

老挝甘蒙省钾镁盐矿床含矿段的矿物学和地球化学特征及成因

高翔 蔡克勤 李代荣 彭强 方勤方 秦红

(中国地质大学 科学研究院, 北京 100083)

摘要: 老挝甘蒙省钾镁盐矿床位于呵叻盆地的东隅, 本文以该矿床 ZK318 钻孔的含矿段——下盐层为研究对象, 对其开展了系统的矿物学和地球化学特征研究。结果表明, 矿石矿物以石盐、钾石盐和光卤石为主, 含少量方硼石和硬石膏。根据矿物与主量元素的分布特征, 将下盐层分为 5 个次层, 由下至上顺序为: 盐岩层(石盐为主)→钾盐岩层(钾石盐为主)→光卤石岩层(光卤石为主)→薄盐岩层(石盐为主)→钾盐岩层(钾石盐为主)。微量元素 Br 值均大于 200×10^{-6} , 表明卤水来源于海水; 由盐岩层→钾盐岩层→光卤石岩层, Br 含量呈现出逐渐升高的趋势, 表明 Br 含量与卤水盐度呈线性关系。但顶部钾盐岩层的 Br 含量高达 890×10^{-6} , 与少量方硼石的存在相吻合, 指示成矿卤水除了海水外, 还有深部热液的贡献。按照卤化物卤水蒸发浓缩的顺序, 光卤石是该卤水浓缩的最后阶段, 但在光卤石沉积之后, 又晶出一薄层石盐, 表明曾经历过一次短暂的淡水补给。上、下两层钾石盐具有基本相同的 Br 含量, 分别为 1790×10^{-6} 和 1792×10^{-6} , 且均直接沉积在石盐之上, 故为原生钾石盐, 而非光卤石的次生淋滤产物。认为甘蒙省钾镁盐矿床为海源陆相沉积, 海水和深部热液是成钾物质的主要来源, 钻孔中出露的两层钾石盐均为原生沉积。

关键词: 钾镁盐矿床, 矿物学, 地球化学, 成因, 老挝甘蒙省

中图分类号: P619.21⁺1; P578.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)04-0578-11

Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of the potassium-magnesium salt deposit in Khammouan Province, Laos

GAO Xiang, CAI Ke-qin, LI Dai-rong, PENG Qiang, FANG Qin-fang and QIN Hong

(Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The potassium-magnesium salt deposit in Khammouan Province of Laos is located in eastern Khorat Basin which belongs to upper Cretaceous salt sedimentary basin. The formation of the deposit underwent three sedimentary cycles which formed three salt sections, i. e., upper, middle and lower sections, and every salt section includes two layers, namely salt layer and clay layer. The ore is located in the lower salt layer of lower salt section. This paper mainly studied the mineralogical and geochemical characteristics of the lower salt layer based on ZK318 well. The results show that halite, sylvite and carnallite are main minerals, with small amounts of boracite and anhydrite. In combination with the characteristics of minerals, major elements and trace elements, the lower salt layer can be divided into five layers in upward order of halite layer→sylvite layer→carnallite layer→thin halite layer→upper sylvite layer. Bromine (Br) values (higher than 200×10^{-6}) show that the brine came from sea water, and carnallite occurred at the highest stage of brine concentration, as shown by its highest

收稿日期: 2012-04-25; 修订日期: 2012-05-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”资助项目(2011CB403004)

作者简介: 高翔 (1971-), 女, 博士, 副教授, 从事矿物学的教学和科研工作, E-mail: xgao@cugb.edu.cn.

Br value of $2\,572 \times 10^{-6}$ among five layers. Boron content showed a gradual increase from halite layer through sylvite layer to carnallite layer, suggesting that boron content is in linear correlation with salinity of the brine. Boron value of the upper sylvite layer is up to 890×10^{-6} , which is consistent with the existence of boracite mineral revealed by XRD, indicating that ore brine came from sea water and deep hydrothermal solution. In addition, according to the evaporative order of halide brine, the order of crystallization was halite→sylvite→carnallite, and carnallite seemed to be the last sedimentary period in halide brine. However, in ZK318 well, there appears a thin layer of halite above the carnallite layer, which shows that it underwent a short period of fresh water supply which result in the decrease of brine concentration in the basin, but soon the concentration continued to increase with the replenishment of deep hydrothermal solution, followed by the precipitation of the upper sylvite layer. Thus, the sedimentation of the lower salt layer was over. Therefore, the upper and lower sylvite layers are both primary sedimentary layers because they overlie the halite layer directly, and have the same content of boron, being $1\,790 \times 10^{-6}$ and $1\,792 \times 10^{-6}$, respectively. In summary, potassium sources of the ore deposit were sea water and deep hydrothermal solution, and two sylvite layers in the well are both primary sediments.

Keywords: potassium-magnesium salt deposit; mineralogy; geochemistry; genesis; Khammouan Province, Laos

老挝是位于中南半岛北部的内陆国家,其北部与我国云南省相邻。老挝和泰国的钾镁盐矿床均分布在呵叻盆地内部,该盆地内的钾盐矿资源品位高、埋藏浅、矿层厚,但老挝境内矿床的地质工作程度较低。早在 20 世纪 90 年代,曲懿华(1997)曾就我国兰坪-思茅盆地与呵叻盆地的钾盐矿床进行过对比,认为呵叻盆地与我国兰坪-思茅盆地同处于一个大构造带,成矿时代和层位相同,析盐矿物组合类似,母液卤水组成具同源性,同属于海源陆相沉积。但思茅-兰坪盆地所处的构造带更为复杂和多变,断层多,并经多次构造挤压和变形,造成成盐环境较南部的呵叻盆地差,成盐厚度也相对薄。近几年,因国内多个企业在老挝进行钾盐资源的开发,对老挝钾镁盐矿床的地质特征有了更多的认识(钟维敷等, 2003; 张建新, 2006; 路耀祖等, 2010; 张西营等, 2010; 李善平等, 2010),但并未就其含矿层开展系统全面的矿物学和地球化学特征研究以揭示成钾物质的来源。本文即以老挝甘蒙省钾镁盐矿床含矿段为研究对象,在系统的矿物学和地球化学研究的基础上,探讨该矿床成钾物质来源及形成机理。

1 区域地质背景

呵叻盆地位于老挝-泰国境内,是以晚元古代为基底、以中生代盖层的中生代沉积盆地。在构造位置上处于印支中间地块,系藏滇印支地槽褶皱南段。其西、南和北东三面分别为南乌江、北柬埔寨和湄公河深大断裂所控制,构成一个长期持续下

