

# 皖南姚村岩体花岗岩风化壳 稀土元素赋存特征

高玲, 闫峻, 李全忠, 谢建成

合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥, 230009



**内容提要:** 皖南地区花岗岩风化壳中稀土元素普遍富集, 局部已成为矿床, 其中, 郎溪县姚村岩体风化壳富集程度较高。LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年表明, 姚村花岗岩体的形成年龄为  $127.9 \pm 1.4$  Ma, 属于皖南地区燕山期晚期岩浆作用的产物。风化壳可细分为残坡积层(A)、强半风化层( $C_1$ )、过渡层( $C_2$ )、弱半风化层( $C_3$ )和基岩(D) 5层。稀土总量在纵向剖面上呈“波浪式”分布, 各层稀土分布型式表现出对原岩的继承性。风化壳稀土配分型式与基岩一致, 富集 LREE, 轻重稀土分馏明显 [ $(La/Yb)_N = 15.6$ ], 但总含量明显更高。基岩  $\Sigma REE$  为  $338 \times 10^{-6}$ , 半风化层  $\Sigma REE$  最高达  $642 \times 10^{-6}$ , 富集约两倍。风化壳物质由风化残余主矿物(石英、钾长石、斜长石、黑云母)、黏土矿物(高岭石、埃洛石、伊利石、三水铝石等)和副矿物(锆石、磷灰石、榍石等)等组成。黏土矿物以伊利石含量最高, 指示风化壳发育不成熟。REE 与埃洛石含量明显正相关, 与其他黏土矿物关系不明显。(含)稀土矿物(尤其是榍石)对风化壳中稀土元素的贡献量超过 50%, 其次为斜长石, 是风化壳中 REE 的重要来源。

**关键词:** 稀土; 风化壳; 黏土矿物; 榍石; 花岗岩; 皖南

稀土元素因其广泛的应用于新能源、电子设备、汽车和国家安全以及军事和国防等方面而备受关注。中国稀土矿床有 7 种矿床亚类, 包括碱性岩—碳酸盐型、花岗岩型、沉积岩型、砂矿型、风化壳离子吸附型等(张苏江等, 2020)。其中, 离子吸附型稀土矿因其提取工艺简洁, 冶炼成本较低而日益重要。离子吸附型稀土元素主要赋存在花岗质岩石的风化壳中, 主要以下列几种形式存在(宋云华等, 1986; 王中刚等, 1989; 王瑞江等, 2015)。(1) 离子交换态: 以可交换的离子形式被黏土矿物等吸附;(2) 独立矿物相: 其中独居石和磷钇矿等较为稳定, 而稀土的氟碳酸盐矿物、褐帘石和铈硅磷灰石等不稳定;(3) 类质同象: 包括副矿物(锆石、石榴子石和榍石等)和造岩矿物(长石和云母等);(4) 难溶(氢)氧化物(如  $CeO_2 \cdot nH_2O$ , 或与铁锰(氢)氧化物结合的 REE)。一些学者还强调了有机质和微生物作用对稀土溶出、迁移、富集的影响, 指出除离子交换态外, 风化壳中还存在大量特殊的有机结合态 REE(络合、螯合或吸附)(陈志澄等, 1994, 1996, 1997; 陈柄辉等, 2001; 毋福海等, 2002)。其中离子吸附相往往占优

势, 可占 REE 总量的 90%左右, 主要以水合或羟基水合离子形式吸附在埃洛石和高岭石等黏土矿物上(池汝安等, 2012, 2019)。

花岗岩风化壳的形成往往发生在温带和热带地区, 基岩矿物易受弱酸性表生条件和其他作用(如风化)的影响而转变为次生矿物(如黏土矿物)。含稀土矿物中的高放射性元素(主要是 U 和 Th)部分破坏了宿主矿物(如云母和长石)的结构, 从而促使其向黏土矿物转变(Balan et al., 2001; Yaraghi et al., 2020)。地表二氧化碳和腐殖质与地表水和地下水一起产生酸性条件, 溶解基岩矿物。富含于花岗岩副矿物(如褐帘石和榍石)中的稀土元素在酸性溶解作用下经常以三价离子的形式释放出来, 然后随地下水以复杂的形式迁移到风化剖面的下部(除了 Ce, Ce 倾向于以方铈石的形式沉淀)(Bao Zhiwei et al., 2008)。同时, 具有显著吸附能力的黏土矿物吸附并积累  $REE^{3+}$ , 从而形成离子吸附型稀土矿床(Sanematsu et al., 2015; Li Yan Hei Martin et al., 2017)。稀土元素在地表岩石风化作用过程中经历反复、多次的淋滤、迁移, 不同时间和空间风化

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 42030801)的成果。

收稿日期: 2022-01-17; 改回日期: 2022-06-07; 网络首发: 2022-06-20; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.06.105

作者简介: 高玲, 女, 1997 年生, 硕士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业; Email: 2312729640@qq.com。通讯作者: 闫峻, 男, 1966 年生, 博士, 教授; 主要从事岩浆岩岩石学和地球化学教学和科研; Email: junyan@hfut.edu.cn。

壳中稀土元素的分布特征,是特定条件下元素迁移的结果,所以研究风化壳中稀土元素的分布特征,对了解稀土元素表生地球化学行为具有重要的指示意义。

目前关于华南离子吸附型稀土资源的成矿规律已有一定程度的研究(吴澄宇等,1989;Bao Zhiwei et

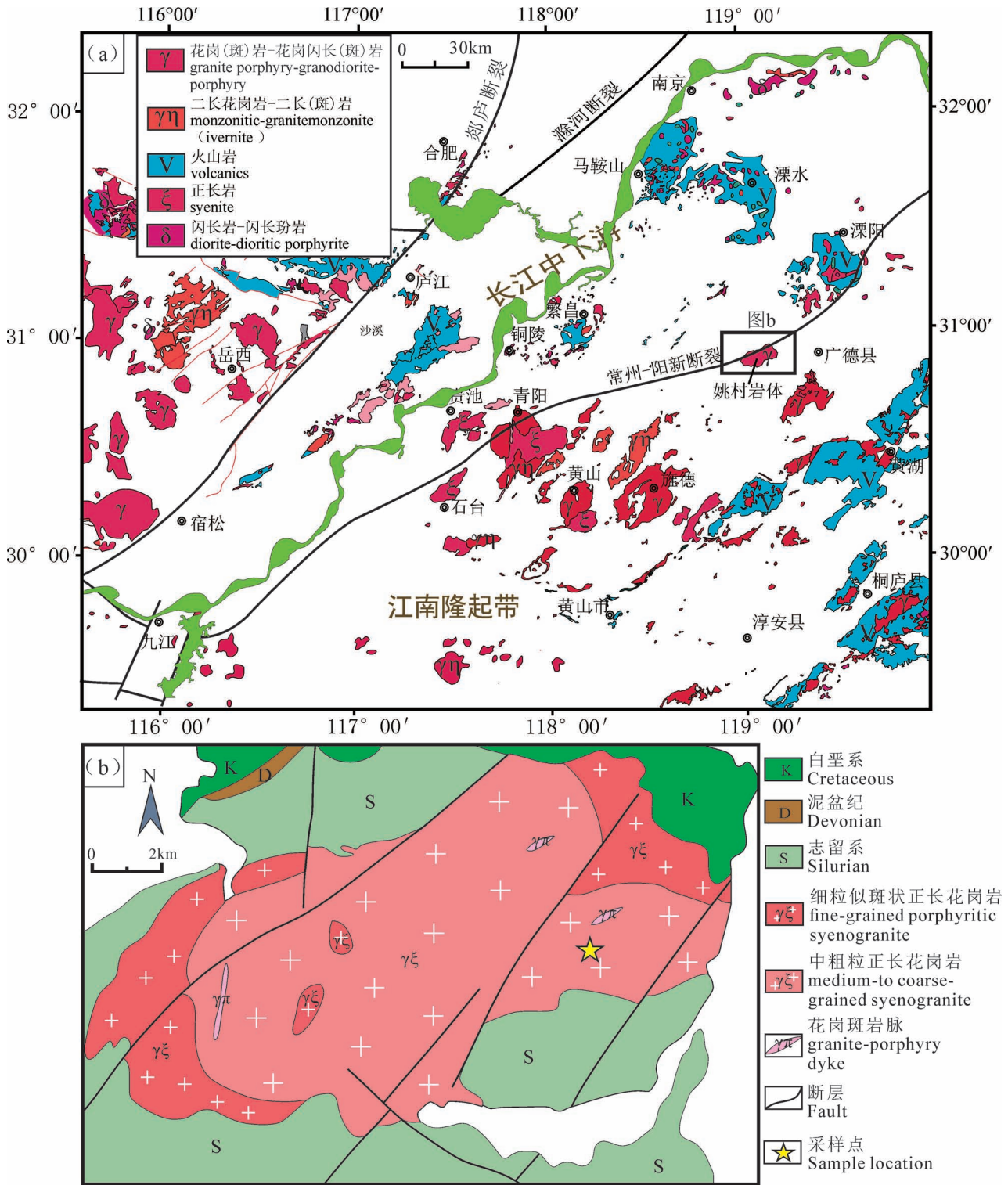


图 1 (a)下扬子及邻区燕山期岩浆岩分布图;(b)姚村岩体地质简图 ;(改自陈芳等,2013;王存智等,2021)

Fig. 1(a)Distribution map of Yanshanian magmatic rocks in lower Yangtze area and adjacent areas;(b)simplified geological map of Yaocun granite(modified after Chen Fang et al. , 2013& Wang Cunzhi et al. , 2021&)

al., 2008; Sanematsu et al., 2009; 赵芝等, 2014), 以江西足洞和广西姑婆山稀土矿床最为典型。近年来, 皖南地区陆续发现了 17 处离子吸附型稀土矿化点(谭德兴, 2013; 王西荣等, 2017), 但相关研究较为缺乏。皖南地区降雨丰沛, 并且有广泛出露的花岗岩基岩, 风化壳较为发育, 具有相当大的稀土成矿潜力。本次工作选择皖南宣城地区姚村花岗岩体的一处花岗岩风化剖面, 对风化壳中矿物组成、微量及稀土元素地球化学特征进行研究, 分析微量元素地球化学行为及离子交换相稀土元素赋存特征, 以进一步确定该地区离子吸附型稀土矿的成因机制。

## 1 区域地质背景

下扬子位于扬子地块东部, 北以襄樊—广济断裂和郟城—庐江断裂为界与大别造山带相邻, 南以江山—绍兴断裂为界与华夏地块相接(图 1a)。以常州—阳新断裂为界, 下扬子地区又可分为北部的长江中下游地区和南部的江南造山带两个次级构造单元(闫峻等, 2017)。下扬子及其周边地区广泛发育燕山期岩浆活动(图 1a), 并形成与之相关的长江中下游 Cu—Au 多金属成矿带和江南造山带 W—Mo 多金属成矿带。皖南地区为江南造山带在安徽境内区域, 区内燕山期岩浆活动可被划分为早(150~137 Ma)、晚(136~122 Ma)两个阶段; 早阶段包括浅成的小岩株(花岗闪长斑岩、花岗斑岩)和深成的大岩基(花岗闪长岩—二长花岗岩), 属高价钙碱性系列 I 型花岗岩; 晚阶段以二长—钾长花岗岩为主, 具有 A 型花岗岩特征。姚村岩体位于江南造山带北缘, 紧邻常州—阳新断裂, 为皖南地区燕山期晚阶段 A 型花岗岩, 与黄山岩体、九华山岩体、谭山岩体、刘村岩体等同期侵入(张虹等, 2005; 薛怀民等, 2009; 张舒等, 2009; 谢建成等, 2012; 陈芳等, 2013; 范羽等, 2016; Zhang Yuanshuo et al., 2017; 高冉等, 2017; Jiang Xiaoyan et al., 2018)。姚村岩体主要由中粗粒正长花岗岩和细粒似斑状钾长花岗岩组成, 出露面积约为 30 km<sup>2</sup>, 呈椭圆状 NE 向侵入志留纪泥砂岩中, 侵入界线明显, 接触带呈锯齿状或波浪状, 岩体边部出现粗细不一的冷凝边, 偶见砂岩捕虏体(凌洪飞等, 1990; 张虹等, 2005; 陈芳等, 2013)。

姚村岩体地理上位于安徽省宣城郎溪县西南部的姚村乡, 地处中纬度地区, 四季分明, 气候湿润, 雨量充沛, 受季风气候影响明显, 属亚热带湿润季风气候, 且地下水位线不深, 风化壳较为发育(杨骏雄等, 2016), 多在 2~10m 之间。

## 2 样品采集与测试方法

采样点为北纬 30°52'47", 东经 119°6'7" (图 1b)。从上而下, 沿姚村花岗岩体风化壳垂直剖面共采集 25 件样品, 包括腐殖层 4 件, 半风化层 20 件, 基岩 1 件。采样点风化剖面保存较为完整, 露头良好。采样方法为铲除剖面表面的落叶、根系等杂质后, 从地表向下每 10 cm 进行连续取样, 向下进行两米后间隔 50 cm 采样, 至 7.6 m 处共采样 24 个(样品编号 01~24)。姚村岩体基岩样品在大约距采样点剖面顶部向下 15 m 处采集。

所有样品经室内自然风干, 对部分岩石样品进行注胶打磨抛光制成薄片以备镜下观察。全岩无污染粉碎(200 目)由南京宏创地质勘查技术服务有限公司完成, 稀土和微量元素分析在合肥工业大学 LA-ICP-MS 洁净实验室采用 Agilent 7500a ICPMS 仪器分析测试完成。溶样方法为密闭消解法。称取 50 mg 左右岩石样品于聚四氟乙烯瓶中, 加入 HNO<sub>3</sub>、HF 试剂, 加钢套置于烘箱中进行高温高压溶解, 溶解完成后转移至干净的 PET 瓶中加 In 内标并稀释至 40g, 消解完成待上机测试。测试采用双模式分析方法, 即对轻质量元素采用 No gas 模式, 中重质量元素采用 He 模式分析, 以求达到对各个元素的精确测定。稀土元素分析测试结果见表 3, 分析结果相对误差优于 10%, 大部分稀土元素相对误差优于 5%。

锆石单矿物挑选工作由南京宏创地质勘查技术服务有限公司完成, 锆石的阴极发光图像(CL 图像)在合肥工业大学扫描电镜实验室完成。利用锆石的 CL 图像重点选择环带部分进行锆石 U-Pb 同位素定年, 在合肥工业大学的 LA-ICP-MS 年代学实验室分析测试完成。实验仪器为 Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(ICPMS)。仪器工作参数为: 激光剥蚀系统波长 193 nm, 剥蚀孔径 32 μm, 激光脉冲频率 6 Hz, 剥蚀时间 90 s, 背景测量时间 25 s, 等离子体 Ar 15 L/min, 辅助气体 Ar 1 L/min, 剥蚀物质载气 He 0.6 L/min。采用锆石标样 91500 进行同位素分馏校正, 91500 锆石标样的测试值为 1062 Ma; 另外, 加入“未知”标样 Plesovice(分析值 337 Ma), 用来监控测试的重现性和仪器的稳定性。所取得上述数据通过使用 ICPMSDataCal 7.0 程序计算锆石同位素比值和微量元素(Liu Yongsheng et al., 2010)。普通 Pb 校正依据 Anderson(2002)方法, 在 2σ 误差下, 计算加权平均 U-Pb 年龄(具有



