铝土矿形成过程中元素分异的实验研究。

陈履安

(贵州省地矿局地质科学研究所)

提要 根据铝土矿形成的物化条件、本文进行了有关条件下高岭土和红土中硅、铝、铁的溶解试验、讨论了铝土矿形成过程中元素的分异作用及实验研究与地质研究的一致性。结果表明、氧化条件下、铁铝不易分异、在中偏酸性时、硅铝较易分异。还原条件下、中偏酸性时、有利于硅和铁的溶解迁移和铝的保存富集。在硅、铁和铝的分异过程中、细菌、有机质和有机酸可能起着重要作用。

关键词 铝土矿 铝硅铁 元素分异作用 pH Eh 作者简介 陈履安 男 46岁 高级工程师 地球化学 物理化学

铝在地壳中主要以铝硅酸盐形式广泛存在。铝土矿的形成,实际上是在一定物理化学条件下,铝和其广泛共生的硅、铁、钙、镁等元素相互分异的过程,即杂质元素硅、铁、钙、镁等淋失贫化,铝质富集的过程。因此,根据地质分析,模拟铝土矿形成的物理化学条件、实验研究红土中有关元素的分异机制,对于阐明铝土矿的成因、寻求成矿规律具有重要意义。陈福、郁云妹等(1979,1984)研究了有关岩石中 SiO₂ 溶解与 pH 的关系和脱硅机制。然而,对于常温大气条件下铝硅酸盐岩石中硅质铁质的溶解作用研究较少。为此,笔者选择铝硅酸盐矿物高岭石和可能是铝土矿母体的云南红土,进行了有关条件下主要有关元素溶解分异的实验研究。

一、 实验对象的选择

有关的研究表明,高岭石在湿热地区受天水的长期作用,可分解为含水氧化铝和含水二氧化硅,这种二氧化硅呈可溶离子流失,也可呈胶体溶液作缓慢迁移,仅存留水铝矿,显然,这是铝土矿形成的一般机制。为了证明此种机制,笔者选择苏州高岭土公司生产的一级高岭土和产于碳酸盐岩上的云南路南现代红土作为研究对象,分别研究它们在不同的水溶液条件下有关元素的溶解浸出行为,从而阐明铝、硅、铁的迁移特性和三者分异的物理化学条件,为研究铝土矿床的成因提供依据。

经 X-射线衍射测定和化学分析,得知试样的矿物组成和化学组成如表 1。

[〕]国家自然科学基金资助项目中国铝土矿课题的一部分

	Table 1 Mineral	and che	emical co	ompositi	ions of t	he samp	oles			
云南红土	主要矿物	化 学 组 成(%)								
	王安明初	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	K ₂ O Na ₂ O		MgO	
苏州高岭土	高岭石	46.10	0.15	38.48	0.00	0.03	0.01	0.03	0.01	
云南红土	高岭石、水云母、石英、 锐钛矿、褐铁矿、绿泥石等	54.02	14.05	18.78	2.85	0.56	0.14	0.31	0.03	

表 1 试样的矿物组成和化学组成"

二、实验方法、结果及讨论

地质研究表明,铝上矿是湿热地区的红土受水的长期风化的结果,即是在常温常压的水介质条件下形成的,因此,只要根据地质上对水介质条件的分析,研究常温常压下有关水介质条件下铝硅酸盐和红土中硅、铝、铁的溶解迁移特性,就可阐明铝土矿形成过程中元素分异的地球化学机制。因此,笔者进行了以下实验研究。

1.氧化条件下,不同 pH 下高岭土中铝和硅的溶解试验

分别称取 100 目前述高岭土样品 1.00 克于 100ml 塑料烧杯中;分别取 50ml 蒸馏水于 50ml 烧杯中,用稀 HCI 和稀 NaOH 溶液,以pH 计调节溶液的pH;取经调节为不同pH 的试液各 50ml,分别浸泡前述土样,不时搅拌;测定浸泡后溶液的pH、Eh 和铝、硅的浓度(均以 Al_2O_3 和 SiO_2 计,下同)。实验结果见表 2。不同 pH 下高岭土中硅、铝溶解浓度与浸泡前溶液 pH 的关系示于图 1。

表 2 氧化条件下,不同 pH 下高岭土中铝和硅的溶解作用 '

Table 2 Dissolution of Al₂O₃ and SiO₂ in the kaoline, in solutions of different pH, under oxidizing conditions

