

桂中地区上二叠统合山组关键金属分布富集特征

覃顺桥¹, 雷美荣¹, 凌坤跃^{2*}, 温汉捷^{3,4*}

1. 广西壮族自治区第七地质队, 广西柳州 545100; 2. 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; 3. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054; 4. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

摘要:碳酸盐黏土型锂资源是近年来我国西南地区发现的一类新型锂资源。目前已发现的富锂黏土岩均与铝土矿产自同一层位。为了解桂中地区铝土矿赋矿地层——上二叠统合山组的关键金属资源状况, 对其开展了矿物学和地球化学分析研究。结果发现, 合山组中 Li、Ga、Nb 等关键金属元素均有不同程度的富集。Li、Ga、Nb 分别富集在硬水铝石、黏土矿物或硬水铝石和锐钛矿中。其中, Li 在氧化条件下形成的铁质铝土岩中最富集, 在陆相-过渡相沉积环境中, 具有较低盐度、弱碱性水体条件的滨海盆地是 Li 富集的理想场所。Ga 和 Nb 主要富集在氧化、亚氧化条件下形成的铁质铝土岩、部分页岩和部分黏土岩/泥岩中, 陆相和过渡相沉积环境最有利于 Ga 和 Nb 的富集。

关键词:关键金属; 碳酸盐黏土型锂资源; 合山组; 资源调查

中图分类号: P611.2 文章编号: 1007-2802(2023)01-0157-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.073

Distribution and enrichment characteristics of critical metals in the upper Permian Heshan formation in the central Guangxi

QIN Shun-qiao¹, LEI Mei-rong¹, LING Kun-yue^{2*}, WEN Han-jie^{3,4*}

1. The No. 7 Geological Team of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Liuzhou, Guangxi 545100, China;
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China;
4. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The Carbonate-hosted clay-type lithium resource is a new type of lithium resource discovered in Southwest China in recent years. At present, the discovered lithium-rich claystones are all in the same horizon as the bauxite ores in China. Hence, we have carried out a survey of critical metal resource in the sedimentary strata of the bauxite-hosted Upper Permian Heshan Formation in the central Guangxi, and have found that some critical metals such as Li, Ga, and Nb are enriched in different degrees of enrichment. Mineralogical and geochemical analytical results show that Li, Ga, and Nb are enriched in diaspore, clay minerals/diaspore, and anatase, respectively. Li is mostly enriched in the iron-rich bauxite formed under the oxidative condition. The terrestrial-transitional depositional environment was often formed in the coastal basin with low salinity and weakly alkaline water conditions, which is an ideal place for the Li enrichment. In addition, Ga and Nb are mainly enriched in iron-rich bauxite, and parts of shale and clay/mudstone which were formed under oxidative and sub-oxidative conditions. Terrestrial and transitional depositional environments are mostly favorable for the enrichment of Ga and Nb in those sediments.

Key words: critical metal; carbonate-hosted clay-type lithium resources; Heshan Formation; resource survey

收稿编号: 2022-105, 2022-6-2 收到, 2022-9-1 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(92062107, 92162214); 云南省重点研发计划项目(202103AQ100003); 中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201902); 中国科学院重点部署项目(ZDRW-ZS-2020-4-1); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2019]1319, 黔科合基础-ZK[2021]重点046)

第一作者简介: 覃顺桥(1986—), 男, 工程师, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: Eyen@163.com.

* 通信作者简介: 凌坤跃(1987—), 男, 副研究员, 研究方向: 表生作用与关键金属成矿. E-mail: lingkunyue@mail.gyig.ac.cn.

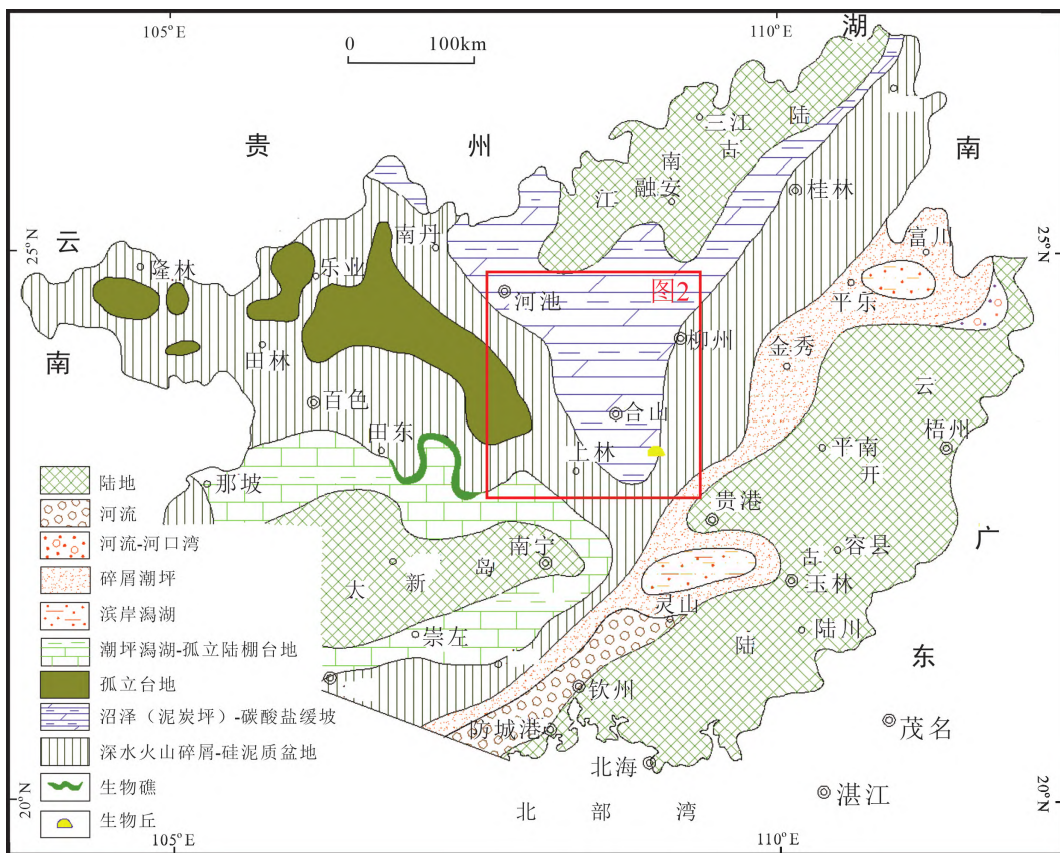
温汉捷(1971—), 男, 教授, 研究方向: 矿床地球化学. E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn.

