

# 鄂尔多斯盆地延长组长 7 段富铀烃源岩的铀赋存状态与富集机理\*

秦艳<sup>1</sup> 张文正<sup>2</sup> 彭平安<sup>3</sup> 周振菊<sup>1,4</sup>

QIN Yan<sup>1</sup>, ZHANG WenZheng<sup>2</sup>, PENG PingAn<sup>3</sup> and ZHOU ZhenJu<sup>1,4</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 成矿动力学重点实验室, 广州 510640

2. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 西安 710018

3. 中国科学院有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

4. 中国科学院研究生院, 北京 100049

1. Key Laboratory of Metallogenic Dynamics, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Petroleum Exploration and Development Research Institute, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an 710018, China

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2009-02-11 收稿, 2009-04-16 改回.

Qin Y, Zhang WZ, Peng PA and Zhou ZJ. 2009. Occurrence and concentration of uranium in the hydrocarbon source rocks of Chang 7 member of Yanchang Formation, Ordos basin. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10):2469–2476

**Abstract** The Seventh Member (abbreviated to Chang-7) of the Yanchang Formation of Late Triassic in the Ordos Basin is a lacustrine suite of U-rich hydrocarbon source rocks. These rocks within the Chang-7 Member are rich in framboidal pyrite, organic matter laminas and colophane. In this paper the uranium occurrence in the rocks of the Chang-7 Member were studied using electron microscopy, LA-ICPMS, sequential extraction procedure and  $\alpha$ -track etching. The results show that in the source rocks more than 50% uranium occurs in colophane, and more than 20% uranium is absorbed in organic matter. Colophane plays an important role in the enrichment of uranium. The petrochemical parameters show that the rocks of the Chang-7 Member were formed in anoxic sedimentary environment. Frequent volcanic eruption in the early deposition of the Chang-7 Member provided abundant uranium for the U-rich hydrocarbon source rocks. In the anoxic sedimentary environment during the early diagenetic stage, uranium migrated from tuffs to black shale of the Chang-7 Member and enriched in colophanes and organic matter laminas as a result of exchange between bottom and interstitial waters. In a word, the anoxic deposition environment, the U-abundant tuffs, and the high contents of organic matter and colophane led to the enrichment of uranium in the U-rich hydrocarbon source rocks of the Chang-7 Member in the Ordos basin.

**Key words** Uranium; U-rich hydrocarbon source rocks; Chang-7 Member of Yanchang Formation; Uranium occurrence; Ordos basin

**摘要** 鄂尔多斯盆地晚三叠世延长组长 7 段是一套深湖相富铀烃源岩, 岩石富含草莓状黄铁矿、有机质纹层、胶磷矿等。本文通过电子探针、LA-ICPMS、逐级化学提取、 $\alpha$  径迹蚀刻等方法研究了长 7 段烃源岩中铀的赋存状态, 发现烃源岩中约 50% 以上的铀赋存于胶磷矿中, 20% 以上的铀以吸附形式赋存于有机质中。因此, 胶磷矿在铀的富集过程中起了重要作用。岩石地球化学参数表明长 7 段烃源岩沉积于缺氧环境, 频繁的火山喷发活动为长 7 段富铀烃源岩层提供了丰富的铀源。在缺氧的沉积环境下, 成岩作用早期底层水和裂隙水的交换作用使铀从凝灰岩中向长 7 段黑色页岩中迁移, 赋存于胶磷矿和有机质纹层中。总之, 缺氧的沉积环境、丰富的铀、高含量的有机质及胶磷矿共同促进了铀在鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7 段富铀烃源岩中的形成。

\* 本文得到国家基础研究发展计划(973)项目(2003CB214600, 2006CB403500)、国家自然科学基金(40773028)资助。

第一作者简介: 秦艳, 女, 1979 年生, 助理研究员, 主要从事矿床有机地球化学研究, E-mail: qinyan@gig.ac.cn

**关键词** 铀; 富铀烃源岩; 延长组长 7 段; 铀赋存状态; 鄂尔多斯盆地

**中图法分类号** P619.14

## 1 引言

对于黑色页岩中铀和有机质的关系,国内外学者已经做了大量的研究。刘继顺等(1992)对华南碳硅泥岩型铀矿床研究认为有机碳与铀的关系比较复杂,当有机碳低于 0.8% 时,铀与有机碳没有表现出相关关系;高于 0.8% 时,有机碳与铀为正相关;而当铀含量很高时(如  $100 \times 10^{-6}$  以上),铀与有机碳则呈负相关关系。Appalachian 盆地泥盆系页岩铀含量达  $2 \times 10^{-6} \sim 36 \times 10^{-6}$ ,且有机碳与铀丰度有很好的相关性(Lev *et al.*, 2004, 2008)。美国 Pennsylvanian 黑色页岩中铀的含量为  $2 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ ,且铀含量增加与还原沉积环境有关(Doveton, 2004)。通常认为,在还原条件下,在成岩作用早期,U 从海水和孔隙水中运移到富含有机质的沉积物中(Anderson *et al.*, 1989; Barnes and Cochran, 1990; Klinkhammer and Palmer, 1991)。U 一般通过以下 4 种方式运移到沉积物中:(1)生物萃取铀,这些生物体中的有机碳被保存下来形成富含有机质的沉积物;(2)在还原条件下,有机质吸附或者与  $U^{6+}$  络合沉积,形成 U-有机质络合物;(3)在还原水体中, $U^{6+}$  向  $U^{4+}$  转化,U 随着沉积作用保存下来;(4)溶解的  $U^{6+}$  通过沉积物/水界面扩散,被还原为  $U^{4+}$  沉淀。因此,可以认为有机质在铀的富集过程中起着很重要的作用。

