

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.03.002

“四稀”金属矿工艺矿物学研究技术现状与展望

肖仪武^{1,2} 叶小璐^{1,2} 冯凯^{1,2} 黄宏炜^{1,2} 王臻^{1,2}

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要: 工艺矿物学主要研究矿石的工艺性质, 为制定合理的选冶工艺流程提供理论依据, 在矿床综合评价以及矿产资源合理高效利用过程中发挥着重要作用。“四稀”(稀土、稀有、稀散和稀贵)金属矿已成为我国重要的战略性矿产资源。由于它具有“稀”“伴”“细”特点, 开发利用难度大, 需要加强“四稀”金属矿的工艺矿物学研究。随着矿物自动分析技术的不断完善和电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱、飞行时间二次离子质谱以及X射线吸收精细结构分析技术的发展, 人们在元素赋存状态以及浮选药剂与矿物表面作用机理方面进行了深入研究, 促进工艺矿物学向“更准确、更细致、更快速”的方向发展。

关键词: 工艺矿物学; “四稀”金属; 关键矿产; 赋存状态; 发展趋势

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1005-7854(2022)03-0006-08

Current situation and prospect of “Four Rare” process mineralogy research technology

XIAO Yi-wu^{1,2} YE Xiao-lu^{1,2} FENG Kai^{1,2} HUANG Hong-wei^{1,2} WANG Zhen^{1,2}

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: Process mineralogy mainly studies the technological properties of ore, which would provide theoretical basis for the formulation of reasonable beneficiation-metallurgy processes and play an important role in the comprehensive evaluation of ore deposits and the efficient utilization of mineral resources. The deposits of rare earth elements, rare elements, scattered elements, and precious elements (“Four Rare”) have been becoming the strategic critical mineral resources in China. Due to the “rare”, “associated” and “fine” characteristics and the great difficulties of utilization, it's necessary to strengthen the process mineralogy study for these ores. With the constant improvement of automated mineral quantitative analysis technology and development of EPMA, LA-ICPMS, TOF-SIMS and XAFS analysis methods, the occurrence states of critical metal elements and the surface reaction mechanisms between minerals and flotation reagents have been well studied, which greatly promote the development of process mineralogy research along the “more accurate, more detailed, and faster” direction.

Key words: process mineralogy; Four Rare; critical minerals; occurrence state; development trend

工艺矿物学是地质学与选矿学、冶金学交叉的一门应用基础性学科, 在矿床综合评价以及矿产资源合理高效利用过程中发挥着重要作用。国家越来越重视战略矿产资源的可持续开发利用, 尤其是近

年来随着我国对新兴产业的不断重视, 对稀土、稀有、稀散和稀贵(简称“四稀”)等矿产资源的开发达到了前所未有的高度。“四稀”金属元素的地壳丰度低, 多与主成矿元素共伴生成矿, 常以吸附、类质同象等赋存形式存在且有用矿物的嵌布粒度细小, 具有典型的“稀”“伴”“细”的基本特征^[1-3]。随着我国战略性新兴产业发展的需要, “四稀”等

收稿日期: 2022-01-05

第一作者: 肖仪武, 正高级工程师, 主要从事工艺矿物学以及矿物自动分析技术等研究。E-mail: xywkl@sina.com

关键矿产的重要性也日益受到关注,但其金属矿产的独有特点给工艺矿物学研究工作提出了更高的要求。相应地,一些新的技术手段和方法也应运而生,主要包括矿物自动分析与表征技术、矿物原位微区成分分析技术、矿物表面分析技术和矿物精细结构分析技术等。

1 矿物自动分析与表征技术

矿物自动分析是将计算机图像分析原理应用于工艺矿物学研究,通过仪器设备自动测量矿石中矿物特征参数的图像分析技术。基于扫描电镜的矿物自动分析技术是通过不同矿物在背散射图像中的灰度差异结合数字图像处理技术进行分相,并以能谱分析数据为依据确定矿物种类,同时进行相关矿物组成、粒度、解离度等特征参数的测量^[4-7]。目前,应用于工艺矿物学研究的矿物自动分析仪器主要有扫描电镜矿物定量评价系统(Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy, QEMSCAN)、工艺矿物学参数自动测试系统(Mineral Liberation Analyser, MLA)、矿物参数自动定量分析系统(Advanced Mineral Identification and Characterization System, AMICS)、Mineralogic、TESCAN 自动矿物分析系统(TESCAN Integrated Mineral Analyzer, TIMA)和矿冶科技集团工艺矿物学自动测试系统(Bgrimm Process Mineralogy Analyzing System, BPMA)等。

