

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.10.011

地浸采铀过程中的矿物溶解沉淀特征

丰章哲¹, 刘金辉¹, 阳奕汉², 王如意², 刑拥国³, 梁大业²

(1. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013;

2. 中核内蒙古矿业有限公司, 呼和浩特 010010;

3. 中核矿业科技有限公司, 北京 101149)

摘要: 铀的原位浸出是通过溶浸液与铀矿物相互作用来实现的, 地浸采铀过程中溶浸液与含矿层中各种矿物反应, 会使溶浸液中各种离子组分大量增高, 当离子浓度达到饱和或过饱和时, 又会产生化学沉淀, 造成含矿层堵塞。以巴彦乌拉铀矿 C12 采区为研究对象, 根据浸出液化学成分数据, 通过地球化学模拟计算采区运行过程中矿物饱和指数, 研究地浸过程中矿物的溶解-沉淀特征。计算结果表明, 酸法地浸过程中石膏、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、针铁矿和赤铁矿是地浸采铀过程中易产生沉淀的矿物。地浸 6.5 天后石膏即处于沉淀状态; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 pH 大于 6.71~6.89 条件下、针铁矿在 pH 大于 4.6~5.0 条件下、赤铁矿在 pH 大于 4.62~4.87 时处于沉淀状态。pH 是影响矿物溶解与沉淀的关键因素。

关键词: 地浸采铀; 巴彦乌拉铀矿; 模拟计算; 矿物沉淀-溶解特征; pH

中图分类号: TL212.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)10-0072-09

Characterization of Mineral Dissolution Precipitation during Uranium In-situ Leaching

FENG Zhang-zhe¹, LIU Jin-hui¹, YANG Yi-han², WANG Ru-yi², XING Yong-guo³, LIANG Da-ye²

(1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. Inner Mongolia Mining Co., Ltd., CNNC, Huhhot 010010, China;

3. China Nuclear Mining Technology Co., Ltd., Beijing 101149, China)

Abstract: Uranium in-situ leaching is achieved by interaction between leaching solution and uranium minerals. The reaction between leaching solution and various minerals in ore-bearing layer during the process of uranium extraction by in-situ leaching will cause greatly increase of various ionic components in leaching solution, and when the ionic concentration reaches saturation or supersaturation, chemical precipitation will be produced to cause blockage of ore-bearing layer. The dissolution-precipitation characteristics of minerals during in-situ leaching were studied by calculating mineral saturation index during operation of mining area through geochemical simulation based on chemical composition data of leaching solution in the C12 mining area of Bayan-Ula uranium mine. The calculation results show that gypsum, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goethite, and hematite are easy to precipitate during uranium in-situ leaching. After 6.5 days of in-situ leaching, gypsum is in a state of precipitation. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goethite and hematite are in the precipitation state when pH value is greater than 6.71—6.89, 4.6—5.0 and 4.62—4.87, respectively. The key factor affecting dissolution and precipitation of minerals is pH value.

Key words: uranium in-situ leaching; Bayan-Ula uranium mine; simulation calculations; mineral precipitation-dissolution characteristics; pH value

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1967209); 中国铀业有限公司—东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金资助项目(NRE-17)

作者简介: 丰章哲(1997-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 刘金辉(1961-), 男, 教授, 博士生导师

地浸采铀是在不破坏含矿层天然产状的前提下,通过向含矿层中注入溶浸剂选择性溶解与铀矿物发生化学反应,实现铀的溶解、迁移、回收,集采、选、冶于一体的铀矿原位开采技术^[1-2]。地浸采铀最早由美国学者提出,20世纪60年代以来,在美国和苏联首先进行工业化生产试验^[3-5]。铀的原位浸出本质上是溶浸液与铀矿物发生一系列水-岩相互作用,溶浸液在与铀矿物反应的同时也会与其他矿物发生反应,使各种矿物组分被不断浸出^[6],在消耗溶浸液的同时也会向浸出液中溶出大量杂质离子(元素)。这些杂质离子随着采区的运行含量持续增加,在适宜的水化学环境条件下生成碳酸盐、石膏、铁的氢氧化物及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等沉淀^[7-9],进而造成含矿含水层孔隙度和渗透性下降并堵塞含矿层,导致采区生产周期延长、铀资源回收率降低。含矿层堵塞是地浸采铀中普遍存在的现象,是严重影响天然铀产能的重要瓶颈,其产生与地浸过程中矿物的溶解与沉淀密切相关。为此,开展地浸过程中矿物的溶解与沉淀特征研究对于揭示含矿含水层堵塞机制、研究地浸过程中发生的各种水文地球化学作用、确定预防沉淀堵塞等具有重要的理论与现实意义。

研究表明,绿泥石、方解石、白云石等矿物在地浸采区运行过程中具有首先溶解的特征,而硅酸盐类矿物则需要运行一段时间后才与溶浸液反应^[10]。张勇等^[11]研究了蒙其古尔铀矿床微酸地浸过程中碳酸钙矿物溶解-沉淀特征,结果表明,碳酸钙溶解-沉淀主要受浸出液 pH 控制,碳酸钙饱和指数与浸出液 pH 呈正相关。费子琼等^[12]对新疆某铀矿山溶浸过程中水化学状态及地球化学模式进行研究,结果显示,石膏、方解石、白云石的饱和程度是地浸体系 pH、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度、 HCO_3^- 活度及矿化度等综合作用的结果。原渊等^[13]认为, $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸工艺中,碳酸钙沉淀受浸出液 Ca^{2+} 浓度、 HCO_3^- 浓度和浸出液 pH 共同控制。袁新等^[14]认为碳酸盐矿物沉淀是 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸工艺中主要的化学沉淀堵塞物之一。闻振乾等^[15]配制单一杂质金属离子的含铀溶液研究了内蒙古某酸法浸出铀矿床杂质金属离子的沉淀特征,认为,随着溶浸液 SO_4^{2-} 浓度的提高, CaSO_4 会产生沉淀。焦学然等^[16]为研究新疆某铀矿床酸法和碱法地浸时含矿层堵塞机理,进行了 PHREEQCI 模拟和室内试验,结果显示,沉淀产生主要是由于含矿含水层矿化度过高,采用酸法工艺会产生石膏沉淀;李坡等^[17]认为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀造成的含矿层堵塞及对铀的吸附是新疆某矿床浸出过程中酸耗高、浸出液铀浓

