

老挝龙湖矿区 ZK309 农波组中盐段泥岩层 硼的地球化学特征研究

唐启亮¹, 袁小龙¹, 李雯霞¹, 韩元红²

(1 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖地质与环境实验室, 青海 西宁 810008;

2 中国科学院地质与地球物理研究所, 油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 由于硼(B)在自然界中分布较集中, 平均丰度低, 而且¹¹B和¹⁰B之间质量差大, 分馏效应显著, 故元素硼及其同位素组成可以作为指相标志来判定硼来源和沉积环境。龙湖钾盐矿区是呵叻高原钾盐矿在老挝境内最主要的矿区之一, ZK309 钻孔在龙湖矿区具有代表性。对该钻孔盐岩上覆碎屑层的硼元素及其同位素的分析, B含量 $56 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$ (wt. %), 平均值为 73×10^{-6} ; $\delta^{11}\text{B}$ 的范围为+7.44‰到+11.62‰, 平均+8.96‰, 介于海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(+39.5‰)及陆相地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(-3 ± 5 ‰)之间, B的含量指示中盐段岩盐层沉积后期曾明显有水流体的活动, 这种水流体表现出偏向于淡水、咸水混合水特征, 而B同位素研究说明粘土矿物的吸附作用是 $\delta^{11}\text{B}$ 降低的主要因素。

关键词: 老挝龙湖钾盐矿区; 硼及硼同位素; 混合水; 吸附作用

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)01-0019-05

1 前言

呵叻高原钾盐资源丰富, 是世界上最大的钾盐沉积矿床之一^[1-2]。虽然呵叻高原岩盐研究历史可追溯到20世纪初, 但关于其成因、物源等问题却一直存在较大争议^[3-9]。

20世纪60年代采用 NaBO_2^+ 方法测定了一些海相和盐湖硼酸盐的硼同位素组成, 但各种数据相互抵触^[10]。20世纪80年代以来, 由于硼同位素测量技术的进一步建立和改进^[11], 微量硼的同位素检测技术取得明显突破, 人们开始尝试把硼同位素分析引入一些重要的地质研究中, 并形成了不同的研究方向, 取得了重要的研究成果。20世纪90年代开始珊瑚和有孔虫等生物碳酸盐中的硼同位素的研究引起学者们的兴趣, 在示踪古海洋和古环境方面取得初步研究成果^[12-16]; 由于海洋在至少20 Ma以

来具有较稳定的地质环境, 这些代表性的研究主要集中于海洋环境, 而选用的同位素载体主要为生物碳酸岩, 因为碳酸岩中硼的含量较高; 硼同位素是良好的示踪物源特征的地球化学指标。蒸发盐矿物的硼同位素组成变化较大, $\delta^{11}\text{B} = -32\text{‰} \sim +32\text{‰}$ 。Swihart等^[17]曾调查过世界上许多典型海相和陆相蒸发岩矿物B同位素组成, 发现海、陆相蒸发岩的硼同位素组分分布范围截然不同, 非海相蒸发盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 变化为 $-32\text{‰} \sim +8\text{‰}$, 而海相蒸发盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 普遍较高, 变化范围为 $+18\text{‰} \sim +32\text{‰}$, 提出硼同位素可以作为判断蒸发岩海陆相沉积特征的有效指标; Liu等^[18]研究发现石盐矿物和与之沉淀的卤水之间硼同位素分馏很小, 因此石盐沉积的硼同位素组成记录了石盐沉积时卤水硼同位素组成变化信息; 董继和^[19]通过石盐矿物的研究认为石盐中硼等微量元素主要以液相包裹体和杂质矿物存在; 肖应凯曾对潜江拗陷第三

收稿日期: 2015-07-24; 修回日期: 2015-11-23

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41602086)和(Y460171042)

