

doi: 10.12029/gc20231025002

郑绵平, 邢恩袁, 张雪飞, 黎明明, 车东, 卜令忠, 韩佳欢, 叶传永. 2023. 全球锂矿床的分类、外生锂矿成矿作用与提取技术[J]. 中国地质, 50(6): 1599–1620.

Zheng Mianping, Xing Enyuan, Zhang Xuefei, Li Mingming, Che Dong, Bu Lingzhong, Han Jiahuan, Ye Chuanyong. 2023. Classification and mineralization of global lithium deposits and lithium extraction technologies for exogenetic lithium deposits[J]. *Geology in China*, 50(6): 1599–1620 (in Chinese with English abstract).

全球锂矿床的分类、外生锂矿成矿作用与提取技术

郑绵平¹, 邢恩袁¹, 张雪飞¹, 黎明明², 车东¹, 卜令忠¹, 韩佳欢², 叶传永¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037; 2. 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

摘要:【研究目的】为明确锂矿的找矿方向与勘查部署重点工作, 矿床类型的合理划分非常重要。【研究方法】本文按照锂资源赋存性质, 对其详加厘定和划分, 尝试把锂矿床(资源)按内、外生成因进行划分。【研究结果】将全球锂矿床按照内外生成因划分为 10 种类型和 5 个亚类。【结论】国外已查明新生代外生锂矿床的形成与分布主要受控于板块碰撞带, 主要物质来源与深部洋壳重熔岩浆有关, 形成时代主要在中新世和古近纪后期; 具有偏酸性的岩浆专属性, 盐湖型、地热型、火山沉积型锂矿与含锂凝灰岩和热水密切相关, 且锂盐湖具有趋低性迁聚, 超常富集机制, 但对晚古生代黏土亚型和深部卤水物质来源, 有待进一步查明; 由于锂矿床(资源)类型多, 成因复杂, 它们是在多圈层相互作用形成的, 建议要用构造地球化学、古大气环流和盐类学相结合研究的路线, 开展外生锂矿床(资源)成矿作用研究。

关键词: 外生锂矿; 内生锂矿; 矿床类型; 盐湖型; 深部卤水型; 地热型; 火山沉积型; 黏土型; 表生超常富集; 盐梯度太阳池; 发明专利; 矿产勘查工程

创 新 点: (1) 根据锂资源的赋存方式和内外生成因, 将锂资源划分为 10 个类型和 5 个亚类; (2) 明确新生代外生锂矿床主要形成于中新世和古近纪晚期; (3) 阐明盐湖型、地热型和火山沉积型锂矿床具有偏酸性的岩浆专属性, 其中锂盐湖具有趋低性迁聚, 超常富集机制; (4) 明确了现阶段工业化的锂提取主要在盐湖型和硬岩型锂矿中, 其中盐湖型提锂最节能、最具成本效益。

中图分类号: P314 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2023)06-1599-22

Classification and mineralization of global lithium deposits and lithium extraction technologies for exogenetic lithium deposits

ZHENG Mianping¹, XING Enyuan¹, ZHANG Xuefei¹, LI Mingming², CHE Dong¹,
BU Lingzhong¹, HAN Jiahuan², YE Chuanyong¹

(1. Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environment (Ministry of Land and Resources), Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100027, China; 2. China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

收稿日期: 2023-10-25; 改回日期: 2023-11-07

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目“西藏扎布耶盐湖矿集区成矿机制与规律”(91962219), 西藏自治区科技重大专项课题“西藏高原条件下锂盐湖原卤提锂方法研究”(XZ202201ZD0004G01)及中国地质调查局项目(DD20230037)联合资助。

作者和通讯作者简介: 郑绵平, 男, 1934年生, 中国工程院院士, 从事盐类资源勘查评价与开发研究工作; E-mail: zhengmp2010@126.com。

通讯作者: 邢恩袁, 男, 1982年生, 高级工程师, 从事锂钾资源调查评价工作; E-mail: xingenyuan2022@126.com。

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] A reasonable classification of deposits holds great significance for identifying prospecting targets and deploying exploration. The world's keen demand for lithium resources has expedited the discovery of numerous novel lithium resources. **[Methods]** Given the presence of varied classification criteria for lithium resources presently, this study further ascertained and classified the lithium resources according to their occurrence modes. **[Results]** The global lithium deposits are divided into 10 types and 5 subtypes of lithium deposits (resources) based on endogenetic and exogenetic factors. **[Conclusion]** As indicated by surveys of Cenozoic exogenetic lithium deposits in China and abroad, the formation and distribution of the deposits are primarily determined by plate collision zones, their primary material sources are linked to the anatectic magmas in the deep oceanic crust, and they were formed primarily during the Miocene and Late Paleogene. The researchers ascertained that these deposits, especially those of the salt lake, geothermal, and volcanic deposit types are closely related to lithium tuff and geothermal water, which have magmatic exclusivity of acidic nature, and the salt lake deposit types tend to migrate and accumulate toward low-lying areas, and display supernormal enrichment. However, the material sources of lithium deposits (resources) of the Neopaleozoic clay subtype and the deep brine type are yet to be further identified. Given the various types and complex origins of lithium deposits (resources), which were formed due to the interactions of multiple spheres, it is recommended that the mineralization of exogenetic lithium deposits (resources) be investigated by integrating tectono-geochemistry, paleoatmospheric circulation, and salinology. So far, industrialized lithium extraction is primarily achieved in lithium deposits of the salt lake, clay, and hard rock types. The lithium extraction employs different processes, with lithium extraction from salt lake-type lithium deposits proving the most energy-saving and cost-effective.

Key words: exogenetic lithium deposit; endogenetic lithium deposit; deposit type; salt lake type; deep brine type; geothermal type; volcanic deposit type; clay type; supernormal supergene enrichment; SGSP lithium extraction technology; invention patent; mineral exploration engineering

Highlights: (1) Classify lithium resources into 10 types and 5 subclasses according to the mode of lithium resources and internal and external causes; (2) Clarify that the Cenozoic epithermal lithium deposits were mainly formed in the late Miocene and Paleocene; (3) Clarify that the salt lake-type, geothermal-type, and volcanic-sedimentary-type deposits have magmatic exclusivity of acidic nature, and the salt lake-type have the tendency to be low migrating, and the mechanism of superabundant enrichment; (4) It is clarified that the industrialized lithium extraction at the present stage is mainly in the salt lake-type and hard rock-type lithium mines, of which the salt lake-type lithium extraction is the most energy-saving and cost-effective.

About the first author and corresponding author: ZHENG Mianping, male, born in 1934, academician of the Chinese Academy of Engineering, engaged in the research on exploration, evaluation and exploitation of salinology; E-mail: zhengmp2010@126.com.

About the corresponding author: XING Enyuan, male, born in 1982, senior engineer, engaged in the investigation and evaluation of lithium and potassium resources; E-mail: xingenyuan2022@126.com.

Fund support: Supported by the major research program of National Natural Science Foundation of China "Metallogenic Mechanisms and Regularity of the Lithium Ore Concentration Area in the Zabuye Salt Lake, Tibet" (No.91962219), major science and technology project of Tibet Autonomous Region "Research on extraction of lithium by raw brine from lithium salt lake in Tibet Plateau" (No.XZ202201ZD0004G01) and the project of China Geological Survey (No.DD20230037).

1 引言

为了实现碳中和目标,推进新能源的发展,已成为全球一致的呼声。在资源端,锂被称为新能源金属。由于新能源电动车与移动储电设备的迅猛发展,锂已经成为世界各国高度重视的战略矿产。锂的地质资源找矿成为热点,由于对锂矿资源成因和成矿类型的研究促进了全球锂矿资源量大幅度

上升,如美国对火山碎屑黏土亚型的研究使美国金属锂资源量从2019年3.5万t,至2020年上升为63万t,而2023年达到100万t,在4年内跃升28余倍(USGS,2019—2023)。

2 全球锂矿床的分类

矿床类型的合理划分,对理解成矿作用本质,明确找矿方向与重点,有效地部署勘查工作关系甚

表1 全球主要锂资源分类
Table 1 Classification of the world's primary lithium resources

成因类型	研究和开发程度	矿床举例
盐湖型	盐湖卤水亚型	研究程度高,开发程度高
	固体碳酸盐亚型	首次发现于中国西藏扎布耶盐湖,已提交锂资源量
深部卤水型	潜力大,但研究程度低	南美洲的安第斯高原“锂三角”(Salar de Uyuni, Salar de Atacama, Salar del Hombre Muerto)、中国青藏高原盐湖和美国西南部
地热型	找矿研究程度低,受制于地热兼探找矿技术与勘查工作的进展	中国柴达木盆地西部新生代构造区、四川盆地宣汉黄金口三叠纪深部卤水、美国阿肯色州的Smackover矿床、加拿大艾伯特省
外生类	火山沉积型	该类型形成于中新世火山沉积中,勘探工作基本完成,进入开采阶段
	羟硼硅钠锂石	塞尔维亚贾达尔盆地超大型锂硼矿床
	火山碎屑风化黏土亚型	由含锂火山碎屑风化聚锂成矿,规模较大,早期已少量开发利用(银峰湖西部)
黏土型	硅铝质黏土亚型(潜在资源)	形成于晚古生代,分布范围较大,工作程度较低(尚在探索阶段)
	煤系黏土亚型(潜在资源)	分布范围较大,工作程度较低(尚在探索阶段)
内生类	花岗伟晶岩型	品位高、调查程度较高
	花岗岩型	品位较低、开发利用成本较高
	云英岩型	品位较低、开发利用成本较高
	岩浆热液型	品位较低、开发利用成本较高
	火山隐爆型	开发程度较低

注:资料来源:郑绵平等,1989a,b;王登红等,2013;李建康等,2014;赵元艺等,2015;李泊洋等,2018;舒良树等,2021。

大。以往主要将锂矿床划为盐湖型和硬岩型,随着全球对锂资源需求量增大及多样性的拓展,又发现一些新型锂资源,但目前学术界对锂资源有不同的分类,按照锂资源赋存特性划分原则,有必要对其详加厘定和划分。现试将锂矿床(资源)划分为:(1)内生锂矿床(资源)——既可由岩浆作用形成,也可由气化热液作用形成。产于地下一定深度,是在较高温度和较大压力条件下形成的。(2)外生锂矿床(资源)——在地球表层由外生成矿作用的锂矿床。是指在近地表较低的温度和压力条件下,在太阳能的作用下,岩石圈与水圈、大气圈及生物圈的相互作用下,成矿物质经过迁移和聚集形成的锂

矿床(资源)(表1,图1)。

外生类:盐湖型(盐湖卤水亚型、固体碳酸盐亚型)、深部卤水型、地热型、火山沉积型(羟硼硅钠锂石)、黏土型(火山碎屑黏土亚型、硅铝质黏土亚型、煤系亚型)。

内生类:花岗伟晶岩型、花岗岩型、云英岩型、岩浆热液型、火山隐爆型。

外生类锂矿可分为固相和液相两种物相,属于液相有2种,固相2种,还有1种既有固相,又有液相。

2.1 盐湖型

2.1.1 盐湖卤水亚型

该类型约占全球锂资源储量的60%以上,由于

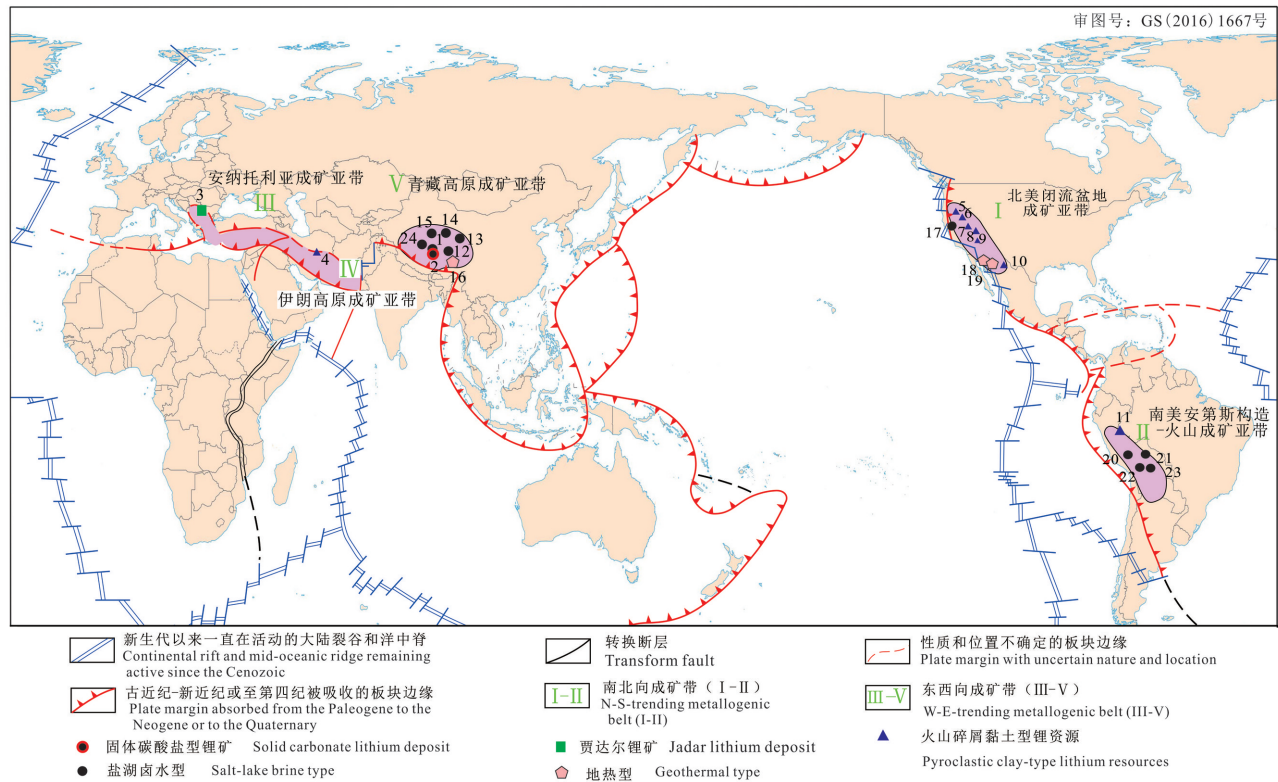


图1 全球新生代外生锂资源分带与矿产分布略图(构造背景引自O3OJI, 1987)

