

母岩特征对上犹复式岩体中风化壳离子吸附型 重稀土矿形成的制约

黄玉凤^{1,2,3}, 谭伟^{1,2}, 包志伟^{1,2}, 何宏平^{1,2,3*},
梁晓亮^{1,2}, 黄健^{1,2,3}, 王珩^{1,2,3}

(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:近年, 在赣南加里东期上犹复式花岗岩体风化壳中首次发现了离子吸附型重稀土矿, 这一找矿突破受到广泛关注, 但其成因机制尚不清楚。本文对上犹复式岩体中产出重稀土的剖面中的基岩开展了岩相学、矿物学、元素地球化学及锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年研究。结果显示, 重稀土矿的风化母岩为中细粒黑云母花岗岩-强绢云母化黑云母花岗岩, (含)稀土副矿物主要为磷灰石、锆石、磷钇矿等, 均富中重稀土元素。新鲜基岩的主量元素具高硅、富钾特征; 稀土元素总量(Σ REE)为 258 $\mu\text{g/g}$, LREE/HREE 为 0.84, 稀土元素配分模式整体以富重稀土为特征, 具强烈的 Eu 负异常; 微量元素亏损 Ba、Sr、Ti、Nb、P, 相对富集 Rb、U、Ta、Y, 这些特征与上犹复式岩体中的晚期侵入体——陡水岩体的地球化学特征相似。锆石 U-Pb 年龄结果为 412.7 ± 1.2 Ma, 成岩时代与陡水岩体一致, 也证实重稀土的成矿母岩为上犹复式岩体中的晚期侵入体。对比重稀土剖面的蚀变基岩和新鲜基岩发现, 蚀变形成的强绢云母化花岗岩稀土总量显著降低至 46~140 $\mu\text{g/g}$, 而且主要(含)稀土的副矿物磷灰石发生分解, 形成次生的磷钇矿、独居石等耐风化物, 表明基岩的蚀变不利于后期的风化成矿。通过研究指明了在上犹复式岩体中呈岩株、岩枝产出的晚期侵入体的风化壳为重稀土矿找矿范围。

关键词: 上犹复式岩体; 加里东期; 花岗岩; 离子吸附型重稀土矿; 锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄

中图分类号: P612; P595; P597 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1552(2022)02-0303-015

0 引言

稀土元素因其独特的光、电、磁等特性, 广泛应用于新能源、新材料、航空航天及国防军工等领域, 是极其重要的战略资源(Binnemans et al., 2015; Dong et al., 2015; Huang et al., 2015)。稀土是我国的优势资源, 其中华南离子吸附型稀土矿的重稀土资源, 在我国乃至全球都占有举足轻重的地位。华南

地区不同时代花岗岩类广泛出露, 为离子吸附型稀土矿的形成提供了重要的物质基础。统计表明, 花岗岩的侵位时代并不是成矿与否的决定因素, 加里东期、印支期和燕山期岩浆岩均可风化成矿(王登红等, 2013)。但目前已知的离子吸附型重稀土矿床主要产于华南燕山期花岗岩风化壳中, 如足洞中粒白云母钾长-碱长花岗岩(黄典豪等, 1993)、大田中细粒黑云母花岗岩(邓志成, 1988)、寨背顶细粒二云母碱

收稿日期: 2021-01-11; 改回日期: 2021-02-07

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)、国家自然科学基金项目(42022012、41921003)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: 黄玉凤(1986-), 男, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: huangyufeng@gig.ac.cn

通信作者: 何宏平(1967-), 男, 研究员, 主要从事矿物表界面物理化学、黏土矿物学研究。E-mail: hehp@gig.ac.cn

性花岗岩(Li et al., 2017), 而燕山期以前的花岗岩风化壳中还未见报道发现离子吸附型重稀土矿。近年来, 赣南地质调查大队承担的赣州稀土资源远景评价项目取得了一系列重大找矿成果, 尤其是在加里东期的上犹复式岩体中找到了重稀土矿引起了广泛关注。上犹复式岩体为加里东期花岗岩基, 由两期花岗岩侵入体组成(徐克勤等, 1960; 毛建仁等, 2007; 张芳荣, 2011)。据调查, 在上犹复式岩体风化壳中同时存在轻、重稀土矿化, 并以轻稀土矿化为主, 仅局部发现重稀土成矿。目前, 关于重稀土成矿母岩与两期侵入体之间的联系、重稀土成矿母岩的特征及其对成矿的制约等问题尚不清楚。为了解决以上问题, 本次研究选取上犹复式岩体中的重稀土剖面进行采样, 对风化壳基岩进行了岩相学、矿物学、地球化学分析及锆石 U-Pb 定年, 通过对比总结前人对上犹复式岩体的研究成果, 明确了上犹复式岩体中呈岩株、岩枝产出的晚期侵入体为重稀土矿的成矿母岩, 并阐明了母岩后期热液蚀变对成矿的不利影响。

1 区域背景

上犹地区属于低山丘陵地貌, 地势较为平缓, 海拔标高一般为 200~600 m, 相对高差一般在 50~200 m。该区气候类型为亚热带季风气候, 年平均气温约 20 °C, 年均降雨约 1500 mm, 有利于风化壳的发育与保存, 是寻找离子吸附型稀土矿的有利场所(张祖海, 1990)。该区风化壳主要发育在平缓的山顶和山坡上, 风化壳厚度 2.0~29.5 m, 平均厚度为 12.5 m, 表土层、全风化层和半风化层之间呈渐变过渡关系, 其中全风化层为稀土主要赋矿层位, 其次为半风化层。

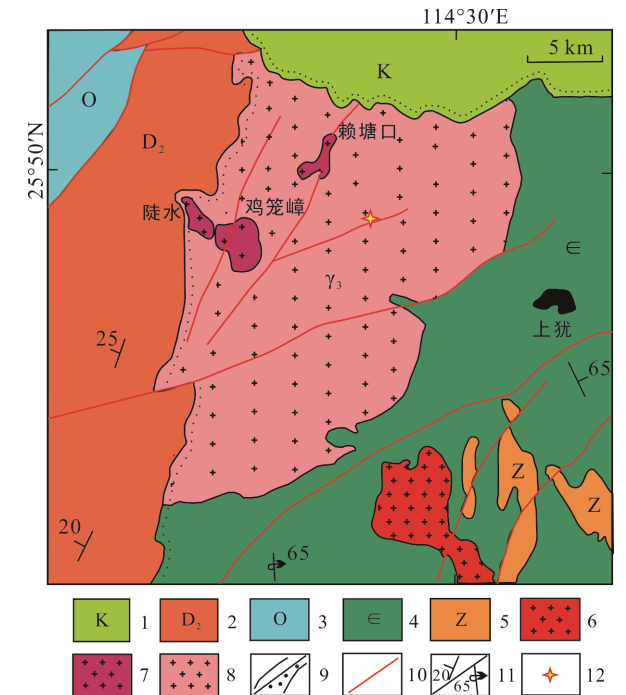
上犹复式花岗岩基位于上犹县城西约 5 km, 由上犹岩体和陡水、赖塘口、鸡笼嶂岩体组成(图 1)。其中, 上犹岩体是上犹复式岩体的主体, 为早期侵入体, 岩体东及东南面侵入寒武系, 北面被上白垩统沉积覆盖, 西北面被中泥盆统马涧组直接沉积覆盖, 出露面积约 130 km², 呈岩基产出; 陡水、赖塘口、鸡笼嶂岩体为晚期侵入体, 统称为陡水岩体, 累计出露面积约 9 km², 呈岩株或岩枝状侵入上犹岩体中(朱焱龄, 1981; 张芳荣等, 2010)。陡水岩体和上犹岩体接触面不平整, 热接触变质作用不明显, 界线附近陡水岩体内部可见上犹岩体的俘虏体。上犹岩体岩性主要为中-中粗粒黑云母花岗岩, 陡水岩体以中细粒黑云二长花岗岩和花岗岩为主。该复

式岩体是华南最早根据野外地质现象限定的加里东期花岗岩体之一(徐克勤等, 1960)。近年来, 不同研究者对该岩体开展锆石 U-Pb 定年, 得到多组数据, 如张芳荣(2011)利用 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 法得到上犹岩体黑云母花岗岩年龄约 440 Ma 左右, 陡水岩体细粒花岗岩结晶年龄约 408 Ma 左右; 毛建仁等(2007)利用锆石 SHRIMP U-Pb 法得到上犹岩体的年龄为 464±11 Ma; 苏晓云等(2014)利用 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 法测得陡水岩体年龄为 460.8±1.5 Ma。

2 样品特征和分析方法

2.1 风化剖面特征及样品采集

本次研究的重稀土剖面位于上犹县彭洞坑村, 地质图上位于上犹复式岩体的中北部(图 1), 为近期人工剥露的风化剖面, 出露高度约为 12 m(图 2), 表土层、全风化层、半风化层发育完整, 各层之间呈渐变过渡。地表向下 1.5 m 为表土层, 呈砖红色, 间隔约 0.5 m 采集样品 4 件(SY-01~SY-04); 1.5~10 m 为



