

# “CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>”地浸开采过程中矿物溶解沉淀模拟研究

翁海成, 原 渊, 刘正邦, 侯春儒

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:** “CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>”浸出过程是人工强化下的水岩作用过程, 非铀矿物的溶蚀物会进入浸出液体系, 导致浸出液矿物溶解沉淀状态发生改变。运用地球化学模拟手段对“CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>”浸出过程浸出液中的离子存在形式及矿物溶解平衡进行模拟计算, 进而研究地浸开采过程中矿物溶解迁移和沉淀状况。针对目标矿床地下水还原性强、碳酸盐含量高的特征, 研究了含锰矿物沉淀产生的条件及影响因素。结果表明: 在中性浸出条件下, 研究矿区浸出液中U主要以UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>形式存在, UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>次之, 二者的占比主要受pH影响; 浸出液中碳酸盐矿物饱和指数均大于零, 处于过饱和状态, pH是控制碳酸盐矿物沉淀的主要因素, 发生碳酸钙类矿物沉淀的临界pH为6.7, 发生碳酸镁类矿物沉淀的临界pH为6.5; 浸出液中硫酸盐矿物饱和指数均小于零, 不会有硫酸钙沉淀析出, 硫酸钙类矿物沉淀主要受钙离子和硫酸根含量的控制。在中性浸出条件下, 易产生铁矿物沉淀, 且受pH影响较大; 同时, 浸出液中会有含锰矿物析出, 氧化还原条件是影响其溶解沉淀的重要因素; 浸出液中大部分含硅矿物处于过饱和状态, 其溶解沉淀受pH影响较大。研究结果对地浸开采中预防沉淀物质的产生具有重要意义。

**关键词:** “CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>”浸出; 地球化学模拟; PHREEQC; 浸出液; 离子存在形式; 矿物溶解沉淀

**中图分类号:** TL212 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)02-0060-11

**DOI:** 10.13426/j.cnki.yky.2024.09.02

地浸采铀是一种通过钻孔工程, 借助化学试剂把天然埋藏条件下矿石中的铀溶解出来, 而不使矿石产生位移的集采、选、冶于一体的铀矿开采方法<sup>[1-2]</sup>。目前, “CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>”原地浸出采铀技术已在通辽钱家店、新疆蒙古尔和内蒙古纳岭沟等砂岩型铀矿床的开发中应用<sup>[3-6]</sup>, 已成为中国北方砂岩型铀矿床开采的支撑性技术体系。该浸出过程是人工强化条件下的水岩作用过程, 在含矿层渗流过程中, 浸出液与围岩矿物相互作用, 会伴随部分矿物的溶解; 溶解的矿物进入浸出液, 导致溶液中部分物质的浓度积超过其平衡常数, 这些物质会逐渐从溶液中沉淀出来并堵塞含矿层孔隙。同时, 浸出剂的加入改变了地下水的化学条件, 使矿物溶解平衡状态发生改变, 影响矿物的溶解与沉淀<sup>[7]</sup>。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、地浸过程中发生的各种水文地球化学作用、浸出剂与矿物相之间的水岩相互作用、预防沉淀堵塞等具有重要意义。

对地浸采铀含矿层堵塞问题, 杨诗琪<sup>[8]</sup>等利用

PHREEQC模拟计算纳岭沟铀矿CaCO<sub>3</sub>沉淀产生条件, 认为维持浸出液低Ca<sup>2+</sup>与低pH是缓解沉淀堵塞的有效途径; 吉宏斌等对蒙古尔铀矿浸出液进行了模拟计算, 认为产生的堵塞物主要为方解石<sup>[9]</sup>; 焦学然等采用地球化学模拟和试验对新疆某高矿化度地下水分布区酸化地浸采铀出现堵塞的原因进行了探讨, 认为含矿层堵塞主要是由于地下水矿化度、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度过高, 石膏临近饱和状态<sup>[10]</sup>; 高柏等通过模拟计算了新疆某矿床浸出液中易沉淀化合物饱和指数, 探讨了化合物沉淀溶解动态平衡状态, 认为采用淡化地下水方法解决该矿床地浸过程中出现的化学堵塞问题是可行的<sup>[11]</sup>。综上所述, 以往针对地浸矿床重点研究了碳酸盐矿物的溶解沉淀特征。

松辽盆地钱家店铀矿床是中国最早使用“CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>”技术工业化开发的矿床, 持续开采使钻孔抽注液量呈明显下降趋势<sup>[12]</sup>, 影响生产效率。本研究以钱家店矿床(钱II矿区)C6采区为研究对象, 在分析含矿层矿物工艺学特征的基础

收稿日期: 2024-09-02

第一作者简介: 翁海成(1992—), 男, 河北张家口人, 硕士, 工程师, 主要从事地浸采铀工作。

上,利用 PHREEQC 进行全面模拟分析,重点计算浸出液 U 组分的存在形式和影响因素,以及碳酸盐类矿物、铁矿物、锰矿物、含硅矿物的溶解沉淀状态和影响因素,为后续预防含矿层化学沉淀堵塞问题提供技术支撑。

## 1 含矿层矿石矿物特征

### 1.1 矿石矿物组成特征

钱家店矿床矿石中的主要脉石矿物有石英、斜长石、微斜长石、方解石、铁白云石、黏土矿物,主要金属矿物有黄铁矿、赤铁矿等,其他矿物还有钛铁矿、菱铁矿、闪锌矿等<sup>[13]</sup>。矿石中石英质量分数为 56.2%~79.5%,平均为 68.4%;钾长石质量分数为 6.8%~11.9%,平均为 9.9%;斜长石质量分数为 7.2%~19.3%,平均为 10.6%。石英、钾长石、斜长石为碎屑矿物,细粒及中粒;磨圆度中等,为次棱角状-次圆状。矿石中黏土矿物为含矿砂岩中基质,微细粒状,与胶结物一起构成砂岩填隙物;黏土矿物质量分数为 3.6%~13.0%,平均为 7.2%,以高岭石为主,伊利石、伊蒙混层次之,绿泥石含量较少。矿石中黄铁矿质量分数为 0.5%~1.1%,平均为 0.7%。含矿砂岩中碳酸盐含量总体偏高,碳酸盐矿物以铁白云石和方解石为主<sup>[14]</sup>,铁白云石质

