

鈾 礦 化 學

郭 承 基

科 學 出 版 社

鈾 礦 化 學

郭 承 基

科 學 出 版 社

1956 年 11 月

內 容 提 要

本書的內容主要包括：(1) 鈾的地球化學；(2) 鈾礦的礦床類型；(3) 鈾礦的物理及化學性質；(4) 鈾礦的分析方法和(5) 鈾礦的化學組成等五部分。作者首先根據鈾元素在地殼內的分布與轉移的普遍規律，以及鈾礦的礦床類型，提出了尋找鈾礦的一般方針。其次，由礦物中元素的共生關係，推論了可能存在的含鈾礦物，以及鈾的含量與其他元素的關係。此外作者還比較詳細地敘述了鈾礦的鑑定、分析和某些複雜成分的鈾礦的化學組成的研究方法。本書可供地質工作者和岩礦分析者的參考。

鈾 礦 化 學

著 者 郭 承 基

編輯者 中國科學院地質研究所

出版者 科 學 出 版 社

北京朝陽門大街117號

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 上海 蔚 文 印 刷 廠

總經售 新 華 書 店

1956年11月第一版 書號：0607 印張：5 19/25

1956年11月第一次印刷 開本：787×1092 1/25

(滬) 0001-6,505 字數：118,000

定價：(10)報紙本 0.85 元

目 錄

序 言	(1)
一. 鈾的地球化學.....	(9)
二. 鈾礦的礦床類型.....	(20)
三. 含鈾礦物.....	(27)
四. 鈾礦的找礦標誌.....	(85)
五. 鈾礦的化學分析.....	(88)
(一) 鈾化合物的性質.....	(88)
(二) 鈾的定性分析.....	(89)
(三) 鈾的定量分析.....	(96)
1. 鈾與其他元素的分離	(96)
(1) 鈾與硫化氫族元素的分離	
(2) 鈾與鹼金屬、鹼土金屬、Fe、Co、Mn、Ti 及 Zn 的分離	
(3) 鈾與 Be、Fe、Mn、Ni、Co、Zn、Ti 及鹼土金屬的分離	
(4) 鈾與 Fe、Ni、Co 及 Zn 的分離	
(5) 鈾與 Be、Al、Cr、Mn 及磷酸的分離	
(6) 鈾與 Fe、Ti、Zr 及 V 的分離	
(7) 四價鈾與六價鈾的分離	
(8) 鈾與 Nb、Ta 及 Ti 的分離	
(9) 鈾與鈾的分離	
(10) 鈾與鋁的分離	
(11) 鈾與 Al 及 Be 的分離	
(12) 鈾與鎂的分離	
(13) 鈾與砷及磷酸的分離	
(14) 利用有機溶媒的分離法	
2. 鈾的重量分析法	(106)
(1) 氨水沉澱法	
(2) 磷酸鹽法	
(3) 8-羥基喹啉法	
(4) 銅鐵試劑法	
(5) 丹寧法	
(6) 吡啶法	
(7) 六次甲基四胺法	

- (8) 氫氟酸法
- (9) 多硫化銨法
- 3. 鈾的容量分析法(112)
 - (1) 高錳酸鉀滴定法
 - (2) 重鉻酸鉀滴定法
 - (3) 硫代硫酸鈉滴定法
 - (4) 磷酸鹽滴定法
 - (5) 硫酸高錳滴定法
 - (6) 溴酸鉀滴定法
 - (7) 高錳酸鉀-硫酸高錳銨滴定法
 - (8) 鈾與釷共存時的容量分析法
 - (9) 四價鈾與全鈾的連續測定法
- 4. 鈾的比色分析法(115)
 - (1) 黃血鹽法
 - (2) 過氧化氫或過氧化鈉法
 - (3) 硫氰化物法
 - (4) 丹寧、水楊酸鈉或沒食子酸法
- 5. 低品位礦石中鈾的分析法(117)
 - (1) 比色法
 - (2) 容量法
 - (3) 硫氰化物法
 - (4) 螢光法
 - (5) 放射能測定法
- 6. 鈾礦的全分析法(119)
 - (1) 鈾的鈦鉍鉍鉍鹽類礦物的分析
 - (2) 鈾的磷酸鹽類及砷酸鹽類礦物的分析
 - (3) 鈾的氧化礦物的分析
 - (4) 鈾的釷酸鹽類礦物的分析
 - (5) 鈾的矽酸鹽類礦物的分析