作者简介: 唐启亮(1981-), 男, 助理研究员, 主要研究方向为盐湖地球化学。Email: 35494194@qq.com。

纪沉积岩芯和柴达木盆地盐湖石盐矿物的微量硼同位素测定方法进行了研究^[20],建立了石盐单矿物微量硼的高精度同位素测试方法;Tan等^[21]在老挝甘蒙地区通过石盐中的硼同位素研究表明,物质来源为海水;Zhang等^[22]在老挝万象地区通过硼酸盐中的同位素研究发现,物质来源属海相成因。Schwarcz^[23]首次研究了海水中的硼被伊利石吸附时的硼同位素分馏,发现硼被粘土矿物吸附时,¹⁰B富集在粘土矿物中,其同位素分馏大约为30‰~40‰,这是海水具有高 $\delta^{11}\text{B}$ 值的原因。盐湖粘土沉积物对硼同样有着强烈的吸附。Shirodkar等^[24]对青海柴达木盆地盐湖粘土沉积物的硼同位素组成进行了研究,柴达木盆地盐湖粘土沉积物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围为-25.2‰~+26.1‰,这种

宽的变化范围与卤水中硼同位素组成有关;Xiao等^[25]测定的大柴达木湖卤水与其粘土沉积物间的硼同位素分馏系数为0.988,轻同位素¹⁰B富集在沉积物中;Kakihana等^[26]的研究结果表明,¹⁰B将优先进入 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中, $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 间硼同位素分馏系数25℃时为0.981;李俊周等^[27]利用大柴达木盐湖卤水进行了粘土吸附实验(表1),其结果表明,在此过程中也同样产生硼同位素分馏作用,其原始卤水 $\delta^{11}\text{B}$ 值为+2.17‰,其实验后的卤水 $\delta^{11}\text{B}$ 值为+4.27‰,其分馏系数为0.9947。总之,硼同位素研究的应用领域正在不断扩展,并且能很好地指示沉积环境及物源。

表 1 粘土吸附实验结果

Table 1 The results of clay adsorption experiment

粘 土 /g	卤 水 /mL	开始状态卤水			结束状态卤水		分馏系数(α)
		pH	B/(mg·L ⁻¹)	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	B/(mg·L ⁻¹)	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	
50	250	6.9	860	+2.17	520	+4.27	0.9947

2006年中国科学院青海盐湖研究所在老挝甘蒙钾盐矿农波矿区盐岩中,测得 $\delta^{11}\text{B}$ 的范围为+19.91‰至+31.01‰,属海相成因。柴达木盆地第三系盐岩矿床是典型的陆相沉积环境。在柴达木盆地第三纪狮子沟地区,测得两个盐岩样品 $\delta^{11}\text{B}$ 为-6.83‰、-5.79‰,明显偏负,属陆相成因。2011年中国科学院青海盐湖研究在老挝甘蒙省龙湖矿区还开展了钾盐矿床前期勘探工作,其中ZK309钻孔是该矿区打穿含盐系、取样最完整和最具代表性的钻孔之一,终孔深度307.02 m。本文通过对ZK309钻孔含盐系上覆碎屑层的矿物学及硼同位素地球化学的研究,尝试揭示沉积环境及探讨钾盐矿床沉积后的一些变化。

2 龙湖矿区的地质概况

龙湖矿区是呵叻高原典型的钾盐矿区,也是目前钻孔布局最密集的地区。研究区位于呵

叻高原沙空那空次级盆地东南缘的老挝中南部他曲县附近,其南部与沙湾拿吉盆地相邻。含盐层分为上盐段、中盐段和下盐段3部分,每个盐段由一个蒸发岩—碎屑岩旋回构成,而碎屑层泥岩又可分为上部的红色泥岩和下部的青灰色泥岩,该矿区一般缺失下泥岩段,本文只研究中盐段碎屑岩特征及硼同位素地球化学特征^[28]。

3 样品采集、分析方法及数据

本次研究样品采自ZK309钻孔盐段中碎屑层,取青灰色泥岩13个,取样间隔为1 m。对深度为101~103 m灰色泥岩层进行硼元素含量及硼同位素测定,硼元素含量分析在ICP-OES上进行,而硼同位素的测试是用固体热电离质谱仪(TIMS),按照NBSSRM951标准的¹¹B/¹⁰B比值 4.05662 ± 0.00078 ,在中国科学院青海盐湖研究所完成。

计算样品的 $\delta^{11}\text{B}$ (‰), $\delta^{11}\text{B}$ (‰) = $[(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{[样品]}} / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{[标准样]}} - 1] \times 1000$ 。

