

## 重庆铜梁地区富锂绿豆岩地球化学特征

孙艳<sup>1</sup>, 王登红<sup>1</sup>, 高允<sup>2</sup>, 韩景仪<sup>1</sup>, 马圣钞<sup>1</sup>, 樊兴涛<sup>3</sup>, 顾文帅<sup>4</sup>, 张丽红<sup>5</sup>

(1. 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 4. 重庆市地质矿产勘查开发局205队, 重庆 402160; 5. 重庆矿产地质研究院, 重庆 400042)

**摘要:** 近年来美国和智利等国家新发现了大量赋存在粘土岩中的锂资源, 该类锂资源主要是由火山灰蚀变而成。火山灰沉积水解形成的绿豆岩, 广泛分布于我国西南地区, 其是否存在锂的富集现象值得研究。笔者对重庆铜梁地区绿豆岩开展了调查研究, 通过X射线荧光光谱仪和等离子质谱仪分析, 发现绿豆岩中钾的平均含量为8.77%, 锂的含量可达 $663 \times 10^{-6}$ , 相当于0.14%的 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量, 远高于固体、露采盐类矿的边界品位0.06%; 稀土元素总量可以达到 $500 \times 10^{-6}$ , 接近离子吸附型矿的边界品位。X射线衍射分析显示绿豆岩主要含有石英、长石和粘土矿物, 其中粘土的主要成分为伊蒙混层和少量伊利石。伊蒙混层含量占比高的样品较占比低的样品Li的含量偏高。结合粘土及锂的物理化学特性, 推断绿豆岩中的Li呈离子形态被粘土矿物吸附。如果这些锂资源能够被综合利用, 势必将会产生巨大的经济效益。

**关键词:** 锂; 绿豆岩; 重庆铜梁; 地球化学特征

中图分类号: P588.22; P59

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)03-0445-09

## Geochemical characteristics of lithium-rich mung bean rocks in Tongliang County, Chongqing

SUN Yan<sup>1</sup>, WANG Deng-hong<sup>1</sup>, GAO Yun<sup>2</sup>, HAN Jing-yi<sup>1</sup>, MA Sheng-chao<sup>1</sup>, FAN Xing-tao<sup>3</sup>,  
GU Wen-shuai<sup>4</sup> and ZHANG Li-hong<sup>5</sup>

(1. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. College of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. National Geological Experimental Testing Center, Beijing 100037, China; 4. Chongqing No. 205 Geology and Mineral Exploration and Development Bureau, Chongqing 402160, China; 5. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

**Abstract:** Abundant lithium-rich clay rocks are explored in the USA, Chili and some other countries. This kind of clay rocks is mainly altered from volcanic ash. The mung bean rocks are hydrolyzed from the sedimentary volcanic ash and are widely distributed in southwest China. To find out whether the mung bean rocks are rich in lithium, the authors studied the mung bean rocks in Tongliang, Chongqing. The test of X-ray fluorescence spectrometer and ICP-MASS shows that the lithium is relatively rich. The content of lithium is  $663 \times 10^{-6}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$  0.14%) much higher than the cutoff grade of solid and open mining salt mine (0.06%). The total amount of rare earth can reach  $500 \times 10^{-6}$ , close to the cutoff grade of ion-absorbing type rare earth ore. The result of X-ray diffraction analysis shows that the major ingredients include quartz, feldspar and clay minerals comprising illite and montmorillonite mixed

收稿日期: 2017-07-31; 接受日期: 2018-01-22

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(DD20160056); 国家自然科学基金项目(41402084)

作者简介: 孙艳(1981-), 副研究员, 主要从事我国三稀资源战略调查相关工作, E-mail: sunyan517@163.com。

layer and a little illite. The Li concentration of two samples whose clay minerals are pure illite and montmorillonite mixed layer is higher than that of the other samples. Combined with the characteristics of clay rocks and lithium, the authors infer that the lithium exist in ion state and is absorbed by the clay rocks. If the lithium can be comprehensively used, the value of the mung bean rocks will be enhanced greatly.

**Key words:** lithium; mung bean rocks; Tongliang County; geochemical characteristics

**Fund support:** Project of Geological Survey of China (DD20160056); National Natural Science Foundation of China (41402084)

大批日益增加的非常规锂矿床是目前国际上锂的主要来源之一。火山物质与热水溶液或蒸发卤水之间相互作用可以形成非常规的含锂矿物,其中美国内华达州的 King Valley 以其含有规模巨大的锂蒙脱石(Li 含量为 0.395%)引起了世界广泛关注(Glanzman *et al.*, 1978; Rossi, 2010; Kesler *et al.*, 2012)。King Valley 锂矿中的锂蒙脱石存在于沉积凝灰岩中(Glanzman *et al.*, 1978; Kesler *et al.*, 2012),部分学者认为锂蒙脱石是火山灰受热液蚀变而成(Sweet, 1980)。

绿豆岩广泛分布于我国西南早、中三叠世的地层间,因其颜色翠绿、常含硅质豆粒而被称为绿豆岩。绿豆岩分布区域广、层位稳定,具有一定的厚度和规模,在四川、重庆一带分布尤其集中,遍布四川盆地周边的 48 个县、市,是区内重要的钾肥资源(汤志凯, 1996; 四川省地方志编纂委员会, 1998)。绿豆岩多呈层状、似层状或断续透镜状产出,厚度变化不大,绝大部分为较细的火山灰堆积物,主要矿物成分为锂绿磷石-蒙脱石无序混合矿物(汤志凯, 1996)。吴应林等(1989)认为绿豆岩是火山喷发后,经空气搬运的火山灰降落沉积而成的凝灰岩,经成岩和古风化作用,现多为粘土岩类的岩石;也有学者认为绿豆岩是一种富含钾的火山凝灰岩(郑若锋, 1994)或水云母粘土岩(余子昭, 1992);冯宝华(1993)认为绿豆岩是酸性火-沉粘土岩的主要类型之一,是由酸性火山灰在沉积盆地中沉积水解、经成岩作用形成的粘土岩,粘土矿物组合和含量随沉积环境和成岩条件的不同而变化(朱立军, 1994)。总体来讲,四川盆地的绿豆岩是火山灰沉积水解成岩,下部多富卤水。本次选取重庆铜梁地区绿豆岩开展矿物学和地球化学研究,旨在验证该区是否存在锂的富集现象,以期提高资源的综合回收和开发利用价值。

