

青海察尔汗盐湖微量元素地球化学

胡 东 生

(中国科学院青海盐湖研究所)

内容提要 运用扫描电镜与能谱仪及岩相学相结合的方法, 根据察尔汗盐湖沉积中微量元素(Fe、Cu、In、Sc等)分布特征、赋存状态、形成方式、搬运条件、剥蚀源演变及同位素年龄测定, 认为矿物的淋滤、变质及细菌作用是微量元素Fe的重要来源, 热湿的气候环境是微量元素In、Sc等溶蚀、搬运、迁移的有利条件, 微量元素Cu与盐湖次生氧化壳有关; 通过对微量元素的分析并对其标型矿物及专属矿床和岩石成因机制的研究, 表明Fe、Cu、In、Sc等微量元素主要来源于锡铁山铅锌矿床残积次生分散晕的转移, 从而为确定盐湖成盐环境、建立成盐演化模式等方面的理论探讨提供了新的资料。

青海察尔汗盐湖矿床以富钾著称, 其可综合利用元素主要有Mg、Na等, 尚含多种稀散元素: I、B、Li、Rb、Cs、Br等; 但对微量元素在地球化学场的效应及意义的探讨甚

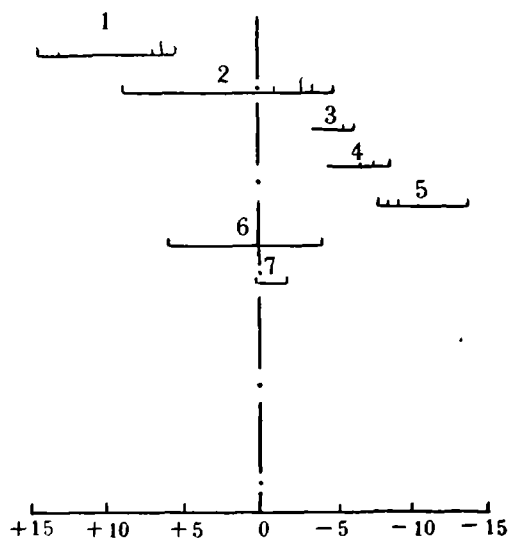


图 3 甘肃西秦岭锡矿 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 值对比图

1—美秀锡矿; 2—水眼头锡矿; 3—穆黑汞锡矿; 4—崖湾锡矿; 5—安家山锡矿; 6—石沟锡矿; 7—甘寨锡矿

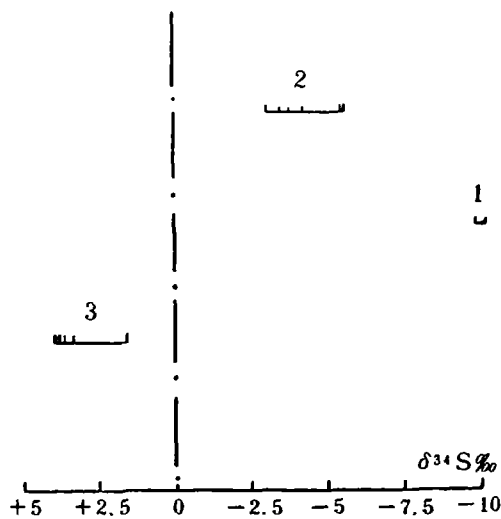


图 4 西秦岭汞矿 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ 值对比图

1—穆黑汞锡矿; 2—西沟河汞矿; 3—马家山汞矿

(三) 关于矿床成因的认识

西秦岭汞锡成矿带引起许多研究者的重视, 但因研究深度的不等而得出几种不同的看法: 多种成因叠加的层控说, 地液说, 热液成矿说。笔者认为, 西秦岭汞锡矿成因是受构造控制的中低温热液成矿。

(参考文献略)

