

文章编号: 1000-0550(2013)06-1031-10

西藏多格错仁南岸钙华地球化学特征 与钾盐地质意义^①

牛新生^{1 2} 刘喜方^{1 2} 陈文西^{1 2}

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室 北京 100037

2. 中国地质科学院盐湖资源与热水资源研究发展中心 北京 100037)

摘要 西藏多格错仁南岸地区发育有一系列正在沉积的钙华丘和盐泉,泉水具有较高的含钾异常,属于含钾溶滤卤水,因此确定泉水中的矿物质来源成为找钾的关键问题,研究钙华的地球化学特征和成因机制则有助于解决这一问题。区内钙华有原地钙华和碎屑钙华两种类型,且明显富集 K、Fe 等元素,具有明显的轻稀土富集特征。不同泉眼周围的钙华样品的稀土分配模式基本相同,表明区内钙华的钙物质具有同一来源层位。经过将钙华与区内主要地层的稀土元素特征进行对比,发现这些钙华和索瓦组具有明显的亲缘关系,针对两者的相关性分析也再次表明钙华和索瓦组的亲缘特征。在此基础上,结合区内古地理和古气候资料,认为索瓦组具有较好的找钾潜力。此外,盐泉和钙华的碳、氢、氧同位素数据说明,盐泉的水物质属于大气降水,形成钙华的 CO₂ 则具有深部来源特征,研究区的钙华属热成因钙华。

关键词 钙华 多格错仁 稀土元素 钾盐

第一作者简介 牛新生 男 1980 年出生 博士 碳酸盐岩沉积学及找矿 E-mail: xsh_niu@foxmail.com

中图分类号 P622 **文献标志码** A

0 引言

钙华又称石灰华(travertine 或 tufas),是一种陆相灰岩,围绕渗漏、泉眼或沿着溪流、河流形成,偶尔出现于湖泊中,由方解石或文石组成,有一定的晶间空隙,常具有在渗流环境或较浅的潜水环境中形成的铸模孔隙或格架孔隙^[1]。

钙华研究有特殊的地质科学意义。首先,钙华沉积是古气候、古环境信息记录的良好载体,是古气候和古环境重建的天然数据库^[2-6];其次,钙华是新构造活动的重要标志,具有重要的构造地质学意义^[7],钙华通常能够代表构造活动的期次,是地震特别是古地震信息的重要来源^[8-9];其三,部分钙华携带有岩石圈深部的地质信息,是了解地壳深部信息的有效窗口^[10,11];此外,已有的研究成果表明,火星上存在类似钙华的沉积物^[12,13],在现有条件下,对钙华的研究是人类认识火星沉积物、了解火星环境的重要间接手段。

我国学者对于青藏高原钙华的研究关注较少。沈永平于 1986 年报道了西藏科亚的古钙华^[14],王绍

令于 1992 年报道了青藏公路沿线的钙华沉积^[15],两人都指出了其古气候意义。侯增谦等^[16]将热泉及其沉积物(主要是钙华)与青藏高原的隆升活动相联系,揭示了高原隆升过程。由于青藏高原新构造活动频繁,地热活动异常发育,因此作为热水沉积物主要类型的钙华在西藏广泛发育。我们对于青藏高原钙华的认识,无论是其分布范围、种类,还是其地质找矿、古气候意义,都还远远不够,特别是广大的藏北无人区,对于钙华的研究还处于空白状态。

此次研究旨在解析西藏多格错仁南岸地区钙华地球化学特征及其所携带的深部地质信息,并揭示其找钾意义。

1 地质背景

研究区位于西藏双湖特区以北,多格错仁南岸约 10 km 处(图 1),地处藏北无人区。区内自下而上出露有中侏罗统、上侏罗统、古近系、新近系和第四系。中、上侏罗统为一套海相地层,以碳酸盐岩为主,局部夹碎屑岩沉积,自下而上,依次为雀莫错组、布曲组、夏里组和索瓦组,古近系下部为一套碎屑岩沉积,上

^①国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(编号:2011CB403003)、国土资源部盐湖资源与环境重点实验室开放基金项目(编号:ZS1114)与中央级公益性科研院所专项资金(编号:K0903)联合资助
收稿日期:2012-09-26;收修稿日期:2013-01-20

部为含膏灰岩和碎屑岩构成的岩石组合。新近系主要为一套高碱中酸性火山岩系,第四系沉积物主要为砾石、砂、泥以及钙华沉积物等。此次研究的 1~6 号采样点位于第四系沉积物区,而 7~10 号采样点位于上侏罗统索瓦组分布区。

区内主要有 NWW、NNW 和 NEE 三组断裂构造,钙华沉积点分布在这三组断裂交汇的位置。

区内的钙华主要以丘状体形式产出,一般围绕盐泉形成锥形泉华堆积体,称为钙华丘(图 2a),丘体底部直径从 1 m 到数十米不等,大部分为直径数米的小型钙华丘,高度从 0.5 m 至 10 m 以上,钙华丘空间上呈线状分布,大致为 NE 走向和 EW 走向。钙华丘顶中间的泉水仍在不断喷涌,不时有大股气流冒出,大部分钙华丘仍在不断生长,只有少部分钙华丘停止沉积(图 2b)。在大的丘体旁边,常有再生形成较小的

丘体,或在已停止沉积的钙华丘旁,另有新的钙华丘正在形成,钙华丘的迁移生长特征比较明显。

钙华一般呈红褐色薄层壳状,结构疏松,孔洞发育,并顺层面发育。钙华的主要成分为方解石、文石。根据钙华结构的不同,依据 Das 等^[17]对钙华分类的划分方案,研究区的钙华可划分为“碎屑钙华”和“原地钙华”两种成分类型。

1.1 碎屑钙华

碎屑钙华一般发育于离泉眼中心相对较远的地方,有三种主要类型:

(1) 含鲕粒钙华,此类钙华的主要颗粒类型为鲕粒,与灰岩中的鲕粒并无太大区别,特征是纹层一般较少且薄,从核心向外依次为微晶层和亮晶层交替出现(图 3a),鲕粒主要为基质所支撑;

