

川西可尔因矿田李家沟矿床锂辉石工艺矿物学研究

袁 宵¹, 陈翠华², 谢 伟¹, 杨善涛¹, 赖 翔², 杨 魁¹, 陈宵杰², 蔡云华³

(1. 四川省地球物理调查研究所, 四川 成都 610032; 2. 成都理工大学 地球与行星科学学院, 四川 成都 610059;
3. 四川省综合地质调查研究所, 四川 成都 610036)

摘要: 李家沟伟晶岩型锂辉石矿床是中国四川松潘-甘孜褶皱带中部可尔因矿田中的典型矿床之一。经过最新的勘探评估工作, 李家沟矿床已被确定为超大型锂辉石矿床, 备受国内外学者关注, 且李家沟矿床矿石工艺特征随高程而变化, 急需正确评价李家沟矿床矿石的工业价值。本文在详细的镜下以及手标本观察的基础上, 通过 X 射线粉晶衍射 (XRD)、电子探针 (EPMA)、激光剥蚀等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS)、化学全元素分析、化学物相分析、矿物参数自动分析系统 (MLA) 等方法和技术, 查清矿石组成, 确定有益、有害元素种类与赋存状态, 查明矿石工艺性质, 为该区稀有金属资源的综合利用提供理论和技术支持。锂矿石平均品位 0.94%, 约 84.7% 的 Li 来自锂辉石, 矿石中 Rb_2O 平均品位 0.13%, 达到了综合回收伴生元素工业品位要求。锂辉石粒度范围较宽, 属于极不均匀矿石, 需多段磨矿。根据矿石解离度特征, 在进入最终浮选工艺前, 建议将物料磨至 -0.075 mm 。

关键词: 锂辉石; 可尔因矿田; 工艺矿物学; 解离度

中图分类号: P578.954; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)05-1328-11

Study on process mineralogy of spodumene in Lijiagou deposit, Ke'eryin ore field, western Sichuan

YUAN Xiao¹, CHEN Cui-hua², XIE Wei¹, YANG Shan-tao¹, LAI Xiang², YANG Kui¹, CHEN Xiao-jie²
and CAI Yun-hua³

(1. Sichuan Geophysical Survey and Research Institute, Chengdu 610032, China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3. Sichuan Comprehensive Geological Survey Institute, Chengdu 610036, China)

Abstract: The Lijiagou pegmatite-type lithium spodumene deposit is one of the typical deposits in the Ke'eryin ore field, located in the central part of the Songpan-Ganzi fold belt in Sichuan Province, China. Through recent exploration and assessment, the Lijiagou deposit has been identified as a super-large spodumene deposit, drawing significant attention from domestic and international scholars. The mineral processing characteristics of the Lijiagou deposit vary with elevation, necessitating an accurate evaluation of the industrial value of the ore. Based on detailed microscopic and hand specimen observations, this study employs various methods and techniques, including X-ray powder diffraction (XRD), electron probe microanalysis (EPMA), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), chemical element analysis, chemical phase analysis, and the mineral liberation analyzer system (MLA). These methods and techniques are used to determine the composition of the ore, identify the

收稿日期: 2023-05-26; 接受日期: 2024-05-20; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 四川省地球物理调查研究所科研项目; 四川能投锂业科技有限公司横向研究项目 (AHG043)

作者简介: 袁 宵 (1987-), 男, 高级工程师, 研究方向: 固体矿产勘查, E-mail: 103253718@qq.com; 通讯作者: 陈翠华 (1972-), 女, 教授, 研究方向: 矿床学、矿相学、地球化学, E-mail: chencuihua@cdut.edu.cn.

网络首发时间: 2024-06-27; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20240621.1039.002.html>

types and occurrence states of beneficial and harmful elements, and clarify the ore's processing properties. The results will provide theoretical and technical support for the comprehensive utilization of rare metal resources in the region. The average grade of lithium ore is 0.94%, with approximately 84.7% of Li derived from spodumene. The average grade of Rb_2O is 0.13%, meeting the industrial-grade requirements for comprehensive recovery of associated elements. The spodumene exhibits a wide range of grain sizes and is highly heterogeneous, requiring multiple stages of grinding. Based on the liberation characteristics, it is recommended to grind the material to -0.075 mm before entering the final flotation process.

Key words: spodumene; Ke'eryin ore field; process mineralogy; dissociation degree

Fund support: Research Project of Sichuan Geophysical Survey and Research Institute; Horizontal Research Project of Sichuan Energy Investment Lithium Technology Co. Ltd. (AHG043)

锂(Li)是已知金属活动性最强的元素,单质为银白色,在所有金属中比重最轻。其特殊的物理化学性质使其具有重要的价值与用途,属于我国24种国家战略性矿产资源之一。对锂的研究已有200余年历史,锂及锂的化合物被广泛应用于电池、陶瓷、玻璃、润滑脂、医药和化工等领域,被誉为“工业味精”、“宇航合金”及“能源金属”(封国富等,2003)。截至2021年,全球锂资源总量约为8900万吨,其中玻利维亚以2100万吨排名第一,其次为阿根廷(1900万吨)、智利(980万吨),中国以510万吨排名第5(USGS, 2022)。因可充电锂电池在电动汽车和便携式电子设备等产品中得到广泛应用,近年来锂电池消费量一直呈大幅增加的态势(USGS, 2022)。

地壳中锂的含量约为0.0065%,已知存在150多种含锂矿物,包括锂辉石($\text{Li}_2\text{O} = 2.91\% \sim 7.66\%$)、锂磷铝石($\text{Li}_2\text{O} = 10\%$)、透锂长石($\text{Li}_2\text{O} = 3.5\% \sim 4.9\%$)、锂云母($\text{Li}_2\text{O} = 1.23\%$)、铁锂云母($\text{Li}_2\text{O} = 3.4\%$)、水辉石($\text{Li}_2\text{O} = 1.2\%$)和贾达尔石($\text{Li}_2\text{O} = 7.3\%$)(王濮等,1982; Stanley *et al.*, 2007; Christidis *et al.*, 2018)。锂辉石是硬岩型锂矿床中最常见的含锂矿物,其工艺性质对于锂资源的利用至关重要。该类矿床中,通常还含有较高含量的Rb、Cs、Be、Ta、Nb、Sn等伴生元素,可以作为副产品回收利用。常见的锂矿石分选基本方法包括浮选、热解、重介质选矿、磁选及联合选矿(Jirestig and Forssberg, 1993, 1994; 赖复兴, 1996; Amarante *et al.*, 1999; de Sousa *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2008; 董栋等, 2018; 李成秀等, 2021)。四川地区的锂资源极为丰富,是我国非常重要的资源型省区(杨磊, 2014)。金川县李家沟锂辉石矿床位于川西甘孜著名的可尔因稀有金属矿田。该矿床经过近年的勘查

