DOI:10. 19431/j. cnki. 1673-0062. 2023. 05. 004

CO₂ 和 O₂ 共注入下方解石溶解对黄铁矿氧化固铀的影响

王 晶1,王赛男2,彭国建3,张 德1,雷 波1,吕俊文1,房 琦1*

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院,湖南 衡阳 421001;2. 北京核工业化学冶金研究院,北京 100000;3. 南华大学 计算机学院/软件学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:我国大型可地浸砂岩型铀矿床普遍存在黄铁矿和方解石与铀矿物密切共生现 象。中性地浸采铀过程中O₂和CO₂的共注入会诱导黄铁矿氧化和方解石溶解,目前针 对二者共存体系中方解石溶解对黄铁矿氧化固铀的影响尚不明确。本文通过静态批实 验和数值模拟的方法对比研究了CO₂和O₂条件下方解石溶解对黄铁矿氧化固铀的影 响。结果表明:无CO₂分压下中性Tris缓冲体系中黄铁矿氧化对U(VI)的吸附率高达 90%,有CO₂分压下碳酸铀酰体系中铀的固定率明显降低,约有32%的铀被吸附。在 方解石和黄铁矿共存体系中,单独通O₂条件下铀的吸附率为27%,CO₂和O₂共通时黄 铁矿氧化对铀的吸附率仅为2%,结合数值模拟结果表明O₂+黄铁矿+方解石体系和 CO₂+O₂+黄铁矿+方解石体系中Ca₂(UO₂)(CO₃)₃质量比分别为80%和95%。X射线 衍射(X-ray diffraction, XRD)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared,FT-IR)结果表明黄铁矿表面发生微 氧化形成针铁矿和纤铁矿会增加U(VI)的吸附,方解石溶解促进Ca-UO₂-CO₃络合物的 形成影响了黄铁矿及其氧化产物对U(VI)的固定,提高了U(VI)的迁移能力。 **关键词**:黄铁矿氧化;方解石溶解;CO₂+O₂;U(VI)赋存形态;U(VI)浸出质 量浓度

中图分类号:TL212 文献标志码:A 文章编号:1673-0062(2023)05-0020-08



Effect of Calcite Dissolution on Uranium Fixation by Pyrite Oxidation Under CO₂ and O₂ Co-injection Conditions

WANG Jing¹, WANG Sainan², PENG Guojian³, ZHANG De¹, LEI Bo¹, LÜ Junwen¹, FANG Qi^{1*}

(1. School of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. Beijing Institute of Nuclear Chemical Metallurgy, Beijing 100000, China;

作者简介:王 晶(1997—),女,硕士研究生,主要从事放射性环境修复理论与技术方面的研究。E-mail;3462719604 @ qq. com。*通信作者:房 琦(1985—),女,副教授,博士,主要从事地浸采铀及环境效应方面的研究。 E-mai:frances2009@ foxmail. com

收稿日期:2023-04-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11705082;51874180;51704169);湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ3434);湖南省教育厅科研资助项目(22A0303)

3. School of Computer/School of Software, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract · Pyrite and calcite are closely associated with uranium minerals in large in-situ leachables and stone-type uranium deposits in China. The co-injection of O_2 and CO_2 in the process of neutral in-situ leaching of uranium will induce pyrite oxidation and calcite dissolution. At present, the effect of calcite dissolution on pyrite oxidation and uranium fixation in the coexistence system of the two is not clear. In this paper, the effect of calcite dissolution on uranium fixation by pyrite oxidation under CO₂ and O₂ conditions was comparatively studied by static batch experiments and numerical simulations. The results showed that the adsorption rate of U(VI) by pyrite oxidation in neutral Tris buffer system without CO₂ partial pressure was as high as 90%. The fixation rate of uranium in the uranyl carbonate system was significantly reduced under CO₂ partial pressure, and about 32% of uranium was adsorbed. In the coexistence system of calcite and pyrite, the removal rate of uranium was 27% under the condition of O_2 alone, and the removal rate of uranium by pyrite oxidation was only 2% when CO2 and O2 are combined. The numerical simulation results showed that $Ca_2(UO_2)(CO_3)_3$ accounted for 80% and 95% of the O₂+pyrite+calcite and CO₂+O₂+pyrite+calcite systems, respectively. X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared (FT-IR) results showed that the formation of goethite and lepidocrocite on the surface of pyrite increased the adsorption of U(VI). The dissolution of calcite promoted the formation of Ca-UO₂-CO₃ complex, which affected the fixation of U(VI) by pyrite and its oxidation products and improved the migration ability of U(VI).

