

小分子有机酸对黑云母溶蚀作用的试验研究

王 灿^{1,2}, 凌 阳^{1,2}, 张 辉^{1,2}, 李 峰^{1,2}, 丁德馨^{1,2}

(1. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 为提升地浸采铀低渗透性矿层的可浸出性, 以纳岭沟砂岩型铀矿床中富集且常导致砂岩局部物性致密、阻碍渗流的黑云母为研究对象, 系统开展了柠檬酸、酒石酸和琥珀酸 3 种小分子有机酸对其溶蚀作用的对比研究。通过溶蚀试验、PHREEQC 模拟, 并结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和比表面积测试(BET)等分析手段, 探讨了在不同有机酸浓度下黑云母的结构破坏机制、阳离子释放特征及孔隙参数变化。结果表明, 有机酸对黑云母具有显著溶蚀能力, 表现为阳离子溶出增强、晶体结构破坏加剧、比表面积和孔体积增加, 且作用效果随酸浓度升高而增强。其中, 酒石酸对黑云母的溶蚀效果最为显著, 使其比表面积从 $4.0718 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高至 $9.1845 \text{ m}^2/\text{g}$ 。PHREEQC 模拟结果显示, 有机酸通过配合 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 可有效抑制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生成和铁氧化物的沉淀, 延长矿物溶解过程。研究表明, 小分子有机酸可通过增强矿物溶解和优化孔隙结构而改善铀矿层渗透性, 研究结果为提升铀的可浸出性提供了理论依据和技术支撑。

关键词: 黑云母; 有机酸; 溶蚀; 孔隙; 渗透性; 地浸采铀; 砂岩型铀矿

中图分类号: P579; TL212.1; P619.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2026)03-0075-13

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.12.12

铀资源在经济发展与战略资源保障中具有重要作用。砂岩型铀矿床资源潜力大、开发前景广, 已成为国际铀资源勘查的重点类型^[1]。在中国, 砂岩型铀矿床的资源量占铀资源总量的 52.6%, 其形成条件复杂、矿体分散、规模大, 具有较大的资源潜力; 但该类矿床储层渗透性差、部分地区铀矿化富集显著、地质与水文地质条件较复杂^[2-4]。其主要由长石类矿物组成, 且富含云母类、碳酸盐类和黏土矿物, 并含有一定量的有机质和铀矿物。铀矿物粒度分布较广但整体偏细, 且常与有机质、绿泥石、石英、黑云母和正长石等矿物密切共生, 形成复杂的矿物组合结构; 这种矿物共生结构, 对铀的浸出构成阻碍^[5-7]。含矿层的渗透性是影响采铀效率的关键因素, 直接决定了地浸采铀技术的可行性。对于渗透性较差的含矿层, 有效提高其渗透性, 进而提升铀的可浸出性, 是当前地浸采铀技术研究亟待解决的核心问题。

目前, 提高矿床渗透性的主要手段包括物理、化学和生物方法。物理方法见效快、无化学污染,

但对设备和施工的要求高、成本高, 且在深部或低渗透性矿体中易造成结构破坏, 应用受限^[8-10]。生物方法具有环保、可持续等优势, 可缓慢改善孔隙结构, 但受温度、pH 和营养条件影响大, 反应速率慢、效率偏低^[11-15]。化学方法通过向矿层注入酸溶蚀剂或氧化剂, 可有效溶解胶结物, 显著提高孔隙度与渗透性, 适用于低渗透性矿层, 且可控性良好。研究表明, 化学增强剂(有机酸)在矿物溶蚀方面的应用潜力较大^[16-19]。张绍辉等研究发现, 有机酸(如琥珀酸、乙酸)通过与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等发生配合作用, 显著促进长石和岩浆岩岩屑的溶蚀, 其溶蚀孔隙在总孔隙中的占比超过 50%^[20]; 黄思静等研究发现, 乙酸对长石砂岩的溶蚀作用具有选择性, 优先溶解方解石并形成次生孔隙, 渗透率提升幅度 5%~15%^[21]。综上, 酸化处理可显著促进部分次生矿物的溶蚀。小分子有机酸的配合能力较强, 可有效加速矿物的溶蚀过程, 还可显著改善矿物的孔隙结构, 在地浸采铀等领域展现出良好的应用前景。

收稿日期: 2025-12-19; **修回日期:** 2026-01-31

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(4227264); 核技术研发科研项目[HNKF202311(48)]

通信作者: 张辉

纳岭沟砂岩型铀矿床中,黑云母质量分数通常为 2%~5%,与铀矿物在空间分布上关系密切。在铀矿化富集区,二者连生比例达 11.56%。对含矿层(直罗组)砂岩的岩石学研究表明,黑云母是该层中广泛分布、连生性较好的骨架矿物之一,其片状形态及发育的解理特性易在孔隙喉道处形成堵塞效应^[22]。铀矿物多赋存于黑云母层间裂隙中,黑云母的存在不仅降低了矿层孔隙度,还会阻碍浸出剂渗流,从而抑制铀的浸出效率。目前,关于黑云母溶蚀作用的研究相对较少,尤其在小分子有机酸作用下的相关溶蚀作用尚不明确。为此,本研究以背景地下水环

境为基础,系统开展柠檬酸、酒石酸和琥珀酸 3 种小分子有机酸对黑云母的溶蚀作用研究,旨在为优化地浸工艺、提升铀资源浸出效率提供支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用柠檬酸、酒石酸、琥珀酸,均为分析纯,购于阿拉丁试剂网;矿样黑云母,购于山麟石语矿产品有限公司,其相关特性参数见表 1。参照内蒙古纳岭沟地下水水文地质报告,配制模拟背景地下水,其主要成分见表 2。

表 1 黑云母相关特性参数

Table 1 Related characteristic parameters of biotite

矿样	化学式	晶体结构	平均粒径/ μm	比表面积/ (m^2/g)	纯度/%
黑云母	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$	单斜晶系	104	4.071 8	>95.0

表 2 模拟背景地下水的理化性质

Table 2 Physicochemical properties of simulated background groundwater

pH	$\rho_{\text{B}}/(\text{mg}/\text{L})$									
	U(V)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	ΣFe	K^+	Na^+	Cl^-	Al^{3+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-
8.6	<0.05	15.9	<1	<0.4	2	398	360	<5	45	242

1.2 试验方法

1.2.1 溶蚀试验

称取 4.0 g 黑云母样品置于 50 mL 离心管中,按固液质量体积比 1:10(g/mL)分别加入不同质量浓度($\rho=0.25、0.5、1.0、2.5、10.0\text{ g}/\text{L}$)的柠檬酸、酒石酸和琥珀酸溶液。将离心管置于恒温摇床中,在 25℃、150 r/min 条件下振荡 21 d。分别于 0.5、1、2、7、14、21 d 时取样,上清液经 0.22 μm 滤膜过滤后密封备用。溶蚀试验结束后,将混合体系离心分离,收集溶蚀后的固体残渣,105℃下干燥至恒重并称重。所有试验均设置 3 组平行样,测试结果取 3 次结果的平均值。

1.2.2 分析方法

采用 pH 计(美国哈希, HQ430d 型)检测滤液 pH;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 吉天仪器, ICP-5000 型)分析滤液中各阳离子浓度($\text{K}^+、\text{TFe}、\text{Mg}^{2+}、\text{Al}^{3+}、\text{Si}^{4+}$), TFe 指 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 总和;通过 X 射线衍射(XRD, 日本理学, Smartlab 型)、扫描电子显微镜(SEM, 捷克仪器, Uitim Max40 型)和比表面积分析(BET, 麦