少。本文对几种具有特征地球化学意义的微量元素进行地质环境及成因机制方面的初步研究。

一、盐湖地质略述

察尔汗盐湖的成盐建造主要是在第四纪以来发育的,以不完全对称的半地堑沉积型式而发展,主要成盐期是晚更新世以来形成的,组成厚层石盐和薄层碎屑相间展布的沉积旋回岩系;矿层以石盐、光卤石为主,次为钾石盐、石膏、软钾镁矾、杂卤石、水氯镁石、芒

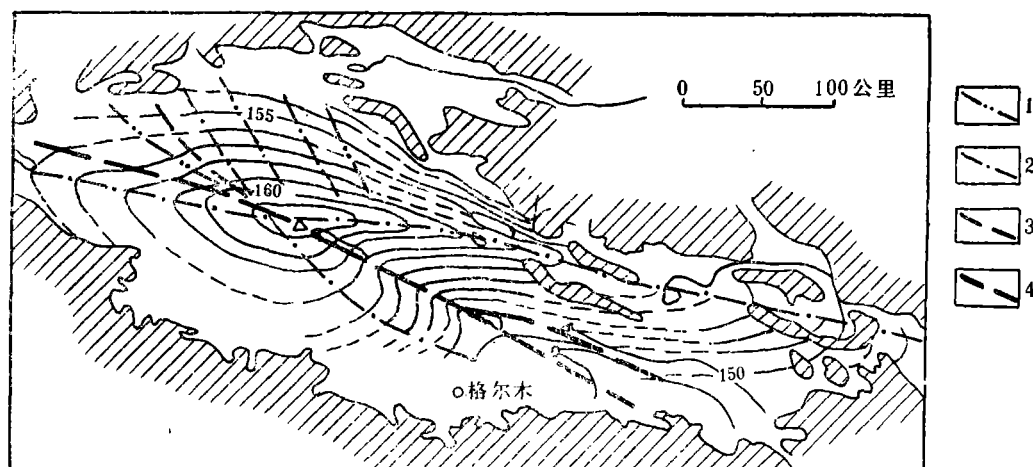


图 1 柴达木盆地新生代沉积氡同位素构造解译图

(氡同位素资料根据张保珍, 1984)

1—坳陷区; 2—隆起区; 3—一次级断裂; 4—韧性断裂

硝、泻利盐等; 夹层以粘土矿物为主, 含有次生盐类矿物。由于成岩程度低和晶间卤水的相互作用, 固—液之间、盐—泥之间形成一种复杂的依存关系, 其主要元素地球化学参数受到盐湖地球动力学机制的控制^[2], 如Na、K、Mg、Ca、 SO_4^{2-} 以及Mg/Na的分布状态均受到新构造运动的影响。稳定同位素的研究表明柴达木盆地盐湖卤水氡的含量与新生代的沉积厚度呈正比关系^[3], 从D值的展布形态及盐湖演变关系判释了新生代盐湖沉积盆地的基底构造型式(图1)。

二、微量元素分布特征

采样位置的地质剖面, 由上往下岩性依次为:

1. 土褐色盐壳: 层状, 水平层理, 具白色和土黄色石盐韵律条带; 石盐在顶部为溶蚀状、皮壳状, 中一下部为自形晶粒状(粒径1厘米左右)。厚40—50厘米。

2. 含盐粘土: 浅褐色, 具水平层理, 上部含盐较多, 石盐为粒状、粉末状, 中一下部含盐较少, 石盐为自形状。局部夹杂色淤泥层, 以角砾状、团块状为主, 次为条带状、层状。局部地段顶部发育舒缓波状的风化壳, 含有土棕色铁质球形空心皮壳。厚50—100厘米。

3.土黄色粉砂层：局部为灰黑色粉砂层，含漏斗状石盐，底部石盐有溶蚀现象。总体展布呈波浪状。厚10—50厘米。

4.土褐色淤泥层：局部夹黑色淤泥层。含自形晶石盐（粒径3厘米左右）。厚25—30厘米。

5.含泥（粉砂）石盐层：富含晶间卤水，石盐自形晶粒状（粒径1—3厘米）；向下粉砂减少，盐层变纯。下延深度未揭露。出露厚度为20厘米。

柴达木盆地盐湖卤水普遍含有丰富的稀散元素（表1），在成因机制研究上仅对石盐中的微量Br作过一些尝试^[5]。为了研究察尔汗盐湖独特的地质环境，运用扫描电镜与能谱仪相结合的方法，进行化学元素微区定量（半定量）测定，主要通过对不同物质成分的石盐夹层的化学成分进行对比，探讨特征化学元素的地球化学环境及晶间卤水的影响等问题。

