

高娟琴,于 扬,仲佳爱,等. 川东北黄金口背斜 ZK001 钻孔流体地球化学及含锂特征[J]. 地球科学与环境学报,2019,41(2):197-208.
GAO Juan-qin, YU Yang, ZHONG Jia-ai, et al. Geochemical and Li-bearing Characteristics of Fluids from Borehole ZK001 in Huangjinkou Anticline of the Northeastern Sichuan, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2019, 41(2): 197-208.

川东北黄金口背斜 ZK001 钻孔 流体地球化学及含锂特征

高娟琴^{1,2},于 扬^{1*},仲佳爱¹,刘 铸³,张 塞^{1,2},庞 博³

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室,北京 100037; 2. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院,北京 100083; 3. 四川省地质矿产勘查开发局 405 地质队,四川 都江堰 611830)

摘要:伴随着中国高镁低锂老卤溶液提纯碳酸锂的关键技术取得突破,卤水提锂日益受到重视。深地资源勘查开发专项中的锂能源金属矿产基地深部探测技术示范项目在川东北宣汉地区布置了3 227 m 深钻孔(ZK001),主要研究目的是探讨深部是否存在富锂卤水。随钻流体(常用钻探循环泥浆气体)分析是常规井口流体实时监测的主要手段,但因 Li 化学性质活泼,气体组分难以全面反映 Li 的富集浓度,故本次对钻孔流体(包含深部卤水、随钻流体、钻孔洗井水)及钻孔周边地表水、地下水进行了取样分析,首次获得了川东北黄金口 ZK001 钻孔流体组分特征,初步归纳了钻孔流体中 Li 及其他主要组分的变化规律。结果表明:川东北黄金口各类型水样品 Li 质量浓度从大到小依次为深部卤水、钻孔洗井水、随钻流体、地下水、地表水;比较 ZK001 钻孔随钻流体组分随深度变化特征,发现 0~500 m 深度随钻流体 Li 质量浓度相对较高,Mg/Li 值较低,且流体 Li 质量浓度异常与深度成正比,Mg/Li 值与深度成反比;ZK001 钻孔 3 000 m 深度处采集的黄色卤水 Na、K、Rb、Sr 等有用组分达到卤水工业品位,Li 质量浓度($10\ 556\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)接近边界品位($24\ 599\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的一半,Mg/Li 值为 33.92。上述钻孔流体特征将为下一步钻探工程布置提供科学支撑。

关键词: 地球化学;科学钻探;深部卤水;随钻流体;富锂;卤水资源;水化学特征;四川

中图分类号:P592;P595

文献标志码:A

文章编号:1672-6561(2019)02-0197-12

Geochemical and Li-bearing Characteristics of Fluids from Borehole ZK001 in Huangjinkou Anticline of the Northeastern Sichuan, China

GAO Juan-qin^{1,2}, YU Yang^{1*}, ZHONG Jia-ai¹, LIU Zhu³, ZHANG Sai^{1,2}, PANG Bo³

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. No. 405 Geological Party, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Dujiangyan 611830, Sichuan, China)

Abstract: Since great breakthrough was made in purifying lithium carbonate from brine with high content of magnesium and low content of lithium, extracting lithium from brine has obtained increasing attention in China. Potassium-rich brine in the northeastern Sichuan contains many kinds of rare metals such as lithium which is urgently demanded in strategic emerging industries,

收稿日期:2018-11-08;修回日期:2018-12-12 投稿网址:<http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0602705);中国地质调查局地质调查项目(DD20160055)

作者简介:高娟琴(1993-),女,山西临汾人,中国地质大学(北京)理学博士研究生,E-mail:gaojuanqinmail@sina.com。

* 通讯作者:于 扬(1982-),女,黑龙江鹤岗人,副研究员,理学博士,E-mail:yuyang_cags@sina.com。

while associated lithium resources of potassium-bearing brine are rarely considered in previous studies. A borehole (ZK001) with the depth of 3 227 m was arranged in deep exploration project in Xuanhan area of the northeastern Sichuan, of which the main goal is to investigate lithium-bearing brines in the deep. Analysis of fluids during drilling (conventional circulating drilling gas) is a main method of conventional real-time monitoring of wellhead fluids. As a result of lithium's active property, it is difficult to reveal enrichment features of lithium by gas component only. Fluids of borehole ZK001 (include deep brine, fluids during drilling, drilling-washing water), surface water and groundwater around borehole ZK001 were collected and analyzed; the characteristics of fluids during drilling were obtained for the first time; and the vertical variations of lithium and other components of drilling fluids in borehole ZK001 were summarized. The lithium concentrations in different types of water around borehole ZK001 show a rule that deep brine, drilling-washing water, fluids during drilling, groundwater, and surface water in descending order. By comparing the profile characteristics of the composition of fluids during drilling in borehole ZK001, it is discovered that lithium concentration of fluids during drilling in the depth of 0~500 m is relatively high while the ratio of Mg/Li is low. It is revealed that lithium concentration of fluids during drilling is proportional to the depth, and the ratio of Mg/Li is inversely proportional to depth. Lithium concentration of yellow brine collected at the depth of 3 000 m from borehole ZK001 is $10\ 556 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (the ratio of Mg/Li is 33.92), which almost reaches the half of the cut-off grade ($24\ 599 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). In addition, Na, K, Rb, Sr components of the yellow brine from borehole ZK001 reach industrial grade. These features of fluids from borehole ZK001 will provide scientific support for future arrangement in drilling engineering.

Key words: geochemistry; scientific drilling; deep brine; fluid during drilling; Li-rich; brine resource; hydrochemical characteristic; Sichuan

0 引 言

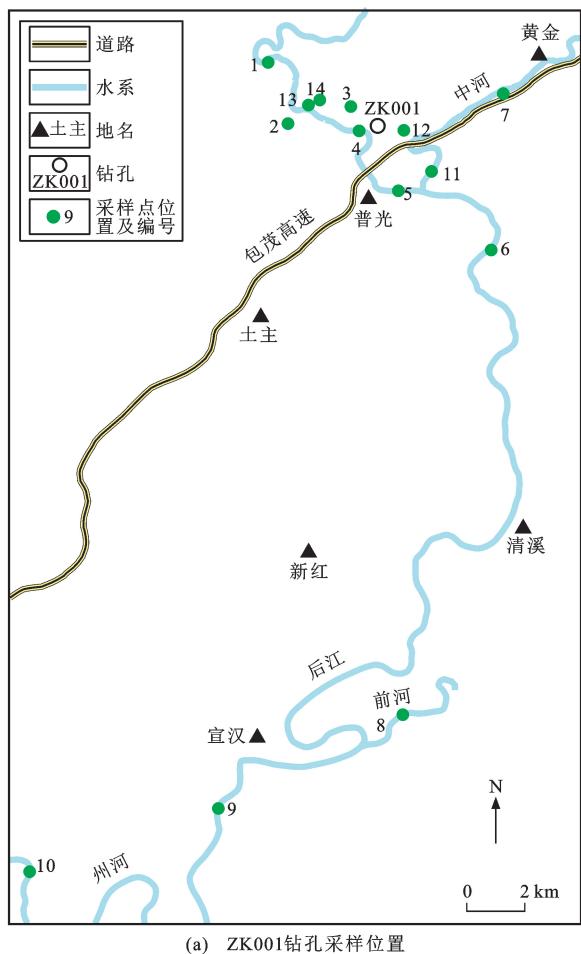
锂是 21 世纪的能源金属,随着新能源汽车的推广及可控核聚变技术的突破,战略地位不断提高,需求量不断增大,属战略性能源矿产^[1~4]。碳酸锂是主要产品之一^[5],碳酸锂生产分为矿石提锂和盐湖提锂,后者成本远低于前者,中国 80%以上的碳酸锂生产采用盐湖提锂^[6~7]。自 2004 年中国高镁低锂老卤溶液提纯碳酸锂的关键技术取得突破以来^[8],国内盐湖提锂日益受到重视^[9]。已有资料表明,中国地下卤水已有多年的研究及开采历史,其中位于四川盆地的宣达(宣汉、达州)盐盆为最早发现富钾卤水的地区,同时富集 Br、I、B、Li、Rb、Sr 等多种有用元素,且普遍达到工业要求^[10~11]。宣达盆地黄金口背斜富含卤水型矿产资源,仲佳爱等对其实地背景、深部卤水来源、钾盐储量及开采已经有较为透彻的研究^[12~13],但该区深部卤水富 Li 与否及变化规律,鲜见研究成果发表。

