

氯化钙型卤水成因的研究进展及其科学问题

樊启顺^{1,2}, 李建森^{1,2}, 秦占杰^{1,2}, 李庆宽^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海 西宁 810008)



作者简介: 樊启顺(1980-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 专业研究方向: 盐湖资源与蒸发盐矿床成因地球化学、盐湖沉积年代和流域地貌研究。Email: qsfan@isl.ac.cn。

摘要: CaCl_2 卤水是一种特殊类型的卤水, 其 Ca 含量较高, 几乎不含 CO_3 和 HCO_3^- , SO_4 含量极少, 伴生多种高值资源元素。主要分布于各大沉积盆地, 洋中脊热液和大陆构造活动带。 CaCl_2 卤水的形成是一个复杂的水文地球化学过程, 成因机制可能包括热液、成岩作用(白云岩化、钠长石化、硫酸盐还原、碳酸盐溶解等)、古海水继承、混合掺杂等。 CaCl_2 卤水对于盆地成盐成钾过程有着重要的意义, 使盐沉积序列(石膏—石盐—钾石盐—光卤石)简单, 并伴随标型矿物(溢晶石、南极石、硼酸盐等)的出现, K 元素在卤水中的富集。 CaCl_2 卤水成因较复杂, 借助于新手段及室内模拟实验与计算, 应进一步开展其水源、溶质源及形成机制的研究。此外, CaCl_2 卤水作为一种重要的矿产资源, 对某一具体盆地该资源禀赋特征、赋存条件及迁移成藏机制仍需进一步理清。

关键词: CaCl_2 卤水; 成因; 成盐成钾作用; 科学问题

中图分类号: P619.211

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2021)01-0001-09

1 CaCl_2 型水的分布和特征

本文讨论的 CaCl_2 型水是一种特殊类型的卤水, 不同于苏林分类中的 CaCl_2 卤水, 在瓦利亚什科水化学分类方法中属于氯化物型水, 其卤水 $m\text{Ca}^{2+} > m\text{CO}_3^{2-} + 1/2m\text{HCO}_3^- + m\text{SO}_4^{2-}$, 在 $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{HCO}_3$ 三角当量相图中落于 $\text{Ca}-\text{Cl}$ 区域^[1-2]。 CaCl_2 型水广泛赋存于洋脊、大陆构造活动带(陆内裂谷或走滑系统)和沉积盆地内, 如东太平洋海岭、中大西洋中脊、红海、以色列—约旦死海盆地、埃塞俄比亚达纳基尔盆地、中国塔里木盆地、柴达木盆地、四川盆地、美国索尔顿海槽、伊利诺斯盆地等^[3-9], 是一种高矿化度(100~300 g/L)、富含多种有益组份(K , B , Li , Sr , Br , I)或重金属元素(Fe , Mn , Cu , Pb , Zn , Ba)的卤水资源。

源。

盆地 CaCl_2 卤水分布较广, 出现于各个大洲(图1), 主要为深部卤水, 次为地表卤水。部分盆地深部 CaCl_2 卤水与海相贫 MgSO_4 盐蒸发岩分布较一致, 显示同时期浓缩古海水或蒸发岩对 CaCl_2 卤水形成影响强烈。从成盐时代来看, 贫 MgSO_4 盐蒸发岩主要出现在寒武纪、志留纪、泥盆纪、石炭纪、三叠纪、侏罗纪、白垩纪, 与同时期海洋为“方解石海”有着较好的对应^[10]。但当海洋为“文石海”时, 部分同期海相盆地卤水为 CaCl_2 卤水, 如我国塔里木盆地、四川盆地等, 显示沉积盆地 CaCl_2 卤水形成的过程较复杂。地表 CaCl_2 卤水既可以形成于热带炎热气候或温带温暖气候, 也可形成于极地寒冷气候, 显示强烈的蒸发和丰富的 Ca 源是 CaCl_2 卤水形成的主控机制。

本次研究系统总结了典型沉积盆地 CaCl_2 卤

收稿日期: 2021-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(41872093, 41972258, 42072097)资助

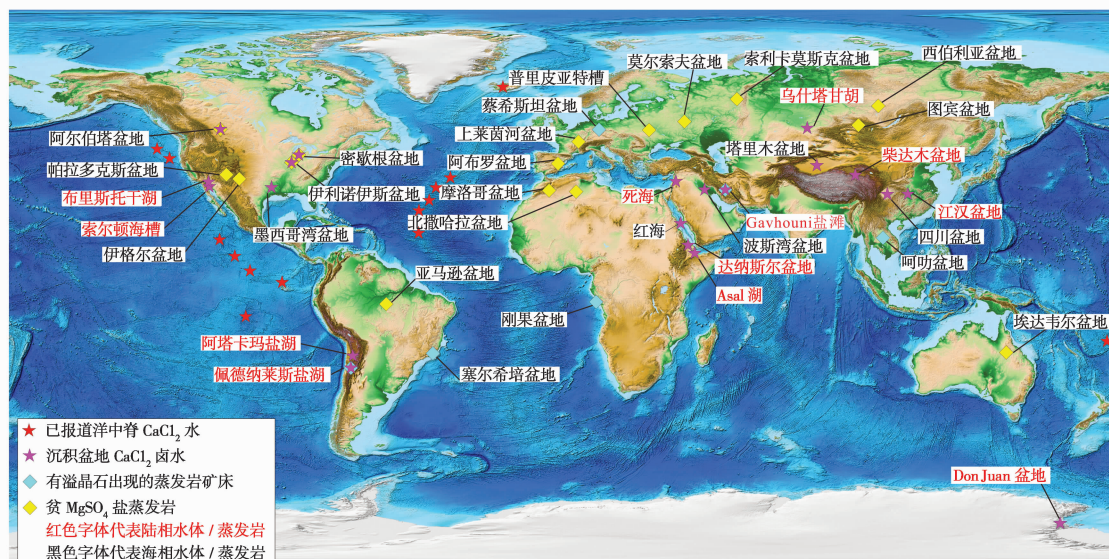


图 1 世界典型 CaCl_2 卤水和贫 MgSO_4 盐蒸发岩分布图^[3,5,8,11]

