



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202111095 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

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 Qi, MA Jianhong, ZHANG Dan, 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.]

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

张琪^{1,2}, 马建洪^{1,2}, 张丹^{1,2}, 张悦^{1,2}, 谭国焱^{1,2}, 胡南^{1,2}, 张辉^{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, 衡阳 421001; 2. 南华大学极贫铀资源绿色开发技术湖南省重点实验室, 衡阳 421001

摘要 为探索酸法地浸采铀退役采区地下水的原位修复技术, 本研究先从西北某酸法地浸采铀退役采区采取地下岩心样, 同时制备了酸法地浸采铀退役采区地下水模拟水样, 构建模拟修复反应的微模型; 再向微模型中分别加入硅酸钠溶液、磷酸二氢钾溶液、硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液以考察其对地下水的修复效果。结果表明: 加入的硅酸钠-磷酸二氢钾与铀反应形成了胶磷钙铁矿 ($\text{Ca}_5\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、偏钠铀矿物 ($\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和 ($\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 三种矿物; 沉淀物中铁锰氧化物交换态铀的含量增加到了 41%; 铀的去除率达到了 99.72%。

关键词 酸法地浸采铀; 地下水; 原位修复; 硅酸盐; 磷酸盐

酸法地浸采铀即通过钻孔直接将酸性溶浸剂注入地下含水层使其与矿物反应以获取铀的一种工艺。由于硫酸价格低廉、浸出能力强, 酸法地浸采铀溶剂一般使用硫酸^[1]。由于酸法地浸采铀人为改变了地下含水层的水文化学环境, 酸法地浸采铀矿山退役后, 矿层地下水中的硫酸、铀及重金属离子可能会污染矿区及周边的地下水环境^[2-5]。还由于铀具有放射性与化学毒性, 故对生态环境及人体健康存在潜在危害^[6-7]。因此, 酸法地浸采铀退役采区地下水的修复是亟待研究解决的问题。

近年来, 部分研究学者开始研究酸法地浸采铀退役采区地下水的修复方法。目前, 修复的主要方法有自然净化法、抽出处理法、微生物处理法、离子交换处理法及碱处理法等^[8]。自然净化法^[9-11]旨在利用天然环境条件实现水体净化。自然净化法具有环境友好的优点, 但存在修复周期长及修复不彻底的缺点。抽出处理法^[12-15]即将地下水抽出对其进行地表处理(如电渗析、反渗透法等), 修复后的水再注入地下含水层。抽出处理的修复效果好, 但存在修复成本高、修复周期长的缺点。微生物处理法^[16-18]主要利用微生物及其代谢产物以实现铀的原位还原/矿化/吸附^[19-21]。微生物修复无二次污染, 但存在微生物适应性差及修复周期长的缺点。离子交换处理法^[22-23]主要利用离子交换树脂等材料实现地下水中铀的分离, 该方法修复效率高, 但存在运行成本高的缺点。

收稿日期: 2021-11-16; 录用日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1967210, 11775106)

第一作者: 张琪(1996—), 女, 硕士研究生, safety1996@163.com; ✉通信作者: 丁德馨(1958—), 男, 博士, 教授, dingdxzz@163.com

处理法^[24-27]通过向地下水中注入碱性物质实现铀的沉淀/还原, 此处理法具有修复效率高的优点, 但存在易产生二次污染及处理成本高的缺点。因此, 需研究修复成本低且无二次污染的碱性物质对酸性铀污染地下水进行修复。

硅酸盐、磷酸盐是一种绿色修复剂, 其一般通过络合沉淀及共沉淀作用与地下水中污染物反应以达到修复的目的, 其作用机制不会影响地下水的理化性质和结构, 也不会产生二次污染。有研究表明, 向退役铀矿采区地下含水层注入硅酸盐/磷酸盐可以固定地下水中的铀^[28-31]。WEN等^[32]研究了在 Ca^{2+} 存在的条件下磷酸盐的加入对地下水中铀的固定作用, 结果表明, 磷酸根可与钙和铀结合形成三元表面复合物, 从而可实现对铀污染地下水的修复。MEHTA等^[33]研究了 Na^+ 与 Ca^{2+} 在溶液中共存的情况下磷酸盐与铀的络合产物, 结果表明, 磷酸盐可与铀形成 $(\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2)$ 和 $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2)$ 络合物。SODERHOLM等^[31]在水热处理条件下, 向浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的U(VI)溶液中加入硅酸钠, 结果表明, 在水热条件下硅酸钠可与铀反应形成硅铀矿沉淀, 说明硅酸盐的加入可有效修复酸法地浸采铀退役采区铀污染地下水。也有研究表明, 硅酸盐和磷酸盐通过共同作用可修复铀矿山退役采区污染地下水。如MASAKAZU等^[34]研究了在硅酸钠存在的条件下, 磷酸盐对合成酸性铀废水中铀的固定作用及硅酸盐/磷酸盐与铀作用产生的沉淀的形态和物理化学特性, 结果表明, 磷酸盐在反应过程中对铀的固定起到了重要作用。以上研究结果表明, 硅酸盐和磷酸盐对酸法地浸采铀退役采区地下水有良好的修复效果, 但硅酸盐、磷酸盐在酸法地浸采铀退役采区地下水的修复过程中会产生哪些作用, 其作用机制如何, 目前尚不明确。

