

碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义

温汉捷^{1,2*}, 罗重光¹, 杜胜江³, 于文修⁴, 顾汉念¹, 凌坤跃¹, 崔燧³, 李阳¹, 杨季华¹

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;

3. 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;

4. 昆明理工大学国土资源学院, 昆明 650093

* 联系人, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

2019-06-12 收稿, 2019-09-07 修回, 2019-09-09 接受, 2019-11-26 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFC0602500)资助

摘要 黏土型锂资源具有矿床规模大、分布稳定、开发利用成本低的特点, 成为近年来全球寻找新类型锂资源的一个重要方向. 已报道的黏土型锂矿床成因上均与火山物质联系密切, 本研究提出了成因机制与碳酸盐岩风化-沉积有关“碳酸盐黏土型锂矿床”的成矿新类型. 主要地质地球化学特征可归纳为: (1) 成矿物质来自基底的不纯碳酸盐岩; (2) 主要以吸附方式存在于蒙脱石相中; (3) 沉积环境对锂的富集具有重要的控制作用, 还原、低能、滞留、局限的古地理环境有利于Li富集; (4) 除Li外, 还可能有Ga和REE的富集. 根据这一新的成矿模型, 通过科研示范性勘查, 在滇中地区获得 34×10^4 t 氧化锂资源量, 达到超大型规模, 验证了“碳酸盐黏土型锂矿床”这一新类型资源的成矿潜力. 由于我国具有这一有利成矿条件的地区众多, 可以预期, 碳酸盐黏土型锂资源将有望成为我国新的重要的锂资源来源.

关键词 锂, 碳酸盐岩, 黏土型, 风化作用

稀有金属锂(lithium, Li)广泛用于电池、医药、核工业、航空航天、新能源汽车等新兴领域, 是现代高科技产业不可或缺的原料. 被称为“21世纪新能源金属”和“促进世界进步的金属”, 具有极高的经济和战略价值^[1]. 作为一种重要的能源金属, 锂能已被国际上公认为未来新能源的发展方向, 各国争夺和开发锂资源的力度持续加强.

按照通常的分类, 锂矿床主要划分为伟晶岩型、卤水型和黏土型三大类^[2]. 据美国地质调查局2016年最新的统计, 世界范围内已查明锂资源量大于 4099×10^4 t, 储量约 14×10^6 t, 其

中伟晶岩型约占29%, 卤水型约为64%, 黏土型为7%. 20世纪90年代以前, 世界范围内开采和利用最多的是伟晶岩型锂资源, 矿石矿物主要是花岗岩/花岗伟晶岩中的锂辉石和锂云母. 由于伟晶岩型锂矿床在规模和潜在储量上都较盐湖型锂矿床低, 且提锂耗能大、生产成本低. 20世纪80年代后盐湖卤水型锂资源逐渐取代伟晶岩型锂资源, 成为锂工业生产的主要原料. “锂三角”(玻利维亚、阿根廷、智利)地区的盐湖卤水型锂提供了全球60%锂资源供应. 中国锂资源量为 54×10^5 t, 约占世界总资源量的13.8%, 排名第5, 以卤水型为主, 约占70%, 伟晶

岩型占30%^[3]. 尽管我国锂矿资源较丰富, 但大部分锂矿分布在青藏高原, 开发条件差. 且多数卤水型锂矿镁锂比高, 提锂技术尚未完全成熟, 资源开发利用受环境和技术双重约束. 因此, 我国的锂资源保障严重不足, 对外依存度高达76%. 目前全球主要锂产能集中在SQM, FMC和Rockwood三家集团, 约占全球产能的73%, 造就了锂行业的全球寡头垄断格局. 锂资源的这种“资源集中、产能集中”的供给格局, 给各国锂资源的供给带来巨大的风险. 因此, 寻找新的锂资源, 特别是新类型锂资源已成为各主要工业国的当务之急.

引用格式: 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义. 科学通报, 2020, 65: 53-59

Wen H J, Luo C G, Du S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 53-59, doi: 10.1360/TB-2019-0179

近年来,在美国、墨西哥、塞尔维亚、埃及等地相继发现了与火山岩有关的黏土型锂矿床^[4-6]。这一类黏土型锂资源往往具有矿床面积广、矿体厚度大、储量惊人的特点^[2]。世界上知名的黏土型锂矿床有墨西哥中部盆地的Sonora锂矿床、美国加利福尼亚的Hector锂矿床、内华达州北部的Mcdermitt(King Valley)锂矿床、塞尔维亚的Jadar锂矿床等。这些黏土型锂矿床的共有特点是:(1)成矿时代较新,一般为新生代;(2)成矿物质来自火山物质,火山物质一般富锂;(3)主要以矿物形式存在,如锂蒙脱石和贾达尔石;(4)形成环境一般在封闭的湖相沉积盆地,有利于含锂流体的汇聚;(5)一般有热液活动或卤水的参与,这一方面有利锂从岩石中淋滤出来,另一方面也利于通过热液或卤水的蚀变作用形成吸附锂的黏土矿物。显然,富锂的物质来源和后期的热水/卤水蚀变作用是形成这一类黏土型锂矿床的关键。

