doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.12.010

CO_2+O_2浸铀体系铀的 *Eh*-pH 优势场分布特征

杨岚芝[1],周义朋[1],徐玲玲[1],黎广荣[1],史维浚[1],李勇[2],阳晓宇[2],木拉德江·吐尔洪江[2]

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室,南昌 330013;
2. 新疆中核天山铀业有限公司,新疆 伊宁 835000)

摘要:铀的存在形式是决定铀的水迁移能力的重要条件。基于不同 CO_2 和 O_2 压力条件下的浸铀试验和地球化学模式软件 PHREEQC 计算,研究各浸铀体系中铀的 *Eh*-pH 优势场图特征及其影响因素。在 CO_2+O_2 浸铀体系中,碳酸铀酰络合物是铀在水中的主要存在形式,水的 pH 影响碳酸铀酰络合物优势域临界 pH,HCO_3^- 浓度则是铀的氧化还原临界电位变化的主控条件,而 CO_2 是这些影响产生的根本因素。

关键词:砂岩型铀矿;CO_2+O_2 浸铀;铀存在形式;*Eh*-pH 图

中图分类号:TL212.1+2 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2022)12-0060-07

Pourbaix Diagram of Uranium in CO_2+O_2 Leaching System of Sandstone Type Uranium Ore

YANG Lan-zhi[1], ZHOU Yi-peng[1], XU Ling-ling[1], LI Guang-rong[1], SHI Wei-jun[1], LI Yong[2], YANG Xiao-yu[2], MURADIL · TURGUNJAN[2]

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. Xinjiang Tianshan Uranium Co., Ltd., CNNC, Yining 835000, Xinjiang, China)

Abstract: The state of uranium is an important condition that determines its migration ability in water. A data set from lab leaching experiments under different CO_2 and O_2 pressures were synthetically studied in geochemical model software PHREEQC, aiming to decipher influencing factors of *Eh*-pH field in uranium leaching system. The results show that, in CO_2+O_2 leaching uranium system, uranyl carbonate complex is the main form of uranium in water, pH value of water affects the critical pH value of dominant domain of uranyl carbonate complex, and HCO_3^- concentration is the main controlling factor for change of uranium redox critical potential. It indicates that CO_2 is the fundamental factor for these changes.

Key words: sandstone type uranium deposit; CO_2+O_2 leaching of uranium; uranium specie; *Eh*-pH diagram

铀是核工业的基础原料。自然界的铀主要有四价和六价两种价态,四价铀难溶于水,六价铀则易溶。铀的水迁移能力与其在水中的存在形式密切相关,而水溶液中的 pH、*Eh* 及配位体浓度等是影响铀存在形式及其迁移、溶解-沉淀的重要水化学因素[1],从矿石中提取天然铀的湿法冶金工艺利用了铀的这一水文地球化学性质,分别发展了酸法、碱法和 CO_2+O_2 中性浸出工艺[2-7]。以往对于铀存在形

收稿日期:2022-07-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(42072285)

作者简介:杨岚芝(1998-),女,硕士研究生;**通信作者:**周义朋(1974-),男,博士,教授,博士生导师

式与铀迁移影响的研究多为铀成矿、找矿领域[8-10]，近年来也逐步应用到铀矿采冶与环境保护方面的研究中，并成为重要的理论方法[11-13]。

位于新疆伊犁盆地的某铀矿床采用 CO_2+O_2 地浸工艺，建成了我国目前单体产能最大的铀矿山。本文结合该矿床铀矿石室内 CO_2+O_2 浸出试验[14]，根据体系所涉反应热力学参数，采用水文地球化学模式计算方法，探讨 CO_2+O_2 浸出体系不同水化学条件下铀存在形式的 *Eh*-pH 优势场特征及其受水化学组分变化的影响规律，对于该矿床地浸工艺优化调控具有理论指导意义。

