

高等学校试用教材

铀水文地球化学原理

史维浚 编著
陈晓秦 审

地质出版社

高等学校试用教材

铀水文地球化学原理

(初 版)

史维浚 编著

陈晓秦 审

原子能出版社

高等学校试用教材
水文地质学原理

史维浚 编著

责任编辑 操达志

陈晓秦 审

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

重庆印制一厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ ·印张14.125·字数 361 千字

1990年12月北京第一版·1990年12月北京第一次印刷

印数1—1500

ISBN 7-5022-0256-0

0.27(课) 定价: 3.40元

内 容 简 介

本书是为高等学校水文地质与工程地质专业编写的教材。书中系统地阐述了铀水文地球化学的研究对象和作用，论述了铀的水迁移和铀自水中沉淀析出的机理、规律和环境，介绍了质量作用定律、平衡常数、热力学、放射性同位素在水文地球化学中的应用。本书总结的铀水文地球化学体系、原理和研究方法对其它元素水文地球化学也有一定的参考价值。

本书还可供高等学校有关专业师生、水文地质工作者、铀矿地质和地球化学工作者学习、参考。

☆ ☆ ☆

本书由陈晓秦审，经原核工业部铀矿地质教材委员会水文地质课程组于1988年4月由陈晓秦、潘乃礼主持召开的审稿会审定，同意作为高等学校试用教材。

前 言

铀水文地球化学原理涉及铀元素水迁移和铀沉淀的机理、规律和环境，铀及其子体元素镭和氡在天然水中的分布和成因。30多年来，我国在铀矿水文地球化学工作方面已积累了丰富的经验，当前急需在理论上对其加以总结、深化和提高。为了适应这种需要，在1984年12月原核工业部教育司召开的第二轮教材会议上确定了本书的编写大纲。

本书为高等学校水文地质与工程地质专业的教材，共分八章。第一至第三章阐明了铀的水文地球化学性质和作用，介绍了质量作用定律、能斯特方程、热力学、络合化学和电化学等基础理论在铀水文地球化学中的应用。这三章是本书的基础理论部分。第四至第七章涉及铀水文地球化学的基本规律，论述了铀及其它放射性元素的水迁移和沉淀的条件、环境及影响因素，讨论了铀等放射性元素在水中的分布和放射性水的成因分类，以及铀矿水文地球化学环境垂直分带，介绍了放射性同位素的分离机理及其在水文地质和地质学中的应用。书后列出的附表包括铀的水文地球化学参数、铀及其关系较密切的某些化合物的热力学参数、以及水中铀存在形式计算表。编写本书的指导思想是本书不仅可帮助学生掌握铀水文地球化学的基础理论和基本知识，学会将基础科学理论应用于应用学科的途径，而且有助于读者研究其它元素的水文地球化学问题，了解研究元素水文地球化学的基本方法。

在本书编写过程中，原核工业部地质局、北京铀矿地质研究所、中国科学院地球化学研究所、成都地质学院、华东地质学院和许多生产科研单位的有关同志提供了不少有益的资料，陈晓秦、潘乃礼、李宽良等同志提出了不少宝贵意见。参加审稿会的有陈晓秦、潘乃礼、叶政祥、薛裕鹤、孙亚民、王超、金立敏、孟端曼、操达志等人，与会同志对书稿的修改提出了积极的建议。揭华为书稿付出了许多辛勤的劳动。在此谨致谢意。

