

钾盐矿床中 Br 的地球化学特征及研究进展

程怀德^{1,2}, 马海州¹, 谭红兵¹, 许建新¹, 张西营¹

1. 中国科学院 青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘 要: 本文概述了 Br 的地球化学行为及其在钾盐矿床中的应用, 重点论述了 Br 的分配系数和热力学模型的新发展。指出近年来用海相蒸发岩盐中的溴来评价显生宙海水组分变化行为, 对于重新认识贫硫酸盐型的钾盐矿床有十分重要的意义。由于大洋中脊热液流体组分改变和海底扩张作用, 使古海水组分发生变化, 这种作用比碳酸盐白云石化或硫酸镁缺损使古海水组分发生变化更为重要。指出研究老挝贫硫酸盐型钾盐矿床对在我国兰坪-思茅盆地寻找钾盐矿床有重要的指导意义。

关 键 词: 溴; 分配系数; 钾盐矿床; 兰坪-思茅盆地

中图分类号: P619. 21⁺ 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2008)04-0399-10

Geochemical Characteristics of Bromide in Potassium Deposits : Review and Research Perspectives

CHENG Huai-de^{1,2}, MA Hai-zhou¹, TAN Hong-bing¹, XU Jian-xin^{1,2}, ZHANG Xi-ying¹

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Academy of Science, Qinghai Xining 810008;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract: Bromide geochemistry played an important role in searching and in mechanism revealing of marine phase potassium deposits has been studied for a century since it was first founded in 1908 by the Germany scientist, Boeke. This paper reviewed the geochemical characteristics of bromide and its applications in the studies of potassium deposits. Especially, this paper comprehensively addressed new research progresses of partition coefficients and thermodynamic models of bromide. In recent years, Br content in the marine evaporates was used to evaluate variation of seawater composition in the Phanerozoic, and was thought to be very important in re-recognizing the forming mechanisms of MgSO₄-free potassium deposits. Compared to the dolomitization or the MgSO₄ depleting, the change of the hydrothermal brine flux composition at mid-ocean ridge and the spreading of ocean floor were much more important mechanisms of causing the variation of seawater composition. In the end part of this paper, several suggestions were made on studies of a MgSO₄-free potassium deposit's characteristics in Laos, as an example. We believed that the better understanding of the K-Mg deposit in Laos will provide essential aids to the attempt of hunting potassium deposits at the Lanping-Simao basin of China.

Key words: Bromide; partition coefficient; potassium deposits; suggestion; Lanping-Simao basin

钾盐是我国的紧缺矿物资源, 对国家经济建设和资源安全有非常重要的意义。世界钾盐资源极为丰富, 资源总量是 2500 亿吨, 大多数为固体钾盐, 少部分为含钾卤水。我国钾盐储量为 13 亿 t (以氯化钾计), 但 98 % 为卤水钾盐矿, 由于液体矿床开采复杂、加工技术条件苛刻、资源有限等原因, 在某种程

度上制约着我国的钾盐生产。我国的钾肥一直靠进口 (每年进口钾肥近 900 万 t)。钾肥的市场缺口依然很大, 远远满足不了需求。因此, 勘探和开发固体钾盐矿床显得十分重要^[1~5]。

钾盐矿床是古海水或古卤水沉积演化的最终产物, 世界上一些主要的钾盐矿床均产于古代海相地

层,38%的矿床是石油勘探中发现的,19%是在研究基础上发现的,15%是在岩盐矿勘探中发现的,其他占28%,通过基础研究发现的大型钾盐矿床不到1/4,因此很有必要深入研究钾盐成矿机制。盐类矿物在地表很难找到成矿的标志,因此在海相蒸发盐矿床地质、地球化学研究中,盐类矿物中的微量元素常用于示踪成盐演化过程并作为成因标志^[6,7]。

溴在溶液相中以 Br^- 的形式存在,在固相中与含氯矿物形成固溶体。世界上大多数钾盐矿床为氯化物型,在成盐的各个阶段广泛分布着氯化物型的矿物,因此在化学沉积含氯矿物中,溴是很重要的示踪元素,是找钾的直接标志。盐矿床中的溴含量可提供盐矿的成因、沉积环境、赋存规律、物质来源信息,也可作为找钾标志。另外,Br 在盐类矿物中的分配和热力学模型研究可用来评价古海水或古卤水的组分,对认识钾盐矿床的形成和演化很有意义。

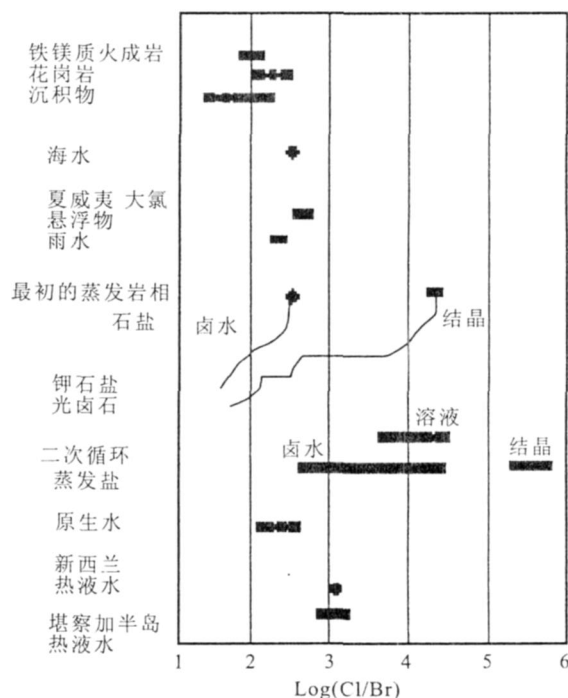
1 Br 元素地球化学特性

研究表明^[8~12],溴在蒸发过程中主要富集在溶液中而不形成独立矿物,部分溴与含氯盐类沉积物形成固溶体,主要以 NaBr 、 KBr 、 $\text{KMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,分别与 NaCl 、 KCl 、 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成固溶体;溴几乎仅以氯的类质同象存在于氯化型矿物中,不含氯的碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐等矿物中不含溴;盐类矿物的包裹体中有一定量的溴,盐类沉积物中的粘土可吸附痕量的溴。

溴的地球化学行为:1) 溴在海水中的平均含量为 $65 \times 10^{-6} \sim 65.5 \times 10^{-6}$,溴以类质同象形式进入固相盐类沉积物中的数量不多,大部分保存在卤水溶液中,当海水或卤水不断蒸发时,卤水溶液中的溴离子浓度随之增加;2) 随着卤水溶液中溴离子浓度的增高,进入固相矿物中的溴也愈来愈多,早期结晶氯化物的溴含量必低于晚期结晶的氯化物。在含氯矿物中,溴在石盐、钾石盐、光卤石中的含量依次增加;3) 由于石盐矿物广泛分布在盐类沉积的各阶段,因而研究溴离子在石盐矿物中的分布规律,将有助于了解盐类沉积时古卤水(或古海水)的浓度变化;4) 影响溴在固相和液相中的分配因素主要是温度和氯含量。