矿物自动分析系统可对样品进行无缝隙的扫描,尤其适合于含量低、粒度细的稀贵、稀土和稀有矿物产出特征的研究,因分析和统计速度快,已经在稀贵、稀土和稀有金属矿工艺矿物学研究中得到了成功应用。如方明山等^[8]运用 AMICS 对某铜品位为 0.53%且伴生 0.11 g/t 金和 2.76 g/t 银的铜矿石中金矿物和银矿物的赋存特征进行了研究。发现该铜矿石中金矿物和银矿物主要以包裹体的形式赋存于脉石矿物和黄铁矿中,而且粒度均小于 10 μm ,这直接影响该铜矿石中伴生金银的回收。王明燕等^[9]利用 MLA 对 Pt、Pd 品位分别为 0.91 g/t 和 0.40 g/t 的尾矿进行了工艺矿物学研究。研究表明该尾矿中铂钯矿物组成复杂,主要分布在脉石矿物中以及矿物的粒间,多与脉石贫连生的形式产出;铂钯矿物的粒度均小于 15 μm ,且有一半以上在 5 μm 以下。正因如此,该尾矿中 Pt、Pd 难以再回收。温利刚等^[10]运用 AMICS 在云南武定迤纳厂铁-铜-稀土矿床脉状矿石

中发现了氟碳钙铈矿和含铈金红石等(含)稀土稀有矿物,并对矿石中氟碳钙铈矿和含铈金红石的嵌布粒度进行了进一步的分析。采用 X 射线能谱分析时发现,氟碳钙铈矿平均含 Ca 19.52%、Ce 24.21%、La 13.40%、Nd 8.10%、Y 2.37%、Pr 2.17%、Fe 1.51%、F 2.89%、C 5.82%、O 20.01%,含铈金红石平均含 Ti 57.94%、Nb 2.71%、Fe 0.99%、O 38.36%。魏均启等^[11]采用 AMICS 对断峰山含 Nb_2O_5 0.0112%~0.0117%、 Ta_2O_5 0.0033%~0.0084% 的铌钽矿进行工艺矿物学研究,发现矿石中的铌钽矿物主要有三种,分别为钽锰矿、钽铌锰矿和铌锰矿;铌主要分布在铌锰矿和钽铌锰矿中,钽则主要分布在钽锰矿中,其次分布在钽铌锰矿中,而分布在铌锰矿中的很少。铌、钽矿物粒度小于 25 μm 的居多,影响矿石中铌、钽的回收。王维维、杨波、朱智慧和付强等分别利用 AMICS、TIMA 和 MLA 对白云鄂博稀土-铁矿的矿石、选矿精矿和尾矿开展了系统的工艺矿物学研究,查明了影响矿石中稀土、铁、铌和萤石回收的矿物学因素以及稀土精矿品位低、杂质含量高的原因,探讨了尾矿再选的可能性,为矿山生产工艺流程的优化提供了科学依据^[12-15],对白云鄂博稀土-铁资源高效综合利用具有重要的指导意义。李美荣等^[16]利用 MLA 对非洲某风化伟晶岩型钽铌矿石进行了工艺矿物学研究,发现矿石中的钽主要赋存于钽铌锰矿中,而铌则主要分布于细晶石中,钽铌矿物的嵌布粒度较粗,伴生的锂主要赋存于云母中,并依据矿石的工艺性质特点,提出先重选回收钽、铌,然后浮选云母回收锂的选矿原则流程方案,实现了资源的综合利用。

2 矿物原位微区成分分析技术

2.1 电子探针分析

电子探针(EPMA)具有快速、无损、微区、原位、高精度、高分辨率的技术特征,是矿物成分分析非常重要的技术手段。一般来说,激光剥蚀电感耦合等离子质谱法(LA-ICP-MS)的分析束斑为 10~100 μm ,而电子探针的电子束可以汇聚为 1 μm ,相比而言,电子探针的分辨率高 1~2 个数量级。而且,电子探针可测量元素范围宽(4Be~92U),不仅能进行矿物微区的主量元素定量和部分微量元素含量分析,而且还能进行超轻元素(4Be~9F)的定量分析^[17,18],非常适合研究关键金属元素

的赋存矿物和分析其在矿物中的赋存形式。

针对某低品位铌稀土矿矿石中铌矿物和稀土矿物嵌布颗粒细小的特点,王芳等^[19]利用电子探针对铌矿物和稀土矿物进行了系统研究,发现二者中的 Nb_2O_5 含量分别为78.26%和5.26%,并认为矿石中的铌矿物主要为铌铁矿和含铌金红石,稀土矿物主要为独居石、氟碳钙铈矿和氟碳铈矿,且稀土矿物中独居石、氟碳钙铈矿和氟碳铈矿中稀土(REO)含量分别为64.84%、57.52%和70.61%。这些铌矿物和稀土矿物分布分散,多包裹于钾长石、方解石及黑云母等脉石矿物中。通过对矿石中铌和稀土元素赋存状态的研究,为该矿床铌、稀土的综合利用提供了科学依据。

