

引用格式:王亚平,苗卫良,李雯霞,等. 2026. 铝土矿型富锂黏土的物源属性及其富锂机制——以滇黔地区为例[J]. 沉积学报, 44(2): 577-595.

WANG YaPing, MIAO WeiLiang, LI WenXia, et al. 2026. Provenance Characteristics and Lithium Enrichment Mechanism of Bauxite-Type Lithium Rich Clay: A case study in the Yunnan-Guizhou region[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 44(2): 577-595.

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2024.031

CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2024.031

铝土矿型富锂黏土的物源属性及其富锂机制 ——以滇黔地区为例

王亚平^{1,2,3}, 苗卫良^{1,2}, 李雯霞^{1,2}, 李长忠^{1,2,3}, 赵辉斌^{1,2,3}, 张西营^{1,2}

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 西宁 810008

2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 西宁 810008

3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 【目的】中国西南滇黔地区含铝土矿沉积地层中发现了成矿潜力巨大的富锂黏土岩沉积, 然而目前对这些地区铝土矿型富锂黏土岩的物质来源及富锂机制等方面的认识仍不足。【方法】对云南早二叠系倒石头组和贵州早石炭系九架炉组两套铝土矿型富锂黏土岩系开展了矿物组成、主微量及稀土元素组成等方面的对比分析, 结合前人的研究成果, 系统地探讨了形成于不同时代但岩相特征极为相似的两套铝土矿型富锂黏土岩的物源属性特征及引起锂异常富集的因素。【结果与结论】贵州九架炉组和云南倒石头组富锂黏土岩间物源属性的差异对含锂特征影响显著。锂含量相对较低的九架炉组黏土岩的形成与下伏娄山关群不纯白云岩的风化剥蚀密切相关, 而其原始物源可能为新元古代—中元古代的中酸性岩浆岩, 并明显受到镁铁质成分的影响。而锂含量相对较高的云南倒石头组黏土岩的形成受奥陶纪沉积岩系再循环物质的影响显著, 而与其下伏碳酸盐岩地层间物源联系较弱, 同时云南倒石头组黏土岩原始物源受中酸性岩浆岩主导。此外, 滇黔地区富锂黏土岩中锂的赋存矿物可能为高岭石或伊利石矿物, 而沉积时期流域的排水性及水体中的离子共存效应等对黏土中锂的富集起到了重要的制约作用。上述研究通过分析贵州九架炉组和云南倒石头组富锂黏土岩的物源属性及锂赋存矿物特征, 对阐明黏土型锂矿成矿过程与制约机制具有重要意义。

关键词 铝土矿型富锂黏土岩; 物源属性; 富锂机制; 滇黔地区

第一作者 王亚平, 女, 1999年出生, 硕士研究生, 地球化学, E-mail: 1174713162@qq.com

通信作者 苗卫良, 男, 副教授, E-mail: weiliangm@isl.ac.cn

中图分类号: P618.45 P618.71 **文献标志码**: A **文章编号**: 1000-0550(2026)02-0577-19

0 引言

锂是现代高科技产业不可或缺的战略新兴矿产资源, 广泛应用于新能源、陶瓷、玻璃、润滑剂、医药及核工业等领域。2021年全球锂消费量估计为93 000 t, 较2020年增长33%(USGS, 2022)。随着全球对清洁能源需求的持续增强, 锂的消费量仍将进一步提升。目前全球可供开发利用的锂资源主要包括卤水型、伟晶岩型和沉积型, 分别占全球锂资源总量的64%, 29%和7%(Gruber *et al.*, 2011)。近年来随着全球锂资源需求度的急剧上升, 仅占锂资源探明

储量7%的沉积型锂矿也逐渐受到重视。据相关矿业公司评估, 仅美国西部Thacker Pass, Clayton Valley和Big Sandy三个与火山作用有关的黏土型锂矿目前的碳酸锂储量就高达 $1\ 070\times 10^4$ t(Lithium Americas, 2018; Fayram *et al.*, 2021; Iyer and Kelly, 2023)。而Bacanora Lithium公司和Rio Tinto公司分别针对墨西哥西部的Sonora锂矿和塞尔维亚贾达尔锂矿也报出了 504×10^4 t和 613×10^4 t的碳酸锂资源量(Bacanora Minerals Ltd, 2018; Gourcerol *et al.*, 2019)。此外, 近期在南美洲秘鲁东南部地区也发现了以Falchani锂矿为代表的超大型黏土型锂矿, 资源潜力同样巨大

收稿日期: 2023-12-28; 修回日期: 2024-02-28; 录用日期: 2024-05-09; 网络出版日期: 2024-05-09

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U22A20573); 中国科学院西部之光青年学者项目(2020年度); 中国科学院青海盐湖所基础研究青年创新交叉团队项目(ISLJCTD-2022-2); 青海省科技厅自然科学基金应用基础项目(2020-ZJ-765)

(Bowell *et al.*, 2020)。

中国西南地区目前也被证实是沉积型锂矿的重要分布区。云南省中部下二叠统倒石头组与贵州省中部下石炭统九架炉组与基底碳酸盐岩风化有关的黏土沉积岩中均发现了锂异常富集的特征(温汉捷等, 2020; Yang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022)。据初步预测, 仅云南中部地区 7.2 km² 范围内控制的氧化锂资源量就达 34×10⁴ t (温汉捷等, 2020)。此外, 尽管云南与贵州地区富锂地层的发育时代不同, 但具有极为相似的特征(温汉捷等, 2020): (1) 富锂地层发育于基底碳酸盐岩地层之上; (2) 富锂黏土岩与铝土矿、劣质煤层、铁质豆粒岩等相伴生, 且碳质含量与锂含量具有一定的正相关性; (3) 赋矿地层厚度整体较小等。中国西南地区发育的这种碳酸盐黏土型锂矿在锂资源增储和成因机制研究上均有着极为重要的价值。前人对这两个地区富锂黏土层的物质来源(Yang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023)、锂在黏土岩中的赋存特征与分布规律(Ling *et al.*, 2020; 温汉捷等, 2020; 崔焱等, 2022)、锂的富集机制与成矿过程(崔焱等, 2022; Yang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023)等方面开展了大量研究工作, 获得了许多重要的认识, 但也存在诸多争议。例如, 富锂黏土岩的物质来源上, 通过不活泼元素地球化学、微区元素分析及锆石 U-Pb 年龄分析所得到的结果并不一致, 富锂黏土岩下部的碳酸盐岩地层及奥陶纪沉积岩均被认为可能是其物源的主要贡献者(温汉捷等, 2020; 崔焱等, 2022; Zhang *et al.*, 2022); 黏土岩中锂的赋存形式上, 理论分析与微区测试结果(Ling *et al.*, 2020; 温汉捷等, 2020; 崔焱等, 2022)均认为蒙脱石是富锂黏土岩中锂的主要载体矿物, 但云南中部富锂黏土岩的矿物学分析却表明其中主要的黏土矿物类型为高岭石和伊利石, 蒙脱石并不发育(Zhang *et al.*, 2022)。此外, 尽管目前研究工作较多, 但针对中国西南地区这两套时代差异显著且特征极为相似的富锂黏土岩在成因机制方面的对比分析仍较为缺乏, 这对深入认识我国富锂黏土岩的形成与分布规律具有重要意义。可见, 针对我国西南地区富锂黏土岩的相关研究仍有必要进一步加强和完善。

本研究在云南和贵州地区分别选取了 5 个包含黏土岩、碳质泥岩及富铝土矿黏土岩等为主的富锂黏土岩发育剖面, 通过综合对比下二叠统倒石头组

与下石炭统九架炉组在岩相、矿物及地球化学特征方面的异同, 以期进一步约束我国西南滇黔地区富锂黏土岩的物源属性及其富锂机制。

1 地质背景

1.1 区域地质

华南陆块由西北的扬子地块和东南的华夏地块组成, 其北面以秦岭—大别造山带为界与华北克拉通相连, 西南面沿松马—哀牢山缝合带与印支地块连接, 西面由龙门山断裂与西部的松潘—甘孜地块分开, 东面紧邻太平洋(Li *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2011)。云南与贵州地区位于扬子地块的西南部(图 1)(贵州省地质矿产局, 1987; 云南省地质矿产局, 1987; Wang *et al.*, 2018)。扬子地块沿其东南缘和西北缘发育两条造山带, 分别为江南造山带和攀西—汉南造山带(Zhou *et al.*, 2006), 它们代表了扬子地块东南部与西北部的两期新元古代构造热事件。在奥陶纪至志留纪期间, 古特提斯洋发生俯冲并关闭, 期间的造山运动引起了泥盆纪和前志留纪地层间的不整合接触(Faure *et al.*, 2009), 同时在云南与贵州地区也可普遍见到奥陶纪与泥盆纪地层间的不整合关系(Zhang *et al.*, 2022)。中泥盆纪到早二叠纪, 古特提斯洋重新在研究区打开, 并形成了华南陆块被动大陆边缘的构造背景(Metcalf, 2013)。早二叠纪后古特提斯洋又开始发生俯冲, 并在三叠纪时期基本关闭(Deng *et al.*, 2014)。同时, 古特提斯洋的演化也在扬子地块西南部形成了大范围的古生代碳酸盐岩沉积, 构造抬升后经风化剥蚀作用(喀斯特化)形成了大量古岩溶洼地/岩溶盆地等负地形并接受碎屑沉积, 并为这一时期铝土矿的广泛发育提供了条件(戎嘉余等, 2011)。

滇黔地区在扬子地块西南缘呈北北西向延展, 其北西以小金河断裂为界, 与盐源—丽江拗陷带相邻, 南西以金沙江—苍山—哀牢山断裂为界, 与印支板块相接(尹福光等, 1994)。区域上主要发育中元古代至第四纪的地层(贵州省地质矿产局, 1987; 云南省地质矿产局, 1987)(图 1b, c): 中元古代地层以碎屑岩夹碳酸盐岩为主, 新元古代早期以碎屑岩沉积序列为主, 晚期主要发育碳酸盐岩与磷酸岩地层。寒武纪地层主要由早期的碎屑岩沉积和晚期的碳酸盐岩地层组成, 至奥陶纪时期则主要发育了砂岩、页岩及白云岩沉积。志留纪与泥盆纪地层均以碳酸盐

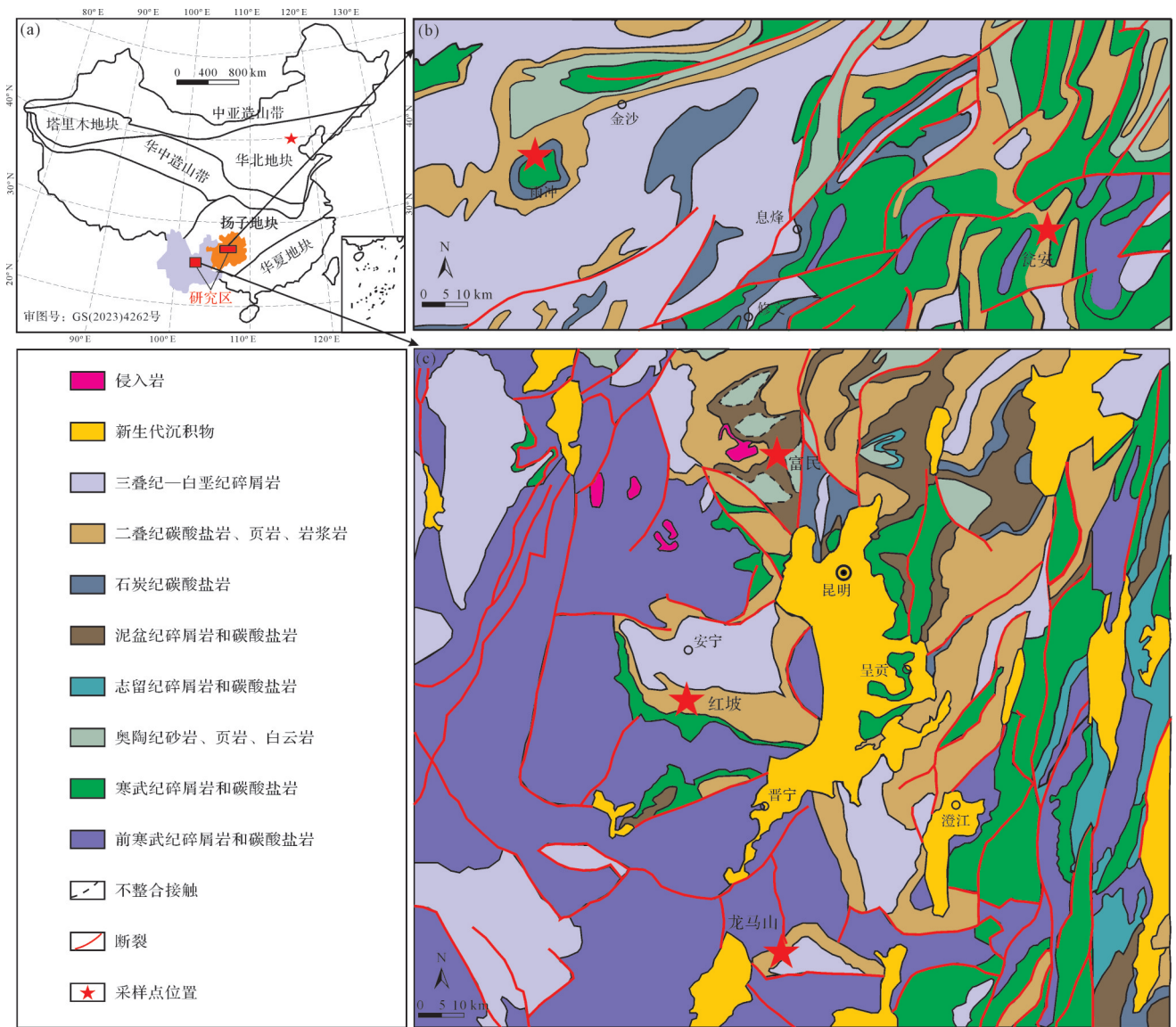


图1 滇黔地区地质概况

(a) 华南陆块构造简图(Wang *et al.*, 2018a); (b) 黔中地质图(贵州省地质矿产局, 1987); (c) 滇中地质图(云南省地质矿产局, 1987)

