

川东北宣汉地区新型杂卤石钾盐矿的地球化学特征及其意义*

商雯君^{1,2}, 张永生^{1,2**}, 李 空³, 邢恩袁^{1,2}, 桂宝玲^{1,2}, 彭 渊^{1,2}, 赵海彤^{1,2}

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037;
3 中国人民武装警察部队黄金部队第五支队, 陕西 西安 710199)

摘要 新型杂卤石钾盐矿分布于川东北宣汉地区早-中三叠世蒸发岩层中, 以杂卤石碎屑不均匀的分布于石盐层为特征。笔者对 HC3 井新型杂卤石钾盐矿段进行连续取样, 并进行水溶化学实验, 根据其可溶部分的主量、微量元素特征发现: ① 溶液中的 (K+Mg)/Ca 值平均为 1.24, 略小于杂卤石中的 (K+Mg)/Ca 值 (1.27), 整体损失率为 2.36%, 远小于 CaSO₄ 组分在杂卤石中的含量 (48%), 表明杂卤石在石盐基质溶解形成的 NaCl 溶液中有较好的溶解度, 有利于溶采; ② Br×10³/Cl 值分布在 0.16~0.44, 显示新型杂卤石钾盐矿的蒸发阶段位于正常石盐阶段内, 整体较高, 蒸发阶段稳定无剧烈波动, 仅顶部出现快速淡化, 结合前人对杂卤石的成因研究, 笔者认为石盐层不具备形成杂卤石的条件, 杂卤石碎屑是一种“外来物”; ③ 含硬石膏碎屑中, (K+Mg)/Ca 值随着 Br×10³/Cl 值的增加而增高, 表明碎屑中的杂卤石的含量随成盐卤水浓缩程度的升高而增加。

关键词 地球化学; 杂卤石; 新型杂卤石钾盐矿; 矿床成因; 宣汉地区

中图分类号: P619.21¹

文献标志码: A

Geochemical characteristics of a new type of polyhalite potassium ore deposits in Xuanhan area, northeast Sichuan, and their significance

SHANG WenJun^{1,2}, ZHANG YongSheng^{1,2}, LI Kong³, XING EnYuan^{1,2}, GUI BaoLing^{1,2},
PENG Yuan^{1,2} and ZHAO HaiTong^{1,2}

(1 Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2 MNR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Beijing 100037, China; 3 No. 5 Gold Geological Party of CAPF, Xi 'an 710199, Shaanxi, China)

Abstract

The new type of polyhalite potassium ore deposits are distributed in the Early-Middle Triassic evaporative strata in Xuanhan area, northeast Sichuan. They are characterized by the uneven distribution of the polyhalite debris in the rock salt layer. In this paper, the main target strata of HC3 well was sampled continuously and tested by water. The major and trace elements of the soluble part of the new type of polyhalite potassium ore deposit have the following features: ① The average ratio of (K+Mg)/Ca in the solution is 1.24, slightly less than the ratio of (K+Mg)/Ca in the polyhalite (1.27), and the overall loss rate is 2.36%, far less than the content of CaSO₄ in the polyhalite (48%), indicating that the solubility of the polyhalites in the solution of NaCl dissolved by the halite matrix was good, which had a positive significance for solution mining. ② Br×10³/Cl ratios are in the range of 0.16 ~

* 本文得到四川盆地东北部钾资源综合调查评价 (DD20190172) 和重点含钾盆地富钾规律、战略选区与深部探测技术示范 (2017YFC0602806) 的联合资助

第一作者简介 商雯君, 女, 1990 年生, 博士研究生, 矿产普查与勘探专业。Email: swjun26@126.com

** 通讯作者 张永生, 男, 1963 年生, 研究员, 主要从事盐类矿床和“油钾兼探”研究。zys_601@126.com

收稿日期 2019-05-17; 改回日期 2020-03-03。张绮玲编辑。

0.44, imply that the new type of polyhalite potassium ore deposit was at the normal rock salt phase evaporation stage. The evaporation stage was stable without drastic fluctuation, with only quick desalination at the top. In combination with previous research on the origin of polyhalite, the authors hold that it was a kind of "foreign material". ③ The $(K+Mg)/Ca$ of the new type of polyhalite potassium ore deposit can indicate the proportion of polyhalite and anhydrite in the detritus, and its value tends to increase with the increase of the value of $Br \times 10^3/Cl$, indicating that the content of the polyhalite in the detritus increased with the increase of the degree of concentration of the brine.

Key words: geochemistry, polyhalite, new type of polyhalite potassium ore deposit, ore genesis, Xuanhan area

杂卤石是一种常见的含钾、镁、钙的硫酸盐矿物($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$),由德国化学家Stromeyer于1818年首次发现,通常出现在蒸发沉积岩序列(Stromeyer, 1818),是可溶性钾盐的重要替代资源。目前,在中国四川盆地发现大量杂卤石岩,主要呈透镜状、似层状或层状赋存于膏岩层中(黄宣镇, 1996),仅川东地区的杂卤石(折合 K_2O)远景资源量就超过百亿吨(金锋, 1989)。但由于杂卤石和硬石膏较难溶于水,加之四川盆地杂卤石岩大多埋深较深(目前仅农乐地区发现浅层杂卤石)、盆地构造复杂,使其难以开发,因此杂卤石长期仅作为寻找钾盐矿床的重要标志和线索,并未得到很好的利用。近期,在川东北宣汉地区的钻井中发现大量赋存于盐层中的碎屑颗粒状杂卤石,基于石盐易溶的特性,这类杂卤石可利用溶采法开采,具有较大的经济潜力。盐层中的杂卤石碎屑含量约20%,整体 $w(K)$ 高达10%,超过钾的工业品位,被定名为新型杂卤石钾盐矿(郑绵平等, 2018)。本文利用HC3井中新型杂卤石钾盐矿段的水溶化学主量、微量元素实测分析数据,探讨了杂卤石的可利用性和沉积阶段,并浅析其成因。

1 区域地质

1.1 四川盆地早-中三叠世成盐背景

三叠纪早期,随着扬子地块向北漂移与欧亚大陆聚合,周边山系和海隆陆续抬升,中部基地相对下降,四川盆地的雏形就此形成,在此过程中四川盆地总体上处于浅水海退环境,期间发生多次海退海进事件,形成了大量蒸发岩与碳酸岩的交互沉积层,分布面积约达 $1.8 \times 10^5 \text{ km}^2$ (郑绵平等, 2010),至中三叠世末,扬子地台与华北大陆拼接,四川盆地结束了海相沉积的历史(蔡克勤等, 1986),整个过程中,四川盆地经历了从广海盆地

相—台棚浅海相—局限海相—泻湖相—盐湖相—湖泊—三角洲—河流沉积的演化过程。早-中三叠世,局限盆地环境和干旱的气候使四川盆地沉积了厚达500~1700 m的膏盐层,杂卤石广泛分布其中(吴应林等, 1983;李亚文等, 1998;林耀庭等, 1998; 2004),共形成6个成盐期,分别是早三叠世嘉陵江组二段(T_1^2)、四段(T_1^4)、五段至中三叠世雷口坡组一段(T_2^1 - T_2^{1-1}),雷口坡组一段三段(T_2^{1-3})以及雷口坡组三段(T_2^3)、四段(T_2^4)等。主要含盐岩系地层为下三叠统嘉陵江组五段至中三叠统雷口坡组一段的底部(仲佳爱等, 2018),岩性以白云岩、石膏、盐岩为主,夹石灰岩、杂卤石。

