

# 陕南镇巴地区中-晚三叠世界线富锂黏土岩的发现及找矿意义

周伟, 祁晓鹏, 张嘉升, 徐磊, 杨杰, 高景民

(中陕核工业集团地质调查院有限公司, 陕西 西安 710100)

**摘要:** 首次报道了扬子板块北缘镇巴地区中-晚三叠世界线黏土岩锂的超常富集, 黏土岩产于关岭组( $T_2g$ )/须家河组( $T_3x$ )平行不整合界面, 为古风化壳沉积物,  $Li_2O$  品位 0.08%~0.11%, 最高达 0.22%, 超过了该类型矿产的边界品位(0.06%), 界线黏土岩的岩石学特征、矿物组成及岩石成因亟待查明。本文通过 XRD 分析、TIMA 分析以及详细的地球化学研究, 查明了界线黏土岩的矿物组成, 探讨了黏土岩形成的沉积环境及物质来源, 提出了不整合面黏土岩类关键金属矿产的综合找矿方向。研究表明, 镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩主要由石英、伊利石、高岭石组成, 并含有极少量绿泥石、蒙脱石和铝绿泥石。主量元素( $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ ) 特征表明界线黏土岩属于铝土质泥岩, 黏土岩 CIA 值(化学蚀变指数)为 85~93, ICV 值(成分变异指数)为 0.22~0.46, 说明其沉积母岩经历了强烈的化学风化作用。微量元素(V、Ni、Sr、Ba)显示黏土岩形成于氧化-还原过渡的陆相淡水沉积环境。我国目前在不整合面发现的黏土岩有铁-铝质黏土岩、铝质黏土岩、铝土岩, 代表了古风化壳沉积, 并产有锂、镓、稀土、铌等关键金属矿产, 形成时代主要为石炭纪-二叠纪, 具有多元素综合成矿的特点, 建议后期加强不整合面黏土岩类的综合找矿工作, 助力新一轮找矿突破。

**关键词:** 扬子板块北缘; 中-晚三叠世界线; 富锂黏土岩; 找矿意义; 镇巴地区

中图分类号: P595; P611

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)01-0047-16

## The discovery and prospecting significance of lithium-enriched claystone in the Middle-Late Triassic boundary in Zhenba area, southern Shaanxi

ZHOU Wei, QI Xiao-peng, ZHANG Jia-sheng, XU Lei, YANG Jie and GAO Jing-min

(Sino Shaanxi Nuclear Industry Group Geological Survey Co. Ltd., Xi'an 710100, China)

**Abstract:** It is the first time that the super abnormal enrichment of lithium has been reported in the claystone at the bottom of the Middle-Late Triassic Xujiahe Formation in the Zhenba area, located on the northern margin of the Yangtze plate. The claystone, which contains  $Li_2O$  ranging from 0.08% to 0.11% (up to 0.22%), develops in the parallel unconformity interface of Guanling Formation ( $T_2g$ )/Xujiahe Formation ( $T_3x$ ), representing ancient weathering crust sediments. The  $Li_2O$  content exceeds the boundary grade (0.06%) of this type of deposit. To further understand the petrological characteristics, mineral composition, and petrogenesis of the boundary claystone, this paper aims to identify the minerals composition, discuss the sedimentary environment and sediment source, and propose a comprehensive prospecting direction for key metal minerals using XRD analysis, TIMA analysis, and detailed geochemical research. The results demonstrate that the  $T_2/T_3$  boundary claystone in the Zhenba area is mainly composed of quartz, illite, and kaolinite, with small amounts of chlorite, montmorillonite, and sudoite. The

收稿日期: 2023-05-15; 接受日期: 2023-09-26; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 中陕核工业集团公司科技攻关项目(61210103)

作者简介: 周伟(1990-), 男, 高级工程师, 主要从事矿产勘查与研究, E-mail: geovas@163.com。

major elemental characteristics ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $^{\text{T}}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) indicate that the boundary claystone belongs to bauxite mudstone. The CIA (chemical index of alteration) and ICV (index of compositional variability) values range from 85 to 93 and 0.22 to 0.46, respectively, indicating that the sedimentary parent rock has undergone significant chemical weathering processes. Currently, the claystone found in unconformities in China includes iron-aluminum claystone, aluminum claystone, and bauxite rock. These represent ancient weathering crust sediments, and important metal minerals such as lithium (Li), gallium (Ga), rare earth elements (REE), and niobium (Nb) are produced. The formation age is primarily Carboniferous-Permian, exhibiting characteristics of multi-element comprehensive mineralization. This paper suggests that comprehensive exploration of claystone on unconformity surfaces should be strengthened in the future to facilitate new breakthroughs in prospecting.

**Key words:** Northern margin of Yangtze plate; Middle-Late Triassic boundary; lithium-enriched claystone; prospecting significance; Zhenba area

**Fund support:** Key Technology Projects of Sino Shaanxi Nuclear Industry Group Corporation (61210103)

黏土岩是沉积岩中分布较广的一种岩石,产有油(铀)气、煤、铝土等矿产,广泛应用于陶瓷、建材、纺织等工业。受制于国内外新能源产业发展的大量需求,越来越多的研究者围绕赋存于黏土岩中的锂矿(或资源)开展了大量工作,我国相继发现了以玉溪小石桥为代表的一批黏土岩型锂资源(崔焱等, 2018; 温汉捷等, 2020; 姚双秋等, 2020)。除锂外,黏土岩中也发现有铌、稀土、镓、金红石等关键矿产(文俊等, 2022; 张保涛等, 2022; 杜胜江等, 2023)。

扬子板块北缘镇巴地区二叠纪-三叠纪黏土岩广泛发育, 2020~2022年,中陕核工业集团地质调查院有限公司在开展地质勘查时,发现了中三叠世关岭组( $T_{2g}$ )与晚三叠世须家河组( $T_{3x}$ )界线黏土岩 $\text{Li}_2\text{O}$ 最高品位0.22%(内部资料),超过了该类型矿产的边界品位标准(0.06%; 中华人民共和国自然资源部, 2020),具有锂的超常富集特征,且该黏土岩层位延伸十余公里,规模较大。目前,扬子板块北缘镇巴地区 $T_2/T_3$ 界线黏土岩的岩石学特征、矿物组成尚不明晰,富锂黏土岩成因亟待查明。因此,本文以陕南镇巴地区 $T_2/T_3$ 界线黏土岩为研究对象,拟通过X射线衍射(XRD)分析、TIMA(全自动综合矿物分析系统)分析、主微量元素地球化学分析,查明黏土岩的组成,探讨其形成环境及物质来源,为扬子板块周缘黏土岩型锂矿勘查提供理论依据和综合找矿方向。

## 1 区域地质背景

研究区位于扬子板块北缘,属陕西省镇巴地区,与四川省接壤(图 1a)。区内自震旦纪晚期至中三

叠世发育广阔的海相碳酸盐岩沉积,印支运动早期,上扬子地台开始抬升,导致了中三叠世碳酸盐岩地层的局部剥蚀,龙门山隆升后,区内转化为前陆盆地,发育须家河组陆源碎屑沉积,并延续至侏罗纪-白垩纪的红层建造(姚根顺等, 2006)。研究区出露地层从老到新有早三叠世嘉陵江组( $T_{1j}$ )、中三叠世关岭组( $T_{2g}$ )、晚三叠世须家河组( $T_{3x}$ )、早侏罗世白田坝组( $J_{1b}$ )、中侏罗世千佛崖组( $J_{2q}$ )和中侏罗世沙溪庙组( $J_{2s}$ )(图 1b)。嘉陵江组( $T_{1j}$ )和关岭组( $T_{2g}$ )主要为一套碳酸盐岩,二者为整合接触,以中厚层状灰岩、白云质灰岩、盐溶角砾岩为主,夹泥质灰岩、泥质白云岩,形成于潮坪蒸发相-泻湖相的沉积环境(周家云等, 2015)。须家河组( $T_{3x}$ )由上、下两部分组成,下部以泥岩及含菱铁矿结核的粉砂岩为主,含煤线;上部中粗粒长石石英砂岩、含砾长石砂岩、泥岩,夹多层煤层及煤线,须家河组与上、下地层均为平行不整合接触,与上覆白田坝组以含砾粗砂岩或砾岩底面分界,以(炭质)黏土岩底界与下伏关岭组灰岩分界,该层黏土岩即为本文研究对象。白田坝组( $J_{1b}$ )平行不整合于须家河组之上,底部发育一套石英质砾岩,中部中厚层块状岩屑长石砂岩、岩屑石英砂岩、细砂岩夹深色泥岩、细砾岩及煤层或煤线,上部为厚层粉砂质泥岩、泥岩夹泥质粉砂岩、长石细砂岩。千佛崖组( $J_{2q}$ )和沙溪庙组( $J_{2s}$ )为一套陆相河湖碎屑沉积,以黄灰色长石细砂岩、粉砂岩、泥质粉砂岩为主,夹少量炭质泥页岩。

## 2 $T_2/T_3$ 界线黏土岩地质特征

界线黏土岩产于关岭组( $T_{2g}$ )/须家河组( $T_{3x}$ )