1—扎布耶盐湖固体碳酸盐锂矿床;2—扎布耶盐湖卤水锂矿床;3—贾达尔锂矿床;4—伊朗锂资源;5—大桑迪锂资源;6—银峰锂资源;7—克莱顿北锂资源;8—托诺帕锂资源;9—萨克帕斯锂资源;10—索诺拉锂资源;11—法尔查尼锂资源;12—西藏当雄错盐湖;13—青海察尔汗盐湖;14—青海东、西台盐湖;15—青海一里坪盐湖;16—西藏色米;17—美国死谷;18—美国加利福尼亚布劳利;19—美国加利福尼亚索尔顿;20—秘鲁盐湖群;21—玻利维亚科伊帕萨盐湖;22—玻利维亚乌尤尼盐湖;23—智利阿塔卡玛盐湖;24—西藏扎仓茶卡盐湖

Fig.1 Schematic diagram of the zonation and distributions of global Cenozoic exogenic lithium resources (the tectonic setting after O3OJI, 1987)

1—Solid carbonate deposit in the Zabuye Salt Lake; 2—Brine-type lithium deposit in the Zabuye Salt Lake; 3—Jadar lithium deposit; 4—Iranian lithium resources; 5—Big Sandy lithium resources; 6—Silver Peak lithium resources; 7—Northern Clayton lithium resources; 8—Tonopah lithium resources; 9—Thacker Pass lithium resources; 10—Sonora lithium resources; 11—Falchani lithium resources; 12—Dangxiongcuo Salt Lake in Tibet; 13—Qar-han Salt Lake in Qinghai; 14—East and west Jinaier salt lakes in Qinghai; 15—Yiliping Salt Lake in Qinghai; 16—Semi in Tibet; 17—Death Valley in the U.S.; 18—Brawley, California, the U.S.; 19—Salton, California, the U.S.; 20—Peru salt lake group; 21—Coipasa Salt Lake, Bolivia; 22—Uyuni Salt Lake, Bolivia; 23—Atacama Salt Lake, Chile; 24—Chagcam Caka Salt Lake in Tibet

开发成本较低,环保条件较好,是世界主要开发的锂矿类型。盐湖型锂矿主要赋存于卤水中,其锂的品位达到工业可采品位。在中国规定其最低工业品位LiCl 300 mg/L,边界品位LiCl 150 mg/L。盐湖锂卤水常与钠、钾、硼以至铷铯溴共生。

2.1.2 固体碳酸盐亚型

锂盐湖很少呈固体锂,而首次在中国西藏碳酸型盐湖发现天然碳酸锂(扎布耶石和含锂白云石等;郑绵平和刘文高,1987),为新型的“碳酸盐锂矿”(图2)。该类型主要是由天然碳酸锂和含锂白云石等组成的新型锂矿床^①(郑绵平和刘文高,1987)。目前主要发现于中国藏北盐湖区,如扎布

耶盐湖。经详查钻探研究,主要有2种矿石工业类型:(1)石盐-锂矿层;(2)复盐-锂矿层。该湖固体盐沉积超过一般沉积指标,经提锂实验得到良好效果,按照国家储委要求,提出该矿工业指标得到国土资源部批准(国土资函(2001)394号)(表2)。Li₂CO₃储量10.2万t,资源量与储量之和为102.2万t^②。

碳酸盐亚型(固体)锂矿在其他含锂碳酸盐型盐湖中也有发现的可能。此外,在硫酸盐型盐湖中,有硫酸锂钠等含锂复盐可以产生。

2.2 深部卤水型

在中国、美国和加拿大均已发现该类锂资

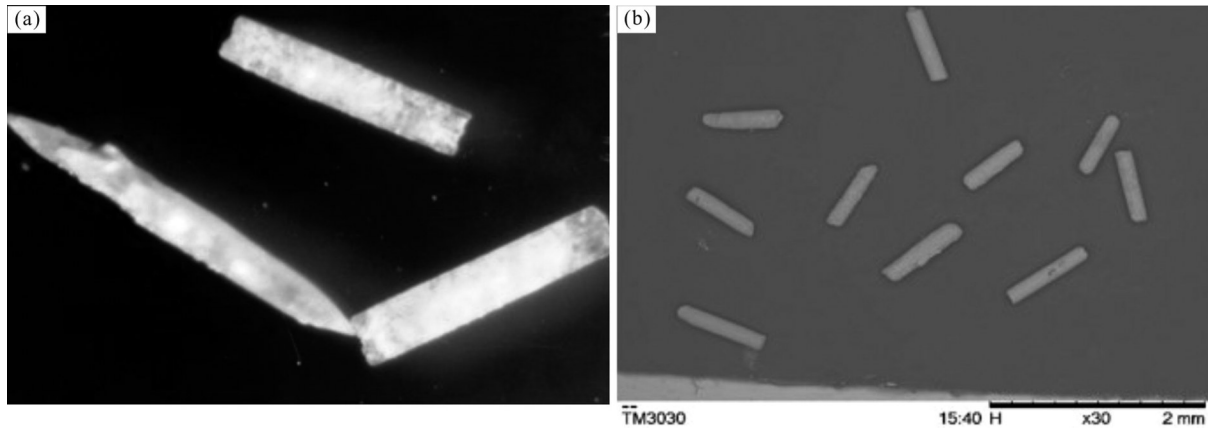


图2 扎布耶碳酸盐含锂矿物镜下照片
a—扎布耶石; b—含锂白云石(锂含量 1750 µg/g)

Fig.2 Microscopic images of lithium-bearing carbonate minerals in Zabuye
a-Zabuyelite (Li₂CO₃); b-Lithium-bearing dolomite (lithium-concentration: 1750 µg/g) in Zabuye

源。中国柴达木盆地西部南翼山古近系和新近系,以及四川三叠系含锂深部卤水资源量,初步估算的LiCl 640万t。美国阿肯色州等5个州,深部卤水(油田水)中均含锂,中南部海湾地区Smackover地层,卤水含锂达692 mg/L (Garrett, 2004),已开展资源评价。柴西含锂深部卤水(油田水)在荒漠区,且Mg/Li低,中国已开展调查研究多年。目前中国地质科学院矿产资源研究所盐湖中心等单位与青海油田合作,开展了勘查和放大盐田实验。当前该类型已引起全球锂产业关注,该类型锂矿特指含锂量高的深部卤水(油田水),常见其与油气掺杂,其含锂量尚无规定指标,暂时可参考盐湖卤水评价指标。由于产出地理、经济技术条件不同,有待扩大工艺试验,因地制宜作出经济实用规范。

2.3 地热型

本类型是最近正在开拓的锂资源。全球含锂热水绝大多数与上述3种锂矿床有成因联系。如青藏高原、南美锂三角以及北美索尔顿海地热区。索尔顿地热区热水含Li 9~93 mg/L,索尔顿湖水含Li 152~209 mg/L,该地热区已经开始利用地热水实施

工业性提锂工程(Symbol, Inc.)。南美有报道大量地热水含Li 54~126 mg/L,西藏沿雅鲁藏布高温地热田,笔者厘定了15个接近或达到锂边界品位和工业最低品位的热水资源, Li含量在20~239 mg/L,其中莫落江、色米、竹墨沙、日若沸水Li含量均在35 mg/L以上(郑绵平, 1995; Wang and Zheng, 2019)。

外生固相锂矿,除了固体碳酸盐亚型,还包括羟硼硅钠锂石型、黏土型及盐湖固体亚型。

2.4 火山沉积型(羟硼硅钠锂石)

塞尔维亚贾达尔盆地中发现特殊的超大型锂硼矿床,该矿床的矿石矿物是世界独有的含锂硼矿物——羟硼硅钠锂石(Jadarite) LiNaSiB₃O₇(OH),含B₂O₃ 47.2%,含Li₂O 7.2%。该矿床找矿标志层为中新统湖相火山沉积岩中的凝灰岩层,其Li₂O资源量约206万t, B₂O₃资源量约1500万t(赵元艺等, 2015; 刘丽君等, 2017)。

羟硼硅钠锂石(Jadarite, LiNaSiB₃O₇(OH))是国际矿物学会批准的新矿物(2006-36),是一种新的锂(硼)矿床类型(Stanley et al., 2007)。然而Benson et al.(2017)把贾达尔锂矿也划分为黏土型锂矿(clays); Bradley et al.(2017a)把贾达尔锂矿称为锂沸石矿床(Lithium-Zeolite Deposits),由于该矿既不是含锂黏土也不是含锂沸石,故这两种划分都是不妥当的。

羟硼硅钠锂石为均匀单一的含锂硼矿物而非黏土矿物,故单独分类。

表2 固体锂矿工业指标

Table 2 Industrial indices of solid lithium deposits				
边界品位/%	最低工业品位/%	可采厚度 /m	夹石剔除厚度 /m	
>0.11 (含Li ₂ CO ₃ 0.096)	≥0.34 (含Li ₂ CO ₃ 0.296)	0.5	0.5	

2.5 黏土型

20世纪70年代,美国已发现麦克德米特破火山口(McDermitt Caldera)等地的黏土锂资源,如Vine and Dooley(1980)在报告中即用锂黏土沉积(Lithium-clay deposits)这一术语表述;Ferrell(1985)在报告中用含锂黏土(Lithium-bearing clays)表述,这一术语表达符合该类锂资源的沉积岩矿组成特征。然而Gruber et al.(2011)把锂矿床类型分为Sedimentary rocks、Brines and related evaporites和Pegmatites 3种类型;Christmann et al.(2015)把锂矿床类型分为Sediment-hosted deposits、Lithium brines和Pegmatites and highly differentiated granites 3种类型。上述划分方案中,黏土型锂矿等沉积成因的锂资源均被划归于沉积型锂矿(Sedimentary rocks或Sediment-hosted deposits),这很可能导致后人在调查时,容易将黏土型锂矿与其他沉积类型的盐湖型和地热型的含锂沉积相混淆。

由于部分国外学者的术语表达存在问题,误导了很多国内的研究者,从而使国内部分学者习惯使用沉积型锂矿(Sedimentary-type lithium deposits)这一术语来概括所有含锂黏土沉积(吴西顺等,2014;王秋舒等,2015;刘丽君等,2017;于沅等,2019;张英利等,2022)。鉴于部分国内外学者对于锂资源矿床类型术语的表达存在上述不符合沉积学基本概念的状况,似有必要对含锂黏土类型的相关术语进行梳理。

本文建议将赋存于火山碎屑沉积地层、铝土矿、煤系地层中的锂矿床(资源)细分为火山碎屑风化黏土亚型、硅铝质黏土亚型、煤系黏土亚型。

2.5.1 火山碎屑风化黏土亚型

赋矿围岩主要以凝灰岩、沉凝灰岩等火山碎屑岩为主,火山碎屑来自中新世火山口,经风化淋溶后,在后期形成湖相含锂黏土沉积,成矿物质和成矿动力主要来源于火山作用。

典型火山碎屑风化黏土型锂资源:Thacker Pass项目处于美国内华达州和俄勒冈州交界处。位于一个名为McDermitt Caldera的古火山口内,火山口呈椭圆形,南北长约40 km,东西宽约30 km,该火山口形成于16.30 Ma以前,与黄石地幔柱热点有关(Benson et al., 2023)。在火山爆发后的几十万年

