

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.05.016

黏土矿物在铀矿采冶及富铀 环境治理过程中的作用

赵凯¹, 黎广荣^{1,2}, 孙占学¹, 刘金辉¹, 周义朋¹, 徐玲玲¹

(1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;

2. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要:黏土矿物广泛存在于铀矿石中, 具有层间离子交换容量大、层间电荷高、片层径厚比和比表面积大等特征, 在整个铀生产过程中有不可忽视的影响。黏土矿物颗粒细小, 遇水膨胀, 会造成采冶系统的堵塞, 对铀矿浸出产生不利影响。同时利用黏土矿物对各种金属离子、放射性金属、原油及有机质的强吸附作用, 可对采铀过程造成的污染, 包括铀元素的泄漏, 以及其他重金属如铅、铜、镉污染进行治理。当前黏土矿物的利用主要集中在实验室研究层面, 缺乏大规模应用。今后研究应用过程中, 需要进一步探究铀矿浸出过程中黏土的产生机理, 避免浸矿过程中大量黏土的生成, 并扩大黏土在矿山环境修复方面的使用范围, 在铀矿山环境修复过程中可以考虑有效利用地层中广泛存在的黏土矿物, 对铀矿开采过程中造成的环境污染开展原位修复。

关键词:黏土矿物; 矿山污染; 吸附; 环境修复

中图分类号:TL212.1⁺2; P619.23⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2022)05-0111-10

Role of Clay Minerals in Uranium Mining and Metallurgy and Uranium Rich Environment Treatment

ZHAO Kai¹, LI Guang-rong^{1,2}, SUN Zhan-xue¹, LIU Jin-hui¹,
ZHOU Yi-peng¹, XU Ling-ling¹(1. State Key Laboratory of Uranium Resources and Environment, East China University of
Technology, Nanchang 330013, China;2. State Key Laboratory of Metallogenic Mechanism of Endogenous Metal Deposits,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Clay minerals widely exist in uranium ores. They have the characteristics of big interlayer ion exchange capacity, high interlayer charge, high slice diameter thickness ratio and specific surface area, which can't be ignored in the whole process of uranium production. Clay mineral particles are fine and can expand with water, which will block the mining and smelting system and have an adverse impact on uranium leaching. On the other hand, Applying the ability of strong adsorption of clay minerals on various metal ions, radioactive metals, crude oil and organic matter, it can control the pollution caused by uranium mining, including leakage of uranium elements and other heavy metals such as lead, copper and cadmium. At present, the utilization of clay minerals is mainly focused on laboratory research and lacks

收稿日期:2021-12-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42072285,41772266)

作者简介:赵凯(1994-),男,博士研究生;通信作者:孙占学(1962-),男,教授,博士生导师

large-scale application. In the process of research and application in the future, the application scope of clay in mine environmental remediation can be expanded. In the process of future research and application, it is necessary to further explore the generation mechanism of clay in the process of uranium leaching, avoid the generation of a large amount of clay in the process of leaching, and expand the application scope of clay in mine environmental remediation. In the process of environmental remediation of uranium mines, effective utilization of clay minerals widely existing in the stratum can be considered to carry out in-situ remediation of environmental pollution caused by uranium mining.

Key words: clay minerals; pollution from mines; adsorption; environmental remediation

我国开发的铀资源难以满足国内核电发展,天然铀进口依赖程度大,提高国内铀矿开发率依旧是亟待解决的问题^[1-4]。同时,“绿水青山就是金山银山”的科学理念被提出后,绿色矿山建设的重要性日渐突出^[5]。黏土矿物层间离子可交换容量大、层间电荷高、片层径厚比和比表面积大,通常含有以羟基形式存在的结晶水,对金属离子具有较强吸附性^[6]。就黏土矿物的特性而言,其在铀矿浸出过程会产生不利影响,但却是环境修复的天然原材料。矿山开采产生的废水、废石会造成一系列环境问题^[7]。前人研究表明,黏土矿物在环境修复方面具有重要的作用,通过改性可以进一步提升黏土对污染物的治理效果^[8-9]。(铀)矿山开采水污染物主要包括无机盐污染物、重金属污染物、细菌污染物、放射性污染物^[10-11]。放射性污染以强危害性和持久性为特点,随着铀矿冶及核能开发的复兴,铀采冶所造成的铀矿区的地下水放射性污染逐步受到了人们的重视^[12-13]。铀矿开采和冶炼会产生大量尾矿渣和尾矿水污染周围区域环境。我国当前的生产工艺水平,生产1 t 铀金属,约产生600 t 铀尾矿。尾矿中除了含U、Th、Ra等放射性核素之外,还可能含有镉、锌、铅、锰、汞、砷、氨氮、硫酸根、硝酸根等非放射性有毒(害)物质。黏土矿物对这些重金属或者放射性核素有着较强的吸附性,并且黏土岩属于典型的弱透水层,具有一定的自封性,是进行含铀环境修复和高放废物处置的天然原材料^[14-15]。如何避免在铀元素浸出过程中黏土矿物的制约和有效利用黏土矿物开展载铀环境治理与修复,必须深入了解黏土矿物特性及在两者中的作用。