Fig.1 Geological profile of the Yunnan-Guizhou area

(a) simplified tectonic map of the South China Block (Wang *et al.*, 2018a); (b) geological map of the central Guizhou province (Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, 1987); (c) geological map of the central Yunnan province (Bureau of Geology and Mineral Resources of Yunnan Province, 1987)

岩和碎屑岩为主, 石炭纪则以碳酸盐岩沉积为主。二叠纪地层由碳酸盐岩、页岩、泥岩及镁铁质火山岩等组成, 三叠纪沉积则以碳酸盐岩, 碎屑岩及页岩等为主。三叠纪后期由于古特提斯洋的关闭, 研究区侏罗纪至白垩纪主要发育了陆相碎屑岩沉积。由于区域地壳隆升与侵蚀作用的发育, 研究区不整合接触关系较为普遍, 如贵州中部地区普遍缺失泥盆纪, 志留纪及部分奥陶纪地层(Deng *et al.*, 2010)。

1.2 矿床地质

贵州地区下石炭统九架炉组(C_{1j})是一套形成

于近海浅水岩溶湖泊中的以黏土岩为主, 伴生有碳质页岩、铝土矿、含铁质泥岩、煤线等岩性组合的沉积层, 一般厚度2~20 m, 是贵州铝土矿的重要的赋存层位(Ling *et al.*, 2020; 温汉捷等, 2020)。九架炉组广泛分布于黔中及其邻近地区, 与上、下地层均呈不整合接触关系。主要可分为三个岩性单元: 上部单元以煤层与黏土及碳质页岩为主, 中部单元由黏土及铝土矿层组成, 下部单元主要由铁质黏土及铁矿石等组成(Yang *et al.*, 2022)。取样剖面a位于贵州瓮安县城西(WA), 与上覆围岩接触关系清楚, 未见

底,剖面总长约37 m,岩相上与九架炉组上部与中部单元类同(图2、图3a)。剖面b位于贵州金沙县雨冲村(YC),地层产出近水平,与上、下围岩接触关系清楚,剖面长约10 m,主要发育黏土岩、铝土矿及碳质泥岩(图2、图3b)。

云南地区下二叠统倒石头组(P_2d)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,一般厚为5~20 m,是云南中部铝土矿的重要产出层位。倒石头组主要分布于云南中部的昆明—玉溪—宜良—武定一带,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云质灰岩(温汉捷等,2020)。取样剖面c位于玉溪小石桥乡龙马山地区(LMS),与上(P_1)、下(C_2+3)碳酸盐岩地层接触关系清楚,剖面总长20.5 m,岩相上主要包括黏土岩、豆状铝土矿、含铁质黏土岩、粉砂岩等(图2、图3c)。剖面d位于安宁以南的马鞍山村红坡地区(HP),为倒石头组上部地层,未见底,与上覆灰岩地层(P_1)接触关系清楚,主要由黏土岩、豆状铝土矿组成(图2、图3d)。剖面f位于昆明以北富民县老煤场(FM),倒石头组出露较厚,与上覆灰岩(P_1)接触关系清楚,岩相以黏土岩、碳质泥岩、铝土矿、粉砂岩、煤层等为主(图2、图3e)。

2 样品采集与分析方法

样品分别采集自贵州九架炉组瓮安县剖面(WA)、雨冲剖面(YC),及云南倒石头组富民县剖面(FM)、龙马山剖面(LMS)及红坡剖面(HP)。按各剖面岩性特征的变化共采集各类样品54件,其中黏土岩样品36件、铝土岩样品7件、碳质泥岩样品5件、粉砂岩样品4件、白云岩样品1件、灰岩样品1件。

全岩粉末样品的物相分析(X-ray Diffraction, XRD)在中国科学院青海盐湖研究所分析测试中心利用D8 Discover X射线粉末衍射仪(德国BRUKER)完成。测试条件为Cu靶 $K\alpha$ 射线,测试电压为40 kV,电流为35 mA,扫描角度(2θ)为 $3^\circ\sim 70^\circ$,步长 0.016° ,发散狭缝为 1° ,接收狭缝为0.3 mm。

全岩地球化学分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。为避免易溶组分与酸溶组分对分析结果的干扰,送样之前分别利用超纯水和稀醋酸对样品中的水溶组分与酸溶组分进行了去除(杨一博,2013)。

主微量元素分析样品处理流程如下:(1)将200目样品置于 105°C 烘箱中烘干12 h;(2)准确称取粉末样品50 mg置于Teflon溶样弹中;(3)先后依次缓慢加入1 mL高纯 HNO_3 和1 mL高纯HF;(4)将Teflon

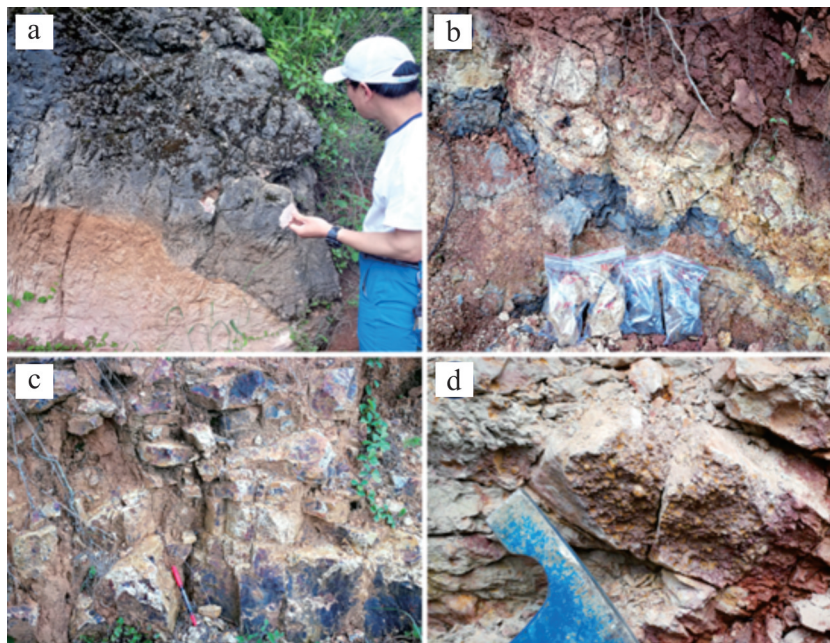


图2 滇中倒石头组典型岩石类型

(a) 基底泥晶碳酸盐岩; (b) 铝土质黏土岩, 夹碳质泥岩; (c) 致密块状铝土质黏土岩; (d) 豆鲕状黏土岩

Fig.2 Typical rock types of the Daoshitou Formation in central Yunnan

(a) basal mud-crystalline carbonate rocks; (b) bauxite claystone with interbedded carbonaceous mudstone; (c) dense massive bauxite claystone; (d) pea oolitic claystone

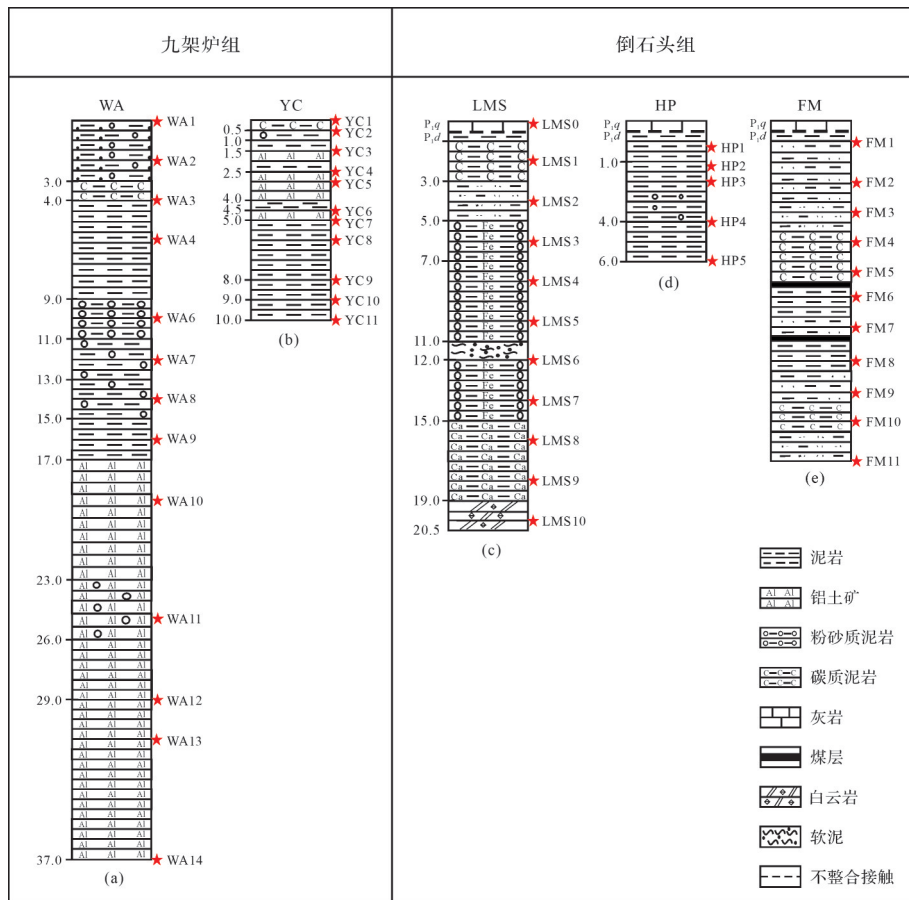


图3 九架炉组和倒石头组富锂黏土岩的岩性柱状图

(a) 贵州九架炉组瓮安剖面(WA); (b) 贵州九架炉组雨冲剖面(YC); (c) 云南倒石头组龙马山剖面(LMS); (d) 云南倒石头组红坡剖面(HP); (e) 云南倒石头组富民剖面(FM)

Fig.3 Petrographic histogram of lithium-rich claystones of the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation

(a) Weng'an profile of the Jiujialu Formation, Guizhou (WA); (b) Yuchong profile of the Jiujialu Formation, Guizhou (YC); (c) Longmashan profile of the Daoshitou Formation, Yunnan (LMS); (d) Hongpo profile of the Daoshitou Formation, Yunnan (HP); (e) Fumin profile of the Daoshitou Formation, Yunnan (FM)

溶样弹放入钢套,拧紧后置于190℃烘箱中加热24 h以上;(5)待溶样弹冷却,开盖后置于140℃电热板上蒸干,然后加入1 mL HNO₃并再次蒸干;(6)加入1 mL 高纯HNO₃、1 mL超纯水和1 mL内标In,再次将Teflon溶样弹放入钢套,拧紧后置于190℃烘箱中加热12 h以上;(7)将全消解的溶液转入聚乙烯塑料瓶中,依据不同的稀释浓度分别开展主微量元素的测试。

其中主量元素分析利用日本理学(Rigaku)生产的ZSX Primus II型波长色散X射线荧光光谱仪(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF), 4.0 kW端窗钨靶X射线光管,测试条件为电压:50 kV,电流:60 mA,主量各元素分析谱线均为K α 。数据校正采用理论 α 系数法,测试相对标准偏差(RSD)<2%。微量元素分析利用Agilent 7700e ICP-MS分析完成,测试精度5%,准确度10%。

