

莱州湾沿岸地下浓缩海水中高浓度铀的发现及其地球化学异常*

周仲怀 徐丽君 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 1986年1月至1987年9月,利用激光铀分析法对莱州湾沿岸地下浓缩海水¹⁾中的铀浓度进行了调查,在我国首次发现莱州湾沿岸广大地区地下浓缩海水中溶存高浓度铀。本文讨论了铀的分布规律及影响地下浓缩海水中铀浓度的因素,探讨了高浓度铀的来源,并推测莱州湾沿岸沉积物中可能存在铀源。

地下水的类型是多样的,但直接来源于海水,并在近代地质史上与海水仍具有密切关系的地下水,在我国发现不多。莱州湾沿岸地下浓缩海水中微量元素的地球化学,可为本地区开发微量元素资源提供科学依据。目前在地下水微量元素中研究较多的是铀。我国在铀的水文地球化学方面已发表过一些文章^{1,2)}。研究莱州湾沿岸地下浓缩海水中铀的来源及其浓度变化在理论上和实际应用上都具有重要意义。

莱州湾沿岸地下浓缩海水位于渤海南畔。其特点是埋藏浅(一般在60m以上)、储量大、矿化度高(一般为120—170,最高可达2189g/L,为渤海沿岸最高的地区),是我国目前具有工业开采价值的最大液体盐矿。近年来,一些学者曾测定,莱州湾沿岸地下浓缩海水中一般化学成分的含量为海水的2—5倍³⁾。有的学者²⁾认为这是在地质年代里由海水逐渐蒸发而形成的。但是,我们在1986—1987年对莱州湾沿岸调查发现,铀、钍等元素的含量分别为海水的30余倍和4000倍。这种异常现象难于完全用简单的海水蒸发浓缩来解释。本文主要报道一年多来铀的调查研究结果,初步阐明莱州湾沿岸地下浓缩海水中铀的地球化学异常现象。

一、样品的采集和分析

1. 采集时间与地点

1986年1月底到1987年9月。采集地点如下:(1)羊口盐场(16口井);(2)岔河盐场(9口井);(3)菜夹子和卫东等盐场(6口井);(4)厰里、灶户及利渔等盐场(34口井);

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1529号。

1) 莱州湾沿岸地下浓缩海水由于它的矿化度高,在水文地质学上称为地下卤水,而从化学角度考虑,是把制盐后的母液称为卤水(苦卤),为避免两者在使用时的混淆,同时又考虑到该区地下水直接来源于海水,故此处称为地下浓缩海水。

收稿日期:1987年10月21日。

2) 姚涛荣,1985。山东莱州湾沿岸地下卤水特征及其成因探讨。盐源科技资料, 2: 1—14。

(5) 莱州盐场(9 口井)。

2. 水样的采集

水样盛于洗净的小塑料瓶中,用波美计测其浓度,不经酸化,带回实验室分析。

3. 水样中铀浓度的测定法

由于地下浓缩海水中铀浓度和氯离子浓度均较高,后者对测定铀有干扰,故在测铀前需进行适当稀释,然后在激光铀分析仪¹⁾上直接进行测定,经计算即得铀浓度($\mu\text{g/L}$)。

二、结果与讨论

1. 地下浓缩海水中高铀浓度及其分布不均匀性

对莱州湾沿岸主要几个盐场的地下浓缩海水中铀浓度调查发现,莱州湾沿岸地下浓缩海水中含有高浓度铀,一般约为天然海水铀浓度的 5—30 倍,浓度低的平均约 $20\mu\text{g/L}$,最高可达 $100\mu\text{g/L}$ 。各盐场地下浓缩海水中铀浓度的分布如图 1 所示,从菜央子盐场到莱州盐场铀浓度变化趋向开始是由西向东逐渐增加,在岔河盐场出现高峰,然后又逐渐降低。在我们调查中同一盐场不同井的地下浓缩海水中铀浓度分布也是不均匀的(见图 2)。

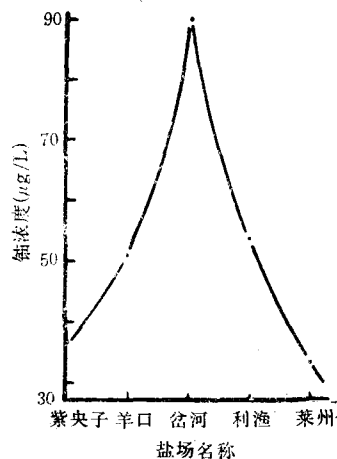


图 1 不同盐场地下浓缩海水铀浓度及其分布(图中“菜央子”应为“菜央子”)

