



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

凌坤跃¹, 温汉捷^{1,2,3*}, 张起钻⁴, 罗重光¹, 顾汉念¹, 杜胜江⁵, 于文修⁶

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;
3. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054;
4. 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局, 南宁 530023;
5. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;
6. 昆明理工大学国土资源学院, 昆明 650093

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

收稿日期: 2020-06-06; 收修改稿日期: 2021-02-05; 接受日期: 2021-03-03; 网络版发表日期: 2021-03-17

国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0602500)、国家自然科学基金项目(批准号: 92062107、41703052和41903038)、中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(编号: IGGCAS-201902)和中国科学院重点部署项目(编号: ZDRW-ZS-2020-4-1)资助

摘要 广西平果上二叠统合山组关键金属锂和铌超常富集的现象被首次发现, 底部铝土矿层 $Nb_2O_5=0.02\sim 0.04wt.\%$ (平均 $0.035wt.\%$), 上覆黏土岩层 $Li_2O=0.06\sim 1.05wt.\%$ (平均 $0.44wt.\%$), 均超过独立锂矿和铌矿的边界品位, 找矿潜力巨大. 本文初步探讨其成因, 以期对其他地区黏土型和沉积型锂、铌资源的研究、评价与找矿预测提供参考. 研究获得以下认识: (1) 铝土矿中含大量锐钛矿且与全岩 TiO_2 和 Nb 含量呈显著正相关关系, 指示 Nb 主要赋存于锐钛矿中; (2) 黏土岩中锂绿泥石的大量存在及与全岩 Li 含量呈显著正相关关系指示锂绿泥石是 Li 的主要载体矿物, 且锂绿泥石可能为成岩过程中由叶腊石、伊利石等黏土矿物与富 Li 、 Mg 滨海浅层地下卤水或孔隙水/地下水反应形成; (3) 不活动元素 Al 、 Ti 、 Nb 、 Ta 、 Zr 、 Hf 及 REE 物源示踪研究显示富 Nb 铝土矿及上覆富 Li 黏土岩的物源发生了突变, 铝土矿及 Nb 的物源主要来自ELIP相关碱性长英质岩类, 而黏土岩则主要来自古特提斯二叠纪岩浆弧相关过铝质或中等分异酸性岩.

关键词 合山组, 关键金属, 锂, 铌, 超常富集

1 引言

关键金属锂(Li)作为21世纪“新能源金属”支撑着我国新能源产业的发展, 铌(Nb)作为“超导金属”是现代高科技产业不可或缺的原料(Nico等, 2016; 陈骏,

2019; 毛景文等, 2019). 关键金属锂和铌通常富集在花岗岩和伟晶岩等岩石类型中, 沉积岩中少见, 一般也不作为找矿目标地质体(Zhu等, 2001; 王登红等, 2013). 近年来, 滇东-川南-黔西地区上二叠统宣威组和龙潭组中发现有铌、锆和稀土元素的超常富集, 被

中文引用格式: 凌坤跃, 温汉捷, 张起钻, 罗重光, 顾汉念, 杜胜江, 于文修. 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. 中国科学: 地球科学, 51(6): 853-873, doi: 10.1360/SSTe-2020-0140

英文引用格式: Ling K, Wen H, Zhang Q, Luo C, Gu H, Du S, Yu W. Super-enrichment of lithium and niobium in the upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China. Science China Earth Sciences, 64(5): 753-772, https://doi.org/10.1007/s11430-020-9752-6

认为是峨眉山玄武岩或长英质岩(中酸性岩)风化-沉积的产物(He等, 2007; Dai等, 2010; Zhao等, 2016; 杜胜江等, 2019)。20世纪70年代以来, 在我国贵州、河南、山西、云南、广西、重庆等地的喀斯特型(沉积型)铝土矿含矿岩系中陆续发现有锂的超常富集现象(李军敏等, 2012; 王登红等, 2013; Liu等, 2013; 赵晓东等, 2015; Yang等, 2019; Ling等, 2018, 2020), 表明一些沉积岩中也存在Li和Nb的富集并具有作为独立矿床或伴生资源的潜力。近来, 我们团队在黔中下石炭统九架炉组及滇中下二叠统倒石头组黏土岩和铝土岩中发现锂的超常富集, 通过千余件样品的分析, 最高 Li_2O 含量超过1.1%, 平均0.3%(1400ppm; 1ppm=1 $\mu\text{g/g}$); 且依据锂主要赋存于黏土矿物中、与基底碳酸盐岩具有密切成因联系、后期无明显热液活动影响的特点, 定义其为碳酸盐黏土型锂资源, 是我国锂矿资源的新类型, 并建立了初步成矿模式(温汉捷等, 2020)。依据该成矿模式, 研究团队与广西壮族自治区地质矿产勘查开发局合作, 在桂西喀斯特型铝土矿分布区开展锂资源调查与评价工作, 成功在平果上二叠统合山组铝土矿含矿岩系中发现锂(最高 Li_2O 含量1.05%)和铌(最高 Nb_2O_5 含量0.04%)共同富集的规律, 理论指导找矿工作取得重要突破。本文将这一发现公布于众并初步探讨锂和铌的赋存状态与富集机制, 以期对其他地区黏土型和沉积型锂、铌资源的研究、评价与找矿预测提供参考。

2 地质背景

桂西地区位于华南板块西南部右江盆地内(又称南盘江盆地), 南部毗邻松马缝合带, 西北部靠近二叠纪峨眉山大火成岩省(ELIP; 263~251Ma)(图1a; Wu等, 1999; Xu等, 2001; 范蔚若等, 2004; Zhang等, 2006; Cai和Zhang, 2009; Shellnutt, 2014)。早古生代华南板块和印支地块从冈瓦纳古陆分离, 向北漂移过程中发生板块俯冲形成二叠纪(277~252Ma)岛弧相关岩浆岩(如长山岛弧), 并最终在三叠纪末拼合成为一体形成松马缝合带(Metcalf, 2006; Halpin等, 2016; Ke等, 2018; Xu等, 2020)。

中二叠世末, 东吴运动导致上扬子地区发生穹状隆升并引起华南发生大规模海退事件(He等, 2003; Sun等, 2010)。该抬升事件持续时间约为3百万年(Ma), 中心地区抬升高度千米级别, 在桂西地区也超过100m,

导致桂西地区中二叠统茅口组发生风化剥蚀作用形成古喀斯特地貌(He等, 2003, 2010)。与此同时, 中-晚二叠世之交(GLB: Guadalupian-Lopingian Boundary)ELIP火山岩大规模喷发, 覆盖面积超过25万平方公里, 岩性主要为玄武岩及火山碎屑, 晚期还有粗面岩、流纹岩等长英质火山岩的喷发, 面积超过一万平方千米(Shellnutt, 2014; Yang等, 2015)。ELIP喷发形成的温室气候及酸雨导致大陆风化作用加强, ELIP火山岩(岩浆岩)经强烈风化剥蚀形成风化壳碎屑物, 被搬运沉积在附近盆地(如右江盆地)不同环境相形成吴家坪期碎屑岩, 并具明显分带性: 内带-中带因ELIP火山岩厚度巨大(最厚超过5000m), 尚未完全剥蚀, 宣威组直接覆盖于峨眉山玄武岩之上; 中带-外带ELIP火山岩厚度中等, 部分地区剥蚀完全, 龙潭组/吴家坪组沉积于峨眉山组或C-P灰岩不整合面之上; 而桂西地区(外带及以外)ELIP火山岩厚度较薄(300~500m), 已被剥蚀殆尽并与茅口组灰岩一道为合山组底部铝土矿及黏土岩的沉积提供稳定物源, 导致合山组直接超覆于茅口组灰岩不整合面之上(图1c; 何斌等, 2003; Fan等, 2008; He等, 2010; Liu等, 2017; Yu等, 2019)。

二叠纪, 右江盆地呈现出碳酸盐岩台地与台间海槽相间的古地理格局, 海槽内为深水碎屑沉积, 台地为浅水碎屑及碳酸盐岩沉积为主(图1a)。台地内, 中二叠世茅口组为一套厚层生物碎屑、砂屑灰岩为主的碳酸盐岩沉积; 茅口组不整合面之上为上二叠统合山组, 下段以碎屑岩为主, 常产出铝土矿和煤层, 向上过渡为上段灰岩(图1b; Yu等, 2016)。碎屑岩也分为两部分, 底部铝土矿层(~8m)为紫红色-灰黑色铝土矿或(含)豆鲕状铝土矿, 最底部常有赤铁矿或高铁铝土矿的出现; 上覆黏土岩层(~10m)为黑色碳质黏土岩或煤层, 偶尔出现灰白色黏土岩及粉砂质黏土岩(图1b; Yu等, 2016)。

3 样品采集与分析方法

样品采集自广西平果县旧城镇教美村(JM)和太平镇新圩村(XX)野外露头, 为合山组底部铝土矿层及上覆黏土岩层完整剖面, 新圩剖面还采集了3个基底茅口组灰岩样品(XX-01, 02, 03), 样品自底部向上按连续编号采集(图1b)。选取典型样品制作光薄片进行扫描电镜-能谱(SEM-EDS)观察与分析, 仪器为中国科学院地球化学研究所月球与行星科学研究中心的Ther-

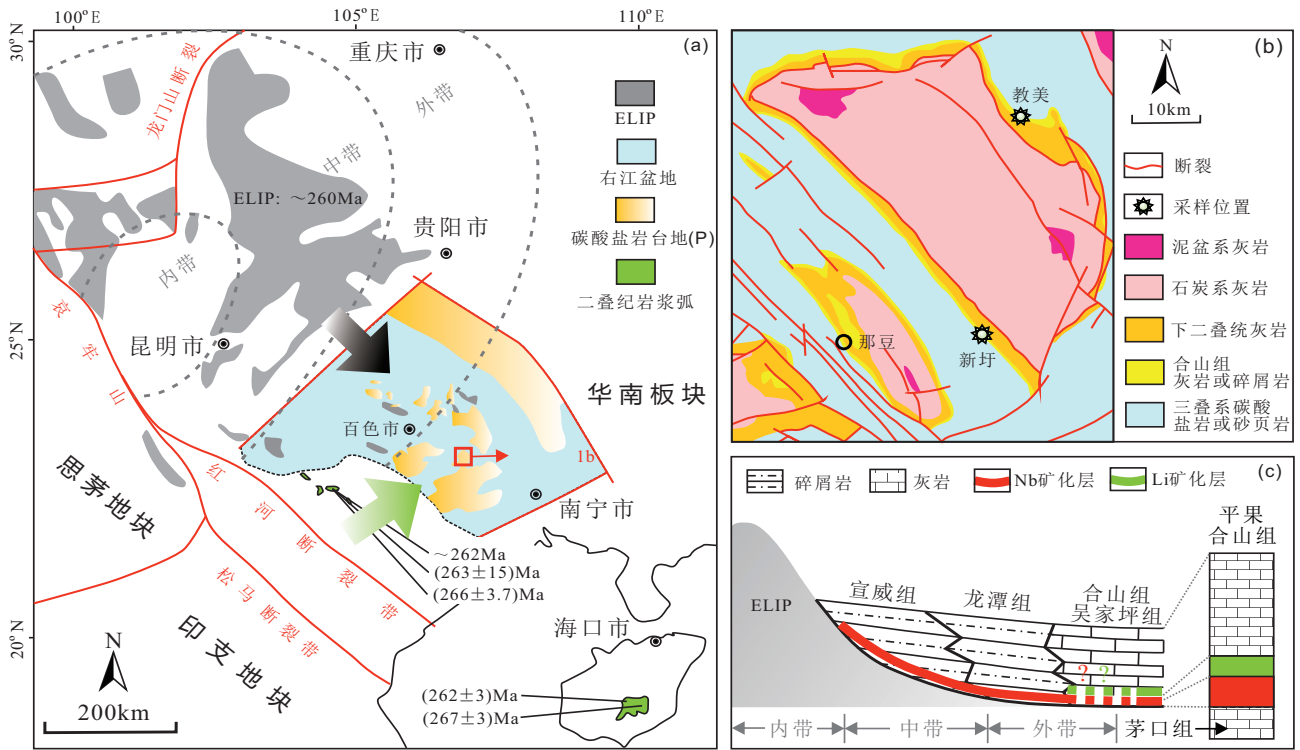


图1 研究区位置及地质概况

(a) 华南板块西南部及邻区构造与右江盆地中晚二叠世古地理简图(修改自Yu等, 2016), 峨眉山大火成岩省(ELIP)年龄数据来自Shellnutt (2014), 二叠纪岩浆弧相关年龄数据来自Li等(2006)和Halpin等(2016); (b) 广西平果地区地质图(修改自广西地质矿产勘查局, 1985); (c) ELIP喷发后邻区岩相古地理简图及平果合山组剖面图(修改自Zhao等, 2016)

mo Scientific Scios双束扫描电镜。全岩矿物相分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室(SKLOGD-IGCAS)进行, 分析仪器为配备PIXcel3D检测器的Panalytical Empyrean型X射线粉晶衍射仪(XRD), 工作条件与方法: Cu K α 靶、电压40kV、电流40mA, 采用自清洗法(Auto-flushing)对矿物含量进行定量计算: 使用JADE软件对主要衍射峰(*d*值和强度)与标准卡片进行综合比对, 依据匹配程度(最佳)确定主要矿物相组成, 采用公式“ $W_A=(I_A/R_A)/(I_A/R_A+I_B/R_B+I_C/R_C+...)\times 100\%$ ”进行半定量计算, 其中 W_A 为待测矿物相含量的重量百分比, I_A 和 R_A 分别为待测矿物相的最强峰和RIR值, 计算结果见表1。主量元素分析在澳实分析检测(广州)有限公司进行, 200目粉末样品经偏硼酸锂或硼酸锂熔融, 冷却后进行X射线荧光光谱(XRF)分析, 最低检测限为0.01wt.%, 分析结果见表2。全岩微量和稀土元素分析在SKLOGD-IGCAS完成, 采用硝酸-氢氟酸消解电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

分析法, 分析仪器为PlasmaQuant MS Elite型ICP-MS, 采用国际标样OU-6、AMH-1和GBPG-1进行分析质量监控, 分析误差优于10%, 具体分析方法详见Franzini等(1972)和Qi等(2000), 分析结果见表2。

4 结果

4.1 矿物组成特征

SEM-EDS与XRD分析结果显示, 合山组底部铝土矿主要矿物为一水硬铝石、锐钛矿和伊利石, 部分含少量高岭石、针铁矿、黄铁矿、硬绿泥石、蒙脱石和锆石(表1; 图2, 3)。一水硬铝石呈短柱状、板片状, 通常10~50 μm , 部分超过100 μm (图2a~2c, 2e~2f); 锐钛矿颗粒细小(<1 μm), 少部分呈自形-半自形粒状(>5 μm), 甚至出现纺锤状锐钛矿集合体, 可能为其他钛矿物(如钛铁矿)转变为锐钛矿并保留原矿物外形轮廓的证据(图2c~2d); 黄铁矿常聚集性产出, 自形-半自