0 引言

20 世纪 70 年代以来,在贵州、河南、山西、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关键金属锂(Li)、铌(Nb)、镓(Ga)和稀土(REE)的超常富集现象(李军敏等, 2012; 王登红等, 2013; Liu et al., 2013; 赵晓东等, 2015; Yang et al., 2019)。近年来,在滇东-川南-黔西地区上二叠统宣威组碎屑岩地层中也发现有 Nb、Ga、Zr 和 REE 的超常富集(He et al., 2007; Dai et al., 2010; Zhao et al., 2017; 杜胜江等, 2019)。此外,一些沉积岩也可能富集 Li、Nb、Ga 和 REE 等关键金属,并具有作为独立矿床或伴生资源开采利用的潜力。

温汉捷等(2020)在滇中下二叠统倒石头组及黔中下石炭统九架炉组黏土岩和铝土岩中发现了 Li-Ga-REE 的超常富集,且依据 Li 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、无明显热液活动影响等特点,将其定义为“碳酸盐黏土型锂资源”,这是我国锂矿资源的新类型。之后,在

贵州、广西、四川、山西等地又相继发现了关键金属超常富集的沉积地层,显示出巨大的找矿潜力(崔燧等, 2018; Lin et al., 2020; Zhang et al., 2021)。凌坤跃等(2021)在广西平果上二叠统合山组沉积岩中发现了 Li 和 Nb 超常富集的现象,其中 Li_2O 为 0.06%~1.05% (平均 0.44%), Nb_2O_5 为 0.02%~0.04% (平均 0.035%),均超过独立锂矿和铌矿的边界品位,资源潜力巨大。目前已发现的碳酸盐黏土型锂资源均产自碳酸盐岩不整合面之上,与当地铝土矿产自同一层位,岩性主要为陆相-过渡相的黏土岩、铝土岩或铝土矿,表明古喀斯特分布区形成的封闭-半封闭滨海盆地可能是该类型锂资源最有利的沉积就位环境,这些古岩溶盆地常形成富锂的碱性水体,利于蒙脱石等黏土矿物的形成及对水体锂离子的吸附(温汉捷等, 2020; 赵越等, 2022)。为了验证该模式并开展找矿应用,本文对桂中地区上二叠统合山组底部形成于不同沉积环境(图 1)的沉积岩(铁质铝土岩、黏土岩、泥岩、砂岩、页岩)开展了关键矿产资源调查工作,结果发现 Li(最高 660×10^{-6})、Ga(最高 53.3×10^{-6})、Nb(最高 123×10^{-6})



底图据周怀玲和张振贤(1994)

图 1 广西晚二叠世吴家坪期岩相古地理图

Fig. 1 Paleogeographic map of the Guangxi region in the Wuchiapingian Age of Lopingian Epoch of Permian Period

等关键金属元素均有不同程度的富集。本文对这些沉积岩开展地球化学和矿物学分析,以期查明这些关键金属元素在不同岩石类型及不同沉积环境中的分布富集规律,为碳酸盐黏土型锂资源成矿模式的进一步完善及今后在该地区开展关键矿产资源评价和预测提供科学依据。

1 地质背景

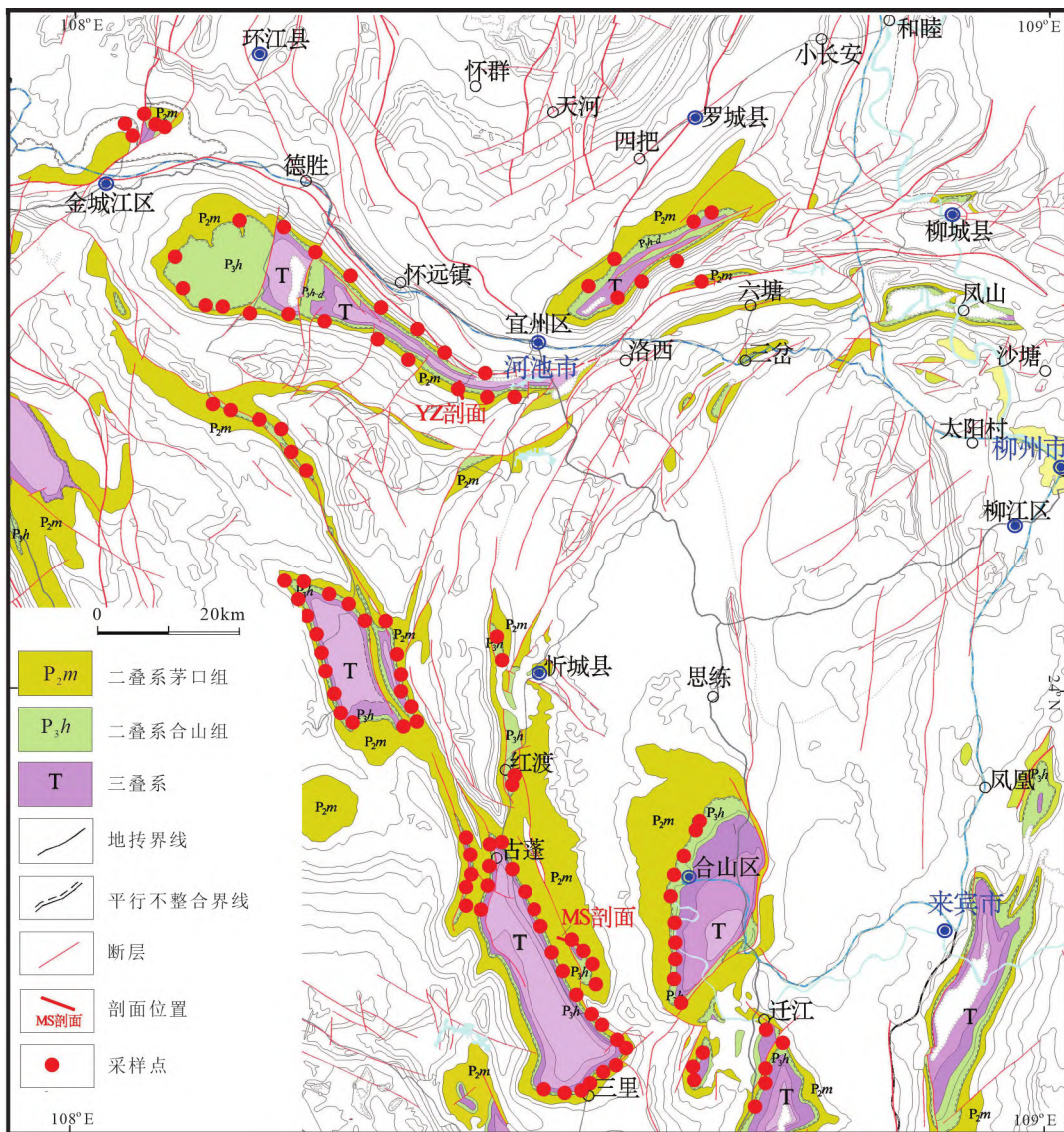
研究区位于右江盆地、云开古陆及江南古陆之间的倒三角地带。晚二叠世吴家坪期,桂中地区沉积环境以沼泽(泥炭坪)-碳酸盐缓坡相为主(图1)。目标层位上二叠统合山组上覆于中二叠统茅口组灰岩不整合面之上,是一套以铁质铝土岩、泥