表 1 柴达木盆地盐湖卤水稀散元素含量（毫克/升）

元素	Li	Rb	Cs	Sr	Ra	B	Al	Si	Sn	Pb	N	P	As	Se	F
最高	354	7.25	0.18	309	4.7×10^{-9}	1253.2	0.40	19.3	0.04	0.24	9.70	0.15	0.25	0.10	22.20
最低	1.8	0.06	痕	1.0	2.4×10^{-9}	6.2	0.02	痕	痕	痕	0.23	0.047	痕	痕	1.40
平均	75.74	5.11	0.08	40.12	3.1×10^{-9}	184.52	0.17	5.57	0.009	0.31	0.53	0.032	0.048	0.053	8.61

元素	Ba	I	Cu	Ag	Zn	V	Th	U	Ti	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni
最高	88.04	8.03	0.04	0.026	3.84	0.012	0.51	0.48	0.048	0.30	0.36	0.33	0.56	0.097	0.06
最低	6.97	0.003	0.003	痕	0.24	痕	痕	痕	0.091	痕	痕	痕	0.02	痕	痕
平均	31.83	0.025	0.025	0.006	2.30	0.003	0.059	0.039	0.055	0.027	0.099	0.161	0.25	0.005	0.012

（据张彭熹等，1987）

测试结果表明（表2），样本的基本造岩元素Si、Al、Mg（%）的含量均较高，Ca（%）的含量较低，反映了主要矿物成分相近，以粘土矿物为其基本组成。Cl（%）的含量中等，含量相近，主要反映了晶间卤水作用的程度与范围，晶间卤水在粘土层中是通过构造裂隙、破裂带以及构造膜效应而运动和迁移的。K、Na（%）含量范围较大，平均含量较低，二者与Cl的关系密切；Na与低Cl相关，K与高Cl相关，且Na与K不共存，说明二者的来源不同。它们与晶间卤水的关系表明，在晶间卤水活动强烈、固液相交换剧烈的部位K才可出溶，部分是晶间卤水所携带的；Na主要由晶间卤水运载而来。

表 2 察尔汗盐湖淤泥层化学成分（%）

岩 性	Mg	Al	Si	Cl	Na	K	Ca	P	Cu	Fe	In	Sc
波壳状粘土粉砂	16.718	14.912	20.466	16.989	19.589		1.648	0.738	2.844	1.607	4.447	
角砾状杂色淤泥	11.374	19.042	32.838	23.808		3.585	6.246			3.087		
杂色淤泥	8.753	21.747	39.392	13.011		3.980	9.181			3.937		
杂色淤泥（浅色带）	11.023	16.479	23.666	13.859	6.526		4.296			2.311	15.827	
杂色淤泥（暗色带）	4.708	27.747	34.425	1.634			0.643			2.201	28.642	痕

样本中微量元素Fe的分布较稳定，其赋存范围较广，与晶间卤水的作用无关。In也是较均匀分布的微量元素，但它的含量在不同的矿物组合中波动较大。Sc为痕迹元素，仅在杂色

淤泥层的暗色矿物条带中存在。微量元素Cu仅存在于粘土粉砂层的顶部,与盐湖次生风化壳有关。察尔汗盐湖中微量元素Fe、Cu、In、Sc等均大大高于柴达木盆地盐湖卤水含量的平均值,比美国西尔兹干盐湖高几个数量级,而且个别元素在察尔汗盐湖淤泥层中有集中的趋势。