表 1 广西平果合山组铝土矿和黏土岩XRD矿物相分析结果

样品号	岩性	厚度(m)	一水硬铝石	高岭石	蒙脱石	伊利石	锂绿泥石	锐钛矿	石英	黄铁矿	硬绿泥石	地开石	叶腊石	水铝石	针铁矿
JM-01	碎屑状铝土矿	0.2	72.5			22		5.44							
JM-02	碎屑状铝土矿	0.4	71.2		1.1	21.8		6.07							
JM-03	碎屑状铝土矿	0.6	64.9			30.1		4.95							
JM-04-2	碎屑状铝土矿	0.8	72			18.9		3.92		5.2					
JM-05	豆瓣状铝土矿	1	68.5			17.3		4.38		2.21	7.64				
JM-06	碎屑状铝土矿	1.2	68.4			19		5.59		1.71	5.3				
JM-07	碳质黏土岩	1.4	7.26				16.8	1.38				6.86	67.7		
JM-08	碳质黏土岩	1.6	10.3				12.3	2.47				4.17	65.8	4.09	
JM-08-2	碳质黏土岩	1.8	1.04				6.42	2.49				5.79	80.7	3.51	
JM-08-3	碳质黏土岩	2	11.2				11.6	0.82				5.55	66.4	4.27	
JM-09	碳质黏土岩	2.2	8.11			3.11	25.4	1.49				8.51	47.8	5.52	
JM-10	碳质黏土岩	2.4	10			2.35	8.13	0.9		1.12		5.91	66	5.65	
JM-11	碳质黏土岩	2.6	7.26	1.33		41.3	40.1					9.94			
JM-12	碳质黏土岩	2.8	6.57	1.17		46.5	37.4					8.35			
JM-13	碳质黏土岩	3	3.41	0.73		41.1	32.4					22.4			
JM-14	碳质黏土岩	3.2	6.09	0.53		35.5	35					24.5			
JM-15	碳质黏土岩	3.4	6.71	0.59		47.2	38.5					6.96			
XX-04	高铁铝土矿	0.2	75.1		4.55			4.33							16
XX-05	高铁铝土矿	0.5	93.5					4.6							1.9
XX-06	豆瓣状铝土矿	0.8	96					3.94							
XX-07	碎屑状铝土矿	1.1	94.4	1.51				4.06							
XX-08	豆瓣状铝土矿	1.4	94.1	1.2				4.11	0.64						
XX-09	豆瓣状铝土矿	1.7	95.4					4.61							
XX-10	豆瓣状铝土矿	2	96					3.98							
XX-11	碎屑状铝土矿	2.3	93.8	2.2				4.02							
XX-12	碳质黏土岩	2.6	23.6	21			6.2	1.65		29.8					17.8
XX-13	碳质黏土岩	2.9	29.7	63				3.01	4.27						
XX-14	碳质黏土岩	3.2	3.57	94.8				1.58							
XX-15	碳质黏土岩	3.5	1.3	64.2		18.8	9.34	0.86							5.43
XX-16	碳质黏土岩	3.8	22.7	77.3											

表 2 广西平果合山组铝土矿和黏土岩主量(wt.%)与微量元素(ppm)含量^{a)}

样品号	岩性	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	CIA	Li	Zr	Hf	Nb	Ta	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Eu*/Eu*	Nb/Ta	Zr/Hf
JM-01	碎屑状铝土矿	71.1	8.21	0.01	0.05	0.01	0.57	4.98	98.6	21.6	2032	44.4	216	7.27	4.45	14.2	0.71	2.6	0.99	0.23	1.23	0.32	2.48	0.53	1.51	0.26	2.04	0.27	31.8	0.65	29.7	45.8
M-02	碎屑状铝土矿	70.5	8.62	0.01	0.04	0.01	0.53	5.82	98.7	2.88	2243	47.8	238	8.73	4.65	14.2	0.69	2.36	0.89	0.2	1.1	0.28	2.18	0.46	1.37	0.23	1.91	0.24	30.8	0.61	27.3	46.9
JM-03	碎屑状铝土矿	70.1	9.78	0.01	0.04	0.01	0.46	5.17	98.9	5.75	2130	47.3	272	12.2	3.74	11.8	0.63	2.39	0.99	0.21	1.13	0.29	2.21	0.46	1.34	0.21	1.80	0.22	27.4	0.62	22.3	45
JM-04-2	碎屑状铝土矿	70.9	7.8	0.01	0.07	0.03	0.59	3.78	98.5	35.5	1588	33.6	193	9.25	3.76	11.6	0.66	2.27	0.88	0.19	1.11	0.29	2.31	0.47	1.36	0.21	1.74	0.22	27.1	0.61	20.9	47.3
JM-05	豆瓣状铝土矿	73.5	6.69	0.01	0.04	0.02	0.40	4.79	99	6.85	1905	41.2	250	11.8	3.11	9.59	0.53	1.94	0.83	0.19	1.05	0.27	2.11	0.43	1.25	0.2	1.66	0.21	23.4	0.61	21.2	46.2
JM-06	碎屑状铝土矿	72.6	6.69	0.01	0.04	0.01	0.43	5.21	99	5.2	2069	43.8	261	9.92	4.85	15.1	0.94	3.34	1.19	0.25	1.38	0.34	2.56	0.53	1.55	0.25	2.01	0.27	34.6	0.61	26.3	47.2
JM-07	碳质黏土岩	37.0	51.6	0	0.25	0.17	0.27	0.86	98.1	1639	660	17.4	36	2.38	4.3	9.34	0.6	1.65	0.51	0.12	0.76	0.23	1.92	0.42	1.23	0.19	1.32	0.18	22.8	0.61	15.5	37.9
JM-08	碳质黏土岩	44.9	40.9	0.01	0.3	0.21	0.33	3.11	98.1	1211	1462	33	129	5.35	9.65	21.2	1.36	3.6	1	0.23	1.39	0.39	3.2	0.7	2	0.3	2.18	0.28	47.5	0.61	24.1	44.3
JM-08-2	碳质黏土岩	3	54.3	0	0.27	0.16	0.33	0.96	97.7	1378	674	17.4	39.6	2.4	5.1	10.8	0.7	1.9	0.53	0.12	0.77	0.23	2	0.44	1.29	0.2	1.43	0.19	25.7	0.59	16.5	38.7
JM-08-3	碳质黏土岩	41.5	45.4	0.01	0.29	0.14	0.70	1.84	96.6	1029	914	21.8	84.8	3.97	7.67	17.3	1.03	2.62	0.59	0.12	0.84	0.24	2.08	0.45	1.37	0.21	1.57	0.21	36.3	0.54	21.4	41.9
JM-09	碳质黏土岩	39.7	40	0	0.56	0.41	0.32	1.49	97.2	2798	965	24.6	63.2	3.12	16.5	33.3	2.62	8.6	2.16	0.25	2.58	0.62	5.06	1.12	3.36	0.5	3.47	0.48	80.6	0.32	20.3	39.2
JM-10	碳质黏土岩	39.8	41.8	0	0.42	0.24	0.33	1.4	97.6	1859	816	20.1	58.1	2.80	18.2	34.8	2.27	6.47	1.4	0.2	1.9	0.52	4.57	1.08	3.37	0.53	3.7	0.53	79.5	0.38	20.8	40.6
JM-11	碳质黏土岩	43.5	34.6	0.01	0.64	0.85	0.27	1.75	97.4	4886	894	20.9	60.6	3.09	21	42.6	2.98	9.26	2.22	0.29	2.88	0.74	6.27	1.46	4.52	0.7	4.81	0.69	100	0.35	19.6	42.8
JM-12	碳质黏土岩	30.2	32.5	0.01	1.06	1.01	0.26	1.21	95	3790	929	20.6	43.1	2.49	19.7	51	5.39	22.8	7.79	0.61	8.57	1.91	14.4	3.23	9.73	1.5	10	1.48	158	0.23	17.3	45.1
JM-13	碳质黏土岩	36.6	39.5	0.01	1.08	0.81	0.38	1.4	95.3	3623	843	19.7	45.7	2.76	24	45.2	3.58	12.2	3.25	0.31	3.9	0.91	7.45	1.76	5.58	0.88	5.96	0.87	116	0.27	16.6	42.8
JM-14	碳质黏土岩	37.3	41.6	0	0.86	0.63	0.35	1.84	96.1	2846	928	21.5	65.7	3.5	20.3	29.3	2.46	7.58	1.8	0.22	2.32	0.58	5.15	1.29	4.08	0.64	4.4	0.63	80.7	0.34	18.8	43.2
JM-15	碳质黏土岩	35.6	34.8	0.03	1.38	1.16	0.74	1.39	92.8	3388	818	18.6	61.9	3.27	19	35.6	3.5	13.9	4.26	0.36	4.9	1.16	9.42	2.23	7.05	1.11	7.65	1.12	111	0.24	18.9	44
XX-01	灰岩	0.1	0.05	55.7	0.01	0.27	0	0.01	4.3	17.2	0.43	3.18	1.41	9.57	12.8	1.66	7.35	1.61	0.32	2.02	0.35	2.4	0.52	1.39	0.19	1.03	0.15	41.4	0.55	2.26	40.4	
XX-02	灰岩	0.1	0.1	54.9	0.01	0.43	0	0.01	2.29	8.38	0.2	1.15	0.2	7.47	13	1.68	7.71	1.84	0.34	2.12	0.37	2.5	0.55	1.52	0.20	1.22	0.18	40.7	0.54	5.87	43	
XX-03	灰岩	0	0.1	55.6	0.01	0.47	0	0.01	1.78	4.28	0.07	0.58	0.12	0.46	0.5	0.08	0.33	0.07	0.02	0.09	0.02	0.11	0.03	0.08	0.01	0.07	0.01	1.86	0.62	4.98	64.9	
XX-04	高铁铝土矿	54.7	1.67	0.19	0.02	0.02	0	2.73	99.9	7.49	1508	31.5	171	7.04	35.4	79.9	5.18	20.6	5.66	1.06	6.71	1.14	7.10	1.45	4.14	0.61	4.20	0.62	174	0.53	24.3	47.9
XX-05	高铁铝土矿	74.8	0.68	0.08	0.01	0	0	4.17	99.9	5.71	2283	47.6	250	10.2	25.1	79.6	3.90	12.5	1.93	0.32	2.67	0.56	4.11	0.9	2.76	0.45	3.34	0.48	139	0.43	24.5	48
XX-06	豆瓣状铝土矿	79.5	0.91	0.05	0.01	0.01	0.01	4.22	99.9	4.56	2220	46.9	255	10.4	16.5	39.5	2.23	7.27	1.6	0.3	2.11	0.53	4.18	0.92	2.81	0.46	3.44	0.50	82.4	0.5	24.5	47.3
XX-07	碎屑状铝土矿	79.2	1.09	0.04	0.01	0	0.01	4.73	99.9	4.93	2482	54.3	279	11.7	20	49.3	2.17	6.17	1.21	0.24	1.86	0.5	4.31	0.98	3	0.50	3.84	0.54	94.6	0.49	23.9	45.7
XX-08	豆瓣状铝土矿	79.0	1.34	0.06	0.01	0.01	0.01	4.74	99.9	5.86	2376	53.4	27	10.4	14.4	30.2	1.63	4.86	1.13	0.23	1.72	0.5	4.11	0.89	2.77	0.46	3.55	0.51	66.9	0.52	26.1	44.5
XX-09	豆瓣状铝土矿	79.3	0.68	0.03	0.01	0	0	4.82	99.9	4.28	2397	54	271	10.3	14.8	30.3	1.73	5.54	1.31	0.26	1.89	0.53	4.35	0.92	2.8	0.46	3.55	0.51	68.9	0.51	26.3	44.4
XX-10	豆瓣状铝土矿	78.9	1.06	0.02	0.01	0.01	0.01	4.13	99.9	7.75	2354	53.1	244	9.52	10.9	25.9	1.53	5.27	1.52	0.32	2.15	0.56	4.13	0.83	2.45	0.39	2.96	0.40	59.3	0.54	25.6	44.3
XX-11	碎屑状铝土矿	74.9	3.96	0.08	0.06	0.01	0.11	3.53	99.5	25.4	1961	43.9	206	8.63	7.99	22.1	1.34	4.69	1.54	0.32	1.94	0.45	3.17	0.64	1.85	0.29	2.18	0.29	48.78	0.57	23.9	44.7
XX-12	碳质黏土岩	35.9	20.9	0.27	0.4	0.23	0.53	1.82	95.2	426	1155	22.7	83	4.09	50.3	133	11.8	45.8	12.3	1.48	11.5	2.34	16.3	3.27	9.48	1.41	9.62	1.39	310	0.39	20.3	50.9
XX-13	碳质黏土岩	39.4	40.5	0.46	0.51	0.40	0.36	1.55	95.2	756	665	16.9	47.7	3.27	91.3	134	17.2	66	13.7	1.63	13.1	2.19	13.9	2.87	8.19	1.17	7.79	1.16	374	0.38	14.6	39.4
XX-14	碳质黏土岩	39.5	44.9	0.25	0.26	0.08	0.42	0.55	96.5	292	258	8.67	32.2	2.89	13.1	20.4	1.93	6.25	1.14	0.15	1.22	0.22	1.51	0.34	1.07	0.18	1.26	0.19	49	0.40	11.1	29.8
XX-15	碳质黏土岩	40.2	44.1	0.29	0.56	0.37	0.48	0.49	95.4	2214	274	10.2	35.4	2.91	8.65	21.3	2.35	9.01	2.03	0.31	1.85	0.33	2.16	0.45	1.28	0.19	1.35	0.19	51.5	0.49	12.2	26.9
XX-16	碳质黏土岩	39.5	42.1	0.28	0.37	0.13	0.33	0.36	96.5	533	502	14.9	20.2	1.19	23.6	78.2	7.58	29.8	8.15	1.2	7.38	1.46	9.45	1.84	5.08	0.73	4.74	0.67	180	0.48	17	33.7

a) Eu/Eu* = Eu_{Ni} / (Sm_{Ni} + Gd_{Ni}) / 2. 球粒陨石标准化数据来自Sun和McDonough(1989); 蚀变指数(CIA) = Al₂O₃ / (Al₂O₃ + CaO* + Na₂O + K₂O) × 100, CaO*代表硅酸盐相中的CaO百分含量; 当全岩CaO/Na₂O分子比>1和<1时, 分别由Na₂O和CaO代替CaO*(McLennan, 1993; Shao和Yang, 2012)