近年来,很多国内外学者研究发现磷灰石在铀富集过程中也具有重要作用。Kochenov *et al.* (2002) 对俄罗斯 Mangyshlak 半岛的 Melovoe 有机磷酸盐矿床研究中发现铀的丰度和磷的含量之间存在明显的正相关关系,而且在 Nambian 大陆架表层沉积物中铀和磷具有相似分布特征,岩石中有机质和磷酸钙的存在是岩石中铀富集的必要条件。Galindo *et al.* (2007) 对摩洛哥 Timahdit 黑色页岩中 U、Th 分布特征进行了研究,结果表明铀是在厌氧环境下富集的,活化的铀被腐殖酸运移到碳酸盐和磷灰石相中,Th 则存在于硅酸盐和黄铁矿中。Fisher *et al.* (2001, 2003) 对英国约克郡南部上石炭统的黑色页岩进行了研究,认为环境控制了黑色页岩中铀的分布,而且裂变径迹蚀刻照相显示细晶磷灰石中铀含量很高,逐级提取实验结果表明大部分铀通过用稀盐酸溶解已经萃取出来,铀、细晶磷灰石以及有机质之间存在明显的正相关性。吕慧进等(2005)在对浙西寒武系底部黑色岩系的含矿性和有用组分的赋存状态研究中,对桐庐东溪、诸暨江龙和同山的部分磷矿层、金属层的样品中铀的赋存状态进行了研究,结果显示铀呈不均匀状态分散在胶磷矿和碳泥质中,以类质同像和吸附状态存在。各类沉积岩中以海相黑色页岩的铀含量为最高,常达  $(80 \sim 100) \times 10^{-6}$ 。目前,关于黑色岩系中的铀含量报道较多,对其成因则研究

较少,而且研究对象主要以海相黑色页岩研究为主。

鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7 段烃源岩形成于半深水-深水的湖相沉积环境,该烃源岩层中广泛分布着数米到数十米的油页岩,面积约  $4.5 \times 10^{10} \text{m}^2$ ,总体积达  $0.835 \times 10^{12} \text{m}^3$ ,总蕴储量约为  $1.9 \times 10^{12} \text{t}$ 。该油页岩异常富集放射性铀元素,含量主要分布于  $10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ ,少量样品高达  $100 \times 10^{-6}$  以上(张文正等,2006)。为此,研究长 7 段烃源岩铀的赋存状态及其控制因素,对于探讨长 7 段烃源岩铀异常的形成机制具有重要的意义。

本文综合运用岩石地球化学、逐级化学提取、电子探针、微区微量元素分析、 $\alpha$  径迹蚀刻等多种方法,对鄂尔多斯盆地延长组长 7 段烃源岩中铀的赋存状态及铀富集的控制因素进行了研究。

## 2 地质背景

鄂尔多斯盆地位于华北地台的西部,是一个多旋回沉积型克拉通类含油气盆地,也是我国第二大沉积盆地。近几年来,在鄂尔多斯长 7 段烃源岩底部发现大范围、厚度不等的放射性伽马显著正异常的地层,有机地球化学研究证实该地层为一套富含有机质的烃源岩(杨华等,2005)。铀正异常烃源岩层在纵向上分布于长 7 段烃源岩的底部长 7<sub>3</sub>段油页岩层,厚度主要分布在 10~35m(Yang H *et al.*, 2009);平面上,铀正异常烃源岩层分布稳定、范围广,主要位于湖盆中部的深湖-半深湖沉积相带,累计厚度大于 10m 的分布面积约为  $3.2 \times 10^4 \text{km}^2$ ;累计厚度大于 20m 的分布区域呈北西-南东向展布,即沿姬塬-华池-正宁一带分布。

## 3 样品测试及分析方法

本次研究的样品采自鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7 段黑色页岩,采样位置如图 1 所示,为分布于湖盆中心的富铀烃源岩。

电子探针、主量元素、微量元素测试均由中国科学院同位素年代学和地球化学重点实验室完成。电子探针分析使用 Jeol JXA-8100 电子探针系统完成,微量元素使用 PE Elan 6000 型等离子体质谱仪(ICP-MS)完成。扫描电镜在中国科学院广州地球化学研究所完成,所用仪器为 FEI 公司的 Quata400 型扫描电镜。原位微区微量元素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室用 LA-ICPMS 方法完成,所用仪器为 Nu PlasmaHR(Wrexham, UK)多接收电感耦合等离子体质谱仪。上述实验或测试方法、原理已有大量文献介绍,下面重点介绍在中国科学院广州地球化学研究所完成的逐级化学提取实验和  $\alpha$  径迹蚀刻分析实验。

表1 逐级化学提取萃取液中U的含量( $10^{-6}$ )Table 1 The content of U( $10^{-6}$ ) in sequential extraction leachate

步骤	提取方法	白240井		白246井		磷结核	
F1	2M/LHCl 溶解黑色页岩,振荡24小时,过滤	14.3	14.1	21.3	18.6	334.5	330.2
F2	600℃灰化上一步残渣,6M/LHCl 溶解振荡24小时	5.0	4.6	7.3	6.5	10.8	14.7
F3	HF:HNO <sub>3</sub> (1:1)溶解上一步残渣	6.1	5.7	11.9	11.6	4.6	2.9
总和		25.4	24.4	40.5	36.7	350.0	347.8

