

矿石岩石中的铀钍化学分析

杨振周主编·原子能出版社出版

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

U

Th

矿石岩石中的铀钍化学分析

杨 振 周 主编

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本书主要介绍了矿石和岩石中铀、钍的化学分析方法,包括重量分析法、滴定分析法、光度分析法、电化学分析法、荧光分析法。同时,对原子吸收分光光度分析法、光谱分析法和X射线荧光分析法也作了介绍。书中所编的分析方法,大部分是近几年在生产实践中行之有效的。

为了便于读者理论联系实际,更好地掌握和发展这些分析方法,本书对有关的分离原理、分析方法的原理、样品的加工与分解、分析数据的统计处理等,作了概括的介绍。

本书可供从事铀矿、钍矿的地质科研和普查勘探、铀钍矿山分析工作的人员参考,对从事环境保护、三废处理等工作的人员也有一定的参考价值。

矿石岩石中的铀钍化学分析

· 杨 振 周 主编

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092¹/₁₆ ·印张21³/₄·字数517千字

1980年7月北京第一版·1980年7月北京第一次印刷

印数001—2900·统一书号:15175·200

定价 ~~2.88~~ 元

2.90

前 言

铀矿、钍矿地质分析工作是我国原子能事业的一个重要组成部分。战斗在生产、科研第一线的广大分析工作者，发扬自力更生、艰苦奋斗、奋发图强的革命精神，克服了困难，攻克了难关，引进了新技术，制定了各种分析方法和一些较新的分析方法，使矿石和岩石中铀和钍的化学分析在准确度、精密度、灵敏度、分析速度等方面，基本上适应了生产、科研的需要，做出了显著的成绩。在全国科学大会精神的鼓舞下，我们编写了《矿石岩石中的铀钍化学分析》这部书。书中总结了我们的实践经验和科研成果，可供从事矿石、岩石分析工作的人员参考，对从事防护、环境保护、三废处理等工作的人员也有一定的参考价值。

本书所编的分析方法，大部分是近几年在生产实践中行之有效的方法，以铀和钍的化学分析方法为主，也包括了原子吸收分光光度法、光谱分析法和X射线荧光分析法。为了便于读者理论联系实际，更好地掌握和发展这些分析方法，对有关的分离原理、分析方法原理、矿样的加工与分解以及分析数据的统计处理等，也作了概括的介绍。

本书是在有关领导部门及有关单位的大力支持下，并在广大地质分析工作者多年实践的基础上编写成的。在编写过程中，许多同志提供了宝贵资料，为这本书能及时出版创造了有利的条件。全书由杨振周、顾传浚、吴铁民三位同志整理并审编（杨振周同志负责第一章第二节、第二章第一节、第三章第二节、第七章和第八章；顾传浚同志负责第一章第一节、第二章、第三章第六节和第四章；吴铁民同志负责第三章第一至第五节、第五章和第六章），由于篇幅有限，对稿件作了删节和改编。

由于水平所限，编写时间仓促，错误和不妥之处在所难免，敬希广大读者批评指正。

编 者

1978年6月

目 录

第一章 铀、钍的地球化学和物理、化学性质	1
第一节 铀、钍的地球化学	1
一、铀、钍的地球化学特征	1
二、铀、钍在岩浆岩中的分布及其存在形式	1
三、铀、钍在沉积岩中的分布及其存在形式	2
四、铀、钍在变质岩中的分布	4
五、铀、钍矿石及矿床围岩中伴生元素的地球化学	4
六、主要的铀矿物和钍矿物	6
第二节 铀、钍的物理、化学性质	8
一、铀、钍的发现史和用途	8
二、铀和钍在元素周期表上的位置	9
三、铀和钍的物理性质	10
四、铀和钍的化学性质	10
五、铀的化合物	12
六、钍的化合物	16
第二章 矿样的加工与分解	19
第一节 矿样的加工	19
一、矿样的缩分	19
二、加工系数的确定	20
(一) 连续缩分法	20
(二) 不同K值缩分法	21
三、矿样的加工程序	21
(一) 加工前的准备工作	21
(二) 加工程序	22
(三) 矿样加工的注意事项	23
第二节 矿样的分解	23
一、概述	23
二、酸分解法	24
(一) 氢氟酸分解	25
(二) 盐酸分解	26
(三) 硝酸分解	26
(四) 硫酸分解	26
(五) 王水分解	27
(六) 高氯酸分解	27
(七) 磷酸分解	27
(八) 混合铵盐分解	28
(九) 加压分解	28
三、熔融法	28
(一) 碳酸钠熔融	29

