

朱丽, 杨永琼, 顾汉念, 等. 电感耦合等离子体质谱 - 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 Li, YANG Yong - qiong, GU Han - nian, et al. Study on the Mineralogical Characteristics of Two Clay - type Lithium Resources in Yuxi Country, China and Nevada of the United States[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 532 - 541.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202008130112】

电感耦合等离子体质谱 - 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

朱丽¹, 杨永琼^{1*}, 顾汉念^{2*}, 温汉捷^{3,4}, 杜胜江⁵, 罗重光³

(1. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

3. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

4. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;

5. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要: 中国云南玉溪和美国内华达均已发现大量黏土型锂资源, 目前关于其矿物学特征的研究相对不足, 而对黏土型锂资源进行充分的矿物学特征研究是锂提取工作开展的重要前提。本文采用 X 射线荧光光谱、电感耦合等离子体质谱、粉晶 X 射线衍射、扫描电镜等分析技术, 从化学组成、矿物组成、微观形貌等角度对云南玉溪的两个黏土型锂资源样品(YM-1 和 YM-2) 和美国内华达的两个黏土型锂资源样品(Ame-1 和 Ame-2) 进行对比分析。结果表明: 玉溪地区和内华达地区样品的锂含量均高于 1000 μg/g, 具有一定的开发利用价值, 但这两个地区的黏土型锂资源样品在主要化学成分、矿物组成、微观形貌和锂赋存状态四个方面均存在较大差异。具体来说, ①主要化学成分差异: 玉溪地区样品的主要化学成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃ (硅、铝氧化物总量超过 80%), 而内华达地区样品的主要化学成分为 SiO₂ (60.39%) 或 CaO (42.30%)。②矿物组成差异: 玉溪地区样品的主要矿物为高岭石和蒙脱石, 而内华达地区样品的主要矿物为石英、绿脱石、斯皂石或方解石。③微观形貌差异: 玉溪地区样品是由表面平坦、边缘圆滑且大小相对均一的片层状结构堆叠而成, 而内华达地区样品主要表现为大小不一的块状矿物聚集体。④锂赋存状态差异: 玉溪地区样品中的锂主要赋存在蒙脱石中, 而内华达地区样品中的锂主要赋存于蒙皂石族矿物中。本研究基本明确了云南玉溪地区和美国内华达地区黏土型锂资源的矿物学特征, 可为这两个地区黏土型锂资源后期的开发利用提供科学依据。

关键词: 黏土型锂资源; 矿物学特征; X 射线荧光光谱法; 电感耦合等离子体质谱法; X 射线衍射法

要点:

(1) 对比研究了云南玉溪和美国内华达地区两种黏土型锂资源的物质组成特征。

(2) 探讨锂元素在云南玉溪和美国内华达地区两种黏土型锂资源中的赋存状态差异。

(3) 指出玉溪地区的黏土型锂资源具有开发利用难度相对较低的优势。

中图分类号: O657.63; O614.111 文献标识码: A

收稿日期: 2020-08-13; 修回日期: 2020-12-15; 接受日期: 2021-05-28

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划(STS计划)区域重点项目(KFJ-STQY-ZD-155); 中国科学院“西部之光”交叉团队项目——重点实验室合作研究专项

第一作者: 朱丽, 硕士研究生, 主要研究方向为绿色提取。E-mail: 18990389928@163.com。

通信作者: 杨永琼, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境科学。E-mail: yyongqiong@163.com。

通信作者: 顾汉念, 博士, 副研究员, 主要研究方向为矿产资源综合利用。E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn。

锂作为二十一世纪的能源金属,备受广大研究者关注^[1-4]。自然界中的锂资源通常可以分为三类:伟晶岩型、盐湖卤水型和黏土型^[5-6],其中伟晶岩型与盐湖卤水型是目前国内外获取锂产品的主要来源^[7-12]。近年来,随着新能源汽车行业的高速发展,锂资源需求量急剧上升,广大研究者开始关注黏土型锂资源的开发利用。黏土型锂资源是一种矿床规模大、分布稳定、开发利用潜力大的非传统型锂资源^[13],已有研究确定了从该类锂资源中分离提取锂的可行性^[14-22],但同一种浸出工艺对不同来源的黏土型锂资源通常具有不同的浸出效果,因此查清不同黏土型锂资源的矿物学特征对锂的高效浸出具有重要意义。

中国云南玉溪地区和美国内华达地区均发现大量具有一定开发利用价值的黏土型锂资源,自被报道以来已有研究者分别对这两个地区黏土型锂资源的成矿环境、成矿物质来源、成矿机理及成矿环境对锂富集的控制作用等地球化学特征进行了详细研究^[13,23-24],但有关这两个地区黏土型锂资源矿物学特征的研究相对较少。