工作,已确立为超大型锂辉石稀有金属矿床。为了实现区域内稀有金属资源的有效综合利用,已有多位学者对可尔因矿田中各矿床进行了工艺矿物学研究(徐莺等, 2019; 恽虎等, 2023),但对于影响Li回收的一些关键问题还不明确。鉴于此,本文旨在揭示李家沟矿床锂矿石中锂的分布与富集规律,通过开展系统的工艺矿物学研究查清矿石工艺特性,使矿石的入选品位逐步降低,促进该区稀有资源综合利用的工程化、产业化发展。

1 地质概况

四川省金川县李家沟锂辉石矿床位于川西可尔因稀有金属矿田的东南密集区内(图1b),大地构造位置位于松潘-甘孜造山带中部,秦岭造山带南部(图1a)(邓运等, 2018)。矿田内的花岗伟晶岩脉围绕可尔因岩体在距其0~5000m范围的地层中成群成带分布,具有明显的水平与垂直分带现象。在水平方向上,自二云母花岗岩体向外依次出露(I)微斜长石伟晶岩带(0~800m)、(II)微斜长石钠长石伟晶岩带(800~1500m)、(III)钠长石伟晶岩带(1500~2300m)、(IV)钠长石锂辉石伟晶岩带(2300~5000m)和(V)锂云母伟晶岩脉和石英脉(>5000m)(图1b)。垂直方向上,伟晶岩类型由二云母二长花岗岩切割最深地段向上,仍按I→II→III→IV→V变化。上三叠统侏倭组(T_3zh)在矿区内出露最广(图1c),其原岩为一套以含碳泥质岩、钙质长石石英细砂岩、杂砂岩、粉砂岩等呈韵律式互层为基本结构特征的滨海-浅海相沉积岩,由于受到区域变质作用以及可尔因岩体侵入时的烘烤接触变质作用,原岩矿物组成、结构已发生改变,形成了复杂多样的角岩和变粒岩。区内构造节理裂隙十分发育,

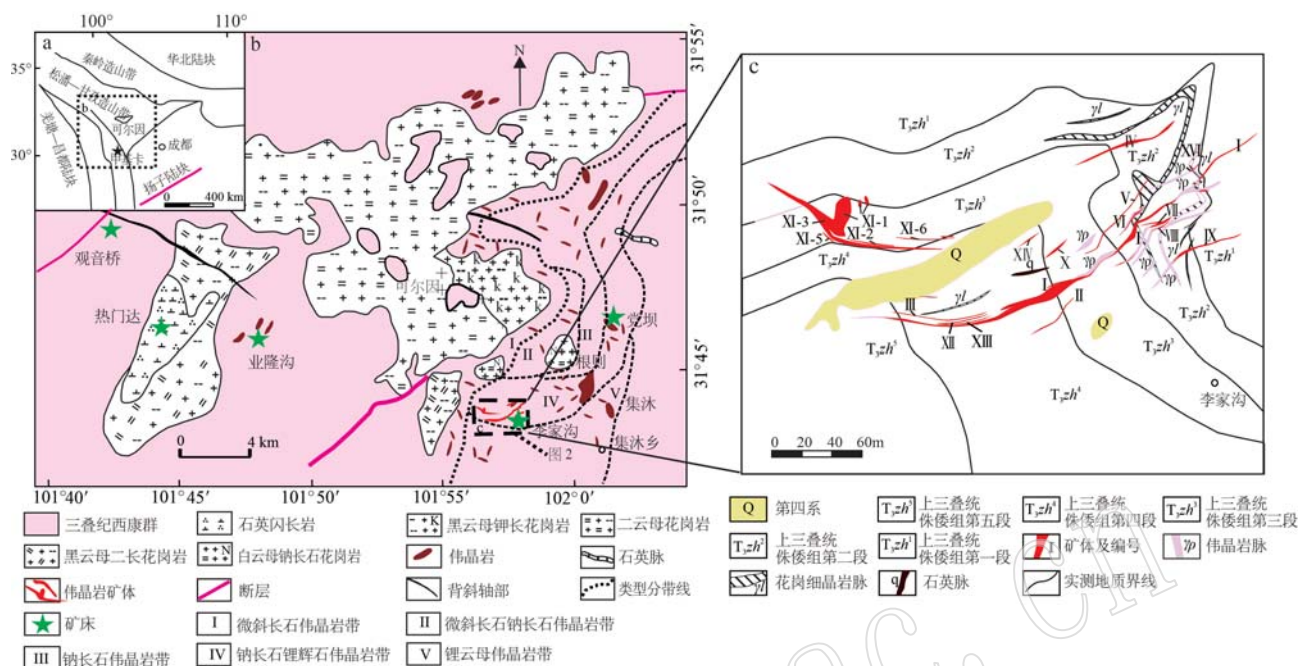


图1 可尔因稀有金属矿田大地构造位置(a)、地质简图[b, 据李建康等(2006)修改]及李家沟矿床地质简图[c, 据邓运等(2018)修改]

Fig. 1 Geotectonic position (a), simplified geological map (b, modified from Li Jiankang *et al.*, 2006) of the Ke'erlyn rare metal ore field and simplified geological map of the Lijiagou deposit (c, modified from Deng Yun *et al.*, 2018)

含矿花岗伟晶岩脉主要沿近东西向及北西西—南东东向节理裂隙贯入形成脉群(古城会, 2014)。

李家沟矿床目前已圈定矿体15条,长度一般为220~500 m,最长可达2 200 m;厚度一般为5~10 m,最厚可达124 m。矿体形态较为简单,以规则的脉状为主,少数呈透镜状、似层状赋存于伟晶岩脉中。由于不同组节理裂隙在空间上发生更替使得部分脉体局部出现分支现象。矿体内部结构分带不明显,富矿与贫矿呈渐变过渡关系。矿区内稀有金属矿石类型简单,95%以上为钠长石锂辉石花岗伟晶岩型(费光春等, 2015)。矿物组合主要为锂辉石、白云母、石英、长石及少量黄铁矿、石榴子石、电气石等,其中锂辉石呈浅绿色或乳白色,粒度大小不一,粒径大者约2 cm,与石英、长石和白云母相互嵌布。矿石裂理发育,常见交代蚀变及铁染现象(图2)。

2 样品采集和分析方法

本次工艺矿物学研究的样品主要来自I号矿体,采集于钻孔ZK0111、ZK0171、ZK0172以及平硐PD1(图3)。采样位置主要分布于标高3 700~3 900 m的

中段。所采岩芯样每个长5~7 cm,中部见矿位置每隔约5.6 m进行一次采样,矿脉顶底分别采集一块围岩样品进行配矿。

首先制作原矿薄片、光片用于镜下岩相和矿相学观察。锂辉石粒径大者超过20 mm,而小粒径的颗粒仅0.01 mm,差异较大。为了保证样品的代表性,减少抽样误差,将原矿破碎后进行缩分制样,筛分为-2 mm、-0.6~+0.25 mm、-0.25~+0.106 mm、-0.106~+0.075 mm、-0.075 mm这5组粒径用于嵌布粒度了解离度的测试。