3 结果

3.1 矿物组成特征

经XRD分析表明,贵州地区九架炉组黏土岩主要矿物有高岭石、伊利石、石英,部分样品含有少量锐钛矿、针铁矿、一水软铝石、一水硬铝石。其中富锂的黏土岩样品(WA1、WA6)主要矿物组成为高岭石、伊利石,另含少量一水硬铝石、一水软铝石、三水铝石、黄铁矿;贫锂的黏土岩样品主要矿物为石英,并且当矿物组成仅包含高岭石或伊利石中的一种黏土矿物(WA7、YC5、YC10),且不含铝矿物时,样品中锂含量较低。

云南地区倒石头组黏土岩主要矿物有高岭石、石英,部分样品含有少量锐钛矿、伊利石、一水软铝石、一水硬铝石、针铁矿、金红石。铝土岩主要组成

矿物有高岭石、一水硬铝石、一水软铝石,以及少量锐钛矿。其中富锂的黏土岩样品(LMS3、HP3、HP4)主要矿物组成有高岭石、伊利石,与贵州地区类似。富锂铝土岩样品(HP1-2、LMS4)主要矿物组成有高岭石、一水软铝石,另含少量一水硬铝石、锐钛矿。贫锂的黏土岩样品(FM3、LMS2)主要矿物组成为石英,贫锂的铝土矿样品(FM2)主要矿物组成为一水硬铝石(图4)。

3.2 主量和微量元素

贵州九架炉组黏土岩主要由 SiO_2 (12.70%~95.13%, 平均 $47.22 \pm 16.43\%$)、 Al_2O_3 (1.11%~44.81%, 平均 $28.37 \pm 11.32\%$)、 TFe_2O_3 (0.47%~59.43%, 平均 $8.30 \pm 13.55\%$) 组成, 少量 K_2O (0.07%~8.53%, 平均 $2.51 \pm 2.57\%$)、 TiO_2 (0.01%~4.28%, 平均 $0.93 \pm 1.02\%$)、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 P_2O_5 可忽略不计(表1), 且 TiO_2 (0.01%~4.28%, 平均 $0.93 \pm 1.02\%$)、 TFe_2O_3 (0.47%~59.43%, 平均 $8.30 \pm 13.55\%$)、 MnO (0~0.22%, 平均 $0.01 \pm 0.04\%$)、 K_2O (0.07%~8.53%, 平均 $2.51 \pm 2.57\%$) 的丰度与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 P_2O_5 相差极大(标准差>平均值)。云南倒石头组黏土岩主要由 SiO_2 (1.73%~96.13%, 平均 $50.12 \pm 19.7\%$)、 Al_2O_3 (1.70%~77.55%, 平均 $31.92 \pm 15.32\%$) 组成, 少量 TFe_2O_3 (0.10%~11.29%, 平均 $2.40 \pm 2.83\%$)、 TiO_2 (0.28%~5.40%, 平均 $1.77 \pm 0.97\%$)、 K_2O (0.04%~8.60%, 平均 $1.27 \pm 2.43\%$)、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 P_2O_5 可忽略不计(表1), 且 TFe_2O_3 (0.10%~11.29%, 平

均 $2.40 \pm 2.83\%$)、 MgO (0~1.60%, 平均 $0.30 \pm 0.42\%$)、 K_2O (0.04%~8.60%, 平均 $1.27 \pm 2.43\%$)、 Na_2O (0.01%~0.39%, 平均 $0.09 \pm 0.10\%$) 的丰度与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MnO 、 CaO 、 P_2O_5 相差很大。在哈克图中, 云南倒石头组黏土岩中 Al_2O_3 与 SiO_2 呈明显的负相关关系, 与 TiO_2 呈显著的正相关关系, 表明在黏土岩形成过程中惰性元素 Al、Ti 同迁移共富集的特征, 而 Si 则相反, 表明不断发生淋滤脱硅作用而流失(金中国等, 2018), 但贵州九架炉组黏土岩中 Al_2O_3 与 SiO_2 、 TiO_2 相关性不显著。此外, 贵州九架炉组和云南倒石头组黏土岩中 SiO_2 与 TiO_2 、 TFe_2O_3 呈弱负相关关系(图5)。

沉积物中的矿物控制着化学元素的含量和行。相反, 元素之间的相关性可以用来推断矿物的类型, 倒石头组样品中 Al_2O_3 与微量元素 Sc、Ga、Th 呈显著正相关关系, 与 Zr 呈不明显正相关关系, 表明随着风化程度的增加, 活动元素大量流失, 稳定元素 Th、Ga、Sc 等相对富集。九架炉组样品中 Al_2O_3 与微量元素 Sc、Ga、Th、Zr 相关性不显著。当 Al_2O_3 和 SiO_2 含量分别为 40%~50%、30%~50% 时, Li 含量增高至峰值; 当 Al_2O_3 和 SiO_2 含量进一步增加时, Li 含量则下降, 这也与前人的研究相符(温捷等, 2020)。Li 与 TiO_2 之间也具有类似的关系, 低 TiO_2 样品 Li-Ti 呈正相关关系。当 $\text{TiO}_2 > 2.5\%$, 随 TiO_2 含量增加 Li 含量下降, 意味着风化作用的加强将导致沉积物中锂的流失。样品中 K_2O 含量与 Li 含量间相关性较低, 总体

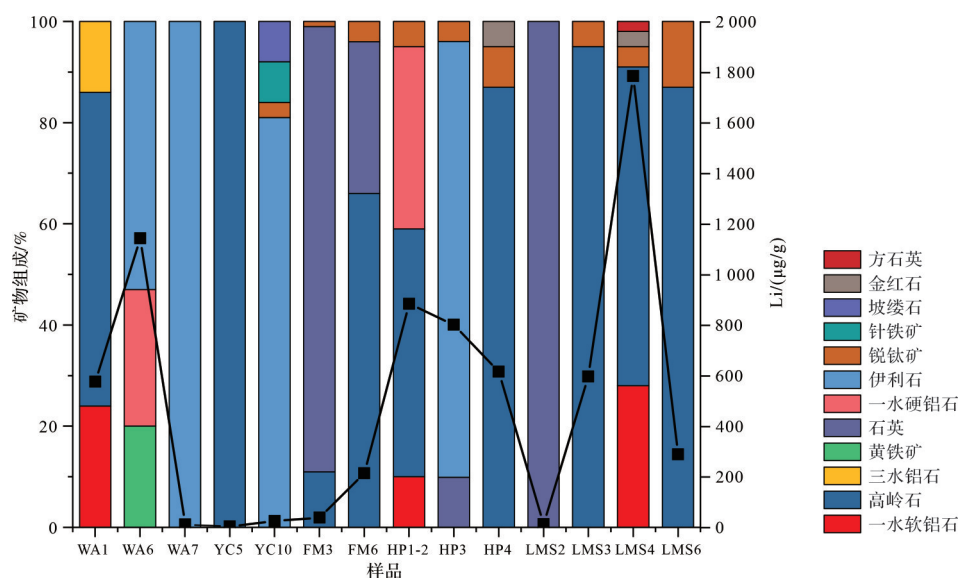


图4 九架炉组和倒石头组黏土岩矿物组成特征及其与Li含量的关系

Fig.4 Mineral compositional characteristics of claystone from the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation, and their relationship with Li content

表1 九架炉组和倒石头组主要元素(%)组成

Table 1 Major element (%) composition of the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation

主要元素	九架炉组 最小值	最大值	平均值	标准差 (n=25)	倒石头组 最小值	最大值	平均值	标准差 (n=25)
SiO ₂ (%)	12.70	95.13	47.22	16.43	1.73	96.13	50.12	19.70
TiO ₂	0.01	4.28	0.93	1.02	0.28	5.40	1.77	0.97
Al ₂ O ₃	1.11	44.81	28.37	11.32	1.70	77.55	31.92	15.32
TFe ₂ O ₃	0.47	59.43	8.30	13.55	0.10	11.29	2.40	2.83
MnO	0	0.22	0.01	0.04	0	0.02	0	0
MgO	0.01	1.88	0.63	0.52	0	1.60	0.30	0.42
CaO	0.02	0.07	0.04	0.01	0.04	0.43	0.08	0.08
Na ₂ O	0.02	0.25	0.07	0.06	0.01	0.39	0.09	0.10
K ₂ O	0.07	8.53	2.51	2.57	0.04	8.60	1.27	2.43
P ₂ O ₅	0.01	0.12	0.03	0.03	0.01	0.10	0.03	0.02
ClA	65.04	99.59	89.55	9.60	80.12	99.73	95.24	7.21
ICV	0.04	6.64	0.83	1.47	0.06	0.87	0.22	0.21
PIA	93.29	99.85	99.12	1.38	93.77	99.89	99.12	1.31
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.01	1.39	0.67	0.28	0.11	44.78	2.34	8.49

上倒石头组样品K₂O含量较九架炉组样品偏低,可能反映了物源区的差异(图5、表2)。

3.3 与上大陆地壳的对比

对贵州九架炉组和云南倒石头组黏土岩主量元素和微量元素分别与上大陆地壳(Upper Continental Crust, UCC)平均元素含量进行了归一化比较(Taylor and McLennan, 1985; Rudnick and Gao, 2014)(图6)。结果表明,贵州九架炉组和云南倒石头组黏土岩中CaO、Na₂O、MnO显著亏损,指示了更强的化学风化。Rb、Sr、Ba、MgO、P₂O₅明显亏损,K₂O、SiO₂弱亏损,其中贵州九架炉组Co、Ni也呈现亏损态势。其他元素均呈富集态势,其中Li显著富集,表明黏土岩成矿过程中微量元素总体上呈现富集特征,且化学性质稳定、行为极为相似的高场强元素尤为显著(刘英俊等, 1986)。与后太古代澳大利亚平均页岩(Post-Archean Australian Average Shale, PAAS)主微量元素归一化模式图相比(Taylor and McLennan, 1985),除Al₂O₃、TiO₂外, SiO₂、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Fe₂O₃等主量元素均呈现亏损态势,表明母岩在风化作用过程中,较活泼的金属元素K、Na、Ca、Mg等大量溶出,不活泼的Fe、Si被少量溶出,惰性的Al、Ti则原地残留富集,指示了强烈的化学风化过程。而除了Rb、Sr、Ba外,微量元素均呈现富集态势,表明其可能主要赋存在抗风化矿物相中。此外,九架炉组TFe₂O₃(0.47%~59.43%)、K₂O(0.07%~8.53%)含量变化较大,标准偏差均较高,这可能是受到了风化过程中元素的特殊活动性特征及源区差异等因素的影响(Li *et al.*, 2020)。

3.4 稀土元素

稀土元素具有特殊的地球化学属性,能够提供母岩物质、成矿环境与成矿过程等较多的地质和地球化学信息(陈代演和王华, 1997)。风化壳中的稀土元素主要来自母岩,虽然风化过程中REE是活动的,但其组成变化较小,REE含量和配分形式可以反映母岩的特征(李普涛和张起钻, 2008)。如表3所示,九架炉组黏土岩中稀土元素总量(ΣREE),轻重稀土比率(ΣLREE/ΣHREE)均显著高于倒石头组黏土岩,意味着两个地区显著的物源差异,同时表明九架炉组样品在风化过程中轻、重稀土的分馏更加明显。

将九架炉组和倒石头组中经过球类陨石标准化的稀土元素与可能的源岩进行比较,例如UCC(Rudnick and Gao, 2014)和PAAS(Taylor and McLennan, 1985)(图7)。此外,依据前人相关研究(Yang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023),本研究也对前人提出的可能物源区的稀土元素数据进行了对比。在图7b中列出了中上寒武统娄山关群白云岩(Є₃ls)、下奥陶统桐梓组灰岩(O₁t)、石炭系威宁组灰岩(C₃w)的稀土元素数据。娄山关群白云岩和桐梓组白云岩REE曲线均为较平缓的右倾型,均具有Eu负异常特征,但桐梓组白云岩还具有Tm正异常特征。威宁组灰岩具有重稀土相对富集的特征,并且具有Ce的负异常。

