

西太平洋深海底泥中稀土元素赋存状态

徐力^{1,2,3}, 曾令熙^{2,3}, 熊文良^{2,3}, 何高文^{4,5}, 任江波^{4,5}, 王汾连^{4,5}

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041; 3. 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041; 4. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075; 5. 南方海洋科学与工程广东省实验室, 广东 广州 511458)

摘要: 深海富稀土底泥是一种具有潜在经济价值的稀土资源, 然而, 该类型资源的稀土赋存状态仍不十分明确。本文对西太平洋某地深海底泥开展了系统的矿物学研究, 研究表明, 稀土在深海底泥中主要的赋存矿物为磷酸盐矿物, 包括磷灰石、独居石和磷钇矿等。但海底沉积物组成矿物粒度细小, 加之磷酸盐类矿物本身粒度细小, 导致其选矿分选的难度较大。因此, 建议采用合理的方式将深海底泥中的组成矿物形成团聚, 在原组成物的基础上长大呈粒, 这也许是未来海底矿产资源利用的一个方向。

关键词: 深海底泥; 稀土元素; 赋存状态; 西太平洋

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.028

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 01-0195-05

稀土元素由于其独特的工艺性能, 被广泛应用于电子、石油化工、冶金、机械、能源、轻工、环境保护、农业等领域, 全球的需求量逐年增加。人们在大力寻找陆上资源的同时, 也把目光聚焦到了辽阔的海洋。通过不断努力, 多国均宣布在深海底泥中发现了稀土富集区。2011年, 日本科学家对太平洋 2000 多个深海沉积物样品进行了稀土化学成分研究, 认为在太平洋的深海沉积物中富含大量稀土元素, 并估算了稀土总储量近千亿 t^[1]。我国在西太平洋通过多站点海底沉积物柱状样样品的分析, 确定出稀土和钇的富集海域^[2]。由于海域的辽阔以及资源的未知特点, 深海底泥中稀土的分布及成因规律既是各国科学家力图认识和发现的区域, 也成为新的资源控制战略焦点。

近年的研究显示, 大洋中稀土的来源较为确定, 主要由陆源与海底火山带入最终在海底形成稀土富集区^[3]; 但稀土在海底泥中的分布富集规律

尚无确切的定论, 一般认为海底泥中沸石、粘土矿物及铁锰结核、鱼骨化石等对稀土的聚集起到重要的作用^[4]。目前多从地球化学的相关性进行分析, 得到在海底泥中稀土的分布与 P、Fe、Mn、Al 等呈现较好的相关性。由于海底泥粒度细, 且稀土的总含量在 $(300 \sim 1000) \times 10^{-6}$ 左右, 因此稀土的赋存状态不甚明了^[5-6]。本次实验样品采自广海局西太平洋中深海沉积物的供选矿分选实验的综合样品, 开展稀土的赋存状态研究。

1 样品的基本组成

1.1 样品的化学成分

表 1 表明, 样品的主要组成元素为硅、铝; 钾钠钙的含量在 3% 左右; 铁含量在 6% (FeO) 以上, 锰、钛含量在 0.5% 以上; 磷含量在 0.658% (P_2O_5)。样品中稀土主要由 Ce、Y、La 组成, 其次为 Nd、Sm、Pr、Gd, 其他稀土成分含量较低 (表 2)。

收稿日期: 2021-04-23

基金项目: 中国地质调查项目资助 (DD20190626); 中国地质调查局项目《滇黔相邻区稀土资源基地综合地质调查》项目 (DD20211236)

作者简介: 徐力 (1992-), 男, 工程师, 从事矿产地质及遥感地质研究。

通信作者: 熊文良 (1979-), 男, 研究员, 从事稀土资源绿色高效利用技术研究, E-mail: 46035733@qq.com。

表 1 西太平洋深海底泥样品的光谱分析结果/%										
Table 1 Spectral analysis of the deep-sea mud from the Western Pacific Ocean										
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	Ti	Mn	Fe
4.52	3.41	15.72	49.039	0.66	0.16	2.72	2.09	0.53	0.67	6.31
Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr	Ba	Nd	Pb	Th	F
0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.12	0.01	0.01	0.002	0.07

