

陶耐, 谢卓君, 任廷仙等. 2024. 安徽南部侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化的发现及地质意义. 岩石学报, 40(09): 2653–2663, doi: 10.18654/1000–0569/2024.09.04

安徽南部侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化的发现及地质意义^{*}

陶耐¹ 谢卓君^{2**} 任廷仙² 夏勇² 张军¹ 王志强³ 张小胖¹

TAO Nai¹, XIE ZhuoJun^{2**}, REN TingXian², XIA Yong², ZHANG Jun¹, WANG ZhiQiang³ and ZHANG XiaoPang¹

1. 安徽省勘查技术院(安徽省地质矿产勘查局能源勘查中心), 合肥 230000

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. 合肥工业大学, 合肥 230000

1. Geological Exploration Technology Institute of Anhui Province (Energy Exploration Center), Hefei 230000, China

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

3. Hefei University of Technology, Hefei 230000, China

2023-08-08 收稿, 2024-07-12 改回.

Tao N, Xie ZJ, Ren TX, Xia Y, Zhang J, Wang ZQ and Zhang XP. 2024. Discovery of the intrusive rocks hydrothermal altered clay-type lithium mineralization in southern Anhui Province and its geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 40(9): 2653–2663, doi: 10.18654/1000-0569/2024.09.04

Abstract The clay-type lithium (Li) deposit is an important emerging lithium resource in the world because of their large scale, thickness and stable distribution. Three types of clay-type lithium deposits have been discovered in the world, including the volcanic clay-type lithium deposit formed by leaching extraction and alteration, the carbonate clay-type lithium deposit formed by weathering and sedimentation, and the kaolin weathering crust type lithium deposit formed from the granite type lithium by supergene weathering. The clay-type lithium mineralization discovered in the Jingde intrusion in southern Anhui Province is significantly different from the existing clay-type lithium deposits in terms of tectonic setting, orebody characteristics, host rocks, mineral assemblage, source of lithium, ore minerals and mineralization processes. It is a new type of lithium mineralization, temporarily called “intrusive rocks hydrothermal altered clay-type lithium mineralization”. The main metallogenic characteristics include the following: (1) Lithium mineralization is later than the intruding of intermediate-acid rocks, and the ore bodies occur in the fracture zone and hosted by the intermediate-acid rocks; (2) The mineral assemblage consists of quartz, kaolinite, illite, fluorite, etc., which is formed by hydrothermal metasomatism or direct precipitation from ore fluids; (3) Lithium occurs mainly in kaolinite and illite; (4) Lithium mainly comes from Li-F-rich ore fluids, which is most possibly released from magmatic differentiation (?); and (5) Hydrothermal-rock reaction between Li-F-rich ore fluid and intrusive rocks results in the formation of clay minerals (kaolinite, illite, etc.) replacing feldspar, hornblende and other changeable minerals, and the precipitation of quartz and fluorite veins; Meanwhile the lithium is hosted by the clay minerals. The new type of “intrusive rocks hydrothermal altered clay-type lithium mineralization” is essentially a new lithium mineralization process. The proposal of this type lithium mineralization extends the search for clay-type lithium resources from the lacustrine sedimentary distribution area of caldera (prospecting for volcanic clay-type lithium deposits), the distribution area of paleo-carbonate weathering and sedimentary interface (prospecting for carbonate clay-type lithium deposits), and the granite distribution area with albitization and muscovitization (prospecting for kaolin weathering crust type lithium deposits and related primary granite-type lithium deposits) to the distribution area of intermediate-acid intrusive rocks which may not host granite-type lithium deposits. This marks a significant expansion in lithium prospecting concepts.

Key words Lithium resource; Clay-type lithium deposit; Intrusive rocks hydrothermal altered clay-type lithium mineralization; Southern Anhui Province

* 本文受安徽省自然资源厅科技项目(2020-K-12)、中国科学院先导专项(XDA0430103)、中国科学院青年创新促进会会员项目(2022402)和安徽省自然资源厅公益性地质调查项目(2021-g-1-2)联合资助。

第一作者简介: 陶耐,男,1987年生,学士,工程师,从事地质调查与矿产勘查研究, E-mail: 137879491@qq.com

** 通讯作者: 谢卓君,男,1987年生,博士,副研究员,从事热液矿床研究, E-mail: xiezhuojun@mail.gyig.ac.cn

摘要 黏土型锂矿具有储量大、厚度大、产出稳定等特征,是全球新兴的重要锂资源。世界上已发现的黏土型锂矿有三种类型:(1)淋滤萃取-蚀变作用形成的火山岩黏土型锂矿;(2)风化-沉积作用形成的碳酸盐黏土型锂矿;(3)花岗岩型锂矿经历表生风化作用形成的高岭土风化壳型锂矿。本次研究在安徽南部旌德岩体中发现的黏土型锂矿在构造背景、矿化特征、赋矿岩石、矿物组合、锂的来源、锂的赋存矿物及成矿作用过程等方面均与已有黏土型锂矿显著不同,为新的黏土型锂矿化类型,暂称为“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”。其主要成矿特征包括:(1)锂矿化发生在中-酸性岩体侵入之后,矿(化)体赋存于岩体中的构造破碎带内,赋矿岩石主要为中-酸性侵入岩;(2)矿石中矿物组合主要为石英、高岭石、伊利石、萤石等,为热液交代或热液中直接沉淀而形成;(3)锂主要赋存于黏土矿物高岭石和伊利石中;(4)锂来自富锂、氟成矿流体,可能为岩浆出溶而形成(?);(5)成矿作用主要过程为成矿流体沿着构造破碎带与花岗岩长岩发生水-岩反应,流体交代花岗岩长岩中的长石、角闪石等易蚀变矿物,形成富锂高岭石、伊利石等黏土矿物,同时形成石英、萤石脉,锂进入黏土矿物中。“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”的提出本质上是提出了黏土型锂资源新的成矿作用过程。该类型的提出将寻找黏土型锂资源从破火山口湖相沉积分布区(寻找火山岩黏土型锂矿)、古碳酸盐风化-沉积界面分布区(寻找碳酸盐黏土型锂矿)和钠长石化、白云母化花岗岩分布区(寻找高岭土风化壳型锂矿及其相关的原生花岗岩型锂矿)拓展到可不发育花岗岩型锂矿的中-酸性侵入岩分布区,是锂矿找矿思路的重要拓展。

关键词 锂资源;黏土型锂资源;侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化;皖南

中图分类号 P618.71

锂(Li)是最轻的金属元素,其化合物具有储能高、质地软、比重轻、比热大、能耗低和电化学活性强等多种优良性能,因而广泛应用到冶金、轻工、石油和化工等领域(张苏江等, 2020; 王核等, 2022)。锂被誉为“白色石油”、“能源金属”、“21世纪最有应用潜力的金属”,成为各国竞相争夺的原材料(张苏江等, 2020; 王核等, 2022; 王登红等, 2022)。尤其是近些年,锂电池、新能源汽车和可控核聚变技术的不断突破,对锂的需求大幅上升,价格一路攀升。美国、欧盟、澳大利亚和我国先后将锂列为战略性或关键矿产,锂的战略地位不断提升。