(2) 外碎屑钙华,这些钙华的主要颗粒为外来颗

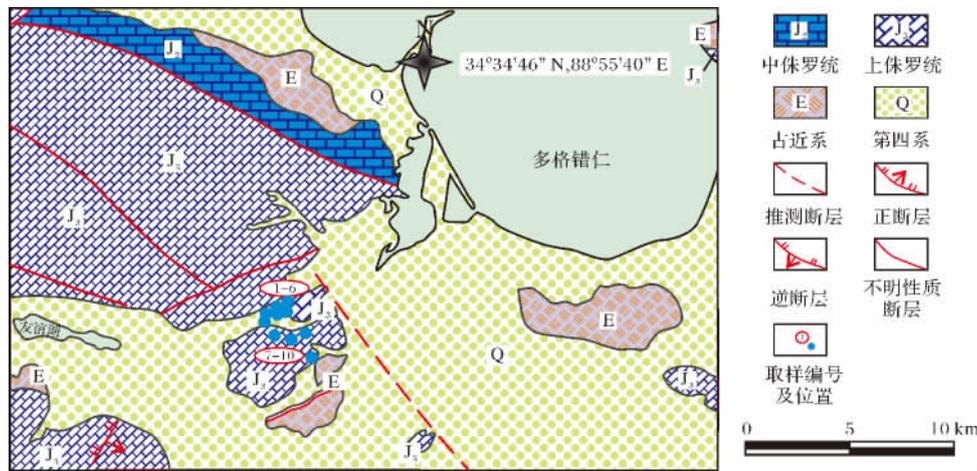


图 1 西藏多格错仁南岸地区区域地质图及钙华采样分布图(据 1:25 万多格错仁幅地质图修编,成都地质矿产研究所 2005)

Fig. 1 Regional geological map and travertine sampling sites of south bank of Dogai Coring area, Tibet (modified from 1:250000 Dogai Coring geological map, Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, 2005)



图 2 钙华野外露头照片

Fig. 2 Photographs of travertine outcrop in field

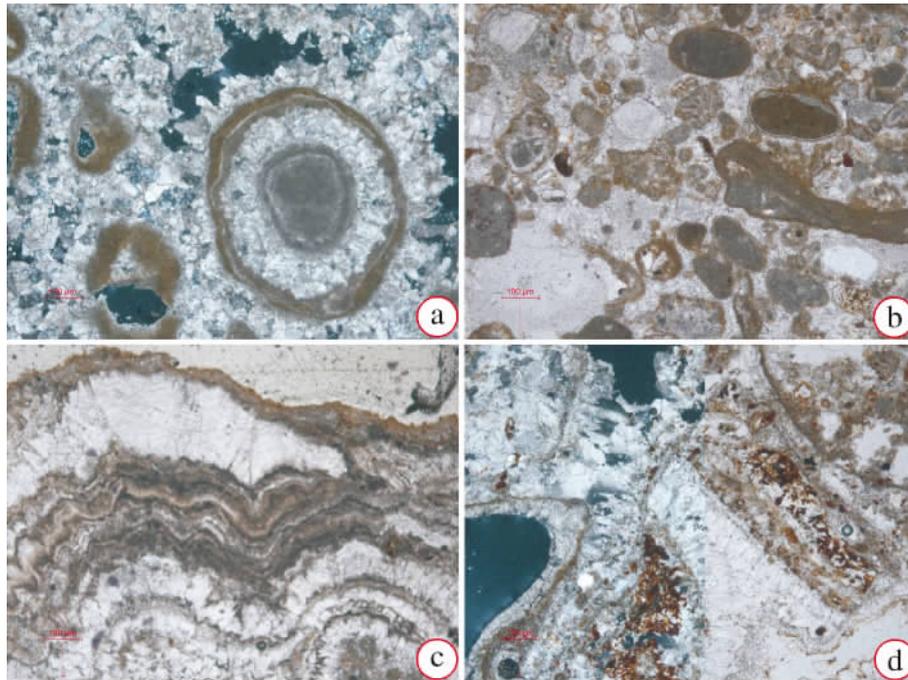


图3 钙华显微照

a. 钙华中的鲕粒 正交偏光; b. 内碎屑颗粒组成的钙华 单偏光; c. 叠层石钙华 单偏光; d. 微生物钙华 左侧是先期生物腐化后留下的空洞 照片左侧为正交偏光 右侧为单偏光

Fig. 3 Photomicrographs of travertine

a. Ooids in travertine ,cross-polarized light; b. Intraclast grains in travertine ,plane-polarized light; c. Stromatolitic travertine , plane-polarized light; d. Microhermal travertine ,a cavity on the left side was occupied once by organisms , cross-polarized light on the left side , plane-polarized light on the right side

粒成分,常见有石英、长石等颗粒,这些颗粒均为钙质结壳所包裹,形成包壳粒,多呈等轴状,次棱角状到次圆状居多,分选相对较好,为钙质基质支撑,颗粒直径一般小于100 μm,这些颗粒主要为泉水所带来,部分可能为风力搬运沉积物。

(3) 内碎屑钙华,主要由先期钙华破碎的颗粒再次沉淀胶结形成,这些颗粒为微晶方解石,呈暗色,一般为棱角状到次棱角状,基质支撑,并见少量的外来颗粒,如石英等(图3b),一般粒径小于100 μm。

1.2 原地钙华

原地钙华是由底栖生物组织形成一个刚性的格架(又称钙华黏结灰岩),进而形成原地钙华的结壳^[17]。根据生物组成的不同、有机物的大小和形貌,这些沉积物进一步分为叠层石钙华和微生物钙华。

(1) 叠层石钙华

叠层石钙华是一种层状沉积物,主要由底栖的微生物群落形成。常见扁平状和波状,片层厚度1 mm到1 cm。叠层石壳为浅色和深色的纹层构造(图3c),主要成分由方解石原地沉积形成。在一些叠层石的底部或核心部位常见藻类丝状体,与微晶方解石一

起构成叠层石生长的凝块状衬底。在一些叠层石的层间偶有泡囊的存在,现已经为亮晶方解石所充填。

(2) 微生物钙华

正交偏光镜下,见由亮晶、泥晶交替出现的纹层,围绕一个中心形成铸模构造。这些铸模原为微生物等有机质,后来腐化形成空洞(图3d),部分空洞已经为次生的方解石亮晶所充填,形成网状结构。

2 样品采集及分析方法

多格错仁南岸地区总共有约100个以上的盐泉以及更多的钙华沉积点,本文选取10个泉眼的水样及相应的钙华样品进行研究,为考察钙华的地球化学行为,对其中部分泉眼的钙华按照距离泉眼中心远近进行了间隔取样(表1)。

我们对采自10个盐泉水样的主要离子含量和氢、氧同位素分别进行了测定,并计算了泉水的盐度及相关参数(表2)。Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺的测定使用等离子光谱仪(IRIS),Cl⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻的测定使用等离子质谱仪,测试单位为国家地质实验测试中心。

