

朱云, 郭琳, 于汀汀, 等. 提取风化壳淋积型稀土矿中稀土元素的前处理方法探讨[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 877-887. doi: 10.15898/j.ykcs.202308070130.

ZHU Yun, GUO Lin, YU Tingting, et al. Discussion on Pretreatment Method for Extracting Rare Earth Elements from Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 877-887. doi: 10.15898/j.ykcs.202308070130.

提取风化壳淋积型稀土矿中稀土元素的前处理方法探讨

朱云¹, 郭琳¹, 于汀汀¹, 芦苒¹, 张磊¹, 屈文俊¹, 丁竑瑞², 马生凤^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 传统观点认为, 风化壳淋积型稀土矿床(即离子吸附型稀土矿床)中, 稀土主要以吸附态赋存于风化壳黏土矿物表面, 其他赋存形式占比较少。但近年来的同步辐射研究显示, 稀土元素也同时以内层络合物形式存在, 而内层络合物的存在可能会抑制稀土元素的离子交换。如何将风化壳淋积型稀土矿中各种形态的稀土元素有效地溶出, 对于提高稀土资源利用率十分重要。本文选取南岭地区风化壳淋积型稀土矿石样品, 选择混合酸(五酸)消解、盐酸消解、硝酸消解、硫酸铵浸提的前处理方式, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定, 探讨样品中稀土元素的溶出情况。结果表明, 采用混合酸(五酸)能够溶出样品中的全相稀土; 盐酸或硝酸能够溶出以离子状态吸附于黏土矿物或铁锰氧化物中的稀土元素, 以及以碳酸盐、磷酸盐等形式存在的稀土元素; 硫酸铵浸提则只能将离子相的稀土元素置换出来。采用硝酸、盐酸溶出的稀土量, 占混合酸(五酸)消解溶出稀土量(全相稀土)的 71.7%~97.5%, 硫酸铵浸提溶出的稀土量(离子相稀土)最低, 仅是全相稀土量的 9.1%~75.5%。 Sc^{3+} 的离子半径明显小于其他稀土元素, 其提取率也明显低于其他稀土元素; 铈(Ce)不同于其他稀土元素的分异-富集特性, 使其在硫酸铵浸提中提取率与其他稀土元素不一致。

关键词: 风化壳淋积型稀土矿; 样品处理; 稀土元素(REEs); 酸溶; 硫酸铵浸提; 电感耦合等离子体质谱法

要点: (1) 风化壳淋积型稀土矿中稀土元素的提取效率, 受稀土元素化学特性和赋存状态的影响。

(2) 由于 Sc^{3+} 的离子半径明显小于其他稀土元素, 其提取率较低。

(3) Ce 元素不同的富集-分异特性, 使其在硫酸铵浸提中提取率与其他稀土元素不一致。

中图分类号: P617.8; O657.31

文献标识码: A

风化壳淋积型稀土矿床, 即离子吸附型稀土矿床, 此类矿床轻重稀土元素分配齐全, 且可不经矿物分解的形式来分离稀土元素, 是中国的优势矿产资源, 也是世界上稀缺的矿产资源^[1-5]。风化壳淋积型稀土矿床中稀土元素的赋存状态非常复杂, 前人将此类矿床中的稀土元素划分为离子吸附相(含可交换性吸附态、专性吸附态), 胶体分散相(含胶体吸附态、凝胶态), 独立矿物相(含表生矿物态、残留矿物态), 晶格杂质相(含类质同象态、内潜同晶态), 这

“四相八态”被称为“全相”稀土。目前“离子型”稀土提取工艺基本只能利用“可交换吸附态”的稀土元素即“离子相”稀土, 其他相态的稀土元素尚不能被有效地回收利用^[6]。传统观点认为, 风化壳淋积型稀土矿床中, 稀土主要以吸附态赋存于风化壳黏土矿物表面, 独立矿物相、晶格杂质等其他赋存形式占比较少。但近年来同步辐射研究显示, 稀土元素也同时以内层络合物形式存在^[7-8], 而内层络合有可能抑制了矿石中稀土的离子交换率^[9]。稀土元素

收稿日期: 2023-08-07; 修回日期: 2023-08-31; 接受日期: 2023-09-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性多元素同时分析技术和标准化”

第一作者: 朱云, 博士, 副研究员, 主要从事地质实验测试及标准化研究。E-mail: zhuyun@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 马生凤, 硕士, 正高级工程师, 主要从事电感耦合等离子体发射光谱/质谱分析测试方法研究。

E-mail: mashengfeng@mail.cgs.gov.cn。

还可以与有机质形成稳定的有机-稀土络合物^[10]。如何将离子吸附型稀土矿中各种形态的稀土元素有效地溶出,对于提高稀土资源利用率十分重要。

分析风化壳淋积型稀土矿样品中的稀土元素时,常用的前处理方法有酸溶、碱熔、强电解质交换等方法。对于离子吸附型稀土矿,盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸)敞开法可在一定条件下代替操作复杂的碱熔法^[11-12],用于测定样品中的“全相”稀土元素。《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定》(GB/T 18882.1—2008)中则选择使用 50% 的盐酸来溶出离子型稀土矿样品中的稀土元素。硫酸铵浸提是目前应用最为普遍的提取离子吸附型稀土矿中稀土元素的方法,也是在离子吸附型稀土矿稀土提取工艺中最常用的前处理方法^[13-16]。上述前处理方法对风化壳淋积型稀土矿样品中稀土元素的溶出机理与结果的差异,尚无相关比较与讨论。

本文选取混合酸(五酸)消解、盐酸消解、硝酸消解、硫酸铵浸提的前处理方法,对来自中国南岭地区风化壳淋积型稀土矿的多个稀土样品开展了前处理研究,使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对处理后的样品进行测定,并探讨了不同前处理方法获得结果的差异,以及稀土元素化学特征和赋存状态之间的关系。以期为进一步研究风化壳淋积型稀土矿中稀土元素提取方法提供新的思路。

1 实验部分

1.1 仪器设备及工作条件

稀土元素的测定使用的仪器为 NexION 300D 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作条件见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Operating parameters for ICP-MS measurements.

