

富稀土副矿物的风化特征及其对稀土成矿过程的影响 ——以广东仁居离子吸附型稀土矿床为例

黄 健^{1,2,3}, 谭 伟^{1,2}, 梁晓亮^{1,2}, 何宏平^{1,2,3*},
马灵涯^{1,2}, 包志伟^{1,2}, 朱建喜^{1,2}, 周 青^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 广东仁居石英闪长岩为燕山期钙碱性长英质岩浆岩, 稀土总量为 332~338 $\mu\text{g/g}$ 。石英闪长岩中副矿物榍石的平均稀土总量约为 10309 $\mu\text{g/g}$, 以其 3.29% 含量提供全岩 52.7% 的稀土, 因此榍石在风化过程中的行为是离子吸附型稀土矿床中稀土富集成矿的关键。岩相学研究表明, 仁居石英闪长岩风化过程中矿物风化顺序为: 氟碳钙铈矿 \rightarrow (榍石 \rightarrow 磷灰石)/(黑云母/角闪石 \rightarrow 斜长石) \rightarrow 钾长石 \rightarrow 磁铁矿 \rightarrow 石英 \rightarrow 锆石。由于榍石和磷灰石的抗风化能力与黑云母和斜长石相近, 它们在半风化-全风化层发生溶解, 所释放出的稀土元素易于被黏土矿物吸附, 因此榍石和磷灰石分解是风化壳中离子吸附态稀土元素的主要来源。稀土元素主要富集于风化壳的全风化层上部 5~15 m, 稀土总量为 504~813 $\mu\text{g/g}$ 。由于原岩中稀土主要赋存于榍石之中, 因此风化壳的稀土配分很大程度上继承了榍石的轻稀土富集特征。研究表明, 热带-亚热带地区风化壳基岩中原生矿物的风化顺序和主要富稀土副矿物的抗风化能力是制约离子吸附型稀土矿床中稀土富集成矿的关键因素。

关键词: 仁居稀土矿床; 矿物风化顺序; 榍石; 稀土配分; 稀土富集

中图分类号: P595; P611 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)06-0684-12
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2022.06.007

Weathering characters of REE-bearing accessory minerals and their effects on REE mineralization in Renju regolith-hosted REE deposits in Guangdong Province

HUANG Jian^{1,2,3}, TAN Wei^{1,2}, LIANG Xiaoliang^{1,2}, HE Hongping^{1,2,3*}, MA Lingya^{1,2},
BAO Zhiwei^{1,2}, ZHU Jianxi^{1,2}, ZHOU Qing^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny / Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Renju quartz diorites in Guangdong Province are Yanshanian calc-alkaline felsic magmatic rock with REE contents of 332 to 338 $\mu\text{g/g}$. Titanite accounts for 3.29% of the bedrock mineral content, and has an average REE content of 10309 $\mu\text{g/g}$, contributing to 52.7% of REE content. Thus, the weathering characters of titanite play a vital role in REE mineralization in the regolith-hosted REE deposits. Based on lithofacies observation, the mineral weathering sequence during the weathering of Renju quartz diorites is as follows: parasite \rightarrow

收稿日期: 2021-01-12; 改回日期: 2021-02-03

项目资助: 广东省基础与应用基础研究重大项目(2019B030302013)、中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201901)、广州市科技计划重点项目(201804020037)、国家自然科学基金项目(41773113、41702041、42022012、41921003)、国家自然科学基金青年科学基金项目(41703062)和广东省科学技术厅“珠江人才计划”项目(2017GC010578)联合资助。

第一作者简介: 黄健(1993-), 男, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: 469790115@qq.com

通信作者: 何宏平(1967-), 男, 研究员, 主要从事黏土矿物学、矿物晶体化学、矿物表面物理化学、环境矿物学、表生成矿等研究。
E-mail: hehp@gig.ac.cn

(titanite→apatite)/(biotite/amphibole→plagioclase)→K-feldspar→magnetite→quartz→zircon. As the weathering resistance of titanite and apatite is comparable to that of biotite and plagioclase, titanite and apatite are dissolved in the semi-weathered to completely weathered horizon, where the leaching REEs are adsorbed on clay minerals. This makes titanite and apatite the main source of ion-exchangeable REEs in the weathering crust. REEs are mainly enriched in the upper part of the completely weathered horizon at a depth of 5 to 15 m, with a content of 504 to 813 $\mu\text{g/g}$. Because REEs in the bedrock are mainly enriched in titanite, the LREE enrichment characteristic in the weathering crust is mostly inherited from the fractionation pattern of titanite. In light of the above findings, in tropical and subtropical regimes, the weathering sequence of primary minerals and the weathering resistance of main REE-bearing accessory minerals are key factors constraining the REE mineralization in regolith-hosted REE deposits.

Key words: Renju REE deposit; mineral weathering sequence; titanite; REE pattern; REE enrichment

0 引 言

稀土(镧系元素+钇)作为现代工业的“味精”,是 21 世纪重要的战略资源。近年来,随着稀土在新材料、新能源、航空航天等领域的广泛应用,全球掀起了一场“稀土热”。作为全球重稀土的主要来源,华南离子吸附型稀土矿床以全国 0.97%的稀土储量,提供了全国 35%的稀土产品以及全球 90%的重稀土产品(Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017; Riesgo García et al., 2017)。离子吸附型稀土矿床主要指富含稀土的花岗岩类或火山岩类在温暖湿润的气候及低山丘陵低地貌条件下,经过强烈的风化淋滤作用形成的以可交换态形式存在的稀土资源(汪明等, 2013)。

在华南地区,离子吸附型稀土矿床的成矿母岩主要为花岗岩,但火山岩及浅变质岩类的风化壳中也可以成矿(Bao and Zhao, 2008; 王登红等, 2013; 王臻等, 2019)。前人通常认为不同类型母岩中的稀土元素主要赋存于富稀土副矿物中,且富稀土副矿物种类较多(Bao and Zhao, 2008; Sanematsu and Watanabe, 2016; Li et al., 2017)。常见的富稀土副矿物有磷酸盐类(如独居石和磷灰石),硅酸盐类(如褐帘石和榍石),氟化物、氟碳酸盐类(如萤石和氟碳钙铈矿),以及氧化物、铈钽酸盐类(如方铈矿和褐钇铈矿)(杨学明和张培善, 1992)。作为稀土元素的来源,富稀土副矿物和造岩矿物的风化顺序及稀土配分模式是决定该类矿床稀土类型及经济价值的主要因素。然而,目前很少有针对不同类型富稀土副矿物对离子吸附型矿床成矿贡献的专门研究。本文以广东仁居离子吸附型稀土矿床典型风化剖面为对象,分析该矿床中的富稀土副矿物和造岩矿物的风化顺

序及其稀土配分模式,着重阐述主要富稀土副矿物榍石的风化过程及其对风化壳稀土配分模式的影响,为深入理解该类稀土矿床的成矿机制提供理论依据。

1 区域地质背景

粤北地区,在太平洋板块从 NW 向大陆板块俯冲的构造背景下,地幔上涌、地壳减薄并伴随剪切断裂体系的裂陷作用,地质演化经历了地槽→准地台→大陆边缘活动带 3 个发展阶段,其构造单元属于梅县-惠阳拗陷带。梅县-惠阳拗陷带中分布震旦纪-三叠纪地层,三叠纪-白垩纪地层沿构造断陷带分布于全区。地壳发展过程经历了加里东、印支、燕山和喜马拉雅等构造运动。区内断裂构造和褶皱较为发育,主要有莲花山深断裂带和河源深断裂带。岩浆活动强烈,燕山期的侵入岩和火山岩广泛分布。粤北地区矿产资源丰富,铈、钽等稀有金属矿、离子吸附型稀土矿、煤矿和锰矿等矿产广泛分布(广东省地质矿产局, 1988; 郭锐, 2008)。

