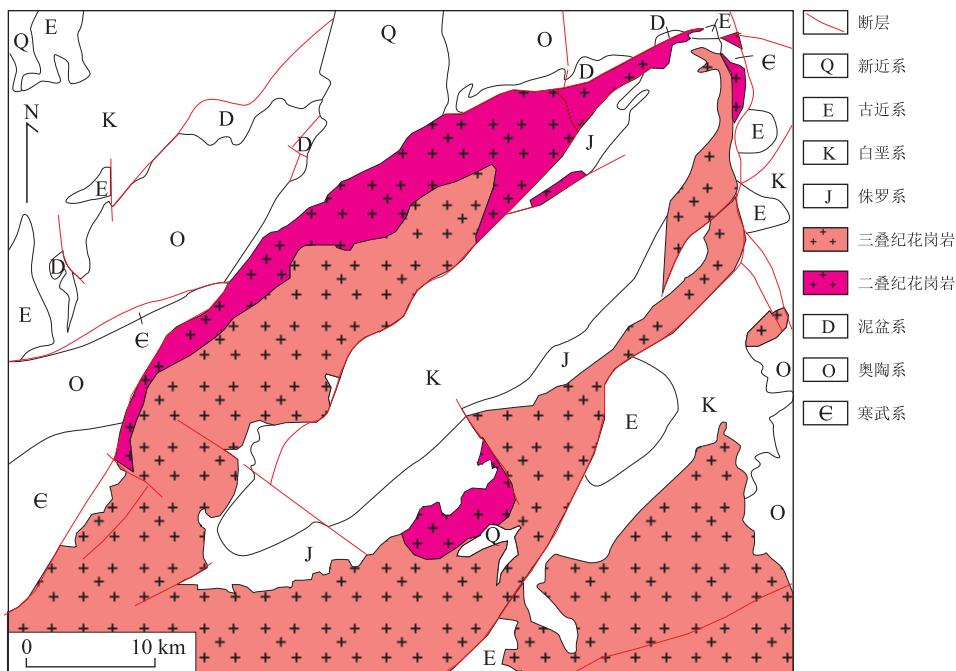


图1 研究区花岗岩体地质简图

Fig.1 Simplified geological map of the studied granite in Guangxi Province

缘, 岩性由粗粒、中粗粒黑云母花岗岩逐渐过渡为中粒—中细粒黑云母花岗岩, 局部见细粒黑云母花岗岩。矿物成分为钾长石(~48%)、斜长石(~10%)、石英(~30%)、黑云母(~8%)及角闪石(~2%)。由粗粒、中粗粒黑云母花岗岩向细粒黑云母花岗岩, 石英含量减少、暗色矿物含量逐渐增加。副矿物主要为钛铁矿、磁铁矿、锆石、褐帘石、独居石、榍石、磷灰石、黄玉等。地球化学特征显示, SiO_2 含量介于 66.67%~75.56%, K_2O 含量介于 3.96%~5.24%、 Na_2O 含量介于 2.37%~3.81%, CaO 含量介于 0.28%~1.67%, MgO 含量最高为 1.34%, FeO 含量介于 1.87%~4.84%、 TiO_2 含量介于 0.17%~0.96%。由内部相至边缘相, SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 含量逐渐降低, CaO 、 MgO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量逐渐增高。稀土含量介于 $265 \times 10^{-6} \sim 321 \times 10^{-6}$, 为轻稀土富集型, 轻重稀土分馏程度较小, $\text{LREE}/\text{HREE} = 2.5 \sim 2.9$, 显示 Eu 的负铕异常, $\delta\text{Eu} = 0.26 \sim 0.54$ (引自前人保密文献)。

花岗岩风化壳发育保存较好, 厚度一般为 20~30 m, 最大厚度为 54 m, 目前在中粗粒角闪黑云花岗岩风化壳中发现大型离子吸附型稀土矿床。矿体产于花岗岩全风化层中, 厚度为 3~11 m, 平均厚度为 6 m, 矿体品位(稀土氧化物)为 0.051%~0.128%, 平均品位为 0.1%, 轻稀土含量高于重稀土含量(引自前人保密文献)。

2 样品及分析测试方法

本文研究的风化壳剖面为一人工梯形剖面(图 2a), 坡度约为 10° , 高约 13 m, 最宽处约 50 m。剖面自上而下可划分为腐殖土层(A_1)、亚粘土层(A_2)、网纹状风化层(B_1)和全风化层(B_2)。对风化壳各层进行等间距采样, 样品采集如图 2b 所示, 采样深度

见表 4, 共采集 17 件样品。

风化壳和粘土矿物的 X 射线衍射由东北煤田地质局沈阳测试研究中心分析完成, 采用仪器为 TD-3500X 射线衍射仪, 风化壳样品中各矿物的含量相对偏差 $< 20\%$, 粘土矿物含量相对偏差 $< 10\%$, 分析结果见表 1 和表 2。主量元素分析测试的样品为风化壳直接破碎至小于 200 目, 测试工作由国家地质实验测试中心完成, 采用 X 荧光(XRF), 分析误差小于 5%, 分析结果见表 3。稀土元素测试工作由国家地质实验测试中心完成, 分析方法为等离子质谱分析(ICP-MS), 实验仪器为 X-Series 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司), 分析误差小于 5%, 结果见表 4。其中, 离子交换相稀土测试过程中为了检验测试误差, 插入了 2 件监测样, 即将同一液体分两次测试。同时, 为了检验实验过程中的分析误差, 插入了 2 件重复样, 即将同一样品重复整个实验流程, 并分析测试, 分析结果见表 5。

3 测试结果

3.1 风化壳组成

腐殖土层(A_1): 厚 0~0.5 m, 呈红褐色, 由石英和粘土组成, 含植物根系, 结构疏松; 亚粘土层(A_2): 厚 0.5~1.5 m, 砖红色, 植物根系少, 粘结性强, 以粘土矿物(84%)和少量石英(16%)为主, 其中 98% 粘土矿物为高岭石, 2% 为伊利石。全风化层: 厚 5~13 m, 呈砖红—土黄色, 保留了中粗粒黑云母花岗岩的结构, 但是结构疏松, 用手捏易碎, 上部发育一层网纹状风化层(B_1), 主要成分为粘土矿物(51%)、石英(21%)及钾长石(28%)。其中粘土矿物以高岭石(92%)为主, 少量伊利石(8%)。全风化层下部(B_2)钾长石含量增加, 至 48%, 粘土矿物降至 33%, 主要由高岭石(96%)及少量伊利石(4%)组

