

文章编号: 1000-0550(2013)04-0630-09

渝南大佛岩矿区铝土矿碎屑锆石中钪的赋存形式研究^①

李军敏¹ 陈莉¹ 徐金沙¹ 闫武² 吕涛¹ 杨波¹ 陈阳³

(1. 成都地质矿产研究所 成都 610082; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所 成都 610055; 3. 中国地质科学院 北京 100037)

摘要 以渝南大佛岩矿区含矿岩系铝土质黏土岩为研究对象,通过淋滤实验证明其中钪并非以独立矿物形式和大量离子吸附形式存在的。由于铝土矿含矿层位缺少有机质,也排除了钪与有机质结合的可能性。基于扫描电镜和能谱分析的结果,发现其中的碎屑锆石富含钪元素,钪广泛分布于碎屑锆石表面,且分布非常不均匀,最高重量百分比可达2.75%,最低低于检测线,且在锆石的凹坑、裂隙与锆石上重矿物的钪含量普遍较高。结合钪易与锆发生极性类质同象的特性,本研究认为该矿区原矿石碎屑锆石中的钪,很可能有类质同象、离子吸附和超显微非结构混入物三种形式。此研究成果将对今后渝南地区铝土矿伴生钪的开发利用提供理论参考依据。

关键词 钪 赋存形式 碎屑锆石 铝土矿 渝南地区

第一作者简介 李军敏 男 1976年出生 硕士 工程师 区域地质和沉积型矿产研究 E-mail: 13913751@qq.com

中图分类号 P611.2⁺1 **文献标志码** A

0 引言

钪是一种典型的稀散元素,在自然界大多以类质同象或离子吸附的形式存在于其它矿物中,据统计全世界90%~95%的钪赋存于铝土矿、磷块岩及铁钛矿石中,少部分在铀、钍、钨、稀土矿石中^[1]。钪及其合金正广泛用于各高科技领域,但因其含量稀少且化学活性很高,很难制得高纯度的金属钪^[2,3],导致其价格昂贵。研究表明,铝土矿中除主要元素铝、硅之外,还伴生有丰富的稀有、稀土和稀散元素^[4,5]。此外,在铝土矿提取氧化铝工业生产中排出的固体废物—赤泥中,可利用元素还有REE、Li以及Rb等^[1,6]。

对铝土矿中伴生元素的综合利用不仅可增加企业的经济效益,还可促进环境保护工作。因此,探讨伴生元素在铝土矿石和赤泥中赋存状态,对这些伴生元素的提取至关重要。本文正是据此目的而展开相关研究,在铝土矿原矿锆石中发现了钪的富集现象,并对其赋存形式进行初步探讨。渝南地区是我国沉积型铝土矿的重要产地之一,但相对河南、黔中地区而言,对渝南地区铝土矿及其伴生元素的研究明显不足,甚至还没有公开的分析测试数据和相关正式论著。本研究选取渝南大佛岩矿区铝土矿含矿层位的黏土岩、铝土岩、铝土矿为研究对象,通过薄片观察、扫描电镜与能谱分析等手段,探讨铝土矿含矿岩系碎

屑锆石中钪的赋存形式。本文的研究成果,既能为今后的生产提供一定的理论参考,也能增添渝南地区铝土矿伴生元素研究方面的数据,为后续理论研究提供新的思路。

1 地质背景

渝南大佛岩矿区大地构造位置位于扬子陆块区川中前陆盆地、扬子陆块南部碳酸盐台地与上扬子东南缘被动边缘盆地内^[7]。大佛岩铝土矿区(E107°20'30"~107°23'00",N29°11'48"~29°15'30")位于重庆市南川区东部,长坝向斜西南扬起端,该向斜核部最新地层为三叠系下统嘉陵江组(T_{1j})和飞仙关组(T_{1f}),两翼渐老,依次为二叠系上统龙潭组(P_{3l})、长兴组(P_{3c}),中统栖霞组(P_{2q})、茅口组(P_{2m}),二叠系中统梁山组(P_{2l}),最老为志留系中统韩家店组(S_{2h})地层(据全国地层委员会最新资料,现改划为早志留世紫阳期早、中期,本文暂忽略此问题)。因渝南—黔北地区铝土矿时代存在争议^[8-16],时代因素于本研究无重大影响,本文也搁置此方面因素,暂将含矿岩系定为中二叠统梁山组(P_{2l}) (图1)。矿区向斜较为宽缓开阔,南东翼倾角为20°~35°,北西翼为30°~45°,扬起端倾角11°~30°。

大佛岩矿区包括I号(大佛岩—灰河)、II号(灰河)、III号(川洞湾)三个主矿体。I号矿体是矿区主

^①中国地质调查局“渝东地区地质构造演化及铁铝基地研究(1212011085167)”和重庆市大佛岩、吴家湾、申基坪铝土矿区铝土矿伴生钪、锂、镓综合评价资助
收稿日期: 2012-06-30; 收修改稿日期: 2012-09-29

