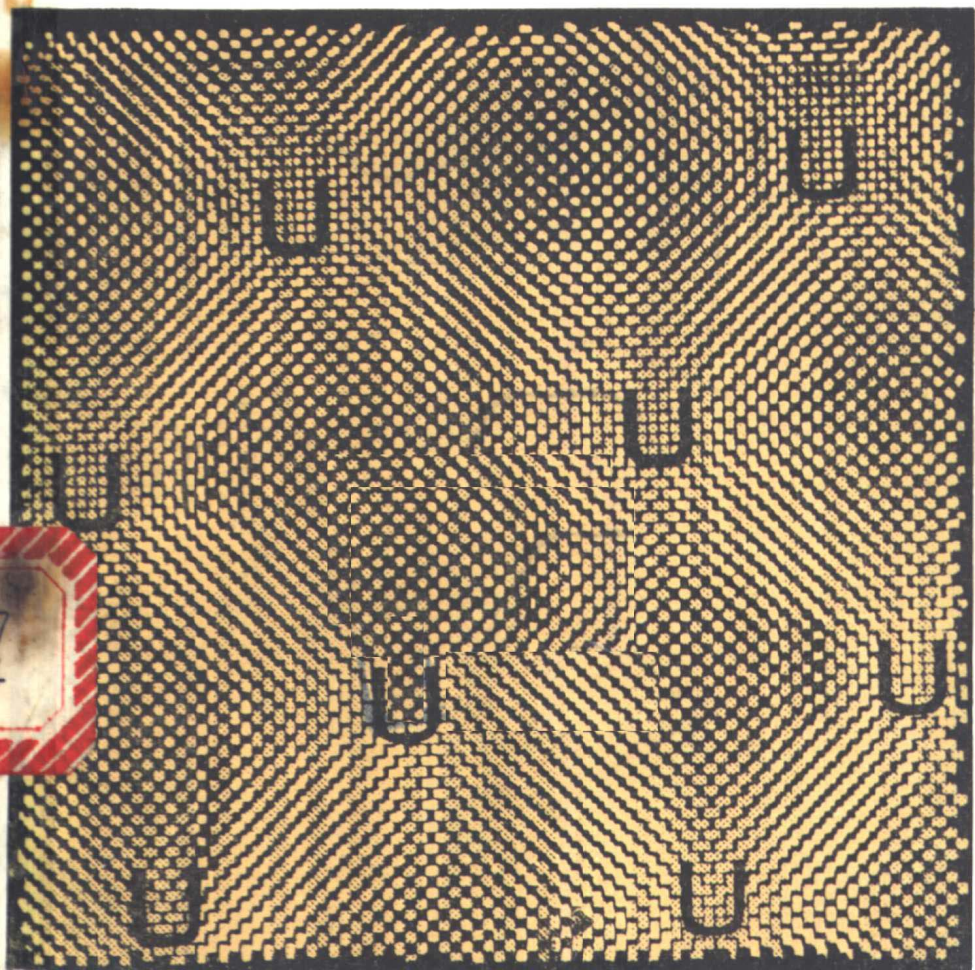


表生带铀的地球化学

〔苏〕Л. С. 叶夫谢耶娃等著

原子能出版社

BIAOSHENGDAIYOUDEDIQIUHUA XUE



表生带铀的地球化学

(第二版)

[苏]Л.С.叶夫谢耶娃

A.И.别列尔曼

K.E.依万诺夫

李 普 洲

陈 晓 秦 译

王 剑 锋 校

原子能出版社

内 容 简 介

本书探讨了铀和某些天然放射性同位素在表生作用带的景观、地表水、地下水、矿床氧化带、风化壳和破坏作用亚带等各种不同环境中的地球化学。在分析铀的物理化学性质、迁移能力、淋蚀、搬运和沉淀特点的基础上，阐述了铀的性状。本书还叙述了铀在岩石和天然水中的存在形式，在岩石中的克拉克值及浓度克拉克值；指出了矿床附近的铀晕和分散流形成的规律性。

在分析破坏作用亚带铀的性状的基础上，阐述了外生成矿过程：矿床的地球化学、后生（地球化学及水文地球化学方面的）分带、铀聚集的水文地质及物理化学条件、矿物和元素的组合及放射性同位素特征；讨论了表生带铀的历史地球化学演变，以及它在工艺圈中的迁移特点。