仁居稀土矿床位于广东省平远县仁居镇北西 5.5 km(图 1)。矿区东西长 6.5 km,南北宽 4.5 km,呈“V”字型;该矿床尚未开采的矿石资源共 118.85×10^5 t,平均品位 0.172%,保有稀土氧化物储量为 20467 t(王志刚和徐敬华, 2016)。在该地区断层发育,出露的岩浆岩以燕山期黑云母花岗岩、花岗斑岩和石英闪长岩为主,成矿岩体均呈小岩株的形式产出(陈炳辉和俞受璠, 1994),矿区普遍被第四纪沉积物覆盖(图 1)。研究剖面位于一个高约 30 m 的低山山腰处($24^{\circ}59'5''\text{N}$, $115^{\circ}50'23.6''\text{E}$),山体坡度小于 25° ,覆盖较多的亚热带阔叶常绿植物。矿区年平均气温 19.5°C ,夏季最高温在 30°C 左右;年降雨量约为 1700 mm,气候属亚热带季风气候。

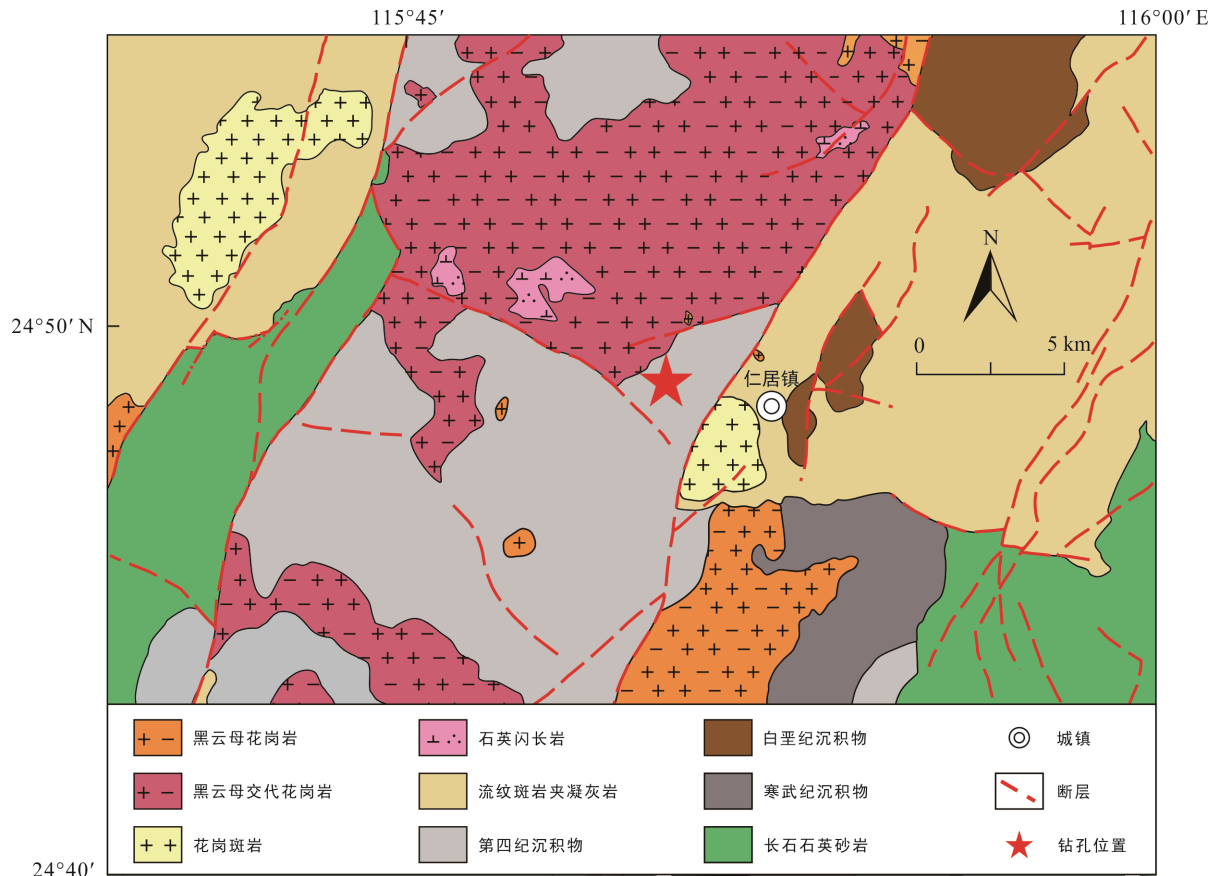


图 1 仁居稀土矿区地质简图及剖面位置

Fig.1 Simplified geologic map of the Renju REE deposit showing the location of the profile

本研究样品通过由不锈钢外管、金刚石钻头和 PVC 内管组成的双管钻井系统进行采集, 获取的风化剖面按颜色和结构分为表土层、全风化层和半风化层 3 层(图 2)。表土层厚约 5 m, 呈棕红色夹杂黄色, 主要由黏土矿物和石英组成, 没有似花岗岩的外貌(图 2a)。全风化层厚约 40 m, 包括上部 and 下部: 上部呈棕红色夹杂灰白色, 主要由黏土矿物、石英和长石组成, 但结构疏松, 手捏易碎, 有砂质感(图 2b); 下部呈棕红色偏灰绿色, 主要由黏土矿物、石英和长石组成, 黏性较好(图 2c)。半风化层厚约 15 m, 呈黄绿色, 表现为结构疏松程度降低, 手捏不易碎, 可见花岗结构, 它的下部由风化裂隙广布的脆性岩块组成(图 2d)。半风化层之下的基岩呈灰绿色, 造岩矿物包括斜长石(62.3%)、钾长石(4.12%)、石英(6.51%)、黑云母(9.13%)和角闪石(14.2%)。副矿物包括榍石(3.29%)、磷灰石、氟碳钙铈矿、磁铁矿和锆石等(图 2e)。

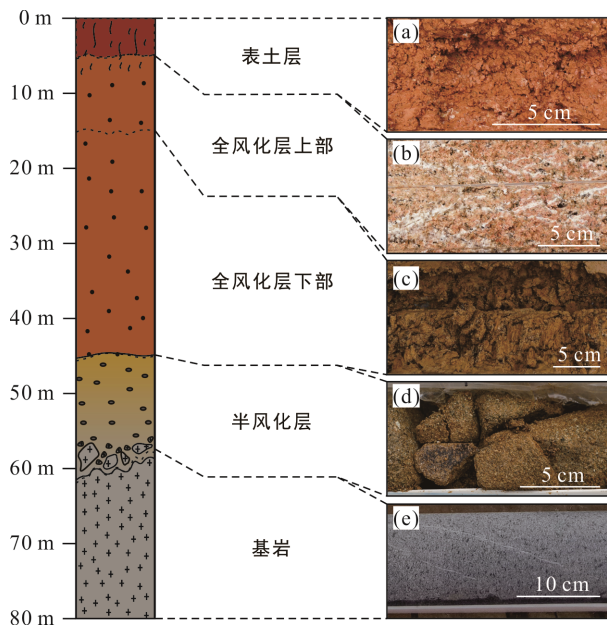
2 分析方法

本研究样品包括石英闪长岩及其风化壳样品共 12 件。所有分析测试均在中国科学院广州地球化学

研究所完成。样品的主、微量元素分析测试在同位素地球化学国家重点实验室完成。主量元素分析所用样品均在 900 °C 下灼烧 90 min, 以除去样品中的有机质。然后称取 0.5 g 烧失后的样品, 混合 4.00 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 于 1200 °C 下熔融成玻璃盘状。主量元素测试方法为 X 荧光光谱分析(XRF), 分析精度超过 1%。微量元素分析所用样品均在 105 °C 下干燥 3 h, 然后在 550 °C 下烧失 3 h, 以去除有机质。然后称取 0.04 g 样品用 $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ 的混合溶液反复溶解, 取溶解液通过电感耦合等离子质谱分析(ICP-MS)测试, 实验仪器为 Thermo Icap Qc 电感耦合等离子质谱仪, 分析误差小于 3%。

基岩中矿物的含量统计使用 TESCAN Intergrated Mineral Analyzer (TIMA)完成。实验中加速电压为 25 kV, 电流为 9 nA, 工作距离为 15 mm, 电流和矿物背散射(BSE)信号强度使用铂法拉第杯自动程序校准, 能谱(EDS)信号使用 Mn 标样校准。测试中使用解离模式, 同时获取 BSE 图和 EDS 数据, 每个点的 X 射线计数为 1000。像素大小为 3 μm , 能谱步长为 9 μm 。风化剖面中的矿物 BSE 图使用矿物学与成矿学重点

