

铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力*

钟海仁^{1,2}, 孙艳^{2**}, 杨岳清², 王登红², 黄凡², 赵芝²

(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 铝土矿常伴生 Li、Zr、Nb、Sc 等三稀元素, 是潜在的巨大沉积型锂资源库。铝土矿中锂的赋存状态和分布规律研究, 对丰富发展锂矿成矿理论和实现铝土矿资源的综合利用意义重大。文章系统收集了中国山西、河南、广西、贵州、云南和重庆等地区铝土矿床的地球化学、矿物学、年代学资料, 探讨了锂的赋存、分布规律、影响因素和综合利用前景。黔北、渝南、豫西、晋中北铝土矿区的古风化壳沉积型富锂铝土矿(岩), 成矿时代为晚石炭世本溪期和中二叠世梁山期, 锂主要富集于含矿岩系中、下部致密块状铝土岩(高铝黏土岩)-硬质黏土岩中, 其 A/S 值为 1.1~1.8, $w(\text{SiO}_2)$ 为 25%~45%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 介于 35%~55%, 而在土状铝土矿中 $w(\text{Li})$ 偏低。锂主要以离子交换和离子吸附 2 种形式赋存在高岭石、绿泥石、蒙脱石等黏土矿物中, 并且当黏土矿物含量高、种类多时, $w(\text{Li})$ 更高。铝土矿(岩)型锂是沉积型锂资源的重要而巨大的来源, 黏土提锂在实验和工业上的进展为铝土矿中锂的综合利用提供了广阔前景。

关键词 地质学; 沉积型锂矿; 铝土矿(岩); 黏土; 分布规律; 赋存状态; 综合利用

中图分类号: P618.7

文献标志码: A

Bauxite (aluminum)-type lithium resources and analysis of its development and utilization potential

ZHONG HaiRen^{1,2}, SUN Yan², YANG YueQing², WANG DengHong², HUANG Fan² and ZHAO Zhi²

(1 School of Earth Science and Resources, China University of Geoscience, Beijing 100083, China; 2 Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

Bauxite is often associated with 'three rare elements' such as Li, Zr, Nb and Sc, and is a potentially huge sedimentary lithium resource pool. The study of the occurrence state and distribution of lithium in bauxite is of great significance for enriching the development of lithium mineralization theory and realizing the comprehensive utilization of bauxite resources. Geochemical, mineralogical and chronological data of bauxite deposits in Shanxi, Henan, Guangxi, Guizhou, Yunnan and Chongqing of China were collected systematically, and the distribution regularity, influencing factors and comprehensive utilization prospects of lithium were discussed. The paleocrusts of weathering sedimentary type of bauxite (aluminum) in the bauxite mining areas of northern Guizhou, southern Chongqing, western Henan, and north-central Shanxi are most enriched in lithium, and the metallogenic ages are the Benxi period of the Late Carboniferous and the Liangshan period of the Middle Permian. Lithium is mainly

* 本文得到国家重点研发计划“锂能源金属矿产基地深部探测技术示范”(编号:2017YFC0602700)项目、“我国锂能源金属成矿规律、靶区优选与重点查证”课题(编号:2017YFC0602701)、“华南重点矿集区稀有稀散和稀土矿产调查”(编号:DD20160056)和“中国矿产地质与成矿规律综合集成和服务”(编号:DD20160346)(矿产地质志)项目的联合资助

第一作者简介 钟海仁,男,1995年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:hizone920@163.com

** 通讯作者 孙艳,女,1981年生,副研究员,从事三稀资源战略调查研究工作。Email:sunyan517@vip.163.com

收稿日期 2019-06-23;改回日期 2019-07-08。赵海杰编辑。

enriched in dense massive bauxite (high alumina clay rock)-hard clay rock in the middle and lower part of ore-bearing rock series. Its A/S value is 1.1~1.8, $w(\text{SiO}_2)$ is 25~45%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ is 35~55%, while the lithium content is lower in earthy bauxite. Lithium is mainly present in the clay minerals such as (meta/poly)-kaolinite, chlorite, and montmorillonite., which are exchanged in an incompatible isomorphism form of cations in the layered silicate. When the type is high, the lithium content is high. And when there are many kinds of clay minerals and the amount of clay minerals is large, the lithium content is high. Bauxite (aluminum)-type lithium is an important and huge source of sedimentary lithium resources. The progress of lithium extraction in experiments and industry provides a broad prospect for the comprehensive utilization of lithium in bauxite.

Key words: geology, sedimentary-type lithium ore, bauxite (aluminum), clay, distribution law, occurrence state, comprehensive utilization

锂是自然界中最轻的金属,在传统领域如玻璃、陶瓷、冶金行业及医药、有机合成等方面具有广泛的应用。目前中国正全力推进传统产业转型升级,努力实现“中国制造2025”目标。其中,锂贯穿于新一代信息技术产业、高档数控机床和机器人、节能与新能源汽车、电力装备、新材料、生物医药及高性能医疗器械等十大领域,是中国未来战略性新兴产业发展不可或缺的关键矿产(王登红,2019),也被称为“白色石油”(王秋舒等,2019)。从长期看,锂资源的需求还将继续扩大,中国将锂确立为重要战略矿产之一,欧盟则将锂列为14种关键原材料之一,而美国将锂列入35种关键矿产目录。锂的战略地位极其重要,中国已将锂的勘探利用列入国家“十三五”规划。

1 锂资源现状分析

目前,自然界中发现的锂矿床主要有3种类型:盐湖卤水型、花岗伟晶岩-碱长花岗岩型和沉积型。据矿业咨询机构 S&P Global 统计,2017年全球沉积型(黏土型)、伟晶岩型、盐湖卤水型锂矿分别占6%、12%、82%。而据美国地质调查局(USGS)统计,2018年世界锂资源量约为6200万t,主要分布在阿根廷、玻利维亚、智利、澳大利亚、美国等,中国仅为450万t,排名世界第六。阿根廷、玻利维亚、智利主要为盐湖型锂,其中阿根廷和智利锂储量和产量合计占全球的71%和26%;澳大利亚主要为锂辉石,储量和产量分别占全球的19%和60%;沉积型锂矿开采主要在墨西哥和美国,其中墨西哥得益于黏土型锂的开发利用,其锂资源量猛增至170万t,约占全球的3%。此外,随着欧洲及南美各国不断有锂资源量的突破,中国的锂资源量世界占比逐渐

下降。

中国盐湖型锂资源集中分布于青藏高原,供应锂占比超过70%,但高海拔、高镁锂比的问题一定程度制约了盐湖锂工业发展。地下卤水型锂近来在四川自贡、黄金口,湖北潜江深部卤水都有发现,但卤水锂浓度相对较低。花岗伟晶岩-碱长花岗岩型锂矿分布较为广泛,可细分为花岗伟晶岩型和碱长花岗岩型。前者含锂矿物主要为锂辉石,分布于四川甲基卡、可尔因,新疆可可托海等地,其中甲基卡已被列入战略新兴能源资源基地;后者含锂矿物为锂云母,主要集中在江西宜春钽铌锂矿床,虽然云母提锂技术得到较大改进,但产量仍然有限。

沉积型锂矿床泛指产于沉积岩中、尚不具有独立工业开采条件但具有市场竞争价值的锂矿床,包括铝土矿、煤矿、高岭土矿、绿豆岩、凝灰岩、黏土矿等可作为伴生矿产利用的矿床。国内外研究成果表明,沉积岩中的锂主要赋存于黏土矿物晶格中,含量高者可形成锂蒙脱石、锂绿泥石、锂皂石等,所以也被称为黏土型锂矿。中国尚没有独立开发利用的沉积型锂矿,但近来在云贵川一带发现的富锂绿豆岩中 $w(\text{Li})$ 平均达 271×10^{-6} (孙艳等,2018;马圣钞等,2019);晋北平朔矿区太原组煤层 $w(\text{Li})$ 平均达 128×10^{-6} (李华等,2014)。而中国铝土矿(岩)中的 $w(\text{Li})$ 通常在 $150 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 之间,优势矿段的 $w(\text{Li})$ 平均可达 1000×10^{-6} 以上,如黔北大竹园铝土矿床的致密状铝土矿(岩) $w(\text{Li})$ 达 5261.7×10^{-6} (崔滔等,2013),山西平陆曹川铝土矿床的灰黑色铝土岩中 $w(\text{Li})$ 最高达 8875×10^{-6} (陈平,1997)。

中国是第一大锂消费国,2018年全球锂消费约为4.76万t,中国消费量接近全球的50%,但中国锂资源对外依存度却超过80%,故寻找新的锂资源已迫在眉睫。与世界主要的锂资源国相比,中国在前2

类矿床的资源量上均不占优势,而沉积型锂矿则是一个潜在的锂资源库。中国铝土矿(岩)中锂的含量在各种沉积型锂矿中居于前列,并且中国铝土矿查明储量已超过50亿t,基础储量超过10亿t,其伴生锂资源的储量十分可观,故铝土矿(岩)将成为沉积型锂最重要的找矿方向之一。

2 中国铝土矿(岩)的类型和分布

全球铝土矿资源丰富,分布在南北纬40°之间,主要集中于北半球的欧亚大陆(龙克树等,2019),在几内亚、俄罗斯、澳大利亚、中国、伊朗、土耳其、黑山、希腊、越南、巴西等国家分布较广,以红土型铝土矿为主。中国铝土矿资源储量居世界第六,集中分布于山西、河南、广西、贵州、云南、重庆等省市,合计超过全国铝土矿保有资源量的90%。同时中国是铝工业大国,铝土矿产量和消费量已连续17年位居世界第一。与几内亚、澳大利亚等主要产铝国家相比,中国优质红土型铝土矿较匮乏,90%以上为古风化壳沉积型和堆积型,矿石多中低硅铝比,并且大多不适合露天开采,耗能高、开采成本大。但在铝土矿的整装勘查过程中,不断查明其中含大量的有益伴生元素,如Ti及Li、Zr、Nb、Ga、Sc、V、LREE等。近几年中国在沉积型锂矿资源的寻找和研究方面取得了较大成绩,大量工作表明铝土矿(岩)石中锂资源是不可忽视的,具有巨大潜力。

目前国外主流的铝土矿分类方案是依据下伏基岩将其划分为红土型、季赫温型(机械碎屑沉积型)、岩溶型(喀斯特型)3类(Bárdossy, 1982)。国内学者(高兰等,2014)则强调了古风化壳对中国沉积型铝土矿成矿过程的控制作用,从矿床成因角度将铝土矿重新厘定了3类,即古风化壳沉积型、(近代风化壳)堆积型、红土型。本文采用后者对中国铝土矿的分类。

古风化壳沉积型铝土矿多产于碳酸盐岩侵蚀面上(也称G层铝土矿),少数产于砂岩、页岩、玄武岩侵蚀面上或由这些岩石组成含矿岩系中(也称B层或A层),占铝土矿总储量的比例超过80%。堆积型铝土矿是由原生沉积型高硫铝土矿经风化淋滤,就地残积或坡积形成的第四纪产物。矿体产状严格受岩溶地貌控制,改造过程中由高硫型转变为高铁型铝土矿。红土型铝土矿由基岩风化形成,按基岩可分为玄武岩风化壳型和碳酸盐岩风化壳型。

如广西贵港碳酸盐岩型,海南蓬莱、福建漳浦玄武岩型铝土矿。

3 中国铝土矿(岩)中锂等伴生元素的分布

3.1 中国主要含锂铝土矿(岩)带的分布

从空间分布上看,华北陆块和扬子陆块为铝土矿的形成提供了最有效的地质条件。根据中国各类铝土矿(点)的分布特征及成矿规律研究(孙莉等,2018),划分了以下6个主要成铝区(图1、表1):华北陆块山西断隆成铝区、华北陆块南缘(豫西)成铝区、黔北-渝南成铝区、黔中古陆成铝区、滇东南-桂西成铝区、桂中成铝区。本文主要收集了以上6个成铝区的铝土矿资料,以古风化壳沉积型铝土矿为主,部分堆积型、红土型铝土矿,整体代表了中国铝土矿的地理分布和成因类型。其他如康滇隆起成铝带、龙门山-大巴山成铝带和云南鹤庆、辽宁本溪、山东淄博、福建漳浦、海南蓬莱等铝土矿点,因分布稀疏、储量小、研究程度低,未纳入统计范围,仅做部分说明。

山西断隆成铝区位于华北板块(克拉通)中部,是中国最大的古风化壳沉积型铝土矿区,可细分为河东盆地成铝带、霍西盆地成铝带、宁武盆地成铝带、沁源盆地成铝带、五台盆地成铝带、阳泉成铝带等。锂在该区域内铝土岩和黏土岩中伴生富集明显,铁质铝(黏)土岩中也较高,而在铝土矿中含量最低。晋中北宁武盆地成铝带为区内最有潜力的伴生锂资源前景区,区内石墙矿区含绿泥石铝土岩 $w(\text{Li})$ 达到 1556×10^{-6} ,宽草坪矿区含绿泥石铝土岩 $w(\text{Li})$ 达到 1178×10^{-6} (孙思磊,2011),同时该区域内太原组煤层也相对其他地区的煤矿更富集锂。其次,河东盆地柳林兰家山、兴县关家崖,霍西盆地交口下阳坡、井沟和孝义克俄、西河底,沁源盆地高家山、大峪,阳泉盆地甘河、太湖石矿区中的铝土岩也比较富集锂(陈平等,1997;孟健寅等,2011), $w(\text{Li})$ 在 $400 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$ 之间。前人统计山西6大矿区铝土矿中 $w(\text{Li})$ 平均为 209.63×10^{-6} ,黏土岩中 $w(\text{Li})$ 平均为 390.19×10^{-6} (杨中华,2012),与本文结果相近。同时,山西省太原组主采煤层显示,阳泉、晋城及保德一带煤中锂最富集(孙富民,2018),结合山西煤、铝在地层和空间上广泛而一致的分布,推测以上地区也是铝土矿(岩)的伴生锂资源潜力区。

