

勐野井钾盐矿床中自生黏土矿物特征及其意义

沈立建¹, 彭强²

(1. 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;
2. 成都南达微构质检技术服务有限公司, 四川 成都 610036)

摘要: 云南思茅盆地勐野井钾盐矿床中含有不同类型的碎屑物: 与钾盐脉共存的灰绿色泥砾(“绿钾”)、与钾盐脉共存的棕红色泥砾(“红钾”)和浅黄色泥岩。本文对不同碎屑物中黏土矿物进行了X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析。通过SEM和TEM观察到黏土颗粒为薄片状六边形, 晶型较好, 自形程度较高, 认为其为自生成因。XRD结果表明, “红钾”中黏土矿物主要由绿泥石和伊利石组成; “绿钾”和浅黄色泥岩除了伊利石和绿泥石外, 还含有“似累托石”型黏土矿物。“红钾”中伊利石结晶度指数($^{\circ}\Delta 2\theta$)介于0.327~0.452之间, 而“绿钾”和浅黄色泥岩则介于0.221~0.283之间, 表明“绿钾”和浅黄色泥岩中伊利石结晶程度要比“红钾”中伊利石高。“绿钾”和“红钾”物质来源和所经历的地质过程相同, 因此, 不同类型碎屑物中的黏土矿物组合和伊利石的结晶度差异表明自生伊利石的形成并非只受到温度和压力影响。其他研究表明“绿钾”还原性更强, pH值更低并且细菌活动更活跃, 很可能促进了自生伊利石的形成。

关键词: 勐野井钾盐矿床; 自生黏土矿物; pH值; 氧化还原条件; 细菌作用

中图分类号: P578.959

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-0918-13

Characteristics and significance of authigenic clay minerals in the Mengyejing potash deposit

SHEN Li-jian¹ and PENG Qiang²

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Chengdu Land Micro Structure Quality Testing Technology Service Co., Ltd., Chengdu 610036, China)

Abstract: The Mengyejing potash deposit, which is located in the Simao Basin, Yunnan, contains different clastic rocks, namely greyish-green breccias coexisting with potash veins (“green potash”), brownish-red breccias coexisting with potash veins (“red potash”) and yellowish-brown mudstones. XRD, SEM and TEM analyses were performed on those fine-grained clays extracted from clastic components. SEM and TEM observation suggests that those clay minerals are mainly composed of hexagonal, euhedral illites. It is very likely those illites are authigenic origin. The XRD results show that the “red potash” are composed of chlorite and illite, whereas both “green potash” and yellowish-brown mudstone contain “pararectorite” type clays, in addition to chlorite and illite. The Kübler values (indication of illite crystallinity) of the “red potash” range from 0.327 to 0.452 $^{\circ}\Delta 2\theta$, which are much higher than those of the “green potash” and yellowish-brown mudstone (0.221 to 0.283 $^{\circ}\Delta 2\theta$), indicating illites from the “green potash” and yellowish-brown mudstones have higher crystallinities than those from the “red potash”. The

收稿日期: 2023-07-30; 接受日期: 2023-11-29; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41802111, 42272108); 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2011C403007)

作者简介: 沈立建(1986-), 男, 副研究员, 盐类矿床专业, E-mail: shenlijian@cags.ac.cn。

“green potash” and “red potash” derived from the same provenance, and have undergone similar geologic processes. Thus the discrepancies with respect to clay assemblages and crystallinities among different clastic sediments were not merely caused by temperature and pressure. Previous studies have shown that the “green potash” were more reductive, imposed by more bacterial activities and had lower pH values, which are favourable to facilitate the crystallization of illite.

Key words: Mengyejing potash deposit; authigenic clay minerals; pH values; redox conditions; bacterial activities

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42272108, 42172083); National Key Project for Basic Research of China “973” (2011CB403007)

作为中国唯一古代固体钾盐矿床,勐野井钾盐矿床得到了极大的关注。很多学者对其物质来源(许效松等, 1983; 帅开业, 1987; 曲懿华等, 1998; 许建新, 2008; 高翔等, 2013; Li *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2017a, 2017b)、成矿环境(袁秦等, 2013; 董娟等, 2015; 赵艳军等, 2015)、构造背景(Smith *et al.*, 1996; Morley, 2012; 李永寿等, 2016; 颜茂都等, 2021)、成矿时代(袁秦等, 2013; 郑绵平等, 2014; Wang *et al.*, 2015; 颜茂都等, 2021)和成矿过程(郑绵平等, 2014; Shen *et al.*, 2020)等进行了研究。钾盐矿床的形成表明当时环境极其干旱并且沉积水体盐度异常高。在这种高盐度环境下,可以形成自生黏土矿物(包括其他矿物转化和/或直接形成的, Bristow and Milliken, 2011)。曲懿华等(1998)通过对勐野井钾盐矿床的研究表明,矿体中的黏土矿物主要为伊利石、绿泥石和伊蒙混层(伊利石/蒙脱石混层矿物)和绿蒙混层,且伊利石的结晶度随着盐度的增加而呈规律性变化。苗卫良等(2013)也对贯穿钾盐矿体的钻孔岩心进行了黏土矿物分析,结果表明其中黏土矿物主要有伊利石、绿泥石和高岭石,且黏土矿物组合与含盐度也呈规律性的变化。以上研究表明,高盐度的卤水环境可以促进自生黏土矿物的形成(曲懿华等, 1998; 苗卫良等, 2013)。

勐野井钾盐矿床矿石可分为两种:①含碎屑极少的层状钾盐,称为“青钾”;②富含钾盐脉的碎屑岩层,根据碎屑的颜色(包括灰绿色和棕红色)可分为“绿钾”和“红钾”。此外,含盐系地层中还含有浅黄色碎屑岩。黏土矿物的形成受多种因素的控制(孙庆峰等, 2011),不同颜色碎屑组分代表了自生矿物形成的不同环境,比如酸碱度、氧化还原条件等。目前,还未见对不同颜色碎屑层中自生黏土矿物研究的报道,因此,不同环境是否对自生黏土矿物的形成起控制作用以及控制机理还不清楚。

本文对勐野井钾盐矿体中与钾盐密切相关的不

同类型碎屑层中黏土矿物进行了XRD、扫描电镜和透射电镜分析,以研究在高盐度环境下,不同种类碎屑层(代表不同环境)中自生黏土矿物的组合和特征,并分析其形成原因。

1 地质背景

勐野井钾盐矿床位于滇西思茅盆地,矿体覆盖面积约为3.5 km²(Shen *et al.*, 2020)。思茅盆地位于Indo China 板块的北部(图1a, Leloup *et al.*, 1995),地层从老到新由早奥陶世沉积层、中泥盆世至三叠纪的浅海相、海陆交互相和陆相地层(云南省地质矿产局, 1990; Deng *et al.*, 2014)及晚白垩世至始新世的红层组成(Wang, 1985)。之后,由于印度板块和欧亚板块发生碰撞,盆地沉积物受到强烈挤压变形,同时结束了盆地长期沉降的历史(廖宗廷等, 2005)。一系列南北走向的断裂带在盆地中持续发展(Deng *et al.*, 2014)。根据盆地内盐类矿物分布特征,将各地区划分为不同的沉积相。勐野井钾盐矿床位于思茅盆地南部的氯化物沉积相内(图1b)。

钾盐矿体产于勐野井组。根据曲懿华等(1998),勐野井组与下伏扒沙河组 and 上覆等黑组呈不整合接触(图2c)。勐野井组可分为3段:下组由棕红色至杂色泥岩和砾岩组成,夹有薄层石膏和少量钾盐矿物,一般厚度<100 m;中组由棕红色粉砂岩和泥岩组成,夹有细砂岩和浅黄色泥岩,厚度约为50 m;上组由石盐层、钾盐层和碎屑层组成。