降的拗陷带(图 1),其中沉积了广厚的中生代红色碎屑岩建造,特别是早白垩世晚期燕山运动使拗陷内沿大断裂方向形成系列的凹陷和水上隆起,严格制约着本区晚白垩世—早第三纪盐盆的展布。呵叻盆地在后期虽经历了多期构造运动作用,但内部的构造仍较简单,地层连续,盆地内以平缓褶皱为主,断裂较少。特定的大地构造背景,决定了盆地的形成和演化与新特提斯海构造的演化有密切关系,总体上属于近海大盆地。在构造运动中,呵叻盆地中部被普潘水下隆起所隔,将大呵叻盆地分割为两个相对独立的盆地,即位于北部老挝境内的沙空那空盆地和位于南部泰国境内的呵叻盆地(钱自强等, 1994)。

盆地在晚白垩世发生 3 次沉积旋回:第 1 沉积旋回盐类矿物沉积较厚、面积广,以石盐、钾石盐和光卤石为主,局部夹薄层石膏,此为下盐层。第 2 沉积旋回地层含盐率较低,盐类矿物较简单,以石盐、石膏为主,含少量钾镁盐矿物,此为中盐层。第 1 沉积旋回结束之后,第 2 沉积旋回之前新构造运动使区内发生褶皱,形成一系列北西-南东向的背斜构造。这些构造大部分为水上隆起,局部可能出露地表,隆起部位局部被剥蚀,形成第 2 沉积旋回与第 1 沉积旋回岩相的角度不整合。第 2 沉积旋回的中盐层结束之后,新构造运动使湖盆再次沉降,接受海水补给,补给期相对较短,随后陆壳抬升,海水退却,只有局部形成了早期盐类沉积产物——石膏、硬石膏,此为第 3 沉积旋回,即上盐层。在整个沉积过程中,湖盆的浓缩范围逐渐缩小,成盐时间也逐渐缩短,因

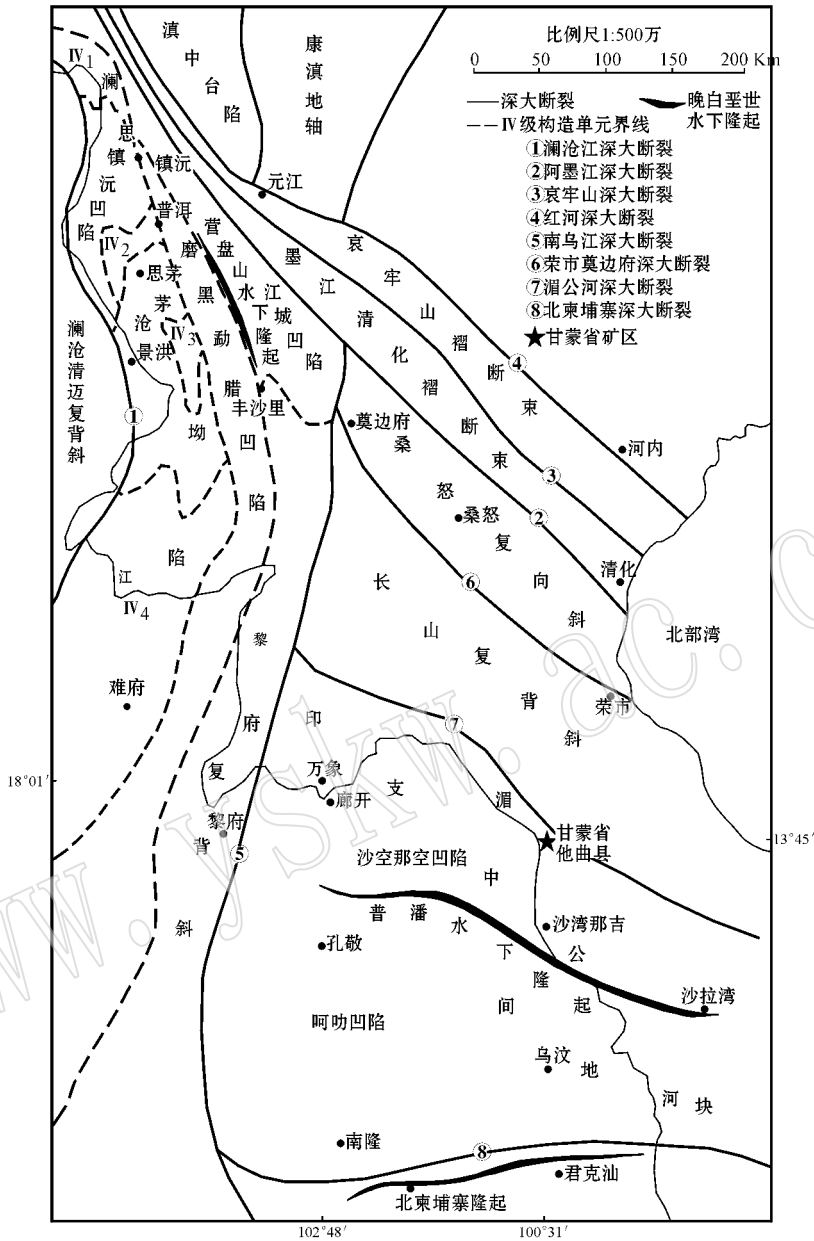


图 1 呵叻盆地及邻区构造分布略图(引自钱自强等, 1994)

Fig. 1 Tectonic distribution map of Khorat Basin and its adjacent areas (after Qian Ziqiang et al., 1994)

此造成中、上盐层的厚度和分布面积远不如下盐层那么广大,特别是大盆地的边缘地区,基本上缺失上盐层的沉积。

2 研究区地质概况

本研究区即位于沙空那空盆地的东隅,在行政上属老挝甘蒙省他曲辖内。从老挝首都万象到甘蒙省他曲县,沿湄公河的 13 号公路即可到达,交通便

利。

甘蒙省钾镁盐矿区含盐系地层位于上白垩统马哈沙拉堪组,其底板为该组底部的白色砂岩,顶板盖层为第三系泥岩和第四系铁锰结核与粘土层。含盐系地层由下至上可分为 3 个盐段(图 2),分别对应于第 1、第 2 和第 3 这 3 个沉积旋回,每个盐段又包含两层:盐层和泥层,含矿段位于下盐段的下盐层。本文即着眼于下盐段的含矿层——下盐层的研究。现将含盐系地层的岩性分述如下。