我们对钙华样品进行了主量元素、稀土元素和碳、氧同位素分析(表3、4、5),测试单位为北京核工业地质研究院。测定主量元素采用X射线荧光光谱法,使用仪器为飞利浦PW2404X射线荧光光谱仪。

稀土元素分析依据电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法通则,测试仪器为Finnigan MAT制造的HR-ICP-MS(Element I)。碳氧同位素均用同样的样品测定,仪器为MAT-253,使用磷酸法测定。

表1 钙华—泉水采样记录

Table 1 Sampling records of travertines-spring

采样点 编号	水样编号	采样位置			钙华样品		备注
		经度 (E)	纬度 (N)	高程 H/m	编号		
1	D60-1	88°51'12.80"	34°28'12.60"	4862.5	D60-2		
2	D63-1	88°51'19.00"	34°28'6.70"	4861.4	D63-2 D63-3	D63-3 在泉口内侧, D63-2 在外	
3	D64-1	88°51'17.20"	34°28'5.80"	4846.7	D64-2 D64-3	D64-3 在泉口内侧, D64-2 在外	
4	D65-1	88°51'16.80"	34°28'5.50"	4867.9	D65-2		
5	D67-1	88°51'15.40"	34°28'4.80"	4865.6	D67-2		
6	D70-1	88°51'13.00"	34°28'4.10"	4865.6	D70-2		
7	D93-1	88°51'29.50"	34°27'38.10"	4868	D93-2		
8	D99-1	88°51'20.80"	34°27'32.80"		D99-4		
9	D102-1	88°51'22.80"	34°27'31.70"	4885	D102-2		
10	D120-1	88°51'54.10"	34°26'55.10"	4872	D120-3		

表2 多格错仁南岸地区泉水部分化学组成

Table 2 Some elements concentration of springs from south bank of Dogai Coring area

水样编号	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	总盐度	K · 10 ³ / Cl	K · 10 ³ / Σ盐
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)		
D60-1	1100.00	13060.00	1530.00	430.00	62.00	350.00	24480.00	41136.65	44.93	26.74
D63-1	1090.00	12640.00	1450.00	430.00	68.00	360.00	24660.00	40811.79	44.20	26.71
D64-1	1070.00	12460.00	1390.00	420.00	87.00	340.00	24490.00	40368.95	43.69	26.51
D65-1	1070.00	12540.00	1380.00	430.00	94.00	360.00	24400.00	40389.96	43.85	26.49
D67-1	1080.00	12480.00	1400.00	430.00	88.00	340.00	24340.00	40278.28	44.37	26.81
D70-1	1050.00	12460.00	1320.00	420.00	54.00	330.00	23880.00	39626.17	43.97	26.50
D93-1	1100.00	13040.00	1480.00	460.00	50.00	390.00	25500.00	42138.37	43.14	26.10
D99-1	1110.00	13040.00	1460.00	450.00	58.00	380.00	25320.00	41930.32	43.84	26.47
D102-1	1100.00	13140.00	1530.00	450.00	70.00	390.00	25670.00	42471.67	42.85	25.90
D120-1	1110.00	13210.00	1610.00	450.00	73.00	400.00	26040.00	43014.21	42.63	25.81

表3 钙华主量元素数据(%)

Table 3 Major element composition of travertine(%)

样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量	FeO
D60-2	4.16	0.46	1.27	0.56	51.52	0.46	0.2	0.026	0.026	0.014	40.74	<0.10
D63-2	3.62	0.4	5.13	0.58	49.13	0.39	0.17	0.025	0.018	0.019	40.08	<0.10
D63-3	16.26	1.54	2.07	0.59	42.61	1.01	0.57	0.028	0.085	0.025	34.72	0.2
D64-2	2.12	0.11	12.35	0.86	41.53	1.74	0.23	0.019	0.006	0.038	40.52	<0.10
D64-3	4.88	0.56	2.61	0.6	49.13	0.7	0.25	0.022	0.029	0.015	40.74	0.2
D65-2	2.93	0.38	4.41	0.6	47.26	1.31	0.22	0.024	0.017	0.018	42.31	<0.10
D67-2	36.93	2.57	19.96	1.23	17.24	1.34	1.08	0.03	0.17	0.087	19.04	0.3
D70-2	9.57	0.87	5.03	0.59	43.89	1.22	0.37	0.029	0.042	0.023	37.83	0.2
D93-2	2.45	0.48	0.41	0.46	53.18	0.25	0.17	0.027	0.018	0.016	42.21	<0.10
D99-4	3.01	0.38	1.05	0.54	51.68	0.82	0.21	0.02	0.019	0.013	41.72	<0.10
D102-2	4.91	0.66	10.47	1.02	42.1	1.36	0.39	0.024	0.046	0.055	38.4	0.55
D120-3	2.87	0.35	4.59	0.61	48.15	1.1	0.22	0.023	0.024	0.02	41.61	<0.10

表4 钙华稀土元素数据($\mu\text{g/g}$)Table 4 REE composition of travertine($\mu\text{g/g}$)

样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
D60-2	1.71	3.16	0.379	1.4	0.248	0.063	0.239	0.041	0.23	0.04	0.124	0.018	0.111	0.017
D63-2	1.79	3.25	0.345	1.28	0.222	0.056	0.219	0.029	0.155	0.031	0.101	0.014	0.086	0.018
D63-3	5.77	10.5	1.2	4.59	0.894	0.208	0.836	0.131	0.665	0.116	0.326	0.044	0.32	0.054
D64-2	0.466	0.785	0.09	0.361	0.063	0.024	0.067	0.015	0.072	0.014	0.046	0.008	0.039	0.007
D64-3	1.97	3.71	0.432	1.59	0.318	0.069	0.268	0.045	0.221	0.045	0.134	0.017	0.126	0.027
D65-2	1.33	2.52	0.293	1.04	0.205	0.048	0.187	0.034	0.162	0.034	0.11	0.018	0.093	0.021
D67-2	10.9	20.6	2.46	9.29	1.67	0.406	1.41	0.252	1.22	0.23	0.644	0.088	0.555	0.091
D70-2	3.29	6.12	0.732	2.76	0.537	0.128	0.476	0.084	0.435	0.078	0.228	0.037	0.218	0.035
D93-2	1.57	2.98	0.347	1.3	0.232	0.061	0.192	0.035	0.16	0.027	0.122	0.016	0.096	0.016
D99-4	1.33	2.64	0.304	1.13	0.24	0.05	0.176	0.029	0.149	0.03	0.09	0.013	0.072	0.011
D102-2	2.83	5.36	0.586	2.4	0.482	0.095	0.383	0.059	0.352	0.069	0.227	0.031	0.178	0.029
D120-3	1.39	2.57	0.281	1.08	0.191	0.046	0.17	0.037	0.153	0.034	0.083	0.014	0.09	0.014
SW-1	7.06	13.5	1.5	5.52	1.08	0.228	0.899	0.184	1.03	0.179	0.584	0.079	0.482	0.074
SW-2	5.92	11.6	1.28	5.11	0.8	0.194	0.766	0.137	0.775	0.151	0.383	0.054	0.381	0.053