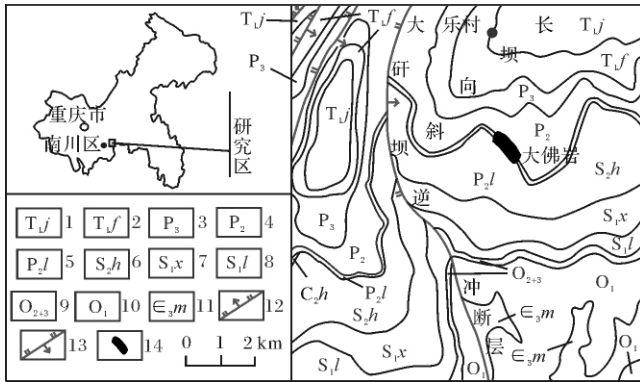


图1 大佛岩矿区地质简图(据1:20万南川幅地质图修编)
1. 二叠系嘉陵江组; 2. 二叠系飞仙关组; 3. 二叠系上统; 4. 二叠系中统; 5. 二叠系梁山组; 6. 志留系韩家店组; 7. 志留系小河坝组; 8. 志留系龙马溪组; 9. 奥陶系中上统; 10. 奥陶系下统; 11. 寒武系毛田组; 12. 正断层; 13. 逆断层; 14. 采样区域

Fig. 1 Simplified geological map of the Dafuyan mining area

要矿体,呈层状、似层状,平面形态呈不规则状,展布于长坝向斜南东扬起端及南东翼,长轴呈北西~南东展布,长2 890~5 060 m,短轴呈北东展布,宽2 410~2 740 m。Ⅱ号矿体规模在三个主矿体中为最小,位于灰河矿体东南角长轴呈南北向展布,倾向 12° ,倾角 27° 。Ⅲ号矿体呈透镜状,平面形态不规则,展布于长坝向斜北西翼,大研坝逆冲断层上盘,长轴呈北西~南东展布,长2 260 m,宽180~550 m。本矿区含矿岩系均具有底部为与基岩的过渡层,下部为含铁多的铝土质黏土岩,中部为铝土岩(矿),上部为黏土岩,顶部为炭质页岩的层序特征。其矿石自然类型分为土状(含半土状)、豆鲕砾状、致密状、碎屑状四种。其中以土状铝土矿石质量最好,豆鲕砾状次之,致密状和碎屑状铝土矿石相对较差。矿物组成主要有硬水铝石、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;含硫铝土矿中含硫矿物主要为黄铁矿。铝土矿矿石中最主要的铝矿物是一水硬铝石,在矿石中常呈无色、浅黄色、浅褐色、浅绿色,常呈集合体状产出。

2 样品的采集和分析

本研究于渝南大佛岩铝土矿区Ⅰ号矿体的五个矿洞PD1020、PD1320、PD1340、PD1360、PD1380中各采集了一个铝质黏土岩样品(采样位置见图1),手标本呈灰~深灰色,铁质含量高的手标本因褐铁矿化呈红褐色,具豆鲕砾状结构,质地坚硬,易碎,断口粗糙。主要由豆状、鲕状、砾屑状的铝土矿和黏土质组成。

豆鲕粒大小1~8 mm,核心为灰黑色铝土质的约占豆鲕总数60%,为灰白色黏土质的约占35%,其余为黄铁矿或溶蚀形成的孔洞,见复鲕。基质成分有灰黑色铝土质、灰白色黏土质,少见白铁矿多晶集合体。铝土矿物主要为一水硬铝石,含量40%~45%,极少量三水铝石和软水铝石,黏土矿物主要为高岭石,约占50%,绿泥石、黄铁矿、锆石及其他矿物约为5%。镜下特征为:铝土矿呈微粒状、豆状、微晶状、岩屑状、角砾状或短细脉状分散在黏土质之中;黏土质镜下呈褐色,为隐晶状、均质状;绿泥石呈椭圆的鲕粒,在正交偏光下呈蓝灰色放射状,鲕粒中以绿泥石为主,裂隙中可能充填了似脉状体的绿泥石。镜下可见锆石颗粒,含量甚微,约为1%,锆石颗粒大小不等,大者30 μm 左右,小者仅1 μm 。多数锆石呈粒状、平板状,部分锆石具有圈层结构(图2)。

由国土资源部西南矿产资源监督检测中心完成光薄片制样、扫描电镜和能谱分析工作。检测依据为《G/BT17359-1998 扫描电镜X射线能谱定量分析通则》,使用仪器型号为日立S-4800扫描电子显微镜。检测温度为 20°C ,湿度为58%。主要技术指标:二次电子像最大分辨率为1 nm;能谱测试元素范围:B~U;加速电压为20 000 V,减速电压为0 V,工作间距为15 700 μm ,发射电流为9 400 nA。

因为稀散元素往往对地质作用中元素迁移成矿过程的物理化学条件特别敏感,能较理想地指示矿物、矿床的形成等一系列地球化学问题^[17]。因此本次研究在5个不同剖面的含矿岩系底部,靠近母岩的层位各选取了一片薄片进行扫描电子显微镜能谱半分析,其中每片薄片均打点扫描,找到数量不等的锆石颗粒,又从每片薄片中选取颗粒相对较大、特征相对较明显的锆石进行测试分析,进而探讨锆石中铈的赋存形式。

3 铝土矿中铈的分布及赋存形式

3.1 铝土矿含矿岩系中铈的分布特征

已有的研究^[18]表明,大佛岩矿区东侧的申基坪矿区,铈的高含量矿石(铈含量 $\geq 30 \mu\text{g/g}$)主要分布在含矿层位的下部,次为中下部和中部;所赋存的矿石类型主要为黏土岩,次为铝质黏土岩;Sc和 Al_2O_3 为负的中等相关关系,Sc和A/S比值为负的弱相关关系。因此,含矿层位下部的黏土岩是铈的相对富集层位。整个渝南地区的铝土矿含矿层位在矿物组成、矿石类型上和成因机理上的特征相类似。本研究选

