

doi:10.6053/j.issn.1001-1412.2014.04.010

重庆银矿垭口铝土矿锂的分布特征

王涛¹, 赵晓东², 李军敏², 吕涛²

(1. 武警黄金部队十二支队, 成都 611732; 2. 成都地质矿产研究所, 成都 610081)

摘要: 文章通过对重庆银矿垭口铝土矿中锂元素的分布特征的研究, 发现含矿岩系中锂含量普遍超过了工业综合利用的最低指标, 具备良好的综合利用的基础条件; 锂元素在铝土矿中的存在形式存在多种可能, 或吸附或类质同象; 从铝土矿中提取锂的工业化进程受到选冶技术的限制, 降低铝土矿中提 Li 的投入与产出比, 提高资源利用率, 有效压缩成本是今后开展铝土矿综合利用研究的重要方向。

关键词: 银矿垭口铝土矿矿床; Li 元素; 分布特征; 重庆

中图分类号: P618.71; P613 **文献标识码:** A

0 引言

锂是一种性能优良的电子材料, 具有高的比热和电导率, 广泛应用于冶金工业、电子工业、能源工业等领域。自然界中的锂资源主要来源花岗伟晶岩型矿床和盐湖卤水、海水和地热水中^[1], 随着锂工业用途的延伸和发展, 锂的需求量逐年攀升, 仅仅依靠上述几种锂矿资源已无法满足市场对锂的长期需求。

重庆市铝土矿资源丰富, 且铝土矿中伴生一定数量的微量元素; 在对重庆银矿垭口铝土矿进行剖面观察、化学数据分析时发现, 锂是其伴生的有用元素之一。因此, 开展铝土矿中伴生锂的分布特征研究, 不仅可以提高铝土矿综合利用的潜在价值, 而且日后也是对锂资源不足的一种有益补充。

1 地质概况

重庆银矿垭口铝土矿位于渝南—黔北地区, 其大地构造位置为上扬子地块^[2]黔西北构造带^[3]的车

盘向斜中部(图1)。车盘向斜轴向为 NNE 向, 两翼倾角 5°~25°, 西翼稍缓而东翼较陡; 向斜轴部最新地层为三叠系飞仙关组, 两翼地层为二叠系吴家坪组、长兴组、茅口组、栖霞组、梁山组和志留系下统韩家店组, 两翼岩层呈不对称出露, 西翼出露宽达 3~4 km, 而东翼仅为 1~1.5 km。

据李军敏等的研究^[4], 银矿垭口铝土矿含矿岩系位于二叠系栖霞组灰岩或二叠系梁山组页岩之下, 呈假整合覆于中志留统韩家店组粉砂质页岩或中石炭统黄龙组灰岩之上(图2), 厚几米至十几米不等; 铝土矿体产于含矿岩系中上部, 下部多为铁质黏土岩。矿体多呈似层状产出, 平面形态呈不规则状。露头长约 1 280 m, 厚 9.15~15.31 m, 矿石以致密状铝土矿为主, 豆状矿次之, 主要组分为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=49.71\%\sim77.33\%$, $w(\text{SiO}_2)=1.94\%\sim27.44\%$, 铝硅比(A/S)值在 1.81~39.86 之间。

铝土矿主要组成矿物有硬水铝石和高岭石等; 次要矿物有软水铝石、铝凝胶、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、石英和方解石等, 偶见长石。此外, 含硫铝土矿中含硫矿物主要为黄铁矿。

收稿日期: 2013-07-24; 责任编辑: 王传泰

基金项目: 中国地质调查局项目“渝东地区地质构造演化及铁铝基地研究”(编号: 1212011085167)资助

作者简介: 王涛(1977-), 男, 工程师, 地质矿产勘查专业。通信地址: 成都市郫县唐元镇长林大道 19 号, 武警黄金部队十二支队; 邮政编码: 611732; E-mail: 272529004@qq.com

