

离子型稀土矿山无铵绿色开采对典型生物的影响

张启军 王旭 任锋

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 离子型稀土无铵绿色开采工艺采用硫酸镁替代硫酸铵作为浸矿剂,以氧化镁作为沉淀剂,从根本上避免了氨氮对环境的影响,是一种绿色开采工艺。为研究新型绿色无铵开采工艺对环境的影响,本文进行了植物盆栽实验、斑马鱼急性和慢性毒性实验,研究硫酸镁浸矿剂浓度对植物和鱼类的影响。试验结果表明,硫酸镁浸矿剂浓度对植被和水生生物的环境影响为可接受范围,验证了无铵绿色工艺的环境可行性。

[关键词] 离子型稀土矿; 绿色开采; 盆栽实验; 毒理实验; 硫酸镁

[中图分类号] TF845 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)03-0082-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.03.018

0 前言

我国是世界上稀土资源最丰富的国家,储量和产量占世界第一位,尤其离子吸附型稀土是我国宝贵的、稀缺的、重要的、有限而不可再生的战略资源,具有中重稀土元素含量高、提取工艺简单和放射性低等特点,是高新技术领域的重要支撑材料。

南方离子型稀土已有 50 余年的开采历史^[1],提取工艺经历了池浸工艺、堆浸工艺和原地浸矿工艺的发展阶段。原地浸矿工艺最大限度地减少了资源提取对山体植被和水土流失的影响。然而,原地浸矿工艺以硫酸铵为浸矿剂,以碳酸氢铵为母液沉淀剂,长期开发利用,环境问题也不断凸显^[2]:铵盐的使用造成了矿山尾水、矿区附近地表水和地下水的氨氮含量超标,土壤中有氨氮残留,植被生态受到不同程度的破坏^[3]。

为了实现节约利用资源和有效保护环境,近年来开发了“绿色”的离子型稀土提取工艺——无铵开采工艺。该工艺在原地浸矿技术的基础上,以硫

酸镁作为浸矿剂渗滤浸出稀土,收集稀土母液,以氧化镁作为沉淀剂富集稀土,产出高浓度氢氧化稀土料液,从根本上避免了氨氮对环境的影响,沉淀物体积小,整个流程大大缩短,是一种绿色开采工艺^[4]。绿色无铵开采工艺虽已取得技术突破,但其对环境的影响并没有相关的研究。本文研究新型无铵开采工艺对植被和水生生物的影响,验证新工艺的可行性、先进性,以推动南方离子型稀土矿开采工艺的技术革新。

1 试验方法

本次试验模拟离子型稀土无铵工艺的开采流程,研究浓度硫酸镁浸矿剂浓度对植物和鱼类的影响。

1.1 实验室植物发芽率试验

数取颗粒饱满的狗尾草、黑麦草、高羊茅种子,每 100 粒为一组。设置 3% 浸矿组、2% 浸矿组、1% 浸矿组和对照组,即配置质量比为 1%、2%、3% 的硫酸镁溶液,与 200 mL 纯水对照。连续 3 天无种子萌发时停止试验。试验结束后,不保留幼苗。

1.2 实验室植物试验

取采集的稀土矿山表层土,先过 1 cm 筛,阴干,再过 2 mm 筛。土壤质量不少于 40 kg。

取 20 个直径约 10 cm 花盆,每个花盆装土 1.6 kg。4 个花盆为一组,共分为 5 组,分别编号为 0、1、2、3、4,对应空白组、0.1% 处理组、0.5% 处理组、1% 处理

[收稿日期] 2021-12-01

[作者简介] 张启军(1984—),男,硕士,高级工程师,主要从事有色行业环保设计、环境咨询工作。

[引用格式] 张启军,王旭,任锋. 离子型稀土矿山无铵绿色开采对典型生物的影响[J]. 有色冶金节能,2022,38(3):82-85.

组、3%处理组。每组的土壤处理见表1,稳定一个月。每盆播种100粒狗尾草种。

表1 静态试验土壤处理方法

编号	名称	处理方法
0	对照组	不处理
1	0.1%处理组	1.6 g工业硫酸镁溶于水后,与2 kg土混匀
2	0.3%处理组	4.8 g工业硫酸镁溶于水后,与2 kg土混匀
3	1%处理组	16 g工业硫酸镁溶于水后,与2 kg土混匀
4	3%处理组	48 g工业硫酸镁溶于水后,与2 kg土混匀