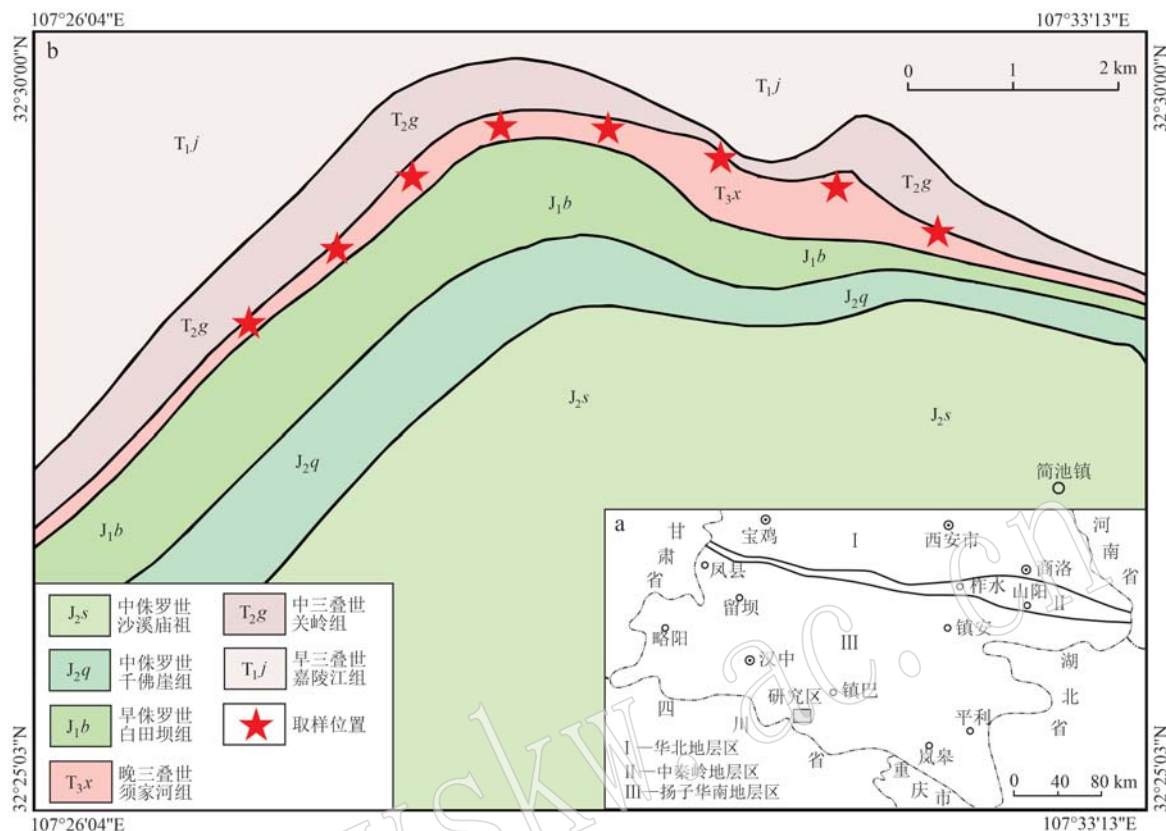


图 1 研究区大地构造位置(a, 据韩芳林等, 2013)及地质简图(b)

Fig. 1 Geotectonic location map of study area (a, after Han Fanglin *et al.*, 2013) and simplified geological map (b)

平行不整合界面,属于风化壳型沉积,随着不整合界面的凹凸变化而波状起伏(图 2a、2b)。界线黏土岩为软弱层,夹持于灰岩和砂岩之间,发育变形,偶见菱铁矿结核,岩层露头较破碎(图 2c)。黏土岩呈深灰、灰黑色,泥质结构,薄层状构造,主要矿物成分为黏土矿物(75%~85%),以伊利石、高岭石居多;次为石英、长石等,粒度很细,颗粒多小于 0.005 mm,绢云母多为细小鳞片状,各矿物具有定向排列的特点,局部炭质含量很高(图 2d~2f)。此类岩石的泥质含量高,镜下污浊,且在后期局部经历了一定的地质改造,发生了微弱定向。

### 3 样品采集及分析测试方法

样品采自  $T_2/T_3$  界线黏土岩,位于须家河组底部,每隔 1 000 m 取样,共采集 8 件新鲜岩石样品,用作主、微量元素分析测试,在核工业 203 研究所进行;挑选 6 件样品进行 X 射线衍射(XRD)分析,2 件样品做了 TIMA(全自动综合矿物分析系统)分析,

XRD 分析和 TIMA 分析在西安矿谱地质勘查技术有限公司进行。

主量元素分析采用日本岛津制造 ICPS-7510 型(仪器型号)电感耦合等离子体发射光谱仪,  $SiO_2$  依据 GB/T16399-2021;  $Al_2O_3$ 、 ${}^TFe_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $P_2O_5$ 、 $MnO$ 、 $TiO_2$  依据 GB/T14506. 32-2019,元素分析误差小于 5%。微量元素分析采用美国 Thermo Fisher 制造 XSERIES II 型(仪器型号)等离子质谱仪,依据 DZ/T0279. 2-2016,15 项稀土分量依据 GB/T14506. 30-2010,测试精度优于 5%。

用作 XRD 分析的样品经过粗碎、中碎、细碎后,磨至 200 目。设备型号为 Empyrean X 射线衍射仪。工作电压 40 kV,电流 40 mA;  $2\theta$  角  $5^\circ \sim 80^\circ$ ; 步长  $0.04^\circ/\text{步}$ ;扫描速度 5 s/步。矿物种类通过 JADE6.5 软件与各种矿物的标准曲线进行比较确定。

用于 TIMA 分析的样品先制作成探针片,经过镀炭处理后在捷克泰思肯公司生产的 TESCAN MIRA3 上实验。电子束能量 2.5 keV;探针电流 10.68 nA;光束强度 19.60 lux;束斑大小 180.92 nm;焦点距离



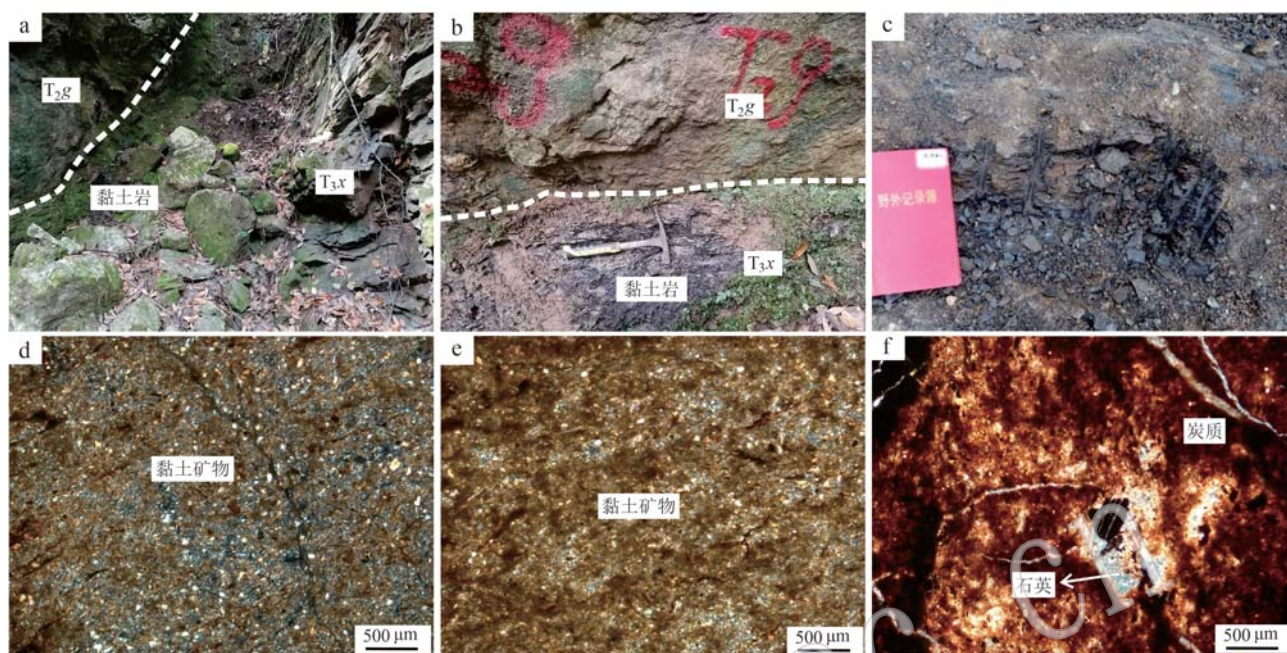


图2 镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩野外及镜下特征

Fig. 2 Field and microscopic characteristics of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area

a, b—界线黏土岩产于砂岩/灰岩平行不整合面; c—界线黏土岩露头较破碎; d, e—界线黏土岩中粒度细小的黏土矿物(+); f—界线黏土岩中的炭质和石英(+);  $T_2g$ —中三叠世关岭组;  $T_3x$ —晚三叠世须家河组

a, b—the boundary claystone is produced in sandstone/limestone parallel unconformity surface; c—the boundary claystone outcrop is broken; d, e—fine-grained claystone in the boundary claystone (+); f—carbonaceous and quartz in the boundary claystone(+);  $T_2g$ —Middle Triassic Guanling Formation;  $T_3x$ —Late Triassic Xujiahe Formation

15 mm, 检测限为 0.01%。测试结果由 TIMA 软件中的 Panorama, Mineral properties 等模块生成。具体操作流程见陈倩等(2021)。

## 4 分析结果

### 4.1 XRD 分析结果

镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩 XRD 分析结果见表 1。黏土岩主要由石英、长石、黏土矿物组成。黏土矿物有伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等。石英含量 32.02% ~ 63.87%，伊利石含量 14.57% ~ 40.34%，高岭石含量 0 ~ 22.51%，蒙脱石含量 0 ~ 5.13%，绿泥石含量 14.64% ~ 19.85%，斜长石含量 0 ~ 4.45%，钾长石含量 0 ~ 5.65%，XRD 分析图谱见图 3。有 2 件样品分析出绿泥石矿物，含量分别为 19.85% 和 14.64%，推测这种绿泥石可能为含锂的绿泥石。

### 4.2 TIMA 分析结果

相较于 XRD 分析, TIMA 分析结果更直观, 实用

表 1 镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩 XRD 分析结果  $w_B/\%$   
Table 1 XRD analysis of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area

序号	1	2	3	4	5	6
编号	TC35-1	TC57-1	TC42-6	TC43-1	TC43-QY7	TC63-2QY-2
石英	56.41	63.87	58.39	54.03	57.23	32.02
伊利石	17.25	14.57	22.30	19.72	18.79	40.34
高岭石	-	-	16.11	23.11	19.75	22.51
蒙脱石	-	-	3.20	3.14	4.23	5.13
绿泥石	19.85	14.64	-	-	-	-
斜长石	4.45	1.26	-	-	-	-
钾长石	2.04	5.65	-	-	-	-
总量	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00

注: - 代表低于检测限, 下同。

性更强。XRD 分析时, 黏土矿物粒度很细(微米级), 锂元素具有弱散射特征, XRD 分析图谱中黏土矿物衍射峰互有重叠, 有时很难分峰和定量。因此对镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩进一步进行了 TIMA 测试, 结果见表 2。伊利石含量 63.66% ~ 70.39%, 石英含量 12.33% ~ 32.27%, 高岭石含量 0.58% ~



