

黏土矿和黄铁矿诱发地浸采铀堵塞的研究进展

赵学瑞^{1,2}, 刘振中¹, 李春光^{1,2}, 许 影³, 段先哲¹, 阙为民³, 唐振平¹

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 放射性废物处理处置与数学模型研发中心, 湖南 衡阳 421001;

3. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 在地浸采铀生产过程中, 由黏土矿与黄铁矿引发的堵塞问题严重制约了浸出效率与产能提升。笔者系统综述了酸法、碱法及“CO₂+O₂”中性浸出工艺中堵塞现象的成因与影响机制, 揭示了黏土矿物通过膨胀、离子置换以及非黏土矿物黏土化等物理化学作用导致孔隙堵塞的关键过程, 阐明了黄铁矿氧化产生的硫酸根与铁离子通过矿物沉淀、胶体吸附等途径引发的渗透性下降问题。针对上述堵塞机制, 现有解堵技术主要采用加入抑制剂阻断黄铁矿氧化、加入螯合剂生成铁系沉淀物及采用抑膨剂调控黏土矿物膨胀等策略, 但仍存在靶向性与环境兼容性不足等问题。未来研究需聚焦黏土-黄铁矿协同作用机理解析、智能解堵材料开发及生态风险评估体系构建, 以推动绿色高效解堵技术的创新, 为中国铀矿大基地建设与核能可持续发展提供理论支撑与技术保障。

关键词: 地浸采铀; 堵塞机制; 黏土矿物; 黄铁矿; 解堵

中图分类号: TD868; TL212; TF803.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2026)02-0001-11

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.09.06

随着核能的不断发展, 铀资源在保障能源供应安全、支撑核能产业可持续发展、维护国家战略安全, 以及促进相关高端技术研发与应用等方面, 具有重要的意义。中国已探明的铀资源中, 不同类型铀资源的储量占比存在差异(图 1)。目前, 中国已进入铀矿大基地建设阶段, 相山基地、伊犁基地、二连基地、东胜基地和诸广南部基地等相继建成^[1]。

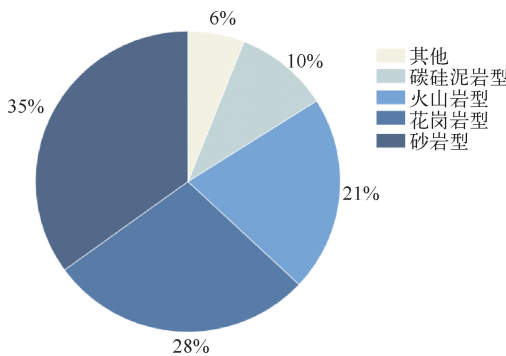


图 1 中国已探明铀资源占比^[2]

Fig. 1 Proportion of proven uranium resources in China^[2]

在开采技术选择上, 地浸采铀工艺凭借其基建投资少、生产成本低、建设周期短、资源回收率高、保护地表生态环境等优点, 已成为铀矿开采的主要方法^[3-5]。然而, 该工艺在实际应用过程中, 易由黏土矿和黄铁矿引发堵塞问题, 这一问题已在中国新疆蒙其古尔、内蒙古通辽、内蒙古纳岭沟等多个铀矿山出现, 严重制约了铀矿产能和开采效率的提升。黏土矿、黄铁矿的物理性质及其与浸出剂反应的化学产物, 可能是导致生产中出现堵塞问题的主要原因。

笔者系统梳理了地浸采铀工业生产过程中出现的堵塞问题, 并针对黏土矿和黄铁矿对地浸过程中堵塞现象的影响以及解堵措施进行了分析, 以期提升铀矿浸出效率和解决黄铁矿、黏土矿造成的堵塞问题提供解堵思路。

1 地浸采铀工艺概述

地浸采铀是一种通过钻井将化学溶液注入地下铀矿层, 使铀溶解于溶液中, 再将含铀溶液抽出地面进行回收的铀矿开采方法^[6-9], 地浸采铀示意

收稿日期: 2025-09-07; 修回日期: 2025-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(U2341265)

通信作者: 刘振中

图见图 2。

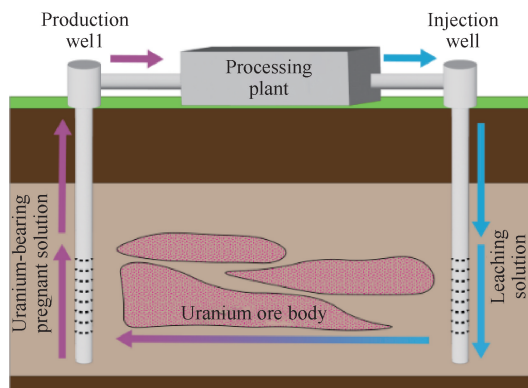


图 2 地浸采铀过程示意图^{[10]125}

Fig. 2 Schematic diagram of the in-situ leaching process^{[10]125}

自 20 世纪 60 年代以来,针对不同矿床的地质与环境条件,形成了多种地浸采铀工艺。根据浸出剂类型的不同,可将地浸采铀工艺划分为酸法、碱法、中性浸出三类。任何开采工艺在浸出过程中均会出现不同程度的堵塞现象,这会导致渗透率和抽注液量逐步下降,最终造成浸出效率的降低。

浸出过程中所产生的堵塞主要分为机械堵塞、气体堵塞和化学沉淀堵塞。其中,机械堵塞是由于在水力冲刷作用下,含矿层地下水的流速从自然流场条件转变为抽注浸出流场条件,流速迅速提升,造成周围不稳定的碎屑随浸出液析出。这些碎屑在注液井周边不断积累,从而产生堵塞。其形成机理在酸法、碱法、中性地浸工艺中基本相近。气体堵塞是由于化学反应产气、空气卷入、过量反应气体注入等,气体在矿层孔隙或裂隙中积聚并形成气塞,从而阻碍浸出液在矿层中的正常流动^[11-12]。化学沉淀堵塞,指由化学反应生成物造成的堵塞现象,其生成物主要包括碳酸盐、石膏、氢氧化铁等^[13-14]。

酸法地浸在溶浸开采中的应用较普遍,硫酸是酸法浸出常用的浸出剂,但对环境地下水不够友好。固态铀在 $\text{pH} < 2$ 条件下可转化为可溶形态铀^[15-16],便于提取。当铀以六价态存在时,其化学反应活性增强,可直接与酸性溶液发生化学反应;但当铀以四价态或四价、六价混合形态存在时,须在浸出剂中加入氧化剂,利用氧化剂将四价