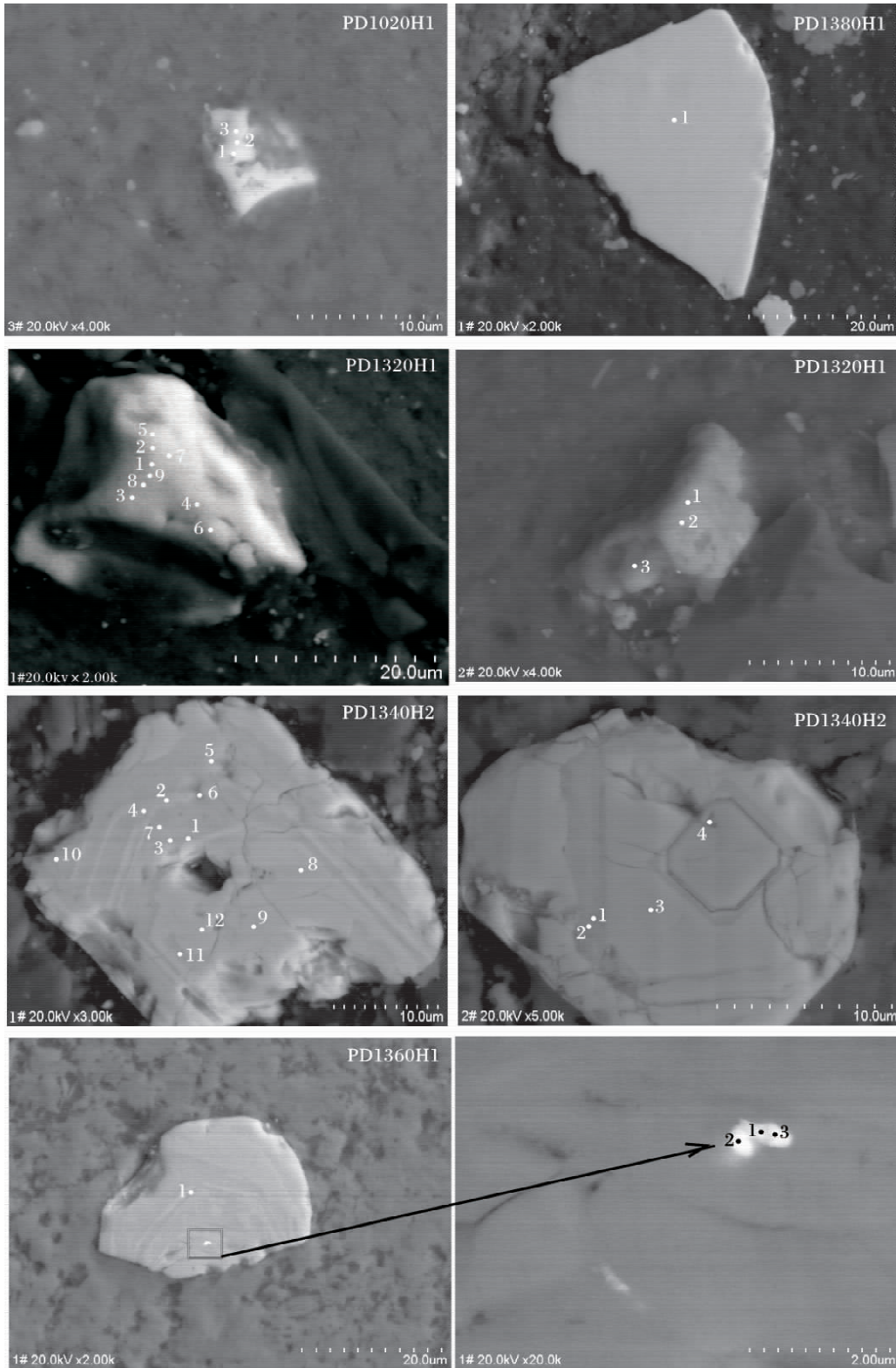


图 2 样品锆石中扫描电镜及成分组成能谱点位图

Fig.2 Scanning Electron Microscope(SEM) and Energy Spectrum points of zircon

取一块铝质黏土岩的新鲜岩矿样,抛光镀膜,在重点单矿物(一水硬铝石、高岭石、绿泥石、锆石、金红石、

毒砂等)的表面和周边使用能谱进行逐一打点测试,经实验验证,最后在多个样品的单颗粒锆石中发现了

钪元素的异常富集(钪的重量百分比最高达 2.75%) ,而在其他矿物中未发现(或未检测出)钪元素的明显富集。

3.2 锆石中钪的分布及赋存形式

样品黏土岩中存在的锆石多为碎屑锆石,锆石大小在十几到几十微米不等,大者 30 μm 左右,小者仅几个微米。锆石呈粒状、次棱角状、平板状和次圆状散乱分布于黏土矿物和其他矿物之中,阴极发光图像中,部分锆石具有密集平行环带构造(图 2),表明它们可能来自于火成岩源区。本研究在锆石光滑层面、阴暗处(凹坑)、环带两侧,分别进行了打点测试,含量多有变化,各点组分及重量百分比见表 1 所示,数

