

深海富稀土沉积物中稀土资源特征及其分离提取现状

欧阳安妮^{1,2}, 熊文良^{1,2,3}, 周政^{1,2}, 陆蕾², 于淼², 王汾连², 赵开乐^{1,3}

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川省稀土技术创新中心, 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. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458; 3. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102600)

摘要: 这是一篇矿业工程领域的文章。深海富稀土沉积物作为一种潜在的稀土资源, 是陆地稀土资源的重要补充, 预期会成为最先开发的深海矿产之一。本文分析了四个深海富稀土沉积物富集区(西太平洋富稀土沉积物富集区、东南太平洋富稀土沉积物富集区、中-东太平洋富稀土沉积物富集区和中印度洋海盆-沃顿海盆富稀土沉积物富集区), 总结了深海稀土的基本资源特征(总储量大、分布差异大、主要赋存矿物为生物磷灰石等), 并对目前分离和提取深海稀土主要采用的两种方法(酸浸-萃取分离技术和分级-浮选方法)进行了分析。结果表明, 酸浸-萃取分离技术有着稀土元素回收率低、酸耗过大的缺点, 而分级-浮选方法能够在低酸耗的情况下实现对沉积物中稀土元素的高效富集, 是从深海富稀土沉积物中分离提取稀土资源的重要发展方向, 最后据此给出了未来也需加强深海富稀土沉积物资源高效分级以及原位开采浸出技术等相关研究的建议。

关键词: 矿业工程; 深海富稀土沉积物; 生物磷灰石; 酸浸萃取; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.011

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)04-0071-07

随着航空航天、军工、电动汽车等行业的迅速发展, 各行业对稀土资源的需求量日益增长, 虽然近几年陆续有数个国外的主要稀土矿山投产, 但也很难改变稀土供不应求的趋势, 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]。根据2021年USGS矿产品摘要报告显示, 中国稀土的总储量约为4400万t, 占比超过全球稀土总储量(约为1.2亿t)的35%。但在稀土资源的生产上, 中国却供应了世界上超过半数的稀土需求量。即使中国在2010年实施调控限制稀土出口配额, 长期高强度的开采也已造成稀土资源储量的大幅度下降。鉴于资源保护形势的严峻性, 开发和利用新型的稀土矿产资源已经是摆在中国面前亟待解决的难题, 是有望缓解我国稀土供应紧缺的重要途径。

全球深海矿产是重要的战略性资源, 目前针

对深海矿产资源的国际竞争愈加剧烈, 必须以科技创新为最大驱动力, 高效开发深海矿产资源。深海稀土是重要的深海矿产资源, 除此之外还包括多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物等。国际海底区域沉积物内赋存有丰富的稀土元素, 深海沉积物一般是指位于1000m水深以下的海底松散沉积物质, 研究发现, 稀土元素在从河流入海口到洋中脊的沉积物中广泛分布, 其主要来源为海洋生物残骸、陆源物质输送、海洋自生矿物、海洋火山喷发和宇源陨石颗粒等^[2]。

深海富稀土沉积物, 是指稀土元素含量ΣREY较高(一般>700 μg/g)的深海沉积物, 又称为深海稀土或富稀土泥, 目前已探明最高含量接近于8000 μg/g。2011年日本科学家Kato^[3]首次于太平洋中发现深海稀土, 引起了各国学者们的广泛关注。深海稀土是一种成因与已被发现的陆地

收稿日期: 2021-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(42002085, 41702096); 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0106); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金项目资助(BGRIMM-KJSKL-2021-20); 四川省稀土技术创新中心基地建设(2022ZYD0126)

作者简介: 欧阳安妮(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 熊文良(1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为矿物加工工程。

稀土矿床大有不同的新型稀土矿产^[4]。作为典型的陆地矿物型稀土矿，白云鄂博矿床是全球最大的稀土、铁、铌等诸多金属资源的共生矿床，主要组成矿物为氟碳铈矿和独居石，其轻稀土配分值高达 86%^[5]。与这类矿物型稀土矿不同，深海富稀土沉积物的主要组成为沸石粘土和远洋粘土等^[6-8]，以富含中重稀土为特征，并且资源潜力巨大，具有很高的开采价值，能够有效解决稀土元素紧缺的问题，尤其是重稀土元素紧缺的问题。部分国家已经在深海稀土的成矿、构造、开发和利用等研究领域取得了一定的进展，不过对于深海稀土元素的形成机制、富集位置等还有待于进一步研究分析，同时在开采方式、提取手段的经济合理性等方面也面临着很多技术难题。