豫西成铝区位于华北板块南缘,是中国第二大

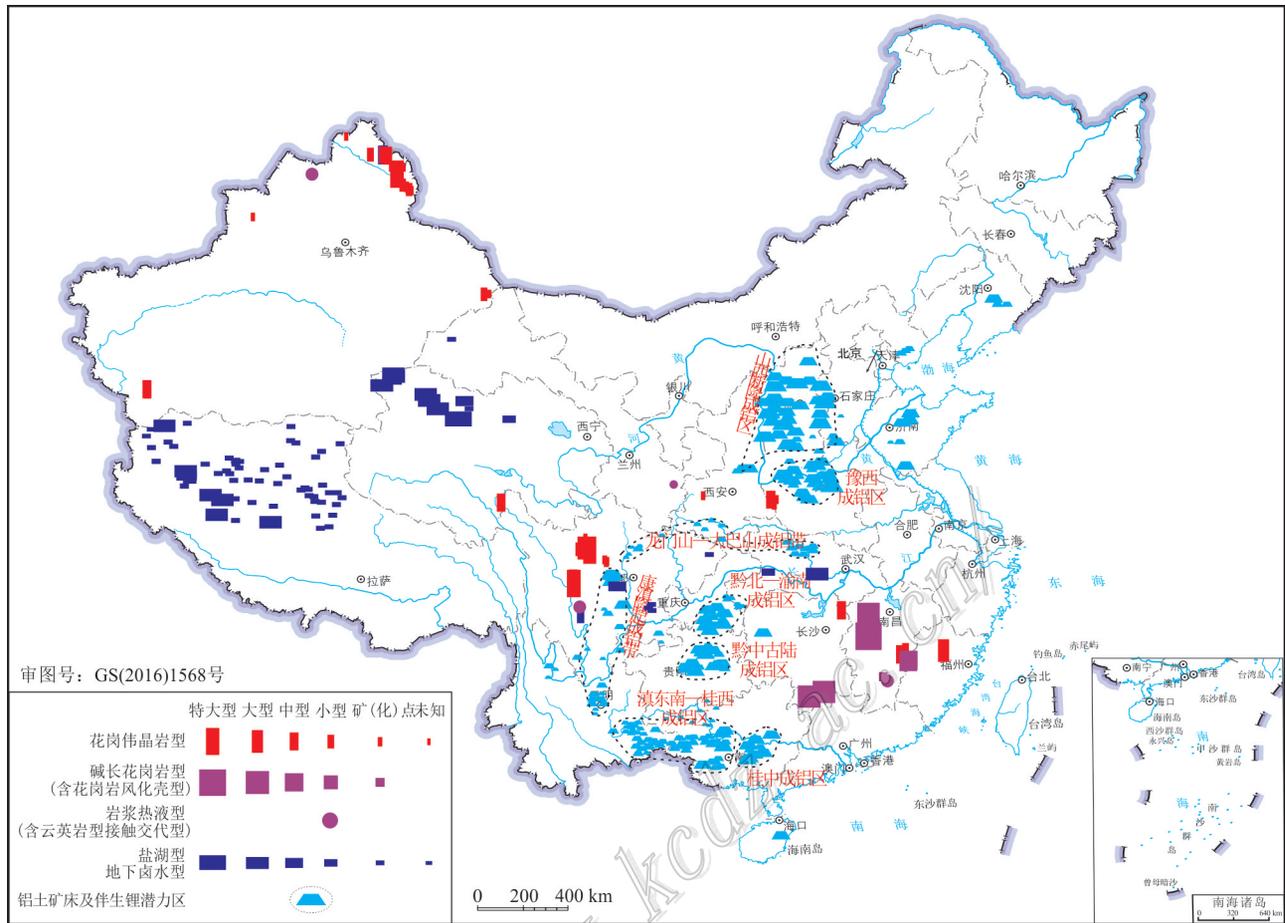


图 1 中国主要锂矿床及铝土矿床分布简图(底图据李建康等, 2014)

Fig. 1 Distribution of major lithium and bauxite deposits in China (base map after Li et al., 2014)

的古风化壳沉积型铝土矿区, 可划分为三门峡-渑池-新安成铝带、嵩箕成铝带、汝州-宝丰-鲁山成铝带和焦作黏土带。全区以嵩箕成铝带伴生锂资源最高,

如偃师夹沟铝土岩 $w(\text{Li})$ 最高为 3641×10^{-6} (袁爱国, 2010), 登封白坪铝土岩 $w(\text{Li})$ 为 1260×10^{-6} 、大峪沟黏土岩 $w(\text{Li})$ 为 680×10^{-6} (温静静等, 2016); 其次为三门

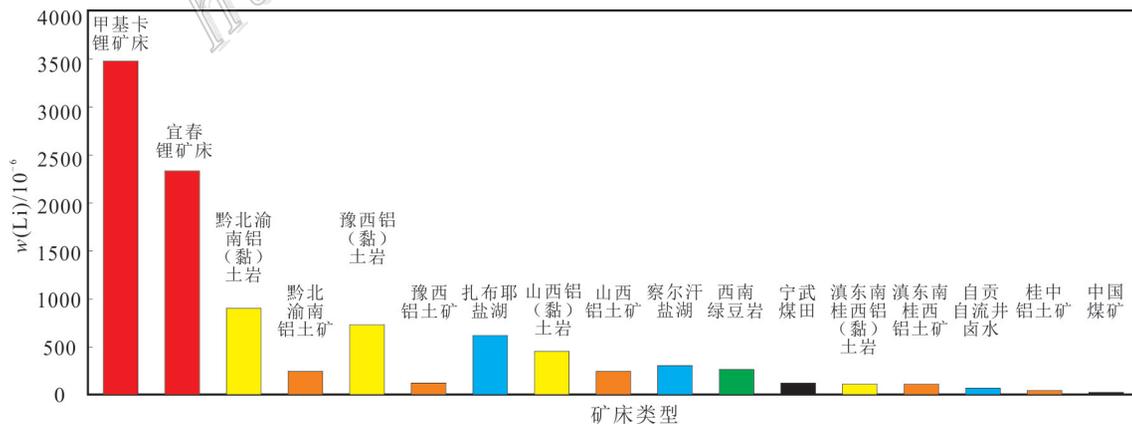


图 2 中国不同矿床(伴生)锂资源平均含量

Fig. 2 Average lithium resources content of different deposits (associated) in China

表1 中国不同铝土矿区中岩(矿)石锂平均含量

Table 1 Average lithium content of rock (ore) in different bauxite deposits in China

成铝区	成铝带	$w(\text{Li}) \times 10^{-6}$				
		$w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 40\%$		$w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 40\%$		铁质铝(黏)土岩 $w(\text{TFe}_2\text{O}_3) \geq 15\%$
		黏土岩	铝土岩	铝土矿	铝土岩	
						下伏基岩(岩性)
山西断隆 (古风化壳沉积型)	河东盆地	682.00	--	169.25	--	--
	霍西盆地	418.41	330.02	175.01	310.97	158(灰岩)
	沁源盆地	428.17	343.05	211.66	309.70	6.20(灰岩)
	宁武盆地	525.97	650.05	233.37	493.34	92.87(灰岩)
	五台盆地	269	109	174	--	--
	阳泉	401	412	166.50	--	--
	全区	477.13	461.85	195.59	442.16	75.90(灰岩)
豫西 (古风化壳沉积型)	三门峡-渑池-新安	410.75	720.08	65.62	195.54	10.45(灰岩)
	汝州-宝丰-鲁山	229.26	494.63	166.49	113.57	13.56(灰岩)
	嵩箕	387.65	1390.46	196.42	176.00	17.17(灰岩)
	焦作*	--	--	--	--	--
	全区(除焦作)	341.41	802.10	151.10	179.77	14.59(灰岩)
黔北-渝南 (古风化壳沉积型)	务川-正安-道真	662.01	1111.73	138.14	272.38	10.1(灰岩) 44.10(灰岩)
	南川-武隆	568.28	1013.00	521.36	686.49	11.1(灰岩) 67.66(页岩)
	全区	649.46	1041.57	226.22	526.57	10.30(灰岩) 47.95(页岩)
黔中古陆(古风化壳沉积型)	贵阳-清镇	--	615	445	--	--
	遵义-息烽	--	250	75	--	--
	凯里-黄平	--	285	88	--	--
	全区	--	--	--	--	--
滇东南-桂西	滇东南沉积型	174.46	130.68	130.34	--	4.20(灰岩) 36(玄武岩)
	桂西沉积型	217.07	132.53	99.32	124.08	2.9(灰岩)
	桂西堆积型	143.63	114.42	72.54	78.37	0.78(灰岩)
	全区	184.97	122.00	107.78	104.86	3.91(灰岩)
桂中(红土型)	贵港	48.61	--	--	--	2.23(灰岩)

注:数据来源据 Liu et al., 2013; Wang et al., 2012; Yang et al., 2019; Ling et al., 2018; 陈平, 1997; 袁爱国, 2010; 孟健寅等, 2011; 孙思磊, 2011; 蔡书慧等, 2012; 李再会等, 2012; 杨中华, 2012; 于蕾, 2012; 张文婷, 2012; 严健等, 2013; 崔滔, 2013; 张莹华等, 2013; 王登红等, 2013; 王行军等, 2013; 王佳奇, 2013; 江露露, 2014; 焦扬, 2014; 邓国仕等, 2014; 王涛等, 2014; 赵晓东等, 2015; 麻杰磊, 2015; 张启明等, 2015; 金中国等, 2015; 韩忠华等, 2016; 王文鹏, 2016; 张佳莉等, 2016; 王莉等, 2017 及本人资料, "--"表示未收录相关数据或数据代表性差。焦作*数据见表2。

峡-渑池-新安成铝带,如新安张窑院铝土岩 $w(\text{Li})$ 可达 1652×10^{-6} , 渑池料坡铝土岩为 1175×10^{-6} , 三门峡王家后黏土岩为 887×10^{-6} (麻杰磊, 2015); 焦作地区黏土岩和铁矾土均含有较高的锂(表2), 以寺岭、上刘庄和焦谷堆矿区等潜力最大, 估算 Li_2O 储量超过 12 万吨 (孟萌, 2012); 汝州-宝丰-鲁山成铝带 $w(\text{Li})$ 整体较低, 仅宝丰张八桥-郭庄一带 (王莉等, 2017) 铝土岩 $w(\text{Li})$ 可达 800×10^{-6} 。总的来说, 本区锂品位最高的成铝带为嵩箕成铝带, 而结合品位和锂资源量考量, 则焦作黏土带是最佳锂资源前景区。

黔北-渝南成铝区大地构造位置属扬子陆块南部被动边缘褶冲带和川东南陷褶束, 包括黔北务川-正安-道真和渝南南川-武隆, 主要成矿类型为古风化壳沉积型。锂在铝土岩和黏土岩异常富集, 平均 $w(\text{Li})$ 分别大于 1000×10^{-6} 和 500×10^{-6} , 并且渝南地区的铝土矿和铁质铝(黏)土岩中平均 $w(\text{Li})$ 也高于 500×10^{-6} , 北部务川大竹园、瓦厂坪, 正安新木-晏溪、道真新民, 南川九井、大佛岩、洪官渡, 武隆申基坪等矿床 (李再会等, 2012; 张莹华等, 2013; 邓国仕等, 2014; 韩忠华等, 2016) 的铝土岩 $w(\text{Li})$ 可达 $1500 \times$

表 2 豫西焦作黏土成矿带锂平均含量

Table 2 Average lithium content in Jiaozuo clay metallogenic belt, western Henan

矿(岩)石类型	西张庄矿区	大洼矿区	寺岭矿区	上刘庄矿区	焦谷堆矿区
			$w(\text{Li})/10^{-6}$		
高铝黏土矿	1272.90		2215.95	1379.74	
硬质黏土矿	817.63	738.65	1282.19	896.60	325.19~1254.31
软质黏土矿	334.48	538.89	785.11	3293.73	
铁矾土	1008.10		1653.84		
黏土岩			288.03		
铁质黏土岩		320.55	469.21		
砂质黏土岩		301.96	385.59		
碳质黏土岩		371.65	348.42		

注: 数据据孟萌, 2012; 纵瑞等, 2018 及本人资料整理。

10^{-6} ~ 3000×10^{-6} 。本区铝土矿(岩)伴生的锂资源十分丰富, 仅大竹园矿区估算 333 类 Li_2O 资源量就超过 6 万吨(李沛刚等, 2014)。铝土矿(岩)伴生锂在区域上呈现东北高、西南低的趋势, 与金中国等(2015)结果一致。

