

贵州狮溪铝土岩型锂资源的发现及意义

邓旭升^{1, 2)}, 余文超^{2, 3)}, 杜远生^{2, 3)}, 杜威⁴⁾, 熊兴国¹⁾, 曾禹人¹⁾,
龙建喜¹⁾, 张吟彬¹⁾, 符宏斌¹⁾, 何犇^{1, 2)}, 卢树藩¹⁾, 罗香建¹⁾

1) 贵州省地质调查院, 贵阳, 550081;

2) 自然资源部基岩区矿产资源勘查工程技术创新中心, 贵阳, 550081;

3) 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉, 430074;

4) 自然资源部复杂构造区非常规天然气评价与开发重点实验室, 贵阳, 550081

内容提要: 狮溪锂资源位于贵州省桐梓县狮溪向斜东翼, 是首次在黔北务(川)、正(安)、道(真)地区之外的下二叠统大竹园组中发现锂元素的异常富集。狮溪锂富集层位于大竹园组中—上部, 具有厚度和品位均较为稳定的特征, 含锂岩石类型为致密状和碎屑状铝土岩, 主要矿物为伊利石(水白云母)。综合矿物学、岩石学及地球化学特征分析认为, 该区域 Li 的富集与风化淋滤作用密切相关, 受古气候、古地貌、地下水位等多因素控制。通过统计黔北地区和狮溪地区含铝岩系数据发现, Li 含量与 Al_2O_3 、Al/Si 值呈规律性变化, Li 富集程度与大竹园组的岩性相关, 大致可分为 Li 一般富集区(含矿岩石为泥岩或铝土质泥岩、较高品位铝土矿)和 Li 高度富集区(含矿岩石为铝土岩和低品位铝土矿)。本文通过狮溪锂资源的发现及综合分析认为, 在黔北务(川)、正(安)、道(真)地区外围的近岸平原环境, 特别是在地势低洼处形成的致密状和碎屑状铝土岩中, 具有发现较高品位铝土岩型锂资源的巨大潜力。

关键词: 锂资源; 大竹园组; 早二叠世; 铝土岩; 贵州

锂是自然界最轻的金属, 在新能源汽车、锂电池、高性能医疗器械、生物医药、可控核聚变等领域发挥着显著的作用, 是中国未来战略性新兴产业发展不可或缺的关键性矿产(王登红, 2019), 也被称为“白色石油”(王秋舒和元春华, 2019)、“21 世纪新能源金属”和“促进世界进步的金属”, 具有极高的经济和战略价值。2016 年以来, 随着锂矿资源需求和价格的不断攀升, 全球范围内都掀起了锂矿资源的勘查和研究热潮。

目前, 锂矿床主要划分为盐湖卤水型、伟晶岩型和沉积型三大类(Kesler et al., 2012)。国内锂矿资源较为丰富, 以盐湖型和伟晶岩型为主, 但大部分锂矿分布在高海拔地区, 开发条件差, 且多数卤水型锂矿 Mg/Li 值高, 开采技术尚未完全成熟(刘丽君等, 2017; 温汉捷等, 2020; 龙珍等, 2021)。沉积型锂矿床一般指产于沉积岩(包括铝土矿、煤矿、高岭土矿、凝灰岩等)中可作为伴生矿产利用的锂矿床, 目前尚不具备独立工业开采价值但具有市场竞争价值

(Benson et al., 2017; 刘丽君等, 2017; 于泓等, 2019; 钟海仁等, 2019)。然而, 近年来中国在沉积型锂矿资源的寻找和研究方面取得了较大进展, 大量矿产勘查和研究工作表明铝土矿(岩)中锂矿资源不可忽视, 具有巨大的潜力。黔北地区铝土矿资源丰富, 前人在铝土矿大量勘查和研究工作中发现, 下二叠统大竹园组的铝土矿、铝土岩和铝土质泥岩不同程度的富集 Li、Ga、Sc、稀土等伴生元素, 常被作为伴生矿产建议综合利用。据报道, 黔北地区下二叠统含铝岩系中 Li 含量主要在 $150 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 之间(崔滔等, 2013; 王登红等, 2013; 金中国等, 2015; 龙珍等, 2021; 金中国等, 2022), 新民矿区和大竹园矿区的 2 件样品 Li 可达 3521×10^{-6} (龙珍等, 2021)和 5261×10^{-6} (崔滔等, 2013)。这也意味着在黔北地区铝土矿(岩)中很可能存在一个潜在的锂资源库。

近年来, 本研究团队在参与黔北页岩气勘探实践项目中, 在贵州省油气勘查开发工程研究院的支

注: 本文为黔地矿科合[2020]31号、国家自然科学基金资助项目(编号: U1812402)和贵州省科技计划项目: 贵州省地质调查院院士工作站(编号: 黔科合平台人才[2018]5626)的成果。

收稿日期: 2022-07-14; 改回日期: 2022-09-30; 网络首发: 2022-10-20; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.10.035

作者简介: 邓旭升, 男, 1986年生, 理学博士, 高级工程师, 主要从事沉积学和沉积矿产研究; Email: dengxs86@163.com。

的锂资源。本文通过贵州狮溪地区锂的富集特征及其控制因素的系统总结和分析认为,在黔北务、正、道外围地区仍具有发现该类型锂资源的巨大潜力。希望本次报道对黔北及邻区锂矿资源研究具有科学意义,能够为锂矿资源勘查提供新的方向。

贵州桐梓狮溪锂资源大地构造位置位于上扬子地块的黔北隆起区之凤冈南北向隔槽式褶皱变形区

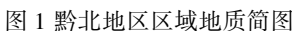


Fig. 1 The geological map of the northern Guizhou Province

内,区域上出露地层由老至新为寒武系、奥陶系、志留系、石炭系、二叠系、三叠系和侏罗系,零星分布第四系。早古生代,加里东构造旋回期控制了被动大陆边缘盆地的发育和分布,在区域上形成了从寒武纪—奥陶纪的碳酸盐岩台地沉积、到奥陶纪末—志留纪时期的前陆盆地沉积,形成了五峰组—龙马溪组的黑色岩系、韩家店组的碎屑岩等。志留纪末期,受广西运动影响,贵州中部、北部地区隆升并遭受广泛剥蚀。晚石炭世至早二叠世,上扬子地区海水的侵入导致务川、正安、道真及其周缘地区形成内陆海湾—滨岸湿地环境,沉积一套下二叠统大竹园组的含铝岩系(雷志远等,2013;杜远生等,2014,2015;Li Peigang et al. ,2020)。之后被以栖霞组与茅口组为代表的浅水碳酸盐岩沉积覆盖。晚二叠世,区域隆升及大规模海退事件使贵州中部、西部、北部地区出

现区域不整合,之后再次广泛沉积以浅水碳酸盐岩为主的合山组。印支—燕山期、喜马拉雅期及新近世以来的构造活动的叠加造成了区域上地层的抬升和变形(戴传固等,2013)。黔北地区的变形构造以褶皱变形为主,构造形迹展布方向主要为北东向和北北东向,与周缘地区形成紧密向斜与宽缓背斜相间排列的“隔槽式”褶皱组合同样式,与川东隔槽式褶皱共同构成中—上扬子地区典型的侏罗山式褶皱组合(图1)(解国爱等,2013)。断裂主要表现为北东向和北北东向,走向与褶皱基本一致,多沿褶皱边界发育,与区域广泛发育的隔槽式褶皱共同构成了压扭背景下的叠加构造系统(Du Wei et al. ,2022)。

