

自生伊利石同位素年代学在钾盐矿床中的应用展望

沈立建

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

摘要: 伊利石是一种层状硅酸盐矿物, 层间主要为钾离子, 可利用 K-Ar 法、Ar-Ar 法和 Rb-Sr 法等相关的测年方法来分析和限定与自生伊利石有关的地质事件的时代, 例如盆地演化历史、热液活动、构造活动和油气运移。本文讨论了利用钾盐矿床中自生伊利石进行蒸发岩地层年代学研究的可能性。虽然多数研究表明温度是控制自生伊利石形成的主要控制因素, 即自生伊利石一般形成于温度较高的条件下, 但一些研究表明在地表温度的盐湖环境中也可形成自生伊利石, 此种环境下控制自生伊利石形成的主要因素为流体成分。这构成了利用自生伊利石定年来研究蒸发岩地层时代的理论基础。然而在实际研究过程中仍存在很多问题, 需进行进一步的研究。

关键词: 盐湖; 自生伊利石; 同位素测年; 钾盐矿床年代学

中图分类号: P578.959; P619.21⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)05-0691-10

Prospects for the application of authigenic illite geochronology in potash deposits

SHEN Li-jian

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

Abstract: As a phyllosilicate, illite could fix K⁺ within interlayers. Thus K-Ar, Ar-Ar and Rb-Sr dating methods could be used to investigate and constrain the ages of different geologic events accompanying the formation of authigenic illite. Currently, it is significant to utilize authigenic illite to study the thermal evolution history of sedimentary basins, hydrothermal activities, tectonic movements, and hydrocarbon migration. This paper discusses the possibility of dating formation ages of evaporites by using isotope dating of illites from potash deposits. Although most studies showed that the formation of authigenic illite is favoured in high temperature environment, some authigenic illites could be formed in the salt lake environment of surface temperature. In this case, the controlling factor of the formation of illite is fluid composition. It is the theoretical basis for the study of evaporite formation age by using isotope chronology of authigenic illite. However, many challenges remain in practical research, requiring further investigation.

Key words: salt lake; authigenic illite; isotope dating; chronology of potash deposit

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41802111, 42272108); Central Research Institutes of Basic Research and Public Service Special Operations (KK2005); Geological Survey Project (DD20190606); National Key Project for Basic Research of China (2011CB403007)

收稿日期: 2020-08-13; 接受日期: 2023-07-05; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41802111, 42272108); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005); 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)

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

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)。除了利用地层中古生物和层状火山灰以外,很难利用其他方法进行沉积岩年代学研究(Granger and Muzikar, 2001)。利用放射性同位素对沉积岩进行定年技术有限,例如,利用 Re-Os 同位素对富含有机质的沉积岩定年(Selby *et al.*, 2015),利用地层中含 K 黏土(主要针对海绿石, Clauer and Chaudhuri, 1995; Waight, 2015)的 K-Ar、Ar-Ar 和 Rb-Sr 同位素定年。此外还可利用磁性地层年代学来限定地层时代(Benammi *et al.*, 2002),但只能得到一个时间段而无法获得精确年龄(Rink and Thompson, 2015)。

作为一种特殊的沉积岩,蒸发岩地层(包含钾盐层)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),且蒸发岩沉积时多为氧化环境,不利于古生物化石的保存(袁秦等, 2013)。因此,如果想获得蒸发岩系的确切形成时代,在没有火山灰夹层的情况下,只能寄希望于其他可用于定年的矿物和方法。这些矿物应该保持稳定,在形成以后不容易受到后期地质事件的影响,形成的时间相对短暂等。对这些矿物进行年代学分析,以期得到钾盐矿床形成的时代。

钾盐矿床中盐类矿物的 Rb-Sr 同位素年代学研究表明,石盐、钾石盐和光卤石等易溶性盐类矿物极易受到各种地质事件的影响,其 Rb-Sr 点比较分散,不能得出可靠的等时线年龄(Baadsgaard, 1987; Hansen *et al.*, 2016; Shen *et al.*, 2017; 沈立建等, 2021)。相对于氯化物型盐类矿物来说,杂卤石和无水钾镁矾的抗后期改造能力要稍强,但目前普遍认为,在大多数情况下无水钾镁矾不是原生矿物,而是其他盐类矿物经过后期改造形成的(Philippe and Haack, 1995),无法保证形成之后一直保持稳定或封闭。因此,对于钾盐矿床来说,盐类矿物的放射性同位素年代学研究一般情况下只能用来限定蒸发岩矿物经历的后期改造和变化,而不能测定其形成年代(Lippolt and Raczek, 1979)。

相对于盐类矿物来说,钾盐矿床中的黏土矿物要稳定得多,抗后期改造能力也更强。如果钾盐矿床含有自生成因的伊利石,且是与蒸发岩同时形成的,那么则有希望对这些自生黏土矿物进行年代学研究,从而得到蒸发岩系的形成时代。Clauer(2016)将自生伊利石定义为在各种环境下,由流体作用在

原地形成的新的伊利石矿物,而不是由其他地方带来的。自生伊利石可以形成于陆地风化环境、海洋环境、热液环境、构造环境中,也可形成于埋藏沉积物和火山灰中。由于伊利石晶体中含钾,可以利用相关的测年方法(K-Ar、Ar-Ar 和 Rb-Sr 等)进行年代学研究。伊利石定年对于研究相关地质过程具有非常重要的意义,例如,油气在储层中充填时间、构造活动时间及期次、沉积盆地的热埋藏史及热液活动引起的成矿作用及时代等。理论上讲,在盐湖沉积过程中会形成自生成因的伊利石。本文对钾盐矿床中的自生伊利石进行讨论,分析通过自生伊利石研究钾盐矿床成矿时代的可能性,为沉积岩定年提供新的方法和思路。