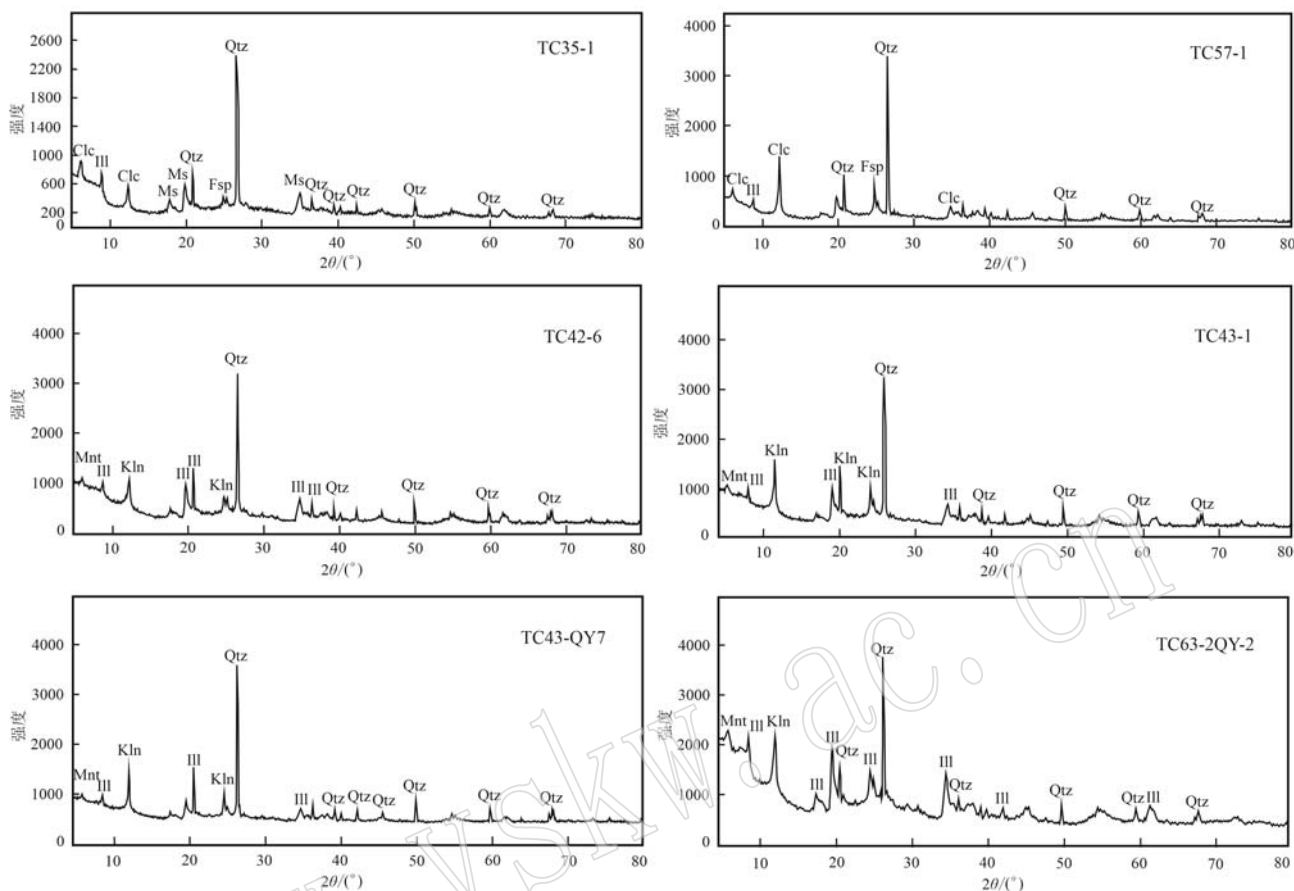


图 3 镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩 XRD 分析图谱

Fig. 3 XRD analysis pattern of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area

Clc—绿泥石; Fsp—长石; Ill—伊利石; Kln—高岭石; Mnt—蒙脱石; Ms—水白云母; Qtz—石英

Clc—clinochlore; Fsp—feldspar; Ill—illite; Kln—kaolinite; Mnt—montmorillonite; Ms—hydromuscovite; Qtz—quartz

表 2 镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩 TIMA 分析结果

w<sub>B</sub>/%

Table 2 TIMA analysis of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area

矿物种类	伊利石	石英	高岭石	钠长石	金红石	绿泥石	蒙脱石	铝绿泥石	锆石	独居石	Total
TC42-6	63.66	32.27	0.58	2.28	0.21	0.37	0.06	0.04	0.02	0.05	99.55
TC63-2QY-2	70.39	12.33	14.24	1.48	0.69	0.01	0.12	0.07	0.06	-	99.40

14.24%, 钠长石含量 1.48%~2.28%, 极少量金红石、绿泥石、蒙脱石、铝绿泥石 (总量<1%), 黏土矿物总量 64.72%~84.83%。该黏土岩中的黏土矿物主要为伊利石。样品 TIMA 分析的背散射图和矿物相分布图见图 4, 由于黏土岩样品探针片加工过程中遇水膨胀, 水干裂开, 所以矿物相分布图 (图 4b、4d) 中出现白色“漏空”区域。

样品的矿物相分布图 (图 4b、4d) 上可以看出, 黏土矿物呈丝缕状、不规则粒状相互交织、嵌布在一起, 石英、钠长石、金红石等非黏土矿物分散分布于其中。黏土矿物中伊利石数量多且分布面积大, 次

为高岭石。伊利石粒径变化于 2~400 μm 之间, 50~200 μm 的颗粒占 60% 以上; 高岭石粒径变化于 2~80 μm 之间; 绿泥石、铝绿泥石粒径分布于 3~15 μm 之间, 颗粒非常细小; 石英粒径介于 2~100 μm 之间, 以 30~50 μm 分布居多; 金红石粒径微米级, 多小于 15 μm。

### 4.3 主量元素分析结果

镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩主量元素分析结果见表 3。黏土岩的 SiO<sub>2</sub> 含量 47.65%~57.99%, 平均为 52.26%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 23.17%~28.43%, 平均为 25.55%; <sup>T</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 1.98%~4.16%, 平均 2.75%; MgO

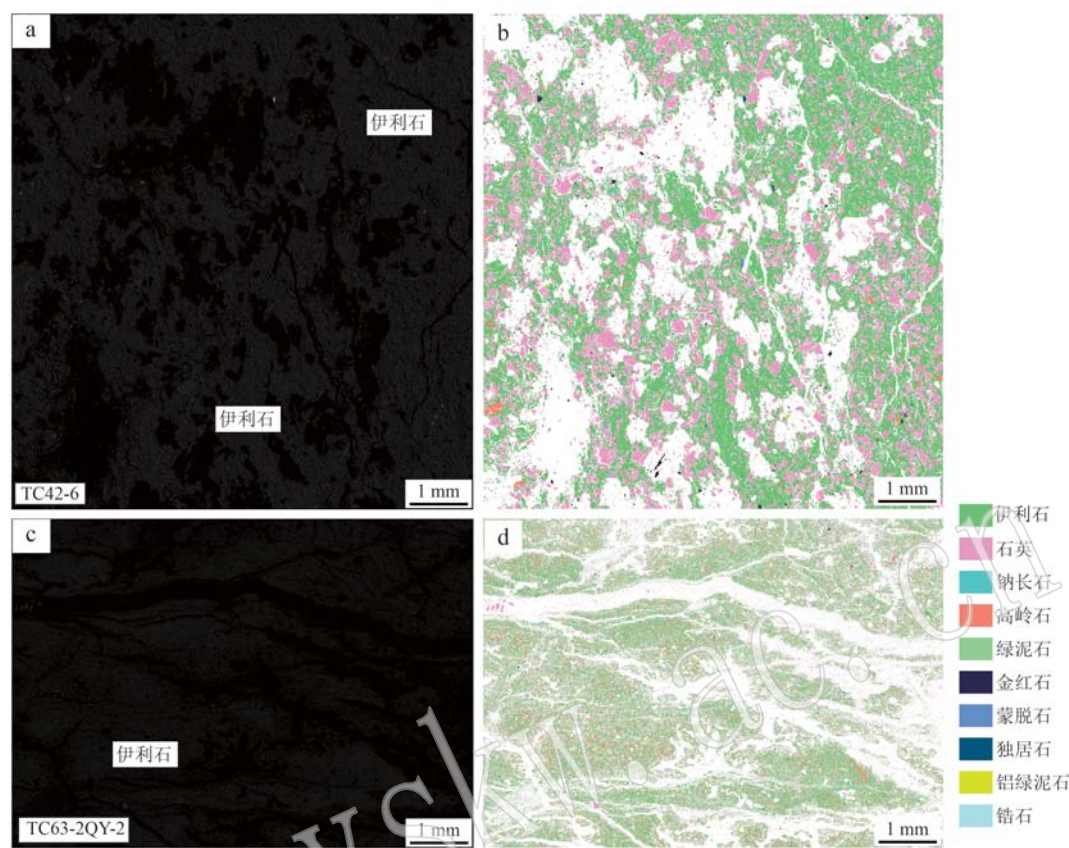


图 4 镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩 TIMA 分析背散射图和矿物相分布图

Fig. 4 TIMA analysis of backscatter image and mineral phase distribution image of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area

含量 0.82%~1.64%，平均 1.20%；CaO 含量 0.35%~0.97%，平均 0.65%；Na<sub>2</sub>O 含量 0.03%~0.06%，平均 0.05%；K<sub>2</sub>O 含量 1.62%~3.42%，平均 2.38%；P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量 0.01%~0.09%，平均 0.02%；TiO<sub>2</sub> 含量 0.94%~1.56%，平均为 1.22%；LOI（烧失量）为 9.62%~12.78%，平均 11.31%。以上结果表明，镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩主要由 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成，含少量<sup>T</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O，极少量 CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 值介于 0.40~0.57 之间，未达到铝土矿级别（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>40%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>>1.8）。SiO<sub>2</sub>-<sup>T</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈负相关性（图 5a、5b），表明黏土岩是朝着富 Al、Fe 方向沉积演化的。SiO<sub>2</sub>-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 无明显相关性（图 5c），说明黏土岩蚀变严重，与镜下观察、岩石烧失量高情况一致。SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>)-<sup>T</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 投图表明（图 5d），镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩属于铝土质泥岩。

#### 4.4 稀土、微量元素分析结果

镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩稀土、微量元素分

析结果见表 3。样品的 LREE 含量为  $177.60 \times 10^{-6} \sim 282.59 \times 10^{-6}$ ，HREE 含量为  $52.42 \times 10^{-6} \sim 84.35 \times 10^{-6}$ ， $\Sigma$ REE 含量为  $242.84 \times 10^{-6} \sim 366.94 \times 10^{-6}$ ，LREE/HREE 值介于 2.72~4.16 之间，(La/Yb)<sub>N</sub> 值介于 14.72~21.06 之间，表明黏土岩样品轻、重稀土元素分馏明显，属于轻稀土元素富集型。 $\delta$ Eu 值为 0.34~0.96，显示 Eu 明显负异常。黏土岩样品 Li 含量  $391.00 \times 10^{-6} \sim 523.00 \times 10^{-6}$ （Li<sub>2</sub>O 含量 0.08%~0.11%），超过了古代固体盐类矿产推荐的边界品位标准（Li<sub>2</sub>O：0.06%；中华人民共和国自然资源部，2020），具有锂超常富集特征。

