

周伟, 张嘉升, 祁晓鹏, 等. 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, 2024, 43(1): 76-86. DOI: [10.15898/j.ykcs.202304170050](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202304170050).

ZHOU Wei, ZHANG Jiasheng, QI Xiaopeng, et al. 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, 2024, 43(1): 76-86. DOI: [10.15898/j.ykcs.202304170050](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202304170050).

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

周伟, 张嘉升, 祁晓鹏*, 徐磊, 杨杰

(中陕核工业集团地质调查院有限公司, 陕西 西安 710100)

摘要: 黏土岩型锂矿作为可利用锂资源的重要组成部分, 由于其分布广、储量大而备受关注。陕西镇巴地区晚二叠世吴家坪组新发现黏土岩型锂矿(资源), Li_2O 最高含量可达 0.39%, 达到了黏土锂矿的工业指标(0.2%), 具有一定的开发利用价值。为了查明陕南镇巴地区富锂黏土岩中黏土矿物种类、含量及富锂黏土岩中锂的赋存状态, 本文选取陕西镇巴地区富锂黏土岩, 通过偏光显微镜鉴定初步查明黏土岩的矿物组成, 利用 X 射线衍射(XRD)、全自动综合矿物分析系统(TIMA)分析技术定量查明富锂黏土岩中黏土矿物及主要元素含量。结果表明: 该黏土岩主要由高岭石、铝绿泥石、伊利石、锂绿泥石等黏土矿物以及赤铁矿组成, 含少量绿泥石、金红石等矿物。TIMA 分析表明样品中锂绿泥石最高含量为 8.94%, 对应锂含量为 0.12%(Li_2O 含量为 0.26%), 略低于该样品全岩 Li_2O 含量(0.31%)。锂绿泥石呈丝缕状, 不规则粒状, 嵌布于一水软铝石、伊利石、铝绿泥石之间。综合研究认为镇巴地区富锂黏土岩中锂主要赋存于锂绿泥石中, 其他矿物的锂含量很低。锂绿泥石、伊利石、高岭石等层状结构硅酸岩矿物具有很好的吸附性, 锂以 Li^+ 形式吸附于黏土矿物中。

关键词: TIMA 分析技术; 富锂黏土岩; 锂的赋存状态; 锂绿泥石; 陕南镇巴地区

要点:

- (1) 镇巴地区富锂黏土岩主要由高岭石、铝绿泥石、锂绿泥石等黏土矿物组成。
- (2) 镇巴地区富锂黏土岩中锂的主要载体黏土矿物为锂绿泥石。
- (3) 锂以 Li^+ 形式吸附于锂绿泥石等层状结构黏土矿物中。

中图分类号: P618.71; P619.23

文献标识码: A

沉积型锂矿, 又称黏土岩型锂矿, 占全球锂资源的 10%^[1], 主要产于沉积岩中(包括铝土岩系、石煤层、黏土岩矿、炭质泥岩等), 另有少量产于凝灰岩或变质凝灰岩中(如中国南方的绿豆岩)^[2]。黏土岩型锂矿作为可利用锂资源的重要组成部分, 由于其分布广、储量大而备受关注。近些年来, 中国相继在云南、广西、贵州等地区发现了滇中玉溪小石桥、

桂西平果、贵州狮溪等黏土岩型锂矿(资源)^[3-5]。已有研究表明, 此类锂矿(资源)产于不整合面之上, 发育于含铝岩系内, 赋存于黏土岩之中, 其黏土矿物主要有伊利石、高岭石、水铝石、绿泥石等层状结构硅酸盐矿物, 锂以吸附形式存在于黏土矿物中^[3-20]。同时, 对该类锂资源的分离提锂工艺技术也在不断地试验和探索, 确定了黏土型锂资源分离提取锂的可行

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-07-31; 接受日期: 2023-09-27

基金项目: 陕西省地质勘查基金项目(61201908341); 中陕核工业集团公司科技攻关项目(61210103)

第一作者: 周伟, 硕士, 工程师, 主要研究方向为地质调查与矿产资源开发。E-mail: geovas@163.com。

通信作者: 祁晓鹏, 高级工程师, 主要研究方向为区域地质调查与矿产勘查。E-mail: 78667395@qq.com。

性^[21-29]。但是,不同黏土矿物具有不同的结构和特性,对锂元素的富集程度影响很大,进而也影响了后期提锂工艺技术方案的选择^[30]。随着新一轮找矿突破战略行动的开展,锂作为新型能源矿产,必将越来越受重视,研究黏土型锂资源的矿物学特征及锂的赋存状态,对锂高效浸出的工艺流程选择具有重要意义。

以往对黏土岩型锂资源锂的赋存状态研究,主要利用电子探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)等分析手段^[5-6,10,17-19,30-31]。由于锂元素较轻,EPMA无法直接测试其含量^[18];SEM和TEM只能识别矿物表面形态和内部结构特征,无法辨别出矿物的种属^[31];黏土岩中的黏土矿物粒径微小(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,很难分峰和定量^[6,27];LA-ICP-MS虽然可以测定出单点锂元素的含量,但锂元素在岩石中分散分布,成功率不高,只能通过大量实验,耗费时间长,并且激光束斑直径远大于黏土矿物粒径,实验效果不理想^[6,32]。因此,利用上述测试方法研究黏土岩中锂赋存状态相对困难。TIMA(TESCAN Integrated Mineral Analyzer)是基于扫描电镜(SEM)和能谱(EDX)分析的全自动综合矿物分析系统^[33-34],能准确地测定矿物组成及含量、粒度大小及分布、元素赋存状态和矿物的解离度等,尤其适用于组成复杂、粒度细小的样品^[34]。TIMA可以识别直径小于

10 μm 的矿物颗粒^[34-35],实现矿物检测的自动化、高效率和高分辨率。近些年,中国开始引进该系统,起初应用于选矿及工艺矿物学研究^[33,36],目前越来越多地应用到地质科学领域的基础研究工作中^[33,35,37-38]。

陕南镇巴地区二叠系吴家坪组底部稳定发育一套(铁-铝质)黏土岩,该黏土岩锂具有超异常富集的特征,厚度0.66~4.37m,平均厚度2.17m,Li₂O最高含量可达0.39%,远高于该类型矿产推荐的最低工业品位标准0.2%(见DZ/T 0212.3—2020《古代固体盐类矿产地质勘查规范》),黏土岩的矿物学组成及锂的赋存状态亟待查明。因此,本文以镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩为研究对象,通过XRD和TIMA分析技术研究黏土岩的矿物学组成,探讨锂的赋存状态,丰富黏土岩型锂矿成矿理论,拟为后续选冶试验奠定基础,也为中国黏土锂矿的勘查评价和利用开发提供科学依据。

