

文章编号: 1000-4734(2021)04-0382-09

铝土矿(岩)中伴生的锂资源

范宏鹏, 叶霖, 黄智龙*

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 我国铝土矿资源丰富, 铝土矿在成矿过程中通常会富集锂(Li)等对现代工业至关重要的关键金属元素, 成矿潜力巨大。铝土矿(岩)中的Li主要富集在矿体顶底板的铝土岩或黏土岩以及低品质铝土矿矿石中, 而这些正是铝土矿开采过程中产生的无用的尾矿, 对其中伴生的Li加以利用, 不仅能进一步提高铝土矿矿山的价值, 还能改善矿山环境污染及缓解我国Li资源短缺的状况。目前针对铝土矿(岩)中伴生Li的赋存状态的研究还比较薄弱, 争议较大。已有的研究指出Li在铝土矿(岩)中可能以离子吸附的形式赋存在黏土矿物和铁锰氧化物表面或以类质同象的形式替代镁铁硅酸盐矿物、黏土矿物及铁锰矿物晶格中的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 。而铝土矿(岩)中是否存在独立矿物, 如类似粘土岩中的锂绿泥石, 还缺少实际证据。铝土矿(岩)中Li的富集规律与铝土矿的成矿过程关系密切, 物源、沉积古地理、气候、沉积环境和矿物的分化及新矿物的形成都可能是控制Li活化、迁移和富集的主要因素, 但目前相关研究还十分薄弱。铝土矿(岩)伴生的Li有可能成为我国锂矿资源开发利用的另一个重要发展方向, 开展相关研究, 不仅可以为铝土矿中伴生Li的综合利用和评价提供依据, 而且也将拓宽我国Li矿资源开发利用思路。

关键词: 锂; 铝土矿; 赋存状态; 富集规律; 研究进展

中图分类号: P618.71; P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.090

第一作者: 范宏鹏, 男, 1987年生, 副研究员, 博士, 主要从事矿床地球化学研究. E-mail: fanhongpeng@vip.gyig.ac.cn

The associated lithium resource in bauxite (bauxite-bearing rock)

FAN Hong-peng, YE Lin, HUANG Zhi-long*

(State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: China is rich in bauxite ores in which Li and other metals critical to the modern industry are commonly enriched. Moreover, it has been widely found that Li is highly enriched in bauxite-bearing rock series. Therefore, there is great potential of Li resource in bauxite (bauxite-bearing rock). In addition, Li is mainly concentrated in bauxite-bearing rocks or claystone at the roof and floor of bauxite orebodies and low quality bauxite ores, which are general useless tailings produced in the process of mining. Therefore, the utilization of associated Li resources in the bauxite deposit can not only raise values of bauxite ores (bauxite-bearing rocks), but also can reduce the environmental pollution of mines and alleviate the shortage of lithium resources in China. The occurrence state of associated Li in bauxite (bauxite-bearing rock) is still controversial due to poor previous studies. It has been proposed that Li could be adsorbed on the surfaces of clay minerals and Fe-Mn oxides in bauxite ore (bauxite-bearing rock) by ion adsorption, or could substitute Mg^{2+} and Fe^{2+} in the lattice of mafic silicate minerals, clay minerals and iron manganese minerals in the form of isomorphism. In addition, it is not known whether there are independent Li minerals, such as cookeite found in claystone, in bauxite (bauxite-bearing rock) due to the lack of actual evidence. The enrichment regularity of Li in bauxite (bauxite-bearing rock) is closely related

收稿日期: 2021-03-26

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(编号: SKLOGD-2018-01); 贵州省科技支撑项目(编号: 黔科合支撑[2019]2859号)

* 通讯作者, E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

to the mineralization process of bauxite. Provenance, sedimentary paleogeography, palaeoclimate, sedimentary environment, mineral differentiation, and the formation of new minerals could be the main factors controlling the activation, migration, and enrichment of Li. However, those relevant researches are extremely weak at present. The associated Li in bauxite (bauxite-bearing rock) may become another important direction of development and utilization of lithium resources in China. Those relevant researches will not only provide the basis for the comprehensive utilization and evaluation of the associated Li resource in bauxite (bauxite-bearing rock), but also expand the way of thinking on the development and utilization of Li resource in China.

Keywords: Lithium; bauxite; occurrence state; enrichment regularity; research progress

锂 (lithium, Li) 作为核工业、航空航天和新能源等产业的关键金属, 被称为 21 世纪“新能源金属”。目前, 全球该类资源主要来源于盐湖和硬岩矿石, 前者以卤水中赋存的 Li 矿为主, 后者以伟晶岩型锂辉石矿床为主^[1-3]。我国已探明的 Li 资源以卤水型为主, 约占 70%, 伟晶岩型占 30%, 主要分布于西藏、四川、青海和江西等地。其中卤水型 Li 矿主要为分布于青海和西藏等地的盐湖地表卤水型 Li 矿和以四川、湖北的地下卤水为代表晶间卤水型 Li 矿, 而硬岩型锂矿床则主要赋存于花岗伟晶岩、花岗岩矿床中, 主要分布于新疆、四川、湖南、湖北、江西、河南和福建等省(区)^[4-8](图 1)。可见, 我国已知的 Li 矿很多产于开发条件较差的高原地区, 加上多数卤水型 Li 在现有技术条件下提取难度大, 导致我国的 Li 资源长期面临短缺的状况^[8]。