(二) 氢氧化钠 或 氢氧化钾 熔融·····	29
(三) 过氧化钠 熔融·····	30
(四) 硫酸 氢钾 熔融·····	30
(五) 碱金属的氟化物 熔融·····	30
(六) 氟硼酸钠 (锂) 熔融·····	30
(七) 硼 砂 熔融·····	31
(八) 偏硼酸锂 熔融·····	31
(九) 偏硼酸钠 和 硼 酸酐 熔融·····	31
(十) 碳酸钠 (钾) 和 硫的 混合物 熔融·····	32
(十一) 还原性 熔融·····	32
四、烧结法·····	32
(一) 碳酸钠 烧结·····	32
(二) 过氧化钠 烧结·····	33
(三) 碳酸钠和氧化锌的混合物 烧结·····	33
第三章 分离及掩蔽、解蔽原理·····	34
第一节 沉淀分离法·····	34
一、溶解度和溶 度 积·····	35
二、沉淀物的形态和影响沉淀的因 素·····	36
(一) 沉淀物 的形态·····	36
(二) 影响沉淀完全的因 素·····	37
三、提高沉淀的回收率和选 择 性·····	38
(一) 提高沉淀的回 收 率·····	39
(二) 提高沉淀的选 择 性·····	40
四、铀和钍与其它元素的沉淀 分离·····	41
(一) 铀与其它元素的 沉淀 分离·····	41
(二) 钍与其它元素的 沉淀 分离·····	42
第二节 离子交换分离法·····	43
一、离子交换树脂及其一般性 质·····	43
(一) 离子交 换 树脂·····	43
(二) 离子交换树脂 的物理性质·····	44
(三) 离子交换树脂 的化学性质·····	44
二、离子交换 过程·····	46
三、离子交换 平衡·····	46
(一) 离子交换平衡和平衡 常数·····	46
(二) 分配系 数·····	47
(三) 分离因 数·····	48
四、化学分析中的离子交换分离 技 术·····	49
(一) 树脂 的预处理·····	49
(二) 树脂的转 型与 再生·····	50
(三) 分批分 离 法·····	50
(四) 柱分 离 法·····	51
五、铀和钍与其它元素的离子交 换 分离·····	53
第三节 溶剂萃取分离法·····	55

一、萃取平衡	55
(一) 萃取平衡和平衡常数	55
(二) 分配系数和萃取率	56
二、萃取体系的分类	58
(一) 螯合萃取体系	58
(二) 中性络合萃取体系	59
(三) 离子络合萃取体系	60
(四) 协同萃取体系	61
三、提高萃取回收率和选择性	64
(一) 提高萃取回收率的主要条件	64
(二) 提高萃取选择性的方法	66
四、铀和钍与其它元素的萃取分离	67
(一) 干扰离子的除去	67
(二) 铀和钍的萃取	68
第四节 反相萃取色谱分离法	69
一、反相萃取色谱柱和反相萃取色谱的一般操作	70
(一) 反相萃取色谱柱	70
(二) 反相萃取色谱的一般操作	71
二、反相萃取色谱机理和柱效率	71
(一) 反相萃取色谱机理	71
(二) 反相萃取色谱与溶剂萃取的关系	72
(三) 柱效率和分离度	73
三、铀和钍的反相萃取色谱简介	76
第五节 纸上色谱分离法	77
一、纸上色谱原理	77
(一) 溶质在纸上的分配过程	77
(二) R_f 值的概念	77
二、纸上色谱的操作技术	79
(一) 滤纸(即色谱纸)和展开剂	79
(二) 展开方式	80
(三) 纸上色谱的一般操作技术	81
三、铀和钍与其它元素的纸上色谱分离	81
第六节 掩蔽和解蔽	82
一、络合掩蔽中的平衡	83
(一) 掩蔽剂的酸度常数	83
(二) 掩蔽剂的酸效应系数 $\alpha_{L(H)}$	84
(三) 络合物的绝对稳定常数和表观稳定常数	85
(四) 水解及生成混合型络合物对掩蔽的影响	85
(五) 其它络合剂存在时对掩蔽的影响	87
二、化学分析中掩蔽效应的应用	88
(一) 沉淀反应中的掩蔽效应	88
(二) 络合滴定中的掩蔽效应	89
(三) 光度分析中的掩蔽效应	90