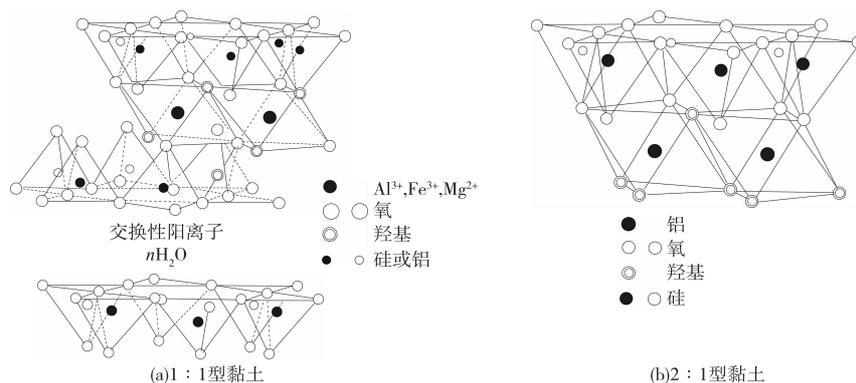
1 黏土及黏土矿物

黏土矿物含量丰富,价格低廉,无污染,在地质学、矿物学、化学、材料学、物理学、纺织学以及生物学等领域均有应用^[16]。国际黏土研究协会和黏土

矿物学会联合命名委员会给定黏土的定义为:一种主要由细粒矿物组成的天然材料,通常在适当的含水量下呈塑性,并会随着干燥或者烧制而硬化的一种物质。实际应用过程中定义范围相对宽泛,某些过去非塑性黏土(燧石黏土)仍然沿用黏土的名词。土壤学、地质学和胶体科学中对于黏土的粒径大小规定各有不同。土壤学和胶体科学中将黏土的黏粒定义为 $1\ \mu\text{m}$,而在地质学、沉积学、地球工程学等学科中将黏土的粒径规定为小于 $4\ \mu\text{m}$ 。黏土矿物系指如云母、蛭石、绿泥石、高岭土等具有层状结构的一类含水铝硅酸盐矿物,是岩石、沉积物和土壤中的细粒部分。黏土矿物的层状结构由共用三个角的四面体和共用一条棱的八面体组成,四面体在二维方向上连接形成六边形网状图案,四面体中心位置由 Si^{4+} 占据,四面体的四个顶点位置分别为四个氧原子,而八面体中,中心位置为 Al^{3+} 或者 Mg^{2+} ,顶点位置为六个羟基,共棱八面体形成六边形或者是伪六边形的薄片^[17-18]。四面体的自由角指向固定方向,以此连接四面体和八面体构成的薄片,层与层之间通常由氢键连接。四面体和八面体按照1:1和2:1分别形成两大类黏土矿物,即通常所说的TM型层状硅酸盐和TMT型层状硅酸盐(图1)。TM型层状硅酸盐以高岭石为代表,TMT型层状硅酸盐以蒙脱石为代表^[17-18]。

1.1 黏土矿物的分类

黏土矿物在成因上既可以是火山岩矿物的蚀变,也可以是自生的火山岩矿物和自身沉积成因,甚至存在着一些特定的人工合成黏土矿物。黏土矿物主要按照其组成的微观结构和化学成分进行分类。黏土矿物种类十分丰富,可以达到上百种,其中最常见的主要有蒙脱石、高岭石、伊利石^[19]。按照其代表性以及四面体的种类将黏土矿物分为蛇纹石-高岭土族、滑石-叶腊石族、蒙皂石族、蛭石族、真(柔性)云母族、脆云母族(表1)。

图1 黏土矿物晶体结构图^[17-18]Fig. 1 Microstructure of clay minerals^[17-18]表1 具有代表性的1:1和2:1
黏土矿物的理想化学式Table 1 Typical 1:1 and 2:1 ideal chemical
formulae for clay minerals

单元体	电荷	二八面体种类	三八面体种类
蛇纹石-高岭土族	约0	高岭石	蛇纹石
滑石-叶腊石族	约0	叶腊石	滑石
蒙皂石族	约0.2~0.6	蒙脱石、贝得石	皂石
蛭石族	约0.6~0.9	蛭石	蛭石
真(柔性)云母族	约0.9~1.0	绿鳞石、白云母	锂云母、金云母
脆云母族	2.0	珍珠云母	绿脆云母

1.2 铀矿床中黏土矿物的分布与形成

我国工业铀矿床主要可归纳为“四大类型”即：花岗岩型、火山岩型、砂岩型和碳硅泥岩型^[20]。依据开采方式铀矿床则可以分为两大类，可地浸砂岩铀矿和硬岩型铀矿床，前者矿床已经成为了我国天然铀产出的主要类型，硬岩型和砂岩型均有大量黏土矿物的分布。铀元素的沉淀和迁移与黏土矿物之间存在着密切的时空关系，研究表明，硬岩型铀矿在成矿过程中的酸交代阶段产生蚀变矿物水云母、绿泥石等黏土矿物^[21]。砂岩型铀矿中黏土矿物主要赋存于长石等矿物的表面、碎屑颗粒周围的杂基、矿物表面的裂纹或者裂隙中，矿物种类主要为高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石等，除了继承性的黏土外，砂岩成岩及成矿过程中均可能会产生黏土矿物。

1.2.1 成岩成矿过程黏土矿物的生成

铀矿床中的黏土矿物的生成主要与成岩、成矿过程中蚀变及岩石风化有关。黏土矿物与有机质可对地层中的铀元素吸附，造成铀元素的预富集，为成矿提供必要条件^[22]。成矿必须的富铀含氧流体的形成依赖于酸性物质存在，酸性条件下长石中碱金属和碱土金属溶出发生黏土化。黏土对铀元素的吸附作用和K、Na、Ca、Mg的溶出都有利于铀元素的

沉淀，故铀成矿伴随着黏土矿物的形成^[23]。通常硬岩型铀矿床中围岩蚀变广泛发育，载矿岩石中的黑云母、长石等蚀变风化产生黏土，主要为绿泥石、水云母、绢云母^[21]。