在国家重点研发计划支持下,我国西南地区一类新的黏土型锂资源被

逐渐发现和认识。目前发现的锂超常富集的黏土岩目标层位主要包括贵州下石炭统九架炉组(C_{1j})和云南中部下二叠统倒石头组(P_{1d})。贵州地区的九架炉组形成于早石炭世大塘期,是一套以黏土岩为主,相伴产生有铝土质黏土岩、铁质黏土岩、铝土矿、黄铁矿的岩性组合。局部夹有煤线,一般厚度10~20 m,是贵州省重要的铝土矿赋矿层位^[7]。九架炉组广泛分布于黔中及其邻近地区(贵阳-平坝-普定一线以北,福泉-黄平-遵义以西)。其以下古生界各地层的古侵蚀面为底,自西南向东北方向由老变新,分别为下寒武统清虚洞组白云岩、中寒武统高台组/石冷水组白云岩、中上寒武统娄山关群白云岩,以娄山关群白云岩分布最为广泛^[8]。九架炉组分布和厚度严格受石炭世大塘期黔中古岩溶负地形的控制,上覆地层在纳雍-织金-清镇-修文一带九架炉组为下石炭统摆佐组白云岩/灰岩,在修文-息烽-遵义一带上覆地层变为中二叠统梁山组的炭质泥岩、粉砂质泥岩(图1(a))。云南地区

的下二叠统倒石头组(P_{1d})形成于早二叠世时期。文献[9]曾称为“矿山组”,主要为一套滨海-湖沼相沉积,岩性主要为砂页岩夹灰岩透镜体、铝土矿和劣质煤层,一般厚5~20 m,是滇中铝土矿的重要产出层位(图1(b))。倒石头组主要分布于滇中昆明、玉溪、武定、宜良一带,与下伏地层,石炭系马平组、威宁组灰岩或大塘组角砾状灰岩呈假整合接触,上覆地层一般为下二叠统栖霞组灰岩或白质灰岩。

值得注意的是,本研究的两套富锂目标层系(九架炉组和倒石头组)虽形成时代不一样,但岩性较相似,根据其岩性和结构特点,剖面自下而上常常发育:(1)铝土质黏土岩,局部含铁质;(2)致密状铝土质黏土岩;(3)豆鲕状铝土质黏土岩;(4)疏松土状黏土岩,其中致密状铝土质黏土岩和豆鲕状铝土质黏土岩是锂最为富集的可利岩性。XRD分析结果显示,黏土岩/铝土质黏土岩的主要矿物有一水硬铝石、勃姆石、蒙脱石、伊利石、高岭石、锐钛矿、金红石、锆石、黄铁矿等。