九架炉组和倒石头组稀土配分曲线与UCC、PAAS相似,且均略高于UCC、PAAS(图7a),表明在

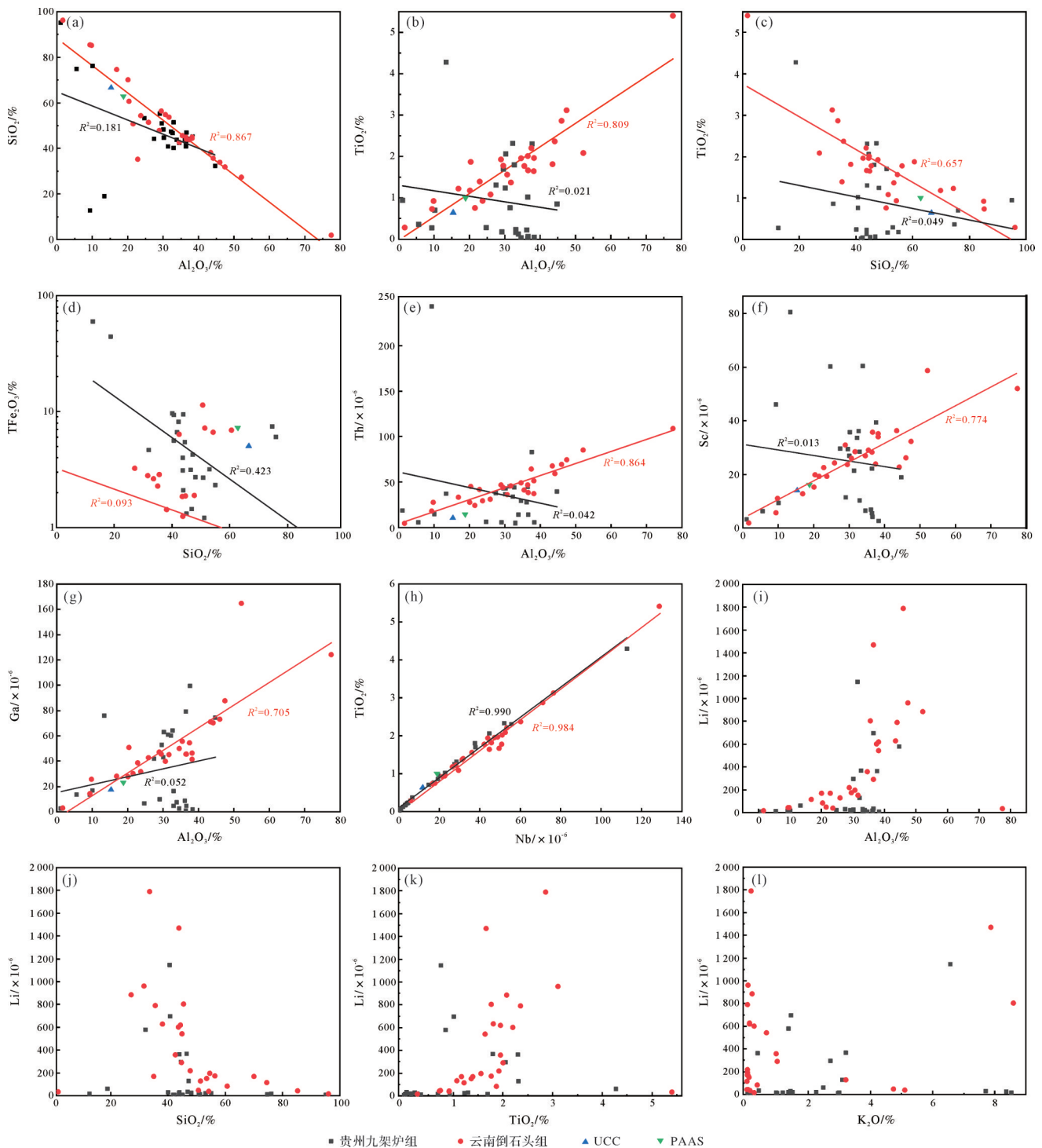


图5 贵州九架炉组和云南倒石头组黏土岩主要氧化物(%)和微量元素(10^{-6})的Harker变化图
 Fig.5 Harker variation diagrams of main oxides (%) and trace elements (10^{-6}) of the claystone in the Jiujialu Formation in Guizhou and the Daoshitou Formation in Yunnan

风化过程中两个地区样品中的稀土元素,尤其是重稀土元素均发生了相对富集。与不同地区的可能性源岩稀土特征相比(Yang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023),则差异性颇大。九架炉组样品的稀土配分曲线与其可能的源岩(娄山关群白

云岩、奥陶纪桐梓组灰岩)表现出类似的配分模式,意味着一定的继承性关系。而云南倒石头组样品与其可能的源岩(石炭系威宁组灰岩)差异显著,与另一可能源岩(奥陶纪桐梓组灰岩)的稀土配分模式较为相近。

表2 九架炉组和倒石头组微量元素(10^{-6})组成

Table 2 Trace element (10^{-6}) composition of the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation

微量元素	九架炉组 最小值	最大值	平均值	标准差 (n=25)	倒石头组 最小值	最大值	平均值	标准差 (n=25)
Li(10^{-6})	2.65	1 144.01	154.51	280.98	13.56	1 786.53	418.59	457.77
Sc	2.52	80.49	25.27	20.54	1.69	58.52	25.87	12.17
V	8.00	411.18	125.12	107.49	13.39	506.08	188.74	114.34
Cr	17.03	300.74	117.52	96.58	10.22	563.66	261.33	146.85
Co	0.29	182.22	18.93	47.22	0.25	35.50	7.02	8.17
Ni	1.51	390.38	57.70	99.16	1.66	121.32	39.96	37.96
Rb	1.59	170.82	44.28	45.49	0.72	213.84	37.09	66.92
Sr	2.85	143.62	53.74	46.92	7.01	102.08	29.21	23.25
Zr	5.19	1 564.80	339.79	444.67	147.76	3 126.62	806.19	586.68
Nb	0.16	112.83	21.29	25.59	6.08	128.74	43.84	23.62
Ba	11.05	689.67	149.95	166.39	2.27	1 862.48	210.90	489.85
U	0.25	34.79	6.73	7.41	1.59	29.46	7.10	5.30
Th	4.31	242.93	37.03	46.93	4.76	108.72	46.22	21.86
Y	2.76	581.50	53.51	114.56	12.37	262.85	54.00	48.19
Ga	0.82	99.24	32.83	31.17	2.79	164.79	51.75	32.65
Ta	0.02	10.64	1.64	2.24	0.46	9.60	3.12	1.74
Hf	0.12	47.06	9.67	12.99	4.19	92.18	22.22	17.19
Pb	7.46	301.52	68.14	74.46	4.33	129.79	26.65	25.09
B/Ga	0.44	16.52	3.75	3.60	0.28	13.12	1.64	2.58
V/V+Ni	0.04	0.99	0.67	0.34	0.52	0.99	0.82	0.12

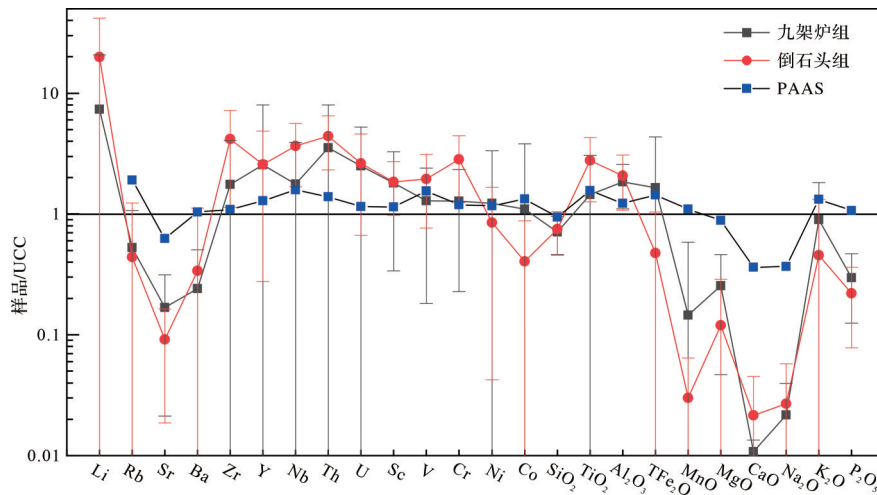


图6 贵州地区九架炉组和云南地区倒石头组富锂黏土岩主、微量元素蛛网图
平均上地壳数值来自 Rudnick and Gao, 2014, 后太古代澳大利亚平均页岩数值来自 Taylor and McLennan, 1985

Fig.6 Major and trace element spidergrams of lithium rich claystones from the Jiujialu Formation in Guizhou and the Daoshitou Formation in Yunnan

4 讨论

4.1 物源

4.1.1 主量与微量元素约束

Al和Ti元素从母岩到粉砂岩或页岩的分异并不明显,因此大部分碎屑沉积岩的Al/Ti值与母岩基本

相同(Hayashi *et al.*, 1997)。通常认为,基性火成岩的 Al_2O_3/TiO_2 值为3~8,中性火成岩的 Al_2O_3/TiO_2 值为8~21,酸性火成岩 Al_2O_3/TiO_2 值为21~70(Hayashi *et al.*, 1997)。结合样品分布特征,九架炉组剖面下部样品主要集中在酸性火成岩区,指示其很可能来自酸性火成岩,而中上部样品主要分布在中性火成岩

表3 九架炉组和倒石头组的稀土元素(10^{-6})组成Table 3 Rare earth element (10^{-6}) composition of the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation

稀土元素	九架炉组			倒石头组			标准差		
	最小值	最大值	平均值	标准差 (n=25)	最小值	最大值	平均值	标准差 (n=25)	
La	2.74	202.47	49.13	48.75	3.16	318.50	61.84	84.98	
Ce	8.87	1 793.81	186.84	353.46	9.25	245.88	83.26	67.72	
Pr	0.70	35.00	10.05	9.57	1.09	87.20	14.85	20.18	
Nd	2.88	99.57	32.37	30.06	4.55	321.62	51.72	71.84	
Sm	0.72	30.07	6.29	7.23	1.26	58.72	9.35	12.24	
Eu	0.14	6.42	1.27	1.57	0.21	11.65	1.77	2.32	
Gd	0.60	42.78	7.66	11.50	1.32	61.38	8.68	11.77	
Tb	0.11	12.75	1.59	2.77	0.26	7.68	1.46	1.46	
Dy	0.64	104.40	10.79	21.20	1.78	39.60	9.28	7.36	
Ho	0.13	22.11	2.17	4.41	0.39	7.00	1.91	1.31	
Er	0.36	60.07	6.02	11.84	1.23	16.86	5.71	3.31	
Tm	0.05	7.67	0.84	1.51	0.19	1.99	0.89	0.45	
Yb	0.36	46.47	5.41	9.10	1.38	12.47	6.19	2.85	
Lu	0.05	6.37	0.78	1.25	0.23	2.04	0.94	0.43	
ΣREE	20.14	2 123.44	321.23	429.69	39.83	1 178.58	257.84	273.48	
ΣLREE	16.12	2 020.33	285.96	408.15	20.26	1 031.70	222.77	250.08	
ΣHREE	2.31	395.70	35.27	61.14	6.77	146.88	35.07	27.41	
Σ(LREE/HREE)	0.60	59.41	13.59	12.39	0.84	14.37	5.93	3.75	

区,少量分布在基性火成岩区;倒石头组样品则主要集中在中性火成岩区,少量分布在酸性火成岩区(图8a)。这与示踪铝土矿母岩岩性较为有效的Zr-Cr-Ga微量元素图解所给出的反馈也较为相符,指示两个地区富锂黏土岩均主要受到中酸性岩浆岩的影响,而九架炉组样品也受到基性物源的影响(图8b)。Yang *et al.* (2022)也认为中元古代晚期至新元古代早期,扬子地块周边与俯冲有关的构造活动和裂隙事件形成了丰富的中酸性岩浆岩,为中国西南地区的沉积地层提供了部分物源。

碎屑沉积物中的Th/Sc和Zr/Sc比率可用于推断其分选程度、组成成熟度和重矿物积累(McLennan *et al.*, 1980),这对物源属性分析具有重要参考意义。酸性岩富集Th,但基性岩富集Sc,Th/Sc比值显示了主要成分来源,而Zr/Sc表明了再循环沉积物的加入(Wang *et al.*, 2014)。在Th/Sc-Zr/Sc图解上,九架炉组的样品点较为分散,但主要显示了酸性岩的物源特征,同时明显受到了基性物源的影响,这与前面的认识相符。而倒石头组样品点较为集中,显示了酸性物源的主导特征,Th/Sc和Zr/Sc显著的正相关性也指示了倒石头组黏土岩受到再循环物质的显著影响(图9)。基于稳定性微量元素在风化过程中良好的保守性,前人在铝土矿物源示踪的研究中常依据稳定性微量元素组成的相似性,认为铝土矿的物质来