key words: pyrite oxidation; dissolution of calcite; $CO_2 + O_2$; U (VI) speciation; U (VI) leaching concentration

0 引 言

铀资源是国家的战略资源和重要的能源资 源^[1]。国内天然铀的自主供应是确保国家安全、 优化能源结构、助力"双碳"目标的重要保障,我 国铀资源开发利用已在"十三五"期间实现从南方 硬岩铀矿向北方砂岩铀矿的战略转移^[2]。CO₃+O₃ 地浸采铀适用于高碳酸盐的矿床,因其具有试剂 消耗少、开采成本低、浸出选择性强、对地下水影 响小等显著优势,成为国内主流的铀生产工 艺^[3-5]。同时黄铁矿广泛存在于铀尾矿堆浸场地、 核废料地质处置场等[6-9],在我国大型低品位、低 渗透、高碳酸盐、高矿化度的复杂砂岩型铀矿床 中,均发现铀矿物与黄铁矿密切共生现象[6,10],尤 其对于煤和铀叠置共生的铀矿床,矿物和围岩中 黄铁矿和方解石的占比普遍较高,例如新疆十红 滩砂岩铀矿床南段黄铁矿占比变化为 1.54% ~ 7.11%,平均为2.4%[11-12],内蒙古巴彦乌拉铀矿 床黄铁矿占比1%~5%,高者可达10%~28%^[13]。 中性地浸开采诸类砂岩铀矿床过程中,0,的注入 导致矿物和围岩中的黄铁矿发生氧化溶解,释放 出大量 Fe^{2+} 生成 $Fe(OH)_3$ 胶体或絮凝沉淀,影响 U(VI) 的吸附与浸出^[14-15]。

黄铁矿的氧化产物(如氢氧化铁、针铁矿和纤 铁矿等)具有较强的表面吸附能力和氧化还原能 力,可以提高铀的吸附固定和迁移转化[14-17]。有关 参考文献[18-20]表明黄铁矿能通过吸附、共沉淀 和还原机制固定溶液中的铀。C. Bruggeman 等^[19] 研究发现在 pH 为 3.0~7.0 的无氧条件下,黄铁矿 对铀具有吸附和还原作用。M. C. Duff 等^[20] 研究 表明 U(VI)可与铁的氧化物形成共沉淀。Z.W. Yang 等^[21]研究发现黄铁矿在 pH 为 3.0~9.5 时更 容易将 U(VI)还原成 U(IV)。近些年来有关参考 文献[22-23]表明地下水-岩石体系中,铀酰离子 (UO2+)在中性和弱碱性条件下,可与碳酸盐和钙 离子结合形成高度稳定的 Ca-UO,-CO, 络合物, 如 $Ca(UO_{2})(CO_{3})_{3}^{2-}$ 和 $Ca_{2}(UO_{2})(CO_{3})_{3}(aq)_{\circ}$ CO₂ 会促进矿层中方解石的溶解,方解石溶解出的 Ca2+ 和碳酸铀酰络合形成 Ca-UO₂-CO₃ 络合物^[24-25],在 很大程度上会影响黄铁矿对铀的吸附与浸出^[26]。 目前关于 CO2 和 O2 注入条件下方解石和黄铁矿共 存体系中黄铁矿氧化固铀的作用机理尚不明确,因