1 深海富稀土沉积物主要富集区

1.1 西太平洋富稀土沉积物富集区

日本在 2013 年时调查发现，南鸟岛附近的海域海底-2 m 存在稀土元素含量超高的深海富稀土沉积物，稀土元素含量 ΣREY 最高值接近 8000 $\mu\text{g/g}$ ，这也是目前已发现的 ΣREY 最高的深海沉积物^[9]。2016 年，北太平洋西部南樱岛附近的日本专属经济区内发现了稀土元素含量 ΣREY 大于 7000 $\mu\text{g/g}$ 的极高富稀土沉积物^[10-11]。近年来，中国也对西太平洋海域沉积物有所研究，发现了大量的深海富稀土沉积物，其 ΣREY 最高接近 6000 $\mu\text{g/g}$ ，研究数据表明，在西太平洋海域所发现的沉积物中稀土元素含量远高于其他海域所发现的，尤其富集钇 (Y) 元素以及重稀土元素 (HREE 占 44%)^[12-13]。

1.2 东南太平洋富稀土沉积物富集区

2011 年，Kato 等^[3] 学者通过分析 2000 多份样品的数据资料，最终认为在东南太平洋海域存在深海富稀土沉积物，据学者们估计，其中一个采样点周围一平方公里面积内的沉积物中的稀土元素，可以提供目前世界上这些元素年消耗量的 1/5。东南太平洋深海富稀土沉积主要赋存于 10 m 以内层段，其稀土元素含量 ΣREY 为 1000 ~ 2230 $\mu\text{g/g}$ ，这一含量已经达到甚至超过了中国南方风化壳淋积型稀土矿的全岩稀土元素含量，其中重稀土元素含量 (ΣHREE) 为 200 ~ 430 $\mu\text{g/g}$ ，几乎为南方风化壳淋积型稀土矿重稀土元素含量的 2 倍^[14]。2018 年，中国也在南太平洋东部发现了大面积富稀土沉积物，现有研究表明，东南太平洋

深海富稀土沉积物具有埋藏位置较浅、分布面积广泛等特征。

1.3 中-东太平洋富稀土沉积物富集区

早在上世纪 90 年代，我国学者经过大量的稀土元素特征相关研究发现，位于中-东太平洋海域海底之下-2 m 的深海稀土沉积物中稀土元素含量较高，其 ΣREY 为 400 ~ 1000 $\mu\text{g/g}$ (重稀土元素含量 ΣHREE 为 70 ~ 180 $\mu\text{g/g}$)^[15]，该海域表层沉积物的稀土元素含量较高，具有很好的资源潜力。近年来，学者们深入研究该富集区深海沉积物中的稀土元素的特征，结果也证实了深海富稀土沉积物在该区广泛发育。朱克超等^[16] 依据 CaO 和 Al_2O_3 含量将太平洋中部深海沉积物划分为硅质软泥类沉积物、钙质软泥类沉积物以及深海粘土类沉积物三种成因类型，其中深海黏土类沉积物 ΣREY 平均含量为 870.59 $\mu\text{g/g}$ ，达到中等水平。虽然中-东太平洋富稀土沉积物富集区内沉积物中稀土元素含量并不是很高，但是沉积层的厚度与其他富集区沉积层厚度相比较。除此之外，全球范围内大部分国家的多金属结核专属勘探区都位于该区的 CC 区，这也是全球经济价值最高的多金属结核勘探地区^[17]。

1.4 中印度洋海盆-沃顿海盆富稀土沉积物富集区

2015 年，中国发现中印度洋海盆存在面积较大的深海富稀土沉积物^[18]，在后续调查中认为富稀土沉积物的覆盖面积不止首次发现时的大小。Pattan 等^[19] 在中印度洋海盆也发现了类似的深海红粘土沉积物，推算认为其 ΣREY 可达 786 $\mu\text{g/g}$ ，后续发现在沃顿海盆中同样存在稀土元素含量较高的深海沉积物，推算其 ΣREY 可达 1190 $\mu\text{g/g}$ 。Yasukawa 等^[20] 研究发现，沃顿海盆内发育厚约 50 m、位于 DSDP213 站位岩心沉积物中的深海富稀土沉积物赋存于海底以下 103 ~ 122 m， ΣREY 平均值约为 630 $\mu\text{g/g}$ ， ΣREY 最高可达 1100 $\mu\text{g/g}$ 。综上所述，中印度洋海盆和沃顿海盆两个海域内深海沉积物的稀土元素含量都处于中等水平，但两者的赋存层位却大不相同，中印度洋海盆内深海沉积物的赋存层位相对较浅，沃顿海盆赋存层位较深。