科学钻探是了解地球深部信息的重要手段之一,国内外许多学者已在大陆科学钻探领域取得了大量值得借鉴的经验和研究成果^[14~17]。地下卤水是以盐

类为主的富含多种稀有元素的一种综合性液态矿产资源^[18];据 Gruber 等 2011 年的统计^[19],含锂卤水型矿产占到全球锂资源的 66%。地下流体最容易在钻探过程中迁移,但因 Li 化学性质活泼,常规的随钻流体实时监测气体组分^[20~21]难以全面反映 Li 的富集浓度。为了更好地了解深部卤水是否富 Li,探讨 Li 的富集、运移规律,本文尝试对典型的钾盐勘察深钻井黄金口 ZK001 钻孔(图 1)不同层位的深部卤水、随钻流体、钻孔洗井水、钻孔周边地表水及地下水进行了取样分析,探讨钻孔流体中 Li 及其他组分随深度的变化规律,进一步探索其对深部信息的指示作用,为今后该地区卤水锂资源的深部探测及开发利用提供依据。ZK001 钻孔位于四川省宣汉县普光镇进化村,钻深 3 227 m,该钻孔于 2017 年 6 月 21 日开钻,历时 120 d,于同年 10 月 20 日封孔。

1 成矿地质背景

四川盆地已发现多处优质的卤水资源,杨立中研究认为含盐卤水基本赋存于二叠系、三叠系地层中^[22]。四川盆地在三叠纪早期之前为半封闭的海



(a) ZK001钻孔采样位置



15号样品位于图(a)范围东南侧,因与钻孔距离较远
未标注于图中

图1 川东北黄金口背斜采样点分布及ZK001钻孔现场

Fig. 1 Sampling Location and Drilling Site of Borehole ZK001
in Huangjinkou Anticline of the Northeastern Sichuan

盆,周围有古陆块相接,以古陆块之间的海峡与其外海水相通,形成后经历了多次海侵和海退,将周边古陆块的大量含盐风化物质带入海盆;早三叠纪末期,气候炎热干燥,古海水经历了蒸发浓缩,矿化度升高;晚三叠纪之后沉积了近1000 m的碎屑岩及泥质岩,渗透性极差,是良好的卤水盖层,为古卤水的储集提供了良好的条件^[23]。

本次研究中ZK001钻孔深部卤水赋存于中三

叠统雷口坡组层位。ZK001钻孔位于黄金口背斜群西南部,处于凹陷斜坡地带,在构造上属于上扬子古陆块的西北缘。区内断层较少,对地层的破坏程度不大。区内无岩浆活动及变质作用,出露地层由老至新为中侏罗统新田沟组、下沙溪庙组、上沙溪庙组,上侏罗统蓬莱镇组、遂宁组,白垩系苍溪组,第四系,主要为碳酸盐岩及碎屑岩建造。ZK001钻孔0~2 552 m深度钻遇下沙溪庙组、新田沟组、自流井组、须家河组,泥岩、粉砂岩、细砂岩、砂岩等交替出现;2 552~3 080 m深度自雷口坡组开始出现泥灰岩、灰岩、白云岩夹少量硬石膏;3 080~3 227 m深度的雷口坡组底部及嘉陵江组开始出现连续的含盐地层,主要为无色透明块状石盐和含杂卤石的灰黑色硬石膏(图2)。

系	统	组	地层	深度/m	岩性柱	岩性描述			
侏罗系	中统	新田沟组	下沙溪庙组	584			
							
							
							
							
	下统	自流井组		1 384			
							
							
							
							
三叠系	上统	须家河组		2 552			
							
							
							
	中统	雷口坡组		3 080			
							
							
							
下统 嘉陵江组 3 227									

图2 ZK001钻孔0~3 227 m深度岩性柱状图

Fig. 2 Lithological Histogram of Borehole ZK001
in the Depth of 0~3 227 m

2 实验样品与分析方法

本次用于钻孔流体研究的95件样品信息见

表 1。钻孔洗井水及深部卤水的状态见图 3。地表水及地下水使用有机玻璃采水器采集, 收集于洗净的蒸馏水瓶中。随钻流体(钻孔泥浆水)样品是将实时采集的钻孔泥浆过滤后收集的较澄清水样, 钻孔泥浆为钻进至不同深度时于循环泥浆池中采集的浓稠泥浆。钻孔洗井水为抽取卤水之前, 用地表水清洗钻井壁泥浆时采集的样品。

表 1 样品信息

Tab. 1 Sampling Informations

样品类型	件数	采样日期
随钻流体	68	2017-06-22~2017-10-12
钻孔洗井水	9	2017-10-31~2017-11-11
地表水	12	2017-10-24~2017-10-31
地下水	5	2017-10-24~2017-10-31
深部卤水	1	2017-11-15



图 3 深部卤水、钻孔泥浆、钻孔洗井水的样品状态

Fig. 3 Sample Status of Deep Brine, Drilling Mud and Drilling-washing Water

采样前用蒸馏水洗净采样器及采样瓶, 并用待采样品润洗 3 遍, 每个采样点采集样品 1 500 mL。野外现场对地表水、地下水及深部卤水采用一次性无菌注射器及 0.45 μm 孔径的聚醚砜材质滤膜过滤, 得到 30 mL 过滤水并记录编号, 使用移液枪滴加 0.3 mL 的 7.5 mol \cdot L⁻¹ 硝酸溶液作为保护剂。钻孔泥浆及钻孔洗井水样品带回室内后采用 NS-01 泥浆失水量测量仪过滤, 收集 20 mL 澄清样品。

水样品的酸碱度、温度、电导率、溶解性总固体(TDS)、溶解氧等基本参数使用德国 WTW3430 多参数水质分析仪于野外现场测定。主要离子及部分微量元素质量浓度由国家地质实验测试中心测定, 主要阳离子 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 采用原子吸收光谱法测定, HCO₃⁻、CO₃²⁻ 采用碱滴定法测定, Cl⁻、SO₄²⁻ 采用离子色谱法测定。微量元素(Li、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Ba、Pb、

Th、U)质量浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定^[24], 检测方法参照《硅酸盐岩岩石化学分析方法第 30 部分: 44 个元素量测定》(GB/T 14506. 30—2010)^[25], 方法精密度相对标准差(RSD)低于 2%~10% 范围。

3 结果分析

ZK001 钻孔及周边各类型水样品的 Li 质量浓度均值差别显著, Li 富集程度最高的是深部卤水, 棕色透明, 盐度极高[图 3(a)], Li 质量浓度达 10 556 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。9 件钻孔洗井水样品的 Li 质量浓度均值为 1 445 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 68 件随钻流体样品的 Li 质量浓度均值为 21.43 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 钻孔周边 5 件地下水样品的 Li 质量浓度均值为 12.53 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 12 件地表水样品的 Li 质量浓度均值为 2.59 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可见, 各类水样品的 Li 质量浓度从大到小分别为深部卤水、钻孔洗井水、随钻流体、地下水、地表水。

3.1 深部卤水 Li 质量浓度及其他有用组分富集特征

本次所采 ZK001 钻孔黄卤的 Li 质量浓度为 10 556 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg 与 Li 质量浓度比值(Mg/Li 值)为 33.92, pH 值为 7.85, 溶解性总固体为 253 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。世界主要盐湖卤水 Li 质量浓度及 Mg/Li 值见表 2^[26-30], ZK001 钻孔深部卤水 Li 质量浓度低于世界主要盐湖卤水, Mg/Li 值低于中国柴达木盆地四大盐湖(大柴旦、东台吉乃尔、西台吉乃尔、一里坪盐湖)以及可可西里芒错盐湖, 高于智利阿卡塔玛及阿根廷林肯盐湖。国外几处盐湖卤水 Li 质量