迄今为止,自然界中发现的锂矿床可归纳为三大类(八小类):卤水型、硬岩型和黏土型(Kesler *et al.*, 2012; 刘丽君等, 2017; 王核等, 2022)。卤水型包括盐湖型和地下卤水型;硬岩型包括伟晶岩型、花岗岩型(云英岩型)和隐爆角砾岩型;黏土型包括火山岩黏土型、碳酸盐黏土型和高岭土风化壳型(瓷土型)。目前,世界范围内已查明的锂储量约为12828万t(碳酸锂当量)(中国地质调查局, 2021^①),主要为卤水型(64%)和伟晶岩型(29%)(温汉捷等, 2020)。全球正在开发的锂矿以盐湖型和伟晶岩型为主,其中南美玻利维亚、阿根廷和智利“锂三角”地区的盐湖型锂矿提供了全球约60%的锂资源供给(温汉捷等, 2020)。尽管我国锂资源丰富,但开采条件差,如:盐湖型锂矿主要分布在青藏高原,开采成本和环保要求高。伟晶岩型锂矿开采规模有限,且耗能大,成本高。当前,我国是全球第一大锂资源贸易国和消费国,锂的对外依存度高达67%,存在较大供应风险(邢凯等, 2023)。寻找新的锂资源是我国(和世界主要大国)的重要任务。

黏土岩型锂资源是最近十年来才发现的锂矿类型,具有储量大、厚度大、产出层位稳定等特征,包括三类(前两类为主):火山岩黏土型、碳酸盐黏土型和高岭土风化壳型(表1)。火山岩黏土型以美国内达华州北部的Mcdermitt(King

Valley)、墨西哥中部盆地Sonora为代表(Kesler *et al.*, 2012; Benson *et al.*, 2017; Castor and Henry, 2020),其中Sonora锂矿碳酸锂资源量为375.4万t(大于10万t为大型矿床规模)。该类型矿床成矿特点主要为:(1)构造背景为破火山口背景下形成的封闭湖相沉积;(2)锂主要来自富锂的火山物质,是通过热液淋滤萃取火山物质中的锂而形成富锂流体;(3)锂主要以结构态和吸附态赋存在蒙脱石和贾达尔石中;(4)成矿作用为热液淋滤萃取-蚀变。碳酸盐黏土型以我国西南小石桥和观音山为代表,Li₂O资源量为34万t,达到超大型规模(温汉捷等, 2020)。其成矿特征主要包括:(1)成矿物质来自基底的不纯碳酸盐岩,是在还原、低能、滞留、局限的古地理环境中经风化而来;(2)锂主要以吸附态赋存于蒙脱石相中;(3)除锂外,通常还有镓(Ga)和稀土元素(REE)的富集;(4)成矿作用为风化-沉积作用(温汉捷等, 2020)。高岭土风化壳型是原生花岗岩型锂矿经历表生风化残积作用,形成富锂高岭土风化壳(又称富锂瓷土),以我国华南地区(特别是江西)花岗岩型锂矿形成的高岭土风化壳为代表。该类型主要特征包括:(1)经历了岩浆热液和表生风化两个过程,成矿作用发生在早期岩浆热液阶段,后期表生风化对锂的富集作用有限,但也未造成锂的贫化;(2)矿石通常呈土状,矿物组合主要为石英、白云母、高岭石和风华残余矿物,其中高岭石等黏土矿物为表生风化作用所形成;(3)锂主要富集在岩浆热液阶段形成的锂云母中,表生风化并未使锂的赋存矿物和赋存状态发生改变;(3)风化壳下部往往能够发现原生花岗岩型锂矿;(4)和花岗岩型锂矿类似,通常还富集铌(Nb)、钽(Ta)、铍(Be)等稀有金属元素(汪永进和方邦森, 1994; 勾鸿忠, 1988; 罗微, 2014; 郑翔等, 2018)。

本次地质调查和研究在安徽南部旌德县旌德岩体中发

^① 中国地质调查局. 2021. 全球锂、钴、镍、锡、钾盐矿产资源储量评估报告. 1-64

表 1 黏土岩型锂矿成矿特征对比
Table 1 Comparison of the metallogenic characteristics of clay-type lithium deposits

类型	实例	构造背景	成矿时代	赋存矿物	锂的来源	矿物组合	成矿作用	成矿过程	参考文献
火山岩黏土型	McDermitt、Sonora	火山口坍塌形成封闭湖相盆地沉积, 锂富集于凝灰岩等火山物质中	成矿时代较新(新生代), 破火山口背景下形成的湖相富锂沉积可以保存下来	锂蒙脱石和贾达尔石(结构态 + 吸附态)	火山物质 + 岩浆热液(?)	沸石、钾长石、石英、黏土矿物(锂蒙脱石 + 绿泥石 + 高岭石)、贾达尔石、火山玻璃、方解石等	淋滤萃取 + 蚀变作用	早期破火山口坍塌形成封闭湖相沉积并形成锂的初始富集层; 受岩浆作用驱动, 大气水萃取火山物质中的锂形成富锂流体, 并随晚期岩浆热液在破火山口的环形构造位置处混合, 导致锂的沉淀, 形成火山岩黏土型锂矿	Glanzman <i>et al.</i> , 1978; Kesler <i>et al.</i> , 2012; Benson <i>et al.</i> , 2017
碳酸盐黏土型	小石桥、观音山	首先形成高锂含量 ($5 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$) 不纯碳酸盐岩; 抬升形成稳定风化	只要条件具备, 各时代都可以	蒙脱石(吸附态 + 结构态)	不纯碳酸盐岩风化	一水硬铝石、勃姆石、黏土矿物(蒙脱石)、伊利石、高岭石)、碎屑矿物(锐钛矿、金红石、锆石等)	风化 + 沉积作用	早期沉积形成富锂的不纯碳酸盐岩, 在碱性和低盐度条件下长期风化, 在封闭的陆相盆地中稳定富集, 锂进入蒙脱石中, 后期经历沉积埋藏	温汉捷等, 2020
高岭土风化壳型(瓷土型)	华南(以江西为主)花岗岩型锂矿地壳风化壳, 如: 江西宜春 414 锂铍钨矿	早期形成钠化、白云母化花岗岩型锂矿, 后期经历表生风化作用	花岗岩型锂矿主要形成于燕山期, 表生风化富集作用晚于初始富集	锂云母(结构态)	花岗岩锂矿表生风化	高岭石、石英、(锂)白云母及部分风化残余矿物	成矿发生在早期岩浆-热液阶段; 后期经历表生风化残留作用, 但未造成锂的富集或贫化	早期形成钠化、白云母化花岗岩型锂矿; 锂进入锂云母中; 在表生风化作用下, 长石等易蚀变矿物分解为高岭石等黏土矿物, 锂云母等矿物并未分解, 形成风化壳型(瓷土型)锂矿。高岭土风化壳型锂矿的下部往往为原生花岗岩型锂矿	勾鸿忠, 1988; 汪永进和方鄂森, 1994; 罗微, 2014; 郑翔等, 2018
侵入岩热液蚀变黏土型	旌德	形成侵入岩体, 并发育断裂构造, 为后期成矿热液交代成矿提供空间和通道	< 141Ma (小于侵入岩年龄)	高岭石, 伊利石(结构态 + 吸附态?)	岩浆热液(?)	石英、黏土矿物(高岭石 + 伊利石 + 蒙脱石)、萤石、交代残余矿物(如: 钾长石等)	水-岩反应(热液蚀变作用)	岩浆分异富锂、氟成矿流体(?) 沿着有利构造运移, 与侵入岩体发生水-岩反应, 流体交代岩体中的长石、角闪石等易蚀变矿物, 形成高岭石、伊利石等黏土矿物, 并形成石英、萤石脉, 锂进入黏土矿物中	本次研究

