

文章编号: 1000-0550(2010)06-1213-16

柴达木西部钻孔盐类矿物及环境意义初步研究^①

李明慧¹ 易朝路² 方小敏¹ 高少鹏² 张伟林¹

(1. 中国科学院青藏高原研究所 中国科学院青藏高原研究所高原隆升与大陆碰撞重点实验室 北京 100085;

2. 中国科学院青藏高原研究所环境变化与地表过程重点实验室 北京 100085)

摘要 柴达木盆地位于青藏高原北部, 沉积和储存了巨量的蒸发岩。其独特的地理位置、构造特征、盐类沉积和其它资源优势, 成为地学领域各方向学者关注的焦点。2008年, 中德合作在盆地西部取得千米深的钻孔, 上部400 m 表现为碳酸盐粘土层与盐层的交替, 盐层的矿物种类是石盐(NaCl)、石膏(CaSO₄·2H₂O)、芒硝(Na₂SO₄·10H₂O)、无水芒硝(Na₂SO₄)、钙芒硝(Na₂Ca(SO₄)₂)、杂卤石(K₂MgCa₂(SO₄)₄·2H₂O)、尤钠钙矾(Na₄Ca(SO₄)₃·2H₂O)和白钠镁矾(Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O), 以石盐和石膏为主。碳酸盐粘土层中还出现了少量重晶石(BaSO₄)、碳酸钠钙石(Ca₂Na₂(CO₃)₃)、钠钙矾(Ca₂Na₃(SO₄)₃(OH))、苏打石(NaHCO₃)、斜碳钠钙石(Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O)、一水碳酸钠(Na₂CO₃·H₂O)和水硼镁石(CaMg(B₃O₃(OH)₅)₂·6H₂O)。碳酸盐粘土层中不同形态的石膏单晶、双晶和集合体, 形成于次生浓卤水溶液, 晶体形状与生长速度、溶液性质和环境条件有关。单盐矿物石盐、石膏和无水芒硝从卤水中直接结晶, 复盐钙芒硝、白钠镁矾和尤钠钙矾则由单盐反应形成。尤钠钙矾为罕见的亚稳定矿物, 柴达木盆地和青藏高原其它地区的研究中尚未见报道, 该矿物形成温度远高于室温, 可能是由石膏或无水芒硝在富Na-SO₄卤水溶液中反应形成。根据矿物种类、组合和阳离子含量推断, 古卤水类型主要为Na-Cl型, 其次为Na-Ca-SO₄、Na-SO₄、Na-SO₄-Cl、Na-Ca-SO₄-Cl, 少数层位为Ca-SO₄和Na-Mg-SO₄型卤水。盐层和碳酸盐粘土层的交替说明, 1 Ma以来钻孔所在区域为干湿交替气候, 18个成盐阶段或气候干旱阶段出现在0.97~0.03 Ma, 最早的两个蒸发阶段为0.96~0.97 Ma和0.87 Ma, 其它蒸发阶段出现在0.78~0.03 Ma, 厚盐层集中出现在0.5~0.03 Ma。

关键词 盐类矿物 尤钠钙矾 芒硝 柴达木盆地 气候与环境

第一作者简介 李明慧 女 1974年出生 副研究员 沉积学 E-mail: lnh804@gmail.com

中图分类号 X141 P512.2 **文献标识码** A

0 引言

柴达木盆地位于青藏高原北部, 是昆仑山、阿尔金山和祁连山所围成的大型内陆湖盆, 沉积和储存了巨量的蒸发岩、石油和天然气资源。其独特的地理位置、构造特征、盐类沉积和资源优势, 成为地学领域各方向学者关注的焦点。伴随着钾盐、石油等资源的开发利用和全球环境变化的研究, 学者们对柴达木盆地的构造、环境演化、油气资源、矿产资源及其物质来源进行了多指标多手段的研究^[1~10]。蒸发盆地中, 盐类矿物是普遍存在的。由卤水蒸发浓缩形成的盐类矿物, 其沉积过程、离子来源、矿物组合与当时的气候条件、风化特征、岩石类型等关系密切, 被广泛应用在蒸发盆地的古环境研究中^[11, 12]。

2008年, 中德合作在柴达木盆地西部的察汗斯拉图次级盆地取得千米深的钻孔, 上部400 m 表现为碳酸盐粘土(砂)层与蒸发盐层的交替, 盐层矿物由

石盐和硫酸盐组成, 本文主要讨论这些盐类矿物的成因和环境意义。

钻孔位置为38°24′35.3″N, 92°30′32.7″E, 海拔2 900 m(图1), 距离冷湖镇约80 km, 是柴达木盆地最热的地区, 年均温度2.7℃, 最高温度34.2℃, 降雨量不超过20 mm/yr, 蒸发量为3 096 mm/yr, 风速3.7~4.2 m/s^[13]。土壤盐碱化严重, 几乎没有植物生长。该地区第三纪侵入岩发育, 各种岩石均有出露, 但以中酸性岩石为主, 主要岩性为灰色片麻岩、碎屑岩、白云岩、石英岩、大理岩、碳酸盐岩、千枚岩、橄榄岩、蛇纹岩、辉橄岩、闪长岩和花岗岩等^[8, 14]。

1 材料与方法

盐类矿物样品在野外现场取样, 取样间隔5~20 cm, 封袋包装即运回实验室, 分别进行以下处理:

(1) 选取22个样品做成薄片, 偏光显微镜下观察矿物形态;

^①中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号:kzcx2-yw-104), 国家自然科学基金项目(批准号:40801075, 40730101, 40671023)资助。
收稿日期: 2009-06-23; 收修改稿日期: 2010-03-20

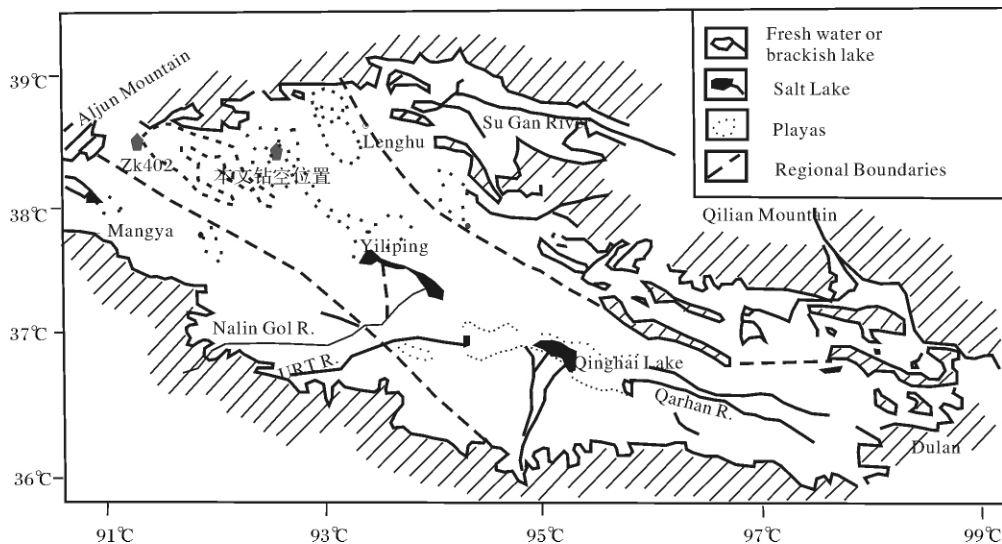


图1 钻孔位置示意图(底图引自Chen和Brown, 1986) [15]

Fig. 1 Map of the Qaidam basin showing sampling sites (cited from Chen and Brown, 1986)

(2) 根据X射线结果,选择3个纯盐类矿物样品进行扫描电镜观察;

(3) 230个纯盐类矿物样品在中科院地质与地球物理研究所X射线实验室进行分析,仪器型号和参数为:a Rigaku D/MAX-2000, Cu, Ka1, 1.5406 Å, 40 kV, 40 mA, 3°~65°, step 0.01°, 10°/min; 352个混合样品在北京北达燕园微构分析测试中心完成,仪器型号和参数为:D/max 12kW 粉末衍射仪, Cu, Kα (0.15418 nm), 40 kV, 100 mA, 8°/min; step 0.02° (2θ)。

(4) 262个纯盐类矿物样品的元素化学分析,在中科院青藏高原研究所环境实验室完成,仪器型号为ICP-MS(X-7),测试程序:将样品在研钵中磨碎至200目左右,称取3~10 mg放于Teflon容器中,加少量纯水润湿;77个样品水溶后溶液清澈度达到上机测试要求,其余样品加1 mL硝酸和1 mL氢氟酸于Teflon容器中,超声20 min,于150℃加热板上蒸至近干;加1 mL硝酸和1 mL氢氟酸于Teflon容器中,超声20 min,放入不锈钢罐中,拧紧后置于190℃烘箱消解24 h;取出冷却,将Teflon容器取出放在150℃加热板上蒸发至近干,加1 mL硝酸蒸发至近干,重复两次;加2 mL硝酸超声20 min,加3 mL纯水,在加热板上150℃蒸发2 h;定容至100 mL,然后上机测试。

(5) 160个纯盐类矿物的阴离子 SO_4^{2-} 和 Cl^- 成分分析,在中国地质大学(北京)化学分析实验室完成,测试方法为滴定法。

(6) 根据X射线结果,选取3个样品对尤钠钙矾

进行扫描电镜观察。

2 结果

2.1 蒸发盐和岩芯性质描述

钻孔中出现在蒸发盐层中的盐类矿物主要是氯化物石盐和硫酸盐,具体为石盐($NaCl$),石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$),无水石膏($CaSO_4$),芒硝($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$),无水芒硝(Na_2SO_4),钙芒硝($Na_2Ca(SO_4)_2$),尤钠钙矾($Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$),白钠镁矾($Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)和杂卤石($K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$) (图2)。部分矿物的X射线图谱如图3。碳酸盐粘土层主要是碎屑矿物和碳酸盐盐类矿物,微量硫酸盐和硼酸盐矿物。碎屑矿物有石英、斜长石、钾长石、高岭石、绿泥石、云母、滑石、蒙脱石、白云石、铁白云石、方解石、文石、闪石、方沸石和绿锥石;碳酸盐粘土层中的盐类矿物主要是石盐和各种形态的石膏,其次是少量钙芒硝和无水芒硝,少量或微量碳酸盐盐类矿物碳酸钠钙石($Ca_2Na_2(CO_3)_3$)、钠钙矾($Ca_2Na_3(SO_4)_3(OH)$)、苏打石($NaHCO_3$)、斜碳钠钙石($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$)、一水碳酸钠($Na_2CO_3 \cdot H_2O$)和菱镁矿($MgCO_3$),以及微量重晶石($BaSO_4$)和水硼镁石($CaMg(B_3O_3(OH)_5)_2 \cdot 6H_2O$)。

钻孔中的蒸发盐层与碳酸盐粘土层交替出现(图2表1),单盐层厚度为5~385 m,盐层矿物主要是石盐和石膏,致密、颗粒大小为几个mm或cm(图4a,b)。虽然硫酸盐矿物广泛出现在钻孔中,但只是个别层位的主要矿物。蒸发盐层中,石膏是以下层位