2 样品和实验方法

勐野井钾盐矿床位于勐野井组含盐系地层中,盐层与碎屑层频繁交替变化(图2a),碎屑岩层中常含有大量的盐类矿物,碎屑颗粒间被盐类充填和胶

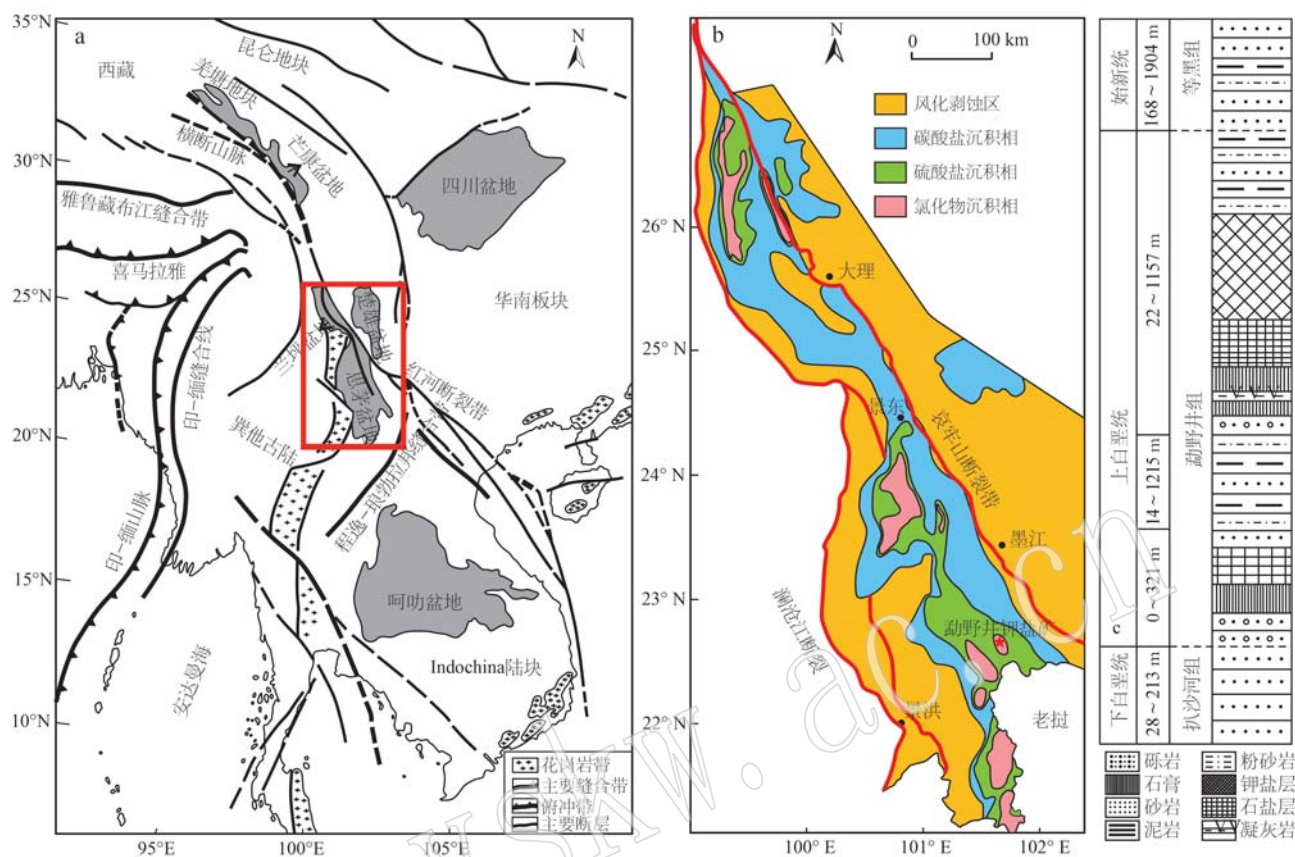


图1 兰坪-思茅盆地构造简图(a, 据 Leloup *et al.*, 1995)、沉积相图(b, 据范建福等, 2013)和含盐系地层柱状图(c, 据 Wang *et al.*, 2014)

Fig. 1 The tectonic map (a, modified from Leloup *et al.*, 1995), sedimentary facies map (b, modified from Fan Jianfu *et al.*, 2002) and the lithostratigraphic column of the salt-bearing sequence (c, modified from Wang *et al.*, 2014) of the Lanping-Simao Basin

结(图2b)。钾盐矿石主要分为两种:①含碎屑极少的“青钾”(图2c);②含碎屑较多的“绿钾”(图2d)和“红钾”(图2e)。“绿钾”和“红钾”是按照碎屑组分的颜色来划分的。“红钾”和“绿钾”中除了大量的碎屑物,还含有粉红色脉状钾盐(图2d、2e)。“红钾”、“绿钾”和石盐层基本为整合接触,但由于地层中含有大量盐类矿物,可塑性较强,受到构造应力作用后各层位变形较大,但大体上仍保存了层状构造(图2a)。各层位接触面呈突变关系(图2a),表明当时沉积环境变化较为剧烈。由于“青钾”黏土含量极少,因此,主要选择了“绿钾”和“红钾”进行黏土矿物的提取和分析。此外,除了“绿钾”和“红钾”层外,含盐系地层还赋存浅黄色泥岩(图2f),也对其进行了黏土矿物的提取和分析。

黏土矿物的提取:所有样品含盐类矿物较多且固结较差,因此,直接加去离子水浸泡,然后用超声波进行分散。反复进行长时间离心、倒掉上清

液的方式去除样品中的盐类组分。待盐类组分彻底去除后,将样品放置6~8 h,吸取粒径小于2 μm的悬浮液于离心管中(具体沉降时间及吸取悬浮液深度参考国标SY/T 5163-1995)。用双氧水去除有机质,然后用蒸馏水反复洗涤。然后将离心管放入离心机离心,离心机为可调速定时4 000转80-2型,离心管规格为12~20 mL。最后,倒掉上清液,得到下部的黏土矿物。将离心后的样品在低于60℃干燥箱中烘干。烘干后的样品用玛瑙研钵磨至手摸无粒感。

自然定向片(N片):将离心得到的黏土矿物均匀分散在毛玻璃片(2.6 cm×3.7 cm)上,静置,自然风干,将得到的自然片进行X射线衍射测试。**乙二醇饱和片(E片):**将测试过的自然片置于乙二醇蒸汽中进行饱和处理,温度应恒定在60℃,恒温时间不少于8小时。将得到的乙二醇饱和片进行X射线衍射测试。**高温片(T片):**将测试过的乙二醇饱和片放入



图2 勐野井钾盐矿床中蒸发岩系及钾盐矿石特征

Fig. 2 Characteristics of evaporite sequences in the Mengyejing potash deposit

a—盐层-碎屑层韵律; b—含盐碎屑层; c—“青钾”; d—“绿钾”; e—“红钾”; f—浅黄色含盐泥岩

a—the rhythm of salt layer and clastic layer; b—salt-bearing clastic layer; c—“steel blue potash”; d—“green potash”; e—“red potash”; f—yellowish-brown salt-bearing mudstone

马弗炉(型号 SX2-2.5-10)加热到 450~550℃(误差 $\pm 1^\circ\text{C}$)恒温 2.5 h,自然冷却至室温。将得到的高温片进行 X 射线衍射测试。同时,也对相关样品进行了非定向片分析,以期确定伊利石的多型。由于非定向片需要的黏土矿物量较大,经过分离之后,只有 MY314 得到了足够的黏土矿物进行非定向片分析。具体的分析流程参考 SY/T5163-2018《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法》。采用的 XRD 分析仪器为荷兰帕纳科 PANalytical X'Pert PRO,测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$;分析软件为 Jade 谱图分析软件。

