# 基于海相石盐流体包裹体的古海水演化热力学模拟

马黎春1),刘成林1),马建强2),韩继秋2),牛磊2),孙明光1),商雯君1)

1)中国地质科学院矿产资源研究所,国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室,北京,100037;
2) 究煤加拿大资源有限公司,萨斯卡通,S7K 1N1

内容提要:传统观点认为地质时期海水成分一成不变,然而包裹体测试技术的迅速发展,揭示出显生宙以来海 水成分至少发生过两次大的旋回变化。本文基于世界多个海相沉积盆地的原生石盐包裹体实测数据,探讨了显生 宙以来古海水地球化学、水化学类型、蒸发岩矿物组合特征的显著变化,并结合 EQL/EVP 卤水蒸发平衡模型,定 量模拟了两种典型海水的蒸发演化过程、析盐规律和矿物组合特征,分析和探讨了中国海相沉积盆地的成钾前景。 应用 Spencer 相图,揭示出在过去的 600 Ma 期间,古海水成分点在 Cl-SO4和 Ca-Cl 两个相区内随时间发生周期性 的震荡变化,志留纪、泥盆纪、侏罗纪和白垩纪的海水类型与现代海水迥然不同,为典型的 Ca-Cl 型水。Mg-2K-SO4/Mg-Ca-2K Jänecke 相图分析结果显示,这些时期的石盐包裹体成分,位于富 CaCl2 统 MgSO4的 Mg-Ca-2K 相 图中光卤石、钾石盐稳定相区,指示原始海水相对于现代海水具有富 Ca、贫 Mg 的特征,其析出的典型矿物组合主 要有石盐、钾石盐、光卤石和溢晶石等。而新元古代、二叠纪和第三纪大部分石盐包裹体成分,都落到了 Mg-2K-SO4相图上的钾盐镁矾和钾石盐相区,和现代海水成分较为类似,具有富 Mg<sup>2+</sup>、SO<sup>2+</sup>的特征,其析出的典型矿物组 合包括石盐、钾盐镁矾、硫镁矾、钾石盐和光卤石等。EQL/EVP 定量模拟结果显示,富 SO4-Mg 型的海水和富 Ca-Cl 型的古海水,蒸发演化路径和矿物析出序列截然不同,Ca-Cl 型的海水更易形成优质钾盐矿床,有利的成钾时段 为寒武纪-早石炭世、侏罗世-新生代早中期。

关键词:海相盆地;钾盐沉积;石盐包裹体;古海水;定量模拟

最近几十年,基于海相原生石盐流体包裹体的 多项研究和实测数据,逐渐勾绘出过去 600 Ma 期 间古海水成分的长期演化模式(Timofeeff et al., 1999; Zimmermann, 2000; Kovalevich et al., 2002; Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2005). 于受大洋中脊热液对流、地幔对流和板块运动的影 响,显生宙大洋主要组分(Mg、Ca、Na、K、SO4、Cl) 曾经历了两个长周期的震荡循环,总体呈现"文石 海"和"方解石海"的交替出现(Hardie, 1996; Holland et al., 1996),这与同时期海平面升降、温 室气体变化、全球气候变化和火山活动周期一致 (Kovalevich et al., 1998; Horita et al., 2002). 地质历史上海底扩张,热液流体循环、碳酸盐沉积循 环,大气和海洋表面二氧化碳分压(Pco<sub>2</sub>)的变化, 所引起的海水化学成分的差异,最终会约束和限制 不同时期蒸发岩矿物学特征,也就是说,不同的海水 组分,决定了不同时期矿物沉积序列和矿物组合特 征,而全球海水化学自显生宙以来长时间尺度的显 著变化,将会控制全球海相蒸发岩的沉积类型和钾 盐矿床的分布。

基于热力学和质量平衡的 Pitzer's 离子相互作 用模型,被应用于描述溶液的电解质行为,为卤水蒸 发过程的地球化学模拟打开了一扇门。该模型可在 不同的成盐系统(开放、封闭)和成盐环境下(温度 T、压力 P、pH、Pco<sub>2</sub>),模拟海水的蒸发演化过程, 预测蒸发岩矿物的溶解性、析出序列及矿物组合 (Risacher et al.,2001)。由于全球海水成分在同一 时期基本一致,本文将利用世界其他海相蒸发岩盆 地的石盐包裹体所记载的古海水成分信息,结合 Pitzer's 离子相互作用模型,模拟不同地质历史时 期古海水的演化过程,矿物组合特征,并探讨同时期 中国海相、海陆交互相蒸发岩盆地的成盐成钾条件 和富集层位,为中国海相钾盐找矿突破提供基础科 学数据。

收稿日期:2015-07-20;改回日期:2015-08-16;责任编辑:周健。

注:本文为国家重点基础研究发展计划"973"项目(编号 2011CB403007)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金(编号 YK1404)、留学人员科技活动择优资助项目(编号 A1406)和兖煤加拿大钾盐横向项目(编号 E1308)共同资助成果。

