

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.045>



东天山二塘沟黏土型锂矿锂的赋存状态初探

张征峰^{1,2,3,4}, 李诺^{1,5,6*}, 范香莲², 王涛², 李玉坤², 蒋果^{1,5,6}

1. 中国科学院新疆生态与地理研究所新疆矿产资源研究中心, 新疆乌鲁木齐 830011
2. 新疆地矿局第一地质大队, 新疆昌吉 831100
3. 吐鲁番金源矿冶有限责任公司, 新疆吐鲁番 838000
4. 中国地质学会新疆关键矿产勘查开发技术创新基地, 新疆乌鲁木齐 830011
5. 干旱区生态安全与可持续发展重点实验室, 荒漠与绿洲生态国家重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830011
6. 新疆矿产资源与数字地质实验室, 新疆乌鲁木齐 830011

摘要: 新疆是我国重要的锂矿集中区, 已知矿床多以伟晶岩型和卤水型产出。最近在东天山二塘沟地区新发现有黏土型锂矿。为厘定二塘沟锂矿锂的赋存状态, 开展了详细的矿床地质、全岩化学成分、X射线衍射、全自动矿物定量分析(TIMA)、电子探针分析(EPMA)、LA-ICPMS矿物原位微区元素分析以及锂的浸泡实验。结果显示, 二塘沟锂矿体主要赋存于上石炭统祁家沟组富含生物碎屑的碳酸盐岩中。矿石主要组成矿物包括方解石、石英、海泡石, 全岩的Li₂O含量相对较高, 变化于0.10%~0.27%。锂主要赋存于海泡石中, 其含量高达9.519×10⁻⁶, 并且Li含量与F含量具有极好的正相关关系。二塘沟锂矿是新疆地区发现的首个黏土型锂矿, 锂的赋存方式显著不同于其他黏土型矿床, 具有重要的科学价值和找矿实践意义。

关键词: 赋存状态; 海泡石; 黏土型锂矿; 碳酸盐岩; 东天山; 矿床学。

中图分类号: P611 文章编号: 1000-2383(2025)02-585-11 收稿日期: 2024-03-12

Preliminary Study of the Occurrence of Lithium in the Ertanggou Deposit, East Tianshan

Zhang Zhengfeng^{1,2,3,4}, Li Nuo^{1,5,6*}, Fan Xianglian², Wang Tao², Li Yukun², Jiang Guo^{1,5,6}

1. Xinjiang Research Center for Mineral Resources, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China
2. First Geological Brigade of Xinjiang Geological and Mining Bureau, Changji 831100, China
3. Turpan Jinyuan Mining & Metallurgy Co. Ltd., Turpan 838000, China
4. Xinjiang Key Mineral Exploration and Development Technology Innovation Base, China Geological Society, Urumqi 830011, China
5. Key Laboratory of Ecological Security and Sustainable Development of Arid Areas, State Key Laboratory of Desert and Oasis Ecology, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China
6. Xinjiang Laboratory of Mineral Resources and Digital Geology, Urumqi 830011, China

Abstract: Xinjiang is an important lithium province in China. The ever-known deposits are dominated by pegmatite and brine type. Recently, a clay-type lithium deposit has been discovered in the Ertanggou area, East Tianshan. In order to determine the

基金项目: 新疆地矿局自筹项目“新疆鄯善县二塘沟一带锂硼矿产调查评价(No. XGMB202103)”; 国家自然科学基金(No. 42122014); 新疆维吾尔自治区重大科技专项(No. 2021A03001); 第三次新疆科学考察(No. 2022xjkk1301); 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(No. 2023D01B04)。

作者简介: 张征峰(1981—), 男, 高级工程师, 主要从事矿产勘查工作。ORCID: 0009-0005-2038-1669. E-mail: 158223374@qq.com

*通讯作者: 李诺, E-mail: linuo@ms.xjb.ac.cn

引用格式: 张征峰, 李诺, 范香莲, 王涛, 李玉坤, 蒋果, 2025. 东天山二塘沟黏土型锂矿锂的赋存状态初探. 地球科学, 50(2): 585—595.

Citation: Zhang Zhengfeng, Li Nuo, Fan Xianglian, Wang Tao, Li Yukun, Jiang Guo, 2025. Preliminary Study of the Occurrence of Lithium in the Ertanggou Deposit, East Tianshan. *Earth Science*, 50(2): 585—595.

occurrence of lithium in the Ertanggou deposit, we carried out detailed deposit geology, whole-rock chemical composition, X-ray diffraction, automatic mineral Quantitative analysis (TIMA), electron probe microanalysis (EPMA), LA-ICPMS trace element analysis as well as soaking immersion experiments. The results show that, the lithium orebodies are mainly hosted by bioclasts-rich carbonate rocks of the Upper Carboniferous Qijiagou Formation. The ore mainly consists of calcite, quartz and sepiolite, with Li_2O content of 0.10% to 0.27%. Sepiolite is the main Li-bearing phase (with Li content up to 9.519×10^{-6}), and there is a good positive relationship between Li and F. Collectively, we propose that the Ertanggou deposit is the first clay-type lithium deposit discovered in Xinjiang. The occurrence of lithium in Ertanggou is significantly different from other clay-type deposits. It has important value of scientific research and practical significance of prospecting.

Key words: occurrence; sepiolite; clay-type lithium deposit; carbonate; East Tianshan; mineral deposit.

0 引言

锂是最轻的金属,广泛应用于冶金、轻工、石油、化工、电子、橡胶、玻璃、陶瓷及医疗等领域,被称为“21世纪绿色高能金属”和“白色石油”(许志琴等,2018;陈祥云,2023)。随着科技的发展及环保理念的增强,锂在航空航天、高端装备制造、新能源、核电等领域的需求与日俱增(吴西顺等,2014;王登红等,2017;蒋少涌等,2022;夏永旗等,2024)。

自然界已发现的锂矿床主要包括卤水型、伟晶岩型和黏土型3种(Jiang *et al.*, 2022, 2023),其中对于前两类锂矿的研究相对成熟。伟晶岩型锂矿品位高、分布广,贡献了全球将近一半的锂产量(Benson *et al.*, 2017)。该类矿床中锂矿化多发生在富水的、花岗质岩浆演化晚期,锂以锂辉石、锂云母、透锂长石、磷铝锂石等矿物形式存在(陈衍景等,2021)。卤水型锂矿床产量巨大,其中仅智利两个盐湖的锂产量就占了全球的35%左右(Benson *et al.*, 2017)。卤水中锂主要以可溶解的离子形式存在,可进一步依据所赋存的水体性质划分为地下卤水型和盐湖卤水型等(刘丽君等,2017)。目前对于黏土型锂矿床的勘探及研究工作尚处于起步阶段。黏土型锂矿最早是指产于沉积岩中、尚不具备独立工业开采价值,但具有市场潜力的锂矿(李建康等,2014)。近年来,在美国、墨西哥、塞尔维亚、埃及、中国西南等地相继发现了与火山岩有关的黏土型锂矿床(Verley *et al.*, 2012; Carew *et al.*, 2016; 温汉捷等,2020; 凌坤跃等,2021; 陈唯和蒋少勇,2022; Zhang *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2023; 王微等,2024; 张七道等,2024),典型矿床如墨西哥中部盆地的Sonora锂矿床、美国加利福尼亚的Hector锂矿床、内华达州北部的Mcdermitt(KingValley)锂矿床、塞尔维亚的Jadar锂矿床等。最近,在我国的云南、贵州等地新发现了赋存于碳酸盐岩不整合面之