Fig. 1 The Uranium concentrations of the concentrated underground seawater at different salt factories

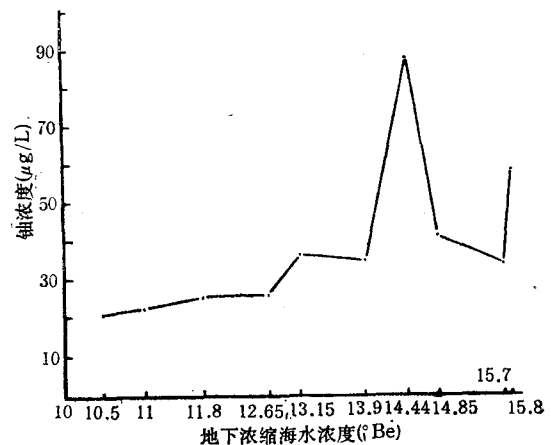


图 2 羊口盐场地下浓缩海水浓度与铀浓度的关系

Fig. 2 The relationship between the concentrated underground seawater at the Yankou salt factory and the concentration of Uranium

莱州湾沿岸地下浓缩海水中高铀浓度的原因:

(1) 根据一些学者的研究,莱州湾沿岸地下浓缩海水来源于海水,我们测定羊口盐场沿岸海水中的铀浓度约为 $5\mu\text{g/L}$,与我们在 1984 年对莱州湾海水中铀浓度测定值 $4-5\mu\text{g/L}$ 一致,如果在地质年代里莱州湾海水中的铀浓度与现在相近,经蒸发浓缩后,按波美

1) 激光铀分析法是目前认为测量各种水体(含处理后成为水相的样品)中铀的最灵敏、准确、简单、快速和水样不需富集的直接测定方法之一,其检出限可达 $5 \times 10^{-11}\text{g}$ 。

度平均为 $13-15^{\circ}\text{Be}'$ 计算, 地下浓缩海水中的铀本底约为海水的 4—5 倍, 一般应约 $20\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。

(2) 单从地下浓缩海水中铀浓度本底高, 尚不足以说明有不少井水的铀浓度高于 $50\ \mu\text{g}/\text{L}$ 的原因, 再看一下周围河流水中铀浓度对地下浓缩海水中铀浓度的影响究竟如何。对此我们分析了与盐场有关的几条河流, 如小清河、白浪河、圩河和北堤河等, 水中铀浓度分别为 $5.0, 9.9, 3.5-3.8$ 及 $8.0\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。从这些测定结果来看, 不会影响到地下浓缩海水中的高铀浓度。

(3) 既然上述分析的原因不是主要的, 那么, 地下浓缩海水中铀浓度之所以高, 很可能与莱州湾沿岸沉积物中存在铀源有关。据了解, 莱州湾沿岸沉积物多数以海相沉积物为主, 据此推测, 高铀浓度可能存在于细晶磷灰石中。特别是在还原条件下形成的细晶磷灰石, 含铀量可高达 300ppm 。沉积物中有机物的存在也可能是铀源之一 (高的也可达 100 余 ppm)。这些沉积物中存在的铀原可通过淋滤、迁移和扩散等过程而进入地下浓缩海水中。

(4) 根据一些盐场多年来使用地下浓缩海水的经验和观测, 井水水位和浓缩海水浓度变化并不大。由此推测, 沿岸潮间带和浅海底下可能也存在含高浓度铀的浓缩海水, 与沿岸地下浓缩海水相连, 故可以源源不断地供给高浓度铀。但由于沿岸地层结构的差异, 以及沉积物中铀的迁移和扩散速率的不同, 因而造成莱州湾沿岸各盐场地下浓缩海水中铀浓度分布不均匀的异常现象。