狮溪锂资源位于贵州省桐梓县狮溪向斜东翼(图2a),属于渝南—黔北铝土矿成矿带,含锂岩系为下二叠统大竹园组,平行不整合于志留系韩家店

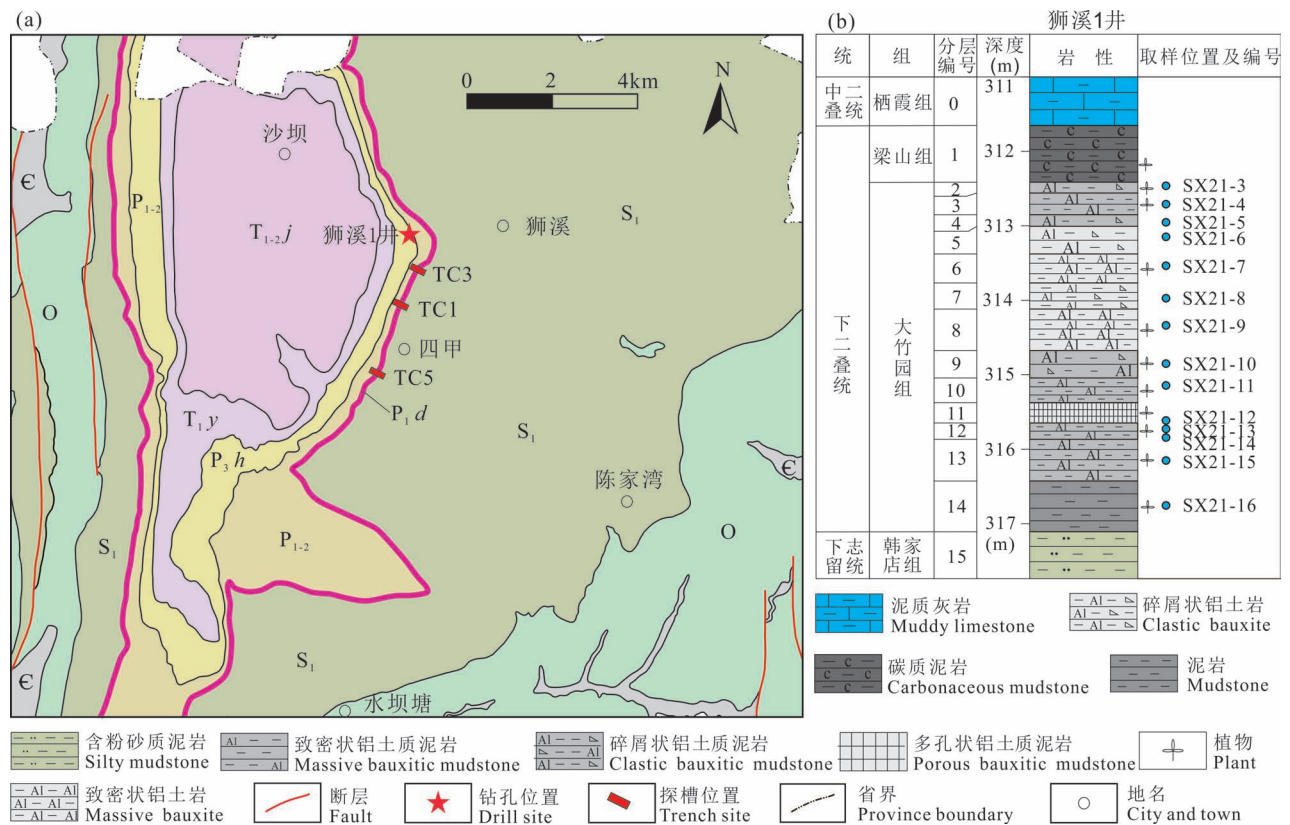


图2 贵州桐梓狮溪地区地质简图(a)及钻孔取样柱状图(b)

Fig. 2 The geological map of the Shixi area, Tongzi, Guizhou (a) and lithologic column of the drill core with sample positions (b)

T_{1-2j} —中一下三叠统嘉陵江组; T_{1y} —下三叠统夜郎组; P_3h —上二叠统合山组; P_{1-2} —下二叠统梁山组、中二叠统栖霞组和茅口组; P_1d —下二叠统大竹园组; S_1 —志留系兰多维列统; O —奥陶系; C —寒武系;

T_{1-2j} —the Jialingjiang Formation of the Middle and Lower Triassic; T_{1y} —the Yelang Formation of the Lower Triassic; P_3h —the Heshan Formation of the Upper Permian; P_{1-2} —the Liangshan Formation of the Lower Permian, the Qixia and Maokou Formations of the Middle Permian; P_1d —the Dazuyuan Formation of the Lower Permian; S_1 —Silurian Llandovery; O —Ordovician; C —Cambrian

组灰绿色的粉砂质泥岩之上(图 3b),与上覆下二叠统梁山组的灰黑色碳质泥岩平行不整合接触(图 3a,f)。值得注意的是,近年来随着孢粉的研究、中国二叠纪综合地层和时间框架的建立,梁山组的沉积时代被归为早二叠世隆林末期(史骁等,2014;沈树忠等,2019)。

下二叠统大竹园组在垂向上大致可分为两个岩性段:下部主要为浅灰色、浅灰黄色致密状铝土质泥岩和深灰色泥岩,夹浅灰色多孔状(半土状)铝土质泥岩和碎屑状铝土质泥岩;上部以浅灰色、灰白色、浅灰黄色碎屑状铝土岩和致密状铝土岩为主,顶部为浅灰色致密状铝土质泥岩和碎屑状铝土质泥岩。



图 3 贵州桐梓狮溪下二叠统大竹园组钻孔岩芯及野外露头照片

Fig. 3 Photographs of the drill core and outcrop of the Lower Permian Dazuyuan Formation, Shixi, Tongji, Guizhou (a) 和 (b) 岩芯及分层照片,其中 7~9 层为锂富集层;(c) 8 层致密状铝土岩;(d) 2 层碎屑状铝土质泥岩;(e) 14 层含植物化石的泥岩;(f) P_1l 与 P_1d 接触面;(g) 4 层碎屑状铝土质泥岩;(h) 6 层致密状铝土岩;(i) 11 层多孔状或半土状铝土质泥岩。 S_1hj —韩家店组, P_1d —大竹园组, P_1l —梁山组, P_2q —栖霞组 (a) and (b) are photographs of the drill core, 7~9 layers are photographs of the lithium enrichment layers; (c)—(f) are photographs of the massive bauxite of 8 layer, clastic bauxitic claystone of 2 layer, claystone with plant fossil of 14 layer, the contact interface between P_1l and P_1d , clastic bauxitic claystone of 4 layer, massive bauxite of 6 layer, porous bauxitic claystone of 4 layer respectively. S_1hj —the Hanchiatien Formation, P_1d —the Dazuyuan Formation, P_1l —the Liangshan Formation, P_2q —the Qixia Formation

在狮溪 1 井中,不同岩石结构的铝土岩和铝土质泥岩在垂向上可构成 5 个旋回(图 2b),厚度为 4.5 m,含大量植物化石(图 3e)。由下至上,第 I 旋回由泥岩(14 层)、致密状铝土质泥岩(12~13 层)和多孔状(半土状)铝土质泥岩(11 层,图 3i)组成。第 II 旋回为致密状铝土质泥岩(10 层)和碎屑状铝土质泥岩(9 层)。第 III 旋回为致密状铝土岩(8 层,图 3c)和碎屑状铝土岩(7 层)。第 IV 旋回由致密状铝土岩(6 层,图 3h)、碎屑状铝土岩(5 层)和碎屑状铝土质泥岩(4 层,图 3g)组成。第 V 旋回为致密状铝土质泥岩(3 层)和碎屑状铝土质泥岩(2 层,图 3d)。

在探槽中,大竹园组的岩性组合特征及厚度略有变化。TC1 中,由下至上分别为含铁质泥岩或泥岩(1.49 m)、铝土质泥岩(1.99 m)、碳质泥岩(0.15 m)、致密状铝土岩(锂富集层,1.17 m)和铝土质泥岩(0.77 m),共厚 5.39 m。TC3 中,由下至上为泥岩或铝土质泥岩(> 0.72 m)、碎屑状铝土质泥岩(锂富集层,0.70 m)、致密状铝土质泥岩(锂富集层,0.12 m)和碎屑状铝土质泥岩(锂富集层,0.10 m),厚度大于 1.64 m,未见底。TC5 中,由下至上分别为含铁质泥岩或泥岩(> 0.53 m)、致密状铝土质泥岩(0.74 m)、泥岩(0.11 m)、碎屑状铝土岩(锂富集层,1.13 m)、致密状铝土岩(锂富集层,0.93 m)

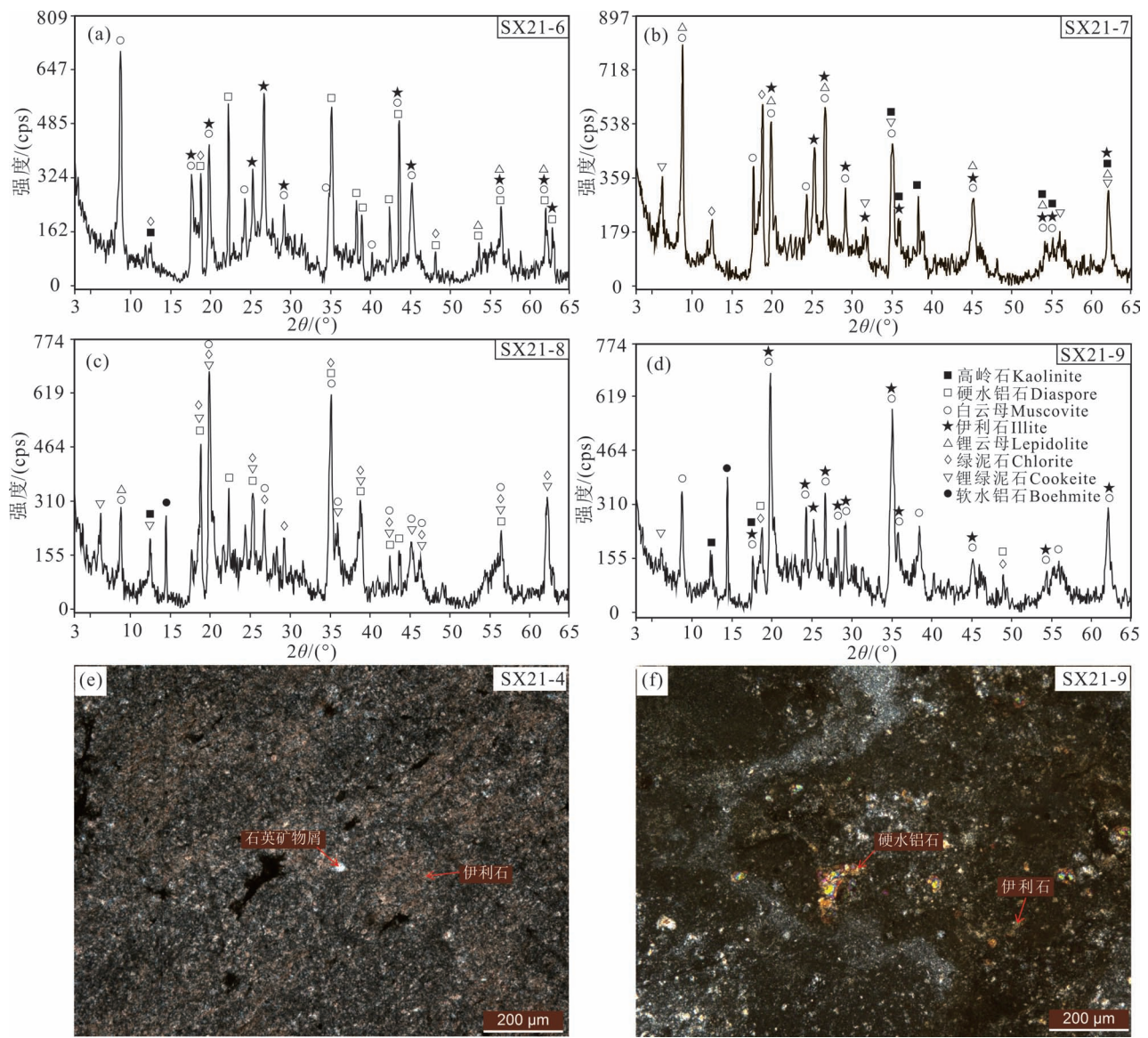


图 4 贵州桐梓狮溪下二叠统大竹园组样品 XRD 图谱(a)—(d)和偏光显微照片(正交偏光)(e)、(f)
Fig. 4 XRD patterns(a)—(d)and microphotographs (e) and (f) in cross-polarized light) of sample from the Lower Permian Dazuyuan Formation in the Shixi, Guizhou

