

中国钾盐工业概览

上海钾盐工程技术研究中心 编

主 编 魏成广

副主编 亓昭英 孙世庆 徐解平

上海交通大学出版社

《中国钾盐工业概览》编委会

主 编 魏成广

副 主 编 亓昭英 孙世庆 徐解平

委 员 (按姓氏笔划画为序)

孔贵祥 王 莹 王礼龙 牛自得 邢立谦

刘 斌 刘长有 刘华军 陈 丽 陈迪荣

汪 玲 陆元丽 沈建华 张宝全 尚建壮

范胜华 胡 敏 赵 晨 聂治平 袁俊生

黄志杰 蒋荣久 廖春光

技术顾问 (按姓氏笔画为序)

于明亮 马金元 王孝峰 石 林 厉明川

刘建明 何勇峰 余荣华 张 罡 张卫峰

范会浩 程芳琴 鲍荣华

序

钾盐工业是无机盐工业的一个重要门类。钾盐不仅是化学工业的基础原料,更是农作物生长所必需的三大主要肥料之一。钾盐能提高农作物的产量,改善产品的质量,在实现我国农业现代化的进程中具有极为重要的意义。因此,大力发展钾盐工业,充分满足农业对钾肥的需要,是我国钾盐工业行业的当务之急。

地壳中的钾化学元素极为丰富,但绝大部分为难溶性固态含钾矿物,在目前的技术经济条件下难以大规模开发利用,因而现时所利用的钾资源主要来自可溶性的钾盐矿床。我国的可溶性钾盐资源十分贫乏,只占世界钾盐总储量的4%。建国以来,我国政府一直把钾盐资源的找矿、选矿、采矿作为国家的重点建设项目。多年来,我国的科技工作者对钾盐矿床的地质特征、矿床特点、成矿条件等进行了深入研究,获得了多项重大发现与认识,为钾盐矿床的设计勘探、开采、加工方案奠定了扎实的理论基础,我国的钾盐资源开发正沿着科学、环保、可持续发展的方向健康发展。迄今为止,我国已探明柴达木盆地、准喀尔盆地、四川盆地等蕴藏着可供开采的可溶性钾资源,拥有青海盐湖工业集团有限公司和国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司两个年生产能力超过200万吨的大型生产基地。

为集中辛勤耕耘在我国钾盐资源勘探、科研开发与生产战线上广大专家、学者的智慧结晶,将他们的成果系统总结,上海钾盐工程技术研究中心编著了《中国钾盐工业概览》一书,由上海交通大学出版社正式出版、发行,实在是一件对钾盐工业健康发展具有重要意义的善举。希望本书能对钾盐产业的发展起到重要的指导作用,为从事钾盐产、学、研工作的各方人士提供参考依据。

衷心祝愿我国奋战在钾盐战线的英雄们取得新的成就!

中国石油和化学工业协会会长



2009年3月31日

前 言

由于我国目前可利用的可溶性钾资源相对贫乏,钾盐工业一直属于总产量偏小、进口依赖性比较大的一个行业,从产业总量来说是整个化学工业中的一个“小弟弟”。近十多年来,随着“钾”在农业、食品业、医药业及其他领域用量的迅猛增长,钾盐已成为渗透到国民经济各行各业的重要产业。从1958年在青海盐湖生产出第一袋氯化钾以来,我国的钾盐工业从资源、产品品种、生产企业、科研成果、生产技术及技术理论等方面都有了飞速的发展,已初步形成一个较独立的具有完全知识产权的系统行业。到目前为止,各类钾盐产品已发展到年产350多万吨(以氯化钾实物计),产品品种达到140多种。为了较系统地总结我国50年来钾盐工业的发展历程和现状,让行业内和关心钾盐行业发展的志士仁人了解我国钾盐工业的概况,应广大钾盐生产企业和工贸系统的要求,我们组织行业内相关专家和技术人员编写了中国钾盐行业第一部工具类书——《中国钾盐工业概览》。本书较全面、系统地反映了我国钾盐工业的基本情况,它的出版发行,可帮助行业内和外界了解中国钾盐工业的概况,是中国钾盐行业开创性的具有重要意义的工作。

本书共分为六章,内容包括中国可溶性钾盐矿物的形成和成钾远景;中国钾资源储量与分布现状;中国钾资源的开发利用现状;钾盐产品详介;含钾水盐体系相图实验研究;含钾水盐体系相图分析与应用。书末的附录介绍了有关样品检测的标准和方法。参加本书编撰工作的有国内具有几十年教学、科研、设计、生产经验的专家、教授、高级工程师、工程师近30人。其中第一章、第二章主要由魏成广、亓昭英、孙世庆编写;第三章主要由魏成广、张宝权、袁俊生、邢立谦、张军华和亓昭英编写;第四章主要由亓昭英、范胜华、汪玲、陈丽、陆元丽、刘长有、廖春光、尚建壮、刘斌、胡敏、黄志杰等编写;第五章、第六章主要由孙世庆和亓昭英编写,附录主要由蒋荣久编写。

本书编写时参阅了袁见齐、钱自强、王弭力、刘成林等国内外学者上万篇文献和许多专著(主要的详见参考文献),且力求在内容上做到资料丰富、翔实、准确。但由于编者水平有限,加上时间、人力、精力非常有限,致使本书尚存在不足之处,恳请各位专家同仁和读者多提出宝贵意见。

本书可供在钾盐资源勘探、开发、生产、贸易系统工作的科研人员、管理人员和经营人员参考。

中国石油和化学工业协会会长李勇武先生特为本书写了序,同时在本书编撰和出版过程中,得到王孝峰、程芳琴等同志的大力支持,在此表示诚挚的感谢!同时也对为本书提出建议和意见的老师和同仁表示真诚的谢意。

