

黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及 锂的富集规律

崔焱^{1,2}, 罗重光², 徐林^{2,3}, 张海⁴, 邓明国¹, 顾汉念²
孟勇², 秦朝建², 温汉捷^{2,3*}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093; 2. 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; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 贵州省地矿局 113 地质大队, 贵州 六盘水 553001

摘要: 为厘清黔中地区下石炭统九架炉组铝质黏土岩系中锂的超常富集机制 (Li_2O 平均含量 0.21%, 最高达 0.74%), 为寻找锂资源提供新的途径, 对黔中地区 4 个典型剖面进行了富锂黏土岩的主量、微量及稀土元素在剖面上的分布规律研究。结果表明, 下石炭统九架炉组与下伏寒武系娄山关群白云岩的不活动元素比值相同, 且其稀土元素球粒陨石标准化配分模式相似, 都以轻稀土富集的平缓右倾型为特征, 暗示九架炉组的形成可能与下伏娄山关群白云岩的风化和酸不溶物的积累有关。元素相关性分析和风化作用强度指标研究发现, 锂含量与 CIA 和 Si/Al 值皆呈负相关的关系。初步推测, 泥质白云岩的风化分解, 主量元素的大幅度流失, 是造成锂超常富集的重要机制。

关键词: 黔中; 黏土岩; 白云岩; 锂; 风化作用; 富集机理

中图分类号: P588.22 文章编号: 1007-2802(2018)04-0696-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.046

Weathering Origin and Enrichment of Lithium in Clay Rocks of the Jiujialu Formation, Central Guizhou Province, Southwest China

CUI Yi^{1,2}, LUO Chong-guang², XU Lin^{2,3}, ZHANG Hai⁴, DENG Ming-guo¹,
GU Han-nian², MENG Yong², QIN Chao-jian², WEN Han-jie^{2,3*}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science And Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Geological Party 113, Guizhou Bureau of Geology and Minerals Exploration & Development, Liupanshui Guizhou 553001, China

Abstract: In order to clarify the supernormal enrichment mechanisms of Lithium (Li) in clay rocks of the Lower Carboniferous Jiujialu Formation at central Guizhou Province (averaging 0.21%, and the highest concentration up to 0.74%) and find a new approach to explore Li resources, we investigated the elemental distribution of four typical cross sections of Li-rich clay rocks. Same ratios of immobile element pairs and similar LREE-rich REE distribution pattern of clay rocks in the carboniferous Jiujialu formation and underlying Cambrian Loushanguan group dolomites suggested that the Jiujialu Formation may result from weathering of underlying dolomites and accumulation of acidic insoluble matter. Correlation analysis and weathering intensity index showed that Li content was negatively correlated with the CIA index and Si/Al ratio. Therefore, weathering decomposition of argillaceous dolomite and substantial loss of major elements may play an important role in Li supernormal enrichment.

收稿编号: 2017-207, 2017-08-16 收到, 2017-11-20 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2017YFC0602500); 贵州省科技创新人才团队(黔科合平台人才[2017]5657); 贵州省自然科学基金重点项目(黔科学 201401); 贵州省地矿局地质科研项目(黔地矿科合 2015-05 号, 2016-05 号, 黔科合基础 2017-1092); 国家自然科学基金项目(41363001, 41762009)

第一作者简介: 崔焱(1992-), 男, 硕士研究生, 专业方向: 成矿规律与找矿预测. E-mail: 1115289959@qq.com.

* 通讯作者简介: 温汉捷(1971-), 男, 研究员, 博导, 研究方向: 矿床地质地球化学. E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn.

Key words: central Guizhou Province; clay rock; dolomite; lithium; weathering; enrichment mechanism

锂是化工、航空航天、能源等领域的重要原料(何启贤 2011; 纪志永等 2013)。中国的锂资源丰富, 锂矿床的成因类型主要有花岗伟晶岩型、花岗岩型、卤水型(李建康等 2014)。沉积型锂资源作为一种潜在的资源, 其产出多与黏土岩、湖泊沉积物等有关(Kesler *et al.*, 2012; Benson *et al.*, 2017), 以往国内对这类资源的研究包括锂在不同构造岩/矿石中的富集情况和锂与共/伴生元素之间的关系(陈平等 1997; 叶霖等 2008; 雷志远等 2012; 王登红等 2013; 王涛等 2014; 邓仕国等 2014; 金中国等 2015)、锂的赋存状态或富锂黏土矿物学(沈丽璞等 1986; 宋云华等 1987; 李改荣等 2014; 金中国等 2015)、从沉积型岩/矿石中提取锂的可行性研究(张淳等 2005; 任方涛等 2013; 吴林等 2016)等。而有关沉积型锂资源成因及富集规律方面的研究相对缺乏。

近期调查发现 黔中地区下石炭统九架炉组铝质黏土岩系中存在锂的超常富集(Li_2O 平均含量 0.21%, 最高达 0.74%)。已有研究表明, 这类富锂地质体中锂的富集可能与古风化-沉积作用密切相关, 而具有独特的成矿富集特征(王登红等 2013; 金中国等 2015)。因此, 笔者以黔中地区的 4 个典型的九架炉组剖面为例, 通过研究富锂黏土岩主量、微量及稀土元素在剖面上的分布规律, 来探讨富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集规律, 为下一步资源评价和勘查提供重要的科学依据。

1 地质背景

廖世范等(1958)早在 1958 年提交的地质报告中将黔中地区中石炭纪分为 3 层: 铝土矿含矿系、煤系和黄龙灰岩, 并将铝土矿含矿系、煤系两层合称为九架炉组。随后, 高道德等(1992)通过对贵州中部古生物化石的研究确定从黔中到渝南的“九架炉组”为早石炭世大塘期早-中期的沉积产物, 这也是目前大家普遍接受的九架炉组形成时代。本文所指的九架炉组即广泛分布于黔中地区的一套赋存于中上寒武统娄山关群(或奥陶系、志留系)白云岩侵蚀面之上, 石炭系下统摆佐组白云岩(或灰岩)之下的一套以黏土岩类为主, 相伴产有铝土矿和铁矿等透镜体的含矿岩系, 厚度一般为 0.3~44 m, 随古岩溶侵蚀面的起伏而变化(陈庆刚等 2016)。