书内列表22个，插图37张，引证参考文献308份。

Л.С.ЕВСЕЕВА

А.И.ПЕРЕЛЬМАН К.Е.ИВАНОВ

ГЕОХИМИЯ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Издание второе, переработанное и дополненное

МОСКВА · АТОМИЗДАТ · 1974

表生带铀的地球化学

原子能出版社出版

（北京2108信箱）

北京印刷一厂印刷

（北京市西便门）

新华书店北京发行所发行 · 新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $8 \frac{3}{4}$ · 字数 195 千字

1980年 11月第一版 · 1980年 11月第一次印刷

印数 001—1500 · 统一书号：15175·237

定价：1.20 元

作 者 的 话

在本书第一版(1962年)以后的年代里,表生带铀的地球化学的研究取得了显著进展,特别需要指出的是苏联关于形成外生铀矿床的后生理理论的研究。这一理论的基础是它的地球化学概念。在铀的地球化学的其它领域中,也出现了许多新成果。这种情况促使了作者发表经过修改、充实的第二版本。同前一版一样,本书的总目的,仍是系统地、全面地阐明表生带铀的地球化学,并强调它的研究成果的实际应用。

本书主要是为从事原子能事业的地质工作者而编写的。实践证明,它也可以作为高等院校的教学参考书。

考虑到放射性同位素地球化学问题的重大意义,在第二版中增加了有关章节。К. Е. Иванов 参加了这部份的编写工作。

在编写本书过程中,除文献来源外,作者还应用了最近几年的个人研究成果。序言、第二、三、八、十、十七和十八章由А. И. Перельман编写;第一、五、六、十四和十五章由Л. С. Евсеева编写;第十一至第十三章,在А. И. Перельман参加下,由Л. С. Евсеева编写;第四、七章和结束语由Л. С. Евсеева和А. И. Перельман编写;第九和十六章由К. Е. Иванов编写。

序 言

原子能的实际应用，要求详细地研究核燃料，其中首先是铀。在整个十九世纪中，铀几乎未引起地质工作者的注意，至二十世纪四十年代初期，铀只是提取镭的副产品，而在最近的三十年间，包括地球化学在内的地质科学各个领域的专家，开始了对铀的广泛而深入的研究，从而大大地丰富了铀矿地质知识，查明了许多新的矿床类型。

众所周知，金属矿床地球化学研究的重要意义与年俱增^[190]，特别是那些具有变价性和强烈迁移能力的金属矿床。这些金属的性状，明显地取决于周围介质的酸碱度及氧化还原等性质。铀则属于这一类金属。

要正确地懂得形成外生铀矿床的条件，必须知道铀在地壳上部——即在表生带内的性状。

在地表条件下，由于受水、空气及有机物的影响，铀矿体不断地遭受破坏。不论是对于表生带形成的，或是在深部形成的(热液型、伟晶岩型及其它类型)矿床来说，这种作用都具有代表性。因此，在铀矿床附近的岩石、水、空气及有机质中，就会形成分散晕，而大多数的普查方法，就是以对分散晕的研究和观察为基础的。总之，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。

表生带具有低温低压特征。但是，无论如何都不能说，这里的元素的迁移能力较高温高压的岩浆环境弱。相反，由于经常受太阳能的作用，这里进行着非常剧烈的元素迁移、分散及富集作用，直至形成工业矿床。这一过程也完全适用于在表生带能强烈迁移的铀。

作者在自己的研究工作中，广泛地应用了B. И. Бep-

надский 关于天然有机质，特别是生物(生命有机体的总称)在化学元素迁移中的相对作用的独创论断。В. И. Вернадский 关于生物地球化学的基本结论被称为 Вернадский 定律；它的含义是，表生带化学元素的迁移，或是直接在生物参与下进行(生物迁移)；或是在下述介质中进行，该介质的地球化学性质(在介质中有 O_2 ， CO_2 及 H_2S 等)主要取决于生物。这种生物可以是现代的，也可能是在整个地质历史过程中在地球上曾经存在过的^[157-160]。

