塔里木盆地西部古岩盐氯同位素分布特征 与找钾分析^{*}

谭红兵 ** 马海州 肖应凯 魏海珍 张西营 马万栋

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 塔里木盆地在晚白垩-第三纪地史发展过程中,曾与广海相通,多期海水的侵入和间断以 及适宜的构造、古环境条件使得其内部发育的两大次级盆地——北部库车及西南莎车盆地沉积厚 层岩盐,具备成钾的基本地质条件,一直被列为中国寻找古钾矿的重点地区.但由于该区岩盐普 遍贫 Br,使得经典的 Br × 10³/Cl 系数法找钾往往难以反映实际成盐情况.而对该盆地不同地区盐 矿点古岩盐氯同位素分析发现,莎车及库车产出的岩盐氯同位素分布明显不同,前者显著偏 负, 后者则全为正值.结合现有关于卤水、岩盐氯同位素研究数据,参考岩盐 Br × 10³/Cl 系数、卤水 水化学特征,证明δ³⁷Cl 值是贫 Br 地区指导找钾的一有效指标.运用这一指标推测,莎车盆地形 成岩盐的古卤水浓缩程度明显高于库车盆地,特别是莎车盆地西部的喀什坳陷δ³⁷Cl 值最为偏负, 推测当时成盐古卤水已浓缩到晚期阶段,可作为一找钾远景区开展更进一步调查研究.

关键词 塔里木盆地 氯同位素 古岩盐 古钾盐 沉积阶段

塔里木盆地位于新疆维吾尔自治区境内,面积 约 5.6×10⁴ km²,是我国最大面积的沉积盆地.晚三 叠世开始一直到中新世,在天山山前和昆仑山山前 发育两个硕大的前陆盆地——北部的库车盆地和西 南的莎车盆地(图 1).晚白垩世-早第三纪,由于古特 提斯海水多次反复出入莎车盆地,又通过阿瓦提峡 谷等渠道贯入库车盆地^[1,2],而燕山运动等前陆构造 活动使得盆地局部隆起或坳陷,分异出一系列更次 级坳陷^[3],把侵入的海水分离成许多封闭、半封闭海 湾、潟湖或盐湖^[4],从而成为我国重要的古岩盐发育 盆地.目前在库车盆地中、西部库车坳陷、拜城坳陷、 阿瓦提坳陷及莎车盆地西部喀什坳陷、南部民丰坳陷 等区域都可见有晚白垩世和第三纪(E₁~E₃)巨厚岩盐 出露或盐矿开采.而中生代以来与莎车盆地地质古环 境十分相似,均为古特提斯海水贯通,呈串珠状分布 的西部塔吉克、费尔干纳等盆地都已发现侏罗-白垩纪 地层产出的大型钾盐矿^[5].由此可见,塔里木盆地西 部成钾的地质条件基本具备^[6,7]:1)地史时期海水

²⁰⁰⁴⁻⁰⁴⁻¹⁵ 收稿, 2004-11-24 收修改稿

^{*} 中国科学院知识创新工程重要方向性项目资助(批准号: KZCX3-SW-137)

^{**} E-mail: tan72815@yahoo.com.cn



图 1 塔里木盆地西部古盐矿采样分布图 1. 吐孜玛扎; 2. 大宛齐; 3. 察尔齐; 4. 米斯坎塔克; 5. 盐水沟; 6. 盐山口; 7. 包孜敦; 8. 塔格拉克; 9. 盐山; 10. 阔什塔什; 11. 乌鲁克恰提; 12. 乌克莎鲁; 13. 塔什米里克; 14. 苦牙克西; 15. 苦牙克东