1 实验部分

1.1 实验样品

样品采自陕南镇巴地区吴家坪组底部富锂黏土岩,所有样品均在探槽工程内采集,隔400m取样,共采集了5件黏土岩样品(编号:WP-1、WP-2、WP-3、WP-4、WP-5)。5件样品全部进行TIMA分析,选取其中3件样品(编号:WP-1、WP-3、WP-5)进行X射线衍射分析。这些样品新鲜,为块状,浅紫红色、浅灰紫色、灰褐色、浅灰白色(部分样品见图1中a,b),

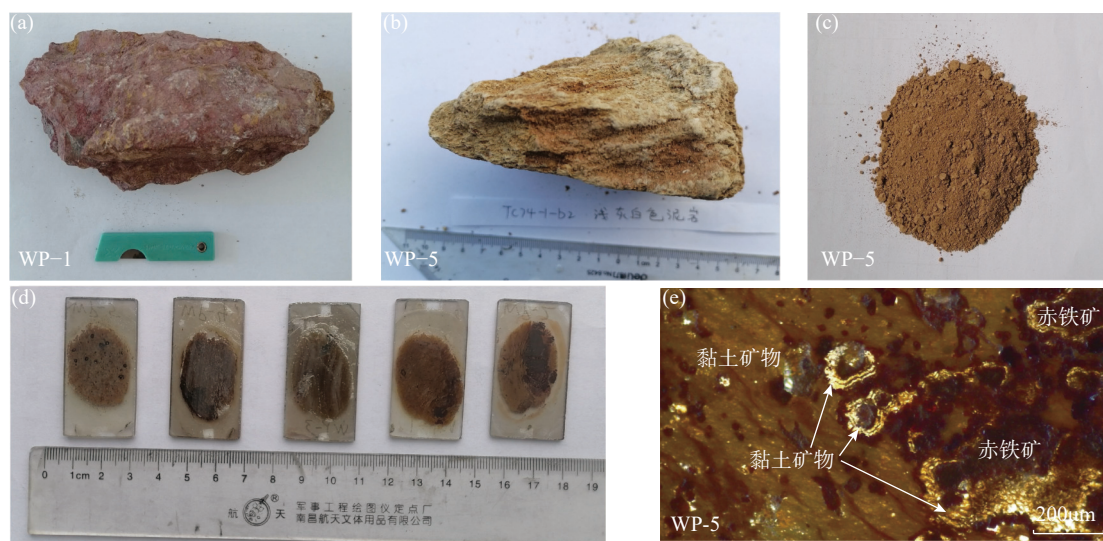


图1 镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩实验样品特征

Fig. 1 Characteristics of experimental samples from lithium-enriched claystones in Wujiaping Formation, Zhenba area.

野外鉴定主要由黏土矿物、铁质 (结核)、铝质及粉砂质组成, 局部发育硅化。

1.2 样品加工与测试方法

将采集的样品分为两半, 分别进行 XRD 和 TIMA 分析。XRD 和 TIMA 分析均由西安矿谱地质勘查技术有限公司完成。

用作 XRD 分析的样品, 先将样品粗碎、中碎、细碎后, 用研钵磨至 200 目备用 (图 1c)。研磨后的样品于 105℃ 烘干后, 精准称取 5g 样品, 置于坩埚中, 加入四硼酸锂-偏硼酸锂-硝酸锂混合熔剂, 确认样品与熔剂充分混合后, 于高精密熔样炉中在 1050℃ 熔融, 熔浆倒入铂金模型中, 冷却形成熔片, 然后进行 X 射线衍射分析。设备型号为 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司)。该实验主要查明富锂黏土岩的矿物组成。实验条件为: 电压 40kV, 电流 40mA; 2 θ 角为 5°~60°; 步长为 0.04°/步; 扫描速度为 5s/步。测角仪测角准确度小于 0.01°(2 θ 角), 矿物含量检测限在 1% 左右。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。XRD 实验中, 选择高纯硅粉作为校正标样, 利用外标法对待测样品的 2 θ 角进行校正。将标样和待测样品用同一仪器、在相同的实验条件下分别进行衍射实验, 将标样的数据与标准值比较, 求出各 2 θ 角校正值, 然后对所测样品的 2 θ 角值进行校正。

用作 TIMA 分析的样品, 先制作成探针片 (图 1d), 经偏光显微镜下鉴定, 岩石主要由黏土矿物 (50%~70%)、赤铁矿 (30%~40%) 组成, “铁染”严重, 黏土矿物粒度很细, 很难辨别出种属 (图 1e)。制作完成的探针片经过镀碳处理后, 根据先前偏光显微镜鉴定结果, 选择实验区域, 在捷克泰思肯公司生产的 TESCAN MIRA3 仪器上进行分析。该系统由 TESCAN MIRA 3 扫描电镜和包括 4 个高通硅漂移能谱探测器 (EDAX Element 30) 在内的 9 个探测器组成, 可以快速获取矿物种类、矿物丰度、矿物共生关系和元素赋存状态等方面信息。该实验主要查明富锂黏土岩黏土矿物分布及元素含量。实验条件为: 电子束能量 25000eV; 探针电流 10.68nA; 光束强度 19.60lux; 束斑大小 180.92nm; 焦点距离 15mm, 检测限为 0.01%。实验选取点阵分析 (Dot mapping) 数据采集模式, 每个点的 X 射线计数为 1200 个, BSE 像素间距大小 (Pixel spacing) 为 3 μ m, EDS 测试点步长 (Dot spacing) 为 9 μ m。测试结果由 TIMA 软件中的 Panorama、Mineral properties、Grain viewer、Grain size 等模块生成。TIMA 测试电流和 BSE 信号强度

使用铂法拉第杯自动程序进行校准, EDS 信号使用 Mn 标样进行校准。TIMA3 软件系统将每个测试点的 BSE 和 EDS 数据自动进行统计、对比和拟合, 通过相分割算法和谱图数据库匹配, 从而区分出不同的矿物相并识别矿物。

2 分析结果

2.1 富锂黏土岩的矿物组成

镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩 XRD 分析结果见表 1。其中, 石英含量为 1.2%~2.3%, 斜长石 0.6%~2.9%, 钾长石 0~2.5%, 伊利石 0~39.0%, 高岭石 7.2%~59.1%, 金红石/锐钛矿 5.5%~7.9%, 赤铁矿 8.7%~12.6%, 针铁矿 6.7%~29.0%, 硬水铝石 0~40.3%, 叶蜡石 0~0.5%。表明吴家坪组黏土岩主要由伊利石、高岭石、硬水铝石等黏土矿物组成, 占 46.2%~69.2%, 另含金红石/锐钛矿、赤 (针) 铁矿等。样品的 X 射线衍射分析图谱如图 2 所示。

表 1 吴家坪组富锂黏土岩 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis results of lithium-enriched claystones in Wujiaping Formation, Zhenba area.

