



## 论文

# 泌阳凹陷古近纪含碱岩系地球化学特征对成碱作用的指示意义

杨江海<sup>①\*</sup>, 易承龙<sup>②</sup>, 杜远生<sup>①</sup>, 张宗恒<sup>③</sup>, 颜佳新<sup>①</sup><sup>①</sup> 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;<sup>②</sup> 河南省地质矿产勘查开发局第一地质勘查院, 郑州 450001;<sup>③</sup> 河南省地质矿产勘查开发局, 郑州 450012

\* E-mail: yjhcug@126.com

收稿日期: 2013-09-22; 接受日期: 2013-12-14; 网络版发表日期: 2014-09-23

国家自然科学基金项目(批准号: 40672080, 40921062, 41302083)和中国地质大学新青年教师科研启动基金项目(编号: CUG120807)资助

**摘要** 位于南襄盆地东部的泌阳凹陷为南断北超型断陷盆地, 其古近纪核桃园组发育有世界上已知的最老沉积碱矿之一, 即安棚碱矿. 该含碱岩系包括细碎屑岩、泥质白云岩和层状碱矿层, 其中碱矿层以重碳酸盐为主, 含少量天然碱、芒硝和石盐. 核桃园组三段上部-核二段含碱岩系中, 白云质泥岩、泥质白云岩和碱矿层在  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO+CaO$  和 LOI 含量上具有明显差别.  $Na_2O/(MgO+CaO)$  可用于指示 Na 碳酸盐相对于 Mg-Ca 碳酸盐的富集程度, 据此可将泥质白云岩可分为  $<0.6$  和  $>0.6$  的两组. 前者  $Na_2O/(MgO+CaO)$  与  $Al_2O_3+TiO_2$  含量呈正相关, 随碎屑物质的减少倾向于形成纯的 Mg-Ca 碳酸盐岩, 反映湖水蒸发量  $\leq$  补给量, 指示较潮湿气候; 而后者中  $Na_2O/(MgO+CaO)$  与  $Al_2O_3+TiO_2$  含量呈反相关, 随碎屑物质的减少向成碱方向发展, 反映湖水蒸发量  $>$  补给量, 指示较干旱气候. 以 Al 作为标准, 从泥质白云岩到碱矿层, 随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值增大, Zr, Ti, La, K, Rb 和 Ba 在碱矿层中明显相对富集, 且 PAAS(后太古宙平均页岩)标准化的 Eu 正异常也显著增强. 结合碱矿层的高 B 含量及硅硼钠石的报道和区域伸展性构造背景的认识, 该地球化学特征指示有深源热液流体通过边界深大断裂进入盆地而参与成碱过程.

**关键词**含碱岩系  
重碳酸盐  
蒸发浓缩  
热液活动

钠碳酸盐作为典型的陆相蒸发岩矿物, 如苏打石 ( $NaHCO_3$ )、天然碱 ( $NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3$ )、泡碱 ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ) 和水碱 ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ) 等 (Warren, 2010), 具有表征大气  $CO_2$  分压的重要意义 (Eugster, 1966), 涉及气候、水文、地球化学、生物和沉积及构造多个方面 (Eugster, 1980), 在适宜条件下形成可供开采的碱矿资源. Green River 碱矿 (Eugster 和 Surdam,

1973)、吴城碱矿 (张幼勋, 1980) 和安棚碱矿 (漆丹志等, 1983) 是世界上发现的三个最老的碱矿沉积, 均保存于始新世地层中. 其中, 安棚碱矿是唯一以苏打石 (重碳酸盐) 为主的碱矿床 (王觉民, 1987), 而前两者则含有较多的天然碱 (Warren, 2010), 指示当时大气富含  $CO_2$  的温室气候条件 (Lowenstein 和 Demicco, 2006). 通常认为 (Eugster, 1980; Warren, 2010), 钠碳酸盐是

中文引用格式: 杨江海, 易成龙, 杜远生, 等. 2014. 泌阳凹陷古近纪含碱岩系地球化学特征对成碱作用的指示意义. 中国科学: 地球科学, 44: 2172-2181

英文引用格式: Yang J H, Yi C L, Du Y S, et al. 2014. Geochemical significance of the Paleogene soda-deposits bearing strata in Biyang Depression, Henan Province. Science China: Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-014-4963-8

在含  $\text{Na}^+\text{-CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$  的卤水蒸发浓缩过程中结晶沉淀而成的, 其成盐离子主要源于硅酸盐矿物的水解作用. 水体中  $\text{CO}_2$  含量( $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$ )是该种矿物形成的关键因素(Earman 等, 2005), 控制天然碱矿物的分异结晶序列(Monnin 和 Schott, 1984). 此外, 深部热液作用通过喷流沉积、热/温泉上涌等方式(Jones 和 Renaut, 1996; Tiercelin 等, 1993; Zhu 和 Tong, 1987; 袁见齐和蔡克勤, 1981)以及碱性岩浆期后热液流体作用(Sørensen 等, 1970)也是形成钠碳酸盐矿物的重要方式.

安棚碱矿赋存于泌阳凹陷古近纪核桃园组内, 对于其沉积水体环境的认识有深水湖(陈小军等, 2009; 王觉民, 1987)与浅水湖(周建民和王吉平, 1989)之别, 而对于是否存在深部物质贡献的问题, 也有支持(邓永高和蔡克勤, 1983; 李玉堂等, 1990)与否定(王吉平等, 1991; 周建民等, 1995)两种观点. 本文通过对该含碱岩系的地球化学分析, 重点探讨安棚碱矿的深源物质贡献的可能性及相关成碱化学过程.

### 1 泌阳凹陷区域地质状况

泌阳凹陷位于南襄盆地东部, 该盆地是在秦岭造山带褶皱基底上于燕山晚期发育起来的一个中生代陆相断陷型盆地(王定一等, 1987). 在南襄盆地内(图 1(a)), 泌阳凹陷北临社旗凸起, 西接南阳凹陷和新野凸起, 而其南部与东部直接与桐柏山脉相邻. 作为凹陷的主要蚀源区, 临近的桐柏山地区出露有

太古-元古代的变沉积基底、震旦系-奥陶系碎屑岩和碳酸盐岩及元古代、早古生代、二叠纪和侏罗-白垩纪的花岗质-闪长质岩体(图 1(b)). 泌阳凹陷受限于北东向下二门右行平移断裂和北西西向栗园左行平移断裂作用(图 1(a); 王定一等, 1987), 形成南断北超的箕状凹陷. 两组断裂相交于凹陷南部, 上下盘总落差可达 7000~8000 m, 具有深大断裂属性, 控制了整个凹陷的形成与发展(邓永高和蔡克勤, 1983; 胡受权等, 2001; 漆丹志等, 1983; 孙永传等, 1991; 王定一等, 1987).