1　原理与方法

Eh-pH 图(也称布拜图，Pourbaix diagram)被广泛应用于化工、冶金、材料等相关领域[15-20]，以判断在特定水化学条件下某元素的稳定或优势赋存形式。理论计算为理想化学状态，可能与实际略有偏差，但仍能为实际生产提供方向和理论依据，计算原理[21]如下。

水溶液中的化学反应可以用下列通式表示：

$$aA + cC \leftrightarrow bB + dD + hH^{+} + wH_2O + ne \quad (1)$$

式中，C 为配体，D 为反应形成的配合物，H^+、H_2O 和电子 e 的化学计量系数为正则位于反应式的右侧，反之在左侧。由于 *Eh*-pH 图的平衡计算涉及到诸多物质和化学反应方程式，因此需要每种物质相关的生成自由能 ΔG_i^0，计算反应自由能 ΔG_{rex} 公式如下：

$$\Delta G_{rex} = \sum(v_i \times \Delta G_i^0) \quad (2)$$

式中，V_i 为各反应物质的化学计量系数。

绘制 *Eh*-pH 图时，根据反应是否涉及 H^+ 或电子 e，方程式可分为以下两种。

1)有电子参与的氧化还原反应的能特斯方程：

$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{n \times F} \times \left[\lg\left(\frac{\{B\}^b\{D\}^d}{\{A\}^a\{C\}^c}\right) - h\mathrm{pH}\right] \quad (3)$$

$$Eh^0 = \frac{-\Delta G_{rex}}{n \times F} \quad (4)$$

式中，R 为通用气体常数，8.3144 J/(K·mol)；T 为温度(K)；F 为法拉第常数，96.485 J/(V·mol)；$\{A\}$ 为物质 A 的活度(mol/L)；若无 H^+ 参与反应，则没有 hpH 一项，*Eh* 为电对的标准电极电位，是常数，在图中表现为与 X 轴平行。

2)无电子参与的酸碱反应平衡方程：

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{h} \times \left[\lg\left(\frac{\{B\}^b\{D\}^d}{\{A\}^a\{C\}^c}\right) + \frac{\Delta G_{rex}}{RT}\right] \quad (5)$$

由上式可知，求得的 pH 为常数，在图中表现为与 Y 轴平行。

若反应既不涉及 H^+ 也不涉及e，反应与 *Eh*、pH 无关，在 *Eh*-pH 图中无法展现。本文采用地球化学模式软件 PHREEQC 对不同水化学条件下水中铀的存在形式进行计算并绘制 *Eh*-pH 优势场图。热力学参数见表1。

表1　热力学参数表(25 ℃)[1,22]

Table 1　Thermodynamic parameters(25 ℃)[1,22]

名称	ΔG	名称	ΔG	名称	ΔG
CO_2	−109.277	UCl_4	−265.432	UO_2^{2+}	−233.615
$CaCO_3$	−294.821	UO_2CO_3	−367.683	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	−506.800
$CaCl_2$	−197.654	UO_2Cl_2	−313.633	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	−638.800
$Ca(OH)_2$	−241.652	$UO_2(OH)_2$	−361.682	UO_2Cl^-	−261.440
$CaSO_4$	−347.669	$U(OH)_4$	−342.077	UOH^{3+}	−190.583
H_2CO_3	−180.517	UO_2SO_4	−460.941	$U(OH)_2^{2+}$	−237.254
HCl	−43.936	$U(SO_4)_2$	−553.479	UO_2OH^+	−303.423
H_2SO_4	−205.729	CO_3^{2-}	−160.827	$UO_2(OH)_3^-$	−367.650
$MgCO_3$	−270.393	Ca^{2+}	−122.932	$UO_2(OH)_4^{2-}$	−405.000
$MgCl_2$	−159.680	Cl^-	−45.463	$U(OH)_3^+$	−290.376
$Mg(OH)_2$	−225.502	HCO_3^-	−173.380	$U(OH)_5^-$	−392.489
$MgSO_4$	−313.629	HSO_4^-	−222.982	$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	−613.015
Na_2CO_3	−280.150	Mg^{2+}	−98.780	$(UO_2)_3(OH)_5^+$	−1047.237
$NaCl$	−105.529	Na^+	−60.104	$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	−684.532
$NaHCO_3$	−231.061	SO_4^{2-}	−221.813	USO_4^{2+}	355.080
$NaOH$	−115.748	U^{4+}	−117.381	—	—
Na_2SO_4	−341.269	UCl^{3+}	−161.700	—	—