90%谐和度)。

利用 X 射线粉晶衍射分析对风化壳样品粉末进行主要矿物的定性定量估计(Li Yan Hei Martin et al. , 2019a)。实验在合肥工业大学矿物表征实验室测试分析完成,实验仪器为丹东浩元仪器有限公司生产的 DX2700 X 射线衍射仪。测试条件为 Cu-

K $\alpha$  辐射,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,发散狭缝和散射狭缝均为 1.0 mm,接收狭缝 0.2 mm。采用连续扫描方式,扫描范围 5°~70°(2 $\theta$ ),扫描时间 0.4 s,扫描步宽 0.02°。对于得到的 X 射线衍射图谱,采用 jade 6.0 和 Highscore 软件相结合,开展 Rietveld 粉末衍射全谱拟合法进行半定量分析,以鉴

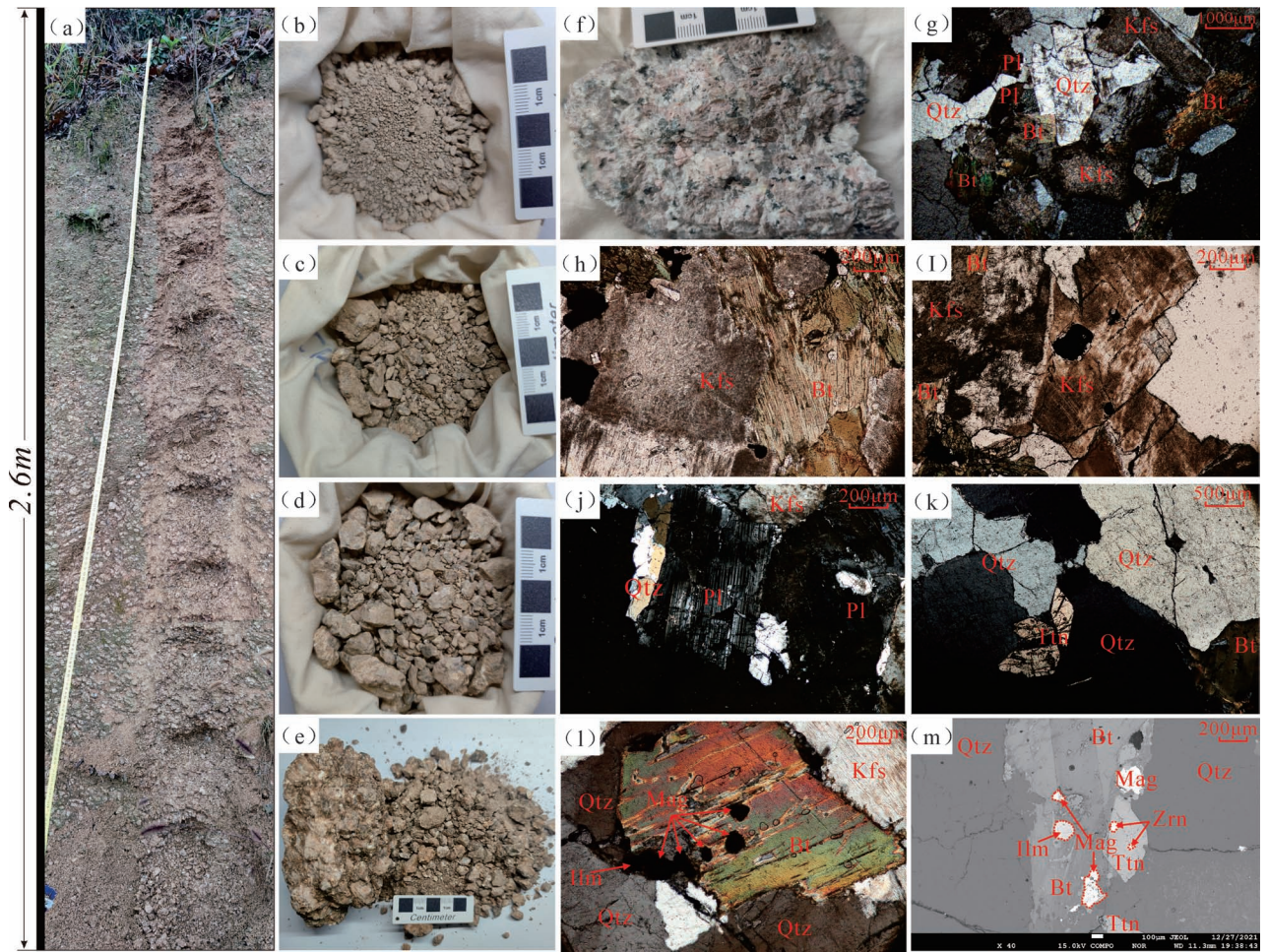


图 2 皖南郎溪姚村岩体风化壳剖面代表性样品和岩石薄片镜下照片

Fig. 2 Representative samples of weathering crust profile and micro photos of rocks from Yaocun granite (a) 姚村岩体风化剖面图; (b) 残坡积层代表性岩样照片; (c) 强半风化层代表性岩样照片; (d) 过渡层代表性岩样照片; (e) 弱半风化层代表性岩样照片; (f) 姚村岩体手标本照片; (g) — (m) 均为基岩镜下照片; (g) 正交偏光下姚村岩体岩石薄片镜下特征; (h) 单偏光下钾长石尘土化明显; (I) 单偏光下钾长石卡斯巴双晶现象; (j) 正交偏光下斜长石聚片双晶现象; (k) 正交偏光下石英表面裂隙发育; (l) 正交偏光下黑云母; (m) 榍石 BSE 照片, 显示裂隙发育

(a) weathering crust profile of yaocun granite; (b) Photos of representative rock samples of residual slope accretion; (c) Photos of representative rock samples of strong semi-regolith; (d) Photographs of representative rock samples in the transition layer; (e) Photos of representative rock samples of weak semi-regolith; (f) Hand specimen photos of Yaocun granite; (g) — (m): all are thin section photos of rocks from bedrock; (g) Microscopic features of thin sections of Yaocun granite under crossed-polarized light; (h) K-feldspar is significantly dusty under plane polarized light; (I) K-feldspar Kasbah twinning phenomenon under plane polarized light; (j) Plagioclase polysynthetic twinning under crossed-polarized light; (k) Fracture development on quartz surface under crossed-polarized light; (l) Biotite under cross polarized light; (m) BSE photo of titanite, showing the development of fissures

Qtz—石英; Bt—黑云母; Kfs—钾长石; Pl—斜长石; Ttn—榍石; Mag—磁铁矿; Ilm—钛铁矿; Zrn—锆石

Qtz—Quartz; Bt—Biotite; Kfs—K-feldspar; Pl—Plagioclase; Ttn—Titanite; Mag—Magnetite; Ilm—Ilmenite; Zrn—Zircon

定矿物类型和组合特征(付伟等,2018)。

单矿物原位微量元素含量分析在合肥工业大学矿物微区分析实验室利用 LA-ICP-MS 完成。实验仪器为 Agilent7900 电感耦合等离子体质谱仪(ICPMS),激光剥蚀系统为 CetacAnalyte HE。激光剥蚀过程以 He 作为载气、Ar 作为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。每个点的分析时间包括 40 s 的空白信号和 40 s 的采样时间。离线数据分析采用软件 ICPMS DataCal (Liu Yongsheng et al. , 2008) 完成。详细的仪器操作条件和数据处理方法参照(汪方跃等,2017)。单矿物微量元素含量采用多外标无内标方法进行定量计算,以 NIST610、NIST612、BCR-2G 作为外标,标准玻璃中元素含量推荐值据 GeoReM 数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。

### 3 分析结果

#### 3.1 风化剖面及基岩岩相学分析

结合野外观察风化壳的颜色、风化程度及镜下矿物组合特征观察,姚村岩体风化壳几乎全部为半风化层,可进一步自上而下细分为五层:

A 残坡积层(图 2b):0~0.7 m,约厚 0.7 m。与半风化层分界明显,无原岩结构,明显土状化,土黄色,少量植物根系和残骸。矿物颗粒不易辨认,主要由丰富的黏土矿物、碎裂状石英及少量岩石碎块组成。

C<sub>1</sub> 强半风化层(图 2c):0.7~1.1 m,厚约 0.4

m,斑驳土褐色,少量植物根系,隐约可见石英、钾长石、黑云母颗粒,肉眼不可见斜长石晶体,手捏易碎,残余花岗结构。

C<sub>2</sub> 过渡层(图 2d):1.1~1.4 m,厚约 0.3 m,淡褐色,残余花岗结构,见明显的石英、钾长石颗粒,钾长石颗粒粗大,约 5~10 mm,黏土化蚀变明显。

C<sub>3</sub> 弱半风化层(图 2e):1.4~10 m,厚约数十米,暗褐色,手工不易碎,可见石英、钾长石、斜长石、黑云母,结构相对完整,保留花岗结构。钾长石颗粒粗大,约 10~20 mm,黏土化蚀变明显,胶结和染色良好。

D 基岩(图 2f):露头处厚度不详。野外观察呈浅肉红色,块状构造,中粗粒、似斑状花岗结构,镜下鉴定为中粗粒二长花岗岩(图 2g),主要矿物组成为钾长石(30%)、石英(22%)、斜长石(40%)、黑云母(3%)及少量角闪石,矿物均有不同程度的风化蚀变(图 2g—m)。钾长石颗粒粗大,10~20 mm,呈半自形—他形,矿物表面浑浊,灰褐色,镜下观察黏土化,常见卡斯巴双晶,含量高且分布广,矿物内部有大量的裂隙,主要沿矿物晶面展布,充填有土状基质;钠长石呈半自形—自形,粒度大小不等 5~10 mm,多绢云母化,常发育有聚片双晶;石英呈他形,粒度大小不等,普遍偏大,2~10 mm,呈灰白色,油脂光泽,镜下强波状消光,表面裂纹发育;黑云母呈半自形—他形,层片状,镜下可见绿泥石化。基岩中副矿物种类多,自形程度较高,主要为锆石、磷灰石、榍石等。不透明矿物为磁铁矿和钛铁矿,多分布在钾

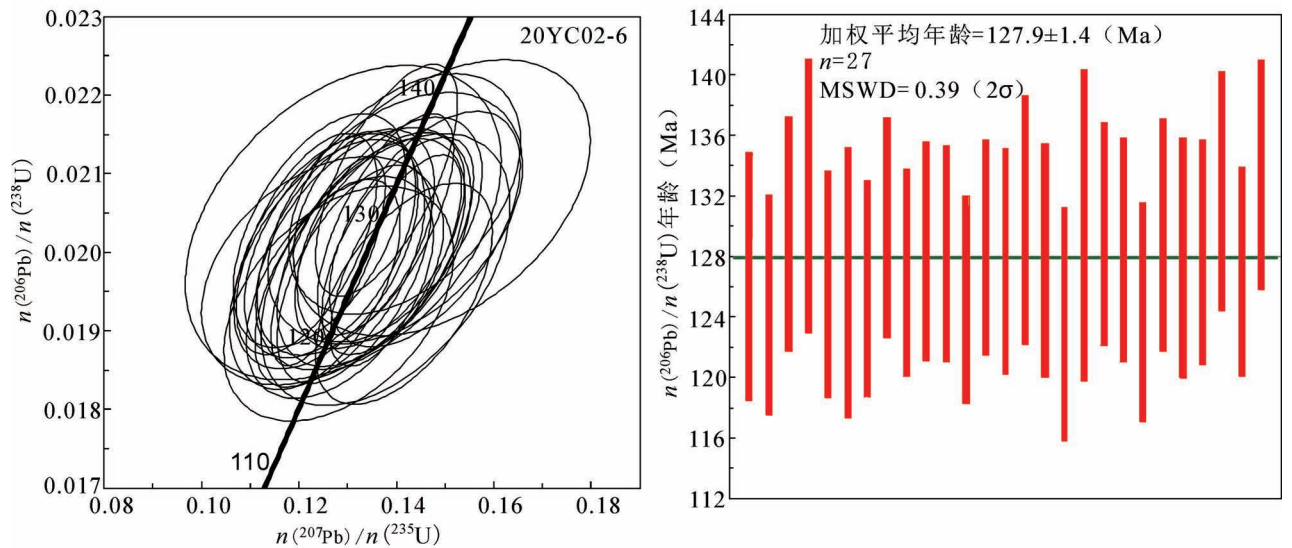


图 3 皖南郎溪姚村岩体锆石 U-Pb 年龄图解

Fig. 3 Zircon U-Pb ages from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui



表 1 郎溪姚村岩体 LA-ICP-MS Zircon U-Pb analytic data for variety rocks from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui

| 测点号         | 元素含量( $\times 10^{-6}$ ) |      |      | Th/U | 同位素比值                                   |            |                                        |            |                                        |            | 同位素年龄(Ma)                              |            |                                        |     |    |  | 谐和度<br>(%) |
|-------------|--------------------------|------|------|------|-----------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|-----|----|--|------------|
|             | Pb                       | Th   | U    |      | $n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ |            | $n(^{207}\text{Pb})/n(^{235}\text{U})$ |            | $n(^{206}\text{Pb})/n(^{238}\text{U})$ |            | $n(^{207}\text{Pb})/n(^{235}\text{U})$ |            | $n(^{206}\text{Pb})/n(^{238}\text{U})$ |     |    |  |            |
|             |                          |      |      |      | 测值                                      | 1 $\sigma$ | 测值                                     | 1 $\sigma$ | 测值                                     | 1 $\sigma$ | 测值                                     | 1 $\sigma$ |                                        |     |    |  |            |
|             |                          |      |      |      |                                         |            |                                        |            |                                        |            |                                        |            |                                        |     |    |  |            |
| 20YC02-6-01 | 3.95                     | 102  | 157  | 0.65 | 0.04750                                 | 0.0033     | 0.1258                                 | 0.0082     | 0.01984                                | 0.0006     | 120                                    | 7.4        | 127                                    | 4.1 | 94 |  |            |
| 20YC02-6-02 | 5.34                     | 140  | 213  | 0.66 | 0.04672                                 | 0.0031     | 0.1284                                 | 0.0078     | 0.01955                                | 0.0006     | 123                                    | 7.1        | 125                                    | 3.6 | 98 |  |            |
| 20YC02-6-03 | 5.08                     | 165  | 187  | 0.88 | 0.05301                                 | 0.0031     | 0.1458                                 | 0.0080     | 0.02029                                | 0.0006     | 138                                    | 7.1        | 129                                    | 3.9 | 93 |  |            |
| 20YC02-6-05 | 2.41                     | 57.3 | 93.0 | 0.62 | 0.05394                                 | 0.0047     | 0.1493                                 | 0.0125     | 0.02069                                | 0.0007     | 141                                    | 11.0       | 132                                    | 4.5 | 93 |  |            |
| 20YC02-6-06 | 4.27                     | 113  | 172  | 0.65 | 0.04675                                 | 0.0040     | 0.1248                                 | 0.0102     | 0.01976                                | 0.0006     | 119                                    | 9.2        | 126                                    | 3.8 | 94 |  |            |
| 20YC02-6-07 | 2.40                     | 62.5 | 95.8 | 0.65 | 0.05426                                 | 0.0047     | 0.1378                                 | 0.0105     | 0.01978                                | 0.0007     | 131                                    | 9.3        | 126                                    | 4.5 | 96 |  |            |
| 20YC02-6-09 | 11.4                     | 327  | 455  | 0.72 | 0.04847                                 | 0.0025     | 0.1314                                 | 0.0065     | 0.01972                                | 0.0006     | 125                                    | 5.8        | 126                                    | 3.6 | 99 |  |            |
| 20YC02-6-10 | 15.2                     | 281  | 629  | 0.45 | 0.04927                                 | 0.0021     | 0.1378                                 | 0.0057     | 0.02036                                | 0.0006     | 131                                    | 5.1        | 130                                    | 3.6 | 99 |  |            |
| 20YC02-6-12 | 24.1                     | 1030 | 859  | 1.20 | 0.04517                                 | 0.0019     | 0.1260                                 | 0.0048     | 0.01988                                | 0.0005     | 121                                    | 4.3        | 127                                    | 3.4 | 94 |  |            |
| 20YC02-6-13 | 8.72                     | 265  | 336  | 0.79 | 0.04452                                 | 0.0023     | 0.1216                                 | 0.0059     | 0.02011                                | 0.0006     | 117                                    | 5.3        | 128                                    | 3.6 | 90 |  |            |
| 20YC02-6-15 | 15.4                     | 551  | 568  | 0.97 | 0.04977                                 | 0.0024     | 0.1403                                 | 0.0064     | 0.02008                                | 0.0006     | 133                                    | 5.7        | 128                                    | 3.6 | 96 |  |            |
| 20YC02-6-18 | 12.2                     | 432  | 478  | 0.90 | 0.04678                                 | 0.0023     | 0.1259                                 | 0.0061     | 0.01961                                | 0.0005     | 120                                    | 5.5        | 125                                    | 3.4 | 96 |  |            |
| 20YC02-6-20 | 11.0                     | 217  | 463  | 0.47 | 0.04950                                 | 0.0027     | 0.1366                                 | 0.0071     | 0.02015                                | 0.0006     | 130                                    | 6.4        | 129                                    | 3.6 | 98 |  |            |
| 20YC02-6-21 | 7.27                     | 177  | 302  | 0.59 | 0.04880                                 | 0.0028     | 0.1348                                 | 0.0079     | 0.01999                                | 0.0006     | 128                                    | 7.1        | 128                                    | 3.7 | 99 |  |            |
| 20YC02-6-22 | 2.88                     | 61.0 | 117  | 0.52 | 0.05043                                 | 0.0042     | 0.1398                                 | 0.0107     | 0.02043                                | 0.0007     | 133                                    | 9.5        | 130                                    | 4.1 | 98 |  |            |
| 20YC02-6-23 | 5.02                     | 120  | 206  | 0.58 | 0.04624                                 | 0.0032     | 0.1256                                 | 0.0077     | 0.02001                                | 0.0006     | 120                                    | 7.0        | 128                                    | 3.9 | 93 |  |            |
| 20YC02-6-24 | 3.52                     | 97.3 | 145  | 0.67 | 0.04944                                 | 0.0041     | 0.1282                                 | 0.0096     | 0.01934                                | 0.0006     | 122                                    | 8.7        | 124                                    | 3.9 | 99 |  |            |
| 20YC02-6-25 | 1.73                     | 50.6 | 67.7 | 0.75 | 0.05553                                 | 0.0087     | 0.1291                                 | 0.0133     | 0.02038                                | 0.0008     | 123                                    | 11.9       | 130                                    | 5.2 | 94 |  |            |
| 20YC02-6-26 | 7.83                     | 197  | 312  | 0.63 | 0.04976                                 | 0.0028     | 0.1386                                 | 0.0078     | 0.02029                                | 0.0006     | 132                                    | 6.9        | 129                                    | 3.7 | 98 |  |            |
| 20YC02-6-28 | 8.68                     | 344  | 319  | 1.08 | 0.04757                                 | 0.0029     | 0.1296                                 | 0.0074     | 0.02013                                | 0.0006     | 124                                    | 6.7        | 128                                    | 3.7 | 96 |  |            |
| 20YC02-6-31 | 7.83                     | 194  | 334  | 0.58 | 0.05317                                 | 0.0028     | 0.1416                                 | 0.0074     | 0.01947                                | 0.0006     | 134                                    | 6.6        | 124                                    | 3.6 | 92 |  |            |
| 20YC02-6-32 | 7.81                     | 199  | 321  | 0.62 | 0.04516                                 | 0.0027     | 0.1242                                 | 0.0072     | 0.02027                                | 0.0006     | 119                                    | 6.5        | 129                                    | 3.8 | 91 |  |            |
| 20YC02-6-33 | 4.27                     | 109  | 175  | 0.62 | 0.04954                                 | 0.0036     | 0.1332                                 | 0.0090     | 0.02004                                | 0.0006     | 127                                    | 8.1        | 128                                    | 4.0 | 99 |  |            |
| 20YC02-6-36 | 9.54                     | 353  | 360  | 0.98 | 0.04586                                 | 0.0026     | 0.1264                                 | 0.0072     | 0.02009                                | 0.0006     | 121                                    | 6.5        | 128                                    | 3.7 | 94 |  |            |
| 20YC02-6-37 | 3.91                     | 88.8 | 157  | 0.57 | 0.05193                                 | 0.0040     | 0.1417                                 | 0.0097     | 0.02074                                | 0.0006     | 135                                    | 8.7        | 132                                    | 3.9 | 98 |  |            |
| 20YC02-6-39 | 21.1                     | 485  | 878  | 0.55 | 0.05126                                 | 0.0020     | 0.1399                                 | 0.0055     | 0.01989                                | 0.0005     | 133                                    | 4.9        | 127                                    | 3.5 | 95 |  |            |
| 20YC02-6-40 | 16.6                     | 370  | 671  | 0.55 | 0.04806                                 | 0.0020     | 0.1380                                 | 0.0060     | 0.02091                                | 0.0006     | 131                                    | 5.3        | 133                                    | 3.8 | 98 |  |            |

长石中和黑云母边缘。

半风化下部(C<sub>3</sub>)与基岩大体相似,保留了基岩的大部分原始矿物和花岗结构,矿物颗粒明显粗大,明显染色和变色。该单元向上过渡到半风化层中部(C<sub>2</sub>),颜色又浅棕色至淡褐色,矿物颗粒变小,粒径在5~10 mm,保存了残余花岗结构;再往上至半风化层上段(C<sub>1</sub>),矿物颗粒大小与中段无明显差别,结构较为松散;上覆泥岩(A)中残存的花岗结构已被破坏,镜下可见钠长石完全风化,钾长石尘土化明显,石英在很大程度上不受影响,仅有不同程度的磨圆和裂隙发育,作为残余相积累。

前人工作表明,基岩化学特征总体为高硅、富铁,锆饱和温度高、稀土含量高( $\Sigma\text{REE}=338\times10^{-6}$ ),轻重稀土分馏明显( $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=21.8$ )、Eu显著负异常( $\delta\text{Eu}=0.65$ ),Ce无明显异常( $\delta\text{Ce}=1.02$ ),富集Rb、Th、U、K、Pb等元素,亏损Ba、Nb、Sr、P和Ti等元素等特点(侯明金,2005;薛怀民等,2009;张元朔,2015;王存智等,2021)。

3.2 姚村岩体锆石 U-Pb 定年及微量元素

姚村岩体的锆石均透明状,呈微黄色,短柱状,自形一半自形,长100~200μm,长宽比为2:1~1:1之间,锆石阴极发光图像可见清晰地生长环带(图4)。锆石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素分析结果见表1。Pb含量较低,变化于 $1.73\times10^{-6}\sim24.1\times10^{-6}$ ,Th含量介于 $50.6\times10^{-6}\sim1030\times10^{-6}$ ,U含量介于 $67.7\times$

$10^{-6}\sim878\times10^{-6}$ 。Th/U 值为0.45~1.20,均大于0.40,且在锆石球粒陨石标准化稀土配分图中(图5),富集HREE,并且伴有有强烈的Ce正异常和Eu负异常,这些特征指示其为岩浆成因锆石(Hoskin et al., 2005)。测试点均分布在谐和线上及其附近(图3), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄都较为集中,27个点全部集中在125~135Ma间, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄为 $127.9\pm1.4\text{ Ma}$ ( $n=27$ , MSWD=0.39),代表了姚村岩体的形成时代,为皖南地区燕山期晚阶段岩浆活动的产物。

姚村岩体为多期次侵入的岩体,且采样点多、覆盖面广,故有必要对其精准测年。虽然前人已做大量的皖南中生代花岗岩体年代学工作,但是关于姚村岩体的年代学数据还较少。对姚村岩体定年数据进行对比、补充,一方面可以和前人(王存智等, 2021)数据进行对比验证,另一方面也补充了姚村岩体的年代学数据,以便构建本区域更加精确的构造—岩浆演化格架。

姚村岩体的锆石原位微量元素分析结果见表2。锆石(20YC02-6)稀土总量为 $423\times10^{-6}\sim1701\times10^{-6}$ ,平均值为 $897\times10^{-6}$ 。 $\Sigma\text{LREE}=24.0\times10^{-6}\sim161\times10^{-6}$ ,平均值为 $59.0\times10^{-6}$ , $\Sigma\text{HREE}=399\times10^{-6}\sim1554\times10^{-6}$ ,平均值为 $891\times10^{-6}$ 。锆石球粒陨石标准化稀土配分曲线均呈现HREE强烈富集,LREE强烈亏损的趋势(图5),LREE/HREE 的平均值为0.07; $(\text{Lu}/\text{Gd})_{\text{N}}$  的值为16.1~56.3,平均值为23.2, $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$  的值为1.28~9453,平均值为662。表明锆石中重稀土分馏较小,轻稀土分馏较大,具有强烈的Ce正异常及Eu负异常, $\delta\text{Ce}$  的值为3.21~1049,平均值为139, $\delta\text{Eu}$  的值为0.05~0.57,平均值为0.29,这些特点均表明为岩浆成因锆石(Hoskin et al., 2005)。锆石Ti含量在 $4.42\times10^{-6}\sim30.0\times10^{-6}$ ,Ti饱和温度为637~848℃,平均值为747℃(Watson et al., 2005);氧逸度范围为-15.4~-6.54,平均为-9.75,具低氧逸度特征。

3.3 微量及稀土元素分析

姚村岩体基岩和风化壳样品全岩微量元素分析结果列于表3。结果显示,基岩稀土总量为 $338\times10^{-6}$ ,LREE/HREE 值为4.67,明显的Eu负异常( $\delta\text{Eu}=0.65$ ),Ce无明显异常( $\delta\text{Ce}=1.02$ ),轻重稀土分馏明显( $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=15.6$ );风化壳

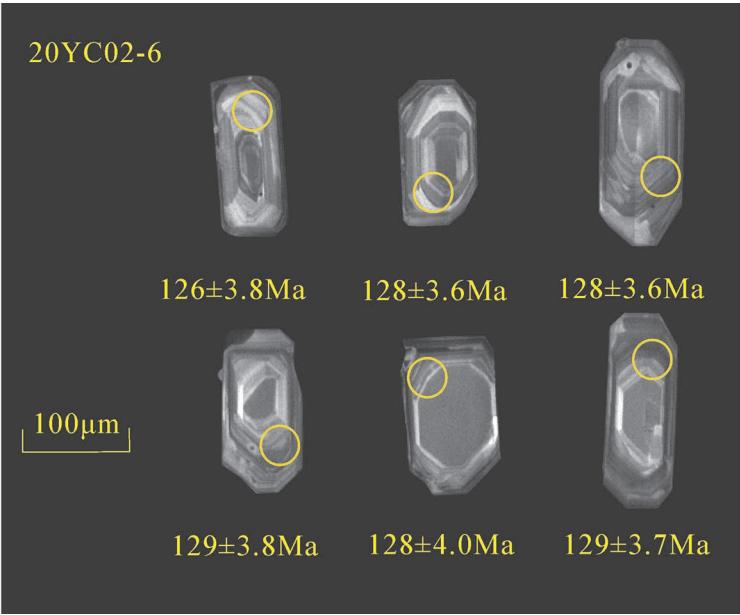


图4 皖南郎溪姚村岩体锆石阴极发光(CL)图像

Fig. 4 Cathodoluminescence (CL) Image of the Zircons from Yaoacun granite, Langxi, southern Anhui

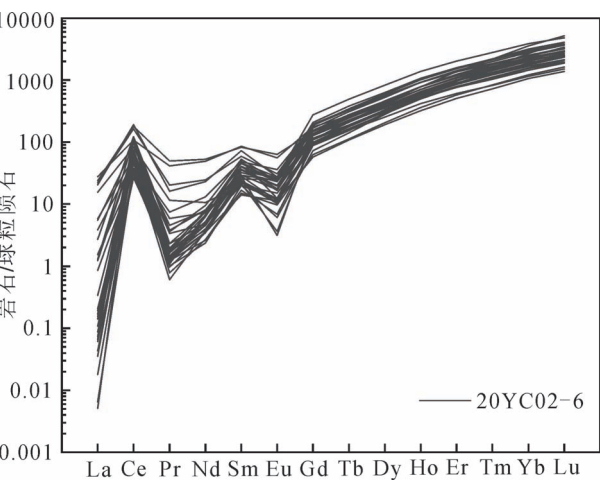


图 5 皖南郎溪姚村岩体锆石球粒陨石标准化  
稀土配分图  
(球粒陨石数据引自 Sun and Mcdonough, 1989)  
Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns diagram of the  
Zircons from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui  
(Chondrite from Sun and Mcdonough, 1989)

中稀土总量为  $284\times10^{-6}\sim642\times10^{-6}$ , 平均为  $466\times10^{-6}$ , 其中半风化层稀土总量最高达  $642\times10^{-6}$ , 约是基岩的两倍。LREE/HREE 平均为 4.47, 明显的 Eu 负异常 ( $\delta\text{Eu}$  平均为 0.57), Ce 轻微负异常 ( $\delta\text{Ce}$  平均为 0.83), 轻重稀土分馏明显,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  平均为 15.33 (10.3~28.4)。

从样品的球粒陨石标准化稀土配分图(图 7a)可以看出:风化壳剖面各层球粒陨石标准化稀土配分曲线整体呈明显的右倾趋势,在轻稀土区间斜率较陡,而在重稀土区间趋于平缓;所有的稀土元素在弱半风化层( $\text{C}_3$ )中均明显高于基岩中含量,且风化壳各层曲线走势基本一致(图 7a),各层 LREE 含量明显高于 HREE。表明轻重稀土元素配分型式在风化壳发育过程具有明显的继承性,且在继承基岩稀土特征的基础上总量进一步富集,尤其在弱半风化层富集更为明显(图 6)。在原始地幔标准化蛛网图中(图 7b),姚村岩体均具明显的 Rb、U、Th、Pb、Nd 正异常, Ba、Nb、Ta、Sr、Zr 负异常。风化剖面各层除

