

黄河口铀的化学行为*

周仲怀 徐丽君 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所)

关键词 铀,河口,水,非保守性,热力学不平衡状态

提要 本文根据1984年4月—1984年11月和1987年10月对黄河口铀的调查结果,讨论了铀的某些化学行为,提出,黄河口(特别是河门站)水中铀可能是处于热力学不平衡状态,较详细地探讨了影响黄河口水中铀存在形态的各种因素。黄河口水中铀除以可溶态存在外,悬浮态铀的存在比较明显。还初步认为黄河口水中铀的地球化学异常现象具有一定的非保守性质。

从世界范围看,大河流中很少出现黄河口水中这样高的铀浓度异常现象。文献[3]曾讨论过黄河口水中铀的地球化学异常。在此基础上,我们进一步研究了黄河口铀的化学行为。

一、黄河口的一般水文特征

黄河口铀浓度较高以及再悬浮现象均与该

区的水文特征有关。黄河口系弱潮汐作用的河口,其附近以不规则的半日潮为主,涨潮流向南,落潮流速大于涨潮流速,强流方向指向西北,潮流速可达10m/s以上,河口潮流速强,表层余流季节性变化较大,在冬季北风作用下流向往南,夏季在南风作用下流向往北,底层余流在-5m以下比较稳定;主要流向东北方向。

河口南北两方存在着涡流,外海水从底层向河口方向流入,再从表层流向海外海^[1,2]。

二、水样采集及实验方法

采样站位见图1。将水样装在小塑料瓶内,用pH为1—2的酸进行酸化处理。水样自然沉降后,用激光铀分析仪测定铀,该仪器是目前最灵敏、准确、快速的。

三、结果与讨论

(一) 含铀悬浮物与水中铀的化学行为

在黄河口,水和悬浮物中铀浓度较高是一个普遍现象。但在黄河口河门站水中出现最高浓度铀,而在悬浮物中出现最低铀浓度,却是河门站的一个特殊现象。文献[3]已解释过这种现象。本文再作进一步的讨论。

根据调查结果得知,在同一河门站上,“枯

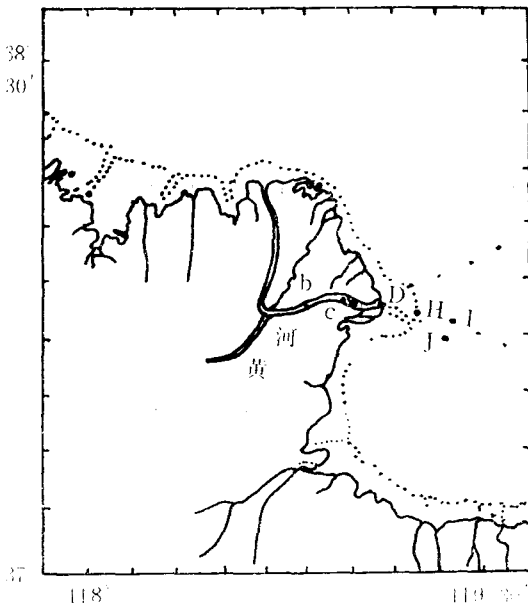


图1 采样站位示意图

Fig. 1 Sampling stations at the Huanghe estuary

水期”和“丰水期”的铀浓度不一样。在“枯水期”时，铀浓度约为 6—7 μg 铀/1，而在“丰水期”时，铀浓度可高达 9 μg 铀/1，悬浮物中铀浓度却出现最低值为 4.3 μg 铀/1（未测“枯水期”的悬浮物）。因此，我们阐明以下两个问题：

1. 同一河门站水中两者铀浓度不一样的原因（1）由于黄河水在“枯水期”排入海的“爆发式”力量弱于“丰水期”，因此再悬浮现象不如“丰水期”明显。（2）与海水潮汐涨落有关。河门站受到海水涨潮导致稀释的作用比在“丰水期”明显。（3）除上述外，还受其它水文因素（如河口的各种流等）的影响。再悬浮现象也不如“丰水期”那样明显。总的来说，“枯水期”的水动力作用比“丰水期”的弱，因此，再悬浮现象使悬浮物的铀浓度降低，而使水中铀浓度增加的这种作用不如“丰水期”那样突出。

