

文章编号:1009-3850(2016)02-0087-10

青海南部沱沱河冻土水合物潜在区 火山岩地球化学特征及地质意义

谭盼盼^{1,2}, 卢振权^{1,4}, 蔡俊军³, 王 婷⁴, 唐世琪²

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 4. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100029)

摘要:沱沱河盆地是冻土天然气水合物潜在分布区之一,其内发育下一中二叠统开心岭群九十道班组、上二叠统乌丽群那益雄组、上三叠统结扎群巴贡组、中—渐新统雅西措组4套烃源岩以及不同类型的火山岩。研究表明,火山岩岩石类型主要为玄武岩、玄武安山岩、安山岩、玄武质粗面安山岩和粗面安山岩。火山岩主量元素低 TiO_2 , Al_2O_3 含量较高, K_2O 含量较低, $\text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O}$; 火山岩的稀土元素配分模式为轻稀土富集型;微量元素配分模式呈锯齿状, Ta、Nb、 P_2O_5 、 TiO_2 、Y、Yb 以及铁族元素 Sc、Cr、Ni 亏损,综合判断青海南部沱沱河地区火山岩形成于岛弧环境。结合火山岩的地球化学特征,推断火山活动可以加快烃源岩的热成熟,进而促使有机质裂解,产生热解气,为水合物的生成提供气源条件。同时,火山岩的气孔构造发育,连通性较好,有可能成为水合物的储层。火山热液具有的高压使周围的烃源岩产生裂隙,这些裂隙不仅是水合物气源的运移通道,还可以为水合物提供形成场所和储存空间。

关键词:沱沱河地区;冻土水合物;火山岩;地球化学特征;地质意义

中图分类号: P588.14

文献标识码: A

引言

天然气水合物(简称水合物)是由气体分子与水在低温高压条件下形成的白色结晶状物质,主要产于海底沉积物和陆上永久冻土带中。这是一种新型的潜在能源,全球资源量达 $2.1 \times 10^{15} \text{ m}^3$,约为煤炭、石油和天然气资源总量的两倍,具有巨大的能源潜力^[1-2]。中国非常重视天然气水合物的调查研究,分别于2007年在南海^[3]和2008年在青海木里地区钻探到天然气水合物^[4],揭开了我国近海和陆地冻土带天然气水合物勘探的序幕。

青藏高原是世界中低纬度区海拔最高、面积最

大的冻土区,平均海拔超过4000m。青藏高原多年冻土面积达 $158.8 \times 10^4 \text{ km}^2$,约占总面积的66%^[5]。前人的研究表明,青藏高原多年冻土区具备形成天然气水合物的温压条件^[5-9]。沱沱河盆地位于青藏高原的东北部,海拔4500~4800m,属于永久冻土带,是天然气水合物潜在分布区之一^[9-10]。沱沱河盆地发育有:下一中二叠统开心岭群九十道班组、晚二叠统乌丽群那益雄组、上三叠统结扎群巴贡组、新近系中—渐新统雅西措组4套烃源岩^[11-12]。此外,沱沱河盆地烃源岩中还发育不同类型的火山岩,大量研究表明,火山活动与油气运聚成藏有着密切的成因联系^[13-15]。火山活动与烃源岩的相互

收稿日期:2015-04-28; 改回日期:2015-05-25

作者简介:谭盼盼(1990-),男,硕士研究生,地球化学专业。E-mail:pan9093@126.com

通讯作者:卢振权(1972-),男,研究员,从事天然气水合物地球化学勘查等研究。E-mail:luzhq@vip.sina.com

资助项目:国家自然科学基金项目(41073040)和天然气水合物勘查与试采专项项目(GZHL20110310、GZHL20110311、GZHL20110314)

作用可以加快有机质的成熟,促进油气生成,也可以促使原油裂解,产生裂解气^[16]。栾锡武等^[17]的研究表明,海底火山活动对增大地层的孔隙与通道,从而对甲烷气体的运聚能起到积极的作用。但是前人对沱沱河地区火山岩的岩石地球化学特征和成因类型研究较少,而火山岩的岩石地球化学特征可以表征岩浆区域构造活动的特征和性质^[18]。研究沱沱河盆地火山岩与烃源岩的时空接触关系,分析火山岩的地球化学特性和成因类型,有助于了解研究区的构造环境,进而分析火山岩对水合物成藏的地质意义。