九架炉组的形成经历了漫长的过程。早古生代 黔中地区一直被海洋覆盖, 直到加里东构造阶

段, 贵州中部、北部抬升, 区内古生代地层遭受了约 100 Ma 的风化剥蚀并在泥盆纪时期准平原化。泥盆纪末至石炭纪初黔中地区向赤道附近的热带气候区靠近, 长期暴露地表的寒武系碳酸盐岩发生了钙红土化、红土化作用, 形成了覆盖全区的含三水铝石的红土风化壳, 且准平原化地形的排水条件较好, 有利于铝土矿化过程中物质的带出, 为形成沉积型铝土矿及其含矿岩系准备了充足的成矿物质(刘平和廖友常 2014)。早石炭世大塘期海退期间, 流水冲刷并携带早先形成的红土物质, 以冲洪积相和湖泊相沉积为主, 重新沉积于各种岩溶负地形中(胡肇荣等 1988; 高道德和石善华 1992), 于修文和息烽-遵义两沉积区形成了早石炭世铝土矿含矿岩系—九架炉组(刘平和廖友常 2014; 图 1)。

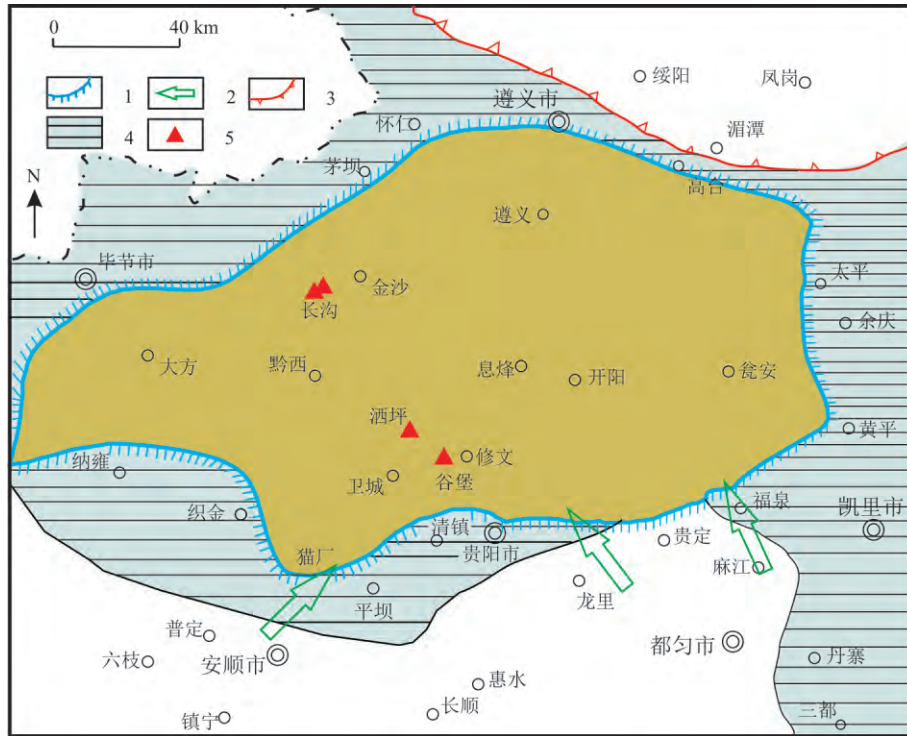
2 取样位置及分析方法

本次研究在黔中地区选取了 4 个典型剖面: 黔中修文县的谷堡剖面(GB)、洒坪剖面(SP)和金沙县的长沟两个剖面(JS, CG), 取样位置如图 1 所示。剖面主体为下石炭统九架炉组(C_{1ij})铝土质黏土岩, 厚度 3~5 m, 下伏岩石为中上寒武统娄山关组(C_{2-3ls})白云岩, 上覆地层为下石炭系统摆佐组白云岩(或灰岩)(图 2)。为研究元素在剖面上的分布规律, 从上到下对剖面进行连续取样, 每个样长 0.3~0.7 m, 质量 1.2~1.4 kg。样品经自然风干后, 研磨成 200 目备用。样品微量、部分主量及稀土元素的测定在广州澳实分析检测有限公司完成。采用四酸消解法, 质谱/光谱仪综合定量。测试仪器分别为美国 Agilent 7700x 型电感耦合等离子体发射质谱仪和美国 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 $RE < 10\%$ 。黏土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测试。分析仪器为日本理学公司产 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射、石墨单色器滤波、管电压 40 kV、管电流 30 mA, 狭缝: DS/SS1°, RS/RSM 0.3 mm, 扫描速度 $3(^{\circ})/\text{min}$ 。

3 结果

3.1 锂的分布特征和赋存状态

所选取的 4 个剖面的主量、微量和稀土元素含量分析结果见表 1。由表 1 可见, 黏土岩中 Li_2O 平均含量为 2145×10^{-6} , 最高达 7384×10^{-6} , 绝大多数



1-九架炉组分布区(推测边界); 2-海水进入陆地的方向; 3-大竹园组分布区(推测边界);
4-侵蚀/溶蚀/剥蚀区; 5-采样位置。图件修改自胡肇荣等(1988)

图1 黔中石炭系九架炉组分布范围及采样位置图

Fig.1 Distribution of the carboniferous Jiujialu Formation in Central Guizhou Province and sampling locations