克默瑞提克仪器, ASAP2020 型)等手段,系统表征黑云母溶蚀前后的物相组成、表面形貌,以及比表面积和孔径分布特征。

2 结果与讨论

2.1 小分子有机酸对黑云母的溶蚀特征

2.1.1 柠檬酸对黑云母的溶蚀特征

不同质量浓度柠檬酸溶液溶蚀黑云母过程中, pH 和主要阳离子质量浓度随时间的变化见图 1。可以看出,随着反应时间的延长,溶液 pH 整体呈上升趋势;柠檬酸的质量浓度越高, pH 上升幅度越小。结果表明,高质量浓度的柠檬酸体系能更有效维持酸性环境,增强对黑云母的溶解作用;而在低质量浓度的柠檬酸体系中,溶液酸性迅速减弱,导致后期溶蚀能力减弱(图 1a)。图 1(b~f)显示,在不同质量浓度的柠檬酸作用下,随着时间的延长, $\rho(\text{K}^+)、\rho(\text{TFe})、\rho(\text{Mg}^{2+})、\rho(\text{Al}^{3+})$ 和 $\rho(\text{Si}^{4+})$ 均随之增加。在 0~0.5 d 内, K^+ 迅速释放,随后其质量浓度略有波动,至 14 d 后趋于稳定;至 21 d, $\rho(\text{K}^+)$ 为 59.78~

135.27 mg/L。TFe、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的溶出趋势与 K^+ 的溶出趋势相似。在 0~0.5 d 内, TFe、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 迅速释放; 21 d 内, 在 10 g/L 柠檬酸(高浓度)作用下, $\rho(\text{TFe})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 持续升高但增速减缓; 在 0.25~2.5 g/L 柠檬酸(低浓度)作用下, $\rho(\text{TFe})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 于 14 d 后趋

于平衡; 至 21 d, $\rho(\text{TFe})$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 分别为 5.53~195.00、15.52~134.52、7.13~155.65 mg/L。在 0~0.5 d 内, $\rho(\text{Si}^{4+})$ 快速上升, 随后趋于稳定。在 10 g/L 柠檬酸作用下, $\rho(\text{Si}^{4+})$ 在后期略有下降, 可能与形成的二次沉淀有关; 至 21 d, $\rho(\text{Si}^{4+})$ 为 8.37~97.56 mg/L。

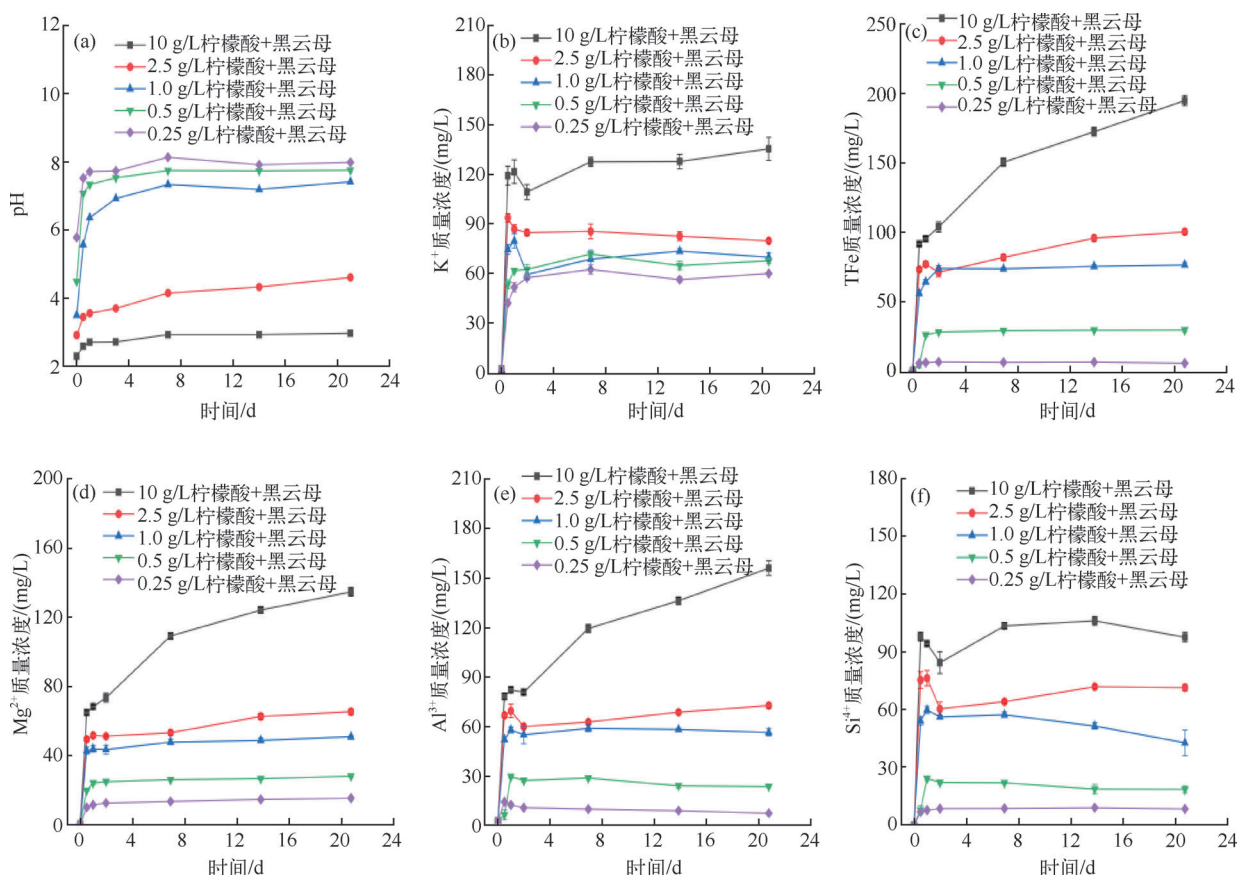


图1 柠檬酸溶液溶蚀黑云母过程中 pH 和主要阳离子质量浓度随时间的变化

Fig. 1 Variation of pH and mass concentrations of major cations over time during biotite dissolution in citric acid solutions

试验结果表明, 柠檬酸可显著促进黑云母的溶解, 在高浓度条件下的溶蚀效果更明显。高浓度柠檬酸可长期维持酸性环境, 并通过配合作用增强离子的释放, 抑制二次沉淀, 从而提高溶解速率和溶出量。相比之下, 低浓度柠檬酸仅在反应初期具有一定促进作用, 随着体系趋于饱和, 溶解速率显著下降。

通过 PHREEQC 模拟得到不同质量浓度柠檬酸溶蚀黑云母过程中主要矿物的饱和指数 (SI) 变化 (图 2)。对于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (图 2a) 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (图 2c), 在初期, SI 迅速上升后趋于

稳定。在高质量浓度柠檬酸 (10、2.5 g/L) 作用下, $\text{SI}[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 最终值分别为 -4.67 和 -0.06, $\text{SI}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 最终值分别为 -7.73 和 -3.02, 都小于 0, 说明其配合作用显著, 有效抑制 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 相关沉淀, 维持溶解状态; 在低质量浓度柠檬酸 (≤ 1.0 g/L) 作用下, SI 显著升高, 易发生沉淀, 限制溶蚀过程。 Fe_2O_3 (图 2b) 和 FeOOH (图 2d) 的 SI 呈先升后稳趋势, 当柠檬酸质量浓度为 10 g/L 时, 其 SI 最终值分别为 -1.67 和 -1.84, 小于 0, 表明 Fe 处于持续溶解状态; 当柠檬酸质量浓度为 2.5 g/L 时, 其 SI 先小

