

海洋中铀的地球化学

赵一阳

(中国科学院海洋研究所)

一般出现在三角洲前缘斜坡上。淤泥的流动和排出,往往使上复砂层发生不均匀沉陷,出现垂直滑动,形成同生断层。河口沉积率越高,上复砂层与下伏淤泥层密度差异越大,越容易产生形变构造。底辟构造和同生断层在成因上密切相关,都是三角洲快速沉积的产物。在尼日尔和密西西比三角洲,同生断层和底辟构造发育良好,都是重要的储油构造。此外,在三角洲地区水下施工开挖坑道时,必须充分注意底辟构造可能对工程造成危害。

3. 沉积率与油气生成

石油和天然气的生成需要一定的温度和压力。墨西哥湾沿岸温度在 150°F 以上开始生成石油,超过 $350^{\circ}\text{—}400^{\circ}\text{F}$ 石油转化为天然气。地温随深度增加而升高,其梯度平均为 $3^{\circ}\text{C}/100$ 米,因此沉积层必须达到一定厚度才能生成石油和天然气,如加里福尼亚落山矾和温杜尔盆地,这一沉积层的厚度为2400—3600米。较高沉积率的三角洲能够在较短的地质时期内产生巨厚的沉积层,达到油气生成所需的温度和压力。

世界大河三角洲多位于构造沉降区,通常认为,这是由于较高的三角洲沉积率迅速形成巨厚的沉积层,其自重使地壳发生挠曲所致。也有的认为,只有地壳长期沉降的地区,河流才能长期流注,而三角洲沉积的荷载又促使地壳进一步下沉。这两种意见都充分肯定了三角洲沉积率在地壳沉降中的作用。地壳不稳定地区,一般具有较高的地温梯度,有利于达到油气生成所需的温度。沉积率很高的尼日尔和密西西比三角洲地区都有较高的地热流,产丰富的石油和天然气。

4. 沉积率与三角洲的摆动

较高的三角洲沉积率产生巨厚的堆积体,其自重促使地壳沉降。地壳沉降的地区通常超过河流沉积物扩散的范围。在三角洲的周边既发生沉降而沉积物扩散又未能到达的地带,将形成凹槽。由于槽较低洼,河流往往流入槽内,当河流注入左侧凹槽时,形成亚三角洲,右侧凹槽发生海进,沉积海相及泥质沉积;河流改由右侧入海时,沉积砂质物,左侧凹槽则发生

海洋中铀的地球化学研究,一向为世界各国学者所重视。特别是自六十年代以来,研究工作无论从广度上还是深度上都取得了长足的发展。我国从六十年代起开展了海洋中铀的地球化学的研究。本文根据国内外有关文献拟就海洋中铀的地球化学问题作一简介。

一、海水中铀的地球化学

众所周知,铀具有多价性和易变价性,这是铀的两个显著的地球化学特点。铀一般有2、3、4、5、6几种电价,而在自然界中以4价和6价为主。在氧化的条件下4价可变为6价;在还原的条件下6价可变为4价。4价较稳定,6价活泼性大,因此在一般岩石矿物中铀多以4价形式存在。大陆各类岩石均不同程度地含有铀,在风化作用下,其中大部分 U^{4+} 被氧化成 U^{6+} , U^{6+} 通常呈铀酰离子 UO_2^{2+} 形式出现,该离子极易同 CO_3^{2-} 、 OH^- 等形成稳定的络阴离子而转入地表水(主要是河流)和地下水中。 UO_2^{2+} 与 CO_3^{2-} 所生成之 $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ 络阴离子,非常稳定,这大大地增强了铀的迁移力。河水中呈真溶液状态而被搬运的铀,多半就是 $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ 的形式。铀也极易为河流中的各种悬浮体(如各种胶体、粘土物质、有机质等)所吸附并一起被搬运。另外,岩石风化时形成一些不同粒度的岩石碎屑,这些碎屑海进,沉积泥质物,泥质层将部分地覆盖在前期形成的亚三角洲上。这样,河流除主要沿三角洲立体入海外,还不断改道于左、右两侧边缘凹槽入海,这一过程称为三角洲的摆动效应。由于这种摆动效应,第三纪尼日尔三角洲边缘地带成为工业油流的丰产带,其中海相页岩覆盖亚三角洲的地区为主要的油田。