溴的地球化学特征见图1。由图1可见,根据 Cl/Br 值划分为四个部分:大多数火成岩、沉积物、陨石 Cl/Br 值为100;卤水、大气所致的卤化物、原生水 Cl/Br 值为200~400;热液水 Cl/Br 值为900;石盐岩 Cl/Br 值为5000。可见,铁镁质火成岩和陨石中的溴都不代表地球原始卤化物中的溴;地壳和

石盐岩、海水和石盐岩间中热液水含有卤化物,说明火山作用使卤化物中富含溴,或是由于岩浆源从地壳中脱气形成卤化物,或是在深部地壳的变质作用期间,从原生水和石盐岩中再生形成卤化物,这样的卤化物中富含溴;如果用热液水来描述地壳中卤化物,那么根据质量平衡,在石盐岩中应该有比现在更多的氯化物;石盐岩溶解形成的二次循环水(次生的) Cl/Br 值较高,由这种二次循环水沉积形成的二次循环石盐岩也有较高的比值;大多数原生水既不是二次循环水也不是石盐岩结晶之后残余的卤水。



据文献 [12] 修改

modified from reference [12]

图1 溴的地球化学特征

Fig. 1 The general geochemistry of bromide

溴的地球化学特征表明,Br 在成盐成矿过程中遵循一定的规律,其富集和分异在钾盐成矿中有一定的指示意义。盐类矿床的生成严格受构造控制:除控制成盐盆地外,还控制着盐类矿床的演化、盐类物质的来源,以及成矿后的保存和破坏。然而,不可忽略成钾物源和盐类物质的物理化学性质在盐类矿床的形成和演化中的作用。钾盐矿床形成的物理化学条件包括沉积环境和古卤水的化学特征。

2 Br 的分配系数和热力学模型

2.1 Br 的分配系数

溴与氯的类质同象可以用微量元素在共存两相间的分配规律作定量研究。溴的分配系数定义为:

$$b = \frac{\text{固相/液相 } D_{Br}}{D_{Br}} = Br_{\text{矿物}}(\%) / Br_{\text{溶液}}(\%) \tag{1}$$

$$D = (Br/Cl)_{\text{矿物}} / (Br/Cl)_{\text{溶液}} \tag{2}$$

Braitsch 等^[9]用式(1)中 b ,Beattie^[13]用式(1)中固相/液相 D_{Br} ,两种表达式出现在不同的参考文献中,近年来习惯用 b ^[8]或固相/液相 D_{Br} ^[12]来表示分配系数。

Boeke 最先完成在不同氯化物中溴置换氯离子交代作用程度和卤水中溴浓度之间关系的研究^[8]。根据海水的化学成分,计算出浓度递增的卤水中依

次析出的晶体的理论溴含量。随后许多学者在实验条件下^[9,14,15]和自然条件^[16~22]研究了 Br 的地球化学行为。定量研究了海水浓缩过程中溴含量的变化,计算了成盐作用各阶段析出的盐类物质中溴的极限浓度,编制了由现代海水蒸发作用形成的钾石盐和光卤石中溴的标准含量图。这就为天然的海盐沉积中溴含量的定量解释确立了先决的条件。表 1 列出了不同作者测定计算的溴的分配系数。

表 1 海盐(氯化物)中溴的分配系数

Table 1 Bromide partition coefficient of marine evaporates

温度/	体 系	分配系数 D			来 源
		石盐	钾石盐	光卤石	
25	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.022 ~ 0.025	0.21 ~ 0.23	0.31 ~ 0.34	[23]
25	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.024	0.30	0.30	[23]
25	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.012			[8]
25	$Na^+ , Mg^{2+} / Cl^- , Br^- - H_2O (3 \% MgCl_2)$	0.026	0.31	0.30	[9]
25	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.033	-	-	[10]
25	海水 (Mediterranean Sea)	0.016	-	-	[16]
25	海水 (Mediterranean Sea)	0.032	-	-	[17]
nd	海水	0.034	-	-	[17]
40	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.014	-	-	[24]
55	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.028	0.37	0.36	[23]
83	$Na^+ / Cl^- , Br^- - H_2O$	0.029	0.40	0.83	[23]

注:分配系数 $D = (Br/Cl)_k / (Br/Cl)_{p-p}$,其中 $(Br/Cl)_k$ 、 $(Br/Cl)_{p-p}$ 分别为固相、液相中溴与氯的质量比;nd 未知

从表 1 中可以看出,除个别外,常温下 Br 在石盐、钾石盐、光卤石中的 D 值平均分别为 0.025、0.31 和 0.30,海水所测值一般高于实验值,温度对 Br 在光卤石中的 D 值影响较大,变化范围在 2 倍以上,但对石盐和钾石盐的 D 值影响很小。

不同的学者根据溶液中不同 Br 的含量测出了 Br 在石盐中的分配系数 b 值,由文献^[8,9,14,15,25]中的实验数据得到图 2。从图 2 可见,Br 在溶液中的变化范围很大(0.01 % ~ 30 %),大多数研究者主要研究 0.5 % ~ 15 % (Br 在溶液相中的质量百分含量)范围内的 b 值,很少有人研究在较稀溶液(即低于 0.1 %) ,基本没人研究过较高浓度(大于 40 %)的 b 值。文献[9]所测低浓度范围的 b 值平均为 0.152 ± 0.009 ,文献[8]的 b 值变化范围大,文献[25]测的 b 值平均为 0.13 ± 0.01 ,与文献[9]中所测的值接近。在低浓度(100 ~ 1000 $\mu g/g$) 范围内除了文献[9]有过报导外,几乎没有人研究,Siemann^[15]在这个浓度范围内所测的 b 值为 0.172 ± 0.004 ,比文献[9]报导的值高了 12 %,应该说 Siemann 所测的值比较合理。他的研究与这几个学者的值相比偏离很

大,可能是他在体系中加入 6.6mol NaOH 而使体系组分活度发生变化所致。

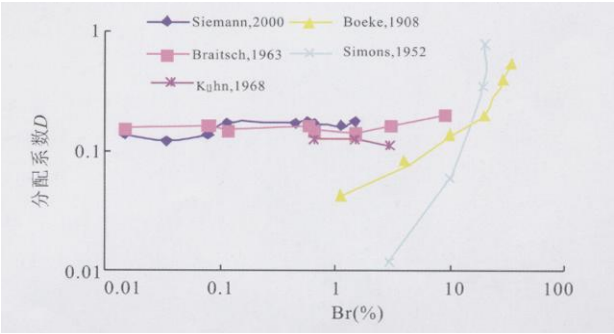


图 2 不同溴分配系数的比较

Fig. 2 The comparison of different partition coefficients obtained from different authors