源应与其下伏沉积地层具有密切关系(崔滔,2013),但是该方法只适合于含铝岩系直接源区的识别,却不适用于有再循环物质影响的沉积物物源的示踪。因此,目前国内外诸多学者多利用原位分析技术和碎屑锆石U-Pb定年法来推断成铝矿区的物质来源,并获得了许多重要的认识(Liu *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2022)。例如,王天顺等(2021)根据铝土矿中碎屑锆石以岩浆锆石为主的特点,认为铝土矿的原始物源应以岩浆岩为主,而非以碳酸盐岩和碎屑岩为主的下伏地层,因此铝土矿的原始源区应来自与锆石形成时代同时期的构造运动活跃地区。对于滇中地区的含铝土矿黏土岩,温汉捷等(2020)认为其属于原地成因,物源主要来自其下伏的不纯碳酸盐岩。而Zhang *et al.* (2022)通过碎屑锆石U-Pb年代学研究,认为滇中富锂黏土岩的物源应主要来自奥陶系沉积岩系,但是不排除基底碳酸盐岩的贡献,并且推断滇中二叠系铝土矿可能是异地铝土矿成因。这也与本文Th/Sc-Zr/Sc图解所示的结果较为相符。与之相比,贵州铝土矿岩系并不存在显著的再循环物质的影响(图9),其物源应主要来自下伏地层的风化、搬运和再沉积,下伏地层应为铝土矿成矿的近源母岩。据研究,该套含铝岩系的原始物源为来自新元古代—中元古代富含中酸性岩浆岩的基底(刘平等, 2020),受武陵期—加里东期造山运动影响,贵州基

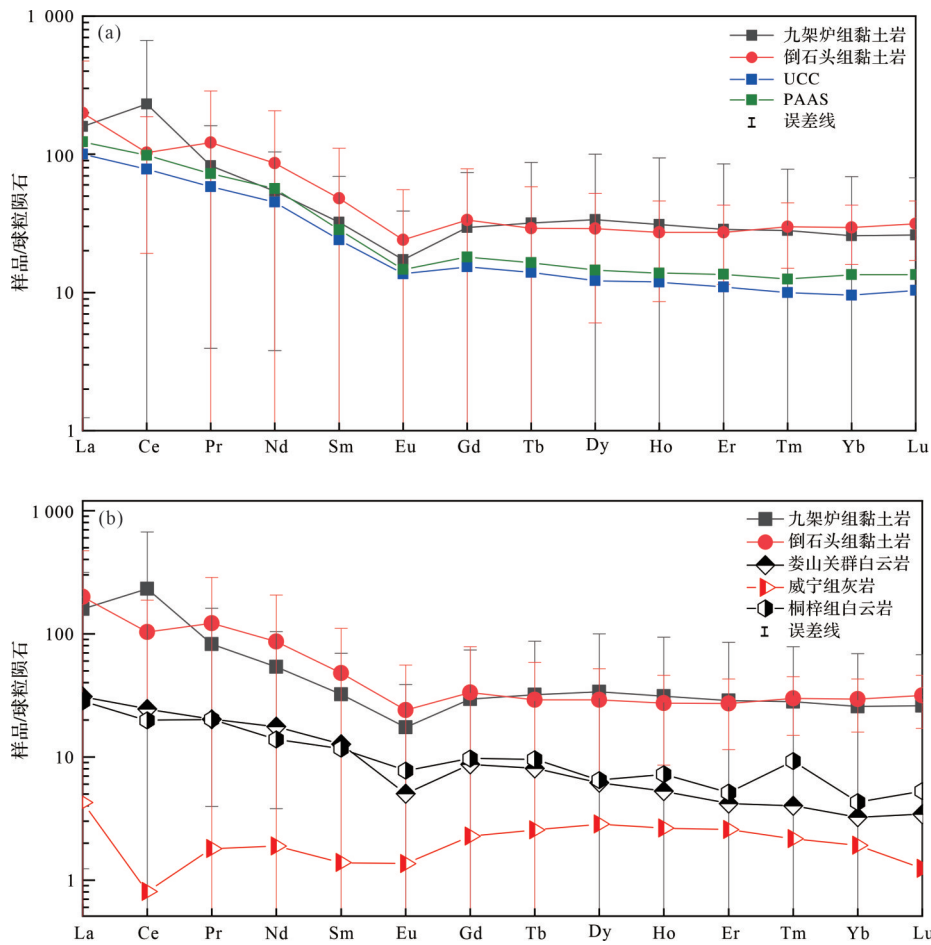


图7 稀土元素配分模式图 (Taylor and McLennan, 1985; Rudnick and Gao, 2014)

(a) 九架炉组和倒石头组黏土岩、UCC及PAAS经球粒陨石标准化REE配分曲线; (b) 九架炉组和倒石头组黏土岩及下伏基岩的球粒陨石标准化REE配分曲线

Fig.7 Diagrams of REE patterns (Taylor and McLennan, 1985; Rudnick and Gao, 2014)

(a) chondrite-normalized REE patterns for the claystones of the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation, UCC, and PAAS; (b) chondrite-normalized REE patterns for the claystones of the Jiujialu Formation and Daoshitou Formation, and the underlying bedrock

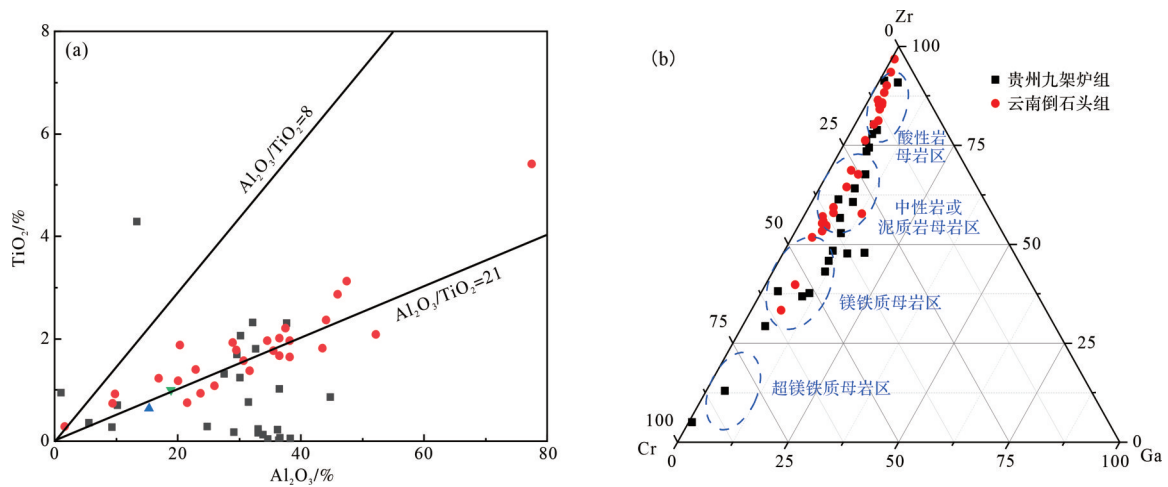


图8 物源属性判别图

(a) Al_2O_3 - TiO_2 图解 (Condie, 1993); (b) Zr-Cr-Ga三角图解 (刘平等, 2020)

Fig.8 Provenance attribute discrimination diagrams

(a) Al_2O_3 - TiO_2 diagram (Condie, 1993); (b) Zr-Cr-Ga triangular diagram (Liu *et al.*, 2020)

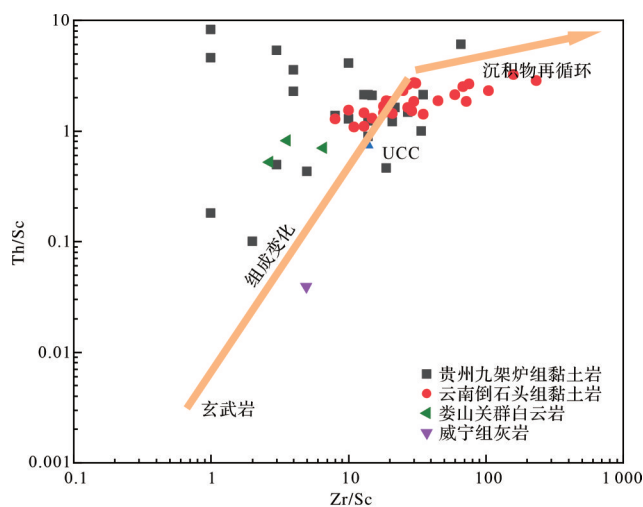


图9 Th/Sc-Zr/Sc 物源图解 (Wang *et al.*, 2018b)

Fig.9 Th/Sc vs. Zr/Sc plots for provenance
(Wang *et al.*, 2018b)

底地层多次发生褶皱隆起并伴随岩浆活动,在后期长时间的风化剥蚀作用下,为高背景富锂含铝岩系的形成提供了丰富的物源(金中国等,2023)。

4.1.2 稀土元素约束

研究表明,碎屑岩沉积物中的稀土元素在强烈风化、剥蚀和早期成岩作用的影响下仍能记录源岩的信息,因而使其成为示踪沉积物物源的有效工具(McLennan, 1989)。长英质岩的稀土元素配分模式往往具有明显的Eu负异常,而镁铁质岩的稀土元素配分模式则通常不具有Eu负异常。图7可见,九架炉组和倒石头组黏土岩样品的稀土元素配分模式均表现为Eu的负异常,并整体与UCC、PAAS的稀土配分曲线基本一致,表明九架炉和倒石头组黏土岩的源岩和UCC源岩相似,均为长英质岩主控。此外,九架炉组富锂黏土岩的稀土配分模式与其下伏的娄山关群白云岩较为相似,表现出物源方面一定的继承性,而倒石头组富锂黏土岩则与威宁组灰岩存在显著差异,但与奥陶纪沉积岩系表现出较好的相似性,这与Zhang *et al.* (2022)的研究结论较为相符。另外值得注意的是,九架炉组REE曲线具有Ce的正异常特征,表明研究区黏土岩形成过程中地表氧化程度高,与廖士范(1989)、刘平和廖友常(2014)研究一致。这可能是因为贵州地区石炭纪—二叠纪气候炎热、潮湿多雨、植被发育,促使 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} ,且由于有机质的分解,产生大量的 CO_2 、 H_2S 和有机酸,酸性条件下, Ce^{4+} 极易水解形成难溶氧化物保留在黏土岩中,从而造成与其他轻稀土元素的分离(Braun *et al.*, 1990),

形成Ce的正异常特征。综上所述,九架炉组和倒石头组富锂黏土岩的物源并不相似,贵州九架炉组黏土岩的形成与下伏娄山关群白云岩的风化剥蚀密切相关,同时奥陶纪沉积岩系可能对其也有一定的影响。而其原始物源可能为新元古代—中元古代富含中酸性岩浆岩的基底地层,并且受到了镁铁质成分的少量影响。云南倒石头组黏土岩的形成受到了再循环物质的显著影响,可能与奥陶纪沉积岩系的风化剥蚀关系更为密切,而与其下伏碳酸盐岩地层间物源联系较弱,其原始物源明显受中酸性岩浆岩主导。

4.2 锂的赋存特征与制约因素

4.2.1 锂的赋存特征

研究区富锂黏土岩矿物组成主要由黏土矿物、含铝矿物及少量重矿物组成,锂含量上表现出铝土岩>黏土岩>碳质泥岩>粉砂岩的规律(图10)。不同岩性中锂含量存在显著差异的原因可能与其矿物组成密切相关。在相同的类型中,虽然矿物组合大致相同,但因各自比重有所差异,全岩锂含量也有所不同。前人研究认为黔中九架炉组和滇中倒石头组富锂黏土中的锂主要以吸附形式存在于具有高吸附能力的蒙脱石相中(Ling *et al.*, 2020; 温汉捷等, 2020)。而针对黔北铝土矿床的赋锂矿物研究观点较多,大多认为其主要是伊利石、高岭石或锂绿泥石等黏土矿物,其中铝土岩和致密铝土矿中的锂主要赋存于伊利石,而黏土岩中的锂则主要赋存于高岭石中(金中国等, 2019; 龙珍等, 2021; Tang *et al.*, 2022)。此外,国外学者利用高分辨率离子探针(SHRIMP-RG)原位测量了Thacker Pass富锂伊利石黏土中Li、Rb、B

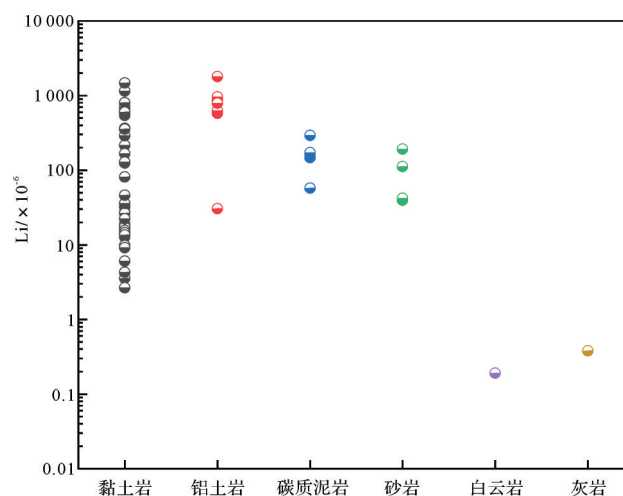


图10 不同岩性与Li含量关系图

Fig.10 Plot of different lithologies vs. Li content

和其他元素的组成数据,认为Thacker Pass富锂伊利石的形成是热液流体对蒙脱石的改造作用所导致(Benson *et al.*, 2023)。可见,黏土型锂矿中主要的赋锂矿物大多为不同作用机制下形成的各种不同类型的黏土矿物。