富锂黏土岩中 的矿物	矿物含量 (%)		
	样品 WP-5	样品 WP-3	样品 WP-1
石英	2.3	1.2	1.3
斜长石	2.9	0.6	2.3
钾长石	2.5	1.5	—
伊利石	39.0	—	9.7
高岭石	7.2	59.1	18.7
锐钛矿	5.5	7.3	7.9
赤铁矿	11.6	8.7	12.6
针铁矿	29.0	13.0	6.7
硬水铝石	—	8.6	40.3
叶蜡石	—	—	0.5
黏土矿物总量	46.2	67.7	69.2

注: “—”代表低于检测限, 下同。

通过 XRD 分析, 基本上从宏观角度查明了吴家坪组黏土岩的矿物组成及黏土矿物的种类。崔焱等^[17]、凌坤跃等^[9]、贾永斌等^[8]利用 XRD 分别查明了黔中九架炉组、桂西合山组、滇中倒石头组富锂黏土岩的黏土矿物主要为一水铝石、伊利石、高岭石等, 这与镇巴吴家坪组富锂黏土岩黏土矿物组成基本一致。但锂元素的富集究竟与哪种或哪几种黏土矿物关系密切, 目前难以断定, 尚需通过矿物微区分析进行识别。

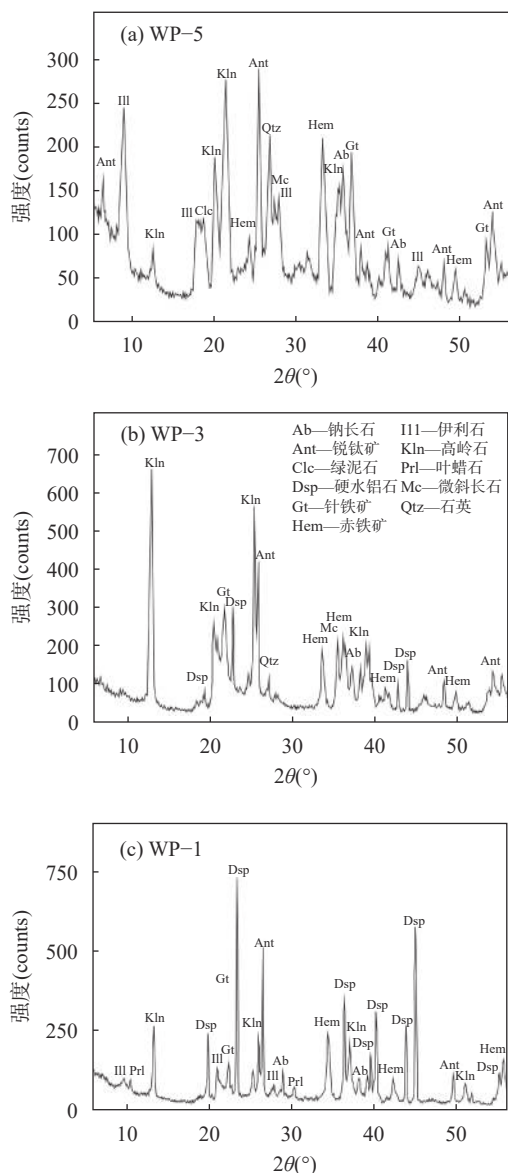


图2 镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩样品 (a)WP-5、(b)WP-3 和 (c)WP-1 的 X 射线衍射分析图谱

Fig. 2 X-ray diffraction analysis patterns of lithium-enriched claystone sample (a) WP-5, (b) WP-3 and (c) WP-1 in Wujiaping Formation, Zhenba area.

2.2 富锂黏土岩黏土矿物的分布特征与元素含量

镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩样品的 TIMA 分析结果见表 2。其中, 高岭石含量为 10.24% ~ 70.83%; 赤铁矿 7.02% ~ 66.68%; 铝绿泥石 1.97% ~ 44.04%; 一水软铝石 0 ~ 45.9%; 伊利石 1.04% ~ 18.71%; 绿泥石 0.85% ~ 7.40%; 锂绿泥石 0 ~ 8.94%; 金红石 0.03% ~ 3.65%; 黏土矿物总量 32.38% ~ 92.33%。元素组成方面: O 含量为 36.42% ~ 48.08%; Fe 含量 5.73% ~ 49.43%; Al 含量

5.22% ~ 26.44%; Si 含量 4.97% ~ 15.84%; Mg 含量 0.22% ~ 3.96%; Ti 含量 0.02% ~ 2.19%; Li 含量 0 ~ 0.12%。可以看出, 吴家坪组富锂黏土岩矿物组成较复杂, 种类较多, 但主要为高岭石、赤铁矿、铝绿泥石、伊利石、锂绿泥石, 含少量绿泥石、金红石。高岭石、铝绿泥石、一水软铝石、绿泥石、锂绿泥石在各个样品均有发育, 但含量差别较大。高赤铁矿/磁铁矿含量的样品对应 Fe 含量较高; 较高含量高岭石的样品对应较高含量 Si; 较高含量锂绿泥石的样品 Li 含量较高, 暗示 Li 与锂绿泥石关系较为密切。代表性样品的扫描电镜图 (SEM) 和矿物相图 (Phases) 如图 3 所示, WP-5 号样品能清楚地识别出一水软铝石、伊利石、高岭石、锂绿泥石等黏土矿物, 且分辨出黏土矿物的鲕粒结构, 鲕粒多为 0.3 ~ 0.5mm, 且多为同心鲕, 矿物分带明显, 鲕核主要为高岭石, 边部以一水软铝石居多 (图 3 中 a, b)。WP-1 号样品能识别出赤铁矿+黏土矿物的环带结构, 核心部分为赤铁矿, 边部为铝绿泥石+高岭石 (图 3 中 c, d)。

吴家坪组富锂黏土岩样品的锂绿泥石含量最高 8.94%(WP-5 号样品), 锂绿泥石呈丝缕状, 不规则粒状, 分散嵌布于一水软铝石、伊利石、铝绿泥石、高岭石之间 (图 3b)。其粒径分布见表 3, 样品粒度很小, 微米级别, 主要分布在 5 ~ 50μm 之间 (其中 80% 以上的颗粒分布在 10 ~ 30μm)。

通过 XRD 和 TIMA 分析结果对比可以看出, XRD 分析侧重于整个样品的宏观组成, TIMA 分析则更加聚焦样品的微区成分, 因而反映出测试结果不尽一致。

3 讨论

3.1 黏土锂矿中锂的赋存状态特征

目前, 中国发现的富锂黏土岩位于云南、贵州、广西等地, 均与铝土岩系有关 [3-6, 8-9]。已有的研究表明, 富锂黏土岩中锂的富集机制可能包括黏土矿物对 Li 的吸附作用和成岩期富 Li 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 Li 的单矿物 (锂绿泥石) [39]。温汉捷等 [3] 对中国云南昆明、玉溪等地的黏土型锂资源研究认为锂主要以吸附形式存在于蒙脱石相中; 朱丽等 [30] 对云南玉溪富锂黏土岩利用 ICP-MS 和 XRD 分析也认为锂赋存于蒙脱石中; 崔焱等 [6] 对滇中下二叠统倒石头组富锂黏土岩的研究表明, Li 与 Si 和 Mg 的分布区域一致, Li 赋存于富镁的黏土矿物, 而后利用

表 2 镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩矿物及元素组成分析结果

Table 2 Analytical results of minerals and elements of lithium-enriched claystones in Wujiaping Formation, Zhenba area.

