

南沙群岛及其邻近海域 铀钍沉积特征和年代研究

Study on Uranium Thorium Sedimentary Characteristics and
Chronology of Nansha Islands and Adjacent Sea Area

中国科学院南沙综合科学考察队



588

海洋出版社

南沙群岛及其邻近海域铀钍 沉积特征和年代研究

**'Study on Uranium Thorium Sedimentary Characteristics and
Chronology of Nansha Islands and Adjacent Sea Area**

中国科学院南沙综合科学考察队

海 洋 出 版 社

1996 年 · 北京

内 容 简 介

《南沙群岛及其邻近海域铀钍沉积特征和年代研究》是一部阐述南海水质、底质表层及柱状样(包括钻孔)等样品中铀钍分布及沉积迁移特征,运用海洋沉积学各种测试分析技术获得该海域相当丰富的各学科第一手科学资料,在以可靠年代学数据为依托,综合分析各学科有关资料的前提下,提出铀含量与古气候演化关系,得出南海南、北陆坡沉积物中全新世和晚更新世沉积层位界线等有意义的认识的专著。本著作可供从事海洋沉积学、沉积地球化学和第四纪地质学等学科的科研、生产部门的科技人员参阅,亦可供大专院校师生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

南沙群岛及其邻近海域铀钍沉积特征和年代研究/中国科学院南沙综合科学考察队编. —北京:海洋出版社,1996.3
ISBN 7-5027-4028-7

I. 南… II. 中… III. ①铀钍矿石-沉积岩石学-海域,南沙群岛②铀钍矿石-地质年代-研究-海域,南沙群岛 IV. P619.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 02926 号

海洋出版社 出版发行

(100860 北京市复兴门外大街 1 号)

海洋出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所经销

1996 年 3 月第 1 版 1996 年 3 月北京第 1 次印刷

开本:787×1092 7.25 印张

字数:170 千字 印数:0—700 册

定价:10.00 元

海洋版图书印、装错误可随时退换

参加本著作撰写人员

第一章 刘 韶

第二章 刘 韶 张惠玲 秦佩玲 温孝胜

第三章 温孝胜 刘 韶 张惠玲

第四章 温孝胜 郭 坤 原思训 刘 韶

第五章 汤贤赞 侯红明 王保贵

第六章 孙绍先

第七章 涂 霞 郑 范 刘 韶 熊永兰

第八章 刘 韶 张惠玲

第九章 刘 韶 熊永兰

主 编 刘 韶

副主编 张惠玲 温孝胜 孙绍先

序

本专著是利用铀钍测试手段,联合沉积学内各专业的科技人员共同努力完成的研究成果。通过分析研究,发现了铀含量与古气候变化的关系,即铀含量低的层位为间冰期,铀含量高的层位为冰期;掌握了南沙群岛海域沉积速率的分布特征;划分了南海南、北陆坡全新世和晚更新世之间的沉积层位界线;用微量微古生物测定 ^{14}C 年龄,为短周期古气候的研究和进行现代的气候预报提供可靠的年代学数据;以及将南沙群岛海域表层沉积物的孢粉分布划分为5个区等。所提供的科学资料均为国内首次报道。

期望今后继续采用更新的测试技术手段,使沉积学在定量化的研究方面取得更有成效、更好的成果而努力。

“八五”国家南沙综合科学考察专项总负责人

陈 清 潮

1995年10月1日

前言

南沙群岛及其邻近海域综合科学考察，自国家设立专项研究以来成果累累。各学科均取得令人瞩目的进展，而沉积年代学方面乃是薄弱环节。近年来由于研究工作的迫切需要，我们的铀系测年实验室正式组建。借助国际 70 年代末、80 年代初召开三批碳酸盐标准样鉴定会的东风，国内于 1984 年在广州（中国科学院南海海洋研究所）召开“国内铀系标准样讨论会”。会上就分发至各实验室的两个碳酸盐样品的测年数据及示踪剂 U 浓度的标定进行交流座谈。这两个样品后来被国家技术监督局正式批准为国家铀系年龄一级标准物质，我们实验室的数据与标准值一致表明我们的实验数据是可靠的。在此基础上我们进行南海柱样的铀系测年，取得一批数据。本著作对已有的资料，结合一些尚未发表过的实际材料及有关文献进行详尽分析对比。与此同时，集中多年分析过的 10 余柱状样的铀含量分布与 $\delta^{18}\text{O}$ 等资料综合对比得出共识。初步总结出，凡是柱状样品中某层位铀含量低的，即可判定为间冰期；而某层位铀含量高的，则认为是冰期。可以说，此结论为古气候演变研究提供了新的依据。年代学方面引出新的方法即 ESR 测年法，而且加速器质谱计测量 ^{14}C 方法的新贡献，在于它用样量甚少，测量时间短且精度高，为深入进行短周期气候演变预测在海洋沉积学方面应用研究提供可能。古地磁学在研究全新世沉积物过程中新发现两次反极性事件，并确定相应的年龄范围，虽然目前仍有异议，但其他方法佐证的资料亦日趋增多。在有孔虫、氧同位素地层、孢粉等研究中亦引用了新的研究方法和新的资料。