因此, 本研究拟从西北某酸法地浸采铀退役采区采取地下岩心样, 同时制备了酸法地浸采铀退役采区地下水的模拟水样, 构建了模拟修复反应的微模型; 向微模型中分别加入硅酸钠溶液、磷酸二氢钾溶液、硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液, 分析了微模型中铀及金属阳离子浓度的变化; 对反应结束后的沉淀产物进行了表征及机理分析。本研究结果对于深入了解硅酸盐和磷酸盐原位修复酸法地浸采铀退役采区地下水的机理具有参考意义。

1 材料和方法

1.1 岩心样采集和模拟地下水样品制备

从西北某酸法地浸采铀退役采区采取砂岩铀矿岩心样, 岩心样在取出后立即用保鲜膜包裹以保持厌氧环境送回实验室, 并放置于冰箱中低温保存。同时制备酸法地浸采铀退役采区地下水的模拟水样, 其特征是低pH(调节模拟废水pH为 3.00 ± 0.01)、多金属阳离子共存。水样的主要成分为 $1.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ 、 $581.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 、 $3.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 、 $244.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ 、 $1.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ 、 $1094.80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ 、 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ UO}_2^{2+}$, 以此构建模拟修复反应的微模型。

1.2 实验分组及分析测试方法

1) 实验分组。为研究实验去除可溶性U(VI)的效果, 向微模型中分别加入硅酸钠溶液、磷酸二氢钾溶液、硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液。实验分别设置空白组、对照组、实验组, 每组设3个平行样。各实验体系中地下水体积为200 mL, 地下水初始铀质量浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL模拟地下水加入4 g的岩心样。向各实验体系通入45 min氮气以模拟地下水的厌氧环境。岩心样的主要化学成分如表1所示。由表1可以看出, 岩心样主要由石英、高岭土和长石组成, 三者总含量高达96.30%。

2) 实验方法。用pH计测量微模型中水样的初始pH。向聚四氟乙烯瓶中加入200 mL待处理水样, 记为空白组(G); 向空白组(G)中加入铀矿山退役采区采取的岩心样, 记为对照组(G+R); 向空白组与对照组通入氮气以保持微模型的厌氧环境。向通入氮气的G+R对照组中缓慢滴加配制好的硅酸钠溶液($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 搅拌并测量水样pH, 待水样pH达到 7.00 ± 0.05 时, 停止滴加硅酸钠溶

液,并记录已加入的硅酸钠溶液体积,记为地下水+岩心样+硅酸钠(G+R+S)实验组;向通入氮气的G+R对照组与G+R+S实验组中加入与硅酸钠相同浓度的磷酸二氢钾溶液,记为地下水+岩心样+磷酸二氢钾(G+R+P)实验组与地下水+岩心样+硅酸钠+磷酸二氢钾(G+R+S+P)实验组,并测定各实验组中溶液的初始pH。实验过程中监测微模型中的pH及硅酸根、磷酸根、金属离子、铀离子浓度的变化;采用XRD、SEM、XPS对反应结束后的沉淀产物进行表征;采用改良后的连续提取法分析沉淀产物中铀的化学形态和稳定性。

3) 样品分析检测方法。采用pH计测定溶液的pH;ICP-MS和紫外分光光度计测定溶液中铀、硅酸根、磷酸根、金属离子、铀离子浓度的变化;火焰原子吸收分光光度法测定溶液中阳离子的浓度;改良后的连续提取法分析沉淀产物中铀的化学形态;XRF分析初始岩心样成分;XPS分析沉淀产物中铀的价态;SEM观察沉淀产物的形貌;XRD鉴定矿物成分。

采用Origin 2018绘图,采用Jade 6软件匹配分析XRD图谱,采用Avantage软件匹配拟合XPS峰,采用SPSS软件分析铀去除率显著性变化。

2 结果分析与讨论

2.1 批量实验反应过程中pH的变化

由图1可以看出,空白组(G)的pH几乎未产生变化。与空白组相比,G+R对照组的pH略有上升。可能是由于地下水与岩心样混合体系需要一段时间才能达到平衡,平衡过程中由于岩心样内矿物成分的作用导致溶液pH略有上升。单独添加磷酸盐的G+R+P实验组溶液的pH随着反应的进行有小幅上升,在75d内,pH由初始的3.00升到3.50。其原因可能是:反应过程中磷酸二氢根在强酸条件下的电离受到了抑制,从而导致pH缓慢上升。添加硅酸盐的G+R+S组和G+R+S+P组的pH在1d内急剧上升,由3.00上升到了6.00。这主要因为硅酸根水解产生氢氧根使得pH上升。随着反应的进行,2个实验组的pH存在一定幅度的下降,且在反应过程中G+R+S+P组的pH均低于G+R+S组。在反应75d后,G+R+S和G+R+S+P实验组溶液的pH分别为5.29和5.23。G+R+S组溶液pH降低的主要原因可能是硅酸根水解产生氢氧根,而氢氧根与铀酰离子反应生成沉淀,导致pH降低。而在有磷酸盐存在的G+R+S+P组,硅酸根在中性条件下优先与铀酰离子发生络合反应形成沉淀,铀酰离子消耗后促进磷酸二氢根的电离产生H⁺,导致G+R+S+P组pH略低于G+R+S组。以上结果表明,添加磷酸盐的实验组对反应过程中pH的影响不大;添加硅酸盐的实验组使得

表1 初始岩心样的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of initial core samples