铀氧化成六价铀,进而使六价铀与 H_2SO_4 结合成铀酰化合物^[17]。酸法地浸工艺的浸出效率较高,但在浸出后期易出现堵塞现象,如 512 铀矿、511 铀矿、内蒙古巴彦乌拉铀矿等。酸法浸出堵塞的根本原因在于浸出过程中碳酸钙、黄铁矿等被溶出或氧化,导致溶液中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等含量显著增加,从而造成硫酸钙、黄钾铁矾堵塞^[18]。

相较于酸法地浸,碱法地浸的浸出液腐蚀性和环境影响较低^[19-21]。碱法地浸是利用碳酸盐、碳酸氢盐溶液并辅以氧化剂与铀反应,氧化剂将四价铀氧化为六价铀,铀在浸出过程中以碳酸铀酰形式进行迁移。在碱性环境中,碳酸根或碳酸氢根不仅易与金属离子形成各种碳酸盐配合物,同时还会加速黄铁矿的氧化反应再沉淀,从而造成堵塞问题。通常不建议对含有大量黄铁矿和其他硫化物的铀矿床进行碱法地浸^[22-23]。同时,碱法地浸中 CaCO_3 沉淀物是导致发生堵塞的重要因素, Na_2CO_3 和 NaHCO_3 等浸出剂将含矿层中的 Ca^{2+} 携带出来,浸出液的 pH 、 HCO_3^- 浓度和 Ca^{2+} 浓度过高,从而形成 CaCO_3 沉淀物堵塞含矿层^[24-26]。

“ $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ”浸出是一种较新的地浸方法,具有成本低、对地下水环境影响小等特点。由于浸出剂 pH 在 6~7,因此通常将该过程视为中性浸出法。该法主要用于含硫化物较少且水硬度不高的地区,如蒙其古尔铀矿、钱 II 铀矿、美国 Highland 铀矿^[27]、Smith Ranch 铀矿^[28]等。“ $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ”中性地浸的基本原理是由 O_2 将难溶的四价铀氧化成易溶的六价铀, CO_2 溶于水生成 HCO_3^- ,为铀的配合提供配位离子,并起到调节体系 pH 的作用。在“ $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ”中性浸出过程中,若 CO_2 和 O_2 的加入量过多,超过浸出液的溶解度,未溶解的气体容易加剧气堵。地下水矿化度较高的矿床,在中性浸出初期易发生碳酸盐堵塞;浸出过程中含硫矿物会被氧化而产生 SO_4^{2-} ,并且因浸出液循环使用导致 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度升高,进而产生石膏沉淀物;矿床中的含铁氧化物会被氧化溶解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,从而堵塞孔隙。

3 种方法常使用的浸出剂,以及在浸出过程中所发生的反应、适用条件和优缺点见表 1。

表 1 地浸采铀技术典型特征^{[10]131}

Table 1 Typical characteristics of uranium extraction techniques by In-situ leaching^{[10]131}

地浸工艺	适用条件	优点	缺点
酸法	适用于碳酸盐含量较低的铀矿床	浸出效率高,浸出周期短	易腐蚀仪器,污染环境;可能形成硫酸盐沉淀物,造成矿体堵塞和渗透性恶化
碱法	适用于碳酸盐含量较高的铀矿床,不适用于黄铁矿含量较高的铀矿床	腐蚀性较小,选择性好	浸出效率低,浸出周期长;形成碳酸盐或硫酸盐沉淀物,可能造成沉淀物堵塞
中性	适用范围广,无明显限制	浸出液环保,对环境友好	碳酸盐沉淀物可能导致矿床堵塞,浸出效率低

2 黏土矿物对地浸采铀堵塞的影响

黏土矿物包括蒙脱石、绿泥石、高岭石和伊利石等。作为砂岩铀矿层中的一类重要矿物成分,在地浸采铀过程中,黏土矿物的物理化学性质是导致效率降低的核心因素。

2.1 黏土矿物的膨胀性

在地浸采铀过程中,黏土矿物在地下水环境中的吸水膨胀特性较强,这是导致采铀效率降低的重要因素之一。黏土矿物的水化历程一般为:强结合水→弱结合水→自由水(图 3)。在黏土矿物水化后,由于晶体间的阳离子被置换,晶体表面吸附水分子形成的水化膜使晶格间距增大,产生膨胀分散现象^[29-30]。黏土矿物吸水膨胀后会导致地下岩层渗透性大幅下降,阻碍铀溶液的正常流动,还可能引发井筒与管道堵塞。

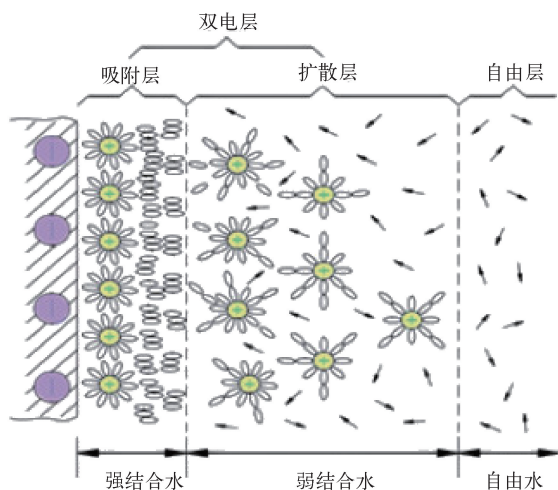


图 3 黏土矿物结合水示意图^[31]

Fig. 3 Schematic diagram of clay mineral bound water^[31]

黏土矿物在铀矿层中以胶结形式存在,膨胀会导致孔隙体积减小,进而矿层渗流阻力增大,最

终引起堵塞^[32]。关于元素地球化学和工艺矿物学的研究发现,原有黏土矿物和长石通过溶解反应生成了新的黏土类层状硅酸盐矿物;这些新生成的矿物会吸水膨胀,堵塞浸出液流动路径中的孔隙,从而影响浸出效率^[33]。黏土矿物膨胀后可与石英、长石形成聚集体,通过氢氟酸溶解黏土矿物试验,间接证明了黏土矿物的膨胀现象^[34]。研究者还深入分析了黏土矿物在不同碱性环境下的膨胀特性。通过比较黏土在单一碱性溶液和复合碱性溶液中的行为,发现在复合碱溶液中黏土的膨胀程度低于在单一碱溶液中黏土的膨胀程度^[35]。

