盐类在金属、非金属成矿过程中的作用

刘家军,柳振江,杨 艳,石 龙,赵百胜,毛光剑,王建平

(中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室,

岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室,北京100083)

摘 要: 盐类与金属、油气、固体非金属矿床经常相互共生,在其成矿过程中起到了不可忽视的 作用。在成矿过程中提供金属物质和部分硫源,为矿床的形成提供了有利的容矿空间。作为良好 的矿化剂增强了在流体活动过程中萃取岩石中的金属(不一定要有高含量)的能力,对金属的活 化、迁移与沉淀起到了渗滤、扩散、混染、交代、溶蚀、氧化还原和沸腾等作用。在石油、天然气形成 过程中,无机盐类促使干酪根热解生烃,并可作烃源岩;盐类可充当盖层,并对油气的圈闭、运移和 保存有控制作用。

关键词: 盐类;矿床;共生关系;成矿作用

中图分类号: P594.1; P611 文献标识码: A 文章编号: 100+1412(2007) 03-016+11

0 引言

在自然界中, 矿产资源的形成与分布并非单一 和独立的, 它们相互之间往往存在诸多联系。金属 矿床、非金属矿床、石油天然气、煤等在其形成过程 中, 相互之间就有密切的联系。因此, 涂光炽⁽¹⁾ 曾把 金属矿床、非金属矿床、盐类矿床、煤、石油、天然气 等矿产资源之间的有机联系列为矿床地球化学研究 的若干重要生长点之一。本文仅对盐类在金属、非 金属和油气成矿过程中的作用进行探讨。

1 盐类的来源及其形成条件

盐类,主要是钾、钠、钙、镁的氯化物、硫酸盐、硼酸盐及钠、钾的硝酸盐矿物的总称,迄今已发现的盐类矿物超过 100 余种。盐类可以呈单盐或复盐形式存在,也可以是含水化合物或不含水的化合物^[2]。

盐类物质来源广泛。其来源方式有: 地表、近 地表的原岩经风化作用,其中的易溶组分由地表水、 地下潜流带入湖、海盆地,成为水体中溶解的盐类; 地下深部的含盐岩系通过地下水的萃取、深大断 裂的上升泉溶解作用而形成的卤水; 来自火山喷 出作用的产物; 直接来自卤盐。

盐类矿物主要是氯化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸 盐和硼酸盐等,它们主要是通过化学沉淀作用而形 成的。因不同的盐类矿物在水中的溶解度差别很 大,故其从水溶液中蒸发析出顺序具有一定的规律。

由盐类矿物组成的岩石主要有石膏和硬石膏 岩、石盐岩及钾镁岩。

石膏和硬石膏颜色一般为浅色调,以单矿物岩 为主,有时也组成石膏、硬石膏混合岩。一般认为, 石膏是从蒸发作用形成的高浓度卤水中沉淀的原生 硫酸钙。在石膏沉淀后,若温度升高或溶液浓度增 大,则转换成硬石膏。石膏和硬石膏岩具粗粒-细 粒结晶结构,可与白云岩、泥灰岩或灰岩互层产出。

石盐岩的主要矿物成分为石盐,可含其他氯化物、硫酸盐和粘土等物质。一般呈块状、粗粒结构, 有时可见盐晶碎屑状结构。石盐岩常发现于含红色 页岩沉积岩中,以泥砾质石盐岩或含泥砾质石盐岩 产出;也可形成于砂岩和碳酸盐岩中。

钾镁质盐岩矿物组成以光卤石、钾盐镁矾、钾石 盐、杂卤石等为主,它是卤水蒸发作用最后阶段的产 物,常与大量的石盐岩共生。

收稿日期: 2006-08-17

基金项目:国家自然科学基金项目(40573032)和中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室项目(GPMR0527)资助。

作者简介:刘家军(1963),男,湖北仙桃人,教授,博士,主要从事贵金属、有色金属和分散元素矿床的教学与科研工作。

盐类分布十分广泛,从古生代到现代,每个地质 时期都有产出。但由于各个时期沉积环境不尽相 同,其成盐程度和规模是有差别的。地质历史中全 球成盐时期主要有寒武纪、志留纪、泥盆纪、二叠纪、 三叠纪和第三纪。

盐类的形成主要与气候炎热干旱、封闭或半封 闭的水盆地环境和有利的构造及保存条件有关。在 干旱气候条件下,湖泊的蒸发量大于补给量,湖泊面 积逐渐减少,溶解度小的物质先析出,最后析出钾 盐,持续的干旱环境有利于成矿。已知的几乎所有 的钾盐矿床都形成于盆地中。半封闭的盆地在海侵 时,大量的海水进入盆地,形成海滨泻湖相,海退后 大量海水留在盆地中成为盐湖,逐渐形成封闭的盆 地。在地质构造和海侵海退的作用下,盆地在封闭 半封闭之间变换,有利于盐类矿床的形成。大型拗 陷、断陷盆地、地堑和裂谷是有利成钾矿床的地质构 造。构造运动末期形成了对钾盐成矿有利的海退环 境和干旱气候条件,而地壳的相对稳定有助于钾盐 矿床的生成和保存,盆地中的次级凹陷是极有利于 成盐的构造。

2 盐类在金属成矿过程中的作用

盐类与金属矿床之间关系十分密切。由于二者 在空间上常常紧密共(伴)生(表 1),因此,它们之间 的联系早已引起了国内外学者的高度重视,并从不 同角度阐述了盐类在某些矿床形成过程中的作用。 如 Barton^[14]对于低钛型氧化物铁矿床(包括基鲁纳 (Kiruna)铁矿、奥林匹克坝(Olympic Dam)铁- 铀 - 铜矿和我国白云鄂博铁- 稀土矿床)的分布和形 成条件进行研究后指出,蒸发岩的存在是此类矿床 形成的一个重要条件,其为成矿作用提供了富卤素 的矿化剂。另外,Barton 还发现,这类矿床在中生 代均沿近赤道的热带地区分布,进一步说明了蒸发 环境与成矿之间的紧密关系^[14],且对许多大型、超 大型矿床的形成具有重要作用。

