

四川成都盆地某深层富钾卤水的地球化学特征及成因*

黄思静 曾允孚

(成都理工学院沉积研究所, 四川 610059)

提要 本文报道了四川成都盆地某深层富钾层卤水的化学组成, 氧、氢、硫和硼同位素组成以及 25°C 等温蒸发析盐过程中, 从卤水中获得的固相物质组成。在此基础上讨论了卤水的成因, 认为该卤水是蒸发浓缩的海相卤水、非海相卤水以及埋藏成岩过程中封存卤水对地层中海相蒸发盐溶滤作用形成的混合水。

关键词 深层卤水 钾 三叠系 硼同位素 成都盆地

分类号 P 59, P 619. 21

第一作者简介 黄思静 男 46岁 教授 沉积学专业

1991年, 四川石油管理局在四川某地钻井中发现富钾卤水, 该卤水储集于现今埋藏深度约 4 300 m 的三叠系雷口坡组第四段白云岩及蒸发盐地层中, 古地理环境属三叠纪的成都盐盆。卤水中钾含量高达 52. 5 g /L, 不仅远远高于目前正在开采的青海察尔汉盐湖水, 而且在世界上也属罕见; 同时, 卤水中溴、碘、硼的含量也都已达到或超过单独开采的品位。卤水的研究不仅具有极高的经济价值, 而且也有相当高的理论意义。为此, 我们对卤水的地球化学特征进行了研究, 企图为卤水成因提供一些可利用的信息。

1 卤水组成和同位素组成

1. 1 化学组成和同位素组成

卤水经多次采样, 不同单位反复测定, 其主要元素含量组成如表 1 所示, 矿化度大于 367 g /L, K^+ 含量大于 49 g /L, B_2O_3 含量在 12 g /L 以上, Br^- 含量也在 2. 3 g /L 以上, 各种有用元素的含量均显著超过四川各地的深层卤水(表 2)^[1]。极高的硼、钾和溴含量是该卤水的主要特点。

卤水的氧、氢、硫和硼同位素组成列于表 3 中。

表 1 四川成都盆地某深层卤水的化学组成 (单位: g /L)

Table 1 Chemical compositions of deep formation brine from Sichuan

K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
49. 59~ 52. 46	92. 20~ 98. 33	2. 78~ 5. 06	2. 33~ 2. 41	0. 16~ 0. 39
Fe^{2+}	Fe^{3+}	NH_4^+	Li^+	Rb^+
0. 001	0. 013	0. 800	0. 061~ 0. 073	0. 033~ 0. 043
Cs^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-
0. 002~ 0. 003	198. 00~ 212. 46	0. 53~ 1. 97	0. 80~ 1. 47	2. 36~ 2. 62
F	B_2O_3	矿化度	Eh (mV)	pH
0. 022~ 0. 067	12. 75~ 15. 35	367. 18~ 421. 68	+ 266	5~ 5. 93

分析单位: 成都理工学院分析测试中心, 地矿部第二地质大队和轻工设计院 (表中数据为所有分析数据的变化范围)

* 国家八五攻关项目 (85- 901- 04- 1) 部分内容

收稿日期: 1996- 04- 03

1.2 等温蒸发析盐过程中,从卤水中获得的固相物质组成

我们对四川成都盆地某深层卤水进行净化处理后,在人工气候调节室内进行了模拟太阳能、25℃条件下的等温蒸发实验。用于蒸发的原卤水为3L,蒸发时间共计380h,共析盐1037.4g,按20~48小时的时间间距分10次取出。用X射线衍射分析获得了各次析出的固相物质的矿物组成,再根据从固相物质化学分析中主要离子含量,求出了各次析盐固相物质中主要矿物(或化合物)的含量,结果列于表4中。

