

河南渑池地区铝土矿工艺矿物学及锂的赋存状态研究

王新彦¹, 张荣臻^{2,3}, 杨松林¹, 刘百顺⁴

(1. 烟台黄金职业学院, 山东 烟台 265400; 2. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450001; 3. 河南省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 河南 郑州 450001; 4. 河南省地质科学研究所, 河南 郑州 450001)

摘要: 通过河南省渑池地区含锂铝土矿(岩)层工艺矿物学分析, 查明铝土矿的物质组成、嵌布特征、伴生锂分布特征和赋存状态, 为矿产综合利用提供理论依据。结果显示: 该铝土矿 Al_2O_3 含量为 54.8%, 铝硅比值(A/S)为 2.6, 铝土矿层和粘土岩层中 Li_2O 含量均高于伴生锂边界品位, 粘土岩中锂更为富集; 矿物组成除一水硬铝石之外, 主要是以集合体形态产出的粘土矿物。采用稀酸解析、选矿测试和电子探针分析锂的赋存状态, 查明矿石中锂主要是以类质同象置换形式赋存在伊利石和高岭石等粘土矿物中; 选矿富锂尾矿中 Li_2O 可富集到 0.57% 左右, 是锂综合回收利用的重点研究对象。

关键词: 铝土矿; 锂的赋存状态; 综合利用; 尾矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.028

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编码: 1000-6532 (2020) 06-0163-08

锂元素在信息技术、生物医药行业 and 新能源应用领域具有重要的地位, 是中国战略性新兴产业发展中不可或缺的矿产资源^[1]。据统计, 2017年世界范围内可利用的锂矿床类型主要包括盐湖卤水型、花岗伟晶岩型和沉积型, 前两者占全球已探明锂资源量的 92%, 沉积黏土型锂资源仅占 8%^[2]。我国尚没有独立开采的沉积型锂矿床, 但随着云贵川富锂绿豆岩、晋北富锂煤层和山西、河南、贵州一带富锂铝土矿的发现, 研究学者开始重视沉积型伴生锂的研究, 其中, 全国查明储量超 50 亿 t 的铝土矿成为研究重点^[3]。铝土矿矿物组成复杂, 常共伴生 Li、Sc、Nb 等稀有稀土元素, 是储量巨大的沉积型锂资源库^[4-9]。随着锂资源在国际竞争中战略地位日益凸显和在新能源、新技术等行业需求量逐年攀升^[10-14], 沉积型铝土矿为我国

锂资源的勘查和开发利用提供了重要的战略储备。

华北陆块南缘豫西成铝区是我国六大主要成铝区的重要组成部分, 是中国第二大古风化壳沉积型铝土矿区, 铝土矿伴生锂的分布规律和赋存特征对于实现河南省铝土矿的综合利用意义重大。很多学者研究山西、贵州、云南等地铝土矿的锂资源含量及其发展潜力, 但对于伴生锂的赋存状态缺乏试验探究^[3-5]。宋云华等^[15]认为河南焦作地区的粘土矿和鲁山地区的铝土矿, 锂主要富集于锂绿泥石等矿物中, 在粘土矿物中赋存较少。本文借助 X 荧光光谱、X 射线衍射、MLA 技术、电子探针和选矿测试手段, 对河南省渑池地区屈家村含锂铝土矿(岩)进行工艺矿物学研究, 分析其主要矿物相和化学组成, 查明其中伴生锂的分布特征及赋存状态, 并对渑池地区伴生锂综合

收稿日期: 2020-07-28

基金项目: 河南省地质矿产勘查开发局 2017 年度科研项目(豫地矿科研[2017]01 号)

作者简介: 王新彦(1988-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事矿物学和地球化学研究。

通讯作者: 张荣臻(1987-), 男, 工程师, 博士, 主要从事矿床学研究。E-mail: zrzyang@126.com。

利用研究方向进行探讨，为下一步指导铝土矿提取锂工艺的制定、实现铝土矿综合开发利用奠定理论基础。

1 样品采集与研究方法

1.1 样品采集

本文采用刻槽和岩芯样采集的方法，共采集含锂铝土矿样品 500 kg。样品均采自采坑中新鲜的铝土矿矿石，无混样现象，样品具有典型性和代表性。从样品中拣出最具代表性的样块，用于制备光薄片和电子探针样品，并用对辊轴和鄂破机对余样进行破碎、混匀，进行下一步粒度筛析、化学样分析、X 衍射分析、电子探针片和选矿试验用样。

