

相山铀矿及其伴生稀土资源生物浸出研究

夏庆银,刘龙成,牛玉清,孟运生,谢廷婷,白云龙,罗秉星,张喆安

(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘要:为了对相山铀矿伴生稀土资源进行有效的经济开发,研究了利用一株全新的具有特异性铀识别能力的微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 对相山富稀土铀矿石进行浸出。结果表明:该株微杆菌可定向附着在含铀矿物表面,高效浸出铀元素及伴生稀土元素。在 30 d 内可浸出原岩约 81% 铀元素和约 62% 稀土元素,且能进一步富集浸出液中重稀土元素。研究结果对综合开发铀-稀土伴生矿资源具有重要参考意义。

关键词:相山铀矿;铀-稀土伴生矿;稀土元素;微杆菌;生物浸出;特异性铀识别能力

中图分类号:TF803.21;TL212 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)03-0230-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.003

天然铀(U)作为一种重要的战略资源,广泛应用于军工、医疗、能源、科研等领域。稀土元素(rare earth element, REE)是发展战略性新兴产业不可或缺的“关键金属”,其中重稀土元素(heavy rare earth element, HREE)因其更为稀缺,且在高新技术和战略性应用(如国防领域)中具有不可替代性^[1],显得尤为重要。

相山铀矿田是我国迄今为止发现的规模最大的火山岩型铀矿田,众多学者在相山铀矿田的多个铀矿床中均发现了 REE 的富集,品位为 203.43~20 193.14 $\mu\text{g/g}$,超出背景值十几到几十倍,部分甚至达到工业开采品位^[2-4]。铀矿石伴生 REE 含量,尤其是 HREE 含量与 U 浓度呈正相关关系^[3-4]。此外,研究学者在澳大利亚 Hastings 铀矿床^[5]、加拿大 Athabasca 铀矿床^[6]和哈萨克斯坦 Zharkent 铀矿床^[7]中也发现了 REE 富集现象,且已开展从铀矿石中回收 REE 的工业实践^[8]。目前,在相山铀矿前期铀矿采冶过程中忽视了稀土元素的经济价值,造成资源浪费。为提高矿产资源的综合利用率、降低环境污染、保障自然生态的可持续发展,对这

部分铀-稀土伴生矿进行有效经济开发具有重要意义。

采用传统化学浸出法处理低品位、复杂难处理硬岩型铀矿石存在试剂消耗量大、铀浓度低、回收工艺复杂等问题,因此亟须开发更加绿色、环保的浸出工艺。微生物浸出技术是一种利用含有微生物或微生物代谢产物的溶液,将金属元素从矿石中溶解并加以回收利用的方法。与传统化学浸出方法相比,微生物浸出技术具有开发效率高、投资少、酸耗低、环境危害小、工艺流程简单等优点,特别适合处理低品位、复杂难处理的矿产资源,目前已经在铜、金等矿床开发中得到规模化应用^[9]。

课题组在前期研究工作中,从相山铀矿田某矿床的铀矿石中分离得到一株 pH 普适且具有特异性铀识别能力的微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1,该菌株具有产枸橼酸、苹果酸、氧肟酸盐型及儿茶酚盐型铁载体等有机螯合分子的能力,可以定向附着在含铀矿物表面,对铀元素进行选择性的浸出^[10-11],此外,由于相山铀矿石中 REE 含量与 U 浓度呈正相关关系且二者在空间分布上具有叠置性^[3-4],因此,该菌株会对 U 有特异性识别能力,

收稿日期:2024-01-19

基金项目:北京市科学技术协会 2024—2026 年度青年人才托举工程项目;中核矿业科技集团有限公司自主科研项目。

第一作者简介:夏庆银(1995—),男,博士,工程师,主要研究方向为铀元素生物地球化学循环、铀矿采冶及其伴生矿产资源综合利用。

并能高效回收 REE 资源,是一株具有工业开发价值的潜力菌株。

试验研究了用微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 对相山铀-稀土伴生矿进行微生物浸出,探究了微生物与 U 及 REE 元素之间的相互作用机制,为实现铀-多金属矿床绿色、高效开采提供理论指导和技术支持。

1 试验方法

1.1 样品采集与表征

试验用铀矿石取自相山铀矿田西部的某矿床。将岩石破碎并筛分至粒径 <100 目,用双重去离子水 (ddH_2O) 洗涤 3 次,去除在取样、运输、破碎和筛分过程中可能引入的污染物,冻干备用。