## 5 讨论

### 5.1 形成环境

沉积岩形成都经历了风化、剥蚀、搬运、沉积等地质过程，组成岩石的主要元素也随之变化。不同学者根据沉积风化作用过程中岩石主要元素的变化，

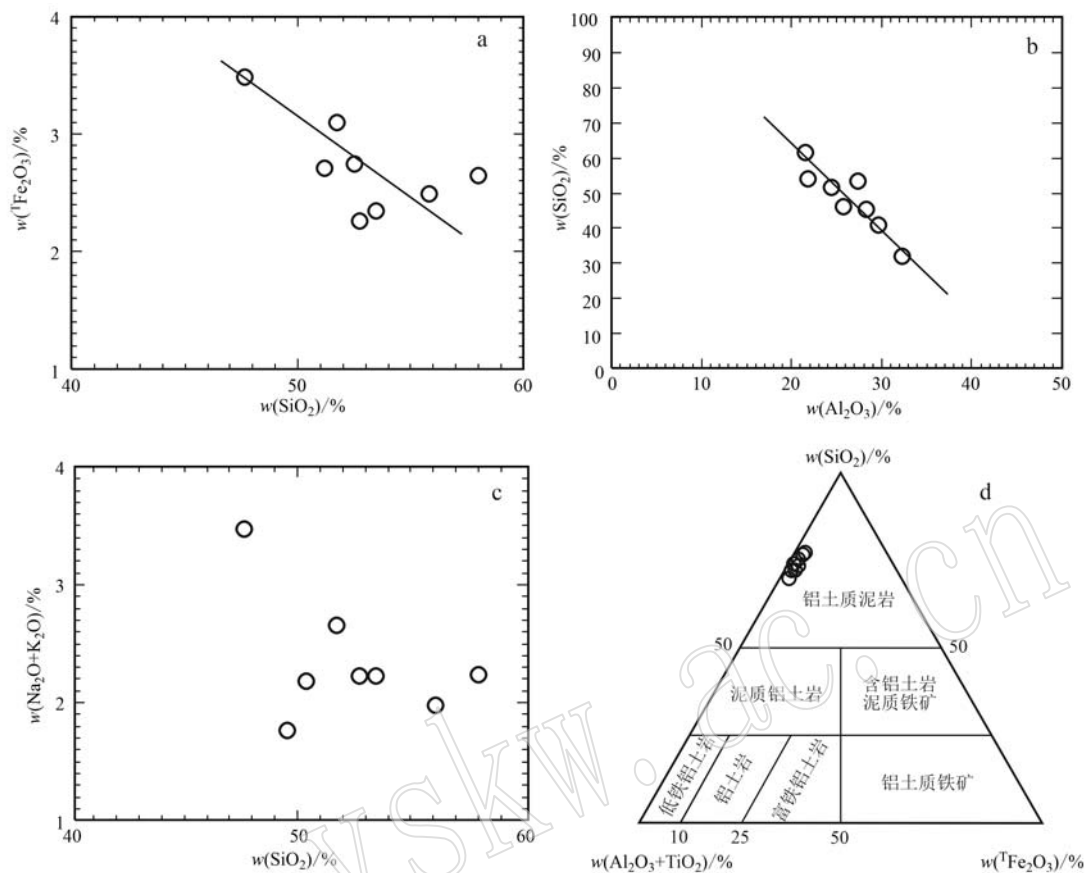


图 5 镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩氧化物协变图(a, b, c)及分类(d, 据 Valetton, 1983)

Fig. 5 Oxide covariant diagram (a, b, c) and classification diagram of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area (d, after Valetton, 1983)

提出了化学风化指标概念,建立了化学蚀变指数 (CIA, chemical index of alteration) 和成分变异指数 (ICV, index of compositional variability),以此来定量评价岩石形成过程中的风化程度 (Nesbitt and Young, 1982; Cox *et al.*, 1995),其计算公示如下:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100 \quad (1)$$

$$ICV = (Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO^* + MgO + TiO_2) / Al_2O_3 \quad (2)$$

上两式中的 CaO\* 一般用 CaO 代替,所有氧化物为摩尔分数。CIA 值越高,说明母岩中的 Ca、Na、K 等活动元素遭受的风化淋滤作用越强,CIA 值 50~60 为弱风化,CIA 值 60~80 为中等风化,CIA 值 80~100 则反应了强烈风化作用,平均上地壳 CIA 值为 50,残留黏土 CIA 值为 85~100 (Nesbitt and Young, 1982)。ICV 指数表示风化过程中容易迁移元素与较稳定元素的比值,随着母岩组分转换成黏土,ICV 值也随之降低,非黏土的硅酸盐矿物 ICV 值比黏土

更高。ICV 值 >1,说明碎屑岩中很少含黏土物质;ICV 值 <1,则说明碎屑岩中含较多的黏土成分,指示发生了强烈的化学风化作用,伊利石 (白云母) ICV 值为 0.3,高岭石 ICV 值为 0.03~0.05,斜长石 ICV 值为 0.6,碱性长石 ICV 值为 0.8~1.0 (Cox *et al.*, 1995)。利用(1)、(2)式计算得到镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩 CIA 值为 85~93,平均 89;ICV 值为 0.22~0.46,平均 0.33,表明界线黏土岩经历了强烈的化学风化作用。

前人的(温汉捷等, 2020)研究表明,黏土岩在形成过程中经历了风化阶段、黏土岩化阶段、铝土矿化阶段等过程,相应地,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 值也逐渐升高,镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 值介于 0.40~0.57 之间,形成于风化阶段(图 6a),尚未达到铝土岩(矿)阶段。

沉积成岩过程中,V 优先在还原条件下富集,Ni 往往在还原条件下形成硫化物而沉淀,因此,V/(V+Ni) 值可指示沉积体系的氧化还原环境。Dill 等



表3 镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩主量 (w<sub>B</sub>/%)、微量元素 (w<sub>B</sub>/10<sup>-6</sup>) 分析结果Table 3 Content of major (w<sub>B</sub>/%) and trace elements (w<sub>B</sub>/10<sup>-6</sup>) in Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area

样号	TC43-QY9	TC43-QY8	TC43-QY7	TC63-2QY-2	TC35-1	TC57-1	TC42-6	TC43-1
SiO <sub>2</sub>	49.56	52.73	57.99	47.65	49.92	55.06	51.72	53.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.43	27.63	23.17	24.86	23.55	25.02	24.42	27.31
<sup>T</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.00	2.26	2.65	3.48	4.16	1.98	3.10	2.34
MgO	0.93	1.01	1.13	1.64	1.62	0.82	1.34	1.10
CaO	0.53	0.41	0.35	0.97	0.92	0.64	0.66	0.70
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
K <sub>2</sub> O	1.72	2.18	2.19	3.42	3.12	1.62	2.61	2.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.01	0.01	0.09	0.02	0.02	0.03	0.03
TiO <sub>2</sub>	1.14	1.32	1.35	0.95	0.94	1.56	1.29	1.19
LOI	12.78	9.62	9.72	11.40	12.11	11.89	12.70	10.23
总量	97.16	97.22	98.61	94.51	96.41	98.66	97.92	98.61
La	50.30	49.80	51.80	52.70	52.60	60.40	44.20	63.40
Ce	104.00	104.00	108.00	117.00	102.00	116.00	83.20	140.00
Pr	11.60	11.30	11.50	11.60	11.80	13.20	9.28	15.60
Nd	40.50	39.30	41.20	42.90	40.70	44.70	33.20	54.00
Sm	7.83	7.20	6.83	9.32	7.42	8.84	6.50	8.66
Eu	0.96	0.87	0.85	1.69	1.12	1.08	1.22	0.93
Gd	7.08	5.94	5.42	7.63	0.99	1.34	6.36	7.96
Tb	1.23	1.06	0.95	1.22	5.38	6.90	1.11	1.45
Dy	7.02	5.97	5.31	6.58	5.73	8.01	6.50	8.49
Ho	1.62	1.37	1.26	1.44	1.21	1.66	1.53	1.98
Er	4.15	3.41	3.22	3.64	3.41	4.54	3.98	5.04
Tm	0.67	0.57	0.56	0.59	0.53	0.69	0.67	0.86
Yb	4.34	3.84	3.62	3.81	3.43	4.40	4.42	5.54
Lu	0.64	0.56	0.55	0.59	0.54	0.66	0.67	0.83
Y	43.10	34.80	32.00	38.20	31.20	42.10	40.00	52.20
LREE	215.19	212.47	220.18	235.21	215.64	244.22	177.60	282.59
HREE	69.86	57.52	52.88	63.70	52.42	70.30	65.24	84.35
ΣREE	285.05	270.00	273.07	298.91	268.06	314.52	242.84	366.94
V	187.80	178.30	129.40	150.20	139.50	192.40	173.20	135.80
Sc	22.20	18.60	16.90	19.40	16.70	21.20	18.60	17.80
Co	11.80	9.30	7.80	7.90	12.20	15.20	12.00	12.80
Ni	41.20	38.60	33.20	36.90	36.80	48.70	37.90	42.40
Li	488.00	484.00	504.00	517.00	435.00	523.00	391.00	510.00
Rb	97.00	132.00	132.00	172.00	166.00	97.40	170.00	125.00
Ba	494.20	882.60	488.30	432.20	281.80	250.20	667.90	361.80
Sr	63.20	70.30	71.60	213.80	67.80	74.60	67.70	74.50
Nb	28.40	33.80	33.80	21.60	20.40	39.20	30.40	26.20
Ta	2.07	4.17	2.28	1.34	1.66	3.14	3.37	3.65
Zr	274.00	268.00	334.00	188.00	200.00	424.00	233.00	251.00
Hf	6.66	9.36	9.84	5.59	6.22	12.80	7.17	7.35
Th	18.80	16.40	17.70	15.00	17.10	9.92	10.31	13.46
CIA	93	91	90	85	85	92	88	90
w(Li <sub>2</sub> O)/%	0.11	0.10	0.11	0.11	0.09	0.11	0.08	0.11
Sc/Th	1.18	1.13	0.95	1.29	0.98	2.14	1.80	1.32

