# 电位落差法测定砂岩型铀矿氧化还原电位初探

王娜1,2,王家松1,2\*,曾江萍1,2,王力强1,2,吴良英1,2,魏双1,2

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心,天津300170; 2. 中国地质调查局铀矿地质重点实验室,天津300170)

**摘 要:** 岩石的电位差(ΔEh)控制着变价元素的地球化学行为,对揭示矿床形成机理及普查找矿具有重要意义。本 文以重铬酸钾作为氧化剂,采用电位落差法测定砂岩型铀矿的氧化还原电位,系统研究了平衡电位时间、氧化剂浓 度及酸度、岩矿样品与氧化剂溶液的固液比及样品浸泡时间对砂岩型铀矿Eh值测定的影响。结果表明:2g砂岩型 铀矿样品在50 mL 0.10 mol/L 的 1/6重铬酸钾溶液(介质为 10%硫酸)浸泡 2 h,氧化还原电位仪的电极在溶液中平衡 20 min后,Eh测定效果最佳。按照实验最优条件测定三个砂岩型铀矿样品的ΔEh,判断矿物氧化还原环境,与氧化系数 法相吻合。

关键词:电位差;氧化还原电位;砂岩型铀矿;氧化剂

**中图分类号:** P599 文献标识码: A

**文章编号:**1672-4135(2019)04-0267-04

氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, ORP)定义为在液接电势消除的前提下,由某个氧化 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(Eh)<sup>[1]</sup>。它是一个体系所有物质 的混合氧化还原电位的数量指标,虽然不能表现出 某种氧化物或还原物的浓度,但却可以反映出整个 体系氧化性或还原性强弱的相对程度<sup>[24]</sup>。

元素的价态决定其在自然界的性状,在很大程 度上取决于介质的氧化还原电位。当介质的氧化还 原电位发生变化时,元素的价态、性质及性状也随之 改变,部分元素会发生迁移、沉淀、富集并形成矿 床<sup>[5]</sup>。铀是变价元素,在还原环境中铀主要以四价态 的形式存在,在氧化环境中铀主要以六价态存在,而 四价铀较稳定,六价铀溶解度较高,易于迁移。因 此,当岩石的氧化还原电位较高时,流体可以从岩石 中浸取铀;当环境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<sup>[6-9]</sup>。因此,岩石的氧 化还原电位对铀矿氧化还原环境的识别及矿体的圈 定具有指示意义<sup>[6-7]</sup>。

目前岩石氧化还原电位的测定方法有直接测定 法和电位落差法(差减电位法)两种<sup>[6,8]</sup>,直接电位法 操作繁琐,干扰因素多,易受空气中氧气的影响,所 测值不能真实反映岩石的氧化还原电位值<sup>[10]</sup>。电位 落差法以氧化剂溶液为标准,测量加入含有还原组 分的岩石样品后该溶液的氧化还原电位变化值,电 位差(ΔEh)的大小主要取决于岩石的还原能力,能够 客观反映样品本身的还原能力<sup>[6]</sup>,同时强氧化剂的存 在可以有效避免溶液及空气中氧气等物质的影响。

本文以1/6重铬酸钾作为氧化剂,采用电位落差 法测定砂岩型铀矿的氧化还原电位,通过探究平衡 电位时间、酸度、氧化剂浓度、固液比及浸泡时间对 Eh值测定的影响,确定了砂岩型铀矿氧化还原电位 的最佳测定条件,为砂岩型铀矿踏勘及找矿提供了 技术支撑。

# 1实验部分

## 1.1 主要仪器与试剂

所用仪器为雷磁 pHS-25 型氧化还原电位测定 仪:工作电极:213-01 铂电极;参比电极:232 甘汞电 极(上海仪电科学仪器有限公司)。

重铬酸钾为基准试剂(北京谱析公司),其余试 剂均为分析纯(天津市致远化学试剂有限公司)。实 验用水均为二次去离子水。

### 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

收稿日期:2019-03-22

资助项目:中国地质调查局项目"地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)(DD20190472)"

作者简介:王娜(1985-),女,硕士,工程师,主要从事岩石矿物分析研究,E-mail:hmilywna@163.com;\*通讯作者:王家松 (1983-),男,硕士,高级工程师,主要从事岩石矿物分析研究,E-mail:372516720@qq.com。