黔中古陆成铝区位于上扬子陆块东南缘, 为古风化壳沉积型铝土矿区, 可分为贵阳-清镇、遵义-息烽、凯里-黄平 3 个成铝带。从统计资料看, 南部贵阳-清镇地区(Ling et al., 2018)淡化泻湖-滨海沼泽相的铝土矿和铝土岩均比海相环境的矿(岩)石更富集锂, 其铝土岩 $w(\text{Li})$ 平均可达 600×10^{-6} 以上。

滇东南-桂西成铝区处于华南板块褶皱带, 主要分为滇东南丘北-广南-文山—西畴矿区及桂西那坡-靖西-德保-田阳-平果、扶绥-龙州矿区, 成矿类型为古风化壳沉积型和(近代风化壳)堆积型铝土矿。与其他铝土矿成矿区相比, 本区 2 种类型铝土矿中均无明显的锂富集现象, 仅黏土岩中有微弱富集锂(Liu et al., 2010; Yu et al., 2014; 张启明等, 2015; 张佳莉等, 2016)。

桂中成铝区主要位于广西贵港-来宾-宾阳-横县一带, 大地构造位置属于桂中-桂东台陷和右江再生

地槽交汇处, 位于广西大瑶山凸起的西南部, 是中国唯一的大型三水铝石型铝矿床分布区。该红土型铝土矿主要为高硫高铁型, $w(\text{Li})$ 在所有成铝带中属最低(王佳奇, 2013), 平均仅 48.61×10^{-6} 。

从不同地区来看, 黔北-渝南、豫西嵩箕、焦作古风化壳沉积型铝土矿(岩)伴生锂资源潜力最大; 山西铝土矿储量大, 但 $w(\text{Li})$ 变化较大, 以晋中北及南端毗邻豫西成铝区的地区最具前景; 而滇东南-桂西-桂中铝土矿中伴生锂资源最少。从不同铝土矿类型来看, 红土型铝土矿(岩)伴生锂资源最少, 基本不富集锂; 堆积型铝土矿亦不富集锂; 古风化壳沉积型铝土矿最富集锂并且在中国最广泛, 是巨大的潜在沉积型锂资源。

3.2 含锂铝土矿(岩)的形成时代及沉积环境

中国铝土矿形成时代比较广泛, 因不同区带铝土矿的成矿时代存在一定争议, 故本文以赋矿地层沉积时代进行划分。红土型铝土矿主要形成于更新世和古近纪—新近纪; 堆积型铝土矿形成于第四纪; 古风化壳沉积型铝土矿成矿时间主要集中在晚古生代石炭纪和二叠纪, 这也是中国铝土矿最主要的形成时代, 另有部分铝土矿形成于中、晚三叠世。中国

表 3 中国铝土矿形成时代

Table 3 The age of formation of bauxite in China

地层时代	主要矿区	成因类型
第四纪	桂西平果、那坡、田阳、靖西, 豫西登封等	堆积型
更新世	桂中的贵港、横县、宾阳、来宾、武宣等	钙红土型
古近纪—新近纪	福建漳浦, 广东雷州半岛, 海南蓬莱等	红土型
中晚三叠世	云南鹤庆、江西安源	沉积型
晚二叠世	合山期 广西田阳、平果、德保、靖西、扶绥等	沉积型
晚二叠世	龙潭/吴家坪期 云南丘北大铁、古城, 文山天生桥、者五舍, 陕南西乡、镇巴等	沉积型
中二叠世	梁山期 重庆南川、武隆、巫溪, 贵州务正道、凯里、黄平, 四川广元、芦山, 昆明老煤山, 湖南泸溪、保靖、怀化等	沉积型
晚石炭世	本溪期 山西, 豫西, 河北唐山, 辽宁本溪, 山东淄博, 陕北府谷、韩城等	沉积型
早石炭世	九架炉期 黔中贵阳、清镇、修文、息烽、遵义	沉积型

表4 古风化壳沉积型铝土矿(岩)地球化学特征

Table 4 Geochemical characteristics of sedimentary-type bauxite(rock) from paleo-crust of weathering

对比项目	海相	过渡相	陆相	范围*
$w(\text{B})/10^{-6}$	>100	60~100	<60	60~250
$w(\text{Ga})/10^{-6}$	<15	15~20	>20	15~50
$w(\text{Th})/10^{-6}$	<5	5~20	>20	20~60
Sr/Ba	>1	0.54~1	<0.54	0.4~5
氧化条件	厌氧	混杂沉积	富氧	范围*
Th/U	<2	2~7	>7	1.5~6.5
气候环境	温湿气候	干燥气候		范围*
Sr/Cu	1~10	>10		2~15

注:据文献刘宝珺,1980;邓宏文等,1993,整理。范围*数据来源同表1。

富锂的铝土矿(岩)的成矿类型为古风化壳沉积型,成矿时代在中国北方为晚石炭世本溪期,在南方为中二叠世梁山期。同时,晚石炭世本溪期和中二叠世梁山期形成的铝土矿的沉积间断时间较长,在一亿年以上,形成的铝土矿(岩)厚度更大, $w(\text{Li})$ 也更高;而晚二叠世滇东南-桂西铝土矿的沉积间断发生在上、下二叠统之间,间断时间十分短暂,铝土矿(岩)厚度和 $w(\text{Li})$ 均更小。可见时间效应在铝土矿形成和锂伴生富集的过程中是十分重要的。

铝土矿(岩)分布宽泛的碎屑锆石年龄指示其初始物源较复杂,以陆源碎屑为主,其源区与这些年龄段的地质事件相对应(图3)。本溪期(图3a、b)铝土矿(岩)主要和早古生代加里东期岩浆活动有关(430~460 Ma),即秦岭洋俯冲华北板块形成北秦岭造山带(蔡书慧,2014;曹高社等,2018)。梁山期(图3c)铝土矿(岩)与晋宁I期扬子和扬子古微板块形成(1150~900 Ma)、华南陆内裂谷盆地裂谷型岩浆活动(820~780 Ma)、兴凯期扬子基地岩浆活动(500~650 Ma)相关(Gu et al., 2013;赵芝等,2013;金中国等,2013)。而晚二叠世(图3d)滇东南-桂西古风化壳沉积型铝土矿(岩)碎屑锆石年龄多集中在255~265 Ma(Deng et al., 2010;Hou et al., 2017),与峨眉山大火成岩省和古特提斯北缘二叠纪岩浆弧锆石年龄相近。综合来看,富锂的沉积型铝土矿(岩)初始物质来源与大型构造-岩浆活动及之后的风化沉积作用有密切关系,并且风化剥蚀时间要足够长才能使铝土矿富集锂,而锂元素的最初物源可能还是(中酸性)的富锂岩浆岩。

晚石炭世一早二叠世,豫西成铝区是自南西向东北逐渐倾斜的准平原盆地,即陆表海环境下的滨海相、滨海相及浅海相沉积;而山西成铝区为滨海平

原型淡化泻湖、滨海湖泊及沼泽相沉积(刘晓雪等,2016)。黔中-渝南铝土矿形成于不同地质时期的泻湖盆地、半封闭海湾中,就整个含铝岩系的沉积序列而言,当属海退序列中,由海相向陆相过渡发展阶段的沉积产物(杜远生等,2014)。如碎屑状、砾屑状矿石指示了机械沉积搬运作用;鲕状矿石应是胶体化学沉积分异作用的体现;土状铝土矿则可能反映了成岩后的后期改造作用。而元素在不同环境下表征不同的地球化学行为和性质,利用其含量及相互比值揭示特殊的地质地球化学意义。富锂岩系相关元素(B、Ga、Ba、Th/U、Sr/Cu等)的含量和比值(表4)指示其复杂的弱氧化-弱还原的海陆过渡相沉积环境,具有多物质来源的特点;古气候特征显示为温润-干燥交替,但干燥气候条件下锂有异常富集的现象,沉积环境为近物源区的滨海-泻湖潮坪相沉积体系。

3.3 铝土矿(岩)不同结构层位中的锂分布特征

山西断隆成铝区和豫西成铝区铝土矿矿体地质特征基本类似,矿体赋存于石炭系本溪组底部,与下伏中奥陶统碳酸盐岩呈平行不整合接触。自下而上可大致分为铁质黏土-黏土层、铝土矿层、黏土页岩-碳质页岩层,常出现多个铝土矿层和黏土层的沉积旋回(刘长龄等,1990)。豫西成铝区溶斗状矿体出露更多,呈倒锥状插入下伏碳酸盐岩地层中,其层理从矿体周边向矿体中心倾斜,与底板碳酸盐岩及顶板灰岩岩层均为角度不整合接触。而山西铝土矿床展布受盆地和凹陷控制,发育铝土矿的地区通常也是煤田分布区,故矿床顶部大多出露煤线或煤层。

黔北-渝南含矿岩系位于为中二叠统梁山组底部(大竹园组),是与铝土矿有生成联系的一组富(含)铝铁的黏土岩地层,下伏地层主要为下志留统韩家店组泥-页岩,部分地区为上石炭统黄龙组灰岩,可细分为风化型和沉积(堆积)型含矿岩系(李沛刚等,2014)。风化型为基底韩家店组演变而来,自下而上是页岩、块状(铁质)黏土岩、块状含绿泥石角砾状、碎屑状铝土岩、铝土矿(岩),在道真北部及渝南地区零星分布。沉积型含矿岩系可分为上、下2个岩性段,上为铝质岩段,下是黏土岩段,其中黏土岩下部多为绿泥石-水云母型,上部为高岭石-水云母型。二者顶部多出现有薄层碳质页岩或煤线。

黔中古陆成铝区共贵阳-清镇-遵义-息烽-凯里-黄平3个成铝带。赋矿地层前两者为下石炭统九架炉组,后者为二叠系梁山组,下伏地层分别为中-上寒武统娄山关群、下奥陶统桐梓组和上泥盆统高坡

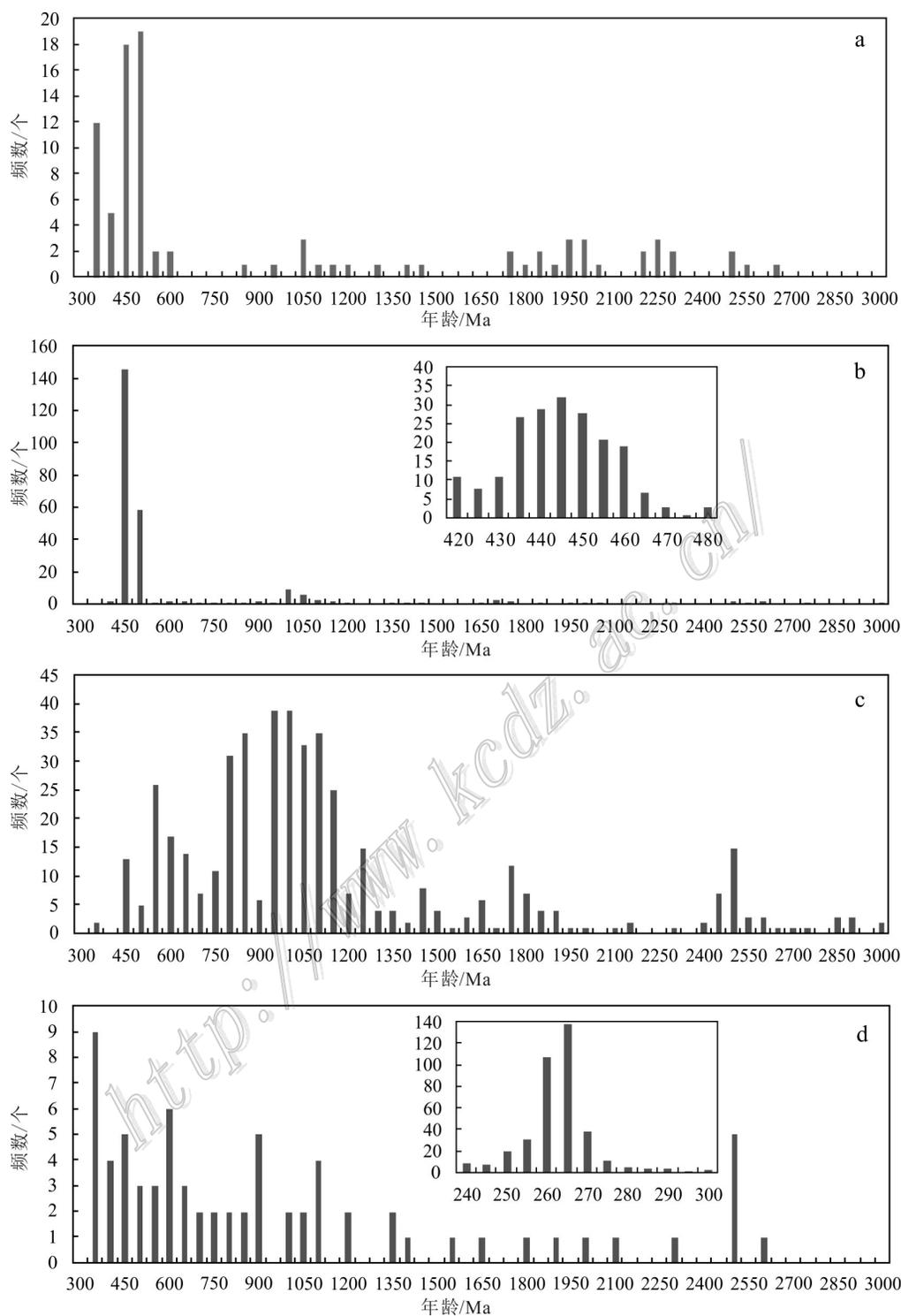


图 3 古风化壳沉积型铝土矿碎屑锆石年龄直方图(数据来源据 Deng et al., 2010; Gu et al., 2013; 赵芝等, 2013; 金中国等, 2013; 蔡书慧, 2014; Hou et al., 2017; 曹高社等, 2018)

a. 山西铝土矿; b. 豫西铝土矿; c. 黔北-渝南铝土矿; d. 滇东南-桂西铝土矿

Fig. 3 Detrital zircon age histogram of sedimentary-type bauxite from paleo-weathering crust (data after Deng et al., 2010; Gu et al., 2013; Zhao et al., 2013; Jin et al., 2013; Cai, 2014; Hou et al., 2017; Cao et al., 2018)

a. Bauxite deposits in Shanxi; b. Bauxite deposits in western Henan; c. Bauxite deposits in northern Guizhou and southern Chongqing; d. Bauxite deposits in southeastern Guizhou and western Guangxi