2.1 盐类为金属矿床的形成提供有利的空间场所

蒸发岩在化学成分上以富含 K, Na, Ca, Mg, Cl, SO4 等组分为特征, 有时还可富集 B。这些组分 以各种盐类矿物的形式出现。由于蒸发岩形成于干 旱气候条件,这些岩层多与代表干旱气候的其他沉 积物 (如红层砂岩) 共生。因其具有易产生塑性形 变和易溶的特点,它们形成后的变化往往在成岩阶 段就开始了。如盐类矿物受上覆沉积物的负荷压力 而发生底辟上涌,形成盐丘构造。在这一过程中也 会发生流体的运动、盐类的溶解-再溶解和伴生的 蚀变,形成溶坍角砾岩和盐盖等特殊产物。需要指 出的是,在这种底辟过程中下伏盐层的上涌、穿刺 会造成沉积岩层产状和厚度的明显改变,从而使地 层和构造变得复杂和紊乱(图1),经过改造后的 岩石在平面上会呈现围绕角砾岩穹窿的环状蚀变现 象。与机械迁移相伴随的是盐类的溶解,盐类矿物 的溶解又反过来加速了构造变形。溶解的盐类物质 随溶液迁移并与围岩发生反应,而使原来的空间位 置被坍塌角砾岩取代(图1)。经过变质作用和热 液活动后的蒸发岩也会发生巨大的变化,甚至变得 面目全非。



(引自文献[3])

Fig. 1 Schematic model showing characteristic evaporate association

1. 蒸发岩 2. 盐盖 3. 溶坍角砾岩 4. 红层 5. K, Na 等蚀变

因此, 蒸发岩的塑性变形和溶解将导致岩石的 坍塌并产生空洞, 为岩浆侵位、热液运移和矿质沉淀 提供有利空间。我国长江中下游地区膏盐(蒸发岩) 与铁、铜等矿床在空间分布和成因上的密切联系早 已为人们所关注^[15-18]。膏盐层具有易产生塑性形 变和易溶的特点, 有利于区内与成矿关系密切的中 酸性岩浆顺层侵位或底辟侵位; 在大气水的作用下, 膏盐矿物发生快速溶解, 或石膏脱水转变成硬石膏, 体积收缩产生膏溶角砾岩, 这为矿液运移、沉淀准备 了有利的空间^[7,19](图 2)。另外, 盐穹窿对石油和 天然气的控制作用十分重要, 被认为是寻找石油的

重要标志之一^[20]。但在这些控油盐穹窿及周围也 发现众多金属矿床和矿化体^[3, 21]。

表 1 与盐类有关的部分金属矿床实例

Table 1 Examples of evaporite related mineral deposits				
矿种	产地	时代	参考文献	
Pb-Zn (Cu, Ag)	美国密西西比 Pint point Brok en Hill Mt. Isa	古生代 泥盆纪 古元古代 元古宙	[3]	
Cu(Co, Ni, Au, Ag)	赞比亚铜矿带 Kupferschiefer 山西中条山 长江中下游	元古宙 二叠纪 古元古代 石炭纪一三叠纪	[3] [3] [4, 5]	
铁氧化物 (U, P, REE, Cu)	辽宁翁泉沟 基鲁纳(Kiruna) 加拿大 Great Bear 安第斯海岸带	古元古代 元古宙 元古宙 侏罗- 白垩纪	[3] [3]	
黄铁矿(Cu,Au)	辽宁草河口	古元古代	[3]	
Zn-Cn-Ag	红海	现代	[3]	
Zn-Pb-Cu	Salton 海	现代	[3]	
Hg	贵州及邻省区	震旦纪 寒武纪	[6]	
条带状铁建造(BIF)	苏必利尔型铁矿	古元古代	[3]	
铜– 膏盐– 有机矿床组合	楚雄盆地	三叠纪、侏罗- 白垩纪、白垩- 第三纪	[7, 8, 9]	



江西银山、辽东、云南兰坪

多金属矿

图 2 改造成矿作用示意图 (据文献[7]修编)

Fig. 2 Sketch map of reworking minerogenetic process
1. 煤层 2. 层状铜矿 3. 膏盐层 4. 脉状铜矿
5. 天水 6. 成矿流体 7. 同生断裂

2.2 盐类为金属矿床提供成矿金属元素和硫源

膏盐层不仅为金属矿床的形成提供了有利的空间,而且也为成矿提供了部分成矿元素与足够的硫源^[4]。如在我国长江中下游地区,海相三叠系膏盐

层是铜(金)、铁、多金属矿床的一个重要赋矿层位。 其中 48.01% 的铜、51.63% 的金、4.03% 的铅及 4.74%的锌等金属储量赋存在该层位中,铁储量所 占比例更大,在鄂东达91.4%以上。从三叠系灰 岩、白云岩(含石膏层)中的金属元素(表 2)来看,Cu 是地壳同类岩石 3~11 倍; Pb 是地壳碳酸盐岩平均 值的 2~30 倍; Zn 亦为 1.5~5 倍, 高者达 38 倍; 就 白云岩与灰岩中的金属元素含量而言,一般是白云 岩中的含量高于灰岩。海相三叠系膏盐层中主要金 属高于地壳同类岩石中元素的含量. 说明这些金属 元素在沉积作用时期已经在大范围的海相三叠系岩 石中有了初始富集。由于海相三叠系地层分布范围 广,沉积厚度大,而且在南京云台山嘉陵江组膏盐层 中就见有沉积的菱铁矿层,安徽姑山嘉陵江组膏盐 层中 w(Fe) = 3.07%~ 6.93%。因此有理由推测海 相三叠系为成矿提供了部分金属物质[5]。

[3, 10, 11, 12, 13]

古生代、中生代、新生代地层

均有含矿层位

膏盐层为成矿提供硫源,已被经蔡元吉(1984)