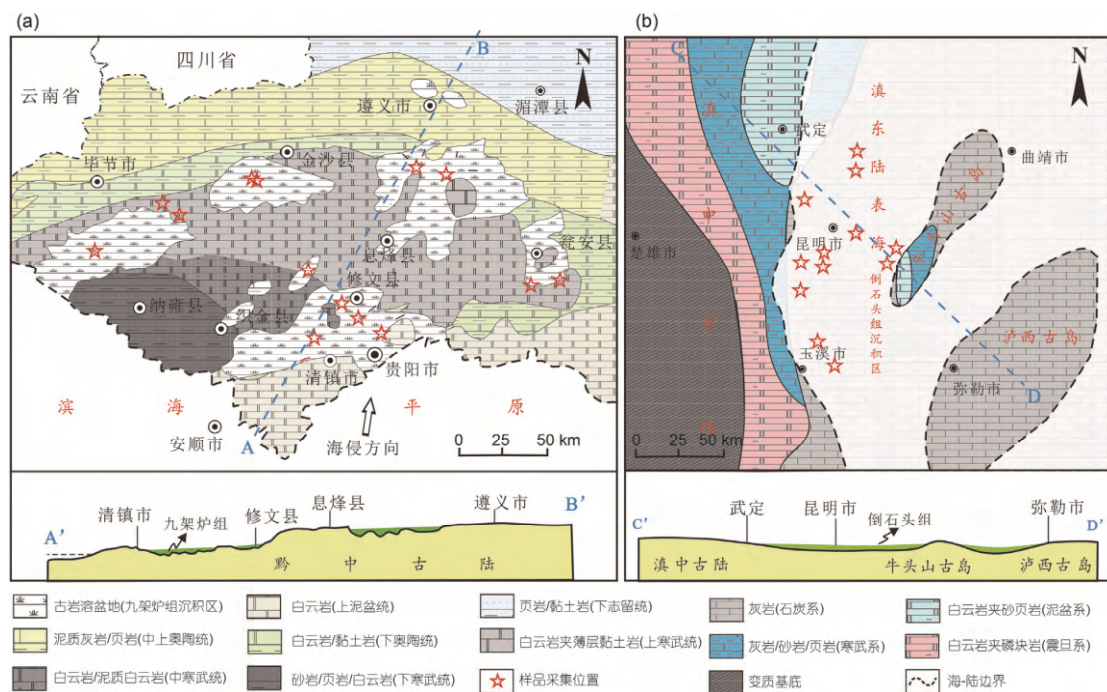


图1 贵州下石炭统九架炉组和云南下二叠统倒石头组富锂黏土岩分布图

Figure 1 Distribution of lithium-rich clay rocks of the lower Carboniferous Jiujialu formation in Guizhou Province and the lower Permian Daoshitou formation in Yunnan Province

根据30余个剖面千余件样品的分析,显示九架炉组和倒石头组的绝大多数样品达到了铝土矿中锂综合利用的指标($\text{Li}_2\text{O} \geq 500 \mu\text{g/g}$)。底部以白云岩为主的碳酸盐岩的 Li_2O 含量一般为20~50 $\mu\text{g/g}$,分布面积广、厚度较稳定,具有提供锂的良好物质基础。以云南滇中盆地内的下二叠统倒石头组富锂黏土岩系为例,根据钻孔工程所揭露的情况,黏土岩中 Li_2O 平均含量为0.3%左右,最高达1.1%。根据锂富集程度大小,主要依次赋存于:(1)灰色-深灰色致密块状含铝土质硬质黏土岩最为富集, Li_2O 含量为2721~7428 $\mu\text{g/g}$,平均为3975 $\mu\text{g/g}$,研究区 Li_2O 含量最高的地表露头样(1.1%)也产属于此种岩性;(2)黑色含炭质铝土质泥岩(煤)的 Li_2O 含量为806~6953 $\mu\text{g/g}$,平均为2578 $\mu\text{g/g}$,且具有炭质含量越高锂含量越高的规律;(3)灰色铝土质泥页岩的 Li_2O 含量变化范围较大,为273~6759 $\mu\text{g/g}$,平均为2218 $\mu\text{g/g}$;(4)浅灰色铝土质泥页岩 Li_2O 含量为281~3455 $\mu\text{g/g}$ (均值2100 $\mu\text{g/g}$);(5)灰色-深灰色鲕粒铝土岩锂含量较低,但也有一定程度富集, Li_2O 含量为622~1922 $\mu\text{g/g}$,平均为1405 $\mu\text{g/g}$;(6)褐色强风化铝土岩(矿),几乎无锂富集, Li_2O 含量只有180 $\mu\text{g/g}$ 左右。由此可知,随着铝质含量逐渐增高(含铝土质→铝土质→铝土岩)和风化程度的加强,锂含量逐渐降低,表明最利于锂富集的是铝质含量较为适中的黏土化阶段,而不是强风化的铝土岩(矿)阶段(图2)。倒石头组黏土岩中除锂超常富集外,Ga, REE也具有一定程度的富集。其中Ga含量为32~69 $\mu\text{g/g}$,平均为43 $\mu\text{g/g}$,均超过了铝土矿型镓矿床的工业品位。Ga主要富集在铝质含量较高的铝土岩中,以灰色-深灰色鲕粒铝土岩中Ga最高,一般都在50 $\mu\text{g/g}$ 左右。而稀土只在倒石头组中的局部发生富集,尤其是轻稀土(LREE),如在浅灰色铝土质泥页岩中LREE含量可达800~1045 $\mu\text{g/g}$,达到了风化壳型稀土矿床的最低工业品位。