但从总体来看,低浓度范围内,Br 在溶液相和固相间的分配基本不变,高浓度范围的 b 值有待探索。

2.2 影响分配系数的因素

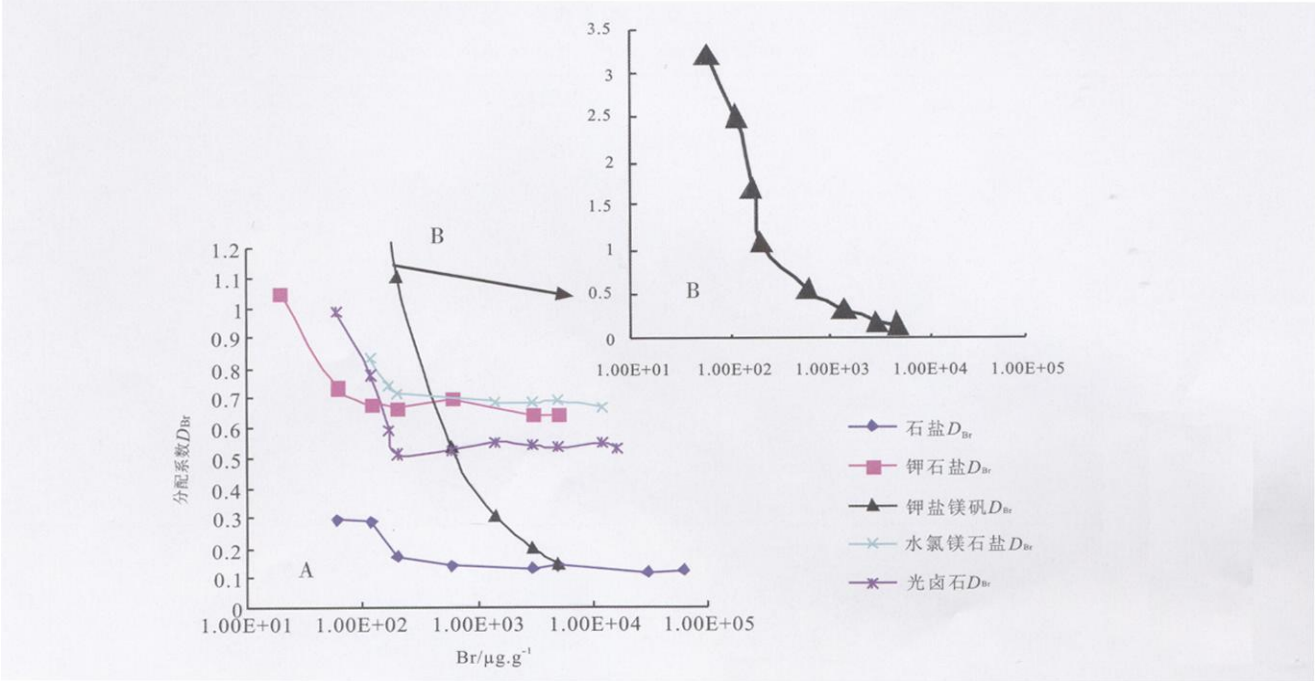
分配系数 b 是溴法的基础数据,是水-盐体系热力学性质的函数。它与体系的温度、压力、化学组成、溴含量和氯化物固相种类等因素有关。蒸发盐类的压力效应较小,可忽略不计。

温度对分配系数的影响研究^[16,17,23,24,26,27]表明,不同的体系影响范围不一样,但总体来说,石盐和钾石盐阶段基本不变,光卤石阶段变化范围很大,相差可达 2 倍以上(表 1)。

溶液中不同 Br 含量对于 Br 在石盐、钾石盐、光卤石、钾盐镁矾、水氯镁石中分配系数的影响研究^[28]表明,溶液中 Br 的含量对钾盐镁矾中溴的分配影响最大,其他几种含氯矿物除了在低浓度范围有变化外基本是常数;溴分配系数按石盐、钾石盐、

光卤石、水氯镁石(低浓度范围)和石盐、光卤石、钾石盐、水氯镁石(高浓度范围)依次增大(图 3)。钾盐镁矾中的溴分配系数变化很大,用钾盐镁矾中的溴讨论钾盐矿床的成因时要慎重。

研究表明,富镁溶液中溴与高度水合的氯化镁络合物结合,不能进入固相氯化物;不含氯化镁的溶液没有这种效应。溶液中 CaCl_2 含量增加,石盐中 b 值变小,含量达到 15 %后才稳定^[29]。



B 图为 A 图相应部分的放大,据文献[26]修改
modified after ref. [26]

图 3 溴在不同含氯矿物中的分配系数与溴浓度关系

Fig. 3 The partition coefficient of Br in different chloride minerals as a function of the concentration of Br in the aqueous solution

Sr、Rb、Li、K、Ca、 SO_4 、 HCO_3 等对 Br 的分配系数影响研究发现, SO_4 影响最大, 其次是 K、 HCO_3 、Sr 和 Ca; Rb 和 Li 影响最小^[15,30]。

已结晶的盐类与溴含量不平衡的饱和溶液接触时, 会与溶液发生溴—氯再交换并趋于新的平衡。Kühn^[10]将石盐和钾石盐晶体置入溴含量比平衡值高的溶液, 温度保持在 20 , 在不同的时间分别取样, 测定石盐和钾石盐的溴含量; 结果表明这种交换是存在的, 而且过了六周时间仍未达到平衡。这显然是一种扩散作用; 晶体表面达到平衡后, 离子很难通过表面层, 阻止了晶体内部的进一步交换。不同盐类的交换速率依石盐、钾石盐、光卤石依次增大。在成岩作用早期盐类沉积物尚未固结时, 或者矿床

形成后产生的构造裂隙, 引起外来溶液渗入, 使原生盐类在不重结晶的情况下沉积, 发生溴—氯再交换, 造成原生盐类的溴含量变化。

2.3 Br 分配的热力学模型

溴在蒸发沉积岩盐固相和液相中的分配, 两个关键的支持理论是: Pitzer 电解质理论和稀溶液定理, 运用活度和活度系数来计算分配系数^[15,31]。示踪元素在结晶体中的分配, 主要在于示踪元素进入固相中的数量和极值。通过活度或活度系数表达分配系数, 从理论上推导出了 Br 分配的热力学模型。

下面介绍一下 Siemann^[15]推导的示踪元素在固溶体中的分配模型。

示踪元素在溶液中的质量百分含量:

$$\frac{0_{\text{aq}}}{0_{\text{trace}}} = \frac{m_{\text{trace}} M_{\text{trace}}}{\sum m_i M_i} \times 100 \tag{3}$$

式中, *trace* 为示踪元素如溴, *aq* 为溶液相。分母指溶液中所有的组分, 包括所有未被替换的组分。 *m_i* 为第 *i* 种溶解在溶液中溶质组分的摩尔数, *M_i* 为其摩尔质量。例如: Br 进入 NaCl 相, 示踪元素是 Br, 主要元素是 Cl, 未被替换的是 Na。

根据示踪元素在溶液中的摩尔分数, 进一步将式(3)变化为示踪元素在固相中的质量百分含量:

$$\frac{0_{\text{trace}}^{\text{ss}}}{\frac{X_{\text{trace}} M_{\text{trace}} 100}{X_{\text{trace}} M_{\text{trace}} + X_{\text{major}} M_{\text{major}} + \sum \left(\frac{n_{i \text{ ne}}}{v_{\text{trace}}} M_{i \text{ ne}} \right)}} \tag{4}$$