实验室 Phenom XL 扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL JXA-8230 型电子探针仪(EPMA)获得, 测试条件为



(a) 棕红色夹杂黄色的表土层, 有残余的石英颗粒; (b) 呈棕红色夹杂灰白色的全风化层上部含大量黏土矿物; (c) 全风化层下部呈现棕红色偏灰绿色; (d) 半风化层呈黄绿色, 由残留基岩结构的碎块组成; (e) 基岩石英闪长岩由长石、石英、黑云母和角闪石组成。

图 2 仁居矿床风化剖面示意图及各风化层照片

Fig.2 Schematic of the weathering profile of the Renju deposit and photographs of the corresponding weathering layers

加速电压 15 kV, 激发电流 20 nA。

富稀土副矿物的稀土元素分析在矿物学与成矿学重点实验室完成, 采用由 RESolution M-50 激光剥蚀系统和 Agilent 7500a 型 ICP-MS 联机组件的激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP-MS)分析, 测试采用单点烧蚀, 激光束宽度为 31 μm 。激光能量 80 mJ, 烧蚀频率 6 Hz, 分析误差小于 10%。

3 结 果

3.1 全岩的主、微量元素组成

仁居矿床基岩中 SiO_2 含量为 57.30%, Al_2O_3 含量为 16.00%, K_2O 含量为 3.37%, Na_2O 含量为 2.94%, CaO 含量为 6.38%, MgO 含量为 3.27%, TFe_2O_3 含量为 7.22%, 全碱 $\text{ALK}(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 为 6.31%(表 1)。岩石的里特曼指数 $\sigma=(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})^2/(\text{SiO}_2-43)$ 为 2.78, 属钙碱性系列。综上所述, 仁居石英闪长岩属于钙碱性岩浆岩。从基岩到表土层, 化学蚀变指数 ($\text{CIA}=\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})\times 100$; Nesbitt and Young, 1982) 从 55.8 逐渐增大至 95.6, 表明风化程度逐渐增加。 SiO_2 含量从 57.30% 增加至 74.40%, Al_2O_3 含量保持稳定, K_2O 、 Na_2O 、 MgO 和 CaO 的含量分别从 3.37%、2.94%、3.27%、6.38% 逐渐降低至 0.79%、0.04%、0.21%、0.03%。

表 1 仁居风化剖面全岩的主量元素含量(%)

Table 1 Major element contents (%) of the bulk samples in the Renju weathering profile

风化层	表土层			全风化层					半风化层			基岩	
	RJ-1	RJ-2	RJ-3	RJ-4	RJ-5	RJ-6	RJ-7	RJ-8	RJ-9	RJ-10	RJ-11	RJ-12	RJ-13
深度(m)	0.1	1.7	4.5	6.4	15.0	25.3	30.0	39.4	45.0	49.5	58.6	69.0	78.3
SiO_2	63.90	74.40	74.30	55.60	52.00	44.00	50.40	51.70	59.90	53.50	74.90	55.70	57.30
TiO_2	0.86	1.19	0.38	0.88	1.42	2.45	2.09	0.98	0.75	1.18	0.48	1.45	1.32
Al_2O_3	18.80	11.80	15.20	22.70	22.10	21.90	17.20	20.30	16.70	19.30	11.30	17.00	16.00
TFe_2O_3	7.40	6.27	3.25	8.95	12.3	15.4	11.4	9.46	6.90	8.64	3.93	7.88	7.22
MnO	0.06	0.04	0.10	0.13	0.38	0.37	b.d.l.	0.02	0.13	0.16	0.10	0.18	0.16
MgO	0.21	0.19	0.16	0.75	0.83	2.28	4.11	4.20	2.37	3.72	2.01	3.70	3.27
CaO	0.03	0.01	0.05	0.01	0.01	0.94	5.03	2.27	1.60	4.42	2.84	6.65	6.38
Na_2O	0.04	0.04	0.06	0.15	0.10	0.19	0.96	1.43	1.66	3.33	2.17	3.21	2.94
K_2O	0.79	0.45	0.46	3.70	2.59	1.67	2.11	3.80	5.85	3.67	1.72	3.13	3.37
P_2O_5	0.03	0.06	0.06	0.04	0.11	0.06	0.10	0.08	0.08	0.14	0.10	0.46	0.43
LOI	7.65	5.32	5.89	6.96	8.47	10.9	5.77	5.57	3.93	1.95	0.43	1.00	1.89
Total	99.8	99.8	99.9	99.9	100	100	99.2	99.8	99.9	100	99.9	100	100
CIA	95.6	95.9	96.4	85.5	89.1	88.7	67.9	73.0	64.8	62.8	62.6	56.6	55.8

注: TFe_2O_3 是以 Fe_2O_3 形式表示的样品 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 总量; b.d.l. 低于检出限; CIA. 化学蚀变指数, $\text{CIA}=\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})\times 100$ 。

仁居石英闪长岩稀土总量为 332~338 $\mu\text{g/g}$, 高于华南花岗岩的平均值(229 $\mu\text{g/g}$; 史长义等, 2005; 张恋等, 2015), 有较好的稀土成矿基础。仁居石英闪长岩 LREE 相对富集(La/Yb=24.0~26.6), 有轻微的 Ce 负异常($\delta\text{Ce}=0.84\sim 0.85$), 但 Eu 异常($\delta\text{Eu}=0.95\sim 0.96$) 不明显(表 2; 图 3)。在风化壳中, 稀土元素主要富集于全风化层上部, 稀土总量为 504~813 $\mu\text{g/g}$, 高于成矿下限品位 500 $\mu\text{g/g}$ (Bao and Zhao, 2008)。表土层和半风化层的稀土元素($\Sigma\text{REE}<300 \mu\text{g/g}$)均低于基岩稀土总量, 出现不同程度的流失。风化剖面中的 La/Yb 从基岩的 26.6 减小到表土层的 8.55, 呈现出逐渐减小的趋势(表 2)。

3.2 矿物风化特征及稀土配分

在仁居石英闪长岩中, 主要的富稀土副矿物是榍石、磷灰石、氟碳钙铈矿、磁铁矿、锆石等(图 4)。风化初始阶段, 在基岩中沿长石裂隙分布的热液稀土矿物氟碳钙铈矿优先风化(图 4a), 在半风化层中快速消失。在半风化层中部, 长石表面裂隙广布, 充

填于长石颗粒间的榍石也严重风化成残存碎块, 然而磷灰石仍保存完好(图 4b)。在全风化层下部, 磷灰石表面出现了大量的溶蚀坑, 榍石几乎风化消失; 斜长石表面也存在部分风化裂隙和溶蚀坑; 然而黑云母溶蚀更严重, 边部也基本溶蚀消失, 整体表现出亮暗相间的蚀变现象(图 4c), 并随后消失于全风化层中部。在全风化层上部, 斜长石几乎消失; 充填于石英孔洞中的钾长石沿风化裂隙崩解成许多小碎块(图 4d)。在表土层中, 磁铁矿沿风化裂隙崩解成大量的碎块(图 4e); 石英表面也出现了大量的溶蚀坑或已开始崩解; 锆石表面虽然也出现了少量的风化裂隙, 但是保存仍然相对完好(图 4f)。

榍石是仁居石英闪长岩中主要的富稀土副矿物, 其含量占全岩的 3.29%(表 3; 图 5a)。随风化程度的增加, 榍石逐渐风化溶解(图 6)。在基岩中粒径达 400~500 μm 的他形榍石充填于长石颗粒间, 并在榍石颗粒中可见长条状的磷灰石充填(图 6a)。风化初期, 在半风化层下部榍石表面逐渐出现风化裂隙

表 2 仁居风化剖面全岩的稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)

Table 2 Rare earth element concentrations ($\mu\text{g/g}$) of the bulk samples in the Renju weathering profile