铍被誉为“超级金属”,具有特殊的物理化学性质,是航天、航空、电子和核工业等领域不可替代的材料。我国铍资源紧缺,需要大量进口。目前自然界常见的铍矿物和含铍矿物约40余种。由于矿石中铍矿物种类多、含量低、嵌布粒度细且铍矿物微区铍的原位分析还存在技术瓶颈,致使铍的赋存状态难以完全弄清且平衡配分数据不准确。随着电子探针配置了面网间距大的分光晶体以及使用脉冲高度分析器过滤其他元素的干扰的技术进步,Be的原位分析准确度得以提高,电子探针技术已经用于铍矿物和含铍矿物微区原位主量Be含量的分析。吴润秋和赵同新等使用岛津电子探针对绿柱石进行微区原位化学成分分析时发现,选用LSA300(面网间距 $2d=30\text{ nm}$)晶体,使用脉冲高度分析器(PHA)过滤掉绿柱石中Si元素的高次线对Be的 K_α 峰形的干扰,再适当延长测试时间,以提高元素的峰背比。在加速电压为12 kV、分析电流为100~200 nA、束斑直径 $1\ \mu\text{m}$ 条件下能够精确分析绿柱石中的Be含量^[20,21]。

呈类质同象形式产出的元素与独立矿物形式不同,这类元素通常不是矿物晶格中的主要和稳定成分,而是由于其结晶化学性质与矿物中的某个主元素的结晶化学性质相似,在一定条件下,以次要元素或微量元素的形式进入矿物晶格,这些元素进入矿物晶格后不改变矿物的晶体结构。一些在地壳中丰度很低的分散元素,本身不形成独立矿物,往往以类质同像替代的方式分散在其它矿物中。以类质同像方式存在的分散元素,不能采用常规的选矿方法与载体矿物分离,只有先选矿富集载体矿物再用冶金方法回收。铟是一种稀缺资源,主要应用于平板显示器、半导体材料以及太阳能电池等高新技术

产品中。我国的大厂锡多金属矿、个旧锡多金属、成都龙锡锌多金属矿以及白牛厂的白牛厂银多金属矿中都富含铟,已成为全球铟最为富集的地区。刘建平^[22]对白牛厂银多金属矿床可能富铟的硫化物闪锌矿、黝锡矿和黄铜矿进行了电子探针分析,发现闪锌矿是白牛厂矿床最主要的载铟矿物,含铟0.08%~0.44%,其次是黝锡矿和黄铜矿,其中黝锡矿含铟0.03%~0.15%,黄铜矿含铟最高达0.11%。富铟闪锌矿成分特征显示铟在闪锌矿中的替代机制为 $\text{In}+\text{Cu}$ 替代 $\text{Zn}+\text{Fe}$ 。

2.2 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术主要基于激光系统和电感耦合等离子体质谱系统两部分仪器的联用而得到快速发展,它充分发挥了激光剥蚀系统的高能量、高空间分辨率和电感耦合等离子体质谱仪的高灵敏度,可对矿物进行微区原位的化学成分进行分析。LA-ICP-MS与最常用的微区分析技术EPMA(电子探针)相比,其检测限更低(低于 10^{-6} 级),可实现痕量、超痕量元素的原位分析,已成为最有应用前景的原位微区分析方法之一^[23-25]。

我们团队^[26]运用LA-ICP-MS和MLA对白云鄂博稀土矿进行了研究,首次发现了铈的独立矿物水磷铈石,而且铈具有亲铁性,主要分布在铁的硅酸盐矿物、氧化物矿物以及碳酸盐矿物中。矿石中的铈主要以类质同象的形式赋存于霓石、镁钠铁闪石中,其含Sc量(10^{-6})分别达到472.39和874.71,而钛铁矿、铌金红石、易解石中的Sc含量(10^{-6})也分别达到了464.70、419.96和115.56。此外,我们还查明了矿石中铈的赋存状态,并给出了首先采用选矿方法富集霓石、镁钠铁闪石、易解石和铌铁金红石等含铈矿物,然后通过焙烧—酸浸—萃取的方法回收其中的铈的建议。何畅通等^[27]通过对藏南错那洞W-Sn-Be矽卡岩矿床中有关矿物进行了LA-ICP-MS分析,发现铍矿物主要为绿柱石、硅铍石和羟硅铍石等,但含量很少且颗粒细小;铍主要分布在符山石和方柱石等矽卡岩矿物中,它们是该矿石中铍元素赋存的主要载体矿物;符山石Be含量(10^{-6})一般为43~887,Be平均含量(10^{-6})为447;方柱石拥有比符山石更高的Be含量(10^{-6}),一般为1333~4643,Be平均含量(10^{-6})达2069。矿石中的铍主要赋存于矽卡岩矿物中,不利于浮选回收。CUGERONE等^[28]利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱和电子探针对法国