中,水渗透入火山岩中将锂元素浸出并沉积在火山口盆地内,形成了一个火山口湖和一系列相关的湖泊沉积物。更新世的火山活动将火山口抬高,使得湖水被排出,将富含锂的沉积物带到了地表。2018年6月公布2500 $\mu\text{g/g}$ 为边界品位,估算的资源量为17942.2万t,平均品位3283 $\mu\text{g/g}$,约合313.5万t碳酸锂;以2000 $\mu\text{g/g}$ 估算的资源量为38526万t碳酸锂,平均品位2917 $\mu\text{g/g}$,约合598.2万t碳酸锂(于沅等,2019)。

由上可见,该类型锂矿在内生阶段具备一定的初始富集过程,但未达到锂的富集成矿程度,只有在表生条件下,方得以富集成矿。火山碎屑黏土亚型锂矿已经开始利用,后两类的开发利用还在攻关。近期有很大发展,在美国该类型锂矿的资源量有大幅增加。由于美国“先天不足”,发现较少优质锂盐湖和硬岩锂,美国地质和企业界十分重视新生代火山沉积和“锂三角”的锂矿研究,聚焦在扩大本国锂资源上。AGU(美国地球物理联合会,2018)专门针对战略矿产锂举办专题,邀请全世界锂资源科学家围绕扩大锂资源类型开展研讨。从2018—2020年北美(美国、墨西哥等)在火山碎屑黏土型锂矿找矿评价取得了重要发展。

2.5.2 硅铝质黏土亚型

赋矿围岩主要以黏土岩、铝质黏土岩以及铝土矿为主,少量为碎屑岩类(页岩、粉砂岩、细砂岩和粗砂岩),成矿物质和成矿动力与风化作用有关。山西铁铝岩组中锂的高含量可达到1.916%~1.909%(陈平和柴东浩,1997)。典型硅铝质黏土型锂资源:贵州大竹园铝土矿隶属于务川、正安和道真三县,毗邻重庆,是区内最具有代表性的铝土矿矿床。王登红等(2013)对81件钻孔岩心工程样品进行分析,锂元素含量大于260 $\mu\text{g/g}$ 者有61个样品,平均含量高达741 $\mu\text{g/g}$ 。部分钻孔锂含量大于600 $\mu\text{g/g}$ 的连续矿层厚度可达数米。

2.5.3 煤系黏土亚型

当煤中锂含量超过一定品位时,可形成与煤(煤系)共伴生的锂资源。虽然大部分煤系中金属含量相对较低,但在特定的地质条件下,可能形成煤系锂资源,其品位可以与传统锂矿床品位相当,甚至更高(赵蕾等,2022)。典型煤系型锂资源:准格尔煤田主要开采的6[#]煤,占整个煤田储量的三分

之二,约240亿t,其中的锂元素含量为147 $\mu\text{g/g}$,按此计算,6[#]煤的锂远景资源量可达352.8万t Li_2O (于泓等,2019)。按重庆晚三叠世煤的平均高温灰分产率为29.12%,煤层资源量为20.83亿t计算,重庆晚三叠世煤层中 Li_2O 的资源量为130.69万t(赵蕾等,2022)。

3 外生锂矿床的成矿作用

3.1 新生代外生锂矿床的分布特点

全球新生代外生锂(硼、铷、铯)矿床的分布主要受控于板块碰撞带,而形成了两大洲际性巨型成矿带(图1):(1)南北成矿带(I北美西南盆地亚带和II南美高原成矿亚带);(2)东西成矿带(III安托利亚亚带和IV伊朗高原亚带及V青藏高原成矿亚带)(郑绵平等,2016;郑绵平和吕苑苑,2018)。以锂盐湖规模而论,又以II南美高原成矿亚带、V青藏高原成矿亚带和I带北美西南盆地亚带为甚。就外生锂盐湖化学类型与其分带性和矿物组分等特征而言,青藏高原成矿亚带(V)与前两者相比,更具多样性和分带性,中国历经60余年大规模调研,也取得了明显进展(郑绵平等,1989b)。

对安第斯高原断裂带的岩石圈演化研究(McQuarrie et al., 2005)表明,南北向外生锂盐湖成矿带的锂原始来源为西太平洋地表泥质沉积物与地幔重熔形成的岩浆岩,说明全球锂盐湖在晚新生代活动性地质构造背景下,具有深部来源-外生成矿的超常富集特征。

3.2 外生锂矿的物质来源

以上研究表明,新生代外生类的锂矿主要与新近纪以来火山沉积(尤其是火山灰)及其载体热水(热液)密切相关。

3.2.1 火山凝灰岩对外生成锂作用的贡献

现在的锂三角发现新近纪火山岩(粗面岩、流纹岩、凝灰岩)均为重熔岩浆形成,比一般火山岩的锂含量高。目前已发现锂盐湖中的锂具有多种赋存形式,一种是在盐湖的盐沉积中含锂的卤水,还有一种是在湖相碎屑岩层中的含锂卤水。

1987年,笔者曾在美国内华达银峰湖(Silver Peak)见到矿山人员在该湖用热水溶解含锂凝灰岩黏土层的卤水(后来了解到还加入少量盐酸),并泵入现代盐湖盐田中,增加锂矿生产的锂原料

来源,湖盆地周边的中新世含火山凝灰质湖相沉积物中含锂量最高达1300 $\mu\text{g/g}$,平均100 $\mu\text{g/g}$ (Kunasz, 1974; Davis and Vine, 1979)。阿根廷Diablillos盐湖及周边含锂盐湖的锂物质来源研究也表明,盐湖中的锂大部分来自周缘的火山凝灰岩(Sarchi et al., 2023)。

3.2.2 含锂热液对湖泊成锂作用的贡献

在青藏高原后碰撞后期,即中新世早期(N_1^1 , 21~15 Ma),高原有一次大幅度抬升,伴随着高原大幅度抬升,与成锂成矿作用相伴随,富含高度挥发性的稀碱和硼质由地下向上形成火山流喷出地表,形成火山沉积地层,其锂含量可高达85~150 $\mu\text{g/g}$ 。大规模的 N_1^1 富锂硼火山沉积风化淋滤大量含锂物质补给附近盐湖区(图3)。

在中新世火山沉积地层 N_1^1 之上发育面积较大的钙华沉积。雄巴区内钙华丘广泛出露,分布于海拔4625~4675 m,面积从几十平米至2 km^2 不等,从24~135 ka BP Li、B变化见表3。

高原内往往沿断裂系统存在大规模古今热水活动,大量含锂热液上涌,在地表汇集大量含锂热水、富锂钙华及硅华沉积。扎布耶锂盐湖矿集区内,其上涌至地表的钙华发育很广(图4,图5),从现代湖底到古高湖面均有发育。

以扎布耶湖盆为例,其中部和西部岸边形成大规模古钙华堆积,并在湖中部形成扎布耶钙华岛,与湖间砂砾堤相接,将湖分为南、北两湖。北湖中散布达数百个白色钙华丘(堆),或已露出水面,或淹没于水下,其顶面数平方米至数十平方米。其中现在仍有小股低温温泉水涌出,平均含锂2 mg/L。查布野钙华岛有大量钙华沉积,是长期沿断裂系统大规模热水补给的结果(郑绵平等,1989b),迄今还有低温温泉水(冬季23 $^{\circ}\text{C}$),水量 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,含锂5 mg/L。

2020年,笔者首次在扎布耶钙华岛下发现硅华沉积(图5,图6),呈球状或角砾胶结多种构造,反映爆炸等强烈水活动,携带了更多的深部锂物质。分析表明查布野岛硅华为古硅华((1709 \pm 146)~(2821 \pm 206)ka,测试方法ESR,由中国地震局地质研究所测试),至今仍保留锂的异常(22~33 $\mu\text{g/g}$)。

若据扎布耶矿集区内现有钙华及现代温泉补给湖区含Li量,按照钙华分布面积和年龄约140 ka估算,向地表输出地球化学量金属Li约1千万t以上。

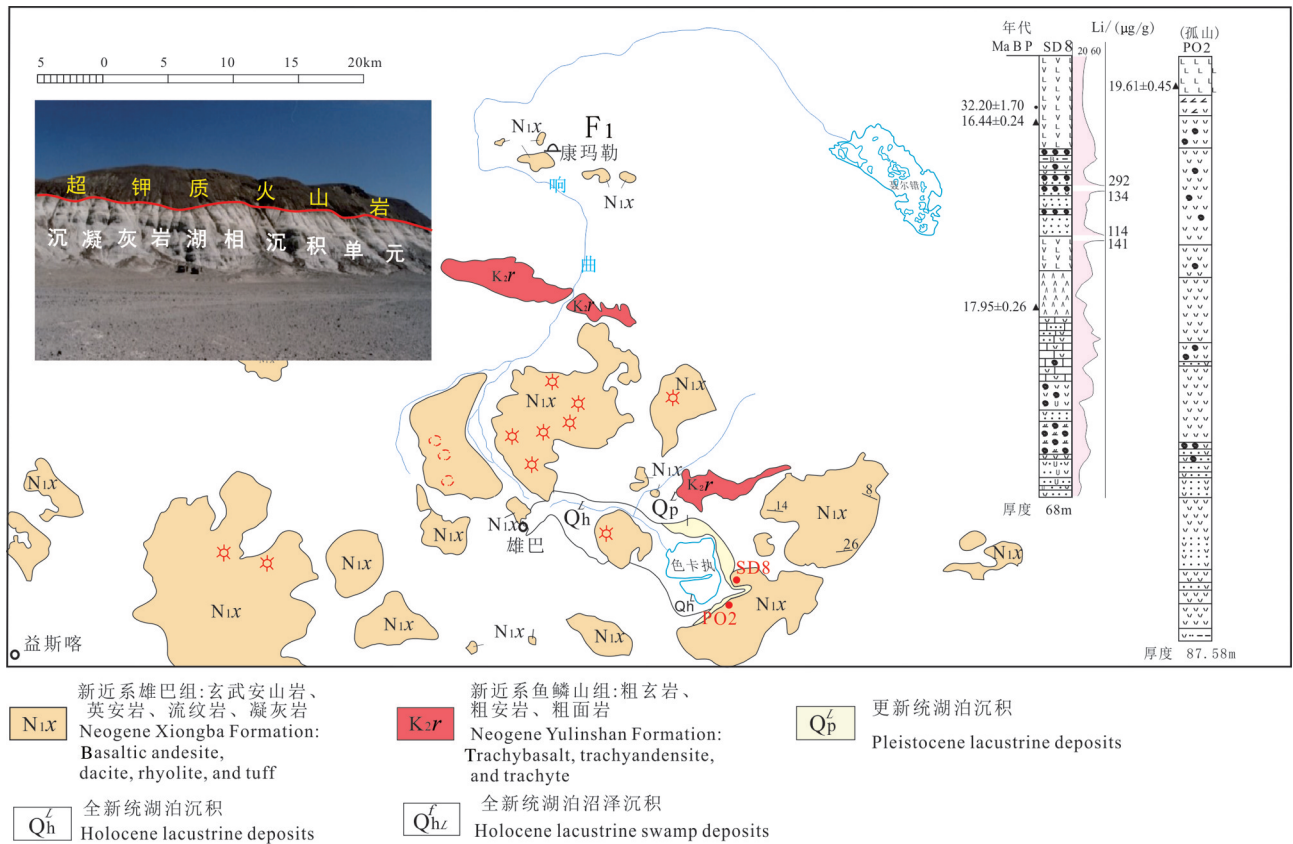


图3 色卡执地区火山沉积分布情况与沉积剖面图
Fig.3 Distribution and profiles of volcanic deposits in the Sekazhi area

3.3 锂的表生超常富集过程

3.3.1 青藏高原盐湖资源分布

青藏高原盐湖资源总量大(图7)。中新世以来,青藏高原仍为南温带偏温湿气候,仅有局部干旱期。直到中更新世(132 ka)仍是偏温湿-干寒交替的气候,形成5次大湖期(大致为132~112 ka BP、110~95 ka BP、91~72/83~75 ka BP、65~53 ka BP和40~30/40~35 ka BP)(郑绵平等,2006),同时伴随大湖兴衰演化,在此期间大规模水热活动携带大量锂、硼物质难以沉积。直到盛冰期(H₃)30 ka BP以来,大湖全面解体,长期汇聚的来自深部锂(硼)等

易溶矿质在物理化学分异和重力场作用下,在冰消期(16 ka BP)以来,突发“天女散花”——形成高原“星罗棋布”锂盐湖(郑绵平等,2006)。经研究,富锂盐湖多达50个以上(图8)。

海水锂含量(0.178 mg/L) · 10³/Σ盐度=0.005 (n₁), 锂盐湖为0.25~5 (n₂), 两者相比(N=n₂/n₁)约为50至1000多倍。

据西藏扎布耶盐湖矿集区研究,该区超大型—大型锂盐湖的超常参数n₂为6~8,一般中小型锂盐湖为0.5~5。

对研究区部分含锂盐湖计算,蓝框中4个盐湖都是超大型—中型,其锂盐比N在6以上,是海水的1200倍(图9)。

扎布耶湖链以分水岭为界,形成两个多级湖链(复式湖链),由淡水湖得布日湖往北,由于湖面变低,锂盐比逐阶变高,至低阶湖拉果错和基步茶卡形成大型锂矿床;而分水岭往南则形成扎布耶南北湖锂矿床(图10)。

