

文章编号:1673-0062(2014)03-0039-07

## 华南某花岗岩型铀矿床矿石地质特征 对铀浸出动力学的影响

蒋卫士,谭凯旋\*,谢焱石,胡 杨

(南华大学 核资源工程学院,湖南 衡阳 421001)

**摘 要:**华南花岗岩型铀矿床是我国重要的铀资源之一,主要采用堆浸法提取铀.本文实验研究了铀矿石的地质地球化学特征对铀浸出的影响.根据地质地球化学特征,铀矿石可以分为 2 个类型,Ⅰ类是发育赤铁矿化,呈暗红色,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高,Ca、Mg、Al 含量较低;Ⅱ类是发育绢云母化和碳酸盐化,呈灰绿色,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低,Ca、Mg、Al 含量较高.铀浸出动力学受表面化学反应控制,矿石的地质地球化学特征对铀的浸出有显著影响,Ⅰ类矿石铀的浸出率、铀浓度和浸出速率常数显著高于Ⅱ类矿石.矿石中的赤铁矿为铀浸出提供氧化剂 Fe<sup>3+</sup>,从而促进铀的浸出;碳酸盐矿物一方面消耗酸,另一方面形成沉淀物,从而对铀浸出产生不利影响.

**关键词:**铀;浸出动力学;花岗岩型铀矿;地质和地球化学特征

**中图分类号:**TD983 **文献标识码:**A

## The Influence of Geologic Feature of Ores on Kinetics of Uranium Leaching from Some Granite Uranium Deposit in South China

JIANG Wei-shi, TAN Kai-xuan\*, XIE Yan-shi, HU Yang

(School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The granite uranium deposits in south China are one of important uranium resources, and uranium is mainly extracted using heap leaching. The influence of geological and geochemical characteristics of ores on uranium leaching was experimentally studied in this paper. According to geological and geochemical characteristics, uranium ores can be divided into two types: type I is kermesinus with hematization, and high content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, low content of Ca, Mg, Al-bearing minerals; type II is grayish-green with sericitization, carbonatation, low content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and high content of Ca, Mg, Al-bearing minerals. The ki-

收稿日期:2014-04-18

基金项目:国家自然科学基金项目资助(91026015)和国防基础基金资助项目(B3720110004).

作者简介:蒋卫士(1987-),男,河南漯河人,南华大学核资源工程学院硕士研究生.主要研究方向:溶浸采矿.\*通讯作者.

netics of uranium leaching are controlled by surface chemical reaction. The uranium leaching is affected obviously by geological and geochemical characteristics of ores. The leaching efficiency, concentration and leaching rate constant of uranium for type I ores are higher than for type II ores. The dissolution of hematite from ores provide oxidant  $Fe^{3+}$  which promote uranium leaching. But carbonate minerals can consume acid and form new precipitates thus be unfavourable to uranium leaching.

**key words:** Uranium; leaching kinetics; granite uranium deposit; geologic and geochemical feature

## 0 引言

花岗岩型铀矿床是我国四大主要的铀矿类型之一,泛指产在花岗岩体内部或其外接触带断裂构造中的中低温热液铀矿床。华南是我国花岗岩型铀矿床的主要分布地。自50年代末期在贵东岩体中首先发现该类铀矿床以来,历经多年的普查、勘探和科学研究,对产铀花岗岩和花岗岩型铀矿床的地质地球化学特征及其成因等方面,已经有了较深入的认识<sup>[1-2]</sup>。这类铀矿床具有品位低、埋藏深度大、矿物成分复杂、采冶难度大、生产成本高等特征,目前,这类矿床主要采用堆浸技术提取铀。堆浸技术作为一种新的湿法冶金方法已广泛应用于低品位矿石的提取,包括铜、金、银、铀等,国内外很多学者针对堆浸过程中如何提高浸出率和回收率、缩短浸出周期、降低试剂消耗等开展了实验和理论研究<sup>[3-10]</sup>,包括矿石粒度的影响、矿堆渗透性,试剂的种类、浓度及布液强度、氧化剂的使用、强化浸出措施、优化设计、计算机模拟等。近年来一些研究人员不断认识到矿床的地质特征和成因对矿石的加工和金属的提取有重要的作用<sup>[11-13]</sup>,并提出了地质冶金学(Geometallurgy)这一新的研究方向<sup>[14]</sup>。本文以华南某花岗岩型铀矿为对象,通过实验研究矿石的地质特征对铀浸出动力学的影响。