浓硫酸,搅拌后,将悬浊液倒入含600 mL蒸馏水的1000 mL烧杯中,放置两天,待澄清后转移至1000 mL容量瓶中并定容至刻度。

0.1 mol/L1/6重铬酸钾溶液:称取24.51g1/6重 铬酸钾于烧杯中溶解,转移至5000mL容量瓶中, 加入1000mL50%硫酸,定容至刻度并摇匀。

#### 1.3 实验方法

电极预处理:铂电极依次在纯水、无水乙醇、0.1 mol/L盐酸中超声处理3 min后,再浸泡于0.1 mol/L 盐酸中30 min,用纯水洗净。

样品测定:将预处理的铂电极和参比电极插入 0.1 mol/L 1/6重铬酸钾溶液中,金属表面便会产生电 子转移,电极与溶液会产生电位差,电极反应达到平 衡时,相对于参比电极的电位差为氧化还原电位。 此时记录电位值 Eh<sub>氧化剂</sub>。称取 2.50 g粉碎至 100~ 150 目的岩石样品于 150 mL 蓝瓶中,加入 50 mL 0.1 mol/L 1/6重铬酸钾溶液,摇匀,每 30 min摇匀一次,2 h后测定电位值 Eh<sub>释晶</sub>。计算 ΔEh= Eh<sub>氧化剂</sub>- Eh<sub>释晶</sub>。

# 2结果与讨论

#### 2.1 平衡电位时间的选择

在氧化还原电位测定过程中,平衡电位时间是 影响测量准确度的重要因素。一般将某一时间点的 稳定电位(1 min内电位变化值不大于5 mV)视为相 对平衡电位<sup>[11,12]</sup>。不同体系达到平衡电位需要的时 间不同,实验考察了硫酸亚铁铵--硫酸铁铵标准溶 液、0.1 mol/L 1/6重铬酸钾溶液、2.5 g砂岩型铀矿样 品-50 mL 0.1 mol/L 1/6重铬酸钾溶液体系(充分反应 3 小时后)在不同时间下的 Eh 值,结果如表1 所示。 在 25℃时,硫酸亚铁铵--硫酸铁铵标准溶液在5 min 时即可达到相对平衡电位,0.1 mol/L 1/6重铬酸钾溶 液在 15 min后达到相对平衡电位,砂岩型铀矿浸泡 液 20 min后达到平衡。这是因为硫酸亚铁铵--硫酸

表1 不同平衡电位时间下溶液的Eh值(mV) Tab.1 The Eh of solution at different equilibrium potential time(mV)

测合密冻	Eh/mV						
侧足俗被	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
硫酸亚铁铵-硫酸 铁铵标准溶液	402	427	428	430	429	427	430
0.1 mol/L 1/6 重铬酸钾溶液	895	935	970	986	990	987	985
砂岩型铀矿 浸泡液	782	810	829	840	845	847	850

铁铵标准溶液属于强平衡体系,易达到平衡电位,可 用来校正检测氧化还原电位仪的状态;而重铬酸钾 溶液属于弱平衡体系,需要较长时间才能达到平衡 电位。综上,平衡电位时间选择20 min。

#### 2.2 酸度对氧化剂 Eh 值测定的影响

氧化还原电位与溶液酸度有着密切的关系<sup>[13-17]</sup>。在常温常压下,如果溶液中有氢离子,根据能斯特方程Eh=E<sup>0</sup>+ 0.059 lg <sup>[氧化态]</sup>[H<sup>+</sup>]</sup>,式中E<sup>0</sup>代表标准电极电位,n是氧化还原反应中得失的电子数,[氧化态]、[还原态]分别表示除了氢离子外,溶液中其他的氧化态和还原态的浓度。由能斯特方程可知,重铬酸钾溶液中氢离子浓度(酸度)越大,Eh值越高,实验方法灵敏度越高,但考虑到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。

### 2.3 氧化剂浓度的选择

为保证样品具有较大落差电位,以降低分析误 差对结果的影响,氧化剂浓度的选取显得尤为重 要。实验选取浓度为0.001,0.005,0.01,0.05,0.075, 0.10,0.15,0.20 mol/L的1/6重铬酸钾,测定其平衡时 的 Eh 值,如图1所示,1/6重铬酸钾溶液浓度在 0.001~0.15 mol/L时与Eh呈现出比较明显的对数相 关关系,相关系数R<sup>2</sup>为0.9914,浓度为0.20 mol/L 时,Eh偏离曲线,这主要是因为活度系数发生变化所 致<sup>[13]</sup>。