研究显示此类矿床中锂主要以吸附形式赋存于黏土岩的蒙脱石相中,

部分进入蒙脱石矿物结构。富锂黏土岩样品LIBS(激光诱导击穿光谱)测试结果显示,锂与镁、硅元素含量相关性最好,钠、钾次之,钛、铁、铝等较差。根据各元素含量与锂相关性的高低,可排序为 $\text{Si}, \text{Mg} > \text{Na}, \text{K} > \text{Ti}, \text{Fe} > \text{Al}$,说明锂主要赋存于富镁黏土矿物中,可能为蒙脱石。进一步利用FIB(聚焦离子束)技术对目标区域进行定点切割和提取,通过ToF-SIMS(飞行时间二次离子质谱)元素面扫描和TEM(透射电子显微镜)分析结果显示,锂主要分布在黏土矿物中。TEM分析发现样品中伊利石、绿泥石等黏土矿物结晶度较好但锂含量较低,锂主要赋存于非晶质黏土矿物,经鉴定为蒙脱石(图3)。蒙脱石具有较高的负电荷量和比表面,所以吸附阳离子的能力比伊利石和高岭石都要强^[10]。此外, Li^+ 的离子半径0.076 nm与 Al^{3+} 离子半径0.072 nm较接近,因此部分 Li^+ 也很有可能进入Si-O四面体孔洞或Al-O八面体片中,以更为稳定、不易被其他阳离子交换的形式存在^[11]。

研究显示下伏碳酸盐岩风化提供了富锂黏土岩物质来源。研究区富锂黏土岩与下伏碳酸盐岩中的不活动元素对(如Zr-Hf和Nb-Ta)具有很好的线性相关关系,说明黏土岩的物质来源较为单一,且与下伏碳酸盐岩关系密切(图4(a))。从微量元素蛛网可以看出,这套黏土岩与下伏碳酸盐岩地层显示出了极为相似的配分形式,但黏

土岩中几乎所有的微量元素都显示了比碳酸盐岩富集的趋势。说明这些黏土岩的微量元素可能来源于下伏碳酸盐岩,并且在风化沉积过程中都得到了富集,特别是锂得到了最大程度的富集(图4(c, d))。从稀土配分模式图来看,黏土岩与下伏碳酸盐岩的稀土配分模式相似,都呈轻稀土较富集的平缓右倾型,反映出明显的继承关系(图4(b))。碳酸盐岩一般存在明显的Ce负异常,但当泥质含量增加时,Ce的亏损逐渐消失,而研究区下伏白云岩几乎没有Ce异常,这也暗示白云岩中的泥质含量较高,能够提供较多的风化物质。特别重要的是,碳酸盐岩风化过程中形成的碱性环境将有利于蒙脱石的形成,从而为锂的吸附富集提供了重要的载体。详细的野外观察结合微量元素地球化学特征分析(如高锂样品的Sr/Ba比值一般小于0.5, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值小于1, Rb/K比值小于0.003, Ni/Co比值大于5),推断在古陆与古洋交汇的过渡环境里,贫氧、低能的滨海沼泽、潟湖和古陆间局限、封闭的古海湾(盆)可能是Li富集形成高品位矿床的理想场所。

根据以上的分析,这一类黏土型锂资源的主要地质地球化学特征可归纳为:(1)成矿物质来自基底的不纯碳酸盐岩,碳酸盐岩风化-沉积作用是富锂黏土岩形成的主要机制;(2)锂主要以吸附方式存在于蒙脱石相中;(3)沉积环境对锂的富集具有重要的控制

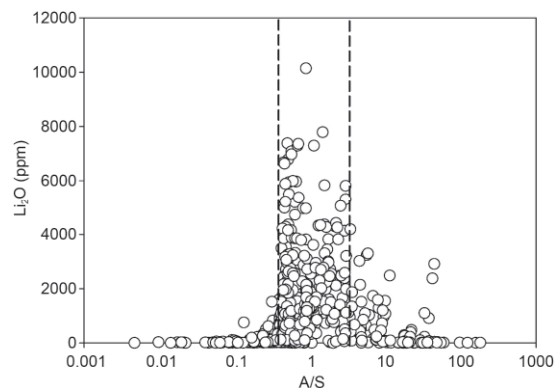


图2 黏土岩 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (A/S)含量比值与氧化锂含量相关图

Figure 2 Correlation of the aluminum/silicon (A/S) content ratio and Li_2O content

