

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.04.011

基于 PHREEQC 模拟分析 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 对 退役铀矿山采区地下水生态的修复

王晓玘

(南昌大学 科学技术学院, 南昌 330000)

摘要:酸法原地浸采铀作为回收铀资源首选工艺,不可避免会存在部分铀进入地下水污染生态环境,而采用还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 将游离的铀还原固定可高效解决此类问题。为此,针对某酸法地浸采铀退役铀矿山地下水铀污染,采用 PHREEQC 模拟分析 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定地下水中可溶性铀的机制,讨论 NaHCO_3 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀的影响。模拟结果表明:1)该区域地下水中铀以 U(VI) 为主,其中 UO_2SO_4 、 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 为优势物种,分别占 63.60%、32.35% 和 3.89%;2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀时,会降低地下水 Eh 值和 Fe(III) 浓度,增强地下水还原性,促进沥青铀矿和黄铁矿沉淀,但会造成地下水酸化和高 SO_3^{2-} 浓度;3) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在还原固定可溶性铀时,减轻了地下水酸化,增强了对 U(VI) 和 SO_3^{2-} 的去除,对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀的影响较小,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 浓度比为 1:1 至 1:1.5 时修复效果最佳。

关键词:退役铀矿山; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; 还原固定铀; PHREEQC; 反应路径模拟

中图分类号: X52; X591

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)04-0094-08

Ecological Restoration of Groundwater in Decommissioned Uranium Mining Area by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Based on PHREEQC Simulation

WANG Xiaopin

(College of Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330000, China)

Abstract: Acid in-situ leaching of uranium is the preferred process for recovering uranium resources, some uranium will inevitably flow into groundwater and pollute the ecological environment. However, the reduction and fixation of free uranium with the reductant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ can effectively solve this problem. Therefore, the mechanism of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduction and fixation of soluble uranium in the groundwater of a decommissioned uranium mine in the acid leaching method was simulated and analyzed using PHREEQC, and the influence of NaHCO_3 on $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduction of fixed soluble uranium was discussed. The simulation results show that: 1) U(VI) is the dominant uranium in the groundwater of this area, in which UO_2SO_4 , UO_2^{2+} and $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ are the dominant species, accounting for 63.60%, 32.35% and 3.89% respectively. 2) The reduction of fixed soluble uranium by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ can reduce the Eh value and Fe(III) concentration of groundwater, enhance the reducibility of groundwater, and promote the precipitation of uraninite and pyrite, but cause acidification and high SO_3^{2-} concentration of groundwater. 3) When reducing fixed soluble uranium, $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ alleviates groundwater

收稿日期: 2023-11-20

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目(191558); 江西省高等学校教学改革研究课题(JXJG-21-30-5)

作者简介: 王晓玘(1983-), 女, 硕士, 副教授

acidification, enhances the removal of $U(VI)$ and SO_3^{2-} , and has little effect on the reduction of fixed soluble uranium by $Na_2S_2O_4$. The optimum remediation effect is achieved when the concentration ratio of $Na_2S_2O_4$ to $NaHCO_3$ is between 1:1 and 1:1.5.

Key words: decommissioned uranium mine; $Na_2S_2O_4$; reduction and fixation of uranium; PHREEQC; reaction path simulation

酸法原位地浸采铀因其成本低,启动时间短,安全性高,不受地表地形和地表水的干扰,劳动力需求低等优点,已成为相对于传统露天开采和地下开采铀矿的主要回收铀技术^[1-5]。然而,开采时注入的酸会与矿石反应释放出部分放射性铀,不可避免地会直接进入地下水,造成周边地下水污染及生态破坏^[6-9]。尤其我国西北地区已退役或即将退役的铀矿山水中,均出现了明显的地下水中铀超标问题^[10-13]。因此,探究还原剂对退役铀矿山水中可溶性铀的还原固定,对于退役采区地下水生态环境的原位修复具有重要意义。

对地浸矿山水中可溶性铀的还原固定修复一直是研究热点^[14-16]。阮家剑等^[17]利用 PHREEQC 模拟分析了西北某地浸铀矿山退役采区地下水中铀种态随水化学环境变化,发现铀在酸性条件下 UO_2SO_4 为优势种态,中性条件下 $UO_2(OH)_2$ 为优势种态,碱性条件下 $UO_2(OH)_3^-$ 为优势物种,温度和 NO_3^- 浓度对铀的优势种态影响较小,为地下水铀污染治理提供理论依据。张琪等^[18]采用硅酸钠溶液、磷酸二氢钾溶液、硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液与含铀地下水混合分析确定了铀的浓度变化,发现硅酸盐-磷酸盐可有效去除地下水中的铀。NOUBACTEP 等^[19]研究了 FeS_2 和 MnO_2 作为零价铁 (ZVI) 材料去除水中铀的潜在作用,提出了铀与铁腐蚀产物共沉淀是去除铀的第一机制。ZHANG 等^[20]研究了循环进水中添加碱的 $U(VI)$ 污染沉积物柱中的反应运移模拟,发现 $U(VI)$ 可以被缓慢沉淀的带有 pH 依赖表面电荷的 Al 吸附,从而有效去除地下水中的铀,该模型可用于预测野外尺度下 $U(VI)$ 的固存和修复效果。CLAPP 等^[21]在研究原位地浸采铀对德克萨斯州南部地下水质量的影响中,利用 PHREEQC 模拟了两种不同还原剂氢气 (H_2) 和连二亚硫酸钠 ($Na_2S_2O_4$) 诱导 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$ 的过程,发现 H_2 还原铀、铁和硫酸盐的效果显著,而 $Na_2S_2O_4$ 只显示铀和铁的还原。而由于 H_2 会与硫酸盐发生还原反应被消耗,因此 $Na_2S_2O_4$ 相比 H_2 可修复更大的影响范围。