三、微量元素赋存状态

盐湖样品中微量元素Fe、Cu、In、Sc在盐湖沉积物中是指示元素,它可以指示成盐过程中特定的地质环境,在察尔汗盐湖地球化学中是具有标型特征的化学元素。

(一) 铁

察尔汗盐湖沉积中微量元素Fe多以铁质微粒呈星散状存在,有少量铁的自生盐类矿物(FeCl_3 等)形成,经透射电镜及电子衍射测试表明,有新生矿物褐铁矿(针铁矿)的存在。通过地壳与海洋水中Fe的丰度对比分析,铁主要赋存于岩壳之中,水体中甚微;而现代盐湖沉积中有铁的新生矿物形成,表明在察尔汗盐湖成盐过程中存在适宜铁的搬运条件及富铁围岩剥蚀条件。经过盐湖南、北堤样本岩石显微结构的对比研究,认为察尔汗盐湖沉积中铁质微粒的形成方式主要有以下3种。

1. 变质作用:变质反应序列:黑云母 $\rightarrow$ 绿泥石 $\rightarrow$ 褐铁矿 $\rightarrow$ 铁盐。盐湖淤泥沉积层中黑云母多已变质,即在沉积之后发生蚀变转变为新生矿物绿泥石,片状绿泥石具云母假象。在晶间卤水作用下绿泥石发生分解,铁质向边部及中心部位呈带状集中,绿泥石呈现为残缕结构,并向盐类矿物转换生成为钾石膏及光卤石;在铁质局部集中的部位便形成褐铁矿(针铁矿)并消耗晶间卤水中的氧;继而在高浓度高氯晶间卤水的作用下形成新生矿物铁盐(FeCl_3)。在矿物变质反应序列中,铁质以析出一聚集为主、合成一分散为辅,表现为黑云母蚀变现象普遍、绿泥石分解强烈、褐铁矿发育,而铁盐的形成及分布较局限。

2. 淋滤作用:淋滤反映序列:黄铁矿 $\rightarrow$ 褐铁矿 $\rightarrow$ 铁的胶体 $\rightarrow$ 铁质星点(褐铁矿) $\rightarrow$ 铁盐。察尔汗盐湖沉积中铁质多以星点状形式存在,是粘土矿物微粒在沉积过程中的吸附作用所凝聚的;这种形式的铁在沉淀之前以胶体状态存在于盐湖水体中,是水力作用溶蚀淋滤的产物。根据矿物的抗风化能力,铁的原生矿物中以黄铁矿最易氧化成为褐铁矿,水力直接溶蚀的主要是褐铁矿,在搬运过程中铁元素被淋滤出来以胶体形式而迁移。在适宜的环境中铁质再度集中而形成新矿物褐铁矿,并且在晶间卤水的作用下还可继而生成铁盐。盐湖沉积中粘土层发育的铁质条带,是星点状铁质微粒在动力条件下的分带聚集现象,而且这种现象多出现在黑色淤泥增多、晶间卤水活动剧烈的地段,表明铁质、有机质、晶间卤水三者间的密切联系。

3. 细菌作用:察尔汗盐湖沉积中铁质来源还与细菌作用有关,发育的细菌结构有:虫迹状和蜂巢状。虫迹状细菌结构主要发育在盐湖北部,呈现为曲折的管状形态,铁质沿管壁集中呈带状分布,中心为盐类矿物(以石盐为主,局部有光卤石)的微晶。蜂巢状细菌结构主要分布在盐湖南部,呈现为圆球状,铁质沿球壁集中呈皮壳状,发育完善的可在圆球中部出现蜂巢孔状的铁质细脉网络,中心为盐类矿物微晶,有些还出现带状分异现象,由铁质皮壳

