中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 1 期: 44 ~ 51
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价

王登红[①*], 李沛刚[②], 屈文俊[③], 雷志远[②], 廖友常[②]

① 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;
② 贵州省地质矿产局 106 地质大队, 遵义 563000;
③ 国家地质实验测试中心, 北京 100037
* E-mail: wangdenghong@sina.com

收稿日期: 2011-12-21; 接受日期: 2012-05-17
贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目和中国地质大调查项目(编号: 1212010633903)资助

摘要 铝土矿是我国近年来取得找矿进展的主要矿种之一, 也是进口量比较大的紧缺资源. 通过对贵州新近勘探的大竹园大型铝土矿的研究, 发现了钨和锂的富集现象(WO_3 最高达 0.33%, Li_2O 最高达 0.58%). 本文报道了这一结果, 并分析了其在矿体中的分布特征(锂主要富集在栗园向斜西翼的北部, 钨富集在向斜东翼中部), 提出了锂和钨可以单独圈定矿体的建议, 探讨了其工业利用的可行性, 指出了此类矿产资源综合评价的新方向, 以期及时指导矿产资源预测和潜力评价工作.

关键词
铝土矿
钨
锂
综合利用
新发现

钨和锂作为稀有金属, 一般富集在花岗岩类和伟晶岩类岩矿石中, 在沉积岩中少见富集. 沉积岩一般也不作为寻找钨和锂的目标地质体. 尽管陈平等[1]认为应该重视山西铁铝岩组硫铁矿中锂的综合利用, 贵州也在 1972 年发现梁山组粘土岩含锂, 但没有实质性的利用. 近年来, 依托“全国重要矿产潜力评价”的试点工作和整装勘查项目, 在对贵州东北部务正道(务川-正安-道真)矿集区的大竹园铝土矿进行典型研究的过程中, 通过对 81 个样品的系统分析测试, 我们意外地发现了钨和锂的高含量, 本文将这一发现公布于众并初步探讨其工业意义, 以期其他铝土矿矿区在勘查过程中参考.

1 地质概况及样品特征

务正道地区位于贵州省的东北部, 是湘鄂西-黔中南 Hg-Sb-Au-Fe-Mn(Sn-W)-磷-铝土矿-硫铁矿-石墨成矿亚带(全国统一编号为Ⅲ-77-②)[2]内一个新兴的铝土矿矿集区, 隶属于务川、正安和道真三县, 毗邻重庆. 区内已经发现 18 个矿床, 其中已经探明的大型矿床 2 处、中型 5 处、小型 10 处、矿点 1 处. 这些矿床属于上扬子与晚古生代沉积作用有关的 Fe, Mn, Al, S, Sr, V, Ga, 煤, 膏盐, 重晶石, 磷矿床成矿系列[3]. 大竹园是其中最具有代表性的铝土矿矿床, 分布于栗园向斜北段两翼的大竹园组含铝岩系的中上部(图 1). 矿体呈层状、似层状产出, 产状与地层基本一致. 区内产出矿体 2 个, 以Ⅰ号矿体规模最大. 矿体走向长 5054 m, 宽 300~1080 m, 展布面积 4.07 km^2. 矿体厚度 0.85~5.05 m, 平均厚度 2.29 m. 矿石中矿物成分以一水硬铝石为主, 其次为高岭石、伊利石和绿泥石. 矿石结构为碎屑结构、豆鲕结构、粉晶结构和泥晶结构, 矿石构造主要是块状构造、半土状构造和致密状构造[4~7]. 铝土矿样品含 SiO_2 平均 12.37%, TiO_2 平均 2.50%, Al_2O_3 平均 63.97%, Fe_2O_3 平均 3.58%, FeO 平均 0.89%, MnO 平均 0.02%,

中文引用格式: 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. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 44–51
英文引用格式: Wang D H, Li P G, Qu W J, et al. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 145–152, doi: 10.1007/s11430-012-4504-2

MgO 平均 0.61%, CaO 平均 0.29%, Na_2O 平均 0.08%, K_2O 平均 0.17%, P_2O_5 平均 0.04%, H_2O^+平均 14.23%, CO_2 平均 0.38%, S 平均 1.83%. 相比之下, 铝土岩和粘土岩的 Al_2O_3 含量要低得多(分别为 48.10%和 37.37%), H_2O^+ 的含量从铝土矿→铝土岩→粘土岩依次从 14.23%→13.84%→12.53%. 铝硅比值(A/S)从铝土矿→铝土岩→粘土岩, 从 5.17→1.57→1.12, 明显降低.

本次研究对采自大竹园矿区一些钻孔中的 81 件铝土矿、铝土岩和粘土岩样品进行了主量元素的 X 射线荧光光谱分析和微量元素、稀土元素的 ICP-MS 分析测试, 所采用的样品均为钻探工程样品的副样. 样品在空间上的分布见图 1, 从中可以看出所采取的样品基本涵盖了整个矿区, 具有较好的代表性. 测试工作在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成, 测试结果见表 1.

为了检查分析结果的可靠性, 对 W 含量较高的样品, 进行了不同取样量的对比分析(表 2). 结果表明, 虽然取样量不同所得到的测试结果有变化, 但其高含量的特点仍然存在. 含量变化的原因很可能是存在钨矿物, 由于粉末级钨矿物分布不均匀、熔样不彻底所致.