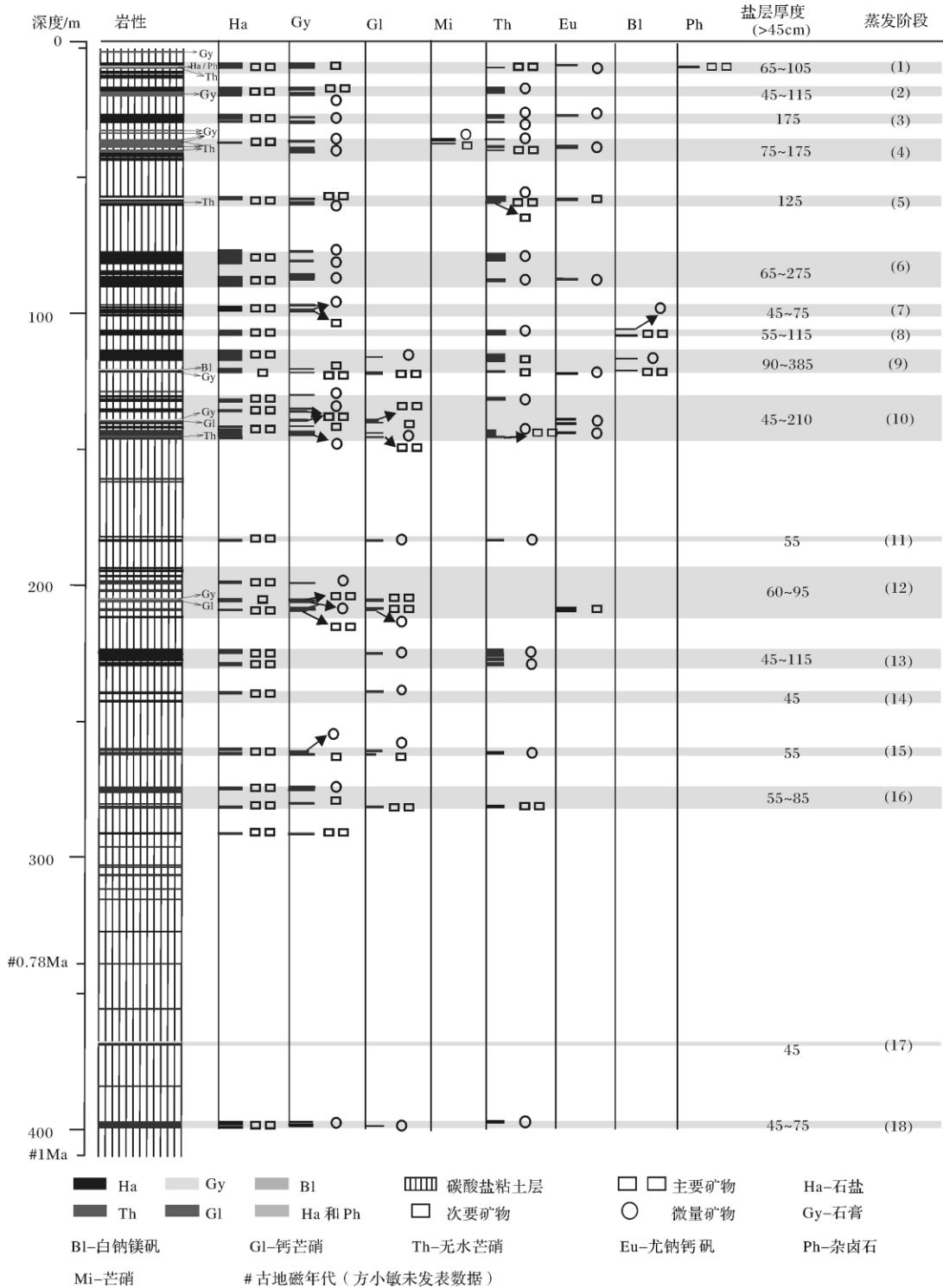


图 2 钻孔上部 400 m 蒸发盐层的盐类矿物分布

Fig. 2 Evaporative mineral versus depth in the upper 400 m of the core

的主要矿物: 8.95 ~ 9.0 m, 139 ~ 139.35 m, 139.8 ~ 140.35 m, 205 ~ 205.25 m, 209 ~ 209.25 m 和 280.3 ~ 280.35 m。块状和透镜状无水芒硝 (图 4c, d) 作为主要矿物出现在 36.8 ~ 38.05 m, 38.4 ~ 38.45 m,

38.6 ~ 39.15 m, 40 ~ 40.25 m, 40.4 ~ 40.55 m 和 58.9 ~ 59.05 m。钙芒硝 (图 4e, f) 是以下层位的主要矿物之一: 121 ~ 121.2 m, 139.05 ~ 140 m, 205.35 ~ 205.9 m, 208.8 ~ 208.95 m 和 280.3 ~ 280.35 m,

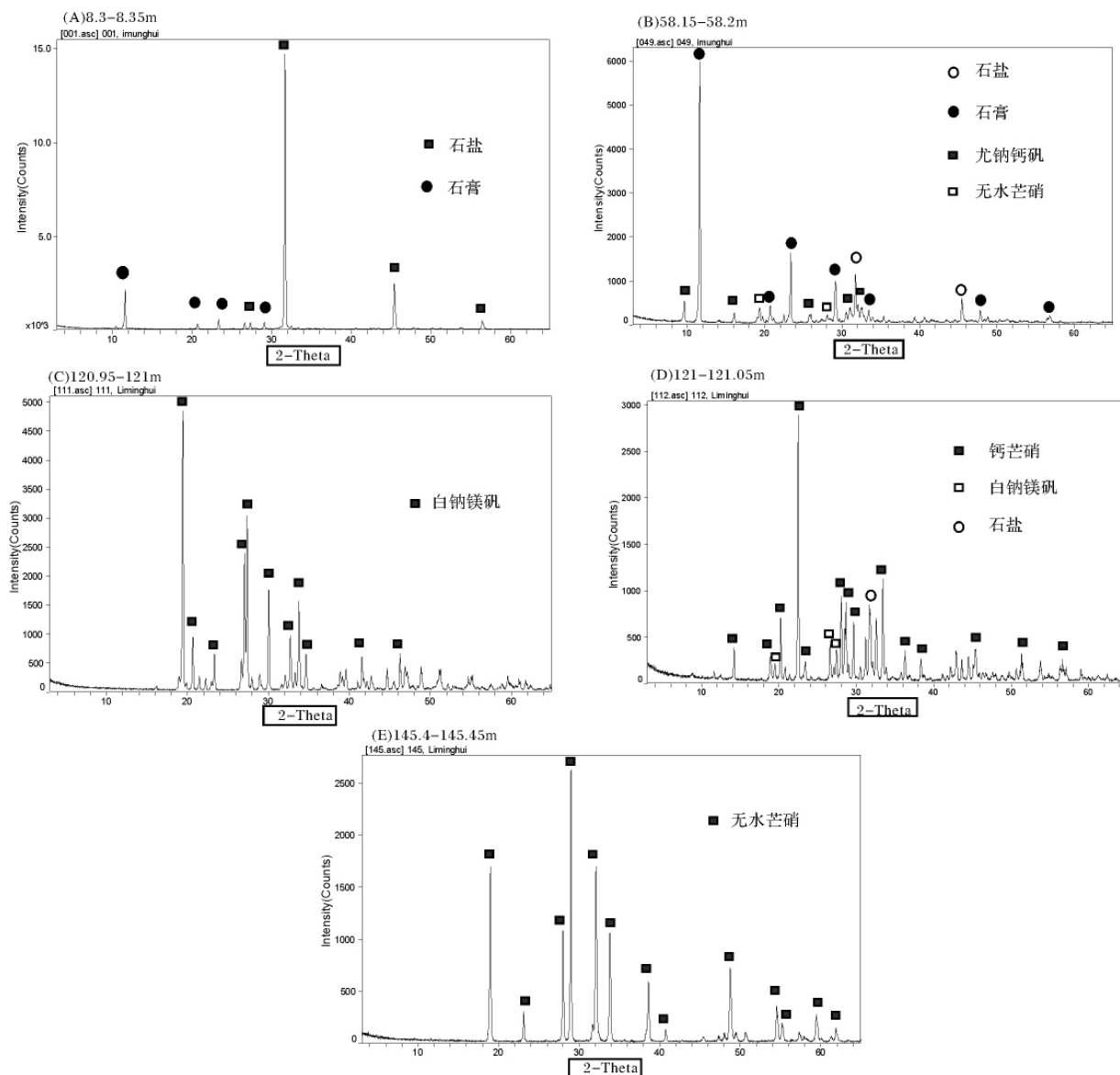


图3 盐类矿物X射线图谱 样品深度分别为(A) 8.3~8.35 m (B) 58.15~58.2 m ,
(C) 120.95~121 m (D) 121~121.05 m 和(E) 145.4~145.45 m

Fig. 3 X-ray diffraction of evaporative minerals. Samples are from the depths of (A) 8.3~8.35 m ,
(B) 58.15~58.2 m (C) 120.95~121 m (D) 121~121.05 m , and (E) 145.4~145.45 m

粉末状杂卤石是9.3~10.05 m的主要矿物(图2,图4g)。白钠镁矾(图2,图4h)是108~108.05 m和120.7~121 m的主要矿物,另外以微量矿物的形式出现在107.6~107.65 m和116.4~116.45 m。针状尤钠钙矾为亚稳定矿物,仅以微量矿物的形式出现在8.95~9.0 m, 27.4~27.45 m, 38.95~39.2 m, 39.55~40.6 m, 58.15~59.05 m, 88.65~88.7 m, 121.5~121.55 m, 139.05~139.4 m, 140.3~140.35 m, 143.95~144 m和208.6~209.2 m(图2,图4c)。芒硝仅以微量矿物的形式出现在37.2~37.25 m和37.6~37.65 m。钙钠矾以微量矿物的形式

出现在10~10.05 m, 41~41.05 m和59~59.05 m。

碳酸盐粘土层的颜色变化较大,主要有灰色、灰白色、黑灰色、黑色、灰绿色、黄绿色、黄棕色,某些层位可见纹层。根据盐层厚度(>45 cm)和碳酸盐粘土层厚度(>300 cm)的变化,钻孔上部400 m可分为18个蒸发阶段(图2,表1),其中第14(242.3~242.75 m)和第17(368.5~368.95 m)阶段只有45 cm厚的纯蒸发盐组成,其它阶段均由蒸发盐层和碳酸盐粘土层组成,详细岩性描述见表1。碳酸盐粘土层中的晶体主要是石盐和各种形状的石膏(扁平状,棱柱状和锥形,图5)。