(a) 旌德岩体大地构造位置图; (b) 安徽南部岩浆岩分布图(a, b, 据李鹏举等, 2016); (c) 旌德岩体地质图; (d) 本次调查区地质及工程分布图(c, d, 据安徽省勘查技术院, 2022)^①

Fig. 1 Tectonic location and geological map of Jingde pluton

(a) tectonic location map of the Jingde pluton; (b) distribution of magmatic rocks in southern Anhui Province (a, b, after Li *et al.*, 2016); (c) geological map of Jingde pluton; (d) geological map showing the geology and engineering distribution in the research area

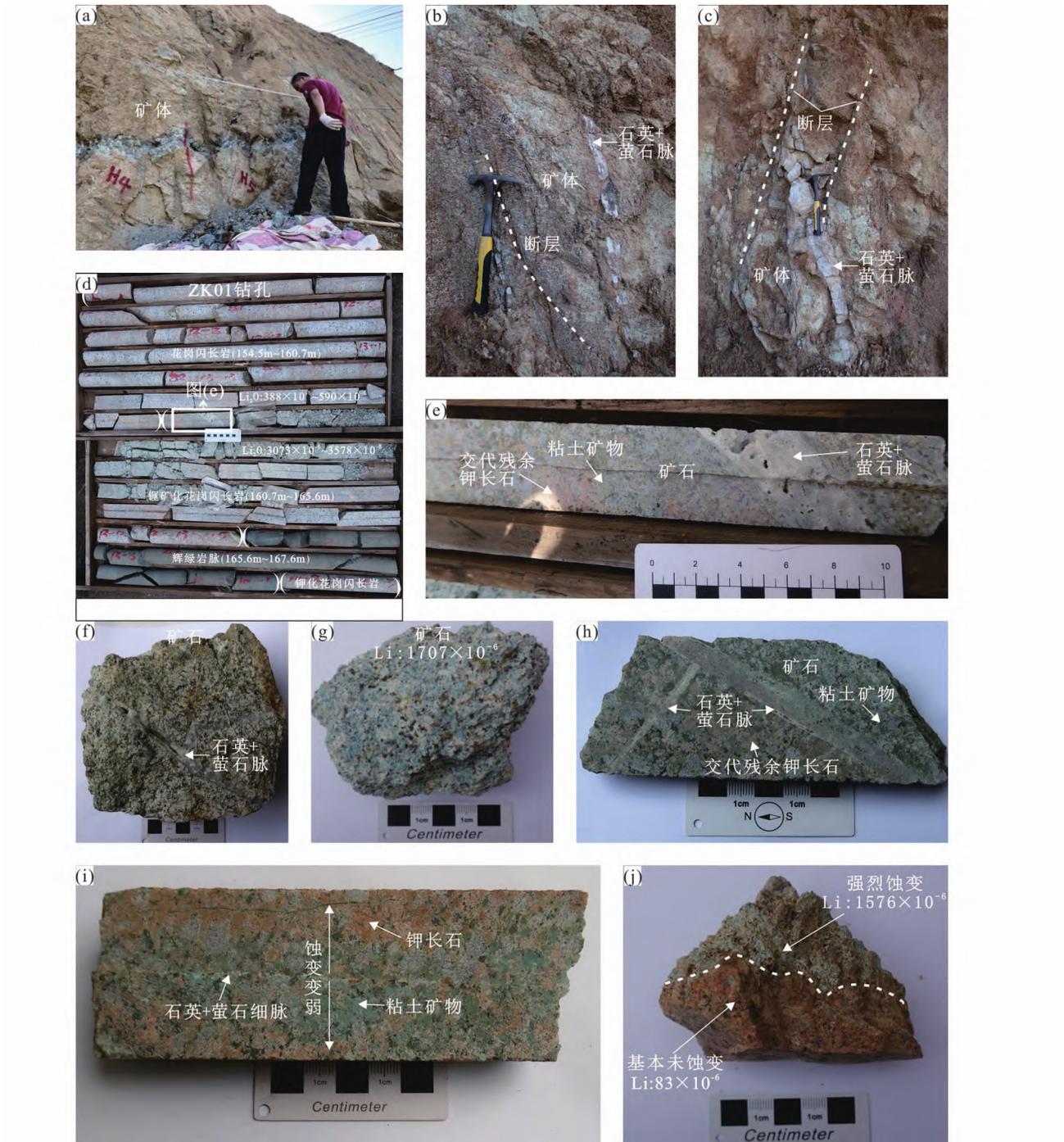


图2 侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化野外、钻孔及手标本特征

(a-c) 锂矿化带位于断裂带中, 矿化部分呈蓝色, 矿化带中含有大量石英、萤石脉; (d, e) 钻孔揭露锂矿化体位于花岗岩闪长岩的断裂中, 矿化带两侧为正常的花岗闪长岩/辉绿岩脉, 矿化带中含有石英-萤石脉, 并含交代残余钾长石; (f-h) 矿石手标本展示矿石中还有大量蓝色黏土

^① 安徽省勘查技术院. 2022. 安徽省旌德-乔亭一带锂矿资源调查评价, 1-90

矿物、石英-萤石细脉以及交代残余钾长石;(i) 钻孔矿石样品展示沿着石英-萤石细脉往两侧黏土矿物含量减少、热液交代作用减弱;靠近细脉处的钾长石大部分已被黏土矿物所取代;(j) 手标本展示强烈矿化部分和基本未蚀变部分的对比,强烈矿化部分含有大量黏土矿物,基本未蚀变部分为原生钾长花岗岩闪长岩

Fig. 2 Field, drill hole and hand sample characteristics of the intrusive rocks hydrothermal altered clay-type lithium deposit