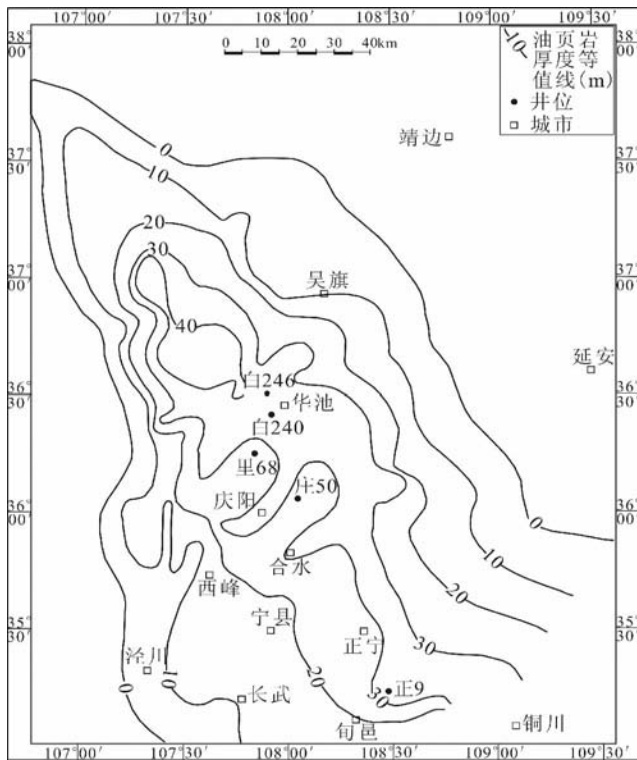


图1 采样位置图

Fig. 1 Sketch map showing the sampling locations

逐级化学提取实验: 逐级提取实验步骤见表1。离心管中装入1g(第二次为100mg)样品, 每一步萃取完后, 用离心机3500转/min转15min, 把溶液与固体颗粒分离开, 然后表面清液用0.45 $\mu$ m的滤膜过滤, 残渣用高纯水清洗两次并离心、过滤, 滤液装入聚丙烯瓶中保存以待分析。滤液稀释到一定的浓度, 然后进行主量元素和微量元素分析。

$\alpha$ 径迹蚀刻分析实验: 把样品磨成光片, 洗净表面, 将感光胶片的片薄膜覆在光片表面上, 用钢针在薄膜上划出光片轮廓, 便于以后观察时对齐, 然后将其捆紧, 置于无灰尘、干燥、常温的地方, 放足时间后取出拆开, 将片基置于蚀刻溶液中进行蚀刻。蚀刻溶液配方为: 22gNaOH + 3gKMnO<sub>4</sub> + 100mLH<sub>2</sub>O。蚀刻溶液温度为60℃, 蚀刻时间为35分钟, 蚀刻完后先用清水冲洗, 再用1:1盐酸溶液溶去表面沉淀物, 然后用清水洗净, 晾干。最后在显微镜下对片基进行蚀刻径迹观察照相。

## 4 实验结果

### 4.1 长7段富铀烃源岩的岩石学特征

首先进行长7段富铀烃源岩的岩石学特征研究。岩石薄片、光片的光学显微镜、扫描电镜和能谱分析显示, 鄂尔多斯盆地延长组长7段烃源岩具有富草莓状黄铁矿、有机质纹层、胶磷矿等显著特征。

从图2可以看出, 长7烃源岩中草莓黄铁矿很丰富, 也可见到草莓集合体。该烃源岩黄铁矿含量很高可能与缺氧的沉积环境有关, 在缺氧的条件下, 有机质还原出大量的HS<sup>-</sup>, 能与游离的Fe<sup>2+</sup>及时结合, 因此黄铁矿颗粒较小, 一般为10~20 $\mu$ m。在长7烃源岩中同时还可见到丰富的有机质纹层。

长7烃源岩中还含有丰富的胶磷矿, 一般呈透镜状, 长度1mm左右(图3)。在磨制好的薄片、光片上肉眼可见, 磷结核也可见到。胶磷矿是一种由生物和生物化学作用沉积而成的微晶磷灰石, 常呈隐晶质体块状或结核状, 因含有机质被染成深灰至黑色。电子探针结果显示胶磷矿中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量为7.6%~41.12%, CaO的含量为11.33%~56.18%。

### 4.2 铀在长7烃源岩主要结构组份中的分布

长7烃源岩富集铀元素, 那么分析铀元素在长7烃源岩的主要结构组分-草莓黄铁矿、胶磷矿、有机质纹层中的分布情况就很重要, 本文主要通过电子探针、LA-ICPMS、逐级化学提取和 $\alpha$ 径迹蚀刻等方法进行了分析。

#### 4.2.1 电子探针分析结果

选取延长组长7段的15个样品进行电子探针分析, 其中胶磷矿分析了346个点, 有机质分析了52个点, 黄铁矿分析了2个点。分析结果显示有机质、黄铁矿中铀元素的含量较低, 而电子探针的检测限为 $100 \times 10^{-6}$ , 大部分低于检测限。透镜状胶磷矿中的铀元素含量介于 $110 \times 10^{-6}$ ~ $10480 \times 10^{-6}$ , 平均为 $1908 \times 10^{-6}$ 。由电子探针分析结果可以看出, 鄂尔多斯盆地延长组长7段烃源岩中的胶磷矿中铀含量很高, 而有机质纹层和黄铁矿中铀的含量相对较低。

#### 4.2.2 LA-ICPMS分析结果

草莓黄铁矿因为颗粒较小(一般直径为10~20 $\mu$ m), 小于进行LA-ICPMS分析的激光斑束直径, 加之没有合适的

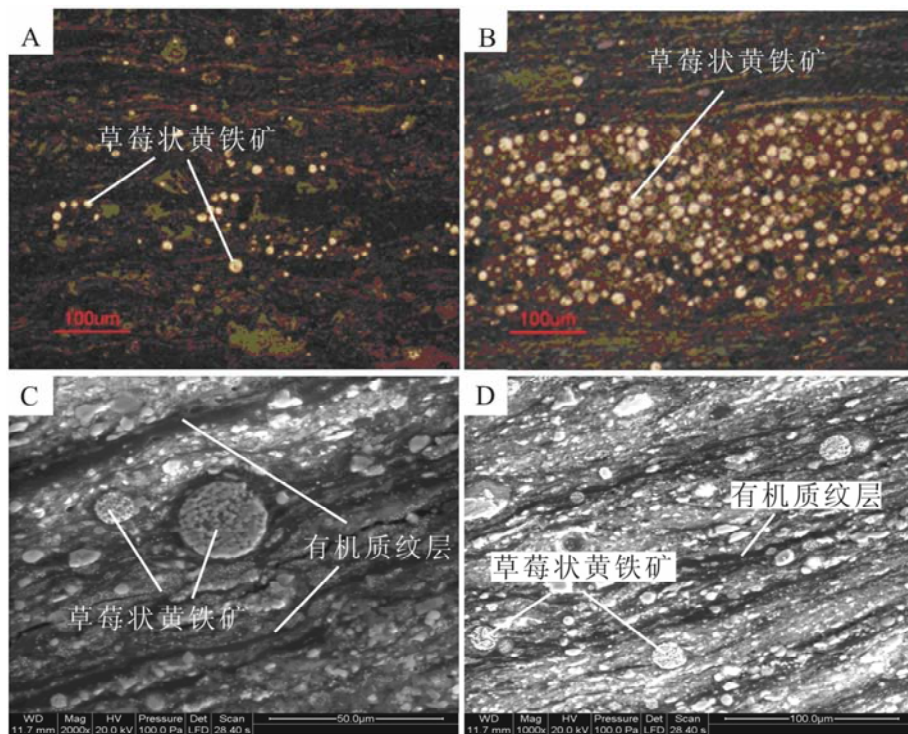


图2 长7段富铀烃源岩中黄铁矿特征 (A) 里68井长7段烃源岩中草莓状黄铁矿显微照片; (B) 里68井长7段烃源岩中草莓状黄铁矿集合体; (C)和(D)白240井长7段烃源岩中草莓状黄铁矿、有机质纹层,SEM照片