编 者

2009年3月20日

目 录

第一章 中国可溶性钾盐矿物的形成和成钾远景	1
第一节 我国找钾历史回顾	1
第二节 钾盐矿床的形成条件	2
一、钾盐类矿床的物质来源	2
二、盐类盆地的古地理条件	5
三、钾盐盆地的形成	6
四、钾盐矿床物质成分的变化	8
五、气候条件	9
第三节 钾盐矿床的找矿方法	10
一、地质找矿方法	10
二、地球物理找矿方法	11
三、地球化学找矿方法	12
四、钻探找矿方法	12
第四节 中国主要钾盐矿床的形成	13
一、青海察尔汗盐湖钾镁盐矿床的形成	13
二、罗布泊钾盐资源的形成	18
三、柴达木盆地中盐湖钾盐矿床的形成与分布	25
四、四川盆地液态钾盐的形成	30
第五节 中国可溶性钾盐找矿远景	32
一、中国钾盐找矿远景与方向	32
二、中国蒸发岩盆地成钾前景分析	33
三、中国主要含盐盆地未发现钾盐资源的钾盐量预测	34
第二章 中国钾资源储量与分布现状	35
第一节 概述	35
第二节 中国可溶性钾资源	35
第三节 中国不溶性钾资源	46
第三章 中国钾资源的开发利用现状	50
第一节 可溶性钾资源的开发利用	50
一、青海柴达木盆地钾资源的开发利用	50
二、新疆罗布泊钾资源的开发利用	55
三、云南江城的固体矿钾资源的开发利用	56
四、海水钾的开发利用	57
第二节 不溶性钾资源的开发利用	64
一、火法溶炼工艺研究	64

二、湿法工艺研究	65
三、钾长石利用技术新突破	67
第三节 水泥窑灰钾的开发利用	68
第四节 秸秆钾的开发利用	69
一、秸秆产量	69
二、秸秆中钾素含量	69
三、从秸秆中提取钾的研究	69
四、秸秆提钾工艺路线	71
第五节 草木灰钾的开发利用	71
一、草木灰的积攒方法	72
二、草木灰的施用技术	72
三、施用草木灰的经济效益分析	72
四、土钾肥制作二法	72
五、草木灰提取碳酸钾	73
第四章 钾盐产品详介	74
第一节 钾盐产品树主构架	74
第二节 钾盐产品介绍	75
苯二甲酸氢钾	75
苯甲酸钾	75
丙酮酸钾	76
草酸钾	76
次氯酸钾	76
醋酸钾	77
醇醚磷酸单酯钾盐	77
大颗粒钾肥	78
单十二烷基磷酸钾	78
碘化钾	79
碘酸钾	81
碘酸钾晶体	83
二甲酸钾	84
氟锆酸钾	84
氟硅酸钾	86
氟化钾	87
氟化铝钾	88
氟化氢钾	89
六氟磷酸钾	90
氟铝酸钾	91
氟硼酸钾	91
氟钛酸钾	93
氟钽酸钾	94
腐植酸钾	95
腐殖酸钾(硝基)	97

目 录

W- 含氯全氟庚酸钾盐	97
N- 谷氨酸钾	97
改性高铁酸钾	98
甘草酸二钾	99
甘草酸三钾	100
高碘酸钾	100
高氯酸钾	101
高锰酸钾	104
高铁酸钾	107
锆氟酸钾	108
硅钾肥	108
铬酸钾	109
硅酸钾	109
硅酸钾钠	112
过硫酸钾	113
超氧化钾	115
过硫酸氢钾	115
甲酸钾	117
甲基硅醇钾	118
金属钾	118
钾钙肥	119
焦磷酸钾	120
焦锑酸钾	122
邻苯二甲酸氢钾	122
磷酸二氢钾	123
磷酸钾	127
磷酸氢二钾(DKP)	128
磷酸氢二钾	129
磷酸二氢钾晶体	130
硫代乙酸钾	130
硫化钾	131
硫氰化钾	132
硫酸铬钾	134
硫酸钾	135
硫酸钾复混肥(复合肥 + 混配肥)	142
硫酸钾铵	147
硫酸钾镁肥	147
硫酸铝钾	149
食品用无水硫酸铝钾	151
硫酸氢钾	151
氯铂酸钾	152
氯金酸钾	153
氯化钾	154

氯酸钾	160
酒石酸钾	162
酒石酸钾(四水)	163
酒石酸钠钾	164
酒石酸氢钾	164
酒石酸锑钾	166
锰酸钾	167
硼钾肥	167
硼氢化钾	167
硼酸钾	168
偏磷酸钾(KPO_3) $_n$ ——高效枸溶性复合肥料	169
焦亚硫酸钾, 偏亚硫酸钾	172
锡酸钾(三水)	172
氢氧化钾	174
氰化汞钾	185
氢化钾	186
氰化钾	186
氰化亚金钾	187
氰化亚铁钾	188
氰化银钾	190
氰酸钾	190
全氟烷基醚磺酸钾	191
全氟烷基醚羧酸钾盐	191
三聚磷酸钾	191
山梨酸钾	192
砷化钾	194
砷酸二氢钾	195
生物钾肥	195
叔丁醇钾	197
双氯酚酸钾	198
四苯硼钾	198
四草酸钾	199
酸性焦磷酸钾	199
钛酸钾晶须	200
过氧化钾	202
酞酰亚胺钾	202
碳酸钾	203
食品级碳酸钾	205
照相级碳酸钾	206
彩电级碳酸钾	206
碳酸氢钾	207
天门冬氨酸钾	208
铁氰化钾	209