表 2 世界主要盐湖卤水 Li 质量浓度及 Mg/Li 值

Tab. 2 Concentrations of Li and the Ratios of Mg/Li for Main Salt Lakes and Brines All over the World

盐湖(卤水)名称	Li 质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg/Li 值	文献来源
大柴旦	160 000	134.000 0	[26]
东台吉乃尔	850 000	35.200 0	
西台吉乃尔	220 000	61.000 0	
一里坪	210 000	90.500 0	
扎布耶南湖	1 110 000	0.003 6	
扎布耶北湖	1 460 000	0.014 0	
芒错	389 000	103.000 0	[27]
阿卡塔玛	1 500 000	6.400 0	[28]
林肯	3 300 000	8.400 0	
川 25 井	323 000		
自贡黄卤	41 720	34.320 0	[30]
自贡黑卤	68 570	12.140 0	
ZK001 钻孔黄卤	10 556	33.920 0	本文

浓度远高于中国大部分盐湖,且Mg/Li值普遍较低;中国盐湖卤水除西藏扎布耶盐湖具有极低的Mg/Li值之外,其余多为30~100。四川盆地卤水资源研究成果较多^[31-32],现已发现Li质量浓度最高的卤水为川25井,达323 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[29]。自贡地区黑卤较黄卤具有更高的Li质量浓度和更低的Mg/Li值:黑卤Li质量浓度为68 570 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,Mg/Li值为12.14;黄卤Li质量浓度为41 720 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,Mg/Li值为34.32^[30]。

根据阿廖沙金分类方法^[33],结合卤水的阴、阳离子毫克当量百分数分析,ZK001钻孔深部卤水的化学类型均为[Cl]Na型水,即Cl⁻为优势阴离子,Na⁺为优势阳离子,且Cl⁻质量浓度高于Na⁺。[Cl]Na型水是混合水,由于离子交换使水体的离子质量浓度发生了剧烈的改变。

ZK001钻孔深部卤水的Na(质量浓度为118 700 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、K(4 310 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)均达到工业品位,尤其是Na达到工业品位的3.02倍,Br(质量浓度为173 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、Sr(32 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)等有用组分则均达到可综合利用的工业品位(工业品位参考文献^[34]、^[35])。

ZK001钻孔深部卤水矿化度与 $m(\text{Br}) \times 10^3$ 系数关系跟南海、黄海、黑海蒸发实验结果^[34,36]相比有较大的差异。按照矿化度进行成盐阶段划分,黄金口卤水处于石膏产生阶段,还未至石盐产生阶段,且与海水蒸发实验结果相差甚远。这说明ZK001钻孔深部卤水来源是多源性的,不仅是由古海水沉积蒸发浓缩而来,由于早三叠纪之后经历了多次海侵、海退,伴随着周围古陆块含盐风化物质混入,所以ZK001钻孔深部卤水为古海水蒸发浓缩同时伴有陆源物质混入的混合卤水。

3.2 其他水样品地球化学特征

ZK001钻孔68件随钻流体(编号为16~83)的部分微量元素质量浓度见表3。ZK001钻孔周边水体主要阴、阳离子及Li质量浓度见表4。由表4可以看出,地表水及地下水的Li及主要阴、阳离子质量浓度差异明显。ZK001钻孔洗井水的Li质量浓度为40.69~6 941.53 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为1 445.09 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (图4),随采样时间的变化没有明显规律。2017年11月3日出现两个高值,其后11月5日采得的样品Li质量浓度极低(40.69 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),其余样品质量浓度基本稳定在500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

钻井洗孔采用周边地表水,但钻孔洗井水Li质量浓度远高于地表水(本次所采地表水Li质量浓度

最高为3.68 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),亦远高于钻井壁残留的随钻流体Li质量浓度(最高为97.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),故钻孔洗井水出现高Li质量浓度是由3 080 m深度之下含盐层的溶解以及深部少量高Li质量浓度(10 556 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)卤水混入导致的。

4 讨论

4.1 随钻流体组分随深度变化特征

ZK001钻孔0~3 140 m深度采集的68件随钻流体样品Li、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Ba、Pb、Th、U等微量元素质量浓度随深度变化特征见图5,Mg/Li值随深度变化特征见图6。各钻进阶段泥浆母液成分见表5。

从图5可以看出,ZK001钻孔随钻流体中微量元素质量浓度变化趋势可以归纳为6种情况:①Li、Rb、Sr质量浓度变化趋势相近,0~500 m深度的质量浓度随深度加深而升高,其中Li、Sr质量浓度升高尤为明显,3 000~3 140 m深度的质量浓度随深度加深而大幅升高;②Be、Th、Ge在0~750 m深度的质量浓度低且变化不明显,850 m深度有显著高值,其后至3 140 m深度的质量浓度变化程度大但规律不明显;③V、Cr、As质量浓度变化趋势相似,0~3 000 m深度的质量浓度变化不明显,3 040 m深度以下出现大幅度升高,其中Cr表现为质量浓度升高后波动;④Sc、Ti、Mn在0~750 m深度的质量浓度无明显变化,850 m深度出现大幅升高,3 000~3 140 m深度的质量浓度随深度加深先显著升高后下降;⑤Zn、Ga、Ba质量浓度变化趋势相近,一开井段质量浓度无明显变化,二开井段平均质量浓度最高且变化程度大,三开井段质量浓度剧烈波动后最终下降;⑥Co、U、Cu质量浓度变化趋势相近,0~800 m深度的质量浓度变化不明显,自800 m深度以下有小幅升高后基本趋于稳定,2 500 m深度的井漏事件对Co、U、Cu影响较大,质量浓度均大幅升高,三开井段3 040 m深度更换钻井液之后U质量浓度显著下降,Co质量浓度有较强波动最终下降,Cu质量浓度显著升高。

值得注意的是,在0~3 140 m深度有3个“特殊点”,随钻流体中多数元素都出现了质量浓度变化响应,其中两处是深度为850 m及1 250 m,在这两处18种微量元素质量浓度均出现随深度加深大幅度升高后下降,第三处是钻进至2 400~2 500 m深度发生井漏事件,多数元素呈现出质量浓度随深度加深骤升后骤降的特点。