和致密状铝土质泥岩或泥岩(0.32 m),厚度大于3.92 m,未见底。

2 样品分析测试方法

采集的15件钻孔化学分析样品均在澳实分析检测(广州)有限公司完成。样品采用PREP-31方法进行样品细粉碎(<200目),随后采用ME-XRF26方法,试样中加入含硝酸锂的硼酸锂—硝酸锂熔融助溶剂,充分混合后高温熔融,熔融物倒入铂金模具形成扁平玻璃片后,再利用X射线荧光光谱仪(PW2424)分析主量元素含量。微量元素采用ME-MS61r方法,试样用高氯酸、硝酸、氢氟酸和盐酸消解后,用稀盐酸定容,再利用电感耦合等离子发射光谱(Agilent 5110)进行分析,若Bi/Hg/Mo/Ag/W较高,需要做相应稀释,再利用电感耦合等离子质谱(Agilent 7900)分析。稀土元素采用ME-MS81方法,往试样中加入硼酸锂熔剂,混合均匀后在1025℃下熔融,待熔融液冷却后用硝酸、盐酸和氢氟酸消解并定容,然后利用电感耦合等离子质谱(Agilent 7900)分析。样品的X射线粉晶衍射在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。X射线粉晶衍射分析采用的仪器为荷兰X'pert MPD Pro X射线衍射仪型粉晶衍射仪,测试条件为:管压40 kV,管流40 mA,Cu靶,Ni滤波。

槽探工程中采集的刻槽样在贵州省地质矿产中心实验室完成,仅对Li元素进行测试分析。采用的仪器为电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5110/S-381),检测方法参考DZ/T 0279.2-2016。

3 矿物学、矿石学及地球化学特征

3.1 矿物学、岩石学特征

XRD图谱的峰值显示锂富集层中的铝土岩、铝土质泥岩含多种矿物组合(图4a、b、c、d),本文结合偏光显微镜鉴定认为,贵州狮溪含锂岩石的主要矿物应为伊利石(水白云母),含少量硬水铝石和石英矿物屑(图4e、f),含极少量高岭石、绿泥石等。

贵州桐梓狮溪下二叠统大竹园组含铝岩系由铝土岩、铝土质泥岩和泥岩组成,按自然类型可划分为多孔状(半土状)、碎屑状和致密状三种类型。多孔状(半土状)结构仅出现在大竹园组中一下部的灰白色铝土质泥岩中,表现为岩石疏松且密度低的特征。致密状和碎屑状结构是区内含铝岩系主要的岩石结构,也是锂富集层最重要的结构。致密状铝土岩(或铝土质泥岩)颜色为浅灰色和灰白色,具有致

密坚硬的特点,普遍存在于大竹园组中。而碎屑状铝土岩颜色具多样性(浅灰色、灰白色和浅灰黄色),出现在大竹园组中—上部,碎屑多呈次棱角状—次圆状,分选性较差。

3.2 地球化学特征

贵州桐梓狮溪1井中15件钻孔岩芯样的主量元素、微量元素和稀土元素测试结果分别见表1。TC1、TC3和TC5中锂矿层6件样品的Li含量见表2。

下二叠统大竹园组铝土岩、铝土质泥岩和泥岩中 Al_2O_3 含量相对较低(含量为17.54%~44.63%),其主量元素具高 SiO_2 (含量为36.72%~64.27%)、低 Fe_2O_3 (含量为0.61%~6.82%)和低Al/Si值(0.31~1.37)的特征。 Al_2O_3 和 SiO_2 具有明显的负相关性,其含量在大竹园组的中—上部具有较为明显的旋回性,垂向上总体分别表现为逐渐降低和逐渐增加的趋势。碱性元素含量较低且变化范围相对较小, K_2O 含量为4.01%~8.45%, Na_2O 含量为0.13%~0.55%,CaO含量为0.07%~0.26%,MgO含量为0.47%~2.41%,它们与 Al_2O_3 和 SiO_2 的相关性较为明显。

微量元素中,Li、Ga、V、Cr、Zr均不同程度的富集,Ga含量为 28×10^{-6} ~ 174×10^{-6} ,V含量为 141×10^{-6} ~ 1420×10^{-6} ,Cr含量为 110×10^{-6} ~ 1430×10^{-6} ,Zr含量为 162×10^{-6} ~ 1340×10^{-6} ,Ga、V、Cr、Zr相互呈正相关。值得注意的是,狮溪下二叠统大竹园组中上部铝土岩中Li富集极为明显,钻孔岩芯中的Li含量在 296×10^{-6} ~ 3550×10^{-6} 之间(Li_2O 含量为0.06%~0.76%),该锂富集层厚度为2.2 m。而Li含量高达 2770×10^{-6} ~ 3550×10^{-6} (Li_2O 含量为0.59%~0.76%)的锂富集层出现在碎屑状和致密状铝土岩中,厚度为1.35 m;在大竹园组下部的铝土质泥岩中,Li含量为 9×10^{-6} ~ 56.6×10^{-6} ,明显低于上部的铝土岩和铝土质泥岩。此外,在探槽样品中,Li也高度富集于致密状和碎屑状铝土岩中。TC1中2件含锂岩石样的 Li_2O 含量为0.66%和0.71%,平均品位(Li_2O)为0.68%,锂富集层厚1.17 m;在TC3中,2件含锂岩石样的 Li_2O 含量为0.40%和0.51%,平均品位(Li_2O)为0.43%,锂富集层厚0.92 m;在TC5中,2件含锂岩石样的 Li_2O 含量为0.51%和0.57%,平均品位(Li_2O)为0.54%,锂富集层厚2.06 m。

贵州桐梓狮溪下二叠统大竹园组铝土岩、铝土质泥岩和泥岩稀土元素配分模式表现为LREE富

表 1 贵州桐梓狮溪地区狮溪 1 井下二叠统大竹园组主量元素(%)、微量元素($\times 10^{-6}$)和稀土元素($\times 10^{-6}$)含量及特征参数

Table 1 Contents and characteristic parameters of major elements(%), trace elements($\times 10^{-6}$) and rare earth elements in the Lower Permian Dazuyuan Formation from the Well Shixi-1 in Shixi area, Tongzi, Guizhou