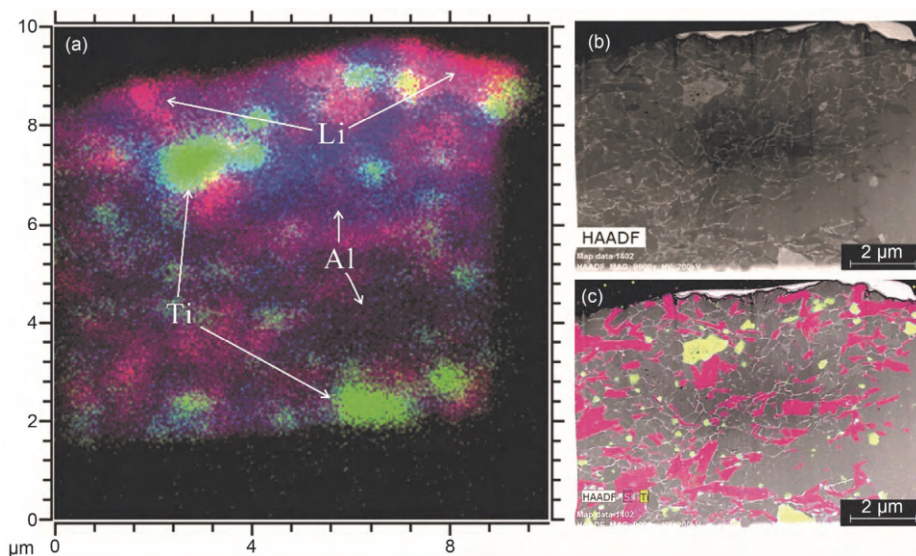


图3 富锂黏土岩样品 FIB 切片 TEM 及 ToF-SIMS 分析。(a) 富锂黏土岩样品 ToF-SIMS 元素面扫描分析图像；(b) 样品 FIB 切片 HAADF 分析图像；(c) 样品 FIB 切片 TEM 面扫描分析图像
Figure 3 FIB slice for TEM and ToF-SIMS analysis of lithium-rich clay rocks. (a) ToF-SIMS mapping of FIB slice (Ti, Al, Li); (b), (c) HAADF image and TEM EDS mapping of the same FIB slice of (a)

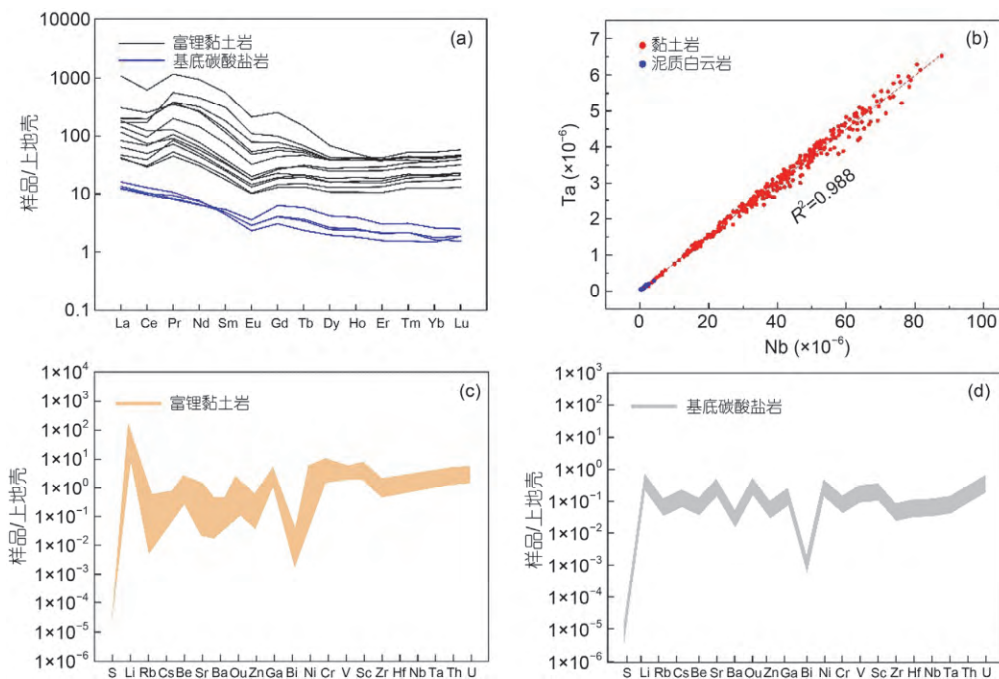


图4 富锂黏土岩样品物质来源分析。(a) 富锂黏土岩与下伏碳酸盐岩样品稀土配分模式图；(b) 富锂黏土岩与下伏碳酸盐岩样品不活动元素相关性图；(c) 富锂黏土岩样品上地壳元素标准化蛛网图；(d) 下伏碳酸盐岩样品上地壳元素标准化蛛网图
Figure 4 Material source analysis of lithium-rich clay rocks. (a) REE distribution patterns of lithium-rich clay rocks and underlying Cambrian Loushanguan group. (b) Correlation of immobile elements in lithium-rich clay rocks and underlying carbonate rocks. (c) Upper crust-normalized trace element distribution patterns of lithium-rich clay rocks. (d) Upper crust-normalized trace element distribution patterns of underlying carbonate rocks

