

氯化物型钾盐矿床氯同位素地球化学研究^{*}

孙大鹏^{**} 刘卫国 周引民 马育华

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

帅开业 高建华

(中国地质大学, 北京 100083)

摘要 根据国内外许多钾盐矿床大量样品测定的结果:通常石盐(岩)的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ (‰)值高于钾石盐(岩);钾石盐高于光卤石(岩)。例如:西班牙 Catalonia 盆地钾盐矿床,其石盐岩为 0.31958—0.31941 和 +1.002—+0.470‰,钾石盐岩为 0.31913 和 -0.407‰,光卤石岩为 0.31887 和 -1.221‰,等等。这说明了这些蒸发岩是在水体浓缩的不同阶段形成的,是氯同位素分馏作用长期不断进行的结果。其氯同位素组成与 Br、K 和 Mg 含量有着密切关系。因而在我国找钾过程中,可将氯同位素组成及 Br、K、Mg 含量结合起来作为找钾标志考虑。

关键词 钾盐矿 氯同位素

自然界中钾盐矿床有两种类型:氯化物型和硫酸盐型。前者分布极为广泛,是在氯化物型和接近氯化物型水体中形成的,氯化物型钾盐矿物是水体浓缩到最后阶段的产物,因此,这些矿物保存了氯同位素所经历的长期分馏作用的信息。所以氯化物型钾盐矿床是进行氯同位素地球化学研究的最佳对象。通过此项研究企图为我国进一步寻找钾盐资源提供一些新的依据。

自然界有两种氯的稳定同位素,为 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl ,它们各占 75.4‰和 24.6‰。由于它们彼此间质量差别较大,因而其分馏效应在自然界应是比较明显的。然而至今国内外对氯同位素地球化学研究尚少,仍处于资料积累阶段。Kaufmann 等人^[1]曾对美国得克萨斯和路易斯安那地区层间水样品进行了氯同位素测定,其 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为 -1.24—+0.58‰(以海水平均值为标准进行计算)。Vengosh 等人^[2]用负热电离质谱法测定了一些柴达木盆地盐田和死海海水样品的氯同位素组成,发现固相盐类高于其相应的卤水。我们曾对柴达木盆地盐湖卤水及沉积物、河水与大气降水等进行了氯同位素组成的测定和研究^{[3][4]},发现大气降水高于河水(高于海水),河水高于盐湖卤水,湖底盐类沉积也高于卤水。这些都说明了自然界中氯同位素的分馏作用是存在的。然而对钾盐矿床蒸发岩氯同位素地球化学进行研究,我们尚为首次。本文将根据国内外一些氯化物型钾盐矿床蒸发岩样品氯同位素组成测定的结果,并结合有关分析资料进行讨论。

一、氯化物型钾盐矿床的一般概况

氯化物型钾盐矿床有两种:一种海相的,另一种是陆相(湖相)的。前者分布广泛,是世界重

^{*} 国家自然科学基金资助项目。
^{**} 中国地质大学(北京)兼职教授

要钾盐资源,如加拿大萨斯喀切温钾盐矿床、白俄罗斯的斯塔罗滨钾盐矿床、西班牙的 Navarra 和 Catalonia 盆地的钾盐矿床等,其矿石成分主要为钾石盐,其次为石盐和硬石膏等。有时在其矿层顶部可见光卤石岩层(未进行开采)。这种钾盐矿床应为我国进一步找钾盐的方向。后者主要见于我国柴达木盆地第四纪盐湖中,如察尔汗盐湖等,其矿石成分主要为光卤石,其次为石盐,有时尚见钾石盐^[5]。上述这两种钾盐矿床都形成于氯化物型或接近氯化物型的水体中。对于海相盆地来说,其水体是海水变质后形成的;对于陆相盆地来说,则是大陆硫酸盐型水体变质后进一步形成的。此两种水体在其蒸发浓缩过程中析出一系列氯化物盐类沉积,在大量石盐析出后,才析出钾盐(钾石盐或光卤石)。这已被许多实验结果所证实^[5]。在自然界钾盐矿床的沉积剖面中也是在大量石盐层出现后,才见到钾盐层(与岩盐互层),最上部可见到光卤石岩层,如西班牙 Catalonia 盆地钾盐矿床等。在整个沉积过程中,由于氯同位素分馏作用不断进行,因而造成了各种蒸发岩之间氯同位素组成的明显差异。我们所进行的现代盐湖氯同位素研究初步说明了该点。本文也根据大量实验资料进一步阐明此问题。

