doi: 10.11720/wtyht.2026.1413
熊福平, 李哲武, 陈林, 等. 黏土型锂矿石的常温原位柱浸工艺探究[J]. 物探与化探, 2026, 50(2): 338-347. https://doi.org/10.11720/wtyht.2026.1413
Xiong F P, Li Z W, Chen L, et al. An in situ column leaching technique for extracting lithium ions from clay-type lithium ores under normal temperatures[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2026, 50(2): 338-347. https://doi.org/10.11720/wtyht.2026.1413

黏土型锂矿石的常温原位柱浸工艺探究

熊福平[1,2], 李哲武[1,2], 陈林[1,2], 邓端富[1,2], 李科[1,2], 冉福林[1,2], 杨宝红[1,2], 徐俊[1,2], 谭昌玲[1,2], 郭栋[1,2], 齐书洲[1,2], 鄢中妮[1,2], 苏莉[3]

(1. 湖北省地质局 第二地质大队, 湖北 恩施 445000; 2. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室(湖北省地质局), 湖北 武汉 430034; 3. 恩施市公共检验检测中心, 湖北 恩施 445000)

摘 要: 黏土型锂矿是我国重要的锂资源, 锂与铝、硅等元素共同赋存于矿石中, 笔者将其分子式简化为 $LiAl[Si_nO_{2n+2}]$ 和 $Li\ [AlSi_nO_{2n+2}]$ 两种形式, 其中后一种为离子吸附型锂矿石的分子式, 在浸提试验中锂较易被提取出来。本文旨在探索一种环保、经济的常温原位浸提工艺, 此工艺要求锂矿石在浸提实验之前不被人为地改变矿石的化学性质。本研究分析了锂矿石中各元素的含量、烧失量及块状矿石的孔隙率, 采用了 10% 硫酸、10% 硫酸铵以及 5% 硫酸和 5% 硫酸铵的混合溶液共 3 种浸提剂做柱浸试验, 总浸提时间为 190 d, 定时测试浸提液中锂和铝的浓度。试验发现, 锂矿石的孔隙率在 0.38%～6.20% 之间, 第一种和第三种浸提剂均达到了较高的浸提效果, 在不更换新鲜浸提剂的情况下 Li_2O 最高浸出率达 0.56%, 第二种浸提剂浸提效果不明显, 当减少矿石的尺寸, 硫酸与硫酸铵混合溶液达到了与较高硫酸溶液相同的浸提效果。该研究结果为黏土型锂矿石提供了可行的原位矿山浸矿工艺。

关键词: 锂矿石; 离子吸附性; 原位; 柱浸
中图分类号: P632;P31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2026)02-0338-10

0 引言

锂矿作为重要的能源资源和战备资源, 对国民经济发展和国防科技进步起到了至关重要的作用。中国是锂资源的最大需求国和消费国, 然而我国已勘探出并开发利用的锂资源并不丰富, 大多数的锂矿需要依赖进口, 天然成型的锂矿石或赋存于其他矿体中的锂矿石亟待被开发。

前人通过研究将锂矿床划分为盐湖型和硬岩型(hard rock) 两种类型, 业界也有学者将其称为盐湖型和伟晶岩型[1]。2008 年, Evans[2] 将锂矿细分为伟晶岩型、富锂黏土型、大陆盐湖型、油田卤水和地热卤水型 5 种, 从全球范围来看目前开发的主要类型是大陆盐湖型(约占 58%)和伟晶岩型(约占 26%)。中国的锂矿分布呈现出一定的地缘特征, 其中, 盐湖锂矿主要集中在西部的青藏高原和青海柴达木盆地, 伟晶岩型锂矿主要分布于四川和新疆两地, 东部地区主要分布江西碱性长石花岗岩型锂矿床[3-5]。从中国境内大陆板块划分角度来看, 华南板块(扬子板块、长江板块)和华北板块是我国铝土矿主要分布地区, 由于锂与铝常共存于矿石中, 因此这些板块也是重要的离子吸附型锂矿的潜力区[6-7]。王登红等[8] 在研究中国“三稀”矿产资源调查进展时认为, 锂在铝土矿中一般以吸附状态存在, 并将此类锂矿称为风化壳吸附型锂矿, 即离子吸附型锂矿。温汉捷等[9] 研究发现碳酸盐岩风化—沉积作用是富锂黏土岩形成的主要机制, 锂主要以吸附方式赋存于蒙脱石相中, 因此将该类型矿床命名为碳酸盐黏土型锂矿床。钟海仁等[10] 研究铝土矿锂资源时发现铝与 Li、Zr、Nb、Sc 等“三稀”元素是伴生关系, 锂主要以离子吸附和离子交换 2 种形式赋存在蒙脱石、绿泥石、高岭石等黏土矿物中。

研究者们对湖北省内的锂资源开发利用也做了

收稿日期: 2025-11-24; **修回日期:** 2025-12-24
基金项目: 湖北省地质局部门预算项目“湖北省成矿区化与矿产前期勘查(鄂西南片)”(KCDZ2024-29)
第一作者: 熊福平(1990–), 男, 2018 年毕业于华中科技大学, 工程师, 硕士, 应用化学专业, 现从事地质实验测试相关工作。Email: 1522616712@qq.com