2　钨的分布特征

大竹园矿区自发现以来未对钨进行过系统的分析检查, 本次对 81 件钻孔岩心工程样品的分析结果表明 W 含量平均为 179.7 ppm(表 1, 图 2), 相当于元素克拉克值的 180 倍. 高含量的钨主要出现在栗园向斜的东翼(图 1), 其中, WO_3 含量最高者出现在东翼中部的 ZK2301 钻孔中, 为孔深 70.00~70.49 m 处的灰、黄灰略带褐黄色半土状夹致密状铝土矿, WO_3 含量达 0.331%, 已经超过了独立钨矿的边界工业品位(白钨矿矿床 0.15%, 黑钨矿矿床 0.12%). 同一钻孔往深部接下来的 70.49~72.34 m 深处浅灰至灰色半土状

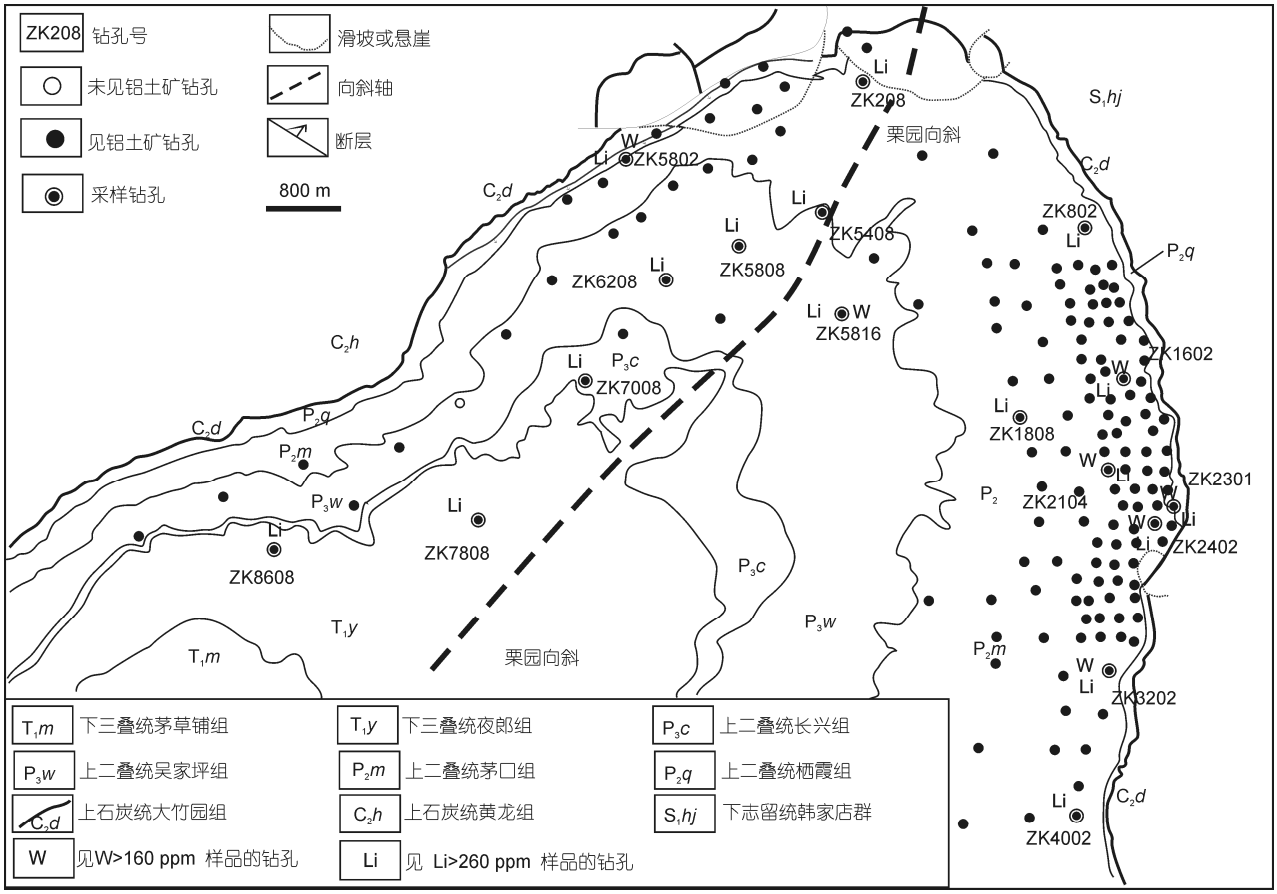


图 1　贵州大竹园铝土矿矿区地质及采样位置简图

表 1　贵州大竹园铝土矿区 W 和 Li 含量的测试结果 [a)]