岩/黏土岩、碳质页岩、砂岩、煤层及灰岩等组成的多旋回组合(周怀玲,2014)。

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集

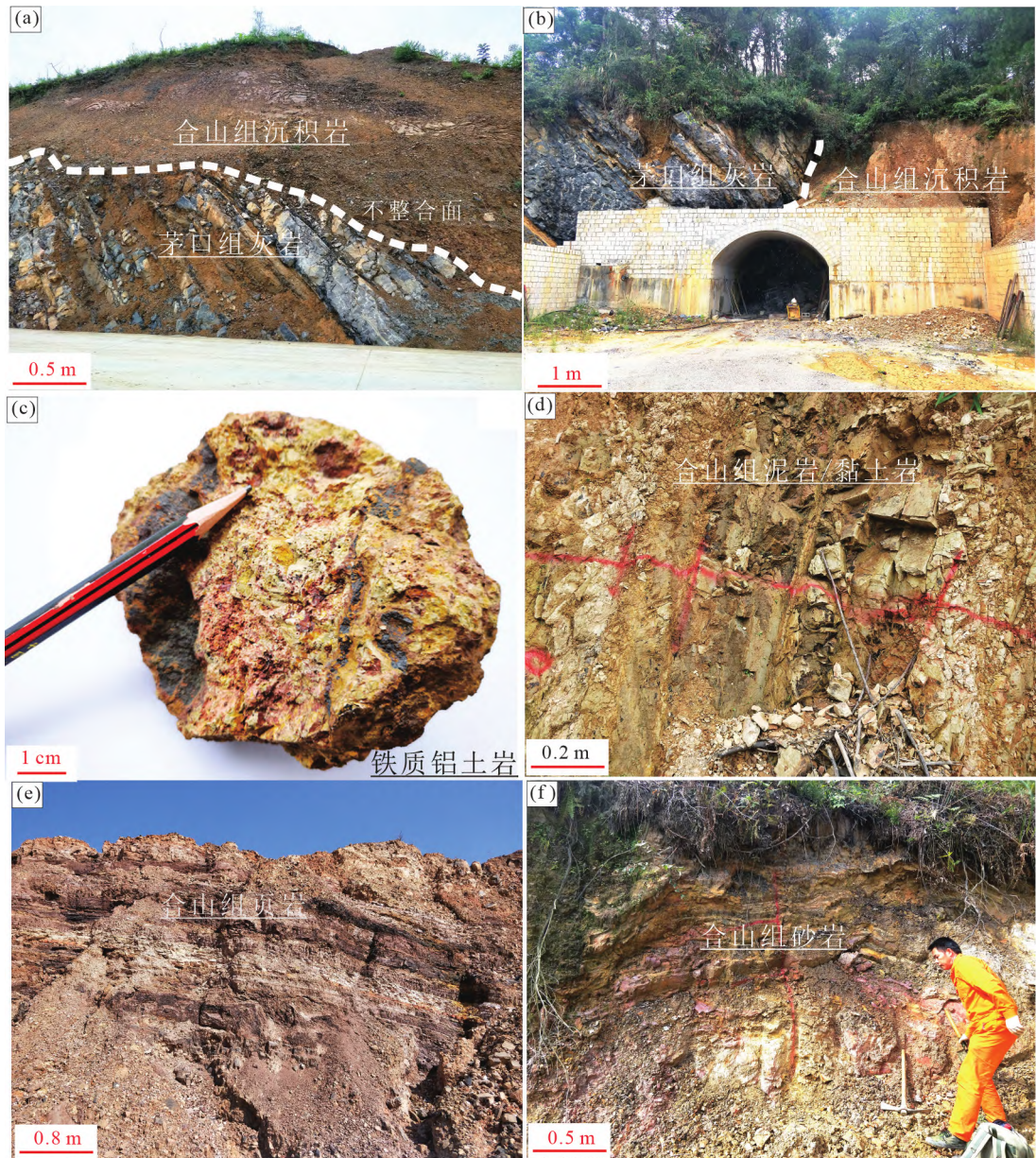
根据区域地质图及矿产资源规划图,在桂中地区对茅口组灰岩不整合面之上的合山组底部沉积岩进行采样,采样间距 200~2000 m 不等(图2、图3)。通常在一个采样点布置采样剖面,根据岩性、岩石结构、构造、颜色、风化程度等的不同,分别进行刻槽采样,一条采样剖面采集样品在3~20件不等,共采集样品527件,岩性主要为铁质铝土岩、黏土岩/泥岩、页岩、砂岩(图2、图3)。宜州(YZ)和



底图据广西地质矿产勘查局(1985)

图2 样品采集位置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sampling locations



(a) 茅口组灰岩与合山组沉积岩不整合接触; (b) 茅口组与合山组不整合面; (c) 铁质铝土岩; (d) 合山组底部泥岩/黏土岩; (e) 合山组底部页岩; (f) 合山组底部砂岩

图3 样品采集照片

Fig. 3 Photographs of outcrops for sample collection

山(MS)代表性剖面特征见图4。

2.2 分析方法

主、微量元素含量分析在澳实分析检测(广州)有限公司完成。采用四酸消解法,质谱仪/光谱仪综合定量。测试仪器分别为美国 Agilent 7700x 型电感耦合等离子体质谱仪和美国 Agilent VISTA 型电感耦合等离子体发射光谱仪,具体方法详见 Franzini 等(1972)。测试相对偏差 $RD < 10\%$, 相对误差 $RE < 10\%$, 样品测试结果见电子版附表1。

两个典型铁质铝土岩剖面(宜州和马山)样品的

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完成,分析仪器为配备 PIXcel3D 检测器的 Panalytical Empyrean 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)。工作条件与方法:Cu K α 靶、电压 40 kV、电流 40 mA,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对比,依据匹配程度(最佳)确定主要矿物相组成,采用公式“ $W_A = (I_A/R_A)/(I_A/R_A + I_B/R_B + I_C/R_C + \dots) \times 100\%$ ”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

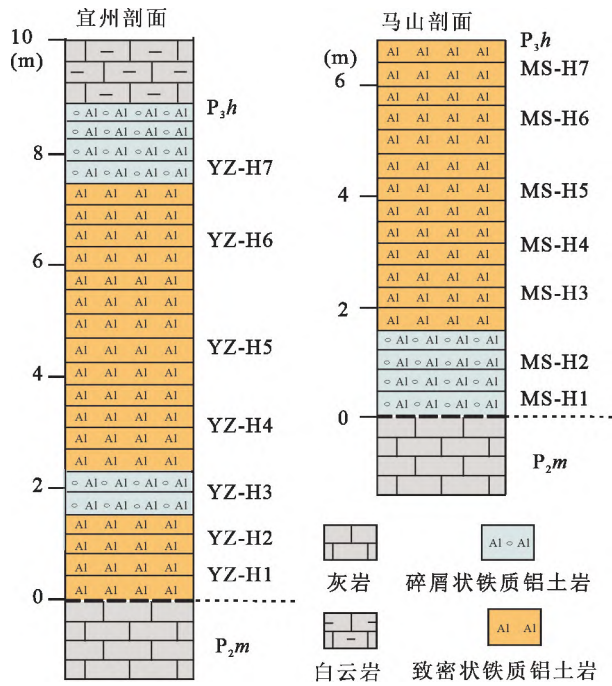


图4 宜州和马山合山组铁质铝土岩剖面柱状图

Fig. 4 Columns of iron-rich bauxite layers of the Heshan Formation in the Yizhou and Mashan profiles