的反复入侵和间断带来了丰富的盐类物质,沉积有 巨厚岩盐; 2) 多级分异的台地型坳陷和边缘断陷盆 地提供了十分有利的成钾构造和保存条件: 3) 长期 干旱的古气候形成了持续蒸发的成盐环境.因此,我 国一直把库车及莎车盆地列为找古钾盐的重点地区. 可由于钾盐矿物极易溶于水, 地面存在机会很少, 仅 产于少数盐盆中,在石盐中的钾盐无论平面上和剖 面上都仅占有很小的份量,通常出现于厚大盐层中 某些完整旋回的中上部或顶部, 平面上分布干石盐 盆地发展后期,积蓄着浓缩卤水的坳陷范围内¹⁸¹.因 此在岩盐广布、面积巨大的塔里木盆地开展找钾工作, 必须充分利用代表性石盐样品地球化学信息,判断 清楚其形成时古卤水的蒸发浓缩阶段(或沉积中心). 但由于该区岩盐的形成及演化既非正常海相沉积模 式. 又不同于内陆盐湖沉积, 一些常用的经典找钾地 球化学指标, 如Br $\times 10^{3}$ /Cl系数等, 由于Br的区域贫 化而难以找到明显的成矿规律. 所以, 为了能在广袤 的沙漠盆地尽快找到有利的成钾远景区, 探索、寻找 适合该区地质特征的找钾指标,则是当务之急,

肖应凯⁹⁹对柴达木盆地盐湖的卤水蒸发析盐表

明,随着卤水不断蒸发浓缩,残余卤水³⁷Cl/³⁵Cl值越 来越小,相应的析出盐类矿物从石盐-钾石盐-光卤石 δ³⁷Cl值也越来越偏负.孙大鹏等^[10]曾对世界各地 60 多个古岩盐、古钾盐及现代盐湖岩盐单矿物进行了氯 同位素分布特征研究,发现不同蒸发浓缩阶段的岩 盐,氯同位素发生明显分馏,特别是从岩盐-钾石盐 岩-光卤石岩,³⁷Cl/³⁵Cl呈有规律的减小,即δ³⁷Cl值的 减小与蒸发浓缩程度呈较好的正比例关系.基于此, 笔者近几年在塔里木盆地找钾工作中,对其中的 16 个典型盐矿点(图 1)岩盐样品作了氯同位素及Br × 10³/Cl系数、水化学分析,发现其δ³⁷Cl值是贫溴地区 进行成钾远景区预测的一个有效指标,可以指导该 区找钾工作的深入开展.

1 氯同位素的分馏机理与测定方法

1.1 分馏机理

自然界氯同位素的分馏机理主要有两种:1)质 量歧视效应.在离子扩散、渗透等水体迁移过程中 ³⁵Cl和³⁷Cl的迁移速度因其质量差而有所不同,如在 扩散过程中³⁵Cl因质量轻而相对于³⁷Cl有较快的迁

236

移速度,在 Cl[·]迁移方向上³⁵Cl 逐渐富集而造成氯同 位素发生分馏^[111]; 2)键结合能差异.在蒸发岩沉积过 程中,因³⁷Cl 相对于³⁵Cl 有较大的键结合能,³⁷Cl 相 对于³⁵Cl总是优先进入盐类沉积物中^[12-16],从而使 得晚期阶段析出的岩盐或钾盐比早期阶段析出的岩 盐更为贫³⁷Cl,借此可用来示踪蒸发岩的沉积浓缩阶 段.

1.2 测定方法

由于氯在自然界多为离子键化合物存在,且³⁷Cl 和³⁵Cl在化合物中无价态和结构上的差异,这种简单 的地球化学行为使其产生相对较小的同位素分馏, 在自然界天然样品中氯同位素的变化范围仅在7‰左 右^[17,18].因此,如果测定精度不高,则误差往往会掩 盖其记录的真实地质信息,这也是限制氯同位素应 用的一个重要原因.我们在测定时首先在显微镜下 严格挑选十分纯净的石盐矿物颗粒,然后用高纯亚 沸水溶解之后(10 mg/mL),按Xiao等^[19]建立的基于 Cs₂Cl⁺的高精度氯同位素热电离质谱法测定.具体过 程为:首先将样品溶液通过 Ba²⁺型树脂除去干扰离 子 SO₄²⁻,再通过 H⁺型树脂除去所有阳离子,并将 Cl⁻ 转化成 HCl, 然后通过 Cs⁺型树脂生成 CsCl,最后将 生成的 CsCl 涂到平坦的在 3.0A 下加热去气的钽带上, 带上应事先涂入 2.5 μL 石墨悬浮液(80%体积乙醇 +20%体积水),才可涂入大约 10 μg CsCl,并与石墨 悬浮液混合后通入 1.0A 电流加热干燥,再装入 VG-354 热电离质谱计中测定(见表 1).所用标准为 Xiao等^[20]建立的ISL 354 NaCl标准物质,在保持和 样品测定条件相同的前提下经过 6 次重复涂样获得 其 37 Cl/ 35 Cl 平均值为 0.319256±0.000045. 按照下列 公式计算样品的 δ^{37} Cl(‰)值:

$$\delta^{37} \text{Cl} = [({}^{37} \text{Cl} / {}^{35} \text{Cl})_{\#_{\mathbb{H}}} - ({}^{37} \text{Cl} / {}^{35} \text{Cl})_{\pi_{\mathbb{H}}}]$$

