

文章编号: 1000-4734(2022)02-0141-13

黏土矿物对 Li^+ 的吸附实验研究—— 对黏土型锂矿成矿启示

赵越^{1,2}, 马万平³, 杨洋¹, 崔焱³, 徐林³, 罗重光^{1*}, 温汉捷^{1,2*}

(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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要: 国内发现了新型的碳酸盐黏土型锂资源, 其中黏土矿物为锂的主要富集载体。为了明确表生环境下锂在黏土矿物中的吸附机理及其富集条件, 本次研究采用矿床中常见的高岭石、伊利石和蒙脱石 3 种黏土矿物进行吸附实验, 探讨了时间、 Li^+ 初始浓度、固液比、pH 和离子强度对锂在黏土矿物富集的影响, 这与碳酸盐黏土型锂矿床的成矿过程存在一定联系。研究发现, 准二级动力学模型、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型可用于描述和预测高岭石、伊利石和蒙脱石对 Li^+ 的吸附过程。 Li^+ 在不同黏土矿物的吸附机制不同: 高岭石表面络合作用为主, 存在离子交换和物理吸附; 伊利石存在物理吸附和离子交换; 蒙脱石以离子交换为主, 存在外层络合作用。不同因素对 Li^+ 吸附过程的影响能力排序: 矿物类型 > Li^+ 初始浓度 > 离子强度 > 固液比 > pH。黏土矿物对 Li^+ 的吸附能力顺序为蒙脱石 >> 伊利石 > 高岭石, 在物源充足条件下, 暗示 Li^+ 的富集载体很可能为蒙脱石。下伏碳酸盐岩为富锂黏土岩的主要物源, 其风化过程为锂的富集提供良好环境。低固液比、低矿化度、高 Li^+ 浓度和偏碱性的水介质环境是 Li^+ 在黏土矿物上富集的理想场所, 容易形成高品位的黏土型锂矿床。

关键词: 锂矿; 黏土矿物; 吸附机制; 模拟实验

中图分类号: P579; O647.32 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.118

第一作者: 赵越, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 地质工程专业. E-mail: 1079619359@qq.com

Experimental study on the adsorption of Li^+ by clay minerals — implications for the mineralization of clay-type lithium deposit

ZHAO Yue^{1,2}, MA Wan-ping³, YANG Yang¹, CUI Yi³, XU Lin³, LUO Chong-guang^{1*}, WEN Han-jie^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Novel carbonate clay-type lithium resources have been discovered in China. Clay minerals are the main enrichment carriers of lithium in the deposit. In order to clarify the lithium adsorption mechanism and enrichment conditions in clay minerals under epigenetic environment, in this study, three kinds of clay minerals, commonly found in deposits, including kaolinite, illite, and montmorillonite, are used to undertake the Li adsorption experiment for exploring the effects of time, initial concentration of Li^+ , solid-liquid ratio, pH value, and ionic strength on the lithium enrichment in clay minerals. This has some connections with the mineralization process of the carbonate clay-type lithium deposit. It is found that the pseudo-second-order kinetic model, Freundlich and D-R isothermal adsorption models can be used to describe and predict the Li^+ adsorption processes of kaolinite, illite, and montmorillonite. The adsorption mechanisms of Li^+ by different clay minerals are different. The Li^+ adsorption of kaolinite was dominated by the surface complexation

收稿日期: 2021-02-01

基金项目: 国家重点研发计划 (编号: 2017YFC0602500); 国家自然科学基金项目 (编号: 42073019)

* 通讯作者, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn (温汉捷); luochongguang@vip.gyig.ac.cn (罗重光)

with ion exchange and physical sorption as supplements; The Li^+ adsorption of illite occurred in forms of physical adsorption and ion exchange; The Li^+ adsorption of montmorillonite was dominated by the ion exchange and supplemented by the outer layer complexation. The influence capabilities of different factors on the Li^+ adsorption process are subsequently ranked in a following declined order: mineral type > initial concentration of Li^+ > ionic strength > solid-liquid ratio > pH value. The declined order of Li^+ adsorption capability of clay minerals is montmorillonite >> illite > kaolinite, indicating that the enrichment carrier of Li^+ is most likely to be montmorillonite under the condition of sufficient material supply. The underlying carbonate rocks could be the main material source of Li-rich clay rocks, as a good environment for the enrichment of Li^+ was provided by the weathering process of the underlying carbonate rocks. The aqueous medium environment characterized with low solid-liquid ratio, low degree of mineralization, high concentration of Li^+ and alkalinity is an ideal place for the enrichment of Li^+ on clay minerals. This could easily result in the formation of high-grade clay-type lithium deposit.

Keywords: lithium deposit; clay minerals; adsorption mechanism; simulation experiment

锂(Li)作为具有战略性的关键矿产资源,被广泛应用于新能源、医药、核工业和光电等行业^[1-2]。目前,全球锂资源类型可划分为卤水型、伟晶岩型和黏土型。其中卤水型约占64%,伟晶岩型约占29%,黏土型约占7%^[3-4]。近年来,国内发现了成因机制与碳酸盐岩风化-沉积相关的成矿新类型,被命名为“碳酸盐黏土型锂矿床”^[5]。这类矿床具有分布稳定、规模大和开采成本低等优势,将有望成为我国锂金属供给的新来源。碳酸盐黏土型锂矿位于贵州下石炭统九架炉组(C_{ij})和滇中下二叠统倒石头组(P_{1d}),该富锂层系同时也是铝土矿的重要产出层位。XRD物相分析结果表明,富锂黏土岩主要由蒙脱石、伊利石、高岭石、一水硬铝石、勃姆石、锐钛矿和石英等矿物组成^[5];FIB-TEM-TOF-SIMS微区分析结果显示,黏土矿物是锂的主要赋存矿物^[6]。

表生风化作用是元素循环的重要地质过程,导致大陆岩石的溶解和黏土矿物的形成^[7]。黏土矿物在沉积岩中广泛分布,约占岩石圈风化壳总量的一半,具有粒径小、比表面积大和吸附性强等特点^[8]。因此,在表生地质过程中,容易发生黏土矿物-水界面的吸附反应,导致元素的迁移、再分布和同位素分馏。由于黏土矿物作为多种元素富集的载体,记录了大量地质作用过程的信息,所以元素在黏土矿物中的富集过程已成为表生地球化学研究的热点。研究表明,在地表环境中,锂元素以 Li^+ 的形式存在于水体中,它的迁移和富集强烈地受黏土矿物吸附行为所控制^[9]。因此,有必要研究黏土矿物与锂元素之间的反应机理。固-液吸附过程十分复杂,受多种因素的影响,例如时间、固液比、pH、离子强度、吸附剂和吸附质的性质等^[10]。

前人对碳酸盐黏土型锂矿床的研究^[5-6, 11-12]发现黏土中锂的超常富集,但对于超常富集机制和富集条件还缺乏了解,本文选取碳酸盐黏土型锂矿中分布广泛、典型的黏土矿物(高岭石、伊利石和蒙脱石),开展不同约束条件下,锂的静态吸附实验。这与表生环境下黏土中锂元素的富集有关。本研究对 Li^+ 在这3种黏土矿物上的吸附特征进行系统的比较,拟揭示在矿物-水反应过程中锂的吸附机制和最佳富集条件,这对完善表生环境下黏土型锂矿的成矿模型具有重要的科学意义。

1 黏土矿物的结构特征和吸附方式

高岭石、伊利石和蒙脱石的晶体结构、化学成分、比表面积、层间距、矿物电荷等方面不同,吸附能力和方式也有所差异^[13-14]。高岭石属于1:1型二八面体层状硅酸盐矿物,单元层结构由单层 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体片和单层 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]^{6-}$ 八面体片构成,层间距为0.72 nm,几乎无晶格取代;伊利石和蒙脱石属于2:1型二八面体层状硅酸盐矿物,单元层结构由双层 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体片夹单层 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]^{6-}$ 八面体片而构成,有晶格取代,其中伊利石层间距为1 nm,蒙脱石层间距为0.96~4 nm^[8,15]。

