

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2023.03.015

广西平果铝土矿赤泥库三稀矿产资源初步评价

张 鲲,程顺波*,刘阿睢,鲍 波

ZHANG Kun, CHENG Shun-Bo*, LIU A-Sui, BAO Bo

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心),湖北 武汉 430205;

2. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心,湖北 武汉 430205

1. Wuhan Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Central South China), Wuhan 430205, Hubei, China;

2. Research Center of Granitic Diagenesis and Mineralization, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China

摘要:赤泥是铝土矿生产过程中产生的固体废弃物,富含战略性关键金属Zr、Nb、Sc、Ga、REE等,对其进行评价,可以为资源综合利用提供科学依据。本文对广西平果铝土矿赤泥库的赤泥进行分析研究,结果表明赤泥的主要化学成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Na_2O ,相比于原生矿石,赤泥中Li元素含量相对贫乏,Be、Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、Ga、LREE、HREE元素含量相对富集,赤泥中Fe、Ti、Zr、Nb、Sc、Ga、REE元素含量达到了综合回收利用的要求。估算平果铝土矿赤泥库含铁(TFe)928.2万吨、钛(TiO_2)174.3万吨、锆(ZrO_2)11.81万吨、铌(Nb_2O_5)1.71万吨、钪3954吨、镓1452吨、轻稀土氧化物3.62万吨、重稀土氧化物1.67万吨。平果铝土矿赤泥库铌资源量达到了大型矿床规模,钪资源量远超过大型矿床规模。

关键词:铝土矿;赤泥;三稀矿产;平果;广西

中图分类号:P618.7

文献标识码:A

文章编号:2097-0013(2023)03-0571-10

Zhang K, Cheng S B, Liu A S and Bao B. 2023. Preliminary Evaluation of Rare Metal, Rare Earth and Rare Dispersed Mineral Resources in Red Mud Reservoir of Pingguo Bauxite in Guangxi. *South China Geology*, 39(3):571–580.

Abstract: Red mud is a solid waste produced in the process of bauxite production, which is rich in strategic key metals as Zr, Nb, Sc, Ga, REE, etc, a preliminary evaluation of which can provide scientific basis for the comprehensive utilization of resources. The analysis of red mud in red mud dumps of Pingguo bauxite in Guangxi shows that the main chemical components of red mud are Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , TiO_2 and Na_2O . Compared with primary bauxite, the content of Li elements is relatively poor, while Be, Zr, Hf, Nb, Ta, Sc, Ga and REE elements are enriched. Fe, Ti, Zr, Nb, Sc, Ga LREE and HREE content in red mud meet the requirements of resource recovery and utilization. It is estimated that red mud dumps of Pingguo bauxite contains 928.2 ten thousand tons of iron (TFe), 174.3 ten thousand tons of titanium (TiO_2), 11.81 ten thousand tons of zirconium (ZrO_2), 1.71 ten thousand tons of niobium (Nb_2O_5), 3954 tons of Sc, 1452 tons of Ga, 3.62 ten thousand tons of light rare earth oxides, and 1.67 ten thousand tons of heavy rare earth oxides. The niobium resources of Pingguo bauxite red mud dumps have reached the scale of large deposits, and the scandium

收稿日期:2023-6-1;修回日期:2023-7-11

基金项目:中国地质调查局项目(DD20230342、DD20221689)

第一作者:张鲲(1982—),男,高级工程师,从事地质矿产调查研究,E-mail:zhangkun019@163.com

通讯作者:程顺波(1983—),男,高级工程师,从事地质矿产调查研究,E-mail:chsb2007@qq.com

resources have far exceeded the scale of large deposits.

Key words: bauxite; red mud; rare, dispersed, and rare earth element minerals; Pingguo; Guangxi

三稀矿产资源指稀有、分散和稀土元素矿产，是战略性新兴产业所需要的关键原材料，广泛应用于高科技领域，与国家资源安全和社会可持续发展紧密相关(王登红等,2013;赵汀等,2017)。铝土矿伴生有稀土、铌、镓等三稀元素,是部分三稀金属的重要来源之一(龙永珍,2003;王登红等,2013;王瑞江等,2015)。铝土矿是以三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石为主要矿物所组成的矿石的统称,是生产氧化铝的原料,赤泥是铝土矿生产氧化铝过程中产生的固体废弃物,生产1吨氧化铝大约要排放1.0~1.8吨赤泥。铝土矿生产过程中对伴生元素未有效利用,导致赤泥中部分有用组分富集程度较高,Sc、Nb、Ti、Ga、REE等元素富集程度甚至超过了原矿,具有巨大的资源潜力(龙克树等,2019;叶彤等,2021)。

赤泥中三稀元素的回收利用是国内外研究的热点。高攀等(2016)以桂西地区为例评价了赤泥中三稀矿产资源分布状况,指出桂西平果、靖西、德保

铝业公司的赤泥中Ga、Sc、Zr、Hf、Nb、Ta和稀土元素回收潜力巨大。苏候香和王中慧(2016)用氢氧化钾亚熔盐溶剂浸出了赤泥中的铌,Reid et al.(2017)用硫酸和微波工艺提取了赤泥中的稀土,肖军辉等(2019)通过焙烧-磁选-酸浸结合提高了赤泥中铈的浸出率,李海兰等(2021)阐述了赤泥中稀土的赋存状态和提取方法。本文以广西平果铝土矿三个赤泥库为研究对象,分析铝土矿有用组分变化特征,初步评价铁、钛、三稀矿产资源量,为赤泥中资源的回收利用提供科学依据。

1 研究区概况

广西平果铝土矿大地构造上位于南盘江-右江裂陷盆地和富宁-那坡被动边缘盆地交汇部位(赵小明等,2013;程顺波等,2019)。区内出露地层有泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、古近系-第四系(图1),

