

# 中亚盆地钾盐矿床盐类矿物 Rb-Sr 同位素 体系研究及其意义

沈立建, 刘成林, 焦鹏程, 王春连, 曹养同

(中国地质科学院 矿产资源研究所 成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 中亚盆地钾盐矿床的形成时代目前被限定为晚侏罗世至早白垩世, 较为宽泛。盐类矿物沉积之后若未被改造, 可测定其形成时代; 若被改造则可利用同位素测年研究其沉积后作用。为了得到中亚盆地钾盐矿床的形成时代和/或了解盐类矿物受到的后期改造过程, 利用 Rb-Sr 同位素定年对矿床中的盐类矿物进行了测定。结果表明, 无法形成可靠的 Rb-Sr 等时线, 说明钾盐矿床中盐类矿物在形成以后 Rb-Sr 体系并未保持封闭; 钾盐样品模式年龄介于 9~4 Ma 之间, 岩盐样品模式年龄约为 190~170 Ma。岩盐 Rb 含量低, 积累的放射性<sup>87</sup>Sr 较少, 而钾盐 Rb 含量高, 积累的放射性<sup>87</sup>Sr 较多。后期受到外来流体或者光卤石结合水的作用, 盐类矿物发生溶解, 重结晶后造成岩盐中<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值升高而钾盐<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值降低。结合世界上其它钾盐矿床的 Rb-Sr 测年结果, 认为盐类矿物并不适合研究其成矿时代, 但可用来揭示钾盐盆地的变质作用过程和水文演化历史。

**关键词:** 中亚盆地; 钾盐矿床; 盐类矿物; Rb-Sr 定年

**中图分类号:** P619.21<sup>+</sup>1; P597

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2021)01-0099-10

## Rb-Sr systematics of salt minerals in potash deposits of the Central Asia Basin and their significance

SHEN Li-jian, LIU Cheng-lin, JIAO Peng-cheng, WANG Chun-lian and CAO Yang-tong

(MLR Key Laboratory Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The formation age of potash deposits in Central Asia Basin was constrained roughly from Late Jurassic to Early Cretaceous. The formation age of salt minerals could be determined if they have not been altered since deposition. Otherwise, the isotopic dating results could only indicate their postdepositional process. To obtain the formation age of the Central Asia Basin potash deposits and/or understand the post-depositional alterations of salt minerals, the authors performed rubidium-strontium (Rb-Sr) isotopic dating on these salt minerals. The result shows that there is no reliable Rb-Sr isochron, indicating that these salt minerals have not kept closed after their formation. The Rb-Sr model ages of the potash minerals and rock salts range from approximately 9 to 4 Ma and 190 to 170 Ma, respectively. This result seems to have been caused by dissolution and recrystallization by extraneous or decomposition of carnallite fluids. The potash salts accumulated more radiogenic <sup>87</sup>Sr than the rock salts, because the potash salts contained more Rb than the rock salts. The dissolution and recrystallization of the potash and rock salts resulted in decreasing of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios in the potash salts, but increasing of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios in the rock salts. Although

**收稿日期:** 2020-08-10; **接受日期:** 2020-11-17; **编辑:** 郝艳丽

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41802111); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005, KK2016); 地质调查局地质矿产调查评价专项项目(DD20190606); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB403007); “十二五”科技支撑课题(2011BAB06B06)

**作者简介:** 沈立建(1986-), 男, 助理研究员, 主要从事盐类矿床相关工作, E-mail: shenlijian1019@126.com。

dating of salt minerals in other potash deposits of the world indicates that salt minerals are not suitable for dating the formation age of potash deposits, radiogenic isotopes of salt minerals can be used to constrain the metamorphic and hydrologic history of potash basins.

**Key words:** Central Asia Basin; potash deposit; salt minerals; Rb-Sr dating

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41802111); Central Welfare Basic Scientific Research Business Expenses (KK2005, KK2016); China Geological Survey Project (DD20190606); National Program on Key Basic Research Project (2011CB403007); National Science & Technology Pillar Program in the Twelfth “Five-Year” Plan Period (2011BAB06B06)

相对于火成岩和变质岩来说,沉积岩的年代学研究异常困难(Rasmussen, 2005),除了地层中古生物和层状火山灰以外,很难利用其它方法进行沉积岩年代学研究(Granger and Muzikar, 2001)。在特殊环境中,例如海相沉积,可以利用C和Sr等同位素与地质历史各个时期海水同位素组成相对比,从而得到相关沉积地层的形成时代(刘燕学等, 2006)。但应用此方法的前提是,必须是绝对的海相沉积并需要一定的沉积序列才能进行较精准的对比。蒸发

岩作为一种特殊的沉积岩,在沉积过程中古生物种类和数量较少,基本只存在一些嗜盐的细菌(Rothschild and Mancinelli, 2001),蒸发岩沉积时多为氧化环境,也不利于古生物化石的保存(袁秦等, 2013)。而且在很多钾盐矿床中,缺少碳酸盐和硫酸盐沉积,也无法保证其物质来源完全为海水。因此,在钾盐矿床中,如果缺少火山灰沉积,那么只能利用上覆和下伏的沉积地层对钾盐矿层进行年龄限制,无法直接获得其形成时代。中亚盆地钾盐矿床(图1)是

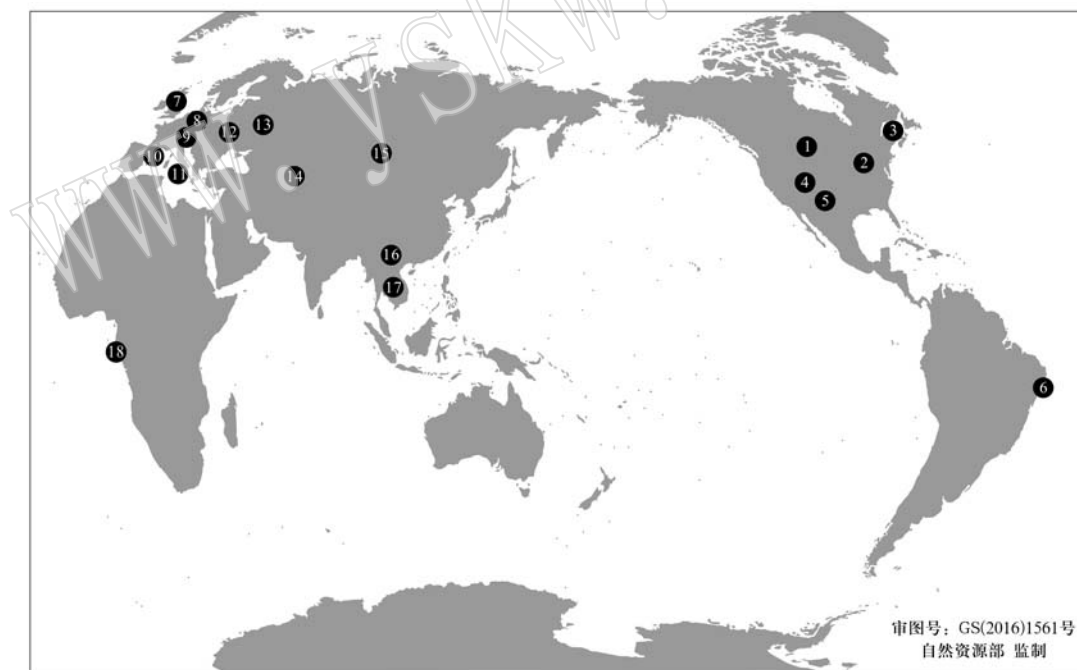


图1 部分主要古代固体钾盐矿床在世界上的分布(修改于钱自强等, 1994)

