

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.125>



冀东中元古代雾迷山组富锂岩系的发现 及其对锂富集成矿机制的启示

耿晓磊¹, 张晓容², 王克冰¹, 刘何凡¹, 赵保强¹, 杨建¹, 米澄宇¹,
李晓峰^{1*}, 杨江海^{2*}

1. 河北省地质调查院, 河北石家庄 050011

2. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北武汉 430074

摘要: 2021 年项目组在冀东地区发现中元古代富锂沉积岩系, 是我国首次在前寒武纪地层中发现的富锂沉积记录。勘查区内共发现 33 层锂矿体, 厚度为 1.09~5.59 m, 平均厚度 2.32 m, Li_2O 品位为 0.1%~0.42%, 平均品位 0.16%。富锂层位在冀东地区分布广泛、厚度大、层位稳定, 因此, 可预测的锂资源潜力巨大, 具有重要的经济和理论研究价值。该富锂岩系发育于中元古代雾迷山组, XRD 矿物分析、地球化学数据显示其主要矿物组成为白云石, 其次为石英和伊蒙混层、伊利石等黏土矿物; 富锂岩系具有高 CaO 、 MgO 含量和低 Al_2O_3 含量的特征; 浸出实验结果表明, 常温常压下富锂泥质白云岩与稀盐酸在封闭容器中反应可发生 >77% 的锂元素浸出。与华南地区晚古生代的富锂沉积岩系相比, 该富锂岩系在成矿时代、赋矿层位、岩石类型、矿物组成、地化特征和赋存状态上存在显著差异, 同时也不同于后者需要在加热条件下才发生锂的有效浸出。上述差异可能与以下原因有关: (1) 研究区富锂岩系的成矿物质可能来源于山海关古陆的风化; (2) 富锂岩系形成于干旱的碳酸盐岩潮坪-泻湖环境。因此, 冀东雾迷山组富锂岩系的形成不同于前人提出的碳酸盐黏土型锂矿, 指示了一种新的锂富集机制和成矿过程, 但对该套岩系的锂富集成矿机制还需要进一步研究。

关键词: 冀东地区; 中元古代; 雾迷山组; 泥质白云岩; 富锂岩系; 成矿机制; 矿床学。

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2025)07-2689-18

收稿日期: 2023-09-23

Discovery of Lithium-Rich Sedimentary Rocks in Mesoproterozoic Wumishan Formation in Eastern Hebei Province and Implications for Mechanism of Lithium Enrichment and Mineralization

Geng Xiaolei¹, Zhang Xiaorong², Wang Keping¹, Liu Hefan¹, Zhao Baoqiang¹, Yang Jian¹, Mi Chengyu¹,
Li Xiaofeng^{1*}, Yang Jianghai^{2*}

1. Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang 050011, China

2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目基础研究项目(No. 216Z4201G); 国家自然科学基金项目(No. 42122015); 河北省战略性关键矿产研究协同创新中心基金项目(No.HGUXT-2023-8)。

作者简介: 耿晓磊(1988—), 男, 高级工程师, 主要从事地质矿产勘查与研究。ORCID:0009-0000-3138-368X。E-mail:gengxiaolei2023@163.com

*** 通讯作者:** 杨江海, ORCID:0000-0002-5238-8655, E-mail:yangjh@cug.edu.cn; 李晓峰, E-mail: lxf9519@163.com

引用格式: 耿晓磊, 张晓容, 王克冰, 刘何凡, 赵保强, 杨建, 米澄宇, 李晓峰, 杨江海, 2025. 冀东中元古代雾迷山组富锂岩系的发现及其对锂富集成矿机制的启示. 地球科学, 50(7): 2689—2706.

Citation: Geng Xiaolei, Zhang Xiaorong, Wang Keping, Liu Hefan, Zhao Baoqiang, Yang Jian, Mi Chengyu, Li Xiaofeng, Yang Jianghai, 2025. Discovery of Lithium-Rich Sedimentary Rocks in Mesoproterozoic Wumishan Formation in Eastern Hebei Province and Implications for Mechanism of Lithium Enrichment and Mineralization. *Earth Science*, 50(7): 2689—2706.

Abstract: In 2021, the research group discovered the Mesoproterozoic lithium-rich sedimentary series in eastern Hebei Province. This is the first lithium-rich sedimentary record found in the Precambrian strata in China. A total of 33 lithium-rich layers were found in the exploration area, with a thickness of 1.09–5.59 m, an average thickness of 2.32 m, Li_2O grade of 0.1%–0.42%, and an average grade of 0.16%. The target layer has wide distribution, huge thickness, stable horizon, and huge lithium resource potential, so it has a huge potential for lithium resources. Lithium-rich sedimentary rocks are developed in the Mesoproterozoic Wumishan Formation. Mineralogical and geochemical analyses show that dolomite is the dominant mineral with subordinate quartz, illite/smectite mixed layer, and illite. The lithium-rich rocks are characterized by high CaO , MgO and low Al_2O_3 contents. At room temperature and pressure, the reaction of argillaceous dolomite with dilute hydrochloric acid in a closed container can produce >77% lithium leaching. Compared with the Late Paleozoic lithium-rich sedimentary rocks in South China, this type of lithium-rich rocks in North China has significant differences in metallogenic age, ore-bearing succession, lithology, mineral composition, major and trace elements and occurrence state. And it is also different from the former, which requires effective leaching of lithium under heating conditions. These differences are likely related to the likely derivation of the ore-forming materials of lithium-rich rocks in the study area from the weathering of Shanhaiguan ancient land and the deposition in a dry carbonate tidal flat-lagoon environment. Therefore, the formation of the lithium-rich rocks in the Wumishan Formation is different from the previously proposed carbonate clay-type lithium deposits, indicating a new lithium enrichment mechanism. The exact mechanism of lithium enrichment in this rock series still needs to be further studied.

Key words: eastern Hebei Province; Mesoproterozoic; Wumishan Formation; argillaceous dolomite; clay type lithium; ore metallogenic mechanism; ore deposit.

0 引言

锂作为重要的能源战略金属,广泛应用于新材料、新能源和信息技术等重要领域(李建康等,2014;蒋少涌等,2019;许志琴等,2019)。随着全球对锂资源的需求量的大幅增长,不少国家都加大了对锂矿的勘查力度(刘丽君等,2017;于泓等,2019;钟海仁等,2019)。作为世界第一大锂消费国(马哲和李建武,2018;王秋舒和元春华,2019),我国的锂资源安全供应关系到战略性新兴产业可持续发展和国家资源安全,加强锂资源勘查开发和综合利用已经迫在眉睫。

全球锂矿床通常分为卤水型、硬岩型和沉积型三大类(Kesler *et al.*, 2012),目前具有经济开发价值的锂矿主要为卤水型和硬岩型,沉积型锂矿由于提取技术问题,尚不具备工业开发价值(王秋舒和元春华,2019;张英利等,2022)。我国当前开采的主要对象是硬岩型锂矿中的花岗岩型锂矿,宜春414花岗岩锂矿床提供了国内超过60%的锂产量(王登红等,2022),不过其仍存在品位低、选矿难度大的不足。因此,随着锂资源需求不断增长,我国绝大多数工业级碳酸锂仍依赖进口。近两年,不少地质学者将目光转向沉积型锂矿的找矿勘查和开发利用研究,陆续在贵州、云南、广西、河南等地晚古生代铝土质泥岩、高岭土、煤等沉积岩系中发现锂资源的超常富集现象(王登红等,2013;崔燚等,2018; Ling *et al.*, 2018),并提出了一种与碳酸盐岩风化—

沉积有关的“碳酸盐黏土型锂矿床”成矿新类型(温汉捷等,2020),其主要依据黏土型锂矿中的成矿物质来源于基底不纯碳酸盐岩的风化(崔燚等,2018; Ling *et al.*, 2018; 凌坤跃等, 2019; 温汉捷等, 2020)。但也有人认为早期形成的富锂岩浆岩是沉积型锂矿的初始物源区(Hofstra *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2014; 赵元艺等, 2015; Castor and Henry, 2020),通过富锂火山岩喷发或富锂岩浆热液运移的方式进入湖泊(王微等,2024)。也有学者认为沉积型锂矿两种物源兼而有之(姚双秋等,2021;徐兴旺等,2023;张七道等,2024)。然而无论哪种来源,最终在还原、低能、滞留、局限的古地理环境中,与黏土矿物结合从而富集成矿。2021年,河北省地质调查院在冀东地区中元古代雾迷山组碳酸盐岩地层中也发现有锂的富集层位(孙艳等,2023)。野外勘查结果显示,富锂岩系的 Li_2O 品位介于0.1%~0.42%,平均品位0.16%(按照滇中锂矿评价标准:边界品位 $0.2\% > \text{Li}_2\text{O} \geq 0.1\%$,最低工业品位 $\text{Li}_2\text{O} \geq 0.2\%$)。目前,仅在迁西高拔岭研究区 0.4 km^2 工作范围内就获得工业品位 Li_2O 金属量(333)约0.99万吨,已达中型锂矿规模。这是我国首次在前寒武纪地层中发现的富锂岩系。冀东地区雾迷山组地层分布广泛、厚度大、层位稳定,可预测的锂资源前景巨大,有望成为我国北方锂资源勘查的重要基地。然而,尽管该套富锂沉积岩系与碳酸盐地层密切相关,但与典型的碳酸盐

黏土型锂矿存在明显不同,其赋矿岩石主要为泥质白云岩、白云质泥岩,而非黏土岩或铝土质泥岩。因此,为探究雾迷山组富锂岩系的形成机制,本文对冀东地区雾迷山组开展了矿物组成、地球化学和锂浸出实验分析,同时与前人报道的碳酸盐黏土型富锂岩系进行对比,结合沉积环境、物质来源和赋存状态探讨二者之间的成矿差异,为今后在碳酸盐地区寻找新类型锂资源提供新的思路。

1 区域地质背景

研究区位于冀东遵化-迁西-丰润等地,大地构造位置处于华北克拉通东部燕辽裂陷槽东南边缘(图1a),中元古代期间受燕辽裂陷槽的构造活动控制,主要经历了裂陷槽的发生发展、裂陷槽向克拉通盆地转化、克拉通盆地演化三个沉积阶段(Meng *et al.*, 2011; 郭荣涛, 2014),形成了一套厚达9 200 m左右的碳酸盐岩夹碎屑岩的混合沉积序列(乔秀夫, 2002)。这套地层呈角度不整合覆盖在太古宙-古元古代基岩之上,自下而上包括长城系、蓟县系(高于庄组、杨庄组、雾迷山组、洪水庄组及铁岭组)、待建系和青白口系。在雾迷山组沉积时期,本区处于裂陷槽向克拉通盆地转化的过渡阶段,总体上延续了杨庄末期的海退环境,以潮坪沉积为主(罗顺社

等, 2011; 贾雨东等, 2020),地层中发育典型的潮坪型碳酸盐岩米级沉积旋回(Goldhammer *et al.*, 1990),旋回间常有短时沉积间断。该米级旋回层序通常自下而上包括潮下高能叠层石生物层及凝块石生物丘、潮间坪硅化藻席白云岩、潮间坪含陆源砂泥晶白云岩、潮上坪含喀斯特角砾泥质白云岩、泻湖相白云质泥页岩和代表暴露标志的古土壤层、淡水方解石介壳及硅化壳等(梅冥相等, 1999; 周洪瑞等, 2006)。雾迷山组沉积之后,研究区整体表现出十分稳定的盖层沉积,缺失晚奥陶世-早石炭世的地层,至中生代的燕山运动形成近东西向横贯本区的马兰峪复背斜。受其影响,雾迷山组多呈倾斜地层出现,使得部分赋矿层位出露地表(图2a)。

