

海拉尔盆地地下水铀的分布特征及富集规律

张海阳²,高 柏^{1,2*},葛 勤²,华恩祥²,黄少华²,易 玲²,沈 威²,林聪业² (1.东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,江西 南昌 330013; 2.东华理工大学水资源与环境工程学院,江西 南昌 330013)

摘要: 通过采集海拉尔盆地地表水样品 12 件,地下水样品 67 件,运用 Durov 图、等值线图 and 铀形态计算理论,结合数理统计方法,分析研究区域地下水铀的分布特征和赋存形态,结果表明:海拉尔盆地赫尔洪德凹陷地区主要为 HCO_3^- -Ca-Na 型,蹉岗隆起、乌尔逊凹陷和贝尔凹陷地区主要为 Cl-Na 型和 HCO_3^- -Na 型,巴彦山隆起地区主要为 HCO_3^- -Na 型,红旗牧场和新宝力格凹陷主要为 Cl-Na 型.研究区域铀的分布范围为 17~425 $\mu\text{g/L}$,平均值为 80 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 70 $\mu\text{g/L}$,引发了区域地源性地下水铀污染问题.地下水中以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的主要形式存在,与 Eh 表现的氧化还原环境具有一致性,其中呼伦贝尔湖东南部属于地下水铀成矿有利区域.潜在铀成矿范围属于重碳酸铀酰占优势的 HCO_3^- 型含铀地下水,铀酰碳酸盐复合物应占主导地位,铀的溶解与 HCO_3^- 的增加有关,地下水中的铀存在参与碳酸盐岩和硫酸盐岩的混合溶滤作用的可能性, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 U_4O_9 和沥青铀矿等处于饱和状态,总 Fe 和 $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 浓度较低,各种水化学指标对铀富集具有指示意义,因此可将其视为潜在铀源的参考依据.

关键词: 海拉尔; 地下水; 铀; 水文地球化学

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)01-0223-09

The distribution and enrichment of Uranium in groundwater of Hailar Basin. ZHANG Hai-yang², GAO Bai^{1,2*}, GE Qin², HUA En-xiang², HUANG Shao-hua², YI Ling², SHEN Wei², LIN Cong-ye² (1.State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2.School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 223~231

Abstract: 12 surface water samples and 67 groundwater samples were collected from the Hailar Basin. The distribution characteristics and occurrence patterns of uranium in groundwater of samples were analyzed using Durov diagrams, contour maps, uranium form calculation theory, as well as mathematical statistics. Results show that the Helhongde sag area of the Hailar Basin is mainly HCO_3^- -Ca-Na type, the Wagang uplift, Wuerxun sag and Beier sag area are mainly Cl-Na type and HCO_3^- -Na type, and the Bayanshan uplift area was mainly HCO_3^- -Ca-Na type. Hongqi Ranch and Xinbaolige depression were mainly Cl-Na type. The distribution of uranium in the study area ranged from 17 to 425 $\mu\text{g/L}$, with an average of 80 $\mu\text{g/L}$ and a standard deviation of 70 $\mu\text{g/L}$, which may indicate a regional groundwater uranium pollution. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ and $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ are the dominate forms of uranium in groundwater, which is consistent with the redox environment of Eh, indicating a favorable environment for uranium mineralization in groundwater in the southeast of Hulunbuir Lake. Uranium mineralization prefers HCO_3^- type uranium-containing groundwater where uranyl bicarbonate is dominant, and the uranyl carbonate complex should be the dominate form. The dissolution of uranium is related to the increase of HCO_3^- . Uranium in groundwater may have participated in the mixed leaching of carbonate rock and sulfate rock. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, U_4O_9 and bituminous ore are in a saturated state, while the concentrations of total Fe and $(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ were low. Various water chemical indicators are indicative of uranium enrichment, so they can be regarded as references for potential uranium sources.

Key words: Hailar; groundwater; uranium; hydrogeochemistry

经济快速发展的同时,我国能源结构的不足和清洁能源发展短板等一系列问题日渐突出,核能作为高效清洁的新能源,备受关注^[1-2].传统勘探铀矿技术已经不能满足社会发展需求,开采成本低、环保、高效能的铀资源成为研究热点^[3].海拉尔盆地属于叠置于内蒙—大兴安岭古生代褶皱基底之上的中生代陆相沉积盆地^[4-6],也是外乌拉尔—蒙古地浸砂岩型铀成矿区域的组成部分,具备良好的铀成矿水文地质条件^[7-9].在完整的补给、径流和排泄系统

下,形成一定规模的层间氧化带及潜水氧化带条件^[10-11],同时丰富的浅部含氧水补给资源,为地下水的铀成矿提供了稳定的条件^[12-13].海拉尔盆地属于沉积盆地,地下水是主要的盆地流体,地下水的流动循环会对铀矿物质迁移造成巨大的影响^[14],因此对

收稿日期: 2020-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(资助项目:41162007;41362011);江西省重点研发计划(2018ACG70023)

* 责任作者, 教授, gaobai@ecit.cn

盆地进行地下水铀水文地球化学分析,以反应铀在地下水中的分布特征和富集规律,对铀矿的勘探^[15]具有重要参考意义.近年来针对该区域的研究主要从矿床地球化学的角度、铀成矿地质的条件、呼伦湖流域天然水离子的分析等方面表明潜水氧化带成矿潜力和基础水文地球化学特征^[13-14,17],针对干旱-半干旱地区潜水氧化带型的可地浸砂岩型铀矿,铀水文地球化学方面的研究工作甚少.

本文通过水文地球化学分析方法,研究区域地下水水化学环境、铀的分布特征和赋存形态,以期对区域潜在地下水铀赋存规律和潜在铀源提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

海拉尔盆地位于内蒙古自治区呼伦贝尔盟西部,东起大兴安岭西坡,西至呼伦湖及克鲁伦河流域,

南达贝尔湖一带并与蒙古国接壤,北与俄罗斯接壤.地理坐标东经 115°20′~120°10′,北纬 46°00′~49°50′,总面积 67670km²,其中我国境内的面积约 40550km².本文主要研究区为海拉尔盆地贝尔湖拗陷,研究区属于中温带大陆性季风气候区,冬季寒冷漫长、夏季温凉短促、春季干燥风大、秋季气温聚降,霜冻早.区内大小河流 16 条,总长 1293km,河网密度为 6%,外流水系均属额尔古纳河水系,主要包括海拉尔河和乌尔逊河,其中海拉尔河在研究区北部呈东西向横穿研究区.贝尔湖拗陷位于海拉尔盆地中西部,呈北东向展布,南部延入蒙古境内,在我国境内部分长 150km,北窄南宽(12~48km),面积约 7860km²,拗陷内有 5 个凹陷区,从北至南依次为赫尔洪德凹陷、红旗凹陷、新宝力格凹陷、乌尔逊凹陷和贝尔凹陷,其中乌尔逊凹陷又分为南次凹陷和北次凹陷,凹陷之间被高凸起或低凸起分割(图 1).