## 1 样品与实验方法

### 1.1 矿床地质概况及样品特征

本次研究样品均采自粤北地区的棉花坑铀矿床,该矿床位于诸广山复式岩体东南部,由NE向棉花坑断裂和北西向油洞断裂夹持的区域内,铀矿体产于其中一组近南北向展布的构造蚀变带中。矿床上部围岩为印支期油洞岩体中粒-中细粒斑状二云母花岗岩,矿床中、下部围岩为燕山早期长江岩体中粒黑云母花岗岩,并伴有幔源基性脉岩贯入。

矿床热液活动可划分为矿前期、成矿期和矿后期3个阶段。其中矿前期还可分为碱交代高温石英脉和含钨石英脉两个热液活动亚阶段;成矿期可分为含铀隐晶—微晶石英脉和含铀紫黑色萤石脉两个亚阶段;矿后期可分为粘土—条带状萤石—石英脉和方解石脉—晶洞石英两个亚阶段。

围岩蚀变相当发育,其中高温热液蚀变有云英岩化、碱性长石化;中低温热液蚀变有硅化、绢云母化、赤铁矿化、黄铁矿化、萤石化、绿泥石化、碳酸盐化和高岭石化等。空间上与铀矿化紧密伴生的蚀变主要是硅化、赤铁矿化、黄铁矿化及紫黑色萤石化。矿石的物质成分比较简单,矿石矿物以沥青铀矿为主,另有少量的铀黑、硅钙铀矿等铀的次生矿物。沥青铀矿主要呈肾状、葡萄状、皮壳状和分散球粒状等形式产出。其中存在于红色微晶石英脉中的沥青铀矿以微球粒状为主,粒度小,单个沥青铀矿粒度介于 $21\ \mu\text{m} \times 14\ \mu\text{m}$ 至 $0.4\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$ 之间;而存在于灰黑色和白色微晶石英脉中的沥青铀矿呈细粒状或微粒集合体产出,粒度较大(最大可达 $1.8\ \text{mm} \times 1.0\ \text{mm}$ )。与沥青铀矿伴生的金属矿物主要是黄铁矿,其次为赤铁矿和少量的方铅矿等;伴生的脉石矿物有微晶石英、萤石、方解石和少量绿泥石、绢云母等。

研究样品采自该矿床近南北走向的9号矿脉,其中样品A-K-1和A-K-2采自-50米中段矿脉北端2号穿脉,样品A1-K-1和A1-K-2采自-50米中段矿脉南端21号穿脉。样品A2-K-1采自-100米中段北端的1号穿脉。每个样品采用化学分析法分析了铀品位和主要化学成分,样品主要地质地球化学特征列于表1。总的来说,这些样品的地质地球化学特征可以分为2个主要类型:Ⅰ类,有赤铁矿化、颜色为暗红色,Ca、Mg、Al含量较低;Ⅱ类,发育绢云母化、碳酸盐化,颜色为灰绿色,Ca、Mg、Al含量较高,CaO含量大于2%(一般不适合于酸法浸出<sup>[15]</sup>)。

表1 铀矿样品的主要地质地球化学特征

Table 1 The main characteristics of geology and geochemistry of ore samples

样号	U (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	地质特征
A-K-1	0.054 1	90.33	1.19	3.59	0.24	3.37	绢云母化、碳酸盐化、硅化,浅灰绿色
A-K-2	0.083 0	85.11	1.90	0.31	0.96	9.56	绢云母化、硅化、赤铁矿化,灰绿色夹肉红色
A1-K-1	0.124 7	89.04	1.73	1.93	0.33	5.28	赤铁矿化、硅化,暗肉红色
A1-K-2	0.074 0	80.91	1.79	8.72	0.13	2.33	绢云母化、碳酸盐化、硅化,灰绿色
A2-K-1	0.147 0	88.76	3.72	0.77	0.28	3.32	赤铁矿化、硅化,暗红色