样品粗碎仪器为XPC-φ100×60 颚式破碎机,每公斤样品处理2~3 min,细碎所用仪器为φ200×125 双辊破碎机,每公斤样品处理6~10 min;X射线衍射分析、电子探针分析及化学多元素分析在中国地质调查局成都矿产综合利用研究所进行,X射线衍射分析仪器为Rigaku Ultima IV,分析软件为PDXL2,测试管压40 kV,管流40 mA,扫描范围2θ角5~65°,步长0.02°,扫描速率5°/min。化学多元素分析ICP-MS型号为NexION 350X,ICP-OES型号为Optima5300V,测试温度20℃,相对湿度60%。电子探针分析仪器为实验仪器型号为SHIMADZU公司

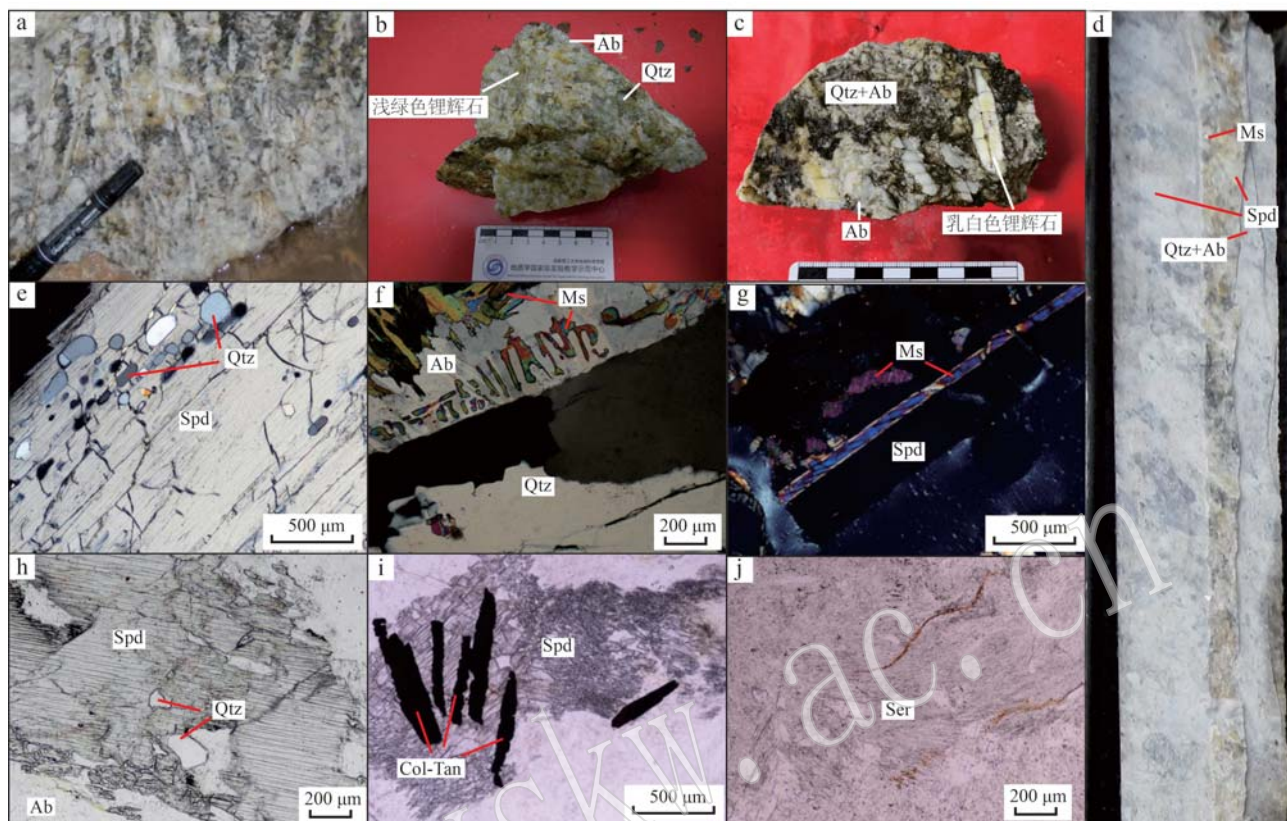


图2 李家沟矿床矿石手标本及镜下照片

Fig. 2 Ore hand specimen and microscopic photographs of Lijiagou deposit

a—矿脉中的自形柱状锂辉石; b—矿石中的浅绿色锂辉石; c—矿石被深色物质浸染; d—ZK0171 岩芯样品; e—透射正交偏光下, 它形粒状石英包含在锂辉石中; f—透射正交偏光下, 白云母被钠长石交代呈文象结构; g—透射正交偏光下, 白云母沿解理交代锂辉石; h—透射单偏光下, 锂辉石边部被钠长石交代; i—透射单偏光下, 铌钽铁矿呈半自形柱状; j—透射单偏光下, 绢云母呈针状集合体; Qtz—石英; Spd—锂辉石; Ab—钠长石; Ms—白云母; Ser—绢云母; Col-Tan—铌钽铁矿

a—eutectic columnar spodumene in the ore vein; b—light green spodumene in ore; c—ore is impregnated with dark material; d—ZK0171 core sample; e—transmission perpendicular polarized light conditions, spodumene contains heteromorphic granular quartz; f—transmission perpendicular polarized light conditions, muscovite is metasomatized by albite formed wormy texture; g—transmission perpendicular polarized light conditions, muscovite metasomatized spodumene along cleavage; h—transmission plane polarized light conditions, spodumene edges are replaced by albite; i—transmission plane polarized light conditions, subhedral columnar columbite-tantalite in the ore; j—transmission plane polarized light conditions, sericite acicular aggregates; Qtz—quartz; Spd—spodumene; Ab—albite; Ms—muscovite; Ser—sericite; Col-Tan—columbite-tantalite

EPMA1720, 加速电压 15 kV, 电流 20 nA, 束斑直径 10 μm ; 硅酸盐 LA-ICP-MS 微量元素测试在南京聚谱检测科技有限公司完成。193nm ArF 准分子激光剥蚀系统由 Teledyne Cetac Technologies 制造, 型号为 Analyte Excite。四极杆型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)由 Agilent Technologies 制造, 型号为 Agilent 7700x。准分子激光发生器产生的深紫外光束经匀化光路聚焦于矿物表面, 能量密度为 4.5 J/cm², 束斑直径为 40 μm , 频率为 6 Hz, 共剥蚀 40 s, 气溶胶由氦气送出剥蚀池, 与氦气混合后进入 ICP-MS; 化学物相分析及 MLA 解离度测试在长沙冶金研究院有

限责任公司进行, 自动矿物分析仪为 FEI 公司 MLA650, 环氧树脂冷镶嵌制样, XBSE 模式, 倍率 300。

3 矿石物质组成

3.1 矿石化学组成

对各样品进行化学分析, 根据表 1 可知, 锂矿石品位约 0.94%, Fe 和 Mn 平均含量分别为 1% 和 0.08%, 个别样品中的 Fe 含量明显高出平均值。Rb₂O 平均含量 0.13%, 达到了综合回收伴生 Rb 的