在水热溶液条件下硬石膏转变成黄铁矿的实验所证 实。长江中下游地区海相三叠系膏盐层中的铜 (金)、铁、多金属矿床中矿石硫化物的δ(³⁴S)值普遍 偏高(+7×10⁻³~+20×10⁻³),说明硫主要来源于 膏盐层中的硬石膏或石膏,仅有少数矿床矿石硫化 物的硫主要来自岩浆或生物硫^[4]。同样,康滇地轴 东缘铅锌矿床中硫化物的 (^{34}S) 值= -19.9×10⁻³ ~23.6×10⁻³,幅度达42.4×10⁻³;硫酸盐(重晶 石)的δ(³⁴S)=21.7×10⁻³~27.3×10⁻³,平均 25.1×10⁻³(3件)。但大部分矿床(如大梁子、团宝 山、赤普、茂祖)的δ(³⁴S)=5×10⁻³~25×10⁻³,相 当于硫酸盐的硫同位素组成, 其与甘洛黑马上震旦 统观音崖组中沉积石膏矿的 $\delta(^{34}S)$ 相近, 而与金阳 热水河产于下寒武统的沉积石膏矿的 $\delta(^{34}S)$ 相差较 大。在该地区盖层中发育多个膏盐层位, 如上震旦 统观音崖组和灯影组、下寒武统龙王庙组、中寒武统 西王庙组、中志留统等。深部高温热流体携带的成 矿物质沿深大断裂上升运移, 溶解地层中的硫酸盐 而进入成矿热液体系。流体包裹体测试也证实包裹 体中阴离子以 SO⁴⁻为主^[22]。据此认为, 该区矿床 硫的来源以地层中硫酸盐的还原硫为主^[23]。

表 2 长江中下游三叠系碳酸盐岩金属元素的质量分数

Table 2 Metallic element content in the Triassic carbonate rocks in the Middle-Lower Yangtze stream area

地区	岩性	Au	Ag	Cu	Pb	Zn
鄂东	白云岩	2. 57	0.03	23.37	269.55	36. 1
	灰岩	1.35	0.03	15.57	192.08	54
九瑞	白云岩	4	0.34	34.59	98.96	33. 89
	灰岩	3	0.34	44.72	72. 22	21.25
铜陵	白云岩	-	-	15.4	111.39	772.01
	灰岩	-	-	17.52	26.69	29.33
宁镇	白云岩	4	0.44	11.54	16. 54	104. 33
	灰岩	3	2.62	28.65	64.44	73.41
		1.8	0.07	25	20	71
地壳碳酸盐岩平均值		-	_	4	9	20

注:数据引自文献[5]; w(Au) / 10⁻⁹, 其他元素 w_B / 10⁻⁶。

层蒸发岩(膏盐)建造,它们有可能为盆地内脉状铜 矿提供丰富的硫源。根据兰坪-思茅盆地中脉状铜 矿床特征的矿物共生组合(出现重晶石和砷黝铜矿, 个别矿床还有磁铁矿),结合流体包裹体成分研究表 明,成矿溶液具有较高的氧逸度和较高的 pH 值。 在此条件下, 重晶石的 δ(³⁴S) 值应大致相当于或略 大于热液的 $\delta({}^{34}S)$ 值, 而硫化物的 $\delta({}^{34}S)$ 值则显著 低于热液的 $\delta({}^{34}S)$ 值 ${}^{[24, 25]}$ 。故推测盆地中水泄矿 床成矿流体的 $\delta({}^{34}S) \Sigma s$ 值应在+ 16× 10⁻³ 左右, 白 龙厂矿床成矿流体的 δ(³⁴ S) Σs 值稍低, 为+ 13× 10-3左右。兰坪一思茅盆地铜矿床中硫酸盐矿物与 围岩蒸发岩的硫同位素组成特征类似于英格兰西北 部 Cheshire 盆地中与蒸发沉积作用有关的红层铜 矿。在 Cheshire 铜矿, 硫化物的 δ ⁽³⁴ S) 值变化大 (-1.8×10⁻³~+16.2×10⁻³),而与之共生的重晶

石的 $\delta(^{34}S) = +13.8 \times 10^{-3} \sim +19.3 \times 10^{-3}$ 。后者 与该盆地地层中蒸发硫酸盐的 δ(³⁴ S) 值相近 (+ 18.4×10⁻³~ + 19.3×10⁻³)。 Naylor 等^[26] 认 为,铜矿床中硫具有单一的盆地热卤水来源,与盆地 蒸发地层中硫酸盐的低温有机还原作用有关。对兰 坪--思茅盆地中脉状铜矿床流体包裹体研究表明, 流体包裹体中含有丰富的 CO₂ 和 CH₄。CH₄ 是一 种强还原性气体,它可以与热液中的硫酸根反应还 原生成 H₂S 或 S²⁻ (如 CH₄+ SO²⁻ S²⁻ + CO₂+ 2H₂O),为硫化物形成提供硫源。因此,根据兰坪一 思茅盆地中脉状铜矿床中硫化物和硫酸盐的硫同位 素组成特征,结合矿床地质特征、矿物共生组合和成 矿溶液物理化学条件等多方面综合考虑,认为这些 矿床的的硫可能主要来源于盆地卤水萃取的围岩地 层中的蒸发岩硫酸盐,通过有机质热分解作用还原 形成 H_2S ,提供形成硫化物的硫源^[27]。

据不完全统计,世界上大多数地区的 MVT 矿 床的含矿岩系都发育有蒸发岩^[23](表 3)。这一统计 结果的意义在于: MVT 矿床必具的高盐度卤水 都与蒸发岩的形成和存在有关,地层形成时由蒸发 浓缩的海水演化而成,或者由大气降水淋滤蒸发岩中的盐类离子而形成; 蒸发岩中的硫酸盐在热化学还原作用时可以转化为 H₂S,当含矿流体与其相遇便沉淀出矿质而成矿^[28]。

表 3	MVT	铅锌矿床与蒸发岩的关系
1.5 5	111 1 1	비대의 사귀종 2 여배 소개

Table 3	The relationship	between MVT	deposits	and evaporite
	1		1	1

产地	矿床(区)	产出层位	蒸发岩发育情况	对成矿的贡献	文献来源
中国	大梁子	灯影组	含矿岩系中有石盐假晶和溶孔	提供矿化剂	[29]
中国	天宝山	灯影组	灯影组底部有蒸发岩层	提供矿化剂	[29]
澳大利亚	Cadjieb ut	泥盆系	含矿岩系有多层石膏	提供还原硫	[30]
加拿大	派恩波因特	泥盆系	含矿岩系下部有石膏层	提供还原硫	[28]
纳米比亚	Berg-Auk as	元古界	含矿岩系中有石盐和石膏层	提供矿化剂	[31]