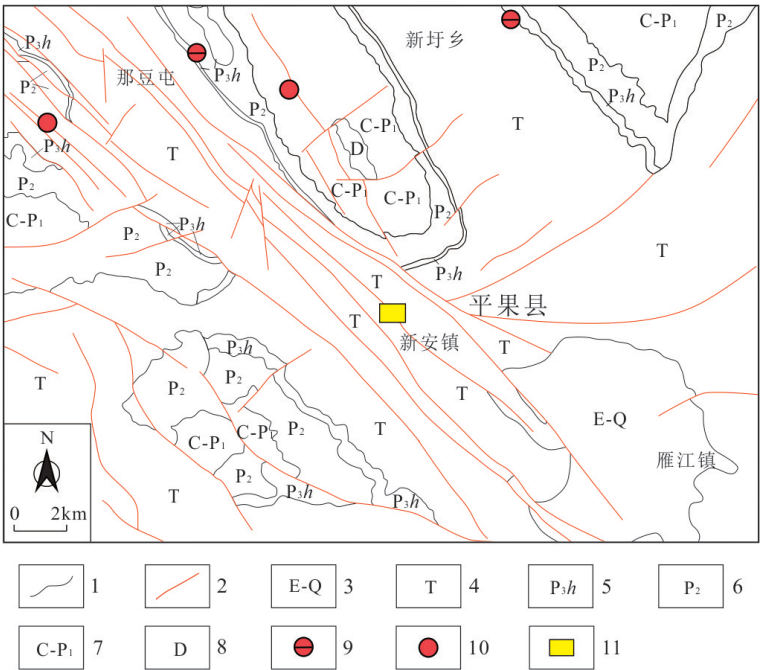


图1 广西平果铝土矿矿区地质简图

Fig.1 Geological sketch of Pingguo Bauxite Mine Area in Guangxi

1.地质界线;2.断裂;3.古近系-第四系;4.三叠系;5.二叠系上统合山组;6.二叠系中统;7.石炭系-二叠系下统;8.泥盆系;
9.沉积型铝土矿床;10.堆积型铝土矿床;11.赤泥库

其中泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系为海相沉积,分布较广,古近系-第四系为陆相沉积,主要分布在雁江镇一带。二叠系上统合山组含有铝土矿层。区内构造以北西向为主,其次为北东向和东西向,褶皱和断裂构造发育。主要褶皱构造为雷感向斜和平果背斜,轴向皆为北西向,雷感向斜纵贯全区,经那豆屯、新安镇,南东方向延伸至隆安县,平果背斜过新圩乡止于平果县城。主要断裂构造为北西向右江断裂带,穿切雷感向斜核部。

平果铝土矿为与岩溶有关的堆积型铝土矿床,由那豆、太平、教美、新安、果化五个矿区组成,目前开采的是那豆和太平矿区。堆积型铝土矿由沉积型铝土矿经岩溶作用和风化作用次生改造而成,主要赋存在岩溶谷地、洼地、缓坡和土丘之中(张启连等,2020;程顺波等,2020,2021)。矿体具有数量多、分布广、厚度变化大的特征。矿石矿物主要有一水硬铝石、三水铝石、高岭石、绿泥石、水云母、石英、叶腊石、多水高岭石、变水高岭石、蒙脱石、针铁矿、赤铁矿、水针铁矿、纤铁矿、黄铁矿,还有少量方解石、白云石、锐钛矿、锆英石等。矿石铝硅比变化大,

其中那豆、太平矿区平均铝硅比约11.42(吴缨,2002)。

铝土矿生产氧化铝有拜耳法、碱石灰烧结法、拜耳-烧结联合法等,其中拜耳法对矿石铝硅比要求高,具有能耗少、成本低的优点。平果铝业公司始建于20世纪90年代,是集矿山开采和氧化铝、电解铝生产于一体的特大型铝冶炼联合企业。平果铝业公司生产氧化铝为拜耳法,年产氧化铝约200万吨,年排放赤泥约200万吨。平果铝业公司采用的是干法堆存赤泥,赤泥中矿物组成有赤铁矿、针铁矿、磁铁矿、钙霞石、石榴石、霞石、一水硬铝石、刚玉、钙钛矿、锐钛矿、钾长石、石英、锆英石、电气石、氧化钙等(李启津等,1981)。

2 样品采集和测试方法

平果铝土矿的赤泥库为平地建坝围成的堆场(图2),平面形态为呈北西展布的矩形,长2100~2400 m,宽500~700 m,总面积约1.3 km²,堆置高度50~80 m,自北西往南东依此为I、III、II号赤

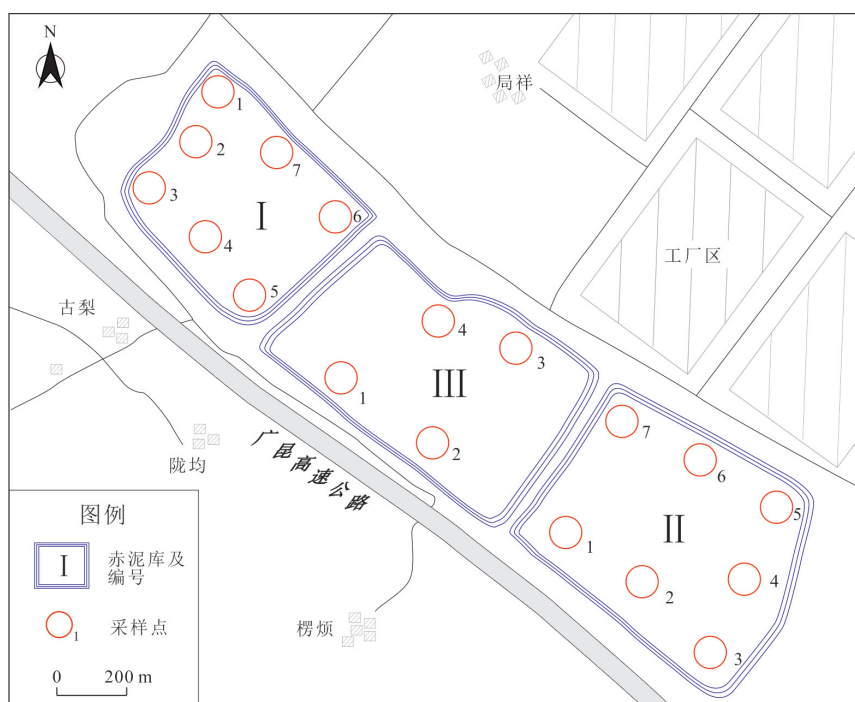


图2 广西平果铝土矿赤泥库赤泥样品分布图

Fig.2 Red mud sampling distribution of Pingguo Bauxite deposit in Guangxi

泥库。目前赤泥库均接近服务年限,Ⅰ、Ⅱ号赤泥库已堆满,Ⅲ号赤泥库近堆满。赤泥库体积按四棱台估算,赤泥容重按 1.0 估算,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ号赤泥库中赤泥总量超过了 3000 万吨。

赤泥样品采样分布见图 2,在Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ号赤泥库按照近等间距方式布置采样点,单个采样点以 GPS 定位点为中心,向四周辐射确定 3~5 个分样点,等份组合成一个混合样,其中Ⅰ号赤泥库采集了样品 7 件,Ⅱ号赤泥库采集了样品 7 件,Ⅲ号赤泥库采集了样品 4 件。