1 应用原理

伊利石属于层状硅酸盐,是由四面体片(T)和八面体片(O)组成的结构单元层(图1),基本层厚约为1 nm,每个基本层之间由K连接。Grim等(1937)首次提出伊利石,认为它是一种与云母相似、非常细小的泥质沉积物,并以其产地美国伊利诺伊州命名(Illinois)。Srodon和Eberl(1984)将伊利石命名为粒级较细($<4\ \mu\text{m}$)、具有非膨胀性、含Al和K的云母类矿物。一般来说,伊利石被认为是与云母相似的、K含量不足的二八面体层状硅酸盐(Meunier and Velde, 2013),其化学式为 $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ (<http://webmineral.com/data/Illite.shtml>)。伊利石具有2M、1M、1M_d和3T几种多型(Clauer, 1981),其中前面的数字代表一个晶胞中的层数,后面的字母代表对称类型或晶型,例如2M多型的伊利石中的2表明其重复的晶胞中层数为2,M代表其具有单斜晶体特征(monoclinic);3T多型代表单个晶胞为3层,为三方晶系(trigonal)。如果晶胞层数相同、晶型相同,但层与层之间堆垛方式不同,则用下标区分(图2)。2M、1M、1M_d这3种多型可发现于沉积物中。1M和1M_d多型属于高度无序的伊利石,被认为形成于低温环境中,属于自生成因或由成岩作用形成的;2M多型伊利石形成温度超过250℃,沉积物中2M多型伊利石的出现被认为是碎屑来源或由变质作用形成的(Clauer, 1981)。

伊利石狭义上讲是由100%非膨胀层(伊利石层,层厚1 nm)组成,但实际上自然界大部分的伊利石类矿物为伊蒙混层(Srodon, 1984)。根据伊蒙混层

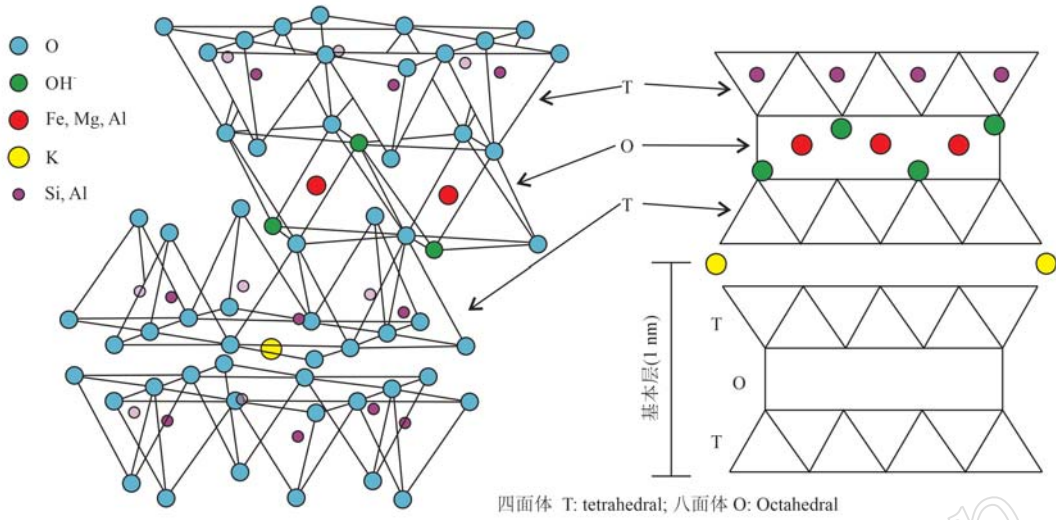


图 1 伊利石晶体的基本结构(Fitz-Díaz *et al.*, 2016)
 Fig. 1 Crystalline structure of illite (Fitz-Díaz *et al.*, 2016)