## 1 区域地质背景

重庆铜梁县西南部大地构造位置位于川东褶皱带西缘西山背斜北段,西部紧邻川中台拱,三叠系分布在各背斜区,侏罗系广布在向斜区(图1)。中三叠统雷口坡组(T<sub>3</sub>l)在区域上仅出露于五指山、天宫堂、威远背斜核部,大致以宜宾-隆昌-大足一线为界,由于泸州古隆起的存在,东南部该组剥蚀殆尽,西北部则自东南向西北,层位渐齐全,厚度亦随之渐增。雷口坡组之底,以区域标志层——翠绿色水云母粘土岩或钾凝灰岩(俗称绿豆岩),与下伏嘉陵江组整合过渡。绿豆岩分布稳定,是区内划分嘉陵江组与雷口坡组的良好标志层, K<sub>2</sub>O 含量 6.25% ~ 8.72%(四川省地质局, 1980)<sup>①</sup>,虽品位低,但可供开采使用,是区内重要的钾肥资源。嘉陵江组(T<sub>2</sub>j)主要出露于威远、花果山、东山、西山、新店子、青山岭、五指山等背斜的核部或近核部。除后者见底外,其余均出露不全,且该组上部在宜宾-隆昌-大足一线东南受到不同程度的剥蚀。采样地层位于嘉陵江组层位之上,其旁保留有零星雷口坡组层位存在(四川省地质局, 1980)<sup>①</sup>。

## 2 样品采集及实验方法

本次研究的 3 件样品 TL-1、TL-2、TL-3(图1)均为翠绿色,块状构造,镜下观察呈片层状或条带状集合体,半结晶状态,有少量白云母、石英和微斜长石及粘土矿物,晚期硅质沿微裂隙分布(图2)。

样品无污染碎样后使用 X 射线衍射方法对绿豆岩所含矿物进行了定性和半定量分析。实验在中国地质科学院矿产资源研究所 X 光实验室完成,使用

① 四川省地质局. 1980. 遂宁幅、自贡幅、内江幅、宜宾幅、泸州幅区域地质调查报告(地质部分).

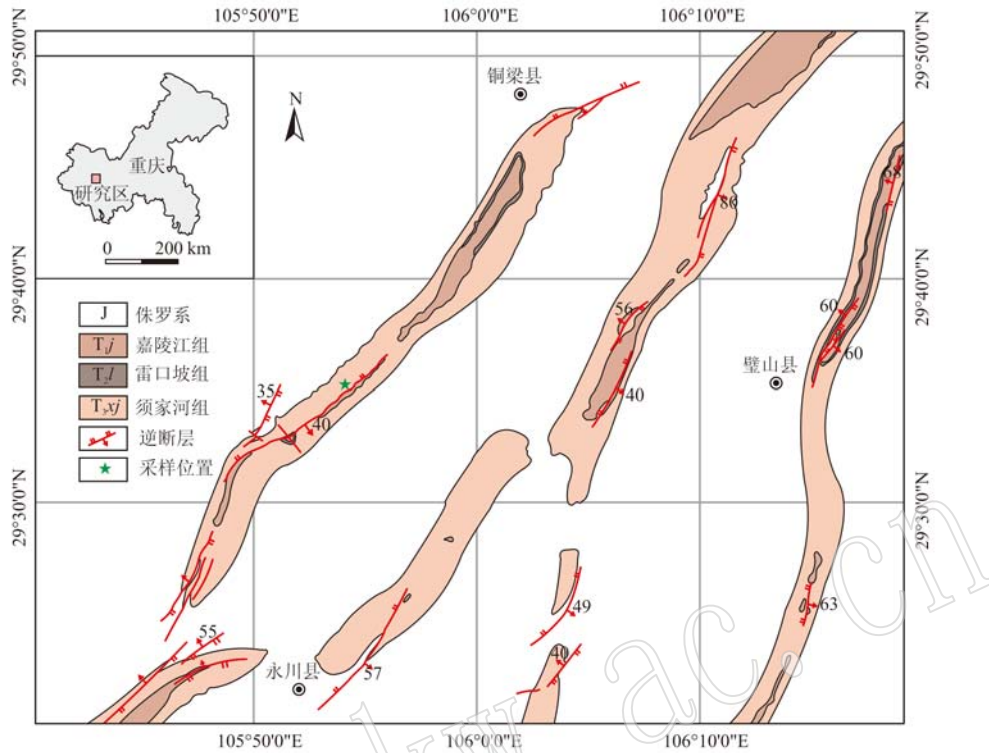


图 1 研究区区域地质简图 (据四川省地质局, 1980a, 1980b)<sup>①②</sup>

Fig. 1 Simplified regional geological map of the study area (modified after Sichuan Bureau of Geology, 1980a, 1980b)<sup>①②</sup>

