黄曦光,李建森,朱欣桐,等.硅酸盐岩地表风化过程中矿物转变及Mg-Li元素迁移行为:对高Mg/Li盐湖卤水成因的启示[J].盐湖研究,2025,33(4):91-100.
Huang X G,Li J S,Zhu X T,et al. Mineral conversion and Mg-Li migration during surface weathering of silicate rocks: implications for the genesis of high Mg/Li salt lake brines[J]. Journal of Salt Lake Research,2025,33(4):91-100.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025047
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025047

硅酸盐岩地表风化过程中矿物转变及Mg-Li元素迁移行为:对高Mg/Li盐湖卤水成因的启示

黄曦光[1,2],李建森[1,2*],朱欣桐[1,2,3],李 翔[1,2,3],包昕玥[1,2,3],李兴东[4],张永兴[4*]
(1.中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源绿色高值利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2.青海省盐湖地质与环境重点实验室,青海 西宁 810008;3.中国科学院大学,北京 100049;
4.中国地质调查局西宁自然资源综合调查中心,青海 西宁 810008)

摘 要:锂是保障我国新能源产业发展的核心战略资源。我国青藏高原盐湖中蕴含大量的卤水型锂资源,然而柴达木盆地盐湖卤水高Mg/Li的特点增加了提锂成本,限制了盐湖资源的高效开发利用。硅酸盐矿物在地表风化过程中通常不会发生一致性溶解,而是释放出一定元素的同时形成次生矿物。因此,盐湖物源区风化过程中原生矿物向次生矿物转化行为以及Mg和Li在原生矿物和次生矿物的赋存形式对盐湖Mg/Li有着重要的控制作用。在风化过程中,富镁原生矿物遵循以下路径演化:原生矿物→滑石/三八面体蒙皂石/三八面体蛭石+铁(氢)氧化物→二八面体蒙皂石/二八面体蛭石+铁(氢)氧化物→高岭石/埃洛石+铁(氢)氧化物→三水铝石+铁(氢)氧化物。Mg和Li主要赋存在原生矿物的结构晶格内。而在次生矿物中,Mg和Li可以以三种形式存在:(1)结构单元层八面体片内与氧原子或羟基配位;(2)层间以吸附态存在;(3)矿物边缘以吸附态存在。Mg和Li在滑石中主要赋存于结构单元层中,在蒙皂石和蛭石中赋存于结构单元层与层间,在铁(氢)氧化物、高岭石、埃洛石与三水铝石中以吸附态赋存在矿物边缘。原生矿物水解过程中Mg和Li以原生矿物的Mg、Li比例排出。多数情况下,风化产生的滑石/三八面体蒙脱石或蛭石结构继承自原生矿物,其结构层内Mg/Li与原生矿物相似。而无论是在层间还是边缘位置,Mg相较Li均更难被黏土矿物吸附。因此,盐湖流域区硅酸盐岩风化会产生比自身Mg/Li更高的流体,从而对盐湖卤水高Mg/Li的形成在物源上起到重要作用。

关键词:盐湖卤水;Mg/Li;岩石风化;黏土矿物;元素迁移
中图分类号:P618.71 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-858X(2025)04-0091-10

随着全球能源转型进程加速,锂作为动力电池核心材料,其战略地位日益凸显,被誉为"21世纪的能源金属"[1]。在各类锂矿床中,盐湖卤水型锂矿资源储量占全球60%以上[2],同时具有开采成本低和环境友好等优势,已成为锂资源主要开发对象[3]。我国盐湖卤水型锂矿床主要分布在青海柴达木盆地和西藏中北部,其中柴达木盆地盐湖LiCl资源储量约为1 600万吨,西藏中北部盐湖LiCl储量约为650万吨[4]。然而,柴达木盆地盐湖卤水的Mg/Li比值高达75~1 800(平均158),较优质卤水型锂矿床可高出一至两个数量级[5-7]。镁锂离子相近的化学性质导致高Mg/Li卤水提锂难度倍增,严重制约锂资源开发效率。岩石的地表风化与地壳中高温水岩相互作用形成的热泉是盐湖的主要物源[5,8-10],二者对盐湖卤水的成分起着至关重要的控制作用。Mg在地表风化过程中被认为是一种非保守性元素[11-13],而在高温水岩作用中被大量固定进入热液蚀变产物中[14-17]。与之相反,Li在地表风化过程中被认为相对保守[18],

收稿日期:2025-05-20;**修回日期:**2025-06-05
基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2023YFC2908600);青海省"昆仑英才·高端创新创业人才"计划项目(QHKLYC-GDCXCY-2024-574、QHKLYC-GDCXCY-2024-049);中国地质调查局地质调查项目(DD20220958)
作者简介:黄曦光(1995—),男,博士,助理研究员,研究方向:盐湖成因与演化的研究。Email:xghuang@isl.ac.cn。
通信作者:李建森(1987—),男,博士,副研究员,主要从盐湖矿床学的研究。Email:lijs@isl.ac.cn。
张永兴(1986—),男,硕士,高级工程师,主要从盐湖资源调查的研究。Email:zhangyongx1986@163.com。

而许多热泉则具有高的Li含量[10,19-22]。柴达木盆地典型富锂盐湖的主要补给河流是发源于东昆仑造山带的那棱格勒河和格尔木河。由于经历了多期次的增生与碰撞造山作用,东昆仑造山带出露有大量的超镁铁质-长英质岩浆岩[23],这些硅酸盐岩的风化对那棱格勒河、格尔木河以及柴达木盆地盐湖卤水的成分可能在物源方面起着重要的调控作用。

本文将总结地表风化条件下岩浆岩中原生造岩矿物向次生矿物的转化过程、次生矿物的结构、Mg和Li在原生矿物与次生矿物的赋存形式以及原生矿物向次生矿物转化过程中Mg和Li的迁移行为,结合实地风化研究成果,探讨岩石风化对盐湖卤水Mg/Li的潜在影响。