泌阳凹陷发育巨厚的晚白垩世-古近纪沉积, 不整合于前寒武纪变质基底之上, 古近系包括古新统-始新统玉皇顶组、大仓房组、核桃园组和渐新统廖庄组, 其上为新近系-第四系不整合覆盖(图 2). 其中, 上白垩统、玉皇顶组和大仓房组为紫红色砾岩、粗砂岩夹浅灰色砂泥岩及石膏团块; 核桃园组中-下部(核桃园组第三、二段)以灰色、深灰色砂岩、泥岩、白云质泥岩-泥质白云岩及油页岩和碱矿层, 是凹陷内主要的生油岩系, 也是已知的含碱层系; 核桃园组上部及廖庄组又以紫红色砂砾岩及泥岩为主, 并夹有层状或结核状石膏, 构成一个完整的红-黑-红、粗-细-粗的完整旋回(漆丹志等, 1983; 王觉民, 1987). 凹陷边缘以三角洲相碎屑岩为主, 向盆地内部逐渐变为浅湖相, 而凹陷中心则为较深湖相的泥页岩、碳酸盐岩及蒸发岩. 安棚碱矿即位于临近边界断裂的凹陷中心区, 主要附矿层为始新世核桃园组三、二段(漆丹志等, 1983; 王吉平等, 1991; 王觉民, 1987), 该组同

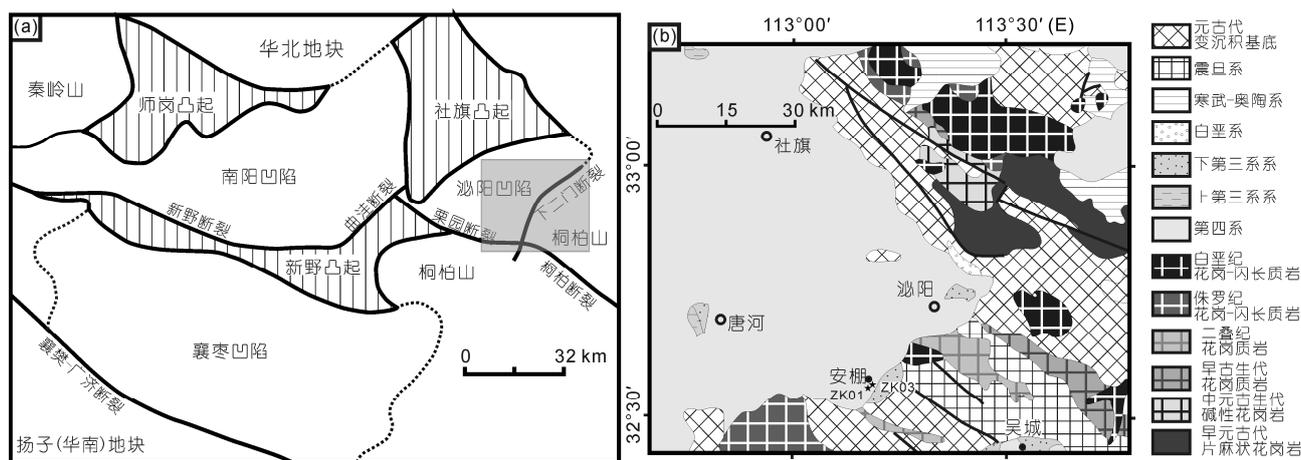


图 1 泌阳凹陷及邻区构造位置简图(a)和凹陷东缘地质简图(b)

星号表示钻孔 ZK01 和 ZK03 所在位置

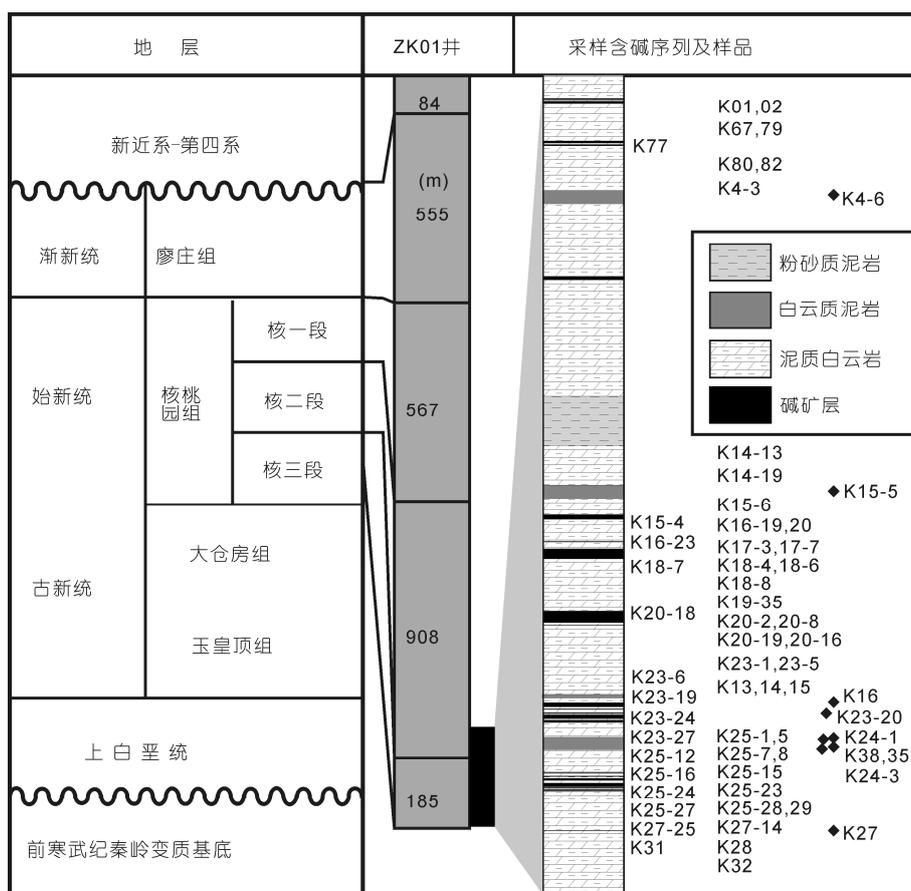


图 2 泌阳凹陷地层简表及 ZK01 孔岩采样柱状图

实心菱形表示白云质泥岩样品

时也是油气勘察和沉积学、地层学研究的重点层位(黄杏珍等, 2001, 1999; 廖纪佳等, 2012; 邱隆伟等, 2001; 朱筱敏等, 2011).