本文基于西北某酸法地浸采铀退役铀矿山水下

水中遗留的铀污染问题,利用地球化学模拟软件 PHREEQC 开展反应路径模拟,探索 $Na_2S_2O_4$ 还原固定地下水中可溶性铀的机制,在此基础上,采用 $Na_2S_2O_4$ 和 $NaHCO_3$ 组合还原固定地下水中可溶性铀,对比分析 $Na_2S_2O_4$ 和 $NaHCO_3$ 不同浓度比对还原固定可溶性铀的影响及 $NaHCO_3$ 在 $Na_2S_2O_4$ 还原固定可溶性铀时的作用,从而为退役铀矿山水生态环境的原位修复提供参考。

1 研究方法

1.1 地下水初始条件

选取我国西北某酸法地浸采铀退役铀矿山水的地下水,该地下水取自地表以下 100 m,其初始理化性质^[12,22](mg/L): U 3.01、Ca 133、Fe 6.45、Mg 56.67、K 8.27、 NO_3^- 100.91、 SO_4^{2-} 1200、 Cl^- 64.56。现场测得地下水 pH 为 3.07, E_h 值为 227 mV^[12]。阮家剑等^[17]通过对西北某地浸铀矿退役采区地下水温度的二十四小时监测,发现地下水温度稳定,得出铀在地下水中的迁移过程不会受温度影响,因此温度参数设置为 25 °C。

1.2 反应路径模拟

反应路径模拟是基于质量平衡方程、质量作用定律和电荷平衡方程,通过逐步增加反应物的量,从而确定反应路径中相的平衡边界点,常用于分析水岩反应达到热力学平衡状态中的一系列亚稳定态变化^[23-25]。本文使用地球化学模拟软件 PHREEQC 开展 $Na_2S_2O_4$ 还原固定地下水中可溶性铀的反应路径模拟,通过逐步增加 $Na_2S_2O_4$ 浓度得到地下水中铀浓度和矿物饱和指数变化,分析 $Na_2S_2O_4$ 还原固定可溶性铀的机制。再通过 $Na_2S_2O_4$ 和 $NaHCO_3$ 的不同浓度比在还原固定地下水中可溶性铀的反应路径模拟,对比分析 $Na_2S_2O_4 + NaHCO_3$ 与仅采用 $Na_2S_2O_4$ 还原固定可溶性铀的区别,探究 $NaHCO_3$ 在 $Na_2S_2O_4$ 还原固定可溶性铀的作用,及 $Na_2S_2O_4$ 和 $NaHCO_3$ 不同浓度比对还原固定可溶性铀的影响。根据研究区地下水中铀的含量,确定每次滴加 $Na_2S_2O_4$ 浓度为 0.04 mmol/L,直至总加入量为 4 mmol/L。

2 结果与讨论

2.1 地下水中铀的物种分布

表1显示了采用 PHREEQC 对退役采区地下水中铀的物种分布的计算结果。结果显示,地下水中铀的主要组分为 U(VI),其中 UO_2SO_4 、 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 的物种分布占比分别为 63.60%、32.35%和 3.89%,合计占 99.84%,说明退役铀矿山采区地下水以 UO_2^{2+} 和 $\text{UO}_2^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ 络合物占绝对优势,主要与地下水中高 SO_4^{2-} 浓度有关。而 UO_2Cl^+ 、 UO_2OH^+ 、 UO_2NO_3^+ 的物种分布占比分别为 0.06%、0.05%和 0.05%,说明退役铀矿山采区地下水中 UO_2^{2+} 和 Cl^- 、 OH^- 、 NO_3^- 的络合作用较弱。

表1 退役铀矿山采区地下水中铀物种分布

Table 1 Distribution of uranium species in groundwater of decommissioned uranium mine

物种	浓度/(mol·L ⁻¹)	分布/%
UO_2SO_4	8.27×10^{-6}	63.60
UO_2^{2+}	4.21×10^{-6}	32.35
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	5.06×10^{-7}	3.89
UO_2Cl^+	7.17×10^{-9}	0.06
UO_2OH^+	7.11×10^{-9}	0.05
UO_2NO_3^+	6.33×10^{-9}	0.05