工作参数	设定值	工作参数	设定值
ICP 功率	1300W	跳峰	1 点/质量
冷却气流速	13.0L/min	停留时间	10ms/点
辅助气流速	1.2L/min	扫描次数	40 次
雾化气流速	0.9L/min	测量时间	31s
取样锥孔径	1.0mm	截取锥孔径	0.9mm
超锥孔径	1.1mm		

样品消解实验主要设备:控温鼓风干燥箱;多孔控温电热板;平板电热板;分析天平;30mL 带盖聚四

氟乙烯坩埚;100mL 玻璃烧杯及表面皿;50mL 离心管等。

1.2 标准溶液和主要试剂

单元素标准储备液:La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Ba 浓度均为 1000μg/mL (国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

ICP-MS 校准标准工作溶液:由标准储备液逐级稀释至 20ng/mL。其中 STD1 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 的混合溶液,各元素浓度均为 20ng/mL,介质分别为 5% 硝酸和 5% 盐酸;STD2 为 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的混合溶液,各元素浓度均为 20ng/mL,介质分别为 5% 硝酸和 5% 盐酸。

干扰校正溶液:Ba、Ce、Pr、Nd 单元素溶液,浓度均为 1μg/mL,介质分别为 5% 硝酸和 5% 盐酸。

内标溶液:10ng/mL 的 Rh、Re 混合溶液,介质分别为 5% 硝酸和 5% 盐酸。内标溶液于测定时通过三通在线加入。

硝酸、盐酸、氢氟酸均为 BV III 级;硫酸、高氯酸为优级纯;过氧化氢:MOS 级;硫酸铵:分析纯;超纯水:电阻率大于 18MΩ·cm。

1.3 样品采集及处理方法

实验用样品采集自南岭地区的六个离子吸附型稀土样品,编号分别为 L03、L05、L14、L22、L20、L28。按照《岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定》(GB/T 14505)的相关规定,加工样品的粒径应小于 74μm,于 105℃ 烘箱烘干 2h,备用。

对样品分别开展混合酸(五酸)消解、盐酸消解、硝酸消解、硫酸铵浸提的前处理。其消解流程如下。

(1)混合酸消解(五酸):称取 0.1000g 样品置于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 3mL 盐酸、2mL 硝酸、3mL 氢氟酸、1mL 高氯酸、1mL 50% 硫酸,盖上坩埚盖,把坩埚放在控温电热板上,开启电热板,控制温度为 130℃ 分解样品 2h。洗净坩埚盖,将电热板升温至 150℃,继续分解样品 2h,然后将电热板升温至 180℃ 蒸至高氯酸浓烟冒尽。取下坩埚,冷却至室温,用 50% 盐酸冲洗坩埚壁,再放在电热板上继续赶酸,直至溶液体积不再变化,重复操作此步骤两次。取下坩埚,加入 10mL 50% 盐酸,将坩埚放置在电热板上溶解盐类约 15min,取下坩埚冷却至室温后,转移至 50mL 容量瓶中,用水稀释定容,摇匀备用。分取制备的溶液 2.50mL,稀释至 10.00mL,摇匀,此为混合酸消解样品待测溶液。

(2)硝酸消解: 称取 0.3000g 样品置于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 50% 硝酸, 加热至冒大气泡后, 冷却至室温, 用水定容至 100mL。移取上述溶液 10mL 用 5% 硝酸定容至 100mL; 此为硝酸消解样品待测溶液。

(3)硝酸+过氧化氢消解: 称取 0.3000g 样品置于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 50% 硝酸和 0.5mL 过氧化氢, 加热至冒大气泡后, 冷却至室温, 用水定容至 100mL。移取上述溶液 10mL 用 5% 硝酸定容至 100mL; 此为硝酸和过氧化氢消解样品待测溶液。

(4)盐酸+过氧化氢消解: 称取 0.3000g 样品置于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 50% 盐酸和 0.5mL 过氧化氢, 加热至冒大气泡后, 冷却至室温, 用水定容至 100mL。移取上述溶液 10mL 用 5% 盐酸定容至 100mL; 此为盐酸和过氧化氢消解样品待测溶液。

(5)硫酸铵浸提: 称取 5.00g 样品置于 50mL 离心管中, 加入 2.5% 硫酸铵溶液 40mL, 摇匀后静置 24h。取 1mL 上清液, 加入 5% 硝酸 9mL, 此为硫酸铵浸提取样品待测溶液。

所有前处理方法的试剂空白与样品消解均同时进行。

1.4 样品测定

按照 ICP-MS 操作规程启动仪器, 仪器点火后稳定 30min 以上。用仪器调试液进行仪器参数最佳化调试。按表 1 中的仪器工作条件测定溶液中的 ¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴²Nd、¹⁵²Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁸Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶⁴Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷⁴Yb、¹⁷⁵Lu、⁸⁹Y、⁴⁵Sc 共 16 种元素, 同时测定空白溶液。以常用的干扰系数校正法来消除轻稀土对重稀土的干扰^[17-21]。不同消解方法应选取与之基体相匹配的内标和校准溶液, 以降低质谱测定中的基体效应。

混合酸溶采用离子型稀土矿石国家一级标准物质 GBW07160、GBW07161 进行质量监控; 其他前处理方法通过加标试验对前处理过程进行监控。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的评价

2.1.1 混合酸(五酸)消解方法

混合酸(五酸)消解法是基于经典四酸消解法的基础之上。通常情况下, 酸溶法过程中引入氢氟酸是为了使样品完全分解, 特别是硅酸盐结构的分解。但对于稀土样品, 引入氢氟酸易生成难溶氟化物, 导致稀土结果偏低。引入少量硫酸能有效地提升赶酸过程的温度, 同时赶酸过程中溶液不会完全蒸干, 既

有利于难溶稀土氯化物的分解, 也能尽量地避免稀土氯化物的沉淀。对于离子吸附型稀土矿, 五酸敞开法可在一定条件下代替操作复杂的碱熔法^[11], 用于测定样品中的稀土元素。本研究中采用 GBW07160 和 GBW07161 对五酸消解法进行监控, 测定结果均在标准值范围内(表 2)。因此, 可将混合酸(五酸)消解的结果视为样品中“全相”稀土量。

表 2 GBW07160 和 GBW07161 采用混合酸(五酸)消解测定结果 (n=3)

Table 2 Analytical results of GBW07160 and GBW07161 determined by open mixed acid digestion (n=3).