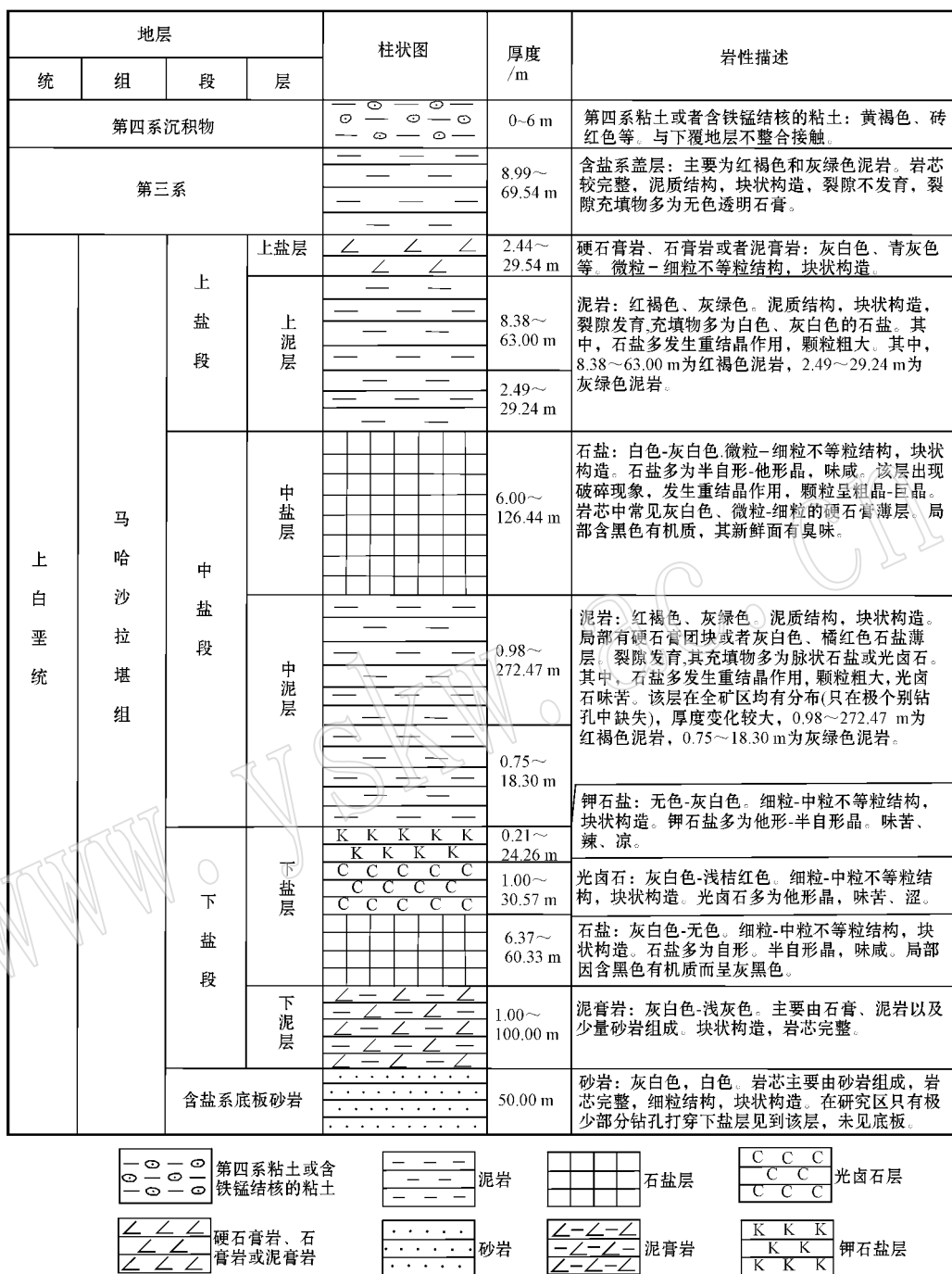


图 2 研究区综合柱状图

Fig. 2 Ideal histogram of the study area

下盐段(L):

(1) 下泥层(Lc): 该层为灰白色泥膏层, 主要由泥岩、石膏、硬石膏及少量砂岩组成。块状构造, 岩芯完整。

(2) 下盐层(Ls): 为主要的含矿段。由下至上的盐类矿物沉积顺序为石盐(白色、无色或者灰白

色, 局部因含黑色有机质而呈现灰黑色)→钾石盐→光卤石→石盐→钾石盐。钾石盐和光卤石属钾镁盐带, 位于该层的中、上部, 呈白色、灰白色或者桔红色, 与石盐共生, 但三者的含量变化较大。本层石盐的含量最高, 厚度为 1.00~60.33 m。

中盐段(M):

(1) 中泥层 (Mc): 主要为红褐色、灰绿色、青灰色以及红棕色的泥岩, 局部有硬石膏团块或者灰白色、桔红色薄层石盐。裂隙较发育, 其充填物多为脉状石盐或者光卤石。该层在全矿区均有分布(只在极个别的钻孔中缺失), 厚度变化较大, 层厚约 0.98~290.24 m。

(2) 中盐层 (Ms): 为白色-灰白色的盐岩, 局部含有机质而呈现灰黑色。岩芯中常见有青灰色-灰白色、微粒-细粒的薄层硬石膏。在部分钻孔中, 该层出现破碎现象, 破碎带长几十厘米至 2 m 左右。破碎带中的石盐多发生重结晶作用, 呈粗晶-巨晶。该层厚约 6.00~126.44 m。

上盐段 (U):

(1) 上泥层 (Uc): 为红褐色、灰绿色和青灰色的泥岩, 该层厚约 10.87~92.24 m。

(2) 上盐层 (Us): 主要是硬石膏或者泥膏岩, 是沙空那盆地第三成盐沉积旋回的产物。由于靠近盆地边缘的缘故, 在部分钻孔中, 该层缺失。该层厚约 2.44~29.54 m。

3 样品的采集、制备和测试方法

本文以甘蒙省钾镁盐矿床 ZK318 钻孔为研究对象。该钻孔盐系地层出露完整, 长 276.98 m, 包括上、中、下 3 个盐段: 上盐段为硬石膏层和泥岩层; 中盐段为石盐层和泥岩层; 下盐段是由以石盐、钾石盐和光卤石为主的下盐层和泥岩层组成(图 2)。钻孔 ZK318 的含矿段即位于下盐段的下盐层中, 岩芯长 66 m, 从下盐层的顶部进行采样, 采样间距以 1 m 为间隔, 共采集矿石样品 56 个, 对其进行矿物相分析和主微量元素分析。

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对样品进行矿物相分析, 仪器为日本理学公司的 D/Max-RC 型, 在中国地质大学(北京)粉晶 X 射线衍射室完成。实验条件为: $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 连续扫描, 狭缝系统 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3 \text{ mm}$, 扫描范围为 $3^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。用玛瑙乳钵将样品磨至 325 目, 装在玻璃凹槽样品座中压制成平板状待测。

样品的主量和微量元素分析在中国地质大学(北京)等离子质谱实验室完成, 主量阳离子采用等离子体发射光谱仪分析, 仪器为美国 Leeman 公司生产 Prodigy 光谱仪, 分析范围为 $10 \times 10^{-6} \sim 100\%$;