表 2 皖南郎溪姚村岩体锆石微量元素分析结果 ( $\times10^{-6}$ )

| Table 2 Trace elements of zircon from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui ( $\times10^{-6}$ ) |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 20YC02-6 分析点号                                                                                    | 01   | 02   | 03    | 05   | 06   | 07   | 08   | 10   | 12   | 13   | 15   | 17   |
| $\Sigma\text{REE}$                                                                               | 653  | 879  | 1104  | 423  | 728  | 653  | 632  | 985  | 1701 | 1250 | 1286 | 945  |
| LREE                                                                                             | 48.6 | 37.2 | 76.9  | 24.0 | 45.3 | 37.4 | 46.0 | 34.6 | 147  | 85.8 | 81.0 | 45.7 |
| HREE                                                                                             | 605  | 842  | 10272 | 399  | 683  | 615  | 586  | 951  | 1554 | 1164 | 1205 | 899  |
| LREE/HREE                                                                                        | 0.08 | 0.04 | 0.07  | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.04 | 0.09 | 0.07 | 0.07 | 0.05 |
| $\delta\text{Eu}$                                                                                | 0.35 | 0.29 | 0.38  | 0.40 | 0.24 | 0.38 | 0.30 | 0.05 | 0.19 | 0.29 | 0.22 | 0.14 |
| $\delta\text{Ce}$                                                                                | 32.7 | 114  | 1050  | 21.6 | 116  | 111  | 107  | 131  | 10.5 | 428  | 50.4 | 9.08 |
| $(\text{Lu}/\text{Gd})_{\text{N}}$                                                               | 22.9 | 21.0 | 17.7  | 24.1 | 16.4 | 17.0 | 16.8 | 24.9 | 17.6 | 20.1 | 18.4 | 19.3 |
| $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$                                                               | 15.4 | 405  | 9453  | 9.06 | 283  | 298  | 152  | 135  | 3.54 | 701  | 40.5 | 12.8 |
| 20YC02-6 分析点号                                                                                    | 18   | 19   | 20    | 21   | 22   | 23   | 24   | 25   | 26   | 27   | 28   | 30   |
| $\Sigma\text{REE}$                                                                               | 1299 | 718  | 901   | 749  | 697  | 724  | 774  | 500  | 745  | 977  | 1165 | 1371 |
| LREE                                                                                             | 78.8 | 33.4 | 43.3  | 44.5 | 24.4 | 38.1 | 30.4 | 30.5 | 44.1 | 72.7 | 130  | 161  |
| HREE                                                                                             | 1221 | 685  | 858   | 705  | 673  | 686  | 744  | 469  | 701  | 904  | 1036 | 1210 |
| LREE/HREE                                                                                        | 0.06 | 0.05 | 0.05  | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.13 | 0.13 |
| $\delta\text{Eu}$                                                                                | 0.26 | 0.28 | 0.08  | 0.26 | 0.42 | 0.26 | 0.40 | 0.51 | 0.22 | 0.35 | 0.29 | 0.57 |
| $\delta\text{Ce}$                                                                                | 182  | 0.00 | 9.69  | 97.1 | 90.0 | 283  | 149  | 239  | 41.9 | 520  | 7.78 | 5.23 |
| $(\text{Lu}/\text{Gd})_{\text{N}}$                                                               | 21.9 | 26.8 | 26.6  | 26.1 | 22.3 | 24.2 | 20.0 | 16.2 | 27.4 | 19.8 | 16.6 | 35.1 |
| $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$                                                               | 292  | 0.00 | 3.68  | 69.0 | 479  | 634  | 813  | 1392 | 19.5 | 996  | 2.69 | 3.46 |
| 20YC02-6 分析点号                                                                                    | 31   | 32   | 33    | 34   | 35   | 36   | 37   | 38   | 39   | 40   | 平均值  |      |
| $\Sigma\text{REE}$                                                                               | 828  | 846  | 817   | 479  | 1171 | 967  | 728  | 975  | 956  | 865  | 897  |      |
| LREE                                                                                             | 48.8 | 61.0 | 32.0  | 24.4 | 87.3 | 57.5 | 27.6 | 116  | 64.3 | 45.8 | 59.0 |      |
| HREE                                                                                             | 779  | 785  | 785   | 455  | 1083 | 909  | 700  | 859  | 891  | 819  | 838  |      |
| LREE/HREE                                                                                        | 0.06 | 0.08 | 0.04  | 0.05 | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.13 | 0.07 | 0.06 | 0.07 |      |
| $\delta\text{Eu}$                                                                                | 0.20 | 0.22 | 0.28  | 0.32 | 0.30 | 0.29 | 0.24 | 0.45 | 0.16 | 0.18 | 0.29 |      |
| $\delta\text{Ce}$                                                                                | 39.2 | 16.9 | 384   | 31.5 | 38.4 | 208  | 0.00 | 3.21 | 6.25 | 185  | 139  |      |
| $(\text{Lu}/\text{Gd})_{\text{N}}$                                                               | 24.1 | 29.4 | 20.5  | 26.2 | 21.8 | 19.3 | 18.0 | 16.1 | 56.3 | 38.5 | 23.2 |      |
| $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{N}}$                                                               | 21.8 | 4.01 | 56056 | 17.4 | 15.0 | 551  | 0.00 | 3.12 | 1.28 | 98.4 | 663  |      |



表 3 皖南郎溪姚村岩体风化壳中稀土元素分析测试结果( $\times 10^{-6}$ )

Table 3 Analysis and test results of rare earth elements in weathering crust from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui ( $\times 10^{-6}$ )

| 样品号                  | 01   | 02   | 03   | 04   | 05   | 06   | 07   | 08   | 09   | 10   | 11   | 12   | 13   |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| La                   | 83.6 | 62.8 | 101  | 107  | 126  | 125  | 84.1 | 58.9 | 78.8 | 92.2 | 86.6 | 78.1 | 81.5 |
| Ce                   | 115  | 86.0 | 126  | 103  | 161  | 163  | 107  | 97.8 | 145  | 180  | 161  | 158  | 164  |
| Pr                   | 16.4 | 11.9 | 20.6 | 23.6 | 30.3 | 30.2 | 19.9 | 12.8 | 18.2 | 21.4 | 21.5 | 18.3 | 19.4 |
| Nd                   | 57.7 | 42.2 | 72.5 | 86.7 | 117  | 116  | 74.2 | 47.8 | 68.0 | 78.2 | 81.4 | 68.4 | 71.4 |
| Sm                   | 7.65 | 5.85 | 9.53 | 11.6 | 18.1 | 19.8 | 13.1 | 8.27 | 11.9 | 13.5 | 14.8 | 11.9 | 12.4 |
| Eu                   | 1.52 | 1.39 | 1.89 | 2.23 | 2.82 | 3.02 | 2.28 | 1.85 | 2.06 | 2.14 | 2.24 | 1.91 | 1.90 |
| Gd                   | 6.43 | 4.95 | 7.85 | 9.00 | 14.0 | 16.2 | 10.7 | 6.95 | 9.87 | 11.5 | 12.8 | 9.99 | 10.6 |
| Tb                   | 0.87 | 0.69 | 1.04 | 1.18 | 1.87 | 2.32 | 1.54 | 1.02 | 1.42 | 1.70 | 1.97 | 1.46 | 1.58 |
| Dy                   | 5.33 | 4.10 | 6.17 | 6.97 | 10.9 | 13.6 | 9.02 | 5.94 | 8.46 | 9.95 | 11.7 | 8.64 | 9.32 |
| Ho                   | 0.94 | 0.74 | 1.08 | 1.20 | 1.93 | 2.48 | 1.66 | 1.13 | 1.60 | 1.86 | 2.23 | 1.63 | 1.78 |
| Er                   | 2.69 | 2.11 | 3.00 | 3.35 | 5.35 | 6.91 | 4.66 | 3.23 | 4.62 | 5.32 | 6.34 | 4.70 | 5.10 |
| Tm                   | 0.37 | 0.30 | 0.41 | 0.45 | 0.74 | 0.96 | 0.66 | 0.46 | 0.66 | 0.76 | 0.90 | 0.68 | 0.73 |
| Yb                   | 2.39 | 1.92 | 2.56 | 2.82 | 4.82 | 6.35 | 4.32 | 3.09 | 4.45 | 5.12 | 6.03 | 4.59 | 5.00 |
| Lu                   | 0.35 | 0.28 | 0.37 | 0.41 | 0.68 | 0.91 | 0.62 | 0.45 | 0.65 | 0.74 | 0.86 | 0.66 | 0.71 |
| Y                    | 30.8 | 24.6 | 35.3 | 38.8 | 58.1 | 72.3 | 50.1 | 34.9 | 48.1 | 56.0 | 65.3 | 49.0 | 53.9 |
| ΣREE                 | 333  | 250  | 390  | 398  | 554  | 579  | 384  | 284  | 404  | 481  | 476  | 418  | 439  |
| LREE                 | 283  | 210  | 332  | 334  | 456  | 457  | 301  | 227  | 324  | 388  | 367  | 337  | 350  |
| HREE                 | 50.2 | 39.7 | 57.8 | 64.2 | 98.4 | 122  | 83.3 | 57.2 | 79.9 | 93.0 | 108  | 81.3 | 88.7 |
| LREE/HREE            | 5.63 | 5.29 | 5.75 | 5.21 | 4.63 | 3.74 | 3.61 | 3.97 | 4.06 | 4.17 | 3.40 | 4.14 | 3.95 |
| (La/Yb) <sub>N</sub> | 35.0 | 32.7 | 39.6 | 37.9 | 26.2 | 19.7 | 19.5 | 19.1 | 17.7 | 18.0 | 14.4 | 17.0 | 16.3 |
| (La/Sm) <sub>N</sub> | 7.05 | 6.93 | 6.86 | 5.92 | 4.50 | 4.08 | 4.16 | 4.59 | 4.29 | 4.40 | 3.77 | 4.22 | 4.24 |
| (Gd/Yb) <sub>N</sub> | 2.23 | 2.13 | 2.54 | 2.64 | 2.40 | 2.11 | 2.05 | 1.86 | 1.83 | 1.86 | 1.76 | 1.80 | 1.75 |
| δCe                  | 0.77 | 0.77 | 0.68 | 0.51 | 0.64 | 0.65 | 0.64 | 0.87 | 0.94 | 1.00 | 0.91 | 1.03 | 1.01 |
| δEu                  | 0.66 | 0.79 | 0.67 | 0.67 | 0.54 | 0.52 | 0.59 | 0.75 | 0.58 | 0.52 | 0.50 | 0.54 | 0.51 |

| 样品号                  | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   | 21   | 22   | 23   | 24   | 基岩   | 平均值  |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| La                   | 91.5 | 120  | 125  | 118  | 87.8 | 78.2 | 104  | 62.4 | 72.5 | 70.6 | 71.6 | 68.6 | —    |
| Ce                   | 131  | 159  | 199  | 161  | 150  | 140  | 204  | 117  | 141  | 128  | 138  | 131  | —    |
| Pr                   | 21.9 | 30.2 | 31.3 | 29.7 | 20.6 | 17.0 | 24.6 | 14.0 | 16.5 | 15.6 | 15.8 | 14.4 | —    |
| Nd                   | 83.3 | 119  | 122  | 116  | 77.3 | 60.9 | 87.3 | 50.6 | 59.6 | 57.1 | 56.4 | 54.1 | —    |
| Sm                   | 14.2 | 19.7 | 20.7 | 20.0 | 13.3 | 11.4 | 16.4 | 9.52 | 11.2 | 10.5 | 10.2 | 9.08 | —    |
| Eu                   | 2.47 | 3.05 | 2.88 | 3.03 | 2.11 | 1.98 | 2.23 | 1.74 | 1.87 | 1.69 | 1.73 | 1.77 | —    |
| Gd                   | 11.7 | 15.8 | 17.3 | 17.1 | 11.2 | 9.19 | 13.2 | 7.72 | 9.04 | 8.63 | 8.28 | 7.73 | —    |
| Tb                   | 1.66 | 2.19 | 2.51 | 2.53 | 1.65 | 1.46 | 2.09 | 1.21 | 1.42 | 1.34 | 1.30 | 1.12 | —    |
| Dy                   | 9.57 | 12.6 | 14.7 | 15.0 | 9.81 | 8.59 | 12.3 | 7.21 | 8.46 | 8.15 | 7.33 | 6.58 | —    |
| Ho                   | 1.77 | 2.28 | 2.79 | 2.85 | 1.87 | 1.56 | 2.23 | 1.31 | 1.55 | 1.49 | 1.39 | 1.21 | —    |
| Er                   | 4.91 | 6.32 | 7.84 | 7.93 | 5.28 | 4.37 | 6.27 | 3.75 | 4.44 | 4.30 | 3.91 | 3.42 | —    |
| Tm                   | 0.68 | 0.87 | 1.10 | 1.10 | 0.75 | 0.64 | 0.93 | 0.56 | 0.67 | 0.65 | 0.59 | 0.48 | —    |
| Yb                   | 4.42 | 5.58 | 7.23 | 7.18 | 4.94 | 4.04 | 5.95 | 3.58 | 4.33 | 4.21 | 3.88 | 3.15 | —    |
| Lu                   | 0.64 | 0.80 | 1.04 | 1.03 | 0.72 | 0.61 | 0.89 | 0.54 | 0.65 | 0.64 | 0.56 | 0.46 | —    |
| Y                    | 54.6 | 70.0 | 85.8 | 87.2 | 56.2 | 46.6 | 65.5 | 39.1 | 46.1 | 44.5 | 40.2 | 35.5 | —    |
| ΣREE                 | 434  | 568  | 642  | 590  | 444  | 386  | 547  | 320  | 379  | 358  | 361  | 338  | 434  |
| LREE                 | 344  | 451  | 501  | 448  | 351  | 309  | 438  | 255  | 302  | 284  | 294  | 279  | 348  |
| HREE                 | 89.9 | 116  | 140  | 142  | 92.4 | 77.1 | 109  | 65.0 | 76.6 | 73.9 | 67.5 | 59.6 | 85.4 |
| LREE/HREE            | 3.83 | 3.88 | 3.57 | 3.16 | 3.80 | 4.01 | 4.00 | 3.92 | 3.94 | 3.84 | 4.35 | 4.67 | 4.16 |
| (La/Yb) <sub>N</sub> | 20.7 | 21.6 | 17.3 | 16.5 | 17.8 | 19.4 | 17.4 | 17.4 | 16.8 | 16.8 | 18.5 | 21.8 | 21.4 |
| (La/Sm) <sub>N</sub> | 4.15 | 3.94 | 3.90 | 3.84 | 4.26 | 4.43 | 4.09 | 4.23 | 4.19 | 4.32 | 4.52 | 4.87 | 4.62 |
| (Gd/Yb) <sub>N</sub> | 2.19 | 2.34 | 1.98 | 1.97 | 1.87 | 1.88 | 1.84 | 1.78 | 1.73 | 1.70 | 1.77 | 2.03 | 2.00 |
| δCe                  | 0.72 | 0.65 | 0.78 | 0.66 | 0.87 | 0.94 | 0.99 | 0.97 | 1.00 | 0.95 | 1.00 | 1.02 | 0.83 |
| δEu                  | 0.58 | 0.53 | 0.47 | 0.50 | 0.53 | 0.59 | 0.46 | 0.62 | 0.57 | 0.54 | 0.57 | 0.65 | 0.57 |

注：ΣREE 指 (La—Lu) +Y 的含量之和；LREE 指 La—Eu 的含量之和；HREE 指 (Gd—Lu) +Y 的含量之和；平均值代表除姚村岩体外的其他 24 个样品的平均值。Notes: ΣREE = the sum of the content of (La—Lu) +Y; LREE = the sum of La—Eu content; HREE = the sum of the content of (Gd—Lu) +Y; The average value represents the average value of 24 other samples except Yaocun pluton.