注：表中数据单位为 kcal/mol，其中 1 kcal=4.18 kJ

2 试验与计算数据概述

浸出试验采用新疆某铀矿床矿石和地浸尾液，在压力反应釜中开展5种不同气体比例(CO_2∶O_2，分别为1∶0、3∶1、1∶1、1∶3、0∶1)和5种不同压力($P_{总}=P_{CO_2}+P_{O_2}$，$P_{总}$分别为0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 MPa)正交条件的浸出试验(共25个)，补加NH_4HCO_3使体系HCO_3^-浓度达到800 mg/L[2]，浸出96个小时后反应趋近平衡时试验结束，对浸出液进行化学分析，结果见表2。

表2 浸出液水化学组分含量表

Tabel 2 Chemical content of leaching solution /(mg·L⁻¹)

编号	Ca	Mg	Na	U	SO_4^{2-}	Cl^-	$\sum CO_2$	pH*	*Eh***
1-A	491	124	261	23.94	1 030	415	861	5.80	201
2-A	575	129	265	43.58	648	397	875	5.97	215
3-A	486	117	248	19.87	526	363	847	6.31	196
4-A	487	125	265	38.81	1 060	362	799	6.58	198
5-A	465	121	256	33.60	773	384	750	7.99	183
1-B	527	119	252	25.46	805	376	847	5.66	185
2-B	567	120	252	48.16	897	433	875	5.78	214
3-B	513	121	254	22.16	737	409	861	6.10	169
4-B	510	125	267	24.08	886	372	799	6.44	189
5-B	398	116	248	39.36	864	371	750	8.13	185
1-C	515	116	246	25.51	773	388	875	5.63	188
2-C	552	119	247	40.84	750	385	889	5.70	221
3-C	491	117	248	17.13	714	411	861	5.72	163
4-C	473	117	250	17.70	720	379	805	6.18	195
5-C	387	116	250	44.50	633	419	750	8.17	178
1-D	620	132	265	17.57	816	425	882	5.34	193
2-D	640	127	265	43.27	762	387	896	5.48	269
3-D	500	116	245	22.86	471	381	889	5.60	203
4-D	507	121	256	17.56	720	374	785	5.82	250
5-D	384	122	262	35.52	681	401	778	8.01	212
1-E	579	125	260	33.82	798	372	903	5.39	226
2-E	632	130	268	52.11	741	432	910	5.45	272
3-E	549	124	260	28.30	694	427	896	5.49	217
4-E	483	114	241	20.09	818	385	805	5.80	256
5-E	411	120	252	40.92	850	466	771	7.87	243

注：试验编号中的1～5依次对应5种不同气体条件，CO_2∶O_2分别为1∶0、3∶1、1∶1、1∶3、0∶1；A～E依次对应5种不压力条件，$P_{总}$分别为0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 MPa；*无单位；**单位为mV

3 结果与讨论

根据表2浸出液水化学数据，计算绘制各试验反应趋于平衡时水化学条件下铀的存在形式优势场图(*Eh*-pH图)。CO_2+O_2浸铀体系pH一般在6～7，以气体总压力0.05 MPa不同气体混合比例试验为例，pH取5～9，*Eh*-pH图如图1所示，由三类线组成。

1)碳酸铀酰离解线，涉及反应：

$$2UO_2(CO_3)_3^{4-}+3H^+ \rightleftharpoons 2\,UO_2(CO_3)_2^{2-}+HCO_3^-+CO_2+H_2O \tag{6}$$

$$2UO_2(CO_3)_2^{2-}+3H^+ \rightleftharpoons 2UO_2CO_3+HCO_3^-+CO_2+H_2O \tag{7}$$