此本文采用静态批实验和数值模拟的方法对比研究了单独通入 O₂ 和 CO₂+O₂ 共通入时方解石溶解 对黄铁矿氧化固铀的影响,深入探究 CO₂+O₂ 体系 中方解石溶解对黄铁矿氧化固铀的作用机制,有利 于更好地掌握铀在地球化学环境中的固定和分离 释放规律,为 CO₂+O₂ 地浸采铀过程中 U(VI)的形 态和迁移的预测提供理论依据。

1 方法与材料

1.1 实验材料

采用过孔径为 0.15 mm 标准筛的天然黄铁 矿,表 1 为矿样的 XRF(X-ray fluorescence spectrometer)分析结果。黄铁矿的主要成分是 FeS₂, 质量分数为 98.5%,含有 Rb、Th、Pb、As、Zn、Cu、 Co、Mn、Ca 等微量元素。方解石的主要成分为 CaCO₃,质量分数为 99.9%,白色粉末状。实验试 剂包括:基准八氧化三铀 U₃O₈、氯化亚铁四水合物 FeCl₂·4H₂O、硫酸 H₂SO₄、邻菲啰啉 C₁₂H₈N₂· H₂O、盐酸羟胺 HONH₃Cl、乙酸钠 H₃COONa· 3H₂O、乙酸 CH₃COOH、磷酸 H₃PO₄、三氯化钛 TiCl₃、尿素 H₂NCONH₂、碳酸钙 CaCO₃、三羟甲基氨 基甲烷(Tris)C₄H₁₁NO₃、碳酸氢钠 NaHCO₃、盐酸 HCl、氢氧化钠 NaOH、过氧化氢 H₂O₂、硝酸 HNO₃ 和丙酮 CH₃COCH₃等,以上试剂均为分析纯。

表 1 黄铁矿的 XRF 元素分析结果 Table 1 XRF elements analysis results of pyrite

元素	质量分数及误差/%	元素	质量分数及误差/%
Rb	0.001 8±0.000 8	Th	0.022 5±0.003 5
Pb	$0.048 \ 4 \pm 0.006 \ 0$	As	0.155 6±0.009 5
Zn	0.178 6±0.012 6	Cu	$0.022\ 0\pm 0.007\ 1$
Co	0.267 9±0.160 3	Fe	68.085±0.436 5
Mn	0.132 7±0.046 8	Са	0.658 1±0.107 9
S	30.426 6±2.529 6	_	

1.2 主要实验仪器

精密 pH 计(PHS-3C,上海仪电科学仪器股份 有限公司);自动内校电子天平(FB224,日本);水 浴恒温振荡箱(THZ-82,金坛区金域海澜仪器制 造厂);可见光分光光度计(T6 新悦型,北京普析 通用仪器有限责任公司);电热鼓风干燥箱(101-3AB,天津市秦斯特仪器有限公司);真空干燥箱 (QZTDZF-6050,东莞市勤卓环境测试设备有限公 司);高压反应釜(WCF-0.5);高速台式离心机 (TGL-15B,湖南湘仪离心机仪器有限公司);厌氧 手套箱(COY,天美科学仪器有限公司)。

1.3 实验样品制备

1.3.1 铀标准溶液的配制

准确称取 1. 179 2 g 基准八氧化三铀(U₃O₈),置 于 100 mL 烧杯中,依次加入 10 mL 盐酸、3 mL 过 氧化氢、两滴硝酸,盖上表面皿,放置 3 min。然后 开始缓慢搅拌,直至剧烈反应停止后,放置在砂浴 上加热至完全溶解。取下烧杯,待其冷却后将溶 液转入 1 000 mL 容量瓶中,加超纯水稀释至刻度 线,摇匀,得到此溶液浓度为 1 g/L。