大量研究。张文胜等[11] 研究了湖北省崇阳县黄地脑锂矿成矿地质特征, 发现锂绿泥石属构造蚀变岩型锂矿。张豪等[12] 研究了湖北省钟祥地区梁山组富锂黏土岩的微量元素特征, 得到的元素含量及不同元素含量比值对研究该地区沉积环境有着积极的指导意义。陈浩等[13] 通过研究湖北襄阳龙潭组富锂黏土岩的元素含量来评价该富锂岩石的地球化学特征, 有效地推动了该地黏土型锂矿的找矿勘查工作。龚银等[14] 对比了宜昌地区二叠系梁山组与龙潭组富锂黏土岩的特征, 研究发现梁山组富锂黏土岩中硬质高岭石黏土岩 Li 含量最高, 龙潭组富锂黏土岩中的勃姆石、绿泥石、水铝石可能是 Li 的载体或者有利于 Li 的富集。杜文洋等[15] 研究了鄂西南地区黏土型锂矿化特征, 研究发现鄂西南地区具有形成黏土型锂矿的地质条件, 且锂含量与黏土矿物含量呈正相关关系, 指示锂主要赋存于黏土矿物中。2022～2024 年, 湖北省自然资源厅、湖北省地质局先后在恩施州境内的恩施市、建始县、巴东县、咸丰县等地开展了黏土型锂矿找矿工作, 共提交小型规模锂资源矿产地 5 处, 其中建始竹园坝区氧化锂推断资源量为 5 036.38 t, 咸丰矿区氧化锂推断资源量为 8 178 t, 伴生 Al_2O_3 资源量为 151.0 万 t。本文所用样品就采集自建始县竹园坝矿区。

目前锂矿的浸提试验大多采用先焙烧后浸提的工艺。徐璐等[16] 将黏土型锂矿直接放在马弗炉中灼烧后用硫酸进行浸提, 研究发现锂矿在 600 ℃ 焙烧, 用 1.5 mol/L 硫酸 90 ℃ 加热提取效果最好。李荣改等[17] 采用贵州某地区低品位含锂黏土矿进行提锂试验, 将锂原矿石与硫酸钙、氟化钙、硫酸钠混合在一起灼烧后, 用硫酸浸提获得了较高的锂浸出率。康敏等[18] 研究了锂云母的硫酸盐焙烧—水浸提工艺, 即将锂云母与 40% 硫酸钾、20% 硫酸钠、20% 氧化钙放在一起于 900 ℃ 灼烧, 硫酸盐使矿物结构重构, 将锂从难溶性铝硅酸盐中提取出来。孔令安等[19] 研究了黏土型锂矿的硫酸铵焙烧—酸浸工艺, 将硫酸铵与锂绿泥石一起焙烧后生成硫酸铝铵, 破坏了锂绿泥石的晶格结构, 得到了较高的浸出效率。钟振宇等[20] 用氯化焙烧—酸浸方法进行黏土型锂矿的浸提试验, 将锂矿与氯化钙、焦炭一起焙烧, 使黏土型锂矿中的铝硅酸盐转化为氯硅铝钙石, 从而提高了锂的浸出率。武用等[21] 研究了锂浸提液的脱铝工艺, 用钾明矾法和苯甲酸法脱出浸提液中的高浓度铝, 从而降低了锂的损失率。

本文在实验室模拟了锂矿山的常温、原位浸提工艺, 这是一种经济、环保的提取工艺, 不破坏矿山的植被, 不影响矿山周围的生态环境, 在矿山上垂直向下钻孔, 孔深必须达到锂矿石层, 将浸提液沿孔注入到锂矿石层, 浸提剂最终流入储藏池, 经过分离纯化后又可循环使用, 极大地节约了经济成本并减少了对环境的破坏。在实验室中设计了柱浸装置, 研究了不同种类、不同浓度浸提剂对锂矿石的浸提效果, 从而选择出最优浸提方案。

1　试验方法

1.1　试验原料

实验用黏土型富锂矿石从湖北省恩施州建始县竹园坝地区采集, 矿石外观呈现黑色, 用锤子敲击易碎。较大的石块用于浸提试验、块体密度的测试。另取一批矿石块先全部粗碎然后全部中碎, 将中碎后的矿石用四分法缩分, 细磨成粉末并过 200 目筛, 粉末样品用于各元素全量测试以及矿石比重的测试。

1.2　主要药剂与设备

硫酸和硫酸铵均为分析纯。

如图 1 所示采用柱浸装置, 浸提用柱子和支架采用能耐酸碱腐蚀的透明亚克力材料, 便于观察浸提柱内的反应情况; 接受池和储存池采用能耐酸碱腐蚀的酸缸, 储存池内为新配置的浸提液, 待参与浸提的溶液饱和后可补充浸提液, 接受池内溶液可用于测定锂矿的浸提量和浸提效率, 并用于后续 Li_2O

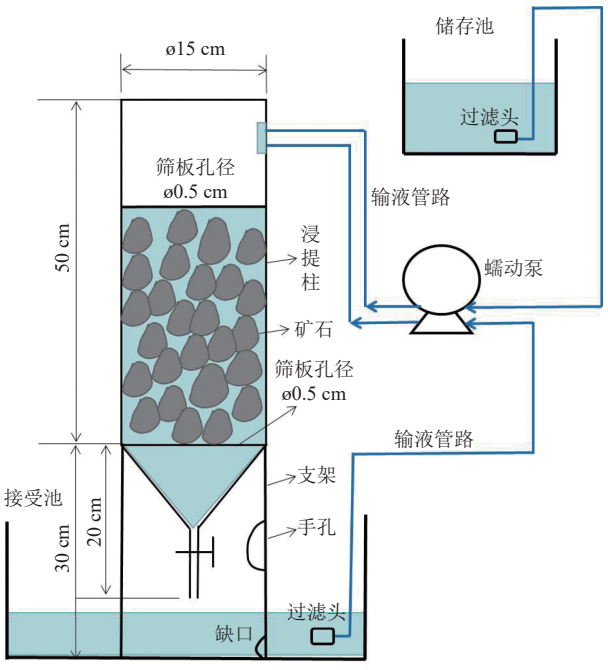


图 1　柱浸装置

Fig. 1　The diagram of column leaching device

的分离提纯；输液管路均采用耐酸碱腐蚀的硅胶材料；蠕动泵（YZ1515X）为南京润泽流体有限公司生产，蠕动泵配置双泵头和双管路，并可以智能控制液体的流速。本文的浸提工艺借鉴了离子型稀土原地浸矿注收液控制系统研究[22]的方法，此方法需要在矿山上垂直向下钻出一些列阵列孔，浸提液通过孔注入。笔者拟先采用整块矿石，在矿石上钻出一些小孔模拟矿山上的阵列孔，然而实验所用锂矿石脆性大、易粉碎，所以后改用碎矿石紧密堆积于亚克力柱子中来模拟矿山淋浸状态。