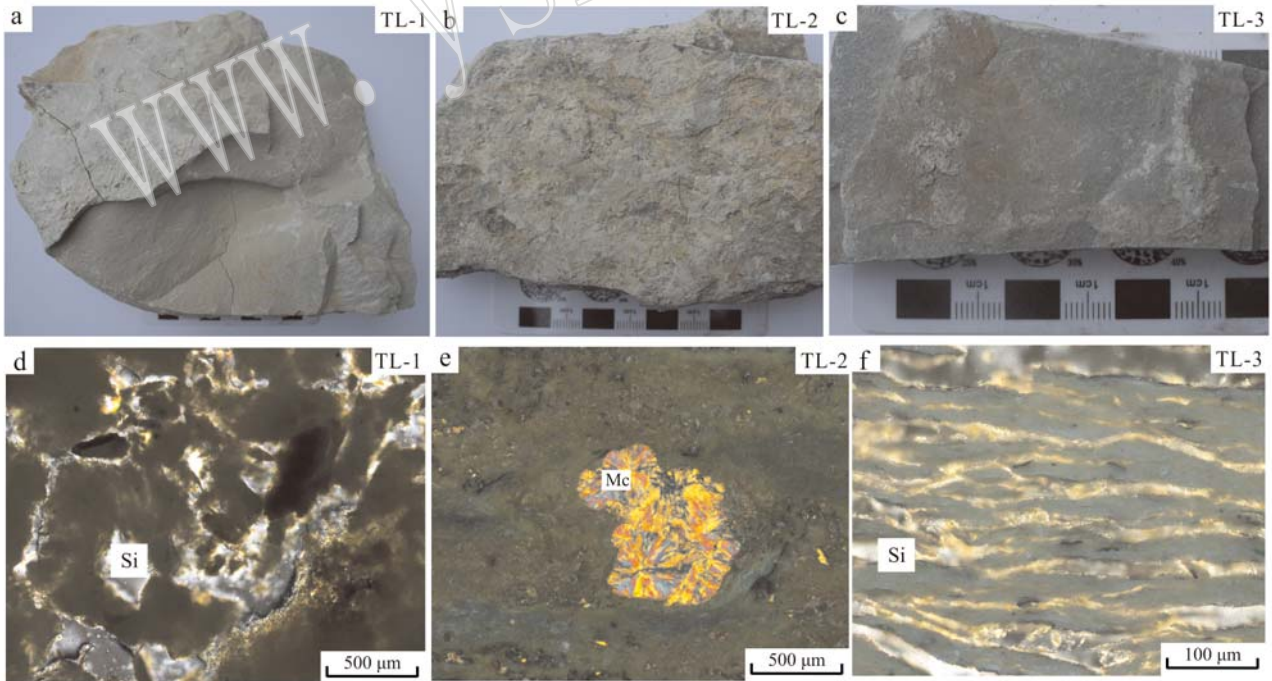


图 2 绿豆岩的手标本(a~c)与显微镜下微观特征(d~f)

Fig. 2 Macroscopic and microscopic characteristics of the mung bean rock samples

a~c—手标本照片; d—硅质沿微裂隙不规则分布; e—叠加的绢云母晶簇集合体; f—晚期硅质沿微裂隙分布  
a~c—photos of rock samples; d—silicon randomly distributed along the microfissure; e—superimposed sericite clusters; f—late silicon distributed along the microfissure

① 四川省地质局. 1980a. 遂宁幅、自贡幅、内江幅、宜宾幅、泸州幅区域地质调查报告(地质部分).

② 四川省地质局. 1980b. 仪陇幅、通江幅、南充幅、广安幅、重庆幅区域地质调查报告(地质部分).

BRUKER 公司生产的 D-8 型粉末 X 射线衍射仪, 测试条件为: 铜靶/40 kV/40 mA, 锂漂移硅固体探测器, 狭缝: DS = SS = 1mm, RS = 0.1 mm, 连续扫描方式, 扫描速度  $3^\circ/\text{min}$ , 采样间隔  $0.02^\circ$ 。

样品的主量、稀土及微量元素分析均由国家地质实验测试中心完成。主量元素采用 X 射线荧光光谱仪(PW4400)分析, 分析精度优于 5%; 稀土、微量元素分析采用等离子质谱仪(PE300D)分析完成, 分析精度优于 10%。

### 3 实验结果及各地绿豆岩成分对比

#### 3.1 实验结果

绿豆岩样品 TL-2 的全岩 X 射线衍射结果(图 3)显示样品主要含石英、微斜长石和粘土矿物, 另有少量方解石。粘土单矿物分离后的 X 射线衍射结果(图 4)显示样品 TL-1、TL-3 中伊蒙混层矿物(I/S)含量为 100%, 混层比为 5%; TL-2 为 68% 的伊蒙混层