度低的主要原因。GÓMEZ 等^[18]研究同样表明, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与铀具有吸附共沉淀的特点, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可以控制浸出液铀浓度。田新军等^[19]认为,通过 CO_2 调节注液 pH 由 6.5 增加到 7,可有效缓解伊宁某铀矿床碱法地浸过程中水针铁矿和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。张勇等^[20]认为,微酸浸出工艺在应对碳酸盐含量较高的矿床时,比常规的酸法和碱法工艺更能有效预防硫酸钙和碳酸钙沉淀。

为深入研究地浸过程中矿物溶解沉淀特征,本文以内蒙古巴彦乌拉铀矿新开拓的 C12 采区为研究基地,在分析含矿层矿物工艺学特征的基础上,通过水文地球化学模拟软件—PHREEQC 计算矿物的饱和指数,并由此对矿物溶解沉淀的特征进行探讨。

1 自然地理与地质背景

巴彦乌拉铀矿床位于二连盆地中北部,矿床地势上总体北西部和南东部相对较高,海拔高程约 1 100~1 400 m;矿床所在地区地势平坦。气候属中温带大陆性季风气候和干旱荒漠草原气候。

矿床基底地层由古生界下寒武统、上石炭统及下二叠统组成,矿区地表出露地层为古近系伊尔丁曼哈组(E_2y)。钻孔自上而下依次揭露古近系伊尔丁曼哈组(E_2y)、下白垩统赛汉组上段(K_1s^2)及赛汉组下段(K_1s^1),其中赛汉组上段为铀矿的主要赋存层位^[21-23]。

矿床地下水类型主要为赛汉组碎屑岩孔隙承压水,含水层(体)呈北东向带状展布,分布稳定,连续性好。地下水化学类型为 $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3 - \text{Na}$ 型,矿化度 1~3 g/L。地下水主要接受北东邻区地下水侧向补给,地下水总体由北东向南西径流,最终泄于矿床南西部的准达来、巴润达来一带。

2 含矿层矿物工艺学特征

2.1 铀矿物

据前人研究成果,含矿层矿石中铀的赋存形式有吸附态铀、铀矿物及含铀矿物三种,以吸附态铀为主^[22,24-25],铀矿物包括沥青铀矿、铀黑、铀石和铀钍矿等,含铀矿物主要有含铀钛铀矿、含铀锐钛矿及含铀稀土矿物等^[21]。

2.2 铁矿物

铁矿物是含矿层重要的伴生矿物^[26],主要存在形式为黄铁矿及铁的氧化物。矿区黄铁矿分布较广,含量一般 1%~5%,主要以独立碎屑颗粒,铁质胶结物,石英凹穴副矿物、草莓状黄铁矿的形式产出。 TFe_2O_3 含量为 1.64%~5.29% (平均 2.92%)、 FeO

含量为 0.55%~2.36%(平均 1.26%)。

2.3 黏土矿物

含矿层黏土矿物由蒙脱石、高岭石、绿泥石和伊利石组成,以蒙脱石为主、其次为高岭石和伊利石、含少量的绿泥石。黏土矿物既是巴彦乌拉铀矿砂岩裂隙填充物的主要成分,也是吸附态铀的主要载体之一^[23,27-28]。

2.4 碳酸盐

碳酸盐矿物含量是决定铀矿能否采用酸法地浸工艺的关键性因素之一,碳酸盐含量超过 2%时(以 CO₂计),地浸过程中会造成酸耗过高、含矿层石膏沉淀堵塞和 CO₂气体堵塞。巴彦乌拉铀矿床碳酸盐总体含量较低,为 0.10%~4.41%,平均值 0.67%,矿石为 0.08%~0.36%,平均值 0.28%。十分有利于酸法地浸开采。

3 矿物溶解沉淀特征

根据巴彦乌拉铀矿 C12 采区浸出液化学成分,使用 PHREEQC 软件^[29]计算矿物的饱和指数,由此判断矿物的溶解与沉淀状态,并对矿物溶解沉淀作用进行分析。

3.1 浸出液化学成分

截至 2022 年 5 月,巴彦乌拉铀矿床已相继投入 12 个地浸生产采区。本文以 2021 年 5 月 5 日开始酸化,最新开拓的 C12 采区为研究对象。通过采区北部抽液孔 KC15848 及 KC15850 浸出液化学成分监测数据,研究地浸采铀过程中含矿层矿物的溶解沉淀特征。KC15848 及 KC15850 抽液孔浸出液化学成分如表 1 和表 2 所示。

3.2 矿物饱和指数(SI)计算

饱和指数通常用来确定溶液中水与矿物、岩石的反应状态及难溶电解质的状态,其表达式为:

$$SI = \lg(IAP/K_{sp}) \quad (1)$$

式中, IAP 为矿物离子活度积; K_{sp} 为矿物离子的溶度积。

当 SI=0 时,溶液中矿物处于平衡状态; SI<0 时,溶液中矿物处于溶解状态,矿物发生溶解; SI>0 时,溶液中矿物处于过饱和状态,矿物发生沉淀。

为分析浸出液矿物的溶解沉淀特征,根据浸出液化学成分测试结果,运用水文地球化学模式软件(PHREEQC),计算得到的相关矿物饱和指数,如表 1、表 2 所示。

表 1 巴彦乌拉铀矿 C12 采区 KC15848 浸出液化学成分与矿物饱和指数计算结果

Table 1 Calculated chemical composition and mineral saturation index of leachate from C12 mining area of Bayan-Ula uranium mine KC15848