Li_2O 采用电感耦合等离子体质谱仪（赛默飞 iCAPQ）测试；Al_2O_3、CaO、MgO、K_2O、TiO_2、TFe_2O_3、P_2O_5 等采用电感耦合等离子体发射光谱仪（赛默飞 ICAP-PRO）测试。

1.3　试验方法

1.3.1　元素全量测定

在做锂矿浸提实验之前，先测试矿石中锂、铝、硅等元素的总量，为浸提实验提供数据参考。

Li_2O、Al_2O_3、CaO、MgO、K_2O、TiO_2、TFe_2O_3、P_2O_5 等物质全量测定的前处理方法采用四酸全溶法，称取 0.1 g（精确到 0.000 1 g）过 200 目筛的锂矿石样品于聚四氟乙烯坩埚中，做 10 个平行试验，同时插入 GBW07103(GSR-1)、GBW07108(GSR-6)、GBW07707(GSES I-7)、GBW07708(GSES I-8)、GBW07709(GSES I-9)5 个标准物质监控准确度。样品加入少量蒸馏水润湿，加入 3 mL HCl、2 mL HNO_3、3 mL HF、1 mL $HClO_4$，放在电热板上加热，150 ℃ 加热至样品溶液减少 1/3，升温至 220 ℃ 并加热至高氯酸烟冒尽（样品完全蒸干），加入 10 mL 10% 逆王水提取 15 min，定容至 10 mL，上机测试前稀释 10 倍。标准物质的前处理方法及测试方法与锂矿石样品完全一致，可根据标准物质的测试结果校正样品的测试结果。

SiO_2 的测定参照《土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔—电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 974—2018）规定的方法，采用碱熔溶解样品，电感耦合等离子体发射光谱法测定 SiO_2 含量。

烧失量的测定采用马弗炉高温灼烧测定，称取约 5 g（精确到 0.000 1 g）样品于瓷舟中，放置于马弗炉中高温灼烧，先稍开炉门让空气可以进入，在 650 ℃ 灼烧约 30 min，再关闭炉门，升温至 950 ℃ 并在该温度下保持 2 h，直至样品由黑色全部转变为灰白色。灼烧完毕后将瓷舟取出，立即放进干燥器中，冷却后称量，样品质量减少量除以取样量即为烧失量。

1.3.2　矿石孔隙率测定

将采集回的矿石随机抽取 10 份做 10 次平行试验，将矿石放在烘箱中于 105 ℃ 烘 24 h。

矿石孔隙率可由比重和块体密度求出。矿石的比重采用比重瓶法测试，测试前将矿石粉碎过 200 目筛；块体密度采用蜡封法测试，将矿石系上细线，称取矿石质量，再将矿石置于 60 ℃ 的蜡油中几秒钟，如发现矿石表面蜡膜有气泡，应刺穿并用蜡油抹平，冷却后称取蜡封后的矿石质量，提着细线将蜡封后的矿石放于水中称量，取出矿石擦干水分后称量，如果矿石质量增加，说明蜡封不完全，应重新蜡封后重复上述试验。块体密度的计算公式如下：

$$\rho = \frac{m}{\dfrac{m_1 - m_2}{\rho_w} - \dfrac{m_1 - m}{\rho_p}},$$

式中：ρ 为矿石块体密度；m 为矿石质量；m_1 为蜡封后矿石的质量；m_2 为蜡封矿石在水中的质量；ρ_w 为水的密度；ρ_p 为蜡的密度。

矿石孔隙率计算公式如下：

$$n = \left(1 - \frac{\rho}{\omega \times \rho_w}\right) \times 100\%,$$

式中：n 为矿石孔隙率，单位 %；ρ 为矿石块体密度，单位 g/cm^3；ω 为矿石比重，无量纲；ρ_w 为水的密度，取 1 g/cm^3。

1.3.3　硫酸、硫酸铵浓度对浸提实验的影响

在做柱浸实验之前，先研究硫酸、硫酸铵浓度对锂矿石浸提效率的影响，浸提时间为 2 个月。本实验是锂矿山常温原位浸提的室内模拟实验，考虑到成本和可能对环境造成的影响，本实验不会采用较高的硫酸、硫酸铵浓度。本文拟探究硫酸体积浓度分别为 1%、5%、10%、15%、20% 时，以及硫酸铵质量浓度分别为 1%、5%、10%、15%、20% 时对锂矿浸提效率的影响，具体的浸提方案如表 1 所示，根据 Li_2O 的浸出量选择既节约成本又能达到较高浸提效率的浸提方案。

用电感耦合等离子体质谱仪测试 10 组（T1～T10）浸提液中锂的浓度，将溶液稀释 10 倍后测试。如表 2 所示为各种浸提液中锂离子的浓度，图 2 是根据表 1 绘制的折线图，此结果可为后续的柱浸实验提供数据参考。

1.3.4　锂矿石柱浸试验

根据以上结果设计 6 组柱浸试验，如表 3 所示，L1、L2 采用体积浓度为 10% 的硫酸溶液作为浸提液，L3、L4 采用质量浓度为 10% 的硫酸铵溶液作为浸提液，L5、L6 采用体积浓度为 5% 的硫酸和质量浓度为 5% 的硫酸铵混合溶液作为浸提液。从表 3