在沉积地层时代及沉积速率变化方面，全新世南海北部陆坡沉积速率大于南沙（即南海南部）陆坡，陆架亦基本如此。在中更新统与下更新统分界方面，南、北、中比较接近。本著作作为进一步研究南海古海平面变化、海洋沉积环境和古气候演变提供了更多的科学资料。

我们应该感谢项目负责人陈清潮研究员及南沙办高级工程师陈俊德先生的鼎力相助，还要感谢地矿部海洋地质研究所业渝光先生，及该所的测试中心和地矿部第二海洋地质调查大队分析测试中心的支持以及北京大学加速器测试中心郭坤、陈铁梅、原思训、高世君教授的大力支持，尤其是郭坤和原思训教授在百忙中提供加速器质谱计测量 ^{14}C 的测量资料，并撰写有关测量的实验原理等。还应感谢中国科学院南海海洋研究所沉积室的部分研究人员以极大热情撰写有关章节，才得以使本书体系更为完整，加之全体同志同心同德，方能尽快与读者见面，在此特表衷心谢意。

刘 韶

目 次

第一章 区域沉积学研究概况	(1)
第二章 铀系年代学	(2)
第一节 铀系定年国家一级标准物质的确定	(2)
第二节 铀钍的物理化学及地球化学特征	(7)
第三节 铀系法测定海洋沉积物的沉积速率	(23)
第四节 铀系方法最新进展	(31)
第三章 氧同位素地层	(33)
第一节 氧同位素反映的气候和温度	(33)
第二节 氧同位素期的年代	(38)
第三节 碳酸钙反映古气候特征	(41)
第四章 ^{14}C 和 ESR 年代学	(44)
第一节 加速器质谱计 (AMS) 测量 ^{14}C	(44)
第二节 ESR 定年法在南沙群岛的应用	(47)
第五章 古地磁结果与沉积物年代	(53)
第六章 海洋孢粉	(58)
第七章 微体古生物学	(85)
第一节 晚更新世晚期以来浮游有孔虫分布及古气候特征	(85)
第二节 钙质超微化石的研究	(89)
第八章 沉积层位和时代	(92)
第九章 结束语	(95)
参考文献	(98)
英文摘要	(102)

Contents

Chapter 1 Regional sedimentary research general outline	(1)
Chapter 2 U-series chronology	(2)
2. 1 U-series dating completion of first standard material of nation	(2)
2. 2 Physical chemical and geochemistry characteristics of uranium-Thorium	(7)
2. 3 U-series method measure sedimentation rate of marine sediments	(23)
2. 4 New development of U-Series method	(31)
Chapter 3 Oxygen isotope strata	(33)
3. 1 Oxygen isotope show climate and temperature	(33)
3. 2 Age of oxygen isotope stage	(38)
3. 3 CaCO ₃ show palaeoclimate characteristics	(41)
Chapter 4 ¹⁴C and ESR Chronology	(44)
4. 1 AMS measure ¹⁴ C	(44)
4. 2 ESR dating application in Nansha Islands	(47)
Chapter 5 Palaeomagnetic and sediments age	(53)
Chapter 6 Marine spore-pollen	(58)
Chapter 7 Micropalaeontology	(85)
7. 1 Distribution and palaeoclimate characteristics of planktonic foraminifera since late pleistocene	(85)
7. 2 Calc nannofossil explore	(89)
Chapter 8 Sedimentary position and its age	(92)
Chapter 9 Concluding remarks	(95)
References	(98)
Summary	(102)

第一章 区域沉积学研究概况*

本区自 60 年代以来,日、美、英及前苏联等国曾进行地球物理、测深、底质取样等调查研究,并先后于 1973, 1976, 1987 年分别发表《南中国海第四纪海平面变化》、《第四纪时南海陆架的发育》、《湄公河对南中国海晚第四纪沉积的影响》等文章^[1]。

国内南京大学地球科学系郭令智院士等对南沙珊瑚地质地貌进行了考察研究。自 1984 年起中国科学院南沙综合科学考察队,完成了 8 个航次的沉积采样,采集表层及柱状样 150 余个,对其 127 表层样品分别进行了粒度分析、地球化学元素分析,部分进行了孢粉分析、钙质超微化石分析以及有孔虫、硅藻、放射虫、介形虫、粘土矿物等分析,并进行了表层和柱状样品的 C、O 稳定同位素、饱和烃色谱分析, Sr、O、Pb 同位素及放射性同位素,古地磁等综合研究。先后整理完成了《南沙群岛及其邻近海区综合调查研究报告(一)》(上、下卷)、《南沙群岛永暑礁第四纪珊瑚礁地质》、《南沙群岛及其邻近海区第四纪沉积地质学》等数本专著。