表5 钙华同位素组成

Table 5 Isotopic composition of travertine

样品编号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
D60-2	9.4	-8.2
D63-2	9	-7.9
D63-3	10	-7.1
D64-2	8.4	-8.1
D64-3	9.1	-7.6
D65-2	9.6	-7.4
D67-2	2.6	-8.1
D70-2	7.8	-7.6
D93-2	7.7	-7.2
D99-4	11.7	-6.8
D102-2	8.9	-7.5
D120-3	9	-7.8

3 钙华地球化学特征

3.1 盐泉和钙华的总体化学特征

盐泉的化学分析结果显示该区泉水具有较高的盐度,最低 36.93 g/L,最高 43.01 g/L,平均 41.22 g/L。经计算判别,所有的泉水均属氯化物型的地下卤水,其 Ca^{2+} 浓度从 1.32 g/L 到 1.61 g/L,平均为 1.46 g/L,属典型的灰岩水。

需要引起注意的是,盐泉显示了较高的 K^+ 含量,其钾氯系数($\text{K} \cdot 10^3/\text{Cl}$)从 42.62 到 44.93,平均 43.75,钾盐系数($\text{K} \cdot 10^3/\Sigma \text{盐}$)从 25.81 到 26.81,平均 26.4,显示极好的含钾异常。根据通用的水化学找钾标志特征值^[18],研究区的地下卤水属于溶滤卤水,当钾氯系数介于 10~20 时,表明有异常存在,当大于 20 时,则说明异常明显,对钾盐系数来说,当钾盐系数介于 5~10 之间时,说明有异常出现,地下

可能存在有固体钾盐,当钾盐系数大于 10 时,则认为异常明显,钾盐的存在较为肯定,而且有希望找到有工业意义的钾盐矿床。综合本区盐泉水的钾氯系数和钾盐系数分析,初步认为其含钾指示达到异常明显阶段,推测这些泉水在地层深部运移时溶解了某些含盐层系。

钙华的主量元素分析结果表明, CaO 和烧失量之和的平均值达 83.11%,主要代表方解石和文石的含量,其次要成分为 SiO_2 ,平均含量为 7.81%,但在个别样品中含量较高,特别是样品 D63-3 的 SiO_2 达到了 16.26%,而样品 D67-2 更达到了 36.93%,这与该样品的微相鉴定结果是一致的,该样品中含有相对较多的石英和长石等矿物,推测为泉水自身携带的碎屑物质;钙华的次要成分为 Fe_2O_3 ,平均含量为 5.78%,这也是钙华丘主要显示为红褐色的原因。值得注意的是,钙华明显富集 K 和 Na 元素, K 元素平均含量 0.28%, Na 元素平均含量 0.72%,而据黎彤等 1994 年的数据,中国区沉积层 K 元素的平均含量为 0.0166%, Na 元素的平均含量为 0.00225%^[19],显然,钙华中 K^+ 和 Na^+ 的富集与泉水中 K^+ 和 Na^+ 的高含量存在着因果关系。

3.2 钙华的稀土元素特征

研究区钙华的 ΣREE 含量相对较低,各样品平均 ΣREE 为 14.91 $\mu\text{g/g}$,最高的 D67-2 样品为 56.06 $\mu\text{g/g}$,最低仅为 2.88 $\mu\text{g/g}$,这与泉水来自碳酸盐岩地区泉水的特点是一致的。 $\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Yb}$ 为轻稀土(LREE)与重稀土(HREE)的比值,这一数值越大,则轻稀土越富集,重稀土相应亏损。研究区钙华的轻稀

土 LREE 介于 1.79 ~ 45.33 $\mu\text{g/g}$ 均值 11.73 $\mu\text{g/g}$ 重稀土 HREE 介于 0.27 ~ 4.49 $\mu\text{g/g}$ 均值 1.25 $\mu\text{g/g}$ 。 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Yb}$ 值介于 6.68 ~ 10.63 之间 均值 9.09 显示研究区钙华具有轻稀土富集的特点。 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 是稀土元素标准化图解中曲线的总体斜率 代表轻稀土和重稀土的分异程度 样品 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 介于 8.57 ~ 14.93 均值为 11.78 也表明样品的轻稀土富集特征。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 反映了轻稀土各元素之间的分馏程度 样品 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 介于 3.58 ~ 5.21 均值 4.28 说明轻稀土分馏相对较高; $(\text{Gd}/\text{Lu})_N$ 反映的重稀土元素之间的分馏程度 样品 $(\text{Gd}/\text{Lu})_N$ 介于 1.10 ~ 1.97 均值 1.57 反映重稀土分馏不明显。此外 δEu 值反映的是 Eu 元素的异常程度 样品的 δEu 介于 0.65 ~ 1.12 平均为 0.78 整体显示钙华具有铕的负异常特征。

4 钙华—泉水的物质来源分析与含钾层位的确定

由于盐泉样品显示了较好的含钾指示 因此 探明钙华及泉水的矿物质来源 特别是确定含钾地层层位 具有极为重要的找钾地质意义。考虑到钙华的形成主要涉及到碳、水、钙三者的相互作用^[20] 我们利用稀土元素示踪技术和碳、氢、氧同位素分析技术对这一问题进行了探讨。

4.1 含钾层位的确定

泉水在地层中运行时 发生了水岩相互作用 主要的反应为: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ 而当泉水涌出地面 则发生该反应的逆反应过程 伴随着 CO_2 的逃逸 形成了钙华沉积 由此形成的钙华沉积物

与地层深部碳酸盐岩具有因果关系 钙华稀土元素的信息反映的是地层深部碳酸盐岩的信息 也就是说泉水是 CaCO_3 的携带者 相应的 同一泉眼的钙华和泉水中稀土元素分配模式也是一致的 这在高加索地区的同类型钙华沉积中也已经得到证实^[11, 21] 因此钙华稀土元素的特征可以反映盐泉中矿物质的来源情况。

