

深海稀土中泥级组分工艺矿物学研究

李潇雨^{1,2}, 熊文良¹, 陆蕾³, 于森³, 王汾连³, 陈达¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041; 2. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610000; 3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458)

摘要: 这是一篇工艺矿物学领域的论文。深海稀土是继多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后的第四种深海矿产资源, 本文以西太平洋深海沉积物稀土中的泥级组分为研究对象, 查明了样品沉积物类型为中等品位的深海黏土, 在泥级样品中主要的元素是 Al、Si、Fe、Mn、Na、Mg、K 等, 主要的矿物相为非晶质石英、长石、黏土矿物(伊利石(11.4%)、蒙脱石(16%)、斜绿泥石(20%))和钙十字沸石。样品蒙脱石/伊利石比值为 1.40, 暗示着可能受到了火山物质的影响, 泥级组分中多由黏土矿物和非晶质石英形成的团聚颗粒集合体组成, 微细粒磷灰石颗粒在集合体中呈星点状嵌布, 并且 REY 可能主要富集于磷灰石颗粒中。

关键词: 深海沉积物; 稀土; 工艺矿物学; 非晶质石英; 黏土矿物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.018

中图分类号: TD955; P575 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)05-0100-06

稀土资源是当今世界上最重要的战略性矿产之一。稀土元素被广泛应用于太阳能发电、高速磁悬浮交通设备、红外光学等是高新技术领域, 是新材料的必备元素。随着现阶段各高新技术的快速发展, 稀土资源的需求量迅速增长, 即便国外稀土矿山陆续投产, 但全球范围内仍面临着稀土元素, 特别是重稀土元素紧缺的问题^[1-3]。

2011 年日本科学家 Kato 等^[4]对国际大洋钻探获得的沉积物柱状样样品进行分析, 发现东南太平洋和中北太平洋多个站位的深海泥具有较高的稀土和钇元素(统称为 REY), 并首次提出深海沉积物中赋存的稀土元素可能是未来极其重要的矿产资源。从富稀土沉积分布区域来看, 目前已发现西太平洋、东南太平洋、中-东太平洋、中印度洋和沃顿海盆尤为发育, 而边缘海或浅海沉积物中稀土含量较低, 不会形成富稀土沉积^[5]。

近年, 国内外专家对太平洋、大西洋和印度洋中的深海沉积物开展了大量研究工作, 分析稀土元素在沉积物中的分布和含量。研究发现, 不同区域深海沉积物样品中稀土元素含量和丰度具有较大差异, 其中太平洋海域稀土沉积物中稀土富集站位较多, 因此现阶段海洋沉积物稀土元素的地球化学工作以太平洋海域深海沉积物为研究对象开展居多。

全球海洋部分区域深海沉积物的 REY 值见表 1。太平洋区域稀土元素主要富集于东太平洋 CC 区(克拉里昂-克里伯顿断裂带), Σ REY 值为 422.77~1508.10 g/t, 西太平洋海域和东南太平洋区域仅有零星站位富集; 南大西洋中脊沉积物中稀土元素含量 Σ REY 值为 37.25~134.8 g/t, 大西洋中脊的 TAG 热液活动区域经研究发现也有稀土存在, 但稀土元素含量较低, Σ REE 值为 0.86~2.58 g/t; 研究人员在中印度洋地区(79.13°E,

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2902201); 中国地质调查项目(DD20221809); 四川省中央引导地方科技发展专项(2022ZYD0126); 四川省自然科学基金项目(23NSFSC0495)

作者简介: 李潇雨(1981-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为工艺矿物学。

21.35°S) 所取深海粘土岩芯样中也检测出较高稀土元素含量, 其 Σ REY 达 685.51~1392.24 g/t, 平均值达 1072.17 g/t, 西南印度洋中脊沉积物中稀土元素总量较低, Σ REY 值为 15.84~23.23 g/t。

表1 部分区域深海沉积物的 REY 值/(g/t)
Table 1 REY value of the deep-sea sediments in some areas