为确定试验用铀矿石的矿物学组成,先后对其进行光学显微镜观测和 X 射线粉末衍射分析 (XRD),辅助以主、微量元素测定^[10-11],利用电子探针微区分析 (EPMA) 结合扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 对含铀矿物的元素组成及矿物学特征进行二次表征^[10]。

1.2 菌株筛选与活化

试验用菌株微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 分离自相山铀矿田某矿床的铀矿石^[10],目前专利保藏于中国普通微生物菌种保藏管理中心 (CGMCC No. 28318),其国际 Genbank 序列注册号为 MT000003.1。

从 -80 °C 超低温冰箱取出菌株并于 4 °C 下解冻,取 1 mL 菌液置于 250 mL 无菌锥形瓶,内装有 100 mL 高温灭菌后的 Lysogeny Broth (LB) 液体培养基,摇匀并置于 30 °C 培养箱过夜。重复传代 3 次后,得到活性菌株,用无菌生理盐水洗掉菌体表面附着的培养基备用。

1.3 生物浸出试验

将微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 与铀矿石混合进行生物浸出模拟试验。具体操作如下:将 0.5 g 冷冻干燥的铀矿石样品装入经过酸洗的 250 mL 烧瓶中,内装有 100 mL $pH=7$ 的寡营养培养基 Oligotrophic Medium (OM, 0.6 g/L 葡萄糖, 0.1 g/L NH_4Cl), 然后进行高温高压灭菌。之后将生理盐水清洗后的微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 加入无菌的 OM 培养基, 30 °C 下避光静置培养

30 d。在同等试验条件下设置无菌对照组,所有试验及对照组至少设置 2 组平行。寡营养培养基 OM 可以规避有机质与浸出元素之间复杂的配合反应,同时可以刺激微生物风化矿石样品以获得供其生理代谢所需营养元素。

在预先设定的反应时间点,使用无菌移液管吸取矿石悬浮液样本,并转移到无菌离心管中测定各种理化参数。将部分悬浊液样品 $15\ 000$ g 离心 10 min, 然后通过 $0.22\ \mu m$ 滤膜过滤。滤液送分析,测定各金属离子含量 (U 和 REE 元素), 以及微生物分泌产生的有机酸、铁载体等螯合分子浓度。溶解态金属离子浓度通过电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定,有机酸通过高效液相色谱 (HPLC) 搭配极性有机酸分析柱定量分析^[10], 而铁载体则利用紫外-可见分光光度计 (UV-vis spectrophotometer) 基于铬天青磺酸法测定^[12]。

为了验证 *Microbacterium* sp. 6-1 在浸出 U-REE 伴生矿时的特殊性和优越性,即探究微生物-矿石直接接触关系在浸出 U、REE 元素过程中的作用,设置 2 组对照试验:1) 代谢产物浸出试验。首先将 *Microbacterium* sp. 6-1 在 OM 培养基 (不含矿样) 中培养 15 d, 通过 $0.22\ \mu m$ 滤膜去除微生物实体,从而获得其代谢产物;之后将微生物代谢产物与 0.5 g 经过高温高压灭菌的矿石样品混合反应 15 d, 测定浸出液中 U 和 REE 浓度。2) 透析袋浸出试验。与生物浸出模拟试验类似,仅将 *Microbacterium* sp. 6-1 装入透析袋 (孔径 $0.1\ \mu m$), 不与矿石直接接触;培养 30 d 后,测定溶液相体系内浸出的 U 和 REE 含量。

2 试验结果与讨论

2.1 铀-稀土伴生矿石的化学及矿物学组成

相山富 REE 铀矿石的主、微量元素化学分析结果见表 1。可以看出:主量元素中 SiO_2 和 Al_2O_3 质量分数分别达 48.78% 和 23.09%, 说明该矿石具有典型的高硅、碱性、过铝质等流纹岩成分特征;微量元素 U、Th 质量分数也较高,分别达 1.38% 和 0.25%, 这与采样现场检测到的高伽马辐射计数 ($1\ 200$ cps) 相吻合。REE 品位较高 (图 1), 总 REE (不含钷 Pm 元素) 质量分数达 0.14% ($1\ 411.33\ \mu g/g$), 其中轻稀土元