1.2 研究方法

采用透反射偏光显微镜、X 射线衍射仪（XRD，仪器型号：D/max-2500 PC，射线种类：CuK α ，电流：100 mA，工作电压 40 KV）分析了含锂铝土矿（岩）的主要矿物组成和结构特征。采用 X 射线荧光光谱仪（XRF）和化学样全分析对铝土矿和粘土岩样品进行主、微量元素含量测试。利用国

际先进的 Mineral Liberation Analyzer（MLA）技术，对矿物嵌布特征加以分析。利用稀酸解析、选矿测试手段和电子探针研究锂的赋存状态，本文首先利用浓度为 0 ~ 4 mol/L 的稀盐酸分别解析矿石中吸附态的锂，通过原矿浸出渣组分含量变化判别锂是否以吸附态存在；其次利用选矿方法，分选出富铝产品和富锂产品精矿进行 MLA 分析，确定其矿物量，再通过化学分析确定其锂含量与矿物含量的相关关系，查明伴生锂主要赋存的矿物相；最后运用 JXA-8230 型电子探针（电压 20 kV，电流 0.01 mA）测定铝土矿主要矿物相中锂的含量，并明确锂的赋存状态。

2 结果与讨论

2.1 矿石矿物组成和嵌布特征

图 1、表 1 为铝土矿样品 X-射线衍射分析结果，原矿石中主要有用矿物为一水硬铝石，脉石矿物主要为高岭石、伊利石和少量重晶石等，金属矿物主要是锐钛矿，没有检测出含锂的独立矿物。

表 1 铝土矿矿石中主要矿物含量 /%
Table 1 Mineral composition of the bauxite ore

高岭石	一水硬铝石	重晶石	石英	黄钾铁矾	锐钛矿	石榴子石	伊利石	方解石	褐铁矿	锆石	磷灰石	白云石	透辉石
25.53	49.83	10.21	0.04	1.01	1.07	0.19	11.98	0.01	0.04	0.08	少量	0.01	0.01

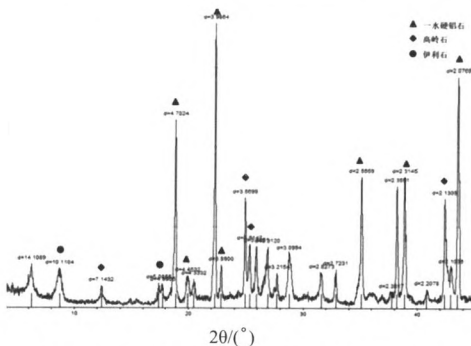


图 1 含锂铝土矿 X 射线衍射分析
Fig.1 XRD pattern of the lithium-bearing bauxite ore

选择部分原矿样品制成薄片，通过偏光显微镜鉴定和 MLA 分析，明确其矿物组成和嵌布特征。

从镜下鉴定结果可见，主要矿物相粒度较细，多呈集合体形态产出，粘土矿物常呈团块状分布在一水硬铝石集合体中，有利于选矿富集和分离。MLA 分析结果（表 2）显示不同粒度级别中矿石矿物的含量不同，一水硬铝石、伊利石、高岭石等主要矿物粒度大多分布在 10 ~ 75 μm 之间，20 ~ 38 μm 范围内含量最高，锐钛矿粒度很细，多小于 10 μm 。主要矿物相大部分已经单体解离，对选矿富集极为有利。

表2 铝土矿主要矿物嵌布粒度

Table 2 Mineral composition of the bauxite ore

粒度/ μm	一水硬铝石 /%	伊利石 /%	高岭石 /%	锐钛矿 /%	重晶石 /%
-300+150	0.17	0.56	0.54	/	/
-150+75	4.81	10.89	6.56	/	4.63
-75+38	21.8	24.76	17.08	4.97	23.45
-38+20	34.89	23.72	20.09	13.13	38.13
-20+10	17.68	12.15	15.1	13.74	13.36
10	20.69	27.93	40.61	68.17	20.44

表3 铝土矿石 XRF 分析结果 /%

Table 3 XRF analysis results of the bauxite ore

Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Rb_2O	ZrO_2
0.26	54.8	20.7	1.82	0.099	0.318	0.106	2.99	0.08	3.73	0.0071	0.113