名称	Σ REY	Σ HREY	Σ REY	Σ REY/ Σ HREY	Σ Ce/ Σ Y
东太平洋CC区	429.51	126.71	745.16	3.39	1.36
西太平洋	403.58	114.33	712.49	3.53	1.31
东南太平洋	522.48	194.50	1105.02	2.69	0.90
中印度洋	597.97	213.61	1072.17	2.80	0.78
南大西洋中脊	36.77	30.79	67.38	1.26	0.89

1 深海沉积物粒度分布和 REO 配分

深海沉积物中矿物成分复杂, 受海洋沉积作用影响导致深海沉积物粒度极细, 大部分矿物粒度为 $-15 \mu\text{m}$ 。本次深海沉积物原矿筛析样分析见表 2, 分析结果表明, 深海沉积物粒度 $-74 \mu\text{m}$ 95% 以上, 泥级组分 $-15 \mu\text{m}$ 88% 以上, 样品以泥级组分为主, 而 REO 在 $-15 \mu\text{m}$ 的分布率更是高达 75.27%。

表2 原矿稀土配分分析结果
Table 2 Results of raw ore rare earth allotment analysis

筛析粒度/mm	产率%	REO品位/(g/t)	REO分布率/%
+0.074	4.75	833	5.02
-0.074+0.045	2.92	1997	7.39
-0.045+0.030	2.29	2248	6.53
-0.030+0.015	1.77	2587	5.80
-0.015	88.27	673	75.27
合计	100.00	790	100.00

前人对深海沉积物全岩进行了详细的研究, 稀土元素在含磷矿物中分布率较高, 品位较高, 其中主要为生物型磷灰石(以鱼牙骨为典型代表)和矿物型磷灰石, 另还有少量独居石; 粘土和铁锰氧化物中含有少量稀土元素, 但其品位较低。目前针对泥级组分的矿物学研究较少, 王汾连等^[6]证实黏土组分的 P_2O_5 含量虽较全岩明显偏低, 但其 REY 含量与 P_2O_5 仍然表现为较好的相关性, 且 $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{全岩}}/\text{P}_2\text{O}_5_{\text{黏土}}$ 和 $\text{REY}_{\text{全岩}}/\text{REY}_{\text{黏土}}$ 呈正相关, 说明黏土组分及全岩的稀土元素均主要由磷酸盐贡献^[7]。

为了进一步了解样品中泥级组分的矿物组成

及其对稀土元素的贡献, 取 15~20 g 的全岩沉积物样品在 1 L 的蒸馏水中稀释、洗盐 3 次, 加浓度为 30% 的 H_2O_2 去除有机质, 然后加入少量的分散剂(六偏磷酸钠), 充分搅拌分散, 静置等上层溶液清澈, 倒出上层溶液, 如此重复三次, 以充分去除分散剂, 最后采用沉降法提取黏土组分($<5 \mu\text{m}$), 并单独对 $-5 \mu\text{m}$ 泥级样品进行了详细的工艺矿物学研究。

2 深海沉积物泥级组分分析结果

对 $-5 \mu\text{m}$ 泥级样品的工艺矿物学研究, 研究手段主要包括 XRF 荧光光谱分析、XRD 衍射矿物组分分析、红外光谱分析、泥级样品化学主元素分析和稀土元素详细含量分析, 矿物参数自动定量分析(AMICS 分析)等。

2.1 主量和稀土元素分析

主量元素测试使用 X 荧光光谱仪(Panalytical Axios XRF)检测, 称 3 g 粉末样品压成圆饼状, 上机测试。检测限 0.01%~0.1%, 精密度 $\text{RSD} \leq 2\%$ 。稀土元素(包括 REE 和 Y)采用 ICP-MS 测试。

由表 3 可知, 泥级组分的化学组成主要以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主, 此外还含有较多的 Fe_2O_3 , 少量的 K_2O 、 CaO 、 Na_2O , P_2O_5 含量约为 0.57%。