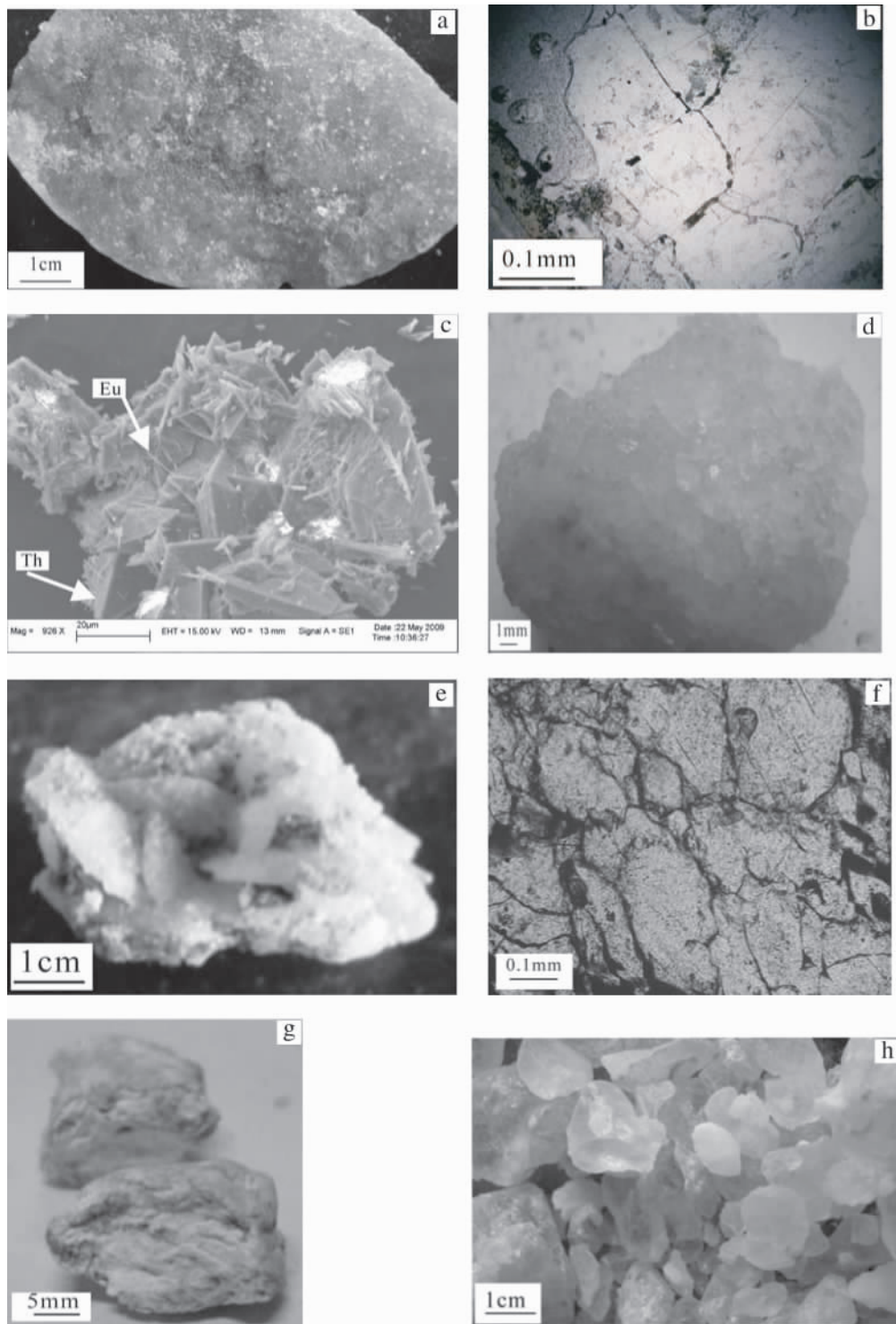


图 4 盐类矿物形貌 (a) 块状石盐 (242.6m) , (b) 立方石盐晶体 (135.25m) ,(c) 扫描电镜下的无水芒硝 (Th) 和针状尤钠钙矾 (Eu) (8.95m) ,(d) 块状无水芒硝 (36.9m) ,(e) 钙芒硝 (160.4m) ,(f) 显微镜下的钙芒硝 (121m) ,(g) 杂卤石 (9.7m) ,(h) 白钠镁矾 (120.8m)

Fig. 4 Microphotograph and photos of hand specimen of evaporative minerals

(a) Blocky halite hand specimen at 242.6m , (b) Microphotograph of cubic halite at 135.25m , (c) SEM of lenticular thenardite with needle-shaped eugsterite at 8.95m , (d) Blocky thenardite at 36.9m , (e) Glauberite hand specimen at 160.4m , (f) Microphotograph of glauberite at 121m , (g) Polyhalite hand specimen at 9.7m , (h) Grain bloedite in 120.8m

表1 钻孔上部400 m 矿物种类和岩性描述

Table 1 Lithology and minerals in the upper 400m sediments in the core

深度/蒸发阶段	盐层数量、厚度与分布	岩性描述	盐类矿物		碎屑矿物
			主要	次要	
2.7 ~ 8m	1 个, 厚 5cm, 分布于 3.9 ~ 3.95m	碳酸盐粘土层: 黄棕色, 灰色, 灰黑色, 含石盐, 柱状和扁平状石膏晶体, 晶粒 < 20mm; 蒸发盐层: 白色石盐, 致密, 石盐和石膏, 1 ~ 3mm, 混有少量粘土。	Gy Ha Gl Cal		Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ca, Do, Ar
8 ~ 14.05m (1st)	8 个, 厚 15 ~ 105cm, 分布于 8 ~ 9.05m, 9.3 ~ 10.05m, 10.8 ~ 10.85m, 11 ~ 11.65m, 12.5 ~ 12.65m, 13 ~ 13.35m, 13.7 ~ 13.75m, 13.9 ~ 14.05m	碳酸盐粘土层: 灰色, 黄棕色, 含石盐和柱状石膏, < 10mm; 蒸发盐层: 白色石盐, < 10mm, 粉末杂卤石晶体出现在 9.3 ~ 10.05m, 致密块状晶体出现在 11 ~ 11.65m。	Ha Ph Th Gy	Th Eu Gl Ce	Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Ma, Ta, Cr
14.05 ~ 17.15m	--	碳酸盐粘土层: 黄棕色、灰色和黑色, 含石盐, 长柱状和扁平状石膏, 并出现花瓣状集合体, < 20mm。	Gy Ha		Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ca, Do, Ar
17.15 ~ 20.05m (2nd)	3 个, 厚 45 ~ 115cm, 分布于 17.1 ~ 18.65m, 18.8 ~ 19.25m, 19.5 ~ 20.05m	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 含石盐, 柱状和扁平状石膏 (< 10mm); 蒸发盐层: 白色石盐, 致密, < 10mm, 其中 < 2mm 的晶体集中在 17.8 ~ 18.6m。	Ha	Th, Gy	--
20.05 ~ 26.85m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 黄棕色, 含石盐, 柱状和扁平状石膏, < 20mm。	Gy Ha		Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Ma, Am, Ca, Ar, Do
26.85 ~ 30m (3rd)	6 个, 厚 5 ~ 175cm, 分布于 26.8 ~ 28.6m, 28.8 ~ 28.9m, 29 ~ 29.1m, 29.2 ~ 29.4m, 29.5 ~ 29.8m, 29.9 ~ 30m	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 含石盐和柱状石膏, < 10mm; 蒸发盐层: 白色石盐, 致密, < 10mm。	Ha	Gy Th	Q, Or, Pl, M, Ch, Ka, Am, Ca, Do
30 ~ 36.3m	2 个, 厚 5cm, 分布于 32.7 ~ 32.75m, 33.7 ~ 33.75m	碳酸盐粘土层: 黄绿色, 纹层出现在 34.65 ~ 35.9m, 含石盐和柱状石膏, < 30mm; 蒸发盐层: 白色石盐, 致密, 1 ~ 5mm, 混有少量粘土。	Gy Ha		Q, Or, Pl, M, Ch, Ka, Am, Ca, Ar, Do
36.3 ~ 43.65m (4th)	12 个, 厚 5 ~ 175cm, 分布于 36.3 ~ 36.55m, 36.8 ~ 38.05m, 38.4 ~ 38.45m, 38.6 ~ 39.15m, 40 ~ 40.25m, 40.4 ~ 40.55m, 41.1 ~ 41.24m, 41.4 ~ 41.45m, 41.6 ~ 42.3m, 43 ~ 43.05m, 43.2 ~ 43.25m, 43.5 ~ 43.65m	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 含石盐, 柱状和扁平状石膏, < 10mm; 蒸发盐层: 白色石盐, 纯净, 部分致密, < 10mm。	Ha Th	Ha Gy Eu Gl Ce Ga Mi	Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ta, Do, Ma, Ca, Do
43.65 ~ 57.05m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 灰绿色, 灰黑色和黄棕色, 含石盐, 柱状和扁平状石膏, < 10mm。	Gy Ha Cal		Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ca, Do, Ar
57.05 ~ 60.25m (5th)	3 个, 厚 35 ~ 125cm, 分布于 57 ~ 58.25m, 58.8 ~ 59.55m, 59.9 ~ 60.25m	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 青灰色, 含石盐和柱状石膏, < 5mm; 蒸发盐层: 白色石盐, 致密, 纯净, < 6mm。	Ha Th Gy	Th, Eu, Gl, Ce, Ga	Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Ta, Do
60.25 ~ 77.6m	--	碳酸盐粘土层: 60.3 ~ 83.5m 为灰-灰绿色, 致密, 74.1 ~ 74.75m, 黄棕色, 其余为灰色, 灰白色, 黑灰色, 含石盐和柱状石膏, < 9mm。	Ha Gy Cal T		Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ca, Ar, Do
77.6 ~ 90.15m (6th)	10 个, 厚 5 ~ 275cm, 分布于 77.6 ~ 79.55m, 79.2 ~ 80.35m, 80.7 ~ 81.35m, 81.5 ~ 81.75m, 84.4 ~ 84.45m, 84.75 ~ 85.55m, 85.7 ~ 85.75m, 86.6 ~ 86.75m, 87 ~ 87.15m, 87.4 ~ 90.15m	碳酸盐粘土层: 灰色, 黑灰色, 含石盐和柱状石膏, < 8mm; 蒸发盐层: 白色石盐, 纯净, 部分致密, < 10mm。	Ha	Th Gy Eu Cal	Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ca, Ar, Do, Ma

