

王娜, 王家松, 曾江萍, 等. 重铬酸钾和高锰酸钾电位落差法测定砂岩型铀矿氧化还原电位的探讨[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 806-814.

WANG Na, WANG Jiasong, ZENG Jiangping, et al. Determination of Redox Potential of Sandstone-type Uranium Ore by Potential Drop Methods of Potassium Dichromate and Potassium Permanganate[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 806-814.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112080199】

重铬酸钾和高锰酸钾电位落差法测定砂岩型铀矿氧化还原电位的探讨

王娜^{1,2}, 王家松^{1*}, 曾江萍¹, 李强³, 吴磊¹, 陈枫¹

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;

2. 中国地质调查局泥质海岸带地质环境重点实验室, 天津 300170;

3. 核工业二〇三研究所, 陕西 咸阳 710086)

摘要: 氧化还原电位是一个体系中所有物质混合氧化还原电位的数量指标, 反映了整个体系氧化还原能力的相对强弱, 而砂岩型铀矿的氧化还原电位控制着铀等变价元素的地球化学行为, 对准确圈出铀富集层位具有重要意义。电位落差法借助于氧化剂溶液测定样品的氧化还原容量, 电位差的大小能准确反映出砂岩型铀矿样品所含还原组分的还原能力。本文以重铬酸钾和高锰酸钾作为氧化剂, 探讨了应用这两种氧化剂的电位落差法测定砂岩型铀矿氧化还原电位(ΔE_h)的特点。系统研究了两种方法溶液介质浓度、氧化剂浓度、平衡电位时间、样品浸泡时间和样品与氧化剂溶液的固液比对 ΔE_h 测定的影响。按照两种方法最优条件测定 8 个砂岩型铀矿样品, 重铬酸钾法 ΔE_h 值在 15~118mV 之间, 相对标准偏差为 2.50%~7.44%; 高锰酸钾法 ΔE_h 值在 45~89mV 之间, 相对标准偏差为 0.89%~1.42%, 两种方法在测量 8 个砂岩型铀矿样品 ΔE_h 的相对水平方面具有一致性, 相关系数为 0.9882。研究表明重铬酸钾电位落差法的 ΔE_h 更分散跨度更大, 能更直观地看出样品间还原能力的差别; 高锰酸钾电位落差法的 ΔE_h 稳定性更好。两种电位落差法测量砂岩型铀矿的 ΔE_h 数值可用于其氧化还原分带的划分。

关键词: 砂岩型铀矿; 氧化还原电位; 电位差; 重铬酸钾; 高锰酸钾

要点:

(1) 研究了溶液介质和氧化剂浓度、平衡电位和浸泡时间、固液比对砂岩型铀矿氧化还原电位(ΔE_h)测定的影响。

(2) 以重铬酸钾和高锰酸钾作为氧化剂的两种电位落差法在测量砂岩型铀样品 ΔE_h 的相对水平方面是一致的。

(3) 两种电位落差法测量砂岩型铀矿的 ΔE_h 数值可用于其氧化还原分带的划分。

中图分类号: O655.23

文献标识码: B

铀矿作为国家战略资源和能源矿产, 在国防建设和经济发展中发挥着重要作用, 而砂岩型铀矿在铀矿中的占比最大。中国砂岩型铀矿主要分布在北方大型沉积盆地, 如新疆伊利盆地、准格尔盆地、

塔里木盆地、内蒙古鄂尔多斯北部、二连盆地、东北松辽盆地等^[1-7], 随着地浸技术的应用, 砂岩型铀矿成为铀矿勘查的主攻方向^[8-11]。铀是氧化还原敏感元素, 在氧化环境中主要以六价态的碳酸铀酰络合物

收稿日期: 2021-12-08; 修回日期: 2022-02-18; 接受日期: 2022-03-13

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(中国地质调查局天津地质调查中心)”(DD20190472); 中国地质调查局地质调查项目“国家地质大数据汇聚与管理(中国地质调查局天津地质调查中心)”(DD20190472)

第一作者: 王娜, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析及光释光测年工作。E-mail: hmilywna@163.com。

通信作者: 王家松, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: 372516720@qq.com。

$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{6-}$ 存在;在氧化还原过渡带,两种碳酸盐铀酰络合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{6-}$ 降低分解, $[\text{UO}_2]^{2+}$ 处于饱和状态;在还原环境中以四价态的沥青铀矿(UO_2)形式存在^[12-15]。四价铀较稳定,易富集成矿;六价铀溶解度较高,易于迁移。当岩石的氧化还原电位较高时,流体从岩石中浸取铀;当氧化还原电位较低时,液体中的铀可能被还原沉淀从而形成铀矿。因此,氧化还原电位对铀矿矿体的圈定具有指示意义^[16-20]。