表3 雄巴区钙华24~135 ka BP Li、B含量情况

Table 3 Lithium and boron content in travertine in the Xiongba area (24~135 ka BP)

样品号	Li/10 ⁻⁶	B/10 ⁻⁶	年龄/a BP
NEG2015	6.61	4.93	23981±803
NEG2019	6.41	4.77	39660±2344
NEG2022	3.10	2.75	134946±1277

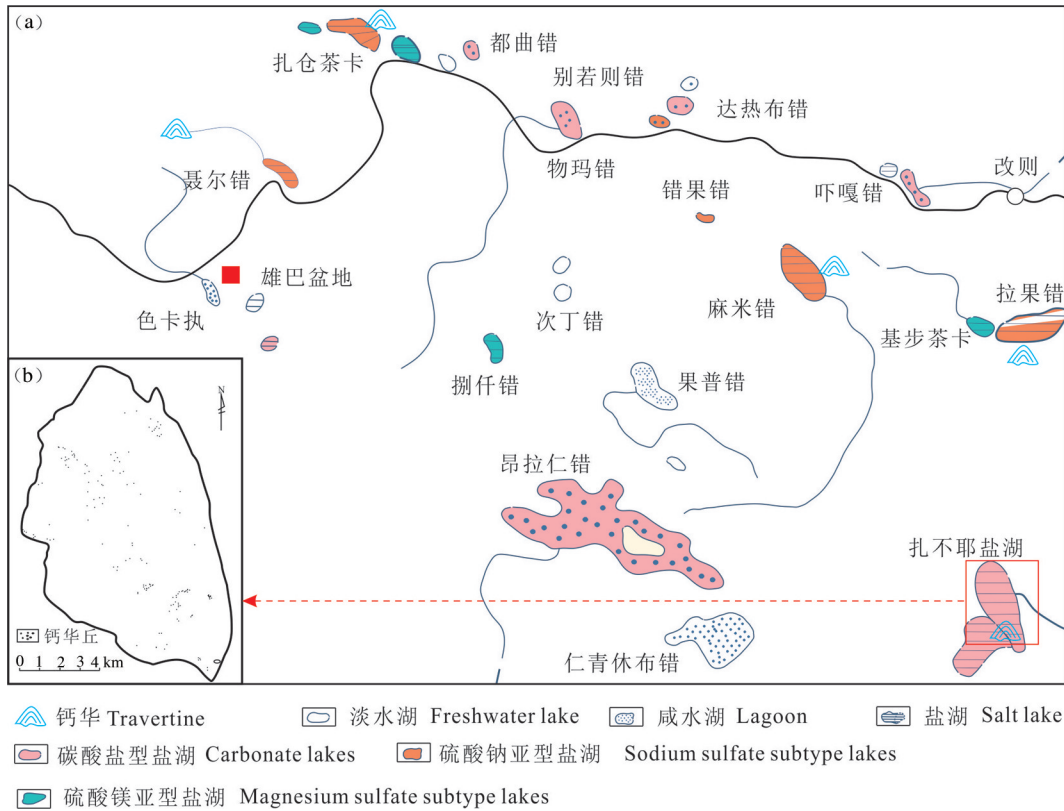


图4 扎布耶锂盐湖矿集区钙华分布图(据郑绵平等,1989b,补充钙华分布数据)

a—钙华在不同水化学类型盐湖中的分布;b—扎布耶盐湖钙华分布

Fig.4 The distribution of travertine in the lithium ore concentration area of the Zabuye Salt Lake (after Zheng Mianping et al., 1989b, the distribution of travertine cones is supplemented)

a—Distribution of travertine cones in the area and different types of salt lakes based on water chemistry; b—Distribution of travertine cones in the Zabuye Salt Lake

本轮最新研究表明,更低阶的麻米错在高湖面时也与拉果错连通,其锂盐比为6.49,形成超大型锂矿床。

3.3.2 西藏锂盐湖的成矿时代及其对古气候的响应

西藏盐湖的年代学研究表明,全国范围内,该地区盐湖形成时代与锂盐湖的成矿时代最年轻。锂容易在水中聚集,只有在碳酸盐型盐湖和干暖气候耦合的情况下才聚集沉淀。因此,锂的沉积也反映了古气候演化特征。反之,芒硝、苏打石等矿物,是寒冷环境下沉积,反映了寒冷干旱的古气候特征。

青藏高原盐湖中明显沉积碳酸锂的时间是13000~12700 cal. a BP(布林期),9800~9500 cal. a BP(北方期),4100~4000 cal. a BP为一次大的锂沉积事件(Zheng et al., 2007; 马志邦等, 2010; Ling et al., 2017)。其中13000~12700 cal. a BP(布林期)的时间里,在欧洲也是最暖的时期(Lowe and Walker,

1984)。北半球6500~4000 cal. a BP的大暖期比现在要高4~5℃(满志敏, 2009),青藏高原在大暖期末期有碳酸锂大量沉积的响应(图11)。

为验证上述矿物对古气候指示的可靠性,笔者做了扎布耶盐湖盐田现场实验、气象温度观测及矿物鉴定等工作(图12),2002.12.1—2003.9.24对盐田的盐类沉积层进行持续观察,将其盐类沉积划分成3个阶段(表4)。

3.3.3 南美“锂三角”多级盐湖锂的成矿特点

南美“锂三角”多级湖链与中国的复式多级湖链的成矿时代相似,均是新生代成矿,尤其是中新世。

在南美安第斯山以东的“锂三角”地区,平均海拔较高的阿根廷北部及智利与阿根廷接壤的地区,分布着繁多盐湖,如翁布穆埃尔托盐湖(海拔4300 m,面积565 km²)、卡查奥拉孜盐湖(海拔3900 m,面积508 km²)和马里昆加盐湖(海拔3750 m,面积

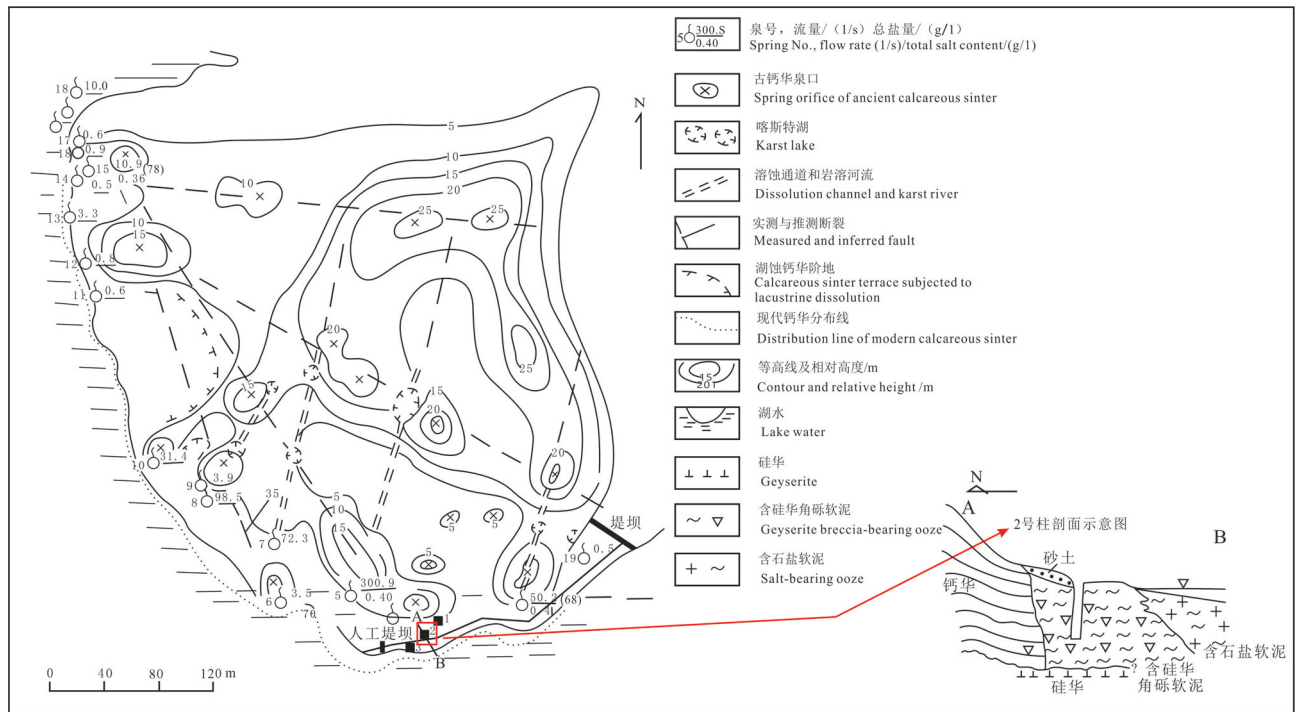


图5 扎布耶钙华岛的钙华与硅华产出分布图(据郑绵平等,1989b,补充2021年调查数据)

Fig.5 Production distribution of travertine and geysirite in the Zabuye travertine island (after Zheng Mianping et al., 1989b, data from the 2021 survey is supplemented)

1045 km²),其面积相对于玻利维亚和智利其他地区低海拔的盐湖要小,规模较小,但盐湖数量多,成盐时间相对短;平均海拔相对低一些的盐湖,如科伊帕萨盐湖(海拔3656 m,面积2500 km²)、乌尤尼盐湖(海拔3650 m,面积10582 km²)和阿塔卡马盐湖(海拔2300 m,面积3200 km²)等,面积较大,盐湖数量少,资源量大,成盐时间相对较长(表5,图13,图14)。此外,上述盐湖化学类型均为硫酸镁亚型,与柴达木盆地水化学类型也有相似之处。

由此可见,南美“锂三角”地区盐湖锂的富集成矿规律与中国青藏高原具有较好的一致性,低阶盐湖面积大、成矿时间长、锂资源量更大。

国内外典型含锂盐湖的对比分析表明,高原盐湖锂在重力场和化学分异作用下,呈现出趋低性迁聚的特点。因此,处于海拔较低的高原面盐湖群中,锂的成矿时间长,汇水面积大,成矿规模大,盐湖数量较少;处于海拔较高的高原面盐湖群中,除了有淡水湖-冰川湖分布,盐湖中锂的成矿时间短,汇水面积较小,分布广,因此盐湖数量较多,各个盐湖规模较小。

综上所述,本文主要介绍了外生锂矿成因、分类及研究进展,国内外学者对内生锂矿的成因研究同样开展了系统、深入的研究,这里不再赘述(Kesler et al., 2012; Bradley et al., 2017b; 王登红等, 2022)。

4 锂资源提取技术

4.1 黏土型锂矿

目前固体锂矿生产的方法主要有酸法(图15)、碱法、盐焙烧和高温氯化等工艺(Kesler et al., 2012; Meshram et al., 2014; Choubey et al., 2016; Swain, 2016)。酸法提锂具有高回收率的优势,但是整体工艺流程复杂,成本高,生产过程中杂质高,除杂困难,锂易被混盐夹带,且流程中产生废气和大量废渣污染环境(Xiao et al., 1997; Koltsov et al., 2016)。碱法提锂具有高选择性和环境友好的特点,工艺相对简单,但回收率低,成本高(邓飞跃等, 1999)。高温氯化提锂使用Cl₂做为氯化剂,对矿石中锂等碱金属回收率高,排出废物较少,但对整套工艺设备耐腐性要求高,工艺操作较复杂(Barbosa et al., 2013, 2014)。为了减少酸碱使用,降低生产成