2.3 盐类提高金属活化的能力,并促使金属元素迁 移和沉积

膏盐层中的卤素,特别是氯离子进入岩浆热液 后,不仅为热液提供促使金属成矿元素活化、转移的 矿化剂,而且提高了萃取围岩中金属元素的能力,形 成含金属的氯络合物的含矿流体。在其运移过程 中,当遇到有利的介质条件(如碳酸盐、水、SO3 或 SO₂) 时, 含金属的氯络合物便发生分解、沉淀(成 矿[4]。如溧阳市上黄飞家山膏溶角砾岩倾伏处井 水的分析结果, 井水矿化度 1 275 mg/l, P(Cl) = 200. 3 mg/l, ρ (Na) = 94 mg/l, ρ (K) = 114 mg/l, ρ $(Mg) = 94 \text{ mg/l}, \rho(SO_2) = 115.3 \text{ mg/l}, \rho(Ca) =$ 157.5 mg/l; 南京石膏矿在-270 m 深处的水样中 元素的质量浓度分别为: ρ(Ca) = 507.07 mg/l,ρ $(Mg) = 58.48 mg/l, \rho(K + Na) = 1346.29 mg/l, \rho$ (SO3)=3576.80 mg/l;侵入膏盐层中的中酸性岩 体(如大冶、月山、麒麟门、钟姑山等)具明显的钠化。 这些都表明膏盐层能为后期热液提供促使成矿元素 活化、转移的矿化剂^[19]。

滇中砂岩铜矿成矿过程中的改造成矿期,构造 挤压沿砂岩层形成隐伏断裂和层间破碎带。同生断 裂重新活动,来自基底的富铜流体沿同生断裂上升, 沿途汲取被封存于煤系中的有机质,形成富铜、富有 机质的还原性流体。还原性流体沿同生断裂进入到 上盘的高渗透砂岩,或沿次级断裂、隐伏断裂和层间 破碎带进入到中粗粒砂岩和背斜轴部,并使砂岩中 的铜和成岩期矿体中的铜重新活化。另外,天水淋 滤膏盐层形成富 SO²⁺、富 CF 的氧化性流体。当两 种流体在砂岩中相遇时(图 2)发生强烈的氧化还原 反应, 生成还原性硫, 形成辉铜矿^[32]:

 $CH_{4} + SO_{4}^{2-} = S^{2-} + CO_{2} + 2H_{2}O$

 $2Cu^{2+} + S^{2-} + 2e - Cu_2S$

或者 SO²⁻ 被还原成 H₂S, 在背斜轴部、断裂带 以及层间破碎带形成改造期矿体。

对于含有高含量 H₂S 的建造水, 其中的H₂S 来 源于以有机质作为还原剂的海水硫酸盐的还原作 用, 即为较高温度条件下(80~120℃)硫酸盐的热 化学还原反应(TSR)的产物^[33-35]。对于参与还原 反应的有机质, 或是以甲烷为主, 或以其他轻烃为 主。二者参与反应的基本原理一致, 但反应过程和 标志则有所不同。含金属富硫酸盐的卤水与围岩中 甲烷的还原反应是密苏里东南 M VT 矿床的主要沉 淀机制。其反应方程可概括为^[36-38]:

 $SO_4^{2+} + CH_4 = H_2S + CO_2^{2-} + H_2O$ M e²⁺ + H₂S= 2H⁺ + M eS

3 盐类在油气成矿过程中的作用

盐类与油气赋存有着重要的联系。在全世界 153 个含盐盆地中,大多产有油气田,其中 66 个有 膏盐分布的含油气盆地就拥有全世界一半以上的探 明储量^[39]。张景廉等^[40]通过对塔里木盆地、准噶尔 盆地、下辽河盆地的固体沥青、原油、干酪根、氯仿沥 青 A 的 Pb, Sr, Nd 同位素研究,获得了关于原油成 因的重要信息,对油气与膏盐共生关系的探讨提供 了一个新的思路。含盐、含油气盆地的深部上地幔 常呈上拱状,而中、下地壳中常有低速高导层,正是 这种特殊的深部结构,使得地幔流体可以上升,这种 地幔流体富含 K, Na, Li 等碱金属,富含 F, Cl, Br 等 卤素,富含 CO₂, CO, H₂, CH₄, He 等挥发分及气 体。 地幔流体进入壳内低速高导层,由于蛇纹石 化橄榄岩中有丰富的 Ni, V 等铁族元素, CO₂, CO 与 H₂ 开始了费托合成反应,从而形成了幔源烃:

富含 CO₂, He 的气体进入储集层形成 CO₂ 气藏、 He 气藏; 进入沉积盆地, 与有机质、粘土、黄铁矿 等反应, 或催化生烃, 或加氢生烃, 从而形成了一系 列烃类; 有的地区则具有热烃的特点; K, Na, Li 等碱金属则与卤素 Cl, F, Br 等形成盐类; 地幔脱 气作用生成甲烷气气藏, 而在极地、深海则形成水混 合物。上述过程概括于图 3 中。它不仅是油气与膏 盐共生机理图, 更是油气生成的一般模式图^[40]。



图 3 油气与膏盐共生机理 (引自张景廉等,1999)

Fig. 3 Paragenetic mechanism of gas-oil and gypsum-salt

3.1 盐类与油气生成

Baltes(1979) 对罗马尼亚 108 件盐岩分析发现,每100g 盐岩中的有机质含量达到 15~4 500 mg,仅次于粘土或泥岩(600~3 000 mg),据此提出 罗马尼亚从古生界到上白垩统间最有远景的生油岩 是泻湖和含盐层系^[41];美国西北部的帕拉多克斯盆 地和绿河盆地的蒸发岩都是良好的油气烃源岩^[41]。