(a-c) the lithium mineralization zone, with a blue color, is located in the fault zone, and contains abundant quartz and fluorite veins; (d, e) drilling reveals that the lithium ore body is located in the fracture zone of granodiorite, and flanked by normal granodiorite/diabase dikes. The mineralization zone contains quartz-fluorite veins, and metasomatic residual K-feldspar; (f-h) hand samples show that there are abundant blue clay minerals, quartz-fluorite veins and metasomatic residual K-feldspar in the ore; (i) the ore sample shows that the clay mineral content decreases and the hydrothermal metasomatism weakens along the quartz-fluorite vein. The K-feldspar near the vein has been largely replaced by clay minerals; (j) the hand sample shows a contrast between the strongly mineralized part and the unaltered part, with the strongly mineralized part containing abundant clay minerals and the largely unaltered part being primary K-feldspar granodiorite

现了新的黏土型锂矿化,锂富集于岩体中的构造蚀变带内。本文主要报道该类黏土型矿化的地质特征、初步的地球化学特征和矿化过程,并与已有黏土型锂矿进行对比,进而指出本次所发现黏土型锂矿化的意义。

1 区域地质背景

旌德岩体位于江南造山带东段,属于下扬子北东陆缘,夹持于江南断裂带与绩溪断裂之间(图1)。旌德岩体(~141Ma)是皖南燕山期大规模岩浆作用的代表性岩体,出露面积450km²(图1c;周洁等,2013)。岩体侵位于太平-宁国断褶带的上元古界震旦系和下元古界地层中,主要分为五期侵入体(图1c):(1)燕山中期第一阶段侵入体($\gamma\delta_5^{2a}$),岩性主要为细粒黑云母含斑花岗岩闪长岩;(2)燕山中期第二阶段第一次侵入体($\gamma\delta_5^{2b-1}$),岩性主要为中粒黑云母含斑花岗岩闪长岩;(3)燕山中期第二阶段第二次侵入体($\gamma\delta_5^{2b-2}$),岩性主要为粗粒黑云母含斑花岗岩闪长岩;(4)燕山中期第三阶段侵入体($\eta\gamma_5^{2c}$),岩性主要为:(似斑状)黑云母二长花岗岩;(5)燕山中期第四阶段侵入体($\eta\gamma_5^{2d}$),岩性主要为似斑状钾长花岗岩(张俊杰等,2012)。岩体内部断裂构造发育,并发育多种脉岩,脉岩主要岩性为花岗斑岩、细粒钾长花岗岩、细晶岩、伟晶岩。地球化学分析表明旌德岩体具有高的Sr/Y和(La/Yb)_N值,并富集Sr、Rb、Th和LREE,和亏损HREE、Y、Yb等特征,具有埃达克质岩的地球化学特征,推测为幔源岩浆底侵导致加厚下地壳部分熔融而形成,并混入了部分幔源岩浆(张俊杰等,2012;周洁等,2013)。旌德岩体具有高氧逸度特征,岩体周边发育大量钨矿脉,是寻找钨矿和铜金钼矿的有利区域(王德恩等,2011;李鹏举等,2016)。值得指出的是在本次发现的锂矿矿区范围内,有一小型萤石矿床(图1d)。

2 锂矿化地质特征

本次发现的锂矿化在旌德岩体的各期次侵入岩内均有分布,其中矿化规模最大、矿化蚀变强度最高的锂矿化主要分布于燕山中期第二阶段第一次($\gamma\delta_5^{2b-1}$)和第二次($\gamma\delta_5^{2b-2}$)花岗岩闪长岩内(图1c, d)。锂矿化主要受北西向断裂构造控

制,分布于主断裂构造及两侧的次级构造中(图1c, d)。锂矿化带在野外多呈浅蓝色(图2),如果风化,表面则呈土黄色(图2a)。矿化带中含有大量石英、萤石脉,并且沿脉的两侧热液交代作用强烈,远离脉则逐渐减弱(图2b-i)。矿化带两侧为正常的花岗闪长岩或钾长花岗岩闪长岩,且未见大量石英、萤石脉(图2d)。

对区内的锂矿化蚀变带开展捡块样分析以及探槽工程、剥土工程和钻探工程控制(图1d)。结果如下:(1)对不同构造蚀变带中的捡块样分析了32件样品(图1d),其中9件样品Li₂O含量为 $1000 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$,13件Li₂O含量 $> 2000 \times 10^{-6}$,最高为 3699×10^{-6} 。(2)对马家地区马家水库附近的锂矿化蚀变带布设了垂直于矿化带的探槽工程(JTC1探槽)(图1d),采集和分析23件样品,其中11件Li₂O含量大于 1000×10^{-6} ,7件Li₂O含量大于 2000×10^{-6} ,最高为 3935×10^{-6} 。按照Li₂O含量 1000×10^{-6} 为边界品位(温汉捷等,2020),探槽JTC1控制2条锂矿化体,累计宽度为22.25m。(3)对登高村地区水牛山水库附近的锂矿化蚀变带布设了垂直于矿化带的剥土工程(BT1剥土)(图1d),采集和分析20件样品,其中16件Li₂O含量大于 1000×10^{-6} ,8件Li₂O含量大于 2000×10^{-6} ,最高为 3786×10^{-6} 。剥土工程BT1控制了2条锂矿化体,累计宽度22.03m(图1d)。(4)对登高村地区状元府小区附近的锂矿化蚀变带布设了垂直于矿化带的剥土工程(BT2剥土)(图1d),共采集和分析15件样品,其中有14件Li₂O含量大于 1000×10^{-6} ,13件Li₂O含量大于 2000×10^{-6} ,最高为 4390×10^{-6} ,Li₂O平均值为 2993×10^{-6} 。剥土工程BT2控制1条锂矿化体,揭露宽度19.77m。(5)对登高村的锂矿化蚀变带布设钻孔工程(ZK01)(图1d),共采集和分析43件钻孔样品,按Li₂O含量 2000×10^{-6} 为最低工业品位圈定矿体(温汉捷等,2020),结果表明钻孔ZK01共控制4层工业矿(化)体,累计视厚度为22.79m, Li₂O最高为 3914×10^{-6} 。

相比于未矿化岩石,锂矿化花岗岩闪长岩样品发生了强烈的蚀变(图2d, i, j)。未矿化花岗岩闪长岩为浅灰色,块状构造,主要矿物为斜长石、钾长石、石英、黑云母和角闪石(图3a-d)。而矿化花岗岩闪长岩样品为浅蓝色,且含有大量石英、萤石细脉(图2e-i)。局部可见沿着细脉两侧交代作用逐渐减弱现象(图2i),或见矿化和未矿化岩石的清晰边界(图

