

滇中下二叠统倒石头组富锂黏土岩系锂的赋存状态及富集机制研究*

崔焱¹ 温汉捷^{2,3**} 于文修⁴ 罗重光⁵ 杜胜江⁶ 凌坤跃⁵ 徐飞² 杨季华³

CUI Yi¹, WEN HanJie^{2,3**}, YU WenXiu⁴, LUO ChongGuang⁵, DU ShengJiang⁶, LING KunYue⁵, XU Fei² and YANG JiHua³

1. 东华理工大学地球科学学院, 南昌 330013

2. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054

3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

4. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093

5. 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

6. 贵州理工学院矿业工程学院, 贵阳 550003

1. College of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

2. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China

3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

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

5. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

6. College of Mining Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China

2022-02-26 收稿, 2022-05-07 改回.

Cui Y, Wen HJ, Yu WX, Luo CG, Du SJ, Ling KY, Xu F and Yang JH. 2022. Study on the occurrence state and enrichment mechanism of lithium in lithium-rich clay rock series of the Daoshitou Formation of Lower Permian in Central Yunnan. *Acta Petrologica Sinica*, 38(7):2080–2094, doi:10.18654/1000-0569/2022.07.16

Abstract Lithium is a critical metal and is widely used in new energy industry. The newly discovered carbonate-hosted clay-type lithium deposit has the characteristics of large reserves and low mining cost, which make it to be another potential lithium exploration direction in our country. However, its occurrence state and enrichment mechanism are still unclear, which hinders the evaluation, prediction and comprehensive utilization of this type of lithium deposit. In this study, carbonate-hosted clay-type lithium deposit in Central Yunnan, Southwest China was selected as research object. Samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) to investigate the composition and morphology of minerals in Li-rich clay rocks. In addition, focused-ion-beam (FIB) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) were employed to characterize elemental distribution at micron-scale. Analysis results show that Li has a strong positive correlation with Si and Mg, indicating that the carrier of Li is Mg-rich clay mineral. FIB cross sections were analyzed using a transmission electron microscope (TEM) equipped with EDX to assess the elemental distribution and mineral composition at nano-scale in Li-rich clay rocks. As a result, smectite and/or cookeite were identified as the carrier of Li. We propose that smectite formed during weathering-depositional processes could incorporate a large amount of Li and then transformed into cookeite during burial diagenesis. New insights gained from this study will improve the mineralization model of carbonate-hosted clay-type lithium deposit.

Key words Lithium; Carbonate; Clay minerals; Weathering; Occurrence; Central Yunnan

摘要 战略性关键金属锂是重要的新能源金属。近期发现的碳酸盐黏土型锂矿床具有储量大、开采成本低等特点, 将成

* 本文受国家自然科学基金项目(92162214, 41773015, U1812402, 41903038)、国家重点研发计划项目(2017YFC0602500)和云南省重点研发计划项目(202103AQ100003)联合资助。

第一作者简介: 崔焱, 男, 1992年生, 博士生, 地质资源与地质工程专业, E-mail: 1115289959@qq.com

** 通讯作者: 温汉捷, 男, 1971年生, 博士, 研究员, 从事“三稀”矿产成矿作用及元素和同位素研究, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

为我国锂矿资源开发的又一重要方向。然而,该新发现的锂矿床存在锂的赋存状态和富集机制不明的问题,严重阻碍了对该类型锂资源的评价、预测及综合开发利用。本文以西南地区滇中碳酸盐黏土型锂矿为研究对象,利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜-能谱(SEM-EDX)分析了富锂黏土岩的矿物成分和形态。在此基础上,采用聚焦离子束(FIB)切片结合飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)的方法分析了富锂黏土岩微米尺度上的元素分布特征。结果表明,Li的富集区域与Si和Mg吻合,指示Li的载体矿物为富Mg黏土矿物。基于透射电镜(TEM)和能谱(TEM-EDX)分析了FIB切片横截面纳米尺度上的元素分布和矿物组成特征,鉴定出富Li矿物为蒙皂石或锂绿泥石。综合滇中碳酸盐黏土型锂矿的地质背景、矿物学和地球化学特征,推测碳酸盐岩风化过程中形成了Li的载体矿物——蒙皂石,蒙皂石在风化-沉积过程中结合Li,并在成岩阶段转化为锂绿泥石。本研究获得的认识进一步丰富和完善了碳酸盐黏土型锂矿的成矿模型。

关键词 锂;碳酸盐岩;黏土矿物;风化作用;赋存状态;滇中

中图法分类号 P595;P611.2;P618.71

稀有金属锂(Li)具有低密度和高电化学势,用以制作锂电池具有相对较低的成本,可以为人类提供清洁能源和减少碳排放(Tabelin *et al.*, 2021),因此Li是21世纪的关键矿产资源。锂资源通常分为三类,包括伟晶岩型、盐湖卤水型和黏土型(Benson *et al.*, 2017)。伟晶岩型锂矿是中下地壳含水硅酸盐原岩部分熔融过程中,稀有金属(包括Li)从围岩分离,形成高度演化的富Li岩浆/流体(Černý *et al.*, 2005),最终结晶生成以Li的独立矿物(如锂辉石、透锂长石和锂云母等)作为经济矿物的一类锂矿床。伟晶岩型锂资源分布广泛,约占全球锂产量的一半,大部分伟晶岩型锂资源位于澳大利亚(Benson *et al.*, 2017)。盐湖卤水型锂资源的年龄较新,多形成于新近纪,主要为 $19^{\circ} \sim 37^{\circ} \text{N}$ 和 $19^{\circ} \sim 37^{\circ} \text{S}$ 之间干旱气候区蒸发高原湖泊卤水矿床中的溶解盐(Bradley *et al.*, 2013; Steinmetz *et al.*, 2020)。安第斯高原上“锂三角”地区的锂占全球锂资源的50%以上(Munk *et al.*, 2016)。大气降水对富Li岩层的淋滤、岩浆热液或温泉水作用下的水岩反应、封闭的盆地地形、干燥的气候条件等与盐湖卤水型锂矿的形成密切相关(Bradley *et al.*, 2013; Hofstra *et al.*, 2013; He *et al.*, 2020; Cabello, 2021)。

黏土锂矿床也被称为“非常规锂矿床”(Kesler *et al.*, 2012),目前主要可分为两类,一类由碎屑沉积物或火山灰经热液蚀变或受高盐卤水作用而形成(Kesler *et al.*, 2012; Benson *et al.*, 2017; Bowell *et al.*, 2020),被称为“热液蚀变黏土型锂矿床”(Munk *et al.*, 2016);另一类主要赋存于碳酸盐岩不整合面之上,与碳酸盐岩的风化-沉积作用密切相关,被称为“碳酸盐黏土型锂矿床”(温汉捷等, 2020)。“热液蚀变黏土型锂矿床”构造地质背景是以双峰式火山作用、地壳伸展和高沉积速率为特征的盆地、山脉或裂谷环境,成矿时代较新,为古新世至全新世(Asher-Bolinder, 1991),Li的富集与厚克拉通地壳内产生的流纹岩岩浆作用和地热活动有关(Benson *et al.*, 2017; Henry *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2020)。另外,母岩淋滤和湖水蒸发会导致沉积区地下水和湖泊水中Li的不断浓缩,Li的富集也可能受封闭水文系统下成岩作用影响(Glanzma and Rytuba, 1979; Castor and Henry, 2020; Ingrassia, 2020)。该类矿床的矿体多为凝灰质沉积物,具富Mg、F、U、B,贫Al的特点。Li主要以单矿物形

式存在,如带锂云母($\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)、贾达尔石($\text{LiNaB}_3\text{SiO}_7(\text{OH})$)、锂皂石($(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_x(\text{H}_2\text{O})_4[(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$)(Kesler *et al.*, 2012; Gourcerol *et al.*, 2019; Bowell *et al.*, 2020; Castor and Henry, 2020),锂的具体赋存形式为进入矿物四面体或八面体结构的晶格结合态(Stanley *et al.*, 2007; Morissette, 2012)。

我国碳酸盐黏土型锂矿床的成矿时代相对较老,为二叠纪或石炭纪(Wang *et al.*, 2013; 温汉捷等, 2020),富锂岩系发育于碳酸盐岩不整合面之上,与喀斯特型铝土矿产于同一层位。富锂岩系形成于古气候温暖潮湿的低纬度区,未发现火山作用和富锂热液改造的迹象。多数富锂黏土岩的CIA值 >90 ,Al含量可达40%以上,反映经历了强烈的化学风化(崔焱等, 2018; 贾永斌等, 2021),推测其与铝土矿有类似的成矿过程,表生风化-沉积作用是控制成矿的主要因素(温汉捷等, 2020)。

我国山西、贵州、河南、广西等地的黏土岩中都曾发现有锂超常富集的现象(陈平和柴东浩, 1997; 叶霖等, 2007; Wang *et al.*, 2013; 金中国等, 2015; Ling *et al.*, 2018, 2021; Yang *et al.*, 2019),但因对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(温汉捷等, 2020)。加之黏土岩中的矿物粒径较小(微米-亚微米级),成分复杂,且锂元素具有弱散射和发射特性,无法通过X射线技术(如EDX和XAS)直接探测其分布和分析其配位环境(Sui *et al.*, 2015),因此对其进行矿物学和赋存状态研究相对困难。Ling *et al.* (2020)利用LA-ICP-MS对黔中九架炉组富锂黏土岩中的不同矿物组合进行分析,结果表明一水硬铝石/勃姆石集合体和绿泥石岩中Li含量很低,伊利石集合体中的锂含量离散程度较大(最低与最高含量值相差达40倍),Li含量与Mg含量的相关性最好,推测Li元素主要赋存于相对富Mg的黏土矿物——蒙皂石中。Ling *et al.* (2021)对广西地区富锂黏土岩样品进行了XRD半定量和微量元素含量分析,结果表明样品中Li含量与绿泥石的含量呈较强的正相关性($R^2 = 0.81$),因此认为锂富集于绿泥石中。考虑到LA-ICP-MS激光束斑的直径远大于基质中黏土矿物的粒径,且XRD图谱中各类黏土矿物衍射峰互有重叠难以分峰和定量,因此以往

关于锂赋存状态及富集机制的结论仍然存在一定争议。

因此,本文以滇中地区典型碳酸盐黏土型锂矿为研究对象,在利用 XRD 和 SEM-EDX 对富锂黏土岩进行矿物学研究的基础上,结合 TEM-EDX 和 TOF-SIMS 对黏土岩中 Li 及相关元素的空间分布特征进行系统研究,以揭示 Li 的富集规律和赋存状态,并对黏土岩的形成过程和 Li 的富集机制进行初步探讨。

1 地质背景

滇中地区的富锂地层属下二叠统倒石头组(P_1d),是一套以滨海-湖沼相为主的地层,岩性主要为砂页岩夹灰岩透镜体、铝土矿、黏土岩和劣质煤层,厚度一般为 5~20m,也是滇中铝土矿的重要产出层位(崔银亮等, 2018)。倒石头组主要分布于滇中的昆明、玉溪、武定、宜良一带(图 1b),与下伏石炭系灰岩地层(马平组、威宁组或大塘组)呈假整合接触,上覆地层一般为下二叠统栖霞组灰岩或白云质灰岩。