场组白云岩。含矿岩系特征和黔北-渝南铝土矿较类似。含矿岩系下部铁质-黏土岩或黏土岩系,中上部为铝质岩或铝质-黏土岩系,凯里-黄平地区含矿岩系顶部还发育煤层。该区铝土矿由南往北,底板地层越来越新,含矿岩系的小分层由铁铝矿组合,变为铁铝煤矿3层,再到黔北-渝南仅有铝矿1层(刘幼平等,2016)。

滇东南-桂西发育二叠系古风化壳沉积型和第四系堆积型铝土矿。滇东南沉积型铝土矿主要赋存于上二叠统龙潭组或吴家坪组地层,桂西沉积型铝土矿赋存于上二叠统合川组底部;分别与下伏上石炭统威宁组碳酸盐岩或峨眉山组玄武岩,中二叠统茅口组灰岩不整合接触。含矿岩系自下而上表现出铁质岩-黏土岩、铝土矿(岩)、黏土岩-碳质泥岩的特点。区内堆积型铝土矿常与沉积型铝土矿共生,严格受岩溶地貌控制,主要分布在上泥盆统一中二叠统碳酸盐岩基底上的岩溶洼地或缓坡中,为原生沉积铝土矿风化剥蚀作用的第四纪产物。含矿岩系包括上部(黄褐色)黏土层、(土红色)铝土矿层、底部(紫红色)胶状黏土层。而桂中红土型铝土矿赋存于泥盆系-石炭系岩溶准平原上的低丘、矮岭和台地的第四系红土层中,具有明显的垂向分带,完整时自下向上依次出现:碳酸盐岩、黏土层、铝土矿层、红土层。

综上所述,古风化壳沉积型铝土矿(岩)大致可以分为3层,铝土矿体主要在中上部。而从已有资料来看,锂主要在中下部富集,即在铝土岩(高铝黏土岩)-硬质黏土岩中富集十分明显,在铁质铝(黏)土岩中也有部分富集,而在铝土矿层中不富集,在含绿泥石黏土岩中有异常富集现象。同时,在沉积型铝土矿顶部分布的煤层(线)中也有不同程度的锂富集。而在堆积型铝土矿仅黏土层中有微弱的锂富集现象,红土型铝土矿各层位均不富集甚至亏损锂。

3.4 不同类型铝土矿(岩)石中锂的分布特征

含矿岩石不同的结构构造也同样控制着锂的富集分布。沉积型铝土矿床的矿体主要呈层状、似层状产出于含矿地层组与下伏碳酸盐岩间的古剥蚀面上,岩溶发育时则矿体呈漏斗状、楔状或其他复杂形态。铝土矿(岩)中常见矿物为一水硬铝石,高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、叶腊石,赤铁矿、针铁矿等;矿(岩)石以隐晶质结构为主,主要有碎屑结构、豆鲕状结构、泥晶结构,大量碎屑与鲕粒集合体分散于矿石隐晶质基质中;构造多为致密块状、砾屑状、砂状、

土状。按产状可将矿(岩)石分为:土状、半粗糙(砂屑)状、碎屑(砾屑)状、豆鲕状、致密状,按主要矿物组合和自然颜色(卢静文等,1997)可分为:高岭石-硬水铝石型(白层)、绿泥石-硬水铝石型(绿层)、铁矿物-高岭石-硬水铝石型(红层)。黏土则可以分为:致密块状、鲕状、贝壳状硬质黏土(高岭石-硬水铝石-伊利石型)、块状、片状软质黏土(高岭石-伊利石型)、块状铁质黏土(高岭石-铁矿物型)。

山西断隆成铝区以宁武-静乐成矿盆地 $w(\text{Li})$ 最高,富锂岩系为致密状铝土岩(高铝黏土岩)、块状铁质铝土岩和块状含绿泥石黏土岩,其中含绿泥石黏土岩中通常 $w(\text{FeO})$ 较高或含有黄铁矿;豆鲕状、粗糙、半粗糙状、碎屑状铝土矿的 $w(\text{Li})$ 低。豫西成铝区 $w(\text{Li})$ 最高的为焦作黏土带和嵩箕成铝带:以致密块状铝土岩(高铝黏土岩)-硬质黏土岩为最好;其次为铁矾土;以豆鲕状、土状铝土矿和软质黏土矿最次。黔北-渝南成铝区 $w(\text{Li})$ 整体较高,以致密块状铝土岩、碎屑状铝土岩、硬质黏土岩、铁质黏土岩最高,以豆鲕状和土状铝土矿最差。总的来说,致密块状铝土岩-黏土岩富集锂最明显,土状铝土矿最不富集甚至亏损锂;碎屑状和豆鲕状铝土矿(岩) $w(\text{Li})$ 变化较大,介于二者之间。相比其他产状的铝土矿(岩),致密块状铝土岩 $w(\text{Li})$ 最高,在地球化学特征上也存在差别,其有相对低的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和适中的 $w(\text{SiO}_2)$,硬水铝石含量大多在50%以内,黏土矿物组成多样以高岭石为主并含蒙脱石、伊利石、绿泥石等。

3.5 锂的分布和铝土矿(岩)化学成分的关系

通过整理中国铝土矿(岩)的地球化学数据,发现影响Li分布的主要因素是Si、Al及 $A/S(w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2))$ 比值,与Fe、碱及碱土金属元素(Na_2O 、 K_2O 、 MgO 和 CaO 总含量)关系明显;与稳定元素Ti、Ni、Zr、Nb等存在联系;同时,Li与铝土矿(岩)中共伴生的Ga、Sc等元素存在关联。这些特征与铝土矿(岩)的物质来源、成矿过程以及沉积环境相关。

3.5.1 锂和主要元素的关系

由 SiO_2 与 Al_2O_3 的相关性图解(图4a)可知,二者呈此消彼长的关系,反映了铝土矿床的成熟度;同时含矿岩系可划分为高铁和高铁2种工业类型,其中高铁型的铝土岩-黏土岩有更好的锂富集现象。 A/S 比值与Li的关系(图4b)则清晰反映了铝硅比对比锂富集现象的控制, A/S 比值介于0.7~5时, $w(\text{Li})$ 大于 500×10^{-6} ; A/S 比值则集中于0.9~2.5时, $w(\text{Li})$ 大于 1000×10^{-6} 时。最佳 A/S 值为1.1~1.8,过高或过低的

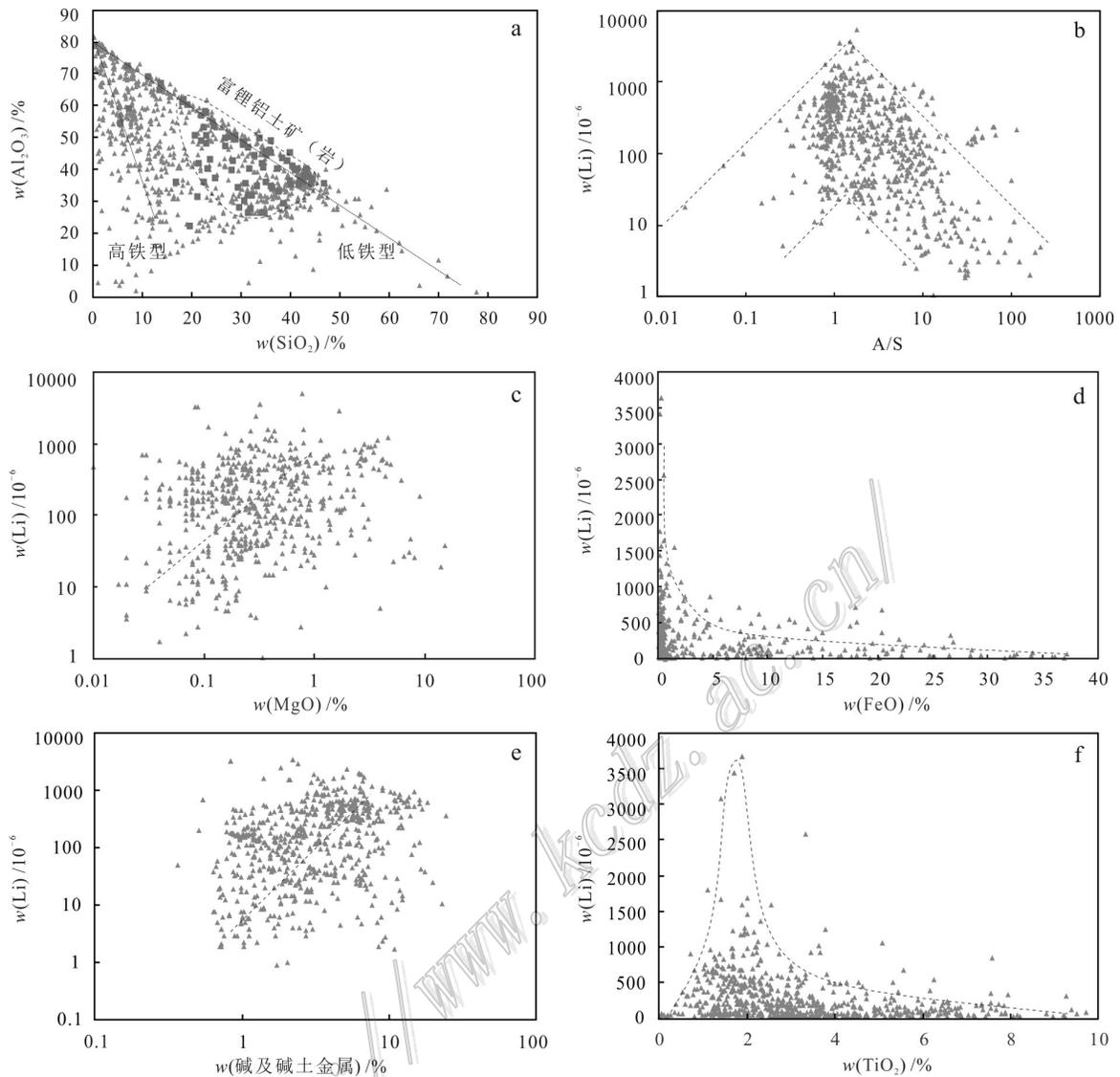


图 4 铝土矿(岩)中相关性图解

Fig. 4 Correlation diagrams of bauxite (aluminums)

A/S 比值均不利于锂的富集。这和铝土矿(岩)的矿物组成及其含量有关,特别是黏土矿物的组分和性质对锂的影响很大。

Li-MgO 图解(图 4c)显示, $w(\text{MgO})$ 在整个岩系中都不高,基本都在 2.5% 内,但其与 Li 呈现明显的正相关性。Li 和 Mg 在元素周期表中符合对角线规则,二者性质相近可能发生离子置换,为上述现象提供了解释。同时在碱及碱土金属元素与 Li 的相关性图中(图 4e),铝(黏)土矿中碱及碱土金属元素总量极低(0.2%~7%),但锂和碱及碱土金属元素仍然有明显的正相关性。Li-FeO 图解(图 4d)反映二者近反比的关系,当 $w(\text{FeO})$ 偏高时,其抑制 Li 在含矿岩系

中的富集;而当 $w(\text{FeO})$ 小于 2% 时, $w(\text{Li})$ 变化较大,说明此时控制锂元素分布的是其他元素或矿物,这在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图解(图 4a)中也得以体现。 TiO_2 在铝(黏)土矿中主要以锐钛矿形式存在,常与锆石等重矿物一起出现,在地球化学上亦常用 $\text{TiO}_2\text{-Zr}$ 图解来示踪源区。Li- TiO_2 (图 4f)的特殊关系,反映了富锂铝土矿(岩)较弱的沉积水动力条件和较近的物源区。

最后,系统分析了主要成铝区带中沉积型铝土矿(岩)的 Li 和 SiO_2 、 Al_2O_3 之间的关系(图 5a-h),发现不同地质背景下的铝土矿(岩)反映出的规律略有不同,但整体上呈现以下基本规律:Li 和 SiO_2 、 Al_2O_3