锡酸钾	211
硝酸钾	211
硝酸磷钾(复合肥)	217
溴化钾	217
溴酸钾	220
亚硫酸钾	222
亚硫酸氢钾	222
亚砷酸钾	223
亚铁氰化钾	223
亚硝酸钾	224
硬脂酸钾	225
有机钾肥	226
月桂酸单、双磷酸酯钾盐	228
重草酸钾	228
重铬酸钾	228
第五章 含钾水盐体系相图实验研究	231
第一节 含钾水盐体系相平衡研究	231
一、五元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 25°C 的相平衡研究	231
二、五元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 在 25°C 的介稳相平衡研究	232
三、五元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 介稳相平衡研究	239
四、五元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+} // \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 易溶盐不饱和区内 多钙钾石膏析出区的实验研究	250
五、四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ $50^\circ\text{C}, 75^\circ\text{C}$ 的相平衡研究	253
六、四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 25°C 相平衡研究	255
七、四元交互体系 $\text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 在 30°C 相平衡研究	258
第二节 含钾卤水蒸发实验研究	263
一、东台吉乃尔盐湖卤水蒸发实验研究	263
二、西藏扎布耶盐湖卤水蒸发实验研究	270
三、东台吉乃尔盐湖卤水综合利用实验研究	279
第六章 含钾水盐体系相图分析与应用	283
第一节 含钾水盐体系相图在氯化钾生产工艺技术方面的应用	283
一、钾石盐生产氯化钾的相图应用与计算	283
二、人造光卤石生产氯化钾的相图应用与计算	286
三、察尔汗盐湖卤水反浮选——冷结晶法生产氯化钾相图分析	295
四、察尔汗盐湖卤水兑卤法生产氯化钾的相图应用	298
五、海盐苦卤提制氯化钾的相图应用	300
六、罗布泊含钾卤水制取钾盐的相图应用	308
第二节 含钾水盐体系相图在硫酸钾生产工艺技术方面的应用	311
一、芒硝和氯化钾制硫酸钾的相图应用与计算	311
二、硫酸钠型卤水真空制盐联产硫酸钾的相图应用计算	324
三、海盐苦卤法提取硫酸钾的相图应用	328

四、硫酸钠镁复盐与氯化钾制取硫酸钾相图分析	334
五、钾镁矾与氯化钾制取硫酸钾相图分析	347
六、硝酸钾和芒硝制取硫酸钾的相图分析	351
七、硫酸铵与氯化钾制硫酸钾相图分析	351
八、硫酸钙和氯化钾制硫酸钾相图分析与应用	352
九、氯化钾与硫酸液相转化生产硫酸钾工艺相图分析	354
第三节 含钾水盐体系相图在硝酸钾生产工艺技术方面的应用	356
一、硝酸钠和氯化钾制取硝酸钾相图分析	356
二、硝酸铵和氯化钾制取硝酸钾相图分析	358
三、罗布泊含硝酸钾的固体及液体矿资源制取硝酸钾相图分析	362
四、铬酸酐与硝酸钾联产清洁工艺相图分析	371
第四节 含钾水盐相图在硫酸钾镁肥生产工艺技术方面的应用	374
附录	377
第一节 密度、相互密度测定通则(GB4472-84)	377
第二节 白度的测定(GB/T13025.2)	383
第三节 粒度的测定	384
第四节 钾离子含量的测定	385
第五节 钙和镁离子的测定(GB/T13025.6)	386
第六节 硫酸根离子的测定(GB/T13025.8)	390
第七节 氯离子的测定(GB/T13025.5)	394
第八节 游离离子酸度的测定——容量法(ZB/TG21006-89)	398
第九节 碱度测定——容量法(ZB/TG21006)	399
第十节 化工产品中水分含量测定的通用方法——重量法(GB6284)	400
参考文献	402

第一章 中国可溶性钾盐矿物的形成和成钾远景

第一节 我国找钾历史回顾

1955~1956年,青海省交通厅公路局在修筑敦格公路穿越柴达木盆地时,发现了著名于世的察尔汗干盐钾。

1957年,中科院盐湖调查队奉命赴青海察尔汗考察,考察队员郑绵平和高仕扬在察尔汗卤坑中发现和鉴定出了含钾光卤石矿物以及原生盐湖沉积光卤石钾盐层,从此揭开了中国钾盐从无到有的历史。

1961年,袁见齐先生先后发表了《中国内陆盐湖钾盐沉积的若干问题》、《略谈我国钾肥资源的找矿方向和找矿方法》等文章。他从中国发现陆相盐湖钾矿实际出发,结合世界成钾规律,阐述了泻湖相钾盐矿床、陆相钾盐矿床的找矿方向及可能,指出找钾应该海陆并举,不宜全部排斥陆相成钾的可能性等等。

1965~1976年,盐湖地球化学开拓者张彭熹先生及其同事完成了柴达木盆地众多盐湖考察,除重点的察尔汗及达布逊外,还有大小柴旦湖、大小别勒湖、涩聂湖、尕斯库勒湖、苏干湖、昆特依和马海等盐湖,同时鉴定了大浪滩钾盐矿岩芯。张彭熹先生及其同事进行的早期盐湖地质考察,为我国钾肥生产基地建设及未来盐湖硼、锂盐化工大型企业的建设,提供了详细资料和科学依据。为了提高钾肥的自给率,国家计委于1975年决定开发青海察尔汗盐湖,建议一期工程年产钾肥20万t,二期为80万t,表明中国政府及工程科学等专家对开发和生产钾肥的重视。

1978年,全国科学技术大会召开,迎来了科学的春天,中国钾盐工作有了长足发展。1980年,袁见齐先生发表《钾盐矿床成矿理论研究的若干问题》,首次提出“高山深盆”陆相成盐成钾模式概念,到1983年完善了该理论,发表了著名的《高山深盆的成盐环境——一种新的成盐模式剖析》,充实了陆相成盐成钾学说。

1984年,在青海西宁召开了全国盐类沉积学术会议。这是一次全国找钾工作的检阅和动员会议,为了迅速改变中国严重缺钾状况,“七五”计划地矿部在柴达木盆地西部和北部开展了第三系和第四系第二轮钾盐普查,基本查明盆地钾资源及成因,普查昆特依、马海及大浪滩等大中型盐湖钾矿床D级KCl储量约2亿t左右,实现中国钾矿储量翻一番目标。