1. 白垩系; 2. 中泥盆统; 3. 奥陶系; 4. 寒武系; 5. 震旦系; 6. 燕山期花岗岩; 7. 加里东期第二次侵入花岗岩; 8. 加里东第一次侵入花岗岩; 9. 地质界线/不整合地质界线; 10. 断层; 11. 地层产状/地层倒转产状; 12. 采样位置。

图 1 上犹复式岩体地质图及采样位置(据张芳荣, 2011)
Fig.1 Simplified geological map of the Shangyou granite batholith and sampling site



图 2 上犹岩体重稀土风化剖面及剖面采样点(红色圆点)
Fig.2 The weathering profile with enrichment of HREE in the Shangyou granite batholith and sampling sites

全风化层, 呈土黄色、红白相间杂色, 样品松散, 石英颗粒较粗且多, 原岩中长石几乎全部风化为黏土, 局部可见白色黏土保留在原位呈长石假象, 该层间隔 0.5~1 m 共采样 10 件(SY-05~SY-14); 11~12 m 为半风化层, 呈灰白色、土黄色, 长石云母等基本风化分解, 但均保留在原位, 仍可辨别母岩的花岗结构, 间隔 1 m 采样, 共 2 件(SY-15~SY-16)。在该剖面的底部未出露新鲜基岩, 在其附近约二三十米处(重稀土勘查区范围内)采集了 3 件原地出露的基岩样品(SY-17-1~SY-17-3), 其中 SY-17-1 呈肉红色为新鲜岩石, SY-17-2、SY-17-3 呈灰白色, 为较强蚀变基岩。另外, 采集风化壳半风化层重砂样品 3 kg。

2.2 分析方法

2.2.1 基岩岩相学、矿物学

3 件基岩样品(SY-17-1~SY-17-3)磨制光薄片, 在偏光显微镜(OLYMPUS CX31-P)下进行岩相学鉴定, 确定岩石结构、主要矿物组成、蚀变组合等。对薄片中的(含)稀土副矿物, 进行扫描电镜形貌观察及电子探针成分分析。扫描电镜为飞纳台式扫描电镜(型号 Phenom XL); 电子探针型号为 JEOL JXA-8230, 工作条件为加速电压 15 kV, 工作电流 20 nA, 电子束斑 3 μm 。

2.2.2 全岩主量、微量元素分析

主量元素分析在澳实分析测试(广州)有限公司完成, 采用 X 射线荧光光谱仪测定(型号 PANalytical PW2424), 大多数主量元素的分析精度优于 5%。微量元素分析在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完成, 使用 Thermo Scientific iCAP Qc 型 ICP-MS 进行分析, 分析精度优于 5%, 具体分析方法和过程见刘颖等(1996)。

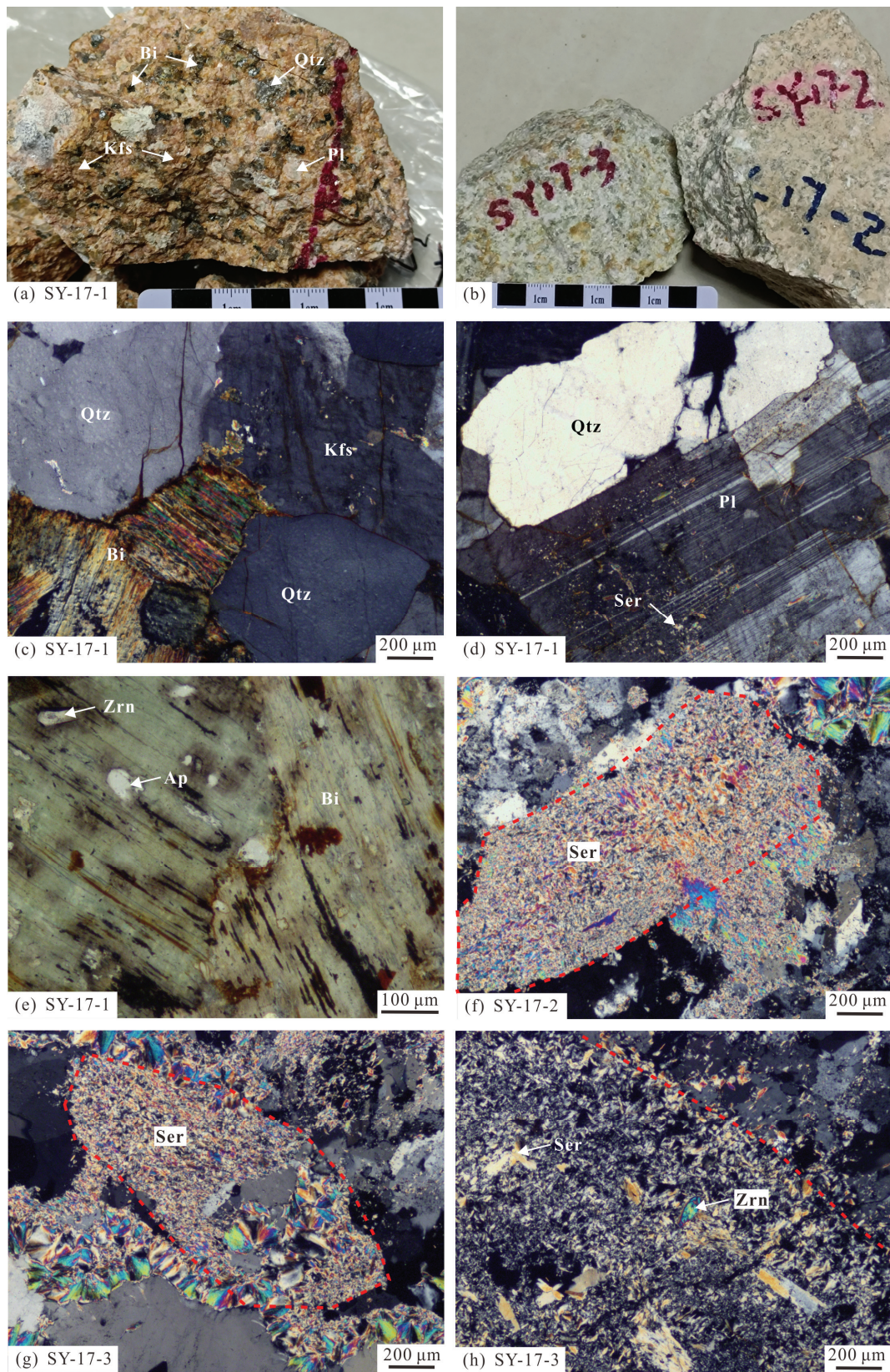
2.2.3 锆石 LA-ICPMS U-Pb 年龄分析

将野外采集的风化壳重砂样品混匀缩分取 1 kg, 采用传统重选、电磁选分选出重矿物, 然后在双目镜下挑选出晶形完好的锆石颗粒。将选出的锆石超声清洗, 用环氧树脂制靶。制好的锆石样品靶进行透射光、反射光和阴极发光拍照, 选定用于测试的锆石颗粒及剥蚀点位。锆石 U-Pb 测年在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完成, 所用仪器为美国 Resonetics 公司生产的 RESolution M-50 激光剥蚀系统和 Agilent 7500a 型 ICP-MS 的联机组合。测试技术与方法为单点剥蚀, 激光束斑直径为 29 μm , 激光剥蚀样品的深度为 20~40 μm 。实验中采用 He 作为剥蚀物质的载气, 用人工合成硅酸盐玻璃标准参考物质 NIST SRM610 进行仪器的标定。锆石年龄采用国际标准锆石 91500(Wiedenbeck et al., 1995)进行 U-Th-Pb 比值和 U 含量分馏校正, 元素含量采用 NIST SRM 610 为外标, Si 为内标校正, 每隔 8 个样品分析点测定两次标样。所有标样测定的年龄值均在其推荐值的 3% 误差范围以内, 用 ICPMS-Date-Cal 软件进行数据处理(Liu et al., 2008)。

3 分析结果

3.1 基岩岩相学特征

基岩岩性为中细粒黑云母花岗岩-强绢云母化黑云母花岗岩(图 3a、b)。样品 SY-17-1 为新鲜基岩, 肉红色, 具中细粒花岗结构(图 3a), 镜下矿物组成主要为石英(35%±)、钾长石(25%±)、斜长石(30%±)、黑云母(5%±)等, 平均粒径约 1~5 mm; 蚀变特征为黑云母水黑云母化(图 3c), 斜长石轻微绢云母化(图 3d), 次生蚀变矿物含量小于 1%; 副矿物常见磷灰石、锆石、磷钇矿等包裹于黑云母中, 粒径约 0.1~0.4 mm (图 3e)。样品 SY-17-2 和 SY-17-3 发育较强的绢云母化, 手标本呈灰白色(图 3b), 镜下斜长石、黑云母基本消失, 斜长石位置由绢云母和石英集合体构成