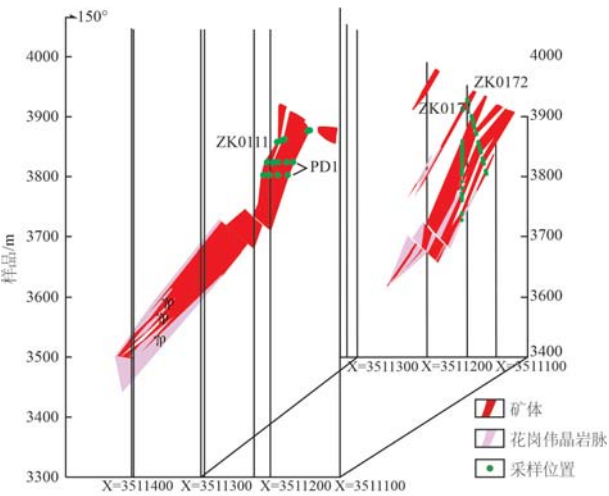


图 3 李家沟锂辉石矿床矿体剖面及采样位置图
Fig. 3 Ore profile and sampling location map of Lijiagou spodumene deposit

表 1 矿石化学多元素分析测试结果

Table 1 The chemical analysis of multi-elements of ore				
组分	ZK0111	ZK0171	ZK0172	PD1
TFe	0.23	2.29	1.2	0.26
Si	34.5	30.91	31.48	36
Al	8.02	7.4	7.78	7.68
Ti	<0.01	0.23	0.11	<0.01
K	2.19	2.14	1.86	1.16
Mn	0.077	0.076	0.073	0.094
Ca	1.2	0.15	2	0.12
Na	2.25	2.26	2.33	2.84
Mg	8 120	7 960	4 200	52.9
TREO	7.22	200	98.9	7.89
Li	5 830	2 300	3 320	5 990
Rb	1 830	506	1 240	1 090
Cs	92.8	104	284	182
Be	65.2	35.6	77.3	101
Li ₂ O	1.25	0.50	0.71	1.29
Rb ₂ O	0.20	0.06	0.14	0.12
BeO	0.02	0.01	0.02	0.03

TFe—全铁含量; TREO—稀土氧化物总含量。

工业品位指标。TREO、BeO 含量较低,均不属于可利用元素。另据四川能投锂业有限公司未公开数据显示,矿石还含有 0.007% 的 Nb 以及 0.06% 的 Sn,可考虑在选锂尾矿中对其进行综合利用。在 ZK0171 和 ZK0172 标高小于 3 800 m 的位置,矿脉相对较细,且受大量不含矿岩浆岩细脉穿插,从而降低了矿石的平均品位。矿石样品品位具有随标高的降低而下降的规律,整体品位偏低,总体上与可尔因矿

田中其他锂矿石品位相当(徐莺等, 2019; 恽虎等, 2023)。

3.2 矿石矿物组成

结合原矿砂薄片镜下定量测试和 XRD 测试结果,矿石的矿物组合主要为锂辉石、白云母、石英、斜长石(钠长石及少量中长石、更长石),次要为碱性长石(正长石、微斜长石、条纹长石)、绢云母、电气石、楣石、褐帘石、磷灰石、石榴子石、萤石、赤铁矿、铌钽铁矿、锡石,还有少量的绿泥石、锆石、黑云母、磷钇矿、褐铁矿、黄铁矿、菱锰矿。样品中锂辉石的含量分别为 28.2%、19.59%、12.05% 以及 10.65%,随标高的降低而下降(表 2)。PD1 为平硐中品位较高的矿石,其锂辉石含量明显高于其他 3 组样品。白云母晶型多为 3T 型,少数为 2M1 型。金云母的化学成分与白云母难以区分,结合镜下观察,认为金云母衍射峰值实则为白云母峰值。

表 2 矿石中主要矿物的含量 $w_B/\%$

Table 2 The content of the major minerals in ore					
矿物样品 编号	锂辉 石	白云 母	长英质 矿物	不透明 矿物	其它矿 物
PD1	28.20	2.51	69.23	0.06	0.00
ZK0111	19.59	1.94	78.20	0.03	0.24
ZK0171	12.05	1.47	79.68	0.03	6.77
ZK0172	10.65	2.75	83.13	0.01	3.46

矿石中常见到黑色、深棕色物质呈团块状、斑点状、斑杂状浸染矿石。这种深色物质结晶较差,多呈集合体嵌布于锂辉石、石英、长石及云母颗粒之间。其含量的高低也影响了样品粉末的颜色(图 4a、4b)。单独将深灰色物质挑选出进行 X 射线粉晶衍射(图 4c),结果表明深色物质主要由石英及硅酸盐矿物组成,且绿泥石、伊利石、蛇纹石等次生矿物含量较多。这些矿物本身的颜色较浅,但当它们以某种形式聚集在一起时,可能会造成光线的散射和吸收,导致集合体呈深色。

3.3 锂辉石化学组成

锂辉石主要分为浅绿色和乳白色两类。通常来说,锂辉石的化学组成较为稳定,硅氧四面体中 Al 不代替 Si,仅有少量的 Fe 和 Mn 代替六次配位的 Al,少量 Na、K、Ca 代替 Li。含 Fe 较高的锂辉石呈浅绿色,低 Fe 的锂辉石呈白色或浅灰色(Aylmore et al., 2018)。对样品中的锂辉石进行电子探针及 LA-ICP-MS 测试,结果如表 3 所示。锂辉石中 Fe₂O₃