素 LREE/重稀土元素 HREE 比值为 0.39, 远低于其在地壳中的平均比值(13)^[13], 显示出 HREE 相对富集的特征, 这与前人研究结论^[4-6]一致。

结合岩石薄片在透射、正交及反射光镜下特

征可以断定,原岩主要由石英、钾长石、萤石、绢云母及不透明的含铀矿物组成(图 2), 这与 XRD 分析结果一致(图 3)。其中不透明的含铀矿物在反光镜下展现出典型的流纹构造, 即颗粒定向排列形成流动状构造。

表 1 相山富 REE 铀矿石的主、微量元素组成

主量元素											微量元素	
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO	Th	U
1.57	0.58	23.09	48.78	0.43	6.21	4.87	0.52	0.11	3.92	1.21	0.25	1.38

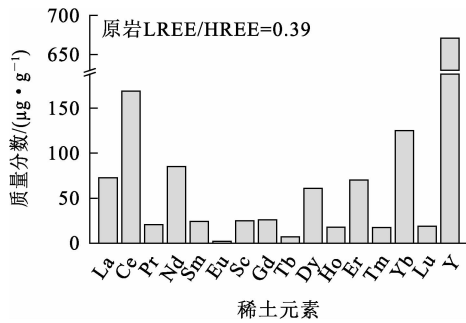


图 1 相山铀矿石原岩的稀土元素组成

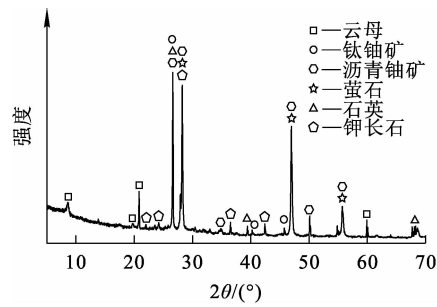
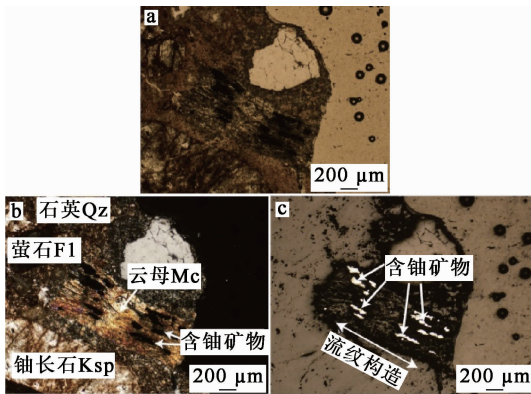


图 3 相山铀矿石原岩的 XRD 图谱



a—透射;b—正交;c—反射。

图 2 相山铀矿石原岩薄片的镜下特征

不透明含铀矿物通过 EPMA 被确定为钛铀矿和沥青铀矿:钛铀矿中 U 质量分数在 49.33%~51.81%之间, Ti 质量分数为 36.12%~38.13%。沥青铀矿中 U 质量分数更高, 介于 78.45%~81.13%之间(表 2)。

从原岩微量分析数据中虽检测到了较高浓度的 REE(图 1), 但并未在光学显微镜(图 2)或者 XRD 图谱(图 3)中发现独立的 REE 矿物, 这表明相山富 REE 铀矿石中的 REE 元素不是以独立矿物赋存, 而是以类质同象形式占据铀矿物晶格, 这与前人研究结论^[2-4]一致。

表 2 含铀矿物电子探针微区分析元素组成

矿物名称	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	FeO	ZrO ₂	PbO	ThO ₂	UO ₂	总计
钛铀矿(检测点 1)	0.00	0.01	1.21	6.25	0.00	0.97	36.12	0.26	0.31	0.07	0.84	51.81	97.85
钛铀矿(检测点 2)	0.01	0.02	1.04	6.65	0.02	0.96	38.13	0.27	0.44	0.09	0.73	49.33	97.69
沥青铀矿(检测点 3)	0.01	0.01	0.54	5.35	0.17	0.55	2.97	0.11	0.31	0.07	7.54	81.13	98.76
沥青铀矿(检测点 4)	0.02	0.03	1.73	6.27	0.06	0.57	3.29	0.19	0.78	0.05	6.89	78.45	98.33