Fig.2 Pyrite characteristics in U-rich hydrocarbon source rocks of the Chang-7 Member

(A) microphotograph of framboidal pyrite in Change-7 hydrocarbon source rocks from Li 68 well; (B) framboidal pyrite aggregate in hydrocarbon source rocks of Change-7 Member from Li 68 well; (C) and (D) SEM-microphotograph of framboidal pyrite and organic matter laminae in Chang-7 hydrocarbon source rocks from Bai 240 well

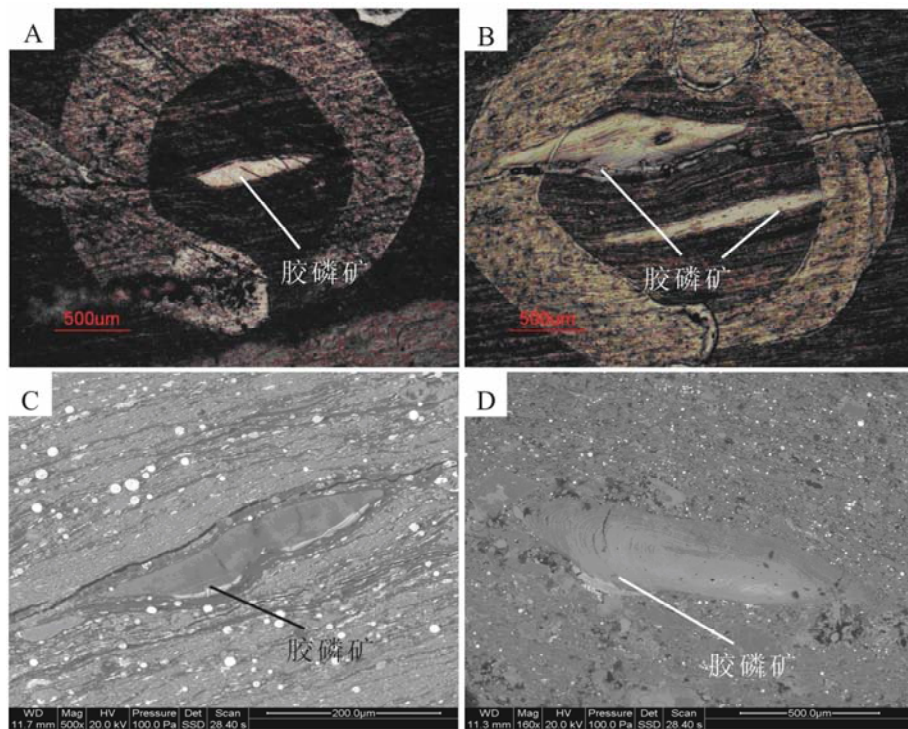


图3 长7富铀烃源岩中胶磷矿显微镜及扫描电镜特征 (A)里68井; (B)里68井; (C)白240井,SEM; (D)正9井,SEM

Fig.3 Characteristics of collophane in the U-rich hydrocarbon source rocks of Chang-7 Member

(A) Li 68 well; (B) Li 68 well; (C) Bai 240 well, SEM; (D) Zheng 9 well, SEM



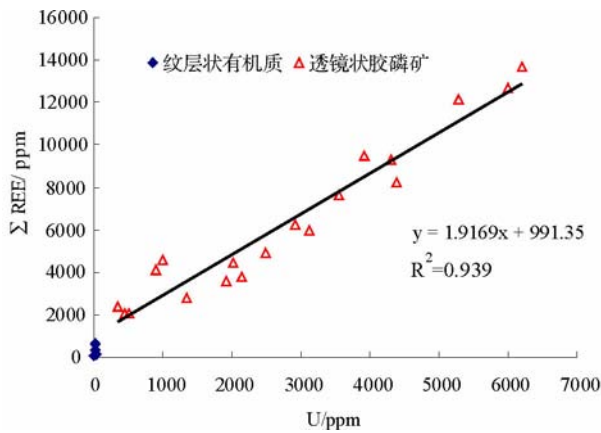


图4 原位微区分析U和稀土元素的相关性

Fig. 4 Correlation between U and REE in situ microanalysis

标样,所以没有完成对草莓黄铁矿的原位微区微量元素分析。

对鄂尔多斯盆地延长组长7段的10个烃源岩中的胶磷矿及有机质纹层用激光剥蚀等离子体质谱仪(LA-ICPMS)进行了原位微区微量元素分析。分析结果显示有机质中铀的含量为 $8 \times 10^{-6} \sim 28 \times 10^{-6}$ ,并不富集铀。而透镜状胶磷矿中铀含量很高,介于 $353 \times 10^{-6} \sim 6195 \times 10^{-6}$ 之间,平均为 $2858 \times 10^{-6}$ 。从微区微量元素分析结果可以看出胶磷矿中赋存的铀比有机质中富集二到三个数量级。因此鄂尔多斯盆地延长组长7段烃源岩中铀的富集和胶磷矿有很大的关系。