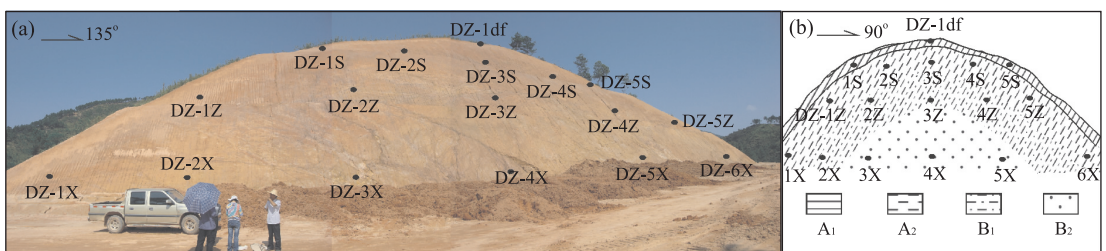


图 2 花岗岩风化壳剖面(a)及样品分布示意(b)

Fig.2 Photo of the studied weathering profile in Guangxi Province (a) and map showing the distribution of samples (b)

A_1 , 腐殖土层; A_2 , 亚粘土层; B_1 , 网纹状风化层; B_2 , 全风化层

表 1 代表性风化壳样品的 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis of the representative weathered granite samples

样号	层位	深度 (m)	矿物含量 (%)														
			粘土含量	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	赤铁矿	菱锰矿	硬石膏	方沸石	辉石	角闪石	
DZ-3S	亚粘土层	3	84.1	15.9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
DZ-3Z	网纹状风化层	6	50.5	21.1	28.4	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
DZ-4X	全风化层	11	32.4	19.5	48.1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

表 2 代表性样品的粘土矿物 XRD 分析结果

Table 2 XRD analysis of the representative clay samples

样号	层位	深度 (m)	粘土矿物相对百分含量 (%)						混层比
			蒙皂石	伊蒙混层	绿蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石	
DZ-3S	亚粘土层	3	/	/	/	2	98	/	/
DZ-3Z	网纹状风化层	6	/	/	/	8	92	/	/
DZ-4X	全风化层	11	/	/	/	4	96	/	/

表 3 风化壳样品的主量元素测试结果 (%)

Table 3 Major element compositions of the weathered granite samples (%)

样号	层位	深度 (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	CO ₂	H ₂ O ⁺	LOI	CIA
DZ-1df	A ₁	0.5	73.21	14.56	0.02	0.71	2.37	0.13	0.10	0.02	<0.01	0.02	0.23	0.35	6.13	8.41	98.9
DZ-1S	A ₁		78.32	13.00	0.02	2.03	1.08	0.15	0.09	0.03	<0.01	0.01	0.21	0.10	5.20	5.22	98.6
DZ-2S	A ₂		74.01	17.32	0.02	0.74	0.90	0.34	0.13	0.03	<0.01	0.01	0.28	0.10	6.74	6.45	97.8
DZ-3S	A ₂	3.0	74.24	16.33	0.02	1.35	1.08	0.31	0.11	0.03	<0.01	0.01	0.26	0.10	6.52	6.22	97.9
DZ-4S	A ₂		70.44	18.45	0.02	2.08	0.90	0.38	0.14	0.05	<0.01	0.01	0.32	0.10	7.48	7.07	97.7
DZ-5S	A ₁		69.70	18.12	0.02	2.44	1.04	0.25	0.14	0.03	<0.01	0.01	0.29	0.12	7.38	7.12	98.4
DZ-1Z	A ₂		73.95	16.54	0.02	1.15	1.37	0.29	0.11	0.03	<0.01	0.01	0.27	0.10	6.66	6.58	98.0
DZ-2Z	B ₁		77.68	14.31	0.02	0.29	1.62	0.30	0.11	0.10	<0.01	0.01	0.20	0.10	5.76	5.58	97.7
DZ-3Z	B ₁	6.0	72.79	16.22	0.03	1.30	1.76	1.68	0.13	0.07	<0.01	0.01	0.29	0.09	5.82	5.90	89.8
DZ-4Z	B ₁		73.60	16.28	0.02	1.04	1.69	0.63	0.16	0.23	<0.01	0.01	0.27	0.09	6.36	6.02	95.9
DZ-5Z	A ₂		73.80	15.96	0.02	2.45	0.68	0.21	0.10	0.04	<0.01	0.01	0.28	0.12	6.58	6.30	98.5
DZ-1X	A ₂		76.45	14.18	0.02	2.01	0.61	0.41	0.15	0.03	<0.01	0.01	0.23	0.10	5.94	5.60	96.9
DZ-2X	B ₁		75.49	16.43	0.02	0.37	0.61	0.44	0.13	0.02	<0.01	0.01	0.29	0.10	6.38	6.34	97.1
DZ-3X	B ₂		75.30	13.78	0.03	1.30	0.90	4.99	0.11	0.05	0.06	0.01	0.25	0.10	3.42	3.32	71.3
DZ-4X	B ₂	11.0	73.08	14.51	0.03	1.70	1.01	5.08	0.09	0.10	0.06	0.01	0.27	0.10	3.70	3.57	72.0
DZ-5X	B ₂		74.87	14.07	0.02	2.04	0.40	4.13	0.12	0.16	0.01	0.01	0.23	0.12	3.94	3.87	75.8
DZ-6X	A ₂		70.75	17.11	0.02	3.61	0.72	0.33	0.11	0.07	<0.01	0.02	0.28	0.15	7.14	7.18	97.9
花岗岩		30.0	73.52	12.53	1.26	0.57	2.71	4.81	0.36	0.05	2.95	0.06	0.33				0.55

注:花岗岩主量元素数据为 21 件样品的均值,岩石类型有粗粒、中粗粒及细粒黑云母花岗岩,引自前人保密文献.花岗岩的深度 30 m 是根据区域上风化壳厚度为 20~30 m 而假定的.