样品编号	岩性	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	TiFe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Li	Ca	Cr	Zr	V	C/A	Al/Si
SX21-3	碎屑状铝土质泥岩	36.75	45.47	8.22	0.43	0.17	0.83	0.01	1.00	<0.01	0.59	296	27.8	110	162	264	78.72	0.92
SX21-4	致密状铝土质泥岩	36.97	44.89	7.83	0.35	0.17	1.08	0.01	0.93	0.01	1.27	640	39.1	230	323	328	79.76	0.93
SX21-5	碎屑状铝土质泥岩	37.80	43.35	6.54	0.55	0.14	2.41	0.01	1.16	0.01	0.95	570	33.6	160	284	327	82.07	0.99
SX21-6	碎屑状铝土岩	44.27	36.72	5.83	0.46	0.09	1.33	<0.01	0.89	0.01	1.85	750	46.6	340	545	626	85.93	1.37
SX21-7	致密状铝土岩	40.51	40.77	5.42	0.40	0.11	1.06	<0.01	0.69	0.01	1.66	2770	34.2	240	461	326	85.74	1.13
SX21-8	碎屑状铝土岩	44.63	37.07	4.01	0.34	0.10	1.20	<0.01	0.93	0.02	1.01	3550	36.7	160	284	221	89.76	1.36
SX21-9	致密状铝土岩	41.61	38.90	4.53	0.52	0.07	1.38	<0.01	1.09	0.02	1.04	2910	54.4	150	289	227	87.58	1.21
SX21-10	碎屑状铝土质泥岩	33.74	44.65	8.04	0.47	0.19	0.47	0.01	0.61	0.04	4.55	56.6	169.5	1410	1340	1360	77.41	0.86
SX21-11	致密状铝土质泥岩	33.31	45.19	8.33	0.30	0.19	0.57	0.01	1.64	0.03	3.78	40.4	174.0	1430	1140	1420	77.13	0.83
SX21-12	多孔状铝土质泥岩	30.86	48.56	8.45	0.18	0.26	1.59	0.01	2.43	0.06	1.19	9.0	57.0	160	319	190	75.97	0.72
SX21-13	致密状铝土质泥岩	29.99	47.22	8.25	0.18	0.24	1.56	0.01	4.02	0.10	1.12	19.9	54.6	160	334	179	75.86	0.72
SX21-14	致密状铝土质泥岩	28.56	44.98	7.50	0.19	0.26	1.46	0.01	6.82	0.08	1.09	24.4	48.2	150	338	174	76.52	0.72
SX21-15	致密状铝土质泥岩	22.53	62.05	6.39	0.15	0.17	1.39	0.01	2.04	0.07	0.91	18.9	34.2	120	258	141	75.21	0.41
SX21-16	泥岩	17.54	64.27	4.75	0.13	0.13	1.79	0.02	5.19	0.12	0.85	25.6	32.1	100	219	122	75.86	0.31
样品编号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	HREE	ΣREE
SX21-3	碎屑状铝土质泥岩	2.1	4.7	0.46	1.7	0.60	0.21	1.15	0.24	1.72	0.38	1.19	0.19	1.29	0.22	9.8	6.4	16.2
SX21-4	致密状铝土质泥岩	12.7	27.3	2.90	10.5	2.88	0.69	2.93	0.57	3.90	0.82	2.61	0.42	2.73	0.45	57.0	14.4	71.4
SX21-5	碎屑状铝土质泥岩	6.8	19.3	2.55	11.0	3.16	0.81	2.39	0.40	2.89	0.60	1.81	0.29	1.83	0.31	43.6	10.5	54.1
SX21-6	碎屑状铝土岩	10.5	28.4	4.17	19.4	5.15	1.60	4.86	0.87	5.64	1.18	3.54	0.57	3.72	0.62	69.2	21.0	90.2
SX21-7	致密状铝土岩	10.8	19.0	2.23	9.0	2.86	1.22	3.89	0.74	5.20	1.09	3.28	0.52	3.39	0.56	45.1	18.7	63.8
SX21-8	碎屑状铝土岩	20.1	34.5	4.48	18.0	4.18	1.74	3.67	0.64	4.27	0.87	2.60	0.41	2.68	0.44	83.0	15.6	98.6
SX21-9	致密状铝土岩	20.7	40.0	4.61	16.6	4.40	2.04	4.43	0.73	4.82	0.94	2.84	0.45	2.99	0.47	88.4	17.7	106.0
SX21-10	碎屑状铝土质泥岩	56.2	109.5	13.25	50.0	12.75	1.85	13.90	2.85	19.65	3.96	12.15	1.92	12.25	2.01	243.6	68.7	312.2
SX21-11	致密状铝土质泥岩	49.9	88.4	10.45	40.1	9.18	1.44	11.00	2.24	16.00	3.29	10.35	1.64	10.55	1.73	199.5	56.8	256.3
SX21-12	多孔状铝土质泥岩	170.5	259	24.5	69.5	6.02	0.57	2.58	0.48	3.10	0.65	2.27	0.43	3.22	0.55	530.1	13.3	543.4
SX21-13	致密状铝土质泥岩	272	424	37.9	97.4	7.71	0.73	2.65	0.52	3.28	0.66	2.32	0.44	3.28	0.56	839.7	13.7	853.5
SX21-14	致密状铝土质泥岩	247	380	33.5	87.4	7.15	0.66	2.56	0.50	3.16	0.67	2.25	0.43	3.22	0.57	755.7	13.4	769.1
SX21-15	致密状铝土质泥岩	175.5	376	41.4	143.0	28.5	3.56	19.75	3.13	18.80	3.56	9.93	1.45	8.90	1.39	768.0	66.9	834.9
SX21-16	泥岩	278	672	85.4	335	68.4	8.61	38.2	4.21	17.15	2.57	6.48	0.96	5.96	0.96	1447.4	76.5	1523.9

注: $C/A = \frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100)}{n(\text{Al}_2\text{O}_3) + n(\text{CaO}^*) + n(\text{Na}_2\text{O}) + n(\text{K}_2\text{O})}$ 。其中 CaO^* 代表硅酸盐中的 CaO , 若 $n(\text{CaO}) \leq n(\text{Na}_2\text{O})$, 则取 $n(\text{CaO}^*) = n(\text{CaO})$; 若 $n(\text{CaO}) > n(\text{Na}_2\text{O})$, 则取 $n(\text{CaO}^*) = n(\text{Na}_2\text{O})$ (Nesbitt and Young, 1982; McLennan, 1993; Bock et al., 1998)。ΣREE 为元素 La—Lu 之和; LREE 为元素 La—Eu 之和; HREE 为元素 Gd—Lu 之和。

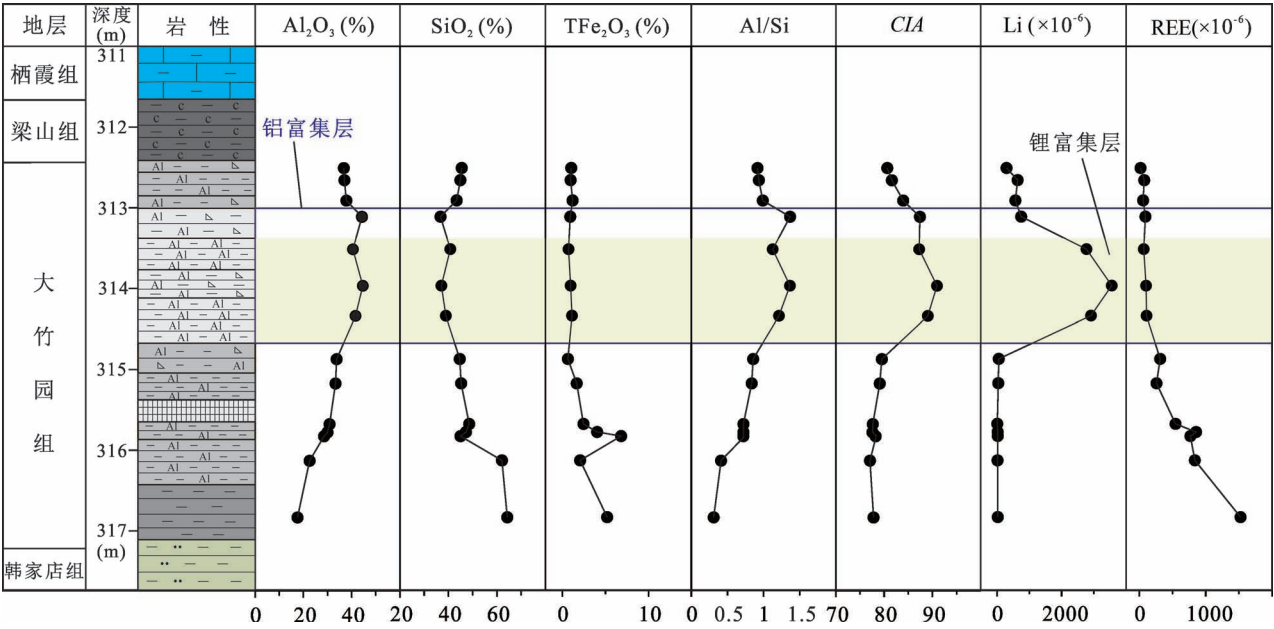


图 5 贵州桐梓狮溪 1 井地球化学特征图

Fig. 5 Diagram for geochemical characteristics of samples from the Well Shixi-1 in Tongzi, Guizhou

集,HREE 平坦的特征,铝土岩具有明显的正 Eu 异常,而铝土质泥岩和泥岩则具有负 Eu 异常的特征(图 6)。在垂向上,REE 呈现一定的变化规律,由上至下,LREE 含量为 $9.8\times10^{-6}\sim1447.4\times10^{-6}$,REE 含量为 $16.2\times10^{-6}\sim1523.9\times10^{-6}$,LREE 和 Σ REE 含量表现为逐渐增加的趋势;而 HREE 含量低($6.4\times10^{-6}\sim76.5\times10^{-6}$),垂向上轻微表现为两次逐渐增加的旋回性(图 5)。与 Li 元素不同的是,REE 主要富集在大竹园组底部的铝土质泥岩和泥岩中。大竹园组沉积物整体上表现为 LREE 分异度较高、HREE 分异度较低。

表 2 贵州狮溪地区部分探槽大竹园组 Li 含量($\times10^{-6}$)

Table 2 Contents of lithium ($\times10^{-6}$) in the Dazuyuan Formation samples from the exploratory trenches in Shixi area,Guizhou

样品号	岩性	Li	样品号	岩性	Li
TC1-H3	致密状铝土岩	2923	TC3-H11	致密状铝土岩	2018
TC1-H4	碎屑状铝土岩	2777	TC5-H16	碎屑状铝土岩	2375
TC3-H10	碎屑状铝土岩	1860	TC3-H17	致密状铝土岩	2665

4 讨论

4.1 锂富集特征及其控制因素

贵州桐梓狮溪下二叠统大竹园组碎屑岩的岩石学、地球化学特征显示,大竹园组中—上部的铝土岩

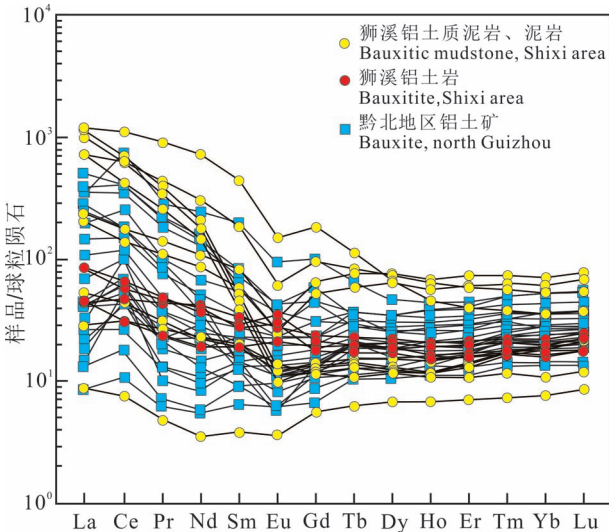


图 6 贵州桐梓狮溪 1 井下二叠统大竹园组稀土元素球粒陨石标准化配分模式图(黔北地区铝土矿稀土含量据崔滔等,2013;汪小妹等,2013)