表 1　浸提剂浓度的影响

Table 1　The influence of the concentration of leaching reagent

检测编号	矿石质量/g	矿石过筛	浸提剂类型	浸提剂体积/mL	浸提时间/d
T1	3 018.2	31.5～37.5 mm	1% H_2SO_4	4 000	60
T2	3 021.4	31.5～37.5 mm	5% H_2SO_4	4 000	60
T3	3 007.8	31.5～37.5 mm	10%H_2SO_4	4 000	60
T4	3 013.6	31.5～37.5 mm	15%H_2SO_4	4 000	60
T5	3 027.2	31.5～37.5 mm	20%H_2SO_4	4 000	60
T6	3 012.7	31.5～37.5 mm	1%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	60
T7	3 019.2	31.5～37.5 mm	5%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	60
T8	3 006.9	31.5～37.5 mm	10%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	60
T9	3 023.5	31.5～37.5 mm	15%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	60
T10	3 017.3	31.5～37.5 mm	20%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	60

表 2　浸泡 60 d 后浸提液中锂的浓度

Table 2　The concentration of lithium ion after 60 days leaching in different reagents

检测编号	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
浸提液中Li浓度/(ng·mL^{-1})	41.7	185.0	449.8	474.0	513.7	2.3	3.0	22.4	23.9	27.3

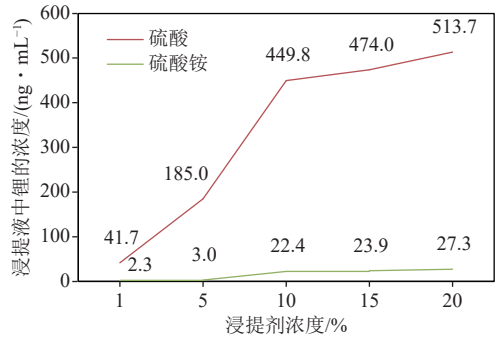


图 2　浸提 60 d 后不同浸提剂中锂的浓度

Fig. 2　The concentration of lithium ion after 60 days leaching in different reagents

可以看出, L1 与 L2、L3 与 L4、L5 与 L6 矿石总质量接近, 采用的浸提剂种类一样, 互为对照试验, 用新标准石子筛筛选矿石的大小, L1、L3、L5 中矿石直径在 31.5～37.5 mm 之间, L2、L4、L6 中矿石直径在 16.0～19.0 mm 之间, 后一组矿石的直径大约为前一组的 1/2。

做柱浸试验之前测出各种浸提剂中锂元素的含量, 作为空白对照试验, 测试结果如表 3 所示。控制蠕动泵的流速为 200 mL/min, 并控制浸提柱漏斗下方的阀门使得柱子内的浸提剂能够淹没矿石。定时取溶液测试 Li、Al 等元素的含量, 并计算各组试验锂矿石的浸出效率。

表 3　锂矿石浸提条件

Table 3　Leaching conditions of lithium ore

检测编号	矿石质量/g	矿石过筛	浸提剂类型	浸提剂体积/mL	液体流速/(mL·min^{-1})	浸提剂中Li浓度/(ng·mL^{-1})
L1	3 268.0	31.5～37.5 mm	10% H_2SO_4	4 000	200	3.38
L2	3 214.9	16.0～19.0 mm	10% H_2SO_4	4 000	200	3.34
L3	3 684.8	31.5～37.5 mm	10%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	200	0.46
L4	3 708.6	16.0～19.0 mm	10%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	200	0.44
L5	2 229.1	31.5～37.5 mm	5%H_2SO_4+5%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	200	2.08
L6	2 268.0	16.0～19.0 mm	5%H_2SO_4+5%$(NH_4)_2SO_4$	4 000	200	2.07

2　试验结果与讨论

2.1　全量测试结果

Li_2O 的测试结果如表 4 所示, 用电感耦合等离子体质谱测试时, 选择锂的质量数为 7, 选取的内标元素为铼(Re), 锂的全量以 Li_2O 的形式表示, 取 10 次试验的平均值为本文 Li_2O 的全量结果, 其质量分数为 0.279%。

为确保 Li_2O 测试的准确度, 插入 GSR-1、GSR-6、GSES I-7、GSES I-8、GSES I-9 共 5 个标准物质, 标准物质与矿石样品前处理方法一致, 测试条件一致, 可用标准物质的值校正样品的测试值。由表 5 所示, 标准物质的测试值与参考值接近, 由此可知矿石样品中锂的测试值较为准确。

烧失量的测量结果如表 6 所示, 取 10 次测试结

表 4 氧化锂全量测试结果

Table 4 The total content of lithium oxide in the ore

检测编号	锂元素质量数	内标元素	锂含量/%	换算成氧化锂含量/%
S1	7	Re	0.130	0.279
S2	7	Re	0.128	0.276
S3	7	Re	0.130	0.279
S4	7	Re	0.129	0.277
S5	7	Re	0.131	0.282
S6	7	Re	0.130	0.279
S7	7	Re	0.129	0.278
S8	7	Re	0.129	0.279
S9	7	Re	0.130	0.280
S10	7	Re	0.128	0.276
	平均值/%		0.129	0.279
	相对标准偏差		0.66	0.66

表 5 氧化锂测试结果对照

Table 5 The lithium oxide test results comparison

检测编号	标准物质中锂测试值/10^{-6}	标准物质中锂参考值/10^{-6}	测试值与参考值的对数偏差
GSR-1	134.324	131±5	0.01
GSR-6	19.769	20±3	-0.01
GSES I-7	216.336	213±6	0.01
GSES I-8	507.320	513±10	0.00
GSES I-9	1 020.201	1 010±30	0.00