2. 地下浓缩海水中高铀浓度与海水中铀浓度的关系

地下浓缩海水中高铀浓度与海水中铀浓度的关系不象其它化学成分 (主要指常量元素) 那样与地下浓缩海水的浓度近似成正比 (一般为 3—5 倍), 微量元素由于被沉积物吸附或发生化学反应等原因, 大多低于此倍数, 而铀浓度 (还有其它元素如钴、锰等) 却与此相反, 大大高于此倍数。一般认为, 赋存于潮滩沉积物中的海水, 在退潮期间, 通过蒸发、浓缩和下渗, 进入较深部位的沉积物中储存起来。涨潮时, 新的海水又给予补充, 如此周而复始, 在沉积物中聚集了丰富的浓缩海水^[4]。在浓缩过程中, 由于各种元素物化性质的差异, 如沉积物吸附程度的高低或发生某些不同的化学反应, 致使地下浓缩海水中的铀浓度并不是完全与地下浓缩海水浓度成倍数增加 (见表 1)。根据表 1 的浓缩倍数, 铀浓度应为 $20\ \mu\text{g}/\text{L}$, 实际情况是大多数地下浓缩海水中铀浓度均超过此值。因此, 除海水蒸发浓缩外, 可能还与莱州湾沿岸沉积物中存在铀源有关, 而铀浓度的高低又与沉积物中铀源的类型、结构、大小和分布的层次有关。

3. 地下浓缩海水浓度 ($^{\circ}\text{Be}'$) 与铀浓度的关系

一般说来, 地表水铀浓度与盐度呈正相关。而地下水受沉积物的影响, 水体是在封闭或半封闭条件下进行物理-化学变化的, 元素的迁移和扩散较缓慢, 因而使得铀浓度与地下浓缩海水的关系较为复杂。调查结果发现, 除各盐场之间铀浓度与地下浓缩海水浓度不是很有规律外, 同一盐场不同井位之间也不是很有规律。由图 2 可看出, 在 $14^{\circ}\text{Be}'$ 以下时, 地下浓缩海水浓度与铀浓度近似呈正比, $14^{\circ}\text{Be}'$ 以上时则无规律。

值得提出的是, 岔河盐场的地下浓缩海水浓度与铀浓度的关系较为特别。由图 3 可看出:

表 1 羊口盐场近岸海水蒸发浓缩到与地下浓缩海水相近浓度时化学元素及其浓度对比表¹⁾

Tab. 1 The comparison between the evaporated seawater at Yangkou salt factory and the concentrated underground seawater

盐 场		羊口近岸海水	掖 县	潍 县	岔 河	羊 口	菜 央 子	广 饶	正常海水
波美度(°Be')		14.59	14.73	14.07	14.40	14.49	14.27	14.32	3.5
主要离子 (g/L)	Ca ²⁺	1.34	1.10	0.88	1.05	1.34	1.10	0.82	0.4
	Mg ²⁺	6.56	6.77	6.69	6.61	7.77	6.99	7.03	1.35
	Cl ⁻	97.15	99.57	89.40	90.85	91.12	89.06	92.64	19.00
	SO ₄ ²⁻	12.26	7.59	9.40	10.10	10.79	11.81	10.60	2.71
	K ⁺	1.86	1.49	1.37	1.39	1.10	0.83	1.22	0.38
	Na ⁺	53.92	53.35	49.21	49.50	48.21	48.66	51.00	10.50
	Br ⁻	0.33	0.31	0.30	0.32	0.31	0.29	0.33	0.065
微量元素 (n×10 ³ g/L)	I ⁻	0.46	0.23	0.45	0.37	0.42	0.38	0.46	0.06
	Li ⁺	0.26	0.25	0.22	0.25	0.15	0.18	0.16	0.17
	Sr ²⁺	15.36	12.55	10.50	10.50	15.30	12.50	10.50	8.0
	B ³⁺	7.60	4.60	/	/	/	4.40	5.22	4.6

1) 引自姚涛荣1985。山东莱州湾沿岸地下卤水特征及其成因探讨。盐源科技资料 2:7。

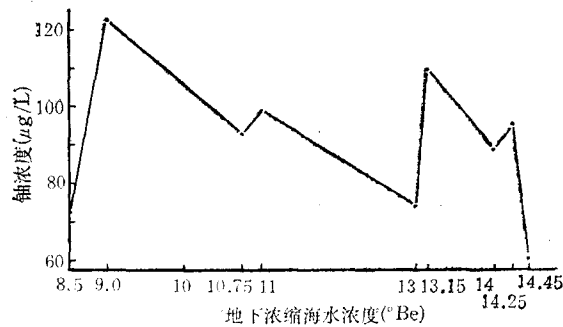


图 3 岔河盐场地下浓缩海水浓度与铀浓度的关系

Fig. 3 The relationship between the concentrated underground seawater at the Chabe salt factory and the concentration of Uranium