表 3 随钻流体微量元素质量浓度

Tab. 3 Concentrations of Trace Elements of Fluids During Drilling

样品 编号	深度/ m	不同微量元素的质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)																	
		Li	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Ba	Pb	Th	U
16	50	3.5	2.6	4.3	66.4	13.3	0.7	0.3	0.9	5.8	25.2	0.8	16.6	2.1	61	16	0.1	0.1	4.2
17	100	11.5	2.0	4.8	30.0	9.6	0.9	0.3	1.1	5.0	25.9	1.2	17.6	4.0	316	72	0.1	—	2.0
18	150	20.8	1.7	3.1	16.5	9.0	1.0	0.3	1.0	5.3	12.7	1.9	14.1	4.9	842	148	0.1	0.1	2.0
19	200	29.6	1.7	12.0	13.6	7.6	3.6	0.3	1.3	5.3	8.1	2.4	12.8	6.8	1 146	182	0.3	0.3	1.5
20	250	40.1	1.6	10.7	18.7	8.7	2.0	0.4	2.0	8.0	5.7	3.6	13.6	7.8	2 080	295	0.3	0.3	1.6
21	300	38.5	1.5	10.6	18.2	9.0	4.6	0.4	2.9	8.6	10.6	3.1	13.1	8.4	1 930	255	0.1	0.2	1.7
22	350	45.4	1.6	10.1	19.2	9.3	2.6	0.4	2.4	9.2	5.8	2.4	11.9	9.1	2 380	203	0.1	0.2	1.5
23	400	47.8	1.5	8.6	16.3	9.0	5.6	0.4	2.1	8.9	11.3	3.1	11.0	8.3	2 322	267	0.2	0.2	1.3
24	450	56.9	1.5	5.9	15.9	9.7	3.6	0.5	2.8	9.4	14.9	2.9	10.5	8.8	2 816	240	0.2	0.1	1.4
25	500	63.4	1.5	6.5	15.5	9.6	15.4	0.5	2.9	9.3	12.7	2.5	9.9	10.2	3 073	212	0.1	0.2	1.2
26	550	8.1	0.3	2.2	5.1	10.3	30.7	0.8	32.0	111.9	13.8	12.2	—	94.2	2 233	262	1.2	0.1	—
27	600	9.6	1.3	4.5	12.2	9.1	23.9	0.7	10.9	124.0	18.1	21.7	0.7	80.3	2 430	182	1.3	—	—
28	650	6.0	1.4	9.8	12.1	8.7	20.7	0.7	5.7	124.0	20.3	20.3	1.5	61.3	2 710	229	0.4	0.1	—
29	700	5.3	1.2	1.9	7.3	9.0	7.3	0.7	11.0	119.6	17.4	29.5	0.8	131.5	2 994	268	1.5	—	—
30	750	5.1	1.3	2.5	15.1	10.7	21.2	0.6	5.8	154.7	30.5	38.4	1.2	86.6	2 226	189	0.5	—	—
31	800	8.3	3.9	3.6	78.5	35.1	39.3	0.7	4.8	147.7	73.3	64.2	9.3	62.5	1 049	83	2.7	0.1	0.1
32	850	79.7	141.0	4 255.0	376.1	276.3	1 927.2	28.3	91.5	1 489.0	365.7	102.9	18.6	288.3	4 850	1 483	210.0	14.5	25.1
33	900	17.1	21.2	436.9	206.0	106.1	1 066.2	7.3	36.1	1 613.0	183.1	78.5	4.9	100.7	3 419	454	164.7	2.0	12.9
34	950	7.3	7.5	34.7	205.3	61.8	842.7	4.2	24.5	1 309.0	197.8	60.4	5.9	67.2	3 971	850	137.6	0.3	11.8
35	1 000	6.7	8.8	31.9	178.0	62.5	693.1	4.9	28.2	1 149.0	191.8	52.6	3.0	58.0	4 323	6 318	132.6	0.2	17.3
36	1 050	9.7	10.5	141.9	62.7	69.8	586.7	4.5	40.9	845.1	203.2	56.3	0.8	60.6	3 625	3 802	130.6	0.8	8.9
37	1 100	6.8	6.0	40.7	59.4	54.3	640.4	4.5	41.7	761.2	101.0	49.3	0.8	51.9	4 468	6 008	140.0	0.2	9.2
38	1 150	14.1	15.9	173.5	78.2	66.5	566.1	5.6	33.3	878.6	153.6	52.9	0.6	55.7	4 315	7 605	144.0	0.8	11.7
39	1 200	9.7	11.6	40.9	76.4	56.5	524.1	4.3	28.0	826.4	130.1	52.8	12.7	46.7	3 984	8 577	131.1	0.2	15.0
40	1 250	49.3	99.4	2 115.0	217.8	172.5	1 135.3	18.0	62.9	1 021.1	264.0	81.1	—	174.6	4 713	20 576	162.5	9.6	20.7
41	1 300	40.2	81.3	1 503.0	141.4	127.9	758.7	13.3	56.0	642.7	275.8	74.9	8.8	144.7	3 561	12 478	103.9	8.8	11.5
42	1 350	14.7	20.4	322.4	101.2	57.5	393.7	5.4	41.2	970.7	176.1	65.8	4.3	69.4	3 538	8 498	123.9	1.4	13.6
43	1 400	12.0	18.6	233.3	85.7	47.4	329.5	4.6	22.4	749.9	89.4	53.0	2.1	52.2	3 154	8 243	88.1	1.1	13.2
44	1 450	23.7	10.8	349.2	69.9	32.0	274.3	4.4	21.3	561.9	82.7	37.4	8.3	107.4	2 293	6 849	69.9	7.0	12.0
45	1 500	13.4	15.9	243.6	64.2	54.7	271.5	4.8	39.0	609.5	104.3	61.9	8.4	76.7	3 690	8 116	109.2	2.1	10.7
46	1 550	10.3	12.1	160.3	71.3	52.3	308.6	4.6	38.8	529.8	94.5	70.4	2.8	74.7	3 647	7 944	126.6	1.1	12.8
47	1 600	9.9	11.0	199.3	53.5	66.6	238.9	4.2	34.3	372.5	353.9	46.5	—	54.1	2 566	5 801	92.9	1.3	10.6
48	1 650	11.1	18.7	367.8	102.2	58.5	430.7	7.3	52.7	647.0	134.7	86.1	22.6	87.1	4 189	10 195	147.5	2.0	18.9
49	1 700	10.0	10.1	176.3	76.9	42.8	307.9	6.1	40.9	544.7	161.0	67.9	—	66.4	3 806	8 458	125.4	0.9	15.7
50	1 750	9.2	13.0	177.3	100.8	52.7	294.0	6.9	33.9	573.2	62.2	67.0	—	72.0	3 863	10 952	125.4	1.4	21.9
51	1 800	13.8	18.9	279.3	150.6	76.7	457.6	9.3	52.3	946.8	167.7	78.2	10.1	97.7	4 642	14 223	172.6	2.3	28.6
52	1 850	9.3	11.3	154.9	65.0	57.2	322.0	4.7	42.5	490.7	188.2	75.9	7.2	80.8	4 105	10 933	155.5	1.1	14.2
53	1 900	9.5	12.1	173.1	72.5	58.9	314.9	5.4	41.7	510.2	90.2	78.7	—	87.9	4 251	12 102	166.9	1.2	16.0
54	1 950	10.0	11.7	264.4	68.4	57.1	274.8	5.2	36.9	461.1	83.8	71.9	13.2	78.1	3 794	10 675	152.1	2.7	16.2