1.3.2 钒酸铵溶液的配制

准确称取 0.1 g 钒酸铵(NH₄VO₃)于 300 mL 烧杯中,用少量超纯水调成糊状,再加入 250 mL 与超纯水等体积均匀混合的硫酸。待其全溶后移入1000 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇 匀,放置 7 d 后即可使用。

1.3.3 二苯胺磺酸钠的配制

准确称取 0.2 g 二苯胺磺酸钠(C₁₂H₁₀O₃NSNa) 和 0.2 g 无水碳酸钠(Na₂CO₃),用少量超纯水调 成糊状,然后移入 1 000 mL 容量瓶中,用超纯水 稀释至刻度线,定容并摇匀。

1.4 实验方法

1.4.1 天然黄铁矿颗粒的制备

将天然黄铁矿在氮气保护下的厌氧手套箱(氧体积分数为0~10%)中经玛瑙研钵研磨后,通过 孔径为0.15 mm的标准筛,在一定浓度的稀盐酸中 浸泡12 h 以去除表面氧化膜,用丙酮和已用 N₂(99.99%)吹扫的超纯水洗至中性,然后在60 ℃ 真空烘箱中干燥24 h,放入厌氧手套箱中保存备用。 1.4.2 方解石粉体的物理制备

采用高能球磨法将方解石通过球磨机机械破碎,在球磨罐中进行固相机械化学反应,在转速为500 r/min 的条件下球磨2h。通过筛分细化分级获得通过孔径为0.15 mm标准筛的方解石粉体,用超纯水通过离心除去产物中的杂质,在60℃真空烘箱中干燥24h,放入厌氧手套箱中保存备用。1.4.3 黄铁矿氧化固铀的实验

准确称取 2.0 g 黄铁矿与 1.0 g 方解石,将 1 g/L 铀标准溶液和 1 g/L NaHCO₃ 溶液加入到锥 形瓶中, 使溶液中的 U(VI) 初始质量浓度为 10 mg/L, HCO₃ 初始质量浓度为 500 mg/L,添加 HCl 或 NaOH 溶液将溶液的 pH 值调节至 7.0 (±0.1),反应条件分别为 O₂+黄铁矿+Tris、O₂+黄 铁矿+方解石、CO₂+O₂+黄铁矿+Tris、CO₂+O₂+黄 铁矿+方解石。将锥形瓶放置水浴恒温振荡箱 (25 ℃,150 r/min)振荡 30 d,定期取样测定上清 液的 pH,并通过 0.22 µm 微孔滤膜过滤上清液, 采用偶氮胂 III 分光光度法在 652 nm 的波长下测 定溶液中的 U(VI)质量浓度,并计算出 U(VI)去 除率。将反应第 30 天的沉淀物用高速台式离心 机(8 000 r/min)离心 10 min,用被 N₂ 吹扫过的超 纯水洗涤 3 次,60 ℃下真空干燥 12 h 后留样用于 后续表征分析。U(VI)去除率的计算方法如下:

 $P = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$ (1)

式中:P为U(VI)吸附率,单位%; C_0 为U(VI)初 始质量浓度,单位 mg/L; C_e 为反应后的U(VI)质 量浓度,单位 mg/L。

1.5 分析方法

溶液中铁质量浓度的分析采用邻菲啰啉分光 光度法;铀质量浓度的分析采用钒酸铵氧化滴定 法。铀的质量浓度采用公式(2)计算。

$$C = T \times \frac{V_1}{V_2} \tag{2}$$

式中:C 为溶液中铀的质量浓度,单位 mg/L;T 为 钒酸铵标准溶液对铀的滴定度,单位 mg/mL; V_1 为铀标准溶液的体积,单位 mL; V_2 为滴定消耗的 钒酸铵标准溶液的体积,单位 mL。

1.6 数值模拟

PHREEQC 是用 C 语言编写的进行水文地球 化学模拟的计算机程序,包括水溶物配合、吸附-解吸、离子交换、表面配合、溶解-沉淀、氧化-还 原。根据铀物种的最新热力学数据库,构建不同 的表面络合模型,并结合不同体系中最佳实验条 件下的离子赋存形态模拟进行验证分析。

