

文章编号: 1000-4734(2021)04-0391-09

铝土矿中伴生三稀元素研究进展

叶彤¹, 谷静², 王甘露¹, 黄智龙^{2*}

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 近年来国内外铝土矿中伴生三稀元素的研究表明, 众多铝土矿及赤泥中的三稀元素具有巨大的综合利用潜力, 部分矿床甚至已到达了工业生产的要求。三稀元素通常以类质同相形式进入矿物晶格和离子态吸附于矿物表面两种形式产出, 但在很多铝土矿中均发现有少量稀土独立矿物的存在。影响铝土矿床中三稀元素富集因素复杂, 包括成矿原岩、pH 值、氧化还原环境和赋存矿物等。目前, 电解铝的尾矿-赤泥中三稀元素的回收工艺也日渐成熟, 酸浸-萃取(离子交换)是主要提取方法。由于铝土矿中矿物组成细小且复杂, 其中三稀元素种类众多, 含量相对较低, 因此, 未来分辨率和精度更高的显微测试技术的应用将推动三稀元素在铝土矿分布、赋存形式和富集机理研究深入。

关键词: 铝土矿; 伴生三稀元素; 赋存状态; 富集机理

中图分类号: P579; P595; P618.7

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.065

第一作者: 叶彤, 女, 1996年生, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。E-mail: 1012334152@qq.com

Research progress on the associated rare earth, rare metal, and rare dispersed elements in the bauxite deposit

YE Tong¹, GU Jing², WANG Gan-lu¹, HUANG Zhi-long^{2*}

(1. College of Resource and Environment, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The researches on the rare earth, rare metal, and rare dispersed elements (RRR elements) in bauxite deposits at home and abroad in recent years show that the RRR elements in many bauxites and red muds have great potential value for comprehensive utilization. The RRR elements in some deposits have even reached the requirements for industrial exploitation. The RRR elements occurred usually in the forms of isomorphism entering into the mineral lattice and ionic adsorption on the mineral surface, but a small amount of independent rare earth minerals have been found in many bauxite ores. The factors affecting the enrichment of RRR elements in bauxite deposits are complex. They include metallogenic protolith, pH value, REDOX environment and RRR elements-bearing minerals. At present, the recycling process of RRR elements from the red mud of electrolytic aluminum tailings is becoming more and more mature, with the main extraction method of acid leaching and extraction (ion exchange). Because the mineral components of bauxite are small sized and complex ones and contain many kinds of RRR elements with relatively low contents, so the application of relatively high resolution and accuracy microscopic testing technology in the future will further promote the in-depth study on the distribution, occurrence form and enrichment mechanism of RRR elements in bauxite.

Keywords: Bauxite deposit; associated rare earth, rare metal and rare dispersed elements; occurrence and state; enrichment mechanism

收稿日期: 2020-10-21

基金项目: 贵州省科技支撑项目(编号: 黔科合支撑[2019]2859号); 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(编号: SKLODG-2018-01)

* 通讯作者, E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

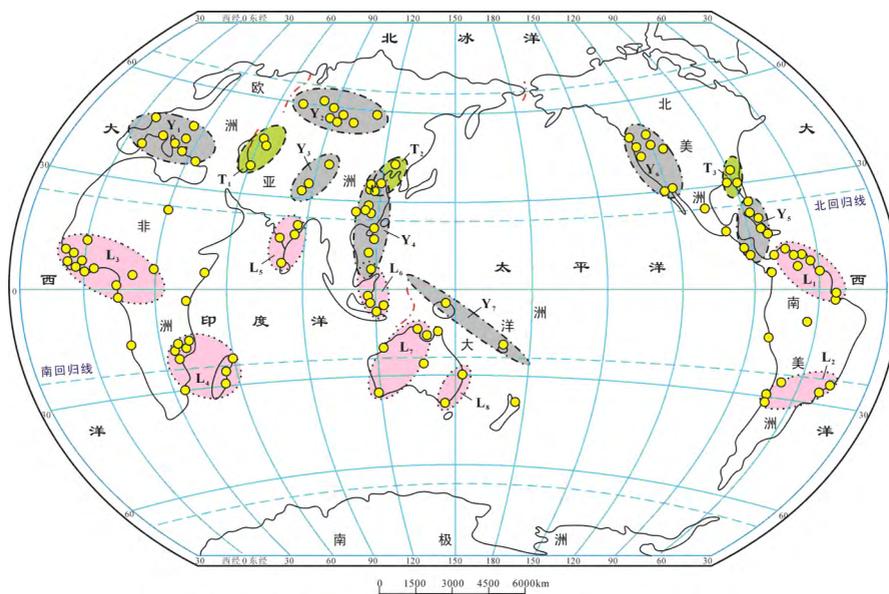
“三稀资源”是指稀土、稀有和稀散资源的统称，随着科技的发展，三稀元素逐渐成为新兴战略资源而日益受到各国和部门的重视^[1]，如为使欧盟保持经济竞争力和科技创新前缘地位，2017 年欧盟修订的“关键原材料清单”中，将铍、镓、锗、铟、铌、重稀土、轻稀土、钽、钼等三稀资源列入了 27 种关键战略资源之中。