2.2 铀-稀土伴生矿的微生物浸出

微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 与富 REE 铀矿石共培养 30 d 周期内,可近乎同步高效地浸出 U 和 REE 元素(图 4、5)。U 元素的浸出过程可分为快慢 2 个阶段:前 4 d 为快速浸出阶段,从原岩中共浸出约 68% 的 U 资源;第 5 d 开始为平缓浸出阶段,直至 30 d, U 平衡质量浓度达最高,为 55.58 mg/L,占原岩总 U 质量分数约 81% (图 4)。REE 元素的整体浸出趋势和 U 元素类似,浸出速率稍显滞后,浸出程度略微偏低(图 5),这主要是因为原岩中 REE 元素质量分数(0.14%)较 U 元素质量分数(1.38%)偏低(表 1 和图 1)。REE 元素的浸出过程也可以分为快、慢 2 个阶段:其快速浸出阶段亦发生在前 4 d,与 U 元素浸出过程类似,表明 REE 和 U 元素浸出之间存在直接关系;第 5 d 后为缓慢增长阶段直至 30 d 达到浸出峰值,总质量浓度为 4.38 mg/L,约占原岩总 REE 质量分数 62%(图 5)。

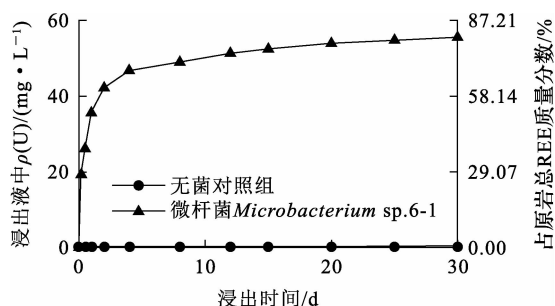


图 4 浸出液中 U 质量浓度及其占原岩总 U 质量分数随浸出时间的变化

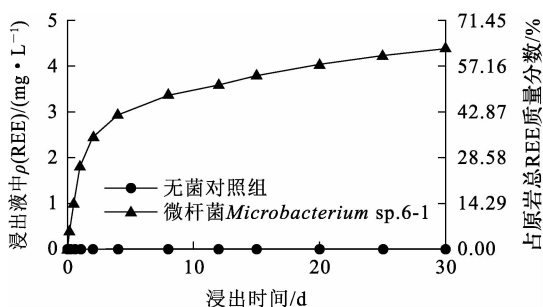


图 5 浸出液中 REE 质量浓度及其占原岩总 REE 质量分数随浸出时间的变化

与原岩 REE 元素组成相比(图 1),终点浸出液 LREE/HREE 比值进一步降低,由 0.39 降

至 0.11,表明在该株微杆菌作用下 HREE 二次富集(图 6)。具体来说,LREE 平均浸出率仅约 23%,而 HREE 的平均浸出率则约为 75%,说明微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 对 HREE 具有更高的选择性(图 6),这可能与 HREE 更易与微生物代谢产物(如有机酸、铁载体等)配合迁移有关^[14-15]。

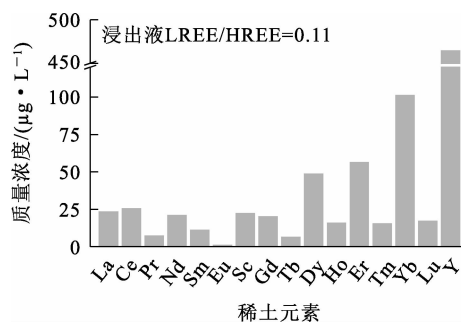


图 6 终点浸出液 REE 组成

与之前的研究结果^[10]类似,在本次富 REE 铀矿石生物浸出过程中,也观察到微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 特异性吸附在含 U 矿物表面的现象(图 7)。该株微杆菌可在多元矿物混合体系中有选择地寻找含铀矿物,且能专门附着在这些铀矿物的表面浸出其中各元素,这与 P 元素的分布无关,可能受该微杆菌体内趋铀机制调控^[10]。但这种趋铀机制的内在决定因素尚不清楚。

2.3 微生物-矿石直接接触的重要性分析

为探究微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 与富 REE 铀矿石直接接触关系在 U、REE 元素浸出过程中的作用,设置了代谢产物浸出和透析袋浸出 2 组对照试验(图 8)。相较于微杆菌直接接触浸出液中的 U 质量浓度(55.58 mg/L)和 REE 质量浓度(4.38 mg/L),2 组对照试验浸出液中 U、REE 质量浓度均大幅下降;代谢产物浸出体系内 U、REE 质量浓度分别降至 27.95 mg/L 和 3.04 mg/L,而透析袋对照试验浸出液中 U、REE 质量浓度甚至低至 19.35 mg/L 和 2.11 mg/L。结果表明:微杆菌-富 REE 铀矿石非直接接触浸出试验将极大地削弱微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 对 U 和 REE 元素的浸出能力,证实微生物-矿物直接接触是 *Microbacterium* sp. 6-1 高效浸出 U 和 REE 元素的重要机制。