富锂黏土岩 中的矿物	矿物含量 (%)					
	样品 WP-1	样品 WP-2	样品 WP-5	样品 WP-3#1	样品 WP-3#2	样品 WP-4
高岭石	18.69	30.56	10.47	70.83	68.32	10.24
赤铁矿/磁铁矿	42.74	20.01	7.02	16.97	17.16	66.68
铝绿泥石	29.49	44.04	6.22	1.97	4.07	12.97
一水软铝石	0.02	—	45.90	0.21	0.18	0.57
伊利石	3.78	1.04	18.71	4.04	3.99	1.13
绿泥石	5.18	4.23	2.01	0.85	1.57	7.40
锂绿泥石	0.07	0.03	8.94	—	0.01	0.05
金红石	0.03	0.08	0.43	3.65	2.69	0.36
钛铁矿	0.02	—	0.03	0.01	0.01	0.24
蒙脱石	—	—	0.07	—	0.00	0.02
石英	—	—	0.01	0.02	0.02	0.01
锆石	—	—	—	0.01	0.01	—
黏土矿物总量	57.21	79.91	92.33	77.91	78.15	32.38
矿物总量	100.00	99.99	99.83	98.57	98.05	99.67

富锂黏土岩 中的元素	元素含量 (%)					
	样品 WP-1	样品 WP-2	样品 WP-5	样品 WP-3#1	样品 WP-3#2	样品 WP-4
O	41.09	48.08	41.77	47.61	47.30	36.42
Fe	32.41	16.65	5.73	12.20	12.62	49.43
Al	9.82	15.05	26.44	15.32	15.22	5.22
Si	9.31	14.00	4.97	15.84	15.72	5.22
Mg	2.79	3.96	0.64	0.22	0.43	1.52
H	0.77	1.16	1.19	1.15	1.14	0.43
Ti	0.02	0.05	0.27	2.19	1.62	0.29
Li	—	—	0.12	—	—	—
未识别元素	3.78	1.05	18.88	5.47	5.94	1.46
元素总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

透射电镜分析,认为富镁的黏土矿物可能为蒙皂石或锂绿泥石,并认为锂绿泥石中的 Mg 可能为含 Mg 的蒙皂石转化而来;惠博等^[18]利用电子探针手段对贵州六枝地区的沉积型锂矿进行了研究,认为锂的载体矿物主要为锂绿泥石,但样品中的锂含量也是参考了锂绿泥石的理论成分;凌坤跃等^[9]对广西平果上二叠统合山组铝质黏土岩的研究表明,全岩锂含量与锂绿泥石呈显著正相关关系($R^2=0.81$),进而间接认为锂绿泥石为锂的主要载体矿物,锂绿泥石可能为成岩过程中叶腊石、伊利石、蒙脱石等黏土矿物与地下卤水反应形成;Ling 等^[32]利用 LA-ICP-MS 方法研究了黔中九架炉组富锂黏土岩中不同矿物锂含量,推测锂元素主要赋存于相对富 Mg 的黏土矿物-蒙皂石中。上述研究结果不尽一致,一方面说明不同分析手段对超轻元素锂识别的精确性;另一方面也表明锂赋存状态的复杂性,反映了沉积地域、沉积物源、沉积体系的差异性。此外,中国煤系地层

中也分布一定数量的锂资源。赵蕾等^[40]研究认为对于山西晋城煤田、内蒙古官板乌苏煤矿、重庆草堂煤矿,元素锂最重要的载体矿物为锂绿泥石或含锂绿泥石。以上研究成果可为本研究作参考。

本次研究,在吴家坪组富锂黏土岩中识别出高岭石、伊利石、锂绿泥石、绿泥石、铝绿泥石、叶蜡石等黏土矿物。TIMA 分析表明 WP-5 号样品中锂绿泥石含量为 8.94%,该样品中锂含量为 0.12%(换算 Li_2O 含量为 0.26%),略低于其对应的全岩 Li_2O 含量(0.31%)(表 4),该样品中锂绿泥石对锂的贡献度为 83.87%,说明仍有少部分锂存在于其他黏土矿物中;TIMA 分析的另外 4 件样品虽然也有锂绿泥石发育,但锂绿泥石含量偏低(0.01%~0.07%),对应锂含量未达到检测限。

综合以上研究结果,本文认为镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩中锂主要赋存于锂绿泥石中,其他黏土矿物中的锂含量很低。通过 XRD 和 TIMA 分析