中国盐湖及盐湖钾盐综合考察和理论研究在中科院盐湖所张彭熹先生领导下取得了丰硕成果。张老多次组织领导和参加全国盐湖资源地质考察,证实青海柴达木盆地蕴藏着大量盐湖钾资源,总结出中国盐湖具有多、大、富、全等特色,代表作有《柴达木盆地盐湖》、《西藏盐湖》等,建立了现代盐湖成盐成钾演化实验研究室,完善大陆成钾的理论体系,解决了百余年来钾盐矿成因理论界对形成缺失 MgSO_4 盐的“异常”钾盐蒸发岩成因问题的争论,认为柴达木盆地众多盐湖不是残留湖,而是冰后期在更新世干盐湖基础上发育的新生溶蚀湖,指出察尔汗盐湖是由1份深断上升 CaCl_2 型水和40份河水配比混合演化形成的缺失 MgSO_4 盐的“异常”钾盐蒸发岩。该成果完善了现代盐湖钾盐形成模式,发展了大陆成钾理论,引起了美国、俄国和日本等国学者的关注和广为引用。

国外钾盐矿床研究表明,巨型钾盐矿床都产于寒武、泥盆、志留、二叠、侏罗、第三纪等海相碳酸盐岩系中。我国三十余年的探盐找钾工作也证实在陆相中新生代沉积盆地中找到大型固体钾盐矿床的可能性不大,于是,以袁见齐教授为代表的盐矿地质专家及时地提出寻找钾盐工作的重点应转移到海相成因的大型沉积盆地的主张。迄今为止,我国已经发现海相含盐地层有四川震旦系、寒武系和三叠系,陕北奥陶系,新

疆寒武系和石炭系。借鉴国外成钾盆地构造和岩相古地理研究经验,应大力开展成盐盆地基底构造和岩相古地理的深入研究,进一步划分次一级的可能成钾盆地。这些成钾盆地或者是水下隆起围限,或者是礁堤带的围限,或者是深大断裂的围限,总之,成钾必须要有一个封闭半封闭的环境。就我国已发现的海相含盐地层而论,魏东岩(1999)认为,新疆寒武系和陕北奥陶系应作为找钾的重点层位,当需进一步深入工作。此外,要特别重视富钾卤水的寻找。我国在川东北和成都西部三叠系中,在沙市第三系,特别是在青海西部柴达木盆地第四系盐湖中,都发现了深部或浅层地下含钾卤水。最近,在罗布泊罗北凹地发现了含钾的浅部潜卤水。

富钾卤水易开发利用且数量大、分布广,具有重要的经济意义。含钾卤水在我国潜力很大,因此,我们不但需要在海相含盐地层中,而且在中新生代成盐盆地中,在新疆、内蒙沙漠地带,及时进行航空 γ 能谱、磁力测量和开展遥感找矿工作,并配合油气勘探来进行。

1995到1999年,由中国地质科学院矿床所牵头,新疆地矿局第三地质大队及地矿部遥感中心参加,“九五”国家项目课题组在罗北凹地发现了大型卤水钾矿,这是科学家预见的结果。按已控制面积、矿层厚度和平均品位计算,罗北凹地钾矿床已揭示的卤水KCl地质储量超过了215亿t,达到大或特大型规模。目前仅发现潜卤水型和深部承压卤水型液态钾矿,尚未发现有价值的固体钾盐。此外,首次发现卤水钾矿床储藏于钙芒硝岩中,属一种新类型钾盐矿床;继而在罗北凹地外围又发现四个中型钾盐矿床。钾盐成矿理论方面,提出和完善了“高山深盆迁移论”、“两段式成钾论”及“含水墙成钾”模式理论等,这些成矿认识,指导了罗布泊盐湖钾盐大规模勘查和扩大找矿工作[王春宁,盐湖研究,2007(3)]。

第二节 钾盐矿床的形成条件

与其他盐类矿产的形成相比较,钾盐矿床的形成需要更为苛刻的地质条件,主要表现在为物源条件、地质构造条件、盐相古地理条件和气候条件等。在造山运动末期,地壳抬升,海水后退,气候干旱,利于钾盐矿床形成。干旱气候带的形成受地形、地貌控制也很明显。袁见齐教授提出盐类矿床形成于“高山深盆”的假说,总结了这方面的问题:在裂谷2地堑带上,由于强烈的断陷活动,形成中间低凹,四周突高的盆地地形地貌,在地形高差达数千米时,盆内由于四周高山阻挡了季风的吹送,于是形成盆地内极端的干旱气候,利于盐类的沉积,红海盆地、柴达木盆地及塔里木盆地中的钾盐矿床等都是很好的例子。

100多年来,几代钾盐矿床地质专家的基本观点是:①盐类矿床是由海水或内陆盐湖蒸发沉积而成的。以海水为物质来源的盐类矿床,规模巨大,可能形成钾盐矿床。内陆盐类沉积中含钾极少,不形成工业钾盐矿床。②钾盐矿床形成于干旱气候地带,位于当时地球纬度 $15^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 之间。③钾盐矿床形成于泻湖海湾或内陆海中,它们和大洋之间有一个浅而狭的通道,海水可以源源不绝地流入,而已经浓缩了的卤水则不能流出。④盆地在成盐时期持续缓慢下降,接受了几百米厚的盐类沉积(同沉积拗陷)。⑤钾盐形成于盐类沉积的晚期,它只占原始盐盆地的一小部分。

根据以上观点,钾盐矿床基本形成条件为:①在地质历史中,从寒武纪起几乎每一个地质时代(纪)都可以形成盐类沉积,而钾盐的成矿时代,则主要为泥盆纪、二叠纪和第三纪,其次为寒武纪、三叠纪和侏罗纪。②钾盐矿床都形成于海退岩层中,产在咸化泻湖相沉积中,主要岩相为石灰岩-白云岩-泥灰岩相或红色碎屑岩系中。③钾盐矿床都形成于比较稳定的沉降地区,即地台上的台向斜和山前拗陷带中。

一、钾盐类矿床的物质来源

盐类矿床的物质来源,历史上有两种观点:第一种是盐类物质来源于海水——海相盐类矿床(沙洲说);第二种是来源于内陆盆地——陆相盐类矿床(沙漠说)。这两种学说都有事实根据,但都不完善,有待进一步研究(袁见齐,1982,1988)。