铝土矿的形成是湿热气候条件下含铝岩石强烈化学风化和富集改造的结果，成矿作用的实质是非成矿（杂质）元素从成矿体系中大量活化并淋滤移出，而成矿元素发生相对富集的过程。越来越多的研究表明，铝土矿成矿过程中，也会同时富集一些稀有和稀土元素^[2]，铝土矿作为一些三稀金属的重要来源，其中伴生三稀金属元素的品位达到可回收利用标准已是屡见不鲜，甚至有些矿床可达到伴生三稀金属矿的规模^[1-20]。此外，在铝土矿冶炼过程产生的矿渣（赤泥）中也相对富集某些三稀元素，其含量甚至是铝土矿中的 2~3 倍，具有巨大的资源潜力^[2-20]。这些伴生金属的潜在价值甚至超过了铝土矿本身，使得铝土矿中伴生的三稀元素分布规律、赋存形式和成矿过程成为当前地学界研究的热点之一，近年来对伴生金属的研究也取得很多重要进展。本文对近年在铝土矿伴生三稀元素的分布、赋存状态、富集机理以及赤泥中三稀元素的回收等方面进行总结，并评述最新研究成果。

1 铝土矿及其伴生三稀资源的分布

1.1 铝土矿的分布及矿物组成

铝土矿是世界重要矿产资源之一，主要分布在非洲、大洋洲、南美和加勒比海、亚洲，包括几内亚、中国、伊朗、土耳其、黑山、希腊、西班牙、意大利、印度、多米尼加共和国及澳大利亚等 17 个国家^[3-4]（图 1）。作为铝土矿资源位居世界第五，仅次于澳大利亚的第 2 大铝土矿生产国^[3,5]，我国 90% 以上铝土矿资源主要分布在山西、贵州、河南以及广西四省，其资源储量分别占 41.6%、17.1%、16.7% 和 15.5%。此外，重庆、山东、云南、河北、四川、海南等 15 个省市也有一定的资源储量，但其资源量仅占全国的 9.1%^[6]。



红土型铝土矿：L₁-南美地台成矿省，L₂-巴西东南部成矿省，L₃-西非成矿省，L₄-东南非成矿省，L₅-印度成矿省，L₆-东南亚成矿省，L₇-西澳及北澳成矿省，L₈-东南澳成矿省

岩溶型铝土矿：Y₁-地中海成矿带，Y₂-乌拉尔-西伯利亚-中亚成矿带，Y₃-伊朗-喜马拉雅成矿带，Y₄-东亚成矿带，Y₅-加勒比海成矿带，Y₆-北美洲成矿带，Y₇-太平洋西南成矿带；沉积型铝土矿：T₁-东欧成矿省，T₂-中朝成矿省，T₃-北美成矿省

图 1 世界铝土矿分布略图^[10]

Fig. 1. A map showing the distribution of bauxite deposits in the world.

目前, 按照基岩不同可将铝土矿分为红土型和岩溶型, 其中红土型铝土矿的基底为硅酸盐岩, 而岩溶型铝土矿的基底则是喀斯特岩溶碳酸岩^[7]。全球铝土矿以红土型分布最广, 其中的矿石矿物以三水铝石为主, 而岩溶型铝土矿的分布在全球仅 15%^[7-9], 其中的矿石矿物以一水软铝石和硬水铝石为主, 我国 98% 以上的铝土矿都属于岩溶型^[7]。

全球铝土矿虽然在形成时间、空间、基底、物质来源及矿物含量等方面有所差异, 但是其中矿物组成差别不大, 基本都是由一水硬铝石、一水软铝石、三水铝石等铝矿物和金红石、锐钛矿、锆石和黄铁矿等副矿物以及高岭石、蒙脱石、绿泥石等粘土矿物组成, 只是其中矿物所占比例不同而已。值得注意的是, 一些铝土矿中分布有氟碳钙锶矿、磷钇矿和方铈矿等稀土独立矿物^[2-30]。

1.2 铝土矿中伴生三稀元素资源潜力

铝土矿中富含 Nb、Zr、Ga、REE、Sc、Hf、Ta、Li 等元素, 通过收集前人有关铝土矿中的伴生资源的研究成果表明, 大部分铝土矿中的三稀元素 (如 Ga、Li、REE、Sc 等) 均相对富集且具有回收利用价值, 部分甚至可以达到富集成矿规模^[2-20]。本文以 Li、Ga、Sc 和 REE 为例, 统计了全球代表性铝土矿中的含量, 以此来评价其中伴生三稀元素的资源潜力。

我国关于铝土矿的伴生三稀元素最低综合利用标准尚不完善, 目前仅有 Ga 在《矿产资源工业要求手册》中明确写出在其综合利用的最低指标 $w(\text{Ga}) > 20 \times 10^{-6}$, 稀土元素参照古风化壳吸附型稀土矿床的要求, 国内对于 Sc 元素暂无相关标准, 参照国外标准 $w(\text{Sc}) > 20 \times 10^{-6}$, 而 Li 参照我国南方某铝土矿的标准 ($w(\text{Li}_2\text{O}) \geq 500 \times 10^{-6}$)^[11]。由表 1 可知, Li、Ga、Sc 和 REE 在铝土矿中的伴生含量达到可回收的最低工业标准, 其他元素如 Rb、Ge、Ta 等也均在铝土矿中呈现出巨大潜力。