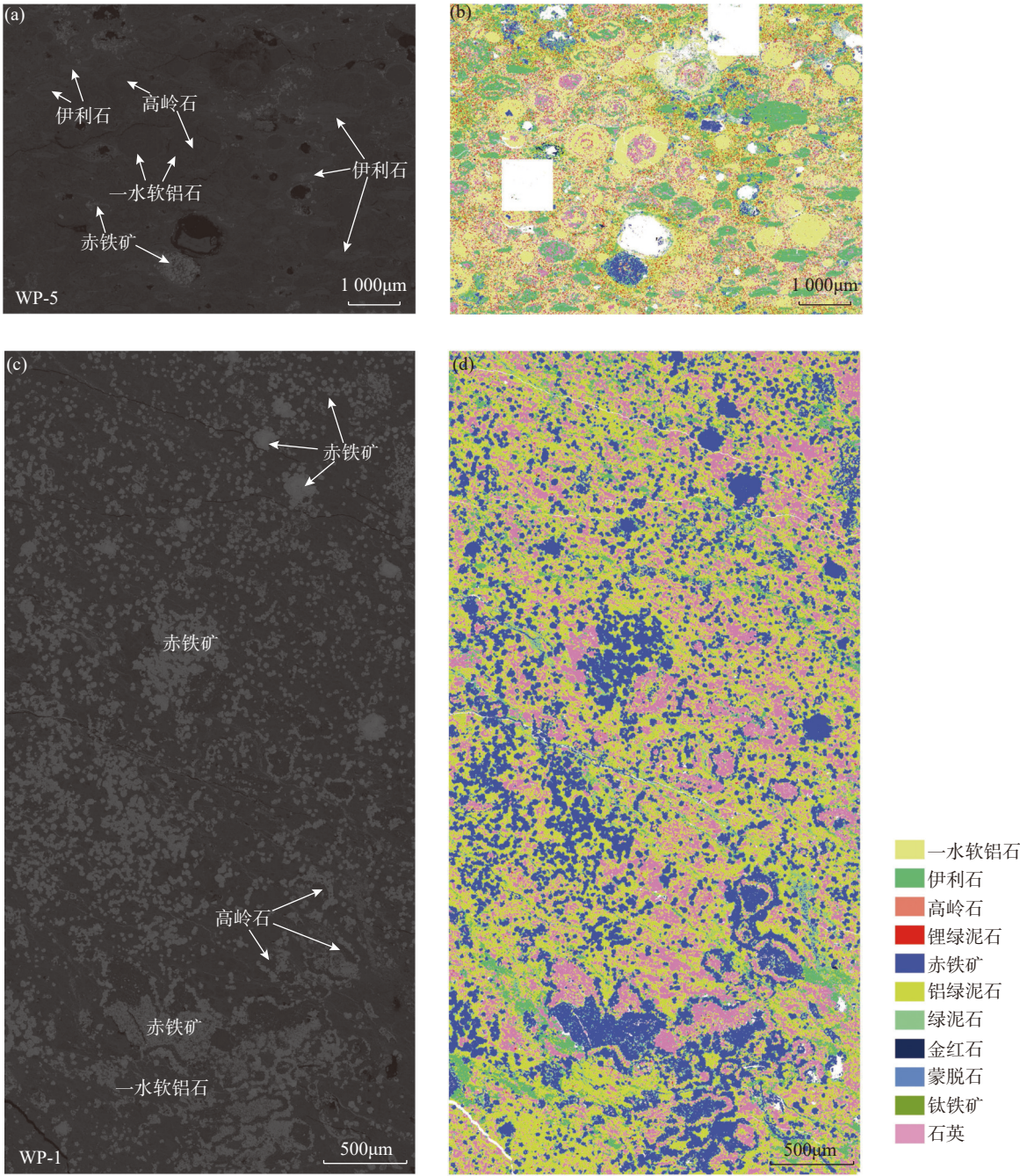


图3 镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩代表性样品扫描电镜图 (SEM) 和矿物相图 (Phases)

Fig. 3 Scanning electron microscopy (SEM) and mineral phase diagrams (Phases) of representative samples of lithium-enriched claystones in Wujiaping Formation, Zhenba area.

对比发现, XRD 分析具有一定的局限性, 未能较全面检测出黏土矿物种类, 而 TIMA 分析更全面、直观, 实用性更强。本次研究也为黏土岩型锂矿锂的赋存状态研究提供一种新的分析技术支撑。

3.2 黏土锂矿中锂的地球化学行为与富集机理

锂属于典型的亲石元素, 常见的含锂矿物主要有硅酸盐矿物, 次为磷酸盐, 以及卤化物、氯化物、硼

酸盐。在地球化学性质上, 锂表现为中度不相容元素, 因而其在地壳中较为富集^[41]。由于锂矿床成矿作用的不同, 含锂矿物也有差异。伟晶岩型锂矿床含锂矿物主要有锂辉石 (Li₂O 含量约 8%)、锂云母 (Li₂O 含量约 3% ~ 5%)、透锂长石 (Li₂O 含量约 2% ~ 4%); 卤水型锂矿床含锂矿物主要为锂的氯化物; 沉积型锂矿床含锂矿物为富锂黏土矿物 (锂绿泥

表 3 镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩锂绿泥石粒度分布范围 (样品 WP-5)

Table 3 Size distribution of cookeite in lithium-enriched claystone sample WP-5 of Wujiaping Formation, Zhenba area .

粒度范围 (μm)	占比 (%)	粒度范围 (μm)	占比 (%)
3.3 ~ 3.6	0.03	14.42 ~ 15.73	0.53
3.6 ~ 3.93	0	15.73 ~ 17.16	0.62
3.93 ~ 4.67	0	17.16 ~ 18.71	0.66
4.67 ~ 5.09	0.11	18.71 ~ 20.41	0.66
5.09 ~ 5.55	0	20.41 ~ 22.26	0.59
5.55 ~ 6.06	0.16	22.26 ~ 24.27	0.51
6.06 ~ 6.61	0	24.27 ~ 26.47	0.46
6.61 ~ 7.86	0.18	26.47 ~ 28.87	0.35
7.21 ~ 7.86	0.21	28.87 ~ 31.49	0.31
7.86 ~ 8.57	0.23	31.49 ~ 34.35	0.18
8.57 ~ 9.35	0.24	34.35 ~ 37.46	0.18
9.35 ~ 10.19	0.50	37.46 ~ 40.85	0.10
10.19 ~ 11.12	0.24	40.85 ~ 44.56	0.05
11.12 ~ 12.13	0.47	44.56 ~ 48.60	0.03
12.13 ~ 13.22	0.68	48.60 ~ 53.00	0.01
13.22 ~ 14.42	0.62	总量	8.94

表 4 镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩元素含量 (样品 WP-5)

Table 4 Element content in lithium-enriched claystone sample WP-5 from Wujiaping Formation, Zhenba area.

元素	WP-5 样品中 元素含量 (%)	元素	WP-5 样品中 元素含量 (%)
SiO ₂	26.54	Na ₂ O	1.57
Al ₂ O ₃	23.88	K ₂ O	1.67
TFe ₂ O ₃	32.16	P ₂ O ₅	0.08
MgO	0.15	TiO ₂	3.74
CaO	0.21	Li ₂ O	0.31

石、伊利石、高岭石等)。钟海仁^[42]研究了重庆南川铝土矿,认为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。伊利石、锂绿泥石、高岭石等黏土矿物都属于层状结构的硅酸盐矿物,比表面积很大,有其独特的层间域和层间距,这就使得黏土矿物具有很好的吸附性^[6,43]。锂绿泥石化学组成为 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\{\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_4]\}$,理论上锂绿泥石中 Li_2O 含量约 3.12%,属单斜晶系,为二八面体型绿泥石,晶体呈假六方板状,常呈鳞片状集合体^[18]。

黏土矿物常见的吸附方式有物理吸附、化学吸附、离子交换吸附,吸附过程通常受多种吸附方式共同作用^[44],黏土矿物与溶液之间发生离子交换作用即为离子交换吸附^[45]。锂是金属活动性最强的元素,在风化剥蚀过程中从母岩中被大量溶出,而此