续表3

样品 编号	深度/ m	不同微量元素的质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)																	
		Li	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Ba	Pb	Th	U
55	2 000	11.6	16.6	427.7	59.9	57.3	269.7	5.4	51.0	397.1	124.1	74.1	—	92.0	4 124	10 095	143.3	1.1	11.8
56	2 050	34.8	13.8	498.2	71.2	50.1	390.9	6.9	46.1	472.1	127.6	80.9	7.2	176.3	4 086	12 163	180.3	10.7	19.3
57	2 100	19.1	16.4	361.2	90.2	76.9	427.4	8.0	50.0	686.5	101.4	99.0	0.5	119.4	4 684	14 147	201.1	4.2	24.4
58	2 150	13.0	11.3	179.4	58.0	61.5	310.4	7.0	62.3	533.9	122.1	88.2	6.4	100.5	4 250	11 563	192.7	2.1	16.7
59	2 200	20.3	15.6	267.7	63.9	61.5	293.9	5.5	57.7	467.2	125.3	89.6	5.6	102.7	3 858	8 593	160.1	2.0	16.0
60	2 250	15.4	22.7	396.6	79.2	74.8	375.6	8.5	65.7	704.6	144.2	97.5	1.4	113.8	4 520	13 104	188.7	2.9	22.1
61	2 300	10.5	13.1	300.0	72.8	67.9	344.1	7.9	48.7	909.5	119.0	81.7	—	87.8	4 123	14 588	166.3	2.1	25.4
62	2 350	14.3	19.4	464.8	53.1	60.2	321.0	7.2	63.5	585.0	162.0	86.1	—	105.7	3 403	9 415	107.1	2.5	13.0
63	2 400	16.1	24.4	528.1	67.8	72.2	335.0	9.4	80.4	667.2	140.5	96.1	12.3	126.3	3 137	8 544	88.4	3.4	16.0
64	2 450	24.0	40.5	1 158.9	100.2	110.7	539.8	13.7	104.7	1 009.8	408.3	121.9	3.6	163.7	3 547	14 664	120.2	6.3	24.1
65	2 500	11.7	16.2	236.1	100.5	88.4	420.7	26.5	458.6	2 329.4	161.0	103.5	7.8	130.6	3 276	8 042	90.2	1.6	52.4
66	2 600	9.4	10.9	188.3	58.1	58.5	301.5	15.8	170.9	1 138.0	128.5	81.9	—	108.6	3 012	5 096	83.1	0.9	21.0
67	2 700	14.8	12.5	280.8	68.8	166.3	268.8	21.9	442.1	1 946.2	100.3	71.1	32.5	183.9	2 726	2 730	52.2	8.0	33.3
68	2 750	6.6	10.5	142.2	63.1	164.3	292.7	22.4	534.7	1 923.0	93.7	42.1	29.3	167.7	3 052	2 030	43.2	2.8	35.5
69	2 800	9.4	9.9	86.3	49.1	119.8	206.6	19.1	481.6	1 566.4	94.7	39.4	25.5	152.7	1 923	2 070	23.3	1.5	35.2
70	2 850	9.6	10.1	69.8	61.8	137.1	349.6	17.5	486.2	1 317.3	87.2	35.3	21.9	166.1	2 366	1 745	15.2	1.2	45.3
71	2 900	13.1	9.6	103.5	71.7	299.7	408.4	15.5	410.1	684.3	62.4	63.0	17.9	165.3	3 002	3 561	27.7	1.9	52.4
72	2 920	15.9	11.5	107.2	113.3	498.8	499.5	17.4	484.1	1 012.0	94.0	97.7	19.0	198.0	3 830	5 332	40.6	1.2	65.9
73	2 940	15.8	10.3	128.0	83.0	211.7	470.3	17.9	421.6	963.7	119.1	69.0	18.2	206.1	3 541	3 918	35.6	1.0	59.0
74	2 960	15.2	10.0	58.1	102.1	198.4	472.6	18.8	531.3	1 043.0	62.9	34.8	22.8	251.4	4 002	1 737	34.7	0.8	75.5
75	2 980	16.2	9.7	49.8	90.2	1 026.1	442.8	19.0	468.5	1 052.0	74.2	37.7	16.7	224.2	3 477	1 956	32.3	0.8	74.4
76	3 000	19.5	11.4	151.6	105.0	958.1	442.1	14.8	445.9	705.3	108.1	88.2	17.0	194.5	3 399	4 791	31.3	1.5	71.4
77	3 020	18.6	9.7	70.9	109.2	1 035.3	388.1	17.1	457.8	911.4	112.1	42.4	23.3	229.4	3 680	2 168	31.5	1.1	78.4
78	3 040	23.3	12.9	120.2	152.2	1 453.5	610.6	16.9	491.4	803.8	129.2	114.6	34.3	255.4	3 984	6 243	35.4	1.8	80.8
79	3 060	27.0	17.1	169.2	1 767.9	1 554.8	238.5	24.4	256.4	3 989.0	204.3	38.7	830.2	582.3	3 249	1 838	183.3	1.7	25.1
80	3 080	64.8	31.7	588.3	1 784.1	1 615.4	322.9	28.2	281.4	5 115.0	188.1	170.6	848.9	627.1	4 942	11 985	196.0	3.1	22.4
81	3 100	66.8	17.2	411.7	1 881.4	1 255.1	221.8	21.6	246.8	6 056.0	84.2	77.6	918.7	644.3	5 256	5 747	195.6	1.5	20.1
82	3 120	56.5	12.0	284.7	1 973.3	904.3	182.6	18.0	256.3	6 810.0	73.7	35.7	926.9	678.5	4 408	1 790	203.8	0.7	23.5
83	3 140	97.5	11.0	332.5	2 282.8	977.6	140.5	23.5	284.9	77 895.0	56.3	25.0	1 074.1	783.8	8 885	1 593	210.1	0.7	17.8

注:“—”表示低于检测下限。

随钻流体中的 Li、Sr 质量浓度随深度变化特征极为相似。一开井段 0~500 m 随深度加深随钻流体样品 Li、Sr 质量浓度明显升高,但其余 16 种微量元素质量浓度均无变化,这一阶段泥浆母液成分未发生改变,循环后 Li、Sr 质量浓度却出现有规律的升高,说明其质量浓度变化与泥浆母液无关,随钻流体中 Li、Sr 向深部富集的原因可能是 0~500 m 深度存在富 Li、Sr 的岩层或卤水。由于 0~500 m 深度的地层主要为下沙溪庙组的泥岩和砂岩,而砂岩、泥岩的 Li、Sr 含量(质量分数,下同)一般低于大陆

地壳丰度^[37],且作为非含盐层,不存在短时间溶解使随钻流体 Li、Sr 质量浓度升高的可能,故 0~500 m 深度随钻流体中 Li、Sr 质量浓度的升高可能与富 Li、Sr 的浅部地下卤水有关。

二开井段 550.0~3 041.5 m 深度,68 件随钻流体样品 Li 质量浓度稳定在 0~20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,部分数据出现较大波动,最高达 80 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。三开井段 3 040~3 140 m 深度,随钻流体 Li 向深部富集,3 040~3 060 m 深度 Li 质量浓度有小幅升高,3 080 m 深度急剧升高,并于 3 140 m 深度达到最高。Rb、Sr

表4 ZK001钻孔周边地表水和地下水主要阴、阳离子及Li质量浓度

Tab. 4 Concentrations of Li, Main Anions and Cations of Surface Water and Groundwater Around Borehole ZK001

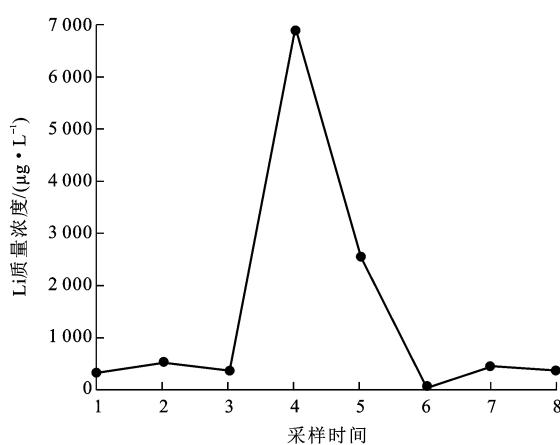
样品编号	采样地点	类型	$m(\text{Li})$	$m(\text{Na}^+)$	$m(\text{K}^+)$	$m(\text{Ca}^{2+})$	$m(\text{Mg}^{2+})$	$m(\text{HCO}_3^-)$	$m(\text{Cl}^-)$	$m(\text{SO}_4^{2-})$
1	后江	地表水	3.43	3.93	1.00	64.7	10.90	149	5.49	72.8
2	后江		3.42	4.28	1.04	68.0	11.50	152	7.32	75.9
3	后江		3.58	4.07	1.02	65.3	11.40	157	6.04	75.4
4	后江		3.68	4.98	1.14	67.7	11.40	163	6.77	73.1
5	后江		1.76	3.36	0.67	52.0	8.23	164	7.32	20.6
6	中河		1.50	3.09	0.69	53.4	7.89	167	4.94	18.3
7	前河		1.70	4.52	0.76	47.2	6.85	142	6.04	22.4
8	州河		1.86	4.54	1.07	47.9	6.99	139	7.13	25.9
9	州河		1.90	3.81	0.83	49.1	6.76	145	6.40	22.2
10	州河		2.75	4.93	0.95	60.3	9.82	161	6.40	49.3
11	进化村	地下水	31.60	43.80	0.88	36.5	18.80	277	50.10	29.8
12	跳河村		7.79	18.50	4.15	66.0	16.10	264	23.80	23.5
13	黄家坝		9.93	22.10	0.98	31.2	16.90	287	5.12	11.0
14	黄家坝		1.48	21.40	6.00	19.0	25.00	512	8.60	7.8
15	风崖村		13.90	24.40	0.93	54.1	23.70	209	44.10	16.1

注: $m(\cdot)$ 为离子或元素质量浓度; Li 质量浓度单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 主要阴、阳离子质量浓度单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表5 各钻进阶段泥浆母液成分

Tab. 5 Compositions of Original Drilling Mud in Each Stage

钻进阶段	深度/m	泥浆体系	泥浆成分
一开	0.00~525.79	聚合物低固相泥浆体系	配制土含 10% 的坂土浆 40 m^3 , 水化 20 h, 将水化浆稀释至土含量为 4% 使用
二开	525.79~2 214.00	聚合物体系	降滤失剂 3.0%~3.5%, 防塌润滑剂 1.25% 胶液水化 24 h, 按循环周补充钻井液消耗量
二开	2 214.00~3 041.50	聚合物磺化体系	加重晶石粉控制密度及黏度; 每天不定时补充生石灰; 钻井液内加入高温防塌剂 3%, 磺化沥青 1.5%~2.5%, 磺化酚醛树脂 2%, 各泥浆处理剂配置成胶液预水化好后, 根据钻井液消耗量, 按循环周加入
三开	3 041.50~3 227.00	欠饱和盐水体系	第一循环周对钻井液进行护胶处理, 第二循环周加盐同时加入胶液



