



鄂尔多斯盆地神木—米脂地区本溪组含铝岩系中锂的富集机理研究

潘博, 赵伟波, 周星泽, 王怀厂, 张辉, 史云鹤, 陈宇航, 姚亦芸, 郭睿良, 余瑜

引用本文:

潘博, 赵伟波, 周星泽, 等. 鄂尔多斯盆地神木—米脂地区本溪组含铝岩系中锂的富集机理研究[J]. 沉积学报, 2025, 43(2): 481-499.

PAN Bo, ZHAO WeiBo, ZHOU XingZe, et al. Mechanism of Lithium Enrichment in Bauxite Deposits of the Benxi Formation in Shenmu-Mizhi Area, Ordos Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2025, 43(2): 481-499.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

鄂尔多斯盆地地下侏罗统地层水化学特征及成因分析

Formation Hydrochemical Characteristics and Genesis of the Lower Jurassic, Ordos Basin

沉积学报. 2020, 38(5): 1099-1110 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.080>

鄂尔多斯盆地本溪组沉积物物源探讨及其构造意义

Sediment Provenance Analysis and Tectonic Implication of the Benxi Formation, Ordos Basin

沉积学报. 2019, 37(5): 1087-1103 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.014>

鄂尔多斯盆地中南部马五₁₋₂亚段岩相古地理特征及其对储层的影响

Characteristics of Lithofacies Paleogeography and Its Effect on the Majiagou Submember 5₁₋₂ Reservoir in the Central-southern Ordos Basin

沉积学报. 2019, 37(3): 589-600 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.141>

致密砂岩储层致密化与成藏史耦合关系研究——以鄂尔多斯南部镇原—泾川地区延长组长8油层组为例

The Coupling Relationship of Reservoir Densification History and Hydrocarbon Emplacement in Tight Sandstone Reservoir: A case study of the Chang 8 Oil Member, Yanchang Formation, southern Ordos Basin

沉积学报. 2018, 36(2): 401-414 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.029>

鄂尔多斯盆地西南缘二叠系山西组山1段—下石盒子组盒8段物源分析

Provenance Analysis of Permian Shan1 and He 8 Formation in Permian in Southwest Ordos Basin

沉积学报. 2018, 36(1): 142-153 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-0550.2018.016>

文章编号: 1000-0550(2025)02-0481-19

鄂尔多斯盆地神木一米脂地区本溪组含铝岩系中锂的富集机理研究

潘博^{1,2}, 赵伟波^{1,2}, 周星泽³, 王怀厂^{1,2}, 张辉^{1,2}, 史云鹤^{1,2}, 陈宇航^{1,2}, 姚亦芸⁴,
郭睿良⁵, 余瑜⁶

1. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 西安 710018
2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 西安 710018
3. 中国石油长庆油田分公司新能源事业部, 西安 710018
4. 中国石油集团测井有限公司测井技术研究院, 西安 710077
5. 西安石油大学地球科学与工程学院, 西安 710065
6. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 成都 610059

摘要 【目的】锂(Li)是我国重要战略性金属和新能源金属之一。鄂尔多斯盆地含铝岩系分布广, 近年来, 鄂尔多斯盆地陇东地区铝土岩天然气勘探获重大突破, 勘探中发现含铝岩系中伴生大量的锂资源。探明含铝岩系中Li的赋存形势和富集规律, 不仅对古气候古环境研究具有重要的意义, 也可以为Li资源的勘探开发提供有力支撑。【方法】以鄂尔多斯盆地中东部本溪组含铝岩系为研究对象, 在前人认识和研究进展的基础上, 通过岩心观察、钻井资料、地球化学试验等方法揭示了含铝岩系中Li的基本特征、赋存方式和富集规律。【结果】Li在含铝岩系中的分布相对不均匀, 一般在含铝岩系中上部富集, 在岩性序列中, Li主要富集在铝土质黏土岩和铝土岩中, 在铝土质铁矿中含量较低。Li与 Al_2O_3 、 SiO_2 及 Al_2O_3/SiO_2 比值关系均先为正相关性, 后呈负相关。【结论】炎热潮湿多雨的古气候及碱性环境有利于黏土矿物的形成, 促进 Li^+ 与 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 发生类质同象作用赋存在黏土矿物中, 随着脱硅富铝作用增强, 由于缺少足够的黏土矿物, Li在铝土岩中的含量急剧降低。

关键词 鄂尔多斯盆地; 含铝岩系; 锂; 赋存方式; 富集规律

第一作者简介 潘博, 男, 1992年出生, 博士研究生, 工程师, 致密砂岩、非常规储层, E-mail: panspiritbo@qq.com

中图分类号 P618.71 **文献标志码** A

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2024.066

CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2024.066

0 引言

锂(Li)是国家战略性矿产资源, 也被称为“白色石油”^[1], 作为自然界中最轻的金属, 具有特殊的物理和化学性能, 在航空航天、电子科技、新材料、新能源汽车等领域得到广泛应用^[2]。中国锂资源丰富, 但受地理位置、开采复杂等因素影响, 锂资源长期依靠进口, 对外依存率达70%以上^[3]。锂矿床按成因类型主要分为卤水型、花岗伟晶岩型及沉积型三类, 目前锂类资源主要来源于卤水型及花岗伟晶岩型^[4], 具有开采条件好、提锂技术成熟等优点^[5], 沉积型锂矿泛指

产于铝土矿、煤矿、黏土矿等沉积岩中可作为伴生矿产利用的锂矿床, 沉积型锂矿相对难以开发利用, 尚不具备独立工业开采价值, 但由于资源总量巨大, 具有相当大的勘探潜力^[6]。

近年来, 随着墨西哥中部盆地和塞尔维亚贾达尔盆地两个超大型沉积型锂矿床的勘探突破, 沉积型锂矿床的研究受到了更多的关注^[7]。中国的沉积型锂矿主要分布在华北克拉通河南、山西地区煤层和贵州、广西、重庆、河南等地区含铝岩系中, 发育在碳酸盐岩不整合面之上, 多数地层中锂含量已达到独立锂矿矿床的边界品味($Li_2O \geq 0.5\%$), 然而Li在含

收稿日期: 2024-02-05; 修回日期: 2024-05-11; 录用日期: 2024-07-11; 网络出版日期: 2024-07-11

基金项目: 中国石油长庆油田分公司勘探事业部技术研发项目(2022-40) [Foundation: The Project of PetroChina Changqing Oilfield Company, Distribution characteristics of bauxite deposits of Benxi Formation in Shenmu-Mizhi area, Ordos Basin, No. 2022-40]

铝岩系垂向序列上存在分布差异, Li在含铝岩系不同部位及不同岩性中的差异较大^[8-18]。刘云霞^[19]、赵蕾等^[20]明确了华北克拉通煤层中的锂赋存于铝硅酸盐矿物, 肯定了煤系中锂矿产的成矿与资源潜力。前人通过吸附实验, 认为Li在含铝岩系中可能受到个别矿物的离子吸附作用^[21]。赵越等^[22]通过对矿床中高岭石、伊利石和蒙脱石进行Li的吸附实验, 认为不同类型的黏土矿物对Li⁺的吸附能力有较大差异, 其中蒙脱石的吸附能力高于伊利石和高岭石。曹泊等^[23]、崔焱等^[24]分析了黏土岩中锂的赋存状态和控制因素, 认为构造和古气候下的强化学风化作用有利于黏土矿物的形成及对锂的吸附。严爽^[25]通过锂同位素⁶Li、⁷Li数据, 认为Li含量的变化是大陆硅酸盐岩风化的一种积极响应。

2021年陇东地区L47井铝土岩储层获无阻气量 $67.38 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[26], 2023年首口铝土岩水平井测试求产获无阻流量 $353.4 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 实现我国铝土岩气藏勘探开发的重大突破。伴随鄂尔多斯盆地铝土岩天然气藏的勘探发现, 氦气、锂、镓等伴生资源逐渐受到重视, 前人虽对含铝岩系中Li赋存机制、吸附能力的研究取得一定成果, 但研究主要局限在贵州、河南、山西等地区, 且研究方向大多集中在吸附能力及浸出实验, 针对鄂尔多斯盆地含铝岩系中Li的研究较为匮乏。鄂尔多斯盆地大面积发育本溪组含铝岩系, 盆地东缘汾西、柳林等地区发育较好的含铝岩系露头, 具有较好的勘探潜力。本文以鄂尔多斯盆地中东部本溪组富锂含铝岩系为研究对象, 揭示Li的富集特征、赋存形式, 探讨Li的富集规律, 为鄂尔多斯盆地及其他相似地质条件地区的含铝岩系中Li资源的勘探利用提供理论支撑。

1 地质概况

鄂尔多斯盆地西起六盘山、东至吕梁山、北抵阴山、南达秦岭, 研究区位于鄂尔多斯盆地伊陕斜坡东北部神木—米脂地区(图1)。晚古生代早石炭世时期, 华北克拉通结束了自奥陶系以来长达1.5亿年的抬升风化剥蚀, 再次接受沉积, 研究区本溪组地层由底到顶部依次为: 湖田段、畔沟段和晋祠段(图1c)。湖田段地层平行不整合于奥陶系马家沟组碳酸盐岩之上, 该时期(晚古生代)海侵事件频繁, 海侵海退交替出现, 盆地中东部长期处于低水位状态, 多期海侵海退事件耦合下沉积发育一套山

西式铁矿、铝土岩及黏土岩在内叠置发育的含铝岩系^[27]。畔沟期持续海侵, 海水覆盖了整个盆地东部, 发育一套砂岩、泥岩, 中间夹杂灰色石灰岩透镜体, 在平面上, 受地层填平补齐影响, 在古地形低处沉积厚度较大。晋祠段沉积早期, 受海侵作用影响, 海平面持续升高, 沉积大面积泥岩、灰岩, 晚期受海退作用影响, 在适宜的古环境下, 在平面上广泛沉积了厚度稳定的煤岩^[28]。通过连井对比可以发现, 本溪组底部湖田段含铝岩系并非大面积广覆式分布发育, 作为晚古生代最早沉积的地层, 其岩性、厚度受基底形态控制显著, 在岩溶洼地或岩溶漏斗中厚度较大, 在岩溶负地形两侧厚度逐渐变薄, 直至尖灭^[15](图1d)。

2 样品及实验方法

从鄂尔多斯盆地中东部S464井、S144井、M119井及Q30井本溪组系统采集了52件样品(图1a), 其中含铝岩系样品48件, 委托西北大学大陆动力学国家重点实验室及西北有色金属研究院完成相应分析测试。主量元素使用ZSXPrimusII X荧光光谱仪, 依据GB/T 14506.30—2010《硅酸盐岩石化学分析方法》将样品称量和混合试料后, 将混合试料放入熔样炉在 $1\ 100\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ 熔融15 min后进行浇铸, 测量玻璃片中待测元素的X射线荧光强度, 根据校准曲线计算出相应元素含量。微量及稀土元素使用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7700e), 依据GB/T 14506.28—2010《硅酸盐岩石化学分析方法》用ICP-MS外标法测定。全岩及黏土组分分析使用D8 ADVANCE多功能X射线衍射仪, 依据SY/T 5163—2018《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》测定。矿物定量分析(TIMA扫描)使用TESCAN MIRA 3扫描电镜, TIMA高分辨率的BSE成像和能谱系统可以分析小至 $0.2\ \mu\text{m}$ 的矿物成分, 像素大小为 $3\ \mu\text{m}$, 能谱步长为 $1\ \mu\text{m}$ 。

3 结果

3.1 矿物学、岩石学特征

鄂尔多斯盆地本溪组含铝岩系顶部发育黏土岩(图2a)、铝土质黏土岩及黏土质铝土岩(图2b), 偶见黄铁矿充填(图2c); 中部发育铝土岩(图2d~f), 矿物成分以硬水铝石为主; 底部为一套沉积于奥陶系马