表 6 烧失量测试结果

Table 6 The test results of loss on ignition

检测编号	取样量/g	灼烧后质量/g	烧失量/%
Y1	5.018 5	4.150 7	17.29
Y2	5.019 9	4.154 8	17.23
Y3	5.012 1	4.145 8	17.28
Y4	5.042 0	4.170 4	17.29
Y5	5.017 7	4.148 5	17.32
Y6	5.057 2	4.184 1	17.26
Y7	5.057 3	4.183 3	17.28
Y8	5.013 7	4.151 4	17.20
Y9	5.032 1	4.171 2	17.11
Y10	5.017 8	4.151 9	17.26
	平均值/%		17.25
	相对标准偏差		0.36

果的平均值,即烧失量的结果为 17.25%。

锂矿石中各成分含量如表 7 所示,取 10 次平行实验的平均值,并采用标准物质校准结果。由表 7 可以看出,Li_2O 在矿石中的含量为 0.279%,显然该种黏土岩还未达到成型锂矿石的品位,大面积开采成本较大且收效较少,因此本文考率采用原位、常温浸提提取锂资源。

2.2 矿石孔隙率测试结果

蜡封法测得块体密度的结果如表 8 所示,随机取 10 组样品(G1～G10),每一组取 3 个矿石块做实验,3 次测定的平均值即为该组矿石块体密度的测试值,由表 8 的结果可知矿石块体密度值在 2.42～2.63 g/cm^3 之间。

如表 9 所示为锂矿石孔隙率测试结果,孔隙率介于 0.38%～6.20% 之间,可以使锂矿石具有较好的吸水率,能够让浸提剂渗入到矿石内部,让吸附态锂离子被洗脱出来,达到一个较高的浸提效率。

2.3 锂矿柱浸结果与讨论

浸提实验共 6 组(L1～L6),浸提条件详见前文表 3。先用电感耦合等离子体质谱仪测出浸提液中

表 7 锂矿石各种成分含量

Table 7 The contents of various components in the ore

指标	Li_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Ti	烧失量	其他
含量/%	0.279	37.314	37.917	0.159	0.589	0.244	0.048	1.001	0.730	17.253	4.466

表 8　块体密度测试结果

Table 8　The test results of bulk density

检测编号	序号	样重/g	封蜡样重/g	水中质量/g	块体密度/(g·cm^{-3})	平均值/(g·cm^{-3})
G1	1	334.0	336.5	130.2	2.62	2.62
	2	371.0	375.2	146.1	2.62	
	3	309.2	311.7	120.7	2.62	
G2	4	170.6	173.7	70.3	2.55	2.55
	5	182.9	185.9	75.0	2.55	
	6	120.0	122.2	49.8	2.53	
G3	7	202.9	205.8	82.6	2.56	2.54
	8	226.2	229.8	93.6	2.52	
	9	159.9	162.6	65.9	2.54	
G4	10	222.1	225.4	92.6	2.50	2.50
	11	401.3	405.8	165.0	2.51	
	12	421.0	426.7	174.5	2.50	
G5	13	167.6	170.6	74.2	2.37	2.42
	14	102.6	104.7	42.9	2.53	
	15	213.5	217.5	94.2	2.38	
G6	16	299.4	303.2	122.3	2.54	2.42
	17	383.2	388.2	167.4	2.37	
	18	249.0	253.5	110.5	2.36	
G7	19	492.1	498.1	198.2	2.57	2.56
	20	530.1	535.7	214.3	2.55	
	21	178.6	182.1	73.6	2.56	
G8	22	311.4	315.7	125.9	2.57	2.63
	23	178.5	181.7	73.8	2.54	
	24	263.9	267.3	98.7	2.78	
G9	25	156.9	159.6	67.5	2.43	2.43
	26	329.3	333.9	140.9	2.43	
	27	189.0	192.0	81.0	2.43	
G10	28	329.3	334.0	135.1	2.54	2.52
	29	189.0	192.4	78.6	2.53	
	30	206.3	209.5	86.4	2.49	

表 9　锂矿石孔隙率测试结果

Table 9　The test results of porosity of lithium ore

检测编号	比重	块体密度/(g·cm^{-3})	孔隙率/%
G1	2.63	2.62	0.38
G2	2.61	2.55	2.30
G3	2.59	2.54	1.93
G4	2.60	2.50	3.85
G5	2.55	2.42	5.10
G6	2.58	2.42	6.20
G7	2.60	2.56	1.54
G8	2.64	2.63	0.38
G9	2.55	2.43	4.71
G10	2.62	2.52	3.82

锂的体积浓度, 再换算成浸出的 Li_2O 占所取矿石质量的质量浓度, 即为氧化锂的浸出量。浸出量的监测由最初的 10 d 测一次到后面的 20 d 测一次, 直至氧化锂浸出量不发生明显变化。表 10 为氧化锂浸出量随浸提时间变化的统计, 图 3 为与表 10 对应的氧化锂浸出量随浸提时间变化的曲线。由表 10 可知, L3、L4 组浸出量随浸提时间的增加变化量不大, 可见单独加硫酸铵溶液作浸提剂, 浸出效率很低; L1、L2、L5、L6 的浸出量随浸提时间增加均呈现上升趋势, 可见这 4 类浸提剂均对锂矿石产生了作用。其中, L2 与 L1 相比, 相同浸提时间对应的浸出量要大, 同理, L6 与 L5 相比, 相同浸提时间对应的浸出量也要大, 由此可见, 其他条件一致时, 适当减小矿石的块度(矿石大小)可提高浸提量。由图 3 可清晰地看出, L1 与 L6 的浸出量很接近, 因此, 我们在矿山实际浸提时, 用硫酸和硫酸铵的混合溶液作为浸提剂, 可取得较高的浸提量, 同时采用二者的混合溶液比单独采用硫酸溶液的经济成本低, 且硫酸铵可作为矿山附近植被生长的氮源。