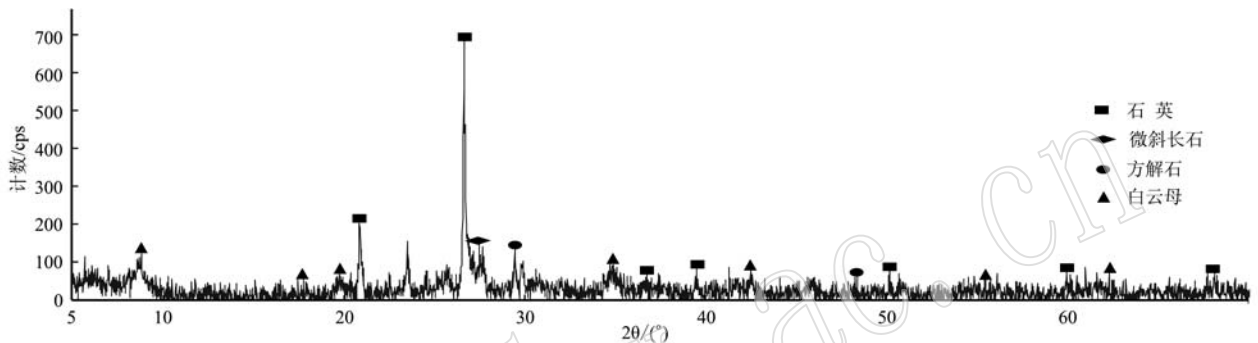


图 3 TL-2 样品全岩 X 射线衍射谱图  
Fig. 3 The X-ray diffraction spectrogram of sample TL-2

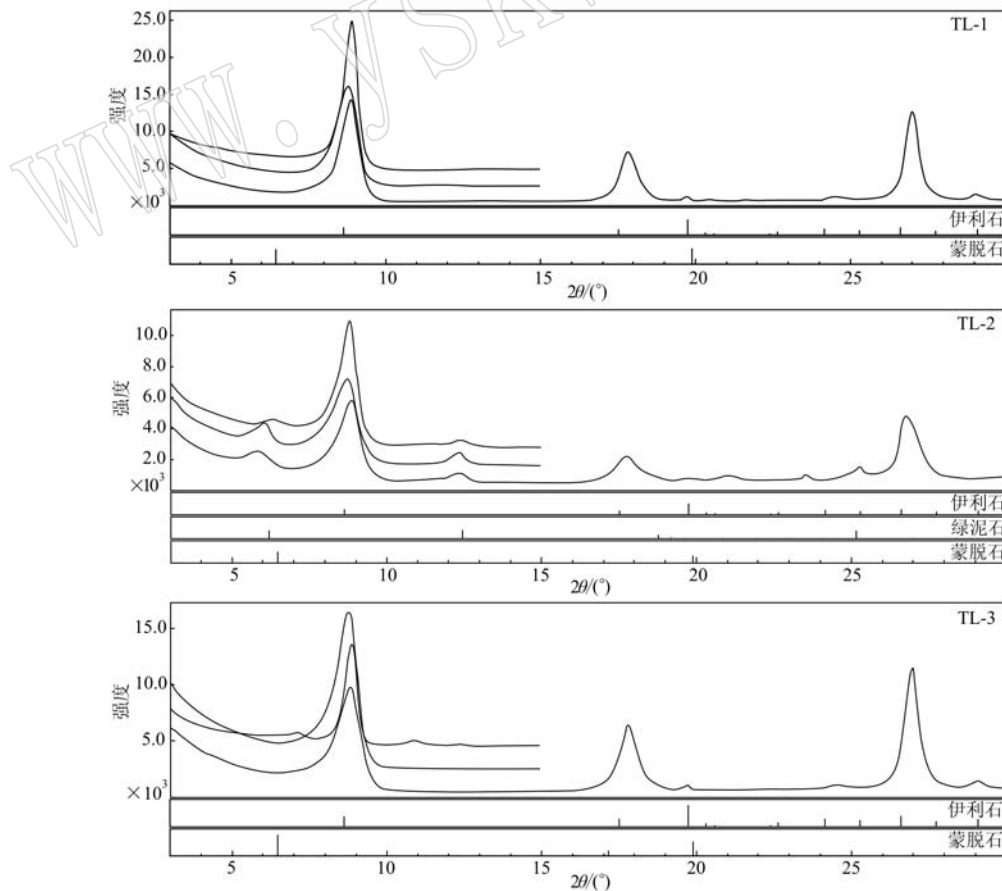


图 4 粘土矿物分离后 X 射线衍射谱图  
Fig. 4 The X-ray diffraction spectrogram of single clay minerals

矿物(L/S)、24%的伊利石(I)、3%的绿泥石(C)及5%的绿蒙混层(C/S),其中伊蒙混层和绿蒙混层比分别为10%和35%。

绿豆岩样品 TL-1、TL-2、TL-3 主量元素含量相差不大(表1),SiO<sub>2</sub> 含量变化于 58.24% ~ 62.02% 之间,与中性岩接近;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量次之,变化于 15.00% ~ 16.74% 之间;钾含量比较高,K<sub>2</sub>O 变化于 8.44% ~ 9.02% 之间;MgO 的含量变化于 3.35% ~ 8.11% 之间;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、CaO、Na<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub> 含量很低。总体看来,所采绿豆岩具有富硅、铝、钾、镁,贫铁、钠、磷、钛的特点。

由表2可知本文样品中稀土元素总量为 134.37 × 10<sup>-6</sup> ~ 500.99 × 10<sup>-6</sup>,LREE/HREE 值为 1.37 ~ 2.80。稀土元素含量由高到低排序为 TL-2、TL-3、TL-1;(Ce/Yb)<sub>N</sub> 值为 0.59 ~ 1.39,(La/Yb)<sub>N</sub> 值为 0.28 ~ 0.70。样品微量元素中,大离子亲石元素 Th 含量为 21.5 × 10<sup>-6</sup> ~ 31.1 × 10<sup>-6</sup>,U 含量为 8.0 × 10<sup>-6</sup> ~ 13.3 × 10<sup>-6</sup>,Zr 含量为 142 × 10<sup>-6</sup> ~ 205 × 10<sup>-6</sup>,Hf 含量为 5.39 × 10<sup>-6</sup> ~ 6.03 × 10<sup>-6</sup>,Rb 含量为 157 × 10<sup>-6</sup> ~ 301 × 10<sup>-6</sup>,较陆源沉积粘土岩(冯宝华,1993)明显偏高;Ba、Sr、Ti 明显亏损。100% 伊蒙混层矿物(L/S)的 TL-1 和 TL-3 中的 Li 含量较高,分别为 663 × 10<sup>-6</sup> 和 594 × 10<sup>-6</sup>。68% 的伊蒙混层矿物(L/S)和 24% 的伊利石的 TL-2 中 Li 的含量较低,为 257 × 10<sup>-6</sup>。

在球粒陨石标准化后的稀土元素配分模式图(图5a)中可以看到,绿豆岩轻重稀土元素分馏不明显,其配分模式与流纹质火山碎屑岩(迟清华等,2007)相似(图5a),均呈现富 Ce、Dy、Tm 和 Y,贫 La、Eu、Ho 和 Lu 的特点。样品的 δEu 负异常很强,分别为 0.28、0.30 和 0.45。资料表明 δEu 值在 0.17 ~ 0.48 之间即为酸性火山喷发物(冯宝华,1993)。微量元素蛛网图(图5b)显示样品高度富集 Rb、Th、U、La、Ce、Li,贫 Sr、Ti,保留了岩浆的元素特征。这为确定该区绿豆岩是酸性火山喷发的火山灰沉降、压实、水解成岩提供了证据。

### 3.2 各地绿豆岩成分对比

对比其它地区绿豆岩分析结果(表1、图6),发现各地区绿豆岩中 SiO<sub>2</sub> 的含量都比较高,大都在 55% ~ 75% 之间,平均值为 62.8%,陕西西乡和湖北巴东绿豆岩中含量最低,分别为 25.22% 和 36.64%,广西靖龙绿豆岩中含量最高为 80.80%。绿豆岩中 K<sub>2</sub>O 的平均含量为 6.89%,其中广西 3.39%,贵州

3.97%,陕西 3.99%,湖北 6.60%,四川 7.36%,重庆 9.63%,重庆和四川绿豆岩中钾的含量最高,因此,在上世纪 80 年代便已被广泛开发利用。绿豆岩中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的平均含量为 12.31%,其中广西 11.55%,贵州 13.93%,陕西 8.25%,湖北 8.74%,四川 12.56%,重庆 13.69%。绿豆岩中 Na<sub>2</sub>O 的平均含量为 0.61%。绿豆岩中 CaO 的平均含量为 4.33%,但变化幅度很大,从 0.28% ~ 35.26%,重庆、贵州、广西地区的含量都在 2.5% 以下,湖北、陕西、四川部分样品中含量很高。绿豆岩中 MgO 的平均含量为 3.43%,含量高的绿豆岩深部多有卤水存在。

## 4 绿豆岩的成因及锂的赋集机制

### 4.1 绿豆岩的地质意义及成因

Li<sup>+</sup> 在所有碱金属元素离子中溶解性最差,因而在粘土矿物的蚀变过程中容易保留(Heier and Billings, 1978),所以在粘土质的矿物内锂的含量较高(刘英俊等,1987),这一特性为粘土型锂资源在全球的普遍存在提供了理论依据。近几年国际上发现了一批非常规锂矿床——碎屑沉积岩或火山物质与热水溶液或蒸发卤水之间相互作用形成的非常规的含锂矿物,美国内华达州的 King Valley 和智利的 Jadar 矿床就属于这种非常规的锂矿床,以其分别含有规模巨大的非常规含锂矿物——锂蒙脱石(Li 含量 0.395%)、jadarite 石(锂含量可高达 5.7%)引起了世界广泛关注(Glanzman *et al.*, 1978; Rossi, 2010; Kesler *et al.*, 2012)。