上的黏土型锂矿(赵越等,2019)。黏土型锂资源往往具有分布面积广、层位稳定、矿体厚度大、储量巨大的特点(王辉等,2023),引起了国内外学术界和工业界的广泛关注,有望成为未来锂矿勘查、开发利用的重要方向(Kesler *et al.*, 2012; 于沨等,2019)。

锂是新疆优势矿产资源之一,已发现的锂矿床主要以伟晶岩型和盐湖卤水型产出。最近,新疆地质局第一地质大队利用局自筹资金项目在东天山二塘沟一带发现大规模锂异常,经查证,虽然锂品位较低,但规模可达大型。这是新疆境内识别出的首例黏土型锂矿床,具有重大的研究及开发意义。本文即以二塘沟锂矿为研究对象,通过X射线衍射、全自动矿物定量分析(TIMA)、电子探针分析、LA-ICPMS矿物原位微区元素分析、锂的浸泡实验等多种方法,初步查明了锂元素的赋存状态,为新疆境内此类锂矿的勘查开发提供理论参考。

1 区域地质

二塘沟锂异常区位于天山东段,博格达山南缘,吐哈盆地北侧(图1a)。这一地区古生代经历了复杂的构造演化,自中生代开始就进入了大陆板内构造演化阶段,其显著特征是发育稳定型沉积建造(朱自虎等,2010),广泛发育石炭纪海相火山岩—碎屑岩—碳酸盐岩,岩浆活动极弱(陈科等,2012; 张妍等,2015)。

区域出露地层主要为晚石炭世火山岩、碎屑岩及少量碳酸盐岩,包括柳树沟组(C_2l)、祁家沟组(C_2qj)和奥尔吐组(C_2ae)等。局部出露少量晚三叠世碎屑岩及新生代地层。区内岩浆作用不发育,仅在研究区北侧见少量基性侵入岩,岩性以辉长岩为主(图1b)。