研究区处于四川盆地的石膏-杂卤石沉积区(图1a)。

1.2 HC3井盐层特征

HC3井位于黄金口构造带付家山背斜(图1b),钻遇地层层序正常,开孔地层为侏罗系中统上沙溪庙组,完钻地层为下三叠统嘉陵江组嘉五段二亚段(未钻穿)。

该井钻遇盐岩主要层位为嘉陵江组嘉五段二亚段(T_1^{5-2}),雷口坡期未见石盐,盐岩有3层以上,厚度变化较大,由无色、暗红色、黑色石盐组成,晶体颗粒结晶较好。 T_1^{5-2} 埋深3430~3476.3 m,厚46.3 m,顶部为灰白色膏质盐岩与无色岩盐互层,与上覆地层雷一段底浅灰色含膏灰岩分层。中-下部分为新型杂卤石钾盐矿(石盐段岩芯外侧可见覆盖有黄色泥壳的杂卤石,可与硬石膏明显区分),累计厚度12 m,主要由石盐岩及杂卤石碎屑组成(图2)。

2 样品及测试方法

2.1 样品特征

样品为HC3井新型杂卤石钾盐矿,由四川达州市恒成能源(集团)有限责任公司提供。HC3井新型

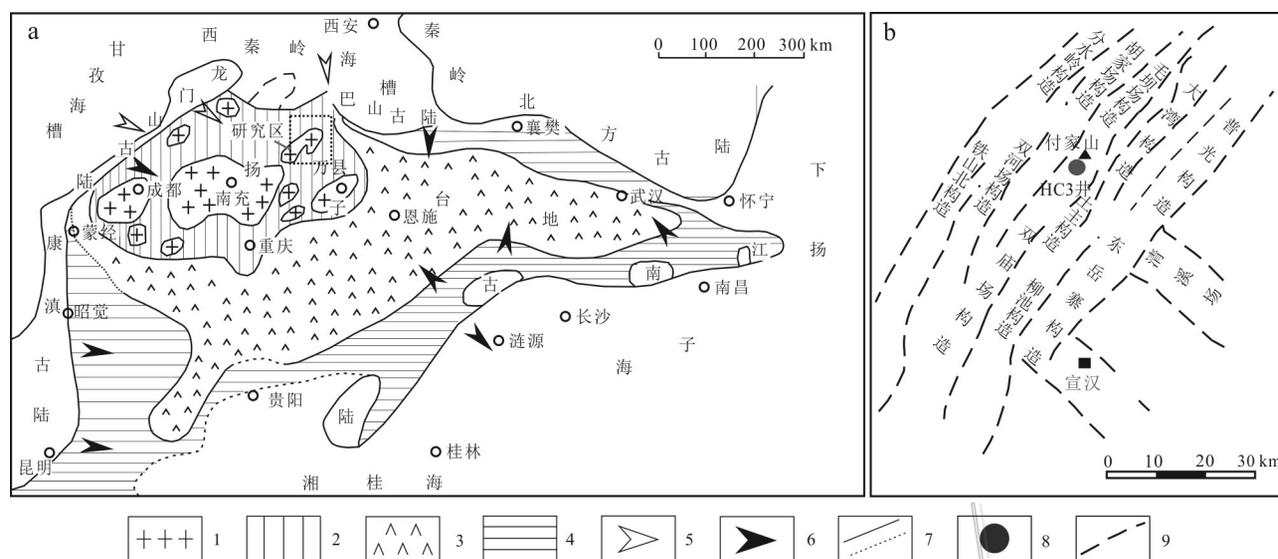


图 1 四川盆地早-中三叠世沉积特征(a,根据林耀庭,1995)和宣汉地区大地构造简图(b)

1—盐盆(体);2—石膏-杂卤石沉积区;3—石膏沉积区;4—碳酸盐岩、碎屑岩沉积区;5—海水补给方向;6—陆源补给方向;7—实测或推测的岩相界线;8—HC3井;9—断层

Fig. 1 Sedimentary characteristics of Sichuan basin (a, modified after Lin, 1995) and geotectonic schematic diagram of the Hanxuan area (b)

1—Salt basin (body); 2—Gypsum-polyhalite deposit area; 3—Gypsum deposit area; 4—Carbonate and clastic sedimentary areas; 5—The direction of seawater; 6—The direction of terrestrial water; 7—Measured or inferred lithofacies boundaries; 8—HC3 well; 9—Fault

杂卤石钾盐矿段主要由无色、暗红色、黑色石盐、杂卤石组成,含少量硬石膏,微量菱镁矿、黏土及石英。石盐基质主体部分为红色(图 3a),顶底板逐渐过渡为黑色(图 3b),厚分别为 1.0 m 和 1.15 m,向上(下)过渡为硬石膏岩,菱镁矿含量逐渐增加,有明显的变形揉皱现象。颜色较深的暗红色石盐基质含杂卤石碎屑成分较高,与红色较纯的石盐互层,部分杂卤石碎屑有定向排列的趋势,与地层倾向一致,表明在地层发生高角度倾斜的过程中,杂卤石碎屑颗粒已经存在于石盐层中。杂卤石碎屑呈粉屑状、蠕虫状、不规则团块状或条带状不均匀地分布于石盐基质中,碎屑含量超过 20%。杂卤石晶体直径变化较大(图 4a、b),未见与石盐交代,常见杂卤石交代硬石膏(图 4c、f),值得注意的是发现硬石膏交代并包裹杂卤石的现象(图 4c、d)。扫描电镜下,杂卤石与硬石膏不易区分,主要依靠能谱划分(图 4g、h)。

笔者对新型杂卤石钾盐矿每隔 20 cm 进行连续取样,并在杂卤石碎屑的含量或石盐特征发生明显变化部位加密取样,在新鲜面敲下大约 1 cm³ 大小的含杂卤石碎屑的石盐样品,共有 57 件样品进行水溶

化学实验。由于杂卤石碎屑的含量在石盐基质中的含量并不均匀,因此选择敲样的部位,其杂卤石碎屑的含量应大致等于这 20 cm 岩芯中(或杂卤石碎屑的含量和石盐特征发生明显变化的岩芯段)杂卤石碎屑在石盐基质中的平均含量。

2.2 测试方法

水溶化学实验在中国地质科学院盐湖资源与环境重点实验室完成,实验前将挑选样品磨成 200 目粉末,称重 1 g 加 50 ml 蒸馏水,充分搅拌,放置 12 个小时,定容 100 ml。

测试方法:溶液中的 Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺ 采用原子吸收分光光度法测量,Cl⁻ 采用硝酸银容量法滴定;Br⁻ 采用酚红比色法;碱度(HCO₃⁻、OH⁻、CO₃²⁻)使用容量法分析;SO₄²⁻ 利用氯化钡重量法。

3 实验结果

3.1 主量元素特征

溶液主要由 Na⁺ 和 Cl⁻ 组成(除 H⁺、OH⁻ 外),除此之外,还含有较高的 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 等离子,其