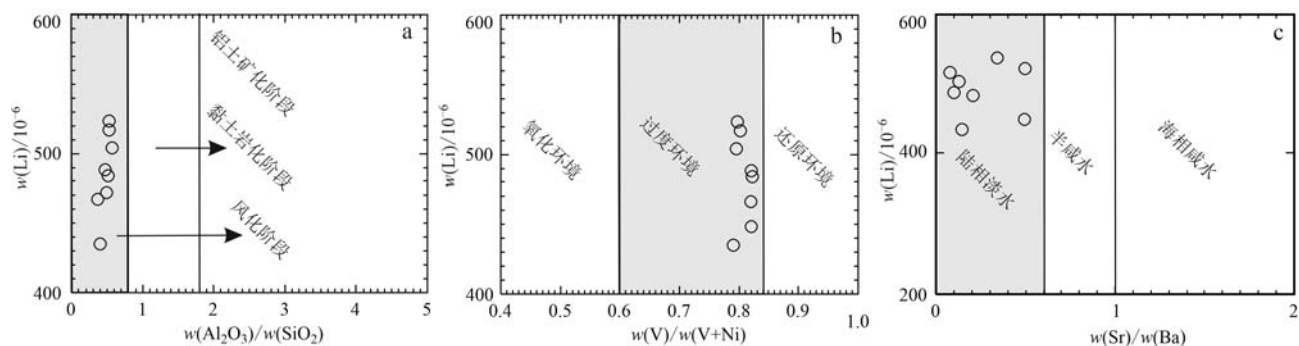


图 6 镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩沉积环境判别图 (a 据温汉捷等, 2020; b 据 Dill *et al.*, 1998; c 据 Wei and Algeo, 2019)

Fig. 6 Identification of sedimentary environment diagram of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area (a after Wen Hanjie *et al.*, 2020; b after Dill *et al.*, 1998; c after Wei and Algeo, 2019)

(1988) 研究表明, 氧化环境中  $V/(V+Ni) < 0.6$ ; 氧化-还原过渡环境中  $V/(V+Ni)$  值介于  $0.60 \sim 0.84$  之间; 还原环境中  $V/(V+Ni) > 0.84$ 。镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩  $V/(V+Ni)$  值介于  $0.76 \sim 0.82$  之间, 表明该黏土岩其形成于过渡-还原的沉积环境(图 6b)。

$Sr/Ba$  值可用来判别沉积岩形成的环境,  $Sr$  的溶解度更大,  $Sr$  比  $Ba$  更容易迁移, 而  $Ba$  在盐度较高的海水中则易沉淀, 海水中含较多的  $SO_4^{2-}$ 。 $Sr/Ba < 0.6$  指示陆相淡水沉积环境,  $Sr/Ba < 1$  指示海相咸水沉积环境 (Wei and Algeo, 2019)。研究区界线黏土岩  $Sr/Ba$  值为  $0.08 \sim 0.49$ , 表明形成与陆相淡水环境(图 6c)。

## 5.2 物质来源分析

沉积岩主、微量元素地球化学的变化是物源成分、风化-搬运、分选-沉积过程中水动力地球化学性质的综合影响 (Roser and Korsch, 1988)。活动性弱或者不活动的元素 ( $Zr$ 、 $Ti$ 、 $REE$ 、 $Th$ 、 $Sc$ ) 对源区母岩特征的分析最有意义 (Bhatia, 1983)。 $Zr-TiO_2$  协变图中, 大部分样品位于基性岩浆岩的范围(图 7a)。运用砂岩套的主量元素物源区图解判别 (Roser and Korsch, 1988), 样品位于镁铁质火成岩物源区(图 7b)。稀土元素由于具有较高的稳定性, 可应用沉积来源的示踪, 稀土元素的总量、 $(La/Yb)_N$  值可以反应源区的特征 (Allègre and Minster, 1978; Cullers, 2002),  $\Sigma REE-(La/Yb)_N$  双对数图解(图 7c) 显示, 样品位于玄武岩区域。微量元素方面, 在  $V-Ni-Th/10$  三角图中, 样品都在镁铁质岩石的范围(图 7d)。 $Sc$  和  $Th$  都属于不活动元素, 在风化和沉积过程中受环

境的影响较小, 能够很好的继承母岩的性质,  $Sc/Th < 1$  为花岗质岩石,  $Sc/Th > 1$  则为镁铁质岩石 (Taylor and McLennan, 1985)。研究区黏土岩样品  $Sc/Th$  值介于  $0.95 \sim 2.14$  之间, 除两件样品外 (TC43-QY7, 0.95; TC35-1, 0.98), 其他样品的  $Sc/Th > 1$ 。因此, 主量、微量、稀土元素地球化学特征指示镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩主要来源于基性岩。

前已述及, 研究区位于扬子板块北缘, 属川东北凹陷带的北部边缘, 在晚三叠世, 南秦岭造山带与扬子板块发生碰撞, 勉-略洋盆消失闭合, 导致了大巴山-米仓山地区进入到前陆盆地陆相磨拉石的构造演化阶段, 开始了须家河组陆相碎屑岩系的沉积 (张国伟等, 2003; 董云鹏等, 2008), 研究区  $T_2/T_3$  平行不整合界线的黏土岩正好是这一构造事件的沉积记录。川东北前陆盆地的成盆作用是秦岭造山作用的沉积响应, 具有较好的盆山物质耦合关系 (李瑞保等, 2010)。川东北地区须家河组沉积物质来源主要为南秦岭地区闪长岩、花岗岩和玄武岩以及秦岭造山带基底 (李瑞保等, 2010; 赖玮等, 2019), 淡永等 (2013) 进一步通过碎屑重矿物的研究证明了须家河组一段物源为秦岭造山带。而川西前陆盆地须家河组的物源主要为康滇古陆、秦岭造山带、龙门山前陆冲断带 (邓飞等, 2008; 陈杨等, 2011; 张英利等, 2021)。川东、川西两个前陆盆地晚三叠世沉积物源的差异性体现了不同单元构造活动的强弱性, 四川盆地沉降中心从晚三叠世开始就出现在川西的龙门山前, 而此时川东北前陆盆地的发育受控于南秦岭构造活动 (刘树根等, 2003; 李瑞保等, 2010)。

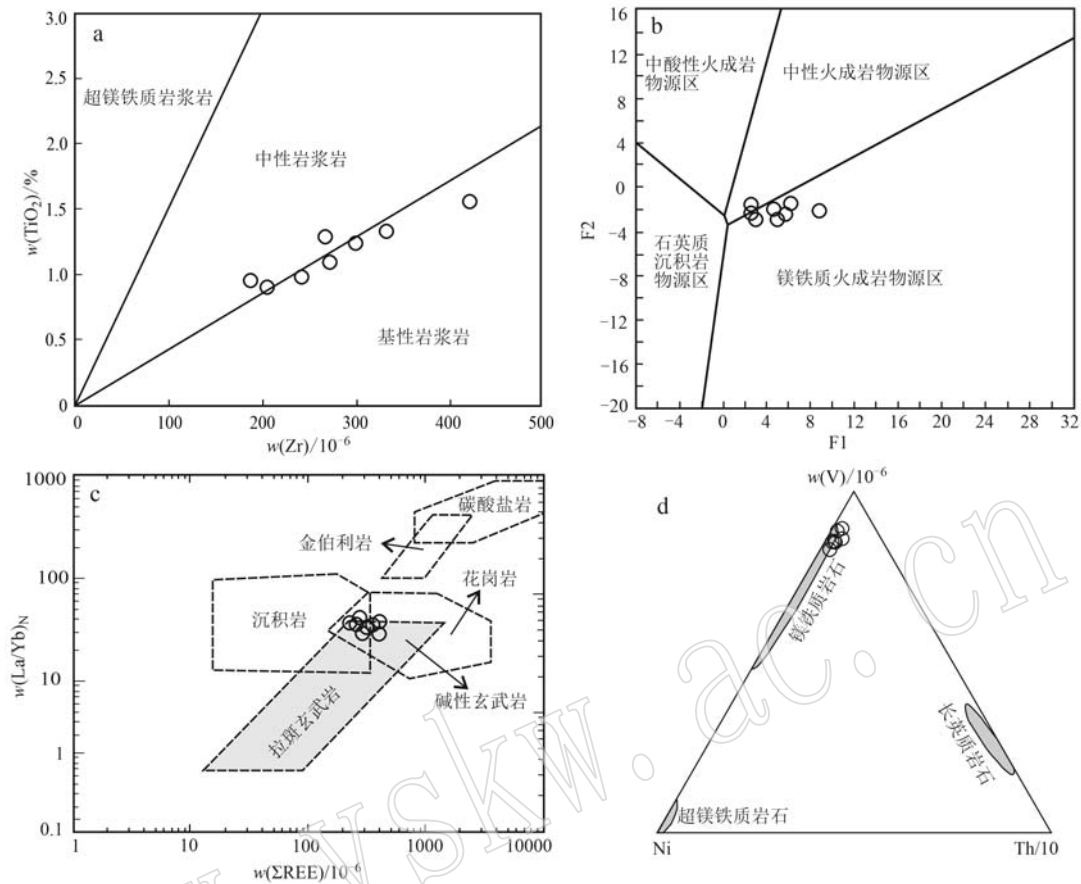


图7 镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩来源判别图(a 据 Floyd *et al.*, 1989; b 据 Roser and Korsch, 1988; c 据 Allègre and Minster, 1978; d 据 Taylor and McLennan, 1985)

Fig. 7 Source discrimination diagram of Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area(a after Floyd *et al.*, 1989; b after Roser and Korsch, 1988; c after Allègre and Minster, 1978; d after Taylor and McLennan, 1985)

前已论证,镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩来源于基性岩,综合不同学者对须家河组沉积物源的研究,笔者认为研究区须家河组底部泥岩(属须一段)沉积物质来源于南秦岭地区。选择南秦岭地区广泛发育的新元古代汉南杂岩基性岩作对比研究,之所以选择汉南杂岩主要是因为:①二者空间距离近,研究区位于汉南杂岩的南部;②汉南杂岩形成时代较老(新元古代),在地史时期接受剥蚀时间较长;③汉南杂岩分布面积广,出露面积逾 2 000 km<sup>2</sup>;④汉南杂岩岩性发育齐全,超基性-基性-中酸性均有出露(赵凤清等, 2006)。镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩与汉南杂岩基性岩特征元素对比见表 4。镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩  $\Sigma\text{REE}$ 、Nb 略高于汉南杂岩辉长岩和汉南杂岩玄武岩对应值,可能说明了风化-沉积过程中稀土、铌的富集。Ta、Zr、Hf 等不活动元素的含量很接近。稀土、微量特征元素比值 Sm/Nd、Eu/Sm、