0.69实验中并没有获得硼砂沉淀,而获得了五硼酸钾和四硼酸钾的沉淀,这与卤水的高K⁺/Na⁺比值有关,五硼酸钾在实验开始后约130小时开始沉淀,与其共沉淀的矿物还有石盐,钾盐及少量氯镁石和石膏(图1)。此时卤水的K⁺/Na⁺比值为0.74,B₂O₃的绝对含量38.6g/L,约经140小时后转为沉淀四硼酸钾。光卤石在实验的最终阶段,约270小时析出,此时卤水的K⁺/Na⁺比值为0.94接近1/1,Mg²⁺/Ca²⁺比值为0.72。整个实验共析出石盐:779.7g,钾盐:219.7g,光卤石:11.85g,五硼酸钾:23.9g,四硼酸钾:1.21g。此外,在第6次析盐过程

表2 四川盆地三叠系深层卤水综合化学成分特征(单位:g/L)

Table 2 Combined characters in chemistry of deep formation brines of Triassic, Sichuan

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺
黄卤(上三叠统)	0.15~1.64	16.00~71.25	1.50~22.95	0.40~1.90	0.015~0.07	0.16~2.52
黑卤(中三叠统)	0.10~25.96	11.00~100.52	1.00~17.38	0.20~5.74	0.01~0.32	0.035~0.65
	Ba ²⁺	NH ⁴⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻
黄卤(上三叠统)	0.05~2.85	0.025~0.14	50.00~164.37	0	0.020~0.032	0.36~1.63
黑卤(中三叠统)	0	0.02~0.15	15.00~201.79	0.80~5.79	0.09~2.21	0.12~1.68
	F	B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	矿化度	Eh(mV)	pH
黄卤(上三叠统)	0.007~0.037	0.02~1.06	0.70~1.63	100~271	-70~+120	5.0~7.0
黑卤(中三叠统)	0.01~0.04	0.10~4.64	0.07~4.20	100~353	-380~-10	6.5~8.0

表中数据据李慈君等(1992)^[1]

表3 四川成都盆地某深层卤水的氧、氢、硫、硼同位素组成

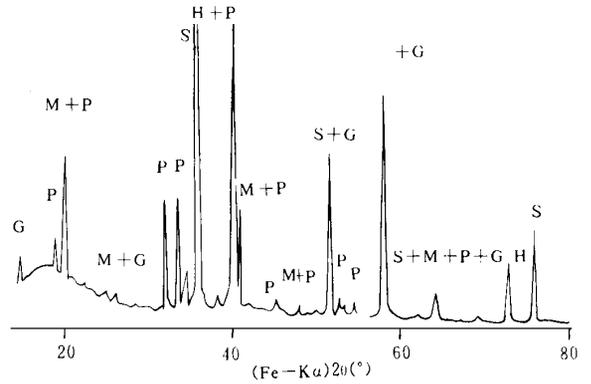
Table 3 Isotopic composition of oxygen, hydrogen, sulphur and boron of the brine

样品编号	δ ¹⁸ O (‰, SMOW)	δD (‰, SMOW)	δ ³⁴ S (‰)	δ ¹¹ B (‰)
PL2-1	2.8	-38	15.6	
PL2-2	2.6	-46		
PL2-3	2.2	-53		
PL2-4				+13.5
PL2-5				+15.1

分析单位:氧、氢、硫同位素为地质科学院矿床研究所,硼同位素为中国科学院青海盐湖研究所

蒸发析盐实验从卤水中获得的固相矿物(或化合物)的组成表明,在前48小时,基本上只有石盐析出,钾盐在约50小时开始大量析出,此时卤水的K⁺/Na⁺比值已从蒸发初期的约0.49上升到约

0.69,其中有少量水氯镁石和石膏析出



H. 石盐 S. 钾盐 P. 五硼酸钾 M. 水氯镁石 G. 石膏
 H. NaCl S. KCl P. K₂B₄O₇·4H₂O M. MgCl₂·6H₂O
 G. CaSO₄·2H₂O

图1 25℃等温条件下,第6次析盐沉淀出的固相物质X射线衍射图(成都理工学院分析测试中心完成)

Fig. 1 Xrd profile of Mineralogical composition in solid phases from evaporation of the brine at 25℃