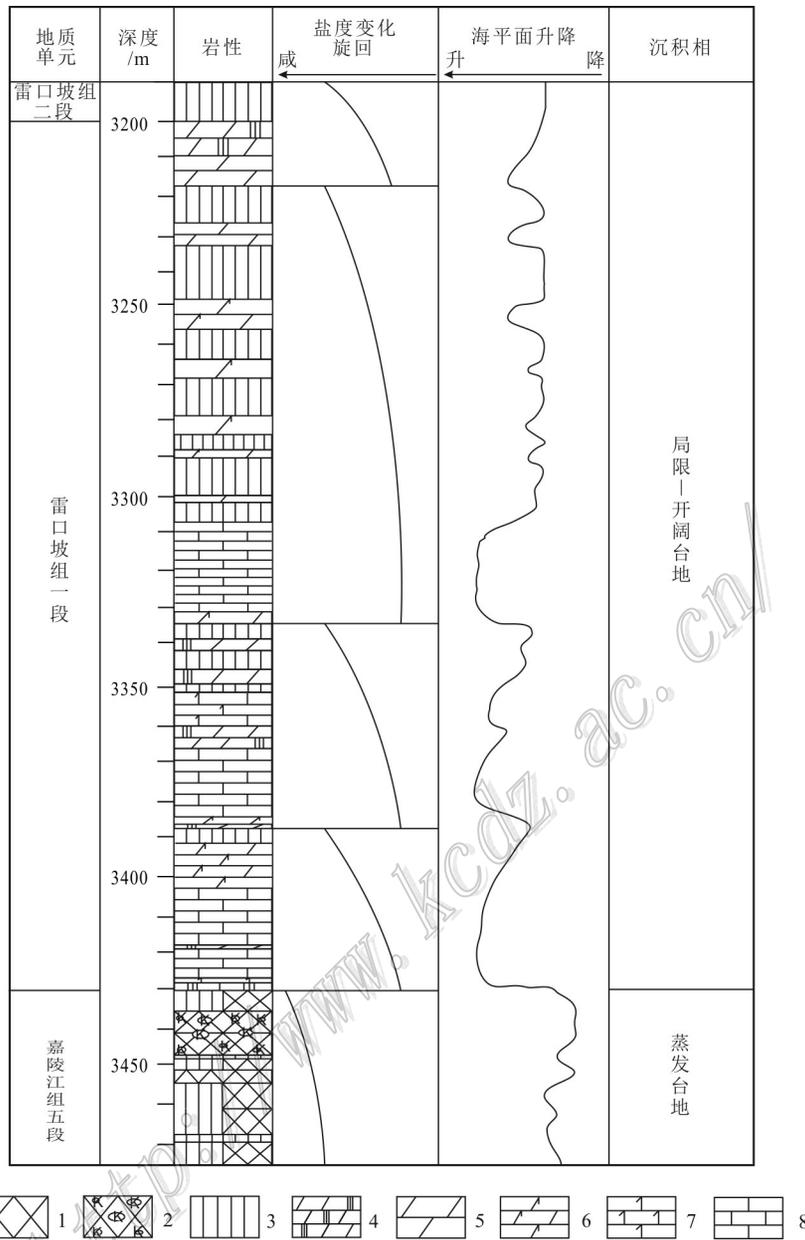


图2 HC3井嘉陵江组五段—雷口坡组一段岩性特征及新型杂卤石钾盐矿层特征

1—石盐岩;2—新型杂卤石钾盐矿;3—硬石膏岩;4—(含膏)膏质云岩;5—白云岩;6—含灰云岩;7—云质灰岩;8—灰岩

Fig. 2 Lithological characteristics of the 5th member of Jialingjiang Formation and the 1st member of Leikoupo Formation of HC3 well and characteristics of the new type of polyhalite potassium ore deposit

1—Halite; 2—The new type of polyhalite potassium ore deposit; 3—Anhydrite; 4—Gypsiferous dolomite; 5—Dolomite; 6—Calcitic dolomites; 7—Dolomitic limestone; 8—Limestone

中, $w(K^+)$ 最小值为 0.09%, 最大值为 7.9%, 平均为 3.31%; $w(Mg^{2+})$ 最小值为 0.07%, 最大值为 2.76%, 平均为 0.9%; $w(Ca^{2+})$ 最小值为 0.45%, 最大值为 5.80%, 平均为 3.66%; $w(SO_4^{2-})$ 最小值为 1.63%, 最大值为 32.64%, 平均为 14.67%; $w(HCO_3^-)$ 最小值为 0.13%, 最大值为 0.27%, 平均为 0.23% (表 1)。

K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 等离子体的平均含量较高, 而不溶物含量较低, 平均仅 5.48%, 表明溶液中溶解的硫酸盐较多, 平均可达 21.94% (忽略石盐晶格包裹体中的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子), 杂卤石或硬石膏等难溶硫酸盐在水溶化学实验过程中发生溶解。

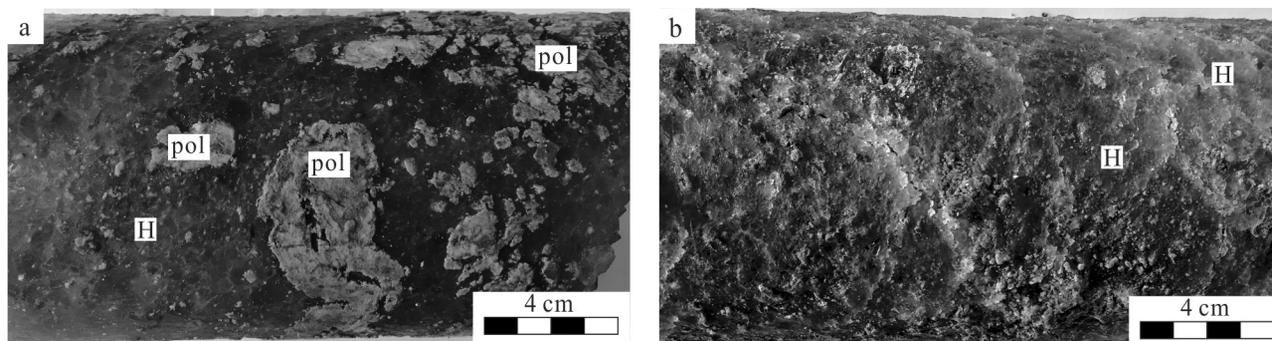


图3 新型杂卤石钾盐矿岩芯照片

a. 杂卤石赋存基质为“红盐”,样品埋深3441 m; b. 顶板黑色石盐,样品埋深3433 m

H—石盐; Pol—杂卤石

Fig. 3 Photos of the new type of polyhalite potassium ore deposit

a. The matrix in which polyhalite occurs as "red salt", at 3441 m; b. Roof black halite, at 3433 m

H—Halite; Pol—Polyhalite

3.2 溴氯特征

溴氯系数是判断卤水蒸发沉积阶段的重要地球化学指标,石盐矿物中的溴氯系数($\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$)常被用来反映盐湖卤水的浓缩程度和沉积阶段(刘群等, 1987; Walter et al., 1990; 林耀庭, 1995; Warren, 2006; Gupta et al., 2012; 王淑丽等, 2014),也常作为钾盐找矿的地化指标。溴几乎仅以氯的类质同象存在于氯化型矿物中,不含氯的碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐等矿物中几乎不含溴,忽略盐类矿物包裹体中含有的痕量溴以及盐类沉积物中的黏土可吸附的痕量溴(程怀德等, 2008),本文假设在新型杂卤石钾盐矿中,Br离子几乎全部存在于石盐晶格或包裹体中,硫酸盐的溶解不会增加溶液中的Br离子,但会影响溶液中离子的总量,导致Br偏小。

通过除去溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 校正石盐中Br的真实浓度,得到 $w(\text{Br}^-_{\text{校正}})$ 为 $90.26 \times 10^{-6} \sim 236.01 \times 10^{-6}$,平均 188.98×10^{-6} ; $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$ 分布在0.16~0.44之间,平均0.32,HC3井新型杂卤石钾盐矿段中的 $w(\text{Br}^-_{\text{校正}})$ 曲线与 $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$ 曲线相符(图5),说明实验和校正结果可靠,可以反映杂卤石位于正常石盐沉积阶段,尚未达到钾镁盐析出阶段,但整体较高,且个别样品已达钾盐析出阶段的底部(图5)。

