

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2022.01.008

钍的地球化学性质与资源分布概述

陈金勇^{1,2}, 范洪海^{1,2}, 孟艳宁^{1,2}, 王生云^{1,2}

(1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 2. 中核铀资源勘查与评价技术重点实验室, 北京 100029)

摘要: 岩浆作用过程中 Th 与 U、REE、Zr 的地球化学行为相似, 作为不相容元素残留在岩浆演化后期的熔体中, 在碱性岩、伟晶岩及火成碳酸岩中富集。表生过程中钍的地球化学性质不活泼, 能够保存在稳定的含钍独居石矿物晶格中形成砂矿。热液活动过程中钍主要以复合碳酸络合物的形式迁移。全球钍资源量约为 637 万 t, 主要分布在印度、巴西、澳大利亚、美国等国家, 分为碳酸岩型、砂矿型、脉状、碱性岩和其他矿床 5 大类, 砂矿、碳酸岩型和脉状矿床是钍资源的主要来源。

关键词: 钍; 地球化学行为; 资源分布; 独居石; 稀土元素

中图分类号: Q614.42 **文献标志码:** A

文章编号: 1673-0062(2022)01-0052-06

Geochemical Properties and Resource Distribution of Thorium

CHEN Jinyong^{1,2}, FAN Honghai^{1,2}, MENG Yanning^{1,2}, WANG Shengyun^{1,2}

(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Uranium Resource Exploration and Evaluation Technology, CNNC, Beijing 100029, China)

Abstract: The geochemical behavior of Th in magmatism is similar to that of U, REE and Zr. As an incompatible element, thorium remains in the melt of later stage of magmatic evolution and enriches in igneous carbonatite, pegmatite and alkaline rock. In supergene process, the geochemical properties of thorium are inactive and can be preserved in a stable lattice of thorium-bearing monazite to form placers. In the process of hydrothermal activity, thorium mainly migrates in the form of composite carbonate complex. The global thorium resources are about 6.37 million tons, mainly distributed in India, Brazil, Australia, and USA. It is divided into five categories: placer, carbonatite, vein type, alkaline rocks and other deposits. Placer, carbonatite and vein type are the main sources of thorium resources.

key words: thorium; geochemical behavior; resource distribution; monazite; REE

收稿日期: 2021-10-22

基金项目: 联合创新基金项目(NRE2021-04); 中核集团集中研发项目“四代勘查”; 国防预研项目(3210408)

作者简介: 陈金勇(1984—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事铀钍多金属成矿方面的研究。E-mail: jinyong20060309@163.com

0 引言

放射性资源是国家的战略资源,也是核军工产业的“粮食”。钍是除铀以外另一个重要的核能资源,是核军工发展的战略“储备粮”。钍元素是1828年由瑞典化学家J. J. Berzelius发现的;1983年发现钍存在于独居石中;1898年居里夫人和C. G. Schmidt分别发现了钍的放射性;1939年格兰特发现了钍核裂变。早期钍及其化合物仅用于白炽灯罩的制造,后来,随着科学技术的发展,其应用不断扩大到耐火材料、陶瓷、灯泡、焊接电极、三极管、高折射玻璃、光敏电阻、计算机存储元件、照相机和科学仪器的高质量镜头,以及航空、航天等领域。

自20世纪70年代,美国在轻水增殖反应堆研究中,以钍作为核燃料的可行性得到成功证实后,美国、俄罗斯、英国、德国、日本、印度、荷兰等国相继开展了有关钍基燃料循环的研发工作;印度在20世纪60年代就制备出了金属钍棒,于1970年分离出首批 ^{233}U ,且有2座研究堆和一座微型堆都装载了 ^{233}U 燃料,已用钍基燃料生产了可观的电力,为今后钍基燃料循环奠定了基础。近年来,钍作为新型核燃料的开发在国际上备受关注,部分学者对钍作为核燃料循环进行研究,并论述了钍作为核能燃料的可能性和安全性^[1]。据前瞻网报道,2021年9月我国甘肃省武威市正在试验以钍元素为燃料的某新型核电装置,这是世界上第一座商业化运营的钍基熔盐堆,堪称“未来核电领头羊”^[2]。可见钍必将在未来核能方面发挥越来越重的作用。因此,加强钍的地球化学性质与成矿关系及资源分布研究具有十分重要的意义。