累积 时间/d	浸出液化学成分/(mg·L ⁻¹)									矿物饱和指数(SI)					
	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	ΣFe	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe(OH) ₃	石膏	硬石膏	针铁矿	赤铁矿	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
3	6.99	11.3	737.6	376	249.3	0.5	3.4	2 111.32	572.89	0.43	-0.24	-0.58	5.76	12.46	0.74
6	6.06	13	754.1	449.7	294.5	4.5	31.6	4 113.78	564.92	-1.42	0	-0.34	3.91	8.75	2.69
10	4.46	12.6	839.6	480.8	319.3	4	3	4 752.97	556.15	-7.27	0.05	-0.29	-1.93	-2.94	1.26
14	2.65	23.4	806.8	578.2	366.7	72.6	47.4	5 549.87	562.50	-11.50	0.12	-0.22	-6.17	-11.41	-5.56
17	2.10	26.3	819.9	596.8	393.9	92.4	95.9	6 945.41	551.04	-12.88	0.15	-0.19	-7.55	-14.17	-8.61
19	1.90	29.9	838.8	580	429.2	116.3	214.4	8 393.88	549.49	-12.86	0.16	-0.18	-7.53	-14.13	-8.98
21	1.68	32.3	849.7	588.4	452.4	130.5	240.1	9 854.33	541.78	-12.85	0.19	-0.15	-7.51	-14.10	-8.95
23	1.73	39.2	861.7	587.3	507.3	170.9	313	10 071.14	547.07	-12.73	0.19	-0.15	-7.39	-13.86	-8.49
28	1.41	43	879.7	588.7	532.4	186.1	338	13 544.66	536.04	-12.77	0.24	-0.10	-7.43	-13.93	-8.66
30	1.53	45.1	885.4	612.8	544.7	196.2	349.2	14 064.53	544.43	-12.76	0.26	-0.07	-7.42	-13.92	-8.61
32	1.66	48	883	609.8	565.8	210.8	379.7	15 172.64	540.18	-12.74	0.27	-0.07	-7.41	-13.88	-8.57
34	1.61	51.6	897.1	606.1	588.6	223.8	415.8	15 634.38	551.50	-12.71	0.27	-0.07	-7.37	-13.81	-8.48
36	1.52	39.6	857.1	571.9	563.5	204.2	391.8	12 506.34	509.71	-12.68	0.21	-0.13	-7.34	-13.76	-8.47
38	1.40	53.9	869.9	615	594.4	234.5	450.8	16 813.21	556.27	-12.69	0.29	-0.05	-7.35	-13.78	-8.48
40	1.30	62.8	879.5	623.2	629.1	272.3	515.1	16 700	530	-12.62	0.29	-0.05	-7.29	-13.64	-8.18
43	1.19	66.5	893.4	617.5	662.1	291.4	560.3	17 260.26	522.17	-12.59	0.27	-0.06	-7.26	-13.58	-8.09
46		69.8	885.8	607.4	663.2	301.1	583.1	17 819.99	522.77	-12.58	0.28	-0.05	-7.25	-13.56	-8.07
48		77	922.9	619.3	704.8	335.7	636.1	16 937.44	489.06	-12.53	0.28	-0.06	-7.19	-13.45	-7.79
51		80.1	898.8	600.3	703.8	352.1	665.7	18 046.99	503.74	-12.52	0.28	-0.06	-7.19	-13.44	-7.78
54	1.38	85.5	897.1	591.3	702	366.2	691.9	18 669.96	515.69	-12.51	0.27	-0.06	-7.18	-13.42	-7.74
56	1.13	110	998.7	635	814.8	457.5	862.3	19 928.08	507.37	-12.42	0.30	-0.03	-7.08	-13.23	-7.35
61		126.1	963	597.7	840.6	513	955	23 595.53	496.31	-12.42	0.30	-0.03	-7.08	-13.23	-7.35
67		137.8	965	605.4	877.6	560	1 065.8	28 160.14	507.22	-12.42	0.33	0	-7.08	-13.22	-7.42
71		152.1	960.5	573.1	896.7	614.8	1 155.5	31 938.79	576.17	-12.41	0.33	-0.01	-7.08	-13.22	-7.41
78		161.5	965.3	557.5	912.4	650.1	1 212.6	28 284.58	505.24	-12.35	0.29	-0.04	-7.02	-13.10	-7.12
82		167.4	970.8	553.6	929	685.1	1 274.3	32 314.96	652.28	-12.37	0.31	-0.03	-7.03	-13.13	-7.22
87		179.2	977.8	560	978.9	785.8	1 416.8	26 015.88	449.98	-12.25	0.27	-0.07	-6.91	-12.89	-6.64
91		184.7	978.5	545	1024.2	864.8	1 629.1	32 053.76	534.88	-12.24	0.29	-0.05	-6.9	-12.88	-6.77

表 2 巴彦乌拉铀矿 C12 采区 KC15850 浸出液化学成分与矿物饱和指数计算结果

Table 2 Calculated chemical composition and mineral saturation index of KC15850 leachate from C12 mining area of Bayan-Ula uranium mine