表3 $-5 \mu\text{m}$ 泥级样品 X 荧光光谱分析/%
Table 3 X-fluorescence spectra analysis of $-5 \mu\text{m}$ mud grade samples

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O
1.393	3.212	16.038	46.792	0.571	0.079	0.114	2.550
CaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO
1.875	0.937	0.035	0.016	1.190	8.968	0.030	0.035
CuO	ZnO	Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	BaO	PbO
0.055	0.023	0.011	0.027	0.015	0.029	0.108	0.008

泥级组分稀土元素测试结果(表 4)显示, 泥级组分的 Σ REO 为 0.065%, 样品中以 Y、La、Ce 含量最高, Nd、Dy 和 Sm、Pr 次之。

2.2 泥级组分 XRD 分析

泥级组分的 XRD 分析显示其矿物主要为石英(非晶质)、斜绿泥石、长石(钠长石和斜长石)、云母(白云母和钠云母)和钙十字沸石组成, 此外还含有微量的磷灰石、针铁矿、碳酸盐和重晶石。泥级组分的矿物组成见表 5。

表 4 -5 μm 泥级样品 REO 分量化学分析结果/(g/t)
Table 4 Results of chemical analysis of REO fraction of -5 μm mud grade samples

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
96.8	132.5	25.3	88.4	25.95	5.52	23.8	9.49
Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣREO
61.3	0.99	13.2	2	11.35	3.865	150	650.46

表 5 泥级组分 X 衍射定量分析结果/%
Table 5 Quantitative results of X-diffraction analysis of mud grade components

石英 (非晶质)	绿泥石 (斜绿泥石)	蒙脱石	水白云母 (伊利石)	钠长石	钠云母	斜长石	磷灰石	钙十字沸石	沸石	针铁矿	重晶石	合计
29	20	16	11.4	5	3.1	3.46	0.63	9.3	1.07	0.8	0.24	100.00

2.3 泥级组分红外光谱分析

从 X 荧光光谱分析和 X 衍射分析结果可以看出，在泥级样品中主要的元素是 Al、Si、Fe、Mn、Na、Mg、K 等（其中 Fe 元素含量 8.968%），主要的矿物相为石英（29%）、斜绿泥石（20%）、长石（钠长石和斜长石）、云母（白云母和钠云母）和钙十字沸石（约为 9.3%）。

由于泥级组分矿物成分复杂，单一的分析手段必然存在一定误差，且样品中云母的存在会影响 XRD 的定量分析结果准确性，故本文对泥级样

品进行了红外光谱半定量分析。从分析结果来看，泥级组分的 X 衍射和红外光谱的分析结果吻合度较高，相互验证了其结果的准确性。

红外光谱分析结果显示（图 1），-5 μm 泥级样品结晶差，含有大量的水分，样品中主要的矿物为大量的非晶质石英（1105，700，469 cm⁻¹）和黏土矿物（包括绿泥石、蒙脱石、伊利石），少量的云母、长石和沸石，此外还有微量的碳酸盐类矿物。

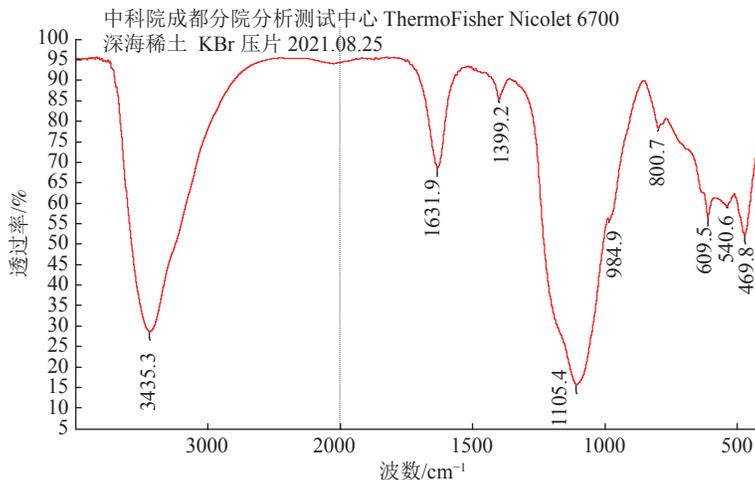


图 1 -5 μm 泥级样品红外光谱分析结果
Fig.1 Infrared spectral analysis results of -5 μm mud grade sample