于0,最终值分别为7.76和2.87,均大于0,说明柠檬酸质量浓度较低时,Fe更易沉淀,且沉淀过程主要集中在前2 d。可以看出,高浓度柠檬酸通

过配合作用显著抑制次生矿物沉淀,增强Al和Fe的持续释放;而低浓度柠檬酸体系中沉淀效应较强,限制溶蚀效率。

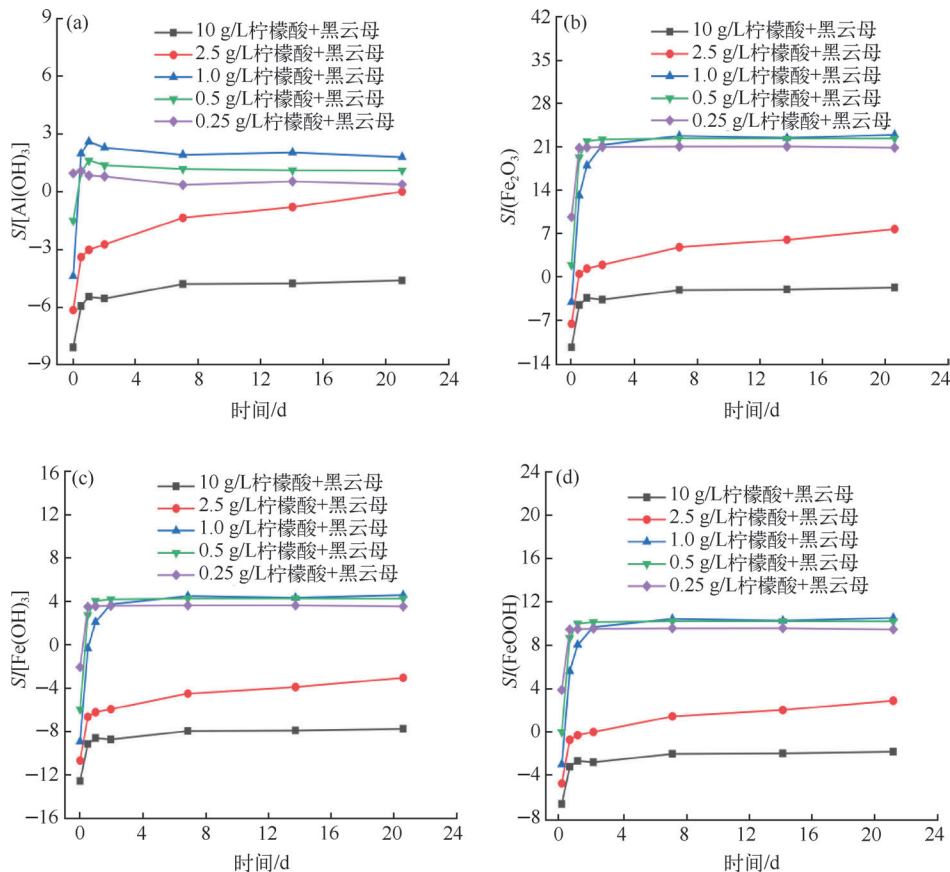


图2 柠檬酸溶液溶蚀黑云母过程中相关饱和指数历时图

Fig. 2 Time-dependent variation of relevant saturation indices during biotite dissolution in citric acid solution

2.1.2 酒石酸对黑云母的溶蚀特征

不同质量浓度酒石酸溶液溶蚀黑云母过程中,pH和主要阳离子质量浓度随时间的变化见图3。可以看出,随着时间的延长,pH整体呈上升趋势;且酒石酸溶液的质量浓度越高,pH的上升幅度越小,说明酒石酸溶液质量浓度越高,越能有效地维持酸性环境,促进黑云母持续溶解。在低浓度酒石酸体系下,黑云母的溶解速率随时间推移明显减缓,可能是由于矿物表面趋于饱和或达到平衡,导致反应速率下降(图3a)。图3(b~f)显示,在不同质量浓度酒石酸作用下, K^+ 、 TFe 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 在溶液里的质量浓度均随时间的延长而增加。在酒石酸质量浓度为10 g/L(高浓度)条件下,在0~0.5 d内, K^+ 、 TFe 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 等质量浓度迅速

上升;在0.5~14 d内,各离子质量浓度的增速放缓并逐渐趋于稳定;21 d, $\rho(K^+)$ 、 $\rho(TFe)$ 、 $\rho(Mg^{2+})$ 、 $\rho(Al^{3+})$ 、 $\rho(Si^{4+})$ 分别达134.39、172.72、132.06、145.00、115.20 mg/L。当酒石酸溶液质量浓度较低(0.25~2.5 g/L)时,在0~0.5 d内, K^+ 、 TFe 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 亦快速释放,但很快趋于平衡,且溶解量明显低于高浓度体系。其中,0.25 g/L酒石酸对 TFe 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的溶出几乎无明显促进作用,表明其溶蚀能力较弱。21 d时, $\rho(K^+)$ 为48.82~85.43 mg/L, $\rho(TFe)$ 为0.29~74.51 mg/L, $\rho(Mg^{2+})$ 为7.22~51.46 mg/L, $\rho(Al^{3+})$ 为0.45~9.70 mg/L, $\rho(Si^{4+})$ 为5.73~71.60 mg/L。

试验结果表明,酒石酸对黑云母具有显著的溶解促进作用,尤其在高浓度下表现更为明

显。这可能与其较强的配合能力有关,高浓度酒石酸可持续维持酸性条件并稳定金属离子,减少二次沉淀,从而增强溶解效果。低浓度酒石酸对黑云母虽在初期具有一定溶解作用,但

溶解速率随时间较快趋缓。这表明酒石酸浓度和配合能力是控制黑云母溶解行为的重要因素。

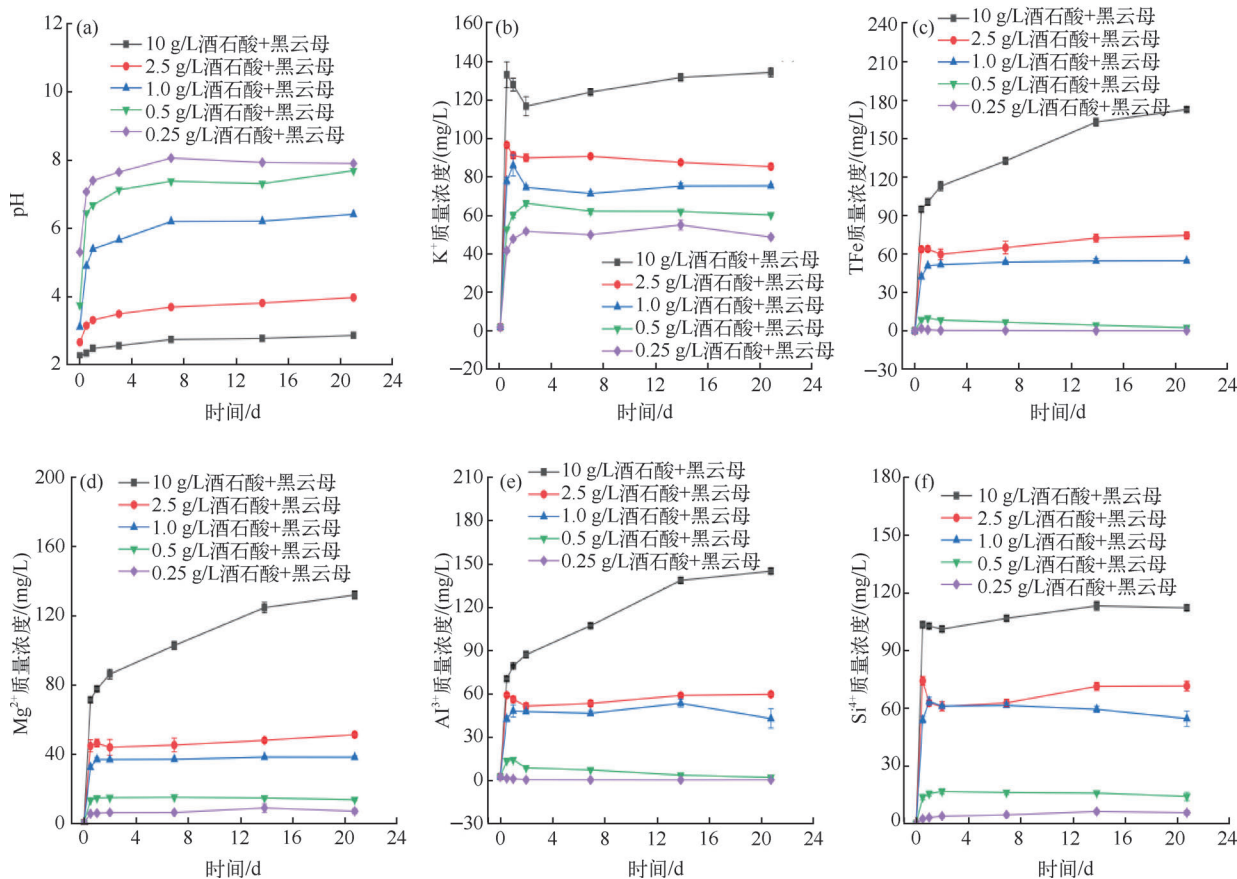


图3 酒石酸溶液溶蚀黑云母过程中 pH 和主要阳离子质量浓度随时间的变化

Fig. 3 Variation of pH and mass concentrations of major cations over time during biotite dissolution in tartaric acid solutions