累积 时间/d	浸出液化学成分/(mg·L ⁻¹)								矿物饱和指数(SI)						
	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	ΣFe	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe(OH) ₃	石膏	硬石膏	针铁矿	赤铁矿	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
0	7.22	7.2	547	61.7	69.2	0.3	3.8	1 904.29	628.49	1.34	-0.94	-1.22	6.59	14.12	1.32
3	7.13	7.9	590.6	126.5	103.4	0	1.4	2 937.54	617.70	0.70	-0.56	-0.84	5.95	12.85	-1 000
6	6.72	8	612.2	193.4	138.9	0	1	4 811.57	586.78	-0.60	-0.30	-0.58	4.65	10.24	-1 000
10	6.80	10.1	649	276.6	189.8	0	0.9	6 053.58	550.75	-0.47	-0.12	-0.40	4.78	10.52	-1 000
14	6.19	12.4	694.5	375.5	246.1	3.6	40.5	6 810.72	607.51	-0.62	0.02	-0.26	4.63	10.20	3.62
17	4.15	15.1	713.6	445.3	286.5	27.2	15.9	6 899.52	444.88	-7.15	0.09	-0.19	-1.90	-2.84	2.50
19	3.20	18.2	708	474.1	300.9	48	20.6	7 401.49	504.22	-9.90	0.12	-0.16	-4.65	-8.35	-2.43
21	2.56	19.6	711.9	478.3	310.3	63	40	10 399.91	551.11	-11.59	0.16	-0.12	-6.34	-11.73	-6.16
23	2.33	22.1	723.3	481.7	322.9	78.2	71.7	11 508.07	569.71	-12.13	0.16	-0.12	-6.88	-12.80	-7.43
26	2.24	23	728.9	485.2	339.5	92.4	114.4	12 109.42	567.05	-12.81	0.15	-0.13	-7.56	-14.17	-8.93
28	1.81	24.8	734.2	492.5	356	105.6	169.5	13 177.45	679.08	-12.66	0.17	-0.11	-7.41	-13.86	-8.80
30	1.72	28.2	731.2	492.3	365.7	114.4	190.4	13 858.64	583.86	-12.62	0.17	-0.11	-7.37	-13.78	-8.69
32	1.64	28.4	738.2	488.7	375.1	120.3	201.2	14 250.32	556.44	-12.60	0.17	-0.10	-7.35	-13.75	-8.65
34	1.42	29.9	756.5	483.2	391.3	125.2	216.3	14 523.12	527.54	-12.57	0.17	-0.11	-7.32	-13.69	-8.59
36	1.50	29.2	731.3	468.2	385.2	120.5	215.1	15 255.19	538.76	-12.59	0.17	-0.11	-7.34	-13.72	-8.71
38	1.48	29.4	722.2	454	385.7	120.2	217.9	15 225.86	545.52	-12.58	0.15	-0.13	-7.33	-13.71	-8.71
40	1.64	30	725.6	440.2	396.7	126.3	236	15 598.06	515.69	-12.55	0.14	-0.14	-7.30	-13.65	-8.66
43	1.55	32.5	727.6	432	406.5	135.6	257.2	16 237.84	555.32	-12.52	0.14	-0.14	-7.27	-13.59	-8.57
46	1.59	34.5	735.7	435.6	423.2	146.8	279.2	18 201.34	565.25	-12.51	0.15	-0.12	-7.26	-13.58	-8.57
48	1.48	35.1	733.5	435.7	436.5	157.3	300.6	19 535.90	546.98	-12.50	0.16	-0.12	-7.25	-13.54	-8.55
51	1.69	38.5	742.2	433.7	452.2	169.7	322.4	21 919.09	558.52	-12.49	0.17	-0.10	-7.24	-13.54	-8.54
54	1.50	40.7	758.1	437.7	470.3	184.2	344.8	19 983.94	567.06	-12.44	0.16	-0.11	-7.19	-13.43	-8.29
56	1.42	45.8	766.7	436.9	490.8	214.3	390.2	24 378.30	543.25	-12.43	0.19	-0.09	-7.18	-13.41	-8.27
61	1.25	54.1	763.9	432.4	513.6	259.9	458.4	35 790.43	698	-12.46	0.22	-0.05	-7.21	-13.46	-8.42
67		65.3	770	429.2	541.8	302.6	536.7	27 441.65	574.13	-12.32	0.19	-0.09	-7.07	-13.18	-7.77
71		77.1	794.2	432.1	586.6	347.7	616.2	30 288.73	529.18	-12.28	0.20	-0.08	-7.03	-13.10	-7.62
78		87.7	808.4	436.2	631.9	390.5	702.8	30 493.22	508.10	-12.22	0.20	-0.07	-6.97	-12.98	-7.40

3.3 矿物溶解沉淀特征分析

根据矿物饱和指数计算结果,对地浸采铀过程中含矿层堵塞产生影响的石膏(硬石膏)、Fe(OH)₃、针铁矿及赤铁矿等矿物的溶解沉淀特征进行分析。

3.3.1 石膏(硬石膏)溶解沉淀特征

石膏(硬石膏)是酸法地浸过程中最常见的堵塞物^[16,30],高酸溶浸液进入含矿含水层后,溶浸液与矿体

和围岩中的碳酸盐、钙长石等矿物反应,将其大量溶解,致使溶浸液中的 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度大幅增高,Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 结合使石膏与硬石膏的饱和指数显著上升,并产生沉淀。石膏是一种永久性沉淀,不会随溶浸液的 pH 变化而溶解,其对含矿含水层的堵塞是一种不可逆的过程。巴彦乌拉铀矿抽液孔 KC15848 及 KC15850 浸出液石膏(硬石膏)饱和指数如图 1 所示。

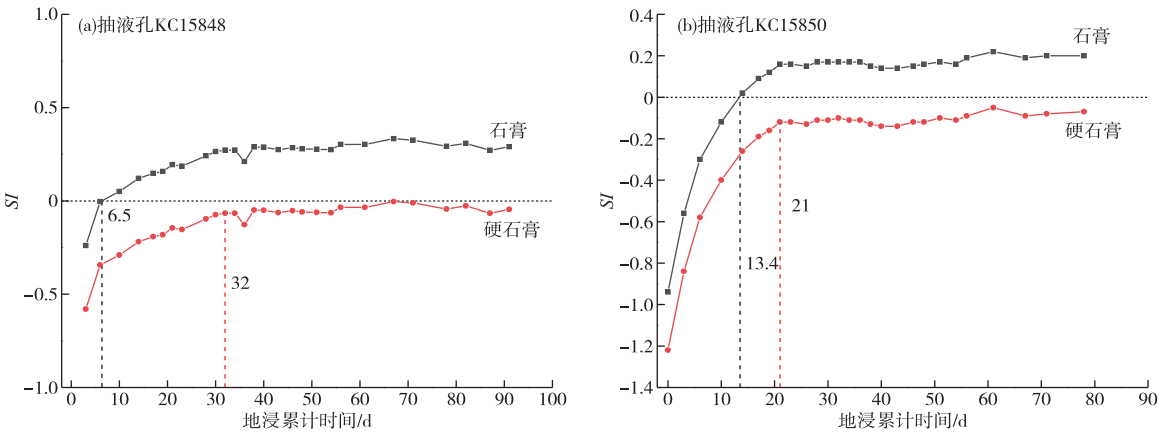


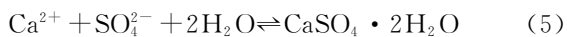
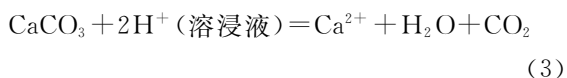
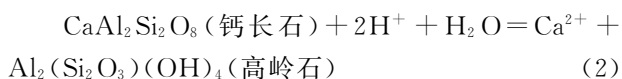
图 1 浸出液石膏与硬石膏饱和指数变化特征