(1) 不管地下浓缩海水浓度的高低,铀浓度普遍都高于 $50 \mu\text{g/L}$, 铀浓度的平均值比羊口盐场高 1 倍。

(2) 很明显,该盐场地下浓缩海水浓度与铀浓度的关系出现了异常现象,地下浓缩海水浓度低的,铀浓度反而特别高。地下浓缩海水浓度在 $11^\circ\text{Be}'$ 以下的,铀浓度平均值近 $100 \mu\text{g/L}$, $11-14.4^\circ\text{Be}'$ 的,铀浓度平均值只有约 $84.5 \mu\text{g/L}$ 。这种异常现象可能与该盐场所处的方位有关。从我们测定水样的次序来看,由盐场的北部到南部铀浓度逐渐增加。盐场北部靠莱州湾近,易受海水反侵的影响,地下浓缩海水的浓度较高,一般在 $12-15^\circ\text{Be}$ 之间;而盐场南部地下浓缩海水受地下水(淡水)渗入的影响较大,浓度大多较低。

海水与地下水对沉积物中铀源的淋滤作用,主要是通过水中 CO_3^{2-} 与沉积物中的铀结合生成可溶性的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 进入水相的,而地下水中一般碱度都较高,其 CO_3^{2-} 浓度

可能略高于海水,故受地下水影响较大的浓缩海水溶解的铀多于海水反侵的浓缩海水,而形成铀浓度南高北低的分布。另外,从地球化学观点来看,在还原环境条件下,铀浓度随矿化度的升高而降低。由此可以推测,产生上述异常现象的原因可能是水体处于还原状态之故。

4. 地下浓缩海水中铀浓度与浓缩海水不同水层的关系

我们在羊口盐场进行了用离心泵不连续抽水和连续抽水几小时后采集的地下浓缩海水中铀浓度变化的试验。发现上述两种情况下测定的铀浓度差别较大。前者采集到的地下浓缩海水浓度为 $12.9^{\circ}\text{Be}'$, 铀浓度约 $50\mu\text{g}/\text{L}$, 后者采集到的地下浓缩海水浓度为 $14.4^{\circ}\text{Be}'$, 铀浓度为约 $80\mu\text{g}/\text{L}$ 。这是因为开始抽出的是地下表层水,受到地表水渗入的影响因而浓度较低;而连续抽水采集到的地下浓缩海水则是浓度高的承压层浓缩海水,故铀浓度较高。

5. 气候对地下浓缩海水中铀浓度的影响

莱州湾沿岸地区盐场的气候与我国南方地区温湿气候带不一样,它位于 $36^{\circ}50' - 37^{\circ}40'\text{N}$, 正处于全球成盐气候带内,该带的特点是蒸发量大于降水量。在干旱季节,地下浓缩海水中的铀浓度特别是潜水层的铀浓度变化不大。但是在雨季时,地下浓缩海水中的铀浓度就会发生一些变化。如 1987 年 4 月下旬在昌邑厓里等盐场采水样时,正值连续下雨,地表水渗入井内,稀释了地下浓缩海水(主要是潜水层)浓度,所采水样浓度大部分在 $10^{\circ}\text{Be}'$ 以下,铀浓度也降至 $30\mu\text{g}/\text{L}$ 以下。然而在同样条件下,昌邑利渔盐场的情况稍有不同,铀浓度平均值似超过 $50\mu\text{g}/\text{L}$,这可能与该盐场的位置有关,它位于潍河以西,近白浪河(该河水的铀浓度较高,为 $9.9\mu\text{g}/\text{L}$),而且离高铀浓度区的岔河盐场也不太远,故可能是由于受到高铀浓度带的影响所致。