2.4 泥级组分 AMICS 分析

对泥级样品进行了 AMICS 分析，从图 2 可以看出，泥级样品主要由石英、黏土矿物（绿泥石，蒙脱石和伊利石）、沸石等矿物组成，但由于泥级样品粒度过细，极易形成团聚，故 AMICS/MLA 对泥级组分中矿物组成分析准确性欠佳。泥级样品的矿物组成和含量的确定应以 X 衍射和红外光谱分析结果为准。

3 讨论

3.1 深海沉积物类型

深海沉积物一般是指水深大于 1000 m 的海底松散沉积物质，主要分布于大陆边缘以外的深海盆地中。深海沉积物是陆壳、火山喷发、生物和宇宙物质等成分经漫长的海洋沉积作用逐渐形成的。

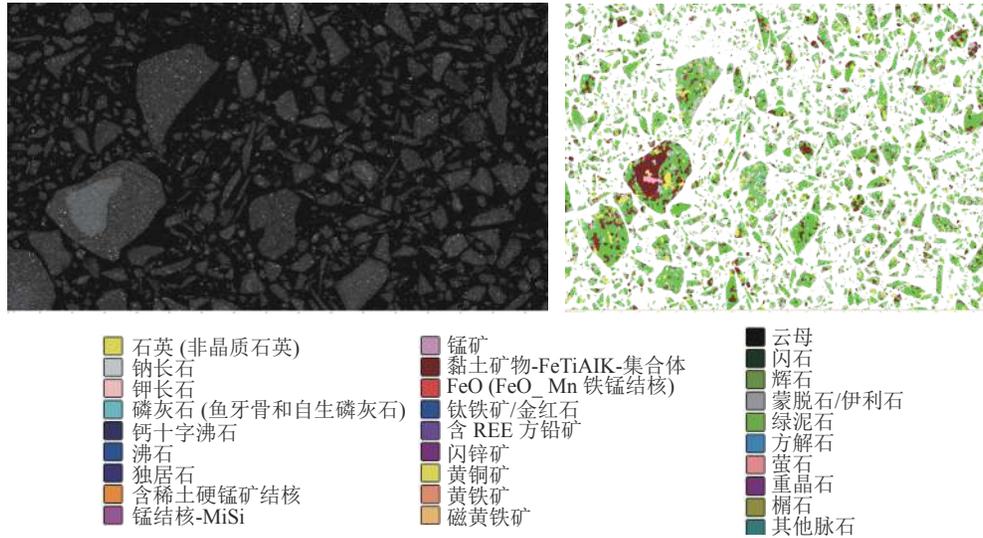


图 2 AMICS 分析结果
Fig.2 AMICS analysis results

深海沉积物根据涂片鉴定所得到的钙质生物、硅质生物、深海黏土含量，在大类上可分为钙质软泥、硅质软泥、深海黏土 3 种类型沉积物^[8-9]。Kato 等^[4]和 Nakamura 等^[10]利用深海沉积物的 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 含量，划分了深海沉积物成因类型，分别采用 CaO>10%、SiO₂>70%、Al₂O₃>15% 把深海沉积物主要分为富含生物碳酸盐沉积物、富含生物硅沉积物、富含陆源组分沉积物（表 6）。

表 6 海洋沉积物中主要矿物类型及来源

矿物类型	矿物	备注
陆源矿物	粘土矿物	占陆源沉积物的50%
	石英	含量有时超过25%
	长石	少于石英，不到10%
生物矿物	方解石	由浮游动植物生成 鱼牙质磷灰石
	蛋白石	
	磷灰石	
	磷酸盐	
自生矿物	细晶磷酸盐	陆源风化和侵蚀中 溶解物在海洋成岩 作用下原地形成
	铁锰氧化物	
	硅酸盐	
	碳酸盐	
	热液矿物	