## 1.2 实验方法

对每个样品破碎至相同的粒度分布,将50 g样品置于250 mL的锥形瓶中,然后加入150 mL浓度为10 g/L的稀硫酸溶液(液固比为3:1),再加入3.75 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)作氧化剂.按一定的时间间隔(12 h)取溶液样进行分析,每次取20 mL上层浸出清液,为保证固液比不发生变化,取样后立即加入20 mL浓度为10 g/L的稀硫酸溶液.每次取样前2 h,轻微摇动锥形瓶,以保证溶液的均质性.用中速定性滤纸过滤所取溶液,静置10 min,然后分别测定pH值、电位和U浓度.

铀浓度的测定采用TiCl<sub>3</sub>还原-NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>氧化滴定法.将15% TiCl<sub>3</sub>溶液滴加到所取的浸出液中使其呈现稳定的紫色然后再过量两滴,在不断摇动下再滴加亚硝酸钠(15%)至溶液中棕褐色消失,快速加入5 mL尿素(20%),用手摇动溶液至大量气泡消失,放置5 min;最后向溶液中加入三滴二苯胺磺酸钠,用NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>标准溶液滴定至微紫色,30 s不消失为终点.根据滴定结果计算浸出铀的浓度:

$$C = \frac{V_1 T}{V_2} \quad (1)$$

式中C为浸出液铀浓度(mg/mL);V<sub>1</sub>为滴定消耗NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>标准溶液的体积(mL);V<sub>2</sub>为滴定铀溶液的体积(mL);T为NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>标准溶液对铀的滴定度(本次为0.201 6 mg/mL).

实验完成后根据每次测定的浸出液铀浓度计算每次取样时刻的累积铀浸出率:

$$x_1 = \frac{150C_1}{mC_0} \quad (2a)$$

$$x_2 = \frac{150C_2 + 20C_1}{mC_0} \quad (2b)$$

$$x_n = \frac{150C_n + 20(C_1 + C_2 + \dots + C_{n-1})}{mC_0} \quad (2c)$$

式中x<sub>n</sub>为第n此取样时的累积铀浸出率;C<sub>n</sub>为第

n次取样分析的浸出液铀浓度(mg/mL);C<sub>0</sub>为矿石样品的铀品位(%);m为实验用样品的质量(mg).

## 2 结果和讨论

实验结果列于表2.

A-K-1、A-K-2、A1-K-1、A1-K-2和A2-K-1等5个样品浸出实验过程中浸出液的pH值都较低,平均pH值分别为1.47、1.21、1.38、2.31、1.26,并且随浸出时间的变化都较小.说明铀矿石的耗酸矿物含量比较低,适合于酸法浸出.其中样品A1-K-2浸出过程中的pH值相对较高,说明含有少量的耗酸矿物.电位测量结果也表明,A-K-1、A-K-2、A1-K-1、A1-K-2和A2-K-1等5个样在浸出过程中浸出液电位平均值分别为559、565、571、535、571 mV,电位都比较高且在浸出过程中变化比较小,其中样品A1-K-2的电位相对低一些.

5个样品浸出液铀浓度存在较大差异,实验结束后浸出液最终铀浓度最高的为样品A2-K-1,达到76.36 mg/L,其次为样品A1-K-1(45.08 mg/L);而最低的为样品A-K-1,仅7.3 mg/L.铀浸出率也是A2-K-1样品最高(图1),实验结束后最终浸出率为38.5%;最低的为样品A-K-1,为14.5%.