重铬酸钾浓度较低时,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<sup>[17]</sup>,因此为保





证重铬酸钾溶液相对于样品具有绝对的氧化优势, 溶液浓度在可选范围内越大越好。但重铬酸钾浓度 过高时,仪器灵敏度会降低,测定稳定性也会降低。 结合图1数据,选择0.1 mol/L 1/6重铬酸钾溶液作为 氧化剂。

### 2.4 固液比及样品浸泡时间的选择

样品与氧化剂溶液的固液比和样品浸泡时间直接影响体系氧化还原反应效果,从而影响Eh值的大小<sup>[17]</sup>。实验选取三个砂岩型铀矿样品1#,2#,3#,分别取样1g,2g,3g,5g,于50mL0.01,0.05,0.10,0.15mol/L的1/6重铬酸钾溶液中浸泡1h,2h,3h,5h后测定其Eh值,结果如表2所示。

当以 50 mL 0.01 mol/L 1/6 重铬酸钾作浸泡液 时,氧化剂浓度较低,称样量为1g和2g时,浸泡液氧 化能力强于岩样的还原能力,三个砂岩型铀矿样品 在2h内被氧化剂完全氧化,样品量2g时体系Eh值 小于 1g时的Eh值;称样量增加为3g和5g时,岩样 的还原能力强于浸泡液的氧化能力,重铬酸钾氧化 剂在2h内被三个岩样完全还原,取样量3g和5g时 体系的Eh值相近。

当以 50 mL 0.05 mol/L 1/6 重铬酸钾作浸泡液 时,浸泡液浓度增加,氧化能力增强,称样量为1g,2 g,3g时,三个岩样与重铬酸钾在2h内反应完全,体 系的电位值达到稳定;但称样量增至为5g时,体系 电位值随时间不断降低,体系无法达到平衡。

浸泡液 1/6 重铬酸钾浓度为 0.10 mol/L 和 0.15 mol/L 时, 三个岩样称样量在 1 g, 2 g, 3 g, 5 g时, 浸泡 液的氧化能力均强于三个岩样的还原能力, 体系均 在浸泡 2 小时后达到平衡, 即岩样中的还原物质能全 部被重铬酸钾所氧化, 测定结果能真实反映出岩样 的氧化还原电势。

称样量越大,还原能力越强,与氧化剂重铬酸钾 的电位差ΔEh越大,但考虑到称样量越小,与浸泡液 接触越充分,因此选取中间岩样量2g为最佳称样 量,浸泡时间2h。

#### 2.5 砂岩型铀矿氧化还原环境的判断

不同的岩性具有不同的氧化还原容量,根据ΔEh 值进行氧化还原分带对研究矿化规律很有必要<sup>[6]</sup>。 若ΔEh<25 mV,为氧化岩石带;ΔEh=25~45 mV,为 氧化还原过渡带;ΔEh=45~65 mV,为还原岩石带; ΔEh>65 mV,为强还原带。

判断矿物的氧化还原环境,也可用矿物的氧化

表2 砂岩型铀矿浸泡后的Eh	值(mV)
Tab.2 The Eh of soaked sandstone-1	type uranium ore
complex(m)/)	

1/6氧化剂	1/6 氛 化刻	/6 氢化剂 样品重		浸泡时间/h				
浓度	170 単化20刊 作前 里 Eh/mV / / の		铀矿样	1	2	3	5	
/mol/L		15	品信息	1	2	5		
0.01		1	1#	871	802	798	800	
			2#	889	515	513	518	
			3#	804	785	779	784	
		2	1#	697	470	460	455	
	896		2#	673	445	436	432	
			3#	796	727	720	717	
		3	1#	496	438	440	435	
			2#	485	427	426	424	
			3#	794	472	478	472	
		5	1#	485	435	430	431	
			2#	470	420	423	420	
			3#	780	469	467	460	
		1	1#	874	855	851	854	
			2#	901	893	890	880	
			3#	885	875	876	870	
			1#	870	838	830	825	
		2	2#	895	880	873	870	
0.05	9/13		3#	873	861	851	850	
0.05	775	3	1#	837	786	785	778	
			2#	880	865	867	864	
			3#	865	851	849	848	
			1#	790	770	760	698	
		5	2#	850	793	789	481	
			3#	830	817	816	769	
		1	1#	886	887	884	880	
			2#	953	955	957	956	
			3#	905	907	903	906	
	987		1#	861	859	860	854	
		2	2#	932	935	930	933	
0.10			3#	882	879	880	878	
0.10		3	1#	839	844	845	842	
			2#	899	898	895	896	
			3#	859	857	855	856	
		5	1#	814	814	810	812	
			2#	853	850	849	851	
			3#	842	847	844	843	
0.15	992	1	1#	885	879	880	875	
			2#	952	949	950	948	
			3#	905	907	903	904	
		2	1#	857	855	857	852	
			2#	927	931	930	928	
			3#	882	879	880	878	
		3	1#	835	834	837	839	
			2#	901	905	903	900	
			3#	859	857	853	855	
		5	1#	815	819	814	810	
			2#	853	850	854	852	
			3#	842	847	840	841	

