

潮湿气候下天然水中铀的迁移形式 和沉淀富集条件的探讨

程汝楠 尹金双

(北京铀矿地质研究所)

本文以华南早第三纪含煤碎屑岩型铀矿床为例，研究了矿床表生带天然水中铀和有机质的关系。

A. И盖尔曼诺夫等人在研究干旱气候条件下层间氧化带型铀矿床时，曾提出在该矿床的舌状强氧化前锋，水强烈富集铀，以含铀有机化合物的形式出现，有机质中含铀48—86%，甚至达100%。而在还原带中，水中的铀以无机化合物形式为主，含铀68—81%。但该研究只限于水中有有机质富集铀的数量，并未说明铀与有机质呈什么形式结合。另一些研究者又只考虑到有机质与 UO_2^{2+} 结合的问题。众所周知，地下水是一个具有复杂组分的天然体系， U^{VI} 在该体系中可以有各种各样存在形式的机率：如 UO_2OH^+ 、 $UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$ 、 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 、 UO_2SO_4 、 $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ 、 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 以及 UO_2Cl^+ 等。因此，在研究天然水体系中溶解腐殖酸结合铀时，必须要考虑它结合的是什么形式的铀，才能合理地评价天然水中溶解有机质对铀的迁移富集作用。

本文研究的是华南早第三纪含煤碎屑岩型同生沉积铀矿床，现处于潮湿炎热气候条件下，化学风化作用和生物风化作用十分强烈。盆地基底为白垩纪火山喷发岩系和红色砂砾岩层以及燕山早期黑云母花岗岩。第三纪盆地中的岩层，按沉积韵律可分为五个分层（图1）。每一分层底部的花岗质砂砾岩层为含水层。从每一层中采取了水样。此

柱状图	含矿层位	岩性说明
		粉砂岩、泥岩、泥灰岩互层。 厚10—50米
		含碳细砂岩、粉砂岩及薄层煤 或煤线，厚2—4米，含铀矿体。
		含砾砂岩厚1米，普遍铀矿化。
		花岗质砾岩，夹砂岩透镜体 厚10—15米

(根据勘探队1976年资料简化)

图1 表示一个含矿分层的沉积韵律柱状示意图

Fig. 1 Columnar section of sedimentary rhythm, showing a pay layering.

外，还取了泉水、沼泽水及河水等进行对比研究。重点探讨了溶解腐殖酸与铀的关系问题。

经过试验，拟定了能同时分离和测定水中铀和腐殖酸含量的方法。此法较灵敏，能测定每升水中有0.704毫克腐殖酸里所含的 9.3×10^{-7} 克/升铀并能分别测定出有机系统和无机系统中的铀。根据测定结果，分别计算了各个分量铀对总量铀的百分数，以查明铀在各部分中所占的分额，作比较评述。

一、天然水中铀的存在形式及其搬运条件

1. 水中铀的分布及存在形式

测定结果表明（表1）有机系统中的铀，主要分布于富啡酸中，胡敏酸中的铀甚微；无机系统中也有铀分布。从表1中可看出，各部分中的铀含量很不一致，而且相差悬殊。

表1 矿床天然水有机系统和无机系统中的铀含量 克/升

Table 1 Data of uranium contents in organic and inorganic systems in natural water (g/l)

项 目 \ 样 号	401	402	403	404	405	406	407	408
水中铀含量	8×10^{-7}	1.03×10^{-6}	9.25×10^{-5}	8.09×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.04×10^{-4}	3.53×10^{-6}	1.05×10^{-5}
富啡酸中铀含量	7.5×10^{-7}	7.5×10^{-7}	8.3×10^{-5}	1.105×10^{-5}	4×10^{-6}	2.525×10^{-5}	2.4×10^{-6}	2.65×10^{-6}
胡敏酸中铀含量	0	1.8×10^{-7}	8.5×10^{-8}	0	0	4×10^{-8}	0	0
无机相中铀含量	5×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1.06×10^{-5}	6.66×10^{-5}	5.424×10^{-6}	8.424×10^{-5}	1.216×10^{-6}	6.416×10^{-6}