根据矿石浸出的核缩减模型<sup>[16-18]</sup>,其浸出过程或者受反应物通过溶液边界层或固体产物层的扩散控制,或者受表面化学反应控制.对于如下反应:



如果反应是受扩散控制,其简化的速率方程可以表示为:

$$1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = \frac{6M_B DC_A t}{\rho_B ar_0^2} = k_d t \quad (4)$$

表2 实验结果

Table 2 Experimental results

时间/h	A-K-1			A-K-2			A1-K-1			A1-K-2			A2-K-1		
	U/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH	EV/mV												
12	4.42	1.58	564	11.89	1.17	572	18.27	1.44	574	6.77	2.31	529	28.86	1.38	578
24	4.94	1.60	578	13.19	1.21	573	19.98	1.45	572	7.57	2.59	532	31.84	1.28	568
36	5.38	1.65	559	14.44	1.23	567	21.89	1.50	573	8.37	2.50	538	34.99	1.32	570
48	5.79	1.55	552	15.81	1.24	568	23.88	1.45	569	8.71	2.38	530	38.21	1.30	562
60	6.19	1.48	545	17.15	1.19	553	25.83	1.40	565	9.23	2.35	525	41.51	1.25	558
72	6.35	1.46	543	17.75	1.21	555	27.89	1.39	564	9.71	2.34	524	44.78	1.24	556
84	6.38	1.47	544	18.23	1.23	557	30.22	1.37	563	10.15	2.32	521	48.59	1.24	555
96	6.45	1.44	542	19.04	1.22	556	32.28	1.36	562	10.55	2.33	525	51.86	1.25	557
108	6.46	1.43	541	19.49	1.19	552	34.61	1.34	560	11.05	2.29	519	55.67	1.25	558
120	6.55	1.45	539	20.28	1.21	551	36.09	1.35	558	11.54	2.28	522	58.21	1.24	561
132	6.56	1.47	536	21.04	1.22	550	37.33	1.35	554	12.01	2.26	518	61.20	1.23	560
144	6.65	1.48	535	21.23	1.23	548	38.45	1.36	556	12.60	2.28	516	63.98	1.25	557
156	6.88	1.39	594	21.46	1.17	585	39.46	1.32	595	13.18	2.26	558	66.40	1.24	610
168	7.04	1.41	585	21.71	1.21	576	40.92	1.34	590	13.68	2.23	560	68.99	1.24	595
180	7.12	1.38	581	21.87	1.22	578	42.21	1.35	591	14.22	2.20	555	71.94	1.23	590
192	7.25	1.39	581	22.31	1.23	580	43.73	1.33	581	14.72	2.21	558	74.00	1.20	589
204	7.30	1.37	579	22.861	1.22	578	45.08	1.32	580	15.21	2.18	561	76.36	1.21	585

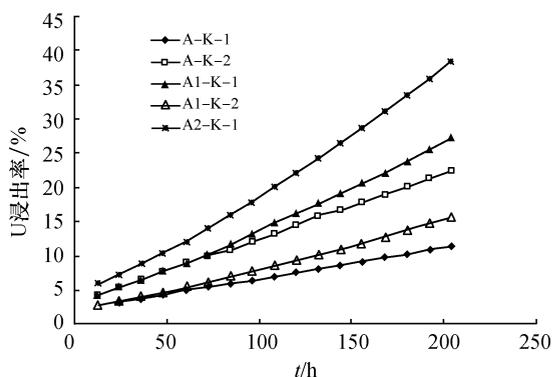


图 1 铀浸出率随时间的变化

Fig. 1 The leaching rate of uranium against time

如果浸出受表面化学反应控制, 则速率方程表示为:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k_c M_B C_A}{\rho_B a r_0} t = k_r t \quad (5)$$

式中  $x$  为已反应分数;  $k_c$  为动力学常数;  $M_B$  为固体的摩尔质量;  $C_A$  为溶解的溶浸剂  $A$  的浓度;  $\rho_B$  为矿

石的平均摩尔密度;  $a$  为浸出反应中反应物的化学计量系数;  $r_0$  为固体颗粒的初始半径;  $k_d$  和  $k_r$  分别为扩散控制和化学反应控制的表现速率常数,  $t$  为反应时间。

方程(4)和(5)表明, 如果是扩散控制浸出速率, 则方程(4)的左边与时间之间必定呈线性关系拟合直线的斜率就是表现速率常数  $k_d$ ; 如是表面化学反应控制浸出速率, 则方程(5)的左边与时间之间必定呈线性关系, 其拟合直线的斜率即使表观速率常数  $k_r$ 。

