

文章编号:1000-4734(2007)03-0388-05

贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景

叶霖^{1, 2}, 潘自平^{1, 3}, 程曾涛^{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 边缘海实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要:矿产资源是一种有限的不可再生的资源,其综合利用将成为今后某些金属的重要来源。贵州铝土矿床多富含镓、钪、稀土元素等稀有伴生有用元素,且矿石冶炼后的残渣-赤泥中更加富集这些元素,具有巨大潜在经济价值,本文认为通过对铝土矿中这些伴生元素的赋存状态、分布规律、控制因素和规模的系统研究,并结合合理的工业技术,不仅可为我国稀有金属元素提供战略基地,同时也能为铝工业注入新的活力,增加新的产业及经济增长点。

关键词:贵州铝土矿床,伴生元素,综合利用,经济价值

中图分类号:P588.24;P611.2;P964;TD983 **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. E-Mail: yelin@vip.gyig.ac.cn.

1 贵州铝土矿资源特点

铝是仅次于钢铁的第二重要金属,是具有极高经济价值的矿产资源。据统计,我国铝土矿资源较缺乏,现有铝土矿保有储量为5.3亿t,仅占世界储量的2.3%,矿石保障程度不过十几年。目前加速投产的氧化铝产能将加大铝土矿的需求,因此,铝产业链的瓶颈将从氧化铝向铝土矿转移,铝土矿价格面临重估,供需矛盾将日趋突出。

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,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,直至四川、重庆等地,构成NNE向长约370km的黔中—渝南铝土矿成矿带^[1,4],其东、南边界大致在德江—瓮安—贵阳—平坝—一线,西、北边界大致在习水—金沙—毕节—赫章—一线。按贵州省铝土矿床(点)相对集中的片区,自南而北可分为修文、息烽、遵义、正安和道真五个铝土矿带,分布有上百个铝土矿床(点),矿带间为无矿带所间隔,已探明储量超过2.1亿t。在大地构造上,该成矿带主要分布在上扬子台褶带内的正安

拱褶断束和黔中拱褶断束两个Ⅲ级构造单元之内,铝土矿含矿岩系西部以垣都—紫云深断裂为界,南东部以贵阳—芷江深断裂为界。

贵州铝土矿的主要形成时代为石炭纪,其中矿石矿物主要为一水硬铝石[α -AlO(OH)],几乎是唯一的工业矿物,次要矿物是一水软铝石[γ -AlO(OH)],此外还有少量水云母、伊利石、埃洛石、绿泥石等矿物,副矿物有金红石、磷灰石、锆石、石英、赤铁矿、黄铁矿等,并含有丰富的有机质。按自然类型可分为土状-半土状、碎屑状、豆状-豆鲕状和致密状,按工业类型划分有高铁低硫型、高铁型和高硫型,按所含杂质矿物可分为伊利石铝土矿、高岭石铝土矿、绿泥石铝土矿等。一般含矿岩系中只有1层铝土矿,少数2~3层,个别厚度巨大的含矿岩系(厚110m)中,铝土矿多达14层,累计厚度达73m(后槽矿床);铝土矿床单层剖面的上部一般是高铁低硫型铝土矿,下部为高硫型铝土矿;在矿带边缘常有高铁铝土矿^[5]。

总体而言,贵州铝土矿多属高铝高硅高铁一水硬铝石型矿石,矿石的溶出性能差,其特征是高铝、高硅、低硫高铁、中低铝硅比,矿石质量差,加工难度大,氧化铝生产多用耗能高的联合法,造成炼铝成本高,效益低。而其中的拜耳法生产流程均需大量的中高品位矿石,由于这些铝厂所属的矿山大多不能满足中高品位的需要,且自采高铝矿成本较高,长期以来贵州铝厂主要靠收购相当数量的民采高铝富矿来弥补其不足。

收稿日期:2007-05-28

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号:KZCX2-YW-111-03);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