由于黏土型锂资源的矿物学特征通常是决定锂提取浸出工艺的重要因素,因此,本文采用X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、粉晶X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析技术,从化学组成、矿物组成、微观形貌等角度,对云南玉溪地区黏土型锂资源和美国内华达地区黏土型锂资源进行对比分析,揭示这两个地区黏土型锂资源在矿物学特征方面存在的差异,为国内外黏土型锂资源后期的开发利用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 实验样品

云南中下部二叠统倒石头组发现大量黏土型锂资源,主要分布于滇中昆明、玉溪、武定、宜良一带^[13]。实验所用中国黏土型锂资源样品采自云南省玉溪市,选取两个外观差异较大的样品为研究对象,编号分别为YM-1和YM-2。YM-1矿石主要为黄褐色鲕粒、豆粒含铝土质硬质黏土岩,结构相对疏松,如图1a所示;YM-2矿石为灰色致密块状,以含铝土质硬质黏土岩为主,质地较硬,岩石较新鲜,受风化程度低,如图1b所示。

实验所用国外黏土型锂资源样品采自美国内华达州 McDermitt 地区,选取两个外观差异较大的样品为研究对象。根据矿石外观结构的不同,将其分为致密块状和疏松多孔状,编号分别为 Ame-1 和 Ame-2。其中 Ame-1 矿石为灰色-深灰色致密块状硬质黏土岩,如图1c所示;Ame-2 矿石为浅灰色黏土岩,结构疏松多孔,如图1d所示。

1.2 仪器及工作条件

使用颚式破碎机(武汉洛克粉磨设备制造有限公司, BB200 Mangan)对黏土型锂资源样品进行初步破碎后,用高速多功能粉碎机(永康市铂欧五金制品有限公司, 750T)对其进行二次破碎,再用研钵将样品研磨至200目备用。研磨后的样品于105℃烘干后,精准称取一定质量,置于铂金坩埚,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,于高精度熔样机1050℃熔融,熔浆倒入铂金模型,冷却形成熔片,确认熔片质量合格后,采用X射线荧光光谱仪(PW2424型,荷兰帕纳科公司)对样品主要化学组成进行分析测试,相对偏差<5%,相对误差<5%;样品经高氯酸、硝酸、氢氟酸消解,蒸发至近干时用稀盐酸溶解并定容,再用电感耦合等离子体发射光谱仪(5110型,美国Agilent公司)与电感耦合等离子体质谱仪(7900型,美国Agilent公司)测定样品微量元素含量,相对偏差(RD)<10%,相对误差(RE)<10%;样品物相组成分析由X射线粉晶衍射仪(荷兰帕纳科公司, Empyrean)完成,铜靶K α 辐射,工作电压40kV,工作电流40mA,扫描范围5°~70°;样品经喷金处理后,使用美国FEI公司Scios型扫描电子显微镜进行微观形貌分析(SEM),工作电压和工作电流分别为20kV和0.4nA。

2 结果与讨论

2.1 黏土型锂资源样品的化学组成特征

表1对比了云南玉溪地区和美国内华达地区黏土型锂资源样品的主量元素(以氧化物计):YM-1含有SiO₂(31.97%)、Al₂O₃(49.30%)、Fe₂O₃(1.57%)、K₂O(0.57%)、TiO₂(1.87%)等;YM-2含有SiO₂(42.96%)、Al₂O₃(38.99%)、Fe₂O₃(0.83%)、K₂O(1.66%)、TiO₂(2.15%)等。对比YM-1与YM-2主量元素分析结果可知,两者的主要化学组成差异在于YM-1中含量最高的物质



a—YM-1 原样; b—YM-2 原样; c—Ame-1 原样; d—Ame-2 原样。

图1 黏土型锂资源原样

Fig. 1 Original clay-type lithium deposit samples

为 Al_2O_3 , 而 YM-2 中含量最高的物质为 SiO_2 , 且 YM-1 的铁含量相对较高, 约为 YM-2 样品的 2 倍, 因此推测 YM-1 颜色偏红可能是样品铁含量相对较高所致^[25]。尽管 YM-1 与 YM-2 在化学组成上存在微小差异, 但两者均以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要化学组成(硅、铝氧化物总量超过 80%), 含量高于其他元素的化学组成; 钛、铁氧化物总量均约为 3%; 钾、钙、钠、镁含量较低, 均在 2% 以下。因此, 总体上认为云南玉溪地区黏土型锂资源主要化学组成相对简单。

相对来说, 美国内华达地区黏土型锂资源样品的化学组成较复杂, 呈致密块状的 Ame-1 和疏松状的 Ame-2 不仅在宏观形态上存在差异而且在化学组成上也存在明显不同。Ame-1 样品的硅含量最高, 以氧化物计时, 高达 60.39%, 其次镁、铝、钙、铁、钾等元素含量也相对较高; Ame-2 样品的钙含量最高, 以氧化物计为 42.30%, 而 SiO_2 与 Al_2O_3 的含量相对较低, 总计约为 16%, 结合其 SO_3 含量为零的分析结果, 推测 Ame-2 样品 34.35% 的烧失量

