

文章编号:1000-4734(2008)02-0105-07

贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素 分布规律研究

叶霖^{1,2}, 潘自平^{1,3}, 程增涛^{1,3}

(1. 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 550002;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要:通过 ICP-MS 等分析方法对贵州小山坝铝土矿中伴生元素的研究,发现该矿床 TiO₂、Ga、Ge、Sc、Nb、Li 和 REE 等有用伴生元素在铝土矿体中均有较高富集,其含量大多接近或超过了工业综合利用标准,具有较大的经济价值,特别是矿区富铁铝土矿石中 Ga 和 Sc 等含量异常高。贵州铝土矿资源丰富,其伴生元素在铝土矿冶炼过程中所产生的赤泥中更为富集,因此,贵州铝土矿综合利用前景十分巨大,这些元素潜在的经济价值,在某种程度上,甚至会超过主导产品氧化铝的价值。开展铝土矿中镓等伴生有用元素的分布及赋存状态的研究,对于镓等稀散元素在特殊地质地球化学环境中超常富集机制、矿产资源综合价值的重新认识评估和矿产资源的综合利用将十分重要,不仅可为铝工业注入新的活力,增加新的经济增长点,而且还可以解决大量赤泥堆放和利用问题,同时获得较大的社会效益与环境效益。

关键词:铝土矿;伴生元素;综合利用;贵州小山坝

中图分类号:P588.24; P611.2; P618.74 **文献标识码:**A

作者简介:叶霖,男,1970年生,博士,副研究员,主要从事矿床地球化学研究。

贵州是中国重要的铝土矿产地之一,其成矿地质条件有利,资源丰富,其南起贵阳至清镇一线及凯里—黄平,向北经修文、息烽、开阳、遵义、正安、道真、务川,直至渝南川等地,构成 NNE 向长约 370 km 的黔中—渝南铝土矿成矿带^[1-2]。前人对贵州铝土矿的矿床成因类型、含矿岩性、分布、分类和沉积相等进行了详细的地质调查研究^[3-5],积累了大量宝贵研究成果,部分学者^[6-8]对铝土矿中伴生稀散元素和稀土元素进行过初步探索,认为铝土矿成矿过程中稀散元素和稀土元素得到了富集,由于成矿原岩成分差异造成各矿床中稀散元素和稀土元素分布不同,矿床中钪与稀土元素可能来自早期的粘土岩和碳酸盐岩类等。此外,早期的地勘报告显示贵州几个大的铝土矿中 Ga 含量为 $70 \times 10^{-6} \sim 143 \times 10^{-6}$,局部达到 0.3% ~ 1%, Ge $100 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6}$,局部为 0.1%^[9-11]。越来越多的研究资料表明,铝土矿中

常赋存有多种有用的稀散和稀土元素,如 Ga、Sc、Nb、Rb、Ge、Li 等,这些元素潜在的经济价值在某种程度上甚至可能会超过主导产品氧化铝的价值,因此,矿产资源的综合利用不仅可为铝工业注入新的活力,增加新的产业及经济增长点,使其实现持续高效发展,而且还可以解决大量赤泥堆放和利用问题,同时获得较大的社会效益与环境效益。修文小山坝矿床是贵州最具代表性铝土矿床之一,笔者通过 ICP-MS 等分析研究其中稀散和稀土元素分布规律,探讨其综合利用的可能。

1 区域及矿床地质特征

修文小山坝铝土矿床位于贵阳市北西 30 km 处,北起银厂坡,南至挖泥坑,全长 7 km,属于黔中—川南成矿带南部的修文铝土矿成矿带一部分。矿体产状平缓,呈似层状,倾角 5° ~ 10°,向北东倾斜。铝土矿层长 500 ~ 1400 m,宽数百米至 1000 m 不等,厚度 2 ~ 20 m,一般厚度 8 m 左右。符合工业要求的铝土矿层平均厚度 2 ~ 3 m,居于含矿系中部,多数由粗糙状(土状)铝土矿石、半

收稿日期:2007-08-21

基金项目:贵州省基金项目(编号:黔科合计[2004]3082号);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基金

粗糙状(半土状)铝土矿石、砾屑豆鲕状铝土矿石以及致密状铝土矿石等自然矿石类型组成。于1957年开始勘探,累计探明铝土矿2026.4万t,矿石平均品位为67.91%。其矿床类型属于娄山关群白云岩侵蚀面上的沉积型硬水铝石铝土矿床^[12]。

该矿床含矿层位属于下石炭统九架炉组,其剖面地层结构见图1,自上而下为:

(1) 摆佐组:上部为结晶灰岩夹泥岩,下部为白云岩,共厚6~22 m。

(2) 九架炉组:是主要的含矿层位,由三部分组成:上部为灰色铝土质页岩、粘土岩、粉砂岩

夹碳质页岩及劣质煤层;中部为铝土矿层,其中铝土矿与铝土质粘土岩成互层;下部为铁质粘土岩夹砂岩。该组总厚度为2~20 m。

(3) 下伏地层为中、上寒武统娄山关群,由白云岩组成。

2 伴生元素分析结果

稀散和稀土元素在地壳中的丰度低,相应岩石中的含量较低,测试难度大。目前测定稀散及稀土元素的仪器分析方法很多,其中电感耦合等离子质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、谱线相对简单、检出限低等优点,已成为稀散和稀土元素测定最常用的方法之一,但较少用于铝土矿方面的测试。笔者采用Finnigan MAT公司ELEMENT型高分辨等离子体质谱仪对小山坝铝土矿床剖面中各地质样品进行了分析测试,分析方法见Yoshida等^[13],利用GSR-3和JG-2标样测定的分析误差小于5%~10%,主量元素或主要成分等采用化学分析,结果见表1和图2。

2.1 主要成分分析结果

小山坝铝土矿含矿岩系中,以铝土矿石中Al₂O₃含量最高,一般>60%,Al/Si比值多大于7.00,其次为高岭土粘土岩,Al₂O₃含量一般>30%,Al/Si比值多在0.50~2.00之间,TFe₂O₃含量以高铁富铝矿石最高(20.28%),其余岩(矿)石中一般低于3%,SiO₂在硅质岩中最高,超过70%,其次在高岭土粘土岩中,SiO₂含量比较高,一般在30%~50%之间,铝土矿中SiO₂含量多低于5.00%,仅碎屑型铝土矿石偏高。此外,风化残留白云岩与下寒武统灰色含泥质白云

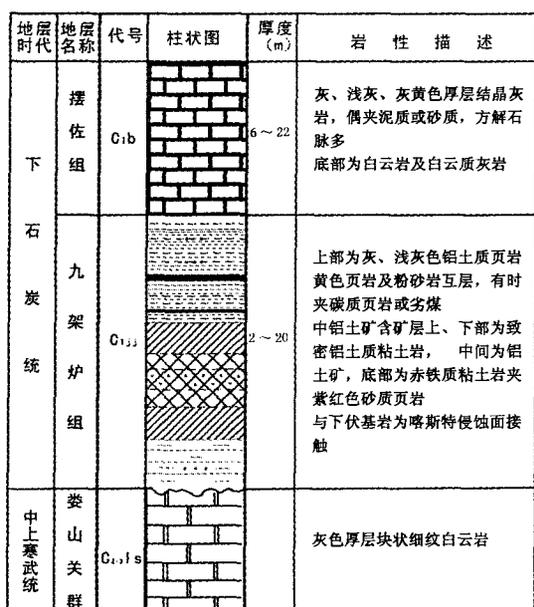


图1 贵州修文小山坝铝土矿床地层柱状剖面图
(据贵州省地质局区测队1978年资料,层序岩性根据修文队1958年资料)

Fig. 1. Stratigraphic section of the Xiaoshanba bauxite deposit, Xiuwen, Guizhou Province.

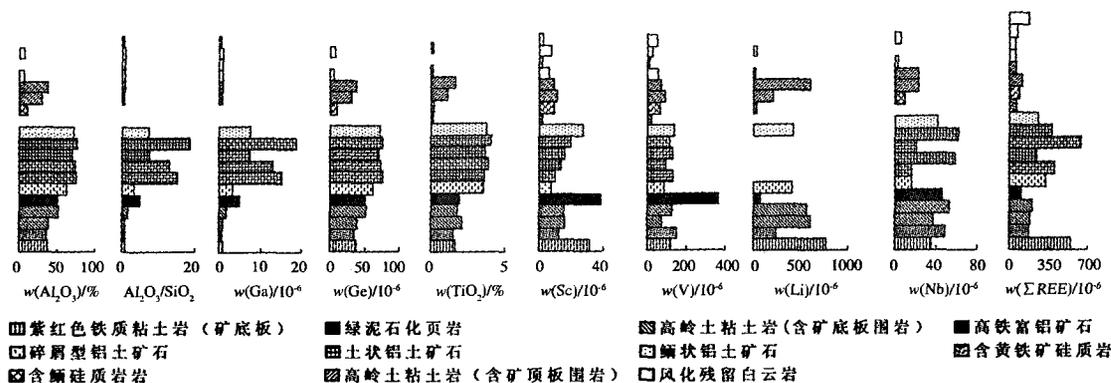


图2 修文小山坝铝土矿床中伴生元素含量对比图

Fig. 2. Comparison of the contents of different associated elements in the Xiaoshanba bauxite deposit.