2. 对“丰水期”河门站水中铀浓度最高，而悬浮物铀浓度最低的这个特殊现象的解释 再悬浮现象和海水的稀释作用与水文因素密切相关。我们以再悬浮现象为主，从悬浮物的组成和理化性质来讨论悬浮物中的铀是从那里来的。我们知道，河口的悬浮物通常主要由碳酸钙、活性氧化硅、有机物、浮游生物及某些胶体氢氧化物等所组成。这些物质非常容易流动和搬运。在研究水体中某种元素的地球化学时，水与悬浮物的关系是密切相关的。黄河口的悬浮物主要来源于陆源物质，由于风化作用，水合作用和一系列化学反应产生的大量胶点如二氧化硅溶胶、铁、锰、铝、钛的氢氧化物及各种粘土矿物等，或者还可能本身就含有铀的胶体粒子，还有有机碎屑物（含浮游生物等）等，这些胶体物比表面大，常常带有电荷，往往能吸附一定量的铀（含其它物质），因此黄河口的悬浮物 and 其中铀浓度随着水中悬浮物的运移而均较高，这是黄河口的一个特点。悬浮物中铀浓度的高低还与其化学组成有关。如由图 2 可看出^[3]，悬浮物中的铀浓度与生物成因的碳酸钙含量成正比关系，这与沉积物中铀与碳酸钙的关系不同，后者是随碳酸钙含量的增加而缓慢降低。据

[4]，黄河口沉积物中小于 2 μm 的碳酸钙含量最高可达 16%，未沉底的更小的碳酸钙成为悬浮物的组成部分。据测定^[11]，悬浮物中的化学成分有几十种之多，大多属于微量元素，并具有吸附性质。这些组成都有利于悬浮物中铀浓度增加，这就是黄河口悬浮物中铀浓度高的基本原因。而黄河口河门站悬浮物中铀浓度最低，水中铀浓度却最高的这个特殊现象又是怎样形成的呢？这是由于：（1）强烈的水动力作用，使河门站细粒沉积物产生明显的再悬浮现象，从河门站悬浮物浓度特高（在 1000mg/1 以上）也可看出，其中悬浮物浓度的增加部分是由再悬浮引起的。（2）由于剧烈的水动力作用，使河门站的悬浮物激烈地上下搅动，增加了悬浮物表面铀与水中 CO_3^{2-} 和 OH^- 离子接触的几率，特别是悬浮物中碳酸钙中的铀与水中足够的 CO_3^{2-} 和 OH^- 离子接触后，铀逐渐转入水中，使水中铀浓度增加，这个过程实际上就是解吸过程。其解吸量占悬浮物铀浓度的 1/3 左右，解吸作用还是比较明显的。其结果悬浮物的铀浓度降低，而水中铀浓度就达到最高。据 Ю. В. Кузнецов 的看法^[13]，悬浮物浓度的增高一般可提高水中铀的浓度。即随着水中悬浮物浓度增加，悬浮物中铀浓度降低，水中铀浓度增加。图 3 可以充分说明悬浮物中铀浓度与水中铀浓度的关系。

从黄河口内外（特别是河门站）的悬浮物与

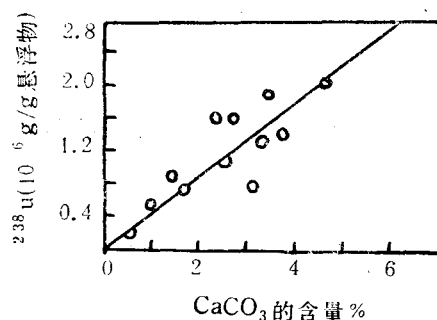


图 2 悬浮物铀浓度与生物成因碳酸钙含量的关系
Fig. 2 The relationship between the uranium concentration of the suspended material and the biogenous calcium carbonate content