氧化还原电位是由氧化还原电对和标准氢电极组成原电池,在电极反应达到平衡时的电动势(E_h)^[21],反映了整个体系氧化性或还原性强弱的相对程度^[22-24]。氧化还原电位的测定分为直接测定法和电位落差法(差减电位法)^[12,25]。直接测定法是采用电位仪或者去极化仪等仪器测定样品的电动势。电位落差法是测定加入含有还原组分的样品后该氧化剂溶液的氧化还原电位变化值(ΔE_h)。张卫民等^[14]采用直接测定法测定新疆伊犁盆地512铀矿床样品,利用测量的大量数据划分和确定了砂岩型铀矿层间氧化带中的氧化带、氧化还原过渡带和还原带的大体位置。但直接测定法操作繁琐,干扰因素多,易受空气中氧气的影响,所测电位值取决于样品中水溶性物质的多少,不能真实地反映岩石的氧化还原电位值^[24-25];电位落差法可兼顾水溶性和不溶于水的还原组分,能够客观地反映样品的还原能力,同时氧化剂的存在可忽略氧气的影响^[12,25]。王剑锋^[26]利用高锰酸钾落差法测定的氧化还原电位进行地球化学分带,以此研究了铀矿成矿作用机理和矿化富集规律,但是并未将高锰酸钾落差法实验条件加以优化细化。

重铬酸钾和高锰酸钾作为两种电位值稳定的强氧化剂,本文采用重铬酸钾和高锰酸钾电位落差法测定砂岩型铀矿的氧化还原电位,探讨了溶液介质和氧化剂浓度、平衡电位和浸泡时间、样品与氧化剂溶液的固液比对 ΔE_h 测定的影响,确定了两种方法最佳测量条件,通过测定8个砂岩型铀矿样品,建立了砂岩型铀矿氧化还原电位测定的分析方法,对砂岩型铀矿氧化还原分带的划分、成矿机理和矿产分布规律的研究提供了支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

雷磁 pH S-25 型氧化还原电位测定仪(上海仪

电科学仪器有限公司);工作电极(213-01 铂电极);参比电极(232 甘汞电极)。

重铬酸钾为基准试剂(天津科瑞恩化工销售有限公司),高锰酸钾(天津渤化化学试剂有限公司)。其余试剂均为分析纯(天津市致远化学试剂有限公司)。实验用水为二次去离子水。

1.2 试剂配制

硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液:称取 39.21g 硫酸亚铁铵和 48.22g 硫酸铁铵于烧杯中,加入 56mL 浓硫酸,搅拌后,将悬浊液倒入含 600mL 蒸馏水的 1000mL 烧杯中,放置两天,待澄清后转移至 1000mL 容量瓶中并定容至刻度。

0.10mol/L 的 $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液:称取 24.51g 重铬酸钾于烧杯中溶解,转移至 5000mL 容量瓶中,加入 1000mL 50%硫酸,定容至刻度并摇匀。

0.10mol/L 的 $1/3\text{KMnO}_4$ 溶液:称取 5.27g 高锰酸钾溶于 1000mL 水中,加热煮沸,放置过夜,用砂漏斗或者脱脂棉过滤至 1000mL 棕色容量瓶中,加入 20mL 10%氢氧化钾,用煮沸放至常温的去离子水定容至刻度并摇匀。

1.3 实验方法

(1)样品处理:实验所测试的样品(样品编号为样品 1~3、Q001 和 L002~L009)均为采自鄂尔多斯盆地的灰绿色砂岩岩心样品,经过粗碎、中碎、细碎三个阶段,每个阶段包括破碎、过筛、混匀和缩分四道工序,粉碎至 150~200 目。样品缩分公式、破碎粒径、质量检查等具体要求参照《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 2 部分:岩石矿物分析样品制备》(DZ/T 0130.2)。

(2)电极预处理:铂电极依次在纯水、无水乙醇、0.1mol/L 盐酸中超声处理 3min 后,再浸泡于 0.1mol/L 盐酸中 60min,用去离子水洗净;参比电极在使用前浸泡于 0.10mol/L 盐酸中 60min,用去离子水洗净。

(3)样品测定:将经预处理的铂电极和参比电极插入重铬酸钾溶液或高锰酸钾溶液中,金属表面便会产生电子转移,电极与溶液产生电位差,电极反应达到平衡时,记录相对于参比电极的电位值 E_{h_1} 。称取粉碎至 150~200 目的样品 2.50g 于 150mL 瓶中,加入 50mL 重铬酸钾溶液或者高锰酸钾溶液,摇匀后盖紧,每 30min 摇匀一次,1h 后测定高锰酸钾溶液上清液电位值 E_{h_2} ,2h 后测定重铬酸钾上清液电位值 E_{h_2} 。氧化还原电位值 $\Delta E_h = E_{h_1} - E_{h_2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 重铬酸钾法溶液介质和氧化剂浓度的选择