滇中地区的大地构造位置属于上扬子古陆块(图 1a),石炭纪末,云南境内的扬子古陆受构造运动影响普遍抬升,沉积间断开始发育,滇中昆明地区以西为滇中古陆,以东为牛头山古岛,这两个以碳酸盐岩为主的古陆逐步遭受剥蚀。二叠纪海侵作用之前,滇中地区处于低纬度温暖潮湿地带,古陆上发生了较强烈的钙红土化和红土化作用,产生了丰富

的富铝沉积物和黏土层。中二叠世海侵时,地表径流将早先形成的富铝物质搬运、冲刷、残集-堆积-沉积于附近的滨海-沼泽环境中,形成倒石头组地层(崔银亮等, 2018)。随后该区构造运动继续保持缓慢的沉降,形成面积广大的滨海沼泽沉积区,接受剥蚀区的含铝沉积物并沉积上覆栖霞组地层。后期,该区受燕山和喜马拉雅运动影响,地壳抬升遭受剥蚀,部分倒石头组地层暴露于地表,并在氧化条件下经历脱硅、去硫和富铝,形成铝土矿层(崔银亮等, 2018)。

2 采样和分析方法

2.1 样品采集

样品采自滇中盆地南部牛恋村(NLC)地区的野外露头和小石桥地区的钻孔岩芯(ZK05)(图 1b)。NLC 样品主要为灰色、红褐色致密状、豆鲕状黏土岩,样品氧化较严重表面附着铁质氧化物。ZK05 样品主要为深色碳质黏土岩、灰白色铝土质黏土岩,偶尔会观察到大块碳酸盐岩岩屑,可能是碳酸盐岩坍塌和岩溶作用的结果(图 2)。根据岩性变化对钻孔岩芯分段取样(图 2)。

2.2 主微量元素及矿物相分析

样品主量、微量元素分析测试工作在澳实分析检测(广

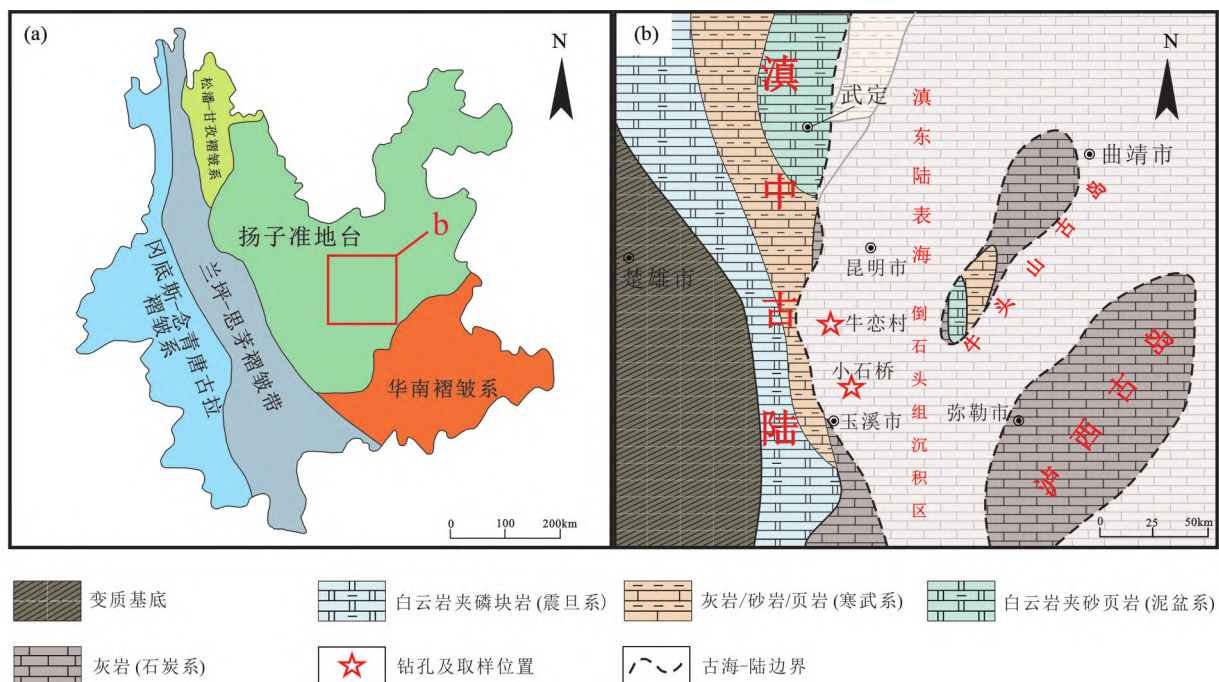


图 1 滇中下二叠统倒石头组富锂黏土岩系分布图(据 Zhang *et al.*, 2017; 温汉捷等, 2020 修改)

(a) 云南省构造简化图;(b) 滇中地区早二叠世岩相古地理图

Fig. 1 Distribution of lithium-rich clay rocks of the Lower Permian Daoshitou Formation in Central Yunnan Province (modified after Zhang *et al.*, 2017; Wen *et al.*, 2020)

(a) simplified tectonic map of the Yunnan Province; (b) paleogeographic map of Central Yunnan Province during the Early Permian

表1 富锂黏土岩样品主量元素 (wt%) 和 Li 元素 ($\times 10^{-6}$) 含量

Table 1 Contents of Li ($\times 10^{-6}$) and major elements (wt%) in Li rich clay rocks

样品号	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Li	CIA
NLC03-1	22.6	0.01	4.22	0.53	0.26	0.01	0.01	4740	98.3
ZK05-H1	9.63	7.07	8.76	2.42	4.16	0.13	0.02	377	89.7
ZK05-H2	15.65	0.16	2.48	1.65	0.41	0.38	2.85	2280	90.1
ZK05-H3	13.95	0.20	6.35	1.33	0.37	0.29	4.84	1700	94.7
ZK05-H4	14.10	0.10	5.93	0.94	0.26	0.06	6.97	3220	98.3
ZK05-H5	17.90	0.06	3.03	0.31	0.16	0.04	3.33	3130	94.9
ZK05-H6	17.20	0.24	1.97	1.09	0.20	0.07	1.79	1600	90.4
ZK05-H7	16.70	0.48	2.24	2.26	0.37	0.09	2.04	830	91.1
ZK05-H8	16.90	0.33	1.73	2.05	0.24	0.10	1.48	1100	84.8
ZK05-H9	15.70	0.30	1.14	3.62	0.28	0.13	0.84	330	79.9
ZK05-H10	14.90	0.31	4.36	4.98	0.41	0.13	0.41	93.4	77.0
ZK05-H11	9.28	15.35	1.77	3.71	0.44	0.09	0.15	92.2	82.9

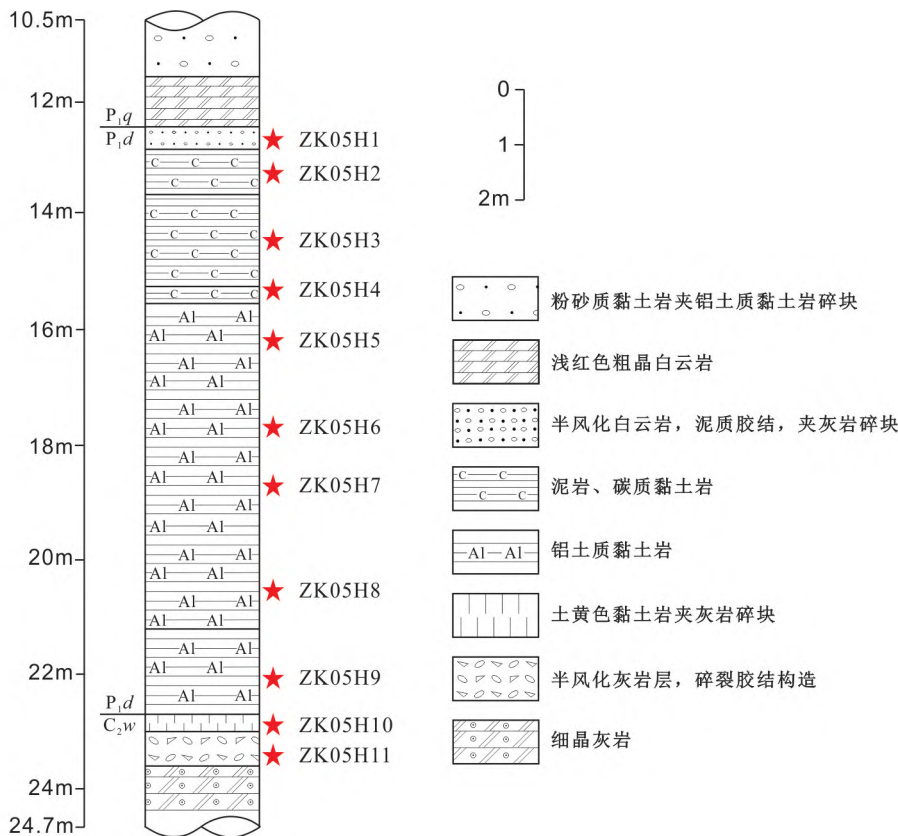


图2 钻孔 ZK05 层序组成及取样位置

Fig. 2 Lithological sequence and sampling positions of the drilling core ZK05

州)有限公司完成。采用 ME-MS61r 方法测定,所用仪器为 Agilent 7700x 型电感耦合等离子体发射质谱仪和 Agilent VISTA 型电感耦合等离子体发射光谱仪。测试结果相对偏差 RD < 10%, 相对误差 RE < 10%。部分主量元素及 Li 元素含量的分析结果见表 1。全岩矿物成分在中国科学院地球化

学研究所矿床地球化学国家重点实验室 (SKLOGD-IGCAS) 完成测试,仪器为日本理学公司产 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪,工作条件为: Cu K α 辐射、石墨单色器滤波、管电压 40kV、管电流 40mA,狭缝: DS/SS1 $^\circ$ 、RS/RSM 0.3mm,扫描速度 3 $^\circ$ /min。分析结果见图 3。