表3可知,该铝土矿的主要化学组成平均为 Al_2O_3 (54.8%)、 SiO_2 (20.7%)、 TiO_2 (3.73%)、 K_2O (2.99%)、 Fe_2O_3 (1.82%),铝硅比A/S为2.6。根据前人研究,伴生锂的含量与铝硅比值(A/S)关系密切,A/S比值过高或过低均不利于锂的富集,具体表现在:A/S比值介于0.9~2.5时,锂含

2.2 锂的分布特征

浍池地区古风化壳型铝土矿(岩)自上而下大致可分为粘土岩、铝土矿层、铁质粘土岩。为对比铝土矿(岩)不同结构层位中锂的含量分布特征,本文对铝土矿和粘土岩样品进行了XRF和化学样全分析,分析结果见表3、4。

量通常大于 1000×10^{-6} ;该比值介于0.7~5时,锂含量大于 500×10^{-6} [3]。本文分析结果中铝硅比值(A/S=2.6)对应于Li含量较高的区间,有利于锂元素的富集。矿石中 Li_2O 含量为0.26%,高于 Li_2O 综合利用的一般标准(伴生 Li_2O 的边界品位0.05%),也说明其具有一定的综合利用价值。

表4 铝土矿(岩)和粘土岩样品锂含量分析结果

Table 4 Chemical composition of Li in the bauxite ore and clay rocks

采样位置	样号	$\text{Li}/\times 10^{-6}$	岩性	采样位置	样号	$\text{Li}/\times 10^{-6}$	岩性
浍池龙潭村	LTC I -1	625.10	铝土矿	浍池龙潭村	LTC I -2	907.50	粘土矿
浍池龙潭村	LTC I -3	300.50	铝土矿	浍池龙潭村	LTC I -4	2355.00	粘土矿
浍池龙潭村	LTC I -5	53.88	铝土矿	浍池龙潭村	LTC I -6	961.20	粘土矿
浍池龙潭村	LTC II -2	126.00	铝土矿	浍池龙潭村	LTC II -1	2556.00	粘土矿
浍池龙潭村	LTC II -4	358.20	铝土矿	浍池龙潭村	LTC II -3	968.30	粘土矿
浍池龙潭村	LTC II -6	422.30	铝土矿	浍池龙潭村	LTC II -5	1224.00	粘土矿
浍池龙潭村	LTC V -2	93.46	铝土矿	浍池龙潭村	LTC V -3	905.30	粘土矿
浍池杜家沟	DJG III -8	49.78	铝土矿	浍池龙潭村	LTC V -4	1065.00	粘土矿
浍池贯沟	GG I -1	36.29	铝土矿	浍池杜家沟	DJG II -4	234.20	粘土矿
浍池贯沟	GG I -2	56.94	铝土矿	浍池杜家沟	DJG II -6	46.37	粘土岩
浍池贯沟	GG I -3	33.98	铝土矿	浍池杜家沟	DJG II -9	462.50	粘土矿
浍池贯沟	GG I -4	29.58	铝土矿	浍池杜家沟	DJG II -10	630.20	粘土矿
浍池贯沟	GG I -5	225.60	铝土矿	浍池杜家沟	DJG III -5	496.00	粘土矿
浍池贯沟	GG I -6	197.10	铝土矿	浍池杜家沟	DJG III -9	73.40	粘土矿
浍池贯沟	GG I -9	198.50	铝土矿	浍池杜家沟	DJG III -11	164.10	粘土矿
浍池贯沟	GG I -10	20.75	铝土矿	浍池杜家沟	DJG-1	214.10	铁矾土
浍池贯沟	GG II -8	315.4	铝土矿	浍池杜家沟	DJG-3	432.70	铁矾土
浍池贯沟	GG II -15	42.7	铝土矿	浍池杜家沟	DJG-4	496.50	铁矾土
浍池贯沟	GG II -20	39.2	铝土矿	浍池杜家沟	DJG-5	509.80	铁矾土
浍池贯沟	GG II -26	88.7	铝土矿	浍池杜家沟	DJG-6	435.30	铁矾土