4 讨论

4.1 新型杂卤石钾盐矿的可利用性

新型杂卤石钾盐矿的可溶成分为石盐、杂卤石

及少量硬石膏,其中石盐为易溶盐,杂卤石和硬石膏等硫酸盐为难溶盐。常温下,随着时间的增加,200目的杂卤石粉末在纯水中逐渐溶解,这个时间长达数天,其中Ca浓度随时间增加未有改变,基本维持在比较低的浓度水平上(安莲英等, 2004)。在纯水中,杂卤石溶解形成了难溶的石膏并包裹杂卤石团块,导致其不能继续溶解,这种现象称之为“枸溶性”,这也是造成产于膏岩层中杂卤石难以溶采的原因。而在新型杂卤石钾盐矿中,溶解的硫酸盐总量平均达21.94%,不溶物仅占5.48%,且溶液Ca浓度较高,表明杂卤石或硬石膏等难溶硫酸盐在石盐溶解形成的NaCl溶液中具有较高的溶解度。基于杂卤石($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硬石膏(CaSO_4)的组成元素,本文利用 $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值指示样品中溶解杂卤石和硬石膏的情况,杂卤石中 $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值为1.27,硬石膏溶解会降低溶液中的 $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值,反之,杂卤石溶解形成的Ca和 SO_4^{2-} 沉淀会增加溶液中的 $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值。实验结果表明溶液中的 $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值平均为1.24,略小于杂卤石中的 $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值,可能由于在本次水溶化学实验流程所制约的条件下,杂卤石溶解形成的Ca和 SO_4^{2-} 离子发生少量沉淀导致,整体损失率为2.36%,远小于 CaSO_4 组分在杂卤石中的含量(48%),新型杂卤石钾盐矿中杂卤石的整体溶解性较好,石膏沉淀较少。但杂卤石碎屑中杂卤石与硬石膏的占比并不同,尤其是HC3-24-3、HC3-24-6、HC3-24-7-1这几个样品, $(\text{K}+\text{Mg})/\text{Ca}$ 比值远小于

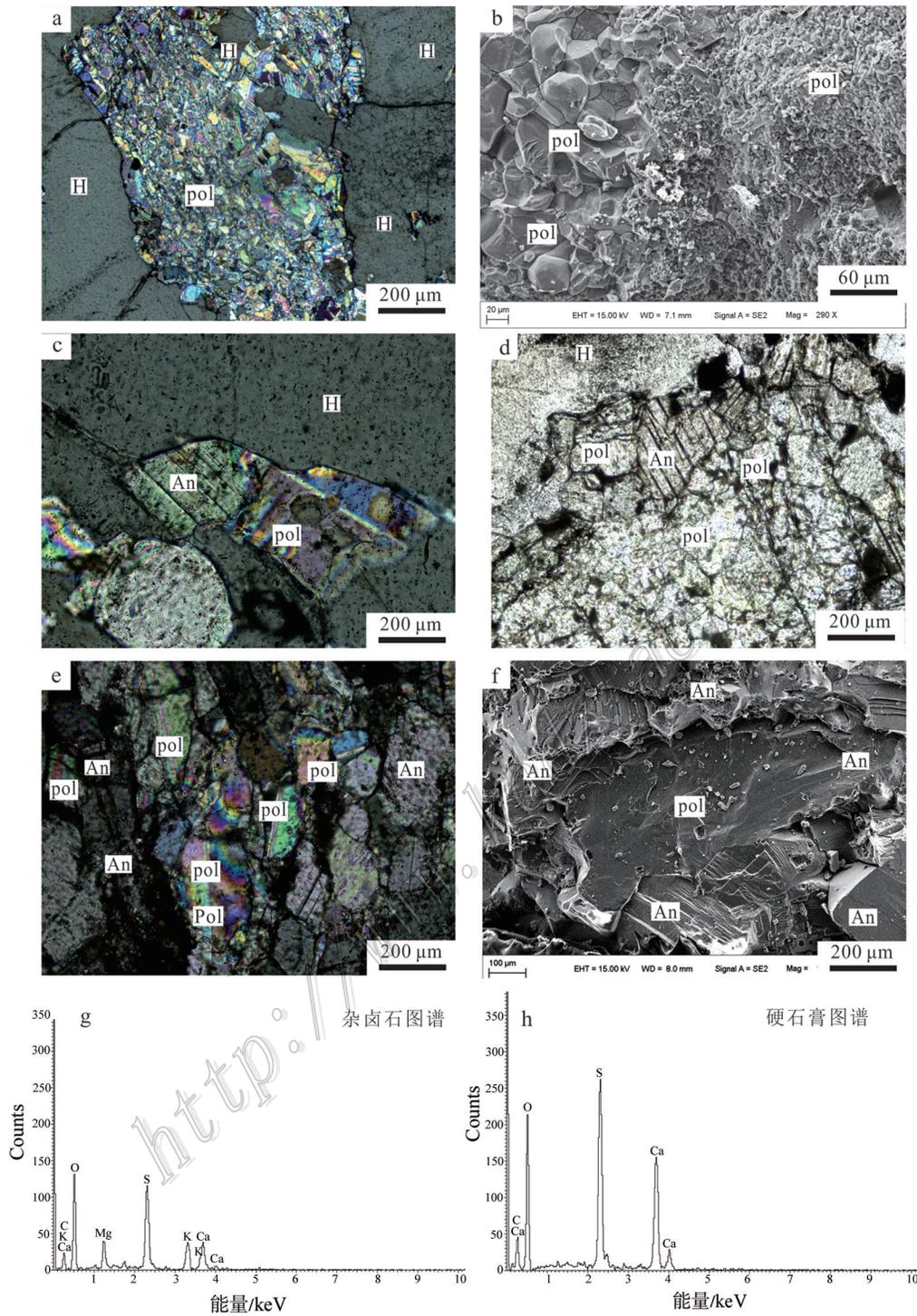


图4 杂卤石和硬石膏的交代特征

a. 石盐基质中的杂卤石团块(正交偏光下); b. 杂卤石颗粒大小不一致(扫描电镜下); c. 杂卤石团块边缘硬石膏和杂卤石互相交代(正交偏光下); d. 杂卤石团块边缘杂卤石交代硬石膏(偏光下); e. 杂卤石被硬石膏交代并被硬石膏包围(正交偏光下); f. 杂卤石被硬石膏交代并被硬石膏包围(扫描电镜下); g. 杂卤石图谱(扫描电镜中); h. 硬石膏图谱(扫描电镜中)

H—石盐; An—硬石膏; Pol—杂卤石

Fig. 4 Metasomatic features of polyhalite and anhydrite

a. Polyhalite mass in halite matrix (PLM); b. The inconsistent particle sizes of polyhalite (SEM); c. Metasomatism between anhydrite and polyhalite at the edges of polyhalite clumps (PLM); d. The polyhalide of aggregation edge metasomatism anhydrite (crossed nicols); e. Polyhalite replaced and surrounded by anhydrite (SEM); f. Polyhalite replaced and surrounded by anhydrite (SEM); g. Polyhalite spectrum (SEM); h. Anhydrite spectrum