向内为：光卤石环带、石盐芯带。

察尔汗盐湖现代沉积中的细菌结构形态非常相象于地质学中古生物化石遗迹，虫迹状细菌结构与西班牙始新统地层中的虫迹化石很相似，蜂巢状细菌结构类似于二叠纪地层中腕足动物的类杯状化石形貌^[6]。但是盐湖细菌结构都是以铁质皮壳为特点。细菌结构出现在盐湖沉积层中有机质淤泥发育的部位，由于腐烂的生物质析出硫化氢，这些地段受到硫化氢的发酵作用而大量产生着所谓硫氢嫌氧细菌^[7]。适宜于这种细菌活动的典型条件是Eh：+350—-500毫伏；pH：4.2—10.4；压力：1—1000大气压；温度：0—100℃，盐度<1—30% NaCl，孔隙度：直径<5微米；并且具备能量来源及微量元素（Ca、Mg、K、Fe、P、Cl、N）等^[4]。这些条件在察尔汗盐湖沉积中均可具备，尤以富含有机质的粘土（淤泥）夹层适宜细菌的活动。细菌结构仅发育在与晶间卤水有联系的暗色淤泥层中，表明晶间卤水可影响细菌活动；在有机质淤泥中晶间卤水通过构造裂隙催使有机质的氧化而消耗卤水中的氧造成适宜嫌气细菌活动的还原环境，还可供应Cl、Mg、K、Ca等能量元素，其它微量元素如Fe、Cu等则从围岩摄取，所以硫氢嫌氧细菌具有很强的嗜铁性；通过细菌吞噬—排泄特性，分散状态的铁元素便向聚集状态转化，随着细菌活动的痕迹，铁就在各种细菌结构的一定部位（细菌排泄部位）如管壁、球壁等富集起来形成铁质条带。

（二）铜

察尔汗盐湖现代沉积中微量元素Cu主要赋存于氧化被壳内，是由于次生风化作用所析离的，在同层位没有发现含铜的独立矿物；Cu元素与褐铁矿关系密切，应属于同一物质来源。根据层位产状及共生关系二者母岩矿物均为黄铁矿。从微量铜与褐铁矿的共生组合环境说明，是一次短暂氧化环境下形成的微薄氧化带。

（三）铟

察尔汗盐湖沉积层的暗色淤泥层中铟有富集的趋势，微区定量分析最高值可达28.642%无独立矿物出现，主要表现为吸附聚集形式，以质点微粒状构成。这无疑对察尔汗盐湖的综合利用提供了新的资源信息。稀散元素In是硫化物矿物的氧化过程中，呈卤氧化物络合物和硫化物络合物而运移，由于胶体及载荷粒子的吸附作用而沉淀下来。察尔汗盐湖演化过程中经历了碳酸盐—硫酸盐—氯化物的发展阶段，其相应的pH值变化为：10.1—8.2（碱—弱碱性环境）；9.4—5.4（弱碱—弱酸性环境）；7.4—4.6（中—弱酸性环境）^[4]；这个范围，对铟（pH=6—8）的溶解及运移很有利，说明铟从外围基岩中迁移至盐湖的沉淀过程是持续而漫长的，对它的聚集及利用具有重要意义。

（四）钪

钪在察尔汗盐湖中为痕迹元素，仅在有机质淤泥夹层的暗色矿物条带中出现。察尔汗盐湖演化中各发展阶段的水体均可作为钪的搬运载体而迁移，在盐湖沉积过程中水体溶解的钪被带正电荷微粒所吸附；钪的赋存状态与铟的高值聚集密切相关，反映出蚀源区围岩的同一性。但是含钪矿物的剥蚀环境条件较局限，不能大量溶解，只是在湿热气候及酸性环境下才能分解出来；根据这个规律可以推断盐湖沉积过程中气候环境的变迁状态，对研究盐湖演化有积极意义。

上述盐湖微量元素Fe、Cu、In、Sc的地球化学特征、性状、迁移规律表明，察尔汗盐

湖成盐过程中对剥蚀区围岩中的分散元素（Fe、Cu、In、Sc等）的溶蚀、搬运、沉淀是长期演变的，不同的风化条件及气候环境对不同的地球化学元素有不同的影响，对它的聚集及赋存状态有密切的控制作用。