比利牛斯山三个铅锌矿床中的闪锌矿和磁铁矿中元素组成进行研究的结果表明,该闪锌矿中锗、镓、铜、铋的含量(10^{-6})平均为 13、127、153 和 21, 低于磁铁矿中这些元素的含量。在磁铁矿中的锗含量可高达 30%, 被称为锗磁铁矿, 同时富含镓和铜。闪锌矿是独立锗矿物的唯一载体矿物, 锗磁铁矿(GeFe_2O_4)和锗石(GeO_2)以细粒包裹形式存在闪锌矿中, 可以确定闪锌矿为矿石中锗的回收对象。

卡林型金矿床中的金究竟是以独立矿物形式存在还是以晶格金形式存在, 一直存在争议。泥堡金矿床位于黔西南卡林型金矿集区北部, 含砷黄铁矿是该矿床中最重要的载金矿物。由于含砷黄铁矿粒度细小且多具有环带结构, 张锦让等^[29]运用电子探针和 LA-ICP-MS 对其进行了主微量元素分析, 尤其针对具有环带结构的大颗粒黄铁矿进行剖面测试, 详细分析了 Au 等微量元素在其中的分布规律, 发现黄铁矿内核富 S、Fe, 贫 Au、As、Ag、Cu 等元素; 环带相对贫 S、Fe, 而富 Au、As、Ag、Cu 等元素; 黄铁矿环带中 Au 和 As 的含量之间有一定的对应关系, 但没有明显的正相关; 发现在相同 As 含量的部位, Au 量则表现出较大的变化。因此, 推测矿石中的 Au 可能以亚微米至纳米级的金矿物不均匀浸染分布, 而不太可能以晶格金的形式存在于黄铁矿中。

3 矿物表面分析技术

3.1 飞行时间二次离子质谱分析

飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析是一种能确定矿物表面上原子/分子产状的手段, 能够实现矿物高灵敏度的微区原位表面分析。在分析过程中, TOF-SIMS 不仅可以提供对应于每一时刻的新鲜表面的多元素分析数据, 而且还可以提供表面某一元素分布的二次离子图像, 同时可以检测大分子和官能基团, 提供表面、界面的元素和分子等结构信息, 具有分辨率高、分析区域小、分析深度浅和不破坏样品等优势^[30,31]。由于 TOF-SIMS 能够对矿物表面特性及其变化进行深入研究, 这就为探索浮选药剂与矿物表面的作用机理提供了便利、可靠的方法。作用机理弄清楚了, 可为浮选药剂的选择以及新药剂的研发提供理论基础。

稀土元素性质活泼, 亲氧性较强, 稀土矿物多以含氧酸盐形式存在, 且常与萤石、方解石等含钙

脉石矿物伴生, 可浮性相近, 因此稀土矿浮选过程中选取选择性和捕收能力强的药剂十分重要。浮选药剂与矿物的作用机理研究可以指导生产实践, 合理的药剂制度可以提高工艺指标、降低成本、提高效益^[32]。在稀土矿物浮选中, 草酸既可作为抑制剂又可用作 pH 值调整剂, 已应用于抑制稀土矿中的硅酸盐及碳酸盐矿物, 但具体的作用机制尚不清楚。CHELGANI 等^[33]利用 TOF-SIMS 研究了草酸对石英、白云石及方解石表面的影响, 结果表明在石英—白云石—方解石体系中随着草酸的添加, 体系 pH 值降低, pH 值的降低会导致白云石及方解石的溶解加速, 使得石英表面被 Ca 和 Mg 离子覆盖, 形成钝化膜, 从而阻碍了捕收剂的吸附而起到抑制的作用。

加拿大托尔湖稀土矿是世界级的稀土矿床。在该矿床中, 重稀土元素存在于褐钨铋矿和锆石中, 而轻稀土元素则存在于氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、褐帘石和独居石中。使用烷基磷酸酯、异羟肟酸及羧基肟酸等捕收剂能较好浮选回收稀土矿物。XIAL 等^[34]利用 TOF-SIMS 研究了异羟肟酸苄酯和异羟肟酸苄酯作为捕收剂浮选稀土矿物时, 添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, 捕收剂与稀土矿物以及主要脉石矿物的相互作用机制, 发现 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 起到了活化剂的作用, 添加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, 稀土矿物表面的电荷发生了改变, 使得捕收剂更有效地吸附到了它们原来不容易负载的矿物表面, 从而有利于矿石中稀土回收指标的提高。