表 2 西太平洋深海底泥样品的稀土分量分析结果/10 ⁻⁶							
Table 2 REE concentration of the deep-sea mud from the Western Pacific Ocean							
CeO ₂	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
150	112	83	45.4	20.2	17.4	13.8	<10
Dy ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	/
<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	/

1.2 样品的粒度组成及其稀土含量

本样品的主要组成矿物为粘土矿物，稀土在各粒度中的含量变化（表 3）可以看出，主要组成粒度在 89% 在-30 μm。

表 3 西太平洋深海底泥样品的粒度组成		
Table 3 Grain size of the deep-sea mud from the Western Pacific Ocean		
粒度/mm	产率/%	REO/%
+0.15	4.96	0.0305
-0.15+0.074	2.21	0.0635
-0.074+0.045	1.77	0.071
-0.045+0.030	2.98	0.045
-0.030	88.08	0.03

1.3 样品的矿物组成

样品的 X 衍射分析得出其主要组成矿物为粘土矿物、沸石和长石（图 1），其中，粘土矿物含量在 60% 左右，主要为伊利石、蒙脱石以及少量绿泥石；沸石含量在 30% 左右，由斜发沸石及钙十字沸石组成；长石以钾长石为主，钠长石少量。微量矿物有磷灰石、铁锰氧化物、石英、石盐、方解石、钛铁矿以及微量的白云石、重晶石等。

2 稀土存在形式的确定

2.1 矿物分选实验

通过矿物显微镜下分析，即使粗粒度仍然由微细矿物集合体团粒组成，矿物颗粒大多在 5~2 μm 以下，因此本次实验以矿物归类的方式进一步圈定不同样品组中的稀土含量，以寻找可能的稀土存在组别。1) 对 30 μm 的产品进行水析实验，分别提取 10 μm、5 μm 以及 2 μm 粒度产品，测定其中的稀土含量。2) 对 0.045~0.074 mm 样

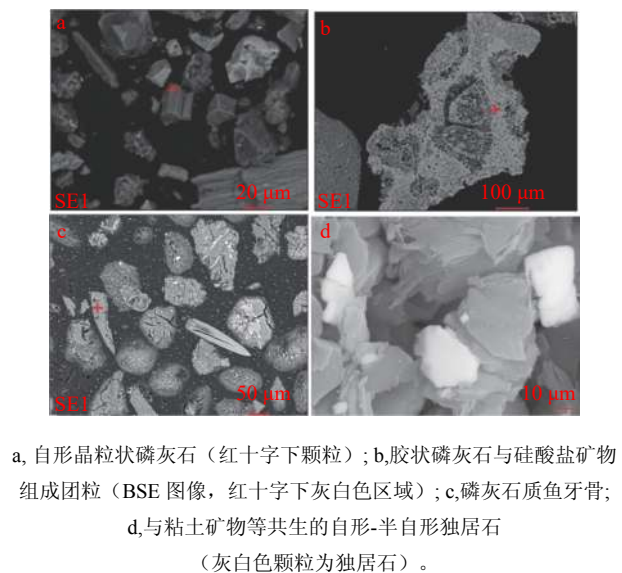


图 1 主要的稀土矿物背散射图像
Fig.1 BSE images of main REE minerals

品采用直接淘洗的重砂分离方法，对淘重及淘轻产品分别进行稀土含量测定。3) 采用选矿浮选磷精矿，并对其进行淘洗分离，对产品进行稀土含量分析。

分析结果来看，采用直接进行粒度分级的方法，各样品在稀土含量上未表现出大的差异，对-30 μm 粒度进行的分级实验，各个粒度的稀土含量值在 0.031%~0.026%，粒度之间的稀土金属含量并未出现明显的趋势性变化。在对样品采用直接淘洗的方式，在获得的轻、重样品中稀土含量值达到了接近一倍的差。对样品进行磷酸盐矿物浮选实验获得的富磷精矿（含 P₂O₅，4.22%）的样品中，稀土含量得以大幅提升达到 0.13%。