1.3 斑马鱼急性毒性试验

斑马鱼作为一种模式生物,具有很多优点,包括体积小、成本低、适应性广、繁殖周期短等,因而被广泛应用于生态毒理学等领域^[5]。因此,本文选择斑马鱼作为试验生物。

设12组进行硫酸镁急性毒性试验,硫酸镁溶液浓度分别为0.1 g/L、1 g/L、10.00 g/L、11.25 g/L、2.65 g/L、13.16 g/L、14.23 g/L、16.00 g/L、17.32 g/L、18.00 g/L、22.79 g/L、30 g/L,每组养8条斑马鱼。

1.4 斑马鱼慢性毒性试验

设5组进行硫酸镁慢性毒性试验,硫酸镁溶液浓度分别为0.1 g/L、1 g/L、1.5 g/L、2.5 g/L、5 g/L,每组养8条斑马鱼。

2 结果与分析

2.1 实验室植物发芽率试验

在质量比1%、2%、3%的硫酸镁溶液和纯水对照组试验中,狗尾草、黑麦草、高羊茅种子的发芽率分别如图1~图3所示。第4天时,种子开始萌芽;在第20天时,各组已连续3 d无种子萌发,停止试验。

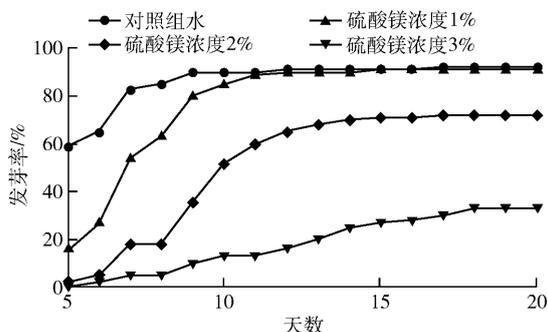


图1 黑麦草发芽率

由图1~图3可以看出,黑麦草在1%、2%、3%的硫酸镁溶液中的发芽率分别为对照组的98.91%、78.26%、35.87%;高羊茅在1%、2%、3%的硫酸镁溶液中的发芽率分别为对照组的

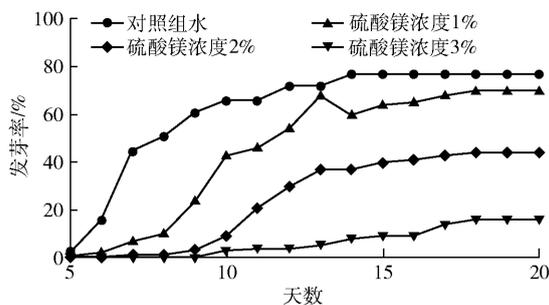


图2 高羊茅发芽率

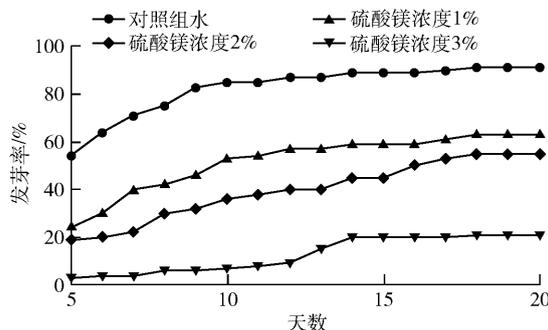


图3 狗尾草发芽率

90.91%、57.14%、20.78%;狗尾草在1%、2%、3%的硫酸镁溶液中的发芽率分别为对照组的69.23%、60.44%、23.08%。总体上,浓度1%的硫酸镁溶液对植物发芽率影响较小;随着浓度的升高,硫酸镁溶液对植物发芽率胁迫作用逐渐增强。在硫酸镁溶液胁迫作用下,狗尾草种子发芽率相较于黑麦草、高羊茅更敏感。

因此,狗尾草作为模式植物,以狗尾草进行抗盐研究更加直接和重要^[6]。所以本项目植物成活率试验选用狗尾草。

2.2 实验室植物试验

取采集的稀土矿山表层土,分为5组,按照添加硫酸镁量,分为空白组、0.1%处理组、0.5%处理组、1%处理组、3%处理组,每组做4个平行样,每个平行样播种100粒狗尾草种。各组的狗尾草成活率分别如图4和图5所示。