本次研究区位于天山博格达—七角井锂异常富集区内,该区富集Mo、Gd、B、Li、F等元素,元素

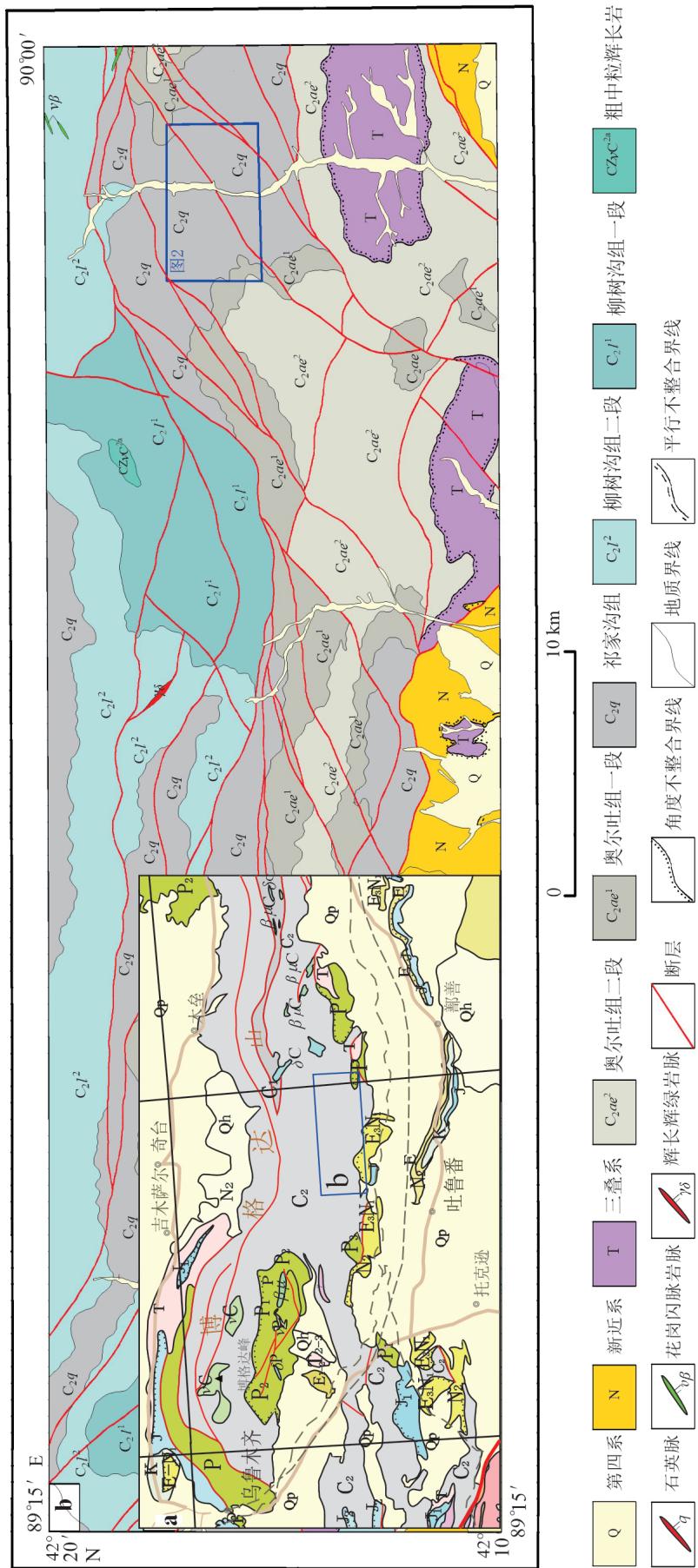


图1 研究区区域位置区域地质图
Fig. 1 Regional geology of the East Tianshan

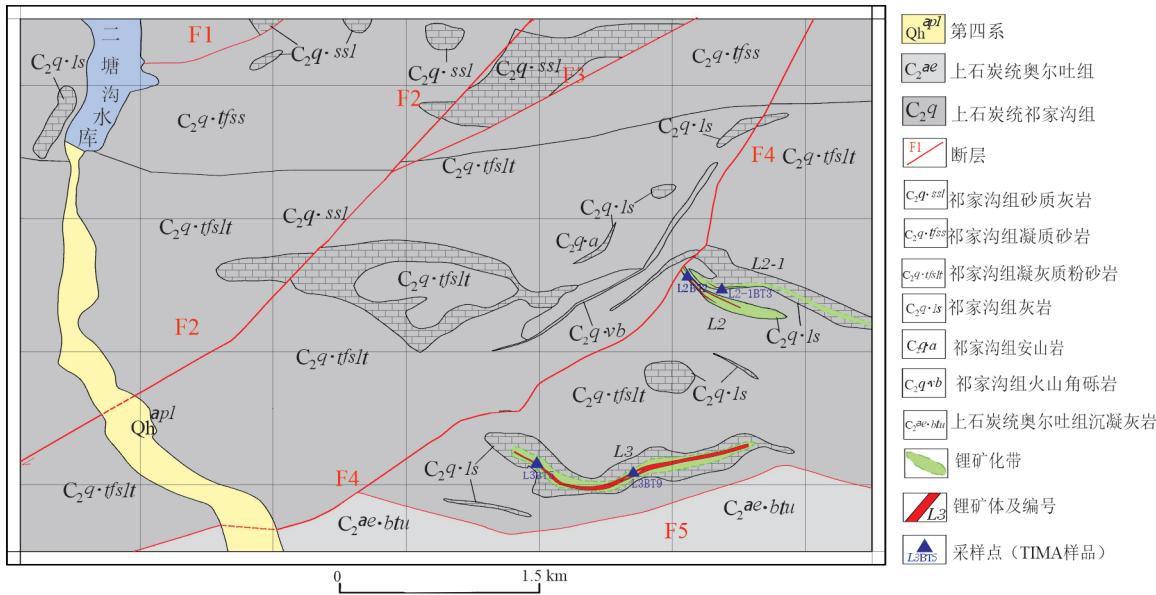


图 2 二塘沟锂矿区地质简

Fig.2 Geological sketch map of the Ertangou Lithium anomaly area

富集被认为与火山作用密切相关,区域上具有形成火山作用相关黏土型锂矿的有利条件。

2 矿区地质

2.1 地质特征

研究区主要出露地层为上石炭统祁家沟组(C₂qj)和奥尔吐组(C₂ae)(图2)。祁家沟组(C₂qj)为一套浅海相陆源碎屑岩夹碳酸盐岩建造,主要岩性为灰—深灰色凝灰岩、凝灰质砂岩、凝灰质粉砂岩和灰白色生物碎屑灰岩、砂质灰岩,局部夹安山岩、火山角砾岩及硅质岩(图3)。其中生物碎屑灰岩为主要的赋矿岩石;含锂的生物碎屑灰岩带沿走向延伸800~2 300 m,宽10~300 m。奥尔吐组(C₂ae)为一套厚度较大的浅海陆棚相碎屑岩夹火山岩建造,主要岩性为灰—深灰色细粒长石岩屑砂岩夹粉砂岩、硅质岩及安山岩,具复理石沉积特征。

研究区内侵入岩不发育。构造形迹主要表现为断裂和褶皱构造。断裂空间展布主要为近东西向、北西向和北东向3组,其中近东西向断裂系统规模宏大,以高角度压性冲断为主。褶皱构造总体方位呈近东西向展布,与区域构造线方向一致,但由于受后期断裂活动影响,部分褶皱构造出露不完整(李玉坤等,2023)。

2.2 矿体特征

矿区目前已圈定锂矿体3个,均产于上石炭统祁家沟组富含生物碎屑的碳酸盐岩夹陆相碎屑

岩中。矿体呈似层状产出,走向近东西向,向北倾,倾角50°左右。矿体长330~1 550 m,厚4.10~18.05 m,Li₂O平均品位多数介于0.10%~0.19%,单样最高品位0.36%。

2.3 矿石特征

前述,二塘沟锂矿化主要赋存于生物碎屑灰岩中。矿化的生物碎屑灰岩含大量碳酸盐矿物,滴稀盐酸反应迅速。岩石为浅灰白色,具生物碎屑—泥微晶结构,微定向构造。生物碎屑(图3e,3f)含量介于20%~25%,粒度0.04~1.62 mm,多呈长杆状,被方解石以及少量石英、黏土矿物等交代呈假象,偶见介形虫、有孔虫残留。岩相学观察可见,矿石中方解石含量65%~70%,多呈他形粒状、柱状产出,粒度0.01~0.03 mm;石英含量1%~3%,他形粒状,粒度0.01~0.10 mm;另见褐铁矿等不透明矿物,含量1%~2%,粒度0.01~0.03 mm。

3 样品与测试方法

本文对采自L1、L2、L3矿体的锂矿石样品开展了全岩化学分析、X射线衍射分析、全自动矿物定量分析(TIMA)、电子探针(EPMA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICPMS)微区原位元素分析以及锂的浸泡实验。

全岩化学分析在新疆地矿局第一地质大队实验室进行。氧化钙和氧化镁含量采用EDTA滴定法测试,二氧化硅含量采用动物胶凝聚重量法测试,

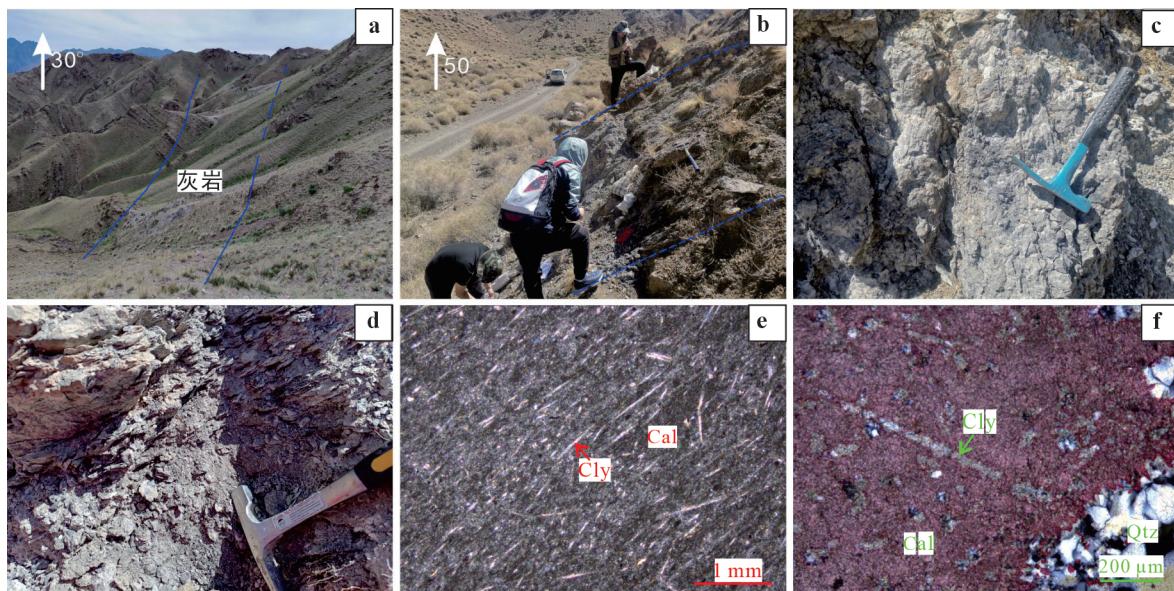


图3 祁家沟组含锂灰岩特征

Fig.3 Characteristics of Lithium-bearing limestone of Qijiagou Formation in the study area

a,b. L1和L2号锂矿体所赋存的祁家沟组灰岩;c. 灰岩中夹有硅质岩;d. 主要富锂层位—生物碎屑灰岩;e,f. 生物碎屑灰岩镜下特征,主要由方解石(Cal)、石英(Qtz)组成,可见大量生物碎屑(Cly)