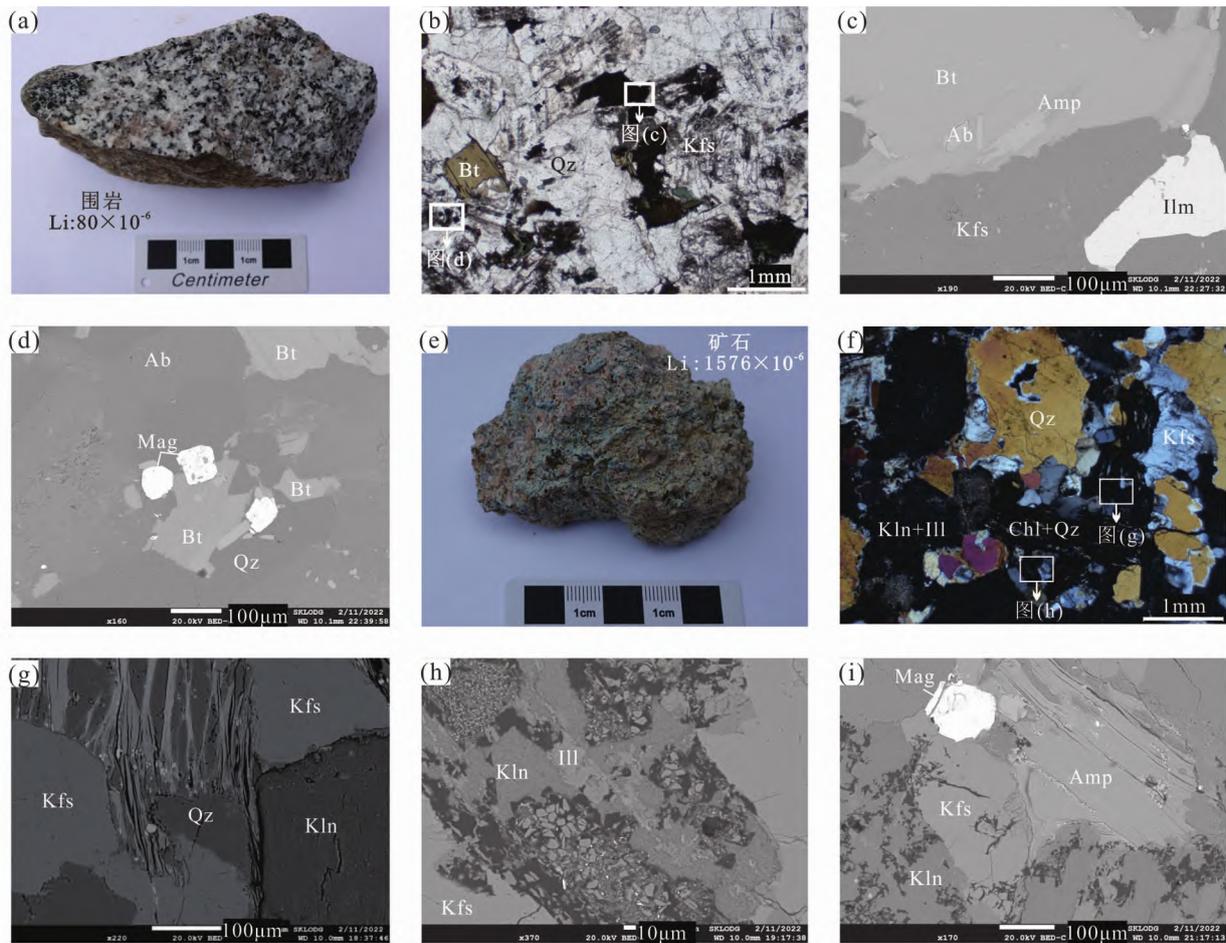


图3 侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化赋矿围岩和矿石的矿物组成特征

(a-d) 新鲜未蚀变花岗岩闪长岩呈灰白色, 主要矿物为石英、角闪石、钾长石、黑云母, 以及少量磁铁矿和钛铁矿; (e-i) 强矿化样品呈蓝色, 主要矿物为石英、高岭石、伊利石、绿泥石以及交代残余钾长石等。 (b) 为单偏光照片; (f) 为正交偏光照片; (c, d, g-i) 为扫描电镜背散射照片。 Ab-钠长石; Amp-角闪石; Bt-黑云母; Chl-绿泥石; Ill-伊利石; Ilm-钛铁矿; Kfs-钾长石; Kln-高岭石; Mag-磁铁矿; Qz-石英

Fig. 3 Mineral composition characteristics of host rock and ore of the intrusive rocks hydrothermal altered clay-type lithium deposit (a-d) fresh unaltered granodiorite is grayish white, and contains quartz, hornblende, potassium feldspar, biotite, and a small amount of magnetite and ilmenite; (e-i) strongly mineralized sample is blue in color, and the main minerals are quartz, kaolinite, illite, chlorite and metasomatic residual potassium feldspar. (b): plane-polarized light image; (f): crossed-polarized light image; (c, d, g-i): SEM backscattered electron images. Ab-albite; Amp-amphibole; Bt-biotite; Chl-chlorite; Ill-illite; Ilm-ilmenite; Kfs-K-feldspar; Kln-kaolinite; Mag-magnetite; Qz-quartz

2j)。综合显微镜、SEM 及 XRD 分析表明矿化样品中的主要矿物为黏土矿物(40% ~ 60%), 石英(20% ~ 30%), 少量交代残余钾长石、角闪石和黑云母, 其中黏土矿物主要为高岭石、伊利石、绿泥石(图 3e-i、图 4)。强烈矿化样品仅残留少量的原岩矿物(如: 黑云母和钾长石等), 并局部保留斑状结构(图 2e, h, i)。未矿化岩石和矿化岩石的对比研究表明, 黏土矿物(高岭石、伊利石、绿泥石)主要由长石和角闪石蚀变而来, 少量由黑云母蚀变而来。

3 锂矿化地球化学特征与矿化过程

全岩分析表明赋矿岩体(主要为花岗岩闪长岩)具有低的 Li_2O 含量(4.9×10^{-6} ~ 142×10^{-6}), 而矿化蚀变花岗岩闪长岩

具有显著高的 Li_2O (最高为 4390×10^{-6})。由于研究中并未发现锂的独立矿物, 推测锂赋存在寄主矿物中。为了确定锂的赋存矿物, 对矿化蚀变岩中的主要矿物开展了 LA-ICPMS 原位-微区分析(图 5a), 结果表明: (1) 黏土矿物中锂含量最高, 其中高岭石的锂含量为 5218×10^{-6} ~ 8150×10^{-6} (平均值为 6580×10^{-6} , $N = 82$), 伊利石中锂含量为 1909×10^{-6} ~ 5822×10^{-6} (平均值为 4265×10^{-6} , $N = 46$); (2) 原岩矿物或原岩残余矿物中的锂含量较低, 其中黑云母中锂含量为 220×10^{-6} ~ 966×10^{-6} (平均值为 547×10^{-6} , $N = 25$), 斜长石中锂含量为 0.1×10^{-6} ~ 87.5×10^{-6} (平均值为 18.7×10^{-6} , $N = 17$), 钠长石中锂含量为 32.7×10^{-6} ~ 1061.2×10^{-6} (平均值为 276.4×10^{-6} , $N = 18$), 钾长石中锂含量为 0.4×10^{-6} ~ 8.8×10^{-6} (平均值为 3.7×10^{-6} , $N = 12$), 角闪石中锂含