SEM 实验方法:用移液枪吸取含有细粒黏土的悬浮液滴至毛玻璃片上,室温下自然风干,经过喷碳处理后待机测试。采用的仪器为中国地质科学院地质研究所深地动力学重点实验室 FEI Nova Nano SEM 场发射扫描电子显微镜。背散射图拍摄电压为 15~20 kV,工作距离为 13.5 mm。

TEM 实验方法:取少量细粒黏土矿物放入盛有少量乙醇的离子管中,然后整体投入装入纯净水的小烧杯中,将烧杯放入超声波清洗仪中进行分散,确保超声波清洗的液面超过烧杯中纯净水的液面,待样品均匀分散在乙醇溶液后,用毛细管吸取少许溶液滴到微栅上,自然风干或用加热灯辐照干燥即可。

采用的仪器为 JEOL 公司 JEM-2100,配置 Gatan CCD832 相机和 Oxford INCA Energy TEM100 能谱仪。操作电压为 200 kV,能谱使用束斑大小为 15 nm。透射电镜的放大倍数与相机常数利用多晶 Au 和单晶 Au 进行标定,校正后,相机常数 $K=L\lambda=9.448\text{ mm}\cdot\text{nm}$,衍射谱拍摄的相机长度 $L=200\text{ mm}$ 。

4 结果

XRD 分析结果显示,所有样品主要由石盐、钾石盐、石英和黏土矿物组成。浅黄色泥岩中含有少量的菱镁矿和黄铁矿(图3a)。两个“红钾”样品含有

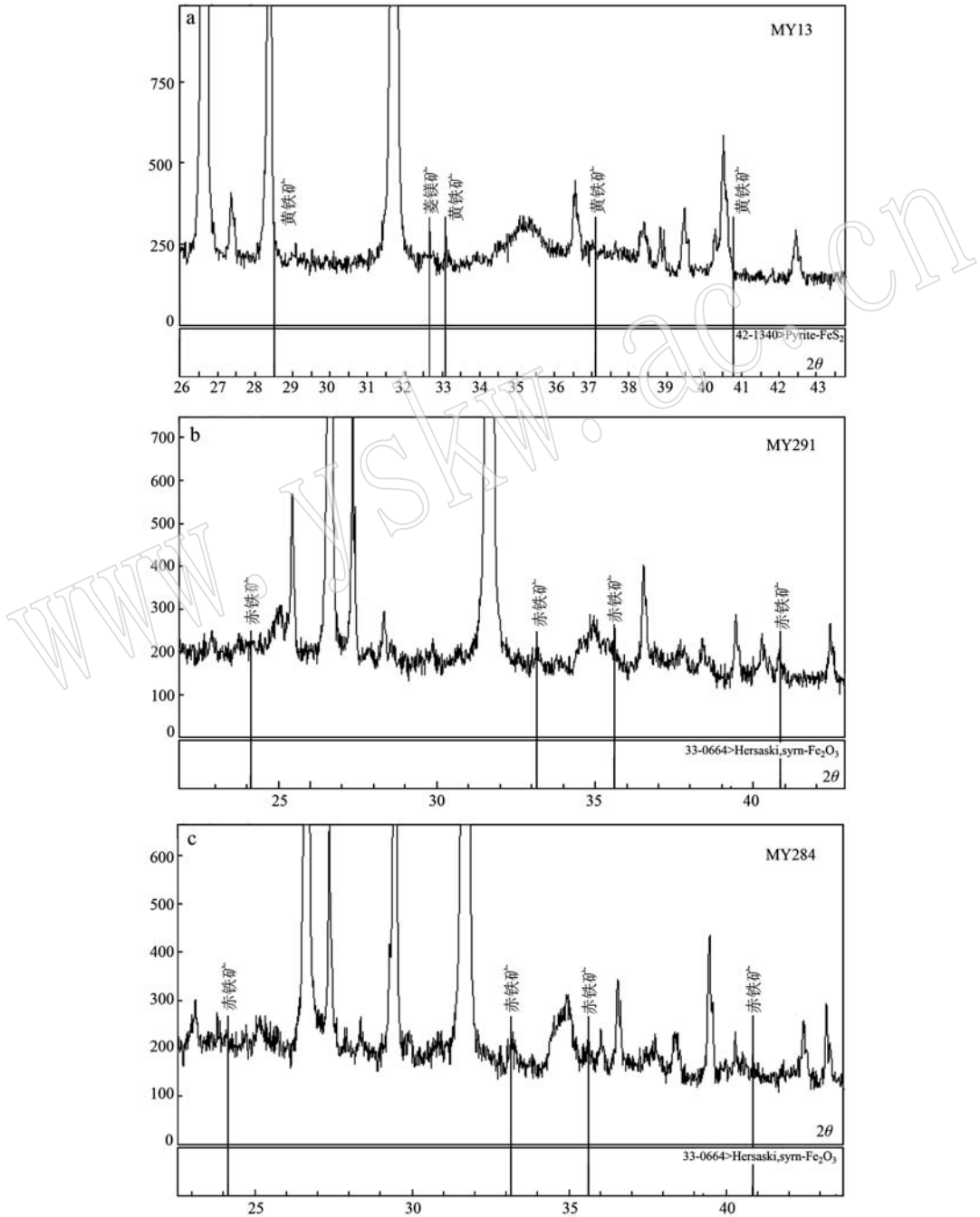


图 3 样品的 XRD 图谱

Fig. 3 The XRD spectra of samples

a—“绿钾”中黄铁矿峰特征; b、c—分别为两个“红钾”样品中针铁矿峰特征

a—the characteristics of pyrite peak in the “green potash” sample; b and c—the characteristics of hematite in those two “red potash” samples

少量的赤铁矿(图 3b、3c)和菱镁矿,其中一个“红钾”样品(MY284)还含有一定量的方解石。3个“绿钾”样品,除了 MY29 含有一定量的菱镁矿外,另外两个只含有石盐、钾石盐、石英和黏土矿物。

“绿钾”和浅黄色泥岩中黏土矿物主要由“似累托石”、伊利石和绿泥石组成。之所以称之为“似累托石”,主要是因为乙二醇饱和片 XRD 分析结果只

呈现了[001]衍射峰(代表的层厚为 25 Å),而其余整数倍 d 值峰很弱甚至并未出现。因此,认为其不是伊利石层和蒙脱石层严格按照 1:1 规则交替排列的典型累托石。在晶层中短程的伊利石层和蒙脱石层按 1:1 规则排列可形成[001]面单一峰而造成其他峰的缺失。“红钾”主要由伊利石和绿泥石组成(图 4)。