4 结果与讨论

4.1 龙湖矿区泥岩层的硼元素含量

ZK309 泥岩层中 B 在垂向上没有明显的趋势变化,其含量 ($56 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$, wt. %),平均值为 73×10^{-6} ,虽然较高,但下伏石盐层的 B 值 ($5.1 \times 10^{-6} \sim 122 \times 10^{-6}$, wt. %,平均 42×10^{-6}) 更高,加上未发现硼矿

物,因此该泥岩层中 B 大多来源于粘土矿物表面的吸附,少部分来自残余卤水。从 ZK309 泥岩层中 B 与下伏石盐层的 B 值元素地球化学对比分析可得,此时水流体已经发生变化,表现出了偏向于淡水、咸水混合水的特征。

4.2 龙湖矿区泥岩层的硼同位素组成特征

对 ZK309 孔青灰色泥岩 13 个样品进行了水溶处理,之后测定各部分硼同位素组成(表 2),水溶部分为泥岩中处于吸附状态的硼, $\delta^{11}\text{B}$ 范围 + 7.44‰ 到 + 11.62‰,其均值为 8.96‰,随着深度的增加,该值略有增加, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值变化不大。

表 2 钻孔 ZK309 泥岩层硼的含量及硼同位素值
Table 2 The boron isotopic in the mudstone of borehole ZK309

钻孔号	深度	B ₂ O ₃ /‰	$\delta^{11}\text{B}$ /‰	误差(±)
ZK309-56	101	0.027	8.13	0.16
ZK309-57	102	0.027	7.48	0.34
ZK309-58	103	0.026	7.6	0.09
ZK309-59	104	0.020	7.92	0.21
ZK309-60	105	0.021	10.59	0.1
ZK309-61	106	0.014	8.17	0.21
ZK309-62	107	0.016	9.65	0.07
ZK309-63	108	0.020	8.75	0.21
ZK309-64	109	0.019	9.73	0.08
ZK309-65	110	0.017	11.61	0.13
ZK309-66	111	0.022	7.44	0.15
ZK309-67	112	0.031	7.73	0.39
ZK309-68	113	0.021	11.62	0.16

由此次泥岩层测得的 $\delta^{11}\text{B}$ 值、Schwarcz 测得的 $\delta^{11}\text{B}$ 值、Swihart^[29]测得 $\delta^{11}\text{B}$ 值以及老挝甘蒙钾盐农波矿区盐岩中 $\delta^{11}\text{B}$ 值比较(图 1),得出以下结论:老挝甘蒙地区灰色泥岩层下伏地层的钾镁盐层,其 $\delta^{11}\text{B}$ 的范围为 + 19.91‰ 到 + 31.01‰,属海相成因;而本文研究的泥岩层覆盖在海相成因的钾盐层之上,两者呈整合接触关系,测得的 $\delta^{11}\text{B}$ 的范围 + 7.44‰ 到 + 11.62‰,平均 + 8.96‰,明显低于海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(+ 39.5‰),且高于陆相地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-3 \pm 5\%$ ^[33]。硼同位素值发生变化,是什么原

因使得 $\delta^{11}\text{B}$ 值变小呢? 两者地层相互接触、沉积环境稳定、气候干燥, $\delta^{11}\text{B}$ 值变小的原因应当是在中盐段泥岩层中出现了粘土矿物。韩元红^[28]在 ZK309 孔中也发现有粘土矿物,粘土沉积物对硼同样有着强烈的吸附,¹⁰B 富集在粘土矿物中,引起 B 同位素分馏的地质过程,从而导致硼同位素组成变小。

5 结 论

泥岩层 B 元素及其同位素组成在垂向上

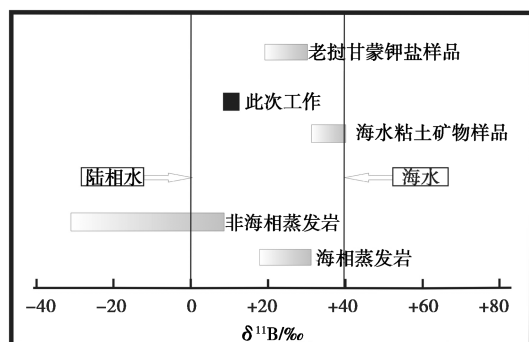


图 1 不同硼源的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 [30-31]