续表 1

90.15 ~ 96.95m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 黑灰色, 灰白色, 黑色, 肉眼可见的食盐晶体。柱状和扁平状石膏出现在本段底部, <3mm。	Ha Gy Gl		Q, Or, Pl, Ch, Ka, M, Am, Ca, Ar, Do
96.95 ~ 100.9m	6 个, 厚 5 ~ 75cm, 分布于 96.9 ~ 96.95m, 97.6 ~ 97.65m, 97.8 ~ 97.95m, 98.5 ~ 99.25m, 99.7 ~ 99.85m, 100.4 ~ 100.85m	蒸发盐层: 白色食盐, <10mm, 其中 100.4 ~ 100.85m 的盐层致密; 碳酸盐粘土层: 灰黑色, 灰色, 含食盐。柱状和扁平状石膏, <10mm。	Ha	Th Gy Eu	Q, Or, Pl, Ch, M, Am, Ca, Ar, Do
100.9 ~ 106.3m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 黑灰色, 其中 103.4 ~ 104.95m 为灰绿色; 含食盐和柱状石膏 <8mm, 纹层出现在 101.6 ~ 104.95m。	Ha Gy Cal		Q, Or, Ch, Ka, M, Am, Ca, Ar, Do, Ma
106.3 ~ 108.2m	2 个, 厚 55 ~ 115cm, 分布于 106.3 ~ 106.85m, 107 ~ 108.15m	碳酸盐粘土层: 灰白色, 含食盐, <5mm; 蒸发盐层: 白色食盐, 块状, 致密坚硬, <10mm。	Ha Bl	Th	--
108.2 ~ 113.5m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 黑灰色, 含食盐, 柱状石膏, <3mm, 石膏仅出现在下部, 110.8 ~ 112.25m 可见纹层。	Gy Ha Gl Ga		Q, Or, Pl, Ch, Ka, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
113.5 ~ 121.7m	2 个, 厚 90 ~ 385cm, 分布于 113.5 ~ 117.35m, 120.8 ~ 121.7m	碳酸盐粘土层: 灰色、灰白色, 含食盐和柱状石膏, <8mm, 117.4 ~ 117.9m 见土状石膏, 118.3 ~ 120.55m 可见纹层; 蒸发盐层: 白色食盐, 纯净, 113.5 ~ 117.35m 主要矿物为食盐, 而 120.8 ~ 121.7m 主要矿物为白钠镁矾和钙芒硝。	Ha Gl Bl	Gy Eu	Q, Or, Pl, Ch, Ka, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
121.7 ~ 130.3m	1 个, 厚 5 ~ cm, 分布于 128.7 ~ 128.75m	碳酸盐粘土层: 灰色, 黑灰色, 色 125.9 ~ 127.15m 为黄棕色, 含食盐和柱状石膏, <30mm; 蒸发盐层: 白色食盐, 纯净, <9mm。	Gy Ha Gl		Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
130.3 ~ 146.25m	13 个, 厚 5 ~ 385cm, 分布于 130.3 ~ 130.75m, 131 ~ 131.05m, 131.3 ~ 131.65m, 131.8 ~ 132.55m, 135.2 ~ 135.95m, 139 ~ 139.35m, 139.5 ~ 139.65m, 139.8 ~ 140.25m, 140.5 ~ 140.55m, 141.6 ~ 141.65m, 142.1 ~ 142.15m, 143.1 ~ 143.95m, 144.1 ~ 146.25m	碳酸盐粘土层: 140.8 ~ 142.8m 灰黑色, 其它层位为灰色, 灰白色, 含食盐, 柱状和扁平状石膏, <10mm; 蒸发盐层: 白色食盐, 纯净, 致密, <6mm。	Ha Gl Gy	Eu Th	Q, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
146.25 ~ 182m	2 个, 厚 5 ~ 15cm, 分布于 160.9 ~ 160.95m, 161.9 ~ 161.95m	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 黑灰色, 灰黑色, 含食盐, 柱状和扁平状石膏, 见石膏双晶, <20mm; 蒸发盐层: 白色食盐, <5mm。	Ha Gy Gl Cal In		Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
182 ~ 183.75m	2 个, 厚 15 ~ 45cm, 分布于 182 ~ 182.15m, 183.2 ~ 183.75m	碳酸盐粘土层: 黄棕色, 灰色, 含食盐; 蒸发盐层: 白色食盐, 纯净, 致密坚硬, <5mm。	Ha	Th Gy Gl Cal	Q, Or, Pl, Ch, M, Ca, Ar, Do
183.75 ~ 193.55m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 黑灰色, 灰白色, 黄棕色, 含食盐, 柱状石膏, <15mm, 纹层见于 188.6 ~ 189.35m。	Ha Gy Ga Gl		Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do
193.55 ~ 211.85m	10 个, 厚 5 ~ 95cm, 分布于 193.5 ~ 193.65m, 194.4 ~ 194.45m, 194.8 ~ 194.95m, 196.4 ~ 196.65m, 198.5 ~ 199.45m, 201.6 ~ 202.15m, 205 ~ 205.95m, 208.8 ~ 209.15m, 211.4 ~ 211.55m, 211.8 ~ 211.85m	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 黑灰色, 灰绿色, 含食盐, 柱状和扁平状石膏, <8mm; 蒸发盐层: 白色食盐, 198.5 ~ 199.45m 和 201.6 ~ 202.15m 盐层致密, <8mm, 205 ~ 205.95m 和 208.8 ~ 209.15m 含碳酸盐粘土 5% ~ 10%。	Ha Gl Gy	Th Eu Ga	Q, Or, Pl, Ch, M, Am, Ca, Ar, Do
211.85 ~ 223.6m	--	碳酸盐粘土层: 灰色, 灰白色, 灰绿色, 黄棕色, 含柱状、扁平 - 锥状石膏, <10mm。	Ha Gy Gl		Q, Or, Pl, Ch, M, Am, Ca, Ar, Do

续表1

223.6 ~ 229.45m (13th)	9个,厚5~115cm,分布于223.6~223.95m,224.1~225.05m,225.2~225.35m,225.6~225.75m,225.9~226.15m,226.7~227.05m,227.2~227.25m,227.6~227.65m,228.3~229.45m	碳酸盐粘土层:灰色,黑灰色,灰白色,灰绿色,含石盐和柱状石膏,<40mm;蒸发盐层:白色石盐,纯净,致密,<8mm。	Ha	Th Gl Gy Ba	Q, Or, Pl, Ch, M, Am, Ca, Ar, Do
229.45 ~ 242.3m	2个,厚5~25cm,分布于239.3~239.35m,239.5~239.75m	碳酸盐粘土层:灰色,黑灰色,灰绿色,含石盐,柱状石膏,<30mm;纹层出现在230.3~230.35m和234.4~234.45m;蒸发盐层:白色石盐,纯净,<5mm。		Ha Gy Gl	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
242.3 ~ 242.75m (14th)	2个,厚45cm,分布于242.3~242.75m	蒸发盐层:白色石盐,纯净,致密块状。	Ha	Th Gy	--
242.75 ~ 260m	--	碳酸盐粘土层:黑灰色,灰黑色,含石盐,柱状石膏,钙芒硝,<6mm,大晶体集中出现在246.5~247.05m,20~30mm;纹层出现在251.3~251.35m。		Ha Gy Gl	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do, Ma
260 ~ 262.15m (15th)	3个,厚5~55cm,分布于260~260.05m,260.4~260.55m,261.6~262.15m	碳酸盐粘土层:灰色,黑灰色,灰绿色,含石盐和柱状石膏,<15mm;蒸发盐层:白色石盐,纯净,致密块状,<5mm。	Ha	Gl Th Gy	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do
262.15 ~ 274.3m	--	碳酸盐粘土层:黄棕色,黑灰色,灰色,灰黑色,石盐和柱状石膏(<6mm)主要出现在264.2m以上,纹层见于263.1~263.15m。		Ha Gy Gl In Na	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do
274.3 ~ 281.75m (16th)	2个,厚5~85cm,分布于274.3~275.15m,275.3~275.65m,275.8~276.05m,280.3~280.35m,281.1~281.75m	碳酸盐粘土层:致密,灰绿色,灰绿色,含石盐,柱状石膏和钙芒硝,<15mm,纹层见于279.1~279.15m;蒸发盐层:白色石盐,纯净,<8mm。	Ha Gl	Th Gy Gl	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ca, Ar, Do, Ank
281.75 ~ 368.5m	12个,厚5~25cm,分布于291~291.05m,291.3~291.35m,296.1~296.15m,302.9~302.95m,303.5~303.65m,306.4~306.45m,306.6~306.65m,311.5~311.65m,315.2~315.45m,327.1~327.15m,339.1~339.15m,355.5~355.75m	碳酸盐粘土层:281.75~288m主要是黑灰色,灰黑色,288.3~289.4m,298~299.6m和295~295.7m黄棕色,316.6~327.8m灰绿色和黑灰色,327.9~330.45m灰绿色,331.1~342.95m,345~355.35m,357.5~360.05m和362.8~366.95m灰黑色。含石盐,钙芒硝,柱状,扁平~锥状石膏,集中出现于331~332.75m和315~317.3m。纹层出现于307.3~307.45m,308.2~308.25m,312.6~314.4m,313.5~314.35m和343~344.05m;蒸发盐层:白色石盐,致密,<6mm。		Ha Gy Gl Cal Ba	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ana, Ank, Ca, Ar, Do
368.5 ~ 368.95m (17th)	2个,厚45cm,分布于368.5~368.95m	蒸发盐层:白色石盐,纯净,致密坚硬,<5mm。	Ha	Th Gy	--
368.95 ~ 397.15m	1个,厚5cm,分布于:384.15~384.2m	碳酸盐粘土层:376m以上为灰绿色和黄绿色,376~397.15m为灰黑色,含石盐,柱状、扁平、锥状石膏,最大石膏达30mm,出现在373.9~376.95m和383.2~386.3m,三维生长的石盐晶体出现在385.9~385.95m。纹层出现于380.8~381.15m和382~382.05m;蒸发盐层:白色石盐,晶体大小为1~5mm,含少量碳酸盐粘土。		Ha Gy Gl Ba	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ana, Ca, Ar, Do
397.15 ~ 399.3m (18th)	4个,厚5~75cm,分布于397.1~397.15m,397.5~398.25m,398.4~398.65m,398.9~399.35m	碳酸盐粘土层:灰色、灰白色,含石盐和柱状石膏,晶粒<20mm;蒸发盐层:白色石盐,纯净,<12mm,致密。	Ha	Th Gy Gl	Q, Or, Pl, Ch, Am, M, Ana, Ca, Ar, Do

Q-石英, Or-正长石, Al-钠长石, Pl-斜长石, Ka-高岭石, Ca-方解石, Ar-文石, Do-白云石, M-云母, Ch-绿泥石, Sm-蒙脱石, Cr-绿帘石, Ma-菱镁矿, Ta-滑石, Gy-石膏, Cal-无水石膏, Ha-石盐, Th-无水芒硝, Gl-钙芒硝, Mi-芒硝, Ba-重晶石, Ce-钙钠矾, Am-闪石, Ga-斜碳钠钙石, T-水碳酸钠, In-水硼镁石, Na-苏打石, Ank-铁白云石, 方沸石-Ana