研究黏土矿物的膨胀性为未来解决地浸采铀中因黏土矿物膨胀而导致的堵塞问题提供了理论依据,明确了黏土矿物具体的膨胀机制。这使得研究人员可以从抑制原生黏土矿物膨胀和控制次生矿物的生成两个维度进行干预。未来可聚焦于不同化学体系对黏土矿物膨胀的抑制作用研究,开发从根本上提升地浸采铀效率的技术方案。

2.2 黏土矿物化学性质对地浸采铀堵塞的影响

在地浸采铀过程中,黏土矿物在化学反应中的活跃表现,同样对浸出效率起着至关重要的作用。黏土矿物在浸出液中的离子置换以及非黏土矿物的黏土化等过程,不仅会影响矿层的渗透性,其生成的产物还可能导致孔隙堵塞,进一步降低矿层的渗透性。

2.2.1 黏土矿物的离子置换

在美国碱法地浸工艺的初期阶段,采用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 作为浸出剂,但这些浸出剂中的钠离子会与黏土矿物中的阳离子发生置换反应,导致高价阳离子的损失,进而造成矿层孔隙的堵塞,显著降低矿层整体的渗透性能^[36]。在蒙脱石等黏土矿物的表面,易发生离子置换反应,特别

是在一价金属离子与黏土颗粒晶格中的阳离子发生置换时(图 4),会显著降低砂岩的渗透性,渗透性降低率超过 50%^[37]。浸出液中丰富的 H^+ 会与黏土颗粒扩散层中的 Ca^{2+} 发生置换反应,导致黏土发生膨胀,从而减少了孔隙空间,直接影响砂岩的渗透性。此外,这种离子置换作用还可通过另一种机制影响砂岩的渗透性,例如被置换出来的 Ca^{2+} 与溶液中的 SO_4^{2-} 结合,形成石膏沉淀物,进一步加剧孔隙的堵塞^[38]。

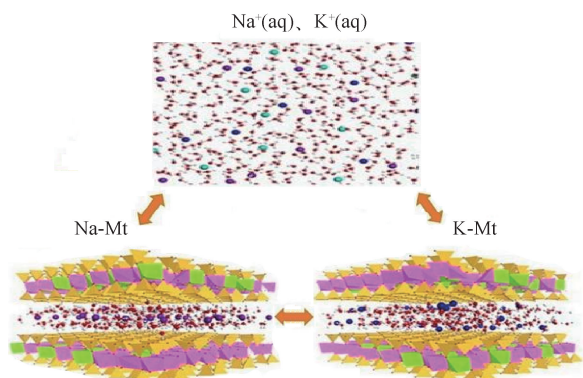


图 4 黏土矿物层间离子交换示意图^[39]

Fig. 4 Schematic diagram of interlayer ion exchange of clay minerals^[39]

基于现有研究成果,未来应围绕黏土矿物离子置换对地浸工艺渗透性的影响机制及调控策略开展系统性探索,可重点研发复合浸出剂与 pH 缓冲型配方,结合表面活性剂修饰技术抑制黏土膨胀,同时筛选绿色阻垢剂并设计梯度酸洗工艺,以阻断石膏等次生沉淀物的生成路径。

2.2.2 非黏土矿物的黏土化

在地浸采铀领域,非黏土矿物的黏土化对浸出过程中的堵塞也有重要影响。在新疆某铀矿,由长石蚀变转化而成的黏土矿物堆积造成了孔隙堵塞^[40]。在“ $CO_2 + O_2$ ”地浸工艺中,当浸出液 pH 在 6.0~7.5 时,长石会经历高岭石化(图 5),而白云石则会转变为蒙脱石。这些黏土矿物的形成可能导致孔隙通道的收缩,降低矿层的渗透性^[41]。通过分析硫酸溶液浸泡后的矿石样本发现,浸泡后样本中长石类矿物的占比显著减少,而黏土矿物的占比显著增加,在试验过程中发生了黏土化蚀变;黏土化蚀变的发生,可能导致矿层渗透性降低,进而造成孔隙通道堵塞^[42]。因为矿物的化学转化过程一般不易被直接观察到,因此关

于浸出过程中长石向黏土转化的研究仍相对有限。

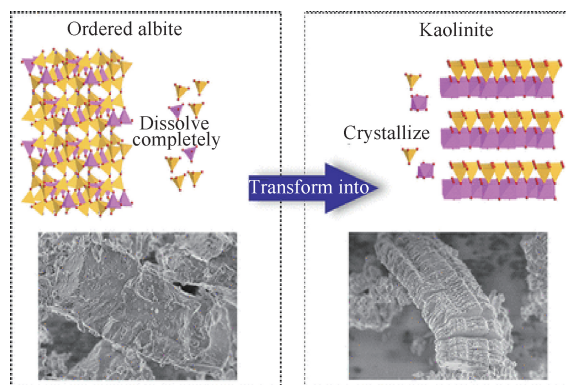


图 5 钠长石高岭石化示意图^[43]

Fig. 5 Schematic diagram of albite kaolinization^[43]

在地浸采铀过程中,黏土矿物的化学变化对矿层渗透性和铀浸出效率都有显著影响。这些研究揭示了在不同化学环境下,黏土矿物通过发生离子置换或非黏土矿物通过化学变化转化为黏土矿物,进而引起膨胀和孔隙堵塞,从而降低矿层渗透性。未来可开展不同地质背景下的矿物组成、蚀变特征对比研究,明确黏土化蚀变的区域特异性规律;此外,可探索利用浸出液添加剂调控矿物表面反应活性,或通过优化浸出工艺参数,以延缓蚀变进程、抑制黏土矿物的生成。