稀土元素	GBW07160		GBW07161	
	五酸消解结果 (μg/g)	标准值 (μg/g)	五酸消解结果 (μg/g)	标准值 (μg/g)
Sc	6.22	5.67 ~ 6.98	8.29	7.69±0.59
Y	2383	2386±205	965	976±47
La	85.3	93.8±8.5	2271	2362±145
Ce	24.7	28.3±4.1	178	187±8.1
Pr	33.8	37.2	440	447±24.8
Nd	170	189±17	1568	1595±86
Sm	115	129±17	286	285±25.9
Eu	1.10	1.55±0.26	62.3	64.8±3.63
Gd	210	234	234	226±26
Tb	46.4	49.1±5.1	31.6	34.6±2.2
Dy	315	314±44	182	183±17
Ho	68.1	65.5±5.4	31.9	35.7±4.0
Er	207	192±26	90.1	96±9
Tm	26.8	27.7±3.1	12.3	13.2±1.1
Yb	184	193±26	78.1	87.8±11
Lu	24.9	26.7±2.6	11.24	12.0±0.88

2.1.2 盐酸、硝酸消解或硫酸铵浸提法

硝酸、盐酸消解处理或是硫酸铵浸提法, 都只能将离子吸附型稀土样品中部分稀土元素溶出。50% 的盐酸或硝酸能够溶出以离子状态吸附于黏土矿物或铁锰氧化物中的稀土元素, 以及以氧化物、碳酸盐、磷酸盐等形式存在的稀土元素。但是对于硅酸盐结构中的稀土元素, 其溶出效果有限。硫酸铵浸提法则只能溶出离子相稀土。呈离子状态被吸附于高岭土、长石、云母等黏土表面和颗粒间的稀土元素, 在遇到化学性质更活泼的阳离子强电解质 NH₄⁺时能被其交换解吸而转入溶液。这部分能被离子交换浸出工艺交换出的稀土, 即为离子相稀土^[14]。

硝酸消解、硝酸+过氧化氢消解、盐酸+过氧化氢消解法和硫酸铵提取法, 在称取样品后加入高浓度标准溶液, 随后按 1.3 节方法处理样品, 对前处理流程进行监控。各元素加入量及结果见表 3, 以样

品 L14 和 L28 为例,加标回收率在 80% ~ 120% 之间,满足实验分析要求。

2.2 样品前处理方法对提取结果的影响

选取六个离子吸附型稀土矿样品,采用不同前处理方法测得各稀土元素总量见表 4。不同前处理方法提取出的稀土量存在较大差异,其中混合酸(五酸)消解结果最高,硝酸消解、硝酸和过氧化氢消解、盐酸和过氧化氢消解结果相近,略低于混合酸(五酸)消解溶出稀土量,硫酸铵浸提溶出稀土量最低。用

50% 硝酸、盐酸等消解方法溶出的稀土量占混合酸(五酸)消解溶出稀土量(全相稀土)的 71.7% ~ 97.5%,硫酸铵浸提溶出的稀土量(离子相稀土)仅占全相稀土量的 9.1% ~ 75.5%(表 4)。这与混合酸(五酸)消解溶出全相稀土,50% 的盐酸或硝酸能溶出离子态以及以氧化物、碳酸盐、磷酸盐等形式存在的稀土,而硫酸铵浸提仅能溶出离子相稀土的原理一致。

2.3 稀土元素特性及赋存状态对提取结果的影响

不同消解方法结果的差异与样品中稀土元素的

表 3 加标试验回收率 (n=3)

Table 3 Recovery rates of added standard tests (n=3).

样品 L04	硝酸消解			硝酸+双氧水消解			盐酸+双氧水消解			硫酸铵浸提		
	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)
Sc	6.00	6.48	108	6.00	5.96	99.4	6.00	5.43	90.5	200	215.4	108
Y	6.00	6.50	108	6.00	5.72	95.3	6.00	6.19	103	200	183.2	91.6
La	6.00	6.84	114	6.00	6.86	114	6.00	5.99	100	200	212.9	106
Ce	6.00	6.29	105	6.00	6.53	109	6.00	6.60	110	200	208.1	104
Pr	6.00	5.75	96	6.00	6.08	101	6.00	7.12	119	200	192.0	96.0
Nd	6.00	5.66	94	6.00	5.92	98.7	6.00	6.40	107	200	177.9	89.0
Sm	6.00	6.43	107	6.00	6.57	109	6.00	6.49	108	200	203.4	102
Eu	6.00	6.14	102	6.00	6.28	105	6.00	6.18	103	200	200.6	100
Gd	1.50	1.44	96	1.50	1.70	113	1.50	1.61	107	80.0	80.4	100
Tb	1.50	1.62	108	1.50	1.68	112	1.50	1.63	109	80.0	80.2	100
Dy	1.50	1.45	96	1.50	1.67	111	1.50	1.64	109	80.0	80.1	100
Ho	1.50	1.61	108	1.50	1.61	107	1.50	1.57	105	80.0	82.8	103
Er	1.50	1.62	108	1.50	1.67	111	1.50	1.37	91.6	80.0	84.3	105
Tm	1.50	1.55	103	1.50	1.57	105	1.50	1.57	104	80.0	80.9	101
Yb	1.50	1.60	106	1.50	1.63	109	1.50	1.60	106	80.0	77.7	97.1
Lu	1.50	1.50	100	1.50	1.56	104	1.50	1.58	105	80.0	83.7	105