样品号	采样位置	样品深度(m)	样品特征	A/S	Al_2O_3	W	Li	WO_3	Li_2O
DBY224	ZK1602	134.82~136.10	黄灰色铝土质粘土岩	0.68	28.43	4.88	63.15	0.001	0.014
DBY225	ZK1602	136.10~137.30	砖红色铝土质粘土岩	1.13	34.88	4.31	472.00	0.001	0.101
DBY226	ZK1602	137.30~137.50	砖红色铝土质铝土岩	1.10	35.74	7.08	1687.00	0.001	0.362
DBY227	ZK1602	137.50~138.25	黄灰色半土状铝土矿	2.58	57.02	25.65	1156.00	0.003	0.248
DBY228	ZK1602	138.25~138.65	灰色碎屑状铝土矿	8.14	70.15	1368.00	601.40	0.173	0.129
DBY229	ZK1602	138.65~139.60	灰色致密状铝土矿	2.87	59.87	2359.00	1115.40	0.297	0.239
DBY230	ZK1602	139.60~139.80	灰色半土状铝土矿	4.62	66.82	216.90	1001.40	0.027	0.215
DBY231	ZK1602	139.80~141.55	灰色致密状铝土矿	2.99	61.33	18.09	929.30	0.002	0.199
DBY232	ZK1602	141.55~141.95	灰色铝土质粘土岩	0.92	29.95	14.93	387.90	0.002	0.083
DBY287	ZK2402	101.40~101.80	黄灰色铝土质粘土岩	1.47	37.26	16.99	444.30	0.002	0.095
DBY288	ZK2402	101.80~102.97	红黄色碎屑状铝土矿	2.59	53.89	1353.00	1158.40	0.171	0.248
DBY289	ZK2402	102.97~104.52	浅灰色半土状铝土矿	38.71	78.82	64.90	0.34	0.008	0.000
DBY290	ZK2402	104.52~105.50	浅灰色致密状铝土岩	1.90	52.32	15.53	504.30	0.002	0.108
DBY291	ZK2402	105.50~106.50	黄褐色致密状铝土岩	1.79	51.20	9.17	749.90	0.001	0.161
DBY292	ZK2402	106.50~107.30	灰黑色铝土质粘土岩	1.34	31.56	120.80	575.40	0.015	0.123
DBY300	ZK4002	115.80~116.20	灰色含豆鲕状铝土矿	22.13	76.92	8.66	224.10	0.001	0.048
DBY301	ZK4002	116.20~116.90	浅灰色致密状铝土岩	1.86	53.07	13.60	1119.40	0.002	0.240
DBY302	ZK4002	116.90~117.45	灰绿色碎屑状铝土矿	2.88	59.56	39.89	1206.00	0.005	0.258
DBY303	ZK4002	117.45~119.14	浅灰色致密状铝土岩	1.34	45.76	6.38	970.50	0.001	0.208
DBY304	ZK4002	119.14~119.74	灰绿色含绿泥石铝土质粘土岩	0.79	32.83	5.72	156.00	0.001	0.033
DBY312	ZK3202	134.30~134.75	灰绿色含绿泥石铝土质粘土岩	1.19	41.87	209.20	1377.40	0.026	0.295
DBY313	ZK3202	134.75~135.75	黄灰色致密状铝土矿	9.45	71.90	0.66	449.70	0.000	0.096
DBY314	ZK3202	135.75~136.90	黄灰色碎屑状铝土矿	2.81	58.62	34.11	615.00	0.004	0.132
DBY315	ZK3202	136.90~137.64	浅灰色碎屑状铝土矿	3.24	48.46	96.58	141.80	0.012	0.030
DBY316	ZK3202	137.64~139.15	灰绿色含绿泥石粘土岩	1.23	27.40	9.70	415.30	0.001	0.089
DBY328	ZK802	157.15~157.58	深灰色致密状铝土矿	2.86	58.22	10.26	1930.40	0.001	0.414
DBY329	ZK802	157.58~158.65	灰色致密状铝土矿	3.01	59.52	9.50	1496.00	0.001	0.321
DBY330	ZK802	158.65~159.00	杂色致密状铝土矿	21.61	75.00	4.47	184.60	0.001	0.040
DBY331	ZK802	159.00~159.90	浅灰色碎屑状铝土矿	59.33	79.86	4.14	5.54	0.001	0.001
DBY406	ZK2104	126.15~127.59	黄灰色半土状铝土矿	5.35	67.41	88.21	511.70	0.011	0.110
DBY407	ZK2104	127.59~127.82	灰绿色铝土质粘土岩	7.15	68.66	259.20	226.60	0.033	0.049
DBY408	ZK2104	127.82~128.17	黄灰色半土状铝土岩	1.61	44.19	1246.00	340.10	0.157	0.073
DBY409	ZK2104	128.17~128.64	灰绿色铝土质粘土岩	1.16	42.44	182.70	321.20	0.023	0.069
DBY514	ZK208	159.25~159.58	深灰色铝土岩	1.56	49.63	7.32	1543.40	0.001	0.331
DBY515	ZK208	159.58~160.47	灰色碎屑状铝土矿	5.65	67.15	35.31	1513.40	0.004	0.324
DBY516	ZK208	160.47~161.18	浅灰至灰色致密状铝土矿	2.95	60.64	12.79	2480.40	0.002	0.532
DBY517	ZK208	161.18~161.48	灰色致密状铝土矿	3.42	62.56	11.98	1958.40	0.002	0.420
DBY518	ZK208	161.48~162.26	灰略带深灰色铝土矿	2.36	57.38	10.11	1782.40	0.001	0.382
DBY519	ZK208	162.26~162.78	浅灰色铝土质粘土岩	1.09	42.04	5.65	642.00	0.001	0.138
DBY740	ZK1808	332.95~333.88	杂色碎屑状铝土矿	48.59	79.24	1.00	17.22	0.000	0.004
DBY741	ZK1808	333.88~334.87	深灰色铝土质粘土岩	1.11	41.26	23.89	529.10	0.003	0.113
DBY742	ZK2301	69.58~70.00	杂色碎屑状铝土矿	9.97	71.75	61.63	503.90	0.008	0.108
DBY743	ZK2301	70~70.49	灰、黄灰色半土状夹致密状铝土矿	17.73	75.98	2627.00	133.30	0.331	0.029
DBY744	ZK2301	70.49~72.34	浅灰至灰色半土状铝土矿	21.41	77.55	1793.00	62.90	0.226	0.013
DBY745	ZK2301	72.34~72.66	灰、黄灰色半土状铝土矿	3.61	63.48	99.97	873.90	0.013	0.187
DBY746	ZK2301	72.66~72.97	杂色铝土质粘土岩	0.92	37.12	10.65	381.50	0.001	0.082
DMY100	ZK5808	488.27~488.70	灰色致密状铝土岩	0.91	38.80	5.74	574.00	0.001	0.123
DMY105	ZK5408	429.82~430.35	灰色含碎屑致密状铝土矿	2.54	56.96	11.00	2362.60	0.001	0.506
DMY106	ZK5408	430.35~432.85	灰色半土状铝土矿	38.09	79.77	8.89	23.70	0.001	0.005
DMY107	ZK5408	432.85~433.85	浅灰色致密状铝土岩	0.93	39.88	9.03	547.70	0.001	0.117
DMY142	ZK5802	166.02~166.38	灰至深灰色碎屑状铝土质粘土岩	0.94	37.18	13.26	812.40	0.002	0.174