由铝土矿与粘土岩化学样全分析(表4)可知,铝土矿层中Li含量分布在 $20.75 \times 10^{-6} \sim 625.1 \times 10^{-6}$ 之间,粘土矿(岩)、铁质粘土层中Li含量为 $46.37 \times 10^{-6} \sim 2556 \times 10^{-6}$,大多数样品的Li含量大于 240×10^{-6} (相当于伴生锂 $\text{Li}_2\text{O} > 0.05\%$),可见相对于铝土矿层,锂在粘土岩中更为富集,这与贵州古风化壳型铝土矿中伴生锂主要富集在高岭土粘土岩中的现象相一致^[4]。在风化作用中,原岩分解的锂以 Li^+ 与卤族元素结合形成可溶性盐进行迁移^[16],迁移过程中,容易被原岩风化形成的粘土矿物所吸附,导致其在粘土质岩层中得到富集,具有较大的研究前景和综合利用价值。

2.3 锂的赋存状态

矿石中锂的赋存状态一般分为粘土矿物吸附状态和矿物晶格分布,吸收状态是指被吸附的离

子与水缔和成水合离子,赋存在矿物表面或层间域内,通过稀酸可以浸出。为了查明该铝土矿中伴生锂的赋存状态,本文采用稀酸解析、选矿产品测试和电子探针分析相结合的方式进行,测试方案如前所述。稀盐酸解析结果见表5和表6。

表6 稀酸浸出各组分渣计浸出率
Table 6 Leaching rate of each component slag by dilute acid leaching

盐酸浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	渣干重 /g	$\text{Li}_2\text{O}/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$
0	98.58	-2.37	3.63	2.91	-3.41
0.1	97.8	-1.56	5.14	7.07	4.94
0.2	98.27	1.73	5.54	3.77	-1.71
0.5	98.02	1.98	3.20	9.17	14.32
1	97.86	2.14	3.57	3.40	6.93
2	98.02	-1.79	3.31	3.90	8.83
3	95.83	4.17	4.35	6.32	18.91
4	97.7	-1.46	4.31	6.13	25.53

表5显示经过不同浓度的稀盐酸浸出后,铝土矿原矿浸出渣中 Li_2O 的含量基本没有变化, Fe_2O_3 的含量逐渐降低。

表6显示随着酸浓度的增加, Li_2O 的浸出率基本为0, Fe_2O_3 的浸出率逐渐增大,结果说明稀酸几乎解析不出锂,矿石中几乎不含吸附态的锂,推断Li可能呈类质同象方式赋存在矿物晶格中。

为查明锂主要赋存于哪些矿物相中,本文利用选矿方法,分选出富铝产品和富锂产品精矿(尾矿)进行MLA分析,结果见表7、8。

表5 稀酸浸出渣中元素含量

Table 5 Elements content in dilute acid leaching residue

盐酸浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	渣干重 /g	$\text{Li}_2\text{O}/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$
0	98.58	0.27	52.70	17.59	1.50
0.1	97.8	0.27	52.29	16.97	1.39
0.2	98.27	0.26	51.82	17.49	1.48
0.5	98.02	0.26	53.24	16.55	1.25
1	97.86	0.26	53.12	17.63	1.36
2	98.02	0.27	53.18	17.51	1.33
3	95.83	0.26	53.81	17.46	1.21
4	97.7	0.27	52.80	17.16	1.09

表7 选矿产品主要矿物组成/%

Table 7 Main mineral components in the ore dressing products

名称	高岭石	一水硬铝石	重晶石	石英	黄钾铁矾	锐钛矿	石榴子石	伊利石	方解石	褐铁矿	铅石
富铝产品	18.81	61.22	14.99	0.03	0.82	0.85	0.11	3.01	0.03	0.09	0.03
富锂产品	63.74	8.36	1.77	0.05	0.41	0.74	0.26	24.55	0.01	0.03	0.07

表8 选矿产品化学分析结果

Table 8 Results of chemical analysis of the ore dressing products

产品名称	产率 /%	品位/%				回收率/%		
		Al_2O_3	SiO_2	Li_2O	A/S	Al_2O_3	SiO_2	Li_2O
富铝产品	62.47	61.72	5.39	0.09	11.45	72.93	19.97	21.03
富锂产品	37.53	38.13	35.97	0.57	1.06	27.07	80.03	78.97

从测试结果可以看出,富铝产品中一水硬铝石含量达到61.22%, Al_2O_3 61.72%,粘土矿物含量降至21.8%, Li_2O 含量也明显降低。而富锂尾矿中粘土矿物含量达到88.3%以上, Li_2O 含量达到0.57%,远远高于原铝土矿石。分析表明,锂元素