由于研究区样品中主要的矿物类型包括高岭石、伊利石、一水软铝石、一水硬铝石、石英等,并未发现显著的蒙脱石矿物,九架炉组和倒石头组富锂黏土岩中锂的主要赋存矿物更可能是高岭石或伊利石矿物。XRD分析对于黏土岩中结晶矿物的分析是有效的,但对黏土岩中未结晶成分无法识别,因此XRD分析具有局限性。值得注意的是,当样品中同时存在黏土矿物(高岭石、伊利石)和铝矿物(一水硬铝石、一水软铝石)时,全岩锂含量通常较高,而当样品中只单独包含一种黏土矿物或者含铝矿物时,全岩锂含量较低(图4),这似乎意味着矿物组合类型对全岩锂含量具有一定的制约作用。铝硅比A/S ($w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$)是黏土矿物演化过程中的重要参数。A/S比值较小指示脱硅程度低,黏土矿物含量高;A/S比值大则指示脱硅程度高,铝矿物较多(杨季华等, 2020)。研究区的含矿岩系,在黏土岩→铝土岩→铝土矿的转化过程中,铝质含量逐渐升高,硅质含量逐渐降低,该过程化学风化作用经过弱风化阶段、黏土化阶段和铝土矿化阶段,相比于弱风化阶段和铝土矿化阶段,沉积物黏土化阶段的富锂特征更为显著(图11)。同时,相较于黔中九架炉组样品,滇中倒石头组样品的风化阶段显然更有利于全岩锂在沉积物中的保存。

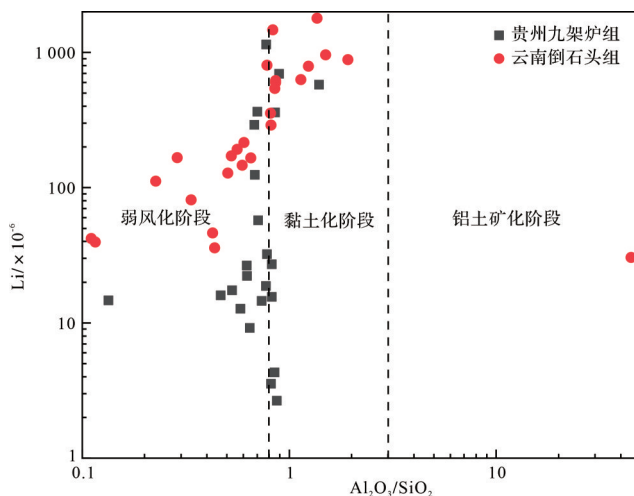


图11 风化程度与锂的相关性图解(龙珍等, 2021)

Fig.11 Correlation diagram between weathering degree and lithium (Long *et al.*, 2021)

而在剖面尺度上,全岩锂含量也表现出一定的分布规律。黔中九架炉组样品剖面中(图12a),从下部铁质黏土岩段(C_{1j}^1)到中部黏土及铝土矿岩层(C_{1j}^2)和上部由煤层与黏土及碳质泥岩段(C_{1j}^3),全岩锂含量逐渐升高,至上部黏土岩段和碳质泥岩段(C_{1j}^2),Li平均含量最高。而云南倒石头组样品则以中部黏土岩段(P_1d^2)Li平均含量最高(图12b)。

Li与Li/Na、Li/K、Li/Mg呈一定程度的正相关关系(图13),沉积物中锂的含量变化与其Na、K、Mg含量变化具有一定关系。在黏土岩体系中,K主要赋存在伊利石中,Na主要赋存于蒙脱石、斜长石(冯志刚等, 2013),Mg主要赋存在绿泥石中。蒙脱石、伊利石、绿泥石形成于气候寒冷、淋滤作用较弱的碱性环境,而高岭石的出现指示气候温湿、风化及淋滤作用强的酸性环境(汤艳杰等, 2002)。在成岩成矿后期,沉积形成的含铝岩系在局部构造隆升氧化作用及古水文地质系统的淋滤作用下,其中的黄铁矿等硫化物氧化为酸性环境,导致伊利石晶层间 K^+ 和蒙脱石晶层间 Na^+ 的淋滤流失,促使伊利石、蒙脱石等黏土矿物向高岭石转化(洪汉烈, 2010),形成目前所见大量以高岭石为主的黏土矿物,进而导致前驱黏土矿物中的锂继续富集在高岭石等黏土矿物中。

4.2.2 制约因素

除了我国滇黔桂地区,与铝土矿相关的富锂沉积在匈牙利、希腊、克罗地亚、土耳其及印度等国也有所报道(Gourcerol *et al.*, 2019)。对制约铝土矿中锂的物源及其富集机制的因素也做了诸多研究,结果显示蒸发浓缩下的海水可能为其提供了直接的锂源,而煤及碳质泥岩等在氧化还原条件上的作用也驱动了锂在铝土矿沉积物中的富集(Economou-Eliopoulos and Kanellopoulos, 2023)。从铝土矿中锂的赋存矿物方面来看,不同地区认识上差异颇大,如与环境氧化还原条件密切相关的锂硬锰矿[(Al, Li)Mn₄+O₂(OH)](Bardossy, 1982),与黏土矿物间转化有关的锂绿泥石[LiAl₄(Si₃Al)O₁₀(OH)₈](凌坤跃等, 2021),与碳酸盐风化诱导的碱性环境有关的非晶质蒙脱石[(Mg, Li)₃Si₄O₁₀(OH)₂](温汉捷等, 2020)均有所报道。可见,沉积时的古盐度及氧化还原状态等指标可能对指示铝土矿中锂的富集机制具有重要意义。

沉积物中的B、Ga、V、Ni、Co等微量元素含量及其比值是用于盆地沉积环境判别的重要手段,可用

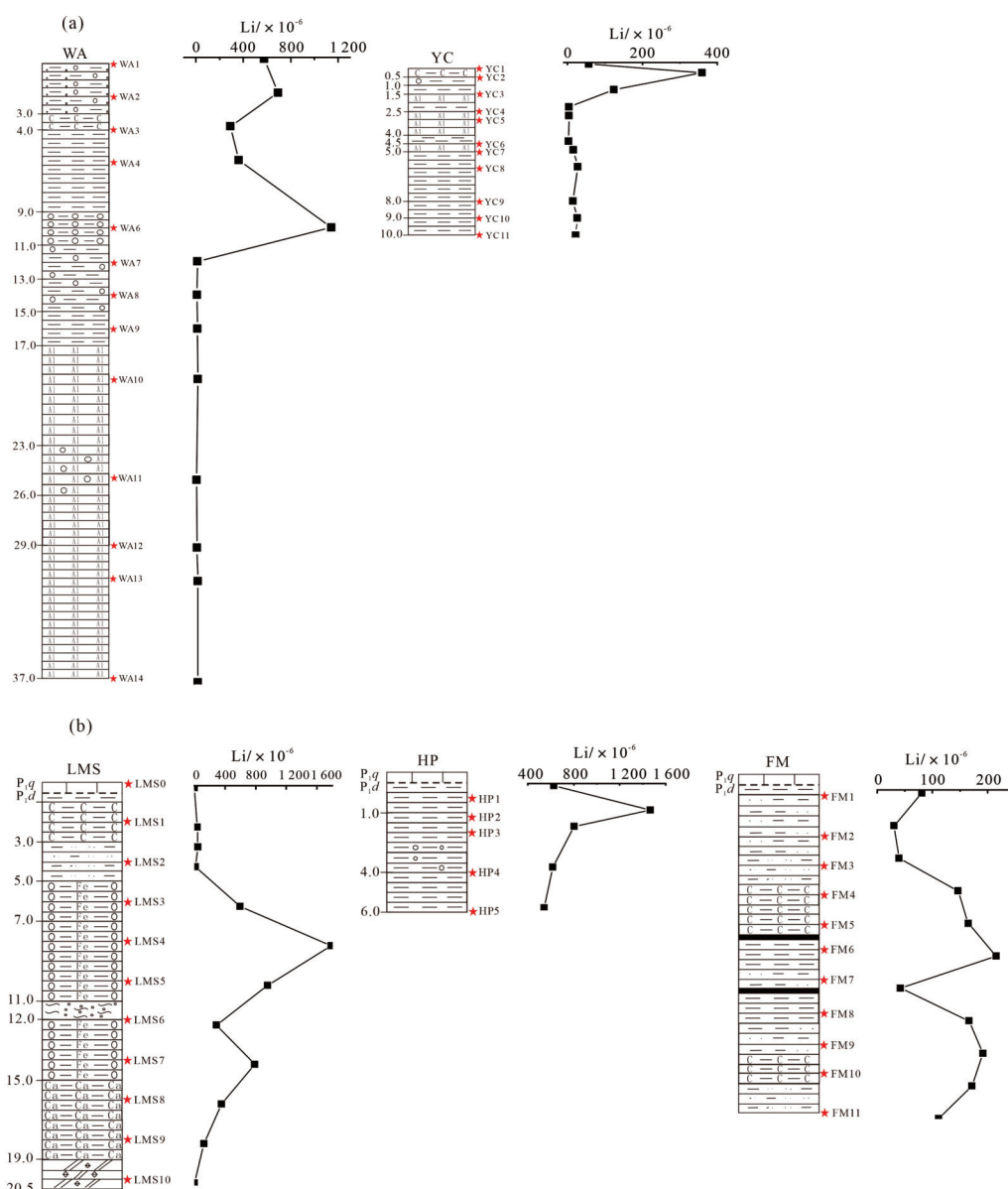


图12 研究区黏土岩中锂含量变化图

(a)贵州九架炉组;(b)云南倒石头组

Fig.12 Changes of lithium content in claystones of the study area

(a) Jiujiulu Formation, Guizhou; (b) Daoshitou Formation, Yunnan

于反映沉积时期的古盐度、氧化还原条件等关键的古环境信息(Dai *et al.*, 2020; 曹泊等, 2022)。基于沉积物中B含量和B/Ga比值均显示出与水体盐度良好的正相关性,魏巍等(2021)通过分析多种古盐度指标后认为B/Ga是最能有效区分不同盐度相的地球化学指标,并进一步将B/Ga=3划定为淡水和半咸水相的分界线,而B/Ga=6为半咸水和海洋沉积的分界线。云南倒石头组样品主要分布于淡水陆相沉积环境,而贵州九架炉组样品则主要分布于淡水和半咸水环境(图14)。沉积物锂含量与古盐度指标B/Ga值显示

出良好的负相关性,而沉积物中锂含量较高的样品均集中在淡水环境区间,表明沉积时期水体的蒸发浓缩效应对沉积物中锂的富集并没有明显的促进作用,同时陆相淡水环境似乎更有利于锂在沉积物中的富集。这与前人的研究也较为相符,即沉积水体的离子强度或盐度较大时,共存离子效应的存在会抑制黏土质点对水体中锂离子的吸附,从而不利于锂在沉积物中的富集(张彭熹,1987)。而滇中这套陆缘—滨海相碳酸盐黏土型锂矿带中越靠近古陆剥蚀区边缘的陆相沉积盆地其黏土岩锂含量普遍越高的地质现象,也与此

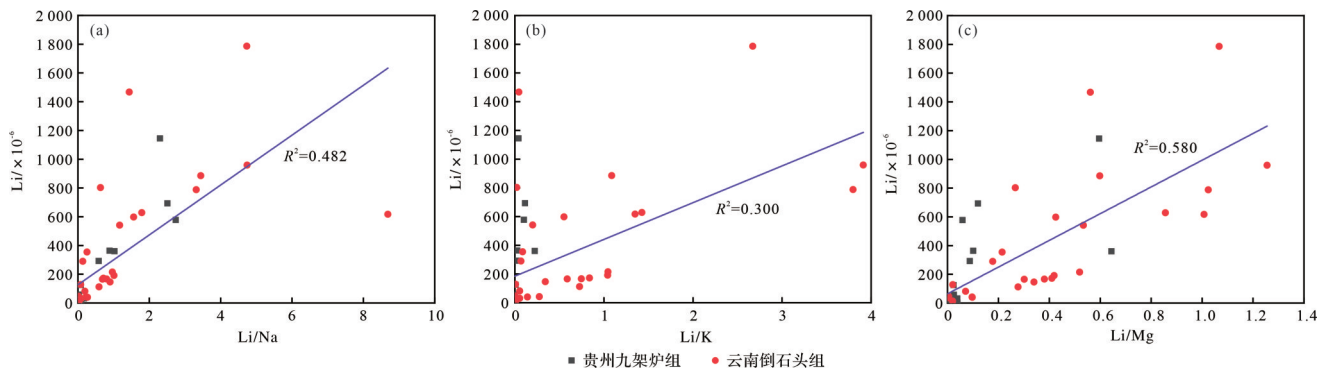


图 13 Li 含量与 Li/Na、Li/K、Li/Mg 关系图
(a) Li-Li/Na 关系图; (b) Li-Li/K 关系图; (c) Li-Li/Mg 关系图