二、实验方法

1. 样品来源

柴达木盆地察尔汗盐湖和达布逊湖的石盐和光卤石沉积样品是 1991 年在该区进行调查和打钻过程中采集的。云南勐野井钾盐矿床的样品是 1992 年在现场考察过程中采集的。西班牙 Navarro 和 Catalonia 钾盐矿床样品是 1993 年在巴塞罗那大学 Federice Orti Cabo 教授陪同和帮助下在当地考察时采集的。白俄罗斯的斯达罗滨钾盐矿床和我国鄂尔多斯盆地奥陶纪的蒸发岩样品是由中国地质科学研究院矿床研究所刘群教授提供的。

2. 样品处理

所有蒸发岩样品都是用水溶方法处理的。然后再分别进行氯同位素测定、化学分析和原子吸收光谱测定。

对于氯同位素测定来说,先采用 Ba 型阳离子交换树脂法分离氯,将蒸发岩样品溶解后的溶液注入 Ba 型离子交换柱中, SO_4^{2-} 与从树脂上解脱下来的 Ba 反应产生 BaSO_4 沉淀被树脂床阻隔。除去 SO_4^{2-} 的样品溶液用 H^+ 型树脂转换成 HCl 溶液,用 60ml 高纯水洗涤氯,取小部分含氯(以 HCl 形式存在)的洗涤液,用 Cs_2CO_3 调节 pH 值为 3,供质谱进一步测定使用。

3. 氯同位素测定

采用石墨涂样技术进行测定^[6]。取适量(约 $10\mu\text{gCl}$)交换分离后的样品溶液,涂于事先涂有约 $100\mu\text{gC}$ 的石墨悬浮液的钽带上,通 1.1A 电流加热 3min 使溶液蒸干,装入质谱计中测定其样品氯同位素比值($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)。本项研究采用我国南海表面海水($126^\circ53'36''\text{E}$, $28^\circ29'53''\text{N}$)样品作为标准,经过 15 次重复涂样测定获得其 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 平均比值为 $0.31926 \pm 0.00005(\text{SD})$ 。

按照下列公式计算样品的 $\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰})$ 值:

$$\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{样品}}}{(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{海水}}} - 1 \right] \times 1000$$
$$(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{海水}} = 0.31926$$