成,石英含量为 20%(图 3).

3.2 主量元素

与母岩相比,风化壳中 Na₂O 和 CaO 的含量快速减少,LOI 含量大幅增加,MgO、TiO₂、MnO 含量变化不明显.剖面自上而下,K₂O 的含量快速增加(0.13%→0.31%→1.68%→5.08%),MnO 含量逐渐增加(0.02%→0.03%→0.07%→0.10%),H₂O⁺ 含量降低(6.13%→6.52%→5.82%→3.70%),化学风化蚀变指数 CIA 值逐渐降低(99%→98%→

90%→72%)(图 4).

3.3 稀土元素

风化壳样品的全相稀土含量为 102×10⁻⁶~715×10⁻⁶,其中离子交换相稀土占全相的 4%~44%.图 4 展示了自腐殖土层(DZ-1df)、亚粘土层(DZ-2S,3S,4S 样品稀土数据均值)、网纹状风化层(DZ-2Z,3Z,4Z 样品稀土数据均值)和全风化层(DZ-3X,4X,5X 样品稀土数据均值)稀土元素的变化特征.剖面自上而下,全相和离子交换相稀土含

表 4 风化壳样品中全相稀土元素分析测试结果 (10^{-6})

Table 4 Rare earth element compositions of the weathered granite samples (10^{-6})

样号	层位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	REE	LREE/HREE
DZ-1df	A ₁	5.71	62.7	1.09	5.80	0.98	0.17	0.98	0.27	2.26	0.60	2.21	0.34	2.33	0.35	16.3	7.84	102	3.0
DZ-1S	A ₁	4.56	129	0.77	6.83	0.67	0.16	0.88	0.24	2.11	0.56	2.08	0.33	2.35	0.37	15.2	9.46	166	5.9
DZ-2S	A ₂	7.34	86.9	1.33	8.39	1.10	0.24	0.94	0.21	1.73	0.46	1.89	0.32	2.35	0.37	13.4	6.57	127	4.9
DZ-3S	A ₂	5.55	109	0.97	7.03	0.87	0.22	0.81	0.22	1.80	0.48	1.88	0.31	2.32	0.36	13.6	6.16	145	5.7
DZ-4S	A ₂	6.60	174	1.30	10.8	1.18	0.24	1.25	0.32	2.71	0.73	2.92	0.48	3.58	0.55	20.4	9.76	227	5.9
DZ-5S	A ₁	7.27	191	1.28	12.1	0.99	0.19	1.08	0.32	2.69	0.71	2.62	0.42	2.94	0.44	20.1	8.88	244	6.8
DZ-1Z	A ₂	5.27	114	0.93	6.86	0.74	0.17	0.70	0.19	1.57	0.43	1.70	0.29	2.08	0.32	11.9	7.63	147	6.7
DZ-2Z	B ₁	9.53	285	2.21	22.5	1.87	0.25	1.36	0.35	2.83	0.67	2.46	0.42	3.12	0.48	17.0	5.82	350	11.2
DZ-3Z	B ₁	28.4	116	9.56	42.8	5.54	0.59	2.25	0.42	3.01	0.70	2.69	0.39	2.80	0.43	18.2	6.24	234	6.6
DZ-4Z	B ₁	13.0	426	3.90	36.7	3.24	0.46	2.11	0.51	3.68	0.90	3.34	0.54	3.93	0.61	24.5	9.42	523	12.0
DZ-5Z	A ₂	10.0	142	1.67	11.3	1.14	0.24	1.14	0.25	2.10	0.55	2.12	0.35	2.42	0.36	16.1	6.95	192	6.6
DZ-1X	A ₂	10.8	151	2.14	12.9	1.92	0.26	2.10	0.53	4.31	1.08	3.74	0.59	3.91	0.59	31.2	8.39	227	3.7
DZ-2X	B ₁	37.5	33.7	10.2	40.4	5.98	0.59	3.16	0.68	5.24	1.26	4.41	0.65	4.40	0.66	34.4	5.02	183	2.3
DZ-3X	B ₂	101	24.8	25.8	102	28.5	3.93	30.0	4.61	26.3	5.08	15.2	1.95	12.5	1.83	136	5.59	520	1.2
DZ-4X	B ₂	126	147	31.2	124	31.7	4.24	31.9	4.99	28.3	5.33	15.6	2.00	12.6	1.83	147	5.29	715	1.9
DZ-5X	B ₂	98.3	143	24.4	100	25.2	3.35	23.4	3.58	20.2	3.83	11.7	1.49	9.73	1.42	102	4.84	572	2.2
DZ-6X	A ₂	12.4	226	2.99	21.8	2.30	0.29	1.76	0.36	2.63	0.61	2.27	0.36	2.53	0.39	16.7	9.18	294	9.6
LC-JY	花岗岩	56.1	93.1	13.2	41.7	12.1	1.1	8.3	1.5	7.8	1.8	6.4	0.7	6.2	0.6	48.7		299.4	3.0

注:LC-JY 为 4 件中粗粒花岗岩样品均值,数据引自前人保密文献.

表 5 风化壳样品中离子交换相稀土元素分析测试结果 (10^{-6})

Table 5 Ion-exchangeable rare earth element compositions of the weathered granite samples (10^{-6})