× 1000/(${}^{37} \text{Cl} / {}^{35} \text{Cl})_{\pi_{\mathbb{H}}}$,

其中 $(^{37}Cl/^{35}Cl)_{\pi\pi} = 0.319256.$

岩盐及卤水中 Br 含量测定采用荧光素法, 即以 氯胺T 为氧化剂, 荧光素为发色剂. 在微酸性溶液中,

物选单二	ᅪᆄᆂ	地球化学特征			
构迫半九	目それ	岩盐 ³⁷ Cl/ ³⁵ Cl(2)	岩盐 ³⁷ Cl/‰	岩盐 Br×10 ³ /Cl	溶滤卤水 Br×10 ³ /Cl
	吐孜玛扎	0.319676 ± 0.000047	1.31	0.002	_
	大宛齐	0.319914 ± 0.000047	2.06	0.003	0.001~0.002
- - -	察尔齐	0.319438 ± 0.000037	0.57	0.007	—
库	米斯坎塔克	0.319502 ± 0.000034	0.77	0	0.010
车	盐水沟	0.320305 ± 0.000024	3.29	0	0.004~0.005
	盐山口东	0.319542 ± 0.000023	0.90	0.004	—
盆	盐山口西	0.319868 ± 0.000023	1.92	0.006	0~0.003
+#	包孜墩	0.319544 ± 0.000043	0.90	0	0.004~0.006
2 B	塔格拉克	0.319527 ± 0.000027	0.85	0.001	_
	盐山	0.319395 ± 0.000023	0.44	0	_
	平均	0.319671 ± 0.000033	1.30	0.002	0.002~0.004
	阔什塔什	0.319243 ± 0.000027	-0.04	0.006	—
莎	乌鲁克恰提	0.319150 ± 0.000017	-0.33	0.004	—
-	乌克沙鲁西	0.318974 ± 0.000030	-0.88	0.012	0.103
车	乌克沙鲁东	0.318890 ± 0.000027	-1.15	0.044	0.203~0.252
盆	塔什米里克	0.319074 ± 0.000030	-0.57	0.020	0.011~0.131
	苦牙克西	0.319112 ± 0.000033	-0.45	0.008	—
地	苦牙克东	0.319046 ± 0.000023	-0.66	0.025	0.011~0.016
	平均	0.319070 ± 0.000027	-0.58	0.017	0.075~0.100
海水	开始析出石盐			0.110	
析出	钾石盐阶段石盐			0.410	
石盐	光卤石阶段石盐			1.030	
い ま 市 "	" 巴主三派方苏伊卢北	长日, 海水长山工业粉捉引白	文志(71		

表 1 塔里木盆地西部调查盐点岩盐 δ^{37} Cl 值及 Br x 10^{3} /Cl 系数分析结果表 ^{a)}

a) 表中"—"号表示没有获得卤水样品;海水析出石盐数据引自文献[7]

Br 与荧光素反应生成四溴荧光素后用 751 型分光光 度计测定,误差小于 2%(含量 10⁻⁶)或误差小于 5%(含量 10⁻⁶);Cl⁻含量采用常规容量法测定,误差 1%以内.