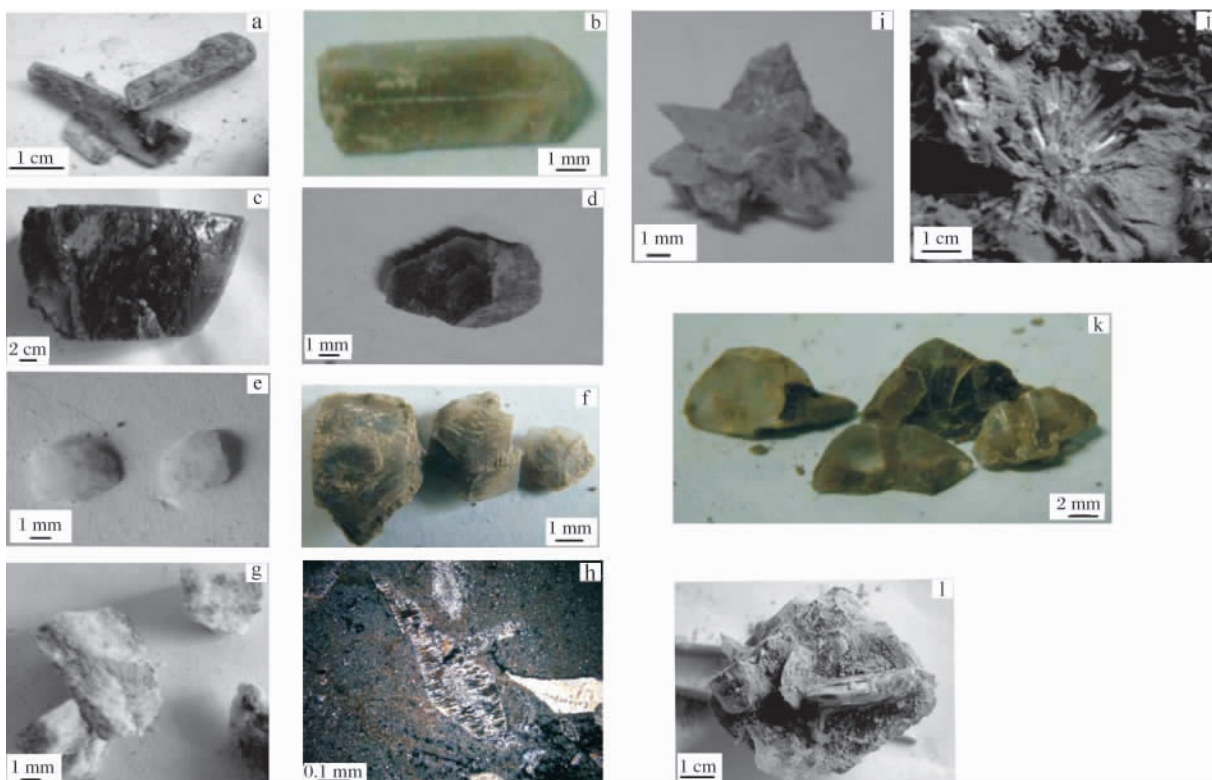


图 5 石膏的晶体形貌 (a) 长柱状石膏(3.2 m); (b) 棱镜状石膏(19.4 m); (c) 粗短石膏(25.7 m); (d) 扁平—粗短石膏(4.8 m); (e) 扁平石膏(135.8 m); (f) 透镜状石膏(261.1 m); (g) 土状石膏(163.8 m); (h) 显微镜下的透镜状石膏(136.15 m); (i) 锥形石膏集合体(39.8 m); (j) 放射状石膏集合体(16.9 m); (k) 石膏双晶(4.1 m); (l) 交叉生长的石膏与钙芒硝结合体(385.9 m)

Fig. 5 Photos of various gypsum crystals

(a) Slender gypsum at 3.2m; (b) Prismatic gypsum at 19.4m; (c) Stubby gypsum at 25.7m; (d) Tabular – stubby gypsum at 4.8m; (e) Tabular gypsum at 135.8m; (f) Pyramid gypsum at 261.1m; (g) Pedogenic gypsum at 163.8m; (h) Microscopy of pyramid gypsum at 136.15m; (i) Aggregation of pyramid gypsum at 39.8m; (j) Radial gypsum aggregation at 16.9m; (k) Gypsum twines at 4.1m; (l) Gypsum intersecting glauberite at 385.9m.

2.2 地球化学

盐层中的阳离子主要为 Na、Ca 和 Mg, 其次为 K 和 B(图 6), Na 含量多数集中在 30%~40%, 以下层位 Na 含量明显偏低: 17.6~17.65 m, 36.8~40.6 m, 58.15~58.2 m, 80.7~87.75 m, 117.35~121.55 m, 135.7~140.35 m, 205~209.2 m, 262.15~262.2 m, 280.35~280.4 m 和 291.55~332.85 m, 而这些层位的 Ca、K、Mg 和 B 含量表现为高值, 与 Na 呈反向变化趋势(图 6)。B 为微量元素, 含量不超过 200 $\mu\text{g/g}$, Ca 和 Mg 的最高含量分别低于 15% 和 8%, K 含量低于 2%。阴离子 SO_4^{2-} 和 Cl^- 含量分别为 0.09%~66.99% 和 0.46%~61.33%, 除了 17.6~17.65 m, 58.1~58.15 m, 120.4~120.45 m, 141.65~141.7 m, 208.6~208.65 m 和 291.55~291.6

m, 其它层位二者含量变化基本相反, SO_4^{2-} 与 Ca、Mg 和 K 含量变化比较一致, 而 Cl^- 与 Na 含量变化一致。

3 讨论

3.1 物质来源与卤水类型

研究认为, 柴达木盆地湖水离子来源主要是深部循环水, 其次为地表径流带入的岩石风化物质^[4,16-19]。依据 Br/Cl 比值判断, 柴达木盆地第四纪沉积物基本没有海水补给^[17]。深部物质或热泉水体富集 Na、 SO_4^{2-} 和 B, 地表径流和浅层水体类型为 Na-(Mg-Ca)-Cl^[4,16,18,19]。

Eugster 和 Hardie^[20] 系统总结了盐湖卤水的类型, 即随机图式分类, 分类划分中只考虑在总阳离子

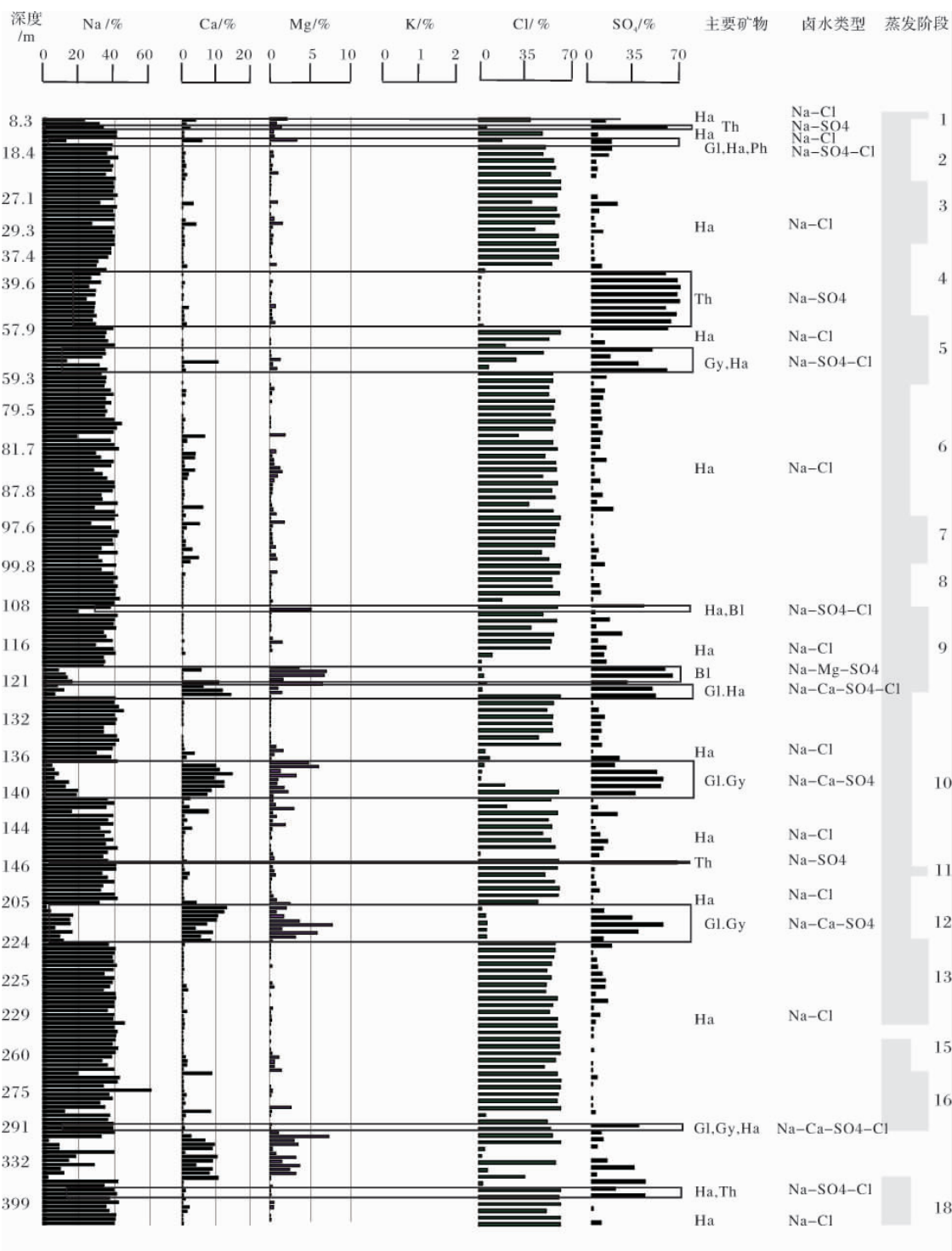


图6 盐类沉积层的主要元素含量与卤水类型

Gy-石膏; Ha-石盐; Ph-杂卤石; Th-无水芒硝; Bl-白钠镁矾; Gl-钙芒硝

Fig.6 Relationship between the changes of actions and anions, and brine types, salt minerals and evaporative stages

Gy-Gypsum; Ha-Halite; Ph-Polyhalite; Th-Thenardite; Bl-Bloedite; Gl-Glauberite

(或阴离子)含量中大于25%的离子。钻孔中不同层位阳离子的分布如图7,主要是Na型、Na-Ca型、Na-Mg型和Ca型,108~108.1m和120.75~121.2m

的高Mg含量与X射线结果吻合,其余层位的高Mg含量可能受粘土矿物的影响。结合矿物种类和阴离子含量分布,钻孔中古卤水类型主要为Na-Cl型,其

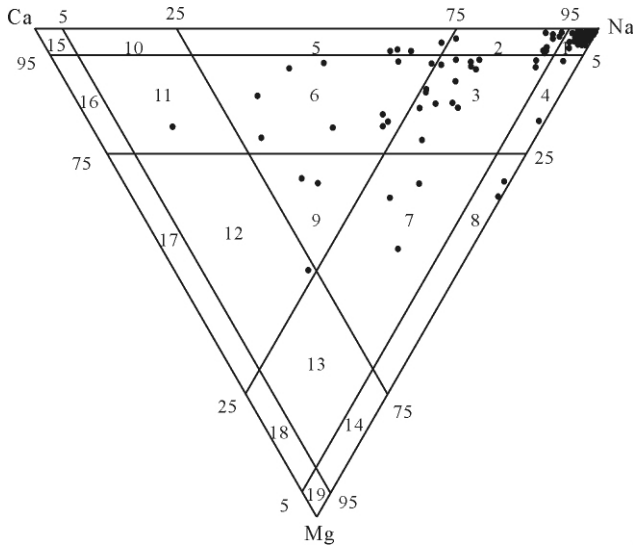


图 7 盐层阳离子在随机图中的分布
(底图引自 Eugster and Hardie, 1978)^[20]