的含量与粘土矿物含量呈正相关关系，推断铝土矿石中锂主要赋存在高岭石和伊利石等粘土矿物中；尾矿产品中粘土矿物和伴生锂元素得到显著富集，因而铝土矿选冶过程中产生的尾矿成为锂综合回收利用的重点对象。

为进一步确定锂的赋存状态及含量特征，对含锂铝土矿矿石进行电子探针分析（表9），波谱分析结果表明高岭石、伊利石等矿物中锂更为富集，其中高岭石中锂平均含量为0.49%，伊利石中锂平均0.32%，一水硬铝石中锂元素含量平均为

0.08%，锐钛矿中不含锂，进一步明确铝土矿中的Li主要是以类质同像置换的方式赋存在高岭石和伊利石等粘土矿物中，由于Li与Al等亲石元素离子半径接近，导致一水硬铝石等矿物中也赋存少量锂元素。伊利石是具有TOT型层状结构的硅酸盐矿物，层间域中包含K等碱土金属和水分子；高岭石为TO型层状结构。层状结构硅酸盐矿物不仅能以吸附形式吸附部分Li，还可能以类质同象的形式置换赋存Li^[17-18]，使得锂易于被表生风化作用形成的粘土矿物富集。

表9 含锂铝土矿电子探针分析结果/%
Table 9 Results of electronic probe analysis on the lithium-bearing bauxite ore

点号	矿物名称	Li	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
GGD9-1-1	硬水铝石	0.07	0.09	0.20	69.95	16.60	0.43	0.67	0.00	0.40	0.32
GGD9-2-1	高岭石	0.60	0.12	0.40	37.94	45.04	0.44	2.23	0.14	0.49	0.52
GGD9-2-2	高岭石	0.52	0.04	0.36	41.06	42.71	0.26	2.40	0.21	0.29	0.33
GGD9-2-3	高岭石	0.60	0.04	0.33	41.42	42.98	0.31	1.86	0.16	0.11	0.30
JGK2-1-1A	硬水铝石	0.01	0.01	0.03	81.78	1.50	0.05	0.04	0.03	2.17	0.20
JGK2-1-1B	高岭石	0.25	0.05	0.13	38.71	44.78	0.03	0.21	0.08	3.98	0.44
JGK4-1-1B	硬水铝石	0.02	0.01	0.05	82.10	0.54	0.05	0.01	0.03	0.87	0.44
JGK4-3-1B	伊利石	0.28	0.11	0.19	44.00	36.62	0.01	6.05	0.06	0.71	0.39
JGK4-3-1C	伊利石	0.31	0.13	0.35	39.00	41.94	0.02	6.85	0.02	2.94	0.81
JGK4-2A	金红石	0.00	0.02	0.02	0.77	0.59	0.10	0.01	0.05	96.49	2.02
JGK4-2B	硬水铝石	0.25	0.02	0.10	81.57	0.54	0.05	0.12	0.06	1.10	1.25
JGK4-3-1E	伊利石	0.37	0.22	0.37	34.01	41.09	0.03	6.20	0.07	4.96	0.64

3 综合利用初步探讨

伴生锂在粘土岩、铝土矿（岩）的产出富集并不少见，陈平等^[19]1997年就提出要重视山西铁铝岩组硫铁矿伴生锂的综合利用，该岩组位于平陆曹川的黑色铝土岩和粘土岩中锂含量高达 8875×10^{-6} ；贵州北部务-正-道地区各含铝岩系均富含Li等稀有元素，分布不均，但含量可观^[20]；河南焦作等地粘土带Li₂O储量达12万t^[21]，锂资源开发潜力巨大。上述古风化壳型铝土矿（岩）中，伴生锂主要是以类质同像离子交换或吸附的形式赋存在粘土矿物中，故称为粘土型锂矿。正是得益于此类粘土岩锂矿的开采和提锂技术的突

破，美国和墨西哥等国家的锂资源量大大增加。我国是最大的锂消费国，每年的消费量全球占比近50%，但由于产量限制，对外依存度高。所以，随着高新技术产业对锂资源需求的增大和国际竞争趋势的日趋激烈，应该重视河南及山西、贵州等地沉积型锂资源的综合调查，并加强技术创新，制定经济有效的锂选矿、冶金提取综合工艺流程。

值得关注的是，本文中研究的铝土矿样品Al₂O₃含量平均为54.8%，铝硅比值(A/S=2.6)较低，属于质量偏次的低品位铝土矿，此类矿石通常溶出性能差、加工难度大，冶炼过程能耗高、成本