1. 海相盐类矿床

100多年以前,专家根据已知的盐类矿床的地质资料,欧洲地质专家肯定了地质时代中盐类沉积的成分和现代海水中盐类成分的相似性,根据现代海边泻湖海湾中正在沉积的盐类情况,通过实验提出了沙洲说。沙洲说认为,盐类矿床(包括钾盐矿床)是海水中的盐类在泻湖、海湾中蒸发沉积而形成的。泻湖、海湾和大海之间有沙洲把它们隔开,最初沙洲比较低,当泻湖中的水被蒸发浓缩而水面降低时,海水就流进来予以补给,使得泻湖中的水含盐量不断增高,直到各种盐类按溶解度大小,先后沉积下来,形成石膏、石盐、钾盐等各种矿床(见图1-1)。现在世界上有几个泻湖、海湾可以作为实例,其中里海东岸的卡拉布加兹是最好的例子。

沙洲说的成盐机理,还有许多不清楚的地方,现代成盐泻湖的规模也和古代盐类矿床不能相比,盐类矿床物质成分的复杂性,也不易解释。但世界上大多数大型钾盐矿床,确有各种证据说明它们是海水蒸发形成的,特别是盐类矿床的物质成分及其沉积顺序和海水蒸发试验基本一致,这些盐层产生在泻湖相的石灰岩-白云岩-泥灰岩相中,而且其中还找到了海相化石。对许多大型钾盐盆地的古地理研究也证明,这些地方曾经是大规模的海湾或和大洋相通的内陆海,如北欧的镁灰统盆地,苏联的乌拉尔西坡和里海低地的下二叠系盆地、美国第拉瓦尔的上二叠系盆地、加拿大大草原的泥盆系盆地都是这样。应当承认,这些巨大的钾盐矿床是以海水为物质来源的。

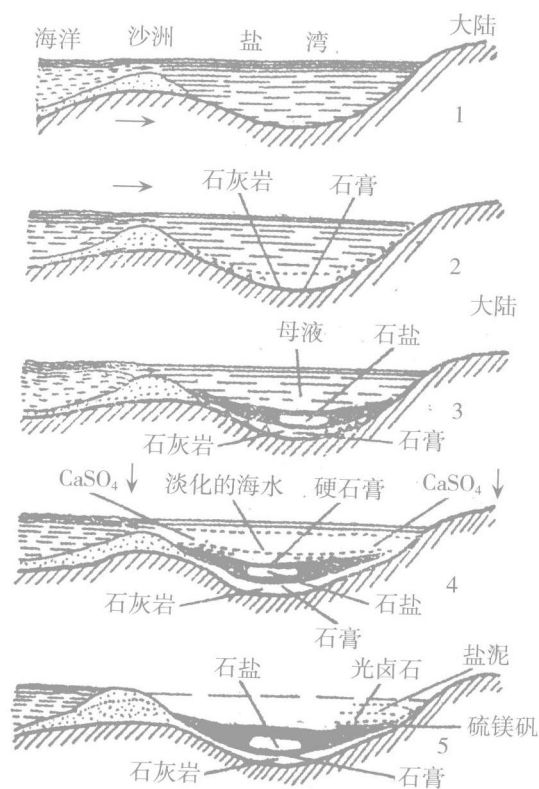


图 1-1 海相盐类沉积示意图

1—在海边隆起区形成了沙洲及盐湾;2—由于海水蒸发,在盐湾中有碳酸盐及石膏的沉积;3—蒸发更强烈,有石盐的沉积,其上有母液;4—由于海水渗入,使母液淡化,在石盐上覆有硬石膏的沉积;5—地盘稍上升,沙洲出露海面,盐湾变为泻湖,从母液中逐渐沉积硫镁矾、光卤石等钾盐矿物,其上被盐泥层所覆盖

海水中盐类的组分,在地质时代中并没有显著变化,但为什么盐类矿床中硬石膏含量有这样大的差别呢?为什么钾盐矿床的物质成分有氯化物型(无硫酸盐型)和硫酸盐型的差别呢?

前苏联地质专家提出了卤水变质假说,认为地质历史时代中形成盐类矿床的原始海水,其含盐成分和现代海水是一致的,只是由于陆源地表水的流入,使海水中的 SO_4^{2-} 在海水浓缩的早期就成为石膏而沉淀下来,而海水中缺乏 SO_4^{2-} 时,到钾盐沉淀时就只能形成氯化物矿物,成为无硫酸盐型钾盐矿床。如变质程度很低,或者由于陆地水带入 SO_4^{2-} 很多,增加了海水中 SO_4^{2-} 的含量,发生了“逆变质作用”,沉淀了各种硫酸盐钾矿物,成为硫酸盐型钾盐矿床。这就是现在所看到的钾盐矿床物质成分不同的基本原因。西欧的地质专家不同意卤水变质假说,有人指出陆地水带来的钙只能沉积为 CaCO_3 ,不会减少海水中 SO_4^{2-} 的含量。还有人指出,海水中 SO_4^{2-} 的减少只能是生物脱硫作用(像油田水那样)的结果,形成的是 H_2S ,不能形成石膏沉积。这种争论一时还难以定论,但钾盐矿床的成矿物质主要来源于海水却是大家共同的观点。

在海水中钾含量只是钠含量的1/30,以海水为来源的盐类沉积中,钾盐的量远远小于石盐。而钾盐的沉积晚于石盐,如盆地内蒸发沉积作用因某种原因而中止,也可能减少甚至完全缺乏钾盐沉积。因此,钾盐矿床的规模总要比石盐小得多,甚至于不能形成工业钾盐矿床。