Fig. 1 The distribution of typical CaCl_2 brine and MgSO_4 - free evaporates in the world

水的分布,也对全球贫 MgSO_4 盐蒸发岩的分布进行了汇总(图 1),以期更深入地理解全球 CaCl_2 卤水的分布、形成及其对盐沉积的深刻影响。

2 CaCl_2 型水的成因

CaCl_2 型水体较早发现在深部含油地层中,而备受关注^[12]。 CaCl_2 型水体的成因研究,是水文地球化学中的重大课题和研究难点。经过半个多世纪的持续研究,新的技术手段已广泛应用于海陆相 CaCl_2 型水体研究中,并取得了诸多进展,提出热液、白云石化、海相和陆相成因等观点。

大量研究表明:自新元古代晚期海水化学组成(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})持续发生变化,最为显著的是显生宙以来海水的 Mg/Ca 比值发生了多次交替演变^[10,13-14](图 2)。该地质信息广泛记录在海相碳酸盐和蒸发岩沉积中,依据海相方解石和文石矿物类型将古海水划分为“方解石海(CaCl_2 海, Mg/Ca 比值 < 2.3)”和“文石海(MgSO_4 海, Mg/Ca 比值 > 2.5)”^[13,15-17]。对应地,“方解石海”主要沉积氯化物盐类矿物,包括钾石盐、光卤石和罕见的溢晶石等,明显缺乏硫酸镁盐,形成 KCl 型钾盐矿床;而“文石海”则主要沉积大量 MgSO_4 盐,包括钾盐镁矾、硫酸镁

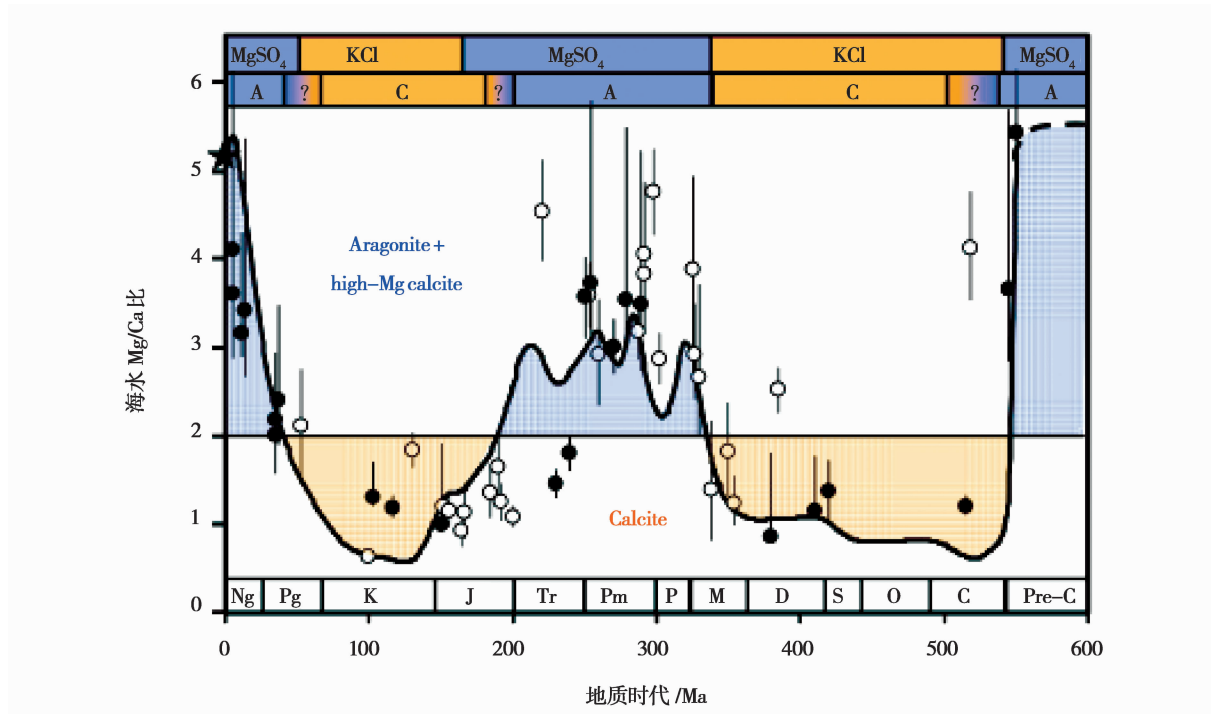
石、杂卤石,少量光卤石等,形成 MgSO_4 型钾盐矿床^[10,13]。显生宙期间 KCl 型钾盐矿床占绝大部分,而 MgSO_4 型钾盐矿床仅 5% 左右^[3],表明 CaCl_2 型海水对世界大型钾盐矿床的形成极为重要。