Fig. 1 Gypsum and hard gypsum saturation index variation characteristics of leachate

根据图1得到地浸采铀过程中石膏、硬石膏具有如下溶解沉淀特征:

1) KC15848及KC15850浸出液石膏(硬石膏)的饱和度随地浸运行时间呈现出先增加后稳定的变化趋势。抽液孔KC15848和KC15850浸出液石膏饱和度分别在地浸采区运行6.5和13.4天后大于0。硬石膏饱和度分别在运行32和21天后接近0。表明石膏在地浸采区运行6~14天,即开始产生沉淀,硬石膏运行21~32天基本达到饱和状态。

2) 碳酸盐、钙长石等矿物的溶解是导致石膏沉淀的主要原因。根据浸出液化学成分,在地浸采区运行6~14天,由于含钙矿物的溶解,浸出液 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度持续增加,石膏(硬石膏)饱和度即相应升高。根据含矿层岩石矿物特征,浸出液中 Ca^{2+} 主要来自碳酸盐和钙长石的溶解,在采区运行0~23天,浸出液 Ca^{2+} 浓度相对较低,为61.70~596.80 mg/L。 SO_4^{2-} 主要来自注入的硫酸溶浸液,在0~11天之前,由于溶浸液尚未抵达抽液孔。此时抽液孔抽出的浸出液为天然地下水,不会产生石膏沉淀,但受附近C10采区地浸运行影响,部分 SO_4^{2-} 随地下水进入C12采区。为此地浸一开始 SO_4^{2-} 浓度就快速增高,使KC15848孔浸出液在运行6.5天就产生石膏(硬石膏)沉淀。其机理是,碳酸钙及钙长石在酸性溶浸液作用下产生大量 Ca^{2+} 及高岭石, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合产生石膏或硬石膏沉淀。相关反应式为:



3.3.2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解沉淀特征

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是铀矿地浸开采过程常见的一种临时性铁沉淀矿物,多出现在酸浸初期, Fe^{3+} 在溶液 $\text{pH}=2\sim5$ 时会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。抽液孔KC15848及KC15850浸出液 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 饱和度如图2所示,并表现出以下特征。

地浸采区运行初期, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 出现先沉淀后溶解特征。从图2可以看出,在采区运行3.8天前,KC15848孔浸出液氢氧化铁饱和度大于0,表明该时期 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 处于沉淀状态,运行3.8天后沉淀溶解。同样在采区运行8.3天前,KC15850孔氢氧

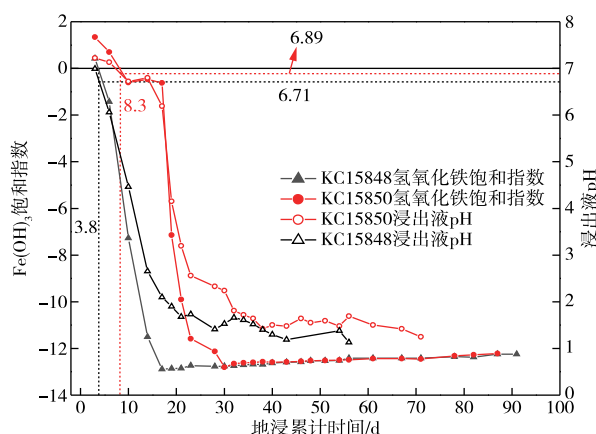
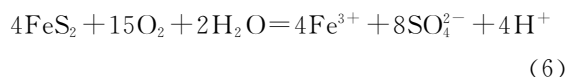


图2 KC15848和KC15850监测孔浸出液氢氧化铁饱和度

Fig. 2 Leachate iron hydroxide saturation index of monitoring hole of KC15848 and KC15850

化铁饱和度大于0,表明监测孔KC15850浸出液8.3天前有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀产生,8.3天后沉淀溶解。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解沉淀特征与溶浸液pH密切相关。据地质勘查资料,巴彦乌拉铀矿含矿层黄铁矿含量为1%~5%。这些黄铁矿在高酸溶浸液作用下氧化溶解,使溶浸液中 Fe^{3+} 含量大幅增加。反应式为:



黄铁矿氧化是浸出液中铁的主要来源。随着采区的运行,浸出液 ΣFe 含量持续不断增长。采区运行8.3天前,溶浸液 $\text{pH}>6.89$,根据 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀与pH的关系, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 处于沉淀状态。随着采区运行时间的增长,溶浸液pH逐渐下降,使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 又发生溶解。图2中显示 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 饱和度在运行8.3天前大于0,KC15850孔浸出液pH大于6.89, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生沉淀,KC15848孔浸出液在pH大于6.71条件下发生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。通常情况下,溶液pH大于2.44时 Fe^{3+} 开始沉淀,pH升高至3.68时 Fe^{3+} 沉淀完全^[31]。由表1、表2可知,采区运行初期浸出液pH为4.66~7.22,具备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的条件,随着硫酸的注入,浸出液pH逐渐降低,已产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀重新溶解:



3.3.3 针铁矿(FeOOH)溶解沉淀特征

针铁矿是酸法地浸采铀过程中易产生沉淀的一种铁矿物,是在黄铁矿和其他含铁矿物的氧化溶解过程中形成的。在pH为6~9时容易产生针铁矿沉淀,在酸法浸出过程中,大多产生于溶浸液pH下