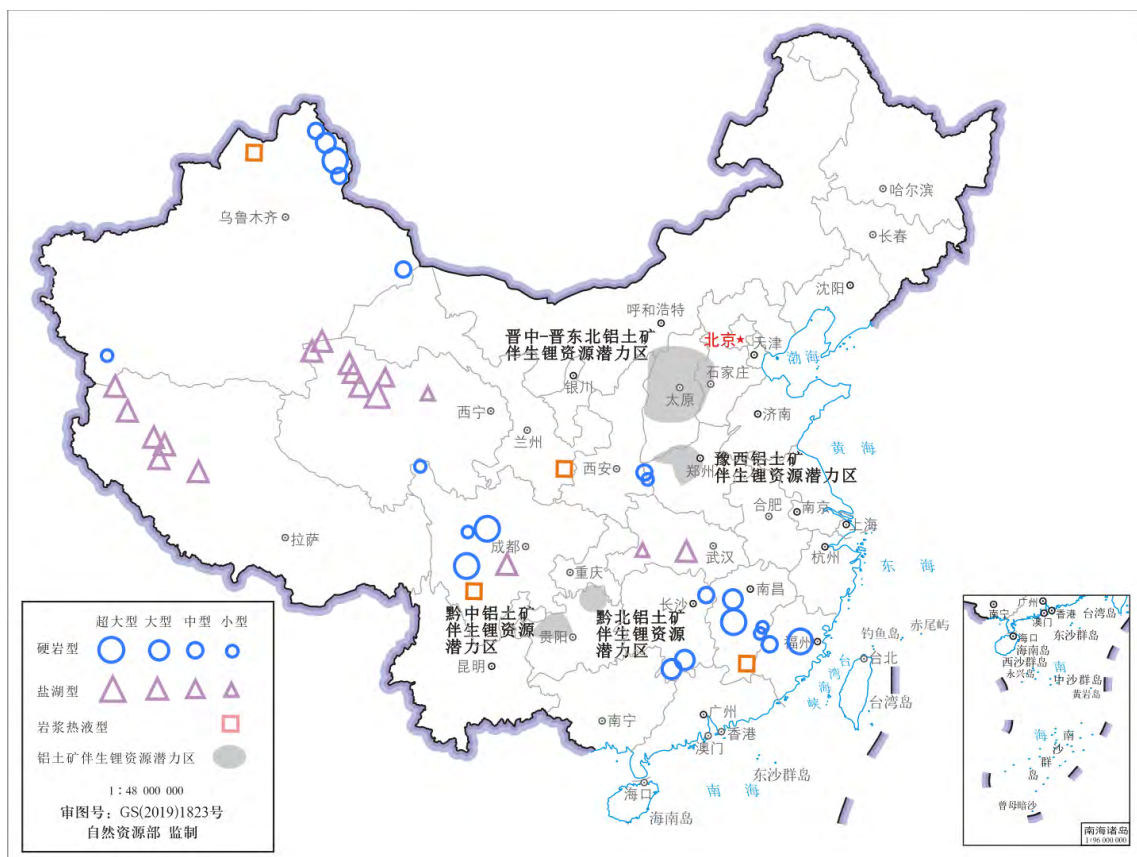


图 1 中国锂矿床及铝土矿伴生锂资源潜力区分布图 (矿床分布据王瑞江等^[9])

Fig. 1. Distribution of lithium deposits and potential areas of associated lithium resources of bauxite in China.

铝土矿矿床形成于热带至亚热带气候, 是含铝岩石在强烈风化的基础上在原位或迁移后再富集的产物, 成矿过程就是非成矿元素不断从体系中活化迁出, 致使成矿元素大量富集的过程^[10]。因此, 铝土矿在成矿过程中通常会富集一些对现代工业至关重要的关键金属元素, 如稀土、锂、镓、钒、钛、

铈和钽等金属元素,使得铝土矿逐渐成为这些关键金属矿产的重要来源之一^[11-13]。欧盟早在 2014 年就已将铝土矿中伴生的稀土和铈等金属元素列入关键原材料目录,使得铝土矿的价值随着这些伴生金属元素的富集而不断升高^[13]。这也导致,近年来国内外越来越多的针对铝土矿的研究涉及到了铝土矿(岩)中伴生的各种关键元素的分布、富集和控制因素^[13-19]。我国的 Li 资源量为 54×10^5 t, 约占世界总资源量的 13.8%, 锂资源保障严重不足, 对外依存度高达 76%^[7,14], 亟需加强针对各类新发现的不同成因及工业类型的 Li 资源尤其是伴生 Li 资源的研究, 以求改变我国 Li 资源短缺的状况。

1 铝土矿(岩)中伴生 Li 资源的重要性

按照目前应用最广泛的分类方案, 铝土矿根据基岩的不同分为 2 类: 喀斯特型和红土型^[10]。前者为产于碳酸盐岩古喀斯特面之上的铝土矿, 后者为产于铝硅酸盐岩之上的红土型铝土矿。我国 98% 以上的铝土矿属于喀斯特型^[9]。

长期以来, 沉积岩一般不作为 Li 的找矿目标, 而铝土矿(岩)中伴生的 Li 资源就更被忽视, 这是由于 Li 在铝土矿矿床中的赋存状态尚不明确, 导致无法被有效地开发利用^[3-4,9,13,15,20]。不过随着近些年 Li 在原子能工业和新能源汽车等领域的广泛应用, Li 资源的勘查已成为全球新的热点, 特别是黏土型 Li 资源也已成为了近年来全球寻找新类型 Li 资源的一个重要方向, 导致伴生在铝土矿矿床中的 Li 资源也逐渐引起了地学界较多的关注^[13-14]。