2 讨论

2.1 卤水的化学组成与成因的关系

将卤水的化学组成换算成水文地球化学特征系数(表 5), $K^+ 10^3 / Cl^-$ 、 $K^+ 10^3 \bar{\Delta}$ 盐和 K / Br 等系数值均说明卤水中钾含量已大大高于海水蒸发至钾盐沉淀阶段的数值, 但其余各特征系数值(如 $Br^- 10^3 / Cl^-$ 和 rNa / rCl)说明卤水最多只浓缩到石盐阶段的后期, 因而该卤水的组成无法与正常海水蒸发至任何阶段的组成进行对应比较。其主要特点是富 K 、 B 、 Ca , 贫 SO_4 和相对贫 Mg 。说明该深层卤水不可能是单一的海水蒸发浓缩过程的产物。

和海相地层的三叠系嘉陵江组、雷口坡组的黑卤(表 2)⁽¹⁾比较, 四川成都盆地某深层富钾卤水有这样几个特征: 1) 黄卤的 E_h 值均为正值, + 70~ + 120, 代表相对氧化的地球化学环境; 黑卤的 E_h 值均为负值 - 380~ - 10, 代表相对还原的地球化学环境, 该井深层卤水的 E_h 值为 + 266, 高于黄卤, 更大大高于黑卤, 当然与黄卤更为接近。反映处于相对氧化的地球化学环境中。这也与卤水中的 Fe^{3+} 含量显著大于 Fe^{2+} (分别为 0.013 和 0.001, 表 1) 一致。② 黄卤的 pH 值在 5.0~ 7.0 之间, 黑卤在 6.5~ 8.0 之间, 该井卤水的 pH 值在 5.0~ 5.93, 与黄卤接近, 代表了酸性水的特征。这说明, 四川成都盆地某深层卤水

表 4 四川成都盆地某深层卤水 25°C 等温蒸发析盐过程中获得的主要固相矿物组成

Table 4 Mineralogical composition in solid phases from evaporating of deep formation brine at 25°C

次	固相物质组成 (g)						固相物质重量 (g)	水分蒸发率 (%)
	NaCl	KCl	MgCl ² · 6H ₂ O	KMgCl ³ · 6H ₂ O	K ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O	K ₂ B ₄ O ₇ · 3H ₂ O		
1	55.2(99)	0.55(1)					55.75	11.83
2	95.0(99)	0.95(1)					95.95	22.83
3	109.6(84)	21.19(16)					130.79	35.33
4	97.4(74)	35.07(26)					132.47	46.67
5	119.1(75)	38.10(25)					157.20	59.20
6	36.44(50)	23.40(32)	1.00(1.4)		11.50(16)		72.34	64.60
7	130.6(73)	42.40(24)			6.10(3.4)		179.10	80.00
8	94.67(65)	46.83(32)			5.21(3.5)		146.71	90.20
9	10.16(60)	5.74(34)			1.09(6.4)		16.99	95.60
10	31.48(63)	5.47(11)		11.85(24)		1.21(2.4)	50.01	99.40
合计	779.7(75)	219.7(21)	1.00(0.1)	11.85(1.1)	23.9(2.3)	1.21(0.1)	1037.4	

表 5 四川成都盆地某深层卤水水文地球化学特征系数

Fig. 5 Hydrogeochemically characteristic coefficients of the brine in Scuan

水文化学特征	系数值	水文化学特征	系数值
$K^+ 10^3 / Cl^-$	237.83	$K^+ 10^3 \bar{\Delta}$ 盐	136.15
K / Br	19.05	$Br^- 10^3 / Cl^-$	12.48
rMg / rCl	0.07	$SO_4^{2-} 10^2 / Cl^-$	0.25
K / Na	0.51	Ca / Sr	14.29
Br / I	120.28	rNa / rCl	0.72
$B_2O_3 \cdot 10^3 / Cl^-$	73.09	$B_2O_3 \cdot 10^3 \bar{\Delta}$ 盐	39.01
Cl / Br	90.03		