表 4 皖南郎溪姚村岩体单矿物稀土元素分析测试结果( $\times 10^{-6}$ )

Table 4 Analysis and test results of rare earth elements in Single mineral from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui ( $\times 10^{-6}$ )

| 分析点号  | La   | Ce    | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   | ΣREE  |
|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Pl01  | 13.4 | 17.4  | 1.13 | 3.23 | 0.14 | 1.80 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 37.2  |
| Pl02  | 20.2 | 23.4  | 1.48 | 4.01 | 0.26 | 2.34 | 0.07 | 0.03 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 51.9  |
| Pl03  | 9.72 | 8.33  | 0.43 | 0.91 | 0.10 | 0.55 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 20.2  |
| Pl04  | 13.4 | 15.1  | 0.94 | 2.32 | 0.24 | 1.02 | 0.08 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 33.2  |
| Pl05  | 24.0 | 28.9  | 2.09 | 5.99 | 0.33 | 3.64 | 0.32 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 65.4  |
| Pl06  | 28.8 | 32.8  | 2.29 | 6.41 | 0.65 | 2.96 | 0.19 | 0.04 | 0.10 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 74.2  |
| Pl07  | 15.4 | 17.5  | 1.16 | 3.03 | 0.19 | 2.51 | 0.10 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 40.0  |
| Pl08  | 23.4 | 27.0  | 1.95 | 4.91 | 0.30 | 2.49 | 0.24 | 0.04 | 0.05 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 60.4  |
| Kfs01 | 0.56 | 0.25  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.03  |
| Kfs02 | 0.93 | 0.53  | 0.02 | 0.08 | 0.06 | 0.27 | 0.00 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 1.98  |
| Kfs03 | 1.57 | 0.66  | 0.02 | 0.13 | 0.06 | 0.31 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 2.80  |
| Kfs04 | 2.61 | 0.89  | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.12  |
| Kfs05 | 3.22 | 2.20  | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 1.06 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 6.62  |
| Kfs06 | 2.89 | 1.82  | 0.04 | 0.18 | 0.00 | 0.85 | 0.04 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 5.87  |
| Kfs07 | 2.91 | 1.66  | 0.08 | 0.10 | 0.00 | 0.99 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.01 | 5.85  |
| Kfs08 | 4.07 | 2.28  | 0.10 | 0.09 | 0.00 | 1.61 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 8.21  |
| Kfs09 | 1.66 | 0.89  | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.27 | 0.06 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 2.97  |
| Kfs10 | 1.35 | 0.74  | 0.02 | 0.21 | 0.00 | 0.85 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 3.19  |
| Kfs11 | 1.89 | 1.06  | 0.05 | 0.00 | 0.04 | 0.89 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 3.97  |
| Kfs12 | 0.73 | 0.52  | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.22 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 1.59  |
| Bit01 | 0.03 | 0.14  | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.24  |
| Bit02 | 0.03 | 0.05  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.16  |
| Bit03 | 0.08 | 0.19  | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.41  |
| Bit04 | 0.11 | 0.25  | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.54  |
| Bit05 | 0.01 | 0.00  | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08  |
| Bit06 | 0.02 | 0.08  | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.20  |
| Bit07 | 0.01 | 0.03  | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.10  |
| Bit08 | 0.01 | 0.01  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05  |
| Bit09 | 0.02 | 0.02  | 0.01 | 0.04 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.15  |
| Bit10 | 0.01 | 0.02  | 0.00 | 0.06 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13  |
| Bit11 | 0.03 | 0.07  | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17  |
| Bit12 | 0.00 | 0.01  | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14  |
| Bit13 | 0.11 | 0.52  | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.77  |
| Bit14 | 0.00 | 0.00  | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.08  |
| Sph01 | 3995 | 11810 | 1365 | 4942 | 797  | 64.5 | 578  | 79.8 | 454  | 92.3 | 260  | 40.7 | 296  | 42.9 | 24818 |
| Sph02 | 3534 | 11433 | 1472 | 5594 | 976  | 81.3 | 738  | 108  | 643  | 133  | 381  | 58.3 | 409  | 54.3 | 25615 |
| Sph03 | 3367 | 10991 | 1375 | 5236 | 903  | 75.0 | 698  | 102  | 602  | 125  | 367  | 57.1 | 405  | 55.2 | 24356 |
| Sph04 | 3287 | 10669 | 1377 | 5255 | 930  | 77.3 | 714  | 104  | 626  | 131  | 379  | 58.7 | 413  | 55.1 | 24076 |
| Sph05 | 3300 | 9760  | 1151 | 4249 | 699  | 57.7 | 515  | 71.6 | 417  | 83.9 | 242  | 38.3 | 288  | 41.7 | 20913 |
| Sph06 | 3405 | 10244 | 1195 | 4360 | 716  | 60.2 | 538  | 76.0 | 438  | 89.6 | 259  | 41.9 | 318  | 45.5 | 21786 |
| Sph07 | 3846 | 11601 | 1390 | 5040 | 820  | 67.9 | 615  | 86.7 | 500  | 103  | 295  | 47.1 | 339  | 47.5 | 24797 |
| Sph08 | 2475 | 8590  | 1129 | 4604 | 826  | 59.9 | 592  | 78.5 | 424  | 79.5 | 213  | 32.5 | 248  | 38.2 | 19389 |
| Sph09 | 3317 | 10201 | 1221 | 4680 | 787  | 58.5 | 556  | 74.4 | 408  | 77.6 | 211  | 32.8 | 247  | 38.1 | 21908 |
| Sph10 | 3237 | 10007 | 1200 | 4456 | 740  | 62.2 | 554  | 79.1 | 471  | 97.9 | 289  | 46.5 | 340  | 47.0 | 21626 |
| Sph11 | 3420 | 9998  | 1130 | 4168 | 675  | 55.7 | 501  | 69.1 | 394  | 78.4 | 224  | 36.3 | 276  | 41.3 | 21065 |
| Sph12 | 4066 | 12056 | 1411 | 5103 | 814  | 66.4 | 592  | 83.2 | 479  | 97.5 | 283  | 45.1 | 328  | 45.6 | 25470 |
| Sph13 | 3519 | 10048 | 1143 | 4190 | 660  | 53.2 | 478  | 65.9 | 370  | 73.8 | 207  | 33.4 | 255  | 38.1 | 21136 |
| Sph14 | 2957 | 11644 | 1810 | 8306 | 1882 | 130  | 1581 | 246  | 1479 | 290  | 762  | 106  | 629  | 69.5 | 31891 |
| Sph15 | 3523 | 12654 | 1780 | 7490 | 1430 | 105  | 1119 | 169  | 1015 | 204  | 557  | 80.3 | 505  | 58.2 | 30691 |
| Ap01  | 1601 | 3493  | 334  | 1246 | 204  | 12.7 | 176  | 21.0 | 112  | 21.5 | 56.0 | 6.58 | 38.2 | 6.11 | 7327  |
| Ap02  | 1444 | 3543  | 393  | 1652 | 311  | 18.0 | 282  | 35.7 | 193  | 36.2 | 88.0 | 10.4 | 56.6 | 7.52 | 8071  |
| Ap03  | 1459 | 3380  | 365  | 1497 | 276  | 15.7 | 249  | 31.3 | 170  | 31.5 | 77.0 | 9.15 | 51.4 | 7.04 | 7618  |



| 分析点号 | La   | Ce   | Pr  | Nd   | Sm  | Eu   | Gd  | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   | ΣREE  |
|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Ap04 | 1069 | 2735 | 317 | 1369 | 279 | 15.1 | 243 | 31.3 | 159  | 30.1 | 70.5 | 8.08 | 41.7 | 5.58 | 6372  |
| Ap05 | 1455 | 2992 | 278 | 996  | 143 | 9.86 | 122 | 14.5 | 76.3 | 15.2 | 39.6 | 5.19 | 33.9 | 5.73 | 6185  |
| Ap06 | 1856 | 4673 | 543 | 2303 | 470 | 24.6 | 419 | 52.7 | 293  | 55.1 | 128  | 15.3 | 83.3 | 10.4 | 10926 |
| Ap07 | 1604 | 3619 | 398 | 1684 | 321 | 18.0 | 284 | 35.3 | 191  | 35.9 | 86.5 | 9.97 | 56.0 | 7.72 | 8350  |
| Ap08 | 1696 | 4018 | 437 | 1787 | 339 | 19.5 | 300 | 38.2 | 202  | 39.0 | 92.0 | 11.2 | 63.7 | 8.51 | 9051  |
| Ap09 | 1190 | 2868 | 321 | 1322 | 251 | 14.4 | 223 | 28.0 | 149  | 28.0 | 67.8 | 8.09 | 43.6 | 5.74 | 6520  |
| Ap10 | 1411 | 3620 | 405 | 1641 | 262 | 26.1 | 206 | 22.9 | 115  | 20.6 | 48.7 | 5.60 | 32.9 | 4.52 | 7822  |
| Ap11 | 1673 | 4060 | 468 | 1984 | 388 | 21.4 | 339 | 43.8 | 238  | 45.6 | 108  | 13.0 | 69.8 | 9.17 | 9462  |

注：Pl—斜长石；Kfs—钾长石；Bt—黑云母；Sph—榍石；Ap—磷灰石。Notes：Pl—Plagioclase；Kfs—K-feldspar；Bt—Biotite；Sph—Sphene；Ap—Apatite.

富集稀土元素外,总体富集 Rb、Th、Pb、Nb、Ta、Zr、Hf 等微量元素,明显亏损 Ba、U、Sr 等微量元素,和基岩微量元素分布型式基本一致。

4 讨论

4.1 风化壳微量及稀土元素特征

风化壳稀土总量在纵向剖面上呈“波浪式”变化(图 6)。风化层中各样品的 (La/Yb)<sub>N</sub>、(La/Sm)<sub>N</sub>、(Gd/Yb)<sub>N</sub> 平均值分别为 15.3、4.62、2.00,与基岩中 15.6、4.87、2.03 均近似相等,均表现出轻重稀土分异程度高,轻稀土分异较重稀土分异明显特征,说明整个风化壳中稀土元素的配分模式主要继承于基岩。风化壳中 ΣREE、HREE、LREE 均大于基岩中含量,且随风化程度的变化趋势基本相同,分别在强风化层和弱风化层下部达到峰值,其余在小范围内变化;LREE/HREE 值随深度加深呈现出逐渐减小的趋势,在弱风化层下部(4m 左右)达到最

小,由此可知,稀土元素在基岩风化过程中发生了富集,特别是 HREE 含量向下逐渐增加,倾向于在风化壳剖面下部富集;稀土在残坡积层至弱风化层上部垂向迁移量大,在弱风化层以下的风化壳迁移量较小。

基岩中 δEu = 0.65,风化壳剖面中 δEu = 0.57 (平均值),弱半风化层略比其上层负异常明显,但整体 Eu 异常在剖面中变化不明显(图 6)。这可能由于此处风化壳厚度有限,从上到下仅十几米,能提供的氧化还原环境有限,且 Eu 异常变化在误差范围内,受环境氧化还原环境影响的可能性不大。

基岩中 δCe = 1.02,风化剖面中 δCe = 0.83 (平均值),轻微负异常,在半风化层下部趋近于 1,沿剖面向上至半风化上部负异常略明显(图 6)。Ce 异常曲线整体与稀土含量曲线呈反向变化。综上可以看出,Ce 的行为与其他稀土有所不同,在强半风化层(C<sub>1</sub>)和弱半风化层(C<sub>3</sub>),其他稀土元素富集,而

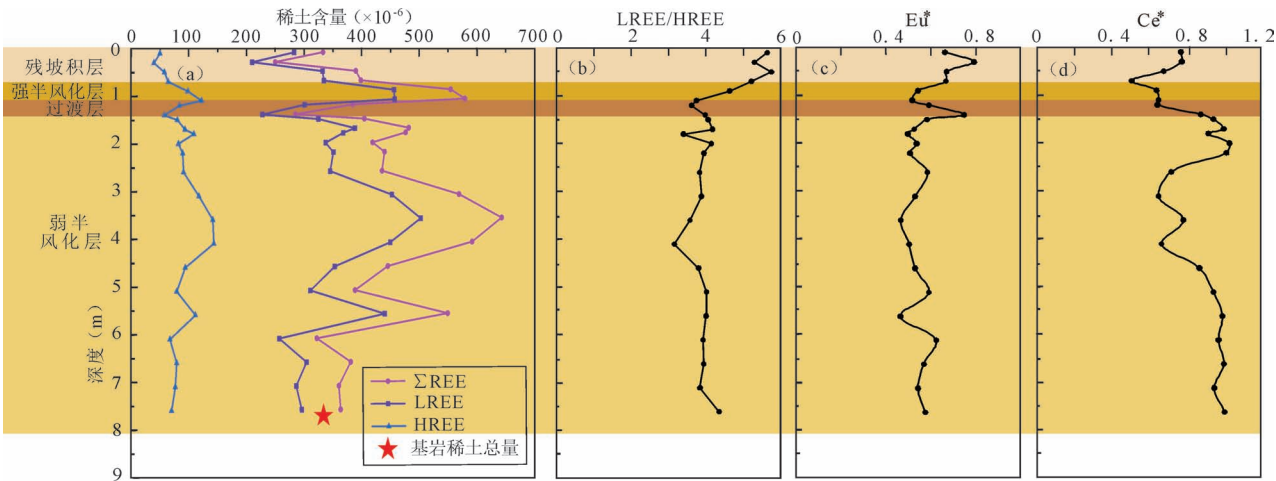


图 6 皖南郎溪姚村岩体风化剖面中 ΣREE、LREE、HREE 及各参数随深度变化图：(a)ΣREE、LREE、HREE 随深度变化图；(b)LREE/HREE 值随深度变化图；(c)Eu\* 随深度变化图；(d)Ce\* 随深度变化图

Fig. 6 Variation of ΣREE, LREE, HREE and parameters with depth in weathering profile from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui: (a)ΣREE, LREE, HREE variation with depth diagram; (b) LREE/HREE ratio with depth diagram; (c) Eu\* variation with depth diagram; (d) Ce\* variation with depth diagram