我国铝土矿资源丰富, 已探明的铝土矿资源量超过 3×10^9 t, 居全球第 6 位^[8,14], 其中晋中—晋东北、豫西、黔中—黔北和桂西等地的铝土矿含矿岩系中 Li 超常富集的现象已被广泛发现, 部分矿床中的 Li 甚至达到了独立 Li 矿床的边界品位, 是 Li 的重要找矿潜力区^[4,6,9,15-16,21-29] (图 1)。例如, 黔北务川—正安—道真一带的中大型铝土矿的含矿岩系已被证实普遍具有 Li 的超常富集的现象。虽然目前对铝土矿(岩)中伴生 Li 资源尚无具体的工业指标, 如以 $w(\text{Li}) > 260 \times 10^{-6}$ ($w(\text{Li}_2\text{O}) > 0.056\%$) 为边界品位^[4], 该区有超过 65% 的铝土矿样品的 Li 含量超过了综合利用指标、且近 30% 的样品 $w(\text{Li}) > 1000 \times 10^{-6}$, 而铝土岩中也有超过 75% 的样品 Li 含量达到综合利用指标, 其中超过 30% 的样品 $w(\text{Li}) > 1000 \times 10^{-6}$, 且 Li 的富集与铝土矿的形成密切相关, 富 Li 层位具有层位稳定、产出规模大、矿体连续性好、开采成本低(大部分露天开采)等特点, Li 资源成矿潜力巨大^[4,10,26]。此外, 铝土矿(岩)伴生 Li 资源潜力区的圈定主要由矿体顶底板的铝土岩或黏土岩以及低品质铝土矿矿石的分布特征决定, 而这些正是铝土矿开采过程中产生的无用的尾矿, 对其中伴生的 Li 资源加以利用, 不仅能进一步提高铝土矿矿山的价值, 还能为治理铝土矿矿山环境污染及缓解我国锂资源短缺状况做出贡献。因此, 铝土矿(岩)伴生的 Li 有可能成为我国锂矿资源开发利用的另一个重要发展方向。

2 铝土矿(岩)中伴生 Li 资源研究进展

铝土矿(岩)中矿物组成复杂, 矿物颗粒极其细小, 有时甚至为隐晶质, 前人在研究铝土矿的过程中, 针对其中伴生锂资源的研究较少。现有对铝土矿中 Li 的赋存状态、富集特征、富集机理的研究尚局限于元素相关性、吸附实验和一些初步的原位微区观测, 缺乏直接有效的证据。近年来关于 Li 在铝土矿(岩)中的分布规律和赋存状态的研究逐渐增多, 取得了一些重要认识。

2.1 Li 在铝土矿(岩)中的赋存状态

Li 在铝土矿(岩)中可能的赋存状态有离子吸附和类质同像, 不排除有 Li 的独立矿物。

1) 离子吸附 前人通过吸附实验, 推测在铝土矿含矿岩系中 Li 的赋存形式可能很大程度上会受到一些矿物(如黏土矿物、铁锰氧化物等)的吸附作用的影响^[4,25,30-31]。例如, 铝土矿的硫酸浸出试验证实, 在保证粘土矿物的层状结构完整的情况下, Li 可以通过离子交换而不是矿物溶解被提取^[32-33]。王登红等^[4]认为 Li 在铝土矿中一般以吸附状态存在, 因此也将此类 Li 矿称为风化壳吸附型 Li 矿, 其中的 Li 可能被粘土微粒和铝、铁的氢氧化物所吸附^[22]。事实上, 铝土矿中的蒙脱石作为层状含水铝硅

酸盐矿物, 其 TOT 晶体结构单元中间为铝氧八面体, 上下两层为硅氧四面体, 在单元层间通常含有一些交换阳离子, 有较高的阳离子交换容量, 因此其阳离子交换性能很早就受到关注, Li^+ 就常被发现在于该层间离子交换层中^[34-35], 且得益于较高的负电荷量和比表面, 蒙脱石具有强于其他黏土矿物如伊利石和高岭石吸附阳离子的能力。已有的吸附实验发现蒙脱石及铁的氧化物对 Li 具有较强的吸附作用^[36], 如平果上二叠统合山组富 Li 黏土岩中的 Li 可能主要以离子吸附状态赋存于蒙脱石中^[37]。而贵州下石炭统九架炉组和云南下二叠统倒石头组富 Li 黏土岩中的 Li 也可能主要吸附在蒙脱石表面^[14]。此外, 矿物对 Li 的吸附作用也被认为可能主导了其在其它风化沉积体系中(红土风化壳、煤层、海底铁锰氧化物)的富集过程^[38-44]。例如, 王瑞江等^[19]认为, Li 在表生风化过程中易被粘土矿物所吸附, 导致其在粘土质土壤中富集; 前人针对山西平朔煤矿开展研究工作, 认为其中的 Li 的富集也可能与诸如高岭石等黏土矿物吸附作用有关^[45]。

2) 类质同像 由于 Li^+ 的离子半径 (0.076 nm) 与 Mg^{2+} (0.072 nm) 和 Fe^{2+} (0.078 nm) 的离子半径相近, Li^+ 经常以类质同象方式替代镁铁硅酸盐矿物晶格中的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} , 在黏土矿物及铁锰矿物晶体结构中, Li 也能以类质同象方式进入晶格中^[46-48]。但在表生环境中, 由于 Fe^{2+} 常被氧化为 Fe^{3+} , 使得 Li^+ 与 Fe^{2+} 的类质同象替代难以实现。Li 与 Mg 常呈异价类质同象替代, 而 Li 和 Al 具有相似的配位数从而实现类质同象置换, 致使 Li 矿物常与铝共生^[49]。一些浸取实验也发现 Li 在铝土矿(岩)中可能主要是以类质同象置换的方式存在, 而以独立矿物和离子吸附态形式存在的很少。刘平等^[50]通过对遵义后槽矿区低铁铝土矿的研究, 发现在伊利石、绿泥石矿物中 Li 含量较高, 认为这是由于这些矿物具层状硅酸盐结构, 有利于 Li 在矿物中进行类质同象。王涛等^[51]对重庆银矿垭口铝土矿进行研究, 发现 Li 与 Fe 含量存在一定的负相关关系, 认为 Li 可能会类质同象替代 Fe。温汉捷等^[13]在研究贵州下石炭统九架炉组和云南下二叠统倒石头组富 Li 黏土岩中的 Li 的赋存状态时指出 Li^{1+} 与 Al^{3+} 的离子半径差别不大, 因此 Li^{1+} 也可能进入蒙脱石晶体的 Si-O 四面体或 Al-O 八面体结构中。Ling 等^[16]通过 LA-ICP MS 原位分析方法研究贵州西南铝土矿(岩)中 Li 的赋存状态, 结果显示 Li 可能以类质同象的形式富集在蒙脱石中。可见, 类质同象替代可能是锂在铝土矿含矿岩系中的另一种存在形式。