据表明样品锆石中的组分分布很不均匀。表中元素空格部分并不能确定不含此元素,也可能为低于仪器检测线所致。

由表 1(表中空格为未检测到含量,也可能是仪器精度低,不能达到检测要求;表中数据均为半定量均一化结果,仅供参考)可看出,钪广泛分布于碎屑锆石表面,且分布很不均匀,最高重量百分比可达 2.75,最低是没有检测到钪。在锆石的一些凹坑(锆石表面阴暗部分为凹坑)处,比如 PD1340H2 第一粒锆石的 6 点,其 Sc 重量百分比达到 1.19,普遍比周边点的值略高。但也有凹陷处未检测出 Sc 含量的现象,如 PD1340H2 第二粒锆石的 4 点。在锆石的深浅

表 1 样品锆石化学成分
Tabel 1 Chemical constitution in Zircon

元素	Al	Si	Ca	Sc	Cr	Fe	Zr	O	Ti	Hf	Na	Th	U	Y	P					
化学式	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Sc ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂		TiO ₂	HfO ₂	Na ₂ O	ThO ₂	UO ₃	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	总量				
样品编号	锆石编号	点号	重量百分比																	
PD1020H1	1#	1	2.16	13.86	0.47	0.76	1.06		42.32	34.38		1.26		3.73			100.00			
		2	1.78	13.86	0.54	1.01	1.64	0.42	42.59	34.51				3.65			100.00			
		3	2.38	14.05	0.42	0.89	2.75	0.48	40.66	34.97				3.41			100.01			
PD1320H1	1#	1	1.39	13.40	0.60	2.31	1.81	0.52	38.86	35.30	0.31	1.37	0.26		2.86	1.02	100.01			
		2	1.47	14.15	0.47	2.75	1.40	0.47	37.93	35.71	0.29	1.30	0.35	1.55	1.00		1.17	100.01		
		3	1.80	13.50	0.71	1.80	2.92	0.56	37.86	35.55	0.26	2.10			1.73		1.20	99.99		
		4	1.43	14.41	0.52	2.12	0.45	0.34	40.50	35.87		1.48	0.33		1.33		1.29	100.07		
		5	1.51	14.19	0.42	2.59	0.68	0.58	38.09	36.40	0.43		0.41	1.53	1.20		1.97	100.00		
		6	1.63	14.28	0.64	1.58	0.51		40.49	35.74	0.38	1.53	0.45		1.64		1.14	100.01		
		7	1.79	14.50	0.47	2.20	0.40		41.03	36.29			0.61		1.35		1.36	100.00		
		8	1.65	14.51	0.58	2.28	1.14		39.66	36.64	0.46				1.40		1.68	100.00		
		9	1.62	14.40	0.69	1.81			42.09	36.30					1.41		1.68	100.00		
PD1340H2	1#	1	0.80	14.10	0.60	1.00	0.80	0.83	47.09	34.79							100.01			
		2	0.68	14.48	0.44	0.61		0.70	48.26	34.83						1.00	101.00			
		3	0.80	14.25	0.59	0.98	0.54	0.71	47.28	34.84							99.99			
PD1340H2	1#	4	1.03	14.20	0.44	0.66	0.24	0.82	46.27	34.73	0.26	1.36					100.01			
		5	0.99	14.22	0.55	0.67		0.70	47.13	34.68						1.00	99.94			
		6	1.10	13.91	0.52	1.19	0.30	0.80	45.20	34.46			0.29	1.42	0.82			100.01		
		7	1.13	13.79	0.52	0.90	0.56	0.76	45.24	34.43	0.28	1.24		1.15				100.00		
		8	0.54	14.54					49.20	34.52		1.20					1.00	101.00		
		9	0.51	14.65					48.97	34.55		1.32						100.00		
		10	2.77	12.80	0.62	1.17	1.05	0.58	41.52	34.46	0.45			1.88	0.68	2.01		99.99		
		11	0.83	14.02	0.61	1.28		0.60	45.57	34.33				1.67	1.10			100.01		
		12	0.44	14.55					49.32	34.49		1.19					1.00	100.99		
		PD1340H2	2#	1	0.71	14.22	0.56	0.58	0.74	2.14	46.21	34.83							99.99	
				2	0.75	14.26	0.50	0.78	0.65	1.98	46.20	34.88								100.00
				3	0.23	14.71				0.99	48.00	34.50		1.58						100.01
4	0.79			14.20			1.67	1.28	47.28	34.78								100.00		
PD1360H1	1#	1		13.70				1.44	46.53	38.34							100.01			
PD1380H1	1#	1	0.21	14.29				0.42	47.87	35.72			1.49				100.00			