La/Nd、Ce/Zr、Zr/Hf、Nb/Ta 等差别也不大。通过稀土元素配分曲线特征还可以看出,镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩稀土配分模式与汉南杂岩辉长岩和玄武岩变化步调一致(图 8a);微量元素方面,研究区黏土岩除 Sr 含量较低外,多元素的蛛网图也显示较为一致的变化趋势(图 8b)。综合以上研究结果,认为镇巴地区  $T_2/T_3$  界线黏土岩的沉积物源主要为汉南杂岩。

### 5.3 锂的赋存状态

目前,我国发现的富锂黏土岩主要产于云南、贵州、广西等地,均与铝土岩系有关,不同研究者围绕锂在黏土岩中的赋存状态开展了大量工作,组成黏土岩的主要黏土矿物有伊利石、高岭石、蒙脱石、绿泥石等,锂主要赋存于黏土矿物中(Ling *et al.*, 2018; 钟海仁, 2020; 温汉捷等, 2020; 姚双秋等, 2020; 惠博等, 2021; 凌坤跃等, 2021; 崔焱等, 2022; 贾永斌等, 2023)。富锂黏土岩中锂的富集机



表 4 镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩与汉南杂岩基性岩特征元素对比

Table 4 Comparison of characteristic elements between Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area and Hannan complex basic rock

样号	$w_B/10^{-6}$					Sm/Nd	Eu/Sm	La/Nd	Ce/Zr	Zr/Hf	Nb/Ta	数据来源
	ΣREE	Nb	Ta	Zr	Hf							
TC43-QY9	285.05	28.40	2.07	274.00	6.66	0.19	0.12	1.24	0.38	41.14	13.72	本文
TC43-QY8	270.00	33.80	4.17	268.00	9.36	0.18	0.12	1.27	0.39	28.63	8.11	
TC43-QY7	273.07	33.80	2.28	334.00	9.84	0.17	0.12	1.26	0.32	33.94	14.82	
TC63-2QY-2	298.91	21.60	1.34	188.00	5.59	0.22	0.18	1.23	0.62	33.63	16.12	
TC35-1	268.06	20.40	1.66	200.00	6.22	0.18	0.15	1.29	0.51	32.15	12.29	
TC57-1	314.52	39.20	3.14	424.00	12.80	0.20	0.12	1.35	0.27	33.13	12.48	
TC42-6	242.84	30.40	3.37	233.00	7.17	0.20	0.19	1.33	0.36	32.50	9.02	
TC43-1	366.94	26.20	3.65	251.00	7.35	0.16	0.11	1.17	0.56	34.15	7.18	
YP1	143.11	11.99	2.04	170.00	5.85	0.23	0.43	0.87	0.25	29.06	5.88	王得权等, 2021
YP2	157.99	10.96	1.11	168.00	5.47	0.22	0.41	0.94	0.28	30.71	9.87	
YP3	157.85	6.44	0.83	145.00	3.58	0.24	0.34	0.47	0.26	40.50	7.76	
YP4	240.74	18.66	1.17	266.00	12.10	0.25	0.29	0.72	0.22	21.98	15.95	
YP5	208.37	12.40	0.56	223.00	12.60	0.26	0.31	0.65	0.23	17.70	22.14	
07xx-1	194.64	6.10	0.53	187.00	3.73	0.19	0.38	0.97	0.37	50.13	11.51	徐学义等, 2009
07xx-2	166.53	4.88	0.39	138.00	3.76	0.21	0.34	0.88	0.40	36.70	12.51	
07xx-3	163.23	5.78	0.44	144.00	4.16	0.20	0.33	0.83	0.36	34.62	13.14	

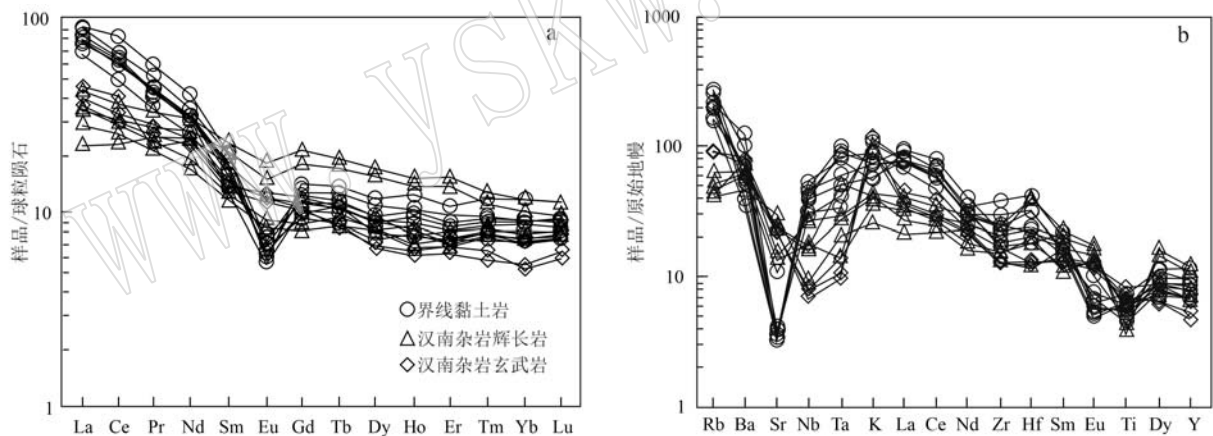


图 8 镇巴地区 T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub> 界线黏土岩与汉南杂岩基性岩稀土元素配分模式图(a)和微量元素蛛网图(b) (球粒陨石和原始地幔标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 8 Chondrite-normalized rare earth element patterns and primitive mantle-normalized trace spider diagram of the Middle-Late Triassic boundary claystone, Zhenba area and Hannan complex basic rock (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

制可能包括黏土矿物对锂的吸附作用和成岩期富锂流体与黏土矿物的交代-反应两个过程,而在后者反应体系内,可以形成锂的单矿物,如锂绿泥石 (Zhao *et al.*, 2018)。Ling 等 (2018)、崔焱等 (2022) 分别对黔中九架炉组、滇中倒石头组富锂黏土岩研究后,认为锂可能赋存于蒙皂石或锂绿泥石;惠博等 (2021)、凌坤跃等 (2021) 认为贵州六枝富锂黏土岩、广西合山组富锂黏土岩锂的载体矿物主要为锂绿泥石。钟海仁 (2020) 研究重庆南川铝土矿后发

现,含铝岩系中锂的富集与蒙脱石无关,而岩石中含极微量绿泥石可富锂,矿物种类复杂时锂更富集。此外,我国煤系地层中也分布一定数量的锂资源,赵蕾等 (2022) 研究认为山西晋城煤田、内蒙古官板乌苏煤矿、重庆草堂煤矿锂的主要载体矿物为锂绿泥石或含锂绿泥石。最近,笔者对研究区吴家坪组富锂黏土岩研究后,得到锂主要赋存于锂绿泥石的重要认识 (周伟等, 2023)。

如前所述,本文所研究的界线黏土岩属于铝土

质泥岩的范畴,XRD分析和TIMA分析表明,黏土岩中发育绿泥石矿物,推测应为含锂的绿泥石或锂绿泥石,由于Li属于超轻元素,且样品Li含量较低(Li含量0.05%左右)。对比前人的研究结果,笔者推测研究区界线黏土岩锂主要赋存于锂绿泥石或含锂的绿泥石。这些绿泥石类黏土矿物属于层状结构的硅酸盐矿物,其比表面积很大,有其独特的层间域和层

间距,这就使得它们具有很好的吸附性(Jeldres *et al.*, 2019; 崔焱等, 2022),也就成为锂的主要载体黏土矿物。

#### 5.4 不整合面黏土岩综合找矿方向探讨

近些年来,我国“三稀”矿产的找矿工作不断取得新进展,相继在不整合面发现与黏土岩类有关的锂、镓、稀土、铌等关键金属矿产(表5),这些矿床

表5 我国主要与不整合面有关的黏土岩关键金属矿产成矿实例

Table 5 The metallogenic examples of key metal minerals in claystone related to unconformity surface in China

序号	时代	岩石地层	接触关系	地区	富集元素种类/矿种	赋矿岩性	文献来源
1	T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub>	嘉陵江组/雷口坡组	平行不整合	重庆铜梁、四川	锂、钾	“绿豆岩”(蚀变黏土岩)	孙艳等,2018; 马圣钞等,2019
2	P <sub>2-3</sub> /P <sub>3</sub>	峨眉山玄武岩组/宣威组	不整合	四川沐川、云南	铌、钛、镓、稀土	铁铝质泥岩、铁质泥岩、炭质泥岩	文俊等,2022; 杜胜江等,2023
3	C <sub>2</sub> /P <sub>1</sub>	威宁组/倒石头组	平行不整合	云南玉溪	锂、镓、稀土	铝土岩、铝土页岩、炭质页岩	贾永斌等,2023
4	ε <sub>2-3</sub> /C <sub>1</sub>	娄山关组/九架炉组	平行不整合	贵州黔中	锂	含铁质铝土岩、黏土岩、黄铁矿黏土岩	温汉捷等,2020
5	P <sub>2</sub> /P <sub>3</sub>	茅口组/合山组	平行不整合	广西平果	锂、铌	铁铝岩、铝土岩、炭质泥岩	姚双秋等,2020
6	S <sub>1</sub> /P <sub>1</sub>	韩家店组/大竹园组	平行不整合	黔北狮溪	锂	铝土岩、铝土质泥岩	邓旭升等,2023
7	T <sub>2</sub> /T <sub>3</sub>	关岭组/须家河组	平行不整合	陕西镇巴	锂	铝土质泥岩	本文
8	P <sub>2</sub> /P <sub>3</sub>	阳新组/吴家坪组	平行不整合	陕西镇巴、西乡	锂、稀土	铁铝质黏土岩、黏土岩	未发表资料
9	S <sub>1</sub> /P <sub>1</sub>	罗惹坪组/梁山组	平行不整合	陕西镇巴	锂	铝质黏土岩	未发表资料
10	O <sub>2-3</sub> /C <sub>2</sub>	(八陡组、峰峰组)/本溪组	不整合	山东淄博、河南焦作、山西	金红石、铌、钽、锂、镓、“山西式铁矿”	铁质黏土岩、黏土岩、铝土质泥岩	李厚民等,2012; 王滑冰等,2021; 张保涛等,2022