黏土矿物常见的吸附方式包括物理吸附、化学吸附、离子交换吸附, 吸附过程通常受多种吸附方式的共同作用。物理吸附是由吸附剂与吸附质分子间的范德华力而产生, 与吸附剂的比表面积和粒径有关, 具有吸附速率较快、非选择性吸附和可逆吸附的特点^[16]。化学吸附是吸附质和吸附剂之间形成强力化学键的结果, 涉及到电子转移和共用, 受控于吸附剂和吸附质的化学性质, 具有吸附速率较慢、选择性吸附和不可逆吸附的特点^[17]。由于晶格中的离子取代作用, 黏土矿物层间会产生永久电荷, 该电荷不受 pH 的影响。根据电中性原理, 带负电的永久电荷被层间阳离子中和, 达到电荷平衡^[18]。黏土矿物和溶液之间发生同号离子的交换作用即为离子交换吸附, 主要受离子强度和水合半径的影响^[19]。与永久电荷的形成方式不同, 可变电荷是由黏土矿物边缘的 Si-O 断键和 Al-OH 断键水解产生, 与 pH 密切相关, 影响矿物的表面络合作用^[20-21]。Huang 和 Stumm^[22]提出表面络合作用由外层络合作用和内部络合作用组成。外层络合作用本质上是静电引力, 属于物理吸附, 形成的络合物很容易通过离子交换被置换; 而内层络合作用属于化学吸附, 不受离子强度的影响^[23]。

Vigier 等^[24]和 Hindshaw 等^[25]研究表明, 锂在蒙皂石族矿物中有 2 种赋存形式: 结构型锂和可交换型锂。结构型锂存在铝氧八面体晶格中, 可交换型锂分布在矿物的表面边缘、伪六边形空洞和层间。国内外的黏土型锂矿中锂的赋存状态存在差异, 国外的黏土型锂矿与火山岩相关, 其锂的赋存状态为结构型锂, 锂主要存在蒙皂石族矿物或伊利石的晶格之中^[26]。此外, 朱丽等^[27-28]对碳酸盐黏土型锂矿进行锂的浸出提取实验, 发现该类矿床中锂的浸出率高, 提取相对轻松, 认为锂的赋存状态偏向于可交换型锂。

2 材料和实验方法

2.1 材料准备

吸附实验所采用的高岭石和伊利石购自于华威锐科化工有限公司, K-10 蒙脱石购自于九鼎化学有限公司, Swy-3 蒙脱石购自于美国黏土协会。如表 1 所示, 高岭石、伊利石和蒙脱石的化学组成与标准黏土矿物组成基本一致, 表明矿物纯度可满足吸附实验要求。为了尽可能地清除黏土矿物本身的可交换锂, 采用 Vigier 等^[24]和 Hindshaw 等^[25]的前处理实验方法。将 1 g 黏土矿物用 40 mL 4 mol/L NH_4Cl 溶液清洗 3 次之后, 再用超纯水反复冲洗, 除去其多余的 NH_4Cl (用硝酸银检测是否清洗干净), 最后将回收的黏土矿物 60 °C 烘干备用。

2.2 试剂及设备

实验所用的 NH_4Cl 溶液、 NaCl 溶液、 HCl 溶液、 NaOH 溶液和 LiCl 溶液分别由 NH_4Cl (GR)、 NaCl (GR)、2 次蒸馏 HCl (GR)、 NaOH (GR) 和 LiCl (GR) 和超纯水 (18 M Ω ·cm) 配制而成。实验所用设备和耗材分别为东西分析公司的 AA-7050 原子吸收光谱仪、Eppendorf 离心机、KS 康式振荡器、Mettler Toledo 天平、Mettler Toledo pH 计、Milli-Q 超纯水机、Thermo Fisher Scientific 50 mL 离心管、津腾针头式过滤器和 1 L 容量瓶。

2.3 吸附实验流程

为查明锂元素在黏土矿物中的富集条件, 本文设计了不同时间 (t)、 Li^+ 初始质量浓度 (ρ_0)、固液比 (m/V)、pH 和离子强度 (I) 条件下, 高岭石、伊利石和蒙脱石对 Li^+ 的吸附实验。所有实验均在大气环境中完成, 实验温度为 (25±0.5) °C。具体实验步骤如下: 1) 时间序列实验。在溶液 pH=5.8 的条件下, 取 0.3 g 黏土矿物与 20 mL 34 mg/L Li^+ 溶液于 50 mL 离心管中, 置于康式振荡器振荡 (100 r/min), 0.5、1、2、4、6、8、12 和 24 h 后分别取样。2) Li^+ 初始浓度序列实验。在溶液 pH=5.8 的条件下, 取

0.3 g 黏土矿物与 20 mL 浓度分别为 5、18、34、48、75 和 111 mg/L 的 Li^+ 溶液于 50 mL 离心管中, 置于康式振荡器振荡 (100 r/min)。根据时间序列实验结果, 黏土矿物 24 h 内均达到吸附平衡, 因此取样时间设置为 24 h。3) 固液比序列实验。在溶液 pH=5.8 的条件下, 按照固液比为 6、7.5、10、15 和 30 g/L, 取一定量的黏土矿物与 34 mg/L Li^+ 溶液于 50 mL 离心管中, 其它步骤同上。4) pH 序列实验。取 0.3 g 黏土矿物与 19 mL 0.01 mol/L NaCl 背景电解质溶液于 50 mL 离心管中, 待悬浮液达到预平衡后, 用 0.1 mol/L HCl 溶液和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节悬浮液的 pH。以 0.5 pH 为单位增量, 分别将悬浮液的 pH 从 4.0 调节至 9.0, 加入 1 mL 720 mg/L LiCl 溶液 (Li^+ 初始浓度为 36 mg/L), 其它步骤同上。5) 离子强度序列实验。将 NaCl 背景电解质溶液的浓度改变至 0.2 mol/L, 其它步骤同 pH 条件实验一致。

表 1 黏土矿物的化学组成 ($w_B/\%$)

Table 1. Chemical compositions of clay minerals

样品	Al_2O_3	CaO	TFe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2
高岭石	46.78	0.25	0.50	0.15	0.12	0.24	0.53	49.71
KGa-1 (标准矿物)	39.70	n.d.	0.13	0.05	0.03	0.01	0.03	44.20
伊利石	30.76	0.01	2.30	7.26	0.25	0.43	0.02	54.01
IMt-2 (标准矿物)	24.25	0.43	7.32	7.83	2.56	0	0.08	49.30
K-10 蒙脱石	14.69	2.16	2.25	0.35	4.12	0.24	0.01	67.30
Swy-3 蒙脱石	19.87	1.41	3.91	0.52	2.46	1.84	0.04	62.58
Swy-2 (标准矿物)	19.60	1.68	3.35	0.53	3.05	1.53	0.05	62.90

注: 标准矿物数据引自文献[29].