通过 PHREEQC 模拟得到不同质量浓度酒石酸溶液溶蚀黑云母过程中主要矿物的饱和指数随时间的变化(图 4)。可以看出,对于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (图 4a)体系,初期 SI 值迅速上升后趋于平稳,表明 Al^{3+} 初始释放速率较快。在高质量浓度的酒石酸(10、2.5 g/L)作用下, SI 最终值分别是-5.00和-1.92,始终小于 0,说明酒石酸的配合作用强,能有效抑制沉淀生成;在低质量浓度的酒石酸(≤ 1.0 g/L)作用下, SI 最终值分别为-0.01和-0.97,始终小于 0,易发生沉淀,溶解效率低。 Fe_2O_3 (图 4b)在初期迅速升高后趋稳,当酒石酸质量浓度 ≤ 2.5 g/L 时, SI

最终值分别为 18.26、20.08 和 17.9,均大于 0,有形成沉淀趋势;当酒石酸质量浓度为 10 g/L 条件下, SI 最终值为-2.36,始终小于 0,说明铁处于持续溶解中。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (图 4c)与 Fe_2O_3 规律类似,低浓度时易沉淀,高浓度可维持 Fe^{3+} 溶解状态。 FeOOH (图 4d)趋势一致,进一步验证酒石酸浓度对铁氧化物溶解有显著影响。可以得出,酒石酸通过配合作用促进黑云母中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的释放。在高浓度条件下,溶蚀效果更强,可有效抑制二次沉淀;而其低浓度体系则易趋于平衡,溶解速率减缓,作用有限。

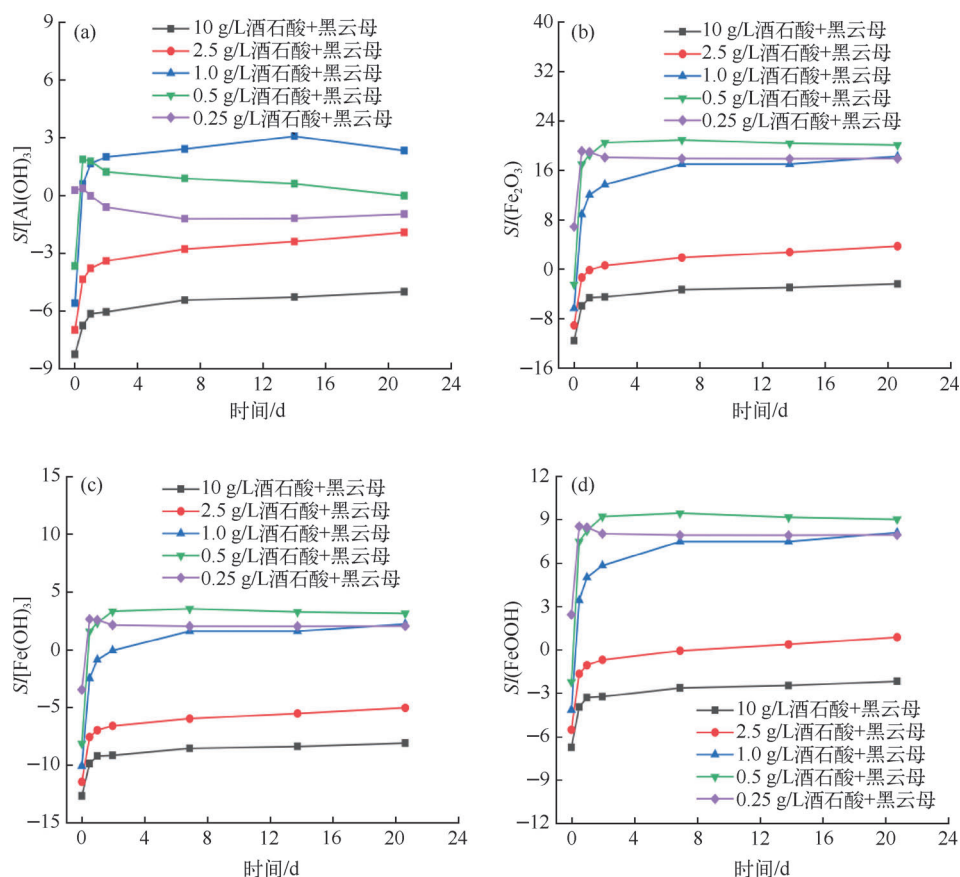


图4 酒石酸溶液溶蚀黑云母过程中相关饱和指数历时图

Fig. 4 Time-dependent variation of relevant saturation indices during biotite dissolution in tartaric acid solution

2.1.3 琥珀酸对黑云母的溶蚀特征

在不同质量浓度琥珀酸溶液作用下,黑云母溶蚀过程中 pH 及主要阳离子质量浓度随时间的变化见图 5。可以看出,pH 随时间呈整体上升趋势,琥珀酸溶液浓度越高,上升幅度越显著,说明高质量浓度琥珀酸(10 g/L 和 2.5 g/L)能更有效维持酸性环境,促进黑云母的持续溶解。pH 上升可能与矿物溶解过程中酸性组分被中和或消耗有关。在 0~0.5 d 内, K^+ (图 5b)快速释放;在 2 d 内,在高浓度琥珀酸(10 g/L)作用下, K^+ 质量浓度略有波动后趋于平衡;当琥珀酸质量浓度较低(≤ 2.5 g/L)时, K^+ 质量浓度迅速上升后基本稳定;至 21 d, $\rho(K^+)$ 为 62.95~99.08 mg/L。 TFe (图 5c)在各体系中前 0.5 d 释放迅速,后期趋稳;在低浓度琥珀酸(0.25、0.5 g/L)体系中, $\rho(TFe)$ 接近为 0,说明溶解有限或发生二次沉淀,21 d 时, $\rho(TFe)$ 为 0.27~35.01 mg/L。 Mg^{2+}

(图 5d)与 Si^{4+} (图 5f)释放趋势相似:初期快速上升,之后略有波动,14 d 后趋于稳定;21 d 时, $\rho(Mg^{2+})$ 为 16.99~57.34 mg/L、 $\rho(Si^{4+})$ 为 7.36~53.44 mg/L。 Al^{3+} (图 5e)在 10 g/L 和 2.5 g/L 琥珀酸作用下,0~0.5 d 内浓度迅速升高,随后略有下降,2 d 后缓慢回升至平衡;1 g/L 条件下在 0.5 d 后基本稳定;在低浓度琥珀酸(0.25、0.5 g/L)体系中, Al^{3+} 溶出量极低;至 21 d, $\rho(Al^{3+})$ 为 0.40~25.10 mg/L。可知,高浓度琥珀酸表现出更持续和显著的溶蚀能力,这可能归因于其较强的配合作用。其不仅能维持较低的 pH 环境,还能与金属离子形成稳定配合物,抑制二次沉淀,从而提高各阳离子的释放效率,显著促进黑云母的持续溶解。

通过 PHREEQC 模拟得到不同质量浓度琥珀酸溶液溶蚀黑云母过程中各矿物的饱和指数随时间的变化,见图 6。可以看出,对于

$\text{Al}(\text{OH})_3$ (图 6a), 初期 SI 迅速上升后趋于稳定。在高质量浓度琥珀酸(10、2.5 g/L)下, SI 最终值分别是-3.65 和-2.33, 始终小于 0, 表明配合作用有效抑制 Al^{3+} 沉淀, 溶解持续进行; 在高质量浓度琥珀酸(≤ 1 g/L)体系下, SI 最终值分别是-0.27、-0.36 和-1.27, 接近 0, 说明溶解过程中易形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 抑制溶解。 Fe_2O_3 (图 6b)在所有浓度下 SI 最终值分别为 0.2、3.54、8.46、16.82、17.83, 均大于 0, 表明二次沉淀可能发生。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (图 6c)在高浓度(≥ 1.0 g/L)下 SI 最终值分别为-6.79、-5.12 和-2.67, 都小于 0, 无沉淀形成; 在低质量浓度琥珀酸(0.25、0.5 g/L)体系下, 在 14 d 后出现沉淀趋势, SI 最终值为 2.02 和 1.51。 FeOOH (图 6d)也表现出类似规律,