重铬酸钾氧化砂岩型铀矿中的还原物质时,需要氢离子参与反应,因此重铬酸钾电位落差法测定氧化还原电位需在酸性介质中进行,而溶液酸度会直接影响氧化还原电位值^[27-29]。根据能斯特方程 $Eh = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}][\text{H}^+]}{[\text{还原态}]}$, 溶液中氢离子浓度(酸度)越大, Eh 值越高。考虑到 Eh 值过高, 仪器灵敏度会降低, 选取 10% 硫酸作为重铬酸钾溶液介质。但重铬酸钾法不适合测定碳酸盐类岩石矿物, 因为硫酸与碳酸盐反应, 使氧化剂溶液的 pH 发生变化, 导致悬浊液的 Eh 值降低^[26]。

氧化剂浓度过低时, 外界因素如光线、灰尘及空气中的还原颗粒对其稳定性影响较大^[29]; 浓度过高时, 仪器灵敏度和测量稳定性降低。合理的氧化剂浓度既可以降低分析误差, 又能保证较大的落差电位。按照 1.3 节所示的实验方法测量不同浓度重铬酸钾的 Eh 及砂岩型铀矿-重铬酸钾浸泡液的 ΔEh, 测量结果如表 1 所示, 1/6K₂Cr₂O₇ 溶液浓度在 0.05~0.15mol/L 内, Eh 值随着浓度增加而升高, 在 0.20mol/L 时 Eh 有所下降。当 1/6K₂Cr₂O₇ 溶液浓度为 0.01mol/L 时, 氧化能力弱于 2.5g 砂岩型铀矿样品的还原能力, 氧化剂不足而被完全还原; 浓度为 0.10mol/L 和 0.15mol/L 时, 氧化能力强于样品的还原能力, 砂岩型铀矿样品被完全氧化, ΔEh 值高于浓度为 0.05mol/L 和 0.20mol/L 时的 ΔEh 值。根据表 1 的数据, 选取氧化剂 1/6K₂Cr₂O₇ 溶液浓度 0.10mol/L。

表 1 不同浓度重铬酸钾条件下重铬酸钾及样品-重铬酸钾浸泡液的电位值

Table 1 Eh values of potassium dichromate and sample-potassium dichromate immersion solution under different concentrations of potassium dichromate

1/6 K ₂ Cr ₂ O ₇ 溶液浓度 (mol/L)	重铬酸钾 Eh (mV)	样品-重铬酸钾浸泡液 Eh (mV)			落差电位 ΔEh (mV)		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
0.01	892	470	445	727	422	447	165
0.05	940	838	880	861	102	60	79
0.10	982	859	935	879	127	51	107
0.15	990	855	931	879	129	53	105
0.20	983	865	942	886	118	41	97

2.2 高锰酸钾法溶液介质和氧化剂浓度的选择

高锰酸钾法测定氧化还原电位是在 pH = 11~13 的碱性介质中进行^[26], 当砂岩型铀矿样品中的还原组分被氧化, Mn⁷⁺ 被还原为 MnO₂ 时, 溶液的电位值降低。两种电位落差法测定氧化还原电位时, 1/3mol KMnO₄ 与 1/6mol K₂Cr₂O₇ 转移电子数相同, 为了直观地比较两种方法测量砂岩型铀矿的氧化还原电位值, 选取 1/3KMnO₄ 溶液的浓度与 1/6K₂Cr₂O₇ 相同, 均为 0.10mol/L。

按照 1.3 节的实验方法考察了氢氧化钾不同浓度下高锰酸钾溶液及砂岩型铀矿高锰酸钾浸泡液的 Eh 值, 结果如表 2 所示, 氢氧化钾浓度在 0.0~1.5×10⁻³ 时, 高锰酸钾溶液 Eh 逐渐降低, 但在氢氧化钾浓度为 1.5×10⁻³~10.0×10⁻³ 时趋于稳定。加入砂岩型铀矿后, 氢氧化钾浓度在 0.0~1.0×10⁻³ 时 ΔEh 随氢氧化钾浓度增加而增大, 并在氢氧化钾浓度为 1.0×10⁻³~10.0×10⁻³ 时趋于稳定。为保证溶液的 pH = 11~13 及 ΔEh 的稳定, 选取高锰酸钾法中的氢氧化钾介质浓度为 2.0×10⁻³。

表 2 不同浓度氢氧化钾条件下高锰酸钾及样品-高锰酸钾浸泡液的电位值

Table 2 Eh values of potassium permanganate and sample-potassium permanganate immersion solution under different concentrations of potassium hydroxide

测定溶液	氢氧化钾浓度(×10 ⁻³)							
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0	6.0	10.0
0.10mol/L 1/3 KMnO ₄ Eh (mV)	678	483	482	477	476	476	474	473
砂岩型铀矿浸泡液 Eh (mV)	661	442	424	423	421	422	420	418
落差电位 ΔEh (mV)	14	41	58	54	55	54	54	55

2.3 两种方法平衡电位时间、样品浸泡时间及固液比的选择

平衡电位时间是影响电位值测量准确度的重要因素^[29]。一般是将某一时间点的稳定电位称为相对平衡电位^[30]。实验考察了硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液、重铬酸钾溶液(10% 硫酸介质的 0.10mol/L 1/6K₂Cr₂O₇ 溶液)、砂岩型铀矿重铬酸钾浸泡液(10% 硫酸介质的 2.5g 样品-50mL 0.10mol/L 1/6 K₂Cr₂O₇ 溶液)、高锰酸钾溶液(2.0×10⁻³ 氢氧化钾