量分数为 1.3%~10.1%,平均为 3%;方解石质量分数为 0.7%~5.4%,平均为 1.7%。

### 1.2 铀的赋存状态

该矿石中铀的主要存在形式为吸附态铀及铀矿物,含铀矿物相对较少。吸附态铀主要是黏土矿物吸附铀及有机质吸附铀,吸附态铀主要分布于炭屑及黏土矿物中,是矿床中铀的主要存在形式<sup>[15]</sup>。铀矿物主要有沥青铀矿和铀石,沥青铀矿有的分布于草莓状黄铁矿中或草莓状黄铁矿边缘,有的分布于块状黄铁矿、黄铜矿组合体的边缘,沥青铀矿呈颗粒状,团块状<sup>[16]</sup>;铀石多与沥青铀矿、石英等共生,具有非均质、裂纹少的特性,围绕在钛铁矿、黄铁矿周边生长,或沿着有机质边缘发育。含铀矿物主要是以锆石及含铀钛矿物形式出现<sup>[17]</sup>。

## 2 浸出液化学组分特征

### 2.1 浸出液化学组分

钱家店矿床(钱II块)一期共有 8 个采区,C6 采区自 2010 年投产,本次以该采区运行 10 年后的浸出液化学成分为基础,计算后续各类矿物饱和状态。C6 采区运行 10 年后还有 19 个抽液井在生产运行,19 个抽液井的浸出液化学组分见表 1。

表 1 C6 采区抽液井浸出液化学组分

Table 1 Chemical composition of of leachate from pumping wells in C6 mining area

井号	$\rho(\text{Ca}^{2+})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Mg}^{2+})/$ (mg/L)	$\rho(\Sigma\text{Fe})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Fe}^{2+})/$ (mg/L)	$\rho(\text{HCO}_3^-)/$ (mg/L)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ (mg/L)	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ (mg/L)	pH	$\rho(\text{U})/$ (mg/L)	电导率/ ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	溶解氧/ (mg/L)
6-0611	116	188	0.079	—	2 930	1 207	1 079	7.06	5.22	7 510	6.97
6-0612	131	194	0.067	—	2 930	1 207	979	7.01	6.97	7 650	8.77
6-0810	126	191	0.067	—	2 930	1 243	1 025	6.99	3.83	7 630	13.10
6-0811	131	203	0.146	0.031	2 990	1 243	1 058	7.01	7.93	7 770	10.80
6-0812	121	191	0.376	0.086	2 870	1 207	1 093	6.96	3.13	7 620	6.85
6-1010	131	203	0.128	0.037	2 870	1 207	1 199	6.99	7.12	7 700	11.80
6-1012	131	200	0.092	0.037	2 870	1 207	1 122	6.97	3.40	7 650	13.80
6-1211	131	197	0.043	—	2 930	1 243	1 231	6.99	5.73	7 700	17.40
6-1212	136	206	0.049	—	2 930	1 207	1 033	6.98	3.48	7 720	14.20
6-1213	136	209	0.304	0.055	2 990	1 243	1 138	7.00	4.22	7 760	16.90
6-1411	126	191	0.261	0.079	2 990	1 243	1 082	7.05	4.61	7 610	14.40
6-1412	126	200	0.086	0.031	2 870	1 207	1 023	6.99	7.93	7 590	17.90
6-1413	121	197	0.098	0.031	2 930	1 207	1 122	7.04	5.22	7 570	13.10
6-1611	121	179	0.304	0.049	2 930	1 172	1 217	7.02	9.33	7 450	11.20
6-1612	126	197	0.055	—	2 990	1 207	1 137	7.00	8.09	7 710	12.80
6-1613	126	197	0.079	—	2 870	1 243	997	6.99	8.17	7 660	11.30
6-1812	126	200	0.049	—	3 050	1 207	1 081	7.03	8.75	7 760	10.90
6-1813	126	200	0.073	0.031	2 990	1 207	1 245	7.03	14.30	7 180	11.90
6-2013	111	185	0.073	—	2 870	1 243	1 160	7.10	5.84	7 550	10.20

注:“—”表示低于检测限。

## 2.2 浸出液 U 组分存在形态

### 2.2.1 浸出液化学组分特征

选择 C6 采区 6-1611 抽液井,计算 U 组分的主要化学形态。该抽液井浸出液化学组分随时间的变化特征见表 2。可以看出,随着生产过程的进行,pH 呈下降趋势;随着 CO<sub>2</sub> 的加入,矿石中碳酸盐组分被溶解,溶液中  $\rho(\text{HCO}_3^-)$  增加,溶液的 pH 由 7.75 逐渐下降并稳定在 7.10 左右; $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$  呈上升趋势, $\rho(\text{Ca}^{2+})$  由本底 15 mg/L 增至 126 mg/L,  $\rho(\text{Mg}^{2+})$  由本底

30 mg/L 增至 180 mg/L,这是由于浸出过程中溶解了碳酸盐矿物,释放了钙、镁等离子。 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  逐渐增加,在生产运行后期, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  超过 1 200 mg/L,这是由于矿石中的黄铁矿被氧化溶解产生的离子释放到浸出液中,促使  $\rho(\text{SO}_4^{2-})$  升高,溶解出的铁离子在 pH 大于 7 的条件下会产生沉淀。 $\rho(\text{HCO}_3^-)$  出现先增加后减小的趋势,由 2 400 mg/L 左右增至 2 900 mg/L;在生产后期矿区不再注入 CO<sub>2</sub>,导致采区  $\rho(\text{HCO}_3^-)$  呈降低趋势。

表 2 抽液井 6-1611 化学组分随时间的变化特征

Table 2 Characteristics of chemical composition of pumping well 6-1611 over time

日期	pH	Eh	$\rho(\text{HCO}_3^-)/$ (mg/L)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ (mg/L)	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Ca}^{2+})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Mg}^{2+})/$ (mg/L)	$\rho(\text{U})/$ (mg/L)	$\rho(\text{总 Fe})/$ (mg/L)
2010-07-19	7.75	113	2 440	504	518	26	47	8.8	0.111
2010-09-16	7.44	246	2 620	459	645	34	54	44.1	0.173
2010-10-26	7.36	309	2 590	505	705	37	65	52.9	0.067
2011-06-08	7.26	238	2 600	424	750	46	77	39.7	0.073
2013-05-06	7.16	326	2 840	443	1 160	88	139	22.6	0.043
2015-07-05	7.07	340	2 870	529	1 320	120	173	13.5	0.034
2016-04-06	6.98	219	2 870	589	1 287	124	180	10.6	—
2017-04-06	7.04	236	2 930	604	1 217	126	176	9.1	—
2019-11-06	7.10	203	2 624	592	1 360	110	180	7.3	0.010
2020-05-06	7.10	236	2 753	591	1 227	102	165	7.2	0.010