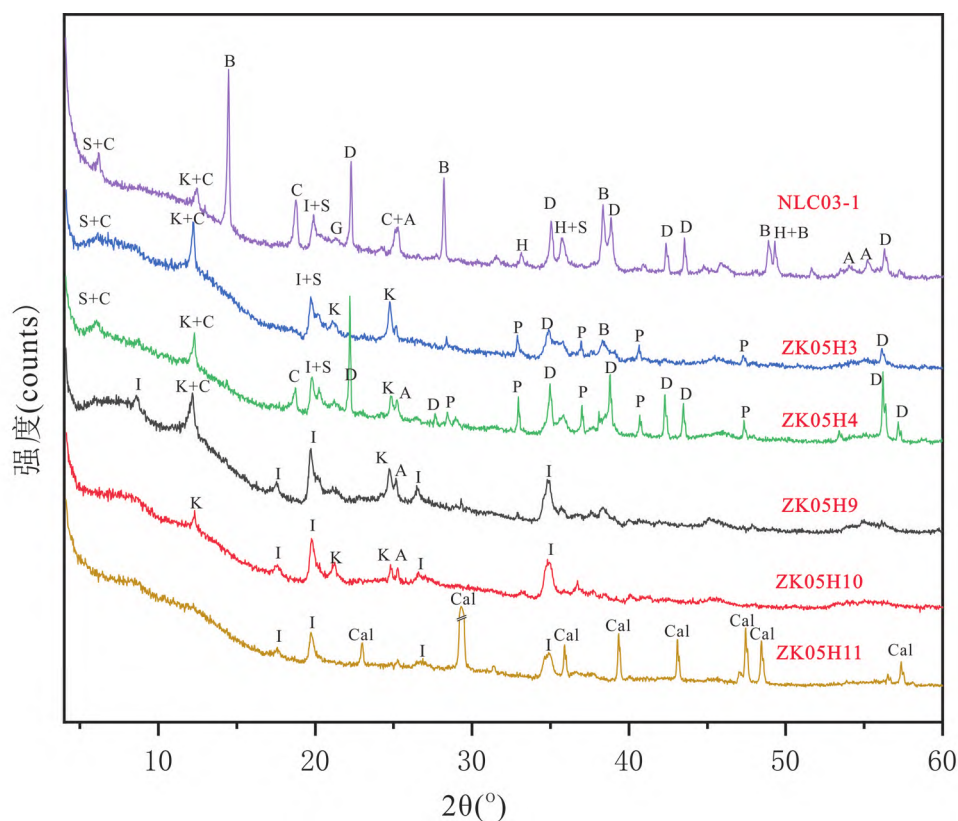


图3 样品的XRD图谱

S-蒙皂石;I-伊利石;C-绿泥石;K-高岭石;D—水硬铝石;B-勃姆石;H-赤铁矿;P-黄铁矿;A-锐钛矿;G-针铁矿;Cal-方解石

Fig. 3 XRD patterns of the analyzed samples

S-smectite; I-illite; C-chlorite; K-kaolinite; D-diaspore; B-boehmite; H-hematite; P-pyrite; A-anatase; G-goethite; Cal-calcite

2.3 SEM-EDX 分析和 FIB 切片

利用中国科学院地球化学研究所月球与行星科学研究中心的 Thermo Scientific Scios 双束扫描电镜进行 SEM-EDX 的观察和分析,样品到物镜工作距离约为 7mm,加速电压 15kV;选择较典型的 Li 含量较高的样品 NLC03-1 和 ZK05H4,利用仪器的 Ga 离子束系统进行 FIB 切片工作。利用 FEI-Scios 双光束法减薄后用于 TEM 分析的切片厚度约为 100nm。

2.4 TEM 和 TOF-SIMS 分析

使用中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所的 FEI-Talos F200X 场发射扫描透射电子显微镜 (FE-STEM) 在 200kV 下对黏土岩 FIB 切片横截面上的矿物相进行表征。TOF-SIMS 的分析工作在清华大学北京电子能谱中心完成,仪器为德国 ION-TOF GmbH 公司的 TOF-SIMS 5-100。TOF-SIMS 的工作原理是将相聚焦的脉冲主离子束光栅化穿过样品表面,并将在每个像素处发射的次级离子提取到飞行时间质谱仪中,进行质量过滤和计数。详细分析参数为:一次离

子束, Bi_1^+ , 30keV, 45deg 入射;束斑大小 150 ~ 200nm;扫描面积, $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$;二次离子极性为正离子,质量范围为 0 ~ 900amu;溅射离子束为 O_2^+ , 1keV, 45deg 入射;溅射速度 = 0.196nm/s (相对于 SiO_2)。

3 分析结果

3.1 富锂黏土岩矿物组成

XRD 和 SEM 的分析结果表明,倒石头组富锂黏土岩所含矿物有:勃姆石、一水硬铝石、高岭石、蒙皂石、绿泥石、赤铁矿、黄铁矿和针铁矿(图 3、图 4)。一水硬铝石/勃姆石在富锂黏土岩中较为富集,表现在 XRD 图谱上有较强的矿物特征峰(图 3)和 SEM 下的广泛分布(图 4)。一水硬铝石/勃姆石多呈粒状、短柱状或胶状分布(图 4a, d),亚微米级的粒状一水硬铝石/勃姆石有时也是基质的组成部分(图 4d)。样品 NLC03 中可见胶状铝氧化物细脉穿过针铁矿团块和黏土矿物基质(图 4b)以及针铁矿呈脉状穿过胶状一水硬铝石/勃姆石和基质的现象(图 4a)。样品 NLC03 中的铁矿物(图 4b)只含 Fe 和 O 元素,且其原子百分比接近 2 : 1 (能谱

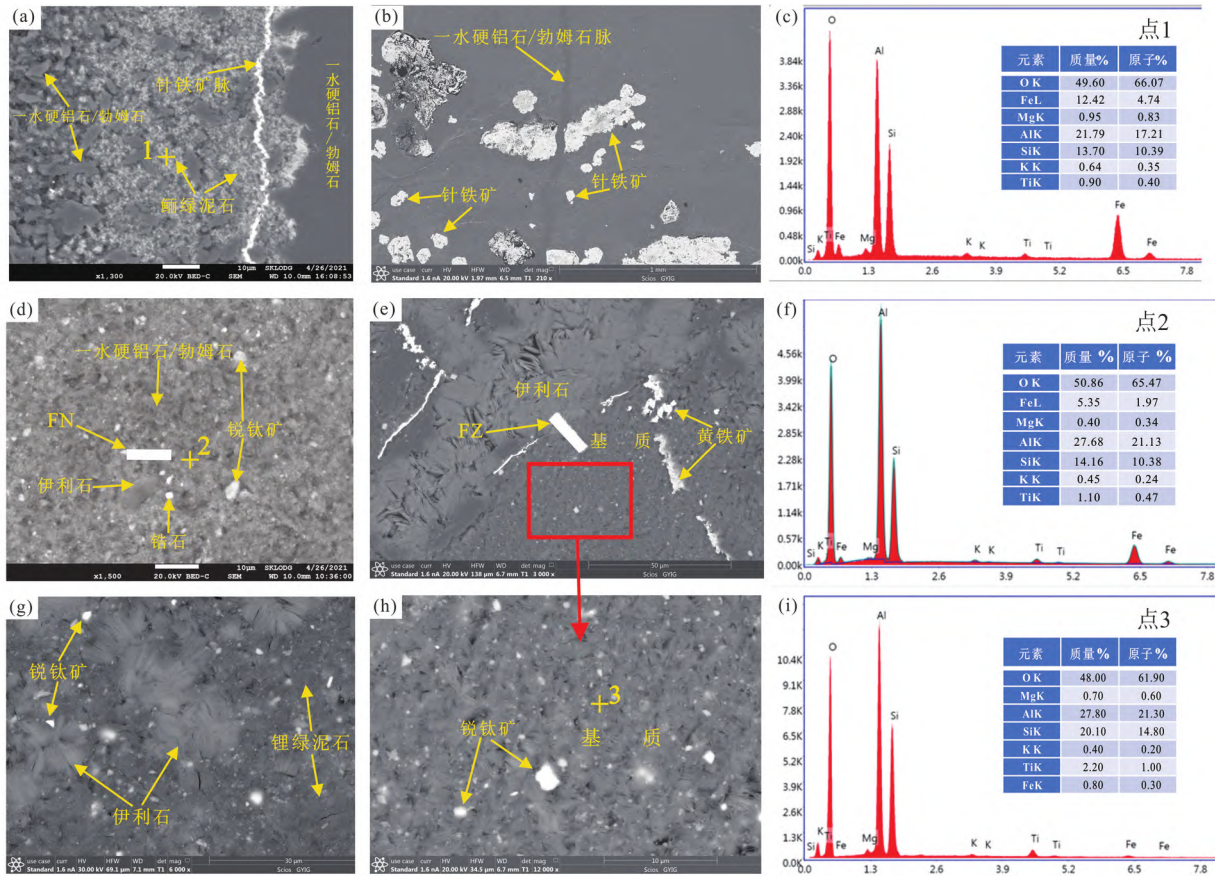


图4 倒石头组黏土岩样品背散射电子像和选点的EDS数据

(a) 粒状和胶状一水硬铝石或勃姆矿,粒状一水硬铝石/勃姆石周围有鲕绿泥石,针铁矿细脉穿过基质;(b)一水硬铝石/勃姆石脉穿过针铁矿集合体,具有黄铁矿立方体假象的针铁矿;(d)基质中的细粒锐钛矿、锆石、片状伊利石以及切片 FN 位置;(e)切片 FZ 穿过伊利石和基质;(g)基质中共生的伊利石、锐钛矿和锂绿泥石;(h)锐钛矿分散在亚微米级黏土矿物基质中;(c)、(f)、(i)分别是(a)、(d)、(h)中对应点1、2、3的能谱

Fig. 4 Backscattered electron images and EDS analyzes of clay rocks from the Daoshitou Formation

(a) coexisting of granular and colloidal diaspore/boehmite and chamosite; goethite vein crosscutting the matrix; (b) diaspore/boehmite vein crosscutting the goethite; cubic goethite with pseudomorphism of pyrite; (d) diaspore/boehmite coexisting with illite, anatase, zircon and the FN excavation site; (e) the FZ excavation site crosscutting illite and the matrix; (g) illite coexisting with anatase and cookeite in the matrix; (h) random distribution of anatase; (c), (f) and (i) are the correspondent EDS spectra of the selective points 1, 2 and 3 in (a), (d) and (h), respectively

略),推测为针铁矿(Liu *et al.*, 2013; 董有进等, 2018),部分针铁矿具有黄铁矿的立方体假象(图4b)。扫描电镜能谱(略)和XRD分析(图3)表明样品ZK05H4和ZK05H3中的铁矿物主要为黄铁矿(图3e)。各样品中的伊利石呈细粒薄片状或集合体状分布于基质中(图4d,e,g)。样品中分布于针铁矿细脉附近、粒状一水硬铝石/勃姆石周围的细粒黏土矿物(图4a,点1),具有较高的Fe含量和Al/Si比值(图4c),推测为鲕绿泥石(高翔, 2017)。一些与伊利石共生, Al/Si比值较高(能谱成分类似于图4i)且几乎不含Fe的黏土矿物推测为锂绿泥石(图4g)。XRD图谱上 $d \approx 14.3 \text{ \AA}$ 附近衍射峰的峰形较宽且偏向低角度方向(图3),表明黏土岩中除了绿泥石外还含有[001]方向上层间距值(d_{001})更大的蒙皂石族矿物。蒙皂石矿物可能主要以亚微米级颗粒的形式出现,低于SEM的分辨率极限,因此SEM下并未发现。锐

钛矿和锆石作为副矿物呈点状、细碎屑状分布于基质中(图4d,g,h)。靠近基底(灰岩)的样品ZK05H9、ZK05H10(图2),几乎不含一水硬铝石/勃姆石,反映较低的风化程度,是灰岩向上覆黏土风化壳过渡的弱风化层,所含主要黏土矿物为伊利石和高岭石(图3)。样品ZH05H11为半风化灰岩样品,除了其主要成分方解石外,还含有伊利石(图3),代表灰岩中酸不溶物的成分。能谱分析点2和3位于样品NLC03和ZK05H4的基质内(图4d,h),根据能谱成分(图4f,i)和分析点周围的矿物组成,推测点2和点3处基质由细粒的锐钛矿、铁矿物、一水硬铝石/勃姆石和黏土矿物组成。