对比区内同一泉眼周围不同钙华样品的稀土元素分布模式 发现围绕同一泉眼形成的钙华的稀土元素分配模式基本一致(图 4a) 所不同的是 由于样品离泉眼中心的距离不同 钙华中稀土元素的含量随距离的增加而快速降低 如 2 号和 3 号采样点的稀土元素变化特征。

对比不同盐泉周围的钙华的稀土元素分配模式发现 各样品的稀土元素分布模式基本一致(图 4b) 即轻稀土富集 La-Eu 右倾较为明显 至 Eu 略呈微谷 从 Eu 开始 蛛网图平缓向右 至 Lu 完全变平 这些特征显示 区内盐泉中所含矿物质的来源层位应是一致的。

为确定矿物质的来源层位 我们将钙华的稀土元素特征与区内各主要地层的稀土元素特征依次进行了对比。由于 7 ~ 10 号泉眼发育索瓦组地层之上 而 1 ~ 6 号泉眼虽发育在第四系分布区域 但该处第四系主要为古钙华沉积层 其下也是索瓦组 因此 我们优先选择索瓦组与钙华进行稀土元素特征对比。

对比发现 各样品稀土元素分配模式与索瓦组稀土元素分布模式极为相似 也是轻稀土富集 La-Eu 右倾较为明显 至 Eu 略呈微谷 从 Eu 开始 曲线平缓向右 至 Lu 完全变平 所不同者 索瓦组的样品稀土元素含量更高 而钙华样品的稀土元素含量则远低于索瓦

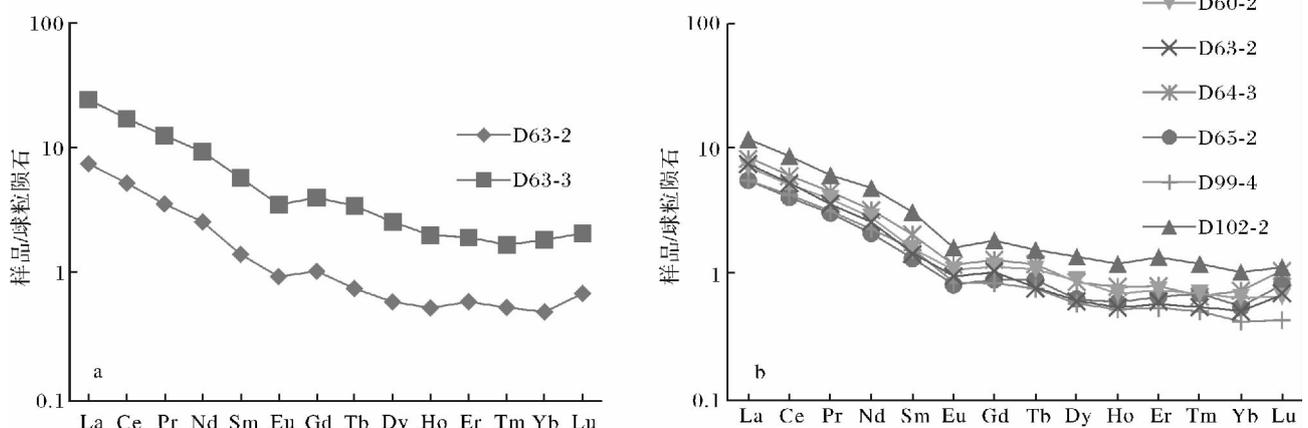


图 4 钙华稀土元素分布模式(球粒陨石值据文献[22])

a. 2 号泉眼周围钙华样品稀土元素分布模式; b. 不同泉眼形成的钙华的稀土元素分配模式

Fig. 4 REE spectra of travertine (Chondrite data from reference [22])

a. REE spectra of travertine No. 2 spring; b. REE spectra of travertine from different spring

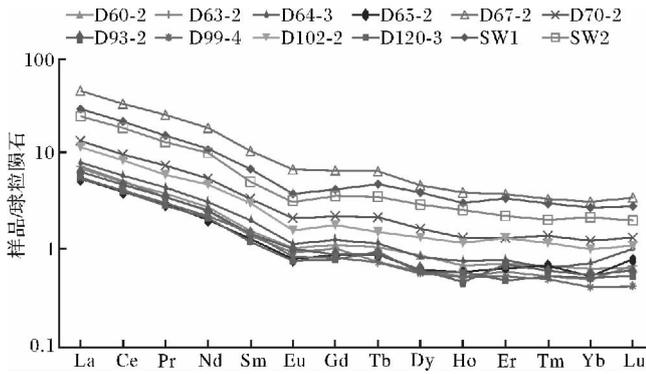


图 5 钙华和索瓦组稀土元素分配模式对比图
(球粒陨石值据文献[22], SW1 和 SW2 为索瓦组样品, 数据引自文献[23])

Fig. 5 Collation map of REE spectra of travertine and Suowa Formation(Chondrite data from reference [22], SW1 and SW2 are Suowa Formation sample, data from reference [23])

组(图 5)。可见 研究区钙华与索瓦组地层存在着明显的亲缘关系。

此外 我们还将钙华样品与陈文彬等(2011)所做的布曲组稀土元素数据^[24]进行了对比(图 6),发现两者特征明显不同,虽然布曲组的稀土元素也表现为轻稀土富集,但是其出现了较为明显的负铕异常,并与部分样品的分配模式曲线出现了相交,因此,判断研究区钙华与布曲组之间不存在亲缘关系。

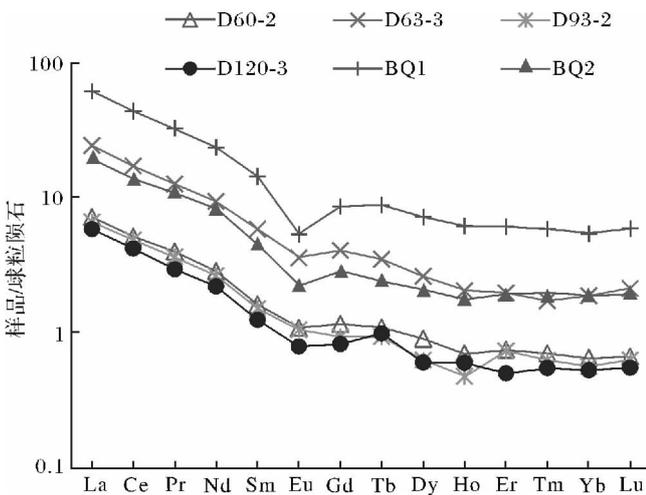


图 6 钙华和布曲组稀土元素分配模式对比图
(球粒陨石值据文献[22], BQ1 和 BQ2 为布曲组样品, 数据引自文献[24])