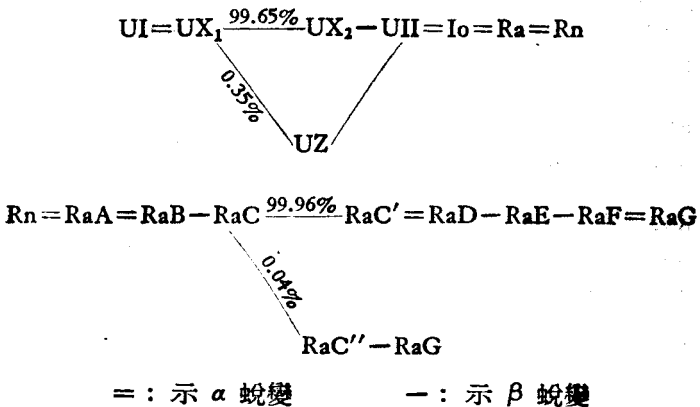
- 六. 鈾礦的化學組成 (132)
- 主要參考文獻 (140)

序 言

M. H. 克蘭僕勞斯 (M. H. Klaprath) 於 1789 年,由薩克遜尼亞的瀝青鈾礦中發現了一種與其他已知的金屬不同的新元素,並且為了紀念天王星 (Uranus) 的發現 (1881 年),把這種新發現的元素定名為“Uranium”。1841 年時, E. M. 彼里戈特 (E. M. Peligot) 利用金屬鈉還原四氯化鈾的方法製成了金屬鈾。H. 貝克萊爾 (H. Becquerel) 於 1896 年發現鈾的放射性,並由以後的研究證明,這種放射性與鈾的存在狀態或溫度和壓力的變化無關,而自發地、連續地由鈾的原子核中發出放射線 (α 線、 β 線和 γ 線),同時轉變為其他的元素。

存在於自然界的四十幾種放射性元素中,除了少數的元素 ($K^{40} \xrightarrow{\beta} Ca^{40}$; $Rb^{87} \xrightarrow{\beta} Sr^{87}$; $Sm^{148} \xrightarrow{\alpha} Nd^{144}$) 以外,可以把它們分為三系:(1) U-系;(2) AcU-系和(3) Th-系,這些元素都是由鈾、釷和釷三種元素蛻變而生成的。U-系和 AcU-系的蛻變系統如下:

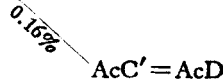
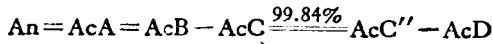
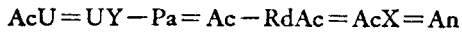
(1) U-系



元 素	原 子 量	原 子 序 數	同 位 素	半 壽 期	蛻 變
UI	238	92	U	4.5×10^9 年	α
UX ₁	234	90	Th	23.8日	β
UX ₂	234	91	Pa	1.15分	β
UZ	234	91	Pa	6.7小時	β
UII	234	92	U	2.7×10^5 年	α
Io	230	90	Th	9×10^4 年	α
Ra	226	88	Ra	1590年	α
Rn	222	86	Rn	3.85日	α
RaA	218	84	Po	3.05分	α
RaB	214	82	Pb	26.8分	β
RaC	214	83	Bi	19.5分	β
RaC'	214	84	Po	10^{-4} 秒	α
RaC''	210	81	Tl	1.32分	β
RaD	210	82	Pb	22年	β
RaE	210	83	Bi	4.85日	β
RaF	210	84	Po	136.5日	α
RaG	206	82	Pb		

(2) AcU-系

元 素	原 子 量	原 子 序 數	同 位 素	半 壽 期	蛻 變
AcU	235	92	U	5.7×10^8 年	α
UY	231	90	Th	25.5小時	β
Pa	231	91	Pa	3×10^4 年	α
Ac	227	89	Ac	13.5年	β
RdAc	227	90	Th	18.9日	β
AcX	223	88	Ra	11.2日	α
An	219	86	Rn	3.92秒	α
AcA	215	84	Po	2×10^{-3} 秒	α
AcB	211	82	Pb	36.1分	β
AcC	211	83	Bi	2.16分	α
AcC'	211	84	Po	5×10^{-2} 秒	α
AcC''	207	81	Tl	4.76分	β
AcD	207	82	Pb		