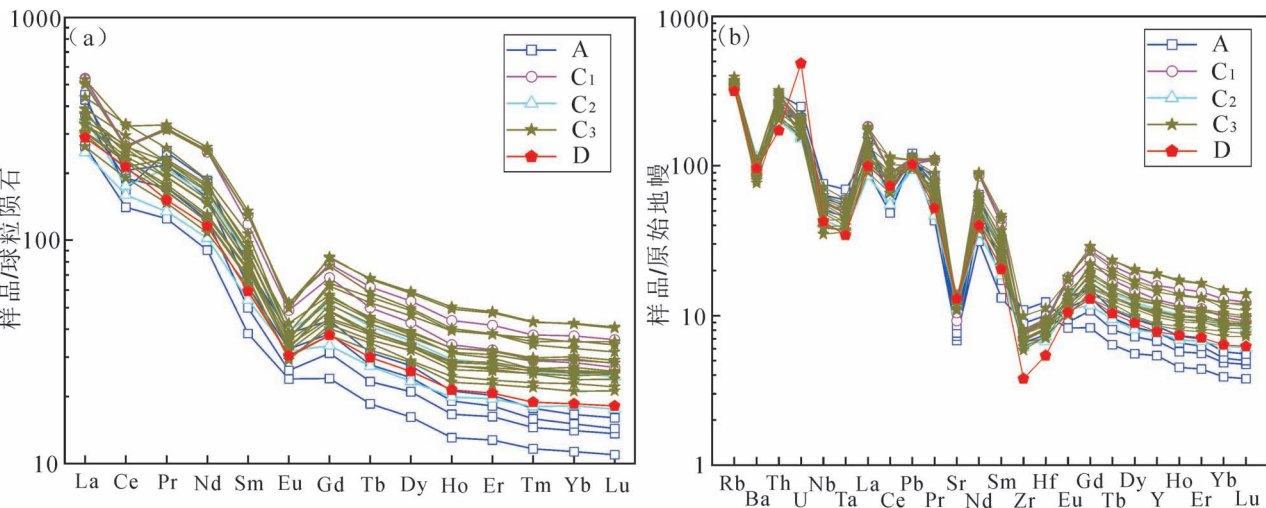


图 7 皖南郎溪姚村岩体风化壳球粒陨石标准化稀土配分图(a)及原始地幔标准化微量元素蛛网图(b) (球粒陨石数据引自 Sun and McDonough, 1989;原始地幔数据引自 McDonough and Sun, 1995)

Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns diagram (a) and primitive mantle normalized trace element distribution diagrams (b) of the Weathering crust from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui (Chondrite from Sun and McDonough, 1989; primitive mantle from McDonough and Sun, 1995)

A—残坡积层; C<sub>1</sub>—强半风化层; C<sub>2</sub>—过渡层; C<sub>3</sub>—弱半风化层; D—基岩

A—residual slope accretion; C<sub>1</sub>—strong semi-regolith; C<sub>2</sub>—transition layer;

C<sub>3</sub>—weak semi-regolith; D—bedrock

Ce 负异常明显(图 6)。鉴于此处风化壳剖面厚度不大、发育不成熟、pH 变化不明显,且姚村岩体具低氧逸度特征,可能 Ce 异常受氧逸度影响较大。在相对氧化的风化环境中,花岗岩中部分  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ ,而且  $\text{CeO}_2$  相对于  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  是高度不溶的,可被固定为方铈石—Ce 矿物(Braun et al., 1990)。相反,更具流动性的  $\text{REE}^{3+}$  被风化流体带到深处富集。亦有研究表明铁锰氢氧化物吸附稀土和有机质组分时大多数表现为 Ce 负异常(Li Yan Hei Martin et al., 2019b)。

大离子亲石元素 Rb、Sr 等元素活动性强,受流体作用影响明显。Rb 元素含量明显高于基岩,倾向于在风化剖面上部富集,含量变化范围不大。这是由于风化剖面上部含有较多的伊利石和高岭石等黏土矿物,而 Rb 元素与此类黏土矿物具有较强的亲和力,受黏土矿物吸附作用影响较强(王秋兵, 2009)。Sr 元素主要富集在风化壳下部,且 Sr 含量在风化壳剖面各层位均小于基岩中含量,从下至上呈递减的趋势。Sr 与 Ca 元素地球化学性质相近,均属于强迁移元素, Sr 常赋存在易风化的富 Ca 矿物(斜长石)中。风化壳从下至上风化愈加强烈,上部的长石被大量风化分解释放 Sr 元素,同时受强烈

的淋湿作用影响发生向下迁移,致使 Sr 元素向下迁移累积在半风化壳下部富集。

高场强元素一般较稳定,不易受变质、蚀变和风化作用等影响。风化剖面中亏损 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素(图 7b),这些元素可与  $\text{F}^-$  结合以氟络合物的形式运移。研究表明弱酸性、富钠、贫钙、含氟的岩浆流体不会对花岗岩主要元素组成产生显著的变化,但是会导致显著的高场强元素贫化(以氟化物络合物的形式迁移)(Salvi et al., 1996)。Nb、Ta、Zr、Hf 在残坡积层(A)与弱半风化层(C<sub>3</sub>)中含量较基岩中略高。这可能由于这些惰性元素相对于 K、Na、Ca、Mg 等易溶元素,更容易滞留在原地。表层的 K、Na、Ca、Mg 等易溶元素相对更容易被水流带走,所以 Nb、Ta、Zr、Hf 等惰性元素相对在残坡积层富集。Th 在各层中均高于基岩中含量,主要在残坡积层中富集。Th 元素以 +4 价为主,  $\text{Th}^{4+}$  化学活动性差,在化学风化过程中主要保存在钍矿物晶格中,同时风化过程中残坡积层会形成大量黏土矿物,黏土矿物对  $\text{Th}^{4+}$  具有一定的吸附性,这可能是 Th 元素在残坡积层稳定富集的原因。

风化剖面除上层富集轻稀土、下部相对富集重稀土外,总体富集 Rb、Th、Pb、Nb、Ta、Zr、Hf 等微量

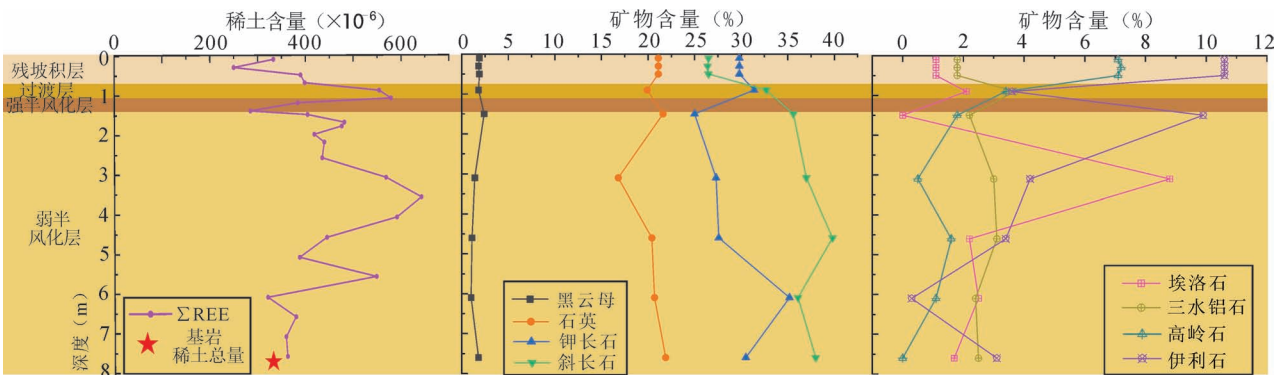


图8 皖南郎溪姚村岩体风化剖面中ΣREE与矿物含量随深度变化图

Fig. 8 Variation of ΣREE and mineral content with depth in weathering profile from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui

元素,明显亏损 U、Sr 等微量元素。总之,多数微量元素在花岗岩风化壳剖面各层位较基岩产生不同程度的富集。这是因为该区花岗岩风化壳剖面发育过程中经受了较为强烈的脱硅富铁铝化作用,碱土金属和碱金属大量淋失,Fe 和 Al 的氧化物大量富集,粘粒增加,对微量元素有一定的吸附作用,因此相对于母岩,花岗岩风化壳剖面中微量元素较为富集。

4.2 风化壳的物质组成

风化壳的物质组成可分为三种,风化残余主要矿物(石英、长石、黑云母)、黏土矿物(高岭石、埃洛石、伊利石、三水铝石等)和副矿物(锆石、磷灰石、榍石等)。用 X 射线衍射仪分析了各样品的矿物相,并根据 X 射线衍射图谱计算了矿物含量(表 5,图 8)。结果显示,风化剖面上,稀土含量与伊利石、埃洛石等矿物含量呈正相关关系。在所有风化壳样

品中,半风化底部到表层残坡积层,矿物相组成基本相同,包括风化残余矿物(如石英、钾长石、斜长石)和新形成的黏土矿物(如高岭石和伊利石)。从底部到表层,随着风化程度的增加,矿物含量呈现出规律性的变化趋势,风化残余矿物逐渐减少,黏土矿物逐渐增多。

主要矿物以石英和长石为主,少量黑云母。石英和长石均呈不规则状,磨圆度较差,抗风化矿物石英含量变化范围不大(22.5%~17.0%),在风化深度 3m 处含量最低为 17.0%,指示其他矿物比例增加;钾长石含量变化不大(35.4%~25.4%),从下到上呈现略微递减趋势;斜长石是一种容易风化的矿物,多绢云母化,随着风化程度的增加,斜长石的含量(40.7%~26.5%)沿风化剖面向上逐渐减少,在表层残坡积层降至最低;黑云母多水化,失去弹性,含量(2.4%~1.0%)总体降低,低于基岩中黑云母含量(3.1%)。

次生黏土矿物主要包括高岭石、伊利石、埃洛石和三水铝石。伊利石主要富集在半风化层的中上部,从上到下呈递减趋势,在 1.5 m 和 0.1 m 处的含量较高,分别为 10.1%和 10.6%,在半风化层过渡段的含量逐渐下降到约 3.7%;高岭石含量的变化趋势与之类似,从底层母岩至表层呈含量逐渐增加趋势,在 3.1 m 处含量最低为 0.5%,表层残坡积层含量最高为 7.1%。埃洛石整体含量较低(<2%)且变化不大,但在 3.1 m 处含量激增至 8.9%;剖面三水铝石含量(1.8%~3.8%)均高于母岩含量(1.1%),在 0.9 m 处含量最高为 3.8%。

根据风化剖面中矿物含量及组成的变化,风化作用的相变顺序可概括为:① 钾长石/斜

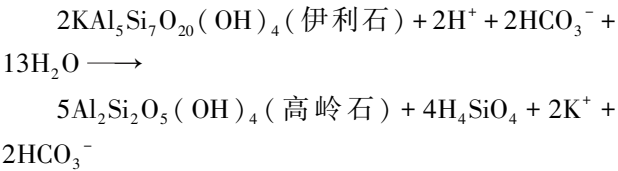
表 5 皖南郎溪姚村岩体风化剖面样品及基岩样品 XRD 分析结果 (%)

Table 5 XRD analysis results of weathering crust profile samples and bedrock samples from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui (%)

| 样品编号 | 层深 (m) | 伊利石  | 高岭石 | 埃洛石 | 三水铝石 | 钾长石  | 斜长石  | 石英   | 黑云母 |
|------|--------|------|-----|-----|------|------|------|------|-----|
| 01   | 0.1    | 10.6 | 7.1 | 1.1 | 1.8  | 29.8 | 26.5 | 21.1 | 1.9 |
| 05   | 0.9    | 3.7  | 3.4 | 2.1 | 3.8  | 31.8 | 33.2 | 20.2 | 1.8 |
| 09   | 1.5    | 10.1 | 1.8 | 0.0 | 2.2  | 25.4 | 36.1 | 21.9 | 2.4 |
| 15   | 3.1    | 4.2  | 0.5 | 8.9 | 3.0  | 27.6 | 37.4 | 17.0 | 1.4 |
| 18   | 4.6    | 3.4  | 1.6 | 2.2 | 3.1  | 27.8 | 40.1 | 20.6 | 1.1 |
| 21   | 6.1    | 0.3  | 1.1 | 2.5 | 2.4  | 35.4 | 36.4 | 20.8 | 1.0 |
| 24   | 7.6    | 3.1  | 0.0 | 1.7 | 2.5  | 30.7 | 38.2 | 22.0 | 1.8 |
| 基岩   | 15     | 1.0  | 0.0 | 1.4 | 1.1  | 30.1 | 40.7 | 22.5 | 3.1 |



长石→伊利石→高岭石(埃洛石);② 黑云母→伊利石→高岭石(埃洛石)。这些途径与前人报道的矿物转化途径是一致的(杨主明,1987)。以上过程说明此处花岗岩风化壳中主要黏土矿物为伊利石和高岭石。在热带和亚热带地区,黏土矿物可由 2:1 型矿物(如伊利石)转变为 1:1 型(如高岭石和埃洛石)。高岭石和埃洛石是常见的转化终点矿物(洪汉烈等,2012;Ryan et al., 2016;Li Yan Hei Martin et al., 2020),而伊利石是处于不稳定状态的中间产物。伊利石向高岭石的转化过程如下:



在姚村岩体风化剖面中,伊利石含量明显高于高岭石含量,而花岗岩离子吸附型稀土矿床中黏土矿物以高岭石和埃洛石为主,这说明在此风化壳剖面中伊利石仅为中间产物,此处风化壳并未发育成熟。

前人研究表明,马达加斯加和中国寨北花岗岩风化壳中的吸附黏土中矿物是直接的的结构类似物,具有共同的吸附机制(Borst et al., 2020)。研究表明稀土富集与高岭石和埃洛石(特别是高岭石)有关,稀土主要以易交换的 8~9 配位的水合外球基底络合物吸附在高岭石上(马达加斯加为少量埃洛

石),而不是以内球或层间络合物的形式存在(Borst et al., 2020)。但本次工作发现  $\Sigma\text{REE}$  含量与埃洛石矿物含量随深度变化的分布式类似(图 9),而与高岭石含量无明显关系,指示  $\Sigma\text{REE}$  与埃洛石稀土富集与埃洛石的吸附作用关系更加密切。有研究表明埃洛石在风化剖面中具有更强的稀土吸附能力(Li Yan Hei Martin et al., 2019;Yang Meijun et al., 2019;Ram et al., 2020),这是由于埃洛石通常具有比高岭石更高的孔隙率和比表面积(Joussein et al., 2005;Yuan Peng et al., 2015)。

4.3 元素质量平衡计算

单矿物平衡法是一种研究元素在地质体中分布特征的方法,显示元素在岩石中的分布情况。计算中涉及矿物在岩石中的含量、稀土在矿物中的含量、及稀土在全岩中的含量,据此计算矿物中稀土元素对全岩稀土的贡献量以及稀土在各矿物中的分配量。依靠现有的测试方法和技术手段很难精确获得稀土元素在全岩中分配的质量平衡信息,误差主要来自于矿物含量的测定。全岩稀土含量依靠酸消解法结合 ICP-MS 分析获得,常见造岩矿物及稀土矿物中稀土含量可利用 LA-ICP-MS 微区分析获得。造岩矿物在岩石中的含量利用 XRD 估计得到,此处锆石、磷灰石和榍石的矿物含量主要依托扫描电镜镜下观察估计得到。