2.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀

图1显示了 PHREEQC 模拟的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 滴定退役铀矿山采区地下水的结果,其中图1(b)为地下水中氧化态物种(U(VI)、Fe(III)和 SO_3^{2-})和还原态物种(Fe(II)、U(IV)和 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)的浓度变化曲线。

由图1(a)可知,滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 至 4 mmol/L 过程中,地下水 pH 由 3.07 下降至 2.68, Eh 值由 1 063.84 mV 下降至 116.69 mV,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的加入使得地下水酸度增加,地下水环境由氧化环境过渡到还原环境。而高柏等^[26]在分析地浸过程中铀的迁移特征规律中指出, $\text{pH} < 4.6$ 、 $Eh > 425$ mV 时,为地浸过程的充分浸出带和有效浸出带,更有利于铀的浸出迁移。因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 主要通过降低地下水 Eh 值形成不利于铀浸出迁移的还原环境,减少了铀的迁移扩散,但会加剧地下水酸化。当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度为 1.4 mmol/L 时,地下水 Eh 值骤降至 154.44 mV,随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度继续增加,地下水 Eh 值变化较小,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度为 1.4 mmol/L 时,

地下水中氧化性物种基本被消耗,此时降低地下水氧化性效果最佳。

由图1(b)可知,当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中,U(VI)浓度由 1.3×10^{-5} mol/L 下降至 8.58×10^{-9} mol/L,随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度的增加,U(VI)浓度变化较小,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可有效减少地下水中可溶性铀,在浓度为 1.4 mmol/L 时效果最佳。当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中,U(IV)浓度由 1.4×10^{-37} mol/L 上升至 6.27×10^{-10} mol/L,随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度的增加,U(IV)浓度变化较小,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的加入使得部分 U(VI)转化为 U(IV)。当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中,Fe(III)浓度由 1.15×10^{-4} mol/L 下降至 1.34×10^{-14} mol/L,当继续滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度至 4.0 mmol/L 时,Fe(III)浓度再次下降至 2.57×10^{-22} mol/L,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可有效降低地下水 Fe(III)浓度。而 Fe(III)可促进 U(IV)的氧化,有利于铀的浸出迁移^[27-29]。因此, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在降低地下水中 Fe(III)浓度的同时,减少了 U(IV)的氧化,进而降低了铀污染地下水。

当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 至 1.52 mmol/L 过程中,Fe(II)浓度由 2.46×10^{-10} mol/L 上升至 1.15×10^{-4} mol/L,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 与 Fe(III)反应生成 Fe(II),使得 Fe(II)浓度上升。而继续滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度至 4.0 mmol/L 时,Fe(II)浓度逐渐降低至 1.22×10^{-11} mol/L,可能与黄铁矿的饱和和沉淀有关(图1(c)和图1(d))。当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 浓度接近 0,而当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度超过 1.4 mmol/L 时, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 浓度开始增高,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度在 1.4 mmol/L 时还原固定可溶性铀的效果最佳,对应沥青铀矿饱和沉淀量最大,为 1.3×10^{-5} mol/L(图1(c)和图1(d))。由图1(d)可知,滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 增至 4.0 mmol/L 过程中,石膏饱和指数一直在 $-0.68 \sim -0.61$,说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 对石膏影响较小。而滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度由 0 增至 4.0 mmol/L 过程中,Fe(OH)₃ 饱和指数由 -2.54 下降至 -21.06 ,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度为 1.4 mmol/L 时,Fe(OH)₃ 饱和指数下降最大,这主要与地下水中 Fe(III)浓度下降有关(图1(b))。考虑到 Fe(OH)₃ 是酸法原位地浸采铀过程中产生的孔隙堵塞物^[30],因此采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可减少 Fe(OH)₃ 堵塞孔隙,提高地下水中铀污染的修复。