2. 陆相盐类矿床

现代大陆上有许多闭流盆地,它们与海洋没有联系,但是这些盆地接受了陆上各种盐类物质,致使水中含盐量不断增高,气候干旱,淡水湖将发展成为咸水湖,达到饱和时就开始沉淀成为自析盐湖,最后固体盐类填满了盐湖而成为干盐湖。在沙漠地带能看到各种发展阶段的盐湖,地质时代里的盐类矿床就是这样形成的。这是沙漠说的基本观点。内陆盐湖中的盐类物质来源是多种多样的,形成的盐类矿床的物质成分很不一致。

(1) 风化盐。一般内陆盐湖中的盐类物质,主要是其汇水区域里岩石的风化产物。如果这里出露的是结晶岩(包括岩浆岩和变质岩),钾、钠、钙、镁的重碳酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氯化物被带入湖中去。这些物质的溶解度不同,碳酸盐沉淀最早,其次为硫酸盐,氯化物则留在水中 longest。因此,水中的盐类成分总是按照碳酸盐→硫酸盐→氯化物这个方向演变。在阳离子方面则钙、镁形成碳酸盐而较早沉积,钠和钾留在水中。但是钾比较容易被植物所吸收或被粘土所吸附,所以内陆盐湖水中的钾含量远远少于钠的含量,钠、钾比值常小于1:100,比海水小得多。这就是内陆盐湖中不易形成钾盐矿床的根本原因。

如盐湖的汇水区域里出露的是海相沉积岩,其中包含着原始海水中的盐类,叫做因盐。这种岩石风化后,因盐被释放,流入湖里,它的成分基本上和海水一致。和结晶岩的风化盐相比,氯化物可能多些,但钾的损失仍然很大,钾钠比不会很高,也不利于形成钾盐矿床。

(2) 再溶盐。再溶盐是较老地层中的盐类物质被溶解后进入内陆盐湖的。再溶盐的成分中,易溶盐类的含量要比原来盐里更多一些,因此含钾可能比较丰富。前苏联因杰尔盐湖水中的盐是从因杰尔盐丘溶解而来的,其中含钾和溴远比原来的固体盐多。我国柴达木的一个洼地,其四周的第三系盐层中,没有见到钾盐矿物,而从这些盐层中溶解出来的卤水,积聚在洼地中,含钾就很富,从中沉淀出几种钾盐矿物。这些都说明:以再溶盐为主要来源的内陆盐湖中,含钾量比较高,沉淀钾盐的可能性也比较大。柴达木盆地现代盐湖水中的盐,至少有一部分是从第三系盐层溶解而来的。这可能就是形成达布逊现代光卤石矿床的原因之一。我国东部的中生代红色盆地中也有类似情况,第三系盐层中的盐有一部分是白垩系盐层的再溶盐,这也可能是形成钾盐矿床的有利条件。

(3) 岩浆活动。岩浆喷出物质中含有各种盐类。埃塞俄比亚的第四纪钾盐,也曾被认为和火山活动有关。近年来发现的红海中热液泉水,也说明水中的盐类可能部分是热液的来源。苏联中亚细亚的钾盐矿床中,也有人认为有热液活动现象。我国柴达木盆地的温泉是盐湖中硼的来源。长江中下游火山岩系中有许多石膏,其来源也和火山活动有关。岩浆中含钾比较富,因此直接从岩浆供给的盐类特质中,钾钠比值就会比一般内陆湖水为高,这就有利于钾盐矿床的形成。我国东部中生代红色盆地中,广泛地发现了岩浆活动,它和盐类物质的富集有什么关系,还有待于进一步研究。

(4) 深层卤水。从地下深处补给盐湖的,还可能有沉积成因的深层卤水。死海提供了这样的例子。死海海水的盐度很高,其中含钾量也高,所以以色列利用巴勒斯坦地区的死海海水生产钾肥。死海的盐类物质来源,还是一个争论的问题,其中一个可能性是沿着大断裂上升的深层卤水,有人认为是从寒武系含盐地层中来的。我国东部的中新世红色盆地有许多和深断裂有关,它和盆地盐类物质的关系,也还不很清楚。

总之,内陆盐湖中的盐类物质成分比较复杂,各盐湖情况很不一致。其中可以形成天然碱矿床、石膏矿床、石盐矿床或芒硝矿床。一般是含钾比较少,不利于形成钾盐矿床。但是如果这些盆地的物质来源是再溶盐、活动岩浆或深层卤水,含钾可能比海水中还要多,这有利于形成钾盐矿床。

二、盐类盆地的古地理条件

1. 盆地的发展特点

盐类物质是盆地发展后期才沉淀的,这时候水面逐渐缩小,所以沉积较晚的盐类一般都比沉积较早的盐类小些。石膏、硬石膏所占的面积最大,常达几十万平方公里或更大,其沉积时间为几十万年,这个范围叫预备盆地。石盐沉积面积较小可达几万平方公里,沉积时间为几千年或几万年,这种盆地叫做石盐盆地。钾盐沉积面积更小,一般是几百平方公里,有的大到几千平方公里或小到几十公顷,沉积时间为几百年或几千年,这样的盆地叫做钾盐盆地。钾盐盆地的面积常只占石盐盆地的几十分之一,最大的也不过五分之一(如上卡姆矿床)。如盐类沉积过程中盆地地形没有变化,则钾盐盆地就位于石盐盆地之中,石盐盆地又位于预备盆地之中。如成盐过程中盆地地形发生变化,则三种盆地的位置关系就比较复杂,它们可能不相重叠,石盐盆地可以超出预备盆地之外,钾盐盆地也可能在石盐盆地之外,如图 1-2 所示。