1 黏土矿物结构与常见风化成因黏土矿物

硅酸盐矿物在风化时通常不会发生一致性溶解,而是在释放出一定元素的同时形成次生矿物。黏土矿物是硅酸盐矿物风化过程形成的主要次生矿物。地表风化过程形成的黏土矿物主要为层状黏土矿物,结构单元是由排列成片状的四面体(tetrahedral sheet, T)和排列成片状的八面体(octahedral sheet,O)构成的层状结构。理想的四面体片由SiO_4四面体构成,单个四面体中三个同一平面内的O^{2-}形成桥氧与三个相邻的SiO_4四面体相连接形成延伸的四面体片。四面体中第四个O^{2-}不与其他四面体共享,被称为端氧,通常指向同一方向与八面体片结合。四面体中的Si^{4+}可被Al^{3+}类质同象替换。理想情况下,八面体由六个OH^-构成,但由于与四面体片结合,部分OH^-会被四面体片的端氧取代。八面体中与氧原子或羟基键合的阳离子可以是三价阳离子(Al^{3+}、Fe^{3+}),也可以是二价阳离子(Mg^{2+}、Fe^{2+})。当八面体片中所有阳离子均是三价阳离子(Al^{3+}、Fe^{3+})时,仅有三分之二的八面体中含有阳离子,此时形成的黏土矿物可被称为二八面体黏土矿物;而当八面体片中所有阳离子均为二价阳离子时(Mg^{2+}、Fe^{2+}),所有八面体均会含有阳离子,此时形成的黏土矿物可被称为三八面体黏土矿物。黏土矿物的结构单元层有两种类型:一种是一个四面体片和一个八面体片组成的1∶1型或TO型;另外一种是由两个四面体片夹一个八面体片的2∶1型或TOT型。另外,绿泥石族矿物结构单元层为TOT型,而在其结构单元层之间还存在以$Mg(OH)_6$配位八面体存在的水镁石$Mg(OH)_2$片,可称为2∶1∶1或TOTO型。在TO层状结构中,一个晶胞包括六个八面体和四个四面体,在TOT层状结构中一个晶胞包含六个八面体和八个四面体。黏土矿物的化学式通常基于半晶胞含量,即三个八面体,两个或四个四面体。当黏土矿物八面体片中三分之二的八面体内含三价阳离子,留下三分之一空位,或八面体片中全部八面体含二价阳离子,以及四面体片中所有四面体均含有Si^{4+}时,黏土矿物结构层呈电中性。而当四面体中Si^{4+}被Al^{3+}取代、八面体中阳离子被低电荷阳离子取代(如Mg^{2+}替代Al^{3+},Li^+替代Mg^{2+})或八面体片中存在多余空位时,黏土矿物带负电,层电荷量以黏土矿物的结构式,即半晶胞所带的电荷量表示。此时通常会有阳离子填充在黏土矿物结构单元层间以平衡电荷。层状黏土矿物可根据其结构单元层内四面体片与八面体片的排列方式、八面体中阳离子类型、层电荷量以及层间填充阳离子类型进行分类(表1),以下简要介绍几种风化过程中常见的次生黏土矿物。

表1 常见黏土矿物特征

Table 1 Characters of common clay minerals

晶体特征	二八面体矿物	三八面体矿物
TO型矿物		
层电荷≈0 结构单元层厚度=4.5 Å 结构单元层+层间填充厚度≈7 Å	高岭石族	蛇纹石族
TOT型矿物		
层电荷= 0 结构单元层厚度= 7 Å 结构单元层+层间填充厚度≈ 9 Å	叶蜡石	滑石
层电荷= −0.2 到 −0.6 结构单元层+层间填充厚度=10 到 18 Å 层间填充物类型:水合或非水合阳离子(Ca^{2+}、Na^+等)	蒙皂石族	蒙皂石族
层电荷= −0.6 到 −0.9 结构单元层+层间填充厚度=10 到 15 Å 层间填充物类型:水合或非水合阳离子(Ca^{2+}、Na^+等)	蛭石族	蛭石族
层电荷= −0.75 到-0.9 结构单元层+层间填充厚度≈10 Å 层间填充物类型:非水合阳离子(主要为K^+)	伊利石	

修改自文献[24]

高岭石化学式为$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$,是高岭石族矿物中最常见的种类。高岭石结构单元层为TO构型,结构单元层之间由八面体片中羟基与四面体片中氧原子形成的氢键连接。由于结构单元层之间氢键的键强较高,阳离子难以进入高岭石层间。高岭

石结构层内四面体片中阳离子为Si^{4+},八面体片中阳离子为Al^{3+},发生的类质同象替换现象也极为有限,因此高岭石层电荷接近0。埃洛石是高岭石族矿物中另一种常见的种类,化学式为$Al_2[Si_2O_5](OH)_4\cdot 2(H_2O)$,也被称为多水高岭石。埃洛石与高岭石结构单元层组成十分相似,不同的是埃洛石结构单元层之间有水分子填充,因此阳离子可进入埃洛石层间。

蒙皂石族矿物是最为知名的TOT型黏土矿物,蒙皂石族矿物结构层内四面体与八面体位置可发生广泛的类质同象替换,因此可具有相当多种类的蒙皂石族矿物。常见的二八面体的蒙皂石成分可用三个端元矿物表示:蒙脱石$[(M^+_y\cdot nH_2O)(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2]$、贝得石$[(M^+_x\cdot nH_2O)Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$与绿脱石$[(M^+_x\cdot nH_2O)Fe^{3+}_2(Si_{4x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$,而常见的三八面体蒙皂石则有:皂石$[(M^+_x\cdot nH_2O)Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$、锂皂石$[(M^+_y\cdot nH_2O)(Mg_{3-y}Li_y)Si_4O_{10}(OH)_2]$与锌皂石$[(M^+_x\cdot nH_2O)Zn_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2]$。其中$x$与$y$分别是因在四面体片与八面体片中发生类质同象替换所携带的层电荷,M^+为层间填充一价阳离子,可以为Na^+、K^+或Li^+,也可以是二价阳离子如Ca^{2+}或Mg^{2+},当是二价阳离子时,填充数量相对一价阳离子减半。蒙皂石族矿物层间填充的阳离子通常为水合阳离子,因此极易发生交换。蛭石同样为TOT型黏土矿物,可以是二八面体型,也可以是三八面体型。蛭石与蒙皂石不同之处在于,蛭石四面体片中有更多的Al^{3+}替换Si^{4+},层电荷更高。伊利石为二八面体TOT型黏土矿物,其理想化学式为$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$,在此基础上,四面体中可发生更多$Al^{3+}$对$Si^{4+}$的替换,在八面体位置则可发生$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Mg^{2+}$对$Al^{3+}$的替换。伊利石所带层电荷通常为−0.75～−0.9,层间填充非水合K^+以平衡电荷,由于K^+为非水合,无法与外部溶液中的离子交换。滑石为三八面体TOT型黏土矿物,其成分通常十分接近其理想化学式$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$。滑石的八面体位置可发生相当有限的Al^{3+}或Fe^{3+}对Mg^{2+}的替换,替换产生的多余正电荷则通过八面体内产生空腔或四面体中Al^{3+}对Si^{4+}的替换平衡。滑石的层电荷接近0,其层间也没有阳离子填充,结构单元层之间以范德华力连接。

除上述黏土矿物外,三水铝石也是硅酸盐岩风化的常见产物。三水铝石同样为层状矿物,化学式为$Al(OH)_3$。其结构单元层类似于黏土矿物的八面体片,是由Al^{3+}离子与羟基配位的八面体相互连接形成的。与二八面体黏土矿物相同,三水铝石中仅有2/3的八面体内含有阳离子。三水铝石通常不带层电荷,因此层间也没有阳离子填充。