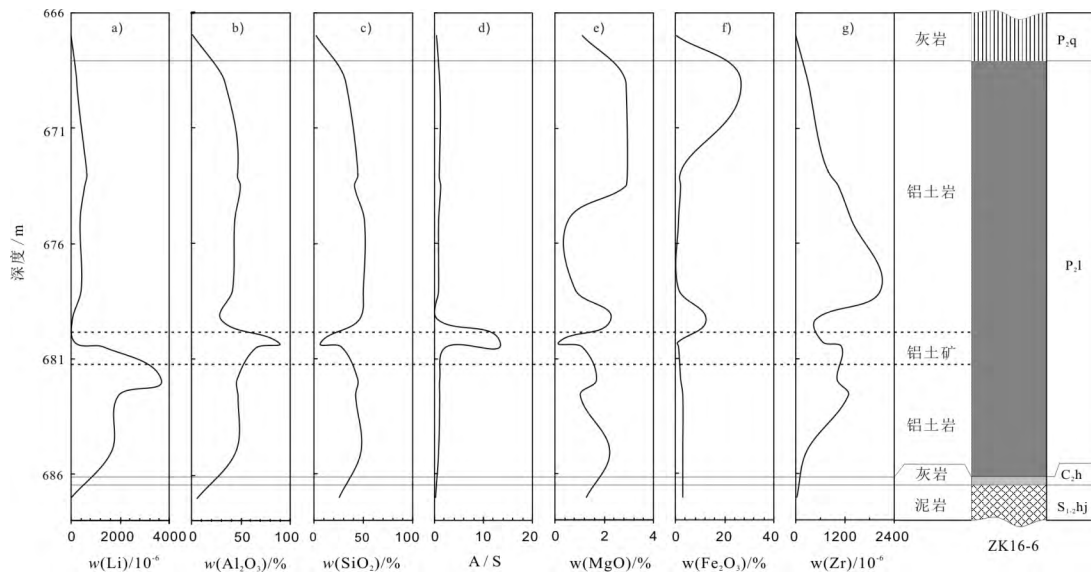
3) 独立矿物 目前, 铝土矿(岩)中尚未发现 Li 的独立矿物。Li 一般不以独立矿物的形式存在沉积岩中, 而是主要赋存于锂辉石、锂云母和盐湖卤水中^[8, 52-53]。但近年来, 研究人员在美国和委内瑞拉第三系沉积岩/物中发现了 Li 的独立矿物锂蒙脱石 $[\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 和 Jadarite $[\text{LiNaB}_3\text{SiO}_7(\text{OH})]$ ^[54-55]。此外, 沈丽璞等^[56]在河南某地粘土矿中发现结晶较好的细粒锂绿泥石 $[(\text{Li}_{0.68}\text{Ca}_{0.01}\text{Na}_{0.01})_{0.7}(\text{Al}_{3.85}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Fe}_{0.01}^{3+})(\text{Si}_{3.11}\text{Al}_{0.89}\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ 。随后, 姚双秋等^[37]和林坤跃等^[21]陆续在研究广西平果上二叠统合山组黏土岩时指出其中的 Li 也可能以锂绿泥石的形式存在。这些研究都表明在沉积岩特别是黏土岩中也可能存在 Li 的独立矿物, 但铝土矿中是否存在 Li 的独立矿物尚缺少实际依据。

2.2 Li 在铝土矿(岩)中的分布特征、富集规律及影响因素

2.2.1 分布特征和富集规律

Li 在铝土矿(岩)中含量变化很大, 且在含矿岩系中分布极其不均, 不同地层层位和岩(矿)石类型中 Li 的含量差别极大。目前, 铝土矿(岩)中伴生的 Li 资源潜力区的圈定主要由矿体顶底板的铝土岩或黏土岩以及低品质铝土矿矿石的分布特征决定。这是因为, 不同铝土矿矿床中顶底板的铝土岩或黏土岩以及 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 小于 60% 的矿石中的 Li 含量均明显高于高品位的铝土矿矿石, 也就是说, 随着铝土矿成熟度的逐渐增高和风化程度的加强, Li 含量呈逐渐降低的趋势^[14, 23, 24, 53, 57-59]。例如, 在黔北三清庙铝土矿矿床中, Li 在顶底板围岩, 铝土岩和铝土矿中的含量差别很大, 铝土岩中 Li 元素含量明显高于铝土矿矿体^[10](图 2)。此外, 不同类型铝土矿矿石的 Li 含量差别也很大, 且不同地区矿床存在很大的差异^[4, 10, 53, 58-59]。例如, 在黔北地区铝土矿中, 致密块状和碎屑状铝土矿矿石中的 Li 含量明显高于

