

青海囊谦高浓度盐泉硼同位素地球化学特征 及其地质意义研究

韩凤清¹⁾, 陈彦交^{1,2)}, 韩继龙^{1,2)*}, 韩文霞¹⁾, 马云麒¹⁾, 年秀清^{1,2)}, 杨修猛^{1,2)}

1)中国科学院青海盐湖研究所, 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海西宁 810008;

2)中国科学院大学, 北京 101408

摘要: 本研究基于青海囊谦盆地 8 个盐泉的元素组成和稳定同位素分析, 研究了盆地中高浓度盐泉盐类物质的来源与形成条件。结果表明, 青海囊谦盐泉的平均矿化度为 254.6 g/L, 在空间上矿化度从西到东逐渐升高, 水化学类型为硫酸盐型, pH 为中性, 盐泉元素可分为三类— $\text{Na}^+\text{-Cl}^-\text{K}^+\text{-Br}^-$, $\text{B}^{3+}\text{-Li}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^-$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ 。盆地中高浓度盐泉的大面积出现, 及盐泉元素地球化学分析均表明囊谦盆地地下有丰富的含盐地层。盐泉的成因类型为溶滤盐泉, 溶滤的主要矿物为石盐, 其次还有少量灰岩和石膏岩。盐泉的硼同位素研究表明, 盐泉水 $\delta^{11}\text{B}$ 值在 +3.55‰ ~ +35.49‰ 之间变化, 分布范围较大, 从北西向南东逐渐降低, 结合盐泉的 Br 含量, 指示该含盐地层应属陆相成因。此外, 盐泉水硼含量与硼同位素呈反比关系, 呈现出高 B 低 $\delta^{11}\text{B}$ 值端元和低 B 高 $\delta^{11}\text{B}$ 值端元, 盐泉的 pH 值与硼同位素组成也呈一定的反比关系。通过对盐泉和区域地质的综合研究, 我们认为多伦多盐泉地区出露的大量火山物质可能是盐泉硼的一个重要来源。综合对比研究认为囊谦盐泉的形成条件为: (1)盆地内的含盐地层为盐类物源; (2)稳定的降水为盐泉提供了持续的水源; (3)广布的断裂构造为盐泉的发育提供了通道; (4)地形高差大为其提供了水力梯度。

关键词: 高浓度盐泉; 硼同位素; 囊谦盆地; 水化学; 地质意义

中图分类号: P619.211; P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2016.06.07

Boron Isotope Geochemical Characteristics and Its Geological Significances of High Salinity Salt Springs in Nangqian Basin, Qinghai Province, China

HAN Feng-qing¹⁾, CHEN Yan-jiao^{1,2)}, HAN Ji-long^{1,2)*}, HAN Wen-xia¹⁾, MA Yun-qi¹⁾,
NIAN Xiu-qing^{1,2)}, YANG Xiu-meng^{1,2)}

1) Key Laboratory of Salt Lake Geology and Environment of Qinghai Province, Qinghai Institute of Salt Lakes,
Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008;

2) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408

Abstract: Based on element composition and stable isotope analysis of high salinity salt springs in the Nangqian basin, the paper mainly studies sources of salt materials and their formation conditions of the springs. The results show that the average salinity of the springs in the Nangqian Basin is 254.6 g/L, with a higher salinity in the east than in the west of the basin. The hydrochemical types of the springs are all sulfate type with neutral pH value. Chemical elements in the springs can be divided into three groups: $\text{Na}^+\text{-Cl}^-\text{K}^+\text{-Br}^-$, $\text{B}^{3+}\text{-Li}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^-$ and $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$. High salinity and element geochemical characteristics indicate that salt strata are under the Nangqian Basin, which can provide rich salt materials for the springs. We concluded that the salts in the springs come

本文由国家“973”前期项目(编号: 2012CB426501)和青海省应用基础研究计划(编号: 2014-ZJ-702; 2012-Z-702)联合资助。

收稿日期: 2016-05-30; 改回日期: 2016-08-11。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 韩凤清, 男, 1963年生。研究员, 博士生导师。主要从事盐湖地质与矿产研究。通讯地址: 810008, 青海省西宁市新宁路18号。E-mail: hanfq@isl.ac.cn。

*通讯作者: 韩继龙, 男, 1982年生。助理研究员, 博士研究生。主要从事同位素地球化学研究。E-mail: hjl@isl.ac.cn。

mainly from dissolution of underground halite and a small amount of limestone and gypsum rock. The boron isotope $\delta^{11}\text{B}$ values in the springs range from 3.55‰ to 35.49‰ with a gradual decrease from northwest to southeast, which shows that the underground salt strata had formed in continental environments combining with the data of Br content. There is an inverse relationship between $\delta^{11}\text{B}$ values and boron content in springs with a two-end-members: high boron content versus low $\delta^{11}\text{B}$ value and low boron content versus high $\delta^{11}\text{B}$ value, meanwhile, another inverse relationship between $\delta^{11}\text{B}$ and pH values was also discovered. Regional geological studies lead to the conclusion that the large amount of igneous rocks exposed in the Duolunduo area may be an important source of the boron in the springs. According to the comprehensive and comparative study, the following four factors are essential conditions for salt-spring formation in the Nangqian Basin: 1) the saliferous strata are the source of salt materials in the springs; 2) stable rainfall offers sustained water source for the spring; 3) widely distributed faults supply channels for groundwater migration; 4) large topographic altitude differences provide a stronger hydraulic gradient for groundwater flow.

Key words: salt spring; boron isotope; Nangqian Basin; hydrochemistry; geological significance

硼(B)是自然界同位素相对质量差最大的元素之一,因此许多的化学反应及地质过程都存在硼同位素的分馏(肖应凯等,2000)。自然界的硼同位素组成变化很大,其 $\delta^{11}\text{B}$ 变化达到90‰,最低的 $\delta^{11}\text{B}$ 约为-36‰,见于非海相的蒸发盐矿物和某些电气石;最高的 $\delta^{11}\text{B}$ 约为60‰,见于死海和澳大利亚盐湖(郑永飞和陈江峰,2000;图1)。此外,B作为岩浆活动后期的特征性元素,可以由地下水热系统、地表径流等作用带至地表(吴俐俐等,1984)。岩浆的淋滤实验表明硼可以在较低温度下(小于岩石熔融温度)从围岩中淋滤出来(Ellis and Mahon, 1964),甚至可以在低温条件下(20~22℃)淋滤出岩浆岩B总量的50%(Sauerer et al., 1990)。对于水岩相互作用成因的B,硼同位素主要取决于原岩硼同位素特征(如:碳酸岩、蒸发岩、花岗岩和玄武岩等)(Millot et al., 2007)。气-液相分离过程和次生矿物沉积等因素会引起一定的硼同位素分馏(Spivack and Edmond, 1987),但这些过程产生的分馏不足以影响和改变盐泉B同位素对物源B同位素信息的记录和表达(Palmer and Sturchio, 1990; 吕苑苑等, 2014)。硼同位素结合水化学数据判断卤水的物质来源及卤水补给情况前人也做了很多的研究(马茹莹等, 2015)。