介质的 0.10mol/L 1/3KMnO₄ 溶液)和砂岩型铀矿高锰酸钾浸泡液(2.0×10⁻³ 氢氧化钾介质的 2.5g 样品-50mL 0.10mol/L 1/3KMnO₄ 溶液)不同时间下电位值。

测定结果如表 3 所示,硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液、高锰酸钾溶液和砂岩型铀矿高锰酸钾浸泡液在 5min 时可达到相对平衡电位,而重铬酸钾溶液和砂岩型铀矿重铬酸钾浸泡液在 15min 时达到相对平衡电位。这是由于硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液和高锰酸钾溶液属于强平衡体系,短时间内可达到稳定电位值;而重铬酸钾溶液属于弱平衡体系,需较长时间达到平衡电位。因此,测量电位前使用硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液检测氧化还原电位仪的状态;高锰酸钾落差法平衡电位时间选择 5min,重铬酸钾落差法选择 15min。

表 3 不同平衡电位时间下溶液的电位值

Table 3 Eh values of solution at different equilibrium potential time

测定溶液	Eh(mV)							
	0min	5min	10min	15min	20min	25min	30min	
硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液	402	428	427	430	430	427	430	
重铬酸钾溶液	890	936	992	985	990	989	993	
砂岩型铀矿重铬酸钾浸泡液	782	810	829	844	845	847	850	
高锰酸钾溶液	526	481	481	480	479	481	483	
砂岩型铀矿高锰酸钾浸泡液	463	425	424	423	426	428	427	

浸泡时间直接影响砂岩型铀矿与氧化剂的反应效果,从而影响电位值及电位差。按照 1.3 节实验方法测量不同浸泡时间下三个样品两种方法的 ΔEh 值,结果见表 4,重铬酸钾法三个样品的 ΔEh 值在 60min 后达到最大,高锰酸钾法的 ΔEh 值在 30min 即可达到平衡,为了使样品被充分氧化,选取重铬酸钾法样品浸泡时间 120min,高锰酸钾法为 60min。

砂岩型铀矿样品质量与氧化剂溶液体积的固液比(g : mL)是影响氧化还原效果的又一重要因素^[29-31]。实验考察了固液比分别为 0.5 : 50、1.0 : 50、1.5 : 50、2.0 : 50、2.5 : 50、3.0 : 50、5.0 : 50 时三个砂岩型铀矿样品两种方法的 ΔEh 值。从表 4 可以看出,随着固液比的增加,还原性物质增多,两种方法的 ΔEh 值逐渐升高;但是当固液比大于 2.5 : 50 时,

表 4 不同浸泡时间和固液比下两种方法的 ΔEh 值

Table 4 Eh values of the two methods under different immersion time and solid-liquid ratio

浸泡时间 (min)	重铬酸钾法 ΔEh(mV)			高锰酸钾法 ΔEh(mV)		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
30	106	42	88	65	44	87
60	121	50	100	67	42	89
90	125	49	101	69	45	85
120	123	47	103	68	47	86
180	122	52	102	66	44	88
300	128	49	104	64	48	90

固液比 (g/mL)	重铬酸钾法 ΔEh(mV)			高锰酸钾法 ΔEh(mV)		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
0.5 : 50	78	19	47	67	26	51
1.0 : 50	96	28	76	87	37	67
1.5 : 50	115	40	92	92	39	71
2.0 : 50	124	48	104	97	42	75
2.5 : 50	136	63	110	101	44	79
3.0 : 50	139	85	117	103	45	82
5.0 : 50	169	113	136	126	52	92

重铬酸钾法样品 1 和样品 3 的 ΔEh 值增幅渐缓,而高锰酸钾法中固液比为 1.0 : 50 时三个样品 ΔEh 值增幅放缓。为了使样品的还原物质能被充分氧化且通过 ΔEh 值更好地反映样品还原能力,选择重铬酸钾法固液比为 2.5 : 50,高锰酸钾法固液比为 1.0 : 50。

2.4 两种方法的测试结果

按照优化后的重铬酸钾电位落差法(2.5g 砂岩型铀矿样品于 10%硫酸介质的 50mL 0.10mol/L 氧化剂 1/6K₂Cr₂O₇ 溶液中浸泡 120min,平衡电位时间 15min)和高锰酸钾电位落差法(1.0g 砂岩型铀矿样品于 2.0×10⁻³ 氢氧化钾介质的 50mL 0.10mol/L 氧化剂 1/6KMnO₄ 溶液中浸泡 60min,平衡电位时间 5min)测定 ΔEh 值,具体分析结果见表 5。8 个样品重铬酸钾法的 ΔEh 值在 15~118mV 之间,测量 10 次的 RSD 为 2.50%~7.44%;高锰酸钾法的 ΔEh 值在 45~89mV 之间,测量 10 次的 RSD 为 0.89%~1.42%。从分析数据来看,8 个样品重铬酸钾法的 ΔEh 值更分散、跨度更大,更能直观地看出不同样品还原能力的差别,但 ΔEh 稳定性要低于高锰酸钾法。虽然两种方法的 ΔEh 在数值上并不相等,但二者表现出较强的线性相关性,高锰酸钾法 ΔEh 值和重铬酸钾法 ΔEh 值的线性方程为 $y=0.3882x+40.07$,相关系数为 0.9882,说明两种方法在测量 8 个砂岩型铀矿样品 ΔEh 的相对水平方面具有一致性。