通信作者: 赵晓东。通信地址: 成都市一环路北三段 2 号, 成都地质矿产研究所; 邮政编码: 610081; E-mail: 95122115@163.com

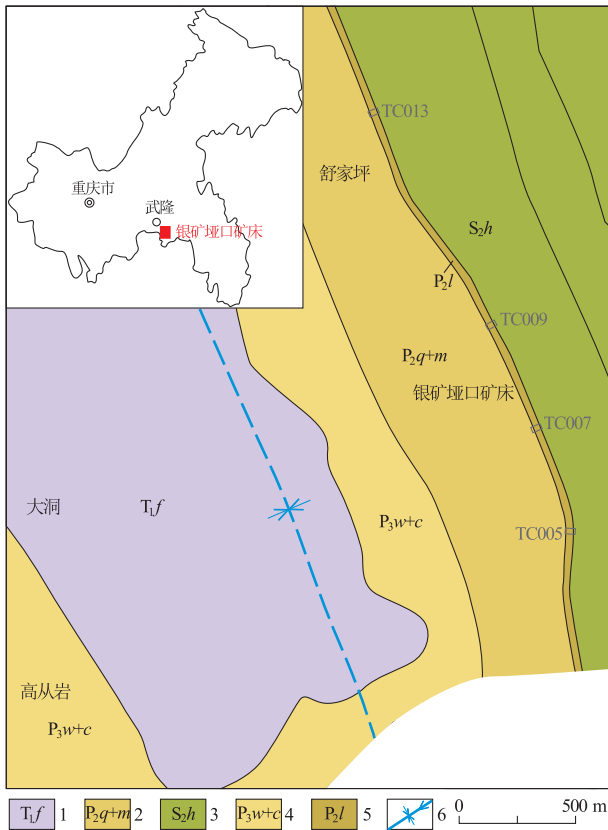


图1 银矿垭口铝土矿床地质略图

Fig. 1 Geological sketch of Yinkuangyakou bauxite deposit

1. 下三叠统飞仙关组; 2. 上二叠统长兴组+吴家坪组;
3. 中二叠统栖霞组+茅口组; 4. 中二叠统梁山组;
5. 中志留统韩家店组; 6. 向斜轴

2 测试方法与结果

本次研究在矿区探槽(图1)CTC013, CTC009, CTC007, CTC005内采集样品共25件,由国土资源部西南矿产资源监督检测中心完成薄片制样、样品粉碎和常量元素测试工作;测试依据为《DZ/T0223—2001》,仪器设备为高分辨等离子质谱仪(Element 2),测试温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,湿度为50%。微量测试分析工作由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完成,所用仪器为加拿大Perkin Elmer公司制造的四级杆型电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS),型号为ELAN DRC-e。ICP-MS以氩气(Ar)为载气,通过高频振荡器产生近7 000℃的等离子体,能轻易电离绝大部分元素,对绝大多数微量元素的重复性测试相对标准偏差(Relative Standard Deviation (RSD))优于10%。测试结果保留3位有效数字,测试结果见表1所述。

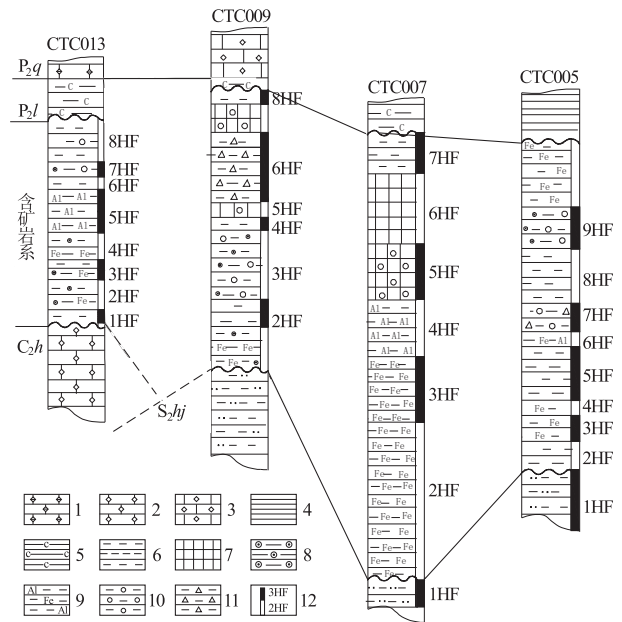


图2 银矿垭口铝土矿床含矿岩系柱状对比图

Fig. 2 Columnar comparison chart of ore-bearing series in Yinkuangyakou bauxite deposit