仅在 10 g/L 条件下 SI 值为-0.90, 小于 0。可以得出, 高浓度琥珀酸通过配合作用显著抑制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和铁氧化物的沉淀, 促进黑云母持续溶解; 而低浓度琥珀酸条件下, 易发生沉淀, 进而限制后期的溶解过程。

2.2 小分子有机酸对黑云母的溶蚀机制

2.2.1 反应前后样品质量变化

经不同浓度有机酸作用后黑云母样品质量变化情况见表 3。可以看出, 当柠檬酸、酒石酸和琥珀酸质量浓度为 0.25~10 g/L 时, 对黑云母有溶蚀作用。随着有机酸浓度的升高, 样品质量损失增加, 说明溶液酸性越强, 对黑云母的溶蚀作用越显著。从样品质量变化可看出, 琥珀酸的作用效果稍弱于柠檬酸和酒石酸的作用效果。

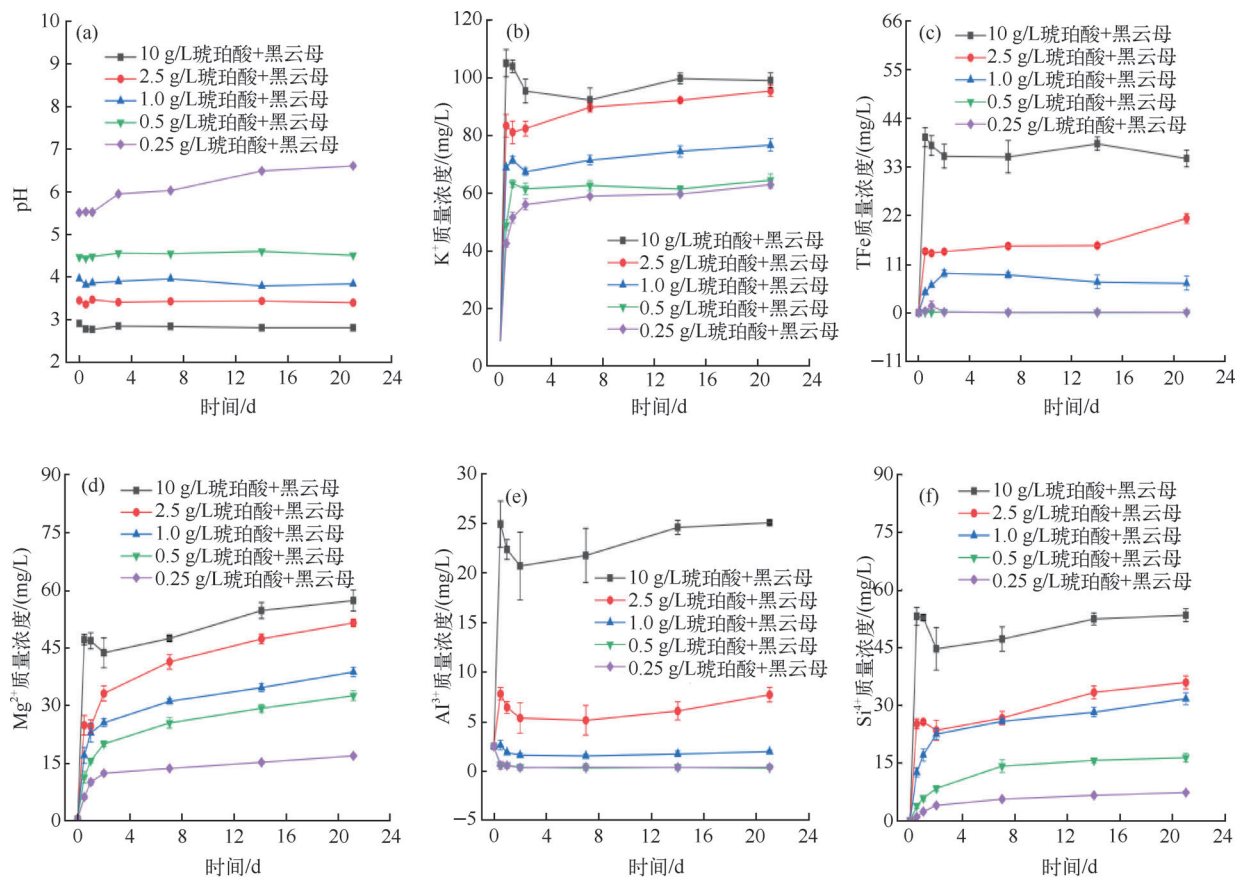


图5 琥珀酸溶液溶蚀黑云母过程中 pH 和主要阳离子质量浓度随时间的变化

Fig. 5 Variation of pH and concentrations of major cations over time during biotite dissolution in succinic acid solutions

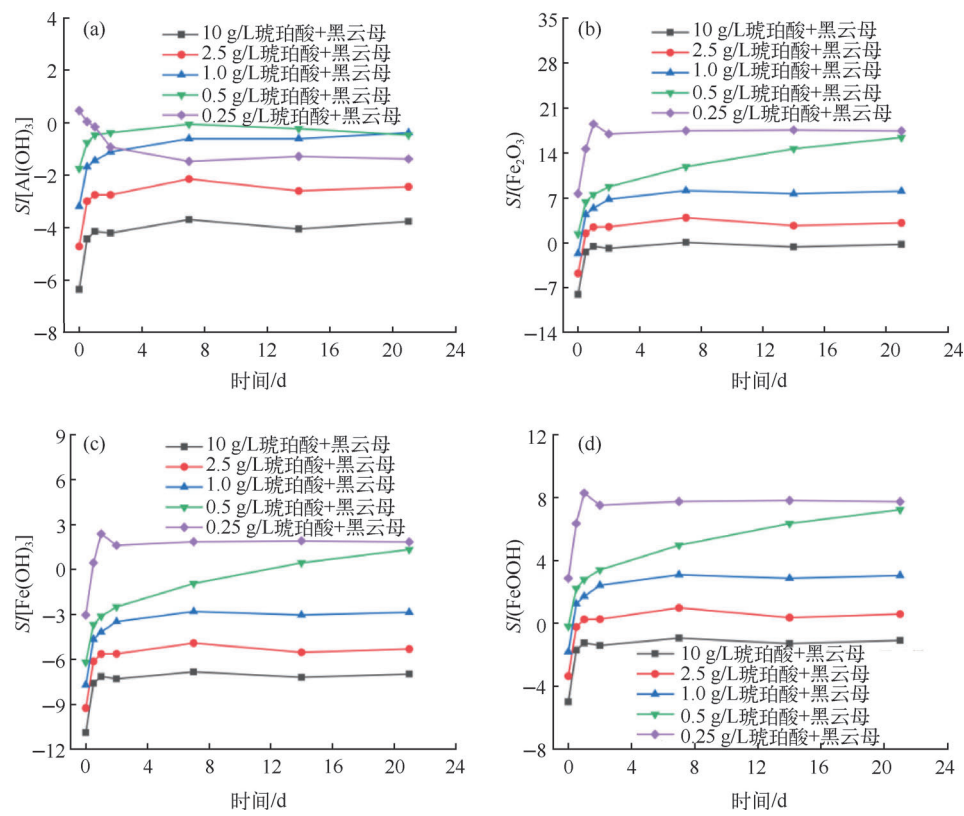


图 6 琥珀酸溶液溶蚀黑云母过程中相关饱和指数历时图

Fig. 6 Time-dependent variation of relevant saturation indices during biotite dissolution in succinic acid solution

表 3 不同浓度有机酸作用后样品质量变化
Table 3 Changes in sample mass after treatment
with organic acids at different concentrations

酸种类	酸质量浓度/(g/L)	样品质量变化/g
柠檬酸	10	-0.035 5
	2.5	-0.027 5
	1.0	-0.021 2
	0.5	-0.019 3
	0.25	-0.012 6
酒石酸	10	-0.037 2
	2.5	-0.026 5
	1.0	-0.019 8
	0.5	-0.014 7
	0.25	-0.011 6
琥珀酸	10	-0.027 6
	2.5	-0.020 8
	1.0	-0.017 5
	0.5	-0.016 2
	0.25	-0.010 7