值,计算结果见表1。

3 结果

3.1 元素地球化学特征

由附表1可见,所有岩石类型中,铁质铝土岩样品的CIA及Al₂O₃、Li、Ga、Nb含量均最高,Rb/K、V/Cr值最低。铁质铝土岩、黏土岩/泥岩、页岩和砂岩的CIA值分别为81.4~99.7(均值为85.8)、62.2~99.6(均值为94.8)、66.5~98.6(均值为85.7)和85~97.7(均值为91.27);Al₂O₃含量分别为16.1%

~44.3%(均值为28%)、4.87%~26.9%(均值为14.1%)、4.7%~29.3%(均值为16.3%)和0.62%~7.52%(均值为3.42%);Li含量分别为59.3×10⁻⁶~660×10⁻⁶(均值为236×10⁻⁶)、3.2×10⁻⁶~232×10⁻⁶(均值为32.2×10⁻⁶)、1.3×10⁻⁶~540×10⁻⁶(均值为73.5×10⁻⁶)和2.6×10⁻⁶~31.1×10⁻⁶(均值为8.46×10⁻⁶);Ga含量分别为20.9×10⁻⁶~50.2×10⁻⁶(均值为33.9×10⁻⁶)、2.93×10⁻⁶~42.9×10⁻⁶(均值为19.9×10⁻⁶)、4.84×10⁻⁶~53.3×10⁻⁶(均值为22.8×10⁻⁶)和0.91×10⁻⁶~9.58×10⁻⁶(均值为4.95×10⁻⁶);Nb含量分别为10.3×10⁻⁶~123×10⁻⁶(均值为15.7×10⁻⁶)、5.2×10⁻⁶~115×10⁻⁶(均值为19.2×10⁻⁶)和0.7×10⁻⁶~12.2×10⁻⁶(均值为6.07×10⁻⁶);Rb/K值分别为0.0016~0.0091(均值为0.0039)、0.0023~0.0139(均值为0.0062)、0.0024~0.0093(均值为0.0053)和0.0039~0.0092(均值为0.0057);V/Cr值分别为0.55~2.28(均值为0.99)、0.34~8.33(均值为1.93)、0.32~5.3(均值为1.84)和0.26~2.26(均值为1.05)。

3.2 矿物组成

X射线衍射分析(XRD)分析结果显示,铁质铝土岩的组成矿物以硬水铝石、伊利石、高岭石为主,其次为锐钛矿和石英,以及少量的蒙脱石、赤铁矿或黄铁矿(图5)。

4 讨论

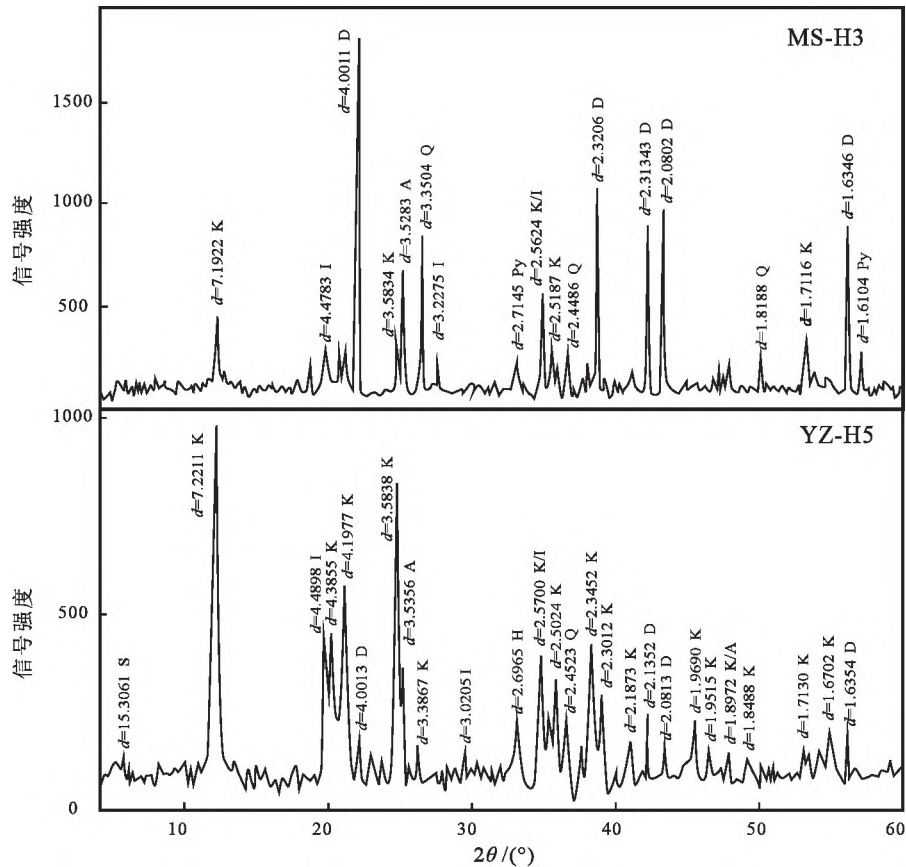
4.1 关键金属赋存状态

沉积岩CIA值可有效反映源区物质化学风化程度,CIA值为50~65、65~85及85~100分别指示

表1 马山(MS)和宜州(YZ)剖面铁质铝土岩样品矿物组成

Table 1 Mineral compositions of ferric bauxite samples from Mashan and Yizhou sections (%)

样品号	石英	伊利石	黄铁矿	高岭石	硬水铝石	锐钛矿	赤铁矿	蒙脱石
MS-H1	7.98	35.4	9.99	29.4	11.5	5.86		
MS-H2	3.01	42.4	4.62	20.7	23.3	5.97		
MS-H3	6.56	42.0	4.34	11.8	30.7	4.8		
MS-H4	1.49	52.7	1.31	25.8	12.5	6.19		
MS-H5	3.06	41.8	4.21	19.7	25.1	6.15		
MS-H6	2.15	42.6		11.4	32.5	5.28	6.14	
MS-H7	1.28	43.5		20.4	28.4	3.69	2.83	
YZ-H1	1.22	25.8		62.5	1.04	6.93	2.54	
YZ-H2	2.01	25.8		47.8	2.60	7.06	7.63	7.06
YZ-H3	0.83	44.8		32.8	14.3	5.11	1.52	0.70
YZ-H4	2.82	32.4		34.2	13.9	6.37	3	7.36
YZ-H5	3.82	46.3		39.3	2.38	5.22	2.2	0.84
YZ-H6	2.45	36.4		30.9	20.8	3.95	3.93	1.54
YZ-H7	0.50	44.5		31.4	16.0	4.24	2.15	1.16