1 钍的地球化学性质与成矿

钍在上地壳中的丰度为 10.5×10^{-6} ,约为铀元素丰度(2.7×10^{-6})的四倍^[3]。钍在C1球粒陨石中的丰度(0.029×10^{-6})和原始地幔中的丰度(0.085×10^{-6})都很低,在洋岛玄武岩(ocean island basalts, OIB)和大洋中脊玄武岩(mid ocean ridge basalt, MORB)中的含量也不高,为($0.12\sim 4.0$) $\times 10^{-6}$ ^[4]。可见,钍易形成含氧酸盐矿物,表现出亲氧(石)的地球化学特性,明显具有在上地壳富集的特征。

所有钍盐都显示出+4价, Th^{4+} 的离子半径为 $1.02\times 10^{-10}\text{ m}$,比 U^{4+} ($0.97\times 10^{-10}\text{ m}$)的离子半径大,但因二者的硅酸盐和氧化物的构造类型相同,故而在高温和还原条件下常呈类质同象置换,但 Th^{4+} 与 U^{6+} 地球化学性质差别较大,所以在低温氧化条件下产生明显的分离; Th^{4+} 与 Ca^{2+} ($0.99\times 10^{-10}\text{ m}$)、 REE^{3+} ($1.03\sim 0.85$) $\times 10^{-10}\text{ m}$ 的离子半径很接近,容易被含钙矿物和3价稀土元素矿物捕获发生异价类质同象置换; Th^{4+} 的离子半径介于 Zr^{4+} ($0.79\times 10^{-10}\text{ m}$)、 Y^{3+} ($0.89\times 10^{-10}\text{ m}$)与 Ce^{3+} ($1.03\times 10^{-10}\text{ m}$)之间,与 Zr^{4+} 差别较大而近于 Ce^{3+} ,因而锆石中 Th^{4+} 仅产生有限的类质同象置换^[5]。钍的离子电位高(3.92),形成的化合物难溶于水,在地质作用过程中为非活动性元素,与重稀土元素一样可以作为“原始”物质组成的示踪剂,是典型的高场强元素。

1.1 岩浆作用中钍的地球化学行为

钍在岩浆结晶分异过程中矿物熔体分配系数小于1,不易进入到早期的结晶矿物中,而是在残余熔体中富集,属于不相容元素。在岩浆演化过程中,地壳物质对钍有优先富集的作用,钍向着分异程度较高的岩石类型增加。

岩浆阶段Th与U、Ce、Zr的行为相似,在酸性岩中富集。岩浆作用早期,由于钍的浓度低、半径较大不易进入超基性岩和基性岩的铁镁硅酸盐矿物,这些矿物一般不含钍或者钍含量很低。随着岩浆演化,熔体中钍浓度不断增加,晚期富集在独居石、褐帘石、锆石、磷钇矿、磷灰石及榍石等副矿物中,所以,在岩浆演化后期的残余岩浆内钍含量较高。正长岩、粗面岩、花岗岩和石英粗面岩,特别是某些霞石正长岩和响岩显著富集钍。在含钍矿物中,钍可以作为矿物的主要组分占据一个或多个阳离子晶格位置(如独居石、褐帘石),也可以类质同象的形式置换矿物中的金属阳离子(如在锆石中钍可以部分取代锆)。

伟晶作用中,钍随钙富集在花岗伟晶岩的早期阶段,选择性地进入Nb、Ta、Ti、REE的复杂氧化物及硅酸盐、磷酸盐矿物中。独居石是 Th^{4+} 占据矿物晶格的最理想矿物。褐帘石、硅铈钇矿等含稀土元素硅酸盐矿物均含有钍元素,特别是重稀土元素的铈酸盐和钪酸盐一般都富集有相当量的钍(钍含量大约为稀土元素含量的25%)。因此碱性伟晶岩和霞石正长伟晶岩中钍的含量较