朱克超等^[11]利用深海沉积物的 CaO 和 Al₂O₃ 含量，进一步划分了太平洋中部深海沉积物成因类型：CaO 含量可分为两类，CaO≥10%，代表了富含钙质生物组分的沉积物类型，或称为钙质沉积物类型，与沉积物分类中的钙质软泥相当；CaO<10%，主要代表了富含的陆源组分的沉积物类型，以及富含硅质生物组分的沉积物类型；在

CaO<10% 的条件下，再根据 Al₂O₃ 的含量分为两类，Al₂O₃≥10%，代表了富含陆源黏土组分的沉积物类型，与深海沉积物分类中的深海黏土相当；CaO<10%，且 Al₂O₃<10%，代表了富含硅质生物组分的沉积物类型，或称为硅质沉积物类，与深海沉积物分类中硅质软泥相当^[11-12]。

本文实验样品采集自西太平洋，其全岩组分经化验 CaO 为 2.01% (<10%)，Al₂O₃ 为 14.61% (≥10%)，按照以上划分标准，代表了富含陆源黏土组分的沉积物类型，与深海沉积物分类中的深海黏土相当，样品 REO 为 0.079%，根据 Kato 等^[4]确定的深海沉积物稀土品位的划分标准，属于中等品位（或 II 级品位）。

3.2 黏土矿物物质来源

深海沉积物的可能物源主要包括了风尘沉积、生物沉积、自生组分和火山沉积，陆源物质则基本为风尘^[12]。黏土矿物主要为蒙脱石、伊利石、少量高岭石和绿泥石，大洋的蒙脱石既有火山来源的，也有陆源的，但伊利石来自陆源，且在海底几乎不发生转变，因而具有陆源指示意义。

从 XRD 和红外光谱的分析结果可以看出，泥级组分的蒙脱石与伊利石、绿泥石之和占泥级组分矿物总量的 47.4%，其中绿泥石含量最大，约为 20%，蒙脱石含量为 16%，蒙脱石/伊利石 (M/I) 比值为 1.40，蒙脱石占一定优势。蒙脱石/伊利石比值 (M/I) 可一定程度上反映火山蚀变成因自生黏土与陆源黏土的相对比例^[12-13]。M/I 比值越小，表明陆源黏土含量越高，火山蚀变源黏土含量越低；当 M/I 比值变大时，表明火山蚀变成因自生

黏土含量高, 样品 M/I 为 1.40, 指示着该样品可能受到了火山物质的影响。

3.3 泥级组分中磷灰石的赋存状态

王汾连等^[6]已证实黏土组分及全岩的稀土元素均主要由磷酸盐贡献。但由于泥级样品粒度过细, 矿物颗粒极易形成团聚, 微细粒的磷灰石在泥级组分中的赋存状态目前尚未查明。

对泥级组分进行能谱(EDS)面扫描分析, 分析结果见图4。从图4可以看出, 样品中多为由黏土矿物(绿泥石、蒙脱石、伊利石)和非晶质石英形成的团聚颗粒集合体组成, 在集合体中微细粒磷灰石颗粒呈星点状嵌布, 并且 Y 元素与 Ca、P 元素有相同的富集规律, 说明泥级组分中的 REY 可能主要富集于微细粒磷灰石颗粒中。