1.7 表征手段

采用 X 射线衍射 XRD (X-ray diffraction, Bruker D8,德国布鲁克科技有限公司)的工作电 压与电流分别为 40 kV 和 40 mA,步长为 0.01 (°)/min,扫描速度为 17.7 s/步,2 θ 范围 5°~ 90°。采用 Jade 6.5 进行数据分析。采用傅里叶 变换红外光谱 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy, Nicolet460,赛默飞世尔科技有限公 司)进行分析,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹ 的官 能团。利用 X 射线光电子能谱 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, Escalab 250Xi,赛默飞世尔 科技有限公司)测定矿物元素价态,采用 Al K α x 射线源进行 XPS 分析。

2 结果与讨论

2.1 吸附实验结果

如图1所示,对于单一黄铁矿体系,添加

0.2 mol/L Tris 作为缓冲剂模拟中性浸出环境。 O₂+黄铁矿+Tris 体系(图1(a))中Tris 的添加使系 统在整个反应周期内溶液的 pH 稳定保持在 7.0 左 右,U(VI)质量浓度随反应时间快速降低,反应第3 天降至1.0 mg/L 左右且保持稳定,即约有90%的 U(VI)被固定在矿物表面。CO₂+O₂+黄铁矿+Tris 体系(图1(b))中溶液的pH值在6.0~8.0之间波 动,U(VI)质量浓度呈现先降低至最低值5mg/L 后略微反弹的趋势,反应 30 d 后 U(VI)质量浓度 稳定在 6.8 mg/L, 即约有 32% 的 U(VI) 被固定在 矿物表面。对于方解石和黄铁矿共存体系,在方解 石缓冲作用下,无论是单独通 0,还是与 CO,共通, 溶液中的 pH 均维持在 7.0~8.0 之间, 但对 U(VI) 质量浓度的影响不同。0,+黄铁矿+方解石体系 (图1(c))中U(VI)质量浓度降低至7.25 mg/L, 即约有27.5%的铀被成功固定在矿物表面。 CO₂+O₂+黄铁矿+方解石体系(图1(d))中反应初 期 U(VI)质量浓度小幅度下降,随后开始上升,达 到吸附平衡时,U(VI)质量浓度上升至9.8 mg/L, 接近初始质量浓度。由此对比可见,CO,和O,共 注入下方解石的溶解会极大地影响黄铁矿对铀的 吸附,并且反应前期吸附在黄铁矿表面的铀也会随 着方解石的溶解发生解吸附作用。

2.2 铀的络合形态模拟结果

铀的络合形态是影响铀在矿物表面吸附和解 吸能力的决定性因素。为了探究不同体系中 U(VI)的络合形态,通过PHREEQC软件构建Ca-UO₂-CO₃体系中络合反应模型,并根据本试验的 反应条件: $\rho(U(VI))$ 为 10 mg/L, $\rho(HCO_3)$ 为 500 mg/L, 方解石为5 g/L, 黄铁矿为10 g/L, pH为 6.0~9.0进行模拟,结果如图2所示。O₂+黄铁矿+ Tris 体系图 2(a)中,pH 为 7.0~8.0 范围内 U(VI)主 要以 $(UO_{2})_{3}(OH)_{5}^{+}, (UO_{2})_{4}(OH)_{7}^{+}$ 和 $(UO_{2})_{3}(OH)_{7}^{-}$ 等形式存在。CO₂+O₂+黄铁矿+Tris 体系图 2(b) 中 pH 为 7.5 时以(UO₂)₃(OH)⁺₅ (UO₂)₃(OH)⁻₇ (UO₂)₄(OH)⁺₇,UO₂(CO₃)²⁻₂,UO₂(CO₃)⁴⁻等形式 存在。对于 0,+黄铁矿+方解石图 2(c)和 CO,+0,+ 黄铁矿+方解石体系图 2(d) 中,在 pH 为 7.0~8.0 范围内 Ca₂(UO₂)(CO₃), 为溶液中 U(VI)的优势形 态, 无 CO₂ 分压体系中 Ca₂(UO₂)(CO₃), 的占比约 为80%,有CO,分压体系中Ca,(UO,)(CO,),的占 比高达95%。说明 Ca₂(UO₂)(CO₃), 会影响铀在 黄铁矿及其铁氧化物表面的吸附。平衡时溶液中 未溶解的铀分为两部分,一部分被吸附在黄铁矿