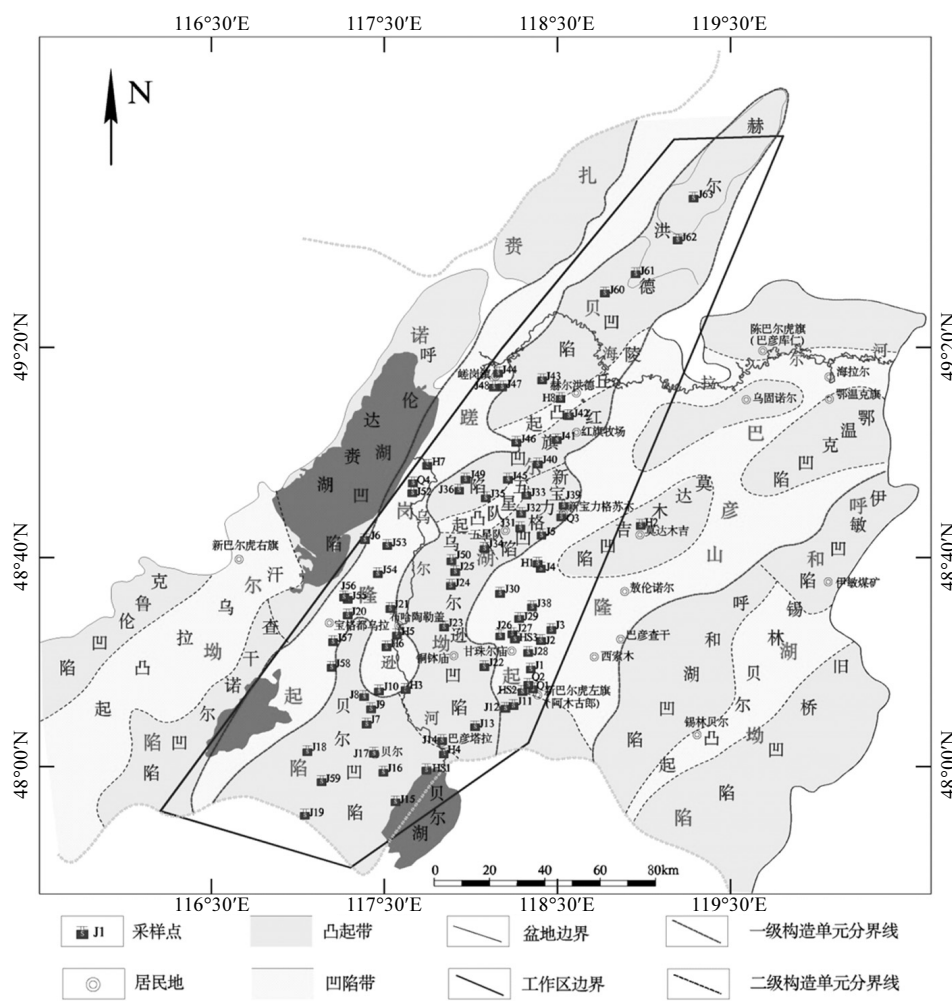


图 1 海拉尔盆地构造分区及采样点分布图
Fig 1 Map of tectonic partitions and location of sampling sites

1.2 样品采集

在收集研究区的构造、水文以及砂岩型铀矿地质资料的基础上,利用区域地质图和地形地质图,依据水体放射性监测及评价的基本要求,系统开展研究区地下水的野外调查和取样工作.研究区域水样品采集时间为2018年7~8月,共采集地表水样品12件,地下水样品67件(其中泉水样品4件),样品采集点分布如图1,分别用500mL聚乙烯瓶,取样前先用去离子水清洗3次,洗井抽水充分后进行取样,用待采水样清洗聚乙烯瓶2~3次,保证采样瓶充满水,并密封保存.采样24h内,在室内用0.45 μ m的滤膜进行过滤,分别装满50mL的聚乙烯瓶.对阳离子样品,采用HNO₃酸化至pH<2.为了保证样品储存期间不受影响,所有的样品均放入冷藏箱(4~5℃)中保存,减少微生物的增长.在采样过程中进行样品水化学参数pH值、Eh、TDS等现场测试,并对水质、颜色等感官特征描述,详细记录地下水的埋深、使用等相关信息,拍照存档,为后期进一步数据分析准备基础材料.

1.3 样品室内测试分析

碳酸根(CO₃²⁻)和重碳酸根(HCO₃⁻)采用酸碱指示剂滴定法进行现场测试.将待测水样经离心、0.22 μ m滤膜过滤、5%硝酸酸化至pH<2.0,Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、总Fe、U元素采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES: ICAP-6300)进行测试,ICP-OES: ICAP-6300工作条件为:泵速12r/min,手动样品引入,提升延时15s,RF功率1.2kW,使用轴向、径向观察方式,雾化气流量0.7L/min,等离子体气流量12.0L/min,辅助气流量1.00L/min,观察高度15mm,元素波长Na⁺(589.59nm)、K⁺(766.49nm)、Ca²⁺(317.93nm)、Mg²⁺(279.08nm)、总Fe(259.94nm)、U(409.01nm),元素最低检出限Na⁺(0.02mg/L)、K⁺(0.06mg/L)、Ca²⁺(0.003mg/L)、Mg²⁺(0.02mg/L)、总Fe(0.002mg/L)、U(0.1mg/L),配置Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe(标准样品编号:GNM-M265077-2013,相对扩展不确定度1.4%)、U(标准样品编号:GBW(E)080173,相对扩展不确定度小于 $\pm$ 2.0%)混合标准溶液,校准仪器标准工作曲线相关系数大于0.9999后检测待测样品,样品加标回收率范围为96%~103%.将所取样品稀释至合适倍数待测,经预处理Na⁺柱去除水样重金属离子低于2mg/L,用0.22 μ m滤膜过滤,离子色谱仪自

动发生器EGC-III在线自动生成KOH淋洗液,设置淋洗液浓度为20mmol/L,流速为1.2mL/min,抑制电流为75mA,进样体积为25 μ L,阴离子的测试项目包括F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻.所有数据统计分析均使用Excel 2007(Microsoft Office)和SPSS18.0进行,实验分析图使用Origin8.0和AquaChem V3.7制作.