作用，还原、低能、滞留、局限的古地理环境有利于Li富集；(4) 除Li外，还可能有Ga和REE的富集。因此，区别

于国外发现的黏土型锂矿床，我们将这一类锂资源定义为“碳酸盐黏土型锂矿床”，为新的成矿类型。根据这一

成矿类型和成矿模型，2017年底开始实施科研性示范勘查，理论指导找矿工作取得重大突破。仅滇中一地，在

小石桥和观音山2个勘查靶区通过实施钻孔工程15个,地表探槽工程22个,在工程控制的7.2 km²的范围内获得约34×10⁴ t氧化锂资源量(334? 级别,按照边界品位0.1%Li₂O,最低工业品位0.2%Li₂O圈定矿体),达到超大型。由于我国具有这一有利成矿条件的地区众多,可以预期,这一新类型将有望成为我国新的锂资源来源。

事实上,我国很多地区的黏土岩中也都曾发现有锂超常富集的现象,有的甚至达到独立矿床的边界品位。但因锂的赋存状态和富集规律研究不足、提取工艺不成熟、锂资源评价体系不健全等问题,未能引起足够重视^[12]。例如,贵州早在1972年就发现二叠系梁山组黏土岩含锂,其中其Li₂O含量为0.12%~0.74%^[13]。陈平和柴东浩^[14]在山西铝土矿对若干矿点的矿石、铝土/黏土岩样品分析后发现,锂在黏土岩中强烈富集,部分含碳质铝土岩中Li₂O可达1.9%。近些年,铝土矿/黏土岩中锂的富集又有了一些规律性认识。比如,叶霖等人^[15]、Ling等人^[16]、李沛刚等人^[17]发现贵州大竹园和小山坝铝土矿含矿岩系中Li与Al₂O₃含量及A/S比值呈负相关关系。表明锂主要富集在黏土岩、铝土岩及低品位铝土矿中,正好弥补铝品位偏低的不足。相反,王涛等人^[18]和邓国仕等人^[19]在对重庆银

矿垭口和水江板桥铝土矿的研究中指出Al₂O₃-Li含量呈中等正相关关系。而王登红等人^[20]对大竹园铝土矿进行统计,发现Al₂O₃含量大概以55%为界,此界以下锂含量与Al₂O₃呈正相关,此界以上,锂含量与Al₂O₃含量呈负相关的关系。关于锂的赋存状态,金中国等人^[21]根据Li和Zr含量呈正相关的关系,认为黔北铝土矿中锂是以类质同象或吸附态赋存于重矿物的表面。杨军臣等人^[22]对山西铝土矿样品进行化学处理分析,显示稀有元素分布于多种矿物,据此认为铝土矿中的稀有元素并不是赋存于某种特定的矿物中,具有均匀分布的特点。而Song等人^[23]则认为河南铝土矿中锂主要有两种存在形式,一种是赋存于锂绿泥石中,另一种是以吸附态分散于黏土矿物,尤其是高岭石中。总的来说,对于这一类锂资源成因及富集规律方面的研究相对缺乏,获得些许认识多为铝土矿成因过程中“附带”推测而来。对于锂赋存状态的研究手段相对落后,一些初步结论均为间接推测,缺乏直接可信的证据,且关于锂的物质来源、富集过程、影响锂富集的因素等问题的研究相对较少。

前人在铝土矿含矿岩系中发现,锂超常富集的现象为该成矿类型的发现指明了方向。碳酸盐黏土型锂矿床

的提出也是在研究锂的超常富集过程中集成升华而来,锂的富集与铝土矿的形成密切相关但又存在显著的区别,锂矿床和铝土矿普遍相伴产出,互为找矿标志。鉴于其通常与沉积型铝土矿相伴生,且锂矿矿体并不比铝土矿矿体薄太多的特点(我国沉积型铝土矿探明资源量超过3×10⁹ t),锂资源成矿潜力巨大。此外,在某些低品位铝土矿中,碳酸盐黏土型锂矿床矿体的主体为铝土矿矿体的顶、底板黏土岩/铝土岩,少量为低品质铝土矿矿石。而这些正是铝土矿开采过程中生产的“尾矿堆”的主要组成成分。因此,该类型锂资源的发现和提出,还可将铝土矿矿山周围遍地的“尾矿堆”变废为宝,成为零开采成本的锂矿资源,这将为治理铝土矿矿山环境污染及缓解我国锂资源短缺状况做出重要贡献。