式中, *v_{trace}* 为置换组分的化学计量数, “ne” 是没有被置换组分的化学计量数。如对 KMg (Cl, Br)₃ · 6 H₂O 溴置换的光卤石来说, *v_{trace}* = 3, 式(4)中的分母为: *X_{Br} M_{Br}* + *X_{Cl} M_{Cl}* + 1/3 *M_K* + 1/3 *M_{Mg}* + 6/3 *M_{H₂O}*。

根据式(1)得到分配系数:

$$D_{\text{Br}} = \frac{X_{\text{trace}} \sum (m_i M_i)}{m_{\text{trace}} \left[X_{\text{trace}} M_{\text{trace}} + X_{\text{major}} M_{\text{major}} + \sum \left(\frac{n_{i \text{ ne}}}{v_{\text{trace}}} M_{i \text{ ne}} \right) \right]} \tag{5}$$

溶解度常数定义为:

$$K^t = \prod a_i^{v_i} / a_i \tag{6}$$

式中, *a_i* 为溶液中各个组分的活度, *v_i* 为化学计量数。如对 KMg (Cl, Br)₃ · 6 H₂O 来说, *K^{MgBr₃ · 6 H₂O}* = *a_K* · *a_{Mg}* · *a_{Br}*³ · *a_{H₂O}*⁶ / *a_{KMgBr₃ · 6 H₂O}*。当引入活度系数时, 上式可改为:

$$K^t = \prod a_i^{v_i} / X_i \lambda_i \tag{7}$$

式中, *λ* 为活度系数。这样就可以建立分配系数与活度、活度系数、溶解度常数间的关系:

$$\lambda_t = \frac{1}{D_{\text{Br}}} \cdot \frac{\prod a_i^{v_i}}{K^t} \cdot \frac{1}{m_{\text{trace}}} \cdot \frac{\sum m_i M_i}{X_{\text{trace}} M_{\text{trace}} + X_{\text{major}} M_{\text{major}} + \sum \left(\frac{n_{i \text{ ne}}}{v_i} M_{i \text{ ne}} \right)} \tag{8}$$

根据实验数据, 应用 Pitzer 理论可以依据式(8)计算活度, 联系其他可知数据计算出分配系数值。这个公式首次将电解质溶液理论应用于 Br 分配的关系式, 对于研究溴的地球化学行为有一定意义。

表 2 列出了不同作者研究计算的示踪元素活度系数热力学模型, 在 NaCl-NaBr-H₂O 体系中计算 Br 的活度系数。

用这些模型可计算出溴的活度系数, 进而推导出溴的分配系数。研究表明 Siemann^[14] 的 Trace element solid solution 模型最符合实验条件下的值。

表 2 NaCl-NaBr-H₂O 体系中, 推导的 Br 活度系数热力学模型
Table 2 Thermodynamic models of Br partition in NaCl-NaBr-H₂O systems

模型名称	模型表达式	模型参数			资料来源
		<i>P₁</i>	<i>P₂</i>	<i>P₃</i>	
Regular	$\log \lambda_{\text{trace}} = \frac{1}{2.303 R T} P_1 X_{\text{major}}^2$	0.067			[30]
Cubic Maclaurin	$\log \lambda_{\text{trace}} = \frac{1}{2.303 R T} [(2 p_1 - p_2) X_{\text{major}}^2 + (2 p_1 - p_2) X_{\text{major}}^3]$	26.805	0.150		[31] [32]
Third-order Maclaurin	$\log \lambda_{\text{trace}} = \frac{1}{2.303 R T} \left[- \left(\frac{p_2 + p_3}{2} \right) X_{\text{major}}^2 + \left(\frac{p_3}{3} \right) X_{\text{major}}^3 + \left(p_1 + \frac{p_2}{2} + \frac{p_3}{6} \right) \right]$	0.083	-3.500	10.000	[33]
Guggenheim	$\log \lambda_{\text{trace}} = \frac{1}{2.303 R T} [(p_1 - 3 p_2 + 5 p_3) X_{\text{major}}^2 + (4 p_2 - 16 p_3) X_{\text{major}}^3 + 12 p_3 X_{\text{major}}^4]$	-4.876	2.004	3.000	[30]
Trace element solid solution	$\log \lambda_{\text{trace}} = \frac{1}{2.303 R T} (P_1 X_{\text{major}}^2 + P_2 X_{\text{major}}^3)$	0.055	0.250	14.500	[14]

3 Br 在钾盐矿床中的应用

在化学沉积含氯矿物中, 溴是最重要的示踪元素, 是找钾的直接标志。海相盐类沉积中的微量组

分分布状况日益广泛地用于鉴别盐沉积时的古环境及盐沉积物的后期改造, 解决钾盐矿床的一些实际问题。

3.1 蒸发沉积盐类物质的成因、变质和来源

研究表明,用溴作为示踪盐类物质沉积、变形、变质是可行的^[7,36]。如用溴来探讨德国中部苦灰统蒸发沉积岩盐时得到实际的应用;用溴的分布和溴氯系数值($\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$),研究古卤水(或古海水)的浓缩淡化进程,阐明了盐类沉积环境与形成条件。

3.2 钾盐矿床的形成机理

利用钾盐矿物(如钾石盐、光卤石)中的溴含量及其与实验溴含量的比率,可研究钾盐形成条件等问题。正常海水蒸发浓缩,最初沉积的石盐矿物溴氯系数为 0.11 左右,继续蒸发到钾石盐析出阶段时该系数为 0.31,光卤石沉积时溴氯系数为 0.45,在接近共结点时为 0.68,这在氯化物型的钾盐矿床中应用广泛。

许效松等^[37]指出,灰色钾石盐形成于较浓的卤水中,混合沉积红色钾石盐有溶蚀作用,光卤石层中的钾石盐是光卤石溶蚀后派生的。吴必豪等^[38]确认湖北 Q 凹陷盐类沉积为内陆湖盆产物,阐明了钾镁盐物质在湖盆中的聚集机理、古湖盆的发展演化 and 矿物成因等问题。陈郁华等^[39]指出黄海海水中溴含量为 61mg/L,随着浓缩过程,卤水中溴含量增高,溴以离子互换形式进入固体盐,增长速度大大高于卤水。共结点溴含量很高,但不独立成矿物。谭红兵^[40,41]认为西南喀什坳陷构造区 Br 含量值明显高于库车坳陷, $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$ 值具有找钾意义的水化学系数比其他地区高 1~2 个数量级,推测淋滤的盐层的成盐古卤水浓缩程度较高,Br 出现相对富集,有一定的找钾远景;后又根据岩盐中的氯同位素特征,结合 $\text{Br} \times 10^3 / \text{Cl}$ 值进一步指出塔里木盆地喀什次级坳陷有利于钾盐沉积。Kühn^[25]在不同温度和母液中不同 Rb 含量条下研究了 Rb 在固相和溶液相间的分配。结合溴的分布特征,验证了德国 Stassfurt 统和 Werra 统光卤石,得到前者为原始沉积,后者为次生循环(同生沉积)成因。Wardlaw^[42]用 Br 和 Rb 研究了加拿大萨斯喀彻温 Watrous 和 Kandahar 地区之间普雷里盐层含钾带光卤石和钾石盐之间的关系,并解释了横向和纵向上的岩性变化。钾石盐和光卤石间的关系可能有四种类型:1) 钾石盐和光卤石是同期卤水在不同地区沉积的同样岩石;2) 光卤石由钾石盐与氯化镁卤水反应而成;3) 钾石盐被淋去光卤石而来;4) 钾石盐和光卤石没有关系,而是由原来存在钾石盐的溶液通过结晶作用而成。认为红色钾石盐和光卤石的关系属于第三种,是由光卤石去氯化镁含量很高的钾石盐淋滤而成。这与 Kühn^[43]研究德国矿床中钾石盐高铷一致。