或其氧化产物上,另一部分 U(VI)与 Ca2+络合形

成 Ca₂(UO₂)(CO₃), 络合物。











2.3 机制分析

XRD 谱图(图 3)显示反应前后都出现了黄 铁矿的典型特征峰(PDF#65-1211),特征衍射峰 (PDF#17-0536)在 2θ 为 21. 238°处归属于针铁矿 [FeO(OH)](110)晶面^[14-15]。由 FT-IR 谱图(图 4) 可知,416 cm⁻¹和 799 cm⁻¹的特征峰归于 Fe—S 拉伸振动,1 638 cm⁻¹和 3 593 cm⁻¹处的尖锐峰 由物理吸附水引起—OH 弯曲振动,464 cm⁻¹ 处 吸收峰对应 Fe—O 键,1 012 cm⁻¹处峰归因于 Fe—O—OH 的拉伸振动,表明沉淀物中存在 FeO(OH)^[14-15]。XRD 和 FT-IR 图谱均证实了黄 铁矿的氧化产物以针铁矿为主。









高分辨率 XPS 图谱(图 5)分析了黄铁矿与 U(VI)反应前后沉淀物中各元素的化学价态。





全谱图显示 O、Fe、S 和 U 峰表明黄铁矿表面 发生氧化,也证明了黄铁矿成功固定了铀^[16]。 U 4f 图谱显示 U 4f 主峰 U 4f_{7/2} 与 U 4f_{5/2} 之间的 能量间隔约为 10. 89 eV,U 4f_{7/2} 分峰拟合后卫星 峰的结合能(384.9 eV 和 386.3 eV)分别比主峰 (381.2 eV 和 382.9 eV)高出 3.7 eV 和 3.4 eV, 说明溶液中铀主要以 U(VI)存在,黄铁矿对 U(VI) 的固定以吸附为主^[17]。Fe 2p 图谱分峰对应 Fe(II)—S,Fe(II)—O/Fe(III)—S 和 Fe(III)—O。 Fe(II)—O/Fe(III)—S 对应 707.9 eV 和 720.8 eV, Fe(III))的相对比例升高表明 Fe²⁺氧化为 Fe³⁺。 S 2p 分峰对应 S²⁻, S²⁻, S²⁻ 和 SO²⁻, FeS₂ 表面的 S²⁻在 Fe³⁺和 O₂ 作用下氧化生成 S²⁻ 和 SO²⁻₄,表明 黄铁矿氧化固铀过程中 Fe、U、S 元素参与了 反应。

3 结 论

本文通过批实验和数值模拟共同对比通入 CO₂和O₂条件下方解石和黄铁矿体系中方解石 溶解对黄铁矿氧化固铀的作用机理,得出以下 结论:

1)无 CO₂ 分压体系中,有氧环境有利于 U(VI) 在黄铁矿及其氧化产物表面的吸附,黄铁矿对 U(VI)的吸附率达到 90% 以上。有 CO₂ 分压体系 中,碳酸铀酰离子的存在不利于黄铁矿氧化对 U(VI)的吸附,黄铁矿对 U(VI)的吸附率约为 32%,铀酰离子优先与 HCO_3^-/CO_3^{2-} 阴离子聚合形成 U(VI)-CO₃ 络合物,如 $UO_2(CO_3)_2^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$,影响了黄铁矿及其氧化产物对 U(VI)的吸附。