注:“—”表示低于检测限。

### 2.2.2 浸出液 U 组分存在形式及其变化特征

在 2010 年 10 月,该抽液井  $\rho(\text{U})$  较高,具有代表性,以此为基础数据,采用 PHREEQC 中 minteq 数据库,在软件中选择 Simulation1 文件下的 SOLUTION 程序,将浸出液各离子含量输入程序中,模拟计算浸出液 U 组分的存在形式,输出相应结果,见表 3。可以看出,U(VI)在浸出液中占 100%,U(V)和 U(IV)只是理论上数值。其中在 U(VI)的存在形式中, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  占比高,约为 99.99%; $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$  占比低,约为 0.01%;而  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  等形式占比不足万分之一。

表 3 浸出液中各种铀存在形式及其占比

Table 3 The content and proportion of main uranium species in the leachate

铀存在形式	浓度/(mol/L)	占比/%
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$2.13 \times 10^{-4}$	95.45
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$1.02 \times 10^{-5}$	4.54
$\text{UO}_2\text{CO}_3$	$2.21 \times 10^{-8}$	0.01
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	$8.71 \times 10^{-12}$	$3.90 \times 10^{-6}$
$\text{UO}_2^{2+}$	$1.69 \times 10^{-13}$	$7.54 \times 10^{-8}$
$\text{UO}_2\text{SO}_4$	$5.97 \times 10^{-14}$	$2.67 \times 10^{-8}$
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	$1.00 \times 10^{-14}$	$4.47 \times 10^{-9}$
$\text{UO}_2\text{Cl}^+$	$1.46 \times 10^{-15}$	$6.55 \times 10^{-10}$
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$7.44 \times 10^{-18}$	$3.33 \times 10^{-12}$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$1.44 \times 10^{-19}$	$6.45 \times 10^{-14}$

该抽液井浸出液在不同时间 2 种碳酸铀酰形式占比变化情况见图 1。

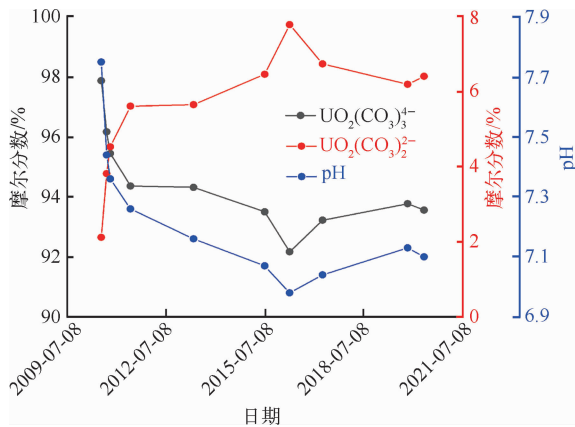


图 1 浸出液 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>、UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 含量及 pH 随时间变化

Fig. 1 Variation of UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> and UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> content and pH in the leachate over time

由图 1 可看出,随着生产的进行,UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 摩尔分数呈先逐渐下降后逐渐增加趋势,其变化特征与浸出液 pH 的变化趋势基本一致,pH 下降,其占比下降;pH 升高,其占比增加。UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 摩尔分数变化情况与 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 正好相反,UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 摩尔分数普遍较低,平均值在 6% 左右。

### 2.2.3 浸出液 U 组分与 pH 的关系

根据浸出液的化学组分,设定不同的 pH,模拟计算得到不同 pH 条件下碳酸铀酰的存在形式变化,结果见图 2。可以看出,当 pH=5~6 时,碳酸铀酰的主要存在形式为 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>;但随着 pH 增大,溶液中 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 逐渐成为主要成分;当 pH>6.2 时,UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 由主要成分降为次要成分,其他存在形式可忽略不计;在弱碱性环境下 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> 含量很高,占比超过 90%,在地下水高 pH 情况下,UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 结合强度大,更易形成稳定配合物,这是导致出现图 2 中铀形态分布特点的重要原因<sup>[18]</sup>。

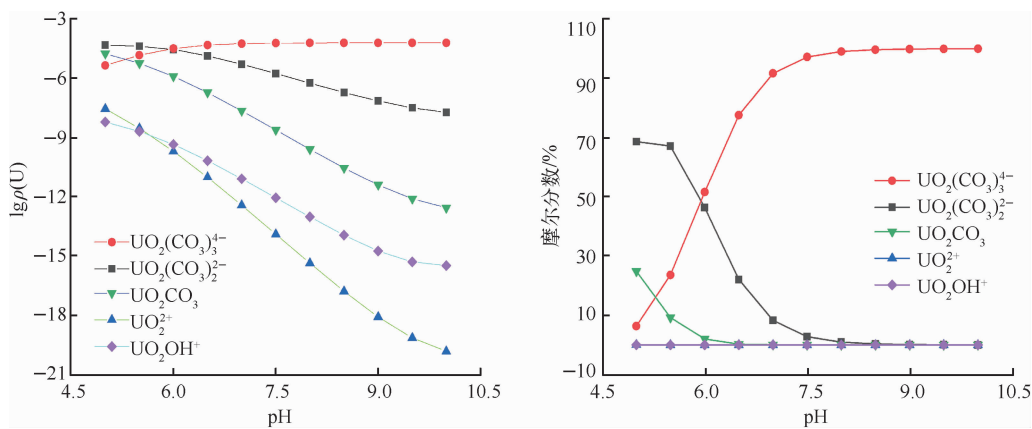


图 2 浸出液铀的主要存在形式与 pH 的关系

Fig. 2 Relationship between the main forms of uranium and pH in the Leachate

### 3 矿物溶解沉淀特征

根据表 1,运用 PHREEQC 地球化学模拟程序对 C6 采区浸出液中矿物的饱和指数(Saturation Index,简称 SI)进行计算,结果见图 3。SI 是判断矿物沉淀与溶解的重要参数,SI = lg I<sub>AP</sub>/K<sub>SP</sub>,式中:I<sub>AP</sub>表示离子活度积;K<sub>SP</sub>表示溶度积常数。SI 可确定地下水系统中矿物的溶解沉淀状