风化层	表土层			全风化层					半风化层			基岩	
样号	RJ-1	RJ-2	RJ-3	RJ-4	RJ-5	RJ-6	RJ-7	RJ-8	RJ-9	RJ-10	RJ-11	RJ-12	RJ-13
深度(m)	0.10	1.70	4.50	6.40	15.0	25.3	30.0	39.4	45.0	49.5	58.6	69.0	78.3
Sc	16.9	10.5	7.63	28.9	24.8	5.73	30.7	23.7	19.6	25.6	9.54	17.1	14.2
La	23.5	31.0	134	162	94.7	13.7	34.2	58.8	51.9	35.5	29.1	63.8	64.5
Ce	130	167	289	269	118	11.9	71.9	106	103	79.0	56.3	128	133
Pr	4.73	6.44	28.0	38.5	23.3	1.84	8.66	13.2	11.7	10.5	6.86	15.9	16.3
Nd	16.4	24.0	97.0	149	82.9	7.62	36.6	51.5	44.4	45.2	25.1	58.0	59.9
Sm	2.93	4.38	14.8	25.3	17.9	2.46	7.46	8.86	8.50	10.3	5.59	10.5	10.3
Eu	0.52	0.46	1.14	4.57	4.05	0.27	2.52	1.86	1.69	2.90	1.04	2.61	2.57
Gd	3.35	4.61	11.9	20.9	17.3	3.36	8.09	7.80	8.03	10.5	5.12	8.27	8.31
Tb	0.46	0.57	1.42	3.16	2.87	0.89	1.22	1.08	1.25	1.79	0.81	1.08	1.05
Dy	3.12	3.07	7.39	17.8	17.8	6.91	7.58	5.54	7.46	10.7	4.91	5.86	5.65
Ho	0.72	0.59	1.35	3.37	3.52	1.62	1.63	1.02	1.51	2.24	1.03	1.14	1.10
Er	2.21	1.79	3.23	9.08	9.16	5.47	4.49	2.37	4.10	6.19	2.77	2.88	2.64
Tm	0.37	0.27	0.48	1.32	1.35	1.04	0.64	0.33	0.59	0.95	0.43	0.41	0.39
Yb	2.74	2.01	3.15	8.36	8.75	7.54	4.01	1.94	3.73	6.36	2.83	2.66	2.42
Lu	0.44	0.33	0.48	1.28	1.28	1.25	0.61	0.29	0.57	0.95	0.43	0.40	0.36
Y	20.0	15.1	31.6	99.3	101	60.7	50.1	28.1	40.4	66.1	29.2	30.7	29.1
ΣREE	211	261	625	813	504	127	248	288	297	300	171	333	338
La/Yb	8.55	15.4	42.5	19.3	10.8	1.82	8.53	30.3	13.9	5.59	10.3	24.0	26.6
δEu	0.57	0.35	0.29	0.68	0.79	0.32	1.11	0.76	0.70	0.95	0.67	0.96	0.95
δCe	2.57	2.46	0.98	0.71	0.52	0.50	0.87	0.79	0.87	0.85	0.83	0.84	0.85

注: $\delta\text{Ce}=\text{Ce}_N/(\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{1/2}$, $\delta\text{Eu}=\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2}$, N 表示 C1 球粒隕石标准化(McDonough and Sun, 1995)。

(图 6b)。风化程度进一步增加, 榧石表面的风化裂隙逐渐增多(图 6c)。在半风化层中部, 榧石表面风化裂

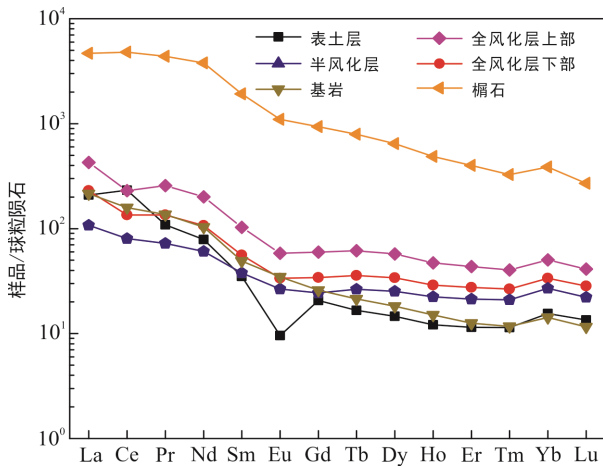


图 3 仁居风化剖面各风化层和榧石的平均稀土球粒陨石标准化图(球粒陨石数据来自 McDonough and Sun, 1995)
 Fig.3 Average chondrite-normalized REE patterns for different weathering horizons and titanite from the Renju weathering profile

隙满布, 并出现大量溶蚀坑; 周围的长石和黑云母也出现明显风化的痕迹——大量的风化裂隙和溶蚀坑(图 6d)。在半风化层上部, 风化裂隙逐渐增大, 榧石风化崩解(图 6e), 破碎成粒径为 10~30 μm 的小碎块, 分布于长石和黑云母风化形成的高岭石间(图 6f), 随后风化消失。半风化层下部风化榧石的元素分布特征显示, 稀土元素从榧石边部开始逐渐释放, 稀土含量从核部向边部逐渐减少(图 7)。

黑云母和斜长石等造岩矿物的稀土元素占基岩的 36.3%, 而榧石和磷灰石等副矿物赋存了全岩 63.7% 的稀土元素(表 3; 图 5b)。LA-ICP-MS 数据显示造岩矿物(斜长石、角闪石、钾长石和石英)中的稀土含量均低于基岩的稀土总量, 其中石英和钾长石的稀土总量最低, 分别为 3.65~4.22 μg/g(平均值 3.81 μg/g)和 24.4~64.1 μg/g(平均值 40.3 μg/g)(表 4; 图 8); 但黑云母的稀土总量较高, 可达 393~557 μg/g(平均值 528 μg/g)。富稀土副矿物的稀土元素总量均远高于基岩稀土总量, 特别是榧石和磷灰石的平均稀