2) CO₂ 的注入和方解石的溶解会影响黄铁矿 对 U(VI) 的吸附。CO₂ 和 O₂ 共注入时,Tris 和方 解石缓冲作用下 U(VI) 的固定率分别仅为 27% 和 2%。由于 CO₂ 的注入促进方解石溶解释放出 的大量 Ca₂₊形成高稳定性 Ca-UO₂-CO₃ 络合物。 结合模拟结果显示 CO₂+O₂+黄铁矿+方解石体系 下溶液中 Ca₂(UO₂)(CO₃)。的形态占比高达 95%,说明 CO₂ 的存在改变了铀的赋存形态和比 例分配,导致黄铁矿及其氧化产物对 U(VI)吸附 量的减少,方解石存在时会极大地影响黄铁矿氧 化对铀的吸附。

3) XRD 和 FT-IR 分析结果表明黄铁矿的氧 化产物以针铁矿为主。XPS 分析结果表明 U、Fe、 S 元素有新价态的出现,说明均参与了反应,黄铁 矿对铀的固定机理是黄铁矿及其氧化生成的铁氧 化物对溶液中 U(VI)的吸附和还原作用。

参考文献:

- [1] 张晓,蔡煜琦,林双幸,等. 后疫情时代世界天然铀供需结构与我国天然铀供需趋势分析[J]. 地质论评, 2022,68(4):1511-1522.
- [2]朱鹏飞,蔡煜琦,郭庆银,等.中国铀矿资源成矿地质
 特征与资源潜力分析[J].地学前缘,2018,25(3):
 148-158.
- [3] 袁新,刘金辉,周义朋,等. CO₂+O₂ 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.
- [4] SU X B, LIU Z B, YAO Y X, et al. Petrology, mineralogy, and ore leaching of sandstone-hosted uranium deposits in the Ordos Basin, North China [J]. Ore geology reviews, 2020,127(4):103768.
- [5] DEVARAJ N, PANDA B, CHIDAMBARAM S, et al. Spatio-temporal variations of uranium in groundwater: Implication to the environment and human health[J]. Science of the total environment, 2021, 775(3):145787.
- [6] 汪润超,李寻,罗跃,等. 基于 TOUGHREACT 模拟分 析黄铁矿对酸法地浸采铀的影响[J]. 有色金属工 程,2021,11(8):39-50.
- [7] ASGHAR F,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.
- [8] 李昊. 含硫-碳酸盐型铀矿石综合浸出研究[D]. 衡 阳:南华大学,2021:1-69.
- [9] YIN M L, SUN J, HE H P, et al. Uranium re-adsorption on uranium mill tailings and environmental implications [J]. Journal of hazardous materials, 2021, 416(6):126153.
- [10] 吉宏斌.蒙其古尔铀矿床 CO₂+O₂ 地浸过程中铀的 浸出及溶质迁移机理研究[D].南昌:东华理工大 学,2018:1-133.
- [11] 高柏,杜洋,孙占学,等.十红滩砂岩型铀矿床南段地 浸条件分析[J].中国矿业,2013,22(6):89-92.
- [12] 乔海明,徐高中,张复新,等. 层间氧化带砂岩型铀成 矿过程中铁的地球化学行为:以新疆吐哈盆地十红 滩铀矿床为例[J]. 沉积学报,2013,31(3):461-467.
- [13] 郑和秋野. 巴彦乌拉铀矿现场地浸条件试验与地浸 场水动力模拟[D]. 南昌:东华理工大学, 2017: 1-124.
- [14] CHANDRA A P, GERSON A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective[J]. Surface science reports, 2010,65(9):293-315.