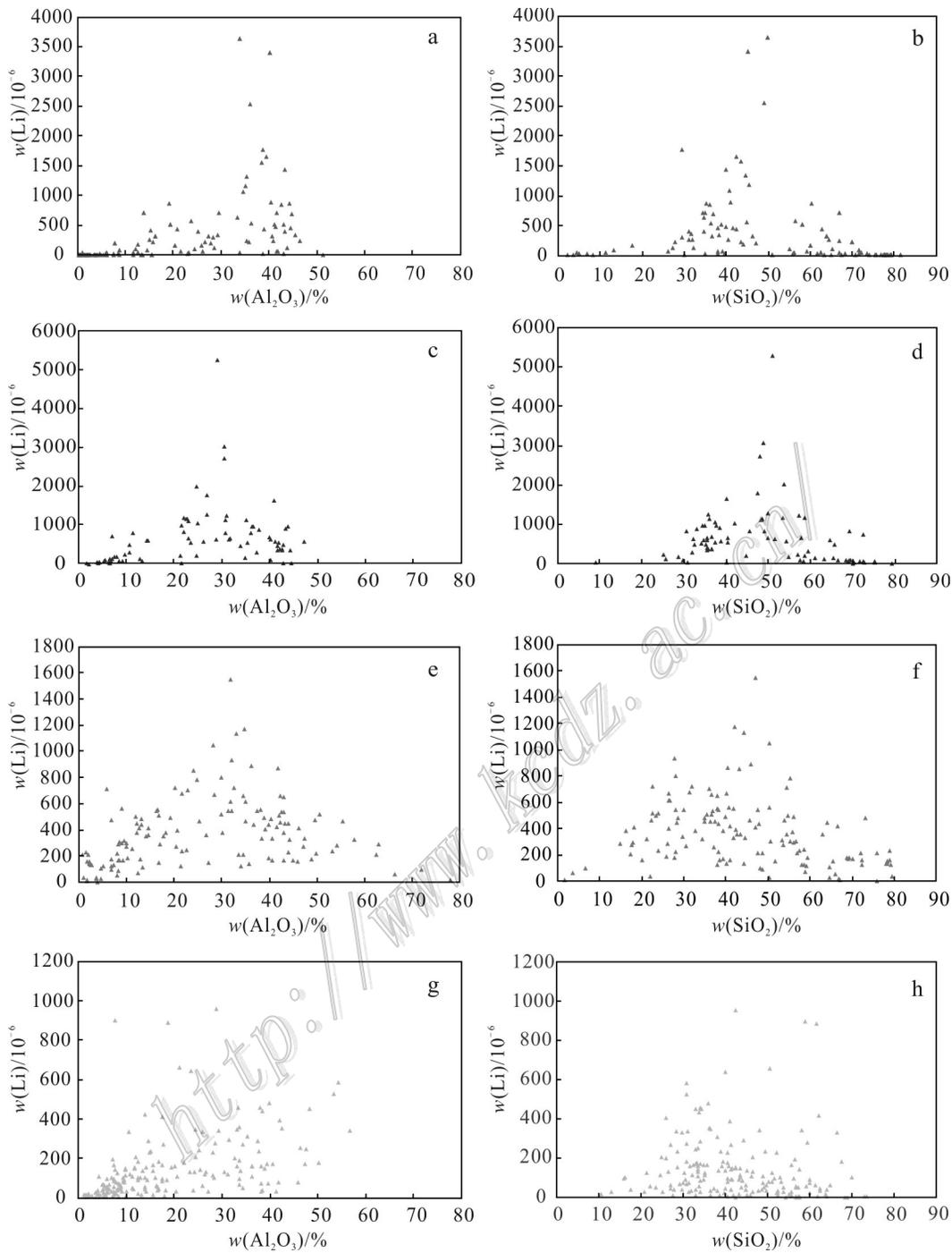


图5 沉积型铝土矿(岩)相关性图解

a、b. 豫西成铝区; c、d. 渝南-黔北成铝区; e、f. 山西断隆成铝区; g、h. 滇东南-桂西成铝区

Fig. 5 Correlation diagrams of sedimentary-type bauxites (aluminums)

a、b. Bauxite metallogenic belts in western Henan; c、d. Bauxite metallogenic area in northern Guizhou and southern Chongqing;

e、f. Bauxite metallogenic belts in Shanxi; g、h. Bauxite metallogenic area in southeastern Guizhou and western Guangxi

之间均先呈正相关性,后呈负相关性; $w(\text{Li})$ 在 $w(\text{SiO}_2)$ 为 25%~45%、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 35%~55% 时最高, 岩性主要为铝土岩-高铝黏土岩。

3.5.2 锂和微量元素的关系

Li 与 Be 和 Rb、Cs 存在正相关性; 与 Zr、W、Ga 等稳定元素无明显相关性曲线(图 6a~f)。同族的碱金

属元素Rb、Cs(图6b,c)和邻族的碱土金属元素Be(图6a),在化学性质上有一定相似性,故在相关性图解上也表现出了一致性,均呈明显的正相关性。当Ti、Ni、Zr、Nb等稳定元素含量高时,含矿岩系中 $w(\text{Li})$ 通常都较低;而当 $w(\text{Zr})$ 在 $350 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$, $w(\text{Nb})$ 在 $30 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ 时,含矿岩系表现出富集Li的特征。Li与Ga、W同为铝土矿伴生的有益元素,在 $w(\text{Ga})$ 介于 $25 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$ 时,Li明显富集。王登红等(2013)报道了黔北大竹园铝土矿中Li和W是可以达到异常富集的元素,并认为二者仅存在弱正相关性,富集机制不同(图6d)。Ti、Ni、Zr、Nb等稳定元素在风化过程中迁移弱,通常用于反映成矿物质来源和成矿过程;而Ga元素(图6f)是对环境敏感的元素,常用于揭示海洋环境演变的信息;Li与其他微量元素相关性特征均不明

显,仅在一些元素范围内出现富集或亏损。以上这些元素本身的含量特征以及与Li之间的关系指示了富锂铝土矿(岩)的形成过程复杂、条件较特殊。

3.6 铝土矿(岩)中锂的赋存状态探讨

Li是金属活动性最强的元素,在风化剥蚀过程中和其他碱金属一样从母岩中被大量溶出,而黏土矿物具有强烈的吸附性和离子交换能力,可以成为赋存Li的载体。

蒙脱石属于2:1型([Si-O]四面体:[Al-O]八面体)一三/二八面体型层状硅酸盐,具有很强的吸附力和阳离子交换能力,即表面吸附和离子交换吸附作用。锂蒙脱石层间阳离子主要为 Li^+ ,利用分子力场和分子动力学模拟出(王进等,2010)的锂蒙脱石结构为: $\text{Li}_{0.75} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25}][\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$,

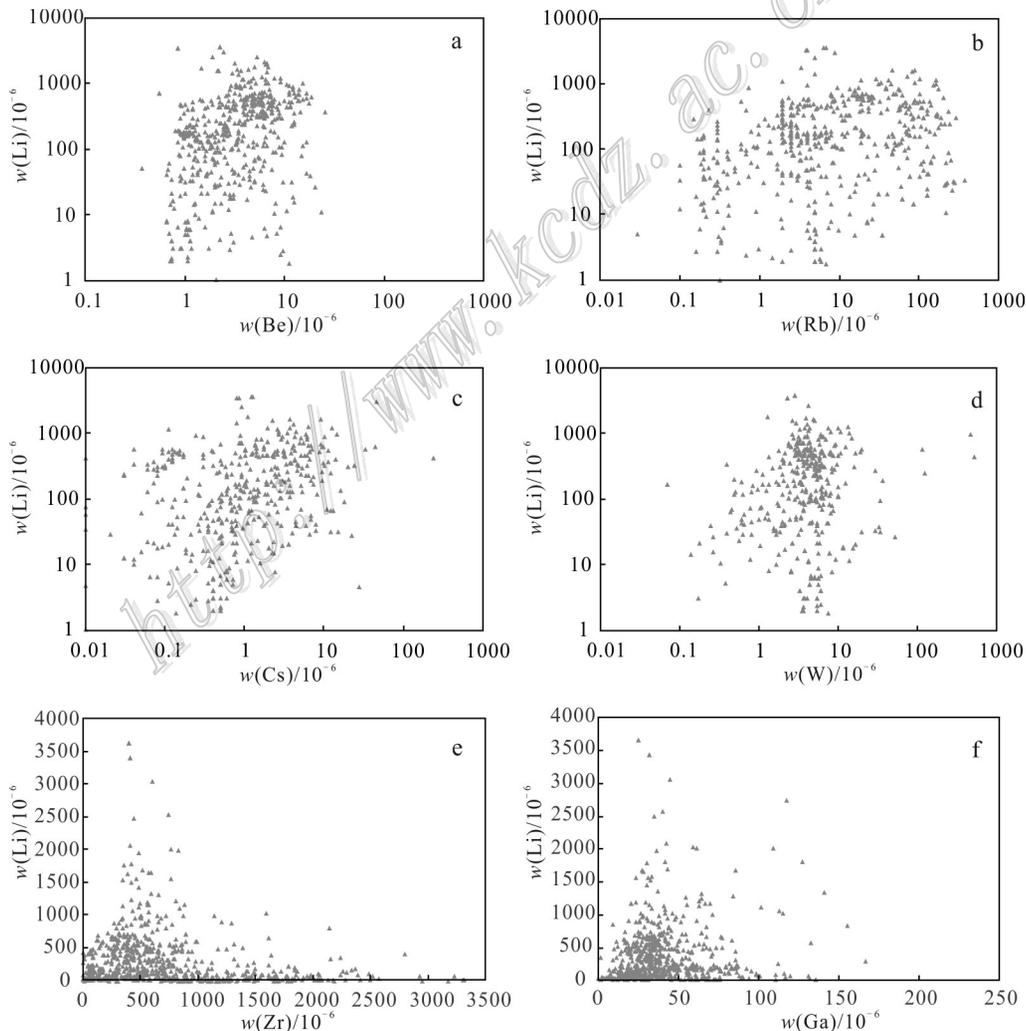


图6 铝土矿(岩)中微量元素与锂的相关性图解

Fig. 6 Correlation between trace elements and lithium in bauxite(aluminums)

每32个Si中有1个被Al取代,每8个Al中有一个被Mg取代, Li_2O 占比达4.7%。通常所说离子吸附是指被吸附的离子与水分子缔和形成水合离子,从而存在黏土矿物的外表面或层间域中,通过淋滤可以再次浸出。而锂蒙脱石中的锂离子则是以特殊的离子置换的形式进入到了硅-氧四面体的六方环中心或铝-氧八面体的空位中,是十分稳定的存在。如美国内华达州的King Valley富锂蒙脱石黏土型锂矿的形成过程为大气水和热液流体淋滤周围的流纹质熔岩和火山灰中的锂,在聚水火山口盆地内形成湖相富锂沉凝灰岩,而后受火山机构中构造控制的上涌流体交代蚀变形成富锂蒙脱石黏土层。

高岭石是在潮湿气候、酸性介质中,岩石被强烈淋滤形成的黏土矿物,其变种矿物有地开石、珍珠陶土、多水高岭石、变水高岭石,分子通式为: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 。高岭石为1:1型一二八面体型层状结构,Al和Si被置换的数量很低,碱及碱土金属元素多以离子吸附形式机械混入,阳离子交换能力较差。但当层间水增多转变为变水高岭石或多水高岭石后阳离子交换能力会得到加强,由弱至强为:高岭石($n=0$)→变水高岭石($n=2$)→多水高岭石($n=4$)。同时,在山西、河南铝土矿和耐火黏土中变水高岭石比较常见(刘长龄,1986)。然而因为高岭石及其变种矿物结构比较类似,大多数学者在研究铝土矿矿物组成时将其统称为高岭石,这加大了锂赋存状态研究难度。此外,高岭石和蒙脱石吸附Li的实验显示中性-弱酸性条件下,高岭石吸附锂的量最大达到0.075 mmol/g,过多的 H^+ 和二价阳离子(Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})有抑制作用(吴雅琴等,2011)。故高岭石(含变种矿物)不仅能以离子吸附形式吸附部分Li,也可能以离子交换的形式置换Li。

绿泥石族矿物通式为 $\text{Y}_x[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, $x=5\sim 6$,Y主要为Mg、Fe、Al及少量Li、Mn等阳离子,属于2:1:1型一三/二八面体型层状结构,是中-低温热液作用、浅变质作用或沉积作用的产物,在碱性条件下形成。本族矿物在晶体结构上具有滑石或叶腊石结构层和氢氧化镁石的互层,即绿泥结构。含绿泥石黏土岩在渝南、黔北、豫西、晋中北都有发现,多赋存于铝土矿床中下部,并且锂的含量大多偏高。学者在研究贵州和河南富锂黏土岩时(沈丽璞等,1986;刘高魁等,1987),综合运用多种现代测试手段证实了锂绿泥石的存在,通过化学分析和矿物共生组合认为锂绿泥石是伊利石在成岩过程中于适宜条件下转