样号	层位	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	REE
DZ-1df	A ₁	0.32	6.11	0.04	0.07	0.02	-0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.14	0.46	7
DZ-1S	A ₁	0.34	14.34	0.04	0.10	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.09	0.30	15
DZ-2S	A ₂	1.53	17.27	0.24	0.78	0.16	0.02	0.13	0.02	0.09	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01	0.52	0.43	21
DZ-3S	A ₂	0.83	22.27	0.12	0.34	0.07	0.01	0.10	0.01	0.05	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.34	0.39	24
DZ-4S	A ₂	0.93	15.77	0.14	0.51	0.10	0.01	0.10	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.35	0.40	18
DZ-5S	A ₁	1.13	45.15	0.19	0.78	0.11	0.01	0.16	0.02	0.07	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.36	0.49	48
DZ-1Z	A ₂	1.30	21.55	0.24	0.42	0.11	0.01	0.10	0.02	0.05	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.43	0.65	24
DZ-2Z	B ₁	1.51	11.02	0.35	1.13	0.17	0.02	0.16	0.02	0.11	0.02	0.07	0.01	0.03	0.01	0.71	0.42	15
DZ-3Z	B ₁	11.30	5.47	1.95	6.84	0.52	0.04	0.40	0.02	0.11	0.01	0.07	0.00	0.02	0.00	0.48	0.34	27
DZ-4Z	B ₁	3.35	18.77	0.85	3.21	0.46	0.05	0.40	0.05	0.21	0.04	0.14	0.02	0.08	0.01	1.14	0.28	29
DZ-5Z	A ₂	1.16	30.11	0.16	0.59	0.06	0.00	0.09	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.26	0.28	33
DZ-1X	A ₂	2.58	12.75	0.33	1.06	0.12	0.00	0.12	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.52	0.35	18
DZ-2X	B ₁	13.89	7.27	3.46	12.75	1.51	0.11	1.02	0.07	0.40	0.07	0.26	0.02	0.11	0.02	1.98	0.19	43
DZ-3X	B ₂	64.97	0.78	7.65	23.77	3.62	0.40	4.86	0.39	1.92	0.32	0.83	0.06	0.34	0.05	12.94	0.42	123
DZ-4X	B ₂	25.65	0.62	2.37	7.16	0.98	0.10	1.44	0.11	0.55	0.10	0.23	0.02	0.10	0.02	4.25	0.26	44
DZ-5X	B ₂	122.44	2.41	16.93	56.29	8.76	0.99	10.50	0.85	4.06	0.65	1.82	0.13	0.72	0.09	25.84	0.24	253
DZ-6X	A ₂	4.12	9.28	0.66	2.06	0.26	0.03	0.29	0.03	0.10	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.92	0.46	18
CS1-a	监控样	204.30	2.81	28.79	91.88	20.11	5.26	34.85	5.10	30.66	6.54	18.51	2.10	11.37	2.09	368.80	0.01	464
CS1-b	监控样	202.60	2.83	28.11	90.46	19.56	5.04	34.18	4.99	29.76	6.38	17.46	1.99	10.67	1.96	360.80	0.01	456
CS2-a	监控样	30.80	15.27	7.43	25.22	4.76	0.73	2.63	0.30	1.64	0.32	0.97	0.12	0.77	0.11	7.87	0.06	91
CS2-b	监控样	33.07	16.30	8.00	27.66	5.14	0.79	2.76	0.32	1.81	0.35	1.07	0.13	0.84	0.12	8.55	0.07	98
FY1-a	重复样	96.25	16.72	22.07	80.37	17.62	3.30	25.11	4.39	26.88	5.12	13.50	1.73	9.48	1.42	211.20	0.01	324
FY1-b	重复样	97.74	17.02	22.33	83.02	17.82	3.31	25.62	4.44	27.21	5.21	13.58	1.74	8.91	1.42	214.60	0.01	329
FY2-a	重复样	393.10	43.27	86.38	302.20	62.41	9.57	60.41	8.73	53.24	10.83	31.21	4.01	25.04	3.65	514.80	0.04	1094
FY2-b	重复样	396.30	42.93	86.78	301.90	63.04	9.70	59.98	8.82	54.23	10.93	31.58	4.06	25.52	3.74	528.50	0.04	1099

量变化曲线类似"抛物线",即主要赋存在全风化层下部(B₂),其中轻稀土和重稀土元素同层富集,即均

富集在全风化层下部,但离子交换相轻稀土含量明显高于重稀土.在球粒陨石标准化的稀土分布型式

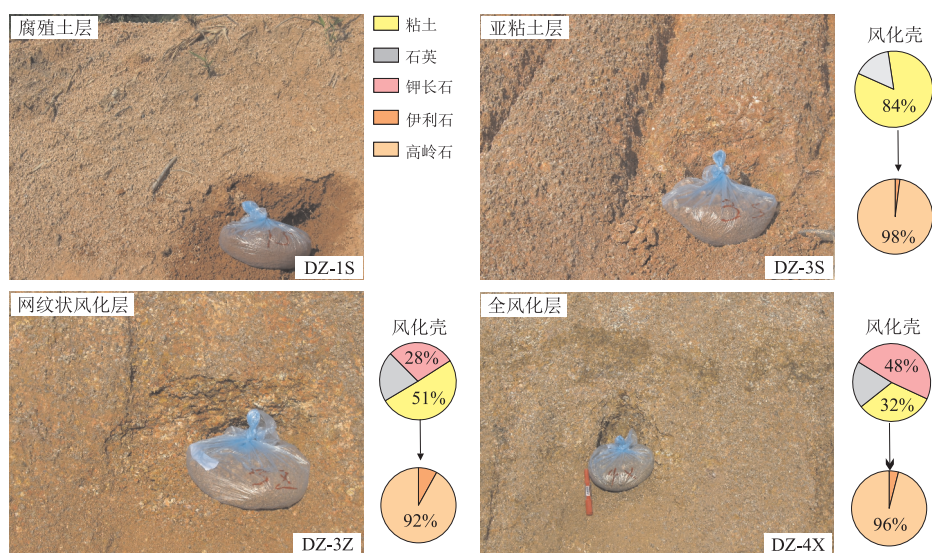


图 3 风化壳剖面中代表性样品的照片及矿物组合

Fig.3 Photo of the representative weathered granite samples and evolution of minerals within the studied samples

