

铝土矿矿床中稀土、铈(钽)元素的地球化学行为

李启津 侯正洪

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院)

铝土矿中稀土、铈(钽)元素的地球化学性状,早就引起了人们的兴趣,本文根据多年的研究资料,对此进行初步探讨。

矿床地质特征

我国的铝土矿矿床多分布于东部准地台范围内。从大地构造单元看,主要分布在中朝准地台、

南华准地台、扬子准地台上。笔者将这些矿床分为五个成因类型。由表1可见,我国铝土矿矿床绝大多数属一水硬铝石型,且赋存于碳酸盐岩的古风化面上,呈假整合接触,故又称“岩溶型”矿床。国外92%的岩溶型矿床分布于造山带,矿物组合多为一水混合型。我国铝土矿的成矿时代多为古生代,国外则为中生代。研究表明,红

我国主要铝土矿床的地质特征

表1

矿床	成因类型	大地构造单元	成矿时代	成矿环境	含矿地层	矿体基岩	上覆岩相	矿石类型	矿床规模
A B C	红土-沉积-红土型	中朝准地台	C ₂	浅海(海湾)-红土化	C ₂ 本溪群	O ₂ 马家沟灰岩成白云岩	C ₃ 太原煤系	高岭石-一水硬铝石型	大
D	红土沉积型	南华准地台	P ₂	海湾	P ₂ 合山组下段	P ₁ 茅口灰岩或白云岩	P ₂ 合山组上段含煤岩系	黄铁矿-高岭石-一水硬铝石型	大
E	钙红土型	扬子准地台	ε-C	红土化,淋滤残积	C ₁ 大塘组	ε冷水组白云岩夹粘土页岩	C ₁ 大塘组旧司段摆佐组或P ₁ 梁山组	高岭石-一水硬铝石型	大
F	堆积型	南华准地台	Q	坡积	下更新统红土层	P ₁ 茅口灰岩	腐植土	高岭石-针(赤)铁矿-一水硬铝石型	大
G	红土型	南华准地台	N	残积-堆积		玄武岩	Q红土层	三水铝石型	中-大

土-沉积-红土型和红土-沉积型矿床的成矿物质,来源于古老变质岩系及其各种岩类。而堆积型矿床则是在喀斯特形成过程中,由红土-沉积型矿床经过风化剥蚀堆积而成。因此,除黄铁矿

转变为针(赤)铁矿外,其他成分都相同。钙红土型矿床的物源来自底板灰岩及其粘土夹层。这与“陆源吸取论”和“物源异地论”^①是有区别的。关于成矿环境和一水硬铝石的形成途径,笔者认为,红土-沉积型矿床的一水硬铝石是在沉积环境中,由高岭石脱硅转变而来;红土-沉积-红土型矿床是高岭石红土化作用的产物;钙红土型

①冯曾昭:沉积铝土矿的成因及其在化学沉积分异中的位置问题,1962年。

矿床的一水硬铝石是在区域变质过程中，由三水铝石脱水转变而成；红土型矿床的三水铝石则是沿着斜长石和辉石的晶体交代而成，因而由三水铝石构成的“假辉绿结构”极为普遍。

稀土、铌(钽)元素的分布特征

我国主要铝土矿矿床中稀土、铌(钽)的含量见表2~4，A区和F区铝土矿中的稀土配分见表5。

由表2~5可以看出我国铝土矿中 TR_2O_3 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 分布的以下特点：

1. F区 TR_2O_3 ， Ta_2O_5 ， Nb_2O_5 的含量最

高，次为D区，G区最低。这种差异，是由于地区和成矿物质来源不同造成的。

2. 与岩石圈克拉克值^[5](A·П·维诺格拉多夫)相比，铌(钽)的富集度以F区最高，其中Nb为78倍，Ta为13倍，表明在这里找到铌(钽)独立矿物的可能性最大；我国铝土矿矿床中稀土元素的富集度有差异，按富集度的大小排列：F区为La—Y—Ce—Pr—Nd；A区为La—Ce—Pr—Nd—Y。稀土配分结果表明，所有铝土矿中的轻稀土含量大于重稀土，与匈牙利的铝土矿相似^[2]。但在匈牙利的干特铝土矿矿床中，有相当数量的磷钇矿颗粒呈滚圆状，其稀土配分