(四) 溶剂萃取中的掩蔽效应·····	91
三、解蔽·····	92
四、常用掩蔽剂简介·····	93
第四章 测定原理 ·····	101
第一节 重量分析法 ·····	101
一、重量分析法对沉淀分离的要求·····	101
二、沉淀物的称重形式·····	101
三、重量分析法的计算·····	102
四、铀和钍的重量分析法·····	102
第二节 滴定分析法 ·····	102
一、氧化还原滴定法·····	104
(一) 氧化还原滴定曲线·····	104
(二) 氧化还原滴定用的指示剂·····	105
(三) 铀的氧化还原滴定·····	106
二、络合滴定法·····	107
(一) 络合反应·····	107
(二) 络合滴定·····	108
(三) 络合滴定在铀、钍分析上的应用·····	111
第三节 光度分析法 ·····	111
一、方法原理·····	112
(一) 比尔-郎伯定律·····	112
(二) 比尔定律的适用范围·····	113
二、溶液吸光度的测量方法·····	113
(一) 标准溶液比较法·····	113
(二) 校正曲线法·····	113
(三) 差示光度法·····	113
三、光度分析法的误差·····	114
四、提高光度法的灵敏度和选择性的方法·····	115
第四节 电化学分析法 ·····	116
一、电势滴定法·····	116
(一) 能斯特定律·····	116
(二) 零电流电势滴定·····	118
(三) 指示电极和参比电极·····	118
(四) 恒电流电势滴定·····	119
二、电流滴定法·····	120
(一) 电流滴定的基本原理·····	120
(二) 铂旋转电极·····	121
(三) 电流滴定终点的确定·····	122
(四) 两个指示电极的电流滴定·····	122
三、极谱分析法·····	123
(一) 极谱分析的基本原理·····	123
(二) 极谱电压-电流方程式·····	126
(三) 极谱催化波·····	128

(四) 反向极谱——阳极溶出法	129
(五) 示波极谱	129
(六) 方波极谱和脉冲极谱	131
第五节 荧光分析法	132
一、方法原理	133
(一) 荧光的产生	133
(二) 荧光强度与溶液浓度的关系	133
(三) 影响荧光强度的因素	133
二、荧光分析仪	133
1. 光源	134
2. 滤光片	134
3. 探测器	134
三、荧光强度的测量	134
四、铀的荧光分析	134
第六节 原子吸收分光光度法	135
一、基本原理	135
(一) 原子发射和原子吸收	135
(二) 基态原子存在的状况	136
(三) 原子吸收分光光度法定量分析的依据	136
(四) 谱线变宽	137
二、仪器装置的主要部分	138
(一) 光源部分	138
(二) 原子化部分	139
(三) 光学部分	140
(四) 检测部分	141
三、干扰及其消除	141
1. 化学干扰	141
2. 电离干扰	141
3. 基体效应	141
4. 背景干扰	142
四、操作方法	142
(一) 工作条件的选择	142
(二) 灵敏度和检出限	143
(三) 测量方法	144
(四) 原子吸收分光光度法中的间接测定法	145
第五章 铀的分析	146
第一节 重量分析	146
一、氨水沉淀法	146
二、铜铁试剂沉淀法	147
三、8-羟基喹啉沉淀法	148
第二节 滴定分析	150
一、亚铁还原-钼酸铵滴定法(包括电势滴定)	151
二、亚锡还原-钼酸铵滴定法	155

三、亚铁还原-钼酸铵滴定法(包括用毛细管的微量滴定法)·····	156
四、二硫四氧酸钠还原-磷酸盐沉淀-钼酸铵滴定法·····	159
五、沥青铀矿中铀(Ⅳ)和铀(Ⅵ)的钼酸铵滴定法·····	161
六、EDTA滴定法·····	163
七、恒电流库仑滴定法·····	165
第三节 光度分析·····	170
A. 铀(Ⅵ)-偶氮胂Ⅲ光度法·····	172
一、不经分离直接测定铀·····	172
二、离子交换分离后测定铀·····	175
三、萃取-光度法测定铀·····	181
四、反相萃取色谱分离后测定铀·····	185
B. 铀(Ⅳ)-偶氮胂Ⅲ光度法·····	189
一、亚铁-EDTA还原后测定铀·····	189
二、锌粒还原后测定铀·····	192
C. 偶氮氯膦Ⅲ光度法·····	194
一、离子交换分离后测定铀·····	194
二、萃取-光度法测定铀·····	196
D. 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基胺基苯酚光度法·····	197
一、不经分离直接测定铀·····	197
二、萃取-光度法测定铀·····	199
三、反相萃取色谱分离后测定铀·····	202
E. 4-(2-噻唑偶氮)-间苯二酚光度法·····	205
一、不经分离直接测定铀·····	205
二、离子交换分离后测定铀·····	207
F. 用铬天青S的胶束增溶光度法测定铀·····	208
第四节 荧光分析·····	211
一、活性炭吸附分离后测定铀·····	213
二、反相萃取色谱分离后测定铀·····	216
第五节 极谱分析·····	217
一、抗坏血酸-硼酸钠底液法·····	218
二、铜铁试剂-乙酸盐底液示波极谱法·····	220
三、磷酸底液-示波极谱法测定沥青铀矿等单矿物中的总铀量和铀(Ⅳ)·····	222
第六章 钍的分析·····	226
第一节 重量分析·····	226
一、二草酰丙酮-苯甲酸沉淀法·····	226
二、氢氟酸-苯甲酸沉淀法·····	228
三、草酸-吡啶沉淀法·····	229
第二节 滴定分析·····	230
一、碘酸盐沉淀-硫代硫酸钠滴定法·····	231
二、离子交换分离-EDTA滴定法·····	234
三、PMBP萃取-EDTA滴定法·····	236
四、P350萃取-EDTA滴定法·····	238