横坐标上, 1 表示 2017-10-31, 2 表示 2017-11-02 0:00, 3 表示 2017-11-02 10:00, 4 表示 2017-11-03 0:00, 5 表示 2017-11-03 10:00, 6 表示 2017-11-05, 7 表示 2017-11-10, 8 表示 2017-11-11

图4 钻孔洗井水 Li 质量浓度随采样时间变化

Fig. 4 Change of Li Concentrations of Drilling-washing Water with Sampling Time

质量浓度在 550~3 140 m 深度变化趋势与 Li 基本一致, 三开井段向深部富集, 也于 3 080 m 深度急剧升高。结合岩性柱状图(图2), 自 3 080 m 深度开始出现含盐地层, 其主要为无色透明块状石盐和含杂卤石的灰黑色硬石膏, 石盐常含有 Rb、Sr 等微量元素, 伴生杂质常见卤水, 故随钻流体中 3 080 m 深度 Li、Rb、Sr 质量浓度的急剧升高与该层位含盐层的溶解或深部卤水的存在有关。由此可见, 通过在井上对随钻流体 Li、Sr、Rb 进行实时分析, 可以为提前预测井下是否有含盐层位或卤水提供必要的信息。

分析随钻流体 Mg/Li 值随深度变化特征(图6)发现, Mg/Li 值变化范围大, 最大可达 516.34。0~500 m 深度 Mg/Li 值随深度加深而明显降低, 这是由于 0~500 m 深度 Li 向深部富集。500 m 深度以下随钻流体 Mg/Li 值相对较高, 且变化无规律, 这可能是由于 500 m 深度以下 Li、Mg 质量浓度变化

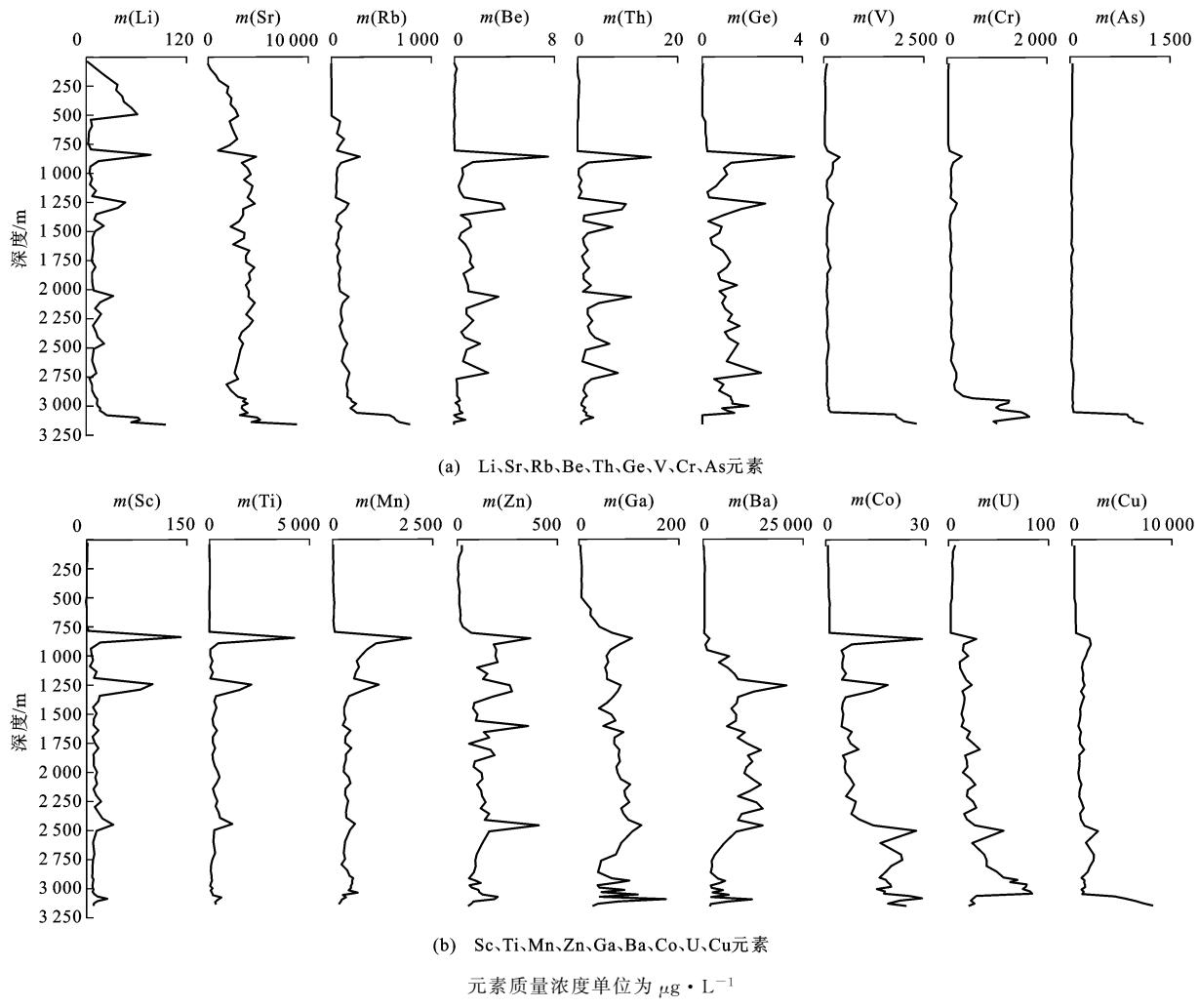


图5 随钻流体中微量元素质量浓度随深度变化

Fig. 5 Changes of Concentrations of Trace Elements of Fluids During Drilling with Depth

均无规律。

4.2 周边地表水及地下水地球化学特征

利用水化学类型 Piper 图(图 7)可以分析不同类型水体的主要离子成分差异。由于 K^+ 质量浓度非常低, 又与 Na^+ 特性相近, 可以与 Na^+ 归为一类考虑。ZK001 钻孔周边地表水和地下水化学特征总体表现为碱土金属离子毫克当量百分数大于碱金属离子、弱酸根离子大于强酸根离子的特征。阳离子中碱土金属离子占比大, Ca^{2+} 毫克当量百分数为 37.49%~86.84%, Mg^{2+} 毫克当量百分数为 9.95%~41.11%, 而碱金属离子($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)毫克当量百分数为 2.47%~26.97%。阴离子中弱酸根离子毫克当量百分数远高于强酸根离子, HCO_3^- 毫克当量百分数占 58.23%~95.39%, 强酸根离子 Cl^- 及 SO_4^{2-} 毫克当量百分数为 4.61%~41.77%。另外, Piper 图中地表水与地下水明显分布为两个区域。地下水 Na^+ 毫克当量百分数 (9.09%~

26.66%) 明显高于地表水 (2.18%~2.73%), Mg^{2+} 毫克当量百分数 (15.16%~41.11%) 也均高于地表水 (9.95%~12.36%); Ca^{2+} 毫克当量百分数 (37.49%~47.56%) 则均低于地表水 (84.99%~85.66%)。地表水优势阳离子均为 Ca^{2+} , 地下水样品中则有 4 件为 Ca^{2+} , 1 件为 Mg^{2+} , 优势阴离子均为 HCO_3^- 。据阿廖沙金分类法^[33], ZK001 钻孔周边地表水的水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型, 地下水的水化学类型则有 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型、 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型两种。地下水 Na^+ 毫克当量百分数明显高可能是受到地下含盐地层及深部富盐卤水的影响。4 件地下水样品中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 毫克当量百分数从大到小依次为进化村井水、黄家坝井水、风崖村井水、跳河村井水, 距离 ZK001 钻孔最近的 11 号样品进化村地下水 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 较富集。由于 ZK001 钻孔深部富盐卤水及 3 080 m 深度石盐层的存在, 进化村地下水 Na^+ 相对富集很可能是受深部卤水及含盐地层的影响。