4. 化学分析

样品中的 K、Mg、Br 含量分别采用重量法、容量法和比色法测定。微量 K 和 Mg 用原子吸收光谱测定。其中 Br 含量由王鲁英同志测定。

三、实验结果和讨论

我们将国内外氯化物型钾盐矿床蒸发岩氯同位素组成测定的结果列于表 1 中。从此表中可以看出：

表 1 氯化物型钾盐矿床蒸发岩氯同位素组成

样 品	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} \pm \text{SD}$	$\delta^{37}\text{Cl} \cdot \text{‰}$
察尔汗盐湖(CK1208)		
白色石盐(深 0.7—0.8m)	0.31912 ± 0.00004	-0.439
细粒光卤石沉积(0.3—0.4m)	0.31896 ± 0.00005	-0.940
石盐(实验样品)	0.31922 ± 0.00009	-0.125
石盐(实验样品)	0.31914 ± 0.00009	-0.376
光卤石(实验样品)	0.31887 ± 0.00019	-1.221
光卤石(实验样品)	0.31891 ± 0.00005	-1.096
达布逊湖		
现代光卤石沉积	0.31882 ± 0.00006	-1.378
云南勐野井钾盐矿床		
白色岩盐	0.31952 ± 0.00005	+0.814
白色岩盐(5b—4)	0.31914 ± 0.00004	-0.376
灰绿色含钾盐岩(2a—5)	0.31919 ± 0.00006	-0.219
灰绿色钾石盐岩(5b—2)	0.31904 ± 0.00006	-0.689
青灰色钾石盐岩(5b—2)	0.31898 ± 0.00004	-0.877
西班牙 Navarra 盆地		
粉红色钾石盐岩	0.31898 ± 0.00016	-0.877
红色钾石盐岩	0.31849 ± 0.00011	-2.412
深红色钾石盐岩	0.319024 ± 0.00003	-0.739
西班牙 Catalonia 盆地		
岩盐(下部石盐组合)	0.31958 ± 0.00005	+1.002
白色岩盐	0.31941 ± 0.00008	+0.470
粉红色岩盐	0.31945 ± 0.00006	+0.595
红色钾石盐岩	0.31913 ± 0.00005	-0.407
光卤石岩	0.31887 ± 0.00006	-1.221
白俄罗斯斯塔罗宾钾盐矿床		
岩盐(S—84)	0.31924 ± 0.00003	-0.063
钾石盐岩(S—83)	0.31880 ± 0.00017	-1.441
钾石盐岩(S—80)	0.31855 ± 0.00004	-2.224
光卤石岩(S—79)	0.31843 ± 0.00017	-2.5998
鄂尔多斯盆地(奥陶纪)		
岩盐(S—9)	0.31955 ± 0.00008	+0.908
岩盐(S—46)	0.31936 ± 0.00005	+0.313
岩盐(S—42)	0.31905 ± 0.00005	-0.658
岩盐(S—32)(含钾石盐)	0.319029 ± 0.00006	-0.724
岩盐(S—71)	0.31919 ± 0.00003	-0.219
其它盆地(第三纪)		
岩盐(东营凹陷,东风 5 井)	0.31907 ± 0.00009	-0.595
岩盐(东濮凹陷,文 204 井)	0.31952 ± 0.00044	+0.814
岩盐(三水盆地)	0.31929 ± 0.00007	+0.094
岩盐(三水盆地)	0.31905 ± 0.00002	-0.658
岩盐(塔里木盆地石炭纪)	0.31903 ± 0.00003	-0.720
马海盐湖卤水蒸发析出的固相		
石盐	0.31913 ± 0.00003	-0.213
钾石盐(开始析出)	0.31891 ± 0.00003	-0.902
光卤石(开始析出)	0.318604 ± 0.00002	-1.880

* $\delta^{37}\text{Cl}\text{‰}(\text{样品}) = \left[\frac{(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{样品}}}{(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{海水}}} - 1 \right] \times 1000$ $(^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{海水}} = 0.31926$

1、各地区钾盐矿床不同蒸发岩氯同位素组成是不同的。通常其岩盐(石盐)的氯同位素比值($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)和 $\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰})$ 值均高于其钾石盐岩和光卤石岩(光卤石沉积),而钾石盐岩又高于光卤石岩。如西班牙 Catalonia 盆地钾盐矿床,岩盐 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分别为0.31958—0.31941和+1.002—+0.470‰,钾石盐岩为0.31913和-0.407‰,光卤石岩为0.31887和-1.221‰。又如白俄罗斯的斯达罗滨钾盐矿床,岩盐为0.31924和-0.063‰,钾石盐岩为0.31880—0.31815和-1.441—-2.224‰,光卤石岩为0.31843和-2.5598‰等。这种情况与我们在柴达木盆地马海盐湖卤水蒸发实验获得的不同阶段蒸发岩氯同位素组成测定结果是一致的(表1):石盐($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$:0.31913, $\delta^{37}\text{Cl}$:-0.213‰)>钾石盐(0.3189和-0.902‰)>光卤石沉积(0.31860‰和-1.880‰)。这也充分证明它们是不同的浓缩阶段的产物。然而对于不同地区同一种蒸发岩来说,其氯同位素组成也是不同的,如岩盐(石盐)的 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分别从0.3158至0.31903和+1.002至-0.720‰等。这可能是由于石盐在不同地区沉积时古水体的性质不同所致。通常海湖盆地岩盐高于陆相盆地岩盐(石盐)(见表1)。