作者简介:马黎春,女,副研究员,主要从事盐湖地球化学研究。Email:mlichun@cags.ac.cn。

# 1 全球古海水化学演化特征

### 1.1 古海水化学组成

海水化学组分的变化是造成形成不同类型蒸发 岩的主要因素,只有深入了解古代海相钾盐矿床沉 积时期的古海水化学组分特征,才能准确的认识古 钾盐矿床的成因机制和产出规律。原生沉积的石盐 流体包裹体能忠实的记录原始海水的化学组分信 息,是反演古海水化学的有效载体。目前,随着微区 测试技术的迅速发展(Ayora et al.,1990; Timofeeff et al.,2000; Ghazi et al.,2000; Baumgartner et al.,2010;马黎春等,2014a),全球 范围内已有多个时代和多个沉积盆地的海相地层开 展了流体包裹体的测试分析工作,包括新元古代的 Oman 盆地、寒武纪的西伯利亚地台(Horita et al., 2002),志留纪的 Michigan 盆地(Das et al.,1990)、 泥盆纪的 Saskatchewan 盆地(Horita et al., 1996)、二叠纪的 Kansas 盆地(Horita et al., 1991) 和 Delaware 盆地(Horita et al., 2002)、三叠纪的 Muschelkalk 盆地(Kovalevich et al., 2000)、 Lorraine 盆地(Horita et al., 2002)、侏罗纪的 Predobrogea 盆地(Khmelevska,1997)、第三纪的 Navarra 盆地(Ayora et al., 1994)、Mulhouse 盆地 (Canals et al., 1993)、Eastern Europe 盆地 (Kovalevich et al., 1997a; Galamay et al.,1997) 和红海盆地(Kovalevich et al.,1997b)等,已获取了 从新元古代-古生代-中生代-新生代的一系列古海洋 水化学演化数据,由原生石盐包裹体计算反演的显 生宙古海水化学组分见表 1。

表 1 基于海相原生石盐包裹体组分计算的显生宙期间海水成分

时代	盆地	年龄(Ma)	K	Ca	Mg	$SO_4$	Na	Cl	$HCO_3$
现代海水			10.6	10.6	55.1	29.2	485.0	564.8	2.49
米辛尼亚期	Red Sea	5	10.8 $\pm$ 0.4	12(7~15)	43	26(21~29)			
中新世中期	Eastern Europe	14	—	14(9~18)	48	$22(17 \sim 26)$			
渐新世	Mulhouse	35		$17(12 \sim 21)$	35	$17(12 \sim 21)$			
始新世	Navarra	37		16(11~20)	38	19(14~23)			
晚白垩世	Khorat Plateau	98	11	26(20~28)	34	14(8~16)	462	565	
早白垩世	Sergipe /Congo	117	11	35.5(32~39)	42	8.5(5~12)	416	565	
晚侏罗世	Predobrogea	150		$20 \sim 26(19 \sim 29)$	28~33(36)	7~14(5~19)			
晚三叠世	Lorraine	230	9.3	≪17(21)	≥28	≥13(22)			
中三叠世	Muschelkalk	240		≪16(20)	≥32	≥14(21)			
晚二叠世	Delaware	250	10.9 $\pm$ 1.1	≪13(17)	≥52	≥18(19)			
早二叠世	Kansas	270	10.3	≪14(18)	≥48	≥16(19)			
中泥盆世	Saskatchewan	380	10.1	25~35(24~38)	31~41(43)	5~11(3~15)			
晚志留世	Michigan	410	11.5 $\pm$ 0.2	$25 \sim 31(25 \sim 34)$	37~41(44)	6~11(4~15)			
新元古代	Oman	550	$\geq 9$	≪11(14)	≥67	≥23(17)			Í

fluid inclusions in marine halite

注:表中各离子浓度单位为 mmol/kg H<sub>2</sub>O;现代海水数据引自 Holland,1984;白垩纪海水数据引自 Timofeeff et al., 2006,其他古海水数 据来源于 Horita et al., 2002。

表1系统总结了从新元古代(55 Ma)到现代海 洋主要离子的变化趋势和离子构成。由表1可知, 显生宙期间海水 K<sup>+</sup>含量变化甚微,大致在10.5 mmol/kg H<sub>2</sub>O左右,Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>发生了显著 变化,其波动范围分别为28~67 mmol/kg H<sub>2</sub>O、10 ~35 mmol/kg H<sub>2</sub>O、5~29 mmol/kg H<sub>2</sub>O,总体呈 长周期旋回震荡。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量及其比 值,控制着海水演化初期的化学分异拐点(方解石-文石沉积,石膏沉积),进而控制着海水演化的方向 和路径,其组成及比例在地质历史上的任何一次微 妙的变化和波动,都将演绎不同的历史。 新元古代、二叠纪和中新世的海水与现代海水 成分十分接近,具有富 Mg<sup>2+</sup>、SO<sup>2-</sup>,贫 Ca<sup>2+</sup>特征, 其演化方向也与现代海水类似。在古生代的志留 纪-泥盆纪期间,中生代的晚三叠世-侏罗纪和晚白 垩世晚期,海水组分与现代大洋明显不同,表现出明 显的富 Ca<sup>2+</sup>,贫 Mg<sup>2+</sup>、SO<sup>2-</sup>特征,具有十分高的 Ca/Mg 比值。这一特征决定这一时期的古海水将 沿着与现代大洋完全不同的演化方向行进,最终将 形成不同于现代海洋的碳酸盐沉积特征和蒸发岩相 组合,而在其晚期阶段将形成独特的钾盐矿物组合 和矿床特征。