在表生带有水和有机质的地方，也就是在土壤、风化壳、含水层及地表水中，生物(主要是微生物)到处都能分解有机质，使水饱含极易活动的化合物 [H_2S ， CO_2 及 富烯酸(Фурльвокислоты)等]，也就是说，把曾在有机化合物中聚集的太阳能变为能起作用的形式。这一过程体现了表生带地球化学的统一性^[159]。

当有机质在缺氧条件下分解时产生还原介质，形成硫化氢垒(барьер)或潜育垒(глеевый барьер)，构成了沉淀一系列金属(包括铀)的有利条件，并因此可以形成工业矿床。铀和其它金属的富集，也可以由有机质直接聚集而形成。

现代地球化学的特点之一，是运用物理化学规律，其中包括化学热力学，来解释元素迁移和富集的过程。作者也试图运用这样的思想和方法。因此，在第一章中专门写入了铀的物理化学参数，而且在以后不只一次地应用了这些数据。

以前曾经指出，任何一种元素的克拉克值决定该元素在地壳中的性状的很多特点^[159, 160, 161]。这种情况也适用于铀；其有关问题在本书中做了阐述(见二、四、七、十、十三及十七章)。

按元素迁移条件，在表生带可以划分出一系列的自然体

系。最一般的分法是区分陆地和海洋。在陆地上可划分出以植物和土壤覆盖为特征的地球表面、风化壳、潜水和地表水。所有这些都是相互联系的、统一的自然体系——景观。研究景观中的化学元素迁移的科学分支称为景观地球化学^[157, 167]。

在冻土带、原始森林、草原、沙漠和其它的景观中，铀的迁移状况是不同的。因此，寻找铀矿的方法也就应该有所区别。铀矿也只是在某些景观类型中才能形成（见第七章）。

在景观以下，表生作用主要在含水层中进行。表生带的这一部份称为破坏作用亚带。如同许多其它元素一样，在这一亚带中，铀的迁移是很活跃的（工业铀矿床的形成也同这些作用有关——见十一和十二章）。

表生作用也能使铀矿床遭受破坏，次生分散晕就是在这过程中形成的。因此，研究铀迁移规律的重要性，不仅在于懂得形成铀矿床的条件，而且在于按原生晕和次生晕确定合理的普查方法。

在研究铀的迁移形式时，主要应注意两个问题：一是富集铀的地球化学垒；二是可以带出铀的淋蚀带。作者认为，这两方面的地球化学特征具有重要意义。

地球化学研究的重要原则是历史主义，А.А.Сауков已强调了这一意义。这项原则说明了研究铀在地质历史过程中迁移变化特点的必要性，进而必须考虑到主要与构造及气候变更有关的一些作用叠加到另一些作用的可能性。本文将讨论矿床的历史地球化学、铀矿床的次生分散晕发展史，以及不同景观中的地球化学残迹等（见第七至十七章）。

对铀的表生迁移的研究，始于地球化学的奠基人В.И.Вернадский和А.Е.Ферсман^[38, 223]；但是，不论是在苏联，还是在外国，显著的进展是在最近三十年取得的。结

果，铀成了在地球化学方面研究程度最高的元素，并且以铀为例已完成了一些总的地球化学课题（如关于层间氧化带的概念等）。

作者写本书的任务，是给出表生带铀的地球化学概论，尽可能地概述铀在地壳上部迁移的各种问题，阐明它的基本规律。自然，本书不可能陈述许多个别问题，这些问题读者可以从本书参考文献中找到。

目 录

作者的话

序言

第 一 部 分

表生带铀的普通地球化学

第一章 铀在表生迁移中的物理化学性质	3
四价铀	5
六价铀	7
铀的氧化还原反应	11
第二章 岩石及矿物中的铀	17
铀在地壳中的克拉克值及其	
在地壳各体系中的浓度克拉克值	17
铀在岩石中的存在形式和铀矿物	19
第三章 铀的生物迁移	26
植物中的铀及生物吸收系数	27
动物机体中的铀	29
生物中铀含量低的原因	30
微生物中的铀	31
寻找铀矿床的生物地球化学方法	31
第四章 铀在表生带水中迁移的一般特征	34
地下水的某些性质	34
铀在水中迁移的主要环境、地球化学垒和淋蚀带	37
铀在水中的迁移强度	42