续表 1

样品号	采样位置	样品深度(m)	样品特征	A/S	Al_2O_3	W	Li	WO_3	Li_2O
DMY143	ZK5802	166.38~166.79	灰色半土状铝土矿	4.69	63.83	250.30	298.50	0.032	0.064
DMY144	ZK5802	166.79~167.45	浅灰色致密状铝土岩	1.82	50.65	11.96	652.50	0.002	0.140
DMY145	ZK5802	167.45~169.12	灰色半土状铝土矿	44.79	63.33	672.00	18.40	0.085	0.004
DMY146	ZK5802	169.12~171.00	灰色半土状铝土矿	17.96	63.41	99.63	119.10	0.013	0.026
DMY147	ZK5802	171.00~171.56	灰至深灰色半土状铝土矿	5.08	41.52	17.52	398.90	0.002	0.085
DMY148	ZK5802	171.56~172.46	灰至深灰色半土状铝土矿	3.59	43.17	24.27	626.00	0.003	0.134
DMY149	ZK5802	172.46~174.03	灰至深灰色碎屑状铝土矿	2.68	42.82	11.35	369.80	0.001	0.079
DMY150	ZK5802	174.03~174.40	深灰色铝土质粘土岩	0.98	34.90	11.48	264.40	0.001	0.057
DMY151	ZK7808	708.44~708.81	杂色含豆鲕状铝土质粘土岩	0.89	35.16	5.15	1002.60	0.001	0.215
DMY152	ZK7808	708.81~709.50	灰色含豆鲕状铝土岩	1.64	48.59	14.13	1994.60	0.002	0.427
DMY153	ZK7808	709.50~710.60	浅灰-灰色致密状夹半土状铝土矿	2.21	53.12	10.30	988.10	0.001	0.212
DMY154	ZK7808	710.60~711.37	灰至深灰色铝土质粘土岩	0.87	34.62	5.37	428.60	0.001	0.092
DMY155	ZK5816	498.11~498.43	灰色致密状铝土矿	2.21	54.89	30.71	2065.60	0.004	0.443
DMY156	ZK5816	498.43~500.92	灰色半土状铝土矿	32.99	79.33	223.30	104.80	0.028	0.022
DMY157	ZK5816	500.92~502.24	灰至深灰色半土状含黄铁矿铝土矿	37.74	66.80	110.50	30.66	0.014	0.007
DMY158	ZK5816	502.24~502.74	深灰色含黄铁矿铝土质粘土岩	1.37	39.21	215.70	694.30	0.027	0.149
DMY159	ZK7008	600.61~601.52	深灰色含黄铁矿铝土质粘土岩	1.29	41.80	16.91	2021.60	0.002	0.433
DMY160	ZK7008	601.52~601.81	灰色碎屑状铝土矿	9.20	71.91	19.83	560.80	0.003	0.120
DMY161	ZK7008	601.81~602.76	灰色半土状夹碎屑状铝土矿	28.82	76.44	8.22	46.37	0.001	0.010
DMY162	ZK7008	602.76~603.06	灰略带深灰色铝土岩	1.61	50.72	41.88	922.60	0.005	0.198
DMY90	ZK6208	524.19~524.64	灰色含碎屑半土状铝土矿	4.52	59.89	18.29	1410.60	0.002	0.302
DMY91	ZK6208	524.64~525.84	深灰色致密状铝土矿	2.69	58.07	9.86	2715.60	0.001	0.582
DMY92	ZK6208	525.84~527.04	浅灰至灰色半土状铝土矿	9.02	71.66	65.79	338.80	0.008	0.073
DMY93	ZK6208	527.04~527.54	浅灰至灰色碎屑状铝土矿	21.27	65.55	31.53	105.60	0.004	0.023
DMY94	ZK6208	527.54~528.00	浅灰色致密状铝土岩	0.89	35.29	5.13	521.50	0.001	0.112
DMY95	ZK8608	692.34~692.95	灰色铝土质粘土岩	1.09	40.25	7.47	602.60	0.001	0.129
DMY96	ZK8608	692.95~694.27	灰色含碎屑致密状铝土矿	4.60	55.43	10.45	205.70	0.001	0.044
DMY97	ZK8608	694.27~694.92	灰色含黄铁矿铝土质粘土岩	0.85	25.95	3.24	358.10	0.000	0.077
DMY98	ZK5808	487.07~487.44	深灰色致密状铝土矿	3.56	65.12	12.96	38.72	0.002	0.008
DMY99	ZK5808	487.44~488.27	灰色半土状铝土矿	6.83	68.12	16.02	808.80	0.002	0.173
			全部样品平均	7.94	54.33	179.72	740.67	0.023	0.159