在一定程度上具有上覆三叠系须家河组非海相卤水的类似特征。

2.2 卤水蒸发实验产物与成因的关系

25°C 条件下人工模拟太阳能蒸发过程的实验说明, 卤水中 Na 、 Cl 、 K 、 B 等元素的含量都已达到或接近石盐、钾石盐、光卤石和五硼酸钾等矿物在常温常压条件下的饱和点。蒸发过程的 15 天之内, 这些矿物均可不同程度地析出。迄今为止, 尚无天然产出的五硼酸钾的报道, 可见卤水中的钾、硼含量之高, 这在世界上也是绝无仅有的。在海水的蒸发浓缩过程中, 无论任何阶段的卤水都不可能具有如此高的 K 、 B 等元素的含量, 这同样说明该卤水不可能是单一的海水蒸发浓缩产物。显然有其它来源的卤水渗入。

与四川盆地陆相地层的三叠系须家河组的黄卤

2.3 卤水的硼同位素组成与成因的关系

硼同位素值很低是成都盆地某深层富钾卤水的一个重要特点。由于硼在岩石圈和水圈中的丰度相当低,远不如 H O C,只集中分布在几种主要岩石即碎屑岩、陆相蒸发岩和海相蒸发岩中。同时不同源区来源硼的 $\delta^{11}\text{B}$ 值差别很大,因而硼同位素是非常灵敏的示踪剂^[2,3]。80年代后期以来,硼同位素被广泛用于卤水成因研究。其依据在于:1)海水的硼同位素组成长期保持较高的数值, $\delta^{11}\text{B}$ 值在 40‰左右^[3]。随着海水的蒸发、浓缩和盐类矿物的晶出,从而伴随海水的硼同位素分馏。海水与蒸发后残余卤水间的分馏系数的 0.969^[4]与 0.981^[5]之间。这导致¹¹B在残余海水中相对富集,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围在 40‰~ 70‰之间^[3]。2)海水蒸发过程中,由于¹¹B在残余海水中相对富集,使海相蒸发盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值大大低于海水,变化范围在 + 8‰~ + 32‰之间^[6]。3)未蒸发浓缩的非海相水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 0‰左右^[3],蒸发浓缩过程使其 $\delta^{11}\text{B}$ 值升至 0‰~ 30‰之间^[3],而相应的非海相蒸发盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 - 40‰~ 0‰之间^[3],具有相当低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(图 2)

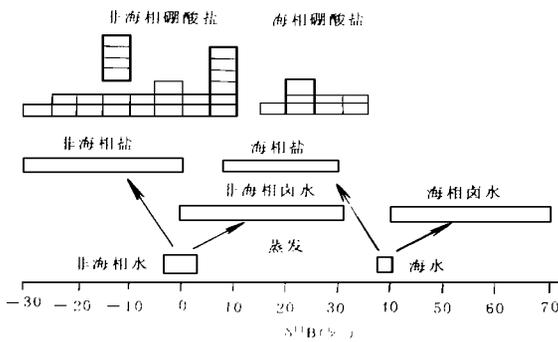


图 2 在不同来源水体的蒸发过程中,海相卤水、海相蒸发盐、非海相卤水和非海相蒸发盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分布范围(据 Vengosh et al, 1992)

Fig. 2 Predicted $\delta^{11}\text{B}$ variations of marine brines, marine salts, nonmarine brines, and nonmarine salts during evaporation of water from different sources (After Vengosh et al, 1992)

四川成都某深层卤水的 $\text{Br}^- \cdot 10^3 / \text{Cl}$ 值 (12.48) 和 $r\text{Na} / r\text{Cl}$ 值 (0.72) 大致相当于海水浓缩至石盐沉积阶段的后期数值,按上面的讨论,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值显然

大于 40‰,至少也应在 45‰~ 50‰之间。然而我们两个卤水样品的值分别只有 + 13.5‰和 + 15.1‰,说明卤水完全不可能是正常海水蒸发浓缩作用的产物。该井深层卤水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值既与海相蒸发盐一致,同时也与非海相蒸发浓缩卤水一致(图 2) 这说明该卤水有地层中海相蒸发盐溶滤水的加入和陆源卤水的渗合。