(a) 新鲜基岩, 黑云母花岗岩, 肉红色, 中细粒结构; (b) 蚀变基岩, 强绢云母化花岗岩, 呈灰绿色; (c、d) 中细粒花岗结构, 黑云母轻微水黑云母化, 斜长石弱绢云母化; (e) 黑云母中包裹自形锆石、磷灰石颗粒; (f、g) 绢云母集合体构成斜长石假象; (h) 黑云母蚀变为绢云母及黏土矿物, 内部残留自形锆石颗粒。矿物代号: Qtz. 石英; Kfs. 钾长石; Bi. 黑云母; Pl. 斜长石; Ser. 绢云母; Zrn. 锆石; Ap. 磷灰石。

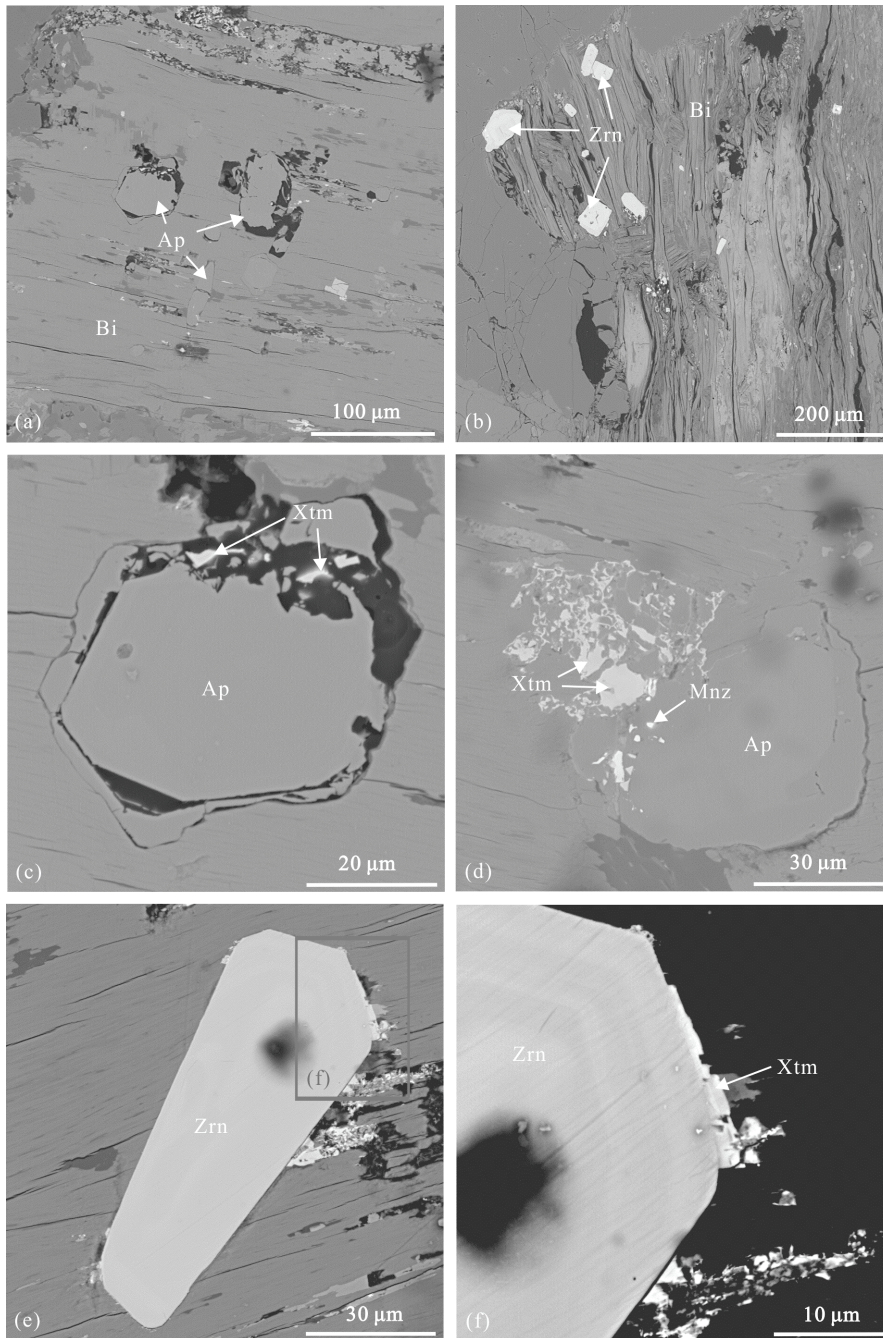
图 3 基岩手标本照片及显微特征

Fig.3 Photos and microphotographs of the granite bedrocks in the HREE-rich weathering profile

长石假象(图 3f、g), 黑云母转变为绢云母及黏土矿物, 内部残留包裹的锆石等(图 3h)。根据岩相学分析, 蚀变基岩原岩即为中细粒黑云母花岗岩。

利用扫描电镜及能谱对基岩中的(含)稀土副矿物进行分析, 基岩中(含)稀土矿物含量由多到少依次为磷灰石、锆石、磷钇矿, 极少独居石。其中磷灰石、锆石为岩浆结晶(含)稀土矿物, 呈自形颗粒包

裹于黑云母等造岩矿物中(图 4a、b); 磷钇矿、独居石为热液蚀变形成的次生稀土矿物, 常见沿磷灰石的边缘或裂隙溶解再沉淀形成(图 4c、d), 或以锆石为核在其边缘沉淀形成稀土磷酸盐矿物(图 4e、f)。副矿物中, 磷灰石、锆石在含量上占绝对优势, 是基岩稀土元素的主要载体矿物。其中, 易风化的磷灰石可能是风化成矿所需离子相稀土的主要来源。



(a) 黑云母中自形磷灰石; (b) 黑云母中包裹自形锆石; (c) 磷灰石边缘溶解再沉淀析出磷钇矿; (d) 磷灰石破碎裂隙充填磷钇矿、独居石; (e) 磷钇矿沿自形锆石颗粒边缘生长; (f) 照片 e 局部放大, 磷钇矿生长边。矿物代号: Bi. 黑云母; Ap. 磷灰石; Zrn. 锆石; Xtm. 磷钇矿; Mnz. 独居石。

图 4 基岩薄片(含)稀土副矿物扫描电镜背散射照片

Fig.4 Backscattered electron images of REE-bearing minerals in the granite bedrocks

3.2 基岩中(含)稀土矿物电子探针分析

基岩中主要的(含)稀土副矿物磷灰石、锆石、磷钇矿电子探针分析结果见表 1。

磷灰石中稀土氧化物总量($R_2O_3^T$)变化范围为 0.21%~2.15%, 平均 1.41%, 富中稀土元素及重稀土元素 Y, Y_2O_3 占稀土氧化物总量的 40%左右(图 5); 锆石中稀土氧化物总量的变化范围为 0.27%~6.4%, 平均 2.25%, 以富重稀土元素为特征, Y_2O_3 占稀土氧化物总量的 68%左右; 磷钇矿中稀土氧化物总量的变化范围为 55.6%~58.6%, 平均 57.6%, Y_2O_3 占稀土氧化物总量的 70%左右(图 5)。由此可见, 母岩中主要(含)稀土副矿物以富中重稀土元素为特征, 尤其是富重稀土元素 Y。

3.3 基岩主量、微量元素特征

3.3.1 主量元素分析

基岩样品主量元素分析结果见表 2。新鲜基岩(SY-17-1)具有较高的 SiO_2 (75.2%)以及较高的碱质 K_2O+Na_2O (8.43%), CaO 、 $Fe_2O_3^T$ 和 MgO 含量较低, 分别为 0.38%、0.94%、0.08%, 烧失量(LOI)为 0.78%。在(Na_2O+K_2O)- SiO_2 图解(图 6a)中, 落在亚碱性系列花岗岩范围内。在 K_2O - SiO_2 图解中(图 6b), 落在高钾钙碱性系列区域。蚀变的基岩(SY-17-2、SY-17-3)样品, CaO 和 Na_2O 含量显著降低, 分别约为 0.03%、0.12%, 而 LOI 明显增加, 为 1.89%~2.34%, 与斜长石的蚀变分解和绢云母等含水矿物的形成相关。

化学蚀变指数(CIA), 常用来反映风化及蚀变强度。新鲜基岩的 CIA 值约为 54, 而蚀变基岩(SY-17-3)的 CIA 值达 75, 说明蚀变作用较强, 伴有 K、Ca、Na 的明显流失及 Al 的相对富集。