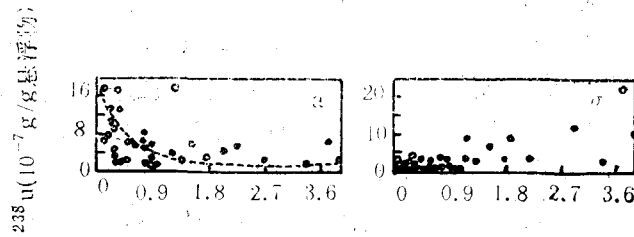


图3 悬浮物浓度与悬浮物铀浓度及水中铀浓度的关系

Fig. 3 The relationship of the suspended water concentration with the uranium concentration of the suspended water and the uranium concentration in water

铀浓度的关系来看,证实了 Ю. В. Кузнецов 的看法同样适用于河口区域。但 Ю. В. Кузнецов 对该现象未作如我们所述的那种解释。

1987年10月,测定了黄河口附近的水样,铀浓度在 $3.60\text{--}3.80\mu\text{g/L}$ 之间,比1984年测定的铀浓度降低近 $1\mu\text{g/L}$,它又一次证实了再悬浮现象是影响黄河口铀浓度高低的一个因素。当时,黄河水入海的径流量特小(比枯水期的流量还小),尽管黄河下游水的铀浓度仍在 $6\mu\text{g/L}$ 以上,但河水入海时的“爆发式”力量已大大减小,因此,河口的水动力作用也相对减弱,径流量很小的黄河水受到潮汐涨落、海流、风浪等作用的影响,被大量海水所稀释。1984、1987年的两次调查还可说明,在一般情况下,由于河口受水文等因素的影响,水中各种物质的相互变化较复杂,水体交换剧烈,河门站的悬浮物不是静止的,而在经常不断变化,其浓度也随之而变,在这样一个复杂的物理化学变化的固-液体系中,对铀来说,很可能是处于热力学不平衡状态。

(二) 对黄河口及邻近水中铀的存在形态的推测

黄河口水中铀浓度较高,无疑是与铀在水中的存在形态有关。存在形态分为两部分,一部分是铀以可溶性形态存在,另一部分是以悬浮态存在。现分别阐述如下。

1. 铀以可溶性形态存在的原因是 (1) 与 Eh、pH 有关 海洋介质的氧化还原电位 (Eh) 不但影响到海洋中许多化学反应 (沉积作用的

络合物形成、沉积物中元素的迁移和从沉积物向海水的反向转移等),而且也影响到介质中元素存在的化学形态。从黄河口附近沉积物的 Eh 来看,表层沉积物 Eh 大于 210mV ,由河口向外, Eh 逐渐减少,表明河流悬浮颗粒在河口的沉积作用对底质 Eh 的影响。在近岸地区,底质中的 Eh 亦较高,而向外海到渤海中部 Eh 降至 100mV 以下,但 Eh 均为正值,由此可以充分说明,沉积物(至少是表层沉积)是氧化性的。

黄河口水、混合水和海水的 Eh,虽未直接测定,但从黄河口沉积物的 Eh 正数值较高来看,也可说明黄河口水中的 Eh 是正值,属于氧化性环境(根据[7]所列表中的数据也可看出,淡水和海水的 Eh 一般均大于零。由此也可间接得到证实)。从黄河口水中的 pH 来看,多年测量的结果为 $7.6\text{--}8.2$,海水的 pH 为 $7.7\text{--}8.0$,河口附近沉积物的 pH 小于 7.70 ,低的可达 7.56 。河水和海水的 pH 高于沉积物的 pH,由此也可说明黄河口水体是处于氧化性环境。在氧化性环境中铀以可溶性络合阴离子存在,即由于水中含有一定浓度的 CO_3^{2-} 和 OH^- 离子,它们极易与铀生成可溶性的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^-$ 络合阴离子。

就一般情况来说,氧化还原环境不同,铀浓度变化较为明显,对水体来说,氧化性强的,铀浓度就较高;对底质来说,却是还原性强的铀浓度高,这是由于铀在还原性环境中以四价不溶性氢氧化铀存在,沉积在河底或海底,而使底质铀浓度增高。由于黄河口水、混合水和海水是