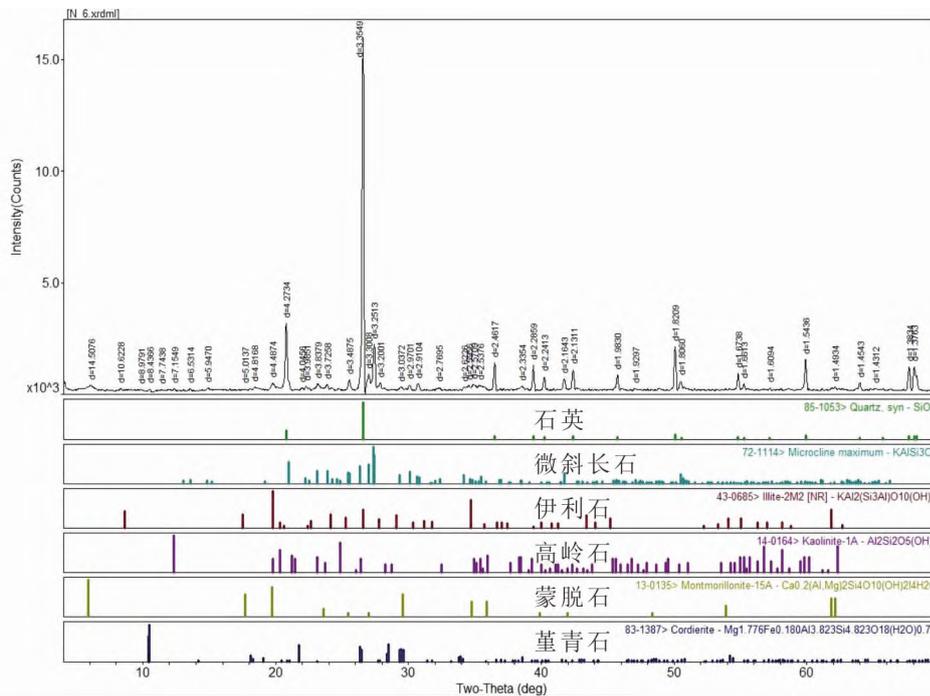


图4 矿化样品 XRD 分析结果

Fig. 4 The XRD results of mineralized sample

量为 $10.5 \times 10^{-6} \sim 24.0 \times 10^{-6}$ (平均值为 15.6×10^{-6} , $N = 9$), 榍石锂含量为 $0.3 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ ($N = 3$), 绿帘石锂含量为 0.5×10^{-6} ($N = 1$)。上述结果表明, 矿(化)体中的锂主要赋存于黏土矿物高岭石和伊利石中。

元素相关性分析显示:(1) 全岩样品 Li 与 Al_2O_3 呈明显正相关关系(图 5b), 而与 SiO_2 呈明显负相关关系(图 5d), Al_2O_3 与 SiO_2 具有明显的负相关性(图 5c)。由于 Li^+ 与 Al^{3+} 离子半径相差大, Li^+ 与 Al^{3+} 很难形成类质同象置换, 但是 Si^{4+} 很容易被 Al^{3+} 置换替代; 当 Al^{3+} 置换 Si^{4+} , Li^+ 进入到矿物结构中, 形成不成对类质同象替换(李胜荣等, 2008)。本次发现的锂矿化形成大量黏土矿物, 其实是去硅富铝的过程。推测, 随着黏土化程度的增加, Al^{3+} 与 Si^{4+} 之间的不等价类质同相置换增加, 大量 Li^+ 进入到黏土矿物(高岭石和伊利石)结构中, 最终形成不成对类质同相替换($\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$)。

综合野外和室内研究, 本次发现的锂矿化其成矿作用本质为热液蚀变(交代)作用。旌德岩体(主要岩性为花岗闪长岩)锂含量本身较低($4.9 \times 10^{-6} \sim 142.0 \times 10^{-6}$), 不太可能是富锂流体的成矿母岩, 其仅为赋矿岩石。由于目前成矿时代和成矿流体的性质不清楚, 富锂成矿流体究竟是由哪一期岩浆分异而来(或者是其他地质作用形成的富锂成矿流体)目前并不清楚, 需要进一步的研究来确定。理论上讲, 锂为不相容元素, 且为流体活动性元素, 容易随岩浆流体出溶而进入流体相。推测, 随着岩浆结晶和演化, 分异富锂、氟流体, 成矿流体沿北西向断裂构造迁移并与两侧花岗闪长岩发

生水-岩交代反应, 成矿流体交代岩体中的长石、角闪石等易蚀变矿物, 形成高岭石、伊利石、绿泥石等黏土矿物以及石英、萤石脉, 锂进入黏土矿物中, 从而形成锂矿化。此外, 由于目前是初步研究, 还未获得精确的成矿温度, 但从热液蚀变矿物组合(高岭石、伊利石、绿泥石和萤石)来看, 其成矿温度较低。

4 与其他黏土型锂矿的对比及意义

根据以上结果和分析, 旌德岩体中锂矿化的成矿特征可概括为:(1) 锂成矿发生在中-酸性岩体侵入之后, 矿化体赋存于岩体中的构造破碎带内, 赋矿岩石主要花岗闪长岩, 岩体本身并不富集锂;(2) 矿石中矿物组合主要为石英、高岭石、伊利石、萤石等, 为热液交代或热液中直接沉淀而形成;(3) 锂主要赋存于黏土矿物(主要为高岭石, 其次为伊利石)中, 推测以结构锂为主;(4) 锂来自富锂、氟成矿流体, 可能为岩浆分异而形成(?);(5) 成矿作用主要过程为富锂成矿流体沿着构造破碎带与花岗闪长岩发生水-岩反应, 流体交代岩体中的长石、角闪石等易蚀变矿物, 形成高岭石、伊利石等黏土矿物, 同时形成石英、萤石脉, 锂进入黏土矿物中。

综合对比表明, 本次发现的黏土型锂矿化与前人发现和定义的“火山岩黏土型锂矿”以及“碳酸盐黏土型锂矿”在成矿构造背景、赋矿岩石类型、矿物组合、锂的来源、锂的赋存矿物以及成矿作用等方面均有本质上的区别(表 1)。同时, 与高岭土风化壳型锂矿在赋矿岩石类型、矿物组合、锂的赋