2)U^{4+}/U^{6+}的氧化还原临界线，由多段斜率不同的线段组成，分别涉及反应：

$$2UO_2CO_3+3H_2O+4e+H^+ \rightleftharpoons 2U(OH)_5^-+HCO_3^-+CO_2 \tag{8}$$

$$UO_2(CO_3)_2^{2-}+2H^++2H_2O+2e \rightleftharpoons U(OH)_5^-+HCO_3^-+CO_2 \tag{9}$$

$$UO_2(CO_3)_3^{4-}+H^++3H_2O+2e \rightleftharpoons U(OH)_5^-+2HCO_3^-+CO_3^{2-} \tag{10}$$

3)H_2O的热力学稳定边界线(图中虚线)，涉及反应：

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2(g)+4H^++4e \tag{11}$$

$$2H^++2e \rightleftharpoons H_2(g) \tag{12}$$

水稳定场的上限：$Eh=1.23-0.059pH$，下限：$Eh=-0.059pH$。

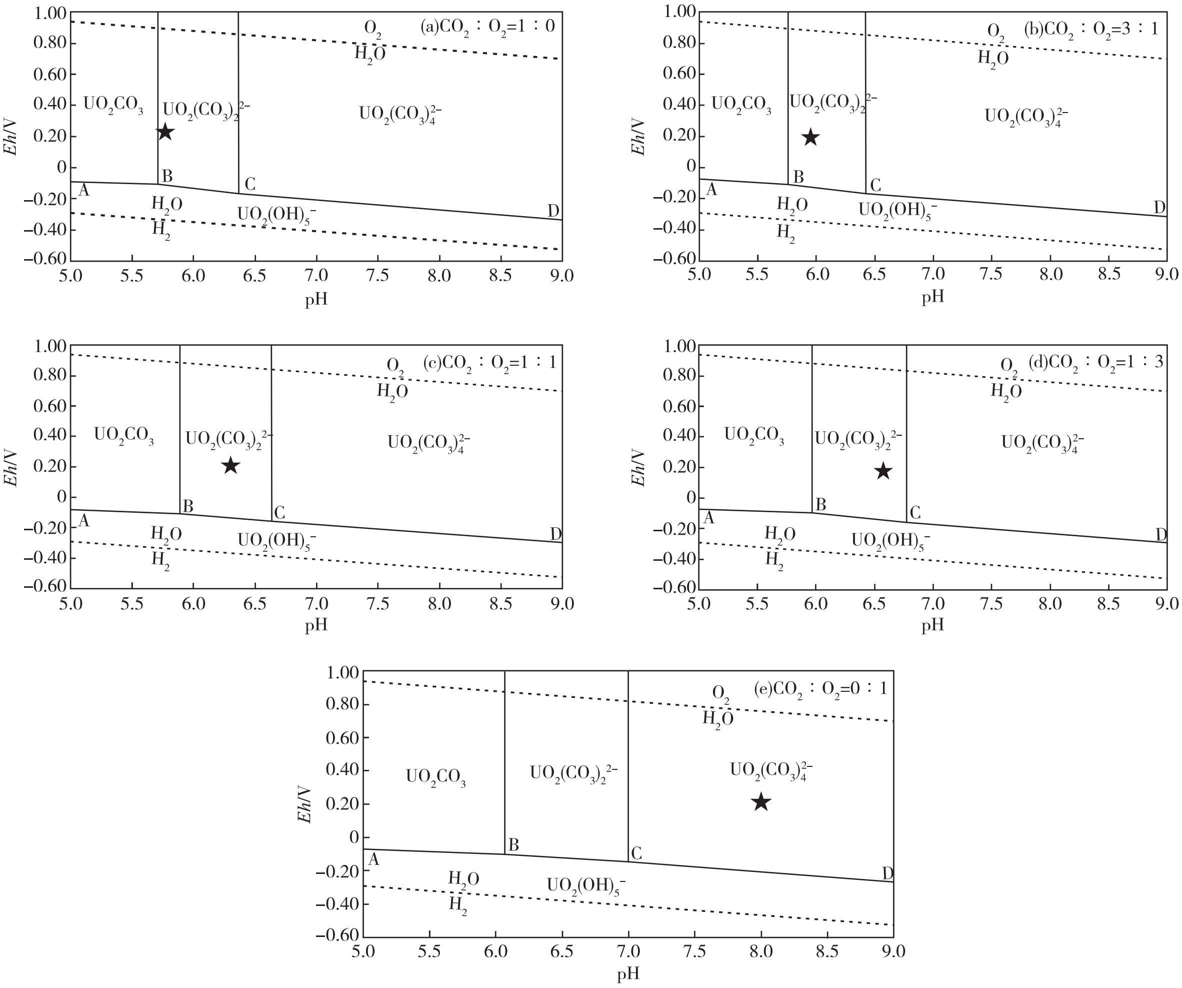

图 1　$P_{总}$＝0.05 MPa 条件下浸出液铀的 *Eh*-pH 优势场图

Fig. 1　Pourbaix diagram of uranium in leaching solution under P_{total}＝0.05 MPa

从图 1 可以看出,上述试验水化学条件下水中铀的存在形式均以碳酸铀酰络合物为主,且随着 pH 的升高,优势场逐步由 UO_2CO_3 向 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$、$UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 变化,铀络合物的稳定性增强(碳酸铀酰络合物配位离子数增加,络合物稳定性增强)。图 1 中,“★”为各试验 96 h 时浸出液中铀的优势形式,其中图 1a 至图 1d 均为二碳酸铀酰,符合中性浸出工艺上的期望铀形态,图 1e 为三碳酸铀酰,虽其稳定性在碳酸铀酰中最好,但在 CO_3^{2-} 存在较多的情况下会产生碳酸盐堵塞问题。