2　岩石风化过程中矿物转变过程

当岩石暴露在地表时,与雨水、氧气、二氧化碳等物质接触,其中大部分原生矿物处于化学不稳定状态而发生分解,伴随着次生矿物的形成,岩石内新的流体通路的开放以及化学元素的淋滤,岩石的物理和化学性质发生改变。由于岩石风化过程中伴随着原生矿物的分解和次生矿物的形成,风化过程中元素的迁移行为受到其在原生和次生矿物中分布模式的极大影响。因此,厘清岩石风化过程中矿物变化是讨论此过程中元素迁移规律的前提。岩浆岩中常见的造岩矿物包括:黑云母、白云母、绿泥石、钾长石、斜长石、角闪石、辉石与橄榄石,以下将分别描述上述矿物在风化过程中的转变。

2.1　黑云母

黑云母是中性-长英质岩以及伟晶岩中常见的暗色矿物,也可产于部分特殊的镁铁质岩中,如煌斑岩。黑云母属TOT型三八面体层状硅酸盐,其化学式为$K\{(Mg,Fe^{2+})_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$,$K^+$为层间阳离子。其中Mg和$Fe^{2+}$位于八面体片中,可以发生完全类质同象替换,当$n(Mg):n(Fe)>2:1$时为金云母。黑云母在风化最初阶段发生的风化反应为黑云母+水→三八面体蛭石+铁(氢)氧化物,而此反应具体可分为两部分,第一部分是黑云母的氧化,在此过程中黑云母中Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+},同时为平衡电价,排出Mg^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}等阳离子,第二部分是氧化黑云母层间的K^+与Mg^{2+}或Ca^{2+}等离子发生交换。黑云母的蛭石化是黑云母最简单的风化反应,其结构单元层的结构在此过程中可被保留[25,26]。随着风化进行,三八面体蛭石中Fe^{2+}继续被氧化为Fe^{3+},并随着Mg^{2+}的淋失,三八面体蛭石转变为二八面体蛭石。继续风化则会导致蛭石完全分解,形成高岭石或埃洛石以及铁(氢)氧化物。高岭石或埃洛石以及铁(氢)氧化物是黑云母高级风化阶段的产物,不过在风化初期阶段,黑云母也可绕过蛭石直接风化形成高岭石[27]。这主要取决于黑云母接触流体的更新速度,在较封闭微系统中,黑云母蛭石化,而在较开放的微系统

中,发生高岭石化[28]。

2.2 白云母

白云母是S型花岗岩与伟晶岩中常见的矿物,属TOT型二八面体层状硅酸盐,化学式为$K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$。虽然其较黑云母更加抗风化,但其风化行为和黑云母类似。在较封闭微系统中,其风化产生富铝二八面体蛭石或蒙皂石族矿物,而在较开放的微系统中,则可直接形成高岭石[29,30]。

2.3 绿泥石

绿泥石为TOTO型特殊结构的层状硅酸盐,其结构单元层为TOT型,层间由八面体结构的$Y(OH)_6$水镁石片填充。在火成岩中,绿泥石多是辉石、角闪石、黑云母等矿物受热液蚀变产生的矿物。由上述镁铁质矿物转变而来的绿泥石为三八面体结构,化学式为$(Mg,Fe^{2+})_3[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\cdot(Mg,Fe^{2+})_3(OH)_6$。绿泥石在地表风化中的转化行为与黑云母十分相似,首先发生的是结构单元层内八面体片中Fe^{2+}的氧化以及Mg^{2+}的淋失,同时层间水镁石片溶解,水合Mg^{2+}、Ca^{2+}、Na^{+}等阳离子进入,形成三八面体蛭石和铁(氢)氧化物。随着风化进行,三八面体蛭石形成二八面体蛭石,最后形成高岭石或埃洛石以及铁(氢)氧化物。

2.4 钾长石和斜长石

钾长石是正长石($KAlSi_3O_8$)和钠长石($NaAlSi_3O_8$)构成的类质同象系列,而斜长石则是钠长石和钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)组成的类质同象系列。长石初期风化主要产生二八面体的蒙皂石族矿物,随着风化进行,二八面体蒙皂石则进一步转变为高岭石或埃洛石。与云母类似,如与长石接触的流体更新速度较快,长石可直接形成高岭石或埃洛石[28,31]。长石族矿物不含Mg和Fe,而其风化产物有时却含一定量的Mg和Fe[28],这些Mg和Fe是由岩石内其他矿物风化产生。

2.5 角闪石

角闪石族矿物化学通式可表示为$A_{0\sim1}X_2Y_5[T_4O_{11}]_2(OH,F,Cl)_2$,其中$A$代表$Na^{+}$,$K^{+}$,$H_3O^{+}$;$X$代表$Na^{+}$、$Li^{+}$、$K^{+}$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$;$Y$代表$Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Ti^{4+}$、$Cr^{3+}$,$A$,$X$,$Y$组阳离子组内及组间的类质同象替代十分普遍且复杂,以普通角闪石$(Na,Ca)_{2\text{-}3}(Mg,Fe^{2+})_4(Al,Fe^{3+})[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$和镁铁闪石$(Mg,Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH)_2$最为常见。角闪石族属于双链状硅酸盐矿物,其硅氧骨架可视为两个SiO_4四面体以两个顶角与相邻SiO_4四面体相连形成的单链组合而成。在风化初期阶段,如果此时体系封闭,角闪石风化产物为三八面体蒙皂石与铁(氢)氧化物。而在体系部分开放条件下,如果有外部Al加入(如长石风化溶出的Al),则会导致形成的黏土矿物四面体片中更多的Si^{4+}被Al^{3+}取代,形成三八面体蛭石[28]。新形成的蒙皂石或蛭石中的TOT结构层是由角闪石的链状结构直接继承而来。在角闪石向蒙皂石或蛭石转化的过程中,1/3的结构链保持稳定,而其周围2/3的结构链成分发生再分配,与保持稳定的结构链相连形成层状结构[32]。随着风化的进行,三八面体蒙皂石与蛭石则会向二八面体蒙皂石与蛭石+铁(氢)氧化物和高岭石/埃洛石+铁(氢)氧化物转变。同时,可在部分风化剖面观察到角闪石向高岭石/埃洛石与铁(氢)氧化物的直接转变[33],而如果角闪石中Al和Fe的含量较低,也有可能直接溶解而不形成次生矿物[34]。

2.6 辉石

辉石族矿物的化学通式为$XY[T_2O_6]$,其中X代表Na^{+}、Ca^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}、Li^{+}等,Y代表Mn^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Ti^{4+}等,T代表Si^{4+}和Al^{3+}。根据晶体结构,辉石族矿物可分为斜方辉石亚族和单斜辉石亚族,其中斜方辉石亚族为顽火辉石$Mg_2Si_2O_6$和斜方铁辉石$Fe_2Si_2O_6$两个端元构成的类质同象系列,而单斜辉石亚族常见透辉石$CaMgSi_2O_6$与钙铁辉石$CaFeSi_2O_6$构成的钙辉石类质同象系列以及T位有较多Al^{3+}替换Si^{4+}的普通辉石$Ca(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Ti,Al)[(Si,Al)_2O_6]$。与角闪石相同,辉石属于链状硅酸盐矿物,不过辉石的硅氧骨架为两个SiO_4四面体以两个顶角与相邻SiO_4四面体相连形成的单链。辉石在风化过程中产生的次生矿物种类与角闪石十分相似,不过如果辉石中Al含量较低则会形成滑石[35]。辉石在初期风化向滑石或蒙皂石转化过程中的结构变化仍有争议。有学者发现风化产生的滑石与蒙皂石的层状结构是在辉石的链状结构基础上发展而来的[35,36],而另一些学者则发现辉石初期风化首先分解产生无定形的中间产物,再结晶出滑石或蒙皂石[37,38]。