降之前。随着硫酸溶浸液的注入,pH 迅速降低,不再具备产生针铁矿的条件。根据其饱和指数特征(图 3),认为溶解沉淀具有以下特征。

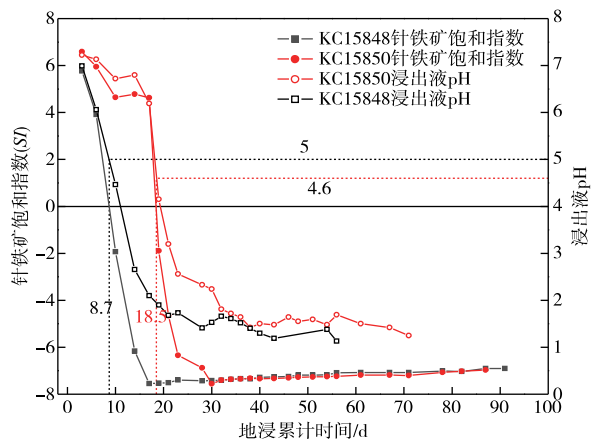


图3 KC15848和KC15850监测孔浸出液针铁矿饱和指数

Fig. 3 Leachate goethite saturation index of monitoring hole of KC15848 and KC15850

1)地浸采铀运行期间,针铁矿具有先沉淀后溶解的特征。抽液孔 KC15848 及 KC15850 针铁矿饱和指数随着采区运行呈现出先迅速降低后稳定的变化趋势。抽液孔 KC15848 和 KC15850 在运行 8.7 和 18.5 天前针铁矿处于沉淀状态,之后分别处于溶解状态。地浸采铀过程中针铁矿沉淀来自 Fe^{3+} 水解反应或者在高浓度 Fe^{2+} 作用下水铁矿还原溶解及再结晶作用的结果^[32]。反应过程如下:



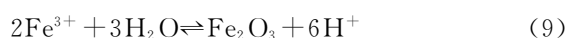
2)随着溶浸液 pH 不断下降,针铁矿饱和指数由正值变为负值。控制针铁矿沉淀、溶解的主要因素是浸出液的 pH,在 pH 为 6~9 的溶液中容易产生针铁矿沉淀,随着溶液 pH 的降低针铁矿沉淀溶解。由表 1、表 2 可知,采区运行初期浸出液 pH 为 4.66~7.22,具有针铁矿沉淀的 pH 条件。随着硫酸的注入,浸出液 pH 逐渐降低,当 pH 降低到 5.0 以下时,KC15848 孔溶浸液针铁矿饱和指数小于 0,当 pH 降低到 4.6 以下时,KC15850 孔浸出液针铁矿饱和指数小于 0,已产生的针铁矿沉淀发生重新溶解。

3.3.4 赤铁矿(Fe_2O_3)溶解沉淀特征

地下水铁含量较高时,特别是在高酸溶浸液注入含矿层中,赤铁矿也会发生沉淀是影响含矿层堵塞的因素之一。根据赤铁矿饱和指数特征(图 4),可以判断,在地浸采区运行过程中赤铁矿溶解沉淀

具有以下特征。

1)采区运行过程中赤铁矿具有先沉淀后溶解特征。赤铁矿饱和指数随着采区运行呈现出先迅速降低后稳定的变化趋势。抽液孔 KC15848 赤铁矿饱和指数在 8.96 天前大于 0,表明此阶段为赤铁矿沉淀状态,8.96 天后为溶解状态。抽液孔 KC15850 赤铁矿饱和指数在 18.67 天前大于 0,抽液孔会产生赤铁矿沉淀,18.67 天后由于 pH 下降赤铁矿沉淀溶解。地浸采铀过程中赤铁矿的形成可通过 Fe^{3+} 和 U^{4+} 的共沉淀作用产生,或者水铁矿在氧气的作用下形成赤铁矿,此外 Fe^{3+} 水解也可以产生赤铁矿沉淀:



2)随着采区运行的延续,浸出液 pH 持续不断减小,直接影响赤铁矿的沉淀-溶解状态。由图 4 可知,当溶浸液 pH 大于 4 时,容易产生赤铁矿沉淀,随着溶液 pH 的降低赤铁矿沉淀溶解。由表 1、表 2 可知,采区运行初期(2.5~4.4 天),浸出液 pH 为 4.66~7.22 条件下,赤铁矿产生沉淀。抽液孔 KC15848 浸出液 pH 降低 4.87 以下时,赤铁矿从沉淀状态转为溶解状态,抽液孔 KC15850 在 pH 降低到 4.62 以下,赤铁矿饱和指数小于 0,已产生的赤铁矿沉淀重新溶解。

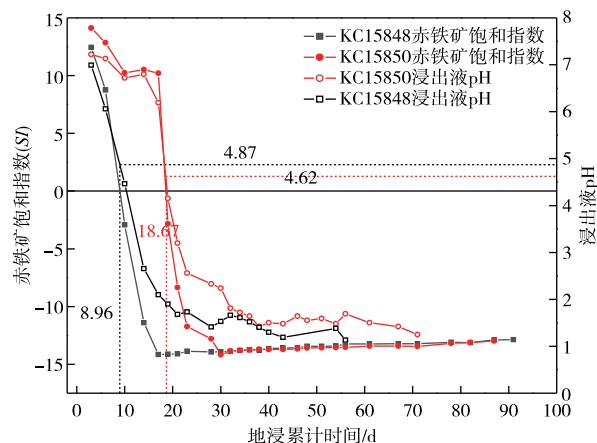


图4 KC15848和KC15850抽液孔浸出液赤铁矿饱和指数

Fig. 4 Leachate hematite saturation index of extraction hole of KC15848 and KC15850

地浸过程中铁矿物沉淀主要在采区运行的初始阶段产生,因该时期溶浸液 pH 相对较高。随着浸出液 pH 的快速降低沉淀发生溶解。KC15848 抽液孔浸出液中铁矿物沉淀发生溶解的时间和石膏沉淀产生的时间均早于 KC15850 抽液孔,表明 C12 采区