氧化锂含量采用电感耦合等离子体质谱仪方法测试。

X射线衍射分析在新疆矿产实验研究所完成,所用仪器为Bruker D8 ADVANCE X-射线衍射仪,利用JY/T(0587-2020)多晶体X射线衍射方法测试。

全自动矿物定量分析(TIMA)、矿物成分的电子探针和LA-ICPMS原位微区元素分析在广州拓岩检测技术有限公司完成。全自动矿物定量分析利用MIRA3扫描电镜完成测试,实验前需将薄片(靶)样品进行喷碳处理。MIRA3扫描电镜配有2个EDAXElement能谱探头。实验中加速电压为25 kV,电流为10 nA,工作距离为15 mm,电流和BSE信号强度使用铂法拉第杯自动程序校准,EDS信号使用Mn标样校准。测试中使用解离模式,同时获取BSE图和EDS数据,每个点的X射线计数为1 000。像素大小为3 μm,能谱步长为9 μm。

电子探针分析利用日本电子的JXA-iSP100完成。样品在测试前按照前人提供的实验方法将样品镀上厚度均匀,约为20 nm的碳膜。测试条件为加速电压15 kV,加速电流20 nA,束斑直径10 μm。F、C、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe元素特征峰的测量时间为10 s,Ti、Mn元素特征峰的测量时间为20 s,上下背景的测量时间分别是峰测量时间的一半。

采用LA-ICPMS对方解石和海泡石进行了原位微区元素分析。实验室采用NWR193UC激光剥蚀系统。该系统由NWR 193 nm ArF准分子激光器和光学系统组成,ICP-MS型号为iCAPRQ。激光剥蚀过程中采用氦气作载气,激光剥蚀系统配置有信号平滑装置。本次分析的激光能量、束斑和频率分别为5 J/cm²、30 μm和8 Hz。单矿物微量元素含量处理中采用标准物质NIST610、GSE-2G和MASS-1和57 Fe(Fe=460 000×10⁻⁶)进行多外标单内标校正。每个时间分辨分析数据包括大约50 s空白信号和40 s样品信号。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素含量计算)采用iolite软件完成。

选取3件样品进行水泡实验和盐酸浸泡实验,直到不发生反应为止。盐酸浸泡实验选用原子吸收分光光度计,水泡实验选用全普直读光谱仪。

4 结果

4.1 矿石化学分析

采自L1、L2、L3矿体的8件锂矿石样品化学成分分析结果列于表1。矿石主要由CaO、MgO、SiO₂组成,三者含量分别变化于10.35%~41.00%、4.11%~19.72%和18.95%~51.26%;总体而言,CaO与SiO₂含量呈负相关关系。样品的Li₂O含量相

对较高,变化范围为 0.10%~0.27%.

4.2 X 射线衍射分析(XRD)

本文对 16 件锂矿石开展了 X 射线衍射分析,结果列于表 2。矿石主要组成矿物包括方解石、石英、云母、海泡石,与镜下观察结果一致。获得方解石的含量在 38.13%~88.62%,平均 67.47%;石英含量在 4.21%~41.33%,平均 21.70%;云母含量在 2.01%~27.97%,平均 7.16%;海泡石含量在 1.98%~19.46%,平均 8.12%(表 2)。

4.3 全自动矿物定量分析(TIMA)

采集 5 件样品用于 TIMA 分析。测试结果显示,矿石中的矿物成分以方解石、石英、海泡石为主,三者总量总占 99% 以上;其中方解石含量在 34.75%~86.40% 之间,平均为 59.84%;石英含量在 0.71%~46.41% 之间,平均为 25.20%;海泡石含量在 3.02%~23.31% 之间,平均为 14.58%。此外还有少量白云石、磷灰石、菱铁矿,以及微量的黄铁矿、钛铁矿、黑云母、正长石等(表 3、图 4)。白云石、磷灰石、钛铁矿、正长石含量较少。图 4 显示,海泡石常沿方解石边缘或裂隙产出,或呈浸染状分布。

表 1 二塘沟锂矿石化学成分分析结果(%)

Table 1 Chemical composition of ores from the Ertanggou lithium deposit (%)

矿体编号	样品编号	Li ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂
L2	21 II -ET-BT2-H2	0.27	31.04	9.42	29.77
	21 II -ET-BT4-H3	0.19	40.16	5.54	18.95
L3	21 II -ET-BT3-H2	0.25	26.60	6.24	40.76
	21 II -ET-BT5-H12	0.16	37.72	5.91	22.71
L1	21 II -ET-BT5-H13	0.10	32.77	7.07	27.33
	21 II -ET-BT0-H6	0.10	33.55	4.20	33.04
	21 II -ET-L1BT3-H7	0.11	41.00	4.11	19.67
	21 II -ET-L1BT5-H2	0.15	10.35	19.72	51.26
平均值		0.17	31.65	7.78	30.44

4.4 电子探针分析(EMPA)

上述 X 射线衍射和全自动矿物定量分析揭示矿石中发育海泡石。为进一步确定海泡石的化学成分,选择 3 件样品开展了电子探针分析。从图 5 可以发现 Li 与 F 常具有正相关关系,但限于电子探针无法检测 Li 元素,所以本文采用 F 元素含量间接反映 Li 元素含量的方法。结果表明,海泡石中主要含有 SiO₂ (57.82%~62.69%, 平均 60.41%)、MgO (23.36%~30.02%, 平均 26.80%)、K₂O (0.05%~5.69%, 平均 2.86%)(表 4)。F 含量较高,介于

表 2 二塘沟锂矿石 X 射线衍射分析结果

Table 2 Results of X-ray diffraction analysis of ores from the Ertanggou lithium deposit

样品编号	矿物成份及含量(%)			
	方解石	云母	石英	海泡石
L2-1BT3H1	49.25	11.20	39.55	
L2-1BT3H2	83.45	8.63	7.92	
L1BT2H1	75.24		19.22	5.54
L1BT2H2	87.72		4.21	8.07
L2BT2H1	38.13	5.34	41.33	15.20
L2BT2H2	44.06	3.52	32.96	19.46
L2BT4-1H1	88.62	3.19	6.21	1.98
L2-1BT4-1H2	81.41	12.72	5.87	
L3BT5H1	80.17	2.58	14.65	2.60
L3BT5H2	62.58	5.45	22.36	9.61
L2BT4H1	51.44	3.69	38.39	6.47
L2BT4H2	57.11	3.29	39.60	
L3BT9H1	76.13	2.01	21.86	
L3BT9H2	70.78	3.75	21.30	4.16
L3BT9H3	55.35	27.97	16.68	
L3BT9H4	78.08	6.89	15.03	
最大值	88.62	27.97	41.33	19.46
最小值	38.13	2.01	4.21	1.98
平均值	67.47	7.16	21.70	8.12

表 3 二塘沟锂矿石全自动矿物定量分析结果(%)

Table 3 Automated mineral quantitative analysis of ores from the Ertanggou lithium deposit (%)