赤泥样品常量元素、微量元素和稀土元素分析

测试在中国地质调查局武汉地质调查中心中南矿产资源监督检测中心进行,常量元素采用 X-射线荧光光谱仪测试,微量元素和稀土元素采用 ICP-MS 测试。

3 分析结果

赤泥样品常量元素分析结果见表 1,微量元素分析结果见表 2,稀土元素分析结果见表 3。图 3 为赤泥样品三稀元素含量相对于上地壳丰度变化特征,图 4 为赤泥样品三稀元素含量相对于原矿变化特征。

表 1 赤泥样品常量元素分析结果(wt.%)

Table 1 Analysis results of major elements in the red mud samples of Pingguo Bauxite deposit(wt.%)

样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	灼失	TFe
Ⅰ-1	8.87	21.10	34.20	0.947	12.39	0.496	0.078	4.20	5.85	0.140	0.127	10.90	24.68
Ⅰ-2	8.92	20.88	33.94	0.905	12.47	0.427	0.112	4.60	5.65	0.141	0.124	11.13	24.46
Ⅰ-3	9.68	20.84	30.63	0.788	13.44	0.345	0.134	4.84	5.26	0.127	0.099	13.17	22.05
Ⅰ-4	10.28	20.30	28.49	0.705	15.50	0.483	0.133	4.71	5.27	0.155	0.100	13.27	20.49
Ⅰ-5	9.04	18.24	30.12	1.660	13.28	0.488	0.220	6.13	6.46	0.158	0.120	13.25	22.38
Ⅰ-6	10.55	19.81	28.91	0.744	15.67	0.444	0.127	4.99	5.60	0.220	0.118	12.08	20.82
Ⅰ-7	10.44	19.58	28.92	0.840	15.29	0.375	0.130	5.15	5.42	0.156	0.084	12.94	20.90
Ⅱ-1	9.15	21.96	31.32	0.777	12.22	0.397	0.121	4.82	5.65	0.151	0.112	12.66	22.53
Ⅱ-2	10.10	18.30	32.02	0.874	14.57	0.396	0.097	4.83	5.86	0.138	0.101	12.02	23.09
Ⅱ-3	9.99	18.10	32.10	0.792	14.33	0.408	0.128	5.03	5.62	0.148	0.116	12.54	23.09
Ⅱ-4	9.00	19.68	33.84	0.960	13.23	0.479	0.110	4.16	5.69	0.143	0.127	11.91	24.43
Ⅱ-5	9.46	17.85	33.77	1.010	14.23	0.438	0.121	4.28	6.45	0.159	0.138	11.35	24.42
Ⅱ-6	10.90	18.84	30.83	0.920	15.13	0.406	0.106	4.72	5.98	0.166	0.105	11.16	22.30
Ⅱ-7	8.73	22.30	33.85	0.886	12.29	0.405	0.103	4.20	5.75	0.146	0.115	10.50	24.38
Ⅲ-1	11.51	20.20	24.56	0.818	16.28	0.320	0.191	6.42	6.04	0.220	0.103	12.48	17.83
Ⅲ-2	11.01	19.85	27.43	0.734	16.31	0.483	0.123	5.01	5.92	0.216	0.109	12.05	19.77
Ⅲ-3	11.36	20.55	22.03	0.728	16.36	0.303	0.244	6.97	6.12	0.224	0.094	14.24	15.99
Ⅲ-4	11.45	19.90	22.52	0.617	16.56	0.408	0.273	6.97	6.07	0.226	0.109	14.15	16.24
平均值	10.02	19.90	29.97	0.873	14.42	0.417	0.142	5.11	5.81	0.169	0.111		21.66

3.1 常量元素

表 1 显示,赤泥主要化学成分为 Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、SiO₂、TiO₂、Na₂O,还有少量的 FeO、MgO、K₂O、P₂O₅、MnO。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ号赤泥库赤泥样品中 Fe₂O₃ 含量为 22.03~34.20 wt.%,平均含量 29.97 wt.%;Al₂O₃ 含量为 17.85~22.30 wt.%,平均含量

19.90 wt.%;CaO 含量为 12.22~16.56 wt.%,平均含量 14.42 wt.%;SiO₂ 含量为 8.73~11.51 wt.%,平均含量 10.02 wt.%;TiO₂ 含量为 5.26~6.46 wt.%,平均含量 5.81 wt.%;Na₂O 含量为 4.16~6.97 wt.%,平均含量 5.11 wt.%.Ⅰ号赤泥库赤泥样品 Fe₂O₃ 含量为 28.49~34.20 wt.%,平均含量 30.74 wt.%,Ⅱ号赤泥

表 2 赤泥样品微量元素分析结果($\times 10^{-6}$)

Table 2 Analysis results of trace elements in the red mud samples of Pingguo Bauxite deposit($\times 10^{-6}$)