2.1 热液成因

Spencer 等^[19] 和 Hardie^[10] 基于以 100 ~ 200 Ma 为交替沉积周期的海相无机碳酸盐(鲕粒与胶结物)和两种类型钾盐矿床分布事实,通过河水与洋中脊热液卤水的混合模型(Spencer - Hardie mixing model)对海水组分变化的控制模拟,发现海相碳酸盐和钾盐矿床类型的演变与海水组分密切相关,而造成海水组分变化的根本因素是洋中脊热液喷发通量的变动,且该通量主要取决于大洋洋壳的生产速率。洋中脊热液通量的微小变动(现代洋中脊热液通量的 10%)足以改变海水的 Mg/Ca 、 Na/K 和 Cl/SO_4 摩尔比率,进而改变海相碳酸盐与蒸发岩的矿物组合^[10]。具体表现为洋中脊热液是富 Ca 、 K 、 Cl 贫 Mg 、 SO_4 的高温卤水,是海水与洋壳玄武岩高温反应的结果,当洋中脊热液与河水通量比率为 1.25 时,海水的 Ca (70 meq/L) 和 K (30 meq/L) 会显著增加, Mg (-21 meq/L) 和 SO_4 (-12 meq/L) 会明显降低, Mg/Ca 比值由 5.2 降为 1.0。当上述比率为 1.25

(洋中脊热液通量比现代值高 25%) 时,海水 Mg/Ca 比值对碳酸盐和钾盐矿床沉积类型的模拟预测与实际情况高度吻合,验证了洋中脊热液对 CaCl_2 型海水成因的重要调控作用(图 2)。同时,

Demicco 等^[18]通过改进的海水组分计算模型(考虑可变河水、洋中脊热液和洋中脊两翼水岩作用热液通量)进一步证明了热液成因说的合理性。



实心圆圈为石盐流体包裹体重建的海水 Mg/Ca 比,空心为生物化石重建的海水 Mg/Ca 比,星号为现代海水 Mg/Ca 比

图 2 显生宙以来海水 Mg/Ca 比值变化示意图^[10,18]

Fig. 2 The variation of Mg/Ca ratios of seawater during the phanerozoic

2.2 白云石化

Holland 等^[20]对洋中脊热液喷发改变海水化学组成模式进行了详细评述,认为该模式存在诸多不足:①仅考虑了洋中脊水岩作用对海水化学组成的影响,而忽视了海洋沉积物的作用;②海水 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 K^+ 在洋中脊热液过程中不应该呈反相关关系;③洋中脊热液化学组成不能代表平均的高温热液流体化学组成,且洋中脊热液通量的变动对海水组分的影响作用较小,不足以形成贫 MgSO_4 盐的钾盐矿床。根据改进的模型,Holland 等^[20]认为只有当洋中脊热液通量增加一倍时,才可能改变海水的化学组成及其沉积的盐类矿物组合。 Ca^{2+} 增加主要是由于发生了白云岩化作用,即大量的碳酸盐吸收 Mg^{2+} 释放 Ca^{2+} ,而后 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 结合为石膏, SO_4^{2-} 几乎被完全消耗,进而形成 CaCl_2 水体和贫 MgSO_2 盐的钾盐矿床^[21-22]。

贫 MgSO_4 盐的密歇根盆地晚志留纪 Salina 组和 Elk 盆地中泥盆纪 Prairie 组与大型白云岩台地相伴生,及二叠纪蔡希斯坦蒸发岩组中贫 MgSO_4 盐和富 MgSO_4 盐的层序组合一定程度上验证了该观点。但由于白云岩成因极为复杂(热液交代、生物成因等),且显生宙一些贫 MgSO_4 盐的钾盐矿床(如呵叻高原钾盐矿床)并没有发现大量的白云岩化作用,因此还需要更多盆地白云岩沉积来解释全球地质历史时期的 CaCl_2 型海水成因及不同类型钾盐矿床形成。

2.3 CaCl_2 型古海水继承

大多沉积盆地的海相地层中赋存了丰富的 CaCl_2 水体,关于其成因,Carpenter^[12]进行了较全面的阐释,认为该水体源于浓缩古海水,且水化学组成与蒸发后的现代海水相似,埋藏后与围岩在一定的温压条件下相互作用并最终形成 CaCl_2 水

体,具体的水岩作用过程包括:①灰岩的白云岩化(Mg-Ca 交换),②石膏/硬石膏沉淀或硫酸盐还原作用消耗 SO_4^{2-} ,③碳酸盐(方解石)的溶解损耗,④粘土矿物的钾长石化(消耗 K^+),⑤碎屑斜长石的钠长石化作用(Ca 和 Na 交换)。该认识对后续学者产生了重要影响,如 Spencer^[23] 和 Walter 等^[24] 研究加拿大西部泥盆纪和伊利诺伊盆地志留纪-泥盆纪地层卤水的 Cl-Br 体系,认为其是残留海水经后期的水岩作用(白云岩化、粘土矿物反应、长石的钠长石化)所形成;Hanor^[25] 进行了石英、白云母、钠长石、钾长石、方解石和白云石的矿物组合模拟反应,发现其可缓冲 CaCl_2 水体的化学组成,并改变离子浓度比例($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$)。然而该理论未考虑海水化学组分的变化,并存在化学反应质量平衡难题^[6]。因此,Lowenstein 等^[6] 综合对比分析了伊利诺伊盆地志留纪-泥盆纪地层卤水、现代海水、志留纪 CaCl_2 型海水主量离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-})的蒸发变化轨迹,发现该地层水的主量离子接近志留纪海水蒸发曲线,而明显偏离现代海水蒸发曲线,提出了古 CaCl_2 型海水继承观点,而不需要经历复杂的系列水岩作用过程。

