

藏北富锂盐湖物源和富集机制研究： 水化学和 Li-H-O 同位素制约

薛飞^{1*}, 谭红兵¹, 张西营², 陈国辉¹, 王迪¹, 丛培鑫¹, 张昱¹

(1. 河海大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210098;

2. 中国科学院青海盐湖所 盐湖资源综合高效利用重点实验室&青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海 西宁 810008)

锂(Li)被视为 21 世纪的“白色石油”,是现代高科技产业不可或缺的战略新兴矿产资源,确保其供应安全至关重要。中国的锂资源以卤水型锂矿为主,主要分布在中国青海、西藏的青藏高原。然而,除了柴达木盆地的四湖区和藏北扎布耶湖、当雄错等少数盐湖,藏北高原数目众多的富锂盐湖由于其特征和成因缺乏认识而限制了它们的勘探和开发利用。本研究以藏北两个代表性富锂盐湖-拉果错和仓木错为研究对象,采集水体、岩石、沉积物等样品,基于水化学、岩石地球化学、Li-H-O 同位素等方法,探讨两个盐湖截然不同的物源和富集机制。

拉果错和仓木错是藏北两个大型富锂盐湖,分别储有 260 万吨和 250 万吨 LiCl。拉果错湖面大约 95 km²,平均深度 9.6 m,湖面海拔 4445 m。拉果错分布在相对开阔的山间湖盆,由发源于夏康坚雪山的索美藏布河补给,河流长 107 km。仓木错严格限制在山间湖盆中,湖面面积大约 110 km²,湖水深度 2-5 m,湖面海拔 4335 m。仓木错周边有较多地下水补给,冬隆藏布河是其主要补给河流,发源于隆格尔雪山,流程为 65 km。地质背景上来看,研究区位于拉萨地体北缘,靠近班公湖-怒江缝合带,北部为拉果错蛇绿岩带。

水-盐平衡计算表明,拉果错和仓木错的锂主要来自索美藏布河(约占 91%)和冬隆藏布河(约占 75%)的补给,分别需要至少供给 6000 年和 3000 年以达到当前盐湖锂资源量。两个盐湖不同地质、水文特征反映了它们之间的演化差异,暗示了不同的锂物源和富集过程。首先,索美藏布河水异常富锂(1.82 mg/L),超过世界河流平均浓度三个数量级,而且其 Li 同位素组成($\delta^7\text{Li}=+0.39\sim+0.72\text{‰}$)也比一般河流偏负的多,却与青藏高原富锂地热水相当。野外调查发现,夏康坚温泉位于索美藏布河上游源头,其溶解 Li 浓度高达 8.07 mg/L。因此,基于水化学、Li-H-O 同位素等的综合研究表明,拉果错的锂主要源自受到夏康坚温泉排泄补给的索美藏布河。这与柴达木盆地那棱格勒河补给东、西台吉乃尔盐湖成因类似(Tan et al., 2012; Zhang et al., 2022)。其次,仓木错的形成和演化受到隆格尔裂谷的影响,长期稳定地接受来自冬隆藏布的供给。仓木错集水区缺乏富锂地热水,但是富锂岩石普遍分布,如近期在隆格尔雪山发现含绿柱石伟晶岩。通过建模定量计算了不同端元(大气降水、硅酸盐、碳酸盐和蒸发岩)对冬隆藏布河水溶解物质的贡献比例,结果显示河水径流(>1 mg/L)和支流(<0.01 mg/L)的锂离子浓度的差异与硅酸盐贡献与碳酸盐贡献比值呈正相关,这表明河水中的溶解锂主要来自硅酸盐岩石的风化和溶解。

藏北拉果错和仓木错尽管它们在空间上相邻,但是它们的锂具有不同的物源和富集机制,主要归因于它们不同的演化过程、地貌特征、水文因素、地质背景和构造历史。此外,本研究强调了除了地热水补给外,小尺度流域在年轻盐湖形成中的重要作用。

参考文献:

- Tan, H., Chen, J., Rao, W., Zhang, W., Zhou, H., 2012. Geothermal constraints on enrichment of boron and lithium in salt lakes: An example from a river-salt lake system on the northern slope of the eastern Kunlun Mountains, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 51, 21-29.
- Zhang, Y., Tan, H., Cong, P., Rao, W., Ta, W., Lu, S., Shi, D., 2022. Boron and lithium isotopic constraints on their origin, evolution, and enrichment processes in a river-groundwater-salt lake system in the Qaidam Basin, northeastern Tibetan Plateau. *Ore Geology Reviews* 149, 105110.