a) 样品名称采用的是野外名称, 个别样品的名称与测试结果有出入, 为了便于重新认识 W 和 Li 的意义此处暂未按铝含量和铝硅比校正. 氧化物的含量单位为%, W 和 Li 的含量单位为 ppm, 铝硅比 $A/S=Al_2O_3/SiO_2$, WO_3 含量和 Li_2O 分别由 W 和 Li 含量换算求出. 对于 Li_2O 综合利用(伴生 Li_2O)的一般标准是, 边界品位: Li_2O=0.05%, 块段平均品位: Li_2O=0.08%; 对于 Li_2O 单独开采的一般指标是, 边界品位: Li_2O=0.5%, 工业品位: Li_2O=0.7%, 大于 1%为富矿

表 2　贵州大竹园矿区高钨样品不同取样量的 ICP-MS 分析测试结果对比

样号	钻孔	矿石特征	W 含量 (ppm)		
			100 mg	50 mg	10 mg
DBY228	ZK1602	灰色碎屑状铝土矿	1173	1367	1368
DBY229	ZK1602	灰色致密状铝土矿	411	994	2359
DBY230	ZK1602	灰色半土状铝土矿	883	152	216.9
DBY406	ZK2104	黄灰色半土状铝土矿	709	61.8	88.21
DBY408	ZK2104	黄灰色半土状铝土岩	1174	1177	1246
DBY743	ZK2301	灰、黄灰半土状夹致密状铝土矿	962	2220	2627
DBY744	ZK2301	浅灰至灰色半土状铝土矿	868	2029	1793
DBY745	ZK2301	灰、黄灰色半土状铝土矿	1395	70.0	99.97
DBY288	ZK2402	红黄色碎屑状铝土矿	999	947	1353

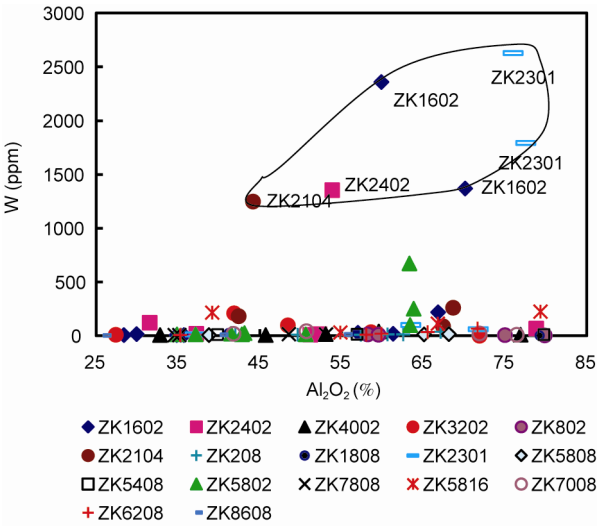


图 2　大竹园铝土矿区铝钨相关性图解

铝土矿中的 WO_3 含量也达 0.226%. 因此, 连续孔心长度达 2.34 m(相当于矿层厚度)的高质量铝土矿(Al_2O_3 为 75.98~77.55%, 铝硅比 17.73~21.41)也是钨矿体.

在 ZK2301 孔北侧的 ZK1602 孔中, 138.25~138.65 m 处的灰色碎屑状铝土矿、138.65~139.6 m 处的灰色致密状铝土矿和 139.60~139.8 m 处的灰色半土状铝土矿中, WO_3 含量也分别达到 0.297%, 0.173% 和 0.027%, 并且呈自上而下降低的趋势. 此处连续厚度 1.35 m 的铝土矿层也是钨矿层. ZK2402 孔 101.80~102.97 m 深处红黄色碎屑状铝土矿中的 WO_3 含量为 0.171%; ZK2104 孔 127.82~128.17 m 处的黄灰色半土状铝土岩 WO_3 含量也达 0.157%, 其上、下的粘土岩含 WO_3 也达 0.033% 和 0.023%. 考虑到 ZK2301, ZK1602, ZK2402 和 ZK2104 为栗园向斜东翼的相邻钻孔, 有可能圈定出一独立的钨矿层, 其面积可能达 2 km^2 以上. 但目前当务之急是要查明钨的赋存状态和确切含量.