高,导致铝土矿床开采经济效益低、环境负担重。但通过不同的样品测试发现, Li_2O 含量高于边界品位(0.05%)的样品既出现在铝土矿层中,也出现在粘土岩层和尾矿产品中,并且矿石选冶后的尾矿产品更为富集锂元素(Li_2O 含量达 0.57%),因此,涪池地区铝工业开发除了关注主导矿产氧化铝之外,还应重视铝土矿层、粘土层中伴生锂的综合评价,重视尾矿产品中锂的回收利用,其价值可能超过主导产品的经济价值。此外,应结合目前技术经济条件,完善铝土矿综合评价指标体系,为圈定共伴生锂矿体提供依据,以实现矿产综合调查、综合评价、综合利用的目的。

在选冶提锂方面,前人经过多年试验探究,不断探索提高锂回收率的工艺流程。张淳等^[22]通过试验分析证明了碱浸法和盐酸处理碱浸渣提取锂等稀有金属在技术上的可能性;李荣改等^[23]通过原矿焙烧-硫酸常温浸出试验,将锂浸出率提升至 95.32%;张利珍等^[24]采用硫酸熟化-浸出工艺处理含锂矿物,锂的浸出率可达 91.42%。此外,很多研究学者通过生产高附加值的铝锂产品来实现锂铝的综合利用,如以含锂粘土产品为原料生产锂冰晶石、锂铝合金、锂电池等^[25]。那么,涪池地区铝土岩、粘土岩及其尾矿中的锂如何能得到充分利用,还需要深入的试验研究和技术经济评价,重新定义铝土矿产品的含矿性并确定矿产综合利用的工艺流程,这对于实现稀有元素回收利用、提升铝土矿经济价值意义重大。

4 结 论

(1) 工艺矿物学分析表明涪池地区含锂铝土矿矿石为低品位铝土矿, Al_2O_3 含量为 54.8%, SiO_2 含量为 20.7%,铝硅比 A/S 为 2.6, Li_2O 含量为 0.26%,Li 含量与粘土矿物占比呈正相关关系;相对铝土矿层,粘土岩中锂更为富集,远高于 Li_2O 综合利用标准中伴生锂的边界品位,具有较大的研究前

景和综合开采价值。

(2) 该铝土矿的主要矿物组成有一水硬铝石、高岭石、伊利石以及重晶石等,矿物粒度较细,主要集中在 $10 \sim 75 \mu\text{m}$ 范围内,多以集合体形态产出,偏光显微镜下常见粘土矿物呈团块状分布于铝土矿集合体中或其周围,利于矿物的选矿富集或分离。

(3) 通过稀酸解析、选矿产品测试和电子探针分析,发现铝土矿中的锂不是以吸附态存在,而主要以类质同象离子交换形式赋存在高岭石和伊利石等粘土矿物中,富锂尾矿中 Li_2O 可富集到 0.57% 左右,因此,可以通过分选尾矿中粘土矿物实现 Li_2O 的预富集,最终实现锂的综合利用,这是提升涪池地区铝土矿经济价值、实现铝工业绿色转型、增加新的经济增长点的可观途径。

参考文献:

- [1] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019,93(6):1189-1209.
- [2] Wang D H. The significance of research on key minerals, classification of minerals, resource properties, progress of prospecting, existing problems and main direction of attack [J]. Journal of Geological, 2019,93 (6) : 1189-1209.
- [3] 乔东海, 赵元艺, 汪傲, 等. “一带一路”地区能源金属矿床分布规律及开发工艺[J]. 地质通报, 2017,36(1):66-79.
- [4] Qiao D H, Zhao Y Y, Wang A, et al. Distribution regularity and development technology of energy metal deposits in One Belt And One Road region [J]. Geological Bulletin, 2017,36 (1) : 66-79.
- [5] 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.
- [6] Zhong H R, Sun Y, Yang Y Q, et al. Bauxite (rock) type lithium resources and their development and utilization potential [J]. Geology of ore deposits, 2019,38 (4) : 898-916.
- [7] 叶霖, 潘自平, 程曾涛. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景[J]. 矿物学报, 2007(Z1):388-392.
- [8] Ye L, Pan Z P, Cheng Z T. Prospect of comprehensive utilization of associated elements in Guizhou Bauxite [J]. Journal of Minerals, 2007(Z1):388-392.
- [9] 姬清海, 姬果, 霍光谱, 等. 新安县郁山铝土矿地质特征