3.3.2 全岩微量元素分析

风化壳样品稀土元素分析(表 3)表明, 垂向上稀土元素含量呈“抛物线”分布(图 7), 稀土总量(ΣREE , 文中均包括 Y)变化范围为 71.8~624 $\mu g/g$, 最小值位于表土层 0.5 m 处, 最大值在全风化层下部约 8 m 处, 稀土元素富集层位于全风化层中下部(4~9 m), ΣREE 为 343~625 $\mu g/g$ 。稀土元素在迁移富集过程中发生了明显分异, LREE/HREE 值为 0.27~3.55, 以风化壳 5 m 处为界, 上部相对富轻稀土(LREE/HREE>1), 下部相对富重稀土(LREE/HREE<1), 稀土富集层以富重稀土为特征(图 7)。Ce 异常变化显著($\delta Ce=0.27\sim 3.55$), 在 3 m 以上显示 Ce 正异常, 3 m 以下为 Ce 负异常; Eu 异常变化不大, 均表现为较强负异常, δEu 为 0.10~0.24

(图 7)。风化剖面各层位稀土元素球粒陨石标准化分布型式见图 8, 通过对比可以看出, 新鲜基岩和半风化层稀土元素含量及稀土元素配分模式都非常相似, 而半风化层主要继承母岩的稀土元素特征, 说明采样获得的新鲜基岩可以代表本剖面的风化母岩。

该剖面新鲜基岩稀土总量约为 258 $\mu g/g$, LREE/HREE 值为 0.84, 具强烈的 Eu 负异常($\delta Eu=0.12$)和弱的 Ce 负异常($\delta Ce=0.65$), 球粒陨石标准化稀土元素配分曲线为轻稀土略微右倾, 整体呈“海鸥型”展布(图 9a)。蚀变后样品稀土总量显著降低, 最低为 46.4 $\mu g/g$, 但重稀土比例明显升高, LREE/HREE 值约为 0.5(图 9a)。原始地幔标准化微量元素蛛网图(图 9b)显示, 该剖面花岗岩基岩强烈亏损 Ba、Sr、Ti, 中等亏损 Nb、P, 相对富集 Rb、U、Ta、Y。Ba、Sr 亏损可能指示存在斜长石的分离结晶, Ti 与 P 的亏损可能分别指示含钛矿物(如金红石、榍石等)和磷灰石的分离结晶, 而 Nb 负异常可能指示地壳物质参与了岩浆过程。

3.4 锆石 U-Pb 年龄

该风化剖面为花岗岩原地风化的产物。风化过程中锆石为稳定矿物, 风化壳中的锆石为母岩风化残余矿物, 即为花岗岩母岩中的岩浆锆石, 其 U-Pb 年龄代表了花岗岩侵位年龄。锆石粒径约 100~200 μm , 大多数呈自形柱状, 晶形完好, 少数呈碎屑状。该样品中锆石成因、结构复杂, 锆石内部常见有继承核, 并被熔蚀呈浑圆状、港湾状(图 10-2、4、8、11、21), 部分锆石还有多期生长特征, 具补丁状结构(图 10-4、6、13、19)。所有锆石颗粒的边部都具有规则的生长环带(图 10), 代表岩浆侵入锆石结晶生长过程, 所以分析点位均选择在锆石边部环带中, 锆石测年结果见表 4。22 个测点的分析结果显示, 16 颗锆石的 $^{206}Pb/^{238}U$ 年龄变化范围集中于 410~423 Ma, 在锆石 U-Pb 年龄谐和图中, 16 个数据均位于谐和线附近或右侧呈线性排列(图 11a), 偏离谐和线可能与 ^{207}Pb 含量低、难以测准有关。16 个测点获得的 $^{206}Pb/^{238}U$ 年龄的加权平均值为 412.7 ± 1.2 Ma($n=16$, MSWD=0.56)(图 11b), 代表了花岗岩侵位年龄。另外 6 颗锆石 $^{206}Pb/^{238}U$ 年龄变化范围较大, 约为 442~473 Ma, 结合 CL 图像可以看出, 这些锆石均具有核边结构(图 10-2、11、16、19、21、22), 这些明显偏老的年龄数据可能是测试中老核不同程度混入的结果。

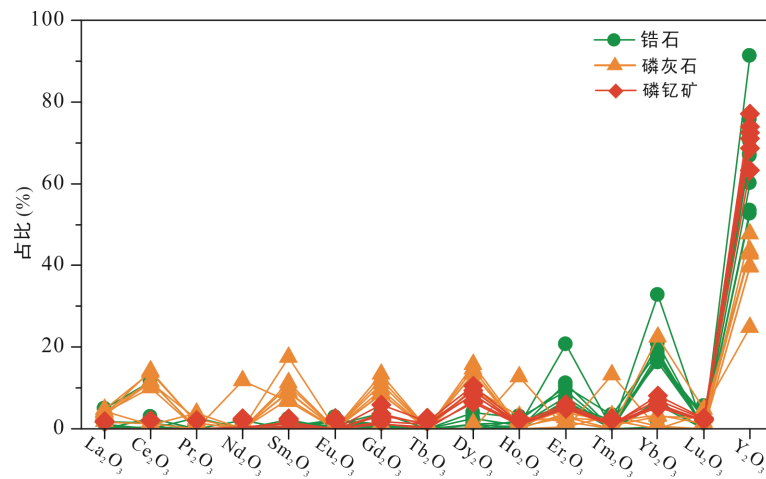


图 5 基岩中(含)稀土副矿物稀土元素配分特征

Fig.5 REE composition of REE-bearing minerals in the granite bedrocks

表 2 上犹岩体、陡水岩体主量(%)和微量元素($\mu\text{g/g}$)组成Table 2 Major (%) and trace element ($\mu\text{g/g}$) concentrations of the Shangyou and Doushui granites

数据来源	SY-17-1	SY-17-2	SY-17-3	s1	s2	s3	s4	s5	d1	d2	d3
	基岩(本文测试)			上犹岩体(张芳荣, 2011)					陡水岩体(张芳荣, 2011)		
SiO ₂	75.2	74.8	75.7	73.9	74.6	74.7	70.7	71.5	77.3	77.8	76.5
Al ₂ O ₃	13.9	15.8	16.0	13.4	13.0	12.7	14.2	15.1	12.1	12.0	12.6
Fe ₂ O ₃ ^T	0.94	0.60	0.71	1.68	1.68	1.58	2.69	2.29	0.52	0.62	0.23
TiO ₂	0.06	0.06	0.05	0.20	0.21	0.20	0.40	0.32	0.08	0.08	0.05
K ₂ O	4.86	6.55	4.77	4.88	4.53	5.06	3.86	2.35	4.63	4.49	5.07
CaO	0.38	0.03	0.03	0.88	0.60	0.74	2.35	2.18	0.18	0.35	0.19
Na ₂ O	3.57	0.13	0.10	3.33	3.65	3.36	3.50	4.08	3.82	3.42	3.37
MgO	0.08	0.17	0.23	0.37	0.49	0.48	1.15	0.88	0.13	0.18	0.17
MnO	0.03	0.01	0.01	0.03	0.05	0.04	0.07	0.05	0.03	0.03	0.01
P ₂ O ₅	0.02	<0.01	0.01	0.08	0.08	0.07	0.14	0.08	0.03	0.03	0.02
LOI	0.78	1.89	2.34	1.10	1.01	0.92	0.85	1.14	0.98	0.84	1.58
Total	99.8	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	100	99.8	99.9	99.8
CIA	53.9	68.1	74.7	52.0	51.9	50.7	50.0	53.2	50.9	51.8	52.5
La	28.0	3.50	11.5	30.3	38.7	41.5	52.6	31.4	13.1	20.2	8.30
Ce	40.2	6.20	21.7	55.5	73.5	78.7	97.5	58.6	24.9	38.1	15.6
Pr	7.90	0.94	2.65	5.60	7.64	7.92	9.51	5.78	3.04	4.60	1.89
Nd	32.1	3.90	10.1	19.7	27.0	28.6	32.3	20.2	11.5	17.4	7.40
Sm	9.16	1.18	3.32	3.81	5.57	6.09	5.44	3.44	3.47	4.71	2.44
Eu	0.37	0.07	0.17	0.81	0.60	0.52	1.13	1.08	0.13	0.15	0.06
Gd	9.91	1.55	4.71	3.80	5.89	6.34	5.00	2.99	4.82	5.42	3.96
Tb	2.11	0.42	1.21	0.56	0.86	0.97	0.66	0.37	0.91	0.94	0.81
Dy	13.2	3.05	8.10	3.99	6.03	6.79	4.04	2.15	7.72	7.53	7.08
Ho	2.78	0.64	1.73	0.83	1.28	1.51	0.87	0.44	1.86	1.74	1.80
Er	7.72	2.00	5.18	2.60	3.85	4.54	2.41	1.21	6.07	5.63	5.93
Tm	1.25	0.34	0.85	0.40	0.61	0.70	0.33	0.18	1.00	0.92	0.97
Yb	7.98	2.29	5.35	2.59	3.91	4.64	2.14	1.28	6.74	6.13	6.48
Lu	1.15	0.33	0.78	0.40	0.61	0.71	0.32	0.20	1.05	0.98	1.01
Y	94.0	20.0	62.9	21.6	34.1	38.7	21.2	10.7	48.7	45.6	51.1
ΣREE	258	46.4	140	152	210	228	235	140	135	160	115