处在氧化性环境,故溶存态铀浓度高,而在氧化性的沉积物中铀浓度相对就要低些,尤其是含碳酸钙较多的黄河口沉积物(关于沉积物中铀的地球化学我们将另文报道)。据测¹⁾,黄河口东南方向(莱州湾)沉积物中铀浓度为 0.98mg/kg(干),黄河口西北方向(渤海湾)沉积物中铀浓度为 1.04mg/kg(干),铀浓度均不高,均属于氧化性环境(一般还原环境中铀浓度要高得多)。以上是从不同的氧化还原环境条件分析的。

(2) 与沉积物的成分有关 有人测过黄河口沉积物中的化学成分,其中有一部分是以碳酸钙形态存在,小于 2 μm 碳酸钙含量可达 16%。碳酸钙可以吸附一定量的铀,但由于黄河口水中同时含有一定浓度的 CO_3^{2-} 离子,它易于与铀生成稳定的络合阴离子 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$,这就限制了铀不断地进入含碳酸钙的沉积物中,相对地增加了河水中的溶存铀。

(3) 与黄河水中 CO_3^{2-} 离子浓度有关 黄河口水与海水一样,同样具有一定浓度的 CO_3^{2-} 离子,而且高于海水的 CO_3^{2-} 离子浓度。据[8],黄河口水中 CO_3^{2-} 离子浓度平均为 3.2mg/L,摩尔浓度为 $5.33 \times 10^{-5} \text{mol/L}$,而海水中的 CO_3^{2-} 离子浓度为 $2.2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$,为近黄河口水中 CO_3^{2-} 离子浓度的 20 余倍,似可认为黄河口水中铀与 CO_3^{2-} 离子生成的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 络阴离子数应少于海水中的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 络阴离子。

(4) 与黄河口水中 OH^- 离子浓度有关 由于黄河口水中的 pH 为 8.0 左右,呈弱碱性,故河水中具有一定量的 OH^- 离子,它是由粘土矿物水解生成的,正是由于它,才保持着黄河口水的弱碱性。黄河口水中的 OH^- 离子也易于与铀生成 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 络合阴离子,它与海水中一样,只能生成一部分 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 络合阴离子,其所占比例与黄河口水中 CO_3^{2-} 离子浓度有关。据[5]、[6]及[10]等按热力学平衡常数计算,海水中铀的溶存形态差不多各占 50%,而已知黄河口水中 CO_3^{2-} 离子浓度低于海水 20 余倍,可以认为黄河口水中铀的溶存形态应以 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 络阴离子为主。

2. 黄河口水中除部分是以可溶性的化学形态存在外,还有部分是以悬浮态存在,这一部分与水中可溶性铀浓度比较,差不多几乎相等。悬浮物部分已在前面论述。这里再补充一点叙述如下。根据 Y. Miyake et al. (1968) 对海洋中铀在生物圈行为的研究,他们认为铀是仅次于碳的第二个具有较高活动性的元素,据他们的计算,¹⁴C 的生物活动指数是 15×10^{-3} ,而铀是 5×10^{-4} ,并计算得到海洋浮游生物对铀的浓缩系数为 600^[8]。这个研究说明了海洋浮游生物对铀的吸收能力还是较强的,类似地考虑黄河口水中的浮游生物对铀的吸收是否有同样的作用,据了解,河口附近海域的浮游生物量还是较高的,口外几个站悬浮态铀仍较高,可能与浮游生物量的增高有一定的关系。

由上述可知,研究黄河口铀的地球化学,将会对悬浮态铀的研究起到重要的作用。

(三) 黄河口铀具有一定的非保守行为

一般认为铀是非生原要素,即不是典型的营养元素,但从物理化学角度来说,铀属于多价放射性元素,它与环境的介质有较密切的关系。故在特定条件下可以表现为一定的非保守行为,现从以下几个方面论述黄河口铀的非保守行为。

(1) 由所述 Y. Miyake et al. 的研究指出,铀在海洋环境中是仅次于碳的第二个具有较高生物活动性的元素。具体表现在浮游生物能吸收铀,并有较高的浓缩能力。因此,黄河口附近海域铀浓度的变化,特别是悬浮态铀浓度的变化,可能与附近海域中浮游生物含量高低有一定的关系。

(2) 从黄河口河门站水中铀浓度最高和悬浮物中铀浓度最低这点来看,铀浓度变化较明显。说明这个站在受到河口水文条件较复杂的影响下,物理化学变化较为复杂,比较突出的是悬浮-沉积-再悬浮过程,对铀来说,具有一定的