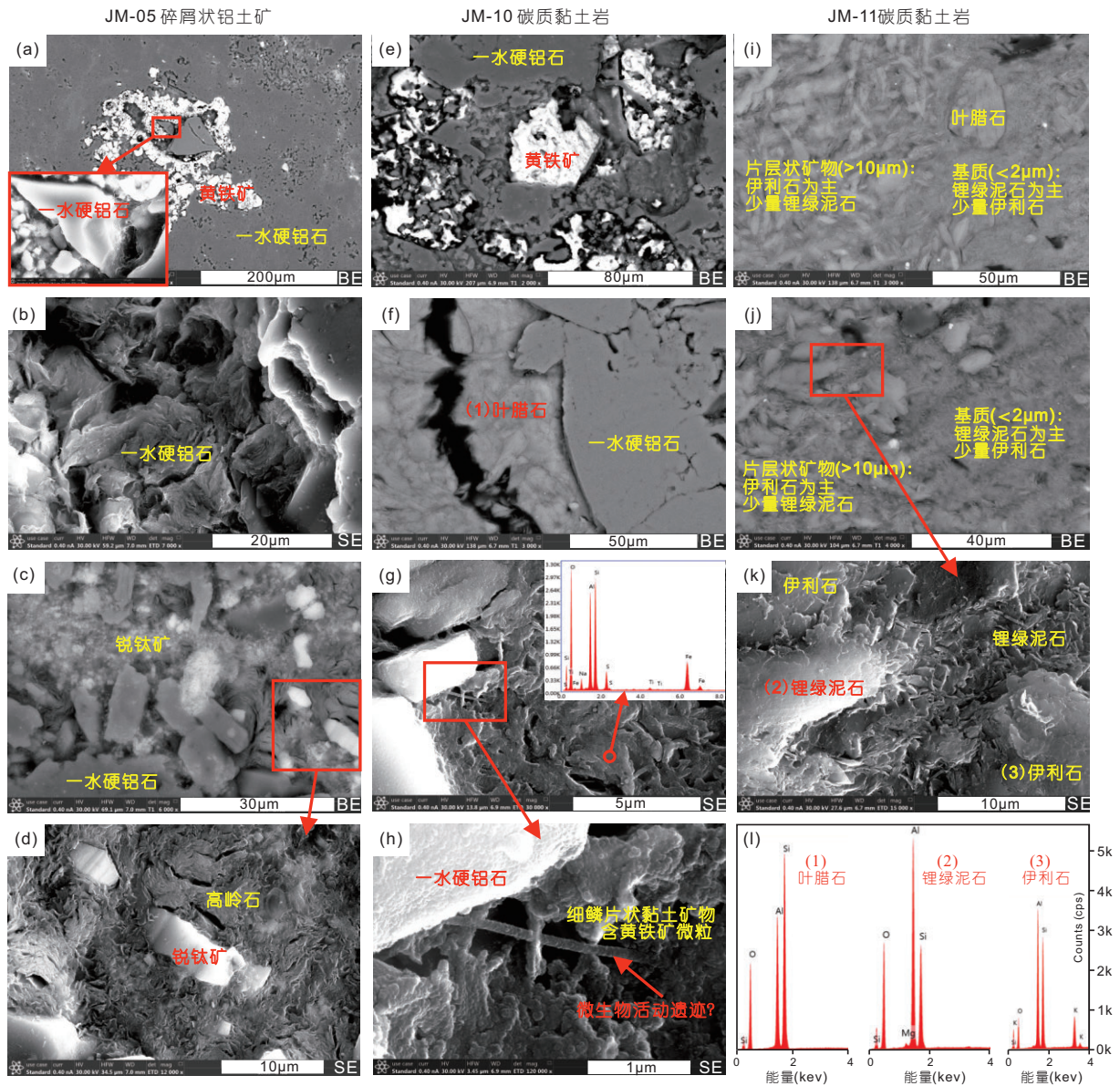


图2 平果合山组铝土矿与黏土岩扫描电镜显微图像

(a) 自生黄铁矿与薄板状一水硬铝石共生; (b) 薄板状一水硬铝石; (c) 锐钛矿与一水硬铝石共生; (d) 粒状锐钛矿分布于高岭石基质中; (e) 一水硬铝石与自生黄铁矿共生; (f) 叶腊石分布于—水硬铝石边缘; (g) EDS能谱图显示细鳞片状黏土矿物(可能为地开石或高岭石)中含黄铁矿微粒; (h) 微生物活动遗迹; (i) 锂绿泥石、伊利石与叶腊石共生; (j) 锂绿泥石与伊利石共生; (k) 锂绿泥石与伊利石共生; (l) 部分叶腊石、锂绿泥石、伊利石的SEM-EDS分析能谱图。BE, 背散射图像; SE, 二次电子图像

形, 为典型沉积成因(图2a、2e); 此外还发现少量高岭石呈片层状且具挠性(图2d)。黏土岩的主要矿物为叶腊石、锂绿泥石、伊利石、高岭石和一水硬铝石, 部分含有少量地开石、针铁矿和黄铁矿(表1; 图2)。叶腊石呈叶片状, 为黏土岩中粒径最大矿物, 通常 $>20\mu\text{m}$; 且叶腊石与一水硬铝石紧密共生、部分产出于一水

硬铝石颗粒边缘, 指示密切成因联系(图2f)。锂绿泥石与伊利石、叶腊石紧密伴生, 锂绿泥石主要呈细小鳞片状产出($<2\mu\text{m}$)、少部分片层较大($>10\mu\text{m}$), 而伊利石和叶腊石则相反, 主要呈片层状产出($>10\mu\text{m}$)、少部分呈细小鳞片状产出(图2i~2k)。此外, 在JM-10中还发现许多细鳞片状黏土矿物 (10~100nm)且含微生

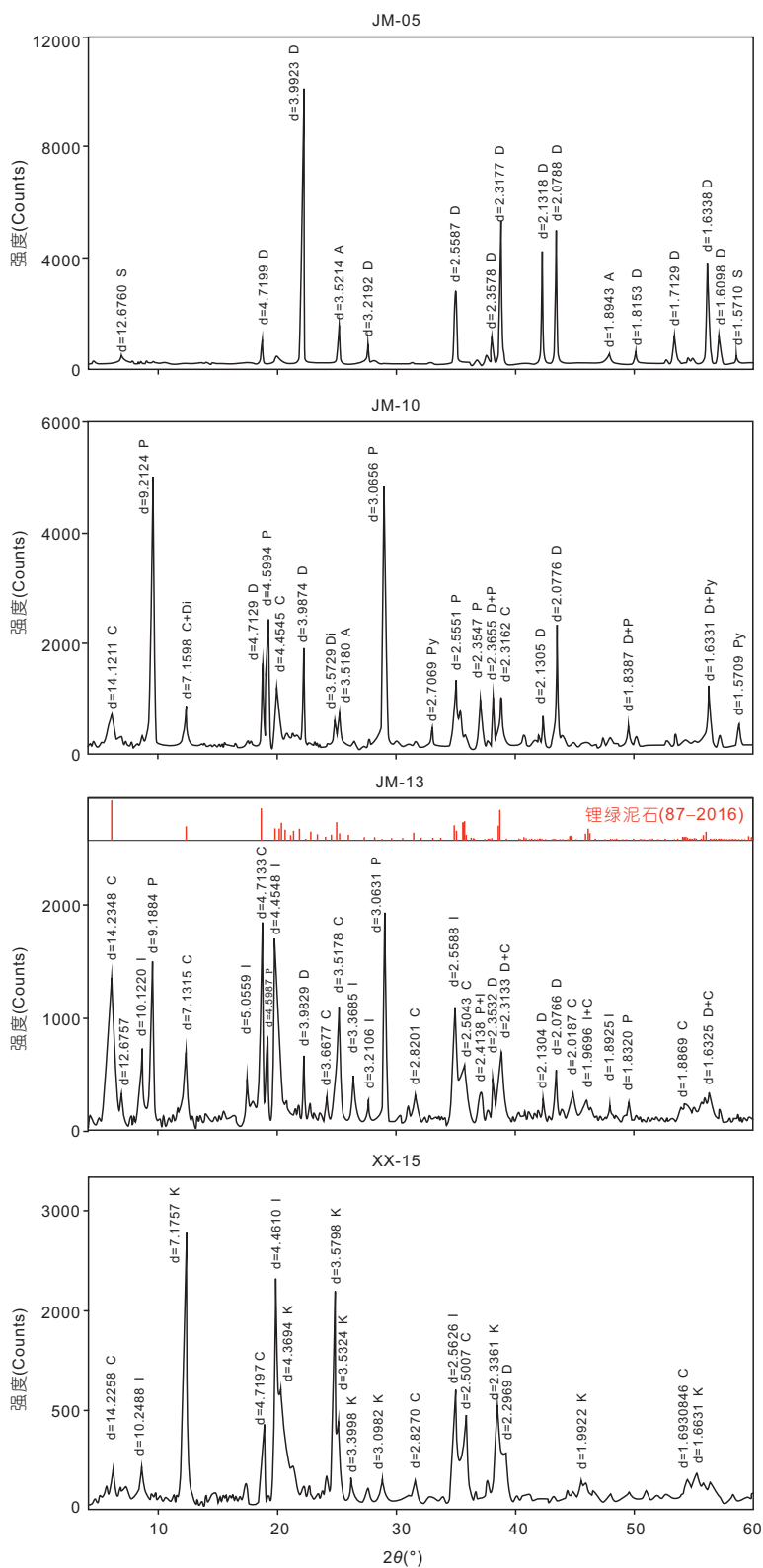


图 3 (网络版彩图)典型样品X射线粉晶衍射谱图

D, 一水硬铝石; A, 锐钛矿; S, 硬绿泥石; C, 锂绿泥石; I, 伊利石; P, 叶腊石; Di, 地开石; Py, 黄铁矿; K, 高岭石

物活动遗迹, 指示该黏土矿物的形成有微生物的参与, 依据能谱图显示其可能为地开石或高岭石且存在少量黄铁矿微粒, 可能与细菌硫酸盐还原作用(BSR)有关(图2g~2h).

需要说明的是, 由于沉积岩中黏土矿物颗粒细小且常显示他形结构, 仅通过形貌特征难以鉴别. 但在对样品矿物组成进行半定量分析(XRD)的基础上, 依据不同黏土矿物化学成分的差异, 采用SEM-EDS分析可对黏土矿物进行较为准确的鉴定. 例如, 伊利石($K_{0.7}Al_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2$)和蒙脱石($(Ca,Na)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$)分别含较高含量的K和Mg而区别于其他黏土矿物; 高岭石($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$)与叶腊石($Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$)可依据显著Al:Si原子比差异加以鉴别(分别为1:1和1:2)(图2i). SEM-EDS分析过程中, 因锂元素的特征X射线谱能量太小, 能谱仪不能对其进行有效分析, 锂绿泥石($LiAl_4(Si_3AlO_{10})(OH)_8$)的鉴

定主要通过其特殊的Al:Si比值(5:3区别于其他黏土矿物)进行鉴别(图2i); 此外, 鲕绿泥石富Fe、斜绿泥石富Mg的特点也可与锂绿泥石区分开来.

4.2 元素地球化学特征

铝土矿中 Al_2O_3 (54.7~79.5wt.%, 平均73.5wt.%)和 TiO_2 (2.73~5.82wt.%, 平均4.49wt.%)含量较高, 而 SiO_2 (0.68~9.78wt.%, 平均4.19wt.%)、CaO(平均0.04wt.%)、MgO(平均0.01wt.%)、 Na_2O (平均0.22wt.%)、 K_2O (平均0.03wt.%)等含量较低, 化学蚀变指数(CIA)也较高(98.5~99.9, 平均99.4), 指示铝土矿经历了强烈的化学风化过程及充分的水-岩反应, 大量活动元素被迁移出去, 只残留化学性质最稳定的Al及Ti等元素(表2; 图4). 碳质黏土岩则具中等含量的 Al_2O_3 (30.2~44.9wt.%, 平均38.5wt.%)和 SiO_2 (20.9~54.3wt.%, 平均40.6wt.%), 总体较低却比铝土矿更高的CaO(平均0.1wt.%)、MgO

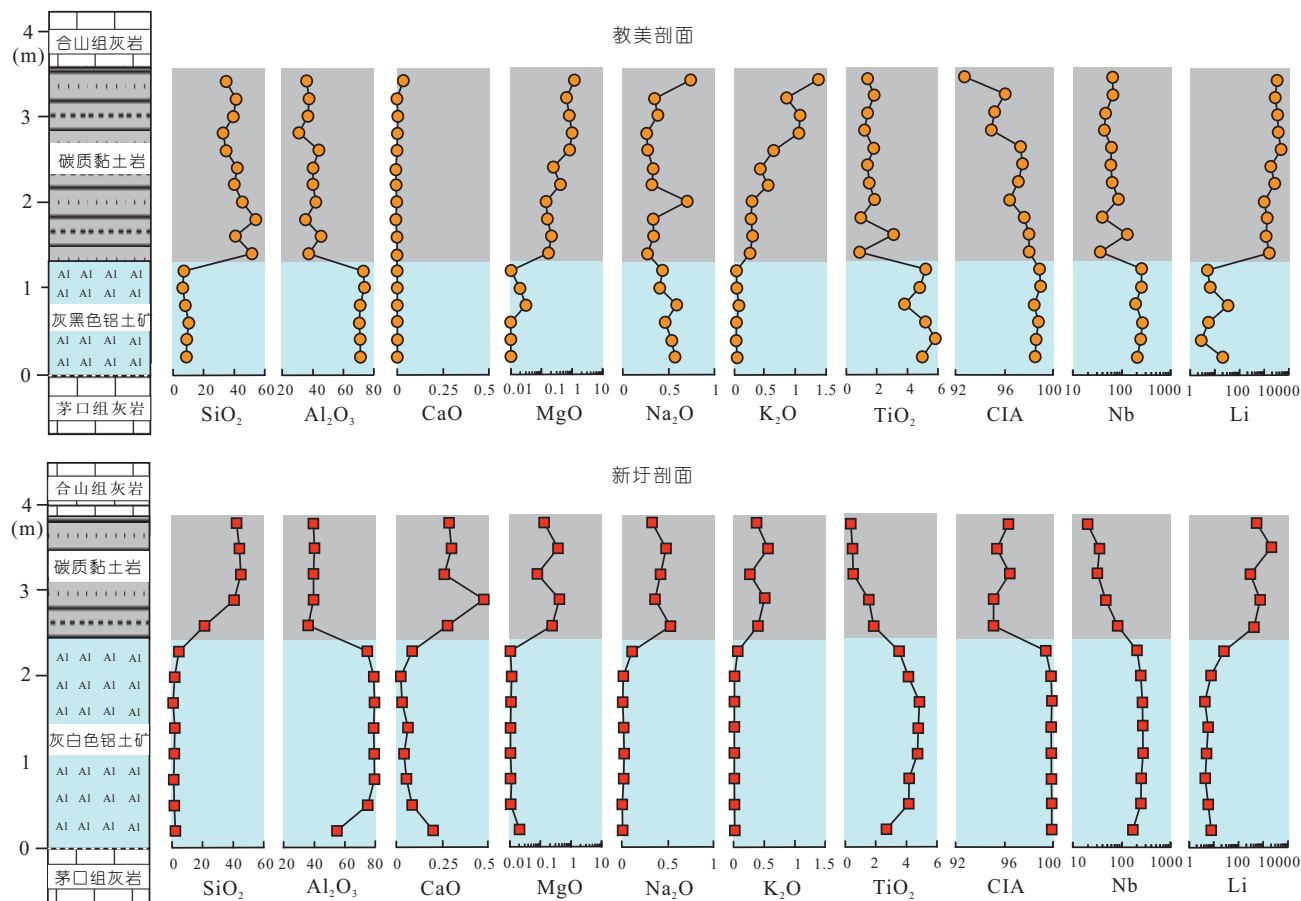


图4 (网络版彩图) 平果教美和新圩合山组剖面及元素分布图
主量元素单位为wt.%; 微量元素单位为ppm

(平均0.44wt.%)、Na₂O(平均0.4wt.%)、K₂O(平均0.58wt.%)含量,尤其是MgO和K₂O含量为铝土矿的10~50倍,CIA也较高(92.8~98.1,平均96.3),表明碳质黏土岩也是强烈-中等化学风化作用的产物(表2;图4)。茅口组灰岩样品除CaO(平均55.4wt.%)和少量MgO(平均0.39wt.%)外,其他元素含量均较低(表2)。