国内开采铀矿床以砂岩型铀矿床为主，砂岩型铀矿床的形成演化主要与外生作用有关，因此对于砂岩型铀矿来说，其黏土矿物的形成除了继承性的黏土矿物外，还包括风化、剥蚀、搬运、沉积过程中自生形成的黏土。徐阳^[24]通过研究双龙地区砂岩型铀矿中的矿物组合发现，在该区发育的黏土矿物主要包括绿泥石、绢云母、高岭石、伊利石，绢云母主要发育于钾长石和斜长石的边缘，与低温酸性流体的改造有关。且砂岩型铀矿中的部分铀矿物常呈星点状分布于黏土颗粒的周围^[25]。砂岩型铀矿中的铀迁移-沉淀过程中成矿富氧水和地层中含铁矿物的共同作用，长石、云母等矿物会发生低温蚀变反应，生成高岭土、伊利石、绿泥石等黏土矿物，同时大量的金属离子从矿物相向液相迁移，造成含矿含水层中地下水的成分复杂^[26-28]。

1.2.2 浸铀过程黏土矿物的生成

用特定溶液从铀矿石中选择性将铀溶滤浸出的化学反应过程叫做铀矿的浸出，又称为湿法冶金或水冶^[29]。按浸出液的成分可分为：含黄铁矿铀矿石的加压水浸、酸法浸出、碱法浸出、生物浸出、中性浸出、微酸浸出等；按浸出工艺可以分为堆浸、柱浸、地浸等^[30]。铀浸出的本质是选择性溶解铀矿物和脉石矿物的过程，将矿石中的铀元素溶解提取。但是矿石中矿物种类繁多，且脉石矿物占据了矿石成分的绝大多数，不可避免地长石和云母等不稳定矿物会在浸出过程消耗浸矿剂中有效的化学成分，新生成黏土矿物，并释放出 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 、 H_4SiO_4 等,造成体系内的pH增高,特别是酸性浸出的pH一般控制在1.8左右,所以长石和云母的黏土化会伴随整个浸矿的始终。

1.3 黏土矿物表面特性

因羟基(—OH)的存在,黏土矿物表面通常带负电荷,具有较强的吸附特性^[6]。造成负电荷的原因主要有两种,一是硅氧四面体的中心阳离子 Si^{4+} 会被 Fe^{3+} 或者 Al^{3+} 所取代,这种电荷不平衡的类质同象替换会造成黏土矿物的晶体结构缺陷,使得黏土矿物整体永久地带负电荷(结构电荷);二是,由于表面断键等原因形成的变性电荷,这部分电荷的含量通常小于黏土矿物总电荷量的1%,由于黏土矿物多带负电荷,故黏土矿物的层与层之间,不同颗粒之间都表现为斥力^[17]。

1.4 黏土矿物的改性

天然黏土富含杂质、吸附性能差、吸附选择性差等缺点,通过改性可以克服这些缺点,提高性能^[9]。常用的黏土改性方法包括水热处理、酸处理、热处理、插层改性、表面接枝改性、有机试剂表面修饰等^[9,31]。水热法通过升高温度去除黏土矿物所含水,增大比表面积,进而提高黏土矿物的吸附活性;酸处理利用 H^+ 交换黏土矿物中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子,在黏土矿物中形成微孔结构和新的活性表面,提高黏土矿物的物理吸附特性;热处理则是对天然黏土进行直接煅烧,使其失去黏土矿物本身所含的水分,进而改善表面特性和内部空隙结构;插层改性则指的是将某些可以改善黏土形式的物质(甲酰胺、尿素、季铵盐等)与黏土矿物混合,使其插入黏土矿物的分子层之间,以提高黏土的吸附性能^[32-33];表面接枝改性是指改性剂通过共价键的方式连接在黏土片层上改善黏土性能的一种化学反应改性方法。

2 黏土矿物对铀浸出的影响

2.1 堆浸

国内硬岩型铀矿目前主要采用堆浸的方式进行采出,在硬岩型铀矿石中富含绿泥石,绿泥石可以同酸发生化学反应,生成铁、镁、铝等元素的可溶性盐,使得浸出液中的离子种类增加,给铀的提取造成不利影响^[34]。堆浸之前首先需要对所采矿石进行破碎,黏土矿物的存在会造成矿石样品的硬度不均匀,破碎过程会导致泥质成分的增加,造成板结等,渗透性下降,形成溶浸死角^[35]。并且堆浸过程中长石和云母类矿物会消耗酸,新生成黏土矿物。并释放出

Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H_4SiO_4 等,造成体系内的pH增高,由于酸性浸出的pH一般控制在1.8左右,所以长石和云母的黏土化会伴随整个浸矿的始终,反应过程类似于长石族及云母类矿物的风化,会造成浸矿成本的增加,造成铀的二次沉淀及离子交换树脂的中毒^[36]。

2.2 地浸

砂岩型铀矿地浸技术在国内目前主要利用的技术为酸法浸出和 $CO_2 + O_2$ 中性浸出^[37]。酸法浸出在国内应用广泛且有较长的历史^[38]。在酸法浸出过程中,酸性物质会同长石和云母发生反应生成黏土,黏土矿物的聚集会造成堵塞的形成^[39]。尽管利用中性浸出开采可以尽可能地保证浸矿剂选择性地同铀矿物发生反应。但周磊等^[40]在研究某铀矿的中性浸出时发现:伊利石、蒙脱石、高岭石、绿泥石的存在均对 Ca^{2+} 产生明显的吸附。黏土矿物吸附溶液中的离子会发生黏土矿物发生膨胀,使地层渗透性能变差,引起堵塞,对铀元素的浸出产生不利影响。同时黏土矿物对 $U(VI)$ 也具有一定的吸附特性, $U(VI)$ 的二次吸附造成铀浸出率的降低^[41-45]。pH在1~7之间递增时,黏土对铀的吸附呈现增强的趋势,且初始铀浓度越高,吸附效果越明显^[46]。