6. 地下浓缩海水中化学成分对铀的溶解和迁移的影响

根据地质勘探的资料¹⁾,昌邑厓里盐场地下浓缩海水中 HCO_3^- 浓度约为 $0.5 - 0.7\text{g}/\text{L}$, CO_3^{2-} 浓度为 $0.05 - 0.07\text{g}/\text{L}$ ²⁾,而海水中的 HCO_3^- 浓度为 $1.44 \times 10^{-4}\text{g}/\text{L}$, CO_3^{2-} 浓度为 $1.43 \times 10^{-5}\text{g}/\text{L}$,可见地下浓缩海水中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度均比海水中的浓度高,而且其 pH 在 7—8 之间,在这样的介质中铀易与 CO_3^{2-} 生成 $\text{UO}(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 。此外,据报道¹⁾,对一些铀矿点的资料统计表明, Mg^{2+} 离子对铀的迁移作用比较明显,而地下浓缩海水中的 Mg^{2+} 离子浓度一般都较高,在 $6.6 - 7.7\text{g}/\text{L}$ 之间(见表 1),故可以认为 Mg^{2+} 离子浓度较高的地下浓缩海水中,铀浓度也较高³⁾。另外,水中 SO_4^{2-} 浓度的高低也与铀浓度关系密切,即 SO_4^{2-} 浓度较高的水中,铀浓度也较高,地下浓缩海水中高 SO_4^{2-} 浓度(约 $10\mu\text{g}/\text{L}$)正是反映了这种关系。总的来说,地下浓缩海水中部分阴阳离子成分有利于铀浓度的增加。

三、结 论

1. 通过对莱州湾沿岸地下浓缩海水中铀浓度的初步调查,首次发现该区水中含有高

1) 姚涛荣 1985. 山东莱州湾沿岸地下卤水特征及其成因探讨. 盐源科技资料 2: 8.

2) 根据海水中 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 浓度之比计算而得,一般 CO_3^{2-} 浓度比 HCO_3^- 浓度约低 10 倍,在这里只是近似地应用于地下浓缩海水。

3) Mg^{2+} 离子浓度与铀浓度的关系系指一般情况而言,实际上也有例外。

浓度铀,最高可达 $100 \mu\text{g/L}$,这在我国地下浓缩海水中是少见的。

2. 利用激光铀分析法直接测定地下浓缩海水中铀,简单、方便、快速、准确且灵敏度高,用于海洋调查是有效的测铀方法之一。

3. 调查结果证明,在大多数情况下地表水中铀浓度与盐度的正比关系在地下浓缩海水中是不适用的。铀浓度的高低与地下浓缩海水浓度不成线性关系。

4. 莱州湾沿岸地下浓缩海水高铀浓度的原因可能是:(1)海水蒸发浓缩;(2)周围河水和海水中较高铀浓度的渗入;(3)莱州湾沿岸沉积物中可能含有的铀源,通过淋滤、迁移和扩散,增高了地下浓缩海水中的铀浓度。

5. 由于地下浓缩海水中的铀浓度的地球化学异常现象,提出了地下浓缩海水中某些微量元素浓缩机理某些不同看法。

参 考 文 献

- [1] 杜龙明,1987.放射性化学测量在铀矿地质区域调查中的应用效果.铀矿地质 3(11): 53—59.
 [2] 金立敏,1985.放射性水化学背景的初步研究.水文地球化学理论与方法的研究.地质出版社,1—244页.
 [3] 韩有松,吴洪发,1982.莱州湾滨海平原地下卤水成因初探.地质论评 28(2): 126—130.
 [4] 傅美兰,1985.莱州湾滨海平原地下卤水化学成分特征及形成机理.水文地球化学理论与方法的研究.地质出版社,126—130页.
 [5] 张祖还,赵懿英等编,1984.铀地球化学.原子能出版社,1—313页。

THE DISCOVERY OF HIGH CONCENTRATION URANIUM IN THE CONCENTRATED UNDERGROUND SEAWATER AND THE GEOCHEMICAL ANOMALY OF THE LAIZHOU BAY*

Zhou Zhonghuai, Xu Lijun and Liu Xingjun
(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

The article reports the exploration of the distribution regularity of Uranium in the underground seawater in the Laizhou Bay. Concentration of Uranium in the Laizhou Bay averaged about $50 \mu\text{gU/L}$. Its highest concentration is more than $100 \mu\text{gU/L}$, rare in China.

The high concentration Uranium distributed irregularly, the linear relationship between the salinity of seawater and the Uranium concentration is not applicable to the concentrated underground seawater. The high or low Uranium concentration in the concentrated underground seawater is related to the somechemical composition (for example: Mg^{2+} and SO_4^{2-} ions).

The exist of high concentration Uranium in the concentrated underground seawater in the Laizhou Bay is probably due to the existence of Uranium in the sediment.

* Contribution No. 1529 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.