总体上看, ZK2301, ZK2402 和 ZK1602 孔铝土矿中的 WO_3 含量均呈上高下低的特点. 诸样品中钨的分布呈现两大趋势(图 3), 低含量者铝与钨没有明显的相关性, 而高钨含量者钨与铝存在一定的相关性. 目前从获得的分析结果看, W 与其他大部分微量及稀土元素之间不存在明确的相关性, 只是高钨含量的铝土矿也相对高 Sn(Sn>12 ppm), 但 Sn 的含量远未达到伴生程度(图 4). W 与 Co 之间也有一定的相关性, 尤其是高 W 含量的样品, Co 的含量也偏高(图 5). 由于本次研究的是钻孔岩心粉末副样, 无法通过光薄片和重砂的办法来查明钨的赋存状态, 在地表采集的个别薄片中还未找到钨矿物, 对于铝土矿中钨的赋存状态还有待于深入研究, 对 W 的富集规律尚难作全面总结.

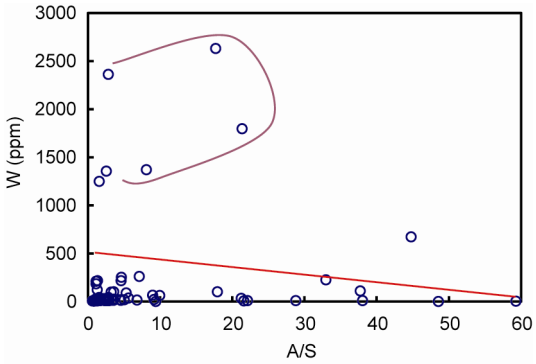


图 3　大竹园矿区铝土矿样品 A/S 与 W 相关性图解

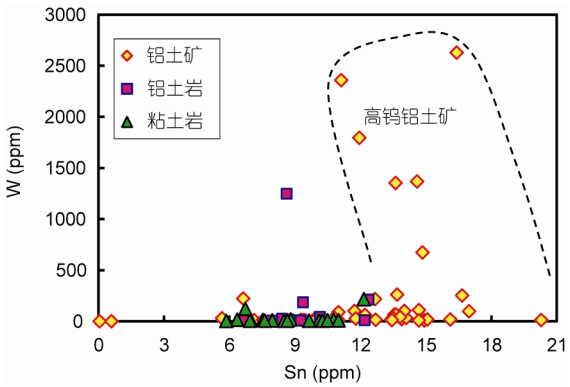


图 4　大竹园矿区不同类型样品中 W 和 Sn 的相关性图解

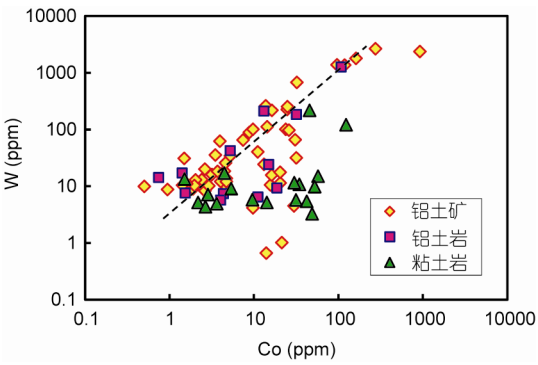


图 5　大竹园矿区不同类型样品中 W 和 Co 的相关性图解

3　锂的分布特征

根据对 81 件钻孔岩心工程样品的分析(表 1, 图 6), Li 含量大于 260 ppm(相当于 Li_2O>0.056%. 边界品位为 0.05%)者有 61 个样品, 分布在全部 17 个采样钻孔中. 其中, 最高者出现在 ZK6208 钻孔中, 524.64~525.84 m 深度的深灰色致密状铝土矿含 Li_2O 达 0.582%; 其次是 ZK208 钻孔 160.47~161.18 m 深度的浅灰色-灰色致密状铝土矿, Li_2O 含量为 0.532%; 再次为 ZK5408 孔 429.92~430.35 m 深度灰色含碎屑致密状铝土矿, Li_2O 含量为 0.506%. 这三个孔均位于栗园向斜西翼的北部, 与钨富集在向斜东翼中部明显不同. 图 6 也显示, Li_2O 和 WO_3 并未呈正相关, 因此其富集机制可能是不同的. 对各钻孔的样品取平均值, 则每个钻孔的 Li_2O 含量均大于 0.05%, 达到伴生矿的要求. 值得注意的是, ZK208 孔 Li_2O 含量大于 0.13%的矿层连续厚度达 3.53 m, ZK1602 孔达 4.35 m, ZK7808 孔连续 2.16 m 厚度的 Li_2O 含量大于 0.21%. 因此, 虽然锂的出现是普遍的, 但也可以局部形成富矿地段, 这对于锂的开发利用是非常有利的. 此外, 相当一部分铝土岩和粘土岩中 Li_2O 的含量可达 0.10%以上, 这一部分资源对于锂和铝来说都不足以单独圈定矿体, 因此需要综合评价其工业价值.

在整个栗园向斜中, 西翼的锂含量(平均 929.1 ppm)明显高于东翼(671.0 ppm), 而两翼又高于向斜核部(核部 6 个钻孔平均 434.6 ppm). 这与 Al_2O_3 含量的变化正好相反(图 7), 西翼、东翼和中部分别为 53.50%, 56.13%和 57.91%. 因此, 锂与铝虽然有反相关的趋势, 但高锂含量正好可以弥补铝品位偏低的不足, 这对于铝土矿和锂资源的综合评价和整体开发无疑具有现实意义.