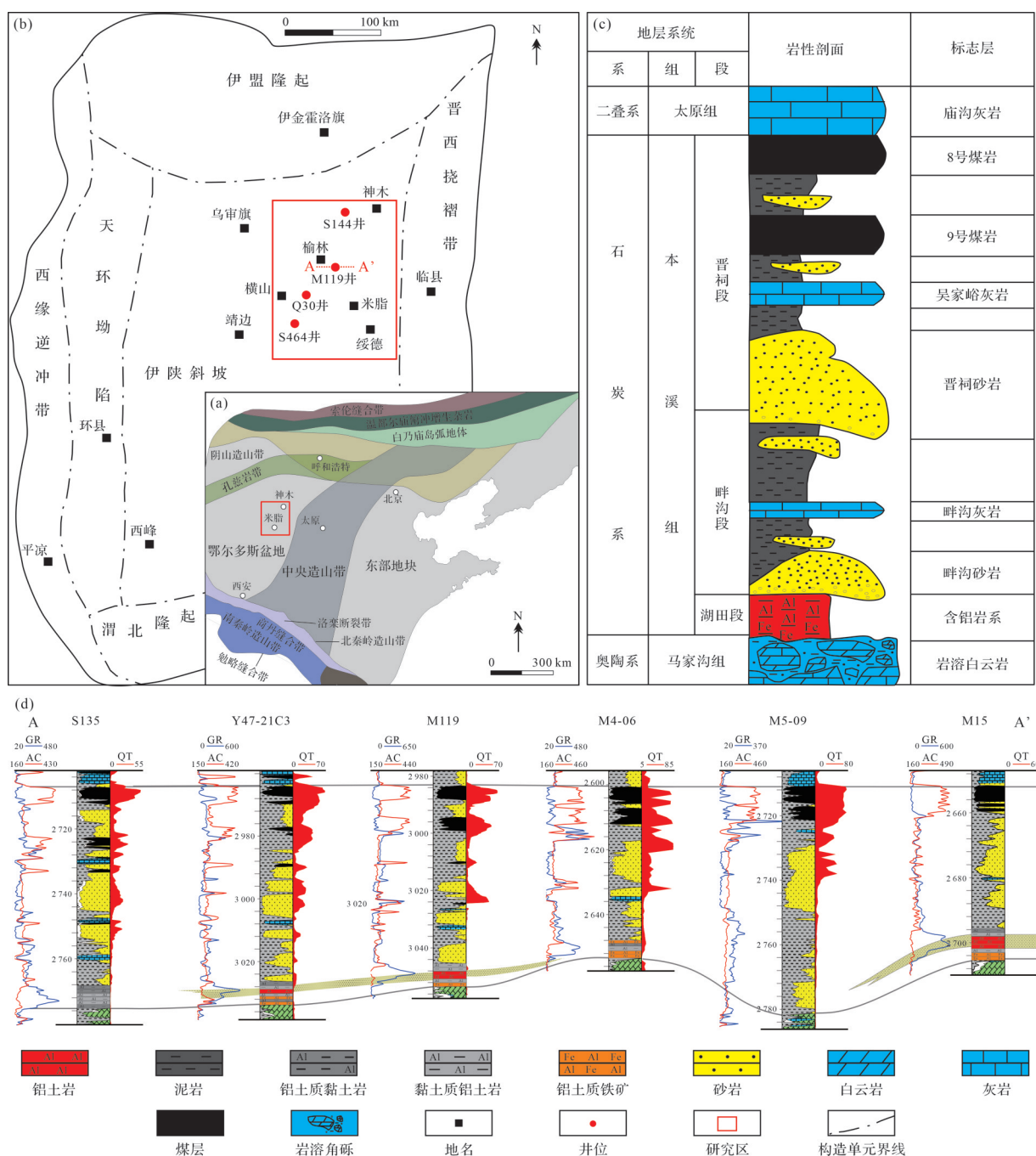


图1 (a)华北克拉通地质图;(b)研究区构造位置;(c)本溪组含铝岩系岩性柱状图^[27];(d)东西向连井对比图
Fig.1 (a) Geological map of the North China Craton; (b) location of the study area; (c) lithological column for the Benxi Formation bauxite deposits in the study area^[27]; (d) comparison diagram for east-west well connection

家沟组古风化壳之上的铝土质铁矿,矿物成分以赤铁矿、黄铁矿、菱铁矿为主(图2g,h),可见黏土质与硬水铝石落入岩溶角砾碳酸盐岩中(图2i)。

通过镜下薄片观察及全岩矿物X射线衍射分析,神木—米脂地区含铝岩系主要发育硬水铝石、黏土矿物及少量黄铁矿和菱铁矿(图3a)。镜下可见硬水铝石发生溶蚀,形成少量粒内溶孔,其中硬水铝石

具有较高的Al含量(图4a,b),黏土矿物多为伊利石和高岭石(图3b),高岭石多为厚片状,单晶多呈假六方片状(图4c),含有较高的Al和Si含量,伊利石多呈片状或者蜂窝状、絮状(图4d),伊利石相较高岭石有一定的K含量。扫描电镜下可见完整的黄铁矿(图4e),具有相对较高的Fe和S含量,含铝岩系底部铝土质铁矿中偶有菱铁矿与方解石发育(图4f)。

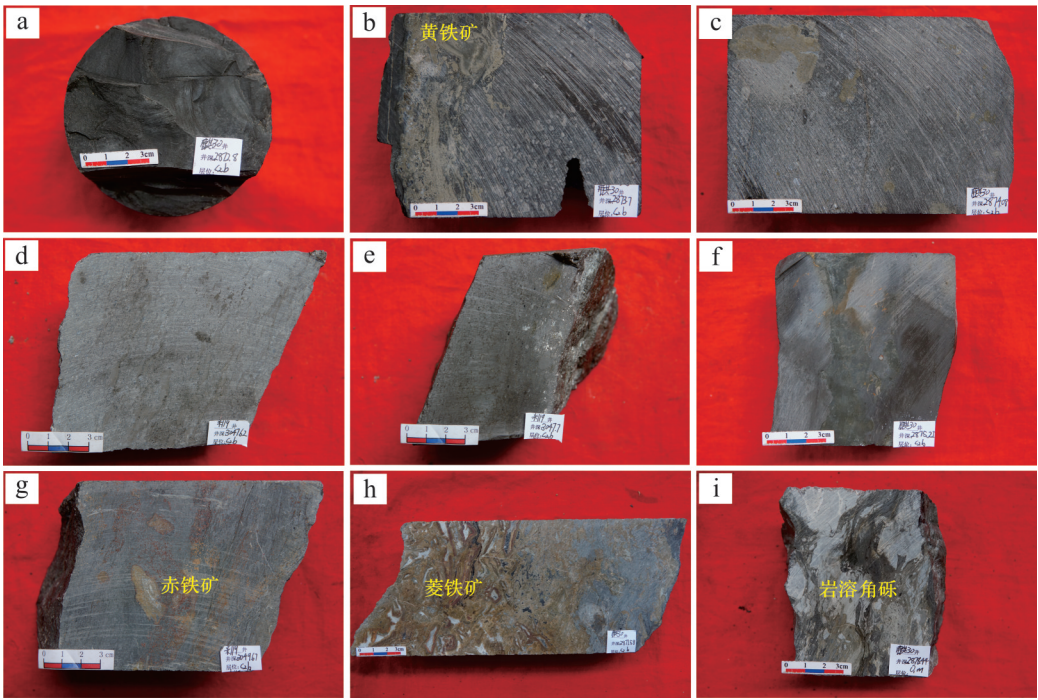


图2 神木—米脂地区含铝岩系典型岩心照片

(a)Q30井,2 872.80 m,黏土岩;(b)Q30井,2 873.70 m,豆鲕状铝土质黏土岩内碎屑及黄铁矿;(c)Q30井,2 874.08 m,铝土质黏土岩;(d)M119井,3 047.62 m,铝土岩;(e)M119井,3 047.70 m,铝土岩内碎屑;(f)Q30井,2 875.22 m,铝土岩;(g)M119井,3 049.67 m,赤铁矿;(h)Q30井,2 877.58 m,菱铁矿夹方解石;(i)Q30井,2 878.44 m,岩溶角砾灰岩

Fig.2 Typical photographs of bauxite deposit cores in Shenmu-Mizhi area

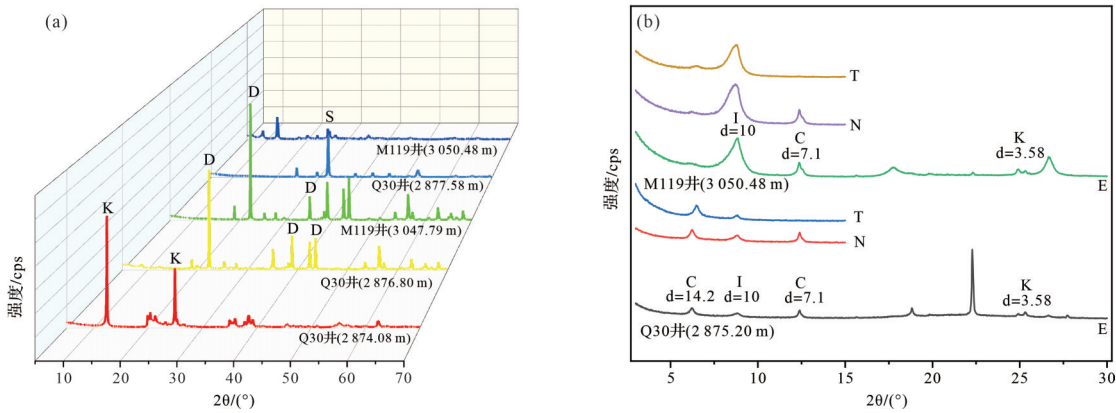


图3 神木—米脂地区含铝岩系样品典型XRD图谱

(a)全岩矿物X射线衍射;(b)黏土矿物X射线衍射;K.高岭石;D.硬水铝石;S.菱铁矿;C.绿泥石;I.伊利石

Fig.3 Typical XRD spectra for samples from the Shenmu-Mizhi bauxite deposits

3.2 地球化学特征

研究区本溪组含铝岩系主量元素以 Al_2O_3 为主(介于0.30%~77.55%,平均为42.13%) and SiO_2 (介于0.12%~43.64%,平均为20.73%),部分样品含较多的 TFe_2O_3 (介于0.71%~51.98%,平均为10.7%),较少的 CaO (介于0.03%~27.78%,平均为2.77%) and TiO_2 (介于0.01%~3.56%,平均为1.70%),样品中还含有少量的 K_2O (平均为1.42%) and MgO (平均为1.03%),Li含

量变化较大(介于 5.73×10^{-6} ~ $2\,555.18\times 10^{-6}$,平均为 725.4×10^{-6})(表1)。

刘巽锋等^[29]主要依据 Al_2O_3 与 SiO_2 的相对含量对含铝岩系岩性进行简易识别分类。本次研究在前人 Fe_2O_3 -(Al_2O_3 + TiO_2)- SiO_2 三角投点图上进行优化,将原有七类岩性简化为分为铝土岩、铝土质黏土岩、黏土质铝土岩及铝土质铁矿四类岩性,对含铝岩系样品进行投点^[30](图5)。铝土岩主要为 Al_2O_3 (介于

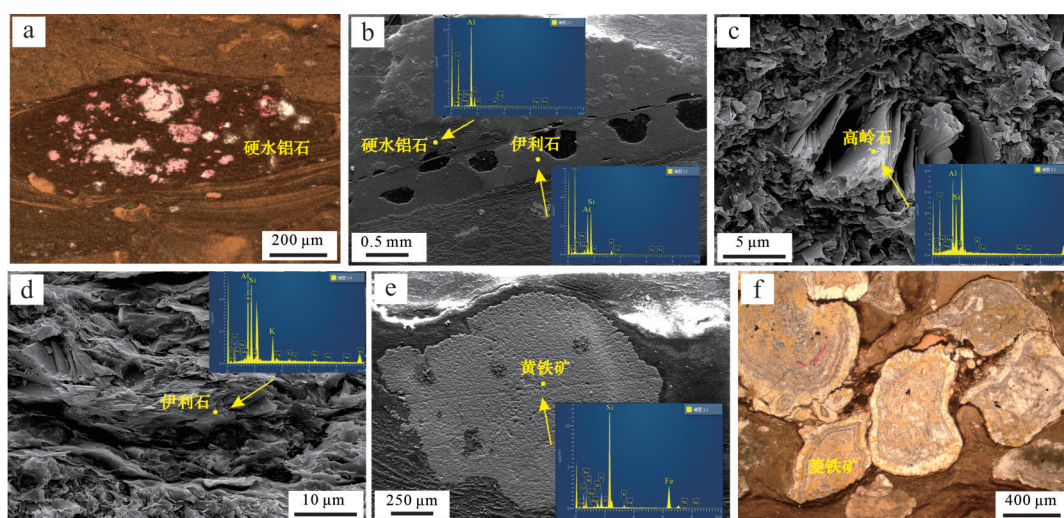


图4 神木—米脂地区含铝岩系铸体薄片及扫描电镜照片

(a)M119井,3 047.80 m,铝土岩硬水铝石粒内溶孔,单偏光;(b)Q30井,2 877.00 m,硬水铝石与伊利石共生溶蚀,二次电子;(c)Q30井,2 875.20 m,高岭石,二次电子;(d)M119井,3 050.48 m,二次电子;(e)Q30井,2 877.00 m,黄铁矿,二次电子;(f)M119井,3 049.67 m,菱铁矿与方解石,单偏光

Fig.4 Thin section and SEM images of bauxite deposits in the Shenmu-Mizhi area

43.44%~77.55%,平均为59.83%),其次为 SiO_2 (介于1.14%~25.43%,平均为11.30%)和 TFe_2O_3 (介于0.71%~21.60%,平均为4.68%)(图6)。黏土质铝土岩中主要为 Al_2O_3 (介于22.66%~57.24%,平均为38.93%)和 SiO_2 (介于21.38%~41.53%,平均为32.54%),其次为 TFe_2O_3 (介于1.67%~24.06%,平均为8.68%)。铝土质黏土岩中主要为 SiO_2 (介于35.39%~43.64%,平均为40.99%)和 Al_2O_3 (介于28.72%~39.14%,平均为35.78%),含少量的 TFe_2O_3 (介于0.74%~3.40%,平均为1.77%)。铝土质铁矿主要为 TFe_2O_3 (介于26.37%~51.98%,平均为36.01%),含少量的 Al_2O_3 (介于0.30%~21.24%,平均为8.21%)和 SiO_2 (介于0.12%~21.43%,平均为8.45%)。