续表 2:

数据来源	SY-17-1	SY-17-2	SY-17-3	s1	s2	s3	s4	s5	d1	d2	d3
	本文测试			上犹岩体(张芳荣, 2011)					陡水岩体(张芳荣, 2011)		
HREE	140	30.6	90.9	36.7	57.1	64.9	37.0	19.5	78.9	74.8	79.2
LREE	118	15.8	49.4	116	153	163	198	120	56.1	85.1	35.7
LREE/HREE	0.84	0.52	0.54	3.15	2.68	2.52	5.36	6.16	0.71	1.14	0.45
La _N /Yb _N	2.51	1.11	1.54	8.38	7.09	6.42	17.6	17.6	1.39	2.37	0.92
δEu	0.12	0.15	0.13	0.64	0.32	0.25	0.65	1.01	0.10	0.09	0.06
δCe	0.65	0.82	0.93	0.97	0.99	1.00	0.99	0.99	0.93	0.93	0.93
Cs	16.0	23.0	18.0	9.05	9.49	12.9	10.3	9.45	16.2	13.4	15.6
Rb	373	510	569	220	259	265	179	123	306	283	359
Ba	79.1	63.8	81.1	544	313	319	1116	482	65.0	58.0	19.0
Th	28.7	33.5	22.8	16.6	27.9	30.8	22.3	26.0	16.2	19.4	15.5
U	24.4	9.54	4.44	4.95	6.73	7.46	9.78	4.57	5.53	9.53	9.37
Nb	26.7	14.9	17.4	17.2	21.2	21.4	24.9	22.7	18.1	18.2	14.6
Ta	4.85	3.54	4.00	2.42	3.74	4.07	3.45	2.39	5.23	6.48	4.14
Sr	22.7	1.67	3.38	96.0	67.0	72.0	255	278	16.0	18.0	12.0
Zr	59.4	83.8	57.4	151	134	133	177	130	67.0	57.0	72.0
Hf	3.01	3.80	3.00	4.38	4.19	4.14	4.72	3.7	3.57	2.80	3.27
Ti	421	423	438	1200	1260	1200	2400	1920	480	480	300

注: CIA=100×Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO*+Na₂O+K₂O), 主成分均指摩尔分数, CaO*仅代表硅酸盐中的 CaO(Nesbitt and Young, 1982)。N 代表球粒隕石标准化,数值引自 Sun and McDonough, 1989。

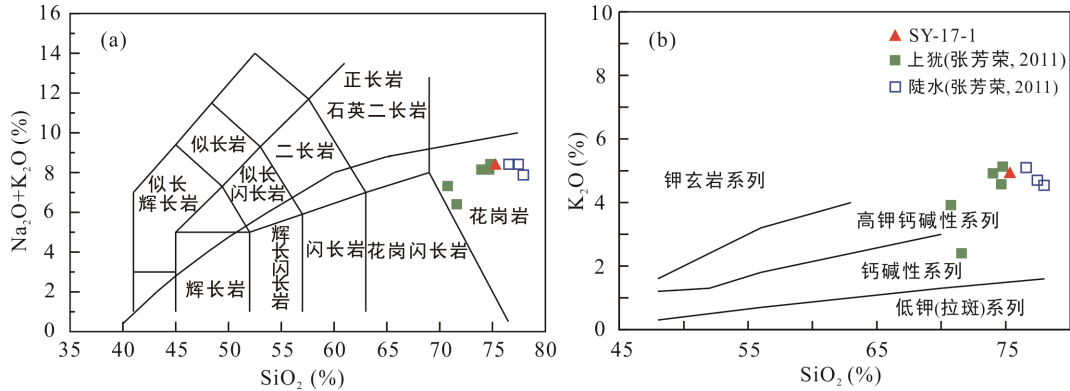


图 6 上犹岩体、陡水岩体及本文剖面新鲜基岩(Na₂O+K₂O)-SiO₂ (a)和 K₂O-SiO₂ (b)图解(底图据 Morrison, 1980)
 Fig.6 Na₂O+K₂O vs. SiO₂ (a) and K₂O vs. SiO₂ (b) diagrams for the Shangyou and Doushui granites

表 3 风化剖面稀土元素含量(μg/g)及相关参数
 Table 3 REE concentrations (μg/g) and related parameters of the weathering profile

样品号	深度(m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE/HREE	δEu	δCe
SY-1	0.1	8.46	38.5	2.21	9.17	2.03	0.12	1.88	0.36	2.46	0.57	1.94	0.37	2.67	0.43	18.4	89.6	2.08	0.19	2.14
SY-2	0.5	8.60	27.2	2.22	8.10	1.66	0.12	1.37	0.28	2.00	0.48	1.93	0.32	2.27	0.36	14.8	71.8	2.01	0.23	1.49
SY-3	1.0	15.9	122	4.33	16.9	4.58	0.25	5.69	1.19	7.98	1.76	5.54	1.03	6.74	1.06	62.1	257	1.76	0.15	3.55
SY-4	1.5	15.0	65.1	3.97	15.2	3.93	0.23	3.96	0.78	5.09	1.13	3.62	0.66	4.93	0.68	38.6	163	1.74	0.17	2.03
SY-5	2.0	25.7	79.3	6.84	27.1	7.24	0.31	6.81	1.39	8.71	1.88	5.97	1.06	6.99	1.05	67.5	248	1.44	0.13	1.44
SY-6	2.5	21.6	52.7	5.81	22.2	5.42	0.29	5.08	1.04	6.78	1.49	4.49	0.77	5.26	0.78	50.2	184	1.42	0.17	1.13
SY-7	3.0	20.0	46.7	5.85	22.4	5.66	0.30	4.86	1.11	7.97	1.84	6.46	1.25	8.94	1.40	63.1	198	1.04	0.17	1.04
SY-8	4.0	62.2	68.8	16.1	65.3	15.5	0.89	12.7	2.37	13.7	2.87	8.52	1.34	8.73	1.27	94.7	375	1.57	0.19	0.52
SY-9	5.0	72.9	41.6	18.9	75.8	19.7	1.13	18.0	3.48	21.0	4.16	11.9	1.87	11.8	1.74	141	445	1.07	0.18	0.27

续表 3:

样品号	深度 (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE/HREE	δEu	δCe
SY-10	6.0	64.5	46.0	16.7	68.1	19.6	1.11	21.8	4.60	28.1	5.67	15.2	2.33	14.6	2.04	204	515	0.72	0.16	0.34
SY-11	7.0	31.7	28.7	8.50	34.4	10.8	0.59	13.3	3.23	20.2	4.18	11.7	1.86	11.4	1.62	152	334	0.52	0.15	0.42
SY-12	8.0	45.5	50.7	12.1	50.3	16.6	0.80	23.8	6.25	40.4	8.52	23.3	3.64	22.2	3.21	317	625	0.39	0.12	0.52
SY-13	9.0	24.8	34.7	6.91	28.8	9.05	0.37	12.4	3.19	21.3	4.49	12.2	2.02	12.9	1.82	168	343	0.44	0.11	0.64
SY-14	10.0	18.9	28.9	5.62	23.2	7.22	0.26	8.37	1.87	12.2	2.53	7.38	1.19	7.71	1.13	91.2	218	0.63	0.10	0.68
SY-15	11.0	23.0	35.7	6.75	26.7	8.34	0.31	10.1	2.26	14.7	2.92	8.56	1.37	8.92	1.23	106	257	0.64	0.10	0.69
SY-16	12.0	18.4	40.7	5.38	22.0	6.72	0.24	7.61	1.79	11.6	2.44	7.28	1.20	7.62	1.14	94.9	229	0.69	0.10	0.99
SY-17-1	14.0	28.0	40.2	7.90	32.1	9.16	0.37	9.91	2.11	13.2	2.78	7.72	1.25	7.98	1.15	94.0	258	0.84	0.12	0.65
SY-17-3	14.0	11.5	21.7	2.65	10.1	3.32	0.17	4.71	1.21	8.10	1.73	5.18	0.85	5.35	0.78	62.9	140	0.54	0.13	0.93
SY-17-2	14.0	3.53	6.23	0.94	3.88	1.18	0.07	1.55	0.42	3.05	0.64	2.00	0.34	2.29	0.33	20.0	46.4	0.52	0.15	0.82