赤泥作为铝土矿炼铝的矿渣, REE、Sc、Nb、Ti、Ga 等三稀元素在其中同样富集, 其富集程度为原矿的 1.22~1.76 倍, 具有巨大的回收利用空间^[2-20]。已有的研究表明, 世界范围内赤泥中 Sc 含量范围通常在 $41 \times 10^{-6} \sim 254 \times 10^{-6}$ 之间^[12], 其中伴生的 REE、Nb、Ta 和 Sc 等元素均以氢氧化物沉淀形式存在, 且不均匀地分布在方钠石和钙霞石等矿物中^[13]。

表 1 国内外铝土矿中 Li、Ga、Sc 和 REE 元素含量
Table 1. Contents of Li、Ga、Sc and REE of bauxite in the world

矿区	$w(\text{Li})/10^{-6}$	$w(\text{REE})/10^{-6}$	$w(\text{Ga})/10^{-6}$	$w(\text{Sc})/10^{-6}$
小山坝 ^[11]	493	613	35.5	18.9
务一正一道 ^[14]	-	10372	85.6	25.1
瓮安杉树坳 ^[15]	165	-	37.7	35.9
瓦厂坪 ^[16]	877	358	60.3	25.6
新民 ^[16]	419	3589	36.6	14.0
新木—晏溪 ^[16]	204	559	33.8	14.1
大竹园 ^[16]	741	159	49.6	21.3
伊朗 ^[7]	-	982	71.0	77.0
黑山 ^[17]	-	1805	45.0	70.0
印度 ^[18]	-	428	104	33.4
意大利 ^[19]	-	482	71.0	55.0
土耳其 ^[20]	-	709	71.1	-
河南 ^[21]	-	568	152	37.8
边界品位	$w(\text{Li}_2\text{O}) \geq 0.05\%$	$w(\text{LREO}) > 0.07\%$; $w(\text{HREO}) > 0.05\%$	$w(\text{Ga}) > 0.002\%$	$w(\text{Sc}) > 0.002\%$
工业品位	$w(\text{Li}_2\text{O}) \geq 0.08\%$	$w(\text{LREO}) > 0.1\%$; $w(\text{HREO}) > 0.08\%$	$w(\text{Ga}) > 0.005\%$	$w(\text{Sc}) > 0.005\%$

注: “-” 无相关数据

山西是我国铝土矿资源储量最大的省份, 铝土矿中伴生三稀元素 (REE、Nb、Ta、Ga、Sc) 含量均可到达工业综合回收标准, 且储量也十分可观。经估算, 其中含矿岩系中稀土氧化物、Nb 和 Ta 氧

化物、Ga、Sc 的资源储量分别为 19057.97 万吨、1917.18 万吨、699.47 万吨、674.53 万吨^[22-25]。在贵州小山坝剖面中, $w(\text{Li})$ 平均为 397×10^{-6} , 最高可达 613×10^{-6} , 已达到了 Li 元素的经济化回收所需的最低品位^[26]。此外, 广西铝土矿冶炼过程中产生的赤泥中也富集三稀元素, 其赤泥资源量约 4000 万吨, 其中 REE、Ga、Nb+Ta、Zr 的资源量分别为 5.56 万吨、0.24 万吨、1.96 万吨、13.97 万吨^[27-29]。由此可见, 铝土矿以及赤泥中的三稀元素存在巨大的潜在利用价值, 这些三稀资源的价值甚至会超过主导产品氧化铝的价值。因此, 对铝土矿和赤泥中的三稀元素的综合利用研究不仅可以为铝土矿产业找到新的经济增长点, 还可以解决赤泥污染及其堆放难题, 从而实现环境友好型和经济最大化的工业效益。

2 铝土矿中伴生三稀元素的赋存形式

关于铝土矿中伴生三稀元素的赋存形式, 前人已有较多成果, 通常认为三稀元素主要以以下 3 种形式存在于铝土矿中^[15,20,30-34]:

1) 以离子形式吸附在铝矿物、粘土矿物以及副矿物表面。REE 属于镧系元素, 其化学性质会有所相似且离子半径越大越容易吸附在粘土矿物的表面, 因此 LREE 比 HREE 更容易吸附在粘土矿物、磷酸盐矿物、锆石、锐钛矿、金红石以及 Fe、Mn 氧化物等矿物表面^[35]。Li 主要以分散状态吸附于高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石等矿物中^[13]。Nb、Ta、Zr、Hf、V、Th、Ti 等作为铝土矿矿化过程中的不活动性元素, 极易吸附在粘土矿物表面^[2,8,13]。