利用放射性水化学分析资料做了热力学计算，求得水中铀的各种存在形式的比例关系（表2）。可以看出，该矿床天然水中以正一价氢氧化铀酰络离子为主，其次为二碳酸二水合铀酰络离子，其它形式甚少。氢氧化铀酰络离子和二碳酸二水合铀酰络离子的总和占有存在形式的绝对优势，这两种形式相当稳定，并具有较大的迁移能力。

2. 水中 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物和碳酸合铀酰络合物的形成特征

铀在水中各部分的分布及其变化情况，可从表3中看出。在有机系统和无机系统中都有铀存在，但很不均匀。表3中401—407，绝大多数铀是在有机相中，溶解腐殖酸中铀的含量最多，无机相中仅含有少部分。408—406，大部分铀在无机相中，有机相中只有小部分。这说明溶解腐殖酸结合有铀，但表3还不能说明溶解腐殖酸是在什么条件下以及怎样与铀结合的问题。

从图2可看出铀与腐殖酸呈曲线变化关系。当腐殖酸含量在1毫克/升左右时，水中铀含量较低；当腐殖酸在1.5—3毫克/升左右时，铀含量增加特快，以至达到最高值。

表2 天然水中铀存在形式的热力学计算结果 %
Table 2 Thermodynamic calculation results of uranium forms in natural water (%)

样号	层位	UO_2OH^+	$UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	UO_2SO_4	主要存在形式	次要存在形式
407	四	82.66	1.19	16.15	—	UO_2OH^+	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
403	三	62.57	30.65	6.57	0.21	UO_2OH^+	$UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$
408	三	95.09	4.88	0.03	—	UO_2OH^+	—
404	二	2.40	60.68	36.92	—	$UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
402	二	99.74	0.26	—	—	UO_2OH^+	—
405	一	21.58	67.37	11.05	—	$UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$	UO_2OH^+
406	一	9.52	62.42	28.06	—	$UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2^{2-}$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
401	大江河	93.79	6.17	0.04	—	UO_2OH^+	—
	小背河	97.86	0.02	—	2.12	UO_2OH^+	—

表3 矿床天然水有机质和铀含量的关系
Table 3 Relationship between organic matter and uranium contents in natural water

样号	401	402	403	407	408	404	405	406
水中铀含量克/升	8×10^{-7}	1.03×10^{-6}	9.25×10^{-5}	3.53×10^{-6}	1.05×10^{-5}	8.09×10^{-5}	1.07×10^{-5}	1.04×10^{-4}
溶解腐殖酸中铀含量克/升	7.5×10^{-7}	9.3×10^{-7}	8.31×10^{-5}	2.4×10^{-6}	2.85×10^{-6}	1.11×10^{-5}	4×10^{-6}	2.53×10^{-5}
无机系统中铀含量克/升	5×10^{-8}	1×10^{-7}	9.41×10^{-6}	1.13×10^{-6}	7.85×10^{-6}	6.98×10^{-5}	6.7×10^{-6}	7.87×10^{-5}
水中腐殖酸含量毫克/升	1.232	0.704	6.640	1.232	1.144	1.272	0.660	3.072
水中有机C含量毫克/升	7.73	7.01	12.19	6.45	11.81	7.84	1.84	8.81
水中有机酸含量毫克当量/升	0.0878	0.0717	0.1727	0.0394	0.1010	0.1212	0.0717	0.1586

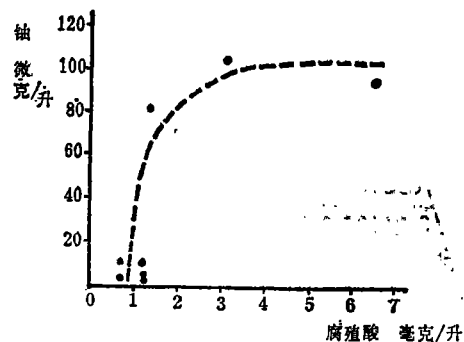


图2 天然水中铀与腐殖酸的关系

Fig. 2 Relationship between uranium and humic acid contents in natural water.