样号	Cr	V	Ni	Co	Bi	Li	Rb	Cs	Sr	Be	Zr	Hf	Nb	Ta	Sc	Ga	Cd	In
I-1	1630	342	81.5	83.3	3.36	37.4	5.10	1.28	83.6	6.22	2780	77.8	382	19.9	102.0	56.6	3.34	1.34
I-2	1700	444	79.8	76.5	3.30	43.8	5.72	1.39	87.1	6.13	2700	76.4	375	17.1	120.0	49.2	3.37	1.28
I-3	1420	339	72.4	52.4	3.02	42.5	6.52	1.40	85.2	5.78	2650	73.6	360	21.3	90.9	60.3	2.78	1.18
I-4	1510	354	72.7	51.6	2.88	40.4	6.15	1.67	97.0	6.12	2670	73.8	366	16.6	122.0	66.0	3.23	1.14
I-5	1750	570	89.9	61.3	3.62	56.0	10.60	1.54	79.6	6.46	3080	85.2	437	24.6	155.0	46.1	3.36	1.34
I-6	1880	449	77.8	51.9	2.80	32.1	6.52	1.61	101.0	6.67	2880	80.9	386	17.7	145.0	44.2	3.64	1.10
I-7	1550	401	77.0	50.1	2.74	36.4	5.49	1.35	94.9	6.41	2790	77.0	381	17.0	136.0	43.6	3.28	1.13
II-1	1600	380	74.2	57.0	3.02	34.3	4.70	1.15	95.9	6.29	2670	76.0	365	16.7	72.9	43.3	3.10	1.20
II-2	1660	320	79.1	61.5	3.36	48.0	4.59	1.45	125.0	6.39	3030	84.8	412	24.4	157.0	48.8	3.00	1.36
II-3	1620	400	74.0	63.6	3.19	45.1	6.44	1.50	120.0	6.24	2900	81.0	395	18.7	156.0	46.5	3.18	1.28
II-4	1510	362	76.2	73.2	3.35	47.2	5.46	1.44	96.6	6.46	2630	74.8	365	16.7	138.0	49.8	3.14	1.31
II-5	1680	382	85.1	74.6	3.65	46.7	5.24	1.58	93.7	6.88	3060	87.0	412	19.7	163.0	48.1	3.27	1.43
II-6	1660	376	85.4	61.6	3.22	48.4	4.90	1.30	90.6	6.54	3090	87.6	421	19.3	151.0	42.3	3.25	1.29
II-7	1630	457	75.9	60.7	3.32	35.3	5.02	1.25	108.0	7.19	2720	77.2	376	17.3	75.5	46.3	3.34	1.21
III-1	1830	592	70.8	45.1	2.55	25.8	7.13	1.70	90.6	6.30	3180	88.4	428	24.8	145.0	48.0	3.81	1.12
III-2	1790	450	75.6	51.6	2.80	30.9	5.92	1.55	104.0	6.50	3070	87.3	421	23.7	148.0	41.3	3.61	1.14
III-3	1730	504	73.7	49.6	2.59	27.3	8.72	1.45	93.8	6.30	3380	94.3	466	27.7	138.0	48.0	3.98	1.14
III-4	1700	532	69.6	50.3	2.41	25.4	11.40	1.81	100.0	6.07	3130	86.8	422	24.2	157.0	42.3	3.83	1.07
平均值	1658	425	77.3	59.8	3.07	39.1	6.42	1.47	97.0	6.39	2912	81.7	398	20.4	131.8	48.4	3.36	1.23
上地壳 丰度值	92	97	47	17.3	0.16	24	84	4.9	320	2.1	193	5.3	12	0.9	14	17.5	0.09	0.056
原矿						212.0	6.33	0.38	45.3	2.01	2335	53.8	273	14.0	35.5	26.6		
平果	1498	452	90.4	55.4	4.22	46.6				8.13	2368	80.5	305	20.9	111.3	57.8	2.84	1.51
德保	1064	439	125.0	46.3	3.59	52.7				11.40	2769	89.1	363	24.7	94.7	59.0	2.28	1.50
靖西	1183	426	131.3	51.8	3.94	48.0				13.15	2308	76.7	302	19.9	96.7	84.4	2.29	1.41

注:上地壳丰度值据Rudnick and Gao S(2014);原矿据蔡书慧等(2012);平果、德保、靖西据高攀等(2016).

库赤泥样品 Fe_2O_3 含量为 30.83 ~ 33.85 wt.%, 平均含量 32.53 wt.%, III 号赤泥库赤泥样品 Fe_2O_3 含量为 22.03 ~ 27.43 wt.%, 平均含量 24.14 wt.%, I、II 号赤泥库赤泥样品 Fe_2O_3 含量较 III 号赤泥库赤泥样品 Fe_2O_3 含量高, 而 I、II 号赤泥库赤泥样品 CaO 、 SiO_2 含量较 III 号赤泥库赤泥样品 CaO 、 SiO_2 含量略低。

赤泥样品中 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量较高, 赤泥样品换算成 TFe 含量为 15.99 ~ 24.68 wt.%, 平均含量 21.66 wt.%, 赤泥样品 TFe 平均含量略低于赤铁矿矿石边界品位 (25%), 赤泥样品 TiO_2 平均含量 (5.81 wt.%) 远高于金红石原生矿工业品位 (1.5%) (矿产资源工业要求手册编委会, 2020)。

3.2 稀有和分散元素

由表 2 和图 3a 显示, I、II、III 号赤泥库赤泥样品的稀有、分散元素 Li、Rb、Cs、Sr、Be、Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、Ga、Cd、In 含量差异性较小, 赤泥样品稀有、分散元素含量与上地壳丰度比值的变化特征相似, Be、Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、Cd、In 元素含量比上地壳丰度普遍高 3 倍, Zr、Hf、Nb、Ta、Cd、In 元素含量与上地壳丰度比值高达 10~45。赤泥样品 Li 元素含量为 25.4×10^{-6} ~ 56.0×10^{-6} , 平均含量 39.1×10^{-6} ; 赤泥样品 Rb 元素含量为 4.59×10^{-6} ~ 11.40×10^{-6} , 平均含量 6.42×10^{-6} ; 赤泥样品 Cs 元素含量为 1.15×10^{-6} ~ 1.81×10^{-6} , 平均含量 1.47×10^{-6} ; 赤泥样品 Sr 元素含量为 79.6×10^{-6} ~ 125.0×10^{-6} , 平均含量 97.0×10^{-6} ; 赤

表3 赤泥样品稀土元素分析结果(×10⁻⁶)

Table 3 Analysis results of rare earth elements in the red mud samples(×10⁻⁶)