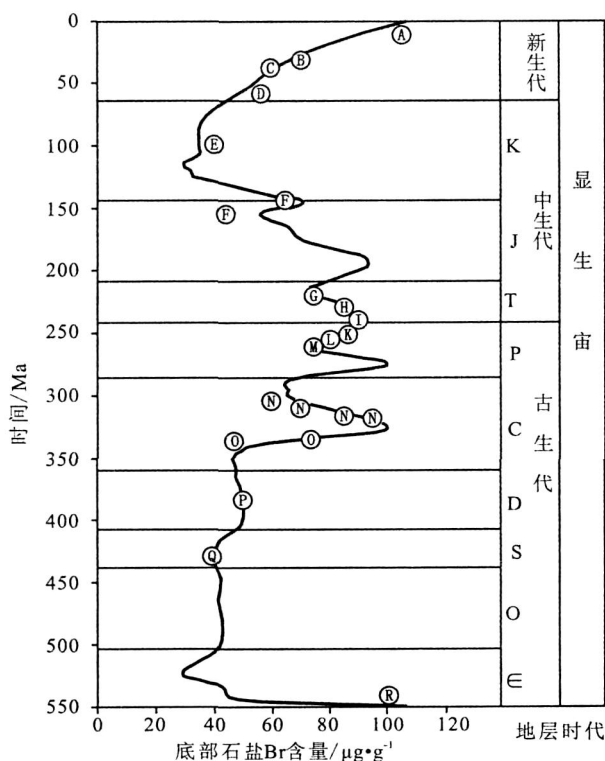
3.3 显生宙以来大洋古海水的评价

显生宙以来海水主要组分的变化一直是个有争论的问题。很多学者^[44,45]认为海水主要组分在显生宙期间基本不变。但海相蒸发盐岩(钾盐沉积矿床)中矿物学组合研究^[46,47]指出,由于大洋中脊热液流体组分改变使海水主要组分发生变化。Hardie^[46]在研究 1~2 亿年间海相非骨骼灰岩和钾盐蒸发岩矿物学时,发现这两种沉积岩长期以来连续变化,在“文石海”是 MgSO_4 型蒸发盐,在“方解石海”是 KCl 型蒸发盐,其原因是大洋中脊流体组分的改变^[48]和海底扩张速率造成的洋壳产生率。他预测了显生宙以来大洋海水主要组分的变化趋势,与不同地质时期的钾盐蒸发岩对比,也得到很好的结果。Holland^[47]支持这种观点,又假设自显生宙以来大洋海水的 K^+ 含量为常数,指出可用流体包裹体中卤水 $m_{\text{K}^+} / m_{\text{Br}^-}$ 值作为同期 K^+ 富集沉积的指示。认为缺硫酸盐的钾盐沉积是由于显生宙时期海底扩张速率比现在快,海平面比现在高,碳酸盐沉积发育,因此在大洋海水蒸发沉积过程中白云石化作用产生缺硫酸盐的钾盐沉积。Horita^[49]研究二叠纪海水和 Das^[50]研究志留纪海水时,通过研究石盐流体包裹体中卤水组分,用 $m_{\text{K}^+} / m_{\text{Br}^-}$ 比率与 $(m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{Mg}^{2+}} - m_{\text{SO}_4^{2-}} - m_{\text{HCO}_3^-} \times \frac{1}{2}) / m_{\text{Br}^-}$ 和 $(m_{\text{Cl}^-} - m_{\text{Na}^+}) / m_{\text{Br}^-}$ 来评价海水组分,探讨了两个地质时期形成钾盐矿床时的古海水组分。

过去很少有学者用蒸发沉积盐中微量元素来讨论显生宙以来的大洋海水组分变化。Siemann^[30]基于 Br 在钾盐矿床底部石盐岩中的热力学分配和含量,推出 Br 在石盐中的分配系数:

$$D_{\text{Br}}^{\text{halite}} = \frac{1}{\lambda_{\text{NaBr}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{Na}^+}^{\text{aq}} \cdot \alpha_{\text{Br}^-}^{\text{aq}}}{K_{\text{L}}^{\text{NaBr}}} \cdot \frac{1}{m_{\text{Br}^-}^{\text{aq}}} \cdot \frac{m_{\text{Br}^-}^{\text{aq}} \cdot M_{\text{NaBr}} + m_{\text{Cl}^-}^{\text{aq}} \cdot M_{\text{NaCl}} + 1000}{X_{\text{NaBr}} \cdot M_{\text{NaBr}} + X_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}}} \quad (9)$$

Siemann^[30]用现代大洋海水(北海海水)和人工合成海水(去 MgSO_4 、富 KCl 和 CaCl_2 型水)做蒸发实验,初始沉积石盐时所置换的溴含量表明,海水组分改变,初始沉积石盐中溴含量也改变。他给出了初始沉积石盐中溴含量与 $(\text{Mg} + \text{SO}_4) / (\text{K} + \text{Ca})$ 值之间的关系式,结合 Hardie^[46]模型探讨了显生宙海水组分的变化。他还以不同地质时期钾盐矿床底部石盐岩中溴含量来评价显生宙以来海水组分变化(图 4),说明显生宙海水组分长期、快速的变化。



A. 现代海水蒸发实验; B. 德国上 Rhine 盆地; C. 西班牙 Catalan 盆地; D. 中国云南盆地; E. 泰国 Khorat 盆地; F. 塔吉克斯坦 Akbash 组; G. 英国 Chesire 组; H. 法国东巴黎盆地; I. 澳大利亚 Alpine 盆地; K-M. 德国北欧盆地; N. 美国 Paradox 组; O. 加拿大 Maritim 盆地; P. 加拿大西部加拿大盆地; Q. 美国 Michigan 盆地; R. 俄罗斯东西伯利亚盆地; 据文献 [30]. A. Evaporation experiments with modern seawater; B. Upper Rhine Basin, Germany; C. Catalan Basin, Spain; D. Yunnan Basin, China; E. Khorat Basin, Thailand; F. Akbash Formation, Tadzhik; G. Chesire Formation, England; H. East Paris Basin, France; I. Alpine Basin, Austria; K-M. Northern European Basin, Germany; N. Paradox Formation, USA; O. Maritim Basin, Canada; P. West Canadian Basin, Canada; Q. Michigan Basin, USA; R. East Siberia Basin, Russia; from ref. [30]