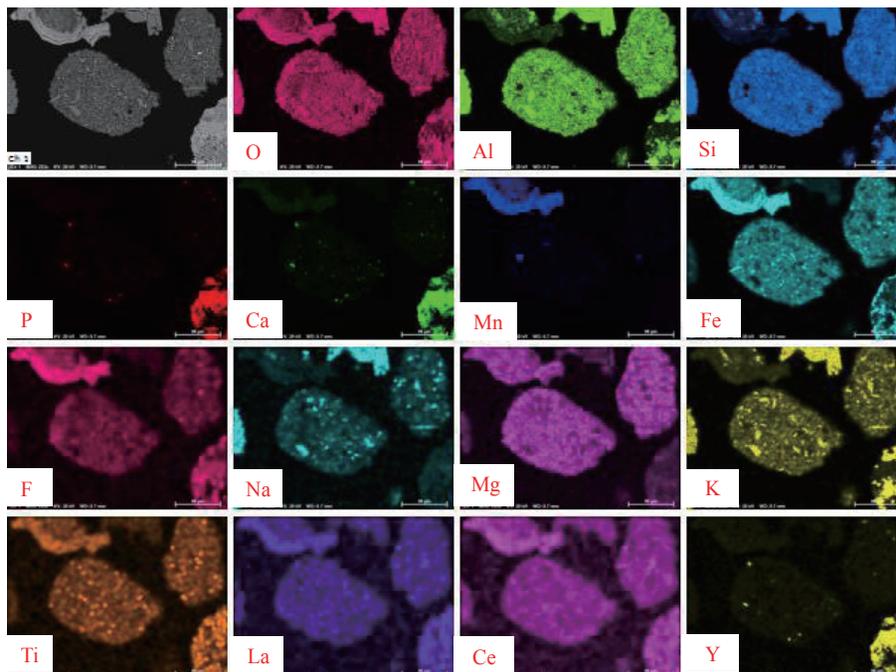


图4 泥级组分能谱面扫描分析

Fig.4 Mud level component energy spectrum surface scan analysis

4 结 论

(1) 本次深海稀土样品沉积物类型为深海黏土, 其 REO 为 0.079%, 根据深海沉积物稀土品位的划分标准, 属于中等品位。

(2) 在泥级样品中主要的元素是 Al、Si、Fe、Mn、Na、Mg、K 等, 主要的矿物相为非晶质石英(29%)、长石(钠长石和斜长石, 含量约为 8.46%)、黏土矿物(伊利石(11.4%)、蒙脱石(16%)、斜绿泥石(20%))和钙十字沸石(约为 9.3%)。

(3) 蒙脱石/伊利石(M/I)比值为 1.40, 蒙脱石占一定优势, 指示着该样品可能受到了火山物质的影响。

(4) 黏土组分及全岩的稀土元素均主要由磷酸盐贡献。泥级组分多为由黏土矿物(绿泥石、蒙脱石、伊利石)和非晶质石英形成的团聚颗粒集合体组成, 在集合体中微细粒磷灰石颗粒呈星

点状嵌布, 并且 REY 可能主要富集于微细粒磷灰石颗粒中。

参考文献:

- [1] 李潇雨, 惠博, 熊文良, 等. 白云鄂博稀土资源综合利用现状概述[J]. 矿产综合利用, 2021(5):17-24.
- LI X Y, HUI B, XIONG W L, et al. Overview of comprehensive utilization of rare earth resources in Bayan Obo[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):17-24.
- [2] 邓善芝, 邓杰, 熊文良, 等. 深海沉积物中稀土资源特征及开发利用现状[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 17-22.
- DENG S Z, DENG J, XIONG W L, et al. Characteristics, development and utilization of rare earth resources in deep-sea sediments [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018 (4): 17-22.
- [3] 张博, 宁阳坤, 曹飞, 等. 世界稀土资源现状[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 7-12.
- ZHANG B, NING Y K, CAO F, et al. Current situation of

world rare earth resources [J] Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018 (4): 7-12

[4] Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, 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.

[5] 黄牧. 太平洋深海沉积物稀土元素地球化学特征及资源潜力初步研究 [D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2013. HUANG M. Geochemical characteristics and resource potential of rare earth elements in Pacific deep-sea sediments [D]. Qingdao: State Oceanic Administration, 2013.

[6] 王汾连, 何高文, 赖佩欣. 太平洋富稀土深海沉积物及黏土组分 (<2 μm) 的 Nd 同位素特征及物源意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2019(2):292-302.

WANG F L, HE G W, LAI P X. Nd isotope characteristics and physical significance of Pacific rare earth-rich deep-sea sediments and clay fractions (<2 μm)[J]. *Geotectonics and Metallogeny*, 2019(2):292-302.