(LOI) 可能主要是碳酸钙和结构水在高温下分解所造成^[26-27]。此外, 美国内华达地区黏土型锂资源样品的镁含量明显高于云南玉溪地区黏土型锂资源样品, 镁是锂提取和分离过程中的重要杂质^[28-32], 在后续开发利用过程中, 高镁锂比锂资源通常存在提取工艺复杂、除杂难度大、锂损失严重等问题^[33-35], 因此美国内华达地区黏土型锂资源高效开发利用的难度相对较大。

黏土型锂资源中的 Li 是微量元素, 分析研究其他微量元素的组成, 有助于了解伴生元素的综合利用情况。表 2 为两种黏土型锂资源样品的微量元素分析结果。由表 2 可知, YM-1、YM-2、Ame-1、Ame-2 中 Li 含量为 1000 ~ 1940 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。目前国内尚无专门针对黏土型锂资源边界品位的界定, 但是上述黏土型锂资源样品的锂含量远高于铝土矿中锂综合利用的指标 (Li_2O 含量 $\geq 500 \mu\text{g}/\text{g}$)^[13,36], 因此具有一定的开发利用价值。总体上, 云南玉溪地区黏土型锂资源伴生的 Cr、Ga、Zr、V、Nb 等元素含量高于美国内华达地区黏土型锂资源, 其中 Ga 作

表 1 黏土型锂资源样品的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of clay - type lithium deposit samples

样品来源	样品编号	含量 (%)										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI
中国云南	YM - 1	31.97	49.30	1.57	0.57	0.09	0.25	0.08	1.87	0.02	0.02	13.56
玉溪地区	YM - 2	42.96	38.99	0.83	1.66	0.15	0.37	0.13	2.15	nd	nd	12.17
美国内华达	Ame - 1	60.39	9.25	3.69	3.15	2.03	11.15	3.79	0.55	0.17	0.01	5.03
地区	Ame - 2	15.20	1.17	0.39	0.33	0.35	4.84	42.30	0.07	0.02	nd	34.35

表 2 黏土型锂资源样品微量元素含量

Table 2 Trace elements content of clay - type lithium deposit samples

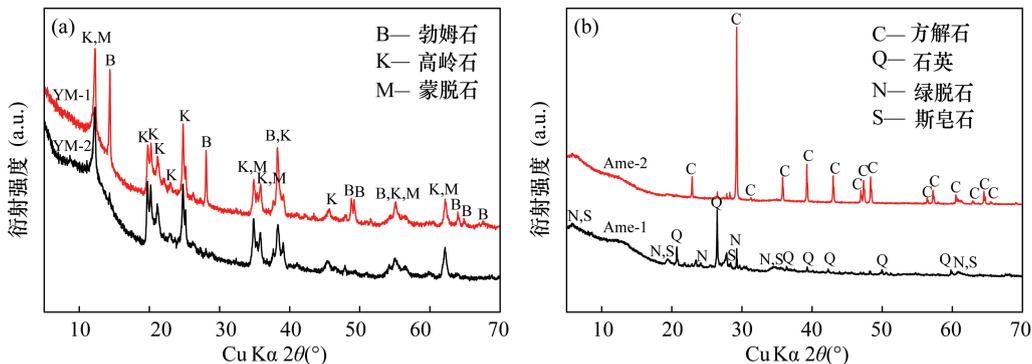
样品来源	样品编号	含量 (μg/g)											
		Li	Ba	Cr	Zr	V	Sr	Mn	P	Ga	Nb	Ni	ΣREE
中国云南	YM - 1	1000	414	580	561	342	43.3	14	80	85.2	45.5	50.2	180.54
玉溪地区	YM - 2	1260	432	320	581	135	12.6	7	30	35.3	52.1	24.8	150.89
美国内华达	Ame - 1	1940	435	151	235	52	1165	367	790	15.1	13.8	60.5	153.15
地区	Ame - 2	1060	83.7	13	24	8	1920	111	120	1.9	1.8	7.1	57.41

为铝土矿/铝土岩的伴生元素,具有一定的综合利用价值,YM - 1 中 Ga 的含量高达 85.2 μg/g,是 Li 以外重要的伴生资源。此外,这四个黏土型锂资源样品稀土元素 (Sc、Y 和镧系元素) 总含量低于 200 μg/g,难以作为伴生资源进行进一步的开发利用。

2.2 黏土型锂资源样品的矿物组成特征

黏土矿物是黏土型锂资源的主要组成矿物之一,不同黏土型锂资源样品所含矿物种类存在一定差异。为查清 YM - 1、YM - 2、Ame - 1、Ame - 2 所含矿物种类,采用 X 射线衍射仪对其进行鉴定,结果如图 2 所示,其中图 2a 为 YM - 1 和 YM - 2 的分析结果,图 2b 为 Ame - 1 和 Ame - 2 的分析结果。根据图 2a 可知,YM - 1 与 YM - 2 的 XRD 图谱大体相似,主要含有高岭石、蒙脱石等黏土矿物,