油气的生成过程并非一个纯干酪根热解的孤立 反应。在有机质热演化这样一个无机- 有机综合反 应的系统中,有机质中赋存的分散矿物质和地层水 中盐类的影响是不可避免的。李术元等^[42]利用岩 石热解评价仪(Rock-Eval)和热解气相色谱仪(Py-GC)从热解生烃量、产物组成特征和催化生烃动力 学等方面考察了无机盐类对东营凹陷和松辽盆地干 酪根热解过程的影响,结果发现: 无机盐类的加入 对干酪根热解产物组成特征的影响并不十分明显:

无机盐类对干酪根的热解生烃过程具有不同的作 用,其中,氯化盐类具有一定程度的负催化作用,硫 酸镁、碳酸钾和碳酸氢钠具有正催化作用;催化作用 的大小顺序依次为:碳酸氢钠> 混无机盐> 氯化镁 > 氯化钙> 氯化锶; 无机盐类的催化作用是通过 降低热解反应的表观活化能或提高反应的频率因子 而表现出来的。在不同盐类下干酪根裂解的表观活 化能和累积生烃率的关系曲线见图 4; 无机盐类 的存在改变了干酪根分子的电荷分布,使化学键容 易断裂,从而促进了干酪根的热解生烃过程。



蒸发性的沉积环境有利于石油的生成。在蒸发 性的沉积环境下,水体表层与底层水之间的盐度差 可形成盐跃层,并使上下水层受到分割导致湖盐度 的长期性分层。这样,底层水循环作用处于完全停 滞的封闭状态, 形成缺氧环境, 抑制了底栖生物或河 流带入生物的活动性,使沉积有机质得到最大限度 的保存。随着卤水的进一步浓缩、蒸发岩相继发育、 在封闭的还原条件下,有利于有机质向烃类转化。 所以在盐盆地内常出现蒸发岩与生油岩在层位上密 切共生的现象。盆地边缘沉积的蒸发岩与盆地中心 沉积的富含有机碳的蒸发岩中,有机碳含量一般在 2%~ 5%之间。这些有机质起初是以腐烂的喜盐植 物残留体、藻类、卤水和甲壳类有机质为主。 与其他 类型的烃源岩比较,其有机碳含量可观,可作为油气 **烃源岩^[43]。如东营凹陷沙四段深水成因的蒸发岩** 以硬石膏岩和盐岩为主,其古盐度约为 12%~ 26%。在形成蒸发岩的环境中,当卤水浓缩到接近 石膏发生沉淀点(12% 或海水的3.43 倍)时,其所 含磷、氮化合物的浓度是许多海洋漂浮植物所需养 料的最佳值。东营凹陷沙四段蒸发岩层系中生物种 属虽然单调,但由于水体中富含其生长所需的养料, 残存生物的数量会显著增长。另外,该凹陷蒸发岩 地层系阵发性沉积,水体盐度的突然变化必然导致 生物群体的灾难性死亡;同时,该层系形成于深水环 境,是生物遗体的埋藏场所,也会形成有机质的富 集,再加上地层处于持续的还原环境,有利于有机质 向油气转化。因此推测东营凹陷沙四段深水成因蒸 发岩具有生油的可能性^[41]。

3.2 盐类与油气储存

由于盐岩具有以下特性,而使盐岩层有利于盐 下岩层保持较高的孔隙率: 盐岩密度稳定,一般为 2.15~2.20 g/cm³, 变化相对较小; 这一性质使盐 下地层经受的压力相对较小. 压实程度也低. 砂岩中 的大孔隙得以保留:例如,在俄罗斯滨里海凹陷富盐 的西坡地带 5 000 m 深处, 泥盆系石英砂岩仍保留 高达 24% 的孔隙率: 盐岩热导率高, 隔热性差, 盐 下地层热量容易散逸,其成岩演化作用的速度显著 降低,因而使砂岩中的高孔隙率得以保持;在秋立塔 克地区的东秋 5 井钻探结果证实老第三系膏盐岩层 以下的第三系砂岩和白垩系砂岩储集性能都非常 异常高压易形成大量裂缝,塑性膏泥盐岩在喜 好: 山中晚期的强烈挤压下形成异常高压,导致大量的 裂缝发育;东秋5井钻探结果证实砂岩、泥岩中的裂 缝都非常发育, 岩层破碎强烈; 喜山中晚期的挤压形 成了大量盐构造,并导致了盐下背斜、断块圈闭的形 成,为油气提供了储集空间;坳陷中的三叠- 侏罗系 烃源岩又位于膏盐岩以下,可直接为盐下构造输送 油气[39]。

盐岩也可作为天然气储集层。如东营凹陷 HK1井在4194.5~4212.5m沙四段硬石膏岩的 晶粒为0.5mm,呈半自形-自形状,属结晶结构; 硬石膏晶间孔较为发育,面孔率可达10%,且连通 性较好。在荧光显微镜下,晶间孔中发天蓝色荧光, 硬石膏晶间缝中发蓝白色荧光,说明有烃类分布。 因此,东营凹陷沙四段与暗色泥岩间互层的硬石膏 岩储集性能良好,可作为有利的天然气储层^[41]。

由于盐岩的致密性能良好,所以盐岩经常作为 油气的盖层。因盐岩具有极高的排驱压力,盐岩层 为非渗透层,在盖层分级中属于特级盖层。欧洲3/4 的油气藏的上部或侧面均有盐岩^[44]。此外,盐类与 泥岩、页岩的互层也是很好的盖层^[45]。 3.3 盐类对油气圈闭、运移和保存的控制作用

盐岩作为化学沉积成因的沉积岩类,具有良好 的致密特性,比较容易形成异常高压带,对于油气的 运移和保存具有重要的意义。盐岩的塑性流动性很 好,容易发生构造变形,所以受后期构造运动的影响 大,形成各种盐构造,对于油气的圈闭、运移等具有 控制作用。盐岩还经常与陆源碎屑岩(如砂岩、泥 岩、页岩等)互层,对于油气的控制作用亦不小。