五、DTPA 滴定法	238
六、TTHA 滴定法	240
第三节 光度分析	242
一、偶氮胂 I 光度法	244
二、偶氮胂 II 直接光度法	245
三、沉淀分离-偶氮胂 II 光度法	248
四、离子交换分离-偶氮胂 II 光度法	252
五、溶剂萃取分离-偶氮胂 II 光度法	256
六、反相萃取色谱分离-偶氮胂 II 光度法	263
第七章 光谱分析和X射线荧光分析	268
第一节 光谱分析	268
一、原子激发及铀、钍的谱线特征	268
二、谱线强度及其影响因素	269
三、光源	271
(一) 直流电弧	271
(二) 交流电弧	272
(三) 激光器	272
(四) 等离子体光源	272
四、定量分析原理	277
(一) 基本公式	277
(二) 内标原理	278
(三) 同位素内标原理	278
(四) 光强度的检测	279
五、铀的分析方法	279
(一) 电弧浓缩法	279
(二) 铜电极的试样直接燃烧法	281
(三) 块样法	281
六、钍的分析方法	282
(一) 电弧浓缩法(甲)	282
(二) 电弧浓缩法(乙)	283
(三) 直接燃烧法	284
七、铀和钍同时测定	285
八、化学光谱法	287
九、铀和钍的半定量分析	288
第二节 X射线荧光分析	289
一、X射线的产生和物理性质	289
(一) X射线的产生	290
(二) X射线的物理性质	290
二、X射线的激发和探测	293
(一) X射线的激发	293
(二) X射线的探测	294
三、波长色散的X射线荧光分析仪	296
(一) 色散	296

(二) 波长色散X射线荧光分析仪·····	296
四、基体效应及其克服方法·····	299
(一) 基体效应·····	300
(二) 克服基体效应的方法·····	300
五、X射线荧光分析的现状·····	302
(一) 仪器·····	302
(二) 应用·····	303
(三) 新激发源的研究·····	303
六、矿石、岩石中钍的X射线荧光定量测定·····	304
七、矿石、岩石中铀的X射线荧光定量测定·····	306
第八章 分析数据的统计处理 ·····	310
第一节 基本概念 ·····	310
一、误差的定义及分类·····	310
二、平均值·····	310
三、准确度和精密度·····	311
四、误差的表示方法·····	311
第二节 误差理论 ·····	313
一、正态分布·····	313
二、 t 分布·····	314
三、置信度·····	314
四、重复测定次数的确定及其与置信度的关系·····	315
第三节 方差分析 ·····	317
一、单因素试验的方差分析·····	317
二、双因素试验的方差分析·····	321
三、多重比较·····	323
第四节 两个平均值之间的比较 ·····	326
一、 t 检验及其应用·····	326
二、 L 检验、 M 检验及其应用·····	327
第五节 数据的处理 ·····	331
一、有效数字·····	331
二、算术平均值、标准偏差的简单算法·····	331
三、最小二乘法及其应用·····	333
四、极端值的剔除(可疑数值的取舍)·····	334
第六节 提高分析准确度的简单措施 ·····	335

第一章 铀、钍的地球化学和物理、化学性质

第一节 铀、钍的地球化学

执笔人 王文广

一、铀、钍的地球化学特征

铀和钍都是天然放射性元素，铀在地壳中的平均含量是 $3 \times 10^{-4}\%$ ，钍在地壳中的平均含量是 $8 \times 10^{-4}\%$ 。这两种元素不断地衰变，但它们的半衰期都比较长。在自然界，铀的同位素有 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{234}U 三种，其中 ^{238}U 占 99.28%，在自然界中，钍的同位素以 ^{232}Th 为主。