对于不同类型的岩石和矿石来说(图 8), 豆鲕状铝土矿中锂随铝增高而降低, 碎屑状、致密状和半土状铝土矿中锂与铝没有明显的相关性, 锂含量并不随铝的富集而富集. 此外, 尽管有部分样品在岩心编录过程中被定为铝土岩或粘土岩, 但实际上其 Al_2O_3 含量、A/S 比值和 Li_2O 含量均显示其具有可综合利用价值. 遗憾的是, 对于 Li 的赋存状态目前也还是不清楚的, 一般而言, Li 可以呈矿物状态出现, 但在铝土矿中常呈吸附状态产出, 因此也被称为风化壳吸附型锂矿[1].

4　讨论——工业利用价值探讨

在目前技术经济条件下, 铝土矿中的钨和锂是否具有回收价值, 尚需要具体问题具体分析. 大竹园中的钨目前尚未查明其赋存状态, 但不排除作为副矿物产出的可能性. 矿区东南方向的梵净山一带也

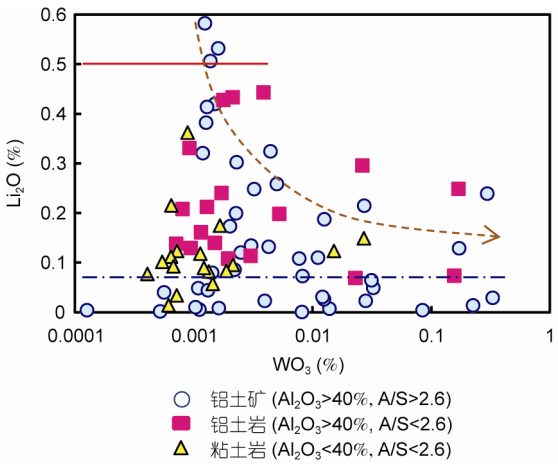


图 6　大竹园矿区不同类型样品中钨与锂的相关图解

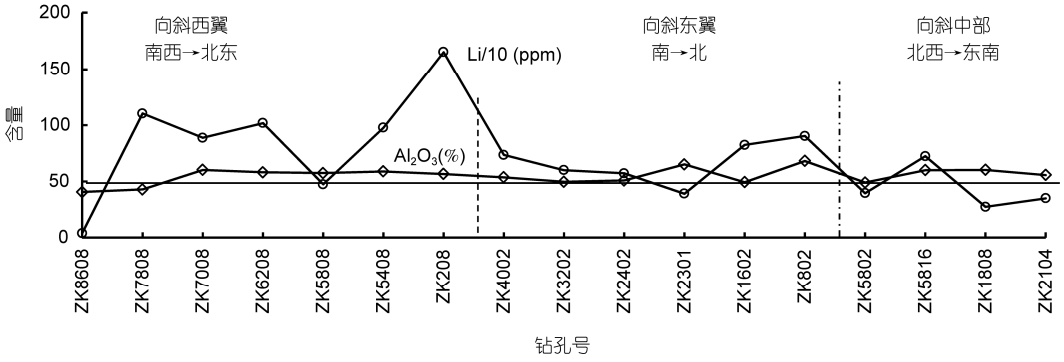


图 7　大竹园矿区不同钻孔中 Al_2O_3 含量和 Li 含量的变化曲线

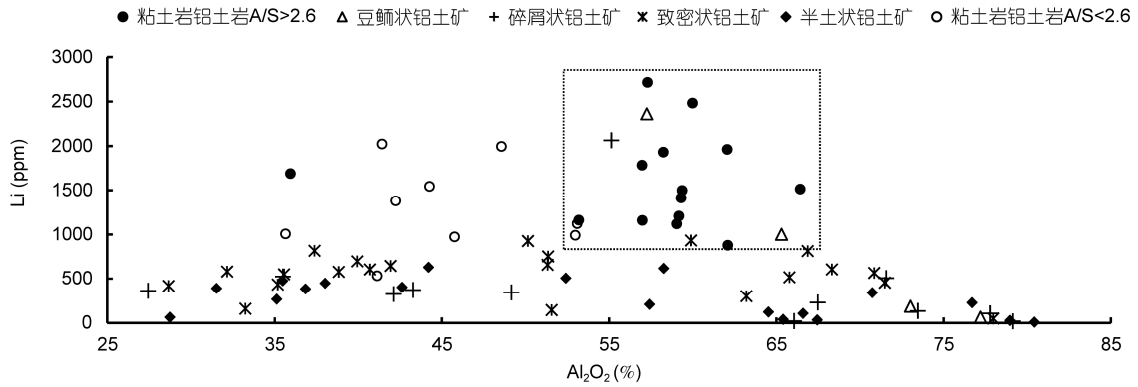


图 8　不同类型矿石 Al_2O_3 含量与 Li 含量的相关性图解

是贵州最古老的地块, 并且产出有标水岩钨锡矿、黑湾河钨锡矿等富集钨的源区, 那里的含钨地质体风化剥蚀下来的产物可能搬运到栗园向斜盆地中沉积下来, 并且在铝土矿的风化成矿的过程中得到进一步富集.