碳酸盐黏土型锂矿床的提出,是在前人研究的基础上,通过多年的系统研究和总结建立的新类型锂矿床成矿模式。由于其属于风化-沉积型矿床,通常具有分布面积广、产出层位稳定、厚度较大、开采成本低(大部分露天开采)等特点,使得该类型锂资源极有可能成为我国锂矿资源开发利用的另一个重要发展方向,可为缓解我国锂产业发展长期面临的资源紧缺状况贡献力量。

参考文献

- Schulz K J, DeYoung J H, Seal II R R, et al. Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. Virginia: US Geological Survey, 2017. 797
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol Rev*, 2012, 48: 55-69
- Wang Q S. Analysis of global lithium resources exploration and development, supply and demand situation (in Chinese). *China Min Mag*, 2016, 25: 11-15 [王秋舒. 全球锂矿资源勘查开发及供需形势分析. *中国矿业*, 2016, 25: 11-15]
- Verley G G, Vidal M F, MacNeill E. Report on the Sonora Lithium Project. Technical Report on the Sonora Lithium Project, Sonora, Mexico. 2012
- Carew T J, Rossi M E. Independent Technical Report for the Lithium Nevada Project, Nevada, USA. SRK Consulting Technical Report, 2016
- Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, et al. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nat Commun*, 2017, 8: 1-9
- Wang R X, Wang Q F, Huang Y X, et al. Combined tectonic and paleogeographic controls on the genesis of bauxite in the Early Carboniferous to Permian Central Yangtze Island. *Ore Geol Rev*, 2018, 101: 468-480

- 8 Yu W C, Algeo T J, Yan J X, et al. Climatic and hydrologic controls on upper Paleozoic bauxite deposits in South China. *Earth-Sci Rev*, 2019, 189: 159–176
- 9 The Second Regional Geological Survey Brigade of Yunnan Geological Bureau. Regional Geological Survey Report of 1:200000 Kunming Area (in Chinese). Geological Survey Report, 1971 [云南省地质局第二区域地质测量大队. 1:20万昆明幅区域地质调查报告. 地质报告, 1971]
- 10 Sun Y Y. Adsorption, migration and leaching mechanism of rare earth ions on the surface of clay minerals (in Chinese). Master Dissertation. Nanchang: Graduate School of Nanchang University, 2016 [孙园园. 稀土离子在黏土矿物表面的吸附、迁移与解吸机制. 硕士学位论文. 南昌: 南昌大学研究生院, 2016]
- 11 He H P, Guo J G, Xie X D, et al. Experimental study of selective adsorption of heavy metals to clay minerals. *Chin J Geochem*, 2000, 19: 105–109
- 12 Sun Y Z, Zhao C L, Qin S J, et al. Occurrence of some valuable elements in the unique “high-aluminium coals” from the Jungar coalfield, China. *Ore Geol Rev*, 2016, 72: 659–668
- 13 Editorial Board of Mineral Deposit Discovery History in China. Discovery History of Mineral Deposit in China: Guizhou Volume (in Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 1996 [中国矿床发现史编委会. 中国矿床发现史·贵州卷. 北京: 地质出版社, 1996]
- 14 Chen P, Chai D H. Sedimentary Geochemistry of Carboniferous Bauxite Deposits in Shanxi Massif (in Chinese). Taiyuan: Shanxi Science and Technology Press, 1997. 70–71 [陈平, 柴东浩. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究. 太原: 山西科学技术出版社, 1997. 70–71]
- 15 Ye L, Pan Z P, Cheng Z T. The prospects of comprehensive utilization of associated elements in bauxites from Guizhou (in Chinese). *Acta Mineral Sin*, 2007, 27: 388–391 [叶霖, 潘自平, 程曾涛. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景. *矿物学报*, 2007, 27: 388–391]
- 16 Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, et al. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements. *J Geochem Explor*, 2018, 190: 170–186
- 17 Li P G, Wang D H, Zhao Z, et al. Geology, Geochemistry and Metallogenic Regularity of the Dazhuyuan Bauxite Deposit (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014. 143–146 [李沛刚, 王登红, 赵芝, 等. 贵州大竹园铝土矿矿床地质、地球化学与成矿规律. 北京: 科学出版社, 2014. 143–146]
- 18 Wang T, Zhao X D, Li J M, et al. Distribution characteristics of lithium in Yinkuangyakou bauxite deposit, Chongqing (in Chinese). *Contr Geol Miner Resour Res*, 2014, 29: 541–545 [王涛, 赵晓东, 李军敏, 等. 重庆银矿垭口铝土矿锂的分布特征. *地质找矿论丛*, 2014, 29: 541–545]
- 19 Deng G S, Li J M, Yang G H, et al. Distribution law of lithium and its influencing factors in Shuijiangbanqiao bauxite mining area, Southern Chongqing (in Chinese). *China Min Mag*, 2014, 23: 72–79 [邓国仕, 李军敏, 杨桂花, 等. 渝南水江板桥铝土矿区锂的分布规律及其影响因素研究. *中国矿业*, 2014, 23: 72–79]
- 20 Wang D H, Li P G, Qu W J, et al. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China. *Sci China Earth Sci*, 2013, 56: 145–152 [王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43: 44–51]
- 21 Jin Z G, Zhou J X, Huang Z L, et al. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan-Zheng’an-Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou Province (in Chinese). *Geol Chin*, 2015, 42: 1910–1918 [金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务-正-道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钆分布规律. *中国地质*, 2015, 42: 1910–1918]
- 22 Yang J C, Wang F L, Li D S, et al. Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite (in Chinese). *Min Metal*, 2004, 13: 89–92 [杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定. *矿冶*, 2004, 13: 89–92]
- 23 Song Y H, Shen L P, Zhang N X, et al. A preliminary study on clay minerals and REE and Li in clay ore (rocks) in Henan Province. *Sci China Ser B*, 1987, 59: 324–326