图 4 显生宙时期不同海相蒸发岩底部石盐溴含量

Fig. 4 The Br contents in basal marine halites during Phanerozoic evaporates

由图 4 可见,从早白垩纪到现在,海水组分变化很大。这种变化比白云石化或 MgSO_4 亏损所引起的海水组分变化大。白云石化阶段,先前沉积的文石和方解石与海水反应产生白云石,使 Mg 亏损、Ca 富集, Ca 生成石膏或硬石膏,但这个过程只能使海水中 Mg 减少 10%,发生这个反应最小的 $(\text{Mg} + \text{SO}_4) / (\text{K} + \text{Ca})$ 值是 2.5,由此使 Br 在底部石盐岩中的含量最低在 $80 \mu\text{g/g}$ 。但是,大洋中脊热流物质^[46]使 $(\text{Mg} + \text{SO}_4) / (\text{K} + \text{Ca})$ 值减小到 0.5,使石盐岩中的溴含量最低达 $40 \mu\text{g/g}$ 。呵叻盆地石盐中的溴含量反映了这种情况。图 4 还反映了海水

组分的变化,从晚二叠世到早三叠世早期,石盐岩中溴含量增加,晚二叠世所有的盐类蒸发盐都来自北欧洲盆地,底部石盐溴含量说明盐类蒸发盐没有从较早蒸发循环后期阶段卤水中结晶分异,因此反映海水化学组分的快速变化,阿尔比盆地底部石盐溴含量比最晚的二叠纪地层中的溴含量高,北欧洲盆地是从北部被古大洋海侵的一部分,阿尔比盆地是南部泛古大陆古特提斯海的一部分。相反的变化趋势在 Paradox 组宾夕法尼亚纪(晚石炭世)岩盐中溴变化中观察到,溴含量随时间和沉积顺序而减小,说明盐类蒸发盐从较早蒸发循环后期阶段卤水中结晶分异。这说明晚石炭世海水组分变化也很大,从而验证了 Hardie^[46] 的模型。

3.4 老挝钾盐矿床的启示^[51~57]

老挝钾盐资源是呵叻盆地钾盐矿床的一部分,钾盐远景储量约 167 亿 t。万象钾镁盐矿床为光卤石型,属红色碎屑岩含盐系地层和蒸发化学盐类沉积矿床。地层时代属古新统塔贡组 (E_1tg),红色卤素建造。由碎屑岩和化学蒸发沉积混合物组成三个明显沉积韵律,钾盐矿体具塑性流动,有变薄加厚现象。万象平原地区发育中二叠统至第四系地层,以白垩系、古近系、古新统及第四系出露较广。沉积环境总体上是:滨海沼泽相(二叠系)—湖泊相(侏罗系)—河流湖泊相(下白垩统)—盐湖相(古新统)—河流相(第四系)的演化趋势。古近纪初,万象平原地形西高东低,便于东和南部海水贯入。在构造稳定的环境、干燥炎热气候条件下,形成了厚大的钾镁盐矿。随着盆地的演化,面积不断缩小,盐类物质逐渐减少,气候交替时间短,面积、厚度、氯化钾含量逐渐减少,钾镁盐矿主要富集在塔贡组下段膏盐中,上、中段膏盐层中的钾镁盐矿呈透镜体,经后期改造,特别是盐构造的形成,钾镁盐矿进一步“富集”成矿。成因类型属海源陆生型。矿体类型有光卤石型、溢晶石光卤石型、水氯镁石溢晶石光卤石型、钾石盐光卤石型四种。在盐盆地形成时,有 3 次大的海侵和 14 次小的海侵。

我国云南钾盐矿资源主要赋存于昌都-兰坪-思茅拗陷盆地或构造带中,夹持于红河大断裂(哀牢山)和澜沧江构造带之间。东部为扬子板块和华南板块,西部为掸泰马板块,中间为昌都-思茅-南邦中间板块及东印板块。岩性为红色沉积碎屑岩和化学蒸发岩,时代属古近纪古新世勐野井组 (E_1me),为红色卤素建造。受构造影响,由机械碎屑岩和化学蒸发沉积混合组成三个明显的沉积韵律或旋回,钾盐矿体具塑性流动即有变薄加厚现象。

兰坪-思茅和呵叻盆地同处一个大地构造带,成矿时代和层位相同,析盐组合类似,母液卤水组成具同源性,Br 含量变化符合卤水从北向南逐渐浓缩的趋势,曲一华等^[52,55]认为兰坪-思茅盆地成矿卤水从呵叻盆地向北迁移流入,在析盐沉积阶段南部卤水较北部更为浓缩。两盆地虽具相同的卤水类型,但局部构造和地形条件的差异和卤水演化阶段的不同,造成了的沉积物组合在沉积剖面 and 水平展布上的差异。

另外,曲一华^[52]发展了一种新的钾矿床找钾原理——盐泉三元素法(K、Br、Mg),此法与传统水化学法相比,判别结论几乎一致,判别结果可显示矿床的主要特征,使用时限制条件较少,简单易行。

4 结论和建议

(1) 钾盐矿床中的溴方法历史较长、应用很广,但是很多问题仍悬而未决。很多蒸发沉积钾盐矿床在形成过程中,受到地质和环境的很大影响,成盐时又会发生变质变形。因此,用溴示踪时,要注意影响Br 分配系数的因素,不同的地质时代,大洋海水的组分是不同的,会影响溴在各种氯化矿物中的分配,在讨论不同时期钾盐矿床形成机制时,应建立更加符合地质现象的理论模型。

(2) 与其他方法的结合,判断岩石变质的岩石学方法、研究沉积条件和后生作用的古地理方法,结合铷法、水化学法和同位素法,充分发挥各种方法的长处,以解决复杂的地质问题。

(3) 研究盐类沉积矿物的溶解和淋滤及随后发生的卤水地球化学的演变。这个过程对蒸发沉积物的蚀变很重要,对理解标准海水蒸发沉积产生地质偏差也很关键。溶解和淋滤过程,Br 和 Rb 的变化遵循一定的变化规律。通过研究盐类物质的沉积和聚集过程,这些微量元素的分异和富集,可探讨钾盐矿床的形成机制。

(4) 溴的地球化学方法是以海相矿床研究为基础,我国陆相成盐成钾作用发育,溴含量普遍较低,成矿母源物质复杂,用溴来解析陆相盐矿床将是一个新的研究方向。

(5) 老挝钾盐矿的研究,对兰坪-思茅盆地的钾盐矿床研究有启迪意义。

参考文献 (References) :

[1] 关绍曾,江宗龙,魏东岩,杨流平,宣之强,陈延成,崔天秀,刘振敏,邓小林,尹学敏. 中国板块构造与盐类矿产[J]. 化工矿产地质, 1996, 18(2): 73 - 81.