组名	名称	含量/%	组名	名称	含量/%
1	SiO ₂	72.86	13	U ₃ O ₈	0.0150
2	Al ₂ O ₃	19.90	14	V ₂ O ₅	0.0136
3	K ₂ O	3.54	15	Cr ₂ O ₃	0.0130
4	Fe ₂ O ₃	0.728	16	MnO	0.0099
5	CaO	0.690	17	ZrO ₂	0.0079
6	SO ₃	0.673	18	Rb ₂ O	0.0055
7	MgO	0.531	19	La ₂ O ₃	0.0036
8	TiO ₂	0.446	20	CuO	0.0034
9	P ₂ O ₅	0.364	21	SrO	0.0031
10	Na ₂ O	0.134	22	NiO	0.0026
11	ZnO	0.0267	23	Co ₃ O ₄	0.0022
12	Cl	0.0169	24	WO ₃	0.0021

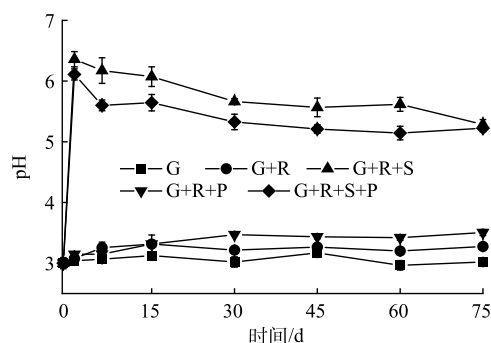


图1 溶液pH随时间的变化曲线

Fig. 1 Variation of solution pH with time

pH 急剧升高然后缓慢下降。

2.2 批量实验反应过程铀去除效果的变化

反应过程中溶液的铀质量浓度变化如图2所示。由图2(a)可以看出, 空白组(G)与对照组(G+R)的铀质量浓度小幅下降; G+R+S组溶液的铀质量浓度在反应初始1 d内有明显的下降, 由 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 并在反应45~75 d内趋于稳定, 75 d时铀质量浓度为 $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。铀质量浓度明显下降说明硅酸钠可以迅速与铀络合形成沉淀, 从而降低地下水中的铀浓度。G+R+P组的铀质量浓度在反应进行至15 d时由原来的 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 75 d时铀质量浓度下降至 $0.092 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; G+R+S+P组的铀质量浓度随着反应的进行大幅降低, 在15 d后降到了 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 75 d后趋于平衡, 最终质量浓度为 $0.014 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应75 d后溶液中铀的去除率如图2(b)所示。由图2(b)可以看出, G+R+S+P组中溶液铀的去除率达到了99.7%, 优于G+R+S组(99.5%)和G+R+P组(98.1%), 且他们之间的差异性显著($P < 0.01$)。以上结果表明, G+R对照组相比于空白组G溶液中铀浓度减小, 这可能是由于岩心样中的石英、高岭土、长石对铀有一定的吸附作用^[35-36]; 相同条件下G+R+P组对铀的去除率不如G+R+S组, 可能在中性条件下硅酸钠可以充分水解产生氢氧根, 氢氧根可以更好地与铀酰离子络合形成沉淀; G+R+S+P组修复效率最高, 说明在硅酸钠充分水解的条件下磷酸盐与铀也可以络合形成沉淀, 从而提高修复效率。以上结果表明, 硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液可有效去除酸性铀污染地下水中的铀。

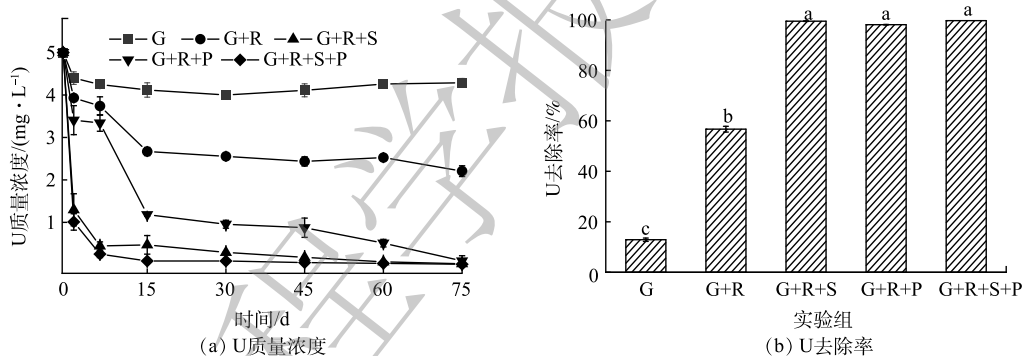


图2 铀质量浓度及其去除率的变化

Fig. 2 Variations of uranium concentration and its removal rate

2.3 批量实验反应过程金属阳离子质量浓度的变化

由图3可以看出, 钙、镁、铁、锰、锌离子的质量浓度随着反应的进行有所下降。由图3(a)可以看出, 有磷酸二氢钾存在的条件下, 钙离子浓度下降最快。这可能是由于钙离子和磷酸盐反应可形成磷酸钙固体, 而磷酸钙可与铀络合形成钙铀云母所致。由图3(b)可以看出, 在第75天时联合修复体系镁离子浓度下降最多。这可能是由于镁离子和硅酸盐、磷酸盐反应形成了沉淀。由图3(c)可以看出, 在实验初始阶段, 铁离子浓度呈快速下降趋势。这可能是由于三价铁离子与配体形成了含铁的不溶性沉淀。由图3(d)可以看出, 在只添加磷酸二氢钾的实验组锰离子浓度下降最快。其原因可能是锰离子与磷酸根反应生成了难溶化合物。由图3(e)可以看出, 在单独加入硅酸钠的实验组锌离子浓度下降很快, 表明锌离子可与硅酸盐更好地反应。反应75 d后溶液中金属阳离子的去除率变化如图3(f)所示。可见, 磷酸二氢钾对于镁、铁、锰的去除效果最好; 硅酸钠-磷酸二氢钾对钙、锌的去除效果较好。以上结果说明硅酸钠、磷酸二氢钾、硅酸钠-磷酸二氢钾可有效去除溶液中重金属离子。