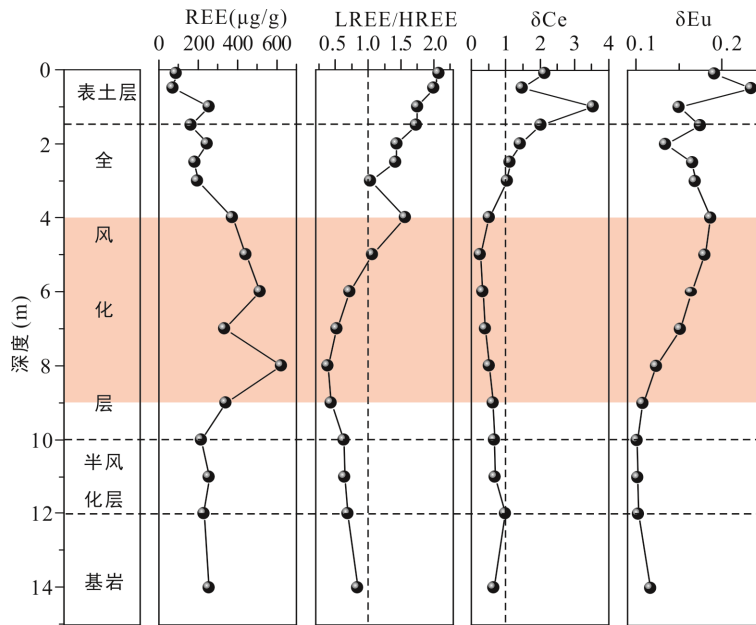


图 7 风化剖面样品全岩稀土元素含量及其参数变化

Fig.7 Changes of REEs and their parameters in the weathering profile

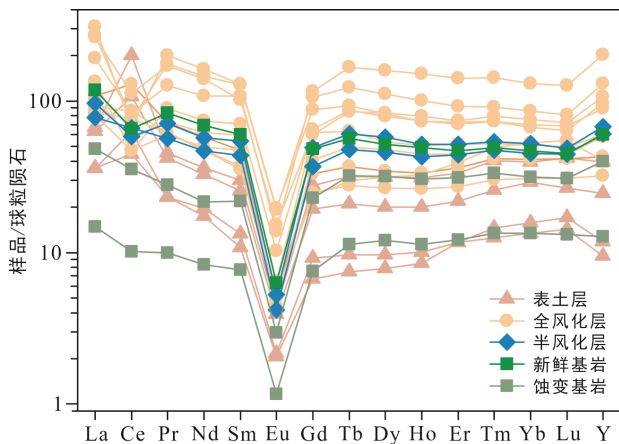


图 8 风化剖面球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(球粒陨石标准化值引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig.8 Chondrite-normalized REE patterns of the weathering crust

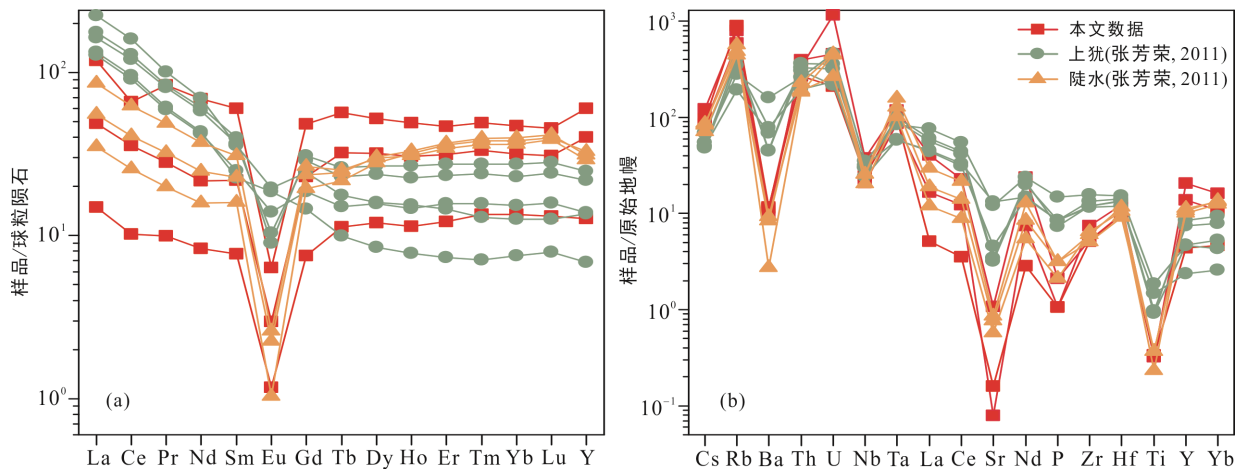
4 讨论

4.1 上犹复式岩体中重稀土成矿与两期侵入体之间关系

本文总结了重稀土采样剖面基岩的主量、微量和稀土元素特征以及风化壳的锆石 U-Pb 年龄, 并收集了前人对上犹复式岩体两期侵入体(上犹岩体、陡水岩体)的研究数据。对比分析表明: ①重稀土剖面新鲜基岩主量元素具有高 SiO₂、K₂O 以及低 TiO₂、CaO、P₂O₅、Fe₂O₃^T 含量(表 2), 与陡水岩体相似; 微量元素显著亏损 Ba、Sr、Ti, 弱富集 Rb、Ta, 原始地幔标准化微量元素蛛网图的分布特征与陡水岩体相似(图 9b); 球粒陨石标准化稀土元素配分模式, 具强 Eu 负异常, 呈“海鸥型”展布, 也更接近陡水岩体

(图 9a); ②锆石 U-Pb 定年结果显示, 花岗岩母岩结晶年龄为 412.7 ± 1.2 Ma, 明显晚于上犹岩体年龄 440 Ma, 而与晚期陡水岩体 408 ± 5 Ma(张芳荣, 2011) 年龄一致。综合分析认为重稀土剖面的风化母岩为上犹复式岩体中的晚期侵入体, 即陡水岩体。但是, 采样点坐标在 1:5 万地质图中指示为上犹复式岩体的早期侵入体(图 1), 野外采样过程中也未发现晚期侵入的小岩株、岩脉, 可能是由于晚期侵入体出露面积很小, 并且该区花岗岩风化强烈、风化壳发育, 即使有两期侵入体存在, 其地质界限也很难辨别, 所以在 1:5 万地质图中未能填出。

已有研究表明, 风化壳中稀土元素特征主要受控于基岩, 一般形成轻稀土型矿床的母岩均以富轻稀土为特征, 而形成重稀土矿的母岩为富重稀土或者略富轻稀土型配分模式(池汝安和田君, 2006)。上犹复式岩体中早期侵入体(上犹岩体)以富轻稀土为特征, LREE/HREE 值为 2.52~6.16, 稀土元素配分模式为显著右倾型; 晚期侵入体(陡水岩体)以富重稀土或略富轻稀土为特征, LREE/HREE 值为 0.45~1.14, 稀土元素配分模式为平坦型(表 2; 图 9a)。两期侵入体之间的稀土元素配分差异, 导致各自风化壳中分别形成了轻、重稀土矿。通过分析可知, 上犹复式



球粒陨石、原始地幔标准化数值引自 Sun and McDonough (1989)。

图 9 上犹岩体、陡水岩体及本文剖面基岩球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(a)及原始地幔标准化微量元素蛛网图(b)
Fig.9 Chondrite-normalized REE patterns (a) and primitive mantle-normalized trace element spider diagrams (b) of the Shangyou and Doushui granites

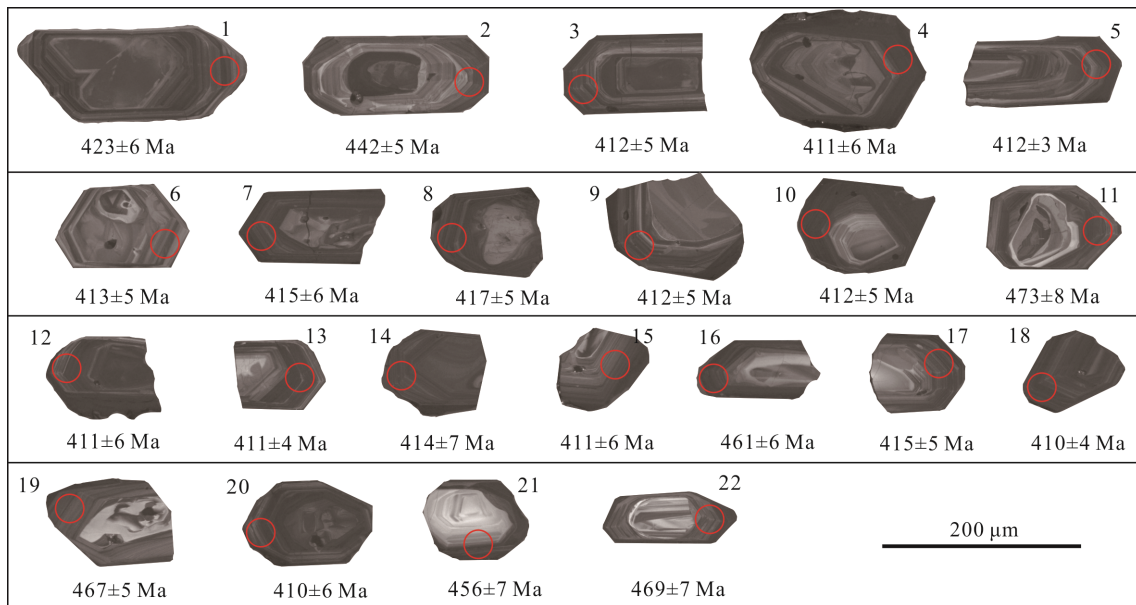


图 10 锆石阴极发光图像(红色圆圈直径 30 μm 表示分析点位, 序号表示分析点号)
Fig.10 Cathodoluminescence images of the analyzed zircon grains