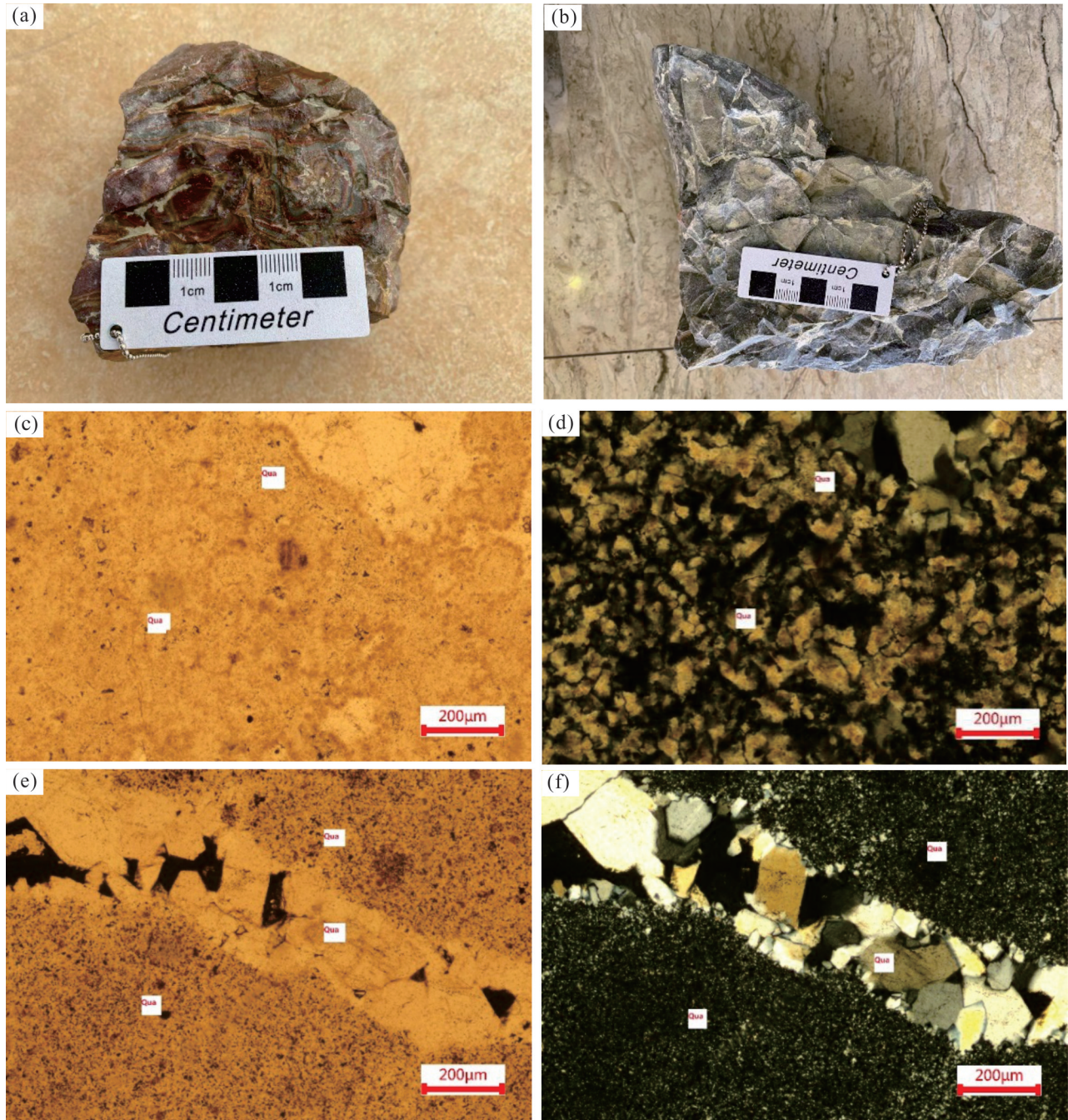


图6 扎布耶钙华岛硅华手标本与显微镜下的矿物结构特征

a—硅华, 环状流纹构造; b—硅华, 角砾构造; c—硅华, 单偏光下; d—硅华, 正交光下; e—裂隙中的石英, 单偏光下; f—裂隙中的石英, 正交光下

Fig.6 Hand specimens of the geysirite in the Zabuye travertine island and microscopic mineral structures

a—Geysirite, annular ripple texture; b—Geysirite, breccia texture; c—Geysirite, under single-polarized light; d—Geysirite, under cross-polarized light; e—Quartz in fissures, under single-polarized light; f—Quartz in fissures, under cross-polarized light

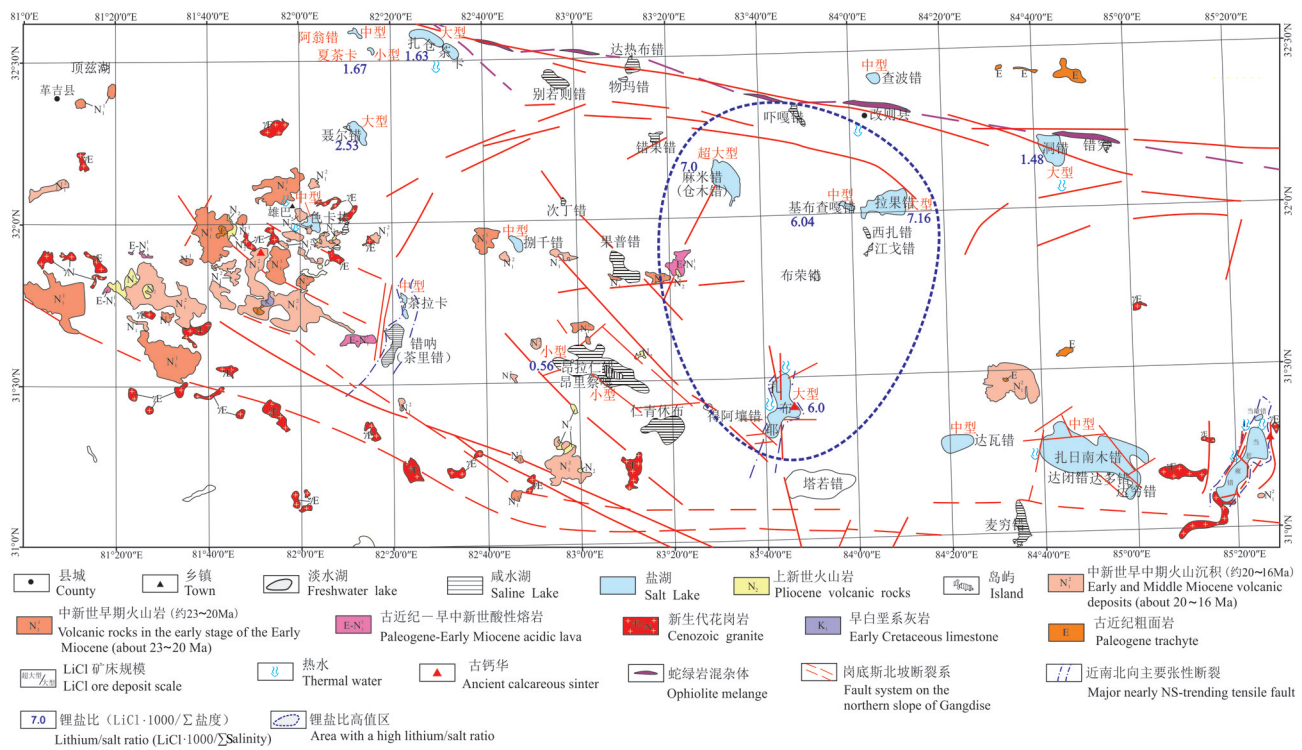
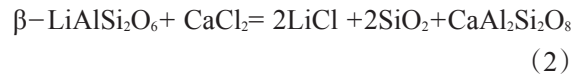
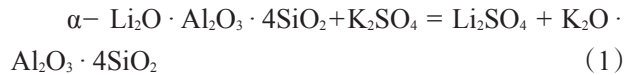


图9 扎布耶锂盐湖矿集区锂盐比分布图

Fig.9 The distribution of lithium/salt ratios of the lithium ore concentration area in the Zabuye Salt Lake

本和设备维护,部分学者提出了盐焙烧工艺,其分为硫酸盐和氯盐两种焙烧法,硫酸盐焙烧基本原理见公式(1),通过高温转晶形成可溶性锂盐,通过沉淀分离获得锂产品,但目前钾盐也是一种战略资源,该工艺钾盐进一步回收会增加成本,后续还需进一步完善(Arne and Johan, 1941)。氯盐焙烧法是当前的研究热点,其基本原理见公式(2),该工艺锂盐转

化率高,但废渣难以处理(Barbosa et al., 2015)。



黏土锂矿中锂的赋存状态决定了冶金工艺的选择,对吸附型黏土矿物提锂的路线多为淋滤,而

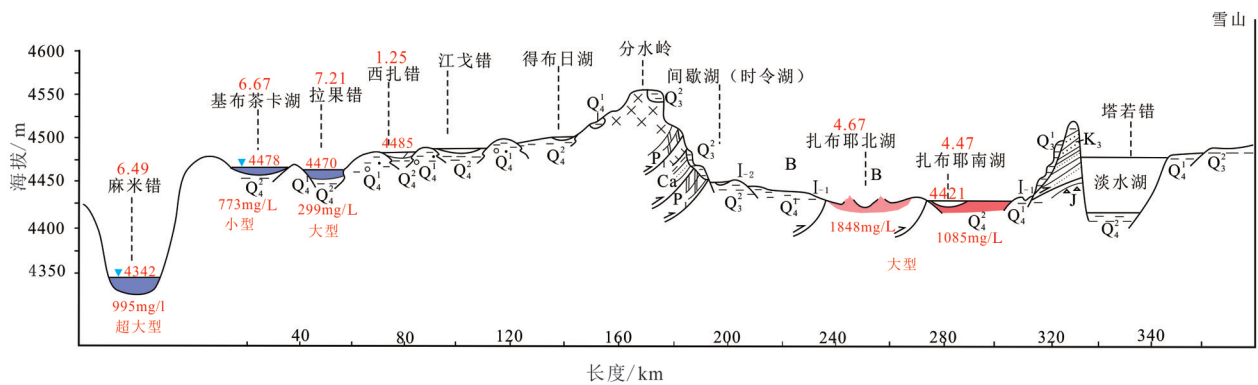


图10 扎布耶湖链富集成矿机制(红色数字为各湖水锂盐比)

Fig.10 Enrichment and mineralization mechanisms of the Zabuye lake chain (red numbers denote the lithium/salt ratios of lake water)

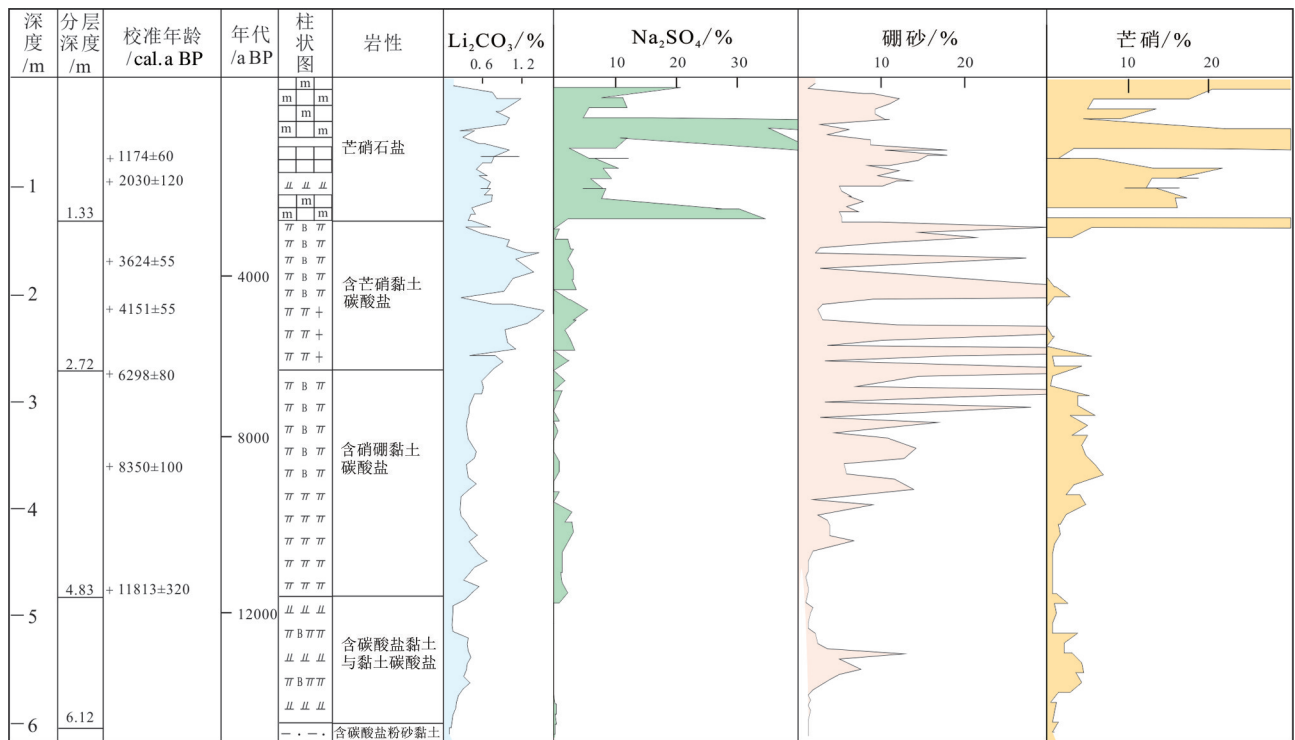


图 11 西藏扎布耶盐湖 SZK02 孔 128 ka 以来古气候记录(郑绵平等, 2007; Zheng et al., 2007; 马志邦等, 2010; Ling et al., 2017)
 Fig.11 Paleoclimatic records since 128 ka obtained from borehole SZK02 in the Zabuye Salt Lake, Tibet
 (after Zheng Mianping et al., 2007; Zheng et al., 2007; Ma Zhibang et al., 2010; Ling et al., 2017)