3 铀矿山环境污染

铀矿山主要包括地下开采和地浸矿山。地下开采矿山产生的废石、废水及尾矿会对周围环境造成影响,我国天然铀主要依赖可地浸砂岩型铀矿供给,其整个开采过程都是在地下完成,通过抽大于注的方式可以基本保证不对环境造成污染。但是由于地质条件通常非常复杂,因此在地浸过程中可能依旧存在带试剂或带铀元素液体向外围扩散的情况,或者存在这种风险。地浸矿山退役停采后,抽注系统平衡被破坏就可能会造成环境污染,其主要是对周围地下水的污染,因此地浸矿山退役后期要对其进行修复处理^[47-49]。

3.1 污染物

矿山开采对环境的影响主要包括:金属硫化物(黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿等)氧化会降低周围水体的pH,造成地表水和地下水的污染;开采过程中造成地面沉降、坍塌、地下水系统破坏;开采过程中的废石、粉尘等影响地面环境和空气质量;矿石中的重金属(包括放射性重金属)有毒物质逐步进入环境,对生物和人体健康造成隐患^[50]。

煤矿、石油、有色金属等大多数矿产的开采都会

造成环境的污染,威胁人类生存,在诸多污染中有一种污染显得尤为特殊,这类污染物就是放射性污染。硬岩型铀矿的掘进或露天开采,和砂岩型铀矿的地浸都会影响周围环境,不仅存在铀元素的泄漏,还伴生重金属如铅、铜、镉的溶出。硬岩型铀矿和其他矿山开采一样会导致地面沉降,坍塌,植被破坏等问题,不同点在于它所产生的各种废物往往带有放射性。地浸的开采方式可以类比于石油的开采,不同点在于水在石油开采过程起到驱替作用,而铀矿开采过程中起溶解作用。放射性物质的迁移使铀矿山退役倍受重视,我国在在铀矿山环境保护方面落后于发达国家^[51]。利用黏土矿物治理水污染是目前常用的一种方法,主要利用其强吸附的特性。天然黏土、有机黏土、改性黏土均有利用^[52-53]。

3.2 治理措施

矿山环境污染主要会造成地下水的污染,由于地下水均存在一定的埋深,所以地下水一旦被污染,治理难度相当大。所以地下水的治理一直是秉承“以防为主,防治结合”的原则。对于地下水污染的治理可以通过治理污染源和修复地下水的方法实现。尽管通过控制污染源,地下水可通过其自净功能就可以恢复,但严重污染的地下水来必须进行地下水的修复。目前按照修复原理划分,主要包括三种基本方法,即物理修复、化学修复、生物修复,但是单种修复技术往往很难达到预期效果,所以在实际应用过程中往往采用多种修复方式复合的方式来解决实际问题^[54]。按照地下水修复处理方式可以分为原位修复、异位修复、自然衰减三种。对于重金属(含放射性金属)离子污染物来说,可以采用化学或者电化学方法、生物选择性吸收、物理吸附等方法进行固定去除^[55]。

4 污染去除应用实例

4.1 高岭土

高岭土是富含高岭石的一种常见黏土,除高岭石外还可能含有埃洛石、水云母、伊利石、蒙脱石以及石英、长石等矿物相。在自然界分布广泛,故高岭土的应用和研究也相对比较广泛^[56-57]。高岭土在重金属、石油、放射性元素治理等方面均有应用。周琰等^[58]发现高岭土对原油的去除率可以达到80%以上;郑敏等^[59]证明,利用硫酸铝和活性炭高温焙烧改性高岭土在柴油处理效果方面要明显优于未处理的高岭土,实际废水处理中去除率可达99%以上;且高岭土对重金属元素同样具有较好的吸附效

果^[60]。张雨童等^[61]通过系列试验证明,利用富里酸-高岭土除铀,铀去除率可以达到87%。高岭土可吸附有害金属(含放射性金属)、原油以及有机质大分子,矿山环境所面临的污染即主要集中在这些方面,故利用高岭土对铀矿山污染进行修复和治理是非常具有潜力的。高岭土矿物表面改性、吸附后的重新活化及修复技术的改进是高岭土应用的一个难点。目前有关高岭土修复治理环境的研究主要集中在静态试验,以及一些小规模的应用所有,很少有大规模的生产实践研究。

4.2 蒙脱石

蒙脱石是另一种重要黏土—膨润土的重要组成部分,在工农业方面均具有重要的用途^[62]。蒙脱石主要以储量丰富、价格低廉、具有良好的离子交换性能和水化膨胀特性、在机械力作用力下易剥离为二维纳米片为特点,所有有关它的应用均是围绕这些特征开展^[63]。蒙脱石对无机阳离子的吸附主要是通过离子交换的方式进行的,其对阳离子的吸附主要受到阳离子电荷及其水化能控制,因此对于不同的离子来说,其在蒙脱石上的吸附是不同。蒙脱石对碱金属和碱土金属均具有吸附作用,其对碱金属的吸附亲和力顺序为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$,碱土金属的吸附亲和力顺序为 $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$,对于 NH_4^+ 和大有机阳离子,因为离子半径比较大,能牢固地吸附于蒙脱石^[64]。在蒙脱石用于处理含金属废液的过程中,通常采用对蒙脱石进行改性或者添加激发剂和黏结剂的方式提高其对金属离子的吸附,进而达到除污的目的^[65]。蒙脱石对铀具有较强的吸附作用,具有处理含铀废水的潜力^[66]。同高岭土相类似,对于蒙脱石的研究目前主要也是集中在实验室以及一些小规模的试验。很少有试验直接利用蒙脱石去处理矿山废水,特别是利用地层中本来的黏土矿物进行原位处理污染。因此关于蒙脱石的应用主要还得依赖于改性技术和矿山环境修复工程技术的创新。