= : 示 α 蛻變 - : 示 β 蛻變

α 蛻變時，由鈾的原子核中放射出 α 粒子(相當於氦的原子核)，其原子量減少 4，原子序數減少 2。 β 蛻變時，則由於一個中子轉化為質子，從鈾的原子核放出一個電子 e^- ，其原子量雖然沒有變化，而原子序數增加 1。這對於決定放射性元素的原子量和它們在週期表中的位置，有重要的意義。屬於 U-系和 AcU-系的各種元素在週期表中的位置如後表所示：表中 \backslash 示 α 蛻變， \rightarrow 示 β 蛻變，屬於同一行的元素，互為同位元素。直到現在為止，還不可能用化學的方法把它們完全分離。

各種元素的原子核中，包含有與各該元素的原子序數相等的質子以及等於原子量與原子序數之差的中子。所以原子量愈大，則原子核中包含的這些質子和中子的數目也就愈多。在鈾的原子核中，有 92 個質子和 146 個中子(U^{238})，不難想像在原子核中包含有多數質子和中子的元素，其穩定度比低原子量的元素要差。所以 Po 以上的元素(包括 U 在內)的原子核，都有蛻變為低原子量的原子核的性質。在許多方面，例如原子能的利用問題、鈾元素在地殼內的存在量、岩石和礦物的絕對年齡的測定以及這些元素的研究等都與這種自然蛻變的性質有很大的關係。

在門捷列夫週期表內，鈾與鉻、鉍及錒等三種元素屬於第六族¹⁾。這些元素的電子層的構造如第 5 頁下面的表所示：

1) 根據艾弗瑞德等的研究，鈾與 Th, Pa 等為相當於錒族的第二種稀土元素。(Ephraim, F. Mezener, M. : *Helv. Chim. Acta.*, 16, 1933.)

(1) U-系

原子量	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	原子量
206		RaG (Pb)											
210	RaC''	RaD	RaE	RaF									
214	RaB	RaC	RaC'										
218			RaA										
222					Rn								222
							Ra						226
								Io					230
									UX ₁	UX ₂	UII		234
											UI		238
同位元素	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Em 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	

(2) AcU-系

原子量	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	原子量
207	AcC'	AcD (Pb)											
211		AcB → AcC → AcC'											
215			AcA										
219					Ac								
								AcX					223
									Ac → RdAc				227
										UY → Pa			231
											AcU		235
同位元素	Tl	Pb	Bi	Po	At	Em	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	

原子序数	元素	K	L	M	N	O	P	Q
24	Cr	2	8	13	1			
42	Mo	2	8	18	13	1		
74	W	2	8	18	32	12	2	
92	U	2	8	18	32	21	9	2

根據這些元素的電子的配列情況，不難推斷它們的原子價的可變性。例如鈾在還原的環境下，成四價離子 (U^{4+}) 的狀態；而在氧化的環境下，則成六價的離子 (U^{6+})；在人造的化合物中，除了四價與六價以外還有二價、三價及五價等三種。屬於本族的元素雖然有許多類似的性質，但是也有許多不同的地方。這種差異主要表現在它們對於氧和硫的親合力上。例如鉬在自然界一般多成硫化物(輝鉬礦 MoS_2) 而產出，鉬的氧化物則很少。鎢主要成氧化物(鎢酸鹽——黑鎢礦、白鎢礦等)，鎢的硫化物 (WS_2) 只有在特殊的條件下，才能生成。至於原子量最大的鈾，在自然界中就僅有氧化物或複氧化物而無硫化物。後者只有人工製成的化合物。

鈾的原子序數為 92，原子量為 238.07。它的原子半徑為 1.60\AA ($R_a = 1.60\text{\AA}$)，四價鈾的離子半徑為 1.05\AA ($U^{4+} R_i = 1.05\text{\AA}$)，六價鈾的離子半徑為 $0.7 \sim 0.8\text{\AA}$ ($U^{6+} R_i = 0.7 \sim 0.8\text{\AA}$)。

鈾為一種銀灰色的金屬，其結晶屬於斜方晶系，單位晶格的邊長為： $a = 2.852\text{\AA}$ ， $b = 5.865\text{\AA}$ ， $c = 4.945\text{\AA}$ 。其空間羣為 $V_4^H Cmc_m$ ，在 $4c$ 的位置上有四個鈾的原子。比重為 18.7，熔點為 $1130 \pm 2^\circ C$ ，富於延展性。