氧化锂的浸出率是氧化锂的浸出量占矿石中氧化锂全量的百分比。表 11 列出了氧化锂的浸出率随时间的变化情况, 最终的浸提效率在 0.004%～0.560% 之间, 这是在不更换新鲜浸提剂的情况下获

表 10　氧化锂浸出量随浸提时间的变化统计

Table 10　The amount of lithium oxide leaching from the ores with the change of leaching time

检测编号	10 d浸出量/10^{-6}	20 d浸出量/10^{-6}	30 d浸出量/10^{-6}	40 d浸出量/10^{-6}	50 d浸出量/10^{-6}	60 d浸出量/10^{-6}	70 d浸出量/10^{-6}
L1	0.893	1.603	2.549	3.940	4.539	6.581	7.470
L2	1.259	2.514	4.100	4.916	6.239	10.554	11.703
L3	0.029	0.028	0.062	0.064	0.078	0.101	0.109
L4	0.055	0.066	0.078	0.093	0.092	0.096	0.098
L5	0.293	0.727	1.326	1.473	1.780	3.252	3.360
L6	0.630	1.671	2.948	3.141	4.336	7.218	7.532

检测编号	80 d浸出量/10^{-6}	100 d浸出量/10^{-6}	120 d浸出量/10^{-6}	140 d浸出量/10^{-6}	160 d浸出量/10^{-6}	190 d浸出量/10^{-6}
L1	8.476	7.317	10.990	10.702	11.019	10.956
L2	12.117	13.840	14.178	14.430	14.857	15.585
L3	0.117	0.308	0.348	0.350	0.367	0.446
L4	0.092	0.095	0.087	0.109	0.119	0.108
L5	3.642	3.987	4.243	5.047	5.299	5.579
L6	7.553	6.874	8.862	10.471	11.097	9.974

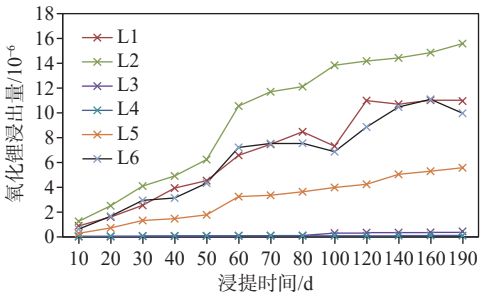


图 3　氧化锂浸出量随浸提时间变化曲线

Fig. 3　The variation of leaching amount of lithium oxide with the leaching time

得的浸提效率，如果添加新浸提剂可得到更高的浸提效率。如图 1 的柱浸装置图所示，接受池内的浸提液通过分离提纯 Li_2O 后再调节 pH 可以作为新鲜浸提液重复使用，也就是整个柱浸系统是一个循环系统。在矿山试验中浸提剂也处于一个循环系统中，从而减少了浸提剂泄露的风险。

黏土岩中锂元素与铝元素是伴生关系，形成类似于 $LiAl[Si_nO_{2n+2}]$ 或 $Li\ [AlSi_nO_{2n+2}]$ 的化合物。在锂矿石浸提试验中，如果锂元素被浸提出来，那么铝元素也会被浸提出来，测试浸提液中铝的含量变化可作为锂被浸提出的佐证。用光谱测试出浸提液中铝的体积浓度，即可换算成氧化铝占所取矿石质量的质量浓度，Al_2O_3 的浸出率即为浸出的氧化铝的含量占矿石中氧化铝全量的百分比。如表 12 所示为 Al_2O_3 的浸出率随浸提时间变化的结果，图 4 是与表 12 对应的曲线图。由图 4 可知，Al_2O_3 浸出率随时间的变化与 Li_2O 一致。

3　结论

1）矿石孔隙率介于 0.38%～6.20% 时，浸提剂可以有足够的孔隙渗入到矿石之中，从而达到一个较高的浸提效率。

表 11　氧化锂浸出率随浸提时间的变化统计

Table 11　The variation of leaching efficiency of lithium oxide with the leaching time

检测编号	10 d浸出率/%	20 d浸出率/%	30 d浸出率/%	40 d浸出率/%	50 d浸出率/%	60 d浸出率/%	70 d浸出率/%
L1	0.032	0.058	0.092	0.141	0.163	0.236	0.268
L2	0.045	0.090	0.147	0.177	0.224	0.379	0.420
L3	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004
L4	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004
L5	0.011	0.026	0.048	0.053	0.064	0.117	0.121
L6	0.023	0.060	0.106	0.113	0.156	0.259	0.270

检测编号	80 d浸出率/%	100 d浸出率/%	120 d浸出率/%	140 d浸出率/%	160 d浸出率/%	190 d浸出率/%
L1	0.304	0.263	0.395	0.384	0.396	0.393
L2	0.435	0.497	0.509	0.518	0.533	0.560
L3	0.004	0.011	0.012	0.013	0.013	0.016
L4	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004
L5	0.131	0.143	0.152	0.181	0.190	0.200
L6	0.271	0.247	0.318	0.376	0.398	0.358

表 12　Al_2O_3 浸出率随浸提时间的变化统计

Table 12　The variation of leaching efficiency of aluminium oxide with the leaching time

检测编号	10 d浸出率/%	20 d浸出率/%	30 d浸出率/%	40 d浸出率/%	50 d浸出率/%	60 d浸出率/%	70 d浸出率/%
L1	0.070	0.126	0.200	0.310	0.357	0.517	0.587
L2	0.107	0.213	0.348	0.417	0.530	0.896	0.994
L3	0.003	0.003	0.007	0.007	0.009	0.011	0.012
L4	0.037	0.045	0.053	0.063	0.063	0.065	0.067
L5	0.035	0.087	0.159	0.177	0.214	0.391	0.404
L6	0.056	0.148	0.261	0.278	0.384	0.639	0.667