H—Halite; An—Anhydrite; Pol—Polyhalite

表 1 HC3 井岩盐溶解化学分析结果

Table 1 Rock salt water soluble chemical composition of HC3 well

序号	样品编号	w(B)/%							w(B)/10 ⁻⁶		Br×10 ³ /Cl	水不溶物	(K+Mg)/Ca
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ³⁻	Br _{原始} ⁻	Br _{校正} ⁻			
1	HC3-24-5	31.98	0.13	0.09	3.02	48.81	9.31	0.22	80.00	91.71	0.16	7.50	0.08
2	HC3-24-6	38.48	0.14	0.07	0.76	58.20	2.16	0.22	100.00	103.46	0.17	2.02	0.39
3	HC3-24-7-1	29.50	0.09	0.08	3.20	45.75	7.85	0.15	80.00	90.26	0.17	14.39	0.06
4	HC3-24-7-2	37.90	0.25	0.09	0.45	58.23	1.63	0.23	120.00	123.28	0.21	3.00	1.55
5	HC3-24-8-1	34.99	1.09	0.34	1.26	52.98	6.14	0.15	120.00	131.83	0.23	3.28	1.29
6	HC3-24-8-2	31.48	1.85	0.69	3.14	49.71	10.60	0.23	140.00	167.69	0.28	5.82	0.87
7	HC3-24-9-1	36.19	1.00	0.29	1.03	55.79	4.33	0.23	160.00	171.82	0.29	1.71	1.61
8	HC3-24-9-2	28.49	3.00	0.93	4.24	46.31	15.17	0.34	160.00	209.64	0.35	5.11	1.01
9	HC3-24-10-2	31.39	1.76	0.45	3.84	50.96	10.14	0.18	160.00	191.32	0.31	3.37	0.60
10	HC3-24-11-1	28.19	2.24	0.70	3.98	44.88	12.89	0.21	160.00	200.05	0.36	8.74	0.78
11	HC3-24-11-2	32.29	1.74	0.46	3.18	52.21	8.08	0.21	180.00	208.50	0.34	3.28	0.74
12	HC3-24-12	31.09	2.05	0.59	3.86	49	11.87	0.17	180.00	220.97	0.37	6.69	0.72
13	HC3-24-13	33.00	1.82	0.44	2.96	53.12	7.92	0.13	180.00	207.54	0.34	2.19	0.80
14	HC3-25-1-1	26.19	4.20	1.60	4.54	40.41	21.40	0.29	140.00	205.97	0.35	4.56	1.36
15	HC3-25-1-2	27.40	2.76	0.87	5.06	43.64	16.03	0.20	140.00	186.47	0.32	8.70	0.75
16	HC3-25-2	28.39	2.09	0.61	4.88	44.89	13.66	0.26	140.00	178.34	0.31	20.34	0.58
17	HC3-25-3-1	31.78	2.29	0.68	3.44	49.53	11.34	0.16	160.00	194.91	0.32	3.74	0.91
18	HC3-25-3-2	31.79	2.30	0.61	3.76	50.43	10.75	0.20	160.00	194.22	0.32	2.36	0.82
19	HC3-25-4	29.49	2.80	0.86	4.16	45.23	15.12	0.26	160.00	208.33	0.35	6.67	0.94
20	HC3-25-5	29.90	2.69	0.82	3.84	48.65	12.69	0.23	160.00	200.68	0.33	1.93	0.97
21	HC3-25-6-1	31.50	2.28	0.64	2.86	51.15	9.61	0.26	180.00	213.40	0.35	1.39	1.12
22	HC3-25-6-2	29.90	2.57	0.79	3.46	47.76	12.28	0.22	160.00	198.31	0.34	2.34	1.04
23	HC3-25-6-3	29.79	2.85	0.89	3.90	46.66	14.14	0.23	160.00	205.15	0.34	3.99	1.02
24	HC3-25-7	28.19	2.62	0.85	4.86	45.78	14.06	0.24	160.00	206.80	0.35	6.80	0.75
25	HC3-25-8	29.29	2.53	0.84	4.54	48.64	13.07	0.26	160.00	203.15	0.33	4.47	0.79
26	HC3-25-9-1	31.84	2.26	0.62	3.38	50.97	9.99	0.24	180.00	215.54	0.35	2.98	0.92
27	HC3-25-9-2	29.99	2.65	0.81	4.14	48.28	13.53	0.24	160.00	203.48	0.33	3.24	0.89
28	HC3-25-10-1	31.69	2.28	0.66	3.06	51.32	9.91	0.23	160.00	190.79	0.31	1.58	1.04
29	HC3-25-10-2	31.00	2.70	0.80	3.10	50.08	11.11	0.24	160.00	195.00	0.32	1.34	1.22
30	HC3-25-11-1	27.59	3.60	1.09	4.24	43.27	16.90	0.26	160.00	216.48	0.37	1.96	1.18
31	HC3-25-11-2	29.30	3.40	1.05	4.00	45.79	15.21	0.13	140.00	183.70	0.31	2.45	1.15
32	HC3-25-12-1	29.89	2.8	0.92	4.04	46.26	15.26	0.28	140.00	182.53	0.30	4.5	0.99
33	HC3-25-12-2	25.49	5.4	1.6	4.2	41.1	20.59	0.23	140.00	205.94	0.34	3.07	1.76
34	HC3-25-13	24.79	5.6	1.62	4.4	40.21	21.91	0.22	140.00	211.32	0.35	2.21	1.73
35	HC3-25-14	30.99	2.6	0.84	3	48.21	12.34	0.22	160.00	197.53	0.33	2.82	1.24
36	HC3-25-15	20.39	6.7	2.14	4.78	32.37	26.82	0.24	140.00	236.01	0.43	6.94	1.95
37	HC3-26-2-1	24.49	5.2	1.42	4.68	39.67	20.99	0.24	140.00	207.50	0.35	4.76	1.49
38	HC3-26-2-2	14.7	7.7	2.76	5.58	22.77	32.64	0.22	100.00	195.69	0.44	14.02	1.95
39	HC3-26-4-1	25.59	4.2	1.18	4.6	40.38	18.5	0.26	120.00	168.40	0.30	6.67	1.24
40	HC3-26-4-2	26.19	3.5	0.88	3.92	42.51	14.88	0.26	140.00	182.86	0.33	7.08	1.20
41	HC3-26-5-2	25.49	4.2	1.14	3.92	42.34	15.03	0.26	140.00	185.55	0.33	6.86	1.46
42	HC3-26-6-1	33.49	2.8	0.42	1.62	54.26	5.43	0.26	180.00	201.18	0.33	0.07	2.37
43	HC3-26-6-2	28.59	4.1	1.12	3.52	44.83	15.55	0.24	140.00	185.50	0.31	0.15	1.59

续表 1
Continued Table 1

序号	样品编号	$w(B)/\%$							$w(B)/10^{-6}$		$Br \times 10^3 / Cl$	水不溶物	$(K+Mg)/Ca$
		Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$Br^-_{原始}$	$Br^-_{校正}$			
44	HC3-26-7	18	6.8	2.26	5.06	28.29	28.21	0.26	100.00	174.19	0.35	11.3	1.89
45	HC3-26-8-1	29.79	4.4	0.88	3.18	47.86	13	0.21	160.00	204.26	0.33	0.34	1.78
46	HC3-26-8-2	30.6	3.9	0.82	2.62	49.47	11.36	0.26	160.00	197.43	0.32	2.44	2.00
47	HC3-26-10	32.98	3.7	0.48	1.7	53.72	6.24	0.26	180.00	205.43	0.34	0.43	2.90
48	HC3-26-11-1	29.19	4.2	1.04	3.22	46.08	14.7	0.22	140.00	182.72	0.30	0.57	1.75
49	HC3-26-11-2	17	7.9	2.48	5.8	28.11	31.28	0.24	100.00	191.20	0.36	9.48	1.87
50	HC3-26-12	23.99	6	1.7	4.9	38.07	23.68	0.24	120.00	189.04	0.32	1.56	1.65
51	HC3-26-13	26.99	4.3	0.94	3.24	44.12	13.3	0.27	140.00	179.60	0.32	8.85	1.76
52	HC3-26-14	29.69	4.1	0.84	2.9	48.21	12.38	0.22	160.00	201.11	0.33	0.3	1.84
53	HC3-26-15-2	27.39	5.1	1.16	3.98	43.58	17.61	0.24	160.00	222.50	0.37	4.24	1.67
54	HC3-26-16	24.29	5.2	1.36	4.8	38.25	21.41	0.13	120.00	178.84	0.31	10.61	1.40
55	HC3-26-17-1	26.59	4	0.3	3.74	44.12	10.5	0.24	160.00	197.00	0.36	14.44	1.23
56	HC3-26-19	25.99	3.9	0.24	4.14	42.7	11.03	0.26	140.00	174.06	0.33	18.25	1.07
57	HC3-26-20	24.8	4.5	0.6	4.7	37.9	18.27	0.27	140.00	195.37	0.37	17.43	1.15
	平均	28.73	3.3	0.90	3.66	45.68	14.07	0.23	145.96	188.97	0.32	7.50	1.24