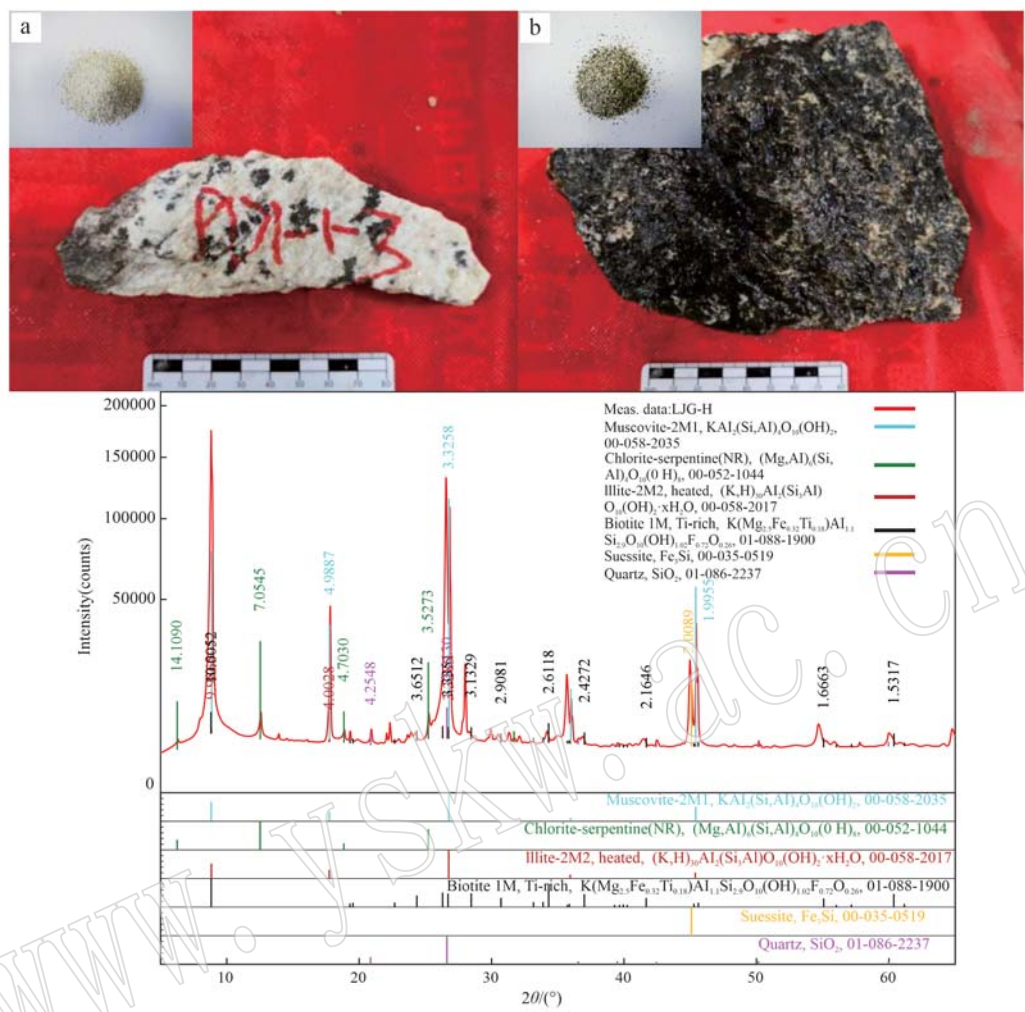


图 4 矿石中的深色混染物组成

Fig. 4 The composition of dark material

a—深色混染物呈斑点状侵染矿石；b—浸染程度较高的矿石，整体呈黑色；c—黑色混染物 XRD 粉晶衍射峰值图
a—dark mixed material disseminated ore in spot shape；b—the ore with higher degree disseminated is black；c—XRD powder diffraction peak figure of dark mixed material

表 3 锂辉石的化学成分组成

$w_B/\%$

Table 3 Chemical composition of spodumene

	LJG-2-2-1	LJG-2-2-2	LJG-2-4-3	LJG-3-2-3	LJG-3-2-4	LJG-19-4	LJG-19-5
Na ₂ O	0.13	0.10	0.09	0.08	0.10	0.11	0.13
CaO	—	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	—
P ₂ O ₅	—	0.01	0.05	0.01	0.01	—	—
K ₂ O	0.01	0.01	0.03	0.01	—	—	0.00
Fe ₂ O ₃	0.56	0.15	0.83	0.17	0.65	0.31	0.52
MnO	—	—	—	—	—	0.05	0.16
SiO ₂	65.87	66.26	59.37	64.10	63.59	64.29	64.46
Al ₂ O ₃	27.28	27.41	27.95	28.29	27.69	27.85	27.68
MgO	—	—	0.01	—	0.01	0.00	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.03	0.01
$w(\text{Li})/10^{-6}$	31 651	30 435	29 182	31 652	28 475	32 674	31 858
Li ₂ O	6.81	6.55	6.28	6.81	6.13	7.03	6.86
合计	100.66	100.50	94.63	99.49	98.19	99.70	99.82

Li 含量由 LA-ICP-MS 在探针测试点的同一或附近位置测得，所以部分数据化学组成合计超过了 100%；—表示低于检出限。

含量范围 0.17%~0.83%, 平均含量 0.46%; MnO 含量普遍较低; P_2O_5 含量范围 0%~0.05%, 平均含量 0.02%; Na_2O+K_2O 含量范围 0.09%~1.14%, 平均含量 0.11%; 锂辉石中杂质 Fe、Mn、P 含量均较低, 而 Li_2O 含量范围 6.13%~7.03%, 平均含量 6.64%, 即锂精矿的理论品位约为 6.64%, 整体属于化工级锂产品。

4 元素赋存状态

对矿石中的主要有益元素 Li 和主要有害元素 Fe 进行物相分析(表 4)。结合矿石物质组成特征及单矿物化学成分特征分析, 绝大部分 Li 以独立矿物形式赋存在锂辉石中, 其余部分 Li 多以类质同象形式赋存于白云母中(白云母和锂云母之间是否为连续类质同象尚有争议。白云母中能进入 3.3% 的 Li_2O 而不使结构发生本质变化, 所以一般将 Li_2O 含量高于 3.5% 的白云母归于锂云母)、绢云母等云母类矿物中(包括分子结构相同的黏土矿物)。另有极少量的 Li 以独立矿物形式赋存在透锂长石中。除云母外, 硅酸盐矿物中几乎所有的 Li 都赋存于锂辉石中, 因此 Li 的理论回收率约为 84.67%。Fe 的赋存状态相对复杂, 主要以独立矿物的形式赋存于钽钽铁矿、黄铁矿、赤铁矿等矿物中, 其次以类质同象的形式赋存于锂辉石、石榴子石等矿物中, 或以吸附形式赋存在黏土矿物中。

表 4 Li 和 Fe 元素化学物相分析结果 $w_B/\%$
Table 4 Chemical phase analysis of Li and Fe

元素	相态	检测结果	占比/%
Li	硅酸盐	1.210	84.67
	云母类	0.219	15.33
	总 Li	1.429	100.00
Fe	碳酸铁	0.101	14.23
	硫化铁	0.014	1.97
	氧化铁	0.156	21.97
	硅酸铁	0.439	61.83
	总 Fe	0.710	100.00

5 矿石工艺性质

5.1 锂辉石晶体形态及连晶特性

锂辉石具 {110} 完全解理, 横切面可见两组解理。根据被交代程度的不同, 锂辉石在镜下主要分

为两类(图 5a)。第 1 类呈自形-半自形板柱状结构, 晶形较好, 常见于 3 800 m 以上, 粒径多为 2~8 mm, 呈粗粒嵌布; 第 2 类为交代浸蚀结构、交代残余结构, 嵌布粒度根据其交代程度的不同而有区别, 交代浸蚀结构锂辉石粒径多为 0.3~3.5 mm, 呈中-粗粒嵌布, 残余结构的锂辉石粒径多为 0.04~0.26 mm, 呈细至中粒嵌布。总体上大部分锂辉石嵌布粒度为中粒及以上。

脉石矿物与锂辉石的连晶类型主要分为毗邻连生镶嵌型、包裹连生镶嵌型和皮膜镶嵌型 3 类。毗邻连生镶嵌型主要为自形的锂辉石与石英以及钠长石的接连关系, 其接触边缘较为平直, 界线分明, 易于单体解离(图 5b); 包裹连生镶嵌型主要为锂辉石与锂辉石中的石英、长石包体以及锂辉石与交代锂辉石的石英、长石、白云母的接连关系。锂辉石中矿物包体或沿裂隙交代锂辉石的矿物粒径范围在 0.03~0.3 mm。以该类型连接的矿物之间边界形态相对较为复杂, 不易解离(图 5c); 皮膜镶嵌型主要为锂辉石与形成于其边缘的文象状后成合晶的连接关系。后成合晶是指在次生反应或蚀变过程中形成的微细粒矿物交生体(Bates and Jackson, 1987)。锂辉石与石英、长石、白云母均有形成后成合晶, 其中以锂辉石与石英的后成合晶最为常见。锂辉石本身具完全解理, 易于解离, 但形成交生体后, 与脉石矿物连接紧密, 难以解离(图 5d、5e)。今后的选矿工作中, 回收利用交生体中的锂辉石可能会成为一个难点。