3 分析方法和理论模型

3.1 Li 元素分析

Li 元素含量的测定在中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行, 测试仪器采用东西分析公司的 AA-7050 型原子吸收光谱仪。该仪器对 Li 的最佳浓度测定范围为 0 ~ 5.0 mg/L, 检测限为 0.01 mg/L。将 2.3 实验中所取样品离心后取上清液, 用聚醚砜材质的针头式过滤器 (0.22 μm) 过滤后, 采用火焰原子吸收光谱法测其 Li^+ 的浓度, 测试结果相对标准偏差 RSD < 1%。黏土矿物的 Li^+ 吸附量 Q ($\mu\text{g/g}$) 由公式(1)计算:

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho) \times V}{m} \quad (1)$$

Q 为黏土矿物对 Li^+ 的吸附量 ($\mu\text{g/g}$); ρ_0 为溶液中 Li^+ 的初始质量浓度 (mg/L); ρ 为吸附后, 液相中 Li^+ 的浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (mL); m 为黏土矿物的质量 (g)。

3.2 相对贡献度分析

为了评估不同因素对黏土矿物中 Li^+ 吸附能力的影响强弱, 本文使用 R 语言软件对不同物理化学条件下 Li^+ 的吸附量进行多元回归分析和相对贡献度分析。这些分析较好地反映预测变量与响应变量的统计学关系, 可用来对多个独立的预测变量进行相对重要性排序^[30-31]。选择 Li^+ 平衡吸附量作为响应变量, 选择影响 Li^+ 吸附的因素作为预测变量, 主要包括矿物种类、 Li^+ 初始浓度、固液比、pH 和离子强度。将不同实验条件下的 Li^+ 平衡吸附量数据导入至 R 语言软件, 选择该软件中的“Dominanceanalysis”包进行统计学计算分析 (<http://cran.r-project.org/>)。

3.3 吸附动力学模型

吸附动力学模型不仅能定量地描述吸附的动态过程, 还能反映出吸附速率和吸附剂的性能等有效信息。本文选用准一级和准二级动力学吸附模型, 对时间系列实验数据进行线性拟合。准一级动

力学模型假定吸附过程受扩散作用控制,准二级动力学模型则指示吸附过程受吸附剂和吸附质的浓度控制^[32-33]。准一级和准二级动力学方程分别为式(2)和(3)所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

t 为接触时间 (min); Q_t 为接触时间 t 时,黏土矿物对 Li⁺的吸附量 (mg/g); Q_e 为吸附平衡时,黏土矿物对 Li⁺的吸附量 (mg/g); k_1 为准一级速率常数 (min⁻¹); k_2 为准二级速率常数 (g/(mg·min))。

3.4 等温吸附模型

等温吸附模型是用来描述吸附剂和吸附质的化学平衡和相互作用。本文选择 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型,对 Li⁺初始浓度的系列实验数据进行拟合。Langmuir 等温吸附模型用于描述单层吸附过程,适用于表面性质均一和体积均匀的吸附剂^[34]。Freundlich 等温吸附模型用于描述双层或多层吸附过程,适用于吸附点位不规则的非均质吸附剂^[35]。D-R 模型是吸附势能模型,适用于描述非理想的吸附过程,可以用来区分物理吸附和化学吸附^[36]。Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附方程分别为式(4)、(5)和(6)所示:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{k_c Q_m} + \frac{\rho_e}{Q_m} \quad (4)$$

$$\lg(Q_e) = \lg(k_F) + \frac{1}{n} \lg(\rho_e) \quad (5)$$

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D\varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{\rho_e}\right)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} D}$$

Q_m 为平衡时,黏土矿物的最大饱和 Li⁺吸附量; Q_e 为吸附平衡时,黏土矿物对 Li⁺的吸附量; ρ_e 为平衡时液相中的 Li⁺浓度; k_c 为 Langmuir 方程常数; k_F 为 Freundlich 方程常数; n^{-1} 为吸附强度常数; D 为吸附自由能的相关常数; ε 为吸附势能; R 为比例常数; T 为绝对温度; E 为吸附自由能。

4 实验结果

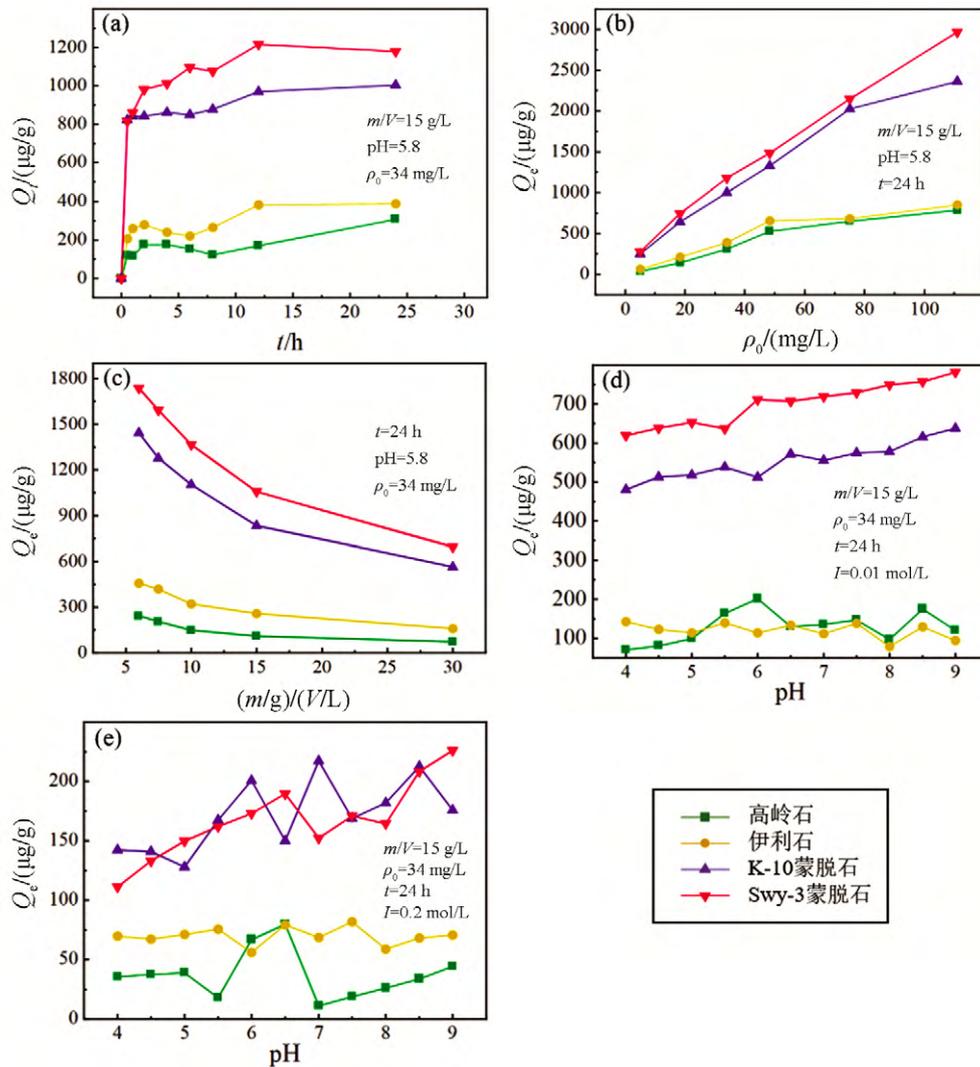
4.1 接触时间对 Li⁺吸附的影响

如图 1a 所示,黏土矿物对 Li⁺的吸附过程包含 3 个阶段:1)快速吸附阶段。接触时间 $t=0 \sim 2$ h 内,所有黏土矿物的 Li⁺吸附量都快速增加,根据图中的斜率的高低,可判断蒙脱石对 Li⁺的吸附速率最快,其次是伊利石,而高岭石的 Li⁺吸附速率最慢;在接触时间为 2 h 时,高岭石、伊利石、K-10 和 Swy-3 蒙脱石的 Li⁺吸附量分别达到平衡时的 74%、73%、85%和 82%。2)缓慢吸附阶段。接触时间 $t=2 \sim 12$ h 内,黏土矿物的 Li⁺吸附量都增速缓慢,但具有一定的波动性。3)吸附平衡阶段。接触时间 $t=12 \sim 24$ h 内,高岭石、伊利石、K-10 和 Swy-3 蒙脱石的 Li⁺平均吸附量分别为 239、386、987 和 1198 μg/g,黏土矿物达到 Li⁺吸附平衡。从 Li⁺吸附能力可以看出,蒙脱石 >> 伊利石 > 高岭石,其中 K-10 蒙脱石和 Swy-3 蒙脱石最高的 Li⁺吸附量分别达到 1004 和 1217 μg/g,伊利石的 Li⁺吸附量居中,最高为 390 μg/g,高岭石的 Li⁺吸附能力最弱,吸附量最高为 308 μg/g。