[7] 张富元, 李安春, 林振宏, 等. 深海沉积物分类与命名[J]. *海洋与湖沼*, 2006, 37(6):517-523.

ZHANG F Y, LI A C, LIN Z H, et al. Classification and nomenclature of deep-sea sediments[J]. *Ocean and Limnology*, 2006, 37(6):517-523.

[8] 张富元, 章伟艳, 张霄宇, 等. 深海沉积物分类与命名的关键技术和方案[J]. *地球科学*, 2012, 37(1):93-104.

ZHANG F Y, ZHANG W Y, ZHANG X Y, et al. Key technologies and schemes for classification and nomenclature of deep-sea sediments[J]. *Earth Science*, 2012, 37(1):93-104.

[9] 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, 31(6): 729-737.

ZHANG X Y, DENG H, ZHANG F Y, et al. Geochemical characteristics of REE enrichment in deep-sea soft mud in seamount area of the Western Pacific [J]. *Chinese Journal of Rare Earth*, 2013, 31 (6): 729-737.

[10] Nakamura K, Fujinaga K, Yasukawa K, et al. REY-rich mud: A deep-sea mineral resource for rare earths and yttrium[M]//Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2015, 46: 79-127.

[11] 朱克超, 任江波, 王海峰. 太平洋中部富 REY 深海沉积物的地球化学特征及化学分类 [J]. *地球学报*, 2016, 37(3): 287-293.

ZHU K C, REN J B, WANG H F. Geochemical characteristics and chemical classification of REY rich deep-sea sediments in the central Pacific [J]. *Acta Geo Sinica*, 2016, 37 (3): 287-293.

[12] 刘季花, 李扬. 东太平洋海底结核及相关沉积物的稀土元素地球化学特征 [J]. *海洋学报*, 1999, 21(2):134-141.

LIU J H, LI Y. REE geochemical characteristics of seafloor nodules and related sediments in the eastern Pacific[J]. *Acta Oceanographica Sinica*, 1999, 21(2):134-141.

[13] 刘季花, 石学法, 陈丽蓉, 等. 东太平洋沉积物中粘土组分的 REEs 和 ε(Nd): 粘土来源的证据 [J]. *中国科学: D 辑*, 2004, 34(6):552-561.

LIU J H, SHI X F, CHEN L R, et al. REEs and of clay components in sediments of the eastern Pacific Ocean ε (nd): evidence of clay origin[J]. *Chinese Science:Series D*, 2004, 34(6):552-561.

Process Mineralogy of Mud Fraction in Deep Sea Rare Earth

Li Xiaoyu^{1,2}, Xiong Wenliang¹, Lu Lei³, Yu Miao³, Wang Fenlian³, Chen Da¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Rare Earth Resources Application Technology Innovation Center of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 2. Chengdu Institute of Geology and Technology, Chengdu, Sichuan, China; 3. Guangdong Laboratory of Southern Ocean Science and Engineering (Guangzhou), Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: This is an essay in the field of process mineralogy. Deep sea rare earths are the fourth deep-sea mineral resource after polymetallic nodules, cobalt rich crusts and polymetallic sulphides. Taking the mud grade components of deep-sea sediments in the Western Pacific as the research object, this paper finds out that the sediment type of the sample is medium-grade deep-sea clay sediment, and the main elements in the mud grade samples are Al, Si, Fe, Mn, Na, Mg, K, etc. The main mineral phases are amorphous quartz, feldspar, clay minerals (illite (11.4%), montmorillonite (16%), clinoptilolite (20%) and calcium cruciform zeolite. The M/I ratio of the sample is 1.40, suggesting that it may be affected by volcanic materials. The mud fraction is mostly composed of aggregate particles formed by clay minerals and amorphous quartz. The fine apatite particles are embedded in the aggregate in a star shape, and REY may be mainly enriched in apatite particles.

Keywords: Deep-sea sediments; Rare earths; Process mineralogy; Amorphous quartz; Clay minerals