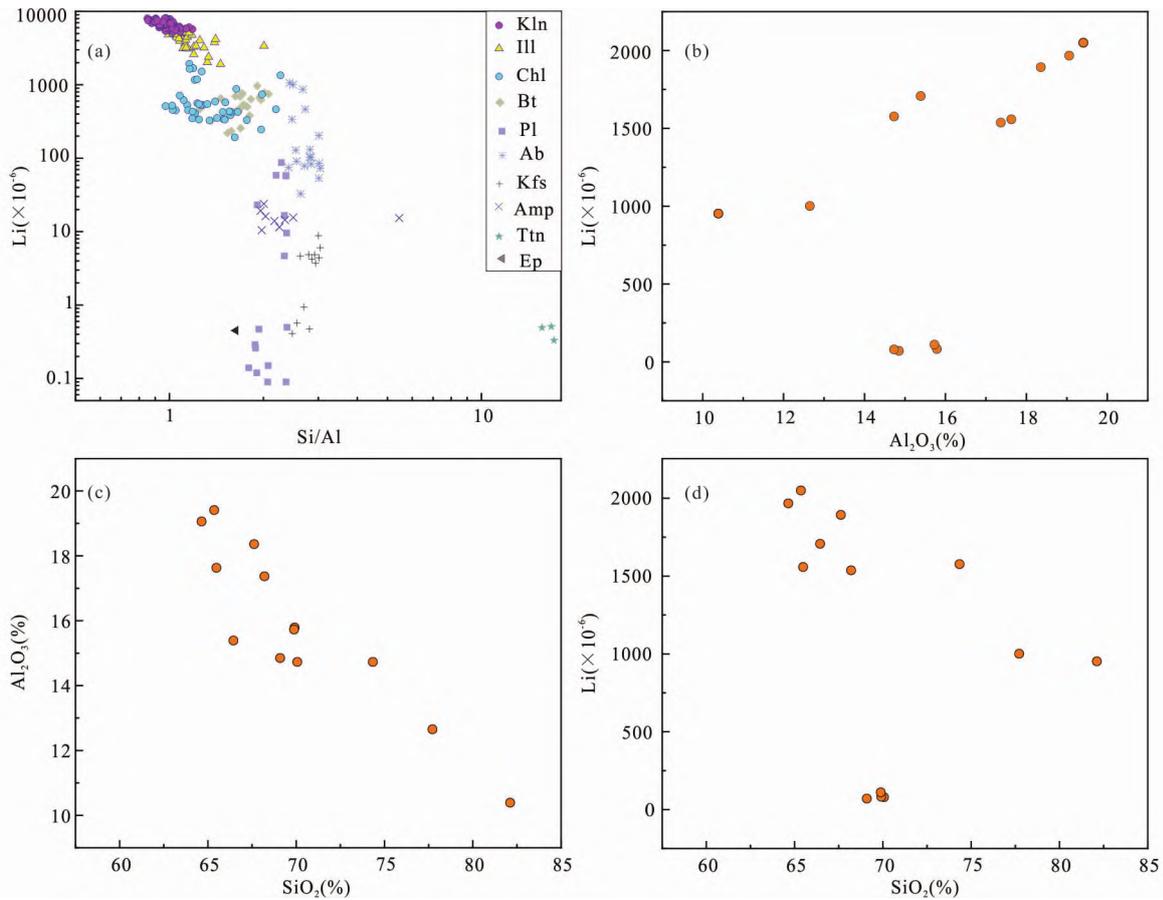


图5 不同矿物中锂含量及元素相关性图

(a) 不同矿物中锂含量展示锂主要赋存于高岭石和伊利石中; (b) Li 和 Al_2O_3 具有正相关性; (c) Al_2O_3 和 SiO_2 具有负相关性; (d) Li 和 SiO_2 具有负相关性. Ep-绿帘石; Pl-斜长石; Ttn-榍石

Fig. 5 Lithium content in minerals and element correlation diagrams

(a) the content of lithium in minerals shows that lithium mainly occurs in kaolinite and illite; (b) Li and Al_2O_3 shows a positive correlation; (c) Al_2O_3 and SiO_2 displays a negative correlation; (d) Li is negatively correlated with SiO_2 . Ep-epidote; Pl-plagioclase; Ttn-titanite

存矿物以及成矿作用等方面亦不同(表1)。尤其是,本次发现的锂矿,其中的高岭石等黏土矿物是由热液蚀变作用所形成,并且锂就是在热液蚀变过程中进入黏土矿物中的;而高岭土风化壳型锂矿中的高岭石等黏土矿物是在后期表生风化阶段而形成,并且不含锂,锂仍然赋存于早期岩浆热液阶段所形成的锂云母中。鉴于本次发现的锂矿化与已有锂矿类型在上述方面的显著不同,我们将本次发现的黏土型锂矿化暂定义为“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”。

“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”新矿化类型的提出具有重要的理论和实践意义。在成矿理论方面,提出“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”新矿化类型,其本质是提出了黏土型锂资源新的成矿作用过程。以往的黏土型锂资源成矿作用过程主要为破火山口背景下热液淋滤萃取-蚀变成矿(火山岩黏土型锂矿)、碳酸盐岩背景下风化-沉积成矿(碳酸盐黏土型锂矿)和高分异花岗岩背景下岩浆热液成矿并经历表生风化残积作用(高岭土风化壳型锂矿);而本次提出的新矿

化类型本质上为侵入岩地区热液蚀变(水-岩交代反应)成矿作用。

在找矿实践上,一方面,本次在旌德岩体中发现了热液蚀变黏土型锂矿化,指示旌德地区存在富锂热液活动。尽管富锂热液的来源还不清楚,但富锂热液的存在暗示着深部或外围可能存在富锂地质体,旌德地区可能是寻找锂矿的重要区域之一。另一方面,以往寻找黏土型锂资源主要目标区域包括:(1)在破火山口湖相沉积环境、且火山物质具有高锂背景下寻找火山岩黏土型锂资源(Benson *et al.*, 2017);(2)在古碳酸盐风化-沉积界面寻找碳酸盐黏土型锂资源(温汉捷等, 2020);(3)在发育钠长石化、白云母化花岗岩分布区寻找花岗岩型锂矿及与其相关的高岭土风化壳型锂矿(郑翔等, 2018)。“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”新类型的提出,将寻找黏土型锂资源拓展到可不发育花岗岩型锂矿的侵入岩分布区,是黏土型锂资源找矿思路的重要拓展。我们初步的调查在研究区范围内($\sim 100km^2$)已发现44条矿化体。

尽管目前的工程不足以测算资源量,但单个工程显示矿化规模较大,如:钻孔 ZK01 共计控制 4 层矿化体,累计视厚度达 22.79m。旌德岩体出露面积约 450km²,本次调查研究范围仅为其 22%,旌德岩体的其它区域也具有很好的找矿空间。此外,区域上与旌德岩体同期且成因相同的岩体分布较多,如:太平岩体、青阳岩体、茂林岩体等(图 1b)。这些岩体是否也具有形成“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”的空间和潜力,值得进一步思考。

“侵入岩热液蚀变黏土型锂矿化”是新发现的黏土型锂矿化,目前还有很多重要的科技问题未解决,急需开展进一步的勘探和研究,进而揭示该类型锂矿化的重要价值。建议下一步工作优先围绕以下四方面开展:(1)开展锂的赋存状态研究,查明锂在黏土矿物(高岭石和伊利石)中的具体赋存形式,为锂的经济且高效提取提供依据。(2)开展锂的精细成矿过程研究,揭示该类型锂矿化锂的形成时代、具体来源和富集的关键制约因素。(3)加大勘探工程力度,开展旌德岩体区域内锂矿化的分布规律及其控制因素研究,并查明该区锂的资源量;(4)开展选冶实验研究,确定该类型锂矿化的选冶流程,进而确定其选冶技术经济指标和勘查技术经济指标。

致谢 感谢审稿人提出的宝贵修改意见及建议。

References

Benson TR, Coble MA, Rytuba JJ and Mahood GA. 2017. Lithium enrichment in intracaldera rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nature Communications*, 8: 270