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	LREE	HREE	ΣREE
I-1	258	568	30.9	107.0	24.6	5.13	29.7	6.00	44.2	9.24	26.5	5.09	36.0	5.29	239	993.63	401.02	1394.65
I-2	253	555	29.2	101.0	23.5	4.87	29.0	5.84	43.2	9.25	26.4	4.99	35.5	5.30	251	966.57	410.48	1377.05
I-3	219	557	25.8	88.9	19.8	4.09	26.0	5.06	38.5	8.55	24.9	4.64	32.5	4.84	258	914.59	402.99	1317.58
I-4	258	549	30.2	102.0	21.9	4.54	28.1	5.57	42.4	9.56	27.7	5.21	36.0	5.29	284	965.64	443.83	1409.47
I-5	270	564	32.9	116.0	26.1	5.34	31.6	6.68	51.6	11.40	33.6	6.46	45.5	6.64	300	1014.34	493.48	1507.82
I-6	319	590	37.9	130.0	26.5	5.33	33.0	6.65	50.5	11.10	32.9	6.20	42.6	6.32	314	1108.73	503.27	1612.00
I-7	301	610	35.6	121.0	25.7	5.07	31.1	5.97	44.3	9.72	28.2	5.30	37.1	5.52	263	1098.37	430.21	1528.58
II-1	235	503	27.6	94.8	21.3	4.42	26.6	5.45	40.4	8.88	25.8	4.86	33.7	5.00	240	886.12	390.69	1276.81
II-2	258	629	29.7	101.0	22.8	4.69	29.7	5.93	44.6	9.82	29.0	5.43	37.8	5.64	276	1045.19	443.92	1489.11
II-3	256	613	29.8	102.0	22.4	4.63	29.0	5.74	43.2	9.53	27.6	5.19	36.2	5.36	282	1027.83	443.82	1471.65
II-4	244	538	29.0	100.0	22.9	4.72	28.2	5.68	42.3	9.11	26.5	5.00	35.1	5.18	251	938.62	408.07	1346.69
II-5	255	572	30.8	109.0	25.3	5.28	31.2	6.40	48.5	10.50	30.7	5.98	42.0	6.17	285	997.38	466.45	1463.83
II-6	333	704	39.1	132.0	28.7	5.78	34.6	6.83	50.8	10.90	31.3	5.97	42.3	6.21	290	1242.58	478.91	1721.49
II-7	264	545	30.4	104.0	23.6	4.89	29.3	5.97	45.0	9.76	28.1	5.34	37.0	5.48	266	971.89	431.95	1403.84
III-1	312	584	35.4	120.0	25.5	5.22	32.0	6.63	52.0	11.80	34.6	6.55	45.1	6.66	334	1082.12	529.34	1611.46
III-2	325	587	38.5	128.0	26.2	5.37	33.3	6.71	51.7	11.40	33.7	6.42	43.9	6.45	324	1110.07	517.58	1627.65
III-3	333	594	38.6	129.0	27.9	5.69	34.6	7.40	56.7	12.50	36.2	6.84	47.6	7.06	337	1128.19	545.9	1674.09
III-4	303	565	34.9	116.0	24.3	4.88	30.3	6.14	48.8	11.00	32.5	6.25	43.6	6.42	320	1048.08	505.01	1553.09
平均值	278	579	32.6	111.2	24.4	5.00	30.4	6.15	46.6	10.22	29.8	5.65	39.4	5.82	284	1030.00	458.16	1488.16
上地壳 丰度值	31	63	7.1	27	4.7	1	4	0.7	3.9	0.83	2.3	0.3	2	0.31	21			
原矿	110	290	17.5	51.2	8.8	1.64	9.6	2.05	14.3	2.89	8.4	1.53	9.7	1.42	82	480.34	131.71	612.10
平果	212	442	31.4	109.9	24.1	5.00	29.6	6.26	47.1	10.26	29.0	5.26	34.0	5.52	232	824.60	398.95	1223.56
德保	207	502	39.1	138.0	28.8	5.01	30.3	6.31	47.0	10.18	28.9	5.34	34.5	5.64	246	919.86	414.05	1333.91
靖西	165	455	31.2	109.1	24.0	4.40	26.1	5.49	40.8	8.91	25.9	4.82	31.6	5.13	197	788.87	345.16	1134.03

注:上地壳丰度值据 Rudnick and Gao S(2014);原矿据蔡书慧等(2012);平果、德保、靖西据高攀等(2016)。

泥样品 Be 元素含量为 $5.78\times10^{-6}\sim7.19\times10^{-6}$, 平均含量 6.39×10^{-6} ; 赤泥样品 Zr 元素含量为 $2630\times10^{-6}\sim3380\times10^{-6}$, 平均含量 2912×10^{-6} ; 赤泥样品 Hf 元素含量为 $73.6\times10^{-6}\sim94.3\times10^{-6}$, 平均含量 81.7×10^{-6} ; 赤泥样品 Nb 元素含量为 $360\times10^{-6}\sim466\times10^{-6}$, 平均含量 398×10^{-6} ; 赤泥样品 Ta 元素含量为 $16.6\times10^{-6}\sim27.7\times10^{-6}$, 平均含量 20.4×10^{-6} ; 赤泥中 Sc 元素含量为 $72.9\times10^{-6}\sim163.0\times10^{-6}$, 平均含量 131.8×10^{-6} ; 赤泥样品 Ga 元素含量为 $41.3\times10^{-6}\sim66.0\times10^{-6}$, 平均含量 48.4×10^{-6} ; 赤泥样品 Cd 元素含量为 $2.78\times10^{-6}\sim3.98\times10^{-6}$, 平均含量 $3.36\times10^{-6}\times10^{-6}$; 赤泥样品 In 元素含量为 $1.07\times10^{-6}\sim1.43\times10^{-6}$, 平均含量 1.23×10^{-6} 。

对比赤泥样品和原矿的平均含量(图 4a), 赤泥

中 Li 元素相对贫乏, Rb 元素在两者中含量相当, Cs、Sr、Be、Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、Ga 元素相对富集, Cs 元素富集为 3.87 倍, Sr 元素富集为 2.14 倍, Be 元素富集为 3.18 倍, Zr 元素富集为 1.25 倍, Hf 元素富集为 1.52 倍, Nb 元素富集为 1.46 倍, Ta 元素富集为 1.46 倍, Sc 元素富集为 3.72 倍, Ga 元素富集为 1.82 倍。

赤泥样品 Li、Rb、Cs、Sr、Be 元素平均含量换算成氧化物依次为 84.2×10^{-6} 、 7.02×10^{-6} 、 1.56×10^{-6} 、 114.7×10^{-6} 、 17.73×10^{-6} , Li、Rb、Cs、Sr、Be 元素氧化物含量都显著低于相应矿床的边界品位。赤泥样品 Cd 元素平均含量 3.36×10^{-6} , 显著低于铅锌矿石中镉一般工业要求(0.01%), In 元素平均含量 1.23×10^{-6} , 显著低于赤铁矿矿石中铟一般工业要求(0.1%) (图 4b)。

产资源工业要求手册编委会,2020)。

赤泥样品 Zr 元素平均含量换算成 ZrO_2 含量为 3936×10^{-6} ,超过了锆风化壳矿床边界品位(0.3%),Hf 与 Zr 成类质同象,主要赋存在锆英石中,Hf 元素含量低,具回收价值为元素 Zr。赤泥样品 Nb 元素平均含量换算成 Nb_2O_5 为 569×10^{-6} ,赤泥样品 Ta 元素平均含量换算成 Ta_2O_5 为 24.9×10^{-6} ,超过了钽铌矿床 $(Nb, Ta)_2O_5$ 工业品位(0.02%)(矿产资源工业要求手册编委会,2020),具备回收价值,Ta 与 Nb 成类质同象,Ta 元素平均含量远低于 Nb 元素平均含量。