2.4 卤水的其它同位素组成与成因的关系

从卤水的氧、硫、氢同位素组成来看,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 2.2‰~ 2.8‰,与四川盆地其它地方三叠系雷口坡组海相卤水的数值类似(如川东某井为 2.9‰^①,自贡某井为 4.5‰^①)。卤水的 δD 值 - 38‰~ - 53‰,显著低于四川盆地其它地方三叠系雷口坡组海相卤水(如川东某井为 - 25‰^①,自贡某井为 - 21‰^①),而与三叠须家河组的陆相卤水(如川中黄卤 δD 值为 - 41‰^①)类似。卤水 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 15.6‰,显著低于四川盆地其它地方三叠系雷口坡组的海相卤水(如川东某井为 31‰~ 40‰^①),但与四川盆地其它地方三叠系雷口坡组硬石膏的硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}$ 值为 14.5‰~ 18.9‰^[7])类似。氧、硫、氢同位素组成的这些特征同样说明该卤水有地层中海相蒸发盐溶滤水的加入和陆源卤水的渗合。

四川成都盆地某深层卤水的化学组成,蒸发沉淀矿物组成,同位素组成,尤其是硼同位素组成显示:该卤水是蒸发浓缩的海相卤水、非海相卤水以及埋藏成岩过程中封存卤水对地层中海相蒸发盐溶滤作用形成的混合水。但异常高的钾、硼含量,尤其是硼的含量仍未得到十分合理的解释。这还需要更多的工作,其中四川盆地不同成因卤水和蒸发盐的硼同位素示踪剂研究显得尤为重要。现有资料说明,钾除了来源于蒸发浓缩的原始海水和陆相卤水外,更多的应是在埋藏成岩作用的温压条件下对富钾的海相蒸发盐矿物的溶滤过程中富集的。

本文作者感谢成都理工学院阎树旺教授、唐明林和邓天龙老师对本项研究的帮助。

参 考 文 献

- [1] 李慈君,杨立中,周训等. 深层卤水资源量评价的研究. 北京:地质出版社,1992. 15.
- [2] Palmer M R and Stuchio N C. The boron isotope systematics of the yellow stone National Park (Wyoming) hydrothermal sys-

① 宋鹤彬,1994,四川盆地地某井富钾、硼、溴浓卤水水化学同位素地球化学特征及形成机制,内部资料。

- tems A reconnaissance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 2811- 2815.
- [3] Vengosh A, Stainisky A, Kolodny Y et al. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 1992, 20: 799- 802.
- [4] Palmer M R, Spivack A J and Edmond J M. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 51: 2310- 2323.
- [5] Kakiana H, Kotaka M and Satoh S. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Chemical Society of Japan Bulletin*, 1977, 50: 158- 163.
- [6] Palmer M R and Slack J F. Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 103: 434- 451.
- [7] 黄建国, 刘世万. 四川盆地三叠纪蒸发岩地层硼同位素的分布. *沉积学报*, 1989, 5: 104- 110.

Geochemical Characteristics of Deep Formation Brine, Leikoupo Formation of Middle Triassic Sichuan Province

Huang Sijing and Zeng Yunfu

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu, Sichuan 610059)

Abstract

A kind of deep formation brine, very rich in potassium, boron and bromine, with reservoir depth of 4 300 m approximately, was found in the strata of Leikoupo Formation, Middle Triassic, Sichuan Province. The content of K^+ in this brine is about 50 g/L, Na^+ more than 92 g/L, B_2O_3 more than 12 g/L, Br^- more than 2.36 g/L, and I about 0.030 g/L. It has very high value economically and scientifically. The solid phase from evaporating of this brine at 25°C includes $KB_2O_8 \cdot 4H_2O$, $K_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$. The $\delta^{18}O$ of this brine is from 2.2‰ to 2.8‰ (SMOW), δD from -38‰ to -53‰ (SMOW), $\delta^{34}S$ 15.6‰, and $\delta^{13}B$ from 13.5‰ to 15.1‰. Based on these geochemical characters, specially isotope of boron, it is suggested that composition of the brine consists of marine brines from middle Triassic, nonmarine brines from Upper Triassic and the dissolution of marine evaporites in burial strata of Middle Triassic.

Key Words deep formation brine potassium boron isotope triassic Chengdu basin