1. 泥晶灰岩; 2. 结晶灰岩; 3. 亮晶灰岩; 4. 页岩; 5. 碳质页岩;
6. 黏土岩; 7. 铝土矿; 8. 鲕状黏土岩; 9. 铁质铝土质黏土岩;
10. 豆状黏土岩; 11. 砾屑状黏土岩; 12. 样品编号

3 Li元素分布特征

3.1 Li的含量特征

由表1可以看出,仅有4件样品达到铝土矿工业指标($w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 40\%$, A/S 值 > 1.8 ^[15],其余均为铝(铁)质黏土岩或黏土岩。以锂综合利用最低标准值 $w(\text{Li}) = 260 \times 10^{-6}$ 为界^[6],除7件样品低于此标准值外,其余样品 $w(\text{Li})$ 均在 $319 \times 10^{-6} \sim 1\,990 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 569.17×10^{-6} ;Li含量的变化系数87%,属于不稳定类型,在矿体中分布不均匀。

3.2 Li与含矿岩系中主要成分的关系

从Li与 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 分析结果(表1)及含量散点图(图3)不难看出,Li与 Al_2O_3 , Fe_2O_3 关系密切,随着 Al_2O_3 的增高有升高趋势,有随着 Fe_2O_3 的增高而降低的趋势。

通过Li与 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 成分的相关性进行计算(本文中的相关系数均由SPSS软件计算得出)。相关系数值 r 判定标准: r 正值为正相关关系, r 负值为负相关关系; $|r| < 0.3$,无相关关系; $0.3 \leq |r| < 0.5$,弱相关关系; $0.5 \leq |r|$

表 1 银矿垭口铝土矿主要成分及伴生元素分析结果表

Table 1 Analysis of the major element and the by-products of Yinkuangyakou bauxite deposit

样号	样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A/S	Li
CTC013-2HF	黏土岩	37.32	31.52	8.78	1.34	0.84	167.00
CTC013-3HF	鲕状铁质黏土岩	23.94	24.13	14.54	0.80	1.01	197.00
CTC013-4HF	黏土岩	41.65	36.50	3.99	1.72	0.88	436.00
CTC013-5HF	含鲕铁质黏土岩	28.96	25.54	28.25	1.02	0.88	204.00
CTC013-6HF	铝土质黏土岩	43.34	37.92	2.40	1.56	0.87	415.00
CTC013-7HF	黏土岩	44.28	38.51	0.51	1.31	0.87	363.00
CTC013-8HF	黏土岩	43.41	37.67	0.62	3.62	0.87	464.00
CTC009-2HF	铁质黏土岩	22.89	23.74	11.54	0.63	1.04	155.00
CTC009-3HF	黏土岩	43.28	38.17	0.85	1.66	0.88	319.00
CTC009-4HF	豆鲕状黏土岩	41.82	40.75	0.48	1.81	0.97	664.00
CTC009-5HF	豆状铝土矿	1.94	77.33	0.45	5.12	39.86	7.45
CTC009-6HF	砾屑黏土岩	30.18	49.99	0.88	2.42	1.66	1050.00
CTC009-7HF	豆状铝土矿	23.50	53.98	3.44	1.53	2.30	1990.00
CTC009-8HF	黏土岩	41.82	38.40	1.70	1.01	0.92	1270.00
CTC007-2HF	铁质黏土岩	36.85	33.42	11.83	1.53	0.91	446.00
CTC007-4HF	铁质黏土岩	43.88	39.94	1.66	0.05	0.91	896.00
CTC007-5HF	铝土矿	27.44	49.71	3.77	2.40	1.81	1150.00
CTC007-6HF	铝土矿	11.80	69.12	0.80	1.77	5.86	1540.00
CTC007-7HF	黏土岩	39.00	35.48	6.38	1.78	0.91	518.00
CTC005-2HF	黏土岩	70.21	11.76	6.18	0.53	0.17	90.80
CTC005-3HF	铁质黏土岩	40.28	32.80	6.47	1.73	0.81	196.00
CTC005-4HF	铁质黏土岩	22.31	22.14	12.98	0.92	0.99	349.00
CTC005-5HF	铁质黏土岩	22.21	24.13	10.77	1.24	1.09	675.00
CTC005-8HF	黏土岩	43.06	39.70	0.68	1.98	0.92	500.00
CTC005-9HF	豆鲕状黏土岩	32.59	39.40	9.41	1.83	1.21	167.00