4 讨论

4.1 Li的富集特征

本次48件样品的分析结果(表1、图7)显示,研究区达到 Li_2O 综合利用边界品位0.05%的样品共计39件,说明Li在鄂尔多斯盆地中东部本溪组含铝岩系中富集程度高,介于 $(5.73\sim 2\,555.18)\times 10^{-6}$,平均为 725.14×10^{-6} ,远超过Li在地壳中的平均值 20×10^{-6} 、全球黏土岩平均值 57×10^{-6} 及国内沉积岩平均值 31.45×10^{-6} ,含铝岩系中Li含量与大陆地壳Li元素丰度的比值 $K\geq 10$,元素呈极强烈富集。

Li在含铝岩系不同岩性及不同部位中含量具有较大差异,并且不同地区下相同岩性及部位的Li含

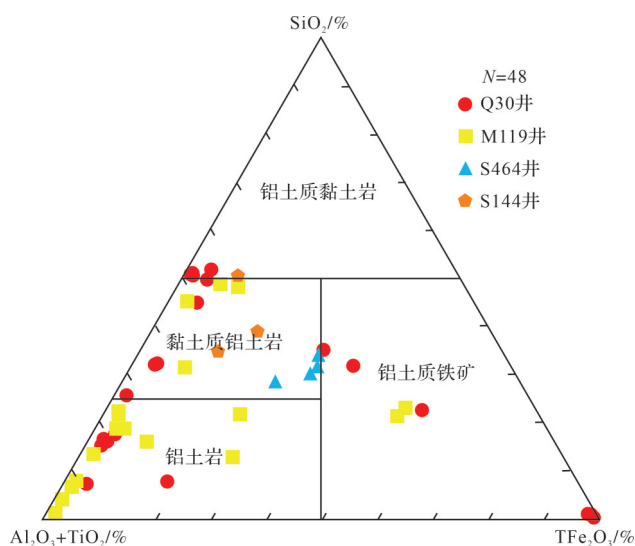
量仍存在较大差异,说明Li在含铝岩系中含量分布相对不均匀,非均质性强。Li在含铝岩系不同岩性序列中,铝土质黏土岩中Li含量最高为 $(558\sim 1\,458.44)\times 10^{-6}$,平均为 $1\,045.94\times 10^{-6}$;黏土质铝土岩中Li含量介于 $(406.42\sim 2\,555.18)\times 10^{-6}$,平均为 779.28×10^{-6} ;铝土岩中Li含量介于 $(21.95\sim 1\,851.79)\times 10^{-6}$,平均为 821.59×10^{-6} ;铝土质铁矿中Li含量介于 $(5.73\sim 506.33)\times 10^{-6}$,平均为 150.24×10^{-6} 。含铝岩系底部中Li含量介于 $(5.73\sim 1\,450.35)\times 10^{-6}$,平均为 543.59×10^{-6} ;中部铝土岩层中Li含量介于 $(21.95\sim 1\,851.79)\times 10^{-6}$,平均为 821.6×10^{-6} ;顶部Li含量最高,介于 $(168.67\sim 2\,555.18)\times 10^{-6}$,平均为 996.01×10^{-6} 。

在单井含铝岩系中,Li含量均具有从顶部至底部逐渐降低的趋势: $996.01\times 10^{-6}>821.6\times 10^{-6}>543.59\times 10^{-6}$ 。在含铝岩系不同岩性方面,Li含量具有铝土质黏土岩>铝土岩>黏土质铝土岩>铝土质铁矿的趋势。

从矿物组合与 $W(\text{Li})$ 关系(图8)可知,当矿物种类单一,不发育硬水铝石或黏土矿物时Li含量较低,大多小于 500×10^{-6} (S-1、S-4、M-4、Q-1、Q-3、Q-17、Q-19);而矿物种类多样且同时发育硬水铝石和黏土矿物时,Li含量较高;菱铁矿和黄铁矿中不含锂(Q-17、Q-19)。Li含量与含铝岩系主要矿物相关性整体较弱(图9),其中 $W(\text{Li})$ 与硬水铝石和黏土矿物含量呈微弱正相关,与铁质矿物呈显著负相关,与锐钛矿及伊利石、高岭石和绿泥石无显著相关性,表明Li并没有主要富集在单一矿物中。

表1 神木一米脂地区含铝岩系的主量元素(%)及锂元素含量($\times 10^{-6}$)

井名	岩性/样品数	Al ₂ O ₃ /%	TiO ₂ /%	SiO ₂ /%	Fe ₂ O ₃ /%	MgO/%	CaO/%	K ₂ O/%	Na ₂ O/%	LOSS/%	Li×10 ⁻⁶	Li ₂ O/%	IA/S	CIA
M119	铝土岩/13	44.23~77.55	1.44~3.56	1.14~18.50	0.71~21.60	0.11~1.46	0.09~1.07	0.09~1.37	0.04~0.17	11.35~17.60	21.95~1 315.83	0.01~0.28	2.39~68.03	97.10~99.59
		61.83	2.49	10.61	5.10	0.42	0.39	0.54	0.08	14.62	683.41	0.15	12.82	98.80
		31.76~48.20	1.20~1.45	26.71~38.96	2.43~8.52	1.09~2.79	0.21~0.29	3.65~5.62	0.12~0.25	8.44~10.51	406.41~510.67	0.09~0.11	0.82~1.80	86.68~92.53
		38.82	1.32	35.59	6.10	1.95	0.26	4.60	0.19	9.38	460.96	0.10	1.15	88.36
	黏土质铝土岩/4	12.22~21.24	0.51~0.71	12.66~18.32	29.12~45.01	1.91~5.58	0.42~9.49	0.99~1.03	0.06~0.15	15.39~25.39	156.30~506.33	0.03~0.11	0.97~1.16	90.18~95.02
		16.73	0.61	15.49	37.07	3.75	4.95	1.01	0.11	20.39	331.32	0.07	1.06	92.60
		43.44~64.95	1.46~2.78	4.80~25.43	2.06~11.18	0.17~0.68	0.20~10.18	0.40~3.74	0.06~0.16	11.37~18.67	235.34~1 851.79	0.05~0.40	1.87~11.44	92.29~99.04
		56.12	2.20	12.58	3.89	0.39	3.17	1.27	0.10	15.09	1 078.23	0.23	5.85	97.42
Q30	黏土质铝土岩/4	22.66~57.24	0.96~2.04	21.38~36.45	1.67~24.06	0.11~1.21	0.04~0.49	0.15~4.35	0.06~0.18	10.61~27.61	426.70~2 555.18	0.09~0.55	0.86~2.68	89.10~99.48
		41.76	1.57	27.45	8.20	0.52	0.20	1.96	0.12	16.44	1 260.99	0.27	1.62	95.02
		28.72~39.14	0.81~1.50	35.39~43.59	0.74~3.40	0~3.3	0.03~7.05	0.03~5.37	0.04~0.21	10.73~14.66	726.43~1 458.44	0.16~0.31	0.81~0.90	83.46~99.72
		35.45	1.27	40.46	1.76	0.97	1.99	2.10	0.10	13.66	1 143.53	0.25	0.87	93.77
	铝土质黏土岩/5	0.30~18.13	0.01~0.70	0.12~21.43	26.37~51.98	0.18~2.91	0.18~27.78	0.04~0.47	0.03~0.08	32.17~39.12	5.73~280.66	0~0.06	0.85~2.62	72.36~96.64
		5.37	0.19	6.10	35.66	1.72	13.78	0.16	0.05	35.81	89.88	0.02	1.42	85.47
		37.44	2.12	43.64	1.85	0.15	0.14	0.14	0.08	14.3	558	0.12	0.86	98.90
		36.49~42.78	2.49~2.84	36.18~41.53	2.51~3.54	0.40~0.41	0.24~0.25	0.19~0.49	0.09~0.17	14.06~14.66	871~1 298	0.19~0.28	0.88~1.18	97.51~98.64
S144	黏土质铝土岩/2	39.64	2.67	38.86	3.03	0.41	0.25	0.34	0.13	14.36	1 084.50	0.23	1.03	98.08
	黏土质铝土岩/4	30.99~43.27	1.28~1.77	29.1~34.55	10.74~20.71	1.51~2.60	0.13~0.22	2.42~3.39	0.14~0.20	9.16~10.33	412.0~521.6	0.09~0.11	0.91~1.49	87.78~93.33
		35.87	1.58	31.44	14.55	1.93	0.17	2.98	0.17	9.78	463.3	0.10	1.15	90.12

图5 $\text{Fe}_2\text{O}_3-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)-\text{SiO}_2$ 三角投点图Fig.5 Ternary diagram of $\text{Fe}_2\text{O}_3-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)-\text{SiO}_2$

中—高Li含量的铝土岩及铝土质黏土岩中主要发育硬水铝石、伊利石和绿泥石,矿物组合复杂,中—低Li含量的黏土质铝土岩中主要发育硬水铝石和高岭石。随着化学风化成熟度增加,下伏基岩持续的脱硅富铝作用推动底部黏土岩变成铝土岩,伊

利石在化学风化过程中逐渐转变成高岭石^[32],伊利石对 Li^+ 的吸附能力强于高岭石,当黏土矿物中同时存在伊利石和高岭石时, Li^+ 优先吸附于伊利石中^[32]。

Li含量与主量元素相关性较差(表2),与 Fe_2O_3 和烧失量呈中等负相关,同时与 SiO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3 等呈弱正相关。受不同含铝岩系岩性的矿物组成、物质来源等多因素耦合影响,本溪组含铝岩系中Li与主量元素相关性并不显著。因此,本次研究采用不同含铝岩系岩性分类,对不同岩性中Li含量与主量元素进行分类统计(表3、图10),可知铝土岩中Li受 SiO_2 及A/S比值影响最为显著,与 Al_2O_3 含量呈弱负相关;铝土质铁矿中Li与 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及 K_2O 呈强正相关,与CaO和烧失量呈强负相关;铝土质黏土岩中Li与 Al_2O_3 和A/S比值呈中等正相关,与MgO和CaO呈强负相关;黏土质铝土岩中Li与 TiO_2 和 Al_2O_3 呈中等正相关,与Mg呈中等负相关。

通过 $W(\text{Li})$ 与主量元素相关性可知,Li与 SiO_2 、 Al_2O_3 及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 存在较好的相关性(图11)。通过Li- Al_2O_3 图解可知,当 Al_2O_3 介于35%~65%时,Li含量最高,当 Al_2O_3 小于50%时,Li与 Al_2O_3 呈正相关;而当