阴离子采用容量法分析, Cl^- 检出限 $>1\%$, SO_4^{2-} 检出限为 200×10^{-6} 。微量采用质谱分析, 仪器为美国热电公司的 X-series 质谱仪, 除 Cs 的检出限为 0.001×10^{-6} 外, 其他元素均 $>0.05 \times 10^{-6}$ 。

4 矿石的矿物学特征

对所采集到的 56 个全岩样品进行 XRD 矿物相分析, 样品中各矿物的衍射特征见图 3。结合图 3 和手标本可知, 下盐层矿石矿物组合类型简单: 石盐 (35%~100% 质量分数, 下同), 呈晶质粒状, 常见立方体晶形, 无色透明, 有的呈现橘红色, 玻璃光泽, 味咸; 钾石盐 (0~55%), 无色、橘红色, 玻璃光泽, 立方体, 与石盐共生在一起, 味辣、涩; 光卤石 (0~45%) 味苦咸, 无色或橘红色, 油脂光泽, 因受淋滤而在岩芯中表现为凹凸不平的不规则粒状; 少量白色方硼石 (0~5%); 少量灰白色、不透明的硬石膏 (0~5%), 局部伴有极少的无色透明石膏。56 个样品的矿物相定性和半定量结果见图 4。

蒸发岩的命名原则依据矿物类型、含量(质量分数, 下同)和分布特征, 分为如下 3 类: 盐岩主要成分是石盐, 钾盐岩由钾盐 (15%~40%) 和石盐 (25%~60%) 及少量硬石膏、粘土和其他混入物组成; 光卤石岩由光卤石 (40%~80%) 和石盐 (18%~50%) 以及少量硬石膏、粘土组成。

据 XRD 矿物相分析结果(图 4), 结合蒸发岩命名原则, 将下盐层由下至上分为 5 个韵律层:

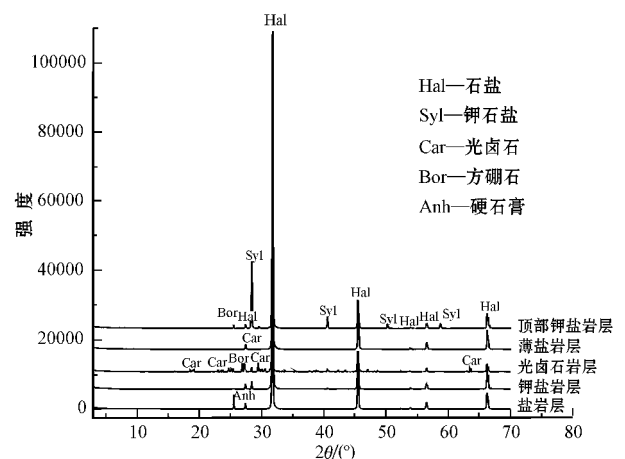


图 3 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns for samples

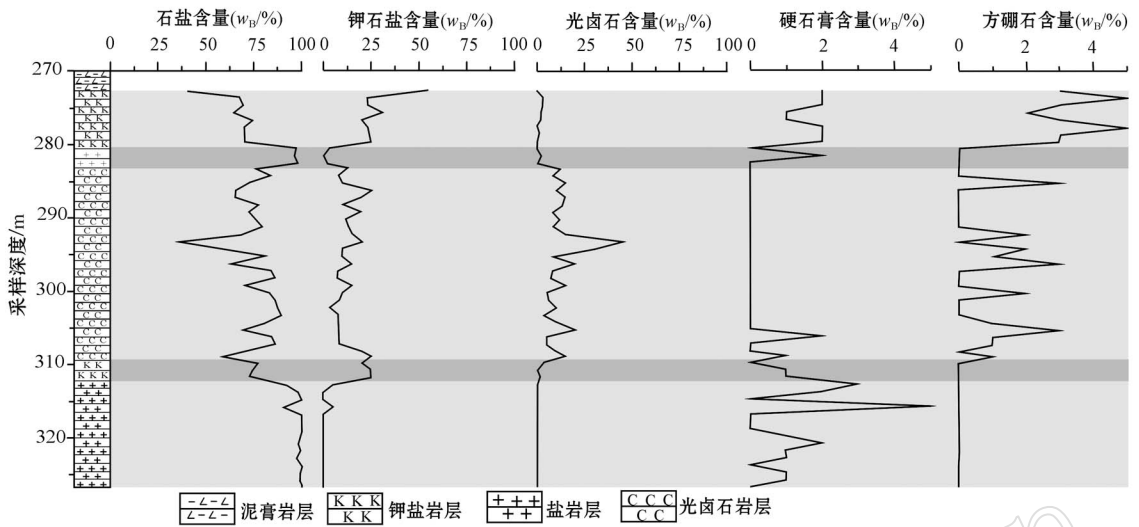


图4 下盐层矿物的分布特征

Fig. 4 Distribution of minerals in the lower salt layer

(1) 盐岩层(326.87~312.87 m):以石盐为主,含量达90%~100%,钾石盐0~5%,硬石膏0~2%,无光卤石和方硼石。

(2) 钾盐岩层(311.72~309.86 m):钾石盐20%~25%,石盐72%~75%,光卤石0~3%,硬石膏0~1%,无方硼石。

(3) 光卤石岩层(308.91~283.28 m):光卤石含量为3%~45%,石盐35%~89%,钾石盐5%~25%,方硼石0~5%(均值不足1%),无硬石膏。

(4) 薄盐岩层(282.59~280.59 m):石盐含量高达96%~98%,钾石盐0~3%,光卤石0~2%,硬石膏0~2%,无方硼石。

(5) 顶部钾盐岩层(279.67~272.67 m):钾石盐含量较高,为20%~55%,石盐40%~70%,光卤石0~3%,硬石膏1%~2%(均值1.8%),方硼石2%~5%(均值为3.4%),该层方硼石的含量高于光卤石岩层。

含矿段各韵律层中,矿物特征与海水/卤水成盐过程中矿物析出的先后次序相吻合,即从下至上,卤水不断浓缩咸化,先后析出菱镁矿、石膏(分别位于泥岩层和泥膏层,因不属于含矿段,故未取样)→石盐→钾石盐→光卤石,然后再次进入相对淡化期,有薄层石盐析出→继续蒸发浓缩,导致顶部钾石盐的大量晶出。其中相对淡化期是淡水补给作用致使卤水浓度降低的结果。

5 矿物的地球化学特征

结合野外编录和XRD的矿物相分析结果,根据下盐层盐类矿物的含量及分布特征,将各次层中占主体的较纯的样品在双目镜下挑出(如钾盐岩中主要挑出钾石盐,光卤石岩中主要挑出光卤石等),共挑出较纯单矿物样品56个,每个样品500 mg,用于主、微量元素分析,以探讨不同岩层化学成分的异同,为钾盐成因提供重要信息。

5.1 主量元素

主量元素的分析结果见图5。据图5主量元素的变化特征,亦将含矿段(下盐层)分为5个韵律层。由下至上,分别为:

(1) 盐岩层: Na^+ 含量为14.21%~19.47%,均值17.28%; Cl^- 含量为32.76%~36.07%,平均34.93%; K^+ 含量为0.04%~3.21%,均值0.30%; Mg^{2+} 平均含量不足0.1%;其他少量。

(2) 钾盐岩层: K^+ 含量为21.16%~27.11%,均值23.80%; Na^+ 含量为14.21%~19.47%,均值17.28%; Cl^- 含量为47.42%~50.88%,平均49.30%; Mg^{2+} 为0.02%~0.07%,均值0.04%。该层 K^+ 含量较高,故为钾盐岩层,是在石盐晶出的基础上卤水继续浓缩的结果,因此,该层钾石盐为原生沉积。

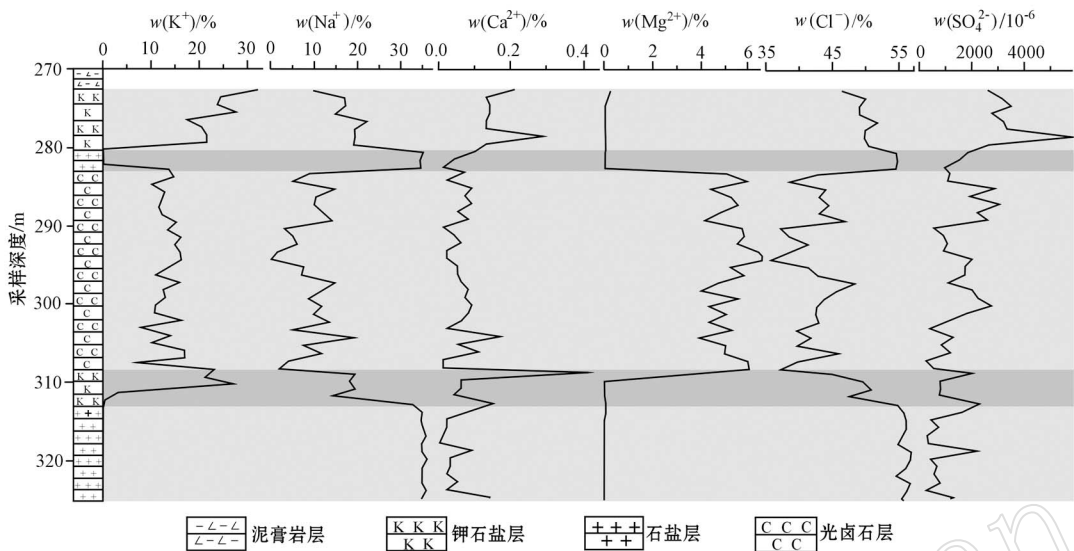


图5 下盐层样品的主要元素分布特征

Fig. 5 Distribution of major elements in the lower salt layer

(3) 光卤石岩层: K^+ 含量为 6.82%~17.04%, 均值 13.20%; Na^+ 含量为 0.12%~19.49%, 均值 9.07%; Mg^{2+} 为 3.61%~6.62%, 均值 5.13%; Cl^- 含量为 35.73%~48.40%, 平均 42.13%; 其他为少量。该层钾含量明显低于其上的钾盐岩, 结合矿物相分析, 认为该层的 K 、 Mg 主要是光卤石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)的贡献, 也是钾盐岩层卤水进一步浓缩的结果, 符合卤水中盐类矿物晶出的顺序。

(4) 薄盐岩层: 以 Na 为主, 含量 34.46%~35.27%, 均值 34.79%; Cl^- 含量为 54.55%~54.77%, 平均 54.64%; 其余均为少量, 特别是 K^+ 含量的均值只有 0.18%。

(5) 顶部钾盐岩层: K^+ 含量为 17.42%~32.20%, 均值 23.62%; Na^+ 含量为 9.73%~22.27%, 均值 17.38%; Cl^- 含量为 46.43%~51.78%, 均值 49.57%; Mg^{2+} 为 0.04%~0.27%, 均值 0.09%; Ca^{2+} 为 0.13%~0.29%, 均值 0.17%; SO_4^{2-} 为 $2\ 608 \times 10^{-6}$ ~ $5\ 848 \times 10^{-6}$, 均值 $3\ 381 \times 10^{-6}$ 。可见, 该层以 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 为主, 含少量 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} , 其中 K 来自于钾石盐(KCl)的贡献。

由上可见, 下盐层样品主要元素的变化特点与其相应的矿物相分析的结果一致, 即卤水浓缩咸化, 顺序析出石盐→钾石盐→光卤石, 此为第 1 个沉积序列。随后进入相对淡化期, 析出薄层石盐→继续浓缩至顶部钾石盐析出, 此为第 2 个沉积序列。

5.2 微量元素

样品中的微量元素为 Br 、 B 、 I 、 Li 、 Rb 、 Cs 、 Sr 等, 其分布特征见图 6。现将其特点分述如下。

5.2.1 溴(Br)

溴以 Br^- 形式赋存在海水中, 平均含量 65×10^{-6} ~ 65.5×10^{-6} , 随蒸发作用而富集(Braith, 1971), 不形成独立矿物, 与 Cl^- 呈类质同像进入盐类矿物的晶格中并形成固溶体。 Br 在成盐成矿作用中遵循一定规律, 其富集和分异在钾盐矿床中具有一定的指示意义, 盐类矿物中 Br^- 的含量越高, 表明卤水浓缩的程度越高、形成盐类矿物的沉积阶段越晚, 越有利于最后沉积阶段钾盐类矿物的浓缩析出, 因此, 是判断沉积环境和研究卤水浓度的重要依据(许孝松等, 1992)。曲懿华等(1997)曾就云南兰坪—思茅盆地钾盐矿和泰国呵叻盆地钾镁盐矿床中微量元素进行过研究, 指出 Br 含量值均大于 200×10^{-6} , 卤水来源于海水。据本含矿段 Br 含量的特征, 将其由下至上分为 5 个韵律层:

(1) 盐岩层: 326.87~312.87 m。 Br 含量范围为 245×10^{-6} ~ 516×10^{-6} , 15 个样品的均值为 288×10^{-6} ; Br/Cl 比值范围 0.43~0.94, 均值 0.52。

(2) 钾盐岩层: 311.72~309.86 m。 Br 含量范围为 $1\ 680 \times 10^{-6}$ ~ $1\ 891 \times 10^{-6}$, 3 个样品的均值为 $1\ 792 \times 10^{-6}$; Br/Cl 比值范围 3.30~3.99, 均值 3.64, 均高于其下的盐岩层, 根据海相蒸发系列的沉积特征, 该层钾石盐为原生沉积。