样品编号	方解石	石英	海泡石	白云石	磷灰石	菱铁矿	黄铁矿	钛铁矿	黑云母	正长石
L1BT2	71.63	7.52	20.46	0.39	0.00	0.00	0.00			
L2-1BT3	34.75	41.80	23.31	0.12	0.00	0.00		0.00	0.00	
L2BT2	40.02	46.41	13.42	0.11	0.01			0.00		0.00
L3BT5	86.40	0.71	12.70	0.18	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
L3BT9	66.40	29.59	3.02	0.92	0.01	0.02			0.00	0.00
最小值	34.75	0.71	3.02	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
最大值	86.40	46.41	23.31	0.92	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
平均值	59.84	25.20	14.58	0.34	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

0.81%~4.83%之间,平均为2.66%,间接反映岩石的Li含量亦较高。

4.5 LA-ICPMS原位微区元素分析

对4件样品中的方解石和海泡石开展了LA-ICPMS原位微区元素分析(图5a)。扣除方解石中

CO_2 贡献(无法用LA-ICPMS测试获得),将氧化物含量归一化为100%,获得其中CaO含量介于94.80%~98.80%之间,平均为97.60%,其余元素含量均较低(表5)。其中锂含量在 0.42×10^{-6} ~ 92×10^{-6} 之间,平均为 23×10^{-6} 。

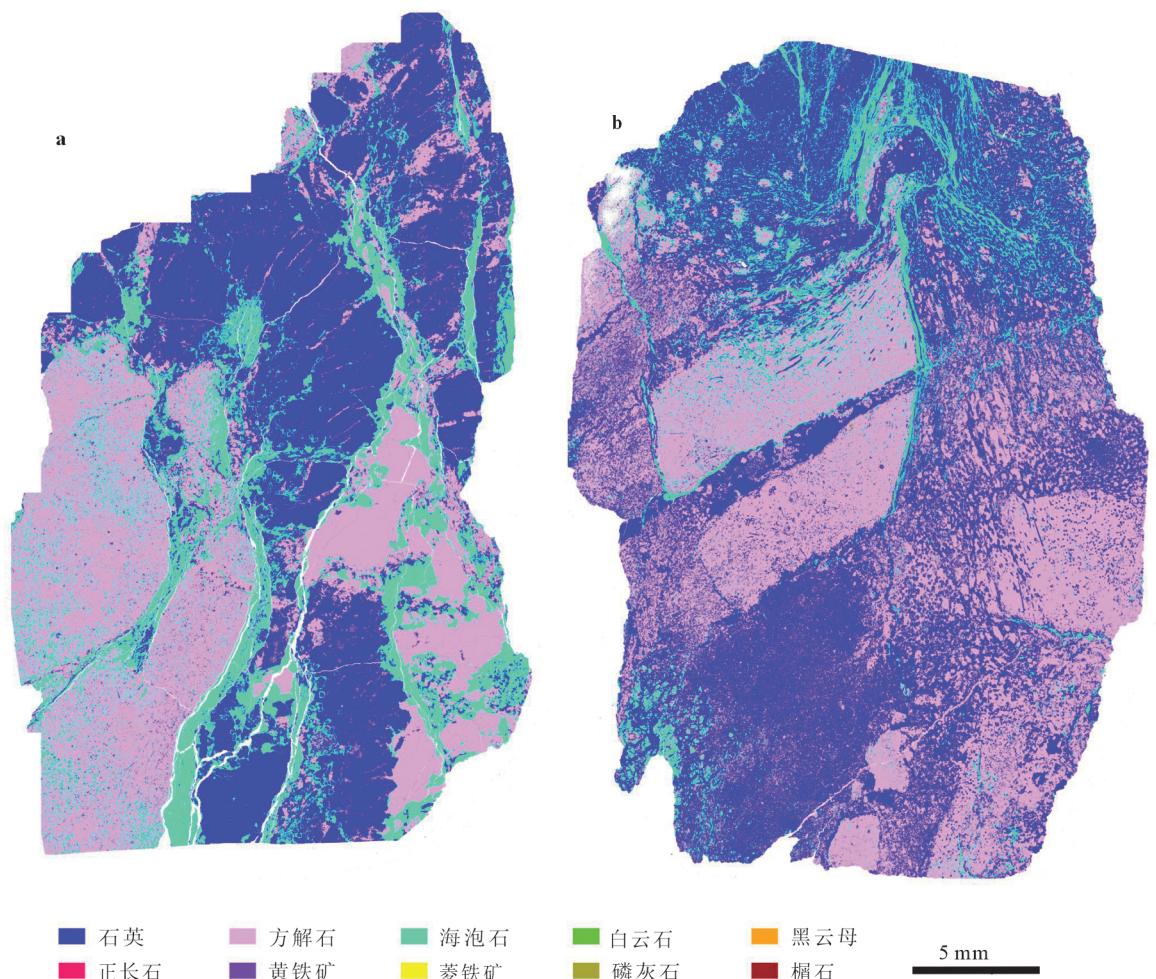


图4 两件矿石样品的全自动矿物定量分析(TIMA)

Fig.4 Fully Automated Mineral Quantitative Analysis (TIMA) of Two Ore Samples

显示矿石中主要矿物包括方解石、石英和海泡石,其中海泡石常沿方解石边缘或裂隙交代,或呈浸染状分布

表4 二塘沟锂矿海泡石电子探针分析结果(%)

Table 4 EMPA analytical data of sepiolite from the Ertanggou lithium deposit (.%)

样品编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	NiO	Cl	F
L3-BT5-1	0.04	25.20	0.35	59.89	0.01	5.23	0.18	0	0.02	0.09	0.01	0.02	4.83
L3-BT9	0.27	23.36	1.81	57.82	0.01	3.03	0.60	0.03	0.02	1.67	0	0.05	2.03
L2-1BT3	0.06	25.46	1.06	59.08	0	5.70	0.16	0	0	0.31	0.01	0	4.69
L2-BT2	0.30	29.98	0.08	62.70	0.01	0.05	0.05	0	0.01	0.12	0.01	0	0.81
L1-BT2	0.27	30.02	0.29	62.59	0.01	0.29	0.05	0	0.02	0.27	0	0.01	0.94
最小值	0.04	23.36	0.08	57.82	0	0.05	0.05	0	0	0.09	0	0	0.81
最大值	0.30	30.02	1.81	62.69	0.01	5.69	0.60	0.03	0.02	1.67	0.01	0.05	4.83
平均值	0.19	26.80	0.72	60.41	0.01	2.86	0.21	0.01	0.02	0.49	0	0.01	2.66

海泡石主要含 MgO 和 SiO_2 (表 6). 扣除各种形式 H_2O (或羟基)的贡献, 并将氧化物归一化为 100%, 获得 MgO 含量在 26.40%~32.10% 之间, 平均为 29.11%; SiO_2 含量在 55.70%~66.80% 之间, 平均为 63.95%. 锂含量较高, 在 663×10^{-6} ~ 9519×10^{-6} 之间, 平均为 4818×10^{-6} .

对一测试点获得的电子探针 F 含量和 LA-ICPMS 获得的 Li 含量作图(图 5b), 可见二者高度相关, 证实上述使用 F 含量间接反映 Li 元素含量的合理性.