基金项目: 国家自然科学基金项目(U22A20573); 第二次青藏高原综合科学考察(2022QZKK0202); 中央高校基本业务费(B230201014)

第一作者简介: 薛飞,男,1992年生,博士,讲师,硕士生导师,从事地热、盐湖战略性矿产资源研究. E-mail: fei.xue@hhu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: fei.xue@hhu.edu.cn

便携式 Li-K 分析仪在西部地区战略性找矿中的应用

袁继海^{1,2*}, 刘晓¹, 孙冬阳^{1,2}, 樊兴涛^{1,2}, 詹秀春¹, 杨啸涛¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质调查局 元素微区与形态分析重点实验室, 北京 100037)

锂和钾盐是我国“十四五”期间两种紧缺的战略矿产,前者是十七种紧缺的金属矿产之一,后者是两种紧缺的非金属矿产之一。锂是世界上最轻的金属,常用作锂电池,有 21 世纪的“能源新贵”之称,也是理想的超轻合金材料,是保障国民经济建设、国家安全的“能源”矿产;钾盐主要用作钾肥,是农业上三大肥料之一,是促进作物生长、粮食增收与安全的“粮食”矿产。然而,我国锂和钾盐对外依存度高,大量的锂钾资源依赖进口,在新形势下面临严峻挑战,需要地勘行业队伍立足国内寻找更多的锂钾资源,尤其是盐湖卤水、深部卤水及可溶性钾盐。由于我国的锂、钾盐资源主要集中在西部偏远地区,道路遥远、交通不便,传统上将采集的样品运回实验室检测需要耗费大量的人力、物力,也不利于及时给出分析结果,指导现场找矿勘查,急需现场快速分析技术的支持。一直以来,小型台式能量色散-X 射线荧光光谱仪是多金属矿产野外现场分析的主力,但受仪器原理限制,无法分析轻元素锂。国家地质实验测试中心野外现场分析技术团队在国家、部、局项目的支持下,自主研发了一款基于大气压液体阴极辉光放电原理和微型 CCD 光纤光谱仪相结合的小型发射光谱仪,简称便携式 Li-K 分析仪,该仪器不仅体积小、重量轻、功耗低、成本低、操作简单、分析速度快,也无需任何载气或辅助气体,野外可采用 24V 直流电或太阳能板充电的方式供电,携带方便,可以分析盐湖卤水、深部富钾卤水、可溶性钾盐中的 Li、K 等元素,通过现场微波消解溶样,也可以分析固体锂辉石矿中的 Li、Rb、Cs 等战略性金属元素,可以为我国“十四五”战略性矿产找矿行动提供现场技术支撑。

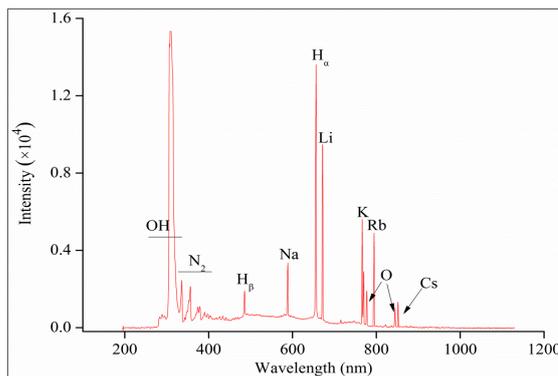


图 1 Li-K 分析仪典型发射光谱图 图 2 便携式 Li-K 分析仪 (LiK-2020)

便携式 Li-K 分析仪由进样系统、原子化系统、光学系统、检测系统和数据采集与处理系统所构成,具有三大关键技术:一是采用了具有完全自主知识产权的半封闭式一体化原子化器,减少了外部脉动气流对放电电弧的扰动,使得测定更为稳定;二是搭载了电动注射进样系统,在高海拔地区低压缺氧环境下依然进样稳定、流畅;三是采用了定制的国产 CCD 探测器,不仅可在高浓度 Na 和 K 的情况下保证 Li 和 K 等

基金项目: 国家重点研发计划课题战略性矿产岩矿分析测试技术体系集成 (课题编号: 2021YFC2903005); 中国地质调查局二级项目地质实验测试与质量控制 (项目编号: DD20221838)

第一作者简介: 袁继海,男,1983年生,助理研究员,主要从事现场分析仪器研发与示范应用. E-mail: yuanjh360@163.com.

* 通讯作者, yuanjh360@163.com

元素微弱信号的可读性，还大幅度降低了成本。此外，还开发了配套的光谱采集与数据处理软件，可以实时获取分析结果，大大提高了分析检测效率。

在 3000 余米的柴达木盆地盐湖地区，采集了盐湖卤水、晶间卤水，通过采用稀硝酸代替稀盐酸介质、提高酸度和样品进样流速及优化仪器电压电流大小等仪器现场工作条件，Li、K 等元素的辉光放电发射强度可达到实验室水平，检出限小于 0.01 mg/L，准确度与实验室大型仪器 ICP-MS/AES 相比小于 10%，精密度（RSD）小于 10%。分析卤水标准物质，通过不同的稀释倍数，便携式 Li-K 分析仪获得的 Li、K 结果与推荐值吻合，误差小于 10%，满足现场分析技术的要求。因此，便携式 Li-K 分析仪可克服高海拔地区缺氧环境对仪器灵敏度下降的影响，可获得媲美实验室电感耦合等离子体质谱与光谱的分析结果，有力地支撑柴达木盆地等盐湖地区开展战略性找矿勘查工作。