试验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
浸泡前的 pH	2.00	3.00	4.00	5.00	6.08	7.00	8.04	9.01	9.98	10.99
浸泡 13 天后的 pH	1.93	3.00	3.98	4.21	4.50	4.60	4.67	4.87	5.35	7.85
浸泡 13 天后溶液中的 SiO2 浓度(ppm)	4.63	3 74	2.25	2.04	1.94	1.90	1.69	1.42	0.80	0.52
浸光 13 天后溶液中的 Al ₂ O ₃ 浓度(ppm)	4.00	1.84	0.48	0.20	0 05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.02
溶液中的硅铝浓度比。	1.15	2 03	4.69	10 20	35.93	54 29	62.59	88 85	72.72	32.50

¹ 实验期间室温 21-23℃、2 硅铝比为 SiO。与 Al₂O。浓度之比。

本项试验表明,此种高岭土为酸性、浸泡后溶液 pH 显著降低、浸泡前 pH 越高,体系

[[]红土样品由盛章琪提供。贵州地质实验研究所测试。

的 pH 降低越多。从浸泡前体系 pH 值与浸出 SiO2 和 Al2O3 浓度关系看,在酸性下,二者溶解

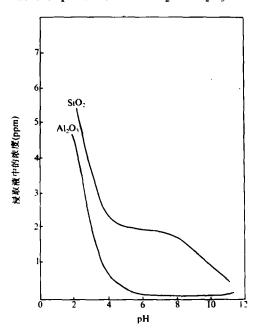


图 1 高岭土中硅、铝的溶解浓度与浸泡前溶液 pH 的关系

Fig. 1 The relationship between dissolution of SiO₂ and Al₂O₃ in the kaoline and the pH of solutions before soaking

的浓度都较大,其差异不大;而在中性偏酸性的水体系中, SiO_2 的溶解浓度较高,且大大高于 Al_2O_3 的溶解浓度,在中性偏酸性下,虽然二者的溶解差异较大,但 SiO_2 溶解的绝对量少。因此,在中性偏酸性的水介质条件(这正是自然界形成铝土矿的可能条件)下,长期淋滤铝硅酸盐矿物,由于此时硅、铝具有显著不同的溶解迁移特性,故固相中硅质不断地淋失贫化,而铝质相对富集。其发生的化学反应为:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4+3H_2O = Al_2O_3 \cdot 3H_2O+2SiO_2 \cdot H_2O$$

上式中 $SiO_2 \cdot H_2O$ 可呈胶体溶液缓慢迁移,在偏酸性体系其大部分可呈 $Si(OH)_4$ 溶液、转变为 $Si(OH)_3^{\dagger}$ 、 $Si(OH)_2^{2+}$ 等离子形成,以真溶液运移流失。虽然上述反应无氢离子参加,但其中的 $SiO_2 \cdot H_2O$ 实际存在如下平衡反应:

$$2SiO_{2} \cdot H_{2}O \rightleftharpoons Si(OH)_{4} \rightleftharpoons Si(OH)_{3}^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons \cdots \rightleftharpoons Si^{4+} + 4OH^{-}$$

$$\longrightarrow Si(OH)_{3}^{+} + H_{2}O$$

$$\longrightarrow Si(OH)_{2}^{2+} + H_{2}O$$

而在中偏酸性下,体系 H⁺浓度较高,有利于促使上一反应向右进行。所以,较低 pH 的体系有利于铝硅酸盐矿物的风化脱硅作用。

同时,由于高岭石中硅质的溶出,其铝硅酸盐的格架被打开,剩下水铝矿物,只有在强

酸性下才能溶解搬运。后述图 4 的 X-射线衍射分析结果可作为此种机制的佐证。

2.氧化条件下,不同 pH 下红土中铝、硅、铁的溶解试验

由于天然水体系有 CO_2 的参与,故笔者以溶有 CO_2 的碳酸水溶液(pH 为 4.00 ± 0.02 ; Eh 为 492mV; CO_2 浓度为 543.96mg/l) 为调整 pH 的基础溶液,以稀 HCl 和稀 NaOH 溶液调节为不同 pH 的水溶液。室温为 22°C 左右。分别称取 1.00g 红土样,如前加 人不同 pH 溶液,浸取。选定时间作 pH 和 Si、Al、Fe 的测定,结果见表 3。