表 1 修文小山坝铝土矿全岩及伴生元素分析结果表

Table 1. Analysis data of the whole rock and associated elements in the Xiaoshanba bauxite deposit

样品	$w_B/\%$					Al/Si	$w_B/10^{-6}$							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MgO		Ga	Ge	Sc	V	Nb	Li	ΣREE	
风化残留白云岩 (娄山关群)	0116-9	6.49	0.1	6.13	2.13	0.32	0.94	6.19	0.54	6.04	56.36	2.89	15.69	53.01
	0120-1	1.99	0.067	1.82	4.78	0.78	0.91	1.48	0.44	1.65	8.63	1.20	3.64	51.91
	0116-13	7.71	0.12	6.77	0.65	7.65	0.88	9.39	0.58	7.43	23.39	5.46	31.60	75.22
	0116-8	3.57	0.024	1.89	1.79	0.23	0.53	3.17	0.43	2.56	51.32	1.41	2.22	174.03
高岭土粘土岩	0116-11	47.30	1.12	30.3	6.99	0.1	0.64	28.99	1.50	10.80	91.89	22.82	204.02	116.82
	0116-6	44.80	1.65	38.1	0.5	0.06	0.85	33.96	0.18	9.17	73.32	23.16	603.1	63.16
含鲕硅质岩岩	0116-10	71.70	0.22	10.56	3.53	0.24	0.15	12.06	1.04	9.52	67.71	9.17	31.77	85.47
含黄铁矿硅质岩	0118	94.50	0.1	0.92	0.35	0.02	0.01	1.73	1.47	2.13	20.68	1.26	4.69	60.00
鲕状铝土矿石	0116-3	9.61	3.76	71.37	0.26	0.04	7.43	36.83	2.66	26.79	139.12	41.92	421.16	260.93
	0116-12	5.03	3.62	75.96	0.77	0.03	15.10	30.44	5.03	10.08	133.88	16.83	3.43	405.53
	0119-1	5.66	3.85	73.82	0.46	0.22	13.04	23.18	5.47	13.81	94.58	58.77	4.15	243.78
	0120-2	9.26	3.68	70.04	0.61	0.2	7.56	39.37	4.94	15.92	130.79	20.92	2.61	647.88
土状铝土矿石	0116-4	4.09	4.1	76.58	0.24	0.06	18.72	23.95	3.51	19.89	118.50	62.16	8.62	377.89
	0116-5	19.60	3.52	61.76	0.45	0.14	3.15	21.88	2.43	7.65	86.17	16.61	401.69	326.50
高铁富铝矿石	0116-14	10.50	1.95	51.13	20.28	0.12	4.88	72.59	2.51	37.86	363.80	46.60	69.68	104.83
绿泥石化页岩	0116-7	46.20	1.5	35.76	1.3	0.15	0.77	28.62	0.77	12.13	152.42	49.10	240.44	181.46
高岭土粘土岩	0116-2	42.50	2.14	39.35	1.39	0.09	0.93	11.74	1.49	16.23	78.13	37.93	607.76	182.53
	0119-2	30.30	1.8	51.95	1.17	0.07	1.72	21.48	1.42	15.64	124.56	52.84	558.87	201.19
紫红色铁质粘土岩(矿底板)	0116-1	42.10	1.65	37.8	3.08	0.11	0.90	21.03	1.25	31.59	120.92	35.33	770.87	553.60

注:中国科学院地球化学研究所彭绍松高级工程师分析, Ga、Ge、Sc、V、Nb、Li 为 ICP-MS 分析。

岩相比较,其 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃ 和 CaO 含量等明显增加,而 TFe₂O₃ 和 MgO 等含量有所降低,但个别样品,如 0016-3 号样品仍保留较高 MgO 含量(7.65%)的特点。值得注意的是, TiO₂ 含量在铝土矿含矿岩系中均较高,多大于 1.00%,其中铝土矿石中 TiO₂ 含量最高,一般在 1.95%~4.10% 之间,平均 3.50%,其次高岭土粘土岩中 TiO₂ 含量也较高(1.12%~2.14%),平均 1.68%,硅质岩和风化残留白云岩中 TiO₂ 含量最低,小于 0.20%,相关分析表明, TiO₂ 含量与 Al₂O₃ 和 Al/Si 比值具有较好正相关关系,而与 SiO₂ 呈负相关关系。