2.2.2 XRD 分析

图 7 为黑云母在不同有机酸作用前后的 XRD 图谱变化情况。图下部为来自 PDF 卡片库 (PDF # 99-0019) 的标准黑云母衍射图谱。图 7(a)所示,黑云母原样的 XRD 图谱与标准谱图高度一致,特征衍射峰位于 8.8(001)、26.5(003)、34.1(-131)、35.5(113)、36.6(-132)、45.0(005)和 54.7(204)等位置,且未出现杂峰,表明样品具有较高纯度和良好的结晶度。图 7(b)显示,经柠檬酸处理后黑云母的 XRD 图谱仍保留主要特征峰,与标准谱图基本一致,但在低角度区域,如(001)和(003)峰,衍射强度明显减弱,说明柠檬酸对黑云母晶体结构造成一定破坏,导致晶粒尺寸减小、结晶度降低。图 7(c)为酒石酸作用后的样品,其主特征峰仍与黑云母标准谱图一致,但各峰强度相比柠檬酸处理样品进一步减弱,尤其在低角度区域,表明酒石酸对晶体结构的破坏作用更强,导致晶粒进一步细化、结晶度显著降低。图 7(d)为琥珀酸作用后的样品,其 XRD 图谱仍基本保留黑云母的主要特征峰,峰

位与标准谱图吻合,但主峰强度亦有所下降,说明琥珀酸同样对黑云母晶体结构产生一定影响,导致晶粒尺寸减小和结晶度降低。可以得出,3种有机酸均可不同程度破坏黑云母晶体结构,降低其结晶度,其中以酒石酸的影响最为显著。这进一步表明有机酸对黑云母的溶蚀过程不仅体现于元素释放,也表现在其晶体结构的演变上。

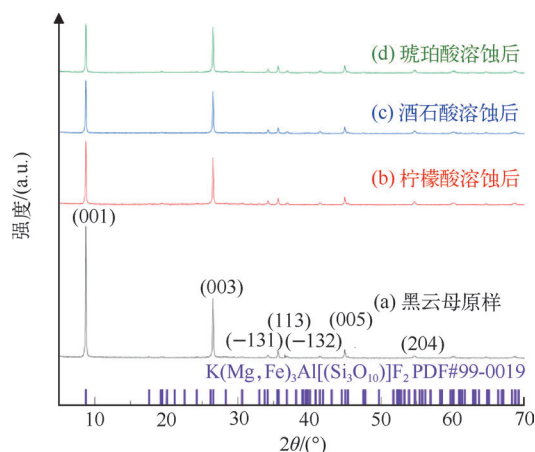


图7 黑云母被有机酸溶蚀前后表面的XRD图像

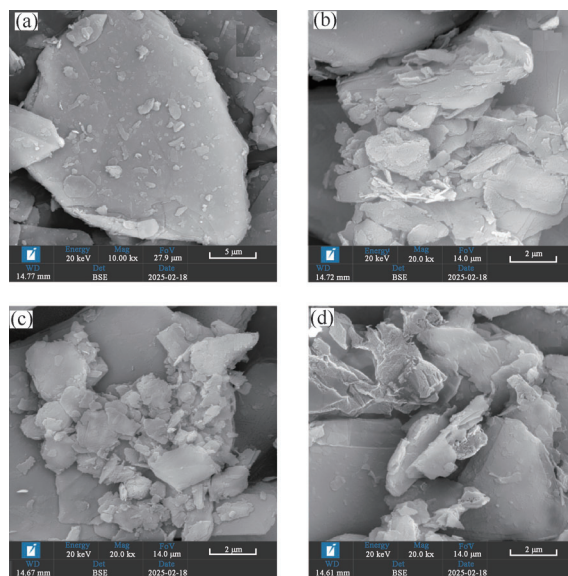
Fig. 7 X-ray diffraction patterns of biotite before and after organic acid dissolution

2.2.3 SEM分析

为进一步观察不同溶蚀剂对黑云母表面形貌的影响,采用SEM对其溶蚀前后的样品进行了表征,结果见图8。图8(a)显示,未经任何有机酸处理的黑云母表面呈现出典型的层状结构,晶体形态规整,表面光滑平整,未见明显裂纹或溶蚀痕迹,处于自然稳定状态。图8(b)为柠檬酸作用后的黑云母表面形貌,其表面出现了明显的溶蚀特征,尽管整体晶体结构仍部分保留,但晶片层边缘出现剥蚀,表面变得粗糙,并伴有孔洞和裂缝的产生,表明柠檬酸已对其表面结构造成一定程度的破坏。图8(c)显示在酒石酸作用下,黑云母表面溶蚀更为显著,晶片结构遭到明显破坏,大量剥离现象和深层裂纹广泛分布于表面,表明酒石酸具有较强的溶蚀能力,可引发矿物表面大范围结构损伤。图8(d)为琥珀酸处理后的黑云母表面形貌,亦表现出一定程度的溶蚀特征,主要表现为晶体表面裂纹的增加和部分结构的破碎,但溶蚀程度相对弱于酒石酸和柠檬酸。

综上所述,不同有机酸对黑云母表面结构的

破坏程度存在差异,其作用强度顺序为酒石酸>柠檬酸>琥珀酸。



(a) 黑云母原样; (b) 柠檬酸溶蚀后;
(c) 酒石酸溶蚀后; (d) 琥珀酸溶蚀后。

图8 黑云母被有机酸溶蚀前后表面的SEM图像

Fig. 8 SEM images of biotite surfaces before and after organic acid dissolution

2.2.4 BET分析

为深入掌握有机酸溶蚀作用对黑云母孔隙形态、孔径分布及比表面积的影响,采用低温氮气吸附法(BET)对溶蚀前后的样品进行了表征,结果见图9。从图9(a)可知,经不同有机酸处理后,黑云母的比表面积均有所增加。其中,酒石酸作用最为显著,使黑云母的比表面积由 $4.0718 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $9.1845 \text{ m}^2/\text{g}$,表明酸性溶液对黑云母表面结构具有破坏作用,能显著增加其反应表面积。图9(b)显示了黑云母在不同有机酸处理后的总孔体积及微孔体积的变化情况。经柠檬酸和酒石酸处理后,黑云母的总孔体积与微孔体积均明显增加。其中,酒石酸处理后的总孔体积由 $0.01649 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增至 $0.02036 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔体积由 $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ 增至 $1.66 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 。而经琥珀酸处理后,微孔体积有所减小,表明酸性溶液对矿物晶体表面具有强烈的溶蚀效应,可导致孔隙扩展,提升孔隙度。从吸附等温线(图9c)可看出,经柠檬酸和酒石酸处理后,样品的吸附容量均有显著提升,而琥珀酸处理后的样品吸附量变化较小。这表明有机酸溶蚀使黑云母孔隙结构趋于开放,吸附能力增强,可能与孔隙扩展和反应位

点数量的增加密切相关。图9(d)为孔径分布图,可以看出经有机酸处理后,黑云母的孔径分布发生了显著变化;尤其在酒石酸作用下,孔径整体向较小范围偏移,孔分布趋于均匀,同时大孔体积增加,中小孔数量也有所增多。这些变化表明,各有