样品 L28	硝酸消解			硝酸+双氧水消解			盐酸+双氧水消解			硫酸铵浸提		
	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	加标量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)
Sc	6.00	6.55	109	6.00	6.55	109	6.00	5.87	97.9	100	106.6	107
Y	6.00	6.10	102	6.00	6.27	104	6.00	5.92	98.6	100	105.1	105
La	6.00	6.76	113	6.00	6.88	115	6.00	4.93	82.1	100	107.6	108
Ce	6.00	6.18	103	6.00	6.56	109	6.00	6.14	102	100	106.8	107
Pr	6.00	6.16	103	6.00	6.10	102	6.00	6.68	111	100	110.9	111
Nd	6.00	6.13	102	6.00	6.19	103	6.00	5.04	84.0	100	116.6	117
Sm	6.00	6.55	109	6.00	6.45	107	6.00	5.95	99.2	100	98.9	98.9
Eu	6.00	6.35	106	6.00	6.31	105	6.00	6.17	103	100	118.4	118
Gd	1.50	1.64	109	1.50	1.79	119	1.50	1.75	116	4.00	4.09	102
Tb	1.50	1.61	108	1.50	1.54	103	1.50	1.56	104	4.00	3.88	96.9
Dy	1.50	1.44	96.0	1.50	1.70	114	1.50	1.57	104	4.00	4.31	108
Ho	1.50	1.61	107	1.50	1.57	105	1.50	1.55	103	4.00	4.17	104
Er	1.50	1.56	104	1.50	1.69	113	1.50	1.46	97.1	4.00	3.92	98.0
Tm	1.50	1.52	102	1.50	1.49	100	1.50	1.53	102	4.00	4.03	101
Yb	1.50	1.51	100	1.50	1.56	104	1.50	1.50	100	4.00	3.61	90.3
Lu	1.50	1.52	102	1.50	1.55	103	1.50	1.52	102	4.00	4.01	100

表 4 不同前处理方法测得稀土总量与提取率 (n=3)

Table 4 Content and extraction rates of REEs by different pretreatment methods (n=3).

样品前处理方式	六个离子吸附型稀土样品稀土总量测定结果(μg/g)					
	L20	L28	L22	L14	L05	L03
混合酸	208	344	310	511	771	152
硝酸	178	275	276	439	752	109
硝酸+过氧化氢	176	265	272	444	737	113
盐酸+过氧化氢	175	259	267	419	707	119
硫酸铵浸提	19.0	106	160	308	581	15.4

样品前处理方式	六个离子吸附型稀土样品稀土总量提取率(%)					
	L20	L28	L22	L14	L05	L03
硝酸	85.6	79.9	89.0	85.9	97.5	71.7
硝酸+过氧化氢	84.6	77.0	87.7	86.9	95.6	74.3
盐酸+过氧化氢	84.1	75.3	86.1	82.0	91.7	78.3
硫酸铵浸提	9.1	30.8	51.7	60.3	75.5	10.2

注: 提取率为各种方法提取稀土结果与混合酸(五酸)消解结果(全相稀土)相比的百分数。

赋存状态密切相关,混合酸消解能够将样品结构彻底破坏,样品中所有的稀土元素都能被溶出。受原岩化学成分的影响,不同矿区风化壳矿石的化学成分不完全相同,但有许多共同点。稀土元素在风化壳各层发生分异-富集,原岩在风化后仍有一部分稀土以矿物相形式赋存^[14],离子相的稀土的含量与风化壳各层的风化程度、矿物组成等因素密切相关^[22-24],风化壳不同部位离子相稀土含量占比不尽相同。盐酸或硝酸能够溶出以离子状态吸附于黏土矿物或铁锰氧化物中的稀土元素,以及碳酸盐、磷酸盐等形式存在的稀土元素。但是,还有部分稀土元素稳定存在于不能被硝酸和盐酸完全溶解的硅酸盐矿物晶格中。而硫酸铵浸提只能将样品中离子相稀

土溶出,因此,盐酸和硝酸的消解结果低于全相稀土的量,高于硫酸铵浸提法。

实验结果(图 1)显示,硝酸和盐酸消解处理中,Sc 的提取率也远低于稀土元素总量的提取率,硫酸铵浸提则不能将钪(Sc)溶出。这是由于 Sc³⁺的离子半径(0.075nm)明显小于镧系元素离子半径(0.106 ~ 0.085nm),却与 Mg²⁺(0.072nm)和 Fe³⁺(0.078nm)具有相似的离子半径,因而能以类质同象的形式替换 Mg²⁺、Fe³⁺离子进入多种造岩矿物的晶格中^[25-26]。因此,Sc 元素几乎不能被 NH₄⁺以离子交换的形式置换到溶液中,而存在于造岩矿物晶格中的 Sc 也只能被硝酸或者盐酸部分溶出。