3.2 黏土矿物中的元素分布

TOF-SIMS用于检测局部离子时,具有高灵敏度和高深度分辨率,可以为多种材料和多种元素(包括Li)提供化学成

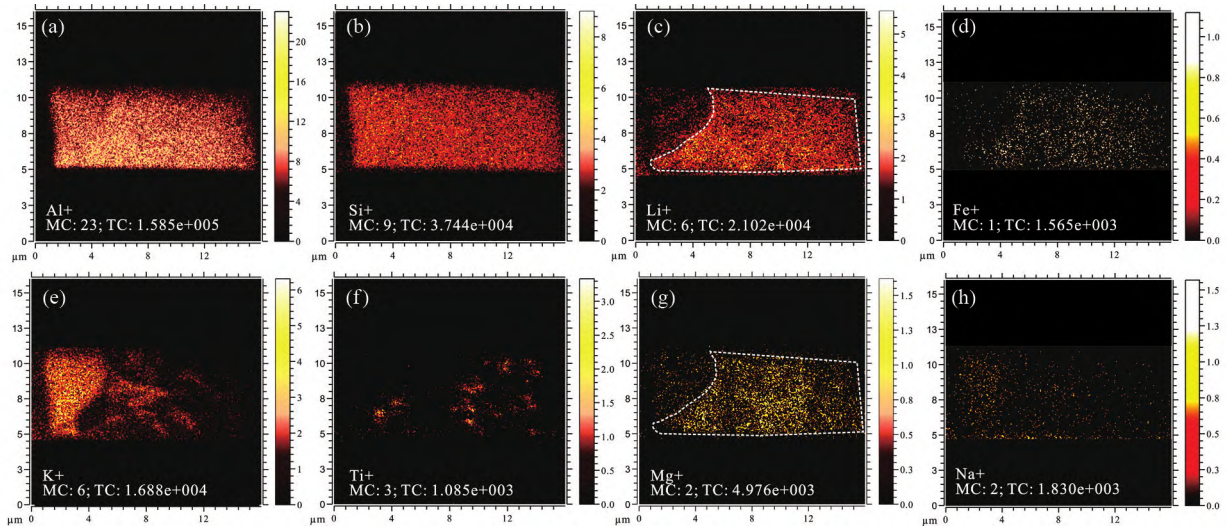


图5 样品 ZK05H4 FIB 切片横截面 TOF-SIMS 分析的正二次离子图像

(a-h)元素 Al、Si、Li、Fe、K、Ti、Mg、Na 的 TOF-SIMS 正二次离子成像;元素面分布图上, Li 富集的位置用白色椭圆形断线标出;MC-每个像素的最大计数;TC-整个图像的总计数;成像区域 $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$

Fig. 5 Positive secondary ion images of TOF-SIMS collected from the FIB cross sections of the sample ZK05H4

(a-h)positive secondary ion images of TOF-SIMS for Al, Si, Li, Fe, K, Ti, Mg and Na; The Li enrichment areas were marked out with white elliptical broken lines; MC-Maximum counts per pixel; TC-Total counts of the entire image; The view field is $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$

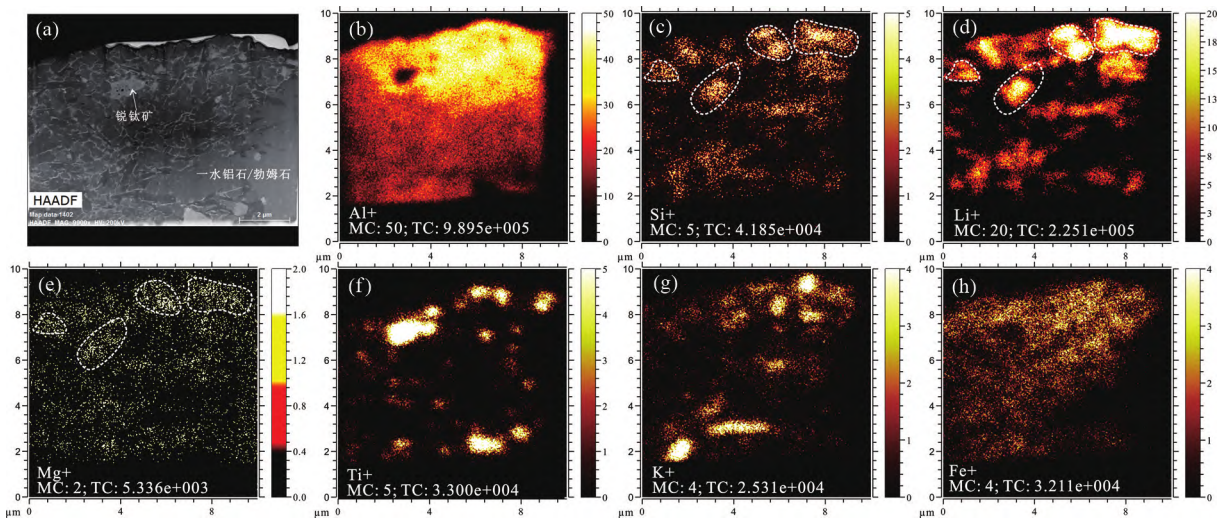


图6 样品 NLC03-1 FIB 切片横截面的透射电镜和 TOF-SIMS 分析

(a) FIB 切片横截面透射电镜高角环形暗场 (HAADF) 像; (b-h) FIB 横截面上元素 Al、Si、Li、Mg、Ti、K、Fe 的 TOF-SIMS 正二次离子成像;白色椭圆断线代表切片上 Li 富集的相应位置;成像区域 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

Fig. 6 TEM and TOF-SIMS analyses of FIB cross section from sample NLC03-1

(a) TEM high-angle annular dark-field (HAADF) image of the FIB cross section; (b-h) positive secondary ion images of TOF-SIMS for Al, Si, Li, Fe, K Ti, Mg and Na; Li enrichment areas were marked out with white elliptical broken lines; The view field is $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$

分分布信息 (Liu *et al.*, 2018; Lai *et al.*, 2020)。因此,采用 TOF-SIMS 对 FIB 切片横截面上的元素分布情况进行表征。

样品 ZH05H4 中 FIB 切片 (以下记作 FZ) 穿过伊利石集合体和基质 (图 4e), 切片位置附近的能谱分析见图 4i。FZ 横截面的 TOF-SIMS 分析 (图 5) 表明, 元素 Si、Al 在整个薄片上分布较为均匀 (图 5a, b), 反映了基质中的矿物成分以黏

土矿物为主; Ti 元素呈星点状分布 (图 5f), 代表黏土岩基质中碎屑搬运或成岩结晶成因的锐钛矿; 薄片富 K 的区域可能为伊利石, 其中几乎不含 Mg 元素 (图 5e, g)。Li 元素的分布与 K 呈现负相关性, 与切片上 Si 和 Mg 元素的分布区域吻合 (图 5a-h)。

样品 NLC03-1 基质中 FIB 切片 (以下记作 FN) 位置及基

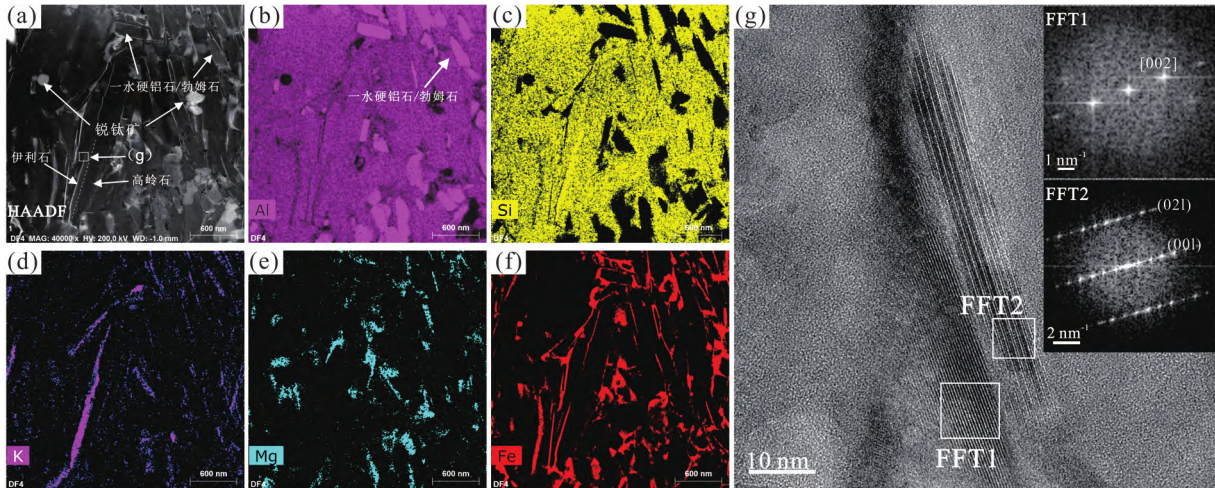


图7 样品 NLC03-1 FIB 切片横截面中区域 1 的透射电镜分析

(a) FIB 切片横截面的透射电镜 HAADF 像; (b-f) 该区域元素 Al、Si、K、Mg、Fe 的 X 射线元素面扫描图; (g) 富 K-贫 K 过渡区域的 HRTEM 照片及对应的 FFT 图像

Fig. 7 TEM analysis of area 1 on FIB cross section from sample NLC03-1

(a) HAADF image of the selected area; (b-f) X-ray element mapping results for Al, Si, K, Mg and Fe; (g) HRTEM image and corresponding FFT image of the variation area of K contents

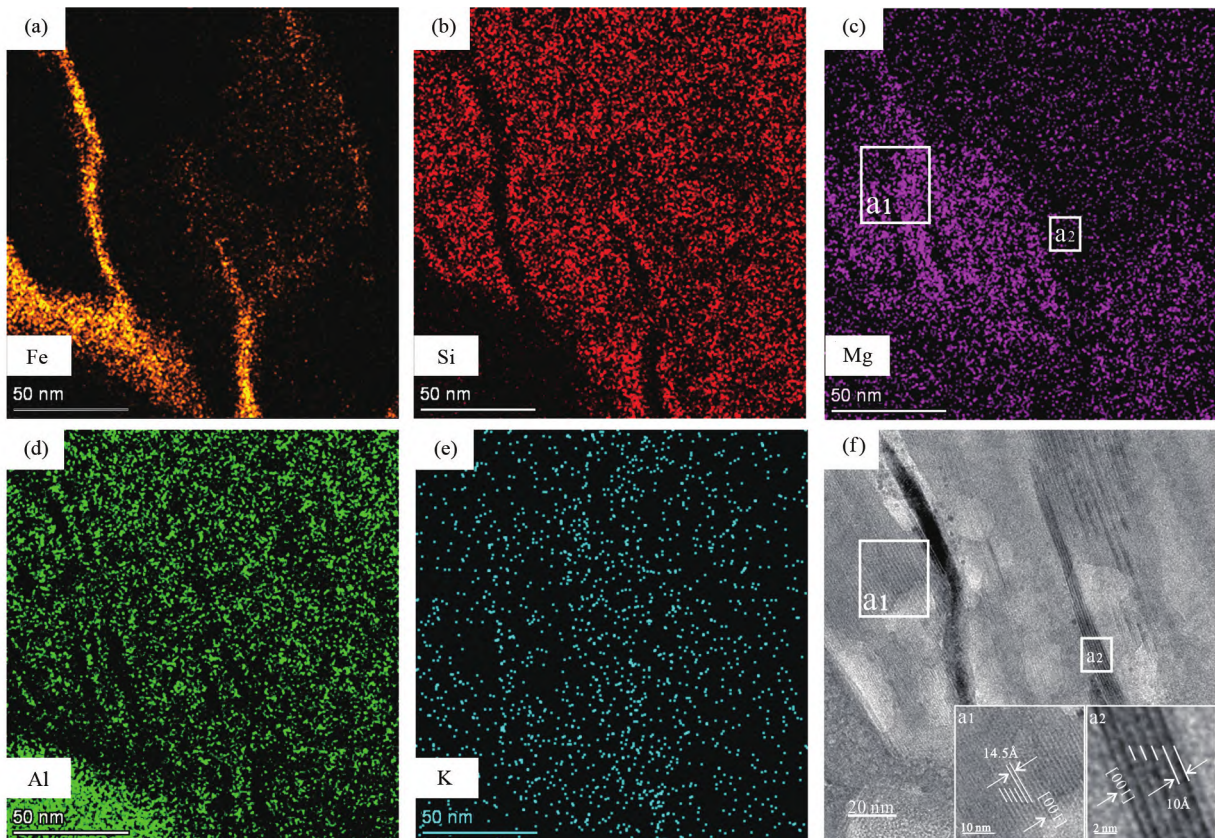


图8 样品 NLC03-1 FIB 切片横截面中区域 2 的透射电镜分析

(a-e) 元素 Fe、Si、Mg、Al、K 的 X 射线元素面扫描图; (f) 富 Mg-贫 Mg 过渡区域的 HRTEM 照片及对应的 FFT 图像

Fig. 8 TEM analysis of area 2 on FIB cross section from sample NLC03-1

(a-e) X-ray element mapping results for Fe, Si, Mg, Al and K; (f) HRTEM image and corresponding FFT image of the variation area of Mg contents