平果合山组沉积岩中富集多种关键金属元素,铝土矿中富集Nb和Zr,黏土岩中富集Li(表2;图4)。黏土岩中Li超常富集,教美剖面Li含量为1029~4886ppm,平均2586ppm(Li₂O=0.56wt.%),超过国外黏土型锂矿(Li>1000ppm)及我国硬岩型锂矿边界品位(Li₂O=0.5wt.%) (图5a; Wang等, 2012; 王登红等, 2013; Castor和Henry, 2020); 新圩剖面黏土岩锂含量稍低,为292~2214ppm,平均892ppm。铝土矿中Li含量较低,为2.88~35.5ppm,平均10.3ppm(表2;图4和图5a)。Nb和Zr的富集规律则与Li相反,在铝土矿中富集,Nb=171~279ppm,平均241ppm,高于风化壳型铌(钽)矿床最低工业品位(100~120ppm; Nb₂O₅=0.016~0.02wt.%) ; Zr=1508~2482ppm,平均2111ppm(表2;图4和图5b); 中华人民共和国国土资源部, 2002; Dai等, 2010)。而黏土岩中Nb和Zr含量中等, Nb=20.1~129ppm(平均56.7ppm)、Zr=258~1462ppm(平均797ppm)(表2;图4和图5b)。铝土矿中稀土元素(REE)含量较低,为23.4~174ppm,平均64.9ppm,但在黏土岩中富集(22.8~374ppm,平均114ppm)(表2)。铝土矿(Eu/Eu*平均值0.56)尤其是黏土岩(Eu/Eu*平均值0.41)显示强烈Eu负异常(表2)。

5 讨论

5.1 铌和锂的赋存状态

钛的氧化物锐钛矿和金红石主要继承自母岩或由母岩富Ti矿物如钛铁矿等经风化-沉积作用转变而来,通常是沉积岩中Nb的主要载体矿物(Mordberg等, 2001; Liu等, 2013)。矿物分析结果显示平果合山组尤其是铝土矿中锐钛矿含量较高(表1;图2c~2d),且锐钛矿和TiO₂均与Nb含量呈显著正相关关系,指示锐钛矿为Nb的主要载体矿物,与前人的研究结果一致(图6a~6b; 侯莹玲, 2017)。Al₂O₃与Zr和TiO₂也呈正相关关系,表明随着风化程度的增加,活动元素大量流失,稳定元素Al、Ti、Nb、Zr等相对富集,最终形成合山组富Nb-Ti-Zr铝土矿层(图6c~6d)。

XRD和SEM-EDS分析结果显示,富锂黏土岩样品含大量锂绿泥石,且全岩Li含量与锂绿泥石含量呈显著正相关关系($R^2=0.81$)、Li/锂绿泥石比值为0.0069~0.0237,平均0.0127,接近锂绿泥石Li百分含量的理论值(0.0133),表明锂绿泥石为锂的主要载体矿物(图3和图7a;表1)。河南上石炭统本溪组铝土矿含矿岩系中也曾发现类似的矿物组合(主要为高岭石、伊利石、锂绿泥石、叶腊石、地开石及一水硬铝石)及Li的超常富集现象,又被称为锂绿泥石黏土岩(沈丽璞等, 1986; 宋云华等, 1987)。此外,平果富锂黏土岩全岩MgO与Li含量呈显著正相关关系($R^2=0.85$),或与Li⁺(0.76Å)和Mg²⁺(0.72Å)半径相近、化学性质相似有关,这也是黏土矿物晶格常发生锂、镁类质同像替代

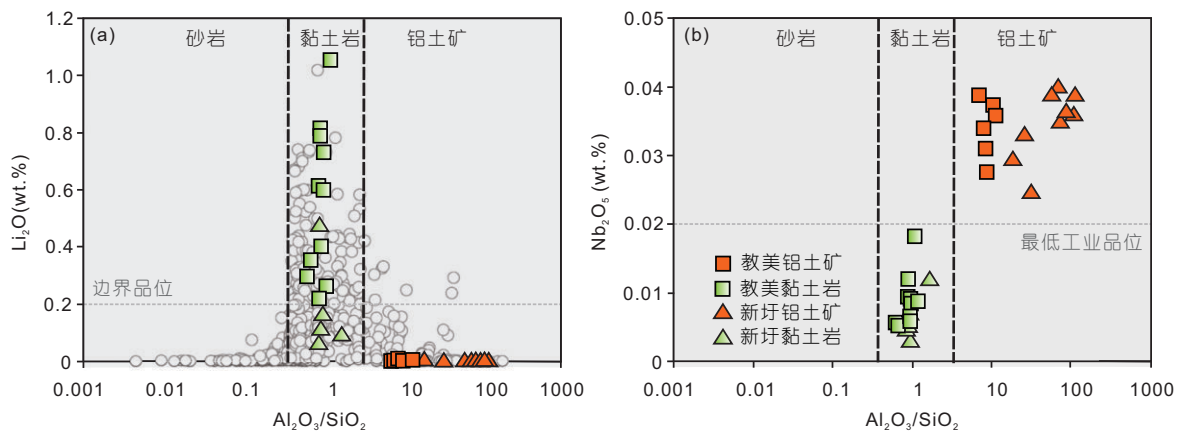


图5 (网络版彩图)平果合山组铝土矿和黏土岩Al₂O₃/SiO₂-Li₂O与Al₂O₃/SiO₂-Nb₂O₅二元图
底图据温汉捷等(2020)

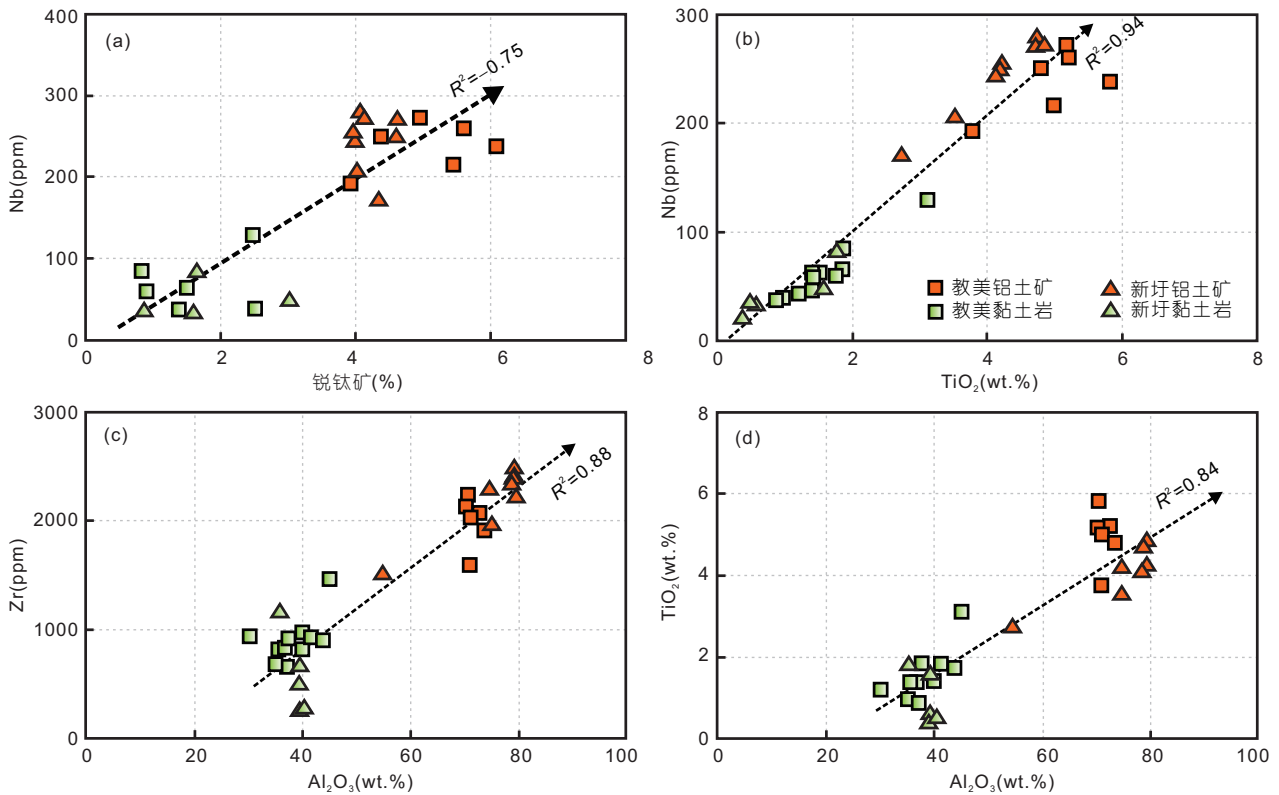


图 6 (网络版彩图)平果合山组铝土矿和黏土岩二元图

(a) 锐钛矿-Nb; (b) TiO₂-Nb; (c) Al₂O₃-Zr; (d) Al₂O₃-TiO₂

的重要原因(图7b)。

综上所述,平果合山组铝土矿含大量锐钛矿且与全岩TiO₂和Nb含量均呈显著正相关关系,指示Nb主要赋存于锐钛矿中;而上覆黏土岩含大量锂绿泥石且与Li含量呈显著正相关关系,表明锂绿泥石是Li的主要载体矿物。

5.2 锂绿泥石的成因

20世纪60年代以前,普遍认为叶腊石、地开石、绿泥石产于与变质岩及热液活动有关的矿脉和热液蚀变带中(伏美燕等, 2012);随着研究对象的丰富和扩展,陆续在煤系地层、砂岩、沉积铁矿、黏土岩等沉积岩中发现踪迹,表明表生体系沉积-成岩过程也可形成上述矿物(Ehrenberg等, 1993; McAulay等, 1993; Lanson等, 2002)。

因广西地区合山组的物质来源可能与ELIP及古特提斯二叠纪岩浆弧岩浆岩(火山岩)有关(Deng等, 2010; Yu等, 2016; Hou等, 2017),锂绿泥石可能由火山碎屑

(火山灰)受热液活动影响蚀变而来,但通常与热液蚀变有关的黏土岩具有化学风化程度低,钾、钠及石英含量高的特点(高原等, 2016)。例如,美国内华达的McDermitt火山热液蚀变黏土型锂矿床被严格限制在新生代破火山口中,富锂火山碎屑被热液改造形成矿石矿物锂蒙脱石;矿石含大量充填和气孔结构,具有风化程度低(CIA平均53.3),SiO₂(平均73.7wt.%)、CaO(平均2.05wt.%)、MgO(平均3.24wt.%)、Na₂O(平均2.46wt.%)、K₂O(平均3.27wt.%)含量高的特点(Benson等, 2017; Castor和Henry, 2020)。与平果富锂黏土岩风化程度高(CIA平均96.3),石英少见及K₂O(平均0.58wt.%)、Na₂O(平均0.4wt.%)、CaO(平均0.1wt.%)、MgO(平均0.44wt.%)含量低的特点完全不同,表明平果富锂黏土岩及锂绿泥石是风化-沉积形成而非热液蚀变成因(表1和2)。野外调查及SEM矿物观察也发现其并未受热液蚀变作用的影响(图2; 宋云华等, 1987)。