高,可形成钍石、独居石和烧绿石等含钍矿物。

与碱性岩有关的碳酸岩富含独居石、钍石、方钍石、烧绿石等含钍矿物,故含钍较高。研究发现^[6],富碱碳酸岩流体中稀土元素的溶解量可以超过3%(质量分数),钍的质量分数也可达到 $1\ 600\times 10^{-6}$ 。碳酸岩熔浆在合适的条件下能够运移上升至地壳并形成具有重要经济意义的矿床,如REE、Sr、Th、U、F和Fe矿等^[7]。碳酸岩流体中含有相对较高的气液相组分(如:CO₂、H₂O、F、Cl等),黏度较低^[8],能够以极快的速度迁移,属于高度迁移性流体。含稀土H₂O-CO₂-Cl-F流体在高温下具有较强的搬运不相容元素的能力^[8-9],如白云鄂博矿床和牦牛坪矿床。

1.2 热液作用中钍的地球化学行为

所有的热液-交代钍和稀土元素矿床的矿石都具有多组分的特征。钍的主要伴生元素是镧族稀土,高温交代钍矿床还有其他重要伴生元素,如铀。在高温矿床中Th的伴生元素是REE、Ta、Nb等,在中温矿床中是U、Pb等。热液伴生物中常形成一种Th的矿物形式即硅酸盐,这就是钍石或呈胶体复合体即铁钍石。热液中阴离子成分主要是Cl、CO₂、S和F,并决定着岩浆期后流体中Th的活动性。钍常以复合碳酸盐络合物 $(Th(CO_3)_n)^{-(2n-4)}$ 的形式在热液中迁移^[10],此类矿床如江西相山的居隆庵矿床。

1.3 变质作用中钍的地球化学行为

在变质作用中,Th与K、Rb、U等元素一样具有较大的活动性,Th/U比值变化较大,钍的含量主要取决于母岩成分及交代作用的强度,钍在变质岩中的含量整体变化大,整体而言,钍含量随着变质程度的增加而降低^[5,11]。变质岩型钍矿床主要可以分为沉积变质型和接触交代变质型两类。原则上,变质岩型钍矿床是由变质岩或高温热液交代岩中的钍富集而成的,其中含钍矿物沿片理面分布于断裂或节理内,或在构造带中呈浸染状分布。钍主要产出于混合岩、片麻岩、片岩以及接触变质的矽卡岩、角岩和大理岩中,在靠近花岗岩、正长岩或伟晶岩侵入体接触带的变质岩中也有钍矿化发育^[12],如河北迁安矿床。

1.4 表生作用中钍的地球化学行为

表生条件下,由于Th⁴⁺不活泼,仍保存在稳定的含钍矿物晶格中,逐渐富集在土壤和风化岩石的残留物中形成沉积岩型钍矿床。自然界中的钍

盐溶解度很小,在表生条件下主要以机械风化迁移为主,并能在残积物、冲积物和滨海地区发生富集而形成砂矿,小部分钍在有利条件下形成络合物或有机络合物形式迁移,或以胶体形式迁移。如:在强酸性条件下,钍呈硫酸络合物形式迁移;在CO₂浓度大时,钍呈碳酸络合物形式迁移;在有碱金属参与时,钍可以和土壤酸形成有难溶的有机酸络合物形式迁移;钍还可以形成Th(OH)₄正胶体,被褐铁矿、软锰矿吸附而沉淀。

铝土矿中钍的含量较高,大部分钍赋存于锆石等稳定矿物中,一部分被吸附在氢氧化铝矿物中,花岗岩风化壳中钍大部分被吸附在黏土矿物中。黏土矿物对钍的选择性吸附以及钍在稳定矿物中的含量是控制沉积岩中钍分布的主要因素。整体而言,钍在古砂矿中含量较高,在现代泥质沉积物中也较为富集,与此类相关的钍矿床主是沉积砂矿型钍矿和古风化壳型钍矿^[13-14]。