3 黄铁矿对堵塞的影响

黄铁矿作为一种常见的伴生矿物,在地浸过程中可能通过多种机制引发堵塞现象,从而对铀的浸出造成不利影响。

3.1 黄铁矿氧化产生的硫酸根

黄铁矿氧化产生的硫酸根会与地下水中的阳离子发生反应,形成不溶性矿物,从而造成堵塞。在“ $CO_2 + O_2$ ”地浸采铀过程中, O_2 的注入会加速黄铁矿的氧化,显著增加浸出体系中 SO_4^{2-} 的浓度,进一步提高铀浸出过程中 $CaSO_4$ 的沉淀风险^[44]。在中性浸出过程中,黄铁矿氧化产生的 SO_4^{2-} 会与碳酸盐矿物溶解产生的 Ca^{2+} 结合,形成石膏沉淀物,进而造成堵塞问题(图 6)^[45]。对新疆伊犁盆地某“ $CO_2 + O_2$ ”地浸铀矿山井场及其周围地下水的主要化学成分和硫同位素的分析显示,地下水中的 SO_4^{2-} 主要源自矿层内黄铁矿的氧化溶解作用,矿层中黄铁矿的氧化会导致 SO_4^{2-} 的

产生,并且会形成次生矿物沉淀,进而堵塞孔隙,降低矿层的渗透性^[46]。

一些试剂可抑制黄铁矿的氧化,未来需要深入解析抑制剂的作用机制,揭示其在黄铁矿表面的吸附模式及对 Fe^{2+} 氧化或 SO_4^{2-} 生成路径的阻断机制,开发环境友好且具有靶向性的抑制剂,确保其选择性抑制黄铁矿氧化而不干扰铀矿物的浸出^[47-49]。

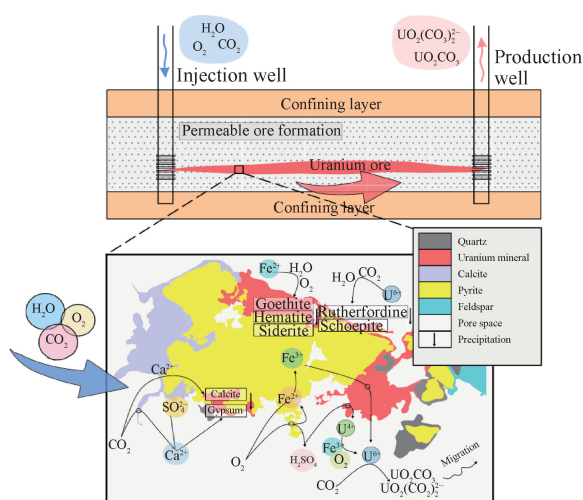


图6 地浸采铀过程中黄铁矿和 UO_2 共存示意图^[45]

Fig. 6 Schematic diagram of coexistence of pyrite and UO_2 in process of uranium mining in-situ leaching^[45]

3.2 黄铁矿氧化产生的铁离子

黄铁矿的溶解释放出的 Fe^{2+} 会被进一步氧化成 Fe^{3+} ,在氧气充足的条件下,可能形成铁氧化物和氢氧化物。这些氧化产物能够与铀离子发生反应,形成共沉淀物。这些共沉淀物不仅会导致铀的进一步沉淀,还会造成矿层的堵塞。

在铁离子水解产物与铀离子沉淀反应的研究领域,有较多研究。黄晓东等通过浸出试验并结合工艺矿物学研究发现,在“ $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ”的地浸过程中,绿泥石和黄铁矿会发生溶蚀,并释放出 Fe^{2+} ;这些 Fe^{2+} 随后会转化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 一方面有助于四价铀的氧化,另一方面也会水解生成铁质沉淀或胶体,而溶液的 pH 对沉淀物的形成具有显著影响^[50]。Sililo 研究发现, Fe^{3+} 在 pH 为 1.5~2.0 之间以自由离子存在,不会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,此阶段的 Fe^{3+} 氧化活性最强^[51]。Warneck 研究得出 $\text{pH} > 2$ 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀物的

产生导致溶液中 Fe^{3+} 大幅下降^[52]。丰章哲在酸浸初期发现随着黄铁矿氧化,浸出液中的铁离子不断增加,当 pH 在 2~5 时,开始生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀;当 $\text{pH} > 6.89$ 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将处于完全沉淀状态^[53]。曾晟发现在较低 pH 条件下,铁离子更容易水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀物,并伴随铀的共沉淀现象,这可能会加剧浸出过程中的堵塞现象^[54]。

在理论研究层面,为了更全面地理解这一复杂的化学反应过程,Liu 等的表面配合模拟研究表明,在 pH 为 6.0~7.0 时,黄铁矿与六价铀离子之间会发生一定的相互作用,这种相互作用导致六价铀在黄铁矿表面形成一系列表面配合物^[55]。在实际应用方面,特别是在地浸采铀工艺中,研究者积极尝试通过调整注液中的成分和 pH 等参数,以精准控制铁离子水解产物与铀离子的沉淀反应^[56]。通过优化这些工艺条件,不仅有效缓解了堵塞问题,显著提高了铀的浸出效率和回收率,还降低了后续处理的难度和成本。

针对 Fe^{3+} 水解产物与铀共沉淀引发的矿层堵塞和铀浸出效率降低问题,未来需要明确整合剂在不同环境条件下抑制铁水解沉淀的临界浓度,创新整合剂分子设计,开发兼具铁离子选择性和环境友好特性的整合剂。

4 解堵措施现状与未来趋势

针对上述堵塞难题,亟需发展靶向解堵技术。目前解堵研究聚焦于借助抑膨剂调控黏土矿物膨胀行为、通过抑制剂阻断黄铁矿氧化反应,以及利用整合剂去除氢氧化铁沉淀物。这些措施不仅可以减少矿物氧化和膨胀的负面影响,还能在一定程度上提高生产工艺的稳定性。

4.1 抑膨剂

黏土矿物抑膨剂可分为无机黏土矿物抑膨剂和有机黏土矿物抑膨剂。无机黏土矿物抑膨剂主要是盐类化合物,当盐类化合物在水中解离时,其产生的阳离子可以扩散进入黏土矿物晶层间,减少其晶层间的双电层斥力,发挥抑膨作用。无机黏土矿物抑膨剂,除了盐类化合物,还包括无机阳离子聚合物;它在水中可解离出多核羟桥离子,这种离子依据其自身较高的正电性可紧密结合于黏土矿物表面,阻止其吸附水分子,进而抑制黏土矿物膨胀。相比于无机黏土矿物抑膨剂,有机黏土