随着 pH 的升高,铀从四价氧化为六价的临界 *Eh* 值逐渐降低,pH 越高,铀更易氧化。在 CO_2+O_2 浸铀体系中,碳酸铀酰是水中铀的主要存在形式,UO_2CO_3、$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 和 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 三种碳酸铀酰络合物的优势域范围与体系 CO_2 和 O_2 分压有关。例如,上述各试验浸出液 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域的 pH 范围如图 2 所示,图 2 中所示线段所对应的

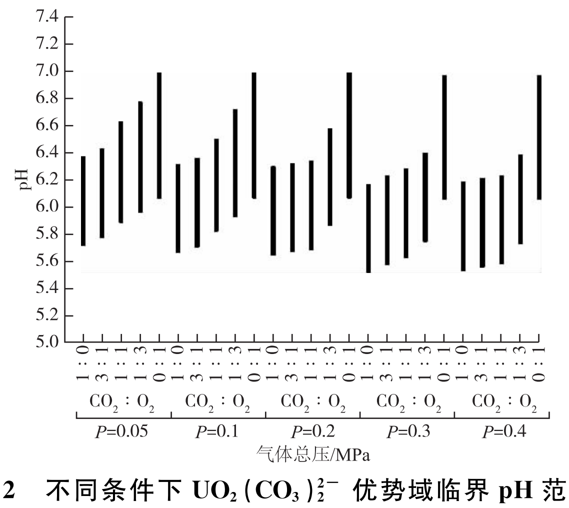

图 2　不同条件下 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域临界 pH 范围

Fig. 2　Critical pH value range of dominant domain of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ under different conditions

pH 为 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域,线段下端 pH 即为 UO_2CO_3 与 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域边界,上端 pH 为

$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 与 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 优势域边界。

图 2 中,根据不同气体总压分为 5 组,组内随 CO_2 分压降低和 O_2 分压增高,$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 的优势域后移,即上、下临界 pH 呈升高趋势,且域宽增加;组间对比,$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域随总气压升高而略有前移,即上、下临界 pH 略有下降,但 CO_2 ∶ O_2 的比值相同时域宽变化不明显。