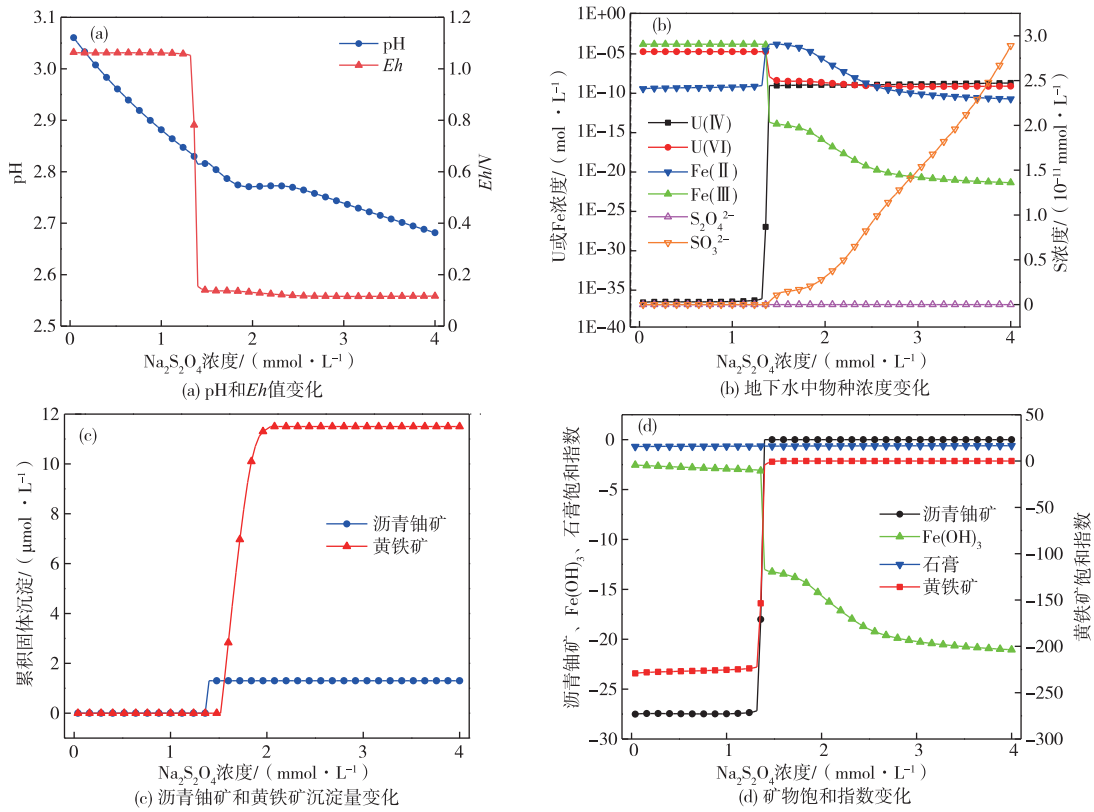


图 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 滴定退役铀矿山采区地下水的结果

Fig. 1 Results of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ titration of groundwater in decommissioned uranium mine

2.3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 还原固定可溶性铀

由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在还原固定地下水中可溶性铀的同时,会降低地下水 pH,加剧地下水酸化。因此,考虑添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 共同还原固定地下水中可溶性铀,二者的浓度比值取 1 : 1。图 2 显示了 PHREEQC 模拟的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 滴定退役采区地下水的结果。

由图 2(a)可知,滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 总浓度由 0 增至 4 mmol/L 过程中,地下水 pH 由 3.07 上升至 5.33,说明 NaHCO_3 的加入可以改善 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀造成的地下水酸化问题。而 Eh 值由 1 063.84 mV 下降至 -79.17 mV,说明滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 比单一滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 会使得地下水环境的还原性更强。

由图 2(b)可知,当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中, U(VI) 浓度由 1.3×10^{-5} mol/L 降至 9.26×10^{-10} mol/L,随滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度的增加, U(VI) 浓度会继续降低,在滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度为 4 mmol/L 时, U(VI) 浓度最低,为 3.09×10^{-16} mol/L,说明添加 NaHCO_3 可进一步降低地下水中的可溶性铀浓度。

当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中, Fe(III) 浓度由 1.15×10^{-4} mol/L 降至 9.35×10^{-15} mol/L,当继续滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度至 4.0 mmol/L 时, Fe(III) 浓度再次降至 1.22×10^{-25} mol/L,说明 NaHCO_3 的添加对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 降低地下水 Fe(III) 浓度的影响较小。

当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度由 0 增至 1.44 mmol/L 过程中, Fe(II) 浓度由 2.46×10^{-10} mol/L 上升至 1.15×10^{-4} mol/L,继续滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度至 4.0 mmol/L 时, Fe(II) 浓度逐渐降低至 1.18×10^{-15} mol/L,说明 NaHCO_3 的添加相比较于未添加 NaHCO_3 ,使得地下水中 Fe(II) 浓度进一步降低。当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度由 0 增至 1.4 mmol/L 过程中, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 浓度接近 0,而当滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度超过 1.4 mmol/L 时, SO_3^{2-} 浓度开始增高,在滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度为 2.6 mmol/L 时, SO_3^{2-} 浓度达到最大值,为 3.13×10^{-12} mol/L,随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度继续增加, SO_3^{2-} 浓度逐渐降低,说明 NaHCO_3 的添加可减少因 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定铀产生的 SO_3^{2-} 。

此外,由图 2(c)和图 2(d)可知,沥青铀矿和黄铁

矿分别在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度为 1.4、1.48 mmol/L 时开始沉淀, 沥青铀矿、黄铁矿和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的饱和指数在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度为 1.4 mmol/L 出

现明显变化, 与仅滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定地下水中可溶性铀的变化趋势接近, 说明 NaHCO_3 对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定地下水中可溶性铀的影响较小。