Fig. 1 The distribution of part of major ancient solid potash deposits around the world (modified after Qian Ziqiang *et al.*, 1994)

1—加拿大萨斯喀彻温钾盐矿床; 2—美国密歇根盆地钾盐矿床; 3—加拿大 Fundy 盆地钾盐矿床; 4—美国 Paradox 盆地钾盐矿床; 5—美国新墨西哥钾盐矿床; 6—巴西塞尔希培钾盐矿床; 7—英国蔡希斯坦钾盐矿床; 8—德国蔡希斯坦钾盐矿床; 9—莱茵地堑钾盐矿床; 10—西班牙埃布罗盆地钾盐矿床; 11—意大利西西里钾盐矿床; 12—皮日皮亚特钾盐矿床; 13—前苏联早二叠世钾盐矿床; 14—中亚盆地钾盐矿床; 15—东西伯利亚涅帕钾盐矿床; 16—云南思茅盆地勐野井钾盐矿床; 17—东南亚呵叻盆地钾盐矿床; 18—刚果盆地钾盐矿床  
1—Saskatchewan potash deposit, Canada; 2—potash deposit in Michigan Basin, USA; 3—potash deposit in Fundy Basin, Canada; 4—potash deposit in Paradox Basin, USA; 5—New Mexico potash deposit, USA; 6—Sergipe potash deposit, Brazil; 7—Zechstein potash deposit, UK; 8—Zechstein potash deposit, Germany; 9—Potash deposit in Rhine Graben; 10—potash deposit in Ebro Basin, Spain; 11—Sicily potash deposit, Italy; 12—Pripyat potash deposit; 13—Early Permian potash deposit in former USSR; 14—potash deposit in Central Asia Basin; 15—Nepa potash deposit, East Siberia; 16—Mengyejing potash deposit in Simao Basin, Yunnan; 17—potash deposit in Khorat Basin, Southeast Asia; 18—potash deposit in Congo Basin

世界上最大的钾盐矿床之一,根据初步估算,其资源量至少 540 亿吨(USGS, 2016),其物质来源被认为来自于沉积时期盆地西北部的海水。但关于其形成时间,目前的研究只给出了晚侏罗世至早白垩世(USGS, 2016)这一大概的时代,因此,中亚盆地钾盐矿床确切的形成时代目前仍存在争议。

由于钾盐矿床中含有大量的 K,而 Rb 常以类质同像的形式替代 K,因此在理论上可以利用放射性 $^{40}\text{K}$ 和 $^{87}\text{Rb}$ 对其进行年代学研究。但一些钾盐矿床中盐类矿物的年代学研究方法(K-Ar 法和 Rb-Sr 法)结果表明,往往得到的年龄要比实际的年龄年轻(Wardlaw, 1968; Register, 1981; Brookins *et al.*, 1985; Baadsgaard, 1987; 帅开业, 1987; Hansen *et al.*, 2016; Shen *et al.*, 2017),只有少数的钾盐矿床记录了原始沉积年龄(Chaudhuri and Clauer, 1992)。本文试图利用 Rb-Sr 测年法对中亚盆地钾盐矿床中盐类矿物,特别是钾盐矿物,进行年代学研究,以期获得钾盐矿床的成矿年代及盐类矿物后期变质改造信息。

## 1 地质背景

研究区 Tyubegatan 钾盐矿床位于中亚土库曼斯坦和哈萨克斯坦含盐含钾盆地的西北部(图 2)。盆地从北东到南西长约 110 km,宽约 10~40 km,面积约 4 000 km<sup>2</sup>。盆地中下侏罗统为陆相碎屑沉积,厚 800 多米,较上三叠统分布稍广,分布最广泛的是上侏罗统至下白垩统含盐系地层。该矿床赋存于同名巨型短轴背斜平缓的西北翼,此背斜呈北东-南西向展布,长约 30 km,宽约 12~15 km,西北翼较缓(15°~20°)而东南翼较陡(可达 50°),轴部出露含盐系以下的硬石膏层。背斜边缘是由下白垩统组成的东南陡而西北缓的单面山。矿床中盐类沉积厚度达 400 多米,钾盐层厚度一般为 5~7 m, KCl 含量可达 30% 以上。含盐系地层从下至上为:①硬石膏层,硬石膏夹岩盐薄层或透镜体,厚度为 0.7~30 m;②石盐层,深灰-浅灰色岩盐, NaCl 含量可达 90%, 厚度为 30~40 m;玫瑰色粗晶岩盐,含浅灰-白色硬石膏团块