表 3 氧化条件下,不同 pH 下红土中硅、铝、铁的溶解作用

Table 3 Dissolution of SiO₂. Al₂O₃ and Fe₂O₃ in the laterate, in solutions of different pH, under oxidizing conditions

试验编号	l	2	3	4	5	6	7	8	9
浸泡前的 pH	2.04	3.09	4.00	5.00	6.03	7.03	8.00	9.01	10.0
浸泡 14 天后的 pH	2.31	4.18	5.02	7.38	8.83	9.26	9.35	9.39	9 59
浸泡 14 天后溶液中的 SiO2 浓度(ppm)	22.39	6.63	4.11	2.88	1.32	0.70	0.46	0.41	0.25
浸泡 14 天后溶液中的 Al ₂ O ₃ 浓度(ppm)	4.50	0.68	0.03	0.02	0.20	0.43	0.39	0.48	0.56
浸泡 14 天后溶液中的 Fe ₂ O ₃ 浓度(ppm)	1.30	0.44	0.36	0.44	0.99	0.93	0.44	0.44	044
硅铝比	4.95	9.75	152.2	180.00	66.00	1.93	1.18	0.85	0.45
铁铝比	0.29	0.64	13.33	27.5	4.95	2.16	1.18	0.91	0.79

以同样的碳酸水作为调整 pH 的基础溶液,以高岭土为试样,进行和红土一样的试验,其实验结果见表 4。

表 4 氧化条件下,碳酸水体系不同 pH 下高岭土中 Si、Al 的溶解作用

Table 4 Dissolution of Al₂O₃ and SiO₂ in the kaoline, in CO₂-H₂O solutions of different pH. under oxidizing conditions

试验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
浸泡前的 pH	2.04	3.09	4.00	5.00	6.03	7 03	8.00	9.01	10.01
浸泡 14 天后的 pH	2.07	3 15	4.52	7.70	9.02	9.36	9.45	9.49	9 62
浸泡 14 天后溶液中的 SiOs 的浓度(ppm)	4.03	2.47	1.59	0.43	0.75	0.43	0.39	_	0.24
浸泡 14 天后溶液中的 Al ₂ O, 浓度(ppm)	3.74	1.17	0.11	0.05	0.14	0.15	0.16	0.28	0.30
硅铝比	1 07	2.12	14.45	8.78	5 36	2.87	2.44	_	0.80

实验表明. 不同 pH 的 CO_2 - H_2O 溶液作用于红土的体系,其硅质的溶解迁移能力随体系 pH 的降低而升高。由于红土中存在石英,在同一酸度下,红七中硅的溶解迁移能力一般

较高岭土为强;红土中铝质在强酸性 (pH=2) 下有较高的溶解度,从酸性到中性,溶解浓度降低,从中性到碱性、溶解浓度稍有升高。在中性偏酸性的 pH 范围内,硅和铝的溶解迁移能力具有显著的差异,即硅较易溶解迁移,而铝质极难溶解迁移,故此种 pH 条件有利于二者的分异。其硅、铝、铁溶解作用与浸泡前溶液 pH 的关系如图 2。

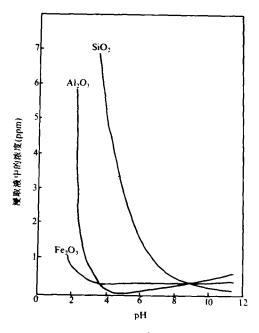


图 2 CO₂-H₂O 体系中,红土中硅、铝、 铁溶解浓度与浸泡前溶液 pH 的关系

Fig. 2 The relationship between dissolution of SiO₂. Al₂O₃ and Fe₂O₃ in the laterate and the pH before soaking, in CO₂-H₂O solutions

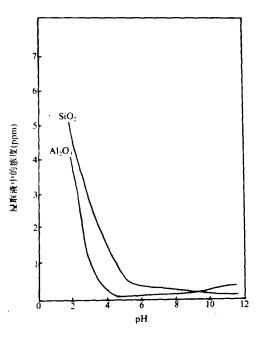


图 3 CO₂-H₂O 体系中,高岭土中硅、铝 溶解浓度与浸泡前溶液 pH 的关系

Fig. 3 The relationship between dissolution of SiO_2 and Al_2O_3 in the kaoline and the pH before soaking, in CO_2 - H_2O solutions