态,当 SI>0 时,表示该矿物相对水溶液处于饱和状态;当 SI=0 时,表示该矿物相对水溶液处于平衡状态;当 SI<0 时,表示该矿物相对水溶液未达到饱和状态<sup>[19]</sup>。

本次计算采用 PHREEQC 中 minteq 数据库,在软件中选择 Simulation1 文件下的 SOLUTION 程序,将浸出液各离子含量输入至程序中,在 Phase 设定计算的矿物类型,输出项选择饱和

指数 SI。计算结果表明,“CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>”浸出过程中,碳酸盐矿物(方解石、白云石、菱镁矿)的 SI 均大于 0,处于过饱和的状态,容易在含矿层中产生化学沉淀。硫酸盐矿物(石膏、硬石膏)的 SI 小于 0,在溶液中处于溶解状态,不会形成硫酸盐沉淀。

铁矿物中水铁矿[Fe(OH)<sub>3</sub>]、针铁矿(FeOOH)、赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)的 SI 均大于 0,处于过饱和状态,易在含矿层中产生化学沉淀;而菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>)的饱和 SI 小于 0,在溶液中处于溶解状态,不会在含矿层中产生沉淀。

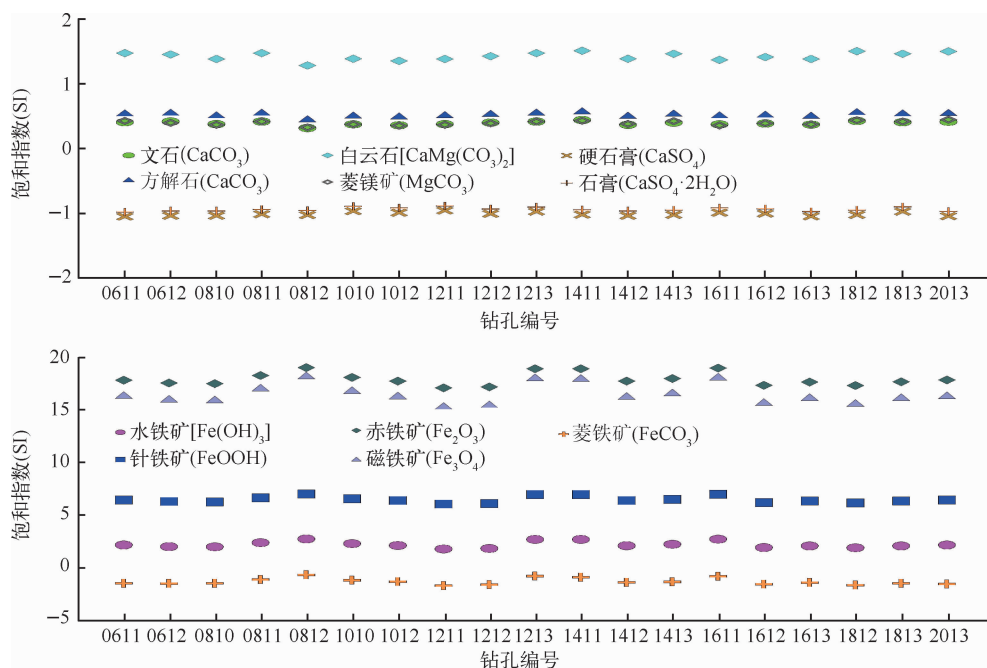


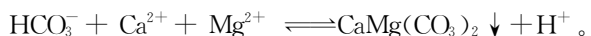
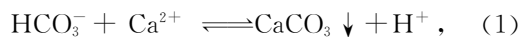
图3 浸出液碳酸盐矿物、硫酸盐矿物、铁矿物饱和指数

Fig. 3 Saturation Indices of carbonate minerals, sulfate minerals, and iron minerals in the leachate

由图3可见,在生产过程中,碳酸盐矿物饱和指数均大于零,处于过饱和状态,浸出液会有碳酸钙、碳酸钙镁沉淀的析出,这和浸出液中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的含量高有关。

### 3.1 碳酸盐矿物

浸出液中碳酸盐矿物饱和指数随时间、pH 变化关系见图4。可以看出,碳酸盐矿物饱和指数的变化与 pH 变化的一致性较好,初期生产中 pH 逐渐下降,碳酸盐矿物饱和指数也呈现下降趋势;在生产后期 pH 上升,碳酸盐矿物饱和指数也略有增加。碳酸盐的溶解沉淀作用受其溶度积控制,而碳酸盐溶度积又受水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 pH 等因素的影响,见式(1)~式(2)。



在影响碳酸盐溶解沉淀的因素中,

$\rho(\text{HCO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{Ca}^{2+})$  和  $\rho(\text{Mg}^{2+})$  在浸出过程中是逐渐升高的,有益于形成碳酸盐沉淀;而 pH 有降低的趋势,促使碳酸钙饱和指数下降,有利于缓解碳酸盐沉淀的产生。根据地球化学模拟结果,随着生产的进行,碳酸钙的饱和指数有下降趋势,该转变是由 pH 的下降所主导的。利用 PHREEQC 模拟计算在不同 pH 条件下碳酸盐的饱和指数,并计算出在钱家店矿床浸出液的特定水化学条件下,发生碳酸钙类矿物沉淀的临界 pH 为 6.7,即在浸出过程中将浸出体系的 pH 降至 6.7,可有效控制和避免碳酸钙沉淀的发生;发生碳酸钙镁类矿物沉淀的临界 pH 为 6.5,即在浸出过程中将浸出体系的 pH 降至 6.5,可有效控制和避免碳酸钙镁类矿物沉淀的发生。