5 结语

铀矿石中黏土矿物广泛存在,长石云母等在浸出过程会消耗浸出剂,生成黏土。黏土的存在会造成浸矿体系的堵塞,对铀元素的浸出造成不利影响,在铀矿开采过程中需要合理调配浸矿剂,尽量避免大量黏土的产生。黏土矿物对矿石开采过程造成的污染物具有较强的吸附作用,可以达到环境修复的作用。有关黏土对矿山环境的修复目前更多是停留

在实验室研究和小规模的应用上。单纯依靠天然黏土开展矿山环境修复的试验目前鲜有开展。今后黏土的研究或可依赖于低价高效的黏土矿物表面改性研究、黏土矿物吸附后的更新或者恢复、污水处理工程的技术创新。

参考文献

- [1] 何鸿,邢万里. 2000—2017 年全球天然铀资源贸易格局演变特征分析[J]. 中国矿业, 2020, 29(1): 16-22.
HE H, XING W L. Analysis of the evolution characteristics of global natural uranium resources trade pattern from 2000 to 2017 [J]. China Mining Magazine, 2020, 29(1): 16-22.
- [2] 王宇,朱沈超,陈芳斌,等. 中国核电与可再生能源发电协调发展初探[J]. 可再生能源, 2021(8): 1069-1077.
WANG Y, ZHU S C, CHEN F B, et al. A preliminary study on the coordinated development of nuclear and renewable energy power generation in China [J]. Renewable Energy, 2021(8): 1069-1077.
- [3] 国土资源部公布 17 种战略金属、非金属矿产资源储量数据[J]. 化工矿产地质, 2017, 39(3): 139.
The Ministry of Land and Resources published the reserve data of 17 strategic metallic and non-metallic mineral resources[J]. Chemical Mineral Geology, 2017, 39(3): 139.
- [4] 中国、美国、欧盟对战略性矿产界定的差异[J]. 矿产保护与利用, 2017, 37(2): 24.
Differences in the definition of strategic minerals in China, United States and European Union [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017, 37(2): 24.
- [5] 邓丽君. 新时代生态文明建设的成就与启示[J]. 人民论坛, 2020(29): 74-75.
DENG L J. Achievements and enlightenment of ecological civilization construction in the new era [J]. People's Tribune, 2020(29): 74-75.
- [6] 叶舒展. 煅烧高岭土的表面改性及其在三元乙丙橡胶印刷胶辊胶料中的应用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2005.
YE S Z. Surface modification of calcined kaolin and its application in EPDM printing cot compound [D]. Guangzhou: Guangdong University of technology, 2005.
- [7] 李中阳,张金林,骆茂林,等. 自贡市矿山地质环境现状分区评价[J]. 中国矿业, 2021, 30(2): 73-79.
LI Z Y, ZHANG J L, LUO M L, et al. Subregional evaluation of the current state of mine geological environment in Zigong city [J]. China Mining Magazine, 2021, 30(2): 73-79.
- [8] 韩贵雷,贾伟杰. 矿山治水改性黏土浆高压固结机理研究与应用[J]. 中国矿业, 2019, 28(9): 125-128.
HAN G L, JIA W J. Research and application of high pressure consolidation mechanism of mine water control modified clay pulp [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(9): 125-128.
- [9] 李一京,谢鑫,袁苗苗,等. 凹凸棒石改性方法及研究进展[J]. 当代化工研究, 2020, 56(3): 124-125.
LI Y J, XIE X, YUAN M M, et al. Modification methods and research progress of attapulgite [J]. Contemporary Chemical Research, 2020, 56(3): 124-125.
- [10] 钱建平,李伟,张力,等. 地下水中重金属污染来源及研究方法综析[J]. 地球与环境, 2018, 46(6): 613-620.
QIAN J P, LI W, ZHANG L, et al. Source and research status of heavy metal pollution in groundwater: A review [J]. Earth and Environment, 2018, 46(6): 613-620.
- [11] 潘澄. 地下水有机污染的原位生物修复技术[J]. 节能与环保, 2020(9): 56-57.
PAN C. In situ bioremediation of organic pollution in groundwater [J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2020(9): 56-57.
- [12] 唐振平,门倩,杨文洁,等. 华南某铀矿冶地域地表水放射性与重金属污染现状分析[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 5 册(核材料分卷、辐射防护分卷). 北京: 中国原子能出版社, 2017: 380-386.
TANG Z P, MEN Q, YANG W J, et al. Status analysis of radioactive and heavy metal pollution in surface water of a uranium mining area in South China [C]//Progress report of nuclear science and technology in China (Vol. 5): Proceedings of the 2017 Annual Conference of the Chinese Nuclear Society, Part 5 (Nuclear Material and Radiation Protection Sub Volume). Beijing: China Atomic Energy Press, 2017: 380-386.
- [13] 孙占学,刘媛媛,马文洁,等. 铀矿区地下水及其生态安全研究进展[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 158-167.
SUN Z X, LIU Y Y, MA W J, et al. A review on the study of groundwater and its ecological securities in uranium mining areas [J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(4): 158-167.
- [14] 王驹. 世界高放废物地质处置发展透析[J]. 中国核工业, 2015(12): 36-39.
WANG J. Analysis on the development of geological disposal of high level radioactive waste in the world [J]. China Nuclear Industry, 2015(12): 36-39.
- [15] 王长轩,刘晓东,刘平辉. 高放废物地质处置黏土岩处置库围岩研究现状[J]. 世界核地质科学, 2008, 25(2):