质成分见图4(d,f)。FN横截面的TOF-SIMS分析(图6)表明,薄片上的Al元素分布均匀(图6b),且存在较多的一水硬铝石/勃姆石,因此有较多不含Si只含Al的区域(图6b,c);钛氧化物粒径大小不等,呈椭球状,大者约3 μm ,主要分布于切片的上下边缘(图6f);Mg元素主要分布于薄片的上半部分(图6e);与Li元素相关性较好的元素也为Si和Mg(图6b-h)。

综上所述,TOF-SIMS分析结果表明富锂黏土岩中的Li元素与Si和Mg的分布区域一致,表明Li主要赋存于富Mg的黏土矿物中。因基质中矿物粒径较细,为了进一步厘清富Mg黏土矿物的类型,需要借助透射电镜的分析。

3.3 透射电镜分析结果

切片FN横截面内区域1的TEM高角环形暗场(HAADF)像和元素面扫描分析表明,样品NLC03-1基质中的矿物主要有微晶一水硬铝石/勃姆石、黏土矿物和Ti氧化物。Al元素分布较均匀(图7b),图7b中衬度较高区域不含Si元素(图7c),为一水硬铝石/勃姆石,其结晶较好,可见短柱状晶型,粒度约500nm。Ti氧化物对应图7b中不含Al的位置,呈椭球状或不规则状,被黏土矿物或一水硬铝石/勃姆石包围,推测为锐钛矿(图7a)。Si元素主要赋存于黏土矿物中,因此图7c中于铝氧化物和锐钛矿分布的位置衬度较低。基质中微晶黏土矿物多呈细长的条状、片状、不规则状(图7a-e)。碱/碱土金属元素主要为K和Mg,且K和Mg元素的分布区域互不重合,富K的黏土矿物呈长条状、片状(图7d),而富Mg矿物多呈团状、不规则状(图7e),表明两种元素的寄主矿物自形程度/结晶程度有所差别。Fe元素分布于黏土矿物及铝氧化物的边缘,以类似颗粒胶结物的形式分布(图7f),可能是粒间孔隙内富Fe质溶液渗滤充填作用的结果。高分辨透射电镜(HRTEM)像的快速傅里叶变换(FFT)图样表明,富K区域对应的矿物为伊利石(图7g FFT2)。与伊利石紧密接触,不含碱/碱土金属元素的黏土矿物,FFT图样反映其 d_{002} 约为3.6 \AA (图7g FFT1),为高岭石。富Mg矿物的种类将在切片FN横截面内另一区域2的分析中确定,具体见下文。

切片FN中区域2的HRTEM像和元素面扫描像如图8所示。Fe元素的分布情况(图8a)与图7f中一致,呈脉状且不含Si(图8a,b),推测为渗流的针铁矿细脉。图中贫Mg区域的黏土矿物沿[001]方向上的层间距为10 \AA (图8f),推测为伊利石;富Mg区域对应矿物沿[001]方向上的层间距约14.5 \AA ,推测为绿泥石族矿物,但因其几乎不含Fe元素(图8a),且切片位置处能谱显示矿物的Al/Si比值较高,因此有可能是锂绿泥石。另外,常态下单层厚度为15 \AA 的蒙皂石受到电子辐射损伤时,脱去一定数量的水分子也能造成14 \AA 左右的[001]层间距(陈涛,2012),因此并不能排除蒙皂石的可能性。

综上所述,富Mg的黏土矿物可能为蒙皂石或锂绿泥石,

虽然锂绿泥石的理想化学式中不含Mg,但滇中地区富锂黏土岩中的锂绿泥石可能是由含Mg的蒙皂石转化而来,如通过Al氢氧化物插层进入蒙皂石层间形成(Galán and Ferrell, 2013),因此具有一定的Mg含量。

4 讨论

4.1 黏土岩中矿物成因

主量元素、XRD和SEM-EDX分析表明,富锂黏土岩中的矿物学和元素组成与铝土矿相似,表明二者中的矿物具有相似成因。样品NLC03-1采自倒石头组的地表露头,其中穿过一水硬铝石/勃姆石和黏土矿物基质的针铁矿脉是含铁质溶液流动形成的,这些溶液可能是地层中早期形成的黄铁矿在氧化条件下溶解的结果(Wang *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013)。样品中保留有立方体黄铁矿假象的针铁矿(图4b),是地层中的黄铁矿因上覆地层剥蚀,进入氧化带后转变成针铁矿的证据。样品中的一水硬铝石/勃姆石脉穿过早期形成的针铁矿(图4b),可能是地层抬升后,岩石继续经历风化,铝质溶液沿渗流管充填形成的(廖士范等,1989)。样品ZK05H3和ZK05H4中有较多的黄铁矿(图3),是在地下水水位之下偏还原的环境下形成的。XRD分析表明富锂黏土岩样品中的铝氧化物主要为一水硬铝石/勃姆石,只有样品NLC03-1中含有勃姆石(图3)。与许多富Al岩系一样,富锂黏土岩中的粒状一水硬铝石/勃姆石可能是红土化过程中由长石或黏土矿物风化形成的三水铝石转化而来(Horbe and Anand, 2011; Ahmadnejad *et al.*, 2017)。三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)在35~50 $^\circ\text{C}$ 的温度范围内经过压实过程中的失水作用可以转化为勃姆石($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$)(Temur and Kansun, 2006),勃姆石可在变质、热液或表生条件下可转化为一水硬铝石($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$)(Liu *et al.*, 2010; Ling *et al.*, 2015; Ahmadnejad *et al.*, 2017)。一水硬铝石形成于还原性、碱性环境,锐钛矿也形成于还原性环境,两者在基质中共生(图4d)可以反映同生的成因(Liu *et al.*, 2013; Ahmadnejad *et al.*, 2017),说明富锂黏土岩的形成环境为还原性、碱性环境。

样品中的伊利石和高岭石可能来自下伏碳酸盐岩溶解和酸不溶物的表生风化,伊利石可由酸不溶物中的云母或长石转化而来(Meunier and Velde, 2004)。高岭石主要分布于碳酸盐岩表面的风化壳中,是典型的风化过程产物(刘学飞等,2012),部分高岭石也可能由成岩后生阶段铝氧化物“复硅化”作用形成(盛章琪,1989)。蒙皂石多形成于碱性和相对富Mg的环境,灰岩基岩溶解时,碳酸盐矿物的快速溶解会在风化壳的岩-土界面上形成成分突变的地球化学碱性障(孙承兴等,2002),促进风化壳中蒙皂石的形成(Bárdossy, 1982)。绿泥石在地表条件下是不稳定的(Beaufort *et al.*, 2015),根据以往的研究,沉积成因的三八面体的鲕绿泥石可由成岩过程中高岭石与富Mg、Fe的溶液反应生成(Zhao *et*

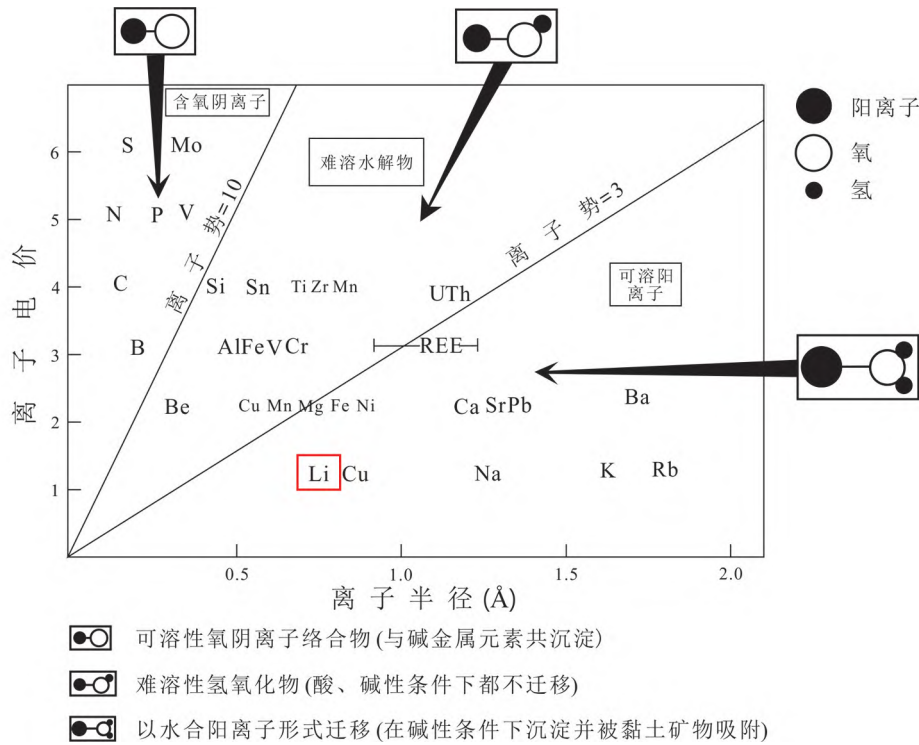


图9 基于离子势(离子电荷/离子半径)的简化方案,显示地表环境水溶液中各离子的相对迁移性(据 Leeder, 1999)

Fig. 9 Simplified scheme on the basis of ionic potential (ionic charge/ionic radius) showing the relative mobility of selected ions in aqueous solutions in the earth surface environment (after Leeder, 1999)