在此期间,国内逐渐重视对南海进行柱状样的研究,先后发表《南海北部晚第四纪地质环境》、《南海地质研究》、《西沙生物礁碳酸盐沉积地质学研究》、《南海晚第四纪古海洋学研究》及《南海海洋沉积作用过程与地球化学研究》等专著。在进行多学科综合研究中,有资料可查的钻孔和柱状样已达 70 余个,其中南沙约 20 余个。由于分析技术原因,加之分析项目多、用样量大,使分析资料连续同步可比性存在一些问题。然而这些前人的大量科学资料的发表,无疑为深入开展南沙群岛及其邻区海洋沉积学的调查研究提供了坚实的基础资料。

* 本章由刘韶执笔。

第二章 铀系年代学

第一节 铀系定年国家一级标准物质的确定*

一、前言

铀系法是同位素年代学的一种方法,其适应测定的年龄范围为数年至百万年,在海洋学、水文学、考古学、古气候学、第四纪地质学等学科的研究方面均已得到越来越广泛的应用。

铀系法在我国同位素年代学中是一门新兴的学科,中国科学院地质研究所首先建立起铀系年代实验室,并于1978年8月由夏明、张承蕙等组成铀系同位素小组代表我国赴美参加了铀系国际标准样讨论会。我国用铀系法测定的同位素比值和年龄数据,与世界上六七个一流实验室的结果一致,这对我国铀系年代学的发展起了极大的推动作用。近年来,国内又有几个单位建立了铀系测年实验室,研究领域不断扩大,工作逐步深入。在这种情况下,中国矿物岩石地球化学学会同位素地球化学委员会铀系专业组决定在国内开展铀系标准样对比计划,于1983年初向各实验室分发了两个碳酸盐样品(SS-1, SS-2)、示踪剂及铀标准溶液 Sn-2 和铀参考溶液 Sd-1 测定示踪剂中 ^{232}U 的浓度($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);应用 ^{232}U - ^{228}Th 示踪剂 H4 测试两个标准样中的 ^{238}U 浓度(10^{-6})、有关同位素比值和年龄值。然后将各实验室的数据进行比较和分析,以便检验所采用的流程和数据处理的方法。该项对比计划的开展,对我国铀系测年法的发展具有重大意义。

二、实验方法与数据处理

(一) 铀和钍的分离及纯化

参看图 2-1-1 标准样中铀、钍分离及纯化流程示意图。

(二) 电沉积方法制备 α 薄源

将化学分离纯化的铀和钍,放入 $\text{HCl}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系的电沉积槽内,总体积为 10cm^3 左右。电沉积装置由不锈钢底座、玻璃电沉积槽及装于其间的铂金片组成,另外备有铂金丝作阳极。电沉积是在外径为 26mm 的铂金片上进行的,其工作面积直径是 16mm 。

电沉积条件:电沉积铀时,草酸铵浓度为 $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$,起始 pH 值为6;电沉积钍时,草酸铵浓度为 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$,起始 pH 值为2。