当腐殖酸在 3—6 毫克/升之间时，铀含量保持相对稳定，几乎不再增高。但当腐殖酸进一步增高时，水中铀含量有减少的趋势。

此外，从无机系统来看，铀与 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等主要阴离子之间也存在一定的关系（图 3）。当水的矿化度在 0.5 克/升以上时，铀含量与水中主要阴离子一起显著增高。矿化度低于 0.5 克/升时，水中铀含量和主要阴离子含量的变化都很缓慢。说明铀在无机系统中的变化仍旧是呈复杂的曲线关系。

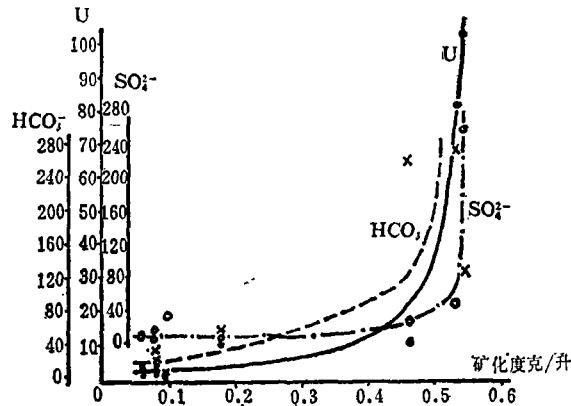


图 3 天然水中 U、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 与矿化度的关系

Fig. 3 Relationship between U, HCO_3^- , and SO_4^{2-} and mineralized degrees in natural water.

然而图 2 和图 3 中描述的铀的变化，仅对天然水中的总铀含量而言，而并未判别清楚有机相中是哪一部分铀，无机相中又是哪一部分铀。所以只能给出一般概念，并不说明什么形式的铀与腐殖酸结合的问题。

为此，我们按表 3 所列举的资料继续探讨铀和腐殖酸的关系问题。从表中可看出，似乎水中腐殖酸或有机碳含量高时，有机相中的铀含量也高。例如，402 号水样，虽然它的腐殖酸含量也低，只有 0.704 毫克/升，而有机碳含量较高，所以结合的铀也多。但又不都是这样，譬如表中后 4 个样品，水中腐殖酸或总有机质（水中的总有机质可以近似地反映总有机质）含量都较高，但是大部分铀并不在有机相中，而是在无机相中。腐殖酸只结合了一少部分铀，这是为什么呢？所以不能单从有机质或腐殖酸含量的多少来评价它结合铀的数量。因为这只是从有机质这一方面来考虑的。但从另一方面，即水中铀存在形式来考虑，结果又如何呢？

根据热力学计算结果编制的三角图解（图 4）表明，此区铀在水中主要呈氢氧化铀酰络离子的形式存在，部分以碳酸合铀酰络离子形式存在。即使在后一种情况下，水中也有一部分氢氧化铀酰络离子。从该图可以看出，第一、二层水中的铀以碳酸合铀酰络离子形式为主；在第三、四层中的水以及地表水、沼泽水、泉水中，铀则以氢氧化铀酰络离子形式为主。

表 4 列入了水中铀存在形式及其在有机质系统和无机系统中所占的百分比份额。按

的弱酸性水中。铀在无机相为主的水里，主要是呈碳酸合铀酰络合物，与水溶液中的 HCO_3^- 离子有关，在 pH 大于 7.5 的弱碱性水中存在。

3. UO_2OH^+ -腐殖酸络合物与碳酸合铀酰络合物的相互关系及其控制因素

如前所述，图 2 和图 3 是表明水中铀含量与腐殖酸和无机组分之间的相互关系，为一特殊曲线关系，但它并未说明有机相和无机相中铀酰之间的相互关系。而图 5 和图 6 则分别说明了有机相中的铀与氢氧化铀酰络离子的关系和无机相中的铀与碳酸合铀酰络离子的关系。无论在有机相或无机相中，铀含量都与其相对应的铀的存在形式呈近于

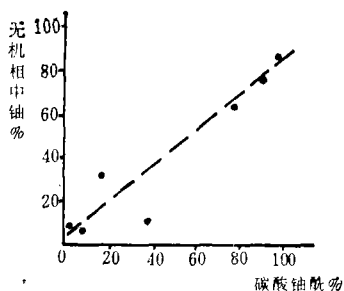


图 6 无机相中的铀与碳酸合铀酰络离子的关系
Fig. 6 Relationship between uranium contents in inorganic facies and uranyl carbonate ion in water.