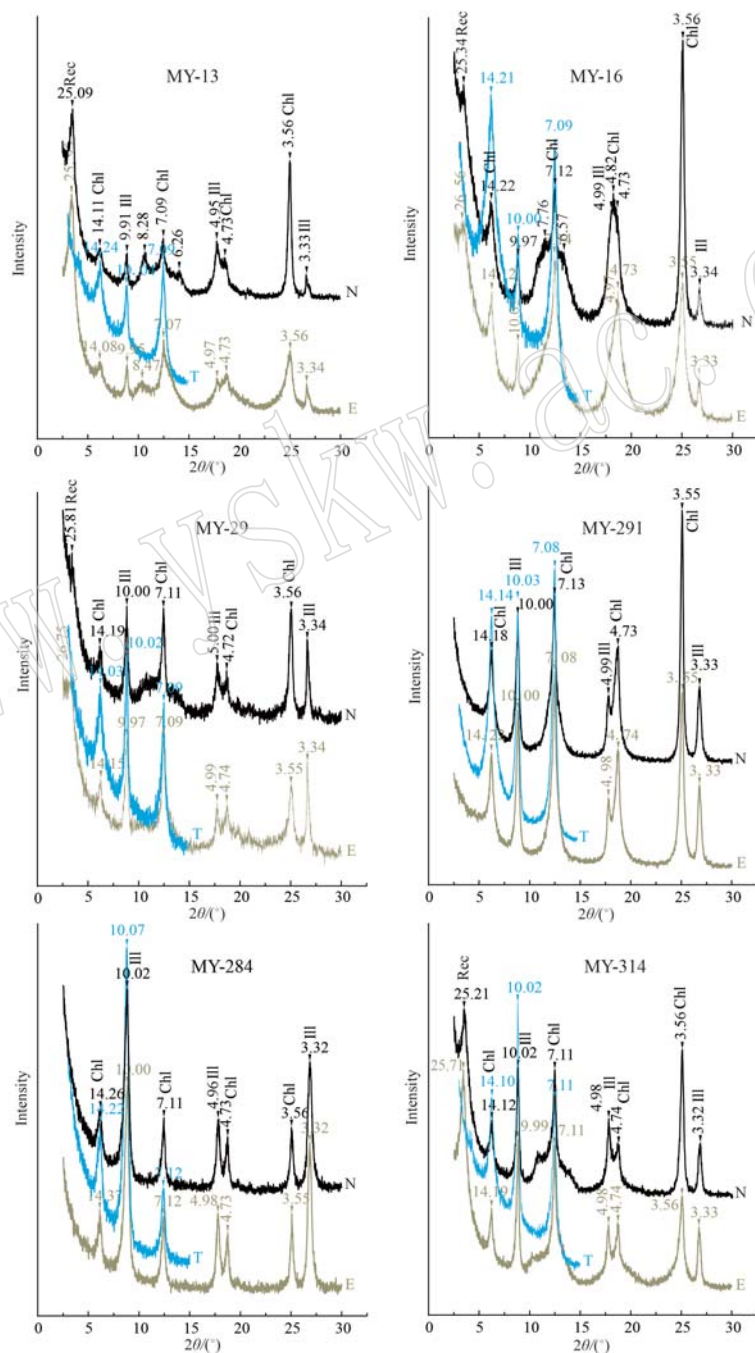


图 4 不同类型样品中黏土组分 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of clay minerals in different samples

N—自然风干片; T—高温片; E—乙二醇化片; Chl—绿泥石; Ill—伊利石; Rec—“似累托石”

N—natural sample; T—high temperature sample; E—ethylene glycolated sample; Chl—chlorite; Ill—illite; Rec—“pararectorite”

对于“绿钾”和浅黄色泥岩样品来说,“似累托石”含量占总黏土组分的 43%~72%;伊利石含量为 13%~23%,绿泥石含量为 15%~29%。对于两个“红钾”样品,伊利石含量分别为 32%和 79%;绿泥石含量分别为 68%和 21%(表 1)。

本文采用的伊利石结晶度指数为 1 nm 处的半峰宽(Kübler 指数)。浅黄色泥岩中伊利石结晶度为 0.224°Δ2θ;3 个“绿钾”中伊利石结晶度分别为 0.221、0.283 和 0.257°Δ2θ;两个“红钾”中伊利石结晶度分别为 0.327°Δ2θ 和 0.452°Δ2θ。

表 1 不同类型样品中各矿物组分含量及黏土矿物的相对含量

Table 1 The contents of minerals and relative proportions of clay minerals in different types of samples

样品号	样品类型	全岩矿物分析相对含量($w_B/\%$)								黏土矿物相对含量($w_B/\%$)			伊利石结晶度(°Δ2θ)
		石英	钾石盐	石盐	方解石	菱镁矿	黄铁矿	赤铁矿	黏土矿物	“似累托石”	伊利石	绿泥石	
MY13	浅黄色泥岩	21.6	5.6	24.6	—	0.2	0.6	—	47.4	72	13	15	0.224
MY16	“绿钾”	13.1	0.2	77.7	—	—	—	—	9.0	60	13	27	0.221
MY29	“绿钾”	15.3	6.7	41.3	—	12.0	—	—	24.7	43	28	29	0.283
MY314	“绿钾”	10.6	8.4	63.8	—	—	—	—	17.2	51	23	26	0.257
MY291	“红钾”	21.5	0.5	53.9	—	0.3	—	1.9	22.0	—	32	68	0.327
MY284	“红钾”	21.5	0.3	54.4	12.3	0.1	—	2.3	21.5	—	79	21	0.452

透射电镜分析结果表明,细粒黏土矿物为薄片状伊利石(图 5a),常呈规则多边形(图 5b),表现为典型的自生成因,与颜色较暗,晶体较厚和晶体不完整的碎屑伊利石完全不同(张有瑜等, 2015)。扫描

电镜图像显示,黏土矿物呈薄板状(图 5c)至细粒状(图 5d),与铝土矿中热液成因伊利石晶形相似(Wang *et al.*, 2021)。此外,从图 5 中可以看出,“绿钾”中伊利石晶形(图 5c)比“红钾”中伊利石晶形较

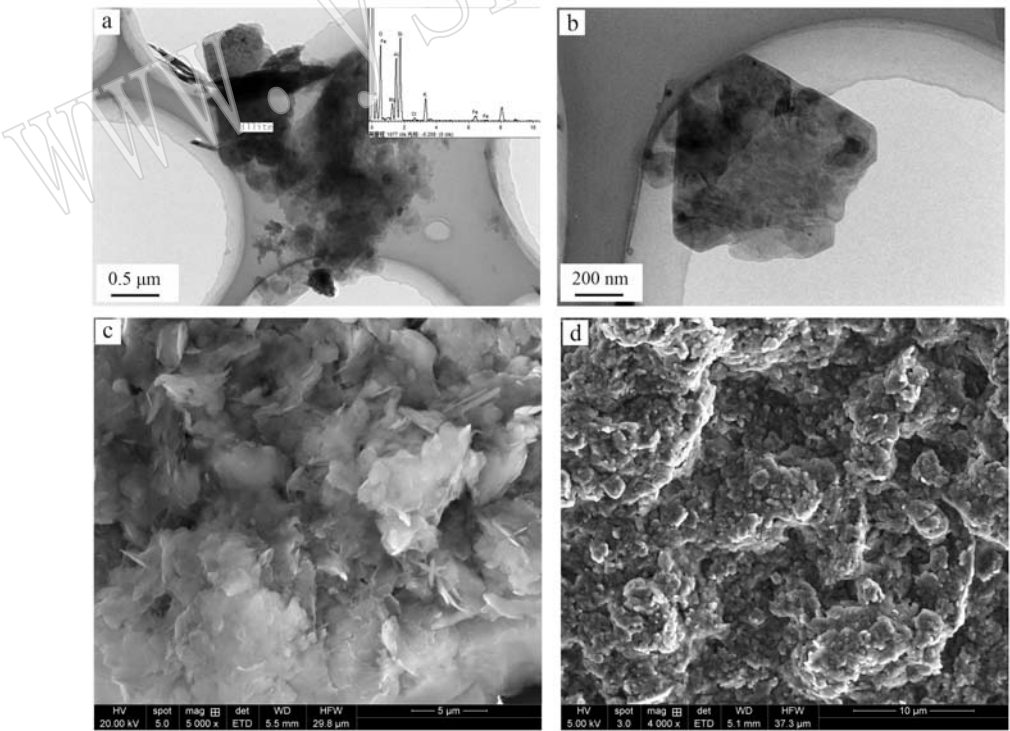


图 5 黏土矿物的 TEM 图像(a,b)和扫描电镜图像(c,d)