由于编著者学识有限，缺乏经验。且编写时间较紧，书中不足之处在所难免，谨请批评指正。

编著者

1987年12月

目 录

前言

绪言

第一章 铀的放射性和水文地球化学性质	8
第一节 放射性概述	8
一、放射性	8
二、衰变链	11
三、放射性平衡	14
四、放射性测量单位	19
第二节 铀的水文地球化学性质	21
一、铀在元素周期表中的位置及其在元素地球化学分 类中的归属	23
二、铀的地球化学参数	25
三、铀的水文地球化学性质	33
小 结	40
思考题	42
第二章 铀水文地球化学中的质量作用定律和电化 学原理	44
第一节 铀水文地球化学中的质量作用定律	44
一、质量作用定律和平衡常数(K)	45
二、活度(a)	48
三、溶度积(K_{sp})	51
四、离解常数(K_d)	58
五、水解常数(K_h)及铀的水解	67
六、络合稳定常数(K_f)与铀酰络合物	74
第二节 铀水文地球化学中的电化学原理	91
一、标准氧化还原电位系列	91
二、铀的标准氧化还原电位	95
三、能斯特方程和铀的氧化还原临界电位值($E_{hc,U}$)	96
四、电子活度与氧化还原电位值的关系	107

小 结	108
思考题	112
第三章 铀水文地球化学中的热力学.....	115
第一节 热力学的几个基本概念	116
一、体系与环境	116
二、热力学参数	117
第二节 热力学参数在铀的水文地球化学中的应用	121
一、焓的应用	121
二、自由能的应用	123
三、化学势在水文地球化学中的应用	139
四、热力学场图、饱和指数及其它	140
小 结	143
思考题	145
第四章 铀的水迁移.....	147
第一节 水迁移的概念	147
一、元素的水迁移	147
二、铀的水迁移强度	148
第二节 铀在天然水中的存在形式	150
一、研究铀在天然水中存在形式的意义及铀存在形式的 基本类别	150
二、无机真溶液形式铀的确定方法	152
三、无机真溶液状态铀形式占优势的条件	164
第三节 影响铀水迁移的因素	170
一、岩石、矿物的性质	171
二、水的Eh值(E_{hw})	174
三、水的pH值	178
四、水中气体成分	179
五、水中主要离子成分	183
六、水中有机物和微生物	189
七、压力与温度	195
八、自然地理条件	199
九、水动力条件	201
小 结	204

思考题	207
第五章 铀自天然水中的沉淀	209
第一节 还原沉淀作用	209
一、引起铀还原沉淀的 $E_{h_{c,u}}$ 条件	211
二、引起铀还原沉淀的岩石中的还原物质	212
三、引起铀还原沉淀的水中还原物质	227
第二节 吸附、胶凝和共沉淀作用	236
一、吸附作用	237
二、胶凝作用	250
三、共沉淀作用	251
第三节 CO_2脱气作用	252
第四节 温度变化与蒸发沉淀作用	254
一、温度变化	254
二、蒸发沉淀作用	257
第五节 中和沉淀与中和还原沉淀作用	257
一、中和沉淀作用	258
二、中和还原沉淀作用	261
小 结	265
思考题	267
第六章 铀的水文地球化学环境	269
第一节 铀的水迁移和沉淀环境分类	269
一、铀的水迁移环境分类	269
二、铀的沉淀环境分类	278
第二节 铀的水文地球化学环境垂直分带	283
一、铀的氧化还原环境垂直分带的概念	283
二、铀矿床氧化带的分类	284
三、铀矿床氧化带的发育阶段	285
四、铀矿床水文地球化学环境垂直分带特征	289
五、铀矿床水文地球化学环境垂直分带方法	302
第三节 各地质历史时期中铀的水文地球化学环境	305
一、铀的原始迁移阶段(66~36亿年)	305
二、全球还原阶段(35~12亿年)	305
三、全球氧化阶段(12~6.8亿年)	307

四、大陆氧化、海底还原阶段(6.8~4.1亿年)	307
五、氧化还原阶段(小于4.1亿年)	308
小 结	306
思考题	311
第七章 铀、镭、氡在天然水中的分布及天然放射性水的成因分类	312
第一节 铀、镭、钍在地下水中的迁移	312
一、镭的水迁移	312
二、氡的水迁移	318
三、钍的水迁移	324
第二节 铀、镭、氡在天然水中的分布	326
一、大气降水	326
二、海洋水	327
三、湖水	328
四、河水	329
五、地下水	329
第三节 中国铀地球化学景观分区	344
第四节 天然放射性水的成因分类	348
一、天然放射性水的定名	348
二、天然放射性水的成因分类	348
三、天然放射性水的类型及其形成	353
小 结	360
思考题	361
第八章 天然水的放射性同位素	363
第一节 放射性同位素的分离	363
一、铀同位素的分离	364
二、钍同位素的分离	369
三、镭同位素的分离	371
四、氡同位素的分离	372
第二节 天然水的放射性同位素组成	372
一、地表水的放射性同位素组成	375
二、第四纪堆积物水的放射性同位素组成	375
三、基岩水的放射性同位素组成	376