- 第 37 卷第 5 期
- [15] DOS SANTOS E C, DE MENDONÇA SILVA J C, DU-ARTE H A. Pyrite oxidation mechanism by oxygen in aqueous medium [J]. The journal of physical chemistry C,2016,120(5):2760-2768.
- [16] MA B, FERNANDEZ-MARTINEZ A, KANG M L, et al. Influence of surface compositions on the reactivity of pyrite toward aqueous U(VI)[J]. Environmental science & technology,2020,54(13):8104-8114.
- [17] WANG S N, FANG Q, YAN R, et al. Effect of natural pyrite oxidation on the U(VI) adsorption under the acidic and neutral conditions[J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2021, 329(2):839-848.
- [18] XIE Y P,FANG Q,LI M,et al. Low concentration of Fe(II) to enhance the precipitation of U(VI) under neutral oxygen-rich conditions [J]. Science of the total environment,2020,711:134827.
- [19] BRUGGEMAN C, MAES N. Uptake of uranium(VI) by pyrite under boom clay conditions:Influence of dissolved organic carbon[J]. Environmental science & technology, 2010,44(11):4210-4216.
- [20] DUFF M C, COUGHLIN J U, HUNTER D B. Uranium coprecipitation with Iron oxide minerals [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2002,66(20):3533-3547.
- $\left[\,21\,\right]\,$ YANG Z W, KANG M L, MA B, et al. Inhibition of U(VI)

reduction by synthetic and natural pyrite [J]. Environmental science & technology,2014,48(18):10716-10724.

- [22] SHANG C M, REILLER P E, VERCOUTER T. Spectroluminescen-ce measurements of the stability constants of $Ca_n UO_2(CO_3)_3^{(4-2n)}$ -complexes in NaClO₄ medium and the investigation of interaction effects [J]. Dalton transactions, 2020, 49(43): 15443-15460.
- [23] WU Y, LI J X, WANG Y X, et al. Variations of uranium concentrations in a multi-aquifer system under the impact of surface water-groundwater interaction [J]. Journal of contaminant hydrology, 2018, 211:65-76.
- [24] BIDARI E, AGHAZADEH V. Pyrite oxidation in the presence of calcite and dolomite: Alkaline leaching, chemical modeling and surface characterization [J]. Transactions of nonferrous metals society of china, 2018, 28 (7): 1433-1443.
- [25] CHEN X M. Aqueous uranium speciation on U/Ca in for-aminiferal calcite: The importance of minor species-UO₂(CO₃)²⁻[J]. ACS earth and space chemistry,2020,4 (11):2050-2060.
- [26] WU Y, WANG Y X, GUO W. Behavior and fate of geogenic uanium in a shallow groundwater system [J]. Journal of contaminant hydrology, 2019, 222;41-55.

- [23] 程曦,康明亮,张亦驰,等.磁铁矿对 U(Ⅵ)的还原 固定作用研究[C]//中国岩石力学与工程学会废物 地下处置专业委员会,国际岩石力学与岩石工程学 会放射性废物处置委员会,国际工程地质与环境协 会废物地质处置专业委员会,中国辐射防护学会放 射性废物管理与核设施退役分会,中国环境科学学 会核安全与辐射环境安全专业委员会.第七届废物 地下处置学术研讨会论文集.北京:中国原子能出 版社,2018;317-320.
- [24] IVAN P, O K K, TADAHIRO Y, et al. Uranium redox transformations after U(VI) coprecipitation with magnetite nanoparticles[J]. Environmental science & tech-

nology, 2017, 51(4):2217-2225.

- [25] SHAHID M K, CHOI Y. Characterization and application of magnetite particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2020, 495:165823.
- [26] AEPPLI M, KAEGI R, KRETZSCHMAR R, et al. Electrochemical analysis of changes in iron oxide reducibility during abiotic ferrihydrite transformation into goethite and magnetite[J]. Environmental science & technology, 2019,53(7):3568-3578.
- [27] 白瑞,吴睿,季晓晖,等. 四氧化三铁/银复合纳米材 料的合成[J]. 山东化工,2021,50(22):1-3.

⁽上接第8页)