2) 以类质同相的形式赋存于铝矿物、粘土矿物以及副矿物的晶格中。由于 REE³⁺与 Al³⁺的地球化学性质相近, 因此, REE³⁺可以以类质同相的形式代替一水铝石或三水铝石中的 Al³⁺而存在于铝矿石中。此外, 已有的研究表明, 锆石与 REE 的关系也十分密切, Ce⁴⁺可以替代锆石结构中 Zr⁴⁺而以类质同相的形式存在于碎屑锆石中; Lu³⁺、Y³⁺离子半径与 Zr⁴⁺离子半径接近, 容易进入锆石晶格, 导致锆石中强烈富集 HREE, 形成“磷钇矿式”置换^[15]。Ga 与 Al 的地球化学性质十分相近, 因此两者在铝土矿中相伴相生, 其中 Ga³⁺会以类质同相的形式取代 Al³⁺而存在于铝土矿中。除此之外, Ga 还可以以类质同相形式置换矿物中部分 Fe³⁺及 Ti⁴⁺存在于其他矿物晶格中^[36]。在铝土矿中, Sc³⁺极易以等价态的形式类质同相地置换 Al³⁺或 Fe³⁺, 从而赋存于各种矿物晶格中^[19]。Nb、Ta、V 容易在 Ti 氧化矿物中富集(如: 金红石、锐钛矿)^[8,25,20], V 在缺氧/贫氧环境下, 会通过替代铝和铁在八面体的位置富集于伊利石和绿泥石中, Zr、Hf 和 Th 则会在锆石中富集^[37]。

3) 独立矿物形式。铝土矿中存在独立稀土矿物国外已有较多相关报道, 如意大利、多米尼加共和国、希腊、黑山、土耳其等地的铝土矿中发现了方钷矿、独居石、针磷钇铈矿、氟碳钙铈矿、氟碳钷矿、磷钇矿、纤磷钙铝石、磷铝钷矿等矿物^[38-45]。我国 2010 年首次在广西曲阳发现了氟碳钙铈矿 (CaCe_{1.1}La_{0.9}(CO₃)₃F₂) 和针磷钇铈矿 (Y(PO₄)₂·2(H₂O)) 稀土独立矿物^[46], 随后在贵州、河南、广西等地也发现了方钷矿、氟碳钙铈矿、磷钇矿、独居石、氟碳钷矿、方钷矿和针磷钇铈矿等矿物^[21,47-49]。事实上, 全球范围内的岩溶型铝土矿中广泛分布有稀土碳氟化合物, 并以氟碳钷矿 (REECO₃F) 和氟碳钙铈矿 (CaREE(CO₃)₃F₂) 为主, 其中稀土元素以 REE³⁺形式替代氟碳钙铈矿晶格中的 Ca²⁺^[50]。

此外, Ga 有 3 种独立矿物, 硫镓铜矿、水镓矿、硫铜镓矿^[35], 但自然界中 Ga 极为分散, 一般以类质同相或离子吸附的形式存在于矿物中。目前的研究表明, Rb 与 Nb 在自然界中均无独立矿物存在, Ti 在铝土矿中主要以金红石存在, 锐钛矿次之^[51]。

3 三稀元素在铝土矿中富集机理及其影响因素

认识铝土矿中伴生的三稀元素富集机理是铝土矿中三稀元素核心研究内容, 也是深化铝土矿成矿机制研究的理论基础, 并对提高铝土矿综合利用有着重要的意义。铝土矿中伴生三稀元素富集机理成

为铝土矿地球化学研究的热点和难题, 目前, 众多研究表明铝土矿中三稀元素的活化、迁移、富集受以下多种因素影响:

1) **成矿原岩** 铝土矿的成矿原岩中的三稀元素原始丰度直接影响铝土矿中的三稀元素含量, 即含矿岩系中三稀元素对于原岩具有一定的继承性。已有的研究表明, 原岩中 REE 的丰度以及分配模式与铝土矿中十分相似, 且搬运沉积的过程对于三稀元素的含量影响较小^[52-54]。因此, 原岩的化学组成和风化程度是影响到岩溶铝土矿剖面中三稀元素含量的 2 个重要因素, 具体表现为原岩中三稀元素的含量越高, 铝土矿中副矿物和三稀元素的含量也越高, 且原岩的风化程度越强, 铝土矿中副矿物和三稀元素含量也越高^[26]。

2) **pH** 铝土矿成矿过程中溶液的 pH 对 REE 的吸附影响明显, 粘土矿物表面和溶液中的 REE 的浓度平衡主要受到 pH 导致的吸附/解吸^[55]。当 pH 值增加时, REE 以吸附态赋存于粘土矿物表面, 而当 pH 值降低时, REE 则会游离出进入溶液而进行迁移^[9]。因此, 在酸性条件下, REE 很容易从风化剖面中迁移, 而在中性或碱性条件下 REE 则易吸附在矿物表面而富集。此外, 由于元素地球化学行为的差异, HREE 的离子半径小于 LREE, 其吸附能力相对弱于 LREE, 因此在风化剖面下部碱性环境中会出现 REE 分馏且富集 LREE 的现象。此外, pH 除了对 REE 的离子吸附有影响外, 还会影响到稀土独立矿物的形成。大量的研究成果表明, 不同的稀土矿物形成于不同的环境。在酸性条件下有利于磷钇矿和方钇矿的形成, 而碱性条件下, 会形成 REE-碳酸盐络合物, 有利于氟碳钙钇矿的形成。在一定 pH 变化范围内, 稀土独立矿物可以相互转换, 如 pH 在 0.5~3.0 之间, 温度 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的时候, 针磷钇钪矿会转换成磷钇矿^[48]。