变而来的。其理想化学式为 $\text{LiAl}_4(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$,实际计算得出的化学式为: $(\text{Li}_{0.08}\text{Ca}_{0.01}\text{Na}_{0.01})_{0.7}(\text{Al}_{3.85}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{0.01})_4(\text{Al}_{0.89}\text{Si}_{3.11}\text{O}_{10})(\text{OH})_{8.15}$,近高岭石结构,可见类质同象置换广泛而明显。Dai等(2012)在研究内蒙古准格尔官板乌素煤田时,发现煤中 $w(\text{Li})$ 最高可达 505×10^{-6} ,分析认为锂大部分存在绿泥石中,为锂绿泥石-鲕绿泥石的中间产物,同时也可能存在高岭石等黏土矿物之中。而在山西晋城煤田,煤中锂和绿泥石含量成正比($R=0.92$),学者通过化学成分计算和相关性对比认为存在较纯的锂绿泥石(Zhao et al., 2018),可能是高岭石和 Li^+ 在有机质参与下,通过低温变质作用形成。Zoya等(1975)在研究中亚西亚铝土矿中锂绿泥石时认为其是晚期变质作用的产物,跟叶腊石的关系极为密切,可能是在较高温度和压力条件下,碱性阳离子相对缺乏而富Li的情况下,由叶腊石和Li相互作用生成的。此外,Al、B、Si原子之间具有广泛的类质同象而影响着六次配位中Li、Al类质同象代替比值,所以还可能存在着锂硼绿泥石 $[\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{AlBSi}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ 。

锂的赋存主要受层状硅酸盐 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的开放性六方环和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中心位置影响。通常情况下,其结构中一部分Si-O四面体中的Si被Al取代,一部分Al-O八面体中的Al被Mg取代,从而产生负电荷。为了平衡电荷,保持电中性,就必须吸附环境中的阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等),因此层间往往含有碱金属和碱土金属等阳离子。当 Si^{4+} 有规律地被 $[\text{Li}^+$ 和 $\text{Al}^{3+}]$ 离子取代时,便生成具有不同成分和性质的固溶体,此时 Si^{4+} 的位置被 Al^{3+} 替代,而 Li^+ 充填到 Al^{3+} 附近的结构空隙中从而达到电中性,即不成对类质同象替换。尤其在层状、架状硅酸盐中,当 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的4个氧部分或全部为桥氧时,四面体将连接成网架状结构, Si^{4+} 可以部分被 Al^{3+} 离子替代,剩余负电荷由其他正离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等)平衡。如钠长石($\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、正长石(KAlSi_3O_8)、 β -锂霞石(LiAlSiO_4)、 β -锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、 β -石英(SiO_2)等都是这种结构的体现(赵莹等,2007)。而整个阳离子相对交换能力大小序列是 $\text{Li}^+ \approx \text{Na}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Co}^+ \approx \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} < \text{La}^{3+} \approx \text{H}^+ \approx \text{Al}^{3+}$ 。故 Li^+ 直接置换其他阳离子的数量应该很低,而当其他碱性阳离子比较缺乏、 Li^+ 相对富集的条件下,黏土矿物中才会优先富集锂。

铝土矿的成岩过程,经历了压实(固)作用、胶结作用、重结晶作用和成岩矿物的形成。期间在区域

埋藏地质作用下会产生裂隙,为深部地下水或排出的孔隙水打开通道,并且在不同埋藏深度时,温度压力不同,黏土矿物间、铝矿物间及二者之间会发生物相转变。例如在富硅且酸性条件下(硬水铝石)可转变为后生高岭石,高岭石脱硅可形成硬水铝石;富Fe、Mg的碱性环境下易形成绿泥石;富K的碱性环境易形成伊利石;而在地表风化较弱时或埋深较浅时易形成蒙脱石(靳平等,2018)。在这些过程中,黏土矿物的离子交换数量和程度会受环境影响,因而对锂离子的交换也会发生变化。同时,不同矿区(床)的黏土矿物比例也不同,所以锂的赋存状态也会存在差异。结合中国富锂的铝土岩-黏土岩的地球化学和矿物学特征,笔者认为锂主要在高岭石、变水高岭石、多水高岭石、绿泥石、蒙脱石、伊蒙混层、绿蒙混层等黏土矿物中赋存,并在(变水/多水)高岭石中分布最广,存在锂绿泥石并可能含锂蒙脱石等锂的独立矿物。

4 铝土矿(岩)中锂的综合利用前景分析

伴生沉积型锂矿中锂的赋存状态直接影响着锂的提取流程,相对传统锂矿类型而言,从伴生沉积型锂矿中提取锂的耗能高、投入产出比低。故沉积型锂矿的开发利用程度并不高,大部分处于勘探阶段,实际生产的较少。目前全球已发现的沉积型锂矿床主要分布在美洲和欧洲,如美国克莱顿谷(Clayton Valley)含蒙脱石黏土岩、大桑迪(Big Sandy)含方沸石和钾质蚀变带的绿色含锂黏土层、布罗克里克(Burro Creek)富锂黏土层、塔克帕斯/国王谷(Thacker Pass/Kings Valley)的富锂黏土层,墨西哥索诺拉(Sonora)锂蒙脱石型黏土层,秘鲁伏尔肯尼(Falchani)富锂凝灰岩和塞尔维亚贾达尔(Jadar)硼锂矿床(Jelena et al., 1997; 于泮等, 2019)。其中Clayton Valley和Big Sandy锂矿生产工艺是采用常压下不同浓度的硫酸对矿石进行淋滤,而后逐级过滤回收,最后进行离子交换提取碳酸锂。该工艺不需要经过高温焙烧但升温可以提高淋滤效率。而Sonora锂蒙脱石型矿床的生产工艺则相反:物理预浓缩后需用硫酸钠混合原矿于950℃下焙烧,再进行湿法冶金处理生成中间产物 Li_2SO_4 ,最后经处理生成纯度大于99.5%的电池级 Li_2CO_3 产品。可见,锂在矿石中的不同赋存状态影响着生产工艺的选择。

中国铝土矿(岩)中伴生的锂作为一种新类型的

沉积型锂矿资源,其成矿模式与上述几种沉积型锂资源均不同,浮选、离心选矿配合常规酸或碱处理法并不能有效回收锂。宋云华等(1987)针对含锂绿泥石的铝(黏)土岩设置了不同介质和条件下的阳离子交换实验,实验结果显示常温下浸出的锂是极微的,其不溶于盐酸和稀硫酸,与氢氧化钠溶液不反应,仅溶于热的硫酸和氢氟酸。任方涛等(2013)探讨黔中铝质岩锂的分离富集时,用质量分数5%~25%的盐酸在60℃反应2 h以上,得到锂浸出率不足12%,证明锂以吸附形式存在较少,更多存在于黏土矿物晶格中,不能采用常温常酸形式浸出分离。而将粒度小于75 μm 的原样800℃高温焙烧后,在60℃条件下,与质量分数10%的盐酸(固液比1:4)反应2 h后,锂浸出率可达95%。李荣改等(2014)针对河南含锂铝(黏)土矿提出一种实验方法,即用硫酸钙、氟化钙、硫酸钠混合原矿于800℃焙烧2 h,而后采用硫酸以固液比1:3的形式常温浸出1 h,得到锂浸出率为89%(硫酸浓度10%)~95%(硫酸浓度50%)。吴林等(2016)对息烽-修文铝质岩浸取锂时,在75℃条件下用氢氟酸处理样品(固液比1:8),并以300 r/min的搅拌强度下反应15 min,得到锂浸出率为55%(氢氟酸体积分数5%)~99%(氢氟酸体积分数17%)。

中国铝土矿化学加工有酸法和碱法(拜耳法、烧结法和联合法),前者用于制备硫酸铝,后者用于生产金属铝及其氧化物。在酸法处理中可考虑结合锂的浸取实验流程实现综合利用;而碱法处理铝土矿生产氧化铝时,大多数伴生元素进入赤泥,部分进入铝酸盐溶液中,仅有Fe、V、Ga在工艺上得到了回收,其余大量有益组分尚未得到充分的综合回收利用。因此,随着市场对锂的需求日益增长以及生产工艺的创新,应对古风化壳沉积型铝(黏)土矿床中的锂资源开展综合调查评价和回收利用,以期提高铝土矿的综合利用价值,发挥中国沉积型铝土矿储量大的优势。对于 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 高的铝土矿以开采提炼铝为主;而对 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)<55\%$ 、 $A/S<2.5$ 的铝土岩以及黏土岩则可以将锂作为伴生矿产资源进行综合利用,个别达到锂工业品位的铝土矿(岩)可以作为独立开采的锂矿,并在选冶试验的基础上,制定适合当前技术经济条件的工业指标。同时含锂黏土可用来生产锂铝合金和锂冰晶石,用于制造飞行器材料和降低电解铝过程能耗;而从赤泥和循环母液中提取锂、镓、铈等元素的综合回收技术也应逐渐改进,为铝土矿(岩)型锂的综合利用提供了新思路。

随着开采技术的进步以及近年来国外对沉积型锂矿床的陆续发现,中国的铝土矿(岩)型锂资源等其他沉积型锂矿也将受到更多的关注。

5 结 论

(1) 在中国各种沉积型锂资源中,古风化壳沉积型铝土矿(岩)最富集锂并且分布广泛,是最有潜力的找矿方向之一。

(2) 中国黔北务正道矿区、渝南南川-武隆铝土矿区,豫西焦作、嵩箕、三门峡-澠池-新安铝土矿区,山西中北部铝土矿区的古风化壳沉积型铝土矿(岩)伴生锂资源潜力巨大。

(3) 富锂的古风化壳沉积型铝(黏)土矿成矿时代在中国北方为晚石炭世本溪期,南方为中二叠世梁山期,其成矿物质来源更宽泛并且对应不同地质事件,其初始物质来源与大型构造-岩浆活动及之后较长的风化沉积作用有密切关系,并且形成过程中沉积间断时间更久。

(4) 锂一般在含矿岩系中下部富集,即在铝土岩(高铝黏土岩)-硬质黏土岩中富集十分明显,在铁质铝(黏)土岩中也有部分富集,而在铝土矿层中不富集,在含绿泥石黏土岩中有异常富集现象。铝土矿(岩)石中锂富集程度:致密块状>碎屑状、豆鲕状>土状。当铝土矿(岩)中A/S值为1.1~1.8, $w(\text{SiO}_2)$ 介于25%~45%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 介于35%~55%时,最富集锂。锂和碱及碱土金属元素呈正相关性,和Zr、Nb等稳定元素存在特定关系,反映了成矿过程中的差异。

(5) 锂的富集主要和黏土矿物有关,当黏土矿物含量和组成更多时,锂的含量偏高。锂主要存在于在(多水/变水)高岭石、绿泥石、蒙脱石等黏土矿物中,以阳离子交换形式为主,部分锂以离子吸附形式存在。

(6) 目前,中国黏土提取锂的工艺有了一些进展,可借鉴学习国外沉积型锂矿开发利用的技术和模式,综合利用沉积型铝土矿(岩)中的锂等伴生元素。

致 谢 中国地质科学院王瑞江研究员、贵州大学付勇教授两位专家对文中不足之处提出了宝贵建议,在此表示衷心的感谢!

References

Bárdossy G. 1982. Karst bauxites, bauxite deposits on carbonate

rocks[J]. *Developments in Economic Geology*, 4:1-441.

Cai S H, Liu X F, Meng J Y, Sun S L. 2012. Mineralogy and geochemistry of Tianyang accumulation-type bauxite in western Guangxi[J]. *Geology and Exploration*. 48 (3): 460-469(in Chinese with English abstract).

Cai S H. 2014. Detrital zircon geochronology and its implications: The Carboniferous bauxite deposits in the North China Craton (Dissertation for Master Degree)[D]. Tutor: Wang Q F. Beijing: China University of Geosciences. 22-26.

Cao G S, Xing Z, Bi J H, Sun F Y, Liu L Z, Du X, Zhou H C and Chen Y C. 2018. Material sources analysis of the Benxi Formation bauxite in the Yanshi-Longmen area, western Henan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 92(7):1507-1523(in Chinese with English abstract).

Chen P. 1997. Sedimentary geochemistry of the carboniferous bauxite deposits in Shanxi[M]. Shanxi: Shanxi Science and Technology Press. 62-69(in Chinese).

Cui T, Jiao Y Q, Du Y S, Wang X M, Lei Z Y and Weng S F. 2013. Mineralogy and geochemical characteristics of bauxite in northern Guizhou[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 23(10): 2905-2918(in Chinese with English abstract).

Dai S F, Jiang Y F, Colin R Ward, Gu L D, Vladimir V Seredin, Liu H D, Zhou D, Wang X B, Sun Y Z, Zou J H and Ren D Y. 2012. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu mine, Inner Mongolia, China: Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar coal field[J]. *International Journal of Coal Geology*, 98: 10-40.

Deng G S, Li J M, Yang G H, Zhao X D, Chen L, Chen Y and Lü T. 2014. Distribution law of lithium and its influencing factors in Shuijiangbanqiao bauxite mining area, southern Chongqing[J]. *China Mining Magazine*, 23(3): 72-79(in Chinese with English abstract).

Deng H W and Qian K. 1993. Sedimentary geochemistry and environmental analysis[M]. Gansu: Gansu Science and Technology Press. 4-29(in Chinese).

Deng J, Wang Q F, Yang S J, Liu X F, Zhang Q Z, Yang L Q, Yang Y H. 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*, 37:412-424.

Du Y S, Zhou Q, Jin Z G, Ling W L, Wang X M, Yu W C, Cui T, Lei Z Y, Weng S F, Wu B, Qin Y J, Cao J Z, Peng X H, Zhang Z and Deng H. 2014. Mineralization model for the early Permian bauxite deposits in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, northern Guizhou Province[J]. *Journal of Palaeogeography*, 16(1): 1-8(in Chinese with English abstract).