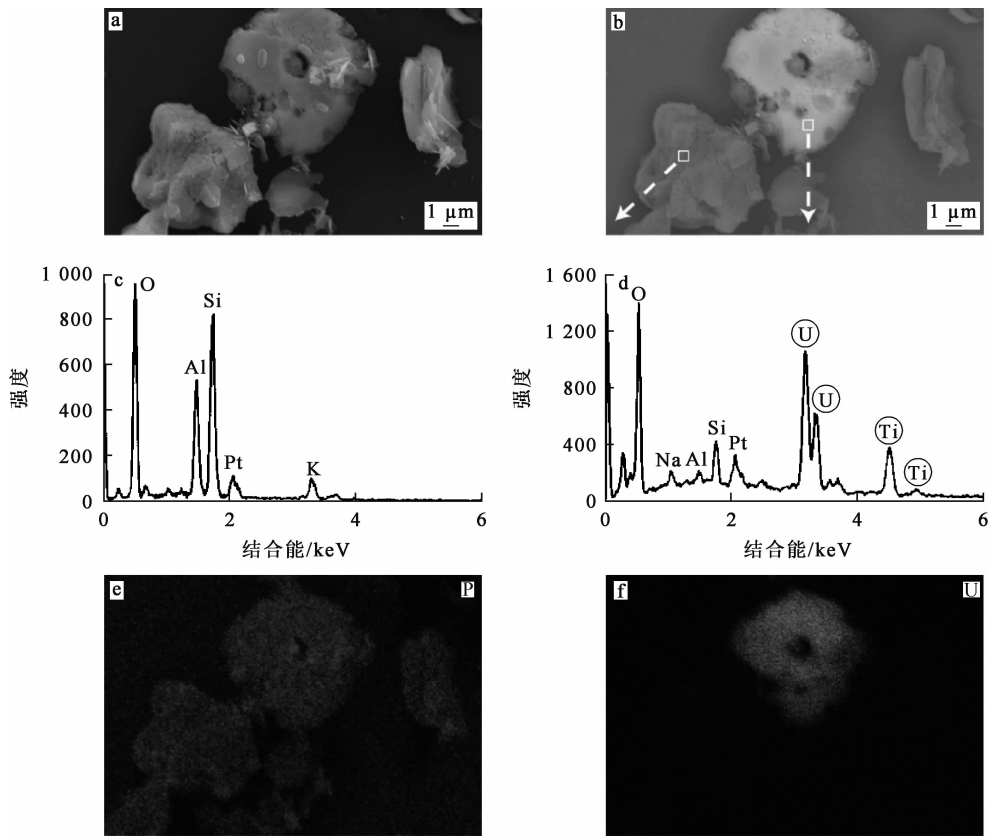


图 7 微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 吸附在含 U 矿物表面的 SEM-EDS 能谱分析(a~d)及元素面扫(e,f)结果

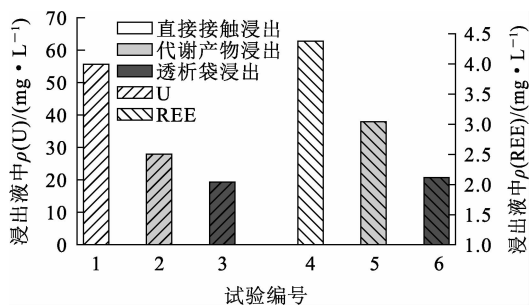


图 8 微杆菌-富 REE 铀矿石直接接触与非直接接触浸出试验结果对比

3 结论

微杆菌 *Microbacterium* sp. 6-1 在静态批处理生物浸出模拟试验中可通过与铀-稀土伴生矿石直接接触高效浸出 U 和 REE。静置试验体系内逐步累积的 U 和 REE 浓度会限制微生物对铀-稀土伴生矿的浸矿作用, U、REE 快速浸出阶段时间仅为 4 d, U 很快即可达到浸出平衡状态, REE 则以相对缓慢的速度继续浸出。在后续微生物浸出