Summary for “碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义”

Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance

Hanjie Wen^{1,2*}, Chongguang Luo¹, Shengjiang Du³, Wenxiu Yu⁴, Hannian Gu¹, Kunyue Ling¹, Yi Cui³, Yang Li¹ & Jihua Yang¹

¹ State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

² College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

⁴ Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

* Corresponding author, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

In recent years, the clay-type lithium resources have attracted increasing attention due to their large scale, stable distribution, low cost of mining and utilization. Comparing with the traditional pegmatite-type and brine-type lithium deposits, it has become an important direction of exploration of new type lithium resources. The clay-type lithium resources reported have genetic relationship to volcanic materials. Through systematic research and review, this paper first proposed the genetic concept of “carbonate-hosted clay-type lithium deposit”, which was related to carbonate weathering-sedimentation. Li-rich clay rocks found at present mainly include the Jiujialu formation (C_{1j}) of lower carboniferous in Guizhou Province and Daoshitou formation (P_1d) of the lower Permian in central Yunnan Province. Although the different formation ages of the two sets of Li-rich strata in this study, their lithology is relatively similar to the section upward, including: (1) Aluminized clay rocks, local iron bearing; (2) compact aluminaceous clay rocks; (3) bean oolitic aluminaceous clay rocks; (4) loose soil-like clay rocks, among which the dense aluminaceous clay rocks and pisolitic aluminaceous clay rocks are the most favorable lithology for lithium enrichment. The results of XRD analysis show that the major minerals of clay rocks are hydralite, bomberite, montmorillonite, illite, kaolinite, anatase, rutile, zircon and pyrite. According to the analysis of more than 1000 samples from more than 30 profiles, it is shown that most of the samples from two sets of Li-rich strata have reached the comprehensive utilization index of lithium in bauxite ($Li_2O \geq 500 \mu g/g$), and the average Li_2O content in the clay rocks is about 0.3%, and the highest is 1.1%. The detailed micro-analysis using Tof-SIMS technique has shown that lithium was mainly distributed in clay minerals, and mainly occurred in amorphous clay minerals identified as montmorillonite. The trace and major elements suggest that the weathering of underlying carbonate rocks provides a source of Li-rich clay rocks. Detailed field observations in combination with trace element geochemical analysis (such as high lithium samples of Sr/Ba ratio is generally less than 0.5, MgO/ Al_2O_3 ratio less than 1, Rb/K ratio is less than 0.003, Ni/Co ratio greater than 5), indicate that oxygen-poor and low-energy coastal marshes, lagoons and limited and closed ancient bay (basin) in the transitional environment may be ideal places for Li enrichment to form high-grade deposits.

Therefore, the main geological and geochemical characteristics of this new type can be summarized as: (1) The ore-forming material is derived from the underlying carbonate formation; (2) lithium mainly exists in the smectite phase by adsorption; (3) the sedimentary environment plays an important role in the enrichment of lithium, the limnic basin in coastal plain was an ideal place for lithium accumulation; (4) in addition to Li, there may be Ga and REE enrichment occurring in this type clay. According to this new metallogenic model, it has obtained 340000 tons of lithium oxide resources in Dianzhong basin by geological exploration, reaching a super-large class deposit. Due to the numerous regions with similar ore-forming conditions of these type lithium resources, it can be expected that “carbonate-hosted clay-type lithium deposit” will become an important source of lithium resources in China.

lithium, carbonate, clay-type, weathering

doi: 10.1360/TB-2019-0179