Fig.13 Relationship plots

(a) Li vs. Li/Na; (b) Li vs. Li/K; (c) Li vs. Li/Mg

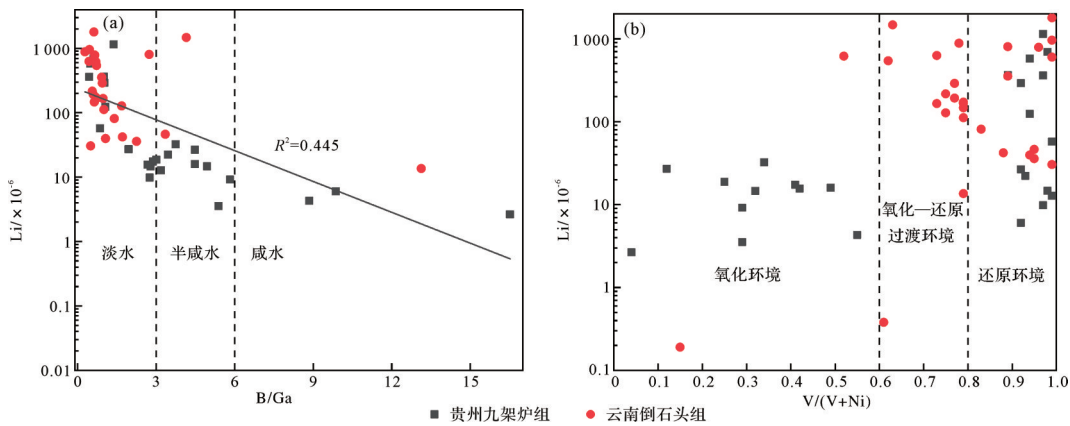


图 14 微量元素比值与锂含量关系图

(a) Li 与 B/Ga 关系图; (b) Li 与 V/(V+Ni) 关系图

Fig.14 Correlation diagram of trace element ratio and Li content

(a) plot of Li vs. B/Ga; (b) plot of Li vs. V/(V+Ni)

认识相符(赵越等,2022)。

氧化还原条件是影响变价元素发生活化或沉淀的重要因素,自然界许多重要矿产的形成与其形成时期的氧化还原条件密切相关,如铁、汞、锰、磷、铀等。尽管锂不是变价元素,但由于氧化还原条件改变而引起锂在富有机质沉积物、Fe-Mn 氧化物、Fe-Al 氢氧化物等物质中异常富集的现象也较为普遍(Gourcerol *et al.*, 2019; 凌坤跃等, 2021; Economou-Eliopoulos and Kanellopoulos, 2023)。V/(V+Ni) 比值常被用于指示沉积物沉积时环境的氧化还原条件(Tribouillard *et al.*, 2006), V/(V+Ni) < 0.60 为氧化环境, 0.60 < V/(V+Ni) < 0.84 为弱氧化—还原环境(过渡环境), V/(V+Ni) > 0.84 为还原环境。通过氧化还原条件分析(图 14b), 发现贵州九架炉组剖面样品点主要分布于氧化环境与还原环境, 其中富锂的样品点均落于还原环境区间; 而滇中倒石头组的样品点主要分布

于过渡环境和还原环境区间, 同时样品的富锂特征也更为显著, 表明较为滞水的还原环境及过渡环境更有利于锂的富集。已有研究表明, 由于滞水环境下黏土与富锂流体间具有更久的水岩作用时间, 较为封闭的水文循环系统可能对黏土型锂矿的形成具有重要意义(Castor and Henry, 2020)。而湖盆流域内水体锂同位素的研究也同样表明滞水环境下的水体具有更高的 $\delta^7\text{Li}$ 值(Miao *et al.*, 2022), 意味着水体中更多的可溶性锂被次生矿物所结合。滇中地区属于陆缘—滨海沉积环境, 在海侵初期, 随着海侵过程的推进。在滇中地区形成了滨海沼泽滞水环境, 并在相对还原的沉积环境下沉积了倒石头组上部的砂质黏土岩层, 这种沉积环境使得黏土矿物对锂的吸附作用更为发育, 同时也使得黏土中所吸附的 Li 能被更好地保存(崔焱等, 2022)。因此, 滇中地区中一高 Li 主要集中在还原环境和弱氧化—还原环境。

5 结论

(1) 贵州九架炉组黏土岩的形成与下伏娄山关群白云岩的风化剥蚀密切相关,同时奥陶纪沉积岩系对其可能也有一定的影响,而其原始物源可能为新元古代—中元古代富含中酸性岩浆岩的基底地层,并且受到镁铁质成分的少量影响。云南倒石头组黏土岩的形成受到再循环物质的显著影响,可能与奥陶纪沉积岩系的风化剥蚀关系更为密切,其原始物源受中酸性岩浆岩主导。

(2) 贵州九架炉组和云南倒石头组不同岩性中锂含量存在显著差异的原因可能与其矿物组成密切相关,富锂黏土岩中锂的主要赋存矿物可能是高岭石或伊利石矿物,并且矿物组合类型对全岩锂含量具有一定的制约作用。从剖面尺度上看,黔中九架炉组样品剖面上部黏土岩段和碳质泥岩段, Li 平均含量最高,滇中倒石头组样品则以中部黏土岩段, Li 平均含量最高。此外,沉积物中锂的含量变化还与其 Na、K、Mg 含量变化具有一定的关系。

(3) 贵州九架炉组和云南倒石头组样品的 B/Ga 和 V/(V+Ni) 比值显示,还原的陆相淡水环境似乎更有利于锂在沉积物中富集。

致谢 感谢马海州、李建森、程怀德、陈忠等在野外工作中的帮助。

参考文献 (References)

曹泊,秦云虎,朱士飞,等. 2022. 广西上林合山组炭质泥岩中锂和稀土元素的成因及富集机制[J]. 煤炭学报, 47(5): 1851-1864. [Cao Bo, Qin Yunhu, Zhu Shifei, et al. 2022. Origin and enrichment mechanism of lithium and rare earth elements in carbonaceous mudstone of Heshan Formation in Shanglin, Guangxi[J]. Journal of China Coal Society, 47(5): 1851-1864.]

陈代演,王华. 1997. 贵州若干铝土矿床的稀土元素地球化学研究[J]. 贵州地质, 14(2): 132-144. [Chen Daiyan, Wang Hua. 1997. A study on REE geochemistry of some bauxite deposits in Guizhou [J]. Guizhou Geology, 14(2): 132-144.]

崔滔. 2013. 黔北地区铝土矿成矿环境分析[D]. 武汉: 中国地质大学. [Cui Tao. 2013. Analysis on metallogenic environment of bauxite in northern Guizhou[D]. Wuhan: China University of Geosciences.]

崔懿,温汉捷,于文修,等. 2022. 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[J]. 岩石学报, 38(7): 2080-2094. [Cui Yi, Wen Hanjie, Yu Wenxiu, et al. 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[J]. Acta Petrologica Sinica, 38(7): 2080-2094.]

冯志刚,马强,李石朋,等. 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[J]. 地质学报, 87(1): 119-132. [Feng Zhigang, Ma Qiang, Li Shipeng, et al. 2013. Weathering mechanism of rock-soil interface in weathering profile derived from carbonate rocks: Preliminary study of leaching simulation in rock powder layer[J]. Acta Geologica Sinica, 87(1): 119-132.]

贵州省地质矿产局. 1987. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社. [Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources. 1987. Regional geology of Guizhou province[M]. Beijing: Geological Publishing House.]

洪汉烈. 2010. 黏土矿物古气候意义研究的现状与展望[J]. 地质科技情报, 29(1): 1-8. [Hong Hanlie. 2010. A review on paleoclimate interpretation of clay minerals[J]. Geological Science and Technology Information, 29(1): 1-8.]

金中国,刘辰生,邹林,等. 2018. 贵州务—正—道地区二叠纪铝土矿沉积环境地球化学证据[J]. 地质学报, 92(4): 817-827. [Jin Zhongguo, Liu Chensheng, Zou Lin, et al. 2018. Geochemical evidence of sedimentary environment of Permian bauxite in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Guizhou province[J]. Acta Geologica Sinica, 92(4): 817-827.]

金中国,刘玲,黄智龙,等. 2019. 贵州务—正—道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J]. 地质学报, 93(11): 2847-2861. [Jin Zhongguo, Liu Ling, Huang Zhilong, et al. 2019. Occurrence state, enrichment mechanism and resource potential of rare earth, rare metal and rare-scattered elements in ore-bearing rocks in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen bauxite deposit, Guizhou province[J]. Acta Geologica Sinica, 93(11): 2847-2861.]

金中国,郑明泓,刘玲,等. 2023. 贵州铝土矿含矿岩系中锂的分布特征及富集机理[J]. 地质学报, 97(1): 69-81. [Jin Zhongguo, Zheng Minghong, Liu Ling, et al. 2023. Distribution characteristics and enrichment mechanism of lithium in bauxite series in Guizhou province[J]. Acta Geologica Sinica, 97(1): 69-81.]

李普涛,张起钻. 2008. 广西靖西县三合铝土矿稀土元素地球化学研究[J]. 矿产与地质, 22(6): 536-540. [Li Putao, Zhang Qizuan. 2008. Research on geochemistry of REE in the Sanhe bauxite deposit in Jingxi county, Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 22(6): 536-540.]

廖士范. 1989. 黔川湘鄂早石炭世古风化壳铝土矿床的古地理与成矿条件的研究[J]. 地质学报, 63(2): 148-157. [Liao Shifan. 1989. A study on palaeogeography and metallogenic conditions of Early Carboniferous bauxite deposits of old-weathered crust in Guizhou, Sichuan, Hunan and Hubei provinces[J]. Acta Geologica Sinica, 63(2): 148-157.]

凌坤跃,温汉捷,张起钻,等. 2021. 广西平果上二叠统合山组关键金属锂和铌的超常富集与成因[J]. 中国科学:地球科学, 51(6): 853-873. [Ling Kunyue, Wen Hanjie, Zhang Qizuan, et al. 2021. Super-enrichment of lithium and niobium in the Upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China[J]. Science China