- 及伴生元素的研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(3):10-14.
- Ji Q H, Ji G, Huo G P, et al. Geological characteristics and associated elements of Yushan bauxite in Xin'an county [J]. Mineral Protection and Utilization, 2014(3): 10-14.
- [6] 焦赞超, 梁会娟, 张笋, 等. 华北陆块南缘郁山铝土矿矿物组成研究[J]. 地质找矿论丛, 2015,30(4):480-491.
- Jiao Z Ch, Liang H J, Zhang Zh, et al. Mineral composition of Yushan Bauxite in the southern margin of North China continental block [J]. Geological prospecting, 2015,30(4): 480-491.
- [7] 温静静, 梁涛, 卢仁, 等. 河南省嵩箕地区铝土矿 Li、Ti、Zr、Ga、Nb 和 LREE 的矿化分析[J]. 矿产与地质, 2016,30(2):216-222.
- Wen J J, Liang T, Lu R, et al. Mineralization analysis of Li, Ti, Zr, Ga, Nb and LREE in Songji area of Henan province [J]. Minerals and Geology, 2016,30(2): 216-222.
- [8] 王莉, 梁涛, 卢仁, 等. 河南汝州一宝丰—鲁山地区铝土矿 Li、Ti、Ga、Zr、Nb 和 LREE 的矿化特征[J]. 矿产勘查, 2017,8(4):591-598.
- Wang L, Liang T, Lu R, et al. Mineralization characteristics of Li, Ti, Ga, Zr, Nb and LREE of bauxite in Ruzhou - Baofeng-Lushan area, Henan province [J]. Mineral exploration, 2017,8(4): 591-598.
- [9] Sonoc A, Jeswiet J. A Review of Lithium Supply and Demand and a Preliminary Investigation of a Room Temperature Method to Recycle Lithium Ion Batteries to Recover Lithium and Other Materials [J]. Procedia Cirp, 2014, 15:289-293.
- [10] Zhang S, Ding Y, Liu B, et al. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE[J]. Waste Management, 2017, S0956053X17302362.
- [11] 郑人瑞, 唐金荣, 周平, 等. 我国锂资源供应风险评估[J]. 中国矿业, 2016,25(12):30-37.
- Zheng R R, Tang J R, Zhou P, et al. Risk assessment of Lithium resource supply in China [J]. China Mining, 2016,25(12): 30-37.
- [12] 王晨. 试论全球锂矿资源分布与潜力分析[J]. 西部资源, 2018(1):7-8.
- Wang Ch. The distribution and potential analysis of global lithium mineral resources [J]. Western Resources, 2018(1): 7-8.
- [13] 马哲, 李建武. 中国锂资源供应体系研究: 现状、问题与建议[J]. 中国矿业, 2018, 27(10):1-7.
- Ma Zh, Li J W. Research on lithium resource supply system in China: current situation, problems and suggestions [J]. China Mining, 2018, 27(10): 1-7.
- [14] 周园园. 中国锂资源供需形势及对外依存度分析[J]. 资源与产业, 2019,21(3):46-50.
- Zhou Y Y. Analysis on the supply and demand situation and external dependence of lithium resources in China [J]. Resources and industry, 2019,21(3): 46-50.
- [15] 宋云华, 沈丽璞, 张乃娴, 等. 河南某粘土矿(岩)中粘土矿物及其稀土、锂等元素的初步研究[J]. 中国科学化学: 中国科学, 1987,17(2):204-213.
- Song Y H, Shen L P, Zhang N X, et al. Preliminary study on clay minerals and their rare earth, lithium and other elements in a clay ore (rock) in Henan province [J]. Scientific Chemistry in China: Science in China, 1987,17(2): 204-213.
- [16] 王瑞江, 王登红, 李健康, 等. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 2015.1-37.
- Wang R J, Wang D H, Li J K, et al. Rare rare earth rare earth mineral resources and their development and utilization [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2015.1-37.
- [17] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.125-137.
- Liu Y J, Cao L M, Li Zh L, et al. Elemental geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984.125-137.
- [18] 刘平, 廖友常, 张雅静. 黔北大竹园地区铝土矿含矿岩系沉积环境及形成机制[J]. 中国地质, 2016,43(6):2173-2190.
- Liu P, Liao Y Ch, Zhang Y J. Sedimentary environment and formation mechanism of bauxite ore-bearing rocks in Dzhuyuan area, Northern Guizhou [J]. Geology of China, 2016,43(6): 2173-2190.
- [19] 陈平. 1997. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[J]. 山西: 山西科学技术出版社, 62-69.
- Chen P. 1997. Study on sedimentary geochemistry of Carboniferous bauxite in Shanxi massif [J]. Shanxi: Shanxi Science and Technology Press, 62-69.
- [20] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务正—道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J]. 地质学报, 2019,93(11):2847-2861.
- Jin Zh G, Liu L, Huang Zh L, et al. The occurrence state, enrichment mechanism and resource potential of tridilute elements in the ore-bearing rock series of bauxite in Fu-Zheng-Dao area, Guizhou [J]. Journal of Geology, 2019,93(11):2847-2861.
- [21] 孟萌. 2012. 浅议焦作地区粘土矿伴生锂资源的综合利用[C]. 北京: 2012 年建筑科技与管理学术交流会, 179-180.
- Meng M. 2012. A Brief Discussion on the Comprehensive utilization of associated lithium resources of clay minerals in