1) 国家海洋局第一海洋研究所环保组,1983。渤海放射性调查研究,67 页。

解吸作用,而且悬浮物中铀的解吸过程可能是一个热力学不平衡过程。总之,河口附近的吸附与解吸,聚沉与再悬浮作用较为复杂。因此,由上述可知,由河门站的铀浓度变化较大这点来看,铀具有一定的非保守行为。

四、结 论

1. 进一步阐述了黄河口悬浮物铀浓度与水中铀浓度的关系,提出了在黄河口的再悬浮过程中的物理化学作用可能是一个热力学不平衡过程。

2. 较详细地讨论了黄河口铀的存在形态。认为,在氧化性的条件下,黄河口水中的铀在 pH8.0 左右和一定 CO_3^{2-} 离子浓度条件下以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 与 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 络合阴离子同时存在。如根据热力学计算的结果,似乎 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 络合阴离子多于 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 络合阴离子。不管怎样,以可溶性的络合阴离子存在是肯定的。除可溶性形态存在外,悬浮态高铀浓度的存在是黄河口铀的重要组成部分,也是黄河口的一个特殊现象。

3. 根据铀是仅次于碳的较高生物活动性的元素及黄河口河门站悬浮物铀浓度最低与水中铀浓度最高的关系,初步提出了铀在黄河口具有一定的非保守行为。

参 考 文 献

- [1] 张经、黄薇文、刘敏光,1985。黄河口及邻近海域中悬浮体的分布特征和季节性变化。山东海洋学院学报 **15**(2): 96。
- [2] 侍茂常、赵进平、孙月彦,1985。黄河口附近水文特征分析。山东海洋学院学报 **15**(2): 81, 93。
- [3] 徐丽君、周仲怀,1987。黄河口铀的地球化学异常。海洋科学 **11**(2): 1—7。
- [4] 杨作升、孙宝喜、沈谓铨,1985。黄河口毗邻海域细粒级沉积物特征及沉积物入海后的运移。山东海洋学院学报 **15**(2): 123。
- [5] 张正斌、刘莲生,1977。海洋中的若干化学问题。化学报 **14**(5): 172—180。
- [6] 崔清晨,1979。海水中铀在水合氧化钛上的吸附机理。海洋与湖沼 **10**(2): 119—123。
- [7] 张祖还、赵懿英等,1984。铀的地球化学。原子能出版社,第 281 页。
- [8] 过常龄,1987。黄河流域河流水化学特征初步分析。地理研究 **6**(3): 70。
- [9] 加藤俊作、管坡和彦等,1976。アルミニウム-活性炭系複合吸着剤にすもウラン吸着。日本海水学会誌 **30**(3): 122—123。
- [10] 堀部纯男编,1975。微量元素の存在状態。海洋無機化学。東京大学出版会,61—63。
- [11] Yuan-Hui Li, Hisayuki Teraoka et al., 1984. The elemental composition of suspended particles from Yellow and Yangtze Rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48** (7): 1561—1564.
- [12] Miyake, Y., Saruhashi, K. and Y. Sugimura, 1968. Biogeochemical balance of natural radioactive elements in the oceans. *Rec. Oceanogr. Works Japan*. **9** (2): 179.
- [13] Кузнецов, Ю. В., 1976. Радиохронология Океана. Атомиздат. 夏明等译, 1981。海洋放射年代学。科学出版社, 129—130。

THE CHEMICAL BEHAVIOR OF URANIUM IN THE HUANGHE ESTUARY*

Zhou Zhonghuai, Xu Lijun and Liu Xingjun

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Key words Uranium, Estuary, Water, Non-conservation, Thermodynamics instable state

Abstract

On the basis of several exploration, we not only discuss some chemical behaviors of Uranium which is at present probably in thermodynamic disequilibrium state, but also discuss in detail some factors of the exist-dissolved species of Uranium. Besides the exist-dissolved species of Uranium, the existence of the suspended state is obvious. It is considered primarily that the geochemical anomaly of Uranium has certain non-conservation property.

* Contribution No. 1588 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.