四、温泉水的放射性同位素组成	378
第三节 铀同位素在水文地质和地质学中的应用	379
一、铀同位素组成的惰性的应用	379
二、铀同位素组成的可变性和差异性的应用	384
三、铀系列同位素的衰变性的应用	390
小 结	395
思考题	396
结 论	398
附录 I 水中胶状形式铀的测定	404
附录 II 岩石比电位值($\Delta E_{h岩}$)的测定方法	405
附录 III 岩石氧化还原电位值和pH值的测定	406
附表1 某些铀化合物在蒸馏水中的溶解度(g/l, 20℃)	407
附表2 某些化合物在蒸馏水中的溶解度(g/l, 20℃)	408
附表3 主要铀化合物的平衡常数	409
附表4 计算活度系数的A、B常数与温度的关系	411
附表5 水溶液中某些离子的 α_i^0 值	412
附表6 与离子力有关的活度系数值	412
附表7 某些铀的难溶化合物的溶度积(25℃)	413
附表8 某些化合物的溶度积(25℃)	414
附表9 铀及其它金属氢氧化物沉淀的pH值及溶度积(25℃)	415
附表10 主要铀化合物的分级离解常数及其配位体临界浓度值	416
附表11 几种常见酸的离解常数和单位pH值	417
附表12 铀及其化合物的水解常数及水解平衡条件	418
附表13 铀络离子的稳定常数	420
附表14-A 不同温度条件下部分铀酰络合物的不稳定常数	421
附表14-B 不同温度条件下水和某些酸的离解常数	422
附表15 某些铀络合物的平衡常数与温度的关系	422
附表16 在酸性水溶液中的标准氧化还原电位系列表	423
附表17 在碱性水溶液中的标准氧化还原电位系列表	425
附表18 铀及其化合物的热力学参数	427
附表19 水中常见离子和化合物的热力学参数	431
附表20 水中铀存在形式及铀氧化还原临界电位值计算表	433
附表21 铀形式的浓度系数计算公式	435

附表22 六价铀还原为 UO_2^{2+} 的氧化还原临界电位值的计算公式	436
参考文献	438

绪 言

铀水文地球化学是研究水-岩作用过程中铀的水迁移和沉淀规律及其控制因素,研究天然水中铀的形成和分布规律及其实际应用的一门学科。它建立在水文地球化学和铀地球化学两门学科基础之上。

天然水与岩石之间的相互作用(简称水-岩作用)是地球化学工作者关注的课题。地球化学是研究地球及其各部分化学组分与化学演化的一门科学*。化学演化不仅包括化学组分的演化,同时也包括化学组分的各种相态之间的演化。地壳中化学组分相态间的演化以固 \rightleftharpoons 液相最为普遍,即化学组分由岩石转入地下水,或反之。地壳内不同相态的物质是互相包容着的,岩石中含有水和气,水中溶解有各种元素和气体。在含水层中,溶解有各种物质的天然水时刻与其周围的岩石互相作用着。地壳中的地球化学作用,在许多情况下是在水介质中进行的。即使在地幔中,许多地球化学演化也离不开水的作用。水文地球化学正是从水-岩作用这个角度来研究地球各部分化学组分的化学演化的。从这个意义上可以说,铀水文地球化学是研究铀及其化合物在水-岩体系中化学演化的学科。