第五章	铀的淋蚀和搬运	46
	铀从矿物和岩石中的淋蚀	46
	铀的搬运形式	49
第六章	铀从天然水中的沉淀	53
	铀和有机质	53
	铀和铁	64
	铀和铁的硫化物	65
	铀酰的吸附	69
	其它沉淀过程	71
第七章	不同景观和深部风化过程中的铀	73
	铀矿床氧化带和胶结带(一般特征)	73
	铀矿床的分散晕和分散流	79
	景观地球化学和铀矿普查条件的区划	81
	水分散晕	82
	湿热带中的铀	83
	古风化壳中的铀	87
	原始森林和冻土带景观中的铀	91
	阔叶林景观中的铀	102
	强烈切割的高山地形及潮湿气候条件下的铀	103
	干旱草原及沙漠中的铀	105
	半干旱景观(森林草原、北部草原)中的铀	114
第八章	海和大洋中的铀	117
第九章	表生带中的 ^{238}U 及 ^{235}U 放射系	122
	^{238}U 和 ^{235}U 放射系放射性	
	平衡破坏的主要因素	124
	表生带放射性同位素分布的一般规律	132
	基岩变化过程中的放射性同位素	134
	铀矿床变化过程中的放射性同位素	139

第 二 部 分

外生铀矿床的地球化学

第十章 矿床地球化学的概念	151
第十一章 外生铀矿床的类型	157
同生矿床	158
外生成岩矿床	160
后生矿床	163
第十二章 后生淋积矿床	169
与层间含水层有关的矿床(“层间亚组”)	169
与裂隙水有关的矿床(“裂隙亚组”)	182
第十三章 后生合成矿床	184
第十四章 成矿作用的物理化学条件	192
第十五章 铀的伴生元素	200
第十六章 某些外生后生铀矿床类型的放射性地球 化学特征	208
矿化年龄、铀源及放射性平衡的破坏条件	208
含铀泥炭沼中的放射性同位素	213
沙漠景观近地表铀聚集的放射性同位素	215
矿卷状矿体中的放射性同位素	219
第十七章 铀的历史地球化学	229
第十八章 工艺圈中的铀	241
结束语	245
参考文献	252

第 一 部 分

表生带铀的普通地球化学

1

2

第一章 铀在表生迁移 中的物理化学性质

超铀元素的发现，从根本上改变了铀在元素周期表中的位置。从Д. И. Менделеев 创立周期表时起，铀属于ⅥA——六主族，并认为它与Cr, Mo, W相似（图1）*。铀的最高化合价为 6^+ ，并且存在基本上与钼酸盐、钨酸盐相似的铀酸(H_2UO_4)盐类——铀酸盐都说明这一点。

超铀元素的研究表明，铀后面的镎(93号)并不与七主族的铼相似，其性质却与铀相似。同样，钚(94号)的性质不是和钼，而是和铀相似。以后所有的超铀元素都有类似的化学性质，并且从镅(95号)开始，它们的主要化合价为 3^+ 。这就允许我们把铀和超铀元素当作一个新的稀土元素族来研究；在这一族元素的原子中增建有 $5f$ 电子亚层。虽然镅没有 $5f$ 电子亚层，但根据某些理由，它是该系列的第一个元素。因此，整个这一族被称为锕系元素。

等价的锕系元素的化合物呈类质同像存在，其离子结构也相同： M^{3+} ， M^{4+} ， MO_2^+ 和 MO_2^{2+} 。对该系元素很特征的是， M^{3+} 和 M^{4+} 的离子半径有规律地减小，这与所谓镧系收缩现象相似。在锕系元素以化学键结合的化合物中，不仅有 $6d$ 电子，而且也有部分 $5f$ 电子参加反应；因而，它的化合价比镧系元素复杂多变。这样，有 $5f$ 及 $6d$ 电子亚层的元素，