## 2 采样及含碱岩系沉积序列

本文所用样品选取于安棚附近的 ZK01 井和 ZK03 井核三段上部-核二段底部的含碱岩系(图 1(b)), 前者碱矿层发育, 对其进行重点采样(图 2). ZK01 井总深~2500 m, 自下而上分为古近系核桃园组、廖庄组和新近系-第四系, 其中核桃园组包括核三段上部(~185 m), 核二段(~908 m)和核一段(567 m), 碱矿层集中于核三段上部-核二段底部, 厚约 270 m(图 2). 据钻井编录和岩芯观察, 该含碱岩系主要由灰色-深灰色纹层状白云质和泥质岩组成, 夹多层厚度不等(几厘米至几十厘米)的黄褐色碱矿层, 并在某些层段与泥质白云岩形成互层(图 2). 泥质白云岩主要成分

为白云石, 普遍伴有碳钠钙石、黄铁矿和沸石等矿物, 偶见方解石, 含少量泥质和石英等碎屑组分, 并随白云石含量降低渐变白云质泥岩, 两者较难区分. 此外, 还可见有沥青、植物碳化碎片, 并夹有油页岩和油迹细砂岩. 碱矿层多为结晶粒状-泥晶状结构, 呈纹层状构造, 主要矿物为重碳酸盐, 含少量天然碱、微量黄铁矿.

## 3 地球化学分析结果

共对 66 件白云质泥岩-泥质白云岩和碱矿层样品进行地球化学分析, 测试工作在澳实矿物实验室完成. 将研磨至 200 目的样品粉末分成两份, 分别利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, 仪器型号 Varian VISTA)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 仪器型号 Perkin Elmer Elan 9000)进行主量元素和稀土元素及微量元素(Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, Rb, Sr 和 Ba)

测试. 主量元素分析精度 $<10\%$ , 准确度 $<7\%$ ; 稀土元素及微量元素分析精度 $<10\%$ , 准确度 $<10\%$ , 分析结果见网络版附表 1(<http://earth.scichina.com>). 其中, 碱矿样品中微量(包括稀土)元素含量多低于检出限, 但多数主量元素及代表性微量元素, 如 La, Zr, Th, Sr 和 Ba 等含量较高, 满足本文探讨成碱过程的需要.

据  $\text{Na}_2\text{O}$  含量区分出碱矿样品(32.5%~50.4%)和非碱矿样品(4.2%~23.3%), 后者包括白云质泥岩和泥质白云岩. 白云质泥岩样品以高  $\text{TiO}_2$ (均 $>0.6\%$ )和  $\text{SiO}_2$  含量(多 $>40\%$ )为特征, 且其  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  相关性较差,  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  中等正相关(图 3), 反映其较高的泥质和碎屑矿物(石英、锆石、金红石等)含量; 泥质白云岩和碱矿样品具有非常好的  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  正相关性(图 3). 烧失量(LOI)主要成分为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ (及有机质), 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈反相关(图 4(a)), 其含量从白云质泥岩(8.2%~16.2%)到泥质白云岩(10.3%~28.7%)再到碱矿样品(31.9%~56.1%)依次增大, 反映样品中泥质含量的减少和碳酸盐组分的增多.  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO})$  比值可指示样品中钠碳酸盐相对于 Mg-Ca 碳酸盐的富集程度. 随着 LOI 增大, 该比值在样品中没有明显变化, 但在  $\text{LOI}>49\%$  的碱矿样品中有突然增大趋势(图 4(b)); 同时, 这些样品中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}+\text{CaO}$  含量极低(图 4(a), (c)和(d)). 以  $\text{LOI}=16\%$ (或  $\text{Al}_2\text{O}_3=14\%$ )为始, 泥质白云岩样品分为化学特征截然不同的两组; 随 LOI 增大(或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  降低), 一组样品的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量减低而  $\text{MgO}+\text{CaO}$  含量增大, 另一组样品的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量增大而  $\text{MgO}+\text{CaO}$  含量降低(图 4(c)~(f)). 前者趋向于形成纯白云岩, 而后者则倾向于形成碱矿床.

样品的微量元素含量变化范围大, 如 La 含量 0.5~123.5 ppm, Zr 含量 2~348 ppm, Th 含量 0.11~56.00 ppm, Sr 含量 2.6~1195 ppm, Ba 含量 4.8~1165 ppm, 受岩石组成和元素本身地球化学行为的共同控制. 在白云质泥岩、泥质白云岩和碱矿样品中, 后太古宙平均页岩(PAAS)标准化的  $\text{Eu}/\text{Eu}^*=2\times\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N+\text{Gd}_N)$  比值分别为 1.03~1.22, 0.96~1.10 和 1.0~3.41(其中 5 个碱矿样品为 1.55~3.41, 但因其 Sm, Eu 和 Gd 含量低,  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  比值误差较大, 而其余碱矿样品  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  为 1.0~1.29).

## 4 讨论

### 4.1 泌阳凹陷古湖盆 Na 碳酸盐沉淀

根据阴、阳离子种类及其相对含量, 盐湖卤水可分为五种化学类型, 即  $\text{Na-CO}_3\text{-Cl}$ ,  $\text{Na-CO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$ ,  $\text{Na-SO}_4\text{-Cl}$ ,  $\text{Mg-Na-SO}_4\text{-Cl}$  和  $\text{Ca-Mg-Na-Cl}$ (Eugster, 1980), 钠碳酸盐可在前两种卤水中形成. 在特定的蒸发盆地中, 这些水体可以沉淀出特征性的蒸发岩矿物组合, 包括可供开采的硼酸盐、碱和芒硝矿床以及石盐和各种石膏. 在所有矿物组合中, 最先沉淀析出的是碱土碳酸盐矿物, 如方解石、低 Mg 方解石、高镁方解石和白云石等, 但具体矿物则取决于初始卤水的 Mg/Ca 比值(Warren, 2010). 在封闭性盐湖卤水蒸发路径中, 补给水体的 Ca, Mg, Na 和  $\text{HCO}_3^-$  离子比决定了 Mg-Ca 碳酸盐之后的沉淀矿物组合(Eugster, 1980; Hardie 和 Eugster, 1970). 钠碳酸盐的形成要求补给水体  $\text{HCO}_3^- \gg \text{Mg}+\text{Ca}$ , 这样在 Mg-Ca 碳酸盐析出之后, 卤水相对亏损 Mg, Ca 离子而富集  $\text{HCO}_3^-$  离子,