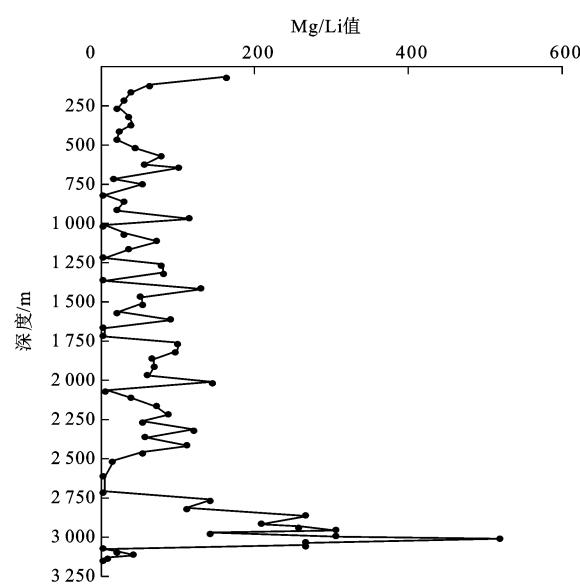


图 6 随钻流体 Mg/Li 值随深度变化

Fig. 6 Change of Ratio of Mg/Li of Fluids During Drilling with Depth

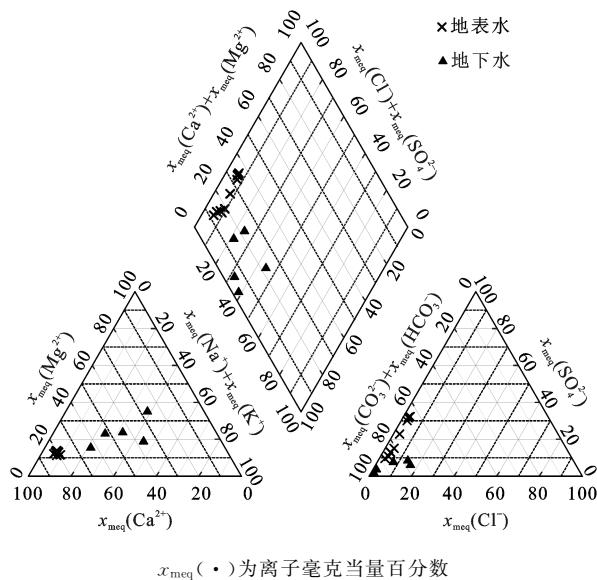


图 7 ZK001 钻孔周边地表水及地下水 Piper 图

Fig. 7 Piper Diagram of Surface Water and Groundwater Around Borehole ZK001

5 结语

(1) 川东北黄金口背斜 ZK001 钻孔及周边采集的各类水样品 Li 质量浓度从大到小依次为深部卤水、钻孔洗井水、随钻流体、地下水、地表水。

(2) ZK001 钻孔深部富锂卤水赋存于中三叠统雷口坡组(3 000 m 深度以下), 具备储卤条件, Li 质量浓度接近卤水 Li 边界品位的一半, Mg/Li 值为 33.92。此外, 卤水 Na、K、Rb、Sr 均达到工业品位, 可以考虑综合开发利用。

(3) 随钻流体的 Li、Rb、Sr 组分对深部含盐层及卤水的存在有明显的响应, 若对随钻流体进行现场测试可以提前预测深部是否存在含盐层及卤水。

(4) 随钻流体 Li 质量浓度在 0~500 m 深度随深度加深而升高, 此阶段钻孔泥浆母液成分均一致, 据此推测 Li 质量浓度升高可能是因为浅部存在优质富锂卤水, 可以考虑进一步查明浅部构造控矿(控卤)情况和储卤层, 补充若干 500 m 左右深度的“浅钻”, 以便为黄金口背斜卤水型锂资源的开发利用提供依据。

参 考 文 献 :

References :

- [1] 王登红,王瑞江,付小方,等. 对能源金属矿产资源基地调查评价基本问题的探讨:以四川甲基卡大型锂矿基地为例[J]. 地球学报,2016,37(4):471-480.
WANG Deng-hong, WANG Rui-jiang, FU Xiao-fang, et al. Discussion on the Major Problems Related to Geological Investigation and Assessment for Energy Metal Resources Base: A Case Study of the Jiajika Large Lithium Mineral Resource Base[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2016, 37(4): 471-480.
- [2] 王登红,王成辉,孙艳,等. 我国锂铍钽矿床调查研究进展及相关问题简述[J]. 中国地质调查,2017,4(5):1-8.
WANG Deng-hong, WANG Cheng-hui, SUN Yan, et al. New Progresses and Discussion on the Survey and Research of Li, Be, Ta Ore Deposits in China[J]. Geological Survey of China, 2017, 4(5): 1-8.
- [3] 刘丽君,王登红,刘喜方,等. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J]. 中国地质,2017,44(2):263-278.
LIU Li-jun, WANG Deng-hong, LIU Xi-fang, et al. The Main Types, Distribution Features and Present Situation of Exploration and Development for Domestic and Foreign Lithium Mine[J]. Geology in China, 2017, 44(2): 263-278.
- [4] 王登红,孙艳,刘喜方,等. 锂能源金属矿产深部探测技术方法与找矿方向[J]. 中国地质调查,2018,5(1):1-9.
WANG Deng-hong, SUN Yan, LIU Xi-fang, et al. Deep Exploration Technology and Prospecting Direction for Lithium Energy Metal[J]. Geological Survey of China, 2018, 5(1): 1-9.
- [5] 赵元艺. 中国盐湖锂资源及其开发进程[J]. 矿床地质,2003,22(1):99-106.
ZHAO Yuan-yi. Saline Lake Lithium Resources of