矿物符号:K-高岭石;I-伊利石;S-蒙脱石;D-硬水铝石;A-锐钛矿;Q-石英;Py-黄铁矿;H-赤铁矿

图5 铁质铝土岩典型样品 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of representative iron-rich bauxite samples

低等、中等和强烈的化学风化程度 (Nesbitt and Yound, 1982; McLennan and Barrett, 1993; Shao and Yang, 2012)。本次研究的所有岩石类型中,铁质铝土岩的 Al_2O_3 含量(均值为 28%)及 CIA 值(均值为 94.8)最高,表明铁质铝土岩是强烈化学风化作用的产物,其次为黏土岩/泥岩和页岩,砂岩最低(附表 1)。铁质铝土岩的矿物组成主要为黏土矿物(高岭石和伊利石为主)和硬水铝石,且成此消彼长关系,此外还有少量锐钛矿和铁矿物(图 6a,表 1)。元素地球化学分析结果显示,所有研究岩石的 Li、Ga、Nb 含量分别与 Al_2O_3 含量和 CIA 值呈不同程度的正相关关系(图 7~9),其中风化程度最高的铁质铝土岩的 Li、Ga 和 Nb 含量最高,表明化学风化程度是控制这些关键金属富集的重要因素。

沉积物(岩)中, Li 主要赋存于黏土矿物和铝氢氧化物中,赋存形式主要包括离子吸附和 Li 类质同象替换八面体晶格中的 Al (Ling et al., 2020)。本研究中, Li 与 Al_2O_3 、CIA 均呈正相关关系,表明随着沉积岩风化程度、黏土矿物含量、铝氧化物含量的逐渐增加, Li 含量不断增加并受黏土矿物或铝氢

氧化物含量控制(图 7a、7b)。然而, Li 最富集的铁质铝土岩中, Li 与硬水铝石及黏土矿物含量分别呈正相关和负相关关系(图 7b、7c),表明 Li 主要赋存于硬水铝石中,且可能以类质同象替代为主,因为硬水铝石吸附能力通常比黏土矿物弱。该结论与前人关于碳酸盐黏土型锂资源 Li 主要赋存于黏土矿物中的认识不同(温汉捷等, 2020)。Li 含量的巨大差异是形成两种不同认识的主要原因。由于类质同象替代通常不超过总量的 20%, Li 类质同象替代硬水铝石中的部分 Al 形成富 Li 铁质铝土岩 ($<700 \times 10^{-6}$) 的难度不大,但对于 Li 含量极高的碳酸盐黏土型锂资源 ($\sim 8000 \times 10^{-6}$), 类质同象替代显然不够,黏土矿物的大量吸附以及锂独立矿物(如锂绿泥石)的存在才是主要原因(温汉捷等, 2020; 凌坤跃等, 2021)。

由于 Ga^{3+} (0.62 nm) 与 Al^{3+} (0.57 nm) 的离子半径相近, Ga 类质同象替代铝氢氧化物和黏土矿物中的 Al 是沉积物(岩)中 Ga 的主要赋存形式(汤艳杰等, 2002)。本研究中, Ga 与 Al_2O_3 呈显著正相关关系(图 8a), 表明 Ga 的富集与黏土矿物或铝氢氧

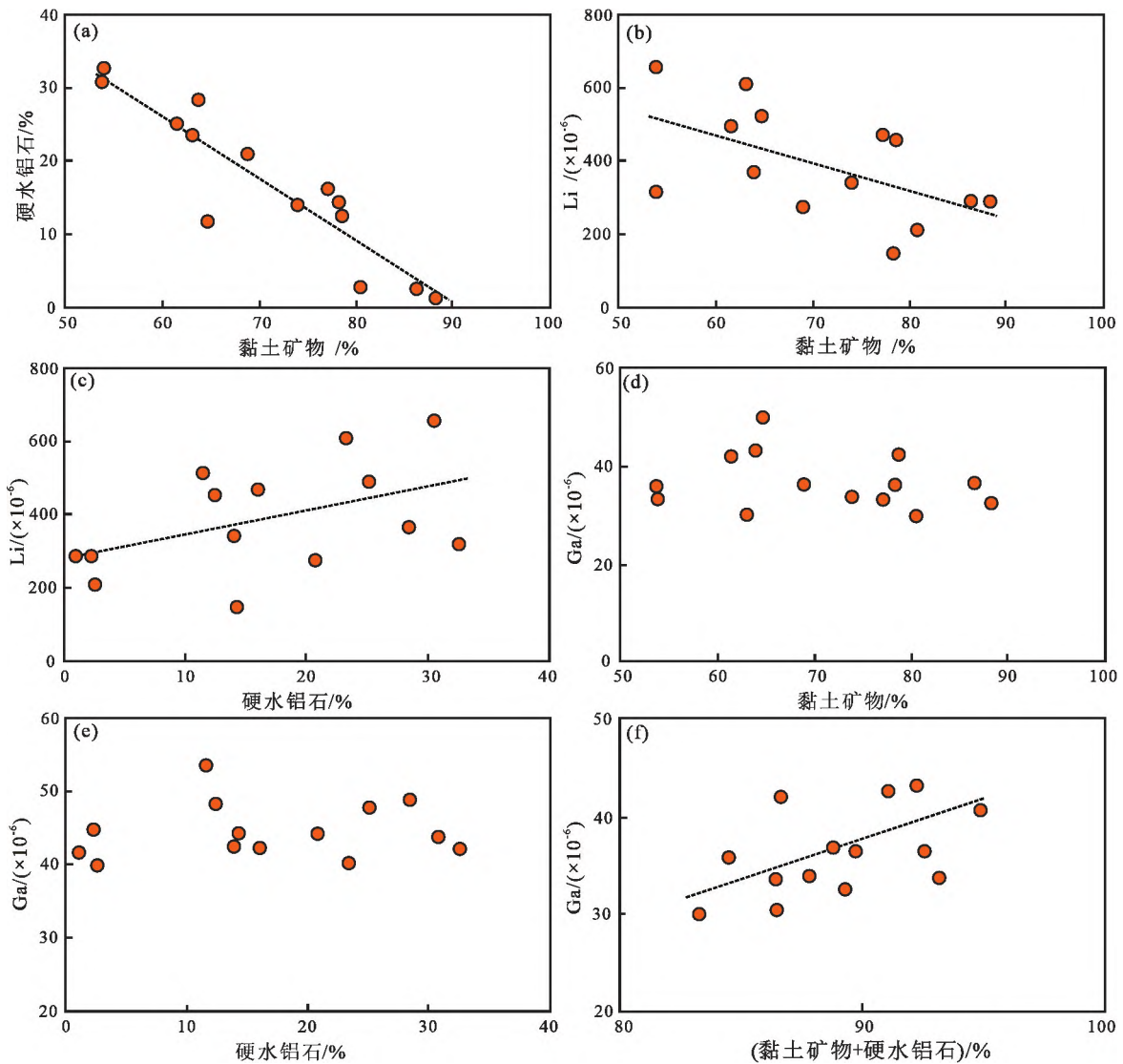


图 6 宜州和马山剖面铁质铝土岩样品矿物与关键金属含量相关性图解

Fig. 6 Bivariate plots of mineral contents versus critical metal compositions of iron-rich bauxite samples from the Yizhou and Mashan profiles