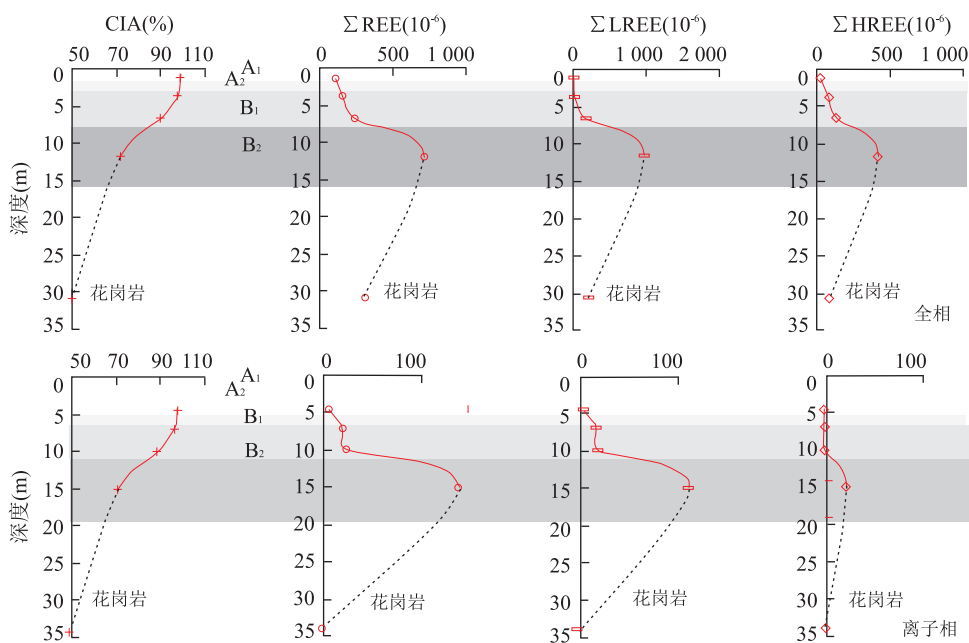


图 4 风化壳剖面中 CIA、REE、LREE 及 HREE 变化特征

Fig.4 Evolution of CIA, REE, LREE and HREE within the studied weathering profile

A₁.腐殖土层(DZ-1d); A₂.亚粘土层(DZ-2S, 3S, 4 样品稀土数据均值); B₁.网纹状风化层(DZ-2Z, 3Z, 4Z 样品稀土数据均值); B₂.全风化层(DZ-3X, 4X, 5X 样品稀土数据均值)

图上(图 5),母岩的稀土配分曲线呈“右倾式”,Eu 负异常,腐殖土层(A₁)、亚粘土层(A₂)和网纹状风化层(B₁)的样品全相稀土分布型式与母岩存在显著差异,其中 Ce、Nd 及 HREE 显著富集,稀土含量均低于母岩.而离子交换相稀土配分曲线呈较典型的“右倾式”,HREE 含量偏低, Y 相对富集, Eu 显示不同程度的负异常, Ce 显示正异常.全风化层(B₂)的样品全相稀土分布型式基本保持了母岩的特征,

但是离子交换相稀土配分曲线和母岩存在差异,如 Ce 和 HREE 显示负异常.

4 讨论

4.1 风化过程中离子交换相稀土元素的分布、迁移及富集规律

大量的研究表明,花岗岩中稀土氟碳酸盐,如氟

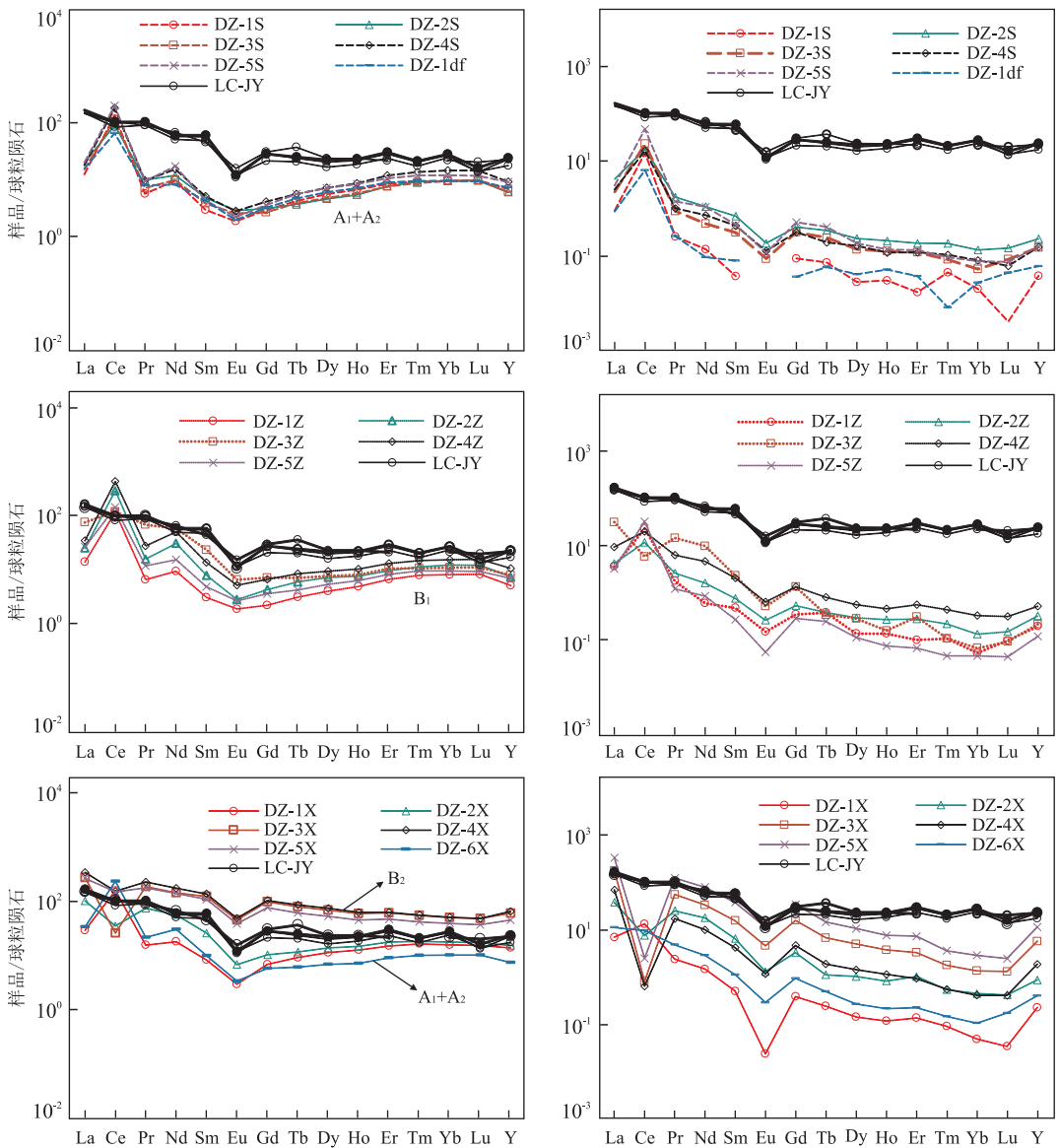


图 5 风化壳样品的球粒陨石标准化稀土配分曲线

Fig.5 Chondrite-normalized REE patterns of the weathered granite samples

左侧为全相稀土,右侧为离子交换相稀土;球粒陨石数据引自 Taylor and McLennan(1985)