4.2 Li⁺初始浓度和固液比对 Li⁺吸附的影响

如图 1b 所示,当 Li⁺初始浓度从 5 mg/L 增大至 111 mg/L 时,高岭石的 Li⁺吸附量从 37 μg/g 升高至 783 μg/g,伊利石的 Li⁺吸附量从 62 μg/g 升高至 850 μg/g, K-10 蒙脱石的 Li⁺吸附量从 251 μg/g 升高

至 2363 $\mu\text{g/g}$, Swy-3 蒙脱石的 Li^+ 吸附量从 280 $\mu\text{g/g}$ 升高至 2969 $\mu\text{g/g}$ 。当 $48 \text{ mg/L} < \text{Li}^+$ 初始浓度 $< 111 \text{ mg/L}$, 随着 Li^+ 初始浓度的增大, 高岭石和伊利石的 Li^+ 吸附量趋于饱和, 然而 K-10 和 Swy-3 蒙脱石的 Li^+ 吸附量依然继续增大, 蒙脱石与高岭石、伊利石之间的吸附能力差距被进一步放大。如图 1c 所示, 随着固液比从 6 g/L 增大至 30 g/L, 高岭石的 Li^+ 吸附量从 244 $\mu\text{g/g}$ 减少至 73 $\mu\text{g/g}$, 伊利石的 Li^+ 吸附量从 458 $\mu\text{g/g}$ 减少至 159 $\mu\text{g/g}$, K-10 蒙脱石的 Li^+ 吸附量从 1445 $\mu\text{g/g}$ 减少至 563 $\mu\text{g/g}$, Swy-3 蒙脱石的 Li^+ 吸附量从 1737 $\mu\text{g/g}$ 减少至 695 $\mu\text{g/g}$, 表明蒙脱石的 Li^+ 吸附量的下降幅度大于伊利石和高岭石。



(a) 接触时间; (b) 初始浓度; (c) 固液比; (d) pH; (e) 离子强度

图 1 Li^+ 吸附量随不同实验条件下的变化规律 (Q_t : t 时刻的 Li^+ 吸附量)

Fig. 1. The variation patterns of Li^+ adsorption under different experimental conditions.

4.3 pH 和离子强度对 Li^+ 吸附的影响

如图 1d 所示, 离子强度 $I = 0.01 \text{ mol/L}$ 时, 当 pH 从 4 增大至 6 时, 高岭石的 Li^+ 吸附量从 71 $\mu\text{g/g}$ 增加至 201 $\mu\text{g/g}$; 当 pH=6 附近时, 其 Li^+ 吸附量达到最大值; 当 pH=6~9 时, 高岭石的 Li^+ 吸附量下降至 120 $\mu\text{g/g}$ 。高岭石的 Li^+ 吸附量范围在 71~201 $\mu\text{g/g}$ 之间, 平均值为 129 $\mu\text{g/g}$ 。pH=4~9 时, 伊利石的 Li^+ 吸附量在 79~142 $\mu\text{g/g}$ 范围内波动, 平均值为 120 $\mu\text{g/g}$, 没有明显的变化趋势。随着 pH 从 4

增大至 9 时,蒙脱石的 Li⁺吸附量呈线性增加的趋势。K-10 蒙脱石的 Li⁺吸附量从 480 μg/g 升高至 638 μg/g,平均值为 554 μg/g。Swy-3 蒙脱石的 Li⁺吸附量从 619 μg/g 升高至 782 μg/g,平均值为 700 μg/g。如图 1e 所示,随着溶液的离子强度增大,这 3 种黏土矿物的吸附行为相似,对 Li⁺的吸附量都显著减少。当 pH=4~9 和离子强度 $I=0.2$ mol/L 时,高岭石的 Li⁺吸附量范围在 11~80 μg/g 之间,平均值为 37 μg/g;伊利石的 Li⁺吸附量范围在 56~82 μg/g 之间,平均值为 70 μg/g;K-10 蒙脱石 Li⁺吸附量范围在 128~217 μg/g 之间,平均值为 171 μg/g;Swy-3 蒙脱石的 Li⁺吸附量范围在 111~226 μg/g 之间,平均值为 167 μg/g。此时,高岭石、伊利石、K-10 和 Swy-3 蒙脱石的 Li⁺平均吸附量分别降低至离子强度 $I=0.01$ mol/L 时的 29%、58%、31%、24%。

5 讨论

5.1 不同物理化学条件对 Li⁺吸附的控制作用

本文研究了 5 种外在环境条件对 Li⁺吸附的影响,包含接触时间、Li⁺初始浓度、固液比、pH 和离子强度。吸附前期,黏土矿物的吸附位点充足,所以对 Li⁺的吸附速率较快,表明地表风化过程中, Li⁺很容易被黏土矿物快速固定富集;吸附中期,由于黏土矿物的吸附位点逐渐被 Li⁺填满,导致吸附速率变慢,进入缓慢吸附阶段,该阶段黏土矿物的 Li⁺吸附量增加幅度不大;吸附后期,黏土矿物基本在 12 h 后达到 Li⁺吸附平衡。吴雅琴和赵志琦^[37]模拟海洋环境中黏土矿物吸附 Li⁺实验,发现高岭石和蒙脱石在 2 h 内达到吸附平衡。Pistiner 和 Henderson^[38]在研究大陆风化过程的锂同位素分馏时,观察到 Li⁺在蒙脱石中达到平衡吸附的时间很短;Li 和 Liu^[39]研究表明高岭石约 17 h 时达到 Li⁺吸附平衡。本文达到吸附平衡时间与以上研究结果有所不同,主要归因于 Li⁺浓度和振荡转速等实验设置参数的差别。但相对于黏土型锂矿的成矿时间尺度而言,以上吸附平衡时间的差异可以忽略。王登红等人^[11]研究大竹园铝土矿时,发现黏土岩中锂较为富集,但锂的具体赋存矿物不明。温汉捷等人^[5]对九架炉组的富锂黏土岩样品进行 LIBS(激光诱导击穿光谱)测试分析,指出锂元素与镁、硅元素相关性最好,推测锂赋存于富镁黏土矿物中,可能为蒙脱石。以上关于锂赋存状态的观点很多,但都缺乏直接证据。对于碳酸盐黏土型锂矿床,高岭石、伊利石和蒙脱石为其最主要的黏土矿物。在同等吸附条件下,这 3 种黏土矿物中只有蒙脱石的 Li⁺吸附速率最快,而且 Li⁺的吸附量最大。鉴于这种吸附能力的差距, Li⁺优先被蒙脱石吸附富集的可能性最大,暗示着蒙脱石很可能为碳酸盐黏土型锂矿的主要赋存矿物。

当溶液中 Li⁺初始浓度增大时,高岭石、伊利石和蒙脱石的 Li⁺吸附量逐渐增大。这主要基于 2 个原因:1) Li⁺初始浓度越大,吸附过程中提供给黏土矿物的 Li⁺数量更多;2) 高浓度梯度作为驱动力,能够克服 Li⁺在溶液和矿物间的传质阻力^[40]。