铀原子的价电子为 $5f^3 6d^1 7s^2$ ，钍原子的价电子为 $6d^2 7s^2$ ，这两种元素都很容易与氧结合，是亲氧元素，而且它们的离子半径都较大， U^{4+} 的为 $1.05 \text{ \AA}$ ， Th^{4+} 的为 $1.10 \text{ \AA}$ ，两者都很容易与离子半径相近的 Ca^{2+} ($1.06 \text{ \AA}$)、 Y^{3+} ($0.97 \text{ \AA}$)、三价钷族稀土 ($0.99-1.11 \text{ \AA}$)、三价铈族稀土 ($1.13-1.22 \text{ \AA}$)、 Zr^{4+} ($0.87 \text{ \AA}$) 等发生类质同象。这两种基本性质就决定了铀、钍既不能与硫化合，又不能进入离子半径较小的铁镁硅酸盐晶格中，而在地球中，由地核到上地幔都是以铁镁硅酸盐和硫化物为主要成分的，都不是铀、钍的富集场所，绝大部分铀、钍都伴随着中性、酸性岩浆活动与硅铝钾钠等轻元素一起富集在地壳中，特别是富集在地壳的上层。在地壳的上层内，铀、钍分布也是不均匀的，主要赋存于中性、酸性、偏碱性和铝过饱和的岩浆岩（花岗岩、流纹岩、安山岩、粗面岩、霞石、正长石等）中（见表1-1）。铀和钍除了分布在伟晶岩和热液矿床外，也分布在沉积岩和变质岩中。

表1-1 各种岩类的铀、钍、氧化钾含量和Th/U比值

岩 类	U (ppm)	Th (ppm)	K ₂ O (%)	Th/U
酸性岩	3.0 ± 0.3	13 ± 2.0	2.8	5.0
中性岩	1.4 ± 0.2	4.4 ± 1.2	2.0	4.0
基性岩	0.96 ± 0.11	3.9 ± 0.6	1.4	4.0
超基性岩	0.003	0.005		1.7
页岩+粘土	3.2	11		3.4

二、铀、钍在岩浆岩中的分布及其存在形式

根据岩石中 SiO_2 以及碱金属的含量，岩浆岩主要分为超基性岩、基性岩、中性岩、酸性岩、碱性岩和超酸性岩等。

在各类岩石中，铀、钍的含量随着二氧化硅和碱金属含量的增高而增高，在酸性岩中，铀、钍的含量普遍比基性岩的高。钍的含量则主要随着碱金属含量的增高而增高。Th/U 比值在超基性和基性岩中最低（多在 4 左右），在中性、酸性岩中较高（多在 4—5.5），在碱性

岩中最高（多在 5.5—6）。

铀、钍在岩浆岩中的存在形式，一般有以下三种。

1. 以铀、钍矿物的形式存在

在岩浆岩中存在有超显微状态的晶质铀矿、钛铀矿、铁钛钍铀矿、钍石等岩浆期形成的原生铀、钍矿物，以矿物包裹体形式存在于造岩矿物之中或粒间。也有在热液蚀变作用中形成的沥青铀矿，存在于蚀变矿物中，如绿泥石、水云母等，尤其是铀、钍含量超过花岗岩的平均丰度三倍以上时，一般都可用人重砂的方法，分选出这些原生铀矿物来。在一些受风化和蚀变的岩石中，铀的原生矿物很容易氧化分解，变成铀酰氢氧化物、硅酸盐以及铀云母类矿物等。

2. 铀、钍以分散状态存在

铀的一部分以吸附状态存在于黑云母、长石等造岩矿物颗粒的表面上、粒间和解理缝中，另一部分以溶解状态存在于岩浆岩的粒间毛细水中和矿物的液体包裹体中。这种溶解状态对于钍则是非常次要的，因为钍难溶于水。

以上这两部分铀在弱酸性到弱碱性溶液中，大部分可以被溶解淋滤出来，称为“活性铀”。

在所有造岩矿物中，都以黑云母中铀、钍含量最高，这与黑云母的层状构造及经常含有副矿物包裹体有关，黑云母在岩石中是铀和其他许多稀有元素的“仓库”。

3. 铀、钍以类质同象的形式存在

铀和钍存在于造岩矿物和副矿物的晶格中， U^{4+} 、 Th^{4+} 可置换造岩矿物和副矿物中与 U^{4+} 、 Th^{4+} 离子半径相近的 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 RE^{3+} 等离子。 U^{4+} 主要置换 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 而进入榍石、磷灰石、锆石的晶格中。 Th^{4+} 主要置换 RE^{3+} 而进入褐帘石、独居石的晶格中；但随着 Th^{4+} 的置换， U^{4+} 又经常置换 Th^{4+} 而进入独居石、褐帘石的晶格中，所以含稀土较高的矿物常含钍和铀，但铀含量较少，一般来说， $Th:U = (20-40):1$ ；对于铀的这种类质同象形式，在矿物地球化学上叫内潜同晶。