电沉积装置放于超级恒温器中,控制温度为 70°C 。阴极与阳极间极距为 6mm ,整个电

* 本节由秦佩玲、刘韶执笔。

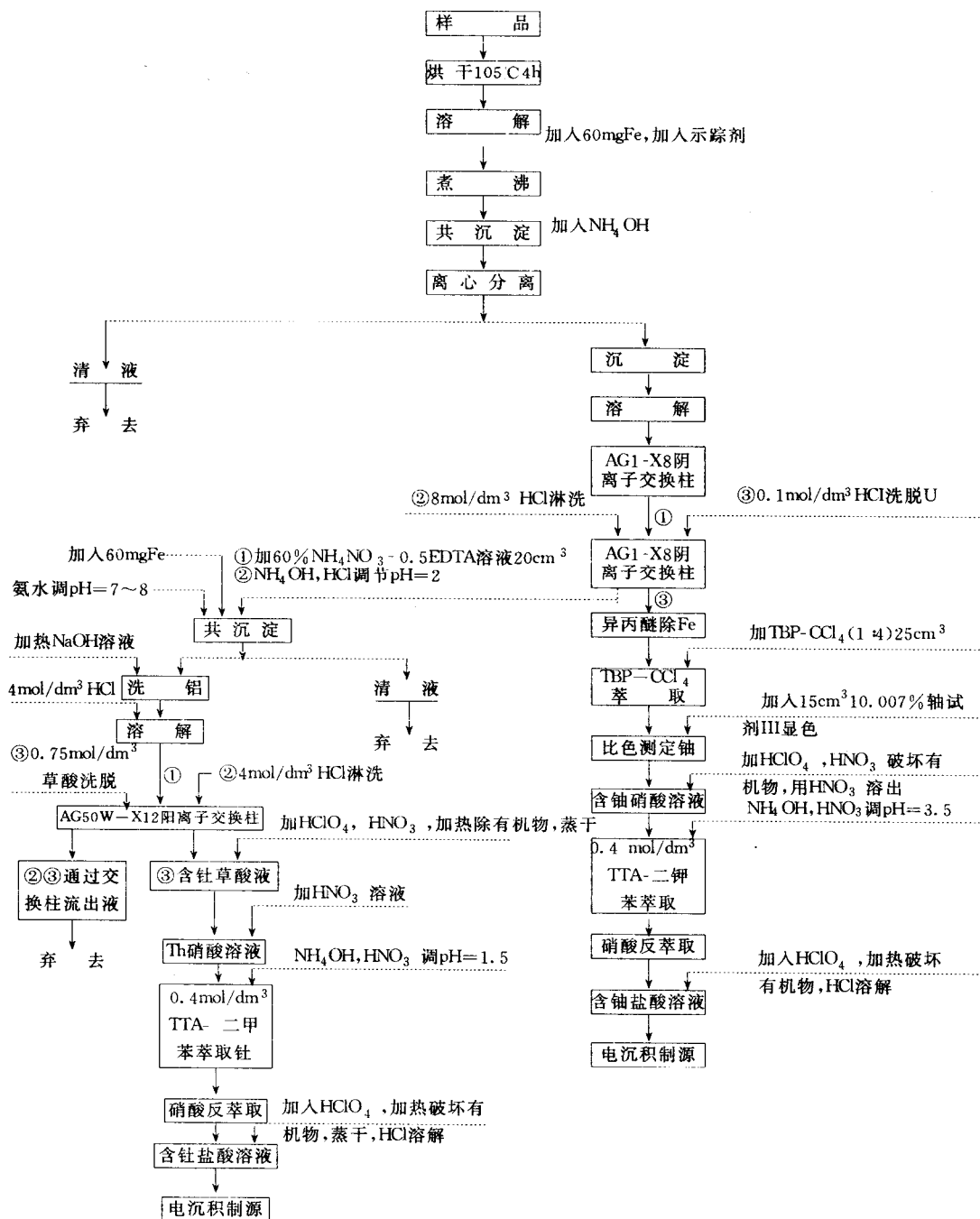


图2-1-1 标准样中铀、钍分离及纯化流程示意图

沉积过程控制电流为 1.25A, 电沉积时间 50~60min, 断电取片前应滴加氨水至电解液 pH

值为 6~7, 以免沉积于铂金片上的铀、钍在酸性介质中的回溶。

(三) α 谱测量及数据处理

α 谱仪是由金硅面垒探测器、电荷灵敏前置放大器、主放大器、偏置放大器和多道脉冲幅度分析器组成。探测器活化面积直径是 20mm, 与 α 源间距约为 4mm, 探测器放置在真空室内, 真空度为 6.666Pa。当放大倍数为每道 8.07~8.68keV 时, 能量分辨率为 56~65keV。

^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{232}U 、 ^{232}Th 、 ^{230}Th 和 ^{228}Th 的峰面积取 305keV 范围内的总计数, 为了满足测量精度要求, 计数的累积达到 $\pm 1\sigma$ 标准误差。 ^{235}U 和 ^{224}Ra 取 183keV 内的总计数。示踪剂为 ^{232}U - ^{228}Th , 平衡系数为 1.0。铀标准溶液 (美国 NBS) 含量为 12.007×10^{-6} 。

铀系方法的数据处理主要是校正铀和钍同位素 α 谱的各种因素, 其主要有:

(1) 本底的扣除, 由于 ^{228}Th - ^{224}Ra 半衰期较短和经过长时间的连续测量, 使探测器受到污染, 增大了底数。探测器污染的 ^{224}Ra (半衰期为 3.64d) 逐渐衰减, 本底值下降, 因此本底在测量过程中是不断变化的。为了校正可变的本底, 在测样品前后均测空白本底, 一般采用前后两次本底的平均值加以扣除。

(2) 在铀、钍同位素 α 谱测试中, 要注意扣除 ^{232}U - ^{228}Th 平衡示踪剂分离后对样品中铀、钍同位素的影响。

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 的比值在加入示踪剂的情况下, 可以简化为

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \cdot \frac{^{228}\text{Th}}{^{232}\text{U}} \left(\frac{^{228}\text{Th}}{^{232}\text{U}} \right)^{-1}$$