Fig. 6 Collation map of REE spectra of travertine and Buqu Formation(Chondrite data from reference [22], BQ1 and BQ2 are Buqu Formation sample, data from reference [24])

为验证盐泉中的矿物质来自于索瓦组这一判断,

我们计算了钙华样品和索瓦组稀土元素(原始数据引自文献 23)的指标参数 $\Sigma Ce / \Sigma Yb$ 、 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Lu)_N$ 、 $(Ce/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Lu)_N$ 、 δEu 、 δCe 、 δPr 将两对象进行了相关性分析,分析结果表明,两者相关性极为明显,其回归方程的 R^2 值接近于 1(图 7),因此推测研究区泉水中的矿物质可能来自于索瓦组。

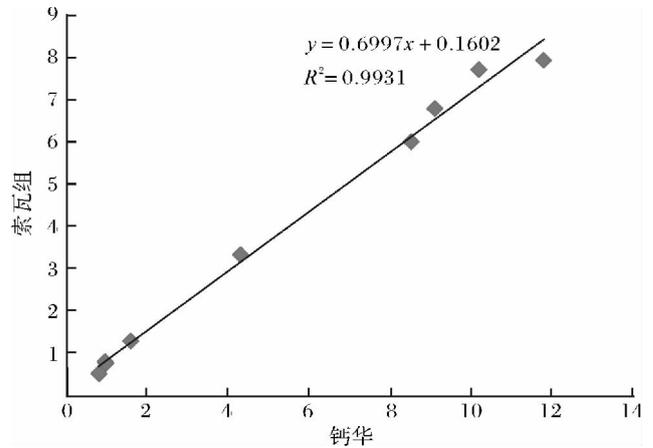


图 7 钙华与索瓦组稀土元素相关性分析
Fig. 7 Correlation analysis of REE between travertine and Suowa Formation

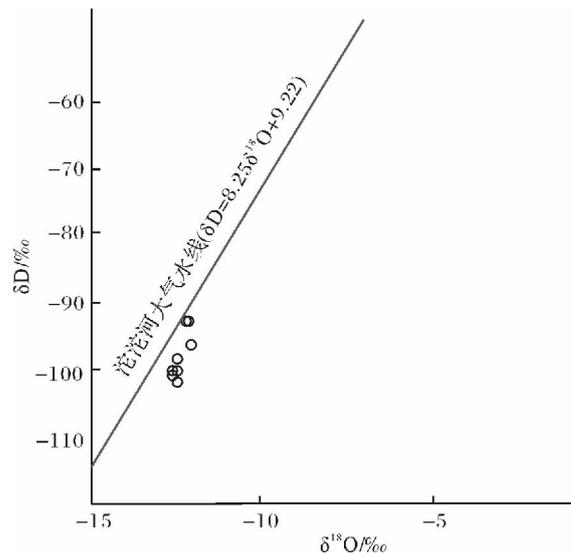


图 8 泉水氢氧同位素特征对比
Fig. 8 Hydrogen and Oxygen isotope of spring

4.2 地下泉水的产状、类别

为了探索地下泉水的产状类别,我们对所采的 10 个泉眼的氢、氧同位素进行了测试(表 6),并进行了 $\delta D\text{‰}-\delta^{18}O\text{‰}$ 投点,发现所有十个数据点均落于章新平和姚檀栋^[25]1996 年所作的沱沱河大气降水线右下方(图 8)整体呈一定程度的偏移。明显不同于变质水、

岩浆水等其他产状的水,而是与大气降水存在亲缘关系,但是 ^{18}O 出现较小的偏移,分析认为,这是由于大气降水渗透进入地层后,受高温影响,与围岩发生了同位素交换反应,导致水体中更加富集 ^{18}O ,这也正是热水水的特征显示^[26-27]。

表6 盐泉的氢氧同位素组成
Table 6 δD and $\delta^{18}\text{O}$ of salt springs

样品编号	样品名称	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$
D60-1	盐泉水	-100	-12.6
D63-1	盐泉水	-100	-12.5
D64-1	盐泉水	-100	-12.5
D65-1	盐泉水	-101	-12.6
D67-1	盐泉水	-100	-12.5
D70-1	盐泉水	-103	-12.5
D93-1	盐泉水	-97	-12.1
D99-1	盐泉水	-93	-12.2
D102-1	盐泉水	-93	-12.3
D120-1	盐泉水	-98	-12.5

盐泉氢氧同位素由中国地质科学院矿产资源所测试完成。

4.3 形成钙华的 CO_2 的物质来源

我们对研究区12块钙华样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 进行了测定(表5), $\delta^{13}\text{C}$ 从2.6‰到11.7‰(平均8.6‰, $n=12$), $\delta^{18}\text{O}$ 从-6.8‰到-8.1‰(平均-6.95‰, $n=12$)。

在对全球多个地区钙华碳氧同位素特征总结的基础上,Pentecost^[1]认为,大气成因钙华主要与土壤带和大气圈的 CO_2 有关,而热成因钙华主要与地壳深部来源的 CO_2 有关,由于大气中的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低,因而其形成的钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 也相应较低, $\delta^{13}\text{C}$ 一般在-12‰到+2‰,由深部 CO_2 参与形成的钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 则较高,从-1‰到+10‰。显然,后者与本区钙华的情况相符。此外,区内钙华中没有出现大型植物、动物残留物的特征也表明,本区的钙华具有热成因性质。

CO_2 的物质来源与区内地层的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 背景有密切关系,根据张玉修等人2006年的数据^[28],研究区的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 背景特征为:雀莫错组($\delta^{13}\text{C}$ 为-2.65‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为-13.17‰)、布曲组($\delta^{13}\text{C}$ 为4.07‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为-7.92‰)、夏里组($\delta^{13}\text{C}$ 为-1.25‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为-8.67‰)、索瓦组($\delta^{13}\text{C}$ 为-2.32‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为-7.05‰),刘建清等2007年的数据^[29]大致与其相同,仅稍有变化,显而易见的是,区内钙华的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显重于研究区地层的背景值,这种 $\delta^{13}\text{C}$ 较重的钙华在世界其他山系如阿尔卑斯、安第斯、堪察加、高加索等地

也有发现^[11,30-32]。由于普通的平衡过程即溶解和再沉淀作用并不引起碳同位素的分馏^[27],因此,可以推测,深部来源的 $^{13}\text{CO}_2$ 加入到了钙华的形成过程中。