2.4 陆相成因

目前所发现的沉积盆地 CaCl_2 型水体,多为海相地层水。中国大型沉积盆地中,如江汉盆地、四川盆地、吉泰盆地,这些盆地地下卤水多为 CaCl_2 型,且富含 K、B、Li 等矿种元素,但多数为海相盆地或与海水发生过物质关联。有研究指出,江汉盆地地下卤水 Br 含量超过 500 mg/L ^[26],该盆地潜江凹陷在古近纪时期曾发生过多海侵^[27],Br 在海水中具有较高的富集程度,而陆相水体中相对难以富集。因在水体蒸发过程中,Br 元素不参与固体矿物生成而在液相中持续浓缩,地下卤水中较高的 Br 可以指示海水物源或掺杂作用的可能性。江西吉泰盆地在部分钻孔石盐中发现有较高的 Br 含量(平均 91 mg/L)^[28],也指示了石盐的海相沉积。极为典型的陆相 CaCl_2 型水体存在于青藏高原的柴达木盆地,包括深部卤水和表面卤水。

深部 CaCl_2 型卤水 主要分布在柴达木盆地西部,西部古近纪-新近纪油田水 Br 含量为 $0.34 \sim 69.15 \text{ mg/L}$,平均仅 19.5 mg/L ,明显低于海水值(现代海水 Br 含量为 65 mg/L),不仅在水化学类型上与现代海水迥异,且 K、B、Li 等元素含量是海水的数百倍以上。张彭熹等^[29] 在开展柴达木盆地盐湖调查和地球化学成因研究中,较早关注了油田水的成因,发现其中的重金属元素含量相对较高,且推测油田水可能是第四纪表生盐湖卤水的重要补给来源之一,故将其称为“深部水”。近年来,中国科学院青海盐湖研究所通过对油田水开展水化学和氢氧锶硫硼同位素的研究^[30-32],发现油田水中大量盐分的物质来源可能与古地层中沉积的岩盐有关,强烈的水-岩反应,如白云石化、白云岩溶解、白云石交代方解石以及方解石、天青石、石膏溶解等,促使油田水中 Ca^{2+} 的增多和 Mg^{2+} 的消耗,加之阳离子交替吸附和微生物的还原作用,导致初始的 MgSO_4 型水体向深部 CaCl_2 油田卤水的变质演化。

对于陆相 CaCl_2 型水体,单一的蒸发浓缩成因理论被柴达木盆地油田水中极低的 Br 元素和高浓度的 Sr 含量所挑战。一般而言,高盐度水体的形成过程中, Sr 会优先参与到沉积析盐过程中,而柴达木盆地油田水的 Sr 含量高达数克每升,对于其中 Sr 的来源还缺乏细致而深入的探究。高浓度的 B、Li 元素,富集在与地热流体关联的大柴旦和东西台、一里坪等盐湖,而油田水是柴达木盆地 B、Li 元素的第二富集区,结合氢、氧等同位素分析发现,油田水还与深部构造和岩浆过程有关。在东昆仑布喀达坂峰下产出的数百口热泉中,部分泉水矿化度可高达 57 g/L ,而 Ca^{2+} 含量达 2.0 g/L , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 分别为 0.1 g/L 和 4.9 mg/L ,是极为典型的 CaCl_2 型水体^[33]。这类水体的成因及其与深部油田水的关联,值得密切关注。

尤为值得注意的是,水化学的高度异质性也发生在油田水中,即使是同一层位、同一含油构造,水化学组成和元素浓度也会体现出极大差异。除此之外,在同一含油构造还存在硫酸镁型或硫酸镁亚型油田水,如红沟子油田。硫酸镁型与氯化物型油田水是否体现了水体演化的不同阶段,抑或存在物源关联,目前,都没有给予足够关注,

更缺乏相关的研究。总之,这在很大程度上体现了陆相 CaCl_2 型水体成因的复杂性和物质来源的多样性,可能比海相成因 CaCl_2 型水体要复杂的多。

地表 CaCl_2 型卤水 柴达木盆地地表 CaCl_2 卤水主要赋存在几个现代盐湖中,由西北至东南向串珠状分布着钾湖、牛郎织女湖、巴伦马海湖、东陵湖、协作湖和北霍布逊湖,湖水矿化度和 Ca^{2+} 含量分别在 $313.9 \sim 555.1 \text{ g/L}$ 和 $0.27 \sim 99.5 \text{ g/L}$ 之间,水化学类型均为 CaCl_2 型。其中,东陵湖、协作湖和北霍布逊湖是盆地东部察尔汗盐湖北缘的三个 CaCl_2 型卤水湖^[29]。察尔汗盐湖是盆地内 CaCl_2 型卤水湖分布面积最大和集中的地区,其北缘沿断裂带上涌的深部水,并溶解地表盐类矿物形成宽约几十至数百米的盐喀斯特水^[29]。其水化学特征表现为:阴离子以 Cl^- 为主,几乎不含 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 含量也极低,阳离子以 Na^+ 、 Ca^{2+} 为主,且水中的 Ca^{2+} 形成碳酸盐和硫酸盐沉积后,溶液中仍有多余的 Ca^{2+} , 形成 CaCl_2 型水^[2,29]。而察尔汗盐湖北缘深部 CaCl_2 型卤水是怎样形成的? 以往的研究没有具体的报道。近年来,基于元素和锶同位素比值研究,发现察尔汗 CaCl_2 型卤水具有与盆地西中部钾湖、牛郎织女湖、巴伦马海湖相似的高锶含量和与大风山天青石、大浪滩油田卤水、昆特依晶间卤水相一致的高锶同位比值特征^[34], 是否与盆地西部油田卤水等具有相似的成因,目前尚缺乏系统的研究和地球化学证据,但至少说明察尔汗北缘 CaCl_2 型深部水发生了较强的水文循环、明显的水岩反应才改变了水体中溶质的化学组成,该过程中水体的最初来源、迁移储藏、水力联系等需要进一步深入研究。