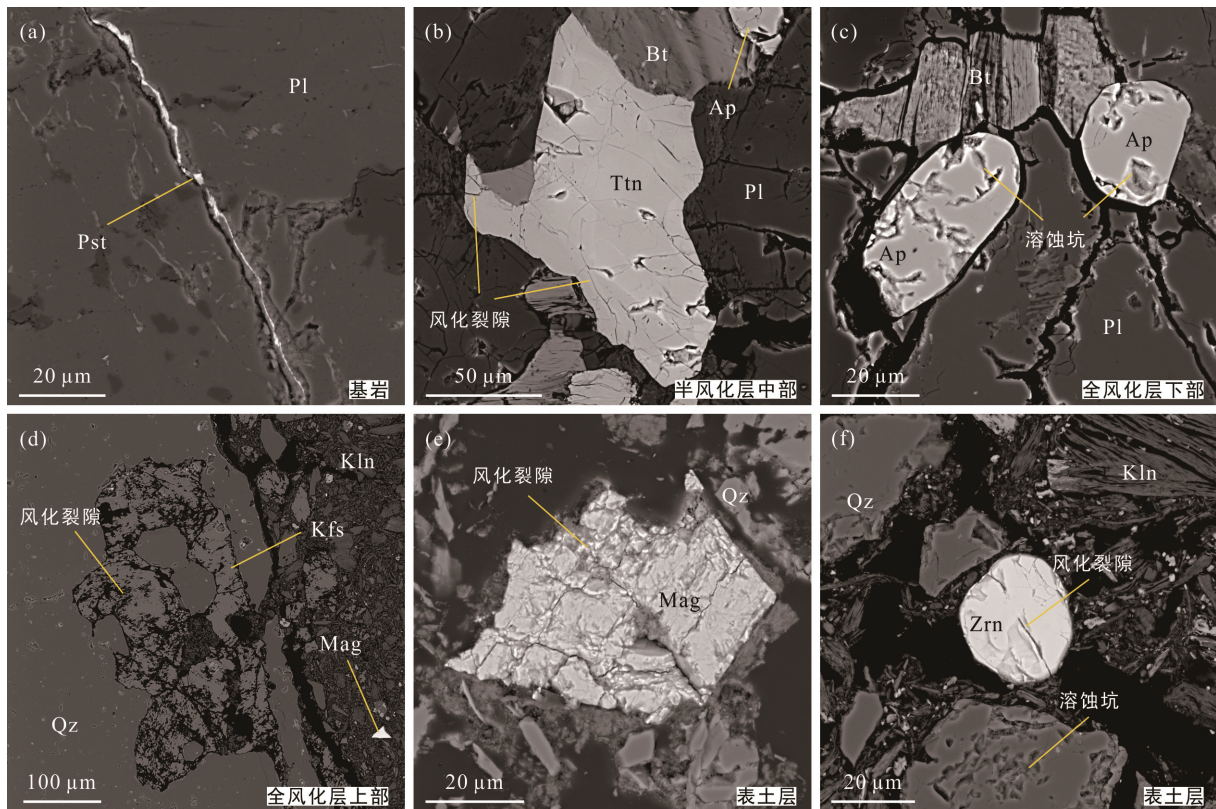


图 4 仁居风化剖面造岩矿物和富稀土副矿物的背散射图
 (a) 基岩中分布于长石裂隙中的脉状氟碳钙钾矿; (b) 半风化层中部风化的斜长石和风华残存的榧石; (c) 全风化层下部风化蚀变的黑云母和溶蚀坑满布的磷灰石; (d) 全风化层上部风化裂隙满布的钾长石镶嵌于石英颗粒中; (e)、(f) 表土层中风化残存的磁铁矿和锆石。Ap. 磷灰石; Bt. 黑云母; Kfs. 钾长石; Kln. 高岭石; Mag. 磁铁矿; Pl. 斜长石; Pst. 氟碳钙钾矿; Qz. 石英; Ttn. 榧石; Zrn. 锆石。

图 4 仁居风化剖面造岩矿物和富稀土副矿物的背散射图
 Fig.4 SEM-backscattered electron (SEM-BSE) images of rock-forming minerals and REE-bearing accessory minerals in the Renju weathering profile

表3 仁居石英闪长岩中原生矿物的含量及稀土占比
Table 3 Contents and REE proportions of primary minerals in Renju quartz diorite

矿物	矿物含量(%)	稀土占比(%)
斜长石	62.3	25.6
角闪石	14.2	2.95
黑云母	9.13	7.48
石英	6.51	0.04
钾长石	4.12	0.26
造岩矿物	96.3	36.3
榍石	3.29	52.7
磷灰石	0.22	10.8
锆石	0.06	0.15
副矿物	3.57	63.7
其他矿物	0.13	—
总和	100	100

土总量分别达到了7501~13097 $\mu\text{g/g}$ (平均值10309 $\mu\text{g/g}$)和27618~34874 $\mu\text{g/g}$ (平均值32301 $\mu\text{g/g}$)。在基岩中, 锆石明显富集重稀土(La/Yb<0.01), 其余矿物均表现出相对富集轻稀土的特征, 尤其是斜长石的La/Yb值可达139; 除锆石($\delta\text{Ce}=1.41$)和黑云母($\delta\text{Ce}=0.41$)表现出Ce异常外, 其余矿物的Ce异常均不明显。斜长石还是Eu的主要赋存载体, 呈现出明显的Eu正异常($\delta\text{Eu}=9.59$)。

4 讨论

4.1 仁居风化剖面中矿物的风化顺序

在仁居石英闪长岩中, 榍石和磷灰石等富稀土副矿物赋存了全岩63.7%的稀土, 斜长石和黑云母等造岩矿物中含有全岩36.3%的稀土(图5b)。前人

的研究也表明, 在华南花岗岩类或火山岩类基岩中, 稀土元素主要赋存于榍石和褐帘石等富稀土副矿物中(Fu et al., 2019a, b; Li et al., 2019)。在新圩、花山和姑婆山等花岗岩类中, 富稀土副矿物赋存的稀土元素通常占全岩的73%~76%。造岩矿物的稀土总量虽少, 仅贡献了全岩24%~28%的稀土(Bao and Zhao, 2008), 但它们容易风化, 所含稀土元素可活化为离子态稀土。因此, 阐明富稀土副矿物和造岩矿物的风化顺序是深入理解离子吸附型稀土矿床中稀土来源的关键。在风化过程中, 影响矿物溶解的外部因素主要有pH值、温度、阴阳离子浓度及微生物作用等(莫彬彬和连宾, 2010; Fathollahzadeh et al., 2019)。然而在风化壳中, 所有矿物均处于相同的风化条件下。因此, 影响矿物风化顺序的主要决定因素是矿物的抗风化能力。通过分析不同层位矿物的风化程度, 可以揭示富稀土副矿物和造岩矿物的风化顺序和过程。

通过对风化剖面的岩相及元素分布观察发现, 矿物风化首先从矿物表面、边部或者沿解理面开始, 随后出现大量溶蚀坑和风化裂隙(图4、6、7)。从基岩到全风化层中部氟碳钙铈矿、榍石、磷灰石依次风化消失(图4a~c)。从半风化层上部到全风化层下部, 伴随榍石和磷灰石的风化溶解, 黑云母和斜长石也发生明显风化溶解, 其表面出现大量溶蚀坑和风化裂隙, 但黑云母风化溶解更严重, 风化消失更早(图4b、c), 角闪石和黑云母在风化过程中表现出相似的特征。因此, 它们的风化顺序可归结如下: 氟碳钙铈矿→(榍石→磷灰石)/(黑云母/角闪石→斜长石)(图8)。在全风化层上部, 磷灰石已风化消失, 但可见少量已崩解成小碎块的钾长石, 并且仍然可以

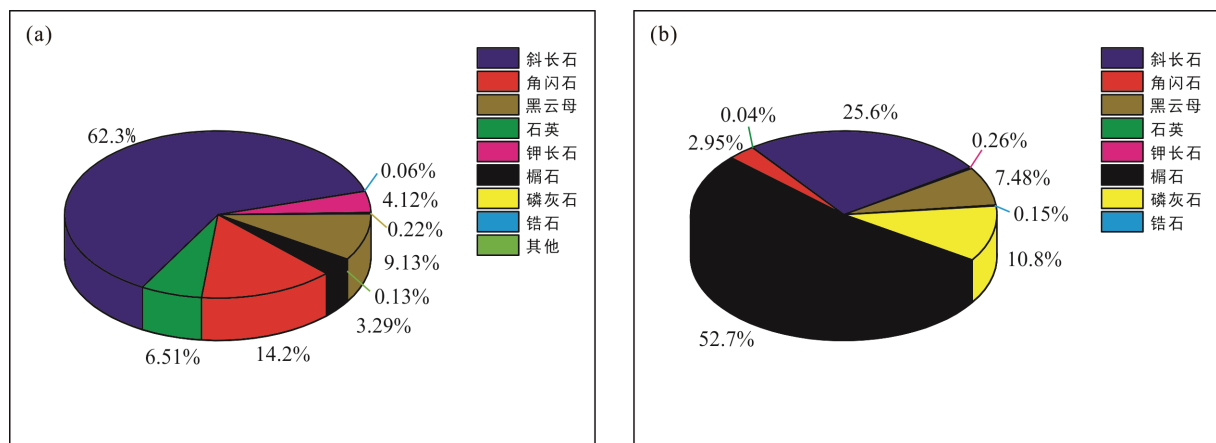
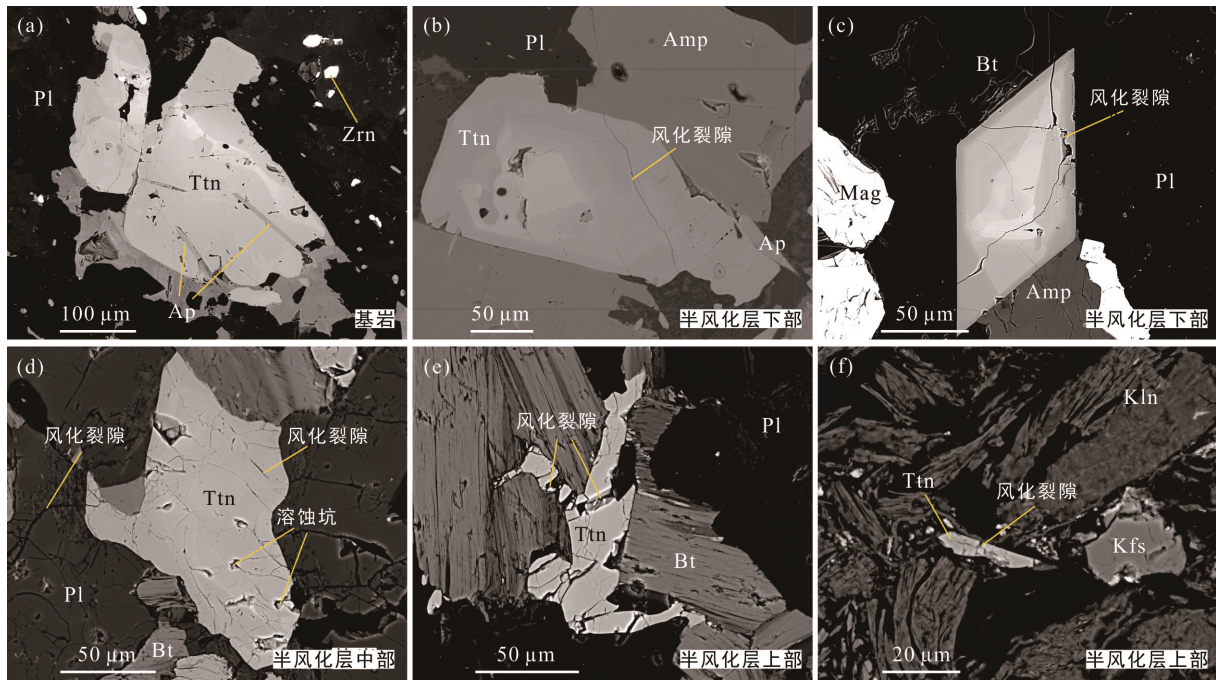