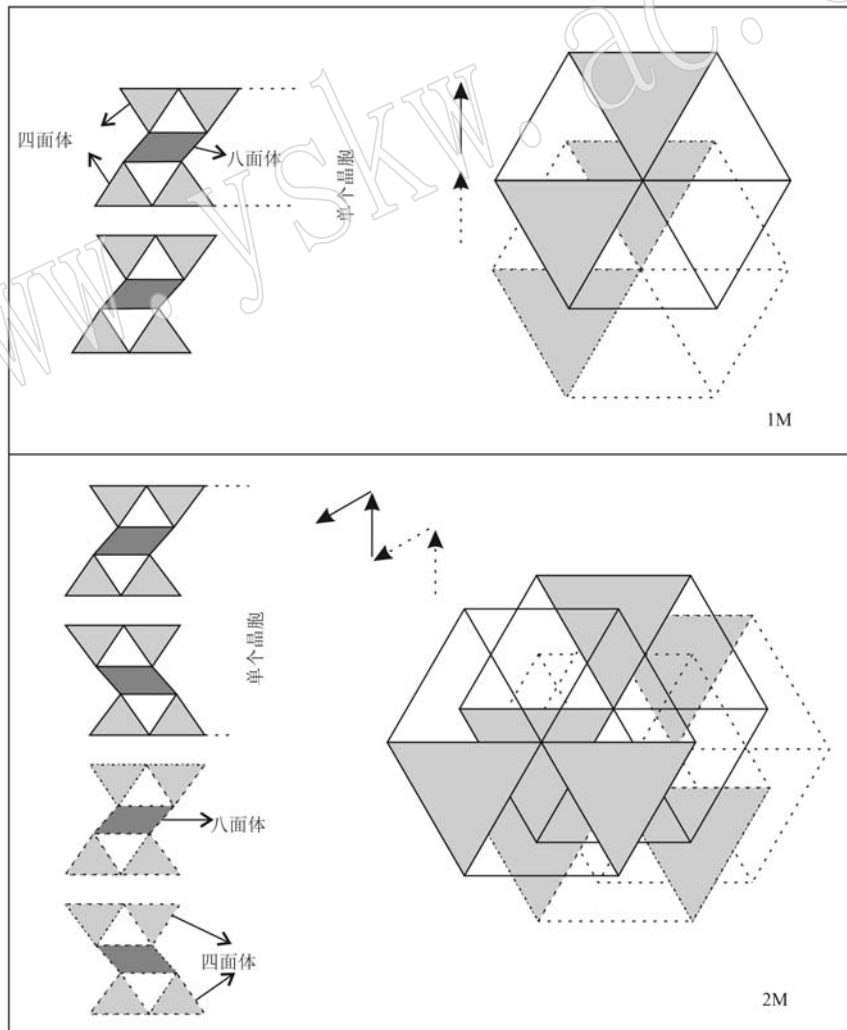


图 2 伊利石 1M 和 2M 多型堆列方式和对称特征(修改自 Moore and Reynolds, 1989)
 Fig. 2 1M and 2M illite polytypes and symmetry characteristics (modified from Moore and Reynolds, 1989)

中伊利石层和蒙脱石层不同含量和排列方式,可将伊蒙混层分为随机排列混层和有序排列混层。在埋藏成岩过程中,随着温度的增加,成岩作用的不断进行,伊蒙混层中伊利石层含量不断增加,有序度也在不断增加。因此,有序度可以用来判断成岩作用阶段并用作地质温度计等(Hoffman and Hower, 1979)。

伊利石晶体中含有K(图1),其中 ^{40}K 是放射性同位素,可衰变为 ^{40}Ar 。在低温条件下, $^{40}\text{Ar}^*$ (放射性成因 ^{40}Ar)经过在伊利石晶体结构中自然反冲,即在放射性 ^{40}K 自发进行放射性衰变过程中,会发生纳米级别的错位(Zimmermann and Odin, 1982; Szczerba *et al.*, 2015)。伊蒙混层黏土矿物层厚一般约为基本伊利石层厚度的 $2\sim n$ 倍(Dudek *et al.*, 2002)。有学者认为当 ^{40}K 衰变为 ^{40}Ar 时,放射性成因的 ^{40}Ar 被认为占据了其母体K的位置,困在了伊利石或伊蒙混层的层间(Dong *et al.*, 1995; Dahl, 1996; Sletten and Onstott, 1998)。伊利石晶体中Ar逸出的活化能为 $197\sim 276\text{ kJ/mol}$ (Hassanipak and Wampler, 1996),跟白云母相似($264\pm 29\text{ kJ/mol}$, Harrison *et al.*, 2009)。因此, ^{40}K 衰变造成的 ^{40}Ar 反冲很难从伊利石晶体中逸出,使得伊利石晶体具有保存 $^{40}\text{Ar}^*$ 的能力(Hassanipak and Wampler, 1996; Clauer *et al.*, 1997; Sletten and Onstott, 1998)。伊利石在加热至 250°C 时仍可以保持晶体中的Ar不扩散。所以,在一般的中低温环境($< 300^\circ\text{C}$, Boles *et al.*, 2018)下,自生伊利石形成以后仍会保持对Ar的封闭。同时,Rb常以类质同象的形式与K互存,可以利用Rb-Sr法(放射性 ^{87}Rb 衰变为 ^{87}Sr)对伊利石进行测年。由于Ar是气体,在黏土矿物转化过程中的活性相对于Sr要强。一般来说,自生伊利石形成以后,在中低温环境下Rb-Sr体系相对于K-Ar体系来说更稳定。总体来说,可以利用K-Ar、Ar-Ar和Rb-Sr法对伊利石进行定年,从而获得与伊利石形成相关的地质事件的时代。

2 钾盐矿床中的自生伊利石

相对于钾盐矿床中的盐类矿物,与钾盐矿层共存的黏土矿物非常稳定,而伊利石在黏土矿物中普遍存在。Register(1979)对美国新墨西哥Salado组钾盐矿床中黏土矿物进行了Rb-Sr年代学分析,其Rb-Sr等时线年龄为 $390\pm 77\text{ Ma}$ 。XRD分析表明,这

些伊利石多为2M多型,为碎屑成因。因此,此年龄主要由碎屑伊利石所控制。若想得到钾盐矿床的形成年龄,必须获得与钾盐矿床同时期形成的自生伊利石,并对其进行年代学分析。

由于在其他黏土矿物向伊利石转化过程中,黏土矿物的结构重新组合需要能量,因此,较高的温度是形成伊利石的重要条件之一(Harder, 1974)。但Harder(1974)通过实验表明,在特殊的环境下(溶液中 K^+ 和 Mg^{2+} 含量较高,且 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 值适当),在地表温度下也可形成伊利石。Singer和Stoffers(1980)通过对东非两个盐湖沉积物中黏土矿物的研究表明,高盐度、高K/Na值的卤水环境可促进自生伊利石的形成。Deconinck等(1988)通过对瑞士和法国Purbeckian碳酸盐岩中黏土矿物的研究表明,地层中的伊利石是在高盐度、干湿交替的环境下形成的。Turner和Fishman(1991)通过对美国科罗拉多高原东部侏罗纪盐湖中凝灰岩层中黏土矿物研究表明,从盆地边缘至中心,随着盐度和碱度的增加,伊利石含量不断增加。Bauer和Velde(1999)将蒙脱石与高pH值、高K含量的溶液进行反应实验,结果表明,在 $35\sim 80^\circ\text{C}$ 较低温度条件下反应一年,可以使蒙脱石转化为伊利石层占 $40\%\sim 90\%$ 的伊蒙混层。Honty等(2004)通过对东斯洛伐克盆地中斑脱土黏土矿物的研究表明,盐度是控制伊利石化的主要因素。以色列Turonian期(晚白垩世)浅海环境沉积物的研究表明其细粒黏土为自生伊利石,且其所经历的埋藏温度不超过 45°C (Sandler and Saar, 2007)。海水不断蒸发浓缩造成卤水pH值和K含量不断增加,从而形成了自生伊利石(Sandler and Saar, 2007)。