2 结果与讨论

2.1 研究区地下水水环境特征分析

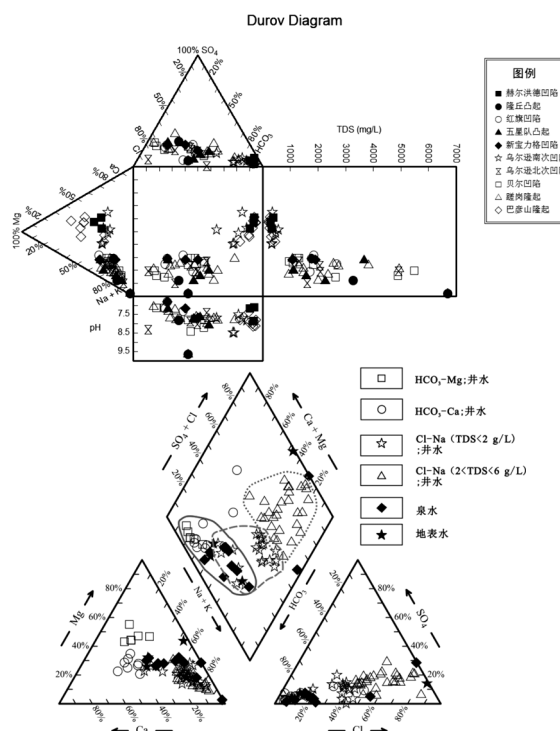


图2 研究区水样 Durov 图和 Piper 三线图

Fig.2 Durov and Piper diagrams of water samples in the study area

为了描绘地下水的水化学特征,绘制了 Durov 图和 Piper 三线图^[18-20].如图2所示,水样中Cl⁻和HCO₃⁻为主要阴离子,63%水样类属TDS低于1000mg/L的淡水,36%水样TDS分布在1000~2000mg/L以下为微咸水.对于微咸水,阴离子的浓度彼此接近,表明是混合类型的地下水.水样中SO₄²⁻平均值为146mg/L,标准偏差为185mg/L,Na⁺平均值为336mg/L,标准偏差为314mg/L,极小部分水样品的TDS(总溶解固体)含量大于3000mg/L.根据Durov图(Durov 1948),研究区域的格尔洪德凹陷地区主要为HCO₃-Ca-Na型,蹉岗隆起、乌尔逊凹陷和贝尔凹陷地区主要为Cl-Na型和HCO₃-Na型,巴彦山隆起地

区主要为 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型,红旗牧场和新宝力格凹陷主要为 Cl-Na 型.TDS 含量在空间上与研究区域的强蒸发条件和补给水的质量密切相关^[21-22],咸淡水通常存在于呼伦湖东南部陡岗隆起地区,地下水从边界流入的 TDS 均大于 3000mg/L.

2.2 研究区地下水铀分布特征

目前海拉尔地区地下水的含铀状况有少量的统计工作,通过对比分析 Eh-U-TDS 等值线图,水样中天然铀的分布范围为 17~425 $\mu\text{g/L}$,平均值为 80 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 70 $\mu\text{g/L}$,71%的水样已远远超过世界卫生组织现行饮用水的限值 30 $\mu\text{g/L}$ ^[23-25].由 Eh 等值线图(图 3a),地下水的 Eh 分布范围较大,区间为-133~358mV,地下水波动的 Eh 分布特征,为氧化还原交替带的出现提供条件,也是砂岩型铀成矿所需的必要水文地球化学环境,可见氧化带(铀平均值 63 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 71 $\mu\text{g/L}$)<过渡带(铀平均值 96 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 94 $\mu\text{g/L}$),过渡带具有明显铀富集的特征.地表水碱

度较高时,氧化还原电位(Eh)为 73~268mV,表现为溢流区,地表水较低时,氧化还原电位(Eh)为 73~194mV,外侧径流表现为补给区,氧化还原电位(Eh)大于 200mV 时,呈强氧化性.研究区地下水,从西南东三面向西北方向汇集,受补径排条件及构造断裂的影响,地下水的成因较为复杂.由铀的等值线分布(图 3b),可以看出,地下水的铀浓度整体较高,且靠近呼伦贝尔湖的区域大于 300 $\mu\text{g/L}$,呈现局部异常高值.呼伦湖附近分布着丰富的沼泽和湖泊,属于局部排泄源区,是地下水铀成矿的有利位置.结合水化学类型分布,可见 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (平均值 54 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 19 $\mu\text{g/L}$)< $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (平均值 76 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 60 $\mu\text{g/L}$)< Cl-Na (平均值 101 $\mu\text{g/L}$,标准偏差为 97 $\mu\text{g/L}$),铀的含量逐渐增高,指示年龄较老的地下水铀含量较高.整体上,随着地下水径流途径的增加,地下水的 TDS 分布规律显著,具体表现为补给径流区较低,排泄区较高,局部可达到 54g/L(图 3c).