沉积岩(物)中,黏土矿物可以通过碎屑搬运(Detrital source)而来或成岩过程次生(Neofomed)形成;而次

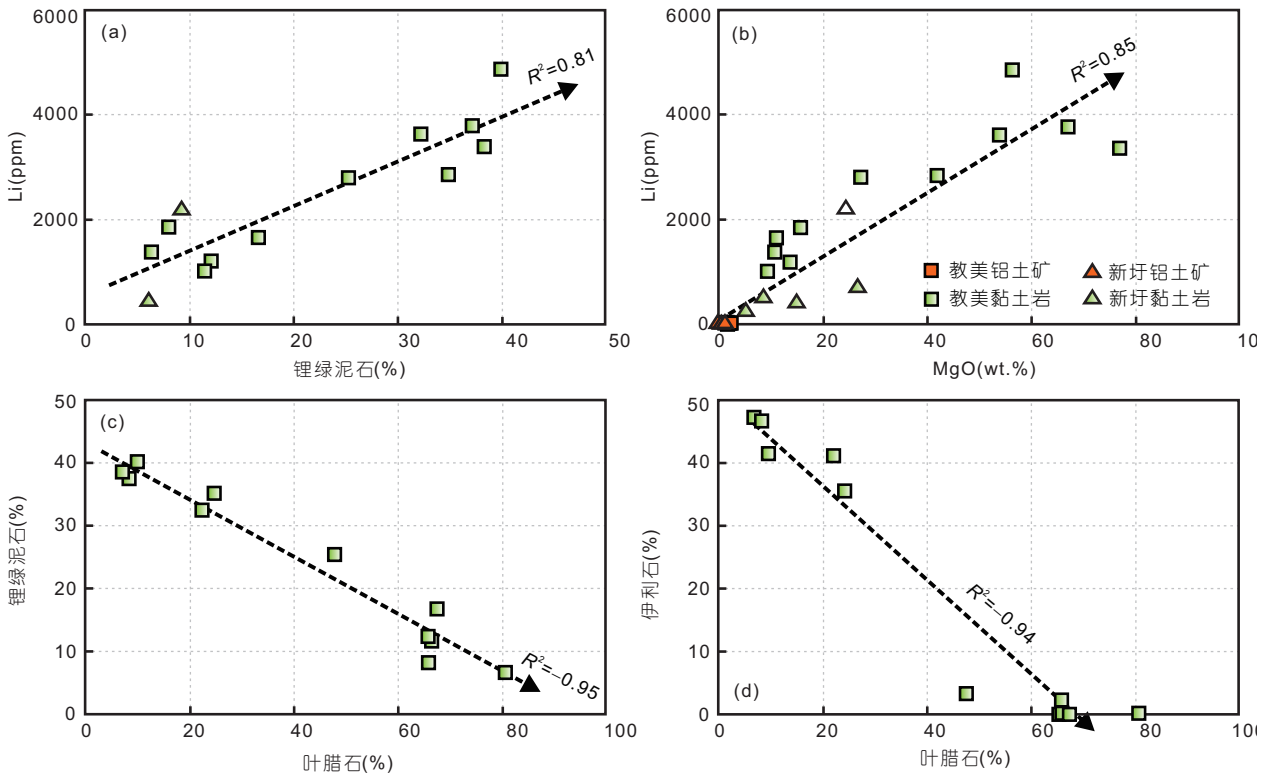


图7 (网络版彩图)平果合山组铝土矿和黏土岩
(a) 锂绿泥石-Li; (b) MgO-Li; (c) 叶腊石-绿泥石; (d) 叶腊石-伊利石二元图

生成又包括自生(溶液沉淀)和其他矿物转变两种方式(何宏平, 2001; Ouahabi等, 2017; Fang等, 2019). 大陆风化过程中, 原生矿物的溶解伴随着可溶性(活动)元素K、Na、Ca、Mg、Sr、Li等的丢失, 其他相对稳定(不活动)元素Al、Si、Fe等残留下来形成不同的黏土矿物和氧化物组合, 可用于示踪大陆风化作用强度(Setti等, 2014; Fang等, 2019; Yu等, 2019). 例如, 绿泥石常出现在以物理风化为主的干旱寒冷地区, 指示微弱的化学风化作用, 而高岭石、铝土矿则反映温暖潮湿的气候条件和强烈的化学风化作用(Setti等, 2014; Vögeli等, 2017). 平果铝土矿及黏土岩CIA平均值分别为99.4和96.3, 为强烈化学风化作用的产物, 黏土岩中锂绿泥石应为成岩过程中由其他矿物转变而来而非自生成因(表2; Thiry, 2000).

目前在铝土矿含矿岩系中发现的锂绿泥石均被认为是成岩过程中由其他黏土矿物转变而来(Vrublevskaja等, 1975; 沈丽璞等, 1986; 宋云华等, 1987). 例如, 中亚Djalair地区铝土矿中曾发现锂绿泥石、叶腊

石和一水硬铝石共生的现象且存在相变证据: 铝土矿裂隙中发现大量的叶腊石, 是由富硅的水溶液与铝土矿反应形成, 而叶腊石的裂隙中也发育大量锂绿泥石, 是成岩过程中由富锂溶液与叶腊石反应形成(Vrublevskaja等, 1975). 又如, 河南发现的锂绿泥石与伊利石关系密切, 被认为是成岩过程中伊利石转变而来(沈丽璞等, 1986). 平果地区黏土岩中锂绿泥石与伊利石、叶腊石共生且关系密切(图2i~2k), 且叶腊石与锂绿泥石($R^2=-0.95$)及伊利石($R^2=-0.94$)含量均呈显著负相关关系, 表明锂绿泥石也可能在成岩过程中由叶腊石或伊利石与富Li溶液反应形成(图7c~7d).

5.3 广西平果上二叠统合山组的物质来源

前人对桂西合山组的物质来源研究主要关注底部铝土矿物源(如MacLean等, 1997; 王庆飞等, 2012). 20世纪, 多数学者基于矿物和元素地球化学亲缘性研究(Al_2O_3/TiO_2 比值、稀土元素配分图等), 认为基底茅口组灰岩为铝土矿的形成提供了重要物源(戴塔根等,

2007). 然而碳酸盐岩通常含铝较低(<0.5wt.%), 平果地区3个茅口组灰岩样品 Al_2O_3 均低于0.1wt.%, 远低于火成岩、碎屑岩等其他岩石类型, 难度比其他岩石类型更大, 据此认为碳酸盐岩基底仅是提供容矿场所而非主要物源(表2; 殷科华, 2009; 余文超等, 2014). 近年来, 随着锆石原位分析技术在沉积学应用中的快速发展, 碎屑锆石物源示踪法在铝土矿物源研究中取得重要进展, 桂西多个地区的合山组碎屑锆石物源示踪研究显示一致结果, 即单一年龄峰值(~260Ma)和负的Hf同位素组成, 指示其物源主要来自ELIP或古特提斯二叠纪岩浆弧相关中酸性岩类(Deng等, 2010; Yu等, 2016; Hou等, 2017). 然而, 由于锆石只在中酸性岩中大量产出, 基性岩少见; 因此上述结果仅是证明中酸性岩的物源贡献, 并非否定基性岩(侯莹玲, 2017); 显然, ELIP分布面积最广、体量最大的玄武岩也可能为合山组提供了部分物源, 只是未能在碎屑锆石中体现. 因

此, 合山组的物源示踪研究还需结合其他有效方法, 共同约束物质来源范围.

5.3.1 不活动元素物源示踪

不活动元素Nb、Ta、Zr、Hf、Ti、Al等通常在表生、热液蚀变过程中保持恒定, 依据 Al_2O_3/TiO_2 、Zr/Hf、Nb/Ta等元素比值的相似性可对沉积岩物源进行有效示踪(Zhong等, 2013; Dai等, 2014; Zhang等, 2016). 基性、中性和酸性岩浆岩的 Al_2O_3/TiO_2 比值范围分别为3~8、8~21、21~70(Hayashi等, 1997), 平果合山组铝土矿层和黏土岩层分别落入中酸性岩和酸性岩范畴(图8a). Al_2O_3/TiO_2 -Eu/Eu*二元图中, 大部分样品落入过碱质酸性岩的范畴, 部分黏土岩样品落入过铝质酸性岩范围, 表明铝土矿层的物源更多来自碱性长英质岩类, 而黏土岩则有过铝质酸性岩的加入(图8b). CIA- Al_2O_3 和Zr/Hf-Zr二元图均显示铝土矿与黏土岩存

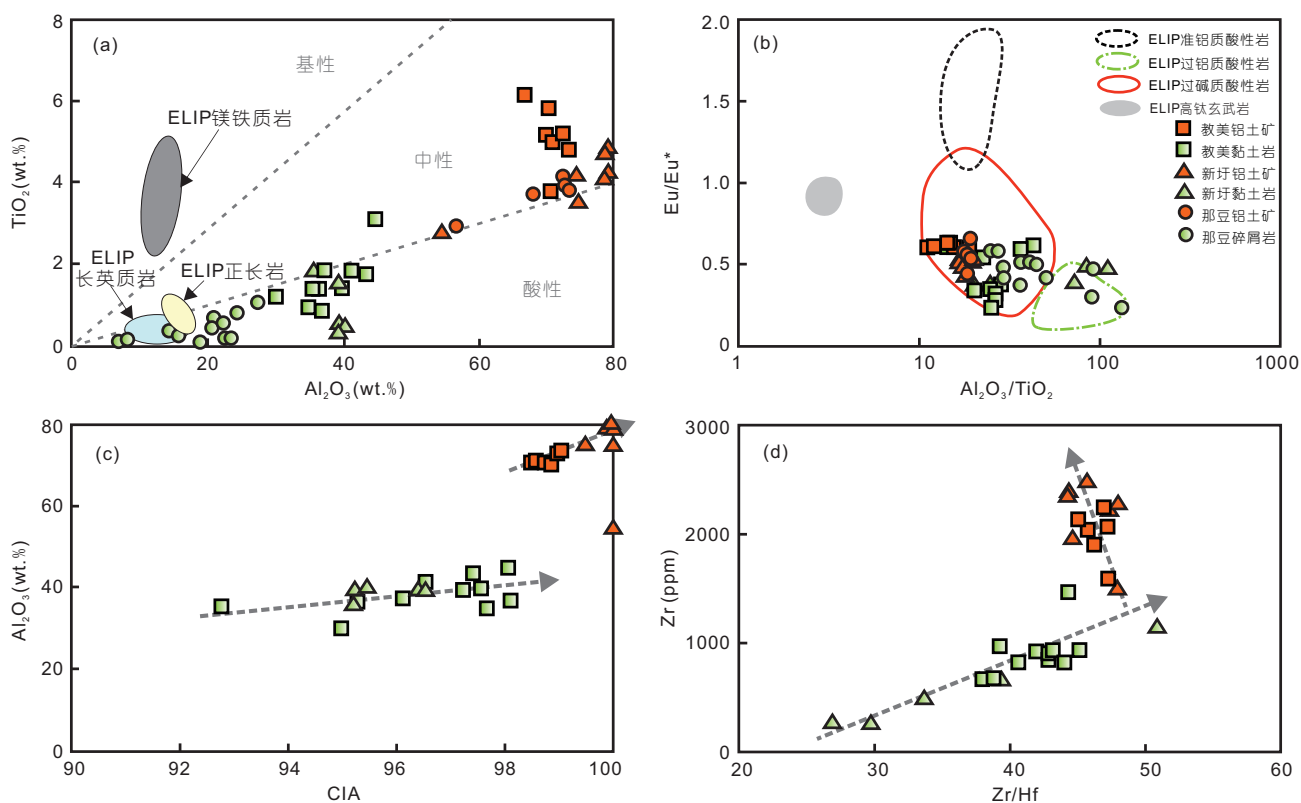


图 8 (网络版彩图)平果合山组铝土矿和黏土岩二元图

(a) Al_2O_3 - TiO_2 . ELIP 镁铁质和长英质岩数据来自张云湘等(1988)和 Xu 等(2001); 正长岩数据来自 Shellnutt 和 Zhou(2008)和 Zhong 等(2007). (b) Al_2O_3/TiO_2 -Eu/Eu*. ELIP 相关数据来自文献(Luo 等, 2007; Shellnutt 和 Zhou, 2007; Shellnutt 等, 2009; Shellnutt 和 Jahn, 2010; Xu 等, 2010; Zhong 等, 2007, 2011; Anh 等, 2011). (c) CIA- Al_2O_3 . (d) Zr/Hf-Zr

在完全不同的演化趋势线, 也表明物源发生了突变(图8c~8d).

沉积岩中, Zr、Hf主要赋存于锆石之中, Nb、Ta赋存于锐钛矿中(少量金红石和钛铁矿)(赵振华等, 2008; 陈璟元和杨进辉, 2015). 因此, 全岩Zr/Hf和Nb/Ta值可以分别代表锆石和锐钛矿Zr/Hf和Nb/Ta特征, 进而可有效示踪物质来源(Ballouard等, 2016; 吴福元等, 2017). 平果合山组铝土矿与黏土岩Nb/Ta比值存在显著差异, 也指示物源发生突变, 铝土矿Nb/Ta比值为20.9~29.7, 平均24.8, 超过球粒陨石值(19.9; Münker等, 2003), 落入碱性长英质岩类(包括A₁型花岗岩)的范畴; 而黏土岩Nb/Ta比值平均17.8, 接近上地壳值(UCC=13~15), 尤其是那豆剖面碎屑岩(黏土岩层)Nb/Ta比值较低(4.3~16, 平均9.8), 接近过铝质酸性岩和A₂型花岗岩的范围(图9; Green, 1995; Hou等, 2017).

硅酸盐地球各类储库Nb/Ta比值均小于球粒陨石值(19.9), 被称为“Nb丢失之谜”(Münker等, 2003; Tang等, 2019). 目前已发现的具有比球粒陨石Nb/Ta值更高

的岩石类型主要有部分碱性岩类、基性岩墙群、太古宙TTG及太古宙基性火山岩(赵振华等, 2008). 如前所述, 合山组铝土矿物源与ELIP或古特提斯二叠纪岩浆弧密切相关, 排除太古宙TTG及太古宙基性火山岩的物源贡献. ELIP基性岩墙群主要发育于内带和中带, 且体量较小(李宏博等, 2010), 经风化-沉积不足以形成规模如此巨大的桂西铝土矿, 不应是主要物源. 碱性岩类通常形成于非造山的板内裂谷、伸展及地幔柱热点环境(Eby, 1992; 赵振华等, 2008), 指示ELIP的贡献, 且ELIP广泛发育A₁型花岗岩、正长岩等碱性长英质岩浆岩, 常具高于球粒陨石Nb/Ta比值的特征, 是桂西铝土矿最可能的物源(Zhou等, 2005). 例如, 攀西地区白马碱性正长岩及矮郎河、茨达、太和等地部分正长岩及A₁型花岗岩具有高Nb/Ta值的特点(平均20.3, 最高26.8)(图10; Shellnutt和Zhou, 2008; 钟宏等, 2009; Zhong等, 2007, 2011). 此外, A₁型花岗岩等碱性长英质岩浆岩通常富集Zr、Hf、Nb、Ta等不相容元素, 但亏损Ni、Co、Sc、Ba、Sr等(Eby, 1992; Nyman等,