表 4 风化壳中锆石 U-Pb 年龄分析测试结果
Table 4 U-Pb dating results of zircon from the weathering crust

点号	含量($\mu\text{g/g}$)			Th/U	同位素比值				年龄(Ma)			
	Pb	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ
S-1	115	482	1355	0.36	0.6150	0.0092	0.0678	0.0009	487	6	423	6
S-2*	35.2	97.8	432	0.23	0.5574	0.0116	0.0710	0.0008	450	7	442	5
S-3	114	430	1442	0.30	0.5135	0.0089	0.0660	0.0008	421	6	412	5
S-4	78.1	302	1025	0.29	0.5698	0.0109	0.0659	0.0009	458	7	411	6
S-5	89.9	343	1123	0.31	0.5314	0.0133	0.0660	0.0005	433	9	412	3
S-6	45.7	133	584	0.23	0.5126	0.0088	0.0662	0.0008	420	6	413	5
S-7	129	457	1652	0.28	0.5289	0.0102	0.0664	0.0010	431	7	415	6
S-8	153	406	1976	0.21	0.5066	0.0087	0.0668	0.0008	416	6	417	5
S-9	86.0	366	1075	0.34	0.5277	0.0106	0.0659	0.0008	430	7	412	5
S-10	261	777	3424	0.23	0.5640	0.0082	0.0659	0.0008	454	5	412	5
S-11*	65.2	138	767	0.18	0.6816	0.0224	0.0762	0.0013	528	14	473	8
S-12	134	471	1716	0.27	0.5044	0.0106	0.0659	0.0010	415	7	411	6
S-13	155	484	2025	0.24	0.5675	0.0107	0.0658	0.0007	456	7	411	4
S-14	110	383	1423	0.27	0.5109	0.0117	0.0664	0.0011	419	8	414	7
S-15	51.3	225	637	0.35	0.4854	0.0112	0.0658	0.0009	402	8	411	6
S-16	92.0	511	1062	0.48	0.5808	0.0102	0.0740	0.0010	465	7	461	6
S-17	79.5	298	1018	0.29	0.4994	0.0089	0.0665	0.0008	411	6	415	5
S-18	149	385	1925	0.20	0.6012	0.0111	0.0656	0.0006	478	7	410	4
S-19*	84.5	411	873	0.47	0.6977	0.0165	0.0751	0.0009	537	10	467	5
S-20*	195	573	2641	0.22	0.5874	0.0113	0.0657	0.0010	469	7	410	6
S-21*	18.9	141	204	0.69	0.5795	0.0197	0.0732	0.0012	464	13	456	7
S-22*	74.7	286	861	0.33	0.5774	0.0117	0.0754	0.0011	463	8	469	7

标注*的测点未参与加权平均年龄计算。

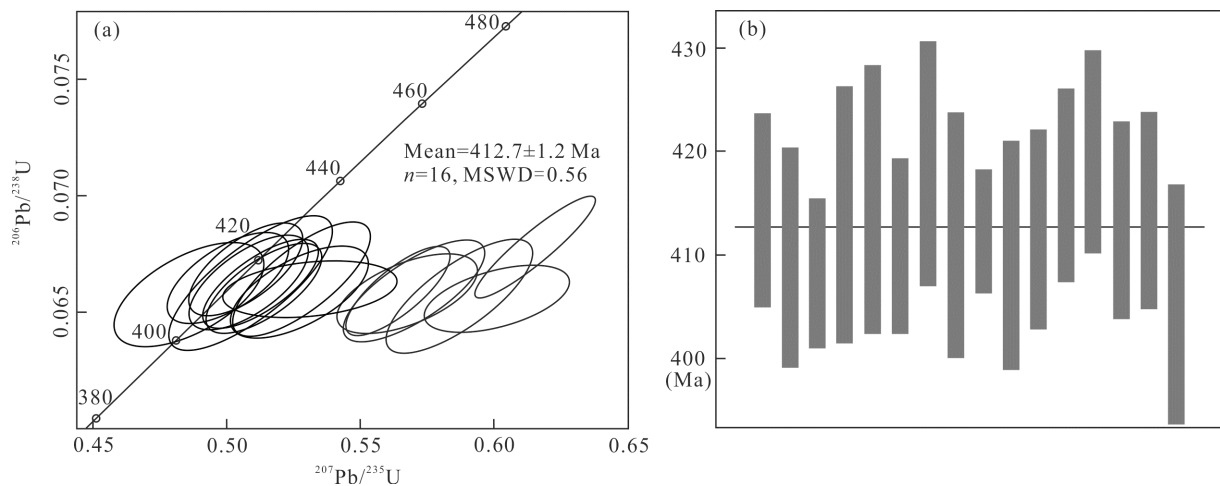


图 11 锆石 U-Pb 年龄谐和图(a)和加权平均年龄图(b)

Fig.11 U-Pb concordia diagram (a) and the weighted mean age (b) of zircons from the weathered granite

岩体中同时产出轻、重稀土矿的根本原因是两期花岗岩侵入体的稀土元素配分差异,上犹岩体风化壳中形成轻稀土矿,陡水岩体风化壳中形成重稀土矿。在空间分布上,与早期侵入体(上犹岩体)相关的

轻稀土矿分布较广,而与岩株、岩枝产出的晚期侵入体(陡水岩体)相关的重稀土矿仅局部产出。

对于上犹复式岩体中富重稀土陡水岩体的成因,前人研究认为陡水岩体和上犹岩体均为地壳物质部

分熔融形成。陡水岩体具有高分异花岗岩的特征, 但成岩时代和部分微量元素特征与上犹岩体存在显著差异, 暗示其不是上犹岩体岩浆分异晚期的产物, 而可能是早期部分熔融形成上犹岩体岩浆后, 残留的富石榴子石变质岩在后期上升减压再次熔融, 石榴子石不稳定而释放出更多的重稀土, 在结晶过程中可能还发生了斜长石、锆石、磷灰石等副矿物的结晶分异, 所以形成了陡水岩体富重稀土、强烈 Eu 负异常、亏损 Ba、Sr、P、Zr 等特征(张芳荣, 2011)。

4.2 基岩热液蚀变作用对重稀土风化成矿的影响

在岩浆期后作用影响下, 花岗岩类往往发生不同程度的蚀变, 常见的蚀变作用有微斜长石化、云英岩化、绢英岩化、硅化、黏土化等。前人对离子吸附型稀土矿花岗岩类母岩的研究表明, 热液蚀变作用对母岩后期风化成矿具有重要影响。一方面, 热液可以带入稀土元素, 提高母岩中稀土元素含量(Xu et al., 2017); 另一方面, 热液可以交代原岩中稀土矿物, 使一些难风化的稀土矿物(如独居石、磷钇矿)溶解再沉淀, 形成易风化的稀土矿物(如磷灰石、褐帘石、稀土氟碳酸盐等)(Huang et al., 1989; Broska et al., 2005; Bao and Zhao, 2008; Bern et al., 2017; Li et al., 2019)。此外, 热液作用还能改变原岩中稀土元素配分模式, 如著名的足洞矿区的黑云母钾长花岗岩演变成白云母钾长-碱长花岗岩, HREE 比例显著增高, LREE/HREE 值由 1:1.2 变为 1:4, 尤其是 Y 对 Σ REE 平均占有率明显增大(35.8%增至 54.5%), 该变化与钠长石化、白云母化和萤石+氟碳钙钇矿化有密切联系(白鸽和韩久竹, 1987; 黄典豪等, 1993)。