2.2 氨浸出实验

由于在大洋底泥中呈粘土矿物含量高，组成

表 4 不同分选样稀土含量测定值
Table 4 REE content of differently beneficiation ore samples

样品	REO/%
0.045~0.074 mm淘重	0.071
0.045~0.074 mm淘轻	0.037
浮选磷精矿	0.13
-5 μm	0.027
-2 μm	0.026
-10 μm	0.026
10~30 μm	0.031

粒度细，且稀土的含量偏低，采用能谱及电子探针微区分析亦难于有合适的结果出来，因此采用归类分析的方法希望获得不同形式的稀土含量。对不同品级的样品采用硫酸铵浸出实验，确定样品中类似粘土矿物对稀土的吸附形成的吸附型稀土的含量（因为铵的活性较稀土强，因此采用铵盐浸出，将把粘土等矿物中呈吸附态的稀土溶解，由此确定其中的吸附态稀土含量）。取粉末样各 2 g，加入 5% 的硫酸铵 15 mL，实验在常温，觉拌 3 h，采用过滤，分析滤渣。

铵浸出实验表明，各样品中稀土含量未出现明显变化，如部分结果更高于原分析结果，部分结果稍低于原结果，因此其含量上未表现出明显的变化。通过铵浸出实验表明，在本样品中呈离子状态被粘土矿物等吸附形式存在的稀土含量极少或不存在。

2.3 酸浸出实验

实验采用 20% 的 HCl，对样品常温浸出 4 h，对溶解渣过滤，采用分析过滤渣，测定其中的成分变化。

通过浸出实验样品中稀土含量大幅下降，各样品的稀土含量值均下降一个数量级。同时对其中的磷含量进行分析，表明其中的磷含量亦大幅下降，因此样品中稀土的含量与磷含量呈明显的正相关联系。

2.4 磷酸盐矿物的存在形式

通过显微镜、扫描电镜及场发射电镜分析，确定样品的磷酸盐组成矿物主要为磷灰石，独居

表 5 西太平洋深海底泥样品的铵浸出实验
Table 5 Ammonium salt leaching test of the deep-sea mud from the Western Pacific Ocean

	浸出前REO /%	浸出后REO /%	P ₂ O ₅ /%
-10 μm	0.029	0.032	0.35
-5 μm	0.027	0.027	0.36
-2 μm	0.026	0.029	0.31
0.038~0.074 mm	0.037	0.037	0.72
0.038~0.074 mm	0.071	0.072	3.49
浮选磷精矿	0.13	0.13	4.22

石和微量磷钇矿。

磷灰石含鱼牙骨等生物残骸、自形晶磷灰石、集合体团粒磷灰石（类似胶磷矿）。通过对多个样品的统计，以呈鱼牙骨等生物残骸的占磷酸盐矿物含量的 50% 左右，呈集合体团粒状磷灰石占 40% 左右，自形晶磷灰石出现几率较低不足 10%。

3 稀土分布与磷酸盐的关系

在深海底泥中以磷酸盐主要以鱼类骨骼、结晶磷灰石、胶磷灰石形式存在（图 1 a, b 和 c）。以鱼牙骨为主的生物磷灰石中稀土含量 REY 在 0.25%~1.86%^[4]，我们对磷灰石的富集矿物分析表明其中稀土含量在 0.6%~2%。因此，磷酸盐矿物作为稀土的载体矿物在深海底泥中是较为确定的。

以往的研究显示，磷灰石晶体中的稀土元素离子与 Ca 离子性质相似，可以通过置换晶格中的 Ca 离子进入到磷灰石中。而现代鱼骨（现代鱼骨屑中的 REE 含量不超过 100×10^{-6} ）与深海鱼骨中稀土含量的差别即显示这种代入过程是经历长时间的交换完成的。正如要达到深海沉积物中的磷灰石中 REY 的含量必然要经过漫长而复杂的地质过程，这些过程可能包括了最初的有机质腐烂分解、磷灰石早期的成岩阶段和后期的地质活动改造以及重结晶作用等。在稀土与磷的结合中局部会在稀土金属富集到一定程度后达到独立形成稀