$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域的这种变化规律本质上与不同 CO_2 和 O_2 分压条件下溶液 pH 和总碳($\sum CO_2$)含量有关,如图 3 和图 4 所示,pH 随 CO_2 分压降低而升高,与此同时,体系总碳含量降低,高配位数碳

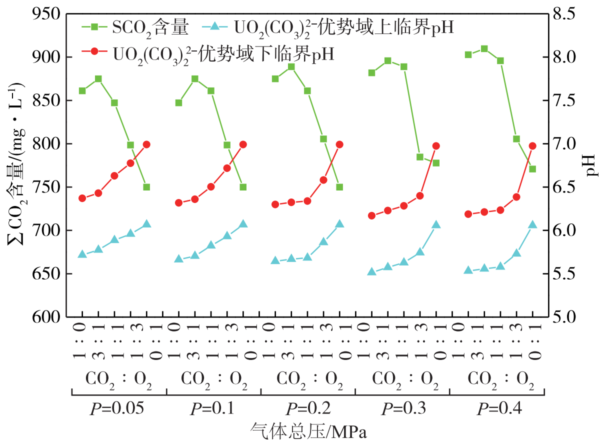

图 3 各试验体系 $\sum CO_2$ 含量与该水化学条件下 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域上、下临界 pH

Fig. 3 $\sum CO_2$ content of each test system and upper and lower critical pH value of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ dominant region under this hydrochemical conditions

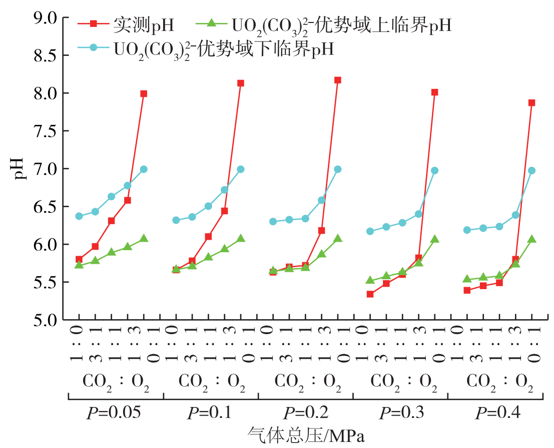

图 4 各试验体系 pH 与该水化学条件下 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域上、下临界 pH

Fig. 4 Measured pH value of each test system and upper and lower critical pH value of $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ dominant region under this hydrochemical conditions

酸铀酰络合物的形成需要更高环境 pH,表现为 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域上、下临界 pH 增高,优势域后移。

铀的氧化还原临界电位与溶液 pH、配位体离子种类及其浓度有关,临界电位随体系 pH 和配位体离子浓度升高而降低[1]。对图 1 所示不同试验条件下铀的氧化还原临界电位线 A、B、C、D 点对应 *Eh* 值进行对比(图 5),铀的氧化还原临界电位在相同总气压试验组内的差异较显著,随 CO_2 分压降低和 O_2 分压升高,铀的氧化还原临界电位增高,而伴随这一过程的是 HCO_3^- 浓度降低和 pH 升高,这表明 HCO_3^- 浓度降低主导了铀的氧化还原临界电位的变化。可见,在 CO_2+O_2 浸铀体系中,HCO_3^- 是影响铀酰络合物优势场临界 *Eh* 值分布的主控因素。

