

渝南地区铝土矿及其伴生钪元素地质特征

李军敏¹⁾, 赵晓东¹⁾, 陈莉¹⁾, 沈敢富¹⁾, 闫武²⁾

1) 成都地质矿产研究所, 成都, 610081; 2) 地科院矿产综合利用研究所, 成都, 610041

钪在地壳中的克拉克值不仅低(为 $5\sim 6\times 10^{-6}$), 而且形成的矿物只有寥寥数种, 迄今为止, 人类认识的钪矿物仅 6 种, 即: 钪钇石 $[(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7]$ 、钪绿柱石 $[\text{Be}_2\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 、钪硅铁灰石 $[\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{ScSi}_5\text{O}_{14}(\text{OH})]$ 、水磷钪石 $[\text{ScPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、钪霓辉石 $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})(\text{Sc}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6]$ 和 2011 年 092 号批准的“钪石”新矿物, Kangite, $[\text{Sc}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \square]_2\text{O}_3$ (国际矿物协会新矿物、矿物命名与分类委员会网站, 2012)。

目前钪的主要来源是在铝土矿赤泥中提取钪或生产钪的合金, 让原本当成废渣扔掉的赤泥得到了一定程度上的综合回收利用(肖金凯, 1994; 陆庆桃, 1995; 廖春生, 2001; 鹿爱莉, 2010; 林河成, 2010; 等)。渝南铝土矿含矿岩系是指伏于中二叠统梁山组页岩或炭质页岩之下, 覆于中志留统韩家店组或中石炭统黄龙组或上泥盆统水车坪组之上的一套含铝粘土岩系。截止 2012 年底, 重庆市铝土矿整装勘查区共探获 333+334? 资源量 10390 万吨^①。2011 年, 经过综合地质评价, 估算重庆市大佛岩、吴家湾、申基坪三个铝土矿区铝土矿伴生钪 334 资源量共计 3609.57 吨^②。

渝南地区铝土矿含矿岩系具有穿时性特征(李军敏, 2012)。成矿环境是个具有障壁岛, 且时常受到广泛海侵影响的潮坪—潟湖沉积环境, 渝南地区铝土矿主要位于淡化潟湖内^③。本区铝土矿属于沉积型“四多”(刘长龄, 1992)铝土矿, 具有“两幕三期四阶段”的成矿模式^④。这两幕三期四阶段并不是独立的, 而是交叉联系、盘根错节、相互影响、往返作用的结果, 在总体两幕的时间范围内, 三个化学演变时期穿插往返四个作用阶段, 影响着铝土矿及其共伴生元素的富集。渝南铝土矿的矿石

类型和全国各地的沉积型铝土矿没多大差别, 主要有土状(含半土状)、土豆状、致密状、豆(鲕)状、砾屑状铝土矿石五种自然类型。铝土矿主要组成矿物有: 硬水铝石、高岭石、绿泥石等; 次要矿物有: 软水铝石、铝凝胶、三水铝石、伊利石、菱铁矿、赤铁矿、针铁矿; 微量矿物有: 锐钛矿、榍石、金红石、硝石、绿帘石、电气石、石英、方解石等, 偶见长石; 含硫铝土矿中含硫矿物主要为黄铁矿。

在地质综合评价工作中, 我们发现渝南地区铝土矿伴生钪的含量变化系数性质属于较均匀的变化; Sc 含量和矿石类型无相关关系; Sc 含量和 Al_2O_3 含量、A/S 值无相关关系。

关于铝土矿及其伴生元素物源及沉积环境方面的研究, 刘长龄认为: 我国二叠纪海相铝土矿主要形成于地表海障壁海岸环境, 湖泊相铝土矿形成于海退条件下冲积平原内近海湖泊环境。不管何种相的铝土矿, 弱的水动力和有限的物质交流是铝土矿及其伴生元素富集的前提条件(李军敏, 2012), pH 值为 5~8、Eh 值大于 -0.3 是三水铝石沉淀的最适宜范围(张玉学, 1999)。在此物理、化学条件下, 铝的相对富集和绝对富集才可能既可以经过由黏土分解直接转化而来, 也可以由非晶质的氢氧化铝凝胶凝聚而成(廖士范, 1991)。而地壳运动和岩浆活动促进了物质分异和稀土的矿化富集, 岩石中原生稀土矿物的风化解体, 提供了稀土物质的来源; 原生造岩矿物的风化提供了黏土矿物的来源; 原生造岩矿物的风化以及黏土矿物的形成, 提供了稀土次生富集的有利条件; 上扬子地块区在二叠世期间刚好位于亚热带(潘桂棠, 2009), 潮湿多雨的气候环境提供了表生作用下稀土转移富集

收稿日期: 2013-03-13; 改回日期: 2013-03-31; 责任编辑: 费红彩。
作者简介: 李军敏, 男, 工程师, 13913751@qq.com。