1. Na; 2. Na-(Ca); 3. Na-(Ca)-(Mg); 4. Na-(Mg); 5. Na-Ca; 6. Na-Ca-(Mg); 7. Na-Mg-(Ca); 8. Na-Mg; 9. Na-Ca-Mg; 10. Ca-(Na); 11. Ca-(Mg)-(Na); 12. Ca-Mg-(Na); 13. Mg-(Ca)-(Na); 14. Mg-(Na); 15. Ca; 16. Ca-(Mg); 17. Ca-Mg; 18. Mg-(Ca); 19. Mg。括号内元素含量范围为 5%~25%

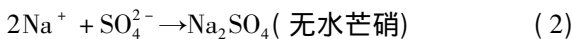
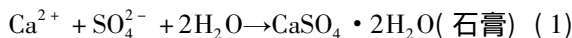
Fig. 7 Major cations distribution on the brine classification
(after Eugster and Hardie, 1978)

1. Na; 2. Na-(Ca); 3. Na-(Ca)-(Mg); 4. Na-(Mg); 5. Na-Ca; 6. Na-Ca-(Mg); 7. Na-Mg-(Ca); 8. Na-Mg; 9. Na-Ca-Mg; 10. Ca-(Na); 11. Ca-(Mg)-(Na); 12. Ca-Mg-(Na); 13. Mg-(Ca)-(Na); 14. Mg-(Na); 15. Ca; 16. Ca-(Mg); 17. Ca-Mg; 18. Mg-(Ca); 19. Mg. Ions shown in parentheses ranging from 5% to 25%.

次为 Na-Ca-SO₄, Na-SO₄, Na-SO₄-Cl、Na-Ca-SO₄-Cl, 少数层位为 Ca-SO₄和 Na-Mg-SO₄(图 6) 如果按照瓦里亚什克的分类方法, 卤水类型应该为硫酸钠亚型和氯化物型。

3.2 盐类矿物的沉淀

温度、离子浓度和矿物本身的性质是影响矿物能否沉淀的主要因素。矿物能否沉淀由该矿物的 Gibbs 自由能决定^[21]。以石膏和无水芒硝为例:



反应向右进行的条件是 Gibbs 自由能 $\Delta G < 0$,

$$\Delta G = RT \ln K^\ominus + RT \ln J = RT \ln (K^\ominus / J) \quad (3)$$

其中 K^\ominus 为标准条件 (25°C, 1 atm) 下石膏或无水芒硝的平衡常数, R 为常数 ($R = 8.314$), T 为温度, $J_{\text{石膏}} = 1 / ([\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}])$, $J_{\text{无水芒硝}} = 1 / ([\text{Na}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}])$ 。

如果 $K^\ominus > J$, $\Delta G > 0$, 溶液为不饱和, 无固体析出; $K^\ominus = J$, 溶液饱和, 离子和沉淀之间处于平衡状态; 如果 $K^\ominus < J$, $\Delta G < 0$, 反应向右进行, 石膏或无水芒硝沉淀。即离子浓度高, 盐类矿物才有可能形成。石膏沉淀的卤水浓度是海水的 5 倍, 石盐沉淀时的卤水浓度是海水的 11~12 倍^[22], 因此, 只有干旱的气候和较强的蒸发作用, 才可能有高浓度的卤水。

卤水系统中, 矿物的沉淀顺序除了离子浓度外, 还与矿物本身的性质如溶解度或标准平衡常数有关。碳酸盐的溶解度一般小于硫酸盐, 优先沉淀, 这也是碳酸盐矿物集中于碳酸盐粘土层中的原因所在。石膏的标准平衡常数小^[21], 其沉淀所需的 SO_4^{2-} 少, 更容易满足 $\Delta G < 0$ 的条件, 石膏总是比无水芒硝优先沉淀, 这一点可以从不同温度的相图中得到验证(图 8)。

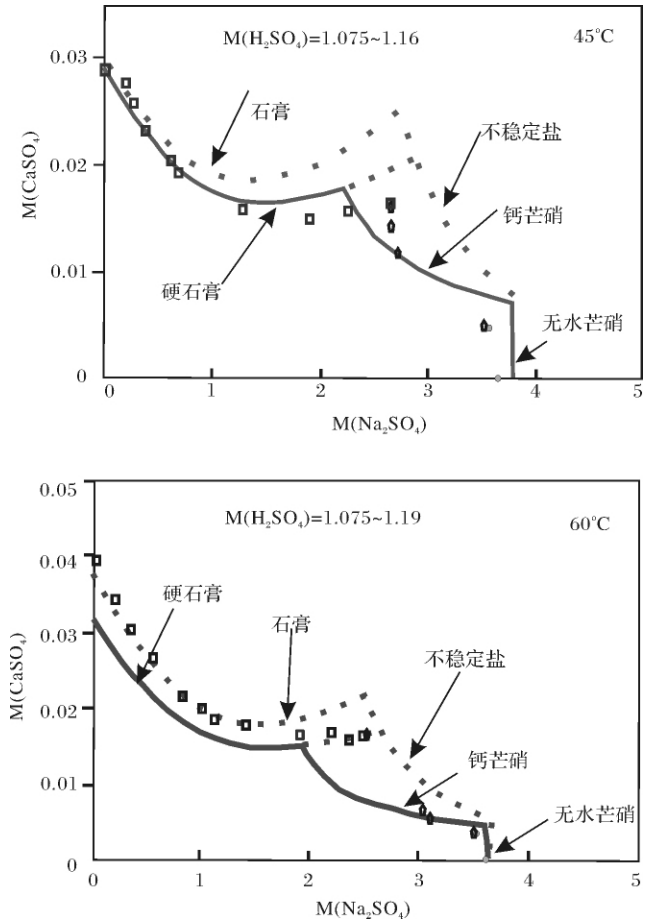


图 8 45°C 和 60°C 的含钙卤水矿物演化图

(引自 Christov 和 Moller, 2004)^[23]

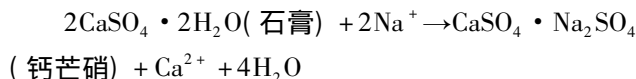
Fig. 8 Ca-brine evolution on 45°C and 60°C

(From Christov and Moller, 2004)

卤水中离子间的相互作用会降低其有效浓度,也称为盐效应^[21]。钻孔中古卤水主要离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- (图6) 除了 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 周围还会出现 Cl^- , 而 SO_4^{2-} 会同时受到 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的作用, 这种离子间的相互作用使 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 受到较强的牵制, 减低了它们相互碰撞的机会, 有效浓度下降, 不利于石膏或无水芒硝的形成。这种盐效应对易溶矿物(如无水芒硝)的影响比对微溶或难溶矿物(如石膏)明显^[21]。

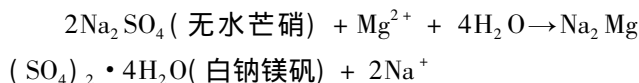
研究认为, 温度升高, 有利于无水或含水少的矿物沉淀, 如 23.5°C 以下, 芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 可以形成, 高于 23.5°C 则形成无水芒硝 (Na_2SO_4)^[24-25]。罗布泊卤水的某个蒸发过程中, 32.38°C 以下只沉淀芒硝, 不沉淀无水芒硝, $32.38 \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内比较容易得到无水芒硝^[26]。同一种矿物出现不同的沉淀温度范围, 原因可能是卤水总离子浓度大, 盐效应起了主导作用。

钙芒硝是一种双盐类矿物或复合盐矿物, 一般是由单盐矿物反应形成。据 Eugster 和 Hardie^[20]、Mees^[27] 和 Ortí 等^[28], 钙芒硝是在富含 Na^+ 的溶液中与石膏反应形成的, 反应式为:



因此, 钙芒硝的形成与石膏含量、温度、溶液中 Na 和 Ca 离子浓度有关。与石膏一样, 钙芒硝也是微溶矿物, 无论温度高低, 其沉淀顺序总是早于易溶盐无水芒硝, 而晚于石膏, 如 45°C 和 60°C 含钙水盐相图所示(图8)。

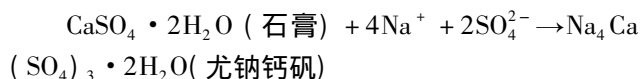
盐层中的复盐矿物还有白钠镁矾和尤钠钙矾, 也是由单盐矿物形成。白钠镁矾一般是由石盐和泻利盐反应而成^[25], 但本文的盐层中没有出现泻利盐, 共生矿物是石盐和无水芒硝。因此推断, 白钠镁矾可能由无水芒硝反应形成, 因为无水芒硝的溶解度 (30g) 小于泻利盐 (36.4g), 优先沉淀, 反应式为:



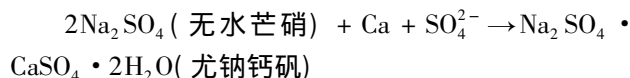
白钠镁矾是 $120.75 \sim 121\text{ m}$ 的主要矿物, X 射线半定量含量达到 80% , 另外以微量矿物的形式出现在 $107.6 \sim 107.65\text{ m}$, $108 \sim 108.05\text{ m}$ 和 $116.4 \sim 116.45\text{ m}$ (图2), 说明这些层位卤水 Mg 含量较高, 其它层位 Mg 含量较低, 不足以沉淀镁盐矿物。

尤钠钙矾是一种亚稳定矿物, 经常出现在实验室

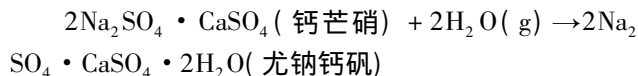
的 $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 卤水系统中^[29, 30], 自然界中很少出现。1981年 Vergouwen^[31] 首先在肯尼亚和土耳其的盐壳中发现, 之后, 北美^[32]、秘鲁^[33]、中国西部^[34]、乌兹别克斯坦^[35] 相继发现。但在柴达木盆地和青藏高原其它地区的研究中尚未见报道。实验室研究认为, 其形成温度较高, 常温下不能沉淀, 当 $\text{Na}/\text{Ca} > 4$, 温度为 60°C 时则很容易沉淀^[31]。本钻孔盐层中, 尤钠钙矾有四种共生组合: 石盐—无水芒硝—石膏—尤钠钙矾(如 $8.95 \sim 9.0\text{ m}$, $58.1 \sim 58.2\text{ m}$)、石盐—石膏—钙芒硝—尤钠钙矾(如 $27.4 \sim 27.45\text{ m}$)、石膏—无水芒硝—尤钠钙矾(如 $40.2 \sim 40.4\text{ m}$) 和石盐—石膏—钙芒硝(如 $88.65 \sim 88.7\text{ m}$), 因此, 尤钠钙矾出现层位的卤水可能为富 Na-SO_4 的卤水, 按照复盐形成规律^[20-25] 推测其反应式为:



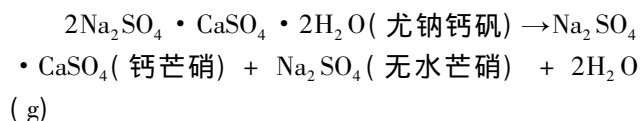
或者



但是, Freyer 等^[30] 认为, 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 卤水系统中, 尤钠钙矾的形成式为:



并分解为钙芒硝和无水芒硝:



无论哪种形式, 尤钠钙矾的形成都是在其它晶体的基础上形成的, 这是复合盐类矿物的形成规律, 但具体形成过程则取决于卤水化学性质。

3.3 环境意义

3.3.1 石膏形状的环境意义

Gibbs 自由能决定石膏的沉淀与否, 但石膏晶体的形态即生长方向则与环境因素有关。一般认为, 柱状石膏形成于次生水溶液中, 如果原溶液为超浓溶液, 则石膏晶体为长柱状或棱镜状(图5a, b), 即水分子水解, 石膏晶体的(110)面吸附 H^+ , 而(010)吸附 OH^- 所致^[33, 36] 这种石膏一般沉淀在卤水表面、沉积物表层和干净的固体界面上^[37]。当生长速度快的时候, 则晶体粗而短(图5c), 生长速度慢则会形成大晶体^[36, 38]。Magee^[33] 认为, 如果地下水从毛细孔中上升、蒸发, 则会形成透镜状石膏(图5d, e), 如果是淋滤或易位环境下, 还可能形成土状石膏(图5g)。

如果溶液中其它离子含量很高,如 Na^+ , 则有助于锥形晶体的形成(图 5f, h) [36]。

碳酸盐粘土层中的石膏晶体大部分是以单晶形式存在的,但也存在少数集合体(图 5i, j, k),如深度为 4.1 m 的双晶和 16.9 m 的放射状或花瓣状晶体,385.9 m 可见石膏和钙芒硝交叉生长的集合体(图 5l)。有机物、高温和低 pH 有助于双晶和放射状晶体的形成 [36, 39]。钻孔中所有晶体集合体均出现在碳酸盐粘土层中,说明淡水的输入降低了卤水溶液的 pH,并输入有机物质,但溶液中的离子浓度依然较高,满足晶体形成的 Gibbs 自由能。

3.3.2 古环境意义

察汗斯拉图次级盆地形成于中更新世晚期,这个

时期盆地缓慢抬升,补给水逐渐减少,柴达木西部的大量干盐湖大部分是这个时期形成的 [15]。目前,本钻孔获得两个古地磁年代,0.78 Ma(340 m)和 1 Ma(410 m)(方小敏未发表数据),为了得到钻孔顶部和其它蒸发阶段的年代,将本钻孔资料与邻近的大浪滩 ZK402 钻孔进行了对比(图 1 图 9)。这两个钻孔具有很高的可比性,首先,主要盐类矿物都是硫酸盐和石盐,蒸发盐层与碳酸盐粘土层交替出现,其次,具有相似的年代—深度模式,ZK402 中 320m 处年代为 0.75Ma,本钻孔中 340 m 处年代为 0.78 Ma(图 9)。可以推测,二者具有相似的水循环和沉积环境,本钻孔顶部 2.7 m 处与 ZK402 的 2.7 m 处年代 0.03 Ma 很接近。

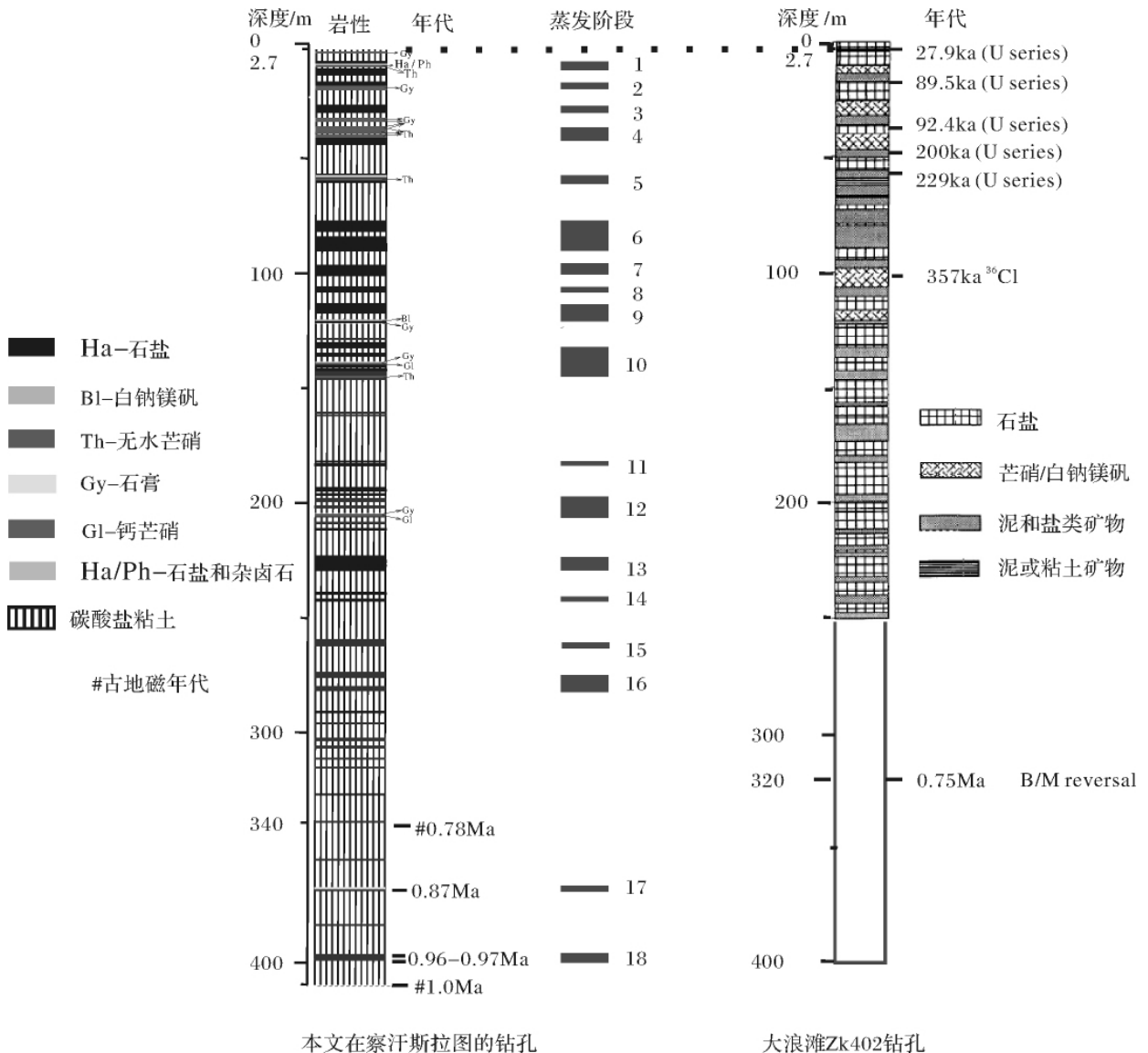


图 9 本文钻孔与 大浪滩 ZK402 [40] 的对比

Fig. 9 Comparison between the core in this study and ZK402 core in Dalangtan (from Philipps, et al., 1993)

根据以上年代数据,第18、17个蒸发阶段分别出现在0.96~0.97 Ma(397.1~399.35 m)和0.87 Ma(368.5~368.95 m)(图9)。第16个蒸发阶段出现在274.3~281.75 m,即出现在0.7 Ma之后。第10至第1蒸发阶段的盐层很厚,出现在上部150m以内,初步估计超高浓度的卤水环境出现在0.5~0.03 Ma。

由于盐类矿物重结晶现象普遍,所观察的盐类矿物并不能完全代表最初的形成环境^[32],但是,不可否认,大量盐层的出现与当时气候环境变化有着直接的联系。特别是在封闭盆地中,气候环境变化直接影响水体环境,而蒸发作用和水体输入的变化又会导致沉积矿物性质的变化。气候干旱时,湖水逐渐浓缩,盐类矿物析出,气候相对潮湿时,淡水补给增多,同时带入大量泥砂,盐类沉积停止。气候的干湿交替导致了蒸发盐层和碳酸盐粘土层的韵律交替。

4 结论

通过对柴达木西部千米深钻上部400 m蒸发矿物的研究,初步结论如下:

(1) 本钻机蒸发盐层的矿物种类是石盐(NaCl)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、无水芒硝(Na_2SO_4)、钙芒硝($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$)、杂卤石($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、尤钠钙矾($\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和白钠镁矾($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),以石盐和石膏为主。

(2) 碳酸盐粘土层中的盐类矿物主要是石膏和石盐,少量碳酸盐盐类矿物:碳酸钠钙石($\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{CO}_3)_3$)、钠钙矾($\text{Ca}_2\text{Na}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})$)、苏打石(NaHCO_3)、斜碳钠钙石($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和一水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),偶尔出现水硼镁石($\text{CaMg}(\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和重晶石(BaSO_4)。

(3) 碳酸盐粘土层中,出现了扁平状、柱状/棱镜状、锥状/透镜状石膏单晶,以及双晶和放射状集合体,这些晶体形成于次生浓卤水溶液,晶体形状与生长速度、溶液性质和环境条件有关。

(4) 钻孔中出现了罕见的亚稳定矿物尤钠钙矾,该矿物形成温度远高于室温,根据复盐形成规律,该矿物可能是由石膏或无水芒硝在富 $\text{Na}-\text{SO}_4$ 卤水溶液中形成。

(5) 古卤水阳离子成分主要为Na,其次为Ca和Mg,阴离子主要为Cl和 SO_4^{2-} 。古卤水类型主要是Na-Cl型,其次为Na-Ca- SO_4 ,Na- SO_4 ,Na- SO_4 -Cl,Na-

Ca- SO_4 -Cl,少数层位为Ca- SO_4 和Na-Mg- SO_4 。

(6) 蒸发盐层和碳酸盐粘土层的韵律交替说明,1 Ma以来区域气候干湿交替,钻孔上部400 m即0.97~0.03 Ma,可以识别出18个气候干旱期或主要成盐期,所对应的层位分别是:(1)8~14.5 m、(2)17.1~20.5 m、(3)26.85~29.95 m、(4)36.3~43.65 m、(5)57~60.25 m、(6)77.6~90.15 m、(7)96.95~100.9 m、(8)106.3~108.2 m、(9)113.5~121.7 m、(10)130.3~146.25 m、(11)182~183.75 m、(12)193.55~211.85 m、(13)223.6~229.4 m、(14)242.3~242.75 m、(15)260~262.15 m、(16)274.3~281.75 m、(17)368.5~368.95 m(0.87 Ma)和(18)397.1~399.35 m(0.96~0.97 Ma),最晚的10个干旱期大约集中在0.5~0.03 Ma。

参考文献(References)