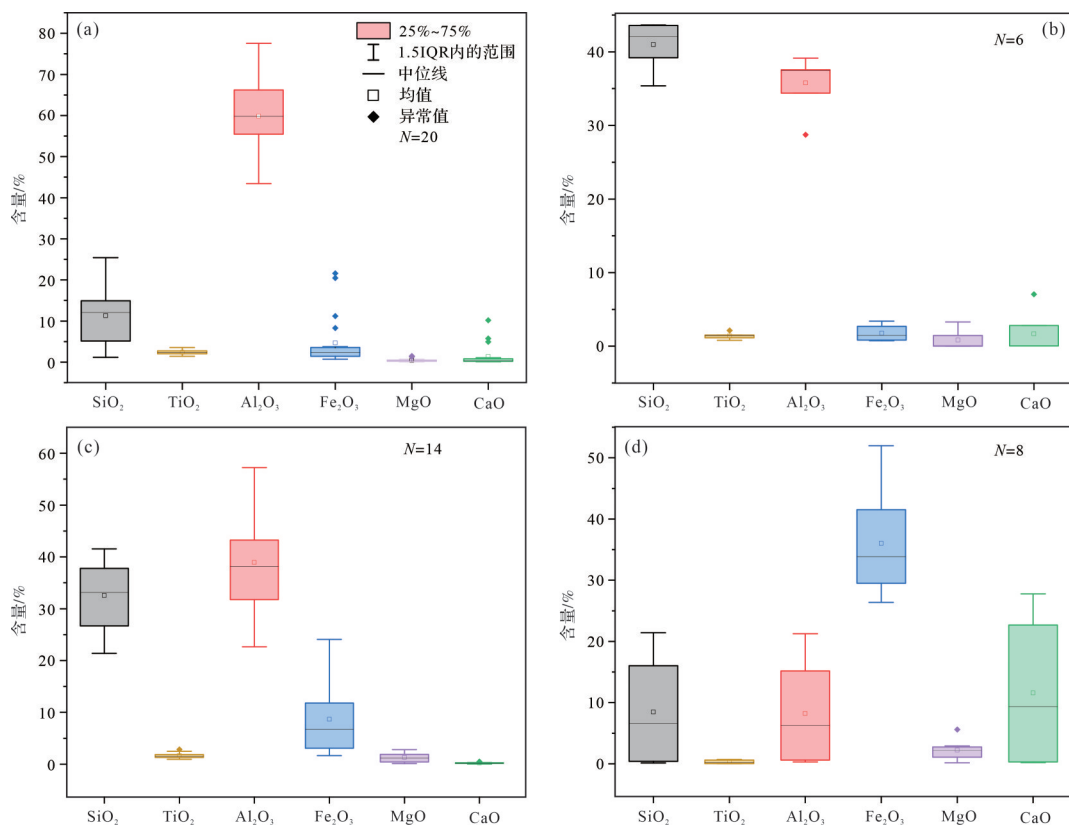


图6 含铝岩系主量元素箱型图

(a)铝土岩;(b)铝土质黏土岩;(c)黏土质铝土岩;(d)铝土质铁矿

Fig.6 Box diagram of major elements in the bauxite deposits

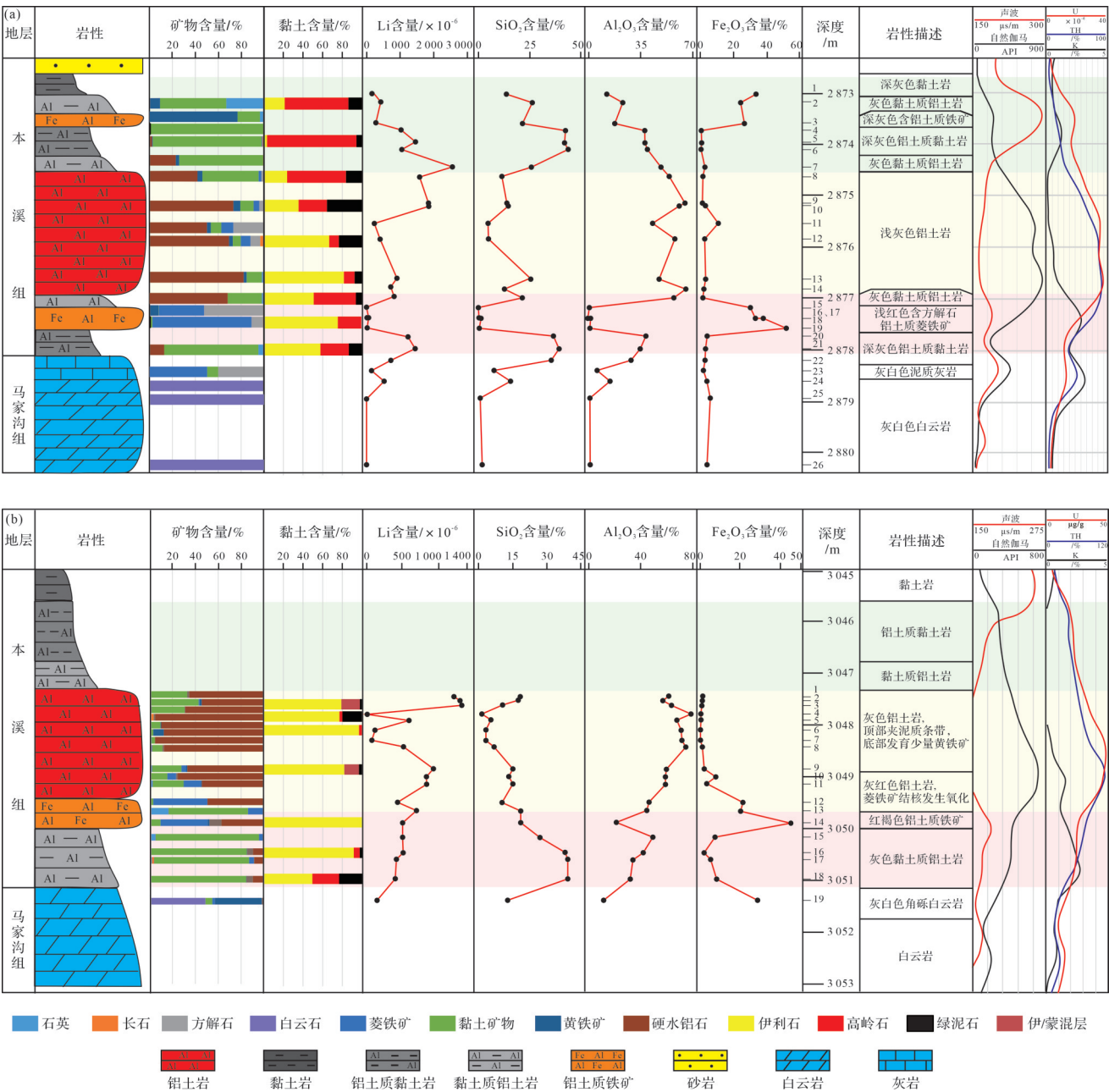


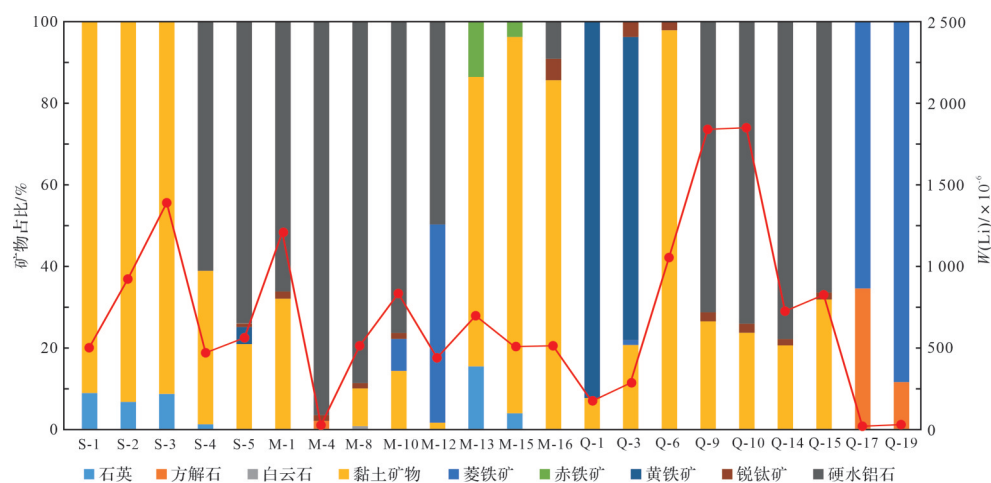
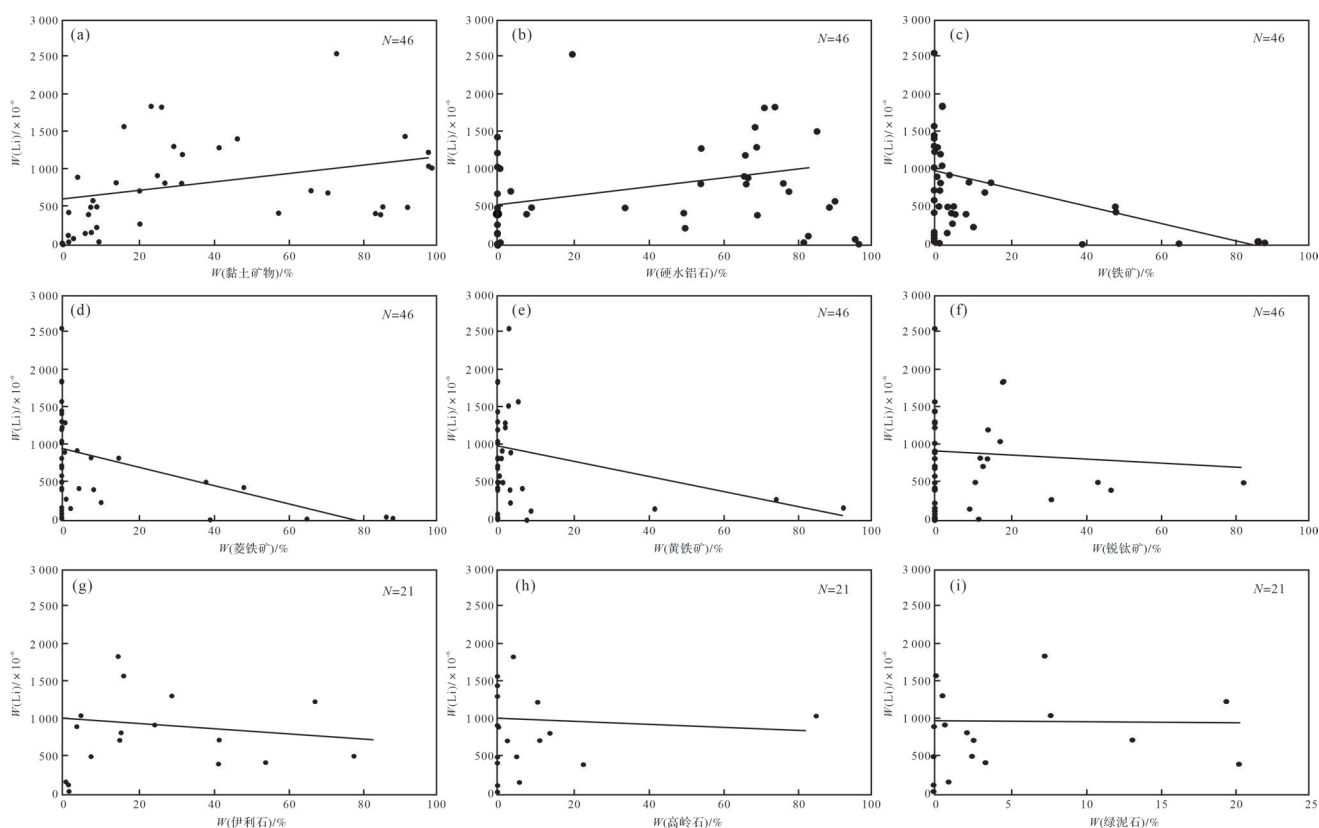
图7 Q30井(a)、M119井(b)本溪组含铝岩系综合柱状图
Fig.7 Comprehensive columns of bauxite deposits of Benxi Formation: (a) in well Q30; (b) in well M119

Al_2O_3 大于50%时,Li与 Al_2O_3 呈负相关。同样Li与 SiO_2 及 Al_2O_3/SiO_2 也显示出了先正相关后负相关的相关性,这些关系反映了硅铝含量对Li富集的影响, $W(Li)$ 大于 $1\ 000\times 10^{-6}$ 的样品, Al_2O_3/SiO_2 比值主要集中在0.8~5.0,过低或过高的 Al_2O_3/SiO_2 比值均不利于Li的富集。 $W(Li)$ 与 TFe_2O_3 呈负相关性, $W(Li)$ 大于 $1\ 000\times 10^{-6}$ 样品的 TFe_2O_3 含量大多小于4%,当 TFe_2O_3 含量较高时,Li的富集明显受到抑制, $W(Li)$ 显著降低,Li与MgO与CaO相关性较弱。

4.2 Li的赋存形式

目前研究认为,Li的富集主要通过黏土矿物的吸附作用和成岩期富Li流体与早期黏土矿物反应,形成的独立矿物^[34],Li的赋存状态主要为类质同象和独立矿物^[35-36]。

由于Li与Mg、Al和Fe的离子半径相近,因此Li离子可以替换硅酸盐矿物中的Al、Fe和Mg离子,形成类质同象^[16]。Li在含黄铁矿及菱铁矿的铝土质铁矿中含量较少(图7),且主要呈负相关性,说明Fe在一定程度上对Li富集起到了抑制作用,Li主要通过

图8 含铝岩系矿物组成与 $W(\text{Li})$ 关系图Fig.8 Relationship between mineral composition and $W(\text{Li})$ content in bauxites图9 含铝岩系主要矿物与 $W(\text{Li})$ 相关性图解Fig.9 Mineral content vs. $W(\text{Li})$ content in bauxites

类质同象替换 Mg^{2+} , 或者通过不成对类质同象与 Al^{3+} 一起替换 Si^{4+} 的形式侵入晶体结构空隙^[10]。

前人研究认为原岩分解的 Li 以离子的赋存形式随流体运移, Li 易被风化过程中形成的黏土矿物所吸附并富集^[37]。含铝岩系中黏土矿物均为层状硅酸盐矿物, 其中高岭石为一层 Si-O 四面体夹一层 Al-O

(OH) 八面体而成的 1:1 型黏土矿物 (TO); 伊利石和绿泥石皆是由两层 Si-O 四面体夹一层 $\text{Al-O}(\text{OH})$ 八面体的 2:1 型黏土矿物 (TOT), 其中伊利石中 K^+ 嵌入相邻晶格中的氧原子网格, 绿泥石层间充满片状的八面体氢氧化物^[39] (图 12)。层状硅酸盐矿物独特的层状结构有利于 Li^+ 占据结构空隙, 同时含铝岩系形

表2 含铝岩系 W(Li)与主量元素相关系数矩阵

Table 2 Relationship between mineral content and W(Li) content in bauxites

	W(Li)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	A/S	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Loss On
W(Li)	1.00													
SiO ₂	0.42	1.00												
TiO ₂	0.39	-0.14	1.00											
Al ₂ O ₃	0.35	-0.10	0.94	1.00										
A/S	-0.28	-0.42	0.48	0.47	1.00									
Fe ₂ O ₃	-0.52	-0.32	-0.76	-0.82	-0.23	1.00								
MnO	-0.46	-0.46	-0.64	-0.69	-0.14	0.82	1.00							
MgO	-0.41	0.02	-0.63	-0.66	-0.24	0.56	0.52	1.00						
CaO	-0.41	-0.43	-0.59	-0.64	-0.09	0.55	0.73	0.52	1.00					
Na ₂ O	0.01	0.51	-0.07	-0.05	-0.20	-0.17	-0.27	0.39	-0.21	1.00				
K ₂ O	0.20	0.61	-0.12	-0.01	-0.26	-0.29	-0.31	0.24	-0.22	0.70	1.00			
P ₂ O ₅	-0.08	-0.07	0.36	0.36	0.11	-0.26	-0.35	-0.21	-0.32	0.29	0.03	1.00		
SO ₃	0.01	-0.11	-0.23	-0.27	-0.10	0.20	0.31	0.00	0.44	-0.34	-0.33	-0.20	1.00	
Loss On	-0.50	-0.48	-0.63	-0.72	-0.09	0.79	0.72	0.30	0.70	-0.36	-0.52	-0.21	0.26	1.00