Sc、Ga 元素在铝土矿中富集(叶霖等,2007),Sc 性质与稀土相似,工业上 Sc 元素主要在黑钨矿、锡石精矿中提取。赤泥样品 Sc 元素平均含量 131.8×10^{-6} ,略低于黑钨矿精矿工业要求(0.02%),Ga 元素平均含量 48.4×10^{-6} ,超过了铝土矿矿石中镓回收工业要求(0.002%),Sc、Ga 回收价值大。

3.3 稀土元素

由表3和图3b显示,I、II、III号赤泥库赤泥样品的稀土元素含量差异性小,各元素含量与上地壳丰度比值的变化特征相似,LREE 和 HREE 都表现为富集特征,La、Ce、HREE 元素含量明显高于上地壳丰度,其中 La、Ce、HREE 元素含量与上地壳丰度比值普遍大于5,HREE 元素含量与上地壳丰度比值高者可达10~20。赤泥样品稀土总量(ΣREE)为 $1276.81 \times 10^{-6} \sim 1721.49 \times 10^{-6}$,平均 1488.16×10^{-6} ,轻稀土元素($\Sigma LREE$)总量为 $886.12 \times 10^{-6} \sim 1242.58 \times 10^{-6}$,平均 1030.00×10^{-6} ,重稀土元素总量($\Sigma HREE$)为 $390.69 \times 10^{-6} \sim 545.90 \times 10^{-6}$,平均 458.16×10^{-6} 。赤泥样品轻稀土与重稀土含量比值($\Sigma LREE / \Sigma HREE$)为2.04~2.59,平均2.25。

对比赤泥样品和原矿的 LREE、HREE 元素平均含量(图4b),赤泥中 LREE 和 HREE 元素相对富集,LREE 元素为原矿的2.14倍,HREE 元素为原矿的3.48倍。

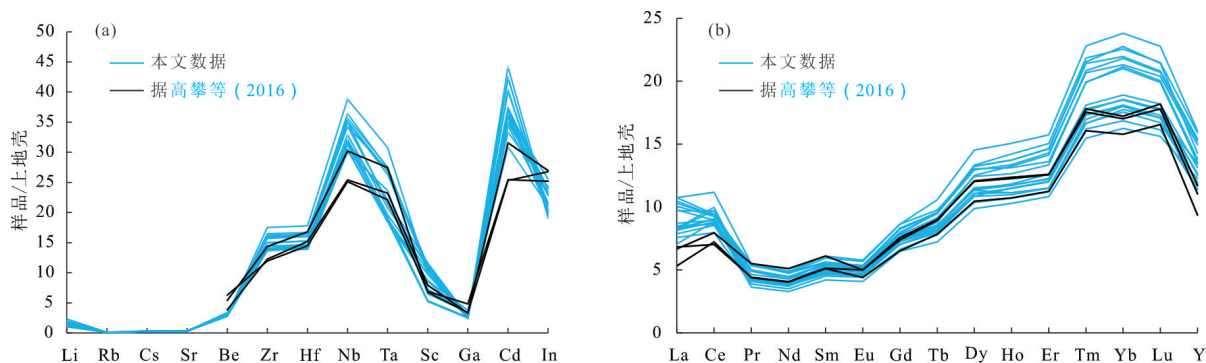


图3 赤泥中稀有、稀散(a)和稀土(b)元素含量相对于上地壳丰度变化特征

Fig. 3 Diagrams of variation for trace elements (a) and rare earth elements (b) in red mud relative to the upper crust abundance

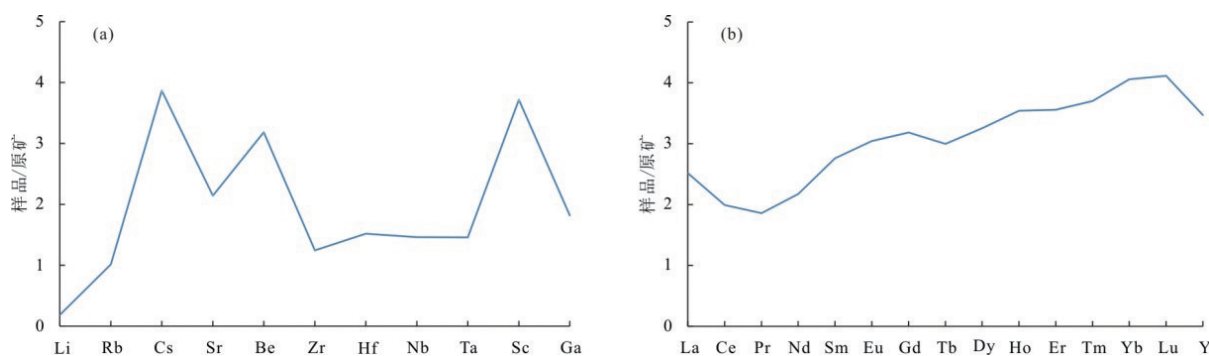


图4 赤泥中稀有、稀散(a)和稀土(b)元素平均含量相对于原矿石中含量变化特征

Fig. 4 Diagrams of average content for trace elements (a) and rare earth elements (b) in red mud relative to raw ore

轻稀土元素总量(ΣLREE)换算成氧化物平均含量为 1206.57×10^{-6} , 超过了风化壳离子吸附型轻稀土矿工业品位(0.1%), 重稀土元素总量(ΣHREE)换算成氧化物平均含量为 558.24×10^{-6} , 超过了风化壳离子吸附型重稀土矿边界品位(0.05%), LREE 和 HREE 都具有资源潜力。

4 赤泥库矿产资源初步评价

赤泥综合利用方式主要有提取有价金属、制备建筑材料和环保材料等, 其中提取有价金属是重点研究和发展方向(李义伟等, 2020)。通过对广西平果铝土矿 I、II、III 号赤泥库赤泥样品分析研究, I、II、III 号赤泥库各样品有价元素富集规律特征类似。高攀等(2016)对平果赤泥库进行了钻孔取样, 研究显示, 赤泥样品有价元素含量垂向上变化小, 赤泥样品有价元素的平均含量具有代表性。综合分析表明, 平果铝土矿赤泥库赤泥中铁(TFe)、钛(TiO_2)、稀有元素锆(ZrO_2)和铌(Nb_2O_5)、稀散元素钪(Sc)和镓(Ga)、轻稀土元素、重稀土元素平均含量达到了综合回收利用的要求, 而且赤泥中三稀元素锆、铌、钪、镓、轻稀土、重稀土相比于铝土矿更为富集, 加快发展赤泥中三稀元素的综合回收利用研究和工艺具有重要的现实意义。