对于钾盐矿床来说,其成矿卤水已蒸发浓缩至晚期,盐度及 K^+ 含量异常高,更容易促进自生伊利石的形成。苗卫良等(2013)通过对中国思茅盆地勐野井钾盐矿床含盐系地层不同成盐阶段黏土矿物的研究表明,随着成盐阶段的不同,不同种类黏土矿物的相对含量也随之变化,并且两者有很好的对应关系。同时,随着盐度的增加,勐野井钾盐矿床中伊利石结晶程度越来越高。这表明黏土矿物的形成与成盐期的高盐度环境密切相关,可能是高盐度卤水中较高的 K^+ 含量促进了伊利石生长。曲懿华等(1998)认为勐野井钾盐矿床中伊利石有相当一部分属于自生成因。此外,美国新墨西哥Salado组钾盐矿床中黏土矿物的扫描电镜分析表明,虽然大部分伊利石是碎屑成因,但仍有部分伊利石属于自生成

因,是其他矿物跟当时的卤水发生反应形成的(Register, 1979)。所以,对勐野井钾盐矿床和美国新墨西哥 Salado 组钾盐矿床中黏土矿物的研究表明,黏土矿物中的伊利石(至少有一部分)与钾盐矿床同时期形成,是在富含 K^+ 的高盐度卤水作用下形成的。

以上研究表明,在高盐度的盐湖环境中, K^+ 含量较高的情况下(提供蒙脱石向伊利石转化所需的 K^+),可形成自生成因的伊利石。通过分析这些在盐湖沉积过程中形成的自生伊利石的形成时代,可以得到钾盐矿床的形成时代。

3 样品处理及分析方法

3.1 黏土矿物的分离

在对钾盐矿床中自生伊利石进行同位素和地球化学研究之前,要对黏土矿物中伊利石进行矿物学特征研究。首先要将自生伊利石从黏土矿物中提取出来。

针对不同类型的样品可采用不同的处理方法。首先是样品的破碎;其次,对选出的细粒黏土物质加入醋酸-醋酸钠缓冲液来去除样品中的碳酸盐,重复溶解和离心去除易溶解盐类物质/乙二醇四乙酸去除硫酸盐,加入连柠檬酸盐-碳酸氢盐-连二亚硫酸盐来还原铁的氧化物,加入过氧化氢/次氯酸钠去除样品中的有机质,等;再其次,利用离心机分离不同粒径的黏土矿物;最后,对不同粒径的黏土矿物进行矿物学分析。具体流程见图 3。

3.2 黏土矿物的分析与鉴定

黏土矿物的非定向片(任意排列)的 XRD 分析能将不同类型多型的伊利石区分开来(图 4, Boles *et al.*, 2018)。对于一个黏土样品来说,如果有不同含量的多型伊利石,也可以利用 XRD 分析出不同多型伊利石的含量(Grathoff and Moore, 1996,图 5, 具体含量可用软件 WILDFIRE 计算),同时可用黏土矿物的 XRD 谱图特征来计算伊蒙混层中伊利石层含量(图 6, Bethke and Altaner, 1986)。

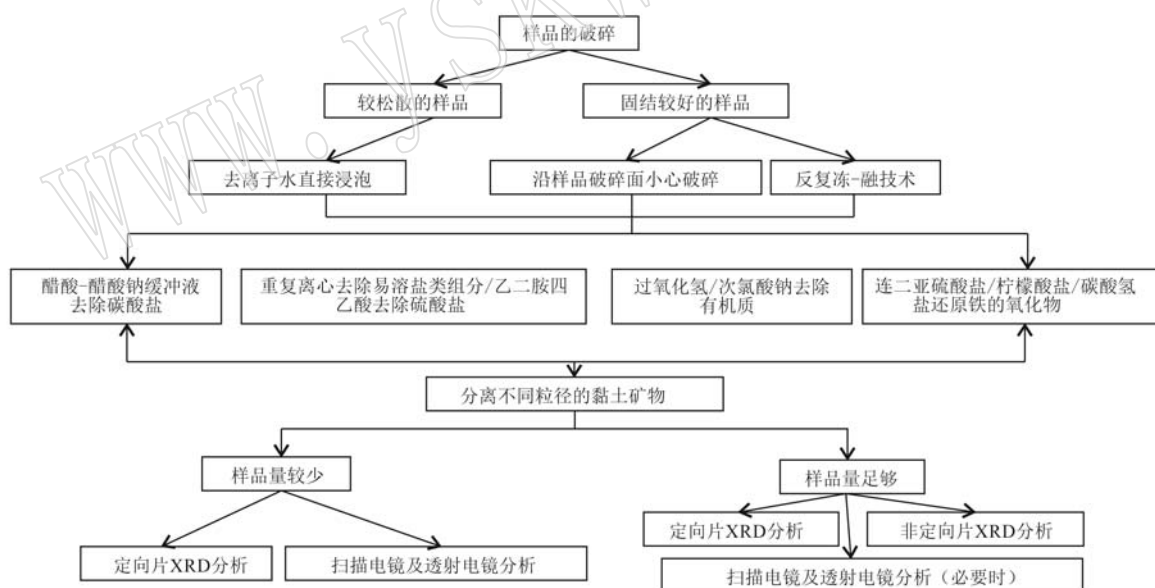


图 3 分离黏土矿物流程(修改自 Shen *et al.*, 2017)

Fig. 3 The flow for separating clay minerals (modified from Shen *et al.*, 2017)

因为伊利石多型的判断对于测年工作至关重要(Velde, 1985),还需利用 SEM 和 TEM 等方法仔细观察细粒黏土矿物的形态,一方面可以跟 XRD 结果对比,另一方面,可以检查分离的样品中是否含有其他碎屑含钾物质,尤其是断层泥样品(Zwingmann *et al.*, 2011; Haines and van der Pluijm, 2012)。此外,