晶格置换型锂矿物多采用焙烧结合酸浸的工艺(任方涛和张杰, 2013), 具体工艺选择见图 16。

4.2 盐梯度太阳池

对盐湖提锂工艺有盐梯度太阳池法、膜法、吸附法、萃取法等(郑绵平等, 2006; Xu et al., 2021), 对于西藏地区能源供给能力有限的情况下, 盐梯度

太阳池法发挥了巨大的作用, 因地制宜地发展和利用太阳池技术, 可形成环保型产业, 形成发电、盐田化工生产、供暖、种植—养殖业及畜产品加工等, 可弥补西部交通、能源条件较差的缺陷, 具有广阔的发展前景。

基于盐湖学理论的认识, 笔者提出的“艰苦奋斗、因地制宜、就地取材、扬长避短”的指导思想, 确定了一条针对西藏缺乏矿物能源、高寒缺氧、交通不便等特点, 巧用太阳能与冷资源, 创立了具有独立知识产权的“盐梯度太阳池”和冷冻制卤新工艺对扎布耶盐湖的液体锂矿进行开发生产的工艺技术路线(图 17)。该成果获得优秀专利技术奖(图

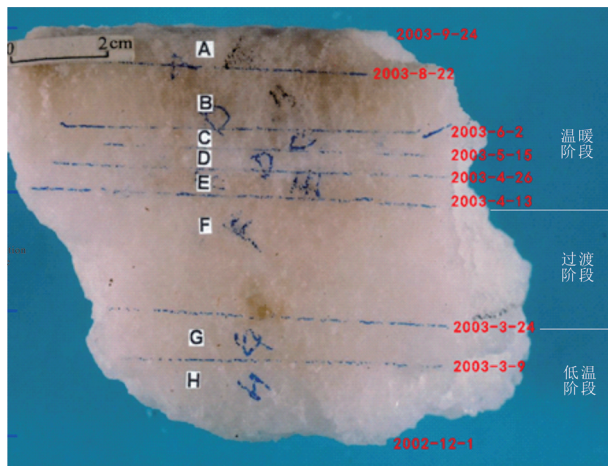


图 12 扎布耶盐田的盐类沉积层
 Fig.12 Salt deposits in the salt pan of the Zabuye Salt Lake

表 4 扎布耶盐湖盐田现场实验和气象温度观测结果
 Table 4 Results of field experiments and meteorological temperature observations in the Zabuye Salt Lake

时间段	气候	平均温度/°C	典型矿物
2002.12.1—2003.3.24	低温阶段	-4.8	芒硝
2003.3.25—2003.4.13	过渡阶段	-1.4	无水芒硝含少量 Li ₂ CO ₃
2003.4.14—2003.9.24	温暖阶段	9.8	无水芒硝, 天然碱含 Li ₂ CO ₃

表5 南美锂三角主要含锂盐湖资源与分布

Table 5 Resources and distribution of major lithium-bearing salt lakes in South America's Lithium Triangle

序号	盐湖	水面高度/m	面积/km ²	锂含量/(mg/L)	资源量/储量/(百万 t)	国家
1	阿塔卡马盐湖	2300	3200	1500	6.3	智利
2	乌尤尼盐湖	3650	10582	530	10.2	玻利维亚
3	科伊帕萨盐湖	3656	2500	483	15	玻利维亚
4	马里昆加盐湖	3750	1045	1020	1.5	智利
5	卡查奥拉孜盐湖	3900	508	690	6.4	阿根廷
6	翁布穆埃尔托盐湖	4300	565	744	7.8	阿根廷

表6 扎布耶盐湖原卤化学组分

Table 6 Chemical composition of raw brine in the Zabuye Salt Lake

离子	Li ⁺ /(g/L)	K ⁺ /(g/L)	Na ⁺ /(g/L)	Mg ²⁺ /(g/L)	Ca ²⁺ /(g/L)	Rb ⁺ /(mg/L)	Cs ⁺ /(mg/L)	Br ⁻ /(mg/L)	Cl ⁻ /(g/L)	SO ₄ ²⁻ /(g/L)	B ₂ O ₃ /(g/L)
浓度	0.92	23.28	129.64	/	/	37	12.5	337	157.81	15.25	5.20

18),笔者亲率团队,经多年现场实验,从小试—扩试—工艺性实验,于2006年实现产业化,并持续服务提供技术支撑(图19)。

原料卤水(表6)用泵从湖中抽入预晒池,卤水深度一般保持在0.6~0.8 m,其作用是初步浓缩卤水并沉积大量的NaCl,经初步浓缩,预晒池锂离子浓度由0.8~1.2 g/L提高至1.0~1.4 g/L。随后卤水靠重力作用自流至二级蒸发池,卤水深度一般保持在0.4~0.6 m,锂离子浓度升至1.2~1.6 g/L,二级蒸发池的卤水浓度必须严格控制。卤水在第三级蒸发池浓缩至碳酸锂接近饱和,此时一般冬季锂离子浓度为2.0~2.2 g/L、碳酸根浓度为25~28 g/L,夏季锂离子浓度为1.4~1.6 g/L、碳酸根浓度为40~45 g/L;第三级蒸发池由数个小池组成,可依季节和结晶池需卤水情况,灵活掌握串联或并联制卤;制成的碳酸锂接近饱和卤水自流或用泵扬入成卤储池备用。为防止碳酸锂因温度波动而大量析出,这一级蒸发池通常保持较深的卤水,深度约为0.6 m,以维持稳定的卤温。成卤灌入结晶池(太阳池),通过太阳池吸收和储存太阳辐射,使灌入结晶池的碳酸锂饱和溶液升温,碳酸锂达到过饱和而结晶析出。太阳池结晶卤水深度一般为2~2.5 m,在春季经一个半月至两个月左右卤水温度可升高到30~40℃;在夏季经1个月左右可升高45℃。碳酸锂析出后,母液(尾卤)流入尾卤池。再根据情况补充到蒸发池卤水,或在尾卤池经复晒后再直接灌入太阳池。蒸发结晶的全过程均以太阳能为能源,安全、无害、低成本;整个工艺过程的各个环节不添加任何化学试剂,直接得到碳酸锂品位75%以上的精矿(组成:Li₂CO₃ 75%, NaCl 8%~10%, KCl 2%~5%, Na₃Mg(CO₃)₂Cl 7%~10%),实现清洁生产;原料卤水闭路循环,资源

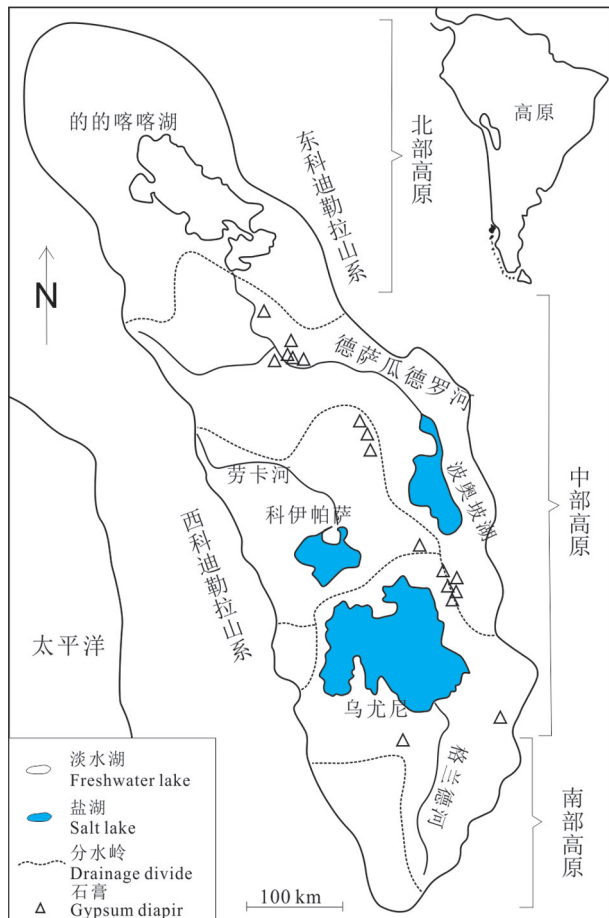


图13 南美“锂三角”主要锂盐湖资源特征及其分布
Fig. 13 Resources and distribution of major lithium-bearing salt lakes in South America's Lithium Triangle

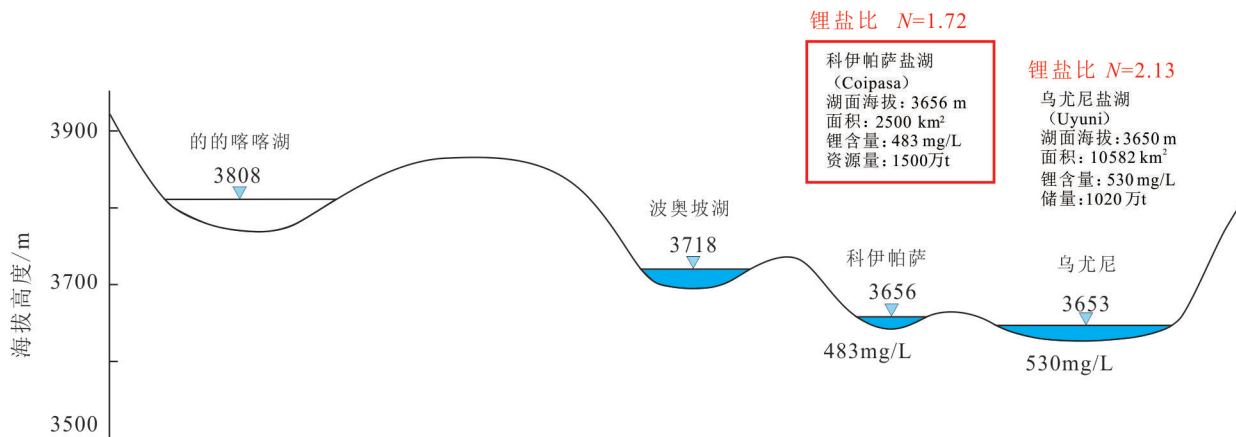


图 14 南美锂盐湖“多级成矿”示意图

Fig.14 Schematic diagram of the multistage mineralization of lithium-bearing salt lakes in South America