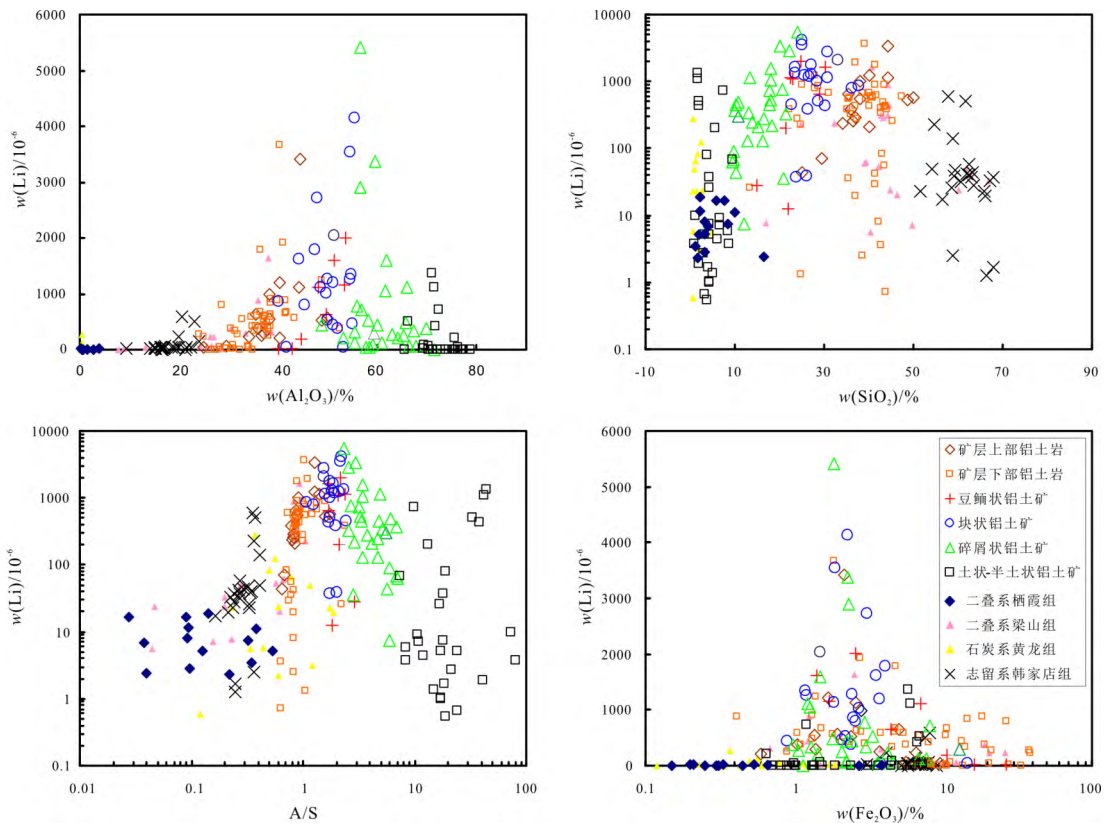
豆鲡状和土状-半土状矿石^[10,26,60] (图 3)。而在重庆水江板桥铝土矿中,豆鲡状铝土矿矿石中的 Li 含量则高于其他类型的矿石^[53]。



数据来自黄智龙等^[10]和本课题组未发表数据

图 2 黔北三清庙铝土矿全岩成分在纵向剖面上的变化图解

Fig. 2. Variations of whole-rock elemental contents across a vertical profile of the Sanqingmiao bauxite deposit in the Northern Guizhou, China.



数据来自 Gu 等^[60], 黄智龙等^[10], 金中国等^[26]和本课题组未发表数据

图 3 黔北铝土矿矿石、铝土岩及顶底板地层岩石中 Li 与主要氧化物含量相关性图解

Fig. 3. Plots of Li contents versus major oxides contents for the bauxite ore, bauxite-bearing rocks and stratigraphic rocks of roof and floor of orebodies in bauxite deposits in the Northern Guizhou, China.

元素含量相关性分析能有效揭示 Li 在铝土矿(岩)中的富集规律,但目前针对铝土矿(岩)中 Li 的富集规律的研究工作还较少,由于已有研究工作的样品数量不多,难以体现统计学意义,加上分析方法上的差异,导致取得的认识存在较大分歧。例如,一些研究发现,在贵州大竹园铝土矿(岩)中, Li 与 Al_2O_3 含量及 A/S 比值均呈明显的负相关关系,认为 Li 可能主要富集在铝土岩及低品位铝土矿矿石(如致密块状和碎屑状铝土矿矿石)中^[58-59];而王涛等^[51]和邓国仕等^[53]对重庆银矿垭口和水江板桥铝土矿矿床开展的研究工作则得出了相反的结论,他们发现在这两个矿床中, Li 与 Al_2O_3 含量呈正相关关系。我们统计前人的数据发现,在黔北务川—正安一道真地区铝土矿(岩)中,当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在 50% 左右时, Li 含量相对最高,且当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 50\%$ ($A/S < 2$) 时 Li 含量与 A/S 比值呈正相关;而当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 50\%$ ($A/S > 2$) 时 Li 含量与 A/S 比值呈负相关, Li 与 Al_2O_3 含量及 A/S 比值的这种相关关系显示出品位较低的样品反而含有更多的 Li,而 Al_2O_3 含量达到 80% 的矿石中 Li 含量很低(图 3)。黔北务川—正安一道真地区铝土矿(岩)中 Li 的这种分布特点也表现在全球众多典型铝土矿含矿岩系中^[16-19,25,61-67]。

事实上,目前 Li 与其它元素的相关性分析研究较少,取得的认识有限。在黔北地区铝土矿矿石、铝土岩及顶底板地层岩石中 Li 与 Si、Fe、Mg 和 Zr 等元素均没有明显的相关性(图 2)。陈平和柴东浩^[57]对山西地区的铝土矿开展研究工作发现: Li 与 B、Mo、Nb、Pb 和 Sb 等元素呈正相关关系,而与 Be、Cr、Ga、V 和 Ti 等元素呈负相关关系。此外, Li、Rb、Cs 具有相似的地球化学性质,在铝土矿含矿岩系剖面上通常具有相似的分布规律^[25,68]。然而,在黔北大竹园铝土矿中, Li 与 Cs 并没有明显的正相关关系^[59]。

2.2.2 影响因素

铝土矿的形成过程主要分为 3 个阶段: 1) 成矿母岩经强烈化学风化作用形成富 Li 碎屑物(红土型铝土矿或富铝红土); 2) 富 Li 碎屑物原地或经搬运沉积在喀斯特洼地中; 3) 在合适的地下水条件下,发生 Fe、Si、K、Ca、Na 等非成矿元素的迁出和 Al 的相对富集^[13,65,69-71]。成矿的实质是活动性强的碱性和碱土元素(K、Ca、Na 等)的迁出和化学性质相对稳定的元素(REEs、Al、Li、Ti、Ga、Sc 等)的富集过程,从而形成铝土矿并伴生一些稀有和稀土元素资源^[10,13,72]。因此,铝土矿的成矿过程也是 Li 的富集过程,在同一个矿床和成矿条件下同时发生 Li 和 Al 的富集,表明在合适的成矿条件和因素的作用下,大量矿物的分化和铝土矿矿石矿物的形成过程中伴随着 Li 的活化、迁移和富集^[73-75]。