* 在苏联通用的元素周期表中，主副族元素与我国通用周期表中主副族元素的划分正好相反。本书主副族元素多次出现，不一一加注。——中文版编者注

与仅有4f电子亚层的镧系元素相比,没有完全相似之处。

正像Д.И. Менделеев所指出的那样,按铀的一系列性质,它的确与钼、钨相似,并可以把它当作第六主族的边缘元素。这一两性化学性质——一方面属于新的稀土元素族(锕系元素),另一方面又属六主族(与Mo和W一起)——决定了铀的化学性质。在表生带,与稀土元素比较,铀更像六主族的元素。5f亚层电子的活动性,使铀和其它锕系元素都极易形成络合物。

在失去六个电子以后,铀原子具有惰性气体氡(86号)的轮廓。并因此具有亲石性:与氧的亲合力强,而与硫则弱;能在地壳上部的花岗岩中富集。金属铀的氧化还原电位 E_0 :在强酸性介质中为-1.8V(伏),在强碱性介质中为-2.17V。因此,金属铀分解水,不可能存在于表生带。

在化学中,已知有铀的二、三、四、五和六价化合物;在表生带,有铀的四价、六价化合物*,可能还有五价化合物。

四 价 铀

四价铀的离子半径为 $0.93 \text{ \AA}$; 钍的半径为 $0.96 \text{ \AA}$,与铀相似。因此,在深成矿物中,可以见到铀和钍的类质同像现象。四价铀也见于一系列复杂的钼酸盐、钨酸盐及稀土元素的各种氧化物和磷酸盐中。在这些矿物中,铀以类质同象置换TR(La—— $1.04 \text{ \AA}$, Ce—— $0.92 \text{ \AA}$)和Ca($0.94 \text{ \AA}$)。有时,铀还可以置换四价的Zr, W和Mo这类的阳离子。

* 三价铀不能存在于表生带,因为 U^{3+} 的标准氧化还原电位($U^{3+} \rightarrow U^{4+}$),在强酸性介质中为-0.61V,在强碱性介质中为-2.14V。因而 U^{3+} 分解水。

四价铀的离子电位 W/R [W —离子电荷(电价); R —离子半径] 为 4.3。因此, 在已知的 Гольдшмидт 图表中, 它位于阳离子一侧, 并靠近两性氧化物的边界线(如果离子电位处于 4.7—8.6 之间, 则元素为两性)。四价铀的这种离子电位值说明它有与钍近似的弱碱性性质。

四价铀离子 (U^{4+}) 仅在强酸溶液中存在; 当酸度下降时它发生水解, 并形成 UOH^{3+} 和 UO^{2+} 。自然界广泛存在的二氧化铀 (UO_2) 是难溶化合物。 UO_2 是暗褐色物质, 结构与萤石相似, 其晶胞参数 $a = 5.4705 \text{ \AA}$ 。据参考文献 [3], 在温度为 25°C 及一大气压条件下, 其溶度积 $[U^{4+}] \cdot [OH^-]^4 = 10^{-52}$ 。这一常数值相应于人工合成产物。实验数据表明, 由于铀矿物中存在三氧化铀和其它金属混合物, 它在水中的溶解度大于上述数值。 UO_2 易溶于酸性介质, 在碳酸介质中溶解度较差。在低温条件下, UO_2 的水合物(水化物) 逐渐变为 U_3O_8 , 它含有铀的两种组分。因此, 建议将其分子式写成 $UO_3 \cdot U_2O_5$ [37]。在氧的作用下, U_3O_8 易变为 UO_3 , 但当在氢气中加热时, 则又还原成 UO_2 。据同一资料, 铀—氧体系是相当复杂的, 其中包含许多非化学计量成分的广泛的化合物。

四价铀的硅酸盐溶于强酸; 在碱性溶液中的溶解度较差。在四价铀的化合物中, UCl_4 和 $U(SO_4)_2$ 易溶于水。因此, 在强酸性硫酸及盐酸介质中, 四价铀是稳定的。因为在自然界几乎没有强酸性盐酸水, 所以在自然条件下, 水溶液中的四价铀局限在强酸性硫酸水中。在硫酸盐酸性溶液中, 除了简单的铀的硫酸盐外, 还有络合物存在 [3]。在天然的酸性硫酸盐水中, 铀的长距离迁移的可能性受到氧化限制; 特别是在 Fe^{3+} 的影响下, 又受到中和作用的限制。但是, 短距离的