2 铝土矿中伴生有用元素

已有资料表明, 贵州铝土矿床中普遍富含镓、锗、钒、稀土、铈、钽、铊、铷、铯和稀土等伴生元素, 其中 Ga 含量一般大于克拉克值的 5~7 倍, 几个大的铝土矿含 Ga $70 \times 10^{-6} \sim 143 \times 10^{-6}$, 局部达到 0.3%~1%, Ge 0.001%~0.03%, 局部为 0.1%, 特别是铝土矿层下部蜂窝状的矿体更是 Ga 的富集部位, 如猫场铝土矿(我国最大的隐伏铝土矿床), 其中 Ga 0.001%~0.1%, 局部达到 0.3%~1%; Ge 0.001%~0.03%, 局部为 0.1%, 均已超过综合利用标准的 $n \sim n \times 10^3$ 倍。5 个矿带中仅修文矿带矿石中的镓含量相对较低(平均含镓 70×10^{-6}), 其他如息烽矿带平均含镓 143×10^{-6} , 遵义矿带平均含镓 124×10^{-6} , 正安矿带平均含镓 127×10^{-6} , 道真矿带平均含镓 125×10^{-6} [6], 以 400 Mt 的铝土矿矿石储量来说, 其蕴藏的镓资源量是巨大的。

目前, 国内外 Sc 等稀有金属元素多从铝土矿和磷矿等矿产中提取, 如全世界的钪储量约两百万吨, 其中 90%~95% 赋存于铝土矿、磷块岩及铁钛矿石中, 据估计我国铝土矿和磷块岩矿的钪储量约 29 万 t, 占所有钪矿类型总储量的 51%, 其含量一般是世界铝土矿钪平均含量(按 Sc_2O_3 为 38×10^{-6}) 的 1~4 倍, 可能成为我国钪的重要矿床和主要来源。贵州铝土矿和硬质粘土岩均含有较丰富的 Sc, 各铝土矿平均为: Sc_2O_3 为 45.4×10^{-6} , 最高可达 1539×10^{-6} [7-8], 研究还发现 Sc 主要赋存于金红石中(Sc_2O_3 高达到 227×10^{-6})。贵州铝土矿和某些岩石中钪的分布在不同的地区和矿床之间其含量有一定的差异, 黔中地区规模较大的林歹和小山坝铝土矿床和规模较小的麦格和乌栗铝土矿床, 其钪含量较高, Sc_2O_3 为 $28.7 \times 10^{-6} \sim 75.2 \times 10^{-6}$ (平均 52.85×10^{-6}), 而长冲和狮子山铝土矿床的钪含量明显偏低, Sc_2O_3 为 $21.0 \times 10^{-6} \sim 48.2 \times 10^{-6}$ (平均 31.53×10^{-6}); 黔北苟江铝土矿床的钪含量最低, Sc_2O_3 为 $29.2 \times 10^{-6} \sim 47.2 \times 10^{-6}$ (平均 37.07×10^{-6}), 与世界铝土矿的钪含量接近。此外, 与铝土矿床有密切成因关系的开阳县粘土岩和泥质砂岩, 瓮福地区陡山沱组硅质岩, 以及息烽县陡山沱组粘土岩和泥质砂岩, 都有较高的钪含量: Sc_2O_3 为 $9.9 \times 10^{-6} \sim 21.4 \times 10^{-6}$ (平均 14.35×10^{-6}), 这些岩石可能是铝土

矿的钪的主要源岩[9]。

贵州铝土矿和硬质粘土岩同样含有较丰富的稀土元素, 黔中各铝土矿中 REE_2O_3 平均为 926×10^{-6} [7-8], 林歹、小山坝铝土矿床、麦格和乌栗等铝土矿床中稀土元素含量相对较高, REE_2O_3 为 $550 \times 10^{-6} \sim 1907 \times 10^{-6}$ (平均 1155.83×10^{-6}), 而长冲和狮子山铝土矿床的稀土元素含量相对较低, REE_2O_3 为 $191 \times 10^{-6} \sim 1066 \times 10^{-6}$ (平均 634.86×10^{-6}), 黔北苟江铝土矿床中稀土元素含量最低, REE_2O_3 为 $75 \times 10^{-6} \sim 131 \times 10^{-6}$ (平均 107.9×10^{-6})。同样, 与铝土矿床有密切成因关系的开阳县粘土岩和泥质砂岩, 瓮福地区陡山沱组硅质岩, 以及息烽县陡山沱组粘土岩和泥质砂岩, 都有较高的稀土元素含量: REE_2O_3 为 $67 \times 10^{-6} \sim 289 \times 10^{-6}$ (平均 138.44×10^{-6}), 这些岩石可能是铝土矿床中稀土元素的主要源岩[9]。