3) **氧化还原环境** REE 以 REE^{3+} 的形式存在于溶液中, 由于氧化还原的影响, 会使 Ce^{3+} 变为 Ce^{4+} 而显示出正 Ce 异常。人们普遍认为, 稀土元素主要是作为风化剖面上部粘土颗粒或稀土元素矿物(如方钇矿)表面吸附的离子运入岩溶环境中的。在铝土矿剖面上部氧化环境中, Ce^{3+} 会从离子吸附态被氧化成 Ce^{4+} 而形成方钇矿, 随着深度的增加, 氧逸度降低, 碱性增加, Ce^{4+} 会被还原成 Ce^{3+} 而与溶液中的氟碳酸盐形成络合物而富集^[46]。在某些情况下, 由于 Ce^{3+} 被 Mn 和 Fe 氧化物氧化成 Ce^{4+} , 可以在风化剖面中发现含钇的锰氧化物以及铁锰氧化物和方钇矿的混合物。

4) **铁锰氧化物** 铝土矿中的 La 含量强烈依赖于 Fe 含量, Fe 矿物在 REE 分布中起着重要作用。REE (特别是 LREE) 由于针铁矿的存在而主要富集于富铁铝土矿层中。在强烈的风化过程中, Ni 在很大程度上可形成 Ni^{2+} 离子而溶解^[8], 但铝土矿中 Ni 的含量会受到与氢氧化铁的存在相关吸附机制的影响。此外, Sc^{3+} 通常与 Fe^{3+} 置换而存在于 Fe 的化合物中, 在潮湿环境下, Fe_2O_3 和 REEs 与 Th 和 Pb 常以微小的矿物晶体存在^[51]。

5) **赋存矿物** REE-碳氟化合物是岩溶铝土矿中最常见的 REE 矿物, 在这些矿物中, Ce 在稀土元素中占主导地位, 这种矿物的存在会显着影响 REE 模式的形状, 并造成矿石呈现明显的 Ce 异常。独居石的矿物控制可导致 LREE 相对于 HREE 的分馏富集, 如在黑山铝土矿中区分出了 4 种 REE 磷酸盐矿物: 自生独居石、残余独居石、自生磷钇矿和残余磷钇矿, 这 4 种磷酸盐矿物对于不同 REE 的控制作用也有所不同。两种独居石中均富含 La、Pr、Sm、Gd 与 Dy 的 LREE, 且在自生独居石中更加富集, 除此之外, 自生独居石对于 Nd, 残余独居石则对于 Ce 有着明显控制作用。两种磷钇矿则与独居石有所不同, 都富含 HREE (Gd、Dy、Er、Yb) 而贫乏 LREE (La、Ce、Pr、Eu、Nd、Sm)。自生磷钇矿中含有少量 V 与 Sc, 而残余磷钇矿中则不含有^[17]。此外, 一些低溶解度元素(例如 Zr、Th、Ti、V、Ga)集中在碎屑锆石和独居石(Zr、Th)中, 以及锐钛矿(Ti、V)和赤铁矿(Ga)中^[56]。

4 赤泥中三稀元素回收工艺

1) **Sc** Sc 属于典型的稀散亲石元素, 铝土矿中 Sc_2O_3 含量一般在 40~150 $\mu\text{g/g}$ 之间, 经过生产氧化铝后可在赤泥中富集 98% 以上, 其含量最高可达 0.02%, 因此在工业生产过程中通常选用赤泥来提

取 Sc, 目前赤泥中提取 Sc 的回收工艺主要分为湿法冶金和火法-湿法冶金^[57-60]。湿法冶金是将赤泥直接用高浓度的酸进行酸浸, 使 Sc 与杂质离子从赤泥中进入溶液, 再用萃取剂萃取以及碱反萃取后通过离子交换得到 Sc_2O_3 , 最后经过焙烧得到 Sc。火法-湿法冶金主要是将赤泥中的 Fe、Al 以及 Sc 通过反复烧结而分离, 使得 Sc 能富集在白泥中(白泥中的 Sc 含量是赤泥中的 2.65 倍), 在通过酸浸-萃取(或离子交换)得到 Sc。湿法和火法-湿法冶金虽然工业流程有所差异, 但是两者都是通过将 Sc 和其他金属离子逐步分离, 通过酸浸使 Sc 富集于溶液中, 再用溶剂萃取(离子交换)回收 Sc。此外在合适的条件下, 用磷酸、盐酸、硫酸和氟化钙进行酸浸, P_2O_4 与 P_5O_7 进行萃取都能提取出 98% 左右的 Sc。此外, 特殊的选择性吸附剂, 例如疏水离子液体双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺铍(HbetTf₂N)、树脂 D201 以及 D2EHPA 和 TBP 组成的有机体系在 Sc 的提取中起着重要作用^[61-67]。