4.6 锂的浸泡实验

本文选取了 3 件样品进行水泡实验和盐酸浸泡

实验, 盐酸浸泡直到不发生反应为止. 从实验结果来看(表 7), 水泡实验结束所得的水溶液中锂元素含量极低, 表明水泡实验无法实现对锂元素的浸出; 但盐酸浸泡后得到的溶液中锂元素的浓度明显富集, 为 11.01~66.85 mg/L. 从浸泡后的矿渣来看(表 8), 由于水溶实验浸出的锂含量极低, 可将水溶矿渣氧化锂的品位近似视为矿石中锂的品位, 而盐酸浸泡后矿渣含量与水浸泡后矿渣含量变化不大(除了 L2-BT4 H1 样品), 表明绝大部分锂元素未溶解于盐酸中.

表 5 二塘沟锂矿石中方解石 LA-ICPMS 成分分析结果

Table 5 LA-ICPMS analytical result of calcite from the Ertanggou lithium deposit

样品编号	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	总量	Li
L1BT2-Cal@1	0.01	0.38	0.00	0.17	0.00	0.00	98.80	0.00	0.03	0.03	99.40	1.3
L1BT2-Cal@2	0.00	0.42	0.00	0.62	0.00	0.00	98.20	0.00	0.03	0.03	99.29	0.5
L2-1BT3-Cal@2	0.00	0.31	0.00	0.65	0.03	0.00	97.80	0.00	0.27	0.06	99.16	8.5
L2-BT2-Cal@1	0.05	1.62	0.00	2.46	0.12	0.03	94.80	0.02	0.01	0.02	99.14	92
L2-BT2-Cal@2	0.09	1.02	0.00	1.11	0.06	0.01	96.90	0.00	0.01	0.02	99.23	62
L3BT5-Cal@1	0.06	0.27	0.00	0.38	0.05	0.00	98.80	0.00	0.02	0.02	99.60	2.3
L3BT5-Cal@2	0.07	0.32	0.00	0.38	0.02	0.00	98.60	0.00	0.02	0.02	99.38	0.42
L3BT9-Cal@2	0.02	0.53	0.03	1.40	0.00	0.00	96.40	0.00	0.15	0.13	98.72	23
L3BT9-Cal@3	0.00	0.40	0.01	0.60	0.00	0.00	98.10	0.00	0.17	0.10	99.36	16
最小值	0.00	0.27	0.00	0.17	0.00	0.00	94.80	0.00	0.01	0.02	98.72	0.42
最大值	0.09	1.62	0.03	2.46	0.12	0.03	98.80	0.02	0.27	0.13	99.60	92
平均值	0.03	0.59	0.00	0.86	0.03	0.01	97.60	0.00	0.08	0.05	99.25	23

注: 扣除 CO_2 贡献, 将氧化物归一化为 100%; 除 Li 单位为 10^{-6} 外, 其余单位为 %

表 6 二塘沟锂矿石中海泡石 LA-ICPMS 成分分析结果

Table 6 LA-ICPMS analytical result of sepiolite from the Ertanggou lithium deposit

样品编号	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	总量	Li
L1BT2-Sep@1	0.28	32.00	0.31	66.80	0.01	0.14	0.07	0.00	0.00	0.27	99.83	706
L1BT2-Sep@2	0.24	32.10	0.31	66.70	0.02	0.12	0.05	0.00	0.00	0.26	99.84	663
L2-1BT3-Sep@1	0.07	26.90	1.31	63.40	0.00	5.87	0.21	0.00	0.00	0.41	99.26	8267
L2-1BT3-Sep@2	0.03	26.40	1.23	62.90	0.02	6.77	0.22	0.00	0.00	0.30	98.76	9519
L2-BT2-Sep@1	0.31	32.00	0.09	66.60	0.17	0.08	0.11	0.00	0.00	0.17	99.51	855
L2-BT2-Sep@2	0.24	29.00	0.08	55.70	0.99	0.17	13.10	0.00	0.01	0.14	99.47	852
L3BT5-Sep@1	0.12	27.10	0.38	64.80	0.00	5.37	0.15	0.00	0.00	0.10	98.01	8967
L3BT5-Sep@2	0.15	27.40	0.37	64.70	0.03	5.15	0.13	0.00	0.00	0.11	98.09	8715
最小值	0.03	26.40	0.08	55.70	0.00	0.08	0.05	0.00	0.00	0.10	98.01	663
最大值	0.31	32.10	1.31	66.80	0.99	6.77	13.10	0.00	0.01	0.41	99.84	9519
平均值	0.18	29.11	0.51	63.95	0.15	2.96	1.75	0.00	0.00	0.22	99.10	4818

注: 扣除各种形式水(或羟基)的贡献, 将氧化物归一化为 100%; 除 Li 单位为 10^{-6} 外, 其余单位为 %

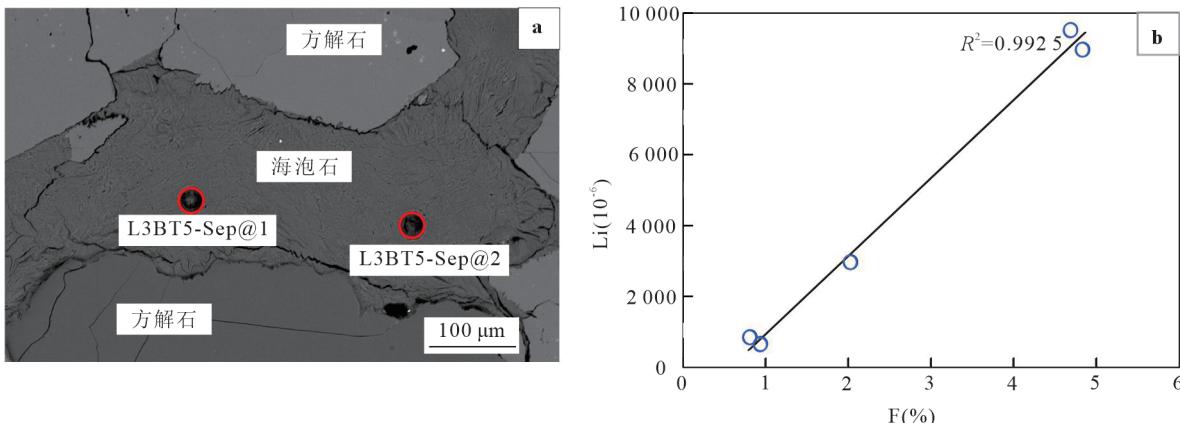


图5 海泡石 SEM 图像(a)及 Li 与 F 之间的相关关系(b)

Fig.5 SEM imaging of sepiolite (a) and the positive relationship between Li and F (b)

图a中红圈为LA-ICPMS原位元素测试点;图b中Li含量由LA-ICPMS分析获得,F含量由电子探针分析获得

表7 水溶矿与盐酸溶矿实验得到的溶液 Li 含量(mg/L)

Table 7 The Li content of solution obtained by dissolving experiment of water and hydrochloric acid (mg/L)