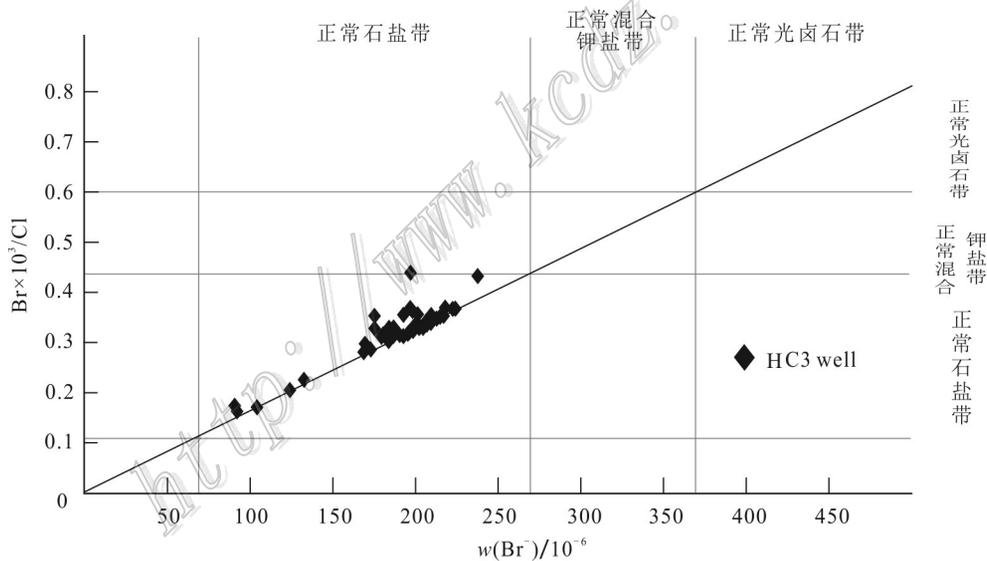


图5 新型杂卤石钾盐矿中 $w(Br)$ 与 $Br \times 10^3 / Cl$ 的关系图(底图数据来源于 Valyashko, 1956; Lin, 1995)

Fig. 5 The characteristics of $w(B)$ and $Br \times 10^3 / Cl$ of the new type of polyhalite potassium ore deposit (base map data after Valyashko, 1956; Lin, 1995)

1.27, 溶解的难溶组分主要为硬石膏。

基于杂卤石的溶解度大于硬石膏的原理, 笔者认为杂卤石-硬石膏(石膏)在 NaCl 溶液的溶解过程中, 溶液的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}/Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 体系如未达到 Ca (或 SO_4^{2-}) 饱和, 石膏可继续导致溶液中 Ca 远大于 K 、 Mg 含量; 反之, 当溶液的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、

Ca^{2+}/Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 体系超过 Ca (或 SO_4^{2-}) 饱和时, 则导致石膏沉淀, 杂卤石、硬石膏在 NaCl 溶液中的溶解情况还需要更进一步的实验研究。总之, 在新型杂卤石钾盐矿中, 其石盐基质溶解的产物本身就是杂卤石的良好溶剂, 可降低杂卤石碎屑在溶矿过程中因难溶发生沉淀而导致的损失率, 对溶采技术具

有一定的科学指导意义,但新型杂卤石钾盐矿是否具有较高的溶采回收率还需进一步的研究和实践证明。

4.2 新型杂卤石钾盐矿的沉积阶段及对杂卤石含量的影响

$w(\text{Br}^-)$ 曲线及 $\text{Br} \times 10^3/\text{Cl}$ 值曲线稳定平缓,卤水无明显淡化或浓缩的迹象,仅沉积后期 $w(\text{Br}^-)$ 及 $\text{Br} \times 10^3/\text{Cl}$ 值快速降低,表明此时盆地逐渐淡化直至顶板硬石膏层出现,石盐层在后期地质构造中没有发生明显层位上的变化。此外,通过 $w(\text{Br}^-)$ 、 $\text{Br} \times$

$10^3/\text{Cl}$ 值和岩芯特征的关系可以发现,新型杂卤石钾盐矿层底部“黑盐”中的 $\text{Br} \times 10^3/\text{Cl}$ 值特征稳定与“红盐”相似,但顶部“黑盐”的 Br 特征反映盆地逐渐淡化,表明石盐颜色与蒸发阶段无关(图 6),可能是由蒸发环境改变造成。除此之外,底部“黑盐”与“红盐”的杂卤石含量较高,顶部“黑盐”中的硬石膏占比较高,表明石盐颜色并不影响杂卤石碎屑中的成分,而卤水浓缩阶段对杂卤石碎屑的成分可能造成一定影响。

水溶化学结果显示,蒸发阶段较低时($w(\text{Br}^-) <$

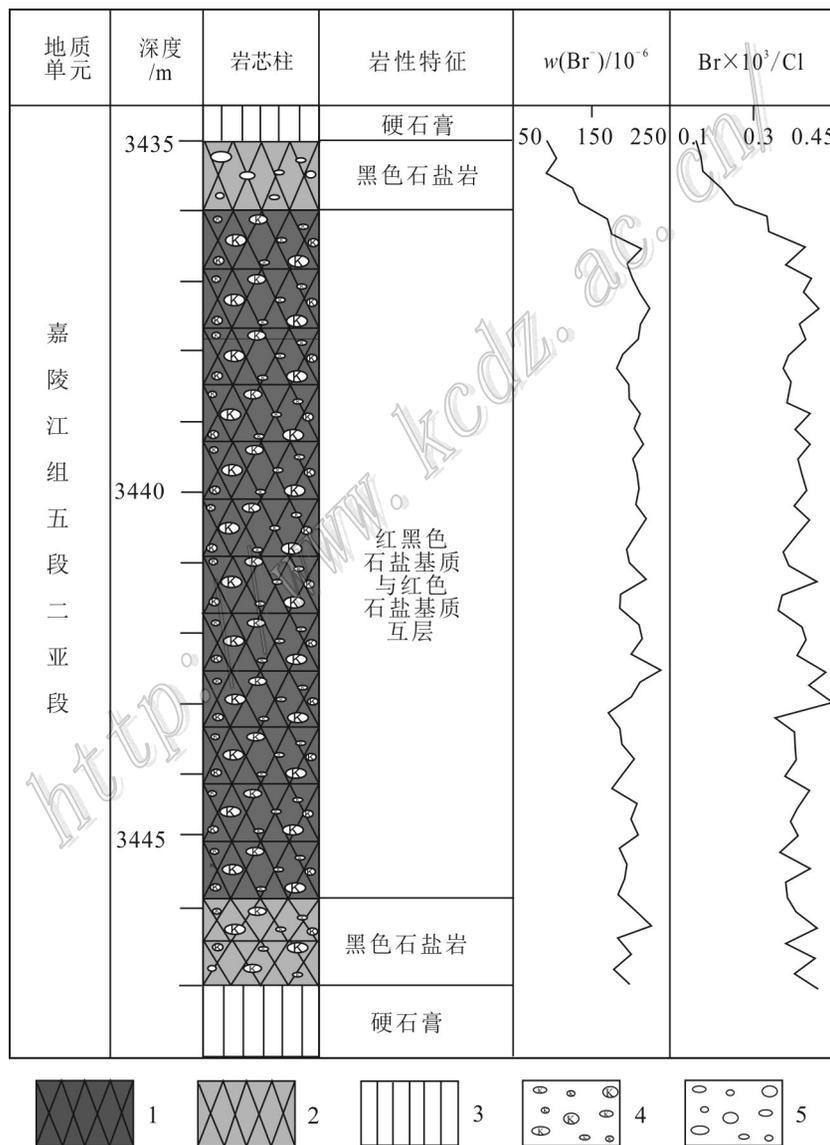


图 6 HC3 井新型杂卤石钾盐矿段岩芯柱状简图及 Br 特征

1—红色石盐岩;2—黑色石盐岩;3—硬石膏岩;4—杂卤石碎屑;5—硬石膏碎屑

Fig. 6 Core histogram and characteristics of Br from the new type of polyhalite potassium ore deposit in HC3 well