表2 样品锆石中各化学成分相关性

Table 2 Relationship of Chemical compositions in Zircon

	Al	Si	Ca	Sc	Cr	Fe	Zr	O	Ti	Hf	Th	U	Na	Y	P
Al	1														
n	32														
Si	-0.602**	1													
n	32	33													
Ca	0.179	-0.466*	1												
n	26	26	26												
Sc	0.309	0.083	0.072	1											
n	26	26	26	26											
Cr	0.541**	-0.500*	0.485*	0.120	1										
n	23	23	22	22	23										
Fe	-0.293	0.038	0.145	-0.447*	-0.045	1									
n	24	25	21	21	19	25									
Zr	-0.813**	0.415*	-0.189	-0.803**	-0.494*	0.373	1								
n	32	33	26	26	23	25	33								
O	0.285	0.042	0.032	0.803**	-0.029	0.032	-0.393*	1							
n	32	33	26	26	23	25	33	33							
Ti	0.745*	-0.193	0.386	0.161	0.398	0.595	-0.391	0.250	1						
n	10	10	10	10	10	8	10	10	10						
Hf	.627*	-0.558*	0.819**	0.129	0.872**	0.590	-0.535	0.348	.798*	1					
n	13	13	9	9	9	8	13	13	7	13					
Th	.574	-0.066	-0.197	-.483	0.658*	-0.527	-0.207	-0.306	.751	-0.046	1				
n	12	12	11	11	10	11	12	12	4	3	12				
U	-0.112	0.465	0.392	0.272	0.361	-0.398	-0.428	0.612*	-.385	0.804	-0.422	1			
n	11	11	11	11	9	7	11	11	6	4	5	11			
Na	-0.117	0.451	-0.310	0.399	-0.564	-0.761	-0.431	0.489	.702	.a	0.786	0.577	1		
n	7	7	6	6	6	6	7	7	4	1	3	6	7		
Y	1.000**	-1.000**	.a	.a	.a	1.000**	-1.000**	-1.000**	-1.000**	.a	0.a	.a	.a	1	
n	2	2	0	0	1	2	2	2	2	0	1	1	1	2	
P	0.189	-0.004	0.510	-0.313	0.279	-0.112	0.012	0.063	0.773	0.928**	-0.506	-0.271	0.280	.a	1
n	14	14	12	12	11	11	14	14	6	6	3	8	6	1	14

注: n 为参与分析的数值个数; ** : 在 0.01 水平上双边相关; * : 在 0.05 水平上双边相关。表中数据均为半定量结果, 仅供参考。

环带上, 其锆石含量并没有显示出明显的差别。锆石中含量最高的元素, 理所当然为 Zr, 重量百分比 37.78~49.32, 平均为 43.85; 其次为 O, 含量 34.22~38.34, 平均为 35.22; 再次为 Si, 含量 12.80~14.71, 平均为 14.13。百分比少的 Sc、Al、Ca、Cr、Fe、Ti、Hf、Na、Th、U、Y、P 等其他元素, 含量高低顺序偶有变化, 尤其是 P、Ti、Y 等元素, 在多数锆石中未检测出含量。

对表 1 的数据经过计算和相关性处理, 得到如表 3 所示的各元素之间的相关关系值 r 。根据相关系数值 r 判定标准, 相关系数的绝对值越接近 1, 相关越密切; 越接近于 0, 相关越不密切。通常情况下, $|r| \geq 0.8$ 则为强相关关系。由此可以判断, 锆石中的 Sc 与其他元素最强相关关系的元素为 Zr 和 O, $|r|$ 值均为 0.803, 为强相关关系, 只是和 Zr 为负相关, 和 O 为正相关。其余元素均显示不同程度的相关关系,

依次为 Th, $r = -0.483$; Fe, $r = -0.447$; Na, $r = -0.399$; P, $r = -0.313$; Al, $r = -0.309$; U, $r = -0.272$; 且 Sc 与上述元素之间均为负相关关系。与剩下的其余元素间的相关系数 $|r|$ 值均小于 0.2, 可以忽略不计。

由图 2 样品 PD1360H1 锆石中存在一长约 4 μm , 宽约 2 μm 的超显微重矿物, 经过打点测试, 其化学成分重量百分比如表 3 所示。其中除了元素 Zr、O 依然显示高值外, 比较突出的是 Pb 元素, 其重量百分比 37.78~49.32, 平均为 43.85。其中 Sc 含量与锆石总体含量水平相当, 没有明显的增多或减少的现象。

4 讨论与总结

铝土矿床的成因是世界老大难问题, 从最初的化学或胶体化学沉积说, 到多次沉积的内碎屑说, 再

表3 样品 PD1360H1 锆石中的重矿物化学成分
 Tabel 3 Chemical compositions of heavy mineral in Zircon, sample PD1360H1

元素	Al	Si	Sc	Fe	Zr	O	S	Pb	
化学式	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sc ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 、FeS ₂	ZrO ₂		FeS ₂	PbO ₂	总量
点号	重量百分比								
1	0.85	9.8	1.36	2.5	28.53	32.6	4.05	20.33	100.02
2		8.31	1.09	2.11	23.17	31.24	4.98	29.09	99.99
3	0.64	8.55	1.13	2.26	26.01	30.31	5.09	26.01	100.00

到“红土—沉积”的粗粒碎屑岩学说,虽历经半个多世纪,但众多学者对其成因依然存在很大的分歧。但无论铝土矿矿床的成因如何复杂,元素在固相中的存在形式仅有五种:独立矿物、类质同象、吸附、超显微非结构混入物和与有机质结合^[19]。

本次研究用 H₂O、7% NaCl 两种溶液,在十月的常温下(14~20℃),经过 48 小时,分别对铝土岩(矿)原矿进行淋滤实验,并没有淋滤出和样品重量、品位相对应重量的钪,此结果表明,本矿床中钪并不非以独立矿物或大量离子吸附形式赋存于原矿中的。通过显微镜观察和电子探针扫描不同锆石各处,也没有发现钪含量极高而其周边极低现象的出现,由此特点可以判断该锆石中的钪也并非以独立矿物形式赋存于锆石中。矿区含矿岩系除顶部的炭质页岩含有机质外,其余层位,未见任何有机质,因此可以排除 Sc 与有机质结合的可能性。