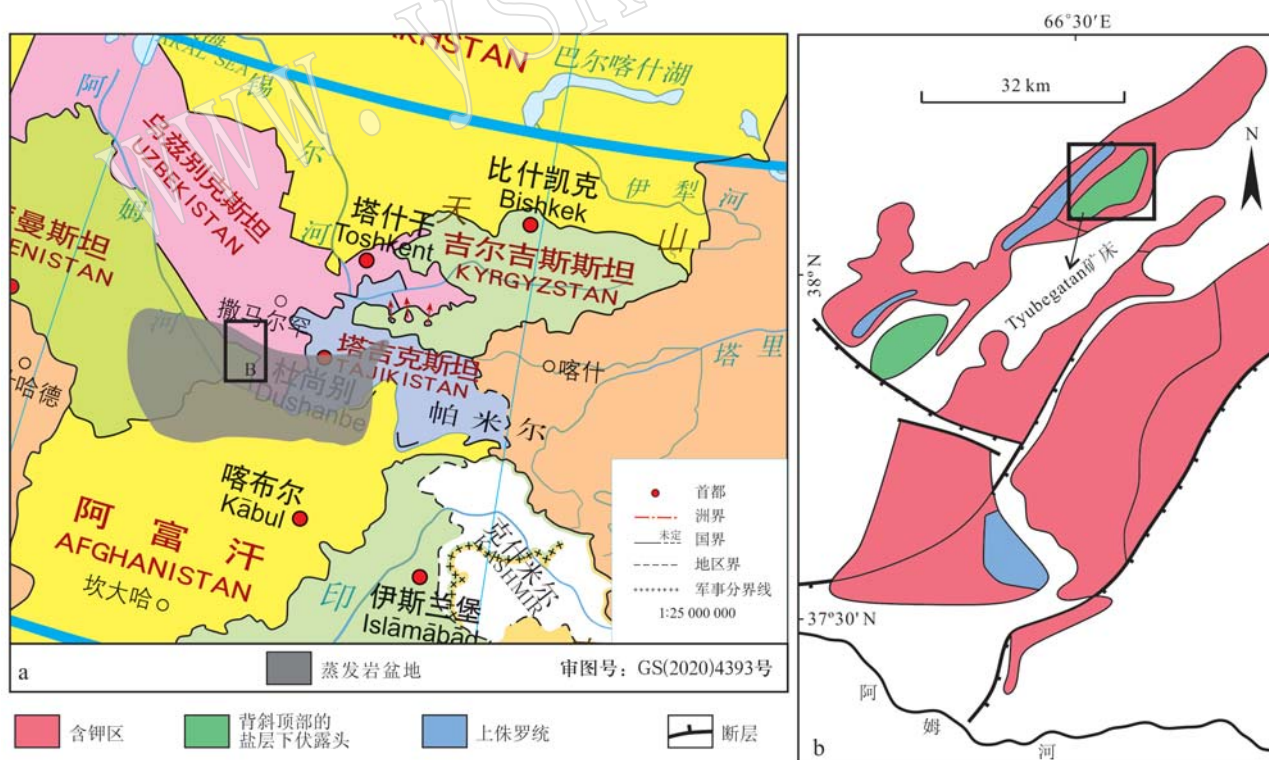


图 2 中亚盆地钾盐盆地位置(a, 修改于 USGS, 2016)及研究区地质简图(b, 修改于钱自强等, 1994)

Fig. 2 The distribution of potash-bearing basin within Central Asia (a, modified after USGS, 2016) and schematic geological map of the study area (b, modified after Qian Ziqiang *et al.*, 1994)



和细脉,偶见红色泥质-碳酸盐凝块,厚度约为 120~150 m; ③ 钾盐层,下部为含光卤石泥质-碳酸盐岩盐、含光卤石岩盐或光卤石岩盐,光卤石含量一般为 0.3%~15%,最高可达 48%,厚度为 0.3~501 m; ④ 石盐层,为浅红至深玫瑰色石盐,含硬石膏、泥质和碳酸盐包裹体; ⑤ 泥质硬石膏层,厚度 1~3 m (钱自强等, 1994)。

## 2 实验方法

含盐系地层中共取样 5 个,其中 4 个为棕红色或粉红色钾盐矿石样品,1 个为浅白色岩盐样品,样品几乎不含碎屑物质或碎屑物质含量很少(图 3)。钾盐矿石中的含钾矿物主要为光卤石,含有少量的钾石盐;岩盐样品基本由石盐矿物组成。在样品溶解之前,首先利用双目镜将盐类矿物中的碎屑仔细挑选出来,从而达到去除碎屑物质的目的。挑选后的样品每个取 200 mg,置入 5 mL 的 Teflon 烧杯中,

然后加入 3 mL 0.1 N 的醋酸氨。样品溶解之后利用离心机离心,使少量不溶的碎屑物质沉降于最底部,然后将上清液小心倒出。所有的样品溶液分成两份,其中小的一份用作微量元素分析,另外一份用 1 N 的盐酸重新酸化,用作阳离子交换柱 Sr 的分离。分离 Sr 的流程参考 Babechuk 和 Kamber (2011)。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值的测量采用昆士兰大学 RIF (Radiogenic Isotope Facility) 实验室 Nu 多接受电感耦合等离子质谱 (MC-ICP-MS) 进行。利用  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  值 (0.119 4) 对测量的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值进行校正。对标样 SR987 的重复分析产生的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值的均值为  $0.710\,237 \pm 0.000\,027$  ( $2\sigma$ )。Rb 和 Sr 的微量元素采用昆士兰大学 RIF 实验室的 Thermo X-Series II ICP-MS 进行测量,分析流程参考 Niu 和 Batiza (1997)。 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的系统误差分别为  $\pm 2.8\%$  和  $\pm 0.03\%$ 。Rb-Sr 年龄的计算采用软件 Isoplot/EX 3.75 (Ludwig, 2013)。

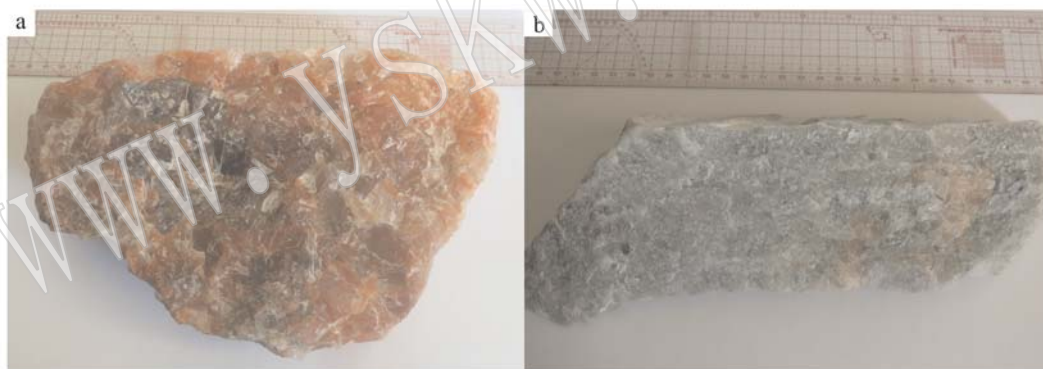


图 3 中亚盆地钾盐矿床钾盐矿石样品(a)和盐岩样品(b)特征

Fig. 3 The characteristics of potash ore sample and rock salt sample in the Central Asia Basin

## 3 实验结果

中亚钾盐盆地中 4 个钾盐矿石样品和 1 个岩盐样品的 Rb 和 Sr 含量分析结果见表 1。钾盐矿石的 Rb 含量介于  $29\,203 \times 10^{-9}$ ~ $40\,503 \times 10^{-9}$  之间, Sr 含量介于  $1\,127 \times 10^{-9}$ ~ $1\,834 \times 10^{-9}$  之间;岩盐样品的 Rb 含量为  $312 \times 10^{-9}$ , Sr 含量为  $651 \times 10^{-9}$ 。由分析结果可以看出,钾盐矿石样品的 Rb 含量比岩盐样品高出 2 个数量级, Sr 含量约为岩盐样品的 2 倍,而钾盐矿石样品的 Rb/Sr 值比岩盐要高出几十倍(表 1)。4 个钾盐矿石的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值介于 0.711 401