利用 LA-ICPMS 测定了姚村岩体基岩中主要造

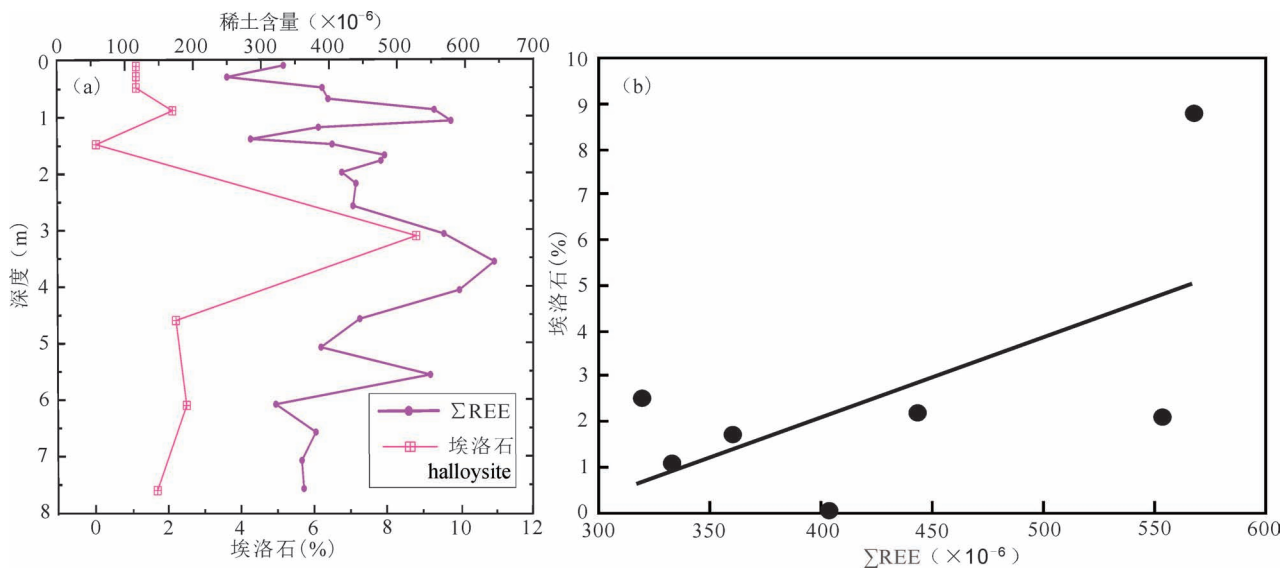


图9 皖南郎溪姚村岩体风化壳中  $\Sigma\text{REE}$  与埃洛石相关图(a)  $\Sigma\text{REE}$  与埃洛石散点图(b)

Fig. 9 Correlation diagram (a) and Scatter diagram(b) of  $\Sigma\text{REE}$  and halloysite in the weathering crust of Yaocun granite, Langxi, southern Anhui

表 6 基岩中稀土元素质量平衡计算  
Table 6 Calculation of mass balance of REE in bedrock

|         | 矿物名称 | 矿物在岩石中<br>含量(%)      | 矿物中稀土<br>含量( $\times 10^{-6}$ ) | 贡献全岩稀土<br>含量( $\times 10^{-6}$ ) | 稀土在各矿物<br>中分配量(%) |
|---------|------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 常见造岩矿物  | 斜长石  | 40.1                 | 48.0                            | 19.2                             | 5.67              |
|         | 钾长石  | 29.7                 | 4.03                            | 1.20                             | 0.35              |
|         | 黑云母  | 3.1                  | 0.24                            | 0.0074                           | 0.0022            |
| (含)稀土矿物 | 锆石   | <0.05                | 897                             | <0.45                            | <0.13             |
|         | 磷灰石  | <0.50                | 8853                            | <44.3                            | <13.1             |
|         | 榍石   | <0.50                | 27457                           | <137                             | <40.6             |
| 全岩稀土含量  |      | 338 $\times 10^{-6}$ |                                 |                                  |                   |

注：矿物中稀土含量为基于表 4 得到的平均值；贡献全岩稀土含量/ $(\times 10^{-6})$  = [矿物在岩石中含量/(%)] $\times$  [矿物中稀土含量/ $(\times 10^{-6})$ ]；稀土在各矿物中分配量/(%) = [贡献全岩稀土含量/ $(\times 10^{-6})$ ]/[全岩稀土含量/ $(\times 10^{-6})$ ]。  
Notes: REE contents in minerals is an average value based on Table 4; REE contributed to the whole rock / $(\times 10^{-6})$  = [mineral content in rock /(%)] $\times$  [REE in minerals/ $(\times 10^{-6})$ ]; the distribution of REE among minerals / (%) = [REE contributed to the whole rock / $(\times 10^{-6})$ ] / [REE in Whole Rock / $(\times 10^{-6})$ ].

岩矿物和(含)稀土矿物的稀土含量,得到数据如表 6。通过对基岩中稀土含量的质量平衡进行估算,斜长石中  $\Sigma$ REE 平均  $48.0 \times 10^{-6}$ , 贡献全岩的稀土含量为  $19.2 \times 10^{-6}$ , 在全岩中占比 5.67%; 钾长石中稀土含量极低, 仅占斜长石稀土含量的 10%, 平均  $4.03 \times 10^{-6}$ , 占全岩的 0.35%; 黑云母中稀土元素含量极低, 不足  $1 \times 10^{-6}$ 。(含)稀土矿物的稀土含量极高, 特别是榍石 ( $27457 \times 10^{-6}$ ) 和磷灰石 ( $8853 \times 10^{-6}$ )。(含)稀土矿物在岩石中矿物含量中总体不足 1%, 但贡献的稀土含量在全岩中占比超过 50%。其中榍石占全岩比重最高为 40.6%, 磷灰石次之, 占 13.1%, 锆石稀土仅占 0.13%。以上计算结果可以看出, 造岩矿物含量占全岩矿物含量超过 70%, 而稀土含量对全岩的贡献量却不足 10%, (含)稀土矿物中的稀土含量, 尤其是榍石, 对全岩的贡献量超过 50%。榍石不仅具高含量的稀土元素, 而且在镜下观察表面裂隙发育, 使得榍石进一步风化释放稀土成为可能(图 2k、m)。因此推测基岩中稀土元素主要存在于微量的副矿物中, 而这些副矿物含量极低, 利用 X 射线衍射等传统矿物表征实验往往难以鉴定。由此说明除造岩矿物斜长石对全岩稀土贡献量不可忽视外, (含)稀土副矿物中稀土元素可能是风化壳中稀土元素的重要来源。

4.4 稀土富集分异控制因素

风化壳整体稀土配分特征与基岩类似, 说明风化壳中稀土元素的富集主要受到基岩稀土元素含

量、赋存状态以及风化壳的发育程度等因素的控制。基岩中  $\Sigma$ REE 高达  $338 \times 10^{-6}$ , 远高于华南离子吸附型稀土成矿基岩阈值  $\Sigma$ REE =  $150 \times 10^{-6}$  (白鸽等, 1989), 含稀土副矿物风化释放稀土元素为稀土富集提供物源基础; 斜长石在适宜气候下风化成黏土矿物, 为 REE 富集提供富集载体。姚村岩体风化壳  $\Sigma$ REE 含量与埃洛石含量具正相关关系(图 9), 说明黏土吸附态是此处风化壳中 REE 的主要存在形式, 埃洛石可能是 REE 富集和分异的主要载体。不同发育程度的风化壳, 对原岩含稀土元素的矿物破坏程度不同, 参与风化壳中

的矿物组合不同, 特别是黏土矿物组合及铁铝质组分不同, 导致对风化壳中稀土元素的吸附程度不同, 直接影响稀土元素在风化壳中的分布和分异。

基岩中(含)稀土副矿物对全岩稀土贡献量超过 50%, (含)稀土副矿物的配分模式和抗风化能力均不同, 推测风化壳稀土富集和配分模式很大程度受(含)稀土矿物的稳定性影响。各(含)稀土矿物抗风化能力由弱到强顺序为: 稀土氟碳酸盐(氟碳铈矿、氟碳钙铈矿等) < 稀土、含稀土硅酸盐(褐帘石、榍石等) < 稀土铈钽酸盐(褐钇铈矿、铈钇矿、易解石等) < 稀土磷酸盐(独居石、磷钇矿)(张恋等, 2015; Sanematsu et al., 2016)。姚村岩体花岗岩含稀土副矿物主要为磷灰石、榍石、锆石等。随着风化作用的进行, 易风化的副矿物(榍石)首先分解, 释放出 REE 最先随溶液迁移; 相对难风化的副矿物如锆石、磷灰石等矿物残留在风化残余物中。稀土元素以水和羟基离子形式吸附在黏土矿物上, 吸附受 pH 值的控制, pH 值越大吸附力越强。黏土对不同稀土元素的吸附能力按大小为:  $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+}$ 。同时 HREE 较 LREE 离子半径小, 在酸性溶液中迁移能力更强, 与地下水中存在的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等阴离子配体结合更稳定, 说明 HREE 迁移受 pH 值影响明显, 优先与配体形成配合物随淋滤液迁移至风化壳下部(吴澄宇等, 1989; 陈德潜等, 1990)。

5 结论

- (1) 皖南姚村岩体风化壳中半风化层稀土元素含量明显高于基岩中稀土元素含量,且配分模式一致,表明风化壳内稀土在风化壳发育过程具有明显的继承性,且是在继承基岩稀土特征的基础上进一步富集,尤其在半风化层下部富集更为明显。
- (2) 风化壳中黏土矿物以伊利石、高岭石和埃洛石为主,ΣREE 与埃洛石含量呈正相关关系。该地区风化壳发育不成熟,处于开放的体系中,元素迁移受环境因素影响较为严重。
- (3) (含)稀土矿物(尤其是榍石)对风化壳中稀土元素的贡献量超过 50%,其次为斜长石。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

白鸽, 吴澄宇, 丁孝石. 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: 1~105.

陈炳辉, 刘琥琥, 毋福海. 2001. 花岗岩风化壳中的微生物及其对稀土元素的浸出作用. 地质论评, 47(1): 88~94+8.

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.

陈芳, 王登红, 杜建国, 许卫, 胡海风, 余有林, 汤金来. 2013. 安徽绩溪伏岭花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄的精确测定及其地质意义. 岩矿测试, 32(6): 970~977.

陈志澄, 符群策. 1996. 风化壳中腐植酸与 REE 形成配合物的模拟研究. 中山大学学报: 自然科学版, 35(5): 103~108.

陈志澄, 庄文明, 陈炳辉, 洪华华, 俞受璠. 1994. 华南花岗岩风化壳中稀土的存在形态及迁移富集模式. 中山大学学报: 自然科学版, 33(2): 106~114.

陈志澄. 1997. 风化壳稀土矿有机成矿机理研究. 中国稀土学报, 15(3): 244~251.

池汝安, 刘雪梅. 2019. 风化壳淋积型稀土矿开发的现状及展望. 中国稀土学报, 37(2): 129~140.

池汝安, 田君, 罗仙平, 徐志高, 何正艳. 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.

范羽, 周涛发, 张达玉, 袁峰, 范裕, 任志. 2016. 皖南地区青阳—九华山复式岩体的成因. 岩石学报, 32(2): 419~438.

付伟, 彭召, 曾祥伟, 覃建勋, 李学彪, 赖胜, 李晓婷, 张银梦. 2018. 基于 XRD-Rietveld 全谱拟合技术定量分析花岗岩风化壳中矿物组成. 光谱学与光谱分析, 38(7): 2290~2295.

高冉, 闫峻, 李全忠, 刘晓强, 王思诺. 2017. 皖南谭山岩体成因: 年代学和地球化学制约. 高校地质学报, 23(2): 227~243.

洪汉烈, 杜登文, 李荣彪, Churchman J G, 殷科, 王朝文. 2012. 安徽宣城红土剖面中黏土矿物过渡相及其意义. 地球科学: 中国地质大学学报, 37(3): 424~432.

侯明金. 2005. 江南隆起带(安徽部分)燕山晚期岩浆活动与深部过程. 导师: 朱光. 合肥: 合肥工业大学/博士学位论文: 1~131.

凌洪飞, 翟建平, 章邦桐. 1990. 皖南姚村花岗岩体环斑长石和暗色包体的成因机制. 地质论评, 36(1): 20~30+97.

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.

谭德兴. 2013. 皖南地区离子吸附型稀土矿床成矿条件及成矿特征. 安徽地质, 23(1): 53~58.

汪方跃, 葛桢, 宁思远, 聂利青, 钟国雄, White N. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用. 岩石学报, 33(11): 3422~3436.

王存智, 黄志忠, 赵希林, 褚平利, 黄文成, 宋世明, 徐杨, 杨超. 2021. 下扬子地区姚村 A 型花岗岩年代学、地球化学特征及岩石成因. 中国地质, 48(2): 549~563.

王秋兵, 吴殿龙, 韩春兰, 陈辉, 郭月. 2009. 辽宁地区古红土微量元素地球化学特征研究. 土壤通报, 40(4): 789~794.

王瑞江, 王登红, 李健康, 孔燕, 李德先. 2015. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用. 北京: 地质出版社: 1~415.

王西荣, 邹德伟, 张落毅, 李绍侠, 田家鹏. 2017. 广德新岭轻稀土矿床地球化学特征及控矿因素. 稀土, 38(5): 56~67.

王中刚, 于学元. 1989. 元素地球化学. 北京: 科学出版社: 1~535.

毋福海, 陈炳辉, 刘琥琥. 2002. 几种有机酸对花岗岩风化壳中稀土元素的浸出作用的实验研究. 稀土, 23(2): 1~5+12.

吴澄宇, 黄典豪, 郭中勋. 1989. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中稀土元素的地球化学研究. 地质学报, 63(4): 349~362.

谢建成, 陈思, 荣伟, 李全忠, 杨晓勇, 孙卫东. 2012. 安徽牯牛降 A 型花岗岩的年代学、地球化学和构造意义. 岩石学报, 28(12): 4007~4020.

薛怀民, 汪应庚, 马芳, 汪诚, 王德恩, 左延龙. 2009. 皖南太平—黄山复合岩体的 SHRIMP 年代学: 由钙碱性向碱性转变对扬子克拉通东南部中生代岩石圈减薄时间的约束. 中国科学(D 辑: 地球科学), 39(7): 979~993.

闫峻, 后田结, 王爱国, 王德恩, 张定源, 翁望飞, 刘建敏, 刘晓强, 李全忠. 2017. 皖南中生代早期成矿和晚期非成矿花岗岩成因对比. 中国科学: 地球科学, 47(11): 1269~1291.

杨骏雄, 刘丛强, 赵志琦, 丁虎, 刘涛泽, 涂成龙, 范百龄, 黄露. 2016. 不同气候带花岗岩风化过程中稀土元素的地球化学行为. 矿物学报, 36(1): 125~137.

杨志明. 1987. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中黏土矿物的研究. 地质科学, (1): 70~80+103.

张虹, 戴圣潜, 管运财, 吴海权. 2005. 皖南绩溪伏岭岩体岩石地球化学特征. 中国地质, 32(3): 411~416.

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.

张舒, 张招崇, 艾羽, 袁万明, 马乐天. 2009. 安徽黄山花岗岩岩石学、矿物学及地球化学研究. 岩石学报, 25(1): 25~38.

张苏江, 张立伟, 张彦文, 尚磊, 李建波. 2020. 国内外稀土矿产资源及其分布概述. 无机盐工业, 52(1): 9~16.

张元朔, 闫峻, 高冉, 李全忠, 刘晓强. 2015. 皖南地区青阳—九华山复式岩体形成时代和岩石成因. 地质学报, 89(S1): 350.

赵芝, 王登红, 陈振宇, 郭娜欣, 刘新星, 何哈哈. 2014. 南岭东段与稀土矿有关岩浆岩的成矿专属性特征. 大地构造与成矿学, 38(2): 255~263.

Bai Ge, Wu Chengyu, Ding Xiaoshi. 1986#. Formation conditions and distribution of ionic rare earth deposits in Nanling area, Bei Jing: Institute of Mineral Deposit Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources: 1~105.

Balan E, Neuville D R, Trocellier P, Fritsch E, Muller J P, Calas G. 2001. Metamictization and chemical durability of detrital zircon. American Mineralogist, 86(8~9): 1025~1033.