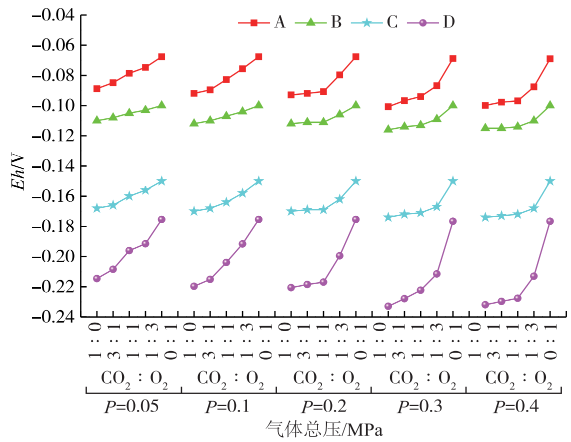

图 5 各试验铀的氧化还原临界电位对比

Fig. 5 Comparison of redox critical potential of uranium in each test

综上,CO_2+O_2 浸铀体系中,CO_2 是水中铀存在形式及优势场分布的最主要因素,因为它是控制体系 HCO_3^- 含量和 pH 的关键。

4 结论

1)水中铀的存在形式取决于水化学条件,讨论水中铀的优势场问题,应以具体的水化学条件为前提。

2)pH 和配位体离子含量是影响水中铀的 pH-*Eh* 优势场分布的主要因素。水的 pH 增高导致 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 优势域临界 pH 增高;HCO_3^- 浓度则是铀的氧化还原临界电位变化的主导因素。

3)CO_2+O_2 浸铀体系中,CO_2 是水中铀存在形式及优势场分布的最主要因素,它是控制体系 HCO_3^- 含量和 pH 的关键。

参考文献

[1] 史维浚.铀水文地球化学原理[M].北京:原子能出版社,1990:177,427-433.
SHI W J. Principles of uranium hydrogeochemistry[M]. Beijing:Atomic Energy Press,1990:177,427-433.

[2] 周义朋,徐玲玲,黎广荣,等.砂岩型铀矿石无氧化剂碱法浸出特征[J].有色金属(冶炼部分),2018(12):37-42,57.
ZHOU Y P,XU L L,LI G R,et al. Alkali leaching characteristics of sandstone-type uranium ore without oxidant[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2018(12):37-42,57.

[3] 邢拥国,蒋小辉,霍建党,等.某高耗酸砂岩型铀矿床碱法地浸采铀试验研究[J].湿法冶金,2017,36(6):467-72.
XING Y G,JIANG X H,HUO J D,et al. Alikaline in-situ leaching of uranium in high-acid-consumption sandstone-type uranium deposit[J]. Hydrometallurgy of China,2017,36(6):467-72.

[4] 吴冰,周义朋,王廷健,等.新疆某铀矿床酸法浸出试验[J].有色金属(冶炼部分),2021(5):58-66.
WU B,ZHOU Y P,WANG T J,et al. Study on acid leaching of a uranium deposit in Xinjiang[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2021(5):58-66.

[5] 陈梅芳,花明,阳奕汉,等.酸法地浸采铀浸出剂的减量化控制与应用[J].中国矿业,2019,28(3):124-128.
CHEN M F,HUA M,YANG Y H,et al. Reduction control and its application of leaching agent for acid leaching in-situ leaching uranium mine[J]. China Mining Magazine,2019,28(3):124-128.

[6] ASGHAR F,周义朋,孙占学,等.新疆蒙其古尔矿床铀矿石 CO_2+O_2 中性浸出试验[J].有色金属(冶炼部分),2021(8):46-55.
ASGHAR F,ZHOU Y P,SUN Z X,et al. CO_2+O_2 neutral leaching experiment of uranium ore from Mengqiguer deposit in Xinjiang[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2021(8):46-55.

[7] 徐玲玲,杨洪英,周义朋,等.某砂岩铀矿床矿石中性浸出性能试验[J].有色金属(冶炼部分),2020(3):38-44.
XU L L,YANG H Y,ZHOU Y P,et al. Neutral leaching of uranium ore from a sandstone-type deposit[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(3):38-44.

[8] 王思力,聂逢君,严兆彬,等.鄂尔多斯盆地纳岭沟铀矿床目的层岩石学及铀存在形式[J].中国地质,2018,45(3):573-590.
WANG S L,NIE F J,YAN Z B,et al. Lithologic characteristics and modes of occurrence of uranium of the target strata in the Nalinggou uranium deposit of Ordos Basin[J]. Geology in China,2018,45(3):573-590.