本剖面风化母岩包括新鲜基岩和蚀变基岩, 新鲜基岩仅轻微的绢云母化, 蚀变基岩则强烈绢英岩化, 蚀变前后基岩的矿物组成及化学组成(主量、微量元素)均发生显著变化。蚀变基岩除造岩矿物斜长石、黑云母基本消失外, 更重要的是主要(含)稀土矿物磷灰石发生显著溶解, 释放出稀土元素在原位沉淀磷钇矿、独居石(图 4c、d)或者随热液流体发生迁移后在锆石等周围沉淀形成磷钇矿(图 4e、f)。风化过程中磷灰石为易风化矿物, 在半风化层基本溶解消失, 是风化壳中离子相稀土的有效来源, 而磷钇矿和独居石为极难风化矿物, 在全风化层仍基本不溶解, 不能提供成矿所需的稀土离子(胡淙声, 1986)。因此, 基岩的蚀变作用, 使易风化的磷灰石部分转变为难风化的磷钇矿和独居石, 降低了母岩风化过程中稀土离子的有效来源。基岩在蚀变后全岩稀土元素含量显著降低(46.4~140 $\mu\text{g/g}$), 甚至已低

于华南地区离子吸附型稀土矿成矿母岩所需的阈值 Σ REE=150 $\mu\text{g/g}$ (白鸽等, 1989), 说明热液迁移过程带走了大量的稀土元素。另外, 蚀变前后 LREE/HREE 值从 0.84 变为 0.52, 稀土元素配分模式也由微弱右倾变为微弱左倾(图 9a), 这可能与长石(主要含轻稀土)的强烈蚀变分解有关。总结上述蚀变特征可得出, 该基岩的蚀变作用不利于离子吸附型稀土矿的形成, 本地区形成重稀土的风化母岩可能主要为弱蚀变的晚期花岗岩侵入体, 风化过程中稀土元素主要载体矿物磷灰石溶解, 为离子相稀土元素富集提供了重要的物质来源。

5 结 论

上犹复式岩体风化壳中离子吸附型轻、重稀土矿的形成主要受母岩稀土元素配分特征控制。上犹岩体(早期侵入体)以富轻稀土为特征, 其风化壳中产出轻稀土矿; 陡水岩体(晚期侵入体)以富重稀土为特征, 故风化形成重稀土矿。陡水岩体规模较小, 呈岩株、岩枝状分布于主体中, 其风化壳是寻找离子吸附型重稀土矿的重要区域。

陡水岩体的热液蚀变降低了全岩稀土含量, 并改造花岗岩中稀土元素的载体矿物, 使易风化的磷灰石转变为难风化磷钇矿、独居石, 不利于风化成矿。该结论不同于前人的认识, 即热液蚀变促进了稀土成矿。所以, 热液蚀变既可以促进成矿也可以抑制成矿, 这可能和热液的性质有关, 具体问题需具体分析。

致谢: 感谢赣南地质调查大队曾载淋教授级高级工程师、谢有炜高级工程师在野外地质工作中给予的帮助; 感谢两位审稿专家北京大学许成研究员和中国科学院地质与地球物理研究所范宏瑞研究员提出了宝贵的修改意见。

参考文献(References):

- 白鸽, 韩久竹. 1987. 足洞花岗岩风化壳离子吸附型重稀土矿. 赣州: 江西省地质矿产局赣南地质调查大队: 1-261.
- 白鸽, 吴澄宇, 丁孝石, 袁忠信, 黄典豪, 王佩华. 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成果报告: 1-123.
- 池汝安, 田君. 2006. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金. 北京: 科学出版社: 1-309.
- 邓志成. 1988. 赣南大田重稀土花岗岩的特征与成因. 桂

- 林冶金地质学院学报, 8(1): 39–48.
- 胡淦声. 1986. 赣南离子吸附型稀土矿成矿规律研究. 赣州: 江西省地矿局赣南地质调查大队: 1–166.
- 黄典豪, 吴澄宇, 韩久竹. 1993. 江西足洞和关西花岗岩的岩石学、稀土元素地球化学及成岩机制. 中国地质科学院院报, (Z1): 69–94.
- 刘颖, 刘海臣, 李献华. 1996. 用ICP-MS准确测定岩石样品中的40余种微量元素. 地球化学, 25(6): 552–558.
- 毛建仁, 厉子龙, 赵希林, 叶海敏, 陈荣, 曾庆涛. 2007. 赣南上犹岩体的锆石SHRIMP定年和地球化学特征及其构造意义. 矿物岩石地球化学通报, 26(增刊): 18–20.
- 苏晓云, 郭春丽, 陈振宇, 赵正, 郭娜欣, 赵芝. 2014. 赣南加里东期陡水岩体的锆石U-Pb年龄、地球化学特征及其稀土含矿性探讨. 大地构造与成矿学, 38(2): 334–346.
- 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.
- 徐克勤, 刘英俊, 俞受璠, 王鹤年, 魏秀喆. 1960. 江西南部加里东期花岗岩的发现. 地质论评, 20(3): 112–114.
- 张芳荣. 2011. 江西中-南部加里东期花岗岩地质地球化学特征及其成因. 南京: 南京大学博士学位论文.
- 张芳荣, 沈渭洲, 舒良树, 向磊. 2010. 江西省早古生代晚期花岗岩的地球化学特征及其地质意义. 岩石学报, 26(12): 3456–3468.
- 张祖海. 1990. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床. 地质找矿论丛, 5(1): 57–71.
- 朱焱龄. 1981. 赣南钨矿地质. 南昌: 江西人民出版社: 1–440.
- 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.
- 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.
- Binnemans K, Jones P T, Blanpain B, Van Gerven T, Pontikes Y. 2015. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 99: 17–38.
- Broska I, Williams C T, Janak M, Nagy G. 2005. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 82(1–2): 71–83.
- Dong H, Sun L D, Yan C H. 2015. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chemical Society Reviews*, 44(6): 1608–1634.
- Huang D H, Wu C Y, Han J Z. 1989. REE geochemistry and mineralization characteristics of the Zudong and Guanxi granites, Jiangxi province. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2(2): 139–157.
- Huang X W, Long Z Q, Wang L S, Feng Z Y. 2015. Technology development for rare earth cleaner hydrometallurgy in China. *Rare Metals*, 34(4): 215–222.
- 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.
- 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.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Gunther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43.
- Morrison G W. 1980. Characteristics and tectonic setting of the shoshonite rock association. *Lithos*, 13(1): 97–108.
- 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.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313–345.
- Wiedenbeck M, Alle P, Corfu F, Griffin W L, Meier M, Oberli F, Vonquadt A, Roddick J C, Spiegel W. 1995. 3 natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace-element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 19(1): 1–23.
- Xu C, Kynicky J, Smith M P, Kopriva A, Brtnicky M, Urubek T, Yang Y H, Zhao Z, He C, Song W L. 2017. Origin of heavy rare earth mineralization in South China. *Nature Communications*, 8(1): 1–7.

Constraints of Parent Rocks on the Formation of Ion Adsorption HREE Deposit in the Weathering Crust of the Shangyou Granite Batholith

HUANG Yufeng^{1,2,3}, TAN Wei^{1,2}, BAO Zhiwei^{1,2}, HE Hongping^{1,2,3*},
LIANG Xiaoliang^{1,2}, HUANG Jian^{1,2,3}, WANG Heng^{1,2,3}

(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: An ion adsorption HREE deposit has recently been discovered for the first time in the Caledonian Shangyou granite batholith in the southern Jiangxi province. In this paper, petrological, mineralogical and geochemical analyses were carried out on the bed rocks of the HREE-rich profiles developed above the Shangyou granite batholith. Accurate U-Pb age of zircon from the weathering crust was analyzed by LA-ICP-MS. The results show that the bed rocks of the HREE-rich profiles are medium fine-grained biotite granite and sericitized biotite granite. The REE-bearing minerals are primarily apatite, zircon, xenotime, etc. The Electron Probe Micro-analyzer (EPMA) analysis shows that all REE-bearing minerals are rich in HREE and MREE. The biotite granite samples are characterized by high silicon and potassium. The total amount of REEs are ca. 258 $\mu\text{g/g}$; chondrite-normalized REE patterns show a weak right-inclined of LREEs and flat HREEs, with significant negative Eu anomalies; the LREE/HREE is ca. 0.84. The granite rocks are depleted in Ba, Sr, Ti, Nb and P, and relatively enriched in Rb, U, Ta and Y. These characteristics are similar to that of the late stage intrusions of the Shangyou granite batholith. Additionally, U-Pb dating of zircon in the weathered granite yielded an age of ca. 410 Ma, which is consistent with the age of the late stage intrusions, which further confirms that the metallogenic bed rocks for the HREE mineralization are the late stage intrusions in the Shangyou granite batholith. By comparison, sericitization resulted in significant decrease of REE contents of the biotite granite, during the sericitization the primary REE-bearing mineral apatite dissolved and formed secondary weathering resistant minerals such as xenotime, monazite, therefore, the alteration of the granite bedrock is not conducive to epigenic REE enrichment in the weathering crust. The research results indicate that the late stage intrusions in the Shangyou granite batholith are the causal bed rocks of HREE mineralization in the weathering crust, and thus are favorable locus for HREE deposit prospecting.

Keywords: Shangyou granite batholith; Caledonian; ion adsorption HREE deposit; LA-ICP-MS zircon U-Pb age