由上述可知,本矿区 Sc 的存在只有类质同象、少量离子吸附和超显微非结构混入物三种可能了。下面针对这三种可能性逐一讨论:

其一,类质同象形式。从表 1 可以看出,锆石的成分比较繁杂,且表中所显示的锆石成分含量比理论值(锆石的理论成分为 ZrO₂: 67.1, SiO₂: 32.9)都小。造成这种现象的最可能的原因是:铝土矿含矿岩系的物源成分在各种不同的氧化—还原、酸碱度和盐度环境中,经历了原始堆积、风化剥蚀、搬运、后期改造等等漫长的地质作用过程,其碎屑锆石必定要经历类质同象、吸附作用或其他减少 ZrO₂和 SiO₂含量的地质作用。因此,锆石的测试值会比理论值低。肖金凯(1994)^[20,21]对黔中铝土矿的赤泥进行研究后认为:赤泥中的 Sc 不是离子吸附性,也不存在于新形成的铝硅酸盐矿物相中,主要以类质同象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、独居石等中。Zr 是常见的四价等价类质同象置换的亲石元素,经常和 Hf 在锆石及其他锆硅酸盐中以类质同象现象出现。也常以三价等价类质同象和 Y、

TR 置换的亲石元素,类质同象现象出现。而 Sc 和 Fe、Mg 常以极性类质同象现象出现,且 Sc 比较容易置换 Fe、Mg,又比较容易被 Zr(Hf)置换^[19,22]。

其二,离子吸附形式。值得指出的是,肖金凯等人的实验都是在赤泥中完成的,而本研究的样品是铝土矿原矿。渝南铝土矿和黔北铝土矿在地层序列上是一致的^[9],尽管其沉积时代存在诸多争议,但铝土矿的形成,都经历了包括富集、成岩、固结、埋藏变质和后生改造等复杂的地质过程^[10,11],其中必然伴随着 pH 值、Eh 值、温度、压力、生物酸碱变化、组分浓度等环境条件的变化,且成岩过程中的稀土元素的分异主要决定于水解和络合物形成这两种化学作用的“竞争”,稀土元素的来源却是次要因素^[23]。张玉学(1999)^[24]对黔中九架炉组铝土矿,中钪研究后认为:在偏碱条件下,比 Fe³⁺、Al³⁺半径更大的 Sc³⁺离子首先离开矿物晶格在溶液下沉淀下来;后期进入封闭的沉积盆地,钪和稀土元素先吸附在富铝质的矿物和铝土矿的原始物质中,经过成岩成矿作用,沉积下来的三水铝石(Al₂O₃·3H₂O)经过脱水变质作用而转变为一水硬铝石(Al₂O₃·H₂O),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 Al³⁺,成为矿物中阳离子的组成部分,最终形成铝土矿(Sc)矿床。因温压、组分浓度等一系列人为条件的转化,在氧化铝提炼的过程中,钪有明显的富集^[6]。

由表 1 可知,锆石中有 ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃、CaO、Cr₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、HfO₂、Na₂O、ThO₂、UO₃、Y₂O₃、P₂O₅以及 Sc₂O₃等组分,从各点元素组成表可以看出各组分在锆石中分布具有不均匀的特点,其中 Sc₂O₃的重量百分比并不均匀,尤其在多个点上都没有检测到 Sc₂O₃。尤其值得注意的是,在同一个点上进行第二次打点验证,得到的结果数值上和第一次的数值差别很小,普遍在 0.1 左右,最多的相差 0.2。ZrO₂含量从 41.52%~49.32%不等, ZrO₂/Sc₂O₃比值从外缘往中心也没有明显的升高或者降低的趋势。假设钪在锆石中全部都是类质同象存在的话,则在锆石的裂

隙处、凹坑处的数值应该比别处低,但在锆石裂隙和凹坑处进行打点,其数值和别处相比有高有低,由此可以判断该锆石的裂隙、凹坑处有存在着钪的可能,亦即有钪的离子吸附或胶体吸附形式存在。

其三,超显微非结构混入物。前人实验证明,铝土矿原矿中,稀土元素主要呈分散吸附状态赋存于硬水铝石和高岭石(少量伊利石)中,未进入矿物晶格,但钪呈独立矿物和离子吸附态的却很少(Goni等,1968)。现代风化壳中的稀土离子,是以桥的形式存在于带负电荷的腐殖酸和黏土之间,形成异核多核络合离子^[25],但古风化壳型铝土矿中的稀有稀土元素与一般金属矿种中的金属存在形式不同,稀土不是以矿物形式存在,而是以一种其特有矿物质的形式被分散吸附于铝土矿的主要组成矿物—高岭石和硬水铝石(二者含量在90%以上)中,稀土矿物形成的地质条件具有多样性和矿物化学组成多变性的特点,这样就使稀土矿物具有完全变生、半变生和未变生的现象^[26]。所以铝土矿原矿中的稀土元素很可能既没有全部呈类质同象形式,也没有全部以离子吸附形式存在,还可能有胶体氧化物或胶体吸附形式与黏土或铝土矿物一起固结的,也就是超显微非结构混入物,不过这类吸附状态的存在是有一定的物理化学条件的,一旦条件改变则它们可以由胶体吸附(胶体氧化物)再转变为离子状态^[27]或者类质同象状态。由图2和表3可以看出,锆石中存在一些极细小的重矿物,按表中数据判断其为PbO₂,Pb元素以氧化铅的重矿物形式附着在锆石上,这也是和Zr、Pb之间的物化本性相符合的。