四、微量元素的地质来源

察尔汗盐湖沉积中微量元素 Fe、Cu、In、Sc 等的赋存状态及演变迁移过程表明，其赋存矿物的母岩来源具有亲缘关系，说明 Fe、Cu、In、Sc 等元素的矿物母岩的原生矿物在矿床成因上具有共生组合关系及其成矿专属性，应来源于同一成矿岩体。

察尔汗盐湖沉积中的铁质主要来源于铁的淋滤作用，剥蚀母岩原生矿物以黄铁矿为主，微量铜是黄铁矿淋滤作用的伴生元素；稀散金属元素铟的剥蚀母岩原生矿物以闪锌矿、方铅矿及锡、钨矿等为主；稀土金属元素铈的剥蚀母岩原生矿物以钨、钨矿等为主。四者均来源于硫化物矿床。

察尔汗盐湖补给水系的蚀源区金属矿床分布较少，较重要的仅有两处：柴达木盆地东面鄂拉山都兰铁矿区和北面锡铁山铅锌矿区。都兰铁矿床为矽卡岩成因类型，矿床展布范围小且埋深大，不易暴露氧化及剥蚀。锡铁山铅锌矿床为硫化物矿床类型，展布范围广大且出露浅、品位富，是风化剥蚀及转移的有利部位。

锡铁山铅锌矿床的原生矿石为“多金属型矿石”，矿石矿物主要为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、白铁矿及少量的磁黄铁矿、黄锡矿、硫锡铅矿；围岩（绿片岩系）有硅化、黄铁矿化、白云石化、绢云母化、重晶石化等低温蚀变现象。矿化氧化带发育，矿物组成复杂，以硫酸盐为主，有铅矾、磷酸绿矾矿、硅锌矿、孔雀石、胆矾、褐铁矿，黄钾铁矾等。这些丰富的矿石资源及围岩低温蚀变条件和氧化带展布规律都为微量元素向柴达木盆地的再次转移准备了充足的物质环境。在该矿区外围锡铁山南麓沿着山体坡积带分布有庞大的原生矿床的残积次生分散晕；通过遥感影像判释表明，沿其北西端向东南方向依次展布有 4 条残留河道网络，是泉集河古水系由北西方向往东南方向依次变迁、枯萎的遗迹河床（图 2）。这些河流发源于锡铁山矿区山系的中心地带，由于它的侵蚀、淋滤、搬运及迁移，使原生矿床发育大面积深度氧化带以及风化坡积、流水冲积

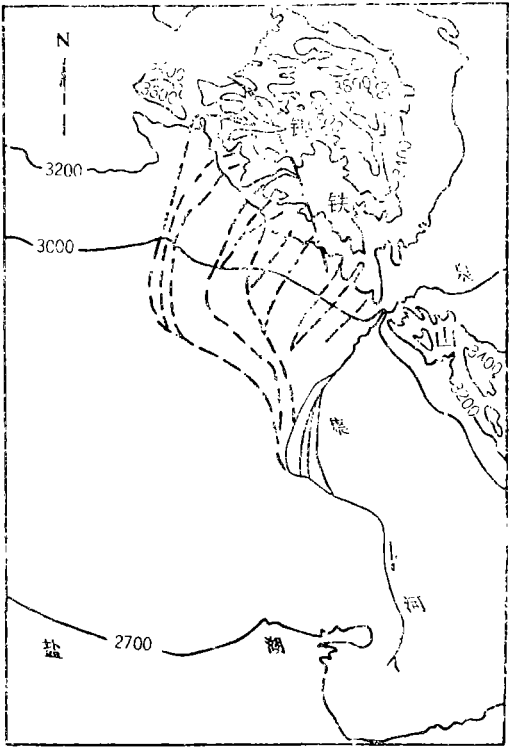


图 2 锡铁山南缘古河流分布图

等作用的影响,形成了规模巨大、组分繁杂、易发生各种物理—化学反应的残积次生分散晕,致使各种元素的向外及向盐湖的大量运移。遥感影象判释研究表明,从锡铁山外围分散晕至察尔汗盐湖地区,新构造运动形成的断裂及破碎带大量发育,其中有北东向断裂穿过盐湖北堤附近的哑巴尔构造中部延至泉集河冲积扇(协作湖)的西端,便使锡铁山残积分散晕搬运来的各种盐类元素及矿物组分通过断裂破碎带进入察尔汗盐湖。