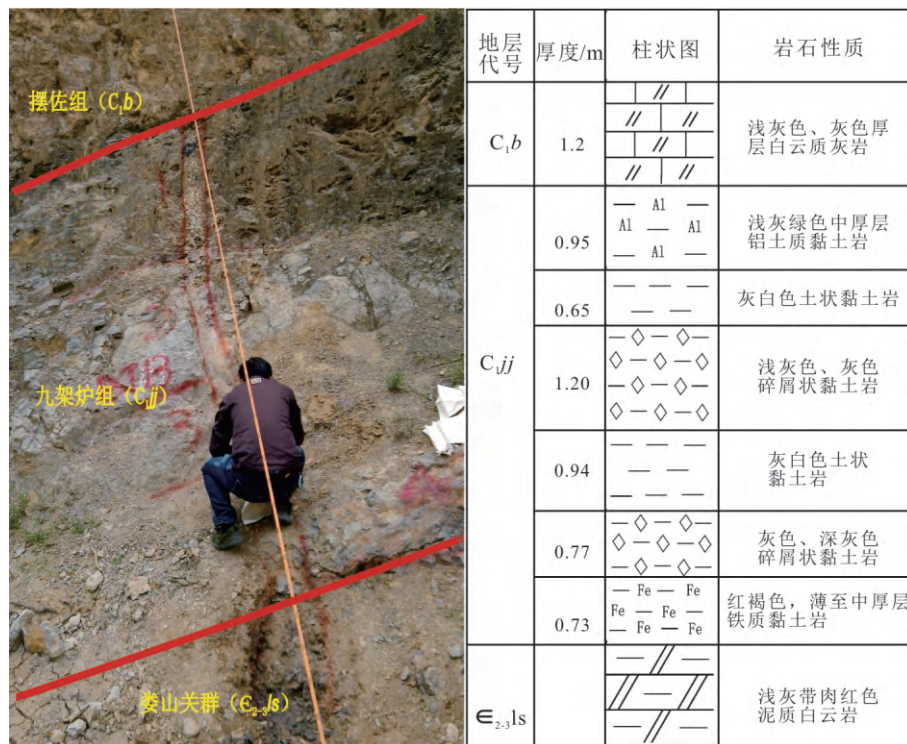


图2 谷堡剖面地层出露情况及地层柱状图

Fig.2 Lithological profile of the Gubao cross section

表 1 4 个剖面的黏土岩和下伏白云岩中元素含量
Table 1 Elemental concentrations in the clay rocks and underlying dolomites from four cross sections

样品 编号	属性	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Li ₂ O	W	Ga	Cs	Sr	ΣLREE	ΣHREE	ΣREE
CG-1		24.08	57.42	0.01	0.05	0.63	2.51	0.05	3.25	0.04	190.07	8.90	64.40	0.29	93.50	24.42	11.49	35.91
CG-2		23.52	54.38	0.01	0.07	4.53	2.70	0.07	2.97	549.68	330.00	6.90	48.60	1.32	73.30	35.64	15.04	50.68
CG-3	铝土质黏土岩	23.33	38.36	0.01	0.05	8.20	2.24	0.05	1.95	251.94	74.36	4.00	53.30	0.66	48.30	16.31	11.50	27.81
CG-4		28.43	46.36	0.01	0.23	7.01	6.35	0.08	1.43	389.35	2 078.57	3.80	52.30	6.03	94.90	29.43	9.85	39.28
CG-5		28.33	46.80	0.01	0.73	7.64	5.52	0.08	1.48	229.03	2 035.71	3.60	51.90	4.41	57.20	12.40	12.45	24.85
CG-6	泥质白云岩	1.57	11.87	25.48	17.92	1.29	0.51	0.03	0.05	412.26	12.43	0.10	2.160	0.66	97.00	16.54	2.18	18.72
CG-7		1.49	12.86	24.71	17.25	1.44	0.47	0.03	0.05	366.45	9.86	0.10	2.320	0.76	97.40	18.55	2.40	20.95
JS-3		27.29	46.60	0.04	0.07	4.67	5.66	0.12	2.77	114.52	361.07	5.70	52.90	0.56	36.60	28.47	9.97	38.44
JS-4		30.88	50.87	0.11	0.18	1.04	3.77	0.09	2.13	137.42	7 392.86	4.60	38.30	3.39	56.80	12.17	8.16	20.33
JS-5		28.99	52.29	0.03	0.08	0.51	3.10	0.07	2.91	160.32	1 607.14	7.50	58.50	1.31	52.20	11.07	9.38	20.45
JS-6		31.83	50.57	0.03	0.12	0.44	4.10	0.08	2.06	206.13	4 050.00	4.90	38.50	1.94	76.70	17.82	7.30	25.12
JS-7	铝土质黏土岩	29.66	54.53	0.01	0.12	1.19	4.64	0.09	2.03	160.32	3 557.14	6.40	33.20	3.03	57.40	12.57	7.07	19.64
JS-8		22.48	59.53	0.01	0.02	0.50	0.36	0.03	2.97	297.74	45.21	7.40	40.70	0.29	56.00	5.95	10.01	15.96
JS-9		29.75	55.17	0.01	0.18	0.67	4.75	0.08	1.77	343.55	617.14	5.00	35.30	4.03	139.50	56.98	10.43	67.41
JS-10		28.52	56.99	0.03	0.12	0.80	5.78	0.13	1.45	320.65	801.43	3.50	40.00	2.55	116.00	49.22	10.02	59.24
JS-11		30.13	56.09	0.07	0.17	0.76	5.24	0.16	1.78	458.06	1 135.71	4.70	35.80	3.73	162.50	114.96	10.51	125.47
JS-12	泥质白云岩	2.17	13.15	24.92	17.33	1.34	0.75	0.03	0.10	664.19	19.29	0.20	3.79	1.28	100.50	26.87	3.44	30.31
JS-13		1.83	14.24	24.50	17.00	1.29	0.65	0.03	0.08	595.48	13.71	0.20	3.13	1.09	95.70	24.23	3.10	27.33
GB-6		27.29	49.50	0.25	2.12	3.61	1.76	0.27	2.63	3 137.74	2 485.71	6.90	20.30	4.20	1 620.00	600.10	68.68	668.78
GB-7		31.17	50.76	0.10	0.45	1.37	0.57	0.04	1.48	366.45	1 885.71	4.40	29.90	2.65	107.50	92.43	22.87	115.30
GB-8	铝土质黏土岩	33.24	47.53	0.06	0.33	1.10	0.41	0.05	3.21	641.29	1 735.71	11.20	52.40	1.78	150.50	248.18	47.57	295.75
GB-9		34.09	46.63	0.06	0.38	1.20	0.52	0.04	2.73	1 397.10	1 928.57	13.80	53.50	2.01	490.00	446.15	51.68	497.83
GB-10		27.20	54.07	0.06	0.35	0.87	1.75	0.07	2.37	1 168.06	782.14	7.10	33.60	1.62	337.00	532.59	55.02	587.61
GB-11		33.24	47.67	0.07	0.50	1.36	1.29	0.08	2.13	1 946.77	2 078.57	11.80	28.40	3.30	981.00	500.57	57.89	558.46
GB-12	泥质白云岩	1.04	5.27	28.84	20.00	0.64	0.07	0.03	0.06	160.32	29.14	0.20	1.61	0.15	64.20	18.80	3.10	21.90
GB-13		1.04	5.67	28.14	19.67	1.49	0.14	0.03	0.05	137.42	16.29	0.20	1.18	0.21	62.50	17.71	4.84	22.55
SP-2		32.21	48.91	0.04	0.42	1.37	1.00	0.05	2.01	641.29	4 371.43	19.50	62.00	1.87	235.00	101.45	21.42	122.87
SP-3		19.74	62.17	0.03	0.08	0.69	0.33	0.04	2.92	572.58	499.29	8.70	56.20	0.17	150.00	148.13	35.12	183.25
SP-4		30.60	53.12	0.03	0.07	0.27	0.08	0.03	1.49	229.03	1 628.57	3.60	41.00	0.26	81.50	64.47	13.84	78.31
SP-5	铝土质黏土岩	30.60	51.16	0.03	0.43	1.27	0.87	0.04	1.64	526.77	4 285.71	31.50	64.80	1.44	191.00	68.98	16.95	85.93
SP-6		19.08	63.63	0.01	0.03	0.40	0.10	0.03	2.24	801.61	166.29	6.70	45.00	<0.05	271	225.57	31.63	257.20
SP-7		28.14	52.51	0.06	0.55	2.19	1.14	0.05	1.88	732.90	4 221.43	30.60	51.60	2.17	353	140.28	21.80	162.08
SP-8		27.20	52.00	0.15	0.53	3.60	1.11	0.07	1.82	2 725.48	1 692.86	6.80	45.80	2.56	496	1 164.44	115.60	1 280.04
SP-9	泥质白云岩	0.53	2.73	29.82	20.33	1.67	0.07	0.03	0.02	68.71	20.14	0.10	0.81	0.10	90.50	18.64	3.13	21.77
SP-10		1.38	4.44	28.42	20.33	0.74	0.30	0.03	0.05	137.42	23.14	0.10	1.77	0.29	81.90	22.18	2.41	24.59