2 深海富稀土沉积物中稀土资源特征

2.1 稀土资源总储量大

据 USGS 报道，2021 年世界各国稀土总储量

约为 1.2 亿 t，与之相比，深海富稀土沉积物中稀土资源的总储量更为巨大，仅太平洋东南海域和中北部海域中稀土总蕴藏量 (约为 880 亿 t) 就相当于陆地稀土总资源量的 800~1000 倍，日本科学家估算认为，这两大海域中每平方公里深海沉积物中稀土资源量分别达 2010 年世界年稀土资源消费量的 1/5 和 1/15^[21]。2013 年，在日本南岛附近的北太平洋西部发现稀土元素总含量超过 5000 $\mu\text{g/g}$ ，据估计，最有潜力地区的氧化稀土资源量为 120 万 t，分别占全球钇 (Y)、铕 (Eu)、铽 (Tb) 和镝 (Dy) 年需求量的 62、47、32 和 56 倍^[22]。

2.2 稀土元素分布差异较大

目前太平洋、大西洋和印度洋均发现有稀土元素富集，但是在三大洋分布极其不均，其中西太平洋、东南太平洋、中-东太平洋、中印度洋海盆-沃顿海盆四个富集区稀土资源量尤为巨大。从富稀土沉积物的发育水深来看，靠近大陆的浅海、边缘海范围内海底沉积物中稀土元素含量 ΣREY 较小，一般情况下难以形成富稀土沉积物，深海富稀土沉积物主要发育于水深超过 4000 m 且远离大陆的深海海域^[23]。

不同海域或同一海域的不同区域稀土元素分布都有较大的差异，例如南大西洋的中脊沉积物中 ΣREY 为 37.25~134.8 $\mu\text{g/g}$ ，而研究发现，同样位于大西洋海域，但是其中脊 TAG 热液活动区的深海沉积物中存在的稀土元素含量较低，其 ΣREE 仅为 0.86~2.58 $\mu\text{g/g}$ 。在太平洋海域中富稀土沉积物主要发育于东太平洋的 CC 区，该区稀土元素含量 ΣREY 为 422.77~1508.10 $\mu\text{g/g}$ ，而太平洋东南海域和西海域则仅有少量站位富集。中印度洋海域所取的深海沉积物样品经检测稀土元素含量 ΣREY 为 685.51~1392.24 $\mu\text{g/g}$ ，平均值也达 1072.17 $\mu\text{g/g}$ ，属于深海富稀土沉积物，相比之下印度洋西南海域中脊沉积物中稀土元素含量较低， ΣREY 仅为 15.84~23.23 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3 生物磷灰石是稀土元素的主要载体

深海沉积物中的矿物种类复杂且粒度极细 (大部分矿物粒度为 4~10 μm 之间)^[24]，受海洋环境、地理位置、水深、洋流方向和构造活动等影响，不同区域、类型的沉积物成分和性质差异明显。深海沉积物化学成分较为复杂，包含多种常量、微量元素，一般由碳酸盐、硅质碎屑、硅质和钙质生物等多种沉积物组成。

早期研究认为，深海稀土沉积物中稀土元素

的重要赋存矿物可能是粘土矿物、生物磷灰石、沸石、微结核等^[25-26]。但是随着研究进一步深入，学者们逐渐认为沸石并不是深海沉积物中稀土元素的主要赋存矿物，例如 Zhou 等^[27] 发现东南太平洋的沸石中 ΣREY 为 260~593 $\mu\text{g/g}$ ，Dubinin^[28] 发现南太平洋海盆的沸石中 ΣREY 为 260~593 $\mu\text{g/g}$ ；Piper^[29] 研究发现沸石本身其实并不会使海水中的稀土元素富集。王汾连等^[6] 研究发现粘土矿物的 ΣREY 仅为 230~330 $\mu\text{g/g}$ ，因此认为粘土矿物也不是稀土元素的主要赋存矿物，虽然粘土矿物本身并不是主要赋存矿物，但是是否能够吸附稀土元素 (类似风化壳淋积型稀土矿的离子吸附现象) 仍需进一步研究。