溶浸液成分受到更早运行的 C10 采区溶浸液运移扩散的影响。

4 结论

1) 根据巴彦乌拉铀矿 C12 采区浸出液化学组分,水文地球化学模拟计算,酸法地浸采铀过程中,容易产生沉淀的矿物是石膏、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、针铁矿和赤铁矿。

2) 地浸采区运行过程中,随着高酸溶浸液的注入,溶浸液 Ca^{2+} 浓度不断增高,在运行 6.5~13.4 天石膏即处于沉淀状态,并发生沉淀。

3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、针铁矿和赤铁矿溶解-沉淀特征受浸出液 pH 控制,随着 pH 由高到低,具有先沉淀后溶解特征。当 pH 大于 6.71~6.89 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生沉淀;当 pH 大于 4.6~5.0 时,针铁矿产生沉淀;当 pH 大于 4.62~4.87 时,赤铁矿处于沉淀状态。

参考文献

- [1] 朱鹏,陈建昌,尉小龙,等.砂岩型铀矿床地浸采铀工艺方法概述[J].采矿技术,2011,11(4):4-6.
ZHU P, CHEN J C, WEI X L, et al. Overview of ground leach uranium mining methods for sandstone uranium deposits[J]. Mining Technology, 2011, 11(4): 4-6.
- [2] 苏学斌,杜志明.我国地浸采铀工艺技术发展现状与展望[J].中国矿业,2012,21(9):79-83.
SU X B, DU Z M. Current status and outlook of uranium mining technology development by ground leaching in China[J]. China Mining Magazine, 2012, 21(9):79-83.
- [3] 李胜祥. Devladovo 前地浸采铀场的环境状况[J]. 国外铀金地质, 1997(2):153-157.
LI S X. Environmental conditions of the Devladovo former ground leach uranium mining site[J]. Foreign Uranium and Gold Geology, 1997(2):153-157.
- [4] GARDNER J, RITCHIE M I. Leaching of uranium ore in situ; US3309140[P]. 1967-03-14.
- [5] BECHERKIN S G, BAKHUROV V G, LUTSENKO I K. Underground leaching of uranium from low-grade in situ ores[J]. Atomic Energy, 1968, 24(2):154-159.
- [6] LI C G, TAN K X, LIU Z Z, et al. Prediction model of uranium concentration for in-situ leaching pregnant solution based on uranium chemical fractions of ores[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, 318(2):1379-1387.
- [7] 许根福. $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸采铀主要工艺参数及化学沉淀堵塞问题分析[J]. 铀矿冶, 2014, 33(4):197-202.
- [8] XU G F. Analysis of the main process parameters and chemical precipitation blockage problems in $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ground leach uranium mining[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2014, 33(4):197-202.
- [8] 张泽贵. 地浸采铀矿层堵塞的化学解堵探索性研究[J]. 铀矿冶, 2005, 24(4):14-18.
ZHANG Z G. Exploratory study on chemical unblocking of blocked uranium ore layers by ground leaching[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(4):14-18.
- [9] 刘迎九,谢水波,周泉,等.某铀矿床酸法地浸现场试验及化学堵塞成因分析[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2007, 21(1):10-13.
LIU Y J, XIE S B, ZHOU Q, et al. Field tests of acid ground leaching and analysis of chemical blockage genesis in a uranium deposit[J]. Journal of South China University (Science and Technology), 2007, 21(1): 10-13.
- [10] MADAKKARUPPAN V, PIUS A, SREENIVAS T, et al. Behaviour of Si, Al, Fe and Mg during oxidative sulfuric acid leaching of low grade uranium ore: A kinetic approach [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(3): 103139. DOI: 10.1016/j.jece. 2019. 103139.
- [11] 张勇,周义朋,张青林,等.蒙其古尔矿床微酸地浸采铀碳酸钙饱和状态研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(12):24-27.
ZHANG Y, ZHOU Y P, ZHANG Q L, et al. Saturation state of calcium carbonate during mild acid in-situ leaching of uranium at Mengqiguer deposit [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2014(12): 24-27.
- [12] 费子琼,周义朋,张勇,等.某矿床地浸采铀现场试验过程中的水化学状态分析[C]//中国核科学技术进展报告(第四卷):中国核学会 2015 年学术年会论文集 第 1 册(铀矿地质分卷、铀矿冶分卷). 中国核学会, 四川绵阳, 2015:368-374.
FEI Z Q, ZHOU Y P, ZHANG Y, et al. Analysis of water chemistry state during field tests of uranium extraction by ground leaching in a deposit [C]// Progress Report on Nuclear Science and Technology in China (Volume IV): Proceedings of the 2015 Annual Academic Conference of the Chinese Nuclear Society, Volume 1 (Uranium Mining Geology Sub-volume and Uranium Mining and Metallurgy Sub-volume). Chinese Nuclear Society, Mianyang, 2015:368-374.
- [13] 原渊,江国平,廖天伟,等.地浸采铀碳酸钙结垢主要影