注:主量元素含量单位为%,稀有、稀土元素含量单位为×10⁻⁶。

样品达到了铝土矿中综合利用标准 ($\text{Li}_2\text{O} \geq 500 \times 10^{-6}$), 个别样品达到了单独开采的指标 ($\text{Li}_2\text{O} \geq 5000 \times 10^{-6}$)。根据相关分析 4 个剖面 27 个黏土岩样品中与 Li 相关系数最大的元素是 Al, 相关系数 $R = 0.56$ (图 3)。黏土岩中的 Al 主要来自水铝石和黏土矿物, 说明 Li 与水铝石和黏土矿物关系密切。根据 XRD 分析, 富锂黏土岩中黏土矿物主要是伊利石、高岭石和蒙脱石, 而铝氧化物以一水铝石为主。对于锂赋存状态的研究还没有比较全面的认识 (雷志远等 2012; 王登红等 2013; 金中国等 2015), 而且不同成因类型或成矿环境形成的铝土矿中锂的赋存状态也可能不同。部分学者认为锂主要呈分散状态赋存于一水硬铝石、高岭石等黏土矿物中 (杨军臣等 2004; 虞必阳等 2007; 张复新和王立社 2009; 黄凡等 2013)。也有学者认为锂可能以

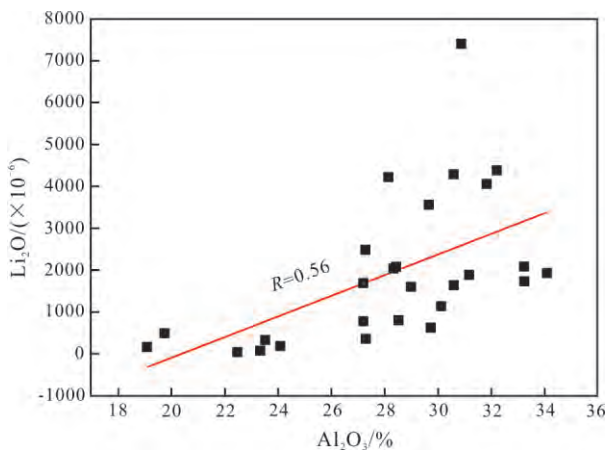


图 3 黏土岩中 Al_2O_3 - Li_2O 含量关系

Fig.3 Correlation between Al_2O_3 vs. Li_2O contents in clay rocks

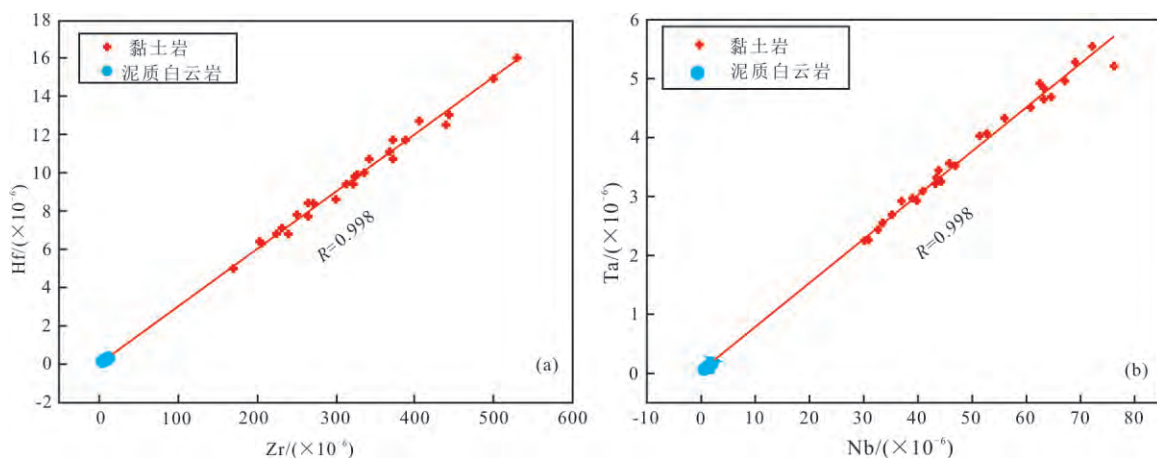


图 4 不活动元素相关图

Fig.4 Correlation diagrams of immobile elements

吸附态固定于黏土矿物中, 形成锂蒙脱石、锂绿泥石等富锂矿物 (沈丽璞等 1986; 宋云华等 1987; 王登红等 2013; 任方涛等 2013; 李荣改等 2014; 王秋舒 2016)。还有学者认为锂离子半径与镁、铝、铁等离子半径相近, 伊利石、绿泥石等具层状硅酸盐结构的黏土矿物有利于锂在矿物中形成类质同象 (刘英俊等 1984; 刘平等 2016)。因此, 对于富锂黏土岩中锂的赋存状态, 还有待进一步研究。