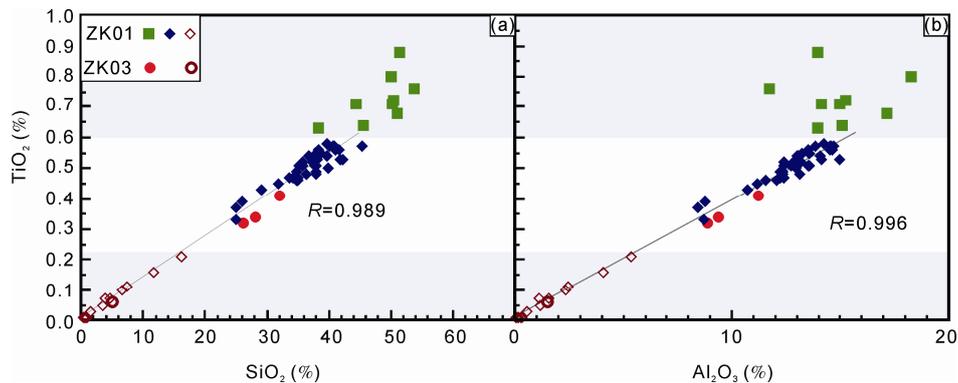


图 3 泌阳凹陷古近纪含碱岩系  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (a)和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ (b)的含量相关关系

绿色方块示白云质泥岩, 蓝色菱形示泥质白云岩, 空心菱形示碱矿, 红色圆圈示泥质白云岩, 空心圆圈示碱矿, 下同

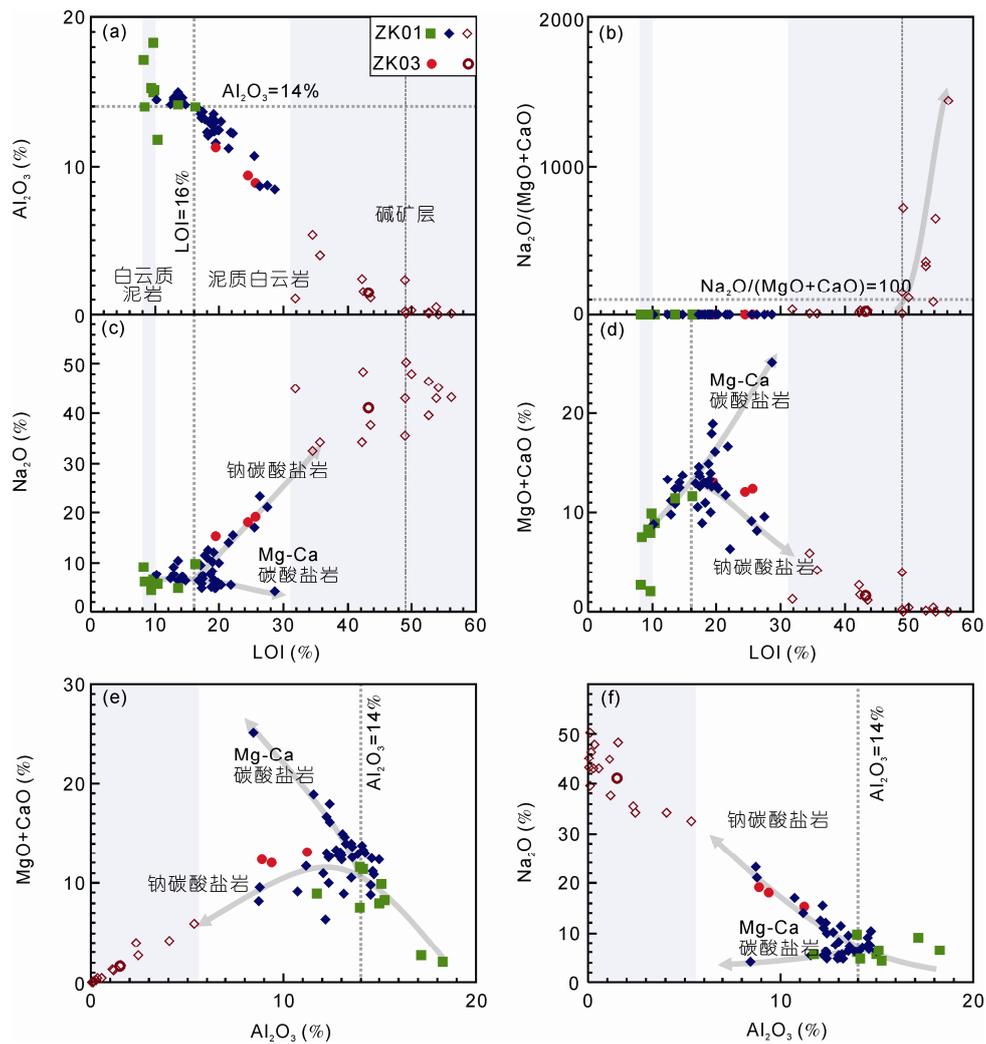


图 4 泌阳凹陷古近纪含碱岩系  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  和  $MgO+CaO$  及其比值  $Na_2O/(MgO+CaO)$  随 LOI(烧失量)和  $MgO+CaO$  及  $Na_2O$  随  $Al_2O_3$  的变化分布特征

从而可与 Na 离子结合(Warren, 2010). 除个别样品外, 泌阳凹陷含碱岩系白云质泥岩-泥质白云岩 Mg/Ca 摩尔比值为 0.5~1.0, 主要集中于~0.7 附近(图 5(a)), 表明补给水体和沉积碎屑物具有相对一致的 Mg/Ca 比; 而碱矿样品的 Mg/Ca 摩尔比值均  $\geq 0.7$ (图 5(a)), 并随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值的增大而增大, 说明在成碱过程中有额外非陆源 Mg 对盐湖水体进行补充.