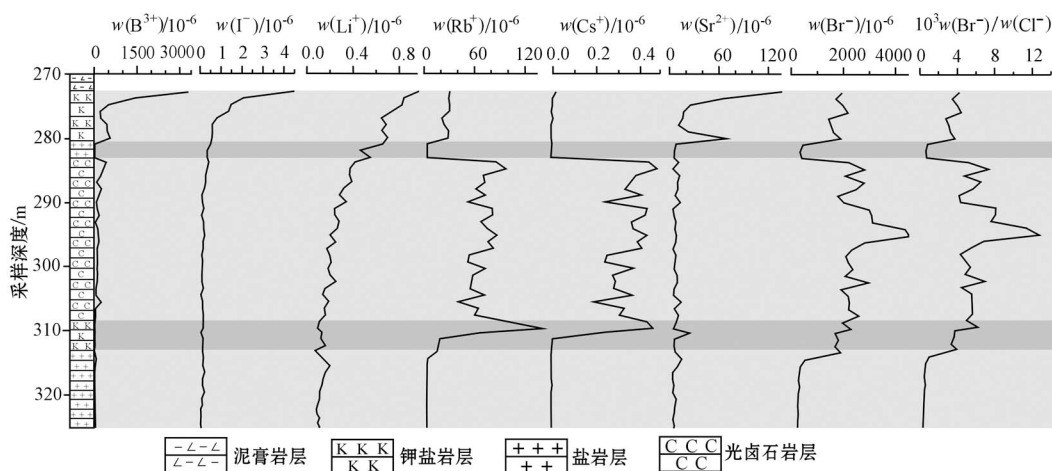


图6 下盐层微量元素分布特征

Fig. 6 Distribution of trace elements in the lower salt layer

(3) 光卤石岩层: 308.91~283.28 m。Br 含量范围为 $1\ 666 \times 10^{-6} \sim 4\ 552 \times 10^{-6}$, 27 个样品的均值 $2\ 527 \times 10^{-6}$; Br/Cl 比值范围 3.70~12.74, 均值 6.14, 高于其下的钾盐岩, 是卤水高达浓缩的阶段, 析出的矿物光卤石亦是蒸发系列沉积到该阶段的产物。

(4) 薄盐岩层: 282.59~280.59 m, Br 含量范围为 $342 \times 10^{-6} \sim 443 \times 10^{-6}$, 3 个样品的均值为 396×10^{-6} ; Br/Cl 比值范围 0.62~0.81, 均值 0.62。Br 含量和 Br/Cl 比值远远低于其上的光卤石岩, 说明该层位的卤水浓度急剧下降, 为相对淡化期, 是淡水补给作用的结果, 但淡化周期短; Br 含量及 Br/Cl 比值较第一盐岩层略高, 表明卤水回到石盐晶出的浓度, 因此析出的矿物为石盐。

(5) 顶部钾盐岩层: 279.67~272.67 m。Br 含量范围为 $1\ 444 \times 10^{-6} \sim 2\ 164 \times 10^{-6}$, 8 个样品的均值为 $1\ 790 \times 10^{-6}$; Br/Cl 比值范围 2.79~4.40, 均值 3.62。Br 含量及 Br/Cl 比值与下部钾盐岩层一致, 但远远低于光卤石岩层, 说明海水是 Br 的唯一来源, 该钾石盐是卤水在石盐析出的基础上不断浓缩的结果, 因此亦为原生沉积。若该钾石盐直接沉积在光卤石岩层之上, 则是光卤石溶蚀之后的次生淋滤产物(曲懿华, 1997)。

由上可见, 含矿段 Br 含量均大于 200×10^{-6} , 说明卤水来源于海水; 各韵律层 Br 值特征表明, 在成矿过程中, 湖盆卤水经历了开始蒸发浓缩阶段(石盐)→强烈浓缩阶段(钾石盐和光卤石)→相对淡化阶段(石盐)→再次浓缩阶段(钾石盐), 其中光卤石

层的 Br 含量均值高达 $2\ 527 \times 10^{-6}$, 是海源卤水浓缩的最高阶段。

5.2.2 硼(B)

硼是易溶元素, 主要存在于水圈及上地壳沉积岩系中, 海相沉积物、大洋热液蚀变玄武岩及海水是硼的主要载体(Chaussidon & Jambon, 1994), 其中海相沉积物中的 B 含量为 $55 \times 10^{-6} \sim 130 \times 10^{-6}$ (Higgins and Shaw, 1984)。同一沉积环境中, 不同沉积物硼含量也不同, 一般泥质沉积物中硼含量高于砂质沉积物及碳酸盐沉积物(肖荣阁等, 1999)。此外, 海水中的硼含量与海水盐度呈线性关系, 将硼含量作为古盐度分析的指标是符合客观实际的(李国胜等, 1992)。

岩芯由下至上, 根据 B 含量的变化, 将其分为 5 层:

(1) 盐岩层: B 含量范围为 $1.40 \times 10^{-6} \sim 64.60 \times 10^{-6}$, 均值为 12.7×10^{-6} 。

(2) 钾盐岩层: B 含量范围为 $2.87 \times 10^{-6} \sim 27.04 \times 10^{-6}$, 均值为 15.16×10^{-6} 。

(3) 光卤石岩层: 除个别样品的 B^{3+} 含量高于 200×10^{-6} 外, 多数样品的 B^{3+} 含量范围为 $14.32 \times 10^{-6} \sim 169.92 \times 10^{-6}$, 该层均值为 126.70×10^{-6} 。

(4) 薄盐岩层: B 含量急剧下降, 其含量范围 $3.08 \times 10^{-6} \sim 18.97 \times 10^{-6}$, 均值为 9.71×10^{-6} 。

(5) 顶部钾盐岩层: B 含量范围为 $206.6 \times 10^{-6} \sim 3\ 294 \times 10^{-6}$, 均值为 890.78×10^{-6} 。

在本湖盆中, 海源卤化物卤水浓缩至最后阶段的矿物为光卤石, 理论上光卤石层应具有最高的 B

值。本含矿段岩芯由下至上, B 含量均值从盐岩层(石盐)的 12.7×10^{-6} → 钾盐岩层(钾石盐)的 15.16×10^{-6} → 光卤石岩层(光卤石)的 126.70×10^{-6} , 呈现出逐渐升高的趋势, 表明硼含量与卤水盐度呈正比。光卤石之后, 薄层石盐的出现, 反映该阶段卤水浓度的相对淡化与淡水的补给有关。随后又继续浓缩至顶部钾石盐析出, 但该层钾石盐中的 B 含量高达 890×10^{-6} , 远远高于光卤石层, 说明该阶段湖盆卤水除海水外, 还应该深部热液的补给。此外, 结合 XRD 矿物相分析可知, 光卤石岩层和顶部钾盐岩层中均出现少量方硼石的衍射峰, 但顶部钾盐岩层中的方硼石含量明显多于光卤石岩层。