量的单位: $w(\text{Li})/10^{-6}$, 其他组分 $w_B/\%$ 。

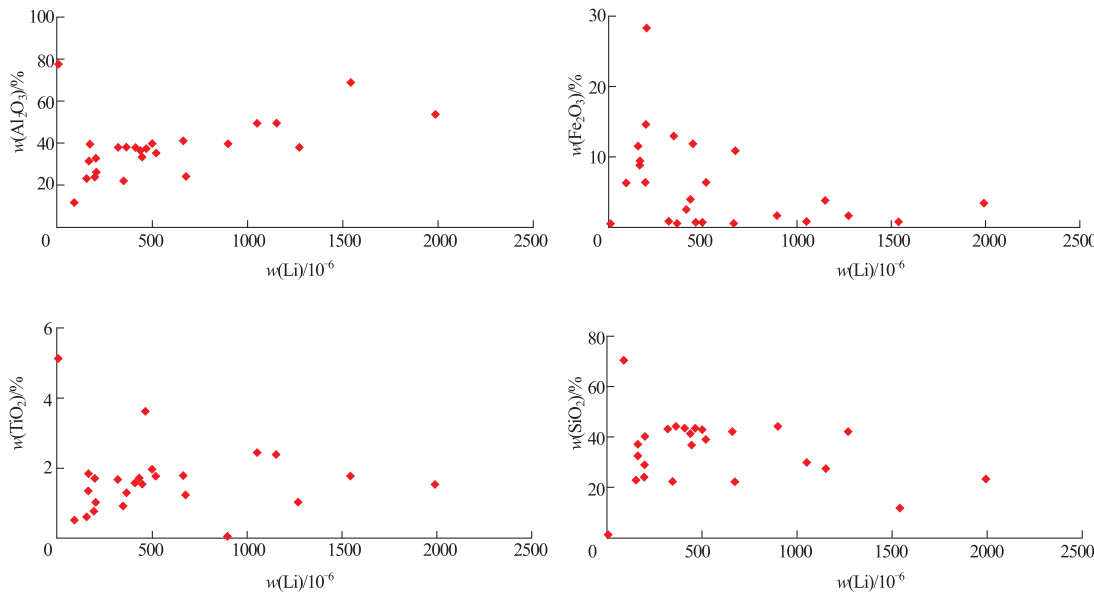


图 3 锂与含矿岩系中部分元素离散图

Fig. 3 Scatter diagram of Li and some elements of the ore-bearing series

表 2 银矿垭口铝土矿含矿岩系中 $w(\text{Li})$ 及变化情况

Table 2 Li content and the variation in the ore-bearing series of Yinkuangyakou bauxite deposit

岩石类型	样数/件	$w(\text{Li})/10^{-6}$	平均值/ 10^{-6}	变化系数/%	备注
铝土矿	4	7.45~1990	1171.86	72	不均匀分布
豆鲕状黏土岩	3	167~1050	627	71	不均匀分布
含铁质黏土岩	8	155~896	389.75	69	不均匀分布
黏土岩	10	90.8~1270	454.28	70	不均匀分布

<0.8 , 中等相关关系; $|r| \geq 0.8$, 强相关关系)。得出的相关系数 ($n=25$) 分别为: $r(\text{Li}, \text{Al}_2\text{O}_3) = +0.521$, $r(\text{Li}, \text{Fe}_2\text{O}_3) = -0.396$, $r(\text{Li}, \text{SiO}_2) = -0.17$ 。因此, Li 与 Al_2O_3 之间呈中等正相关关系, Li 与 Fe_2O_3 之间呈弱的负相关关系, Li 与 SiO_2 , TiO_2 之间无相关关系。