矿物形态还可以用来判断伊利石成因,颗粒边缘较平滑的被认为属于自生成因,而碎屑成因伊利石因为溶解和剥蚀作用,从而导致颗粒边缘不规则(Hunziker *et al.*, 1986)。

3.3 年代学分析

利用 K-Ar 和 Ar-Ar 法对伊利石进行定年,可以

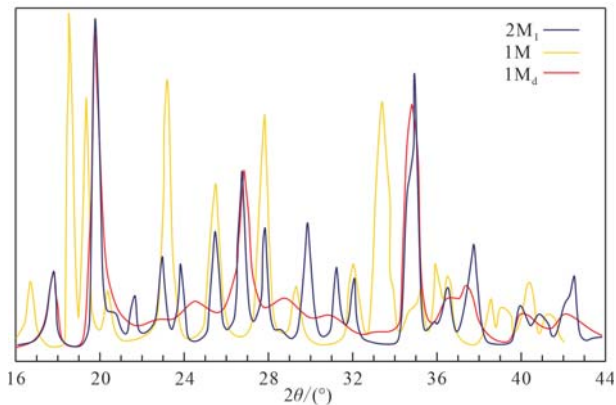


图4 $1M_d$ 、 $1M$ 和 $2M_1$ 多型伊利石的 XRD 谱图模式
(修改自 Boles *et al.*, 2018)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $1M_d$, $1M$ and $2M_1$ illite polytypes (Modified from Boles *et al.*, 2018)

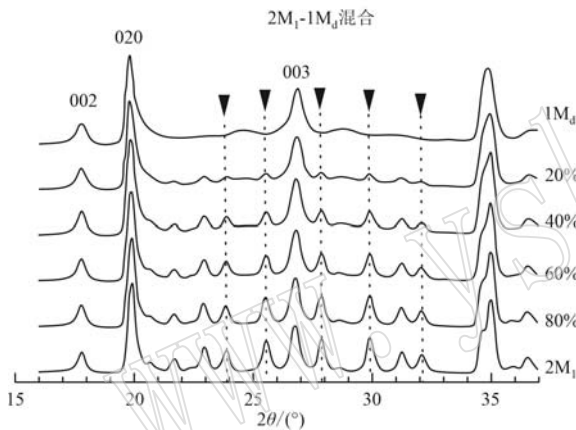


图5 不同多型 $2M_1$ 和 $1M_d$ 伊利石相对含量的 XRD 谱图特征(修改自 Grathoff and Moore, 1996)

Fig. 5 XRD patterns showing effects of mixing $2M_1$ illite with $1M_d$ illite (modified from Grathoff and Moore, 1996)

黑色三角形和虚线表示 $2M_1$ 多型伊利石的峰特征

the peak diagnostics for the $2M_1$ polytype are marked by triangles and dashed lines

获得与伊利石形成相关的地质事件的时代。同时, Rb 常以类质同象的形式与 K 互存, 也可以利用 Rb-Sr 法(放射性 ^{87}Rb 衰变为 ^{87}Sr) 对伊利石进行测年(Wu *et al.*, 2023)。K-Ar、Ar-Ar 和 Rb-Sr 法定年原理可参考 Rink 和 Thompson (2015)。

3.3.1 K-Ar 法

黏土颗粒中可能含有自生($1M_d$) 和碎屑型($2M_1$) 两种成因伊利石, 一般碎屑型年龄较老而自生型年龄较年轻。对于一个地质样品来说, 其 K-Ar 年龄取决于碎屑伊利石和自生伊利石所占比例。在

这种情况下, 碎屑伊利石的含量跟 K-Ar 年龄呈正相关线性关系, 当碎屑伊利石含量为 100% 时年龄代表的是碎屑伊利石的年龄, 当碎屑伊利石含量为 0% 时年龄代表的是自生伊利石的年龄 (Meunier *et al.*, 2004), 称为两端数值法。

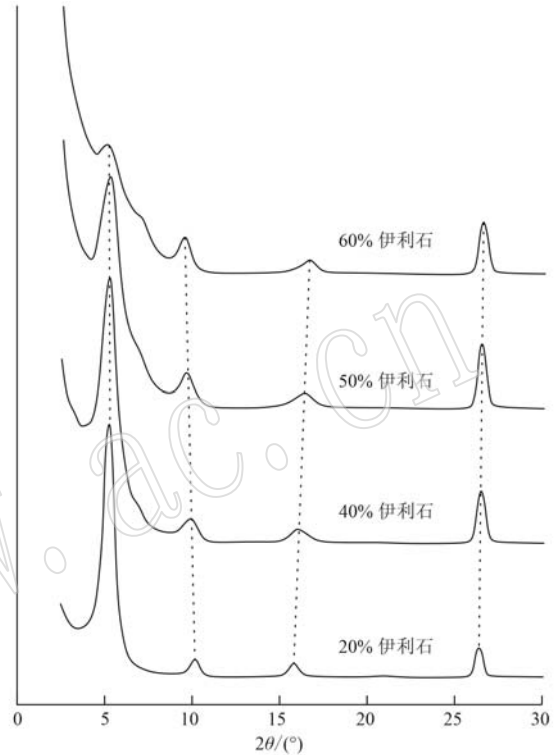


图6 伊利石层为 20%、40%、50% 和 60% 样品的谱图特征 (Bethke and Altaner, 1986)

Fig. 6 XRD diffraction patterns of 20%, 40%, 50%, and 60% illite layers (Bethke and Altaner, 1986)

3.3.2 Ar-Ar 法

相比于 K-Ar 法来说, Ar-Ar 法同位素定年具有明显优势: ① 精度高, 因为 Ar-Ar 法的测试全部都在高精度的质谱仪上进行, 使用同一个样品; 而 K-Ar 法 K 的测量是在原子吸收计上进行, 而且采用两份样品, 误差相对较大; ② 样品用量减少, 这对于样品非常少或自生伊利石含量较少的样品具有明显优势; ③ 提供了更加丰富的信息, 例如矿物的缺陷、判别伊利石的不同类型和生长的多期性等关于矿物结晶和埋藏史等方面的信息 (van der Pluijm *et al.*, 2001; Clauer *et al.*, 2012)。