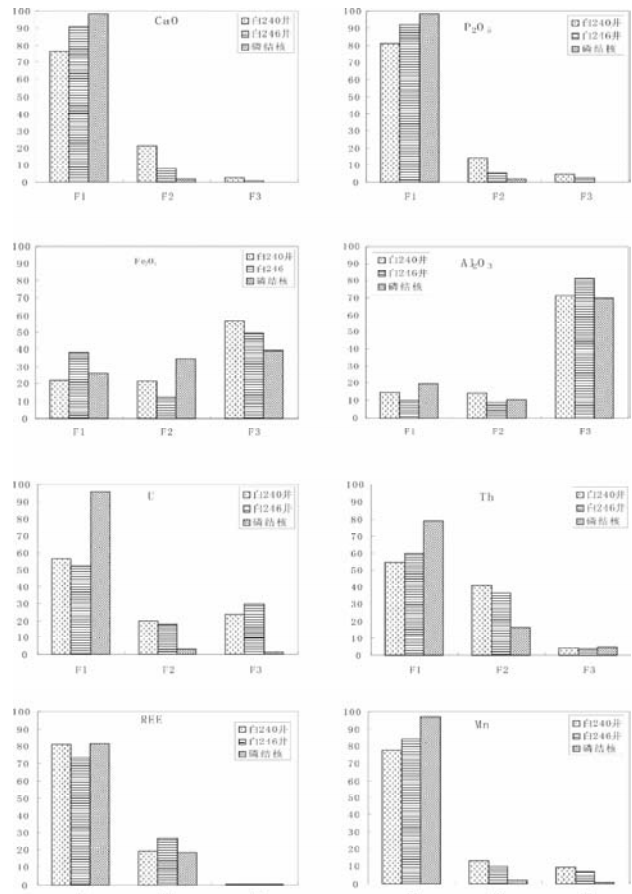
稀土元素在胶磷矿、有机质中的分布具有和铀相似分布特征(图4), $\Sigma$ REE和铀元素含量呈明显的正相关的关系, $\Sigma$ REE的含量随着铀含量的增加而增加。在张杰等(2008)对贵州寒武纪早期磷块岩稀土元素特征的研究结果显示,贵州寒武纪早期磷块岩主要矿物为胶磷矿,稀土元素以类质同像形式存在于磷块岩中的胶磷矿中,而本文研究中稀土元素也主要赋存在胶磷矿中,与铀元素的分布具有相似的特征,因此推测铀也可能以类质同像的形式存在于胶磷矿中。

#### 4.2.3 逐级化学提取结果

参考Fisher(2003)选取了分级提取的实验方法,为保证实验结果的准确性,选取不同的样品量进行重复性实验,实验结果基本一致(表1)。

从图5可以看出,70%以上的CaO和80%的 $P_2O_5$ 在2M/LHCl的作用下已经被溶解出来,HCl溶解的部分主要是胶磷矿(F1),与Fisher(2003)研究认为HCl溶解的部分主要是细晶磷灰石的研究结果一致。600℃灰化后用6M/LHCl溶解的主要是黄铁矿和有机质组分(F2),F3主要是铝硅酸盐组分。

白240井和白246井两个黑色页岩F1滤液中的铀占整个分级提取过程中铀含量的50%以上,白240井的磷结核

图5 逐级提取滤液中主要元素和U、Th、 $\Sigma$ REE的分布Fig. 5 Distribution of major element, U, Th and  $\Sigma$ REE in the sequential extraction leachate

F1滤液中铀的含量占整个分级提取过程中铀含量的90%以上。F1滤液中的铀主要是胶磷矿中赋存的铀。600℃灰化后用6M/LHCl溶解的主要是黄铁矿和有机质组分(F2),这部分滤液中铀含量占整个分级提取过程中铀含量的20%左右。F3组分中溶解的铀也占整个分级提取过程中铀含量的20%左右。因此,胶磷矿中赋存的铀是长7烃源岩富集铀的重要原因,另外有机质和粘土矿物中赋存的铀也不容忽视。

从图5可以看出,Th、Mn、稀土元素在逐级提取滤液中具有和U一样的分布特征,在F1组分中,这些元素比较富集,其中白240井和白246井两个黑色页岩的F1组分中Th和U一样,在2M/L HCl滤液中Th的含量占整个分级提取滤液中Th含量的50%以上,白240井的磷结核F1滤液中Th的含量占整个分级提取过程中铀含量的80%以上。 $\Sigma$ REE和Mn元素在2M/L HCl滤液中的含量占整个分级提取滤液中含量的70%以上,说明在胶磷矿中这些元素具有共生富集的特征。