矿物抑膨剂与黏土矿物结合性强、不易被其他离子取代且耐冲刷。

在抑制机理方面, Jiang 等发现钾离子与甲基硅酸离子相互协同对于黏土矿物的膨胀有较好的抑制作用^[57]⁴¹²。甲基硅酸阴离子吸附在蒙脱石边缘处,进而在蒙脱石颗粒周围形成疏水层,从而抑制水分子渗入夹层(图7)。而具有较低水化能的钾离子进入黏土颗粒表面后使其表面变的较为疏水从而达到了抑制膨胀的目的。

在抑制膨胀效果方面,黄缓缓等通过对比蒙脱石在钠、钾、钙、镁离子溶液中的体积膨胀程度,得出钾离子对蒙脱石膨胀的抑制性优于其他三种离子^[58];Chen 等对四川盆地某蒙脱石进行膨胀试验发现,与水相比,浸泡在 6% KCl 溶液中的样品的膨胀率降低了 50%,抑制效果在 24 h 后趋于稳定^[59];Zhong 等研究了氯化钾和聚氧化丙烯二胺的抑制特性,比较评估发现,聚氧丙烯二胺可以有效抑制黏土的膨胀^[60]。以硫酸镁作为溶剂,添加不同浓度的醋酸钾和氯化钾,形成的新型复合膨胀抑制剂,当其溶液浓度为 0.05 mol/L 时,抑制率达 24.15 %^[61]。

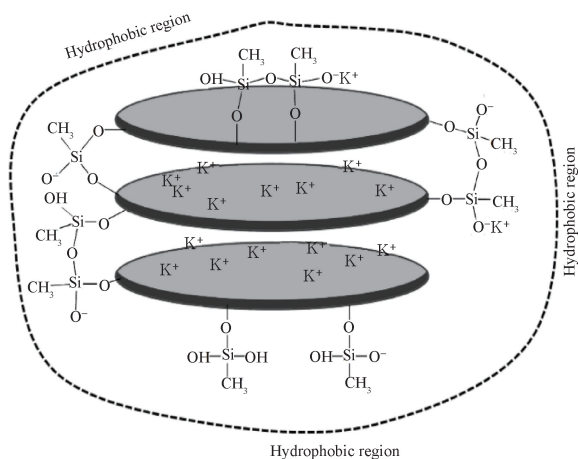


图7 甲基硅酸钾抑制蒙脱石水化膨胀机理示意图^[57]⁴¹⁴

Fig. 7 Schematic diagram of the mechanism of potassium methasilicate inhibiting montmorillonite hydration and expansion^[57]⁴¹⁴

黏土矿物抑膨剂主要通过无机与有机两大路径发挥作用。无机抑膨剂依赖盐类化合物与阳离子聚合物,通过阳离子交换压缩双电层形成多核羟桥离子抑制水化膨胀。钾离子因其低水化能与层间固定优势,成为高效无机抑膨剂的代表。而

有机抑膨剂以聚合物为核心,利用其强结合性与疏水改性特性,能与黏土矿物形成稳定结合,且不易被其他离子置换,从而实现对黏土膨胀的长期有效抑制。

4.2 抑氧剂

抑氧剂主要通过阻止或减少外界环境中的氧化因子与矿石接触来抑制黄铁矿氧化。主要方法有隔离覆盖法和表面钝化法。隔离覆盖法主要应用于环境领域,是通过使用不同的覆盖物对含硫化铁的废水或尾矿进行覆盖,以此来降低硫化铁被氧化的速率^[62-64]。表面钝化法在地浸采铀方面的应用更具前景,是通过抑氧剂与黄铁矿表面的离子反应,形成不溶性的硫化物薄膜,从而减少氧气与黄铁矿的直接接触并减缓氧化过程,达到延缓或阻碍黄铁矿被氧化的目的。油酸钠会对黄铁矿表面起到钝化作用,大幅度减小甚至消除氧气的氧化作用^[65]。磷酸盐会与黄铁矿表面的产物结合,当 $\text{pH} > 4$ 时,吸附的磷酸盐会阻碍黄铁矿的进一步氧化^[47]²²⁵⁴。在 $\text{pH} = 6$ 时,硅酸盐和脂质会结合到黄铁矿表面,形成屏障,抑制氧化产物的产生并减缓氧化产物的释放^[48]³⁴³⁹。在中性 pH 条件下用硅酸盐处理黄铁矿后,黄铁矿表面形成了光滑连续的钝化层,黄铁矿氧化率降低了 90 %^[49]¹¹³²²。

总体而言,抑氧剂对黄铁矿氧化的抑制作用,主要是通过表面化学反应隔绝黄铁矿与氧化介质的直接接触来减缓氧化过程。未来抑氧剂的研究,需要考虑其在浸出过程中对低价铀氧化的影响,应在保障抑氧剂化学特性的前提下,研发专门抑制黄铁矿氧化的靶向抑氧剂而非抑制所有氧化过程。

4.3 整合剂

整合剂分子中的两个或多个配位原子与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 形成环状结构,这种结构能够稳定地包围铁离子,减少铁离子的活性,形成铁-整合物。利用整合剂可将黄铁矿间接产生的 Fe^{3+} 稳定在水溶液中,防止形成氢氧化铁。某些整合剂具有较强的选择性,可以专门与铁离子结合,而对其他金属离子具有较低的亲和力,从而提高解决黄铁矿堵塞问题的靶向性。

整合剂多用于石油化工研究领域。为了解决原油中的铁等金属含量过高的问题,使用铁整合剂去除铁离子,去除率在 46.19 % ~ 79.40 %^[66]。

采用多种螯合剂在不同 pH 和温度下进行的试验表明,在所有 pH 条件下 DTPA 的螯合效果最好^[67]。对去除硫化铁垢(特别是含 Fe^{2+} 的黄铁矿垢)螯合能力的研究表明,THPS 在低 pH 条件下最有效,pH 升高会导致其与 Fe^{2+} 的结合力降低^[68]。

总之,螯合剂通过其独特的环状配位结构,实现对铁离子的高选择性稳定与去除,为解决黄铁矿堵塞问题提供了兼具高效性与靶向性的技术路径。螯合剂的应用效果受 pH、温度及分子结构协同调控。未来螯合剂有望实现对铁系沉淀物的更精准防控,为复杂工业体系中的金属离子管理提供创新解决方案。