机酸在溶蚀过程中不仅扩展了原有孔隙,还改善了孔径结构的均匀性与多样性。

综上可知,各有机酸溶蚀黑云母后,显著影响了其孔隙参数,有效地改变了黑云母的孔隙结构,拓展了孔隙网络。

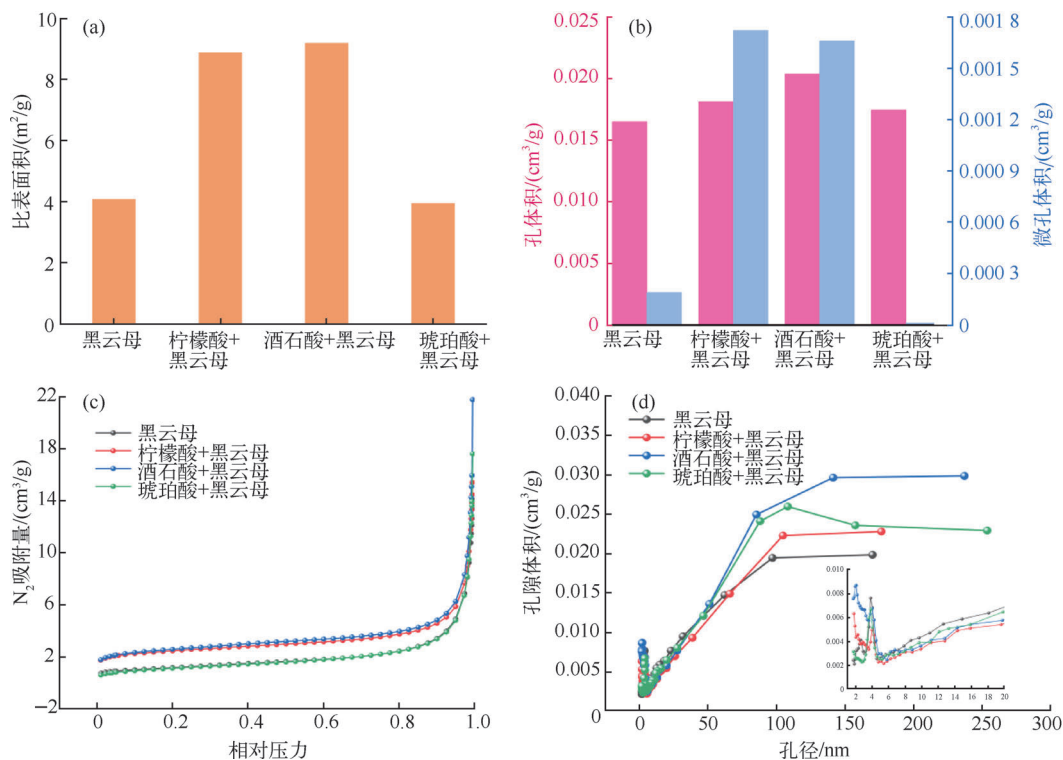


图9 黑云母被有机酸溶蚀前后孔隙参数的变化

Fig. 9 Changes in pore parameters of biotite before and after organic acid dissolution

2.2.5 基于配合化学的溶蚀机理探讨

综合试验结果与 PHREEQC 模拟分析,认为小分子有机酸对黑云母的溶蚀能力主要源于配体促进溶解机制。该机制包含以下 2 个层面:在矿物/溶液界面,有机酸阴离子(如 $C_6H_5O_7^{3-}$ 、 $C_4H_4O_6^{2-}$)通过羧基、羟基等官能团,与黑云母表面暴露的 Al、Fe 等活性金属位点形成稳定表面配合物,从而弱化矿物晶格中的金属-氧键,增强硅氧网络对质子攻击的敏感性;在溶液本体中,有机酸作为高效螯合剂,与溶出的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等金属离子形成稳定的可溶性配合物[如 $Fe(C_4H_4O_6)^+$ 、 $Al(C_6H_5O_7)$]。这一过程产生双重效应:一方面,显著降低游离 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的活度,有效抑制其氢氧化物沉淀的生成,与图 2、图 4、图 6 中饱和指数的变化趋势一致;另一方面,持续从反应体系中移出溶解产物,推动溶解平衡正向移动,为溶蚀过

程提供了持续的热力学驱动力。

以柠檬酸(H_3Cit)与 Al^{3+} 的配位反应为例(酒石酸、琥珀酸等的作用机理与此类似,但其配合物的稳定常数不同),系统阐述其配体促进溶解机制,该过程始于有机酸的逐步解离($H_3Cit \rightleftharpoons H^+ + H_2Cit^- \rightleftharpoons 2H^+ + HCit^{2-} \rightleftharpoons 3H^+ + Cit^{3-}$)及释放的 H^+ 对矿物的质子化溶解 [$K(Mg, Fe)_3Al(Si_3O_{10})F_2 + 10H^+ + 2H_2O \longrightarrow K^+ + 3(Fe^{3+}/Mg^{2+}) + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 2HF$]。溶出的 Al^{3+} 在溶液中进一步发生竞争反应:在低配体浓度下, Al^{3+} 易通过沉淀路径 ($Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(\text{无定形}) \downarrow + 3H^+$) 生成氢氧化物,抑制溶蚀持续进行;而在高配体浓度下, Al^{3+} 与 Cit^{3-} 形成稳定的 1:1 配合物 [$Al(Cit)$] 或在高配体浓度下进一步生成 [$Al(Cit)_2$] $^{3-}$, 从而有效降低 Al^{3+} 活度、抑制沉淀生成,并推动

溶解反应持续正向进行。

高浓度柠檬酸体系抑制沉淀的机制,本质上是配体浓度主导的“化学缓冲”效应:充足的配体可立即“捕获”溶解出的金属离子,形成可溶性配合物,从而将溶液中自由 $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 的活度压制在极低水平,使其无法达到氢氧化物的溶度积,进而抑制沉淀生成;同时,这创造了持续的溶解驱动力,形成“溶解-配合”的良性循环。相反,在低浓度条件下,配体严重不足,溶解出的金属离子无法被及时配合,导致局部自由离子浓度迅速超过溶度积而生成沉淀,这些沉淀覆盖矿物表面形成钝化层,阻碍了进一步的反应。

3种有机酸溶蚀效能的差异(酒石酸>柠檬酸>琥珀酸),可由其配体结构与配合稳定性的差异得到合理解释。酒石酸作为 α -羟基羧酸,能形成最稳定的五元环螯合物;柠檬酸虽配位点多,但空间位阻稍大;琥珀酸缺乏羟基,螯合能力最弱。因此,酒石酸在抑制 Al/Fe 沉淀、维持溶解推动力方面表现最为突出,导致了最显著的晶体结构破坏(XRD、SEM)和孔隙演化(BET)。

3 结论

1)在 0.25~10 g/L 范围内,柠檬酸、酒石酸和琥珀酸对黑云母的溶蚀效果显著,但琥珀酸相对较弱。在 10 g/L 条件下,柠檬酸和酒石酸都能有效促进主要阳离子的溶出;而琥珀酸对 K^+ 的溶出效果更显著,对其他离子的溶出量较少。

2)根据 XRD/SEM 分析结果可知,有机酸处理可破坏黑云母晶体结构,导致其表面出现裂纹、剥离及粗糙化等现象,破坏程度由强到弱依次为酒石酸、柠檬酸、琥珀酸。BET 测试结果表明,有机酸处理可增加黑云母的比表面积,扩展其孔隙结构。其中,酒石酸的作用最显著,可使样品的比表面积从 $4.0718\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $9.1845\text{ m}^2/\text{g}$,同时提升其吸附活性。

3)PHREEQC 模拟结果表明,有机酸通过与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 配合显著抑制二次沉淀的形成。高浓度有机酸可有效阻止 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和铁氧化物的沉淀,从而持续促进矿物溶解和离子释放;而在低浓度条件下,溶液易趋于饱和,二次沉淀更易形成,进而限制溶解过程的进行。

参考文献:

[1] 陈军强,曾威,王佳营,等.全球和我国铀资源供需

形势分析[J].华北地质,2021,44(2):25-34.

Chen Junqiang, Zeng Wei, Wang Jiaying, et al. Analysis of supply and demand situation of uranium resources in the world and China [J]. North China Geology, 2021, 44(2): 25-34.

[2] 李研,李明阳,刘晓辉.松辽盆地西部斜坡区姚家组和四方台组含铀砂岩地球化学特征[J].地质与资源,2025,34(3):291-301.

Li Yan, Li Mingyang, Liu Xiaohui. Geochemistry of uranium-bearing sandstones of Yaojia Formation and Sifangtai Formation in the western slope of Songliao Basin [J]. Geology and Resources, 2025, 34(3): 291-301.

[3] 杨润生,原渊.复杂组分砂岩铀矿的浸出工艺优化研究[J].湿法冶金,2025,44(4):482-488.

Yang Runsheng, Yuan Yuan. Optimization of leaching process for complex component sandstone uranium ore [J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(4): 482-488.

[4] 张字龙,王凤岗,贺锋,等.鄂尔多斯盆地新庄矿床红色铀矿石物质组成特征及矿化成因初探[J/OL].矿物学报,2025-07-25. <https://link.cnki.net/urlid/52.1045.P.20250725.1050.002>.