5.2.3 铷(Rb)

铷在大洋中的含量为 0.12×10^{-6} , 随蒸发作用富集在溶液中, 但不单独形成矿物, 因其离子半径与 K^+ 相近, 地球化学性质相似, 与 K^+ 以类质同像替代的方式进入固相钾盐矿物中, 形成铷光卤石和钾光卤石。一般认为, Rb 在钾石盐中的含量为 $17 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$, 在光卤石中为 $17 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 光卤石溶蚀后, Rb 会重新分配, 新生成的钾石盐继承原光卤石中的 Rb 而表现为高值, 但 Br 的分配系数低, 所以高 Rb 低 Br 的钾石盐是经由光卤石溶蚀后派生的有力证据(许孝松等, 1992)。本含矿段各层 Rb 值特征由下至上分别为:

(1) 盐岩层: Rb 含量范围 $0.03 \times 10^{-6} \sim 1.62 \times 10^{-6}$, 均值为 0.18×10^{-6} ;

(2) 钾盐岩层: Rb 含量范围 $11.66 \times 10^{-6} \sim 14.95 \times 10^{-6}$, 均值为 13.2×10^{-6} , 与原生钾石盐的理论值相吻合, 说明该层钾石盐为原生沉积;

(3) 光卤石岩层: Rb 含量范围为 $36.3 \times 10^{-6} \sim 137.80 \times 10^{-6}$, 均值为 69.01×10^{-6} , 分布范围符合光卤石的理论值 $17 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 。

(4) 薄盐岩层: Rb 含量范围为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 0.23 \times 10^{-6}$, 均值为 0.16×10^{-6} , 与第 1 层盐岩相当。

(5) 顶部钾盐岩层: Rb 含量范围为 $17.84 \times 10^{-6} \sim 27.10 \times 10^{-6}$, 均值为 24.44×10^{-6} , 含量范围和均值均高于底部的钾盐岩层。此外, 该层钾石盐又位于光卤石岩和第四层盐岩之上, 说明在光卤石沉积之后, 因淡水补给作用, 卤水浓度相对淡化至石盐析出, 继而又浓缩至钾石盐析出, 该钾石盐继承了光卤石的高 Rb 特点, 但因其析出的卤水浓度低于光卤石, 故其 Rb 含量高于底部的钾盐岩, 低于其下

的光卤石岩。此外, 该层钾盐岩具有高 Br 特征 (1790×10^{-6}), 不符合高 Rb 低 Br 特点, 因此非光卤石次生淋滤产物, 而为原生沉积钾石盐。

由上可见, 湖盆卤水在光卤石沉积阶段之后, 又先后经历了相对淡化和咸化, 其中咸化期晶出的钾石盐继承了光卤石的高 Rb 特征。结合样品 Br 含量特征可知, 底部钾石盐的 Br 含量和 Br/Cl 比值分别为 1792×10^{-6} 和 3.64, 顶部钾石盐的 Br 含量和 Br/Cl 比值分别为 1790×10^{-6} 和 3.62, 两层钾盐岩中的 Br 含量一致, 说明顶部钾石盐不符合高 Rb 低 Br 特征, 因此判断, 沉积在石盐之上的两层钾石盐均为原生沉积, 其晶出顺序严格遵循蒸发岩中氯化物的析出顺序。

5.2.4 锶(Sr)

海水中的锶含量为 8×10^{-6} , 蒸发过程中达硫酸钙沉积阶段时, Sr^{2+} 将以类质同像的形式替代 Ca^{2+} , 因此, Sr 富集在石膏、硬石膏中(许孝松等, 1992)。

含矿段由下至上, 各层 Sr 值特征分别为:

(1) 盐岩层: 含量范围 $3.96 \times 10^{-6} \sim 14.61 \times 10^{-6}$, 均值 6.43×10^{-6} ;

(2) 钾盐岩层: 含量范围 $5.35 \times 10^{-6} \sim 6.68 \times 10^{-6}$, 均值 5.94×10^{-6} ;

(3) 光卤石岩层: 含量范围 $3.96 \times 10^{-6} \sim 24.6 \times 10^{-6}$, 均值 8.42×10^{-6} ;

(4) 薄盐岩层: 含量范围 $5.35 \times 10^{-6} \sim 7.92 \times 10^{-6}$, 均值 6.35×10^{-6} ;

(5) 顶部钾盐岩层: 含量范围为 $10.70 \times 10^{-6} \sim 136.75 \times 10^{-6}$, 均值为 45.70×10^{-6} 。

可见, 光卤石岩层的 Sr 含量均值略高于海水, 顶部钾盐岩层 Sr 均值却高达 45.7×10^{-6} , 而其他层位均低于海水 Sr 值。结合矿物相分析可知, 顶部钾盐岩中的硬石膏含量为各层中最高, 均值达 1.8%, 可能是导致该层 Sr 值较高的主要原因。

5.2.5 其他微量元素

就碘(I)而言, 除顶部钾盐岩层中 4 个样品的 I 含量范围为 $1.36 \times 10^{-6} \sim 4.57 \times 10^{-6}$, 均值为 2.37×10^{-6} 外, 其他样品的 I 值均小于 1×10^{-6} 。

锂(Li)、铷(Rb)、铯(Cs)为同族元素。与 Rb 一样, 在浓缩卤水中, Li、Cs 以类质同像置换 K 离子。在各层中, Li 和 Cs 的含量均不足 1×10^{-6} 。Li 在顶部的盐岩层和钾盐岩层中的含量(分布范围 $0.46 \times 10^{-6} \sim 0.97 \times 10^{-6}$)要略高于其下的各层 Li 值(分

布范围 $0.09 \times 10^{-6} \sim 0.42 \times 10^{-6}$);Cs 在光卤石岩层中的含量($0.194 \times 10^{-6} \sim 0.486 \times 10^{-6}$)明显高于其他层位的 Cs 值(均 $< 0.1 \times 10^{-6}$)。由此可见, Li、Cs 二离子在顶部钾盐岩和光卤石岩这两个含钾岩层中相对富集,说明其含量变化与 K 含量呈正比关系,但这种正比关系仍不如 Rb 与 K 之间的明显。

6 钾盐的成因

通过以上研究,该矿床成钾物质来源可归结为两个方面:

(1) 海水提供钾质。

此为含矿段下盐层样品中的 Br 含量所证实。样品中的 Br 含量均大于 200×10^{-6} ,特别是含钾层位——上部钾盐岩层、光卤石岩层和下部钾盐岩层中的 Br 含量均值分别为 2572×10^{-6} 、 1790×10^{-6} 和 1792×10^{-6} ,表明这 3 个层位为卤水高度浓缩阶段,特别是光卤石岩层为浓缩的最高阶段,这与矿物的晶出顺序亦一致。因此,该成盐盆地主要为海水补给,属于海源陆相沉积。