表5 两种方法测量砂岩型铀矿样品的 ΔEh 值Table 5 ΔEh values of sandstone-type uranium ore samples with the two methods

样品编号	重铬酸钾法		高锰酸钾法	
	ΔEh (mV)	RSD (%)	ΔEh (mV)	RSD (%)
L002	15	2.94	45	0.96
L003	26	2.50	54	1.12
L004	44	2.75	62	1.32
L005	43	3.56	61	0.97
L006	58	6.60	68	0.89
L007	90	5.38	77	1.08
L008	118	7.44	89	1.27
L009	105	3.32	82	1.42

2.5 砂岩型铀矿氧化还原环境和氧化还原分带的判断

矿物氧化系数法可以判断矿物的氧化还原环境,对揭示矿床形成机理及普查找矿具有重要意义。通常用矿物中 Fe_2O_3/FeO 质量的百分比或者分子量百分比或分子式中不同价态的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值来表示^[32-33]。若 $Fe^{3+}/Fe^{2+} \gg 1$,说明矿样中以 Fe^{3+} 为主,是氧化环境;若 $Fe^{3+}/Fe^{2+} > 1$,矿样中 Fe^{3+} 略大于 Fe^{2+} ,是弱氧化环境;若 $Fe^{3+}/Fe^{2+} < 1$,矿样中 Fe^{2+} 稍大于 Fe^{3+} ,是弱还原环境;若 $Fe^{3+}/Fe^{2+} \ll 1$,说明矿物中以 Fe^{2+} 为主,是还原环境。

根据 ΔEh 值也可对矿物进行氧化还原分带,判断岩性的氧化还原容量^[25-26]。按照文献报道, $\Delta Eh < 25mV$ 时为氧化岩石带; ΔEh 在 $25 \sim 45mV$ 时为氧化还原过渡带; ΔEh 在 $45 \sim 65mV$ 时为还原岩石带; $\Delta Eh > 65mV$ 时为强还原带。

采用重铬酸钾滴定法^[34]及熔片法^[35-36]分别测定样品Q001、L003、L006和L008中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量,计算 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值,判断矿物氧化还原环境,同样按照高锰酸钾法测定上述矿样的 ΔEh 并判断氧化还原分带^[26]。结果如表6所示,两种方法判断的氧化还原环境与氧化还原分带基本一致,Q001和L008分别为氧化岩石带和强还原带,氧化系数法判断为氧化环境和还原环境;L003和L006分别为氧化还原过渡带和还原岩石带,对应弱氧化环境和弱还原环境。通过2.4节分析得出,以重铬酸钾和高锰酸钾作为氧化剂的两种电位落差法在测量砂岩型铀样品 ΔEh 的相对水平方面一致,重铬酸钾法测定的 ΔEh 数值更分散、跨度更大,说明该法测定的 ΔEh 值也可应用于砂岩型铀矿的氧化还原分带。

表6 氧化还原环境和高锰酸钾电位落差法氧化还原分带的判断

Table 6 Judgment of redox environment and redox zoning by potassium permanganate potential drop method

样品编号	Fe^{3+}/Fe^{2+}	氧化还原环境	ΔEh (mV)	氧化还原分带
Q001	2.02	氧化环境	21	氧化岩石带
L003	1.07	弱氧化环境	40	氧化还原过渡带
L006	0.90	弱还原环境	50	还原岩石带
L008	0.27	还原环境	69	强还原带

3 结论

采用重铬酸钾法和高锰酸钾法两种电位落差法测定砂岩型铀矿的氧化还原电位,系统研究了影响砂岩型铀矿 ΔEh 测量的因素,包括介质浓度、氧化剂浓度、平衡电位时间、样品浸泡时间及固液比的选取,利用优化后的两种方法测量8个砂岩型铀矿样品的 ΔEh 值,二者在测量氧化还原电位的相对水平方面具有一致性。采用高锰酸钾法测量的 ΔEh 值判断砂岩型铀矿氧化还原分带,与氧化系数法判断的矿物氧化还原环境吻合,两种电位落差法测量的 ΔEh 值可用于砂岩型铀矿氧化还原分带的划分。

两种落差电位法能准确快速地测量砂岩型铀矿的 ΔEh 值,有效地解决了直接电位法操作繁琐、影响因素多和测量误差大等问题,为其他岩石、土壤、矿物氧化还原电位的测量提供了借鉴,但重铬酸钾电位落差法不适用于测量碳酸盐类矿物的氧化还原电位。另外应用于实际样品测量时,氧化还原电位还需与地质构造、岩性岩相、水文地质和古地理研究等密切结合才能获得可靠成果。