由于伊利石晶体非常细小 ($<2 \mu\text{m}$), 在利用 Ar-Ar 法对其进行年代学研究时, 中子照射过程中形成的 ^{39}Ar 反冲作用的影响非常显著 (Halliday, 1978; Hall, 2014), ^{39}Ar 的反冲能量约为 177 keV (Onstott

et al., 1995), 会导致 ^{39}Ar 贯穿黏土结构层 (Smith *et al.*, 1993; Dong *et al.*, 1995), 从而造成一定量 ^{39}Ar 逸出细粒的伊利石晶体。 ^{39}Ar 丢失的比例取决于伊利石晶体的厚度和当量大小 (Clauer *et al.*, 2012)。Seidemann (1976) 发明了真空封装系统, 从而有效地避免了由于反冲作用造成的影响, 此后这种方法被广泛应用 (Folland *et al.*, 1992; Smith *et al.*, 1993; Dong *et al.*, 1995, 2000)。由于伊利石晶体内 Ar 的释放受到晶体内部扩散作用的控制, 逐级加热方法可以获得样品中 $^{40}\text{Ar}^*$ 空间分布信息。对于含有不同成因伊利石 (1M_d 型和 2M_1 型) 的样品, 由于样品中 1M_d 型结构较松散且 K 含量相对较少 ($^{40}\text{Ar}^*$ 含量也较少), 在逐级加热初始阶段便会释放气体, 形成阶梯状谱图。随着温度的升高, K 含量更高的、较粗的 2M_1 型伊利石释放气体, 从而形成较平的“坪年龄” (Dong *et al.*, 1995, 2000)。

3.3.3 Rb-Sr 法

Rb-Sr 法利用至少两个 (≥ 2)、具有不同 Rb/Sr 值的样品, 且这些样品具有初始 Sr 同位素组成。随着时间的进行, ^{87}Rb 衰变为 ^{87}Sr , 造成样品 (全岩或单矿物) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值升高, 且升高的比例与 Rb/Sr 值成正比。通过测定同一系统 (具有初始 Sr 同位素组成) 形成样品的 Rb/Sr 值、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值, 从而计算年龄。Rb-Sr 等时线法可同时得到时间和初始 Sr 同位素比值, 即同时应用于年代学和物质来源分析。

4 存在的问题

高盐度环境虽然可形成自生黏土矿物, 但沉积物中还含有碎屑成因的黏土。对于一个沉积岩样品来说, 将各种成因的黏土分离是非常困难的, 经常无法获得成功。如果想测定沉积岩层的年龄, 最重要的是将在沉积过程中形成的原生的黏土矿物分离出来, 并进行同位素年代学研究。Gorokhov 等 (1994) 认为, 即便在最细粒的黏土组分中, 也可能含有不同成因和不同时代的伊利石, 其相应的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也不尽相同。因此, 自生伊利石定年必须结合矿物学等全面的研究才能获得有意义的“地质年龄”。样品经过分离后存在两种结果: ① 自生伊利石与其他含 K 碎屑矿物完全分离; ② 自生伊利石无法与其他含 K 碎屑矿物完全分离。如果是前者, 那么这些自生伊利石是否全部为在盐湖沉积过程中形成的? 在盐层形成以后, 是否发生了后期溶解、重结晶、埋藏

作用等活动产生了新的自生伊利石? 如果有沉积期后形成的自生伊利石, 那这些伊利石代表了不同时代的产物, 也无法得到钾盐矿床的形成时代。如果是后者, 则情况更为复杂, 样品中不仅含有自生伊利石, 还含有继承来的碎屑成因伊利石, 这种情况能得到钾盐矿床形成时代的可能性更小。在利用黏土矿物进行沉积岩年代学研究时, 得到的年龄有时高于地层时代, 有时低于地层时代, 而有时又与地层时代相当。Cordani 等 (1978) 认为沉积物在沉积的时候发生了混合作用, 使得不同成因的黏土混合均一, 从而造成了 Rb-Sr 等时线为一种“混合等时线”。在少数情况下, 这种混合等时线年龄可能偶然与地层年龄相当, 但大多数情况下据其无法得到地层的时代。

前面已经讨论过, 自生伊利石几乎不可能跟其他含钾物质 (例如白云母和钾长石) 彻底分开, 虽然可以利用两端数值法来计算碎屑含钾矿物含量为零时自生伊利石的时代, 但此方法必须基于两个前提: ① 碎屑含钾矿物的来源是相同的, 也就是说具有相同的年龄; ② 自生伊利石也具有一致性, 即在一次地质事件过程中形成, 此过程时间要大于实验过程造成的年龄误差 (2σ) (Meunier *et al.*, 2004)。目前没有证据表明所有被研究对象都满足这两个条件。

在断层活动和热液活动过程中, 温度较高, 流体中含有较多的 K, 很有可能在较短时间内形成自生伊利石; 但在成岩过程中, 自生伊利石的形成有可能比较缓慢。所以, 时间因素也非常重要。那么, 在盐湖环境中形成自生伊利石的过程属于长期过程还是短期过程也值得深入研究, 这对于获得精准的年龄具有非常重要的意义。

虽然利用各种手段可以将样品中碎屑成因和自生成因的伊利石分开, 但也是相对的。一般认为碎屑成因的伊利石为高温 2M 多型, 但在一些地质环境中, 1M 多型的自生伊利石形成以后也可能经过风化和搬运作用沉积到其他地方, 在新的地区经过自生作用又形成了新的自生伊利石。这些最新形成的伊利石与之前搬运而来的“老的”自生伊利石基本上很难区分, 从而造成了分析测试的不确定性和错误性。

5 结束语

蒸发岩尤其是钾盐层的年代很难得到准确的测定, 一般情况下只能依靠上覆和下伏的地层进行限定。但在高盐度和高 K 含量的盐湖环境中, 很可能

形成与蒸发岩沉积在时间上密切相关的自生伊利石,可利用这些自生的伊利石对蒸发岩层的形成时代进行研究,以期解决一些长期存在的蒸发岩形成时代的争议,同时可以得到一种新的沉积岩定年方法。但在应用此方法过程中存在较多的问题和争议,需进行更深入的研究并针对具体问题进行分析。

致谢 感谢审稿人提出的宝贵意见!