此外,本钻孔中两层钾石盐均直接沉积在石盐之上,其 Br 含量远高于其下的盐岩层,低于光卤石岩层。因此,两层钾盐岩层均为原生沉积。

(2) 深部热液的补给。

含矿段样品的全岩矿物相分析给出,在钾盐岩层和光卤石岩层中均存在少量方硼石矿物。含矿段岩芯由下至上,从盐岩层(石盐)→钾盐岩层(钾石盐)→光卤石岩层(光卤石),B 含量呈现出逐渐升高的趋势,表明硼含量与卤水盐度呈正比。但顶部钾石盐中的 B 含量高达 890×10^{-6} ,远远高于光卤石岩层,表明在该沉积阶段,除海水外,深部热液也会带来大量的 B 给湖盆,因此该层位同时有少量方硼石矿物析出。

因此,该矿床的成钾物质来源于海水和深部热液,当湖盆卤水演化浓缩至钾石盐和光卤石的析晶阶段时,即形成该矿床的钾镁盐含矿层。

7 结论

老挝甘蒙省钾镁盐矿床的形成共经历了 3 个沉积旋回,分别形成下、中、上 3 个盐段,含矿段即位于下盐段的下盐层。通过对 ZK318 钻孔的研究,可知矿石矿物类型简单,以石盐、钾石盐和光卤石为主,

含少量方硼石和硬石膏。各层的矿物相结果与主量元素的分布特征一致,并按此特点,将该钻孔的下盐层分为 5 个次层,由下至上顺序为:盐岩层(石盐为主)→钾盐岩层(钾石盐为主)→光卤石岩层(光卤石为主)→薄盐岩层(石盐为主)→顶部钾盐岩层(钾石盐为主)。微量元素分析结果表明卤水来源于海水,其中光卤石层是卤水浓缩的最高阶段。B 值特征指示成矿卤水主要来源于海水,其中高 B 层位还有深部热液的贡献。

含矿段卤水在沉积过程中,按照卤化物蒸发浓缩的顺序,先后析出石盐层→钾石盐层→光卤石层,光卤石是该卤水浓缩的最后阶段。但光卤石沉积之后,一次短暂的淡水补给使湖盆卤水浓度降低,导致薄层石盐晶出,但很快又继续浓缩,加之深部热液的补给,析出顶部的钾石盐层,从而结束下盐层沉积。ZK318 钻孔出露的两层钾石盐均为在石盐沉积之后而继续浓缩析出的原生钾石盐。

由上可见,老挝甘蒙省钾盐矿床为海源陆相沉积,海水和深部热液提供了成钾物质,钻孔 ZK318 中出露的两层钾石盐均为原生沉积。

References

- Braith O. 1971. Salt Deposits: Their Origin and Compositions[M]. New York: Springer-Verlag.
- Chaussidon M and Jambon A. 1994. Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implication [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 121: 277~291.
- Higgins M D and Shaw D M. 1984. Boron cosmochemistry interpreted from abundances in mantle xenoliths [J]. Nature, 308: 172~173.
- Li Guosheng and Yang Rui. 1992. Objections to boron as a facies indicator [J]. Lithofacies Paleogeography, 4: 41~45 (in Chinese with English abstract).
- Li Shanping, Ma Haizhou, Chen Youshun, et al. 2010. Geochemical characteristics of trace elements and ore genesis from potash deposit in Vientiane basin, Lao [J]. Geological Bulletin of China, 29(5): 760~770 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yaozu and Shi Guocheng. 2010. The formation and geologic characteristic of potassium mineral bed in Longhu mining area of Nongbo depression in Khammouane Province of Lao [J]. Journal of Qinghai University (Nature Science), 28(6): 58~61, 78 (in Chinese with English abstract).
- Qian Ziqiang, Qu Yihua and Liu Qun. 1994. Potash Deposits [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

- Qu Yihua. 1997. Homology studies of brine containing potassium between Lanping-Simao basin and Thailand khorat basin[J]. *Geology of Chemical Mineral*, 19(2): 82~98 (in Chinese).
- Xu Xiaosong and Wu Jialing. 1992. Potash deposit in Mengyejing, Yunnan: A study of certain characteristics, geochemistry of trace elements and genesis of the deposits[J]. *Bulletin Chinese Acad. Geol. Sci.*, 5: 17~36 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Rongge, Takao Oi, Cai Keqin, *et al.* 1999. Application of boron and boron isotopic geochemistry in the study of geological process [J]. *Geoscience Frontier*, 6(2): 361~368 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianlin, 2006. Correlation between palaeogene K-Salt Deposit of China and Lao[J]. *Yunnan Geology*, 25(3): 309~316 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiyang, Ma Haizhou, Tan Hongbing, *et al.* 2010. Preliminary studies of on geochemistry and post- depositional change of Dong Tai potash deposit in Lao[J]. *Mineral Deposits*, 29(4): 713~721 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Weifu, Li Zhiwei and Shan Weiguo. 2003. A study on the sedimentary characteristics and origin of K-Mg salt in Khorat Basin[J]. *Yunnan Geology*, 22(2): 142~150 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李国胜 杨 锐. 1992. 对硼作为相标志的异议[J]. *岩相古地理*, 4: 41~45.
- 李善平, 马海州, 陈有顺, 等. 2010. 老挝万象盆地钾盐矿床微量元素地球化学特征及床的成因[J]. *地质通报*, 29(5): 760~770.
- 路耀祖, 石国成. 2010. 农波拗陷龙湖矿区钾盐矿床地质特征及其成因[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 28(6): 58~61.
- 钱自强, 曲一华, 刘 群. 1994. 钾盐矿床[M]. 北京: 地质出版社.
- 曲懿华. 1997. 兰坪-思茅盆地与泰国呵叻盆地含钾卤水同源性研究[J]. *化工矿产地质*, 19(2): 82~98.
- 肖荣阁, 大井隆夫, 蔡克勤, 等. 1999. 硼及硼同位素地球化学在地质研究中的应用[J]. *地学前缘*, 6(2): 361~368.
- 许效松, 吴嘉陵. 1992. 云南勐野井钾盐矿床特征、微量元素地球化学及成因探讨[J]. *中国地质科学院院报*, 5: 17~39.
- 张建林. 2006. 中国-老挝古近纪钾盐矿对比[J]. *云南地质*, 25(3): 309~316.
- 张西营, 马海州, 谭红兵, 等. 2010. 老挝东泰钾盐矿床地球化学及其沉积后变化初步研究[J]. *矿床地质*, 29(4): 713~721.
- 钟维敷, 李志伟, 单卫国. 2003. 呵叻盆地钾镁盐矿沉积特征及成因探讨[J]. *云南地质*, 22(2): 142~150.