### 1.2 古海水化学类型

Spencer 三角相图是基于 Hardie 和 Eugster "化学分异"的概念,用来预测溶液演化路径和方向 最简洁有效的工具(Smoot et al, 1991; Spencer, 2000)。在 Ca-SO<sub>4</sub>-ALK(HCO<sub>3</sub>+CO<sub>3</sub>)相图上,连 接 SO<sub>4</sub>顶点和方解石析出点(Ca 和 ALK 连线的中 点)划分出了 Na-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>相区,连接方解石析出 点和石膏析出点(Ca 和 SO<sub>4</sub>连线的中点)进一步划 分了 Cl-SO<sub>4</sub>相区和 Ca-Cl 相区(图 1)。在蒸发作用 下,三个相区的水溶液将沿着截然不同的方向演化, 形成截然不同的矿物序列。本研究将显生宙以来的 海水组分(表 1)投影到 Ca-SO<sub>4</sub>-ALK(HCO<sub>3</sub>+CO<sub>3</sub>) 相图上,可以发现,大部分的古海水与现代海水成分 点落到了 Cl-SO<sub>4</sub>相区,而志留纪、泥盆纪、侏罗纪的 海水落到了 Ca-Cl 相区,见图 1。世界平均河水位 于 Na-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>相区(Smoot et al., 1991)。



图 1 显生宙古海水 Spencer Ca-SO<sub>4</sub>-(HCO<sub>3</sub>+CO<sub>3</sub>)三角相图 Fig. 1 Ternary Ca-SO<sub>4</sub>-(HCO<sub>3</sub>+CO<sub>3</sub>)phase diagram of sea water during the Phanerozoic

根据 Spencer 相图的基本原理, Cl-SO<sub>4</sub> 相区的 海水在演化初期, Ca 当量浓度大于碱度(HCO<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub>),因此,在方解石形成过程中, HCO<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub> 被 消耗殆尽,剩下的 Ca<sup>2+</sup>继续和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生反应,生成 石膏,由于溶液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 当量浓度远大于剩余的 Ca<sup>2+</sup>,因此 Ca<sup>2+</sup> 又被消耗掉,卤水最终将朝着富  $SO_4^{2-}$ 的方向演化(图1 MSW(现代海水)蓝色虚线 箭头),生成富硫酸盐矿物组合,如 MgSO<sub>4</sub>。而 Ca-Cl 相区的海水在最初的蒸发演化过程中,由于 Ca 当量浓度远大于碱度和硫酸根之和(HCO<sub>3</sub>+CO<sub>3</sub>+ SO<sub>4</sub>当量浓度),因此除了 Cl<sup>-</sup>以外,其他的阴离子 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>均被消耗殆尽,水溶液朝着富 Ca、Cl 的方向演化(图 1 上部 Ca-Cl 相区蓝色虚线 箭头),最后形成溢晶石(CaCl<sub>2</sub> • 2MgCl<sub>2</sub> • 12H<sub>2</sub>O) 等矿物。

在过去的 600 Ma 期间,古海水成分点就是在 Cl-SO<sub>4</sub>和 Ca-Cl 两个相区内随时间发生周期性的震 荡变化,究其原因,海底扩张、大洋中脊热液循环是 控制海水成分长期变化的主要原因(Hardie et al., 1996; Holland et al., 1996; Horita et al., 2002). 当海底扩张速率持续增快,高温、高盐度、和富 Ca 的大洋中脊热液涌入海洋,对海水化学组分点进行 了修改,Ca<sup>2+</sup>浓度增加,海水组分点由 Cl-SO4 相区 迁至 Ca-Cl 相区,如图1 红色箭头所示;而当海底扩 张速率减慢,河流、大气降水成为海洋的主要物源, 更多的  $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 被带入海洋, 使海水  $Ca^{2+}$ 浓度 降低,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度相对升高,海水成分点又从 Ca-Cl 相区迁移至 Cl-SO<sub>4</sub>相区,如图 1 绿色箭头所示。显 生宙期间,海水成分至少发生过两次大的旋回变化, 分别发生在 550 Ma~(410~380)Ma~250 Ma,250 Ma~150 Ma-现代(图 1)。大洋中脊热液活动的 周期性变化,控制了海水化学组分的周期性波动,最 终导致了不同类型蒸发岩矿物的交替变化。