近年来，大量分析数据显示，生物磷灰石中的稀土元素含量较高，据估算，全部沉积物稀土元素含量 ΣREY 的 70% 都是由磷酸盐贡献^[6,27,30-31]。Kon 等^[25] 发现西太平洋深海沉积物中生物磷灰石内稀土元素含量 ΣREY 最高可达 32000 $\mu\text{g/g}$ ；朱克超等^[16] 研究发现太平洋中部深海沉积物 REY 富集的主要原因是沉积物中混入了过量的 (鱼牙骨碎屑状) 磷灰石组分，而钙质和硅质生物组分的加入则对 REY 含量有明显的稀释作用。研究表明，铁锰氧化物和独居石中稀土元素含量相对较少，深海沉积物中稀土元素的赋存矿物以矿物型磷灰石和生物型磷灰石为主，而生物磷灰石是深海富稀土沉积物中稀土元素的最主要赋存矿物^[16,25,27,30]。

Kato 等^[3] 学者认为，深海沉积物中稀土元素的主要赋存矿物还有铁锰氧化物或氢氧化物 (即微结核) 以及钙十字沸石。Liao^[32] 研究认为微结核尤其富集铈 (Ce) 元素，同样是稀土元素的重要载体；Zhou 等^[27] 通过研究位于东南太平洋的深海沉积物，发现其中微结核的稀土元素含量较高，其 ΣREY 最高可达 3153 $\mu\text{g/g}$ ，达到了深海富稀土沉积物的水平。可见，微结核也是稀土元素的重要赋存矿物。丁孝恒^[31] 研究认为，独居石和铁锰氧化物中的 ΣREY 相对较小，因而在后续对深海稀土资源进行综合开发利用时，仍需将磷灰石列为开发与提取的主要目标。

在早期成岩阶段，稀土元素就已通过晶格替代的方式赋存于磷灰石中^[27,30]；而微结核对稀土元素有很强的吸附能力^[32]，因此目前认为，深海富稀土沉积物中稀土元素的赋存状态有吸附于矿物表面、通过晶格替代进入矿物内部两种^[4]。

深海富稀土沉积物资源总储量巨大，从发现

至今不过十余年, 研究人员们就已在富稀土沉积物的类型、沉积物分布规律、稀土元素赋存状态等研究上取得了一定的进展, 这有助于探明深海稀土的成矿规律和分布规律, 指导找矿工作, 也为后续有价元素提取研究奠定了基础, 不过总体上深海富稀土沉积物研究程度仍十分薄弱, 可以预见, 未来围绕着深海稀土资源的竞争将愈加剧烈。

3 深海富稀土沉积物中稀土元素分离提取现状

3.1 酸浸-萃取分离技术

虽然深海富稀土沉积物中稀土资源的总储量巨大, 远超出陆地稀土资源总储量, 但是相比于陆地稀土资源, 深海稀土具有品位低、粒度细、元素种类复杂等特点, 这对于开发和利用其中稀土资源来说是一个巨大的挑战。现有的对深海稀土中稀土元素进行提取利用的研究相对较少, 一般情况下学者们主要采用酸浸-萃取的方法提取稀土元素^[33]。酸浸-萃取分离技术的主要步骤是首先直接采用酸浸法从沉积物中回收稀土元素, 然后对稀土元素富集的浸出母液进行净化除杂, 最后将除杂后的浸出液萃取分离, 使稀土元素达到有效富集。

刘志强等^[34] 研究人员以太平洋中部深海粘土为样品, 采用浓度为 1 mol/L 的 H_2SO_4 浸出其中的稀土元素, 在钇 (Y) 的较佳浸出条件下实现了 84.38% 的 Y 浸出率。采用浓度为 2 mol/L 的 HCl 为浸出剂浸出稀土元素时, Y 的浸出率可达 94.53%, 同时研究结果表明, 盐酸和硝酸的浸出结果相当, 浸出率均明显高于硫酸^[35]。不过考虑到盐酸和硝酸的挥发性, 目前应用较多的仍是硫酸浸出。潘炳等^[36] 采用硫酸为浸出剂提取印度洋海盆沉积物中的稀土元素, 在较佳实验条件下, 沉积物中较高价值的重稀土元素钆 (Gd)、铽 (Er) 和镝 (Dy) 浸出率分别为 92.63%、93.17% 和 55.30%, 主要稀土元素镧 (La)、铈 (Ce)、钇 (Y) 和钕 (Nd) 的浸出率分别为 80.57%、66.33%、93.25% 和 88.42%。