碳铈矿、氟碳铈铀矿和新奇钙铈矿等,及硅酸盐矿物,如榍石、褐帘石等,易于风化,是风化壳中离子交换相稀土的重要来源(杨岳清等, 1981; 吴澄宇, 1988; Bao and Zhao, 2008; Ishihara *et al.*, 2008; Sanematsu *et al.*, 2013, 2015; Bern *et al.*, 2017)。据前人资料,本文研究的风化壳的花岗岩,其稀土平均含量为 299×10^{-6} , 褐帘石、独居石、榍石、锆石、磷灰石等为主要稀土载体矿物。在温暖潮湿的气候条件下花岗岩不断遭受风化,其中褐帘石、榍石等易风化的稀土矿物为离子交换相稀土元素的富集提供了重要的物质来源。黑云母等造岩矿物的分解也可以提供少量离子交换相稀土元素。更重要的是,花岗

岩中可能存在一定含量的易风化的稀土氟碳酸盐类矿物。从母岩至半风化层再至全风化层,风化程度快速增加、稀土含量也快速升高。在这一风化过程中,一方面随着风化程度的增高易风化的稀土矿物逐渐解体,离子交换相稀土不断被释放;另一方面风化程度增高粘土矿物含量也不断增加,为离子交换相稀土的富集提供了载体。从全风化层—网纹状风化层—亚粘土层—腐殖土层,风化程度快速增高,粘土矿物含量大幅增加,但是稀土含量却快速降低,甚至低于母岩中的稀土含量,说明过强的风化程度促使离子交换相稀土元素贫化。受地表酸性水长期淋滤,离子交换相稀土元素不断向下迁移,也促使全风化

层(pH 值介于弱酸性—中性)中离子交换相稀土元素逐渐沉淀并富集.可见,表生作用中离子交换相稀土元素的地球化学行为受风化壳介质(粘土矿物和 pH 值)以及风化程度的约束.而在华南相似的风化壳介质中,影响离子交换相稀土元素富集的主要因素为母岩中易风化的稀土矿物含量和风化程度,风化过程中离子交换相稀土元素的含量是一动态变化的数值.剖面中离子交换相轻、重稀土元素同时富集在全风化层,这与广西花山风化壳剖面相似(赵芝等,2015).大量的研究表明风化作用早期 LREE 优先被粘土吸附, HREE 随地表水向下渗流, 风化壳上部富集 LREE, 下部富 HREE(陈德潜和吴静淑, 1990; Condie *et al.*, 1995; 付伟等, 2014).但是随风化作用的持续进行, LREE 的迁移能力克服了吸附能力而缓慢向下迁移, 逐渐在全风化层下部富集, 造成了轻、重离子交换相稀土元素的分馏程度也随风化强度的增加而变化, 即离子交换相 LREE/HREE 比值也是一动态变化的数值.

4.2 风化壳中稀土元素配分变化规律

通常风化壳中全相稀土配分类型继承了母岩的特征, 即重稀土型成矿母岩风化形成重稀土矿, 轻稀土型成矿母岩风化形成轻稀土矿(杨岳清等, 1981; 宋云华和沈丽璞, 1986; Bao and Zhao, 2008).但高 Y 的轻稀土型母岩风化也能形成普通的重稀土型风化壳, 如江西定南部分稀土矿.与全相稀土配分相比, 离子交换相稀土配分有 4 大特征, 即铈亏损效应、铈富集效应、轻重稀土分馏效应和钷断效应(池汝安等, 2012).本文研究的风化壳剖面, 自上而下全相稀土的配分曲线具有规律性变化: 全风化层中全相稀土配分类型继承了母岩特征, 而网纹状风化层、亚粘土层及腐殖土层中全相稀土配分曲线显示显著富集 Ce、Nd 和 HREE.所有样品离子交换相稀土配分曲线相似, 均显示 HREE 的亏损, Ce 在全风化层中显示负异常.相对其他重稀土元素, 离子交换相 Y 相对富集, 说明 Y 极易发生交换, 这可能是离子交换相稀土配分的又一特征.通常认为风化壳中 Ce 的富集是因表生条件下 Ce^{3+} 转换成了难溶的 Ce^{4+} 而堆积在了风化壳上部, 致使风化壳下部 Ce 亏损(Braun *et al.*, 1990; Marsh, 1991; Sanematsu *et al.*, 2013).腐殖土层、亚粘土层和网纹状风化层中离子交换相 Ce 相对富集, 这在其他地区风化壳中是少见的, 需要进一步研究.成矿花岗岩中除了含易风化的稀土矿物外, 也含一定量难风化的独居石、锆石等稀土矿物, 也不排除存在富 HREE 的磷钇矿的可

能, 独居石的残留可能是引起全相 Nd 富集的原因.除此之外, 磷灰石风化后可以形成表生矿物, 如水磷钇矿(富集 HREE), 其在 25 °C、较大 pH 值范围内不易风化, 它的形成同样可以造成 HREE 的富集(Oelkers and Poitrasson, 2002; Sanematsu *et al.*, 2013, 2015).