目前国内外对于盐泉的研究主要集中在利用盐泉来寻找地下含盐矿床(谭红兵等, 2004; 伯英等, 2013; 牛新生等, 2013; 张玉淑等, 2013), 以及通过分析盐泉水化学及同位素特征, 结合地质条件探讨盐泉的盐类物质来源和卤水的成因类型(Uma, 1998; Esemé et al., 2002, 2006)。近年来我国对于盐泉的研究日渐重视, 盐泉水化学特征研究比较成熟的地区有西藏羌塘地区和昌都盐井地区, 新疆塔里木盆地和罗布泊地区以及云南思茅盆地等(钱琳等, 2007; 钱琳, 2007; 漆继红, 2008; 周旭东等, 2011; 牛新生等, 2013; 张玉淑等, 2013)。然而对于地处青藏高

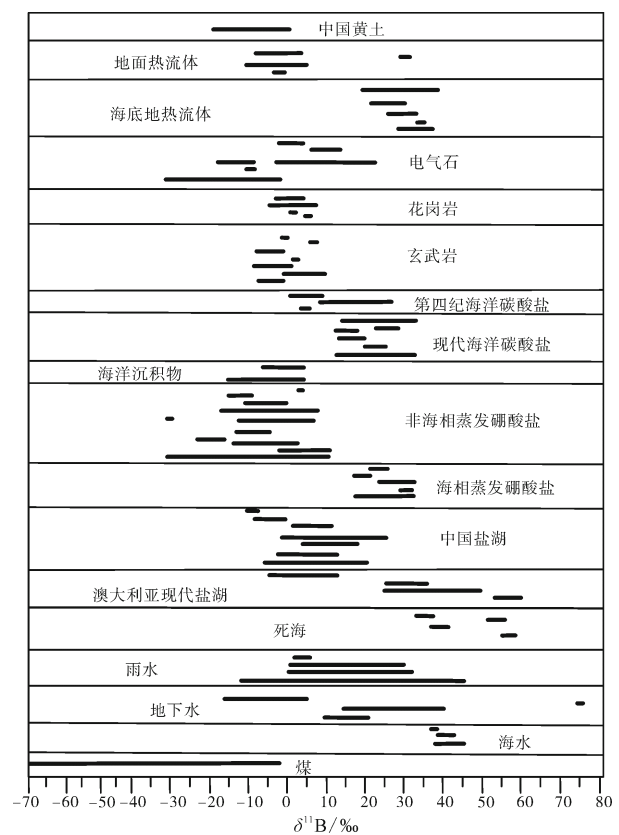


图1 自然界中硼同位素组成(肖军等, 2012)

Fig. 1 The boron isotope composition in the nature (XIAO et al., 2012)

原腹地, 海拔较高的囊谦盆地盐泉研究较少, 该地区盐泉以矿化度高为特征, 属高浓度盐泉。

基于此, 本文使用常规化学分析方法和正热电离质谱法对囊谦盆地出露的盐泉进行了水化学和硼同位素组成的初步研究, 揭示了其分布特征及联系, 对该地区盐泉水硼同位素组成变化的原因进行了初步探讨。

1 区域地质概况

青海玉树囊谦地区位于青藏高原腹地, 海拔在3 500~4 500 m, 地形高差大, 在数百至1 000 m之

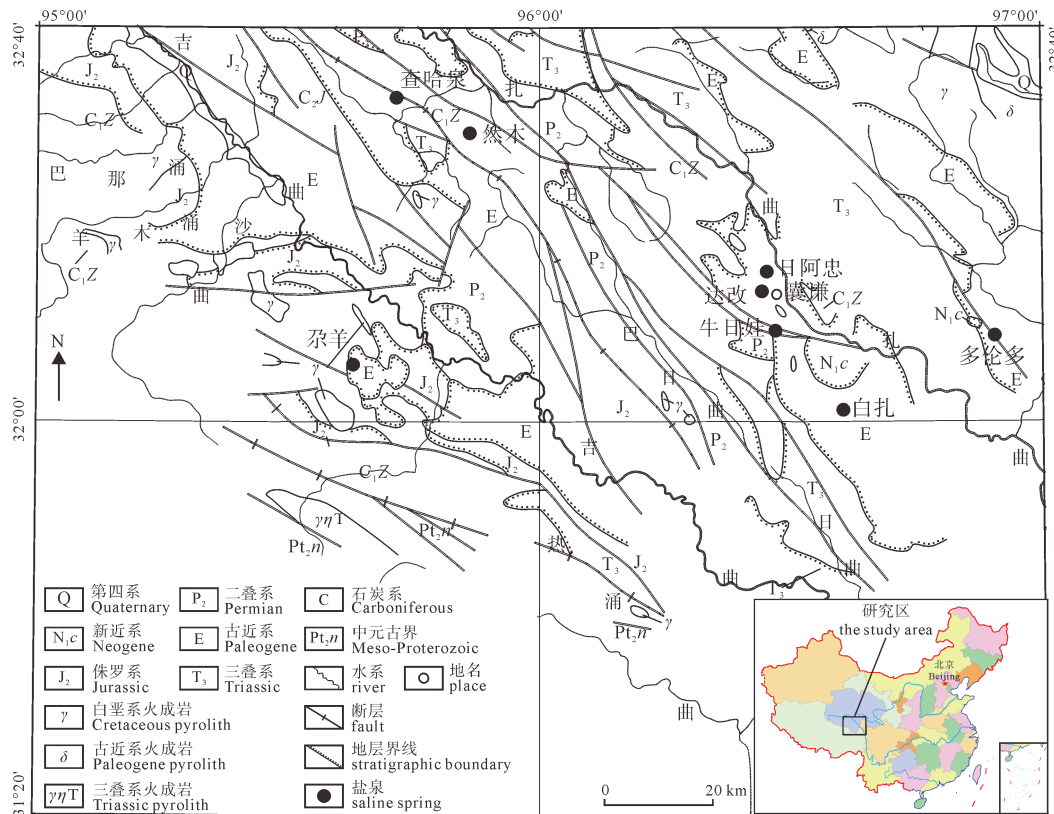


图 2 囊谦盆地地质略图和采样点分布

Fig. 2 Geological sketch and sampling sites of salt springs in Nangqian Basin

间, 降雨量稳定, 是青海省降雨量较多的地区。它是在印度与欧亚板块碰撞以及中生代基底经历长期隆升剥蚀的基础上经早期逆冲推覆和晚期走滑-拉分作用形成的(王世峰等, 2002; 杜后发等, 2011; 姜勇彪等, 2011)。研究区断裂构造发育, 盆地内出露大量的火山岩, 前人对其形成时代进行了相关研究(邓万明等, 2001; 朱丽等, 2006)。由于自然环境恶劣, 该地区的研究有待进一步深入。

囊谦盆地出露有石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系、古近系、新近系及第四系地层。石炭系由滨岸浅海相碎屑岩、碳酸盐岩夹火山岩系和海陆交互相含煤地层组成; 二叠系由浅灰、深灰色灰岩、粉砂质板岩夹含燧石条带硅质灰岩组成, 属海相地层; 三叠系主要为滨海-浅海相碎屑岩-碳酸盐岩层系和海相碎屑岩、碳酸盐岩及海陆交互相的含煤碎屑岩沉积; 侏罗系为海相、海陆交互相沉积, 以砂岩和灰岩为主; 白垩系为紫红色厚层砾岩夹砂岩; 古近系及新近系为一套红色碎屑岩夹泥灰岩和膏岩层, 局部有少量火山岩夹层; 第四系以砂砾为主, 夹粉砂、砂质黏土的河湖相沉积。古近系贡觉组为含盐地层, 主要发育红色碎屑岩建造, 其间有石膏沉积并含盐, 盆地内地层连续沉积, 出露完整, 并伴有大量的火山岩(青海省地质矿产局, 1991; 姜勇彪等, 2011)。盆地在构造上介于怒江缝合带和金沙江缝合带之间, 边界受北西—南东向断裂控制,