至 0.712 768 之间,平均为 0.712 115。岩盐的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值为 0.710 627,比钾矿石样品  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值稍低。

## 4 讨论

### 4.1 中亚钾盐矿床 Rb-Sr 年代

Tyubegatan 钾盐矿床形成于晚侏罗世,为海相沉积(钱自强等, 1994)。根据 McArthur 等(2001)的研究,晚侏罗世海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值从 0.706 864 升高至 0.707 238 (156.4~140.6 Ma),呈现逐步增加的趋势。本次研究的中亚钾盐矿床中所有样品的

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值都没有位于此区间内,都比晚侏罗世海水的要高。造成这一结果的原因主要有 3 个: ① 样品中含有一定含量的 Rb,  $^{87}\text{Rb}$  衰变为  $^{87}\text{Sr}$  不断积累在

蒸发岩矿物中 (Stein *et al.*, 2000); ② 蒸发岩受到  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值较高的流体改造; ③ 以上两种过程共同作用。

表 1 中亚钾盐盆地盐类样品 Rb 和 Sr 的含量及 Sr 同位素组成

Table 1 Rb and Sr content and Sr isotope ratios of salt minerals in potash deposits in Central Asia Basin

样品类型	样号	$w(\text{Rb})/10^{-9}$	$w(\text{Sr})/10^{-9}$	$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	“初始” $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
						140.6 Ma	156.4 Ma
钾盐矿石	Tyu-01	30 294	1 834	47.79	$0.712\ 768 \pm 0.000\ 034$	0.619 073	0.608 533
	Tyu-02	40 503	1 451	80.72	$0.711\ 401 \pm 0.000\ 019$	0.553 156	0.535 354
	Tyu-03	34 200	1 127	87.80	$0.712\ 691 \pm 0.000\ 024$	0.540 567	0.521 203
	Tyu-04	29 203	1 149	73.49	$0.711\ 603 \pm 0.000\ 033$	0.567 523	0.551 315
岩盐	Tyu-05	312	651	1.39	$0.710\ 627 \pm 0.000\ 028$	0.707 906	0.707 599

如果假设钾盐矿体在形成之后未经历后期变化,初始 Sr 同位素组成可以通过样品  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值和形成时代根据公式计算得到:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t) = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t_0) + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})(e^{\lambda t} - 1)$$

公式(1)

式中,  $t_0$  为初始时间,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t_0)$  为初始 Sr 同位素组成,  $t$  为目前时间,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(t)$  为目前 Sr 同位素组成,  $\lambda$  为  $^{87}\text{Rb}$  衰变常数  $1.393 \times 10^{-11}$  (Nebel *et al.*, 2011)。根据晚侏罗世的时间跨度 (156.4 ~ 140.8 Ma), 计算得到的 4 个钾盐矿石初始  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值分别为 0.608 533 ~ 0.619 073 (Tyu-01)、0.535 354 ~ 0.553 156 (Tyu-02)、0.521 203 ~ 0.540 567 (Tyu-03) 和 0.551 315 ~ 0.567 523 (Tyu-04)。地质样品中,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值小于 0.699 被认为是不符合实际的, 因为初始玄武质非球粒陨石的值 (地球形成时  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值的最低值) 约为 0.699 (Papanastassiou and Wasserburg, 1968)。岩盐样品的初始  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值为 0.707 599 ~ 0.707 906, 这个数值范围整体高于晚侏罗世海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值。同样假设钾盐矿床形成以后未受到后期地质事件的改造, 根据晚侏罗世海水 Sr 同位素组成、形成时代和现在样品的  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  值也可以推算样品现在的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值。根据公式(1), 若钾盐矿床形成于 140.6 Ma, 那么 4 个钾盐矿石目前的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值应该为 0.800 932 ~ 0.879 362, 岩盐样品为 0.709 959; 若形成于 156.4 Ma, 那么 4 个钾盐矿石目前的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值应该为 0.811 099 ~ 0.898 352, 岩盐样品为 0.709 892。计算得到的 4 个钾盐矿石样品  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值明显比测得的样品  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值要高的多, 这与根据前面提出的假设得到的结果相符, 因此认为钾盐矿体一定受到了后期流体活动

的影响。

上述反演结果表明, 中亚盆地钾盐矿床自晚侏罗世形成以后未受到改造的假设是不成立的, 钾盐矿体一定受到了后期地质活动的影响。岩盐样品反算得到的初始  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值高于晚侏罗世海水  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值可能有以下几种原因: ① 钾盐矿床形成时海水中混入了  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值较高的陆地水; ② 钾盐矿床形成时  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值与当时海水相同, 在形成以后受到了  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值较高流体的改造; ③ 盐类矿物中积累了一定量的放射性成因  $^{87}\text{Sr}$ , 受到流体改造, 溶解了之前的盐类矿物, 造成重结晶的盐类矿物  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值普遍升高。改造蒸发岩系的流体可能是陆地水、残留原生水 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值与原始海水相似) 和/或深部流体的混合 (Shen *et al.*, 2017)。

从图 4 可以看出, 各个样品的  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值投点比较分散, 很难得到较为准确的年龄, 只能得到一个误差比较大的年龄:  $1.0 \pm 2.8$  Ma。但这些点具有一定的整体趋势: 随着  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值的增加,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值大体上也在增加。

假设晚侏罗世海水的 Sr 同位素组成为初始的 Sr 同位素组成, 那么根据 5 个样品的  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值, 可以得到 5 个模式年龄:  $8.70 \pm 0.25 \sim 8.15 \pm 0.23$  Ma、 $3.96 \pm 0.11 \sim 3.63 \pm 0.10$  Ma、 $4.67 \pm 0.13 \sim 4.37 \pm 0.12$  Ma、 $4.54 \pm 0.13 \sim 4.18 \pm 0.12$  Ma 和  $191 \pm 15 \sim 172 \pm 13$  Ma (图 5), 其中前 4 个为钾盐矿石的模式年龄, 最后 1 个为岩盐的模式年龄。

除了岩盐样品以外, 其它钾盐矿石样品的模式年龄相对集中, 介于 8.70 ~ 3.63 Ma 之间, 属于中新世至上新世, 这些年龄比钾盐矿层的形成时代 (晚侏罗世) 要年轻的多。岩盐样品的模式年龄早于晚侏