2 氯同位素分布特征

从分析的 15 个盐矿点(图 2)岩盐 δ^{37} Cl 值看,最 明显的特征是塔里木西南莎车盆地所有样品 δ^{37} Cl 值 为负值.而令人难以置信的是,在库车盆地调查的 10 个盐点所有样品 δ^{37} Cl 值则全为正值(图 2),前者分布 范围为–1.15‰~–0.04‰,平均为–0.58‰;后者为 0.44‰~3.29‰,平均1.30‰.其值与岩盐及卤水中 Br ×10³/Cl 系数具有一定的对应关系(表 1,图 2).莎车 盆地岩盐 Br×10³/Cl 系数为 0.004~0.044,平均 0.017, 盐点附近溶滤卤水的 Br×10³/Cl 系数范围为 0.011~ 0.252, 平均为 0.075~0.125; 而库车盆地岩盐 Br× 10³/Cl 系数为 0~0.005, 平均 0.001, 溶滤卤水的 Br× 10³/Cl 值范围为 0~0.010, 平均 0.002~0.005. 尽管岩 盐或卤水中 Br 的含量很低, Br×10³/Cl 系数极小, 但 仍然可以反映出莎车盆地高于库车盆地的总体趋势, 即 δ^{37} Cl 值的明显偏负与岩盐或溶滤卤水中 Br× 10³/Cl 系数的增加相对应, 特别是已分析的所有岩盐 或溶滤卤水中莎车盆地喀什次级坳陷 Br×10³/Cl 系 数(0.044, 0.252)最高的乌克沙鲁盐点 δ^{37} Cl 值最小 (-1.15‰)(图 2). 计算 δ^{37} Cl 值与岩盐中 Br×10³/Cl 比 值的相关系数为 - 0.65(在 0.01 水平上检验是显著的), 可见 δ^{37} Cl 值的减小与 Br×10³/Cl 系数的增大具有一 定的相关性. 当然, 就 Br 含量而言, 所有岩盐分析样 品中 Br×10³/Cl 系数最高仅为 0.044, 一般小于 0.010, 而海水蒸发析出的石盐中 Br×10³/Cl 系数为 0.110~



图 2 塔里木西部库车与莎车盆地古岩盐 Br × 10^{3} /Cl 及 δ^{37} Cl 值分布图

1.030(表 1), 莎车盆地岩盐 Br×10³/Cl 系数普遍比海 水开始析出的石盐小近 1 个数量级, 而库车盆地则普 遍低 2~3 个数量级, 可见该区巨厚的岩盐层与极低 的 Br×10³/Cl 系数无法用正常海相沉积模式来解释, 再加上岩盐样品中极低含量 Br(普遍为 10⁻⁶)测定的困 难及较大的误差(5%), 使得 Br×10³/Cl 系数与 δ^{37} Cl 值变化趋势出现一定的偏差, 如仍依靠 Br×10³/Cl 系 数指导找钾, 则很难找到岩盐形成的地球化学分异 规律和获得令人信服的证据. 对比结果也表明, 只有 Br×10³/Cl 系数大于 0.010 的样品, 才与 δ^{37} Cl 值有较 好的对应.

3 找钾分析

从前面讨论的氯同位素分布特征可知, 莎车盆 地岩盐明显贫 ³⁷Cl, δ³⁷Cl 值小于 0; 而库车盆地则相 反, 岩盐δ³⁷Cl 值全偏正. 根据氯同位素的分馏机理, 对于蒸发沉积环境, 卤水蒸发浓缩程度越高, 析出的 岩盐越贫 ³⁷Cl. 莎车盆地与库车盆地最初的成盐物质 来源于同一海域——古特提斯海水, 氯同位素应该相 差不大, 而岩盐中出现明显差别, 只能解释为莎车盆

地的岩盐相对库车盆地沉积阶段较晚, 这与反应沉 积阶段的 $Br \times 10^3$ /Cl系数结论基本一致. 当然. 库车 盆地岩盐 δ^{37} Cl值的偏正可能还与成盐后期陆缘淡水 的混和有关系、因为根据对太平洋内部海水和长江 口接受陆缘淡水的海水氯同位素对比分析发现,长 江口海水相对太平洋内部海水略为偏正, 前者分布 范围为 0.46‰~0.85‰, 平均 0.63‰; 而后者则为 -0.53‰~0.60‰, 平均 0.02‰^[21]. 但就成钾条件而言, 不管是成盐古卤水浓缩程度不高, 还是陆缘淡水的 混和导致岩盐 δ^{37} Cl值偏正,都是不利于钾盐沉积的, 更何况淡水混合引起的Cl同位素分馏效应相对小得 多. 所以. 从 δ^{37} Cl值的分布特征及与Br × 10³/Cl系数 的对比关系可知, 莎车盆地岩盐的沉积阶段明显晚 于库车盆地、且受陆缘淡水的混和作用较弱、莎车盆 地喀什次级坳陷 δ^{37} Cl值最低,说明岩盐浓缩程度最 高, 从表 2 世界各地已知钾盐矿床及石盐矿床的 δ^{37} Cl值统计分析, 一般有钾石盐分布的矿床上下层 位岩盐的 δ^{37} Cl值小于-0.20‰(如察尔汗、马海盐湖), 钾石盐 δ^{37} Cl值则普遍小于-0.60‰, 而光卤石 δ^{37} Cl 值则通常小于-1.00‰.因此,从成盐古卤水的