Zhang Zilong, Wang Fenggang, He Feng, et al. A preliminary study on the compositional characteristics and metallogenesis of the red uranium ore in the Xin Zhuang deposit of the Ordos Basin, China [J/OL]. Acta Mineralogica Sinica, 2025-07-25. <https://link.cnki.net/urlid/52.1045.P.20250725.1050.002>.

[5] 丁波,刘红旭,张宾,等.鄂尔多斯盆地纳岭沟铀矿床板状矿体形成机制:来自含矿层黏土矿物研究的制约[J].矿床地质,2020,39(1):184-195.

Ding Bo, Liu Hongxu, Zhang Bin, et al. Formation mechanism of tabular orebody in Nalinggou uranium deposit, Ordos Basin: Constraints on study of clay minerals from ore-bearing sandstone [J]. Mineral Deposits, 2020, 39(1): 184-195.

[6] Cai Y Q, Yi C, Zhang C. The geological characteristics and controlling factors of Nalinggou uranium deposits, northeastern Ordos Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(2): 1339-1340.

[7] Chen T, Liu J, Yang Y, et al. Study on precipitation and plugging mechanism in $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ in-situ leaching of uranium in Nalinggou uranium deposit [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024, 333(12): 1-14.

[8] 张诗明,伍琴琴,黄爱武,等.液氮冻融下砂岩力学

- 特性及孔隙结构演化研究[J]. 铀矿冶, 2026, 45(1): 1-9.
- Zhang Shiming, Wu Qinqin, Huang Aiwu, et al. Mechanical properties and pore structure evolution of sandstone under liquid nitrogen freezing and thawing [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2026, 45(1): 1-9.
- [9] 卫海洋, 郑永香, 张傲. 低渗砂岩铀矿水力压裂增渗裂纹扩展规律研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2025, 77(2): 186-194.
- Wei Haiyang, Zheng Yongxiang, Zhang Ao. Extension law of hydraulic fracture in low-permeability sandstone uranium ore[J]. Nonferrous Metals(Mining Section), 2025, 77(2): 186-194.
- [10] 张友澎, 赵利信, 王亚奴, 等. 高能气体致裂技术在低渗砂岩型铀矿地浸开采中的应用[J]. 铀矿冶, 2024, 43(3): 1-8.
- Zhang Youpeng, Zhao Lixin, Wang Yanu, et al. Application of high energy gas fracturing in in-situ leaching of low-permeable sandstone uranium deposit[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2024, 43(3): 1-8.
- [11] 郑永香, 杨浩天, 王伟, 等. 爆破作用对低渗砂岩铀矿增渗效果的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(10): 75-86.
- Zheng Yongxiang, Yang Haotian, Wang Wei, et al. Influence of blasting on infiltration enhancement of low permeability sandstone uranium ore[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2023(10): 75-86.
- [12] 王悦, 桂荣. 有机酸对低渗透砂岩铀矿溶蚀作用试验研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2025, 39(1): 20-25.
- Wang Yue, Gui Rong. Experimental study on the dissolving effect of organic acids on low permeability sandstone uranium ore[J]. Journal of University of South China: Science and Technology, 2025, 39(1): 20-25.
- [13] 王建萍, 李琼芳, 董发勤, 等. 3种常见细菌胞外特征有机酸对方解石的溶蚀研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(3): 387-392.
- Wang Jianping, Li Qiongfang, Dong Faqin, et al. A study of the dissolution of calcite by three common bacterial typical extracellular organic acids [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2015, 34(3): 387-392.
- [14] Ahmed E, Holmström S J M. Microbe-mineral interactions: the impact of surface attachment on mineral weathering and element selectivity by microorganisms [J]. Chemical Geology, 2015, 403: 13-23.
- [15] Mccutcheon J, Nothdurft L D, Webb G E, et al. Beachrock formation via microbial dissolution and reprecipitation of carbonate minerals [J]. Marine geology, 2016, 382: 122-135.
- [16] Ouyang B J, Akob D M, Dunlap D, et al. Microbially mediated barite dissolution in anoxic brines [J]. Applied geochemistry, 2016, 76: 51-59.
- [17] 凌阳, 张辉, 李峰, 等. 小分子有机酸对绿泥石的溶蚀作用试验研究[J]. 采矿技术, 2025, 25(6): 257-266.
- Ling Yang, Zhang Hui, Li Feng, et al. Experimental study on the dissolution effect of small-molecule organic acids on chlorite [J]. Mining Technology, 2025, 25(6): 257-266.
- [18] 窦亮彬, 王婷, 方勇, 等. 碳酸溶蚀对砂岩储层物性特征及孔隙结构的影响[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2024, 56(2): 1-10.
- Dou Liangbin, Wang Ting, Fang Yong, et al. The influence of carbonate dissolution on physical properties and pore structure of sandstone reservoir [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2024, 56(2): 1-10.
- [19] 王昭凯, 牟倩楠, 赵红雨, 等. 基于动静态实验与核磁共振技术的低渗透砂岩储层酸岩溶蚀机制研究[J]. 石油钻采工艺, 2025, 47(4): 452-463.
- Wang Zhaokai, Mou Qiannan, Zhao Hongyu, et al. Study on acid rock dissolution mechanism of low-permeability sandstone reservoirs based on dynamic and static experiments and nuclear magnetic resonance technology [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2025, 47(4): 452-463.
- [20] 张绍辉, 刁丽颖, 吴雪松, 等. 黄骅拗陷下石盒子组储层特征及溶蚀孔隙成因分析[J]. 录井工程, 2021, 32(4): 127-132.
- Zhang Shaohui, Diao Liying, Wu Xuesong, et al. Reservoir characteristics of the lower Shihezi formation in Huanghua Depression and causes of dissolved pores [J]. Mud Logging Engineering, 2021, 32(4): 127-132.
- [21] 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 不同温度条件下乙酸对长石溶蚀过程的实验研究[J]. 沉积学报, 1995, 13(1): 7-17.
- Huang Sijing, Yang Jun, Zhang Wenzheng, et al. Experimental study of feldspar dissolution by ace-

- tic acid at different burial temperatures [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(1): 7-17.
- [22] 张宾,刘红旭,丁波,等.鄂尔多斯盆地纳岭沟铀矿床岩石学、矿物学特征及其对铀成矿作用的指示意义[J]. *地质论评*, 2020, 66(2): 410-424.
- Zhang Bin, Liu Hongxu, Ding Bo, et al. Petrological and mineralogical characteristics of Nalinggou uranium deposit in Ordos Basin and its indicative significance for uranium mineralization [J]. *Geological Review*, 2020, 66(2): 410-424.

Dissolution Effect of Small Molecule Organic Acids on Biotite

WANG Can^{1,2}, LING Yang^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, LI Feng^{1,2}, DING Dexin^{1,2}

(1. National Defense Key Discipline Laboratory of Uranium Mining and Metallurgy Biotechnology,

University of South China, Hengyang 421000, China;

2. College of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421000, China)

Abstract: To enhance the leachability of low-permeability uranium-bearing strata during in-situ leaching of uranium, biotite—a mineral commonly enriched in the Nalinggou sandstone type uranium deposit, which often leads to localized densification and impeded fluid flow—was systematically investigated for its dissolution behavior in the presence of three low-molecular-weight organic acids: citric acid, tartaric acid, and succinic acid. A comparative study was conducted through dissolution experiments and PHREEQC simulations, combined with analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. The research focused on the mechanisms of structural alteration, cation release characteristics, and pore parameter evolution of biotite under varying organic acid concentrations. The results demonstrate that organic acids significantly enhance biotite dissolution, leading to increased cation release, aggravated crystal structure degradation, and expanded specific surface area and pore volume. These effects intensify with higher acid concentrations. Among the tested acids, tartaric acid exhibited the most pronounced dissolution effect, increasing the specific surface area from 4.071 8 m²/g to 9.184 5 m²/g. PHREEQC simulations revealed that organic acids effectively inhibit the precipitation of Al(OH)₃ and iron oxides by complexing with Al³⁺ and Fe³⁺, thereby prolonging the mineral dissolution process. The study indicates that low-molecular-weight organic acids can improve the permeability of uranium-bearing layers by enhancing mineral dissolution and optimizing pore structure. These findings provide a theoretical foundation and technical support for improving uranium leachability.

Key words: biotite; organic acids; dissolution; porosity; permeability; in-situ leaching of uranium; sandstone type uranium deposit