参考文献:

- Yang S. Park, Soo H. Ku, Sung H. Hong, et al. 1998. Fundamental studies of electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for the determination of trace metals in flowing water. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1998, 53, 1167-1179.
- R Shekhar, D Karunasagar, M Ranjit, et al. Determination of elemental constituents in different matrix materials and flow injection studies by the electrolyte cathode glow discharge technique with a new design. 2009. *Anal. Chem.*, 81(19):8157-8166.
- Chun Yang, Lin Wang, Zhenli Zhu, et al. 2016. Evaluation of flow injection-solution cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for the determination of major elements in brines. *Talanta*, 155:314-20.
- 张真, 汪正, 邹慧君, 等. 2013. 大气压电解液阴极辉光放电发射光谱技术的研究进展及应用. *分析化学*, 41(10): 1606-1613.
- 盖荣银, 汪正, 贺岩峰, 等. 2014. 液体阴极辉光放电原子发射光谱法分析硅酸钇镧中痕量杂质元素. *分析化学*, 42(11): 1617-1622.
- 俞洁, 张志超, 陆泉芳, 等. 2019. 液体阴极辉光放电原子发射光谱法测定盐矿中的 K、Ca、Na、Mg. *分析测试学报*, 38(2): 213-218.
- 郑培超, 钟超, 王金梅, 等. 2021. 基于滤光片提取光谱的流动注射-溶液阴极辉光放电检测研究. *光谱学与光谱分析*, 41(3): 842-847.

塔里木盆地苗岭统巨厚膏盐岩沉积层序结构、 成盐模式及油气勘探意义

朱永进^{1,2}, 郑剑锋^{1,2}, 陈永权³, 俞广¹, 王永生^{1,2}, 倪新锋¹,
胡方杰³, 黄理力^{1,2}

(1. 中国石油杭州地质研究院, 浙江 杭州 310023;

2. 中国石油天然气集团公司 碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江 杭州 310023;

3. 中国石油塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000)

塔里木盆地苗岭统发育巨厚膏盐岩沉积, 厚度 400-800 米, 与上震旦统奇格布拉克组和第二统肖尔布拉克组白云岩储集层构成区域性优质储盖组合。由于蒸发潟湖背景下缺乏区域性可对比古生物群落, 苗岭统膏盐岩长期面临着顶底界面、内部层序结构、成盐模式等争议, 导致工业编图与塔北、塔中地区已发现油气分布层位及相态赋存状态存在明显矛盾, 已成为亟待厘清的关键性基础问题。利用钻揭苗岭统钻井 30 余口钻井 $\delta^{13}C$ 曲线(采样间距 5-10 米)、测井及高密度岩屑(>3000 样)及覆盖轮南-古城寒武系台缘带 2D/3D 地震数据(体), 开展苗岭统标准剖面校正与跨构造单元等时对比、轮南-古城台缘带结构、地震相及沉积相恢复研究。研究表明:(1) 轮南-古城寒武系台缘带苗岭统沉积期向上加积建造方式为主, 障壁功能明显, 具典型“筒状结构”, 中部满参段并不存在传统观点认为水体交换通道, 构成苗岭统膏盐岩沉积东边界;(2) 识别出 ROECE、DICE 和 SPICE 三个全球性可对比碳同位素异常和沙依里克组顶部灰岩段(局部白云岩), 落实了苗岭统顶底界面的同时, 内部识别出三套膏盐岩, 由下至上划分出 SQ1-SQ3;(3) SQ1 膏盐湖分布受先期古地形影响, 分割为多个规模不等小型盐湖, 以巴楚地区盐湖最大, 沉积模式以牛眼状为主; SQ2 沉积初期发育盆地级海泛事件, 为三套膏盐岩沉积规模最大, 膏盐湖整体连片, 且以盐为主, 平面展布呈现出“泪滴状”沉积分异特征; SQ3 为盐湖萎缩期沉积, 最新识别出的一套膏盐岩, 主要分布在轮南地区台缘带之后, 面积相对局限。(4) 综合建立了苗岭统早期小型盐湖群“牛眼状”→中期超级海泛盐湖扩大阶段“泪滴状”→晚期盐湖萎缩局限分布“泪滴状”成盐模式, 为区域沉积相编图与地震相解译提供了理论依据。研究成果也可应用到缺乏生物地层约束的古老碳酸盐岩地层, 提供更加可靠的年代地层格架, 进一步拓展碳同位素在区域性研究中的应用前景。