3.2 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS)分析是一种高灵敏超微量表面分析技术, 它可以分析除 H 和 He 以外的所有元素, 既可测定元素的相对浓度, 又可测定相同元素的不同氧化态的相对浓度。样品分析的深度约 2 nm, 信号来自表面几个原子层^[35]。XPS 是一种重要的矿物表面分析手段, 通过对矿物与浮选药剂作用前后的矿物表面进行 XPS 分析, 可以研究矿物与浮选药剂的作用机理。

锂辉石是一种锂资源提锂的重要矿物, 通常与长石、云母和石英等硅酸盐矿物共生于伟晶岩型矿石中。由于锂辉石表面组分与脉石矿物相近, 需要采用碱等调整剂对矿浆进行预处理, 以增大矿物间表面物化性质差异, 从而有利于锂辉石的浮选捕收。WANG 等^[36]利用 XPS 深入研究了氢氧化钠和碳酸钠对锂辉石表面性质的影响并探讨了其作用机理, 对锂辉石高效分选有重要意义。锂辉石经氢

氧化钠和碳酸钠预处理后发生了表面 Si 元素的溶蚀,从而使锂辉石表面暴露出更多的 Al 和 Li 质点,氢氧化钠发生的溶蚀作用比碳酸钠要强得多。暴露出的金属阳离子为阴离子型捕收剂的浮选捕收提供了更多的作用位点,从而使锂辉石的可浮性得以提高。HU 等^[37]研究了绿柱石和锂辉石在不同研磨介质湿磨条件下的浮选行为,发现矿物表面性质与其浮选行为密切相关。采用 XPS 分析的结果表明,采用铁球湿磨时,绿柱石和锂辉石矿物表面会形成铁羟基络合物,这对它们的浮选行为有显著影响;以十二胺为捕收剂,绿柱石和锂辉石矿物表面由于存在的铁而抑制了矿物浮选;使用油酸钠作为捕收剂时,绿柱石和锂辉石矿物表面的 Fe 作为活化剂增强了与阴离子捕收剂的相互作用,绿柱石和锂辉石的浮选回收率均高于铅球湿磨。

4 矿物精细结构分析技术

X 射线吸收精细结构(XAFS)方法是随着同步辐射发展起来的独特技术,是研究矿物局域原子结构和电子结构的一种重要方法。相比于 X 射线衍射,XAFS 仅仅对于吸收原子周围局域结构敏感而不依赖长程有序结构,能够获得关于矿物的局域几何结构以及电子结构信息,是研究金属元素在矿物表面赋存形态的重要手段。

中重稀土资源的稀缺和珍贵,已为世界公认。全球中重稀土储量占稀土总储量不足 1%。风化型稀土矿的稀土主要以水合或羟基水合离子吸附在黏土矿物上,绝大部分为中重稀土富含钇、镱、钆、钷、铈、铉等元素^[38]。BORST 等^[39]以中国南方花岗岩离子吸附型稀土风化壳和含离子吸附型稀土的马达加斯加碱性岩风化壳为研究对象,通过同步 X 射线吸收光谱技术,对两地风化壳中稀土元素在黏土矿物上的吸附状态进行了研究和比较,发现稀土元素主要以易于浸出的 8 配位或 9 配位的外层水化络合物形式存在于高岭石(亦有少量埃洛石)中,而不以内层或层间络合物的形式出现,且两地风化壳中黏土矿物对稀土元素的吸附机制相同。YAMAGUCHI 等^[40]采用 X 射线吸收精细结构光谱研究了日本某花岗岩风化壳样品中钇的赋存状态,发现钇主要以外层络合的水合自由离子的形式吸附于黏土矿物表面。

美国德克萨斯州西部 Round Top 矿床规模巨大且富含钇,矿石主要由石英、长石和萤石组成,

其中石英和长石的含量在 90%以上。PINGITORE 等^[41]利用扩展 X 射线吸收精细结构分析技术研究了矿石中钇的赋存状态,发现几乎所有的钇都存在于萤石中,而不是以氟碳铈矿和磷钇矿形式存在。由于该矿出露于地表,含 Y 萤石在常温下可溶于稀硫酸,而主要的脉石矿物石英和长石则不会与稀硫酸反应,因此可以采用堆浸方式回收矿石中的钇。QIN 等^[42]对菲律宾 Eramen 红土型镍矿中富钆针铁矿进行了 X 射线吸收精细结构分析,发现 Sc 优先通过在晶体角共享位置形成内层型双齿双核络合物而吸附在针铁矿表面,也有部分 Sc 通过替代 Fe^{3+} 而进入针铁矿晶体结构中。这两种形式的赋存状态在一定条件下还可以发生转化。当地表水溶液中存在 Fe^{2+} 时,针铁矿常发生溶解再结晶而导致吸附在针铁矿表面的 Sc 进入晶体内部结构中^[41],因此可以采用酸浸方式回收矿石中的 Sc。