铈(Ce)是地壳中丰度最高的稀土元素,Ce 作为

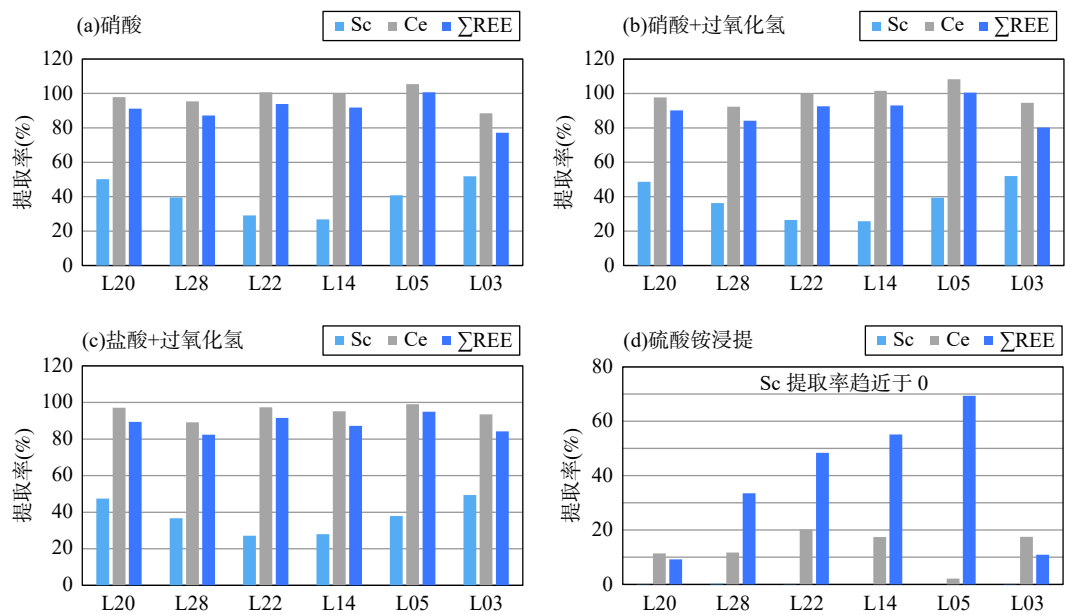


图1 不同样品前处理方法 Sc、Ce 和稀土总量 (ΣREE) 的提取率

Fig. 1 Extraction rates of Sc, Ce and ΣREE by different pretreatment methods.

变价元素,其含量变化受氧化还原条件等多种因素影响^[27]。自然界中的Ce通常呈 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态, Ce^{3+} 极易氧化成 Ce^{4+} ,以胶态相 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 或矿物相方铈矿(CeO_2)的形式而滞留于原地^[28-29]。Ce与其他稀土元素不同的富集-分异特性也导致在硫酸铵浸提中,Ce元素的提取率与其他稀土元素提取率、轻稀土总量提取率以及稀土总量提取率之间不存在相关性(图1和图2)。

比较不同消解方法中稀土元素的提取率可以发

现,离子半径相近的稀土元素,提取率也往往相近(图2和图3)。钇(Y)与镧系元素具有很强的化学亲和性,与铽(Ho)也具有相似的离子半径(Y^{3+} 0.088nm, Ho^{3+} 0.089nm),因此将Y划为重稀土一组^[30]。从图3也可以发现,在同一种前处理方法中,Y和Ho具有相近的提取率。大部分情况下轻稀土的提取率高于重稀土,轻稀土单元素提取率与轻稀土总量(除Ce以外)提取率(图2)、重稀土单元素提取率与重稀土总量提取率正相关(图3)。

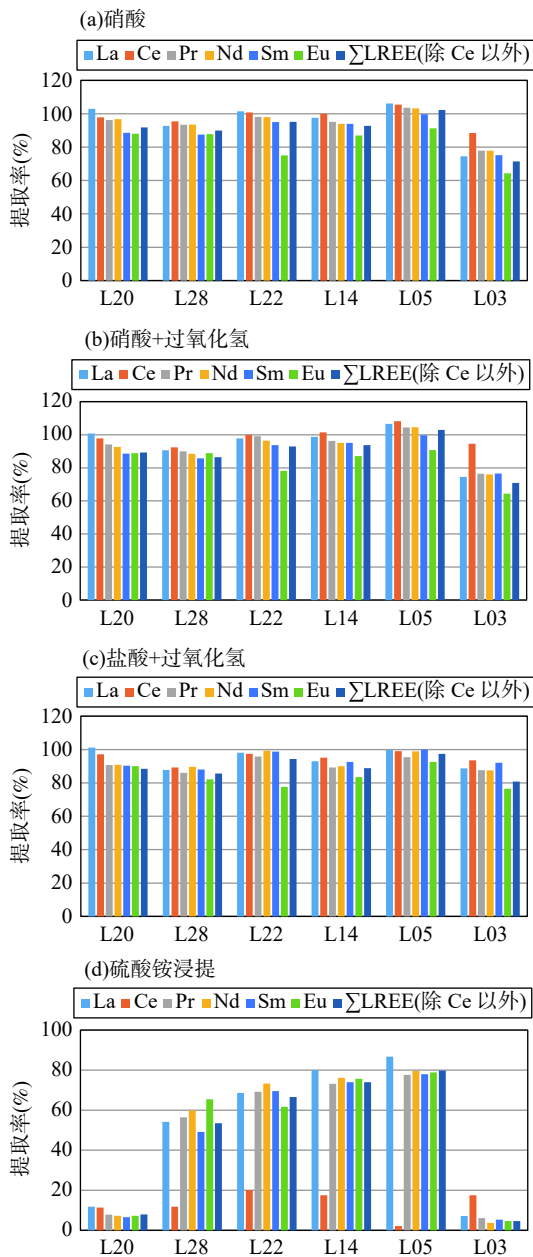


图2 不同样品前处理方法轻稀土元素(除Ce外)提取率

Fig. 2 Extraction rates of LREEs by different pretreatment methods.