#### 4.2.4 $\alpha$ 径迹蚀刻

$\alpha$ 径迹蚀刻法是用感光胶片的片基记录放射性元素衰变产生的 $\alpha$ 粒子所造成的辐射损伤,经化学蚀刻扩大径迹的

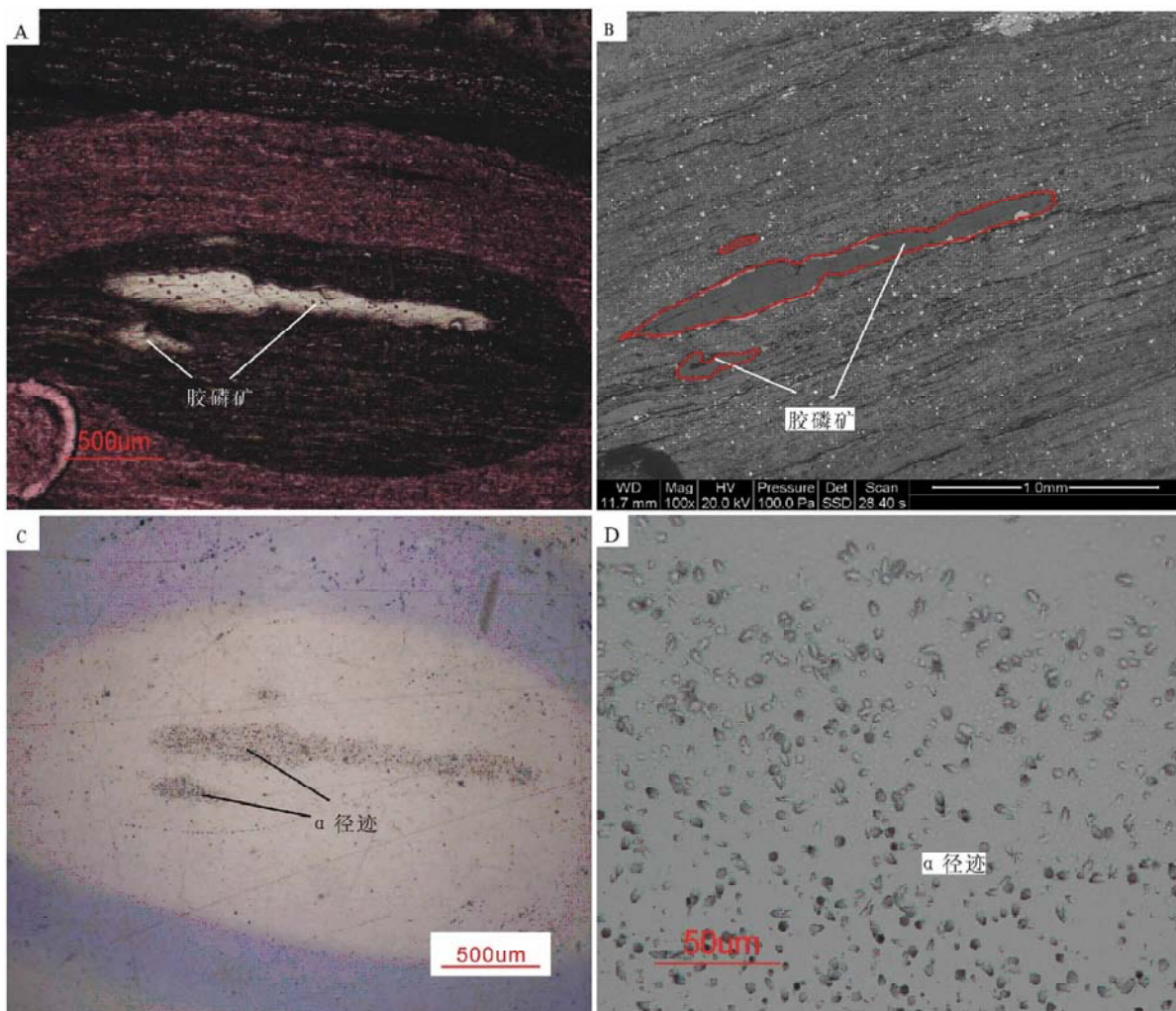


图6 长7富铀烃源岩的 $\alpha$ 径迹分布显微照片

(A) 胶磷矿显微照片; (B) 胶磷矿 SEM 照片; (C)  $\alpha$ 径迹分布特征; (D)  $\alpha$ 径迹形态

Fig. 6 Distribution of  $\alpha$ -track in the U-rich hydrocarbon source rocks of the Chang-7 Member

(A) microphotograph of collophane; (B) SEM-photograph of collophane; (C)  $\alpha$ -track distribution; (D) track shape

方法(赵凤民等, 1988)。 $\alpha$ 径迹蚀刻法适用于研究岩石、矿石中铀的分布状况、存在形式等,(也适用于)寻找岩石和矿石中颗粒细小的铀矿物和含铀矿物,研究铀矿物的结构构造。由于径迹较小,一般需要在中-高倍显微镜下观察,其图像如一纸蚕子。蚀刻的 $\alpha$ 径迹多为圆锥形,也有呈截锥状。当 $\alpha$ 粒子垂直薄膜表面入射时,则表现为一圆锥形蚀坑。由于色散作用,用高倍镜平行入射光观察时,可见蚀坑呈现二色环构造。内圈为红橙色色环,色环外缘逐渐变为黑色。当 $\alpha$ 粒子倾斜入射时,则蚀坑表现为椭圆形,粉红亮点不在中心,偏离在径迹锥顶的一端,外廓略尖。从这些特征可以与一些非辐射损伤的痕迹相区别(赵凤民等, 1988)。

一般认为, $\alpha$ 径迹呈密集分布的细脉、团块、放射状球粒是由铀矿物中的铀放射性衰变产生的 $\alpha$ 射线所引起,在这些部位下的矿物为铀矿物;一些普通矿物中密集的中心放射状的 $\alpha$ 径迹大都是由颗粒细小的铀矿物引起,其与含铀矿物

的区别是径迹密集程度高,而且不会出现空心放射状。通常情况下, $\alpha$ 径迹呈稀疏均匀分布时可以是类质同像,也可以是吸附形式。如果 $\alpha$ 径迹的分布均匀且与矿物的形态大小一致则应为类质同像;如果 $\alpha$ 径迹沿矿物表层或裂隙局部密集,则为吸附铀。

通过对鄂尔多斯盆地延长组长7段的6个铀异常烃源岩进行 $\alpha$ 径迹蚀刻分析照相。照片如图6所示,蚀刻的径迹呈现圆锥形或截锥形,蚀坑呈现二色环构造,说明这些径迹为放射性元素衰变产生的 $\alpha$ 粒子所造成的辐射损伤。从径迹蚀刻照片可以看出,在有胶磷矿的位置, $\alpha$ 径迹分布比较密集,形态大小与胶磷矿一致;在有机质和黄铁矿分布的地方, $\alpha$ 径迹很少且分布稀疏,因此可以断定铀主要赋存在胶磷矿中,铀的存在和胶磷矿有着密切的关系。放大的 $\alpha$ 径迹(图6D)显示, $\alpha$ 径迹分布并不均匀,排列并不规则,因此认为铀可能以一种无序的形态分布于胶磷矿中。

## 5 讨论

### 5.1 长7段烃源岩中铀的赋存状态研究

自然界中铀的存在形式有以下三种:独立铀矿物、类质同像和离子吸附。

以往的研究认为长7段烃源岩中铀的富集可能与有机质的吸附作用有关,有机质在铀的富集中起了重要的作用。

通过对长7段烃源岩进行原位微区微量元素和电子探针分析,结果表明,鄂尔多斯盆地延长组长7段烃源岩中的铀元素主要富集在胶磷矿中,达上千 $\times 10^{-6}$ ,而纹层有机质中铀的含量并不高,仅 $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ 。La-ICPMS结果还显示长7段烃源岩各结构组分中稀土元素的含量分布与铀元素的含量分布特征相似,且具有正相关关系。稀土元素也主要分布在长7段烃源岩的胶磷矿中,而有机质中含量较低。因此,可以认为长7段烃源岩铀的富集程度与胶磷矿有着密切的关系,胶磷矿是长7段烃源岩富集铀的重要原因。