2) **Ga** 铝土矿电解过程中约 70% 的 Ga 被溶解并富集在母液中, 全球 90% 的 Ga 来源于电解铝过程的回收, 铝土矿中剩余的 30% 未溶解的 Ga 留在赤泥中。Ga 的回收工艺包括: 分步沉淀, 电化学沉积, 溶剂萃取和离子交换。近年的研究表明, 溶剂萃取和离子交换与其他方法相比具有更好的萃取性能, 因为其流程较简单, 且不会污染环境。对于从赤泥中提取 Ga 的工艺鲜有人进行报道, 一些学者尝试利用酸浸-离子交换法从赤泥中提取 Ga, 比较了用盐酸、硫酸和硝酸进行酸浸的 Ga 的浸出效率, 结果表明盐酸对 Ga 的浸出效率最高, 可达 97.73%, 最佳浸出的盐酸浓度为 159 g/L, 温度 55 °C, 时间 4h, 液固比为 8 mL/g, 此条件下 Ga 的浸出效率为 94.77%。随后经过除铁、再循环工艺来浓缩 Ga, 采用第 6 个循环液中(Ga 浓度 20.52 mg/L)进行离子交换处理, 可得到 Ga 含量 97.54% 的浓缩液^[68]。

3) **REE** 与铝土矿相比, 赤泥中 REE 的富集系数约为 2, 赤泥中的 REE 浓度可能在 500~1700 mg/kg 之间。从赤泥中提取 REE 通常使用湿法冶金或热解湿法冶金工艺, 广泛利用溶液(无机酸、 CO_2 、生物浸出、高酸性离子液体)浸出, 选择性溶解 REE, 并通过离子交换或溶剂萃取进一步富集母液^[69-73]。在赤泥浸出液中, 聚乙烯亚胺(PEI)改性壳聚糖材料(PEI-壳聚糖材料)可作为 La 离子的有效吸附剂, 轻松地将 La 与 Al 离子分离, 分离系数为 3.1。单金属的吸附行为表明对 La 离子具有 2.015 mmol/g 的快速有效吸附能力。N 原子通过共享电子对与 La 形成配位键, 从而形成八元螯合环。PEI-壳聚糖材料还显示出极好的可重复使用性, 经过 4 次循环后再生效率达到 90%^[74]。

5 结 论

全球铝土矿与赤泥中的富集三稀元素, 部分矿床甚至可以达到工业生产水平, 其潜在的经济价值可能甚至超过了主导产品氧化铝。近年来有关铝土矿中三稀元素的研究也取得很多关键性进展, 本文系统的总结了铝土矿中三稀元素的分布、赋存状态、富集机理以及赤泥中三稀元素的回收等研究成果, 获得以下认识:

1) 铝土矿中富集 Nb、Zr、Ga、REE、Sc、Hf、Ta 等多种三稀元素, 大部分矿床中的三稀元素(如 Ga、Li、REE、Sc 等)具有综合回收利用的价值, 部分可以达到富集成矿规模。REE、Sc、Nb、Ti、Ga 等三稀元素在赤泥中同样富集, 其富集程度为原矿的 1.22~1.76 倍, 存在巨大的回收利用空间。

2) 铝土矿中伴生三稀元素主要有 3 种赋存状态: 以离子形式吸附于铝矿物与粘土矿物以及副矿物表面、以类质同相的形式赋存于铝矿物与粘土矿物以及副矿物的晶格中、以独立的矿物分布粘土矿物间隙。

3) 三稀元素在铝土矿中富集受到多种因素制约, 包括成矿原岩、pH 值、Fe 与 Mn 氧化物、氧化还原环境和载体矿物等。

4) 赤泥中的部分三稀元素的回收技术已取得显著成果, 已发现电解铝过程中, 98% 的 Sc 存在于赤泥中, REE 在赤泥中的富集系数是铝土矿的 2 倍, Ga 以 $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ 的形式存在于循环母液中, 表明赤泥可能是今后铝土矿资源综合利用的重要方向之一。

虽然前人对铝土矿中伴生的三稀元素研究取得较多进展,但是在赋存形式及富集机理等研究依然存在诸多难题:1)铝土矿中矿物组成细小且复杂,其中三稀元素含量多低于电子探针检出限,常规扫描电镜等已无法获取其精确含量,难以深入认识矿物中这些有用元素的分配、分布和赋存形式;2)以往的研究大多是根据三稀元素与其他元素的相关性来推断三稀元素的载体矿物,根据剖面不同部位物理化学性质的差异来推断影响三稀元素分布因素,而这只是间接证据,目前尚缺乏实际的地球化学和矿物学依据。因此,三稀元素在铝土矿分布、赋存形式和富集机理研究将有待于分辨率和精度更高的显微测试技术的应用。

参 考 文 献:

- [1] 王登红,王瑞江,李建康,等.中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述[J].中国地质,2013,40(2):361-370.
- [2] Calagari A A and Abedini A. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 94(1-3): 1-18.
- [3] Liu W C, Yang J K, Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3-4): 220-231.
- [4] 龙克树,付勇,龙珍,等.全球铝土矿中稀土和钽的资源潜力分析[J].地质学报,2019,93(6):1279-1295.
- [5] 徐华军.氧化铝工业回收伴生元素的研究现状[J].有色冶金节能,2008(4):59-61.
- [6] 李宛霖,夏举佩,陈正杰,等.我国铝土矿资源储量及分布[J].西部皮革,2019,41(2):74-75.
- [7] 宋立方,杜登峰,李献龙,等.古风化壳型铝土矿中稀土元素地球化学特征[J].矿产勘查,2019,10(5):1141-1146.
- [8] Ahmadnejad F, Zamanian H, Taghipour B, et al. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 755-783.
- [9] Liu X F, Wang Q F, Zhang Q Z, et al. Mineralogical characteristics of the superlarge Quaternary bauxite deposits in Jingxi and Debao counties, western Guangxi, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2012, 52: 53-62.
- [10] 黄智龙,金中国,向礼贤,等.黔北务正道铝土矿成矿理论及预测[M].北京:科学出版社,2014:2.
- [11] 叶霖,潘自平,程增涛.贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素分布规律研究[J].矿物学报,2008(2):105-111.
- [12] Vind J, Malfliet A, Bonomi C, et al. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue[J]. Minerals Engineering, 2018, 123: 35-48.
- [13] Mongelli G, Buccione R, Gueguen E, et al. Geochemistry of the apulian allochthonous karst bauxite, Southern Italy: Distribution of critical elements and constraints on Late Cretaceous Peri-Tethyan palaeogeography[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 77: 246-259.
- [14] 龙克树,付勇,陈蓁,等.黔北铝土矿稀土元素富集机制——以新民铝土矿为例[J].矿物学报,2019,39(4):443-454.
- [15] 马荣,黄隆辉,黄勇灵,等.瓮安杉树坳铝土矿地质及地球化学特征研究[J].贵州地质,2019,36(3):239-245.
- [16] 金中国,刘玲,黄智龙,等.贵州务-正-道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J].地质学报,2019,93(11):2847-2861.
- [17] 谷静,黄智龙,金中国,等.贵州务川瓦厂坪铝土矿床稀土元素地球化学特征及其对成矿过程的指示[J].矿物学报,2015,35(2):229-238.
- [18] Meshram R R and Randive K R. Geochemical study of laterites of the Jamnagar district, Gujarat, India: Implications on parent rock, mineralogy and tectonics[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 42(6): 1271-1287.
- [19] Mongelli G, Buccione M B R, Sinisi R. Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities[J]. Ore Geology Reviews, 2014, 63: 9-21.
- [20] Karadağ M M, Küpeli S, Arýk F, et al. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortaş bauxite deposit (Seydişehir/Konya-Southern Turkey)[J]. Chemie der Erde-Geochemistry-Interdisciplinary Journal for Chemical Problems of the Geosciences and Geoecology, 2008, 69(2): 143-159.
- [21] Zhu K Y, Su H M, Jiang S Y. Mineralogical control and characteristics of rare earth elements occurrence in Carboniferous bauxites from western Henan Province, north China: A XRD, SEM-EDS and LA-ICP-MS analysis[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 114: 103144.
- [22] 李宏建,王丽芳.山西铝土矿资源的综合利用前景[J].采矿技术,2002(1):3-4+21.
- [23] 于磊.浅析稀散元素镓在山西的富集特征[J].西部探矿工程,2017,29(2):112-113+116.
- [24] 焦菲,王华波,刘卫强.山西五台县天和铝土矿“三稀”元素类型及分布特征[J].华北自然资源,2019(2):41-44.
- [25] 董清雷.山西交口-汾西地区铝土矿中稀土元素特征及赋存规律研究[J].华北国土资源,2018(4):11-13.
- [26] Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, et al. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 190: 170-186.
- [27] 陈粤,周辉,张家兴,等.桂西铝土矿中三稀金属矿产开发潜力探究[J].矿产与地质,2017,31(4):671-675.