5 展望

随着矿产资源开发理念的转变以及现代测试技术的发展,工艺矿物学在从矿产资源勘查评价到开发利用的整个过程中,起到了非常重要的作用。在国家对关键金属资源的需求下,工艺矿物学学科得到了快速发展,同时也对广大工艺矿物学研究者提出了新的挑战,需要不断朝着“更准确”“更细致”“更快速”的方向不断努力。深入系统的工艺矿物学研究将为关键金属赋存规律研究以及战略新兴矿产的有效开发提供有力的技术支持。“四稀”金属矿工艺矿物学未来的研究将着重在以下几方面开展:

1)开展标准物质研究,实现矿物微区和原位准确分析。研制系列标准物质,优化 EPMA 和 LA-ICP-MS 的测试条件,以便于准确分析锂铍矿物、稀土矿物以及富含稀散元素载体矿物中的元素组成。

2)深入开展矿物表面微观结构研究,探索矿物与药剂的作用机理、有价元素在矿物中的赋存形式,为“四稀”金属矿产资源的选冶工艺以及选矿药剂的合理选择提供科学依据。

3)开展矿物三维数据表征技术研究。利用 X 射线显微 CT 技术对稀贵金属矿物、稀土矿物以及钽铌矿物进行三维表征,测量的矿物特征参数更真实、更准确。

4)深化矿物自动分析技术研究。由于 X 射线能谱无法检测 Li 和 Be,因此利用基于扫描电镜的矿物自动分析系统进行锂铍矿研究时,需要依据锂、铍矿物中其他元素的组成细化矿物库,以便于

提高矿物的识别率和数据的准确性。利用光学显微镜和扫描电镜的各自优点,开展光学显微镜—扫描电镜矿物自动分析集成技术研究,可以大幅度提高稀贵金属矿物鉴别与分析测量的速度。

参考文献

- [1] 陈骏. 关键金属超常富集成矿和高效利用[J]. 科技导报 2019, 37(24): 1.
CHEN J. Supernormal enrichment and mineralization of critical metals and efficient utilization[J]. Science & Technology Review 2019, 37(24): 1.
- [2] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
ZHAI M G, WU F Y, HU R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106-111.
- [3] 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿 [J]. 科学通报, 2020, 65 (33): 3651-3652.
HOU Z Q, CHEN J, ZHAI M G. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651-3652.
- [4] GU Y. Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis [J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2003, 2(1): 33-41.
- [5] 高歌, 王艳. MLA 自动检测技术在工艺矿物学研究中的应用[J]. 黄金, 2015(10): 66-69.
GAO G, WANG Y. Application of MLA automatic measurement technology in process mineralogy research [J]. Gold, 2015(10): 66-69.
- [6] 陈倩, 宋文磊, 杨金昆, 等. 矿物自动定量分析系统的基本原理及其在岩矿研究中的应用[J]. 矿床地质, 2021, 40(2): 345-368.
CHEN Q, SONG W L, YANG J K, et al. Principle of automated mineral quantitative analysis system and its application in petrology and mineralogy: An example from TESCAN TIMA[J]. Mineral Deposits, 2021, 40(2): 345-368.
- [7] 温利刚, 贾木欣, 王清, 等. 基于扫描电子显微镜的自动矿物学新技术—BPMA 及其应用前景[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(2): 12-23.
WEN L G, JIA M X, WANG Q, et al. A new SEM-based automated mineralogy system: BPMA and its application prospects in mining industry [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(2): 12-23.
- [8] 方明山, 王明燕. AMICS 在铜矿伴生金银综合回收中的应用[J]. 矿冶, 2018, 27(3): 104-108.
FANG M S, WANG M Y. Application of AMICS in comprehensive recovery of associated gold and silver in a copper ore[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(3): 104-108.
- [9] 王明燕, 郜伟, 叶小璐. 南非某铂钯尾矿中铂钯的赋存状态研究 [J]. 矿产综合利用, 2019 (3): 74-77.
WANG M Y, GAO W, YE X L. Pt-Pd occurrence state of the tailing from Pt-Pd ore in South Africa[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3): 74-77.
- [10] 温利刚, 曾普胜, 詹秀春, 等. 矿物表征自动定量分析系统(AMICS)技术在稀土稀有矿物鉴定中的应用[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 121-129.
WEN L G, ZENG P S, ZHAN X C, et al. Application of the automated mineral identification and characterization system (AMICS) in the identification of rare earth and rare minerals [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 121-129.
- [11] 魏均启, 朱丹, 王芳, 等. 湖北断峰山铌钽矿矿物学特征和铌钽赋存状态 [J]. 矿物学报, 2021, 41(3): 319-326.
WEI J Q, ZHU D, WANG F, et al. Mineralogical characteristics and occurrence state of niobium-tantalum in Duanfengshan niobium-tantalum Deposit, Hubei[J]. Acta Mineralogical Sinica, 2021, 41(3): 319-326.
- [12] 王维维, 李二斗, 金海龙, 等. 白云鄂博萤石型稀土—铁矿石工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(6): 14-18.
WANG W W, LI E D, JIN H L, et al. Study on the technological mineralogy of fluorite type REE-Fe ore from Bayan Obo mine [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(6): 14-18.
- [13] 杨波, 杨莉, 沈茂森, 等. TIMA 测试技术在白云鄂博矿床铌工艺矿物学中的应用[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 65-68.
YANG B, YANG L, SHEN M S, et al. Application of TIMA in process mineralogy study of niobium minerals in Bayan Obo deposit[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(6): 65-68.
- [14] 朱智慧, 杨占峰, 王其伟, 等. 白云鄂博稀土精矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(6): 1-4, 22.
ZHU Z H, YANG Z F, WANG Q W, et al. Study