2 钍资源类型

钍资源类型的划分,是一项十分复杂的工作。因为钍矿床的形成受各种地质因素的制约,在分类过程中,不同学者所采用的分类标准和角度有差异,所强调的控矿主因素不同,因此会出现不同的分类方案。

F. H. Barthel等将钍资源类型按照钍矿赋存围岩分为火成岩类、变质岩类和沉积岩类三种大的类型^[12],再结合矿床的含矿主岩,划分出20余种矿床亚类(表1),该分类相对比较全面。

由于该分类比较复杂,在实际应用中不太适应,因此,国际原子能机构提出了一个较常用的简化版钍资源分类,即砂矿型、碳酸岩型、脉状、碱性岩型和其他5大类^[15]。而我国根据钍资源实际发育情况,按成因将其分为岩浆型、热液型、沉积砂矿型和变质型4大类。

3 钍资源分布

3.1 世界钍资源分布

根据国际原子能机构(IAEA)发表的报告,目前全球钍资源量约为637万t^[15-16],可以提供充足的钍燃料以满足人类的长期能源需求。世界钍资源主要分布在20多个国家和地区(图1),其中独联体、澳大利亚、巴西、美国、印度、埃及、土耳其、加拿大、委内瑞拉、格陵兰、南非、挪威这12个国

家和地区,占有世界已查明总量的 80% 以上。印度钍资源最丰富,是世界上最大的钍资源占有国,占世界已查明总量的 13.28%,也是亚洲钍资源开发利用最先进的国家。其次是巴西,约占 10%;美国和澳大利亚各占 9% (表 2^[15-16])。就类型而言,其中已查明钍资源量的 28.7% 与碳酸岩伴生,且同时富集铀钼和稀土元素;脉状矿床占查明资源量的 24.6%,砂矿(包括未固结的海滩砂矿和固结的古砂矿)占已查明资源的 35.1%。

表 1 钍矿床分类

Table 1 Classification of thorium deposits

成因类型	矿床亚类(按主岩分类)
侵入岩	碳酸岩
	正长岩
	碱性岩
	过碱性岩
	花岗岩质岩
	白岗岩质花岗岩
	淡色花岗岩
	伟晶岩
火成岩	酸性火山岩
	碱性火山岩
	火山角砾岩
	与右边岩体共生的热液脉体
变质岩	碱性岩基(富 Na 或 K 的花岗岩、正长岩)
	碳酸岩岩株
	碱性火山岩
	成因不明(可能是变质分凝体)
	混合岩(伟晶岩—似伟晶岩)
沉积岩	含钍变质沉积岩
	紫苏花岗岩
	辉石岩
	接触变质岩和交代变质岩(矽卡岩、角岩)
	砂矿和残余富集体(未固结的)
	海岸砂矿(滨海)
	河成砂矿(冲击型)
	残余砂矿(残积型)
	古砂矿(固结)、石英砾石质古砾岩
	其他古砂矿
其他沉积物	白云岩
	黑色页岩