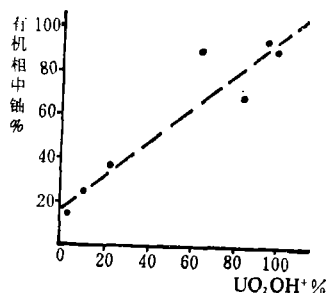


图 5 有机相中的铀与氢氧化铀酰络离子的关系
Fig. 5 Relationship between uranium contents in organic facies and uranyl hydroxide ion in water.

1 : 1 的线性关系增加。与图 2、3 相比较说明：如考虑到铀的存在形式时，就呈简单的线性关系；如不考虑铀的存在形式时，则呈较复杂的曲线关系变化，其差别竟如此之大！所以，考虑和不考虑铀的存在形式，其结果是不一样的。从图 5、6 的关系来看，就分别清楚了究竟哪部分形式的铀与有机相有关，那部分铀与无机相有关，即氢氧化铀酰络离子与有机相有关，碳酸合铀酰络离子与无机相有关。因此，这就说明有机相中的那部分铀是与腐殖酸结合的氢氧化铀酰络离子。

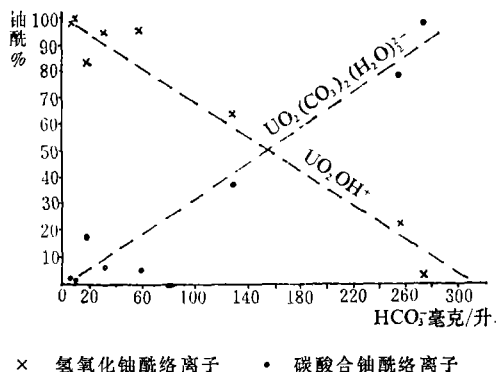


图 7 天然水中氢氧化铀酰络离子、碳酸合铀酰络离子与 HCO_3^- 离子的关系
Fig. 7. Relationship between uranyl hydroxide and uranyl carbonate and HCO_3^- ion in natural water.

碳酸合铀酰络离子与水中 HCO_3^- 离子的变化 (图 7) 呈线性关系增加。而 UO_2OH^+ 离子与水中 HCO_3^- 离子完全相反, 呈线性关系减少。当水中 HCO_3^- 离子增至 300 毫升/升时, UO_2OH^+ 几乎变为零, 这时水中差不多全是碳酸合铀酰络离子。当水中 HCO_3^- 离子降低至 10 毫升/升以下时, 碳酸合铀酰络离子几乎变为零, 水中差不多全是 UO_2OH^+ 。所以 HCO_3^- 离子在水中铀的存在形式起着特别重要的控制作用。

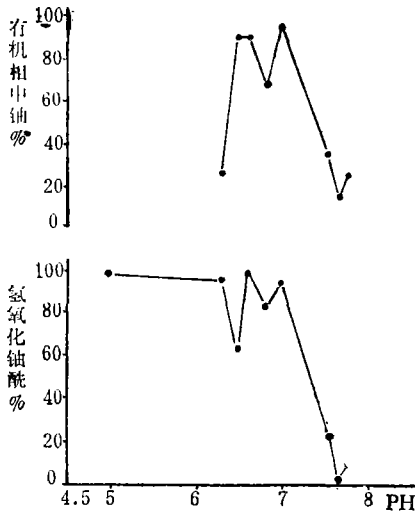


图 8 天然水中有机相中的铀 UO_2OH^+ 与 pH 的关系

Fig. 8. Relationship between uranium contents in organic facies UO_2OH^+ and pH in natural water.

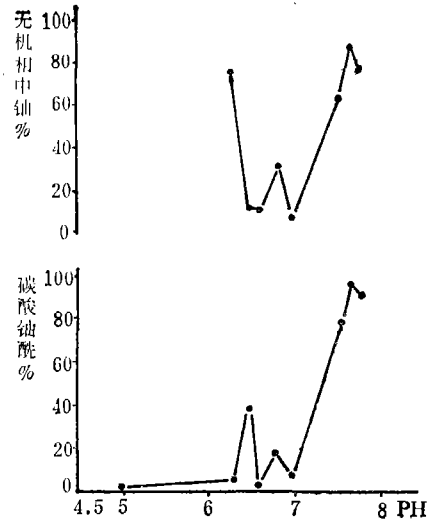


图 9 天然水无机相中的铀、碳酸合铀酰络离子与 pH 的关系

Fig. 9. Relationship between uranium contents in inorganic facies and uranyl carbonate ion and pH in natural water.