4 参考文献

- [1] 金若时,张成江,冯晓曦,等. 流体混合对砂岩型铀矿成矿作用的影响[J]. 地质通报, 2014, 33(2-3): 354-358.
Jin R S, Zhang C J, Feng X X, et al. The influence of fluid mixing on the mineralization of sandstone type uranium deposits [J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(2-3): 354-358.
- [2] 付勇,魏帅超,金若时,等. 我国砂岩型铀矿分布特征研究现状及存在问题[J]. 地质学报, 2016, 90(12): 3519-3544.

- Fu Y, Wei S C, Jin R S, et al. Current status and existing problems of China's sandstone-type uranium deposits [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3519-3544.
- [3] 刘武生, 赵兴齐, 史清平, 等. 中国北方砂岩型铀矿成矿作用与油气关系研究[J]. *中国地质*, 2017, 44(2): 279-287.
- Liu W S, Zhao X Q, Shi Q P, et al. Research on relationship of oil-gas and sandstone-type uranium mineralization of northern China [J]. *Geology in China*, 2017, 44(2): 279-287.
- [4] 刘汉彬, 李子颖, 秦明宽, 等. 鄂尔多斯盆地北部砂岩型铀矿地球化学研究进展[J]. *地学前缘*, 2012, 19(3): 139-146.
- Liu H B, Li Z Y, Qin M K, et al. Progress in geochemistry of sandstone-type uranium deposit in North Ordos Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(3): 139-146.
- [5] 金若时, 滕雪明. 中国北方砂岩型铀矿大规模成矿作用[J]. *华北地质*, 2022, 45(1): 42-57.
- Jin R S, Teng X M. Large scale sandstone-type uranium mineralization in northern China [J]. *North China Geology*, 2022, 45(1): 42-57.
- [6] 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): 215-225.
- Sun Z X, Ma W J, Liu Y J, et al. Research progress on groundwater contamination and remediation in *in situ* leaching uranium mines [J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(5): 215-225.
- [7] 李子颖, 方锡珩, 陈安平, 等. 鄂尔多斯盆地北部砂岩型铀矿目标层灰绿色砂岩成因[J]. *中国科学(地球科学)*, 2007, 37(增刊): 139-146.
- Li Z Y, Fang X H, Chen A P, et al. Origin of grey-green sandstones in the target layer of sandstone-type uranium deposits in the northern Ordos Basin [J]. *Science in China (Earth Science)*, 2007, 37 (Supplement): 139-146.
- [8] 王琳. 地浸砂岩型铀矿钻探施工技术[J]. *现代矿业*, 2021(4): 223-225.
- Wang L. Drilling construction technology for *in-situ* leaching sandstone-type uranium deposit [J]. *Modern Mining*, 2021(4): 223-225.
- [9] 苗培森, 陈印, 程银行, 等. 中国北方砂岩型铀矿深部探测新发现及其意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2020, 44(4): 563-575.
- Miao P S, Chen Y, Cheng Y H, et al. New deep exploration discoveries of sandstone-type uranium deposits in North China [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2020, 44(4): 563-575.
- [10] 原渊, 苏学斌, 李建华, 等. 世界地浸采铀矿山生产现状与进展[J]. *中国矿业*, 2018, 27(1): 59-61.
- Yuan Y, Su X B, Li J H, et al. Production status and development of the world *in-situ* leaching of uranium mines [J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(1): 59-61.
- [11] 吉宏斌, 阳奕汉, 孙占学, 等. 地浸采铀过程中的矿层解堵增渗技术及现场应用[J]. *湿法冶金*, 2017, 36(2): 143-147.
- Ji H B, Yang Y H, Sun Z X, et al. Technology on removing blockage and increasing permeability of ore layer and its production application [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2017, 36(2): 143-147.
- [12] 袁富蕴, 刘峰. 测定电位差圈定火山岩富铀层位[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2000, 32(5): 29-31.
- Yuan F Y, Liu F. Searching for rich uranium layers of volcanic rocks by measuring potential difference [J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 2000, 32(5): 29-31.
- [13] 孙占学, 刘金辉, 朱永刚, 等. 砂岩铀矿成矿过程与氧化还原分带: 铀系不平衡证据[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2004, 29(2): 224-230.
- Sun Z X, Liu J H, Zhu Y G, et al. Ore-forming process and redox zoning of sandstone-type U deposits: Evidence from U series disequilibrium [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2004, 29(2): 224-230.
- [14] 张卫民, 刘金辉, 李学礼, 等. 水岩体系 Eh-pH 法在砂岩型铀矿层间氧化带划分中的应用——以新疆伊犁盆地 512 铀矿床为例[J]. *地球学报*, 2003, 24(1): 85-90.
- Zhang W M, Liu J H, Li X L, et al. Application of the water-rock system Eh-pH method to the division of the interlayer oxidation zone in the sandstone type uranium ore [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2003, 24(1): 85-90.
- [15] 宋洪柱, 王东东, 刘建强, 等. 东胜矿区深部直罗组氧化还原环境与砂岩型铀矿特征[J]. *中国煤炭地质*, 2015, 27(7): 55-61.
- Song H Z, Wang D D, Liu J Q, et al. Zhiluo Formation redox environment and sandstone-type uranium deposit characteristics in deep part Dongsheng mining area [J]. *Geological Journal of China*, 2015, 27(7): 55-61.
- [16] Christophe B, Liu X D, Yan Z B, et al. Coupled uranium mineralisation and bacterial sulphate reduction for the