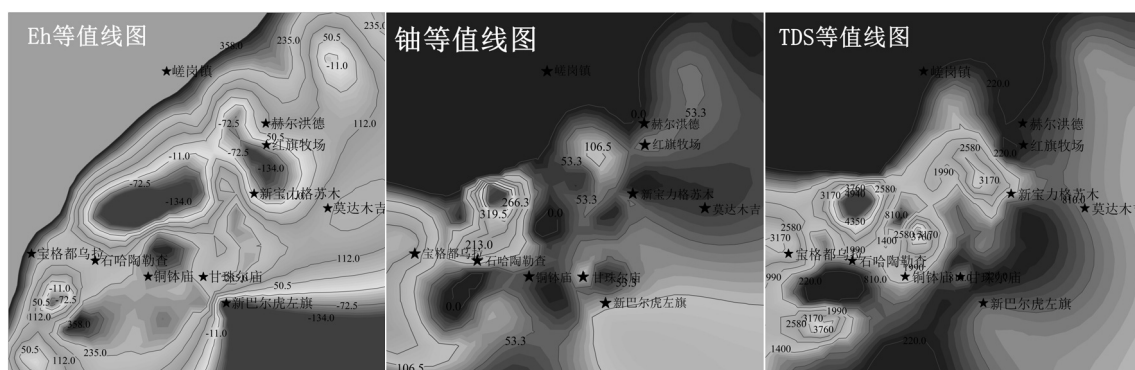


图3 研究区域 Eh、U 浓度和 TDS 等值线图

Fig.3 Contour maps of Eh, U concentration, and TDS in the study area

结合图 2 可知,研究区地下水可以分为 3 种主要类型: $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型和 Cl-Na 型地下水带。(1) $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型地下水带.海拉尔盆地地下水整体流向是由东西南向中间汇集,向西北排出,最后注入额尔古纳河.贝尔凹陷、巴彦山隆起的西南缘地下水的水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, TDS 小于 1g/L,分布区间为 255~564mg/L 呈弱碱性, pH 为 7.12~8.17,除了 J42、J43 处 Eh 较低,其余水样 Eh 较高,地下水处于强氧化带,径流强烈,有利于铀的溶解与迁移,吻合补给区的地下水化学特征.该水带铀浓度较低,而 J42、J43 处位于陵丘凸起的两侧,

可能来源于径流较为缓慢的深层还原地下水,造成地下水 Eh 值较低。(2) $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型地下水带.分布于嵯岗至东乌尔珠、贝尔凹陷东南缘、新巴尔虎左旗-新宝力格苏木以北及布哈陶勒盖地区,也是研究区泉水样品的主要化学类型,说明采样区泉水的排泄并不是最终地下水的排泄路径,而是中间产物.地下水 TDS 整体小于 1g/L,少数大于 1g/L,分布范围为 272~1881g/L.水样碱度较高,pH 值最高达 9.88,Eh 整体大于 0,J32、J34、J36、J37、J45、J61 地下水 Eh 小于 0,且 TDS 均大于 1g/L,考虑到研究区构造断裂作用强烈,可能是深部高 TDS 水向上渗出,与原有含

水层地下水混合形成。(3)高矿化的 Cl-Na 型地下水带。主要分布于坳陷和断陷排泄区,这些地方的地貌主要是湖泊和沼泽,径流不畅,离子交替作用不强,而蒸发浓缩用非常强,再加上某些地段因构造断裂作用,深部高 TDS 的水向上渗出,因而造成了这些地段的高 TDS 和氯化物型地下水。

2.3 研究区地下水铀的富集形态

表 1 水样中铀的存在形态分布(%)

Table 1 The speciation distributions of uranium in water samples (%)

采样 编号	pH 值	C _U (ug/L)	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	UO ₂ CO ₃	UO ₂ (OH) ₂ ⁻	水化学 类型
J13	7.84	43	64.14	35.79	0.074	0.028	HCO ₃ -Ca
J11	7.70	77	62.65	37.22	0.094	0.018	HCO ₃ -Ca
J12	7.71	31	52	47.78	0.162	0.04	HCO ₃ -Ca
J42	7.53	66	51.37	48.41	0.173	0.013	HCO ₃ -Ca
J60	7.19	52	36.55	62.99	0.433	0.006	HCO ₃ -Ca
J63	7.12	25	32.85	66.57	0.542	0.006	HCO ₃ -Ca
J29	8.17	74	70.2	29.71	0.051	0.012	HCO ₃ -Mg
J01	8.14	37	69.58	30.28	0.044	0.086	HCO ₃ -Mg
J03	7.96	44	65.87	34.00	0.046	0.063	HCO ₃ -Mg
J27	7.90	74	61.25	38.61	0.086	0.051	HCO ₃ -Mg
J38	8.63	71	95.78	4.19	0.001	0.01	HCO ₃ -Na
J54	8.03	115	92.66	7.33	0.004	0.002	HCO ₃ -Na
J32	8.12	48	92.62	7.39	0.003	0.002	HCO ₃ -Na
J21	7.71	257	90.57	9.39	0.006	0	HCO ₃ -Na
J04	7.92	34	88.39	11.60	0.007	0.002	HCO ₃ -Na
J48	7.81	33	87.68	12.29	0.009	0.001	HCO ₃ -Na
J30	7.80	51	81.86	18.10	0.021	0.004	HCO ₃ -Na
J36	7.32	52	79.48	20.50	0.033	0	HCO ₃ -Na
J16	7.77	105	79.34	20.62	0.027	0.005	HCO ₃ -Na
J15	7.97	57	77.21	22.75	0.026	0.014	HCO ₃ -Na
J58	7.76	97	73.84	26.11	0.044	0.009	HCO ₃ -Na
J26	7.80	63	70.2	29.71	0.051	0.012	HCO ₃ -Na
J59	-	165	62.12	37.75	0.126	0.002	HCO ₃ -Na
J47	7.26	34	57.66	42.16	0.16	0.002	HCO ₃ -Na
J61	7.10	45	52.88	46.86	0.221	0.001	HCO ₃ -Na
J14	7.86	67	57.67	42.11	0.126	0.083	Cl-Ca
J19	8.43	44	95.73	4.29	0.001	0.005	Cl-Na
J23	8.05	66	92.87	7.11	0.003	0.002	Cl-Na
J24	7.90	107	91.96	8.05	0.005	0.001	Cl-Na
J46	7.84	124	91.4	8.59	0.006	0.001	Cl-Na
J35	7.75	40	91.21	8.76	0.006	0.001	Cl-Na
J20	7.71	137	87.95	12.04	0.013	0.002	Cl-Na
J18	7.80	206	87.23	12.76	0.012	0.002	Cl-Na
J56	7.76	172	86.67	13.31	0.015	0.003	Cl-Na
J17	7.75	96	80.93	19.03	0.025	0.004	Cl-Na
J57	7.63	110	79.75	20.23	0.03	0.003	Cl-Na
J55	7.79	57	79.52	20.43	0.029	0.007	Cl-Na
J52	7.26	425	79.17	20.78	0.052	0.001	Cl-Na
J41	-	46	76.55	23.37	0.047	0.001	Cl-Na
J31	7.70	75	74.13	25.79	0.047	0.007	Cl-Na
J49	7.33	21	72.94	26.98	0.069	0.001	Cl-Na