稀土浸出液中含有较多的杂质金属离子, 对后续稀土元素回收率有较大影响, 潘炳^[36] 利用氨水净化除杂印度洋海盆沉积物样品的稀土浸出液, 控制最终 pH 值为 5.14 时, Fe、Al、Si、P 等大部分杂质元素都能以形成沉淀的形式被除去, 但也有许多杂质金属元素比如 Mn、Co、Cu、Ni 等无法有效除去, 这也导致稀土损失率高达 30.85%。

张魁芳^[37] 针对太平洋中部深海富稀土沉积物盐酸浸出液酸度高、元素种类复杂的特点, 采用新型萃取剂 P535 从浸出液中萃取回收 Y^{3+} , 得到萃取率高达 98% 的 Y^{3+} 萃取液, 除 Fe^{3+} 金属离子通过共萃进入有机相, 其他金属基本不萃取, 再利用 2 mol/L H_2SO_4 选择性反萃负载有机相, 得到 Y^{3+} 的酸溶液, 反萃率约为 60%。可以估算得, 采用简单的酸浸-萃取分离技术处理深海稀土, Y 的回收率相比其他稀土元素较高, 但也仅有 50% 左右。

3.2 分级-浮选方法

目前常用的酸浸-萃取分离技术虽然可以将稀土元素直接从深海富稀土沉积物中提取出来, 稀土元素的浸出率较高, 但是最终的稀土元素回收率较低, 如 Y(钇) 元素回收率大概只有 50% 左右。另外, 深海富稀土沉积物平均品位较低, 如果以稀土元素含量 ΣREY 为 700 $\mu g/g$ 为例, 假定 Y 回收率为 50%, 采取硫酸酸浸-萃取分离技术提取稀土元素, 生产单位重量的 Y 产品需要消耗大约 2500 重量单位的浓硫酸, 同时从深海中开采上来的沉积物重量更是相当巨大的。无疑酸耗过大、深海沉积物开采数量庞大都会导致各项成本急剧增加, 更重要的是会影响海洋和陆地的环境, 后续为保护环境也就需要付出更大的成本。

针对深海沉积物开采数量庞大的劣势, 考虑到风化壳淋积型稀土矿近年来往往采用原位浸出工艺, 例如周贺鹏等以江西龙南离子型稀土矿为研究对象, 采用室内溶浸法模拟原地溶浸工艺过程, 对离子型稀土矿化学溶浸体系内各因素的影响机制及其调控进行了研究, 结果表明原地溶浸工艺可以获得浸出率 97.87%、稀土浓度 2.52 g/L 的浸出液^[38]。据此考虑提取深海富稀土沉积物中稀土元素能否采用类似的原位开采提取一体化技术, 避免因开采的深海沉积物体量巨大而导致成本增加, 同时也可以获得较好的浸出效果。目前, 关于深海稀土的原位开采提取一体化技术尚在研究阶段, 面临着很多难点, 比如原位开采、提取体系尚未建立, 缺少能够实现海上选冶流程的机器设备等。

针对酸浸-萃取分离技术耗酸过多的缺点, 中国地质科学院矿产综合利用研究所考虑采用浮选流程回收沉积物中稀土元素。首先对太平洋 CC 区富稀土沉积物矿物特征进行分析, 结果显示矿物型磷灰石和生物型磷灰石是该区深海富稀土沉积物中稀土元素的主要载体^[24], 富稀土沉积物中粘

土的粒度与磷灰石相比较细。细粒级粘土对浮选影响较大，比如在陆地稀土矿中回收铈，因为矿物粒度微细而难以获得合格品位的铈精矿产品^[39]，同样地沉积物中细粒级粘土可能会导致稀土元素回收率不高、品位不合格。针对这一矿物特征，研究所认为可以尝试采取分级-浮选方法回收磷灰石，沉积物样品 REO 含量约为 300 $\mu\text{g/g}$ ，对分级后+19 μm 粒级产品进行浮选作业，经一粗一扫二精浮选后，最终得到回收率>50%、REO 品位>1% 的稀土浮选粗精矿^[24]。