Fig. 5 TEM images (a, b) and SEM images (c, d) of clay minerals

a—细粒状伊利石及能谱图(MY16); b—六边形伊利石(MY16); c—“绿钾”中黏土矿物(MY27); d—“红钾”中黏土矿物(MY284)
a—fine-grained illite and EDS pattern (MY16); b—hexagonal illite (MY16); c—SEM image of clay minerals in “green potash” (MY27);
d—SEM image of clay minerals in “red potash” (MY284)

好,且颗粒更大。这与 Kubler 指数相一致,即 Kubler 指数越低,晶形越好。

2M₁ 多型伊利石在 3.72、3.20、2.98、2.86 和 2.79 Å 有峰的显示;1M_d 和 1M 多型则在 2.45、2.405

和 2.516 Å 有峰的显示 (Moore and Reynolds, 1989)。MY314 黏土组分非定向片的 XRD 谱图结果(图 6)显示,一些 1M_d、1M 和 2M₁ 多型的特征峰都有所表现,因此,样品中可能同时含有以上几种多型伊利石。

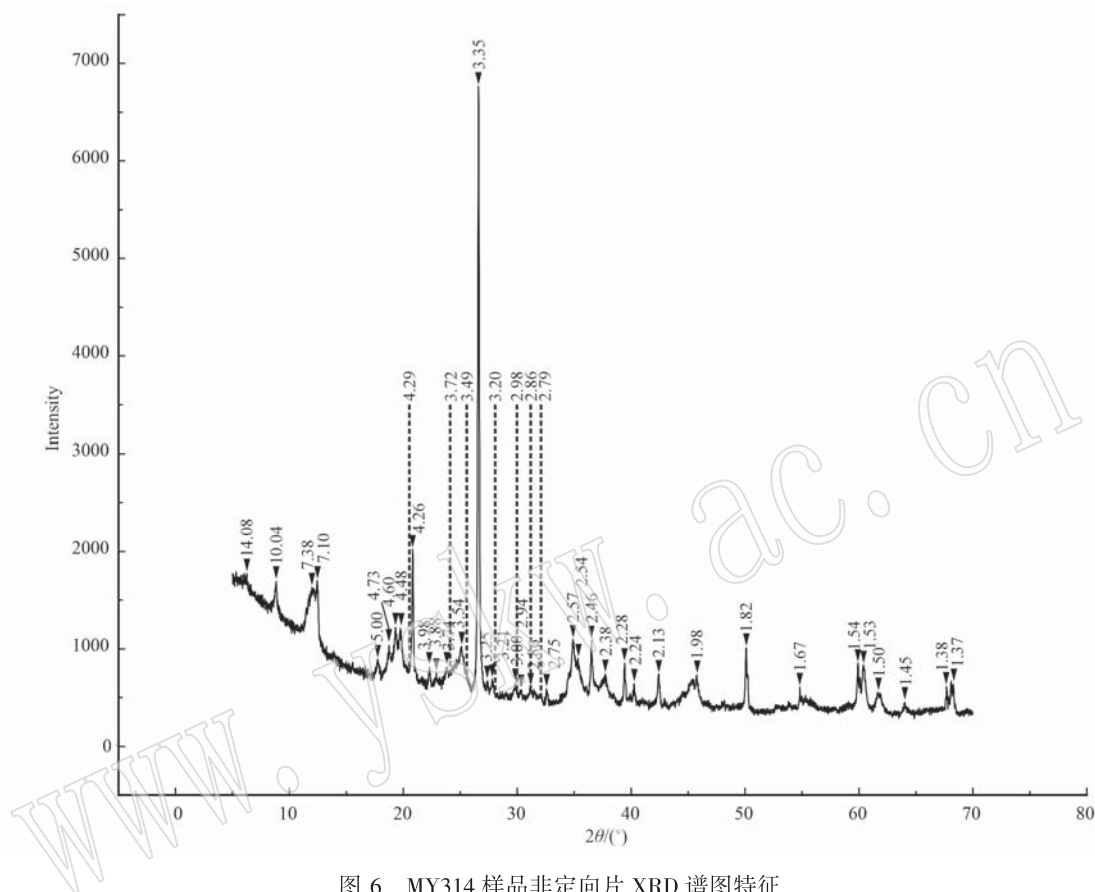


图 6 MY314 样品非定向片 XRD 谱图特征

Fig. 6 The XRD pattern of random-oriented clays from sample MY314

虚线为 2M₁ 多型伊利石特征峰位置 (Moore *et al.*, 1989), 图中峰值处数字为“面网”厚度, 单位为 Å

the stippled lines indicate diagnostic reflection of 2M₁ polytype illite (Moore *et al.*, 1989), peak numbers indicate interlayer thickness, unit is Å

5 讨论

5.1 “似累托石”的指示意义

Brackett 和 Williams (1891) 首次提出了累托石是一种有序的、2:1 型层状硅酸盐, 是由二八面体的云母层和二八面体的蒙脱石层按照有规律的交替性排列形成的 (Kodama, 1966)。累托石的出现一般表明当时的温度比成岩作用要高, 或形成于低温变质作用和热液环境中 (Środoń, 1999)。例如, 日本产出的热液型叶腊石-高岭石矿床中的含 Ca 累托石 (Matsuda, 1984); 湖北钟祥累托石矿的成矿温度约为 120℃ (张荣英等, 1987); 美国阿肯色州 Jeffrey 矿

场产出有热液成因的累托石脉 (Dietel *et al.*, 2015); 英格兰 Tulameen 盆地煤系地层中的累托石被认为是在热事件中由蒙脱石转化而来的 (Pevear *et al.*, 1980)。Tomita 和 Dozono (1972) 通过在高盐度和热液环境下的室内实验, 将绢云母转化为了累托石。因此, 在这种热液环境下, 累托石可由蒙脱石 (Brindley and Sandalaki, 1963; Shutov *et al.*, 1969) 和云母类矿物转化而来 (Tomita and Dozono, 1972; Tomita, 1977)。

虽然浅黄色泥岩和“绿钾”中“似累托石”并不是伊利石层和蒙脱石层严格按照 1:1 排列, 但 [001] 峰的出现表明在一定范围内伊利石层和蒙脱石层是按照 1:1 排列的, 它们的形成过程跟累托石相似。

勐野井钾盐矿床“绿钾”中含有水滑石、假六方双锥石英、磷灰石、六边形薄板状菱铁矿,李秀华等(1979)认为该矿物组合属于热液交代产物。盐类矿物较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值(Shen *et al.*, 2017b)、黄铁矿的电热性(曲懿华等, 1998)和较高的重金属元素(帅开业, 1987; Shen *et al.*, 2020)等证据都表明勐野井钾盐矿床受到了热液作用的影响。因此,勐野井钾盐矿床中的“似累托石”有可能是在这种热液环境下形成的。但“似累托石”跟碎屑岩的类型(颜色)出现了一定的对应关系:“绿钾”和浅黄色泥岩中产出“似累托石”而“红钾”中不含“似累托石”。“绿钾”和“红钾”中的黏土矿物所处位置基本相同(代表所经历的压力、时间和物质来源基本相同);两种类型碎屑物都处于高盐度环境中,都被钾盐脉充填,代表了流体是基本一致的。如果钾盐矿体受到热液改造的话,热液活动不可能只作用于“绿钾”和浅黄色泥岩而未作用于“红钾”。因此,我们认为热液活动可以促进累托石的形成,但并不是控制其形成的主要因素。