(矿化点)集中在扬子板块周缘(川陕渝滇黔桂)及华北板块(晋鲁豫)。四川、重庆广泛发育的富锂“绿豆岩”是峨眉山大火成岩省主活动期后板内火山活动的产物(孙艳等, 2018; 鞠鹏程等, 2020)。云南、四川等地晚二叠世宣威组底部铌-稀土多金属的富集是由峨眉山基性玄武岩风化形成的(文俊等, 2022; 杜胜江等, 2023)。滇中地区的倒石头组、黔中地区的九架炉组、黔北狮溪地区的大竹园组、广西平果地区的合山组均发现有黏土岩型锂资源(富锂黏土岩)(温汉捷等, 2020; 姚双秋等, 2020; 邓旭升等, 2023; 贾永斌等, 2023)。陕南镇巴-西乡地区吴家坪组底部黏土岩发现锂、稀土富集的特征(Li<sub>2</sub>O最高0.39%, 稀土氧化物总量最高0.142%; 内部资料), 梁山组黏土岩也显示锂超异常富集(Li<sub>2</sub>O最高0.85%, 内部资料)。华北板块淄博地区本溪组底部

黏土岩发现金红石型钛矿,并伴生锂、镓、稀土等矿产(张保涛等, 2022),本溪组同样发育著名的“山西式”铁矿。从成矿作用时代来看,除T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>界线“绿豆岩”和本文T<sub>2</sub>/T<sub>3</sub>界线黏土岩形成于三叠纪外,我国扬子板块、华北板块周缘的富锂、富稀土黏土岩都形成于石炭纪-二叠纪,属华力西构造运动的中晚期,是构造运动的沉积响应。

当前,新一轮找矿突破战略行动正如火如荼地开展,已发现的这些黏土岩均产于(平行)不整合界面上,具有锂、镓、稀土、铌、钛等多种关键金属元素的富集,后期勘查工作应加强此类黏土岩的综合成矿工作,避免顾此失彼,遗漏重要找矿信息。虽然上述成矿事实清楚,但黏土岩型锂、铌等多金属矿的元素富集机制、选冶技术还需要深入研究,为开发利用提供科学依据。

## 6 结论

(1) 研究区  $T_2/T_3$  界线黏土岩产于关岭组 ( $T_{2g}$ )/须家河组 ( $T_{3x}$ ) 平行不整合界面。黏土岩主要由石英和黏土矿物组成,黏土矿物以伊利石、高岭石居多,含极少量绿泥石、蒙脱石、铝绿泥石,具有锂超常富集特征。

(2) 研究区  $T_2/T_3$  界线黏土岩的沉积母岩经历了强烈的化学风化作用,形成于氧化-还原过渡的陆相淡水沉积环境。地球化学特征指示界线黏土岩来源于基性岩,结合区域地质资料及对比分析,认为界线黏土岩沉积物质主要来源于南秦岭造山带的汉南杂岩。

(3) 我国目前在不整合面发现的与黏土岩类有关的锂、镓、稀土、铌等关键金属矿产主要形成于石炭纪-二叠纪,具有多元素综合成矿的特点,建议下一步加强不整合面黏土岩类的综合找矿工作,助力新一轮找矿突破。

## References

- Allègre C J and Minster J F. 1978. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1): 1~25.
- Bhatia M R. 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones[J]. *The Journal of Geology*, 91(6): 611~627.
- Chen Yang, Liu Shugen, Li Zhiwu, *et al.* 2011. LA-ICP-MS detrital zircon U-Pb geochronology approaches to the sediment provenance of the Western Sichuan foreland basin and limited uplift of the Longmen Mountains during the early stage of Late Triassic[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 35(2): 315~323 (in Chinese with English abstract).
- Chen Qian, Song Wenlei, Yang Jinkun, *et al.* 2021. Principle of automated mineral quantitative analysis system and its application in petrology and mineralogy: An example from TESCAN TIMA[J]. *Mineral Deposits*, 40(2): 345~368 (in Chinese with English abstract).
- Cox R, Lower D R and Cullers R L. 1995. The influence of sediment recycling on basement composition on evolution of mudrock chemistry in the Southwestern United States[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14): 2 919~2 940.
- Cui Yi, Luo Chongguang, Xu Lin, *et al.* 2018. Weathering origin and enrichment of lithium in central Guizhou Province, clay rocks of the Jiujialu Formation, Southwest China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(4): 696~704 (in Chinese with English abstract).
- Cui Yi, Wen Hanjie, Yu Wenxiu, *et al.* 2022. Study on the occurrence state and enrichment mechanism of lithium in lithium-rich clay rock series of the Daoshitou Formation of lower Permian in Central Yunnan [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(7): 2 080~2 094 (in Chinese with English abstract).
- Cullers S L. 2002. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA[J]. *Chemical Geology*, 191(4): 305~327.
- Dan Yong, Lin Liangbiao, Zhong Yijiang, *et al.* 2013. The conglomerate Composition of the fourth member of Xujiahe Formation, upper Triassic, in the front of Micang-Daba mountains, Sichuan, China: Implication for provenance analysis[J]. *Geological Review*, 59(1): 15~23 (in Chinese with English abstract).
- Deng Fei, Jia Dong, Luo Liang, *et al.* 2008. The contrast between provenances of Songpan-Garze and Western Sichuan foreland basin in the late Triassic: Clues to the tectonics and palaeogeography[J]. *Geological Review*, 54(4): 145~157 (in Chinese with English abstract).
- Deng Xusheng, Yu Wenchao, Du Yuansheng, *et al.* 2023. Discovery and significance of Shixi bauxitite-type lithium deposit in Guizhou Province [J]. *Geological Review*, 69(1): 1~16 (in Chinese with English abstract).
- Dill H, Teschner M and Wehner H. 1988. Petrography, inorganic and organic geochemistry of lower Permian carbonaceous fan sequences ("Brandschiefer Series") -federal republic of Germany: Constraints to their paleogeography and assessment of their source rock potential [J]. *Chemical Geology*, 67(3/4): 307~325.
- Dong Yunpeng, Zha Xianfeng, Fu Mingqing, *et al.* 2008. Characteristics of the Dabashan fold-thrust nappe at the southern margin of the Qinling, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 27(9): 1 493~1 508 (in Chinese with English abstract).
- Du Shengjiang, Wen Hanjie, Luo Chongguang, *et al.* 2023. Nb occurrence and enrichment mechanism of niobium deposit at the Xuanwei Formation in Xuanwei-Weining area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(4): 1 192~1 210 (in Chinese with English abstract).
- Floyd P A, Winchester J A and Park R G. 1989. Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the early Proterozoic loch maree group of Gairloch, NW Scotland[J]. *Precambrian Research*, 45(1): 203~214.
- Han Fanglin, Zhang Shuanhou, Wang Genbao, *et al.* 2013. Regional



- Geological Records of Shaanxi Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 12~13 (in Chinese).
- Hui Bo, Gong Daxing, Chen Wei, *et al.* 2021. Study on the occurrence of lithium in sedimentary lithium deposits in Liuzhi Area Guizhou Province[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), (2): 1~4 (in Chinese with English abstract).
- Jeldres R I, Uribe L, Cisternas L A, *et al.* 2019. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores—A critical review[J]. Applied Clay Science, 170: 57~69.
- Jia Yongbin, Yu Wenxiu, Wen Hanjie, *et al.* 2023. Geochemical characteristics and sedimentary environment of Li-rich clay rocks at the southern margin of the central Yunnan basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 41(1): 170~182 (in Chinese with English abstract).
- Ju Pengcheng, Wang Xunlian, Wang Zhentao, *et al.* 2020. Characteristics and geological significance of the Triassic mungbean rocks in the Wenquan Town area, northern Chongqing[J]. Geoscience, 34(3): 1~19 (in Chinese with English abstract).
- Lai Wei, Ruan Zhuang, Wang Lidong, *et al.* 2019. Geochemical characteristics of Xujiaba Formation mudstones in the Qilixia Section of northeast Sichuan area and their geological significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 38(5): 657~672 (in Chinese with English abstract).
- Li Houmin, Wang Denghong, Li Lixing, *et al.* 2012. Metallogeny of iron deposits and resource of major iron minerogenic units in China[J]. Geology in China, 39(3): 559~580 (in Chinese with English abstract).
- Li Ruibao, Pei Xianzhi, Liu Zhanqing, *et al.* 2010. Basin-mountain coupling relationship of foreland basins between Dabashan and northeastern Sichuan—the evidence from LA-ICP-MS U-Pb dating of the detrital zircons[J]. Acta Geologica Sinica, 84(8): 1118~1134 (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 rare earth elements[J]. Journal of Geochemical Exploration, 190: 170~186.
- Ling Kunyue, Wen Hanjie, Zhang Qizuan, *et al.* 2021. Super-enrichment of lithium and niobium in the upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China [J]. Science China Earth Sciences, 51(6): 853~873 (in Chinese).
- Liu Shugen, Luo Zhili, Zhao Xikui, *et al.* 2003. Coupling relationships of sedimentary basin-orogenic belt systems and their dynamic models in west China—A case study of the Longmenshan Orogenic Belt, west Sichuan foreland basin system [J]. Acta Geologica Sinica, 77(2): 177~186 (in Chinese with English abstract).
- Ma Shengchao, Wang Denghong, Sun Yan, *et al.* 2019. Geochronology and geochemical characteristics of lower Middle-Triassic clay Rock and their significances for prospecting clay-type lithium deposit[J]. Earth Science, 44(2): 427~440 (in Chinese with English abstract).
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. 2020. Specifications for ancient solid saline mineral exploration (DZ/T 0212.3-2020) [S]. Beijing: Geological Publishing House, 24 (in Chinese).
- Neshitt H W and Young G M. 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 299(5885): 715~717.
- Roser B P and Korsch R J. 1988. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data[J]. Chemical Geology, 67: 119~139.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313~345.
- Sun Yan, Wang Denghong, Gao Yun, *et al.* 2018. Geochemical characteristics of lithium-rich mung Bean rocks I Tongliang County, Chongqing[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 37(3): 395~403 (in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[J]. The Journal of Geology, 94(4): 57~72.
- Valeton I. 1983. Karst bauxites: Bauxite deposits on carbonate[J]. Geoderma, 31(2): 163~165.
- Wang Dequan, Wang Jianguo, Yang Shuai, *et al.* 2021. Zircon U-Pb ages of the Yuanjiagou gabbro from the Hannan complex and its tectonic significance[J]. Mineralogy and Petrology, 41(3): 40~48 (in Chinese with English abstract).
- Wang Huabing, Bai Desheng, An Ying, *et al.* 2021. Study on the distribution and enrichment characteristics of lithium in the Benxi Formation of the Jiaozuo Area, northern Henan, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 40(2): 458~469 (in Chinese with English abstract).
- Wei W and Algeo T J. 2019. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 287: 1~26.
- Wen Hanjie, Luo Chongguang, Du Shengjiang, *et al.* 2020. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. China Science Bulletin, 65(1): 53~59 (in Chinese with English abstract).