为了研究铀在地下水中与碳酸盐岩(方解石和白云石)和硫酸盐岩(石膏和芒硝)的平衡情况^[26],采用 PHREEQC 计算了各地下水铀存在形式和铀矿物饱和指数,计算结果如表 1 和图 4e 所示.由表 1 可知,地下水铀富集分布于点位 J19、J21、J23、J24、J32、J35、J38、J46、J54 中, UO₂(CO₃)₃⁴⁻均高于 90%,结合图 4d 所示情况,当 (Ca²⁺+Mg²⁺)浓度较高时,呼伦贝尔湖东南部铀浓度较高区域地下水碳酸盐岩导致 UO₂(CO₃)₃⁴⁻处于近饱和状态,故铀可能与方解石或白云石共沉淀,主要为 Ca₂UO₂(CO₃)₃ 形式^[27],铀酰可能被吸附到沉淀的方解石上,通过参与方解石结构,在二次结晶过程中取代 Ca²⁺.地下水铀富集分布点位为 J32、J35、J36、J41、J42、J46、J49、J52、J59、J61,U₄O₉(C)和沥青铀矿均达到饱和状态 (SI>0),对应的水化学类型为 HCO₃-Na 和 Cl-Na,为铀的富集提供合适场所.根据图 3b 可知,整体上非铀集中分布区域,地下水沥青铀矿及某些过渡态铀氧化物的饱和指数均小于零,即这部分铀矿物在地下水样中均处于不饱和状态,硫酸盐岩和铀处于溶解淋滤的状态,其主要为还原过渡带,不具备铀成矿的水文地质条件,导致(Ca²⁺+Mg²⁺)浓度较高,影响铀的富集,符合该部分水样铀分布特征。

2.4 研究区地下水铀的富集影响因素

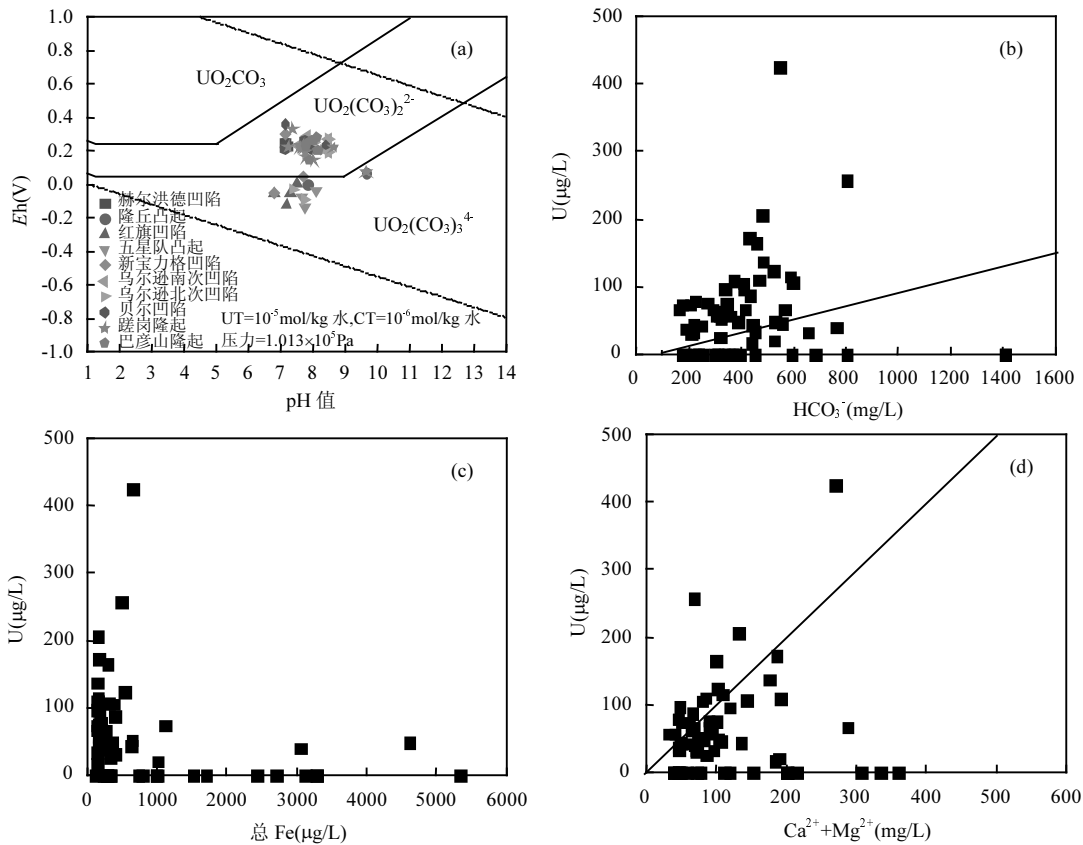
根据水化学参数的统计特征值表(表 2)可知,河水、湖水、地下水、泉水之间的阴阳离子浓度存在显著差异,河水和地下水阴阳离子浓度主次顺序依次为 HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻,Na⁺+K⁺>Ca²⁺>Mg²⁺,河水和地下水 HCO₃⁻平均含量为 0.434g/L 和 0.414g/L, Na⁺+K⁺平均含量为 0.356g/L 和 0.342g/L.湖水和泉水阴阳离子浓度主次顺序依次为 Cl⁻>SO₄²⁻>HCO₃⁻,Na⁺+K⁺>Mg²⁺>Ca²⁺,湖水和泉水 Cl⁻平均含量为 23.3g/L 和 7.75g/L,Na⁺+K⁺平均含量为 13.2g/L 和 2.71g/L,说明两者阴阳离子浓度存在显著差异.河水、湖水和泉水变异系数大于 1.5 的水化学参数较多于地下水,尤以 Cl⁻、SO₄²⁻和 Na⁺+K⁺最为突出,河水中 Cl⁻和 Na⁺+K⁺可达 2.06 和 1.91,表明河水、湖水和泉水中 SO₄²⁻和 Na⁺+K⁺受外界环境的影响较强,稳定性较差,加之地表水样较少、研究区域大,故后续分析以地下水为主。