# 2 不同时期古海水蒸发岩矿物学特征

Mg-2K-SO<sub>4</sub>/Mg-Ca-2K 耶涅克相图对于表示 石盐饱和溶液的主要化学特征和预测矿物析出类型 十分有帮助,尤其对于区分富 SO<sub>4</sub>和富 Ca-Cl 型的 卤水十分有用。在该体系相图上,伴随石盐析出过 程,体系点不发生变动,直到钾盐和含 MgSO<sub>4</sub>的矿 物析出时,体系点才发生变化和移动,因此能很好的 预测卤水体系演化晚期的结晶路线。将显生宙以来 各个地质时期海相地层获取的原生石盐包裹体测试 数据(Das et al.,1990;Horita et al.,1991,1996, 2002;Kovalevich et al.,1997a,1997b,2000; Khmelevska,1997;Ayora et al.,1994;Canals et al.,1993;Galamay et al.,1997),投影到 Mg-2K-SO<sub>4</sub>/Mg-Ca-2K Jänecke 相图上(图 2),结果表明侏 罗纪、泥盆纪、志留纪和白垩纪的石盐包裹体,化学 成分点和现代海水迥然不同,落到了富 CaCl<sub>2</sub>、贫 MgSO<sub>4</sub>的 Mg-Ca-2K 相图中光卤石(Carnallite-KCl • MgCl•6H<sub>2</sub>O)和钾石盐(Sylvite-KCl)稳定相区。 应用 EQL/EVP 模型(Risacher et al., 2001)计算 的溶液饱和指数,显示包裹体溶液正处于石盐析 出阶段,钾盐矿物析出之前。这些包裹体代表了 已经蒸发的古海水,指示原始海水相对于现代海 水具有富 Ca、贫 Mg 的特征,其析出的典型矿物组 合主要有石盐(NaCl)、钾石盐、光卤石和溢晶石 等。而新元古代、二叠纪和第三纪大部分石盐包 裹体成分,都落到了 Mg-2K-SO<sub>4</sub> 相图上的钾盐镁 矾(Kainite - KCl•MgSO<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O)和钾石盐 (KCl)相区,和现代海水成分较为类似,具有富 Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的特征,其析出的典型矿物组合包括 石盐、钾盐镁矾、硫镁矾(Kieserite-MgSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O)、 钾石盐和光卤石等。





marine halite in the Mg-2K-SO<sub>4</sub> / Mg-Ca-2K Jänecke diagram at 25 °C

# 3 古海水演化定量模拟和验证

EQL/EVP 是基于 Pitzer 离子相互作用模型, 用 Fortran90 代码编程的卤水蒸发模拟程序,可定 量计算卤水体系中各组分的富集演化规律、盐类矿 物析出顺序和析出量(Risacher et al., 2001)。为 了更好的揭示富 SO<sub>4</sub>-Mg 型海水和富 Ca-Cl 型海水 在蒸发演化过程中,盐类矿物组合特征的差异,本研 究应用 EQL/EVP 模型对中三叠世海水(富 SO<sub>4</sub>-Mg)和白垩纪的古海水(富 Ca-Cl)进行了模拟计 算,结果见图 3 和图 4。

模拟蒸发分别在开放系统和封闭系统两个环境 下进行,封闭系统指在蒸发过程中,卤水溶液及析出 的盐类矿物始终在一个系统内,蒸发过程需考虑卤



图 3 基于 EQL/EVP 计算机程序模拟的中三叠世海水 演化路径图(模拟温度 T=25 °C, Pco<sub>2</sub> = 10<sup>-3.4</sup>)

Fig. 3 Modeling of Middle Triassic seawater evolution pathways by EQL/EVP Computer Program at 25  $^\circ\!C$  , and  $Pco_2$  of  $10^{-3.4}$ 

(a)一开放系统;(b)一封闭系统
FC 为蒸发浓缩因子,指体系初始自由水量和溶液水量之比
(a)一Open system;(b)一close system;

the factor of concentration (FC) is defined as the ratio between the initial amount of free water and the amount of water in the solution

水与矿物间的相互反应。而开放系统是指在蒸发过 程中不考虑卤水和前期晶出矿物之间的反应,一旦 有盐类矿物析出,便从系统中排出,只计算矿物析出 后剩余溶液的化学平衡和矿物析出规律,如果有矿 物析出,再排出系统,继续计算剩余的液相组分,如 此反复,直到溶液蒸干为止。