2、各地区钾盐矿床蒸发岩中氯同位素组成与其溴含量之间存在着一定的相应关系(图1):通常氯同位素比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值高的蒸发岩溴含量低,如岩盐(石盐)等;而溴含量高的蒸发岩氯同位素比值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 反而低,如钾石盐岩和光卤石岩等。这种情况在同一地区不同蒸发岩表现较为明显,如西班牙和白俄罗斯的钾盐矿床等。同时这也反映出随着水体浓缩溴含量不断提高,而 $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ 值和 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,逐渐降低。

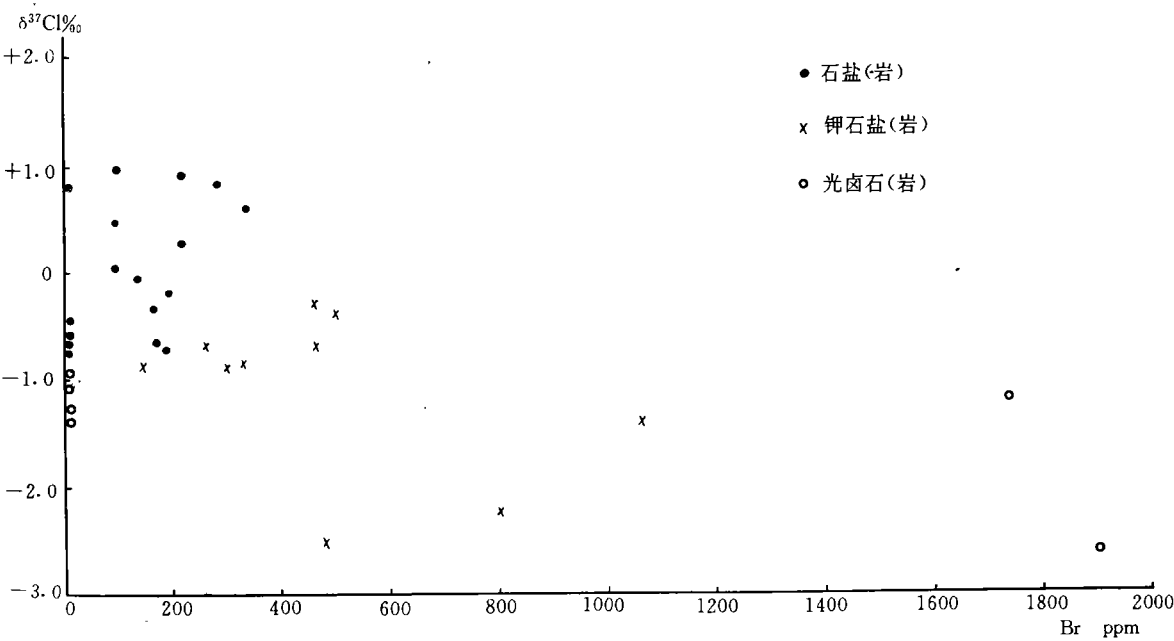


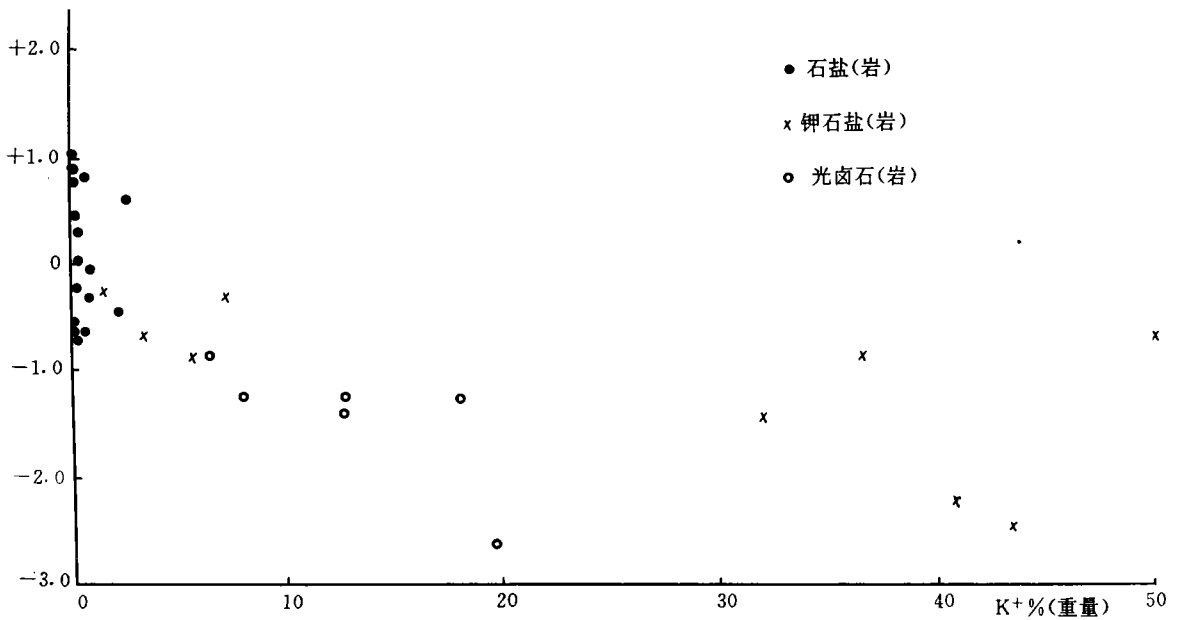
图1 氯化物型钾盐矿床蒸发岩氯同位素组成与其溴含量的关系

上述这种情况在海相蒸发岩中表现明显,而在陆相盆地和现代盐湖的蒸发岩中极不明显,主要是由于陆相盆地水体中的溴含量过低所致。

3、各地区钾盐矿床和盐类沉积中各种蒸发岩氯同位素组成与其钾含量之间存在着一定的关系(图2):一般随着蒸发岩钾含量的增加,其氯同位素 $\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰})$ 值逐步降低,其顺序为:岩盐(石盐)→低品位钾石盐岩→光卤石岩→钾石盐岩。即与蒸发岩中钾的品位和其化学组成有密

4、各地区钾盐矿床和盐类沉积中蒸发岩氯同位素组成与其镁含量之间的关系:从图3中可以看出岩盐和钾石盐岩中镁含量都很低,与氯同位素组成的变化没有明显关系。在光卤石岩和光卤石沉积中含有较高的镁,并且相对于岩盐来说,随着镁含量增高, $\delta^{37}\text{Cl}$ 值有随之降低的趋势。然而尚需指出的是在水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)样品氯同位素组成中,发现其有异常高的数值,系何原因尚有待于进一步查明。