1) 物源因素 铝土矿的成矿物质来自地层岩石的风化-沉积作用,因此不同铝土矿矿床的成矿物质来源可能直接影响铝土矿(岩)中伴生的 Li 含量。例如,温汉捷等^[14]在研究贵州下石炭统九架炉组和云南下二叠统倒石头组富 Li 黏土岩中的 Li 时指出这些黏土岩的微量元素可能继承自其下伏的碳酸盐岩,并且在风化沉积过程中发生了富集,特别是 Li 发生了明显的富集现象。此外,对比黔北不同铝土矿矿床中铝土矿(岩)伴生 Li 含量及其矿源层 Li 含量,可以发现铝土矿(岩)中伴生 Li 含量随矿源层岩性及 Li 含量呈差异变化,即当矿源层含较高的 Li 含量时,其风化沉积后形成的铝土矿(岩)中伴生 Li 含量通常也相对较高^[23,59-60,76-77]。然而,息烽-遵义地区铝土矿矿层下伏页岩 Li 含量较高,但铝土矿(岩)中伴生 Li 含量并不高^[78],因此矿源层的 Li 含量可能只为铝土矿(岩)中 Li 提供物质来源,而并非影响铝土矿(岩)中 Li 含量高低的决定性因素,铝土矿(岩)中 Li 的富集程度可能还受其他因素(如原岩的岩性等)影响。

2) 沉积环境 铝土矿的成矿物质在风化后在原位或异地的沉积作用过程中会受到不同动力条件、气候条件、介质种类、生物作用和地形特点等因素影响而表现出差异性特征。因此,铝土矿成矿过程的外部条件,如沉积古地理、气候和沉积环境等可能是影响铝土矿(岩)中 Li 分布的关键因素。对比贵州不同铝土矿矿床中铝土矿(岩)伴生 Li 含量与沉积古地理的关联性时,可以发现淡水环境及淡化潟湖沼泽环境中形成的铝土矿(岩)中的 Li 一般较高,而滨海沼泽、海陆交互相环境中形成的铝土矿(岩)的 Li 含量则较低,且呈现出伴生 Li 含量随沉积时水体含盐度的增加而降低的趋势,说明铝土矿中伴生 Li 的富集可能是与沉积时溶液的盐度有关,即近物源区的陆相、海陆过渡相环境比海相环境

更有利于 Li 的富集^[26,50,59-60,79-81]。温汉捷等^[14]也指出古陆与古洋交汇的过渡环境里, 贫氧、低能的滨海沼泽、潟湖和古陆间局限、封闭的古海湾(盆)是 Li 富集形成高品位矿床的理想场所。此外, 沉积环境中水介质的酸碱度、盐度以及氧化还原条件都可能影响 Li 的沉积分异, 并不同程度地决定 Li 含量的分布特征^[82]。实际研究中也发现 Li 在铝土矿含矿岩系剖面上的分布受到原始成矿期古氧化还原条件的制约^[83]。但梁厚鹏^[78]发现利用 Th/U 比值模拟沉积环境的氧化还原特征变化与 Li 含量变化之间并未出现一定的规律性, 因此指出铝土矿(岩)沉积时水体的氧化还原环境并不是铝土矿(岩)中伴生 Li 含量的决定性因素。此外, 碳酸盐岩风化过程中形成的碱性环境有利于蒙脱石的形成, 从而为 Li 的吸附富集提供重要的载体^[14]。Li 在合适的水文地质条件下可能被淋滤并迁出至含矿岩系的底部, 这种现象在红土风化壳中也普遍存在, 例如, 美国夏威夷土壤剖面比源岩的 Li 含量升高了数倍, Li 在其土壤剖面中的分布受古地下水位及氧化还原条件影响较大, 水位之下通常 Li 含量较高, 反之则较低^[39, 84]。

3 结 语

综上所述, 针对铝土矿(岩)中伴生 Li 的赋存状态的研究还比较薄弱, 已有的研究表明 Li 在铝土矿(岩)中可能主要以离子吸附的形式赋存在黏土矿物和铁锰氧化物表面或以类质同象的形式进入镁铁硅酸岩矿物、黏土矿物及铁锰矿物晶格中。铝土矿(岩)中 Li 的富集与铝土矿的成矿过程关系密切, 物源、沉积环境, 甚至沉积古地理、气候、和矿物的分化及新矿物的形成和沉积都可能是控制 Li 活化、迁移和富集的主要因素, 但目前研究还十分薄弱, 各种认识依然存在较大的争议。铝土矿(岩)伴生的 Li 有可能成为我国 Li 矿资源开发利用的另一个重要发展方向, 开展相关研究, 不仅可以为铝土矿中伴生的 Li 等关键金属的综合利用和评价提供依据, 而且也将拓宽我国 Li 矿资源开发利用思路。

参 考 文 献:

- [1] 陈骏. 关键金属超常富集成矿和高效利用[J]. 科技导报, 2019, 37(24): 1.
- [2] 毛景文, 杨宗喜, 谢桂青, 等. 关键矿产—国际动向与思考[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 689-698.
- [3] Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, et al. Global lithium availability[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2011, 15(5): 760-775.
- [4] 王登红, 王瑞江, 李健康, 等. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述[J]. 中国地质, 2013, 40(2): 361-370.
- [5] 齐帅军, 肖克炎, 丁建华, 等. 中国锂矿资源分布和潜力分析[J]. 矿床地质, 2014, 33(s1): 809-810.
- [6] 李建康, 刘喜方, 王登红. 中国锂矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2208-2215.
- [7] 王秋舒. 全球锂矿资源勘查开发及供需形势分析[J]. 中国矿业, 2016, 25(3): 11-15.
- [8] 李康, 王建平. 中国锂资源开发利用现状及对策建议[J]. 资源与产业, 2016, 18(1): 82-86.
- [9] 王瑞江, 王登红, 李健康, 等. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 2015: 1-37.
- [10] 黄智龙, 金中国, 向贤礼, 等. 黔北铝土矿成矿理论及预测[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 1-245
- [11] Calagari A A, Abedini A. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan. Iran[J]. *J. Geochem. Explor.*, 2007, 94(1):1-18.
- [12] Vidal O, Goffé B, Arndt N. Metals for a low-carbon society[J]. *Nat Geosci*, 2013, 6(11):894-896.
- [13] MONGELLI G, BUCCIONE R, GUEGUEN E, et al. Geochemistry of the apulian allochthonous karst bauxite, Southern Italy: Distribution of critical elements and constraints on Late Cretaceous Peri-Tethyan palaeogeography[J]. *Ore Geol Rev*, 2016, 77: 246-259.
- [14] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. 科学通报, 2020, 65(1): 53-59.
- [15] 王登红, 李冲刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(1): 44-51.
- [16] Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China[J]. *Ore Geol Rev*, 2020, 119: 103325.
- [17] Abedini A, Khosravi M, Calagari A A. Geochemical characteristics of the Arbanos karst-type bauxite deposit, NW Iran: Implications for parental affinity and factors controlling the distribution of elements[J]. *J Geochem Explor*, 2018, 200, 249-265.
- [18] Long Y Z, Chi G X, Liu J P, et al. Trace and rare earth elements constraints on the sources of the Yunfeng paleo-karstic bauxite deposit in the XiuwenQingzhen area, Guizhou. China[J]. *Ore Geol Rev*, 2017, 91: 404-418.
- [19] Khosravi M, Abedini A, Alipour S, et al. The Darzi-Vali bauxite deposit, West-Azarbaidjan Province, Iran: critical metals distribution and parental affinities[J]. *J Afr Earth Sci*, 2017, 129: 960-972.

- [20] He M Y, Luo C G, Yang H J, et al. Sources and a proposal for comprehensive exploitation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin on the northern Tibetan Plateau, China: Evidence from Li isotopes[J]. *Ore Geol Rev*, 2020, 117: 103277.
- [21] 凌坤跃, 温汉捷, 张起钻, 等. 广西平果上二叠统合山组关键金属锂和铈的超常富集与成因[J]. *中国科学: 地球科学*, 2021, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5842.P.20210317.1713.002.html>.
- [22] 叶霖, 潘自平, 程曾, 涛. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景[J]. *矿物学报*, 2007, 27: 388-391.
- [23] 叶霖, 潘自平, 程增涛. 贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素分布规律研究[J]. *矿物学报*, 2008, 28(2): 105-111.
- [24] Wang Q F, Liu X F, Yan C H, et al. Mineralogical and geochemical studies of boron-rich bauxite ore deposits in the Songqi region, SW Henan, China[J]. *Ore Geol Rev*, 2012, 48, 258-270.
- [25] Liu X F, Wang Q F, Feng Y W, et al. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China[J]. *Ore Geol Rev*, 2013, 55, 162-175.
- [26] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务一正一道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和铀分布规律[J]. *中国地质*, 2015, 42(6): 1910-1918.
- [27] 高兰, 王登红, 熊晓云, 等. 中国铝土矿资源特征及潜力分析[J]. *中国地质*, 2015, 42(4): 853-863.
- [28] 赵晓东, 凌小明, 郭华, 等. 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*, 2015, 45(4): 1086-1097.
- [29] Yang S, Wang Q, Deng J, et al. Genesis of karst bauxite-bearing sequences in Baofeng, Henan (China), and the distribution of critical metals[J]. *Ore Geol Rev*, 2019, 115: 103161.
- [30] Karayigit A I, Bulut Y, Karayigit G. et al. Mass balance of major and trace elements in a coal-fired power plant[J]. *Energy Source Part A*, 2006, 28(14): 1311-1320.
- [31] Wanner C, Bucher K, von Strandmann PAEP, et al. On the use of Li isotopes as a proxy for water-rock interaction in fractured crystalline rocks: A case study from the Gotthard rail base tunnel[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 198: 396-418.
- [32] Gu H N, Guo T F, Wen H J, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone[J]. *Miner Eng*, 2020, 145: 106076.
- [33] 任方涛, 张杰. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究[J]. *无机盐工业*, 2013, 45(3): 19-21.
- [34] MARSHALL C E, GUPTA R S. Base exchange equilibria in clays[J]. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1933, 52: 433
- [35] CHOU C F R, SKIPPER N T, SPOSITO G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates[J]. *Langmuir*, 1995, 11: 2734-2741.
- [36] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 214(1): 327-339.
- [37] 姚双秋, 庞崇进, 温淑女, 等. 桂西上二叠统合山组富锂黏土岩的发现及意义[J]. *大地构造与成矿学*. 2020, <https://doi.org/10.16539/j.ddgzyckx.2020.04.019>.
- [38] Zhang L, Chan L H, Gieskes J M. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean D Program Sites 918 and 919, Irminger Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(14): 2347-2450.
- [39] Rudnick R L, Tomascak P B, Njo H B, et al. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina[J]. *Chemical Geology*, 2004, 212(1): 45-57.
- [40] Chan L H, Hein J R. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11): 1147-1162.
- [41] 庄新国, 王平, 周继兵, 等. 准东煤田煤地球化学特征[J]. *新疆地质*, 2013, 31(1): 94-98.
- [42] 孙玉壮, 赵存良, 李彦恒, 等. 煤中某些伴生金属元素的综合利用指标探讨[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(4): 744-748.
- [43] Sun Y Z, Yang J J, Zhao C L. Minimum mining grade of associated Li deposits in coal seams[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2012, 30(2): 189-196.
- [44] Sun Y Z, Zhao C L, Qin S J, et al. Occurrence of some valuable elements in the unique high-aluminium coals from the Jungar coalfield, China[J]. *Ore Geol Rev*, 2016, 72: 659-668.
- [45] 刘帮军, 林明月. 宁武煤田平朔矿区9号煤中锂的富集机理[J]. *地质与勘探*, 2014, 50(6): 1070-1075.
- [46] Heier K S, Billings G K. *Handbook of geochemistry*[M]. Berlin: Springer, 1970: 1-445.
- [47] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 等. 青海大柴达木湖卤水、沉积物和水源水中的锂同位素组成[J]. *地球化学*, 1994, 23(4), 329-338.
- [48] 吕苑苑, 郑绵平. 盐湖硼、锂、铯、氯同位素地球化学研究进展[J]. *矿床地质*, 2014, 33(5): 930-944.
- [49] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. *元素地球化学*[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 125-137.
- [50] 刘平, 廖友常, 张雅静. 沉积型铝土矿及其含矿岩系在溶蚀洼地中的沉积特征——以遵义后槽矿区为例[J]. *中国地质*, 2016, 43(2): 546-563.
- [51] 王涛, 赵晓东, 李军敏, 等. 重庆银矿垭口铝土矿锂的分布特征[J]. *地质找矿论丛*, 2014, 29(4): 541-545.
- [52] Taylor S R, McLennan S M. *The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*[M]. Blackwell: Oxford, 1985: 1-312.
- [53] 邓国仕, 李军敏, 杨桂花, 等. 渝南水江板桥铝土矿区锂的分布规律及其影响因素研究[J]. *中国矿业*, 2014, 23(3), 72-79.
- [54] Stanley C. Jadarite, LiNaSiB₃O₇ (OH), a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2007, 19(4): 575-580.