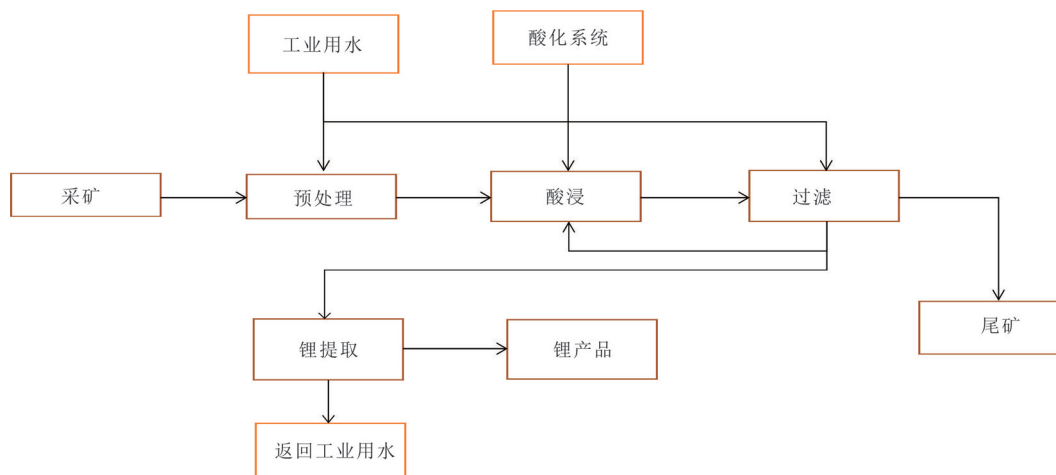


图 15 酸法提锂基本流程

Fig.15 Flowchart of lithium extraction using the acid process

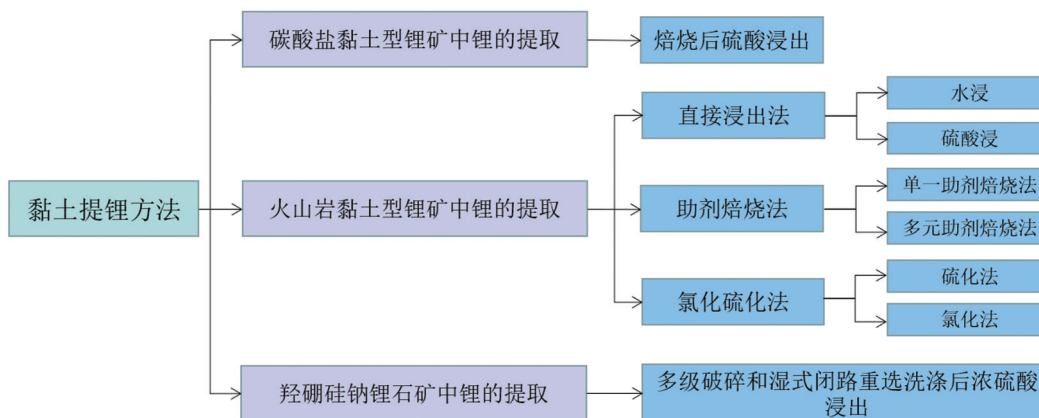


图 16 黏土锂矿提取方法

Fig.16 Processes for extracting lithium from clay-type lithium deposits

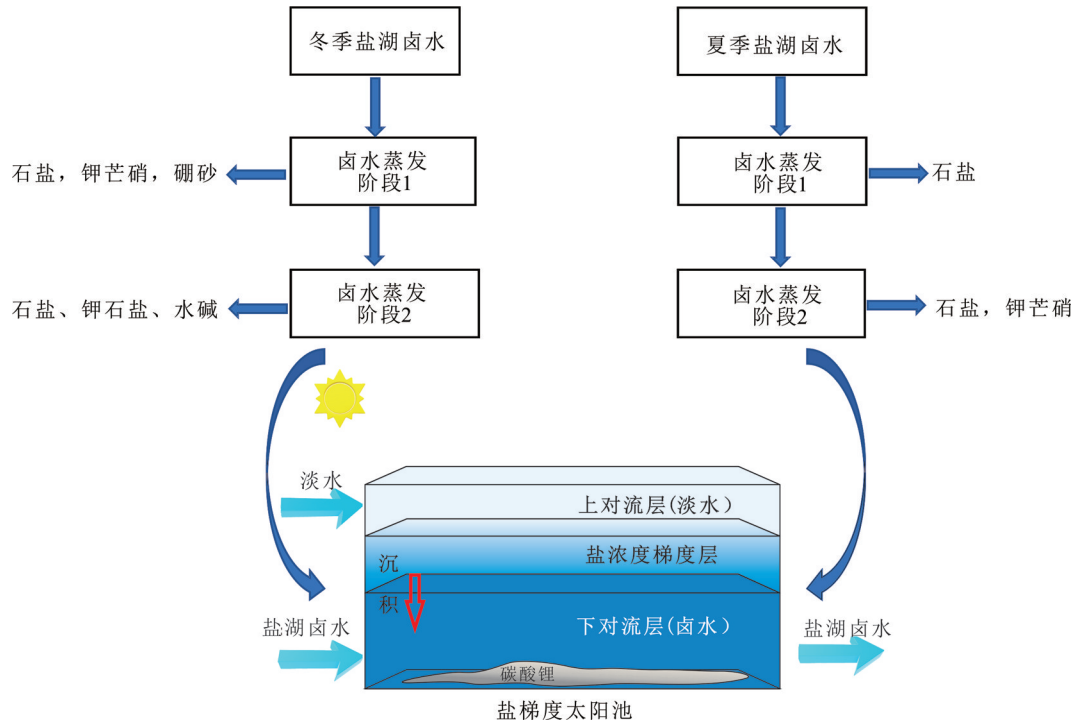


图 17 盐梯度太阳池提锂流程图(据 Ding et al., 2023)

Fig.17 Flow chart of the lithium extraction using the SGSP process (after Ding et al., 2023)



图 18 太阳池提锂技术发明专利证书

Fig.18 Invention patent certificate for the SGSP process



图19 西藏扎布耶盐湖产业化实景图

a—卜令忠小组在扎布耶盐湖现场工作照；b—立体结晶法提高碳酸锂收率改进技术——太阳池排卤后成核基体上碳酸锂混盐的结晶效果；c—扎布耶盐田现场实景(摄于2022年)

Fig.19 Industrialization of lithium extraction in the Zabuye Salt Lake, Tibet

a—Photo showing Bu LZ and his team working in the Zabuye Salt Lake; b—An improved technique for enhancing the recovery rate of lithium carbonate through stereocrystallization—the crystallization effect of lithium carbonate mixed salts on the nucleation substrate after brine discharge from the solar pond; c—A scene of the Zabuye Salt Lake (taken in 2022)

得到充分利用；工艺过程简单，与环境友好相依，是完全的绿色工艺。太阳池由表层上对流层(upper convective zone)，非对流层(也称盐度梯度层 non-convective zone)和下对流层(lower convective zone)三部分组成。表层上对流层一般为淡水，主要起着保持池中卤水盐度梯度和抗风力扰动的作用；中间层称非对流层，存在由上至下的盐度梯度和温度梯度，是太阳池的保温层；底层称下对流层，由高浓度的盐溶液组成，主要作用是集热和蓄热，用来采集贮存太阳能。

当太阳辐射到达水体表面，一部分被吸收，一部分被反射，一部分被折射入水体。折射入水体的太阳辐射被水体逐层吸收，余下部分到达池底，被池底吸收，池底升温。如果池壁和池底用保温材料建成，且由于池底的面积远远大于池壁面积，那么

从池壁和池底散失的热量将是很少的，池底吸收的太阳辐射能将绝大部分传给水体，于是下对流层水体温度升高。通常情况下，随着下层水体温度的升高，将自然形成热对流而使整池水体温度趋于均衡。而在太阳池中由于盐度梯度的存在，将阻止热对流的发生，也就是说，在太阳池中盐度梯度形成的密度差，足以抑制温度梯度所引起的密度差，热对流不能形成，从而使下对流层水体温度逐渐升高，而形成由上至下的温度梯度，并保持其热稳定性。在这种情况下，下对流层的热量只能以热传导的方式向上传递到池表面，而非对流层的水层很厚，一般深度可达1~1.5 m，具有较好的隔热性能，水具有相当高的热阻(水的导热系数在60℃时为0.654 W/m²℃)，1 m厚的水层隔热作用相当于十几厘米的石棉，因此，太阳池下对流层就形成了一个

“封闭系统”,太阳辐射源源不断地进入池底部,而热能又不能散失出去,于是下对流层的水温不断地升高,并保持较高的温度,从而形成了太阳池底层高温,使盐湖中的碳酸锂沉淀出来。

目前,团队正在进行太阳池技术的更新,制定池壁保温、仿矿学吸附技术耦合和太阳能资源加速结晶等技术升级路线,提高太阳池的适用性和结晶产量。在扎布耶盐湖的湖底存在大量含锂黏土矿物,笔者团队将太阳池与含锂黏土矿物提取工艺进行耦合,已经探索出初步可行性工艺路线。

4.3 硬岩提锂

现阶段,中国锂生产主要还依靠硬岩锂矿,与卤水提锂相比,存在资源、环境、经济等方面的缺陷。Gao et al. (2023)介绍了用酸法、碱法、盐焙法、氯化法从锂辉石、锂云母、透锂长石和铁锂云母中提取锂的研究进展,分析了从锂辉石和锂云母中工业提锂的资源强度、环境影响和生产成本。研究发现,硫酸法回收率高,但工艺复杂,能耗高;碱法和氯化法可以直接与锂矿石反应,降低能耗,但需要优化反应条件,保证设备和操作的安全性;盐焙烧法物料通量大,能耗高,需要调整硫酸盐配比,提高锂收率,降低生产成本。与从卤水中提取锂相比,从矿石中提锂要消耗更多的资源和能源,与从卤水中提取锂相比竞争力较弱。因此,从硬岩矿石中提取锂的工艺除了提高回收率、降低能耗之外,还需注重综合利用,降低成本。

5 结 论

(1)世界锂资源可以划分为10种类型。不同类型锂矿开发的比重,受市场经济影响较大。历史表明,价格低的时候,以盐湖锂矿开发为主;价格高的时候,带动硬岩和其他类型锂矿快速发展。近期,新能源锂的广泛利用,推动锂矿的找矿与开发热潮,客观上推进了锂资源调查研究的发展。当前锂价由疯涨到急剧下降,从长远来看,锂的合理价位,才有利于锂业健康发展。

(2)新生代外生类锂矿成因的研究表明:锂矿的物质来源主要是深部洋壳含锂重熔岩浆,具有特定的成矿时代和岩浆专属性。盐湖型、地热型及火山沉积型锂矿与含锂凝灰岩和热水密切相关,并且盐湖型锂矿与干旱、冷暖气候耦合成矿,具有趋低性

迁聚超常富集机制。将今论古,对分析古生代沉积锂矿的成因与成矿作用也有参照价值。目前国内发现的晚古生代硅铝质黏土亚型锂的赋存状态、物质来源和深部卤水中锂的物质来源,有待进一步查明。

(3)以地球科学大系统的观点进行研究,多圈层相互探讨,不仅要分析岩石圈和水圈,还要分析大气圈的相互作用;要用构造地球化学、古大气环流和盐类学相结合研究的思路,开展外生锂矿成矿作用研究。

(4)中国国际工程咨询有限公司对扎布耶盐梯度太阳池提锂技术评议:不加任何试剂,可以直接从现场提取锂盐,前无古人,其直接成本仅9000元/t,总成本20000元/t。本文卜令忠小组在“盐梯度太阳池”基础上,用立体结晶法,进一步提高碳酸锂产率,总成本仍然没超过20000元/t,产生了很好的经济效益。从发展的角度看,成熟、实用、价廉、环保的提锂技术,才是推动锂业健康发展的基础。

致谢:感谢各位审稿专家对本文提出了宝贵意见,感谢丁涛、伍倩、菅金鑫3位同仁对本次工作提供的有益帮助。

注释

①郑绵平,杨谦,尹宗义,刘喜方. 2002. 西藏自治区仲巴县扎布耶盐湖矿床锂矿详查报告[R]. 北京:中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心.

②郑绵平,齐文,李金锁. 2009. 青藏高原火山沉积硼成矿条件与找矿标志研究成果[R]. 北京:中国地质科学院矿产资源研究所.

References

- AGU Fall Meeting. 2018. V14B: Lithium resources in continental brines, pegmatites, and lacustrine sediments[EB/OL]. <https://agu.confex.com/agu/fm18/meetingapp.cgi/Session/51511>.
- Arne S K, Johan W S. 1941. Method of recovering lithium salts from lithium-containing minerals: US24041638A[P]. 1941-01-28.
- Barbosa L I, González J A, Ruiz M D C. 2015. Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride[J]. *Thermochimica Acta*, 605: 63-67.
- Barbosa L I, Valente G, Orosco R P. 2014. Lithium extraction from beta-spodumene through chlorination with chlorine gas[J]. *Minerals Engineering*, 56: 29-34.
- Barbosa L I, Valente N G, González J A. 2013. Kinetic study on the chlorination of β -spodumene for lithium extraction with Cl_2 gas[J]. *Thermochimica Acta*, 557: 61-67.
- Benson T R, Coble M A, Dilles J H. 2023. Hydrothermal enrichment