- 响因素研究[J]. 中国矿业, 2019, 28(11): 128-130.
- YUAN Y, JIANG G P, LIAO T W, et al. Study on the main influencing factors of calcium carbonate fouling in ground leach uranium mining [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(11): 128-130.
- [14] 袁新, 刘金辉, 周义朋, 等. $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸采铀工艺对含矿层渗透性的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(5): 50-57.
- YUAN X, LIU J H, ZHOU Y P, et al. Effect of $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching of uranium on permeability of ore-bearing layer [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(5): 50-57.
- [15] 闻振乾, 姚益轩, 牛玉清, 等. 酸法地浸采铀过程中杂质离子的沉淀及对铀沉淀的影响[J]. 铀矿冶, 2015, 34(3): 171-177.
- WEN Z Q, YAO Y X, NIU Y Q, et al. Precipitation of impurity ions during acid ground leach uranium mining and the effect on uranium precipitation[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2015, 34(3): 171-177.
- [16] 焦学然, 孙占学, 张霞. 某高矿化度砂岩型铀矿地浸开采堵塞机理的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(8): 25-28.
- JIAO X R, SUN Z X, ZHANG X. Study on blockage mechanism of in-situ leaching sandstone-type uranium mining in high-TDS groundwater area[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2013(8): 25-28.
- [17] 李坡, 刘国宏, 段柏山, 等. 新疆某矿床酸耗高、浸出液铀浓度低的原因分析[J]. 铀矿冶, 2018, 37(1): 26-31.
- LI P, LIU G H, DUAN B S, et al. Analysis of the causes of high acid consumption and low uranium concentration in leach solution of a deposit in Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2018, 37(1): 26-31.
- [18] GÓMEZ P, GARRALÓN A, BUIL B, et al. Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine[J]. Science of the Total Environment, 2006, 366(1): 295-309.
- [19] 田新军, 沈红伟, 陈雪莲, 等. 用二氧化碳减缓碱法地浸采铀中的化学沉淀堵塞[J]. 铀矿冶, 2006, 25(1): 15-20.
- TIAN X J, SHEN H W, CHEN X L, et al. Mitigation of chemical precipitation plugging in uranium mining by alkaline ground leaching with carbon dioxide[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2006, 25(1): 15-20.
- [20] 张勇, 黄群英, 周义朋, 等. 高碳酸盐型铀矿床微酸中性地浸采铀试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(2): 33-37.
- ZHANG Y, HUANG Q Y, ZHOU Y P, et al. Low acid neutral in-situ leaching of uranium mining with high content of carbonates uranium deposit[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(2): 33-37.
- [21] 邢拥国, 刘金辉, 唐华章, 等. 巴彦乌拉矿床铀矿体分布与铀矿物赋存特征[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2017, 40(1): 1-6.
- XING Y G, LIU J H, TANG H Z, et al. Characteristic of uranium body distribution and uranium mineral storage in Bayanwula uranium deposit[J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science Edition), 2017, 40(1): 1-6.
- [22] 戴明建, 何万双, 彭云彪, 等. 二连盆地巴彦乌拉矿床辫状河砂体赋矿规律[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2016, 31(2): 19-24.
- DAI M J, HE W S, PENG Y B, et al. Braided river sandstone-body ore-bearing law of Bayanwula uranium deposit in Erlian Basin [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 31(2): 19-24.
- [23] 刘波, 杨建新, 乔宝成, 等. 二连盆地巴彦乌拉铀矿床控矿成因相特征及成矿规律研究[J]. 矿产勘查, 2017, 8(1): 17-27.
- LIU B, YANG J X, QIAO B C, et al. Characteristics of ore-controlling genesis facies and metallogenic regularity in Bayanwula uranium ore deposit [J]. Mineral Exploration, 2017, 8(1): 17-27.
- [24] 唐大伟. 巴彦乌拉铀矿床矿体特征研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2010, 29(增刊 1): 117-123.
- TANG D W. Study on the characteristics of the ore body of Bayan-Ula uranium deposit [J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 29(S1): 117-123.
- [25] 郭宏伟. 内蒙古巴彦乌拉铀矿床成矿特征及成矿规律研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- GUO H W. Study on the metallogenic characteristics and mineralization law of Bayan Wula uranium deposit in Inner Mongolia [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2014.
- [26] 李斌, 王富湘. 浅析二连盆地铀矿地质特征及成矿机制[J]. 科技信息, 2010(9): 374.
- LI B, WANG F X. Analysis of geological characteristics and mineralization mechanism of uranium ore in Erlian Basin [J]. Science and Technology Information, 2010(9): 374.
- [27] 熊攀, 吴金钟, 黄镏俯, 等. 泥岩夹层在巴彦乌拉铀矿床成矿作用中的意义[C]//中国核科学技术进展报告(第五卷): 中国核学会 2017 年学术年会论文集第 1 册(铀矿地质分卷(上)). 中国核学会, 山东威海, 2017:

- 319-325.
- XIONG P, WU J Z, HUANG Q F, et al. The significance of mudstone intercalation in uranium mineralization of Bayan-Ula uranium deposit [C]// Report on the Progress of Nuclear Science and Technology in China (Volume 5): Proceedings of the 2017 Annual Academic Conference of the Chinese Nuclear Society, Volume 1 (Uranium Mining Geology Sub-volume (I)). Chinese Nuclear Society, Weihai, 2017:319-325.
- [28] 游伟华,李满根,胡宝群,等.二连盆地巴彦乌拉铀矿床目的层黏土矿物特征及其意义[J].科学技术与工程,2015,15(36):15-20,41.
- YOU W H, LI M G, HU B Q, et al. Characteristics and significance of clay minerals of purpose layer in Bayanwula uranium deposit of Erlian Basin [J]. Science, Technology and Engineering, 2015, 15 (36): 15-20, 41.
- [29] 王兵,罗跃.基于 PHREEQC 模拟嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸铀研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):46-51.
- WANG B, LUO Y. Study on leaching uranium by acidophilic ferrous sulfur oxide bacteria based on PHREEQC simulation [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(1):46-51.
- [30] 曾圣男.砂岩型铀矿地浸开采中的堵塞问题及解决方法[J].有色金属(矿山部分),2022,74(1):5-9.
- ZENG S N. Blockage problems and solutions in ground leach mining of sandstone type uranium ore [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2022, 74(1):5-9.
- [31] 熊宗齐. Fe^{3+} 和 Al^{3+} 分步沉淀 pH 曲线的测定与分析[J].化学教学,2021(2):70-74.
- XIONG Z Q. Determination and analysis of pH curves for the stepwise precipitation of Fe^{3+} and Al^{3+} [J]. Education in Chemistry, 2021(2):70-74.
- [32] BOLAND D D, COLLINS R N, MILLER C J, et al. Effect of solution and solid-phase conditions on the $\text{Fe}(\text{II})$ -accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10):5477-5485.