[9] 周伟,武正乾,陈宏斌.十红滩铀矿床铀存在形式及成矿年龄分析[C]//第八届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要集,南昌,2017:288.
ZHOU W,WU Z Q,CHEN H B. Analysis of uranium existing form and metallogenic age of Shihongtan uranium deposit[C]//Abstracts of the 8th National Symposium on Metallogenic Theory and Prospecting Methods,Nanchang,2017:288.

[10] 赵奇峰,夏菲,潘家永,等.302铀矿床矿石中铀的存在形式及矿物组合特征[J].铀矿地质,2015,31(6):562-568.
ZHAO Q F,XIA F,PAN J Y,et al. Uranium occurrences and its mineral combination characteristics in uranium deposit No. 302[J]. Uranium Geology,2015,31(6):562-568.

[11] YU Q H,YUAN Y H,FENG L J,et al. Highly efficient immobilization of environmental uranium contamination with Pseudomonas stutzeri by biosorption,biomineralization,and bioreduction[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,424:127758. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127758.

[12] HOGAN D E,STOLLEY R M,BOXLEY C,et al. Removal of uranium from contaminated groundwater using monorhamnolipids and ion flotation[J]. Journal of Environmental Management,2022,301:113835. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.113835.

[13] ZHOU H,XIE Y,WANG X Q,et al. Efficient removal of uranium in aqueous solution by Al-doped hydroxyapatite:static/dynamic adsorption behaviors and mechanism study[J]. Environmental Technology & Innovation,2022,25:102103. DOI:10.1016/j.eti.2021.102103.

[14] 周维宇.蒙其古尔铀矿石 CO_2+O_2 静态溶浸元素迁移研究[D].南昌:东华理工大学,2019.
ZHOU W Y. Study on element migration in CO_2+O_2 static leaching of Mengqigul uranium ore[D]. Nanchang:East China Institute of Technology,2019.

[15] 张光明,冯可芹,邓伟林,等.钒钛磁铁矿碳热合成铁基复合材料的热力学分析[J].四川大学学报(工程科学版),2012,44(4):191-196.
ZHANG G M,FENG K Q,DENG W L,et al.

Thermodynamic analysis on ferro-matrix composites by in-situ carbothermal reduction from vanadium-titanium magnetite[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2012, 44(4): 191-196.

[16] KIM E, OSSEO-ASARE K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: *Eh*-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La-, Nd-(PO_4)-(SO_4)-H_2O at 25 ℃[J]. Hydrometallurgy, 2012, 113-114: 67-78.

[17] LIN P, YANG X, WERNER J M, et al. Application of *Eh*-pH diagrams on acid leaching systems for the recovery of REEs from bastnaesite, monazite and xenotime[J]. Metals, 2021, 11(5): 11050734. https://doi.org/10.3390/met11050734.

[18] LIU X L, JIANG T, XU B, et al. Thiosulphate leaching of gold in the Cu-NH_3-$S_2O_3^{2-}$-H_2O system: an updated thermodynamic analysis using predominance area and species distribution diagrams[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106336. 10.1016/j.mineng.2020.106336.

[19] 黄昌海,陈志洪,刘凤山,等. 电位-pH 图在从含铀的铜、铅、锌硫化矿中提取铀的应用[J]. 湿法冶金,1988,7(3):34-38,72.
HUANG C H, CEHN Z H, LIU F S, et al. Application of potential-pH diagram in extracting uranium from copper, lead and zinc sulfide ore containing uranium[J]. Hydrometallurgy of China, 1988, 7(3): 34-38, 72.

[20] 廖春发,钟立钦,曾颜亮,等. 废旧荧光粉中稀土元素浸出的电位-pH 图[J]. 稀有金属,2019,43(2):179-185.
LIAO C F, ZHONG L Q, ZENG Y L, et al. Potential-pH diagram during acid leaching process of waste phosphor[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(2): 179-185.

[21] 杨显万,邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2011:11-17.
YANG X W, QIU D F. Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 11-17.

[22] 杨显万,何蔼平,袁宝州. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1983:687-692.
YANG X W, HE A P, YUAN B Z. High temperature aqueous solution thermodynamic data calculation manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 687-692.