2.2 伴生元素

2.2.1 镓

表 1 和图 2 显示 Ga 在铝土矿石中含量最高,一般为 $21.88 \times 10^{-6} \sim 72.59 \times 10^{-6}$, 平均 35.46×10^{-6} , 不同类型铝土矿石中 Ga 含量由高至低依次为:高铁富铝矿石→鲕状铝土矿石→土状铝土矿石→碎屑型铝土矿石,其中高岭土粘土岩中 Ga 含量相对较高,为 $11.74 \times 10^{-6} \sim 33.96 \times 10^{-6}$, 平均 24.04×10^{-6} , 且铝土矿层上部高岭石粘土岩中

Ga 含量略高于下部高岭土粘土岩;铝土矿含矿岩系底部紫红色铁质粘土岩中也含有一定 Ga (21.03×10^{-6}), 硅质岩和风化残留白云岩中 Ga 含量最低,一般低于 10×10^{-6} 。

2.2.2 锗

该矿床含矿岩系中, Ge 主要分布在铝土矿石中, 含量一般为 $2.43 \times 10^{-6} \sim 5.47 \times 10^{-6}$, 平均 3.79×10^{-6} , 各种矿石类型中 Ge 含量由高到低依次为土状铝土矿石→鲕状铝土矿石→高铁富铝矿石→碎屑型铝土矿石;此外,高岭土粘土岩中 Ge 含量相对较高,为 $0.18 \times 10^{-6} \sim 1.50 \times 10^{-6}$, 平均 1.15×10^{-6} ; 而含矿岩系底部紫红色铁质粘土岩和硅质岩中也含有一定 Ge, 一般在 1.00×10^{-6} 左右, 风化残留白云岩中 Ge 含量最低, 一般为 0.50×10^{-6} 左右(表 1 和图 2)。

2.2.3 钪

Sc 在铝土矿含矿岩系底部紫红色铁质粘土岩和铝土矿石中最为富集, 铝土矿石中 Sc 含量一般为 $7.65 \times 10^{-6} \sim 37.86 \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 18.86×10^{-6} , 各类铝土矿石中 Sc 含量由高到低依次为高铁富铝矿石→鲕状铝土矿石→土状铝土矿石→

碎屑型铝土矿石;紫红色铁质粘土岩中 Sc 含量为 31.59×10^{-6} ;高岭土粘土岩中 Sc 含量相对较高,且铝土矿下部岩石要高于上部岩石,其含量在 $9.17 \times 10^{-6} \sim 16.23 \times 10^{-6}$ 之间,平均 12.96×10^{-6} ;硅质岩和风化残留白云岩中 Sc 含量均较低,一般小于 10×10^{-6} (表 1 和图 2)。

2.2.4 钒

V 在铝土矿石中最为富集,一般含量在 $86.17 \times 10^{-6} \sim 363.80 \times 10^{-6}$ 之间,平均 152.40×10^{-6} ,各类铝土矿石中 V 含量由高到低依次为高铁富铝矿石→鲕状铝土矿石→土状铝土矿石→碎屑型铝土矿石;此外,紫红色铁质粘土岩、高岭土粘土岩和绿泥石化页岩中 V 含量相对较高,一般在 $70 \times 10^{-6} \sim 125 \times 10^{-6}$ 之间,硅质岩和风化残留白云岩中 V 含量最低(低于 70×10^{-6}) (表 1 和图 2)。

2.2.5 Nb 和 Li

Nb 在铝土矿石和高岭土粘土岩中含量相对较高,一般在 $20 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ 之间,较风化残留白云岩高出一个数量级;Li 基本上富集在高岭土粘土岩中一般在 $204.02 \times 10^{-6} \sim 607.76 \times 10^{-6}$ 之间,平均 493.44×10^{-6} ,鲕状铝土矿石和碎屑型铝土矿中 Li 含量较高($\pm 400 \times 10^{-6}$),而土状铝土矿中 Li 含量很低(低于 10×10^{-6}),此外,紫红色铁质粘土岩和绿泥石化粘土岩中也具有较高 Li 含量(表 1 和图 2)。

2.3 稀土元素

该矿床铝土矿岩系中稀土元素总量一般从铝土矿石→紫红色铁质粘土岩(铝土矿含矿岩系底板)→风化残留白云岩→高岭土粘土岩→绿泥石化页岩→硅质岩逐渐降低,而 LREE/HREE 比值也基本如此,仅风化残留白云岩中 LREE/HREE 比值最低。在铝土矿石中以土状铝土矿石中稀土元素总量最高,其稀土元素总量在 $243.78 \times 10^{-6} \sim 1393.29 \times 10^{-6}$ 之间,平均 613.67×10^{-6} ,各类铝土矿石中稀土总量大致为土状铝土矿石 > 碎屑型铝土矿石 > 鲕状铝土矿石 > 高铁富铝矿石, LREE/HREE 比值也基本如此。值得注意的是在含矿岩系底部的紫红色铁质粘土岩的稀土元素总量比较高(553.60×10^{-6}),仅次于土状铝土矿石的稀土总量。此外在铝土矿层上部的高岭土粘土