盐构造对油气的控制作用十分重要。盐构造的 形成机制包括上浮作用、差异负载作用、重力扩展作 用、热对流作用、压缩作用和拉伸作用等^[46]。所有 这些触发机制都能相互结合,相互影响。美国犹他 州 Paradox 盆地中的 West sole 油田与盐岩圈闭层 有关。美国墨西哥湾地区 70% 以上的油气都产于 与盐构造有关的圈闭中;我国江汉、胜利和中原等油 田也都与盐构造有关。我国塔里木盆地中发育多期 的盐构造,是不同时期、不同变形机制下形成的,即 不同的盐层系经历了不同阶段的演化。尽管各个盐 层系都有明显的塑性流动表现,但发育于不同层位 的盐构造样式却明显具有巨大的差异,其对库车前 陆褶皱带变形样式、油气封盖条件和地层超压的形 成都具有重要控制作用,显示出对前陆盆地构造变 形和油气勘探的重要性^[47]。



聚集相互关系的模式(据文献[48]修编) Fig. 5 Relationships among salt dome, fluid flow, hydrocarbon migration and accumulation 1. 盐丘 2. 正断层 3. 圈闭 4. 砂体 5. 烃源岩 6. 扇体 7. 运移趋势 8. 运移路径 9. 淡水/盐水 10. 静压/超压

图 5 盐构造流体流动油气运移和

盐构造改变了流体动力系统,又为流体活动提 供了通道网络,促进了流体的流动。流体作为油气 运移的载体,在油气运移和聚集过程中起到了十分 关键的作用。如墨西哥湾盆地的一些大油气田的形 成,直接与盐构造的发育有关。在已发现的1000 多个与盐有关的油气田中,其油气储量占该区石油 当量储量的 62 %。盐构造流体流动油气运移和聚 集之间紧密的相互联系见图 5。盐构造、沉积作用 和断层共同构建了流体流动和烃类运聚的通道网 络。由于盐体本身的特殊性,环绕着盐构造形成了 较独特的流体动力系统: 浅部静水压力的淡水动 力系统,以重力驱动和浮力驱动为主; 中等深度的 静水压力含盐水动力系统,受流体密度反转驱动或 浮力驱动; 深部的超压含盐水动力系统,以超压驱 动为主;在这样的流体动力系统背景下,流体发生别 具特色的流动和运聚。

在深部超压的含盐水动力系统内, 流体可沿盐 体/ 围岩边界接触断层以及深切的正断层或盐溶解 的垮塌通道上升至中部静水压力的含盐水系统。有 时局部会发生流体压裂作用, 导致流体幕式释放, 常 形成各类高压油气藏等。在中等深度静水压力的含 盐水动力系统内, 可发生流体的密度反转或流体对 流, 驱动流体向浅部流动。有时上涌的流体会传递 部分超压。在两种驱动力作用下, 流体沿断裂、不整 合面、岩性输导的通道在横向和垂向上运移很远,有 的甚至达到几千米。可形成丰富的岩性、岩性断层、 不整合岩性油气藏等。浅部静水压力的淡水系统以 重力驱动为主。受地形的影响和重力作用,流体向 下运移,并与上升的下部流体混合。受浮力作用以 及深部上升流体的压力传递作用,沿盐丘顶部的地 堑式断裂簇向上运移的流体有时会产生流体底辟, 泄漏到地表或海/湖水中。在盐丘顶部可形成宽缓 的塑性拱张背斜油气藏等^[48]。

4 盐类在固体非金属成矿过程中的作用

盐类除了本身能够形成相应的固体非金属矿床 (如石膏、石盐等)外,还经常与其他非金属矿床共 生、伴生(表4)。由于固体非金属矿床本身的复杂 性,本文仅以部分矿床实例简述其相互关系。

Table 4 Examples of salt-related non-metal deposits

	产地	赋矿层位	参考文献	
沉积型天青石矿床 (SrSO ₄)	西班牙格林那达盆地的天青石矿床 (蒙特维韦斯天青石矿床)	T ₃		
	格陵兰东部晚二叠纪天青石矿床	Р	[49]	
	挪威奥斯陆地区的天青石沉积	Pz(Steins fjord 组)		
	中国四川合川天青石矿床	T ₁ (嘉陵江组四段)		
火山- 沉积硼矿床		E, Q	[50]	
	中国新疆和田	P-T	[]	
海相方硼石矿床	中国燕辽地区	Pt ₂	[50]	
变质硼矿床	中国辽东一吉南 中国辽宁东部	Pt_1 古元古界(南辽河群)	[50] [51]	
磷矿	中国贵州开阳台地型磷矿,以磷块岩为主	晚震旦统陡山沱组	[52]	
萤石	中国川东南脉状萤石- 重晶石矿床	下奥陶统碳酸盐岩	[53]	
菱镁矿	中国辽东镁质非金属矿床	古元古界大石桥组	[54, 55]	

天青石矿床主要分布于蒸发盐盆地的边缘部位, 位于钙碳酸盐和钙硫酸盐沉积的过渡带,其成矿机制 是: 与蒸发岩有关,干旱气候和封闭性较好的泻湖、 滨海湖盆是必要条件; 盐坪水体浅,温度比泻湖要 高得多,所以在盐坪部位较湖中心易于沉积天青石;

泻湖盆地的补给水(海水或淡水)是呈阶段性或周期性的,这样即保证了锶的丰富来源,又保持了湖水

的不断浓缩,有利于锶的富集沉淀。如在许多矿床中 天青石层、泥质层和碳酸盐层的互层^[52]。

对于磷矿, Nathan 和 Nielsen^[56] 指出磷块岩内 碳氟磷灰石晶格中的硫酸根为海洋来源, 而且磷块 岩中的 ^α³⁴ S) 值意味着至少这些磷块岩是在早期成 岩的还原环境(即细菌的硫酸盐还原作用) 期间形成 的。Benmore 等^[57] 证实了上述看法, 并提出还有另 一种情况,即比同时期海水值低很多的情况;在这种 情况下碳氟磷灰石形成在硫酸盐还原带和上覆的亚 氧化和氧化带的界面上,但低于开放的氧化海水,而 且在硫酸根结合进入碳氟磷灰石结构之前发生过硫 化氢的再氧化。