Gao L, Wang D H, Xiong X Y and Yi C W. 2014. Summary on aluminum ore deposits minerogenetic regulation in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2284-2295(in Chinese with English abstract).

Gu J, Huang Z L, Fan H P, Ye L and Jin Z G. 2013. Provenance of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area,

- northern Guizhou Province, China: LA-ICP-MS and SIMS U-Pb dating of detrital zircons[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 70-71: 265-282.
- Han Z H, Wu B, Weng S F, Chen Q and Tao P. 2016. Geochemical characteristics of bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area of Guizhou Province and their geological implications[J]. *Geology and Exploration*, 52(4): 678-687 (in Chinese with English abstract).
- Hou Y L, Zhong Y T, Xu Y G and He Z B. 2017. The provenance of Late Permian karstic bauxite deposits in SW China, constrained by the geochemistry of interbedded clastic rocks, and U-Pb-Hf-O isotopes of detrital zircons[J]. *Lithos*, 278:240-254.
- Jelena O, Jelena D C and Nebojša V. 1997. Phytogenic lacustrine sedimentation-oil shales in Neogene from Serbia, Yugoslavia[J]. *Journal of Paleolimnology*, 18(4):351-364.
- Jin P P, Ou C H, Ma Z G, Li D, Ren Y J and Zhao Y F. 2018. Evolution of montmorillonite and its related clay minerals and their effects on shale gas development[J]. *Geophysical Prospecting for Petroleum*, 57(3): 344-355(in Chinese with English abstract).
- Jiang L L. 2014. Geological and geochemical studies of bauxite ore deposits metallogenic belt, western Henan(Dissertation for Master Degree)[D]. Tutor: Wang Q F and Liu X F. Beijing: China University of Geology. 29-38(in Chinese with English abstract).
- Jiao Y. 2014. Study on the Late Permian sedimentary palaeogeography and mineralization of bauxite ores in Tianshengqiao mining area, Wenshan County, Yunnan Province(Dissertation for Doctor Degree)[D]. Tutor: Wang X L and Cui Y L. Beijing: China University of Geosciences. 93-98(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G, Zhou J X, Huang Z L, Gu J, Liu L, Dai L S. 2013. Detrital zircon U-Pb dating and its geological significance for the bauxite in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Al metallogenic Province, Guizhou, SW China[J]. *Earth Science Frontiers*, 20(6): 226-239(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G, Zhou J X, Huang Z L, Dai L S, 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-Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 42(6): 1910-1918(in Chinese with English abstract).
- Li H, Xu X and Yang K. 2014. Lithium and gallium resources metallogenic geological characteristics in coal No 4, Pingshuo mining area, Shanxi[J]. *Coal Geology of China*, 26(12): 17-19(in Chinese with English abstract).
- Li J K, Liu X F and Wang D H. 2014. The metallogenetic regularity of lithium deposit in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2269-2281(in Chinese with English Abstract).
- Li P G and Wang D H. 2014. Geology, geochemistry and metallogenetic regularity of the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou[M]. Beijing: Science Press. 10-90(in Chinese).
- Li R G, Song X Y, Gao Z, Feng Y L and Li Z W. 2014. New technology for extracting Li from low-grade lithium-bearing clay[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 34(6):81-84(in Chinese with English abstract).
- Li Z H, Yan W, Liao C G, Lu T, Yang B, Li J M, Chen L and Chen Y. 2012. Mineralogy and geochemical characteristics of the Nanchuan-Wulong bauxite deposit in Chongqing[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 32(3): 87-100(in Chinese with English abstract).
- Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, Du S J 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[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 190: 170-186.
- Liu B J. 1980. Sedimentary petrology[M]. Beijing: Geological Publishing House. 286-289 (in Chinese).
- Liu C L. 1986. The finding of natural metakaolinite[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 1(2): 70-76(in Chinese with English abstract).
- Liu C L and W S B. 1990. Ore-bearing horizons, metallogenic Provinces (belts) and ore-forming mechanisms of bauxite ores in China[J]. *Geology and Exploration*, (5): 18-25(in Chinese with English Abstract).
- Liu G K and Peng W S. 1987. Infrared spectroscopy study of Cookeite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(1): 52-56(in Chinese with English abstract).
- Liu X F, Wang Q F, Deng J, Zhang Q Z, Sun S L and Meng J Y. 2010. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 105(3):137-152.
- Liu X F, Wang Q F, Feng Y W, Li Z M, Cai S H. 2013. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 55: 162-175.
- Liu X X, Sima X Z, Gao Z R, Yu R A, Tang C and Zhang C. 2016. Geological characteristics and resource prospective of bauxite deposit in Shanxi and Henan Provinces[J]. *Geological Survey and Research*, 39(2): 111-117(in Chinese with English abstract).
- Liu Y P, Cheng G F, Zhou W L and Cui W. 2016. Division of bauxite mineralization area (belt) in Guizhou Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 35(3): 128-132(in Chinese with English abstract).
- Long K S, Fu Y, Long Z, Tian J L and Zheng J. 2019. Resource potential analysis of REE and Sc in global bauxite[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6):1279-1295(in Chinese with English abstract).
- Lu J W, Peng X L and Xu L J. 1997. Source of ore-forming materials for bauxite deposit in Shanxi Province[J]. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, 27(2): 147-151(in Chinese with English abstract).
- Ma J L. 2015. The material composition and enrichment regularity of Mianchi bauxite field, Henan Province, China(Dissertation for Master Degree)[D]. Tutor: Wang Q F. Beijing: China University of Geosciences. 35-46(in Chinese with English abstract).
- Ma S C, Wang D H, Sun Y, Li C and Zhong H R. 2019. Geochronology and geochemical characteristics of Lower-Middle Triassic

- clay rock and their significances for prospecting clay-type lithium deposits[J]. *Earth Science*, 44(2):427-440(in Chinese with English abstract).
- Meng J, Wang Q F, Liu X F, Sun S L, Li D S, Zhao Z Y, Yang Z H and Wu J B. 2011. Mineralogy and geochemistry of the Pangjiazhuang bauxite deposit in Jiakou County, Shanxi Province[J]. *Geology and Exploration*, 47(4): 593-604(in Chinese with English abstract).
- Meng M. 2012. Discusses Jiaozuo area pottery mine associated lithium resources shallowly the comprehensive utilization[C]. Beijing: Academic Exchange of Building Technology and Management in 2012. 179-180(in Chinese with English abstract).
- Ren F T and Zhang J. 2013. Chemical separation and enrichment of lithium in aluminous rock in central Guizhou[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 45(3):19-21(in Chinese with English abstract).
- Shen L P, Song Y H, Peng Z R and Guo K Z. 1986. Discovery and preliminary study of Li-Chlorite in claystone form ascertain location of Henan Province[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 6(1): 86-91(in Chinese with English abstract).
- Song Y H, Shen L P, Zhang N X, Peng Z R and Guo K Z. 1987. Preliminary study on clay minerals and their rare earths, lithium and other elements in a clay mine (rock) in Henan[J]. *Chinese Science (Compilation of Chemical Biology, Agricultural Science and Geology)*, (2): 204-213(in Chinese).
- Sun F M. 2018. Permi-Carboniferous main mineable coal seams lithium content distribution features and metallogenic prospect analysis in Shanxi[J]. *Chinese Journal of Coal Geology*, 30(7): 40-43.
- Sun L, Xiao K Y and Lou D B. 2018. Mineral prospectively of bauxite resources in China[J]. *Earth Science Frontier*, 25(3): 82-94(in Chinese with English abstract).
- Sun S L. 2011. Geological and geochemical characteristics of Kuancaoping bauxite deposit in Ningwu County, Shanxi Province(Dissertation for Master Degree) [D]. Tutor: Deng J. Beijing: China University of Geosciences.33-45(in Chinese with English abstract).
- Sun Y, Wang D H, Gao Y, Han J Y, Ma S C, Fan X T, Gu W S and Zhang L H. 2018. Geochemical characteristics of lithium-rich Mung Bean rocks in Tongliang County, Chongqing[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(3): 445-453(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Li P G, Qu W J, Lei Z Y and Liao Y C. 2013. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou[J]. *Chinese Science: Earth Science*, 56:145-152(in Chinese with English abstract).
- Wang D H. 2019. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploration[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1189-1209(in Chinese with English abstract).
- Wang J Q. 2013. The study on mineralization regularity and geological features of gibbsite deposits in central Guangxi(Dissertation for Master Degree) [D]. Tutor: Wang Q F. Beijing: China University of Geosciences.31-43(in Chinese with English abstract).
- Wang J, Wang J X, Zeng F G and Wu X L. 2010. Molecular simulation of interlinear structure and dynamic characteristics of hydrated hectorite[J]. *Acta Chimica Sinica*, 68(16): 1564-1660(in Chinese with English abstract).
- Wang L, Liang T, Lu R and Wen J J. 2017. Mineralization characteristics of Li, Ti, Ga, Zr, Nb and LREE in bauxite deposits in Ruzhou-Baofeng-Lushan Area, Henan Province[J]. *Mineral Exploration*, 8(4): 591-598(in Chinese with English abstract).
- Wang Q F, Liu X F, Yan C H, Cai S H, Li Z M, Wang Y R, Zhao J M and Li G J. 2012. Mineralogical and geochemical studies of Boron-rich bauxite ore deposits in the Songqi region, SW Henan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 48:258-270.
- Wang Q S and Yuan C H. 2019. The global supply situation of lithium ore and suggestions on resources security in China[J]. *China Mining Magazine*, 28(5):1-6(in Chinese).
- Wang T, Zhao X D, Li J M and Lu T. 2014. Distribution characteristics of lithium in Yinkuangyaku bauxite deposit, Chongqing[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 29(4): 541-545(in Chinese with English abstract).
- Wang X J, Wang G H, Zhou J, Cui Y L, Zhang D H, Li W Q and Fan L J. 2013. Geochemical characteristics of Tianshengqiao-Zhewushe bauxite deposit, Southeastern Yunnan Province[J]. *Journal of Minerals*, 33(4): 485-495(in Chinese with English abstract).
- Wen J J, Liang T, Lu R and Wang L. 2016. Mineralization of Li, Ti, Zr, Ga, Nb and LREE of bauxite deposits in Songji area of Henan[J]. *Mineral Resources and Geology*, 30(2): 216-222(in Chinese with English Abstract).
- Wu L, Zhang J, Wang J R and Mao R Y. 2016. Study on leaching and enrichment of lithium in aluminum rock[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 48(5): 24-26(in Chinese with English abstract).
- Wu Y Q and Zhao Z Q. 2011. Experimental study on the adsorption of Li⁺ on kaolinite and montmorillonite[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 31(2): 291-295(in Chinese with English abstract).
- Yan J, Dou S and Zhang D H. 2013. Geochemical characteristics and sources of ore-forming metals of Datie bauxite deposit, Qiubei County, Yunnan Province, China[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 33(4): 462-470(in Chinese with English abstract).
- Yang S J, Huang Y X, Wang Q F, Deng J, Liu X F, Wang J Q. 2019. Mineralogical and geochemical features of karst bauxites from Poci (western Henan, China), implications for parental affinity and bauxitization[J]. *Ore Geology Reviews*, 105: 295-309.
- Yang Z H. 2012. Study on the comprehensive exploitation and utilization of bauxite (clay) deposits in Shanxi Province, China(Dissertation for Doctor Degree) [D]. Tutor: Deng J. Beijing: China University of Geosciences.51-68(in Chinese with English abstract).
- Yu F, Wang D H, Yu Y, Liu Z, Gao J Q, Zhong J A and Qin Y. 2019. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary-type lithium deposit[J]. *Rock and Minerals Analysis*, 38(3): 354-364(in Chinese with English abstract).
- Yu L. 2012. Genesis and metallogenic regularity of Late Permian sedi-

- mentary bauxite deposits, southeast Yunnan (Dissertation for Doctor Degree)[D]. Tutor: Wang X L and Zhang D H. Beijing: China University of Geosciences. 50-61(in Chinese with English abstract).
- Yu W C, Wang R H, Zhang Q L, Du Y S, Chen Y and Liang Y P. 2014. Mineralogical and geochemical evolution of the Fusui bauxite deposit in Guangxi, South China: From the original Permian orebody to a quaternary Salento-type deposit[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 146:75-88.
- Yuan A G. 2010. Resource distribution and exploration strategy of the bauxite deposits in the Henan Province, China (Dissertation for Doctor Degree)[D]. Tutor: Deng J. Beijing: China University of Geosciences. 29-35(in Chinese with English abstract).
- Zhang J L, Zhang Q W, Yang C L, Gao P, Pei B K, Pi Q H and Li S H. 2016. Geochemical characteristics of the rare metal and rare-scattered elements of bauxite in western Guangxi[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 36(1): 153-159(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q M, Qin J H, Liao Z W and Liu C Z. 2015. Geochemical characteristics and material source of the late Permian bauxite deposits in southeastern Yunnan Province[J]. *Geoscience*, 29(1): 32-44 (in Chinese with English abstract).
- Zhang W T. 2012. Geology, geochemistry and origin of ore-forming substances of bauxite in Qiubei, southeast of Yunnan (Dissertation for Master Degree)[D]. Tutor: Wang G H. Beijing: China University of Geosciences.79-86(in Chinese with English abstract).
- Zhang Y H, Ling W L, Wu H, Zhang Y N, Ding X Y, Cui T, Du Y S, Lei Z Y and Weng S F. 2013. Geochemistry of varied type ores of northern Guizhou bauxites and its implication for mineralization[J]. *Geological Science and Technology Information*, 32(1): 71-79 (in Chinese with English abstract).
- Zhao L, Ward, Colin R, French D, Graham Ian T, Dai S F, Yang C, Xie P P and Zhang S Y. 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[J]. *International Journal of Coal Geology*, 185:61-78.
- Zhao X D, Ling X M, Guo H and Li J M. 2015. Geological characteristics, ore genesis and comprehensive utilization of coexisting of Dafoyan bauxite deposit in Chongqing[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 45(4): 1086-1097(in Chinese with English abstract).
- Zhao Y, Lu L, Zhang L J and Wang H. 2007. Effect of crystallization temperature on crystallization and microstructure of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics[J]. *Materials Reports*, (S3): 360-362 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Z, Wang D H, Li P G and Lei Z Y. 2013. Detrital zircon U-Pb geochronology of the Dazhuyuan Formation in northern Guizhou: Implications for bauxite mineralization[J]. *Rock and Mineral analysis*, 32(1): 166-173(in Chinese with English abstract).
- Zong R, Dong X Z, Zhang K T, Zhang J X and Kang Y L. 2018. The geological characteristics and genesis of the Fireclay deposit in Jiaoguidui Jiaozuo Henan Province China[J]. *Journal of Changchun Institute of Technology(Natural Sciences Edition)*, 19(2): 80-84(in Chinese with English abstract).
- Zoya V V, Igor S D, Boris B Z and Svetlana V S. 1975. Cookeite with a perfect regular structure, formed by bauxite alteration[J]. *American Mineralogist*, 1041-1046.