4.3 对 iREE 矿床成因的指示意义

丁嘉榆和邓国庆(2013)指出, 离子吸附型稀土矿床中“全相”稀土与“可交换性吸附态”稀土(本文中的“离子交换相”), 是两个完全不同的概念.本文的研究结果表明, 风化壳中离子交换相稀土的含量和配分与全相稀土存在较大差异.离子吸附型稀土矿床是一个复杂开放的系统, 经历过多次、多阶段地质作用的叠加(吴澄宇, 1988), 成矿过程中影响离子交换相稀土元素迁移、分馏和富集的因素众多.首先, 温暖潮湿的气候条件下, 地形、地貌影响母岩的风化程度和风化壳的保存, 低缓的丘陵有利于风化壳的发育和保存(白鸽等, 1989).其次, 母岩中易风化的稀土矿物含量越高, 风化壳中离子交换相稀土的含量也越高, 易风化的稀土矿物的种类很大程度上决定了风化中离子交换相稀土的配分类型.再次, 残留的难风化的稀土矿物如稀土磷酸盐难以回收利用, 它们的存在不仅影响离子相稀土元素的含量和配分, 其含量越高越不利于成矿.表生矿物如方钨石、水磷钷矿、水磷钇矿很难溶解, 一定程度上也会影响离子相稀土元素的配分.

5 结论

广西某花岗岩风化壳剖面自上而下可划分为腐殖土层(A₁)、亚粘土层(A₂)、网纹状风化层(B₁)和全风化层(B₂).花岗岩体风化过程中褐帘石、榍石等易风化的稀土矿物为离子交换相稀土元素提供了主要物源.淋滤作用促使离子交换相稀土在垂向上不断迁移, 至全风化层中被细粒的高岭石吸附、富集.长期的风化作用中, 风化壳不断被剥蚀再风化, 至稀土元素逐渐富集.母岩中锆石、磷钇矿等难风化的稀土矿物的残留及次生稀土矿物的形成可能使 A₁-B₁ 中的全相重稀土元素一定程度上被富集.易风化的稀土矿物的含量和风化程度是影响风化壳中离子交换相稀土元素富集的重要因素.轻、重稀土元素的分馏程度随风化强度的增加而变化, 风化过程中离子交换相稀土元素的配分特征受易风化的稀土矿物、次生矿物及风化程度的影响.

致谢:感谢中国地质科学院矿产资源研究所杨岳清研究员多次修改本文,感谢两位匿名审稿专家提供的宝贵意见、提高了本文的质量。感谢中国地质科学院矿产资源研究所袁忠信研究员对第一作者在离子吸附型稀土矿床成矿理论研究方面近 6 年的悉心指导,不幸的是袁先生于 2017 年 6 月 7 日 7:31 与世长辞,他为我国稀土、稀有金属矿床研究作出了卓越贡献!谨以此文怀念袁先生!

References

- Bai, G., Wu, C. Y., Ding, X. S., et al., 1989. The Forming Condition and Distribution of Ion-Adsorption Type Rare Earth Element Deposit in Nanling Range. Institute of Ore Deposit Geology, Beijing, 1—95 (in Chinese).
- Banfield, J. F., Eggleton, R. A., 1989. Apatite Replacement and Rare Earth Mobilization, Fractionation, and Fixation during Weathering. *Clays and Clay Minerals*, 37(2): 113—127.
- Bao, Z. W., Zhao, Z. H., 2008. Geochemistry of Mineralization with Exchangeable REE in the Weathering Crusts of Granitic Rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, 33: 519—535.
- Bern, C. R., Yesavage, T., Foley, N. K., 2017. Ion-Adsorption REEs in Regolith of the Liberty Hill Pluton, South Carolina, USA: An Effect of Hydrothermal Alteration. *Journal of Geochemical Exploration*, 172: 29—40.
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., et al., 1990. Cerium Anomalies in Lateritic Profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 781—795.
- Chen, D. Q., Wu, J. S., 1990. The Mineralization Mechanism of Ion-Adsorption REE Deposit. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 8(2): 175—179 (in Chinese).
- Chi, R. A., Tian, J., Luo, X. P., et al., 2012. The Basic Research on the Weathered Crust Elution-Deposited Rare Earth Ores. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 3(4): 1—13 (in Chinese with English abstract).
- Condie, K. C., Dengate, J., Cullers, R. L., 1995. Behavior of Rare Earth Elements in a Paleoweathering Profile on Granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(2): 279—294.
- Ding, J. Y., Deng, G. Q., 2013. Main Problems in the Current Ionic Adsorption Rare Earth Exploration Specifications and Their Amendment Proposals. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 4(4): 96—102 (in Chinese with English abstract).
- Duddy, I. R., 1980. Redistribution and Fractionation of Rare-Earth and Other Elements in a Weathering Profile. *Chemical Geology*, 30(4): 363—381.
- Fu, W., Huang, X. R., Yang, M. L., et al., 2014. REE Geochemistry in the Laterite Crusts Derived from Ultramafic Rocks: Comparative Study of Two Laterite Profiles under Different Climate Condition. *Earth Science*, 39(6): 716—732 (in Chinese with English abstract).
- Ishihara, S., Hua, R. H., Hoshino, M., et al., 2008. REE Abundance and REE Minerals in Granitic Rocks in the Nanling Range, Jiangxi Province, Southern China, and Generation of the REE-Rich Weathered Crust Deposits. *Resource Geology*, 58(4): 355—372.
- Li, X. C., Li, S. Q., 1982. Determination of Leaching Rare Earth Element, Light Rare Earth Element and High Rare Earth Element in Ion-Adsorption REE Deposit by Photometry. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition)*, (1): 1—6 (in Chinese).
- Li, Z. L., Wu, C. L., Zhang, X. L., et al., 2015. Uncertainty Assessment for IDW Ore Grade Estimates. *Earth Science*, 40(11): 1796—1801 (in Chinese with English abstract).
- Marsh, J. S., 1991. REE Fractionation and Ce Anomalies in Weathered Karoo Dolerite. *Chemical Geology*, 90(3—4): 189—194.
- Nesbitt, H. W., 1979. Mobility and Fractionation of Rare Earth Elements during Weathering of a Granodiorite. *Nature*, 279(5719): 206—210.
- Oelkers, E. H., Poitrasson, F., 2002. An Experimental Study of the Dissolution Stoichiometry and Rates of a Natural Monazite as a Function of Temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. *Chemical Geology*, 191(1—3): 73—87.
- Price, R. C., Gray, C. M., Wilson, R. E., et al., 1991. The Effects of Weathering on Rare-Earth Element, Y and Ba Abundance in Tertiary Basalts from Southeastern Australia. *Chemical Geology*, 93(3—4): 245—265.
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., 2015. Influence of Phosphate on Mobility and Adsorption of REEs during Weathering of Granites in Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences*, 111(1): 14—30.
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., et al., 2013. Geochemical and Mineralogical Characteristics of Ion-Adsorption Type REE Mineralization in Phuket, Thailand. *Mineralium Deposita*, 48(4): 437—451.
- Shi, Y. H., Qiu, L., Tang, B. Y., et al., 2014. Determination of Total Ionic-Phase Rare Earth and Component in Ion-Adsorption Rare Earth Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Metallurgical Analysis*, 34(9): 14—19 (in Chinese with English abstract).
- Song, Y. H., Shen, L. P., 1986. REE Geochemistry of the