应用 2 个动力学方程对实验数据进行动力学分析, 结果(图 2)表明, 方程(4)的线性拟合度(图 2a)比较低, 而方程(5)的线性拟合度均较高(图 2b~图 2f), 相关系数  $R^2$  在 0.988~0.999。因此, 铀的浸出反应是受表面化学反应控制的, 铀浸出反应的表现速率常数为 0.000 161~0.000 675/h。不同样品的反应速率常数相差很大, 速率最大的样品是 A2-K-1, 最小的是 A-K-1, 二者相差 4 倍多。

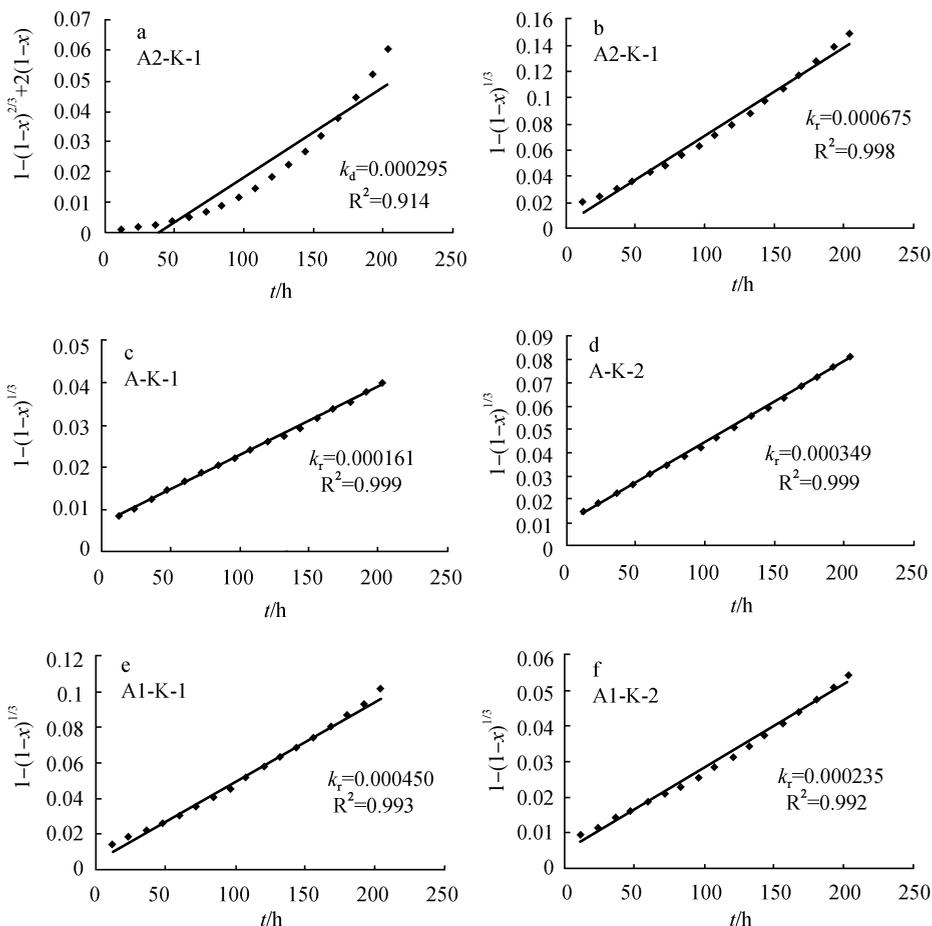
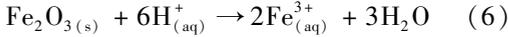


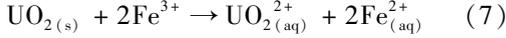
图 2 铀浸出动力学图解

Fig. 2 Kinetics plot of uranium leaching

综合上述,矿石中铀的浸出与其地质地球化学特征有密切的关系,第I类矿石样品的铀浸出率、浸出液铀浓度和浸出速率常数显著大于第II类矿石样品.第I类矿石样品发育赤铁矿化,因而呈暗红色,在硫酸浸出过程中赤铁矿发生如下反应:

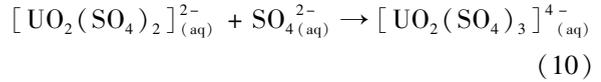
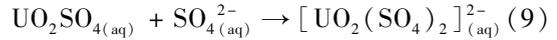
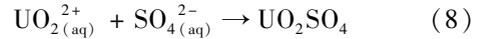


所释放出来的  $\text{Fe}^{3+}$  可以作为铀矿物浸出反应的氧化剂:



氧化产生的铀酰离子进一步形成各种硫酸铀

酰络合物:



因此赤铁矿化的矿石有利于铀的浸出,实验结果也表明,铀浸出速率常数与样品中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量呈明显的正相关关系, $k$  值随  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的增高而增大(图3a).

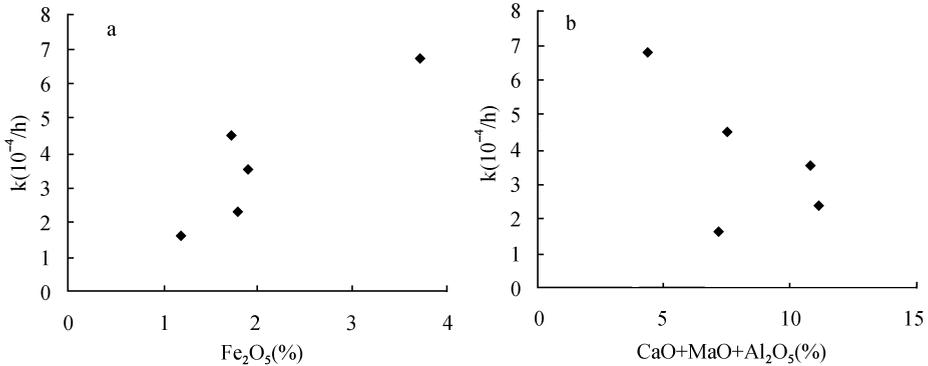
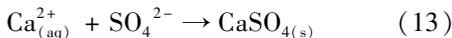
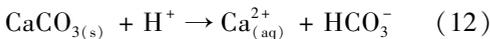
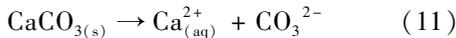


图3 铀浸出速率常数与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量(a)和Ca、Mg、Al含量(b)的关系

Fig. 3 The rate constant of uranium leaching vs content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a) and Ca - Mg - Al (b)

第II类矿石样品主要发育绢云母化、碳酸盐化,其Ca、Mg、Al含量较高,这些都是不利于铀浸出的,如Ca碳酸盐矿物在浸铀过程中将发生如下反应:



因此,矿石中的碳酸盐矿物对铀的浸出有二方面的不利影响:1)消耗溶浸液中的酸;2)形成 $\text{CaSO}_4$ 沉淀物一方面堵塞孔隙降低溶浸液在矿石堆中的渗透性、另一方面覆盖在矿石表面阻碍了铀矿物与溶液的接触.从实验结果可以看出(图3b),铀浸出速率常数 $k$ 随矿石样品Ca、Mg、Al含量的增高而减小.

综合上述,矿石的成因和地质地球化学特征对铀的浸出铀显著影响,发育赤铁矿化的矿石有利于铀的浸出,铀浸出速率较快;而发育绢云母化、碳酸盐化的矿石不利于铀的浸出,铀浸出速率较慢.因此,在铀矿的堆浸中最好将二类矿石分别进行浸出,并且这两类矿石根据颜色就能较好地分开.

### 3 结论

通过对华南某花岗岩型铀矿床的地质地球化学特征分析和铀浸出实验,得到如下初步结论:

1)根据地质地球化学特征,矿石可以分为二大类型,第I类为暗红色,发育赤铁矿化;第II类呈灰绿色,发育绢云母化和碳酸盐化.

2)铀浸出动力学受表面化学反应控制,矿石的地质地球化学特征对铀浸出动力学有显著影响,第I类矿石铀浸出速率明显快于第II类矿石.

3)矿石中的赤铁矿为铀浸出提供氧化剂 $\text{Fe}^{3+}$ ,从而促进铀的浸出;碳酸盐矿物一方面消耗酸,另一方面形成沉淀物,从而对铀浸出产生不利影响.