5.2 锂辉石的工艺粒度特征

对-2 mm 的原矿矿砂进行锂辉石工艺粒度测试(图 6)。样品 ZK0111 中锂辉石最大粒径为 1 742 μm , 粒径在 480 μm 左右的锂辉石占比稍多(约 35.7%), 属细粒不均匀矿石(图 6a); 样品 ZK0171 属于粗粒较均匀矿石, 最大粒径为 900 μm , 约有一半的锂辉石粒径大于 700 μm (图 6b); 样品 ZK0172 和 PD1 的累计含量曲线几乎呈平直状, 各粒级的锂辉石含量差异小, 属于极不均匀矿石, 锂辉石最大粒径分别为 1 018 μm 和 1 352 μm , 粒径范围分别集中在 780 μm 和 920 μm 左右(图 6c、6d)。总体上, 李家沟的矿石以粒度不均匀型为主, 且产自较高中段的锂辉石平均粒径较大。

5.3 锂辉石的解离特征

按照锂辉石在整个连生体颗粒中所占体积比将连生体颗粒划分为 1/4、1/2、3/4 这 3 类, 分别测试样

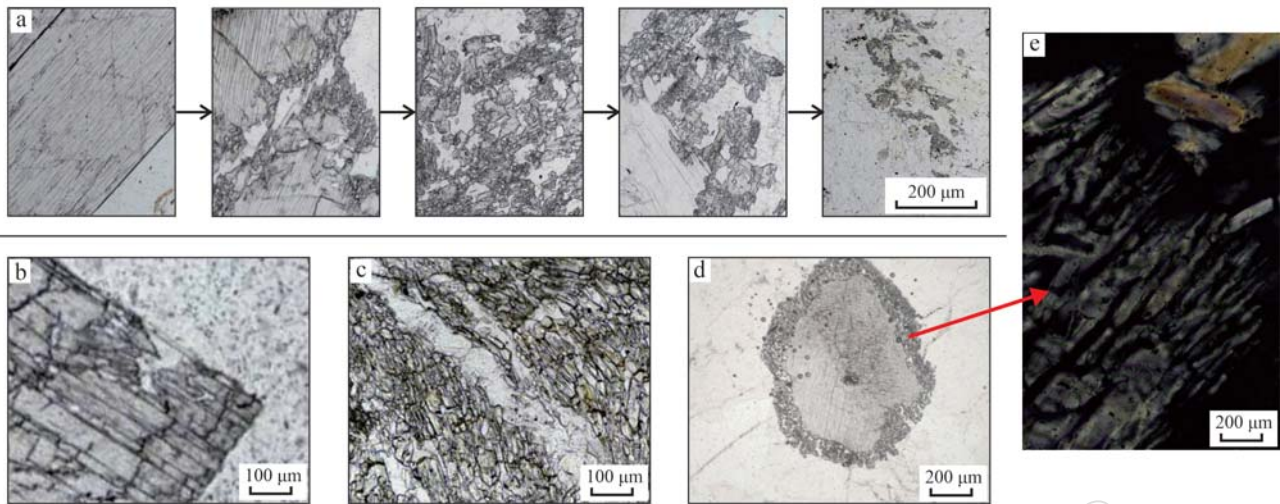


图5 锂辉石镜下工艺特征

Fig. 5 Microscopic process characteristics of spodumene

a—锂辉石受不同程度的交代作用影响, 粒径变小, 自形程度降低; b—锂辉石与脉石矿物呈毗邻连生镶嵌型连晶; c—锂辉石与脉石矿物呈包裹连生镶嵌型连晶; d—锂辉石与脉石矿物呈皮膜镶嵌型连晶, 锂辉石边部与石英、钠长石形成的后成合晶; e—正交偏光下, 锂辉石边部的后成合晶

a—under the influence of metasomatism in different degrees, spodumene has smaller size and lower automorphic degree; b—spodumene and gangue minerals are adjacent intergrowth mosaic; c—spodumene and gangue minerals are encapsulated intergrowth mosaic; d—spodumene and gangue minerals are edge intergrowth mosaic, symplectite formed by spodumene edges with quartz, albite; e—transmission perpendicular polarized light conditions, symplectite at the edge of spodumene

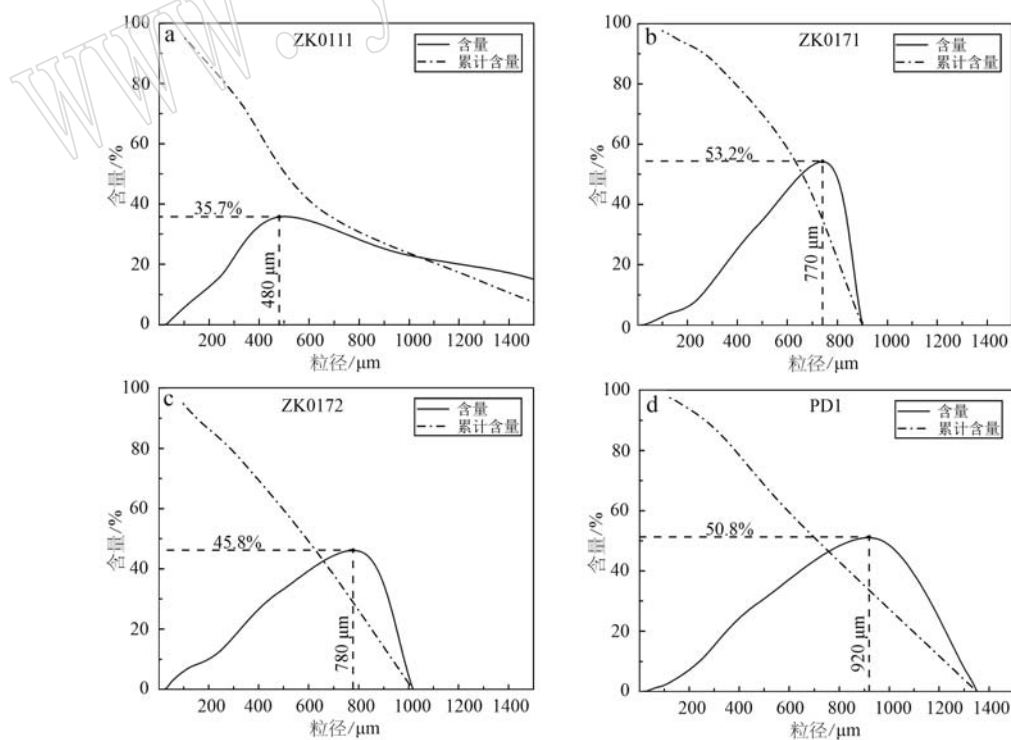


图6 锂辉石工艺粒度特征曲线

Fig. 6 Process size characteristic curve of spodumene

品在 $-0.6 \sim +0.25$ mm、 $-0.25 \sim +0.106$ mm、 $-0.106 \sim +0.075$ mm、 -0.075 mm 粒级范围内的解离度(表5)。在 $-0.106 \sim +0.075$ mm 粒级,各样品单体解离度可达80%以上,平均解离度为86.83%,在 -0.075 mm 粒级,各样品单体解离度为89.94~92.28%,较为接