研究区包括遵化市东旧寨、刘备寨,玉田县唐自头、丰润县姜家营4个矿区(图1b),均分布在马兰峪复背斜南翼的左家坞向斜内。该向斜呈北东-南西向展布,向南西向倾伏,向斜翼部出露高于庄组、杨庄组,核部为雾迷山组。其中刘备寨、东旧寨、唐自头矿区位于左家坞向斜北翼,地层南倾,倾角 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$,姜家营一带位于左家坞向斜南翼,地层北倾,倾角 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 。矿区内多发育一般断裂,受构造及岩浆活动影响较小。目前在唐自头矿区发现矿体数量13层,厚度为1.50~2.62 m, Li_2O 品位 $0.1\%\sim$

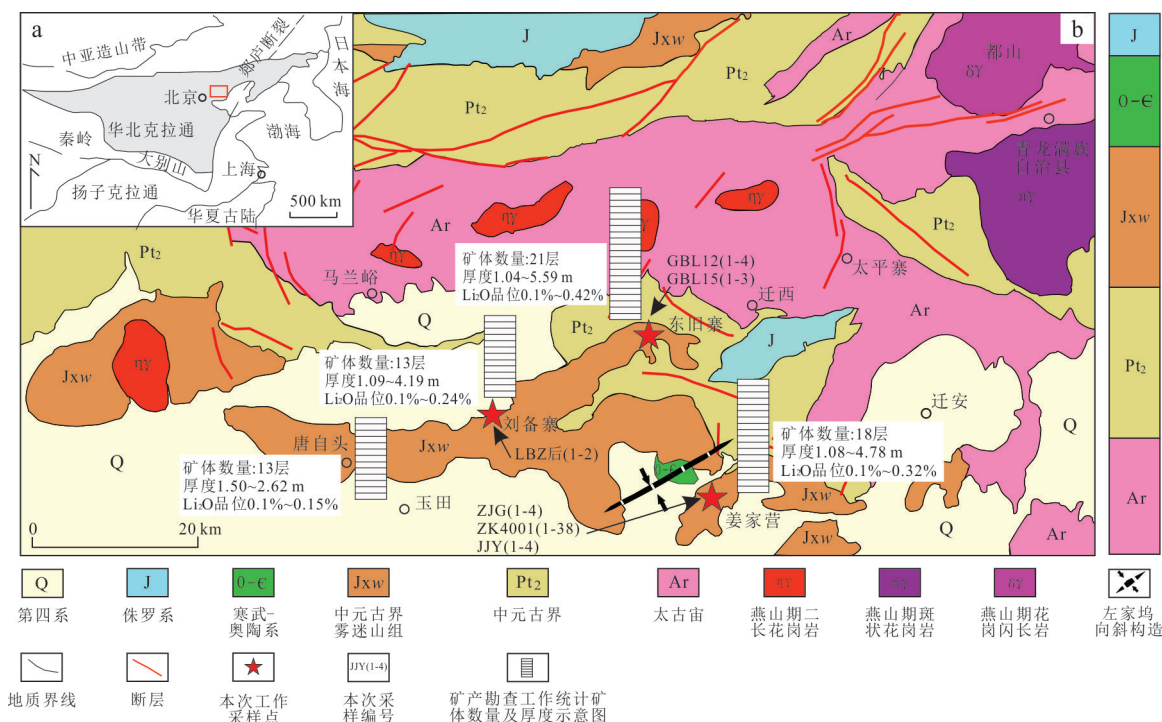


图1 研究区大地构造位置略图(a)和冀东地区区域地质简图(b)

Fig.1 Sketch of the tectonic location in the study area (a) and regional geological map of eastern Hebei Province (b)

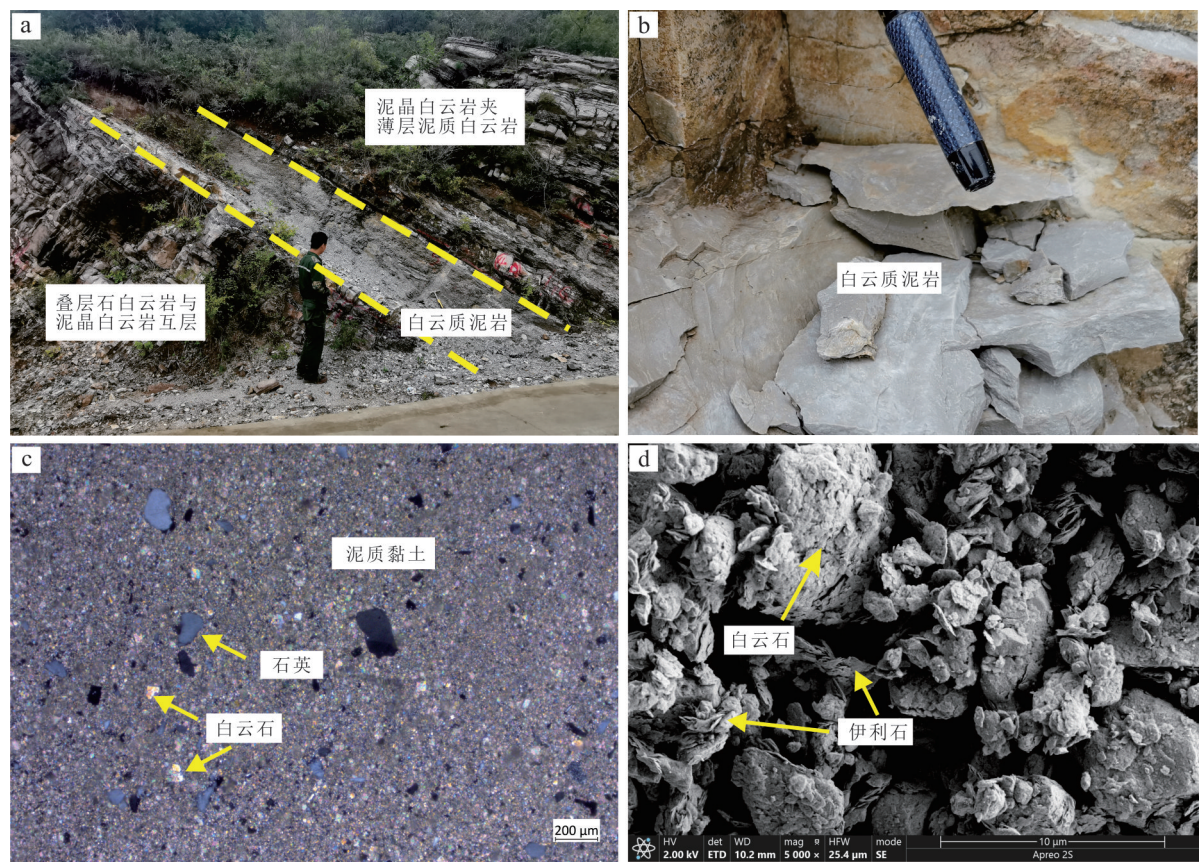


图2 雾迷山组富锂白云质泥岩野外照片(a、b)、镜下(c)及二次电子图像(d)

Fig.2 Field (a, b), microphotographs (c) and SE (d) photographs of lithium-rich dolomitic mudstone of the Wumishan Formation

0.15%；刘备寨矿区矿体数量为13层，厚度为1.09~4.19 m，Li₂O品位0.1%~0.24%；姜家营矿区矿体数量为18层，厚度为1.08~4.78 m，Li₂O品位0.1%~0.32%；东旧寨矿区矿体数量为21层，厚度为1.04~5.59 m，Li₂O品位0.1%~0.42%。富锂层位集中分布于雾迷山组中，以一、二段居多，三段相对较少，四段未发现。矿石为泥质白云岩或白云质泥岩，新鲜面多呈浅灰-深灰色、浅绿色，泥-晶粒结构，块状、叶片状构造，岩石质地细腻，硬度较小(图2b)。

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集

本次采集样品共计55件。其中在东旧寨矿区雾迷山组一段采集样品7件(编号GBL12和GBL15)，刘备寨矿区雾迷山组二段采集2件(编号LBZ)，姜家营矿区雾迷山组三段地表采集8件(编号JJY和ZJG)，姜家营ZK4001钻孔中采集样品38件(编号ZK4001)。采样位置见图1。其中55件样品中含矿样品14件，岩性为

白云质泥岩、泥质白云岩，其余为非富锂的粉晶白云岩、细晶白云岩、燧石白云岩等。

2.2 分析方法

本次XRD分析、全岩主、微量元素分析在南京宏创地质勘查技术服务有限公司千级超净实验室完成。XRD采用德国Bruker公司制造的D8 Advance型X射线衍射仪完成。X射线源为Cu K α 靶($\lambda = 0.154\text{ nm}$)，Ni滤波片。测试所用管电流为40 mA，管电压为40 kV，扫描速度1°/min，扫描范围为3°~60°(2 θ)。根据流体力学中的斯托克斯沉降定理，采用离心分离方法分别提取粒径小于10 μm 和小于2 μm 的黏土矿物样品。粒径小于10 μm 的黏土矿物样品用于测定黏土矿物在原岩中的总相对含量；粒径小于2 μm 的黏土矿物样品用于测定各种黏土矿物的相对含量。主量元素使用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)，检测结果的相对误差小于3%，测试以GB/T14506.31-2019《硅酸盐岩石化学分析方法第31部分：二氧化硅等12个分量测定偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法等》为依据；包括稀土在内的微量元素使用Agilent

7900 ICP-MS 完成,并对碳酸盐岩样品的消解采取部分消解碳酸盐成分.具体步骤如下:称取 50 mg 碳酸盐岩粉末至 15 mL 的离心管中,加入 1 mol/L HAc 水浴超声 3 次,每次 20 min,后经 5 000 rpm 转速离心提取上清液,并将其蒸干;重复加入两次浓 HNO_3 ,分别蒸干,转化样品为硝酸盐,加入 300 μL HNO_3 消解样品,用 H_2O 稀释至 10 mL.

锂元素的浸出及吸附分析在中国地质大学(武汉)地球科学学院沉积物质循环模拟实验室完成.实验所涉及溶液的离子浓度由 Thermo scientific DIONEX AQUION RFIC 离子色谱仪测试.离子色谱仪标样的相对标准偏差在 1% 以内,离子浓度结果分析误差在 5% 以内.锂元素的浸出实验分为两组,首先取岩石样品粉末 2 g 以内,分别加入 30 mL 的去离子水(实验 A-1)和 30 mL 质量分数为 10% 的 HCl (实验 A-2)震荡 168 h 后,所得溶液经 0.22 μm 的醋酸纤维素滤膜过滤,并保存在样品瓶中使用离子色谱仪分析样品 Li^+ 浓度.锂元素的吸附实验分为两组.第一组吸附实验(实验 B-1)分为三步:①在岩石样品粉末中加 30 mL 去离子水震荡 168 h 后抽取溶液;②将残余固体物质经离心机离心并干燥后加 30 mL 质量分数为 10% 的 HCl 震荡 168 h 后抽取溶液;③将步骤 2 剩余固体物质经离心机离心并干燥后加 103.99 mg/L 富 Li 溶液震荡 168 h 后抽取溶液,经 0.22 μm 的醋酸纤维素滤膜过滤,使用离子色谱仪分析样品 Li^+ 浓度.第二组吸附实验(实验 B-2)则是直接在岩石样品粉末中加入 30 mL 的 103.99 mg/L 的富 Li 溶液混合震荡 168 h 后,经 0.22 μm 的醋酸纤维素滤膜过滤,使用离子色谱仪分析样品 Li^+ 浓度.