^{228}Th 与 ^{232}U 的低能部分有拖尾, 在长时间的测量过程中, 必然也会对 ^{232}Th 和 ^{230}Th 、 ^{234}U 和 ^{238}U 产生一定的影响, 我们用示踪剂测量其影响因子是:

$$^{232}\text{Th}/^{228}\text{Th} = 0.0024$$

$$^{230}\text{Th}/^{228}\text{Th} = 0.00326$$

$$^{238}\text{U}/^{232}\text{U} = 0.00224$$

$$^{234}\text{U}/^{232}\text{U} = 0.00299$$

(3) 在钍同位素 α 谱中, 影响最大的是 ^{224}Ra 在 ^{228}Th 峰位内的贡献, ^{224}Ra 对 ^{228}Th 的校正系数采用 5.5%。另外尚需考虑 ^{228}Th 与母体 ^{232}U 分离后衰减的校正。

计算年龄公式:

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} (1 - e^{-\lambda_{230}t}) + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \right) [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}]$$

公式中的常数采用了:

$$^{230}\text{Th}: T_{1/2} = 7.52 \times 10^4 \text{a}^{-1} \text{ 或 } \lambda_{230} = 9.21738 \times 10^{-6} \text{a}^{-1}$$

$$^{234}\text{U}: T_{1/2} = 2.48 \times 10^6 \text{a}^{-1} \text{ 或 } \lambda_{234} = 2.79494 \times 10^{-6} \text{a}^{-1}$$

三、测试结果

根据国内标准样对比计划的要求, 我们应用铀标准溶液 Sn-2 和铀参考溶液 Sd-1 测定了示踪剂中的 ^{232}U 的浓度, 结果示于表 2-1-1。

^{232}U 和铀标准溶液的铀同位素 α 谱图示于图 2-1-2; ^{232}U 和铀参考溶液的铀同位素 α 谱图示于图 2-1-3。

表 2-1-1 H-4 示踪剂中 ²³²U 的浓度

实验单位	²³² U (g ⁻¹ .min ⁻¹)	
	Sn-2	Sd-1
本实验室	14.07	13.61
	±0.13	±0.34
国内 9 个实验室平均值	14.057	13.69
	±0.19	±0.35

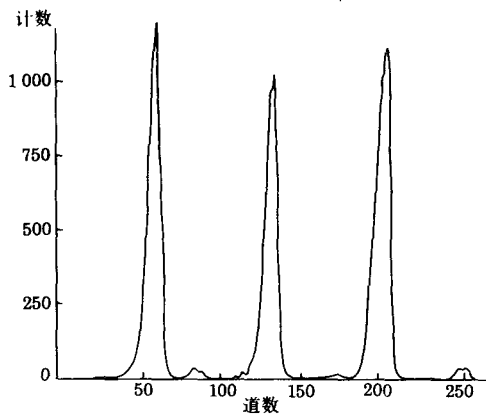


图 2-1-2 U_{NBS} 示同位素 α 谱图

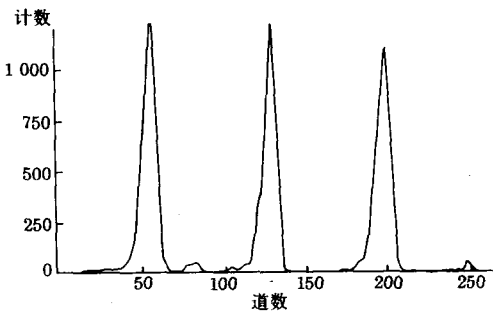


图 2-1-3 U 参-示同位素 α 谱图

按上述铀、钍分离和纯化流程和电沉积方法制源，测出了两个碳酸盐标准样铀和钍同位素的 α 谱 (SS-1 见图 2-1-4、图 2-1-5；SS-2 见图 2-1-6、图 2-1-7)。测定了两个样品中的铀含量和 ²³⁴U/ ²³⁸U、²³⁰Th/ ²³²Th、²³⁰Th/ ²³⁴U 的比值，并计算了年龄值，其结果示于表 2-1-2。

表 2-1-2 铀系实验室数据与标准值参比^①

样品编号	标准值 不确定度	分析项目			
		U (μg/dm ³)	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³⁴ U	年龄 (ka)
GBW04412	标准值	9.31	1.86	0.57	85 [6]
	不确定度	0.28	0.04	0.02	4
SS-1	本实验室值	9.38	1.87	0.565	84 [6]
	不确定度	0.13	0.01	0.01	1
GBW04413	标准值	2.20	1.42	0.69	118 [6]
	不确定度	0.17	0.04	0.02	6
SS-2	本实验室值	2.18	1.46	0.681	114 [6]
	不确定度	0.03	0.01	0.007	2

①1990 年国家技术监督局对 GBW04412 (原 SS-1) 和 GBW04413 (原 SS-2) 进行审定，确认这两个标准物质为国家铀系年龄一级标准物质。