该构造对囊谦地区火山岩分布有一定的影响作用(图 2)。

2 样品的采集与测试

2.1 样品采集与常量元素测定

盐泉水的样品来自于青海南部的囊谦盆地, 该地区出露大量的盐泉。本课题组于 2014 年 6 月对囊谦盆地进行野外踏勘, 在野外观测的基础上, 选取查哈、达改、日阿忠、牛日娃、然木、多伦多、白扎、尕羊等盐泉作为本文主要采样点, 共 8 个地点(图 2, 表 1)。样品直接用塑料瓶进行采集, 采样前用待取盐泉水洗涤塑料瓶 3 次, 每个样品采样量 1 000 mL, 现场进行密封, 标注编号及日期, 取回待测。

样品分析测试项目包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、

表 1 采样点坐标
Table 1 Sampling sites

盐泉	坐标
达改泉	N32°12'15.1", E96°26'09.4"
日阿忠	N32°15'58.8", E96°27'00.7"
牛日娃	N32°08'38.7", E96°28'28.2"
多伦多大泉	N32°04'48.5", E96°56'14.7"
白扎	N31°56'02.6", E96°36'07.9"
然木	N32°26'43.1", E95°50'51.9"
尕羊	N32°03'47.9", E95°39'41.1"
查哈泉	N32°32'00.2", E95°43'43.1"

表 2 样品分析及测试精度
Table 2 Analytical methods and precision

分析项目	测试方法/仪器	测试精度
K ⁺ 、SO ₄ ²⁻ 离子含量	重量分析法	<0.5%
B ₂ O ₃ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、Cl ⁻ 、CO ₃ ²⁻ 、及HCO ₃ ⁻ 离子含量	滴定分析法	<0.2%
Na ⁺ 离子含量	差减法	<2%
Li ⁺	原子吸收法	<5%
Br ⁻	分光光度法	<5%

Li⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、Br⁻、B₂O₃ 含量的分析及 pH 值测试(表 2, 3), 样品分析方法和测试精度见表 2。

2.2 盐泉水样品中硼的纯化分离及同位素测试

2.2.1 试剂

(1)高纯石墨悬浮液: 用来做正热电离质谱发射促进剂, 由光谱纯石墨与乙醇/水(体积比 8:2)混合而成。(2)亚沸去硼水: 实验过程中为降低实验本底, 将蒸馏水经过 3 次亚沸蒸馏后过硼特效树脂柱。(3)HCl: 优级纯的盐酸经一次亚沸蒸馏配制而成。(4)同位素标准物: NIST SRM 951, 1.0 g/L。(5)Cs₂CO₃: 由纯度为 99.994%的试剂配成浓度 12.3 g/L 的溶液。(6)甘露醇: 由纯度为 99.994%的试

剂配成 1.82%溶液。(7)硼特效树脂: 本实验采用的硼特效树脂为 Amberlite IRA 743。(8)阴离子树脂: 阴离子为德国产弱碱型阴离子交换剂(Ion Exchanger II), 粒度 60~100 目, 阳离子树脂用 HCl 溶液再生, 亚沸去硼水洗至中性, 阴离子交换树脂用饱和的 NaHCO₃ 溶液淋洗, 亚沸去硼水洗至中性, 将上述阴、阳离子交换树脂均匀混合备用。

2.2.2 硼的分离和浓缩

将盐泉样品中硼含量控制在 20~30 μg, 调 pH 约 7~8, 以 2.5 mL/min 的流速通过硼特效树脂柱吸附硼, 最后用 75℃, 0.1 mol/L 的平衡 HCl 500 μL 淋洗硼, 并收集淋洗液 10 mL。在 60℃ 的加热板上将淋洗液浓缩到 0.5 mL 后再以 2.5 mL/min 的流速通过阴、阳离子混合交换树脂柱去除盐酸, 并用低硼水来淋洗收集淋洗液。最后加入合适的 Cs₂CO₃ 和甘露醇(使 B/Cs 摩尔比为 1:2, B/甘露醇摩尔比为 1:1)并在 60℃ 下浓缩至 1 mg/mL, 密封待测(马云麒等, 2011)。

2.2.3 硼同位素质谱测定

硼同位素的质谱测定在中国科学院青海盐湖研究所热电离质谱实验室完成。其测试方法参照马云麒等(2011)。硼同位素组成 δ¹¹B(‰)可用下式表示:

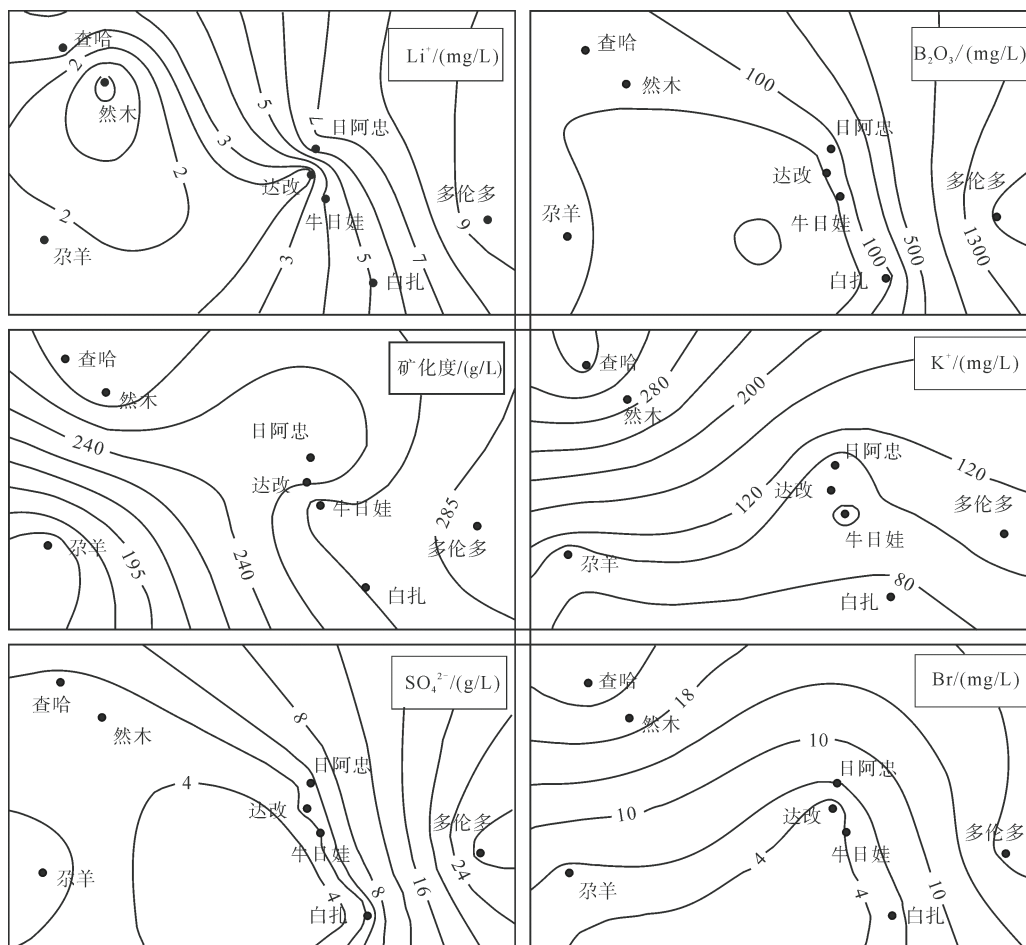


图 3 盐泉中元素及矿化度分布图

Fig. 3 The spatial distribution of elements and salinities in salt springs of the Nangqian Basin