检测编号	80 d浸出率/%	100 d浸出率/%	120 d浸出率/%	140 d浸出率/%	160 d浸出率/%	190 d浸出率/%
L1	0.666	0.575	0.864	0.967	0.996	0.990
L2	1.029	1.175	1.204	1.295	1.333	1.398
L3	0.013	0.034	0.038	0.036	0.038	0.046
L4	0.062	0.064	0.059	0.061	0.067	0.060
L5	0.438	0.479	0.510	0.594	0.624	0.657
L6	0.669	0.609	0.785	0.961	1.018	0.915

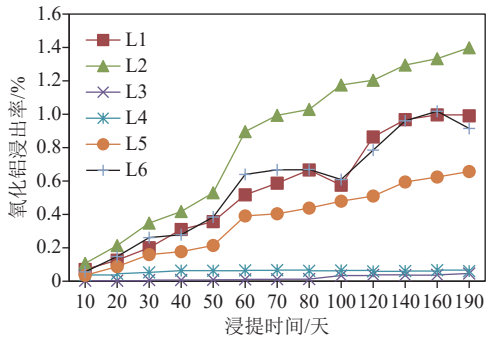


图 4　Al_2O_3 浸出率随浸提时间变化曲线

Fig. 4　The variation of leaching efficiency of aluminium oxide with the leaching time

2)10% 硫酸溶液浸提剂和 5% 硫酸与 5% 硫酸铵混合溶液浸提剂均达到了较好的浸提效果, 在不添加新鲜浸提液的情况下, 氧化锂最高浸出率可达到 0.56%。

3)适当减小矿石的块度(矿石大小)可提高氧化锂的浸出率, 在矿山氧化锂浸提实验中, 如果是垂直向下的钻孔, 往孔里注入浸提剂时, 想要达到较高的浸出率可适当缩小孔与孔的间距。

致谢: 感谢湖北省成矿区化与矿产前期勘查项目（KCDZ2024-29）对本文实验的资金支持; 感谢湖北省地质局第二地质大队实验室为本文实验开展提供实验场所, 购买实验所需一切耗材, 并完成了本文绝大多数的实验测试工作; 感谢湖北省地质局第二地质大队矿产中心在锂矿前期勘查与筛选、锂矿石样品采集、锂矿石浸提方案的选择等方面给于的技术指导; 感谢资源与生态环境地质湖北省重点实验室（湖北省地质局）提供的技术咨询服务; 感谢恩施市公共检验检测中心在样品测试方面提供的帮助。

参考文献(References):

[1] 隰弯弯, 赵宇浩, 倪培, 等. 锂矿主要类型、特征、时空分布及找矿潜力分析 [J]. 沉积与特提斯地质, 2023, 43(1): 19−35.
Xi W W, Zhao Y H, Ni P, et al. Main types, characteristics, distributions, and prospecting potential of lithium deposits[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2023, 43(1): 19−35.

[2] Evans R K. An over abundance of lithium[C]//Buenos Aires: Lithium Supply & Markets Conference, 2012.

[3] 陈安东, 郑绵平. 柴达木盆地成盐期与青藏高原第四纪冰期及构造运动阶段的相关性 [J]. 科技导报, 2017, 35(6): 36−41.
Chen A D, Zheng M P. Salt-forming periods in the Qaidam Basin and their correlation with Quaternary glaciations and tectonic movements on the Tibetan Plateau[J]. Science & Technology Review, 2017, 35(6): 36−41.

[4] 陈克造. 中国盐湖的基本特征 [J]. 第四纪研究, 1992, 12(3): 193−202.
Chen K Z. The general characteristics of salt lakes in China[J]. Quaternary Sciences, 1992, 12(3): 193−202.

[5] 刘爽, 王水龙, 邢新龙, 等. 江西省锂矿资源分布、矿床类型及找矿前景 [J]. 资源环境与工程, 2019, 33(2): 195−198, 207.
Liu S, Wang S L, Xing X L, et al. Distribution, types and prospecting potential of lithium deposits in Jiangxi Province[J]. Resources Environment & Engineering, 2019, 33(2): 195−198, 207.

[6] 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.

[7] 王秋舒, 元春华. 全球锂矿供应形势及我国资源安全保障建议 [J]. 中国矿业, 2019, 28(5): 1−6.
Wang Q S, Yuan C H. The global supply situation of lithium ore and suggestions on resources security in China[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(5): 1−6.

[8] 王登红, 王瑞江, 李建康, 等. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述 [J]. 中国地质, 2013, 40(2): 361−370.
Wang D H, Wang R J, Li J K, et al. The progress in the strategic re-

search and survey of rare earth, rare metal and rare-scattered elements mineral resources[J]. Geology in China, 2013, 40(2): 361−370.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 张文胜, 黄若龙, 尹近, 等. 湖北省崇阳县黄地脑锂矿成矿地质特征及找矿方向 [J]. 资源环境与工程, 2023, 37(2): 148−155.
Zhang W S, Huang R L, Yin J, et al. Metallogenic geological characteristics and prospecting direction ofHuangdinao lithium deposit in the Chongyang County, Hubei Province[J]. Resources Environment & Engineering, 2023, 37(2): 148−155.

[12] 张豪, 康昱, 丁乐乐, 等. 湖北省钟祥地区梁山组富锂黏土岩微量元素特征及其沉积环境指示意义 [J]. 资源环境与工程, 2023, 37(4): 383−388, 411.
Zhang H, Kang Y, Ding L L , et al. Trace element characteristics and sedimentary environment indicative significance of rich lithium clay rock series in Liangshan Formation of Zhongxiang area, Hubei Province[J]. Resources Environment & Engineering, 2023, 37(4): 383−388, 411.