图5 仁居石英闪长岩中原生矿物的含量(a)及稀土占比(b)
Fig.5 Contents (a) and REE proportions (b) of primary minerals in Renju quartz diorite



(a) 基岩中他形的榍石; (b)、(c) 半风化层下部他形和菱形的榍石表面开始出现风化裂隙; (d) 半风化层中部风化裂隙满布的榍石; (e)、(f) 半风化层上部部分崩解的榍石和已完全崩解的榍石碎块。Ap. 磷灰石; Amp. 角闪石; Bt. 黑云母; Kfs. 钾长石; Kln. 高岭石; Mag. 磁铁矿; Pl. 斜长石; Qz. 石英; Ttn. 榍石; Zrn. 锆石。

图 6 仁居风化剖面中榍石风化的背散射图

Fig.6 SEM-backscattered electron (SEM-BSE) images of titanite weathering in the Renju weathering profile

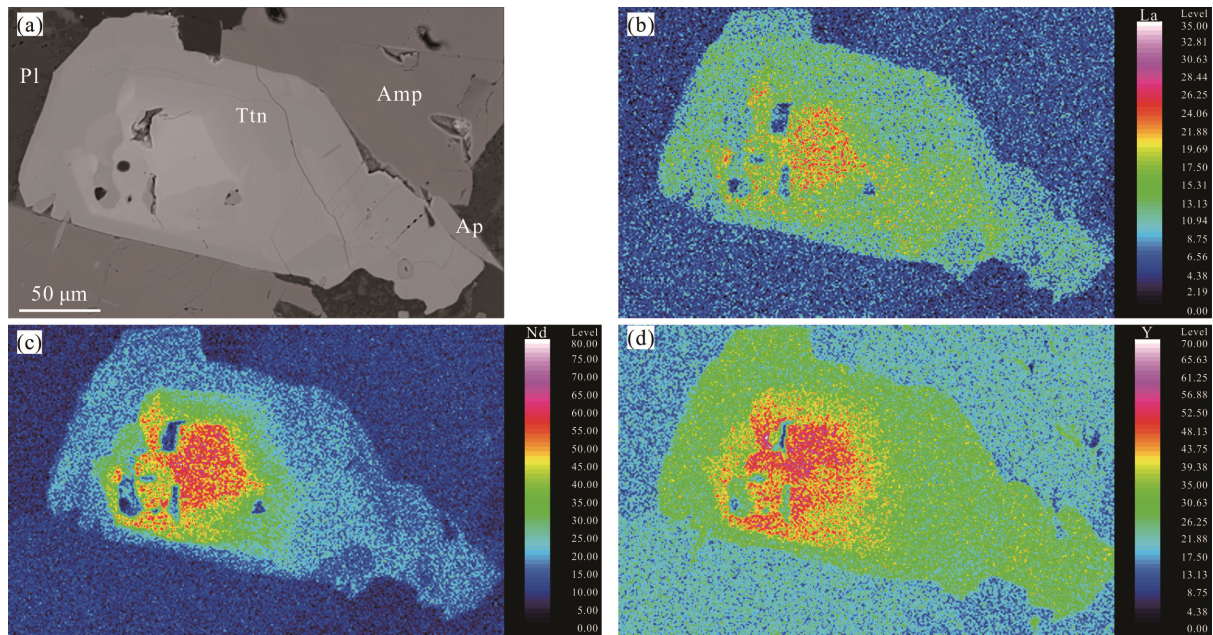


图 7 半风化层下部他形榍石的背散射图(a)和探针面扫图(b、c、d)

Fig.7 SEM-backscattered electron (SEM-BSE) (a) and EMPA-mapping images (b, c, d) of titanite in the lower semi-weathered horizon

表4 仁居石英闪长岩中造岩矿物和富稀土副矿物的稀土元素组成($\mu\text{g/g}$)Table 4 Rare earth element contents ($\mu\text{g/g}$) of the rock-forming minerals and REE-bearing accessory minerals in the Renju quartz diorite

矿物 (测点数)	斜长石(12)		角闪石(10)		黑云母(11)		石英(4)	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
La	101~220	128	7.09~26.7	16.2	81.1~141	110	0.72~0.85	0.80
Ce	57.1~128	92.3	11.2~54.6	41.3	79.9~130	120	1.37~1.81	1.41
Pr	1.40~8.54	4.81	1.66~8.62	5.52	23.6~62.7	39.7	0.15~0.22	0.15
Nd	6.52~18.3	13.0	8.27~73.9	25.8	43.8~93.6	64.2	0.49~0.61	0.55
Sm	0.33~1.94	1.24	1.95~11.2	5.67	4.74~16.6	10.7	0.05~1.11	0.08
Eu	4.26~14.7	9.86	0.46~2.02	1.67	4.61~13.5	8.79	0.01~0.04	0.02
Gd	3.72~15.9	10.5	1.80~10.1	5.18	85.9~146	124	0.03~0.10	0.08
Tb	0.03~0.37	0.18	0.22~1.43	0.70	0.97~2.23	1.96	0.00~0.01	0.01
Dy	0.84~2.66	1.33	1.23~7.61	4.07	0.78~2.18	1.61	0.03~0.12	0.07
Ho	0.01~0.23	0.07	0.23~1.32	0.82	0.79~2.42	1.15	0.01~0.03	0.02
Er	0.50~1.31	0.93	0.63~2.89	2.14	7.14~13.4	9.95	0.01~0.07	0.05
Tm	0.06~0.27	0.16	0.07~0.49	0.30	0.64~2.20	1.21	0.01~0.02	0.01
Yb	0.35~2.54	0.92	0.58~2.62	2.03	2.55~7.31	4.20	0.02~0.09	0.06
Lu	0.03~0.15	0.08	0.10~0.42	0.33	1.62~3.55	2.54	0.01~0.02	0.01
Y	0.07~1.49	0.95	6.36~31.7	21.5	19.8~40.6	26.6	0.36~0.51	0.48
ΣREE	178~286	265	38.8~195	133	393~557	528	3.65~4.22	3.81
La/Yb	76.3~208	139	6.09~11.0	7.96	13.0~34.3	26.2	5.63~17.2	13.3
δEu	6.47~19.1	9.59	0.86~1.23	1.08	0.75~0.96	0.84	0.86~1.15	0.98
δCe	0.74~0.96	0.84	0.98~1.00	0.99	0.26~0.67	0.41	0.87~0.98	0.92