King Valley 锂矿位于 McDermitt 破火山口西缘沉积岩和凝灰岩系列中的富锂蒙脱石粘土层。该区内酸性熔岩喷发,形成聚水的火山口盆地。大气水和热液流体淋滤盆地周围的流纹质熔岩和火山灰中的锂,汇聚到盆地内,同时湖相富锂沉凝灰岩层受火山机构中构造控制的上涌流体交代,蚀变形成富锂蒙脱石粘土层(Ames *et al.*, 1958; Glanzman *et al.*, 1978; Sweet, 1980; Kesler *et al.*, 2012; Benson, 2017)。

Jadar 锂矿位于湖相沉积盆地,同沉积断裂和火山作用在贾达尔盆地形成了一套油页岩、泥晶白云岩以及凝灰岩和湖相蒸发岩(Obradovic *et al.*, 1997),碎屑沉积物与卤水交互作用形成富锂 Jadarite 石,发生凝灰岩脱玻作用或粘土矿物的蚀变作用(Stanley *et al.*, 2007)。矿体与凝灰岩有密切的时空

表1 国内部分地区绿豆岩主量元素分析结果

Table 1 Analyses of major elements of the mung bean rocks in China

序号	取样点	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	来源
1	重庆铜梁 TL-1	58.52	16.00	9.02	<0.01	0.42	8.11	0.44	0.66	<0.01	0.12	0.24	0.17	本文
2	重庆铜梁 TL-2	62.02	15.00	8.44	<0.01	1.36	3.35	0.97	2.96	0.03	0.38	0.84	0.82	
3	重庆铜梁 TL-3	58.24	16.74	8.84	<0.01	0.69	7.29	0.46	0.80	<0.01	0.33	0.27	0.41	
4	重庆长寿	62.88	14.94	11.90		0.56	4.31		1.12			0.26		吴应林等 (1989)
5	重庆武隆	65.66	14.52	11.66	0.24	1.04	2.66	0.33	1.12	0.02	0.23	0.24		
6	重庆万县	72.90	11.44	10.45	0.07	0.60	0.61		0.61			0.10		
7	重庆南川	67.18	11.51	8.26	0.24	2.46	3.01	0.47	0.42	0.02	0.24	0.21		
8	重庆开县	69.30	12.22	10.50	0.06	0.47	2.21	0.20	0.49			0.18		
9	重庆江北		13.44	10.12	0.16	0.85	3.67					0.08	0.62	
10	重庆合川	59.14	15.23	10.68	0.00	1.14	6.53	0.47	1.16	0.03	0.05	0.30	0.25	
11	重庆奉节	78.52	8.59	6.60	0.16	2.17	0.00	0.41	0.47	0.17	0.04	0.19	1.48	
12	重庆垫江		10.65	9.88	0.16	0.87	0.71	0.26					0.41	
13	重庆达县	59.40	15.10	10.00	0.19	0.98	6.15	0.60	1.01	0.06	0.10	0.26		
14	重庆北碚	62.72	12.95	9.30	0.28	1.72	2.00	0.24	0.93	0.12	0.10	0.35		
15	中9井	53.46	13.29	10.88	0.58	1.19	13.13	0.09	1.28	0.20	0.03	0.34	0.05	
16	中5井	52.36	8.47	6.60	0.15	10.35	3.54	0.17	0.54	0.03	0.04	0.25	0.26	
17	中11井	62.60	12.95	10.16	0.24	0.87	8.30	0.13	0.48	0.02	0.02	0.30	0.05	
18	四川荣经	63.1	12.72	3.88	0.24	2.60	3.03	1.89	2.70	0.19	0.08	0.83	1.46	
19	四川威远	60.44	13.67	6.29	0.12	0.29	7.76		1.68		0.11			
20	四川万源	55.54	9.21	6.24	0.78	11.97	1.87	0.49	0.90	0.06	0.17	0.26		
21	四川渠县	68.92	9.66	6.44	0.10	1.80	3.92	0.32	0.86	0.05	0.06	0.17		
22	四川邻水	67.88	13.47	12.23		0.50	2.04		0.63			0.18		
23	四川雷波	45.82	13.47	5.48	1.38	12.30	3.11	0.49	2.26	0.23	0.07	0.30		
24	四川乐山	57.86	14.27	7.27	0.04				1.00					
25	四川高县	60.32	14.05	6.40	0.24	1.42	6.38	0.94	1.46	0.02	0.18	0.25		
26	四川峨眉	61.60	15.44	6.48	0.06	1.03	6.15	0.42	0.70	0.00	0.12	0.38	0.11	
27	陕西镇巴	52.90	11.67	4.94	1.72	24.01	0.98	0.26	0.71	0.04	0.18	0.23		
28	陕西西乡	25.22	4.82	3.04	3.12	35.26	0.48	0.17	0.64	0.02	0.06	0.18		
29	湖北宜恩	73.34	8.53	5.60	0.08	3.53	1.05	3.14	1.30	0.47	0.06	0.30	2.00	
30	湖北利川	70.42	12.57	10.17	0.18	2.12	1.29	0.17	0.53	0.12	0.08	0.19	0.63	
31	湖北鹤丰	64.30	9.23	7.12	0.00	7.51	2.41	0.45	0.50	0.07	0.11	0.18	5.93	
32	湖北恩施	76.50	7.43	6.35	0.12	3.79	2.03	0.35	0.21	0.05	0.09	0.15	2.54	
33	湖北巴东	36.64	5.92	3.77	0.4	26.25	4.14	0.26	0.80	0.07	0.06	0.12	19.87	
34	贵州遵义	67.02	12.97	5.00	0.16	1.11	4.30	0.26	0.91	0.03	0.08	0.25	0.26	
35	贵州仁怀	55.46	15.66	6.60	0.52	1.37	7.85	0.38	1.78	0.02	0.22	0.28		
36	贵州贵阳	65.50	12.22	2.46	0.20	1.50	5.70	0.49	2.06	0.07			0.26	
37	贵州贵定	70.34	15.02	1.59	0.15	0.86	1.06	0.63	1.26	0.04	0.06	0.24		
38	贵州关岭	67.88	13.11	2.26	3.08	0.83	2.11	1.11	2.17	0.06		0.23		
39	贵州遵义上头湾			6.90	0.69									范砚荣等 (1981)
40	贵州遵义高桥	62.06	14.59	5.88	0.13			1.54	1.54			0.63		
41	贵州威宁幅	55.19	17.92			1.21	6.80							
42	贵州威宁幅	60.15	9.90			6.15	6.21		3.70					
43	贵州仁怀茅台	56.08	17.29			1.67	6.82	0.04	1.10	0.01		0.31		
44	贵州金沙酒厂			7.44	0.10									
45	广西靖西龙临	73.37	14.23	3.74	0.16	0.28	0.77	0.73	1.91	0.01		0.30		吴应林等 (1989)
46	广西靖西龙临	80.80	9.64	5.12	0.16	0.32	0.25	0.67	1.02	0.02		0.21		
47	广西大新	74.88	12.05	3.30	3.86	1.06	0.74	2.55	0.03	0.03		0.34		
48	广西大新	73.42	10.27	1.39	2.68	1.28	1.00	4.74	0.99	0.04		1.20		