自從 1789 年，由瀝青鈾礦中發現鈾元素以後，在很長的時間內，鈾在工業上的用途，僅僅是少量地當作一種催化劑應用於化學工業方面以及陶瓷製造方面的着色劑。所以由 1850 年到 1900 年，全世界氧化鈾的年產量約在 3 噸以下，主要為開採銀礦和鉛礦時的副產品。自從 1898 年由瀝青鈾礦中發現了鐳以後，為了供應醫療等方面的需要，到 1920 年，每年氧化鈾的產量增至約為 100 噸。但鈾礦在提取了鐳以後，剩下的鈾在數十年內沒有發現它的新的用途。由 1900 到 1940 的 40 年間，資本主義國家所開採的鈾礦大約為 7500 噸，其中比屬剛果佔第一位，約為 4500 噸，加拿大 1500 噸，美國 1200 噸，英國 300 噸。

在 1939 年漢恩 (Hahn) 等發現由中子的衝擊可以引起鈾原子的核分裂以後，關於原子能的利用問題，遂成為各國科學家研究的主

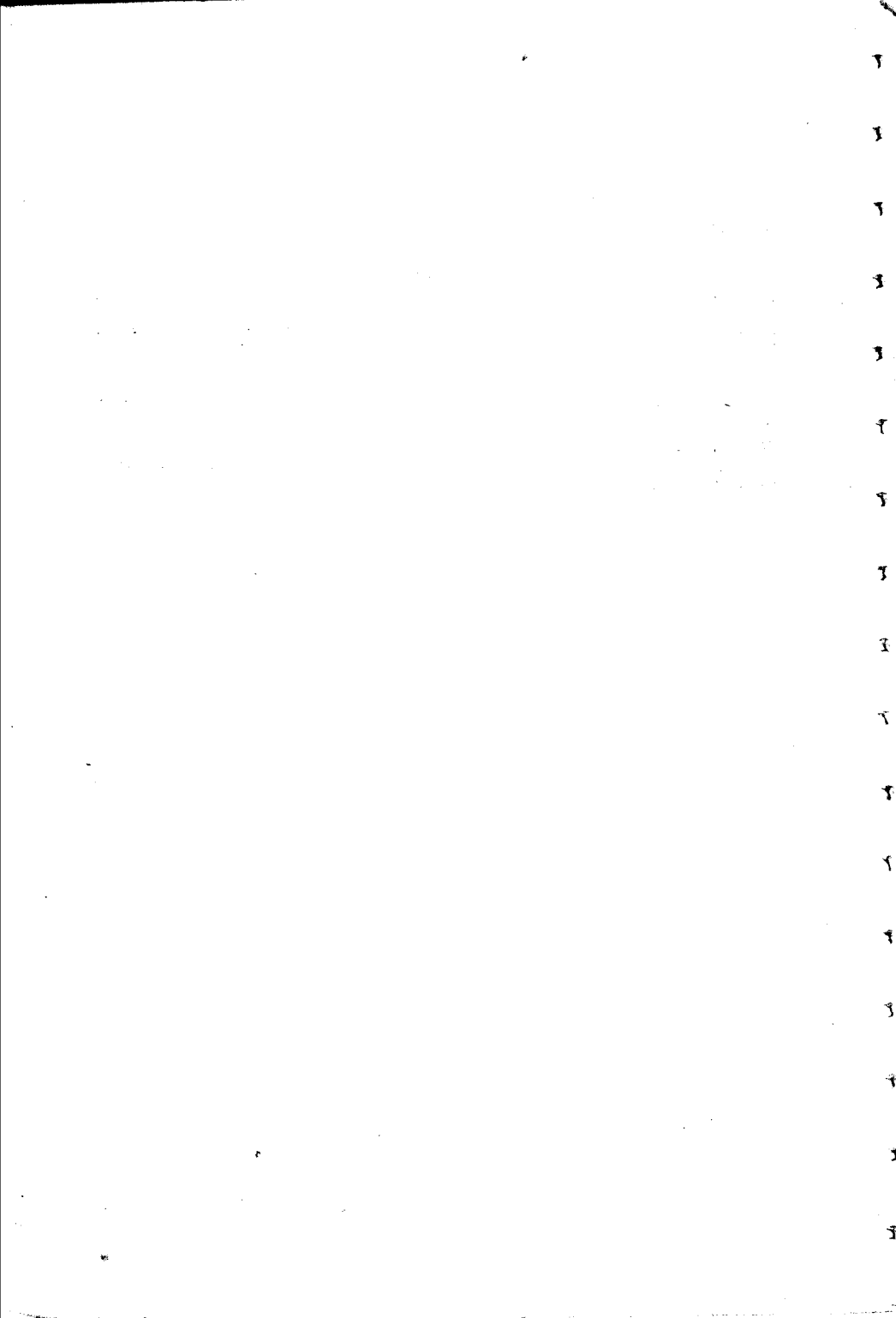
要對象之一。在 1954 年，蘇聯建成了世界上第一座原子能發電站，為今後原子能的和平利用開闢了廣闊的遠景。