YM - 1 的图谱中还可以观察到铝的独立矿物——勃姆石,与其铝含量较高的结果一致^[37-38]。由图 2b 可知,内华达地区黏土型锂资源样品 Ame - 1、Ame - 2 矿物组成明显不同,Ame - 1 主要是由石英、绿脱石和斯皂石等矿物组成,其中斯皂石属于蒙皂石族矿物,是一种三八面体层状硅酸盐矿物,通常含有较多的镁^[39],与其化学组成分析结果一致。而 Ame - 2 则主要由方解石组成,符合该样品钙含量高的特征^[40-41],另外还含有少量的黏土矿物。总体上,国内外两种黏土型锂资源的矿物组成差异较大,黏土矿物是玉溪地区黏土型锂资源的主要组成矿物,且铝含量较高的矿石中存在勃姆石;而石英、绿脱石、斯皂石或方解石是美国内华达地区黏土型锂资源的主要组成矿物,且含有少量的含镁黏土矿物。



a—YM - 1 与 YM - 2 的 X 射线衍射分析图谱; b—Ame - 1 与 Ame - 2 的 X 射线衍射分析图谱。

图 2 黏土型锂资源样品的 X 射线衍射分析图谱

Fig. 2 X - ray diffraction analysis patterns of clay - type lithium deposit samples

2.3 黏土型锂资源样品的微观形貌特征

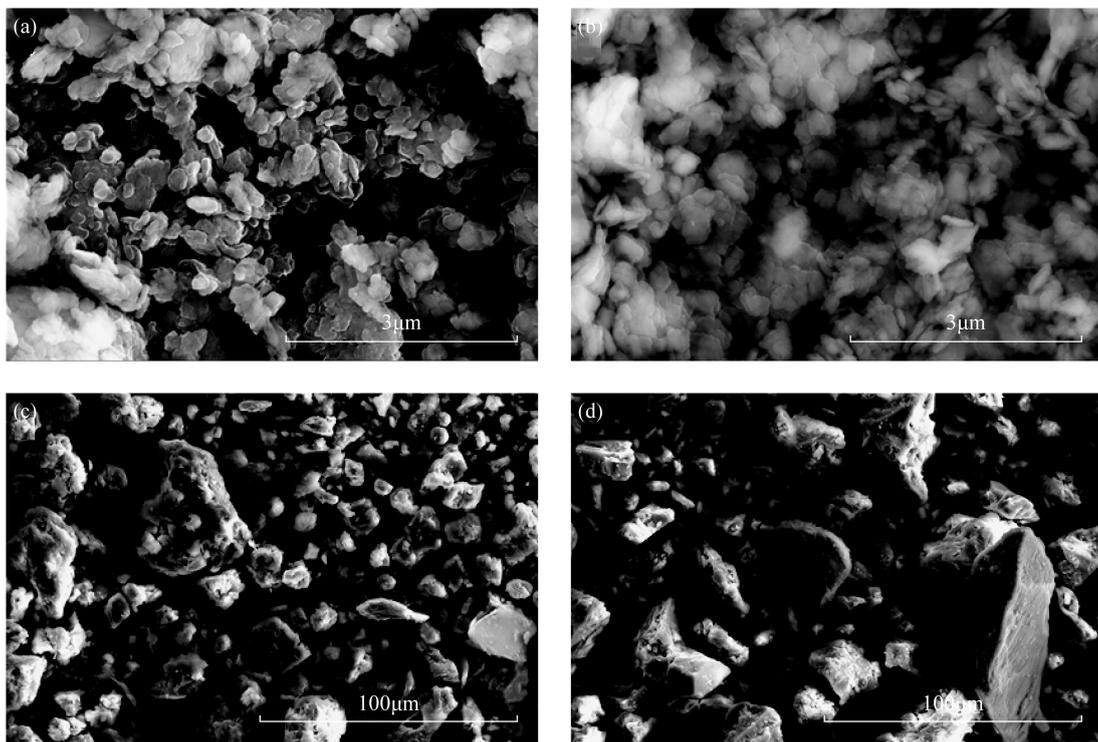
此外,本研究还通过扫描电镜对 YM-1、YM-2和 Ame-1、Ame-2进行了微观形貌特征分析,结果如图3所示。图3中的a和b分别是YM-1和YM-2的微观形貌图,图3c和d分别是Ame-1和Ame-2的微观形貌图。根据图3中的a和b可知YM-1和YM-2微观形貌相似,两者均由表面平坦、边缘圆滑且大小相对均一的片层状结构堆叠而成,这些片层状结构主要是黏土矿物^[42]。此外,在同等放大倍数下,与YM-1相比,YM-2样品中的片层状矿物分布更致密,这可能是由于YM-2在沉积压实过程中,矿物之间的结合较为紧密所致^[43],该结果符合YM-2呈致密块状的特征。Ame-1、Ame-2的微观形貌主要表现为大小不一的块状矿物聚集体,颗粒粒径总体上较大。