随着固液比的增大,高岭石、伊利石和蒙脱石的 Li⁺吸附量明显降低。Gupta 等人^[41]对高岭石和蒙脱石吸附 Pb²⁺、Cd²⁺和 Ni²⁺的实验研究也观察到相似结果。一方面,固液比的增大相当于体系中溶液的体积保持不变,而固相的含量增加。这会导致黏土矿物残余较多未饱和的吸附位点,从而黏土矿物对 Li⁺的吸附量减少。另一方面,随着固液比的增大,黏土矿物的吸附位点发生聚集,导致矿物有效比表面积减小,也会减少黏土矿物的 Li⁺吸附量^[42]。

随着离子强度 I 从 0.01 mol/L 增大到 0.2 mol/L,高岭石、伊利石和蒙脱石的 Li⁺吸附量急速下降,主要原因为:1) 离子强度增大,压缩黏土矿物表面的双电层厚度^[43],从而削弱 Li⁺和矿物间的静电作用。2) 溶液中 Na⁺和 Li⁺产生竞争吸附,它们的水合半径值分别为 35.8 nm 和 38.2 nm^[44],Na⁺水合半径比 Li⁺小,导致黏土矿物优先选择吸附 Na⁺。已有研究显示,黏土矿物的吸附亲和力主要跟阳离子价态和水合离子半径相关^[8]。一般而言,高价态离子先于低价态离子被黏土矿物吸附。同一离子价态时,吸附亲和力随水合离子半径减小而增大。Bohn 等人^[45]研究发现黏土矿物对阳离子的吸附顺序为 Li⁺ Na⁺

$< K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Co^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < H^+$, 这表明黏土矿物对 Li^+ 的吸附的优先级最差。1 价离子中, Li^+ 的水合半径最大, 因此相对于水中其它常见阳离子, Li^+ 在吸附竞争中处于弱势, 导致黏土矿物对其的吸附能力减弱。这表明沉积阶段, 高盐度水体环境不利于黏土矿物对 Li^+ 的吸附富集。

前人研究表明, 极端条件下地表风化流体的 pH 值范围为 4~9, 正常条件下通常为 6~8, 大气 CO_2 在对地表水饱和时的 pH 值为 5.8^[46]。为了充分模拟自然条件, 本文实验 pH 范围设置在 4~9 之间。锂在溶液的存在形式为 Li^+ , 其并不会因 pH 的变化发生水解或沉淀作用。不同 pH 条件下, 不同黏土矿物的 Li^+ 吸附行为具有差异性, 这可以从黏土矿物的性质的角度来解释。pH=4~6 时, 高岭石对 Li^+ 的吸附量增加, pH=6 附近时, 高岭石的 Li^+ 吸附量达到峰值, 说明弱酸性偏中性的环境有利于 Li^+ 在高岭石上的吸附。Angove 等^[47]观察到类似现象, 在 pH=5~7 范围内, 高岭石对 Cd^{2+} 的吸附量有显著提高。高岭石的矿物总电荷以表面电荷为主, 吸附主要受 pH 影响, 其零净质子电荷点 pH_{PZNPC} 约为 2~4.6^[48-49], 当实验 pH > pH_{PZNPC} 时, 其端面羟基发生去质子化作用, 导致矿物表面负电荷增强, 对阳离子 Li^+ 吸附量增多。吴雅琴和赵志琦^[37]实验发现, 在碱性环境, 高岭石的 Li^+ 吸附量发生下降, 本文 pH=6~9 时, 高岭石对 Li^+ 吸附过程也观察到类似现象。对此可能的解释是, 高 pH 溶液中, Na^+ 比 Li^+ 更易在高岭石表面形成内层络合物, 导致对 Li^+ 的吸附量减少。伊利石的 pH_{PZNPC} 相对较高, 约为 6.6~9^[50], 其表面电荷远小于层间的永久电荷, 因此伊利石的 Li^+ 吸附量随着 pH 变化没有明显规律和趋势, 说明 pH 对 Li^+ 在伊利石中吸附的影响程度很微弱。蒙脱石的 pH_{PZNPC} 约为 2~3^[48-49], 实验 pH > pH_{PZNPC} 时, 其端面羟基发生去质子化作用, 对 Li^+ 吸附量增多, 显示偏碱性的环境有利于蒙脱石对 Li^+ 的吸附。但是蒙脱石矿物总电荷以永久电荷为主, 存在少量的表面电荷, 所以随着 pH 的增加, 其 Li^+ 吸附量增加幅度不大。

5.2 理论模型和吸附机理

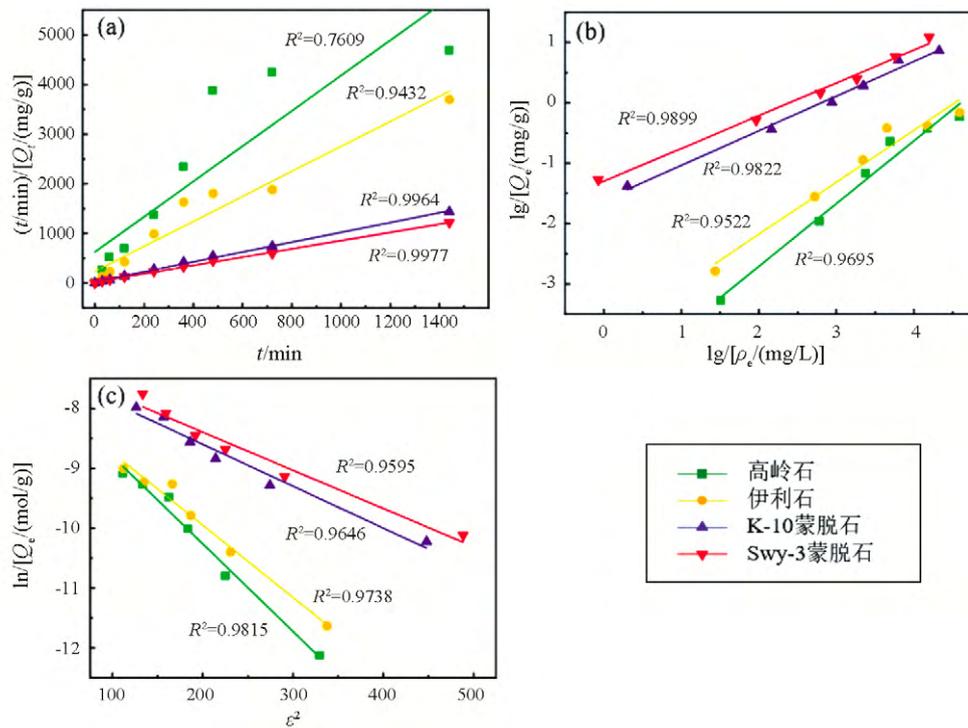
除了受外在的环境因素影响, 锂元素在黏土矿物的富集过程主要由黏土矿物的内在吸附机理所决定。吸附动力学模型和等温吸附模型是研究吸附的重要手段, 选择合适的模型不仅能准确地预测 Li^+ 在黏土矿物中的吸附行为, 为吸附实验研究提供理论基础依据, 而且有助于认识碳酸岩黏土型锂矿富集过程的内在本质。因此, 本文将理论吸附模型和宏观实验结果相结合, 深入挖掘黏土中锂超常富集背后的吸附机制, 这在一定程度上对黏土型锂矿的选冶具有重要的启示意义。