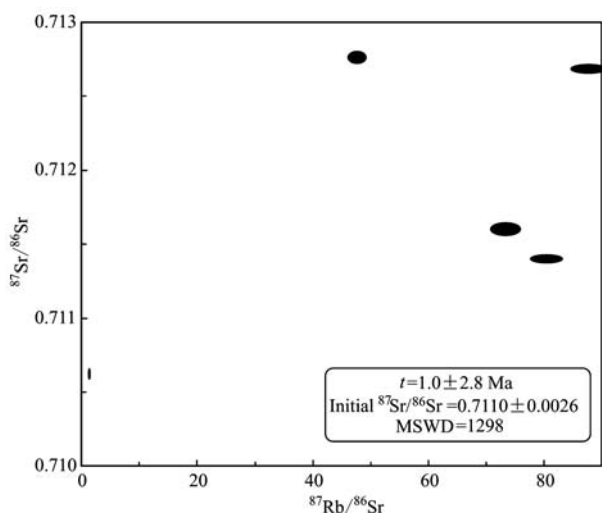


图4 中亚盆地钾盐矿床的 Rb-Sr 体系

Fig. 4 Rb-Sr systematics of salts within the potash deposits in Central Asia Basin

罗世。造成以上结果的原因有以下几个：① 钾盐矿物在中新世-上新世时期不断受到改造，流体的 Sr 同位素组成与侏罗纪海水相似，从而造成大部分的钾盐矿物 Rb-Sr 年龄集中于 8.70~3.63 Ma 之间；② 钾盐和岩盐都受到较为年轻（中新世至现代）的流体改造，流体  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值低于钾盐但高于岩盐，溶解重结晶后造成岩盐  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值升高而钾盐  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值降低，从而导致钾盐矿物 Rb-Sr 模式年龄降低而岩盐矿物 Rb-Sr 模式年龄升高；③ 钾盐矿物自形成以后积累了一定量的放射性成因  $^{87}\text{Sr}$ ，钾盐内部的光卤石部分转化为钾石盐，光卤石中结合水溶解之前的矿物，使之前积累的放射性成因  $^{87}\text{Sr}$  溶解于流体中，在盐类矿物重结晶过程中发生均一化，造成岩盐  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值升高而钾盐  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值降低，此过程也造成了钾盐矿物的模式年龄降低和岩盐矿物的模式年龄升高。从钾盐矿物的 Rb-Sr 特征来看，钾盐矿物自侏罗纪形成以后 Rb-Sr 体系并未保持封闭，因此，岩盐在很大程度上也受到了后期改造。以上结果很有可能是第 2 或第 3 种原因造成的。

上述分析表明，中亚钾盐矿床在形成以后一定受到了流体作用的影响，矿体有可能受到了多期次、不同类型的流体作用的影响，从而造成了中亚钾盐矿床蒸发岩矿物的 Rb-Sr 体系的多解性。严格意义上讲，盐类样品的 Sr 同位素组成特征不可能将钾盐矿体自形成至现代受到改造的详细过程记录下来。

USGS(2016)的研究报告表明，中亚盆地的钾盐矿床部分地区埋藏深度较大，最深可达 7 000 m，含盐含钾等蒸发岩层曾发生强烈的变形作用，盐构造运动比较发育。在这种情况下，盐类矿物很可能受到了广泛和多期次的后期改造作用，从而很难保存原始的化学成分和同位素特征。以上 Rb-Sr 年代学的研究结果也证明了这一结论。

## 4.2 与其它钾盐矿床 Rb-Sr 年代对比

为了揭示中亚盆地钾盐矿 Rb-Sr 年代学问题是否为个例，本文还收集了世界上其它地区钾盐矿的一些 Rb-Sr 年代结果进行了对比分析。

加拿大萨斯喀彻温 Elk Point 盆地 Prairie 组钾盐矿床是世界上超大型钾盐矿床之一（图 1）。钾盐层主要赋存于中泥盆统中，主要的含钾层包括 Patience Lake 组、Belle Plain 组和 Esterhazy 组（Baadsgaard, 1987）。跟中亚盆地钾盐矿相似，其钾盐矿床中盐类矿物（石盐、钾石盐和光卤石）Rb-Sr 结果给出了以下几个年龄：2 Ma、5 Ma、50 Ma 和 100 Ma（图 6a）。研究表明钾石盐是由光卤石转化而来的，此过程发生的时间为晚白垩世。之后钾石盐又转化为光卤石，这一过程从晚白垩世至现今一直都在进行（Baadsgaard, 1987）。盐类矿物，特别是钾盐矿物发生转化是由于晚白垩世以来地层发生抬升而位于海平面以上造成的。在更新世和现代，由于冰川作用，这种转变作用变得微弱（Baadsgaard, 1987）。

东南亚泰国和老挝境内呵叻盆地钾盐矿床也是世界上最大钾盐矿床之一（图 1），其蒸发岩系主要赋存于白垩系 Maha Sarakham 组中。完整的蒸发岩系发育有 3 个盐组：下盐组、中盐组和上盐组，其中，钾盐层发育于下盐组的最顶部。由于盐构造运动，许多地区发生盐丘作用从而使得上盐组和/或中盐组发生淋滤而缺失（Shen and Siritongkham, 2020）。呵叻盆地钾盐矿床盐类矿物（主要为石盐、光卤石和钾石盐，钾盐矿物以光卤石为主）的 Rb-Sr 年代学研究结果表明，这些 Rb-Sr 同位素投点同中亚盆地盐类矿物相似，也无法构成等时线，但随着  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值的增加， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值也呈现增加的趋势（图 6b）。图 6b 中  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值接近于 0 的 3 个点为硬石膏的 Rb-Sr 组成，可认为是初始海水的锶同位素组成。根据计算可得出这些钾盐的 Rb-Sr 同位素年龄介于 43~23 Ma 之间。而呵叻盆地钾盐矿床被普遍认为形成于白垩纪中晚期，年龄约为 92~63 Ma（Zhang *et al.*, 2018），因此利用呵叻盆地盐类矿物得到的 Rb-Sr