阶段形成的黏土矿物具有强烈的吸附性和离子交换能力,因而可成为锂的载体矿物^[46]。大量具层状结构硅酸盐矿物(各种黏土矿物)的形成,为黏土矿物吸附水体中的 Li^+ 创造有利条件,使得“ $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ”离子交换反应不断进行,有利于 Li 以不成对离子替换方式 ($\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$) 赋存在含铝岩系中。随着含铝岩系演化过程中去铁、脱硅、富铝作用不断加强,产生大量的 Al^{3+} 和各种中间黏土矿物,当组分中吸附的 Li^+ 逐渐增多且 Al^{3+} 大量存在时, $\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 的现象更加明显^[46]。但这种离子交换的机制,并不意味着 Al^{3+} 或 Si^{4+} 达到饱和状态时,进入岩石中的 Li^+ 达到峰值(即岩石中锂含量最高),从野外大量化学分析数据来看,当岩石中 SiO_2 含量为 40% ~ 50%、 Al_2O_3 含量为 35% ~ 45%、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.8 \sim 1.1$ 时,样品的 Li_2O 含量达到峰值(未发表资料)。温汉捷等^[3]也得出相似结论,即在一定范围内,锂含量与 Al_2O_3 、 SiO_2 呈现正相关性,随着含铝岩系经历未成熟→弱成熟→过成熟阶段,岩石中锂含量表现出先增加后减少的变化趋势。

4 结论

本文在偏光显微镜观察的基础上,利用 X 射线衍射、TIMA 等分析测试技术,对陕南镇巴地区吴家坪组富锂黏土岩开展了黏土矿物种类、主要黏土矿物锂含量,以及全岩锂含量的对比研究工作。结果表明,该套富锂黏土岩主要由高岭石、伊利石、一水铝石、绿泥石、铝绿泥石、锂绿泥石等组成,锂赋存于黏土矿物之中,这与前人的研究结果基本一致。本次利用 TIMA 分析,发现样品(样号 WP-5)中的锂绿泥石最高含量为 8.94%,对应 Li_2O 含量为 0.26%,通过与该样品全岩 Li_2O 含量(0.31%)对比,样品中锂绿泥石对锂的贡献度为 83.87%,表明锂主要赋存于锂绿泥石中,综合研究认为锂以 Li^+ 形式吸附于层状结构的黏土矿物之中。

本文利用的 TIMA 分析测试技术,为黏土岩型锂资源锂的赋存状态研究提供一种新的分析技术支撑。虽然黏土型锂矿中锂的赋存状态与锂绿泥石等黏土矿物关系密切,但由于黏土矿物颗粒细小,在微米级别,黏土矿物对锂吸附过程仍缺乏实验岩石学的精细研究。在下一步工作中可考虑开展不同黏土矿物对锂的吸附性实验,以便更深入地研究锂的富集机理。

致谢:感谢西安矿谱地质勘查技术有限公司黄康耀工程师对探针片制作、TIMA 数据处理提供帮助。

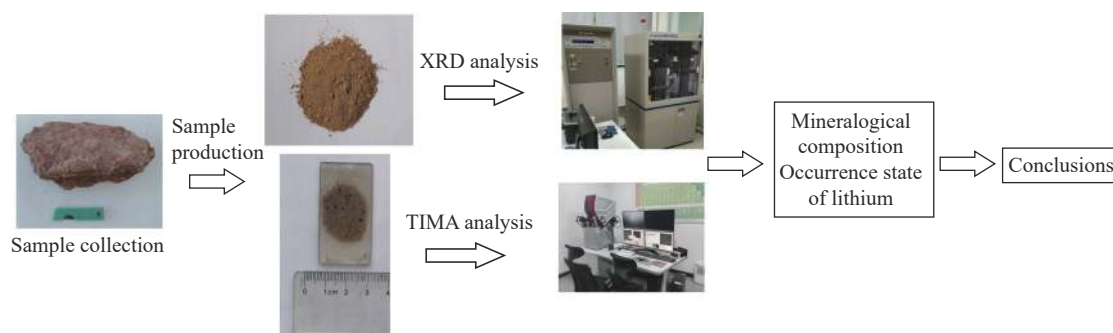
Mineralogical Composition and Occurrence State of Lithium in Lithium-Enriched Claystone in the Zhenba Area, Southern Shaanxi, by X-Ray Diffraction and TIMA Analysis

ZHOU Wei, ZHANG Jiasheng, QI Xiaopeng*, XU Lei, YANG Jie

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

HIGHLIGHTS

- (1) Lithium-enriched claystone in the Zhenba area is composed mainly of kaolinite, sudoite, cookeite and other clay minerals.
- (2) The main carrier mineral of lithium in lithium-enriched claystone in the Zhenba area is cookeite.
- (3) Lithium is adsorbed in layered clay minerals such as cookeite in the form of Li^+ .



ABSTRACT: The newly discovered clay-type lithium ore (resources) in the upper Permian Wujiaping Formation in the Zhenba area of Shanxi Province has a maximum Li_2O content of 0.39%, which reaches the industrial index of clay lithium ore (0.2%), and has certain development and utilization values. To determine the mineral's composition of lithium-enriched claystone and the occurrence state of lithium, a microscope was used to preliminarily observe the mineral composition, X-ray diffraction (XRD) and TIMA (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) were used to analyze clay minerals and the main elemental content. The lithium-enriched claystone in the Zhenba area is mainly composed of kaolinite, sudoite, illite, cookeite and hematite, containing a small amount of chlorite, rutile and other minerals. TIMA analysis shows that the highest content of cookeite is 8.94%, and the highest Li content is 0.12% (Li_2O content is 0.26%), which is slightly lower than the whole rock Li_2O value (0.31%). The cookeite is silky and irregularly granular, and is dispersed between boehmite, illite and sudoite. The results show that lithium in claystone occurs mainly in cookeite, and other clay minerals have low lithium content.

KEY WORDS: TIMA analysis technology; lithium-enriched claystone; occurrence state of lithium; cookeite; Zhenba area in Southern Shaanxi

参考文献

- [1] 王核, 黄亮, 白洪阳, 等. 中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状: 评述和展望[J]. 大地构造与成矿学, 2022, 46(5): 848–866.
- Wang H, Huang L, Bai H Y, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources

in China: Review and perspective[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2022, 46(5): 848–866.

- [2] 张英利, 陈雷, 王坤明, 等. 豫西巩义地区上石炭统本溪组泥岩地球化学和富锂特征及其控制因素[J]. 地球科学与环境学报, 2023, 45(2): 208–226.