### 3.2 硫酸盐矿物

硫酸盐矿物饱和指数均小于零(图3),说明硫酸盐矿物处于溶解状态,在地层中不会产生硫

酸钙沉淀。但在生产过程中,硫酸钙矿物的饱和指数是逐渐增加的(图 5),有产生沉淀的趋势,这

与水岩作用导致浸出液中硫酸根离子、钙离子的含量增加有关。

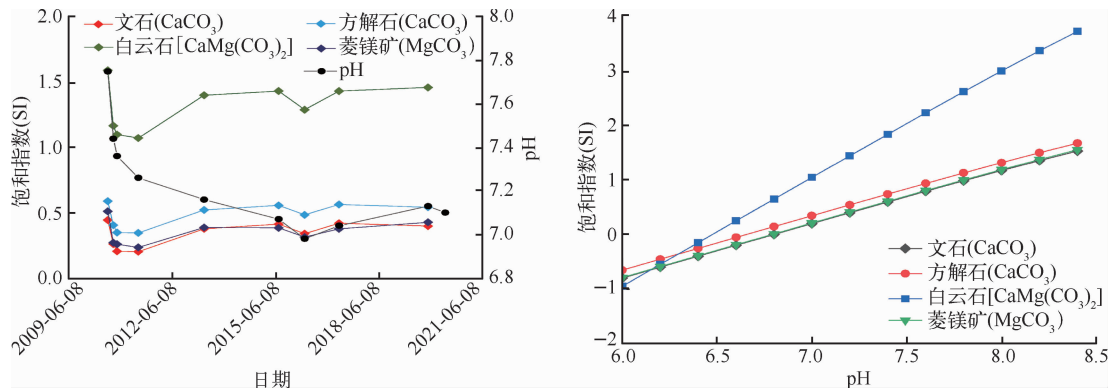


图 4 浸出液铀碳酸盐矿物饱和指数随时间、pH 变化关系

Fig. 4 Variation of uranium carbonate mineral saturation index in the leachate over time and pH

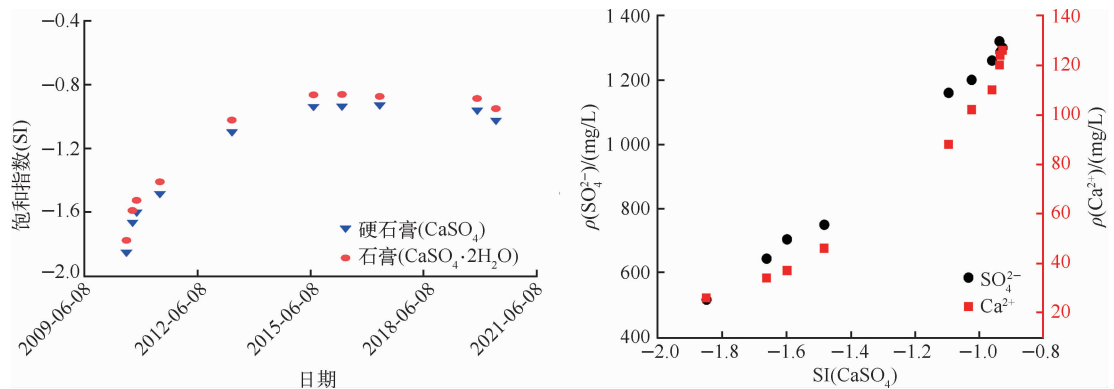
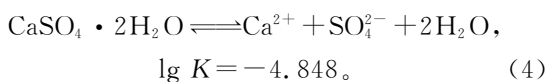
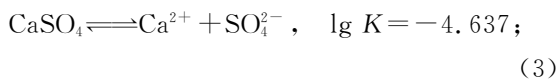


图 5 硫酸盐矿物饱和指数随时间变化及其与 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的关系

Fig. 5 Variation of sulfate mineral saturation index over time and its relationship with Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

硫酸钙的溶解沉淀作用受溶度积控制,而硫酸钙的溶度积又受水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的影响,见反应式(3)~式(4)。



由图 5 可看出,硫酸钙饱和指数与 ρ(Ca<sup>2+</sup>)、ρ(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)呈正相关关系,随着 ρ(Ca<sup>2+</sup>)、ρ(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 的增加,硫酸钙的饱和指数也在增加。ρ(Ca<sup>2+</sup>)、ρ(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 决定着硫酸钙的溶解沉淀状态,在中性浸出过程中,ρ(Ca<sup>2+</sup>)、ρ(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 基本是增加的,不

同矿床含水层 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的本底含量是不同的,生产过程中产生的 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的量也不同,根据饱和指数计算方法,可以利用 PHREEQC 计算出产生硫酸钙沉淀的边界浓度。利用 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 计算硫酸钙的溶解沉淀状态,图 6 中横坐标 p(Ca<sup>2+</sup>) = -lg{Ca<sup>2+</sup>}, 纵坐标 p(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = -lg{SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>}, 横纵坐标均表示相应离子活度的负对数。图中斜线表示硫酸钙矿物处于平衡状态;斜线右侧表示其活度积低于其溶度积常数,此时处于未饱和状态;斜线左侧表示其活度积大于其溶度积常数,此时处于过饱和状态。可以看出,钱 II 矿床硫酸钙矿物均处于溶解状态;510 矿床钙

离子含量相对偏高,个别样品硫酸钙处于饱和状态,容易产生硫酸钙矿物的沉淀;十红滩矿床整体矿化度偏高,钙离子和硫酸根含量均较高,极易产生硫酸钙沉淀。

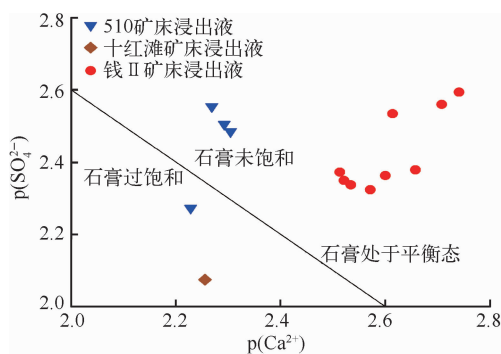


图6 中性浸出工艺硫酸钙溶解状态分析  
Fig. 6 Analysis of gypsum dissolution state of calcium sulfate in neutral leaching process

### 3.3 含铁矿物

利用 PHREEQC 计算浸出液中铁的主要存在形式,结果见表4。可以看出,铁离子主要以三价铁形式存在,三价铁约占总铁含量的85%;三价铁主要以  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  形式存在,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  约占总铁的77.50%。二价铁主要以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在,约占总铁的10.87%。

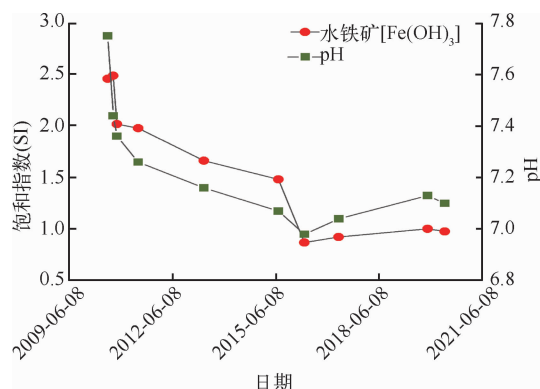


表4 浸出液中铁的主要存在形式  
Table 4 Main forms of iron in the leachate

Fe 存在形式	浓度/(mol/L)	占比/%
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$1.40 \times 10^{-7}$	77.50
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1.42 \times 10^{-8}$	7.89
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$2.06 \times 10^{-9}$	1.14
$\text{FeOH}^{2+}$	$4.23 \times 10^{-11}$	0.02
$\text{Fe}^{2+}$	$1.96 \times 10^{-8}$	10.87
$\text{FeSO}_4$	$4.56 \times 10^{-9}$	2.53
$\text{FeOH}^+$	$1.66 \times 10^{-11}$	0.01