稀散和稀土元素在地壳中的丰度低, 相应岩石中的含量很低(一般为 10^{-9} 级), 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的测定最常用的方法, 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, 结果显示该矿床中伴生元素分布具有以下特点: ① 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} , 各种类型铝土矿石中 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; 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} , 相关分析表明, Ga 与 Al_2O_3 、Al/Si 和 TiO_2 正相关, 19 个样品相关系数分别为 0.61、0.69 和 0.58; ② 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 含量相对富集, 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} , 相关分析表明 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; ③ 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, 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较高 (553.60×10^{-6}), 仅次于土状铝土矿石的稀土总量, 相关分析显示该矿床矿石和高岭土粘土岩中 ΣREE 与 Al_2O_3 和 TiO_2 明显正相关, 相关系数分别为 0.73 和 0.77 ($n = 11$)。

除此之外, 贵州铝土矿床中 Ti、Ge、V、Nb 和 Li 等有用伴生元素在铝土矿矿体及其近矿围岩 (高岭土粘土岩) 中均有一定程度富集, 其含量大多接近或超过了工业综合利用标准, 具有较高潜在的经济价值, 如笔者对修文小山坝的研究结果显示: Ge 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} , 而高岭土粘土岩中 Ge 含量一般为 $0.18 \times 10^{-6} \sim 1.50 \times 10^{-6}$, 锆与镓类似, 与 Al/Si 正相关, 相关系数达到 0.98 ($n = 19$); 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; 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, 含量一般在 $204.02 \times 10^{-6} \sim 607.76 \times 10^{-6}$ 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 (400×10^{-6} 左右), 而土状铝土矿中 Li 含量很低 (低于 10×10^{-6}), 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。值得注意的是, TiO_2 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 TiO_2 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 TiO_2 含量也较高 (1.12% ~ 2.14%), 平均 1.68, 相关分析表明, TiO_2 含量与 Al_2O_3 和 Al/Si 比值具有较好正相关关系, 而与 SiO_2 呈负相关关系。

更重要的是, 铝土矿矿石冶炼后的残渣-赤泥中更加富集这些伴生元素。赤泥是氧化铝工业生产过程中的—种固体废物, 含有较多的钙 (CaO 达 20% ~ 40%) 和碱 (Na_2O 高达 8.30%), 主要矿物成分是冶炼过程中生成的方钠石、钙霞石和方解石等。初步的研究^[7-8]表明其中 Sc 和稀土含量大大高于铝土矿石, 如贵州铝厂拜耳法赤泥含 Sc_2O_3 为 107×10^{-6} , REE_2O_3 (稀土元素总量) 达 1400×10^{-6} , 烧结法赤泥中含 Sc_2O_3 为 92.5×10^{-6} , REE_2O_3 (稀土元素总量) 达 1320×10^{-6} 。对赤泥中各种物相的研究并未发现 Sc 的富集体或呈包体存在的独立矿物相存在, 而在新形成的铝硅酸盐矿物以及赤铁矿和磁铁矿中 Sc_2O_3 含量均在标样 (纯 Al_2O_3 和硬玉) 背景值之内, 金红石、钛铁矿等来自铝土矿中副矿物, Sc 的 $K\alpha$ 峰强度明显高于标样的背景值, 在其最强的金红石中, Sc 的面分布仍是均匀的^[7-8]。

3 综合利用前景

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^[10]; 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。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 $20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ ^[11]。古风化壳吸附 (风化壳淋积) 型矿床中伴生元素工业要求是: ① 边界品位, $REO > 800 \times 10^{-6}$, 工业品位 $REO \geq 0.1\%$, 这是 2000 年最新工业指标; ② 风化壳矿床 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 $180 \times 10^{-6} \sim 520 \times 10^{-6}$ [11]; 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[11], 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。

贵州铝土矿床中这些伴生元素多远远超过这些工业综合利用的最低工业品位, 且这些伴生元素不少是电子等高新技术产业的新原料, 在国内外需求日趋增加, 近年来价格不断上涨, 属于价格昂贵的稀有金属, 如近期国际上稀有金属价格分别为, 钒: 2100 ~ 2400 元/kg、铌: 400000 ~ 440000 元/t、镓: 500 美元/kg、锗: 7800 ~ 8000 元/kg 等。可见, 这些元素的潜在经济价值, 在某种程度上, 甚至可能会超过主导产品氧化铝的价值。