5 结语与展望

地浸采铀是一种环保且成本低、效益高的铀矿开采方法,但黏土矿和黄铁矿引起的堵塞问题制约了铀矿浸出效率和产能。黏土矿物的膨胀性、离子置换,以及非黏土矿物的黏土化会导致孔隙堵塞和渗透性下降;黄铁矿氧化产生的硫酸根与亚铁离子所造成的矿物沉淀会形成堵塞现象,从而显著降低铀的浸出效率。针对上述问题,抑制剂、螯合剂和抑膨剂等解堵技术的应用虽取得一定成效,但仍存在靶向性不足、环境兼容性有限及长效稳定性欠缺等技术瓶颈。未来研究可从以下方面开展:

1)深入研究黏土矿和黄铁矿的微观作用机制。通过先进的表征技术和模拟方法,进一步揭示黏土矿和黄铁矿在地浸采铀过程中的微观作用机制,为浸出策略的制定提供详实的理论依据。

2)靶向解堵试剂开发。研发环境响应型抑制剂与螯合剂,实现铁离子选择性配合与黄铁矿表面钝化的精准调控;开发纳米级抑膨剂,提升黏土层间阳离子固定的持久性。

3)解堵试剂微胶囊化。未来可将抑制剂或螯合剂封装在由 pH 或温度敏感材料制成的微胶囊中。当地浸环境的 pH 因黄铁矿氧化而降低,或温度发生变化时,胶囊壁材缓慢降解或破裂,持续释放出有效成分,以便在长期开采周期内维持解堵剂的有效浓度。

参考文献:

[1] 蔡煜琦,张金带,李子颖,等.铀矿大基地资源扩大

与评价技术研究进展与主要成果[J].铀矿地质,2015,31(S1):156-163.

CAI Yuqi, ZHANG Jindai, LI Ziyang, et al. Progress and achievement of evaluation and enlargement technology on the study of big uranium resource base [J]. Uranium Geology, 2015, 31(S1):156-163.

[2] 王文吉,李春光,刘龙成,等.溶浸铀矿开采回顾及电动地浸采铀展望[J].核科学与工程,2023,43(1):233-241.

WANG Wenji, LI Chunguang, LIU Longcheng, et al. Review of leaching uranium mining and prospect of electric in-situ leaching uranium mining [J]. Nuclear Science and Engineering, 2023, 43 (1): 233-241.

[3] QIU W J, YANG Y, SONG J, et al. A deep-learning-based multiobjective optimization for the design of in-situ uranium leaching system under multiple uncertainties [J]. Journal of Hydrology, 2025, 651:132576.

[4] LYASHENKO V, DUDAR T, STUS V, et al. Justification of efficiency and subsoil protection during underground development of ore deposits using traditional technologies in combination with metals leaching[J]. Мінеральні Ресурси України, 2024(2): 69-77.

[5] LIU Y X, HE Y, CHEN J L, et al. Progress on enhancing seepage-leaching mass-transfer research for in-situ leaching mining of low-permeability uranium-bearing sandstone: A review[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024, 333 (9): 4485-4502.

[6] 阙为民,王海峰,田时丰,等.我国地浸采铀研究现状与发展[J].铀矿冶,2005,24(3):113-117.

QUE Weimin, WANG Haifeng, TIAN Shifeng, et al. Research status and development of in-situ leaching uranium techniques in China[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005, 24(3):113-117.

[7] YUE S J, WANG G C. Relationship between the hydrogeochemical environment and sandstone-type uranium mineralization in the Ili Basin, China [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(1):133-139.

[8] SCHMID S, QUIGLEY M A. Fluvial architecture and diagenesis of the Mt eclipse sandstone, northern Ngalia Basin, Australia [J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2014, 61(8):1081-1094.

[9] 李春光,谭凯旋,夏良树,等.铀赋存形态对砂岩型矿床地浸开采的影响[J].核化学与放射化学,2019,

- 41(5):457-463.
- LI Chunguang, TAN Kaixuan, XIA Liangshu, et al. Influence of uranium chemical fractions on in-situ leaching of uranium from sandstone deposits [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2019, 41(5):457-463.
- [10] LI G H, YAO J. A review of in situ leaching (ISL) for uranium mining [J]. Mining, 2024, 4(1): 120-148.
- [11] 杜超超, 周义朋. $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸采铀矿层渗透性影响因素[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(7): 48-53.
- DU Chaochao, ZHOU Yipeng. Influence factors on permeability of ore layer in uranium $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(7): 48-53.
- [12] SHI B W, WANG Z H, ZHANG Z W, et al. A state of the art review on the wellbore blockage of condensate gas wells: Towards understanding the blockage type, mechanism, and treatment [J]. Geo-ScienceWorld, 2022(S12): 110318.
- [13] 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: 103768.
- [14] 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 Po, LIU Guohong, DUAN Baishan, et al. Analysis on the problems of high acid consumption and low concentration of uranium in a deposit in Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2018, 37(1): 26-31.
- [15] LIAO W, TAN Y, WANG L, et al. Oxygen used as an oxidizer in acid in-situ leach uranium: From theory to practice [C] // 24th international conference on nuclear engineering. operations and maintenance, aging management and plant upgrades. Charlotte: [s. n.], 2016.
- [16] ZHOU Y P, LI G R, XU L L, et al. Uranium recovery from sandstone-type uranium deposit by acid in-situ leaching: An example from the Kujieertai [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105209.
- [17] HABASHI F. Dissolution of uraninite [J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105329.
- [18] RYU J G, KIM Y. Mineral transformation and dissolution of jarosite coprecipitated with hazardous oxyanions and their mobility changes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 427: 128283.
- [19] GILLIGAN R, NIKOLOSKI A N. Alkaline leaching of brannerite. Part 1: Kinetics, reaction mechanisms and mineralogical transformations [J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 399-410.
- [20] LAZO D, DYER L, ALORRO R. Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: A review [J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 115-123.
- [21] ABZALOV A. Sandstone-hosted uranium deposits amenable for exploitation by in situ leaching technologies [J]. Applied Earth Science, 2012, 121(2): 55-64.
- [22] KAKSONEN A H, LAKANIEMI A M, TUOVINEN O H. Acid and ferric sulfate bioleaching of uranium ores: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121586.
- [23] OSIENSKY J, WILLIAMS R. Factors affecting efficient aquifer restoration at in situ uranium mine sites [J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 1990, 10(2): 107-112.
- [24] ALIKULOV S, TOSHOV J, MUSSIN R, et al. Study of rational solution parameters during in-situ uranium leaching [J]. Mining of Mineral Deposits, 2025, 19(1): 37-46.
- [25] 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(1): 15-20.
- TIAN Xinjun, SHEN Hongwei, CHEN Xuelian, et al. Using CO_2 for reducing chemical precipitation jamming in alkaline in-situ leaching of uranium [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2006(1): 15-20.
- [26] 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.
- [27] 钟平汝, MCGONAGLE LARRY. 美国 Highland 铀矿碱法地浸采铀工艺(待续) [J]. 铀矿冶, 2004(2): 69-72.
- ZHONG Pingru, MCGONAGLE LARRY. A review of the alkaline in-situ leaching at highland uranium project in USA (To be continued) [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2004(2): 69-72.