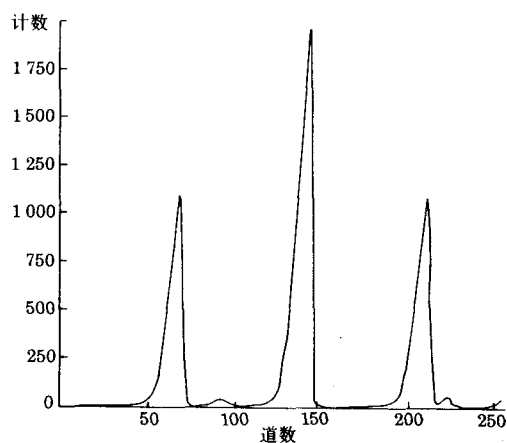


图 2-1-4 SS-1 样品 U 同位素 α 谱图

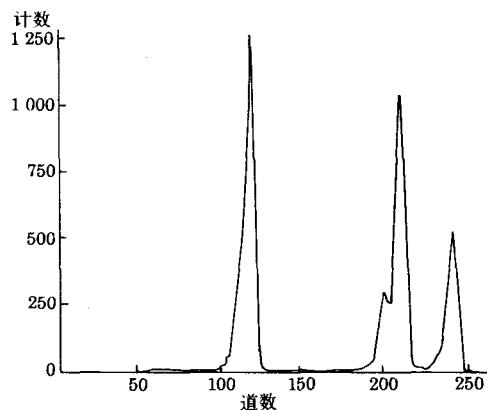


图 2-1-5 SS-1 样品 Th 同位素 α 谱图

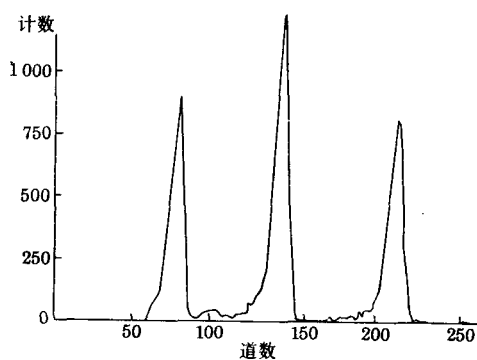


图 2-1-6 SS-2 样品 U 同位素 α 谱图

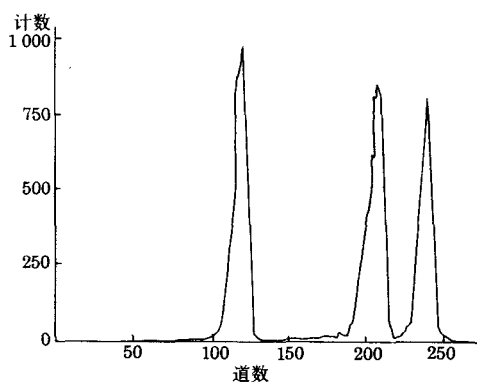


图 2-1-7 SS-2 样品 Th 同位素 α 谱图

四、讨论

1. 用铀标准溶液(或铀参考溶液)标定示踪剂中 ^{232}U 浓度时,两者的强度($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)应近于一致,才能得到满意的结果。由我们所作的几次标定来看,若示踪剂加入量偏大,则标定所得 ^{232}U 浓度偏大;示踪剂加入量偏小,则标定所得 ^{232}U 浓度偏小。

2. 当样品中 U 含量较高时,铀、钍分离后进一步纯化处理,在用 $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$ TTA-二甲苯溶液从 $\text{pH}=3.5$ 的硝酸溶液中萃取铀时,水相体积不能太小。在处理 SS-1 样品时,开始我们控制水相体积为 2cm^3 ,有机相体积亦为 2cm^3 ,在 5cm^3 离心管内进行萃取,萃取效率低,后水相体积加大至 10cm^3 左右,在分液漏斗中进行萃取,效果良好。

3. 在测量 SS-1 和 SS-2 样品时,我们采用了 NBS(标准铀)标定的示踪剂浓度,因标定值相对误差较小,使得样品的铀含量更接近真值。

4. 由表 1-1-2 可见,我们实验室在用 Sn-2(NBS)和铀参考溶液标定 H-4 示踪剂 ^{232}U

浓度和国内 9 个实验室的平均值一致。而在 SS-1 和 SS-2 两个地质样品与后来的国家技术监督局确认为国家铀系年龄一级标准物质, 1990 年批准号为 GBW04412 (原 SS-1) 和 GBW04413 (原 SS-2) 中的铀浓度, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比值及地质年龄是相当一致的。

5. 由国内铀系标准样学术讨论会提供的实验数据和资料表明^[6]:

(1) 两个碳酸盐样品中均无 ^{232}Th , ^{230}Th 是母体 ^{234}U 的衰变产物, 属衰变产物积累方法定年。

(2) 对两个碳酸盐样品进行 X 射线衍射分析, 其矿物成分均为霏石, 说明样品自形成以来未经过重结晶变化。

(3) ^{231}Pa 法测定的年龄与 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 测定的年龄在实验误差范围内是一致的, 从而说明 SS-1, SS-2 两个地质样品是处于封闭体系中。

(4) 两个地质样品的铀浓度在 $(2.20\sim9.31)\times 10^{-6}$ 范围内, 其地质年龄为 85ka BP 及 118ka BP, 是铀系最佳定年范围。

(5) 对每个样品数据进行整理和数理统计分析, 铀系国内标准样数据统计分析结果与第Ⅱ、Ⅲ阶段铀系国际对比计划统计分析表明, 国内 SS-1、SS-2 样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (SS-1 除外), $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比值和 ^{232}U 浓度的偏差系数及平均计数误差均低于第Ⅱ、Ⅲ阶段国际对比计划, 即这次国内标准样的实验数据不亚于第Ⅱ、Ⅲ阶段国际对比计划的结果。

五、结语

自 1984 年铀系标准样学术研讨会召开至 1990 年国家技术监督局对 GBW04412 (原 SS-1) 和 GBW04413 (原 SS-2) 进行审定并正式确认批准这两个标准物质为国家铀系年龄一级标准物质, 反映国内在铀系测年方面的技术水平已趋于成熟。在本实验室数据与国家技术监督局审批的标准值对比中可看出, 数据是一致的, 这说明我们铀系化学分离流程、制 α 源、物理测量及数据处理程序是合理的, 所得结果是可信的。

第二节 钍钍的物理化学及地球化学特征*

一、钍的物理化学性质

钍在水溶液中仅有一种价态 Th^{4+} ; Th^{4+} 带的电荷高、离子半径小 ($0.99\times 10^{-10}\text{m}$), 因此有很强的络合和水解倾向**, 钍在溶液中与过量的碳酸盐形成 $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ 络阴离子。在水溶液中, 当 $\text{pH}>3$ 时钍即发生显著的水解, $\text{pH}>3.5$ 时析出胶状 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀。 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 具有碱性, 易溶于酸而不溶于碱, 但在碱金属碳酸盐、草酸盐和柠檬酸盐溶液中, $\text{Th}(\text{OH})_4$ 能形成络盐而溶解。

钍的卤化物不溶于水, 难溶于酸, 但易溶于碳酸铵的热液中。

二氧化钍是钍唯一稳定的氧化物, 它可以作为燃料形式应用在核反应堆中, 它不溶于水, 也不溶于碱的水溶液, 它在酸中的溶解决定于制备它的灼烧温度。如果不超过 600°C ,

* 本节由刘韶、张惠玲执笔。

** 祝霖, 放射化学, 1980。

则易溶于酸，经过高温灼烧的 ThO_2 ，很难用酸溶解，加少量 F^- ($0.03\text{mol}/\text{dm}^3$) 才能缓慢溶于热 HNO_3 。

钍与氢在 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 下反应可生成 ThH_2 和 ThH_4 。

钍与碳能形成 ThC 和 ThC_2 ， $(\text{U} \cdot \text{Th})\text{C}_2$ 的固熔体在高温气冷反应堆中可作为核燃料。

钍与氮加热至 $800\sim 1\,000^\circ\text{C}$ 能分别生成 ThN 和 Th_2N_3 。

硝酸钍、硫酸钍、高氯酸钍、氯化钍均为可溶性盐。硝酸钍结合不同数目的水分子形成结晶，最稳定的是 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

钍在室温下既不被空气，也不被氧所氧化，但温度高于 450°C 时与氧反应很快，生成粉末状的二氧化钍。

二、铀的物理化学性质

铀是在 1789 年从沥青铀矿中发现的，天然铀中重要的同位素是 ^{235}U 和 ^{238}U 。

UO_2 是动力反应堆中广泛使用的燃料。在氧气中，粉末状的 UO_2 会燃烧， UO_2 溶于 HNO_3 可制得亮黄色的硝酸铀酰溶液，同时也是制取 UF_4 的原料。

UO_3 可由 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 脱硝制得，为橙黄色颗粒。在温度为 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 时它在空气中稳定。在 650°C 以上， UO_3 开始分解成铀的各种氧化物，从 UO_3 到 U_3O_8 。 U_3O_8 是黑色的化合物，它在空气中很稳定，在 800°C 以下组成不发生变化，通常作为铀的重量分析法中的基准物。