- on technological mineralogy of rare earth concentrate in Bayan Obo [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019(6): 1-4, 22.
- [15] 付强, 金建文, 李磊, 等. 白云鄂博尾矿中稀土的赋存状态研究[J]. *稀土*, 2017, 38(5): 103-110.
FU Q, JIN J W, LI L, et al. The study of REE occurrence state in Bayan Obo tailings[J]. *Chinese Rare Earth*, 2017, 38(5): 103-110.
- [16] 李美荣, 李波, 梁冬云, 等. 非洲某风化伟晶岩型钽铌矿工艺矿物学及可选性研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6): 135-141.
LI M R, LI B, LIANG D Y, et al. Study on process mineralogy and separability of a weathered pegmatite type tantalum-niobium ore from Africa [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6): 135-141.
- [17] 李小平. 电子探针微量元素分析的一些思考[J]. *高校地质学报*, 2021, 27(3): 306-316.
LI X L. Several perspectives on microprobe trace elements analysis [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(3): 306-316.
- [18] 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. *岩石学报*, 2019, 35(1): 261-274.
ZHANG D, CHEN Y, MAO Q, et al. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(1): 261-274.
- [19] 王芳, 朱丹, 鲁力, 等. 应用电子探针分析技术研究某铌-稀土矿中铌和稀土元素的赋存状态[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 670-679.
WANG F, ZHU D, LU L, et al. Occurrence of niobium and rare earth elements in related ores by electron microprobe[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 670-679.
- [20] 吴润秋, 饶灿, 王琪, 等. 关键金属铍的电子探针分析[J]. *科学通报*, 2020, 65(20): 2161-2168.
WU R Q, RAO C, WANG Q, et al. Electron probe microanalysis of the key metal beryllium[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(20): 2161-2168.
- [21] 赵同新, 陈文迪, 殷婷, 等. 电子探针含 Be 矿物绿柱石的定量分析[J]. *矿物学报*, 2020, 40(2): 169-175.
ZHAO T X, CHEN W D, YIN T, et al. EPMA quantitative analysis of beryllium mineral beryl[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2020, 40(2): 169-175.
- [22] 刘建平, 郑旭, 陈卫康, 等. 滇东南白牛厂银多金属矿床钢分布规律及富集机制[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(9): 3015-3033.
LIU J P, ZHENG X, CHEN W K, et al. Indium distribution and enrichment mechanism of the Bainiuchang silver polymetallic deposit in Southeastern Yunnan[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2021, 52(9): 3015-3033.
- [23] 余兴. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱新进展[J]. *中国无机分析化学*, 2012, 2(1): 9-16.
YU X. New development of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2012, 2(1): 9-16.
- [24] 王岚, 杨理勤, 王亚平, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析进展评述[J]. *地质通报*, 2012, 31(4): 637.
WANG L, YU L Q, WANG Y P, et al. Development of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in microanalysis [J]. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(4): 637.
- [25] 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素原位测定及其对矿床成因的制约[J]. *地学前缘*, 2010, 17(2): 306-319.
ZHOU T F, ZHANG L J, YUAN F, et al. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(2): 306-319.
- [26] 肖仪武, 方明山, 付强, 等. 工艺矿物学研究的新技术与新理念[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 49-54.
XIAO Y W, FANG M S, FU Q, et al. New techniques and concepts in process mineralogy[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 49-54.
- [27] 何畅通, 秦克章, 李金祥, 等. 喜马拉雅东段错那洞钨-锡-铍矿床中铍的赋存状态及成因机制初探[J]. *岩石学报*, 2020, 36(12): 3593-3606.
HE C T, QIN K Z, LI J X, et al. Preliminary study on occurrence status of beryllium and genetic mechanism in Cuonadong tungsten-tin-beryllium deposit, eastern Himalaya [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(12): 3593-3606.
- [28] CUGERONE A, CENKI-TOK B, CHAUVET A, et al. Relationships between the occurrence of accessory Ge-minerals and sphalerite in Variscan Pb-Zn deposits of the Bossost anticlinorium, French Pyrenean Axial Zone: Chemistry, microstructures