岩的稀土元素总量和 LREE/HREE 比值明显低于铝土矿层下部的高岭土粘土岩(表 1 和图 2)。

3 铝土矿中伴生元素的赋存状态探讨

小山坝铝土矿床成矿物质来自寒武统娄山关群的碳酸盐岩(含泥质白云岩)^[12], Al_2O_3 主要赋存于铝矿物——水铝石、一水软铝石、三水铝石中,其次赋存于硅矿物中(主要是高岭石类矿物)。

3.1 铝土矿中伴生元素综合利用价值

工业上 90% 的镓是在炼铝(铝土矿)过程中回收的,其余部分主要来自炼锌残渣和烟灰,少量从燃煤烟灰中提取镓,铝土矿矿石中 Ga 大于或等于 20×10^{-6} 即可回收利用^[14];锆在铝土矿矿石中没有标明工业品位,但可参考铅锌矿石工业品位为 10×10^{-6} ,氧化铅锌矿石中 Ge 含量在 20×10^{-6} 以上都有回收价值。上述分析结果表明小山坝铝土矿石中 Ga 含量均超过铝土矿伴生 Ga 的最低工业品位,矿石中 Ge 相对其它岩石富集程度较高,但没有达到类似铅锌矿石伴生 Ge 的最低工业品位。我国目前对钪(Sc)暂无工业品位要求,钪的国外工业回收品位一般为 $20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ ^[15],小山坝铝土矿中 Sc 含量总体接近综合利用品位,部分超过这一标准,特别是高铁富铝矿石中 Sc 富集程度较高。

此外,古风化壳吸附(风化壳淋积)型矿床中伴生元素工业要求^[15]是:①边界品位, $REO > 800 \times 10^{-6}$,工业品位 $REO \geq 0.1 \times 10^2$,这是 2000 年最新工业指标;②风化壳铌矿床 Nb_2O_5 边界品位: $8 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$,工业品位: $160 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$,需要指出的是①和②的边界(工业)品位均为风化壳型稀土氧化物和铌(钽)氧化物单一矿床的工业品位,不是共伴生矿床的综合品位和综合利用要求,后者所要求的工业品位还应再低一些, Nb_2O_5 的工业要求还是风化壳中铌矿物(铌铁矿和褐钇铌矿)的工业要求;我国南方某含锂(Li)铝土矿伴生 Li_2O 的综合利用要求是,边界品位 500×10^{-6} ,块段平均品位 800×10^{-6} ,这是 1977 年前的工业要求,我国西部青海盐湖钾锂综合矿床中, Li 的综合利用品位是 $180 \times 10^{-6} \sim 520 \times 10^{-6}$ ^[16],对小山坝铝土矿分析结果表明其 REE、Nb 和 Li 的含量均接近或超过了古风化壳型矿床中伴生元素综合利用标准。此外,国内外均无 V_2O_5 综合利用标准,但根据对山西铝土矿稀有稀

土元素的最新研究^[15],V 在氧化铝生产母液中积累富集,是可以回收利用的工业元素。

3.2 铝土矿中伴生元素赋存状态探讨

小山坝铝土矿中各成分之间相关计算见表 2。

铝土矿中 TiO₂ 主要赋存于锐钛矿、金红石等矿物中,为稳定的难溶矿物,常随着母岩的风化而保留下来,并随粘土质与铝土质碎屑的搬运沉积而逐步富集,同时,部分以类质同象或机械混入物形式分布于一水铝石、三水铝石等铝矿物中。因此,相关系数计算中显示 TiO₂ 与 Al₂O₃ 正相关,

两者相关系数为 0.98 ($n = 19$) (图 3),而在铝土矿石和高岭土粘土岩中两者相关系数高达 0.97 ($n = 11$),与 SiO₂ 显示弱负相关,相关系数为 -0.69。在碳酸盐岩中 TiO₂ 的含量很低,一般为 $n \times 10^{-3} \sim n \times 10^{-4}$,但在铝土矿石和粘土岩中可以达到 $n \times 10^{-2}$ 。此外,TiO₂ 含量与 Σ REE 之间显正相关关系,即 TiO₂ 高,则 Σ REE 也高,但两者之间并不成线性关系,两者相关系数为 +0.55 ($n = 19$),而在铝土矿石中两者相关系数则为 0.77 ($n = 11$)。

表 2 小山坝铝土矿床部分主量元素与镓等伴生元素相关系数($n = 19$)