表 2 水样化学性质的统计分析结果

Table 2 Statistical analysis of the chemical parameters of water samples

水体类型	特征值	Na ⁺ +K ⁺ (g/L)	Ca ²⁺ (g/L)	Mg ²⁺ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)	HCO ₃ ⁻ (g/L)	TDS (g/L)	EC (s/m)	Eh (V)	pH 值
河水	Max	2.14	0.04	0.05	1.13	0.14	1.41	0.50	0.14	0.27	8.36
	Min	0.04	0.01	0.02	0.01	0.00	0.18	0.24	0.03	0.07	7.53
	Mean	0.36	0.03	0.03	0.18	0.03	0.43	0.38	0.08	0.19	7.88
	SD	0.68	0.01	0.01	0.36	0.04	0.39	0.08	0.04	0.06	0.23
	CV	1.91	0.33	0.45	2.06	1.75	0.90	0.21	0.52	0.33	0.03
湖水	Max	52.50	0.08	11.08	93.27	50.72	0.94	1.08	0.15	0.24	8.17
	Min	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.35	0.26	0.03	0.09	7.70
	Mean	13.24	0.05	2.80	23.36	12.70	0.60	0.64	0.08	0.17	7.95
	SD	22.67	0.02	4.78	40.36	21.95	0.23	0.35	0.05	0.06	0.20
	CV	1.71	0.51	1.71	1.73	1.73	0.39	0.54	0.62	0.32	0.03
地下水	Max	1.48	0.23	0.20	2.58	0.93	0.85	4.94	0.70	0.36	8.63
	Min	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.09	0.24	0.03	-0.13	6.83
	Mean	0.34	0.06	0.05	0.40	0.15	0.41	1.49	0.21	0.15	7.51
	SD	0.32	0.04	0.04	0.53	0.19	0.17	1.18	0.17	0.13	0.38
	CV	0.92	0.67	0.73	1.35	1.27	0.41	0.79	0.79	0.88	0.05
泉水	Max	10.60	0.55	4.60	30.92	6.98	0.80	0.76	0.10	0.23	7.70
	Min	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.22	0.42	0.02	0.01	6.70
	Mean	2.71	0.16	1.17	7.75	1.76	0.44	0.63	0.05	0.12	7.35
	SD	4.56	0.22	1.98	13.38	3.01	0.22	0.15	0.04	0.11	0.39
	CV	1.68	1.36	1.70	1.73	1.71	0.51	0.24	0.71	0.93	0.05
总计	Max	52.50	0.55	11.08	93.27	50.72	1.41	4.94	0.70	0.36	8.63
	Min	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.09	0.24	0.02	-0.13	6.70
	Mean	1.13	0.06	0.25	1.93	0.86	0.43	1.29	0.18	0.16	7.60
	SD	5.98	0.07	1.34	10.97	5.74	0.21	1.13	0.16	0.12	0.39
	CV	5.15	1.08	5.41	5.69	6.67	0.50	0.88	0.88	0.79	0.05

注:Max为最大值、Min为最小值、Mean为平均值、SD为标准偏差、CV为变异系数。



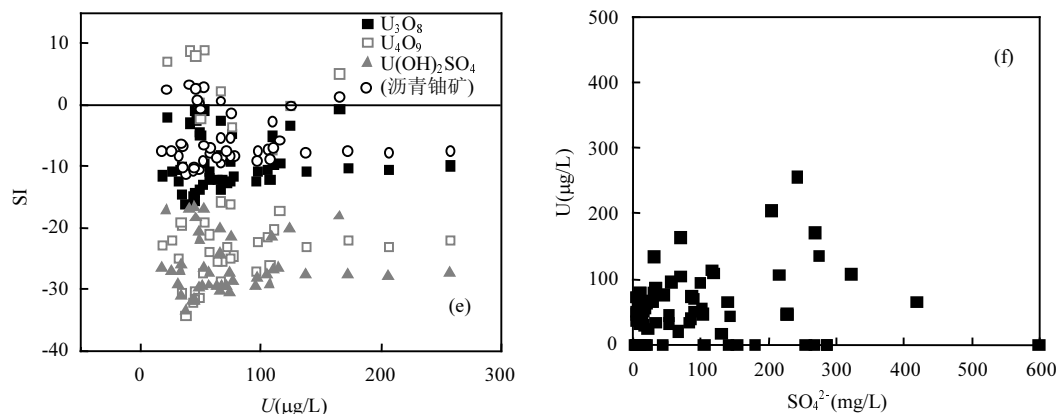


图4 (a) Eh-pH^[28]; (b) U-HCO₃⁻; (c) U-总铁; (d) U-(Ca²⁺+Mg²⁺); (e) U-SI^[29]; (f) U-SO₄²⁻
Fig.4 (a) Eh-pH; (b) U-HCO₃⁻; (c) U-total iron; (d) U-(Ca²⁺+Mg²⁺); (e) U-SI; (f) U-SO₄²⁻

铀具有重要的氧化还原化学性质,常与许多其他元素循环(如硫、碳、铁和锰)同时发生相互作用,因此通过对比铀与各元素的潜在联系,对地下水 U 的赋存规律进行了预测^[30].在铀水文地球化学环境中,铀络合物的迁移率主要受 pH 值和配体浓度的控制^[31].通过对 U-C-H₂O 系统在标准气压下 10℃和 25℃进行热力学计算(图 4a),可知 HCO₃⁻含量对铀的迁移影响较大,HCO₃⁻与 UO₂²⁺配体形成稳定的碳酸盐络合物,以 UO₂(CO₃)₂²⁻和 UO₂(CO₃)₃⁴⁻形式表现,UO₂CO₃ 存在于氧化和相对较低的 pH 值条件下^[32-33].结合图 4b 可以看出,由于 HCO₃⁻类型的碱性很强,故研究范围内铀酰碳酸盐复合物应占主导地位,铀的溶解与 HCO₃⁻的增加有关.氧化铁及其黏土矿物表面极易形成一层电解质溶液,一定程度上限制了地下水中溶解的铀浓度.pH 值在 5~6 时,氧化铁强烈吸附 UO₂OH⁺和(UO₂)₃(OH)⁵⁺,其中无定形氢氧化铁对其的吸附最大,pH>8 时,使得铀酰强烈吸附到沉淀的水合三氧化二铁(HFO)上^[34-35],铀的表现形式主要为 HFO-U.如图 4c 所示,地下水中溶解 Fe 的浓度较高时,导致 U(VI)还原和沉淀,故铀的浓度较低,分布范围较小.地下水处于水-岩相互作用的早期阶段,铀元素不断富集,随着(Ca²⁺+Mg²⁺)的降低,地下水中溶解的铀浓度分布越集中.对于重碳酸铀酰占优势的 HCO₃ 型含铀地下水,当水的 pH>8.3 时,水中铀以 UO₂(CO₃)₃⁴⁻的形式占优势;当 pH 值为 6.6~8.3 时,水中铀以 UO₂(CO₃)₂²⁻的形式占优势;当 pH 值为 4~6.6 时,水中铀以 UO₂(CO₃)⁰的形式占优势^[23].如图 4e 和图 4f 所示,由于硫的生态作用循环本质上与元素硫-硫化物-硫酸盐之间的化学转变有