3.3 不同岩石类型中 $w(\text{Li})$ 及变化

银矿垭口铝土矿含矿岩系主要由铝土矿、豆鲕状黏土岩、含铁质黏土岩、黏土岩 4 种类型组成, 4 类岩石中的锂含量及变化情况, 如表 2 所述。

4 讨论

世界上锂资源较丰富, 主要为卤水锂和伟晶岩型锂等, 沉积岩中含锂较少。鉴于锂在我国经济发展中的重要性, 开展对重庆银矿垭口铝土矿中伴生锂地球化学行为研究具有重要现实意义。

(1) Li 在含矿岩系中普遍存在。以锂的综合利用最低标准值 $w(\text{Li}) = 260 \times 10^{-6}$ 为界, 除 7 件样品低于此标准外, 其余样品的 $w(\text{Li})$ 均在 $319 \times 10^{-6} \sim 1990 \times 10^{-6}$ 之间, 平均 569.17×10^{-6} 。如此高含量的 Li 不仅出现在铝土矿中, 而且 Al_2O_3 较低的各类黏土岩中含量亦远远超过综合利用的最低指标。重庆铝土矿中已获得了一定数量的锂资源量^①。因此, 锂作为伴生资源实现矿产综合利用在理论上是可能的。

(2) Li 的含量与 Al_2O_3 含量关系密切。对 25 个样品中 Li 与 Al_2O_3 相关性进行计算得出相关系数为 $+0.521$, 二者为中等正相关关系, Li 的含量受到 Al_2O_3 含量的制约, 说明在铝土矿形成的过程中, Li 元素紧密地与 Al_2O_3 相伴随; 由于 Li 的化合物很容易溶于水而被水带走, 造成 Li 的流失而不是富集, 然而重庆银矿垭口如此高的 Li 含量, 或许说明 Li 是以某种形式存在。有研究^[7]表明, Li 很容易被风化形成的黏土矿物吸附, 从 Li 与 Al_2O_3 相关性来看, 含矿岩系中的 Li 可能主要是以吸附形式存

在; Li 与 Fe 相关系数为 -0.396 , 呈弱的负相关关系, 表明 Li 会随着 Fe 的含量增加而变少, Li 在某种有利条件下可能与 Fe “抢占”位置, 造成二者呈现互为消涨的关系。此外, Li 亦有可能以类质同象置换离子大小相近的元素。

(3) 对照铝土矿伴生元素综合利用工业指标和前述所取含矿岩系样品测试数据, 含矿岩系中 Li 大多已达到了综合利用的指标, Li 不仅在铝土矿中有分布, 而且黏土岩中含量亦不低, 除对铝土矿中的 Li 应该回收之外, 对于黏土岩中的锂资源应该综合评价, 尤其要研究其工业利用的可能性。杨毅宏等 (1988) 曾提出了一种含 Li_2O 氧化铝的生产方法, 在拜耳法或联合生产氧化铝的拜耳法配料中, 添加适量的高温焙烧过的锂辉石精矿, 在高压溶出中, Li_2O 进入溶液, 总回收率为 80% , 且成本比通过在铝电解槽中添加锂盐或锂镁复合添加剂的方法低, 且不会影响 Al_2O_3 的总回收率, 还可以降低能耗^[8]。杨军臣等 (2004) 在研究山西铝土矿时发现, Li 等伴生元素主要富集在循环母液中, 不能用简单的选矿方法进行富集, 也不能采用淋洗的方法处理^[9], 据陈平等^[10]介绍, 美国目前可以将黏土岩中 75% 的 Li 提取出来, 但是由于盐湖卤水提锂工艺流程简单^[11], 目前 Li 来源主要倾向于盐湖卤水。因此, 铝土矿中伴生的 Li 等元素在目前技术经济条件下, 是否具有回收价值, 尚需要进一步论证。