表 6 西太平洋深海底泥样品的酸浸出实验
Table 6 Acid leaching test of the deep-sea mud from the Western Pacific Ocean

	浸出前REO /%	浸出后REO /%	浸出前P ₂ O ₅ /%	浸出后P ₂ O ₅ /%
选矿磷精矿淘轻	0.13	0.0099	4.22	0.33
10~30 μm	0.031	0.0054	0.41	0.0082
入选样淘轻2	0.037	0.0041	0.72	0.003
入选样淘重	0.072	0.0043	3.48	0.022
-10 μm	0.029	0.007	0.35	0.016
-5 μm	0.027	0.0045	0.36	0.02

土矿物的能力,在电子显微镜下可以看到在深海洋底泥中发现独居石矿物存在(如图1d)。

对四川攀西地区的稀土矿(主要为铈镧等轻稀土)进行矿物研究时发现^[7],稀土金属(铈镧等轻稀土为主)的具有很强的形成矿物的再结晶能力,在原生稀土金属被后期蚀变出来后,常通过再结晶形成稀土矿物,因此只要有适合的形成环境稀土成分(主要为轻稀土)将以矿物的形式沉淀下来,而提供物质的多少以及其成长环境是影响其结晶晶体大小的关键因素。

4 结论和建议

深海底泥中主要的组成矿物为粘土矿物和沸石类矿物,其矿物组成粒度偏细,大部分矿物具有吸附水的能力,在干燥过程中易于结团成块。

稀土在海底泥中其主要的赋存矿物为磷酸盐矿物,这类矿物的主要物质来源为鱼类骨骼残骸,在长期的海底进化过程中鱼牙骨等保留较多,而其他鱼骨多被分解再结晶形成新的磷酸盐矿物(含再结晶磷灰石、胶磷矿、独居石等),海底磷酸盐类矿物成为海底稀土的主要富集载体,其集中分布的形式也为这类资源的选矿利用提供了可能。

深海底泥中矿物组成较为复杂,但由于海底沉积物组成矿物粒度细小,对选矿环境的影响较大,加之磷酸盐类矿物本身粒度细小,因此其选矿分选的难度较大。采用目前的物理选矿方法,对分选介质的影响都是难以逾越的。同时磷酸盐矿物亦有部分以极细粒形式存在,因此采用合理的方式如适合的药剂将海底泥中的组成矿物形成团聚,在原组成物的基础上长大呈粒,也许是未来海底资源利用的一个方向。

参考文献:

[1] Yasuhiro Kato, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, et

al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(8):535-539.

[2] 张霄宇,邓涵,张富元,等.西太平洋海山区深海软泥中稀土元素富集的地球化学特征[J].*中国稀土学报*, 2013(6):729-737.

ZHANG X Y, DENG H, ZHANG F Y, et al. Geochemical characteristics of enrichment of rare earth elements in deep-sea soft mud in the western Pacific Ocean[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2013(6):729-737.

[3] 王汾连,何高文,姚会强,等.深海沉积物中的稀土矿产资源研究进展[J].*中国地质*, 2017(3):449-459.

WANG F L, HE G W, YAO H Q, et al. Research progress of rare earth mineral resources in deep-sea sediments[J]. *Geology in China*, 2017(3):449-459.

[4] 王汾连,何高文,孙晓明,等.太平洋富稀土深海沉积物中稀土元素赋存载体研究[J].*岩石学报*, 2016, 32(7):2057-2068.

WANG F L, HE G W, SUN X M, et al. Study on the carrier of rare earth elements in the deep-sea sediments of the Pacific Ocean rich in rare earth elements[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(7):2057-2068.

[5] 任江波,何高文,朱克超,等.富稀土磷酸盐及其在深海成矿作用中的贡献[J].*地质学报*, 2017, 91(6):1312-1325.

REN J B, HE G W, ZHU K C, et al. Rare earth-rich phosphate and its contribution to deep-sea mineralization[J]. *Acta Geology*, 2017, 91(6):1312-1325.

[6] 方明山,石学法,肖仪武,等.太平洋深海沉积物中稀土矿物的分布特征研究[J].*矿冶*, 2016(25):81-84.