泌阳凹陷含碱地层中普遍存在黄铁矿颗粒, 表明  $SO_4^{2-}$  被还原成  $H_2S$ , 随后又与卤水中的 Fe 结合, 以黄铁矿赋存于含碱岩系中, 从而导致硫酸盐的缺少, 这与吴城碱矿的特征一致(张幼勋, 1980). 吴城碱矿层底部以重碳钠盐为主, 向上渐变以天然碱

为主, 且上部出现与之共生的石盐沉积, 该含碱序列揭示了湖水逐渐增强的蒸发浓缩趋势(张幼勋, 1980). 然而, 在泌阳凹陷含碱段的沉积韵律中, 碱矿层以重碳钠盐为主, 含少量天然碱, 芒硝和石盐类矿物极少(王觉民, 1987). 由此可见, 重碳钠盐是该盐湖最大浓缩阶段的主要产物(周建民和王吉平, 1989), 没能达到天然碱-石盐沉淀的浓缩程度, 是  $Na-CO_3-SO_4-Cl$  型盐湖在  $CO_2$  充足条件下的低蒸发浓缩成盐序列(Eugster, 1980).

泌阳凹陷含碱岩系中碱矿层多与白云质岩互层产出, 其与底板白云岩多呈渐变过渡, 而与顶板白云岩间可见溶蚀现象, 反映成碱过程中可能不断有新

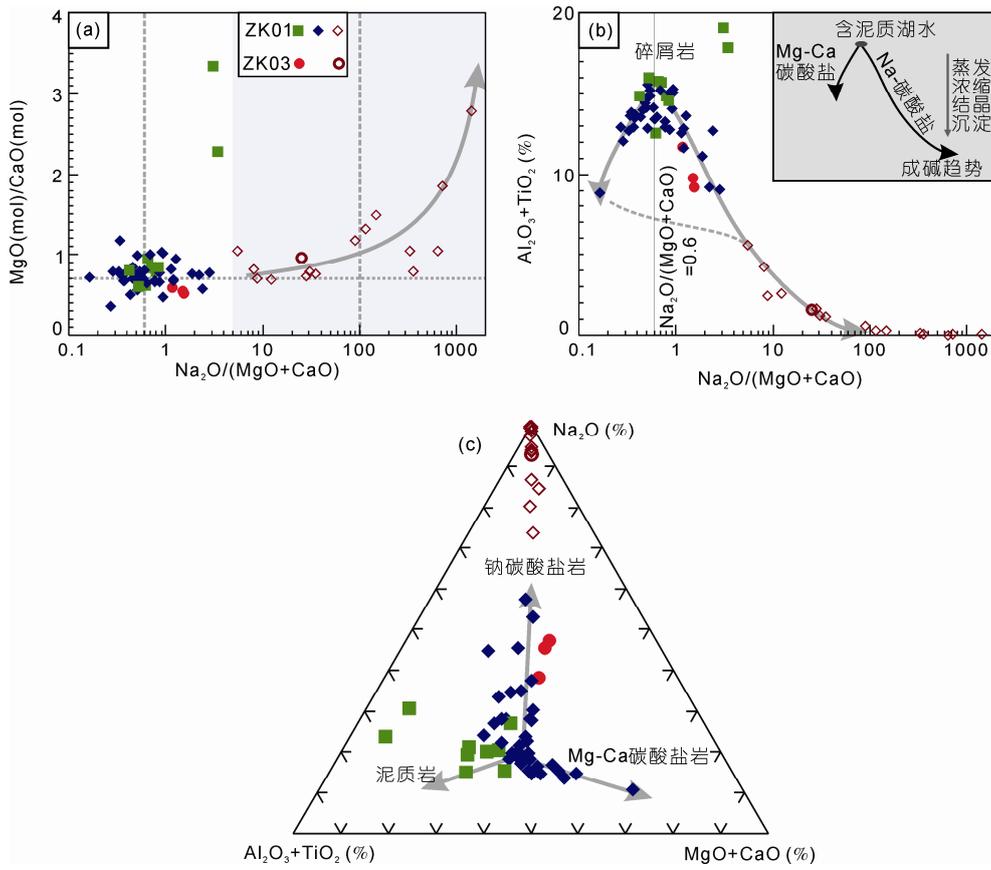


图5 泌阳凹陷古近纪含碱岩系 MgO/CaO 摩尔比值和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 含量随 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值变化趋势((a)和(b))及 Na<sub>2</sub>O-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>)-(MgO+CaO) 三角图解(c)

三角图解指示所含碎屑物质、Na 碳酸盐和 Mg-Ca 碳酸盐的相对含量

的淡水补给, 中断了碱矿的连续沉积(Warren, 2010; 张幼勋, 1980), 泥质白云岩层代表季节性淡水注入的沉积产物(Eugster 和 Surdam, 1973; 张幼勋, 1980). 在淡水注入时会伴随有大量砂泥质沉积, 会提高湖盆中部沉积物中 Al 和 Ti 的含量, 而随着湖水不断蒸发, 出现碎屑物与碳酸盐沉积(Warren, 2010). 因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 含量在白云质泥岩、泥质白云岩和碱矿样品的逐渐降低, 反映沉积物中碎屑物的富集程度逐渐减弱. 此外, 白云质泥岩样品 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值约为 0.6, 而两组泥质白云岩样品大致以 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO)=0.6 为界: 在 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO)<~0.6 的样品中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 成正相关(图 5(b)), 即随着碎屑物含量降低, 沉积物中逐渐富集 Mg-Ca 碳酸盐(图 5(c)); 而在 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO)>~0.6 的泥质白云岩样品中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 成反相关(图 5(b)), 即随着碎屑物

含量降低, 沉积物中逐渐富集 Na 碳酸盐, 并向碱矿样品过渡, 趋向于形成碱矿(图 5(c)). 白云质泥岩 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值主要反映其所含碎屑沉积物的化学特征, 受控于源区岩石组成, 随所含化学沉积成因的 Mg-Ca 碳酸盐增多, 沉积物的 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值降低, 而当 Na 碳酸盐沉淀增强时, 沉积物 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值增大. 对于发育于大陆内部的泌阳断陷古湖盆来说, 其水体封闭性较好, 反映 Na 碳酸盐相对富集程度的 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值可作为衡量湖水蒸发浓缩量的指标. Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO)>0.6 的沉积物指示补给水体较充分, 蒸发量相对较小, 主要沉淀 Mg-Ca 碳酸盐, 而 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO)<0.6 的沉积物则指示湖水蒸发量较大, 水体补给不足, 有 Na 碳酸盐析出, 且 Na<sub>2</sub>O/(MgO+CaO) 比值越大表明湖水蒸发浓缩程度越高, 并最终致使重碳酸盐型碱矿层的形成.