Guan Shaozeng, Jiang Zonglong, Wei Dongyan, Yang Liuping, Xuan Zhiqiang, Chen Yancheng, Cui Tianxiu, Liu Zhenmin, Deng Xiaolin, Yin Xuemin. Chinese saline deposits in relation to plate tectonics[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 1996, 18(2): 73 - 81. (in Chinese with English abstract)

[2] 朱洪发,刘翠章. 从世界大型钾盐矿床形成的控制条件评述我国几个重要含盐系找钾前景[J]. *矿物岩石*, 1985, 5(3): 51 - 59.

Zhu Hongfa, Liu Cuizhang. Prospectiveness of main salt-bearing formations in China[J]. *Minerals and Rocks*, 1985, 5(3): 51 - 59. (in Chinese with English abstract)

[3] 黄建国. 中国三叠纪钾盐沉积——以四川为例[J]. *岩相古地理*, 1998, 18(4): 23 - 43.

Huang Jianguo. The Triassic potash deposits in China: An example from the Sichuan basin[J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1998, 18(4): 23 - 43. (in Chinese with English abstract)

[4] 王弼力,刘成林,焦鹏程. 罗布泊盐湖钾盐矿床调查科研进展与开发现状[J]. *地质论评*, 2006, 52(6): 757 - 764.

Wang Mili, Liu Chenglin, Jiao Pengcheng. Investigation and scientific research progress and exploitation present situation of Lop Nur salty lake potash deposits, Xinjiang, China[J]. *Geological Review*, 2006, 52(6): 757 - 764. (in Chinese with English abstract)

[5] 郑绵平,齐文,张永生. 中国钾盐地质资源现状与找钾方向初步分析[J]. *地质通报*, 2006, 25(11): 1239 - 1246.

Zheng Mianping, Qi Wen, Zhang Yongsheng. Present situation of potash resources and direction of potash search in China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2006, 25(11): 1239 - 1246. (in Chinese with English abstract)

[6] Herrmann A G. Methodical investigations on the origin of brines in salt and potash mines[A]. *Fifth Symposium on Salt* [C]. 1980: 91 - 95.

[7] Valyashko M G. Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion[J]. *Geochemistry*, 1956, 1(6): 570 - 589.

[8] Boeke H E. über das Kystallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzagerstätten[J]. *Z. Krystallogr. Mineral*, 1908, 45: 346 - 391.

[9] Braitsch O, Herrmann A G. Zur Geochemie des Broms in salinaren Teil : Experimentelle Bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen natürlichen Salzsystemen[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27: 361 - 391.

[10] Kühn R. Geochemistry of the German Potash deposits[J]. *Geol. Soc. Amer.*, 1968, 88: 427 - 504.

[11] Puchelt H, Lutz F, Schock H H. Verteilung von Bromid zwischen Lösungen und chloridischen Salzmineralen [J]. *Naturwissenschaften*, 1972, 59: 34 - 35.

[12] Holser W T. Bromide geochemistry of salt rocks[A]. *Second Symposium on Salt* [C]. 1965: 248 - 275.

- [13] Beattie P, Drake M, Jones J, Leeman W, Longhi J, McKay G, Nielsen R, Palme H, Shaw D, Takahashi E, Waston B. Terminology for trace-element-partitioning [J]. *Geochim Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 1605 - 1606.
- [14] Simons E L, Orlick C A, Vaughan P A. A study of the solubility limits at 35 °in the system NaBr-NaCl[J]. *J. Am. Geol. Soc.*, 1952, 74: 5264 - 5266.
- [15] Siemmn M G, Schramm M. Thermodynamic modelling of the Br partition between aqueous solutions and halite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(10): 1681 - 1693.
- [16] Bloch M R, Schnerb J. On the Cl / Br ratio and the distribution of Br ions in liquids and solids during evaporation of bromide - containing chloride solutions[J]. *Bull. Res. Council Isr.*, 1953: 151 - 158.
- [17] Herrmann A G. Bromine distribution coefficients for halite precipitated from Modern Sea Water under natural conditions [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1972, 37: 249 - 252.
- [18] Herrmann A G, Knake D, Schneider J, Peters H. Geochemistry of modern Seawater and Brines from Salt pans: Main components and bromine distribution[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1973, 40: 1 - 24.
- [19] Herrmann A G. Bromide distribution between halite and NaCl - saturated seawater[J]. *Chem. Geol.*, 1980, 28: 171 - 177.
- [20] Herut B, Gavrieli I, Halicz L. Coprecipitation of trace and minor elements in modern authigenic halites from the hypersaline Dead Sea brine[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 1587 - 1598.
- [21] Kostenko I F. Partitioning of Bromine between Brine and Halite[J]. *Geochemistry International*, 1974: 765 - 766.
- [22] McCaffrey M A, Lazar B, Holland H D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1987, 57: 928 - 937.
- [23] В И Вориселков著. 王勋第译. 西伯利亚地台南部下寒武统钾盐沉积中的溴分布特征[J]. *国外地质(成都)*, 1990, (3): 77 - 82.
В И Вориселков, Translated by Wang Xundi. Distribution and geochemistry of bromine in lower Cambrian potash deposits of Siberian platform [J]. *Overseas Geology*, 1990, (3): 77 - 82. (in Chinese with English abstract)
- [24] Puchelt H, Lutz F, Schoch H. Verteilung von Bromid zwischen Lö sungen und chloridischen Salzmineralen[J]. *Naturwissenschaften*, 1972, 59, 34 - 35.
- [25] Kühn R. Combined evaluation of Br- and Rb-contents for the genetic characterization of carnallites and sylvite rocks[D]. *Geology of saline deposits. Pro. Hanover Symp.*, 1968: 77 - 89.
- [26] Braitsch O, Herrmann A G. Zur Bromverteilung in salinaren Salzsystemen bei 25 °C[J]. *Naturwissenschaften*, 1962, 49, 346.
- [27] Braitsch O, Herrmann A G. Zur Geochemie des Broms in salinaren Teil : Die Bildungstemperaturen primrer Sylvir und Carnallit- Gesteine [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28: 1081 - 1109.
- [28] Siemmn M G, Schramm M. Henry 's and non- Henry 's law behavior of Br in simple marine systems[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66(8): 1387 - 1399.
- [29] Tollert H. Die kinetische und station ? re Bestimmung von Lö sungsgleichgewichten leichtlö slicher Salze und deren thermodynamische Grundlagen zur Deutung des metastabilen Sättigungszustandes mit Hilfe der Hydratationsenthalpien [J]. *Zeitung Physikalische Chemie Neue Folge*, 1956, 6: 242 - 260.
- [30] Siemmn M G. Extensive and rapid changes in seawater chemistry during the Phanerozoic: Evidence from Br contents in basal halite[J]. *Terra Nova*, 2003, 15(4): 243 - 248.
- [31] Pitzer K S, Kim J J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes[J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96: 5701.
- [32] Guggenheim E A. The theoretical basis of Raoult's law[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 151 - 159.
- [33] Thompson J B, Waldbaum D R. Analysis of the two-phase region halite-sylvite in the system NaCl- KCl[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33: 671 - 690.
- [34] Saxena S K. Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions[J]. *Minerals, Rocks and Inorganic Materials*, 1973, 8: 188.
- [35] Helgeson H C, Brown T H, Nigrini A, Jones T A. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, 34: 569 - 592.
- [36] 博歇特 H, 缪尔 R O 著. 袁见齐, 等译. 盐类矿床——蒸发岩成因、变质和变形[M]. 北京: 地质出版社, 1976.
Borchert H, Muir R O. Translated by Yuan Jianqi, *et al*. Salt deposit - The origin, metamorphism and deformation of evaporites[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1976. (in Chinese)
- [37] 许效松, 吴嘉陵. 云南勐野井钾盐矿床特征——微量元素地球化学及成因探讨[J]. *中国地质科学院院报*, 1983, 5(1): 17 - 38.
Xu Xiaosong, Wu Jialing. Potash deposits in Mengyejing, Yunnan—A study of certain characteristics, geochemistry of trace elements and genesis of the deposits[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1983, 5(1): 17 - 38. (in Chinese with English abstract)
- [38] 吴必豪, 渠洁瑜, 王弼力, 黄良汉, 祁佐明. 湖北 Q 凹陷第三纪含盐系 Br、Rb、B、Li 的地球化学研究[J]. *矿床地质*, 1983, 2(1): 76 - 86.
Wu Bihao, Qu jieyu, Wang Mili, Huang Lianghan, Qi Zuoming. Geochemistry of Br、Rb、B and Li in the tertiary saline formation of basin Q, Hubei province[J]. *Mineral Deposits*, 1983, 2(1): 76 - 86. (in Chinese with English abstract)
- [39] 陈郁华. 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*, 1983, (4): 379 - 390.
Chen Yuhua. Sequence of salt separation and regularity of some trace elements distribution during isothermal evapora-