Castor SB and Henry CD. 2020. Lithium-rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin. *Minerals*, 10(1): 68

Glanzman RK, McCarthy JH and Rytuba JJ. 1978. Lithium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon. *Energy*, 3(3): 347-353

Gou HZ. 1988. Development and utilization of kaolin in Jiangxi 414 mining area. *Jiangxi Nonferrous Metals*, (4): 4-9 (in Chinese)

Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Everson MP and Wallington TJ. 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48: 55-69

Li PJ, Yu XQ, Qiu JT, Li HY, Chen ZW and Han YC. 2016. Petrogenesis, oxygen fugacity characteristics and mineralization significance of two kinds of Jurassic-Cretaceous granites in southern Anhui, SE China. *Acta Petrologica Sinica*, 32(2): 399-418 (in Chinese with English abstract)

Li SR, Xu H, Shen JF and Li GW. 2008. *Crystallography and Mineralogy*. Beijing: Geological Publishing House, 108-111 (in Chinese)

Liu LJ, Wang DH, Liu XF, Li JK, Dai HZ and Yan WD. 2017. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine. *Geology in China*, 44(2): 263-278 (in Chinese with English abstract)

Luo W. 2014. Geological character and prospect of lithium deposits in Yichun area, western Jiangxi. *Journal of East China Institute of Technology*, 37(1): 57-61 (in Chinese with English abstract)

Wang DE, Zhou X, Yu XQ, Du YD, Yang HM, Fu JZ and Dong HM. 2011. SHRIMP zircon U-Pb dating and characteristics of Hf isotopes

of the granodiorite porphyries in the Dongyuan W-Mo ore district, Qimen area, southern Anhui. *Geological Bulletin of China*, 30(10): 1514-1529 (in Chinese with English abstract)

Wang DH, Dai HZ, Liu SB, Li JK, Wang CH, Lou DB, Yang YQ and Li P. 2022. New progress and trend in ten aspects of lithium exploration practice and theoretical research in China in the past decade. *Journal of Geomechanics*, 28(5): 743-764 (in Chinese with English abstract)

Wang H, Huang L, Bai HY, Wang KY, Wang ZH, Gao H, Zhou JS, Qin Y and Wang Y. 2022. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: Review and perspective. *Geotectonica et Metallogenia*, 46(5): 848-866 (in Chinese with English abstract)

Wang YJ and Fang YS. 1994. Discussion on the forming mechanism of the Yichun high-quality kaolin deposit, Jiangxi Province. *Building Material Geology*, (6): 2-7 (in Chinese with English abstract)

Wen HJ, Luo CG, Du SJ, Yu WX, Gu HN, Ling KY, Cui Y, Li Y and Yang JH. 2020. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance. *Chinese Science Bulletin*, 65(1): 53-59 (in Chinese with English abstract)

Xing K, Zhu Q, Ren JP, Zou XH, Niu ML, Liu JA and Xiao Y. 2023. Research on the characteristics and market development trend of global lithium resources. *Geological Bulletin of China*, 42(8): 1402-1421 (in Chinese with English abstract)

Zhang JJ, Wang GJ, Yang XY, Sun WD and Dai SQ. 2012. The petrogenesis of the Jingde granodiorite and its MMEs: Constraints from geochemistry, zircon U-Pb dating and Hf isotopic compositions. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 4047-4063 (in Chinese with English abstract)

Zhang SJ, Cui LW, Kong LH, Jiang AL and Li JB. 2020. Summarize on the lithium mineral resources and their distribution at home and abroad. *Nonferrous Metals Engineering*, 10(10): 95-104 (in Chinese with English abstract)

Zheng X, Ren GG, Zhang DZ, Wang YF, Huang SW and He YB. 2018. Geological characteristics and genesis of kaolin deposit in Shangyou Xiaozhaibei of Jiangxi. *Resources Environment & Engineering*, 32(1): 41-47 (in Chinese with English abstract)

Zhou J, Jiang YH, Zeng Y and Ge WY. 2013. Zircon U-Pb age and Sr, Nd, Hf isotope geochemistry of Jingde pluton in eastern Jiangnan orogen, South China. *Geology in China*, 40(5): 1379-1391 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

勾鸿忠. 1988. 江西四一四矿区高岭土的开发和利用. *江西有色金属*, (4): 4-9

李鹏举, 余心起, 邱骏挺, 李红英, 陈子微, 韩亚超. 2016. 皖南休罗-白垩纪两类花岗岩的岩石成因、氧逸度特征及成矿意义. *岩石学报*, 32(2): 399-418

李胜荣, 许虹, 申俊峰, 李国武. 2008. *结晶学与矿物学*. 北京: 地质出版社, 108-111

刘丽君, 王登红, 刘喜方, 李建康, 代鸿章, 闫卫东. 2017. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状. *中国地质*, 44(2): 263-278

罗微. 2014. 江西宜春地区锂矿床地质特征及找矿远景分析. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 37(1): 57-61

王德恩, 周翔, 余心起, 杜玉雕, 杨赫鸣, 傅建真, 董会明. 2011. 皖南祁门地区东源钨钼矿区花岗岩闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素特征. *地质通报*, 30(10): 1514-1529

王登红, 代鸿章, 刘善宝, 李建康, 王成辉, 姜德波, 杨岳清, 李鹏. 2022. 中国锂矿十年来勘查实践和理论研究的十个方面新进展新趋势. *地质力学学报*, 28(5): 743-764

- 王核, 黄亮, 白洪阳, 王堃宇, 王振宏, 高昊, 周金胜, 秦艳, 王焰. 2022. 中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状: 评述和展望. 大地构造与成矿学, 46(5): 848-866
- 汪永进, 方邳森. 1994. 江西宜春优质高岭土矿的形成机理探讨. 建材地质, (6): 2-7
- 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
- 邢凯, 朱清, 任军平, 邹谢华, 牛茂林, 刘君安, 肖阳. 2023. 全球锂资源特征及市场发展态势分析. 地质通报, 42(8): 1402-1421
- 张俊杰, 王光杰, 杨晓勇, 孙卫东, 戴圣潜. 2012. 皖南旌德花岗闪长岩与暗色包体的成因: 地球化学、锆石 U-Pb 年代学与 Hf 同位素制约. 岩石学报, 28(12): 4047-4063
- 张苏江, 崔立伟, 孔令湖, 姜爱玲, 李建波. 2020. 国内外锂矿资源及其分布概述. 有色金属工程, 10(10): 95-104
- 郑翔, 任国刚, 张德志, 王宇飞, 黄实卫, 何玉波. 2018. 江西上犹小寨背高岭土矿床地质特征及矿床成因. 资源环境与工程, 32(1): 41-47
- 周洁, 姜耀辉, 曾勇, 葛伟亚. 2013. 江南造山带东段旌德岩体锆石 LA-ICPMS 年龄和 Nd-Sr-Hf 同位素地球化学. 中国地质, 40(5): 1379-1391