1—Red halite; 2—Black halite; 3—Anhydrite; 4—Clastic polyhalite; 5—Clastic anhydrite

100×10^{-6} ; $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl} < 0.20$), 碎屑中的硬石膏含量较多, 随着蒸发阶段的升高, 碎屑中杂卤石所占比例逐渐升高(图7), 可能由于盆地卤水对杂卤石-石膏碎屑的交代, 即随着卤水中K、Mg的不断富集, 造成碎屑中杂卤石含量的升高, 或在后期成岩过程中, 石盐释放的富K、Mg晶间卤水, 甚至钾镁盐在高温高压条件下交代碎屑中的硬石膏, 形成杂卤石。

4.3 新型杂卤石钾盐矿成因浅析

蒸发实验结果表明, 杂卤石可以在 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 H_2O 六元体系达到一定平衡时直接形成(韩蔚田等, 1982), 也可以由含K、Mg组分较高的浓卤水与石膏(硬石膏)等硫酸钙盐接触交代形成(Freyer et al., 2003; Wollmann et al., 2008; 2009; Wollmann, 2010)。前者称之为原生沉积型杂卤石, 后者为交代型杂卤石, 其中交代型杂卤石又可分为以下2种: ① 准同生交代型杂卤石, 即在石盐蒸发阶段后期, 继续浓缩而含K、Mg较高的浓卤水与较早沉淀的石膏(硬石膏)等硫酸钙盐发生反应形成的杂卤石(袁见齐, 1974); ② 后生交代型杂卤石, 富钾镁的卤水通过构造裂隙运移并与石膏(硬石膏)等硫酸钙盐接触发生交代作用而形成的杂卤石(袁见齐, 1974; 廖林志等, 1984)。

根据杂卤石的成因, 交代型杂卤石主要赋存于膏盐等硫酸钙盐中, 而石盐中形成杂卤石则需满足以下条件: 在石盐沉积过程中, 强烈的蒸发浓缩作用使卤水中的K、Mg离子逐渐富集, 此时富Ca流体的少量补给(达到杂卤石析出的范围)可以形成原生杂卤石, 过量补给则导致石膏的出现(赵德钧等, 1987)。这种类型的杂卤石往往出现在石盐层的中上部, 且厚度较薄、稳定、延伸远, 杂卤石质地较纯无

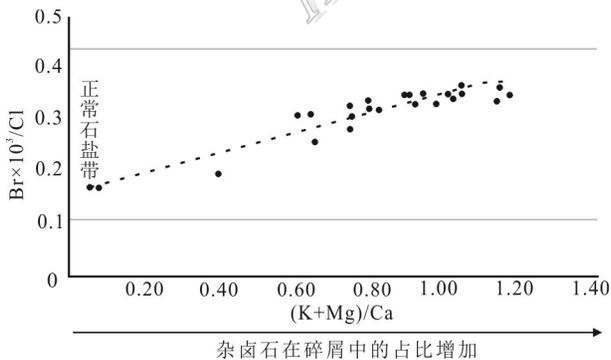


图7 杂卤石在碎屑中的含量与蒸发阶段的关系

Fig. 7 The relationship between the proportion of polyhalite in detritus and the evaporation stage

交代现象, 具有微层理或韵律结构, 是卤水持续蒸发浓缩的产物(袁见齐, 1974; 赵德钧等, 1987; 王弭力, 1982), 具有 $w(\text{Br}^-)$ 及 $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$ 持续增加的特征, 中国古近纪现代盐湖中可见此类型杂卤石, 如大汶口及潜江等地的膏盐盆地。在新型杂卤石钾盐矿中, 杂卤石呈碎屑颗粒状分布于整个石盐层中, 可见厚度较大的条带状杂卤石, 出现杂卤石交代硬石膏以及杂卤石被硬石膏交代并包裹的复杂交代关系, 与原生沉积型杂卤石的特征相差甚远, 且 $w(\text{Br}^-)$ 及 $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$ 比值分布稳定除顶部外没有明显变化, 不具备原生杂卤石的形成条件, 因此, 笔者认为新型杂卤石钾盐矿中的杂卤石并非在石盐沉积过程中形成。杂卤石常见被硬石膏交代并包裹的现象, 表明杂卤石曾被较淡流体甚至淡水溶解, 在成岩作用后显然不可能发生这种情况, 这点进一步佐证了新型杂卤石钾盐矿地球化学特征所得到的结论。此外, 这种杂卤石分布于石盐层中而非膏岩等硫酸盐矿物中, 也并非一般的交代作用形成, 是一种新类型成因的杂卤石矿。四川盆地尤其是盆地中部和东部地区存在大量与硬石膏互层的杂卤石, 笔者倾向于认为新型杂卤石钾盐矿中的杂卤石碎屑与该类型杂卤石同源。

综上, 笔者认为新型杂卤石钾盐矿的形成过程包括: 已经形成的未固结-半固结杂卤石-石膏层经历某种作用发生破碎, 并被较淡流体搬运(或原地堆积)进入成盐盆地, 最后被石盐胶结, 在此过程中, 碎屑中的石膏被盆地内的富K、Mg卤水或后期晶间富K、Mg卤水交代, 造成杂卤石的富集。

5 结论

(1) 在新型杂卤石钾盐矿中, 其石盐基质的溶解产物本身就是杂卤石良好的溶剂, 对新型杂卤石钾盐矿的溶采回收率及成本有正面影响。

(2) 新型杂卤石钾盐矿的石盐蒸发阶段不具备杂卤石形成的条件, 杂卤石碎屑不是在石盐沉积阶段形成的, 而是“外来物”。

(3) 杂卤石与硬石膏在碎屑中的含量受卤水蒸发阶段的影响, 富K、Mg流体交代碎屑中的石膏(硬石膏)形成杂卤石, 且蒸发阶段较低时 ($w(\text{Br}^-) < 100 \times 10^{-6}$; $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl} < 0.20$) 不利于硬石膏向杂卤石转化, 当卤水浓缩达到石盐沉积的上部, 有利于杂卤石的优化。