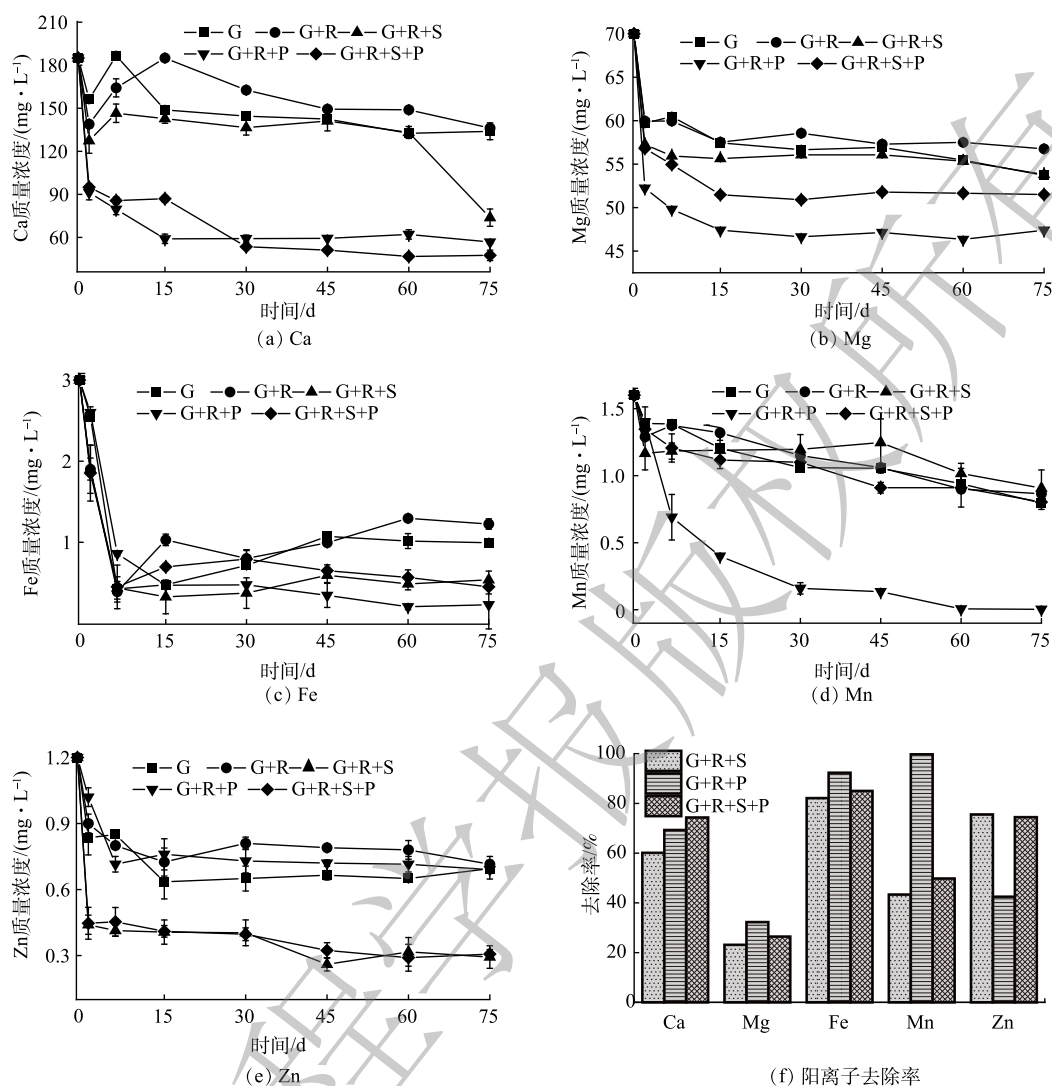


图3 金属阳离子质量浓度变化及其去除率

Fig. 3 Variations of metal cations mass concentration and their removal rate

2.4 批量实验反应过程中磷酸盐、硅酸盐浓度的变化

由图4(a)可以看出, G+R+P组磷酸盐质量浓度在反应前期(30 d内)急剧降低,并在反应时长为75 d时达到 $91.295 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; G+R+S+P组中磷酸盐质量浓度随着反应的进行呈缓慢降低趋势,在反应75 d后下降至 $84.388 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以上结果表明,当溶液仅存高浓度磷酸盐时,反应前期磷酸二氢钾会与六价铀快速反应形成沉淀^[37]。G+R+S+P组在反应初期磷酸盐的浓度下降趋势较慢,但在75 d时磷酸盐的浓度低于G+R+P组,说明在硅酸钠充分水解的条件下磷酸盐可以更好的与铀络合形成沉淀,提高修复效率。