- China and Its Exploitation[J]. Mineral Deposits, 2003, 22(1):99-106.
- [6] 刘向磊,钟 辉,唐中杰.盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在的问题[J].无机盐工业,2009,41(6):4-6.
LIU Xiang-lei, ZHONG Hui, TANG Zhong-jie. Current Status and Existing Problems of Lithium Extraction Technology from Salt Lake[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(6):4-6.
- [7] 汪镜亮.卤水锂资源提锂现状[J].化工矿物与加工, 1999, 28(12):1-5.
WANG Jing-liang. The Present Status of Lithium Extraction from Li-bearing Brines[J]. Industrial Minerals and Processing, 1999, 28(12):1-5.
- [8] 赵元艺,郑绵平,卜令忠,等.西藏碳酸盐型盐湖卤水锂盐提取盐田工艺研究[J].海湖盐与化工,2005,34(2):1-6.
ZHAO Yuan-yi, ZHENG Mian-ping, BU Ling-zhong, et al. Study on Salt Pan Technology of Lithium Salt Extracting from Carbonate-type Saline Lakes, Tibet [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2005, 34(2):1-6.
- [9] 高 峰,郑绵平,乜 贞,等.盐湖卤水锂资源及其开发进展[J].地球学报,2011,32(4):483-492.
GAO Feng, ZHENG Mian-ping, MIE Zhen, et al. Brine Lithium Resource in the Salt Lake and Advances in Its Exploitation[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2011, 32(4):483-492.
- [10] 林耀庭,姚有成,康正华,等.四川宣达盐盆富钾富矿卤水地球化学特征及资源意义研究[J].盐湖研究, 2004, 12(1):8-18.
LIN Yao-ting, YAO You-cheng, KANG Zheng-hua, et al. Study on the Geochemical Characteristics and Resource Significance of the Highly Mineralized Potassium-rich Brine in the Xuanda Salt Basin, Sichuan[J]. Journal of Salt Lake Research, 2004, 12(1):8-18.
- [11] 林耀庭.四川盆地地下卤水资源优势及综合开发前景[J].盐湖研究,2006,14(4):1-8.
LIN Yao-ting. Resource Advantages of the Underground Brines of Sichuan Basin and the Outlook of Their Comprehensive Exploitation[J]. Journal of Salt Lake Research, 2006, 14(4):1-8.
- [12] 仲佳爱,郑绵平,唐学渊,等.川东北黄金口背斜三叠系深部杂卤石特征及成因探讨[J].矿床地质,2018, 37(1):81-90.
ZHONG Jia-ai, ZHENG Mian-ping, TANG Xue-yuan, et al. Sedimentary Characteristics and Genetic Study of Deep Polyhalite in Huangjinkou Anticline of Northeast Sichuan[J]. Mineral Deposits, 2018, 37(1): 81-90.
- [13] 段德昭.宣汉黄金口勘探区须家河组的砂岩岩石学特征[J].河北工程大学学报(自然科学版),2012,29(4):58-61.
DUAN De-zhao. The Sandstone Petrology of Xujiahe Formation in Huangjinkou Exploration Area, Xuanhan County, Sichuan Province[J]. Journal of Hebei University of Engineering(Natural Science Edition), 2012, 29(4):58-61.
- [14] MOLLER P, WEISE S M, ALTHAUS E, et al. Paleofluids and Recent Fluids in the Upper Continental Crust: Results from the German Continental Deep Drilling Program(KTB)[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1997, 102(B8):18233-18254.
- [15] BODEN A, ERIKSSON K G. Deep Drilling in Crystalline Bedrock[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
- [16] FABER E. Origin of Hydrocarbon Gases in the Pump-test of the KTB Pilot Well[J]. Scientific Drilling, 1995, 5(3):123-128.
- [17] 许志琴.中国大陆科学钻探工程的科学目标及初步成果[J].岩石学报,2004,20(1):1-8.
XU Zhi-qin. The Scientific Goals and Investigation Progresses of the Chinese Continental Scientific Project[J]. Acta Petrologica Sinica, 2004, 20(1):1-8.
- [18] 汪蕴璞,王焕夫,王东升.深层卤水形成问题及其研究方法[M].北京:地质出版社,1982.
WANG Yun-pu, WANG Huan-fu, WANG Dong-sheng. The Research Method and Formation Problem of Deep Brine[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982.
- [19] GRUBER P W, MEDINA P A, KEOLEIAN G A, et al. Global Lithium Availability: A Constraint for Electric Vehicles?[J]. Journal of Industrial Ecology, 2011, 15(5):760-775.
- [20] 唐力君,王晓春,王 健,等.科学钻探工程中的随钻实时流体分析[J].岩矿测试,2011,30(5):637-643.
TANG Li-jun, WANG Xiao-chun, WANG Jian, et al. Real-time Fluid Analysis in the Scientific Drilling Project[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 637-643.
- [21] 唐力君,劳昌玲,范 凡,等.WFSD-4孔深部流体分析和多组分地球化学特征[J].地球学报,2015,36(4):434-440.
TANG Li-jun, LAO Chang-ling, FAN Fan, et al. Fluid Analysis and Multi-component Geochemical Features in the Depth of Drill Hole WFSD-4[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2015, 36(4):434-440.
- [22] 杨立中.论四川盆地地下卤水资源开发利用的现状及对策[J].四川地质学报,1992,12(3):227-231.

- YANG Li-zhong. On the Present Situation of the Exploitation of Underground Brine in the Sichuan Basin and Its Countermeasure[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 1992,12(3):227-231.
- [23] 林耀庭,何金权,王田丁,等.四川盆地中三叠统成盐贫富钾卤水地球化学特征及勘查开发前景研究[J].*化工矿产地质*,2002,24(2):72-84.
- LIN Yao-ting, HE Jin-quan, WANG Tian-ding, et al. Geochemical Characteristics of Potassium-rich Brine in Middle Triassic Chengdu Salt Basin of Sichuan Basin and Its Prospects for Brine Tapping[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2002, 24(2): 72-84.
- [24] 马生凤,温宏利,许俊玉,等.电感耦合等离子体质谱法测定地下水中 44 个元素[J].*岩矿测试*,2010,29(5):552-556.
- MA Sheng-feng, WEN Hong-li, XU Jun-yu, et al. Determination of 44 Elements in Groundwater by Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(5): 552-556.
- [25] GB/T 14506.30—2010,硅酸盐岩岩石化学分析方法第 30 部分:44 个元素量测定[S].
- GB/T 14506.30—2010, Methods for Chemical Analysis of Silicate Rocks Part 30:Determination of 44 Elements[S].
- [26] 张宝全.柴达木盆地盐湖卤水提锂研究概况[J].*海湖盐与化工*,2000,29(4):9-13.
- ZHANG Bao-quan. Survey of Lithium Extraction from Salt Lake Brine in Qaidam Basin[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2000, 29(4): 9-13.
- [27] 韩凤清.青藏高原盐湖 Li 地球化学[J].*盐湖研究*,2001,9(1):55-61.
- HAN Feng-qing. The Geochemistry of Lithium in Salt Lake on Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2001, 9(1): 55-61.
- [28] 伍倩,刘喜方,郑绵平,等.我国盐湖锂资源开发现状,存在问题及对策[J].*现代化工*,2017,37(5):1-5.
- WU Qian, LIU Xi-fang, ZHENG Mian-ping, et al. Present Situation, Existing Problems and Countermeasures of Development of Salt Lake Lithium Resources in China[J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(5): 1-5.
- [29] 陈小炜,周恩恩,牟传龙,等.浅析四川盆地典型储卤构造地下卤水型锂资源潜力[J].*轻金属*,2016(10):7-11.
- CHEN Xiao-wei, ZHOU Ken-ken, MU Chuan-long, et al. Analysis of the Potential of Underground Brine Lithium Resource in the Typical Brine-reserve Structures in Sichuan Basin[J]. *Light Metals*, 2016(10): 7-11.
- [30] 詹涵钰,马红漫,武文辉,等.四川自贡地区地下卤水锂矿化特征及靶区预测[J].*中国地质调查*,2018,5(4):17-24.
- ZHAN Han-yu, MA Hong-man, WU Wen-hui, et al. Mineralization Characteristics and Target Area Prediction of Underground Brine Lithium Mine in Zigong Area, Sichuan Province[J]. *Geological Survey of China*, 2018, 5(4): 17-24.
- [31] 徐国盛,陈美玲,刘为,等.川西地区雷口坡组岩相古地理与富钾卤水预测[J].*矿床地质*,2012,31(2):309-322.
- XU Guo-sheng, CHEN Mei-ling, LIU Wei, et al. Lithofacies Palaeogeography and Forecast of Potassium-rich Brine of Leikoupo Formation in Western Sichuan[J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(2): 309-322.
- [32] 周游.四川盆地三叠纪富钾卤水资源量评价方法[D].成都:成都理工大学,2014.
- ZHOU You. Study of Potassium-rich Brine Resources Evaluation Methods in Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [33] 寇文杰.地下水化学分类方法的思考[J].*西部资源*,2012(5):108-109.
- KOU Wen-jie. Thinking on Groundwater Chemical Classification Methods[J]. *Western Resources*, 2012 (5): 108-109.
- [34] 宋鹤彬.川西成都盐盆平落 4 井富钾硼溴浓卤水水化学同位素地球化学特征及形成机制[J].*地球学报*,1997,18(3):282-289.
- SONG He-bin. The Hydrochemistry and Isotope Geochemistry of Brines Which Enrich in Potash, Boron and Bromine in Well Pingluo4 of Chengdu Solid Basin [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 1997, 18(3): 282-289.
- [35] 《矿产资源工业要求手册》编委会.矿产资源工业要求手册[M].北京:地质出版社,2014.
- Editorial Committee of *Manual of Mineral Resources Industry Requirements*. *Manual of Mineral Resources Industry Requirements* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014.
- [36] 陈郁华.黄海水 25 °C 恒温蒸发时的析盐序列及某些微量元素的分布规律[J].*地质学报*,1983,57(4):379-390.
- CHEN Yu-hua. Sequence of Salt Separation and Distribution Regularity of Some Trace Elements During Isothermal Evaporation (25 °C) of the Huanghai Sea Water[J]. *Acta Geologica Sinica*, 1983, 57(4): 379-390.
- [37] 迟清华,鄢明才.应用地球化学元素丰度数据手册[M].北京:地质出版社,2007.
- CHI Qing-hua, YAN Ming-cai. *Manual of Element Abundance Data in Applied Geochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007.