矿物 (测点数)	钾长石(5)		榍石(11)		磷灰石(9)		锆石(6)	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
La	5.40~18.2	10.1	910~1666	1406	7114~10317	8690	0.13~0.82	0.45
Ce	9.53~31.9	18.2	2579~4497	4033	10451~15930	13469	0.49~3.37	2.10
Pr	1.10~3.40	2.23	295~760	526	1055~1405	1228	0.01~0.44	0.25
Nd	4.31~9.72	6.48	1008~3950	2202	3983~4878	4597	0.58~2.46	1.95
Sm	0.42~0.87	0.68	269~673	404	541~701	663	2.72~4.05	3.35
Eu	0.02~0.26	0.15	33.5~124	81.4	171~217	198	0.03~0.22	0.15
Gd	0.29~0.91	0.63	147~494	299	482~620	556	26.7~31.3	29.0
Tb	0.01~0.15	0.08	26.1~65.2	38.8	55.3~77.0	65.1	14.2~16.8	14.0
Dy	0.12~0.97	0.52	102~332	200	287~384	342	195~239	203
Ho	0.03~0.22	0.12	19.3~57.6	35.5	58.8~77.3	69.7	72.0~94.0	75.5
Er	0.17~0.59	0.37	60.3~97.7	83.8	157~205	185	329~400	347
Tm	0.02~0.14	0.07	6.67~12.3	10.8	19.8~27.1	24.6	67.6~80.2	72.0
Yb	0.18~0.52	0.35	42.9~92.8	65.7	140~183	163	578~688	633
Lu	0.04~0.11	0.07	4.71~11.5	8.39	23.1~29.9	27.5	105~116	113
Y	0.13~0.49	0.26	735~1084	915	1695~2262	2022	124~167	151
ΣREE	24.4~64.1	40.3	7501~13097	10309	27618~34874	32301	1559~1731	1646
La/Yb	10.8~42.5	28.7	16.2~26.4	21.4	42.5~59.0	53.4	<0.01	<0.01
δEu	0.62~0.94	0.80	0.74~1.10	0.82	1.08~1.22	1.14	0.04~0.06	0.05
δCe	0.78~0.93	0.87	1.02~1.09	1.06	0.92~0.94	0.93	1.32~2.03	1.41

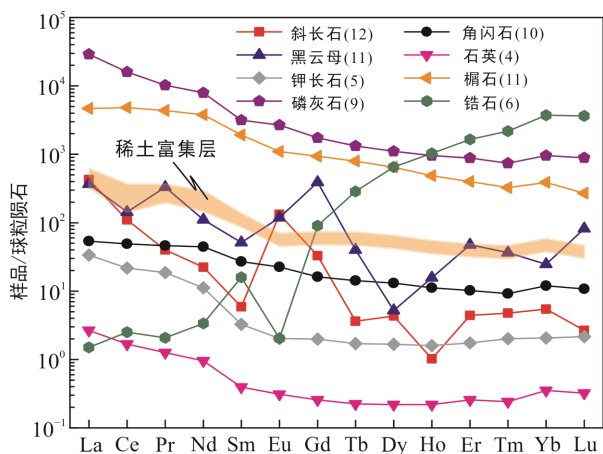


图 8 仁居石英闪长岩中造岩矿物和富稀土副矿物的球粒陨石标准化图(球粒陨石数据来自 McDonough and Sun, 1995)

Fig.8 Average chondrite-normalized REE pattern for rock-forming minerals and REE-bearing accessory minerals in the Renju quartz diorite

清晰辨别其外形(图 4d)。在表土层中, 风化程度进一步增加, 钾长石风化消失; 磁铁矿崩解成大量的小碎块(图 4e); 石英表面也出现了少量的溶蚀坑; 但锆石仍然保存完好, 仅在其表面出现少量的风化裂隙(图 4f)。因此, 从全风化层下部到表土层, 矿物风化顺序可归结为: 磷灰石→钾长石→磁铁矿→石英→锆石(图 9)。前人研究表明富稀土副矿物抗风化能力通常表现为稀土氟碳酸盐<稀土硅酸盐<稀土铈钼酸岩<稀土砷酸盐<稀土磷酸岩(张恋等, 2015; Sanematsu et al., 2016)。造岩矿物的抗风化能力由弱到强依次为: 钙长石<钠长石<黑云母<钾长石<白云母<石英(Goldich, 1938; 吴富强和江振寅, 2019)。因此, 总体来看, 仁居风化剖面中矿物风化顺序如下: 氟碳钙铈矿→(榍石→磷灰石)/(黑云母/角闪石→斜长石)→钾长石→磁铁矿→石英→锆石(图 9)。

4.2 榍石风化对仁居稀土矿床富集成矿的影响

在仁居风化剖面中, 榍石矿物含量在基岩中约占 3.29%, 是基岩中 Ti 的主要赋存载体。从理论上讲, 榍石矿物中通常含有约 40.8%的 TiO₂, 可赋存基岩中 1.34%的 TiO₂, 这正好与基岩中 1.32%~1.45%的 TiO₂ 含量大致吻合。因此, 矿物含量的分析结果是准确的。榍石的平均稀土总量高达 10309 μg/g, 提供了风化壳全岩 52.7%的稀土(图 5)。在风化过程中, 榍石表面的风化裂隙和溶蚀坑不断增加, 最后崩解成小碎块, 风化消失于全风化层下部(图 6)。从稀土元素风化释放的角度看, 榍石从矿物边部向核部

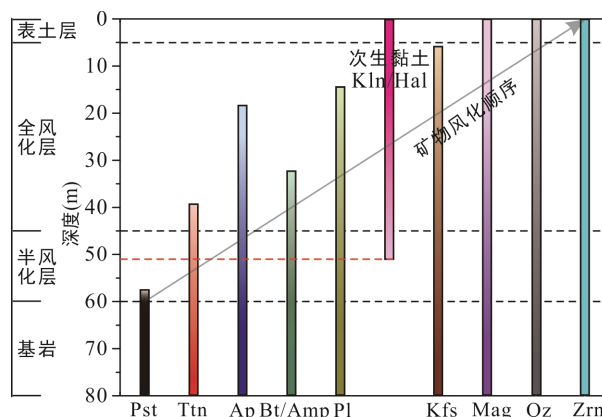


图 9 仁居风化剖面中矿物风化顺序
Ap. 磷灰石; Amp. 角闪石; Bt. 黑云母; Hal. 埃洛石; Kfs. 钾长石; Kln. 高岭石; Mag. 磁铁矿; Pl. 斜长石; Pst. 氟碳钙铈矿; Qz. 石英; Ttn. 榍石; Zrn. 锆石。

图 9 仁居风化剖面中矿物风化顺序
Fig.9 Mineral weathering sequence in Renju weathering profile

不断溶解释放稀土元素(图 7)。榍石明显右趋的球粒陨石标准化曲线表明其明显富集轻稀土。风化壳产物表现出对榍石稀土配分明显的继承性, 其球粒陨石标准化图也呈现明显的轻稀土富集, La/Yb=5.59~42.5(图 3)。因此, 榍石的稀土配分主要决定了风化壳的稀土配分。除榍石之外, 磷灰石的稀土总量高达 32301 μg/g, 斜长石、黑云母和角闪石的矿物含量分别为 62.3%、9.13%、14.2%, 它们也分别贡献了全岩 10.8%、25.6%、7.48%、2.95%的稀土, 因此对风化壳中的稀土配分也做了一定的贡献。主要造岩矿物均相对富集轻稀土, 球粒陨石标准化模式为明显的右趋曲线。锆石作为风化剖面中主要的重稀土载体(La/Yb<0.01), 由于其抗风化能力较强, 在表土层中仍保存较好。因此, 随着风化程度的增加, 锆石会出现一定程度的积累, 导致风化壳中的 La/Yb 值从基岩到表土层呈现减小的趋势(表 2)。

在仁居石英闪长岩中, 富稀土副矿物包括榍石、磷灰石、氟碳钙铈矿、磁铁矿和锆石等。我们根据矿物风化顺序, 以斜长石、黑云母和角闪石的风化阶段为界, 将仁居风化剖面中的富稀土副矿物分为易风化矿物: 氟碳钙铈矿; 中等抗风化矿物: 榍石和磷灰石; 难风化矿物: 磁铁矿和锆石。在风化早期, 轻稀土富集的氟碳钙铈矿优先风化(Sanematsu et al., 2016), 由于没有由黑云母和长石等矿物风化蚀变成的黏土矿物作为吸附材料, 释放出的稀土元素随地下水迁移流失。因此, 风化壳中出现轻稀土亏损、重稀土富集的现象(图 3)。中等抗风化矿物榍