的环境条件。

沉积过程中的稀土元素一般没有发生显著的分异,无论稀土元素来自于何种岩石,其实都是各种火成岩经过一定地质时期经由沉积、变质等地质作用后完全混合的结果,沉积过程可以看作是在火成岩形成时期发生分异的稀土元素均一化的过程(王中刚,1989)。稀土在地质体中,一经存在便很少受地质作用的影响(张培善,1998)。因此,铝土矿(岩)中的微量元素对其源岩具有一定的继承性,常以类质同象形式进入含铝矿物中,与铝土矿中的铝元素成一定程度的共生关系,它们常呈的正比或定比关系(刘英俊,1982;刘长龄,1985)。研究发现,钪与铝土矿、稀土元素间都具有一定的相关性,且 Sc、REE 主要是以分散状态存在于三水硬铝石等铝矿物和绿泥石、高岭石等铝硅酸盐矿物中,其赋存状态可能有类质同象、离子吸附和独立矿物三种形式(李军敏,2013)。可以推断,矿区铝土矿底板地层的镁铁矿物、黏土质矿物、碳酸盐类矿物在各种地质作用的影响下发生一系列物理、化学反应(比如发生间隙反应(刘宝珺,1980)、水解水合作用(刘巽锋,1990)),导致矿物晶格中的 Sc(REE)-Fe-Al 化学键被破坏,由于 Sc(REE)离子半径比 Fe、Al 大,首先离开矿物晶格进入溶液中,并在弱碱性溶液中沉淀下来。

钪和镧系元素在周期表中同属 IIIB 族元素,原子外壳层电子结构类似,具有相似的物理和化学性质。在沉积成矿的地质演化过程中,无论沉积环境如何变化,钪和镧系元素常常作为一个整体迁移和沉淀。自然界沉积体系中, Eu^{2+} 比其他稀土元素更容易被水溶液带走,在长期的开放体系中, Eu^{2+} 就会不断减少,更有某些化学风化过程可优先将 Eu 移出,使留下来的沉积物贫 Eu^{2+} ,形成 Eu 负异常。同样的,自然界中的 Ce 有两种价态: Ce^{3+} 和 Ce^{4+} ,在海水的 pH、Eh 范围内, Ce^{3+} 很容易转变为 Ce^{4+} 。当 Ce 发生氧化时,过剩的碳酸盐和重碳酸盐浓度降低以及 pH 值下降的条件下,已经发生水解并与其他稀土元素分离的 Ce 可以又和轻稀土结合,甚至比轻稀土更牢固地保持在吸附的水解状态(王中刚,1989)。比如潮湿状态下沉积的海绿石,就有 Ce 的过剩。据前人研究成果显示,渝南-黔北地区铝土矿沉积环境为海陆过渡环境,且含矿岩系出现黄铁矿和白铁矿,说明铝土矿形成于较封闭的环境,离海岸线较远,是一个海水硫酸盐供给不充分

的水盆,属于滨海湖相沉积。渝南铝土矿区位于这个环境的边缘地带,在整体环境处于较封闭的相对静水条件下,矿区里的钪与稀土元素会以类质同象或者离子吸附两种形式存在于铝土质源岩的矿物之中,随着地壳的升降运动,成矿环境在氧化-还原条件下来回动荡。含矿岩系下部铁质黏土可能主要为原地风化残留形成,而铝土矿则是经历了搬运、沉积,并在成岩(矿)期和成岩(矿)后生改造期物理化学的综合作用影响下,三水铝石经过脱硅去铁去硫等变质作用形成一水硬铝石。此时钪与稀土元素可能以类质同象形式进入铝土岩(矿),或者以离子吸附形式赋存于其他矿物周围,进而形成了铝土矿钪矿床。

一方面,钪是极重要的战略物资,市值高,我国铝土矿伴生的钪资源丰富,潜在的经济价值巨大;另一方面,钪的提取有多种途径(张总华,2003;张泽强,1999;李春梅,2004),但比较普遍的方法是从提炼铝后的废渣赤泥中提取钪,且其产量占钪产量的很大比重(肖金凯,1994;张玉学,1999)。我国铝土矿资源冶炼难度大,废弃物除赤泥外,还有大量的选矿尾矿,钪资源浪费惊人,而且给环保、安全生产和国家资源保障留下不少隐忧,形式严峻。我们认为,这种局面之所以会产生,主要是因为我国铝土矿原矿中钪的赋存状态不清、钪在铝土矿中的富集机制不明而造成的。

据不完全统计,2006 年世界 Sc_2O_3 总销量约 980kg,我国在国内外市场的销售量约 250kg(其中出口为 70.0kg,国内消费约 180kg),占世界总销量 980kg 的 25.5%,主要出口日本,美国及欧洲等。钪元素的潜在经济价值,在某种程度上,甚至超过了主导产品氧化铝的价值。随着钪资源价值的不断上升,铝土矿伴生钪元素的赋存状态、在铝土矿中的富集机制方面的研究必将不断深入下去。

注 释 / Note(s)

- ①重庆市地勘局 107 地质大队,2013. 重庆市铝土矿整装勘查地质报告.
- ②丁俊,廖朝贵,闫武,李军敏,等. 2011. 重庆市大佛岩、吴家湾、申基坪铝土矿区铝土矿伴生钪、锂、镓综合评价地质报告.
- ③李军敏,赵晓东,吕涛,等. 2013. 渝东地区地质构造演化及铁铝基地研究阶段性地质报告.

参 考 文 献 / References

(略)