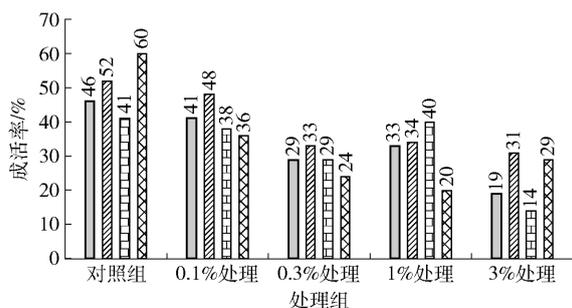


图4 第30天狗尾草成活率

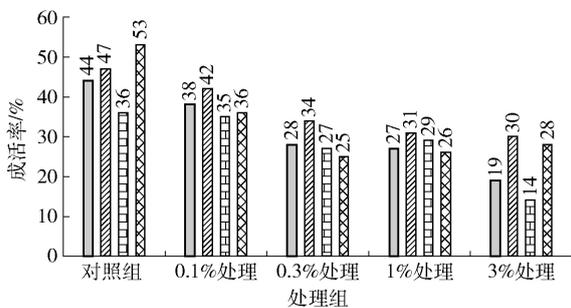


图5 第60天狗尾草成活率

由图4和图5可以看出,随着硫酸镁浓度的增加,狗尾草成活率逐渐降低,0.1%处理组的成活率与对照组接近;3%处理组的成活率仅为对照组的51%,但3%尚未达到狗尾草完全致死的浓度。

试验进行至第60天时,各组狗尾草叶片的叶绿素含量测定如图6所示。

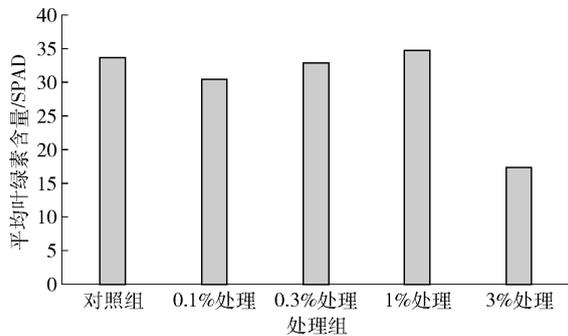


图6 植物试验第60天狗尾草的叶绿素含量

由图6可以看出,植物试验进行到第60天后,除3%处理组外,其他各组植物的平均叶绿素含量与对照组基本相同,3%处理组的平均叶绿素含量仅为对照组的51.63%,说明土壤中硫酸镁浓度低于1%时对狗尾草生长影响较小,硫酸镁浓度为3%时对狗尾草生长抑制作用极大。

试验进行到第60天后,各组植物的株高如图7所示。

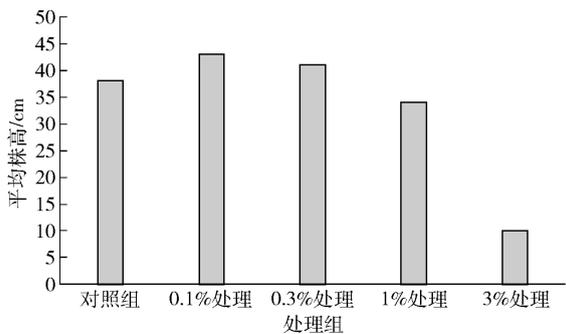


图7 植物实验60d狗尾草的株高

由图7可以看出,植物试验进行至第60天时,

除3%处理组外,其他各组的平均株高与对照组基本相同,3%处理组的平均株高仅为对照组的26.32%。这表明土壤含1%以下硫酸镁对狗尾草生长影响较小,土壤含3%硫酸镁对狗尾草生长抑制作用极大,这与叶绿素测定得到的结论相同。

2.3 斑马鱼急性毒性试验

斑马鱼是常见的淡水鱼类,属于鲤科,是标准实验动物之一,作为生态毒理学的动物实验模型,斑马鱼被广泛应用于环境毒理学的试验研究^[7]。本研究选取斑马鱼为实验材料,研究不同浸矿剂(硫酸镁)浓度对斑马鱼的毒性。分别在不同浓度的硫酸镁溶液中各养8条斑马鱼,进行硫酸镁急性毒性试验,结果见表2。

表2 斑马鱼急性毒性试验结果

硫酸镁浓度/ g·L ⁻¹	时间/h				
	0	24	48	72	96
0.10	8	8	8	8	8
1.00	8	8	8	8	8
10.00	8	8	8	8	8
11.25	8	8	8	8	8
12.65	8	8	8	8	8
13.16	8	8	8	8	8
14.23	8	8	8	6	6
16.00	8	6	4	4	3
17.32	8	5	1	0	0
18.00	8	4	0	0	0
22.79	8	0	0	0	0
30	8	0	0	0	0

根据表2的数据进行线性拟合,求取半致死浓度,结果见表3。由表3可知,24 h、48 h、72 h、96 h时硫酸镁对斑马鱼的半致死浓度分别为18.30 g/L、16.04 g/L、15.45 g/L、15.31 g/L。

表3 硫酸镁对斑马鱼的半致死浓度

时间/h	毒性回归方程	半致死浓度/g·L ⁻¹
24	$y = 11.533x - 161.03$	18.30
48	$y = 27.002x - 383.14$	16.04
72	$y = 22.623x - 299.62$	15.45
96	$y = 23.630x - 311.79$	15.31