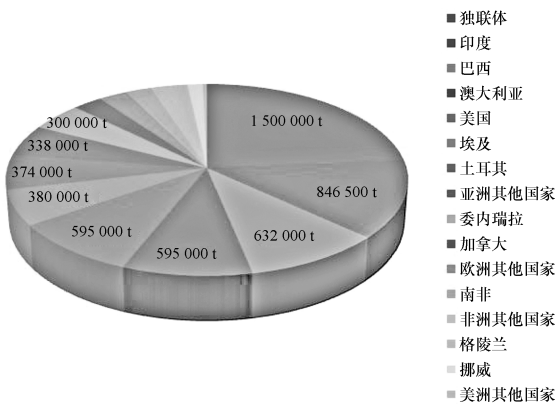


图 1 世界钍资源量分布图

Fig. 1 Distribution of thorium resources in the world

表 2 世界已查明钍资源量

Table 2 The identified thorium resources of the world

区域	国家和地区	钍资源量/t
欧洲	土耳其	374 000
	挪威	87 000
	格陵兰	93 000
	芬兰	60 000
	俄罗斯联邦欧洲部分	55 000
	瑞典	50 000
	法国	1 000
	总计	720 000
美洲	美国	595 000
	巴西	632 000
	委内瑞拉	300 000
	加拿大	172 000
	秘鲁	20 000
	乌拉圭	3 000
	阿根廷	1 300
	总计	1 723 300
非洲	埃及	380 000
	南非	148 000
	摩洛哥	30 000
	尼日利亚	29 000
	马达加斯加	22 000
	安哥拉	10 000
	莫桑比克	10 000
	马拉维	9 000
	肯尼亚	8 000
	刚果	2 500
其他	其他	1 000
	总计	649 500

续表		
区域	国家和地区	钍资源量/t
亚洲	独联体(欧洲部分不包括俄罗斯联邦的)	1 500 000
	哈萨克斯坦	>50 000
	俄罗斯联邦亚洲部分	>100 000
	乌兹别克斯坦	10 000
	其他国家	未知
	印度	846 500
	中国	>100 000
	伊朗	30 000
	马来西亚	18 000
	泰国	10 000
	越南	10 000
	韩国	6 000
	斯里兰卡	4 000
	总计	>2684500
澳大利亚		595 000
世界总计		6 372 300

3.2 我国钍资源概况

我国钍资源比较丰富,遍布 23 个省,资源类型与世界资源类型基本一致,其中,以独居石砂矿

类型的钍资源分布最广,其次为与稀有、稀土矿产资源伴生的钍资源量最大,还有少量与变质岩有关的钍资源。孟艳宁等总结了我国钍资源的分布概况^[13],据统计我国已发现沉积岩型钍矿床 33 处,主要分布在华南一带,沉积岩型钍矿床以独居石砂矿为主;岩浆岩型钍矿床 14 处,多与稀有、稀土及铀资源共伴生,分布在内蒙古、四川、辽宁及云南等地;变质岩型钍资源有 11 处,但是量比较少,主要位于河北、甘肃、福建等地。不仅如此,废弃的稀土和铀矿生产的尾渣中还残留着大量钍。2005 年中国科学院的资料显示,内蒙古白云鄂博矿区钍工业储量约为 22.1 万 t,占全国钍资源量一半以上,是国内最大的钍矿床^[17]。因此,丰富的钍矿资源将对我国今后钍核能开发和应用提供坚实的资源保障。

3.3 典型钍矿床特征

目前,针对钍资源的研究还较为薄弱,缺乏对钍成矿作用的统一认识,同时由于其可作为核能的特殊性,使得很多研究处于不公开状态。本文就目前已发现的部分典型钍矿床特征做简要介绍,如表 3 所示,具体矿床包括白云鄂博 Fe-Nb-Th-REE 矿床、相山铀钍矿床、Tranomaro 钍矿床和印度的喀拉拉邦西海岸砂矿。

表 3 主要典型钍矿床基本特征表
Table 3 Basic characteristics of main typical thorium deposits

矿床名称	产地	赋矿层位/成矿时代	矿床类型	主要控矿因素
白云鄂博 Fe-Nb-Th-REE 矿床	中国	矿床赋存于火成碳酸岩,主要形成于中元古代	岩浆型	主要受控于宽沟背斜和白云向斜,区域上发育近 EW 向大型断裂带
相山铀钍矿床	中国	矿体多赋存于碎斑熔岩和流纹英安岩中。成矿年龄为 97.5 Ma	热液型	受相山大型塌陷式火山盆地控制,矿化严格受帚状构造及与岩性界面复合控制
Tranomaro 钍矿床	马达加斯加	赋存于晚太古代—早元古代变质基底透辉石砂卡岩中	变质型	受 NW 向 Bongolava-Ranotsara 剪切带控制,其切穿结晶基底
喀拉拉邦西海岸	印度	矿化产于各种含独居石母岩的风化砂体中	沉积砂矿型	主要受花岗岩母岩和水系控制