- 98-103.
WANG C X, LIU X D, LIU P H. Research situation of claystone as hosting rock for high level radioactive waste geological disposal[J]. *World Nuclear Geology*, 2008, 25(2): 98-103.
- [16] 陈镇, 蒋彬, 邓继勇, 等. 膨润土的改性及在棉织物碱氧一浴法前处理中的应用[J]. *现代纺织技术*, 2018, 26(5): 34-38.
CHEN Z, JIANG B, DENG J Y, et al. Modification of bentonite and its application in pretreatment of cotton fabric by alkali-oxide one bath process [J]. *Modern Textile Technology*, 2018, 26(5): 34-38.
- [17] 宋斯宇, 顾幅华, 王艳红, 等. 黏土矿物的结构性质及其对浮选的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2): 43-50.
SONG S Y, GU G H, WANG Y H, et al. The structure property of clay minerals and their effects on flotation[J]. *Protection and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(2): 43-50.
- [18] 梁龙. 煤泥中粘土矿物的选择性团聚机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2017.
LIANG L. The selective aggregation mechanism of the clay mineral in coal slime[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2017.
- [19] 秦丹, 孟祥杰, 吴建华, 等. 不同黏土矿物种类和含量的泥粉对亚甲蓝值的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 551-556.
QIN D, MENG X J, WU J H, et al. Effect of mud powder with different clay mineral types and contents on methylene blue value[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(3): 551-556.
- [20] 蔡煜琦, 张金带, 李子颖, 等. 中国铀矿资源特征及成矿规律概要[J]. *地质学报*, 2015, 89(6): 1051-1069.
CAI Y Q, ZHANG J D, LI Z Y, et al. Outline of uranium resources characteristics and metallogenetic regularity in China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(6): 1051-1069.
- [21] 张龙, 李晓峰, 王果. 火山岩型铀矿床的基本特征、研究进展与展望[J]. *岩石学报*, 2020, 36(2): 575-588.
ZHANG L, LI X F, WANG G. The characteristics, research progresses and prospects of volcanogenic uranium deposits [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(2): 575-588.
- [22] 刘正义, 李西得, 赵兴齐, 等. 鄂尔多斯盆地皂火壕-纳岭沟地区铀矿含矿砂体矿物特征与成矿机理探讨[J]. *西北地质*, 2017, 50(2): 191-206.
LIU Z Y, LI X D, ZHAO X Q, et al. Discussion on metallogenic mechanism and mineral characteristics of ore-bearing sandstone from the Zaohuohao-Nalinggou uranium deposit in Ordos basin [J]. *Northwestern Geology*, 2017, 50(2): 191-206.
- [23] 杨龙, 杨胜富, 任志勇. 鄂尔多斯盆地东北部纳岭沟铀矿床黏土特征及其与铀成矿的关系[J]. *铀矿冶*, 2017, 36(1): 12-18.
YANG L, YANG S F, REN Z Y. The characteristics of clay in Nalinggou uranium deposit and its relationship with uranium mineralization at northeastern Ordos basin [J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2017, 36(1): 12-18.
- [24] 徐阳. 鄂尔多斯盆地双龙地区砂岩型铀矿迁移、富集及成矿机制[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
XU Y. Enrichment, transportation and ore forming mechanism of sandstone-type uranium deposits in Shuanglong area, Ordos basin [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [25] 杨冰彬, 乔海明, 刘治国, 等. 吐哈盆地十红滩铀矿床北矿带铀的赋存状态研究及对地浸开采影响分析[J]. *新疆地质*, 2020, 38(1): 97-102.
YANG B B, QIAO H M, LIU Z G, et al. Study on the occurrence state of uranium in the northern ore belt of the Shihongtan uranium deposit in the Tuha basin, and its impact on the in-situ mining [J]. *Xinjiang Geology*, 2020, 38(1): 97-102.
- [26] 刘正邦. 高矿化度砂岩型铀矿地浸条件对比分析[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2册(铀矿地质分卷(下)、铀矿冶分卷). 北京: 中国原子能出版社, 2017: 455-459.
LIU Z B. Comparative analysis of in-situ leaching conditions of highly mineralized sandstone type uranium deposits [C]//Progress report of nuclear science and technology in China (Vol. 5): Proceedings of the 2017 Annual Conference of the Chinese Nuclear Society, Part 2 (Uranium Geology Volume II, Uranium Mining and Metallurgy Sub Volume). Beijing: China Atomic Energy Press, 2017: 455-459.
- [27] 高柏, 胡宝群, 史维浚, 等. 新疆十红滩铀矿床碱法地浸水岩作用讨论[J]. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2013, 36(2): 101-106.
GAO B, HU B Q, SHI W J, et al. Mechanism of water-rock interaction and its influence on alkaline leaching of Shihongtan uranium deposit in Xinjiang [J]. *Journal of East China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 36(2): 101-106.
- [28] 付勇, 魏帅超, 金若时, 等. 我国砂岩型铀矿分带特征研究现状及存在问题[J]. *地质学报*, 2016, 90(12):