本研究模拟温度采用常温 T=25 °C, 二氧化碳 分压  $P_{CO2}=10^{-3.4}$ 。模拟结果显示,在开放系统下, 三叠纪海水的蒸发析盐顺序为:方解石(Calcite-CaCO<sub>3</sub>)→菱镁矿(Magnesite-MgCO<sub>3</sub>)→石膏/硬石 膏(Gypsum/Anhydrite-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub> O/CaSO<sub>4</sub>)→ 石盐(Halite-NaCl)→钙芒硝(Glauberite-Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> · CaSO<sub>4</sub>)→杂卤石(Polyhalite-K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> · MgSO<sub>4</sub> · 2CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub> O)→钾镁矾(Leonite-K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> · MgSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O)→钾盐镁矾(Kainite-KCl · MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)→光卤石→硫镁矾(Kieserite-MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)→水氯镁石(Bischofite-MgCl · 6H<sub>2</sub>O),见图 3a;封闭系统矿物析出序列为方解石→菱镁矿→石 膏/硬石膏→石盐→钙芒硝→杂卤石→光卤石→硫 镁矾(Kieserite-MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub> O)→水氯镁石,见 图 3b。

两者的矿物类型及组合特征基本类似,差异主 要出现在杂卤石析出以后,开放系统在杂卤石析出 后,溶液中的 K<sup>+</sup>与 MgSO<sub>4</sub>结合以复合盐形式析出 钾镁矾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・MgSO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O)和钾盐镁钒(KCl MgSO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O),由于体系中 Mg<sup>2+</sup> 当量浓度大 于 SO<sup>2-</sup>,因此大大削弱了溶液体系中的 SO<sup>2-</sup>,导致 溶液富  $Mg^{2+}$  和  $Cl^{-}$ ,最后溶液中剩余的  $K^{+}$ ,和 Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>结合,以氯化物复盐形式析出光卤石  $(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O), K^+$  消耗殆尽, 溶液中多余 的  $Mg^{2+}$  和残存的  $SO_4^{2-}$  结合,生成硫镁矾( $MgSO_4$ • H<sub>2</sub>O),最后剩余的 Mg<sup>2+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 结合生成水氯镁 石。而封闭系统矿物类型相对简单,在杂卤石析出 以后,没有钾镁矾和钾盐镁钒析出,其他矿物析出序 列与开放系统一致。但矿物析出量具有明显差异, 由于封闭系统允许矿物和卤水间的交互反应,因此 体系中早先形成的钙芒硝在蒸发演化过程中,被全 部交代形成杂卤石(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・MgSO<sub>4</sub>・2CaSO<sub>4</sub>・ 2H<sub>2</sub>O),其沉积量为开放系统的 125 倍,这意味着封 闭体系更有利于杂卤石的巨量堆积,这为解释某些 三叠纪沉积盆地出现大量杂卤石沉积提供了一定依 据,譬如中国的四川盆地。

白垩纪古海水蒸发模拟结果见图 4。结果显示,在开放和封闭两个系统下,模拟蒸发矿物析出序列一致,均为方解石→菱镁矿→石膏/硬石膏→石盐 →钾石盐→光卤石→水氯镁石→溢晶石→南极石 (Antarcticite-CaCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)。但因封闭系统涉及 水岩交互作用,各矿物析出过程具有差异。在封闭 体系中,钾石盐析出后,继续和卤水反应,交代生成 光卤石,而水氯镁石析出后,和体系中高浓度的富 Ca-Cl 溶液继续反应,最后形成溢晶石,见图 4b。因 此,在这一蒸发析盐过程中,钾石盐的出现只存在于 卤水演化的某一段时期,也就是说,当物源补给、气 候及蒸发条件使古海水能长期维持在这一蒸发阶 段,将有利于大型钾盐矿床的产生。

当然,我们的模拟是在等温蒸发条件下的理论 模拟,而自然界要复杂的多,成盐温度不仅有日变 化、季变化、还有年变化,而大气的二氧化碳分压、 pH值在整个地质历史长河中也一直处于波动之 中。但理论模拟所得到的一般性规律对于我们认识 复杂的自然界,总结规律,提升认识,具有重要的指 导意义。通过对两种不同类型海水的蒸发模拟,我 们可以看到,那些和现代海水类似的富 SO<sub>4</sub>-Mg 型 海水,蒸发形成的典型矿物组合有钙芒硝-石盐-杂



图 4 基于 EQL/EVP 计算机程序模拟的白垩纪海水演化 路径图(模拟温度 T=25 ℃, Pco<sub>2</sub> = 10<sup>-3.4</sup>)

Fig. 4 Modeling of Cretaceous seawater evolution pathways y EQL/EVP Computer Program at 25℃, and Pco<sub>2</sub> of 10<sup>-3.4</sup> (a)—开放系统;(b)—封闭系统