铀的碳化物具有金属性，热导性好，而且熔点和硬度均很高，这些性质使它们适合作为核燃料。主要有 UC 和 UC_2 两种。碳化物的性质很活泼，与氧作用部分碳被氧化，在 400°C 左右则碳完全被氧化。 UC 与水在 60°C 以上迅速反应生成 UO_2 和 CH_4 。

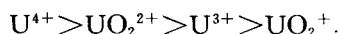
铀的氮化物 UN 具有金属性好、导热性好、熔点高、辐射稳定性好、抗腐蚀性比 UC 强等特点，因此它可能成为动力堆中有用的核燃料。在室温下潮湿空气中， UN 是稳定的。致密的化学计量的 UN 粉末在 300°C 下具有很好的抗水腐蚀性能， UN 能溶于硝酸，不受热 HCl 、 H_2SO_4 或 NaOH 溶液侵蚀。

铀的卤化物以氟化物最重要。 UF_4 的化学性质相当稳定，不溶于 HNO_3 和 HCl ，但可溶于草酸。六氟化铀用于大规模分离 ^{235}U 和 ^{238}U 生产浓缩铀。

铀在水溶液中主要以 U(IV) 和 U(VI) 的形式存在。

U^{4+} 在酸度较低的溶液中 ($\text{pH}=2$) 能发生水解。

各种价态铀的络合能力顺序与水解次序是一致的：



三、铀的地球化学特征

天然铀具有 ^{238}U 为 99.28%， ^{235}U 为 0.715% 及 ^{234}U 为 0.0058% 的同位素丰度。了解铀的地球化学性质对于寻找铀矿床及应用铀的同位素不平衡性质研究物质的形成年代均有一定意义。

(一) 铀在水中的分布特征

1. 铀在江河中的分布：

铀在河水中的搬运主要为溶解形式，伴以悬浮状态而不呈吸附状态，因为铀在悬浮物

上的吸附只能是铀的阳离子形式（铀的阳离子形式在河水径流中是次要的）。铀在天然矿物形成物上阴离子吸附的可能性很小，因为吸附表面的电荷是负的。由表 2-2-1 可看出，中国河水铀含量一般为 $0.2\sim 2.25\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，与日本河水铀含量在 $0.34\sim 1.23\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 相近，其中我国黄河口铀含量高达 $9\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 。而花岗岩和砾岩水即裂隙水铀含量为 $19\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ，矿化带的掌子面达 $2300\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ， $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值在亚洲、欧洲（前苏联）、美洲（美国）、非洲均相当接近，大致为 $1.1\sim 1.3$ 。契尔登采夫(1975)通过一系列的资料得出结论： $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=1.25$ 是第四纪堆积和地表水中铀的特征值^[11]，该比值在花岗岩的裂隙水和渗透型矿层水均大于 1.15，有的高达 8.85。其中，黄河口铀含量与盐度呈反比关系较为反常，尚待进一步研究。

表 2-2-1 河水中的铀含量

河 名	U ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	备 注
九 龙 江	0.2~0.3	1.22	[7]
地 下 水	0.4~10		[8]
河 水	0.2~5.9		[8]
泉 水	0.75~7.6		[8]
日 本 河 水	0.34~1.23		[8]
珠 江	0.21~2.25	1.08~1.16	[5]
扎 伊 尔 河	0.21~2.46	1.1	[5]
伏 尔 加 河		1.31	[5]
亚 马 孙 河		1.1	[5]
密 西 西 比 河		1.25	[5]
长 江	0.48~0.74	1.34~1.41	[10]
楚 河		1.58	[11]
前苏联河水		1.1~1.3	[11]
黄 河 口	5~9		[12]

2. 铀在海水中的分布

(1) 铀在表层海洋中的分布：

表 2-2-2 海洋表层水铀含量数据

海洋名	样品数	U ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	文 献
大 西 洋	28	3.35 ± 0.10	1.14 ± 0.02	[75]
太 平 洋	7	3.37 ± 0.13	1.13 ± 0.01	[75]
北 极	13	3.43 ± 0.04	1.15 ± 0.01	[75]
南 极	19	3.27 ± 0.05	1.14 ± 0.01	[75]
印 度 洋		2.7	1.16 ± 0.01	[11] [8]
地 中 海			1.16 ± 0.02	[11] [75]
红 海			1.18 ± 0.01	[11] [75]
亚 速 海		3.3		[8]
黑 海		2.0		[8]
墨西哥湾		3.15		[8]
白 令 海		2.2		[8]
南 海		3.34	1.15	[13]
中国东部海域		$3.37\sim 3.5$		①

① 第三届全国同位素地球化学会议论文摘要，1986。

上述数据表明，在开放的海洋里海水的铀浓度大都在 $3.3\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 左右，其 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值在 $1.14\sim 1.15$ 之间，铀在海洋里平均滞留时间至少为 $200\sim 400\text{ka BP}$ ^[75]。其运算公式：