2.7　橄榄石

橄榄石为镁橄榄石 Mg_2SiO_4 和铁橄榄石 Fe_2SiO_4 构成的完全类质同象系列。橄榄石是岛状硅酸盐矿物,其硅氧骨干为孤立的 SiO_4 四面体。作为岩浆岩中最不稳定的造岩矿物,即使是在新鲜岩石中,橄榄石也常因岩浆后期或热液过程而转变为含水层状硅酸盐矿物,如蛇纹石、滑石和铁(氢)氧化物等,这些产物和橄榄石在低温风化过程中产生的产物相似,很难通过矿物学和岩石学手段确定其成因。根据风化强度,橄榄石风化反应通常按以下顺序进行:橄榄石→富 Mg 三八面体蒙皂石→二八面体蒙皂石→高岭石/埃洛石+铁(氢)氧化物[31]。橄榄石风化产物中的 Al 通常由其他矿物,如斜长石风化提供。而超基性岩由于不含斜长石,其中橄榄石风化则不会产生蒙皂石族矿物,而产生滑石[28]。与辉石相似,橄榄石向滑石或蒙皂石的转变有可能继承自橄榄石原本的岛状结构,也有可能是橄榄石分解后重新结晶形成滑石或蒙皂石[28]。

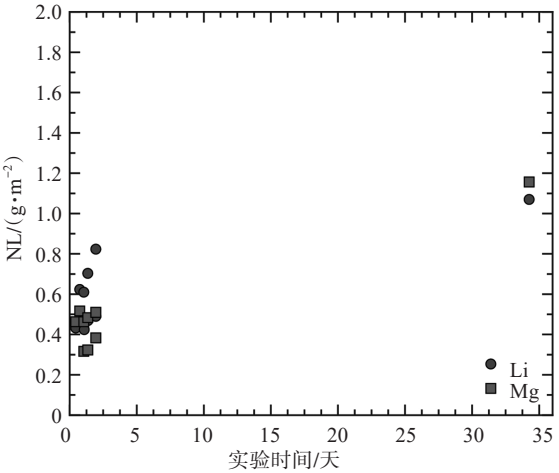
综上所述,在岩浆岩常见造岩矿物风化过程中,镁铁质矿物首先形成滑石与三八面体蒙皂石或蛭石等三八面体黏土矿物与铁(氢)氧化物,而后三八面体的黏土矿物继续形成二八面体的蒙皂石或蛭石。非镁铁质矿物如白云母与长石等风化则产生二八面体的蒙皂石或蛭石。二八面体的蒙皂石或蛭石继续分解产生高岭石或埃洛石与铁(氢)氧化物。而在风化强烈的地区,高岭石与埃洛石会继续分解产生三水铝石。

3　Mg和Li在原生与次生矿物间的分布以及风化过程中的行为

3.1　Mg和Li在原生矿物中的分布与风化过程中的行为

Li 是一种中度不相容元素,在岩浆岩中,Li 含量随着岩性由镁铁质演化为长英质逐渐升高[39,40],同时 Mg/Li 逐渐降低。不过,在硅酸盐矿物中,Li^+半径为 0.76 Å,Mg^{2+}半径为 0.72 Å,相近的离子半径使得在富镁硅酸盐矿物中 Li 可以与 Mg 形成广泛的类质同象替换。在给定的岩性中,Li 和 Mg 在矿物间的分布十分相似。例如,在镁铁-超镁铁质岩中,Li 和 Mg 主要分布在橄榄石、辉石和角闪石等矿物中,而在中性-长英质岩石中,Li 和 Mg 主要分布在角闪石、黑云母与绿泥石等矿物中。另外,在S型花岗岩中,白云母是 Li 的重要储库,而白云母几乎不含有 Mg[41-44]。

原生硅酸盐矿物在风化过程中金属阳离子的淋滤主要通过氧化与水解作用进行,由于 Li 和 Mg 为非变价元素,其淋滤过程不涉及氧化,主要为水解作用造成。水解作用的原理是水溶液中 H^+与硅酸盐矿物晶格中配位金属阳离子发生交换反应,因此,此过程中不同金属阳离子淋失程度的差异主要取决于晶格内原有的 M-O 键(M 代表金属阳离子)与新形成的 H-O 键之间的键强差异[45]。M-O 键强除了与金属阳离子本身性质有关外,也与金属阳离子在晶格内的配位数有关。在常见的镁铁质造岩矿物中,Mg 和 Li 均以六配位的形式存在于八面体中,在角闪石中,Mg 和 Li 位于扭曲的八面体中,因此 M-O 键更长,可视为五配位[40]。无论是在六配位还是五配位的情况下,Mg-O 键和 Li-O 键均具有相似的键长与键强[46],因此理论上硅酸盐矿物风化过程中 Mg 和 Li 应保持以原矿物中相似的比例淋失。在没有二次矿物形成的情况下,在室内玄武岩玻璃溶解过程中 Mg 和 Li 的损失程度十分接近(图 1),也支持这一推论。



(NL=标准化质量损失)数据误差为±10%

图1　玄武岩玻璃溶解实验中Li与Mg元素NL值(数据引自文献[47])

Fig. 1　The NL values of Li and Mg in the basalt glass dissolution experiment(Data from citation [47])

3.2　Mg和Li在次生矿物中的分布与风化过程中的行为

Mg 和 Li 在黏土矿物中可位于三个位置:(1) 结构层内八面体片中;(2) 层间吸附;(3) 边缘吸附。

如前文所述,Mg^{2+}可以位于黏土矿物结构单元层的八面体位置,而 Li^+由于和 Mg^{2+}具有相似的离子

半径，可在八面体中类质同象替换 Mg^{2+}。位于八面体中的 Mg 和 Li 可被称为结构 Mg 与结构 Li。溶液中金属阳离子进入黏土矿物结构单元层的难易程度可用参数 ΔO^{2-} 表示，其为金属阳离子在晶体内形成 M-O 键与在溶液中形成水合离子之间的吉布斯自由能的差值，特定金属阳离子的 ΔO^{2-} 值越小表明其越容易从溶液中进入黏土矿物晶格[24,48]。根据计算，Mg^{2+} 的 ΔO^{2-} 值为−27.40 kcal/mol，而 Li^{+} 的 $+\Delta O^{2-}$ 值则为 6.11 kcal/mol[24,48]，这表明在室温下溶液中的 Li^{+} 不易进入黏土矿物结构，而溶液中的 Mg^{2+} 则更易于进入黏土矿物结构中。此理论预测得到了室内实验的证实，在溶液合成蒙皂石族矿物的实验中，所得黏土矿物结构态的 Mg/Li 比值均远高于初始溶液的 Mg/Li 比值（图 2）。不过，在实际风化过程中，多数情况下次生黏土矿物的层状结构继承自原生矿物的结构，此情况下，可能不涉及溶液中 Mg^{2+} 和 Li^{+} 进入黏土矿物结构。又由于原生矿物风化过程中 Mg 和 Li 以接近原生矿物 Mg/Li 的比例淋失，所以风化产生的次生矿物结构 Mg/Li 应与原生矿物 Mg/Li 接近。实际也有原生矿物完全分解后再结晶出黏土矿物的情况，这种情况下形成的黏土矿物结构 Mg/Li 会高于原生矿物。