(a)—Open system;(b)—Close system

卤石-钾盐镁矾-硫镁矾等;而和白垩纪古海水类似 的富 Ca-Cl 型海水,典型矿物组合有石盐-钾石盐-光 卤石-水氯镁石-溢晶石等。前者以硫酸盐矿物占绝 对优势,由于钙芒硝的形成,在演化过程中,易和浓 缩卤水反应,消耗溶液中的 K<sup>+</sup>,交代形成难溶的杂 卤石;而后者氯化物盐类占统治地位,阴离子类型简 单,只能形成氯化物型钾盐矿石(钾石盐和光卤石), 是可溶性钾盐矿床的的理想组分,因此 Ca-Cl 型的 海水更易形成优质钾盐矿床。这就是为什么我们在 统计显生宙海相地层钾盐矿床蒸发岩沉积类型时, 富  $MgSO_4$  型的蒸发岩只有 5%, 而贫  $MgSO_4$ , 富 KCl、KCl·MgCl·6H<sub>2</sub>O型的蒸发岩占到了 95% (Hardie, 2009)。但是长期以来,我们一直把那些古 生代和中生代的钾石盐-光卤石型海相蒸发岩统统 都称之为"异常海相蒸发",就是因为它们缺乏现代 海水蒸发沉积必然形成的 MgSO4 和相关钾盐矿物, 还常常把他们解释为沉积后期变质作用,或在局限 海盆内的异常卤水蒸发演化的结果(Borchert et al., 1964; Braitsch, 1971; Hite, 1985)。但当海相 原生石盐包裹体提供越来越多的古海水成分数据, 我们开始重新认识显生宙以来古海水化学的演化历 史时,所有的困惑都迎刃而解,那些过去被我们认为 "异常"的海相蒸发岩地层,才是寻找大型钾盐矿床 的方向。

### 4 结论

本文从地球化学特征、水化学类型、蒸发岩矿物 组合特征等几个方面,探讨了地质历史时期两种不 同类型海水的差异,并借助 EQL/EVP 卤水蒸发平 衡模型,定量模拟了两种海水的蒸发演化过程、析盐 规律和矿物组合特征,分析和探讨了两种海水类型 的成钾前景。

(1)大洋中脊热液的周期性活动,影响和控制了 海水化学组分的周期性波动,进而控制了蒸发岩沉 积类型的交替旋回变化。富 Ca-Cl 型的海水,在碳 酸盐沉积阶段,由于具有较高的 Ca/Mg 比值,因此 沉积方解石或低镁方解石,而缺乏文石和高镁方解 石;富 SO<sub>4</sub>-Mg 型的海水,Ca/Mg 比值低,易形成文 石和高镁方解石,不利于形成方解石,前者通常被称 为"方解石海",而后者被称为"文石海"(Sandberg, 1983)。"方解石海"的持续蒸发,在晚期阶段将形成 KCl 型蒸发岩,而"文石海"在晚期阶段将形成 MgSO<sub>4</sub>型蒸发岩。显生宙海洋的演化历史,即是由 大洋中脊热液循环控制的"方解石海"和"文石海"的 交替旋回变化,继而引发海相地层中的方解石-文 石、钾石盐-硫酸镁沉积的同步交替变化。

(2)大洋中脊扩张速率增快,海底扩张,构造和 火山活动活跃,海平面上升。在这一时期,也就是洋 中脊热液活动的高峰期,即"方解石海"时期,也是成 钾的最佳时期。显生宙以来的两个"方解石海"时 期,分别为:寒武纪-早石炭世、侏罗纪-新生代早中 期,公两个时期不仅海水成分有利于成钾,另外,全 球海平面上升所引起的大范围的海侵事件,淹没大 陆边缘,或海水沿着狭长的海道深入到大陆内部的 沉积盆地,为成钾提供了充足的物源,同时也限制了 海水与广海的沟通和循环,创造了极佳的封闭的蒸 发成钾环境。例如,加拿大的萨斯哈彻温盆地,在中 泥盆世的多次海侵/海退旋回中,沉积了世界上最巨 型的钾盐矿床(马黎春等,2014b)。

(3)综上所述,显生宙以来"方解石海"沉积时 期,有利的成钾时代为寒武纪、奥陶纪、志留纪、泥盆 纪、三叠纪、侏罗纪、白垩纪和古近纪早期。中国陆 块是由若干小陆块或微陆块和造山带拼合而成的, 导致成盐具有多期性、成盐环境多样性的特点。尽 管我国早在晚震旦世灯影组就发现有石盐沉积,但 在全球成钾高峰期的泥盆纪,我国只在扬子陆块、柴 达木盆地发现碳酸盐沉积,而在塔里木盆地发现石 膏沉积,志留纪也仅在扬子陆块发现碳酸盐沉积。 因此,中国陆块有利的成钾期范围缩小至寒武纪、奥 陶纪、三叠纪、侏罗纪、白垩纪和古近纪。目前陕北 奥陶纪蒸发岩地层已发现钾盐矿层(张永生,2011); 白垩纪晚期的兰坪-思茅盆地固体钾盐矿床已进行 了开发,尽管关于该矿床的成因还有较多争论,但多 数学者认为是海原陆相成因,与泰国呵叻盆地的钾 盐矿床具有同源性(曲懿华,1997);四川盆地三叠纪 地层也发现了杂卤石沉积和富钾卤水矿床。新疆塔 里木盆地赋存多个石盐层位,是我国多期成盐的典 型代表,目前在白垩纪-古近纪地层发现了钾盐矿 层,是我国钾盐找矿的重要层位。除此以外,目前仅 在滇西-藏北的侏罗纪地层发现石膏沉积(郑绵平 等,2012),在塔里木盆地、四川盆地的寒武纪地层发 现有石盐沉积,但研究程度不高,相关资料不多,由 于其埋藏较深,区域构造复杂,其成钾的可能性还有 待讲一步探索。