Fig. 6 REE chondrite-normalized patterns for samples from the Lower Permian Dazuyuan Formation from the Well Shixi-1 in Tongzi, Guizhou (data of bauxite from the Dazuyuan Formation,northern Guizhou are from Cui Tao et al. , 2013& Wang Xiaomei et al. , 2013&)

中 Li 异常富集,岩石结构为碎屑状和致密状。在黔北务、正、道地区,Li 元素垂向上也普遍富集于大竹

园组中—上部的铝土矿和铝土岩中,且Li含量具有致密状铝土矿(岩)>豆鲕状铝土矿(岩)>碎屑状铝土矿(岩)>土状—半土状铝土矿的特征(金中国等,2019;龙珍等,2021;金中国等,2022)。与不同的是,狮溪地区位于近岸平原环境中,仅沉积有铝土岩和铝土质泥岩,未见铝土矿。两者Li富集的控制因素具有相似性,同时也可能存在差异性。

下二叠统大竹园组的分布范围、厚度、岩(矿)石的类型等受古地理与古地貌(廖士范,1990;王俊达和李华梅,1998;雷志远等,2013;邓旭升等,2020;Li Peigang et al.,2020)、古气候(Price et al.,1997;Retallack,2008;Yu Wenchao et al.,2019)、古生态系统等(Hao Xiluo et al.,2010;余文超等,2012)多因素控制。大量研究表明,黔北务、正、道地区半封闭海湾的沉积物主要以致密状铝土矿(岩)为主;滨岸湿地中发育土状—半土状、豆鲕状和碎屑状铝土矿;近岸平原的沉积物受冰期海平面震荡所引起的地下水位变化影响,以铝质沉积物质为主(图7)(杜远生等,2014;杜远生和余文超,2020)。在早二叠世大竹园组沉积早期,半封闭海湾海水覆盖范围小,狮溪地区主体位于近岸平原的洼地环境中,沉积物为深灰色、浅灰色泥岩和铝土质泥岩。铝土质泥岩、泥岩中相对较低的CIA值(75.21~77.41)反映沉积物经历了并不强烈的化学风化作用(Nesbitt and Young,1982;Fedo et al.,1995),这可能限制了大竹园组下部Al的淋滤富集和Li元素的迁移富集。同时,也在一定程度上限制了近岸平原为滨岸湿地或海湾输送铝质胶体的能力,在黔北务、正、道地区大竹园组底部沉积泥岩和铝土质泥岩,总体也表现为风化淋滤作用相对较弱(余文超等,2014)。由此可见,贵州大竹园组沉积早期的沉积环境、地下水位等条件并不利于稳定元素的淋滤富集和活动元素的迁移富集,从而导致大竹园组下部Al、Li等元素的贫化。

贵州狮溪大竹园组中—上部Li的富集可能主要受风化淋滤作用的强弱程度控制,与古气候、古地貌、地下水位等因素密切相关。狮溪1井的铝富集层具有较高的CIA值(85.93~89.76,图5),这说明该时期经历了较为强烈的化学风化作用(Nesbitt and Young,1982;Fedo et al.,1995),有利于铝土岩的形成。钻孔与探槽的锂富集层中碎屑状结构的出现可能也反映了相对较强的风化淋滤作用(Bárdossy,1982;廖士范和梁同荣,1991;杜远生等,2014;余文超等,2013)。在垂向序列上,碎屑状和致

密状结构表现为明显的旋回性, Al_2O_3 、 SiO_2 、Al/Si值和CIA值之间也具有较为明显的旋回性和相关性,活动元素(如Si、Fe、Li、REE等)在垂向序列上存在不同程度的迁移富集,如锂富集在铝富集层的中—下部(图5),表现出风化淋滤作用的控制性。狮溪位于近岸平原地势相对较低的洼地中,为大竹园组沉积物的保存提供了物质场所。与狮溪1井相比,3个探槽的大竹园组沉积物及锂富集层在厚度上存在不同程度的差异性,周缘部分区域大竹园组厚度甚至小于1m,无明显的锂异常。在TC3中,锂富集层之上未见铝土质沉积物,锂富集层厚度和品位也相对略低,这可能与其所处的古地势相对较高相关。在第Ⅲ旋回中,Al和Li表现出正相关性,垂向上的迁移性不明显(图5)。这可能是由于在碎屑状铝土岩形成的准同生或后期淋滤阶段,周缘高地势的Li经风化淋滤后发生横向迁移并在垂向上叠加所致。而TC1中含锂岩石仅为致密状铝土岩,这很可能就是Li横向迁移的体现。由此可见,古地貌很可能在一定程度上控制了锂的富集程度及厚度。地下水位的变化对元素的迁移和富集也具有重要的影响,如高地下水位时的弱排水能力不利于活动元素的迁移(Bárdossy and Aleva,1990;Yu Wenchao et al.,2019)。晚古生代冰盖的消长在改变海平面和气候变化的同时,也使区域上地下水位发生变化(Weng Shenfu et al.,2019)。就同沉积时段而言,远离海岸线的近岸平原比滨岸湿地和半封闭海湾受地下水位的持续影响更小,具备更好的排水能力(Xiong Guolin et al.,2021)。与黔北务、正、道地区相比,地下水位的间歇性变化可能对狮溪大竹园组沉积物中Li的迁移和富集影响更明显。综上所述,在相同气候背景下,古地貌和地下水对狮溪大竹园组锂的富集均具有重要的控制作用,这种控制主要体现在风化淋滤强度上。

4.2 找矿潜力及方向

在贵州北部地区,下二叠统大竹园组沉积物出露于一系列“隔槽式”褶皱的两翼,具有分布广、厚度较大的特征。下二叠统大竹园组铝土矿主要分布在黔北务、正、道地区的滨岸湿地环境中,铝土矿或铝土岩中不同程度的富集Li、Ga、Sc、REE等易迁移元素。而狮溪地区锂资源的发现也说明位于近岸平原环境的大竹园组铝土岩也存在锂的富集。而大竹园组的铝质沉积物也广泛发育于北东向、北北东向向斜及其两翼,为铝土岩型锂资源提供了物质条件。就钻孔和探槽数据而言,该区域锂富集层具有厚度



图 7 黔北地区早二叠世古地理及锂富集区预测图(据杜远生等,2014,2020 修改)

Fig. 7 The Early Permian palaeogeographic map and lithium potential areas for northern Guizhou

(modified from Du Yuansheng et al. , 2014& , 2020&)

和品位相对较为稳定的特征,且含锂岩石的岩石学特征较明显。综上所述,在务、正、道外围的近岸平原环境中可能也存在一个潜在锂资源库。目前,已有实验显示含铝岩系中锂的浸出率在 55%~99%之间(任方涛和张杰,2013;李荣改等,2014;吴林等,2016),随着含铝岩系中锂提取工艺的不断提高及

成熟,贵州下二叠统锂资源也将有望转变为可利用的矿产。

本文在贵州桐梓狮溪地区钻孔、探槽资料的基础上,初步总结了黔北务、正、道外围区域下二叠统大竹园组含锂岩石的地球化学、岩石学、沉积学标志。 Al_2O_3 和 Al/Si 是铝土矿品质的重要指标,直接

影响到开发利用程度,在一定程度上可用于区分铝土矿($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 40\%$, $\text{Al}/\text{Si} \geq 1.8$)、铝土岩($\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$, $\text{Al}/\text{Si} = 1 \sim 1.8$)和泥岩($\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$, $\text{Al}/\text{Si} < 1$) (刘巽锋等, 1990)。本次研究经统计发现, Li 与 Al_2O_3 、 Al/Si 值存在较为明显的规律性变化, Li 含量在 Al_2O_3 vs. Li 和 Al/Si vs. Li 相关性图解的横坐标上呈中间高、两端低的特征(图 8)。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ 时, Li 含量基本上低于 100×10^{-6} ; 当 Al_2O_3 在 $30\% \sim 38\%$ 之间, Li 逐渐增加 ($100 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$); 当 Al_2O_3 在 $38\% \sim 56\%$ 之间时, Li 变化范围较大 ($> 300 \times 10^{-6}$), 然而也是 Li 出现高异常值的区间, Li 含量极值应位于 Al_2O_3 为 $45\% \sim 50\%$ 的区间内; 当 Al_2O_3 在 $56\% \sim 70\%$ 之间时, Li 由 2000×10^{-6} 逐渐降低为 100×10^{-6} ; 当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ 时, Li 低于 100×10^{-6} (图 8a)。值得注意的是, Al/Si 值与 Li 也具有相同的变化趋势。当 Al/Si 值 < 0.8 或 > 8 时, Li 普遍低于 100×10^{-6} ; 当 Al/Si 值 $= 0.8 \sim 1$ 或 $3.5 \sim 8$ 时, Li 介于 $100 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 之间; 当 Al/Si 值在 $1 \sim 3.5$ 之间时, Li 变化范围大 ($> 300 \times 10^{-6}$), 但该区间开始出现 Li 的高异常值, 且主要集中在 Al/Si 值为 $1.5 \sim 2.5$ 的区间内(图 8b)。综上所述, Al_2O_3 和 Al/Si 值也是 Li 富集程度的一个重要地化指标, 根据相关性大致可分为两个 Li 富集区, 即 Li 一般富集区和 Li 高度富集区(图 8)。在 Li 一般富集区内, Li 通常在 $100 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 之间, 含矿岩石为