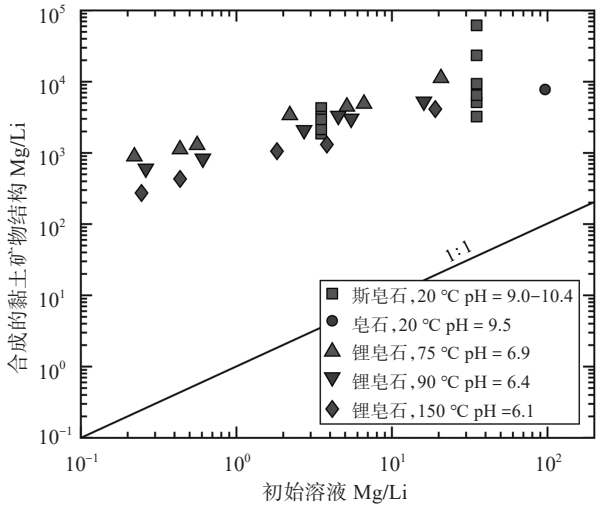


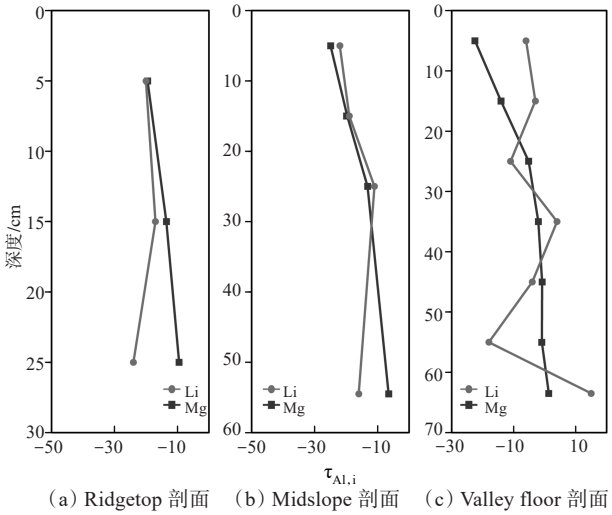
图2 溶液合成蒙皂石实验中初始溶液 Mg/Li 与产物结构 Mg/Li（数据引自文献[49,50]）

Fig. 2 Mg/Li ratios of initial solutions and products in the experiment of solution synthesis of smectite (Data from citation [49,50])

由于在黏土矿物四面体与八面体中均普遍存在低电荷阳离子对高电荷阳离子的替换（如四面体中 Al^{3+} 替代 Si^{4+}，八面体中 Mg^{2+} 替代 Al^{3+}，Li^{+} 替代 Mg^{2+}），黏土矿物结构单元层中通常带有不同程度的负电荷，因此层间常会吸附一些阳离子（Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Li^{+} 等）以平衡电荷。在这种情况下，由于黏土矿物的电荷亏损位于黏土矿物结构层内部，带电量不受溶液 pH 值的影响，水合氢离子也可作为阳离子进入黏土矿物层间填充，因此溶液 pH 值越低，黏土矿物层间所能吸附的金属阳离子越少[45]。在黏土矿物的四面体与八面体中，桥氧原子与多个阳离子结合形成四面体片与八面体片的二维延展结构，在矿物边缘，则存在未与阳离子完全键合的氧原子，并携带残余电荷。以 $Si\text{-}O_4$ 四面体片为例，在 $Si\text{-}O_4$ 四面体中，由于 Si 为+4 价，每个 O 原子从一个 Si 原子分享+1 价，而由于 O 为−2 价，因此在四面体中每个 O 原子存在−1 的过剩电荷，位于四面体底面的三个桥氧原子分别与一个其他硅原子结合以平衡电荷，在位于顶点的端氧则与八面体片内的两个三价阳离子或三个二价阳离子结合以平衡电荷，在晶体边缘由于平衡氧原子电价的阳离子缺失，晶体边缘存在残余负电荷而吸附阳离子。负残余电荷在晶体边缘，溶液中氢离子可以与带有负残余电荷的氧原子结合导致残余电荷发生变化，因此黏土矿物边缘吸附能力与溶液 pH 值有关，pH 值越低，吸附能力越低[45]。

以上两种形式存在的 Mg 和 Li 可被称为吸附 Mg 和吸附 Li。在常见的风化产生的次生矿物中，蒙皂石和蛭石以层间吸附为主。溶液中溶解态以及进入黏土矿物层间的阳离子以水合阳离子形式存在，即阳离子被水分子包围。因此，蒙皂石与蛭石层间位置对不同阳离子的吸附能力除了与自身所带层电荷大小有关外，还与水合阳离子的半径有关[45]。水合 Mg^{2+} 离子的半径为 4.28 Å，大于水合 Li^{+} 离子的半径 3.81 Å，因此水合 Mg^{2+} 离子相较水合 Li^{+} 离子更难进入黏土矿物层间[45]。此外，金属阳离子进入黏土矿物层间的原因是黏土矿物存在负的层电荷，具有更高电荷的 Mg^{2+} 离子可进入黏土矿物层间的量也相较 Li^{+} 离子更少。水合阳离子半径导致的阳离子进入黏土矿物层间能力的差异，随黏土矿物所带层电荷量的增多而减小，如蛭石由于携带更高的层电荷，不同半径的水合阳离子进入其层间能力的差异较小[45]。位于美国宾夕法尼亚州 Shale Hill 地区的页岩主要 Mg 与 Li 的赋存矿物为伊利石与绿泥石，在风化初期伊利石与绿泥石向蛭石转化。由于风化反应物与产物均为层状硅酸盐，产生的蛭石层状结构

继承自伊利石与蛭石的层状结构,在转化过程中,矿物结构单元层中 Mg 和 Li 以接近原生矿物 Mg/Li 的比例排出。又由于产生的蛭石携带大量层电荷,水合 Mg^{2+}离子和 Li^{+}离子以接近溶液 Mg/Li 的比例进入蛭石层间,因此在 Shale Hill 地区的化学风化过程中,Mg 和 Li 的损失程度十分接近(图 3)。