熊文良等^[40]提出了一种从深海沉积物中提取稀土的办法，首先将深海沉积物进行脱泥预处理，将脱泥预处理后的产物经磨矿后进行浮选分离，得到浮选粗精矿。随后将浮选粗精矿浸出，得到富集重稀土的浸液以及含轻稀土的浸渣，浸液用于提取重稀土原料和制备磷灰石产品。最后将浸渣擦洗后进行浮选分离，得到稀土精矿。采用这一办法提取太平洋某领域深海沉积物中的稀土元素，可以得到 REO 品位为 32.5%、作业回收率 76.8% 的浮选稀土精矿，有能耗低、选冶条件温和、浸出过程中的稀酸能够循环再生利用等优点，有利于实现稀土元素的高效富集。可以预见，应用分级-浮选方法来进行深海沉积物中稀土元素的分离提取是未来重要的深海稀土高效综合利用的发展方向之一。

4 存在的问题和建议

近年来，世界对深海矿产资源相关研究取得了一定进展，但是从技术层面来说，深海富稀土沉积物的勘探技术和对沉积物进行研究的手段都尚未成熟。深海稀土的开采环节也同其他海底资源的开采一样，面临着生态环境污染、技术难度较大、开采成本过高等问题。此外，目前从深海沉积物中回收稀土资源主要采用的酸浸-萃取分离技术存在回收率较低、耗酸成本过高、环境破坏较严重等问题，而分级-浮选工艺目前也缺少高效的分级设备。总体上，深海稀土研究必须加快开展，建议如下：

(1) 开展海底稀土、锰结核等矿产资源调查、勘查，按照国际规则优先登记国际海底矿区区块。

(2) 开展海底稀土资源原位开采提取一体化技术。通过深海稀土超强力场原位富集分离理论与技术研究，建立海底原位采矿、选冶的技术体

系，通过短流程选矿工艺实现关键稀土元素(镨、钕、铽、镝等)的直接富集与分离，尾矿原地保留，减少环境污染问题。

(3) 开展海洋稀土勘查、开发装备研发，推进我国海洋整体装备技术进步，逐步赶上发达国家水平。

参考文献：

- [1] 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.
- [2] ZHANG B, NING Y K, CAO F, et al. Current situation of worldwide rare earth resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):7-12.
- [3] 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(中国地质大学学报)*, 2012, 37(1):93-104.
- [4] ZHANG F Y, ZHANG W Y, ZHANG X Y, et al. Key technique and scheme of classification and nomenclature for deep sea sediments[J]. *Earth Science Journal of China University of Geosciences*, 2012, 37(1):93-104.
- [5] 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.
- [6] 石学法, 符亚洲, 李兵, 等. 我国深海矿产研究: 进展与发现(2011-2020)[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(2):305-318.
- [7] SHI X F, FU Y Z, LI B, et al. Research on deep-sea minerals in China: progress and discovery(2011-2020)[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(2):305-318.
- [8] 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.
- [9] LI X Y, HUI B, XIONG W L, et al. Multipurpose utilization of rare earth resources in Bayan Obo[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):17-24.
- [10] 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.
- [11] WANG F L, HE G W, SUN X M, et al. The host of REE+Y elements in deep-sea sediments from the Pacific Ocean.[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(7):2057-2068.
- [12] Mimura K, Nakamura K, Yasukawa K, et al. Significant impacts of pelagic clay on average chemical composition of subducting sediments: New insights from discovery of extremely rare earth elements and yttrium-rich mud at Ocean Drilling Program Site 1149 in the western North Pacific Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 186:104059.
- [13] Fujinaga K, Yasukawa K, Nakamura K, et al. Geochemistry of REY-rich mud in the Japanese exclusive economic zone around Minamitorishima Island[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6):575-590.
- [14] Nakamura K, Machida S, Okino K, et al. Acoustic characterization of pelagic sediments using sub-bottom profiler data: implications for the distribution of REY-rich mud in the