3 CaCl_2 型水在成盐成钾过程中的作用

CaCl_2 型地层水在早期被认为与卤水型铅锌矿等热液矿床成矿有关^[1],随之在一些典型含盐盆地中,盐类沉积序列及矿物组成的异常,也被归因为深部流体的补给,而这些深部流体往往是 CaCl_2 型水体。地质历史时期, CaCl_2 水体参与蒸发岩的形成过程,使其形成贫 MgSO_4 盐的盐类沉

积序列(即石膏—石盐—钾石盐—光卤石),部分受 CaCl_2 卤水影响强烈的蒸发岩沉积中还会形成溢晶石($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、南极石($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水氯钙石($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等矿物^[3,8],该部分蒸发岩沉积也会控制或参与盆地 CaCl_2 卤水的形成^[3]。

白垩纪呵叻高原沉积了典型的贫 MgSO_4 盐钾盐矿床,钾资源储量达 260 多亿吨(以 K_2O 计),盐类矿物组合特征为大量的石盐、钾石盐和光卤石,少量的(硬)石膏和水氯镁石,及罕见的溢晶石矿物^[35]。该矿床的物源主体为白垩纪时期典型的 CaCl_2 型海水^[35-41]。该矿床与同时期刚果盆地和巴西塞尔希培盆地沉积的海相钾盐矿床具有相似的成因及钾镁盐矿物组合^[36]。由此可见, CaCl_2 型海水在合适的构造与气候条件下,对塑造大型氯化物型钾盐矿床的作用显著。溢晶石矿物在成盐序列中极难析出,其形成需要 CaCl_2 水体参与,层状溢晶石沉积仅见于上述盆地中,体现了溢晶石形成的特殊地质环境。其物质来源和形成机制的深入研究对于揭示氯化钙型水体在盆地成盐成钾过程有着重要的意义。

四川盆地同样赋存着大量的 CaCl_2 型地下水,研究显示该卤水主要继承了三叠纪 MgSO_4 型蒸发古海水,经历后期深部热卤水混合掺杂、白云岩化、硫酸盐还原及石膏脱水作用等。该水体显著富集 K、Li 和 B 等元素,是国内重要的卤水资源分布区^[42]。对该盆地卤水的分异赋存特征及资源元素的迁移—富集—交换规律等仍需进一步系统研究。

陆相盆地 CaCl_2 水对于盐沉积序列和资源元素的富集过程同样发挥着重要作用。主要的陆相含盐盆地为柴达木盆地,其中察尔汗盐湖赋存着典型的 CaCl_2 地表卤水,也是世界上现代最大的钾镁盐卤水矿床。察尔汗湖区主要分布有两部分水体:一部分是源于南部昆仑山区的河水,该水体富 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 而贫 Ca^{2+} , 属于重碳酸钠型水^[29];另一部分是北缘断裂带上涌的 CaCl_2 型深部水。由于受两种水体的补给,盐湖北部和东北部晶间和地表卤水为 CaCl_2 型,而南部和西南部晶间和地表卤水为 MgSO_4 亚型^[29]。根据湖区流域补给河水、地表湖水和深部水 $\text{Ca}-\text{SO}_4-\text{HCO}_3$ 三角当量相图^[2],发现察尔汗北部和东北部地表

卤水湖是由河水与 CaCl_2 型水以 1–40:1 比例混合形成;南部和西南部是由河水与 CaCl_2 型水以 40–100:1 混合形成^[2],这种混合过程也得到掺杂作用^[43]和 Pitzer 模型模拟结果^[44]的证实。近年来,通过不同区段晶间卤水、钻孔盐类沉积元素和同位素地球化学研究,详细刻画了 CaCl_2 水对察尔汗盐湖成盐成矿的作用。具体表现如下:1) 常量元素地球化学特征(图 3④)显示,发源于东昆仑山系的河水补给到察尔汗盐湖,经蒸发浓缩

析出碳酸盐和硫酸盐后继续向高 SO_4 终端演化,盐湖南部形成 MgSO_4 亚型卤水(图 3④a);别勒滩—达布逊—察尔汗—霍布逊四个区段晶间卤水呈现从高 SO_4 终端到高 Ca 终端逐渐转变(图 3④b),盐湖北部—东北部形成 CaCl_2 型卤水。不同水体和钻孔岩芯盐类矿物锶同位素比值显示(图 3⑤),从别勒滩—达布逊—察尔汗—霍布逊区段由低至高的同位素递增趋势;别勒滩和达布逊区段卤水—盐类矿物锶同位素值接近河水值,