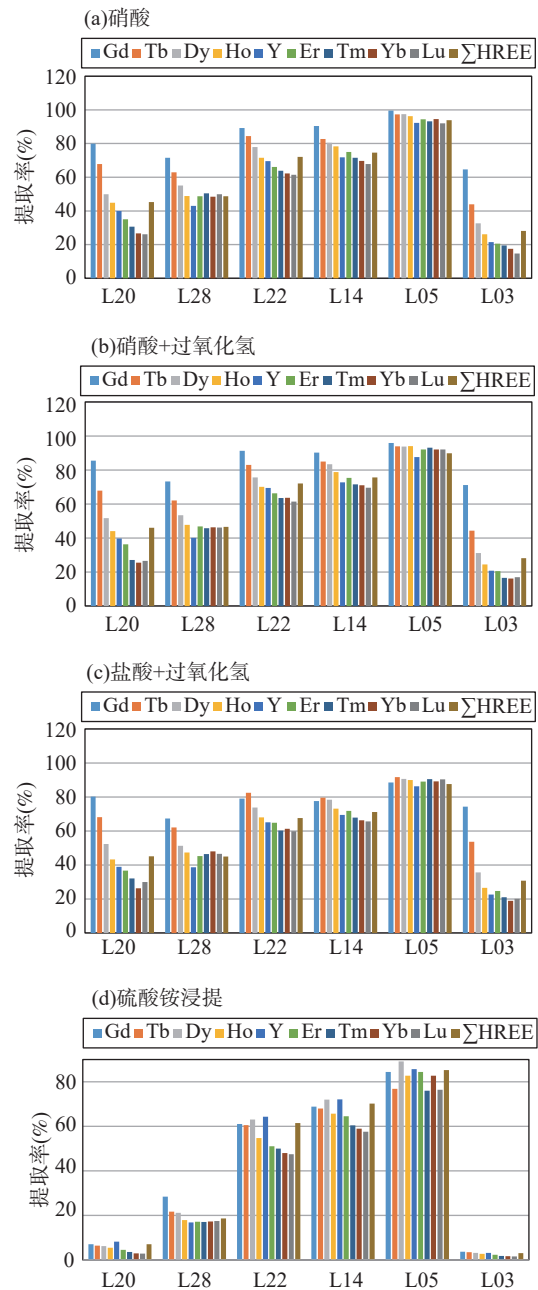


图3 不同样品前处理方法重稀土元素提取率

Fig. 3 Extraction rates of HREEs by different pretreatment methods.

3 结论

本文初步讨论了不同前处理方法溶出风化壳淋积型稀土矿中稀土元素的差异及影响因素,能够为进一步研究风化壳淋积型稀土矿中稀土元素提取方法提供参考依据。混合酸(五酸)消解能够提取出风化壳淋积型稀土矿样品中的全相稀土,可用于评价风化壳淋积型稀土矿中稀土总量。硝酸消解、硝酸和过氧化氢消解、盐酸和过氧化氢消解能够溶出离子相稀土,以及以氧化物、碳酸盐、磷酸盐等形式存在的稀土元素,对于硅酸盐结构中的稀土元素,不能完全溶出,因此,该方法适用于评价样品中以离子态、氧化物、碳酸盐、磷酸盐等形式存

在稀土元素的含量。硫酸铵浸提则能提取出离子相稀土,可用于评价风化壳淋积型稀土矿中离子态稀土含量。

稀土元素的提取率,受稀土元素化学特性和赋存状态的影响较大。由于 Sc^{3+} 的离子半径明显小于其他稀土元素,能以类质同象的形式进入多种造岩矿物的晶格中,从而导致硫酸铵浸提不能将Sc溶出。Ce元素与其他稀土元素不同的富集-分异特性,也使得其在硫酸铵浸提中提取率与其他轻稀土元素不一致。具有相近离子半径的稀土元素,在相同的前处理中往往提取效率也相近。

Discussion on Pretreatment Method for Extracting Rare Earth Elements from Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores

ZHU Yun¹, GUO Lin¹, YU Tingting¹, LU Ran¹, ZHANG Lei¹, QU Wenjun¹, DING Hongrui², MA Shengfeng^{1*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The extraction efficiency of rare earth elements in weathering crust elution-deposited rare earth ores is affected by the chemical characteristics and occurrence state of rare earth elements.
- (2) Because the ionic radius of Sc^{3+} is obviously smaller than that of other rare earth elements, its extraction rate is low.
- (3) The different enrichment and differentiation characteristics of Ce make the extraction rate of Ce by ammonium sulfate leaching inconsistent with other rare earth elements.

ABSTRACT

BACKGROUND: Weathered crust elution-deposited rare earth ores are the dominant mineral resources in China^[1-5]. The occurrence of rare earth elements (REEs) in weathering crust elution-deposited is very complicated. At present, the “ionic” rare earth extraction process can only use the “exchangeable adsorption state” rare earth elements, that is, the “ionic phase” rare earth elements, and other phase rare earth elements cannot be effectively recycled^[6]. How to effectively dissolve various forms of rare earth elements in ion-adsorbed rare earth ore is very important to improve the utilization rate of rare earth resources.

OBJECTIVES: To compare the extraction efficiency of REEs in weathered crust elution-deposited rare earth ores by different pretreatment methods and discuss the influencing factors.

METHODS: Five pretreatment methods, being open mixed acid digestion ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$), nitric acid digestion with or without hydrogen peroxide, hydrochloric acid digestion with hydrogen peroxide and ammonium sulfate leaching, were used to extract REEs in six rare earth samples from the Nanling area. The content of REEs in samples was determined by ICP-MS.

For ion-adsorbed rare earth minerals, the open digestion method of five acids can replace the complicated alkali melting method for the determination of REEs in samples under certain conditions. Nitric acid, hydrochloric acid digestion or ammonium sulfate leaching can only dissolve part of REEs in ion-adsorbed rare earth samples.

RESULTS: The amount of REE extracted by different pretreatment methods is quite different. The results of mixed acid digestion (five acids) are the highest; the results of nitric acid with or without hydrogen peroxide digestion, hydrochloric acid and hydrogen peroxide digestion are similar. The amount of REEs dissolved by nitric acid or hydrochloric acid digestion is slightly lower than mixed acid digestion. The amount of REEs dissolved by ammonium sulfate leaching is the lowest. The amount of REEs dissolved by 50% nitric acid, hydrochloric acid and other digestion methods accounts for 75.3%-91.7% of the total phase REEs, and the amount of REEs dissolved by ammonium sulfate leaching (ionic phase rare earth) only accounts for 9.1%-5.5% of the total phase REEs.