地点	样品	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} \pm (2\sigma)$	δ^{37} Cl/‰
家尔江扑湖	白色石盐(深 0.7~0.8 m)	0.31912 ± 0.00004	-0.44
宗小八重吻	现代光卤石沉积	0.31882 ± 0.00006	-1.38
	白色岩盐	0.31914 ± 0.00004	-0.38
云南勐野井钾盐矿床	灰绿色钾石盐岩	0.31904 ± 0.00006	-0.69
	青灰色钾石盐岩	0.31898 ± 0.00004	-0.88
	粉红色钾石盐岩	0.31898 ± 0.00016	-0.88
西班牙 Navarra 盆地	红色钾石盐岩	0.31849 ± 0.00011	-2.41
	深红色钾石盐岩	0.31902 ± 0.00003	-0.74
	岩盐(下部石盐组合)	0.31958 ± 0.00005	1.00
	白色岩盐	0.31941 ± 0.00008	0.47
西班牙 Catalonia 盆地	粉红色岩盐	0.31945 ± 0.00006	0.60
	红色钾石盐岩	0.31913 ± 0.00005	-0.41
	光卤石岩	0.31887 ± 0.00006	-1.22
	岩盐(S-84)	0.31924 ± 0.00003	-0.06
白俄罗斯斯塔罗滨钾盐	钾石盐岩(S-83)	0.31880 ± 0.00017	-1.44
矿床	钾石盐岩(S-80)	0.31855 ± 0.00004	-2.22
	光卤石岩(S-79)	0.31843 ± 0.00017	-2.60
	石盐	0.31913 ± 0.00003	-0.21
马海盐湖卤水蒸发析盐	钾石盐(开始析出)	0.31891 ± 0.00003	-0.90
	光卤石(开始析出)	0.31864 ± 0.00002	-1.88

表 2 世界各地钾盐矿床不同盐类矿物氯同位素分布 a)

www.scichina.com

浓缩阶段分析, 莎车盆地西部的喀什坳陷δ³⁷Cl值大 部分小于-0.6‰, 是一明显找钾远景区, 这也可从前 人宏观地质特征的研究成果中得以证明^[22]. 而氯同 位素则从微观地球化学特征上反映更为明显, 目前 该区调查的 5 个盐点δ³⁷Cl值最高为-0.33‰, 最低 -1.15‰, 平均-0.73‰, 推测该区成盐古卤水已浓缩到 晚期或接近晚期阶段. 前已述及, 该区地史时期有钾 的物源供给, 因此周围或上下层位可能会有钾盐沉积.

4 结论与建议

(1) 塔里木盆地岩盐 δ^{37} Cl 值的正负与 Br × 10³/Cl 系数变化趋势总体一致, 但由于该区岩盐中 Br 含量普遍为 10⁻⁶ 数量级, 测定的误差等因素使得 Br × 10³/Cl 系数不能正确地揭示成盐古卤水当时的浓缩 阶段. 而相比之下, δ^{37} Cl 值却是贫 Br 地区指导找钾 的一个有效指标.

(2) 塔里木盆地岩盐中δ³⁷Cl 值明显表现为两种 特征,西南的莎车盆地所有盐矿点岩盐δ³⁷Cl 值偏负, 而北部的库车盆地则显著偏正.结合 Br×10³/Cl 系数 及前人资料分析,认为塔里木西南喀什次级坳陷古 岩盐形成时卤水浓缩程度最高,推测已浓缩到晚期 阶段,可划分为一找钾远景区.