图 8 和图 9 分别表明了有机相和无机相中不同形式的铀与 pH 值的变化关系。有机相中的铀和氢氧化铀酰络离子随 pH 值的变化曲线 (图 8) 十分相似。即在 $\text{pH} < 7$ 的弱酸性水中, 有机相中所含的铀和氢氧化铀酰络离子所占数量较高, 而在 $\text{pH} > 7$ 的弱碱性水中, 有机相中所含的铀和氢氧化铀酰络离子所占数量急剧下降, 低达百分之几。无机相中的铀和碳酸合铀酰络离子随 pH 的变化曲线 (图 9) 也十分相似, 不过与前者 (图 8) 正好相反, 即在 $\text{pH} < 7$ 的弱酸性水中, 无机相的铀和碳酸合铀酰络离子所占的数量很低, 一般在 10% 以下, 最低为百分之零点几。但在 $\text{pH} > 7$ 的弱碱性水中, 无机相的铀和碳酸合铀酰络离子所占的数量急剧升高。由此看来, 有机相中的 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物和无机相中的碳酸合铀酰络合物与 pH 关系十分密切。

综上所述, 水的 pH 值是控制铀在水中的存在形式及其在有机系统和无机系统中分布的主要条件。众所周知, 水中的 HCO_3^- 离子与 pH 值有密切关系, 即在酸性及弱酸性溶液中, HCO_3^- 离子的含量很低; 随着溶液酸度的增高, 水中 HCO_3^- 离子逐渐消失

为零, UO_2OH^+ 离子逐渐增加, 直至最大。pH > 7 的弱碱性溶液中, HCO_3^- 离子增加, 碳酸合铀酰络离子显著增多。因此, UO_2OH^+ 的增加是沿着 pH 值减小的方向变化, 而碳酸合铀酰络离子的增加是沿着 pH 值增大的方向变化。所以氢氧化铀酰络离子和有机相中的铀、碳酸合铀酰络离子及无机相中的铀与水的 pH、 HCO_3^- 离子之间具有一定的变化规律。

4. 关于 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物稳定性问题的讨论

所谓稳定性是指个别离子保留在溶液中的能力。一般认为它是受温度、压力、铀浓度以及包括影响 pH 值在内的某些阴离子的浓度和时间长短所控制的。

L.J. 米勒认为在 25℃ 时, 氢氧化铀酰络离子在 pH 3—4.5 是稳定的; 溶液中氢氧化物离子过多, 能使氢氧化铀酰络离子变为不稳定。溶液中氟化物离子在 pH = 7 时, 能提高氢氧化铀酰络离子的稳定性。

关于 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物的稳定性, 图 7 表明, HCO_3^- 离子对溶液中的 UO_2OH^+ 和碳酸合铀酰络离子起着重要的平衡作用。当 HCO_3^- 离子低于 150 毫克/升时, 水中以 UO_2OH^+ 形式为主, 这时铀酰-有机络合物较稳定; HCO_3^- 离子含量越低, 该络合物越稳定。当 HCO_3^- 离子含量大于 150 毫克/升以上时, 络合物变为不稳定。 HCO_3^- 离子含量越高, 铀酰-有机络合物尤不稳定。如图 8 所示, 在 pH < 7 以下的弱酸性溶液中, 铀酰-有机络合物是稳定的。在 pH 值 > 7 的弱碱性溶液中, 该络合物不稳定。

上述研究查明, 地下水中溶解腐殖酸结合铀, 主要是富啡酸结合的铀, 富啡酸在地下水中的能把它所结合的铀搬运很大的距离而不沉淀。A.И. 盖尔曼诺夫等人认为铀与有机配位质点的键合比它在碳酸盐络合物中更牢固, 只有用强氧化剂, 如高氯酸把有机质彻底破坏之后, 才能把铀释放出来。但是当厌氧细菌依靠腐殖酸而生存时, 产生破坏作用, 使络合物变为不稳定; 由于细菌所产生的硫化氢和 CO_2 使 pH 变化, 引起更多的腐殖酸凝聚, 也使络合物不稳定。