3 分析结果

3.1 矿物组成特征

镜下鉴定(图 2c)及矿物 X 射线衍射分析(XRD)结果显示,7 件富锂泥质白云岩(表 1, $\text{Li} > 450 \text{ ppm}$, $\text{ppm} = 10^{-6}$)矿物成分主要为白云石,其次为石英,二者含量为 80.8%~92.4%.其余为黏土矿物和少量钾长石,以及含量很少且不均匀分布的方解石、黄铁矿.黏土矿物含量在 5.2%~17.1% 之间,除 ZK4001-33 以海泡石为主外,其余 6 件样品中的黏土矿物主要由伊蒙混层、伊利石组成,占到黏土矿物含量的 75.2%~98.4%,其他黏土矿物如高岭石、绿泥石含量较少.值得一提的是,地表样品(GBL1012-2、GBL1015-2、LBZ 后-1)中普遍存在高岭石、绿泥石,而钻孔样品(ZK4001-4、ZK4001-11、ZK4001-33)中未出现,这可能是在现代表生风化过程中,高岭石由伊利石、蒙脱石等黏土矿物转化而成的.SEM-EDS 结果显示,伊利石和伊蒙混层呈絮状充填于白云石矿物的缝隙中(图 2d).

3.2 地球化学特征

14 件富锂泥质白云岩主量元素相差不大(表 2, $\text{Li} > 450 \text{ ppm}$),其中 SiO_2 含量为 16.88%~37.28%, Al_2O_3 含量为 1.38%~3.99%, MgO 含量为 15.47%~18.82%, CaO 含量为 14.52%~23.14%, TiO_2 含量为 0.05%~0.16%, K_2O 含量为 0.83%~2.95%, Na_2O 含量为 0.01%~0.35%.总体来看,富锂泥质白云岩相较于非富锂样品具有相对低的 Ca、Mg 含量和高的 Si、Al、Ti、K、Na 含量(表 2).

富锂样品的 Li 含量为 491~1 910 ppm,是大陆上地壳(UCC, 20 ppm; Taylor and McLennan, 1985)的 25~100 倍, Sr 含量为 28~89 ppm, Ba 含量变化较大,含量为 49~5 337 ppm, Rb 含量为 27~87 ppm, U 为含量 0.59~2.50 ppm(表 3).微量元素的平均大陆

表 1 研究区 X 射线衍射分析结果(%)

Table 1 The results of X-ray diffraction analysis (%) in the study area

层位	样品编号	岩石定名	白云石	石英	钾长石	方解石	黄铁矿	黏土矿物总量	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石	海泡石
Jxw ¹	GBL1012-2	泥质白云岩	73.0	14.8	1.6		1.1	9.5	6.7	2.4	0.2	0.2	
Jxw ¹	GBL1015-2	泥质白云岩	72.9	12.4	3.0			11.7	7.6	3.4	0.4	0.4	
Jxw ²	LBZ 后-1	泥质白云岩	63.7	17.1	2.1			17.1	10.9	5.6	0.2	0.3	
Jxw ³	ZJG-2	泥质白云岩	71.4	19.6	2.1			6.4	0.4	5.9			
Jxw ³	ZK4001-4	泥质白云岩	70.7	14.1	1.8		0.9	12.5	5.4	4.0			3.1
Jxw ³	ZK4001-11	泥质白云岩	80.5	11.9	1.7			5.2	0.9	4.2		0.1	
Jxw ³	ZK4001-33	泥质白云岩	66.8	16.7		4.6		11.9	1.2	1.2			9.5

表3 研究区雾迷山组微量元素(ppm)分析结果
Table 3 The trace element compositions (ppm) from the Wumishan Formation in the study area

样品编号	岩性	Li	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Th	U	LREE/HREE	Eu/Eu*	Ce/Ce*
ZK4001-1	泥晶白云岩	21	4.87	0.32	46.50	0.82	0.01	0.00	6.60	1.27	2.30	0.29	0.99	0.18	0.03	0.17	0.02	0.12	0.03	0.06	0.01	0.05	0.01	0.00	0.13	0.09	10.75	0.86	0.86
ZK4001-2	白云质泥岩	865	3.23	67.40	67.38	6.01	48.42	2.89	5 000.06	8.93	18.95	2.29	7.86	1.46	1.22	1.34	0.18	1.01	0.22	0.57	0.09	0.58	0.09	1.24	3.13	1.42	9.99	4.08	0.95
ZK4001-3	粉晶白云岩	32	2.00	1.29	47.51	1.79	0.05	0.00	46.55	2.83	5.39	0.68	2.35	0.41	0.09	0.39	0.05	0.27	0.06	0.15	0.02	0.14	0.02	0.00	0.52	0.23	10.63	1.01	0.89
ZK4001-4	泥质白云岩	494	2.69	71.71	59.07	6.65	39.55	3.55	2 450.21	10.10	20.32	2.58	8.87	1.61	0.78	1.47	0.19	1.12	0.24	0.63	0.10	0.63	0.10	1.04	3.44	1.80	9.86	2.37	0.91
ZK4001-5	大理岩化白云岩	1	0.50	0.19	23.08	0.67	0.10	0.00	4.61	0.98	1.96	0.25	0.83	0.14	0.02	0.13	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.00	0.12	0.08	10.85	0.83	0.90
ZK4001-6	砂屑白云岩	4	0.51	1.74	47.50	3.43	0.16	0.00	22.55	3.82	8.61	1.30	4.72	0.94	0.17	0.83	0.11	0.63	0.13	0.29	0.04	0.25	0.04	0.01	1.25	0.55	8.43	0.89	0.88
ZK4001-7	粉晶白云岩	2	0.66	0.17	36.96	0.75	0.04	0.00	110.08	1.18	2.39	0.27	0.89	0.14	0.04	0.14	0.02	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.00	0.09	0.47	13.52	1.41	0.97
ZK4001-8	细晶白云岩	1	1.08	0.07	28.36	0.75	0.06	0.00	5.59	1.08	1.79	0.24	0.82	0.12	0.02	0.13	0.02	0.09	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.00	0.04	0.17	12.01	0.85	0.80
ZK4001-9	粉晶白云岩	1	0.49	0.21	34.82	0.77	0.00	0.00	6.75	1.16	1.71	0.22	0.77	0.12	0.02	0.12	0.02	0.09	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.00	0.20	0.32	10.98	0.75	0.77
ZK4001-10	泥晶白云岩	11	0.26	0.48	49.82	1.17	0.05	0.00	791.09	1.67	3.45	0.44	1.49	0.28	0.21	0.25	0.04	0.20	0.04	0.09	0.01	0.08	0.01	0.00	0.16	0.14	10.47	3.71	0.92
ZK4001-11	泥质白云岩	971	1.93	75.28	48.58	5.58	47.98	2.93	1 423.10	7.79	16.49	2.02	6.97	1.30	0.50	1.18	0.16	0.92	0.20	0.53	0.08	0.54	0.08	1.19	2.80	2.20	9.51	1.89	0.95
ZK4001-12	燧石白云岩	19	2.86	1.07	45.79	1.72	0.03	0.00	20.97	2.22	4.28	0.58	2.12	0.37	0.07	0.37	0.05	0.25	0.05	0.12	0.02	0.09	0.01	0.00	0.43	0.26	10.06	0.91	0.86
ZK4001-13	泥晶白云岩	3	0.44	0.50	37.08	1.18	0.10	0.00	5.73	1.47	2.91	0.39	1.34	0.24	0.04	0.23	0.03	0.18	0.04	0.09	0.01	0.08	0.01	0.01	0.24	0.11	9.41	0.87	0.88
ZK4001-14	粉晶白云岩	1	0.17	0.09	21.22	0.25	0.03	0.00	1.18	0.36	0.44	0.05	0.18	0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.06	10.52	0.81	0.72
ZK4001-15	泥晶白云岩	4	0.24	0.11	45.30	0.30	0.08	0.00	5.19	0.36	0.49	0.06	0.22	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.23	8.95	1.01	0.75
ZK4001-16	泥质白云岩	15	0.70	1.45	61.45	6.44	0.25	0.00	21.44	4.36	10.59	1.43	5.42	1.26	0.20	1.19	0.18	1.03	0.21	0.52	0.08	0.48	0.07	0.02	1.70	0.77	6.20	0.77	0.97
ZK4001-17	粉晶白云岩	5	0.23	0.22	61.90	0.51	0.19	0.00	7.06	0.59	1.15	0.14	0.50	0.10	0.02	0.09	0.01	0.07	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.00	0.11	0.21	9.28	0.97	0.90
ZK4001-18	白云质泥岩	1 262	1.17	41.49	44.02	2.77	19.93	1.28	76.09	3.36	7.02	0.91	3.16	0.60	0.12	0.53	0.07	0.44	0.10	0.26	0.04	0.27	0.04	0.50	1.19	0.72	8.67	1.02	0.91
ZK4001-19	泥晶白云岩	1	0.10	0.11	43.55	0.40	0.05	0.00	2.45	0.71	1.03	0.13	0.44	0.07	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.07	0.09	11.87	0.87	0.77
ZK4001-20	细晶白云岩	1	0.23	0.05	27.30	0.22	0.00	0.00	8.01	0.36	0.45	0.06	0.19	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.10	11.50	0.94	0.72
ZK4001-21	白云质泥岩	761	1.74	44.22	38.98	4.20	28.93	2.04	98.65	5.80	12.43	1.52	5.26	0.99	0.20	0.90	0.12	0.72	0.16	0.39	0.06	0.42	0.06	0.73	2.10	0.73	9.23	0.98	0.96
ZK4001-22	细晶白云岩	2	0.12	0.05	34.61	0.53	0.00	0.00	8.05	0.74	0.99	0.13	0.43	0.07	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.00	0.04	0.06	10.89	0.89	0.74
ZK4001-23	白云质泥岩	650	9.55	57.26	43.01	6.67	53.18	2.92	141.13	8.15	16.80	2.14	7.42	1.37	0.27	1.27	0.18	1.06	0.23	0.60	0.10	0.64	0.10	1.36	2.98	2.50	8.67	0.95	0.92
ZK4001-24	粉晶白云岩	2	0.09	0.14	29.65	1.17	0.06	0.00	2.59	0.55	0.83	0.13	0.46	0.09	0.02	0.09	0.01	0.10	0.03	0.07	0.01	0.07	0.01	0.03	0.08	0.07	5.31	0.89	0.72
ZK4001-25	白云质泥岩	4	0.21	0.78	32.86	0.37	1.15	0.07	5.54	0.63	0.86	0.12	0.41	0.06	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.07	0.21	11.28	0.89	0.71
ZK4001-26	粉晶白云岩	2	0.09	0.11	34.28	0.81	0.01	0.00	3.41	0.50	0.86	0.13	0.45	0.08	0.01	0.09	0.01	0.08	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.00	0.07	0.07	6.57	0.80	0.78
ZK4001-27	白云质泥岩	566	3.60	27.32	34.09	3.32	27.44	1.14	49.83	3.92	8.25	1.09	3.77	0.72	0.13	0.66	0.09	0.52	0.12	0.29	0.04	0.29	0.04	0.68	1.24	0.59	8.71	0.88	0.91
ZK4001-28	粉晶白云岩	2	0.26	0.10	35.53	0.38	0.00	0.00	3.97	0.27	0.33	0.05	0.19	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.07	6.07	0.86	0.63