4 结 论

1) 钍作为典型的亲石元素,主要集中在上地壳,广泛分布在各种不同的地质环境中。钍在岩浆作用、热液作用、变质作用和表生作用过程中地球化学行为各有不同,因此形成不同类型的钍矿床。目前国际上较通用的钍矿床分类为碳酸岩

型、脉状、砂矿型、碱性岩型以及其他 5 大类。根据我国钍资源实际发育情况,按成因将其分为岩浆型、热液型、沉积砂矿型和变质型 4 大类。

2) 全球钍资源量约为 637 万 t,印度钍资源最丰富,其次是巴西、澳大利亚和美国等,其中砂矿型约占 35.1%,碳酸岩型占 28.7%,脉状矿床占 24.6%。我国钍资源也非常丰富,以白云鄂博矿

床储量最大,其次是沉积砂矿型分布最广。

参考文献:

- [1] 冷伏海,刘小平,李泽霞,等. 钍基核燃料循环国际发展态势分析[J]. 科学观察,2011,6(6):1-18.
- [2] 前瞻网. 世界首个! 钍燃料核反应堆将在甘肃武威试运行生产更安全、廉价的核能[EB/OL]. 2021-09-14. <https://t.qqianzhan.com/caijing/detail/210914-63c4a189.html>.
- [3] RUDNICK R L,GAO S. Composition of the continental crust, in treatise on geochemistry[M]. Amsterdam:Elsevier,2014:1-64.
- [4] SUN S S,MCDONOUGH W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. Magmatism in the ocean basins geological society special publication,1989,42(1):313-345.
- [5] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984:229-235.
- [6] BUHN B,RANKIN A H. Composition of natural,volatilerich Na-Ca-REE-Sr carbonatite fluids trapped in fluid inclusions[J]. Geochimica et cosmochimica acta,1999,63(22):3781-3797.
- [7] 刘淑春,章雨旭,郝梓国,等. 白云鄂博赋矿白云岩成因研究历史、问题及新进展[J]. 地质论评,1999,45(9):477-486.
- [8] WOLFF J A. Physical properties of carbonatite magmas inferred from molten salt data, and application to extractions patterns from carbonatite-silicate magma chambers[J]. Geological magazine,1994,131(2):145-153.
- [9] BRENNAN J M,SHAW H F,RYERSON F J,et al. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900 °C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids[J]. Geochimica et cosmochimica acta,1995,59(16):3331-3350.
- [10] 张书成,熊先祥,郭华,等. 核地球化学[M]. 北京:核工业北京地质研究院,1998:27-38.
- [11] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989:1-93.
- [12] BARTHEL F H,DAHLKAMP F J. Thorium deposit and their availability[M]. Vienna:IAEA,1992:30-38.
- [13] 孟艳宁,范洪海,王凤岗,等. 中国钍资源特征及分布规律[J]. 铀矿地质,2013,29(2):86-92.
- [14] 陈金勇,范洪海,王生云,等. 内蒙古巴尔哲地区碱性花岗岩中铀钍及稀有稀土元素赋存特征[C]//矿床地质专业委员会. 第14届全国矿床会议论文集. 北京:科学出版社,2018:562-563.
- [15] IAEA. World Thorium Occurrences, Deposits and Resources[M]. Vienna:Marketing and Sales Unit, Publishing Section,2019:1-113.
- [16] World Nuclear Association. Thorium[R/OL]. [2020-11-15]. <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/thorium.aspx>
- [17] 徐光宪,师昌绪,王淀佐,等. 关于保护白云鄂博矿钍和稀土资源避免黄河和包头受放射性污染的紧急呼吁[J]. 中国科学院院刊,2005,20(6):448-450.