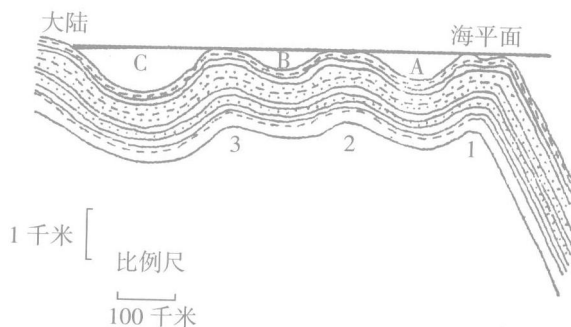


图 1-2 多级海盆说示意剖面图

A, B, C 为各级预备海盆; 1, 2, 3 为隆起区

沙洲说还认为盐盆地不是一个简单的与大海直接相连的盆地,而是由两个或几个盆地所组成(多级海盆说,见图 1-2)的。海水先进入前盆地(离海近的盆地),然后依次流入后面的盆地,海水中的盐分就愈来愈高。在前盆地中如只沉淀石膏,则后面的盆地中就可能沉淀石盐甚至钾盐。这样的前盆地也叫做中间盆地,也就是成盐的预备盆地。例如第三纪的巴黎盆地就是一个预备盆地,海水先流到这里,沉淀了石膏,然后流到后面的莱因地地槽中,形成阿尔萨斯的石盐和钾盐矿床。内陆盆地中也有类似情况,在一个大盆地中还有若干深浅不等的局部小盆地。这些小盆地中的卤水不断地互相补给,浅的小盆地中只沉积石膏,而深的小盆地中则沉积了石盐甚至钾盐。这种情况在我国一些内陆盆地中是不难找到例证的。

2. 盆地的封闭状态

盆地必须是封闭或半封闭的,才有利于盐类的沉积。近年来对世界上巨大钾盐矿床古地理的研究,证明这种封闭是存在的。有专家认为现代红海和地中海所以没有盐类沉积,就是因为它们和大洋之间的分隔不好,以致高浓度的海水仍能从红海和地中海流出去。说明这种封闭的重要性。海边成盐盆地被封闭的原因很多,主要不是沙洲,而是构造运动或生物礁所形成的。这种分隔不仅存在于成盐盆地和大洋之间,也存在于盆地内部,把盆地分割成若干个较小的盆地,使其中某一部分具有更好的成盐条件。

内陆盆地本身是完全封闭的,但一个大盆地中往往有若干个小盆地。各个小盆地接受地表水和盐类物质的补给情况不同,它们中间有的起了预备盆地的作用,有的则是石盐盆地。这些盆地之间的分隔情况,决定了它们的成盐条件。所以对内陆盆地中各个小盆地之间的分隔情况,也必须了解。内陆盆地

中的分隔,主要是地壳运动产生的局部隆起和拗陷形成的,大量碎屑沉积物也能形成分隔。根据这样的认识,首先应集中力量在这种小盆地中寻找钾盐矿床。

3.成盐盆地的深度

根据盐类沉积中常见的波痕、泥裂、泥砾等浅水标志,研究盐类矿床成因的地质专家认为,盐类是浅水沉积的,当时的水深一般为几米到几十米,很少超过 100m。但是浅水沉积的假说也有严重的缺点。厚盐层常达几百米或者超过 1 000m,如果盐类是在浅水中沉积的,就必须假定盆地有同时期沉降运动;沉降幅度每年达几厘米,以补偿盐类沉积而保持一定的卤水深度,而使盐类继续沉积。近来有相当多的地质专家认为盐类沉积是深水沉积的,钾盐也不例外。特别是许多盐类矿床与石油共生,几百米厚的盐层下面有腐泥相沉积,而腐泥相沉积是还原条件下形成的,现在黑海中所见到的至少产生于水深 200m 以下。因此,推断至少在盐类开始沉积时,深度是很大的。根据东德盐类沉积中溴的含量,推算出当时水深为 860m。有人指出卤水是按浓度分层的,深部具有的卤水浓度更易于沉淀盐类,有人从 KCl 的溶解度随温度降低而急剧降低的性质,说明钾盐可以在深水中沉积,也有人做了模拟试验来说明深水成盐机理。最近更有人根据地中海海底盐层的发现,提出“干化深盆地”假说。总之盐类沉积的深度问题和油与盐能否发生,仍然是有争议的问题。

三、钾盐盆地的形成

钾盐盆地的位置和石盐盆地的关系有三种情况:第一种情况是钾盐盆地位于石盐盆地的中部,如联邦德国和前民主德国的镁灰统第三旋迴钾盐矿床都在盆地中部的汉诺威、马格德堡一带。第二种情况是钾盐盆地位于石盐盆地的一边,如白俄罗斯斯普里皮亚特钾盐矿床位于盆地的西北端,上卡姆钾盐矿床也偏于石盐盆地的西部。第三种情况是钾盐盆地位于石盐分布范围之外,如法国阿尔萨斯的钾盐层有部分在石盐之外。怎样从这种复杂的现象中总结出它们之间的规律,有下列几种看法:

(1) 钾盐盆地位于石盐盆地最深部分,也就是石盐层最厚的地区。在地壳比较稳定的大面积拗陷盆地中,气候持续干旱直到钾盐沉积的地区是这样的,德国镁灰统钾盐沉积是这种情况,过去,以下伏石盐层厚度超过 100m 作为寻找钾盐矿床的条件。

(2) 石盐盆地位于石盐沉积过程中拗陷最强烈的地方,这里是母液集中的地方,沉积的钾盐层,其位置不一定在石盐盆地中部。前苏联乌拉尔西坡上卡姆等一系列钾盐矿床,就是在乌拉尔山前拗陷带中,在几个强烈拗陷地区形成的。

上述两种解释是沙洲说的传统观点,近年来博歇特提出的“多级海盆”说,把上述两个观点结合起来解释钾盐盆地的形成原理。

近来还有些人在新的地质资料和实验数据的基础上,提出了两种新的说法。

(3) 钾盐盆地位于石盐盆地的海水补给方向的对面一边,如白俄罗斯的钾盐矿床位于当时海湾的顶端,离海水补给最远的地方。这种钾盐盆地的形成是盆地的水动力条件所决定的。因为海水从外向内流动,浓度愈来愈高,最浓的卤水总是集中在盆地离海水补给最远的地方,钾盐就在这里沉积。这种说法只能说明一部分钾矿床的情况,而且从理论上讲,当钾盐沉积时,已成为干湖,海水补给基本停止,水动力条件已有变化。所以这种说法还没有被普遍接受。