在辽东菱镁矿层(表 4) 中发现有石膏成层和脉 状产出, 其 $\delta({}^{34}S) = 23.9 \times 10^{-3} \sim 26.5 \times 10^{-3[54]}$, 显示海相蒸发沉积特征。菱镁矿稀土元素配分特征 显示, 辽东地区的镁质碳酸盐岩(镁方解石和白云 石) 可能是从蒸发的泻湖盆地中沉积的, 而菱镁矿石 则主要是沉积后富镁卤水下渗交代原岩碳酸盐岩形 成的^[54]。

在川东南地区脉状萤石- 重晶石矿床中, 重晶 石的 $\delta({}^{34}S) = + 16.13 \times 10^{-3} - + 42.1 \times 10^{-3}, 且主$ 要集中于+ 23 × 10⁻³ ~ + 36 × 10^{-3[53]}, 与该区寒武 系石膏的 $\delta({}^{34}S)(+ 23.1 \times 10^{-3} - + 29.7 \times 10^{-3})$ 相 似, 表明硫与该区寒武系的蒸发岩有关。

因此, 盐类在非金属矿床形成过程中也起到了 相当重要的作用。

5 结论

(1)膏盐层具有孔隙度大、塑性变形强、易溶解等物理化学特性,使其在岩浆侵位、矿液运移与沉淀 作用过程中为矿床提供有利的空间场所。同时,由 于膏盐层中含有丰富的硫酸盐类矿物,不仅为一些 矿床提供了部分硫,而且还为某些金属矿床提供成 矿元素。

(2)在盐类溶解时,其所释放出来的主要组分 (Na,K,Cl,B等)能与一些金属离子结合形成金属 络合物,并为含矿热液提供良好的矿化剂,提高了岩 石中金属活化的能力。

(3) 无机盐类促使干酪根热解生烃,并可作为烃 源岩;盐类可作为储层和盖层,在油气圈闭、运移和 保存的过程中,具有重要的控制作用。

参考文献:

- [1] 涂光炽. 矿床地球化学[A].见:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室年报(1992)[C]. 北京: 地震出版 社, 1993.610.
- [2] 刘宝珺. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1980. 257.

- [3] 许虹,曹积富.辽东古元古宙成矿带中的变质蒸发岩及其意义[J].世界地质,2001,20(2):124132.
- [4] 涂光炽. 中国超大型矿床(I)[M]. 北京:科学出版社, 2000.293-300.
- [5] 范洪源,李文达,王文斌. 长江中下游海相三叠系膏盐层与铜
 (金),铁矿床[J]. 火山地质与矿产,1995,16(2): 32-41.
- [6] 刘平.贵州及邻省区与蒸发岩和油气有关的汞矿成矿物理化学条件[J].贵州地质,2002,19(3):156-162.
- [7] 冉崇英, 庄汉平. 楚雄盆地铜、膏盐、有机矿床组合地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1998.81-82.
- [8] 庄汉平,冉崇英,何明勤,等. 楚雄盆地有机质、膏盐与砂岩
 铜矿生成关系的有机地球化学证据与机理[J]. 沉积学报, 1996,14(3):129-137.
- [9] 庄汉平, 冉崇英, 卢家烂. 铜、盐、有机质相互作用的实验研究[J]. 地球化学, 1995, 24(增刊): 19⊢199.
- [10] 张德会,张文淮,刘伟. 江西银山多金属矿产高盐度包裹体 及其成因意义[J]. 岩石学报, 2003, 19(1): 173-180.
- [11] 李小明, 胡宝清. 初论兰坪盆地构造流体与成矿作用的时空 格架及可能的成矿模式[J]. 大地构造与成矿学, 2001, 25 (2): 187-193.
- [12] 李小明, 谭凯旋, 龚革联, 等. 裂变径迹法对兰坪盆地构造热 演化与成矿作用的初步研究[J]. 矿物岩石, 2000, 20(2): 40-42.
- [13] 田洪亮. 兰坪三山多金属矿床地质特征[J]. 云南地质, 1998, 17(2): 199-206.
- [14] Barton M D, Johnson D A. Evaporite source model for igneous-related Fe oxide (REE-Cu+Au+U) mineralisation[J]. Geology, 1996, 24: 259-262.
- [15] 蔡本俊.长江中下游地区内生铁铜矿与膏盐的关系[J].地球 化学,1980, (2): 193-199.
- [16] 蔡本俊.内生铁铜矿床与蒸发岩关系的回顾——答胡文煊[J].地质找矿论丛,1993,8(1):95-99.
- [17] 胡文煊,胡受奚,赵玉琛. 安徽向山地区火山岩层中硬石膏的 沉积成因特征及其与硫铁矿的关系[J].现代地质,1991,5
 (2): 164173.
- [18] 孙万铨,毕仲其,霍秀峰.下扬子地区三叠系石膏、硬石膏的 沉积特征、含钾条件及找钾方向研究[J].华东地质(地质矿产 专集),1979,(4):6465.
- [19] 王文斌,李文达,范洪源,等. 长江中下游铜矿集中区地层、 岩相、古地理控制条件[J].火山地质与矿产,1994,15(3): 33-41.
- [20] Sassen R, Cole G A, Drozd R, et al. Oligocene to Holocene hydrocarbons migration and salt-dome carbonates, northern Gulf of Mexico[J]. Marine and Petroleum Geology, 1994, 11 (1): 55-65.
- [21] Sassen R, Chinn E W, Mccabe C. Recent hydrocarbon alteration, sulfate reduction and formation of elemental sulfur and metal sulfides in salE-dome cap-rock[J]. Chemical Geology, 1988, 74 (1-2): 57-66.
- [22] 管士平,李忠雄.康滇地轴东缘铅锌矿床成矿流体地球化学 研究[J].矿床地质,1998,17:1087-1090.
- [23] 管士平,李忠雄.康滇地轴东缘铅锌矿床铅硫同位素地球化

学研究[J]. 地质地球化学, 1999, 27(4): 45-54.