近,平均为90.54%,锂辉石连生体仍以3/4连生体为主,且含量接近10%。当粒级 $+0.25$ mm 时,锂辉石单体解离度与标高呈微弱的正相关关系,但随着进一步的细磨,相关性逐渐消失。

表5 锂辉石解离度特征

Table 5 Spodumene locking and liberation characteristic

样品号	产率/%	粒级/mm	单体/%	连生体/%		
				1/4	1/2	3/4
PD1	22.43	$-0.6 \sim +0.25$	76.15	0.64	1.84	21.37
	30.33	$-0.25 \sim +0.106$	77.33	0.26	1.32	21.09
	6.84	$-0.106 \sim +0.075$	81.27	0.00	1.01	17.71
	40.40	-0.075	89.94	0.33	5.75	3.98
ZK0111	23.73	$-0.6 \sim +0.25$	67.93	1.80	4.65	25.61
	32.82	$-0.25 \sim +0.106$	68.33	0.06	2.07	29.54
	5.58	$-0.106 \sim +0.075$	85.19	0.14	0.79	13.87
	37.86	-0.075	92.28	0.08	0.19	7.45
ZK0171	15.06	$-0.6 \sim +0.25$	77.53	0.82	2.94	18.72
	27.54	$-0.25 \sim +0.106$	85.43	0.40	0.59	13.58
	8.66	$-0.106 \sim +0.075$	91.06	0.08	0.00	8.86
	48.73	-0.075	89.11	0.23	0.48	10.18
ZK0172	17.75	$-0.6 \sim +0.25$	53.40	4.70	9.21	32.70
	31.23	$-0.25 \sim +0.106$	79.74	1.78	3.35	15.14
	8.64	$-0.106 \sim +0.075$	89.79	0.12	0.63	9.46
	42.38	-0.075	90.82	0.03	0.00	9.14

5.4 影响Li回收的因素

矿石中大量发育的后成合晶以及长石的绢云母化等现象表明矿床经历了强烈的蚀变作用。这种蚀变在一定程度上影响矿石的工艺性质,特别在矿床深部更为明显。具体有以下表现:①影响锂辉石的粒度。次生的石英交代了板柱状锂辉石,交代程度越高,锂辉石粒径越小(图5a)。②影响矿石的品位。后期的热液与锂辉石反应发生物质交换会带走一部分Li,深部矿石中锂辉石的含量也相对较低。③影响锂辉石的单体解离度。在蚀变过程中,锂辉石边部与其它矿物形成后成合晶,导致原本容易解离的毗邻连生镶嵌型连晶比例减少。

在MLA彩图中选取尺寸小于20 μm 的锂辉石颗粒,将其由大到小进行排列(图7)。显微镜下观察结果显示,后成合晶中的蠕虫状锂辉石粒径范围为2~50 μm ,大部分小于20 μm (图5e)。理论上这部分锂辉石应该保持细长蠕虫状的形态特征,但MLA实际所识别出的锂辉石颗粒形态却多为细粒状,蠕虫状锂辉石的颗粒数明显不足。因此在使用自动分析系统时,由于仪器测试精度的限制,很可能

忽略掉部分后成合晶中的锂辉石,从而在测定锂辉石解离度和工艺粒度时产生一定的误差。通过LA-ICP-MS分析可知,合晶中 Li_2O 含量为1.88%~6.69%,因其存在于脉石矿物和锂辉石的交生体中,在分选时这部分Li很可能流失进入尾矿。

5.5 建议工艺流程

总体上,李家沟矿床的锂矿石属于不均匀型,粒度范围较宽,应根据实际情况采用多段磨矿、多段分选的流程。基于锂辉石嵌布粒度特征及伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体表面性质的各向异性研究,较粗粒级(0.074~0.038 mm)的锂辉石可浮性最好,而钠长石等脉石矿物在较细粒级(<0.038 mm)的可浮性最好(Xu *et al.*, 2016)。在保证锂辉石单体解离度超过90%的情况下,进入最终浮选工艺前,将物料磨至 -0.075 mm,可能为最合适的粒径大小。

锂辉石具有一组完全解理,受地质应力作用容易形成裂隙,而矿石中存在一定量的绿泥石、伊丁石等黏土矿物,容易沿裂隙浸染锂辉石,从而造成精矿产品中杂质Fe含量增高。另外,黏土矿物比表面积较大,在浮选过程中还会吸附大量的药剂,造成药剂

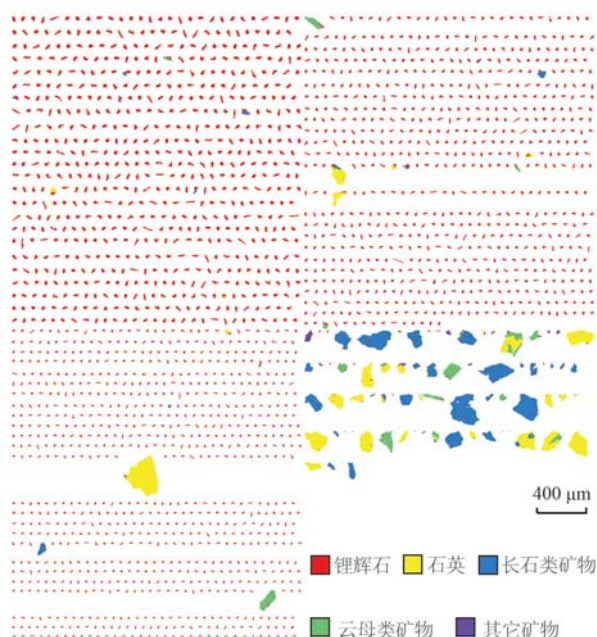


图7 MLA矿物彩图(粒径-20 μm)

Fig. 7 MLA mineral color map (particle size -20 μm)

的浪费。同时,黏土矿物可能释放出 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,对大多矿物具有较强的活化作用,使锂辉石与脉石矿物可浮性相当,从而增大浮选分离的难度。此外,在进一步细磨的流程中,可能造成一定程度的矿石泥化。因此,为保证锂精矿品质,需加强对脱泥工艺的重视。