关,硫酸盐大于 200mg/L 后,铀分布区域离散程度明显增大,表明铀相在地下水中的地球化学行为受到硫循环的影响,通常不以硫酸盐形态为主导且其硫酸盐形态比例较为稳定.根据表 2 可知,研究区地下水的 pH 值分布区间为 7.1~9.88,呈弱碱性,地下水中以 UO₂(CO₃)₃⁴⁻和 UO₂(CO₃)₂²⁻的主要形式存在,铀在地下水中的赋存符合水文地球化学行为,受到 Fe 和 (Ca²⁺+Mg²⁺)浓度的影响.

3 结论

3.1 研究区地下水的水化学类型呈现为明显的分区特征,HCO₃-Ca-Mg(平均值 54μg/L)<HCO₃-Na(平均值 76μg/L)<Cl-Na(平均值 101μg/L),铀的分布范围为 17~425μg/L,平均值为 80μg/L.

3.2 氧化还原过渡带地下水铀的平均浓度高达 96μg/L,Eh 分布区间为-133~358mV,为砂岩型铀成矿提供了必要的氧化还原条件,主要以 UO₂(CO₃)₃⁴⁻和 UO₂(CO₃)₂²⁻的主要形式存在,与 Eh 表现的氧化还原环境具有相似性,呼伦贝尔湖东南部是地下水铀成矿的有利位置.

3.3 沥青铀矿和 U₄O₉(C)均达到饱和状态(SI>0),对应的水化学类型为 HCO₃-Na 和 Cl-Na,为铀的富集提供合适场所,地下水中铀的富集和赋存形态受到 Fe 和 (Ca²⁺+Mg²⁺)浓度的影响.

参考文献:

- [1] 马汉峰.内蒙古新巴尔虎右旗克伦断陷地浸砂岩型铀矿成矿地球化学作用研究 [D]. 北京:核工业北京地质研究院, 2004.
Ma H. Research on geochemical process of sandstone type uranium metallogeny in Kelulun Downfaulted Basin, Xinbaerhuyouqi, Inner

- Mongolia [D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 2004.
- [2] Riedel T, Kübeck C. Uranium in groundwater—a synopsis based on a large hydrogeochemical data set [J]. *Water Research*, 2018,129:29–38.
- [3] 沈 威,高 柏,章艳红,等.临水河天然放射性核素调查及健康风险评估 [J]. *科学技术与工程*, 2019,(19):59.
- Shen W, Gao B, Zhang Y, et al. Natural radionuclide survey and health risk assessment in Linshui River [J]. *Science, Technology and Engineering*, 2019,(19):59.
- [4] 张 帆.海拉尔盆地构造特征与构造演化 [D]. 吉林长春:吉林大学地球科学学院, 14r56, 2007.
- Zhang F. Structural characteristics and tectonic evolution of Hailaer Basin [D]. Changchun, Jilin: College of Earth Sciences, Jilin University, 14r56, 2007.
- [5] 揭异新,袁月琴,王 斌.海拉尔盆地乌尔逊-贝尔凹陷白垩系原油地球化学特征及油源对比 [J]. *石油实验地质*, 2007,29(1):82–87.
- Jie Y, Yuan Y, Wang B. Geochemical characteristics and oil source correlation of Cretaceous crude oil in Wuerxun-Beier Sag of Hailar Basin [J]. *Petroleum Experimental Geology*, 2007,29(1):82–87.
- [6] 何 忱,荣 辉,黄 琨,等.伊犁盆地地下水水文地球化学特征与铀成矿条件分析 [J]. *安全与环境工程*, 2019,(1):7–13,25.
- He Y, Rong H, Huang K, et al. Analysis of groundwater hydrogeochemical characteristics and uranium metallogenic conditions in Yili Basin [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2019,(1):7–13,25.
- [7] 易 玲,高 柏,刘媛媛,等.铀矿区周边水体典型核素污染特征及风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(12):5342–5351.
- Yi L, Gao B, Liu Y, et al. typical radionuclide pollution characteristics and risk assessment of water around uranium mine area [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(12):5342–5351.
- [8] 卫三元,郭 华,刘红旭.海拉尔盆地砂岩型铀成矿水文地质条件分析 [J]. *世界核地质科学*, 2003,(3):3003.
- Wei S, Guo H, Liu H. Analysis of hydrogeological conditions of sandstone-type uranium mineralization in Hailar Basin [J]. *World Science of Nuclear Geology*, 2003,(3):3003.
- [9] 钟延秋,徐庆霞,谷社峰.航空放射性测量资料在成矿远景预测中的应用—以海拉尔盆地砂岩型铀矿为例 [J]. *地质与资源*, 2010, 19(4):319–324.
- Zhong Y, Xu Q, Gu S. Application of aerial radioactivity measurement data in metallogenic prospect prediction — Taking sandstone-type uranium deposits in Hailar Basin as an example [J]. *Geology and Resources*, 2010,19(4):319–324.
- [10] 马汉峰,罗 毅,王明太,等.内蒙古克鲁伦断陷盆地可地浸砂岩型铀矿成矿条件分析 [J]. *铀矿地质*, 2006,22(2):83–89.
- Ma H, Luo Y, Wang M, et al. analysis of metallogenic conditions of in-situ leachable sandstone-type uranium deposits in Kelulun Fault Basin, Inner Mongolia [J]. *Uranium Geology*, 2006,22(2):83–89.
- [11] 赵忠华.中国北东部中生代盆地地浸砂岩型铀成矿条件及找矿方向 [J]. *地质与资源*, 2003,12(1):36–41,60.
- Zhao Z. Metallogenic conditions and prospecting direction of in-situ leaching sandstone-type uranium deposits in mesozoic and cenozoic basins in eastern China [J]. *Geology and Resources*, 2003,12(1):36–41,60.
- [12] 逢 玮.吐哈盆地水文地球化学分带与铀矿化关系浅析 [J]. *新疆地质*, 1997,(3):261–268.
- Pei W. Analysis on the relationship between hydrogeochemical zoning and uranium mineralization in Turpan-Hami Basin [J]. *Xinjiang Geology*, 1997,(3):261–268.
- [13] 刘 庆,阳正勇,周文博,等.海拉尔盆地贝尔湖凹陷铀成矿地质条件分析 [J]. *中国核学会 2015 年学术年会*, 2015:127–131.
- Liu Q, Yang Z, Zhou W, et al. Analysis of uranium metallogenic geological conditions in Beierhu Depression, Hailar Basin [J]. *Annual Conference of Chinese Nuclear Society*, 2015:127–131.
- [14] 王润红,刘红旭,郭 华,等.查干诺尔盆地地下水中铀和伴生元素特征及其研究意义 [J]. *世界核地质科学*, 2009,26(2):3345–0.
- Wang R, Liu H, Guo H, et al. Characteristics and research significance of uranium and associated elements in groundwater of Chagannuoer Basin [J]. *World Science of Nuclear Geology*, 2009,26(2):3345–0.
- [15] 丁 鼎.海拉尔盆地地层水分析 [J]. *中国新技术新产品*, 2015, (7):169–169.
- Ding D. Analysis of Formation Water in Hailar Basin [J]. *China New Technology and New Products*, 2015,(7):169–169.
- [16] 韩知明,贾克力,孙 标,等.呼伦湖流域地表水与地下水离子组成特征及来源分析 [J]. *生态环境学报*, 2018,27(4):744–751.
- Han Z, Jia K, Sun B, et al. Ion composition and source analysis of surface water and groundwater in Hulun Lake Basin [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2018,27(4):744–751.
- [17] 韩知明.呼伦湖流域水体氢氧同位素与水化学特征研究 [D]. 内蒙古农业大学, 2018.
- Han Z. Study on hydrogen and oxygen isotopes and hydrochemical characteristics of water in Hulun Lake Basin [D]. Inner Mongolia Agricultural University, 2018.
- [18] Webster J G, Brown K L, Vincent W F. Geochemical processes affecting meltwater chemistry and the formation of saline ponds in the Victoria Valley and Bull Pass region, Antarctica [J]. *Hydrobiologia*, 1994,281(3):171–186.
- [19] Marandi A, Shand P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram [J]. *Applied Geochemistry*, 2018,97:209–212.
- [20] Zhang F, Jin Z, Yu J, et al. Hydrogeochemical processes between surface and groundwaters on the northeastern Chinese Loess Plateau: implications for water chemistry and environmental evolutions in semi-arid regions [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015,159: 115–128.
- [21] 吴 用,史小红,赵胜男,等.内蒙古高原 3 大典型湖泊水化学特征及其控制因素分析 [J]. *生态环境学报*, 2015,24(7):1202–1208.
- Wu Y, Shi X, Zhao S, et al. Analysis of hydrochemical characteristics and controlling factors of three typical lakes in Inner Mongolia Plateau [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015,24(7):1202–1208.
- [22] 梁丽娥,李畅游,史小红.2015 年 8 月呼伦湖水化学特征 [J]. *湿地科学*, 2016,14(6):936.
- Liang Li, Li C, Shi X. Hydrochemical characteristics of Hulun Lake in August 2015 [J]. *Wetland Science*, 2016,14(6):936.
- [23] 史维浚,孙占学.应用水文地球化学原理 [M]. 北京:原子能出版社, 2005:77–78.
- Shi W, Sun Z. Applied hydrogeochemistry principle [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2005:77–78.