二、天然水中溶解腐殖酸对铀沉淀富集的探讨

根据以上讨论, 可将铀的有机水文地球化学特征综合整理于表 5 中。按铀在水中的搬运形式, 可把该矿床天然水分为两类: 一类是以铀酰的有机络合物形式搬运为主; 另一类是以铀酰的无机络合物形式搬运为主。该区约有一半以上的水点是以第一类形式搬运铀, 只有一小部分水是以第二类形式搬运铀。

第一类为第二层(包括第二层的一部分)以上各层中的水(见表 5), 如第三、四层中的水、泉水、沼泽水、小溪水、河水等。这类水的有机水文地球化学特征是铀在水中主要呈 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物的形式搬运, 以 UO_2OH^+ 离子形式的搬运量在 62% 以上, 最高 99%。铀在有机相中所占数量为 68% 以上, 最高 94%。这类水为 pH < 6.9 的弱酸性水, Eh 为 +410—+496 毫伏。水的矿化度较低, 在 0.058—0.18 克/升之间, 个别情况下可高达 2 克/升以上。为 HCO_3^- -Na-Ca 或 SO_4 - HCO_3^- -Na-Ca 型水, 个别为 SO_4 -Ca 型水。所以 UO_2OH^+ -有机络合物是在强氧化环境下的弱酸性介质中搬运的。

表 5 天然水有机相和无机相中铀的存在形式与水文地球化学环境的关系

Table 5 Relationship between uranium forms in organic and inorganic facies in natural water and hydrogeochemical environments

hydrogeochemical environments

样号	层位	水文地球化学环境		天然水无机相中铀		天然水中铀		水中铀的存在形式		摩尔/升 %	
		水化学成分表示式	E _h 毫伏	pH	t °C	摩尔/升 %	天然水中铀 摩尔/升 %	UO ₂ OH ⁺	[UO ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁻		[UO ₂ (CO ₃) ₃] ⁴⁻
401	大江河	M0.078	+419	6.99	20	2.1 × 10 ⁻¹⁰	3.36 × 10 ⁻⁹	3.15 × 10 ⁻⁹	2.07 × 10 ⁻¹⁰	3 × 10 ⁻¹²	无
		$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Na}_{4.7} \text{Ca}_{3.0} \text{Mg}_{2.1}}$				6.25	93.75	93.79	6.17	0.04	
409	小背河	M0.098	+496	4.99	20	未测	未测	1.067 × 10 ⁻⁹	2 × 10 ⁻¹³	无	2.31 × 10 ⁻¹¹
		$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}_{4.5} \text{Na}_{4.1} \text{Mg}_{1.3}}$				未测	未测	97.86	0.02		2.12
407	第四层	M0.077	+411	6.82	20	4.7 × 10 ⁻⁹	1.01 × 10 ⁻⁸	1.22 × 10 ⁻⁸	2.1 × 10 ⁻¹⁹	2.39 × 10 ⁻⁹	无
		$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}_{5.0} \text{Ca}_{3.3} \text{Mg}_{1.4}}$				31.76	68.24	82.66	1.19	16.15	
403	第三层	M2.73	+416	6.50	26	4 × 10 ⁻⁸	3.49 × 10 ⁻⁷	2.43 × 10 ⁻⁷	1.19 × 10 ⁻⁷	2.56 × 10 ⁻⁸	1.4 × 10 ⁻⁹
		$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}_7 \text{Mg}_{20}}$				10.28	89.72	62.57	30.65	6.57	0.21
408	第三层	M0.18	+441	6.32	20	3.3 × 10 ⁻⁸	1.11 × 10 ⁻⁸	4.19 × 10 ⁻⁸	2.15 × 10 ⁻⁹	5 × 10 ⁻¹¹	无
		$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Na}_{5.3} \text{Ca}_{4.0}}$				74.83	25.17	95.09	4.88	0.03	
402	第二层	M0.058	+442	6.59	20	4.2 × 10 ⁻¹⁰	3.91 × 10 ⁻⁹	4.32 × 10 ⁻⁹	1.13 × 10 ⁻¹¹	无	无
		$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}_{7.4} \text{Ca}_{19}}$				9.7	90.3	99.74	0.26		
404	第二层	M0.53	+370	7.65	24	2.94 × 10 ⁻⁷	4.6 × 10 ⁻⁹	8 × 10 ⁻⁹	2.06 × 10 ⁻⁷	1.26 × 10 ⁻⁷	无
		$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Ca}_{6.2} \text{Na}_{25} \text{Mg}_{12}}$				86.35	13.65	2.4	60.68	36.92	
405	第一层	M0.46	+379	7.55	24	2.82 × 10 ⁻⁸	1.68 × 10 ⁻⁸	9.7 × 10 ⁻⁹	3.03 × 10 ⁻⁸	5 × 10 ⁻⁹	无
		$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Ca}_{6.3} \text{Na}_{27}}$				62.63	37.37	21.58	67.37	11.05	
406	第一层	M0.54	+376	7.75	20	3.31 × 10 ⁻⁷	1.06 × 10 ⁻⁷	4.1 × 10 ⁻⁸	2.73 × 10 ⁻⁷	1.23 × 10 ⁻⁷	无
		$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ca}_{8.1} \text{Na}_{7.6} \text{Mg}_{7.5}}$				75.74	24.26	9.52	62.42	28.06	