铁矿物中水铁矿 [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ]、针铁矿 ( $\text{FeOOH}$ )、赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 的饱和指数均大于0,而菱铁矿 ( $\text{FeCO}_3$ ) 的饱和指数小于0。计算不同生产时间内水铁矿的饱和指数,结果见图7。可以看出,随着生产的进行,铁矿物的饱和指数有降低的趋势,其变化特征与 pH 变化规律较一致,可见 pH 是影响铁矿物溶解沉淀的重要因素。菱铁矿 ( $\text{FeCO}_3$ ) 的饱和指数随着 pH 的增大而减小;其他铁矿物的饱和指数均随 pH 的增大而增大,其中  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在  $\text{pH} < 5.8$  的条件下,其饱和指数小于零,处于溶解状态, pH 增大会产生  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。铀矿床中伴生的黄铁矿等含铁矿物被氧化溶解,而在中性浸出条件下  $\text{Fe}^{3+}$  在地下水中会沉淀析出,堵塞孔隙,降低含水层的渗透性。研究发现  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  会吸附铀<sup>[20]</sup>,并与铀共沉淀进而影响浸出效率,不利于铀的浸出。

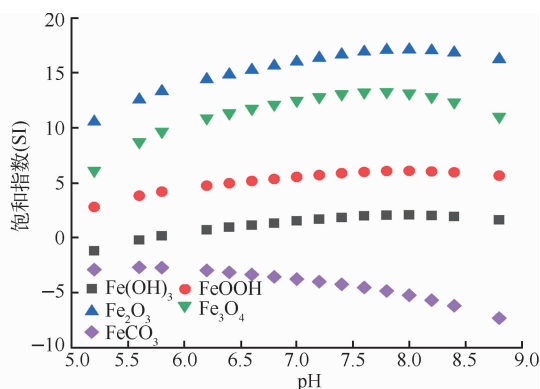


图7 铁矿物饱和指数随时间变化及其与 pH 关系

Fig. 7 Variation of iron mineral saturation index over time and its relationship with pH

### 3.4 含锰矿物

钱II矿床的吸附塔树脂出现黑色沉淀物板结情况,严重影响吸附效率,该黑色沉淀物以锰元素为主。取样分析浸出液及吸附原液和吸附尾液中锰元素含量,结果见表5。

利用 PHREEQC 计算分析了浸出液中锰离子的主要存在形式,结果见表6。可以看出,浸出液中锰离子主要以二价态存在,主要的离子形式为  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnHCO}_3^+$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{MnCl}^+$ 。

表 5 溶液中主要离子含量

Table 5 Main ion concentrations in the solutions

编号	pH	$\rho(\text{HCO}_3^-)/$ (mg/L)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ (mg/L)	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Ca})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Mg})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Na})/$ (mg/L)	$\rho(\text{U})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Mn})/$ (mg/L)	$\rho(\text{Si})/$ (mg/L)
6-1215B 浸出液	7.01	2 570	641	1 081	100.0	140	1 580	7.59	0.346	12.1
6-1412 浸出液	7.01	2 570	628	1 081	106.0	140	1 600	4.77	0.579	9.6
6-1611 浸出液	7.10	2 630	560	1 081	95.7	140	1 580	7.43	0.628	10.1
6-1613 浸出液	7.00	2 650	594	1 081	97.8	140	1 610	5.06	0.706	10.4
6-1812 浸出液	7.15	2 570	560	1 081	95.7	140	1 540	6.48	0.701	10.3
尾液	7.05	2 630	574	1 340	98.7	140	1 600	7.02	0.180	11.0
原液	7.01	2 580	638	1 389	100.0	173	—	10.20	0.750	—

表 6 浸出液中锰的主要存在形式

Table 6 Main forms of manganese in the leachate

Mn 存在形式	浓度/(mol/L)	占比/%
Mn <sup>2+</sup>	$4.27 \times 10^{-6}$	67.33
MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$1.06 \times 10^{-6}$	16.66
MnSO <sub>4</sub>	$8.88 \times 10^{-7}$	14.01
MnCl <sup>+</sup>	$1.25 \times 10^{-7}$	1.98
MnCl <sub>2</sub>	$3.66 \times 10^{-10}$	0.01

根据浸出液的成分计算分析含锰矿物的饱和指数,结果见图8。可以看出,浸出液及吸附原液

中 MnO<sub>2</sub>、MnOOH 处于饱和状态,浸出液有产生 MnO<sub>2</sub>、MnOOH 等沉淀的趋势;而 MnCO<sub>3</sub> 饱和指数接近于 0,大部分是小于 0 的,说明其处于溶解状态。高价态锰一般不稳定,很难在溶液中存在。锰矿物的溶解沉淀受氧化还原条件的影响较大,MnO<sub>2</sub>、MnOOH 这种高价态的锰矿物溶解沉淀受氧化还原条件影响较大。当 pE 超过 10 时,开始有过饱和 MnO<sub>2</sub> 的析出;当 pE 超过 9 时,开始有过饱和 MnOOH 的析出;而 MnCO<sub>3</sub> 矿物溶解沉淀不受氧化还原条件的影响(pE 表示电子活度,25℃时,标准状态下, $Eh = 16.9 * pE^{[21]}$ )。