(3)目前国内外古岩盐氯同位素分布特征的研究资料较少,如能对邻区相似地质环境条件的塔吉克等盆地已知钾盐矿床或成盐旋回进行对比分析,就有可能建立各沉积阶段的δ³⁷Cl 值对比标准,从而对莎车盆地,特别是喀什次级坳陷这一有利成钾远景区系统开展岩盐δ³⁷Cl 值及 Br × 10³/Cl 系数时空分布特征详细调查分析,找到该区当时古卤水的蒸发浓缩中心,最后发现钾盐沉积.

致谢 感谢韩凤清副研究员、高章洪研究员、孙爱德 博士在室内外工作中给予的大量指导和帮助.

参考文献

- 1 陈荣林. 塔里木盆地第三纪含盐系地质特征研究. 化工矿产地 质, 1996, 18(4): 276~282
- 2 张运东,宋建国,朱如凯.塔里木盆地西南坳陷上第三系沉积 相及岩相古地理特征.新疆石油地质,1999,20(2):124~126

- 3 蔡春芳,梅博文,马 亭,等.塔里木盆地流体-岩石相互作用 研究.北京:地质出版社,1997.8~15
- 4 马宝林, 温常庆. 塔里木沉积岩形成演化与油气. 北京: 科学 出版社, 1991. 114~123
- 5 孙宝生,刘增仁,王招明.塔里木西南喀什凹陷几个地质问题 的新认识.新疆地质,2003,21(1):78~84
- 6 钱自强,曲懿华,刘 群. 钾盐矿床. 北京: 地质出版社, 1994. 189~203
- 7 魏东岩. 试论钾盐矿床的成矿条件. 化工矿产地质, 1999, 21(1): 1~6
- 8 曲一华, 袁品泉, 帅开业, 等. 兰坪-思茅盆地钾盐成矿规律及
 预测. 北京: 地质出版社, 1998. 106~111
- 9 肖应凯.石墨的热离子发射特性及其应用.北京:科学出版社, 2003.174~238
- 10 孙大鹏,帅开业,高建华,等.氯化物型钾盐矿床氯同位素地 球化学的初步研究.现代地质,1998,12(2):229~234
- Philips F M, Bentley H W. Isotopic fractionation during ion filtration: 1. theory. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 1087(51): 683~695[DOI]
- 12 Vengosh A, Chivas A R, McCullonch M T. Direct determination of boron and chlorine isotopes in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry. Chem Geo, 1989, 79: 333~343
- 13 肖应凯,金 琳,刘卫国,等.大柴达木湖的氯同位素组成.科 学通报,1994,39(41):1319~1322
- 14 刘卫国,肖应凯,孙大鹏,等.柴达木盆地盐湖氯同位素组成 的初步研究.科学通报,1994,39(20):1918~1919
- 15 肖应凯,刘卫国,周引民,等. 盐湖卤水和盐类矿物的氯同位 素组成. 科学通报, 1996, 41(22): 2067~2071
- 16 Xiao Yingkai, Liu Weiguo, Zhou Yinmin, et al. Variations in isotopic compositions of chlorine in evaporation-controlled salt lake brines of Qaidam Basin, China. Chinese Journal of Oceanology and Liminology, 2000, 18(2): 169~177
- 17 刘卫国,彭子成,肖应凯.硼、氯同位素测定方法及地球化学研 究进展.地球科学进展,1998,13(6):547~554
- 18 牟保磊. 元素地球化学. 北京: 北京大学出版社, 1999. 216~218
- 19 Xiao Y K, Zhang C G. High precision isotopic measurement of chlorine by thermal ionization mass spectrometry of the Cs₂Cl⁺ ion. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992, 116: 183~192[DOI]
- 20 Xiao Y K, Zhou Yinmin, Wang Qingzhong, et al. A secondary isotopic reference material of chlorine from selected seawater. Chemical Geology, 2002, 182: 655~661[DOI]
- 21 肖应凯,周引民,刘卫国,等.海水的氯同位素组成特征.地质 论评,2002,48(增刊):264~270
- 22 郑绵平, 刘文富, 许德明. 我国的成盐时代和有利成钾地区的 探讨. 地质矿产研究, 1974, 1: 117~123