- 3519-3544.
FU Y, WEI S C, JIN R S, et al. Current status and existing problems of China's sandstone-type uranium deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3519-3544.
- [29] 孙小俊. 黄铁矿微生物浸出及其电化学研究[D]. 长沙:中南大学, 2010.
SUN X J. Study on bioleaching and the electrochemical behavior of pyrite [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [30] WANG X, LIU Y J, SUN Z X, et al. Heap bioleaching of uranium from low-grade granite-type ore by mixed acidophilic microbes[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2017, 314(1): 251-258.
- [31] 钱钟钟. 黏土的表面改性及聚乙烯纳米复合材料的研究[D]. 北京:中国科学院, 2008.
QIAN Z Z. Surface modification of clay and research on polyethylene nanocomposites [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [32] 彭晓华, 陈寿, 唐武飞, 等. 甲酰胺插层改性高岭土对乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)阻燃性能的改善[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2019, 46(2): 38-43.
PENG X H, CHEN S, TANG W F, et al. Preparation of formamide-intercalated kaolinite and its use to improve the flame-retardancy of EVA composites[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2019, 46(2): 38-43.
- [33] 路彦丽, 张汀兰, 曾雄丰. 龙岩土的插层改性及吸附性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(2): 211-216.
LU Y L, ZHANG T L, ZENG X F. Modification and adsorption of Longyan clay[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, 40(2): 211-216.
- [34] 邓淑珍, 谢望南, 董春明, 等. 从低浓度铀浸出液中生产合格黄饼产品的研究[J]. *铀矿冶*, 2013, 32(4): 177-180.
DENG S Z, XIE W N, DONG C M, et al. Production of qualified yellow cake products from the leach solution containing low uranium concentration [J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2013, 32(4): 177-180.
- [35] 赵国华, 王海龙, 杨雄辉, 等. 含绿泥石铀矿石破碎工艺和设备应用研究[J]. *铀矿冶*, 2013, 32(2): 92-95.
ZHAO G H, WANG H L, YANG X H, et al. Application study on chlorite-bearing uranium ore crushing process and equipment [J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2013, 32(2): 92-95.
- [36] 温永忠, 魏巧生. 浅析离子交换树脂中毒现象及解决对策[J]. *过滤与分离*, 2014, 24(4): 26-28.
WEN Y Z, WEI Q S. Analysis of ion exchange resin poisoning and countermeasures [J]. *Journal of Filtration & Separation*, 2014, 24(4): 26-28.
- [37] Fiaz Asghar, 周义朋, 孙占学, 等. 新疆蒙其古尔矿床铀矿石 CO₂ + O₂ 中性浸出试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(8): 46-55.
ASGHAR F, ZHOU Y P, SUN Z X, et al. CO₂ + O₂ neutral leaching experiment of uranium ore from Mengqiguer deposit in Xinjiang [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(8): 46-55.
- [38] 孙占学, Fiaz Asghar, 赵凯, 等. 中国铀矿采冶回顾与展望[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(8): 1-8.
SUN Z X, ASGHAR F, ZHAO K, et al. Review and prospect of uranium mining and metallurgy in China [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(8): 1-8.
- [39] 黎广荣, 周义朋, 赵凯, 等. 砂岩型铀矿浸出矿物工艺学研究进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(8): 9-19.
LI G R, ZHOU Y P, ZHAO K, et al. Research progress on mineral leaching technology of sandstone type uranium deposits [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(8): 9-19.
- [40] 周磊, 原渊, 江国平, 等. 某铀矿中性地浸时铀和钙的迁移与沉淀[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). 北京: 中国原子能出版社, 2015: 410-414.
ZHOU L, YUAN Y, JIANG G P, et al. Migration and precipitation of uranium and calcium during neutral in-situ leaching of a uranium mine [C]//Progress report on China's nuclear science and technology (Vol. 4): Proceedings of the 2015 Academic Annual Meeting of the Chinese Nuclear Society, Volume 1 (Uranium Geology and Uranium Mining and Metallurgy Sub Volume). Beijing: China Atomic Energy Press, 2015: 410-414.
- [41] 赵玉婷, 冷阳春, 王彦惠, 等. 高岭土对 U(VI) 的吸附性能研究[J]. *核技术*, 2019, 42(8): 34-40.
ZHAO Y T, LENG Y C, WANG Y H, et al. Study on adsorption properties of clay rock to uranium(VI) [J]. *Nuclear Technology*, 2019, 42(8): 34-40.
- [42] 梁诗敏, 于涛. 铀在高岭土上的吸附动力学及热力学研究[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(6): 596-603.
LIANG S M, YU T. Kinetic and thermodynamic study of U(VI) adsorption onto kaolin [J]. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2016, 36(6): 596-603.
- [43] 卫纯纯, 冷阳春, 王彦惠, 等. 水相环境中 U(VI) 在伊利