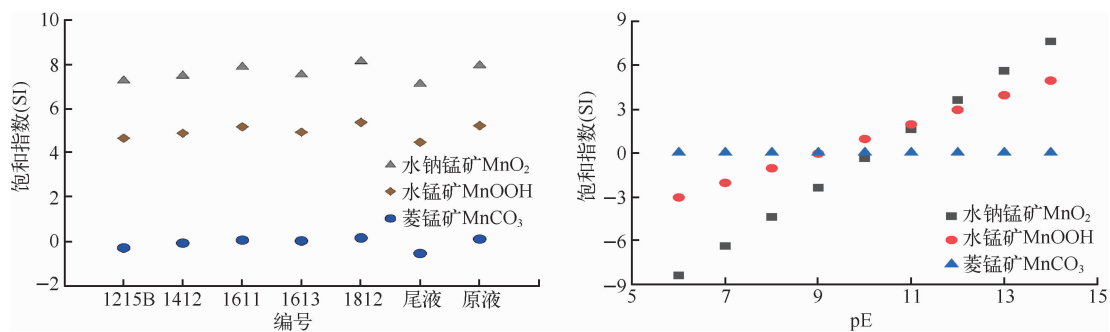


图 8 浸出液中锰矿物饱和指数及其与氧化还原电位关系 (pE 表示电子活度)

Fig. 8 Saturation Index of manganese minerals in the leachate and its relationship with redox potential (pE represents electron activity)

### 3.5 含硅矿物

利用 PHREEQC 计算出浸出液中硅主要以 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 形式存在,其占比超过总硅含量的 99.8%。含硅矿物中钠长石(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)、钾长石(KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)、高岭石[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]、石英(SiO<sub>2</sub>)的饱和指数均大于 0,处于过饱和状态;而

钙长石(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)的饱和指数小于 0,在溶液中处于溶解状态,不会在含矿层中产生沉淀。含硅矿物的饱和指数与 pH 的关系见图 9。在弱酸弱碱环境(pH=5.0~8.5)中,除了 SiO<sub>2</sub> 的饱和指数不随 pH 的变化而变化外,其他含硅矿物饱和指数均随 pH 的增大而增大,说明 pH 的增大

易导致含硅沉淀物的析出。计算结果显示,当  $\text{pH} < 6.0$  时,钾长石的饱和指数小于 0,处于溶解的状态;当  $\text{pH} < 6.5$  时,钠长石的饱和指数小于

0,处于溶解状态;当  $\text{pH} < 4.5$  时,高岭石的饱和指数小于 0,处于溶解状态;在弱酸弱碱的环境下钙长石的饱和指数均小于 0,处于溶解状态。

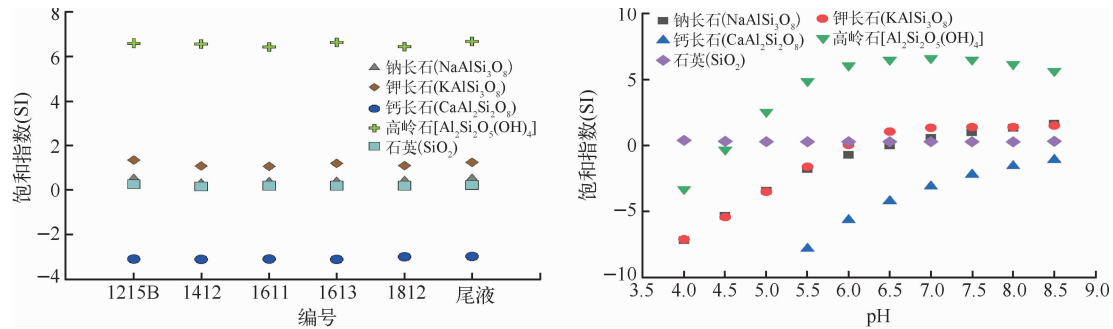


图9 浸出液含硅矿物饱和指数及其与 pH 关系

Fig. 9 Saturation Index of silicon-bearing minerals in the leachate and its relationship with pH

## 4 结论

1) 中性浸出条件下, U 主要以  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  形式存在,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^-$  次之, 二者的占比受 pH 的影响, 当  $\text{pH} > 6.2$  时, 以  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  为主, 且其占比随 pH 的增加而增加。

2) 钱家店矿床碳酸盐矿物饱和指数均大于 0, 处于过饱和状态, 浸出过程中存在碳酸钙盐类矿物的沉淀; pH 是其主要的因素, 发生碳酸钙类矿物沉淀的临界 pH 为 6.7, 发生碳酸钙镁类矿物沉淀的临界 pH 为 6.5。硫酸盐矿物饱和指数均小于 0, 硫酸盐矿物处于溶解状态, 在地层中不会产生硫酸钙沉淀, 硫酸钙类矿物沉淀主要是受钙离子和硫酸根含量的控制。

3) 中性浸出条件下, 容易产生铁矿物的沉淀, 铁矿物的沉淀受 pH 影响较大; 同时, 浸出液中会有含锰矿物的析出, 氧化还原条件是影响其溶解沉淀的主要因素; 浸出液中部分含硅矿物处于过饱和状态, 其溶解沉淀受 pH 影响。

## 参考文献:

[1] 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 Xuebin, DU Zhiming. Development and prospect of China uranium in-situ leaching technology [J]. China Mining Magazine, 2012, 21(9): 79-83 (in Chinese).

[2] 阙为民, 王海峰, 牛玉清, 等. 中国铀矿采冶技术发展及展望[J]. 中国工程科学, 2008(3): 44-53.  
QUE Weimin, WANG Haifeng, NIU Yuqing, et al. Development and prospect of China uranium mining and metallurgy [J]. Strategic Study of CAE, 2008(3): 44-53 (in Chinese).

[3] 闫纪帆, 张渤, 刘佳斌, 等. 某  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  地浸采铀矿山采区浸出效果研究 [J]. 铀矿冶, 2020, 39(3): 185-190.  
YAN Jifan, ZHANG Bo, LIU Jiabin, et al. Study on leaching effect of in-situ leaching uranium mine by  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2020, 39(3): 185-190 (in Chinese).

[4] 丁印权, 段柏山, 陈立, 等. 新疆某地浸采铀现场试验浸出液铀浓度变化 [J]. 铀矿冶, 2022, 41(S1): 33-42.  
DING Yinquan, DUAN Baishan, CHEN Li, et al. Change of uranium concentration of in-situ leaching uranium field test in a deposit in Xinjiang [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2022, 41(S1): 33-42 (in Chinese).

[5] 王艺, 杨敬, 王如意, 等. 纳岭沟矿床地浸采铀钻孔过滤器优化设计探究 [J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2022, 45(2): 147-153.  
WANG Yi, YANG Jing, WANG Ruyi, et al. Optimization design of borehole filter for in-situ leaching uranium in Nalinggou deposit [J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 2022, 45(2): 147-153 (in Chinese).