在此种溶液体系中,高岭石中硅、铝的溶解迁移能力显示与红土中基本相似。在浸泡过程中,除 $pH \approx 10$ 以外,其他 pH 均升高,这可能是溶液与大气接触,其中 CO_2 趋于与大气平衡而导致 CO_2 逸失、以及溶解过程水云母等粘土矿物水解消耗 H^{+} 的缘故。由于溶解体系 pH 升高,故 SiO_2 的溶解浓度较前一试验为低。 CO_2 - H_2O 体系中高岭石中硅、铝溶解浓度与浸泡前溶液 pH 的关系见图 3。

3.不同 Eh、pH 条件下,红土中硅、铝、铁溶解作用的试验

对于变价元素(如铁)来说,溶解迁移特性不仅与体系的 pH 有关,而且与体系氧化还原电位 Eh 有关。为此,笔者进行了不同 Eh、pH 下红土中硅、铝、铁的溶解试验。本试验选择自然界存在的抗坏血酸($C_6H_8O_6$)(它虽然具有一定的络合能力,但还原特性是主要的)为 Eh 调节剂,以碳酸水为基础溶液,以稀 HCl 和稀 NaOH 溶液为 pH 调节剂。分别称取 1.00g 红土样于 50ml 烧杯中,分别取 50mlpH=4 的碳酸水溶液,加入不同量的抗坏血

酸溶液,立即调节至设定 pH,并测定 Eh,立即取此溶液 50ml 于上述盛有试样的烧杯中,搅匀,立即加 10-15ml 液体石蜡将试液封闭,以防止大气对体系的氧化,放置。一定时日后,测定其硅、铁、铝的浓度。实验在室温 (23℃左右) 下进行。结果见表 5。

表 5 不同 pH、Eh 条件下,红土中硅、铝、铁的溶解作用

Table 5 Dissolution of SiO₂. Al₂O₃ and Fe₂O₃ in the laterate under different pH and Eh

浸泡前	试验	抗坏血酸	浸泡前的	l	Į.	第 10 天的 Fe ₂ O ₃		铁铝溶解
pН	编号	重(mg)	Eh(mv)	浓度(ppm)	浓度(ppm)	浓度(ppm)	浓度比	浓度比
	1	0.8	243	104.7	7.3	315.7	14.4	43.4
	2	0.4	257	87.4	7.6	210.9	11.4	27.6
4	3	0.2	269	74.9	7.9	103.4	9.5	13.1
	4	0.1	279	58.2	7.9	78.9	7.4	10.0
!	5	0.0	335	2.9	0.0	1.0	-	-
	6	0.8	183	82.6	3.7	58.3	22.4	15.8
	7	0.4	197	_	4.1	40.3		9.8
5	8	0.3	209	76.0	5.3	42.3	14.3	8.0
	9	0.1	226	41.3	5.2	37.8	13.7	7.3
	10	0.0	303	4.4	0.0	1.4	_	
	11	0.8	. 120	60.2	1.6	23.7	37.4	14.7
	12	0.4	138	72.9	2.8	26.3	26.5	9.6
6	13	0.2	151	67.9	3.4	21.5	19.9	6.3
	14	0.1	155	68.7	3.9	24.3	17.6	6.2
	15	0.0	236	2.9	0.0	3.0		
	16	0.8	78	38.0	1.4	13.2	26.6	9.2
	17	0.4	86	40.9	14	11.4	28.6	7.9
7	18	0.2	99	₹9.8	0.8	7.9	37.3	9.9
	19	0.1	107	33.3	1.5	5.8	22.2	3.8
	20	0.0	247	4.2	0.0	1.5	-	_

实验表明,在此种体系中,硅、铝虽然并非变价元素,但在有和无抗坏血酸存在时,二 者的溶解迁移特性都显著不同。然而,在本试验中,在相同 pH 下,抗坏血酸量的多少即表 现为 Eh 的高低,对铝的溶解迁移能力似无明显的规律性的影响;对硅的影响,随 Eh 增 高,溶解能力略有降低。因而。在此种体系中,硅、铝溶解作用的增强,似可归结为抗坏血酸的络合作用。同时,由于络合、还原-络合作用,铝硅酸盐、铁铝硅酸盐的瓦解等也是一个原因。在 pH 相同而 Eh 不同时,随着体系 Eh 的降低,铁的溶解迁移能力显著增大。这显然是由于还原条件下红土中的褐铁矿等被还原,从而被体系中的 HCO₃ 等离子络合溶解的结果。较强的酸性也有利于铁的溶解迁移。