- [24] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. Economic Geology, 1972, 67: 551-578.
- [25] Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and Carbon[A]. In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits[C]. Wiley and Sons, New York, 1979. 509-569.
- [26] Naylor H, Truner P, Vaughan D J, et al. Genetic studies of red bed mineralization in the Triassic of the Cheshire basin, northwest England[J]. Journal of Geological Society of London, 1989, 146(4): 685-699.
- [27] 吴南平,蒋少涌,廖启林,等.云南兰坪一思茅盆地脉状铜 矿床铅、硫同位素地球化学与成矿物质来源研究[J].岩石学 报,2003,19(4):799-807.
- [28] Beales F W. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-Type ore deposits[J]. Econ. Geol., 1975, 70: 943-948.
- [29] 王奖臻,李朝阳,李泽琴,等.川、滇、黔交界地区密西西比 河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比[J].矿物岩石地球 化学通报,2002,21(2):127-132.
- [30] Tompkins L A, Rayner M J, Groves D I. Evaporates: In situ sulfur source for rhythmically banded ore in the Cadjebut Mississippi Valley-Type Zn-Pb deposits, western Australia
 [J]. Econ. Geol., 1994, 89: 467-492.
- [31] Chetty D, Frimmel H E. The role of evaporates in the genesis of base metal sulphide mineralisation in the North Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration[J]. Mineralium Deposita, 2000, 35: 364-376.
- [32] 庄汉平,冉崇英,何明勤,等. 滇中砂岩铜矿成矿过程中水
 岩反应的证据与机理[J].地球科学,1996,21(3):327-331.
- [33] 朱岳年,吴新年.天然气中二氧化碳地质研究[A].见:朱岳年,吴新年.二氧化碳地质研究[C].兰州:兰州大学出版社, 1994, 1-13.
- [34] MaChel H G. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical reduction [J]. Geology, 1987, 15: 936-940.
- [35] Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbohate reservoirs [J]. Nature, 1988, 333(6172): 415-419.
- [36] Anderson G M, Garven G. Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi Valley-Type Lead-Zinc deposits [J]. Econ. Geol., 1987, 82: 482-488.
- [37] Anderson G M. Organic maturation and ore precipitation in Southeast Missouri[J]. Econ. Geol., 1991, 86(5): 909-926.

- [38] 刘文均,郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床 [J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(5): 456-464.
- [39] 张朝军,田在艺.塔里木盆地库车坳陷第三系盐构造与油气[J].石油学报,1998,19(1):610.
- [40] 张景廉,郭彦如,卫平生,等.三论油气与金属(非金属)矿床
 的关系——油气与膏盐[J].新疆石油地质,1999,20(4): 310-313.
- [41] 袁静, 覃克. 东营凹陷沙四段深水成因蒸发岩特征及其与油
 气藏的关系[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(1):
 9-15.
- [42] 李术元,林世静,郭绍辉,等.无机盐类对干酪根生烃过程的 影响[J].地球化学,2002,31(1):15-20.
- [43] 雷怀彦. 蒸发岩沉积与油气形成的关系[J]. 天然气地球科学, 1996, 7 (2): 22-28.
- [44] 胡朝元,张一伟,查全衡,等.油气田勘探及实例分析[M], 北京:石油工业出版社,1990.106-112.
- [45] 王秀林,张孝义,王运所,等.东濮凹陷盐岩成因与油气聚 集[J].大床石油地质与开发,2002,21(3):1-12.
- [46] 戈红星, Martin P A Jackson. 盐构造与油气圈闭及其综合利用[J]. 南京大学学报, 1996, 32(4): 640-649.
- [47] 汤良杰,贾承造,皮学军,等.库车前陆褶皱带盐相关构造样式[J].中国科学(D辑),2003,33(1):3846.
- [48] 刘晓峰,解习农.与盐构造相关的流体流动和油气运聚[J].地学前缘,2001,8(4):343-349.
- [49] 杨清堂. 沉积型天青石矿床的地质特征及其成因探讨[J]. 化 工矿产地质, 1998, 20(1): 32-37.
- [50] 王培君. 硼矿床含硼地层的二元结构模式[J]. 化工矿产地 质, 1996, 18(3): 201-206.
- [51] XU Hong, PENG Q M, Martin R P. Origin of tourmalinerich rocks in a Paleoproterozoic terrene(N. E. China): Evidence for evaporite derived boron [J]. Geology in china, 2004, 31(3): 240-253.
- [52] 储雪蕾,封兰英,陈其英.贵州开阳晚震旦世磷块岩的硫同 位素组成及意义[J].科学通报,1995,40(2):148150.
- [53] 潘忠华,范德廉.川东南脉状萤石-重晶石矿床同位素地球 化学[J].岩石学报,1996,12(1):127-136.
- [54] 蒋少涌,陈从喜,陈永权,等.中国辽东地区超大型菱镁矿 矿床的地球化学特征和成因模式(英文)[J].岩石学报, 2004,20(4):765-772.
- [55] 蔡克勤,陈从喜.辽东古元古代镁质非金属矿床成矿系统研究[J].地球科学——中国地质大学学报,2000,25(4):346 351.
- [56] Nathan Y, Nielsen H. Sulfur isotopes in phosphorites [M]. SEPM Special Publication No. 29, 1980. 73-78.
- [57] Benmore R A. Origin of sedimentary francolite from its sulfur and carbon isotope composition[J]. Nature, 1983, 302: 516-518.

THE SALT ROLES IN THE MINERALIZING PROCESSES OF METAL AND NON-METAL DEPOSTIS LIU Jia-jun, LIU Zhen-jiang, YANG Yan, SHI Long ZHAO Bai-sheng, MAO Guang-jian, WANG Jian-ping

(State K ey laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing, K ey Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprobing Techology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Salts are generally in association with gas-oil reservoirs, solid metal and non-metal ore deposits and the roles of salt in the ore-forming processes can not be neglected. For example, salts can provide metallic elements and some sulfur, and room for formation of ore deposits. As good mineralizers, salts not only enhance the fluid's extracting capacity of metals from rocks (whether they are abundant or not) but also play active role in ore material activization, migration, sedimentation, infiltration, diffusion, contamination, replacement, dissolution, oxidation and reduction, ore fluid boiling and so on. In the forming process of petroleum and natural gas, inorganic salts fasten kerogens's pyrolysis leading to forming the source rocks. Salts layers can also serve as cap formations to control the trap, movement and preservation of oil and gas.

Key Words: salt; deposits; paragenesis; mineralization