表3 含铝岩系不同岩性中 W(Li)与主量元素相关系数矩阵

Table 3 Relationship between mineral and W(Li) content of different bauxites

	W(Li)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	A/S	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	LoI
铝土岩	1.00	0.68	0.08	-0.22	-0.54	-0.19	-0.32	-0.16	-0.20	0.16	0.36	-0.13	-0.04	-0.38
铝土质铁矿	1.00	0.86	0.90	0.94	-0.48	0.07	-0.54	-0.25	-0.75	0.29	0.78	0.48	0.02	-0.81
铝土质黏土岩	1.00	0.41	0.46	0.50	0.69	0.07	-0.30	-0.52	-0.54	0.02	-0.20	-0.01	0.56	-0.48
黏土质铝土岩	1.00	-0.38	0.68	0.50	0.43	-0.47	-0.23	-0.61	-0.48	-0.67	-0.37	-0.76	0.58	-0.05

成过程中伴随着“脱硅富铝”，充足的 Al³⁺保证 Al³⁺+Li⁺→Si⁴⁺这一异价类质同象反应运行，使 Li 更易被风化作用形成的黏土矿物吸附^[39]，在整个含铝岩系演化过程中，伴随着强烈的化学淋滤和脱硅富铝作用，从而产生大量的 Al³⁺和黏土矿物，伴随着脱硅富铝作用从黏土岩至黏土质铝土岩及铝土岩转化中，这种异价类质同象也将逐渐消失。Li⁺多在结构八面体位置取代 Al³⁺、Fe²⁺、Mg²⁺或在 Al³⁺降低配位数置换 Si-O 四面体中的 Si⁴⁺，为维持电价平衡发生异价类质同象时，Li⁺填充到未占满的八面体空隙或 Si-O 四面体连接形成的六方网中心，用于中和异价取代过程中产生的负电荷^[40]。

前人在河南本溪组和广西合山组含铝岩系的黏土岩中发现，Li 以独立矿物的形式发育^[41]，当绿泥石晶体中阳离子被 Li⁺置换，富集到一定程度后就会形成富 Li 的锂绿泥石^[18]。本次研究对鄂尔多斯盆地中东部含铝岩系的 X 射线衍射、扫描电镜及 TIMA 扫描分析中发现高 Li 样品中同样存在锂绿泥石，在 X 射线衍射谱图中可见 $d=2.41$ 、 $d=14.15$ 等典型矿物特征衍射峰^[42]（图 13）。但不同绿泥石的 XRD 衍射峰相似，仅凭借 X 射线衍射很难精细识别锂绿泥石^[20]，对

含铝岩系样品进行 TIMA 扫描分析后发现，锂绿泥石多出现在高 Li 含量样品中硬水铝石边缘黏土矿物基质内（图 14）。

4.3 Li 的富集机理

目前化学蚀变指数(CIA)已广泛用于古气候条件的指示^[43]，表达式为 $CIA=[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O+K_2O)]\times 100$ ，其中 CaO^{*}仅为硅酸盐矿物中 CaO 的含量，当 CIA 大于 80 时，指示为强化学风化作用。研究区样品 CIA 介于 72.3~99.7，平均为 94.4，通过 CIA 与 W(Li)的相关性图解可知，适当的化学风化可以促进 Li 富集（图 15a），W(Li)>1 500×10⁻⁶的样品 CIA 值皆大于 90，但强烈的化学风化作用则会影响 Li 的富集。高 CIA 值同样表明研究区含铝岩系沉积时受化学风化作用影响强烈，指示当时沉积期古环境为炎热潮湿气候^[44]，这与华北板块泥盆纪时期从北纬 30°附近漂移至赤道附近的北纬 5°~9°附近的古地理特征相符^[45-46]。

Yang *et al.*^[47]根据化学蚀变指数 CIA 值模拟出地表温度(LST)，表达式为 $LST=0.56\times CIA-25.7$ ，单位为℃，反映含铝岩系沉积时陆地地表温度为 14.8℃~30.1℃，平均温度为 27.1℃。为避免黏土矿物

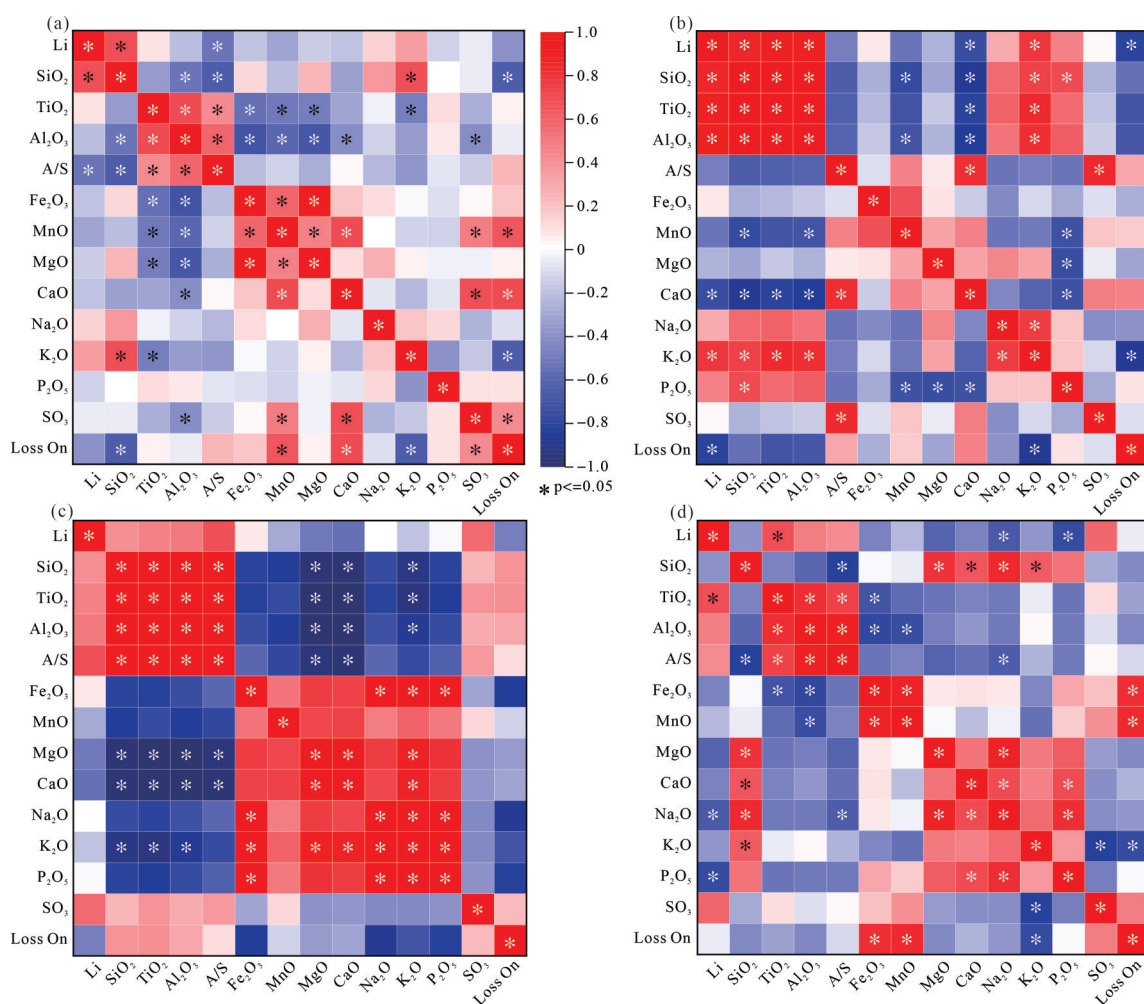


图10 含铝岩系不同岩性中主量元素相关系数热值图

(a)铝土岩;(b)铝土质铁矿;(c)铝土质黏土岩;(d)黏土质铝土岩

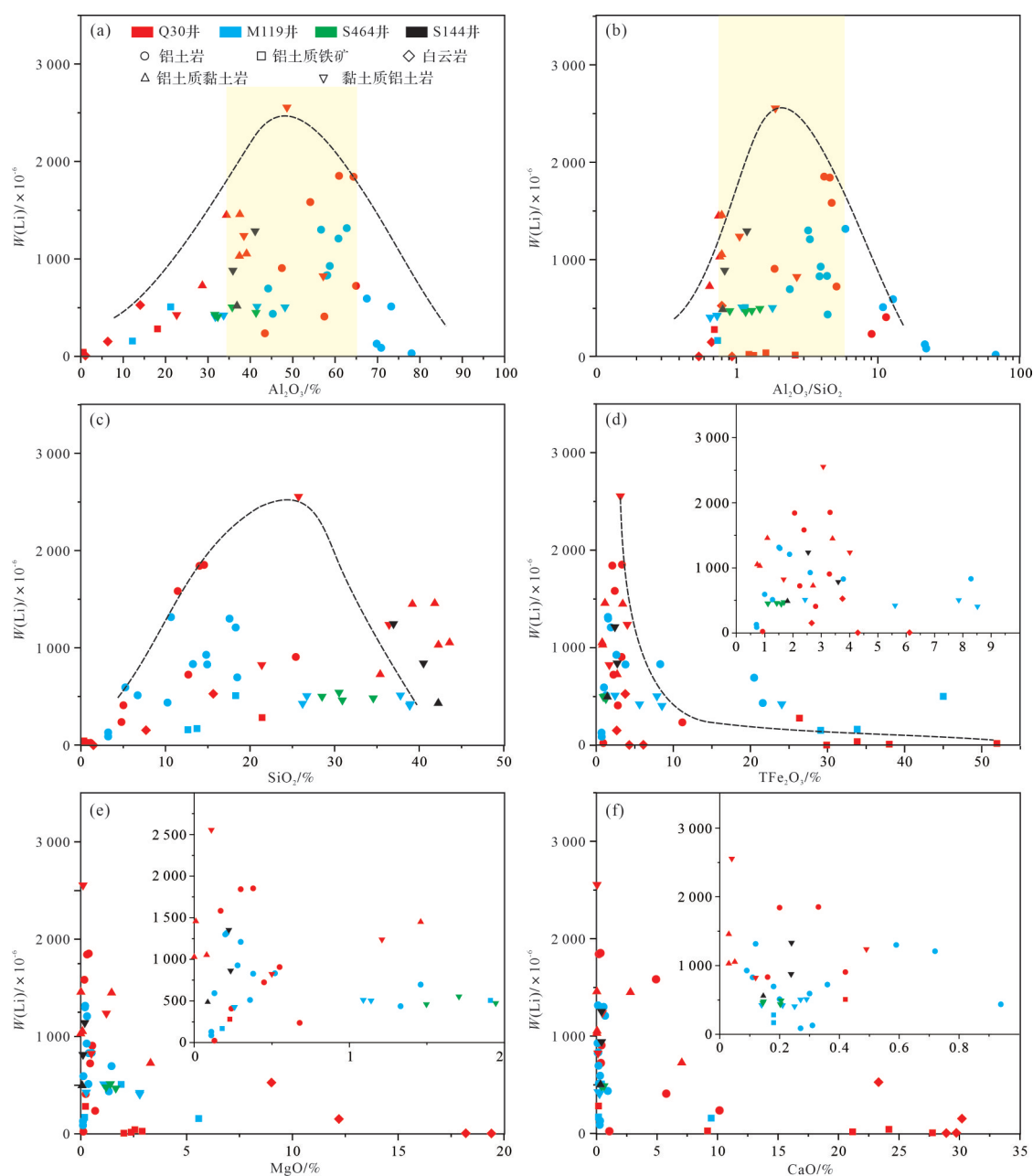
Fig.10 Correlation diagram of main elements in different bauxite lithologies

转化过程中钾交代作用的干扰,Harnois^[48]提出化学风化指数CIW,表达式为: $CIW = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)] \times 100$ 。Sheldon *et al.*^[49]利用化学风化指数CIW值模拟出降水量(MAP),表达式为 $MAP = 221.12e^{0.0197(CIW)}$,单位为mm/年,研究区年平均降水量介于919.3~1 576.3 mm/年,平均为1 430 mm/年。

微量元素Sr、Cu含量及其比值也可以间接指示判别古气候环境^[50]。一般Sr/Cu>10指示炎热干燥气候,研究区样品Sr/Cu值介于3.39~340.07,平均为53.3,指示相对炎热干燥的气候。陆地地表温度、年平均降水量及Sr/Cu比值再次验证炎热潮湿多雨的古气候条件,通过相关性图解可知,适当的地表温度和降水量可以促进Li富集(图15b~d), $W(Li) > 1\,500 \times 10^{-6}$ 样品的地表温度皆超过25℃并且年降水量超过1 300 mm/年。