样品编号	L2-1-BT3 H2	L2-BT4 H1	L3-BT9 H2
水溶矿	0.18	0.38	0.35
盐酸溶矿	66.85	45.09	11.01
盐酸溶矿/水溶矿	382.00	118.60	31.50

注:每件样品用量为30 g,所用溶液为500 mL

表8 水溶矿与盐酸溶矿后矿渣中的 Li 含量(%)

Table 8 The content of Li in slag after dissolution by water and hydrochloric acid(%)

样品编号	L2-1-BT3 H2	L2-BT4 H1	L3-BT9 H2
水溶矿渣	0.18	0.30	0.12
盐酸溶矿渣	0.16	0.10	0.12
盐酸溶矿渣/水溶矿渣	0.90	0.30	1.00

5 讨论与结论

除塞尔维亚贾达尔锂矿外(Stanley *et al.*, 2007),目前已知的黏土型锂矿中很少存在独立的锂矿物;锂多以吸附或类质同像的形式赋存于蒙脱石族、伊利石族黏土矿物中(隰弯弯等,2023)。例如,美国Clayton Valley地区黏土型锂矿中锂主要以蒙脱石形式存在,含蒙脱石的黏土岩全岩矿化,厚度可达120 m。美国Thacker Pass地区富锂黏土层上部以蒙脱石型为主,全岩锂含量 $1000 \times 10^{-6} \sim 4000 \times 10^{-6}$;向下则变为以伊利石型为主,全岩锂含量高达 9000×10^{-6} 。最近对深部的伊利石进行了SHRIMP-RG离子探针微区原位成分分析,获得其锂含量高达1.3%~2.4%(平均1.8%),且Li与Rb、

Mg、Be、Cs、B正相关(Benson *et al.*, 2023)。

本文研究揭示,新疆二塘沟锂矿矿体主要赋存于上石炭统祁家沟组富含生物碎屑的碳酸盐岩中。X射线衍射分析及全自动矿物定量分析表明,矿石中主要组成矿物包括方解石、石英、海泡石等。进一步的LA-ICPMS分析揭示,方解石中锂含量很低,最高只有 92×10^{-6} ,而海泡石锂含量较高,可达 9519×10^{-6} ,并且其Li含量与F含量具有极好的正相关关系。二塘沟锂矿不仅是新疆地区发现的首个黏土型锂矿,并且其锂的赋存方式显著不同于已知矿床,具有重要的科学理论价值和找矿实践意义。建议加强对二塘沟及邻区黏土型锂矿的找矿勘查力度及科学的研究工作。

References

- Benson, T. R., Coble, M. A., Dilles, J. H., 2023. Hydrothermal Enrichment of Lithium in Intracaldera Illite-Bearing Claystones. *Science Advances*, 9(35): eadh8183. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adh8183>
- Benson, T. R., Coble, M. A., Rytuba, J. J., et al., 2017. Lithium Enrichment in Intracontinental Rhyolite Magmas Leads to Li Deposits in Caldera Basins. *Nature Communications*, 8(1): 270. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00234-y>
- Carew, T. J., Rossi, M. E., 2016. Independent Technical Report for the Lithium Nevada Project. SRK Consulting Technical Report, Nevada, USA, 3:131–138.
- Chen, K., Wang, Z.Y., Liu, F., et al., 2012. The Structural Characteristics along the Northern Piedmont of Bogedashan and Its Dynamic Significances. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*, 47(4): 1041–1051(in Chinese)

- with English abstract).
- Chen, W., Jiang, S.Y., 2022. What Kind of Carbonate Rocks Can Form Large-Super Large Rare Earth Deposits? *Earth Science*, 47(10): 3891—3893(in Chinese with English abstract).
- Chen, X.Y., Wu, J.H., Tang, W.X., et al., 2023. Newly Found Giant Granite-Associated Lithium Resources in the Western Jiangxi Province, South China. *Earth Science*, 48 (10): 3957—3960(in Chinese with English abstract).
- Chen, Y.J., Xue, L.Z., Wang, X.L., et al., 2021. Progress in Geological Study of Pegmatite-Type Lithium Deposits in the World. *Acta Geologica Sinica*, 95(10): 2971—2995(in Chinese with English abstract).
- Jiang, S. Y., Su, H. M., Zhu, X. Y., et al., 2022. A New Type of Li Deposit: Hydrothermal Crypto - Explosive Breccia Pipe Type. *Journal of Earth Science*, 33(5): 1095—1113. <https://doi.org/10.1007/s12583-022-1736-8>
- Jiang, S. Y., Wang, W., Su, H. M., 2023. Super-Enrichment Mechanisms of Strategic Critical Metal Deposits: Current Understanding and Future Perspectives. *Journal of Earth Science*, 34(4): 1295—1298. <https://doi.org/10.1007/s12583-023-2001-5>
- Jiang, S.Y., Wang, W., 2022. How Does the Strategic Key Metal Produce Super-Rich Integrated Ore? *Earth Science*, 47(10): 3869—3871(in Chinese with English abstract).
- Kesler, S., Gruber, P., Medina, P., et al., 2012. Global Lithium Resources: Relative Importance of Pegmatite, Brine and Other Deposits. *Ore Geology Reviews*, 48: 55—69. <https://doi.org/10.1016/J.OREGOREV.2012.05.006>
- Li, J. K., Liu, X. F., Wang, D. H., 2014. A Summary of the Metallogenic Regularity of Lithium Deposits in China. *Journal of Geology*, 88(12) : 2269—2283.
- Li, Y.K., Liu, C.S., Li, G.L., et al., 2023. Geological Characteristics and Genesis Analysis of Ertanggou Lithium Anomaly in East Tianshan, Xinjiang. *Xinjiang Geology*, 41(2): 147—154(in Chinese with English abstract).
- Lin, K.Y., Wen, H.J., Zhang, Q.Z., et al., 2021. Super-Enrichment of Lithium and Niobium in the Upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China. *Scientia Sinica (Terrae)*, 51(6): 853—873(in Chinese with English abstract).
- Liu, L.J., Wang, D.H., Liu, X.F., et al., 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).
- Stanley, C. J., Jones, G. C., Rumsey, M. S., et al., 2007. Jadarite, LiNaSiB₃O₇(OH), a New Mineral Species from the Jadar Basin, Serbia. *European Journal of Mineralogy*, 19(4): 575—580. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-1741>
- Verley, G. G., Vidal, L. M. F., Macneil, L. E., 2012. Report on the Sonora Lithium Project. Technical Report on the Sonora Lithium Project. Sonora, Mexico, 17:223—228.
- Wang, D. H., Wang, C. H., Sun, Y., et al., 2017. Survey and Research Progress of Lithium Beryllium - Tantalum Deposits in Our Country and Brief Introduction of Related Problems. *China Geological Survey*, 4(5) : 1—8(in Chinese with English abstract).
- Wang, D.H., Wang, C.H., Sun, Y., et al., 2017. New Progresses and Discussion on the Survey and Research of Li, Be, Ta Ore Deposits in China. *Geological Survey of China*, 4(5): 1—8(in Chinese with English abstract).
- Wang, H., Zhang, F.Q., Zhang, D.G., et al., 2023. The Bottleneck Problem and Some Thoughts on the Process of Exploration and Development of Clay-Type Lithium Deposit. *Geological Review*, 69(4): 1298—1312(in Chinese with English abstract).
- Wang, W., Jiang, S.Y., Ge, W., et al., 2024. Geological Characteristics and Genetic Mechanism of the Lacustrine Sedimentary Clay Type Lithium Deposit. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 43(1): 64—78, 6(in Chinese with English abstract).
- Wen, H.J., Luo, N., Du, S.J., et al., 2020. Carbonate-Hosted Clay-Type Lithium Deposit and Its Prospecting Significance. *Chinese Science Bulletin*, 65(1): 53—59(in Chinese with English abstract).
- Wu, X.S., Huang, W.B., Du, X.H., et al., 2014. Study on Metallogenic Types and Models of Lithium Deposits in the World. *Mineral Deposits*, 33(S1): 1197—1198(in Chinese with English abstract).
- Xi, W.W., Zhao, Y.H., Ni, P., et al., 2023. Main Types, Characteristics, Distributions, and Prospecting Potential of Lithium Deposits. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 43(1): 19—35(in Chinese with English abstract).
- Xia, Y.Q., Tuo, M.J., Li, N., et al., 2024. Mineral Characteristics of Mica and Tourmaline and Geological Implication for the Pegmatite-Type Lithium Mineralization, Dahongliutan Area, West Kunlun. *Earth Science*, 49(3): 922—938 (in Chinese with English abstract).
- Xu, Z.Q., Wang, R.C., Zhao, Z.B., et al., 2018. On the Structural Backgrounds of the Large-Scale “Hard-Rock Type” Lithium Ore Belts in China. *Acta Geologica Sinica*, 92(6): 1091—1106(in Chinese with English abstract).
- Yu, F., Wang, D.H., Yu, Y., et al., 2019. The Distribution