化物有关。此外, Ga 与黏土矿物或硬水铝石含量均无显著相关性, 却与黏土矿物和硬水铝石含量之和呈正相关关系(图 6d~6f), 表明 Ga 主要以类质同象替代的形式赋存于黏土矿物和硬水铝石中。

此外, 因 Nb^{5+} (0.064 nm) 与 Ti^{4+} (0.064 nm) 的离子半径相似, 自然界中 Nb 常类质同象替代 Ti (Da Silva et al., 2017)。因此, 沉积岩 Nb 主要赋存于 Ti 的氧化物如锐钛矿或金红石中 (Liu et al., 2013)。本研究中, Nb 与 TiO_2 含量呈显著正相关关系(图 9e), 且锐钛矿最为丰富的铁质铝土岩 Nb 含量最高(表 1), 指示锐钛矿是 Nb 的主要载体矿物。Nb 和 Ta 是“孪生元素”, 在表生体系通常不发生分异(赵振华等, 2008), Nb 与 Ta 呈显著的正相关关系也证实这一点(图 9f)。

4.2 关键金属富集条件

相较于 K 元素, Rb 的地球化学性质更活泼、易于迁移, 因此常在海相沉积物中富集。因此, Rb/K 值可用于示踪古盐度, 前人研究表明, $Rb/K < 0.0038$ 、 $0.0038 \sim 0.0064$ 和 > 0.0064 分别指示陆相淡水、半咸水(过渡相)和海相咸水沉积环境(陈平和柴东浩, 1997)。本研究中, Rb/K 值指示铁质铝土岩形成于陆相和过渡相环境、砂岩和页岩主要形成于过渡相和海相环境、泥岩/黏土岩在三种环境中均可形成(图 7c、图 8c、图 9c), 这与已有的认识相吻合, 表明 Rb/K 值可用于本次沉积环境研究。

Rb/K-Li 图解(图 7c)显示 Li 主要富集在铁质铝土岩和部分页岩中, 表明陆相和过渡相环境有利于 Li 的富集, 这与前人观点一致(温汉捷等, 2020;

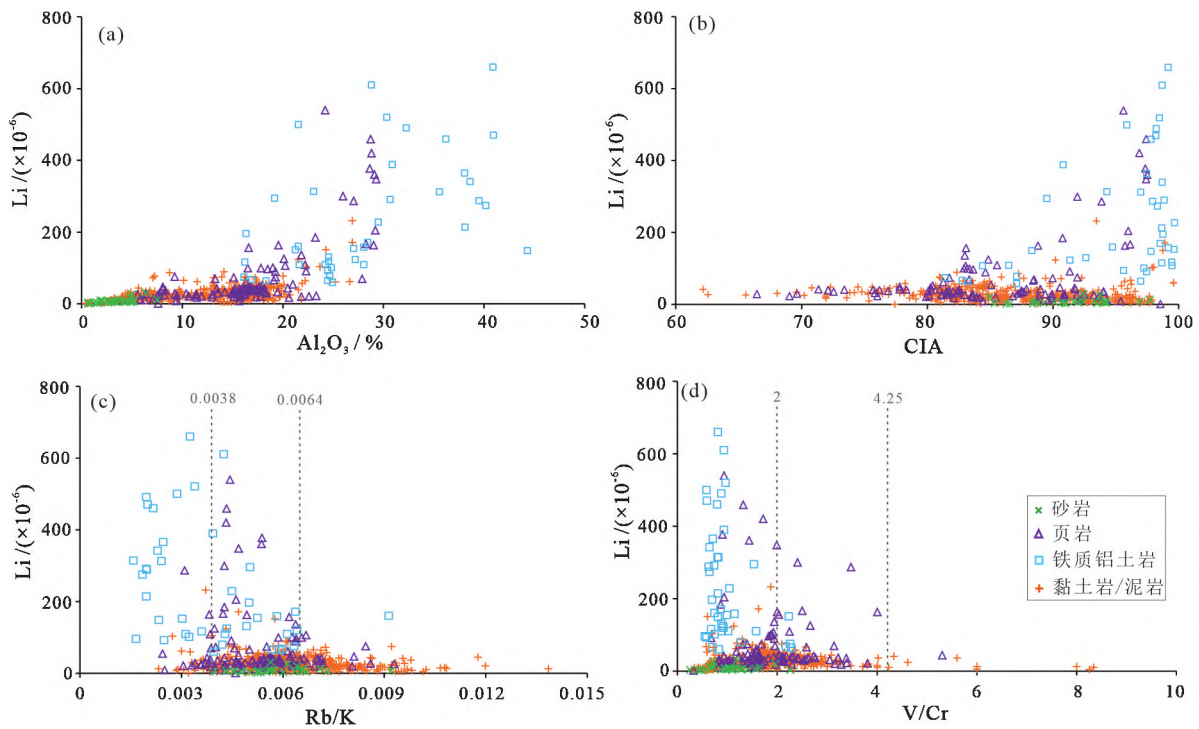


图7 合山组碎屑沉积岩样品 Li 与 Al_2O_3 、CIA、Rb/K、V/Cr 相关性图解

Fig. 7 Bivariate plots of Li vs. Al_2O_3 , CIA, Rb/K, and V/Cr of clastic sedimentary rocks in the Heshan Formation