泥岩(或铝土质泥岩)和较高品位铝土矿; 在 Li 高度富集区内, 可出现较高品位的锂矿, 含矿岩石为铝土岩和低品位铝土矿。

由地球化学指标可知, Li 主要富集在大竹园组中上部的铝土岩中。据钻孔岩芯及探槽中岩石学特征, 含锂岩石主要为浅灰色、浅灰黄色碎屑状和致密状铝土岩, 在一定程度上可作为外围区域锂资源的岩石学标志。而铝土质泥岩和泥岩表现为受风化淋滤作用弱, 不利用 Li 的迁移和富集。如前所述, 古地貌对 Li 的富集具有明显的控制作用, 在地势低洼的区域不仅易于铝质沉积物的保存, 也有利于 Li 的富集。除 TC3 中未见底的大竹园组厚度较小外, 在 TC1、TC5 和钻孔中, 大竹园组沉积物厚度均大于 4 m, 而厚度较小 ($< 1 \text{ m}$) 的地段, 未见 Li 的富集。由此可见, 大竹园组沉积物的厚度在一定程度上对锂资源的预测具有间接的指导作用, 大致以 3 m 作为大竹园组厚度的下限值。综上所述, 结合务、正、道外围区域大竹园组厚度、分布等特征, 本文认为在外围区域仍存在可能的有利富集区, 如狮溪向斜南端、松坎向斜北端、太白向斜东翼、和平向斜北端等区域(图 7)。

5 结论

(1) 在贵州桐梓狮溪地区新发现铝土岩型锂资源, 也是首次在黔北务(川)、正(安)、道(真)地区

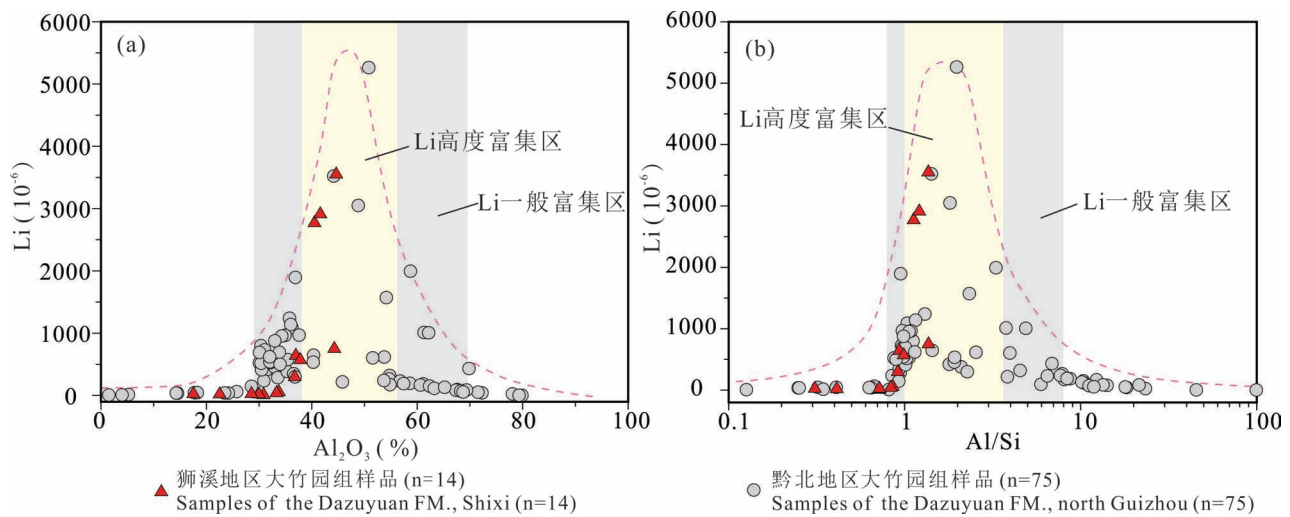


图 8 贵州下二叠统大竹园组含铝岩系 Li 与 Al_2O_3 (a)、 Al/Si 值 (b) 相关性图解 (黔北地区大竹园组样品数据据崔滔等, 2013; 张莹华等, 2013; 雷志远, 2021; 龙珍等, 2021)

Fig. 8 Diagrams showing correlation between Li and Al_2O_3 (a), Al/Si value (b) for the lower Permian Dazuyuan samples in Guizhou (data of samples from the Dazuyuan Formation in northern Guizhou are from Cui Tao et al., 2013&; Zhang Yinghua et al., 2013&; Lei Zhiyuan et al., 2021&; Long Zhen et al., 2021&)

之外发现下二叠统大竹园组铝土岩中具有 Li 的异常富集,该锂富集层具有厚度和品位较为稳定的特征,具有较大的潜在经济价值。

(2) 锂富集层位于狮溪大竹园组中—上部的铝土岩中, Li 的富集与风化淋滤作用密切相关, 可能受古气候、古地貌、地下水位等多因素控制。Li 含量与 Al_2O_3 和 Al/Si 值呈较为明显的规律性变化, Li 的富集程度与大竹园组的岩性相关, 大致可分为 Li 一般富集区和 Li 高度富集区。

(3) 早二叠世近岸平原地势较低的洼地中仍具有发现铝土岩型锂资源的巨大潜力。含锂岩石以浅灰、浅灰黄色碎屑状和致密状铝土岩为主, 主要保存在一定厚度的大竹园组中。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

崔滔, 焦养泉, 杜远生, 汪小妹, 雷志远, 翁申富. 2013. 黔北地区铝土矿矿物学与地球化学特征. 中国有色金属学报, 23(10): 2905 ~ 2920.

戴传固, 王敏, 陈建书, 王雪华. 2013. 贵州构造运动特征及其地质意义. 贵州地质, 30(2): 119 ~ 124.

邓旭升, 杜远生, 余文超, 吴开彬, 卢树藩, 张哈彬. 2020. “黔中隆起”和贵州晚古生代古地理演化对铝土矿的控矿作用. 古地理学报, 22(5): 872 ~ 892.

杜远生, 周琦, 金中国, 凌文黎, 汪小妹, 余文超, 崔滔, 雷志远, 翁申富, 吴波, 覃永军, 曹建州, 彭先红, 张震, 邓虎. 2014. 黔北务正道地区早二叠世铝土矿成矿模式. 古地理学报, 16(1): 1 ~ 8.

杜远生, 周琦, 金中国, 焦养泉, 凌文黎, 汪小妹, 喻建新, 张雄华, 顾松竹, 余文超, 黄兴, 崔滔, 张莹华, 史骁, 雷志远, 莫光员, 翁申富, 赵远由, 李沛刚, 覃永军. 2015. 黔北务正道地区二叠系铝土矿沉积地质学. 武汉: 中国地质大学出版社: 1 ~ 173.

杜远生, 余文超. 2020. 沉积型铝土矿的陆表淋滤成矿作用: 兼论铝土矿床的成因分类. 古地理学报, 22(5): 812 ~ 826.

杜远生, 余文超, 张亚冠. 2020. 矿产沉积学: 一个新的交叉学科方向. 古地理学报, 22(4): 601 ~ 619.

金中国, 周家喜, 黄智龙, 代龙省, 谢樨, 彭松, 谷静. 2015. 黔北务—正一道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和铟分布规律. 中国地质, 42(6): 1910 ~ 1918.

金中国, 刘玲, 黄智龙, 刘辰生, 郑明泓, 谷静, 邹林, 王林. 2019. 贵州务—正一道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机制及资源潜力. 地质学报, 93(11): 2847 ~ 2861.

金中国, 郑明泓, 刘玲, 黄智龙, 叶霖, 吴莎, 曾道国, 谷静. 2022. 贵州铝土矿含矿岩系中锂的分布特征及富集机理. 地质学报, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2022225.

雷志远, 翁申富, 陈强, 熊星, 潘忠华, 和秀林, 陈海. 2013. 黔北务正道地区早二叠世大竹园期岩相古地理及其对铝土矿的控矿意义. 地质科技情报, 32(1): 8 ~ 12.

雷志远. 2021. 贵州务正道地区高铝岩系锂的存在形式和富集机制. 导师: 凌文黎. 武汉: 中国地质大学博士学位论文: 1 ~ 104.

李荣改, 宋翔宇, 高志, 冯艳丽, 李志伟. 2014. 河南某地低品位含锂粘土矿提锂新工艺研究. 矿冶工程, 34(6): 81 ~ 84.

廖士范. 1990. “黔中隆起”的发生发展与古风化壳铝土矿的形成问题. 贵州工学院学报, 19(1): 81 ~ 82.

廖士范, 梁同荣. 1991. 中国铝土矿地质学. 贵阳: 贵州科技出版社: 1 ~ 241.

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.

刘巽锋, 王庆生, 陈有能, 秦典燮. 1990. 黔北铝土矿成矿地质特征及成矿规律. 贵州: 贵州人民出版社: 1 ~ 164.

龙珍, 付勇, 何伟, 唐波, 龙克树, 刘阳, 王天顺. 2021. 贵州新民铝土矿矿床 Li 的地球化学特征与富集机制探究. 矿床地质, 40(4): 873 ~ 890.

任方涛, 张杰. 2013. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究. 无机盐工业, 45(3): 19 ~ 21.

沈树忠, 张华, 张以春, 袁东勋, 陈波, 何卫红, 牟林, 林巍, 王文倩, 陈军, 吴琼, 曹长群, 王玥, 王向东. 2019. 中国二叠纪综合地层和时间框架. 中国科学: 地球科学, 49(1): 160 ~ 193.

史晓, 喻建新, 陈斌, 黄程, 顾松竹, 李慧, 迟鸿飞. 2014. 黔北务川—正安—一道真地区下二叠统大竹园组和梁山组孢粉学研究. 古地理学报, 16(2): 217 ~ 226.