4.1 铁、钛

赤泥中铁矿物有赤铁矿、针铁矿和磁铁矿, 含钛矿物主要是钙钛矿和锐钛矿。铁回收工艺可以分为磁选法回收铁、重选法回收铁、湿法分离提取铁、还原-磁选回收铁; 磁选法和重选法易操作、成本低, 缺点是铁回收率低; 湿法分离是通过酸浸提取, 缺点是需要消耗大量的酸; 还原-磁选法是通过添加还原剂, 焙烧使 Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 , 然后磁选回收铁, 刘述仁等(2014)用该方法试验得到了 86.35% 铁精矿, 回收率 87.32%。赤泥中铁回收工艺成熟, 平果铝业公司 2011 年和 2016 年先后建成投产了赤泥选铁和高磁选铁生产线, 每年可减少赤泥排放约 80 万吨, 回收氧化铁约 80 万吨, 取得了良好的经济效益和环境效益(何海洲等, 2014)。

钛回收工艺主要有湿法冶金和火法冶金。湿法冶金分离提取钛是先用酸溶解钛矿, 然后经过水解

或焙烧回收钛。火法冶金分离提取钛是先添加还原剂, 焙烧去除杂质, 然后对残渣酸浸回收钛。Agatzini-Leonardou et al.(2008)采用湿法冶金进行试验, 经硫酸浸出、水解、精制得氧化钛, 回收率可达 64.5%; 杜善国和高建阳(2017)采用了火法冶金进行试验, 在提取钛前, 将赤泥进行还原-磁选回收铁, 尾矿中 TiO_2 含量约 20%, 再用硫酸浸出尾矿, 钛浸出率达 88.6%。

平果铝土矿赤泥库赤泥的铁钛资源潜力较大, 以 3000 万吨库容估算, 赤泥库含铁(TFe)649.8 万吨, 含钛(TiO_2)174.3 万吨, 分别达到小型铁矿床规模 and 中型钛矿床规模。按照 87.32% 铁回收率、64.5% 钛回收率计算, 赤泥库铁可回收金属量为 567.4 万吨, 钛可回收金属量为 112.4 万吨。

4.2 锆、铌

赤泥中锆主要赋存在锆英石中, 多与铁矿物和含钛矿物共生, 需重选、磁选、浮选、电选等方法联合使用, 锆英石精矿再通过碱溶工艺制备工业原料氧氯化锆。平果铝土矿赤泥库中赤泥以 3000 万吨库容估算, 赤泥库含锆(ZrO_2)11.81 万吨, 达到中型矿床规模。参考吕良等(2012)铁砂矿二氧化锆回收率 77.53%, 赤泥库锆可回收金属量为 9.15 万吨。

赤泥中铌主要赋存在铁矿物中, 回收工艺主要是湿法冶金, 选用氢氟酸或亚熔盐为溶剂。苏候香和王中慧(2016)试验用氢氧化钾亚熔盐溶剂浸出赤泥中的铌, 浸出率达到 85%。平果铝土矿赤泥库以 3000 万吨库容估算, 赤泥库含铌(Nb_2O_5)1.71 万吨, 达到大型矿床规模。

4.3 钪、镓

广西铝土矿中钪资源潜力位居全国前茅(龙克树等, 2019)。赤泥中钪以类质同象形式存在, 如 Zhang N et al.(2017)通过电子探针分析认为赤泥中钪主要以类质同象赋存在赤铁矿、针铁矿等铁矿物中, 肖军辉等(2019)认为钪主要以类质同象形式分散于金红石、辉石、长石、白云母、方解石等矿物中。钪回收工艺主要是火法冶金、湿法冶金和生物浸出等。火法冶金是先加还原剂焙烧, 分离铁, 再将残渣进行酸浸, 回收钪; 湿法冶金是先通过酸浸, 再采用溶剂萃取和离子交换提取钪; 生物浸出是在浸

出过程中用真菌和细菌浸出钪,其成本低、能耗小、回收率高,应用前景较大。肖军辉等(2019)通过焙烧-磁选-酸浸试验回收钪,钪浸出率96.78%。平果铝土矿赤泥库以3000万吨库容估算,赤泥库含钪(Sc)3954吨,远超过大型钪矿床规模(>10吨),资源潜力巨大。

镓是铝土矿开发中主要回收利用的伴生元素,铝土矿是镓的主要来源。已查明广西铝土矿伴生的镓资源量为5.93万吨(何海洲等,2014)。镓地球化学性质与铝相似,鲁方康等(2009)认为镓主要以类质同象赋存在铝矿物中,少量赋存在含钛矿物和锆英石中。镓回收工艺较丰富,有分布沉淀、电化学沉积、溶剂萃取和离子交换,其中溶剂萃取和离子交换工艺流程简单,环境影响小(叶霖等,2007)。2014年,平果铝业公司从氧化铝生产流程中提取稀散金属镓的生产线建成投产,每年可回收金属镓40吨,有效促进了资源综合利用。Lu F H et al.(2018)通过酸浸-离子交换尝试提取赤泥中的镓,镓浸出率最高可达97.73%。平果铝土矿赤泥库以3000万吨库容估算,赤泥库含镓(Ga)1452吨,达到中型矿床规模。

4.4 稀土资源

赤泥中稀土赋存状态复杂,Li Z H et al.(2013)研究认为稀土在赤泥中呈分散状态不均匀分布于赤泥各相中,以类质同象形式存在,李海兰等(2021)认为稀土主要赋存在铁矿物或含钛矿物中,少量赋存在硅酸盐矿物中。赤泥中回收稀土主要方法有湿法冶金、火法冶金和生物浸出。湿法冶金和火法冶金应用较广,湿法冶金缺点是酸消耗大,火法冶金缺点是能耗高。生物浸出是一种绿色工艺,具有能耗低、成本低和环境影响小的特点,应用前景较大。Reid et al.(2017)采用硫酸提取稀土,结合微波预处理工艺,钪浸出率64.2%,钕浸出率78.7%。Deng B et al.(2019)采用磷酸浸出除铁赤泥中的稀土,稀土(La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Sc_2O_3 和 Y_2O_3)的回收率大于98%。Qu Y et al.(2019)利用醋酸杆菌浸出赤泥中的Al、Lu、Y和Sc,浸出率分别为55%、53%、61%和52%。平果铝土矿赤泥库以3000万吨库容估算,赤泥库含轻稀土氧化物3.62万吨、重稀土氧化物1.67万吨,均达到中型矿床规模。

5 结论

(1)相对于堆积型铝土矿原矿,平果铝土矿赤泥库富集Be、Zr、Hf、Nb、Ta、Sc、Ga和REE。平果铝土矿赤泥库中Fe、Ti、Zr、Nb、Sc、Ga、和REE等金属矿产平均含量达到综合回收利用的要求。