- Weathered Crust of Acid Volcanic Rocks—An Experimental Study. *Geochimica*, (3): 225—234 (in Chinese with English abstract).
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, London, 57—72.
- Tian, J., Tang, X.K., Yin, J.Q., et al., 2013. Process Optimization on Leaching of a Lean Weathered Crust Elution-Deposited Rare Earth Ores. *International Journal of Mineral Processing*, 119: 83—88.
- Topp, S.E., Salbu, B., Roaldset, E., et al., 1984. Vertical Distribution of Trace Elements in Laterite Soil (Suriname). *Chemical Geology*, 47(1—2): 159—174.
- Wang, D. H., Zhao, Z., Yu, Y., et al., 2013. Progress, Problems and Research Orientation of Ion-Adsorption Type Rare Earth Resources. *Rock and Mineral Analysis*, 32(5): 796—802 (in Chinese with English abstract).
- Wang, D. H., Zhao, Z., Yu, Y., et al., 2017. A Review of the Achievements in the Survey and Study of Ion-Absorption Type REE Deposit in China. *Acta Geoscientica Sinica*, 38(3): 317—325 (in Chinese with English abstract).
- Wu, C. Y., 1988. The Study of Ion-Adsorbed Type of Rare Earth Deposits in Weathering Crust from South Jiangxi and North Guangdong Provinces (Dissertation). Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 1—132 (in Chinese with English abstract).
- Wu, C. Y., Huang, D. H., Guo, Z. X., 1990. REE Geochemistry in the Weathered Crust of Granites, Longnan Area, Jiangxi Province. *Acta Geologica Sinica*, 3(2): 193—210.
- Wu, C. Y., Lu, H. L., Xu, L. M., et al., 1993. A Preliminary Study on Modes of Occurrence of Rare Earth Elements in the Tropical-Subtropical Weathering Crust of Nanling Range. *Mineral Deposits*, 12(4): 297—307 (in Chinese with English abstract).
- Xiang, L., Cai, C. F., He, X. Y., et al., 2015. The Ocean Redox State Evolution and Its Controlling Factors during the Cambrian Terreneuvian Epoch: Evidence from the Lijiatuo Section, South China. *Earth Science*, 40(7): 1197—1214 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Y. Q., Hu, Z. S., Luo, Z. M., 1981. Geological Characteristic of Mineralization of Rare Earth Deposit of the Ion-Absorption Type and Their Prospecting Direction. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 2(1): 102—118 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Z., Wang, D. H., Liu, X. X., et al., 2015. Geochemical Features of Rare Earth Elements in Different Weathering Stage of the Guangxi Huashan Granite and Its Influence Factors. *Chinese Rare Earths*, 36(3): 14—20 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中中文参考文献
- 白鸽, 吴澄宇, 丁孝石, 等, 1989. 南岭地区离子型稀土矿床形成条件和分布规律. 北京: 地质矿产部矿床地质研究所, 1—95.
- 陈德潜, 吴静淑, 1990. 离子吸附型稀土矿床的成矿机制. 中国稀土学报, 8(2): 175—179.
- 池汝安, 田君, 罗仙平, 等, 2012. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究. 有色金属科学与工程, 3(4): 1—13.
- 丁嘉楠, 邓国庆, 2013. 现行离子吸附型稀土勘查规范存在的主要问题与修订建议. 有色金属科学与工程, 4(4): 96—102.
- 付伟, 黄小荣, 杨梦力, 等, 2014. 超基性岩红土风化壳中 REE 地球化学: 不同气候风化壳剖面的对比. 地球科学, 39(6): 716—732.
- 李先春, 李思群, 1982. 矿石中离子吸附型稀土总量和轻重稀土分量的光度测定法. 江西师范学院(自然科学版), (1): 1—6.
- 李章林, 吴冲龙, 张夏林, 等, 2015. IDW 矿石品位估值结果的不确定性评价. 地球科学, 40(11): 1796—1801.
- 施意华, 邱丽, 唐碧玉, 等, 2014. 电感耦合等离子体质谱法测定离子型稀土矿中离子相稀土总量及分量. 冶金分析, 34(9): 14—19.
- 宋云华, 沈丽璞, 1986. 酸性火山岩类风化壳中稀土元素的地球化学实验研究. 地球化学, (3): 225—234.
- 王登红, 赵芝, 于扬, 等, 2013. 离子吸附型稀土资源研究进展、存在问题及今后研究方向. 岩矿测试, 32(5): 796—802.
- 王登红, 赵芝, 于扬, 等, 2017. 我国离子吸附型稀土矿产科学研究和调查评价新进展. 地球学报, 38(3): 317—325.
- 吴澄宇, 1988. 赣南粤北地区风化壳离子吸附型稀土矿床研究(博士学位论文). 北京: 中国地质科学院, 1—132.
- 吴澄宇, 卢海龙, 徐磊明, 等, 1993. 南岭热带—亚热带风化壳中稀土元素赋存形式的初步研究. 矿床地质, 12(4): 297—307.
- 向雷, 蔡春芳, 贺训, 等, 2015. 华南李家沱剖面寒武纪纽芬兰世海水氧化还原性质演化及其驱动因素. 地球科学, 40(7): 1197—1214.
- 杨岳清, 胡淙声, 罗展明, 1981. 离子吸附型稀土矿床成矿地质特征及找矿方向. 中国地质科学院院报, 矿床地质研究所分刊, 2(1): 102—118.
- 赵芝, 王登红, 刘新星, 等, 2015. 广西花山岩体不同风化阶段稀土元素特征及影响因素. 稀土, 36(3): 14—20.