#### 4.2 深源物质贡献与非成盐元素活动性

该碱矿是否有深源物质参与, 一直是学界较为关注的问题之一. 由于该含碱岩系中无火山产物, 通常认为其成盐物质源于凹陷周缘陆源区变质岩和花岗岩的化学风化(王觉民, 1987), 经历高  $PCO_2$  条件下的快速沉积过程(王吉平等, 1991). 同时, 该含碱岩系普遍含有沸石类矿物, 且越靠近碱矿层含量越高, 其形成被认为与化学沉积或胶体转变有关(周建民等, 1995). 而另一方面, 泌阳凹陷碱矿层中 B 含量较高(漆丹志等, 1983), 形成硼酸盐矿物即水硅硼钠石(李玉堂等, 1990), 推测可能与沿断裂活动的深源热卤水有关, 且沸石矿物也被解释为深源热液喷流沉积成因(金强等, 1998).

热液流体不但富含有大离子亲石元素, 如 Rb, Ba, Sr 和 K 等, 也会致使高场强元素和稀土元素活动性增强, 发生迁移(Gieré, 1990; Jiang 等, 2005; Rubín 等, 1993). 若热液流体参与成碱过程, 则碱矿层相对于其围岩不仅富集大离子亲石元素, 也会含有相对较多的高场强元素和稀土元素. 为此, 需要选定一个元素作为标准来监测这些元素在碱矿层中是否发生相对富集, 从而判别热液流体参与成碱的可能性. 在

以细碎屑岩和碳酸盐岩为主的这套含碱岩系中, 元素 Al 主要赋存于粘土矿物中, 是典型的陆源物质的代表, 而且该元素在盐碱流体中活动性较弱, 不易发生迁移(McHenry, 2009); 因此, 理论上可以利用  $i/Al$  比值的变化来衡量元素  $i$  的非陆源贡献量. 本文以  $i$  元素为大离子亲石元素(Rb, Ba, Sr 和 K)(图 6)和高场强元素(Zr 和 Ti)及稀土元素(La)(图 7), 分别做  $i/Al$  比值随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值的变化解. 随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值的增大: (1) K/Al, Ba/Al, Ti/Al, Zr/Al 和 La/Al 比值呈显著增大趋势, 但在泥质白云岩中没有明显变化; (2) Sr/Al 比值先显著减小, 而后在  $Na_2O/(MgO+CaO) > 0.6$  的泥质白云岩和碱矿样品中保持稳定; (3) Rb/Al 比值在泥质白云岩中呈明显减小趋势, 而后在碱矿样品中总体呈增大趋势. 这些比值的变化有些可能是样品中特定矿物含量不同造成的, 如白云质泥岩具有较泥质白云岩明显高的 Ti/Al 和 Zr/Al 比值, 这与前者相对富集锆石和富钛矿物有关, 再如泥质白云岩中 Sr/Al 比值随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值具有增大而降低的趋势, 这与 Mg-Ca 碳酸盐矿物相对含量的减少有关. 在强烈的化学风化(Kurtz 等, 2000; Ma 等, 2007; Nesbitt, 1979)或某些成岩流体作

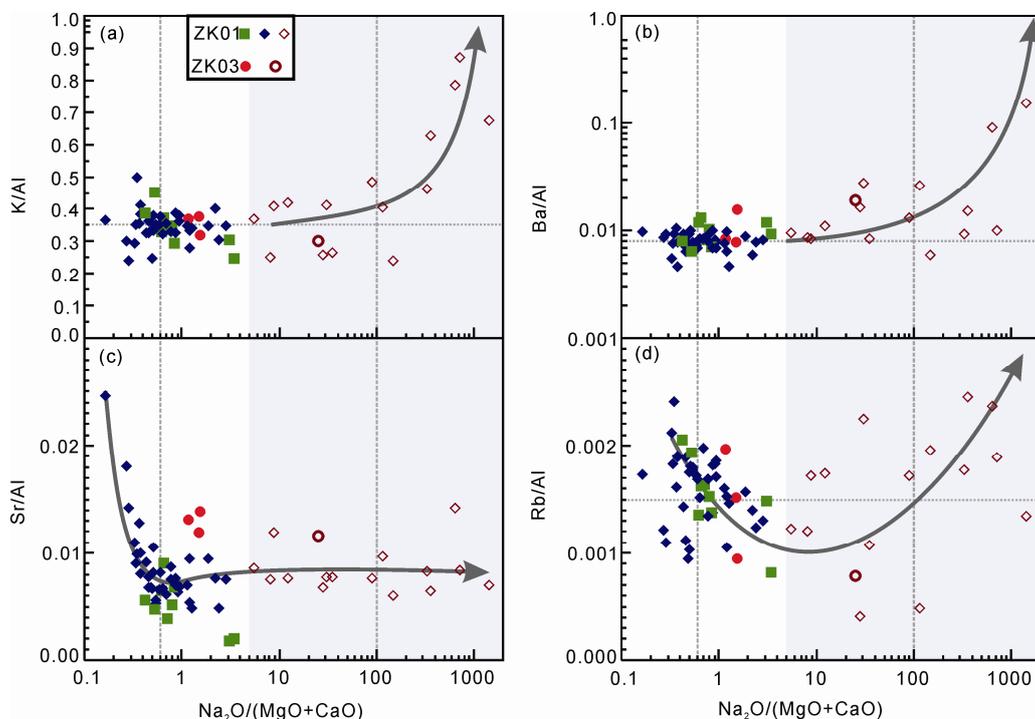


图 6 泌阳凹陷含碱岩系 Al 标准化大离子亲石元素 K, Ba, Sr 和 Rb 随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值的变化解

用(Hole 等, 1992)中, Zr, Ti, La, Rb, Ba 和 K 元素也可发生迁移而富集于某些层位. 在泥质白云岩和碱矿层中碎屑物质含量极低, 且碱矿样品 Ti/Al 和 Zr/Al 比值可达到、甚至高于白云质泥岩的对应比值; 从泥质白云岩到碱矿, Mg-Ca 碳酸盐相对含量持续减少应导致 Sr 含量的降低, 但事实上 Sr/Al 比值保持相对不变; 在泌阳凹陷含碱岩系的细碎屑岩中可见相当多的碎屑长石, 且岩芯中固体碱及其白云质围岩新鲜面致密、无空洞(王吉平等, 1991). 上述因素不足以解释  $i/Al$  比值在碱矿样品中随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值增大而增大的趋势.