“绿钾”和“红钾”最直观的区别就是碎屑物的颜色。“绿钾”为灰绿色,而“红钾”为棕红色。与“红钾”相比,“绿钾”中 FeO 含量要比 Fe_2O_3 含量高(贾疏源, 1980),但 Al_2O_3 和 SiO_2 含量一致,认为“绿钾”的碎屑物源和“红钾”是一致的,但形成时所处的环境各异(贾疏源, 1980)。“绿钾”有机质含量远比“红钾”高(贾疏源, 1980),因此,“绿钾”应当是在还原条件和高浓缩富钾、镁的卤水环境下形成的(贾疏源, 1980)。这种高有机质含量的还原环境有利于微生物的活动,而微生物的存在会影响伊利石化。Kim等(2004)通过室内研究表明,微生物可以还原蒙脱石中 Fe^{3+} ,进而促进伊利石化。此过程在室温、一个大气压的条件下只需进行14天即可完成。而如果没有微生物的参与,此过程则需要在300至350℃、100 MPa的条件下进行4到5个月才能完成。Zhang等(2007)也通过室内实验证明嗜热金属还原细菌也可促进蒙脱石中 Fe^{3+} 的还原,从而造成蒙脱石的溶解和伊利石的形成。Vorhies和Gaines(2009)分析了美国犹他州Wheeler组含伊利石页岩中黏土矿物结构关系和氧同位素等,提出先存在的黏土矿物中 Fe^{3+} 被细菌还原、矿物发生溶解,并在一定条件下形成了自生的石英、方解石、黄铁矿和伊利石。因此,室内实验和野外实例都证明微生物可促进黏土矿物的伊利石化。

浅黄色泥岩中含有一定量的黄铁矿,这些黄铁矿很有可能是由硫酸盐还原细菌形成的。而黄铁矿中的铁则是由黏土矿物 Fe^{3+} 的还原形成的。Li等(2004)利用硫酸盐还原细菌对绿脱石进行的模拟实验表明,在硫酸盐存在的情况下, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 的比例(29%)是没有硫酸盐存在情况下(10%)的3倍左右。而作为对照,非生物过程(绿脱石和 Na_2S 反应)中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的比例只有2%(Li *et al.*, 2004)。在浅黄色泥岩中,硫酸盐还原细菌对黏土矿物中 Fe^{3+} 的还原作用大大增加。 Fe^{3+} 被还原、黏土矿物晶格遭到破坏的过程则会加快黏土矿物的伊利石化。

高有机质的酸性环境也会促进伊利石的形成。一些室内实验表明,特定的有机酸,例如草酸(Schumann *et al.*, 2013)、醋酸(Small, 1994)和乙二胺四乙酸(Golubev *et al.*, 2006),可以加速蒙脱石的伊利石化。江涛等(1989)通过论述表明,酸性环境下更容易形成累托石。

综合讨论,我们认为热液活动在某种程度上可以促进“似累托石”的形成,但在本次研究中并不是关键因素,因为在同样的热液环境下,“红钾”中并未产生“似累托石”。“似累托石”的形成还受控于氧化还原条件及相关的细菌活动。此外,除了热液环境,在较少的情形下,成岩作用也可形成累托石。而在微生物的作用下,可以大大加快成岩作用的进行。因此,勐野井钾盐矿床可能发生的情形有:①“绿钾”和浅黄色泥岩在热液活动和细菌活动共同作用下形成了“似累托石”,而在细菌活动较弱的“红钾”中仅由热液活动并未形成“似累托石”;②“绿钾”和浅黄色泥岩主要受细菌作用形成“似累托石”,而热液活动影响较小。

5.2 伊利石结晶度

伊利石结晶度(illite crystallinity, 简称IC)取决于晶体结构中离子或原子规则排列的延续状况,包括排列的有序度和在三维空间延续的程度(王河锦等, 1998)。结晶度越好,峰越窄,Kübler值越低。从结晶度指数来看,浅黄色泥岩和“绿钾”中伊利石Kübler值低于“红钾”中伊利石。因此,前两者伊利石结晶度好于后者。扫描电镜图像表明,“绿钾”中黏土矿物比“红钾”中黏土矿物晶形较好且颗粒更大(图5c、5d),这与结晶度指数指示相一致。

对于埋藏成岩和变质作用来说,温度和压力越高,更有利于伊利石的生长(即晶体变大、层数增

加)。因此,伊利石的结晶度可以反映成岩作用和变质作用阶段。根据 Blenkinsop(1988)的分类,成岩阶段 IC 值 $>0.4\Delta^{\circ}2\theta$ 、初级变质阶段(anchizone) IC 值介于 $0.215\sim 0.4\Delta^{\circ}2\theta$ 之间,即变质程度越高,结晶度越好, Kübler 值越低。很多学者利用伊利石结晶度指数来判断变质程度(Blenkinsop, 1988; Kübler and Jaboyedoff 2000; Jaboyedoff *et al.*, 2001)。但利用伊利石的结晶度指数来判断成岩和变质作用只是一种经验性的方法,且经常得到错误的结论,还需要结合其他的证据,例如有机质成熟度、矿物组合、地球化学等(Kübler and Jaboyedoff, 2000)。成岩和变质作用主要受温度和压力的控制,除了温度和压力外,时间、流体成分和原始物质组成等都可以影响蒙脱石向伊利石的转化。因此,用伊利石结晶度描述成岩-变质作用只适用于封闭环境下,而不适合开放体系。

如果按照上述分类,“红钾”样品的结晶指数(Kübler 值)介于 0.327 和 $0.452\Delta^{\circ}2\theta$ 之间,处于成岩阶段和近变质阶段之间。“绿钾”和浅黄色泥岩样品 Kübler 值介于 0.221 和 $0.283\Delta^{\circ}2\theta$ 之间,属于初级变质阶段的产物。苗卫良等(2013)对勐野井钾盐矿床中黏土矿物的研究也得到了相似的结论:一些样品中伊利石结晶度指示其形成于初级变质作用阶段。但钾盐矿体的埋深、“红钾”样品较差的结晶度都表明其未达到初级变质作用阶段。

除了温度和压力,原始物质组分、流体成分、物理化学条件等都可影响伊利石的形成。本次研究中所有类型样品物质来源相似、搬运沉积过程中气候条件相同、所经历的地质作用的时间也相同。因此,认为伊利石的结晶度也主要受到物理化学条件的控制,具体为氧化还原条件,即还原条件下的细菌作用大大促进了其他矿物的伊利石化,使得黏土矿物中伊利石层增加、膨胀层减少。同时,高有机物含量、较低 pH 值环境也促进了黏土矿物有序度的增加。

5.3 不同多型伊利石的形成及成因

1M 和 1M_d 型伊利石为成岩作用形成的,而大多数的 2M₁ 型伊利石为碎屑成因。但在某些情况下,2M₁ 型伊利石也为自生成因,例如,在初级变质阶段,1M_d 型伊利石会向 2M₁ 型转化(Hunziker *et al.*, 1986);阿尔卑斯山地区断层泥中 2M₁ 型伊利石远高于围岩中 2M₁ 型白云母含量,表明断层泥中大部分 2M₁ 型伊利石为自生高温成因(Zwingmann *et al.*, 2010)。高温流体/事变等活动都可促进 2M₁ 型伊利

石的形成(Torgersen *et al.*, 2014)。本次研究非定向片 XRD 谱图表明细粒黏土中可能同时含有 1M、1M_d 和 2M₁ 多型的伊利石。前面讨论结果表明,本次研究样品经历了广泛的热液作用,结合扫描电镜和透射电镜等结果,这些样品中存在的 2M₁ 型伊利石很可能属于自生成因。将来还可对这些黏土矿物进行年代学研究,一方面可以验证 2M₁ 型伊利石是否属于自生成因,另一方面则可得出热液活动的时间及历史。