海相泥页岩中V富集,而Zr在各类沉积物中相

对稳定,因此V/Zr可以区分海相及陆相沉积^[51],一般当V/Zr<0.5时指示为陆相,V/Zr>0.5时为海相^[50]。研究区含铝岩系V/Zr值介于0.13~2.88,平均为0.52,指示研究区含铝岩系主要形成于陆相淡水环境。前人常使用lgm通过古盐度,对海相及陆相进行简易判别,其中 $m = 100 \times (MgO/Al_2O_3)$ ^[52]。一般地,lgm小于0时为陆相,0<lgm<1时为海陆过渡相,1.0<lgm<2.7时为海相。研究区lgm值介于-2.06~2.83,平均为-0.01,以陆相淡水和海陆过渡相半咸水环境为主。通过相关性图解可知(图15e,f), $W(Li) > 1\,500 \times 10^{-6}$ 样品皆为陆相淡水环境下的产物,陆相环境有利于Li的富集,黏土矿物在海相咸水的高盐度下优先吸附Na⁺,从而影响其他金属离子的吸附,同样随着水体盐度升高,抑制了黏土矿物对Li⁺的吸附,导致Li的贫乏^[22]。

图 11 含铝岩系主要元素与 $W(\text{Li})$ 相关性图解Fig.11 Relationship between major elements and $W(\text{Li})$ of bauxites

一般认为Cr主要出现在沉积物碎屑中,而V在有机质中富集,因此可以通过V/Cr比值指示氧化还原环境^[53],V/Cr<2时指示氧化环境,V/Cr>4.25时指示还原环境,V/Cr介于2~4.25时指示贫氧环境^[48]。研究区本溪组含铝岩系样品中V/Cr值介于0.23~5.12,平均为1.24,指示环境偏氧化。Ce的活动性能灵敏反映风化过程中氧化还原环境的改变,当 $\text{Ce}/\text{Ce}^*>1$ 时表示氧化环境,当 $\text{Ce}/\text{Ce}^*<1$ 时表示还原环境^[54],研究区本溪组含铝岩系样品中 Ce/Ce^* 值介于0.58~1.73,平均为

1.05,为氧化环境特征。还原环境下容易形成黄铁矿,抑制Li的吸附,在还原—弱氧化环境下,Li随化学淋滤及脱硅富铝作用迁移、富集,但随着脱硅富铝作用的增强,最终大量Li被淋滤流失(图15g,h)。

含铝岩系中La/Y比值的变化指示了铝土矿化过程中的酸碱环境演变,La/Y<1时指示酸性环境,La/Y>1时指示碱性环境^[55]。研究区含铝岩系的La/Y比值在0.02~16.59之间,平均值为3.02,整体反应为弱碱性环境,且高Li的样品皆发育在碱性环境下

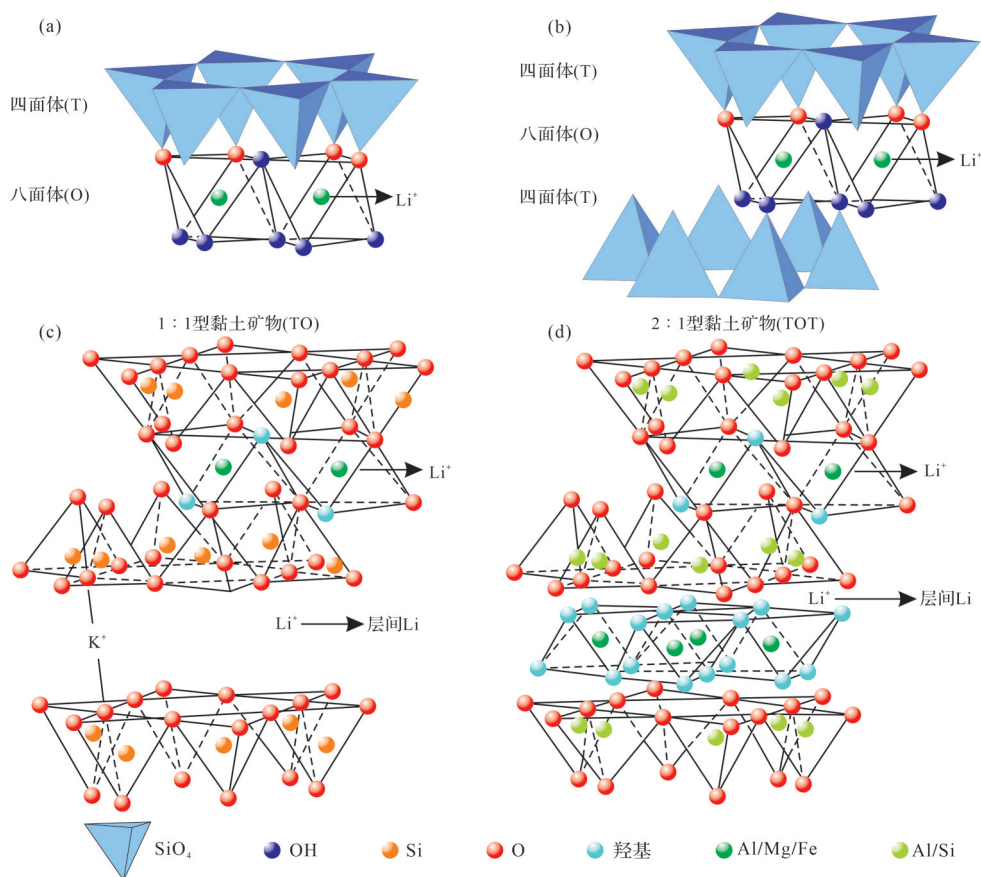
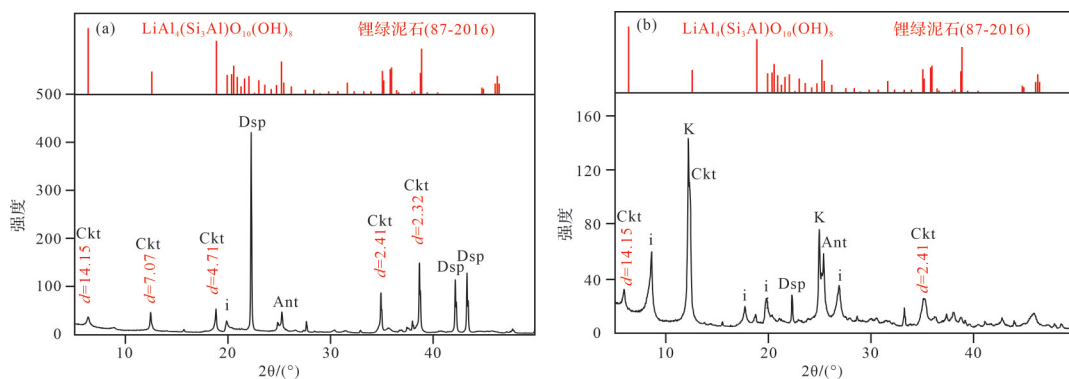
图12 主要黏土矿物晶体结构示意图^[38]Fig.12 Schematic diagrams of crystal structures of clay minerals^[38]

图13 含铝岩系高锂样品XRD图

(a)Q30井; (b)M119-6井

Fig.13 XRD diagram of Li-rich sample in bauxite deposits

(图15i)。酸碱度主要通过影响矿物生成控制Li富集,在碱性和中性环境下容易形成伊利石和绿泥石,酸性环境形成高岭石和硬水铝石,偏碱性的环境有利于黏土矿物的形成和对Li⁺的吸附^[22],弱碱条件下更有利于Li的富集(图16)。

鄂尔多斯盆地本溪组富锂含铝岩系的形成主要分为风化阶段、沉积阶段、成岩成矿阶段。在风化阶

段,随着晚石炭纪古亚洲洋的俯冲闭合,南缘南秦岭与北秦岭碰撞形成秦岭造山带,与盆地北缘抬升后的内蒙古隆起共同为盆地提供物源。同时华北海从鄂尔多斯盆地东部和东北部侵入盆地内部,海平面抬升改变了之前隆升期的岩溶地貌^[56]。凭借大气降水及地表径流,导致岩溶洼地缺水或水体较浅,化学淋滤作用不明显,仅在局部形成较少的铁矿物

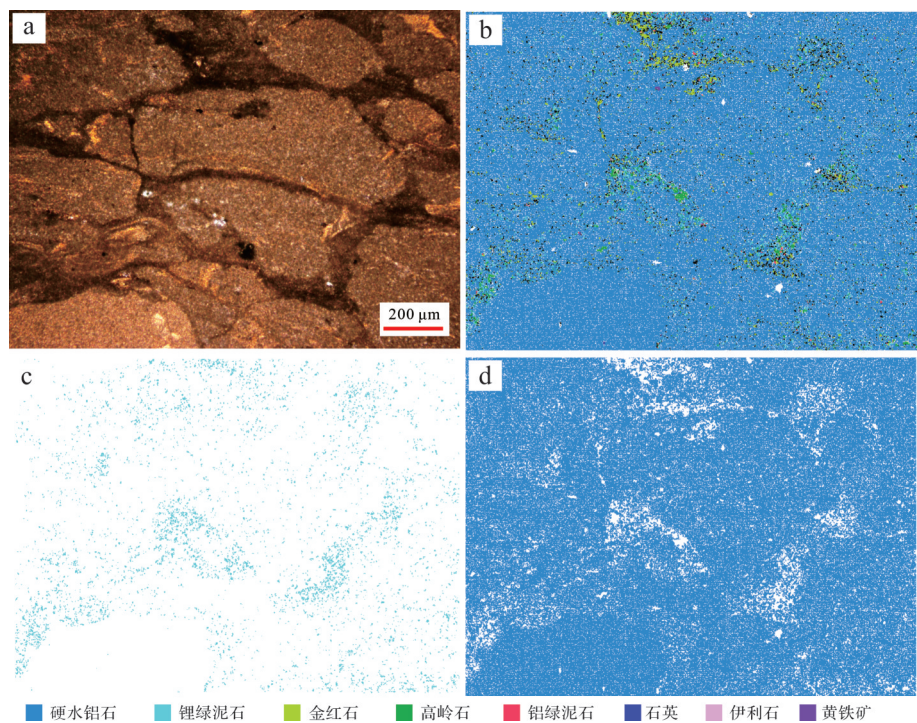


图 14 M119 井含铝岩系透射光图(a)、岩相图(b)、锂绿泥石分布图(c)及硬水铝石分布图(d)
Fig.14 Diagrams for bauxite deposits in well M119: (a) transmitted light; (b) lithofacies; (c) lithium chlorite distribution; (d) diaspore distribution

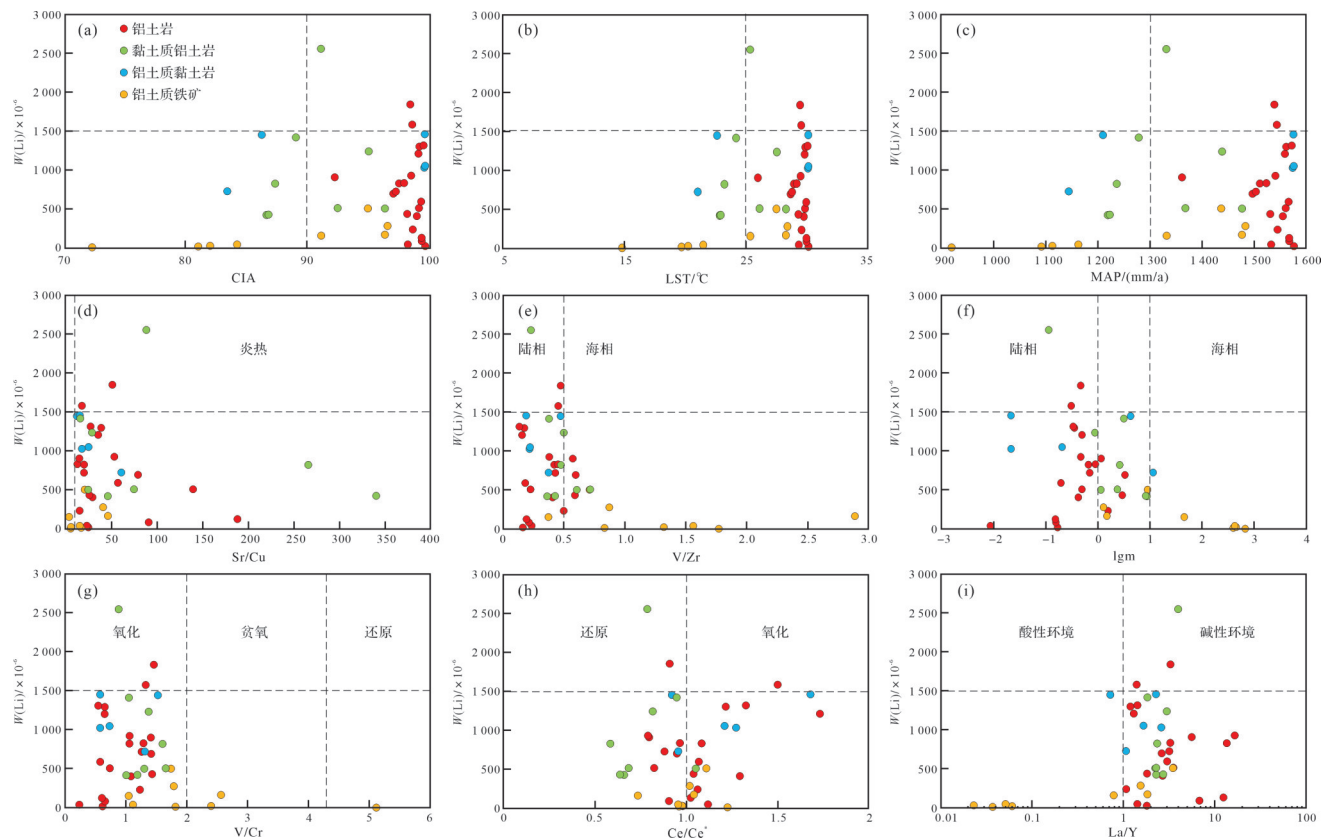


图 15 含铝岩系地球化学指标与 $W(Li)$ 相关性图解
Fig.15 Relationship between geochemical indices and $W(Li)$ in bauxites