表 2 绿豆岩的微量元素、稀土元素含量  
Table 2 Analyses of trace elements and REE of the mung bean rocks in Tongliang, Chongqing

$w_B/10^{-6}$

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb	Ti	W	As	Mo	Bi	V	Li	Be
TL-1	4.39	0.12	1.02	4.23	49.1	120.0	5.28	1303	3.23	4.41	0.11	1.04	4.59	663	4.50
TL-2	143.00	8.86	40.00	35.90	123.0	287.0	34.50	5113	6.30	22.00	0.56	0.71	95.30	257	3.28
TL-3	14.10	1.94	1.85	5.09	60.7	55.1	14.20	1442	4.59	9.15	1.26	1.39	4.94	594	4.32
	Nb	Ta	Rb	Sr	Zr	Hf	Cs	Th	U	Cd	In	Ga	Tl	La	Ce
TL-1	12.5	1.55	291	26.5	140	5.39	11.8	29.5	8.02	<0.05	0.11	22.1	0.21	15.9	37.3
TL-2	17.8	1.50	157	50.4	205	6.03	12.5	21.5	9.81	0.13	0.09	16.9	0.81	79.3	172.0
TL-3	13.3	1.59	301	21.4	142	5.60	16.8	31.1	13.30	0.38	0.11	22.7	0.49	26.9	63.6
	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	ΣREE
TL-1	4.64	18.5	4.38	0.24	4.61	0.89	6.34	1.29	3.92	0.62	3.99	0.55	4.03	31.2	134.37
TL-2	20.80	79.3	16.60	1.30	15.40	2.50	15.50	2.95	8.34	1.23	7.89	1.08	10.70	76.8	500.99
TL-3	8.13	33.7	8.98	0.48	10.20	1.86	12.20	2.39	6.82	1.03	6.38	0.90	4.40	61.6	245.17

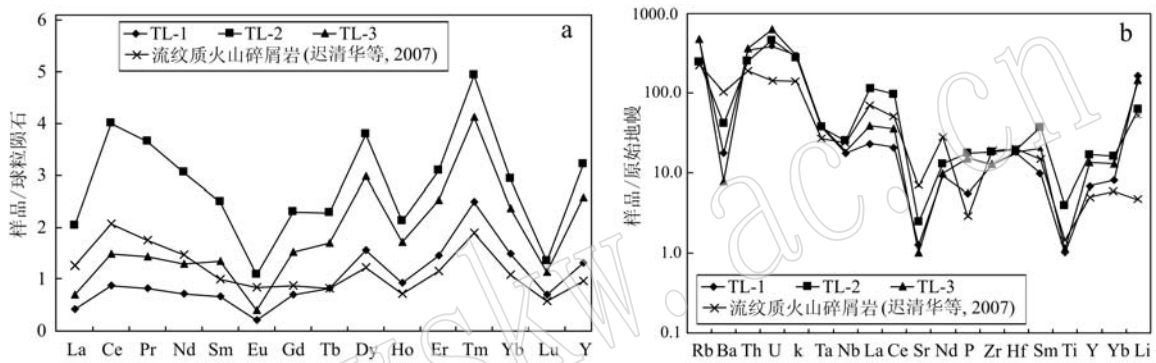


图 5 铜梁绿豆岩稀土元素配分曲线模式图(a)和微量元素蛛网图(b)  
Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns(a) and primitive mantle-normalized trace elements patterns(b) of the mung bean rocks in Tongliang, Chongqing

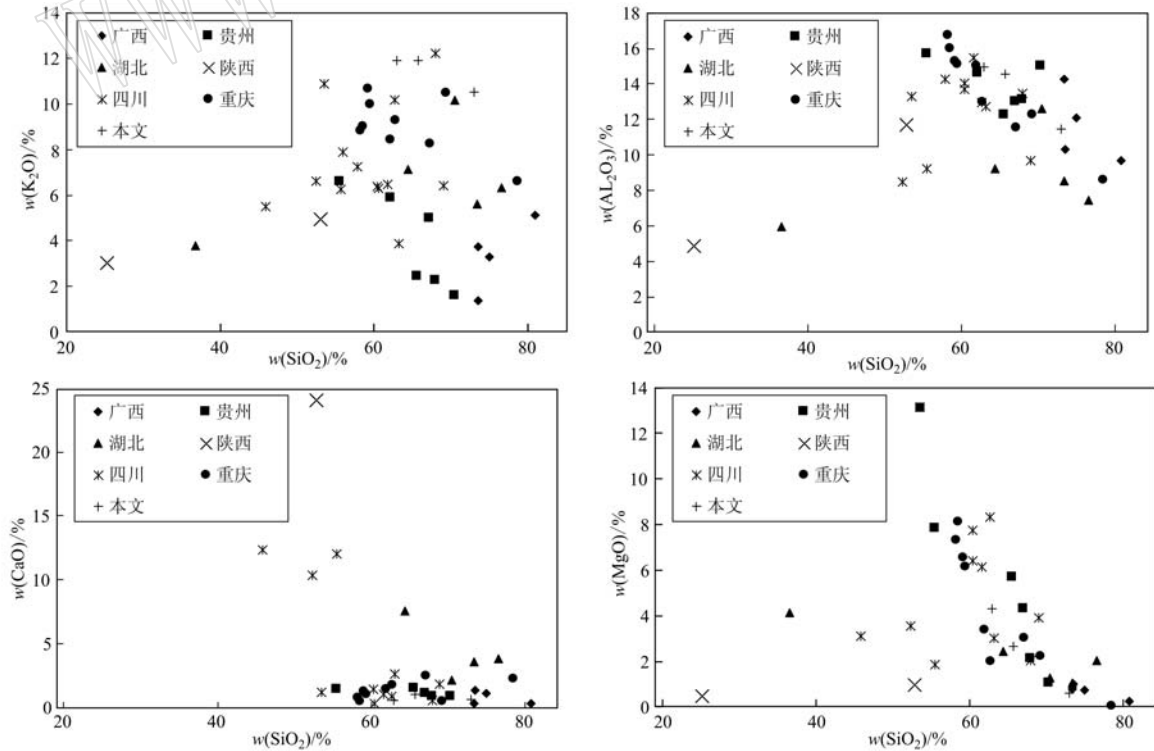


图 6 中国部分绿豆岩的主成分含量散点图  
Fig. 6 Two-dimensional scatter diagrams of part of mung bean rocks in China