6 结论

(1) 勐野井钾盐矿床中“绿钾”和浅黄色泥岩中黏土矿物主要由伊利石、“似累托石”和绿泥石组成;“红钾”中黏土矿物主要由伊利石和绿泥石组成;

(2) 氧化还原条件和细菌作用很可能是控制“绿钾”和浅黄色泥岩中“似累托石”形成的主要控制因素;

(3) 在还原环境中,高有机物含量、低 pH 值和细菌作用大大促进了其他矿物的伊利石化,并使得伊利石的结晶度显著提高。结合热液环境,很可能形成了自生 2M₁ 型伊利石。

致谢 感谢核工业北京地质研究院李婷在黏土矿物 XRD 分析、中国地质科学院矿产资源研究所于洪在黏土 TEM 分析测试过程中提供的大量帮助。感谢两位匿名审稿人提出的关键问题。

References

- Austin G S, Glass H D and Hughes R E. 1989. Resolution of the polytype structure of some illitic clay minerals that appear to be 1 Md[J]. *Clays and Clay Minerals*, 37(2): 128~134.
- Blenkinsop T G. 1988. Definition of low-grade metamorphic zones using illite crystallinity[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 6(5): 623~636.
- Brackett R N and Williams J F. 1891. ART. II. —Newtonite and recto-rite—Two new minerals of the kaolinite group[J]. *American Journal of Science*, 11~21.
- Brindley G W and Sandalaki Z. 1963. Structure, composition and genesis of some long-spacing, mica-like minerals[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 48(1~2): 138~149.
- Bristow T F and Milliken R E. 2011. Terrestrial perspective on authigenic

- clay mineral production in ancient martian lakes[J]. *Clays and Clay Minerals*, 59(4): 339~358.
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Yunnan Province. 1990. Regional geology of Yunnan Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~728(in Chinese with English abstract).
- Chen Tao, Wang Huan, Zhang Zuqing, *et al.* 2003. Clay minerals as indicators of paleoclimate[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 416~420(in Chinese with English abstract).
- Deng J, Wang Q, Li G, *et al.* 2014. Cenozoic tectono-magmatic and metallogenic processes in the Sanjiang region, southwestern China[J]. *Earth-Science Reviews*, 138: 268~299.
- Dietel J, Steudel A, Warr L N, *et al.* 2015. Crystal chemistry of Na-rich rectorite from North Little Rock, Arkansas[J]. *Clay Minerals*, 50(3): 297~306.
- Dong Juan, Gao Xiang, Fang Qinfang, *et al.* 2015. The characteristics of halite inclusions in the Mengyejing potash deposit, Yunnan Province, and their palaeoenvironmental significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(2): 227~236(in Chinese with English abstract).
- Fan Jianfu, Xiao Keyan, Sun Li, *et al.* 2013. Estimation of the potash resource using the method of metallogenic geological body volumes: A case study of Lanping-Simao Basin[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(5): 617~662(in Chinese with English abstract).
- Gao Xiang, Fang Qinfang, Yao Wei, *et al.* 2013. Genesis of the Mengyejing potash deposit in Lanping-Simao Basin, Yunnan, indication from the components of the deposit[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(5): 529~526(in Chinese with English abstract).
- Golubev S V, Bauer A and Pokrovsky O S. 2006. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17): 4 436~4 451.
- 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.
- Jaboyedoff M, Bussy F, Kübler B, *et al.* 2001. Illite “crystallinity” revisited[J]. *Clays and Clay Minerals*, 49: 156~167.
- Jia Shuyuan. 1980. The paleo-hydrological condition for forming “green potash” in the Mengyejing potash deposit [C]//Treatise of Potash Geological Research, 392~407(in Chinese).
- Jiang Tao and Liu Yuanjun. 1989. Rectorite[M]. Wuhan: Hubei Science & Technology Press, 1~340(in Chinese).
- Kim J, Dong H, Seabaugh J, *et al.* 2004. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction[J]. *Science*, 303(5 659): 830~832.
- Kodama H. 1966. The nature of the component layers of rectorite[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(7): 1 035~1 055.
- Kübler B and Jaboyedoff M. 2000. Illite crystallinity[J]. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 331(2): 75~89.
- Leloup P H, Lacassin R, Tapponnier P, *et al.* 1995. The Ailao Shan-Red river shear zone (Yunnan, China), tertiary transform boundary of Indochina[J]. *Tectonophysics*, 251(1~4): 3~84.
- Li M, Yan M, Wang Z, *et al.* 2015. The origins of the Mengye potash deposit in the Lanping-Simao Basin, Yunnan Province, Western China[J]. *Ore Geology Reviews*, 69: 174~186.
- Li Xiuhua and Liu Huayin. 1979. Talcs in Jiangcheng potash deposit, Yunnan[C]//The First Academic Symposium on Minerals, Petrologies, and Geochemistry, Sichuan Province, November(in Chinese).
- Li Y L, Vali H, Sears S K, *et al.* 2004. Iron reduction and alteration of nontronite NAu-2 by a sulfate-reducing bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(15): 3 251~3 260.
- Li Yongshou, Ma Haizhou, Miao Weiliang, *et al.* 2016. Ore-forming tectonic setting of the Mengyejing Formation potash deposits in Lanping-Simao Basin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 24(3): 17~24 (in Chinese with English abstract).
- Liao Zongting and Chen Yuekun. 2005. Nature and evolution of Lanping-Simao Basin prototype[J]. 33(11): 1 527~1 531 (in Chinese with English abstract).
- Matsuda T. 1984. Mineralogical study on regularly interstratified dioctahedral mica-smectites[J]. *Clay Science*, 6(3): 117~148.
- Miao Weiliang, Ma Haizhou, Zhang Xiyi, *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 Geoscientia Sinica*, 34(5): 537~546(in Chinese with English abstract).
- Moore D M and Reynolds Jr R C. 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals[M]. New York: Oxford University Press, 1~332.
- Morley C K. 2012. Late Cretaceous-early Palaeogene tectonic development of SE Asia[J]. *Earth-Science Reviews*, 115(1~2): 37~75.
- Pevear D R, Williams V E and Mustoe G E. 1980. Kaolinite, smectite, and K-rectorite in bentonites: Relation to coal rank at Tulameen, British Columbia[J]. *Clays and Clay Minerals*, 28(4): 241~254.
- 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, 1~120(in Chinese with English abstract).