天然水和岩石都含有气体,在许多情况下还含有有机质。气体和有机质不仅是水-岩体系的组成部分,而且是水-岩作用的重要营力,它们在元素的水迁移和沉淀过程中起着重要作用,对铀来说其作用更为突出。因此,所谓水-岩作用,实际上是指天然水与岩石及包含于其中的气体和有机质之间的相互作用。A.И. 彼列尔曼在1982年对水文地球化学下的定义中明确地表达了

* 据中国科学院1977年9月地球化学会议。

这一观点：“水文地球化学是研究水与岩石、气体、有机质间相互作用的一门科学……”^[1]在研究铀水文地球化学时，也必须对水-岩体系作这种广义上的理解。

铀水文地球化学包括四个部分：①基础理论，包括与铀水文地球化学有关的铀的物理化学性质、地球化学参数、质量作用定律、电化学原理、热力学等基础理论，这部分内容是掌握铀水文地球化学基本规律、扩大其应用服务面的理论基础；②基本规律，包括铀在天然水中的存在形式和迁移规律、铀自天然水中沉淀析出的机理、铀的水文地球化学环境、放射性水的分布和成因、天然水中的放射性同位素等，这部分内容是开展各项应用工作的基础；③应用部分，包括铀矿水文地球化学找矿、铀成矿水文地球化学条件的研究、环境评价保护、医疗保健及核技术找水等；④研究方法，包括野外调查采样、分析测试、水文地球化学计算和铀水文地球化学模拟试验等。本书仅涉及前两部分，前三章为基础理论部分，后五章为基本规律部分。

铀水文地球化学是与许多其它学科有关的边缘性学科。与其相关的学科中，基础理论学科有放射化学、水化学、物理化学、络合化学、电化学、胶体化学、有机化学、同位素化学等，专业学科有地质学、水文地质学、地下水动力学、古水文地质学、岩石矿物学、矿床学、景观地球化学等。它们与铀水文地球化学之间的关系示于图0-1。

铀水文地球化学原理是铀矿地质工作者必备的专业知识。在铀矿找矿工作中，模式找矿日趋重要。而建立铀矿床成因模式，首先必须了解铀的水文地球化学性质，掌握铀的水迁移和沉淀机理。JI.C叶甫谢耶娃在《表生带铀的地球化学》一书中指出：“要懂得形成外生铀矿床的条件，必须知道铀在地壳上部——即表生带内的性状。”近年来在铀矿成因研究方面，水文地球化学原理的应用有许多新的发展，国内外许多学者不仅重视地下水在表生淋积型铀矿床形成过程中的作用，而且十分重视水文地球化学条件在热水（液）铀矿床成矿过程中的作用。

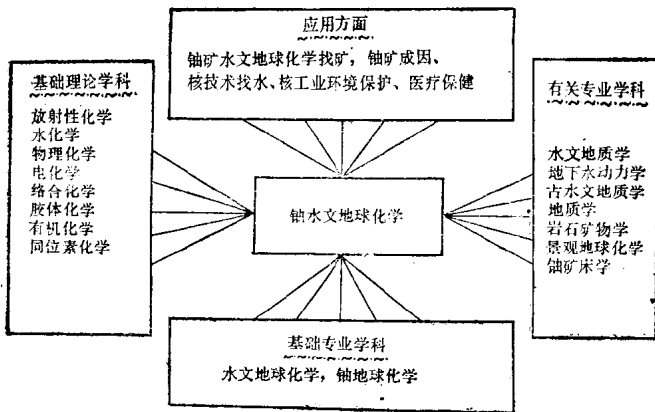


图0-1 铀水文地球化学与有关学科的关系

铀水文地球化学原理也是铀矿水文地球化学找矿的理论基础。水文地球化学找矿是以寻找矿化分散晕为基础的，要懂得铀水分散晕的形成和分布，就必须懂得铀的水迁移的基本原理。Л·С叶甫谢耶娃还曾说过：“铀矿普查工作的进展在很大程度上也取决于我们对表生带铀的性状的认识水平。”^[2]实践也证明，铀水文地球化学原理在铀矿地质工作中具有十分重要的意义。