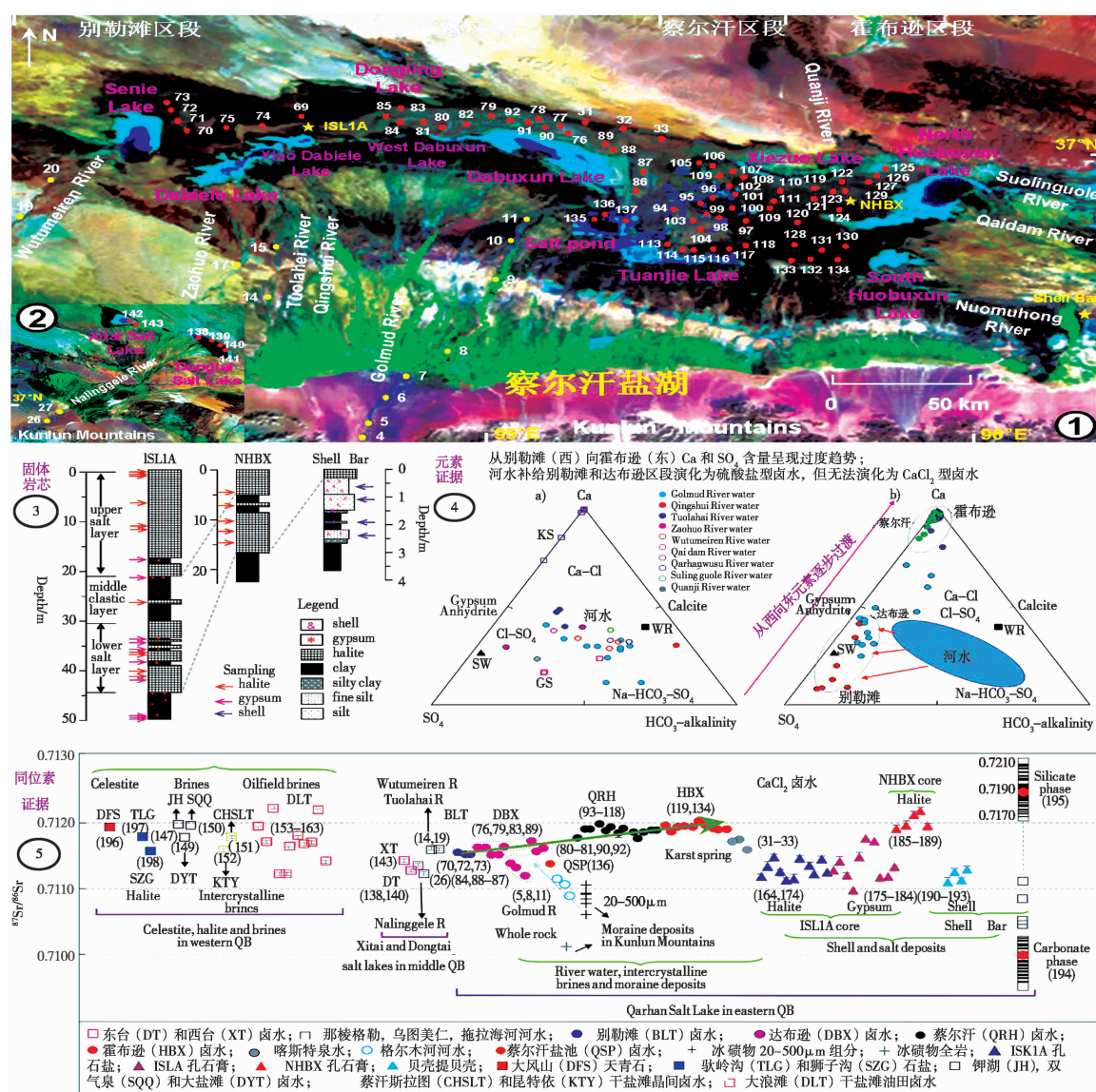


图 3 柴达木盆地 CaCl_2 型地表湖水空间分布示意图及不同区段水体、盐类矿物的常量元素含量及锶同位素组成特征^[34]

Fig. 3 The spatial distribution of CaCl_2 brine in the Qarhan Salt Lake, and the major and trace elements, Sr isotopes of waters and salt minerals in different sections

而察尔汗和霍布逊区段卤水—盐类矿物锶同位素值接近泉水值,指示察尔汗四个区段含盐地层和晶间卤水明显受南部河水与北部泉水两个端元不同比例混合控制(图3⑥)。说明氯化钙型卤水对察尔汗盐湖贫 MgSO_4 盐成盐序列起到了控制作用。2) 河水— CaCl_2 泉水混合模式主导了察尔汗卤水的水化学类型和贫 MgSO_4 盐异常钾盐矿床的形成过程。过量的 Ca 消耗了水体中的 SO_4 , 使蒸发过程中大量的硫酸盐矿物不能析出, 从而 K 不断富集在卤水中, 最终形成了世界最大的现代钾镁盐卤水矿床。

同样, CaCl_2 型水体对柴达木盆地其他盐湖可能存在补给作用。一些标型矿物的发现, 指示深部水体曾经补给地表盐湖, 如南翼山和南八仙地表盐坑中发现的硼酸盐矿物, 马海盆地发现的半水石膏^[45], 可能是地层中 CaCl_2 型油田水沿断裂补给导致的。在昆特依盐湖中, 经过水化学和同位素的研究, 大型卤水钾盐矿床的形成也与 CaCl_2 型油田水的补给有关^[46]。值得注意的是, 昆特依、别勒滩以及马海地区都存在杂卤石的赋存, 尤其是昆特依地区, 巨量杂卤石的形成需要大量的含钙水体的参与, 然而, 局地地表水体的演化难以形成富钙水体, 且地表饱和盐卤也皆为 MgSO_4 型卤水, 因此, CaCl_2 型油田水就可能是杂卤石形成的一个重要因素。