三、铀、钍在沉积岩中的分布及其存在形式

沉积岩主要是岩浆岩受风化破坏以后，经流水、冰川、风力等自然应力的风化、剥蚀、搬运作用，沉积在河、湖、沼泽、浅海等地区，被深埋地下，在漫长的地质年代中，在高压的作用下被固结而成的岩石。

铀、钍在沉积岩中的分布情况，主要取决于沉积岩形成时的沉积环境和在外生条件下铀、钍各自不同的地球化学特征。

砂岩、砾岩、砂砾岩及浅色页岩中，铀含量低而钍含量高，大多数 Th/U 比值大于 3。这是由于铀在风化过程中易被氧化、淋滤、迁移。而钍只能以 Th^{4+} 状态存在于溶液中，且离子电位很高，在 pH 很低的条件下也可以沉淀出氢氧化钍。钍常与 $Fe(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 共沉淀存在于浅海、湖泊的泥质沉积物中，所以，一般页岩中的钍含量较高。另外，在结晶岩石中还有独居石、磷灰石、锆石、榍石、钛铁矿等副矿物，它们一般颗粒小、硬度大、化学性质稳定，在风化、搬运过程中不易破坏，在多数情况下以原来的矿物形式保存和富集在碎屑岩中，而这些矿物的大多数都是钍含量高于铀含量，所以经常可以富集成钍矿床。例如，在一些震旦纪和前震旦纪的古砾岩中，就有许多富含独居石、磷钍矿、锆石等副矿物的

钍-铀矿化。

但是如果这些碎屑岩和页岩是在富含有机质的还原条件下形成的，岩石颜色表现为黑色和黑绿色，则情况就大不相同了。有机质中包含有腐殖质和腐泥质，前者可产生腐殖酸，后者可变为地沥青，它们对 UO_2^{2+} 都有很强的吸附或汲取作用，可富集大量的铀以及钼、钒、铜、铁等元素。在成岩和变质作用过程中，各种有机质都变成了有机炭，铀酰离子也脱离有机质而被还原、沉淀富集在携带载体有机炭的附近，或被超显微粒级的沥青铀矿和再生铀黑所吸附，或被岩石中的粘土和硫化物等所吸附。所以，一些黑色炭质页岩、深色含有有机质的砂岩、砂砾岩、砾岩中铀的含量就会大大提高，可超过浅色砂岩、砾岩、页岩的几倍到几十倍，甚至几百倍。在一些特别有利的地段，或有成岩后的淋积富集作用，就可以形成工业铀矿床。

同样道理，在煤中，铀的含量一般较高，但变化较大，这与煤的变质程度以及与成煤后的淋积富集作用有很大关系。变质程度低、质量差、灰分多的褐煤和泥煤的铀含量较高，这主要是有机质和炭化植物的吸附作用所致。变质程度高、煤质好的亮煤和镜煤，铀的含量是很低的，但无论是优质煤还是劣质煤，钍的含量都是很低的。

在石灰岩和白云岩中，一般来说，铀、钍含量都是较低的，尤其钍的含量更低。但在一些含有机质的深色石灰岩和白云岩中，铀含量也可以增高，不过大多是由于成岩后的淋积富集作用的结果。

但在磷块岩中就不同了，由于磷块岩中以胶磷矿和细晶磷灰石为主要成分，这两种矿物的化学组成相同，都是磷酸钙。根据实验研究，磷酸钙对铀有强烈的吸附作用，无论是在磷酸钙的早期沉积成岩作用过程中，还是在固结成岩以后，都可以吸附溶液中的铀，富集的条件是溶液要近于中性或弱酸性。磷块岩中铀含量高于大多数的沉积岩，而钍含量与石灰岩、白云岩的相近，几乎是沉积岩中最低的。

在沉积岩中，铀、钍的存在形式有以下几种。

1. 以铀、钍矿物形式存在，在沉积岩中一般占次要地位，尤其对于铀来说更是如此。只有在达到工业品位的沉积岩中，才能见到一些沉积成因的沥青铀矿和再生铀黑。

在一些极为古老（20多亿年前）的碎屑岩中（当时地球氧气还很少），有时可见有晶质铀矿的碎屑，这是由含晶质铀矿的岩浆岩、伟晶岩等受风化、剥蚀、机械搬运沉积而来。

在砂岩、砾岩中，钍以钍石、方钍石、铀钍石、独居石的矿物形式存在或以含钍的钛、铌、钽酸盐矿物的碎屑形式存在，特别是它们被富集时，可形成工业钍矿化。而在泥岩、页岩和碎屑岩的泥质胶结物中，钍以氢氧化钍的形式与粘土矿物、氢氧化铝一起共沉淀。