第二类为第一和第二层（一部分）中的水（见表 5），其特征是铀在水中主要呈碳酸合铀酰络合物形式搬运，其搬运量在 78% 以上，最高 97.6%。铀在无机相中所占数量为 62% 以上，最高 86.35%。pH 值为 7.5 以上的弱碱性水，Eh 为 +370—+379 毫伏，比第一类水约低 40—117 毫伏。水的矿化度比前一类高，在 0.46—0.54 克/升之间，为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}-\text{Na}$ 和 $\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca}$ 型水。所以碳酸合铀酰铀合物是在中等氧化环境下的弱碱性介质中搬运的。

可以设想，该盆地在第三纪早期潮湿气候条件下，接受了从盆地周围汇集来的大量地表水，在进入盆地之前曾流经遭受强烈风化剥蚀作用的各种岩石。由于在强氧化条件下，许多金属离子，其中也包括铀，呈活性状态，易溶于水。腐殖质可以是随天然水淋滤和侵蚀土壤或风化层的同时而进入的，也可以是靠当地水生有机体的分泌物或动植物腐烂而进入水中的。当腐殖质是活性的时候，呈游离状态，能吸收大量金属离子，形成腐殖酸盐络合物。A. 萨莱指出：腐殖酸在自然界中是极其丰富的，它实际上占了地球上所有有机质总和的绝大部分。如本文查明的那样，它在以 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物形式搬运为主的天然水中，固定铀的能力是很强的，腐殖酸中的铀最高可达 93% 就是证明。含这种铀酰-有机络合物形式的水流入第三纪沼泽盆地后，在泥炭化早期，铀酰-有机络合物随泥炭、淤泥及其它微生物成因的各种有机质一起进入沉积物或被吸附于粘土物质中。以后，在成岩过程中，沉积物被压实、固结、脱水、有机质转化，铀被保留了下来。在腐殖化过程中，溶解腐殖酸逐渐聚合和缩合成大分子，从而腐殖酸变成不可溶的了，铀也就随之被固定在有机岩中富集成矿。A. 萨莱认为：不管水中的铀浓度如何，甚至在相当低的情况下，也能产生这种类型的铀富集。所以腐殖酸能从最稀的水溶液中富集铀和其它金属。腐殖酸一旦沉淀，还可保护那些与有机质在一起或在其中的铀堆积；络合作用和螯合作用被认为是引起矿床中铀的原始堆积和保存的两个主要化学作用。

三、结 语

本研究发现该矿床天然水以 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物的新形式搬运铀。研究了水中铀和有机质的关系；既确定了水中溶解腐殖酸所结合的铀量，又确定了它所结合的呈 UO_2OH^+ 形式的铀量。