由图4(b)可以看出, G+R+S组、G+R+S+P组硅酸盐质量浓度在反应前期(15 d)有较大幅度的降低,随后趋于稳定,在实验进行到第75天时分别降至为 $82.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $114.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硅酸钠质量浓度在反应初期迅速下降,说明硅酸钠在反应初期与铀发生络合反应形成了沉淀,硅酸盐浓度变化趋势和KANEMATSU等^[34]的研究结果一致。反应进行至第75天时, G+R+S+P组中硅酸钠的浓度高于G+R+S组,这说明在硅酸钠充分水解的条件下磷酸盐可以更好的与铀络合形成沉淀,从而提高修复效率。

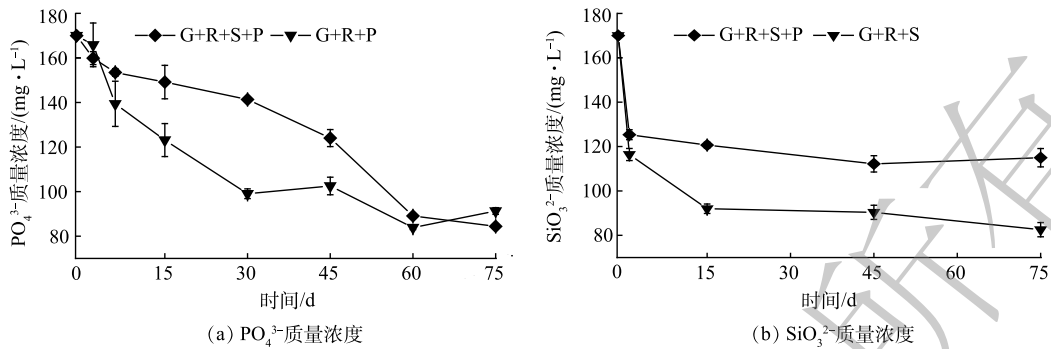


图 4 磷酸盐、硅酸盐质量浓度变化

Fig. 4 Variations of mass concentration of phosphate and silicate

2.5 沉淀产物中铀的化学形态分析

对铀浓度下降至排放标准的实验组的沉淀物进行连续提取。由图 5 可以看出，G+R 对照组中可交换态铀、碳酸盐结合态铀、铁锰氧化物结合态铀、有机结合态铀、残渣态铀的含量分别为 16.0、92.0、21.5、12.0、12.0 $mg \cdot kg^{-1}$ ，岩心样中铀的总含量为 153.5 $mg \cdot kg^{-1}$ ；G+R+S 实验组在反应至 75 d 后可交换态铀、碳酸盐结合态铀、铁锰氧化物结合态铀、有机结合态铀、残渣态铀的含量分别为 11.0、84.5、73.0、65.0、19.5 $mg \cdot kg^{-1}$ ，铀的总含量为 253 $mg \cdot kg^{-1}$ ；G+R+S+P 实验组反应至 75 d 后可交换态铀、碳酸盐结合态铀、铁锰氧化物结合态铀、有机结合态铀、残渣态铀含量分别为 10.5、77.0、62.5、15.0、18.0 $mg \cdot kg^{-1}$ ，铀总含量为 183 $mg \cdot kg^{-1}$ 。与 G+R 对照组相比，G+R+S 组、G+R+S+P 组

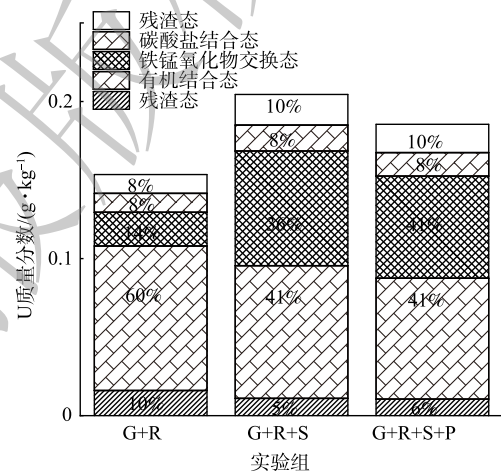


图 5 沉淀产物中铀形态分布

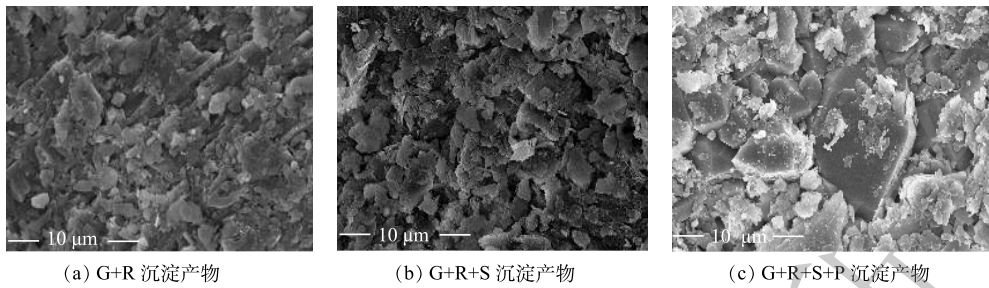
Fig. 5 Speciation distribution of uranium in precipitation products

沉淀产物中可交换态铀、碳酸盐结合态铀的含量百分比有所下降，铁锰氧化物、有机结合态铀和残渣态铀的含量百分比有所增加。可交换态铀、碳酸盐结合态铀在环境中不稳定，易受到外界因素的影响，是环境中最具流动性和潜在可利用性的铀形态^[38]；铁锰氧化物结合态铀在氧化条件下比较稳定；有机结合态铀在自然条件下不易释放，但易受到碱性环境的影响；残渣态铀能够长期稳定地存在于地下岩心样中，对环境基本无有害影响^[39]。以上结果说明硅酸钠、硅酸钠-磷酸二氢钾的加入可使沉淀物中不稳定态铀转变为稳定性较高的铀形态。