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.

王登红. 2019. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向. 地质学报, 93(6): 1189 ~ 1209.

王俊达, 李华梅. 1998. 贵州石炭纪古纬度与铝土矿. 地球化学, 27(6): 572 ~ 578.

王秋舒, 元春华. 2019. 全球锂矿供应形势及我国资源安全保障建议. 中国矿业, 28(5): 1 ~ 6.

汪小妹, 焦养泉, 杜远生, 周琦, 崔滔, 计波, 雷志远, 翁申富, 金中国, 熊星. 2013. 黔北务正道地区铝土矿稀土元素地球化学特征. 地质科技情报, 32(1): 27 ~ 33.

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.

吴林, 张杰, 王建蕊, 毛瑞勇. 2016. 铝质岩中锂的浸出富集实验研究. 无机盐工业, 48(5): 24 ~ 26.

解国爱, 贾东, 张庆龙, 吴晓俊, 沈礼, 吕赟珊, 邹旭. 2013. 川东侏罗山式褶皱构造带的物理模拟研究. 地质学报, 87(6): 773 ~ 788.

于泮, 王登红, 于扬, 刘铸, 高媚琴, 仲佳爱, 秦燕. 2019. 国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状. 岩矿测试, 38(3): 354 ~ 364.

余文超, 杜远生, 周琦, 金中国, 汪小妹, 覃永军. 2012. 黔北务川—正安—一道真地区铝土矿系中生物标志物及其地质意义. 古地理学报, 14(5): 651 ~ 662.

余文超, 杜远生, 顾松竹, 崔滔, 黄兴, 喻建新, 覃永军, 雷志远, 翁申富, 曹建州. 2013. 黔北务正道地区早二叠世铝土矿多期淋滤作用及其控矿意义. 地质科技情报, 32(1): 34 ~ 39.

余文超, 杜远生, 周琦, 金中国, 汪小妹, 崔滔. 2014. 黔北务正道地区铝土矿层特征及其反映的早二叠世古气候. 古地理学报, 16(1): 30 ~ 40.

张莹华, 凌文黎, 吴慧, 张亚男, 丁晓英, 崔滔, 杜远生, 雷志远, 翁申富. 2013. 黔北铝土矿不同类型矿石地球化学特征及其对成矿作用的指示. 地质科技情报, 32(1): 71 ~ 79.

钟海仁, 孙艳, 杨岳清, 王登红, 黄凡, 赵芝. 2019. 铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力. 矿床地质, 38(4): 898 ~ 916.

Bárdossy G. 1982. Karst Bauxites. Amsterdam; Elsevier: 1 ~ 441.

Bárdossy G, Alev G J J. 1990. Lateritic Bauxites. Amsterdam; Elsevier: 1 ~ 504.

- 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 basin. *Nature Communications*, 8(1):270.
- Bock B, McLennan S, Hanson G. 1998. Geochemistry and provenance of the Middle Ordovician Austin Glen Member (Normanskill Formation) and the Taconian Orogeny in New England. *Sedimentology*, 45(4):635 ~ 655.
- Cui Tao, Jiao Yangquan, Du Yusheng, Wang Xiaomei, Lei Zhiyuan, Weng Shenfu. 2013&. Mineralogical and geochemical characteristic of bauxite in Northern Guizhou. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 23(10):2905 ~ 2920.
- Dai Chuangu, Wang Min, Chen Jianshu, Wang Xuehua. 2013&. Tectonic movement characteristic and its geological significance of Guizhou. *Guizhou Geology*, 30(2):119 ~ 124.
- Deng Xusheng, Du Yuansheng, Yu Wenchao, Wu Kaibin, Lu Shufan, Zhang Hanbin. 2020&. ‘Qianzhong Uplift’ and evolution of the Late Paleozoic palaeogeography and its control on formation of bauxite in Guizhou Province. *Journal of Palaeogeography(Chinese Edition)*, 22(5):872 ~ 892.
- Du Wei, Lin Ruiqin, Shi Fulun, Luo Nina, Wang Yisong, Fan Qingqing, Cai Junying, Zhang Ziya, Liu Li, Yin Wei, Zhao Fuping, Sun Zhao, Chen Yi. 2022. Multi-scale pore structure characterization of Silurian marine shale and its coupling relationship with material composition; A case study in the northern Guizhou area. *Frontiers in Earth Science*. doi:10.3389/feart.2022.930650.
- Du Yuansheng, Zhou Qi, Jin Zhongguo, Ling Wenli, Wang Xiaomei, Yu Wenchao, Cui Tao, Lei Zhiyuan, Weng Shenfu, Wu Bo, Qin Yongjun, Cao Jianzhou, Peng Xianhong, Zhang Zhen, Deng Hu. 2014&. Mineralization model for the Early Permian bauxite deposits in Wuchuan - Zheng’ an - Daozhen area, northern Guizhou Province. *Journal of Palaeogeography*, 16(1):1 ~ 8.
- Du Yuansheng, Zhou Qi, Jin Zhongguo, Jiao Yangquan, Ling Wenli, Wang Xiaomei, Yu Jianxin, Zhang Xionghua, Gu Songzhu, Yu Wenchao, Huang Xing, Cui Tao, Zhang Yinghua, Shi Xiao, Lei Zhiyuan, Mo Guangyuan, Weng Shenfu, Zhao Yuanyou, Li Peigang, Qin Yongjun. 2015&. Sedimentary geology of the Permian bauxite deposit in Wuchuan - Zheng’ an - Daozhen area, northern Guizhou Province. Wuhan:China University of Geosciences Press;1 ~ 173.
- Du Yuansheng, Yu Wenchao. 2020&. Subaerial leaching process of sedimentary bauxite and the discussion on classifications of bauxite deposits. *Journal of Palaeogeography*, 22(5):812 ~ 826.
- Du Yuansheng, Yu Wenchao, Zhang Yaguan. 2020&. Ore sedimentology: A developing interdisciplinary research direction of sedimentology. *Journal of Palaeogeography*, 22(4):601 ~ 619.
- Fedo C M, Nesbitt W H, Young G M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10):921 ~ 924.
- Hao Xiluo, Leung K, Wang Ruchang, Sun Weidong, Li Yiliang. 2010. The geomicrobiology of bauxite deposits. *Geoscience Frontiers*, 1(1):81 ~ 89.
- Jin Zhongguo, Zhou Jiayi, Huang Zhilong, Dai Longsheng, Xie Xi, Peng Song, Gu Jing. 2015&. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan - Zheng’ an - Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou Province. *Geology in China*, 42(6):1910 ~ 1918.
- Jin Zhongguo, Liu Ling, Huang Zhilong, Liu Chensheng, Zheng Minghong, Gu Jin, Zou Lin, Wang Lin. 2019&. Occurrence state, enrichment mechanism and resource potential of rare earth, rare metal and rare-scattered elements in ore-bearing rocks in the Wuchuan - Zheng’ an - Daozhen bauxite deposit, Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica*, 93(11):2847 ~ 2861.
- Jin Zhongguo, Zheng Minghong, Liu Ling, Huang Zhilong, Ye Ling, Wu Sha, Zeng Daoguo, Gu Jing. 2022&. Distribution characteristics and enrichment mechanism of lithium in bauxite series in Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica*, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2022225.
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, Everson M P, Wallington T J. 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48:55 ~ 69.
- Lei Zhiyuan, Weng Shenfu, Chen Qiang, Xiong Xing, Pan Zhonghua, He Xiulin, Chen Hai. 2013&. Lithofacies paleogeography of the Dazhuyuan Age, Early Permian in the Wuchuan - Zheng’ an - Daozhen area, northern Guizhou Province and its implication for bauxitisation. *Geological Science and Technology Information*, 32(1):8 ~ 12.
- Lei Zhiyuan. 2021&. Existence form and enrichment mechanism of lithium in bauxite rocks of the Wuzhengdao belt, northern Guizhou. Supervisor: Ling Wenli. Wuhan: Dissertation submitted to China University of Geosciences for the doctor degree of science;1 ~ 104.
- Li Peigang, Yu Wenchao, Du Yuansheng, Lai Xulong, Weng Shenfu, Pang Dawei, Xiong Guolin, Lei Zhiyuan, Zhao Shuang, Yang Shiqiang. 2020. Influence of geomorphology and leaching on the formation of Permian bauxite in northern Guizhou Province, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 210:106446.
- Li Ronggai, Song Xiangyu, Gao Zhi, Feng Yanli, Li Zhiwei. 2014&. New technology for extracting Li from low-grade lithium-bearing clay. *Mining and Metallurgical Engineering*, 34(6):81 ~ 84.
- Liao Shifan. 1990#. Problems of happening and developing of the Central Guizhou Upwarping and forming of ancient weathering - crust bauxite deposit. *Journal of Guizhou Institute of Tegnology*, 19(1):81 ~ 82.
- Liao Shifan, Liang Tongrong. 1991#. Bauxite Geology of China. Guiyang: Guizhou Science and Tecnology Pressing House;1 ~ 241.
- Liu Lijun, Wang Denghong, Liu Xifang, Li Jiankang, Dai Hongzhang, Yan Weidong. 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.
- Liu Xunfeng, Wang Qingsheng, Chen Youneng, Qin Dianxie. 1990#. Bauxite minerogenic geological characteristic and minerogenic law in northern Guizhou, China. Guizhou: Guizhou People’ s Publishing House;1 ~ 164.
- Long Zhen, Fu Yong, He Wei, Tang Bo, Long Keshu, Liu Yang, Wang Tianshun. 2021&. Geochemical characteristics and enrichment mechanism of Li in Xinmin bauxite deposit, Guizhou. *Mineral Deposits*, 40(4):873 ~ 890.
- McLennan S M. 1993. Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*;101(2):295 ~ 303.
- Nesbitt H W and Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885):715 ~ 717.
- Price G D, Valdes P J, Sellwood B D. 1997. Prediction of modern bauxite occurrence: implications for climate reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 131(1 ~ 2):1 ~ 13.