逐级化学提取结果显示胶磷矿中铀含量占全岩中铀含量的50%以上,而有机质和黄铁矿中铀含量占全岩中铀含量的20%左右。

据统计,各种沉积岩及矿物吸附铀的能力按以下顺序递减:褐煤>磷块岩>褐铁矿>粘土>灰岩>砂岩,而且同一种矿物的胶体变种往往具有较大吸附能力。呈胶体状的磷灰石变种称为胶磷灰石,其矿石称为胶磷矿,因而胶磷矿具有较强的吸附铀的能力。另外,由于 $U^{4+}$ 与 $Ca^{2+}$ 的半径相近,电负性相似,铀也能以类质同像的形式置换磷灰石中的钙。鄂尔多斯盆地延长组长7段烃源岩中铀元素主要富集在胶磷矿中,显微镜下未见独立铀矿物,因此铀在长7段烃源岩中可能以类质同像或者离子吸附的状态存在于胶磷矿中。 $\alpha$ 径迹蚀刻照片显示,在有胶磷矿的位置, $\alpha$ 径迹分布比较密集,形态大小与胶磷矿一致,表明铀和胶磷矿有着密切的关系;在有机质和黄铁矿分布的地方, $\alpha$ 径迹很少且分布稀疏。以上表明,胶磷矿对长7段烃源岩中的铀富集起了重要作用。

### 5.2 长7段烃源岩中铀富集的控制因素

近年研究结果表明,在沉积岩中,磷灰石和富有机质的黑色页岩是铀浓度增加的重要场所(Fisher *et al.*, 2003; Kochenov *et al.*, 2002)。黑色页岩和磷灰石的铀丰度通常在0.00n%~0.0n%范围,在数量级上超过沉积岩克拉克值。黑色页岩和磷灰石共存通常表现为黑色页岩和磷灰石互层,或黑色页岩中富含磷灰石。Kochenov *et al.* (2002)研究Dictyonema页岩时发现,铀的最大富集区与磷的增加区一致,有机质和磷酸钙共存是海相沉积岩中铀富集的有利条件。

在缺氧环境中铀富集的最有利因素是沉积物中富集有机质和磷酸盐。许多自然现象表明,在成岩作用初始阶段,

铀富集是底层水和裂隙水交换作用的结果;在从溶液中萃取铀的过程中,磷酸钙起了很重要的作用。实验研究表明,磷酸钙对铀具有很强的吸附能力;而且,磷酸钙还可以从低碱溶液中萃取铀,而不仅仅是吸附铀(Kochenov, 1970)。这使磷酸钙不同于腐殖有机质等吸附剂。腐殖有机质可以在弱酸性条件下吸附铀,但是在弱碱性条件下吸附能力遭到破坏(Kochenov *et al.*, 2002)。然而,自然界水体多呈弱碱性,只有富 $CO_2$ 的雨水呈弱酸性,硫化物矿床氧化带的水体呈酸性,这就限制了腐殖有机质对铀的吸附作用。另外,由于 $U^{4+}$ 与 $Ca^{2+}$ 半径相近,电负性相似,铀也能以类质同像的形式置换磷灰石中的钙。总之,磷酸钙在铀富集过程中具有重要促进作用,而元素地球化学研究表明(张文正等,2008),长7段烃源岩以高二价硫、高Fe、高 $P_2O_5$ 含量为特征,确实形成于缺氧环境。

长7段烃源岩中纹层-薄层凝灰岩十分发育,单层最大厚度可达1~2m。在正8井约9m的岩芯中可识别出182个中-酸性凝灰岩纹层,反映了同期火山喷发作用十分频繁。虽然凝灰岩已遭受了蚀变作用,但其放射性元素含量仍较高,铀含量分布在 $(5.23 \sim 13.14) \times 10^{-6}$ 之间,平均铀含量为 $8.84 \times 10^{-6}$ ;钍含量分布在 $(15.0 \sim 57.9) \times 10^{-6}$ 之间,平均为 $39.7 \times 10^{-6}$ 。这些数据证实,长7段沉积早期的火山喷发是造成长7段烃源层铀富集的主要因素(杨华等,2009)。就鄂尔多斯盆地西南部延长组凝灰岩分布与放射性异常高值区叠合(李琼等,2007),同样说明凝灰岩可能为长7段烃源岩的重要铀源。

晚三叠世,强烈的火山喷发而形成的火山灰进入湖盆水体,火山灰被氧化性水体溶解或溶蚀,析出富 $U^{6+}$ 水体;在缺氧环境的沉积成岩作用过程中,湖泊底层水与湖底裂隙水发生交换作用,使铀从水体中向延长组长7段黑色页岩中扩散、迁移,一部分与矿物(如胶磷矿等)共沉淀,一部分铀被有机质吸附沉淀,不但是长7段黑色页岩富集铀,而且造成孔隙溶液的铀浓度降低,形成浓度差,又提升孔隙水对凝灰岩等沉积物中铀的萃取能力。

晚三叠世末-早侏罗世,鄂尔多斯盆地整体抬升,延长组部分地层遭受剥蚀,后期含氧地下水长期稳定灌入,渗滤了延长组富铀凝灰岩夹层以及富铀陆相碎屑物,铀元素被活化迁移至长7段,在有利的氧化-还原环境下,铀元素富集于暗色泥岩中,形成放射性异常。

综上所述,缺氧的沉积环境、丰富的铀源、高含量的有机质及胶磷矿共同促进了铀在鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长7段烃源岩中的富集。

## 6 结论

鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段铀异常烃源岩形成于缺氧的沉积环境,具有富有机质、胶磷矿、草莓黄铁矿的特征。烃源岩中约50%以上的铀存在于胶磷矿中,这部分铀可