主要铝土矿矿床中稀土、铌(钽)元素含量(%) 表2

成分	F	A	B	C	E	G
TR_2O_3	0.057~0.28	0.07~0.245	0.068~0.18	0.054~0.09	0.07~0.15	0.0025~0.005
Nb_2O_5	0.026~0.078	0.0039~0.01	0.009~0.014	0.006~0.012	0.006~0.015	0.0009
Ta_2O_5	0.0014~0.003	0.001~0.0005	0.001~0.0005	0.001~0.0005	0.001	0.0005

主要稀土元素的富集度(倍) 表3

矿区	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Y_2O_3
A	26.2	17.6	14.4	13.4	5.2
F	11.2	6.5	3.9	3.2	10

铌(钽)元素的富集度(倍) 表4

成分	D	B	A	C	E	G
Nb_2O_5	26~78	9~14	3.9~10	6~15	6~15	0.9
Ta_2O_5	7~13	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

稀土元素配分结果(%) 表5

矿区	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	TR_2O_3
A	23.1	38.9	4.9	16.4	3.2	0.4	2.2	0.4	1.1	0.3	0.6	0.2	0.8	0.3	7.2	0.245
F	18.7	27.1	2.4	7.3	1.8	0.4	2.4	0.6	3.8	1.2	3.2	0.6	3.8	0.8	25.9	0.13

是 $Y > Dy > Eu > Mo > Yb > Tb > Tm > Lu$ 。

根据国外资料，美国阿肯色铝土矿中的稀土、铌(钽)含量较高，与F区大致相当。匈牙利铝土矿中 Nb_2O_5 的含量高达0.1%^[1]。但至今未见发现铌(钽)独立矿物的报道^[2,6]。

稀土、铌(钽)元素的赋存状态

为了研究稀土、铌(钽)元素的地球化学行为，首先要查明其赋存状态。笔者采用的手段是：

1. 在F区、B区和C区的铝土矿中，人工重砂发现有独居石，在F区发现极微量的钽铌铁矿。

独居石 呈黄—黄褐色，浑圆状和扁圆状晶

体，粒径一般为0.04~0.1 mm，最大0.2 mm。可见一组解理，树脂光泽。偏光镜下无色，糙面显著，折光率大于1.75，干涉色Ⅱ级紫红，消光角5°，二轴晶正光性。X射线粉晶分析最强线为：4.69(5)，4.20(5)，3.27(7)，3.08(10)，2.87(10)。化学成分见表6。据巴尔多什的资料^[6]，在地中海型铝土矿中也发现碎屑成因的独居石，粒径0.001~0.01mm，最大0.02mm。多数独居石的成分 $Ce > Nd > La > Pr > Sm$ ，这与表6的情况有些差异。在匈牙利的纳德哈尔山矿床的一个样品中，也发现过次生稀土矿物^[2]，其大小为100~300微米，呈树

电子探针测定独居石的化学成分 (%)

表 6

样号	TiO ₂	FeO	MnO	P ₂ O ₅	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	合计
1	0.11	0.22	0.25	33.34	30.17	14.67	3.51	11.51	2.29	0.49	1.80	0.09	0.72	0.43	0.06	1.70	101.36
2	0.11	0.20		30.79	29.62	15.18	3.52	11.52	2.45	0.88	2.85	0.20	0.62	0.33	0.06	1.81	100.14

枝状沉淀物充填于孔隙中，或构成泉华状和不规则的细脉，根据电子探针的Ce, La, Na, Ca的K_α图象，定名为氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、碳氟铈矿和磷钙钒矿。