铀水文地球化学原理的研究方法可分三种，即理论方法、实验方法和经验方法。

理论方法主要是用铀及有关元素的物理化学性质和地球化学参数来说明铀的水文地球化学性质；用各种水化学原理及有关参数来说明水文地球化学作用的条件。在理论研究中应充分应用质量作用定律、电化学原理、热力学等来分析水文地球化学作用。这种分析的基本思路是用反应过程中被研究物质浓度的平衡点或临界点作为衡量水文地球化学作用的参比界线。

实验方法是研究铀水文地球化学机理的重要手段。大自然虽然无法在实验室内再造，但可以模拟。理论研究和计算的结果最好用模拟试验加以验证，也可以通过模拟试验在比较接近自然的环境中探索铀在水—岩体系中的运动规律。常用的模拟试验有浸泡试验、淋滤试验、弥散试验、高温高压模拟试验等。每个试验都

是在一定条件下进行的，其成果只能说明一定条件下的规律。所以，在总结试验成果时必须说明试验条件。

经验方法主要是通过观察自然来获得某些认识和规律。观察自然的主要手段是水文地球化学调查，调查内容应包括水化学、景观、地物、水文地质和地质特征等。一般水文地球化学认识和规律是在综合研究这三方面内在联系的基础上获得的，在水文地球化学研究中除了进行水化学调查外还必须进行宏观和微观的地质和水文地质调查，这是因为：①水文地球化学调查的目的就是解决地质学、水文地质学和环境学中的问题；②地质构造、岩性特征、矿物组分、含水层性质、地下水动力条件景观、地物等与水文地球化学条件有内在联系；③地质和水文地质现象是良好的水文地球化学形迹，是恢复水文地球化学条件的必要资料。

在研究水文地球化学原理时，应尽可能用以上三种方法相互验证，以便使认识建立在更科学、更客观、更可靠的基础上。

水文地球化学是一门新兴科学，它首先是在铀矿开发和医疗保健事业中诞生和发展起来的。

1789年德国化学家M. H. Kraproth首次从捷克的一个银矿废石堆中的沥青铀矿中分离出铀，当时铀主要用于染料工业。1896年居里夫人发现了铀的放射性及比铀放射性更强的镭和钋。氡是于1900年才被F. E. 多尔恩（德）发现的，1902~1904年在某些矿泉中鉴别出氡。30年代在高矿化油田水中发现了镭和它的同位素（ $MsTh_1$ 和 ThX ）。那时尚无测定水中铀的实用分析方法，所以对水中铀研究得很少。由于水中氡达到一定浓度时可以治疗有关神经和心血管系统的疾病，所以这种氡水就成为矿泉医疗事业开发应用的对象。在30~40年代，苏联、日本等国就已对放射性氡水、镭水进行过不少地质调查工作。第二次世界大战时核武器的研制促进了第一次大规模的铀矿普查。在萤光珠球法成为测定水中微量铀的实用分析方法后，铀矿的水化学普查和铀水文地球化学研究工作才得以迅速发展。在此基础上，1956年A. H. 托卡列夫和A. B. 谢尔巴科夫所著《放射性水文地质学》一书出版。