Table 2. The correlation factor for the associated elements in the Xiaoshanba bauxite deposit.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Al/Si	Sc	V	Ga	Ge	Nb	Li
Σ REE	-0.43 (-0.66)	0.55 (0.77)	0.52 (0.73)	-0.24 (-0.34)	0.23 (0.30)	0.27 (0.05)	0.08 (0.02)	0.17 (0.23)	0.29 (0.38)	0.14 (0.18)	0.03 (-0.34)
Li	0.29 (0.16)	0.08 (-0.04)	0.14 (0.02)	-0.08 (-0.14)	-0.15 (-0.18)	0.42 (0.16)	0.11 (-0.02)	0.05 (-0.04)	-0.17 (-0.23)	-0.02 (-0.05)	
Nb	-0.08 (-0.15)	0.37 (0.32)	0.3 (0.25)	-0.09 (-0.11)	0.98 (0.98)	-0.15 (-0.23)	-0.19 (-0.26)	0.71 (0.70)	0.95 (0.96)		
Ge	-0.18 (-0.26)	0.53 (0.48)	0.46 (0.39)	-0.12 (-0.15)	0.98 (0.98)	-0.13 (-0.21)	-0.14 (-0.21)	0.72 (0.71)			
Ga	-0.20 (-0.38)	0.58 (0.48)	0.61 (0.51)	0.42 (0.42)	0.69 (0.69)	0.40 (0.38)	0.49 (0.44)				
V	-0.17 (-0.35)	0.34 (0.25)	0.46 (0.40)	0.76 (0.79)	-0.20 (-0.25)	0.83 (0.91)					
Sc	-0.13 (-0.39)	0.42 (0.38)	0.51 (0.49)	0.56 (0.62)	-0.17 (-0.24)						
Al/Si	-0.19 (-0.24)	0.46 (0.43)	0.39 (0.34)	-0.14 (-0.16)							
TFe ₂ O ₃	-0.04 (-0.07)	-0.13 (-0.23)	-0.03 (-0.11)								
Al ₂ O ₃	-0.37 (-0.7)	0.98 (0.97)									
TiO ₂	-0.38 (-0.69)										

注:括弧内数字仅为铝土矿石和高岭土粘土岩样品的相关系数计算结果($n = 11$)。

矿区各类岩石相关分析表明,Ga 与 Al₂O₃、Al/Si 和 TiO₂ 正相关,19 个样品相关系数分别为 0.61、0.69 和 0.58,在铝土矿石和高岭土粘土岩中($n = 11$),Ga 与 Al₂O₃、Al/Si 和 TiO₂ 相关系数分别为 0.51、0.69 和 0.48 (图 3),事实上,Ga 属于典型的分散元素,具有极强亲氧性,由于与铝的地球化学参数相近,二者之间存在着最大类质同明。锆与镓类似,Ge 与 Al/Si 正相关,相关系数达到 0.98 ($n = 19$) (图 3),总之,Ga 和 Ge 在铝土矿

象置换的可能^[17-18],故一水铝石比三水铝石中的镓含量高。修文小山坝地区铝土矿的矿石矿物成分是以一水铝石为主,因此,该区铝土矿石中的镓含量普遍较高,一些实验表明,在表生条件下镓比铝更活动,二者除共同迁移、堆积之外,还发生一定程度的分离,矿床中某些矿石中铝含量高而镓仅有较低含量或相反情况的例子即是很好的证石中赋存形式主要以类质同象置换的形式进入其他矿物晶格中(置换矿物中的铝和部分三价铁离

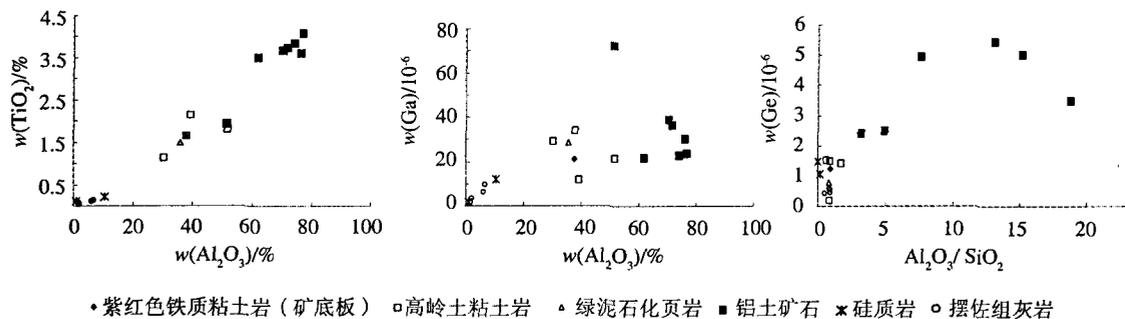


图3 小山坝铝土矿区岩(矿)石中 TiO_2 - Al_2O_3 、 Ga - Al_2O_3 和 Ge - Al/Si 关系图

Fig. 3. Relationship between TiO_2 - Al_2O_3 , Ga - Al_2O_3 and Ge - Al/Si in rocks and ores in the Xiaoshanba mining district.