- [28] 徐乐昌,王德林,孙先荣,等.美国 Smith Ranch 铀矿地浸工艺与设施介绍[J].铀矿冶,2005(2):71-75.
XU Lechang, WANG Delin, SUN Xianrong, et al. Introduction to in situ leaching technique and facility at smith ranch uranium project in USA[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2005(2):71-75.
- [29] 张星,毕义泉,汪庐山,等.黏土矿物膨胀机理及防膨研究现状[J].精细石油化工进展,2014,15(5):39-43.
ZHANG Xing, BI Yiquan, WANG Lushan, et al. Research status on swelling mechanism and anti-swelling of clay mineral[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2014, 15(5):39-43.
- [30] HENSEN E J M, SMIT B. Why clays swell[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(49):12664-12667.
- [31] 方敬锐,宋晶,李学.黏土矿物对软土结合水特征及力学性质影响的定量分析[J].工程地质学报,2021,29(5):1303-1311.
FANG Jingrui, SONG Jing, LI Xue. Quantitative analysis of clay minerals influence on bound water characteristics and mechanical properties of soft soils[J]. Journal of Engineering Geology, 2021, 29(5):1303-1311.
- [32] 姜岩,廖文胜,江国平,等.某低渗透砂岩铀矿层渗流特征分析[J].铀矿冶,2016,35(1):31-38.
JIANG Yan, LIAO Guowen, JIANG Guoping, et al. Analysis of seepage characteristics of one low permeable sandstone uranium deposit[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2016, 35(1):31-38.
- [33] 周靖,宋昊,范元清,等.层状硅酸盐矿物对砂岩型铀矿地浸过程中铀浸出效率的影响[J].矿物岩石,2024,44(1):143-152.
ZHOU Jing, SONG Hao, FAN Yuanqing, et al. Impact of layered silicate minerals on uranium leaching efficiency during sandstone-type uranium leaching process[J]. Mineralogy and Petrology, 2024, 44(1):143-152.
- [34] TOGIZOV K, KENZHETAEV Z, TEMIRKHANOVA R, et al. The influence of the physicochemical characteristics of ores on the efficiency of underground well leaching of uranium deposits in Kazakhstan[J]. Minerals, 2024, 14(4):81.
- [35] 傅骥,李新功.碱的类型和浓度变化使粘土膨胀产生差异的机理[J].油田化学,1996(4):86-88.
FU Ji, LI Xingong. Mechanism of differential clay swelling induced by variations in alkali type and concentration[J]. Oilfield Chemistry, 1996(4):86-88.
- [36] MUDD G. Critical review of acid in situ leach uranium mining: 1. USA and Australia[J]. Environmental Geology, 2001, 41(3/4):390-403.
- [37] 姚益轩,葛加明,苏学斌,等.新疆某矿床酸法地浸采铀现场试验[J].铀矿冶,2004(3):119-124.
YAO Yixuan, GE Jiaming, SU Xuebin. Field test on acidic in-situ leaching of uranium at a deposit of Xinjiang[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2004(3):119-124.
- [38] 吉宏斌,刘金辉,殷蓬勃.影响地浸采铀的矿层渗透因素[J].世界核地质科学,2008(3):180-182.
JI Hongbin, LIU Jinhui, YIN Pengbo. Influences of permeabilities of ore-bearing layer on the in-situ leaching of uranium[J]. World Nuclear Geoscience, 2008(3):180-182.
- [39] ZHOU H J, CHEN M, ZHU R L, et al. Coupling between clay swelling/collapse and cationic partition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 285:78-99.
- [40] ZHAO L X, DENG J X, XU Y, et al. Mineral alteration and pore-plugging caused by acid in situ leaching: A case study of the Wuyier uranium deposit, Xinjiang, NW China[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2018, 11(22):707.
- [41] 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.
YUAN Xin, LIU Jinhui, ZHOU Yipeng, et al. Effect of CO₂+O₂ In-situ leaching of uranium on permeability of ore-bearing layer[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(5):50-57.
- [42] 廖石丹.巴彦乌拉铀矿含矿层物质组成特征研究[D].南昌:东华理工大学,2022:49-59.
- [43] LI S Y, HE H P, LIANG X L, et al. Transformation of ordered albite into kaolinite: Implication for the "booklet" morphology[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2022, 6(4):1133-1142.
- [44] 张青林,周义朋,穆志军,等.CO₂+O₂地浸采铀强化浸出试验[J].有色金属(冶炼部分),2020(12):48-53.
ZHANG Qinglin, ZHOU Yipeng, MU Zhijun, et al. Field trial on enhanced in-situ leaching of uranium by CO₂+O₂ leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(12):48-53.
- [45] FAN Y Q, SONG H, WANG Z X, et al. The be-