钽铌铁矿 呈铁黑色，金属光泽，板状晶体，粒度一般0.032 ~ 0.045 mm，最大0.1 mm。晶面上有晶纹，条痕暗红色，中等电磁性，不溶于盐酸和硝酸。偏光镜下暗红色，平行消光，具多色性，二轴晶负光性。反光镜下为灰白色，非均质，内反射红色。X射线粉晶分析主要强线为：3.29(5)，2.96(10)，2.50(8)，2.22(7)，1.72(5)，1.38(4)，化学成分见表7。

钽铌铁矿的电子探针分析结果 (%) 表 7

编号	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	FeO	合计
1	12.1	60.98	2.20	12.53	12.27	100.08
2	17.63	60.64	2.21	15.16	6.43	102.07
3	10.41	64.23	2.25	13.74	10.93	101.56
4	13.39	64.23	2.33	14.31	8.48	102.74
5	18.92	58.17	1.91	10.62	11.70	101.32
6	18.92	55.36	1.74	7.88	14.34	98.24
7	10.92	64.13	1.88	11.54	11.81	100.28
8	16.73	59.94	1.88	7.31	15.79	101.65
9	15.91	56.42	1.96	10.65	12.73	97.67

此外，还对人工重砂中的金红石等矿物进行了电子探针测定。由表8可知，这些矿物中稀土和铌的含量极微。

2. 电渗析实验结果表明，以离子吸附状态存在的稀土约占5%。

3. 用pH = 2的盐酸溶液浸取下来的稀土量为7%，但从某些残坡积铝土矿中可浸取30%。有的矿床上部煤层和炭质页岩中稀土含量达0.3%，其中65%的稀土可被浸取。这部分稀土显然是呈离子吸附状态存在的。

4. 对铝土矿和一水硬铝石进行了电镜扫描或电子探针扫描，均未发现稀土和铌(钽)矿物。

矿物中铌、稀土等含量 (%) 表 8

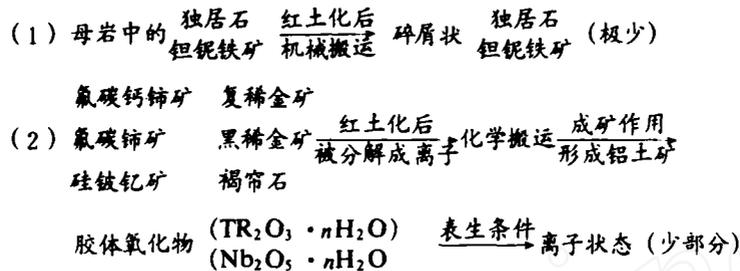
矿物名称	TiO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	Y ₂ O ₃	Nb	Ta	WO ₃
金红石	99.00	—	0.13	0	0.68	—	—
	100.0	—	0.12	0	0.24	—	—
	98.50	—	0.12	0	0.25	—	—
钛铁矿	51.31	—	—	—	0	—	—
	51.35	—	—	—	0.35	—	—
	51.05	—	—	—	0.57	—	—
锐钛矿	97.70	—	—	—	0	—	—
	89.75	—	—	—	0.41	—	—
	95.24	—	—	—	0.61	—	—
	100.00	—	0.16	0	0.09	—	—
	100.00	—	0.15	0	0.19	—	—
100.00	—	0.12	0	0.24	—	—	
锆英石	—	66.36	0	0.51	0.09	—	—
	—	66.96	0	0.32	0.10	—	—
	—	66.86	0	0.18	0.13	—	—
	—	66.12	0	0.59	—	—	—
石榴石	—	—	0	—	—	—	—
	—	—	0	—	—	—	—
绿帘石	—	—	0	0	0	—	—
	—	—	0	0	0	—	—
黑钨矿	—	—	—	—	1.43	0.15	65.86