深部来源的 CO_2 又可以具体分为三种情况,分别为岩浆产生的 CO_2 ,去二氧化作用产生的 CO_2 以及深部有机质受热产生的 CO_2 ^[1]。本区为深大断裂带活动区,又有大面积分布的石灰岩,同时地层还埋藏有相当丰富的有机质,因此,这三种情况都有可能发生,由于条件所限,没有捕获泉水携带的气体样品,因此,目前尚难以确定其具体来源为哪一种情况。

5 结论

研究显示,多格错仁南岸地区钙华沉积主要由碎屑钙华和原地钙华组成,碎屑钙华类型主要有含鲕粒钙华、外碎屑钙华、内碎屑钙华,原地钙华类型有叠层石钙华和微生物钙华。

研究区盐泉具有良好的含钾显示,其化学找钾标志钾氯系数和钾盐系数均显示该区具有较好的找钾远景,泉眼周围钙华中的钾含量也显示了不同程度的富集。

研究区钙华稀土元素具有轻稀土富集的特点,同一泉眼周围钙华的稀土分配模式趋于一致,不同泉眼周围的钙华样品的稀土分配模式基本相同,表明区内钙华的钙物质具有同一来源层位,将区内钙华和主要地层进行稀土元素的分配模式和其他特征参数比对,发现钙华与索瓦组具有明显的亲缘关系,并通过回归分析得到了验证,因此认为泉水中的矿物质Ca、K等物质可能来源于索瓦组。联系到研究区属于羌北—滇西成矿域,该区在中、晚侏罗世处于炎热干旱的气候环境^[33],且于索瓦组沉积期在区内发育了一套潮坪—潟湖相沉积^[34],并在羌塘北部盆地内发育有大套的石膏沉积^[35],具备了钾盐成矿的基本地质条件,综合以上分析,认为研究区索瓦组地层具有很好的找钾潜力。

泉水的氢、氧同位素特征显示,泉水来源属于大气降水,且 ^{18}O 发生了明显的漂移,这正是热水的特点。根据钙华的碳同位素特征和结构特征判断,钙华属热成因钙华,形成钙华的 CO_2 具有深部来源特征。

参考文献(References)

- Pentecost A. Travertine [M]. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2005: 1-48
- Matsuoka J, Kano A, Oba T, et al. Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW-Japan [J]. Earth Planet

- Science Letters, 2001, 91: 31-44
- 3 Kano A, Kawai T, Matsuoka J, *et al.* High-resolution records of rain-fall events from clay bands in tufa [J]. *Geology*, 2004, 32(9): 793-796
 - 4 Andrews J E, Brasier A T. Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas; short review and future prospects [J]. *Journal of Quaternary Science*, 2005, 20(5): 411-421
 - 5 Goudie A S, Viles H A, Pentecost A. The Late Holocene tufa decline in Europe [J]. *The Holocene*, 1993, 3: 181-186
 - 6 Taylor D M, Griffiths H I, Pedley H M, *et al.* Radiocarbon-dated Holocene pollen and ostracod sequences from barrage tufa-dammed fluvial systems in the White Peak Derbyshire, U. K. [J]. *The Holocene*, 1994, 4: 356-364
 - 7 Brogi A, Capezzuoli E. Travertine deposition and faulting: the fault-related travertine fissure-ridge at Terme S. Giovanni, Rapolano Terme (Italy) [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2009, 98(4): 931-947
 - 8 Disler V N, Avtandilova N I. Principles and methods of paleoseismic reconstructions based on travertines with reference to the Garm-Chashma CO₂-rich springs (Southwestern Pamirs) [J]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 316(3): 683-687
 - 9 Zilberman E, Amit R, Heimann A *et al.* Changes in Holocene paleoseismic activity in the Hula Pull-Apart Basin, Dead Sea Rift, Northern Israel [J]. *Tectonophysics*, 2000, 321(2): 237-252
 - 10 Agustin M A, Manuel M M, Bartolome A, *et al.* Sedimentary patterns in perched spring travertines near Granada (Spain) as indicators of the paleohydrological and paleoclimatological evolution of a karst massif [J]. *Sedimentary Geology*, 2003, 161(3-4): 217-228
 - 11 Lavrushin V Yu, Kuleshov V N, Kikvadze O E, *et al.* Travertines of the northern Caucasus [J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2006, 41(2): 137-164
 - 12 Farmer J. Mars exopaleontology [J]. *Palaios*, 1995, 10: 197-198
 - 13 Kempe S, Kazmierczak J. A terrestrial model for an alkaline Martian hydrosphere [J]. *Planetary and Space Science*, 1997, 45(11): 1493-1495, 1497-1499
 - 14 沈永平. 西藏科亚古泉华的发现及其意义 [J]. *科学通报*, 1986, (21): 1654-1657 [Shen Yongping. Paleosinters and its significance of Keya, Tibet [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1986, (21): 1654-1657]
 - 15 王绍令. 青藏高原古泉华及其意义 [J]. *水文地质工程*, 1992, 19(4): 29-31 [Wang Shaoling. Paleosinters and its significance, Qing-Xizang plateau [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1992, 19(4): 29-31]
 - 16 侯增谦, 李振清, 曲晓明, 等. 0.5Ma 以来的青藏高原隆升过程——来自冈底斯带热水活动的证据 [J]. *中国科学(D 辑): 地球科学*, 2001, 31(增刊): 27-33 [Hou Zengqian, Li Zhenqing, Qu Xiaoming, *et al.* Uplift processes of the Tibetan Plateau since 0.5Ma: evidence from hydrothermal activity in Gangdese belt [J]. *Science China (Seri. D): Earth Sciences*, 2001, 31(Supp.): 27-33]
 - 17 Das S, Mohanti M. Sedimentology of Holocene tufa carbonates in Orissa state, India [J]. *Carbonates and Evaporites*, 2005, 20(1): 8-33
 - 18 石油化学工业部化学矿山局. 石油勘探中找钾盐矿的方法 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1977: 152 [Chemical Mine Bureau of Ministry of Petrochemistry and Industry. Method of Seeking Potash in Oil Exploration [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1977: 152]
 - 19 黎彤. 中国陆壳及其沉积层和上陆壳的化学元素丰度 [J]. *地球化学*, 1994, 23(2): 140-145 [Li Tong. Element abundances of Chinese continental crust and its sedimentary layer and upper continental crust [J]. *Geochimica*, 1994, 23(2): 140-145]
 - 20 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 四川黄龙沟景区钙华的起源和形成机理研究 [J]. *地球化学*, 2003, 32(1): 1-10 [Liu Zaihua, Yuan Daoxian, He Shiyi, *et al.* Origin and forming mechanisms of travertine at Huanglong Ravine of Sichuan [J]. *Geochimica*, 2003, 32(1): 1-10]
 - 21 肖昌浩, 王庆飞, 周兴志, 等. 腾冲地热点高温热水中稀土元素特征 [J]. *岩石学报*, 2010, 26(6): 1939-1944 [Xiao Changhao, Wang Qingfei, Zhou Xingzhi, *et al.* Rare earth elements in hot spring waters in the Tengchong geothermal area [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(6): 1938-1944]
 - 22 Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [C] // Saunders A D and Norry M J, eds. *Magmatism in Ocean Basins* [M]. London: Geological Society Special Publications, 1989, 42: 313-345
 - 23 朱丽霞, 付修根, 谭富文, 等. 羌塘盆地那底岗日地区上侏罗统一下白垩统碳酸盐岩稀土元素地球化学与古气候 [J]. *沉积与特提斯地质*, 2010, 30(4): 92-96 [Zhu Lixia, Fu Xiugen, Tan Fuwen, *et al.* REE geochemistry of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous carbonate rocks and palaeoclimates in the Nadigangri region, Qiangtang Basin [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2010, 30(4): 92-96]
 - 24 陈文彬, 谭富文, 伊海生, 等. 羌塘盆地那底岗日地区布曲组碳酸盐岩烃源岩稀土元素分布特征及意义 [J]. *沉积学报*, 2011, 29(3): 529-536 [Chen Wenbin, Tan Fuwen, Yi Haisheng, *et al.* REE characteristics and its geological significance of Buqu Formation carbonate source rocks in Nadigangri area, Qiangtang Basin of Tibet [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2011, 29(3): 529-536]
 - 25 章新平, 姚槽栋. 青藏高原东北地区现代降水中 δD 与 $\delta^{18}O$ 的关系研究 [J]. *冰川冻土*, 1996, 18(4): 360-365 [Zhang Xinping, Yao Tandong. Relations between δD and $\delta^{18}O$ in precipitation at present in the northeast Tibetan Plateau [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1996, 18(4): 360-365]
 - 26 韩吟文, 马振东. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2000: 246-249 [Han Yinwen, Ma Zhendong. *Geochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000: 246-249]
 - 27 Rollison. 岩石地球化学 [M]. 杨学明, 杨晓勇, 陈双喜, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000: 219-234 [Rollison. *Litho geochemistry* [M]. Translated by Yang Xueming, Yang Xiaoyong, Chen Shuangxi. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2000: 219-234]
 - 28 张玉修, 李勇, 张开均, 等. 西藏羌塘盆地依仓玛地区中上侏罗统碳酸盐岩特征及其环境意义 [J]. *中国地质*, 2006, 33(2): 393-400 [Zhang Yuxing, Li Yong, Zhang Kaijun, *et al.* Characteristics of Mid-Upper Jurassic carbonate rocks in the Yichangma area, Qiangtang Basin, Tibet: Implications for the sedimentary environment [J]. *Geology in China*, 2006, 33(2): 393-400]