Bao Zhiwei, Zhao Zhenhua. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. Ore Geology Reviews, 33 (2008): 519~535.



- Borst A M, Smith M P, Finch A A, Estrade G, Geraki K. 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11(1):4386~4401.
- Braun J J, Pagel M, Muller J P, Bilong P, Michard A, Guillet B. 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3):781~795.
- Chen Binghui, Liu Huhu, Wu Fuhai. 2001&. Microbes and Their Effects on REE Extraction in Weathering Crust of Granite. *Geological Review*, 47(1):88~94+8.
- Chen Deqian, Wu Jingshu. 1990#. Metallogenic mechanism of ion adsorption type rare earth deposits. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 8(2):175~179.
- Chen Fang, Wang Denghong, Du Jianguo, Xu Wei, Hu Haifeng, Yu Youlin, Tang Jinlai. 2013&. New dating of the fuling granite body with LA-ICP-MS zircon U-Pb in Jixi, Anhui Province and their geological significance. *Rock and Mineral Analysis*, 32(6):970~977.
- Chen Zhicheng, Fu Qunce. 1996&. A model study on the formation of compound of humic acid and REE under Weathering Conditions in the weathering crust REE deposit. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 35(5):103~108.
- Chen Zhicheng, Zhuang Wenming, Chen Binghui, Hong Huahua, Yu Shouyun. 1994&. Transforming and accumulating behaviors and existing species of REE in the weathering crust of granites in South China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 33(2):106~114.
- Chen Zhicheng. 1997&. Study on the organic metallogenic mechanism of weathering crust REE deposits. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 15(3):244~251.
- Chi Ruan, Tian Jun, Luo Xianping, Xu Zhigao, He Zhengyan. 2012&. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 3(4):1~13.
- Chi Ruan. 2019&. Prospect and development of weathered crust elution-deposited rare earth ore. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 37(2):129~140.
- Fan Yu, Zhou Taofa, Zhang Dayu, Yuan Feng, Fan Yu, Ren Zhi. 2016&. Genesis of the Qingyang—Jiuhuashan complex pluton in South Anhui Province and its geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 32(2):419~438.
- Fu Wei, Peng Zhao, Zhang Dayu, Qin Jianxun, Li Xuebiao, Lai Sheng, Li Xiaoting, Zhang Yimeng. 2018&. Quantitative analysis of mineral composition in granite regolith based on XRD-Rietveld full-spectrum fitting method. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(7):2290~2295.
- Gao Ran, Yan Jun, Li Quanzhong, Li Xiaoqiang, Wang Sinuo. 2017&. Petrogenesis of tanshan pluton in the southern Anhui province; chronological and geochemical constraints. *Geological Journal of China Universities*, 23(2):227~243.
- Hong Hanlie, Du Dengwen, Li Rongbiao, Churchman J G, Yin Ke, Wang Chaowen. 2012&. Mixed-layer clay minerals in the Xuancheng red clay sediments, Xuancheng, Anhui province. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 37(3):424~432.
- Hong Lingfei, Zhai Jianping, Zhang Bangtong. 1990&. Genesis of rapakivi feldspar and dark-coloured of the Yaocun granite body in Southern Anhui. *Geological Review*, 36(1):20~30+97.
- Hoskin P W O. 2005. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia—Science Direct. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3):637~648.
- Hou Mingjin. 2005&. Late Yanshanian magmatic activity and deep processes in Jiangnan uplift zone (Anhui province). Supervisor: Zhu Guang. Hefei: Hefei University of Technology/ doctoral dissertation; 1~131.
- Jiang Xiaoyan, Luo Jinchun, Guo Jia, Wu Kai, Zhang Zhekun, Sun Weidong, Xia Xiaoping. 2018. Geochemistry of I- and A-type granites of the Qingyang—Jiuhuashan complex, eastern China: Insights into early cretaceous multistage magmatism. *Lithos*, (316~317):278~294.
- Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. 2005. Halloysite clay minerals—A review. *Clay Minerals*, 40(4):383~426.
- Li Yan Hei Martin, Zhao Wen Winston, Zhou Meifu. 2017. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. *Asian Earth Sci.*, 148:65~95.
- Li Yan Hei Martin, Zhou Meifu, Williams-Jones A E. 2019a. 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 Yan Hei Martin, Zhou Meifu. 2019b. The role of clay minerals in forming the regolith-hosted heavy rare earth element deposits. *American Mineralogist*, 105:92~108.
- Li Yan Hei Martin, Zhou Meifu, Williams-Jones A E. 2020. Controls on the Dynamics of Rare Earth Elements During Subtropical Hillslope Processes and Formation of Regolith-Hosted Deposits. *Economic Geology*, 115:1097~1118.
- Liu Yongsheng, Gao Shan, Hu Zhaochu, Gao Changgui, Zong Keqing, Wang Dongbing. 2010. Continental and Oceanic Crust Recycling-induced Melt—Peridotite Interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf Isotopes and Trace Elements in Zircons from Mantle Xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1~2):537~571.
- Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, Günther D, Xu Juan, Gao Changhui, Chen Haihong. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257:34~43.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120:223~253.
- Ryan PC, Huertas F J, Hobbs F W C, Pincus L N. 2016. Kaolinite and halloysite derived from sequential transformation of pedogenic smectite and kaolinite—smectite in a 120 ka tropical soil chronosequence. *Clays and Clay Minerals*, 64(5):639~667.
- Ram R, Becker M, Brugger J, Etschmann B, Burcher-Jones C. 2019. Characterisation of a rare earth element- and zirconium-bearing ion-adsorption clay deposit in Madagascar. *Chemical Geology*, 522:93~107.
- Salvi S, Williams-Jones A E. 1996. The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(11):1917~1932.
- Sanematsu K, Murakami H, Watanabe Y, Duangsurigna S, Siphandone V. 2009. Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 60(11/12):527~558.

- Sanematsu K, Kon Y, Imai A. 2015. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *Asian Earth Sci*, 111:14~30.
- Sanematsu K, Watanabe Y. 2016. Characteristics and genesis of ion-adsorption type deposits. *Rev. Econ. Geol.* 18:55~79.
- Song Yunhua, Shen Lipu. 1986. REE geochemistry of the weathered crust of acid volcanic rocks—An experimental study. *Geochimica*, (3):225~234.
- 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.
- Tan Dexing. 2013. Ore-forming conditions and features of ion adsorption type REE ore deposits in south Anhui. *Geology of Anhui*, 23(1):53~58.
- Wang Cunzhi, Huang Zhizhong, Zhao Xilin, Chu Liping, Huang Chengwen, Song Shiming, Xu Yang, Yang Chao. 2021. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of early Cretaceous Yaocun A-type granite in the lower Yangtze region. *Geology in China*, 48(2):549~563.
- Wang Fangyue, Ge Can, Ning Siyuan, Nie Liqing, Zhong Guoxiong, White N. 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11):3422~3436.
- Wang Qiubing, Wu Dianlong, Han Chunlan, Chen Hui, Guo Yue. 2009. Geochemistry characteristics of microelements in latosol-like paleosols in Liaoning province. *Chinese Journal of Soil Science*, 40(4):789~794.
- Wang Ruijiang, Wang Denghong, Li Jiankang, Kong Yan, Li Dexian. 2015. Rare and rare earth scattered mineral resources and their development and utilization. Beijing: Geological Publishing House; 1~415.
- Wang Xirong, Zhou Dewei, Zhang Luoyi, Li Shaoxia, Tian Jiapeng. 2017. The ore-controlling factors and geochemical characteristics of rock-body of LREE deposit in Guangde Xinling area. *Chinese Rare Earths*, 38(5):56~67.
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan. 1989. *Geochemistry of Element*. Beijing: Science Press; 1~535.
- Watson E B, Harrison T M. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth. *Science*, 308(5723):841~844.
- Wu Chengyu, Huang Dianhao, Guo Zhongxun. 1989. REE geochemistry in the weathering process of granites in Longnan county, Jiangxi Province. *Acta Geologica Sinica*, 63(4):349~362.
- Wu Fuhai, Chen Binghui, Liu Huhu. 2002. An experimental study on effects of organic acids on dissolution of REE in weathering crust of granite. *Chinese Rare Earths*, 23(2):1~5+12.
- Xie Jiancheng, Chen Si, Rong Wei, Li Quanzhong, Yang Xiaoyong, Sun Weidong. 2012. Geochronology, geochemistry and tectonic significance of Guniujiang A-type granite in Anhui Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12):4007~4020.
- Xue Huaimin, Wang Yinggeng, Ma Fang, Wang Cheng, Wang Deen, Zuo Yanlong. 2009. Zircon U-Pb SHRIMP ages of the Taiping (calc-alkaline)—Huangshan (alkaline) composite intrusive; Constraints on Mesozoic lithospheric thinning of the southeastern Yangtze craton, China. *Science in China (Series D)*, 39(7):979~993.
- Yan Jun, Hou Tianjie, Wang Aiguo, Wang Deen, Zhang Dingyuan, Weng Wangfei, Liu Jianmin, Liu Xiaoqiang, Li Quanzhong. 2017. Petrogenetic contrastive studies on the Mesozoic early stage ore-bearing and late stage ore-barren granites from the southern Anhui Province. *Scientia Sinica (Terrae)*, 47(11):1269~1291.
- Yang Junxiong, Liu Congqiang, Zhao Zhiqi, Ding Hu, Liu Taoze, Tu Chenglong, Fan Bailing, Huang Lu. 2016. Geochemical behavior of rare-earth element during the weathering of granite under different climatic conditions. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(1):125~137.
- Yang Zhuming. 1987. A study on clay minerals from the REE-rich weathered crust developed on the Longnan granite in Jiangxi. *Chinese Journal of Geology*, (1):70~80+103.
- Yang Meijun, Liang Xiaoliang, Ma Lingya, Huang Jian, He Hongping, Zhu Jianxi. 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.
- Yaraghi A, Shah Ariffin K, Baharun N. 2020. Comparison of characteristics and geochemical behaviors of REEs in two weathered granitic profiles generated from metamictized bedrocks in Western Peninsular Malaysia. *Asian Earth Sciences*, (199):1~23.
- Yuan Peng, Tan Daoyong, Annabi-Bergaya F. 2015. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, (112~113):75~93.
- Zhang Hong, Dai Shengqian, Guan Yuncai, Wu Haiquan. 2005. Petrology and geochemistry of the Fuling mass in Jixi, southern Anhui. *Chinese Geology*, 32(3):411~416.
- Zhang Lian, Wu Kaixing, Chen Lingfang, Zhu Ping, Ouyang Huai. 2015. Overview of metallogenic features of ion-adsorption type REE deposits in southern Jiangxi Province. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 33(1):10~17.
- Zhang Shu, Zhang Zhaocong, Ai Yu, Yuan Wanming, Ma Letian. 2009. The petrology, mineralogy and geochemistry study of the Huangshan granite intrusion in Anhui Province. *Acta Petrologica Sinica*, 25(1):25~38.
- Zhang Sujiang, Zhang Liwei, Zhang Yanwen, Shang Lei, Li Jianbo. 2020. Summarize on rare earth mineral resources and their distribution at home and abroad. *Inorganic Chemicals Industry*, 52(1):9~16.
- Zhang Yuanshuo, Yan Jun, Gao Ran, Li Quanzhong, Liu Xiaoqiang. 2015. Formation age and petrogenesis of the Qingyang—Jiuhuashan complex in southern Anhui. *Acta Geologica Sinica*, 89(S1):350.
- Zhang Yuanshuo, Yan Jun, Li Quanzhong, Liu Xiaoqiang, Gao Ran, Chen Fukun. 2017. Pulses of Late Mesozoic magmatism: Zircon ages and Hf—O isotopic composition of the Qingyang—Jiuhuashan granitic complex, southern Anhui province, eastern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 167(Nov.):181~196.
- Zhao Zhi, Wang Denghong, Chen Zhenyu, Guo Naxin, Liu Xinxing, He Hanhan. 2014. Metallogenic specialization of rare earth mineralized igneous rocks in the eastern Nanling region. *Geotectonica et Metallogenia*, 38(2):255~263.

# Occurrence characteristics of REE in granite weathering crust of Yaocun granite in southern Anhui

GAO Ling, YAN Jun, LI Quanzhong, XIE Jiancheng

School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009

**Objectives:** In order to study the mineral composition of weathering crust and the geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements of the weathering section from Yaocun granite, Langxi, southern Anhui. Analyze the geochemical behavior of trace elements and the occurrence characteristics of rare earth elements. And further define the genetic mechanism of ion-adsorbed rare earth deposits in this area .

**Methods:** Combined with field work and microscope observation, the weathering crust of Yaocun granite is stratified. Using LA-ICP-MS zircon U-Pb dating, XRD, whole rock trace element analysis and other methods, the geochemical behavior of trace elements and rare earth occurrence characteristics in the weathering crust of Yaocun granite were studied.

**Results:** The LA-ICP-MS zircon U-Pb dating shows that the formation age of the Yaocun granite is  $127.9 \pm 1.4$  Ma, which is the product of the late Yanshanian magmatism in southern Anhui. The weathering crust can be subdivided into five layers: residual slope accretion (A), Strong semi-regolith ( $C_1$ ), transition layer ( $C_2$ ), Weak semi-regolith ( $C_3$ ) and bedrock (D). The total amount of rare earths is distributed in a "wave" pattern on the longitudinal section, and the distribution pattern of REE in each layer shows the inheritance of the bedrock. The REE of the bedrock is  $338 \times 10^{-6}$ , and the REE of the semi-regolith is up to  $642 \times 10^{-6}$ , which is about twice than bedrock. The weathering crust is enriched in LREE, and the fractionation of light and heavy rare earths is obvious ( $(La/Yb)_N = 15.6$ ). XRD results show that the weathering crust material is mainly composed of weathering residual main minerals (quartz, K-feldspar, plagioclase, biotite), clay minerals (kaolinite, halloysite, illite, gibbsite, etc.) and accessory minerals (zircon, apatite, titanite, etc.).

**Conclusions:** The content of REE in the semi-regolith of the weathering crust of the Yaocun granite is significantly higher than bedrock, and the distribution patterns are consistent, indicating that the REE in the weathering crust have obvious inheritance during the development of the weathering crust. The clay minerals in the weathering crust are mainly illite, kaolinite and halloysite, and there is a positive correlation between REE and halloysite content. The weathering crust in this area is immature and is in an open system, and the migration of elements is seriously affected by environmental factors. The contribution of (including) rare earth minerals (especially titanite) to the REE in the weathering crust exceeds 50%, followed by plagioclase.

**Keywords:** Rare earth element (REE); weathering crust; clay minerals; titanite; granite; southern Anhui

**Acknowledgements:** This paper is the result of the National Natural Science Foundation of China (No. 42030801).

**First author:** GAO Ling, female, born in 1997, master student; Email: 2312729640@ qq. com

**Corresponding author:** YAN Jun, male, born in 1966, professor, is mainly engaged in the teaching and scientific research of magmatic petrology and geochemistry; Email: junyan@ hfut. edu. cn

**Manuscript** received on: 2022-01-17; Accepted on: 2022-06-07; Network published on: 2022-06-20

**Doi:** 10. 16509/j. georeview. 2022. 06. 105 **Edited by:** ZHANG Yuxu