吸附动力学分析结果见表 2 和图 2a。相比于准一级动力学方程, 准二级动力学方程拟合的相关系数 (R^2) 更高, 该模型计算的黏土矿物的 Li^+ 平衡吸附量更接近实际结果。所以 Li^+ 在黏土矿物上的吸附过程遵循准二级动力学模型, 这说明该吸附过程同时受 Li^+ 浓度和黏土矿物浓度控制。Li 和 Liu^[38]发现 Li^+ 会进入到高岭石边缘表面的缺陷中, 受此影响干扰, 高岭石在准二级动力学方程上拟合的 R^2 低于伊利石和蒙脱石。等温吸附模型拟合结果如表 3 和图 2b、c 所示, 相比于 Langmuir 模型, Freundlich 和 D-R 模型拟合出的 R^2 值更接近 1, 更能准确描述 Li^+ 在高岭石、伊利石和蒙脱石上的吸附过程。Freundlich 模型说明黏土矿物中 Li^+ 吸附位点分布不均匀, 且 Li^+ 以双分子层或多分子层的形式被吸附排列在黏土矿物表面。Tsai 等人^[51]研究表明, Freundlich 模型的吸附指数 n 值能指示吸附强度。当 $0.5 < n^{-1} < 1$ 时, 吸附容易发生; 当 $n^{-1} > 2$ 时, 吸附难以进行。Mihaly-Cozmuta 等人^[52]研究指出, D-R 模型的吸附自由能 E 值可以判断吸附机理。当 $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ 时, 吸附方式为离子交换吸附; 当 $E < 8 \text{ kJ/mol}$ 时, 吸附方式为物理吸附; 当 $E > 16 \text{ kJ/mol}$ 时, 吸附方式为扩散作用。由表 3 数据可知: 本次实验的吸附指数 n^{-1} 均处于 0.5~1.0 之间, 说明吸附过程是容易发生的。 n^{-1} 值越小, 代表吸附性能越强, 蒙脱石的 n^{-1} 值小于高岭石和伊利石, 指示蒙脱石较高岭石、伊利石更容易吸附 Li^+ 。蒙脱石的 E 值范围在 8~16 kJ/mol 间, 表明吸附方式可能为离子交换; 而高岭石、伊利石 E 值均 $< 8 \text{ kJ/mol}$, 表明吸附可能为物理吸附。

表 2 Li⁺ 在黏土矿物中的吸附动力学参数

Table 2. Kinetic parameters for the Li⁺ adsorption by clay minerals

黏土矿物	实测吸附量/ (μg/g)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		Q _e /(μg/g)	k ₁ /min ⁻¹	R ²	Q _e /(μg/g)	k ₂ /(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
高岭石	308.16	185.41	0.025	0.5299	281.48	0.0201	0.7609
伊利石	389.68	297.13	0.038	0.7137	397.25	0.0269	0.9432
K-10 (蒙脱石)	1003.73	894.95	0.080	0.9592	1006.37	0.0361	0.9964
Swy-3 (蒙脱石)	1179.62	1088.64	0.037	0.9374	1199.00	0.0355	0.9977



(a) 准二级动力学模型 ; (b) Freundlich 吸附等温线 (T=298 K); (c) D-R 吸附等温线 (T=298 K)

图 2 吸附动力学模型和等温吸附模型拟合结果

Fig. 2. The fitting results of the adsorption kinetic model and isothermal adsorption model.

表 3 Li⁺ 在黏土矿物中的等温吸附参数

Table 3. Isothermal adsorption parameters of Li⁺ by clay minerals

黏土矿物	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
	k _c /(L/mg)	Q _m /(mg/g)	R ²	k _F	n ⁻¹	R ²	Q _m /(mol/g)	D/(mol ² /kJ ²)	E/(kJ/mol)	R ²
高岭石	0.0006	16.402	-0.2340	0.0083	1.0405	0.9695	0.00065	0.0146	5.8461	0.9815
伊利石	0.0091	1.886	0.7014	0.0202	0.8621	0.9522	0.00053	0.0121	6.4336	0.9738
K-10 (蒙脱石)	0.0318	3.236	0.8549	0.1998	0.5742	0.9882	0.00075	0.0070	8.4515	0.9646
Swy-3 (蒙脱石)	0.0356	3.788	0.7898	0.2726	0.5436	0.9899	0.0008	0.0064	8.8596	0.9595

离子强度和 pH 实验能有效地区分黏土矿物的吸附类型。若 Li⁺ 吸附量与离子强度的变化呈反比, 说明存在离子交换或外层络合作用, 若 Li⁺ 吸附量与 pH 相关, 且与离子强度不相关则指示存在内层络合作用^[53-54]。本文黏土矿物的 Li⁺ 吸附量都随离子强度增加而降低, 高岭石和蒙脱石积极响应 pH 的变化, 说明存在外层络合作用。但伊利石的吸附几乎不随 pH 变化, 说明伊利石吸附 Li⁺ 的过程与表面络合作用无关。Li 和 Liu^[39] 实验发现, Li⁺ 初始浓度较低情况下, Li⁺ 以内层和外层络合物的形式分别吸附在高岭石的边缘和表面。然而, 在本实验中观察到高岭石的 Li⁺ 吸附量随离子强度的增大而减少, 并未发现内层络合作用, 原因可能是实验的 Li⁺ 初始浓度相对较高, 其它吸附方式掩盖了内层络合作用的存

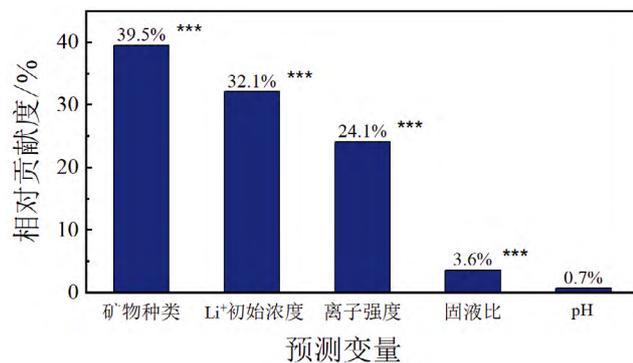
在,因此 Li^+ 在分子尺度的吸附形式还需有待研究。还可将 Li^+ 吸附量与黏土矿物的阳离子交换量(CEC)对比来判断是否存在离子交换作用。高岭石、伊利石和蒙脱石的 CEC 范围分别在 30~150、10~400 和 700~1300 mmol/kg 之间^[8],而本实验中 Li^+ 吸附量均在 CEC 范围内,说明这 3 种黏土矿物吸附过程均存在离子交换作用。

综上, Li^+ 在黏土矿物上的富集过程受到多种吸附方式的制约:高岭石以表面络合作用为主,存在物理吸附和离子交换吸附;伊利石存在物理吸附和离子交换吸附;蒙脱石以离子交换吸附为主,存在外层络合作用。

5.3 碳酸盐黏土型锂矿床中锂超常富集的控制因素分析

本文实验结果表明, Li^+ 的吸附过程受矿物种类、 Li^+ 初始浓度、固液比、pH 和离子强度等多种因素控制。为了进一步区分不同控制因素对碳酸盐黏土型锂矿床中锂超常富集的影响程度,本文通过 R 语言对吸附实验结果进行多元回归分析和相对贡献度分析,分析结果如图 3 所示,控制 Li^+ 吸附的影响因素重要性程度由高至低排序:矿物种类 > Li^+ 初始浓度 > 离子强度 > 固液比 > pH。其中 pH 的 p 值 > 0.05,表明对 Li^+ 的吸附影响不显著,其余因素的 p 值均 < 0.001,表明对 Li^+ 的吸附影响极显著。