- 石上的吸附特征[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(3): 402-408.
- WEI C C, LENG Y C, WANG Y H, et al. Adsorption characteristic of U(VI) on illite in aqueous environment[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(3): 402-408.
- [44] 杜作勇, 王彦惠, 李东瑞, 等. 膨润土对 U(VI) 的吸附机理研究[J]. 核技术, 2019, 42(2): 22-29.
- DU Z Y, WANG Y H, LI D R, et al. Adsorption mechanism of U(VI) by bentonite [J]. Nuclear Technology, 2019, 42(2): 22-29.
- [45] 黄俊文, 冷阳春, 宋怡婷, 等. 绿泥石对 U(VI) 的吸附特征研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2019, 56(2): 313-317.
- HUANG J W, LENG Y C, SONG Y T, et al. study on sorption of chlorite to uranium(VI) [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2019, 56(2): 313-317.
- [46] 李华, 李淑展, 周书葵, 等. U(VI) 在天然黏土介质中的分配系数及其影响因素研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(4): 292-296.
- LI H, LI S Z, ZHOU S K, et al. On the distribution coefficient and the influential factors of uranium(VI) in clay[J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(4): 292-296.
- [47] 陈约余, 张辉, 胡南, 等. 地浸采铀地下水修复技术研究进展[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(2): 149-154.
- CHEN Y Y, ZHANG H, HU N, et al. Progress in remediation technologies for contaminated groundwater from in-situ leach uranium mining[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(2): 149-154.
- [48] 孙占学, 马文洁, 刘亚洁, 等. 地浸采铀矿山地下水环境修复研究进展[J]. 地学前缘, 2021, 28(5): 215-225.
- SUN Z X, MA W J, LIU Y J, et al. Research progress on groundwater contamination and remediation in in situ leaching uranium mines[J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(5): 215-225.
- [49] 高柏, 高杨, 蒋文波, 等. 铀矿区放射性污染土壤修复技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(8): 28-36.
- GAO B, GAO Y, JIANG W B, et al. Research progress on remediation technology of radioactive contaminated soil in uranium mining area [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(8): 28-36.
- [50] LIAO G L, LIAO D X, LI Q M. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 207-211.
- [51] 苏学斌, 胥建军. 中国铀矿山绿色安全的现状与发展思路[J]. 铀矿冶, 2017, 36(2): 119-125.
- SU X B, XU J J. The present situation and ideas on development of green security uranium mine in China[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2017, 36(2): 119-125.
- [52] 陈宏. 常州化工厂地下水污染评估及预测研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- CHEN H. Research on prediction and evaluation of ground water contamination in Changzhou chemical plant[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
- [53] 胡尧. 彭州油库土壤中污染物检测及控制方法[J]. 油气田地面工程, 2015, 34(5): 58-59.
- HU Y. Detection and control methods of pollutants in soil of Pengzhou oil depot [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2015, 34(5): 58-59.
- [54] LAURIA D C, ALMEIDA R, SRACEK O. Behavior of radium, thorium and uranium in groundwater near the Buena Lagoon in the coastal zone of the State of Rio De Janeiro, Brazil[J]. Environmental Geology, 2004, 47(1): 11-19.
- [55] 陈强. 地下水中主要污染物治理的常见方法概述[J]. 浙江水利科技, 2019, 47(2): 32-34.
- CHEN Q. Overview of common methods for treatment of major pollutants in groundwater [J]. Zhejiang Hydrotechnics, 2019, 47(2): 32-34.
- [56] 程运, 王昕晔, 吕文婷, 等. 高岭土高温吸附重金属和碱金属的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3852-3865.
- CHENG Y, WANG X Y, LYU W T, et al. A review on heavy and alkali metals adsorption by kaolin at high temperature[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(8): 3852-3865.
- [57] 邵斌. 高岭土表面改性及技术加工现状[J]. 中国粉体工业, 2020(2): 4-7.
- SHAO B. Surface modification and technological processing status of kaolin[J]. China Powder Industry, 2020(2): 4-7.
- [58] 周琰, 金晓英, 王清萍, 等. 高岭土处理油田废水的试验研究[J]. 金属矿山, 2009, 38(10): 144-147.
- ZHOU Y, JIN X Y, WANG Q P, et al. Experiment study on oil field wastewater treatment by natural kaolin[J]. Metal Mine, 2009, 38(10): 144-147.
- [59] 郑敏, 金晓英, 王清萍, 等. 改性高岭土处理含油废水的实验研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(5): 59-61.
- ZHENG M, JIN X Y, WANG Q P, et al. Experimental study on treatment of oily wastewater with modified kaolin[J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(5): 59-61.
- [60] 胡志勇, 何少华, 尹萌, 等. 高岭土吸附废水中的重金属[J]. 矿业工程, 2007, 5(3): 60-62.

- HU Z Y, HE S H, YIN M, et al. Adsorption of heavy metals from wastewater on kaolinite [J]. Mining Engineering, 2007, 5(3): 60-62.
- [61] 张雨童, 李义连. 富里酸-高岭土复合体对溶液中铀的吸附效果探究[J]. 安全与环境工程, 2019, 26(5): 102-107.
- ZHANG Y T, LI Y L. Research on the adsorption effect of uranium by fulvic acid-kaolin complex in solution [J]. Safety and Environmental Engineering, 2019, 26(5): 102-107.
- [62] 卿艳红, 苏小丽, 王钺博, 等. 蒙脱石黏土矿物环境材料构建的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(19): 19018-19026.
- QING Y H, SU X L, WANG Y B, et al. Research progress in construction of montmorillonite environmental mineral materials [J]. Materials Review, 2020, 34(19): 19018-19026.
- [63] 赵云良, 白皓宇, 易浩, 等. 二维蒙脱石的制备及环境功能应用[J]. 金属矿山, 2020, 49(10): 70-81.
- ZHAO Y L, BAI H Y, YI H, et al. Preparation and environmental applications of two-dimensional montmorillonite nanosheets [J]. Metal Mine, 2020, 49(10): 70-81.
- [64] 高海英, 杨仁斌, 龚道新. 蒙脱石的吸附行为及其环境意义[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊1): 438-442.
- GAO H Y, YANG R B, GONG D X. Adsorption behavior of microorganisms and environmental significant [J]. Journal of Agricultural Environmental Sciences, 2006, 25(S1): 438-442.
- [65] 付桂珍, 刘刚伟. 蒙脱石复合吸附剂的制备工艺研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(11): 29-32, 44.
- FU G Z, LIU G W. Study on preparation technology of montmorillonite composite adsorbent [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(11): 29-32, 44.
- [66] 熊正为, 王清良, 郭成林. 蒙脱石吸附铀机理实验研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2007, 30(3): 75-79.
- XIONG Z W, WANG Q L, GUO C L. The study on the adsorption mechanism for uranium of the montmorillonite [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2007, 30(3): 75-79.