联系,通常凝灰岩层附近层位具有羟硼硅钠锂石矿化。Jadarite 石中锂的含量相对锂蒙脱石更高,可能的原因是 Jadar 盆地具有高盐富锂的卤水。类似的富锂碎屑岩已在世界很多湖相蒸发沉积矿床中出现 (Kesler *et al.*, 2012)。

铜梁地区位于四川盆地的中南部,中下三叠统属于典型的海相碳酸盐岩台地环境。嘉陵江组 5 段-雷口坡组 1 段期间,四川盆地海退继续,沉积盆地长期处于潮上带成岩环境中,并形成了大量的蒸发岩。早三叠世晚期,四川盆地北东缘出现火山活动事件,大量火山灰铺满全区,在沉积盆地内形成了厚度 1~3 m 的绿豆岩(水云母质粘土岩),可作为区域性中三叠统的分层标志(龚大兴等,2015)。

四川盆地富卤水,以中三叠统雷口坡组和下三叠统嘉陵江组黑卤、上三叠统须家河组(T<sub>3</sub>xj)黄卤分布最广、最稳定,除盆地周边露头区及剥蚀区外,盆地内均有分布。绿豆岩是黑卤的标志层。清光绪二年(1876年),李榕著《自流井记》中描述“次绿豆岩,见黑水”、“凡井诸岩不备见,唯黄殭、绿豆必有之”,指明在绿豆岩之后必见黑卤,至今仍将该层作为可靠的标志层,可见中三叠统雷口坡组和下三叠统嘉陵江组之间的黑卤和绿豆岩关系非常密切。四川卤水富含 K、Br、I、B、Li 等多种有用组分,其含量均能达到或超过工业开采品位。以宣汉卤水为例,Li<sup>+</sup>的含量可以到达 323 mg/L,是综合利用品位的 11 倍以上(熊淑君等,1996)。近期也有研究发现四川盆地的卤水主要产于绿豆岩的上部或下部,绿豆岩与卤水的层位相近,均富钾,推断四川盆地卤水的成因可能会与原始卤水溶滤绿豆岩有关(王敬时等,2011)。三叠系绿豆岩为卤水提供物质来源的同时(张成江等,2012),也可与卤水相互作用形成富锂矿物。本文研究的铜梁富锂绿豆岩则为这一判断提供了充分依据。

#### 4.2 锂的赋存机制

粘土矿物分离后 X 衍射分析表明,该区绿豆岩形成的粘土矿物主要为伊蒙混层矿物。伊蒙混层粘土矿物是伊利石和蒙脱石两个端员矿物之间的过渡矿物,由蒙脱石晶层和伊利石晶层沿 *c* 轴或垂直于(001)方向组成的特殊类型的层状硅酸盐矿物(任磊夫,1992)。蒙脱石的伊利石化是粘土矿物在沉积成岩阶段或进入很低温变质阶段所发生的最常见的一种反应过程,其研究对于探讨成岩作用过程有重要意义。

吸附性是粘土矿物的重要特性之一。粘土矿物

通常带有不饱和电荷,根据电中性原理,必然会有等量的异号离子吸附在粘土矿物表面以达到电性平衡。吸附在粘土矿物表面上的离子可以和溶液中的同号离子发生交换作用,即为离子交换性吸附。最常见的与粘土矿物结合的交换性离子是 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sup>4+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等阳离子和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、PO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等阴离子。火山灰沉降在海相沉积环境中容易形成蒙脱石,并且在矿物表面吸附有大量 Ca<sup>2+</sup>。根据粘土矿物阳离子交换性吸附的特点,粘土表面 Ca<sup>2+</sup> 容易部分或全部被其它阳离子置换(赵杏媛等,1990),那么 Li<sup>+</sup> 也可以和 Ca<sup>2+</sup> 交换,从而形成锂蒙脱石。推断绿豆岩中的 Li 呈离子形态被粘土矿物吸附。另外,100% 伊蒙混层矿物(L/S)的 TL-1 和 TL-3 中的 Li 含量明显高于 68% 的伊蒙混层矿物(L/S)和 24% 的伊利石的 TL-2 中 Li 的含量,更为锂容易被蒙脱石吸附提供了证据。绿豆岩在我国西南地区分布广泛,其锂的富集现象既有理论依据,又有成矿潜力,为我国寻找新类型锂资源开拓了思路。

## 5 结论

重庆铜梁地区绿豆岩主要含有石英、长石和粘土矿物,其中粘土的主要成分为伊蒙混层矿物和伊利石,伊蒙混层矿物含量高的样品 Li 的含量也相对较高。TL-1 和 TL-3 样品分离粘土矿物全部为伊蒙混层矿物, Li 含量较高,可达 663 × 10<sup>-6</sup>。TL-2 样品分离所得粘土矿物,含 68% 伊蒙混层矿物,样品中的 Li 含量相对较低,为 257 × 10<sup>-6</sup>,但是其稀土元素含量较高,ΣREE 可达 511.7 × 10<sup>-6</sup>。所采地区的绿豆岩具有 Li 和 REE 富集现象。

前人研究表明高盐、高锂卤水的沉积盆地中的碎屑沉积物或火山物质与卤水相互作用更容易形成富锂矿物。四川盆地的绿豆岩恰恰符合这一形成富锂矿物的条件,结合铜梁地区绿豆岩的富锂现象,推断该区具有一定的锂的成矿潜力和找矿前景。目前,绿豆岩已有较为成熟的 K 提取工艺及其它利用方法,如果其中的 Li 和稀土元素也能被综合回收,那么其经济价值势必会大幅提升。

## References

- Ames L L, Sand L B and Goldich S S. 1958. A Contribution on the Hector, California Bentonite Deposit[J]. *Econ. Geol.*, 53: 22~37.  
Benson T R, Mahood G A and Grove M. 2017. *Geology and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar*