2.6 光谱分析

1) 低浓度沉淀产物光谱分析。对反应结束后的沉淀产物进行了扫描电镜分析，结果见图 6。由图 6(a)~(c) 可以看出，沉淀产物呈片状分布。与 G+R 对照组和 G+R+S 组相比，G+R+S+P 组沉淀产物中的片状产物尺寸较大。以上结果说明，硅酸盐与磷酸盐共同作用可高效去除地下水中的铀，并形成较大的块状沉淀物。

2) 高浓度沉淀产物光谱分析。为了进一步分析铀的去除机理，调节模拟地下水中初始铀质量浓度为 150 $mg \cdot L^{-1}$ ，其他条件不变。利用 XRD 和 XPS 分析了沉淀产物的主要成分及铀的价态。高浓度实验组中沉淀产物的 XRD 图谱如图 7 所示。图 7(a) 中有 2 个大的衍射宽峰，表明硅酸钠和铀



(a) G+R 沉淀产物 (b) G+R+S 沉淀产物 (c) G+R+S+P 沉淀产物

图 6 低浓度沉淀产物 SEM 图

Fig. 6 SEM images of low concentration precipitation products

形成的沉淀是非晶型结构。KANEMATSU 等^[34]的研究也表明,在常温条件下铀与硅形成的黄硅钾铀矿的结晶度较差。由图 7(b)可以看出,G+R+P 组生成的沉淀晶型较好。与 XRD 的 PDF 标准卡片图谱进行对比可发现,G+R+P 组中的沉淀含有 $(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{K}_{1.7}\text{Ba}_{0.2})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_4$ 种矿物。由图 7(c)可以看出,G+R+S+P 组反应生成的沉淀晶型较好,与 XRD 的 PDF 标准卡片图谱进行对比可发现,G+R+S+P 组中的沉淀含有 $(\text{Ca}_6\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_9\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 、 $(\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $(\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_3$ 种矿物。

由图 8(a)可以看出,各实验组中沉淀产物主要含有碳、氧、磷、硅元素,且在结合能为 382 eV 附近有明显的 U4f 特征峰,说明各实验组沉淀产物中均含有铀。由于铀的自旋轨道相

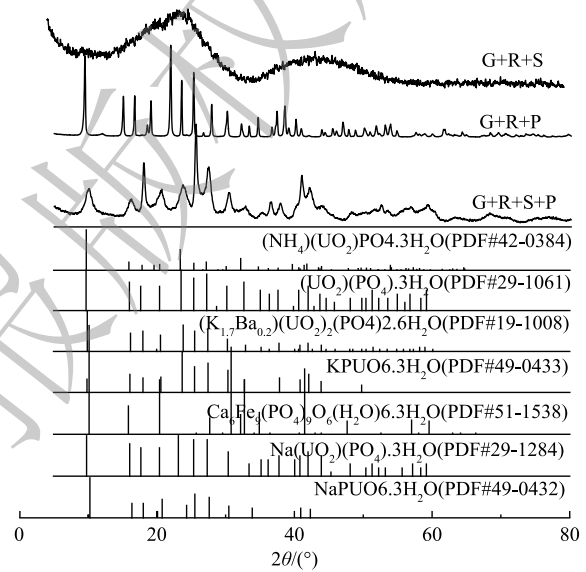


图 7 沉淀产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of precipitated products

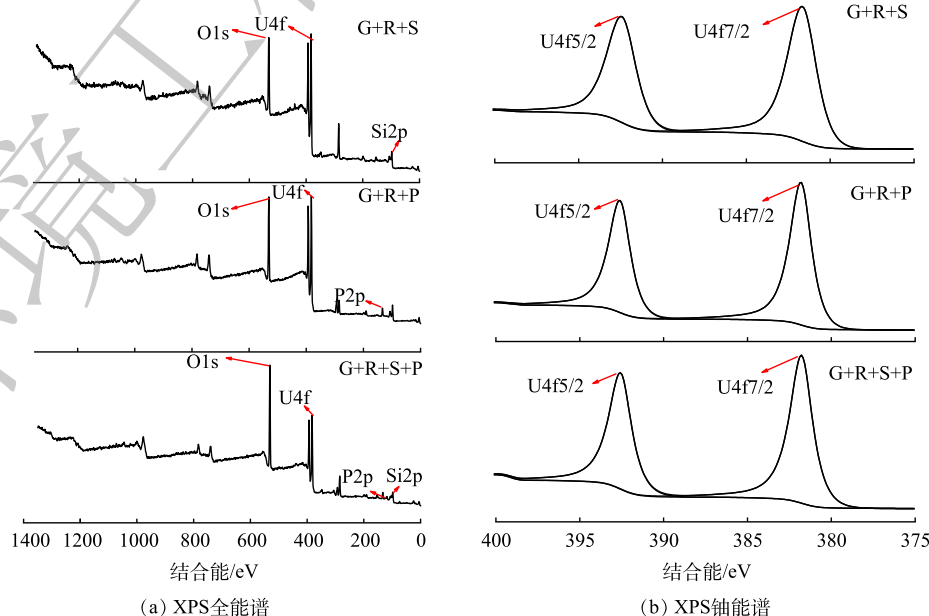


图 8 沉淀产物 XPS 全扫描图谱、窄扫描图谱

Fig. 8 XPS full scanning spectra and narrow scanning spectra of precipitated products