续表 3

样品编号	岩性	Li	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Th	U	LREE/HREE	Eu/Eu*	Ce/Ce*
ZK4001-29	泥晶白云岩	2	0.15	0.30	35.22	2.54	0.04	0.01	3.15	0.92	1.38	0.24	0.84	0.19	0.02	0.23	0.04	0.27	0.06	0.17	0.03	0.17	0.03	0.00	0.25	0.11	3.64	0.49	0.67
ZK4001-30	粉晶白云岩	4	0.19	0.39	54.81	1.09	0.41	0.01	6.51	0.83	1.59	0.22	0.78	0.16	0.03	0.15	0.02	0.13	0.03	0.08	0.01	0.09	0.02	0.01	0.19	0.18	6.67	0.76	0.86
ZK4001-31	白云质泥岩	44	0.77	1.58	51.43	11.52	0.24	0.00	244.07	6.07	17.14	2.29	8.33	2.08	0.29	1.93	0.31	1.97	0.44	1.17	0.19	1.29	0.20	0.01	1.15	0.44	4.82	0.68	1.05
ZK4001-32	粉晶白云岩	4	0.34	0.36	34.50	1.68	0.00	0.01	6.00	1.17	1.83	0.26	0.88	0.18	0.02	0.20	0.03	0.20	0.05	0.11	0.02	0.10	0.02	0.00	0.19	0.12	5.98	0.44	0.76
ZK4001-33	泥质白云岩	583	2.71	47.57	30.55	6.06	34.97	2.55	1941.76	8.35	17.71	2.12	7.24	1.35	0.59	1.23	0.17	0.99	0.22	0.56	0.09	0.60	0.09	0.88	2.84	0.81	9.49	2.17	0.96
ZK4001-34	粉晶白云岩	4	0.27	0.10	41.52	0.38	0.00	0.00	3.85	0.74	0.91	0.10	0.35	0.06	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.13	13.04	0.72	0.75
ZK4001-35	泥晶白云岩	14	0.70	0.64	48.40	0.85	0.01	0.00	9.35	1.31	2.25	0.30	1.02	0.18	0.04	0.18	0.02	0.13	0.03	0.06	0.01	0.05	0.01	0.00	0.13	0.12	10.40	0.93	0.82
ZK4001-36	白云质泥岩	37	0.62	1.96	35.44	0.70	1.44	0.15	7.48	1.16	2.00	0.27	0.91	0.15	0.03	0.15	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.04	0.14	0.12	11.29	1.04	0.81
ZK4001-37	粉晶白云岩	3	0.14	0.14	54.15	0.35	0.11	0.01	3.20	0.40	0.67	0.09	0.31	0.05	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.17	0.26	9.16	0.89	0.80
ZK4001-38	沥青质白云岩	8	0.10	0.21	55.86	0.43	0.03	0.00	9.27	0.48	0.76	0.10	0.35	0.06	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.00	0.06	0.12	8.40	0.95	0.79
GBL1012-1	粉晶白云岩	2	0.20	0.70	56.63	3.11	0.00	0.03	58.28	1.80	3.21	0.47	1.66	0.36	0.04	0.37	0.07	0.42	0.09	0.23	0.03	0.20	0.03	0.00	0.37	0.21	5.25	0.52	0.80
GBL1012-2	泥质白云岩	491	2.43	35.98	32.75	10.19	63.39	3.20	663.28	11.76	25.55	3.10	10.82	2.05	0.44	1.94	0.27	1.65	0.36	0.95	0.15	0.95	0.14	1.65	5.53	1.54	8.40	1.04	0.96
GBL1012-3	白云质泥岩	538	2.31	40.56	36.27	11.95	68.60	3.69	1158.99	13.01	27.14	3.36	11.70	2.27	0.56	2.17	0.31	1.89	0.42	1.08	0.17	1.08	0.17	1.79	6.37	1.63	7.96	1.18	0.94
GBL1012-4	粉晶白云岩	10	0.25	0.61	64.11	5.14	0.05	0.01	1463.34	5.04	8.50	0.98	3.49	0.70	0.34	0.72	0.11	0.67	0.14	0.36	0.05	0.30	0.04	0.00	0.29	0.12	7.97	2.23	0.87
GBL1015-1	细晶白云岩	3	0.45	0.17	22.19	2.20	0.40	0.01	2.91	1.87	4.12	0.62	2.19	0.46	0.05	0.39	0.06	0.38	0.08	0.21	0.03	0.22	0.03	0.01	1.27	0.12	6.62	0.57	0.88
GBL1015-2	泥质白云岩	1824	6.43	65.53	28.18	6.34	33.42	2.81	88.84	8.67	17.66	2.11	7.18	1.33	0.21	1.19	0.17	1.01	0.22	0.59	0.09	0.61	0.09	0.89	3.68	0.91	9.36	0.80	0.94
GBL1015-3	粉晶白云岩	1	0.39	0.01	21.95	1.00	0.00	0.00	0.50	0.41	0.78	0.10	0.42	0.09	0.02	0.13	0.02	0.09	0.02	0.04	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	5.45	0.73	0.86
LBZ后-1	泥质白云岩	1707	8.62	87.55	53.06	6.86	45.96	3.48	499.00	9.52	19.40	2.43	8.37	1.49	0.36	1.35	0.19	1.12	0.25	0.64	0.10	0.67	0.10	1.18	3.63	1.38	9.42	1.18	0.92
LBZ后-2	粉晶白云岩	6	1.40	0.04	32.58	3.13	0.05	0.01	3.05	1.22	3.65	0.49	2.03	0.55	0.13	0.61	0.10	0.57	0.11	0.25	0.03	0.19	0.03	0.00	0.04	0.07	4.26	1.01	1.08
JJY-1	泥晶白云岩	6	16.32	0.10	47.58	5.16	0.10	0.01	2.67	2.27	7.01	0.94	4.07	1.05	0.23	1.14	0.17	1.00	0.20	0.43	0.06	0.32	0.04	0.01	0.19	0.07	4.64	0.97	1.09
JJY-2	白云质泥岩	183	8.81	32.82	49.82	5.22	37.50	2.30	125.03	7.03	14.92	1.81	6.30	1.15	0.23	1.06	0.14	0.84	0.18	0.46	0.07	0.46	0.07	0.93	2.26	1.10	9.63	1.00	0.95
JJY-3	泥质白云岩	174	2.95	27.53	42.29	4.72	41.47	1.99	240.73	6.26	15.93	1.69	6.01	1.14	0.26	1.03	0.14	0.77	0.16	0.43	0.06	0.42	0.06	0.97	1.90	0.92	10.18	1.11	1.12
JJY-4	白云质泥岩	802	1.77	59.82	89.09	6.21	40.57	2.83	5337.12	8.75	18.58	2.22	7.74	1.44	1.27	1.32	0.17	1.00	0.22	0.56	0.09	0.57	0.08	0.97	2.77	1.40	10.00	4.35	0.96
ZJG-1	粉晶白云岩	1	0.86	0.04	16.74	2.51	0.06	0.01	0.35	0.41	1.04	0.20	0.89	0.27	0.04	0.31	0.06	0.35	0.07	0.17	0.02	0.13	0.02	0.00	0.03	0.07	2.51	0.71	0.82
ZJG-2	泥质白云岩	1910	6.03	80.27	31.88	5.26	56.56	2.99	245.16	8.31	16.35	2.01	6.71	1.22	0.25	1.10	0.15	0.87	0.19	0.48	0.08	0.52	0.08	1.46	3.17	0.95	10.04	1.01	0.91
ZJG-3	燧石白云岩	36	0.69	0.23	36.38	3.85	0.13	0.01	6.31	1.63	4.79	0.72	3.08	0.80	0.16	0.82	0.13	0.75	0.15	0.33	0.05	0.26	0.04	0.01	0.21	0.09	4.42	0.94	1.01
ZJG-4	泥晶白云岩	1	0.13	0.01	15.86	0.58	0.04	0.00	0.53	0.32	0.71	0.11	0.44	0.10	0.02	0.12	0.02	0.09	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.04	5.80	0.93	0.88

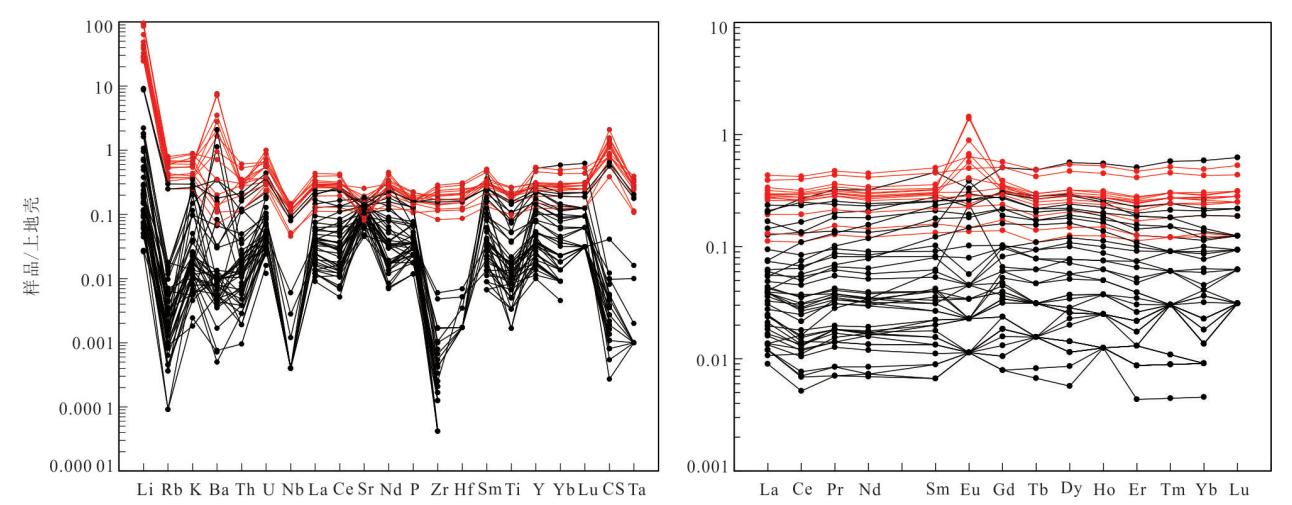


图3 研究区样品上地壳标准化微量元素蛛网图(a)和上地壳标准化稀土元素配分曲线图(b)
Fig.3 The upper crust normalized trace element spider diagram (a) and REE distribution curve (b) of the samples from study area
标准化值据 Taylor and McLennan, 1985; 红色为研究区富锂岩系, 黑色为研究区非富锂的白云岩

表 4 雾迷山组样品锂浸出实验结果

Table 4 The results of the lithium leaching from samples of the Wumishan Formation