- Ren Fangtao, Zhang Jie. 2013&. Chemical separation and enrichment of lithium in aluminous rock in Central Guizhou. *Inorganic Chemicals Industry*, 45(3): 19 ~ 21.
- Retallack G J. 2008. Cool-Climate or Warm-Spike Lateritic Bauxites at High Latitudes? *The Journal of Geology*, 116(6): 558 ~ 570.
- Shen Shuzhong, Zhang Hua, Zhang Yichun, Yuan Dongxun, Chen Bo, He Weihong, Mu Lin, Lin Wei, Wang Wenqian, Chen Jun, Wu Qiong, Cao Changqun, Wang Yue, Wang Xiangdong. 2019&. Permian integrative stratigraphy and timescale of China. *Science China Earth Sciences*, 62: 154 ~ 188.
- Shi Xiao, Yu Jianxin, Chen Bin, Huang Cheng, Gu Songzhu, Li Hui, Chi Hongfei. 2014&. Palynology of the Lower Permian Dazhuyuan and Liangshan Formations in Wuchuang - Zheng'an - Daozhen area, northern Guizhou Province. *Journal of Palaeogeography*, 16(2): 217 ~ 226.
- Wang Denghong, Li Peigang, Qu Wenjun, Lei Zhiyuan, Liao Youchang. 2013&. Discovery and preliminary study of the high tungsten—lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China. *Science China; Earth Science*, 56(1): 145 ~ 152.
- Wang Denghong. 2019&. Study on critical mineral resources: significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1189 ~ 1209.
- Wang Junda, Li Huamei. 1998&. Carboniferous Paleo - Latitude and bauxite deposit of central Guizhou Province. *Geochimica*, 27(6): 572 ~ 578.
- Wang Qiushu, Yuan Chunhua. 2019&. The global supply situation of lithium ore and suggestions on resources security in China. *China Mining Magazine*, 28(5): 1 ~ 6.
- Wang Xiaomei, Jiao Yangquan, Du Yuansheng, Zhou Qi, Cui Tao, Ji Bo, Lei Zhiyuan, Weng Shenfu, Jin Zhongguo, Xiong Xing. 2013&. Rare earth element geochemistry of bauxite in Wuchuan - Zheng'an - Daozhen area, northern Guizhou Province. *Geological Science and Technology Information*, 32(1): 27 ~ 33.
- Wen Hanjie, Luo Chongguang, Du Shengjiang, Yu Wenxiu, Gu Hannian, Ling Kunyue, Cui Yi, Li Yang, Yang Jihua. 2020&. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance. *Chinese Science Bulletin*, 65(1): 53 ~ 59.
- Weng Shenfu, Yu Wenchao, Algeo T J, Du Yuansheng, Li Peigang, Lei Zhiyuan, Zhao Shuang. 2019. Giant bauxite deposits of South China: Multistage formation linked to Late Paleozoic Ice Age (LPIA) eustatic fluctuations. *Ore Geology Reviews*, 104: 1 ~ 13.
- Wu Lin, Zhang Jie, Wang Jianrui, Mao Ruiyong. 2016&. Study on leaching and enrichment of lithium in aluminum rock. *Inorganic Chemicals Industry*, 48(5): 24 ~ 26.
- Xie Guoai, Jia Dong, Zhang Qinglong, Wu Xiaojun, Shen Li, Lv Yunshan, Zou Xu. 2013&. Physical modeling of the Jura-type folds in Eastern Sichuan. *Acta Geologica Sinica*, 87(6): 773 ~ 788.
- Xiong Guolin, Yu Wenchao, Du Yuansheng, Weng Shenfu, Pang Dawei, Deng Xusheng, Zhou Jintao. 2021. Provenance of Lower Carboniferous Bauxite Deposits in Northern Guizhou, China: Constraints from Geochemistry and Detrital Zircon U-Pb Ages. *Journal of Earth Science*, 32(1): 235 ~ 252.
- Yu Feng, Wang Denghong, Yu Yang, Liu Tao, Gao Juanqin, Zhong Jiaai, Qin Yan. 2019&. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary-type lithium deposits. *Rock and Mineral Analysis*, 38(3): 354 ~ 364.
- Yu Wenchao, Du Yuansheng, Zhou Qi, Jin Zhongguo, Wang Xiaomei, Qin Yongjun. 2012&. Biomarkers of bauxite - bearing strata and its geological significance in Wuchuan - Zheng'an - Daozhen area, northern Guizhou Province. *Journal of Palaeogeography*, 14(5): 651 ~ 662.
- Yu Wenchao, Du Yuansheng, Gu Songzhu, Cui Tao, Huang Xing, Yu Jianxin, Qin Yongjun, Lei Zhiyuan, Weng Shenfu, Cao Jianzhou. 2013&. Multiperiod leaching process of Early Permian bauxite in Wuchuan - Zheng'an - Daozhen area, northern Guizhou Province and its significance of ore - control. *Geological Science and Technology Information*, 32(1): 34 ~ 39.
- Yu Wenchao, Du Yuansheng, Zhou Qi, Jin Zhongguo, Wang Xiaomei, Cuitao. 2014&. Palaeoclimate of the Early Permian: Evidence from characteristics of bauxite beds in Wuchuan - Zheng'an - Daozhen area, northern Guizhou Province. *Journal of Palaeogeography*, 16(1): 30 ~ 40.
- Yu Wenchao, Algeo T J, Yan Jiaxin, Yang Jianghai, Du Yuansheng, Huang Xing, Weng Shenfu. 2019. Climatic and hydrologic controls on upper Paleozoic bauxite deposits in South China. *Earth-Science Reviews*, 189: 159 ~ 176.
- Zhang Yinghua, Ling Wenli, Wu Hui, Zhang Yanan, Ding Xiaoying, Cui Tao, Du Yuansheng, Lei Zhiyuan, Weng Shenfu. 2013&. Geochemistry of varied type ores of northern Guizhou bauxites and its implication for mineralization. *Geological Science and Technology Information*, 32(1): 71 ~ 79.
- Zhong Hairen, Sun Yan, Yang Yueqing, Wang Denghong, Huang Fan, Zhao Zhi. 2019&. Bauxite (aluminum)-type lithium resources and analysis of its development and utilization potential. *Mineral Deposits*, 38(4): 898 ~ 916.

Discovery and significance of Shixibauxitite-type
lithium deposit in Guizhou Province

DENG Xusheng^{1, 2)}, YU Wenchao^{2, 3)}, DU Yuansheng^{2, 3)}, DU Wei⁴⁾, XIONG Xingguo¹⁾, ZENG Yuren¹⁾,
LONG Jianxi¹⁾, ZHANG Hanbin¹⁾, FU Hongbin¹⁾, HE Ben^{1, 2)}, LU Shufan¹⁾, LUO Xiangjian¹⁾

1) Guizhou Geological Survey, Guiyang, 550081;

2) Engineering Technology Innovation Center of Mineral Resources Explorations in Bedrock Zones,
Ministry of Natural Resources, Guiyang, 550081;

3) School of Earth Sciences, China University of Geosciences—Wuhan, Wuhan, 430074

4) Key Laboratory of Unconventional Natural Gas Evaluation and Development in Complex Tectonic Areas,
Ministry of Natural Resources, Guiyang, 550081

Abstract: Shixi lithium deposit is located in the eastern limb of the Shixi syncline, Tongzi County, Guizhou Province. For the first time, the abnormal enrichment and mineralization of lithium element in the Lower Permian Dazhuyuan Formation was found outside the Wu (chuan), Zheng (‘an) and Dao (Zhen) areas of northern Guizhou. Hosting in the middle and upper parts of the Dazhuyuan Formation, the lithium enrichment layer is characterized by stable thickness and lithium grade. The lithium-bearing bauxite layer mainly composes of illite (hydromuscovite), with massive and clastic structures. Based on mineralogical, petrological and geochemical study, it is concluded that the enrichment of lithium in the Shixi area is related with the ancient weathering and leaching processes, and is controlled by multiple factors during the bauxitization, such as paleoclimate, palaeogeomorphology and palaeohydrology. According to the geochemical composition of the Dazuyuan Formation in the Wu—Zheng—Dao and Shixi areas, variation of Li content has an obvious correlation with Al₂O₃ content and Al/Si ratio, and is linked with the lithological variations. Moderate Li enrichment is found in mudstone or aluminous mudstone, high grade bauxite; while the high Li enrichment is found in bauxitic claystone and low-grade bauxite. Based on the discovery of the Shixi lithium deposit and comprehensive analysis, it is considered that there is high potential to find high-grade bauxite-type lithium deposit in the nearshore plain environment, especially in palaeokastic depression areas.

Keywords: lithium enrichment layer; the Dazuyuan Formation; Early Permian; bauxite; Guizhou Province

Acknowledgement: This article was supported by the Research Project of Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development (2020-No. 31), the National Science Foundation of China (No. U1812402) and the Guizhou Scientific and Technology Planning Project (QKHPTRC [2018] 5626)

First author: DENG Xusheng, male, born in 1986, doctor of philosophy, senior engineer, is mainly engaged in sedimentology and sedimentary mineral; Email: dengxs86@163.com

Manuscript received on: 2022-07-14; Accepted on: 2022-09-30; Network published on: 2022-10-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2022.10.035

Edited by: ZHANG Yuxu