- Schumann D, Hartman H, Eberl D D, *et al.* 2013. The influence of oxalate-promoted growth of saponite and talc crystals on rectorite: Testing the intercalation-synthesis hypothesis of 2:1 layer silicates[J]. *Clays and Clay Minerals*, 61(4): 342~360.
- Shen L, Liu C, Wang L, *et al.* 2017a. Degree of brine evaporation and origin of the Mengyejing potash deposit: Evidence from fluid inclusions in halite[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(1): 175~185.
- Shen L, Liu C, Zhao J, *et al.* 2020. The formation process of the Mengyejing potash deposit, Yunnan, China: Evidence from geochemical and petrological characteristics[J/OL]. *Geosciences Journal*, 1~15. <https://doi.org/10.1007/s12303-020-0042-7>.
- Shen L, Liu C, Zhao J, *et al.* 2017b. The remaking of the Mengyejing potash deposit in Yunnan, China: Evidence from Rb-Sr isotopic systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 876~886.
- 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).
- Shutov V D, Drits V A and Sakharov B A. 1969. On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica[J]. *International Clay Conference*, 1: 523~531.
- Small J S. 1994. Fluid composition, mineralogy and morphological changes associated with the smectite-to-illite reaction: An experimental investigation of the effect of organic acid anions[J]. *Clay Minerals*, 29(4): 539~554.
- Smith P F L, Stokes R B, Bristow C, *et al.* 1996. Mid-Cretaceous inversion in the northern Khorat Plateau of Lao PDR and Thailand[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 106(1): 233~247.
- Środoń J. 1999. Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27(1): 19~53.
- Tomita K. 1977. Experimental transformation of 2M sericite into a rectorite-type mixed-layer mineral by treatment with various salts[J]. *Clays and Clay Minerals*, 25(4): 302~308.
- Tomita K and Dozono M. 1972. Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron[J]. *Clays and Clay Minerals*, 20(4): 225~231.
- Torgersen E, Viola G, Zwingmann H, *et al.* 2015. Structural and temporal evolution of a reactivated brittle-ductile fault-Part II: Timing of fault initiation and reactivation by K-Ar dating of synkinematic illite/muscovite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 410: 212~224.
- Vorhies J S and Gaines R R. 2009. Microbial dissolution of clay minerals as a source of iron and silica in marine sediments[J]. *Nature Geoscience*, 2(3): 221~225.
- Wang H. 1985. *Atlas of the Palaeogeography of China*[M]. Beijing: Cartographic Publishing House, 1~85.
- Wang Hejin and Zhou Jian. 1998. On the indices of illite crystallinity[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 14(3): 395~405 (in Chinese with English abstract).
- Wang L, Liu C, Fei 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.
- Wang L, Liu C, Gao X, *et al.* 2014. Provenance and paleogeography of the Late Cretaceous Mengyejing Formation, Simao Basin, southeastern Tibetan Plateau: Whole-rock geochemistry, U-Pb geochronology, and Hf isotopic constraints[J]. *Sedimentary Geology*, 304: 44~58.
- Wang R, Wang Q, Uysal I T, *et al.* 2021. Mesozoic hydrothermal overprint on Carboniferous bauxite in China[J]. *Economic Geology*, 116(3): 787~800.
- Xu Jianxin. 2008. *Geochemistry and Genesis of Mengyejing Potash Deposits, Yunnan*[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaosong and Wu Jialing. 1983. Potash deposits in Mengyejing, Yunnan: A study of certain characteristics, geochemistry of trace elements and genesis of the deposits[J]. *Bulletin of Chinese Academy Geological Sciences*, 5(1): 17~36 (in Chinese with English abstract).
- Yan Maodu, Zhang Dawen and Li Minghui. 2021. New progresses on the potash deposits in the Simao and Khorat Basins: A synthesis[J/OL]. *Earth Science Frontiers*, doi: 10.13745/j.esf.sf.2021.1.40 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Qin, Qin Zhanjie, Wei Haicheng, *et al.* 2013. The ore-forming age and paleoenvironment of the Mengyejing formation in Jiangcheng, Yunnan Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(5): 631~637 (in Chinese with English abstract).
- Zhang G, Dong H, Kim J, *et al.* 2007. Microbial reduction of structural Fe³⁺ in nontronite by a thermophilic bacterium and its role in promoting the smectite to illite reaction[J]. *American Mineralogist*, 92(8~9): 1411~1419.
- Zhang Rongying, Wu Fangqi and Zhang Daihong. 1987. Rectorite in Permian politic rocks at Zhongnxiang, Hubei Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(3): 113~120(in Chinese with English abstract).
- Zhang Youyu, Liu Keyu and Luo Xiuquan. 2015. *Geochronology of Authigenic Illite: Principles, Methods and Applications*[M]. Beijing: Science Press, 1~360(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yanjun, Liu Chenglin, Zhang Hua, *et al.* 2015. The controls of paleotemperature on potassium salt precipitation in ancient salt lakes

[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(9): 2 751~2 756 (in Chinese with English abstract).

Zheng Mianping, Zhang Zhen, Yin Hongwei, *et al.* 2014. A new viewpoint concerning the formation of the Mengyejing potash deposit in Jiangcheng, Yunnan[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 35(1): 11~24 (in Chinese with English abstract).

Zwingmann H, Mancktelow N, Antognini M, *et al.* 2010. Dating of shallow faults: New constraints from the Alp transit tunnel site (Switzerland) [J]. *Geology*, 38(6): 487~490.

附中文参考文献

- 陈涛, 王欢, 张祖青, 等. 2003. 粘土矿物对古气候指示作用浅析[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 416~420.
- 董娟, 高翔, 方勤方, 等. 2015. 云南勐野井钾盐矿床石盐包裹体特征及古环境意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 34(2): 227~236.
- 范建福, 肖克炎, 孙莉, 等. 2013. 成矿地质体体积法预测钾盐资源量——以兰坪-思茅盆地为例[J]. *地球学报*, 34(5): 617~622.
- 高翔, 方勤方, 姚薇, 等. 2013. 云南兰坪-思茅盆地勐野井钾盐矿床物质组分对成因的指示[J]. *地球学报*, 34(5): 529~536.
- 贾疏源. 1980. 勐野井“绿钾”形成的古水文地质条件[C]//云南省地质局. 钾盐地质研究论文集, 392~407.
- 江涛, 刘源骏. 1989. 累托石[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1~340.
- 李秀华, 刘华银. 1979. 云南江城钾盐矿床中的滑石[C]//四川省矿物、岩石、地球化学学会首届学术报告会.
- 李永寿, 马海州, 苗卫良, 等. 2016. 兰坪-思茅盆地勐野井组钾盐矿床成矿构造背景[J]. *盐湖研究*, 24(3): 17~24.
- 廖宗廷, 陈跃昆. 2005. 兰坪-思茅盆地原型的性质及演化[J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 33(11): 1 527~1 531.
- 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, 1~120.
- 帅开业. 1987. 云南中新世地质构造演化与蒸发岩建造[J]. *现代地质*, 1(2): 207~229.
- 孙庆峰, Christophe C, 陈发虎, 等. 2011. 气候环境变化研究中影响粘土矿物形成及其丰度因素的讨论[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(2): 291~300.
- 王河锦, 周健. 1998. 关于伊利石结晶度诸指数的评价[J]. *岩石学报*, 14(3): 395~405.
- 许建新. 2008. 云南勐野井钾盐矿床地球化学与成因研究[D]. 西宁: 中国地质科学院研究生院青海盐湖研究所.
- 许效松, 吴嘉陵. 1983. 云南勐野井钾盐矿床特征、微量元素地球化学及成因讨论[J]. *中国地质科学院院报*, 5(1): 17~38.
- 颜茂都, 张大文, 李明慧. 2021. 思茅和呵叻盆地钾盐矿研究新进展和新认识[J/OL]. *地学前缘*, doi: 10.13745/j.esf.sf.2021.1.40.
- 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.
- 云南省地质矿产局. 1990. 云南省区域地质[M]. 北京: 地质出版社, 1~728.
- 张荣英, 吴方启, 张代红. 1987. 湖北钟祥二叠系泥岩中的累托石[J]. *矿物学报*, 7(2): 113~120.
- 张有瑜, 刘可禹, 罗修泉. 2015. 自生伊利石年代学研究——理论、方法和实践[M]. 北京: 科学出版社, 1~360.
- 赵艳军, 刘成林, 张华, 等. 2015. 古盐湖卤水温度对钾盐沉积的控制作用探讨[J]. *岩石学报*, 31(9): 2 751~2 756.
- 郑绵平, 张震, 尹宏伟, 等. 2014. 云南江城勐野井钾盐成矿新认识[J]. *地球学报*, 35(1): 11~24.