综上所述,本研究认为渝南大佛岩铝土矿区铝土矿伴生元素钪,主要是以类质同象形式存在于铝土岩(矿)矿物和黏土矿物之中;而矿层碎屑锆石里的钪,不非以独立矿物和与有机质结合的方式存在,很可能是以类质同象、少量离子吸附和超显微结构混入物三种形式存在。

古风化壳再沉积型铝土矿本身的形成机理就相当复杂,在漫长的地质作用过程中,经历了无数次的物理、化学风化及各种能影响到矿物组分、结构、构造等发生变化的地质作用,因此,其中的Sc在含矿岩系中的赋存状态方面的研究具有相当的难度。本研究由于仪器精度和试验设备所限,只能对碎屑锆石中的Sc的赋存形式进行初步论述,而Sc在铝土矿物、黏土矿物和其他重矿物中的化学平衡计算及其解释等更为详细的赋存状态特征,还有待后续研究。

致谢: 本文是“渝东地区地质构造演化及铁铝基地研究”和“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”的成果,野外取样工作中得到重庆市地调院、重庆市地勘局107地质大队的帮助,由成都地质矿产研究所程万华进行薄片制作,申屠保勇进行薄片鉴定,成文过程中还得到成都地质矿产研究所高原室尹福光研究员的指点,以及匿名审稿专家的悉心审稿,在此一并表示感谢。

参考文献(References)

- 1 朱敏杰,沈春英,丘泰. 稀有元素钪的研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(VI): 379-381 [Zhu Minjie, Shen Chunying, Qiu Tai. Research state of Lanthanum-Scandium[J]. Materials Review, 2006, 20(VI): 379-381]
- 2 廖春生,徐刚,贾江涛,等. 新世纪的战略资源—钪的提取与应用[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(4): 289-297 [Liao Chunsheng, Xu Gang, Jia Jiangtao, et al. Recovery and application of Scandium: A strategic resource of new century [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19(4): 289-297]
- 3 刘长龄,覃志安. 我国铝土矿中微量元素的地球化学特征[J]. 沉积学报, 1991, 9(2): 25-33 [Liu Changling, Qin Zhian. Geochemistry of trace elements in Bauxite of China [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1991, 9(2): 25-33]
- 4 柴东浩,曲值明,陈汉成,等. 山西铝土矿中稀有稀土元素的新发现及工业意义[J]. 轻金属, 2001, 6: 6-11 [Chai Donghao, Qu Zhiming, Chen Hancheng, et al. New discovery and industrial significance of rare and rare-earth elements in Shanxi bauxite [J]. Light Metals, 2001, 6: 6-11]
- 5 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: 93-97 [Zhang Yuxue. Types of Sc deposits and research prospects [J]. Geology Geochemistry, 1997, 4: 93-97]
- 6 虞必阳,王建丽,张覃. 稀土元素在铝土矿中的赋存状态及利用现状[J]. 稀土, 2007, 28(1): 117-119 [Tuo Biyang, Wang Jianli, Zhang Qin. Occurrence and utilization of rare earth element in bauxite [J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(1): 117-119]
- 7 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 [Pan Guitang, Xiao Qinghui, Lu Songnian, et al. Subdivision of tectonic units in China [J]. Geology in China, 2009, 36(1): 1-28]
- 8 陈有能,汪生杰,杨文会. 贵州北部含铝岩系地质时代及沉积相特征[J]. 贵州地质, 1987, 3: 323-338 [Chen Youneng, Wang Shengjie, Yang Wenhui. The geological age of Al-bearing rock system and its features of sedimentary facies in Northern Guizhou [J]. Geology of Guizhou, 1987, 3(12): 323-338]
- 9 刘巽锋,王庆生,陈有能,等. 黔北铝土矿成矿地质特征及成矿规律[M]. 贵州: 贵州人民出版社, 1990: 113 [Liu Xunfeng, Wang Qingsheng, Chen Youneng, et al. Bauxite Minerogenic Geological Characteristic and Minerogenic Law in Northern Guizhou, China [M]. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 1990: 113]