- havior of pyrite during in-situ leaching of uranium by $\text{CO}_2 + \text{O}_2$: A case study of the Qianjiadian uranium deposit in the Songliao Basin, northeastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2024, 69:106085.
- [46] 黄武扬, 谭凯旋, 李咏梅, 等. 新疆某 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 地浸采铀矿区地下水化学和硫同位素特征[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(1):111-115.
- HUANG Wuyang, TAN Kaixuan, LI Yongmei, et al. The characteristics of chemistry and sulfur isotope of groundwater in a $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching uranium mining in Xinjiang [J]. *Mining Research and Development*, 2021, 41(1):111-115.
- [47] ELSETINOW A, SCHOONEN M, STRONGIN D. Aqueous geochemical and surface science investigation of the effect of phosphate on pyrite oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(11):2252-2257.
- [48] DAVID M, GEORGE A, CHATTERJEE S. Inhibition of pyrite oxidation by a phospholipid in the presence of silicate[J]. *American Chemical Society*, 2004, 38(12):3432-3441.
- [49] FAN R, SHORT M, ZENG S J, et al. The formation of silicate-stabilized passivating layers on pyrite for reduced acid rock drainage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (19): 11317-11325.
- [50] 黄晓东, 宋昊, 范元清, 等. 新疆蒙其古尔铀矿床矿石 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 加压搅拌浸出前后含铁矿物溶蚀特征对比研究[J]. *矿物岩石*, 2024, 44(1):132-142.
- HUANG Xiaodong, SONG Hao, FAN Yuanqing, et al. Comparison of the dissolution characteristics of Fe-bearing minerals before and after $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ pressure stirring leaching of the mengqiguer uranium deposit, Xinjiang [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2024, 44(1):132-142.
- [51] SILILO. Modelling of uranium leach kinetics[D]. Pretoria: University of Pretoria, 2016:21-24.
- [52] WARNECK P. The oxidation of sulfur(IV) by reaction with iron(III): A critical review and data analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(6):4020-4037.
- [53] 丰章哲, 刘金辉, 阳奕汉, 等. 地浸采铀过程中的矿物溶解沉淀特征[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022 (10):72-80.
- FENG Zhangzhe, LIU Jinhui, YANG Yihan, et al. Characterization of mineral dissolution precipitation during uranium in-situ leaching [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2022(10):72-80.
- [54] 曾晟, 李浩, 李春光, 等. 酸法地浸采铀过程中矿物组成变化对孔隙堵塞的影响[J]. *核技术*, 2022, 45 (12):35-41.
- ZENG Sheng, LI Hao, LI Chunguang, et al. Effect of mineral composition change on pore blockage in the process of acid in-situ leaching of uranium[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, 45(12):35-41.
- [55] LIU H B, ZHU Y K, XU B, et al. Mechanical investigation of U(VI) on pyrrhotite by batch, EX-AFS and modeling techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322:488-498.
- [56] 周意如. 原地浸出铀水冶工艺优化研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2020:20-40.
- [57] JIANG G, XUAN Y, LI Y, et al. Inhibitive effect of potassium methylsiliconate on hydration swelling of montmorillonite [J]. *Colloid Journal*, 2014, 76 (4):408-415.
- [58] 黄缓缓. 金属阳离子对蒙脱石水化膨胀影响的试验研究[J]. *选煤技术*, 2018(4):19-22.
- HUANG Huanhuan. Experimental study of the effect of metal cation on hydration swelling of montmorillonite[J]. *Coal Preparation Technology*, 2018(4):19-22.
- [59] CHEN X P, YI H, GAO L Y, et al. Effects of inhibitor KCl on hydration swelling and softening of a smectite-poor mudstone[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10 (7):2685-2692.
- [60] ZHONG H Y, QIU Z S, HUANG W A, et al. An inhibition properties comparison of potassium chloride and polyoxypropylene diamine in water-based drilling fluid[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2013, 31(20):2127-2133.
- [61] HU Q, XU Y L, DENG X Y, et al. Effect of potassium salt on swelling of halloysite clay mineral during leaching process of ionic rare earth ore[J]. *Minerals*, 2023, 13(7):906.
- [62] PEPPAS A, KOMNITSAS K, HALIKIA I. Use of organic covers for acid mine drainage control[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(5):563-574.
- [63] MICHAEL G, JOHN A, STAFFORD M. Applications of portland cement blended with fly ash and acid mine drainage treatment sludge to control acid mine drainage generation from waste rocks[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 103:1-14.
- [64] JIA Y, MAURICE C, ÖHLANDER B. Effect of

- the alkaline industrial residues fly ash, green liquor dregs, and lime mud on mine tailings oxidation when used as covering material[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 72(2):319-334.
- [65] JIANG C L, WANG X H, PAREKH B K. Effect of sodium oleate on inhibiting pyrite oxidation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 58(1):305-318.
- [66] 高小妮, 刘芳, 秦广华. 铁螯合剂在原油除铁中的应用[J]. *化工管理*, 2021(22):142-143.
- GAO Xiaoni, LIU Fang, QIN Guanghua. Application of iron chelator in removing iron from crude oil[J]. *Chemical Engineering Management*, 2021(22):142-143.
- [67] RAJA S, HISHAM A, AHMED S. New insights into the dissolution of iron sulfide using chelating agents[J]. *SPE Journal*, 2020, 25(6):3145-3159.
- [68] ONAWOLE A T, HUSSEIN I A, SAAD M A, et al. Effect of pH on acidic and basic chelating agents used in the removal of iron sulfide scales: A computational study[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 178:649-654.

Research Progress on the Blockage of In-situ Leaching Uranium Induced by Clay Minerals and Pyrite

ZHAO Xuerui^{1,2}, LIU Zhenzhong¹, LI Chunguang^{1,2}, XU Ying³, DUAN Xianzhe¹,
QUE Weimin³, TANG Zhenping¹

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. R&D Center of Radioactive Waste Treatment, Disposal and Modeling, University of South China, Hengyang 421001, China;

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

Abstract: In-situ leaching (ISL) of uranium, a core technology in China's uranium mining, faces significant challenges due to pore blockage caused by clay minerals and pyrite, which severely restricts leaching efficiency and production capacity. This paper systematically reviews the causes and mechanisms of blocking phenomena in acid leaching, alkaline leaching, and "CO₂ + O₂" neutral leaching processes. It reveals that clay minerals induce pore blockage through physicochemical interactions such as swelling, ion exchange, and argillization of non-clay minerals, while pyrite oxidation generates sulfate and iron ions, leading to permeability reduction via mineral precipitation and colloidal adsorption. Current unblocking technologies primarily employ inhibitors to suppress pyrite oxidation, chelating agents to immobilize iron-containing precipitates, and swelling suppressants to mitigate clay mineral expansion. However, challenges remain, including lack of specificity, limited environmental compatibility, and insufficient long-term stability. Future research should focus on elucidating the synergistic mechanisms of clay-pyrite interactions, developing intelligent unblocking materials with targeted functionality, and establishing ecological risk assessment frameworks. These advancements aim to drive innovation in green and efficient unblocking technologies, providing theoretical and technical support for China's large-scale uranium base construction and sustainable nuclear energy development.

Key words: in-situ leaching of uranium(ISL); blocking mechanism; clay minerals; pyrite; clogging mitigation