2.4 锂的赋存状态特征

矿石中目标元素的赋存状态既是研究矿床成因的重要参考,又是确定矿床类型的重要依据,同时还是决定开采利用工艺的关键因素,因此查清矿石样品中目标元素的赋存状态具有重要意义。已有研究通过X射线衍射分析、光薄片鉴定、化学分析等方法对河南某含锂黏土矿进行分析,初步判断锂赋存

于锂绿泥石、高岭土等黏土矿物中^[14,44]。也有研究发现花岗岩中的锂主要赋存于黑云母中,而石英、钾长石、斜长石中的锂含量相对较低^[45]。此外还有学者根据中国富锂铝土岩-黏土岩的地球化学和矿物学特征,判定某地铝土矿(岩)型锂资源中的锂主要通过离子交换和离子吸附两种形式,存在于高岭石、绿泥石、蒙脱石等黏土矿物中,且锂含量通常与黏土矿物含量成正比^[46]。

为查清云南玉溪地区黏土型锂资源中锂的赋存状态,研究者通过对FIB切片进行HAADF(高角环形暗场像)分析、TEM(透射电子显微镜)面扫描分析及ToF-SIMS(飞行时间二次离子质谱)元素面扫描分析,判定云南玉溪地区黏土型锂资源中的锂主要赋存于蒙脱石等黏土矿物中^[13]。而大多数研究者认为美国内华达地区黏土型锂资源中的锂主要赋存于蒙皂石族矿物或伊利石的晶格之中^[23-24]。蒙脱石和皂石都属于蒙皂石族黏土矿物,其主要区别在于蒙脱石层间八面体的中心阳离子以铝为主,皂石层间八面体的中心阳离子以镁为主。由于黏土矿物的复杂性,锂的精细赋存状态较难准确判定。结合本文关于两种黏土型锂资源矿物组成与锂、镁等元素的含量分析研究,可以认为,玉溪地区黏土型锂资源中的锂主要赋



a—YM-1; b—YM-2; c—Ame-1; d—Ame-2。

图3 黏土型锂资源样品扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of clay-type lithium deposit samples

存于二八面体类型的蒙脱石类黏土矿物中,而内华达地区黏土型锂资源中的锂主要赋存于三八面体类型的蒙皂石族黏土矿物中。

3 结论

本次工作采用X射线荧光光谱、电感耦合等离子体发射光谱、电感耦合等离子体质谱、粉晶X射线衍射、扫描电镜等测试方法,对国内外黏土型锂资源矿物进行了基本矿物学特征研究,获得了样品成分、矿物组成和微观形貌特征等方面的数据,可以概括为以下几点。

(1)云南玉溪与美国内华达黏土型锂资源样品Li含量均高于1000 $\mu\text{g/g}$,但这两个地区黏土型锂资源样品在主要化学组成和矿物组成方面均存在明显差异。云南玉溪黏土型锂资源样品均以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要化学组成(硅、铝氧化物含量之和均高于80%),而美国内华达地区黏土型锂资源样品分别以 SiO_2 (60.39%)和 CaO (42.30%)为主要化学组成。在矿物组成上,云南玉溪黏土型锂资源样品均以高岭石和蒙脱石为主要矿物组成,而美国内华达地区黏土型锂资源样品则以石英、绿脱石、斯皂石或方解石为主要矿物组成。

(2)此外,云南玉溪与美国内华达黏土型锂资源样品在微观形貌特征和Li赋存状态上也存在显著差异。云南玉溪样品均由表面平坦、边缘圆滑且大小相对均一的片层状结构堆叠而成,而美国内华达地区黏土型锂资源样品均以大小不一的块状矿物聚集体组成。样品的Li赋存状态差异主要表现为:云南玉溪样品中的锂主要赋存于蒙脱石中,而美国内华达地区黏土型锂资源样品中的锂主要赋存于蒙皂石族矿物中。

尽管本研究已经对云南玉溪和美国内华达地区黏土型锂资源样品的基本矿物学特征取得一定认识,但还不够全面。今后可以通过拉曼光谱分析、傅里叶变换红外光谱分析和热分析等测试手段对两个地区黏土型锂资源样品进行进一步研究,从而为黏土型锂资源后期提取浸出工艺的研发提供更加详实的科学数据。

4 参考文献

[1] 焦距,杨啸涛,袁继海,等.便携式Li-K分析仪的研制及其在锂辉石中锂的分析应用[J].岩矿测试,2016,35(4):366-372.

Jiao J, Yang X T, Yuan J H, et al. Development of a

portable Li-K analyzer and its application in the determination of lithium in spodumene [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 366-372.

[2] Xing P, Wang C Y, Zeng L, et al. Lithium extraction and hydroxysodalite zeolite synthesis by hydrothermal conversion of α -spodumene [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9498-9505.