5. 不同成矿阶段所形成的一水硬铝石，其稀土、铌(钽)的含量差异较大：原生一水硬铝石的TR₂O₃ 0.052 ~ 0.18%，Nb₂O₅ 0.014 ~ 0.058%，Ta₂O₅ 0.001 ~ 0.002%；后生和表生一水硬铝石的TR₂O₃和Nb₂O₅含量极微，一般在0.0002 ~ 0.0007%以下，Ta₂O₅痕量。铝土矿中的主要铝矿物是原生一水硬铝石，其中稀土、铌(钽)的含量与铝土矿差异甚微，这就意味着它们之间存在着另一种依存关系。

稀土、铌(钽)元素的地球化学行为

研究资料表明，铝土矿中稀土、铌(钽)的

地球化学行为,受母岩中这些元素的状态、成矿作用以及表生阶段的物理—化学条件等多种因素制约。其演化过程可简单表示为:



由此可见,稀土、铈(钽)地球化学行为可分为四个变化阶段、三种形态。

1. 红土化阶段 由于地壳上升,母岩遭受到

物理和化学风化作用,使岩石中的硅酸盐类矿物(如长石、云母类)或碳酸盐类矿物解离,并转变成高岭石、多水高岭石和伊利石等;独居石、磷钨矿、钽铌铁矿和铈金红石等难风化的稀土、铈(钽)矿物也同时被解离出来;氟碳铈钨矿、氟碳铈钨矿、硅铈钨矿、复稀金矿、黑稀金矿和褐帘石等易风化的稀土铈(钽)矿物,除被解离外,还进一步分解,最终以离子形式迁移,并部分地被粘土矿物(主要是高岭石)所吸附。

2. 搬运阶段 由于地壳下降,海水入侵,红土化的产物通过机械或化学形式被海水搬运到沉积盆地。铝土矿中的浑圆状、扁圆状钽铌铁矿、独居石、稍石、钽铁矿、黑钨矿、锡石、电气石以及部分锆石晶体,就是机械搬运的佐证。稀土、铈(钽)等则呈离子状态以化学形式搬运,并被粘土矿物吸附,随高岭石一起,以机械形式搬运。据野外观察和矿物的磨圆度,推测成矿物质的搬运距离为30~50公里。

3. 成矿作用阶段 由于矿床的成因不同,因而成矿作用的方式也有差异。但总的来说可分为

红土化(包括钙红土化)和沉积成因两大类,其中A、B、C、G和E区铝土矿属前者;D区和我国二叠纪铝土矿属于后者。无论何种成因,除三水型铝土矿外,其他类型铝土矿矿床中稀土、铈(钽)的含量均较高,且往往与一水硬铝石的含量呈正比(表9)。上述资料表明,经过红土化、搬运、直至成矿阶段,稀土、铈(钽)元素是趋向于富集的,这与国外的资料是一致的^[3]。前已述及,这些元素呈独立矿物的甚少,呈离子吸附状态存在的也很少,因此推测稀土、铈(钽)离子搬运到沉积盆地后,在铝土矿形成过程及以后的成岩作用中,便由离子状态转变为胶体状态。国外资料认为,这些元素是由有机质和粘土富集起来的^[1]。笔者对此表示疑议。研究表明,铝土矿中这些元素的含量与 Al_2O_3 呈正比关系。在一水硬铝石中, TR_2O_3 含量达0.052~0.18%, Nb_2O_5 0.058%, Ta_2O_5 0.002%。可见,在成矿阶段中,这些元素既没有呈离子状态,也不以类质同象形式存在,而是以胶体氧化物的形式与成矿物质、特别是铝矿物一起固结。

各种矿(岩)石类型稀土、铈(钽)含量(%)

表9

地区		铝土矿	硅质 铝土矿	铁质 铝土矿	铁质硅质 铝土矿	褐铁 矿	粘土岩
F	TR_2O_3	0.11~0.28	0.086~0.12	0.081~0.093	0.06	0.11	0.18
	Nb_2O_5	0.035~0.076	0.015~0.035	0.01~0.015	0.0085~0.01	0.0087	0.01~0.056
	Ta_2O_5	0.0011~0.003	0.001~0.002	0.006	0.0005~0.002	0.0006	0.0016
A	TR_2O_3	0.12~0.245	0.09~0.18	-	-	痕	0.025~0.045
	Nb_2O_5	0.005~0.01	0.003~0.006	-	-	"	0.0045
	Ta_2O_5	0.0005	0.0005	-	-	"	0.0005