3.2 其他元素分布特征

由表 1 可见, 黏土岩中 Al_2O_3 的平均含量为 28.2%, SiO_2 平均含量为 52.1%, 二者呈负相关关系; CaO 平均含量为 0.05%, Na_2O 平均 0.08%, 同样是盐基氧化物的 K_2O 含量相对偏高 (平均为 2.51%), 这可能与黏土岩中有较多含钾的矿物 (如伊利石) 有关; 黏土岩中 Ga 平均为 45.5×10^{-6} , Ga 在地表的地球化学行为与 Al 类似, 主要赋存于含铝矿物中 (涂光焯等 2004)。 Fe_2O_3 平均含量 1.5%, 主要赋存于铁氧化物和绿泥石中; TiO_2 平均 2.2%, 含钛矿物主要是金红石和锐钛矿; 稀土元素含量在剖面上变化较大 ($23 \times 10^{-6} \sim 1335 \times 10^{-6}$), 但均值较低 (168×10^{-6}), 没有表现出明显富集的特征 (表 1)。

4 讨论

4.1 九架炉组铝质黏土岩的物源分析

根据胡肇荣等 (1988) 的调查, 当下伏地层是以白云岩或灰岩为主的碳酸盐岩、泥质岩石组合时九架炉组的厚度大且稳定, 当下伏地层是纯碳酸盐岩或页岩、粉砂质岩石时其厚度小且变化大。此外, 当下伏地层岩性相似时, 九架炉组的厚度在古

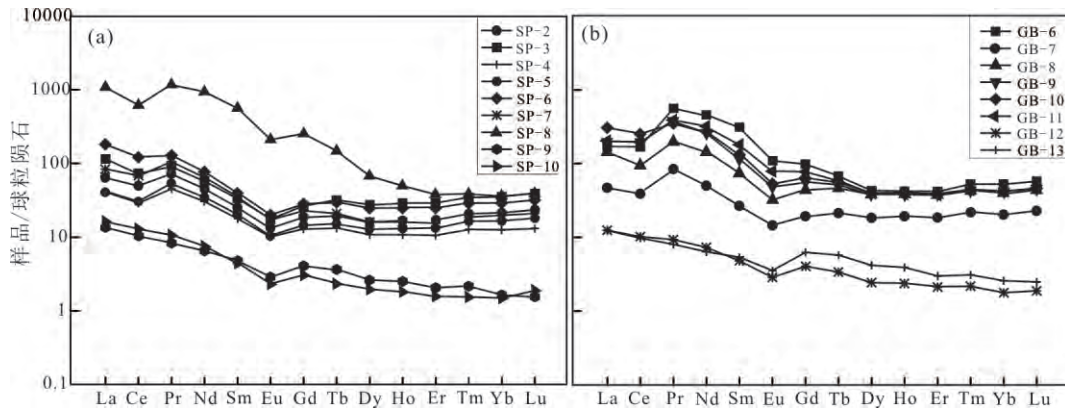


图5 洒坪剖面(a)和谷堡剖面(b)稀土元素球粒陨石标准化分布模式图

Fig.5 Chondrite-normalized REE distribution patterns of Sapling cross section(a) and Gubao cross section(b)

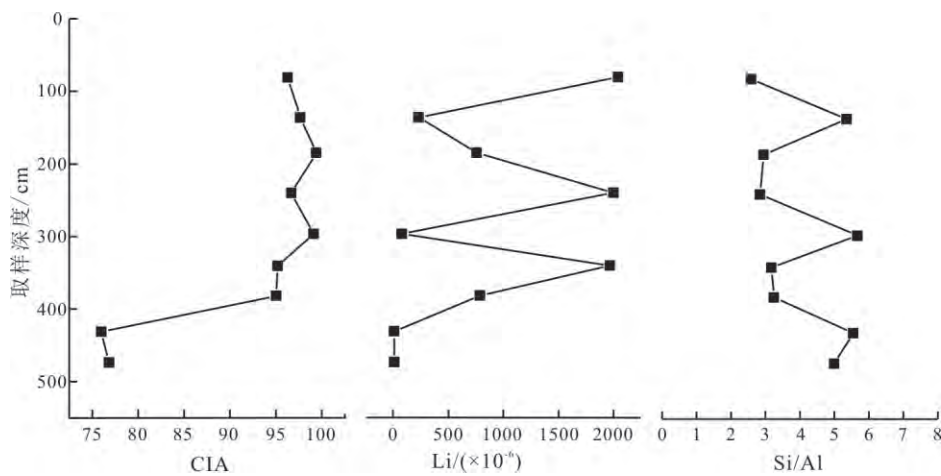


图6 洒坪剖面Li含量、CIA及Si/Al值对比图

Fig.6 Comparison plots of CIA , Si/Al and Li concentrations from the Sapling cross section

地貌洼陷处最大。由此可见,九架炉组的形成应与基岩风化残余物密切相关。

在化学风化过程中,惰性元素易进入风化残积物相中,不易活化和淋失,可根据惰性元素对的比值进行物源示踪(Hallberg, 1984; Schwarz, 1997; Maclean et al., 1997)。对Zr-Hf和Nb-Ta元素对的分析可见,其相关系数 $R > 0.9$ 且线性拟合直线通过坐标原点(图4)。如果黏土岩有多种成分混杂的物源,则将生成扇形或随机分布的数据。剖面中黏土岩与下伏白云岩中的不活动元素对都具有很好的线性相关关系,说明了黏土岩的形成与下伏娄山关群白云岩关系密切。