5 结论

(1) 银矿垭口铝土矿含矿岩系中普遍含 Li, 除 7 件样品低于综合利用最低标准外, 其余样品的 $w(\text{Li})$ 均在 $319 \times 10^{-6} \sim 1990 \times 10^{-6}$ 之间, 平均 569.17×10^{-6} 。锂作为伴生资源实现矿产综合利用在理论上是可能的。

(2) Li 和 Al_2O_3 的关系密切, 二者为中等正相关关系, 在铝土矿形成的过程中, Li 元素紧密追随 Al_2O_3 , 重庆银矿垭口铝土矿中 Li 在含矿岩系的存

在形式多种多样,吸附、类质同象等均有可能。

(3)Li在铝土矿中的存在形式直接关系到Li的提取,目前从铝土矿中提取Li还是一件高消耗、高投入、低产出的事,由于盐湖卤水提锂工艺流程简单,在盐湖卤水提锂尚能开展的情况下,铝土矿中伴生的Li等元素在目前技术经济条件下的工业化提锂是否经济可行,尚需要进一步论证。

综上所述,重庆银矿垭口铝土矿中Li与 Al_2O_3 关系密切,其含量大多已达到铝土矿工业综合利用的指标,具备综合利用的基础条件。加强选冶技术方面的研究以降低铝土矿中提锂的投入与产出比,有效降低成本是今后开展铝土矿综合利用研究的方向。

致谢:野外取样工作中得到重庆市地调院、重庆市地勘局107地质队的帮助;由国土资源部西南矿产资源监督检测中心完成薄片制样、样品粉碎和常量元素测试工作;微量、稀土元素测试分析工作由中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点研究室完成,在此一并表示感谢。

注释:

- ① 中国地质调查局成都地质调查中心,中国地质科学院矿产综合利用研究所,重庆市地质调查院,重庆市地质矿产勘查开发局107地质队。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。成都:中国地质调查局成都地质调查中心,2011。

参考文献:

- [1] 邓菲菲. 锂提取方法的研究进展[J]. 沈阳工程学院学报:自然科学版, 2010, 6(3): 285-288.
- [2] 潘桂堂, 肖庆辉, 陆松年, 等. 中国大地构造单元划分[J]. 中国地质, 2009, 36(1): 1-28.
- [3] 万桂梅, 汤良杰, 郭彤楼, 等. 黔中隆起及邻区分带性变形特征[J]. 地质学报, 2008, 82(3): 317.
- [4] 李军敏, 尹福光, 陈阳, 等. 渝南大佛岩矿区铝土岩系碳质页岩抱粉组合特征及其意义[J]. 古生物学报, 2012, 51(4): 508-514.
- [5] 全国矿产储量委员会. 矿产工业要求参考手册[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 55.
- [6] 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(1): 44-51.
- [7] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 378-386.
- [8] 杨毅宏, 毕诗文, 李春荣, 等. 含锂氧化铝研制——拜耳法流程[J]. 轻金属, 1988(7): 17-21.
- [9] 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. 矿冶, 2004, 13(2): 89-92.
- [10] 陈平, 柴东浩. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1997: 194.
- [11] 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.

Distribution characteristics of lithium in Yinkuangyakou bauxite deposit, Chongqing

WANG Tao¹, ZHAO Xiaodong², LI Junmin², LV Tao²

(1. The 12th Detachment of Gold Headquarters of China Armed Police Force, Chengdu 611732, China;

2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, China)

Abstract: The study on the distribution characteristics of lithium in Yinkuangyakou bauxite deposit, Chongqing, shows that the lithium content in the ore-bearing rock series generally exceeds the industrial lowest index of comprehensive utilization thus can be recovered economically. There are several possible lithium occurrences in the bauxite, such as adsorption or isomorphism. Industrial extract of lithium from the bauxite is limited by the beneficiation and smelting technologies. Reduction of investment/production ratio, improvement of the utilization rate of the resources, effective compression of cost will direct the re-search of lithium comprehensive utilization in the future.

Key Words: Yinkuangyakou bauxite deposit; lithium; distribution characteristics; Chongqing