能无序分布于胶磷矿中,另外还有 20% 以上的铀以吸附的形式赋存于有机质中。胶磷矿是长 7 段烃源岩富集铀的主要原因,此为有机质对铀的吸附作用。缺氧的沉积环境、丰富的铀源、高含量的胶磷矿及有机质等,共同促进了铀在鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7 段烃源岩中的富集。

**致谢** 在本文写作过程中得到了陈衍景研究员的指导,实验过程中东华理工大学吴仁贵教授和中国科学院广州地球化学研究所李杰博士等提供了帮助,两位审稿专家对初稿修改提出了许多宝贵意见,在此一并致以诚挚的感谢。

## References

- Anderson RF, Flisher MQ and Lehuray AP. 1989. Concentration, oxidation state, and particle flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2215–2224
- Barnes CE and Cochran JK. 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth and Planetary Science Letters*, 97: 94–101
- Doveton JH and Merriam DF. 2004. Borehole petrophysical chemostratigraphy of Pennsylvanian black shales in the Kansas subsurface. *Chemical Geology*, 206: 249–258
- Fisher QJ. 2001. Palaeoenvironmental controls on the uranium distribution in an Upper Carboniferous black shale (*Gastrioceras listeri* Marine Band) and associated strata; England. *Chemical Geology*, 175: 605–621
- Fisher QJ, Cliff RA and Dodson MH. 2003. U-Pb systematics of an Upper Carboniferous black shale from South Yorkshire, UK. *Chemical Geology*, 194: 331–347
- Galindo C, Mougín L, Fakhí S, Nourreddine A, Lamghari A and Hannache H. 2007. Distribution of naturally occurring radionuclides (U, Th) in Timahdit black shale (Morocco). *Journal of Environmental Radioactivity*, 92: 41–54
- Klinkhammer GP and Palmer MR. 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55: 1799–1806
- Kochenov AV and Baturin GN. 2002. The paragenesis of organic matter, phosphorus, and uranium in marine sediments. *Lithology and Mineral Resources*, 37: 107–120
- Lev SM and Filer JK. 2004. Assessing the impact of black shale processes on REE and the U-Pb isotope system in the southern Appalachian Basin. *Chemical Geology*, 206: 393–406
- Lev SM, Filer K and Tomascak P. 2008. Orogenesis vs. diagenesis: Can we use organic-rich shales to interpret the tectonic evolution of a depositional basin? *Earth-Science Reviews*, 86: 1–14
- Li Q. 2007. The radioactive anomaly in the deep strata and Its Impacts on source rocks evolution in Southwest Ordos Basin. MS Thesis, Northwest University (in Chinese with English abstract)
- Liu JS. 1992. A probe on geological features of carbonate-siliceous-pelitic uranium deposits in South China. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 7(1): 103–110 (in Chinese with

English abstract)

- Lv HJ and Wang J. 2005. Ore potential and modes of occurrence Cambrian black shale of associated elements in lower Cambrian black shale of Western Zhejiang. *Mineral Deposits*, 4(5): 567–574 (in Chinese with English abstract)
- Yang H and Zhang WZ. 2005. Leading effect of the Seventh Member high-quality source rock of Yanchang Formation in Ordos Basin during the enrichment of low-penetrating oil-gas accumulation: *Geology and geochemistry*. *Geochemistry*, 2005, 34(2): 147–154 (in Chinese with English abstract)
- Yang H, Zhang WZ, Wu K, Li SP, Peng PA and Qin Y. 2009. Characterization and genetic analysis of uranium enrichment in high-quality oil source rocks in the Chang 7 member of the Yanchang Formation, Ordos Basin. *Journal of Asian Earth Sciences*, (Submitted)
- Zhang J, Zhang Q, Gong ML and Chen JY. 2008. REE characteristics of Early Cambrian Phosphorite in Guizhou. Beijing: Metallurgical Industry Press, 39–57 (in Chinese with English abstract)
- Zhang WZ, Li SP and Xu ZQ. 2006. Analysis of Industrial Utilization Prospect of Upper Triassic Chang-7 oil Shale in Ordos Basin. *Low Leakage Oil-Gas Field*, 11(1–2): 13–17 (in Chinese with English abstract)
- Zhang WZ, Yang H, Yang YH, Kong QF and Wu K. 2008. Petrology and element geochemistry and development environment of Yanchang Formation Chang-7 high quality source rocks in Ordos Basin. *Geochemistry*, 37(1): 59–64 (in Chinese with English abstract)
- Zhao FM, Chen ZR, Zhang JY and Wang WG. 1988. The Systematic identification of Uranium Minerals. Beijing: Atomic Energy Press, 5–17 (in Chinese)

## 附中文参考文献

- 李琼. 2007. 鄂尔多斯盆地西南地区深部放射性异常及其对烃源岩演化的影响. 西北大学硕士学位论文
- 刘继顺. 1992. 华南碳硅泥岩型铀矿床的地质特征分析. *地质找矿论丛*, 7(1): 103–110
- 吕惠进, 王建. 2005. 浙西寒武系底部黑色岩系含矿性和有用组分的赋存状态. *矿床地质*, 24(5): 567–574
- 杨华, 张文正. 2005. 论鄂尔多斯盆地长 7 优质油源岩在低渗透油气成藏富集中的主导作用: 地质地球化学特征. *地球化学*, 34(2): 147–154
- 张杰, 张覃, 龚美菱, 陈吉艳. 2008. 贵州寒武纪早期磷块岩稀土元素特征. 北京: 冶金工业出版社, 39–57
- 张文正, 李善鹏, 徐正球. 2006. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长 7 油页岩工业利用前景分析. *低渗透油气田*, 11(1–2): 13–17
- 张文正, 杨华, 杨奕华, 孔庆芬, 吴凯. 2008. 鄂尔多斯盆地长 7 优质烃源岩的岩石学、元素地球化学特征及发育环境. *地球化学*, 37(1): 59–64
- 赵凤民, 陈璋如, 张静宜, 王文广. 1988. 铀矿物鉴定手册. 北京: 原子能出版社, 5–17