鉴于李家沟锂矿石以上的工艺性质,本文建议采用原矿石粗磨→浮选粗粒云母→尾矿细磨→脱泥→浮选细粒锂辉石的工艺流程,有望获得较高的锂精矿品位和回收率。

6 结论

(1) 李家沟锂辉石矿床锂矿石平均品位0.94%,属于低品位锂矿石。

(2) 矿石中有近85%的Li赋存于锂辉石中,其余的Li多数以类质同象的形式赋存于白云母或其他云母类矿物中。

(3) -2 mm的原矿矿砂中,多数锂辉石的粒径大于500 μm,且取自较高中段的样品中的锂辉石平均粒径更大。在-0.075 mm粒级,各样品单体解离度为89.94%~92.28%,平均为90.54%,锂辉石单体解离度与标高呈微弱的正相关关系。

(4) 后成合晶中的Li回收难度较大,容易流失

进入尾矿。

(5) 矿石的工艺性质在一定程度上受到高程控制,总体属于不均匀型,应根据实际情况采用多段磨矿多段分选的流程。因含有一定量的黏土矿物,流程中有必要加入脱泥工艺,建议在进入最终浮选工艺前,将物料磨至-0.075 mm。

References

- Amarante M M, de Sousa A B and Leite M M. 1999. Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies[J]. *Minerals Engineering*, 12(4): 433~436.
- Aylmore M G, Merigot K, Quadir Z, *et al.* 2018. Applications of advanced analytical and mass spectrometry techniques to the characterisation of micaceous lithium-bearing ores[J]. *Minerals Engineering*, 116: 182~195.
- Bates R L and Jackson J A. 1987. *Glossary of Geology*[M]. American Geological Institute, Alexandria, Virginia, United States of America, 788.
- Christidis G, Aldana C, Chrysikos G, *et al.* 2018. The nature of lapo-nite: Pure hectorite or a mixture of different trioctahedral phases? [J]. *Minerals*, 8(8): 314.
- de Sousa A B, Amarante M M and Leite M M. 2000. Beneficiation studies on a spodumene ore from Portugal[J]. *Developments in Mineral Processing*, 13: C11~40~C11~46.
- Deng Yun, Fei Guangchun, Li Jian, *et al.* 2018. Study of C-H-O isotopes and geochronology of the Lijiagou pegmatite spodumene deposit in Sichuan Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 38(3): 40~47 (in Chinese with English abstract).
- Dong Dong, Cheng Hongwei, Guo Baowan, *et al.* 2018. Research situation and prospect on the mineral processing technology of spodumene [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, (4): 130~134 (in Chinese with English abstract).
- Fei Guangchun and Fang Bing. 2015. Fabric characteristics of Lijiagou spodumene deposit ore in Kerin ore field, western Sichuan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(S1): 1 000 (in Chinese).
- Feng Guofu and Zhang Xiao. 2003. Variation in feature of world lithium industry and its influence on lithium industry in China[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 27(1): 57~61 (in Chinese with English abstract).
- Gu Chenghui. 2014. Metallogenic regularity of spodumene deposits in the closely spaced pegmatite area in the southeastern Keeryin pegmatite

- field, Sichuan Province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 29(1): 59~65 (in Chinese with English abstract).
- Jirestig J A and Forssberg K S E. 1993. Magnetic separation in sulfide processing[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 10(4): 176~181.
- Jirestig J A and Forssberg K S E. 1994. Dispersion of flotation concentrates before magnetic separation[J]. Minerals Engineering, 7(12): 1 505~1 516.
- Lai Fuxing. 1996. Expansion of beneficiation test on spodumene ore and low iron spodumene by flotation without heating[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, (1): 58~61(in Chinese with English abstract).
- Li Chengxiu, Cheng Renju and Liu Xing. 2021. Research status and prospects of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (5): 1~8 (in Chinese with English abstract).
- Li Chengxiu, Wang Guoxiang, Wang Changliang, *et al.* 2008. Experimental research on comprehensive utilization of a multimetallic ore containing lithium in Sichuan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (6): 3~6.
- Li Jiansheng, Wang Denghong and Fu Xiaofang. 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of the ke'eryin pegmatite type rare metal deposit, western Sichuan, and its tectonic significances[J]. Acta Geologica Sinica, 80(6): 843~848 (in Chinese with English abstract).
- Stanley C J, Jones G C, Rumsey M S, *et al.* 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.
- USGS. 2022. Mineral Commodity Summaries 2022[R]. U. S. Geological Survey, 100~101.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1982. Systematic Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Xu L H, Hu Y H, Tian J, *et al.* 2016. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using new mixed anionic/cationic collectors[J]. Minerals Engineering, 89: 84~92.
- Xu Ying, Yu Xuhui and Zhou Xiong. 2019. Study on process mineralogy of pegmatite-type rare metal Yelonggou deposit in Ke'eryin area of western Sichuan Province[J]. China Mining Magazine, 28(9): 129~135(in Chinese with English abstract).
- Yang Lei. 2014. Research on the mineral processing of spodumene of Jiagou area of Sichuan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), (1): 30~34 (in Chinese with English abstract).
- Yun Hu, Fei Guangchun, Zhu Huipai, *et al.* 2023. Study on process mineralogy and occurrence state of lithium from No. VI vein of Dangba spodumene ore in Sichuan Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 42(3): 407~416 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 邓运, 费光春, 李剑, 等. 2018. 四川李家沟伟晶岩型锂辉石矿床碳氢氧同位素及成矿时代研究[J]. 矿物岩石, 38(3): 40~47.
- 董栋, 程宏伟, 郭保万, 等. 2018. 锂辉石选矿技术现状及展望[J]. 矿产保护与利用, (4): 130~134.
- 费光春, 方兵. 2015. 川西可尔因矿田李家沟锂辉石矿床矿石组构特征[J]. 矿物学报, 35(S1): 1 000.
- 封国富, 张晓. 2003. 世界锂工业发展格局的变化对中国锂工业的影响和对策[J]. 稀有金属, 27(1): 57~61.
- 古城会. 2014. 四川省可尔因伟晶岩田东南密集区锂辉石矿床成矿规律[J]. 地质找矿论丛, 29(1): 59~65.
- 赖复兴. 1996. 不加温浮选锂辉石矿和低铁锂辉石选矿扩大试验[J]. 新疆有色金属, 19(1): 58~61.
- 李成秀, 程仁举, 刘星. 2021. 我国锂辉石选矿技术研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, (5): 1~8.
- 李建康, 王登红, 付小方. 2006. 川西可尔因伟晶岩型稀有金属矿床的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代及其构造意义[J]. 地质学报, 80(6): 843~848.
- 王濮, 潘兆楹, 翁玲宝, 等. 1982. 系统矿物学-上册[M]. 北京: 地质出版社, 1~666.
- 徐莺, 余旭辉, 周雄. 2019. 川西可尔因地区业隆沟伟晶岩型稀有金属矿的工艺矿物学研究[J]. 中国矿业, 28(9): 129~135.
- 杨磊. 2014. 四川甲基卡地区锂辉石选矿工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), (1): 30~34.
- 恽虎, 费光春, 朱汇派, 等. 2023. 四川党坝锂辉石矿VI号脉工艺矿物学及锂的赋存状态研究[J]. 岩石矿物学杂志, 42(3): 407~416.