目前, 中国铝业已成功开发了从铝酸钠溶液

中经济地回收镓的关键技术, 并成为全球最大的原生镓生产商, 其他元素提取技术也日趋成熟[12], 但工作还待深入, 我国仍缺乏从铝土矿或赤泥中综合回收有价金属而经济上又合理的工艺流程。

4 结 论

前人早已认识到这些伴生元素的重要性, 但研究程度仍较低, 仅发现这些元素在铝土矿床中富集, 缺乏对铝土矿中这些伴生元素的赋存状态、分布规律、控制因素和规模等系统研究, 一旦解决上述问题, 并结合合理的工业技术, 不仅可为我国稀有金属元素提供战略基地, 同时也能为铝工业注入新的活力, 增加新的产业和经济增长点, 使其实现持续高效发展, 建立节约型社会。更重要的是矿产资源是一种有限的不可再生的资源, 矿产资源的综合利用将成为今后某些金属的重要来源。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] 刘平. 黔中——川南石炭纪铝土矿的地球化学特征[J]. 中国区域地质, 1999, 18(2): 210-217.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 刘平. 五论贵州之铝土矿——黔中-川南成矿带铝土矿台矿岩系[J]. 贵州地质, 1995, 12(3): 185-203.
- [7] 肖金凯, 雷剑泉. 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] 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.
- [9] 张玉学. 分散元素钪的矿床类型与研究前景[J]. 地质地球化学, 1997, (4): 93-98.
- [10] 《矿产资源综合利用手册》编委会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 445.
- [11] 赵运发, 元小卫, 王智勇, 柴东浩. 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.
- [12] 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, 33(2): 9-18.

THE PROSPECTS OF COMPREHENSIVE UTILIZATION OF ASSOCIATED ELEMENTS IN BAUXITES FROM GUIZHOU

Ye Lin^{1,2}, Pan Zi-ping^{1,3}, Cheng Zeng-tao^{1,3}

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

2. The 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 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Mineral resources are a kind of limited and non-reborn resources. With the development of economy, the comprehensive utilization of mineral resources will be emphasized with respect to the source of some metals. Guizhou Province is abundant in bauxite resources associated with abundant Ga, Ge, REE, etc. and those associated elements are further enriched in red mud during the production process of aluminum. Therefore, it is suggested that people should pay much attention to the potential economic value of those associated elements in bauxite. To sum up, on the basis of systematic studies on the existing state, distribution features and ore-control factors and enrichment scale of those associated elements in bauxite, it will not only provide the strategic base of rare metal production for our country, but also inject new vitality into aluminum industry, and increase points of economic growth for aluminum industry

Key words: bauxite deposit; associated element; comprehensive utilization; economic value; Guizhou

订 正

《矿物学报》2006年26卷2期197页图1有误,订正为:

自然界中 $\delta^7\text{Li}$ 值的变化为: -20‰ 至 $+50\text{‰}$ 。其中较小的 $\delta^7\text{Li}$ 值见于幔源捕虏体,较大的 $\delta^7\text{Li}$ 值见于某些盐湖卤水和海相生物碳酸盐中。海相生物碳酸盐的 $\delta^7\text{Li}$ 在 $+3\text{‰}$ 和 $+50.5\text{‰}$ 之间。

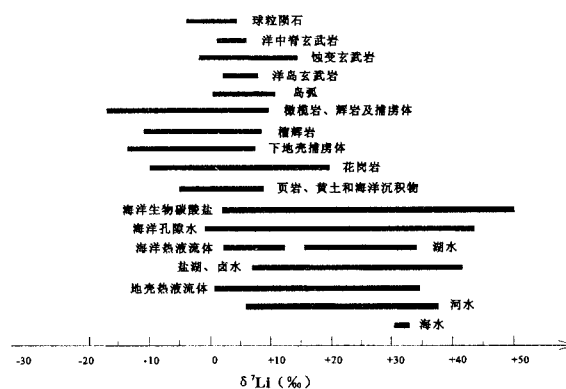


图1 天然样品的Li同位素分布