- [55] Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits[J]. *Ore Geol Rev*, 2012, 48: 55-69.
- [56] 沈丽璞, 宋云华, 彭昭瑞, 等. 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*, 1986, 6(1): 86-91.
- [57] 陈平, 柴东浩. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1997: 1-194.
- [58] Wang X M, Jiao Y Q, Du Y S, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 133: 103-117.
- [59] 李沛刚, 王登红等. 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, 2014: 1-218.
- [60] Gu J, Huang Z L, Fan H P, et al. Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 130:44-59.
- [61] Mongelli G, Boni M, Buccione R, et al. Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities[J]. *Ore Geol Rev*, 2014, 63: 9-21.
- [62] Yu W, Algeo T J, Du Y S., et al. Mixed volcanogenic-litho-genic sources for Permian bauxite deposits in southwestern Youjiang Basin, South China, and their metallogenic significance[J]. *Sediment Geol*, 2016, 341: 276-288.
- [63] Zamanian H, Ahmadnejad F, Zarasvandi A. Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains. Iran[J]. *Chem Erde Geochem*, 2016. 76(1): 13-37.
- [64] Ahmadnejad F, Zamanian H, Taghipour B, et al. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity[J]. *Ore Geol Rev*, 2017, 86: 755-783.
- [65] Hou Y L, Zhong Y T, Xu Y G, et al. 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*, 2017, 278-281: 240-254.
- [66] Yuste A, Bauluz B, Mayayo M J. Origin and geochemical evolution from ferrallitized clays to karst bauxite: An example from the Lower Cretaceous of NE Spain[J]. *Ore Geol. Rev.*, 2017, 84: 67-79.
- [67] Weng S, Yu W, Algeo T J, et al. Giant bauxite deposits of South China: Multistage formation linked to Late Paleozoic Ice Age (LPIA) eustatic fluctuations[J]. *Ore Geol. Rev.*, 2019, 104: 1-13.
- [68] 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 等. 铝土矿地质与成因研究进展[J]. *地质与勘探*, 2012, 48(3): 430-448.
- [69] Bárdossy G. Karst bauxites, bauxite deposits on carbonate rocks[M]. Amsterdam: Elsevier, 1982: 1-441.
- [70] Liu X F, Wang Q F, Deng J, et al. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, Western Guangxi, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 105: 137-152.
- [71] Yu W, Wang R, Zhang Q, et al. Mineralogical and geochemical evolution of the Fusui bauxite deposit in Guangxi, South China: From the original Permian ore body to a Quaternary Salento-type deposit[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 146:75-88.
- [72] Deng J, Wang Q F, Yang S J, et al. 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*, 2010, 37(5/6): 412-424.
- [73] Mameli P, Mongelli G, Oggiano G, et al. Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2007, 96(5): 887-902.
- [74] Laskou M, Economou-Eliopoulos M. The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 93(2): 67-77.
- [75] Laskou M, Economou-Eliopoulos M. Bio-mineralization and potential biogeochemical processes in bauxite deposits: genetic and ore quality significance[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2013, 107(4): 471-486.
- [76] Gu J, Huang Z L, Fan H P, et al. 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*, 2013, 70-71: 265-282.
- [77] 杜远生, 周琦, 金中国, 等. 黔北务正道地区铝土矿基础地质与成矿作用研究进展[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(1): 1-6.
- [78] 梁厚鹏. 贵州小山坝铝土矿伴生锂赋存特征及富集机理探讨[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [79] 刘平. 五论贵州之铝土矿黔中—川南成矿带铝土矿含矿岩系[J]. *贵州地质*, 1995, (3): 185-203.
- [80] 李玉娇, 张正伟, 周灵洁, 等. 贵州省苦李井铝土矿地球化学特征及成因探讨[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(5): 558-566.
- [81] 金中国, 刘辰生, 邹林, 等. 贵州务一正一道地区二叠纪铝土矿沉积环境地球化学证据[J]. *地质学报*, 2018, 92(4):817-827.
- [82] 樊钰超. 禹州地区本溪组铝土矿沉积环境分析[D]. 焦作: 河南理工大学, 2017.
- [83] Wang Q F, Deng J, Zhang Q Z, et al. Orebody vertical structure and implications for ore-forming processes in the Xinxu bauxite deposit, Western Guangxi, China[J]. *Ore Geol Rev*, 2011, 39 (4) : 230-244.
- [84] Huh Y, Chan L H, Edmond J M. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 194 (1/2): 189-199.