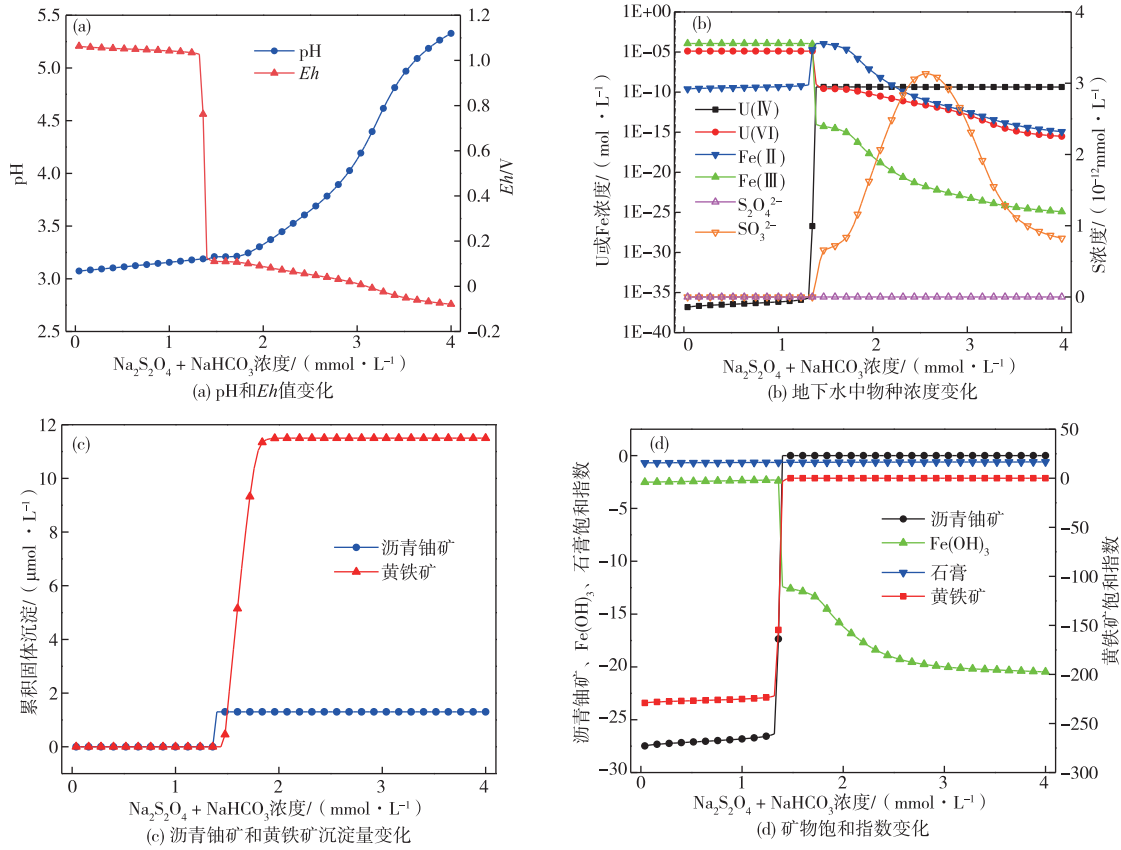


图 2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 滴定退役采区地下水的结果

Fig. 2 Results of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ titration of groundwater in decommissioned uranium mine

2.4 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 浓度比对还原固定可溶性铀的影响

图 3 显示了 PHREEQC 模拟的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 不同浓度比滴定退役采区地下水的结果。由图 3(a)可知, 滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 总浓度由 0 至 4 mmol/L 过程中, 当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 浓度比分别为 1 : 0(即未添加 NaHCO_3 , 下同)、1 : 0.5、1 : 1、1 : 1.5、1 : 2 时, pH 变化分别为 3.07 下降至 2.68、3.07 下降至 3.04、3.07 上升至 5.33、3.07 上升至 6.11、3.07 上升至 6.36, 说明当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 浓度比小于 1 : 1 时, NaHCO_3 的添加可减少 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀造成的地下水酸化。对应地下水 Eh 值, 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 浓度比小于 1 : 1 时, 随滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 总浓度超过 1.4 mmol/L, 地下水 Eh 值继续下降(图 3(b)), 说明 NaHCO_3 的添加增强了地下水的还原性, 更有

利于抑制铀的浸出迁移, 减少了铀污染的迁移扩散。在 U(VI) 的浓度变化上, 随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 的浓度比下降, U(VI) 浓度持续下降(图 3(c)), 说明 NaHCO_3 的添加可以增强 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 对可溶性铀的还原固定。但当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 的浓度比为 1 : 2、添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 总浓度超过 2.0 mmol/L 时, U(VI) 浓度出现上升(图 3(c)), 此时地下水 pH 大于 5.97(图 3(a)), 可能是由 U(VI)- OH^- 络合物增多造成的。对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀产生的 SO_3^{2-} , 当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 的浓度比小于 1 : 1 时, SO_3^{2-} 浓度随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaHCO}_3$ 总浓度的增大而降低, 当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 的浓度比为 1 : 1.5 时, SO_3^{2-} 浓度接近 0, 说明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 的浓度比小于 1 : 1 可有效减少 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原固定可溶性铀产生的 SO_3^{2-} 。综上, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 NaHCO_3 的浓度比为 1 : 1 至 1 : 1.5 时, 修复该退役铀矿山地下水铀污染效果最佳。