子及四价钛离子),其次被粘土微粒和铝、铁的氢氧化物所吸附^[17]。

表2显示 Sc 与 Al_2O_3 正相关,其相关系数为 0.51 ($n=19$),与 TiO_2 弱正相关(相关系数 0.42, $n=19$),与 Al/Si 相关关系不明显,已有的研究表明钪与稀土元素便以类质同像形式进入铝土矿,以三价阳离子取代 Al,成为矿物中阳离子的组成部分,此外,赤泥中 Sc 既非离子吸附型,也不存在于新形成的铝硅酸盐矿物相中,主要以类质同像形式分散于铝土矿及其副矿物如金红石、钛铁矿、锐钛矿、锆英石、独居石等矿物中^[7]。Nb 与 Al/Si 正相关,相关系数为 0.98 ($n=19$),Nb 和 Li 与 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 相关关系均不明显,其赋存形式需要进一步研究,它们可能以吸附态存在铝土矿物中。

小山坝铝土矿各类岩(矿)石中 REE 与 Al_2O_3 和 TiO_2 弱正相关,相关系数分别为 0.52 和 0.55 ($n=19$),而在铝土矿石和高岭土粘土岩中相关系数明显增加,分别为 0.73 和 0.77 ($n=11$)。表明铝土矿石中 REE 的富集与 Al 富集关系密切,铝土矿之所以富集稀土元素,是由于在铝土矿成矿过程中,源岩受到长期的风化淋滤作用,钙质大量流失,稀土元素则因较稳定而相对富集,在风华成矿过程中被铝矿物(一水铝石等)吸附所致。

4 总结与讨论

上述研究结果表明,贵州修文小山坝铝土矿床中, TiO_2 、Ga、Ge、Sc、Nb、Li 和 REE 等有用伴生元素在铝土矿矿体附近均有较高富集,其含量大多接近或超过了工业综合利用标准,具有较大的

经济价值。此外,需要指出的是,矿区富铁铝土矿石中 Ga 和 Sc 等含量异常高,需要进一步研究其富集影响因素。贵州铝土矿资源丰富,其中伴生元素有着巨大的经济潜在价值^[9-11,19],且近年来研究发现,铝土矿生产过程中产生的赤泥中,Sc 和稀土元素等有用伴生组分总量明显高于铝土矿石^[7-8,20]可见铝土矿有综合利用的潜在经济价值十分巨大,如镓是一种价格昂贵的稀有金属,国际市场价格 500 美元/kg 左右^[21],被誉为“电子工业的新食粮”,其应用前景十分广阔^[22]。目前,全世界对镓金属的需求量逐年增大^[23]。世界上约 90% 的镓作为炼铝工业的副产品获得,其余 10% 主要从锌冶炼残渣中回收,并开始从煤灰中提取。我国主要从铝生产过程中回收镓。虽然生产母液中 Ga 回收技术较为成熟^[24],但据了解,国内的六大氧化铝厂中,目前只有山东铝厂一家在炼铝过程中把镓作为副产品进行回收,郑州铝厂建有镓生产线,但一直没有正常生产,而且,其回收率只有 30%,大量的镓资源被废弃,诚为可惜。

矿产资源是宝贵的自然财富,是发展国民经济的物质基础,在今后相当长一段时期内,约有 95% 能源和 75%~80% 的工业原料,还将依赖于天然矿产资源。而矿产资源是一种有限的不可再生的资源,世界各国都非常重视矿产资源的综合利用。事实上,铝土矿中常赋存有多种有用的稀散元素,如 Ga、Sc、Nb、Rb、Ge、Li 等,这些元素潜在价值,在某种程度上,甚至会超过主导产品氧化铝的价值。由此可见,开展铝土矿中镓和锗的分布及赋存状态的研究,对于分散元素镓和锗在特殊地球化学环境中超常富集机制、矿产资源综合价值的重新认识和评估、改进镓和锗的回收工艺、

综合利用矿产资源,不仅可为铝工业注入新的活力,增加新的产业及经济增长点,使其实现持续高效发展,而且还可以解决大量赤泥堆放和利用问

题,同时获得较大的社会效益与环境效益。因此,当务之急是加强伴生元素回收和赤泥综合利用技术的开发与研究,尽快付诸工业实践。

参 考 文 献:

- [1] 董家龙. 贵州铝土矿基本地质特征及勘查开发的思考—以凯里-黄平铝土矿为例[J]. 矿产与地质, 2004, 18(6): 555-558.
- [2] 廖莉萍, 练兵. 贵州铝土矿资源特征及矿业可持续发展建议[J]. 贵州地质, 2004, 21(1): 67-70.
- [3] 廖士范. 我国古生代铝土矿矿石结构构造成因命名及矿床命名问题[J]. 贵州地质, 1991, 8(2): 109-117.
- [4] 时中越, 王庆生. 遵义苟江铝土矿区水井坎矿段铝土矿成矿化学组分演化序列及成矿阶段的划分[J]. 贵州地质, 1992, 9(1): 1-8.
- [5] 刘平. 八论贵州之铝土矿—黔中-渝南铝土矿成矿背景及成因探讨[J]. 贵州地质, 2001, 18(4): 238-243.
- [6] 刘平. 四论贵州之铝土矿—黔中-川南成矿带铝土矿的稀散、稀土组分特征[J]. 贵州地质, 1994, 11(3): 179-187.
- [7] 肖金凯, 雷剑泉, 夏祥. 黔中铝土矿及其赤泥中钪的某些特征[J]. 矿物学报, 1994, 14(4): 388-393.
- [8] 张玉学, 何其光, 邵树勋, 等. 铝土矿的地球化学特征[J]. 地质地球化学, 1999, 27(2): 55-62.
- [9] 贵州省地矿局 102 地质大队. 贵州省遵义县苟江铝土矿区水井坎矿段勘探地质报告[R]. 中国科学院地球化学研究所, 1988.
- [10] 贵州省地矿局 106 地质大队. 贵州省遵义铝土矿后槽矿床成矿地质特征[R]. 中国科学院地球化学研究所, 1990.
- [11] 涂光炽, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [12] 陈代演, 王华. 贵州若干铝土矿床的稀土元素地球化学研究[J]. 贵州地质, 1997, 14(2): 132-144.
- [13] Yoshida S, Muramatsu Y, Tago M U. Determination of major and trace elements in Japanese rock reference samples by ICP-MS [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1996, 63: 195.
- [14] 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 823-827.
- [15] 赵运发, 元小卫, 王智勇, 等. 山西铝土矿稀有稀土元素综合利用评价[J]. 世界有色金属, 2004, (6): 35-37.
- [16] 戴自希, 李树枝. 不可抗拒的趋势——从盐湖中提取锂资源[J]. 中国地质, 1999(1): 45-47.
- [17] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 56-69.
- [18] 刘英俊. 我国某些铝土矿中镓的若干地球化学特征[A]. 中国地质学会. 第一届矿物岩石地球化学专业学术会议论文选集(地球化学部分)[C]. 北京: 地质出版社, 1964: 241-243.
- [19] 贵州省地矿局 106 地质队. 贵州省遵义铝土矿仙人岩矿床成矿地质特征研究: 古风化壳岩溶洼(坑)沉积型铝土矿床[R]. 中国科学院地球化学研究所. 1991.
- [20] 肖金凯, 雷剑泉. 贵州铝厂赤泥中钪和稀土[J]. 科学通报, 1994, 39(13): 1248.
- [21] 徐远林, 杨波. 国际镓的发展及供需状况[J]. 中国金属通报, 2004, (35): 17-20.
- [22] 韩杰华, 高贵超. 强化金属镓生产提高企业综合经济效益[J]. 轻金属, 1999, (8): 12-14.
- [23] 中国地质矿产信息研究院. 中国矿产[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1992: 210-211.
- [24] 李宏建, 王丽芳. 山西铝土矿资源的综合利用前景[J]. 采矿技术, 2002, 2(1): 3-4.

THE REGULARITIES OF DISTRIBUTION OF ASSOCIATED ELEMENTS IN XIAOSHANBA BAUXITE DEPOSIT, GUIZHOU

YE Lin^{1,2}, PAN Zi-ping^{1,3}, CHENG Zeng-tao

(1. National Key Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry & South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Research on the regularities of distribution of associated elements by ICP-MS revealed that those associated elements (TiO₂, Ga, Ge, Sc, Nb, Li, REE, act.) in the deposit, which are close to or over the industrial tenor of comprehensive utilization, are enriched in ore-bodies in the Xiaoshanba bauxite deposit, especially, the contents of Ga and Sc are obviously high in Fe-rich bauxite ores. Bauxite resources are abundant in Guizhou Province, and the associated elements are usually enriched in red mud during the production process of aluminum. Therefore, it is suggested that people should pay attention to the latent economic value of bauxite.

Key words: bauxite; associated element; comprehensive utilization; Xiaoshanba