- 1 Wang Q, Coward M P. The Qaidam Basin (NW China): formation and hydrocarbon potential [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 1990, 13: 93-112
- 2 Song T, Wang X. Structural styles and stratigraphic patterns of syndepositional faults in a contractional setting: examples from Qaidam basin, northwestern China [J]. *AAPG Bulletin*, 1993, 77: 102-117
- 3 Wang E. Displacement and timing along the northern strand of the Altyn Tagh fault zone, Northern Tibet [J]. *Earth Planetary Science Letter*, 1997, 150: 55-64
- 4 刘兴起,蔡克勤,于升松. 基于模型的茶卡盐湖卤水及盐类矿物形成的地球化学模拟 [J]. *中国科学: D 辑*, 2003, 33(3): 247-254 [Liu Xingqi, Cai Keqin, Yu Shengsong. Geochemical simulation of the formation of brine and salt minerals based on Pitzer model in Caka Salt Lake [J]. *Science in China: Series D*, 2003, 47(8): 720-726]
- 5 Wang F, Lo C, Li Q, et al. Onset timing of significant unroofing around Qaidam Basin, northern Tibet, China: constraints from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and FT thermochronology on granitoids [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2004, 24: 59-69
- 6 Zhu Y, Weng H, Su A, et al. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 1875-1889
- 7 Owen L A, Finkel R C, Ma H, et al. Late Quaternary landscape evolution in the Kunlun Mountains and Qaidam Basin, Northern Tibet: A framework for examining the links between glaciation, lake level changes and alluvial fan formation [J]. *Quaternary International*, 2006, 154-155: 73-86
- 8 王春男,郭新华,马明珠,等. 察尔汗盐湖钾镁盐矿成矿地质背景 [J]. *西北地质*, 2008, 41(1): 97-106 [Wang Chunnan, Guo Xinhua, Ma Mingzhu, et al. Ore-forming geological background of K-Mg salt in Qarhan Salt Lake [J]. *Northwestern Geology*, 2008, 41(1): 97-106]
- 9 Rieser A B, Bojar A V, Neubauer F, et al. Monitoring Cenozoic climate evolution of northeastern Tibet: stable isotope constraints from the

- western Qaidam Basin, China [J]. *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)*, 2008, DOI 10.1007/s00531-008-0304-5
- 10 Wang A, Smith J A, Wang G, *et al.* Late Quaternary river terrace sequences in the eastern Kunlun Range, northern Tibet: A combined record of climatic change and surface uplift [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2009, 34: 532-543
- 11 Crowley J K. Mapping playa evaporite minerals aviris data: A first report from Death Valley, California [J]. *Remote Sensing of Environment*, 1993, 44(2-3): 337-356
- 12 Bryant R G, Sellwood B W, Millington A C, *et al.* Marine-like potash evaporite formation on a continental playa: case study from Chott el Djerid, southern Tunisia [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 90: 269-291
- 13 张幼勋, 宣之强. 青海昆特依、马海钾镁盐固体矿床经济评价 [J]. *盐湖研究*, 1996, 4(1): 36-45 [Zhang Youxun, Xuan Zhiqiang. Economic evaluation of potassium and magnesium solid deposit in Kuntayi and Mahai Salt Lake of Qinghai Province [J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1996, 4(1), 36-45]
- 14 宣之强. 青海昆特依和马海盐湖区钾镁盐矿床固体矿的基本特征 [J]. *盐湖研究*, 1995, 3(4): 1-9 [Xuan Zhiqiang. Basic characteristic of potassium and magnesium solid deposit in Kuntayi and Mahai salt lake of Qinghai province [J]. *Journal of Salt Lake Sciences*, 1995, 3(4): 1-9]
- 15 Chen K, Bowler J M. Late Pleistocene evolution of salt lakes in the Qaidam Basin, Qinghai province, China [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1986, 54: 87-104
- 16 Lowenstein T K, Spencer R J, Zhang P. Origin of ancient potash evaporites: Clues from the modern nonmarine Qaidam Basin of Western China [J]. *Science*, 1989, 245: 1090-1092
- 17 魏新俊, 邵长铎, 王弼力, 等. 柴达木盆地西部富钾盐湖物质组分、沉积特征及形成条件研究 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 145-163 [Wei Xinjun, Shao Changduo, Wang Mili, *et al.* Material Constituents, Depositional Features and Formation Conditions of Potassium-rich Salt Lakes in Western Qaidam Basin [M]. Beijing: Geological House, 1993: 145-163]
- 18 Vengosh A, Chivas A R, Starinsky A, *et al.* Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China [J]. *Chemical Geology*, 1995, 120: 135-154
- 19 Liu W G, Xiao Y K, Peng Z C, *et al.* Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(13): 2177-2183
- 20 Eugster H P, Hardie L A. Saline lakes [M] // Lerman A, ed. *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. Springer-Verlag, 1978: 237-293
- 21 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 154-172 [Staff Room of Inorganic Chemistry, Dalian University of Technology. *Inorganic Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 154-172]
- 22 Warren J K. Evaporite Sedimentology: Importance in Hydrocarbon Accumulation [M]. Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1989: 1-37
- 23 Christovir Christov, Nancy Moller. A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(18): 3717-3739
- 24 刘群, 陈郁华, 李银彩, 等. 中国中生代陆源碎屑: 化学岩型盐类沉积 [M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1987: 1-50 [Liu Qun, Chen Yuhua, Li Yincui, *et al.* Mesozoic and Cenozoic Terrigenous Clastic China: Chemical-type Salt Deposition [M]. Beijing: Beijing Science and Technology Publishing House, 1987: 1-50]
- 25 曲懿华, 钱自强, 韩蔚田. 盐矿物鉴定手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1979: 99-137 [Qu Yihua, Qian Ziqiang, Han Weitian. *Handbook of Salt Minerals* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1979: 135-137]
- 26 胡小进. 罗布泊卤水的相图分析研究 [J]. *化工矿产地质*, 2003, 25(2): 103-109 [Hu Xiaojin. Study of exploitation on the brine of Luobupo Salt Lake [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2003, 25(2): 103-109]
- 27 Mees F. The alteration of glauberite in lacustrine deposits of the Taoudenni-Agorgott basin, northern Mali [J]. *Sedimentary Geology*, 1998, 117(3-4): 193-205
- 28 Ort F, G ndogan I, Helvacı C. Sodium sulphate deposits of Neogene-age: the Kirmir Formation, Bepazari Basin, Turkey [J]. *Sedimentary Geology*, 2002, 146: 305-333
- 29 Conley R F, Bundy W M. Mechanism of gypsification [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958, 15: 57-72
- 30 Freyer D, Fischer St, K hnke K, *et al.* Formation of double salt hydrates I. Hydration of quenched Na₂SO₄, CaSO₄ phases [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 96: 29-33
- 31 Vergouwen L. Eugsterite, a new salt mineral [J]. *American Mineralogist*, 1981, 66: 632-636
- 32 Last W M. Continental brines and evaporites of the northern Great Plains of Canada [J]. *Sedimentary Geology*, 1989, 64: 207-221
- 33 Mees F, Stoops G. Mineralogical study of salt efflorescences on soils of the Jequetepeque Valley, northern Peru [J]. *Geoderma*, 1991, 49: 255-272
- 34 Okada A, Yabuki S, Liu C Q, *et al.* Distribution of salt-constituting chemical species in the desert soils of the Turpan Basin and Junggar Basin, Xinjiang, China [J]. *Journal of Arid Land Studies*, 1992, 2: 29-37
- 35 Mees F, Singer A. Surface crusts on soils/sediments of the southern Aral Sea basin, Uzbekistan [J]. *Geoderma*, 2006, 136: 152-159
- 36 Edinger S E. An investigation of the factors which affect the size and growth rates of the habit faces of gypsum [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1973, 18: 217-224
- 37 Cody R D, Shanks H R. A comparison of calcium sulphate dihydrate grown in clay gels and in sodium silicate gels [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1974, 23: 275-281
- 38 Cody R D. Lenticular gypsum: occurrences in nature, and experimental determinations of effects of soluble green plant material on its formation [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1979, 49: 1015-1028
- 39 Cody R D, Cody A M. Gypsum nucleation and crystal morphology in

analog saline terrestrial environments[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1988, 58: 247-255

40 Philipps F M, Zreda M G, Ku T L, *et al.* Th ²³⁰/U²³⁴ and Cl³⁶ dating

of evaporate deposits from the western Qaidam Basin, China-implications for glacial period dust export from Central Asia[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1993, 105: 1606-1616

Evaporative Minerals of the Upper 400m Sediments in a Core from the Western Qaidam Basin, Tibet

LI Ming-hui¹ YI Chao-lu² FANG Xiao-min¹ GAO Shao-peng² ZHANG Wei-lin¹

(1. Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, ITPCAS, Beijing 100085;

2. The Laboratory of Continental Collision and Plateau Uplift, ITPCAS, Beijing 100085)

Abstract Qaidam Basin is a tectonically controlled depression on the northern margin of the Tibetan Plateau. In 2008, a long core was drilled in Qahansilatu sub-basin in the western Qaidam Basin. The sediment layers in the upper 400 m alternate between evaporative mineral layers and carbonaceous clay layers. The detailed mineralogical investigation focused on evaporative minerals including halite, gypsum, mirabilite, thenardite, glauberite, eugsterite, bloedite, barite, cesanite, shortite, thermonatrite, gaylussite, nahcolite and inderborite. Gypsum and halite make up the majority of the evaporative minerals. Environmentally induced variations in the mineralogy and crystal habit of the sulfates have been extensively investigated. Gypsum has prismatic and pyramid habits, such as disc pyramid, stubby prismatic, slender prismatic. Visible isolated gypsum and aggregates (rosette/radial and twins) are mostly scattered in carbonaceous clay layers, suggesting secondary gypsum well developed. Gypsum may be a precursor mineral of glauberite, and thenardite is the precursor of bloedite. As a metastable and rare mineral, eugsterite does not appear in other Tibetan areas. It forms at the expense of pre existing gypsum or thenardite in the core at an experimental temperature of higher than room temperature. The presence of eugsterite indicates a warm and/or hot climate at its deposition time. Mineralogical variations have been explained by the brine evolution of Na-Cl, Na-Ca-SO₄, Na-SO₄, Na-SO₄-Cl, Na-Ca-SO₄-Cl, Ca-SO₄, and Na-Mg-SO₄. For instance, Na-Mg-SO₄ type corresponds to the bloedite, while Na-Ca-SO₄-Cl type to the assemblage of halite, gypsum and glauberite. The evaporative minerals and carbonaceous clay layers alternation indicates the shift between dry and wet climate. According to the thickness, eighteen evaporative stages and/or dry climate stages were identified from 0.97 Ma to about 0.03 Ma. The two early dry climate stages are identified at 0.96 ~ 0.97 Ma and 0.87 Ma. The other sixteen evaporative stages occurred from 0.78 Ma to about 0.03 Ma. The evaporate-rich stages suggested that evaporation was high and groundwater inflow was sufficient at the sub-basin.

Key words evaporative minerals; geochemistry; halite; gypsum; Qahansilatu sub-basin; Qaidam Basin