- [28] 张青伟, 缪秉魁, 王登红, 等. 桂西铝土矿中伴生元素研究现状[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 917-918.
- [29] 张佳莉, 张青伟, 阳纯龙, 等. 桂西铝土矿中稀有和稀散元素地球化学特征[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(1): 153-159.
- [30] Mutakyahwa M K D, Ikingura J R, Mruma A H. Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto District, Usambara Mountains, Tanzania[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2003, 36(4): 357-369.
- [31] Sidibe M and Yalcin M G. Petrography, mineralogy, geochemistry and genesis of the Balaya bauxite deposits in Kindia region, Maritime Guinea, West Africa[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2019, 149: 348-366.
- [32] 王誉树, 孙景敏, 李翠芬, 等. 河南省铝土矿伴生钛资源调查研究[J]. 现代矿业, 2019, 35(3): 132-135.
- [33] 凌坤跃, 温汉捷, 张正伟, 等. 白云岩风化剖面元素地球化学特征:对黔中九架炉组“三稀金属”富集机制的启示[J]. 岩石学报, 2019, 35(11): 3385-3397.
- [34] 王莉, 梁涛, 卢仁, 等. 河南汝州—宝丰—鲁山地区铝土矿 Li、Ti、Ga、Zr、Nb 和 LREE 的矿化特征[J]. 矿产勘查, 2017, 8(4): 591-598.
- [35] 于磊. 浅析稀散元素镓在山西的富集特征[J]. 西部探矿工程, 2017, 29(2): 112-113+116.
- [36] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务—正—道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和铊分布规律[J]. 中国地质, 2015, 42(6): 1910-1918.
- [37] Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 103325.
- [38] Torró L, Proenza J A, Aiglsperger T, et al. Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 114-131.
- [39] Mongelli G. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy)[J]. *Chemical Geology*, 1997, 140(1): 69-79.
- [40] Mamei P, Mongelli G, Oggiano G, et al. Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2007, 96(5): 887-902.
- [41] Radusinović S, Jelenković R, Pačevski A, et al. Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 80: 406-428.
- [42] Mordberg L E, Stanley C J, Germann K. Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65(1): 81-101.
- [43] Ahmadnejad F, Zamanian H, Taghipour B, et al. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 755-783.
- [44] Kalatha S, Perraki M, Economou-Eliopoulos M, et al. On the Origin of Bastnaesite-(La,Nd,Y) in the Nissi (Patitira) Bauxite Laterite Deposit, Lokris, Greece[J]. *Minerals*, 2017, 7(3): 45.
- [45] Putzolu F, Papa A P, Mondillo N, et al. Geochemical Characterization of Bauxite Deposits from the Abruzzi Mining District (Italy)[J]. *Minerals*, 2018, 8(7): 298.
- [46] Wang Q F, Deng J, Liu X F, et al. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 39(6): 701-712.
- [47] Wang X M, Jiao Y Q, Du Y S, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 133: 103-117.
- [48] Li Z H, Din J, Xu J S, et al. 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*, 2013, 133: 88-102.
- [49] Liu X F, Wang Q F, Zhang Q Z, et al. Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 75: 100-115.
- [50] Gu H N, Guo T F, Wen H J, et al. Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106076.
- [51] 姬清海, 姬果, 霍光谱, 等. 新安县郁山铝土矿地质特征及伴生元素的研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(3): 10-14.
- [52] 向贤礼, 金中国, 黄智龙, 等. 黔北北部铝土矿成矿物质源碎屑锆石 REE 特征及成因探讨[J]. 矿产勘查, 2015, 6(3): 276-285.
- [53] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务正道地区铝土矿床稀土元素组成及地质意义[J]. 地质与勘探, 2012, 48(6): 1067-1076.
- [54] 谷静, 黄智龙, 金中国, 等. 黔北务-正-道地区瓦厂坪铝土矿床稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 198-199.
- [55] Khosravi M, Abedini A, Alipour S, et al. The Darzi-Vali bauxite deposit, West-Azarbaidjan Province, Iran: Critical metals distribution and parental affinities[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2017, 129: 960-972.
- [56] Radusinović S, Jelenković R, Pačevski A, et al. Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikšić area, Montenegro)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 80: 406-428.
- [57] Alkan G, Yagmurlu B, Gronen L, et al. Selective silica gel free scandium extraction from Iron-depleted red mud slags by dry digestion[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 266-272.

- [58] Anawati J and Azimi G. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching[J]. Waste Management, 2019, 95: 549-559.
- [59] Narayanan R P, Kazantzis N K, Emmert M H. Process for Scandium Recovery from Jamaican Bauxite Residue: A Probabilistic Economic Assessment[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 9(3): 578-586.
- [60] Zhou K G, Teng C Y, Zhang X K, et al. Enhanced selective leaching of scandium from red mud[J]. Hydrometallurgy, 2018, 182: 57-63.
- [61] Li G H, Ye Q, Deng B N, et al. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues[J]. Hydrometallurgy 2018, 176: 62-68.
- [62] Zhu X B, Niu Z P, Li W, et al. A novel process for recovery of aluminum, iron, vanadium, scandium, titanium and silicon from red mud[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103528.
- [63] Zhu X B, Li W, Xing B L, et al. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with CaF_2 and solvent extraction with P_5O_7 [J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(9): 1003-1008.
- [64] Onghena B, Borra C R, Gerven T V, et al. Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betanium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 176: 208-219.
- [65] Zhang X K, Zhou K G, Wu Y H Z, et al. Separation and recovery of iron and scandium from acid leaching solution of red mud using D201 resin[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 38(12): 1322-1329.
- [66] Zhu X B, Li W, Tang S, et al. Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P_5O_7 from hydrochloric acid leaching solution of red mud[J]. Chemosphere, 2017, 175: 365-372.
- [67] Wang W W, Pranolo Y, Cheng C Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108:96-102.
- [68] Lu F H, Xiao T F, Lin J, et al. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ionexchange process under normal atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 124-132.
- [69] Nayak S and Devi N. Studies on extraction of gallium (III) from chloride solution using Cyphos IL 104 and its removal from photodiodes and red mud[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 191-197.
- [70] Davris P, Balomenos E, Pnias D, et al. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid[J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 125-135.
- [71] Davris P, Balomenos E, Pnias D, et al. Chapter 12 - Leaching Rare Earth Elements from Bauxite Residue Using Brønsted Acidic Ionic Liquids[J]. Rare Earths Industry, 2016: 183-197.
- [72] Deng B N, Li G H, Luo J, et al. Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115714.
- [73] Zhang X K, Zhou K G, Chen W, et al. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach[J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2): 485-466.
- [74] Zhao F P, Yang Z Q, Wei Z S, et al. Polyethylenimine-modified chitosan materials for the recovery of La(III) from leachates of bauxite residue[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124307.