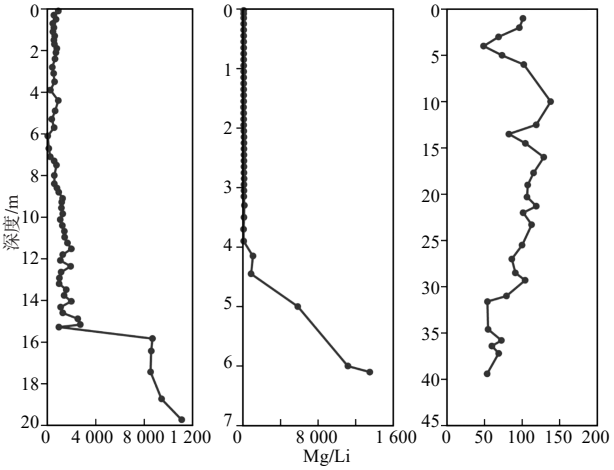
(a) Ridgetop 剖面　(b) Midslope 剖面　(c) Valley floor 剖面

$\tau_{Al,i}$代表风化岩 Li 或 Mg 相对新鲜岩石通过化学风化损失或获得的量,为负值时代表化学风化过程发生元素损失,当值为−100时代表完全损失,为正值时代表发生元素的获得。

图3　美国宾夕法尼亚州 Shale Hill 页岩风化剖面 Li 与 Mg 的 $\tau_{Al,i}$ 随剖面深度变化(数据引自文献[51,52])

Fig. 3　$\tau_{Al,i}$ values of Li and Mg vs. depth in shale weathering profiles, Shale Hill, Pennsylvania, USA (Data from citation[51,52])

高岭石、埃洛石、三水铝石与铁的(氢)氧化物对溶液中金属阳离子的吸附以边缘吸附为主。黏土矿物通过边缘吸附阳离子的能力与黏土矿物边缘的多少有关,即黏土矿物颗粒的粒径越小,边缘吸附能力也越强。溶液中水合阳离子通过边缘吸附结合到黏土矿物表层时,由于与黏土矿物表面官能团直接键合,需脱去部分结合的水分子,因此不同金属阳离子通过边缘吸附结合到黏土矿物表层的相对难易程度与阳离子在水合状态下与水分子结合的紧密程度有关[45]。阳离子水合状态下与水分子结合的紧密程度可用阳离子的水化能表示,水化能越低表示阳离子溶解时释放的能量越多,与水分子的结合就越紧密。Mg^{2+}与 Li^{+}的水化能分别为−1 921 kJ/mol 与−520 kJ/mol,理论上 Mg^{2+}相较 Li^{+}更难通过边缘吸附结合到黏土矿物表层。近年来随着 Mg 与 Li 同位素的发展,许多学者利用岩浆岩风化剖面研究 Mg 和 Li 同位素在地表风化过程中的分馏行为。由于具有较厚的风化层,这些研究剖面多集中于热带沿海地区,这些剖面中的 Mg 和 Li 含量受到海水气溶胶的严重影响。如位于我国湛江地区的玄武岩风化剖面,据估算海水气溶胶向剖面输入的 Li 是剖面自身 Li 总量的五倍[53]。海水 Mg/Li 约为 8 000,然而这些受到海水气溶胶严重影响的风化剖面在强烈风化阶段,组成矿物为高岭石、三水铝石、铁的氧化物等矿物时,其 Mg/Li 远低于海水 Mg/Li(图 4),这表明在自然条件下,以上矿物对 Li 的表面吸附能力远强于对 Mg 的吸附能力,与理论预测相符。



(a) 海南文昌玄武岩剖面　(b) 湛江玄武岩剖面　(c) 广东佛冈花岗岩剖面

图4　受海水气溶胶严重影响风化剖面 Mg/Li 随深度变化(数据引自文献[53-55])

Fig. 4　Mg/Li ratios vs. depth in weathering profiles strongly affected by marine aerosol (Data from citation[53-55])

4　总结与展望

综上所述,岩浆岩内主要镁铁质矿物地表风化过程按以下方式转变:原生矿物→三八面体矿物(视原生矿物 Al 含量可为滑石、三八面体蒙皂石或三八面体蛭石)+铁(氢)氧化物→二八面体蒙皂石或蛭石+铁(氢)氧化物→高岭石/埃洛石+铁(氢)氧化物→三水铝石+铁(氢)氧化物。而贫镁铁矿物则从二八面体蒙皂石或蛭石开始演化。在此过程中 Mg 和 Li 逐渐淋失,在次生矿物中赋存形态从结构态与层间吸附态转变为边缘吸附态。从多个受海水气溶胶严重影响的风化剖面来看,高岭石、埃洛石、三水铝石、铁(氢)氧化物作为风化晚期产物,它们对 Mg 的吸附能力远弱于对 Li 的吸附能力,这也符合 Mg^{2+}离子和 Li^{+}离子水化能的差异。因此如果岩浆岩强烈

风化，其通过化学风化所释放的Mg和Li的比值会高于原岩。即使是Mg含量较低、Li含量较高的花岗岩，其Mg/Li比值通常也在20～100左右，而玄武岩的Mg/Li值可达10 000。可以预见的是，如果盐湖周边的岩浆岩风化至高岭石或三水铝石阶段，会释放大量Mg到盐湖中，而相当数量的Li可能会保留在次生黏土矿物与河水形成的自生黏土矿物中，因此岩石风化可能对柴达木盆地盐湖卤水的高Mg/Li在物源上起着重要作用。这也与简单的地质观察相符，察尔汗盐湖补给河流流域存在大量的高Mg/Li岩石，如变质基性岩与白云岩，而位于“锂三角”区域的盐湖卤水Mg/Li值低于10[10]，其周边以酸性岩与碎屑岩这种具有相对低Mg/Li含量岩石为主[23,56]。

在原生硅酸盐矿物向蒙皂石或蛭石的转化过程中，多数情况下次生矿物的层状结构继承自原生矿物的结构。这种情况下，次生矿物结构内Mg/Li应与原生矿物Mg/Li相近。由于水合Mg^{2+}半径更大，蒙皂石与蛭石层间位置对Mg的吸附能力应弱于Li。目前虽有较多研究通过风化剖面关注岩浆岩风化过程中Mg和Li的行为，多数研究选择的风化剖面位于风化层较厚的热带地区。蒙皂石与蛭石作为风化过程中的中间产物，在风化强烈的热带地区很难存在，我们目前主要通过溶液合成蒙皂石的方式了解Mg和Li在蒙皂石中的分布[49,50,57]。然而，通过溶液合成蒙皂石的方式与在风化过程中形成蒙皂石的过程不同，因此可能不能代表自然风化条件下产生蒙皂石中Mg和Li的分布。高原盐湖区域温度较低，降水稀少，属于风化受限区域，蒙皂石或蛭石在高原盐湖区可能是重要的风化产物。同时，高原盐湖区域通常具有地形高差大的特点，在此情况下，岩石剥蚀速率较高，次生矿物不容易形成[12,52]，这显然会对风化过程中的Mg和Li迁移行为造成影响。在高原盐湖区特殊气候条件下岩石风化行为以及此过程中Mg和Li的迁移行为可能会有所不同，因此前文中通过理论预测以及热带地区风化剖面研究得到的推论能否适用于高原盐湖区仍不确定，需对高原盐湖区岩石风化过程中矿物转变过程以及Mg和Li迁移行为进行细致的研究以进行验证。

参考文献

[1] 王登红，孙艳，刘喜方，等. 锂能源金属矿产深部探测技术方法与找矿方向[J]. 中国地质调查，2018，5(1)：1-9.