样品编号	Li (ppm)	样品 Li 质量 (mg)	实验 A-1(加去离子水)			实验 A-2(盐酸)		
			溶液 Li ⁺ 浓度 (mg/L)	溶液 Li 质量 (mg)	浸出百分比 (%)	溶液 Li ⁺ 浓度 (mg/L)	溶液 Li 质量 (mg)	浸出百分比 (%)
UN-7	75.01	0.23	0.14	4.06×10 ⁻³	1.80	5.71	0.17	76.12
UN-4	188.31	0.57	0.19	5.81×10 ⁻³	1.02	18.03	0.54	95.40
GBL-HC-6	199.74	0.60	0.63	1.90×10 ⁻²	3.17	17.96	0.54	89.92
GBL-HC-4	505.97	1.52	1.04	3.13×10 ⁻²	2.06	46.20	1.39	91.31
GBL-HC-2	564.98	1.69	1.17	3.51×10 ⁻²	2.08	54.75	1.64	96.91
GBL-HC-3	606.18	1.82	1.47	4.42×10 ⁻²	2.42	55.72	1.67	92.22
GBL1012-3	538.05	1.61	0.65	1.96×10 ⁻²	1.22	42.29	1.27	79.56
GBL1015-2	1 824.11	5.49	1.89	5.66×10 ⁻²	1.03	140.13	4.20	77.36

富锂样品稀土总量为17~65 ppm,平均41 ppm(表3),低于UCC的对应值($\Sigma\text{REE} + \text{Y} = 146.37 \text{ ppm}$),高于海相碳酸盐岩的对应值($< 10 \text{ ppm}$; 汤好书等, 2009). 分析样品的轻重稀土元素含量比值(LREE/HREE)为7.96~10.04, 平均9.24, $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 平均值10.07. 在平均大陆上地壳(Taylor and McLennan, 1985)标准化的REE配分模式图上, 分析样品多表现较平坦的分布特征(图3b). 富锂样品具有较大的 Eu/Eu^* 变化范围(0.8~4.35), 表现出弱负Eu异常(4件样品)到明显正Eu异常(10件样品)的特征; 非富锂样品也同样具有较大的 Eu/Eu^* 变化范围(0.44~3.71), 但多数不具有显著的Eu正异常特征. 富锂样品的Ce负异常不明显(Ce/Ce^* 范围为0.91~0.96, 均值为0.94), 而多数非富锂样

品具有轻微的负Ce异常(Ce/Ce^* 范围为0.63~1.12, 平均0.85), Eu异常为从明显的负Eu异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.44$)到明显的正Eu异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 3.71$).

3.3 锂元素的浸出和吸附特征

对东旧寨矿区采集的6件泥质白云岩样品开展锂的浸出实验(表4). 实验A-1与实验A-2结果显示, 所有样品的HCl浸出百分比大于77%, 去离子水浸出百分比均低于4%(表4), 表明盐酸的浸出效果十分显著(图4). 在去离子水浸出实验中, 反应溶液中 Mg^{2+} 的浓度为14~25 mg/L, Ca^{2+} 的浓度为12~47 mg/L(表5); 在盐酸浸出实验中, 反应溶液中 Mg^{2+} 的浓度为12 344~15 589 mg/L, Ca^{2+} 的浓度为16 971~24 484 mg/L(表5). 在锂吸附实验结果中(表6), 两组实验溶液与富锂溶液相比, 溶液中的

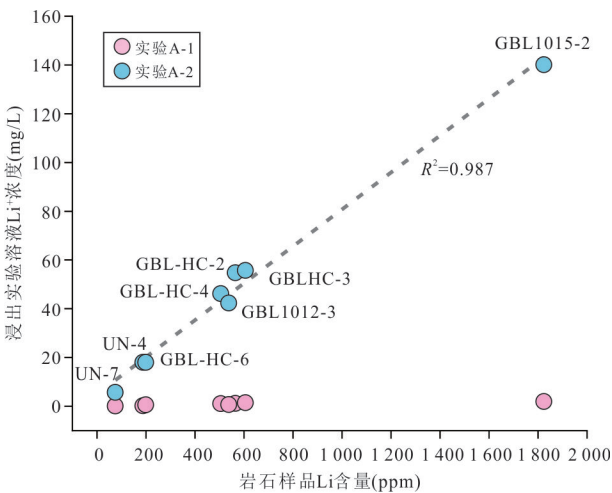


图4 研究区泥质白云岩样品的锂离子浸出实验结果

Fig.4 The result of lithium leaching from argillaceous dolomite samples in the study area

表5 雾迷山组样品镁、钙浸出实验结果

Table 5 The results of the magnesium, calcium leaching from samples of the Wumishan Formation

样品编号	实验 A-1		实验 A-2	
	(加去离子水)		(加盐酸)	
	Mg ²⁺ 浓度 (mg/L)	Ca ²⁺ 浓度 (mg/L)	Mg ²⁺ 浓度 (mg/L)	Ca ²⁺ 浓度 (mg/L)
UN-7	25	47	14 689	23 630
UN-4	18	23	13 029	16 971
GBL-HC-6	23	12	14 500	24 405
GBL-HC-4	14	16	15 589	24 484
GBL-HC-2	23	23	12 344	19 389
GBL-HC-3	20	19	14 709	22 731

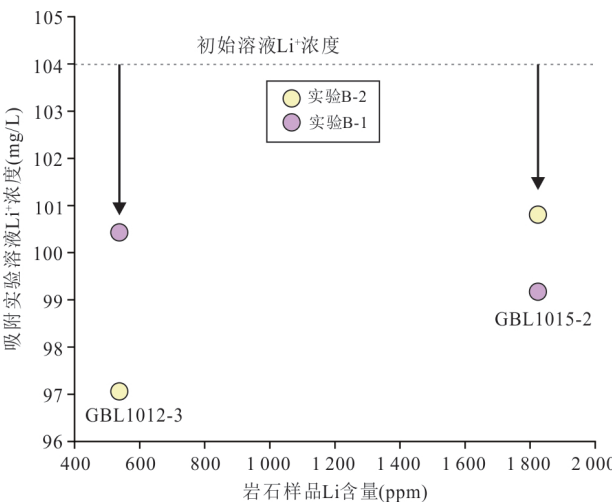


图5 研究区泥质白云岩样品的锂离子吸附实验结果

Fig.5 The result of lithium adsorption of argillaceous dolomite samples in the study area

Li⁺ 浓度都减少,减少百分比分别为 4.6%、3.4%、3.1%、6.7%,显示样品粉末无论是否经过去离子水和 10% HCl 溶液浸取,都吸附了溶液中的 Li⁺ (图 5)。

4 讨论

4.1 雾迷山组富锂岩系的锂富集机制分析

雾迷山组富锂岩系形成于潮上坪-泻湖环境,这和晚古生代富锂岩系的沉积环境基本一致(表 7),如华北本溪组富锂黏土岩沉积环境为滨岸、泻湖(王银川等,2011;李战明等,2012),华南地区滇中倒石头组富锂黏土岩沉积环境主要为潮坪-局限台地(温汉捷等,2020),黔北大竹园组富锂铝土矿沉积环境为湖泊和潮坪(刘辰生等,2015),桂西合山组富锂黏土岩沉积环境为潮坪-泻湖(李惠等,2016)。这表明还原、低能、滞留、局限的滨岸沉积环境有利于沉积型锂矿的形成(温汉捷等,2020;张英利等,2022)。但略有不同的是,雾迷山组主要是一套海相沉积地层,富锂岩系主要形成于碳酸盐岩台地相,沉积物以富泥质的白云岩为主;而晚古生代黏土型富锂岩系多处于陆源碎屑滨岸相,沉积物主要为硅酸盐矿物化学风化后形成的泥页岩。地球化学特征显示,雾迷山组富锂泥质白云岩的 Sr/Cu 比值在 4.38~50.47 之间,绝大多数大于 5,指示了较为干旱的气候特征(黄成刚等,2016;宋运红等,2022)。古地磁数据显示,华北在蓟县纪时期处于副热带纬度附近(陈晋镛等,1980),雾迷山组沉积期整体为干旱的气候环境,风化作用相对较弱,陆源碎屑物质输入相对较少。与之不同,晚古生代的富锂岩系沉积期普遍为低纬度湿热性的气候特征,雨量充足,植被发育,风化作用较强,可以提供大量的黏土等细粒碎屑物质。因此,雾迷山组富锂岩系与晚古生代富锂岩系在沉积环境方面具有相似性,但在古水文气候上存在较大差别。

研究区样品的含矿性统计结果表明,目前发现的锂富集层位仅分布于雾迷山组中,而下伏沉积环境、构造背景、岩石组合较为相似的高于庄组和杨庄组,以及上覆洪水庄组泥页岩中均未见锂元素的异常富集现象,表明其成矿物质来源受到雾迷山时期风化作用影响。微量元素蛛网图和稀土元素配分图显示,富锂泥质白云岩与下部非富锂白云岩具有较大差别,表明其并非下伏碳酸盐岩风化产物。相对较高的 SiO₂ 含量,没有较明显的 Ce 负异常,高度富集 Rb、K、Ba、Th、U 等元素而相对贫 Nb、Ti 等

表 6 雾迷山组样品锂吸附实验结果

Table 6 The results of the lithium adsorption from samples of the Wumishan Formation

样品编号	Li 标液浓度 (mg/L)	Li 标液质量 (mg)	实验 B-1			实验 B-2		
			溶液 Li ⁺ 浓度 (mg/L)	溶液 Li 质量 (mg)	Li 减少百分比 (%)	溶液 Li ⁺ 浓度 (mg/L)	溶液 Li 质量 (mg)	Li 减少百分比 (%)
GBL1015-2	103.99	3.12	99.17	2.98	4.64	100.80	3.02	3.07
GBL1012-3			100.43	3.01	3.43	97.06	2.91	6.67

表 7 国内黏土型锂矿成矿特征(据张英利等,2022; 张七道等,2024)

Table 7 Geological characteristics of clay-type lithium deposits in China

分布地区	岩石类型	成矿时代	赋矿地层	沉积环境	物质来源
豫西、山西	黏土岩	晚石炭世	本溪组	滨岸-泻湖	岩浆岩为主
滇中、黔中	黏土岩 铝土质泥岩	早石炭世	九架炉组、倒石头组	陆相洪积作用及湖泊	碳酸盐岩
黔北-渝南和黔东南	黏土岩 铝土质泥岩	晚石炭世-早二叠世	大竹园组	冲积扇、湖泊和潮坪	页岩、灰岩、白云岩
滇东南-桂西	黏土岩 铝土质泥岩	晚二叠世	合山组、吴家坪组和龙潭组	潮坪-泻湖	玄武岩、碳酸盐岩
扬子周缘	凝灰岩	中三叠世	雷口坡组		长英质火山岩
黔西	黏土岩	早二叠世	梁山组	淡水陆相为主	白云岩或火山岩

元素,说明富锂岩系在沉积时有较多的陆源碎屑物质加入.此外,野外调查结果显示,雾迷山组富锂层位集中分布于靠近山海关古陆的有限区域内,并且越靠近山海关古陆,富锂层位明显变厚、增多,锂含量也有升高的趋势(图 1b).富锂岩系分布规律及上述地球化学特征均指示,锂的来源应与山海关古陆岩石风化有关.前人研究揭示,新老造山带及古老克拉通是硬岩锂矿赋存的最佳环境,大部分伟晶岩型锂产在太古宙-中元古代的克拉通中(许志琴等, 2021; 邬弯弯等, 2023).研究区位于燕辽裂陷槽东南部边缘,紧邻山海关古陆,山海关古陆广泛分布有大面积的太古代变质岩、2.5 Ga 的花岗岩、1.8 Ga 的辉绿岩和 1.7~1.6 Ga 的非造山型岩浆岩(Zhai and Santosh, 2011; 刘树文等, 2018).雾迷山时期本区长期处于潮坪环境,距离海岸较近.因此,很可能是山海关古陆上的某一期富锂岩体风化为雾迷山组富锂岩系的形成提供了必要的成矿物质.需要注意的是,富锂样品在大陆上地壳稀土配分模式多显示有显著的正 Eu 异常,推测研究区可能受到热液活动的影响.然而,分析样品的 Li 含量与 Eu/Eu* 之间没有相关性($R^2=0.06$),且 $Li>1\ 000\text{ ppm}$ 的样品不具有显著的正 Eu 异常($Eu/Eu^*=0.78\sim1.19$).这一观察表明,热液作用对泥质碳酸盐岩中锂的含量影响很小, Li 的来源应主要受陆源输入控制.