6、今后在我国找寻钾盐过程中,根据各地区的情况可将氯同位素组成与其 Br、K、Mg 含量结合起来作为找钾标志考虑。



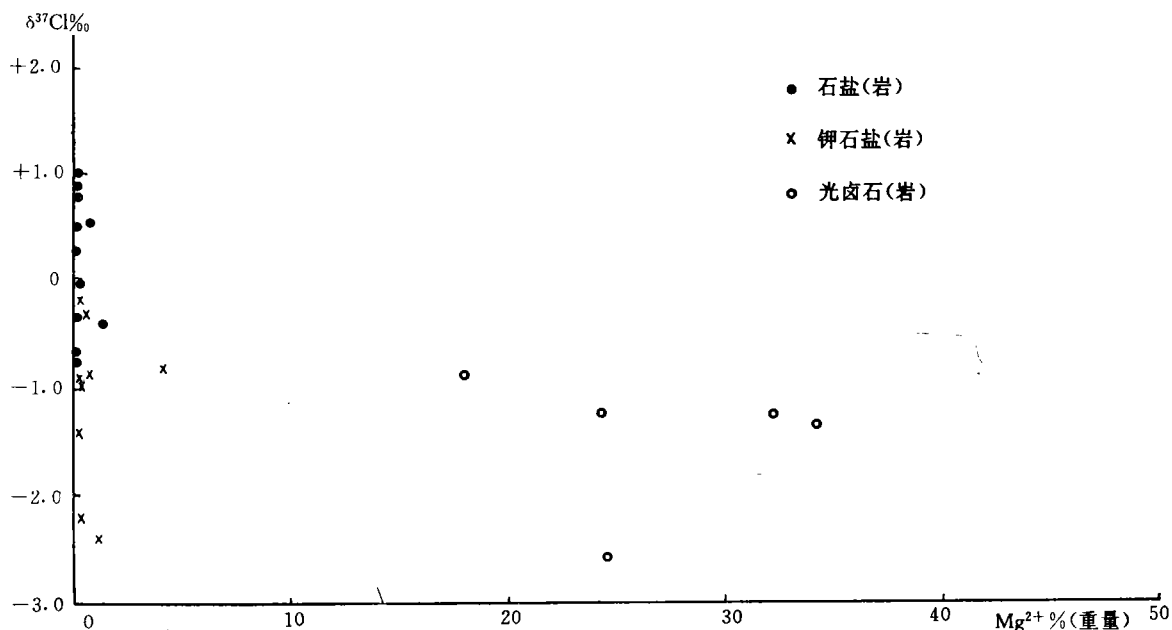


图3 氯化物型钾盐矿床蒸发岩氯同位素组成与镁含量的关系

四、致谢

在本项研究过程中曾得到马福臣教授、田兴有教授、刘群教授、以及西班牙巴塞罗那大学 Federico Orti Cabo 教授的指导和帮助,在此一并致谢。

参考文献

- [1] Kaufmann, R. S., Long, A., Bentley, H. W. and Davis, S. N., Natural chlorine isotope Variations, Nature (London), 1984, 309, 338—340.
- [2] Vengosh, A., Chivas, A. and Mcculloch, M., Direct determination of boron and Chlorine isotopic Compositions in geological materials by negative thermal — ionization mass spectro metry, Geochim, Cosmochim, Acta, 1989, 79, 333—34.
- [3] 肖应凯、金琳、刘卫国、祁海平、王蕴慧、孙大鹏, 大柴达木湖的氯同位素组成, 科学通报, 1994, Vol, 39, No. 14.
- [4] 刘卫国、肖应凯、孙大鹏、祁海平、王蕴慧, 柴达木盆地氯同位素组成特征, 地球化学, 1996, 第 25 卷、第 3 期.
- [5] Sun Dapeng and David E. Lock, Origins of potash Deposits in the Qaidam Basin, China Science of China (Series B), 1990, Vol. 33, No. 2.
- [6] Y. K., Xiao and C. —G. Zhang, High Drecision isotopic measurement of Chlorine by thermal ionization mass spectrometry of Cs_2Cl^+ ion, International Journal of mass spectrometry and Ion processes, 1992, 116, 183—193.

An Investigation on Chlorine Isotopic Geochemistry for the potash Deposits of Chloride—type.

Sun Dapeng Liu Weigou Zhou Yinmin and Ma Yuhua
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

Shuai Kaiye Gao Jianhua
(*China university of Geo Sciences, Beijing 100083*)

Abstract

According to the analysed results of a lot of Samples taken from many potash deposits both at internal and external, generally, halite $>$ Sylvite (sylvinite) $>$ carnallite (Carnallitolite) for their Chlorine isotopic ratio ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ and $\delta^{37}\text{Cl}(\text{‰})$) Value. For example, in the potash deposit of Catalonia Basin (Spain), halite: 0.31958–0.31941 and $+1.002 - +0.475\text{‰}$, respectively; Sylvinite: 0.31913 and -0.407‰ , Carnallitolite: 0.31887 and -1.221‰ , respectively, etc. It illustrates that they are formed in Various Water—bodies of different concentration, and result from the long term continually fractionation of chlorine isotopes. The Chlorine isotopic composition of those evaporites is closely associated with their contents of Bromine, potassium and magnesium. Thereby, it could take the assembling of chlorine isotopic composition and contents of Br, K and Mg as the indicator of looking for potash deposits during the seeking minerals process in China in the near future.

Keywords Potash deposits, Chlorine isotopes.