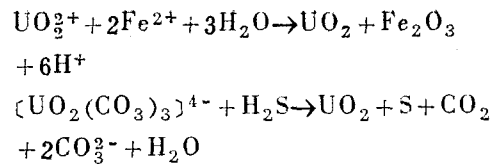
往往成为河流中悬浮体的组分之一，其中的铀仍处于原来稳定矿物的晶体构造之中而被搬运。不管铀是以那种状态被搬运迁移，最终均归入大海。所以海洋中铀的主要来源是由河流所供给，据估算河流每年供给海洋近20,000吨溶解的铀和大致同样数量的“悬浮铀”，二者之比约为1:1。

关于海水中铀的含量，多年来各国学者做了大量的分析工作。从已获得的数据来看，含量通常介于1—4 ppb的范围内，平均含量一般为3 ppb，海水中铀的总储量约40亿吨。某些学者曾指出，铀的含量与海水的盐度成正比。影响海水中铀的浓度的因素有：①铀由陆源输入的强度；②铀向海底沉积的速度；③铀的放射性衰变；④海底火山对铀的补给作用（只有局部意义）。

海水中铀的存在形式，基本上可分两大类：即“溶解铀”和“悬浮铀”。所谓“溶解铀”是指以真溶液状态存在的铀，这部分铀传统地被认为，是以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 的形式存在，但最近有人提出主要应是以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 两种形式存在。“悬浮铀”是指含于悬浮物质内（如某些碎屑矿物的晶格中）或吸附于悬浮体上的铀，这种铀以悬浮物质作载体而处于悬浮状态。此外，处于碎屑矿物晶格之中的铀也称“碎屑铀”，吸附于悬浮颗粒上的铀也称“吸附铀”。过去的工作多限于溶解铀的测定和研究，而对悬浮铀注意甚少。

以各种形式存在于海水中的铀，在一定的条件下即发生沉积作用。导致铀向海底沉积的主要地球化学的作用有：

1. 氧化还原作用。海水中的某些阴离子（如 CO_3^{2-} 、 OH^- 等）强烈地络合6价铀（ UO_2^{2+} ），生成高度稳定的络离子而阻止沉淀。然而这些络离子一旦遇到还原环境，络合物即遭破坏，铀即由6价可溶的化合物转变为4价难溶的化合物，逐步发生沉淀（因海水呈弱碱性，而 $\text{U}(\text{OH})_4$ 的溶度积很小，故易于沉淀）。充当还原剂的有 Fe^{2+} 、 H_2S 等，通常最主要的是 H_2S 。其化学反应分别可表达为：



H_2S 的产生多半是由于海水有机质的分解所致。在挪威湾的底部水中，含 H_2S 约199ml/l，溶解在水中的 H_2S 使铀还原成4价，因此铀呈晶质铀矿颗粒析出于富含有机质的沉积物中。另外在强的还原条件下， SO_4^{2-} 亦可还原生成 H_2S 。例如在缺氧的黑海水中， H_2S 的生成主要是 SO_4^{2-} 的还原，而非有机质的分解。

2. 吸附作用和共沉淀作用。海水中的有机质、粘土质点、某些胶体等，对铀有强烈的吸附性能，因此溶液中一部分铀即被吸附而随之沉淀。据报道粘土吸附的总量与粘土的盐基交换能力成正比，100克蒙脱石从1%的硝酸铀酰溶液中可吸附7.5克铀，在同样条件下100克高岭石可吸附2克铀。此外海水中当一些氢氧化物胶体（如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 等）或其它一些难溶盐类（如磷酸盐）沉淀时，除有可能吸附一定量的铀外，还可能使铀发生共沉淀效应而共同析出。

3. 水动力因素控制下的重力沉积作用。存在于悬浮体内的铀，随同悬浮体的沉积而沉积。悬浮体沉积主要依赖于自身重力作用，即所谓粒度分异作用，而粒度分异主要受水动力条件的控制，因此从某种意义上来说，水动力作用是影响这部分铀沉积的主导因素。在水动力相对稳静的环境内，最有利于悬浮铀发生沉积。