- 29 刘建清,贾保江,杨平,等. 碳、氧、锶同位素在羌塘盆地龙尾错地区层序地层研究中的应用[J]. 地球学报, 2007, 28(3): 253-260 [Liu Jianqing, Jia Baojiang, Yang Ping, *et al.* The application of carbon, oxygen and strontium isotopes to the study of Middle-Upper Jurassic sequence stratigraphy in Longweicuo area, Qiangtang Basin [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2007, 28(3): 253-260]
- 30 Gonfiantini R, Panichi C, Tongiorgi E. Isotopic disequilibrium in travertine deposition [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1968, 5(1): 55-58
- 31 Chafetz H, Rush P F, Utech N M. Microenvironmental controls on mineralogy and habit of CaCO₃ precipitates: An example from an active travertine system [J]. Sedimentology, 1991, 38: 107-126
- 32 Naboko S I, Lugovaya I P, Zagnitko V N. Oxygen and carbon isotopic compositions in modern travertines and geysers in Kamchatka [J]. Mineralogicheskii Zhurnal, 1999, 21(5-6): 33-39
- 33 郑绵平,袁鹤然,张永生,等. 中国钾盐区域分布与找钾远景[J]. 地质学报, 2010, 84(11): 1523-1553 [Zheng Mianping, Yuan Heran, Zhang Yongsheng, *et al.* Regional distribution and prospects of potash in China [J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(11): 1523-1553]
- 34 王剑,谭富文,李亚林,等. 羌塘、措勤及岗巴一定日沉积盆地岩相古地理及油气资源预测[M]. 北京:地质出版社, 2010: 18 [Wang Jian, Tan Fuwen, Li Yalin, *et al.* The Lithology, Paleogeography, and Gas and Oil Resources Prospect on Qiangtang, Cuoqin and Gamba-Tingri Sediment Basin [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010: 18]
- 35 王成善,伊海生,李勇,等. 西藏羌塘盆地地质演化与油气远景评价[M]. 北京:地质出版社, 2001: 32-198 [Wang Chengshan, Yi Haisheng, Li Yong, *et al.* The Geological Evolution and Prospective Oil and Gas Assessment of the Qiangtang Basin in Northern Tibetan Plateau [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2001: 32-198]

Travertine in South Bank of Dogai Coring, Tibet: Geochemical characteristics and potash geological significance

NIU Xin-sheng LIU Xi-fang CHEN Wen-xi

(1. Institute of Mineral Resources, CAGS, R & D Center for Saline Lake and Epithermal Deposit, Beijing 100037;

2. Chinese Academy of Geological Sciences, Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environment, Ministry of Land and Resources, Beijing 100037)

Abstract: There are a series of depositing travertine domes and salt springs in South Bank of Dogai Coring of Tibet. With results of chemical composition of springs, we found that these springs have a high K concentration and belong to lixiviation brine. Thus determining the source of K is a very important question. The research on travertine will help us resolve this problem. Travertine in this area were composed of autochthonous travertine and clastic travertine, and have a high K, Fe and light REE concentration. REE distribution patterns of different springs have the same trend and show that mineral substance of springs water come from the same stratigraphic position. With a REE comparison of travertine and major strata, we confirm that travertine and Suowa Formation have obvious genetic relationship. This result is consistent with correlation analysis for travertine and Suowa Formation. Combined paleogeographic and paleoclimatic data, we think that Suowa Formation has an exploration potential of potash. In addition, δD , $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ of salt springs and travertine indicate that H₂O of springs come from atmospheric precipitation and CO₂ of travertine has a characteristic of lithosphere deep source. Also, travertine in this area is thermogene travertine.

Key words: travertine; Dogai Coring; REE; potash