碳酸盐黏土型锂矿床中的黏土岩实质上是一种未发育成熟的铝土矿,富锂黏土岩和铝土矿密切相关,在同一地层中,两者普遍相伴产出,物源相对一致。目前学者们对华南早石炭—早二叠世铝土矿物源仍存在争议。Wang 等人^[55]认为华南喀斯特型铝土矿的成矿物质源于下伏碳酸盐岩风化,而不同的观点^[56]则认为该区域铝土矿的物源不单是基底碳酸盐,更主要是基底之上被剥蚀的泥质岩。因此,同理可知,相同地质背景下的富锂黏土岩物源也存在同样的争议。根据不同母岩风化形成的黏土矿物组合差异性,可以间接判断富锂黏土岩的物质来源。沉积盆地的物质来源主要受搬运风化物质的水体流域范围所影响,流域风化区域的岩石类型决定了成矿物质主要来源。依据母岩的类型,大陆风化分为硅酸盐风化和碳酸盐岩风化,已有地球化学研究表明,硅酸盐和碳酸盐岩风化区的物理化学性质完全不同^[57]:硅酸盐风化区流体偏酸性,倾向于形成高岭石等矿物;碳酸盐岩风化区流体偏碱性,倾向于形成伊利石和蒙脱石等矿物。就整个地质区域而言,不能否认基底之上被剥蚀的泥质岩等对富锂黏土岩物源的贡献,但事实上,矿物种类是 Li^+ 富集的关键,其中蒙脱石比高岭石具有更大的 Li^+ 吸附能力,且偏碱性环境利于蒙脱石对 Li^+ 的吸附。这说明不纯的碳酸盐岩风化过程,为蒙脱石等黏土矿物提供良好的形成和吸附环境,利于锂矿的形成。因此,相比被剥蚀的泥质岩,下伏碳酸盐岩为碳酸盐黏土型锂矿的主要物源,对 Li^+ 在黏土矿物富集的贡献程度更大。这与温汉捷等人^[5]的提出的成矿模式一致,他们根据 Nb-Ta 比值、微量元素蛛网图和稀土配分模式,推测碳酸盐黏土型锂矿成矿物质来自基底的不纯碳酸盐岩。根据以往的黏土型锂资源规律,锂资源基本集中在碳酸盐岩之上的黏土岩中^[11,58-59],对物源以铝硅酸盐岩为主的红土型黏土岩,其锂含量却不高,约为 48×10^{-6} ^[60],这与本文结论一致。对于黏土矿物对锂富集的重要程度, Li^+ 初始浓度是仅次于矿物种类。作为碳酸盐黏土型锂矿的主要物源,九架炉组和倒石头组的下伏碳酸盐岩 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 为 20~50 $\mu\text{g/g}$,其风化释放到水体的 Li^+ 浓度并不高,这



***: $p < 0.001$, 结果极显著; 无*: $p > 0.05$, 结果不显著

图 3 不同因素对 Li^+ 吸附量的相对贡献度

Fig. 3. Relative contribution of different factors on the adsorption capacities of Li^+ .

其实不利于黏土矿物对 Li^+ 的吸附。但是基底的碳酸盐岩分布面积广和规模大,如果气候条件理想,经过强烈地化学风化剥蚀后,可以预期其释放到流体中的锂总含量比较可观,能为黏土岩中锂的超常富集提供充足的来源。其次黏土矿物对 Li^+ 的吸附速率较快, Li^+ 经过长时间的累积富集,还是具有吸附成矿的可能。自然条件下,固液比和 pH 对 Li^+ 吸附的贡献度都相对较小,可能不是碳酸盐黏土型锂矿床中锂超常富集的主要原因。

在黏土矿物吸附 Li^+ 过程中,离子强度的影响位于 Li^+ 初始浓度之后。沉积阶段水介质的盐度特征是能否出现黏土中锂的超常富集的关键因素。当沉积水体的离子强度或盐度较大时, Li^+ 受其它离子的干扰,不利于黏土矿物对其吸附富集。这指示矿化度较低的陆相淡水沉积环境利于锂在黏土矿物中富集。沉积时水体的古盐度越低,受海侵作用影响越小,容易形成高品位的黏土型锂矿床。以滇中富锂黏土岩为例,这是一套陆缘-滨海相沉积岩层,越靠近古陆剥蚀区边缘的陆相沉积盆地的黏土岩锂含量普遍越高,例如小石桥、观音山和清明垭口等地。所以,富锂黏土岩蕴含的古盐度信息能作为碳酸盐黏土型锂矿床的找矿标志之一。值得注意的是,本文工作不仅为碳酸盐黏土型锂矿的成矿模型提供实验依据,而且给盐湖型锂矿等其它地质环境中锂的富集机制带来新的启示。大量研究表明^[61],盐湖型锂矿主要源于富锂岩石的风化淋滤作用或岩浆驱动的局部热液活动。锂的物源对盐湖锂矿的形成固然重要,但是前人的研究却忽视了盐湖型锂矿“源-运-储”中更关键的“储”阶段。盐湖底部存在丰富的黏土矿物^[2,61],其对 Li^+ 的强烈吸附会显著减少盐湖中的 Li^+ 含量,这与盐湖型锂矿的形成看似矛盾,实则不然。盐湖所处地区主要为干旱的气候环境,当湖水的蒸发大于补给时,盐湖会不断发生浓缩,水体中的离子强度和盐度逐渐增大。根据本文实验结果:1) 水体的离子强度升高,会抑制 Li^+ 在黏土矿物上的吸附;2) 由于离子交换吸附作用,导致黏土矿物吸附的 Li^+ 发生解吸,黏土矿物之前吸附的 Li^+ 被其它离子置换至水体。因此,盐湖演化中后期,水体中的离子强度和盐度相对较高,造成盐湖底部黏土矿物中的吸附锂含量降低,湖水中的锂含量升高。盐湖底部的黏土矿物类似于天然地质屏障,使 Li^+ 在相对密封的盆地储存富集成矿。现代海水的离子强度很高,大洋深海软泥的主要成分是黏土矿物。已有研究发现,深海软泥中孔隙水的锂较海水更聚集,但是其含量并不高,约为 $40 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ ^[62-63],该地质现象与本文结论相符。

6 结论

通过高岭石、伊利石和蒙脱石对 Li^+ 的静态吸附实验,研究了 Li^+ 在碳酸盐黏土型锂矿床中可能的富集方式,探讨了时间、 Li^+ 初始浓度、固液比、pH 和离子强度等因素对 Li^+ 在黏土矿物富集的影响,取得以下认识:

1) 相比伊利石和高岭石,蒙脱石的吸附速率和吸附能力最大。从实验角度表明碳酸盐黏土型锂矿中锂的赋存矿物可能为蒙脱石。

2) 下伏碳酸盐岩对碳酸盐黏土型锂矿成矿过程的贡献更大,不纯的碳酸盐岩风化能提供偏碱性的环境,利于蒙脱石等黏土矿物的形成和其对 Li^+ 的吸附。

3) 水体的盐度和离子强度升高,会抑制高岭石、伊利石和蒙脱石对 Li^+ 的吸附富集,指示富锂黏土岩的沉积环境倾向于偏陆相的淡水环境。

4) 可用准二级动力学模型、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型描述和预测高岭石、伊利石和蒙脱石对 Li^+ 的吸附过程。

5) 黏土矿物对 Li^+ 的吸附方式有所区别,高岭石以表面络合作用为主,存在物理吸附和离子交换吸附;伊利石存在物理吸附和离子交换吸附;蒙脱石以离子交换吸附为主,存在外层络合作用。