4. 生物沉积作用。含于生物体内的铀，一旦生物死亡，即随同生物沉向海底。另外还有人还提出某些细菌和海藻可使铀向海底迁移。

二、海洋沉积物中铀的地球化学

由表1所列海洋沉积物中铀的丰度表明，浅海沉积物中铀的丰度介于1—8 ppm，平均约4 ppm；大洋沉积物铀的丰度介于1—2 ppm，平均约1.5 ppm。显然浅海沉积物铀的丰度大于大洋沉积物铀的丰度，而且前者大体

表1 海洋沉积物中铀的丰度 (ppm)

地 区	样品数	丰度
渤海	16	4.3
东海	51	3.0
日本大陆架区	4	4.2
墨西哥湾大陆架区	23	4.09
黑海	31	4.3
亚速海	18	1.3
地中海	96	1.7
白令海	109	1.8
威海	178	7.0
波罗的海	52	7.2
太平洋	38	1.91
大西洋	49	1.46
印度洋	3	1.07
铁锰结核	21	8.0

上是后者的两倍。因此由大陆供给海洋的铀，主要沉积在浅海-大陆架区。特别要提出的是，大洋中的铁锰结核为一特殊沉积类型，其中含铀较高。根据收集到的21个分析数据，含量变化于3.6—13.9ppm，平均8 ppm。有趣的是，结核中铀的含量与钙相关，并且二者随

着水深的增大而降低。如太平洋采自1000米的结核U含量为14ppm，Ca为1.5%；而采自4500米的结核U为3 ppm，Ca为0.3%。

同许多元素的地球化学行为一样，沉积物中的铀也明显地受沉积物粒度的控制。对不同类型的沉积物而言，一般随着沉积物的粒度由粗变细，而其

中铀的含量却不同程度地由低升高。铀含量与沉积物中砂粒级的含量呈负的相关关系；与粉砂粒级、特别是粘土粒级的含量呈正的相关关系。通常砂中铀出现最小值，而粘土中达到最大值。这种现象不仅见于我国渤海，而且也见于世界其它一些海区，如威海、波罗的海等。

沉积物中铀常与一些元素形成天然的共生组合而彼此密切相关。普通的例子是铀与有机碳经常呈正的相关关系，如威海、波罗的海、黑海、墨西哥湾以及我国渤海均屡见不鲜。基于我们对渤海的研究，U还与Fe、Al存在明显的线性相关，并可分别得出其一元线性回归方程，为： $U = -0.37 + 1.35Fe$ 和 $U = -2.48 + 1.01Al$ 。此外渤海U还与P、Mn、CaCO₃之间

存在一定的正相关关系。沉积物中铀与某些元素的比值列于表2及表3。

沉积物中铀的存在形式主要不外乎以下两种：一种是“碎屑铀”，即赋存于陆源碎屑矿物晶格构造中的一部分铀；另一种常称“自生铀”，即由海水中溶解状态的铀经化学作用或生物化学作用而沉淀在海底的一部分，这部分铀常可用某种化学试剂的溶液（如EDTA、NaHCO₃等）将其浸取出来而进行研究。据文献报道，太平洋粘土中≥90%的铀是陆源碎屑铀，≤10%的铀是自生铀。

沉积到海底的铀并非是一成不变了，一方面表层沉积物中的铀与底层海水之间还可能发生离子交换，有时海流的作用也可能把表层的“碎屑铀”搅动起来而重新悬浮。随着沉积物

表2 不同海区沉积物中U/C_{有机}的比值

海 区	渤海	波罗的海	黑海	里海	威海
U/C _{有机} (×10 ⁻⁴)	7	3	5	6	9

表3 我国渤海沉积物中铀与某些元素的比值

元 素 比	U/C _{有机}	U/Fe	U/Mn	U/Al	U/P	U/CaCO ₃
比 值 (×10 ⁻⁴)	7	1	50	0.6	100	2

的不断堆积，原来的表层就会逐渐被埋藏起来，在成岩过程中部分铀还可能发生再分布，如进入沉积物间隙水中的铀遇到还原条件还会析出，原来被吸附的铀也可能从某种吸附体上解吸下来，在另外适宜的环境中再次沉积。这种作用一直到处于比较相对稳定的地球化学平衡状态。

参 考 文 献

- [1] 赵一阳, 1980. 地球化学 (1): 101—105.
- [2] Mo, T. et al, 1973. *Geochem. Cosmochem. Acta.* 37 (1): 35—51.
- [3] Батурын, Г.Н. И Др., 1969. *Геохим.* (6): 715—723.