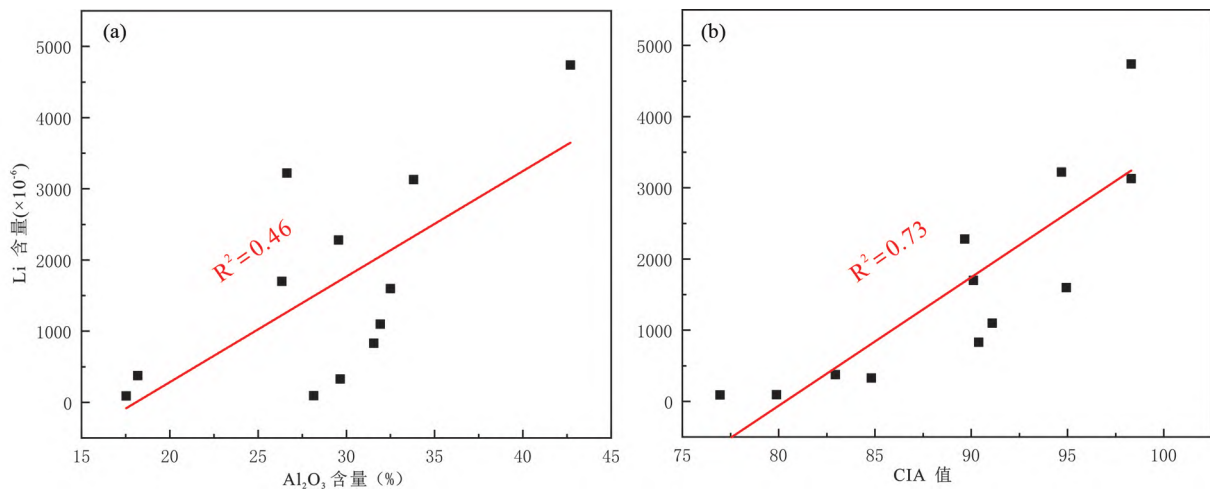


图10 Li含量与CIA值(a)及Al₂O₃含量(b)的相关性分析

Fig. 10 Correlation analysis of Li against CIA (a) and Al₂O₃ (b)

al., 2018), 二-三八面体的锂绿泥石可由成岩过程中高岭石、伊利石、叶蜡石与富Li溶液反应生成 (Vrublevskaja et al., 1975; 沈丽璞等, 1986; Zhao et al., 2018)。

4.2 滇中下二叠统倒石头组富锂黏土岩的形成过程

倒石头组富锂黏土岩系的矿物组合、CIA值和地质背景等特征与铝土矿相似(崔焱亮等, 2018; 温汉捷等, 2020; 贾

永斌等, 2021), 且与区域上喀斯特铝土矿的产出层位一致 (Wang et al., 2013; 温汉捷等, 2020), 因此推测二者的形成过程具有一定相似性。类比于铝土矿, 富锂黏土岩的形成过程也应是利气候条件和构造环境长期耦合的产物 (Yu et al., 2019), 成岩过程包括母岩的风化、物质搬运以及同生沉积等多个阶段的物质演化过程。

4.2.1 风化壳形成阶段

研究表明基底不纯碳酸盐岩的风化产物是滇中倒石头组地层的主要物质来源(崔银亮等, 2018; 温汉捷等, 2020), 未风化之前, Li 可能赋存于碳酸盐岩的酸不溶物或可溶态中。石炭纪末, 云南境内的扬子古陆块受构造运动影响普遍抬升, 滇中以碳酸盐岩为主的牛头山古岛和滇中古陆遭到剥蚀, 大量酸不溶物在原地或准原地堆积。此时地下水位相对较低, 氧化作用和渗滤作用较强, 良好的岩溶排水系统也能为母岩淋滤提供有利条件。研究区所处的华南克拉通泥盆纪与冈瓦纳大陆北缘分离后于石炭纪向北漂移至约 $3^{\circ} \sim 10^{\circ} \text{N}$ 的古纬度, 此后, 直到早二叠世, 该地区一直处于古特提斯洋东部的古热带(Yu *et al.*, 2019), 为温暖潮湿的古气候环境。富锂黏土岩中大量的铝氧化物也是该地质历史时期温暖潮湿古气候的证据(Bárdossy, 1982; Bogatyrev and Zhukov, 2009)。上述构造和古气候环境为母岩化学风化和 Li 元素释放提供了有利条件。

富锂黏土岩中大量一水硬铝石/勃姆石的形成表明成岩物质经历了一定程度脱 Si 和 Fe、富 Al 的铝土化过程。地表环境下当 $\text{pH} = 5 \sim 8$ 时, SiO_2 的溶解速率是 Fe 的 10~20 倍, 且 Al 是相对稳定的(Zhang *et al.*, 2013)。此时原生酸不溶物中铝硅酸盐矿物 Si 的溶解度较高, 并以硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 溶液的形式迁移(廖士范等, 1989), 与 Al、Fe、Ti 等不活动元素分离(Robb, 2005)。该红土化过程导致酸不溶物中的大部分 Fe 和 Al 残留, 2:1 型黏土矿物脱硅形成高岭石, 高岭石又能进而转化为三水铝石, 在风化壳上部形成富含高岭石、三水铝石和铁矿物的风化壳层。风化壳下部受风化作用影响逐渐减弱, 渗滤作用降低, 导致环境中 Si 升高, 不利于 Si 的进一步溶解, 因此风化壳下部形成富黏土的层位。Li 元素的离子势 < 3 (图 9), 在表生条件下容易形成水合离子, 在碱性条件下易沉淀, 且容易被黏土矿物吸附(Robb, 2005), 因此该阶段不会造成锂的大量流失。

前人研究表明, 一定范围内 Li 与 Al 含量呈正相关关系(Wang *et al.*, 2013; 温汉捷等, 2020), 本文中样品的 Li 含量与 Al_2O_3 含量也呈正相关性(图 10a)。这可能是因为富集 Al 的强烈化学风化过程会伴随大量的母岩溶解、原始富 Li 矿物分解以及 Li 的释放。这些母岩中被释放出的 Li 会被黏土矿物吸附或随流体运移至海拔更低的沉积盆地中心聚集。但是, 随着岩石中 Al 含量的持续升高, 成为高品位的铝土矿时, 锂含量则迅速降低, 因为此时用以吸附 Li 的黏土矿物变得极度缺乏(温汉捷等, 2020)。化学蚀变指数(CIA)能够反映岩石化学风化程度, 其计算公式为: $\text{CIA} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} * + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] \times 100$, 式中比值为摩尔比, $\text{CaO} *$ 只表示硅酸盐中的 CaO 含量, 根据 MacLean(1987)的方法排除其他含钙非硅酸盐矿物的干扰。样品的 CIA 值与 Li 含量呈明显正相关性(图 10b), 同样表明化学风化强度对 Li 富集的重要性。化学风化会导致岩石或土壤中的矿物发生“退化”, 如伊利石转化为蒙皂石的过程(伊利石→蛭石→蒙皂

石), 该过程伴随了 K 和其他元素的流失(Galán and Ferrell 2013), 也导致 CIA 值和风化产物中蒙皂石含量的升高。同样的过程在中国南方更新世红土剖面中也能见到, 当古气候温暖潮湿时, 相对较强的化学风化产生了富含高岭石和蒙皂石的土壤, 而在凉爽干燥时期产生了更多含伊利石的土壤(Hong *et al.*, 2010)。

4.2.2 搬运和沉积阶段

二叠纪早期, 滇中地区的构造运动转变为不均匀沉降, 两个古陆所加持部位逐渐形成南北走向的滨海沉积区(崔银亮等, 2018)。洪水和海侵作用下的流水冲刷破坏原始风化壳, 物质可以通过河流和席状流以碎屑或富 Si、Al 的溶液形式从周围的高地形搬运至岩溶盆地中(王庆飞等, 2012; Yang *et al.*, 2018)。搬运过程中, 原始风化壳上层的 Fe、Al、Ti 氧化物会被下部黏土矿物稀释(Retallack, 2010; Yang *et al.*, 2018)。海侵作用初期, 滇中地区为陆缘-滨海相沉积环境, 于负地形中接收周围古陆的风化壳物质, 形成倒石头组下部的铝土质黏土岩。随着海侵过程的推进, 区域地下水位升高, 滇中地区形成大面积的滨海沼泽沉积区, 影响沉积环境的 Eh、pH 和排水(Yu *et al.*, 2019), 形成偏还原性和碱性的成岩环境, 沉积了倒石头组上部的碳质黏土岩层(崔银亮等, 2018)。沉积作用期间, 于负地形中形成相对滞留的排水条件, 沉积物位于地下水位之下, 不利于沉积物的继续脱 Si 富 Al, 黏土矿物和吸附的 Li 同时沉积并得以保存。

4.2.3 固结成岩与成岩后生阶段

随着海侵的推进, 倒石头组地层之上开始沉积碳酸盐岩, 随着上层施加的压力, 导致了三水铝石脱水向一水硬铝石/勃姆石转化。由于相对富 Si, 压实作用也导致原来弱固结的富锂黏土岩变得相对致密。成岩后的构造抬升作用会使岩石经历后期改造, 发生进一步的脱 Si 富 Al 过程, 一些高品位土状-半土状铝土矿的形成就经历了此过程(Temur and Kansun, 2006; Bogatyrev and Zhukov, 2009)。与之相反, 研究区内的后期抬升作用不明显, 后续没有经历明显的风化和渗滤作用, 所以倒石头组地层中的黏土矿物和由黏土矿物固定的 Li 得以被较好地保存。部分受到表生氧化改造的富锂黏土岩样品如 NLC03, 化学反应性胶体(铁、铝氢氧化物)可充当毛细管屏障(图 4a, b), 阻碍 Li 等活性元素的快速淋滤(Li *et al.*, 2020), 所以其锂含量也没有明显减少。

4.3 Li 的富集机制

黏土矿物是一类含水的铝硅酸盐矿物, 具有片状结构, 粒径通常小于 $2\mu\text{m}$, 由 Al-O 八面体层和 Si-O 四面体层组成。蒙皂石、伊利石、高岭石和绿泥石是我国喀斯特地形上富 Al 层位中常见的黏土矿物(盛章琪, 1989; 刘学飞等, 2012; 王庆飞等, 2012)。Li 的富集可能主要通过: ①黏土矿物对 Li 的吸附作用(Bauer and Velde, 2014); ②成岩期富 Li 流体与早期形成的黏土矿物反应, 形成 Li 的单矿物(如锂绿泥石)(Zhao *et al.*, 2018)。研究区的古气候潮湿, 蒸发作用效率

低,且难以形成只富 Li 不含其他碱金属的成岩流体,因此难以通过富 Li 流体与前驱矿物发生反应来富集 Li。另外,成岩过程中晶体生长速率是晶体尺寸的函数,因此大晶体的生长速度比小的晶体快(Eberl *et al.*, 1998),小的晶体代表最早的成核,可能反映初始流体的化学成分(Williams and Hervig, 2005)。地层埋藏成岩过程中,温度升高,矿物会发生缓慢的重结晶,因此较大的晶体代表了与最新的、最近的液体的平衡(Williams and Hervig, 2005)。本研究表明富锂黏土岩中 Li 主要富集于基质中,也反映 Li 的吸附固定作用主要发生在成岩压实作用之前的风化-沉积过程。综上所述,黏土矿物吸附 Li 的同生作用可能是 Li 富集的主要途径。