在有铀矿化的沉积岩氧化带中，还经常形成许多铀酰含氧酸盐矿物，其中最常见的具有特征性的是铀酰钒酸盐，其次是铀酰磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐等。

2. 以有机化合物形式存在于含炭质的岩石和可燃有机岩中，据研究，泥炭、氧化带的褐煤和有机质都可产生腐殖酸，形成铀酰腐殖酸盐，但在深部受成岩作用的有机质岩石中，铀皆脱离有机质而以氧化物形式存在。

3. 以类质同象形式存在于非放射性矿物中，主要存在于磷块岩和含磷的黑色页岩中。铀、钍和稀土均以类质同象形式置换。在正常碎屑岩和火山碎屑岩中，亦以类质同象形式存在于副矿物（独居石、磷钇矿、氟磷灰石、榍石、锆英石等）中。

4. 以吸附状态存在，也是铀的主要存在形式之一。吸附载体主要是水云母、高岭石等

粘土矿物，以及胶状黄铁矿、炭化植物、有机质、地沥青等。被吸附铀的状态有成岩期间形成的分子状态的 UO_2 和超显微粒级的沥青铀矿、再生铀黑，也有成岩后由地下水中吸附而来的 UO_2^{2+} 。

5. 溶解状态，也是铀的存在形式，以 UO_2^{2+} 状态溶解于沉积岩的岩石水中。

四、铀、钍在变质岩中的分布

变质岩是岩浆岩和沉积岩受到后来的岩浆活动和地壳运动的影响，在高温、高压的作用下，发生矿物成分和结构的变化而形成的岩石。

铀、钍在变质岩中分布的情况主要取决于原岩的成分和岩石的变质情况，一般有以下几点共同规律。

1. 铀、钍含量的继承性，即变质前原来岩石中铀、钍的含量高者，变质后铀、钍的含量仍然高。

2. 在原岩中铀、钍的含量相同的情况下，浅变质岩的铀、钍的含量比深变质岩的高。

3. 从变质作用的类型来看，在同一个含铀区内，一般受高温气成水热变质、接触交代变质、动力变质的作用，尤其是中-低温的热液变质（即热液蚀变）的作用，岩石中的铀、钍的含量比区域变质作用而成的岩石中铀、钍的含量高。

到目前为止，铀、钍矿完全由变质作用富集而成的工业矿床不仅数量很少，而且大多数矿床的规模也很小，凡是在变质岩中规模较大的铀、钍矿床，一般都是由成岩后的富集作用叠加而成的。

综上所述，需要指出的是，铀、钍在各类岩石中的分布和含量的多少在一定条件下都是相对的，并且随条件的变化而变化。这里有两个问题：一是铀、钍的成矿区问题，已发现世界上很多地区，在一定的地质条件下，在几百、几千、甚至几十万平方公里的范围内，都是铀、钍的成矿区，在这个区域内除了有大量的铀、钍矿床外，各类岩石的铀、钍含量都比另外一些非铀、钍成矿区岩石的铀、钍含量高，同样是花岗岩或黑色炭质页岩，在铀、钍成矿区内，铀、钍的含量很高，而在这个区域以外则很低，甚至低于地壳的克拉克值。二是在地质历史上的铀、钍成矿的时代问题，在一定的区域范围内，在某几个地质时代的地层，岩体和火山岩中普遍含铀较高，有许多事例可以证实。

五、铀、钍矿石及矿床围岩中伴生元素的地球化学

铀、钍矿石及矿床围岩就其本质来说都是岩石，不过矿石只是有用元素含量达到了工业品位，一些造岩矿物受到了热液蚀变，而在本质上大部分都是以钾、钠、钙、镁的硅酸盐为主要成分。少部分外生矿床中，矿石成分分别以钙和镁的碳酸盐、二氧化硅、磷酸钙为主要成分。此外，还有许多次要的组份作为伴生元素经常与铀、钍共生，它们往往具有一定的综合利用价值。

这些伴生元素归纳起来有以下几类：

1. 碱土金属元素：铍、镁、钙、锶、钡；
2. 过渡元素：钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍；
3. 重金属元素：铜、铅、锌、钼、锡、锑、铋、银、汞；
4. 稀有元素：锆、铪、铪、铪、镓、铟、镓、铟、铟、铟；