6) 不同因素对 Li^+ 吸附过程的影响能力排序:矿物类型 > Li^+ 初始浓度 > 离子强度 > 固液比 > pH。

参考文献：

- [1] Bibienne T, Magnan J-F, Rupp A, et al. From Mine to Mind and Mobiles: Society's Increasing Dependence on Lithium[J]. *Elements*, 2020, 16(4): 265-270.
- [2] Bowell R J, Lagos L, De Los Hoyos C R, et al. Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources[J]. *Elements*, 2020, 16(4): 259-264.
- [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] Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 48: 55-69.
- [5] 崔焱, 罗重光, 徐林, 等. 黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集规律[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(4): 696-704.
- [6] 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.
- [7] Babechuk M G, Widdowson M, Kamber B S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India[J]. *Chem Geol*, 2014, 363: 56-75.
- [8] 高翔. 黏土矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [9] Sparks D L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers[J]. *Geoderma*, 2001, 100(3/4): 303-319.
- [10] Yu S, Wang X, Chen Z, et al. Interaction mechanism of radionickel on Na-montmorillonite: Influences of pH, electrolyte cations, humic acid and temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 77-85.
- [11] 王登红, 李沛刚, 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,(1): 44-51.
- [12] 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. *矿冶*, 2004, 13(2): 89-92.
- [13] Yusoff Z M, Ngwenya B T, Parsons I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia[J]. *Chem Geol*, 2013, 349-350: 71-86.
- [14] Zuyi T, Xiangke W, Xiongxin D, et al. Adsorption characteristics of 47 elements on a calcareous soil, a red earth and an alumina: a multitracer study[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, 52(4): 821-829.
- [15] Jeldres R I, Uribe L, Cisternas L A, et al. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - A critical review[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 170: 57-69.
- [16] James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface. I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 40(1): 42-52.
- [17] Lv C, Xue Q, Xia D, et al. Effect of Chemisorption on the Interfacial Bonding Characteristics of Graphene-Polymer Composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6588-6594.
- [18] Li X, Liu N, Tang L, et al. Specific elevated adsorption and stability of cations in the interlayer compared with at the external surface of clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 198
- [19] Crothers A R, Li C, Radke C J. A grahame triple-layer model unifies mica monovalent ion exchange, zeta potential, and surface forces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 288:102335.
- [20] Peng X, Wang J, Fan B, et al. Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168(1): 210-214.
- [21] Waite T D, Davis J A, Payne T E, et al. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(24): 5465-5478.
- [22] Huang C P, Stumm W. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃[J]. *J Colloid Interface*, 1973,43(2):409-420.
- [23] Koretsky C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective[J]. *JHyd*, 2000, 230(3-4): 127-171.
- [24] Vigier N, Decarreau A, Millot R, et al. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(3): 780-792.
- [25] Hindshaw R S, Tosca R, Goût T L, et al. Experimental constraints on Li isotope fractionation during clay formation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 250: 219-237.
- [26] Castor S B, Henry C D. Lithium-rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin[J]. *Minerals*, 2020, 10(1): 68.
- [27] 朱丽, 杨永琼, 顾汉念, 等. 黏土型锂矿中锂的浸出试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(11): 35-40.
- [28] 朱丽, 顾汉念, 杨永琼, 等. 黏土型锂矿资源提锂工艺研究进展[J]. *轻金属*, 2020(12):8-13.
- [29] The Clay Minerals Society. Source Clays' Physical & chemical data[DB/OL]. <https://www.clays.org/source-and-special-clays/>.
- [30] Budescu D V. Dominance analysis: A new approach to the problem of relative importance of predictors in multiple regression[J]. *Psychological Bulletin*, 1993, 114(3): 542-551.
- [31] Alnahit A O, Mishra A K, Khan A A. Quantifying climate, streamflow, and watershed control on water quality across Southeastern US watersheds[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 739: 139945.
- [32] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 136(3): 681-689.
- [33] Ezzati R. Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392:123705.

- [34] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 40(9): 1361-403.
- [35] Araújo C S T, Almeida I L S, Rezende H C, et al. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 137: 348-354.
- [36] Wood G O. Review and comparisons of D/R models of equilibrium adsorption of binary mixtures of organic vapors on activated carbons[J]. *Carbon*, 2002, 40(3): 231-239.
- [37] 吴雅琴, 赵志琦. 高岭石和蒙脱石吸附Li⁺的实验研究[J]. *矿物学报*, 2011, 31(2): 291-295.
- [38] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes[J]. *Earth Planet Sc Lett*, 2003, 214(1-2): 327-339.
- [39] Li W, Liu X M. Experimental investigation of lithium isotope fractionation during kaolinite adsorption: Implications for chemical weathering[J]. *Geochim Cosmochim Ac*, 2020, 284: 156-172.
- [40] Akpomie K G, Dawodu F A, Adebawale K O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2015, 54(3): 757-767.
- [41] Sen Gupta S, Bhattacharyya K G. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium[J]. *J Environ Manage*, 2008, 87(1): 46-58.
- [42] Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 95(1/2): 137-152.
- [43] Filius J D, Lumsdon D G, Meeussen J C L, et al. Adsorption of fulvic acid on goethite[J]. *Geochim Cosmochim Ac*, 2000, 64(1): 51-60.
- [44] Volkov A G, Paula S, Deamer D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. *Bioelectrochem Bioenerget*, 1997, 42(2): 153-160.
- [45] Bohn H L, Meneal B L, O'connor G A. *Soil Chemistry*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [46] Hao W, Flynn S L, Alessi D S, et al. Change of the point of zero net proton charge (pH_{PZNPC}) of clay minerals with ionic strength[J]. *Chem Geol*, 2018, 493: 458-467.
- [47] Angove M J, Johnson B B, Wells J D. Adsorption of cadmium(II) on kaolinite[J]. *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects*, 1997, 126(2/3): 137-147.
- [48] Sverjensky D A. Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory[J]. *Geochim Cosmochim Ac*, 1994, 58(14): 3123-3129.
- [49] Stumm W, Morgan J. *Aquatic Chemistry*[M]. New York: Wiley Interscience, 1996.
- [50] Hao J, Sverjensky D A, Hazen R M. A model for late Archean chemical weathering and world average river water[J]. *Earth Planet Sc Lett*, 2017, 457(191-203).
- [51] Tsai W T, Lai C W, Hsien K J. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263(1): 29-34.
- [52] Mihaly-Cozmuta L, Mihaly-Cozmuta A, Peter A, et al. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: equilibrium and selectivity studies[J]. *J Environ Manage*, 2014, 137: 69-80.
- [53] Sun Y, Yang S, Sheng G, et al. Comparison of U(VI) removal from contaminated groundwater by nanoporous alumina and non-nanoporous alumina[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 83: 196-203.
- [54] Lu S, Hu J, Chen C, et al. Spectroscopic and modeling investigation of efficient removal of U(VI) on a novel magnesium silicate/diatomite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 425-431.
- [55] Wang Q, Deng J, Liu X, et al. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China[J]. *J Asian Earth Sci*, 2010, 39(6): 701-712.
- [56] Gu J, Huang Z, Fan H, 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]. *J Asian Earth Sci*, 2013, 70/71: 265-282.
- [57] Zhang C, Yang Y, Ji S, et al. Kaolinization of 2:1 type clay minerals with different swelling properties[J]. *Am Mineral*, 2020, 105(5): 687-696.
- [58] Liu X, Wang Q, Feng Y, et al. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 55: 162-175.
- [59] Ling K Y, Zhu X Q, Tang H-S, et al. 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*, 2018, 190: 170-186.
- [60] 钟海仁, 孙艳, 杨岳清, 等. 铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力[J]. *矿床地质*, 2019, 38(4): 898-916.
- [61] Gourcerol B, Gloaguen E, Melleton J, et al. Re-assessing the European lithium resource potential – A review of hard-rock resources and metallogeny[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 109: 494-519.
- [62] Li Y H, Schoonmaker J E. *Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments*[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 7: 1-35.
- [63] Chan L-H, Kastner M. Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone: implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes[J]. *Earth Planet Sc Lett*, 2000, 183(1/2): 275-290.