- [24] Edition F. Guidelines for drinking-water quality [J]. WHO Chronicle, 2011,38(4):104-8.
- [25] Li P, Wu J, Qian H. Hydrochemical appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes and the major influencing factors: a case study in and around Hua County, China [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2016,9(1):15.
- [26] 李会亚,冯 起,陈丽娟,等.民勤绿洲灌区地下水水化学特征及其演化驱动机理 [J]. 干旱区研究, 2017,34(4):733-740.
- Li H, Feng Q, Chen L, et al. Groundwater hydrochemical characteristics and evolution driving mechanism in Minqin Oasis Irrigation Area [J]. Arid Area Research, 2017,34(4):733-740.
- [27] 成建军,郭丽超,李书海.伊犁盆地南缘铀水文地球化学特征及地下水铀成矿作用 [J]. 现代矿业, 2017,33(3):73-76.
- Cheng J, Guo L, Li S. hydrogeochemical characteristics of uranium and uranium mineralization in groundwater in the southern margin of Yili Basin [J]. Modern Mining, 2017,33(3):73-76.
- [28] Montúfar J C B, Cortés M R, Cortés I A R, et al. Uranium-series isotopes transport in surface, vadose and ground waters at San Marcos uranium bearing basin, Chihuahua, Mexico [J]. Applied Geochemistry, 2012,27(6):1111-1122.
- [29] Guo H, Jia Y, Wanty R B, et al. Contrasting distributions of groundwater arsenic and uranium in the western Hetao basin, Inner Mongolia: Implication for origins and fate controls [J]. Science of the Total Environment, 2015,541:1172-1190.
- [30] Geerd A. Smidt, Rula Hassoun, Lothar Erdinger, et al. Uranium in German tap and groundwater – Occurrence and origins [J]. Springer Geology, 2011:807-820.
- [31] Wu Y, Wang Y, Xie X. Occurrence, behavior and distribution of high levels of uranium in shallow groundwater at Datong basin, Northern China [J]. Science of the Total Environment, 2014,472:809-817.
- [32] Zhang B, Wang X, Zhou J, et al. Regional geochemical survey of concealed sandstone-type uranium deposits using fine-grained soil and groundwater in the Erlan basin, North-East China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020,216:106573.
- [33] Dutova E M, Nikitenkov A N, Pokrovskiy V D, et al. Modelling of the dissolution and reprecipitation of uranium under oxidising conditions in the zone of shallow groundwater circulation [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2017,178:63-76.
- [34] Alam M S, Cheng T. Uranium release from sediment to groundwater: influence of water chemistry and insights into release mechanisms [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2014,164:72-87.
- [35] Liesch T, Hinrichsen S, Goldscheider N. Uranium in groundwater—fertilizers versus geogenic sources [J]. Science of the Total Environment, 2015,536:981-995.

作者简介: 张海阳(1995-),男,安徽安庆人,硕士研究生,研究方向为地下水科学与工程。