(2)初步估算了平果铝土矿赤泥库资源量:铁(TFe)928.2万吨、钛(TiO_2)174.3万吨、锆(ZrO_2)11.81万吨、铌(Nb_2O_5)1.71万吨、钪3954吨、镓1452吨、轻稀土氧化物3.62万吨、重稀土氧化物1.67万吨。其中,铌资源量达到了大型矿床规模,钪资源量远超过大型矿床规模。

参考文献:

- 蔡书慧,刘学飞,孟健寅,孙思磊.2012.桂西田阳堆积型铝土矿矿物学及地球化学[J].地质与勘探,48(3):460-470.
- 程顺波,刘阿睢,崔森,李荣志.2021.桂西二叠纪喀斯特型铝土矿地质成矿过程[J].地球科学,46(8):2697-2710.
- 程顺波,刘阿睢,李荣志,韦义师,李堃,刘飞,丁丽雪,汤朝阳,张会军,陈绿森,杜国建.2019.广西1:5万果化镇幅、龙马镇幅、进结幅、平果县幅区域地质调查报告[R].中国地质调查局武汉地质调查中心.
- 程顺波,刘阿睢,李荣志,韦义师,刘君豪,胥明.2020.桂西二叠纪喀斯特型铝土矿豆鲕特征及成因[J].华南地质,36(3):232-239.
- 杜善国,高建阳.2017.高铁赤泥提取 TiO_2 试验研究[J].轻金属,10:13-16.
- 高攀,张佳莉,张青伟,阳纯龙,黎修旦,廖秉魁,皮桥辉,李社宏.2016.赤泥中的三稀矿产资源综合评价—以桂西地区为例[J].桂林理工大学学报,36(1):144-152.
- 何海洲,杨志强,郑力.2014.广西铝土矿资源特征及利用现状[J].中国矿业,23(5):14-22.
- 矿产资源工业要求手册编委会.2020.矿产资源工业要求手册[M].北京:地质出版社.
- 李海兰,张杰,吴林,张玉松,黄智龙.2021.赤泥中的稀土资源:分布、赋存和提取[J].矿物学报,41(4):578-592.
- 李启津,侯正洪,吴成柳.1981.拜耳法溶出赤泥的矿物组成[J].轻金属,(11):8-11.
- 李义伟,付向辉,李立.2020.赤泥综合回收利用研究进展及展望[J].稀土,41(6):97-107.
- 刘述仁,于站良,谢刚,李荣兴.2014.从拜耳法赤泥中回收铁

- 的试验研究[J].轻金属,2:14-17.
- 龙克树,付勇,龙珍,田精林,郑军.2019.全球铝土矿中稀土和钪的资源潜力分析[J].地质学报,93(6): 1279-1295.
- 龙永珍.2003.桂西铝多金属矿床地质地球化学特征及综合利用研究[D].中南大学博士学位论文.
- 鲁方康,黄智龙,金中国,周家喜,丁伟,谷静.2009.黔北务-正-道地区铝土矿镓含量特征与赋存状态初探[J].矿物学报,29(3):373-379.
- 吕良,王守敬,岳铁兵,李文军,曹飞.2012.国外某铁砂矿综合回收技术研究[J].金属矿山,(1):73-76.
- 苏候香,王中慧.2016.赤泥中浸出铈工艺条件的研究[J].有色金属(冶炼部分),(7):51-53.
- 王登红,王瑞江,李建康,赵芝,于扬,代晶晶,陈郑辉,李德先,屈文俊,邓茂春,付小方,孙艳,郑国栋.2013.中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述[J].中国地质,40(2): 361-370.
- 王瑞江,王登红,李建康,孙艳,李德先.2015.稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M].北京:地质出版社.
- 吴纓.2002.平果铝土矿二期配矿方法的探讨[J].湖南有色金属,18(5):1-3.
- 肖军辉,梁冠杰,黄雯孝,丁威,彭杨.2019.含钪赤泥氯化钠离析焙烧-弱磁选-盐酸浸出分离铁、钪试验研究[J].工程科学与技术,51(4): 199-209.
- 叶霖,程曾涛,潘自平.2007.贵州修文小山坝铝土矿中稀土元素地球化学特征[J].矿物岩石地球化学通报,26(3): 228-233.
- 叶彤,谷静,王甘露,黄智龙.2021.铝土矿中伴生三稀元素研究进展[J].矿物学报,41(4):391-399.
- 张启连,赵辛金,李玉坤,李昌明,韦访.2020.桂西二叠系铝土矿地球化学特征与沉积模[J].地质论评,66(4): 1043-1059.
- 赵汀,秦鹏珍,王安建,王高尚,李建武.2017.镓矿资源需求趋势分析与中国镓产业发展思考[J].地球学报,38(1):77-84.
- 赵小明,张开明,毛新武,马铁球,黄友义,莫拉任,吴年文,王汉荣.2013.中南地区矿产资源潜力评价成矿地质背景研究报告[R].中国地质调查局武汉地质调查中心.
- Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P, Tsakiridis P E, Markopoulos C. 2008. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure[J]. Journal of Hazardous Materials, (2): 579-586.
- Deng B, Li G, Luo J, Ye Q. 2019. Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements[J]. Separation and Purification Technology, 227: 115714-115720.
- Li Z H, Din J, Xu J S, Liao C G, Yin F G, Lu T, Li C, Li J M. 2013. Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: insights on conditions of formation and processes[J]. Journal of Geochemical Exploration, 133: 88-102.
- Lu F H, Xiao T F, Lin J, Li A J, Long Q, Huang F, Xiao L H, Li X, Wang J W, Xiao Q X, Chen H Y. 2018. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy, 175:124-132.
- Qu Y, Li H, Wang X Q, Tian W, Zhang Y. 2019. Bioleaching of major, rare earth, and radioactive elements from red mud by using indigenous chemoheterotrophic bacterium *Acetobacter* sp[J]. Minerals, 9(2): 67-79.
- Reid S, Tam J, Yang M F, Azimi G. 2017. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment[J]. Scientific Reports, 7(1): 15457-15464.
- Rudnick R L, Gao S. 2014. Composition of the Continental Crust[J]. Treatise on Geochemistry (Second Edition),4: 1-51.
- Zhang N, Li H X, Cheng H J, Liu X M. 2017. Electron probe microanalysis for revealing occurrence mode of scandium in Bayer red mud[J]. Rare Metals, 36(4): 295-303.