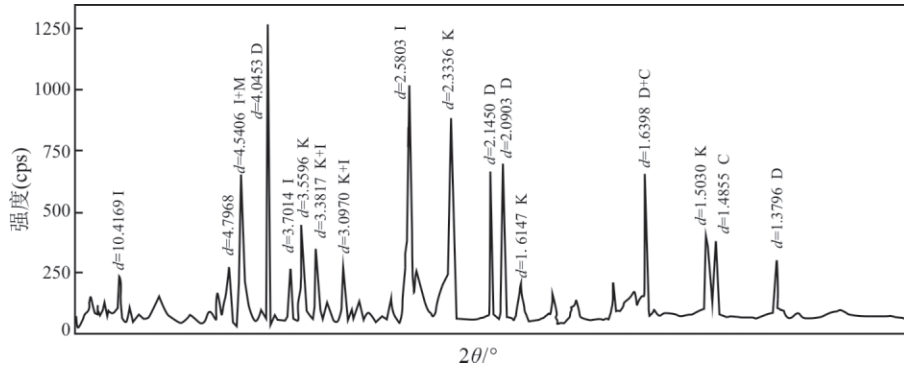
富锂黏土岩的稀土配分模式与下伏白云岩相似,都为轻稀土富集且较为平缓的右倾型,表现出一定的继承性(图5)。Cullers(1988)认为水的淋滤并不影响相关的稀土配分模式; Ji等(2004)的淋滤实验也证明白云岩溶解过程中稀土元素在酸不溶物中积累,白云岩中酸不溶物与白云岩有相似的稀

土配分模式。碳酸盐岩一般存在明显的Ce负异常,其 δCe 为0.7左右,当泥质含量增加时,Ce的亏损逐渐消失(王中刚等,1989)。而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,能够提供较多的酸不溶物。

4.2 风化过程与锂的富集

以上研究表明,九架炉组的形成可能与下伏娄山关群白云岩的风化作用有关,黏土岩中锂的富集可能来自白云岩风化过程中酸不溶物的积累。本文以修文洒坪剖面为例,选择一些衡量风化作用强度的元素地球化学指标来研究富锂黏土岩系发育过程中的风化特征,并以此探讨风化作用对黏土岩中锂富集程度的影响。

4.2.1 化学蚀变指数(CIA) 化学蚀变指数(CIA)能灵敏地反映化学风化程度而被广泛应用。洒坪剖面基岩的CIA值为75~80,而黏土岩具有较高的CIA值(平均97;图6)。其他3个剖面黏土岩的CIA值也普遍较高,说明在成岩过程中,基岩酸



I-伊利石; M-蒙脱石; D-水硬铝石; K-高岭石

图 7 金沙剖面黏土岩 XRD 光谱图

Fig.7 XRD spectra of clay rock from the Jinsha cross section

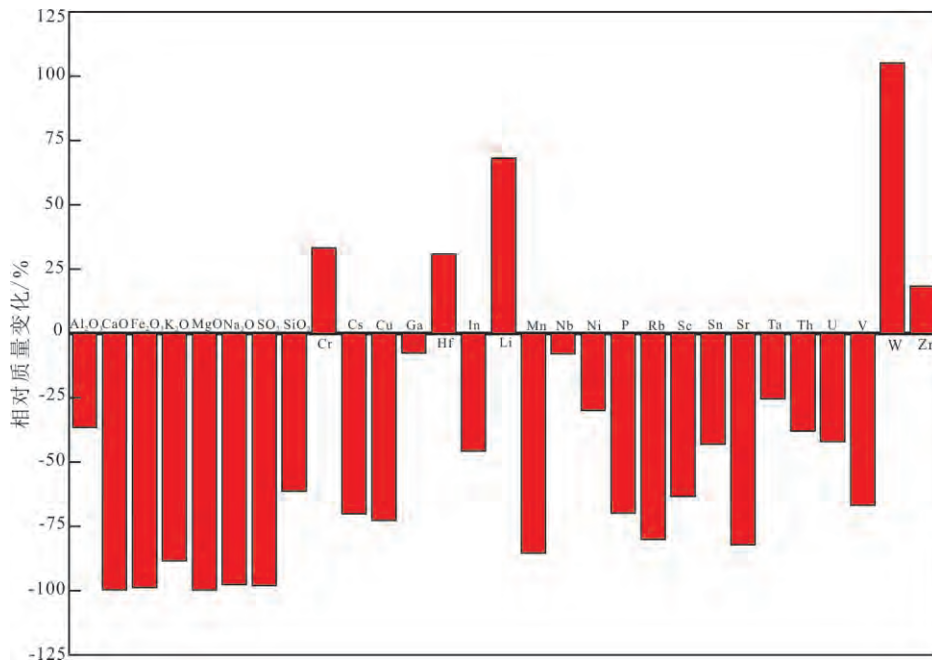


图 8 洒坪剖面元素相对质量变化图

Fig.8 Relative mass variations of some elements in clay rocks from the Saping section

不溶物中的硅酸盐组分脱盐基过程较为彻底。在黏土岩体系中, Ca 主要赋存于绿泥石中, K 主要赋存于伊利石、明矾石中; Na 主要赋存于斜长石以及蒙脱石中(冯志刚等, 2013)。较高的 CIA 值说明风化成岩时期的排水条件较好, 从酸不溶物中分解出的 K、Na、Ca 等盐基有较多的流失。从基岩到上覆黏土岩 CIA 值呈突变性增大, 与碳酸盐岩矿物分解和酸不溶物积累的同时, 酸不溶物中的硅酸盐矿物已经开始了较高风化速率的分解和演化有关(冯志刚等, 2013)。剖面主体黏土岩的风化梯度较小, 说明风化壳的后期演化是一个相对缓慢而长期的过程(冯志刚等, 2009)。CIA 值与锂含量呈负相关, 说明硅酸盐组分脱盐基越彻底, 锂的含量越低。