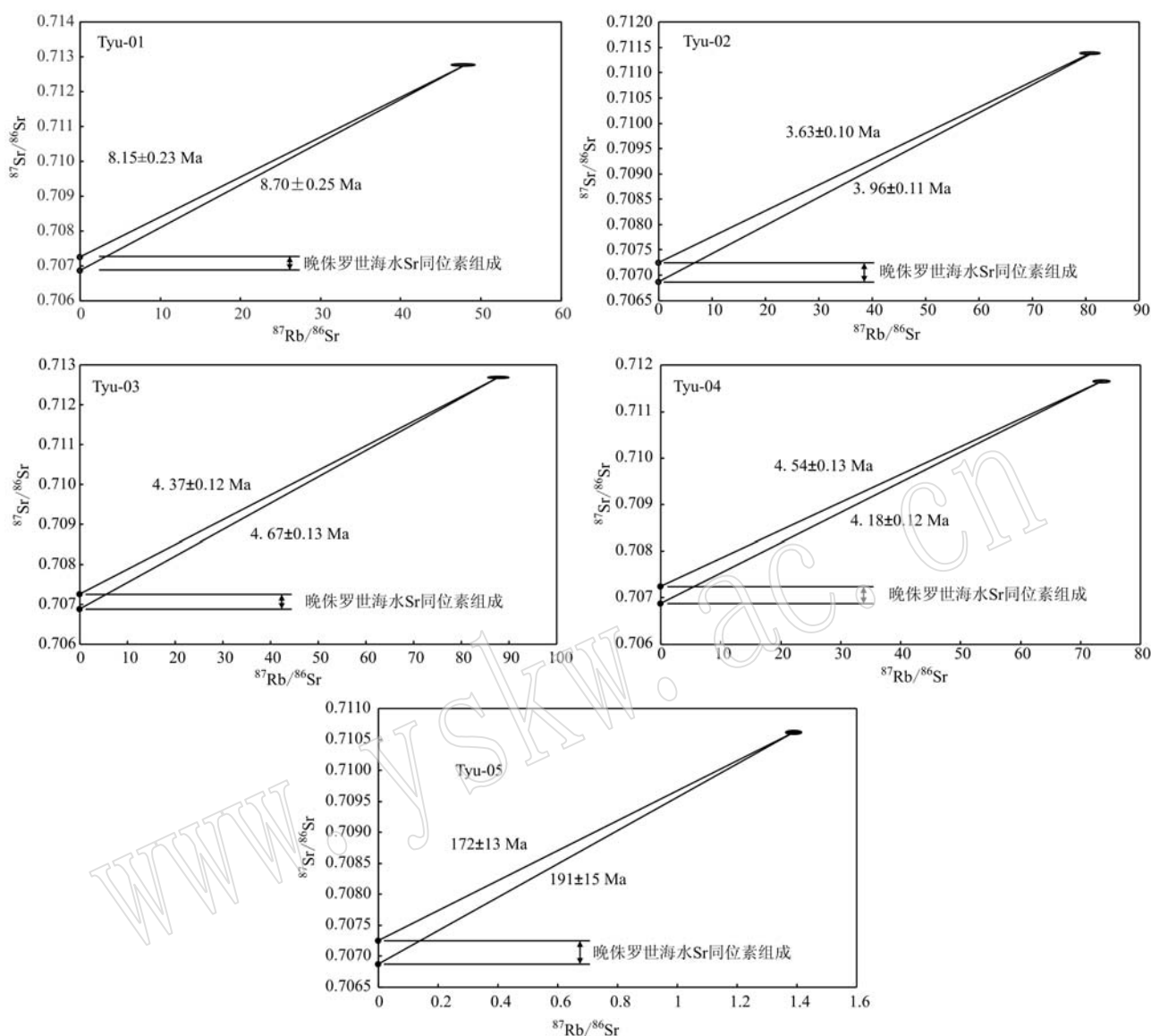


图5 中亚盆地钾盐矿床盐类矿物的 Rb-Sr 模式年龄

Fig. 5 Rb-Sr model ages of salt minerals of potash deposits in Central Asia Basin

年龄要比其沉积年龄年轻的多 (Hansen *et al.*, 2016)。

云南思茅盆地勐野井钾盐矿床是我国唯一的古代固体钾盐矿床 (图 1), 其产出于陆相地层当中 (Shen *et al.*, 2017)。目前最新的凝灰岩锆石 U-Pb 年代学证据表明, 钾盐矿床所处的勐野井组形成时代为白垩纪中晚期 (Wang *et al.*, 2015), 但钾盐矿床本身的形成时代仍存在争议 (Shen *et al.*, 2017)。思茅盆地勐野井钾盐矿床盐类矿物 (主要为石盐、钾石盐和光卤石, 钾盐矿物以钾石盐为主) 的 Rb-Sr 同位素测年投点比较分散, 很难获得较为准确的年龄, 但这些点也具有同中亚和呵叻盆地钾盐矿床中盐类

矿物 Rb-Sr 数据相似的趋势: 随着  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  值的增加,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值大体上也在增加, 经过计算得到的年龄介于 14~1 Ma 不等。一些样品的 Sr 同位素组成不仅低于周边淡水的 Sr 同位素组成, 甚至低于显生宙期间海水的 Sr 同位素组成, 具有深部来源的特征 (图 6c), 表明勐野井钾盐矿床还有深部物质的补给 (Shen *et al.*, 2017)。

美国新墨西哥州东南部和德克萨斯州西部的 Delaware 盆地二叠系 Salado 组钾盐矿床 (图 1) 是美国最早发现的古代钾盐矿床 (魏东岩, 2001), 矿床中主要盐类矿物有石盐、钾石盐, 还有少量的硫酸盐矿物 (Register, 1981)。钾盐矿床中的钾盐矿物 (主

要为石盐、钾石盐、杂卤石和无水钾镁矾) Rb-Sr 同位素数据具有比以上几个钾盐矿床更好的相关性,得到的 Rb-Sr 等时线年龄约为 214 Ma(图 6d),属于三