- and ore-deposit setting [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 95: 1-19.
- [29] 张锦让, 侯林, 邹志, 等. 泥堡金矿床载金含砷黄铁矿的微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的指示意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35(3): 493-505.
- ZHANG J R, HOU L, ZOU Z, et al. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of auriferous arsenic from the Nibao gold deposit and its constraints on the ore genesis [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2016, 35(3): 493-505.
- [30] 阿尔弗来德·贝宁豪文, 查良镇. 飞行时间二次离子质谱—强有力的表面、界面和薄膜分析手段[J]. *真空*, 2002(2): 10-14.
- BENNINGHOVEN A, ZHA L Z. Time of flight secondary ion mass spectrometry—powerful surface, interface and film analysis methods [J]. *Vacuum*, 2002(2): 10-14.
- [31] 李展平. 飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)分析技术[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39(6): 1173-1190.
- LI Z P. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(6): 1173-1190.
- [32] 时哈, 何晓娟, 胡真, 等. 我国稀土矿选矿近十年研究现状及发展前景[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(4): 18-25.
- SHI H, HE X J, HU Z, et al. Research status and development prospect of rare earth ore dressing in China in recent ten years [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(4): 18-25.
- [33] CHELGANI S C, HART B. Explaining surface interactions for common associated gangues of rare earth minerals in response to the oxalic acid [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 28: 343-346.
- [34] XIAL Y, HART B, LOSHUSAN B. A Tof-Sims analysis of the effect of lead nitrate on rare earth flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 70: 119-120.
- [35] 陈兰花, 盛道鹏. X 射线光电子能谱分析(XPS)表征技术研究及其应用[J]. *教育现代化*, 2018(1): 180-182, 192.
- CHEN L H, SHENG D P. Research and application of X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) characterization technology [J]. *Education Modernization*, 2018(1): 180-182, 192.
- [36] WANG Y H, ZHU G L, ZHANG L, et al. Surface dissolution of spodumene and its role in the flotation concentration of a spodumene ore [J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125: 120-125.
- [37] HU Z F, SUN C Y. Effects and mechanism of different grinding media on the flotation behaviors of beryl and spodumene [J]. *Minerals*, 2019, 9: 1-12.
- [38] 张臻悦, 何正艳, 徐志高, 等. 中国稀土矿稀土配分特征[J]. *稀土*, 2016, 37(1): 121-127.
- ZHANG Z Y, HE Z Y, XU Z G, et al. Rare earth partitioning characteristics of China rare earth ore [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(1): 121-127.
- [39] BORST A M, SMITH M P, FINCH A A, et al. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4386.
- [40] YAMAGUCHI A, HONDA T, TANAKA M, et al. Discovery of ion-adsorption type deposits of rare earth elements (REE) in Southwest Japan with speciation of REE by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Geochemical Journal*, 2018, 52: 415-425.
- [41] PINGITORE N, CLAGUE J, GORSKI D. Round top mountain rhyolite (Texas, USA), a massive, unique Y-bearing-fluorite-hosted heavy rare earth element (HREE) deposit [J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 1: 90-96.
- [42] QIN H B, YANG S Y, TANAKA M, et al. Scandium immobilization by goethite: Surface adsorption versus structural incorporation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 294: 255-272.

通信作者简介: 肖仪武, 1965 年出生, 江西上饶人, 正高级工程师, 矿冶科技集团有限公司首席专家、矿产资源研究所所长、矿物加工科学与技术国家重点实验室副主任, 享受国务院政府特殊津贴, 是工艺矿物学和矿物自动分析技术研究领域知名专家, 现任中国地质学会矿山地质专业委员会副主任、全国国土资源标准化技术委员会矿产资源储量分技术委员会委员、中国有色金属学会选矿学术委员会委员、中国硅酸盐学会工艺岩石学分会理事。著有《选矿工艺矿物学》一书, 担任《中国大百科全书》第三版矿冶工程学科工艺矿物学分支主编, 获得中国有色金属工业科学技术进步一等奖 4 项、二等奖 2 项。