4.2.2 风化系数(Si/Al 值) 风化系数反映了风化壳脱硅富铝化的程度, 是在 CIA 基础上衡量风化壳进一步风化的指标。黏土岩的 Si 含量较高(≥ 50%), XRD 分析显示黏土岩中的矿物组成主要为伊利石、高岭石、蒙脱石、一水铝石等(图 7)。黏土岩中的 Al₂O₃、SiO₂ 和烧失量占了总质量的 90% 以上, 其中 Al 主要来自水铝石和黏土矿物, 而 Si 几乎都来自黏土矿物, 硅铝比值的不同可能与水铝石和黏土矿物的比比例有关。蒙脱石和伊利石的化学式中 Si:Al = 2:1, 而高岭石 Si:Al = 1:1。硅铝比值的降低也预示着黏土矿物中的蒙脱石和伊利石向风化成熟度更高的高岭石、勃姆石等方向转变。锂含量与 Si/Al 值有一定的负相关关系(图 8), 说明

酸不溶物经过一定的脱硅富铝化作用过程,黏土矿物进行一定的分解或演化后形成更多的高岭石和勃姆石会更有利于 Li 的富集。洒坪剖面硅铝比值在剖面上峰值可能是由 Si 的淋滤淀积作用或沉积地形中不同风化程度的酸不溶物混合堆积引起的(冯志刚, 2004; 冯志刚等, 2007; 图 6)。

4.2.3 质量变化 以上地质背景和地球化学分析表明,黏土岩的形成与下伏白云岩关系密切,本文以不活动元素法(Maclean and Kranidiotis, 1987)计算两者间的相对质量变化。计算时以不活动元素 Ti 作为参比元素。主要分 3 个步骤计算:①计算富集系数 EF(EF=白云岩中的 TiO₂ 含量/黏土岩中的 TiO₂ 含量);②计算重建后的组成 RC(RC=黏土岩样品中元素的含量×EF);③计算每种元素或氧化物的质量变化 Mass change=RC-白云岩中的元素含量;④计算相对质量变化。

由质量变化规律发现, CaO、MgO、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、SiO₂ 都有明显丢失, Al₂O₃ 也有少量丢失(图 8)。Ca、Mg 因白云岩中碳酸盐矿物的溶解而几乎完全淋失, Sr 和 Ca 的半径和离子电位相似, 常以 Ca 的类质同象形式赋存于含钙的碳酸盐和硅酸盐矿物中, 在风化过程中是活动的(Nesbitt *et al.*, 1980), Sr 随同 Ca 一起被大量带出。Na 几乎完全丢失, 可能是白云岩酸不溶物中长石等含 Na 的矿物脱 Na 向黏土矿物转化有关, 与 Na 相比 K 虽也有丢失但也有部分剩余的 K, 这部分 K 可能因为参与构成黏土岩中较多的伊利石而保留。Si 未大部分丢失, 可能研究区内古环境不适宜铝土矿化和脱硅作用的进行, 还有大量黏土矿物未完成脱硅作用并向水铝石转化。

剖面中质量相对变化为正的 element 主要是 Cr、Hf、Zr、Li 和 W。这些元素相对质量的增加可能与黏土岩的形成过程有关。九架炉组是由风化-再沉积作用形成的(胡肇荣等, 1988), 娄山关群白云岩经过风化, 其中的酸不溶泥质物先形成红土风化壳, 红土风化壳成分主要为三水铝石、黏土矿物、稳定重矿物等。随后, 已形成的红土风化壳在海侵和地表径流的作用下经短距离搬运, 在岩溶盆地中重新沉积。娄山关群白云岩含有泥质和硅质条带(张西君等, 2015; 潘晓东等, 2015), 并不完全均一, 泥质和硅质条带中可能有 Li 和 W 等矿物的初始富集。成岩过程中, 泥质沉积物来自岩溶洼地周围较大的范围, 锂等元素的背景值虽然较低, 但是碳酸盐岩风化过程中大部分碳酸盐矿物分解, 体积大幅减小, 且锂可能以赋存形式较为稳定的晶格结合态

或吸附态存在, 使得锂在红土风化壳中得到了富集。随后锂随寄主矿物一起被流水搬运, 并沉积于岩溶盆地中, 经历表生成岩作用, 主量元素进一步淋失, 三水铝石转化为一水铝石, 而含锂的矿物没有发生转化而使锂得到保存和富集。古气候和降雨量等因素直接影响红土风化壳的形成、风化强度、风化壳中矿物的种类和含量、流水对沉积物的搬运等, 因此, 锂在黏土岩剖面中分布不均匀。

5 结论

(1) 黔中地区 4 个九架炉组剖面的研究结果表明, 其中黏土岩的 Li₂O 平均含量为 2145×10⁻⁶, 最高达 7384×10⁻⁶, 绝大多数样品达到了铝土矿中锂综合利用的指标(Li₂O ≥ 500×10⁻⁶), 个别样品达到了单独开采的指标(Li₂O ≥ 5000×10⁻⁶)。

(2) 九架炉组富锂黏土岩与下伏娄山关群白云岩的不活动元素的比值相同, 且稀土元素球粒陨石标准化配分模式相似, 都以轻稀土富集的平缓右倾型为特征, 暗示了九架炉组的形成可能与下伏娄山关群白云岩的风化和酸不溶物的积累有关。

(3) 黏土岩中元素含量的相关性分析表明, Li 与 Al 相关性最好, 一系列风化作用强度指标显示, 黏土岩普遍具有较高的 CIA 值, CIA 与锂含量有一定的负相关关系, CIA 值的较小改变也会导致 Li₂O 含量的显著变化。锂的含量与 Si/Al 比值呈负相关关系, 黏土矿物向硅含量较低的高岭石、勃姆石等矿物演化有利于锂的富集。

(4) 锂可能以较稳定的结合方式赋存于黏土矿物或水铝石中, 泥质白云岩的分解导致主量元素大量流失, 造成了锂的超常富集。九架炉组风化-再沉积的成岩特征造成了锂含量在剖面上分布的不均匀性。

参考文献(References):

- Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, Mahood G A. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to li deposits in caldera basins. *Nature Communications* 8(1): 270
- Cullers R. 1988. Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, U.S.A. *Lithos*, 21(4): 301-314
- Hallberg J A. 1984. A geochemical aid to igneous rock type identification in deeply weathered terrain. *Journal of Geochemical Exploration*, 20(1): 1-8
- Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, Zhang S, Sun C X, Liu X M, Zhou D Q. 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I. The formation of the Pingba

- profile. *Chemical Geology*, 203(1-2): 1-27
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, Everson M P, Wallington T J. 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48(5): 55-69
- Maclean W H, Bonavia F F, Sanna G. 1997. Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: Evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. *Mineralium Deposita*, 32(6): 607-616
- Maclean W H, 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
- Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1659-1666
- Schwarz T. 1997. Distribution and genesis of bauxite on the Mambilla Plateau, SE Nigeria. *Applied Geochemistry*, 12(2): 119-131
- 陈庆刚, 陈群, 戴晓燕. 2016. 黔中地区铝土矿成矿时代探讨. *贵州地质*, 33(2): 101-107
- 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
- 邓国仕, 李军敏, 杨桂花, 赵晓东, 陈莉, 陈阳等. 2014. 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*, 23(3): 72-79
- 冯志刚. 2004. 岩溶上覆风化壳的粒度分布特征及其对物源和形成过程的指示意义. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所)
- 冯志刚, 王世杰, 刘秀明, 罗维均. 2007. 微地域搬运: 碳酸盐岩红色风化壳形成过程的一种方式. *地质学报*, 81(1): 127-138
- 冯志刚, 王世杰, 刘秀明, 罗维均. 2009. 酸不溶物对碳酸盐岩风化壳发育程度的影响. *地质学报*, 83(6): 885-893
- 冯志刚, 马强, 李石朋, 王世杰, 黄伟, 刘江, 史文革. 2013. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面风化作用机制: 对岩粉层淋溶模拟的初步研究. *地质学报*, 87(1): 119-132
- 高道德, 盛章琪, 石善华, 陈履安. 1992. 贵州中部铝土矿地质研究. 贵阳: 贵州科技出版社, 109-117
- 高道德, 石善华. 1992. 贵州中部九架炉组沉积特征. *贵州地质*, 9(2): 109-117
- 何启贤. 2011. 世界锂金属资源开发利用现状及市场前景分析. *轻金属*, (9): 3-7
- 胡肇荣, 张先禄, 刘翼锋. 1988. 贵州石炭系九架炉组. *贵州地质*, 5(2): 135-142
- 黄凡, 王登红, 陈毓川, 王成辉, 唐菊兴, 陈郑辉, 王立强, 刘善宝, 李建康, 李超, 张长青, 应立娟, 王永磊, 李立兴. 2013. 中国铝矿中辉钼矿的稀土元素地球化学及其应用. *中国地质*, 40(1): 287-301
- 纪志永, 焦朋朋, 袁俊生, 王阳. 2013. 锂资源的开发利用现状与发展分析. *轻金属*, (5): 1-5
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 代龙省, 谢樾, 彭松, 谷静. 2015. 黔北务一正一道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钽分布规律. *中国地质*, 42(6): 1910-1918
- 雷志远, 王登红, 李沛刚, 翁申富. 2012. 务川大竹园铝土矿床微量元素地球化学特征分析. *贵州地质*, 29(4): 249-258
- 李建康, 刘喜方, 王登红. 2014. 中国锂矿成矿规律概要. *地质学报*, 88(12): 2269-2283
- 李荣改, 宋翔宇, 徐靖, 王守敬, 李彦令. 2014. 河南某含锂黏土矿工艺矿物学研究. *矿产保护与利用*, (6): 38-41
- 刘平, 廖友常. 2014. 黔中—渝南沉积型铝土矿区域成矿模式及找矿模型. *中国地质*, 41(6): 2063-2082
- 刘平, 廖友常, 张雅静. 2016. 沉积型铝土矿及其含矿岩系在溶蚀洼地中的沉积特征: 以遵义后槽矿区为例. *中国地质*, 43(2): 546-563
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 125-387
- 潘晓东, 唐建生, 苏春田, 孟小军, 曾洁, 杨杨. 2015. 贵州高原斜坡岩溶地区逆断层两盘地下水开采规律探讨. *地质评论*, 61(1): 121-127
- 任方涛, 张杰. 2013. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究. *无机盐工业*, 45(3): 19-21
- 沈丽璞, 宋云华, 彭昭瑞, 郭可战. 1986. 河南某地黏土矿中锂绿泥石的发现及初步研究. *矿物学报*, 6(1): 86-91
- 宋云华, 沈丽璞, 张乃嫻, 彭昭瑞, 郭可战. 1987. 河南某黏土矿(岩)中黏土矿物及其稀土、锂等元素的初步研究. *中国科学(B 辑)*, 17(2): 204-213
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 368-380
- 虞必阳, 王建丽, 张覃. 2007. 稀土元素在铝土矿中的赋存状态及利用现状. *稀土*, 28(1): 117-119
- 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 雷志远, 廖友常. 2013. 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*, 43(1): 44-51
- 王涛, 赵晓东, 李军敏, 吕涛. 2014. 重庆银矿垭口铝土矿锂的分布特征. *地质找矿论丛*, 29(4): 541-545
- 吴林, 张杰, 王建蕊, 毛瑞勇. 2016. 铝质岩中锂的浸出富集实验研究. *无机盐工业*, 48(5): 24-26
- 王秋舒. 2016. 全球锂矿资源勘查开发及供需形势分析. *中国矿业*, 25(3): 11-15, 24.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社
- 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 费涌初, 王玲. 2004. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定. *矿冶*, 13(2): 89-92
- 叶霖, 潘自平, 程曾涛. 2007. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景. *矿物学报*, 27(3-4): 388-391
- 张淳, 肖连生, 夏文堂. 2005. 从铝土矿中提取 Ga、Nb、Li、Sc 的可行性初步研究. *稀有金属与硬质合金*, 33(2): 9-11
- 张复新, 王立社. 2009. 内蒙古准格尔黑岱沟超大型煤型钨矿床的形成与物质来源. *中国地质*, 36(2): 417-423
- 张西君, 王永泰, 陈坡. 2015. AMT 法勘查贵州铝土矿. *物探与化探*, 39(2): 283-287

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 高剑峰)