[13] 陈浩, 肖宝珠, 崔培龙, 等. 湖北襄阳地区龙潭组富锂黏土岩地球化学特征及其对物源和古沉积环境的指示 [J]. 资源环境与工程, 2024, 38(2): 137−146.
Chen H, Xiao B Z, Cui P L, et al. Geochemical characteristics, provenance and palaeosedimentary environment of lithium-rich claystone in Longtan Formation in Xiangyang area, Hubei Province[J]. Resources Environment & Engineering, 2024, 38(2): 137−146.

[14] 龚银, 郑斐, 周舟, 等. 宜昌地区二叠系梁山组与龙潭组富锂黏土岩特征与对比研究 [J]. 资源环境与工程, 2023, 37(5): 521−529.
Gong Y, Zheng F, Zhou Z, et al. Characteristics and comparative study of lithium-rich claystones in the Permian Liangshan Formation and Longtan Formation, Yichang area[J]. Resources Environment & Engineering, 2023, 37(5): 521−529.

[15] 杜文洋, 李一鸣, 周豹, 等. 鄂西南地区黏土型锂矿化特征及找矿前景浅析 [J]. 资源环境与工程, 2022, 36(5): 562−571.
Du W Y, Li Y M, Zhou B, et al. Mineralization characteristics and prospecting potential of clay-type lithium in southwestern Hubei[J]. Resources Environment & Engineering, 2022, 36(5): 562−571.

[16] 徐璐, 惠博, 龚大兴, 等. 从黏土型锂矿中高效浸出锂的研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2021(9): 37−40.
Xu L, Hui B, Gong D X, et al. Study on high-efficient leaching of lithium from clay-type lithium ore[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2021(9): 37−40.

[17] 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 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.

[18] 康敏, 赵笑益, 曹欢, 等. 锂云母矿硫酸盐焙烧-水浸提锂工艺及机理 [J]. 矿产综合利用, 2023, 44(6): 146−153.
Kang M, Zhao X Y, Cao H, et al. Process and mechanism of sulfate roasting-water extraction of lithium from lithium mica ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 44(6): 146−153.

[19] 孔令安, 李正要, 钟振宇, 等. 黏土型锂矿硫酸铵焙烧—酸浸提锂 [J]. 有色金属工程, 2022, 12(12): 66−72.
Kong L A, Li Z Y, Zhong Z Y, et al. Extraction of lithium by adding ammonium sulfate roasting-acid leaching from clay-type lithium ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(12): 66−72.

[20] 钟振宇, 李正要, 孔令安, 等. 黏土型锂矿氯化焙烧—酸浸提锂工艺试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2023(2): 63−70.
Zhong Z Y, Li Z Y, Kong L A, et al. Experimental study on clay-type lithium ore chlorination roasting-acid leaching to extract lithium process[J]. Nonferrous Metals Mieral Processing Section, 2023(2): 63−70.

[21] 武用, 张小云, 田学达, 等. 含锂矿石酸浸提锂浸出液中铝的脱除工艺研究 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2020, 42(1): 36−44.
Wu Y, Zhang X Y, Tian X D, et al. Removal of aluminum from an acid leachate containing lithium[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2020, 42(1): 36−44.

[22] 黄德晟, 李华杰, 郭勇军, 等. 离子型稀土原地浸矿注收液控制系统研究 [J]. 工业控制计算机, 2022, 35(10): 48−49.
Huang D S, Li H J, Guo Y J, et al. Research on control system of ionic-type rare earth *in-situ* leaching solution[J]. Industrial Control Computer, 2022, 35(10): 48−49.

An in situ column leaching technique for extracting lithium ions from clay-type lithium ores under normal temperatures

XIONG Fu-Ping [1,2], LI Zhe-Wu [1,2], CHEN Lin [1,2], DENG Duan-Fu [1,2], LI Ke [1,2], RAN Fu-Lin [1,2], YANG Bao-Hong [1,2], XU Jun [1,2], TAN Chang-Ling [1,2], GUO Dong [1,2], QI Shu-Zhou [1,2], YAN Zhong-Ni [1,2], SU Li [3]

(1. *Second Geological Brigade of Hubei Geological Bureau*, *Enshi* 445000, *China*; 2. *Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-environment Geology* (*Hubei Geological Bureau*), *Wuhan* 430034, *China*; 3. *Inspection and Testing Center of Enshi City*, *Enshi* 445000, *China*)

Abstract: The clay-type lithium ores, a significant lithium resource in China, contain lithium and other elements such as aluminum and silicon. Their molecular formulas are expressed as LiAl [$SinO_{2n+2}$] and Li [$AlSinO_{2n+2}$] in this study. The latter formula represents the ion-

absorbed lithium ores, from which lithium ions can be readily extracted in leaching experiments. This study explores an environment-friendly, economical, normal-temperature in situ leaching technique for clay-type lithium ores, which requires that the chemical properties of lithium ores remain unchanged before leaching experiments. The contents of various elements, loss on ignition, and porosity (massive ores) of clay-type lithium ores were analyzed through the column leaching experiments. Three leaching reagents were used: 10% sulfuric acid solution, 10% ammonium sulfate solution, and a mixture of 5% sulfuric acid solution and 5% ammonium sulfate solution. The total leaching process lasted for 190 d. The concentrations of lithium and aluminum were determined at regular intervals. The experimental results show that the porosities of the clay-type lithium ores ranged from 0.38% to 6.20%. The first and third reagents demonstrated higher leaching efficiency, achieving a Li_2O leaching rate of up to 0.56% without refilling fresh reagents, whereas the leaching efficiency of the second reagent was not satisfactory. Notably, in the case of a reduced ore size, the third mixed leaching solution yielded the same leaching efficiency as the first high-concentration sulfuric acid solution. Overall, this study provides a practical in situ leaching technique for clay-type lithium ores in mines.

Key words: lithium ore; ion-absorbed; in situ; column leaching

（本文编辑: 蒋实）