- Minamitorishima EEZ, Western Pacific[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6):605-619.
- [10] Takaya Y, Yasukawa K, Kawasaki T, et al. The tremendous potential of deep - sea mud as a source of rare earth elements[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1):1-8.
- [11] Yasukawa K, Ohta J, Mimura K, et al. A new and prospective resource for scandium: Evidence from the geochemistry of deep-sea sediment in the western North Pacific Ocean[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 102:260-267.
- [12] Yasukawa K, Ohta J, Miyazaki T, et al. Statistic and isotopic characterization of deep - sea sediments in the Western North Pacific Ocean: Implications for genesis of the sediment extremely enriched in rare earth elements[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2019, 20(7):3402-3430.
- [13] Iijima K, Yasukawa K, Fujinaga K, et al. Discovery of extremely REY-rich mud in the Western North Pacific Ocean[J]. *Geochemical Journal*, 2016, 50(6):557-573.
- [14] 刘季花. 太平洋东部深海沉积物稀土元素地球化学[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1992, 12(2):33-42.
- LIU J H. Geochemistry of REE of deep sea sediments in the eastern Pacific Ocean[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1992, 12(2):33-42.
- [15] 刘季花, 梁宏锋, 夏宁, 等. 东太平洋深海沉积物小于 2 μm 组分的稀土元素地球化学特征[J]. *地球化学*, 1998, 27(1):49-58.
- LIU J H, LIANG H F, XIA N, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements less than 2 μm in deep-sea sediments from the Eastern Pacific Ocean[J]. *Geochemistry*, 1998, 27(1):49-58.
- [16] 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 ree-rich pelagic sediments from the Central Pacific Ocean[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 37(3):287-293.
- [17] 张霄宇, 黄牧, 石学法, 等. 中印度洋洋盆 GC11 岩心富稀土深海沉积的元素地球化学特征[J]. *海洋学报*, 2019, 41(12):51-61.
- ZHANG X Y, HUANG M, SHI X F, et al. The geochemical characteristics of rare earthelements rich deep-sea deposits in core GC11 in Central Indian Ocean Basin[J]. *Haiyang Xuebao*, 2019, 41(12):51-61.
- [18] 刘明, 孙晓霞, 石学法, 等. 印度洋钙质软泥和硅质软泥稀土元素组成和富集机制[J]. *海洋学报*, 2019, 41(1):58-71.
- LIU M, SUN X X, SHI X F, et al. Composition and enrichment of rare earth elements in calcareous and siliceous ooze in the Indian Ocean[J]. *Haiyang Xuebao*, 2019, 41(1):58-71.
- [19] Pattan J N, Rao C M, Higgs N C, et al. Distribution of major, trace and rare-earth elements in surface sediments of the Wharton Basin, Indian Ocean[J]. *Chemical Geology*, 1995, 121(1/4): 201-215.
- [20] Yasukawa K, Liu H, Fujinaga K, et al. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 93:25-36.
- [21] 赵羿羽. 深海稀土资源发展动态[J]. *船舶物资与市场*, 2018(4):49-51.
- ZHAO Y Y. Development of rare earth resources in deep sea [J]. *Marine Equipment/Materials & Marketing*, 2018(4):49-51.
- [22] Paulick H, Machacek E. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives[J]. *Resources policy*, 2017, 52:134-153.
- [23] 石学法, 毕东杰, 黄牧, 等. 深海稀土分布规律与成矿作用[J]. *地质通报*, 2021, 40(2):195-208.
- SHI X F, BI D J, HUANG M, et al. Distribution and metallogenesis of deep-sea rareearth elements[J]. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40(2):195-208.
- [24] 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. Mineral features and current utilization situation of the rare earthresource in the deep-sea sediments[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):17-22.
- [25] Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, et al. Geochemical Characteristics of apatite in heavy ree - rich deep - sea mud from Minami-Torishima Area, Southeastern Japan[J]. *Resource Geology*, 2014, 64(1):47-57.
- [26] Kashiwabara T, Toda R, Fujinaga K, et al. Determination of host phase of lanthanum in deep-sea REY-rich mud by XAFS and -XRF usinghigh-energy synchrotron radiation[J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(2):199-200.
- [27] Zhou T, Shi X, Huang M, et al. The Influence of hydrothermal fluidson the REY-rich deep -sea sediments in the Yupanqui Basin, Eastern South Pacific Ocean: constraints from Bulk Sediment Geochemistry and Mineralogical Characteristics[J]. *Minerals*, 2020, 10(12):1141.
- [28] Dubinin A V. Geochemistry of rare earth elements in oceanicphillipsites[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2000, 35(2):101-108.
- [29] Piper D Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and othermarine phases[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38:1007-1022.
- [30] Liao J, Sun X M, Li D F, et al. New insights into nanostructure and geochemistry of bioapatite in REE-rich deep-sea sediments: LA-ICP-MS, TEM, and Z-contrast imaging studies[J]. *Chemical Geology*, 2019, 512:58-68.
- [31] 丁孝恒, 赵建武, 贾颖, 等. 深海沉积物稀土矿产资源研究进展[J]. *世界有色金属*, 2019(20):285-287.
- DING X H, ZHAO J W, JIA Y, et al. Research progress of rare earth resources in the deep sea sediments[J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(20):285-287.
- [32] Liao J, Sun X, Wu Z, et al. Fe-Mn(oxyhydr)oxides as an indicator of REY enrichment in deep -sea sediments from the central NorthPacific[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019,

112:103044.