互作用, U4f峰被分离为U4f5/2和U4f7/2峰^[40]。文献报道^[41]及XPS标准图谱库表明, U(VI)结合能为381.1~382.6 eV。由图8(b)可以看出, G+R+S组中U4f5/2和U4f7/2峰的结合能分离了10.7 eV^[42], 即381.79 eV处为U4f7/2峰, 392.49 eV处为U4f5/2峰; G+R+P组中结合能在381.77 eV处为U4f7/2峰, 结合能在392.58 eV处为U4f5/2峰; 在G+R+S+P组中结合能在381.72 eV处为U4f7/2峰, 392.53 eV处为U4f5/2峰。上述结果说明, 铀在实验过程中并未发生氧化还原反应, 铀的特征峰均为六价铀的特征峰。

3 结论

1) G+R+S组中铀的去除率为99.5%, 铀与硅形成了非晶型沉淀。

2) G+R+P组中铀的去除率为98.1%, 铀与磷酸盐形成了 $((\text{NH}_4)(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 、 $((\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 、 $((\text{K}_{1.7}\text{Ba}_{0.2})(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 和 $(\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 4种矿物。

3) G+R+S+P组中铀的去除率为99.72%, 铀与两者形成了 $(\text{Ca}_6\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_9\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 、 $(\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $(\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 3种矿物。

4) 向构建模拟修复反应的微模型中加入硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液, 可以大幅度降低模拟地下水中铀的浓度。这一结果表明, 硅酸钠-磷酸二氢钾混合溶液是酸法地浸采铀退役采区地下水的高效修复剂。

参考文献

- [1] MA Q, FENG Z G, LIU P, et al. Uranium speciation and in situ leaching of a sandstone-type deposit from China[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 311(3): 2129-2134.
- [2] PEREIRA R, BARBOSA S, CARVALHO F P. Uranium mining in Portugal: A review of the environmental legacies of the largest mines and environmental and human health impacts[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(2): 285-301.
- [3] MONTI M M, DAVID F, SHIN M, et al. Community drinking water data on the national environmental public health tracking network: a surveillance summary of data from 2000 to 2010[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(9): 557.
- [4] YIN M, SUN J, CHEN Y, et al. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: geochemical evidence and environmental implication[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 174-181.
- [5] SAUNDERS J A, PIVETZ B E, VOORHIES N, et al. Potential aquifer vulnerability in regions down-gradient from uranium in situ recovery (ISR) sites[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 183: 67-83.
- [6] BJORKLUND G, SEMENOVA Y, PIVINA L, et al. Uranium in drinking water: a public health threat[J]. *Archives of Toxicology*, 2020, 94(5): 1551-1560.
- [7] NOLAN J, WEBER K A. Natural uranium contamination in major US aquifers linked to nitrate[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2015, 2(8): 215-220.
- [8] NEWSOME L, MORRIS K, LLOYD J R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363: 164-184.
- [9] JROUNDI F, DESCOSTES M, POVEDANO P C, et al. Profiling native aquifer bacteria in a uranium roll-front deposit and their role in biogeochemical cycle dynamics: insights regarding in situ recovery mining[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137758>.
- [10] CHANG Y J, PEACOCK A D, LONG P E, et al. Diversity and characterization of sulfate-reducing bacteria in groundwater at a uranium mill tailings site[J]. *Applied and environmental microbiology*, 2001, 67(7): 3149-3160.
- [11] REIMUS P W, DANGELMAYR M A, CLAY J T, et al. Uranium natural attenuation downgradient of an in situ recovery mine inferred from a cross-hole field test[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7483-7493.
- [12] BORCH T, ROCHE N, JOHNSON T E. Determination of contaminant levels and remediation efficacy in groundwater at a former in situ recovery uranium mine[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(7): 1814-1823.
- [13] 孙占学, 马文洁, 刘亚洁, 等. 地浸采铀矿山地下水环境修复研究进展[J]. *地学前缘*, 2021, 28(5): 1-10.
- [14] 陈约余, 张辉, 胡南, 等. 地浸采铀地下水修复技术研究进展[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(2): 149-154.
- [15] 牛洁, 张学礼. 捷克Straz地浸铀矿山地下水恢复治理介绍[J]. *铀矿冶*, 2016, 35(2): 110-117.
- [16] FINNERAN K T, ANDERSON R T, NEVIN K P, et al. Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U(VI)