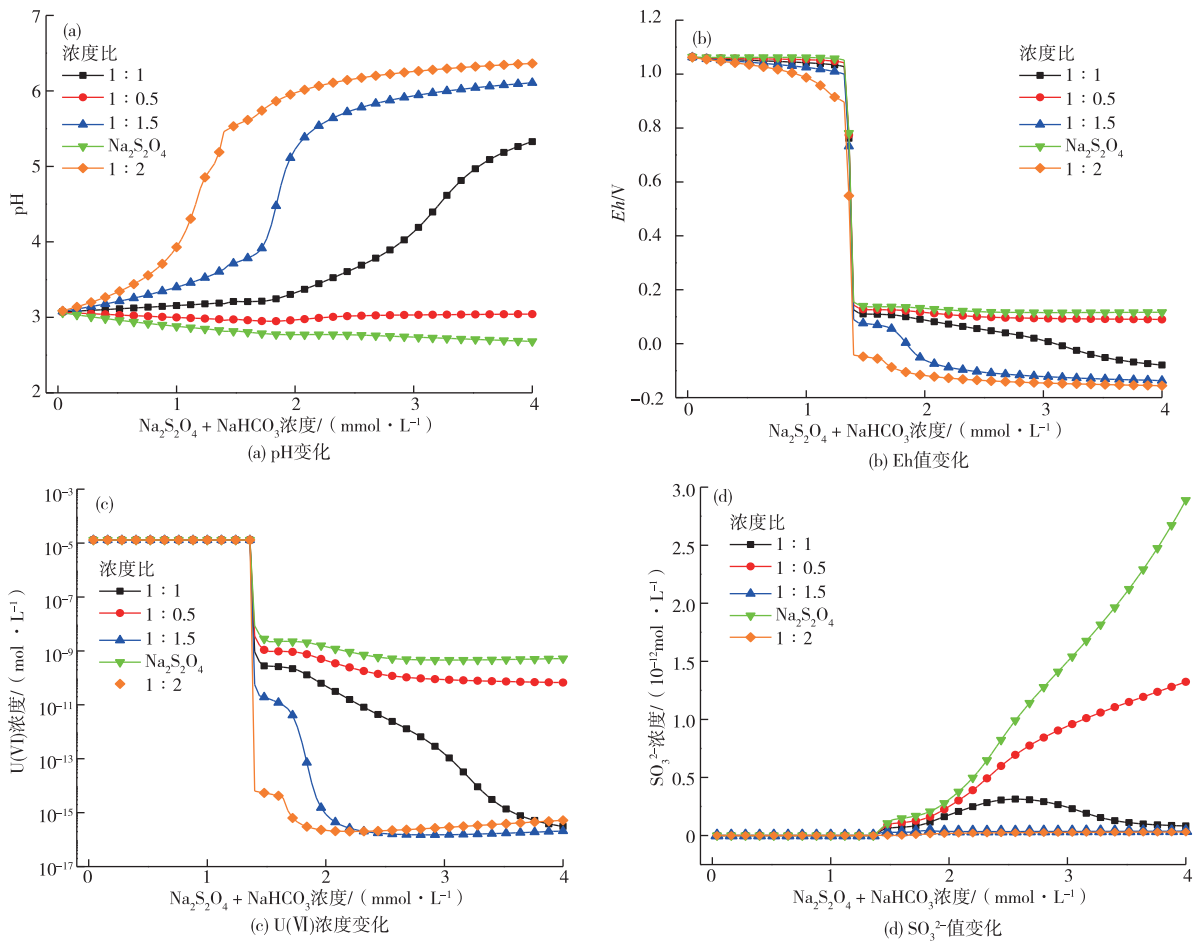


图3 Na₂S₂O₄ + NaHCO₃不同浓度比滴定退役采区地下水的结果

Fig. 3 Results of different concentration ratio of Na₂S₂O₄ to NaHCO₃ titration of groundwater in decommissioned uranium mine

3 结论

借助地球化学模拟软件 PHREEQC 探究还原剂 Na₂S₂O₄ 对铀矿山水中铀污染的修复, 计算确定了研究区域地下水中铀的物种分布, 采用反应路径模拟分析了 Na₂S₂O₄ 浓度对还原固定可溶性铀的机制, 对比分析了 Na₂S₂O₄ + NaHCO₃ 与仅 Na₂S₂O₄ 还原固定可溶性铀的区别, 讨论了 Na₂S₂O₄ + NaHCO₃ 不同浓度比对还原固定可溶性铀的影响, 得到如下结论:

1) 西北某酸法地浸采铀退役铀矿山水中铀组分以 U(VI) 为主, 其中 UO₂SO₄、UO₂²⁺ 和 UO₂(SO₄)₂²⁻ 为优势物种, 分别占 63.60%、32.35% 和 3.89%。

2) 加入 Na₂S₂O₄ 会降低地下水 Eh 值和 Fe(III) 浓度, 形成不利于铀浸出迁移的还原环境, 促进沥青铀矿和黄铁矿沉淀, 减少铀的迁移扩散, 但会加剧地下水酸化和产生高 SO₃²⁻ 浓度, 在 Na₂S₂O₄ 浓度为 1.4 mmol/L 时, 对该区域地下水修复效果最佳, 对

石膏影响较小, 但可减少 Fe(OH)₃ 堵塞孔隙。

3) 采用 NaHCO₃ + Na₂S₂O₄ 还原固定可溶性铀可解决 Na₂S₂O₄ 还原固定铀时造成的地下水酸化, 相比与仅加 Na₂S₂O₄ 会使得地下水还原性更强, 能进一步降低地下水中可溶性铀的浓度和产生的 SO₃²⁻ 浓度, 对 Na₂S₂O₄ 还原固定地下水中可溶性铀的影响较小。

4) 当 Na₂S₂O₄ 和 NaHCO₃ 浓度比在 1:1 至 1:1.5 时, NaHCO₃ 的加入在减轻 Na₂S₂O₄ 还原固定可溶性铀产生的地下水酸化和高 SO₃²⁻ 方面效果最佳, 而浓度比高于 1:1 时, 效果不佳, 低于 1:1.5 时会导致 NaHCO₃ 的浪费。

参考文献

[1] MUDD G M. Critical review of acid in situ leach uranium mining: 1. USA and Australia [J]. Environmental Geology, 2001a, 41(3/4): 390-403.
 [2] MUDD G M. Critical review of acid in situ leach

- uranium mining: 2. Soviet Block and Asia [J]. *Environmental Geology*, 2001b, 41(3/4): 404-416.
- [3] 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 X B, DU Z M. Development status and prospect of in-situ leaching of uranium technology in China [J]. *China Mining Magazine*, 2012, 21(9): 79-83.
- [4] 阙为民, 王海峰, 牛玉清, 等. 中国铀矿采冶技术发展展望[J]. *中国工程科学*, 2008, 10(3): 44-53.
QUE W M, WANG H F, NIU Y Q, et al. Development and prospect of China uranium mining and metallurgy [J]. *Strategic Study of CAE*, 2008, 10(3): 44-53.
- [5] WANG B, LUO Y, LIU J H, et al. Ion migration in in-situ leaching (ISL) of uranium: field trial and reactive transport modelling [J]. *Journal of Hydrology*, 2022, 615: 128634. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.128634.
- [6] 阙为民, 姚益轩. 疏松砂岩型铀矿原地浸出开采法[J]. *中国矿业*, 1998, 7(5): 5-8.
QUE W M, YAO Y X. In-situ leach mining of sandstone uranium deposits [J]. *China Mining Magazine*, 1998, 7(5): 5-8.
- [7] WESTENSEE D K, RUMBOLD K, HARDING K G, et al. The availability of second generation feedstocks for the treatment of acid mine drainage and to improve South Africa's bio-based economy [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637: 132-136.
- [8] RUIZ O, THOMSON B, CERRATO J M, et al. Groundwater restoration following in-situ recovery (ISR) mining of uranium [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 109: 104418. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104418.
- [9] 王妍. 我国有色金属冶炼行业废水污染防治的现状与对策[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5): 145-150.
WANG Y. Current situation and countermeasures of wastewater pollution prevention in nonferrous metals smelting industry in China [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5): 145-150.
- [10] 宋艳, 康绍辉, 樊兴, 等. 某尾矿库尾矿渗水中铀的化学形态研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(4): 267-270.
SONG Y, KANG S H, FAN X, et al. Study on chemical morphology of uranium in seepage water from tailings of a tailings pond [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(4): 267-270.
- [11] 左维, 谭凯旋. 新疆某地浸采铀矿山退役井场地下水污染特征[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2014, 28(4): 28-34.
ZUO W, TAN K X. The characteristics of groundwater contamination of a decommissioned wellfield in some in situ leaching uranium mine, Xinjiang, China [J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2014, 28(4): 28-34.
- [12] 胡南, 刘晶晶, 马建洪, 等. 还原功能微生物群落修复酸法地浸采铀矿山退役采区地下水[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 33(6): 2031-2042.
HU N, LIU J J, MA J H, et al. Remediation of groundwater in decommissioned mining area of acid in-situ leaching uranium mine by reduction-functional microbial community [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 33(6): 2031-2042.
- [13] 陈约余. 西北某酸法地浸采铀矿山退役采区的岩芯样特征及地下水理化性质分析[D]. 衡阳: 南华大学, 2020.
CHEN Y Y. The characteristics of core samples and physicochemical properties of groundwater of a decommissioned area in some in acid in-situ leaching uranium mine, Northwest, China [D]. Hengyang: University of South China, 2020.
- [14] 荣耀, 荣格莹. 国外地浸铀矿地下水修复技术[J]. *铀矿冶*, 2021, 40(2): 158-164, 178.
RONG Y, RONG K X. Groundwater restoration technologies for ISL uranium mine abroad [J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2021, 40(2): 158-164, 178.
- [15] 王海峰, 李建东, 王清良, 等. 酸法地浸采铀矿地下水修复技术应用与探讨[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2023, 37(1): 24-32, 70.
WANG H F, LI J D, WANG Q L, et al. Application and discussion on groundwater remediation technology of acid in-situ leaching uranium mine [J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2023, 37(1): 24-32, 70.
- [16] LI J, ZHANG Y. Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 13: 1609-1615.
- [17] 阮家剑, 丁德馨, 张辉, 等. 地浸铀矿退役采区地下水中铀种态的 PHREEQC 模拟研究[J]. *矿业研究与开发*, 2023, 43(1): 154-157.
RUAN J J, DING D X, ZHANG H, et al. PHREEQC simulation on uranium species in groundwater of decommissioned mining area of in-situ leaching uranium mine [J]. *Mining Research & Development*, 2023, 43(1): 154-157.
- [18] 张琪, 马建洪, 张丹, 等. 硅酸盐-磷酸盐对酸法地浸采铀退役采区模拟地下水的修复[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(5): 1506-1515.
ZHANG Q, MA J H, ZHANG D, et al. Remediation effect of silicate-phosphate on simulated groundwater