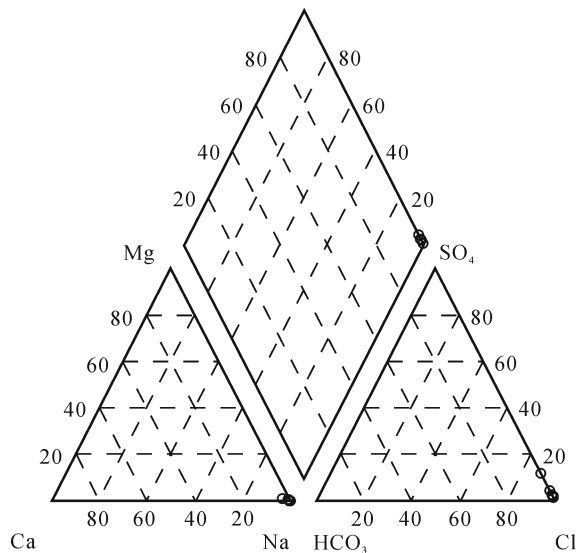


图4 囊谦盆地盐泉水化学组成三角关系图

Fig. 4 Triangular diagram of salt spring compositions in the Nangqian Basin

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样品}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标样}}} - 1 \right] \times 1000$$

测量的标样 NIST SRM 951 平均 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比为 4.052 ± 0.000 ($77(2\sigma=0.02\%, n=9)$), 现代海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 是 39.5‰ , 测试结果见表 3。

3 结果与讨论

3.1 盐泉水化学组成及成因分析

青海囊谦盆地盐泉的矿化度大于 150 g/L , 介于 $150\sim 294 \text{ g/L}$ 之间, 是目前自然界中发现的浓度最高的盐泉, 水化学类型均为硫酸盐型, 盐泉卤水的 pH 变化范围为 $6.75\sim 7.75$ 之间, 平均值为 7.17 (表 3)。在空间上, 盐泉矿化度从西到东逐渐升高, 最低的为尕羊盐泉 150 g/L , 最高的是多伦多盐泉 294 g/L (图 3, 表 3)。 Li^+ 、 B^{3+} 、 SO_4^{2-} 与矿化度变化一致, 由西到东呈升高趋势且均以多伦多盐泉最高, 说明这些离子对矿化度有一定的影响, 是盐泉在溶滤过程中富集形成, 反映了盐泉溶滤的岩石特征。 K^+ 和 Br^- 则呈现不同的趋势变化, 从北西向南东逐渐降低, 以查哈泉含量最高。以往的研究表明, 随着海水的浓缩, K 和 Br 含量会不断增高, 钾盐沉积阶段 K 含量为 25 g/L , Br 含量为 5691 mg/L (陈郁华, 1983)。该地区的 Br 含量在 $3.09\sim 24.45 \text{ mg/L}$ 之间、K 含量在 $72.01\sim 369.49 \text{ mg/L}$ 之间, 含量远小于海水蒸发析钾阶段二者的含量, 可能说明囊谦盆地盐泉的物质来源为非海相沉积的含盐地层。

按照瓦氏分类法(瓦里亚什科, 1965), 囊谦盆地盐泉的水化学类型主要为硫酸钠亚型, 个别为硫酸镁亚型(表 3)。在 Piper 图中, 阳离子投点靠近 Na 端元(Na+K)(图 4), (Na+K)占阳离子总量的 90%以上, 而大部分盐泉水阴离子投点除了一个点落于

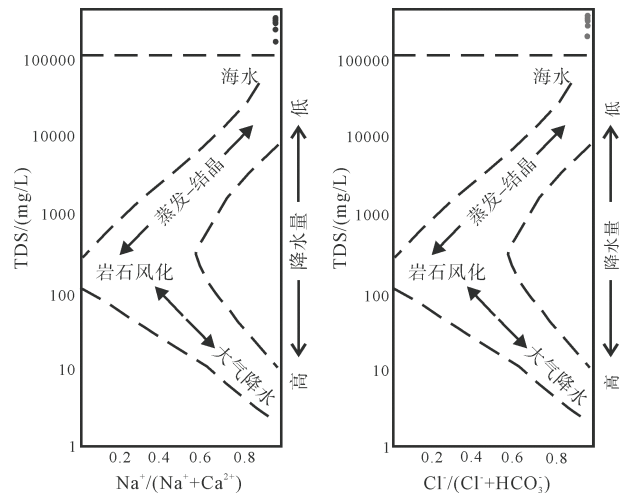


图5 囊谦盆地盐泉水化学组成 Gibbs 图解

Fig. 5 Gibbs diagram for the hydrochemical compositions of salt spring in the Nangqian Basin

$\text{SO}_4\text{-Cl}$ 线上以外其余点均靠近 Cl 的一端, Cl^- 占阴离子总量的 95%以上。

将盐泉水样数据投于 Gibbs 图中(图 5), 所有盐泉水样数据点均处于蒸发结晶作用控制区, 受强烈的蒸发作用影响, 与塔里木盆地西南部和北部盐泉水化学特征一致(伯英等, 2013)。

盐泉通常出露在岩盐分布区, 反映了岩盐沉积和演化的信息。其中常量和微量离子聚类分析, 是厘清卤水中不同离子分类和相关程度的有效方法(樊启顺等, 2007; 伯英等, 2013)。将囊谦盆地的盐泉水化学成分做聚类分析, 从谱系图(图 6)中得出, B^{3+} 与 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 聚为一类($d < 2\sim 3$), 再与 Li^+ 聚为一大类($d=5$), 显示 $\text{SO}_4^{2-}\text{-B}^{3+}\text{-HCO}_3^-\text{-Li}^+$ 同源性强, 但 Li^+ 稍差, 说明 B 可能与硫酸盐、碳酸盐矿物的溶解有关, Li^+ 来源可能复杂一些, 而 HCO_3^- 则指示泉水很可能经过了灰岩或泥灰岩等含碳酸盐的地层; Na^+ 、 Cl^- 以及与矿化度之间距离系数极小, 表明矿化度受 Na^+ 、 Cl^- 控制, 说明其溶解了石盐; 在 $d < 5$ 时 K^+ 、 Br^- 与 Na^+ 、 Cl^- 、矿化度聚为一大类, 揭示 K-Br 以分散状赋存于石盐中, K^+ 和 Br^- 可能分别与 Na 和 Cl 呈类质同象形式存在; Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 在约 $d=12$ 时聚为一类, 说明其可能有同源的也有异源的白云石、方解石和石膏等矿物的溶解。由以上信息可知, 研究区盐泉水盐演化过程较复杂, 但主要作用为岩盐溶滤。囊谦盐泉的 Na/Cl 值分布在 1.0 左右或略大于 1.0 (> 0.86 , 判断为溶滤卤水, < 0.86 , 判断为沉积卤水)进一步说明囊谦盐泉的成因类型为溶滤型盐泉。