- reduction[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2002, 11(3): 339-357.
- [17] ANDERSON R T, VRIONIS H A, ORTIZ B I, et al. Stimulating the in situ activity of geobacter species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer[J]. *Applied and environmental microbiology*, 2003, 69(10): 5884-5891.
- [18] 张伟, 董发勤, 杨杰, 等. 三种非活性微生物对铀的吸附行为及其受 γ 辐射的动力学影响[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(4): 258-266.
- [19] SIVASWAMY V, BOYANOV M I, PEYTON B M, et al. Multiple mechanisms of uranium immobilization by cellulomonas sp strain ES6[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(2): 264-276.
- [20] 张健, 宋晗, 邓洪, 等. 铀与微生物相互作用研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(1): 55-62+158-159.
- [21] 张露, 刘峙嵘. 微生物法处理低浓度含铀废水研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(12): 36-40.
- [22] ZOU W, ZHAO L, HAN R P. Removal of uranium (VI) by fixed bed ion-exchange column using natural zeolite coated with manganese oxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, 17(4): 585-593.
- [23] 许智慧, 李宏星, 胥国龙. 用纳滤膜从酸性溶液中富集铀的可行性研究[J]. *铀矿冶*, 2018, 37(1): 37-41.
- [24] 张洪灿. 化学中和法和生物法联合治理酸化地浸采铀矿山污染地下水实验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2013.
- [25] DOUGLAS G, SHACKLETON M, WOODS P. Hydrotalcite formation facilitates effective contaminant and radionuclide removal from acidic uranium mine barren lixiviant[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 42: 27-37.
- [26] 魏榕, 黄健. 酸性矿山废水的污染与处理研究[J]. *能源与环境*, 2006, 2: 31-33.
- [27] MERKEL B, SCHIPEK M. Neutralisation and trace element removal from beverley in-situ recovery uranium mine barren lixiviant via hydrotalcite formation[J]. *The New Uranium Mining Boom*, 2012, 12: 101-109.
- [28] SU M, TSANG D C, REN X, et al. Removal of U(VI) from nuclear mining effluent by porous hydroxyapatite: evaluation on characteristics, mechanisms and performance[J]. *Environmental Pollution*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.059>.
- [29] LAMMERS L N, RASMUSSEN H, ADILMAN D, et al. Groundwater uranium stabilization by a metastable hydroxyapatite[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 84: 105-113.
- [30] RUIZ O, THOMSON B, CERRATO J M, et al. Groundwater restoration following in-situ recovery (ISR) mining of uranium[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104418>.
- [31] SODERHOLM L, SKANTHAKUMAR S, GORMAN L D, et al. Characterizing solution and solid-phase amorphous uranyl silicates[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(1): 140-150.
- [32] WEN H, PAN Z, GIAMMAR D, et al. Enhanced uranium immobilization by phosphate amendment under variable geochemical and flow conditions: insights from reactive transport modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5841-5850.
- [33] MEHTA V S, MAILLOT F, WANG Z, et al. Effect of co-solutes on the products and solubility of uranium(VI) precipitated with phosphate[J]. *Chemical Geology*, 2014, 364: 66-75.
- [34] KANEMATSU M, PERDRIAL N, UM W Y, et al. Influence of phosphate and silica on U(VI) precipitation from acidic and neutralized wastewaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6097-6106.
- [35] SEMIAO A J, ROSSITER H M, SCHAEFER A I. Impact of organic matter and speciation on the behaviour of uranium in submerged ultrafiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 348(1-2): 174-180.
- [36] ANTONINA P K, LYUDMILA Y Y, IRINA D A, et al. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water[J]. *Desalination*, 2004, 162(1): 229-236.
- [37] MEHTA V S, MAILLOT F, WANG Z, et al. Effect of reaction pathway on the extent and mechanism of uranium(VI) immobilization with calcium and phosphate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3128-3136.
- [38] ROUT S, KUMAR A, RAVI P M, et al. Understanding the solid phase chemical fractionation of uranium in soil and effect of ageing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 457-465.
- [39] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. *生态环境*, 2007, 5: 1551-1556.
- [40] LIU K, LUO L, LUO L, et al. Initial oxidation behaviors of nitride surfaces of uranium by XPS analysis[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 268-272.
- [41] HAYCOCK D, URCH D S, GARNER C D. Electronic structure of the octachlorodimolybdenum(II) anion using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies[J]. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 1979, 17(5): 345-352.
- [42] EJIMA T, SATO S, SUZUKI S, et al. Line shapes of the XPS U 4f spectra in some uranium compounds[J]. *Physical review. B, Condensed matter*, 1996, 53(4): 1806-1813.

(责任编辑: 曲娜)

Remediation effect of silicate-phosphate on simulated groundwater in the decommissioned mining area of acid in situ leach uranium mining

ZHANG Qi^{1,2}, MA Jianhong^{1,2}, ZHANG Dan^{1,2}, ZHANG Yue^{1,2}, TAN Guochi^{1,2}, HU Nan^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, DING Dexin^{1,2,*}

1. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Hunan Province Key Laboratory of Green Development Technology for Extremely Low Grade Uranium Resources, Hengyang 421001, China

*Corresponding author, E-mail: dingdxzzz@163.com

Abstract In order to explore the in-situ remediation technique for groundwater in the decommissioned mining area of acid in situ leaching uranium, silicate and phosphate, which are green remediation agents with low cost and no secondary pollution, was used to repair it. The sandstone uranium ore samples were firstly taken from a decommissioned area of acid in situ leach uranium mining in northwest China, the simulated water samples were prepared based on the groundwater in the decommissioned field, and the microcosm for simulating the remediation reaction in the groundwater was constructed. Then, sodium silicate solution, potassium dihydrogen phosphate solution and the mixed solution including both of them were added into the microcosms, respectively, and their remediation effects on groundwater were monitored. The results show that sodium silicate-potassium dihydrogen phosphate could react with uranium, and three minerals of mitridatite [$\text{Ca}_6\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_9\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], metanatroautunite ($\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and ($\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) occurred. The content of Fe-Mn oxides-bound uranium increased to 41%, and the removal rate of uranium reached 99.72%.

Keywords acid in situ leaching uranium; groundwater; in situ remediation; silicate; phosphate