沉积物 PAAS 标准化正 Eu 异常是热液流体参与化学沉积作用的典型特征之一(Chen 等, 2006), 但如有碎屑长石存在也会导致正 Eu 异常(Taylor 和 McLennan, 1985). 碱矿样品均呈正 Eu 异常, 且  $Eu/Eu^*$  可达 1.29, 甚至 3.41, 普遍高于泥质白云岩的相应比值. 同时其  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  和  $SiO_2$  含量极低, 基本不含有碎屑组分, 因此其高的  $Eu/Eu^*$  不可能与碎屑长石有关, 而应是热液流体参与沉积的重要响应.

尽管白云质泥岩也具有相似的正 Eu 异常, 但其  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  含量较高, 应与碎屑长石存在有关. 从泥质白云岩到碱矿样品, 随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值增大,  $Eu/Eu^*$  也呈增大趋势(图 7(a)), 与上述  $i/Al$  比值及  $Mg/Ca$  摩尔比值变化相似, 表明后者也是对热液流体参与的化学响应. 这一判断与泌阳凹陷碱矿层的高 B 含量(漆丹志等, 1983)、硅硼钠石的报道(李玉堂等, 1990)和可能的热液成因沸石类矿物的存在(金强等, 1998)相一致. 准噶尔盆地乌尔禾地区二叠系风城组是国内报道的第二个发现硅硼钠石的含盐碱岩系(孙玉善, 1994), 其成因也被认为与湖底热液喷流沉积有关(蒋宜勤等, 2012). 此外, 在邻近的江汉盆地(彭头平等, 2006)和大别山地区及合肥盆地(从柏林等, 1996)和阳新盆地(薛怀民等, 2004)中广泛发育有早第三纪亚碱性-拉斑玄武质火山岩, 是中国中部和东部自晚白垩世-新生代伸展构造活动的产物. 在这一大的构造体制之下, 泌阳凹陷作为断陷盆地, 其南缘和东缘存在边界大断裂(王定一等, 1987), 可为深部热液流体提供上升通道(邓永高和蔡克勤, 1983; 袁见齐

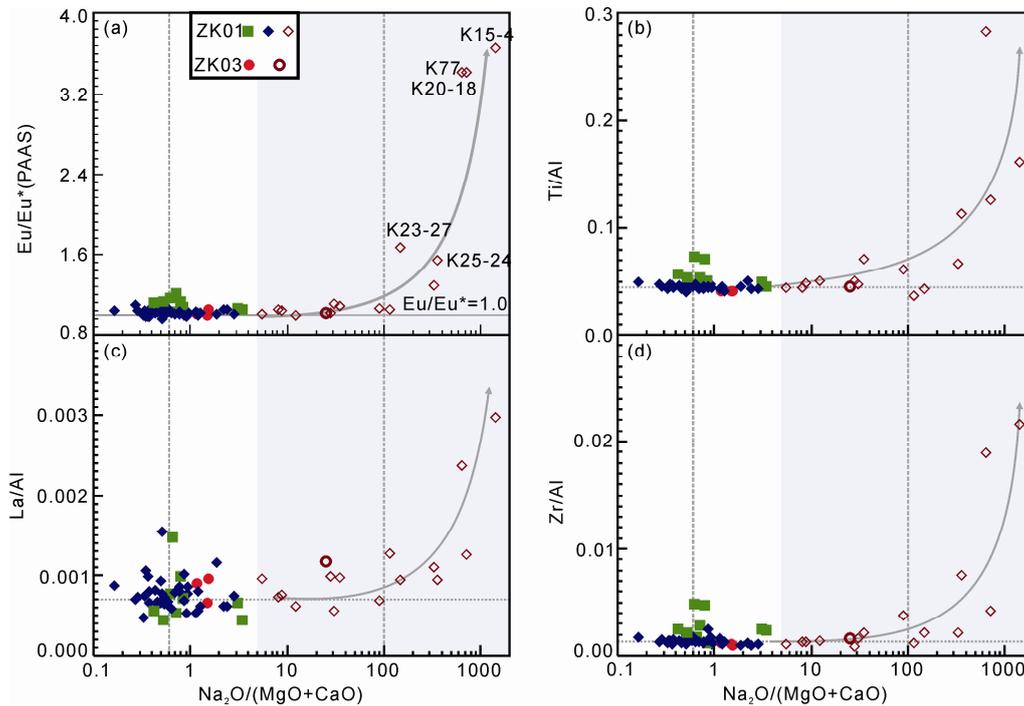


图7 泌阳凹陷含碱岩系后太古宙平均页岩标准化  $Eu/Eu^*$  和 Al 标准化高场强元素 Ti, Zr 及稀土元素 La 随  $Na_2O/(MgO+CaO)$  比值的变化图解

(a) 中带编号的样品由于其稀土元素 Sm, Eu 和 Gd 含量多低于检出限,  $Eu/Eu^*$  按照对应检出限值计算, 故不确定性较大. 引自 Taylor 和 McLennan(1985)

和蔡克勤, 1981).

## 5 结论

通过对泌阳凹陷古近系核桃园组第三段顶部-第二段底部含碱岩系的地球化学分析, 认为该含碱岩系是碳酸盐型盐湖在高  $\text{CO}_2$  分压条件下的低程度蒸发浓缩的产物. 在某种意义上, 泥质白云岩的  $\text{Na}_2\text{O}/$

( $\text{MgO}+\text{CaO}$ ) 比值可以作为衡量碱湖相对潮湿 ( $<0.6$ , 湖水蒸发量 $<$ 补给量)和相对干旱 ( $>0.6$ , 湖水蒸发量 $>$ 补给量)的指标. 利用 Al 作为标准, 碱矿层较白云质围岩相对富集高场强元素(Zr, Ti)和稀土元素(La), 同时具有相对明显的Eu正异常, 结合碱矿层中高 B 含量和硅硼钠石的报道及区域伸展构造体制的认识, 推测在成碱过程中可能有深源热液流体的参与.