- genesis of the Baxingtuo sandstone-hosted U deposit, SW Songliao Basin, NE China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 82(4): 108-129.
- [17] Cumberland S A, Douglas G, Grice K, et al. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes [J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 159(5): 160-185.
- [18] 张玉燕, 刘红旭, 修小茜. 我国西北部地区层间氧化带砂岩型铀矿床微生物与铀成矿作用研究初探 [J]. *地质学报*, 2016, 90(12): 3508-3518.
Zhang Y Y, Liu H X, Xiu X Q. Relationship between micro-organisms and uranium metallogeny of the interlayer oxidation zone sandstone-type uranium deposits in NW China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(12): 3508-3518.
- [19] Shamim A, Yang X Y, Franco P. Sandstone type uranium deposits in the Ordos Basin, northwest China: A case study and an overview [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 146(9): 367-382.
- [20] 张莉娟, 安树清, 徐铁民, 等. 鄂尔多斯砂岩型铀矿床中灰绿色砂岩还原能力影响因素研究 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 396-403.
Zhang L J, An S Q, Xu T M, et al. Study on influencing factors for reduction capacity of gray-green sandstone in ordos sandstone-type uranium deposits [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 396-403.
- [21] 向交, 徐丽萍, 李和平, 等. 氧化还原电位的研究及应用 [J]. *地球与环境*, 2014, 42(3): 430-436.
Xiang J, Xu L P, Li H P, et al. Research on and application of oxidation-reduction potential [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(3): 430-436.
- [22] 洪妍, 郭秋梅, 董铁有, 等. ORP 的测量及数显 ORP 标定的原理 [J]. *河南科技大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(1): 18-20.
Hong Y, Guo Q M, Dong T Y, et al. ORP measuring mechanism and calibration standards and principles for digital ORP meters [J]. *Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science)*, 2006, 27(1): 18-20.
- [23] 王爱军, 石超英. 去极化方法测定海水的氧化还原电位初探 [J]. *海洋技术*, 2010, 29(2): 120-122.
Wang A J, Shi C Y. Primary study on the seawater ORP by depolarization curve method [J]. *Ocean Technology*, 2010, 29(2): 120-122.
- [24] 王媛, 李铁龙, 刘大喜, 等. 电位测定法测海水氧化还原电位的不确定度评定 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2010, 29(2): 120-122.
Wang Y, Li T L, Liu D X, et al. Evaluation on uncertainty of measurement for standard solutions of oxidation-reduction potential [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 2010, 29(2): 120-122.
- [25] 王娜, 王家松, 曾江萍, 等. 电位落差法测定砂岩型铀矿氧化还原电位初探 [J]. *地质调查与研究*, 2019, 42(4): 267-270.
Wang N, Wang J S, Zeng J P, et al. Primary study on oxidation-reduction potential of sandstone-type uranium deposit by measuring potential difference [J]. *Geological Survey and Research*, 2019, 42(4): 267-270.
- [26] 王剑锋. 氧化还原电位法的原理和测定方法 [J]. *地质与勘探*, 1981, 2(3): 24-30.
Wang J F. Principle and measurement method of oxidation-reduction potential method [J]. *Geology and Exploration*, 1981, 2(3): 24-30.
- [27] 吴金浩, 刘桂英, 王年斌, 等. 辽东湾北部海域表层沉积物氧化还原电位及其主要影响因素 [J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 333-339.
Wu J H, Liu G Y, Wang N B, et al. The Eh in surface sediments in the northern of Liaodong Bay and its main influencing factors [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 333-339.
- [28] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展 [J]. *环境科学研究*, 2018, 31(10): 1669-1676.
Mao L C, Ye H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: A review [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(10): 1669-1676.
- [29] 余桂梁. 非碳酸盐岩样氧化还原电位的测定法 [J]. *铀矿地质*, 1992(1): 57-59.
Yu G L. A method for the determination of redox potential of non-carbonate rock samples [J]. *Uranium Geology*, 1992(1): 57-59.
- [30] 闵洁. 氧化还原电位测定仪测得值的不确定度分析 [J]. *计量与测试技术*, 2019, 46(4): 112-113.
Min J. Uncertainty evaluation of measurement result of oxidation-reduction potential meter [J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2019, 46(4): 112-113.
- [31] 刘筱雪, 方帷, 李晓, 等. 氧化还原电位去极化法及铂电极直接测定法对比研究 [J]. *分析科学学报*, 2017, 33(6): 851-854.
Liu X X, Fang W, Li X, et al. Comparative study of the depolarization curve method and platinum electrode direct determination method [J]. *Journal of Analytical Science*, 2017, 33(6): 851-854.
- [32] 张松豹, 曹月明. 沉积型赤铁矿、菱铁矿和黄铁矿氧化还原电位测量及其地球化学意义 [J]. *中国矿业大学学报*, 1992, 21(2): 59-64.