这就是成矿阶段中稀土、铈（钽）元素所发生的主要变化。

4. 表生阶段 在该阶段铝土矿及稀土、铈（钽）主要发生如下变化：

（1）铝土矿发生去硅作用和复硅作用。前者多在排水条件好的情况下发生，后者则相反。从我国的铝土矿矿床来看，在表生阶段大多发生去硅作用，从而使铝土矿富化。

（2）黄铁矿氧化后产生硫酸和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。后者很不稳定，水解产生氢氧化铁和游离硫酸。硫酸使矿物成分发生了一系列变化，并引起稀土、铈（钽）的重新迁移。这在F区的铝土矿中表现得非常明显。

这种变化首先是由硫酸分解一水硬铝石引起的，结果产生了铝真溶液。从这种溶液中结晶出的大部分是表生三水铝石。表生的一水硬铝石则较少。这与三水铝石是在强酸性条件下形成有关。表生铝矿物晶体粗大，无色透明，折光率较低，稀土、铈（钽）以及钛铁含量极微（ TR_2O_3 0.022 ~ 0.028 %， Nb_2O_5 0.004 ~ 0.006 % TiO_2 0.035 ~ 0.18%， Fe_2O_3 0 ~ 0.23%）。说明稀土、铈（钽）胶体氧化物的存在与铝没有特定的关系，可能与外界的物理—化学条件有关。

如前所述，在某些残坡积矿体中，呈离子状态的稀土达30%，这说明在表生条件下，铝土矿中胶体氧化物又分解成离子状态，可见胶体氧化物与离子状态都是有条件存在的，它们与铝没有特定的关系。这种观点与以往的认识^[5]截然不同。

根据上述分析可以认为，我国二叠纪和石炭纪铝土矿的成矿物质均来源于古陆变质岩系及其各种岩脉（体），因而，在这些铝土矿中有碎屑

状独居石、钽铈铁矿以及黑钨矿、锡石、铬铁矿、钛铁矿、黑云母等陆源矿物存在。铝土矿中独居石和钽铈铁矿的含量极微，说明当时陆源母岩中耐风化的稀土和铈（钽）矿物极少，而易风化的矿物如氟碳钙铈矿、氟碳铈矿、硅铈钇矿、黑稀金矿、复稀金矿和褐帘石较多。因此，铝土矿中出现了轻稀土含量大于重稀土、铈大于钽的现象。资料表明，稀土、铈（钽）在整个成矿作用中是趋向富集的，与铝、铁、钛一样同为惰性元素。通过稀土、铈（钽）元素由离子状态→胶体氧化物状态→离子状态（部分）的转变，说明它们以何种状态存在是有条件的。

吴成柳、梁学谦、王凤阁、庄仕杰、冯贵珍、蒋惠钟等同志参加了部分工作，并提供了大量测试数据，在此致以谢意。

参考文献

- [1] К. Ф. 捷林契也娃 (刘孝善译): 稀有元素矿床地质, 第6辑, 铝土矿中的稀有元素, 中国工业出版社, 1962年
- [2] Д. Бардошши, Д. Вархеди, Д. Панто: Редкие элементы в Венгерских бокситах и возможности их извлечения. Геология рудных месторождений. АН СССР. 1977. 3 с. 64~84
- [3] С. И. Бенеславский: Минералогия бокситов. 1974
- [4] С. И. Бенеславский: Минералогия осадочных бокситов В кн.: Бокситы их минералогия и генезис. Изд. АН СССР. 1958. с. 7~49
- [5] 南京大学地质系: 地球化学, 科学出版社, 1961年
- [6] Д. Бардошши: Карстовые бокситы Перевод на русский язык. «МИР». 1981. с. 277~278
- [7] 叶连俊: 地质科学, 1963, 第5期, 第67~87页