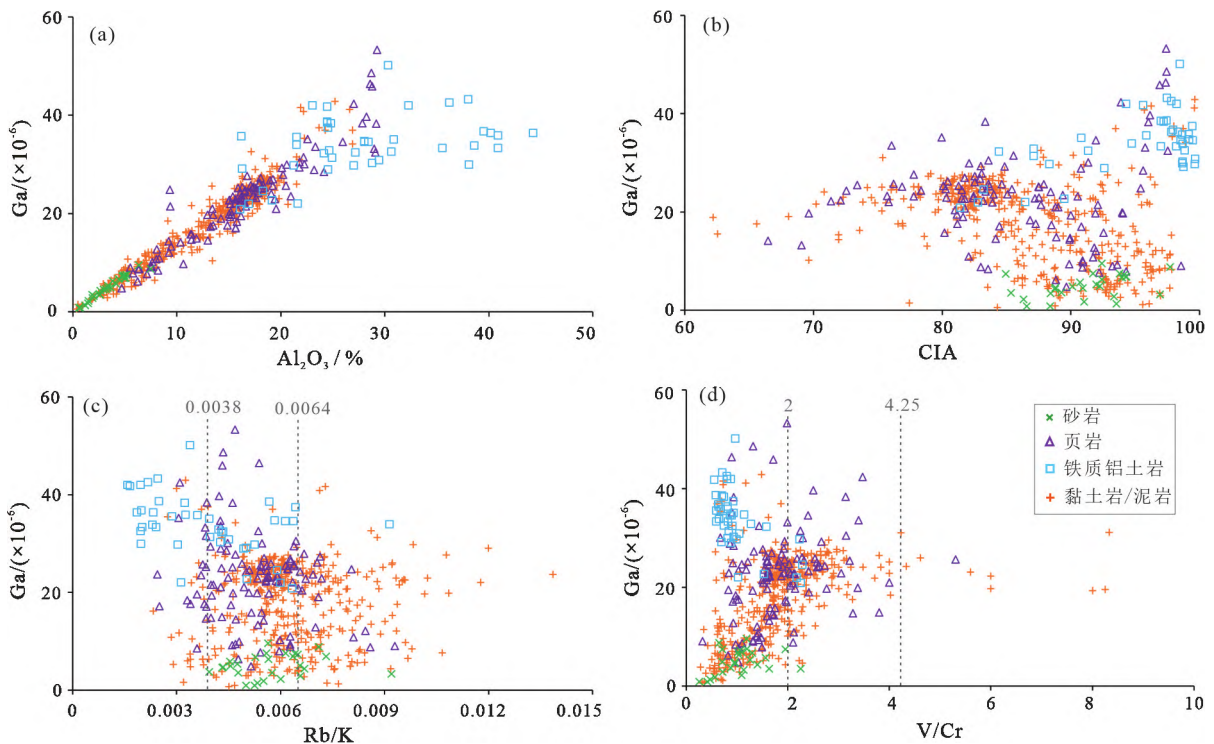


图8 合山组碎屑沉积岩样品 Ga 与 Al_2O_3 、CIA、Rb/K、V/Cr 相关性图解

Fig. 8 Bivariate plots of Ga vs. Al_2O_3 , CIA, Rb/K, and V/Cr of clastic sedimentary rocks in the Heshan Formation

赵越等,2022),即古喀斯特地区形成的封闭-半封闭滨海盆地,常形成高 Li^+ 浓度、较低盐度及偏碱性的水介质条件,这是黏土型锂资源形成的理想场

所。Rb/K-Ga 图解(图 8c)显示,Ga 在不同沉积位置形成的铁质铝土岩、页岩和黏土岩/泥岩中均有富集,表明 Ga 的富集不受沉积相控制,而受黏土矿

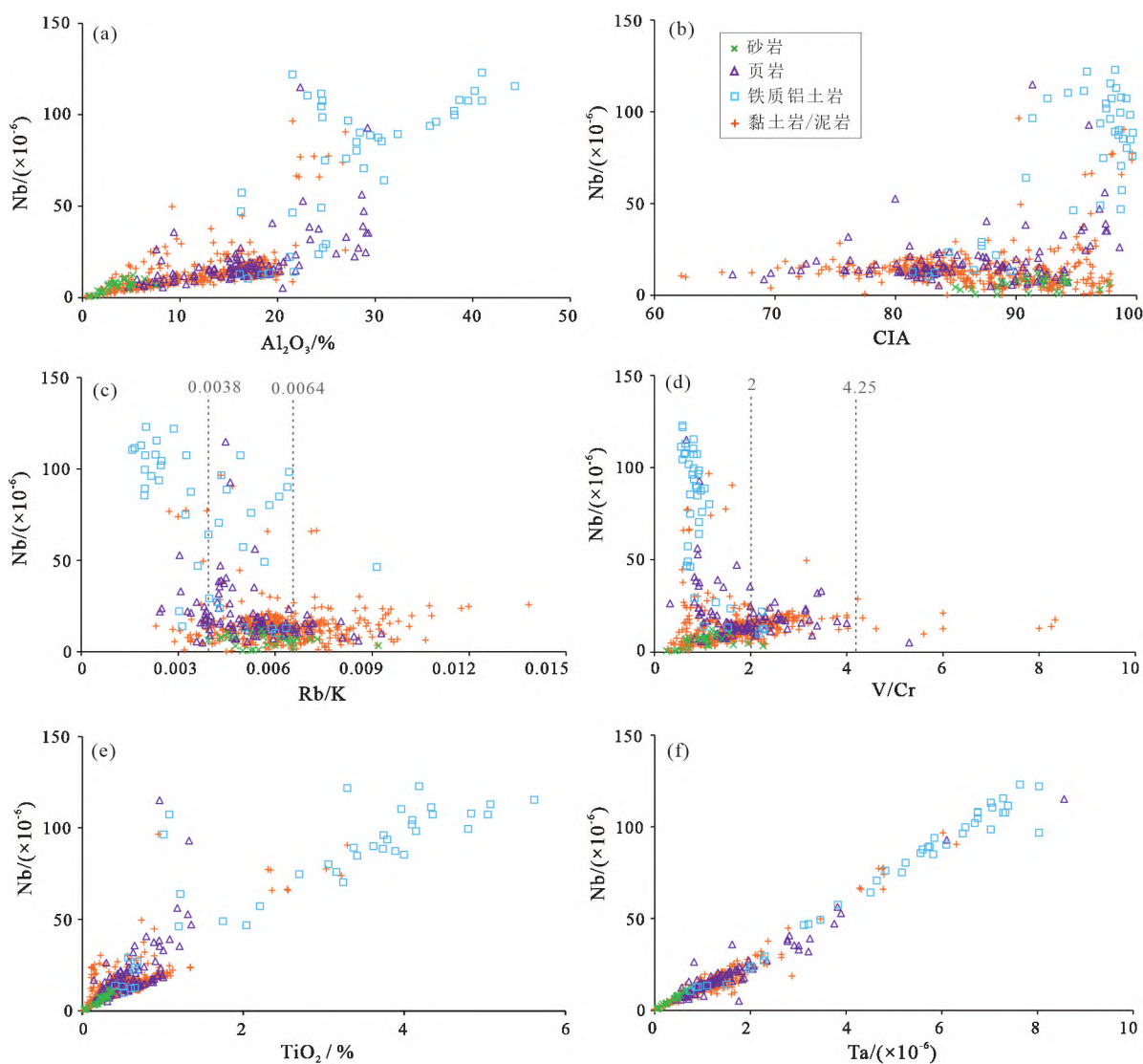


图9 合山组碎屑沉积岩样品 Nb 与 Al_2O_3 、CIA、Rb/K、V/Cr、 TiO_2 、Ta 相关性图解

Fig. 9 Bivariate plots of Nb vs. Al_2O_3 , CIA, Rb/K, V/Cr, TiO_2 , and Ta of clastic sedimentary rocks in the Heshan Formation