《化学农药环境安全评价实验准则 第12部分:鱼类急性毒性试验》中对鱼类的毒性等级进行了划分:半致死浓度大于10 mg/L时,测试对象毒性为低毒。本试验计算得出的半致死浓度远大于该标准值,已接近海水浓度。有文献^[8]表明,硫酸镁浓度较高时才会对动物造成影响,其对小鼠的半致死量

为 1 029 mg/kg(腹膜下注射),对大鼠的半致死量为 1 200 mg/kg(皮下注射)。因此,硫酸镁对斑马生理特征的影响主要表现为盐度的影响,而不是毒性。

2.4 斑马鱼慢性毒性试验

分别在不同浓度硫酸镁溶液中各养 8 条斑马鱼,进行硫酸镁急性毒性试验,试验结果见表 4。

表 4 斑马鱼慢性毒性试验结果

时间	硫酸镁浓度/g·L ⁻¹				
	0.1	1	1.5	2.5	5
第 0 天	8	8	8	8	8
第 10 天	8	8	8	8	8
第 20 天	8	8	8	8	8
第 30 天	8	8	8	8	8
第 40 天	8	8	8	8	8
第 50 天	8	8	8	8	8
第 60 天	8	8	8	8	8

通过表 4 可知,在硫酸镁浓度低于 5 g/L(即硫酸根浓度小于 4 g/L,镁离子浓度小于 1 g/L)时,斑马鱼在 2 个月内未出现死亡现象。

3 结论

1)发芽率实验表明,浓度 1% 的硫酸镁溶液对植物发芽影响较小;随着浓度的升高,硫酸镁溶液对植物发芽率胁迫作用逐渐增强。

2)植物试验表明,土壤含 1% 以下硫酸镁对狗尾草生长影响较小,含 3% 硫酸镁则对狗尾草生长抑制作用极大。

3)硫酸镁急性毒性试验表明,硫酸镁溶液 24 h、48 h、72 h、96 h 对斑马鱼的半致死浓度为分别为 18.30 g/L、16.04 g/L、15.45 g/L、15.31 g/L,硫酸镁

毒性较低。

4)硫酸镁慢性毒性试验表明,硫酸镁浓度低于 5 g/L(即硫酸根浓度小于 4 g/L,镁离子浓度小于 1 g/L)时,斑马鱼在 2 个月内未出现死亡情况。

综上所述,离子型稀土无铵绿色开采硫酸镁浸矿剂浓度为 1%~3%,这个浓度对植被和水生生物的环境影响在可接受范围。本研究为离子型稀土无铵绿色开采环境影响提供了数据支持和理论基础。

[参考文献]

- [1] 池汝安,田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 肖子捷,刘祖文,张念. 离子型稀土采选工艺环境影响分析与控制技术[J]. 稀土,2014,35(6):56-61.
- [3] 肖燕飞,黄小卫,冯宗玉,等. 离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展[J]. 稀土,2015,36(3):109-115.
- [4] 孙东江,王志勇,王有霖,等. 南方离子型稀土矿无氨开采工艺:中国, CN201710396017.7 [P]. 2017-09-29.
- [5] 薛柯,许霞,薛银刚,等. 基于斑马鱼全生命周期毒性测试的研究进展[J]. 生态毒理学报,2019,14(5):83-96.
- [6] 赵辉,张丽丽,郭静远,等. 氯化钠胁迫下模式植物狗尾草种子萌发期抗盐性鉴定与评价指标研究[J]. 热带作物学报,2017,38(12):2273-2279.
- [7] ENSENBACH U, NAGEL R. Toxicity of complex chemical mixtures: Acute and long-term effects on different life stages of zebrafish [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1995, 30(2): 151-157.
- [8] Magnesium sulfate [R/OL]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Magnesium-sulfate>.

Influence of Ammonium-free Mining of Ion-absorbed Rare Earth Mines on Typical Creatures

ZHANG Qi-jun, WANG Xu, REN Feng

Abstract: As a green mining technology, the ammonium-free mining process for ion-absorbed rare earth ore adopts magnesium sulfate as leachant instead of ammonium sulfate and magnesium oxide as precipitant, essentially avoiding the impact of ammonia nitrogen on the environment. To find out the influence of the new green and ammonium-free technology on the environment, pot-grown plant tests and acute and chronic toxicity tests on zebrafish were carried out to study the concentration of magnesium sulfate on plants and fish. The experimental results show that the concentration of magnesium sulfate has an acceptable influence on the growing environment of vegetation and aquatic life, verifying the environmental feasibility of the ammonium-free mining technology.

Key words: ion-absorbed rare earth ore; green mining; pot test; toxicity test; magnesium sulfate