[33] 王威, 柳林, 刘红召, 等. 稀土资源提取技术进展及趋势[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(5):32-36.

WANG W, LIU L, LIU H Z, et al. Progress and trend of rare earth resources extraction technology[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(5):32-36.

[34] 刘志强, 吴宇坤, 朱克超, 等. 太平洋中部深海粘土中稀土的赋存状态及浸出研究[J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(4):506-512.

LIU Z Q, WU Y K, ZHU K C, et al. Occurrence state and leaching of rare earth in pelagic clay from Central Pacific[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2015, 33(4):506-512.

[35] 刘志强, 吴宇坤, 张魁芳, 等. 太平洋中部深海粘土中稀土钇的酸浸研究[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(3):94-96+100.

LIU Z Q, WU Y K, ZHANG K F, et al. Acid leaching of rare earth yttrium in pelagic clay from Central Pacific Ocean[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(3):94-96+100.

[36] 潘炳, 任国兴, 王祥, 等. 印度洋海盆沉积物中稀土的赋存状态及其浸出研究[J]. *金属矿山*, 2020(11):84-89.

PAN B, REN G X, WANG X, et al. Study on the occurrence state and the leaching of rare earth elements in sediments of the Indian Ocean Basin[J]. *Metal Mine*, 2020(11):84-89.

[37] 张魁芳, 吴宇坤, 刘志强, 等. 从太平洋中部深海粘土盐

酸浸出液中萃取回收钇的研究[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(1):62-69.

ZHANG K F, WU Y K, LIU Z Q, et al. Extraction of yttrium from hydrochloric acid leaching solution of pelagic clay from Central Pacific[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2016, 34(1):62-69.

[38] 周贺鹏, 胡洁, 张永兵, 等. 离子型稀土矿化学溶浸影响因素及其调控[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):146-151,140.

ZHOU H P, HU J, ZHANG Y B, et al. Influencing factors and control of chemical leaching of ion-type rare earth ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):146-151,140.

[39] 洪秋阳, 梁冬云, 李波, 等. 某复杂铌稀土矿石工艺矿物性质及可选性分析[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):171-178.

HONG Q Y, LIANG D Y, LI B, et al. Process Mineralogy characteristics of a complex niobium-rare earth ore and implications for mineral processing[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):171-178.

[40] 中国地质科学院矿产综合利用研究所. 一种从深海沉积物中提取稀土的方法[P]. CN201711202665.0, 2018-05-04.

Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences. A method to extract rare earth from deep-sea sediments[P]. CN201711202665.0, 2018-05-04.

Mineral Features and Current Extraction Situation of Rare Earth Resources in Deep-sea Deposit

Ouyang Anni^{1,2}, Xiong Wenliang^{1,2,3}, Zhou Zheng^{1,2}, Lu Lei², Yu Miao², Wang Fenlian², Zhao Kaile^{1,3}

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resource, CAGS, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Applied Technology Innovation Center of Rare Earth Resources of Chinese Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Guangzhou, Guangdong, China; 3. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering. Deep-sea rare earth rich deposit, as a potential rare earth resource, are an important supplement to land rare earth resources and may become one of the first deep-sea minerals to be exploited. In this paper, four deep-sea REE rich deposit (REE rich deposits in the western Pacific Ocean, the southeast Pacific Ocean, the middle and east Pacific Ocean, and the Middle Indian Ocean basin-Wharton Basin.) are analyzed. This paper summarizes the basic resource characteristics of deep-sea rare earth rich deposit (such as large total reserves, large distribution differences, and the main occurrence mineral is biological apatite), and reviews two methods (acid leaching-extraction separation technology and separation-flotation method) used in the separation and extraction of deep-sea REE. The result shows that the acid leaching-extraction separation technology has the disadvantages of low recovery of REE and excessive acid consumption. The separation of sediment samples before flotation operation can achieve efficient enrichment of REE in deposit under the condition of low acid consumption, which is an important development direction to separate and extract REE resources from deep-sea REE rich deposit. Based on this, it is suggested to strengthen the research and development related to efficient classification of deep-sea REE rich deposit resources and in-situ mining and leaching technology in the future.

Keywords: Mining engineering; Deep-sea REE rich deposit; Biological apatite; Acid extraction; Flotation