**致谢** 岩芯采样得到河南地勘一院李文涛等人的帮助, 内容得益于与李玉堂高工的讨论, 在此一并表示感谢.

## 参考文献

- 陈小军, 罗顺社, 张建坤, 等. 2009. 安棚地区天然碱矿沉积特征及成因研究. 沉积与特提斯地质, 29: 42-46
- 邓永高, 蔡克勤. 1983. 中国东部白垩-早第三纪的成盐作用与断裂构造的关系. 地球科学, 12: 75-84
- 从柏林, 王清晨, 张海政, 等. 1996. 中国合肥盆地新生代火山岩成因岩石学研究. 岩石学报, 12: 370-381
- 胡受权, 郭文平, 邵荣松. 2001. 南襄盆地泌阳凹陷第三纪湖泊演化探讨. 石油学报, 22: 23-31
- 黄杏珍, 邵宏舜, 闫存凤, 等. 2001. 泌阳凹陷下第三系湖相白云岩形成条件. 沉积学报, 19: 207-213
- 黄杏珍, 闫存凤, 王随继, 等. 1999. 苏打湖型的湖湘碳酸盐岩特征及沉积模式. 沉积学报, 17(增刊): 728-733
- 蒋宜勤, 文华国, 祁利祺, 等. 2012. 准噶尔盆地乌尔禾地区二叠系风城组盐类矿物和成因分析. 矿物岩石, 32: 105-114
- 金强, 熊寿生, 卢陪德. 1998. 中国断陷盆地主要生油岩中的火山活动及其意义. 地质论评, 44: 136-142
- 李玉堂, 袁标, 刘成林, 等. 1990. 国内水硅硼钠石的首次发现. 岩石矿物学杂志, 9: 170-174
- 廖纪佳, 朱筱敏, 董艳蕾, 等. 2012. 南襄盆地泌阳凹陷深凹区核三段沉积特征及演化. 地球学报, 33: 167-175
- 彭头平, 王岳军, 范蔚茗, 等. 2006. 江汉盆地早第三纪玄武质岩石  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  年代学和地球化学特征及其成因意义. 岩石学报, 22: 1617-1626
- 漆丹志, 刘兴华, 孟宪松. 1983. 河南安棚天然碱矿成矿地质条件及找矿方向. 河南地质, 2: 1-9
- 邱隆伟, 姜在兴, 操应长, 等. 2001. 泌阳凹陷碱性成岩作用及其对储层的影响. 中国科学 D 辑: 地球科学, 31: 752-759
- 孙永传, 李蕙生, 邓新华, 等. 1991. 泌阳断陷盐湖盆地的沉积体系及演化. 地球科学, 16: 419-428
- 孙玉善. 1994. 中国西部地区首次发现硅硼钠石. 石油与天然气地质, 15: 264-265
- 王定一, 车自成, 张树田, 等. 1987. 南襄盆地构造发育特征及形成机制. 石油天然气地质, 8: 363-372
- 王吉平, 张幼勋, 杨清堂, 等. 1991. 论河南安棚碱矿地质特征及其成因. 地质论评, 37: 42-50
- 王觉民. 1987. 安棚碱矿的沉积特征及成矿条件初探. 石油勘探与开发, 5: 93-99
- 薛怀民, 董树文, 刘晓春, 等. 2004. 大别造山带前陆新盆地古近纪玄武岩地球化学特征与成因研究. 地球学报, 25: 25-32
- 袁见齐, 蔡克勤. 1981. 盐类矿床成因理论的新发展. 地球科学, 1: 197-206
- 张幼勋. 1980. 河南吴城天然碱矿床地质特征及成因探讨. 化工地质, 2: 66-80
- 周建民, 王吉平. 1989. 河南泌阳拗陷含碱段的浅水蒸发环境. 沉积学报, 7: 149-156
- 周建民, 杨清堂, 马秀莲, 等. 1995. 河南安棚碱矿中自生沸石的产状及成因探讨. 化工矿产地质, 17: 111-117
- 朱筱敏, 董艳蕾, 胡廷惠, 等. 2011. 精细层序地层格架与地震沉积学研究——以泌阳凹陷核桃园组为例. 石油与天然气地质, 32: 615-624
- Chen D, Qing H, Yan X, et al. 2006. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): Constraints from rare earth element geochemistry of chert. Sediment Geol, 183: 203-216
- Earman S, Phillips F M, McPherson B J O. 2005. The role of "excess"  $\text{CO}_2$  in the formation of trona deposits. Appl Geochem, 20: 2217-2232
- Eugster H P. 1966. Sodium carbonate-biocarbonate minerals as indicators of  $P_{\text{CO}_2}$ . J Geophys Res, 71: 3369-3377
- Eugster H P. 1980. Geochemistry of evaporitic lacustrine deposits. Annu Rev Earth Planet Sci, 8: 35-63
- Eugster H P, Surdam R C. 1973. Depositional environmental of the Green River formation of Wyoming: A preliminary report. Geol Soc Am Bull, 84: 1115-1120
- Gieré R. 1990. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and Re: Examples from the Bergell and Adamello Contact Aureoles (Italy). Terra Nova,

2(Suppl): 60–67

- Hardie L A, Eugster H P. 1970. The evolution of closed-basin brines. *Miner Soc Am Spec Pap*, 3: 273–290
- Hole M J, Trewin N H, Still J. 1992. Mobility of the high field strength, rare earth elements and yttrium during late diagenesis. *J Geol Soc London*, 149: 689–692
- Jiang S Y, Wang R C, Xu X S, et al. 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Phys Chem Earth*, 30: 1020–1029
- Jones B, Renaut R W. 1996. Skeletal crystals of calcite and trona from hot-spring deposits in Kenya and New Zealand. *J Sediment Res*, 66: 265–274
- Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, et al. 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*, 28: 683–686
- Lowenstein T K, Demicco R V. 2006. Elevated Eocene atmospheric CO<sub>2</sub> and its subsequent decline. *Science*, 313: 1928
- Ma J, Wei G, Xu Y, et al. 2007. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 3223–3237
- McHenry L J. 2009. Element mobility during zeolitic and argillic alteration of volcanic ash in a closed-basin lacustrine environment: Case study Olduvai Gorge, Tanzania. *Chem Geol*, 265: 540–552
- Monnin C, Schott J. 1984. Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya). *Geochim Cosmochim Acta*, 48: 571–581
- Nesbitt H W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279: 206–210
- Rubin J N, Henry C D, Price J G. 1993. The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chem Geol*, 110: 29–47
- Sørensen H, Leonardsen E S, Petersen O V. 1970. Trona and thermonatrite from the Ilfmaussa alkaline intrusion, South Greenland. *Bull Geol Soc Denmark*, 20: 1–19
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publication. 312
- Tiercelin J J, Pflumio C, Castrec M, et al. 1993. Hydrothermal vents in Lake Tanganyika, East African Rift system. *Geology*, 21: 499–502
- Warren J K. 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Sci Rev*, 98: 217–268
- Zhu M, Tong W. 1987. Surface hydrothermal minerals and their distribution in the Tengchong Geothermal area, China. *Geothermics*, 16: 181–195