FANG M S, SHI X F, XIAO Y W, et al. Study on the distribution characteristics of rare earth minerals in the Pacific Ocean's deep-sea sediments[J]. *Mining and Metallurgy*, 2016(25):81-84.

[7] 王盼盼,陈林,杨晓军,等.四川典型轻稀土赋存状态[J].*矿产综合利用*, 2019(6):60-64.

WANG P P, CHEN L, YANG X J, et al. Study on occurrence of rare Earth in Dalucao, Dechang, Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):60-64.

Occurrence of Rare Earth Elements in Deep-Sea Mud from the Western Pacific Ocean

Xu Li^{1,2,3}, Zeng Lingxi^{2,3}, Xiong Wenliang^{2,3}, He Gaowen^{4,5}, Ren Jiangbo^{4,5}, Wang Fenlian^{4,5}

(1.College of Earth Science, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China; 2.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China; 3.Technical Innovation Center of Rare Earth Resources, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 4.Guangzhou Marine

Geological Survey, Guangzhou, Guangdong, China; 5.Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: Deep sea mud is a new type of rare earth elements resources with potential economical significance. However, the occurrence of Rare Earth Elements is contradictory. Through systematic study on mineralogy of the deep-sea mud from the Western Pacific Ocean, we determine that the main REE mineral is phosphate mineral, including apatite, monazite and xenotime. But the grain size of the deep-sea mud and the phosphate mineral are fine, and this result in the difficulty of ore concentration. Therefore, we suggest that utilizing some proper methods to form the agglomeration of the deep-sea mud, and this method is potential direction for future Utilization of submarine mineral resources.

Keywords: Deep-Sea Mud; Rare Earth Elements; Occurrence; Western Pacific Ocean

////////////////////////////////////
(上接第 145 页)

Kinetics of Alkaline Leaching Process of Extracting Silicon from the Residue of Titanium Extraction with Ammonium Sulfate Roasting

Sui Lili¹, Ma Mingyang², Zhai Yuchun³, Zhang Jun¹, Zhang Dajun¹

(1.Department of Pharmacy, Shenyang Medical College, Shenyang, Liaoning, China; 2.Shenyang No. 120 Middle School, Shenyang, Liaoning, China; 3.School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: There is a large amount of silicon in the filter residue after extracting titanium from the titanium slag roasted with ammonium sulfate. Kinetics of alkaline leaching process of extracting silicon from the residue of titanium extraction were investigated. The results show that the internal diffusion on the solid product layer is the rate-controlling step in the leaching process. According to the Arrhenius expression, the apparent activation energy for the alkaline leaching process is 28.91 kJ/mol. The kinetics equation can be expressed as $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=4.8554\exp[-28910/(RT)]\cdot t$.

Keywords: Ammonium sulfate; Titanium slag; Silicon dioxide; Alkaline leaching kinetics

////////////////////////////////////
(上接第 189 页)

Research on Removal of Chromium (VI) from Waste water on Fly Ash Modified with Alkali Washing and Calcium Oxide Calcining Method

Cheng Junwei, Huang Mingqin, Cai Shenwen
(Zunyi Normal University, Zunyi, Guizhou, China)

Abstract: Fly ash was modified by the alkali washing and calcium oxide calcining method. The infrared spectrometer and scanning electron microscopy were used to characterize the bond groups and morphology before and after modification fly ash. The dosage, pH, calcined temperature and adsorption time were used as variable factors to adsorb Cr (VI)-containing waste water. The results showed that the removal rate of Cr(VI) can reach 96.38% under modified fly ash dosage at 6 g/L, initial pH value at 8, secondary calcination temperature at 800°C and the ratio with calcium oxide at 3:1. The adsorption capacity reached 16.06 mg/g. The kinetic fitting process shows that the adsorption of Cr (VI) by the modified fly ash conformed to the pseudo-second-order kinetic equation. This process was dominated by chemical adsorption and continuous.

Keywords: Alkali Washing and Calcium Oxide Calcining Method; Fly ash; Chromium; Adsorption kinetics; Modification