- in the decommissioned mining area of acid in situ leach uranium mining[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1506-1515.
- [19] NOUBACTEP C, MEINRATH G, MERKEL J B. Investigating the mechanism of uranium removal by zerovalent iron materials[J]. Environmental Chemistry, 2005, 2(3): 235-242.
- [20] ZHANG F, LUO W S, Parker J C, et al. Modeling uranium transport in acidic contaminated groundwater with base addition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190: 863-868.
- [21] CLAPP L, ABDELRAHMAN M, PANA P. Using either hydrogen or dithionite as reductant in uranium contaminated groundwater at post-leach uranium mining sites, South Texas [C]// ASEE Annual Conference & Exposition, Toronto, Canada, 2012.
- [22] 刘晶晶. 富含还原功能微生物群落的沉积物修复酸法地浸采铀矿山退役采区地下水的实验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2022.
- LIU J J. Experimental study on restoration groundwater in decommissioned mining area of acid in-situ leaching uranium mine by sediments enriched with reduction-functional microbial community[D]. Hengyang: University of South China, 2022.
- [23] 钱天伟, 陈繁荣, 陈家军, 等. Np、Pu 在黄土地下水系统中的反应路径模拟[J]. 核技术, 2004, 27(1): 76-80.
- QIAN T W, CHEN F R, CHEN J J, et al. Reaction path simulation on Np and Pu in loess-groundwater system[J]. Nuclear Techniques, 2004, 27(1): 76-80.
- [24] 康明亮, 陈繁荣, 杨永强, 等. 黄铁矿与某些放射性核素的反应路径模拟[J]. 核化学与放射化学. 2010, 32(3): 160-166.
- KANG M L, CHEN F R, YANG Y Q, et al. Modelling the reactive-path between pyrite and radioactive nuclides[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 32(3): 160-166.
- [25] 徐真, 陆春海, 陈敏, 等. 西南某低水平放射性废物处置库地下水中锶的种态及其与文石的反应路径模拟[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1752-1754.
- XU Z, LU C H, CHEN M, et al. Simulation of strontium species and reaction path between strontium and aragonite in groundwater of a low-level radioactive waste disposal bank in southwest China [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1752-1754.
- [26] 高柏, 史维浚, 孙占学. PHREEQC 在研究地浸溶质迁移过程中的应用[J]. 华东地质学院学报, 2002, 25(2): 132-135.
- GAO B, SHI W J, SUN Z X. PHREEQC applied in studying solute transport of in-situ leaching[J]. Journal of East China Geological Institute, 2002, 25(2): 132-135.
- [27] 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. DOI: 10. 1016/j. hydromet. 2019. 105209.
- [28] RAM R, CHARALAMBOUS F, TARDIO J, et al. An investigation on the effects of Fe (Fe^{III}, Fe^{II}) and oxidation reduction potential on the dissolution of synthetic uraninite(UO₂) [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109: 125-130.
- [29] MARSILI E, BEYENAL H, PALMA L D, et al. Uranium immobilization by sulfate-reducing biofilms grown on hematite, dolomite, and calcite[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(24): 8349-8354.
- [30] ZHAO L X, LI P. Relationship between chamosite alteration and Fe-plugging in sandstone pores during acid in situ leaching of uranium[J]. Minerals, 2021, 11: 497. DOI: 10. 3390/min11050497.