- Wen Jun, Liu Zhicheng, Zhao Junxing, *et al.* 2022. Enrichment regularity, sedimentary environment and metallogenic model of niobium-rare earth polymetallic enrichment layer at the bottom of the Xuanwei Formation in Muchuan area, south Sichuan [J]. *Acta Geologica Sinica*, 96(2): 592~615 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xueyi, Xia Linqi, Chen Juanlu, *et al.* 2009. Zircon U-Pb dating and geochemical study of volcanic rocks from Sunjiahe Formation of Xixiang Group in northern margin of Yanatze Plate [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(12): 3 309~3 326 (in Chinese with English abstract).
- Yao Genshun, Li Dacheng, Lu Wenzhong, *et al.* 2006. Characters of coupling between mesozoic sedimentary basin and orogenic belt in Sichuan overlain basin and its adjacent area [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(4): 435~444 (in Chinese with English abstract).
- Yao Shuangqiu, Pang Chongjin, Wen Shuntü, *et al.* 2020. Li-rich claystone in the upper Permian Heshan Formation in western Guangxi and its prospecting significance [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 45(5): 952~962 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baotao, Hu Zhaoguo, Mei Zhenhua, *et al.* 2022. First discovery of the paleoweathering crust sedimentary-type rutile phase titanium ore deposit in Benxi Group of north China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 96(6): 2 251~1 154 (in Chinese).
- Zhang Guowei, Dong Yunpeng, Lai Sahocong, *et al.* 2003. Mianlue tectonic belt and Mianlue Suture Zone in the southern margin of Qinling-Dabie Orogenic Belt [J]. *Science in China (Series D)*, 33(12): 1 121~1 135 (in Chinese).
- Zhang Yingli, Wang Zongqi, Jia Xiaotong, *et al.* 2021. Provenance of late Triassic Xujiahe Formation in Huize area, upper Yangtze: Based on heavy mineral analysis and detrital zircon U-Pb dating [J]. *Geoscience*, 32(2): 213~226 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Fengqing, Zhao Wenping, Zuo Yicheng, *et al.* 2006. U-Pb geochronology of neoproterozoic magm rocks in Hanzhong, Southern Shaanxi, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 25(3): 383~388 (in Chinese with English abstract).
- Zhao L, Ward C R, French D, *et al.* 2018. Origin of a kaolinite-NH<sub>4</sub>-illite-pyrophyllite-chlorite assemblage in a marine-influenced anthracite and associated strata from the Jincheng Coalfield, Qinshui Basin, northern China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 185: 61~78.
- Zhao Lei, Wang Xibo and Dai Shifeng. 2022. Lithium resources in coal-bearing trata: Occurrence, mineralization and resource potential [J]. *Journal of China Coal Society*, 47(5): 1 750~1 760 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Hairen. 2020. Provenance of Bauxite, and Occurrence State, Enrichment Mechanism of Associated Lithium in Ore-bearing Rocks of Deposits in Nanchuan District, Chongqing [D]. Beijing: Master Degree Thesis of China University of Geosciences (Beijing), 1~74 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiayun, Gong Daxing and Li Meng. 2015. The characteristic of evaporate, migration of salt basins and its tectonic control in Triassic Sichuan Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(11): 1 945~1 952 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Wei, Zhang Jiasheng, Qi Xiaopeng, *et al.* 2023. Mineralogical composition and occurrence state of lithium in lithium-enriched claystone in the Zhenba Area, Southern Shaanxi, by X-Ray diffraction and TIMA analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, DOI: 10. 15898/j. ykes. 202304170050 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 陈 倩, 宋文磊, 杨金昆, 等. 2021. 矿物自动定量分析系统的基本原理及其在岩矿研究中的应用——以捷克泰思肯公司 TIMA 为例 [J]. *矿床地质*, 40(2): 345~368.
- 陈 杨, 刘树根, 李智武, 等. 2011. 川西前陆盆地晚三叠世早期物源与龙门山的有限隆升-碎屑锆石 U-Pb 年代学研究 [J]. *大地构造与成矿学*, 35(2): 315~323.
- 崔 焱, 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 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 37(4): 696~704.
- 崔 焱, 温汉捷, 于文修, 等. 2022. 滇中下二叠统倒石头组富锂黏土岩系锂的赋存状态及富集机制研究 [J]. *岩石学报*, 38(7): 2 080~2 094.
- 淡 永, 林良彪, 钟怡江, 等. 2013. 米仓山-大巴山前缘上三叠统须家河组四段砾岩特征及其对物源的指示 [J]. *地质论评*, 59(1): 15~23.
- 邓 飞, 贾 东, 罗 良, 等. 2008. 晚三叠世松潘甘孜和川西前陆盆地的物源对比: 构造演化和古地理变迁的线索 [J]. *地质论评*, 54(4): 145~157.
- 邓旭升, 余文超, 杜远生, 等. 2023. 贵州狮溪铝土岩型锂资源的发现及意义 [J]. *地质论评*, 69(1): 1~16.
- 董云鹏, 查显峰, 付明庆, 等. 2008. 秦岭南缘大巴山褶皱-冲断带推覆构造的特征 [J]. *地质通报*, 27(9): 1 493~1 508.
- 杜胜江, 温汉捷, 罗重光, 等. 2023. 宣威-威宁地区铀矿床的元素赋存状态及富集机制 [J]. *地质学报*, 97(4): 1 192~1 210.
- 韩芳林, 张拴厚, 王根宝, 等. 2013. 陕西省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 12~13.
- 惠 博, 龚大兴, 陈 伟, 等. 2021. 贵州六枝地区沉积型锂矿中锂

- 的赋存状态研究[J]. 有色金属(选矿部分), (2): 1~4.
- 贾永斌, 于文修, 温汉捷, 等. 2023. 滇中盆地南缘富锂黏土岩地球化学特征及沉积环境初探[J]. 沉积学报, 41(1): 170~182.
- 鞠鹏程, 王训练, 王振涛, 等. 2020. 渝北温泉镇地区三叠系“绿豆岩”特征及其地质意义[J]. 现代地质, 34(3): 1~19.
- 赖 玮, 阮 壮, 王黎栋, 等. 2019. 川东北地区七里峡剖面须家河组泥岩地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 38(5): 657~672.
- 李厚民, 王登红, 李立兴, 等. 2012. 中国铁矿成矿规律及重点矿集区资源潜力分析[J]. 中国地质, 39(3): 559~580.
- 李瑞保, 裴先治, 刘战庆, 等. 2010. 大巴山及川东北前陆盆地盆山物质耦合——来自 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年代学证据[J]. 地质学报, 84(8): 1 118~1 134.
- 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异常富集与成因[J]. 中国科学: 地球科学, 51(6): 853~873.
- 刘树根, 罗志立, 赵锡奎, 等. 2003. 中国西部盆山系统的耦合关系及其动力学模式——以龙门山造山带-川西前陆盆地系统为例[J]. 地质学报, 77(2): 177~186.
- 马圣钞, 王登红, 孙 艳, 等. 2019. 我国西南部 T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> 黏土岩地质年代学、地球化学特征及其对黏土型锂矿的找矿意义[J]. 地球科学, 44(2): 427~440.
- 孙 艳, 王登红, 高 允, 等. 2018. 重庆铜梁地区富锂绿豆岩地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 37(3): 395~403.
- 王得权, 王建国, 杨 帅, 等. 2021. 汉南杂岩体袁家沟辉长岩锆石 U-Pb 年龄及构造意义[J]. 矿物岩石, 41(3): 40~48.
- 王滑冰, 白德胜, 安 颖, 等. 2021. 豫北焦作地区本溪组锂元素分布及富集特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 40(2): 458~469.
- 温汉捷, 罗崇光, 杜胜江, 等. 2020. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. 科学通报, 65(1): 53~59.
- 文 俊, 刘治成, 赵俊兴, 等. 2022. 川南沐川地区宣威组底部铌-稀土多金属富集层富集规律、沉积环境与成矿模式[J]. 地质学报, 96(2): 592~615.
- 徐学义, 夏林圻, 陈隽璐, 等. 2009. 扬子地块北缘西乡群孙家河组火山岩形成时代及元素地球化学研究[J]. 岩石学报, 25(12): 3 309~3 326.
- 姚根顺, 李大成, 卢文忠, 等. 2006. 四川叠合盆地盆山耦合特征分析[J]. 大地构造与成矿学, 30(4): 435~444.
- 姚双秋, 庞崇进, 温淑女, 等. 2020. 桂西上二叠统合山组富锂黏土岩的发现及意义[J]. 大地构造与成矿学, 45(5): 952~962.
- 张保涛, 胡兆国, 梅贞华, 等. 2022. 华北地区本溪组首次发现古风化壳沉积金红石型钛矿[J]. 地质学报, 96(6): 2 251~2 254.
- 张国伟, 董云鹏, 赖绍聪, 等. 2003. 秦岭-大别造山带南缘勉略构造带与勉略缝合带[J]. 中国科学(D辑), 33(12): 1 121~1 135.
- 张英利, 王宗起, 贾晓彤, 等. 2021. 上扬子会泽地区晚三叠世须家河组砂岩物源特征: 基于重矿物分析和碎屑锆石 U-Pb 测年[J]. 现代地质, 32(2): 213~226.
- 赵凤清, 赵文平, 左义成, 等. 2006. 陕南汉中地区新元古代岩浆岩 U-Pb 年代学[J]. 地质通报, 25(3): 383~388.
- 赵 蕾, 王西勃, 代世峰. 2022. 煤系中的锂矿产: 赋存分布、成矿与资源潜力[J]. 煤炭学报, 47(5): 1 750~1 760.
- 钟海仁. 2020. 重庆南川铝土矿沉积物源及含矿岩体伴生锂赋存状态和富集机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 1~74.
- 中华人民共和国国土资源部. 2020. 古代固体盐类矿产地质勘查规范(DZ/T 0212.3-2020)[S]. 北京: 地质出版社, 24.
- 周家云, 龚大兴, 李 萌. 2015. 四川盆地三叠纪蒸发岩特征、盐盆迁移及其构造控制[J]. 地质学报, 89(1): 1 945~1 952.
- 周 伟, 张嘉升, 祁晓鹏, 等. 2023. X 射线衍射和 TIMA 研究陕南镇巴地区富锂黏土岩的矿物组成及锂的赋存状态[J]. 岩矿测试, DOI: 10.15898/j.ykcs.202304170050