- geochronology of the Middle Miocene McDermitt volcanic field, Oregon and Nevada: Silicic volcanism associated with propagating flood basalt dikes at initiation of the Yellowstone hotspot[J]. *GSA Bull.*, doi:10.1130/B31642.1 (2017).
- Chi Qinghua and Zheng Mingcai. 2007. Handbook of Elemental Abundance for Applied Geochemistry[M]. Beijing: Geology Publishing House, 34(in Chinese).
- Fan Yanrong and Liu Hongfei. 1981. The discovery and significance of "Green Bean Rocks" in Triassic in west of Guangxi Province[J]. *Petroleum Technology Newsletter*, 4: 1~8(in Chinese).
- Feng Baohua. 1993. The trace element geochemical study of the acid fire-sedimentation clayrocks[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 12(1): 3~6(in Chinese).
- Glanzman R K, Jr M C and Rytuba J J. 1978. Lithium in the McDermitt Caldera[J]. *Nevada and Oregon. Energy*, 3(3): 347~353.
- Gong Daxing, Zhou Jiayun, Wu Chihua, *et al.* 2015. Lithofacies paleogeography and salt forming model of lowermiddle Triassic in the Sichuan basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(11): 2 075~2 086(in Chinese).
- Heier K S and Billings G K. 1978. Handbook of Geochemistry[J]. New York: Springer-Verlag, 3A~3Q.
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, *et al.* 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. *Ore Geology Review*, 48(5): 55~69.
- Liu Yingjun and Cao Liming. 1987. Introduction to Elemental Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 26~41(in Chinese).
- Obradovic J, Djurdjevic-Colson J and Vasic N. 1997. Phytogenic Lacustrine Sedimentation-oil Shales in Neogene from Serbia[J]. *Yugoslavia. Journal of Paleolimnol*, 18: 351~364.
- Ren Leifu. 1992. Clay Minerals and Clay Rocks[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~231(in Chinese).
- Rossi J E. 2010. Technical Report Stage II (South Lens) Resource Estimate, Kings Val-Ley Project, Orovada, Humboldt County, Nevada, USA[J]. *Geosystems International Stage*, NI 42~101.
- Sichuan Local Records Compilation Committee. 1998. Sichuan Province Records • Geological Records [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 291(in Chinese).
- Stanley C, Jones G C, Rumsey M S, *et al.* 2007. Jadarite,  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ , a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia[J]. *Eur. Mineral.*, 19: 575~580.
- Sweet W E. 1980. The geology and genesis of hectorite[A]. *South Coast Geological Society[C]*. Santa Ana., Calif., 279~283.
- Tang Zhikai. 1996. Test and examination of potash fertilizer-making technology and comprehensive utilization from Mung-bean Rock in Sichuan[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 16(1): 85~90(in Chinese).
- Wang Jingshi, Xu Zhengqi, Yu Xiao, *et al.* 2011. Discussion of the source of rich potassium element and it's precipitation characteristics form Green-Bean Rock[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 18(11): 53~58(in Chinese).
- Wu Yinglin, Zhu Zhongfa, Wang Jili, *et al.* 1989. Lithofacies-Paleogeography and Environmental Control of Sedimentary Deposits of the Early and Middle Triassic in the Upper Yangtze Area [M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 129~159(in Chinese).
- Xiong Shujun and Lin Yaoting. 1996. The discussion of the distribution and geological characteristics of brines in Sichuan Basin[J]. *China Well and Rock Salt*, 2: 6~8(in Chinese).
- Yu Zizhao. 1992. The geological significance of "mung bean rock"[J]. *Salt Industry History Research*, (1): 77~78(in Chinese).
- Zhang Chengjiang, Xu Zhengqi, Ni Shijun, *et al.* 2012. Genesis of potassium-bearing brine in Pingluoba structure region, Western Sichuan depression[J]. *Advances in Earth Science*, 27(10): 1 054~1 060(in Chinese).
- Zhao Xingyuan, Zhang Youyu, Chen Hongqi, *et al.* 1990. Clay Mineral and Clay Minerals Analysis[M]. Beijing: Ocean Press, 44~48(in Chinese).
- Zheng Ruofeng. 1994. The existing state of kulum and the quartz measure in mung bean rocks[J]. *Sichuan Chemical Industry*, (2): 27~29(in Chinese).
- Zhu Lijun. 1994. A Study of the clay mineralogy of green bean rock between the early and middle Triassic in Guizhou[J]. *Acta Guizhou Engineering College*, 23(5): 19~24(in Chinese).

#### 附中文参考文献

- 迟清华, 郑明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 34.
- 范视荣, 刘鸿飞. 1981. 桂西三迭系“绿豆岩”的发现及其意义[J]. *石油科技通讯*, 4: 1~8.
- 冯宝华. 1993. 酸性火-沉粘土岩的微量元素地球化学研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 12(1): 3~6.
- 龚大兴, 周家云, 吴驰华, 等. 2015. 四川盆地早中三叠世成盐期岩相古地理及成盐模式[J]. *地质学报*, 89(11): 2075~2086.
- 刘英俊, 曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 26~41.
- 任磊夫. 1992. 粘土矿物与粘土岩[M]. 北京: 地质出版社, 1~231.
- 四川省地方志编纂委员会. 1998. 四川省志 • 地质志[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 291.
- 汤志凯. 1996. 四川绿豆岩提取钾肥及其综合利用新工艺实验研究[J]. *四川地质学报*, 16(1): 85~90.
- 王敬时, 徐争启, 喻晓, 等. 2011. 富钾卤水成因探讨及绿豆岩中钾元素浸出特性[J]. *广东微量元素科学*, 18(11): 53~58.
- 吴应林, 朱忠发, 王吉礼, 等. 1989. 上扬子台地早、中三叠世岩相、古地理及沉积矿产的环境控制[M]. 重庆: 重庆出版社, 129~159.
- 熊淑君, 林耀庭. 1996. 论四川盆地卤水分布及地质特点[J]. *中国井矿盐*, 2: 6~8.
- 余子昭. 1992. 关于“绿豆岩”地质意义之我见[J]. *盐业史研究*, (1): 77~78.
- 张成江, 徐争启, 倪师军, 等. 2012. 川西拗陷平落坝构造富钾卤水成因探讨[J]. *地球科学进展*, 27(10): 1 054~1 060.
- 赵杏媛, 张有瑜, 陈洪起, 等. 1990. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 44~48.
- 郑若锋. 1994. 绿豆岩钾赋存状态和石英的测定[J]. *四川化工*, (2): 27~29.
- 朱立军. 1994. 贵州早、中三叠世间绿豆岩粘土矿物学研究[J]. *贵州工业大学学报*, 23(5): 19~24.