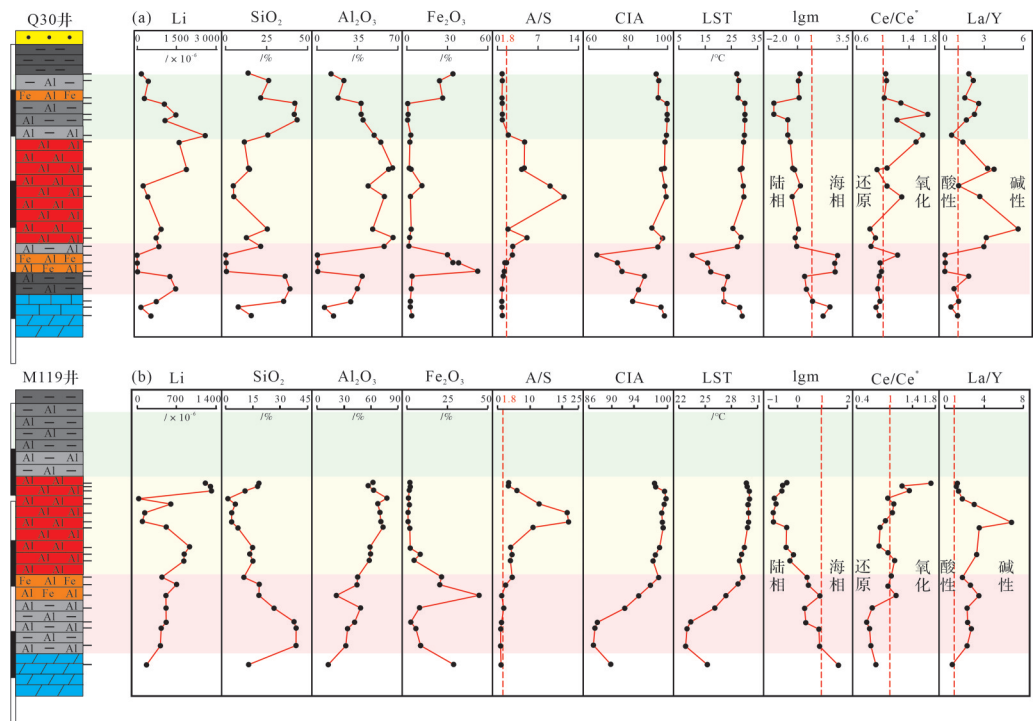


图 16 Q30 井及 M119 井综合柱状图及地球化学指标
Fig.16 Comprehensive column and geochemical indices for wells Q30 and M119

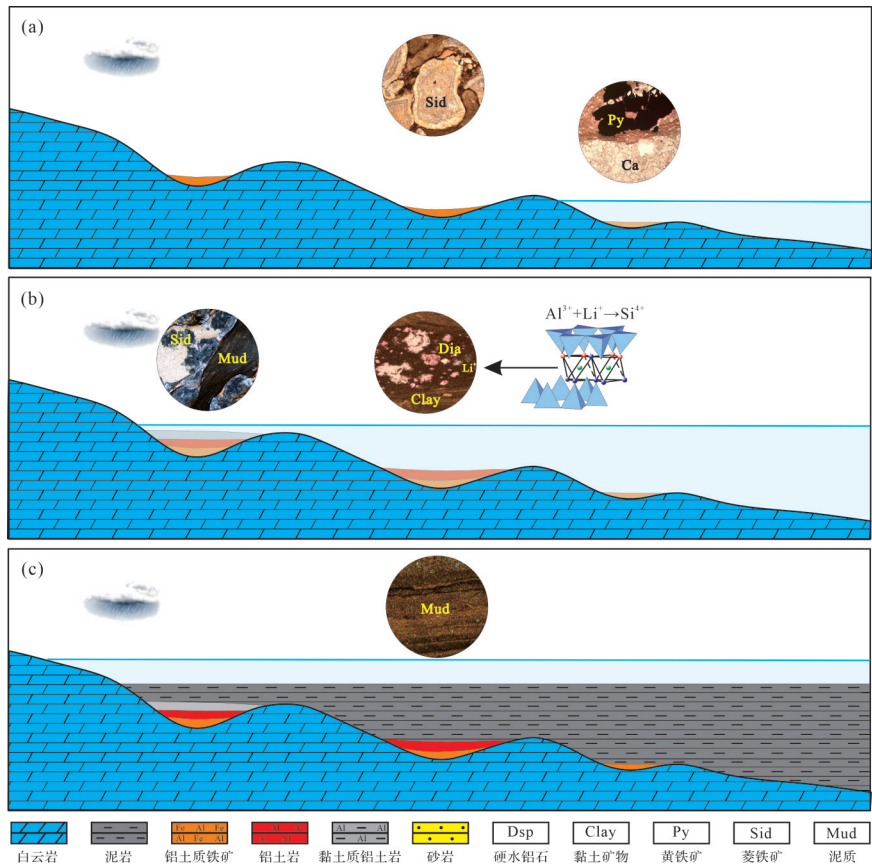


图 17 富 Li 含铝岩系的形成模式
(a)风化阶段;(b)沉积阶段;(c)成岩成矿阶段
Fig.17 Formation model of Li-rich bauxites

(图 17a)。炎热潮湿多雨的古气候有利于微生物活动及有机质腐烂,强烈化学风化过程伴随大量的母岩溶解,鄂尔多斯盆地古风化壳下碳酸岩基岩遭到剥蚀,原始富 Li 矿物分解并释放 Li, Li 被黏土矿物吸附或随流体运移聚集^[57]。

随着持续海侵作用,降雨量增大,地下水位抬升,在岩溶漏斗及岩溶洼地等负地形中沉积铝土岩,伴随化学风化作用的持续进行,风化剥蚀及搬运迁移过程中,酸性环境逐渐过渡至有利于黏土矿物形成弱酸—弱碱性水体环境(图 17b)。含铝岩系脱硅富铝作用逐渐增强,大量 Li 被黏土矿物吸附或推动“ $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ”反应,导致含铝岩系在沉积初期 Li 与 Al_2O_3 及 SiO_2 含量呈正相关,随着脱硅富铝作用持续增强,地层中 Al 含量持续增加,用来吸附 Li 的黏土矿物逐渐缺乏,并且大量 Li 淋滤流失,最终影响异价类质同象的进行,导致在高品位铝土岩中锂含量急剧降低。

最终海平面持续上升,岩溶漏斗逐渐填满形成黏土质铝土岩及铝土质黏土岩,随着可容纳空间被完全淤塞,水体停止流动,含铝岩系形成完全停滞,最终泥岩封盖含铝岩系,含铝岩系受压实作用影响,进入成岩成矿阶段(图 17c)。

5 结论

(1) 锂在含铝岩系中的分布相对不均匀,一般在含铝岩系中上部富集,并且铝土质黏土岩>铝土岩>黏土质铝土岩>铝土质铁矿。

(2) 锂富集在矿物种类多样且同时发育硬水铝石和黏土矿物的地层中,主要通过离子吸附和异价类质同象赋存在黏土矿物中,极少部分以独立矿物的形式存在。锂在沉积初期与 Al_2O_3 及 SiO_2 含量呈正相关,随着脱硅富铝作用持续增强,用来吸附锂的黏土矿物逐渐缺乏,大量锂淋滤流失,最终影响类质同象的进行,导致在高品位铝土岩中锂含量急剧降低。

(3) 炎热潮湿多雨的古气候、强化学风化作用及碱性环境有利于黏土矿物的形成,并促进 Li 被黏土矿物吸附富集,随着化学风化作用持续进行,由于缺少足够的黏土矿物,地层中 Li 含量急剧降低。

参考文献(References)

[1] 王秋舒,元春华. 全球锂矿供应形势及我国资源安全保障建议[J]. 中国矿业,2019,28(5):1-6. [Wang Qiushu, Yuan Chunhua.

The global supply situation of lithium ore and suggestions on resources security in China[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(5): 1-6.]

- [2] 王登红,郑绵平,王成辉,等. 大宗急缺矿产和战略性新兴产业矿产调查工程进展与主要成果[J]. 中国地质调查,2019,6(6): 1-11. [Wang Denghong, Zheng Mianping, Wang Chenghui, et al. Progresses and main achievements on bulk lacking minerals and strategic emerging industry minerals survey project[J]. Geological Survey of China, 2019, 6(6): 1-11.]
- [3] 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. [Wen Hanjie, Luo Chongguang, Du Shengjiang, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(1): 53-59.]
- [4] 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. [Zhong Hairen, Sun Yan, Yang Yueqing, et al. Bauxite (aluminum)-type lithium resources and analysis of its development and utilization potential [J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4): 898-916.]
- [5] 张英利,陈雷,王坤明,等. 豫西巩义地区上石炭统本溪组泥岩地球化学和富锂特征及其控制因素[J]. 地球科学与环境学报, 2023,45(2):208-226. [Zhang Yingli, Chen Lei, Wang Kunming, et al. Geochemistry and Li-rich characteristics of mudstones from Upper Carboniferous Benxi Formation in Gongyi area, the western Henan, China and their controlling factors[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(2): 208-226.]
- [6] Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, et al. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in Caldera basins[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 270.
- [7] 王秋舒. 全球锂矿资源勘查开发及供需形势分析[J]. 中国矿业, 2016, 25(3): 11-15, 24. [Wang Qiushu. Analysis of global lithium resources exploration and development, supply and demand situation[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(3): 11-15, 24.]
- [8] 钟海仁. 重庆南川铝土矿沉积物源及含矿岩系伴生锂赋存状态和富集机理研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2020:54-63. [Zhong Hairen. Provenance of bauxite, and occurrence state, enrichment mechanism of associated lithium in ore-bearing rocks of deposits in Nanchuan district, Chongqing[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020: 54-63.]
- [9] 左贵彬. 河南禹州煤田石炭—二叠纪煤中锂的富集机理[D]. 邯郸:河北工程大学,2021:23-40. [Zuo Guibin. Mechanism of lithium enrichment in Carboniferous-Permian coals in Yuzhou coalfield, Henan province[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2021: 23-40.]
- [10] 许箭琪. 桂西二叠系含铝岩系中锂的超常富集机制研究[D]. 桂林:桂林理工大学,2021:13-29. [Xu Jianqi. Supernormal enrichment mechanism of lithium in bauxite series in Permian, western Guangxi[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021: 13-29.]