水中有机质含量的多少，并不完全说明它所结合的铀的多少，而要看铀是呈什么形式存在，如果是呈 UO_2OH^+ 形式存在，即使水中腐殖酸的含量较低，它结合的铀也会是很多的。如果是呈碳酸合铀酰络合物形式存在，那么，即使水中腐殖酸含量很高，那它结合的铀也不一定就多。

弄清了 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物的形成条件及控制因素。水溶液的 pH 及 HCO_3 离子对呈 UO_2OH^+ -有机络合物形式搬运起着重要的作用。 HCO_3 离子含量高时，铀呈无机络合物形式搬运。只有当 HCO_3 离子含量低时，才呈铀酰-有机络合物形式搬运。

UO_2OH^+ -腐殖酸络合物形式搬运是在强氧化环境下的弱酸性介质中进行的，在该

环境下,络合物较稳定,是呈铀酰-有机络合物形式搬运的有利条件。铀酰-无机络合物形式搬运是在中等氧化环境下的弱碱性介质中进行的。在第三纪早期,盆地发展阶段,大量地表水流,经过了强烈风化岩石,淋滤了各种氧化物质,形成强氧化环境,有利于铀酰-有机络合物形式的存在及搬运。

本研究提出的 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物主要是指 UO_2OH^+ 离子与富啡酸的络合物。因研究水中富啡酸的含量及其所结合的铀都是有机系统中最高的。胡敏酸含量很低,它所结合的铀也很低,甚至为零(见表1)故用 UO_2OH^+ -腐殖酸络合物作为其总代表。关于这个络合物的结构问题有待进一步研究。

文中利用了勘探队的部分资料;陈功对文章提出了宝贵意见,在此一并致谢!

(收稿日期:1983年6月16日)

参 考 文 献

[1] A.N.Германов В.М.Пантелеев. 1967. Поведение органического вещества подземных вод в инфильтрационном эпигенезе. Известия Академии Наук СССР Серия геологическая №12.

[2] L. J. Miller. 1958. The chemical environment of pitchblende. Econ. Geol. Vol. 53, No.5.

[3] A. Szalay. 1974. Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments. Arkiv Min. Geol., Vol.5, 23-36.

ON MIGRATION FORM AND SEDIMENTARY ENRICHMENTS OF URANIUM IN NATURAL WATER UNDER WET CLIMATE IN SOUTH CHINA

Cheng Runan and Yin Jinshuang

(Beijing Institute of Uranium Geology)

Abstract

The migration form in UO_2OH^+ -humic acid complex has been observed in natural water of the coal-bearing detrital rock-type uranium deposits of the Eocene period under the wet climate in South China. The relationship between uranium and organic substance in natural water is discussed in this paper. We have determined both uranium content combined with dissolved humic acid in natural water from 68 to 93% and uranium content in the form of UO_2OH^+ combined with

dissolved humic acid from 62 to 99%.

How much organic matters contained in water does not fully indicate how much they have combined with uranium, but it is necessary to see in what form the uranium exists. Only when the form of UO_2OH^+ -ion is present, will the dissolved humic acid combine with much uranium.

pH and HCO_3^- ion concentrations play an important controlling role on the transporting form of uranium in natural water. When the concentration of HCO_3^- ion in flowing water is high, uranium is transported in the form of uranyl carbonate complexes. Only when the concentration of HCO_3^- -ion is low, will uranium be transported in the form of urano-organic complexes.

The transport in the form of UO_2OH^+ -humic acid complexes is carried out in the weakly acidic ($\text{pH} < 7$) medium in the strongly oxidizing environment ($\text{Eh}, +410 - +490\text{mv}$). The transport in the form of uranyl carbonate complexes is carried out in the weakly alkaline ($\text{pH} > 7.5$) medium in the moderate oxidizing environment ($\text{Eh}, +370 - +379\text{mv}$).

After natural water in the form of UO_2OH^+ -humic acid complexes flows into the Eocene bog basin, during the peatification stage the urano-organic complexes will be deposited together with peats, or will be absorbed by clay matter. Hereafter, during the diagenetic process the sediments undergo compressions, consolidations, dehydrations as well as transformations of organic matter, in which polymerizations and condensations into macromolecules in the dissolved humic acid gradually take place. As a result, uranium retained and fixed in organic rocks forms ore deposit.