从总体看,在酸性和弱酸性的 pH 条件下,当 Eh 较低时,铁和硅均具有较强的溶解迁移能力(特别是硅),且和铝比具有很大的差异。因此,此种体系有利于铝和硅、铁的分异。

实验过程中的第70天,笔者取6号样和13号样的残余红土作 X-射线粉晶试验,结果6号为石英、三水铝石等;13号为石英、伊利石与蒙脱石混层和高岭石。试验后第274天,抽取若干样品的残余红土作 X-射线衍射分析,结果发现2号为石英、锐钛矿、高岭石和三水铝石,结果见图4。初步证实了铝硅酸盐类矿物风化脱硅形成铝土矿的可能性。

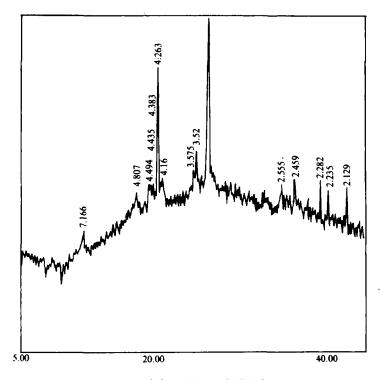


图 4 浸泡后残余红土的 X-射线衍射图

Fig.4 X-ray diffractogram of remainder of laterate after soaking

4.不同有机酸对红土中硅、铝、铁溶解作用的影响

由于风化过程中,湿热地区植物繁茂,雨水流经土壤或其他沉积环境,必然伴随着动植物的死亡,在细菌作用下腐烂分解,产生有机酸,这些有机酸对铝土矿的母质——红土的分解作用是不能低估的。为此,笔者选择了自然界存在的几种常见有机酸,对红土中的铝、硅、铁的溶解作用进行了试验。分别称取云南红土 1.00g 于 100ml 烧杯中,加不同浓度(10⁻⁴—10⁻¹mol/1)的不同有机酸溶液 100ml,搅拌,浸泡,一定时间后测定体系的 pH、Eh 和

上清液中铝、硅、铁的浓度。

作者采用的有机酸为柠檬酸、乳酸、草酸、酒石酸和抗坏血酸。实验表明,由于这些酸的酸性、络合能力和还原特性,使红土中的硅、铁、铝的溶解迁移能力均有所增强;在柠檬酸、乳酸和酒石酸中,由于它们缺乏还原特性,红土中铁、铝的溶解迁移特性似无显著差异;但是,在有较强酸性并对铁有强还原络合能力的草酸中,以及具有强还原性的抗坏血酸中,铁和硅的溶解迁移能力均较铝的强得多。由此可以推断,在 pH 中偏酸性的有机酸体系,若体系 Eh 较低,则有利于铁、硅溶解迁移而与铝质相分异,是铝土矿形成的有利条件。

5.细菌在铝土矿形成中的重要作用

笔者曾在中科院微生物所进行过以高岭石为主要组分的含铁硬质粘土的细菌除铁试验。试验主要采用黑曲霉类异养微生物(它们有的是从土壤中提取的),用查氏培养基(不加FeSO₄)培养 6 天,以培养的代谢产物浸泡粉末试样,以未接种的查氏培养基(pH7)为对照。结果表明,培养后的代谢产物的 pH 一般为 3-5;浸泡滤液中铁的浓度(以 Fe₂O₃ 计)一般为 20-50ppm;和对照试样铁未检出有显著差异。显示了细菌-有机物-有机酸的除铁效果。同时,保加利亚学者 S.N.Groudev 等(1983)的高岭土和粘土的细菌除铁研究表明,黑曲霉等异养微生物的代谢产物具有明显的除铁作用,而对铝浸出极少,浸取后高岭土和粘土的铁铝比显著降低。由此推断,细菌、有机物、有机酸可能在铁铝分异中起着重要作用。

综合上述实验资料,在水介质的氧化条件下,铁、铝不易分异;在中偏酸性时,有利于硅、铝的相互分异;在还原条件下,中偏酸性时,有利于硅和铁的溶解迁移和铝的保存富集。在硅、铁和铝的分异过程中,细菌、有机质(能源和提供还原环境)和有机酸等可能起着重要作用。