3.2 盐泉硼同位素地球化学特征

对囊谦盆地八个盐泉(达改、日阿忠、牛日娃、

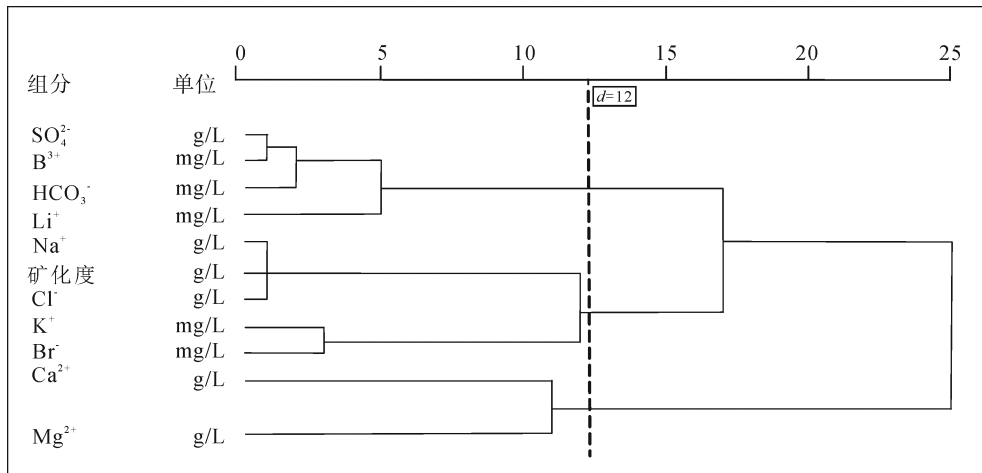


图6 盐泉水基本成分聚类分析谱系图(n=8; d=12, d为欧氏距离)
 Fig. 6 Diagram of cluster analysis for chemical components of salt springs (n=8, d=12, d-Euclidean distance)

表3 盐泉卤水水化学特征及硼同位素测试结果

Table 3 Hydrochemical characteristics and $\delta^{11}\text{B}$ values of salt springs in the Nangqian Basin

盐泉名称	海拔/m	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	$\text{K}^+(\text{mg/L})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{g/L})$	$\text{Mg}^{2+}(\text{g/L})$	$\text{Li}^+(\text{mg/L})$	$\text{Na}^+(\text{g/L})$	矿化度/(g/L)	比重
达改泉	4 061	4.85	86.55	1.13	0.21	1.84	102.07	266	1.19
日阿忠	3 717	12.70	89.46	1.46	0.34	6.93	86.29	227	1.17
牛日娃	3 700	18.01	104.74	1.13	0.29	3.91	106.06	276	1.20
多伦多泉	3 761	3.55	111.28	0.37	0.21	9.68	107.02	294	1.21
白扎	4 087	12.96	72.01	1.23	0.14	4.88	103.77	270	1.19
然木	4 365	29.59	294.57	1.19	0.41	0.75	106.03	276	1.20
尕羊	4 236	18.27	88.73	1.70	0.35	2.24	55.93	150	1.11
查哈泉	4 046	35.49	369.49	1.18	0.29	2.78	106.55	278	1.20

盐泉名称	$\text{HCO}_3^-/(\text{mg/L})$	$\text{SO}_4^{2-}/(\text{g/L})$	$\text{Cl}^-/(\text{g/L})$	$\text{Br}^-/(\text{mg/L})$	$\text{B}_2\text{O}_3/(\text{mg/L})$	B/Cl	B/Li	pH	水化学类型
达改泉	6.94	5.38	156.80	3.09	35.91	0.05	4.47	7.75	硫酸钠亚型
日阿忠	13.10	5.32	132.96	6.26	38.79	0.07	1.28	6.84	硫酸钠亚型
牛日娃	11.79	4.98	163.22	3.98	29.18	0.04	1.71	6.96	硫酸钠亚型
多伦多泉	98.09	29.10	154.97	19.13	1 831.34	2.71	43.36	7.54	硫酸钠亚型
白扎	7.86	4.45	159.73	4.70	68.93	1.00	3.24	7.09	硫酸钠亚型
然木	7.46	4.49	163.77	20.30	18.27	0.03	5.58	6.75	硫酸镁亚型
尕羊	40.60	5.52	86.29	5.25	32.06	0.09	3.28	7.16	硫酸钠亚型
查哈泉	12.96	4.85	164.32	24.45	22.76	0.03	1.88	7.27	硫酸钠亚型

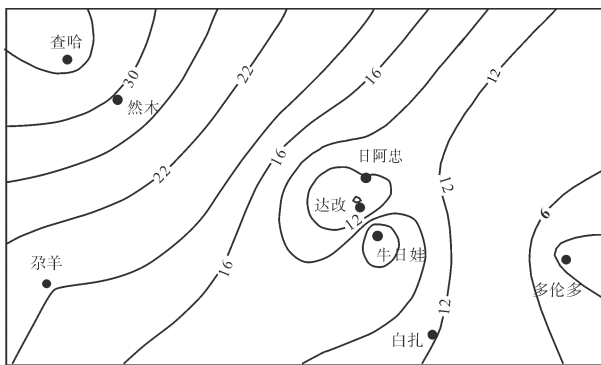


图7 盐泉硼同位素值变化(‰)
 Fig. 7 The variation of boron isotope in salt springs (‰)

多伦多、白扎、然木、尕羊、查哈)进行了硼同位素的测定,其 $\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$ 值见表 3。本区盐泉水硼同位素组成变化范围在+3.55‰ ~ +35.49‰之间,从北西向

南东逐渐降低,平均为+16.92‰,远小于海水 39.5‰。

3.2.1 硼同位素值与硼含量的关系

盐泉 $\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$ 值由北西向南东从+35.49‰(查哈)递减至+3.55‰(多伦多泉)(图 7),而硼含量则与其相反,由北西向南东递增,从 4.19 mg/L(然木)到 419.68 mg/L(多伦多大泉)(图 3)。这种硼含量与其同位素值呈反比的关系,显示出两个不同的端元,一个为高硼低同位素,一个为低硼高同位素,这与硼的来源及硼的地球化学过程有密切的关系。

3.2.2 pH 对硼同位素的影响

日本学者 Kotaka 和 Kahihana 根据离子交换分离 ^{11}B 和 ^{10}B 的实验,计算出不同温度下的分馏系数 $\alpha = \frac{\text{三次配位硼} \cdot \text{四次配位硼}}{(\text{三次配位硼})^3 / (\text{四次配位硼})^4}$,得到 $\alpha = 1.020\ 6(0^\circ\text{C})$, $\alpha = 1.017\ 7(60^\circ\text{C})$,并发现重