[3] Gao L, Wang H Y, Li J L, et al. Recovery of lithium from lepidolite by sulfuric acid and separation of Al/Li by nanofiltration [J]. *Minerals*, 2020, 10(11): 981.

[4] 于泓,王登红,于扬,等.国内外主要沉积型锂矿分布及勘查开发现状[J].岩矿测试,2019,38(3):354-364.

Yu F, Wang D H, Yu Y, et al. The distribution and exploration status of domestic and foreign sedimentary-type lithium deposits [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 354-364.

[5] Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 48: 55-69.

[6] Benson T R, Coble M A, Rytuba J J, et al. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in Caldera basins [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 270.

[7] An J W, Kang D J, Tran K T, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117-118: 64-70.

[8] 刘卓,周云峰,柴登鹏,等.从盐湖卤水中提取锂的技术研究进展与展望[J].材料导报,2015,29(增刊2):133-137.

Liu Z, Zhou Y F, Chai D P, et al. Progress and prospects of lithium extraction technology from salt lake brine [J]. *Materials Review*, 2015, 29(Supplement 2): 133-137.

[9] Song Y F, Zhao T Y, He L H, et al. A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 189: 105141.

[10] Rosales G D, Resentera A C J, Gonzalez J A, et al. Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 150: 320-326.

[11] 苏慧,朱兆武,王丽娜,等.矿石资源中锂的提取与回收研究进展[J].化工学报,2019,70(1):10-23.

Su H, Zhu Z W, Wang L N, et al. Research progress in extraction and recovery of lithium from hard-rock ores [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(1): 10-23.

[12] Guo H, Yu H Z, Zhou A A, et al. Kinetics of leaching

- lithium from α - spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29 (2) : 407 - 415.
- [13] 温汉捷,罗重光,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.
- [14] 宋云华,沈丽璞,张乃娟,等.河南某黏土矿(岩)中黏土矿物及其稀土、锂等元素的初步研究[J].中国科学(化学),1987(2):204-213.
Song Y H, Shen L P, Zhang N X, et al. Preliminary study on clay minerals, rare earth, lithium and other elements in a clay ore (rock) in Henan [J]. Scientia Sinica (Chimica), 1987(2) : 204 - 213.
- [15] Amer A M. The hydrometallurgical extraction of lithium from Egyptian montmorillonite - type clay [J]. JOM, 2008, 60(10) : 55 - 57.
- [16] 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.
- [17] Swain B. Recovery and recycling of lithium—A review [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172 : 388 - 403.
- [18] Gu H N, Guo T F, Wen H J, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone [J]. Minerals Engineering, 2020, 145 : 106076.
- [19] 朱丽,杨永琼,顾汉念,等.黏土型锂资源中锂的浸出试验[J].有色金属(冶炼部分),2020(11):35-40.
Zhu L, Yang Y Q, Gu H N, et al. Study on leaching of lithium from clay - type lithium deposit [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(11) : 35 - 40.
- [20] Edmund V E. Lime - gypsum processing of McDermitt clay for lithium recovery [R]. US: Bureau of Mines, 1983.
- [21] Crocker L, Lien R H. Lithium and its recovery from low - grade Nevada clays [R]. US: Bureau of Mines, Department of Interior, 1987.
- [22] Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: A review [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, 91 (10) : 2549 - 2562.
- [23] Castor S B, Henry C D. Lithium - rich claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, mineralogical, and geochemical characteristics and possible origin [J]. Minerals, 2020, 10(1) : 68.
- [24] Glanzman R K, McCarthy J H, Rytuba J J. Lithium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon [J]. Energy, 1978, 3(3) : 347 - 353.
- [25] 贾玉衡,钱建平.电子探针-电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的稀土元素配分和矿物学特征[J].岩矿测试,2020,39(6):886-895.
Jia Y H, Qian J P. Study on REE distribution and mineralogical characteristics of different garnets by electron probe and inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39 (6) : 886 - 895.
- [26] 洪汉烈,方谦,王朝文,等.岩浆母质对蚀变黏土矿物的约束:以贵州新民剖面P-T界线附近火山灰层为例[J].地球科学,2017,42(2):161-172.
Hong H L, Fang Q, Wang C W, et al. Constraints of parent magma on altered clay minerals: A case study on the ashes near the Permian—Triassic boundary in Xinmin Section, Guizhou Province [J]. Earth Science, 2017, 42 (2) : 161 - 172.
- [27] 孙海平,蒋婷,李祉贤.关于高岭土矿物的岩石学特征研究[J].科学技术创新,2016(4):80-82.
Sun H P, Jiang T, Li Z X. Research on petrological characteristics of kaolin minerals [J]. Scientific and Technological Innovation, 2016(4) : 80 - 82.
- [28] Shi D, Zhang L C, Peng X W, et al. Extraction of lithium from salt lake brine containing boron using multistage centrifuge extractors [J]. Desalination, 2018, 441 : 44 - 51.
- [29] 徐萍,钱晓明,郭昌盛,等.用于盐湖卤水镁锂分离的纳滤技术研究进展[J].材料导报,2019,33(3):410-417.
Xu P, Qian X M, Guo C S, et al. Nanofiltration technology used for separation of magnesium and lithium from salt lake brine: A survey [J]. Materials Reports, 2019, 33 (3) : 410 - 417.
- [30] Ashraf M A, Li X C, Wang J F, et al. DiaNanofiltration - based process for effective separation of Li⁺ from the high Mg²⁺/Li⁺ ratio aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247 : 116965.
- [31] Li Z, Binnemans K. Selective removal of magnesium from lithium - rich brine for lithium purification by synergic solvent extraction using beta - diketones and Cyanex 923 [J]. Aiche Journal, 2020, 66(7) : e16246.