- [11] 雷志远. 贵州务正道地区高铝岩系锂的存在形式和富集机制[D]. 武汉:中国地质大学, 2021: 44-50. [Lei Zhiyuan. Existence form and enrichment mechanism of lithium in bauxitic rocks of the Wuzhengdao belt, northern Guizhou[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2021: 44-50.]
- [12] 梁航, 温淑女, 姚双秋, 等. 桂西上二叠统合山组锂超常富集黏土岩的物源分析与地质意义[J]. 桂林理工大学学报, 2022, 42(3): 535-548. [Liang Hang, Wen Shunü, Yao Shuangqiu, et al. Provenance analysis and geological significance of Li-rich claystone in Upper Permian Heshan Formation, western Guangxi [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2022, 42(3): 535-548.]
- [13] 梁厚鹏. 贵州小山坝铝土矿伴生锂赋存特征及富集机理探讨[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018: 21-34. [Liang Houpeng. Investigate the occurrence characteristics and enrichment mechanism of the bauxite and aluminized clay rock associated lithium resources to Xiaoshanba bauxite in Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018: 21-34.]
- [14] 凌坤跃, 温汉捷, 张起钻, 等. 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[J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(6): 853-873. [Ling Kunyue, Wen Hanjie, Zhang Qizuan, et al. Super-enrichment of lithium and niobium in the Upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China [J]. Science China: Earth Sciences, 2021, 51(6): 853-873.]
- [15] 王滑冰, 白德胜, 安颖, 等. 豫北焦作地区本溪组锂元素分布及富集特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(2): 458-469. [Wang Huabing, Bai Desheng, An Ying, et al. Study on the distribution and enrichment characteristics of lithium in the Benxi Formation of the Jiaozuo area, northern Henan, China[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2021, 40(2): 458-469.]
- [16] 金中国, 郑明泓, 刘玲, 等. 贵州铝土矿含矿岩系中锂的分布特征及富集机理[J]. 地质学报, 2023, 97(1): 69-81. [Jin Zhongguo, Zheng Minghong, Liu Ling, et al. Distribution characteristics and enrichment mechanism of lithium in bauxite series in Guizhou province[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(1): 69-81.]
- [17] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务—正—道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钪分布规律[J]. 中国地质, 2015, 42(6): 1910-1918. [Jin Zhongguo, Zhou Jiayi, Huang Zhilong, et al. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan-Zhengan-Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou province[J]. Geology in China, 2015, 42(6): 1910-1918.]
- [18] 龙珍. 黔北务正道地区铝土矿床Li的富集机制研究: 以新民和大塘为例[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022: 37-45. [Long Zhen. Study on the enrichment mechanism of Li in bauxite deposits in Wuzhengdao area, northern Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022: 37-45.]
- [19] 刘云霞. 山西省典型矿区煤及煤灰中锂镓赋存状态与转化机制[D]. 太原: 太原理工大学, 2022: 35-77. [Liu Yunxia. Occurrence and transformation of lithium and gallium in coal and coal ash from typical mining areas of Shanxi province[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022: 35-77.]
- [20] 赵蕾, 王西勃, 代世峰. 煤系中的锂矿产: 赋存分布、成矿与资源潜力[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1750-1760. [Zhao Lei, Wang Xibo, Dai Shifeng. Lithium resources in coal-bearing strata: Occurrence, mineralization, and resource potential[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1750-1760.]
- [21] Wanner C, Bucher K, von Strandmann P A E P, et al. On the use of Li isotopes as a proxy for water-rock interaction in fractured crystalline rocks: A case study from the Gotthard rail base tunnel [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 198: 396-418.
- [22] 赵越, 马万平, 杨洋, 等. 黏土矿物对Li⁺的吸附实验研究: 对黏土型锂矿成矿启示[J]. 矿物学报, 2022, 42(2): 141-153. [Zhao Yue, Ma Wanping, Yang Yang, et al. Experimental study on the adsorption of Li⁺ by clay minerals: Implications for the mineralization of clay-type lithium deposit[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2022, 42(2): 141-153.]
- [23] 曹泊, 秦云虎, 朱士飞, 等. 广西上林合山组炭质泥岩中锂和稀土元素的成因及富集机制[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1851-1864. [Cao Bo, Qin Yunhu, Zhu Shifei, et al. Origin and enrichment mechanism of lithium and rare earth elements in carbonaceous mudstone of Heshan Formation, Shanglin, Guangxi[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(5): 1851-1864.]
- [24] 崔焱, 温汉捷, 于文修, 等. 滇中下二叠统倒石坝组富锂黏土岩系锂的赋存状态及富集机制研究[J]. 岩石学报, 2022, 38(7): 2080-2094. [Cui Yi, Wen Hanjie, Yu Wenxiu, et al. Study on the occurrence state and enrichment mechanism of lithium in lithium-rich clay rock series of the Daoshitou Formation of Lower Permian in central Yunnan[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(7): 2080-2094.]
- [25] 严爽. 黔北新民铝土矿锂的富集规律及其锂同位素指示意义[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020: 54-58. [Yan Shuang. Enrichment of lithium from Xinmin bauxite in northern Guizhou and its indication of lithium isotope[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020: 54-58.]
- [26] 付金华, 李明瑞, 张雷, 等. 鄂尔多斯盆地陇东地区铝土岩天然气勘探突破与油气地质意义探索[J]. 天然气工业, 2021, 41(11): 1-11. [Fu Jinhua, Li Mingrui, Zhang Lei, et al. Breakthrough in the exploration of bauxite gas reservoir in Longdong area of the Ordos Basin and its petroleum geological implications [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(11): 1-11.]
- [27] Chen A Q, Zou H, Ogg J G, et al. Source-to-sink of Late Carboniferous Ordos Basin: Constraints on crustal accretion margins converting to orogenic belts bounding the North China Block[J]. Geoscience Frontiers, 2020, 11(6): 2031-2052.
- [28] 潘博, 赵伟波, 刘蝶, 等. 鄂尔多斯盆地神木—米脂地区本溪组含铝岩系地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2023, 34(6): 1072-1089. [Pan Bo, Zhao Weibo, Liu Die, et al. Geochemical

- characteristics of bauxite deposits of Benxi Formation in Shenmu-Mizhi area, Ordos Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2023, 34(6): 1072-1089.]
- [29] 刘巽锋,王庆生,陈有能. 黔北铝土矿成矿地质特征及成矿规律[M]. 贵州:贵州人民出版社,1990:12-148. [Liu Xunfeng, Wang Qingsheng, Chen Youneng. Bauxite minerogenic geological characteristic and minerogenic law in northern Guizhou, China[M]. Guizhou: Guizhou People's Publishing House, 1990: 12-148.]
- [30] Bárdossy G. Karst bauxites: Bauxite deposits on carbonate rocks [M]. Amsterdam: Elsevier, 1982: 1-441.
- [31] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1986:1-386. [Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Geochemistry of the elements[M]. Beijing: Science Press, 1986: 1-386.]
- [32] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. *GSA Bulletin*, 1961, 72 (2): 175-192.
- [33] 王学求,刘汉粮,王玮,等. 中国锂矿地球化学背景与空间分布:远景区预测[J]. *地球学报*, 2020, 41(6): 797-806. [Wang Xueqiu, Liu Hanliang, Wang Wei, et al. Geochemical abundance and spatial distribution of lithium in China: Implications for potential prospects[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2020, 41(6): 797-806.]
- [34] Zhao L, Ward C R, French D, et al. Origin of a kaolinite-NH₄-illite-pyrophyllite-chlorite assemblage in a marine-influenced anthracite and associated strata from the Jincheng coalfield, Qinshui Basin, northern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 61-78.
- [35] Sun B D, Liu J P, Wang X H, et al. Geochemical characteristics and genetic type of a lithium ore (mineralized) body in the central Yunnan province, China[J]. *China Geology*, 2019, 2(3): 287-300.
- [36] 范宏鹏,叶霖,黄智龙. 铝土矿(岩)中伴生的锂资源[J]. *矿物学报*, 2021, 41(增刊1): 382-390. [Fan Hongpeng, Ye Lin, Huang Zhilong. The associated lithium resource in bauxite (bauxite-bearing rock) [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41 (Suppl. 1): 382-390.]
- [37] 王瑞江,王登红,李建康,等. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京:地质出版社,2015:1-37. [Wang Ruijiang, Wang Denghong, Li Jiankang, et al. Rare rare earth rare mineral resources and their development and utilization[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2015: 1-37.]
- [38] 刘平,廖友常,张雅静. 黔北大竹园地区铝土矿含矿岩系沉积环境及形成机制[J]. *中国地质*, 2016, 43(6): 2173-2191. [Liu Ping, Liao Youchang, Zhang Yajing. The sedimentary environment and formation mechanism of bauxite-bearing rock series in Dazhuyuan area, northern Guizhou province[J]. *Geology in China*, 2016, 43(6): 2173-2191.]
- [39] Vigier N, Decarreau A, Millot R, et al. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(3): 780-792.
- [40] 靳平平,欧成华,马中高,等. 蒙脱石与相关黏土矿物的演变规律及其对页岩气开发的影响[J]. *石油物探*, 2018, 57(3): 344-355. [Jin Pingping, Ou Chenghua, Ma Zhonggao, et al. Evolution of montmorillonite and its related clay minerals and their effects on shale gas development[J]. *Geophysical Prospecting for Petroleum*, 2018, 57(3): 344-355.]
- [41] 邓国仕,李军敏,杨桂花,等. 渝南水江板桥铝土矿区锂的分布规律及其影响因素研究[J]. *中国矿业*, 2014, 23(3): 72-79. [Deng Guoshi, Li Junmin, Yang Guihua, et al. Distribution law of lithium and its influencing factors in Shuijiangbanqiao bauxite mining area, southern Chongqing[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(3): 72-79.]
- [42] 廖家隆,李宝庆,张福强,等. 广西晚二叠世煤系沉积型锂矿研究现状及展望[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(10): 9-14. [Liao Jialong, Li Baoqing, Zhang Fuqiang, et al. Research status and prospect of sedimentary lithium resources of Late Permian coal measure in Guangxi[J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(10): 9-14.]
- [43] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715-717.
- [44] Fedo C M, Nesbitt H W, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance [J]. *Geology*, 1995, 23(10): 921-924.
- [45] Yang Z Y, Sun Z M, Yang T S, et al. A long connection (750-380 Ma) between South China and Australia: Paleomagnetic constraints[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 220(3/4): 423-434.
- [46] Cocks L R M, Torsvik T H. The dynamic evolution of the Palaeozoic geography of eastern Asia[J]. *Earth-Science Reviews*, 2013, 117: 40-79.
- [47] Yang J H, Cawood P A, Du Y S, et al. Global continental weathering trends across the Early Permian glacial to postglacial transition: Correlating high- and low-paleolatitude sedimentary records [J]. *Geology*, 2014, 42(10): 835-838.
- [48] Harnois L. The CIW index: A new chemical index of weathering [J]. *Sedimentary Geology*, 1988, 55(3/4): 319-322.
- [49] Sheldon N D, Retallack G J, Tanaka S. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon[J]. *The Journal of Geology*, 2002, 110(6): 687-696.
- [50] 刘刚,周东升. 微量元素分析在判别沉积环境中的应用:以江汉盆地潜江组为例[J]. *石油实验地质*, 2007, 29(3): 307-310, 314. [Liu Gang, Zhou Dongsheng. Application of microelements analysis in identifying sedimentary environment: Taking Qianjiang Formation in the Jiangnan Basin as an example[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2007, 29(3): 307-310, 314.]

- troleum Geology & Experiment, 2007, 29(3): 307-310, 314.]
- [51] Maslov A V, Krupenin M T, Kiseleva D V. Lithogeochemistry of the fine-grained siliciclastic rocks of the Vendian Serebryanka Group of the Central Urals[J]. Geochemistry International, 2011, 49(10): 974-1001.
- [52] 冯乔,张耀,徐子苏,等. 胶莱盆地早白垩世瓦屋组、水南组元素地球化学特征与古环境分析[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(1): 20-34. [Feng Qiao, Zhang Yao, Xu Zisu, et al. Geochemical characteristics and paleoenvironmental analysis of dark fine grained rocks of Wawukuang and Shuinan Formations in Jiaolai Basin[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(1): 20-34.]
- [53] Jones B, Manning D A C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. Chemical Geology, 1994, 111(1/2/3/4): 111-129.
- [54] 李军,桑树勋,林会喜,等. 渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 2007, 25(4): 589-596. [Li Jun, Sang Shuxun, Lin Huixi, et al. REE characteristics and its geological significance of the Permo-Carboniferous in Bohaiwan Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(4): 589-596.]
- [55] Zarasvandi A, Carranza E J M, Ellahi S S. Geological, geochemical, and mineralogical characteristics of the Mandan and Deh-now bauxite deposits, Zagros Fold Belt, Iran[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 125-138.
- [56] 张蕊,王琳霖,刘磊,等. 鄂尔多斯盆地东部晚石炭世本溪组源—汇充填过程与古地理格局[J/OL]. 沉积学报, doi: 10.14027/j. issn. 1000-0550. 2023. 099. [Zhang Rui, Wang Linlin, Liu Lei, et al. Source-to-sink filling process and paleogeographic pattern of the Late Carboniferous Benxi Formation in the eastern Ordos Basin[J/OL]. Acta Sedimentologica Sinica, doi: 10.14027/j. issn. 1000-0550. 2023. 099.]
- [57] Huntington T G. The potential for calcium depletion in forest ecosystems of southeastern United States: Review and analysis [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(2): 623-638.

Mechanism of Lithium Enrichment in Bauxite Deposits of the Benxi Formation in Shenmu-Mizhi Area, Ordos Basin

PAN Bo^{1,2}, ZHAO WeiBo^{1,2}, ZHOU XingZe³, WANG HuaiChang^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, SHI YunHe^{1,2}, CHEN YuHang^{1,2}, YAO YiYun⁴, GUO RuiLiang⁵, YU Yu⁶

1. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China

2. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low Permeability Oil and Gas Fields, Xi'an 710018, China

3. New Energy Business Department, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China

4. Logging Technology Research Institute, China National Logging Corporation, Xi'an 710077, China

5. School of Earth Sciences and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

6. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: [Objective] Lithium constitutes a critical strategic and new energy metal within China. The Ordos Basin features a widespread distribution of bauxite deposits. Recent years have seen a major breakthrough in bauxite gas exploration within the Longdong area of the Ordos Basin. Exploration has uncovered considerable reserves of Li resources associated with the bauxite deposits. Consideration of the occurrence and enrichment patterns of Li in bauxite deposits has significant academic value for studying paleoclimate and paleoenvironments, and also offers robust support for the exploration and development of Li resources. [Methods] Focusing on the Al-bearing rock series of the Benxi Formation in the central and eastern Ordos Basin, this study builds upon classical understandings and recent research advancements to investigate the fundamental characteristics, modes of occurrence and enrichment patterns of Li, employing core observation, drilling data and geochemical testing. [Results] The findings reveal that Li is unevenly distributed in the bauxite deposits, with a substantial range of variation. Generally, Li is most highly concentrated in the middle and upper segments of the deposits. It is predominantly concentrated in bauxite clay rock and bauxite rock, but is comparatively rare in bauxite iron ore. Initially, Li is positively correlated with Al_2O_3 , SiO_2 and the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio, which subsequently transitions to a negative correlation. [Conclusions] The hot, humid and high rainfall conditions of the paleoclimate together with an alkaline environment facilitated the formation of clay minerals and enhanced the isomorphic substitution of Li^+ for Al^{3+} and Mg^{2+} , but as desilication and aluminum enrichment intensify the Li content of bauxite rock sharply decreases, attributable to the lack of clay minerals.

Key words: Ordos Basin; bauxite deposits; lithium; occurrence state; enrichment mechanism