**致谢:**感谢中国地质科学院矿产资源研究所吴 必豪研究员在本文写作过程中给予的关怀、指导和 建议。

### 参考文献

- 马黎春,汤庆峰,张琪,赵艳军,孙小虹,王鑫,任彩霞. 2014a. 蒸发岩 矿物单个流体包裹体成分测定方法研究进展. 地球科学进展, 29 (4):475~481.
- 马黎春,马建强,韩继秋,刘成林,牛磊,张琪. 2014b. 加拿大萨斯喀 彻温索西(Sputhey)钾盐矿床特征及成因,矿床地质,33 (5): 964~976.
- 曲懿华. 1997.兰坪-思茅盆地与泰国呵叻盆地含钾卤水同源性研 究.化工矿产地质,19(2):81~85.
- 郑绵平,张震,张永生,刘喜方,尹宏伟. 2012. 我国钾盐找矿规律新 认识和进展. 地球学报,33(3):280~294. Ayora C, Fontarnau R. 1990. X-ray microanalysis of frozen fluid inclusion. Chemical Geology,89:135~148.
- Ayora C, Garçia-Veigas J, Pueyo J-J. 1994. X-Ray microanalysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modeling of evaporite basins. Geochimca et Cosmochimca Acta, 58:43 ~55.
- Baumgartner M, Bakker R J. 2010. Raman spectra of ice and salt hydrates in synthetic fluid inclusions. Chemical Geology, 275:58  $\sim$ 66.
- Borchert H, Muir R O. 1964. Salt Deposits: The Origin, Metamorphism and Deformation of Evaporites. New York: Van Nostrand.
- Braitsch O. 1971. Salt Deposits: Their Origin and Composition. New York: Springer-Verlag.
- Canals A, Carpentier B, Huc A Y, Guihaumou N, Ramsey M H. 1993. Microanalysis of primary fluid inclusions in halite:

Constraints for an evaporitic sedimentation modeling. Application to the Mulhouse Basin (France). Organic Geochemistry,20:1139~1151.

- Das N, Horita J, Holland H D. 1990. Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implication for Late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines. Geochimca et Cosmochimca Acta,54:319~327.
- Galamay A R, Bukowski K, Przybylo J. 1997. Chemical composition and origin of brines in the Badenian evaporite basin of the Carpathian Foredeep: Fluid inclusions data from Wieliczka (Poland). Slovak Geological Magazine, 3:165~171.
- Ghazi A M, Shuttleworth S. 2000. Trace element determination of single fluid inclusions by laser ablation ICP-MS: Applications for halite from sedimentary basins. The Analyst, 125(1): 205 ~210.
- Hardie L A. 2009. The roles of rifting and hydrothermal  $CaCl_2$ brines in the origin of potash evaporites: An hypothesis. American Journal of Science, 290: 43~106.
- Hardie L A. 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600my. Geology, 24: 279~283.
- Hite R J. 1985. The sulfate problem in marine evaporites. In: Schreiber B C, Harner H L, ed. 6<sup>th</sup> International Symposium on Salt. Salt Institute. 217~230.
- Holland H D. 1984. The Chemical evolution of the atmosphere and oceans. New York:Princeton University Press.
- Holland H D, Horita J, Seyfried W E. 1996. On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporates. Geology, 24:993~996.
- Horita J, Friedman T J, Lazar B, Holland H D. 1991. The composition of Permian seawater. Geochimca et Cosmochimca Acta, 55:417~432.
- Horita J, Weinberg A, Das N, Holland H D. 1996. Brine inclusion in halite and the origin of the Middle Devonian Prairie Evaporites of Western Canada. Journal of Sedimentary Research, 66:956~964.
- Horita J, Zimmermann H, Holland H D. 2002, The chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporates. Geochimca et Cosmochimca Acta, 66:3733~3756.
- Khmelevska E V. 1997. Upper Jurassic evaporites of the southwestern slope of East European Platform. Slovak Geological Magazine,3:213~216.
- Kovalevich V M, Petrichenko O I. 1997a. Chemical composition of brines in Miocene evaporite basins of the Carpathian region. Slovak Geological Magazine,3:173~180.