- [32] 戴江洪,王宏岩,李平.高纯碳酸锂制备研究进展[J].中国有色冶金,2020,49(1):49-53.
Dai J H, Wang H Y, Li P. Research development of preparation of high purity lithium carbonate[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(1): 49-53.
- [33] Choubey P K, Kim M S, Srivastava R R, et al. Advance review on the exploitation of the prominent energy - storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources [J]. Minerals Engineering, 2016, 89: 119-137.
- [34] Reig M, Casas S, Gibert O, et al. Integration of nanofiltration and bipolar electro dialysis for valorization of seawater desalination brines: Production of drinking and waste water treatment chemicals [J]. Desalination, 2016, 382: 13-20.
- [35] Bi Q, Zhang Z, Zhao C, et al. Study on the recovery of lithium from high Mg^{2+}/Li^{+} ratio brine by nanofiltration [J]. Water Science and Technology, 2014, 70(10): 1690-1694.
- [36] 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 clay rocks of the Jiujialu Formation, central Guizhou Province, southwest China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2018, 37(4): 696-704.
- [37] 赵艺森,王海芳,魏阳.赤泥的综合利用研究进展[J].现代化工,2019,39(3):55-58.
Zhao Y S, Wang H F, Wang Y. Advances in comprehensive utilization of red mud [J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(3): 55-58.
- [38] 宁树正,黄少青,朱士飞,等.中国煤中金属元素成矿区带[J].科学通报,2019,64(4):45-57.
Ning S Z, Huang S Q, Zhu S F, et al. Mineralization zoning of coal - metal deposits in China [J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(4): 45-57.
- [39] 何涌,雷新荣.结晶化学[M].北京:化学工业出版社,2008.
He Y, Lei X R. Crystal chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [40] 赵晨,印万忠,朱一民,等.方解石与硅灰石可浮性差异的机理研究[J].矿产保护与利用,2020(4):82-88.
Zhao C, Yin W Z, Zhu Y M, et al. Study on the mechanism of floatability differences between calcite and wollastonite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 82-88.
- [41] Song X W, Cao Y W, Bu X Z, et al. Porous vaterite and cubic calcite aggregated calcium carbonate obtained from steamed ammonia liquid waste for Cu^{2+} heavy metal ions removal by adsorption process [J]. Applied Surface Science, 2021, 536: 147958.
- [42] 卢龙飞,蔡进功,刘文汇,等.泥岩与沉积物中黏土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性[J].石油与天然气地质,2013(1):16-26.
Lu L F, Cai J G, Liu W H, et al. Occurrence and thermostability of absorbed organic matter on clay minerals in mudstones and muddy sediments [J]. Oil & Gas Geology, 2013(1): 16-26.
- [43] 牛庆合.超临界 CO_2 注入无烟煤力学响应机理与可注射性试验研究[D].徐州:中国矿业大学,2019.
Niu Q H. Experimental study on the mechanical response mechanism and injectivity with supercritical CO_2 injection in anthracite [D]. Xuzhou: China University Mining and Technology, 2019.
- [44] 李荣改,宋翔宇,徐靖,等.河南某含锂黏土矿工艺矿物学研究[J].矿产保护与利用,2014(6):38-41.
Li R G, Song X Y, Xu J, et al. Process mineralogy research on a lithium clay in Henan [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(6): 38-41.
- [45] 张俊文.花岗岩风化过程锂同位素行为及其环境指示意义[D].武汉:中国地质大学(武汉),2018.
Zhang J W. Behavior of lithium isotopes and environmental indications during granite weathering [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2018.
- [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.