叠纪,而 Salado 组钾盐矿床形成于二叠纪。Salado 组钾盐矿床中盐类矿物的 Rb-Sr 年龄也比其沉积年龄要年轻(Register, 1981)。

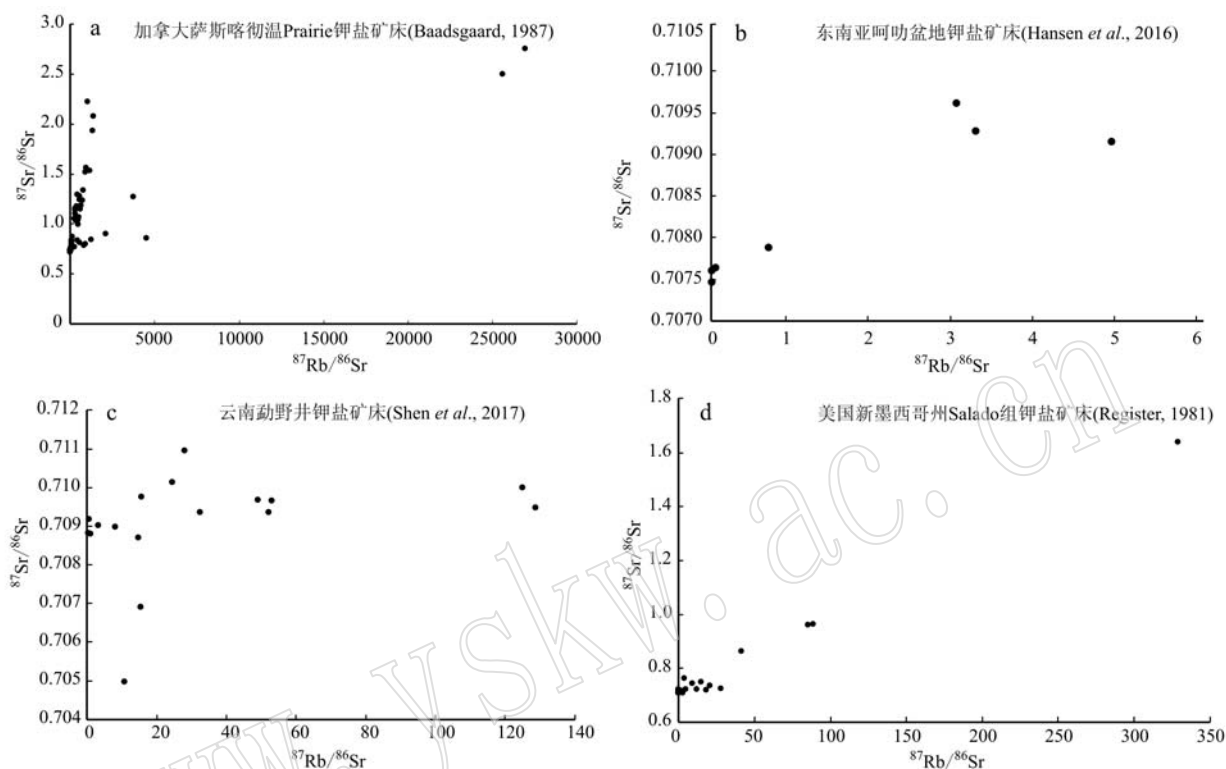


图 6 世界上一些钾盐矿床中盐类矿物 Rb-Sr 年代学研究

Fig. 6 Rb-Sr chronologic studies of salt minerals in some potash deposits around the world

中亚钾盐盆地盐类矿物的 Rb-Sr 定年和其它几个钾盐矿床(东南亚呵叻盆地、中国勐野井、加拿大萨斯喀彻温和美国新墨西哥)的结果都表明利用盐类矿物进行 Rb-Sr 定年无法得到钾盐矿床原始的沉积年龄,得到的年龄都比各自的沉积年龄要年轻。这一结论也与其他一些学者的研究成果(Lippolt and Raczek, 1979; Register, 1981; Chaudhuri and Clauer, 1992)相吻合。这是因为盐类矿物容易受到外部流体改造,从而导致矿物中的 Rb-Sr 难以保持封闭状态。

钾盐矿床中含有大量的 K,在利用 Rb-Sr 测年的同时还可考虑利用 K-Ar(Ar-Ar)法对其进行定年。同理来讲,如果盐类矿物受到后期改造,那其 K-Ar 系统必然也受到了破坏,无法保存原始的年代学信息。如果证实盐类矿物为原生沉积且并未受到沉积后作用的改造,才可以通过以上测年方法得到其形成时代。

相对于氯化物型盐类矿物来说,含 K 硫酸盐矿物杂卤石( $K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$ )和无水钾镁矾( $K_2Mg_2[SO_4]_3$ )的抗后期改造能力要稍强一些。杂卤石在室温至 285℃ 左右比较稳定,但在大多数情况下属于早期成岩产物或次生矿物。无水钾镁矾的稳定温度稍低,一般在低于 83℃ 条件下比较稳定(Neubauer *et al.*, 2013)。Brookins 等(1985)利用美国新墨西哥州 Salado 组中杂卤石进行了 K-Ar 年代学研究,得到的年龄介于 216~198 Ma 之间。这些年龄显然要比 Salado 组的沉积年龄要年轻的多。然而对于 Rb-Sr 定年方法来说,在很多情况下,杂卤石 Rb 含量较低而 Sr 含量较高,导致杂卤石的 Rb/Sr 值较低,这对于 Rb-Sr 定年来说并不理想(Philippe and Haack, 1995)。相对于杂卤石来说,无水钾镁矾 Rb 含量高而 Sr 含量较低。Brookins 等(1985)利用美国新墨西哥 Salado 组蒸发岩系中无水钾镁矾 Rb-Sr 研究得出其年龄约为 200~170 Ma,表明无水钾镁矾在



较长地质时期内仍保存了放射性 $^{87}\text{Sr}$ 。Philippe 和 Haack(1995)对德国 Zechstein 盆地钾盐矿床中无水钾镁矾进行的 Rb-Sr 年代学研究表明,其等时线年龄约为 135 Ma,属于白垩纪,相对于其矿床形成时代(二叠纪)来说异常年轻。目前普遍认为,在大多数情况下无水钾镁矾不是原生矿物,而是其它盐类矿物经过后期改造形成的(Philippe and Haack, 1995)。通过以上讨论可得出,虽然杂卤石和无水钾镁矾相对于氯化物型含钾盐类矿物来说较为稳定,但仍无法保证其为原生成因并且在形成之后一直保持稳定或封闭,因此,这两种矿物也并不是研究钾盐矿床形成时代的理想对象。

蒸发岩放射性地球化学的研究表明,大多数盐类矿物在形成以后经历了复杂的后期改造。蒸发岩,尤其是经历过深埋藏作用的蒸发岩,其化学变化一直不太稳定(Chipley and Kyser, 1989),在埋藏过程中,蒸发岩可能受到较强的水岩反应,并可控制地层建造水的成分(Land *et al.*, 1988; Land and Macpherson, 1992; Pauwels *et al.*, 1993),因此蒸发岩的放射性同位素地球化学可研究其变质作用和水文演化历史,而很难测定其形成时代(Lippolt and Raczek, 1979)。

## 5 结论

中亚盆地钾盐矿床盐类矿物的 Rb-Sr 测年结果表明,盐类矿物在形成以后 Rb-Sr 体系并未保持封闭,并不能形成可靠的等时线。根据侏罗纪海水 Sr 同位素组成计算得到的钾盐样品模式年龄介于 9~4 Ma 之间,岩盐样品模式年龄约为 190~170 Ma。钾盐的模式年龄表明,中亚盆地钾盐矿床自中新世以来至今仍受到改造作用。岩盐模式年龄虽属侏罗纪,但由于盐类矿物容易受到各种地质事件的影响和改造,此年龄不能代表矿床真实的形成年龄。

大量钾盐矿床盐类矿物的 Rb-Sr 年代学研究表明,大多数盐类矿物在形成以后经历了复杂的后期改造,盐类矿物放射性同位素地球化学方法很难得到钾盐矿床的形成时代,但可用来研究钾盐盆地的变质作用和水文演化历史。