[2] Bradley D C，Stillings L L，Jaskula，B W，*et al*. Lithium，chapter K of critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply [R]. USGS：Science for a Changing World，2017.

[3] Munk，L A，Hynek，S A，Bradley，D C，*et al*. Lithium Brines：A Global Perspective [M]//Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits. Society of Economic Geologists，2016.

[4] 宋彭生，项仁杰. 盐湖锂资源开发利用及对中国锂产业发展的建议[J]. 矿床地质，2014，33(5)：977-992.

[5] 郑绵平，刘喜方. 青藏高原盐湖水化学及其矿物组合特征[J]. 地质学报，2010，84(11)：1585-1600.

[6] 刘成林，余小灿，袁学银，等. 世界盐湖卤水型锂矿特征、分布规律与成矿动力模型[J]. 地质学报，2021，95(7)：2009-2029.

[7] 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.

[8] Hofstra A H，Todorov T I，Mercer C N，*et al*. Silicate melt inclusion evidence for extreme pre-eruptive enrichment and post-eruptive depletion of lithium in silicic volcanic rocks of the western united states：implications for the origin of lithium-rich brines[J]. Economic Geology，2013，108(7)：1691-1701.

[9] Steinmetz R L L. Lithium- and boron-bearing brines in the Central Andes：Exploring hydrofacies on the eastern Puna plateau between 23° and 23° 30′S [J]. Mineralium Deposita，2017，52(1)：35-50.

[10] Garcia M G，Borda L G，Godfrey L V.，*et al*. Characterization of lithium cycling in the Salar De Olaroz，Central Andes，using a geochemical and isotopic approach [J]. Chemical Geology，2020，531：119340.

[11] Sawhney B L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals：A review[J]. Clays and Clay Minerals，1972，20(2)：93-100.

[12] Dellinger M，Gaillardet J，Bouchez J，*et al*. Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2015，164：71-93.

[13] Pogge Von Strandmann P A E，Burton K W，Opfergelt S，*et al*. The lithium isotope response to the variable weathering of soils in Iceland[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2021，313：55-73.

[14] Hajash A，Chandler G W. An experimental investigation of high-temperature interactions between seawater and rhyolite，andesite，basalt and peridotite [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology，1982，78(3)：240-254.

[15] Inoue A. Formation of clay minerals in hydrothermal environments [M]//Origin and Mineralogy of Clays. Berlin，Heidelberg：Springer Berlin Heidelberg，1995：268-329.

[16] Huang J，Ke S，Gao Y，*et al*. Magnesium isotopic compositions of altered oceanic basalts and gabbros from IODP site 1256 at the East Pacific Rise[J]. Lithos，2015，231：53-61.

[17] Yuan X，Hu Y，Zhao Y，*et al*. Contribution of hydrothermal processes to the enrichment of lithium in brines：Evidence from water-rock interacting experiments [J]. Aquatic Geochemistry，2021，27：221-239.

[18] Von Strandmann P A E P，Kasemann S A，Wimpenny J B. Lithium and lithium isotopes in Earth’s surface cycles[J]. Elements，2020，16(4)：253-258.

[19] 李建森，凌智永，山发寿，等. 东昆仑山南、北两侧富锂盐湖成因

的氢、氧和锶同位素指示[J]. 湿地科学，2019，17(4)：391-398.
[20] Miao W，Zhang X，Li Y，*et al*. Lithium and strontium isotopic systematics in the Nalenggele River catchment of Qaidam basin，China：Quantifying contributions to lithium brines and deciphering lithium behavior in hydrological processes[J]. Journal of Hydrology，2022，614：128630.
[21] Li Z，He M Y，Li B，*et al*. Multi-isotopic composition（Li and B isotopes）and hydrochemistry characterization of the Lakko Co Li-rich salt lake in Xizang，China：Origin and hydrological processes[J]. Journal of Hydrology，2024，630：130714.
[22] Xue F，Tan H，Zhang X，*et al*. Contrasting sources and enrichment mechanisms in lithium-rich salt lakes：A Li-H-O isotopic and geochemical study from northern Tibetan Plateau[J]. Geoscience Frontiers，2024，15(2)：101768.
[23] Dong Y，He D，Sun S，*et al*. Subduction and accretionary tectonics of the East Kunlun orogen，western segment of the Central China Orogenic System[J]. Earth-Science Reviews，2018，186：231-261.
[24] Meunier A. Clays[M]. Berlin，Heidelberg：Springer Berlin Heidelberg，2005.
[25] Jeong G Y，Kim H Bin. Mineralogy，chemistry，and formation of oxidized biotite in the weathering profile of granitic rocks[J]. American Mineralogist，2003，88(2-3)：352-364.
[26] Kogure T，Murakami T. Direct identification of biotite/vermiculite layers in hydrobiotite using high-resolution TEM.[J]. Mineralogical Journal，1996，18(4)：131-137.
[27] Jeong G Y. The dependence of localized crystallization of halloysite and kaolinite on primary minerals in the weathering profile of granite[J]. Clays and Clay Minerals，2000，48(2)：196-203.
[28] Velde B，Meunier A. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks[M]. Berlin，Heidelberg：Springer Berlin Heidelberg，2008.
[29] Banfield J F，Eggleton R A. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase，muscovite，and k-feldspar weathering[J]. Clays and Clay Minerals，1990，38(1)：77-89.
[30] Meunier A，Velde B. Weathering mineral facies in altered granites：The importance of local small-scale equilibria[J]. Mineralogical Magazine，1979，43(326)：261-268.
[31] Wilson M J. Weathering of the primary rock-forming minerals：processes，products and rates[J]. Clay Minerals，2004，39(3)：233-266.
[32] Banfield J F，Barker W W. Direct observation of reactant-product interfaces formed in natural weathering of exsolved，defective amphibole to smectite：Evidence for episodic，isovolumetric reactions involving structural inheritance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，1994，58：1419-1429.
[33] Velbel M A. Weathering of hornblende to ferruginous products by a dissolution-reprecipitation mechanism：petrography and stoichiometry[J]. Clays and Clay Minerals，1989，37(6)：515-524.
[34] Anand R R，Gilkes R J. Weathering of hornblende，plagioclase and chlorite in meta-dolerite，Australia[J]. Geoderma，1984，34(3-4)：261-280.
[35] Eggleton R A，Boland J N. Weathering of enstatite to talc through a sequence of transitional phases[J]. Clays and Clay Minerals，1982，30(1)：11-20.
[36] Eggleton R A. Nontronite topotaxial after hedenbergite[J]. American Mineralogist：Journal of Earth and Planetary Materials，1975，60(11-12)：1063-1068.
[37] Nahon D B，Colin F. Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions[J]. American Journal of Science，1982，282(8)：1232-1243.
[38] Singh B，Gilkes R J. Weathering of spodumene to smectite in a lateritic environment[J]. Clays and Clay Minerals，1993，41(5)：624-630.
[39] Teng F Z，Mcdonough W F，Rudnick R L，*et al*. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2004，68(20)：4167-4178.
[40] Penniston-Dorland S，Liu X M，Rudnick R L. Lithium isotope geochemistry[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry，2017，82(1)：165-217.
[41] Marks M A W，Rudnick R L，Mccammon C，*et al*. Arrested kinetic Li isotope fractionation at the margin of the Ilímaussaq complex，South Greenland：Evidence for open-system processes during final cooling of peralkaline igneous rocks[J]. Chemical Geology，2007，246(3-4)：207-230.
[42] Teng F Z，Rudnick R L，Mcdonough W F，*et al*. Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves：Further constraints on the Li isotopic composition of the continental crust[J]. Chemical Geology，2009，262(3-4)：370-379.
[43] Brant C，Coogan L A，Gillis K M，*et al*. Lithium and Li-isotopes in young altered upper oceanic crust from the East Pacific Rise[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2012，96：272-293.
[44] Li J，Huang X L，Wei G J，*et al*. Lithium isotope fractionation during magmatic differentiation and hydrothermal processes in rare-metal granites[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2018，240：64-79.
[45] Bauer A，Velde B D. Geochemistry at the Earth's surface[M]. Berlin，Heidelberg：Springer Berlin Heidelberg，2014.
[46] Gagné O C，Hawthorne F C. Bond-length distributions for ions bonded to oxygen：Alkali and alkaline-earth metals[J]. Acta Crystallographica Section B：Structural Science，Crystal Engineering and Materials，2016，72(4)：602-625.
[47] Verney-Carron A，Vigier N，Millot R. Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2011，75(12)：3452-3468.
[48] Vieillard P. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale[J]. Clays and Clay Minerals，2000，48(4)：459-473.
[49] Decarreau A，Vigier N，Pálková H，*et al*. Partitioning of lithium between smectite and solution：An experimental approach[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2012，85：314-325.
[50] Hindshaw R S，Tosca R，Goût T L，*et al*. Experimental constraints on Li isotope fractionation during clay formation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2019，250：219-237.
[51] Ma L，Teng F Z，Jin L，*et al*. Magnesium isotope fractionation during shale weathering in the Shale Hills Critical Zone Observatory：Accumulation of light Mg isotopes in soils by clay min-