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.
- Bauer A and Velde B. 1999. Smectite transformation in high molar KOH solutions[J]. *Clay Minerals*, 34(2): 259~273.
- Benammi M, Urrutia-Fucugauchi J, Alva-Valdivia L M, *et al.* 2002. Magnetostratigraphy of the Middle Miocene continental sedimentary sequences of the Mae Moh Basin in northern Thailand: Evidence for counterclockwise block rotation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 204(3~4): 373~383.
- Bethke C M and Altaner S P. 1986. Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law[J]. *Clays and Clay Minerals*, 34(2): 136~145.
- Boles A, Schleicher A M, Solum J, *et al.* 2018. Quantitative X-ray powder diffraction and the illite polytype analysis method for direct fault rock dating: A comparison of analytical techniques[J]. *Clays and Clay Minerals*, 66(3): 220~232.
- Clauer N. 1981. Rb-Sr and K-Ar dating of Precambrian clays and glauconies[J]. *Precambrian Research*, 15(3~4): 331~352.
- Clauer N. 2016. Authigenesis[C]//William H, Casey W H, Marty B, *et al.* *Encyclopedia of Geochemistry, A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. New York: Springer, 85~89.
- Clauer N and Chaudhuri S. 1995. *Clays in Crustal Environments, Isotope Dating and Tracing*[M]. Berlin: Springer.
- Clauer N, Šrodoň J, Francu J, *et al.* 1997. K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite[J]. *Clay Minerals*, 32(2): 181~196.
- Clauer N, Zwingmann H, Liewig N, *et al.* 2012. Comparative $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating of illite-type clay minerals: A tentative explanation for age identities and differences[J]. *Earth-Science Reviews*, 115(1): 76~96.
- Cordani U G, Kawashita K and Thomas-Filho A. 1978. Applicability of the Rb-Sr method to shales and related rocks[J]. *AAPG Special Volumes* 6: 93~117.
- Dahl P S. 1996. The crystal-chemical basis for Ar retention in micas: inferences from interlayer partitioning and implications for geochronology[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1: 22~39.
- Deconinck J F, Strasser A and Debrabant P. 1988. Formation of illitic minerals at surface temperatures in Purbeckian sediments (Lower Berriasian, Swiss and French Jura)[J]. *Clay Minerals*, 23(1): 91~103.
- Dong H, Hall C M, Peacor D R, *et al.* 1995. Mechanisms of argon retention in clays revealed by laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating[J]. *Science*, 267(5 196): 355~359.
- Dong H, Hall C M, Peacor D R, *et al.* 2000. Thermal $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ separation of diagenetic from detrital illitic clays in Gulf Coast shales[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 175(3): 309~325.
- Dudek T, Srodon J, Eberl D D, *et al.* 2002. Thickness distribution of illite crystals in shales. I: X-ray diffraction vs. high-resolution transmission electron microscopy measurements[J]. *Clays and Clay Minerals*, 50(5): 562~577.
- Fitz-Díaz E, Hall C M and van der Pluijm B A. 2016. XRD-based $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age correction for fine-grained illite, with application to folded carbonates in the Monterrey Salient (northern Mexico)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 181: 201~216.
- Foland K A, Hubacher F A and Arehart G B. 1992. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of very fine-grained samples: An encapsulated-vial procedure to overcome the problem of ^{39}Ar recoil loss[J]. *Chemical Geology*, 102(1): 269~276.
- Gorokhov I M, Clauer N, Turchenko T L, *et al.* 1994. Rb-Sr systematics of Vendian-Cambrian claystones from the east European Platform: Implications for a multi-stage illite evolution[J]. *Chemical Geology*, 112(1~2): 71~89.
- 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.
- Grathoff G H and Moore D M. 1996. Illite polytype quantification using WILDFIRE© calculated X-Ray diffraction patterns[J]. *Clays and Clay Minerals*, 44(6): 835~842.
- Grim R E, Bray R H and Bradley W F. 1937. The mica in argillaceous sediments[J]. *The American Mineralogist*, 22(7): 813~829.
- Haines S H and van der Pluijm B A. 2012. Patterns of mineral transfor-