三、实验研究和地质研究的一致性

地质研究表明 (廖士范, 1986),我国古风化壳型铝土矿床的形成,一般要经过三个阶段,即红土化风化作用阶段,迁移就位阶段,表生富集阶段。根据本实验结果,结合有关地质和物化条件,试以古风化壳型铝土矿床为例,阐明成矿过程中元素分异、铝土矿形成的地球化学机制,以深化对铝土矿的成因的认识。现分述如下:

红土化风化阶段

在此阶段中、在热带和亚热带气候条件下、大气降雨(与大气平衡的含 CO_2 的雨水)经土壤、植被、pH 一般降至 4-6、当作用于碳酸盐岩、铝硅酸盐岩、使方解石、白云石等矿物溶解迁移、使铝质与钙镁等相分离。笔者曾用 pH5.6-6.0 的蒸馏水作过大量碳酸盐岩粉样的 pH 测定(样水比为 1:5),pH 值一般为 9.0 ± 0.5。可推之,与碳酸盐岩作用过的水,其 pH 较高,这种 pH 的水体系还有利于以 SiO_2 形式存在(如石英)的硅质的溶解迁移,而铝硅酸盐、铁铝硅酸盐、铝铁钛的氧化物和氢氧化物不易溶解、因而有利于富铝铁钛的风化壳铝土物质残留、形成含铝土矿物、粘土矿物、铁和钛的氧化物等风化壳铝土物质。

迁移就位阶段

风化壳铝土物质有的在原地残积、坡积、准原地堆积或异地堆积、沉积、逐渐深埋地

下,形成原始铝土矿层。

表生富集阶段

为原始铝土矿层随地壳抬升到地壳浅部或地表,炎热湿润的气候和繁茂的土壤植被,使得原始铝土矿层处于还原改造带或者氧化改造带中,使其在富含 CO₂、有机酸和(或)弱酸性的水介质的浸泡或淋滤作用下,发生硅质、铁质的溶解迁移和铝质、钛质的进一步富集,从而形成铝土矿。

收稿日期: 1989年7月11日

参考 文献

- (!) 北京大学地质系地球化学教研室成矿实验组、1979、冀东前寒武纪含铁石英岩淋滤实验的初步探讨,成岩成矿实验研究,科学出版社,88-96页
- (2) 陈福、郁云妹,1979,前寒武纪条带状磁铁石英岩风化壳富铁矿形成过程中去硅条件的探讨,成岩成矿实验研究,科学出版社,97-106页
- (3) 陈福、朱笑青, 1984, 地球化学, 第4期, 341-349页
- [4] 廖士范, 1986, 沉积学报, 4卷1期, 1-7页
- (5) Groudev S. N. et al., 1983, Biological removal of iron form quartz sands, kaolinesand clay, Recent Progress in Bikhydrometallurgy, p.378-387

Experimental Research of Elemental Differentiations in the Forming Process of Bauxite

Chen Lu'an

(Institute of Geology, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, Guiyang)

Abstract

On the basis of physicochemical conditions of bauxite forming obtained by geologic analysis, in this paper the dissolving tests of (1) dissolution of Al₂O₃ and SiO₂ of kaoline in the solutions with different pH under oxidizing condition, (2) dissolution of Al₂O₃, SiO₂ and Fe₂O₃ of laterite under the above conditions, (3) dissolution of Al₂O₃, SiO₂ and Fe₂O₃ of laterite in CO₂-H₂O systems with different Eh and pH, (4) dissolution of Al₂O₃, SiO₂ and Fe₂O₃ of laterite in the solutions of different organic acids with different concentration and (5) tentative test of removal of iron from hard clay by means of microorganisms are carried out. Elemental interdifferentiations in the forming process of bauxite and consistency of expremental research with geologic research are discussed. The results show that the interdifferentiation of Fe₂O₃ with Al₂O₃ is not easy under oxidizing condition. Interdifferentiation of SiO₂ with Al₂O₃ is easier in the oxidizing and neutral to weak acid conditions. In reducing conditions, dissolution and transportation of SiO₂ and Fe₂O₃, preservation and concentration of Al₂O₃ are favourable when the system is neutral to weak acid. It is possible that bacteria, organisms, organic acids play important roles in the interdifferentiation of SiO₂ and Fe₂O₃ with Al₂O₃.