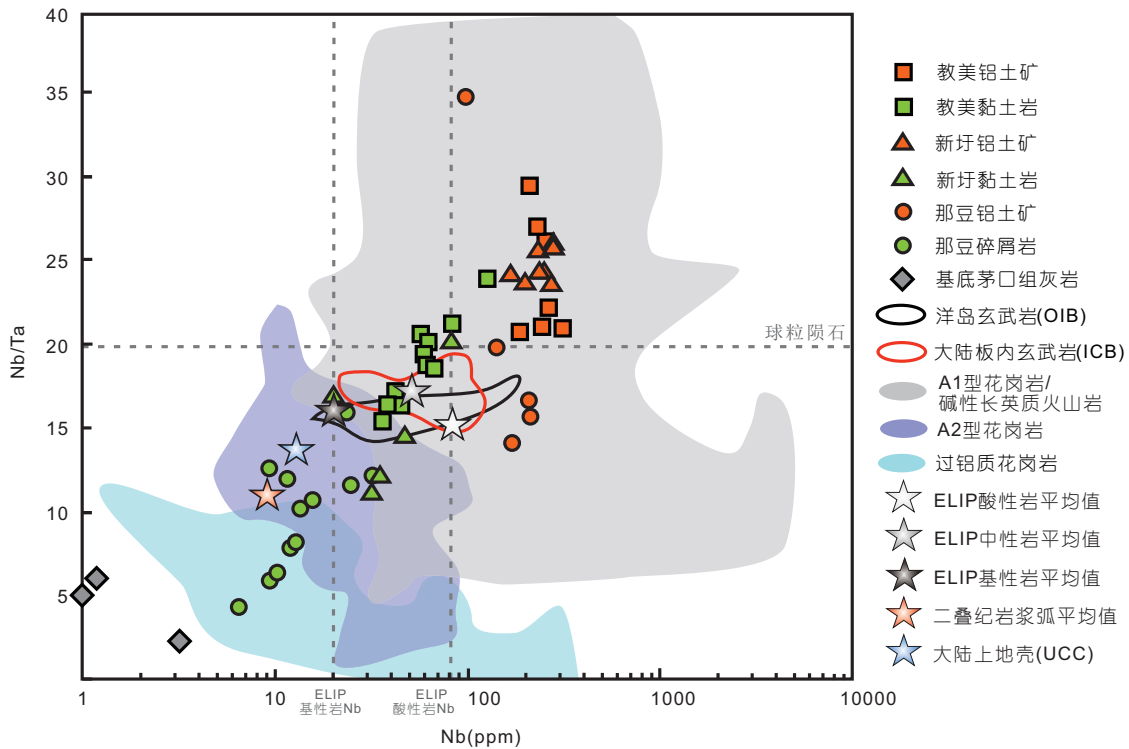


图9 平果合山组铝土矿、黏土岩及各源区Nb-Nb/Ta二元图

平果那豆合山组数据来自Hou等(2017); 底图修改自Ballouard等(2020); 大陆上地壳数据来自Münker等(2003); ELIP相关数据来自文献(Xu等, 2001, 2010; Xiao等, 2004; 邵辉等, 2007; Song等, 2008; 钟宏等, 2009; Shellnutt和Zhou, 2007, 2008; Shellnutt和Jahn, 2010; Zhong等, 2007, 2011); 二叠纪岩浆弧数据来自文献(Hoa等, 2008; Halpin等, 2016)

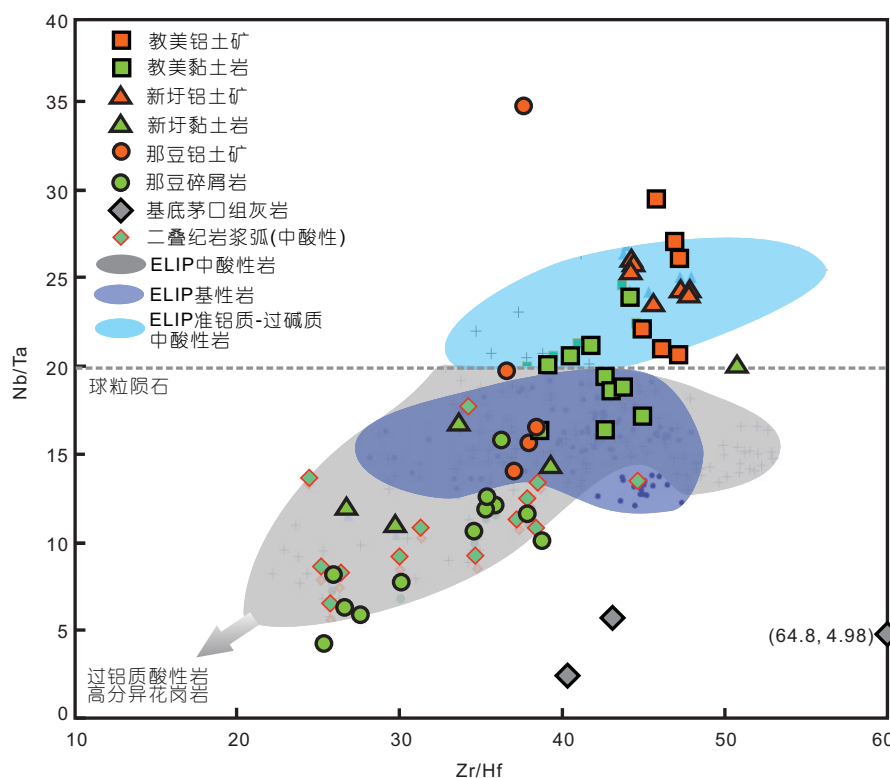


图 10 平果合山组铝土矿和黏土岩及各源区Zr/Hf-Nb/Ta二元图

平果那豆合山组数据来自Hou等(2017); ELIP和二叠纪岩浆弧相关数据来源同图9

1994), 也与合山组铝土矿Zr、Hf、Nb、Ta的富集特征吻合, 共同指示ELIP碱性长英质岩类的物源贡献。Zr/Hf-Nb/Ta二元图中(图10), 平果铝土矿落入ELIP碱性岩及A₁型花岗岩的范围, 而上覆黏土岩则不同, 与过铝质花岗岩(包括A₂型花岗岩)或中等分异花岗岩相似, 特别是与二叠纪岩浆弧中酸性岩分布范围一致, 平果合山组黏土岩的Nb-Nb/Ta特征也更接近二叠纪岩浆弧相关岩浆岩(图9), 共同指示其物源贡献。

5.3.2 稀土元素物源示踪

基性、超基性岩通常具有弱的Eu负异常或无异常, 而酸性岩则具强的Eu负异常, 而且这些特征能够被保存在沉积岩中, 因此可以用来对沉积岩进行物源示踪(Taylor和McLennan, 1985; He等, 2007)。平果合山组稀土元素配分图显示与酸性岩类似的右倾曲线, Eu负异常, 具中酸性岩浆岩的特点, 尤其是教美剖面黏土岩Eu强烈负异常, 与过铝质及高分异花岗岩类似(陈璟元和杨进辉, 2015; 吴福元等, 2017)。此外, 平果合山组铝土矿及黏土岩具有显著的稀土元素四分组效

应(第三、四组)(图11)。目前只在少数自然物质中发现四分组效应, 比如海相生物贝壳和珊瑚、浅层地下水具有W型四分组特征, 而部分花岗岩、碱性岩、碎屑物质等则显示M型四分组特征(Masuda等, 1987; Takahashi等, 2002; Feng等, 2011)。其中属花岗岩(特别是高分异和过铝质花岗岩)及碱性岩最为常见, 在我国华南、新疆等地均有发现, 可能与高分异岩浆岩和热液沉淀作用有关(如赵振华等, 1992; Wu等, 2011; Ballouard等, 2016)。

高分异及过铝质花岗岩通常Eu强烈亏损, 反映其经历了高度的分离结晶作用, 导致挥发分和碱金属及稀有、稀土元素的极端富集, 最终形成流体-熔体共存体系, 相互作用导致了熔体相形成M型稀土四分组效应(赵振华等, 1999)。例如, 欧洲Erzgebirge地区稀有金属矿化的锂云母花岗岩显示出呈显著的Eu负异常及稀土四分组效应的特点(Förster等, 1999; Ballouard等, 2020)。合山组黏土岩兼具Eu强烈负异常及M型四分组效应的特点, 也表明其可能继承自过铝质或高分异酸性岩类; 而铝土矿Eu中等负异常、也具M型四分组效

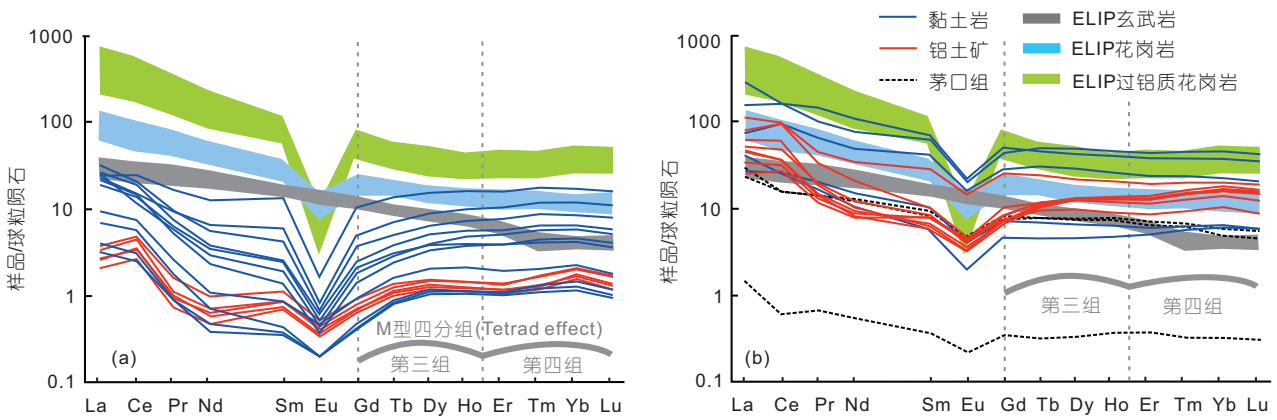


图 11 平果合山组铝土矿和黏土岩球粒陨石标准化配分图

球粒陨石数据来自Sun和McDonough(1989); ELIP玄武岩-花岗岩数据来自Xu等(2001)和Xiao等(2004), 茨达过铝质(A₁型)花岗岩来自Zhong等(2007)

应, 或与碱性长英质岩浆岩(A₁型花岗岩、正长岩、粗面岩等)密切相关。

5.3.3 铝土矿和黏土岩物源突变

沉积基底茅口组灰岩的Nb-Nb/Ta和Zr/Hf-Nb/Ta特征与平果合山组差异明显, 而REE配分图虽具一定相似性, 但Ce的负异常及缺乏Eu的强烈负异常与平果合山组不同, 指示其并非主要物源, 与前人最新研究结果一致(图9~11; Deng等, 2010; Yu等, 2016; Hou等, 2017). Al₂O₃/TiO₂、Nb/Ta、Zr/Hf、REE等沉积岩较为可靠的物源示踪研究结果共同指示, 平果合山组碎屑岩的物源主要来自中酸性岩浆岩类, 还可能有茅口组灰岩及ELIP玄武岩的少量贡献; 此外, 底部富Nb铝土矿与上覆富Li黏土岩的物源发生突变, ELIP碱性长英质岩类(A₁型花岗岩及碱性正长岩、粗面岩等)为主的风化-沉积形成合山组底部富Nb铝土矿层, 随后古特提斯二叠纪岩浆弧过铝质或中等分异酸性岩类成为主要物源, 并经风化-沉积形成上覆富Li黏土岩(图1a)。这种物源突变的现象在ELIP玄武岩风化壳之上的宣威组和龙潭组(滇东-川南-黔西-重庆)及桂西领彝组均有发现, 且与合山组为同期异相沉积(图1c; Huang等, 2014)。此外, 宣威组和龙潭组底部同样富集Nb(Ta)-Zr(Hf)-Ga-REE等多种关键金属, 又被称为多金属层(图1c; Dai等, 2010; Zhao和Graham, 2016; Zhao等, 2016, 2017)。合山组底部富Nb铝土矿的发现将ELIP风化-沉积相关的富Nb多金属层由中带向外带扩展至广西平果一带, 并可能与宣威组和龙潭组无缝连接, 丰富和完善了对ELIP分布范

围及相关成矿作用类型的认识(图1c)。

ELIP相关中酸性岩在晚期(251~253Ma)有较大规模喷发的历史, 是ELIP事件的晚期产物。而碱性长英质岩类也是ELIP的重要组成部分, 正长岩、粗面岩等可为铝土矿及Nb的富集提供重要物源(范蔚茗等, 2004; Wang等, 2015)。而华南板块与印支地块俯冲拼合过程(西向俯冲)产生的二叠纪岛弧岩浆岩也在多地被发现(277~252Ma), 且主要沿松马缝合带分布, 推测晚二叠世火山(岩浆)事件的广泛存在并产生大量火山碎屑(火山灰), 为合山组的形成提供了重要物质来源(图1a; Hoa等, 2008; Metcalfe, 2006; Halpin等, 2016; Yu等, 2016)。此外, 前人在扬子地块西缘晚古生代-中生代沉积岩中发现大量二叠纪俯冲相关岩浆成因锆石, 指示古特提斯洋二叠纪东向俯冲及岩浆弧的存在, 也可为合山组黏土岩提供充足的物源, 但因后期遭受风化剥蚀, 岛弧主体未能完整保存(如Zhong等, 2013; Hou等, 2017; Ke等, 2018; Xu等, 2019), 仅在哀牢山-松马构造带东侧发现古特提斯俯冲相关岛弧型辉长质闪长岩和花岗闪长岩(Xu等, 2020)。

5.4 铌和锂的来源

矿物和元素相关性分析表明平果合山组铝土矿中Nb主要赋存于锐钛矿中, 而锐钛矿则继承自母岩(ELIP碱性长英质岩)或由母岩中富Ti矿物转变而来; 因此, ELIP碱性长英质岩是铝土矿和Nb的共同物源, 在其风化-沉积过程中, 不活动元素Nb保存在富Ti矿物中随风化程度的增加逐步富集, 是铝土矿中Nb富集的

主要原因。而黏土岩中Li的富集过程完全不同; 化学风化过程中, 随着矿物的溶解, 化学性质活泼的Li元素以离子态的形式进入流域水体并最终汇入海洋/湖泊, 黏土矿物中Li应是黏土矿物结合水体锂离子的结果(汪齐连等, 2006; Sun等, 2018)。

如前所述, 平果合山组锂绿泥石黏土岩是成岩过程中由富Li溶液(孔隙水或地下水)与伊利石、叶腊石等黏土矿物反应形成。合山组底部为海相碳酸盐岩台地碎屑沉积, 豆鲕粒状铝土矿的大量出现也显示其形成于动荡的浪基面附近(表2); 因此, 富锂黏土岩成岩过程中孔隙水和地下水中锂离子的主要来源有四个: ①地表水渗透(包括地表卤水); ②围岩萃取, 即孔隙水和地下水萃取沉积物和基底岩石中的Li; ③深部热液Li直接补给; ④地下卤水Li直接补给(Tan等, 2012; 王立成等, 2014; Sun等, 2018)。大陆地表水和海水Li离子浓度较低, 平均值分别为1.56和180 $\mu\text{g/L}$, 不应是孔隙水和地下水Li离子富集的主要原因(You和Chan, 1996; Witherow等, 2010); 虽然盐湖中地表卤水Li离子浓度较高, 但众多证据表明平果合山组是相对温暖-潮湿气候条件下滨海沉积的产物(如Hou等, 2017; Liu等, 2017), 不具备形成盐湖所需的内陆干旱气候条件及封闭的湖盆环境, 因此也不是Li的主要来源。虽然孔隙水/地下水主要来自低Li浓度地表水的渗透, 但其与围岩和碎屑沉积物的水-岩相互作用会萃取其中Li、Mg等离子形成碱性水体, 是可能的Li来源。诸多分析($n>100$)结果显示海洋沉积物孔隙水通常拥有比上覆海水更高的Li离子浓度, 最高可达20mg/L(Pogge von Strandmann等, 2014; Tomascak等, 2016)。