由 1940 年以後，沒有關於世界鈾礦產量的正確數字，據估計氧化鈾的產量，每年可達數千噸。無疑地，隨着今後和平利用原子能範圍的擴大，鈾礦的產量將逐漸增加。

本書的主要目的是為了介紹關於鈾礦礦物學的和地球化學的基本概念以及鈾礦的化學組成的研究方法。在內容方面，有很多的地方受到 A. Г. 別傑赫琴院士和謝爾比納教授的報告的啓發很大，應該向他們表示深切的感謝。

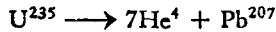
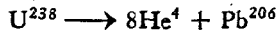
作 者

1956 年 1 月 20 日



一. 鈾的地球化學

鈾是存在於自然界中的最重的元素，它的同位素有 U^{238} (UI)、 U^{235} (AcU) 和 U^{234} (UII) 三種，其中以 U^{238} 的含量最大，佔 99.28%， U^{235} 佔 0.71%， U^{234} 的含量最少，約佔 0.01%。當鈾蛻變時放出 α 線，而最後變為安定的鉛，即：



假如根據鈾的原子量及其化合物的比重來考慮的話，它應該受重力的影響而富集於地球的中心部，但是由於它的親石性，與一般所想像的正好相反，它反而富集於地球最上部的矽酸鹽層內。由隕石的研究，知道石質隕石中鈾的含量比隕鐵中的含量要大的多，前者平均每噸中含 0.4 克，而後者則僅含 0.007 克。

根據多數岩石的分析和研究的結果，證明鈾在酸性岩中的存在量比基性岩要大。就成因上彼此有關係的各種岩石來說，鈾的含量常與這些岩石中矽酸的含量成正比。各種火成岩中鈾的平均含量如表 1 所示：

表 1

岩 石 別	U 的 含 量 (克/噸)
花 崗 岩	4~6
中 性 岩	2~3
玄 武 岩	0.83
輝 綠 岩	0.83

鎢和鈦這兩種元素，也與鈾有同樣的關係，即它們在地殼內的存在量與岩石中矽酸和氧化鉀的含量成正比，如表 2、3、4 和圖 1 所示。

表 2

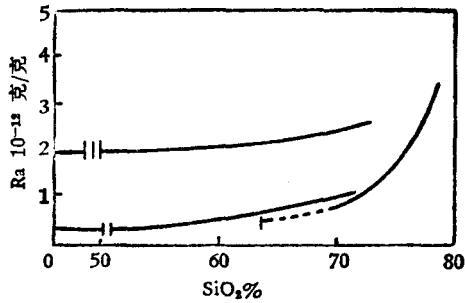
	花崗岩 1 (芬蘭產)	花崗岩 2 (芬蘭產)	花崗岩 3 (芬蘭產)
SiO ₂ %	66.34	70.87	72.57
K ₂ O%	3.02	4.98	6.10
鐳的含量 (10 ⁻¹² 克/克)	2.36	4.60	6.21
鈾的含量 (10 ⁻⁸ 克/克)	0.87	2.67	5.85