The extraction rate of scandium (Sc) is much lower than that of total REEs in nitric acid and hydrochloric acid digestion, and Sc can not be dissolved by ammonium sulfate leaching. There is no correlation between the extraction rate of cerium (Ce) and other REE, the total extraction rate of light REE or the total extraction rate of REEs.

The difference of the results by different pretreatments is closely related to the occurrence state of REEs in the samples. Mixed acid digestion can completely destroy the structure of the sample, and all the REEs in the sample can be dissolved. The REEs are differentiated and enriched in weathering crust layers. Some REEs still exist in the form of mineral facies after weathering. The content of REEs in ionic phase is closely related to weathering degree and mineral composition of each layer of weathering crust. Proportion of REEs content in different parts of weathering crust is not the same. Hydrochloric acid or nitric acid can dissolve REEs in the ionic state adsorbed in clay minerals or iron and manganese oxides, as well as REEs in the form of carbonates, phosphates, etc. Some REEs exist stably in silicate mineral lattices that cannot be completely dissolved by nitric or hydrochloric acid. Ammonium sulfate leaching can only dissolve the ionic REEs in the sample, so the digestion result of hydrochloric acid and nitric acid is lower than that of the whole phase REEs, and higher than that of ammonium sulfate leaching.

CONCLUSIONS: The differences and influencing factors of REEs extracted from ion-adsorbed rare earth samples by different pretreatment methods are discussed, which can provide reference for further research on the extraction methods of REEs from elution-deposited rare earth ores. Mixed acid digestion can extract the full phase REEs in the weathered crust eluviated rare earth ore sample, which can be used to evaluate the total amount of REEs in the weathered crust eluviated rare earth ore. Nitric acid digestion, nitric acid and hydrogen peroxide digestion, hydrochloric acid and hydrogen peroxide digestion cannot dissolve REEs in the silicate structure completely. Therefore, this method is suitable for evaluating the content of REEs in the form of ionic states, oxides, carbonates and phosphates in samples. Ammonium sulfate leaching can be used to evaluate the content of ionic phase REEs in weathering crust leaching type rare earth ores.

The extraction rate of REEs is greatly affected by the chemical characteristics and occurrence state of REEs. Because the ionic radius of Sc^{3+} is obviously smaller than that of other REEs, Sc^{3+} can enter the crystal lattices of many rock-forming minerals in the form of homogeneity, which results in that ammonium sulfate leaching cannot

dissolve Sc. Only a small amount of Sc can be dissolved by hydrochloric or nitric acid digestion. The different enrichment-differentiation characteristics of Ce and other REEs also make the extraction rate of Ce by ammonium sulfate leaching inconsistent with other REEs. The REEs with similar ionic radii often have similar extraction efficiency in the same pretreatment.

KEY WORDS: weathered crust elution-deposited rare earth ores; sample pretreatment; rare earth elements (REEs); acid digestion; ammonium sulfate leaching; ICP-MS

参考文献

- [1] 池汝安, 田军. 风化壳淋积型稀土矿评述[J]. *中国稀土学报*, 2007, 51(6): 641–650.
Chi R A, Tian J. Review of weathered crust rare earth ore[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 51(6): 641–650.
- [2] 赵芝, 王登红, 陈郑辉, 等. 南岭离子吸附型稀土矿床成矿规律研究新进展[J]. *地质学报*, 2017, 91(12): 2814–2827.
Zhao Z, Wang D H, Chen Z H, et al. Progress of research on metallogenic regularity of ion-adsorption type REE deposit in the Nanling Range[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(12): 2814–2827.
- [3] 赵芝, 王登红, 王成辉, 等. 离子吸附型稀土找矿及研究新进展[J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1454–1465.
Zhao Z, Wang D H, Wang C H, et al. Progress in prospecting and research of ion-adsorption type REE deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(6): 1454–1465.
- [4] 雒恺, 马金龙. 花岗岩风化过程中稀土元素迁移富集机制研究进展[J]. *地球科学进展*, 2022, 37(7): 692–708.
Luo K, Ma J L. Recent advances in migration and enrichment of rare earth elements during chemical weathering of granite[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(7): 692–708.
- [5] 池汝安, 张臻悦, 余霞军, 等. 风化淋积型稀土矿研究进展[J]. *中国矿业大学学报*, 2022, 51(6): 1178–1192.
Chi R A, Zhang Z Y, Yu X J, et al. Research process of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(6): 1178–1192.
- [6] 丁嘉榆. 离子型稀土矿开发的历史回顾——纪念赣州有色冶金研究所建所60周年[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(4): 14–19.
Ding J Y. Historical review of the ionic rare earth mining: In honor of the 60 anniversary of GNMRI[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2012, 3(4): 14–19.
- [7] Yang M J, Liang X L, Ma L Y, et al. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite[J]. *Chemical Geology*, 2019, 525: 210–217.
- [8] 王臻, 肖仪武, 冯凯. 离子吸附型稀土矿成矿特点及元素赋存形式[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2021(6): 43–51.
Wang Z, Xiao Y W, Feng K. Metallogenic characteristics and occurrence of REE in ion adsorption type rare earth deposits[J]. *Nonferrous Metal (Mineral Processing Section)*, 2021(6): 43–51.
- [9] Mukai H, Kon Y, Sanematsu K, et al. Microscopic analyses of weathered granite in ion-absorption rare earth deposit of Jianxi Province, China[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 2045–2322.
- [10] 余海东, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 稀土元素在热液中的迁移与沉淀[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 3567–3581.
She H D, Fan H R, Hu F F, et al. Migration and precipitation of rare earth elements in the hydrothermal fluids[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(12): 3567–3581.
- [11] 吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 12–16.
Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 12–16.
- [12] 宋旭东, 樊小伟, 陈文, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定离子吸附型稀土矿中全相稀土总量[J]. *冶金分析*, 2018, 38(6): 19–24.
Song X D, Fan X W, Chen W, et al. Determination of total-phase rare earth content in ion-adsorption rare earth ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 19–24.
- [13] 张磊, 周伟, 朱云, 等. 硫酸铵溶液淋滤-电感耦合等离子体质谱测定离子相稀土分量的方法优化[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 518–525.
Zhang L, Zhou W, Zhu Y, et al. An optimized method