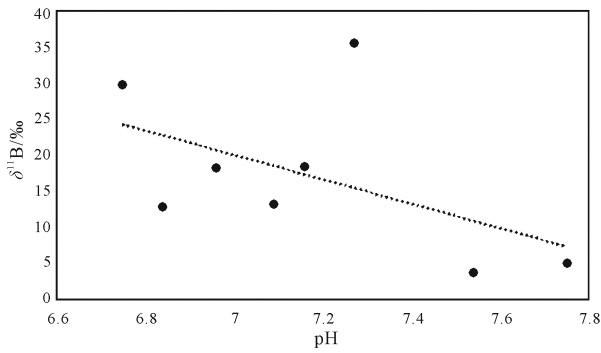


图8 盐泉 $\delta^{11}\text{B}$ 与pH之间的关系
Fig. 8 The relationship between $\delta^{11}\text{B}$ and pH in the salt springs

同位素 ^{11}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_3$ 中, 而轻同位素 ^{10}B 富集在 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 中(Kakihana, 1977)。Schwarcz 和 Palmer 等对海水中硼与海相黏土之间的硼同位素分馏做了相应的实验, 发现黏土矿物对硼的吸附能力很强, 在吸附过程中会产生很大的硼同位素分馏, ^{10}B 优先进入黏土矿物中, 这一过程受 pH 和温度控制。pH 值增高, 硼同位素分馏就会减小, 吸附系数 K_d 值增大(Schwarcz et al., 1969; Palmer et al., 1987)。除了温度和 pH 对硼同位素的分馏产生影响外, 压力也在硼同位素的分馏中起了不可忽视的作用。Palmer 等人在 1992 年开展了电气石-水体系的硼同位素分馏实验研究, 结果发现硼同位素的分馏随着压力的增大 α 值减小(Palmer et al., 1992)。

硼同位素分馏主要受控于体系中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的相对含量, 而体系中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的相对含量主要受控于体系的 pH、压力、温度和含硼矿物的结构(蒋少涌, 2000)。由于所采样品为盐泉, 因此不考虑压力的影响。卤水 pH 值和温度对盐湖卤水和黏土沉积物间硼同位素分馏的影响实验研究结果发现, 温度的影响并不明显, 但卤水 pH 值的影响却十分显著(肖应凯等, 2000)。pH 的变化在一定程度上制约着水体的硼同位素特征(Palmer et al., 1987), 随着 pH 增加 $\delta^{11}\text{B}$ 随之减小。囊谦盆地盐泉中硼同位素与 pH 的关系大体符合前述实验结果(图 8), 但相关系数仅为 0.59, 为中度相关, 说明这些盐泉中, 除了 pH 值变化, 还有其他影响因素(如物质来源, 吸附等)影响着盐泉水硼同位素值的变化。

3.2.3 囊谦盐泉硼来源分析

对囊谦盐泉基本成分聚类分析表明, B^{3+} 与 SO_4^{2-} 首先聚为一类, 再与 HCO_3^- 、 Li^+ 聚为一大类, 说明 B、Li 可能来自地层中的含硫矿物。囊谦盆地古近系和新近系发育膏岩层, 因此推测该地区的硼来源与盐泉演化过程中溶滤的膏盐有关。

查哈、然木盐泉硼同位素值最高, 分别为 +35.49‰和+29.59‰, B/Cl 比值最低(表 3), 显示 B

的贫化。推测导致其硼同位素高的原因为盐泉演化过程中, 黏土矿物吸附硼, 且 ^{10}B 优先进入固相(肖应凯等, 1999)导致盐泉中硼同位素值较高。

日阿忠、牛日娃、白扎、尕羊盐泉的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 12.7‰, 18.01‰, 12.32‰和 18.27‰, 均具有鲜明的海相碳酸盐岩来源的 B 同位素特征, 而囊谦盆地出露大量碳酸盐岩, 现今海洋碳酸盐的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化为 -5.5‰~20‰(重结晶的)(Hemming and Hanson, 1992; Hemming et al., 1995; Spivack and You, 1997), B 含量为 0.29×10^{-6} ~ 75.1×10^{-6} 。另外, 囊谦盆地水化学特征分析, 盐泉在演化过程中溶滤了碳酸盐岩。说明这些盐泉中 B 的一个重要来源为盐泉对碳酸盐岩的溶滤作用。

多伦多盐泉的硼含量明显高于其它盐泉, 为其它盐泉的几十倍, 但其硼同位素值却是该地区最低值。造成该地区低硼同位素的原因可能有两个, 一是盐泉在形成过程中溶滤了地层中的非海相含硼盐类, 如: 淋滤了石膏、黏土中的硼, 而黏土中硼同位素值较低; 二是从囊谦盆地的地质资料可以发现, 该地区广泛出露火成岩, 以白垩系居多, 郑绵平等(1989)对青藏高原岩石地层中 B 含量变化进行研究发现白垩纪末—老第三纪火山岩和高喜马拉雅含 B 淡色花岗岩中硼含量较高为 378×10^{-6} ~ 688×10^{-6} 而其 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 -10.3‰ ~ -16.3‰, 平均值为 -12.6‰(Chaussidon et al., 1992), 因此推测, 多伦多盐泉可能溶滤了火山岩中的硼而显示出低的硼同位素值。

4 结论

本文对囊谦盆地 8 个盐泉的水化学特征和硼同位素地球化学特征进行了初步的研究, 得出以下结论。

(1)囊谦盐泉矿化度较高, 平均为 254.6 g/L, 最低的为尕羊盐泉 150 g/L, 最高的是多伦多盐泉 294 g/L, 在空间上矿化度从西到东逐渐升高, 水化学类型均为硫酸盐型。pH 变化范围为 6.84~7.75, 平均值为 7.17, 呈中性。

(2)盐泉的出现以及盐泉元素地球化学表明囊谦盆地地下有含盐层存在, 本区盐泉水中 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围在 +3.55‰ ~ +35.49‰之间, 从北西向南东逐渐降低, 平均为 +16.92‰, 远小于海水 39.5‰, 同时盐泉的 Br 含量也远小于海相蒸发盐的含量, 说明区域地下盐层为陆相成因。

(3)通过对研究区盐泉水化学聚类分析发现盐泉元素大体分为三类: SO_4^{2-} - B^{3+} - HCO_3^- - Li^+ ; Na^+ - Cl^- - K^+ - Br^- ; Ca^{2+} - Mg^{2+} 。在 Piper 图中阴阳离子分别靠近 Cl 端元和 Na 端元, Na^+ 占阳离子总量的

90%以上, Cl⁻占阴离子总量的 95%以上, 因此推测盐泉的成因类型为溶滤型, 溶解的主要矿物为石盐, 其次还有少量灰岩和石膏岩。

(4)囊谦盆地盐泉的硼含量与硼同位素组成呈明显的反比关系, 呈现出高 B 低 $\delta^{11}\text{B}$ 值端元和低 B 高 $\delta^{11}\text{B}$ 值端元, 结合其地质地理条件推断富 B 盐泉可能与火山岩的溶滤有关; 此外, 盐泉的 pH 值与硼同位素组成也呈一定的反比关系。

(5)通过研究总结出囊谦盐泉形成的地质地理条件为: ①区域地下含盐地层为盐泉提供了盐源; ②区内稳定的降雨量为盐泉提供了水源; ③囊谦地区广布的断裂构造为盐泉提供了输水通道; ④较高的地形高差为盐泉提供了动力。

致谢: 感谢中国科学院青海盐湖研究所副研究员樊启顺对本文提供的指导意见和中国科学院油气资源研究重点实验室孙则朋在图件绘制过程给予的帮助!