黏土矿物能够吸引阳离子的主要原因是四面体层中 Al^{3+} 对 Si^{4+} 以及八面体片中 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的不完全取代产生了剩余负层电荷(Williams and Hervig, 2005)。金属元素的水合阳离子通过外层络合和内层络合与黏土矿物发生作用(Bauer and Velde, 2014)。外层络合物保留了一个完整的水合球,并通过静电吸引被松散地吸附到黏土矿物基面表面,内层络合物则部分去溶剂化,使得金属离子直接与铝醇或硅氧烷表面的 Al-O 或 Si-O 基团或黏土颗粒边缘位点结合(Borst *et al.*, 2020)。黏土结构上的电荷量以及产生电荷的位点会影响电荷的分布,对于 2:1 型黏土矿物,如果取代发生在 Al-O 八面体层,电荷产生的位点距离 TOT 单元层表面有一定距离,则电荷亏缺分布在与之相连的 4 个四面体片的 10 个表面氧原子上,这种电荷是分散的,容易在晶体表面形成外层络合(Bauer and Velde, 2014)。而与 pH 值有关的可变表面电荷和由 Si-O 四面体层中结构取代(如贝德石)产生的负电荷,电荷集中在特定位置,容易形成内层络合(Bauer and Velde, 2014)。

不同因素对 Li^+ 吸附过程的影响程度(载体矿物类型 > Li^+ 初始浓度 > 离子强度 > 固液比 > pH)表明黏土矿物类型是富集 Li 的关键因素(赵越等, 2022)。高岭石是一种 1:1 型的黏土矿物,八面体和四面体层中 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的同构置换较少, H 键将一层的 OH^- 基团与另一层的 O^{2-} 基团结合在一起,结构是固定的,阳离子不易进入结构单元之间(Liu *et al.*, 2018)。高岭石主要依靠边缘的断键和两性-OH 吸附阳离子,在一般地质条件下对 Li 的吸附量有限。伊利石属于非膨胀型黏土矿物,具有固定的层间距,电荷亏损由层间充填的 K^+ 补偿(Williams *et al.*, 2005),不利于吸附和固定 Li。含 Mg 黏土矿物蒙皂石和绿泥石的四面体和八面体中都能发生同构取代,产生两种形式的络合作用(Greathouse and Sposito, 1998),对 Li 的地球化学循环具有重要意义(Vigier *et al.*, 2008)。低温地质系统中出现的绿泥石大多来源于成岩过程中特定黏土矿物前驱体的转化,少部分来自脉体中溶液的直接沉淀(Beaufort *et al.*, 2015)。蒙皂石形成于表生环境,具有晶粒尺寸小、结晶差、比表面积大的特点(Bauer and Velde, 2014),具有较高的吸附容量,利于吸附和固定 Li 元素。

透射电镜元素面扫描和 TOF-SIMS 分析也表明蒙皂石或锂绿泥石是主要的赋 Li 矿物,但碳酸盐岩坍塌和岩溶作用导致倒石头组样品中混有碳酸盐岩碎屑,导致全岩元素含量上 Li 与 Mg 的相关性不好(表 1)。而含有蒙皂石/绿泥石的微区成分分析表明 Li 与 Mg 的相关性较好(图 5、图 6),这也与前人的研究相吻合(Ling *et al.* 2020)。Li 与 Mg 的相关性也说明在表生风化沉积阶段蒙皂石的形成过程中,发生了 Li 和 Mg 的共同富集,即八面体中 Mg^{2+} 置换 Al^{3+} 及四面体中 Al^{3+} 置换 Si^{4+} , 剩余负电荷由层间通过内层或外层络合作用固定的 Li^+ 来平衡($Li^+ + Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$; $Li^+ + Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$),在偏还原性的滨海沼泽相环境下,也可能会发生 $Li^+ + Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ 的过程。另外, Li 与 Mg 的离子半径非常接近,使得部分 Li 能够代替 Mg, 进入硅酸盐矿物的晶格中。虽然碳酸盐岩的 Li 背景值较低,但风化壳岩-土界面上的局部碱性环境和古风化条件有利于蒙皂石形成,为 Li 的吸附和富集提供了重要载体。

综上所述, Li 大致的富集机制如下:碳酸盐岩的溶解以及酸不溶物的表生风化,释放了母岩中可溶态及酸不溶物中的 Li,碳酸盐岩溶解时形成的相对碱性环境和较强的化学风化作用又促进了风化产物中蒙皂石的形成。蒙皂石在表生环境下通过外层络合及内层络合形式吸附固定了 Li。随后,在二叠纪晚期海侵和成岩压实作用(Zhang *et al.*, 2017)提供的 $P-T$ 下,经历了长期的地质历史,部分富 Li 的蒙皂石可能转化为锂绿泥石。

5 结论

综上所述,本文得出以下主要结论:

- (1)富锂黏土岩 TEM 和 TOF-SIMS 分析表明,锂的载体矿物为富镁黏土矿物蒙皂石或锂绿泥石。
- (2)构造和古气候影响下较强的古化学风化作用以及碳酸盐岩风化过程形成的局部碱性环境有利于风化产物中蒙皂石的形成及对锂的吸附固定。
- (3)成岩压实过程中,部分蒙皂石在还原性、碱性条件下可能转变成锂绿泥石。

致谢 两位匿名审稿人对文章提出了宝贵修改意见,在此表示衷心感谢。

References

- Ahmadnejad F, Zamanian H, Taghipour B, Zarasvandi A, Buccione R and Ellahi SS. 2017. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity. *Ore Geology Reviews*, 86: 755 - 783
- Asher-Bolinder S. 1991. Descriptive model of lithium in smectites of closed basins. In: Orris GJ and Bliss JD (eds.). *Some Industrial Mineral Deposit Models; Descriptive Deposit Models*. Tucson: U. S.

- Geological Survey, 11–12
- Bárdossy G. 1982. Bauxite deposits on carbonate rocks. In: Bauxites K (ed.). *Developments in Economic Geology*. Amsterdam; Elsevier
- Bauer A and Velde BD. 2014. *Geochemistry at the Earth's Surface*. Berlin, Heidelberg: Springer
- Beaufort D, Rigault C, Billon S, Billault V, Inoue A, Inoue S and Patrier P. 2015. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems; A review. *Clay Minerals*, 50(4): 497–523
- Benson TR, Coble MA, Rytuba JJ and Mahood GA. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nature Communications*, 8(1): 270
- Bogatyrev BA and Zhukov VV. 2009. Bauxite provinces of the world. *Geology of Ore Deposits*, 51(5): 339–355
- Borst AM, Smith MP, Finch AA, Estrade G, Villanova-de-Benavent C, Nason P, Marquis E, Horsburgh NJ, Goodenough KM, Xu C, Kynicky J and Geraki K. 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11(1): 4386
- Bowell RJ, Lagos L, de los Hoyos CR and Declercq J. 2020. Classification and characteristics of natural lithium resources. *Elements*, 16(4): 259–264
- Bradley D, Munk L, Jochens H, Hynek S and Labay KA. 2013. A Preliminary Deposit Model for Lithium Brines. Reston; U. S. Geological Survey, 1–6
- Cabello J. 2021. Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review. *Ore Geology Reviews*, 128: 103883
- Castor SB and Henry CD. 2020. Lithium-rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin. *Minerals*, 10(1): 68
- Černý P, Blevin PL, Cuney M and London D. 2005. Granite-related ore deposits. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ and Richards JP (eds.). *One Hundredth Anniversary Volume*. Littleton; Society of Economic Geologists, 337–370
- Chen C, Lee CTA, Tang M, Biddle K and Sun WD. 2020. Lithium systematics in global arc magmas and the importance of crustal thickening for lithium enrichment. *Nature Communications*, 11(1): 5313
- Chen P and Chai DH. 1997. *Sedimentary Geochemistry of Carboniferous Bauxite Deposit in Shanxi*. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Press (in Chinese)
- Chen T. 2012. *Study on Microstructure Characteristics of Illite*. Beijing: Science Press (in Chinese)
- Cui Y, Luo CG, Xu L, Zhang H, Deng MG, Gu HN, Meng Y, Qin CJ and Wen HJ. 2018. Weathering origin and enrichment of lithium in clay rocks of the Jiujialu Formation, Central Guizhou Province, Southwest China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(4): 696–704 (in Chinese with English abstract)
- Cui YL, Dou S, Yan JG, Guo YS, Yan J, Chen SF, Lang QY and Cheng YM. 2018. *Geology and Prospecting of Bauxite Deposits in Yunnan*. Beijing: Science Press (in Chinese)
- Dong YJ, Yang LH and Zhang S. 2018. Research advances of main iron oxide minerals in weathering crust. *Journal of Anqing Normal University (Natural Science Edition)*, 24(2): 85–89, 99 (in Chinese with English abstract)
- Eberl DD, Drits VA and Srodon J. 1998. Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distribution. *American Journal of Science*, 298(6): 499–533
- Galán E and Ferrell RE. 2013. Genesis of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 5: 83–126
- Gao X. 2017. *Clay Mineralogy*. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese)
- Glanzman RK and Rytuba JJ. 1979. Zeolite-clay mineral zonation of volcanoclastic sediments within the McDermitt Caldera Complex of Nevada and Oregon. *U. S. Geological Survey*, 79–1668
- Gourcerol B, Gloaguen E, Melleton J, Tuduri J and Galiegue X. 2019. Re-assessing the European lithium resource potential: A review of hard-rock resources and metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 109: 494–519
- Greathouse J and Sposito G. 1998. Monte Carlo and molecular dynamics studies of interlayer structure in $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$ -smectites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(13): 2406–2414
- He MY, Luo CG, Yang HJ, Kong FC, Li YL, Deng L, Zhang XY and Yang KY. 2020. Sources and a proposal for comprehensive exploitation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin on the northern Tibetan Plateau, China: Evidence from Li isotopes. *Ore Geology Reviews*, 117: 103277
- Henry CD, Castor SB, Starkel WA, Ellis BS, Wolff JA, Laravie JA, McIntosh WC and Heizler MT. 2017. Geology and evolution of the McDermitt caldera, northern Nevada and southeastern Oregon, western USA. *Geosphere*, 13(4): 1066–1112
- Hofstra AH, Todorov TI, Mercer CN, Adams DT and Marsh EE. 2013. Silicate melt inclusion evidence for extreme pre-eruptive enrichment and post-eruptive depletion of lithium in silicic volcanic rocks of the Western United States; Implications for the origin of lithium-rich brines. *Economic Geology*, 108(7): 1691–1701
- Hong HL, Gu YS, Li RB, Zhang KX and Li ZH. 2010. Clay mineralogy and geochemistry and their palaeoclimatic interpretation of the Pleistocene deposits in the Xuancheng Section, southern China. *Journal of Quaternary Science*, 25(5): 662–674
- Horbe AMC and Anand RR. 2011. Bauxite on igneous rocks from Amazonia and Southwestern of Australia; Implication for weathering process. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(1–2): 1–12
- Ingraffia JT. 2020. *Lithium at the Thacker pass deposit, Humboldt County, Nevada, U. S. A. Master Degree Thesis*. Reno: University of Nevada
- Jia YB, Yu WX, Wen HJ, Luo CG, Yang GS, Yang Y and Cui Y. 2021. Geochemical characteristics and sedimentary environment of Li-rich clay rocks at the southern margin of the Central Yunnan Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, doi: 10.14027/j.issn.1000–0550.2021.076 (in Chinese with English abstract)
- Jin ZG, Zhou JX, Huang ZL, Dai LS, Xie X, Peng S and Gu J. 2015. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan-Zheng'an-Doazhen bauxite ore district, northern Guizhou Province. *Geology in China*, 42(6): 1910–1918 (in Chinese with English abstract)
- Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Everson MP and Wallington TJ. 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48: 55–69
- Lai H, Deng JS, Liu ZL, Wen SM and Huang LY. 2020. Determination of Fe and Zn contents and distributions in natural sphalerite/marmatite by various analysis methods. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(5): 1364–1374
- Leeder M. 1999. *Sedimentology and Sedimentary Basins: From Turbulence to Tectonics*. Oxford: Blackwell Science
- Li WS, Liu XM and Chadwick OA. 2020. Lithium isotope behavior in Hawaiian regoliths: Soil-atmosphere-biosphere exchanges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285: 175–192
- Liao SF, Li TR and Zhang YH. 1989. Discussion on the problems of bauxite deposits and their lateritic residuum as mechanism for the mineralogenetic of bauxite in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 7(1): 1–10 (in Chinese with English abstract)
- Ling KY, Zhu XQ, Tang HS, Wang ZG, Yan HW, Han T and Chen WY. 2015. Mineralogical characteristics of the karstic bauxite deposits in the Xiufen ore belt, Central Guizhou Province, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 65: 84–96
- Ling KY, Zhu XQ, Tang HS, Du SJ and Gu J. 2018. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 190: 170–186
- Ling KY, Tang HS, Zhang ZW and Wen HJ. 2020. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 119: 103325
- Ling KY, Wen HJ, Zhang QZ, Luo CG, Gu HN, Du SJ and Yu WX.