- and Exploration Status of Domestic and Foreign Sedimentary - Type Lithium Deposits. *Rock and Mineral Analysis*, 38(3): 354—364(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. Y., Wang, Q. F., Liu, X. F., et al., 2022. Provenance and Ore-Forming Process of Permian Lithium-Rich Bauxite in Central Yunnan, SW China. *Ore Geology Reviews*, 145: 104862. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104862>
- Zhang, Q.D., Jiang, S.Y., Wang, W., et al., 2024. Current Status and Prospect of Researches on Sediment-Hosted Li Deposits in Bauxite Formations and Coal-Bearing Strata in China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 43(1): 90—101(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y., Li, Z.S., Nie, F., et al., 2015. Age, Provenance and Tectonic Evolution of Late Paleozoic Strata in Bogda Mountain, Xinjiang: Evidence from Detrital Zircon U-Pb Geochronology. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*, 50(1): 155—181(in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y., Wen, H. J., Luo, Z. G., et al., 2019. The Geochemistry Characteristics and Indicative Significance of Carbonate Clay-Type Lithium Deposits in Yunnan Region. *Journal of Mineralogy, Abstracts of the 9th National Symposium on Metallogenic Theory and prospecting methods*, Nanjing, 203(in Chinese with English abstract).
- Zhao, H. N., Ling, K. Y., Qin, S. Q., et al., 2023. Modes of Occurrence of Lithium in Black Shale in the Nandan Area, Guangxi, SW China: Implications for Clay - Type Resources. *Ore Geology Reviews*, 157: 105409. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105409>
- Zhu, Z. H., Ji, J. Q., Xu, Q. Q., et al., 2010. The Late Cenozoic Compression-Torsion Deformation and Uplift of Bogda-Hallik Mountain in Xinjiang. *Geological Sciences*, 45(3) : 653—665(in Chinese with English abstract).
- 陈衍景,薛莅治,王孝磊,等,2021.世界伟晶岩型锂矿床地质研究进展.《地质学报》,95(10): 2971—2995.
- 蒋少涌,王微,2022.战略性关键金属是如何发生超常富集成矿的?《地球科学》,47(10): 3869—3871.
- 李建康,刘喜方,王登红,2014.中国锂矿成矿规律概要.《地质学报》,(12):2269—2283
- 李玉坤,刘承书,李关禄,等,2023.新疆东天山二塘沟锂异常地质特征及成因分析.《新疆地质》,41(2): 147—154.
- 凌坤跃,温汉捷,张起钻,等,2021.广西平果上二叠统合山组关键金属锂和铌的超常富集与成因.《中国科学: 地球科学》, 51(6): 853—873.
- 刘丽君,王登红,刘喜方,等,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.
- 王登红,王成辉,孙艳,等,2017.我国锂铍钽矿床调查研究进展及相关问题简述.《中国地质调查》,4(5): 1—8.
- 王辉,张福强,张德高,等,2023.黏土型锂矿床勘查开发过程中的瓶颈问题和若干思考.《地质论评》,69(4): 1298—1312.
- 王微,蒋少涌,葛文,等,2024.湖相沉积黏土型锂矿主要地质特征及成因.《矿物岩石地球化学通报》,43(1): 64—78, 6.
- 温汉捷,罗重光,杜胜江,等,2020.碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义.《科学通报》,65(1): 53—59.
- 吴西顺,黄文斌,杜晓慧,等,2014.世界锂矿床成矿类型及模式研究.《矿床地质》,33(S1): 1197—1198.
- 隰弯弯,赵宇浩,倪培,等,2023.锂矿主要类型、特征、时空分布及找矿潜力分析.《沉积与特提斯地质》,43(1): 19—35.
- 夏永旗,庹明洁,李诺,等,2024.云母和电气石矿物化学特征对西昆仑大红柳滩地区伟晶岩型锂矿化的指示.《地球科学》,49(3): 922—938.
- 许志琴,王汝成,赵中宝,等,2018.试论中国大陆“硬岩型”大型锂矿带的构造背景.《地质学报》,92(6): 1091—1106.
- 于沨,王登红,于扬,等,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.
- 张七道,蒋少涌,王微,等,2024.铝土岩系和煤系地层中沉积黏土型锂矿床: 研究现状与展望.《矿物岩石地球化学通报》,43(1): 90—101.
- 张妍,李振生,聂峰,等,2015.新疆博格达山晚古生代地层的形成时代、物源及其演化: 碎屑锆石U-Pb年代学证据.《地质科学》,50(1): 155—181.
- 赵越,温汉捷,罗重光,等,2019.滇黔地区碳酸盐岩黏土型锂矿的地球化学特征与指示意义.第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会,南京.
- 朱自虎,季建清,徐芹芹,等,2010.新疆博格达—哈尔里克山晚新生代压扭性变形与隆起成山.《地质科学》,45(3):653—665.

中文参考文献

- 陈科,王镇远,刘飞,等,2012.博格达山北缘前陆褶皱冲断带构造特征及其动力学意义.《地质科学》,47(4): 1041—1051.
- 陈唯,蒋少涌,2022.什么样的碳酸岩才能形成大型—超大型稀土矿床?《地球科学》,47(10): 3891—3893.
- 陈祥云,吴俊华,唐维新,等,2023.赣西地区新探明巨量花岗岩型锂矿资源.《地球科学》,48(10): 3957—3960.