- of lithium in intracaldera illite-bearing claystones[J]. *Science Advances*, 9(35): eadh8183.
- Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, Gail A M. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins[J]. *Nature Communications*, 8(1): 270–278.
- Bradley D C, Mccauley A D, Stillings L L. 2017a. Mineral-deposit model for lithium cesium tantalum pegmatites[R]. U. S.: U. S. Geological Survey, 1–48.
- Bradley D C, Stillings L L, Jaskula B W, Munk L A, McCauley A D. 2017b. Lithium, chap. K[R]. Schulz K J, DeYoung J H, Seal R R, Bradley D C (eds.). *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*: U. S. Geological Survey Professional Paper 1802, K1–K21.
- Chen Ping, Chai Donghao. 1997. *Sedimentary Geochemistry of Carboniferous Bauxite Deposite in Shanxi*[M]. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Press, 1–194 (in Chinese with English Abstract).
- Choubey P K, Kim M S, Srivastava R R, Lee J C. 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium (I): From mineral and brine resources[J]. *Minerals Engineering*, 89: 119–137.
- Christmann P, Gloaguen E, Labbé J F, Melleton J, Piantone P. 2015. Chapter 1—Global Lithium Resources and Sustainability Issues[C]// Chagnes A., Światowska J (eds.). *Lithium Process Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1–40.
- Davis J R, Vine J D. 1979. Stratigraphic and Tectonic Setting of the Lithium Brine Field, Clayton Valley, Nevada[C]//Rocky Mountain Association of Geologists, 421–432.
- Deng Feiyue, Yin Taoxiu, Gan Wenwen, He Xiaoyan. 1999. Comprehensive utilization of potassium, rubidium, and cesium in mother liquor after extracting lithium from lepidolite[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 19(1): 50–52 (in Chinese with English abstract).
- Ding T, Zheng M P, Peng S P, Lin Y H, Zhang X F, Li M M. 2023. Lithium extraction from salt lakes with different hydrochemical types in the Tibet Plateau[J]. *Geoscience Frontiers*, 14: 101485.
- Ferrell J E. 1985. Lithium[M]. Chapter in *Minerals Facts and Problems*. United States Bureau of Mine Bulletin, 675: 461–470.
- Gao T M, Fan N, Chen W, Dai T. 2023. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost[J]. *China Geology*, 6(1): 137–153.
- Garrett D E. 2004. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*[M]. Oxford: Academic Press, 1–476.
- Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A. 2011. Global lithium availability: A constraint for electric vehicles[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 15(5): 760–775.
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A. 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 48(5): 55–69.
- Koltsov V, Novikov P Y, Sarychev G A, Tananaev I G. 2016. Experimental investigations during the technology development of sulfuric acid processing of spodumene concentrate[J]. *Tsvetnye Metally*, (4): 18–22.
- Kunasz I A. 1974. Lithium occurrence in the brines of Clayton Valley Esmeralda County, Nevada[C]//Coogan A H (eds). *Fourth International Symposium on Salt*, Houston, 57–66.
- Li Boyang, Jiang Dawei, Fu Xu, Wang Lei, Gao Shuqi, Fan Zhiyong, Wang Kexiang, Huge Jiletu. 2018. Geological characteristics and prospecting significance of Weilasituo li polymetallic deposit, Inner Mongolia[J]. *Mineral Exploraton*, 9(6): 1185–1191 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiankang, Liu Xifang, Wang Denghong. 2014. The metallogenetic regularity of lithium deposit in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(12): 2269–2283 (in Chinese with English abstract).
- Ling Y, Zheng M P, Sun Q, Dai X Q. 2017. Last deglacial climatic variability in Tibetan Plateau as inferred from n-alkanes in a sediment core from Lake Zabuye[J]. *Quaternary International*, 15–24.
- Liu Lijun, Wang Denghong, Liu Xifang, Li Jiankang, Dai Hongzhang, Yan Weidong. 2017. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine[J]. *Geology in China*, 44(2): 263–278 (in Chinese with English abstract).
- Lowe J J, Walker M J C. 1984. *Reconstructing Quaternary Environments*[M]. London: Longman, 1–404.
- Ma Zhibang, Ma Nina, Zhang Xuefei, Wang Yu. 2010. $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ chronology of Late Pleistocene lacustrine deposits in Zabuye salt Lake, Tibet[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(11): 1641–1651 (in Chinese with English abstract).
- Man Zhimin. 2009. *Research on Climate Change during the Historical Period of China*[M]. Jinan: Shandong Education Press, 1–504 (in Chinese).
- McQuarrie N, Horton B K, Zandt G. 2005. Lithospheric evolution of the Andean fold-thrust belt, Bolivia, and the origin of the central Andean plateau[J]. *Tectonophysics*, 399(1/4): 15–37.
- Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review[J]. *Hydrometallurgy*, 150: 192–208.
- O3OJI A A. 1987. *Sedimentary and Volcanic Sedimentary Boron Deposits*[M]. Qin G X, Liu J C, translated. Beijing: Geological Publishing House, 1–222 (in Chinese).
- Ren Fangtao, Zhang Jie. 2013. Chemical separation and enrichment of lithium in aluminous rock in central Guizhou[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 45(3): 19–21 (in Chinese with English abstract).

- Sarchi C, Lucassen F, Meixner A, Caffè P J, Becchio R, Kasemann S A. 2023. Lithium enrichment in the Salar de Diablillos, Argentina, and the influence of Cenozoic volcanism in a basin dominated by Paleozoic basement[J]. *Mineralium Deposita*, 58: 1351–1370.
- Shu Liangshu, Zhu Wenbin, Xu Zhiqin. 2021. Geological settings and metallogenic conditions of the granite–type lithium ore deposits in South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(10): 3099–3114 (in Chinese with English abstract).
- Stanley C J, Jones G C, Rumsey M S. 2007. Jadarite, $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$, a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia[J]. *European Journal of Mineralogy*, 19(4): 575–580.
- Sun Honglie, Zheng Du. 1998. Formation, Evolution and Development of the Qinghai–Xizang Plateau[M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1–350(in Chinese with English abstract).
- Swain B. 2016. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. *Separation & Purification Technology*, 172: 388–403.
- USGS. 2019. Minerals commodity summaries: Lithium[EB/OL]. Geological Survey: 1–2. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2019/mcs2019-lithium.pdf>.
- USGS. 2020. Minerals commodity summaries: Lithium[EB/OL]. Geological Survey: 1–2. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>.
- USGS. 2021. Minerals commodity summaries: Lithium[EB/OL]. Geological Survey: 1–2. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-lithium.pdf>.
- USGS. 2022. Minerals commodity summaries: Lithium[EB/OL]. Geological Survey: 1–2. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-lithium.pdf>.
- USGS. 2023. Minerals commodity summaries: Lithium[EB/OL]. Geological Survey: 1–2. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-lithium.pdf>.
- Vine J D, Dooley J R. 1980. Where on Earth is all the lithium? with a section on uranium isotope studies[R]. USGS, 1–114.
- Wang C G, Zheng M P. 2019. Hydrochemical characteristics and evolution of hot fluids in the Gudui geothermal field in Comei County, Himalayas[J]. *Geothermics*, 81(SEP): 243–258.
- Wang Denghong, Dai Hongzhang, Liu Shanbao, Li Jiankang, Wang Chenhui, Lou Debo, Yang Yueqing, Li Peng. 2022. New progress and trend in ten aspects of lithium exploration practice and theoretical research in China in the past decade[J]. *Journal of Geomechanics*, 28(5): 743–764 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Li Peigang, Qu Wenjun, Lei Zhiyuan, Liao Youchang. 2013. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China[J]. *Science China: Earth Sciences*, 56: 145–152 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qiushu, Yuan Chunhua, Xu Hong. 2015. Analysis of the global lithium resource distribution and potential[J]. *China Mining Magazine*, 24(2): 10–17 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xishun, Huang Wenbin, Du Xiaohui, Li Li. 2014. Study on metallogenic types and models of lithium deposits in the world[J]. *Deposit Geology*, 33(S1), 1197–1198 (in Chinese with English abstract).
- Xiao M S, Wang S H, Zhang Q F, Zhang J W. 1997. Leaching mechanism of the spodumene sulphuric acid process[J]. *Rare Metals*, 16(1): 37–45.
- Xu S S, Song J F, Bi Q Y, Chen Q, Zhang W M, Qian Z X, Zhang L, Xu S A, Tang N, He T. 2021. Extraction of lithium from Chinese salt–lake brines by membranes: Design and practice[J]. *Journal of Membrane Science*, 635: 119441.
- Yu Feng, Wang Denghong, Yu Yang, Liu Zhu, Gao Juanqin, Zhong Jiaai, Qin Yan. 2019. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary–type Lithium deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 38(3): 354–364 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yingli, Chen Lei, Wang Kunming, Wang Gang, Guo Xianqing, Nie Xiao, Pang Xuyong. 2022. Metallogenic characteristics of sedimentary lithium resources[J]. *Mineral Deposits*, 41(5): 1073–1092 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Lei, Wang Xibo, Dai Shifeng. 2022. Lithium resources in coal–bearing strata: Occurrence, mineralization and resource potential[J]. *Journal of China Coal Society*, 47(5): 1750–1760 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yuanyi, Fu Jiajun, Li Yun. 2015. Super large lithium and boron deposit in Jadar Basin, Serbia[J]. *Geological Review*, 61(1): 34–44 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Mianping. 1995. A New Type of Hydrothermal Deposit Cesium–bearing Geyselite in Tibet[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–114(in Chinese).
- Zheng Mianping, Chen Wenxi, Qi Wen. 2016. New findings and perspective analysis of prospecting for volcanic sedimentary boron deposits in the Tibetan Plateau[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 37(4): 407–418 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Mianping, Liu Wengao. 1987. A new lithium mineral–Zabuyeite[J]. *Geological Review*, 79(4): 365–368 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Mianping, Lü Yuanyuan. 2018. The 'Nuclear Boron Ore' Viewed from the Angle of Geochemistry[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, (2): 250–256 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Mianping, Wang Qiuxia, Duo Ji. 1989a. A New Type of Hydrothermal Deposit: Cesium–bearing Geyselite in Tibet[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–114 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Mianping, Xiang Jun, Wei Xinjun, Zheng Yuan. 1989b. Saline Lake on the Qinghai–Xizang (Tibet) Plateau[M]. Beijing: Science Press, 1–431 (in Chinese with English abstract).
- Zheng M P, Yuan H R, Liu J Y, Li Y H, Ma Z B, Sun Q. 2007.

- Sedimentary characteristics and paleoenvironmental records of Zabuye Salt Lake, Tibetan Plateau, since 128 ka BP[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 81(5): 861-874.
- Zheng Mianping, Yuan Heran, Liu Junying, Li Yanhe, Ma Zhibang, Sun Qing. 2007. Sedimentary characteristics and paleoenvironmental records of Zabuye Salt Lake, Tibetan Plateau, since 128 ka BP[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(12): 1608-1617, 1779-1781.
- Zheng Mianping, Yuan Heran, Zhao Xitao, Liu Xifang. 2006. The Quaternary Pan-lake (Overflow) period and paleoclimate on the Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(2): 169-180 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 陈平, 柴东浩. 1997. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1-194.
- 邓飞跃, 尹桃秀, 甘文文, 河晓燕. 1999. 锂云母提锂母液中钾铷铯的综合利用[J]. *矿冶工程*, (1): 52-54.
- 李泊洋, 姜大伟, 付旭, 王磊, 高树起, 樊志勇, 王可祥, 胡格吉乐吐. 2018. 内蒙古维拉斯托矿区锂多金属矿床地质特征及找矿意义[J]. *矿产勘查*, 9(6): 1185-1191.
- 李建康, 刘喜方, 王登红. 2014. 中国锂矿成矿规律概要[J]. *地质学报*, 88(12): 2269-2283.
- 刘丽君, 王登红, 刘喜方, 李建康, 代鸿章, 闫卫东. 2017. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J]. *中国地质*, 44(2): 263-278.
- 马志邦, 马妮娜, 张雪飞, 王宇. 2010. 西藏扎布耶湖晚更新世沉积物²³⁰Th/²³⁸U年代学研究[J]. *地质学报*, 84(11): 1641-1651.
- 满志敏. 2009. 中国历史时期气候变化研究[M]. 山东: 山东教育出版社, 1-504.
- O3OJI A A. 1987. 沉积和火山沉积硼矿[M]. 北京: 地质出版社, 1-222.
- 任方涛, 张杰. 2013. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究[J]. *无机盐工业*, 45(3): 19-21.
- 舒良树, 朱文斌, 许志琴. 2021. 华南花岗岩型锂矿地质背景与成矿条件[J]. *地质学报*, 95(10): 3099-3114.
- 孙鸿烈, 郑度. 1998. 青藏高原形成演化与发展[M]. 广州: 广东科技出版社, 1-350.
- 王登红, 代鸿章, 刘善宝, 李建康, 王成辉, 娄德波, 杨岳清, 李鹏. 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[J]. *地质力学学报*, 28(5): 743-764.
- 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 雷志远, 廖友常. 2013. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. *中国科学: 地球科学*, 43(1): 44-51.
- 王秋舒, 元春华, 许虹. 2015. 全球锂矿资源分布与潜力分析[J]. *中国矿业*, 24(2): 10-17.
- 吴西顺, 黄文斌, 杜晓慧, 李莉. 2014. 世界锂矿床成矿类型及模式研究[J]. *矿床地质*, 33(S1): 1197-1198.
- 于泓, 王登红, 于扬, 刘铸, 高娟琴, 仲佳爱, 秦燕. 2019. 国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状[J]. *岩矿测试*, 38(3): 354-364.
- 张英利, 陈雷, 王坤明, 王刚, 郭现轻, 聂潇, 庞绪勇. 2022. 沉积型锂资源成矿作用特征[J]. *矿床地质*, 41(5): 1073-1092.
- 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): 1750-1760.
- 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[J]. *地质论评*, 61(1): 34-44.
- 郑绵平. 1995. 水热成矿新类型——西藏铯硅华矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1-114.
- 郑绵平, 陈文西, 齐文. 2016. 青藏高原火山-沉积硼矿找矿的新发现与远景分析[J]. *地球学报*, 37(4): 407-418.
- 郑绵平, 刘文高. 1987. 一种锂的新矿物——扎布耶石[J]. *地质论评*, 79(4): 365-368.
- 郑绵平, 吕苑苑. 2018. 从地球化学角度看“核用硼矿”[J]. *地球学报*, 39(2): 250-256.
- 郑绵平, 王秋霞, 多吉. 1989a. 水热成矿新类型[M]. 北京: 地质出版社, 1-114.
- 郑绵平, 向军, 魏新俊, 郑元. 1989b. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 科学技术出版社, 1-431.
- 郑绵平, 袁鹤然, 刘俊英, 李延河, 马志邦, 孙青. 2007. 青藏高原扎布耶盐湖128 ka以来沉积特征与古环境记录[J]. *地质学报*, 81(12): 1608-1617, 1779-1781.
- 郑绵平, 袁鹤然, 赵希涛, 刘喜方. 2006. 青藏高原第四纪泛湖期与古气候[J]. *地质学报*, (2): 169-180.