2021. Super-enrichment of lithium and niobium in the Upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China. *Science China (Earth Sciences)*, 64(5): 753–772
- Liu XF, Wang QF, Deng J, Zhang QZ, Sun SL and Meng JY. 2010. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salent-type bauxite deposits, western Guangxi. *Journal of Geochemical Exploration*, 105(3): 137–152
- Liu XF, Wang QF, Li ZM, Feng YW, Cai SH, Kang W, Wang JQ and Jiang LL. 2012. Mineral genesis and evolutionary sequence of the bauxite deposits in Henan Province. *Geology and Exploration*, 48(3): 449–459 (in Chinese with English abstract)
- Liu XF, Wang QF, Feng YW, Li ZM and Cai SH. 2013. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China. *Ore Geology Reviews*, 55: 162–175
- Liu YX, Alessi DS, Flynn SL, Alam S, Hao WD, Gingras M, Zhao HZ and Konhauser KO. 2018. Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength. *Chemical Geology*, 483: 191–200
- MacLean WH and Kranidiotis P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration; Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82(4): 951–962
- Meunier A and Velde B. 2004. *Illite: Origins, Evolution and Metamorphism*. New York: Springer
- Morissette CL. 2012. The impact of geological environment on the lithium concentration and structural composition of hectorite clays. Master Degree Thesis. Reno: University of Nevada
- Munk LA, Hynek SA, Bradley DC, Boutt D, Labay K and Jochens H. 2016. Lithium brines: A global perspective. In: Verplanck PL and Hitzman MW (eds.). *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits*. Society of Economic Geologists, 339–365
- Retallack GJ. 2010. Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, 105(3): 655–667
- Robb L. 2005. *Introduction to Ore-Forming Processes*. Malden: Blackwell Science
- Shen LP, Song YH, Peng ZR and Guo KZ. 1986. Discovery and preliminary study of li-chlorite in claystone from a certain location of Henan Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 6(1): 86–91 (in Chinese with English abstract)
- Sheng ZQ. 1989. Evolutionary features of clay minerals in bauxite deposits of re clay type and palaeoresiduum of China. *Guizhou Geology*, 6(4): 303–312 (in Chinese with English abstract)
- Stanley CJ, Jones GC, Rumsey MS, Blake C, Roberts AC, Stirling JAR, Carpenter GJC, Whitfield PS, Grice JD and Lepage Y. 2007. Jadarite, $\text{LiNaSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$, a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia. *European Journal of Mineralogy*, 19(4): 575–580
- Steinmetz LLR, Salvi S, Sarchi C, Santamans C and Steinmetz LCL. 2020. Lithium and brine geochemistry in the salars of the Southern Puna, Andean Plateau of Argentina. *Economic Geology*, 115(5): 1079–1096
- Sui T, Song BH, Dluhos J, Lu L and Korsunsky AM. 2015. Nanoscale chemical mapping of Li-ion battery cathode material by FIB-SEM and TOF-SIMS multi-modal microscopy. *Nano Energy*, 17: 254–260
- Sun CX, Wang SJ, Liu XM and Feng ZG. 2002. Geochemical characteristics and formation mechanism of rock-soil interface in limestone weathering crust at Huaxi, Guizhou Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(2): 126–132 (in Chinese with English abstract)
- Tabelin CB, Dallas J, Casanova S, Pelech T, Bourmival G, Saydam S and Canbulat I. 2021. Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives. *Minerals Engineering*, 163: 106743
- Temur S and Kansun G. 2006. Geology and petrography of the Masatdagi diasporic bauxites, Alanya, Antalya, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27(4): 512–522
- Vigier V, Decarreau A, Millot R, Carignan J, Petit S and France-Lanord C. 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3): 780–792
- Vrublevskaja ZV, Delitsin IS, Zvyagin BB and Soboleva SV. 1975. Cookeite with a perfect regular structure, formed by bauxite alteration. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 60(11–12): 1041–1046
- Wang DH, Li PG, Qu WJ, Yin LJ, Zhao Z, Lei ZY and Wen SF. 2013. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China. *Science China (Earth Sciences)*, 56(1): 145–152
- Wang QF, Deng J, Zhang QZ, Liu H, Liu XF, Wan L, Li N, Wang YR, Jiang CZ and Feng YW. 2011. Orebody vertical structure and implications for ore-forming processes in the Xinxu bauxite deposit, western Guangxi, China. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 230–244
- Wang QF, Deng J, Liu XF, Zhang QZ, Li ZM, Kang W, Cai SH and Li N. 2012. Review on research of bauxite geology and genesis in China. *Geology and Exploration*, 48(3): 430–448 (in Chinese with English abstract)
- Wen HJ, Luo CG, Du SJ, Yu WX, Gu HN, Ling KY, Cui Y, Li Y and Yang JH. 2020. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance. *Chinese Science Bulletin*, 65(1): 53–59 (in Chinese)
- Williams LB and Hervig RL. 2005. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24): 5705–5716
- Yang SJ, Wang QF, Zhang QZ, Chen JH and Huang YX. 2018. Terrestrial deposition processes of Quaternary gibbsite nodules in the Yongjiang Basin, southeastern margin of Tibet, and implication for the genesis of ancient karst bauxite. *Sedimentary Geology*, 373: 292–306
- Yang SJ, Wang QF, Deng J, Wang YZ, Kang W, Liu XF and Li MZ. 2019. Genesis of karst bauxite-bearing sequences in Baofeng, Henan (China), and the distribution of critical metals. *Ore Geology Reviews*, 115: 103161
- Ye L, Cheng ZT and Pan ZP. 2007. The REE geochemical characteristics of the Xiaoshanba bauxite deposit, Guizhou. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(3): 228–233 (in Chinese with English abstract)
- Yu WC, Algeo TJ, Yan JX, Yang JH, Du YS, Huang X and Weng SF. 2019. Climatic and hydrologic controls on Upper Paleozoic bauxite deposits in South China. *Earth-Science Reviews*, 189: 159–176
- Zhang L, Park C, Wang GH, Wu CJ, Santosh M, Chung D and Song Y. 2017. Phase transformation processes in karst-type bauxite deposit from Yunnan area, China. *Ore Geology Reviews*, 89: 407–420
- Zhang ZW, Zhou LG, Li YJ, Wu CQ and Zheng CF. 2013. The “coal-bauxite-iron” structure in the ore-bearing rock series as a prospecting indicator for southeastern Guizhou bauxite mines. *Ore Geology Reviews*, 53: 145–158
- Zhao L, Ward CR, French D, Graham IT, Dai SF, Yang C, Xie PP and Zhang SY. 2018. Origin of a kaolinite-NH₄-illite-pyrophyllite-chlorite assemblage in a marine-influenced anthracite and associated strata from the Jincheng Coalfield, Qinshui Basin, northern China. *International Journal of Coal Geology*, 185: 61–78
- Zhao Y, Ma WP, Yang Y, Cui Y, Xu L, Luo CG and Wen HJ. 2022. Experimental study on the adsorption of Li⁺ by clay minerals: Implications for the mineralization of clay-type lithium deposit. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(2): 141–153 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈平, 柴东浩. 1997. 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
- 陈涛. 2012. 伊利石的微结构特征研究. 北京: 科学出版社
- 崔焱, 罗重光, 徐林, 张海, 邓明国, 顾汉念, 孟勇, 秦朝建, 温汉捷. 2018. 黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集

- 规律. 矿物岩石地球化学通报, 37(4): 696-704
- 崔银亮, 豆松, 晏建国, 郭远生, 严健, 陈书富, 梁秋原, 程云茂. 2018. 云南铝土矿地质与勘查. 北京: 科学出版社
- 董有进, 杨立辉, 张硕. 2018. 风化壳中主要铁氧化物矿物的研究进展. 安庆师范大学学报(自然科学版), 24(2): 85-89, 99
- 高翔. 2017. 黏土矿物学. 北京: 化学工业出版社
- 贾永斌, 于文修, 温汉捷, 罗重光, 杨光树, 杨洋, 崔焱. 2021. 滇中盆地南缘富锂黏土岩地球化学特征及沉积环境初探. 沉积学报, doi: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.076
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 代龙省, 谢榭, 彭松, 谷静. 2015. 黔北务-正道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和铈分布规律. 中国地质, 42(6): 1910-1918
- 廖士范, 梁同荣, 张月恒. 1989. 论我国铝土矿床类型及其红土化风化壳形成机制问题. 沉积学报, 7(1): 1-10
- 刘学飞, 王庆飞, 李中明, 冯跃文, 蔡书慧, 康微, 王佳奇, 江露露. 2012. 河南铝土矿矿物成因及其演化序列. 地质与勘探, 48(3): 449-459
- 沈丽璞, 宋云华, 彭昭瑞, 郭可战. 1986. 河南某地粘土矿中锂绿泥石的发现及初步研究. 矿物学报, 6(1): 86-91
- 盛章琪. 1989. 中国红土型及古风化壳型铝土矿床中粘土矿物的演化特征. 贵州地质, 6(4): 303-312
- 孙承兴, 王世杰, 刘秀明, 冯志刚. 2002. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学特征及其形成过程——以贵州花溪灰岩风化壳剖面为例. 矿物学报, 22(2): 126-132
- 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 张起钻, 李中明, 康微, 蔡书慧, 李宁. 2012. 铝土矿地质与成因研究进展. 地质与勘探, 48(3): 430-448
- 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 于文修, 顾汉念, 凌坤跃, 崔焱, 李阳, 杨季华. 2020. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义. 科学通报, 65(1): 53-59
- 叶霖, 程曾涛, 潘自平. 2007. 贵州修文小山坝铝土矿中稀土元素地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 26(3): 228-233
- 赵越, 马万平, 杨洋, 崔焱, 徐林, 罗重光, 温汉捷. 2022. 黏土矿物对 Li⁺ 的吸附实验研究——对黏土型锂矿成矿启示. 矿物学报, 42(2): 141-153