References

- An L Y, Yin H, Tang M L, Gu J and Yao L P. 2004. Study on the dissolving behavior of polyhalite in water[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(4): 108-110(in Chinese with English abstract).
- Cai K Q and Yuan J Q. 1986. Mineralization conditions and prospecting direction of Triassic sylvite in Sichuan Province[J]. *Chemical Geology*, (2): 1-9(in Chinese with English abstract).
- Cheng H D, Ma H Z, Tan H B, Xu J X and Zhang X Y. 2008. Geochemical characteristics of bromide in potassium deposits: Review and research perspectives[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(4): 399-408(in Chinese with English abstract).
- Freyer D and Voigt W. 2003. Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts[J]. *Monatshefte für Chemie*, 134: 693-719.
- Gupta I, Wilson A M and Rostron B J. 2012. Cl/Br compositions as indicators of the origin of brines: Hydrogeologic simulations of the Alberta Basin, Canada[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 124(1-2): 200-212.
- Han W T, Gu S Q and Cai K Q. 1982. On the formative conditions of polyhalite in the six-component system K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O [J]. *Chinese Science Bulletin*, 27: 362-365(in Chinese with English abstract).
- Huang X Z. 1996. The first polyhalite deposit of China[J]. *Yunnan Geology*, 15(1): 52-61(in Chinese with English abstract).
- Jin F. 1989. Enlightenment to China from the exploitation and utilization of the resources of halite abroad[J]. *Chemical Mining Technology*, (3): 31-34(in Chinese).
- Li Y W, Cai K Q and Hai T W. 1998. Origin of potassium-rich brine and the metamorphism of Triassic evaporites in Sichuan Basin[J]. *Geoscience*, 12(2): 73-79(in Chinese with English abstract).
- Liao Z L, Huang F H, Liu Q C and Hu C S. 1984. The characteristics and origin of polyhalite in gypsum-anhydrite deposits in Longui area, eastern Sichuan[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, (1): 94-101(in Chinese with English abstract).
- Lin Y T. 1995. Geochemical behaviour of bromine and its application to prospecting for potash resource in Sichuan[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 17(3): 175, 181(in Chinese with English abstract).
- Lin Y T and Yin S M. 1998. Distribution, genesis and significance of shallow-seated polyhalite ore in Quxian, Sichuan[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 18(2): 121-125(in Chinese with English abstract).
- Lin Y T and He J Q. 2004. The Characters and genies meanings of the shallow polyhalite potash deposit in Huaying mountain, Sichuan[J]. *Chemical Mineral Geology*, 26(3): 145-149(in Chinese with English abstract).
- Liu Q, Chen Y H, Li Y C, Lan Q C, Yuan H R and Yan D L. 1987. China Mesozoic and Cenozoic terrigenous clastic-chemical rock type salt deposits[M]. Beijing: Science and Technology Press. 14-15, 52(in Chinese).
- Peng D H, Ma H Z, Tang H B, Yu J X and Zhang X Y. 2008. Geochemical characteristics of Bromide in potassium deposits: Review and research perspectives[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(4): 399-408(in Chinese with English abstract).
- Stromeyer F. 1818. De Polyhalite, nova e salium classe fossilium specie[A]. In: *Göttingische gelehrte Anzeigen: unter der Aufsicht der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften*, Stück[C]. 209(31): 2081-2084.
- Valyashko M G. 1956. Geochemistry of bromide in the processes of salt deposition and the use of the bromide content as a genetic and prospecting tool[J]. *Geochemistry USSR*, (6) : 570-587.
- Walter L M, Stueber A M and Huston T J. 1990. Br-Cl-Na systematics in Illinois basin fluids: Constraints on fluid origin and evolution[J]. *Geology*, 18(4): 315-318.
- Wang M L. 1982. The geological significance of polyhalite in depression Q[J]. *Geological Review*, 28(1): 28-37(in Chinese with English abstract).
- Warren J K. 2006. *Evaporites: Sediments, resources and hydrocarbons*[M]. Berlin-Heidelberg: Springer Verlag.
- Wang S L and Zheng M P. 2014. Discovery of Triassic polyhalite in Changshou area of East Sichuan Basin and its genetic study[J]. *Mineral Deposits*, 33(5): 1045-1056(in Chinese with English abstract).
- Wollmann G, Freyer D and Voigt W. 2008. Polyhalite and its analogous triple salts[J]. *Monatshefte für Chemie*, 139: 739-745.
- Wollmann G, Seidel J and Voigt W. 2009. Heat of solution of polyhalite and its analogues at $T=298.15$ K[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41: 484-488.
- Wollmann G. 2010. Crystallization fields of polyhalite and its heavy metal analogues[D]. Ph.D. thesis. University Bergakademie Freiberg.
- Wu Y L, Zhu Z F and Wang J L. 1983. Study on petrographic paleogeography of the Triassic salt-forming period in the southwestern platform area[J]. *Qinghai Geology*, (3): 126-137(in Chinese).
- Yuan J Q. 1974. A brief introduction to the information of foreign heterohalite[J]. *Chemical Mining Technology*, (6): 47-58(in Chinese).
- Zhao D J, Han W T, Cai K Q and Gao J H. 1987. The study of polyhalite genesis and its significance of potash-finding in Dawenkou depression, Shandong Province[J]. *Earth Science—Journal of Wuhan College of Geology*, 12(4): 349-356(in Chinese with English abstract).
- Zheng M P, Yuan K R, Zhang Y S, Liu X F, Chen W X and Li J S. 2010. Regional distribution and prospects of potash in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(11): 1523-1553(in Chinese with English abstract).
- Zheng M P, Zhang Y S, Shang W J, Xing E Y, Zhong J A, Gui B L and Peng Y. 2018. Discovery of a new type of polyhalite potassium ore in Puguang region, northeastern Sichuan[J]. *Geology in China*, 45(5): 1074-1075(in Chinese with English abstract).

Zhong J A, Zheng M P, Tang X Y, Liu Z, Wang F M, Cai C and Pang B. 2018. Sedimentary characteristics and genetic study of deep polyhalite in Huangjingkou anticline of northeast Sichuan[J]. Mineral Deposits, 37 (1): 81-90(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

安莲英, 殷辉安, 唐明林, 顾娟, 尧丽萍. 2004. 杂卤石溶解性能的研究[J]. 矿物岩石, 24(4): 108-110.

蔡克勤, 袁见齐. 1986. 四川三叠系钾盐成矿条件和找矿方向[J]. 化工地质, (2): 1-9.

程怀德, 马海州, 谭红兵, 许建新, 张西营. 2008. 钾盐矿床中 Br 的地球化学特征及研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27(4): 399-408.

韩蔚田, 谷树起, 蔡克勤. 1982. K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} / Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 六元体系中杂卤石形成条件的研究[J]. 科学通报, (6): 362-365.

黄宣镇. 1996. 中国首例杂卤石矿床[J]. 云南地质, 15(1): 52-61

金锋. 1989. 国外杂卤石资源开发利用对我国的启示[J]. 化工矿山技术, (3): 31-34.

李亚文, 蔡克勤, 韩蔚田. 1998. 四川盆地三叠系蒸发岩的变质作用与富钾卤水的成因[J]. 现代地质, 12(2): 73-79.

廖林志, 黄馥华, 刘铅超, 胡朝书. 1984. 川东农乐石膏-硬石膏矿床中的杂卤石[J]. 矿物岩石, (1): 94-101.

林耀庭. 1995. 溴的地球化学学习性及其在四川找钾工作中的应用[J].

化工矿产地质, 17(3): 175-181.

林耀庭, 尹世明. 1998. 四川渠县浅层杂卤石矿分布特征及其成因和意义[J]. 四川地质学报, 18(2): 121-125

林耀庭, 何金权. 2004. 四川华蓥山浅层杂卤石钾矿地质特征及其成因意义[J]. 化工矿产地质, 26(3): 145-149.

刘群, 陈郁华, 李银彩, 蓝庆春, 袁鹤然, 阎东兰. 1987. 中国中、新生代陆源碎屑-化学岩型盐类沉积[M]. 北京: 北京科学技术出版社. 14-15, 52

王弼力. 1982. Q 凹陷杂卤石的地质意义[J]. 地质论评, 28(1): 28-37.

王淑丽, 郑绵平. 2014. 川东盆地长寿地区三叠系杂卤石的发现及其成因研究[J]. 矿床地质, 33(5): 1045-1056

吴应林, 朱忠发, 王吉礼. 1983. 西南地台区三叠纪成盐期相古地理研究[J]. 青海地质, (3): 126-137

袁见齐. 1974. 国外杂卤石资料简介[J]. 化工矿山技术, (6): 47-58.

赵德钧, 韩蔚田, 蔡克勤, 高建华. 1987. 大汶口凹陷下第三系含盐段杂卤石的成因及其找钾意义[J]. 地球科学, 12(4): 349-356.

郑绵平, 袁鹤然, 张永生, 刘喜方, 陈文西, 李金锁. 2010. 中国钾盐区域分布与找钾远景[J]. 地质学报, 84(11): 1523-1553.

郑绵平, 张永生, 商雯君, 邢恩袁, 仲佳爱, 桂宝玲, 彭渊. 2018. 川东北普光地区发现新型杂卤石钾盐矿[J]. 中国地质, 45(5): 1074-1075.

仲佳爱, 郑绵平, 唐学渊, 刘铸, 王富明, 蔡策, 庞博. 2018. 川东北黄金口背斜三叠系深部杂卤石特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 37(1): 81-90.

<http://www.kcwg.com>