附中文参考文献

- 蔡书慧, 刘学飞, 孟健寅, 孙思磊. 2012. 桂西田阳堆积型铝土矿矿物学及地球化学[J]. *地质与勘探*, 48(3): 460-469.
- 蔡书慧. 2014. 华北克拉通石炭系铝土矿碎屑锆石年代学及其意义(硕士论文)[D]. 导师: 王庆飞. 北京: 中国地质大学. 22-26.
- 曹高社, 邢舟, 毕景豪, 孙凤余, 刘凌之, 杜欣, 周红春, 陈永才. 2018. 豫西偃龙地区本溪组铝土矿成矿物质来源分析[J]. *地质学报*, 92(7): 1507-1523.
- 陈平. 1997. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[J]. *山西: 山西科学技术出版社*, 62-69.
- 崔滔, 焦养泉, 杜远生, 汪小妹, 雷志远, 翁申富. 2013. 黔北地区铝土矿矿物学与地球化学特征[J]. *中国有色金属学报*, 23(10): 2905-2918.
- 邓国仕, 李军敏, 杨桂花, 赵晓东, 陈莉, 陈阳, 吕涛. 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[J]. *中国矿业*, 23(3): 72-79.
- 邓宏文, 钱凯. 1993. 沉积地球化学与环境分析[M]. 甘肃: 甘肃科学技术出版社. 4-29.
- 杜远生, 周琦, 金中国, 凌文黎, 汪小妹, 余文超, 崔滔, 雷志远, 翁申富, 吴波, 覃永军, 曹建州, 彭先红, 张震, 邓虎. 2014. 黔北务正道地区早二叠世铝土矿成矿模式[J]. *古地学报*, 16(1): 1-8.
- 高兰, 王登红, 熊晓云, 易承伟. 2014. 中国铝矿成矿规律概要[J]. *地质学报*, 88(12): 2284-2295.
- 韩忠华, 吴波, 翁申富, 陈强, 陶平. 2016. 黔北务正道地区含铝岩系地球化学特征及地质意义[J]. *地质与勘探*, 52(4): 678-687.
- 靳平平, 欧成华, 马中高, 李丹, 任玉金, 赵永富. 2018. 蒙脱石与相关黏土矿物的演变规律及其对页岩气开发的影响[J]. *石油物探*, 57(3): 344-355.
- 江露露. 2014. 豫西铝土矿矿床地质与地球化学特征研究(硕士论文)[D]. 导师: 王庆飞, 刘学飞. 北京: 中国地质大学. 29-38.
- 焦扬. 2014. 云南文山天生桥矿区晚二叠世铝土矿沉积古地理特征与成矿作用研究(博士学位论文)[D]. 导师: 王训练, 崔银亮. 北京: 中国地质大学. 93-98.
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 谷静, 刘玲, 代龙省. 2013. 贵州务川-正安一道真地区铝土矿碎屑锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. *地质前缘*, 20(6): 226-239.
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 代龙省, 谢樾, 彭松, 谷静. 2015. 黔北务-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[J]. *中国地质*, 42(6): 1910-1918.
- 李华, 许霞, 杨恺. 2014. 山西平朔矿区 4 号煤中锂、镓资源成矿地质特征研究[J]. *中国煤炭地质*, 26(12): 17-19.
- 李建康, 刘喜方, 王登红. 2014. 中国锂矿成矿规律概要[J]. *地质学*

- 报, 88(12): 2269-2281
- 李沛刚, 王登红. 2014. 贵州大竹园铝土矿矿床地质、地球化学与成矿规律[M]. 北京: 科学出版社. 10-90.
- 李荣改, 宋翔宇, 高志, 冯艳丽, 李志伟. 2014. 河南某地低品位含锂粘土矿提锂新工艺研究[J]. 矿冶工程, 34(6): 81-84.
- 李再会, 闫武, 廖朝贵, 吕涛, 杨波, 李军敏, 陈莉, 陈阳. 2012. 重庆南川-武隆铝土矿矿物学、地球化学特征[J]. 沉积与特提斯地质, 32(3): 87-100.
- 刘宝珺. 1980. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社. 286-289.
- 刘高魁, 彭文世. 1987. 锂绿泥石的红外光谱研究[J]. 矿物学报, 7(1): 52-56.
- 刘晓雪, 司马献章, 高知睿, 俞初安, 汤超, 张超. 2016. 晋豫铝土矿矿床地质特征及资源远景[J]. 地质调查与研究, 39(2): 111-117.
- 刘幼平, 程国繁, 周文龙, 崔滔. 2016. 贵州铝土矿成矿区(带)划分[J]. 地质科技情报, 35(3): 128-132.
- 刘长龄. 1986. 变高岭石在自然界的发现[J]. 地质找矿论丛, 1(2): 70-76.
- 刘长龄, 王双彬. 1990. 中国铝土矿的含矿层位、成矿区带及其形成机理[J]. 地质与勘探, (5): 18-25.
- 龙克树, 付勇, 龙珍, 田精林, 郑军. 2019. 全球铝土矿中稀土和钪的资源潜力分析[J]. 地质学报, 93(6): 1279-1295.
- 卢静文, 彭晓蕾, 徐丽杰. 1997. 山西铝土矿床成矿物质来源[J]. 长春地质学院学报, 27(2): 147-151.
- 麻杰磊. 2015. 河池铝土矿物质组成与富集规律研究(学位论文)[D]. 导师: 王庆飞. 北京: 中国地质大学. 35-46.
- 马圣钡, 王登红, 孙艳, 李超, 钟海仁. 2019. 中国西南部 T₁/T₂ 粘土岩地质年代学、地球化学特征及其对粘土型锂矿的找矿意义[J]. 地球科学, 44(2): 427-440.
- 孟健寅, 王庆飞, 刘学飞, 孙思磊, 李德胜, 赵增益, 杨中华, 武建斌. 2011. 山西交口县庞家庄铝土矿矿物学与地球化学研究[J]. 地质与勘探, 47(4): 593-604.
- 孟萌. 2012. 浅议焦作地区粘土矿伴生锂资源的综合利用[C]. 北京: 2012年建筑科技与管理学术交流会. 179-180.
- 任方涛, 张杰. 2013. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究[J]. 无机盐工业, 45(3): 19-21.
- 沈丽璞, 宋云华, 彭昭瑞, 郭可战. 1986. 河南某地粘土矿中锂绿泥石的发现及初步研究[J]. 矿物学报, 6(1): 86-91.
- 宋云华, 沈丽璞, 张乃娟, 彭昭瑞, 郭可战. 1987. 河南某粘土矿(岩)中粘土矿物及其稀土、锂等元素的初步研究[J]. 中国科学(B辑 化学 生物学 农学 医学 地学), (2): 204-213.
- 孙富民. 2018. 山西省石炭—二叠纪主采煤层煤中锂的含量分布特征与成矿前景分析[J]. 中国煤炭地质, 30(7): 40-43.
- 孙莉, 肖克炎, 姜德波. 2018. 中国铝土矿资源潜力预测评价[J]. 地学前缘, 25(3): 82-94.
- 孙思磊. 2011. 山西宁武县宽草坪铝土矿床地质与地球化学特征研究(学位论文)[D]. 导师: 邓军. 北京: 中国地质大学. 33-45.
- 孙艳, 王登红, 高允, 韩景仪, 马圣钡, 樊兴涛, 顾文帅, 张丽红. 2018. 重庆铜梁地区富锂绿帘岩地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 37(3): 445-453.
- 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[J]. 中国科学(地球科学), 43(1): 44-51.
- 王登红. 2019. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 93(6): 1189-1209.
- 王佳奇. 2013. 桂中三水铝土矿矿床地质特征与成矿规律研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 王庆飞. 北京: 中国地质大学. 31-43.
- 王进, 王军霞, 曾凡桂, 吴秀玲. 2010. 水化锂蒙脱石层间结构和动力特征的分子模拟[J]. 化学学报, 68(16): 1564-1660.
- 王莉, 梁涛, 卢仁, 温静静. 2017. 河南汝州-宝丰-鲁山地区铝土矿 Li、Ti、Ga、Zr、Nb 和 LREE 的矿化特征[J]. 矿产勘查, 8(4): 591-598.
- 王秋舒, 元春华. 2019. 全球锂矿供应形势及中国资源安全保障建议[J]. 中国矿业, 28(5): 1-6.
- 王行军, 王根厚, 周洁, 崔银亮, 张道红, 李伟清, 范良军. 2013. 滇东南文山天生桥—者五舍铝土矿床地球化学特征研究[J]. 矿物学报, 33(4): 485-495.
- 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[J]. 地质找矿论丛, 29(4): 541-545.
- 温静静, 梁涛, 卢仁, 王莉. 2016. 河南省嵩箕地区铝土矿 Li、Ti、Zr、Ga、Nb 和 LREE 的矿化分析[J]. 矿产与地质, 30(2): 216-222.
- 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[J]. 无机盐工业, 48(5): 24-26.
- 吴雅琴, 赵志琦. 2011. 高岭石和蒙脱石吸附 Li⁺ 的实验研究[J]. 矿物学报, 31(2): 291-295.
- 严健, 豆松, 张道红. 2013. 云南丘北大铁铝土矿地球化学特征及成矿物质来源[J]. 矿物学报, 33(4): 462-470.
- 于蕾. 2012. 滇东南地区晚二叠世沉积型铝土矿矿床成因与成矿规律(博士学位论文)[D]. 导师: 王训练, 张道红. 北京: 中国地质大学. 50-61.
- 杨中华. 2012. 山西省铝(粘)土矿综合利用研究(博士学位论文)[D]. 导师: 邓军. 北京: 中国地质大学. 51-68.
- 于泓, 王登红, 于扬, 刘铸, 高娟琴, 仲佳爱, 秦燕. 2019. 国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状[J]. 岩矿测试, 38(3): 354-364.
- 袁爱国. 2010. 河南省铝土矿资源分布与开发策略(博士学位论文)[D]. 导师: 邓军. 北京: 中国地质大学. 29-35.
- 张佳莉, 张青伟, 阳纯龙, 高攀, 缪秉魁, 皮桥辉, 李社宏. 2016. 桂西铝土矿中稀有和稀散元素地球化学特征[J]. 桂林理工大学学报, 36(1): 153-159.
- 张启明, 秦建华, 廖震文, 刘才泽. 2015. 滇东南晚二叠世铝土矿地球化学特征及物源分析[J]. 现代地质, 29(1): 32-44.
- 张文婷. 2012. 滇东南丘北地区铝土矿地球化学特征及成矿物质来源研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 王根厚. 北京: 中国地质大学. 79-86.
- 赵晓东, 凌小明, 郭华, 李军敏. 2015. 重庆大佛岩铝土矿床地质特征、矿床成因及伴生矿产综合利用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 45(4): 1086-1097.
- 张莹华, 凌文黎, 吴慧, 张亚男, 丁晓英, 崔滔, 杜远生, 雷志远, 翁申富. 2013. 黔北铝土矿不同类型矿石地球化学特征及其对成矿作用的指示[J]. 地质科技情报, 32(1): 71-79.
- 赵莹, 陆雷, 张乐军, 王浩. 2007. 晶化温度对 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃析晶和显微结构的影响[J]. 材料导报, (S3): 360-362.
- 赵芝, 王登红, 李沛刚, 雷志远. 2013. 黔北大竹园组碎屑锆石年代学及成矿指示意义[J]. 岩矿测试, 32(1): 166-173.
- 纵瑞, 董岷证, 张凯涛, 张金星, 康亚丽. 2018. 河南省焦作市焦谷堆耐火粘土矿床地质特征及矿床成因[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 19(2): 80-84.