Acknowledgements:

This study was supported by Ministry of Science and Technology (No. 2012CB426501), and Applied Basic Research Program of Qinghai Province (Nos. 2014-ZJ-702 and 2012-Z-702).

参考文献:

- 伯英, 刘成林, 焦鹏程, 陈永志, 曹养同. 2013. 塔里木盆地西南部和北部盐泉水化学特征及找钾指标探讨[J]. 地球学报, 34(5): 594-602.
- 陈郁华. 1983. 黄海水 25℃恒温蒸发时的析盐序列及某些微量元素分布规律[J]. 地质学报, 4: 379-390.
- 邓万明, 孙宏娟, 张玉泉. 2001. 囊谦盆地新生代钾质火山岩成因岩石学研究[J]. 地质科学, 36(3): 304-318.
- 杜后发, 姜勇彪, 严兆彬, 侯增谦, 杨天南, 郭福生, 杨庆坤. 2011. 青海囊谦古近纪盆地沉积特征及沉积环境分析[J]. 地质学报, 85(3): 383-395.
- 樊启顺, 马海洲, 谭红兵, 李廷伟, 许建新. 2007. 柴达木盆地西部卤水水化学特征与找钾研究[J]. 地球学报, 28(5): 446-455.
- 姜勇彪, 郭福生, 侯增谦, 杨天南, 刘燕学, 杨庆坤, 杜后发. 2011. 青藏高原东北缘囊谦古近纪盆地沉积特征及盆地演化研究[J]. 岩石矿物学杂志, 30(3): 391-400.
- 蒋少涌. 2000. 硼同位素及其地质应用研究[J]. 高校地质学报, 6(1): 1-16.
- 吕苑苑, 郑绵平, 赵平, 许荣华. 2014. 滇藏地热带地热水硼同位素地球化学过程及其物源示踪[J]. 中国科学: 地球科学, 44(9): 1968-1979.
- 马茹莹, 韩凤清, 马海州, 肖应凯, 马云麒, 张燕霞, 王腾, 何蕾, 韩继龙, 韩耀宗, 郭坚峰. 2015. 青海可可西里盐湖湖水化学及硼同位素地球化学特征[J]. 地球学报, 36(1): 60-66.

- 马云麒, 肖应凯, 贺茂勇, 肖军, 沈权, 蒋生祥. 2011. 中国古生代腕足和珊瑚的硼同位素特征[J]. 中国科学: 地球科学, 41(7): 984-999.
- 牛新生, 陈文西, 刘喜方. 2013. 羌塘盆地多格错仁地区盐泉地球化学特征及成钾预测[J]. 现代地质, 27(3): 621-628.
- 漆继红, 许模, 张强, 覃礼貌. 2008. 西藏盐井地区盐泉同位素特征示踪研究[J]. 地球与环境, 36(3): 237-244.
- 钱琳, 许模, 张强, 漆继红, 覃礼貌. 2007. 西藏盐井盐泉地下热卤水水化学特征分析[J]. 资源开发与市场, 23(5): 401-403.
- 钱琳. 2007. 西藏芒康盐井盐泉地下热盐卤水形成及演化机理分析[D]. 成都: 成都理工大学.
- 青海省地质矿产局. 1991. 青海省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社.
- 谭红兵, 马万栋, 马海州, 张西营, 曹成东. 2004. 塔里木盆地西部古盐矿点卤水水化学特征与找钾研究[J]. 地球化学, 33(2): 152-158.
- 瓦里亚什科 M Г. 1965. 钾盐矿床形成的地球化学规律[M]. 北京: 中国工业出版社.
- 王世峰, 伊海生, 王成善. 2002. 青藏高原东部囊谦盆地沉积构造特征[J]. 北京大学学报(自然科学版), 38(1): 109-114.
- 吴俐俐, 马文展, 唐渊. 1984. 青藏高原高硼卤水的水化学特征及其成因[J]. 地理研究, 3(4): 1-11.
- 肖军, 贺茂勇, 肖应凯, 金章东. 2012. 硼同位素地球化学应用研究进展[J]. 海洋地质前沿, 28(9): 20-33.
- 肖应凯, SHIRODKAR P V, 刘卫国, 王蕴慧, 金琳. 1999. 青海柴达木盆地盐湖硼同位素地球化学研究[J]. 自然科学进展, 9(7): 612-618.
- 肖应凯, 魏海珍, 尹德忠. 2000. 盐湖硼氯同位素地球化学研究进展[J]. 盐湖研究, 8(1): 30-40.
- 张玉淑, 高东林, 时林, 刘永, 张西营, 李宝兰. 2013. 云南思茅盆地勒腊含盐带盐泉水化学特征与找钾研究[J]. 盐湖研究, 21(2): 10-17.
- 郑绵平, 向军, 魏新俊. 1989. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 周旭东, 付尔登, 袁国映. 2011. 罗布泊极旱荒漠区的盐泉水文特征[J]. 新疆环境保护, (1): 6-11.
- 朱丽, 张会化, 王江海, 周江羽, 解广菱. 2006. 金沙江-红河构造带北段囊谦盆地新生代高钾岩石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学研究[J]. 大地构造与成矿学, 30(2): 241-247.

References:

- ВАЛЯШКО М Г. 1965. The geochemical regularity of potassium forming[M]. Beijing: China Industry Press(in Chinese).
- BO Ying, LIU Cheng-lin, JIAO Peng-cheng, CHEN Yong-zhi, CAO Yang-tong. 2013. Saline Spring Hydrochemical Characteristics and Indicators for Potassium Exploration in Southwestern and Northern Tarim Basin, Xinjiang[J]. Acta Geoscientica Sinica,