通常热液和地下卤水($>1000 \mu\text{g/L}$)等特殊水溶液具有较高的锂浓度, 是全球盐湖中锂的重要来源之一(汪齐连等, 2006; Tan等, 2012; Tomascak等, 2016; He等, 2020)。但前面已述, 矿物学和地球化学研究显示合山组并无热液改造的痕迹, 是正常沉积岩; 此外, 华北石炭系本溪组铝土矿一直被认为是基底碳酸盐岩或华北板块北部边缘及北秦岭古陆风化而来, 并没有火山喷发和岩浆侵入的记录(Cai等, 2015; Wang等, 2016), 也在铝土矿含矿岩系中发现较多锂绿泥石, 且被认为是成岩过程中由伊利石转变而非热液改造形成(沈丽璞等, 1986; 宋云华等, 1987); 因此, 深部热液并非平果富锂黏土岩Li的主要来源。地下卤水通常具有丰富的Ca、Na、K、Mg和Li离子, 主要类型包括干旱气候条

件形成的“内陆盐湖地下卤水”, 以及分布于沿海地区的“滨海浅层地下卤水”(韩有松等, 1996)。前面已述, 晚二叠世平果地区无形成内陆盐湖及地下卤水的自然条件。而滨海浅层地下卤水主要来源于同生沉积海水, 赋存于海陆交互相沉积层中, 经过蒸发浓缩、聚集和埋藏变质形成(韩有松等, 1996), 与平果黏土岩形成所需的海陆交互相环境相似, 是可能的Li来源。现今我国北方山东、辽宁、天津等地海岸滩涂分布丰富的滨海浅层地下卤水, 仅山东青岛一地就探明地下卤水2.2亿吨(韩有松等, 1996)。例如, 山东莱州湾滨海浅层地下卤水含水层厚度50~120m, 埋深0~150m, 面积1500 km^2 , 矿化度50~200g/L, 赋存与海陆交互相的砂岩层和黏土岩层的3~4个含水层中, 具有沿岸分布广、浓度高和储量大的特点(韩有松等, 1996; 苏乔等, 2011)。

综上所述, 平果合山组底部铝土矿中Nb主要继承自ELIP碱性长英质岩类, 而上覆富锂黏土岩中Li可能来源于成岩过程中孔隙水或地下水对地层和沉积物的萃取, 也可能来自滨海浅层地下卤水的直接补给。

6 结论

本研究通过对广西平果地区上二叠统合山组底部铝土矿及上覆黏土岩层开展矿物学和地球化学研究, 获得如下初步结论:

(1) 广西平果上二叠统合山组底部铝土矿及上覆黏土岩中发现关键金属铌和锂的超常富集, 超过独立铌矿和锂矿的边界品位, 找矿潜力巨大; 铝土矿中含大量锐钛矿且与全岩 TiO_2 、Nb含量呈显著正相关关系, 指示Nb主要赋存于锐钛矿中; 黏土岩中含大量锂绿泥石且与Li含量呈正相关关系, 表明锂绿泥石是Li的主要载体矿物;

(2) 黏土岩中锂绿泥石与伊利石、叶腊石等黏土矿物关系密切, 结合矿物组合特征, 推测锂绿泥石可能由叶腊石、伊利石等黏土矿物与富Li、Mg碱性溶液在成岩过程中反应形成, Li可能为孔隙水/地下水萃取围岩或滨海浅层地下卤水来源;

(3) 不活动元素及REE物源示踪研究表明富铌铝土矿及上覆富锂黏土岩的物源发生了突变, 铝土矿及Nb的物源主要来自ELIP相关碱性长英质岩类(A_1 型花岗岩、流纹岩、正长岩、粗面岩等), 而黏土岩则主要来自古特提斯二叠纪岩浆弧相关过铝质或中等分异酸性岩。

致谢 中国科学院地球化学研究所唐勇研究员、吕正航副研究员及东华理工大学凌明星教授在成文过程中进行有益讨论, 三名匿名审稿专家及执行主编提出了使本文水平显著提升的建设性意见, 中国科学院地球化学研究所孟勇高级工程师、莫冰工程师在实验过程中给予技术支持, 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局杨志强、陆济璞、卢光辉、王新宇、刘枝刚高级工程师协助样品采集, 在此一并致谢。

参考文献

- 陈骏. 2019. 关键金属超常富集成矿和高效利用. 科技导报, 37: 1
- 陈璟元, 杨进辉. 2015. 佛冈高分异I型花岗岩的成因: 来自Nb-Ta-Zr-Hf等元素的制约. 岩石学报, 31: 846-854
- 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 胡斌. 2007. 桂西铝多金属矿床地质地球化学特征与成矿机理. 地球科学与环境学报, 29: 345-350
- 杜胜江, 温汉捷, 罗重光, 顾汉念, 于文修, 李阳, 孟勇, 杨季华. 2019. 滇东-黔西地区峨眉山玄武岩富Nb-镧石矿物学特征. 矿物学报, 39: 253-263
- 中华人民共和国国土资源部. 2002. 中华人民共和国地质矿产行业标准: 稀有金属矿产地质勘查规范. DZ/T0203-2002. 北京: 地质出版社
- 范蔚茗, 王岳军, 彭头平, 苗来成, 郭峰. 2004. 桂西晚古生代玄武岩Ar-Ar和U-Pb年代学及其对峨眉山玄武岩省喷发时代的约束. 科学通报, 49: 1892-1900
- 伏美燕, 张哨楠, 胡伟. 2012. 碳酸盐岩中地开石的分布特征及其成因. 沉积学报, 30: 310-317
- 高原, 于春, 戴刚刚, 杨仲可. 2016. 浙江泰顺县白岩叶腊石矿成因及成矿模式. 重庆科技学院学报(自然科学版), 18: 4-7
- 广西地质矿产勘查局. 1985. 广西区域地质志. 北京: 地质出版社. 212-241
- 韩有松, 孟广兰, 王少青. 1996. 中国北方沿海第四纪地下卤水. 北京: 科学出版社. 1-193
- 何斌, 徐义刚, 肖龙, 王康明, 沙绍礼. 2003. 峨眉山大火成岩省的形成机制及空间展布: 来自沉积地层学的新证据. 地质学报, 77: 194-202
- 何宏平. 2001. 粘土矿物与金属离子作用研究. 北京: 石油工业出版社. 1-96
- 侯莹玲. 2017. 用合山组碎屑岩的地球化学特征示踪桂西晚二叠世喀斯特型铝土矿的物质来源. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学. 1-159
- 李宏博, 张招崇, 吕林素. 2010. 峨眉山大火成岩省基性墙群几何学研究及对地幔柱中心的指示意义. 岩石学报, 26: 3143-3152
- 李军敏, 丁俊, 尹福光, 廖朝贵, 陈阳, 吕涛, 陈莉. 2012. 渝南申基坪铝土矿矿区航的分布规律及地球化学特征研究. 沉积学报, 30: 909-918
- 毛景文, 杨宗喜, 谢桂青, 袁顺达, 周振华. 2019. 关键矿产——国际动向与思考. 矿床地质, 38: 689-698
- 沈丽璞, 宋云华, 彭昭瑞, 郭可战. 1986. 河南某地粘土矿中锂绿泥石的发现及初步研究. 矿物学报, 6: 86-91
- 邵辉, 徐义刚, 何斌, 黄小龙, 罗震宇. 2007. 峨眉山大火成岩省晚期酸性火山岩的岩石地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 26: 350-358
- 宋云华, 沈丽璞, 张乃娴, 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. 中国科学(B辑), 17: 204-213
- 苏乔, 于洪军, 徐兴永, 姚菁, 姜兴钰. 2011. 莱州湾南岸滨海平原地下卤水水化学特征. 海洋科学进展, 29: 163-169
- 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 雷志远, 廖友常. 2013. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价. 中国科学: 地球科学, 43: 44-51
- 王立成, 刘成林, 曹珂, 王春连. 2014. 沉积盆地卤水来源的非传统同位素示踪研究进展. 矿床地质, 33: 909-920
- 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 张起钻, 李中明, 康微, 蔡书慧, 李宁. 2012. 铝土矿地质与成因研究进展. 地质与勘探, 48: 430-448
- 汪齐连, 赵志琦, 刘丛强. 2006. 锂同位素在环境地球化学研究中的新进展. 矿物学报, 26: 196-202
- 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 于文修, 顾汉念, 凌坤跃, 崔焱, 李阳, 杨季华. 2020. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义. 科学通报, 65: 53-59
- 吴福元, 刘小驰, 纪伟强, 王佳敏, 杨雷. 2017. 高分异花岗岩的识别与研究. 中国科学: 地球科学, 47: 745-765
- 殷科华. 2009. 黔北务正道铝土矿的成矿作用及成矿模式. 沉积学报, 27: 452-457
- 余文超, 杜远生, 周琦, 金中国, 汪小妹, 覃永军, 崔滔. 2014. 黔北务正道地区下二叠统铝土矿层物源研究: 来自碎屑锆石年代学的证据. 古地理学报, 16: 19-29
- 张云湘, 骆耀南, 杨崇喜. 1988. 攀西裂谷. 北京: 地质出版社. 466
- 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. 吉林大学学报(地球科学版), 45: 1086-1097
- 赵振华, 增田彰正, 夏巴尼. 1992. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应. 地球化学, 3: 221-233
- 赵振华, 熊小林, 韩小东. 1999. 花岗岩稀土元素四分组效应形成机理探讨——以千里山和巴尔哲花岗岩为例. 中国科学D辑: 地球科学, 29: 331-338
- 赵振华, 熊小林, 王强, 乔玉楼. 2008. 铌与钽的某些地球化学问题. 地球化学, 37: 304-320
- 钟宏, 徐桂文, 朱维光, 胡瑞忠, 何德锋. 2009. 峨眉山大火成岩省太和花岗岩的成因及构造意义. 矿物岩石地球化学通报, 28: 99-110
- Anh T V, Pang K N, Chung S L, Lin H M, Hoa T T, Anh T T, Yang H J. 2011. The Song Da magmatic suite revisited: A petrologic,

- geochemical and Sr-Nd isotopic study on picrites, flood basalts and silicic volcanic rocks. *J Asian Earth Sci*, 42: 1341–1355
- Ballouard C, Poujol M, Boulvais P, Branquet Y, Tartèse R, Vignerresse J L. 2016. Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: A marker of the magmatic-hydrothermal transition. *Geology*, 44: 231–234
- Ballouard C, Massuyeau M, Elburg M A, Tappe S, Viljoen F, Brandenburg J T. 2020. The magmatic and magmatic-hydrothermal evolution of felsic igneous rocks as seen through Nb-Ta geochemical fractionation, with implications for the origins of rare-metal mineralizations. *Earth-Sci Rev*, 203: 103115
- Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, Mahood G A. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nat Commun*, 8: 270
- Cai J X, Zhang K J. 2009. A new model for the Indochina and South China collision during the Late Permian to the Middle Triassic. *Tectonophysics*, 467: 35–43
- Cai S, Wang Q, Liu X, Feng Y, Zhang Y. 2015. Petrography and detrital zircon study of late Carboniferous sequences in the southwestern North China Craton: Implications for the regional tectonic evolution and bauxite genesis. *J Asian Earth Sci*, 98: 421–435
- Castor S B, Henry C D. 2020. Lithium-rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin. *Minerals*, 10: 68
- Dai S, Zhou Y, Zhang M, Wang X, Wang J, Song X, Jiang Y, Luo Y, Song Z, Yang Z, Ren D. 2010. A new type of Nb (Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: Possible economic significance and genetic implications. *Int J Coal Geol*, 83: 55–63
- Dai S, Li T, Seredin V V, Ward C R, Hower J C, Zhou Y, Zhang M, Song X, Song W, Zhao C. 2014. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China. *Int J Coal Geol*, 121: 53–78
- Deng J, Wang Q, Yang S, Liu X, Zhang Q, Yang L, Yang Y. 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 Asian Earth Sci*, 37: 412–424
- Eby G N. 1992. Chemical subdivision of the A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 20: 641–644
- Ehrenberg S N, Aagaard P, Wilson M J, Fraser A R, Duthie D M L. 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian Continental shelf. *Clay Miner*, 28: 325–352
- Fan W, Zhang C, Wang Y, Guo F, Peng T. 2008. Geochronology and geochemistry of Permian basalts in western Guangxi Province, Southwest China: Evidence for plume-lithosphere interaction. *Lithos*, 102: 218–236
- Fang X, Galy A, Yang Y, Zhang W, Ye C, Song C. 2019. Paleogene global cooling-induced temperature feedback on chemical weathering, as recorded in the northern Tibetan Plateau. *Geology*, 47: 992–996
- Feng J L, Gao S P, Zhang J F. 2011. Lanthanide tetrad effect in ferromanganese concretions and terra rossa overlying dolomite during weathering. *Geochemistry*, 71: 349–362
- Förster H J, Tischendorf G, Trumbull R B, Gottesmann B. 1999. Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. *J Petrol*, 40: 1613–1645
- Franzini M, Leoni L, Saitta M. 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrom*, 1: 151–154
- Green T H. 1995. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chem Geol*, 120: 347–359
- Halpin J A, Tran H T, Lai C K, Meffre S, Crawford A J, Zaw K. 2016. U-Pb zircon geochronology and geochemistry from NE Vietnam: A “tectonically disputed” territory between the Indochina and South China blocks. *Gondwana Res*, 34: 254–273
- Hayashi K I, Fujisawa H, Holland H D, Ohmoto H. 1997. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 4115–4137
- He B, Xu Y G, Chung S L, Xiao L, Wang Y. 2003. Sedimentary evidence for a rapid, kilometer-scale crustal doming prior to the eruption of the Emeishan flood basalts. *Earth Planet Sci Lett*, 213: 391–405
- He B, Xu Y G, Huang X L, Luo Z Y, Shi Y R, Yang Q J, Yu S Y. 2007. Age and duration of the Emeishan flood volcanism, SW China: Geochemistry and SHRIMP zircon U-Pb dating of silicic ignimbrites, post-volcanic Xuanwei Formation and clay tuff at the Chaotian section. *Earth Planet Sci Lett*, 255: 306–323
- He B, Xu Y G, Zhong Y T, Guan J P. 2010. The Guadalupian-Lopingian boundary mudstones at Chaotian (SW China) are clastic rocks rather than acidic tuffs: Implication for a temporal coincidence between the end-Guadalupian mass extinction and the Emeishan volcanism. *Lithos*, 119: 10–19
- He M Y, Luo C G, Yang H J, Kong F C, Li Y L, Deng L, Zhang X Y, Yang K Y. 2020. Sources and a proposal for comprehensive exploitation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin on the northern Tibetan Plateau, China: Evidence from Li isotopes. *Ore Geol Rev*, 117: 103277
- Hoa T T, Anh T T, Phuong N T, Dung P T, Anh T V, Izokh A E, Borisenko A S, Lan C Y, Chung S L, Lo C H. 2008. Permo-Triassic intermediate-felsic magmatism of the Truong Son belt, eastern margin of Indochina. *C R Geosci*, 340: 112–126