Fig. 1 Range of $\delta^{11}\text{B}$ values from different boron sources

的变化和下伏盐岩层的类型和特征相关。B 含量 ($56 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$ wt. %), 平均值为 73×10^{-6} ; $\delta^{11}\text{B}$ 的范围为 $+7.44\text{‰}$ 到 $+11.62\text{‰}$, 平均 $+8.96\text{‰}$, 介于海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($+39.5\text{‰}$) 及陆相地下水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值 ($-3 \pm 5\text{‰}$) 之间, 说明此时沉积环境发生变化。从 B 元素地球化学分析可以获知, 沉积形成时水流体表现出了偏向于淡水、咸水混合水的特征。泥岩中的粘土矿物使 B 同位素发生分馏, 导致 $\delta^{11}\text{B}$ 值降低, 在沉积过程中粘土矿物吸附作用是导致 $\delta^{11}\text{B}$ 降低的重要因素。进一步的工作应当利用全孔岩芯的 B 同位素地球化学特征, 为古盐湖沉积环境、沉积条件的反演提供重要证据。

致谢: 高章洪研究员在文章撰写中给予了建议及修改, 谨致谢意。

参考文献:

- [1] Hite R J, Japakeset T. Potash deposits of Khorat Plateau, Thailand and Laos[J]. *Econ. Geol.*, 1979, 74: 448-458.
- [2] Fan P F. Accreted terranes and mineral deposits of Indochina[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2000, 18: 343-350.
- [3] Sundharavat S. Potash in E-sarn[J]. *Min. Resour. Gazette*, 1976, 21(11): 1-8. (in Thai with English abstract)
- [4] Sattayarak N, Polachan S. Rock salt in the Khorat Plateau [C]//*Proceedings of the 3rd conference on geologic resource management*. Bangkok: Department of Mineral Resources. 1990, 1-13. (in Thai with English abstract)
- [5] Utha-Aroon C. Continental origin of the Maha Sarakham evaporites, northeastern Thailand[J]. *Journal of Southeast Asia Earth Sciences*, 1993, 8(1-4): 193-203.
- [6] 曲懿华. 兰坪—思茅盆地与泰国呵叻盆地含钾卤水同源性研究—兼论该区找钾有利层位和地区[J]. *化工矿产地质*, 1997, 19(2): 81-84.
- [7] 曲懿华, 袁品泉, 帅开业, 等. 兰坪—思茅盆地钾盐成矿规律及预测[M]. 北京: 地质出版社. 1998. 76-80.
- [8] Warren K. *Evaporites: Their evolution and economics* [M]. Oxford: Blackwell Science. 1999, 235-239.
- [9] 钟维敷, 李志伟, 单卫国. 呵叻盆地钾镁盐矿沉积特征及成因探讨[J]. *云南地质*, 2003, 22(2): 142-150.
- [10] Shima M. Geochemical study of boron isotopes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1963, 27: 911-913.
- [11] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. An improved method for the high precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, 1988, 85: 203-213.
- [12] Xiao Y K, Yin D Zh, Liu W G, et al. Boron isotope method for study of seawater intrusion[J]. *Science in China (E)*, 2001, 44: 62-71.
- [13] 赵志琦, 刘丛强, 肖应凯, 等. 黄土风化过程的硼同位素地球化学研究[J]. *中国科学 (D 辑)*, 2002, 32(6): 507-513.
- [14] Spivack A J, You C F, Smith J. Foraminiferal boron isotopic ratios as a proxy for surface ocean PH over the past 21 Myr [J]. *Nature*, 1993, 363: 149-151.
- [15] Gaillardet J, Allegre C J. Boron isotopic compositions of coral: Seawater or diagenesis record[J]. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1995, 136: 665-676.
- [16] 刘卫国, 彭子成, 肖应凯, 等. 南海珊瑚礁硼同位素组成及地球化学意义[J]. *地球化学*, 1999, 28(6): 534-541.
- [17] Swihart G H, Moore P B. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1297-1301.
- [18] Liu W G, Xiao Y K, Peng Z C, et al. Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(13): 2177-2183.
- [19] 董继和. 柴达木盆地石盐矿物化学的研究及其沉积环境的探讨[C]//*青海柴达木盆地晚新生代地质环境演化* [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 79-86.
- [20] 肖应凯. 石墨的热离子发射特性及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 125-133.
- [21] Tan H B, Ma H Z. Strontium and boron isotopic constraint on the marine origin of the Khammune potash deposits in southeastern Laos [J]. *Chinese Science Bulletin*. 2010. 55 (27-28): 3181-3188.
- [22] Zhang X Y, Ma H Z, Ma Y Q, et al. Origin of the late Cretaceous potash-bearing evaporites in the Vientiane Basin of Laos: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from borates[J]. *Journal of Asian Earth*