eral transformation[J]. Chemical Geology, 2015, 397: 37-50.
[52] Steinhoefel G, Brantley S L, Fantle M S. Lithium isotopic fractionation during weathering and erosion of shale[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 295: 155-177.
[53] Tong F, Xiao Y, Sun H, *et al*. Lithium isotopic features of Quaternary basaltic saprolite, Zhanjiang, China: Atmospheric input and clay-mineral adsorption[J]. Science of the Total Environment, 2021, 785: 147235.
[54] Xiong Y W, Qi H W, Hu R Z, *et al*. Lithium isotope behavior under extreme tropical weathering: A case study of basalts from the Hainan Island, South China[J]. Applied Geochemistry, 2022, 140.
[55] Zhu G, Ma J, Wei G, *et al*. Lithium isotope fractionation during the weathering of granite: Responses to pH[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2023, 345: 117-129.
[56] Gómez J, Schobbenhaus C, Montes N E. Geological map of south america at a scale of 1: 5M[R]. Paris: Commission for the Geological Map of the World (CGMW), Colombian Geological Survey, and Geological Survey of Brazil, 2019.
[57] Wimpenny J, Colla C A, Yin Q Z, *et al*. Investigating the behaviour of Mg isotopes during the formation of clay minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 128: 178-194.

Mineral Conversion and Mg-Li Migration During Surface Weathering of Silicate Rocks: Implications for the Genesis of High Mg/Li Salt Lake Brines

HUANG Xiguang[1,2], LI Jiansen[1,2*], ZHU Xintong[1,2,3], LI Xiang[1,2,3], BAO Xinyue[1,2,3], LI Xingdong[4], ZHANG Yongxing[4*]

(1. *Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 2. *Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining*, 810008, *China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049, *China*; 4. *Xining Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: Lithium is a strategic metal crucial for securing China's new energy development. The salt lakes within the Qaidam Basin of China contain abundant brine-type lithium resources. However, the high Mg/Li ratio characteristic of the salt lake brines in the Qaidam Basin significantly increases lithium extraction costs, limiting the efficient exploitation and utilization of these resources. During the weathering of silicate minerals on the Earth's surface, congruent dissolution does not typically occur; instead, certain elements are leached while secondary minerals are formed. Therefore, the transformation behavior of primary minerals into secondary minerals during weathering in the source areas of salt lakes, as well as the distributions of Mg and Li in primary and secondary minerals, play a critical role in controlling the Mg/Li ratio in salt lakes. During weathering, magnesium-rich primary minerals evolve as followed: Primary minerals → talc/trioctahedral smectite/trioctahedral vermiculite + iron (hydr) oxides → dioctahedral smectite/dioctahedral vermiculite + iron (hydr) oxides → kaolinite/halloysite + iron (hydr) oxides → gibbsite + iron (hydr) oxides. Mg and Li primarily reside within the lattice of primary minerals. In secondary minerals, however, Mg and Li can exist in three forms: 1. Six-fold coordination with oxygen atoms or hydroxyl groups within structural layers. 2. Adsorbed in the interlayer space. 3. Adsorbed at the mineral edges. In talc, Mg and Li mainly occur within the structural layers. In smectite and vermiculite, they are distributed in both structural layers and interlayer spaces. In iron (hydr) oxides, kaolinite, halloysite, and gibbsite, they primarily exist in an adsorbed state at mineral edges. During the hydrolysis of primary minerals, Mg and Li are leached in a ratio similar to Mg/Li ratios of primary minerals. In most cases, the resulting talc/trioctahedral smectite or vermiculite inherits its structure from the primary minerals, maintaining a similar Mg/Li ratio within the structural layers to the primary minerals. However, whether in interlayer or edge positions, Mg is generally less readily adsorbed by clay minerals compared to Li. Consequently, the weathering of silicate rocks in the source areas of salt lakes generates fluids with a higher Mg/Li ratio than the original rocks, playing a significant role in the formation of high-Mg/Li brine in salt lakes at the source level.

Key words: Salt lake brine; Mg/Li; Rock weathering; Clay mineral; Element migration