实践过程中, 可利用流动浸出工艺降低浸出产物累积带来的抑制效果, 进一步提升浸出率, 为综合开发铀-稀土伴生矿提供理论依据和技术支持。

参考文献:

- [1] KANAZAWA Y, KAMITANI M. Rare earth minerals and resources in the world [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408: 1339-1343.
- [2] YANG Y, LI G, HUANG C, et al. Discovery of supergene REE-fluorocarbonate minerals in weathered spheres of Xiajialing regolith-hosted rare earth element deposit in Xiangshan, Jiangxi Province, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 162. DOI: 10. 1016/j. oregeorev. 2023. 105712.
- [3] 康春晖. 相山铀矿伴生稀土元素的地球化学特征及其浸出实验 [D]. 衡阳: 南华大学, 2019.
- [4] 彭峰, 胡宝群, 王倩, 等. 相山富集 HREE 铀矿石与围岩的稀土特征对比 [J]. *地质论评*, 2016, 62(增刊 1): 327-328.
- [5] MCLENNAN S M, TAYLOR S. Rare earth element mobility associated with uranium mineralisation [J]. *Nature*, 1979, 282(5736): 247-250.
- [6] FRYER B J, TAYLOR R P. Rare-earth element distributions in uraninites; implications for ore genesis [J]. *Chemical*

- Geology, 1987, 63(1/2): 101-108.
- [7] AMRALINOVA B, AGALIYEVA B, LOZYNSKIY V, et al. Rare-metal mineralization in salt lakes and the linkage with composition of granites: evidence from Burabay rock mass (eastern Kazakhstan) [J]. Water, 2023, 15 (7). DOI: 10.3390/W15071386.
- [8] KARSHIGINA Z, ABISHEVA Z, BOCHEVSKAYA Y, et al. Recovery of rare earth metals(REMs) from primary raw material; sulphatization-leaching-precipitation-extraction[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2018, 39 (5): 319-338.
- [9] 李广泽,王洪江,吴爱祥,等.生物浸矿技术研究现状[J].湿法冶金,2014,33(2):82-85.
- [10] XIA Q Y, ZHANG L M, DONG H M, et al. Bio-weathering of a uranium-bearing rhyolitic rock from Xiangshan uranium deposit, Southeast China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 279: 88-106.
- [11] XIA Q Y, JIN Q S, CHEN Y, et al. Combined effects of Fe(III)-bearing nontronite and organic ligands on biogenic U(IV) oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(3): 1983-1993.
- [12] SCHWYN B, NEILANDS J. Universal chemical assay for the detection and determination of siderophores[J]. Analytical Biochemistry, 1987, 160(1): 47-56.
- [13] WENG Z, JOWITT S M, MUDD G M, et al. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges[J]. Economic Geology, 2015, 110(8): 1925-1952.
- [14] GOYNE K W, BRANTLEY S L, CHOROVER J. Rare earth element release from phosphate minerals in the presence of organic acids[J]. Chemical Geology, 2010, 278(1/2): 1-14.
- [15] POURRET O, DAVRANCHE M, GRUAU G, et al. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: evaluating model calculations from ultrafiltration data [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 (11): 2718-2735.

Bioleaching of a Uranium Ore from Xiangshan Deposit and its Associated Rare Earth Resources

XIA Qingyin, LIU Longcheng, NIU Yuqing, MENG Yunsheng, XIE Tingting,

BAI Yunlong, LUO Bingxing, ZHANG Zhean

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149)

Abstract: In order to develop Xiangshan uranium-rare earth associated ore economically and effectively, a novel strain of *Microbacterium* sp. 6-1 with specific uranium recognition capability was utilized to conduct the bioleaching experiment on Xiangshan uranium-rare earth associated ore. The results show that a novel strain of *Microbacterium* sp. 6-1 can be directionally attached to the surface of uranium-containing minerals and efficiently leach uranium elements and associated rare earth resources. Around 81% uranium and 62% rare earth elements can be leached from the uranium-rare earth associated ore within 30 d, with a further enrichment of heavy rare earth elements in the leachate. The research results have important reference significance for the comprehensive development of uranium-rare earth associated mineral resources.

Key words: Xiangshan uranium deposit; uranium-rare earth associated ore; rare earth element; *Microbacterium* sp.; bioleaching; specific uranium recognition capability