(4) 前苏联的瓦利亚什科计算了海水蒸发成盐过程中固相和液相的体积之比,说明当海水蒸发至钾盐沉积时,残留的液相(可能沉积钾盐的浓卤水)和固相盐类体积大致相等。这时几乎全部残余卤水都将转入固相盐类沉积(主要是石盐)的孔隙之中,湖面上已经没有(或几乎没有)卤水,而成为干盐湖。在干盐湖阶段沉淀的钾盐只能充填在石盐晶粒之间而不能形成层状钾盐矿床。因此,钾盐盆地的形成,必须在干盐湖中发生新的凹陷,残余卤水流入这个凹陷中形成新的湖。在这个湖中继续蒸发,就形成了层状钾盐矿床(见图 2-3)。

瓦利亚什科的说法,并没有被广泛地接受。苏联的伊万诺夫就不同意这种解释。他认为上卡姆矿床的实际资料,就和瓦利亚什科的计算结果不符合。从理论上讲,瓦利亚什科的计算是假定海水固定在

一个盆地蒸发沉积的,事实上,钾盐盆地附近的石盐沉积,不一定是当时海水中石盐的全部,其体积比瓦利亚什科计算的小得多,这样就不一定成为干盐湖。上卡姆矿床就是这种情况。

对于内陆盐湖来说,瓦利亚什科的假说,看来有一部分是符合实际情况的。因为内陆盐湖水中含钾比海水少,当钾盐沉积时,固相就已比较多,加上内陆沉积物中碎屑物质比较多,增加了固相的体积,使它远远地超过了残余卤水的体积,当钾盐沉积时早已成了干盐湖。我国的一些干盐湖里是有卤水湖的,其中也有沉淀钾盐的(达布逊湖)。但是这种干盐湖的形成原因,则和瓦利亚什科的假说不同。

上面两种较新的假说,还没有被广泛接受,但这些假说的提出,也说明了传统的沙洲说,不能令人满意地解释钾盐盆地的形成问题,为了正确解决这个问题,有效地指导钾盐找矿工作,还需要进行进一步的研究。

(5) 柴达木盆地中,有一个现在正在沉积光卤石的盐湖——达布逊湖,为我们提供了钾盐盆地形成条件的实际资料(见图1-4)。这个地区有一巨大的干盐湖——察尔汗。这里的晶间卤水已经达到钾盐沉积的浓度,有些地点已经有过光卤石和钾石盐的沉积。在察尔汗的南部,接受了昆仑山区流来的河水,形成了达布逊湖,1960~1966年间每年都沉积光卤石。这个干盐湖中的钾盐盆地的情况,和瓦利亚什科所描述的钾盐盆地有些相似。但是这里沉积光卤石的盐湖盆地不是地壳凹陷形成的,而是地表水汇集而成的,因此它的位置不在盐湖的凹陷地区,而是在地表水补给最多的一边。值得注意的是,几乎柴达木盆地中所有的干盐湖都有类似的情况,说明干盐湖发展到一定阶段,必然会有一个卤水湖,但其中不一定有钾盐沉积。

达布逊盐湖为瓦利亚什科所提出的钾盐盆地提供了一个实例,同时也提供了和他所说的不同的形成钾盐盆地的原因。当然,我们看到的是内陆盆地中的盐湖,能否说明海相沉积中的钾盐盆地的形成条件,还要进一步研究。即使在内陆盆地中,它是否反映了普遍规律,也有待于更多实际资料的验证。

上面介绍的关于钾盐盆地的形成问题,现在还没有一种在理论上能被普遍接受、在实践上得到证明的证据。说明这个问题的复杂性。这样,我们实际工作中应该根据我国的具体情况,将前人的理论与

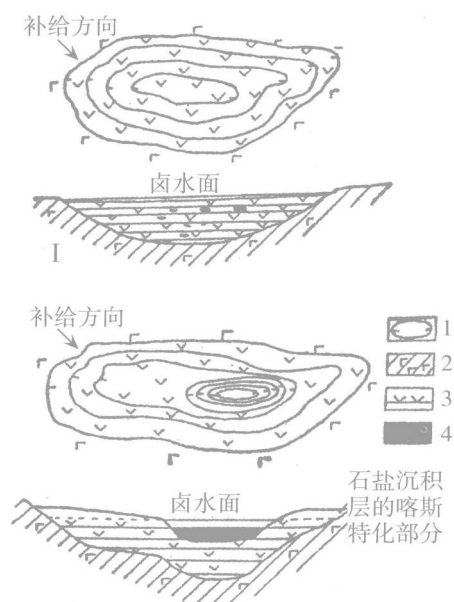


图 1-3 钾盐沉积的形成与地表运动的关系示意图

I—等高线;2—石膏—碳酸盐岩;3—石盐岩;4—钾盐;I—整个石盐沉积区均匀地拗陷,此时只能形成浸染状钾盐沉积;II—石盐沉积区的某一有限地段在盆地卤水准备沉积钾盐时开始较强烈地拗陷,浸润石盐沉积的卤水流向这一拗陷中,在这里它们继续蒸发,并且形成钾盐沉积

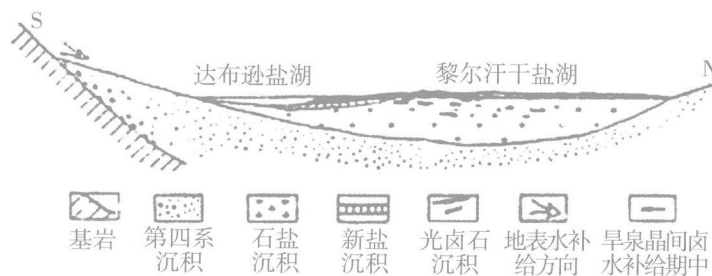


图 1-4 达布逊盐湖、察尔汗干盐湖现代光卤石沉积示意图