- [6] 杜志明,牛学军,苏学斌,等.内蒙古某铀矿床 CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>地浸采铀工业性试验[J].铀矿冶,2013,32(1):1-4.  
DU Zhiming, NIU Xuejun, SU Xuebin, et al. CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> in-situ leaching test of one uranium deposit in Inner Mongolia[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2013, 32(1):1-4(in Chinese).
- [7] 刘石玉,刘金辉,周义朋,等.地浸采铀过程中含矿层堵塞特征研究[J].有色金属(冶炼部分),2022(8):65-75.  
LIU Shiyu, LIU Jinhui, ZHOU Yipeng, et al. Study on characteristics of ore-containing layer blockage during in-situ leaching of uranium mining[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(8):65-75(in Chinese).
- [8] 杨诗琪,刘金辉,阳奕汉,等.CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>地浸采铀中CaCO<sub>3</sub>沉淀堵塞条件模拟[J].有色金属(冶炼部分),2023(8):50-59.  
YANG Shiqi, LIU Jinhui, YANG Yihan, et al. Simulation on CaCO<sub>3</sub> precipitation and blockage conditions in CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> in-situ leaching of uranium[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(8):50-59(in Chinese).
- [9] 吉宏斌,孙占学,周义朋,等.不同地浸采铀工艺主要元素迁移强度与饱和状态研究[J].原子能科学技术,2019,53(8):1386-1393.  
JI Hongbin, SUN Zhanxue, ZHOU Yipeng, et al. Research on migration intensity and saturation state of main element in different in-situ leaching of uranium processes[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2019, 53(8):1386-1393(in Chinese).
- [10] 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 Xueran, SUN Zhanxue, ZHANG Xia. 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(in Chinese).
- [11] 高柏,邢拥国,张文,等.淡化地下水对缓解某矿床地浸化学堵塞的探讨[J].铀矿冶,2010,29(2):61-65.  
GAO Bai, XING Yongguo, ZHANG Wen, et al. The effect of diluting groundwater on chemical sedimentation in alkaline in-situ leaching of a uranium deposit of Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2010, 29(2):61-65(in Chinese).
- [12] 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 Yuan, JIANG Guoping, LIAO Tianwei, et al. Research on main influence factors on calcium carbonate scaling of in-situ leaching process[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(11):128-130(in Chinese).
- [13] 邓刘敏,葛祥坤,刘章月,等.松辽盆地西南部DL铀矿带铀赋存状态及矿物组成特征[J].铀矿地质,2021,37(2):192-204.  
DENG Liumin, GE Xiangkun, LIU Zhangyue, et al. The occurrence and mineral composition of uranium ore of DL mineralized zone in southwestern Songliao Basin[J]. Uranium Geology, 2021, 37(2):192-204(in Chinese).
- [14] 郭亮亮.钱家店铀矿床中铀矿物的赋存状态、地球化学特征及其对成矿的约束[D].北京:中国地质大学,2023.
- [15] 张博,李建国,苗培森,等.开鲁盆地钱家店铀矿床铀的赋存状态及成因探讨[J].华北地质,2021,44(2):40-48.  
ZHANG Bo, LI Jianguo, MIAO Peisen, et al. The occurrence state and origin of uranium in Qianjiadian uranium deposit, Kailu Basin[J]. North China Geology, 2021, 44(2):40-48(in Chinese).
- [16] 夏毓亮.钱家店铀矿床[M].北京:中国原子能出版社,2015.
- [17] 宋昊,范元清,张成江,等.中国北方砂岩型铀矿床工艺矿物学研究若干进展[J].矿物岩石,2024,44(1):11-29.  
SONG Hao, FAN Yuanqing, ZHANG Chengjiang, et al. Advances in the study of process mineralogy of sandstone-type uranium deposits in northern China[J]. Mineralogy and Petrology, 2024, 44(1):11-29(in Chinese).
- [18] MEI H, AOYAGI N, SAITO T, et al. Uranium (VI) sorption on illite under varying carbonate concentrations: Batch experiments, modeling, and cryogenic time-resolved laser fluorescence spectroscopy study[J]. Applied Geochemistry, 2022, 136:105178.
- [19] 陈万里.巴彦乌拉铀矿地浸过程中含矿层化学堵塞机理研究[D].抚州:东华理工大学,2017.
- [20] 熊骁.溶浸采铀过程中铁的不同形态化合物对铀的吸附机理研究[D].衡阳:南华大学,2015.
- [21] YANG G Z, KANG M L, CHENG X, et al. A novel

methodology for investigating the redox potential of underground water in China's Beishan HLW re-

pository site[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, 322(2):923-932.

## Simulation Study on Mineral Dissolution and Precipitation During the "CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>" In-situ Leaching Process

WENG Haicheng, YUAN Yuan, LIU Zhengbang, HOU Chunru

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

**Abstract:** The "CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>" leaching process is an artificially intensified water-rock interaction process that leads to the dissolution of non-uranium minerals, which enter the leaching solution system and cause changes in the dissolution and precipitation state of the minerals in the leachate. Geochemical simulation methods were used to simulate ion species in the leachate and the mineral leaching equilibrium studying the dissolution, migration, and precipitation of minerals during the in-situ leaching mining process. For the first time, the conditions and influencing factors for the precipitation of manganese minerals were studied, targeting the characteristics of strong groundwater reducibility and high carbonate content in the target deposit. The results show that under neutral leaching conditions, uranium in the leachate mainly exists in the form of UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> followed by UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, and the proportions of the two are affected by pH. The saturation indices of carbonate minerals in the neutral leaching leachate of the study area are all greater than zero, indicating a supersaturated state, and pH is the main factor controlling the precipitation of carbonates, with the critical pH for calcium carbonate precipitation being 6.7 and for calcium magnesium carbonate precipitation being 6.5. The saturation indices of sulfate minerals are all less than zero, and no precipitation of calcium sulfate will occur in the formation, and the precipitation of calcium sulfate is mainly controlled by the content of calcium ions and sulfate ions. Under neutral leaching conditions, iron mineral precipitation is likely to occur and is greatly affected by pH conditions; at the same time, manganese-containing minerals will precipitate in the leachate, and the redox conditions are the main factors affecting their dissolution and precipitation; some silicon-containing minerals in the leachate are in a supersaturated state, and their dissolution and precipitation are greatly affected by pH. The research results are of great significance for the prevention of precipitation in in-situ leaching mining.

**Key words:** "CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>" leaching; geochemical simulation; PHREEQC; leachate; ion species; mineral dissolution and precipitation