4 科学问题

CaCl_2 水常见于各大沉积盆地, 洋中脊热液和大陆构造活动带。其形成是一个复杂的水文地球化学过程, 伴随着多个离子组分的共同变化, 无论是海相还是陆相, 其成因均存在较大争议, 需开展进一步的研究。存在主要科学问题包括:

1) 对于海陆相 CaCl_2 水体, 目前的研究手段包括元素、同位素、矿物学、沉积学和计算机模拟等, 但缺乏室内模拟实验计算研究, 尤其是高温高压淋滤和室内混合模拟等;

2) 对于海相 CaCl_2 水, 学界共识是显生宙以来海水组分存在周期性变化, 但海水变化的控制机制(如洋中脊扩张、白云岩化作用、构造隆升/风化等)如何? 随着新同位素和新手段的不断应用, 未来应进一步建立可靠模拟模型, 对海水组分

变化进行精细约束; 地质历史时期, 继承了 MgSO_4 型海水的海相沉积盆地 CaCl_2 水体具体的演化过程及其控制机制进一步详细研究;

3) 对于陆相 CaCl_2 水, 其存在于数个沉积盆地内, 部分参与蒸发岩沉积过程。但具体的水源、溶质源及形成机制(热液、成岩、继承等)仍需进一步开展研究。

CaCl_2 水资源量大, 伴生多种有益资源元素。随着社会发展和科技进步, 大力开发 CaCl_2 卤水对于国民经济和国家安全具有重要的战略意义。未来应进一步对该资源禀赋特征、赋存条件及迁移成藏机制开展相关研究。

参考文献:

- [1] Hardie. Evaporites, rifting and the role of CaCl_2 hydrothermal brines[Z]. Geological Society of America, Abstracts with Programs, 1978, 10:416.
- [2] Lowenstein T K, Spencer R J, Zhang P X. Origin of ancient potash evaporites: Clues from the modern nonmarine Qaidam Basin of western China[J]. Science, 1989, 245:1090–1092.
- [3] Hardie L A. The roles of rifting and hydrothermal CaCl_2 brines in the origin of potash evaporites: an hypothesis[J]. American Journal of Science, 1990, 290:43–106.
- [4] 蔡春芳, 梅博文, 马亭, 等. 塔里木盆地油田卤水的成因与演化[J]. 地质论评, 1997, 43(6):450–457;
- [5] Humphris S E, Zierenberg R A, Mullineaux L S, et al. Seafloor hydrothermal systems[R]. Washington D C: American Geophysical Union, 1995.
- [6] Lowenstein T K, Hardie L A, Timofeeff M N, et al. Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines[J]. Geology, 2003, 31:857–860.
- [7] Lowenstein T K, Risacher F. Closed basin brine evolution and the influence of $\text{Ca}-\text{Cl}$ inflow waters: Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile[J]. Aquatic Geochemistry, 2009, 15:71–94.
- [8] Warren J K. Evaporites – A geological compendium[M]. Second Edition, Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [9] 崔启晨. 四川盆地川东三叠系(含盐系)及卤水地球化学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
- [10] Hardie L A. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y. [J]. Geology, 1996, 24:279–283.
- [11] Garrett D E. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004.