- mations in clay gouge, with examples from low-angle normal fault rocks in the western USA [J]. *Journal of Structural Geology*, 43: 2~32.
- Hall C M. 2014. Direct measurement of recoil effects on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ standards[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 378(1): 53~62.
- Halliday A N. 1978. ^{40}Ar - ^{39}Ar stepheating studies of clay concentrates from Irish orebodies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(12): 1 851~1 858.
- 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.
- Harder H. 1974. Illite mineral synthesis at surface temperatures [J]. *Chemical Geology*, 14(4): 241~253.
- Harrison T M, C  l  rier J, Aikman A B, *et al.* 2009. Diffusion of ^{40}Ar in muscovite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 1 039 ~ 1 051.
- Hassanipak A A and Wampler J M. 1996. Radiogenic argon released by stepwise heating of glauconite and illite: The influence of composition and particle size [J]. *Clays and Clay Minerals*, 44(6): 717~726.
- Hoffman J and Hower J. 1979. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, USA [J]. *SEPM Special Publication*, 26: 55~79.
- Honty M, Uhl  k P, Su  ha V, *et al.* 2004. Smectite-to-illite alteration in salt-bearing bentonites (the East Slovak Basin) [J]. *Clays and Clay Minerals*, 52(5): 533~551.
- Hunziker J C, Frey M, Clauer N, *et al.* 1986. The evolution of illite to muscovite: Mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92(2): 157~180.
- Lippolt H J and Raczek I. 1979. Cretaceous Rb-Sr total rock ages of Permian salt rocks [J]. *Naturwissenschaften*, 66(8): 422~423.
- Meunier A and Velde B D. 2013. Illite: Origins, Evolution and Metamorphism [M]. Springer Science & Business Media.
- Meunier A, Velde B and Zalba P. 2004. Illite K-Ar dating and crystal growth processes in diagenetic environments; A critical review [J]. *Terra Nova*, 16(5): 296~304.
- Miao Weiliang, Ma Haizhou, Zhang Xiyong, *et al.* 2013. Clay mineral characteristics of salt sequence in drill hole SHK4 of the Mengyejing potassium deposit of Jiangcheng, Lanping-Simao Basin, Yunnan Province, and their sylvite-forming significance [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(5): 537~546 (in Chinese with English abstract).
- Moore D M and Reynolds R C. 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals [M]. Oxford: Oxford University Press.
- Onstott T C, Miller M L, Ewing R C, *et al.* 1995. Recoil refinements: Implications for the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1 821~1 834.
- 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.
- Qu Yihua, Yuan Pinquan, Shuai Kaiye, *et al.* 1998. Potash-forming Rules and Prospect of Lower Tertiary in Lanping-Simao Basin, Yunnan [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- 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. 1979. Rubidium-Strontium and Related Studies of the Salado Formation, Southeastern New Mexico (Master's Thesis) [D]. University of New Mexico.
- Rink W J and Thompson J W. 2015. Encyclopedia of Scientific Dating Methods [M]. Springer.
- Rothschild L J and Mancinelli R L. 2001. Life in extreme environments [J]. *Nature*, 409(6 823): 1 092~1 101.
- Sandler A and Saar H. 2007. R \geq 1-type illite-smectite formation at near-surface temperatures [J]. *Clay Minerals*, 42(2): 245~253.
- Seidemann D E. 1976. K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Deep-sea Rocks (PhD thesis) [D]. Yale University.
- Selby D, Cumming V M, Rooney A D, *et al.* 2015. Hydrocarbons/rhenium-osmium (Re-Os): Organic-rich sedimentary rocks [C]//Rink W J and Thompson J W. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, Encyclopedia of Earth Sciences Series. New York: Springer, 330~334.
- Shen L, Liu C, 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 Lijian, Liu Chenglin, Jiao Pengcheng, *et al.* 2021. Rb-Sr systematics of salt minerals in potash deposits of the Central Asia Basin and their significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40(1): 99~108 (in Chinese with English abstract).
- Singer A and Stoffers P. 1980. Clay mineral diagenesis in two East African lake sediments [J]. *Clay Minerals*, 15(3): 291~307.
- Sletten V W and Onstott A T. 1998. The effect of the instability of muscovite during in vacuo heating on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step-heating spectra [J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(1): 123~141.
- Smith P E, Evensen N M and York D. 1993. First successful ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of glauconies; Argon recoil in single grains of cryptocrystalline material[J]. Geology, 21(1): 41~44.
- Srodon J. 1984. X-ray powder diffraction identification of illitic materials [J]. Clays and Clay Minerals, 32(5): 337~349.
- Srodon J and Eberl D D. 1984. Illite[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 13(1): 495~544.
- Szczerba M, Derkowski A, Kalinichev A G, *et al.* 2015. Molecular modeling of the effects of ^{40}Ar recoil in illite particles on their K-Ar isotope dating[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 159: 162~176.
- Turner C E and Fishman N S. 1991. Jurassic Lake T'oo'dichi: A large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau [J]. Geological Society of America Bulletin, 103(4): 538~558.
- van der Pluijm B A, Hall C M, Vrolijk P J, *et al.* 2001. The dating of shallow faults in the Earth's crust[J]. Nature, 412(6 843): 172~175.
- Velde B. 1985. Clay minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence[C]//Developments in Sedimentology. Amsterdam: Elsevier, 40.
- Waight T. 2015. Sedimentary Rocks (Rb-Sr Geochronology) [C]//Rink W J and Thompson J W. Encyclopedia of Scientific Dating Methods. New York: Springer, 748~752.
- Wu Y, Bai X, Shi H, *et al.* 2023. Dating of authigenic minerals in sedimentary rocks: A review[J]. Earth-Science Reviews, 241: 104443.
- Yuan Qin, Qin Zhanjie, Wei Haicheng, *et al.* 2013. The Ore-forming and paleoenvironment of the Mengyejing Formation in Jiangcheng, Yunnan Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 34(5): 631~637 (in Chinese with English abstract).
- Zimmermann J L and Odin G S. 1982. Kinetics of the release of argon and fluids from glauconies[J]. Numerical Dating in Stratigraphy, 1 995: 345~362.
- Zwingmann H, Han R and Ree J H. 2011. Cretaceous reactivation of the Deokpori Thrust, Taebaeksan Basin, South Korea, constrained by K-Ar dating of clayey fault gouge[J]. Tectonics, 30(TC5015): 1~13.

附中文参考文献

- 苗卫良,马海州,张西营,等. 2013. 云南兰坪-思茅盆地江城勐野井钾盐矿床 SHK4 孔含盐系粘土矿物特征及其成钾环境指示意义[J]. 地球学报, 34(5): 537~546.
- 曲懿华,袁品泉,帅开业,等. 1998. 兰坪-思茅盆地钾盐成矿规律及预测[M]. 北京:地质出版社, 1~118.
- 沈立建,刘成林,焦鹏程,等. 2021. 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[J]. 岩石矿物学杂志, 40(1): 99~108.
- 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.