- 10 廖士范, 梁同荣, 章柏盛, 等. 中国铝土矿地质学[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1991: 73-75 [Liao Shifan, Liang Tongrong, Zhang Bosheng, *et al.* Geology of Bauxite Deposits in China[M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press, 1991: 73-75]
- 11 刘长龄, 赵国权, 王双彬, 等. 中国铝土矿和高铝黏土[M]. 天津: 天津科技出版社, 1992: 138 [Liu Changling, Zhao Guoquan, Wang Shuangbin, *et al.* Bauxite and High-Al Clays in China[M]. Tianjin: Tianjin Scientific and Technology Press, 1992: 138]
- 12 刘平. 三论贵州之铝土矿——贵州北部铝土矿成矿时代、物质来源及成矿模式[J]. 贵州地质, 1993, 10(2): 105-113 [Liu Ping. An additional discussion on bauxite deposits of Guizhou(Ⅲ): Their metallogenetic epoch, material[J]. Geology of Guizhou, 1993, 10(2): 105-113]
- 13 刘平. 论黔北—川南石炭系大竹园组[J]. 中国区域地质, 1996, 2: 123-130 [Liu Ping, The Carboniferous Dazhuyuan Formation in northern Guizhou-Southern Sichuan [J]. Regional Geology of China, 1996, 2: 123-130]
- 14 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 [Liu Ping. Discussion on the Metallogenic Setting of the Qianzhong-Yu'nan Bauxite in Guizhou and its genesis[J]. Guizhou Geology, 2001, 18(4): 238-243]
- 15 郝家棚, 杜定全, 王约, 等. 黔北铝土矿含矿岩系的沉积时代研究[J]. 矿物学报, 2007, 7(3): 466-471 [Hao Jiapeng, Du Dingquan, Wang Yue, *et al.* A study on sedimentary age of Allite Formation in North of Guizhou[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(3): 466-471]
- 16 李军敏, 尹福光, 陈阳, 等. 渝南大佛岩矿区铝土岩系炭质页岩孢粉组合特征及其意义[J]. 古生物学报, 2012, 51(4): 508-517 [Li Junmin, Yin Fuguang, Chen Yang, *et al.* Characteristics and significance of spore-pollen assemblage in carbonaceous shale in bauxite deposit of the Dafuyan area, Southern Chongqing[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2012, 51(4): 508-517]
- 17 涂翰勤. 元素赋存状态研究方法[J]. 矿物岩石, 1981, 6: 84-95 [Tu Hanqin, The research method of element existing form[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1981, 6: 84-95]
- 18 李军敏, 丁俊, 尹福光, 等. 渝南申基坪铝土矿矿区钪的分布规律及地球化学特征研究[J]. 沉积学报, 2012, 30(5): 909-918 [Li Junmin, Ding Jun, Yin Fuguang, *et al.* Regularities of distribution and geochemical characteristics of Sc in Bauxite of Shenjiping mine, Southern Chongqing [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(5): 909-918]
- 19 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 54-92 [Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, *et al.* Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 54-92]
- 20 肖金凯. 工业废渣赤泥中钪的分布特征[J]. 地质地球化学, 1996, 2: 82-86 [Xiao Jinkai. Distribution characteristics of scandium in industrial solid waste red scandium [J]. Geology-Geochemistry, 1996, 2: 82-86]
- 21 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 [Xiao Jinkai, Lei Jianquan, Xia Xiang. Some characteristics of scandium in bauxite from central guizhou as well as in red mud [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1994, 14(4): 388-393]
- 22 南京大学地质学系. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 157-167 [Department of Geology Nanjing University. Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1979: 157-167]
- 23 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 258-273 [Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, *et al.* Rare Earth Element Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1989: 258-273]
- 24 张玉学, 何其光, 邵树勋, 等. 铝土矿钪的地球化学特征[J]. 地质地球化学, 1999, 27(2): 55-62 [Zhang Yuxue, He Qiquang, Shao Shuxun, *et al.* Geochemical characteristics of sc in bauxite [J]. Geology-Geochemistry, 1999, 27(2): 55-62]
- 25 陈丙辉, 陈志澄, 梁群优, 等. 花岗岩风化壳中稀土元素与黏土的腐殖酸间的结合模式[J]. 中国稀土学报, 1995, 13(4): 289-294 [Chen Binghui, Chen Zhicheng, Liang Qunyou, *et al.* The combination mode between rare earth elements and humic acid of clay in Granite weathering crust [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1995, 13(4): 289-294]
- 26 张培善, 陶光捷, 杨主明, 等. 中国稀土矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 4 [Zhang Peishan, Tao Guangjie, Yang Zhuming, *et al.* Mineralogy of Rare Earths in China[M]. Beijing: Science Press, 1998: 4]
- 27 李启津, 侯正洪. 铝土矿矿床中稀土、铌(钽)元素的地球化学行为[J]. 地质与勘探, 1986, (10): 17 [Li Qijin, Hou Zhenghong. Geochemical behavior of rare earth element, niobium(tantalum) element in Bauxite deposit [J]. Geology and Exploration, 1986, (10): 17]

Existing Form of Scandium in Detrital Zircon from Bauxite of the Dafoyan Mine , Southern Chongqing

LI Jun-min¹ CHEN Li¹ XU Jin-sha¹ YAN Wu²
LU Tao¹ YANG Bo¹ CHEN Yang³

(1. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources , Chengdu 610082;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources , Chinese Academy of Geological Sciences Chengdu 610055;

3. Chinese Academy of Geological Sciences , Beijing 100037)

Abstract: The study of aluminum clay rock of Dafoyan mining area proves that the scandium does not exist in the form of independent minerals and ion adsorption. There is nearly no organic matter in bauxite ore-bearing horizon and we can also ruled out the possibility of the scandium integrate with organic matter. We find the scandium is rich in detrital zircon , base on the results of the SEM and the analysis of spectrum. The scandium widespread distribute on the surface of detrital zircons , and there are different percentage composition of scandium in different parts of the detrital zircon , the maximum is 2.75% , and the minimum is not detected scandium , moreover the percentage composition of scandium in the pits or cracks are higher frequently. So , we consider that there are likely three forms of scandium in detrital zircons: isomorphism , ion-adsorption and the microscopic structure of the mixed in with content. These researches will provide a theoretical basis for the development and utilization of the bauxite in southern Chongqing in future.

Key words: scandium; existing form; detrital zircon; bauxite; southern Chongqing