5. 半金属元素：硫、硒、碲、磷、砷；

6. 稀土元素；

7. 有机质或有机炭。

这些元素和有机质与铀、钍共生的原因有以下三个方面。

(一) 铀、钍矿石中元素的类质同象置换

任何岩石都是由一种或多种造岩矿物组成的，而铀、钍矿石则大多数是含有有用矿物、非金属脉石矿物，例如萤石、绿泥石、方解石、脉状石英、玉髓和金属硫化物的各种岩石，因而组成岩石和矿石的各种矿物，就是形成与铀、钍伴生元素的宿体，这些宿体矿物中经常有一、两种主要元素被离子半径和原子价相近的元素所置换，例如在紫色、紫黑色萤石中，置换 Ca^{2+} ($r = 1.06 \text{ \AA}$) 的往往有 Cu^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$)； U^{4+} ($1.05 \text{ \AA}$)； Th^{4+} ($1.10 \text{ \AA}$)； RE^{3+} (铈族 $1.13-1.22 \text{ \AA}$ ，钇族 $0.99-1.11 \text{ \AA}$) Fe^{2+} ($0.82 \text{ \AA}$)； Mn^{2+} ($0.91 \text{ \AA}$)，有时还有 Ba^{2+} ($1.43 \text{ \AA}$)； Cu^{+} ($0.96 \text{ \AA}$)； Ag^{+} ($1.13 \text{ \AA}$)； Zn^{2+} ($0.83 \text{ \AA}$)； Sn^{2+} ($0.93 \text{ \AA}$)，另外还能置换 K^{+} ($1.33 \text{ \AA}$)； Mg^{2+} ($0.78 \text{ \AA}$)； Ti^{4+} ($0.68 \text{ \AA}$)； Si^{4+} ($0.39 \text{ \AA}$)； Al^{3+} ($0.57 \text{ \AA}$)； Ce^{3+} ($1.09 \text{ \AA}$)； Y^{3+} ($0.97 \text{ \AA}$)； Zr^{4+} ($0.87 \text{ \AA}$)； PO_4^{3-} ($0.35 \text{ \AA}$)； Mo ($0.62 \text{ \AA}$) 等。

此外，还有些伴生元素常以机械混入物形式赋存于一些矿物中，如方铅矿中的铋、铊、银等。还有些伴生元素以微粒矿物包裹体形式存在于某些矿物中，如黑云母、绿泥石中经常有金红石 (TiO_2)、锆英石等微粒包裹体，而使矿物中经常含有较高的钍、锆和铪。

(二) 铀、钍与伴生元素在某些地球化学性质上的相似性，造成了它们在迁移富集规律上的一致性

经常与铀、钍伴生的钼、钒、铁、锰、铜和铀一样都是变价元素，它们都是在氧化条件下迁移，还原条件下沉淀。钍和稀土元素虽然受氧化还原条件变化的影响不大，但由于离子半径和富集条件的相似性，而使它们与铀共生。

在铀的内生成矿作用中，成矿热液经常含有大量 H_2S 及其他挥发性组份 (As 、 P 、 F 、 Cl 、 CO_2 、 H_2O 等)，形成一种温度较高的酸性溶液，具有很强的携带多种金属元素的能力。在遇到一定的地质构造条件下，由于温度、压力的降低和围岩化学成分的影响，使 pH 值升高（一般到中性-弱碱性）溶液成分发生变化，破坏了溶液的化学平衡， H_2S 可与多种亲硫元素化合，形成多种金属硫化物，其中主要是铁、钼、铜、铅、锌等金属的硫化物。铀在热液中多以铀酰络阴离子形式迁移，如 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 、 $[\text{UO}_2\text{F}_3]^{-}$ 、 $[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$ 、 $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ 、 $[\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$ 等，当铀酰络阴离子被硫化物还原沉淀成为沥青铀矿的同时，也破坏了络离子，使 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 、 F^{-} 、 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 等挥发性组份与钙化合，形成方解石、萤石、磷灰石等共生的非金属矿物，而在这些矿物中，又因与钙、磷的类质同象置换而含有 U^{4+} 、 Th^{4+} 、 RE^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 As^{5+} 和 V^{5+} 等，成为矿物和岩石中的伴生元素。

在风化过程中，铀主要以硫酸铀酰、碳酸铀酰、重碳酸铀酰形式迁移，而磷、砷、钒分别以 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 、 $(\text{AsO}_4)^{3-}$ 、 $(\text{VO}_4)^{3-}$ 形式存在于水溶液中，它们在从酸性到碱性广泛的 pH 值条件下都可迁移，当遇到 $(\text{UO}_2)^{2+}$ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等二价阳离子时，都可以形成稳定的铀酰含氧酸盐而沉淀富集，如钙铀云母、磷铅铀矿、翠砷铜铀矿、钒钙铀矿、钒钡铀矿等。