物及铝氢氧化物含量的控制。Rb/K-Nb 图解(图 9c)显示,Nb 主要在陆相和过渡相环境形成的铁质铝土岩中富集,因为 Nb 的载体矿物以重矿物锐钛矿为主,而锐钛矿比重较大,不便长距离搬运,常在滨海浅水地区沉积,这是 Nb 最有利的富集区域。

此外,还原条件下,氧化还原敏感元素 V 易被还原成溶解度低的 V^{3+} 并沉淀下来,导致沉积物中 V 富集;因此,V/Cr 值常用来指示沉积物氧化还原状态,根据前人研究,当 $V/Cr < 2$ 、 $2 \sim 4.25$ 和 > 4.25 时分别指示氧化、亚氧化和还原环境(王峰等,2017)。本研究中,大部分样品的 $V/Cr < 4.25$,指示形成于氧化和亚氧化环境,仅有少部分黏土岩/泥岩形成于还原环境($V/Cr > 4.25$)。Li 在氧化条件下形成的铁质铝土岩和部分页岩中最为富集(图 7d);Ga 主

要在氧化条件下形成的铁质铝土岩、部分页岩和部分黏土岩/泥岩及亚氧化条件下形成的部分页岩中富集(图 8d);Nb 则主要在氧化条件下形成的铁质铝土岩、部分页岩和部分黏土岩中最富集(图 9d)。

5 结论

(1) 桂中地区上二叠统合山组底部沉积岩中有 Li(最高 660×10^{-6})、Ga(最高 53.3×10^{-6})、Nb(最高 123×10^{-6})等关键金属元素的富集。

(2) 硬水铝石是 Li 的主要载体矿物,Ga 主要以类质同象替代硬水铝石和黏土矿物中 Al 的形成存在,Nb 则以类质同象替代的形式赋存于锐钛矿中。

(3) Li 主要在氧化条件下形成的铁质铝土岩和部分页岩中富集,陆相-过渡相环境常形成具有较

低盐度、高 Li 浓度、偏碱性水介质条件的滨海盆地,是 Li 富集的理想场所。

(4)Ga 主要富集在氧化-亚氧化条件下形成的铁质铝土岩、页岩和黏土岩/泥岩中,与沉积位置关联性不强,表明 Ga 类质同象替代 Al 的现象在不同沉积相中均广泛存在。

(5)Nb 则富集在氧化条件下形成的铁质铝土岩、部分页岩和部分黏土岩/泥岩中,近岸的陆相和过渡相沉积环境利于富 Nb 重矿物的沉淀,是 Nb 最有利的富集区域。

参考文献 (References):

- Da Silva A L, Hotza D, Castro R H R. 2017. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb₂O₅-doped-TiO₂. *Applied Surface Science*, 393: 103-109
- Dai S F, Zhou Y P, Zhang M Q, Wang X B, Wang J M, Song X L, Jiang Y F, Luo Y B, Song Z T, Yang Z, Ren D Y. 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. *International Journal of Coal Geology*, 83(1): 55-63
- Franzini M, Leoni L, Saitta M. 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*, 1(4): 151-154
- 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 and Planetary Science Letters*, 255(3-4): 306-323
- Lin Y J, Zheng M P, Zhang Y S, Xing E Y, Redfern S A T, Xu J M, Zhong J A, Niu X S. 2020. Mineralogical and geochemical characteristics of Triassic lithium-rich K-Bentonite deposits in Xiejiaocao section, South China. *Minerals*, 10(1): 69
- Ling K Y, Tang H S, Zang Z W, Wen H J. 2020. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China. *Ore Geology Reviews*, 119: 103325
- Liu X F, Wang Q F, Feng Y W, Li Z M, Cai S H. 2013. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China. *Ore Geology Reviews*, 55: 162-175
- McLennan W H, Barrett T J, 1993. Lithochemical techniques using immobile elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 48: 109-133
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885): 715-717
- Shao J Q, Yang S Y. 2012. Does chemical index of alteration (CIA) reflect silicate weathering and monsoonal climate in the Changjiang River basin? *Chinese Science Bulletin*, 57(10): 1178-1187
- Yang S J, Wang Q F, Deng J, Wang Y Z, Kang W, Liu X F, Li Z M. 2019. Genesis of karst bauxite-bearing sequences in Baofeng, Henan (China), and the distribution of critical metals. *Ore Geology Reviews*, 115: 103161
- Zhang S Q, Liu X F, Zhao F H, Liu D N, Zou Y, Zhang W X, Liu X L, Li L, Zhao L H. 2021. Geological and geochemical characteristics of karst bauxite-bearing sequences in Xiabu area, Central Shanxi Province, North China. *Journal of Geochemical Exploration*, 230: 106849
- Zhao L X, Dai S F, Graham I T, Li X, Liu H D, Song X L, Hower J C, Zhou Y P. 2017. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin. *Ore Geology Reviews*, 80: 116-140
- 陈平, 柴东浩. 1997. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究. 太原: 山西科学技术出版社
- 崔焱, 罗重光, 徐林, 张海, 邓明国, 顾汉念, 孟勇, 秦朝建, 温汉捷, 2018. 黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集规律. *矿物岩石地球化学通报*, 37(4): 696-704
- 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 榴石矿物学特征. *矿物学报*, 39(3): 253-263
- 广西地质矿产勘查局. 1985. 广西区域地质志. 北京: 地质出版社
- 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床的分布规律及地球化学特征研究. *沉积学报*, 30(5): 909-918
- 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
- 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 2002. 豫西地区铝土矿中镓的分布规律研究. *矿物岩石*, 22(1): 15-20
- 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(1): 44-51
- 王峰, 刘玄春, 邓秀芹, 李元昊, 田景春, 李士祥, 尤靖茜. 2017. 鄂尔多斯盆地纸坊组微量元素地球化学特征及沉积环境指示意义. *沉积学报*, 35(6): 1265-1273
- 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(1): 53-59
- 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(4): 1086-1097
- 赵越, 马万平, 杨洋, 崔焱, 徐林, 罗重光, 温汉捷. 2022. 黏土矿物对 Li⁺的吸附实验研究—对黏土型锂矿成矿启示. *矿物学报*, 42(2): 141-153
- 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(4): 304-320
- 周怀玲, 张振贤. 1994. 广西二叠纪岩相古地理格局. *广西地质*, 7(4): 1-12
- 周怀玲, 张振贤, 王新宇, 陆刚, 树泉, 邝国敦, 张鹏祥, 周秋娥, 农军年, 孙超, 田嘉璐. 2014. 广西二叠系. 武汉: 中国地质出版社

(本文责任编辑:龚超颖;英文审校:张兴春)

(文中附表见中国知网正文电子版)