- Hou Z Q, Gao Y F, Qu X M, Rui Z Y, Mo X X. 2004. Origin of adakitic intrusives generated during mid-Miocene east-west extension in southern Tibet. *Earth Planet Sci Lett*, 220: 139–155
- Hou Y L, Zhong Y T, Xu Y G, He 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. *Lithos*, 278-281: 240–254
- Huang H, Du Y S, Yang J H, Zhou L, Hu L S, Huang H W, Huang Z Q. 2014. Origin of Permian basalts and clastic rocks in Napo, Southwest China: Implications for the erosion and eruption of the Emeishan Large Igneous Province. *Lithos*, 208-209: 324–338
- Huh Y, Chan L H, Edmond J M. 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth Planet Sci Lett*, 194: 189–199
- Irber W. 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 489–508
- Ke, X, Zhang, Z, Yang J, Yao H, Zhu L, He W. 2018. Radiolarian and detrital zircon in the Upper Carboniferous to Permian Bancheng Formation, Qinfang Basin, and the geological significance. *J Earth Sci*, 29: 594–606
- Lanson B, Beaufort D, Berger G, Bauer A, Cassagnabère A, Meunier A. 2002. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: A review. *Clay Miner*, 37: 1–22
- Li X H, Li Z X, Li W X, Wang Y. 2006. Initiation of the Indosinian Orogeny in South China: Evidence for a Permian magmatic arc on Hainan Island. *J Geol*, 114: 341–353
- Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, Du S J, 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 Geochem Explor*, 190: 170–186
- Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, Wen H J. 2020. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China. *Ore Geol Rev*, 119: 103325
- Liu X, Wang Q, Feng Y, Li Z, Cai S. 2013. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China. *Ore Geol Rev*, 55: 162–175
- Liu X, Wang Q, Zhang Q, Yang S, Liang Y, Zhang Y, Li Y, Guan T. 2017. Genesis of the Permian karstic Pingguo bauxite deposit, western Guangxi, China. *Miner Depos*, 52: 1031–1048
- Luo Z Y, Xu Y G, He B, Shi Y R, Huang X L. 2007. Geochronologic and petrochemical evidence for the genetic link between the Maomaogou nepheline syenites and the Emeishan large igneous province. *Chin Sci Bull*, 52: 949–958
- MacLean W H, Bonavia F F, Sanna G. 1997. Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: Evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo deposit, Sardinia. *Miner Depos*, 32: 607–616
- Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, Takenaka T. 1987. Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types, W and M. *Geochem J*, 21: 119–124
- McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. *J Geol*, 101: 295–303
- McAulay G E, Burley S D, Johnes L H. 1993. Silicate mineral authigenesis in the Hutton and NW Hutton fields: Implications for sub-surface porosity development. *Pet Geol Conf Ser*, 4: 1377–1394
- Metcalfe I. 2006. Palaeozoic and Mesozoic tectonic evolution and palaeogeography of East Asian crustal fragments: The Korean Peninsula in context. *Gondwana Res*, 9: 24–46
- Mordberg L E, Stanley C J, Germann K. 2001. Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: The Devonian Schugorsk deposit, Russia. *Mineral Mag*, 65: 81–101
- Münker C, Pfänder J A, Weyer S, Büchl A, Kleine T, Mezger K. 2003. Evolution of planetary cores and the earth-moon system from Nb/Ta systematics. *Science*, 301: 84–87
- Nico C, Monteiro T, Graça M P F. 2016. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog Mater Sci*, 80: 1–37
- Nyman M W, Karlstrom K E, Kirby E, Graubard C M. 1994. Mesoproterozoic contractional orogeny in western north America: Evidence from ca. 1.4 Ga plutons. *Geology*, 22: 901
- Ouahabi M, Hubert-Ferrari A, Fagel N. 2017. Lacustrine clay mineral assemblages as a proxy for land-use and climate changes over the last 4 kyr: The Amik Lake case study, Southern Turkey. *Quat Int*, 438: 15–29
- Pédro G. 1981. Les grands traits de l'évolution cristalochimique des mines aurales au cours de l'altération superficielle des roches. *Rend Soc Ital Mineral Petrol*, 37: 633–666
- Pogge von Strandmann P A E, Porcelli D, James R H, van Calsteren P, Schaefer B, Cartwright I, Reynolds B C, Burton K W. 2014. Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes. *Earth Planet Sci Lett*, 406: 24–36
- Qi L, Hu J, Gregoire D. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51: 507–513
- Setti M, López-Galindo A, Padoan M, Garzanti E. 2014. Clay mineralogy in southern Africa river muds. *Clay Miner*, 49: 717–733
- Shao J Q, Yang S Y. 2012. Does chemical index of alteration (CIA) reflect silicate weathering and monsoonal climate in the Changjiang River basin? *Chin Sci Bull*, 57: 1178–1187
- Shellnutt J G, Zhou M F. 2007. Permian peralkaline, peraluminous and metaluminous A-type granites in the Panxi district, SW China: Their

- relationship to the Emeishan mantle plume. *Chem Geol*, 243: 286–316
- Shellnutt J G, Zhou M F. 2008. Permian, rifting related fayalite syenite in the Panxi region, SW China. *Lithos*, 101: 54–73
- Shellnutt J, Wang C Y, Zhou M F, Yang Y. 2009. Zircon Lu-Hf isotopic compositions of metaluminous and peralkaline A-type granitic plutons of the Emeishan large igneous province (SW China): Constraints on the mantle source. *J Asian Earth Sci*, 35: 45–55
- Shellnutt J G, Jahn B M. 2010. Formation of the Late Permian Panzhihua plutonic-hypabyssal-volcanic igneous complex: Implications for the genesis of Fe-Ti oxide deposits and A-type granites of SW China. *Earth Planet Sci Lett*, 289: 509–519
- Shellnutt J G. 2014. The Emeishan large igneous province: A synthesis. *Geosci Front*, 5: 369–394
- Song X Y, Qi H W, Robinson P T, Zhou M F, Cao Z M, Chen L M. 2008. Melting of the subcontinental lithospheric mantle by the Emeishan mantle plume: Evidence from the basal alkaline basalts in Dongchuan, Yunnan, Southwestern China. *Lithos*, 100: 93–111
- Sun H, Xiao Y, Gao Y, Zhang G, Casey J F, Shen Y. 2018. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian-Triassic boundary. *Proc Natl Acad Sci USA*, 115: 3782–3787
- Sun S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geol Soc London Spec Publ*, 42: 313–345
- Sun Y, Lai X, Wignall P B, Widdowson M, Ali J R, Jiang H, Wang W, Yan C, Bond D P G, Vêdrine S. 2010. Dating the onset and nature of the middle Permian Emeishan large igneous province eruptions in SW China using conodont biostratigraphy and its bearing on mantle plume uplift models. *Lithos*, 119: 20–33
- Takahashi Y, Yoshida H, Sato N, Hama K, Yusa Y, Shimizu H. 2002. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chem Geol*, 184: 311–335
- Tan H, Chen J, Rao W, Zhang W, Zhou H. 2012. Geothermal constraints on enrichment of boron and lithium in salt lakes: An example from a river-salt lake system on the northern slope of the eastern Kunlun Mountains, China. *J Asian Earth Sci*, 51: 21–29
- Tang M, Lee C T A, Chen K, Erdman M, Costin G, Jiang H. 2019. Nb/Ta systematics in arc magma differentiation and the role of arclogites in continent formation. *Nat Commun*, 10: 235
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell
- Thiry M. 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: An outlook from the continental origin. *Earth-Sci Rev*, 49: 201–221
- Tomascak P B, Magna T, Dohmen R. 2016. *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer. 1–195
- Vögeli N, van der Beek P, Huyghe P, Najman Y. 2017. Weathering in the Himalaya, an east-west comparison: Indications from major elements and clay mineralogy. *J Geol*, 125: 515–529
- Vrublevskaja Z V, Delitsin I S, Zvyagin B B, Soboleva S V. 1975. Cookeite with a perfect regular structure, formed by bauxite alteration. *Am Mineral*, 60: 1041–1046
- Wang Q, Liu X, Yan C, Cai S, Li Z, Wang Y, Zhao J, Li G. 2012. Mineralogical and geochemical studies of boron-rich bauxite ore deposits in the Songqi region, SW Henan, China. *Ore Geol Rev*, 48: 258–270
- Wang Q L, Chetelat B, Zhao Z Q, Ding H, Li S L, Wang B L, Li J, Liu X L. 2015. Behavior of lithium isotopes in the Changjiang River system: Sources effects and response to weathering and erosion. *Geochim Cosmochim Acta*, 151: 117–132
- Wang Q, Deng J, Liu X, Zhao R, Cai S. 2016. Provenance of Late Carboniferous bauxite deposits in the North China Craton: New constraints on marginal arc construction and accretion processes. *Gondwana Res*, 38: 86–98
- Witherow R A, Lyons W B, Henderson G M. 2010. Lithium isotopic composition of the McMurdo Dry Valleys aquatic systems. *Chem Geol*, 275: 139–147
- Wu G, Zhong D, Zhang Q, Ji J. 1999. Babu-Phu Ngu ophiolites: A geological record of Paleotethyan Ocean bordering China and Vietnam. *Gondwana Res*, 2: 554–557
- Wu C, Liu S, Gu L, Zhang Z, Lei R. 2011. Formation mechanism of the lanthanide tetrad effect for a topaz- and amazonite-bearing leucogranite pluton in eastern Xinjiang, NW China. *J Asian Earth Sci*, 42: 903–916
- Xiao L, Xu Y G, Mei H J, Zheng Y F, He B, Pirajno F. 2004. Distinct mantle sources of low-Ti and high-Ti basalts from the western Emeishan large igneous province, SW China: Implications for plume-lithosphere interaction. *Earth Planet Sci Lett*, 228: 525–546
- Xu J, Xia X P, Lai C, Long X, Huang C. 2019. When did the Paleotethys Ailaoshan Ocean close: New insights from detrital zircon U-Pb age and Hf isotopes. *Tectonics*, 38: 1798–1823
- Xu J, Xia X P, Cai K, Lai C K, Liu X J, Yang Q, Zhou M L, Ma P F, Zhang L. 2020. Remnants of a Middle Triassic island arc on western margin of South China Block: Evidence for bipolar subduction of the Paleotethyan Ailaoshan Ocean. *Lithos*, 360-361: 105447
- Xu Y, Chung S L, Jahn B, Wu G. 2001. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. *Lithos*, 58: 145–168
- Xu Y G, Chung S L, Shao H, He B. 2010. Silicic magmas from the Emeishan large igneous province, Southwest China: Petrogenesis

- and their link with the end-Guadalupian biological crisis. *Lithos*, 119: 47–60
- Yang S, Wang Q, Deng J, Wang Y, Kang W, Liu X, Li Z. 2019. Genesis of karst bauxite-bearing sequences in Baofeng, Henan (China), and the distribution of critical metals. *Ore Geol Rev*, 115: 103161
- Yang J, Cawood P A, Du Y. 2015. Voluminous silicic eruptions during late Permian Emeishan igneous province and link to climate cooling. *Earth Planet Sci Lett*, 432: 166–175
- You C F, Chan L H. 1996. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 909–915
- Yu W, Algeo T J, Du Y, Zhang Q, Liang Y. 2016. Mixed volcanogenic–lithogenic sources for Permian bauxite deposits in southwestern Youjiang Basin, South China, and their metallogenic significance. *Sediment Geol*, 341: 276–288
- Yu W, Algeo T J, Yan J, Yang J, Du Y, Huang X, Weng S. 2019. Climatic and hydrologic controls on upper Paleozoic bauxite deposits in South China. *Earth-Sci Rev*, 189: 159–176
- Zhang Z, Mahoney J, Mao J, Wang F. 2006. Geochemistry of picritic and associated basalt flows of the western Emeishan flood basalt province, China. *J Petrol*, 47: 1997–2019
- Zhang Z, Zheng G, Takahashi Y, Wu C, Zheng C, Yao J, Xiao C. 2016. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. *Ore Geol Rev*, 72: 191–212
- Zhao L, Graham I. 2016. Origin of the alkali tonsteins from southwest China: Implications for alkaline magmatism associated with the waning stages of the Emeishan Large Igneous Province. *Aust J Earth Sci*, 63: 123–128
- Zhao L, Dai S, Graham I T, Li X, Zhang B. 2016. New insights into the lowest Xuanwei Formation in eastern Yunnan Province, SW China: Implications for Emeishan large igneous province felsic tuff deposition and the cause of the end-Guadalupian mass extinction. *Lithos*, 264: 375–391
- Zhao L, Dai S, Graham I T, Li X, Liu H, Song X, Hower J C, Zhou Y. 2017. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin. *Ore Geol Rev*, 80: 116–140
- Zhong Y T, He B, Xu Y G. 2013. Mineralogy and geochemistry of claystones from the Guadalupian-Lopingian boundary at Penglaitan, South China: Insights into the pre-Lopingian geological events. *J Asian Earth Sci*, 62: 438–462
- Zhong H, Zhu W G, Chu Z Y, He D F, Song X Y. 2007. Shrimp U-Pb zircon geochronology, geochemistry, and Nd-Sr isotopic study of contrasting granites in the Emeishan large igneous province, SW China. *Chem Geol*, 236: 112–133
- Zhong H, Campbell I H, Zhu W G, Allen C M, Hu R Z, Xie L W, He D F. 2011. Timing and source constraints on the relationship between mafic and felsic intrusions in the Emeishan large igneous province. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 1374–1395
- Zhou M F, Robinson P T, Leshner C M, Keays R R, Zhang C J, Malpas J. 2005. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzihua gabbroic layered intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposits, Sichuan Province, SW China. *J Petrol*, 46: 2253–2280
- Zhu J C, Li R K, Li F C, Xiong X L, Zhou F Y, Huang X L. 2001. Topaz-albite granites and rare-metal mineralization in the Limu District, Guangxi Province, southeast China. *Mineral Depos*, 36: 393–405

(责任编辑: 谢树成)