Zhang S B, Cao Y M. Measurement of redox potential of sedimentary hematite, siderite and ryrite and its geochemical significance[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 1992, 21(2):59-64.

[33] 夏建明,王恩德,赵纯福,等.弓长岭富铁矿氧化还原环境的形成机制[J].东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(11):1643-1646.

Xia J M, Wang E D, Zhao C F, et al. The formation mechanism of the redox environment in the rich iron deposits of Gongchangling[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2011, 32(11):1643-1646.

[34] 马景治,王峰,冯莉,等.重铬酸钾滴定法测定铁矿石中亚铁含量方法的改进[J].中国无机分析化学, 2017, 7(1):39-42.

Ma J Z, Wang F, Feng L, et al. Method improvement for determination of ferrous iron in iron ore by potassium

dichromate titrimetry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1):39-42.

[35] 周伟,曾梦,王健,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J].岩矿测试, 2018, 37(3):298-305.

Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3):298-305.

[36] 夏传波,成学海,张会堂,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定电气石中12种主次量元素[J].岩矿测试, 2018, 37(1):36-42.

Xia C H, Cheng X H, Zhang H T, et al. Determination of twelve major and minor elements in tourmaline by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1):36-42.

Determination of Redox Potential of Sandstone-type Uranium Ore by Potential Drop Methods of Potassium Dichromate and Potassium Permanganate

WANG Na^{1,2}, WANG Jiasong^{1*}, ZENG Jiangping¹, LI Qiang³, WU Lei¹, CHEN Feng¹

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. Key Laboratory of Muddy Coast Geo-Environment, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

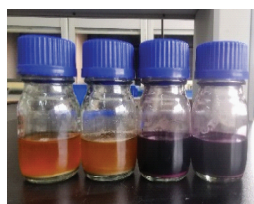
3. No. 203 Research Institute of Nuclear Industry, Xianyang 710086, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The effects of solution medium and oxidant concentration, equilibrium potential and soaking time, and solid-liquid ratio on the determination of the redox potential (ΔE_h) were studied.
- (2) Two potential drop methods using potassium dichromate and potassium permanganate as oxidants yielded consistent results in measuring relative levels of ΔE_h in sandstone-type uranium samples.
- (3) The ΔE_h values of sandstone-type uranium deposits measured by two potential drop methods can be used for the division of redox zoning.



Sandstone-type uranium ore samples



Sandstone-type uranium ore oxidant soaking solution



Redox potential measuring instrument



Oxidant solution

ABSTRACT

BACKGROUND: The redox potential is a quantitative indicator of the mixed redox potential of all substances in a system, which reflects the relative strength of the redox capacity of the whole system. It is of great significance to delineate the uranium enrichment horizon. The redox potential of sandstone-type uranium deposits controls the geochemical behavior of uranium and other variable valence elements, and is of great significance for accurately delineating uranium-enriched horizons. The potential difference method is used to measure the redox capacity of the sample by means of the oxidant solution, and the magnitude of the potential difference can accurately reflect the reducing ability of the reducing components in the sandstone-type uranium ore sample.

OBJECTIVES: To compare the two methods for the determination of the redox potential (ΔE_h) of sandstone-type uranium ores.

METHODS: ΔE_h of sandstone-type uranium ores was determined by two potential drop methods using potassium dichromate and potassium permanganate as oxidants. The effects of the solution medium concentration, oxidant concentration, equilibrium potential time, sample immersion time, and solid-liquid ratio of sample to oxidant solution on the determination of ΔE_h were systematically studied. According to the optimal conditions of the two methods, 8 sandstone-type uranium samples were measured.

RESULTS: The ΔE_h of the potassium dichromate method was between 15mV and 118mV, and the relative standard deviation was between 2.50% and 7.44%. The ΔE_h of the potassium permanganate method was between 45mV and 89mV, with the relative standard deviation of 0.89% - 1.42%. The two methods had significant consistency in determining the relative level of ΔE_h of 8 sandstone-type uranium ore samples, and the correlation coefficient was 0.9882.

CONCLUSIONS: The ΔE_h of the potassium dichromate potential drop method is more dispersed with a large range, and the difference in reducing ability between samples can be identified more intuitively. The ΔE_h of the potassium permanganate potential drop method is more stable. The ΔE_h values of sandstone-type uranium deposits measured by two potential drop methods can be used for the division of redox zoning.

KEY WORDS: sandstone-type uranium ore; redox potential; potential difference; potassium dichromate; potassium permanganate