- Earth Sciences, 51(6): 853-873.]
- 刘平, 韩忠华, 廖友常, 等. 2020. 黔中—渝南铝土矿含矿岩系微量元素区域分布特征及物质来源探讨[J]. 贵州地质, 37(1): 1-13. [Liu Ping, Han Zhonghua, Liao Youchang, et al. 2020. Regional distribution characteristics and material sources of trace elements in ore-bearing rock series of bauxite in central Guizhou-southern Chongqing[J]. Guizhou Geology, 37(1): 1-13.]
- 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[J]. 中国地质, 41(6): 2063-2082. [Liu Ping, Liao Youchang. 2014. Regional metallogenic model and prospecting criteria of sedimentary bauxite deposits in central Guizhou-southern Chong-qing region[J]. Geology in China, 41(6): 2063-2082.]
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1986. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1-386. [Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. 1986. Geochemistry of elements[M]. Beijing: Science Press: 1-386.]
- 龙珍, 付勇, 何伟, 等. 2021. 贵州新民铝土矿床Li的地球化学特征与富集机制探讨[J]. 矿床地质, 2021, 40(4): 873-890. [Long Zhen, Fu Yong, He Wei, et al. 2021. Geochemical characteristics and enrichment mechanism of Li in Xinmin bauxite deposit, Guizhou[J]. Mineral Deposits, 2021, 40(4): 873-890.]
- 戎嘉余, 陈旭, 王怿, 等. 2011. 奥陶—志留纪之交黔中古陆的变迁: 证据与启示[J]. 中国科学: 地球科学, 41(10): 1407-1415. [Rong Jiayu, Chen Xu, Wang Yi, et al. 2011. Northward expansion of central Guizhou oldland through the Ordovician and Silurian transition: Evidence and implications[J]. Science China Earth Sciences, 41(10): 1407-1415.]
- 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 2002. 粘土矿物的环境意义[J]. 地学前缘, 9(2): 337-344. [Tang Yanjie, Jia Jianye, Xie Xiande. 2002. Environment significance of clay minerals[J]. Earth Science Frontiers, 9(2): 337-344.]
- 王天顺, 付勇, 何伟, 等. 2021. 中国铝土矿碎屑锆石记录与物质来源分析[J]. 矿物学报, 41(Z1): 558-569. [Wang Tianshun, Fu Yong, He Wei, et al. 2021. Detrital zircon records and material source analysis of bauxite deposits in China: A review[J]. Acta Mineralogica Sinica, 41(Z1): 558-569.]
- 魏巍, Algeo T J, 陆永潮, 等. 2021. 古盐度指标与渤海湾盆地古近系海侵事件初探[J]. 沉积学报, 39(3): 571-592. [Wei Wei, Algeo T J, Lu Yongchao, et al. 2021. Paleosalinity proxies and marine incursions into the Paleogene Bohai Bay Basin lake system, north-eastern China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 39(3): 571-592.]
- 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 2020. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. 科学通报, 65(1): 53-59. [Wen Hanjie, Luo Chongguang, Du Shengjiang, et al. 2020. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. Chinese Science Bulletin, 65(1): 53-59.]
- 杨季华, 罗重光, 杜胜江, 等. 2020. 高黏土含量沉积岩古环境指标适用性讨论[J]. 矿物学报, 40(6): 723-733. [Yang Jihua, Luo Chongguang, Du Shengjiang, et al. 2020. Discussion on the applicability of paleoenvironmental index for sedimentary rocks with high clay content[J]. Acta Mineralogica Sinica, 40(6): 723-733.]
- 杨一博. 2013. 柴达木盆地西部千米深钻元素地球化学记录的晚上新世以来古湖演化和干旱化[D]. 北京: 中国科学院大学. [Yang Yibo. 2013. Palaolake evolution and climate drying in the western Qaidam Basin since the Late Pliocene archived by elemental geochemistry records in a 1000 m-long deep core[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.]
- 尹福光, 蒲心纯, 朱同兴, 等. 1994. 滇中特提斯侏罗纪盆地沉积特征及环境分析[J]. 特提斯地质, 18(18): 74-87. [Yin Fuguang, Pu Xinchun, Zhu Tongxing, et al. 1994. Sedimentology and environmental analysis of Jurassic Basin in central Yunnan tethys[J]. Tethyan Geology, 18(18): 74-87.]
- 云南省地质矿产局. 1987. 云南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社. [Yunnan Bureau of Geology and Mineral Resources. 1987. Regional geology of Yunnan province[M]. Beijing: Geological Publishing House.]
- 张彭熹. 1987. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京: 科学出版社. [Zhang Pengxi. 1987. Salt lakes in Qaidam Basin[M]. Beijing: Science Press.]
- 赵越, 马万平, 杨洋, 等. 2022. 黏土矿物对Li⁺的吸附实验研究: 对黏土型锂矿成矿启示[J]. 矿物学报, 42(2): 141-153. [Zhao Yue, Ma Wanping, Yang Yang, et al. 2022. Experimental study on the adsorption of Li⁺ by clay minerals: Implications for the mineralization of clay-type lithium deposit[J]. Acta Mineralogica Sinica, 42(2): 141-153.]
- Bacanora Minerals Ltd. 2018. Technical report on the feasibility study for the Sonora lithium project, Mexico[EB/OL]. [2018-01-25]. http://bacanoralithium.com/_userfiles/pages/files/documents/bacanora-fstechnicalreport25012018_compressed.pdf.
- Bardossy G. 1982. Karst bauxites: Bauxite deposits on carbonate rocks [M]. Amsterdam: Elsevier.
- Benson T R, Coble M A, Dilles J H. 2023. Hydrothermal enrichment of lithium in intracaldera illite-bearing claystones[J]. Science Advances, 9(35): eadh8183.
- Bowell R J, Lagos L, de los Hoyos C R, et al. 2020. Classification and characteristics of natural lithium resources[J]. Elements, 16(4): 259-264.
- Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(3): 781-795.
- Castor S B, Henry C D. 2020. Lithium-rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin[J]. Minerals, 10(1): 68.
- Condie K C. 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales[J]. Chemical Geology, 104(1/2/3/4): 1-37.
- Dai S F, Bechtel A, Eble C F, et al. 2020. Recognition of peat depositional environments in coal: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 219: 103383.
- Deng J, Wang Q F, Li G J, et al. 2014. Tethys tectonic evolution and its

- bearing on the distribution of important mineral deposits in the Sanjiang region, SW China[J]. *Gondwana Research*, 26(2): 419-437.
- Deng J, Wang Q F, Yang S J, et al. 2010. Genetic relationship between the Emeishan plume and the bauxite deposits in western Guangxi, China: constraints from U-Pb and Lu-Hf isotopes of the detrital zircons in bauxite ores[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 37(5/6): 412-424.
- Economou-Eliopoulos M, Kanellopoulos C. 2023. Abundance and genetic significance of lithium in karst-type bauxite deposits: A comparative review[J]. *Minerals*, 13(7): 962.
- Faure M, Shu L, Wang B, et al. 2009. Intracontinental subduction: A possible mechanism for the Early Palaeozoic orogen of SE China [J]. *Terra Nova*, 21(5): 360-368.
- Fayram T S, Lane T A, Brown J J. 2021. NI 43-101 technical report prefeasibility study clayton valley lithium project Esmeralda county, Nevada[EB/OL]. [2021-03-15]. https://centurylithium.com/_resources/technical-reports/cyp_pfs_amended_march_15th-2021.pdf?v=0.257.
- Gourcerol B, Gloaguen E, Melleton J, et al. 2019. Re-assessing the European lithium resource potential—A review of hard-rock resources and metallogeny[J]. *Ore Geology Reviews*, 109: 494-519.
- Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, et al. 2011. Global lithium availability: A constraint for electric vehicles?[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 15(5): 760-775.
- Hayashi K I, Fujisawa H, Holland H D, et al. 1997. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4115-4137.
- Iyer R K, Kelly J C. 2023. Lithium production in North America: A review[R]. Argonne: Argonne National Laboratory.
- Li P G, Yu W C, Du Y S, et al. 2020. Influence of geomorphology and leaching on the formation of Permian bauxite in northern Guizhou province, South China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 210: 106446.
- Li X H, Li W X, Li Z X, et al. 2009. Amalgamation between the Yangtze and Cathaysia Blocks in South China: constraints from SHRIMP U-Pb zircon ages, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Shuangxiwu volcanic rocks[J]. *Precambrian Research*, 174(1/2): 117-128.
- Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. 2020. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 119: 103325.
- Lithium Americas. 2018. Technical report on the pre-feasibility study for the Thacker Pass project, Humboldt county, Nevada, USA [EB/OL]. [2018-08-01]. https://miningdataonline.com/reports/ThackerPass_PFS_Report_08012018.pdf.
- Liu J, Zhao Y, Liu A, et al. 2014. Origin of Late Palaeozoic bauxites in the North China Craton: constraints from zircon U-Pb geochronology and in situ Hf isotopes[J]. *Journal of the Geological Society*, 171(5): 695-707.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1): 169-200.
- McLennan S M, Nance W B, Taylor S R. 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1833-1839.
- Metcalf I. 2013. Gondwana dispersion and Asian accretion: Tectonic and palaeogeographic evolution of eastern Tethys[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 66: 1-33.
- Miao W L, Zhang X Y, Li Y L, et al. 2022. Lithium and strontium isotopic systematics in the Nalenggele River catchment of Qaidam Basin, China: Quantifying contributions to lithium brines and deciphering lithium behavior in hydrological processes[J]. *Journal of Hydrology*, 614: 128630.
- Rieser A B, Neubauer F, Liu Y, et al. 2005. Sandstone provenance of north-western sectors of the intracontinental Cenozoic Qaidam Basin, western China: tectonic vs. climatic control[J]. *Sedimentary Geology*, 177(1/2): 1-18.
- Rudnick R L, Gao S. 2014. Composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry*, 4: 1-51.
- Tang B, Fu Y, Yan S, et al. 2022. The source, host minerals, and enrichment mechanism of lithium in the Xinmin bauxite deposit, northern Guizhou, China: Constraints from lithium isotopes[J]. *Ore Geology Reviews*, 141: 104653.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific.
- Tribovillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 232(1/2): 12-32.
- USGS. 2022. Mineral commodity summaries [EB/OL]. [2022-01-31]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>.
- Wang R X, Wang Q F, Huang Y X, et al. 2018a. Combined tectonic and palaeogeographic controls on the genesis of bauxite in the Early Carboniferous to Permian Central Yangtze Island[J]. *Ore Geology Reviews*, 101: 468-480.
- Wang T S, Fu Y, Chen P W, et al. 2023. Detrital composition and sedimentary provenance of Early Carboniferous Al-bearing rock series in central Guizhou[J]. *Ore Geology Reviews*: 105404.
- Wang Y J, Long X P, Wilde S A, et al. 2014. Provenance of Early Palaeozoic metasediments in the central Chinese Altai: Implications for tectonic affinity of the Altai-Mongolia terrane in the Central Asian Orogenic Belt[J]. *Lithos*, 210: 57-68.
- Wang Z W, Wang J, Fu X G, et al. 2018b. Geochemistry of the Upper Triassic black mudstones in the Qiangtang Basin, Tibet: Implications for paleoenvironment, provenance, and tectonic setting[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 118-135.
- Yang J H, Wen H J, Guo X Z, et al. 2022. Detrital zircon U-Pb ages and trace elements indicate the provenance of Early Carboniferous Li-rich claystone from central Guizhou, South China[J]. *Sedimentary Geology*, 442: 106278.
- Zhang J Y, Wang Q, Liu X F, et al. 2022. Provenance and ore-forming

- process of Permian lithium-rich bauxite in central Yunnan, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 145: 104862.
- Zhou M F, Ma Y, Yan D P, et al. 2011. Reappraisal of the ages of Neoproterozoic strata in South China: No connection with the Grenvillian orogeny[J]. *Geology*, 39(4): 299-302.
- Zhou M F, Ma Y, Yan D P, et al. 2006. The Yanbian terrane (southern Sichuan province, SW China): A Neoproterozoic arc assemblage in the western margin of the Yangtze Block[J]. *Precambrian Research*, 2006, 144(1/2): 19-38.

Provenance Characteristics and Lithium Enrichment Mechanism of Bauxite-Type Lithium Rich Clay: A case study in the Yunnan-Guizhou region

WANG YaPing^{1,2,3}, MIAO WeiLiang^{1,2}, LI WenXia^{1,2}, LI ChangZhong^{1,2,3}, ZHAO HuiBin^{1,2,3}, ZHANG XiYing^{1,2}

1. Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining 810008, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: [Objective] Lithium rich claystone deposits with great potential for mineralization have been found in the bauxite-bearing sedimentary strata of Yunnan-Guizhou region in Southwest China, but the current understanding of the material sources and lithium enrichment mechanisms of these bauxite-type lithium rich claystones in these areas is still significantly insufficient. [Methods] In this study, two sets of bauxite-type lithium rich claystone systems, the Early Permian Daoshitou Formation in Yunnan and the Lower Carboniferous Jiujiayu Formation in Guizhou, were analyzed in terms of their mineralogical compositions, major and trace elements, and the compositions of rare earth elements. Combined with the results of previous research, the study systematically explored the source attributes of two sets of bauxite-type lithium-rich claystone systems, which were formed in different epochs but have very similar petrographic characteristics, as well as determining the factors that led to the anomalous enrichment of lithium. [Results and Conclusions] The results showed that the differences in source properties between the lithium rich claystones of the Jiujiayu Formation in Guizhou and the Daoshitou Formation in Yunnan had a significant influence on their lithium content. In general, the development of the Jiujiayu Formation, which has relatively low lithium content, is closely related to the weathering and denudation of impure dolomite in the underlying Loushanguan Group. Its original source may have been Neoproterozoic-Middle Proterozoic neutral acidic magmatism, which is significantly influenced by Mg-Fe compositions. The formation of Yunnan Daoshitou Formation claystones with relatively high lithium content was significantly influenced by the recycling of Ordovician sedimentary rocks, while the source connection with its underlying carbonate strata was weak. Their original source was dominated by neutral acidic magmatism. In addition, the lithium rich clay rocks in the Yunnan-Guizhou region were hosted by either kaolinite or illite, and the drainage of the watershed during the depositional period and the effect of coexisting ions in the water body played important roles in restricting the lithium enrichment in the clay. Analyzing the provenance of lithium rich clay rocks in the Jiujiayu Formation in Guizhou and the Daoshitou Formation in Yunnan, along with the occurrence of lithium-bearing minerals, is of significant importance for understanding the ore-forming processes and controlling mechanisms of clay-type lithium deposits.

Key words: bauxite-type lithium-rich claystone; provenance characteristics; lithium enrichment mechanism; Yunnan-Guizhou area

Foundation: the National Natural Science Foundation of China (U22A20573); the Western Light Foundation of Chinese Academy of Sciences (Grant to WL Miao); the Youth Innovation Cross Team of Basic Research Program of Qinghai Institute of Salt lakes, CAS (ISLJCTD-2022-2); the Natural Science Foundation of Qinghai Provincial Science and Technology Department (2020-ZJ-765)

Corresponding author: MIAO WeiLiang, E-mail: weiliangm@isl.ac.cn