### 参考文献:

- [1] 杜乐天. 花岗岩型铀矿文集[M]. 北京:原子能出版社,1982
- [2] 张祖还,章邦桐. 华南产铀花岗岩及有关铀矿床研究[M]. 北京:原子能出版社,1991.
- [3] 李尚远. 铀、金、铜矿石堆浸原理与实践[M]. 北京:原子能出版社,1997.

- [4] Lizama H M, Harlamovs J R, McKay D J, et al. Heap leaching kinetics are proportional to the irrigation rate divided by heap height[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(6):623-630.
- [5] Padilla G A, Cisternas L A, Cueto J Y. On the optimization of heap leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(9):673-678.
- [6] Lwambiyi M, Maweja K, Kongolo K, et al. Investigation into the heap leaching of copper ore from the Disele deposit[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1/2):177-180.
- [7] 曾毅君, 牛玉清, 张飞凤, 等. 中国铀矿冶生产技术进展综述[J]. *铀矿冶*, 2003, 22(1):24-28.
- [8] 谭建华, 韩伟, 黄云柏, 等. 南方某铀矿石堆浸酸度试验[J]. *铀矿冶*, 2008, 27(4):221-224.
- [9] 邓建国, 朱曙光, 张绍锡, 等. 提高堆浸液 U 浓度的途径探讨[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2012, 26(2):23-25.
- [10] Mousavi S M, Jafari A, Yaghmaei S, et al. Computer simulation of fluid motion in a porous bed using a volume of fluid method; Application in heap leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(10):1077-1083.
- [11] Helle S, Jerez O, Kelm U, et al. The influence of rock characteristics on acid leach extraction and re-extraction of Cu-oxide and sulfide minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(1):45-50.
- [12] Suazo C J, Kracht W, Alruiz O M. Geometallurgical modelling of the Collahuasi flotation circuit[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(2):137-142.
- [13] Olubambi P A, Ndlovu S, Potgieter J H, et al. Effects of ore mineralogy on the microbial leaching of low grade complex sulphide ores[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 86(1/2):96-104.
- [14] Howell R J, Grogan J, Hutton-Ashkenny M, et al. Geometallurgy of uranium deposits[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(12):1305-1313.
- [15] IAEA. Manual of Acid In Situ Leach Uranium Mining Technology. IAEA-TECDOC-1239, Vienna, 2001.
- [16] Levenspiel O, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Wiley, New York, NY, 1972.
- [17] Miki H, Nicol M. The kinetics of the oxidation of iron (II) by chlorate in the leaching of uranium ores[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 100(1/2):47-49.
- [18] Crundwell F K. Progress in the mathematical modelling of leaching reactors[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 39(1/2/3):321-335.

(上接第38页)

- [4] 周倩, 梅水泉, 王宾海, 等. 湖南省川口矿田外围钨成矿规律及靶区预测研究[R]. 衡阳:湖南省核工业地质局三〇六大队, 2010.
- [5] 刘树生, 曾志方, 赵永鑫. 湖南道县大坳岩体型钨锡矿床地质特征与成因探讨[J]. *中国地质*, 2007, 34(4):657-667.
- [6] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984.
- [7] 王蝶, 等. 与花岗岩岩浆系统有关的石英脉型钨矿和斑岩型铜矿成矿流体特征比较[J]. *地学前缘(中国地质大学(北京);北京大学)*, 2011, 18(5):121-131.
- [8] Wood S A, Samson I M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments; I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, p, pH, and  $m_{(NaCl)}$  [J]. *Economic Geology*, 2000, 95(1):143-182.
- [9] 刘本立, 臧启家, 周岳明. 矿物包裹体地球化学找矿模式[J]. *地质与勘探*, 1991, 27(1):22-26.
- [10] 湖南省衡南县川口矿田窑木岭钨矿区详查地质报告[R]. 湖南省有色地质勘查局 214 队, 1988.
- [11] Sasaki A, Ishihara S. Sulfur isotope compositions of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan [J]. *Contrib. Mineral. Petrol*, 1979, 68:107-115.