雾迷山组泥质白云岩的浸出实验结果显示(图 4),样品在去离子水作用下浸出百分比很低,可以忽略不计,即去离子水基本不会造成样品中 Li⁺ 的浸出,同时也没有 Ca、Mg 离子的大量析出;而在 10% HCl 溶液的浸取实验中, Li⁺ 的浸出率百分比达 77% 以上,同时伴随有 Mg、Ca 离子的大量析出.将吸附实验 B-1 与 B-2 进行对比(图 5),结合表 4 中的数据,可以发现无论是直接加 103.99 mg/L 的 Li⁺ 溶液还是经过去离子水和盐酸消解后再加 103.99 mg/L 的 Li⁺ 溶液,溶液中 Li⁺ 浓度都相较于初始 Li⁺ 溶液浓度减少,表明两组实验中样品都吸附了 Li⁺.而实验 B-1 中经盐酸浸取后依然吸附 Li⁺,表明样品中残余的未被消解的黏土矿物吸附了 Li⁺.目前普遍认为黏土型锂矿中的锂主要赋存于绿泥石、蒙脱石、高岭土和伊利石等黏土矿物中(温汉捷等, 2020; 凌坤跃等, 2021; 龙珍等, 2021; 张英利等, 2022),其他含铝矿物和重矿物(如一水硬铝石、三水铝石、勃姆石、锆石、金红石、磷钇矿)也有少量锂的富集(金中国等, 2015; 龙珍等, 2021).锂是以离子吸附状态还是类质同象替换方式赋存于黏土矿物中一直存在较大的争议(钟海仁等, 2019; 姚双秋等, 2021; 赵越等, 2022).本次实验显示, 10% HCl 溶液可以将样品中的大部分白云石溶解而同时具有大量的 Li⁺ 浸出,这似乎表明锂可能与富 Mg-Ca

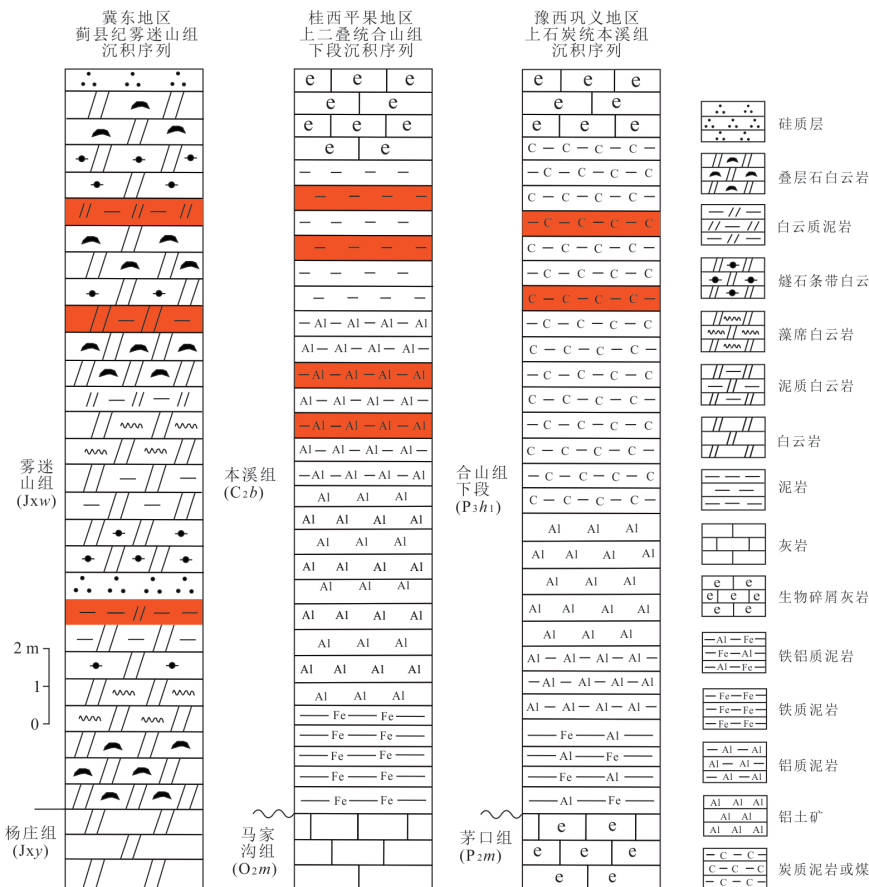


图 6 研究区雾迷山组富锂岩系与豫西巩义地区上石炭统本溪组、桂西平果地区上二叠统合山组沉积序列对比

Fig.6 Comparison of lithium-rich rock series of Wumishan Formation in the study area with sedimentary sequence of Upper Carboniferous Benxi Formation in Gongyi area of western Henan Province and Upper Permian Heshan Formation in Pingguo area of western Guangxi Province

红色为富锂层位,豫西巩义地区柱状图引自张英利等(2023);桂西平果地区柱状图引自姚双秋等(2021)

碳酸盐矿物有关.而在后续的吸附实验中,经过去离子水和盐酸消解后的黏土矿物虽然对 Li 显示一定的吸附能力,但总体吸附作用较弱,没有导致富锂溶液中 Li 含量的显著降低.孙艳等(2023)对本区 5 件不同 Li 含量的泥质白云岩样品的浸出实验显示,蒸馏水和低浓度(0.01M)HCl 溶液均难以将锂浸出,认为锂以类质同象的形式赋存在矿物晶格中.在本研究的 10% 盐酸浸出实验中, Li 随碳酸盐矿物的溶解而快速浸出.因此推测,锂可能主要以碳酸盐晶格填隙的状态存在(Marriott *et al.*, 2004),少量为黏土矿物吸附态存在,但也可能部分存在于黏土矿物晶格中.

4.2 雾迷山组富锂岩系的独特性:与晚古生代富锂岩系的对比分析

目前,国内发现的沉积岩型富锂岩系主要分

布于晚古生代黏土岩地层中(王登红等,2013; 钟海仁等,2019; 张英利等,2022;表 7).研究区的富锂岩系赋存于中元古代雾迷山组富泥质白云岩地层中,这是我国首次在前寒武纪地层中发现的潜在锂矿资源,是目前已知的最古老的富锂地层.雾迷山组是一套以白云岩为主的沉积地层,沉积厚度巨大,沉积韵律发育,韵律层整体表现为水体由深变浅的过程.富锂岩系为沉积韵律层上部潮上带-泻湖环境沉积的泥质白云岩和白云质泥岩,其下部发育潮下-潮间坪环境形成的叠层石白云岩、藻席白云岩、燧石白云岩.尽管并不是每个韵律层中的富泥质白云岩都存在锂的富集,但总体上富锂岩系是以韵律层为单元的形式不断重复出现.相比而言,西南地区和华北的晚古生代富锂岩系均产于碳酸盐岩基底不整合面之上的黏土岩或铝

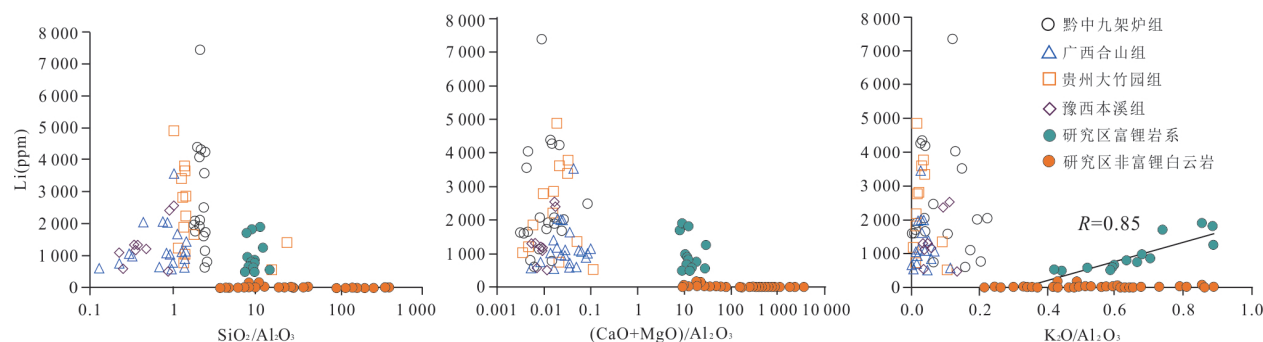


图7 研究区富锂样品与不同地区碳酸盐黏土型锂矿对比

Fig.7 The comparison of lithium-rich samples in the study area and carbonate clay-type lithium deposits in different regions

黔中九架炉组数据引自崔燚等, 2018; 广西合山组数据引自凌坤跃等, 2021; 贵州大竹园组数据引自龙珍等, 2021; 豫西本溪组数据引自张英利等, 2022

土质泥岩中(王登红等, 2013; 温汉捷等, 2020; 凌坤跃等, 2021; 覃顺桥等, 2023)。例如, 在桂中地区上二叠统合山组富锂岩系平行不整合覆盖在中二叠统茅口组灰岩之上(赵浩男等, 2022), 豫西地区晚石炭世本溪组富锂岩系与下伏中奥陶统马家沟组灰岩呈不整合接触关系(张英利等, 2023), 与下伏灰岩明显是不同沉积环境的产物(图6)。

研究区雾迷山组的富锂岩系主要为泥质白云岩、白云质泥岩, 矿物组成以白云石为主, 其次为石英和黏土矿物, 其中黏土矿物含量不足20%, 主要以伊蒙混层、伊利石为主。而晚古生代的富锂岩系主要为陆相-过渡相的黏土岩、铝土岩或铝土矿(Ling *et al.*, 2018), 主要由富铝矿物和黏土矿物组成。例如, 新民富锂铝土矿主要由硬水铝石以及高岭石组成, 次要矿物有勃姆石、三水铝石、绿泥石和云母等(龙珍等, 2021), 大竹园组富锂岩石以一水硬铝石为主, 其次为高岭石、伊利石和绿泥石(王登红等, 2013), 滇中九架炉组与倒石头组富锂黏土岩主要矿物有一水硬铝石、勃姆石、蒙脱石、伊利石、高岭石等(温汉捷等, 2020)。由此可见, 雾迷山组的富锂岩系在产出层位、岩性和矿物组成上与晚古生代的富锂岩系存在显著差别。

雾迷山组富锂岩系与晚古生代富锂岩系在地球化学组成上也具有差异。前人研究认为, 黔中九架炉组黏土岩的平均锂含量为2 145 ppm, 最高达7 384 ppm(崔燚等, 2018), 滇中倒石头组黏土岩的平均锂含量为3 000 ppm, 最高可达11 000 ppm(温汉捷等, 2020), 豫西铝土质泥岩的平均锂含量为1 487 ppm(张英利等, 2023)。雾迷山组的富锂泥质白云岩平均锂含量为743 ppm, 最高为1 953 ppm, 与晚古生代的富锂岩系相比其平