- Science. 2013, 62: 812 – 818.
- [23] Schwarcz H P, Agyei E K, McMullen C C. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water [J]. Earth Plan Sci. Lett. 1969, 6: 1 – 5.
- [24] Shirodkar P V, Xiao Y K. Isotopic Compositions of boron in sediments and their implications [J]. Current Science. 1997, 72(1): 74 – 77.
- [25] Xiao Y K, Sun D P, Wang Y H, *et al.* Boron isotopic compositions of brine, sediments and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1992, 56: 1561 – 1568.
- [26] Kakihana H, Kotaka K, Nomura S, *et al.* Fundamental studies on the ion exchange separation of boron isotopes [J]. Bull. Chem. Soc. Japan. 1977, 51: 158 – 163.
- [27] 李俊周, 孙大鹏. 大柴达木盐湖硼同位素地球化学特征 [J]. 地球化学, 1996, 25(3): 277 – 285.
- [28] 韩元红, 马海州, 张西营, 等. 老挝龙湖矿区 ZK309 孔泥岩层矿物学与地球化学特征 [J]. 盐湖研究, 2012, 20(1): 1 – 8.
- [29] Swihart G H, Moore P B. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borate [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 1297 – 1301.
- [30] Oi T, Nomura M, Musashi M, *et al.* Boron isotopic compositions of some boron minerals [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 53: 3189 – 3195.
- [31] Xiao Y K, Yin D Z, Liu W G, *et al.* Boron isotope method for study of seawater intrusion [J]. Sci Chin, Ser E, 2001, 44(Suppl): 62 – 71.

Boron Geochemical Characteristics of Nongbo Group Salt Mudstone Strata in ZK309 Hole, Longhu Diggings, Laos

TANG Qi-liang¹, YUAN Xiao-long¹, LI Wen-xia¹, HAN Yuan-hong²

(1. Key Laboratory of Salt Lake Geology and Environment, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008; 2. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract: Boron is relatively concentrated distribution in nature, the average B is low, ¹¹B and ¹⁰B have different quality. The fractionation effect is significant, so the boron and its isotopes composition may be used to determine the effective boron source indicator and facies marks. ZK309 drilling is the most representative in Longhu mining area, through the borehole rock overlying clast layer of boron and its isotopes analysis, B content ($56 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$, wt. %), the average was 73×10^{-6} , the ¹¹B range from +7.44‰ to +11.62‰, obvious different between seawater ¹¹B value (+39.5‰) $\delta^{11}\text{B}$ and the terrestrial groundwater value between $-3 \pm 5\%$. Through the content of boron analysis, the sedimentary process of salt rock salt has obvious water fluid activity, this water biased in the characteristics of fresh water and salt water, the boron isotopic constitute study adsorption of clay minerals is the main factor that make $\delta^{11}\text{B}$ reduced.

Key words: Longhu potash mining area; Boron and boron isotopic; Mixed water; Adsorption

封面图片: 大柴旦盐湖

大柴旦盐湖位于柴达木盆地北部的次级山间盆地中, 其常年卤水湖加上干盐湖的总面积约为 235 km², 以蕴藏固体硼矿为特色, 钾、锂等资源尚待开发。大柴旦盐湖以其独特的地质地貌和水文气候特征为我们提供了研究盐湖硼、锂、钾等矿产资源形成的物质来源、成矿过程、水文条件、矿体分布规律的天然实验室。研究成果将为丰富盐湖硼矿成因理论, 助推盐湖成盐演化、成矿规律的研究走向世界前沿做出贡献(图片拍摄于 2016 年 10 月 31 日)。

(中国科学院青海盐湖研究所 余俊清)