系数法,即用矿物成分中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO重量的百分比或 者分子量百分比或分子式中不同价态的Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>来 表示<sup>[18-21]</sup>,若Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>>>1,说明矿样中以Fe<sup>3+</sup>为主,是 氧化环境;若Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>>1,矿样中Fe<sup>3+</sup>稍大于Fe<sup>2+</sup>,是弱 氧化环境;若Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup><1,矿样中Fe<sup>2+</sup>稍大于Fe<sup>3+</sup>,是弱 还原环境;若Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup><<1,说明矿样中以Fe<sup>2+</sup>为主,是 还原环境。

按照电位落差法实验最优条件对三个砂岩型铀 矿样品测定其ΔEh,判断矿物氧化还原环境实验,并 与氧化系数法<sup>[21-24]</sup>相互验证。结果如表3所示:依据 两种方法判断的岩石氧化还原带基本一致,ΔEh值越 高,Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>值越小,岩石还原能力越强,六价铀 (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)越易被转化为四价铀(UO<sub>2</sub>),也更容易产生铀 矿化。

	表3	氧化还原环境的判断
Tab.3	Judg	ment of redox environment

样品编号	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	氧化还原 环境	ΔEh/mV	氧化还原 分带	
1	0.27	还原环境	128	强还原带	
2	0.89	弱还原环境	52	还原岩石带	
3	0.38	还原环境	108	强还原带	

# 3结论

本文采用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Eh值测定的因 素,确定了平衡电位时间15 min,采用50 mL 0.10 mol/L的1/6重铬酸钾溶液(介质为10%硫酸)作为氧 化剂,浸泡2g砂岩型铀矿样品2h时,Eh测定效果 最佳。按照实验最优条件对三个砂岩型铀矿样品测 定其ΔEh,与其氧化系数Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>相互佐证,判断矿物 氧化还原环境,为准确圈出铀等多种金属富集带提 供理论及技术支撑。

#### 参考文献:

- Davidg J. ORP Measurements in Water and Wastewater [J]. Ultra.Pure.Water. Journal., 1993, 25(5):26–31.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.

- [8] 刘金辉,孙占学.确定砂岩型铀矿体定位新方法-水岩体 系 Eh-pH法[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2004,34 (001):44-48.
- [9] 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.
- [10] 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].海洋技术,2012,31(1):123-126.
- [11] 李卓, 汪雁, 孔瑾. 土壤氧化还原电位测定方法的探讨与 研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(10):172-174.
- [12] 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.
- [13] 李宽良.天然水氧化还原电位(Eh)的概念及Eh-pH测法 研究[J].水文地质工程地质,1981,20(5):60-63.
- [14] 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.
- [15] 温丹妮.氧化还原电位的研究进展及相关应用[J].轻工 科技,2017(7):101-103.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19]刘晓雪,汤超,司马献章,等.鄂尔多斯盆地东北部砂岩 型铀矿常量元素地球化学特征及地质意义[J].地质调查 与研究,2018,39(3):169-183.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 钟坚海.熔融制样-X射线荧光光谱法测定铝矿中15种 组分[J].冶金分析,2018,38(11):24-29.
- [23] 闻向东,陈士华,李玉芬.重铬酸钾自动电位滴定法测定 渣样中低含量氧化亚铁的不确定度评定[J].冶金分析, 2018,30(10):74-78.
- [24] 张莉娟,刘义博,李小莉,等.超细粉末压片法-X射线 荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素[J].岩矿 测试,2014,33(4):517-522.