- tion(25) of the Huanghai sea water[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1983, (4): 379 - 390. (in Chinese with English abstract)
- [40] 谭红兵,马万栋,马海州,张西营,曹成东. 塔里木盆地西部古盐矿点卤水化学特征与找钾研究[J]. *地球化学*, 2004, 33(2): 152 - 158.
- Tan Hongbing, Ma Wandong, Ma Haizhou, Zhang Xiyong, Cao Chengdong. Hydrochemical characteristics of brines and application to locating potassium in western Tarim basin[J]. *Geochimica*, 2004, 33(2): 152 - 158. (in Chinese with English abstract)
- [41] 谭红兵,马海州,马万栋,董亚萍,张西营,许建新. 塔里木盆地西部古岩盐地质地球化学特征与成钾条件分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(3): 194 - 199.
- Tan Hongbing, Ma Haizhou, Ma Wandong, Dong Yaping, Zhang Xiyong, Xu Jianxin. Research on geological and geochemical characteristics of Paleo-Salt rock and its potash ore formation in western Tarim Basin [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(3): 194 - 199. (in Chinese with English abstract)
- [42] Wardlaw N C. Carnallite-sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie evaporite formation, Saskatchewan [J]. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1967, 79: 1273 - 94.
- [43] Kühn R. Rubidium als geochemisches leitelement bei der lagerstättenkundlichen charakterisierung von carnalliten und nat ülichen salzlö sung[J]. *N. Jb. Miner., Mh.*, 1963: 107 - 115.
- [44] Rubey W W. Geologic history of seawater[J]. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1951, 62: 1111 - 1148.
- [45] Holland H D. The Chemical evolution of the atmosphere and oceans[M]. Princeton University Press Princeton, 1984.
- [46] Hardie L A. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y. [J]. *Geology*, 1996, 24: 279 - 283.
- [47] Holland H D, Horita J, Seyfried W E. On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites[J]. *Geology*, 1996, 24: 993 - 996.
- [48] Spencer R J, Hardie L A. Control of seawater composition by mixing of river waters and mid-ocean ridge hydrothermal brines[A]. Spencer R J, Chou I M. Fluid-mineral interaction: A tribute to H. P. Eugster[M]. *Geochemical Society Special Publication*, 1990, 19: 409 - 419.
- [49] Horita J, Friedman T J, Lazar B, Holland H D. The composition of Permian Seawater[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 417 - 432.
- [50] Das N, Horita J, Holland H D. Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implication for Late Silurian seawater and origin of sedimentary brines[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 319 - 327.
- [51] 郭远生, 吴军, 朱延渐, 严城民, 赵劲, 陈文. 老挝万象钾盐地质[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2005.
- Guo Yuansheng, Wu Jun, Zhu Yanjian, Yan chengmin, Zhao Jin, Chen Wen. The potash geology in Vientiane of Laos [M]. Kunming: Yunnan Scientific Technology Press, 2005. (in Chinese with English abstract)
- [52] 曲一华, 袁品泉, 帅开业, 张瑛, 蔡克勤, 陈朝德, 贾疏源. 兰坪-思茅盆地钾盐成矿规律及预测[M]. 北京: 地质出版社, 1998.
- Qu Yihua, Yuan Pinquan, Shuai Kaiye, Zhang Ying, Cai Keqin, Chen Chaode, Jia Shuyuan. Potash-forming rules and prospect of lower Tertiary in Lanping-Simao basin, Yunnan [M]. Beijing: Geology Press, 1998. (in Chinese with English abstract)
- [53] 李景春, 徐庆国, 庞庆帮. 老挝人民共和国地质矿产概况[J]. *贵金属地质*, 2000, 9(4): 235 - 239.
- Li Jingchun, Xu Qingguo, Pang Qingbang. The outline of geology and mineral resources of The Laos [J]. *Journal of Precious Metallic Geology*, 2000, 9(4): 235 - 239. (in Chinese with English abstract)
- [54] 严城民, 朱延浙, 吴军, 冯明刚. 老挝万象地区基础地质调研的主要进展[J]. *地球学报*, 2006, 27(1): 81 - 84.
- Yan Chengmin, Zhu Yanzhe, Wu Jun, Feng Minggang. The main advances in the fundamental geological investigation of vientiane area, Laos [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2006, 27(1): 81 - 84. (in Chinese with English abstract)
- [55] 曲一华. 兰坪-思茅盆地与泰国呵叻盆地含钾卤水同源性研究—兼论该区找钾有利层位和地区[J]. *化工矿产地质*, 1997, 19(2): 81 - 85.
- Qu Yihua. On affinity of potassium bearing brine in Lanping-Simao Basin, China to that in Ale basin, Thailand, and location of target areas for potassium hunting in former basin [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 1997, 19(2): 81 - 85. (in Chinese with English abstract)
- [56] Hite R J, Japakeset T. Potash deposits of the Khorat Plateau, Thailand and Laos [J]. *Economic Geology*, 1979, 74: 448 - 458.
- [57] 张建林. 中国-老挝古近纪钾盐矿对比[J]. *云南地质*, 2006, 25(3): 309 - 316.
- Zhang Jianlin. Correlation between palaeogene K-salt deposits of China and Laos [J]. *Yunnan Geology*, 2006, 25(3): 309 - 316. (in Chinese with English abstract)