- for determination of ionic phase rare earth elements by ICP-MS using ammonium sulfate leaching[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 518–525.
- [14] 池汝安, 田君, 罗仙平, 等. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(4): 1–13.
Chi R A, Tian J, Luo X P, et al. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2012, 3(4): 1–13.
- [15] 施意华, 邱丽, 唐碧玉, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定离子型稀土矿中离子相稀土总量及分量[J]. *冶金分析*, 2014, 34(9): 14–19.
Shi Y H, Qiu L, Tang B Y, et al. Determination of total ionic-phase rare earth and component in ion-adsorption rare earth ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(9): 14–19.
- [16] 刘艳珠, 丁正雄, 孔维长, 等. 离子吸附型稀土浸取试剂和富集回收技术的演变——从抑杂浸取到强化浸取及分阶段的选择——强化浸取[J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(3): 610–622.
Liu Y Z, Ding Z X, Kong W Z, et al. Evolution of leaching reagents and enrichment recovery technology of ion adsorption rare earths: Leaching strategy from impurity suppression to enhancing and selection-enhancing in stages[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2023, 41(3): 610–622.
- [17] 白金峰, 张勤, 孙晓玲, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钪和稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1): 17–22.
Bai J F, Zhang Q, Sun X L, et al. Determination of Sc, Y and rare earth elements in geochemical samples by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(1): 17–22.
- [18] 刘贵磊, 许俊玉, 温宏利, 等. 动态反应池-电感耦合等离子体质谱法精确测定配分差异显著的重稀土元素[J]. *桂林理工大学学报*, 2016, 36(1): 176–183.
Liu G L, Xu J Y, Wen H L, et al. Determination of heavy rare earth elements of special rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with a dynamic reaction cell[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2016, 36(1): 176–183.
- [19] 时晓露, 凤海元. 电感耦合等离子体质谱法测定离子吸附型稀土矿中 16 种离子吸附型稀土元素的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2016, 52(10): 1230–1233.
Shi X L, Feng H Y. ICP-MS determination of 16 ionic adsorptive rare earth elements in ionic rare earth ores[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(10): 1230–1233.
- [20] 张磊, 李迎春, 屈文俊, 等. 离子吸附型稀土矿床定值研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(6): 878–885.
Zhang L, Li Y C, Qu W J, et al. Preparation of ion-adsorption type REE monitoring samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(6): 878–885.
- [21] 苏春风. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定稀土矿中 16 种稀土元素含量[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(6): 28–32.
Su C F. Determination of 16 rare elements in rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(6): 28–32.
- [22] 罗武平, 李光来, 李成祥, 等. 江西相山下家岭稀土矿物风化壳剖面地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2019, 39(3): 237–246.
Luo W P, Li G L, Li C X, et al. Geochemical characteristics of the weathered crust profile in the Xiajialing REE deposit of the Xiangshan area, Jiangxi Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(3): 237–246.
- [23] 黄健, 谭伟, 梁晓亮, 等. 富稀土副矿物的风化特征及其对稀土成矿过程的影响——以广东仁居离子吸附型稀土矿床为例[J]. *地球化学*, 2022, 51(6): 684–695.
Huang J, Tan W, Liang X L, et al. Weathering characters of REE-bearing accessory minerals and their effects on REE mineralization in Renju regolith-hosted REE deposits in Guangdong Province[J]. *地球化学*, 2022, 51(6): 684–695.
- [24] 梁晓亮, 谭伟, 马灵涯, 等. 离子吸附型稀土矿床形成的矿物表/界面反应机制[J]. *地学前缘*, 2022, 29(1): 29–41.
Liang X L, Tan W, Ma L Y, et al. Mineral surface reaction constraints on the formation of ion-adsorption rare earth element deposits[J]. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(1): 29–41.
- [25] 伍普球, 周靖文, 黄健, 等. 离子吸附型稀土矿床中稀土的富集-分异特征: 铁氧化物-黏土矿物复合体的约束[J]. *地球化学*, 2022, 51(3): 271–282.
Wu P Q, Zhou J W, Huang J, et al. Enrichment and fractionation of rare earth elements in ion-adsorption rare earth elements deposits: Constraints of iron oxide-clay mineral composites[J]. *Geochimica*, 2022, 51(3): 271–282.
- [26] 范晨子, 张誉, 陈郑辉, 等. 江西赣南风化淋滤型稀土矿床中粘土矿物研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2015, 34(5): 803–810.

- Fan C Z, Zhang Y, Chen Z H, et al. The study of clay minerals from weathered crust rare earth ores in Southern Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2015, 34(5): 803–810.
- [27] 王长兵, 倪光清, 瞿亮, 等. 花岗岩风化壳中 Ce 地球化学特征及其找矿意义——以滇西岔河离子吸附型稀土矿床为例[J]. *矿床地质*, 2021, 10(5): 1013–1028.
- Wang C B, Ni G Q, Qu L, et al. Ce geochemical characteristics of granite weathering crust and its prospecting significance: A case study of Chahe ion adsorption rare earth deposit in Western Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 2021, 10(5): 1013–1028.
- [28] Williams-Jones A E, Vasyukova O V. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter[J]. *Economic Geology*, 2018, 113(4): 973–988.
- [29] 陶旭云, 王佳新, 孙嘉, 等. 钪矿床类型与成矿机制[J]. *矿床地质*, 2019, 38(5): 1023–1038.
- Tao X Y, Wang J X, Sun J, et al. Main types and metallogenic mechanism of scandium deposits[J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(5): 1023–1038.
- [30] Chakhmouradian A R, Wall F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more)[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 333–340.