表 3

岩 石 別	產 地	鐳的含量 (10 ⁻¹² 克/克)
花崗偉晶岩	日本愛知縣段戶山	4.29
細晶岩	日本鳥取縣關金	3.62
細晶岩	日本京都比叡山	2.91
細晶岩	日本愛知縣段戶山	2.01
花崗岩	西南日本內帶花崗岩	1.35
花崗岩	日本京都比叡山	1.28
花崗閃長岩	日本愛知縣段戶山	0.85
玄武岩	伊豆大島	0.12

表 4

岩 石 別	鐳的含量 (10 ⁻¹² 克/克)	鈾的含量 (10 ⁻⁸ 克/克)	鈾的含量 (10 ⁻⁸ 克/克)	K ₂ O 的含量 (%)	$\frac{\text{Th}}{\text{U}}$
酸 性 岩	1.37±0.17	3.0 ± 0.3	13 ± 2.0	2.8	5.0
中 性 岩	0.51±0.05	1.4 ± 0.2	4.4 ± 1.2	2.0	4.0
基 性 岩	0.38±0.03	0.96±0.11	3.9 ± 0.6	1.4	4.0
沉 積 岩	0.57±0.08			2.0	



I. 日本產花崗岩; II. 拉森產火山岩; III. 匈牙利產火成岩

圖 1

對於酸性岩來說，鈾在各種礦物中的分佈並不均勻，假如以酸性岩中鈾的含量為 1 時，那末在石英等礦物中鈾的含量如表 5 所示。鈹英石中的含量最大，其次為黑雲母，而長石和石英中的含量則很低。

表 5

礦 物 別	鈾 的 含 量 比
鈹 英 石	800
黑 雲 母	5~8
角 閃 石	2~3
長 石	0.09
石 英	0.05

與此相應的，各種礦物中鐳的含量也高低不一，例如賴斯特 (Leinster) 產花崗岩中的各種礦物的鐳的含量如表 6 所示。

表 6

礦 物 別	鐳 的 含 量 (10 ⁻¹² 克/克)
黑 雲 母	11.87
白 雲 母	0.72
長 石	0.52
石 英	0.00

當岩漿冷卻時，各種高熔點的礦物首先開始晶出，其中某些元素進入礦物的結晶中，而另外有一些元素則殘留在岩漿殘液內。這主要是由各種元素的離子半徑的大小所決定的。由於鈾的離子半徑較大 ($U^{4+} = 1.05 \text{ \AA}$)，不能進入初期晶出的矽酸鹽類礦物的結晶格架內，直到岩漿分異的末期，鈾才從殘液中結晶出來。所以酸性岩中鈾的含量比基性岩要大，同時在偉晶岩和熱液礦脈中才有真正的原生鈾礦的富集。

在岩漿殘液中，除了鈾以外，還有鋰、鉍、鎳、鈷及稀土類元素等的富集，這些元素的離子半徑不是過大就是過小，所以與鈾同樣不能進入初期晶出的矽酸鹽類礦物內。鈾與釷的離子半徑大小相似 ($Y^{3+} = 1.06 \text{ \AA}$)，所以在許多種的礦物內鈾與釷彼此置換。由同樣的理由可以說明鈷與鈾族稀土類元素的置換現象(如在獨居石等中)。當然鈾和鈷與稀土類元素的共生關係，另外由這些元素的電子層構造的類似性，也可以到達同樣的結論。鈾與鎳和釷的共生關係是由鈾的放射蛻變所決定的，這對於鈾礦的勘探有重大的意義。

由上述可知，在岩漿中元素分配的第二階段，鈾主要富集於偉晶岩脈和熱液礦床中，尤其在熱液礦床中常常形成具有工業價值的鈾礦。K. A. 弗洛索夫 (K. A. Власов) 根據花崗偉晶岩的組織 (текстура) 和結構 (структура) 和共生礦物的關係，把偉晶岩的發展過程分為下面四個階段：

- (1) 文象結構或花崗岩結構的偉晶岩帶；
- (2) 長石帶(以微斜長石和正長石為主)；
- (3) 後期石英塊體帶；
- (4) 交代作用帶。

由生成的順序來說，交代作用帶代表偉晶岩發展的最後階段，溫度最低，揮發性成分特別豐富，岩漿殘液與早期晶出的礦物發生熔融和交代。另外由空間上的位置來說，本帶佔有偉晶岩的最上部。鈾礦和其他稀有元素礦物的晶出，由長石帶開始，但主要富集於交代作用帶。事實上具有工業價值的原生鈾礦主要產於地表附近或地表面