均锂含量偏低, 同时具有较高的Si/Al、(MgO+CaO)/Al₂O₃和K₂O/Al₂O₃比值, 这与富锂岩系富含白云石而少黏土矿物的岩石组成一致, 而较高的K/Al比值可能与岩石中钾长石有关。

通过表8对比不难发现, 研究区富锂岩系在成矿时代、赋矿层位、矿石类型、矿物组成、地球化学特征和赋存状态等方面与我国晚古生代富锂岩系具有较大的差别。造成这种差异的原因主要是成矿物质来源和沉积气候环境: 研究区雾迷山组成矿物质来源于山海关古陆早期富锂岩体的风化, 含锂风化物在相对干旱的碳酸盐岩台地相环境沉积, 形成富锂的白云质泥岩、泥质白云岩。而晚古生代黏土型锂矿中锂的来源除了岩浆活动之外, 也可能来自于下伏不纯碳酸盐岩, 富锂岩石形成于湿热的陆源碎屑滨岸相环境, 主要为硅酸盐矿物化学风化后形成的黏土岩、铝土岩。因此, 不同于晚古生代黏土型锂矿, 本次发现的富锂泥质碳酸盐岩表明锂在碳酸盐岩沉积成岩阶段已经富集成矿, 指示了一种新的锂的富集机制和成矿过程, 如同铝土岩系地层和煤系地层中的黏土型锂矿, 是一种新的黏土型锂矿亚类。

值得一提的是, 研究区雾迷山组富锂岩系一方面表明泥质碳酸盐岩具备充足的锂, 从而可以成为黏土型锂矿的物源区, 支持了碳酸盐黏土型锂矿理论中成矿物质来源于基底不纯碳酸盐岩风化的观点; 另一方面也说明锂在地球表层可能存在从岩浆岩到不纯碳酸盐岩再到黏土岩的迁移富集过程。近些年, 大多数学者认为不同类型的锂矿床在成因上具关联性, 构成了一个锂的物质循环过程(王登红等, 2022; 徐兴旺等, 2023)。具体表现为: 富锂岩体风化剥蚀下来的锂为沉积型锂矿提供了物质来源,

表 8 研究区雾迷山组与晚古生代的富锂岩系沉积特征对比

Table 8 The comparison of sedimentary characteristics between the Wumishan lithium-rich rock series and the Late Paleozoic lithium-rich rock series in the study area

	晚古生代富锂岩系	研究区富锂岩系
分布区域	华南、西南、华北西部	华北东部
大地构造属性	被动大陆边缘	大陆裂谷
成矿时代	晚古生代	中元古代
赋矿层位	碳酸盐岩不整合面之上的泥质岩	碳酸盐岩沉积韵律层富泥质层
矿石类型	黏土岩、铝质黏土岩、铝土矿	泥质白云岩、白云质泥岩
矿物组成	主要由黏土矿物组成,不含白云石	主要由白云石组成,黏土矿物相对较少
富锂矿物	蒙脱石、伊利石、高岭石、勃姆石、一水硬铝石、三水铝石等	伊蒙混层、伊利石组成,含少量高岭石、绿泥石
主要化学成分	高 Al_2O_3 、 SiO_2	高 CaO 、 MgO
Li_2O 品位	0.10%~1.02% 之间, 平均 0.30%	0.10%~0.32%, 平均 0.16%
浸出实验	加热酸解	常温酸解
成矿物质来源	碳酸盐岩、岩浆岩	岩浆岩、变质岩
沉积环境	陆源碎屑岩潮坪-泻湖亚相	碳酸盐潮坪-泻湖亚相

沉积岩中富集的锂又为重熔花岗岩型和伟晶岩型锂矿的形成奠定了物质基础. 本次强调了地表过程中的风化和沉积作用导致了锂的富集, 并认为从富锂岩体到沉积型锂矿, 可能存在一个锂在碳酸盐岩中富集的中间过程.

5 结论

(1)研究区雾迷山组黏土型锂资源形成于干旱的碳酸盐岩潮坪-泻湖亚相; 锂可能主要以结构锂的形式赋存于碳酸盐矿物当中, 而少部分为吸附态或存在于黏土矿物晶格. 成矿物质的来源与山海关古陆上富锂岩体风化有关, 而非下伏碳酸盐岩.

(2)本次发现的富锂岩系表明锂在碳酸盐岩成岩阶段已经富集成矿, 锂在地球表层循环中可能存在从岩浆岩到不纯碳酸盐岩再到黏土岩的迁移富集过程.

(3)研究区雾迷山组黏土型锂资源在成矿时代、赋矿层位、矿石类型、矿物组成、地球化学特征、沉积环境、赋存状态、物质来源等方面与碳酸盐黏土型锂矿床存在明显的不同, 指示了一种新的锂富集机制和成矿过程.

References

Castor, S. B., Henry, C. D., 2020. Lithium-Rich Claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, Mineralogical, and Geochemical Characteristics and Possible Origin. *Minerals*, 10(1): 68. <https://doi.org/>

10.3390/min10010068
Chen, J. B., Zhang, H. M., Zhu, S. X., et al., 1980. A Study of the Sinian Subrealm in Jixian. Tianjin Science and Technology Press, Tianjin (in Chinese).
Cui, Y., Luo, C. G., Xu, L., et al., 2018. Weathering Origin and Enrichment of Lithium in Clay Rocks of the Jiujiulu Formation, Central Guizhou Province, Southwest China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(4): 696—704 (in Chinese with English abstract).
Goldhammer, R. K., Dunn, P. A., Hardie, L. A., 1990. Depositional Cycles, Composite Sea-Level Changes, Cycle Stacking Patterns, and the Hierarchy of Stratigraphic Forcing: Examples from Alpine Triassic Platform Carbonates. *Geological Society of America Bulletin*, 102(5): 535—562. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1990\)102<0535:DCCSLC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1990)102<0535:DCCSLC>2.3.CO;2)
Guo, R. T., 2014. Sequence Stratigraphic Framework and Paleographic Environment Evolution of the Mesoproterozoic Wumishan Formation, Western Yanshan Mountains. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 44(2): 446—459 (in Chinese with English abstract).
Hofstra, A. H., Todorov, T. I., Mercer, C. N., et al., 2013. Silicate Melt Inclusion Evidence for Extreme Pre-Eruptive Enrichment and Post-Eruptive Depletion of Lithium in Silicic Volcanic Rocks of the Western United States: Implications for the Origin of Lithium-Rich Brines. *Economic Geology*, 108(7): 1691—1701. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.7.1691>
Huang, C. G., Yuan, J. Y., Tian, G. R., et al., 2016. The

- Geochemical Characteristics and Formation Mechanism of the Eocene Lacustrine Dolomite Reservoirs in the Western Qaidam. *Earth Science Frontiers*, 23(3): 230—242 (in Chinese with English abstract).
- Jia, Y. D., Wang, D. H., Wang, X. Y., et al., 2020. Sedimentary Environment and Geochemical Features of Wumishan and Hongshuizhuang Formations in Jizhou, Tianjin. *Global Geology*, 39(3): 569—577 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, S. Y., Wen, H. J., Xu, C., et al., 2019. Earth Sphere Cycling and Enrichment Mechanism of Critical Metals: Major Scientific Issues for Future Research. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 33(2): 112—118 (in Chinese with English abstract).
- Jin, Z. G., Zhou, J. X., Huang, Z. L., et al., 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 (in Chinese with English abstract).
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., 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.oregeorev.2012.05.006>
- Li, H., Shao, L. Y., Wang, F. G., et al., 2016. Study on Upper Permian Sedimentary Environment and Coal Accumulation Pattern in Qiubei Area, Southeastern Yunnan. *Coal Geology of China*, 28(4): 1—8 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. K., Liu, X. F., Wang, D. H., 2014. The Metallogenic Regularity of Lithium Deposit in China. *Acta Petrologica Sinica*, 88(12): 2269—2283 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. M., Ma, X. H., Guo, R., et al., 2012. Late Carboniferous Lithofacies Palaeogeographic Feature of Daye Bauxite Mine Area in Dengfeng County, Henan Province and the Prospecting Direction. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 27(4): 433—439 (in Chinese with English abstract).
- Ling, 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).
- Ling, K. Y., Wen, H. J., Zhang, Z. W., et al., 2019. Geochemical Characteristics of Dolomite Weathering Profiles and Revelations to Enrichment Mechanism of Trace Elements in the Jiujialu Formation, Central Guizhou Province. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3385—3397 (in Chinese with English abstract).
- Ling, K. Y., Zhu, X. Q., Tang, H. S., et al., 2018. Geology and Geochemistry of the Xiaoshanba Bauxite Deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the Behavior of Trace and Rare Earth Elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 190: 170—186. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.007>
- Liu, C. S., Jin, Z. G., Guo, J. H., 2015. Facies Analysis of Sedimentary Bauxite Deposition in Freshwater of Wuzhengdao in Northern Guizhou. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 46(3): 962—969 (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).
- Liu, S. W., Wang, W., Bai, X., et al., 2018. Lithological Assemblages of Archean Meta-Igneous Rocks in Eastern Hebei-Western Liaoning Provinces of North China Craton, and Their Geodynamic Implications. *Earth Science*, 43(1): 44—56 (in Chinese with English abstract).
- Long, Z., Fu, Y., He, W., et al., 2021. Geochemical Characteristics and Enrichment Mechanism of Li in Xinmin Bauxite Deposit, Guizhou. *Mineral Deposits*, 40(4): 873—890 (in Chinese with English abstract).
- Luo, S. S., Chen, X. J., Li, R. Y., et al., 2011. Geochemical Behaviors of the Wumishan Formation in the Jibei Depression of Yanshan Region. *Oil & Gas Geology*, 32(1): 17—28 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Z., Li, J. W., 2018. Analysis of China's Lithium Resources Supply System: Status, Issues and Suggestions. *China Mining Magazine*, 27(10): 1—7 (in Chinese with English abstract).
- Marriott, C. S., Henderson, G. M., Crompton, R., et al., 2004. Effect of Mineralogy, Salinity, and Temperature on Li/Ca and Li Isotope Composition of Calcium Carbonate. *Chemical Geology*, 212(1—2): 5—15. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.002>
- Mei, M. X., Du, B. M., Zhou, H. R., et al., 1999. A Preliminary Study of the Cyclic Sequences of Composite Sea Level Changes in the Mesoproterozoic Wumishan Formation in Jixian, Tianjin. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 19(5): 12—22 (in Chinese with English abstract).
- Meng, Q. R., Wei, H. H., Qu, Y. Q., et al., 2011. Stratigraphic and Sedimentary Records of the Rift to Drift Evo-