这本书对铀水文地球化学的形成和发展起了很大的促进作用。尽管当时水文地球化学尚未从水文地质学中独立划分出来，但这本书实际上可以看作是铀水文地球化学的雏形。

第二次世界大战以后，核工业由单纯军用转为军民两用，于是对核原料的需求猛增，从而促进了第二次世界性普查铀矿的高潮，同时铀水文地球化学学科也得到了进一步发展和提高。这个阶段具有三个特点。第一，铀水文地球化学的应用从找矿发展到成矿理论的研究。50年代以后，由于后生铀矿床的大量发现，美国地质学家提出了科罗拉多高原砂岩卷状铀矿床的淋积成因理论，引起了人们对地下水在成矿过程中作用的广泛重视。这时，不仅各国水文地质工作者，而且许多地质学家都加强了关于地下水对岩石改造成矿作用的研究。不少学者对热液的内生岩浆成因表示怀疑，提出了热液主要是外生渗透成因的观点，从而使铀矿床水成说在铀成矿理论中占据了重要地位。60年代以来，出现了大量有关铀矿床成因的著作，这些著作在很大程度上反映了铀水文地球化学的发展和提高。其中，具代表性的著作有：《表生带铀的地球化学》（Л.С叶甫谢耶娃，1962，1974年再版），《外生后成铀矿床》、《水成铀矿床》（А.И.彼列尔曼，1965,1980），《外生铀矿床》（В.И.丹契夫等，1978），《火山洼地铀矿床》（А.И.屠格林诺夫等，1963），《成矿过程中的水文地球化学》（А.К.利西秦，1976），《外生铀矿床成矿模式》等。第二，质量作用定律、热力学、同位素地球化学、有机、生物地球化学、古水文地质学等基础理论的渗入，使铀水文地球化学的理论和研究方法得到进一步的发展。这方面的有关著作有，《后生地球化学》（А.И.彼列尔曼，1976），《水文地球化学》（А.М.奥符钦尼科夫，1970；С.П.Шварцев，1982），《成矿规律中的古水文地质分析》（Е.А.巴斯科夫，1976），《铀溶液-矿物平衡》（D.Langmuir，1978），《 ^{234}U 及其在地质学中的应用》（В.В.契尔登采夫，1960），《铀系列不平衡在环境问题中的应用》（М.依凡诺维奇，1982），《铀的有机地球化学》（В.М.Швец，1978）等。第三，铀水文

地球化学与水文地球化学互相促进和交替发展。自从1970年第一本《水文地球化学》问世后，放射性水文地质学便逐渐转化为铀水文地球化学。70年代开始出现“放射性水文地球化学”的术语，这个术语的概念不够确切，它是指铀、镭、氡三个放射性元素的水文地球化学，镭和氡都是铀系元素，故应称“铀水文地球化学”较为合适；80年代出版的著作、刊物、规范中都已广泛使用这一术语。铀的水文地球化学性质复杂，所涉及的水文地球化学作用众多，铀对各种地质作用都很敏感，其水迁移和沉淀无不与水-岩作用和水文地球化学条件的变更有着密切的关系。铀的这一重要特征使铀水文地球化学具有极为丰富多采的内容。因而铀水文地球化学的发展又进一步丰富了水文地球化学的内容。

我国于1954年开始铀矿地质工作，60年代以来铀矿水文地球化学工作发展迅猛，从70年代开始在理论研究方面也取得了较好的成果。原核工业部地质局分别于1980和1983年在总结自己经验的基础上组织编写出版了《放射性水文地球化学找矿》(高万林等)和《放射性水异常评价实例汇编》，标志着我国铀水文地球化学找矿理论和实践已趋成熟。广大铀矿水文地质工作者在铀水文地球化学的各个领域中做出了贡献。在理论研究方面，李宽良、金立敏、程汝南、史维浚等人把质量作用定律、电化学和热力学引入铀水文地球化学，提出联合使用 $Eh-pH$ 和氧化还原电位差值来划分氧化还原环境，对水中铀存在形式和铀的沉淀进行了研究；在铀矿成因方面，王慎全、叶政祥等人引用古水文地质分析方法对铀矿床成因进行了研究；李学礼、孙亚民等人分别提出了隆起带古热水排泄源地铀成矿模式和火成岩铀淋滤成矿说；在铀矿水文地球化学找矿原理方面，俞璧等人归纳总结了水文地球化学找矿判据；许宗融等人在推广抽水测氡找铀矿工作中起了重要作用；李育敏、王超、高万林、周炳官等在推广应用放射性同位素找铀矿工作中起了重要作用；在引进国外有关资料方面，沈照理、陈晓秦、李育敏、孟瑞曼、金立敏等人做了许多有益的工作。