Jiaozuo Area [C]. Beijing :2012 Academic Exchange Conference on Architecture Technology and Management,179-180.

[22] 张淳,肖连生,夏文堂.从铝土矿中提取 Ga、Nb、Li、Sc 的可行性初步研究 [J].稀有金属与硬质合金,2005(2):9-11,18.

Zhang Ch, Xiao L Sh, Xia W T. Preliminary Study on feasibility of Extracting Ga, Nb, Li and Sc from bauxite [J]. Rare Metals and hard alloys,2005(2):9-11,18.

[23] 李荣改,宋翔宇,高志,等.河南某地低品位含锂粘土矿提锂新工艺研究 [J].矿冶工程,2014,34(6):81-84.

Li R J, Song X Y, Gao Zh, et al. Study on a new technology for extracting lithium from low-grade Lithiated clay mineral in a certain area of Henan province [J]. Mining and metallurgy Engineering, 2014,34 (6) : 81-84.

[24] 张利珍,张永兴,张秀峰,等.采用硫酸熟化—水浸工艺从锂云母中提取锂铷铯 [J].有色金属:冶炼部分,2019(4):39-42.

Zhang L Zh, Zhang Y X, Zhang X F, et al. Extraction of Lithium rubidium cesium from li-mica by sulfuric acid maturation - water leaching process [J]. Nonferrous Metals :Smelting part,2019(4):39-42.

[25] 王兴民,刘富有,张涛,等.焦作市粘土矿的地质特征及综合利用 [J].矿产保护与利用,2006(5):22-26.

Wang X M, Liu F F, Zhang T, et al. Geological characteristics and Comprehensive Utilization of Clay minerals in Jiaozuo City [J]. Mineral Protection and Utilization, 2006(5):22-26.

Studying on the Process Mineralogy and Existing State of Lithium in Bauxite Ore from Mianchi District, Henan Province

Wang Xinyan¹, Zhang Rongzhen^{2,3}, Yang Songlin¹, Liu Baishun⁴

(1.Yantai Gold College, Yantai, Shandong, China; 2. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou, Henan, China; 3. Henan Key Laboratory of Metal Mineral Mineralization Geological Processes and Resource Utilization, Zhengzhou, Henan, China; 4. Henan Institute of Geological Sciences, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: By the process mineralogy analysis of lithium-based bauxite (rock) beds in Mianchi district, Henan Province, the material composition, embedded distribution characteristics, associated lithium distribution characteristics and occurrence state of bauxite are investigated, which provides a theoretical basis for the comprehensive utilization of mineral resources. The results showed as follows: The lithium-bearing bauxite has a silicon-aluminum ratio(A/S) of 2.6 with Al_2O_3 content of 54.8%. The content of Li_2O in the bauxite layer and the clay layer is higher than the associated lithium boundary grade, and lithium is more enriched in the clay rock. The mineral composition is mainly clay minerals produced in aggregate form except diaspore. By means of dilute acid analysis, beneficiation test and electron probe, this study found lithium occurs mainly in crystalized state in clay minerals. The ore dressing method can enrich lithium to the grade about 0.57%, and tailings are the main objects of lithium comprehensive recycling during the bauxite ore dressing and smelting.

Keywords: Bauxite ore; Existing state of Lithium; Comprehensive utilization; Tailings