Zhang Y L, Chen L, Wang K M, et al. Geochemistry and

- Li-rich characteristics of mudstones from upper Carboniferous Benxi Formation in Gongyi area, the Western Henan, China and their controlling factors[J]. *Journal of Earth Science and Environment*, 2023, 45(2): 208–226.
- [3] 温汉捷, 罗崇光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. *科学通报*, 2020, 65(1): 53–59.
Wen H J, Luo C G, Du S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(1): 53–59.
- [4] 姚双秋, 庞崇进, 温淑女, 等. 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*, 2020, 45(5): 952–962.
Yao S Q, Pang C J, Wen S N, et al. Li-rich claystone in the upper Permian Heshan Formation in Western Guangxi and its prospecting significance[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2020, 45(5): 952–962.
- [5] 邓旭升, 余文超, 杜远生, 等. 贵州狮溪铝土岩型锂资源的发现及意义[J]. *地质论评*, 2023, 69(1): 1–15.
Deng X S, Yu W C, Du Y S, et al. Discovery and significance of Shixi bauxitite-type lithium deposit in Guizhou Province[J]. *Geological Review*, 2023, 69(1): 1–15.
- [6] 崔焱, 温汉捷, 于文修, 等. 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*, 2022, 38(7): 2080–2094.
Cui Y, Wen H J, Yu W X, et al. Study on the occurrence state and enrichment mechanism of lithium in lithium-rich clay rock series of the Daoshitou Formation of lower Permian in Central Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(7): 2080–2094.
- [7] Liu L, Liu X F, Yang S J, et al. Mineralogical and geochemical investigations on the early Permian Yuxi karstic bauxite deposit, Central Yunnan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 153: 105296.
- [8] 贾永斌, 于文修, 温汉捷, 等. 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*, 2023, 41(1): 170–182.
Jia Y B, Yu W X, Wen H J, et al. Geochemical characteristic and sedimentary environment of Li-rich clay rocks at the southern margin of the Central Yunnan Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2023, 41(1): 170–182.
- [9] 凌坤跃, 温汉捷, 张起钻, 等. 广西平果上二叠统合山组关键金属锂和铌的超异常富集与成因[J]. *中国科学:地球科学*, 2021, 51(6): 853–873.
Ling K Y, Wen H J, Zhang Q Z, et al. Super-enrichment of lithium and niobium in the upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2021, 51(6): 853–873.
- [10] Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, et al. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace end rare earth elements[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 190: 170–186.
- [11] 赵浩男, 邢乐才, 何洪涛, 等. 广西平果上二叠统合山组铝土矿中铌的赋存状态[J]. *矿物学报*, 2022, 42(4): 453–460.
Zhao H N, Xing L C, He H T, et al. The mode of occurrence of niobium in bauxite of the upper Permian Heshan Formation in the Pingguo area, Guangxi Autonomous Region, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(4): 453–460.
- [12] 梁航, 温淑女, 姚双秋, 等. 桂西上二叠统合山组锂超常富集黏土岩的物源分析与地质意义[J]. *桂林理工大学学报*, 2022, 42(3): 535–548.
Ling H, Wen S N, Yao S Q, et al. Provenance analysis and geological significance of Li-rich claystone in upper Permian Heshan Formation, Western Guangxi[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2022, 42(3): 535–548.
- [13] 覃顺桥, 雷美荣, 凌坤跃, 等. 桂中地区上二叠统合山组关键金属分布富集特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2023, 42(1): 157–166.
Qin S Q, Lei M R, Ling K Y, et al. Distribution and enrichment characteristics of critical metals in the upper Permian Heshan Formation in the Central Guangxi[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2023, 42(1): 157–166.
- [14] 叶小拼. 桂西沉积型锂资源潜力分析[J]. *地质与资源*, 2020, 29(5): 429–434.
Ye X P. Resource potential analysis of sedimentary lithium deposits in West Guangxi region[J]. *Geology and Resources*, 2020, 29(5): 429–434.
- [15] 廖家隆, 李宝庆, 张福强, 等. 广西晚二叠世煤系沉积型锂矿研究现状及展望[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(10): 9–14.
Liao J L, Li B Q, Zhang F Q, et al. Research status and prospect of sedimentary lithium resources of late Permian coal measure in Guangxi[J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(10): 9–14.
- [16] 密静强, 陈远荣, 于浩, 等. 广西平果沉积型铝土矿 Ga 的分布特征与沉积环境关联性探讨[J]. *地质力学学报*, 2022, 28(3): 417–431.
Mi J Q, Chen Y R, Yu H, et al. Correlation between the distribution characteristics of gallium and sedimentary environment of sedimentary bauxite in Pingguo County, Guangxi, China[J]. *Journal of Geomechanics*, 2022,

- 28(3): 417–431.
- [17] 崔燧, 罗重光, 徐林, 等. 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, 2018, 37(4): 696–704.
- Cui Y, Luo C G, Xu L, et al. 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, 2018, 37(4): 696–704.
- [18] 惠博, 龚大兴, 陈伟, 等. 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), 2021(2): 1–4.
- Hui B, Gong D X, Chen W, et al. Study on the occurrence of lithium in sedimentary lithium deposits in Liuzhi area Guizhou Province[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(2): 1–4.
- [19] 沈丽璞, 宋云华, 彭昭瑞, 等. 河南某地黏土矿中锂绿泥石的发现及初步研究[J]. 矿物学报, 1986, 6(1): 86–91.
- Shen L P, Song Y H, Peng Z R, et al. Discovery and preliminary study of Li-chlorite in claystone from a certain location of Henan Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1986, 6(1): 86–91.
- [20] 王新彦, 张荣臻, 杨松林, 等. 河南浍池地区铝土矿工艺矿物学及锂的赋存状态研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6): 163–169.
- Wang X Y, Zhang R Z, Yang S L, et al. Studying on the process mineralogy and existing state of lithium in bauxite ore from Mianchi district, Henan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 163–169.
- [21] 李荣改, 宋翔宇, 高志, 等. 河南某地低品位含锂黏土矿提锂新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(6): 81–84.
- Li R G, Song X Y, Gao Z, et al. New technology for extracting Li from low-grade lithium-bearing clay[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014, 34(6): 81–84.
- [22] Swain B. Recovery and recycling of lithium—A review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 388–403.
- [23] 朱士飞, 曹泊, 吴国强, 等. 广西上林万福矿区煤中锂、镓和稀土元素逐级提取实验研究[J]. 中国煤炭地质, 2021, 33(9): 38–41.
- Zhu S F, Cao B, Wu G Q, et al. Experimental study of coal lithium, gallium and REE stepwise extraction in Wanfu mine area, Shanglin, Guangxi[J]. Coal Geology of China, 2021, 33(9): 38–41.
- [24] 徐璐, 惠博, 龚大兴, 等. 从黏土型锂矿中高效浸出锂的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(9): 37–40.
- Xu L, Hui B, Gong D X, et al. Study on high-efficient leaching of lithium from clay-type lithium ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(9): 37–40.
- [25] 朱丽, 顾汉念, 杨永琼, 等. 黏土型锂矿资源提锂工艺研究进展[J]. 轻金属, 2020(12): 8–13.
- Zhu L, Gu H N, Yang Y Q, et al. Research progress of lithium extraction from clay-type lithium ore resources[J]. Light Metals, 2020(12): 8–13.
- [26] 石贵明, 周意超, 陈海蛟, 等. 滇中某沉积黏土型锂矿焙烧-酸浸工艺提锂试验研究[J]. 金属矿山, 2023(1): 199–203.
- Shi G M, Zhou Y C, Chen H J, et al. Experiment study on lithium extraction with roasting and acid leaching process for a sedimentary clay-type lithium ore in Central Yunnan Province[J]. Metal and Mine, 2023(1): 199–203.
- [27] Sui T, Song B T, Dluhos J, et al. Nanoscale chemical mapping of Li-ion battery cathode material by FIB-SEM and TOF-SIMS multi-modal microscopy[J]. Nano Energy, 2015, 17: 254–260.
- [28] 孔令安, 李正要, 钟振宇, 等. 黏土型锂矿硫酸铵焙烧-酸浸提锂[J]. 有色金属工程, 2022, 12(12): 66–72.
- Kong L A, Li Z Y, Zhong Z Y, et al. Extraction of lithium by adding ammonium sulfate roasting-acid leaching from clay-type lithium ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(12): 66–72.
- [29] 钟振宇, 李正要, 孔令安, 等. 黏土型锂矿氯化焙烧-酸浸提锂工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(2): 63–70.
- Zhong Z Y, Li Z Y, Kong L A, et al. Experimental study on clay-type lithium ore chlorination roasting-acid leaching to extract lithium process[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(2): 63–70.
- [30] 朱丽, 杨永琼, 顾汉念, 等. 电感耦合等离子质谱-X射线衍射法研究云南玉溪和美国内华达地区黏土型锂资源矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 532–541.
- Zhu L, Yang Y Q, Gu H N, et al. Mineralogical characteristics of two clay-type lithium resources in Yuxi, China, and Nevada, the United States of America[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 532–541.
- [31] 夏瑜, 罗星, 吴杰, 等. 应用X粉晶衍射和SEM-EDX分析铝土矿物的微观结构与元素特征[J]. 轻金属, 2020(9): 6–12.
- Xia Y, Luo X, Wu J, et al. Analysis of micro-structure and element of bauxite minerals by X-powder diffraction characteristics and SEM-EDX[J]. Light Metals, 2020(9): 6–12.
- [32] Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. Host minerals of

- Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in Southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 103325.
- [33] 杨波, 杨莉, 沈茂森, 等. TIMA 测试技术在白云鄂博矿床铌工艺矿物学中的应用[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(6): 65-68.
- Yang B, Yang L, Shen M S, et al. Application of TIMA in process mineralogy study of niobium minerals in Bayan Obo deposit[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(6): 65-68.
- [34] 陈倩, 宋文磊, 杨金昆, 等. 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——以捷克泰恩肯公司 TIMA 为例[J]. *矿床地质*, 2021, 40(2): 345-368.
- Chen Q, Song W L, Yang J K, et al. Principle of automated mineral quantitative analysis system and its application in petrology and mineralogy: An example from TESCANA TIMA[J]. *Mineral Deposits*, 2021, 40(2): 345-368.
- [35] 李秋杭, 谢远云, 康春国, 等. 基于人工和 TIMA 自动化方法的松花江水系重矿物组成: 对源-汇物源示踪的指示[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2022, 42(3): 170-183.
- Li Q H, Xie Y Y, Kang C G, et al. Heavy mineral composition of the Songhua River system identified by manual and TIMA automatic methods and implications for provenance tracing[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2022, 42(3): 170-183.
- [36] 温利刚, 曾普胜, 詹秀春, 等. 矿物表征自动定量分析系统 (AMICS) 技术在稀土稀有矿物鉴定中的应用[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2): 121-129.
- Wen L G, Zeng P S, Zhan X C, et al. Application of the automated mineral identification and characterization system (AMICS) in the identification of rare earth and rare minerals[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2): 121-129.
- [37] 谢小敏, 李利, 袁秋云, 等. 应用 TIMA 分析技术研究 Alum 页岩有机质和黄铁矿粒度分布及沉积环境特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 50-60.
- Xie X M, Li L, Yuan Q Y, et al. Grain size distribution characterized by TIMA of organic matter and pyrite in Alum shales and its paleo-environmental significance[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 50-60.
- [38] Zhou Y, Fan F P, Xing G F, et al. Characteristics and genesis of the Fanshan lithocap, Zhejiang Province: Exploration implications from the largest alunite deposit of China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 149: 105038.
- [39] Zhao L, Ward C R, French D, et al. Origin of a kaolinite-NH₄-illite-pyrophyllite-chlorite assemblage in a marine-influenced anthracite and associated strata from the Jincheng Coalfield, Qinshui Basin, Northern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 61-78.
- [40] 赵蕾, 王西勃, 代世峰. 煤系中的锂矿产: 赋存分布、成矿与资源潜力[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(5): 1750-1760.
- Zhao L, Wang X B, Dai S F. Lithium resources in coal-bearing strata: Occurrence, mineralization and resource potential[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(5): 1750-1760.
- [41] 薛颖瑜, 刘海洋, 孙卫东. 锂的地球化学性质与富集机理[J]. *大地构造与成矿学*, 2021, 45(6): 1202-1215.
- Xue Y Y, Liu H Y, Sun W D. The geochemical properties and enrichment mechanism of lithium[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2021, 45(6): 1202-1215.
- [42] 钟海仁. 重庆南川铝土矿沉积物源及含矿岩系伴生锂赋存状态和富集机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- Zhong H R. Provenance of bauxite, and occurrence state, enrichment mechanism of associated lithium in ore-bearing rocks of deposits in Nanchuan district, Chongqing[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [43] Jeldres R I, Uribe L, Cisternas L A, et al. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores—A critical review[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 170: 57-69.
- [44] 赵越, 马万平, 杨洋, 等. 黏土矿物对 Li⁺ 的吸附实验研究——对黏土型锂矿成矿启示[J]. *矿物学报*, 2022, 42(2): 141-153.
- Zhao Y, Ma W P, Yang Y, et al. Experimental study on the adsorption of Li⁺ by clay minerals-implications for the mineralization of clay-type lithium deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(2): 141-153.
- [45] Crothers A R, Radke C J. A graham triple-layer model unifies mica monovalent ion exchange, Zeta potential, and surface forces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 288: 102335.
- [46] 钟海仁, 孙艳, 杨岳清, 等. 铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力[J]. *矿床地质*, 2019, 38(4): 898-916.
- Zhong H R, Sun Y, Yang Y Q, et al. Bauxite (aluminum)-type lithium resources and analysis of its development and utilization potential[J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(4): 898-916.