- lution of the Northern North China Craton at the Paleoproterozoic to Mesoproterozoic Transition. *Gondwana Research*, 20(1): 205–218. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.12.010>
- Qiao, X. F., 2002. Intraplate Seismic Belt and Basin Framework of Sino-Korean Plate in Proterozoic. *Earth Science Frontiers*, 9(3): 141–149 (in Chinese with English abstract).
- Qin, S. Q., Lei, M. R., Ling, K. Y., et al., 2023. Distribution and Enrichment Characteristics of Critical Metals in the Upper Permian Heshan Formation in the Central Guangxi. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 42(1): 157–166 (in Chinese with English abstract).
- Song, Y. H., Liu, K., Dai, H. M., et al., 2022. Palynological Assemblages of Typical Black Soil Profile in the Eastern Songliao Plain and Their Age and Its Implication for Paleoclimatic. *Geological Bulletin of China*, 41(9): 1528–1538 (in Chinese with English abstract).
- Sun, Y., Geng, X. L., Zhou, W. Z., et al., 2023. Discussion on the Occurrence Status and Genetic Mechanism of Lithium in Dolomite in Jixian Group, Eastern Hebei. *Acta Petrologica Sinica*, 39(9): 2761–2777 (in Chinese with English abstract).
- Tang, H. S., Chen, Y. J., Wu, G., et al., 2009. Rare Earth Element Geochemistry of Carbonates of Dashiqiao Formation, Liaohé Group, Eastern Liaoning Province: Implications for Lomagundi Event. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 3075–3093 (in Chinese with English abstract).
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rock. *Journal of Geology*, 94(4): 632–633.
- Wang, D. H., Dai, H. Z., Liu, S. B., et al., 2022. New Progress and Trend in Ten Aspects of Lithium Exploration Practice and Theoretical Research in China in the Past Decade. *Journal of Geomechanics*, 28(5): 743–764 (in Chinese with English abstract).
- Wang, D. H., Li, P. G., Qu, W. J., et al., 2013. Discovery and Comprehensive Evaluation of Tungsten and Lithium in Dazhuyuan Bauxite Mine, Guizhou Province. *Scientia Sinica Terrae*, 43(1): 44–51 (in Chinese).
- Wang, Q. S., Yuan, C. H., 2019. The Global Supply Situation of Lithium Ore and Suggestions on Resources Security in China. *China Mining Magazine*, 28(5): 1–6 (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).
- Wang, Y. C., Li, Z. K., Zhai, Z. F., et al., 2011. Benxi Formation Bauxite Mineralization Condition and Rule in Shanxi Province. *Northwestern Geology*, 44(4): 82–88 (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).
- 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).
- Xu, X. W., Zhai, M. G., Hong, T., et al., 2023. Migration-Circulation Processes and Enrichment - Mineralization Mechanism of Lithium-Beryllium Elements in the Continental Crust. *Acta Petrologica Sinica*, 39(3): 639–658 (in Chinese with English abstract).
- Xu, Z. Q., Fu, X. F., Zhao, Z. B., et al., 2019. Discussion on Relationships of Gneiss Dome and Metallogenic Regularity of Pegmatite - Type Lithium Deposits. *Earth Science*, 44(5): 1452–1463 (in Chinese with English abstract).
- Xu, Z. Q., Zhu, W. B., Zheng, B. H., et al., 2021. New Energy Strategy for Lithium Resource and the Continental Dynamics Research—Celebrating the Centenary of the School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University. *Acta Geologica Sinica*, 95(10): 2937–2954 (in Chinese with English abstract).
- Yao, S. Q., Pang, C. J., Wen, S. N., et al., 2021. Li-Rich Claystone in the Upper Permian Heshan Formation in Western Guangxi and Its Prospecting Significance. *Geotectonica et Metallogenia*, 45(5): 951–962 (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).
- Zhai, M. G., Santosh, M., 2011. The Early Precambrian Odyssey of the North China Craton: A Synoptic Overview. *Gondwana Research*, 20(1): 6–25. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.02.005>
- Zhang, Q. D., Li, D. Z., Li, Z. W., et al., 2024. Geochemical Characteristics and Genesis of Lithium Rich Clay

- Rocks in the Pudi Area of Northwestern Guizhou. *Earth Science Frontiers*, 31(4): 258–280 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. L., Chen, L., Wang, K. M., et al., 2022. Metallogenic Characteristics of Sedimentary Lithium Resources. *Mineral Deposits*, 41(5): 1073–1092 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. L., Chen, L., Wang, K. M., et al., 2023. Geochemistry and Li-Rich Characteristics of Mudstones from Upper Carboniferous Benxi Formation in Gongyi Area, the Western Henan, China and Their Controlling Factors. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 45(2): 208–226 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, H. N., Xing, L. C., He, H. T., et al., 2022. The Mode of Occurrence of Niobium in Bauxite of the Upper Permian Heshan Formation in the Pingguo Area, Guangxi Autonomous Region, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(4): 453–460 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y. Y., Fu, J. J., Li, Y., 2015. Super Large Lithium and Boron Deposit in Jadard Basin, Serbia. *Geological Review*, 61(1): 34–44 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y., Ma, W. P., Yang, Y., et al., 2022. Experimental Study on the Adsorption of Li^+ by Clay Minerals—Implications for the Mineralization of Clay-Type Lithium Deposit. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(2): 141–153 (in Chinese with English abstract).
- Zhong, H. R., Sun, Y., Yang, Y. Q., et al., 2019. Bauxite(Aluminum) - Type Lithium Resources and Analysis of Its Development and Utilization Potential. *Mineral Deposits*, 38(4): 898–916 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, H. R., Mei, M. X., Du, B. M., et al., 2006. Study on the Sedimentary Features of High Frequency Cyclothems of the Wumishan Formation at Jixian, Tianjin. *Geoscience*, 20(2): 209–215 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, X. Q., Zhu, W. B., Ge, R. F., et al., 2014. Late Paleozoic Provenance Shift in the South-Central North China Craton: Implications for Tectonic Evolution and Crustal Growth. *Gondwana Research*, 25(1): 383–400. <https://doi.org/10.1016/j.jgr.2013.04.009>
- 中文参考文献**
- 陈晋镛, 张惠民, 朱士兴, 等, 1980. 蓟县震旦亚界的研究. 天津: 天津科学技术出版社.
- 崔斌, 罗重光, 徐林, 等, 2018. 黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集规律. 矿物岩石地球化学通报, 37(4): 696–704.
- 郭荣涛, 2014. 燕山西段雾迷山组层序地层格架及古地理演化. 吉林大学学报(地球科学版), 44(2): 446–459.
- 黄成刚, 袁剑英, 田光荣, 等, 2016. 柴西地区始新统湖相白云岩储层地球化学特征及形成机理. 地学前缘, 23(3): 230–242.
- 贾雨东, 王德海, 王新宇, 等, 2020. 天津蓟州雾迷山组与洪水庄组沉积环境与地球化学特征. 世界地质, 39(3): 569–577.
- 蒋少涌, 温汉捷, 许成, 等, 2019. 关键金属元素的多圈层循环与富集机理: 主要科学问题及未来研究方向. 中国科学基金, 33(2): 112–118.
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等, 2015. 黔北务正-道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和铈分布规律. 中国地质, 42(6): 1910–1918.
- 李惠, 邵龙义, 王福国, 等, 2016. 滇东南丘北地区上二叠统沉积环境与聚煤规律研究. 中国煤炭地质, 28(4): 1–8.
- 李建康, 刘喜方, 王登红, 2014. 中国锂矿成矿规律概要. 地质学报, 88(12): 2269–2283.
- 李战明, 马晓辉, 郭锐, 等, 2012. 河南大冶矿区晚石炭世岩相古地理特征及铝土矿找矿方向. 地质找矿论丛, 27(4): 433–439.
- 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铈的超常富集与成因. 中国科学: 地球科学, 51(6): 853–873.
- 凌坤跃, 温汉捷, 张正伟, 等, 2019. 白云岩风化剖面元素地球化学特征: 对黔中九架炉组“三稀金属”富集机制的启示. 岩石学报, 35(11): 3385–3397.
- 刘辰生, 金中国, 郭建华, 2015. 黔北务正道地区淡水沉积型铝土矿床沉积相. 中南大学学报(自然科学版), 46(3): 962–969.
- 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.
- 刘树文, 王伟, 白翔, 等, 2018. 冀东-辽西太古宙火成岩岩石组合和动力学意义. 地球科学, 43(1): 44–56.
- 龙珍, 付勇, 何伟, 等, 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.
- 罗顺社, 陈小军, 李任远, 等, 2011. 燕山地区冀北拗陷雾迷山组地球化学特征. 石油与天然气地质, 32(1): 17–28.
- 马哲, 李建武, 2018. 中国锂资源供应体系研究: 现状、问题与建议. 中国矿业, 27(10): 1–7.
- 梅冥相, 杜本明, 周洪瑞, 等, 1999. 天津蓟县中元古界雾迷山组复合海平面变化旋回层序的初步研究. 岩相古地理, 19(5): 12–22.
- 乔秀夫, 2002. 中朝板块元古宙板内地震带与盆地格局. 地学前缘, 9(3): 141–149.
- 覃顺桥, 雷美荣, 凌坤跃, 等, 2023. 桂中地区上二叠统合山

- 组关键金属分布富集特征. 矿物岩石地球化学通报, 42(1): 157—166.
- 宋运红, 刘凯, 戴慧敏, 等, 2022. 松嫩平原东部典型黑土剖面抱粉组合、时代及其对古气候的指示. 地质通报, 41(9): 1528—1538.
- 孙艳, 耿晓磊, 周炜智, 等, 2023. 冀东蓟县群白云岩中锂资源的成因与赋存状态研究. 岩石学报, 39(9): 2761—2777.
- 汤好书, 陈衍景, 武广, 等, 2009. 辽东辽河群大石桥组碳酸盐岩稀土元素地球化学及其对 Lomagundi 事件的指示. 岩石学报, 25(11): 3075—3093.
- 王登红, 代鸿章, 刘善宝, 等, 2022. 中国锂矿十年来勘查实践和理论研究的十个方面新进展新趋势. 地质力学学报, 28(5): 743—764.
- 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等, 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.
- 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.
- 王银川, 李昭坤, 翟自峰, 等, 2011. 山西本溪组铝土矿成矿条件及成矿规律探讨. 西北地质, 44(4): 82—88.
- 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.
- 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.
- 徐兴旺, 翟明国, 洪涛, 等, 2023. 大陆地壳锂铍迁移-循环过程与富集-成矿机制. 岩石学报, 39(3): 639—658.
- 许志琴, 付小方, 赵中宝, 等, 2019. 片麻岩穹窿与伟晶岩型锂矿的成矿规律探讨. 地球科学, 44(5): 1452—1463.
- 许志琴, 朱文斌, 郑碧海, 等, 2021. 新能源锂矿战略与大陆动力学研究——纪念南京大学地球科学与工程学院 100 周年华诞. 地质学报, 95(10): 2937—2954.
- 姚双秋, 庞崇进, 温淑女, 等, 2021. 桂西上二叠统合山组富锂黏土岩的发现及意义. 大地构造与成矿学, 45(5): 951—962.
- 于泓, 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, 李德宗, 李致伟, 等, 2024. 黔西北普底地区富锂黏土岩地球化学特征及成因. 地学前缘, 31(4): 258—280.
- 张英利, 陈雷, 王坤明, 等, 2022. 沉积型锂资源成矿作用特征. 矿床地质, 41(5): 1073—1092.
- 张英利, 陈雷, 王坤明, 等, 2023. 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. 地球科学与环境学报, 45(2): 208—226.
- 赵浩男, 邢乐才, 何洪涛, 等, 2022. 广西平果上二叠统合山组铝土矿中铈的赋存状态. 矿物学报, 42(4): 453—460.
- 赵元艺, 符家骏, 李运, 2015. 塞尔维亚贾达尔盆地超大型锂硼矿床. 地质论评, 61(1): 34—44.
- 赵越, 马万平, 杨洋, 等, 2022. 黏土矿物对 Li^+ 的吸附实验研究——对黏土型锂矿成矿启示. 矿物学报, 42(2): 141—153.
- 钟海仁, 孙艳, 杨岳清, 等, 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.
- 周洪瑞, 梅冥相, 杜本明, 等, 2006. 天津蓟县雾迷山组高频旋回沉积特征. 现代地质, 20(2): 209—215.