**致谢** 实验室工作得到昆士兰大学 Jian-xin Zhao 教授、Yuxing Feng 博士、Wei Zhou 博士和 Ai Nguyen 博士的支持和帮助,在此表示衷心感谢。

## References

- Baadsgaard H. 1987. Rb-Sr and K-Ca isotope systematics in minerals from potassium horizons in the Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan, Canada[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66(1~2): 1~15.
- Babechuk M G and Kamber B S. 2011. An estimate of 1.9 Ga mantle depletion using the high-field-strength elements and Nd-Pb isotopes of ocean floor basalts, Flin Flon Belt, Canada [J]. *Precambrian Research*, 189(1): 114~139.
- Brookins D G, Krueger H W and Bills T M. 1985. Rb-Sr and K-Ar analyses of evaporite minerals from southeastern New Mexico[J]. *Isotopes*, 43: 11~12.
- Chaudhuri S and Clauer N. 1992. History of marine evaporites: Constraints from radiogenic isotopes [A]. Clauer N and Chaudhuri S. *Isotopic Signatures and Sedimentary Records* [C]. Berlin, Heidelberg: Springer, 177~198.
- Chipley D B and Kyser T K. 1989. Fluid inclusion evidence for the deposition and diagenesis of the Patience Lake Member of the Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan, Canada[J]. *Sedimentary Geology*, 64(4): 287~295.
- Granger D E and Muzikar P F. 2001. Dating sediment burial with in situ-produced cosmogenic nuclides: theory, techniques, and limitations [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(1~2): 269~281.
- Hansen B T, Wemmer K, Eckhardt M, *et al.* 2016. Isotope dating of the potash and rock salt deposit at Bamnet Narong, NE-Thailand [J]. *Open Journal of Geology*, 6(8): 875~894.
- Land L S and Macpherson G L. 1992. Geothermometry from brine analyses: Lessons from the Gulf Coast, USA[J]. *Applied Geochemistry*, 7(4): 333~340.
- Land L S, Macpherson G L and Mack L E. 1988. The geochemistry of saline formation waters, Miocene, offshore Louisiana Gulf Coast[J]. *Association of Geological Societies Transactions*, 38: 503~511.
- Lippolt H J and Raczek I. 1979. Cretaceous Rb-Sr total rock ages of Permian salt rocks[J]. *Natur Wissen Schäften*, 66(8): 422~423.
- Liu Yanxue, Kuang Hongwei, Meng Xianghua, *et al.* 2006. The application of Sr and C isotope evolution to the dating of Neoproterozoic strata: A case study of the Jiao-Liao-Xu-Huai area in northern China [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(4): 299~304 (in Chinese with English abstract).
- Ludwig K R. 2013. User's Manual for Isoplot 3. 75: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel [CP]. Berkeley Geochronology Centre,

- Berkeley. Special Publication No. 5.
- McArthur J M, Howarth R J and Bailey T R. 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age[J]. *The Journal of Geology*, 109(2): 155~170.
- Nebel O, Scherer E E and Mezger K. 2011. Evaluation of the  $^{87}\text{Rb}$  decay constant by age comparison against the U-Pb system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1): 1~8.
- Neubauer F, Schorn A, Leitner C, *et al.* 2013. April. Dating of polyhalite and langbeinite: Preliminary results from German Zechstein[A]. EGU General Assembly Conference Abstracts[C], 15.
- Niu Y and Batiza R. 1997. Trace element evidence from seamounts for recycled oceanic crust in the Eastern Pacific mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(3): 471~483.
- Papanastassiou D A and Wasserburg G J. 1968. Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 5: 361~376.
- Pauwels H, Fouillac C and Fouillac A M. 1993. Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(12): 2 737~2 749.
- Qian Ziqiang, Qu Yihua and Liu Qun. 1994. Potash Deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Rasmussen B. 2005. Radiometric dating of sedimentary rocks: The application of diagenetic xenotime geochronology [J]. *Earth-Science Reviews*, 68(3~4): 197~243.
- Register J K. 1981. Rubidium-strontium and Related Studies of the Salado Formation, Southeastern New Mexico (Master's thesis)[D]. University of New Mexico.
- Philippe S and Haack U. 1995. Rb-Sr study on langbeinite and other salt minerals from a Zechstein diapir in Northern Germany[J]. *Chemical Geology*, 123(1~4): 199~207.
- Rothschild L J and Mancinelli R L. 2001. Life in extreme environments [J]. *Nature*, 409(6823): 1 092~1 101.
- Shen L J, Liu C L, Zhao J X, *et al.* 2017. The remaking of the Mengyejing potash deposit in Yunnan, China: Evidence from Rb-Sr isotopic systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 876~886.
- Shen L J and Siritongkham N. 2020. The characteristics, formation and exploration progress of the potash deposits on the Khorat Plateau, Thailand and Laos, Southeast Asia[J]. *China Geology*, 3: 69~84.
- Shuai Kaiye. 1987. Geologic-tectonic evolution and evaporite formation of Mesozoic-Cenozoic Era in Yunnan[J]. *Geoscience*, 1(2): 207~229 (in Chinese with English abstract).
- Stein M, Starinsky A, Agnon A, *et al.* 2000. The impact of brine-rock interaction during marine evaporite formation on the isotopic Sr record in the oceans: Evidence from Mt. Sedom, Israel[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(12): 2 039~2 053.
- USGS. 2016. Geology and undiscovered resource assessment of the potash-bearing Central Asia Salt Basin, Turkmenistan, Uzbekistan, Tajikistan, and Afghanistan [EB/OL]. Scientific Investigations Report 2010-5090-AA, Reston, Virginia. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/sir20105090AA>.
- Wang L C, Liu C L, Fei M M, *et al.* 2015. First SHRIMP U-Pb zircon ages of the potash-bearing Mengyejing Formation, Simao Basin, southwestern Yunnan, China[J]. *Cretaceous Research*, 52: 238~250.
- Wardlaw N C. 1968. Carnallite-sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie evaporite formation, Saskatchewan[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 79(10): 1 273~1 294.
- Wei Dongyan. 2001. Potash deposit and its development of New Mexico of USA[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 23(1): 31~38 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Qin, Qin Zhanjie, Wei Haicheng, *et al.* 2013. The Ore-forming and Palaeoenvironment of the Mengyejing Formation in Jiangcheng, Yunnan Province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(5): 631~637 (in Chinese with English abstract).
- Zhang D, Yan M, Fang X, *et al.* 2018. Magnetostratigraphic study of the potash-bearing strata from drilling core ZK2893 in the Sakon Nakhon Basin, eastern Khorat Plateau[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 489: 40~51.

## 附中文参考文献

- 刘燕学, 旷红伟, 孟祥化, 等. 2006. 锶、碳同位素演化在新元古代地层层定年中的应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(4): 299~304.
- 钱自强, 曲懿华, 刘群. 1994. 钾盐矿床[M]. 北京: 地质出版社.
- 帅开业. 1987. 云南中、新生代地质构造演化与蒸发岩建造[J]. *现代地质*, 1(2): 207~229.
- 魏东岩. 2001. 美国新墨西哥州钾盐矿床及其开发[J]. *化工矿产地质*, 23(1): 31~38.
- 袁秦, 秦占杰, 魏海成, 等. 2013. 云南江城勐野井组钾盐成矿时代及其古环境研究[J]. *地球学报*, 34(5): 631~637.