石和磷灰石风化时,大部分黑云母和长石风化已经转变为伊利石和高岭石等黏土矿物,从而为从矿物中释放的稀土元素提供了充足的吸附载体;而难风化矿物磁铁矿和锆石在风化过程中风化程度弱(图9),对风化壳中稀土元素的富集贡献太小。因此,榍石和磷灰石的风化才可以为风化壳中稀土元素富集提供稀土来源。

在华南地区,年平均气温为18~21℃,年平均降雨量为1500~2000mm,加上处于平衡状态的侵蚀-剥蚀系统(王登红等,2017; Li et al., 2017),仁居矿区风化壳充分发育,形成厚度可达60m的完整风化剖面。在风化壳形成过程中,弱酸性的环境促进原生矿物不断向黏土矿物转变,为离子吸附型稀土矿床的形成提供稀土赋存的载体。同时,吸附于高岭石和埃洛石等黏土矿物上的稀土元素也会由于酸性淋滤而向下迁移富集(Yang et al., 2019; Borst et al., 2020; Mukai et al., 2020)。活化迁移的稀土元素在全风化层上部5~15m不断富集,形成稀土总量达813 μg/g、轻稀土明显富集的(La/Yb值可达42.5)仁居离子吸附型稀土矿床。

5 结论

在华南温暖湿润的气候和稳定的侵蚀-剥蚀系统条件下,仁居石英闪长岩中的造岩矿物和富稀土副矿物经受了严重的风化作用,形成厚度可达60m的风化剖面。风化过程中,矿物风化遵循以下顺序:氟碳铈矿→(榍石→磷灰石)/(黑云母/角闪石→斜长石)→钾长石→磁铁矿→石英→锆石。伴随黑云母和斜长石的风化,中等抗风化矿物榍石和磷灰石释放出的稀土元素,可以充分吸附于黏土矿物上。因此,它们可以为风化壳中稀土元素富集提供稀土来源。由于榍石矿物含量高(3.29%),平均稀土总量为10309 μg/g,提供了全岩52.7%的稀土元素,是风化壳中稀土元素的主要来源,导致风化壳很大程度上继承它的稀土配分模式,即明显富集轻稀土。抗风化能力较强的富重稀土矿物锆石,随风化程度的增加逐渐富集,导致从基岩到表土层全岩的La/Yb值呈现逐渐减小的趋势。从矿物中溶解释放的稀土元素随淋滤流体向下迁移,在全风化层上部吸附于黏土矿物上,逐渐富集形成稀土含量达813 μg/g的仁居离子吸附型稀土矿床。

致谢:中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室孙胜玲和涂湘林高级工程师在主、微量元素测试实验中给予了大量的帮助,中国科学院广州地球化学矿物学与成矿学重点实验室邢长明和吴丹在电子探针和LA-ICP-MS测试方面给予了指导和帮助,中国科学院广州地球化学研究所牛贺才研究员和陈华勇研究员对本文提出了宝贵的修改意见,在此一并表示衷心感谢。

参考文献(References):

- 陈炳辉,俞受璧. 1994. 广东平远仁居-黄畬地区燕山晚期花岗岩类的地质地球化学特征. 中山大学学报(自然科学版), 33(3): 130-133.
- 广东省地质矿产局. 1988. 广东省区域地质志. 北京: 地质出版社: 1-941.
- 郭锐. 2008. 粤东成矿地质背景及银铜铅锌成矿特征研究. 长沙: 中南大学博士学位论文: 1-104.
- 莫彬彬, 连宾. 2010. 长石风化作用及影响因素分析. 地学前缘, 17(3): 281-289.
- 史长义, 鄢明才, 刘崇民, 迟清华, 胡树起, 顾铁新, 卜维, 鄢卫东. 2005. 中国花岗岩类化学元素丰度及特征. 地球化学, 34(5): 470-482.
- 王登红, 赵芝, 于扬, 王成辉, 代晶晶, 孙艳, 赵汀, 李建康, 黄凡, 陈振宇, 曾载淋, 邓茂春, 邹新勇, 黄华谷, 周辉, 冯文杰. 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.
- 王登红, 赵芝, 于扬, 赵汀, 李建康, 代晶晶, 刘新星, 何晗晗. 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.
- 汪明, 彭振安, 梁玲慧, 刘虎, 郭腾飞, 封金鹏, 黄敦杰. 2013. 广西滴水花岗岩地球化学特征与离子吸附型稀土矿床. 矿产勘查, 4(3): 273-282.
- 王臻, 陈振宇, 赵芝, 陈斌峰, 邹新勇. 2019. 赣南新元古代变质岩稀土矿物及其地球化学特征. 矿床地质, 38(4): 837-850.
- 王志刚, 徐敬华. 2016. 粤北仁居稀土矿区水土流失特征及防治措施. 亚热带水土保持, 28(1): 51-56.
- 吴富强, 江振寅. 2019. 风化层国内外研究进展综述. 中国煤炭地质, 31(S1): 5-11.
- 杨学明, 张培善. 1992. 花岗岩中稀土元素的赋存状态及质量平衡研究. 稀土, 13(5): 6-11.
- 张恋, 吴开兴, 陈陵康, 朱平, 欧阳怀. 2015. 赣南离子吸附型稀土矿床成矿特征概述. 中国稀土学报, 33(1): 10-17.
- Bao Z W, Zhao Z H. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*,

- 33(3–4): 519–535.
- Borst A M, Smith M P, Finch A A, Estrade G, Villanova-de-Benavent C, Nason P, Marquis E, Horsburgh N J, Goodenough K M, Xu C, Kynicky J, Geraki K. 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11, 4386.
- Fathollahzadeh H, Eksteen J J, Kaksonen A H, Watkin E L J. 2019. Role of microorganisms in bioleaching of rare earth elements from primary and secondary resources. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(3): 1043–1057.
- Fu W, Li X T, Feng Y Y, Feng M, Peng Z, Yu H X, Lin H. 2019a. Chemical weathering of S-type granite and formation of Rare Earth Element (REE)-rich regolith in South China: Critical control of lithology. *Chemical Geology*, 520: 33–51.
- Fu W, Luo P, Hu Z Y, Feng Y Y, Liu L, Yang J B, Feng M, Yu H X, Zhou Y Z. 2019b. Enrichment of ion-exchangeable rare earth elements by felsic volcanic rock weathering in South China: Genetic mechanism and formation preference. *Ore Geology Reviews*, 114, 103120.
- Goldich S S. 1938. A study in rock-weathering. *Journal of Geology*, 46(1): 17–58.
- Li M Y H, Zhao W W, Zhou M-F. 2017. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 148: 65–95.
- Li M Y H, Zhou M-F, Williams-Jones A E. 2019. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: Insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, 114(3): 541–568.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253.
- Mukai H, Kon Y, Sanematsu K, Takahashi Y, Ito M. 2020. Microscopic analyses of weathered granite in ion-adsorption rare earth deposit of Jianxi Province, China. *Scientific Reports*, 10, 20194.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885): 715–717.
- Riesgo García M V, Krzemień A, Manzanedo del Campo M Á, Menéndez Álvarez M, Richard Gent M. 2017. Rare earth elements mining investment: It is not all about China. *Resources Policy*, 53: 66–76.
- Sanematsu K, Ejima T, Kon Y, Manaka T, Zaw K, Morita S, Seo Y. 2016. Fractionation of rare-earth elements during magmatic differentiation and weathering of calc-alkaline granites in southern Myanmar. *Mineralogical Magazine*, 80(1): 77–102.
- Sanematsu K, Watanabe Y. 2016. Characteristics and genesis of ion adsorption-type rare earth element deposits // Verplanck P L, Hitzman M W. Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits. Littleton: Society of Economic Geologists: 55–79.
- Yang M J, Liang X L, Ma L Y, Huang J, He H P, Zhu J X. 2019. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chemical Geology*, 525: 210–217.