- [12] Carpenter A B. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins [C]//Johnson K S, Russell J R, eds. Norman: 13th industrial minerals forum Oklahoma geological survey circular, 1978; 60-77.
- [13] Lowenstein T K, Timofeeff M N, Brennan S T, *et al.* Oscillations in Phanerozoic Seawater Chemistry: Evidence from Fluid Inclusions [J]. Science, 2001, 294: 1086-1088.
- [14] Sandberg P A. An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy [J]. Nature, 1983, 305: 19-22.
- [15] Sandberg P A. New interpretations of Great Salt Lake ooids and of ancient non-skeletal carbonate mineralogy [J]. Sedimentology, 1975, 22: 497-537.
- [16] Wilkinson B H. Biomineralization, paleoceanography, and the evolution of calcareous marine organisms [J]. Geology, 1979, 7: 524-527.
- [17] Mackenzie F T, Pigott J D. Tectonic controls of Phanerozoic sedimentary rock cycling [J]. Geological Society of London Journal, 1981, 138: 183-196.
- [18] Demicco R V, Lowenstein T K, Hardie L A, *et al.* Model of seawater composition for the Phanerozoic [J]. Geology, 2005, 33: 877-880.
- [19] Spencer R J, Hardie L A. Control of seawater composition by mixing of river waters and mid-ocean ridge hydrothermal brines [J]//Spencer R J, Chou I M, eds. Fluid-mineral interactions: A tribute to H. P. Eugster; Geochemical Society Special Publication, 1990, 19: 409-419.
- [20] Holland H D, Horita J, Seyfried Jr W E. On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites [J]. Geology, 1996, 24: 993-996.
- [21] Das N, Horita J, Holland H D. Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implications for Late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 319-327.
- [22] Horita J, Friedman T J, Lazar B, Holland H D. The composition of Permian seawater [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 417-432.
- [23] Spencer R J. Origin of Ca-Cl brines in Devonian formations, western Canada sedimentary basin [J]. Applied Geochemistry, 1987, 2: 373-384.
- [24] Walter L M, Stueber A M, Huston T J. Br-Cl systematics in Illinois basin fluids: Constraints on fluid origin and evolution [J]. Geology, 1980, 8: 315-318.
- [25] Hanor J S. Origin of saline fluids in sedimentary basins [C]//Parnell J. ed. Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins, London: Geological Society, Special Publication. 1994, 78: 151-174.
- [26] 于升松. 湖北江汉盆地潜江凹陷深层地下卤水水文地球化学研究. 盐湖研究, 1994, 2(1): 6-17
- [27] 戴贤忠, 李玲俐. 江汉盆地第三系泥岩粘土矿物组合特征和沉积环境的探讨 [J]. 石油实验地质, 1990, 2: 157-167.
- [28] 刘成林, 余小灿, 赵艳军, 等. 华南陆块液体钾、锂资源的区域成矿背景与成矿作用初探 [J]. 矿床地质, 2016, 35(6): 1119-1143.
- [29] 张彭熹. 柴达木盆地盐湖 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1-171.
- [30] 樊启顺, 马海州, 谭红兵, 等. 柴达木盆地西部卤水水化学特征与找钾研究 [J]. 地球学报, 2007, 28(5): 446-455.
- [31] Tan H B, Rao W B, Ma H Z, *et al.* Hydrogen, oxygen, helium and strontium isotopic constraints on the formation of oilfield waters in the western Qaidam Basin, China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 40: 651-660.
- [32] 李建森, 李廷伟, 彭喜明, 等. 柴达木盆地西部第三系油田水水文地球化学特征 [J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(1): 50-55.
- [33] 胡东生. 可可西里地区湖泊水体地球化学特征 [J]. 海洋与湖沼, 1997, 28(2): 153-164.
- [34] Fan Q S, Lowenstein T K, Wei H C, *et al.* Sr isotope and major ion compositional evidence for formation of Qarhan Salt Lake, western China [J]. Chemical Geology, 2018, 497: 128-145.
- [35] Hite R J, Japakeset T. Potash deposits of the Khorat Plateau, Thailand and Laos [J]. Economic Geology. 1979, 74: 448-458.
- [36] Timofeeff M N, Lowenstein T K, Martins da Silva M A, *et al.* Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006, 70: 1977-1994.
- [37] El Tabakh M, Utha-Aroon C, Schreiber B C. Sedimentology of the Cretaceous Maha Sarakham evaporites in the Khorat Plateau of northeastern Thailand [J]. Sedimentary Geology, 1999, 123(1-2): 31-62.
- [38] Tan H B, Ma H Z, Li B K, *et al.* Strontium and Boron Isotopic Constraint on the Marine Origin of the Khammuane Potash Deposits in Southeastern Laos [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(27-28): 3181-3188.
- [39] 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 Sciences, 2013, 62: 812-818.
- [40] Li M H, Yan M D, Fang X M, *et al.* Origins of the Mid-Cretaceous evaporite deposits of the Sakon Nakhon Basin in Laos: Evidence from the stable isotopes of halite [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 209-222.
- [41] Qin Z J, Li Q K, Zhang X R, *et al.* Origin and recharge model of the Late Cretaceous evaporites in the Khorat Plateau [J]. Ore Geology Reviews. 2020, 116: 103226.
- [42] 林耀庭, 何金权, 王田丁, 等. 四川盆地中三叠统成都盐盆富钾卤水地球化学特征及其勘查开发前景研究 [J]. 化工矿产地质, 2002, 24: 72-84.

- [43] 袁见齐,杨谦,孙大鹏,等. 察尔汗盐湖钾盐矿床的形成条件[M]. 北京:地质出版社,1995:153-165.
- [44] 刘兴起,蔡克勤,于升松. 柴达木盆地盐湖形成演化与水体来源关系的地球化学初步模拟:Pitzer模型的应用[J]. 地球化学,2002,501-507.
- [45] 王弭力,吴必豪,田白,等. 柴达木盆地马海盐矿床基本地质特征及形成条件浅析[C]. 北京:中国地质科学院矿床地质研究所所刊,1992:1:81-93.
- [46] 王弭力,杨智琛,刘成林. 柴达木盆地北部盐湖钾矿床及其开发前景[M]. 北京:地质出版社,1997:63-67.

The Research Progress on the Origin of CaCl_2 Brines and the Further Scientific Issues

FAN Qi-shun^{1,2}, LI Jian-sen^{1,2}, QIN Zhan-jie^{1,2}, LI Qing-kuan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes, Xining, 810008, China)

Abstract: Calcium-chloride brine is a special type of brine with high Ca, little SO_4 and virtually no CO_3 and HCO_3 . A variety of valuable resource elements (K, B, Li, Sr, Br, I, etc.) are enriched in the brine. It mainly distributed in sedimentary basins, mid-ocean ridges and continental tectonic active regions. The formation of CaCl_2 brine is a complex hydrogeochemical process, and possible genetic mechanisms include hydrothermal, diagenesis (dolomitization, albitization, sulfate reduction, carbonate dissolution, etc.), inheritance of ancient CaCl_2 seawater, mixing of different waters. CaCl_2 brine is of great significance to the formation of salt deposits in the basins. It makes for the simple salt mineral sequences (gypsum-halite-sylvite-carnallite) accompanied by specialized minerals (tachyhydrite, antarcticite, borate, etc.), and contributes to the enrichment of K in brine. With the assistance of new methods and laboratory simulated experiments, further research on the water source, solute source and formation mechanism of CaCl_2 brine should be carried out. In addition, as an important resource, the endowment characteristics, occurrence conditions, and migration-accumulation mechanism of the CaCl_2 brine still need to be further clarified.

Key words: CaCl_2 brine; Origin; Salt deposits; Scientific issue