- Kovalevich V M, Jarmolowicz-Szulc K, Peryt T M, Poberegski A V. 1997b. Messinian chevron halite from the Red Sea (DSDP sites 225 and 227): Fluid inclusion study. Neues Jahrbuch fur Mineralogical Monatsch,10:433~450.
- Kovalevich V M, Peryt T M, Petrichenko O I. 1998. Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite. Journal of Geology, 106:  $695 \sim 712$ .
- Kovalevich V M, Hauber L. 2000. Fluid inclusions in halite from the Middle Triassic salt deposits in northern Switzerland: Evidence for seawater chemistry. In: Geertmann R, ed. Proceedings of the 8th World Salt Symposium, vol. 1. New York: Elsevier, 143~148.
- Kovalevich V M, Peryt T M, Carmona V, Sydor D V, Vovnyuk S V, Halas S. 2002. Evolution of Permian seawater: Evidence from fluid inclusions in halite. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen, 178:27~62.
- Lowenstein T K, Timofeeff M N, Kovalevych V M, Horita J. 2005. The major-ion composition of permian seawater. Geochimca et Cosmochimca Acta,69:1701~1719.
- Risacher F, Clement A. 2001. A computer program for the simulation of evaporation of natural waters to high concentration. Computers & Geosciences, 27: 191~201.
- Sandberg P A. 1983. An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. Nature, 305:19~22.
- Smoot J, Lowenstein T. 1991. Depositional environments of nonmarine evaporites. In: Melvin J, ed. Evaporites, Petroleum, and Mineral Resource: Developments in Sedimentology, vol. 50. New York: Elsevier, 189~384.
- Spencer R J. 2000. Sulfate Minerals in Evaporite Deposits. In Alpers CN, Jambor J L, Nordstrom D K (Ed.), Sulfate Minerals, Review in Mineralogy and Geochemistry, vol. 40. Washington, D C: Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 173~192.
- Timofeeff M N, Lowenstin T K, Hardie L A. 1999. Chemical composition of Cretaceous seawater: Results from environmental dcanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry analyses of fluid inclusions in marine halite. In program and Abstracts of the 9th Annual V. M. Goldschmidt Conference, Lunar and Planetary Institute, 299.
- Timofeeff M N, Lowenstein T K, Blackburn W H. 2000. ESEM-EDS: An improved technique for major chemical analysis of fluid inclusion. Chemical Geology, 1164:171~182.
- Zimmermann H. 2000. Tertiary seawater chemistry: Implications from primary fluid inclusions in marine halite. American Journal of Science, 300:723~767.

# The Rmodynamic Simulation of Paleoseawater Evolution Based on Halite Fluid Inclusions

MA Lichun<sup>1)</sup>, LIU Chenglin<sup>1)</sup>, MA Jianqiang<sup>2)</sup>, HAN Jiqiu<sup>2)</sup>, NIU Lei<sup>2)</sup>,

SUN Mingguang<sup>1)</sup>, SHANG Wenjun<sup>1)</sup>

 MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing, 100037, China; 2) Yancoal Canada Resources CO., LTD, Saskatoon, S7K 1N1

#### Abstract

The traditional view is that the composition of sea water is invariable during the geological period. However, with the rapid development of the testing technology of fluid inclusion, more and more measured data of fluid inclusion reveal that the seawater composition occurred at least two cyclic changes during the Phanerozoic period. Based on measured data of primary halite fluid inclusions from multiple marine basins in the world, this paper discusses the paleoseawater geochemistry, water chemistry type, significant change of evaporite mineral assemblages since Phanerozoic period. Combined with the brine evaporation balance model of EQL/EVP, this study simulates quantitatively the evaporation process of two typical seawater, analyses the salt precipitation law and mineral assemblages characteristics during evolution process, and evaluates the prospect of potash deposits in marine sedimentary basin in China. The Spencer diagram reveals that the paleoseawaters composition occurs cyclical shift between Cl-SO<sub>4</sub> and Ca-Cl phase zone during the past 600 Ma, the seawater type of Silurian, Devonian, Jurassic and Cretaceous is typical Ca-Cl type, which is significantly different from modern seawater. The Mg-2k-SO<sub>4</sub>/ Mg-Ca-2k Jänecke diagram show that the halite inclusions composition of Silurian, Devonian, Jurassic and Cretaceous are located in Mg-Ca-2K phase zone of CaCl<sub>2</sub>-rich and MgSO<sub>4</sub>-poor, Sylvite, carnallite stable phase zone, which indicate the original seawater has the feature of Ca-rich and Mg-poor in comparison with modern seawater, and the corresponding typical mineral assemblages are halite, sylvite, carnallite and tachyhydrite. But most of halite inclusions composition of Late Proterozoic, Permian and Tertiary, located in sylvite and kainite phase zone of Mg-2K-SO<sub>4</sub> diagram, is similar to modern seawater composition characterized by Mg-rich and SO<sub>4</sub>-rich, and the typical mineral assemblages is halite, kainite, kieserite, sylvite and carnallitite. The quantitative model results of EQL/EVP show that the SO<sub>4</sub>-Mg-rich and CaCl<sub>2</sub>rich seawater have obviously different evaporation evolution path and mineral precipitation sequence, the CaCl<sub>2</sub>-rich paleoseawater is conducive to quality potash deposits, and the favorable metallogenic epoch is from Cambrian to Early carboniferous, and from Jurassic to early-middle cenozoic.

Key words: marine basin; potash deposits; halite fluid inclusions; paleoseawater; quantitative simulation