上述特征说明,察尔汗盐湖沉积中微量元素Fe、Cu、In、Sc等与锡铁山铅锌矿床有密切的联系,它们均来源于同一硫化物矿床的原生矿石;矿区外围残留的古河床网络表明,在过去一个时期内气候较湿润,有湿热气候环境形成原生矿床氧化带的发育,丰沛的流水又从氧化带及残积分散晕中运迁了大量的分散元素并沉积在盐湖之中。微量元素赋存于盐湖沉积的暗色淤泥层中也反映了其时水量充沛、水系运载能量大、气候温暖的沉积环境,与当时锡铁山基岩剥蚀区的气候环境相一致,是察尔汗盐湖演化过程中的一个较湿热气候及淡水沉积的地质环境,根据盐湖南堤以北盐壳下伏暗色淤泥夹层底板 ^{14}C 年龄测定为距今 1291 ± 250 年,相当于晚更新世末期;在干盐湖中部盐壳下伏暗色淤泥夹层顶板 ^{14}C 年龄测定为距今 6011 ± 238 年,相当于早全新世(5000年以前)末期。也即这一湿热、淡化的地质环境是从晚更新世末开始延至早全新世末结束的,而盐壳(干盐湖)是晚全新世以来的产物。从晚全新世以来,泉集河水系的运载物质便逐渐脱离锡铁山铅锌矿床的影响,一则反映气候环境的变迁,二则说明地质环境也发生了改变。这些特征表明盐湖演化中地质环境与成盐物质及稀散元素的赋存演变规律有严密的制约关系,在盐湖成盐作用的不同阶段有不同的物质背景和成盐条件,早全新世是察尔汗盐湖发展中的湿化、淡水沉积的演化时期,晚全新世是干化、盐类沉积(干盐湖)的演化时期。盐壳下伏淤泥层顶部的微薄氧化带证明了这一环境的转变,该带发育的铁质球形空心皮壳结构表明氧化带存在液—汽相活动的痕迹,不是简单的裸露风化现象,而是盐湖干化环境演变的结果。这种演化规律受察尔汗盐湖第四纪全新世地质事件的控制。察尔汗盐湖沉积中微量元素(Fe、Cu、In、Sc等)的变化(淤泥层中富集、盐层中贫瘠)反映了第四纪全新世发生的湿化—干化沉积旋回事件,可以指示现代成盐过程中不同的沉积环境,对研究察尔汗盐湖演化有重要的理论意义。

承蒙中科院盐湖所同位素年代学实验室副研究员蔡碧琴测定 ^{14}C 年龄,青海省测算中心化验室方明明等做微区化学分析,并得到中科院盐湖所研究员陈克造的指导和支持,谨表谢忱。

主要参考文献

- [1] 李秉孝, 1987, 柴达木盆地盐湖盐类矿物及其沉积条件, 中国—澳大利亚第四纪学术讨论会论文集, 科学出版社。
- [2] 胡东生, 1987, 察尔汗盐湖地球化学动力学, 盐湖研究, 第4期。
- [3] 张保珍等, 1987, 青藏高原盐湖的分布规律的研究, 中国—澳大利亚第四纪学术讨论会论文集, 科学出版社。
- [4] 涂光炽等编著, 1984, 地球化学, 上海科学技术出版社。
- [5] 董继和, 1984, 石盐中微量元素的研究及其应用, 矿物学报, 第1期。
- [6] Smith, D. G., 1979—1983, The Cambridge Encyclopedia of Earth Sciences.
- [7] П.М.塔塔林诺著, 周超凡等译, 1958, 矿床成因论, 地质出版社。