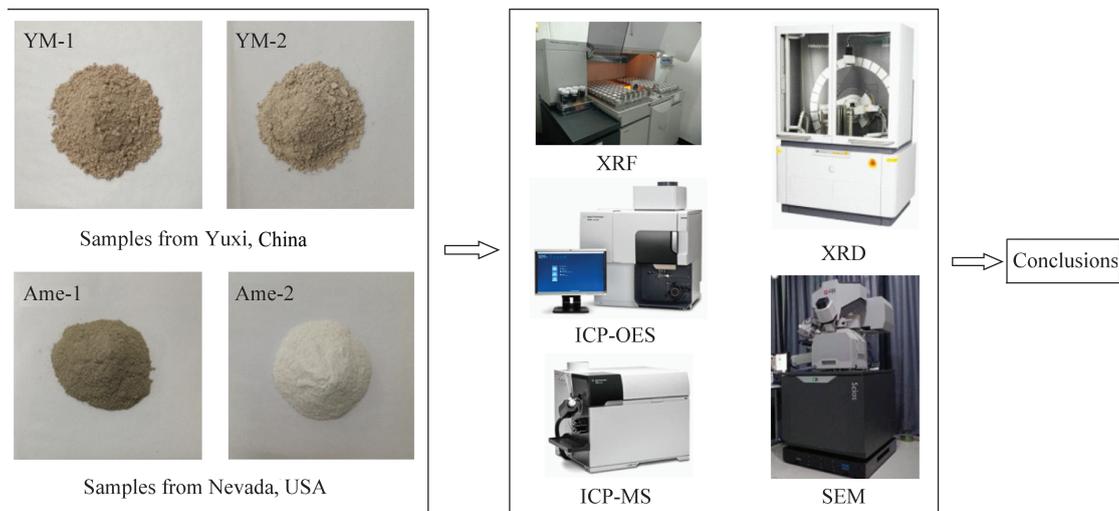
Study on the Mineralogical Characteristics of Two Clay – type Lithium Resources in Yuxi Country, China and Nevada of the United States

ZHU Li¹, YANG Yong – qiong^{1*}, GU Han – nian^{2*}, WEN Han – jie^{3,4}, DU Sheng – jiang⁵, LUO Chong – guang³

- (1. College of Geography and Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;
2. Key Laboratory of High – temperature and High – pressure Study of the Earth’s Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
4. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
5. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A comparative study on the material composition characteristics of two kinds of clay – type lithium resources in Yuxi and Nevada.
- (2) To investigate the difference in the occurrence status of lithium in two kinds of clay – type lithium resources in Yuxi and Nevada.
- (3) Yuxi clay – type lithium resources have the advantage of easy – exploitation.



ABSTRACT

BACKGROUND: Sufficient mineralogical characteristics research on clay-type lithium resources is an important prerequisite for the development of lithium extraction and leaching. A large number of clay-type lithium resources have been discovered in both Yuxi of Yunnan Province and Nevada of the United States, however, existing researches on its mineralogical characteristics were relatively insufficient.

OBJECTIVES: To explore the main chemical composition, phase composition, microscopic morphology, Li occurrence state and other characteristics of clay-type lithium resource samples in Yuxi and Nevada which provides theoretical support for the research and development of the extraction and leaching of clay-type lithium resources in two areas.

METHODS: From the perspectives of main chemical composition, mineral composition, microscopic morphological, employed X-ray fluorescence spectroscopy, inductively coupled plasma emission spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry, powder crystal X-ray diffraction, scanning electron microscopy and other analytical techniques, to compare and analyze the difference of clay-type lithium resources between two samples (YM-1 and YM-2) of Yuxi, Yunnan province, and two samples (Ame-1 and Ame-2) of Nevada, the United States.

RESULTS: (1) The differences of main chemical composition: main composition of Yuxi samples are similar with SiO_2 and Al_2O_3 (the total amount of silicon and aluminum oxides exceeds 80%), while main composition of samples from Nevada are SiO_2 of Ame-1 (60.39%) and CaO of Ame-2 (42.30%) respectively. (2) The differences in mineral composition: mineral composition of Yuxi samples are similar with kaolinite and montmorillonite, while mineral composition of samples from Nevada are quartz, nontronite, stevensite of Ame-1 and calcite of Ame-2 respectively. (3) The differences in microscopic morphological: samples from Yuxi (YM-1 and YM-2) are stacked by a layered structure with flat surfaces, round edges and relatively uniform size, while samples from Nevada (Ame-1 and Ame-2) mainly represented by massive mineral aggregates of different sizes. (4) The differences of Li occurrence states: the lithium of samples from Yuxi (YM-1 and YM-2) occurs in montmorillonite, while the lithium of samples from Nevada (Ame-1 and Ame-2) occurs in the crystal lattice of smectite minerals or illite.

CONCLUSIONS: Lithium' contents of clay-type lithium resources in Yuxi and Nevada are over 1000 $\mu\text{g/g}$, which has certain value for development and utilization. However, there are significant differences in the main chemical composition, mineral composition, microscopic morphological and Li occurrence state of the clay-type lithium resources of two area. Therefore, extraction and leaching method should be selected according to the characteristics of the clay-type lithium resource samples in future research for development and utilization.

KEY WORDS: Clay-type lithium resource; mineralogical characteristics; X-ray fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma-mass spectrometry; X-ray diffraction