- 34(5): 594-602(in Chinese with English abstract).
- CHAUSSION M, ALBARÈDE F. 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: An ion microprobe study[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 108: 229-241.
- CHEN Yu-hua. 1983. Sequence of Salts Separation and Regularity of some Trace Elements distribution during isothermal evaporation(25°C) of the Yellow Sea water[J]. *Acta Geologica Sinica*, (4): 379-390(in Chinese with English abstract).
- DENG Wan-ming, SUN Hong-juan, ZHANG Yu-quan. 2001. Petrogenesis of Cenozoic Potassic Volcanic Rocks in Nangqen Basin[J]. *Chinese Journal of Geology*, 36(3): 304-318(in Chinese with English abstract).
- DU Hou-fa, JIANG Yong-biao, YAN Zhao-bin, HOU Zeng-qian, YANG Tian-nan, GUO Fu-sheng, YANG Qing-kun. 2011. Sedimentary Characteristics and Environment of the Paleogene Nangqian Basin in Qinghai Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(3): 383-395(in Chinese with English abstract).
- ELLIS A J, MAHON W A. 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 28: 1323-1357.
- ESEME E, ABANDA P A, AGYINGI C M. 2006. Composition and applied sedimentology of salt from brines of the Mamfe Basin, Cameroon[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1(1-3): 41-55.
- ESEME E, AGYINGI C M, FOBA-TENDO J. 2002. Geochemistry and genesis of brine emanations from Cretaceous strata of the Mamfe Basin, Cameroon[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 35(4): 467-476.
- FAN Qi-shun, MA Hai-zhou, TAN Hong-bing, LI Ting-wei, XU Jian-xin. 2007. Hydrochemical Characteristics of Brines and Potassium-Prospecting Researches in Western Qaidam Basin[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 28(5): 446-455(in Chinese with English abstract).
- Geology Mineral Bureau of Qinghai Province. 1991. Regional geology of qinghai province[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- HEMMING N G, HANSON G N. 1992. Boron isotope composition and concentration in modern marine carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 537-543.
- HEMMING N G, REEDER R J, HANSON G N. 1995. Mineral-fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 371-379.
- JIANG Shao-yong. 2000. Boron Isotope and Its Geological Applications[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(1): 1-16(in Chinese with English abstract).
- JIANG Yong-biao, GUO Fu-sheng, HOU Zeng-qian, YANG Tian-nan, LIU Yan-xue, YANG Qing-kun, DU Hou-fa. 2011. Sedimentary features and evolution of the Nangqen Paleogene basin in northeastern Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(3): 391-400(in Chinese with English abstract).
- KAKIHANA H, KOTAKA M, SATOH S, NOMURA M, OKAMOTO M. 1977. Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes[J]. *Bulletin of Chemistry Society Japan*, 50(1): 158-163.
- LÜ Yuan-yuan, ZHENG Mian-ping, ZHAO Ping, XU Rong-hua. 2014. Geochemical processes and origin of boron isotopes in geothermal water in the Yunnan-Tibet geothermal zone[J]. *Science China: Earth Sciences*, 44(9): 1968-1979(in Chinese with English abstract).
- MA Ru-ying, HAN Feng-qing, MA Hai-zhou, XIAO Ying-kai, MA Yun-qi, ZHANG Yan-xia, WANG Teng, HE Lei, HAN Ji-long, HAN Yao-zong, GUO Jian-feng. 2015. Hydrochemical Characteristics and Boron Isotope Geochemistry of Brine in Hoh Xil, Qinghai Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 28(5): 446-455(in Chinese with English abstract).
- MA Yun-qi, XIAO Ying-kai, HE Mao-yong, XIAO Jun, SHEN Quan, JIANG Sheng-xiang. 2011. Boron isotopic composition of Paleozoic brachiopod and coeval coral calcites in Yunnan-Guizhou Plateau, China[J]. *Sci. China Earth Sci.*, 41(7): 984-999(in Chinese with English abstract).
- MILLOT R, NÉGREL PH, PETELET-GIRAUD E. 2007. Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France)[J]. *Appl. Geochem.*, 22: 2307-2325.
- NIU Xin-sheng, CHEN Wen-xi, LIU Xi-fang. 2013. Geochemical Characteristics on Salt Springs and Potash Perspectives in Dogai Coring Area of Qiangtang Basin[J]. *Geoscience*, 27(3): 621-628(in Chinese with English abstract).
- PALMER M R, LONDON D, MORGAN G B, BABB H A. 1992. Experimental determination of fractionation of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ between tourmaline and aqueous vapour: A temperature and pressure dependent isotopic system[J]. *Chemical Geology*, 101: 123-130.
- PALMER M R, SPIVACK A J, EDMOND J M. 1987. Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2319-2323.
- PALMER M R, STURCHIO N C. 1990. The boron isotope systematic of the Yellowstone National Park (Wyoming) hydrothermal system: A reconnaissance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2811-2815.
- QI Ji-hong, XU Mo, ZHANG Qiang, QIN Li-mao. 2008. Research on circulation mode for salt springs by isotope tracing in Yanjin, Tibet[J]. *Earth and Environment*, 36(3): 237-244(in Chinese with English abstract).
- QIAN Lin, XU Mo, ZHANG Qiang, QI Ji-hong, QIN Li-mao. 2007. Study on Analysis of Thermal Brine Water in Yanjing County of Xizang[J]. *Resource Development & Market*, 23(5):

- 401-403(in Chinese with English abstract).
- QIAN Lin. 2007. Study on the formation and evolution mechanisms of underground thermal bittern in Yanjing County of Tibet[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- SAUERER A, TROLL G, MATTHIES D. 1990. Microdistribution of boron: Particle-track images from samples of a Caledonian igneous complex[J]. *Terra Nova*, 1: 359-364.
- SCHWARCZ H P, AGYEI E K, MCMULLEN C C. 1969. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 6: 1-5.
- SPIVACK A J, EDMOND J M. 1987. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1033-1043.
- SPIVACK A J, YOU C F. 1997. Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 152: 113-122.
- TAN Hong-bing, MA Wan-dong, MA Hai-zhou, ZHANG Xi-ying, CAO Cheng-dong. 2004. Hydrochemical Characteristics of Brines and application to locating potassium in western Tarim Basin[J]. *Geochimica*, 33(2): 152-158(in Chinese with English abstract).
- UMA K O. 1998. The brine fields of the Benue Trough, Nigeria: a comparative study of geomorphic, tectonic and hydrochemical properties[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 26(2): 261-275.
- WANG Shi-feng, YI Hai-sheng, WANG Cheng-shan. 2002. Sediments and Structural Features of Nangqian Tertiary Basin in Eastern of Tibet-Qingzang Plateau[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 38(1): 109-114(in Chinese with English abstract).
- WU Li-li, MA Wen-zhan, TANG Yuan. 1984. On the water-chemical properties and formative conditions of High-Boron brine in Qinghai-Xizang Plateau[J]. *Geographical Research*, 3(4): 1-11(in Chinese with English abstract).
- XIAO Jun, HE Mao-yong, XIAO Ying-kai, JIN Zhang-dong. 2012. Progress of geochemical application of boron isotope[J]. *Marine Geology Frontiers*, 28(9): 20-33(in Chinese with English abstract).
- XIAO Ying-kai, SHIRODKAR P V, LIU Wei-guo, WANG Yun-hui, JIN Lin. 1999. Boron isotope Geochemistry of salt lake in Tarim Basin, Qinghai Province[J]. *Progress in Natural Science*, 9(7): 612-618(in Chinese).
- XIAO Ying-kai, WEI Hai-zhen, YIN De-zhong. 2000. Progress on Isotopic Geochemistry of Boron and Chlorine in Salt Lakes[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 8(1): 30-40(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Yu-shu, GAO Dong-lin, SHI Lin, LIU Yong, ZHANG Xi-ying, LI Bao-lan. 2013. Hydrochemical Characteristics of Salt Spring and Potassium-Prospecting Research in Mengla Salt-belts of Simao Basin, Yunnan[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 21(2): 10-17(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Mian-ping, XIANG Jun, WEI Xin-jun. 1989. Qinghai-Tibet Plateau Salt Lake[M]. Beijing: Technology and Science Press(in Chinese).
- ZHENG Yong-fei, CHEN Jiang-feng. 2000. Stable Isotope Geochemistry[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- ZHOU Xu-dong, FU Er-deng, YUAN Guo-ying. 2011. Hydrological Characteristics of Salt Founts in the Extreme Dry Desert of Lop Nur[J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 33(1): 06-11(in Chinese with English abstract).
- ZHU Li, ZHANG Hui-hua, WANG Jiang-hai, ZHOU Jiang-yu, XIE Guang-hong. 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Chronology of high-kmagmatic rocks in Nangqian Basins at the northern segment of the Jinsha-red River Shear Zone (JRRSZ)[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(2): 241-247(in Chinese with English abstract).