锂在铝土矿区的伴生产出并非少见. 在山西铝土矿分布区, 石炭纪铁铝岩组不但赋存有位居全国首位的铝土矿及耐火粘土矿, 赋存有阳泉式硫铁矿及山西式铁矿, 还赋存有古风化壳型稀有(锂)稀土(REE)粘土矿/铝土矿, 矿产很多, 被称为含矿岩系或含矿岩组(段). 陈平等[1]指出, 应重视此类古风化壳吸附型锂矿床的普查与勘探. 相比之下, 山西铁铝岩组中锂的高含量主要出现在平陆曹川的黑灰色粘土岩和黑色铝土岩中, 含 Li_2O 前者 1.675%~1.671%, 后者 1.916%~1.909%, 达到了铝土矿中富锂矿的标准. 对这种古风化壳型粘土岩锂矿, 美国可以把其中75%的锂提取出来(转引自陈平等[1]). 因此, 随着科技进步, 现代工业和日常生活对锂的需求越来越大, 应重视大竹园矿床中锂的综合回收利用, 并对贵州其他地区(乃至于扬子古陆)古风化壳型粘土矿床中的锂资源开展综合调查评价, 以期充分利用矿产资源并提升铝土矿的综合利用价值.

值得注意的是, 从图 6 可见, 大竹园铝土矿区 Li_2O 含量大于 0.50%、可以独立开采的锂矿本身也是铝土矿; 而 Li_2O 含量大于 0.05%、可以作为伴生矿产综合利用的锂资源, 既可以出现在铝土矿中, 也可以出现在 Al_2O_3>40%但质量较次、A/S<2.6 的铝土岩中, 还可以出现在粘土岩中. 也就是说, 除了铝土矿中的锂应该回收之外, 对于铝土岩和粘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, 在开展选冶实验的基础上, 给出适合于当前技术经济条件的工业指标(包括边界品位和工业品位), 重新圈定矿体尤其是独立锂矿体、共伴生锂矿体, 努力做到综合回收.

另外, 在冶金过程中, 通过在铝电解槽中添加锂盐或锂镁复合添加剂, 可以提高电解质的导电率, 降低初晶温度, 从而可以大大降低能耗(每吨 300~500 kWh)、增加产量、减少原材料消耗并改善环境, 在国内外广泛采用. 但锂盐昂贵, 消耗量又大, 生产成本较高. 为此, 我国早在上世纪 80 年代就研制了含锂氧化铝的拜耳法流程, 通过在配料中直接添加焙烧的锂辉石可以生产含锂的氧化铝, 既不会影响 Al_2O_3 的总回收率, 还可以降低能耗[8]. 那么, 大竹园地区的铝土矿及铝土岩乃至于部分地段的粘土岩中的锂是否可以充分利用, 值得深入研究, 即将含锂氧化铝作为目标产品重新审视矿石的特征并研究新的冶金流程. 在目前的工业指标中, 给出了 Al_2O_3 和 A/S 以及有害组分 S, CO_2, MgO 和 P_2O_5 的要求, 但没有给出 Li 的指标, 含锂铝土矿和无锂铝土矿在冶金方面的性能有无区别值得对比研究, 其成果对于资源的充分利用和有效利用至关重要.

5　结论

大竹园铝土矿是近年来新发现的大型矿床, 也是全国潜力评价工作中选取的典型矿床[9], 对其成因的深入研究、对其资源潜力的综合评价无疑具有示范性. 据文献[10]记载, 贵州六枝特区产于梁山组含锂

粘土岩中的郎岱洒志锂矿点, Li_2O 含量 0.12%~0.74%, 未发现含锂的单独矿物, 但估算了远景地质储量. 可见, 贵州铝土矿中具有潜在可利用锂资源的矿区, 还不仅是大竹园一处. 与大竹园相邻的瓦厂坪等矿区是否存在高含量的 W 和 Li 并具有利用价值也值得进一步研究. 初步估算大竹园铝土矿中锂金属量可达数十万吨, 达到大型以上规模. 2006~2010 年, 在全国重要矿种潜力评价项目执行过程中, 通过对国内 20 多个省区数百处铝土矿的资料调研, 系统进行过 W 和 Li(以及其他伴生矿种)评价者并不多, 因此, 在勘查铝土矿的过程中综合评价锂等伴生资源, 具有重要的理论和现实意义, 应该引起重视.

致谢　审稿专家提出了建设性的意见, 在此致谢.

参考文献

1　陈平, 柴东浩. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究. 太原: 山西科学技术出版社, 1997. 194
2　徐志刚, 陈毓川, 王登红, 等. 中国成矿区带划分方案. 北京: 地质出版社, 2008. 138
3　陈毓川, 王登红, 朱裕生, 等. 中国成矿体系与区域成矿评价. 北京: 地质出版社, 2007. 494
4　武国辉, 刘幼平, 张应文. 黔北务-正-道地区铝土矿地质特征及资源潜力分析. 地质与勘探, 2006, 42: 39–43
5　雷志远, 廖友常. 黔北大竹园铝土矿矿床地质特征及成因浅析. 西部探矿工程, 2007, (9): 94–97
6　苏小平, 杜芳应, 陈启飞, 等. 贵州省务川-正安-道真地区大竹园式铝土矿典型矿床特征及资源潜力预测. 贵州地质, 2010, 27: 27–33
7　刘平. 黔北务-正-道地区铝土矿地质概要. 地质与勘探, 2007, 43: 29–33
8　杨毅宏, 毕诗文, 李春荣, 等. 含锂氧化铝研制——拜耳法流程. 轻金属, 1988, (7): 17–21
9　陈毓川, 王登红, 徐志刚, 等. 全国重要矿产和区域成矿规律研究技术要求. 北京: 地质出版社, 2010. 179
10　中国矿床发现史编委会. 中国矿床发现史·贵州卷. 北京: 地质出版社. 1996