1 地质概况

青海南部沱沱河盆地位于羌塘地体北部,北邻金沙江缝合带,南接龙木错-双湖缝合带。研究区自北向南依次可划分为茶措断陷、乌丽-达哈断隆、沱沱河断陷、扎日根-诺日巴纳保断隆等4个三级构造单元。二叠纪末,羌塘地体与可可西里-巴颜喀拉地体开始对接碰撞。三叠纪时仅为古特提斯的残留海,随着羌塘地体与可可西里-巴颜喀拉地体进一步相互作用,三叠纪末古特提斯彻底消亡关闭,从而结束了海侵发育史而进入陆内改造阶段。区内主要构造样式为北西-南东走向的新生代逆冲构造,逆冲由南向北,依次形成高角度逆冲带、褶皱逆冲带和低角度逆冲带^[19]。

区内岩浆活动较为强烈,超基性-酸性岩浆均有活动,以基性岩浆活动占主导地位。侵入岩出露以喜山期花岗细晶岩-斑岩类为主,次为燕山期花岗岩体,印支期辉长-辉绿玢岩侵入体分布广泛^[20]。区内火山岩主要有3期,早期火山岩为二叠系诺日巴尕日保组、九十道班组、那益雄组,岩性为玄武质安山岩和玄武岩;中期为上三叠统甲丕拉组中、基性火山岩;晚期出现在新生代,主要发育在那日尼亚及以西地区,岩性为粗面岩,属羌塘地体上新世代钾质火山岩的组成部分^[21]。此外,在沱沱河北岸的扎木曲-扎拉夏格涌一带出露有新生代正长斑岩^[22]。

沱沱河盆地乌丽-开心岭地区属唐古拉地层区,研究区出露地层由老至新主要有二叠系、三叠系、古近系、新近系、第四系等,潜在烃源岩主要有下-中二叠统开心岭群九十道班组、上二叠统乌丽群那益雄组、上三叠统结扎群巴贡组、新近系中一渐新统雅西措组等^[11-12],详细地层分布如下(图1):

下-中二叠统开心岭群九十道班组(P_3j)分布局限,仅出露在开心岭一带,与上二叠统那益雄组呈断层接触,其岩石组合为灰-深灰色块、层状含生物碎屑泥晶灰岩,为陆缘浅海台地相石灰岩建造。

根据腕足类生物组合^[24]及双壳类和古植物化石组合^[25],研究区上二叠统乌丽群由两部分组成:下部为那益雄组,上部为拉卜查日组,两者呈平行不整合接触,与上覆地层呈不整合接触。那益雄组(P_3n)岩性主要为深灰色中-厚层状钙质泥岩、炭质页岩、泥质粉砂岩夹灰-深灰色薄-中层状含生物碎屑灰岩、粉晶灰岩、灰-灰绿色中细粒长石石英砂岩及煤(层)线,局部夹灰绿色安山岩、玄武岩。腕足动物属种组合及生物相特征表明其为上二叠统早期海陆交互相含煤岩系沉积建造^[26],其上多被上三叠统结扎群甲丕拉组、古近系渐新统一古新统沱沱河组角度不整合覆盖。

上三叠统结扎群从下至上依次包含甲丕拉组、波里拉组、巴贡组。巴贡组(T_3bg)主要为灰色薄-中层状中细粒岩屑石英砂岩、长石岩屑砂岩夹灰黑色薄层状炭质页岩、钙质泥岩及粉砂岩,为一套三角洲相砂岩建造、粉砂岩建造。

古近系渐新统一古新统沱沱河组(Et)分布局限,角度不整合在二叠统、三叠统等地层之上,为一套湖泊三角洲相砾岩夹砂岩或砂岩夹砾岩建造。新近系中新统一渐新统雅西措组(E_3N_1y)分布零星,为一套泥灰岩夹砂岩或砂岩夹泥灰岩建造,角度不整合在二叠系、三叠系地层之上,整合在沱沱河组砂岩段之上。

2 样品与分析测试

2.1 样品采样

本次样品采自青海南部沱沱河冻土水合物潜在区,均在基岩新鲜露头处采集。样品较新鲜或只有少量蚀变,主要为安山岩、玄武岩等中基性火山岩,样品详细描述见表1。样品共计11个,具体位置见图1。

本次采集的的火山岩样品主要有安山质熔岩、玄武质熔岩和火山碎屑岩。安山岩在沱沱河地区比较发育,一般呈灰绿-灰褐色,似斑状结构和安山结构,斑晶主要为石英和长石(图2a)。安山结构见图2b,含少量角闪石和黑云母,长石30%~40%,石英较少。部分角闪石蚀变为绿泥石,部分黑云母蚀变为褐色铁质矿物,长石氧化为高岭石,部分安山岩

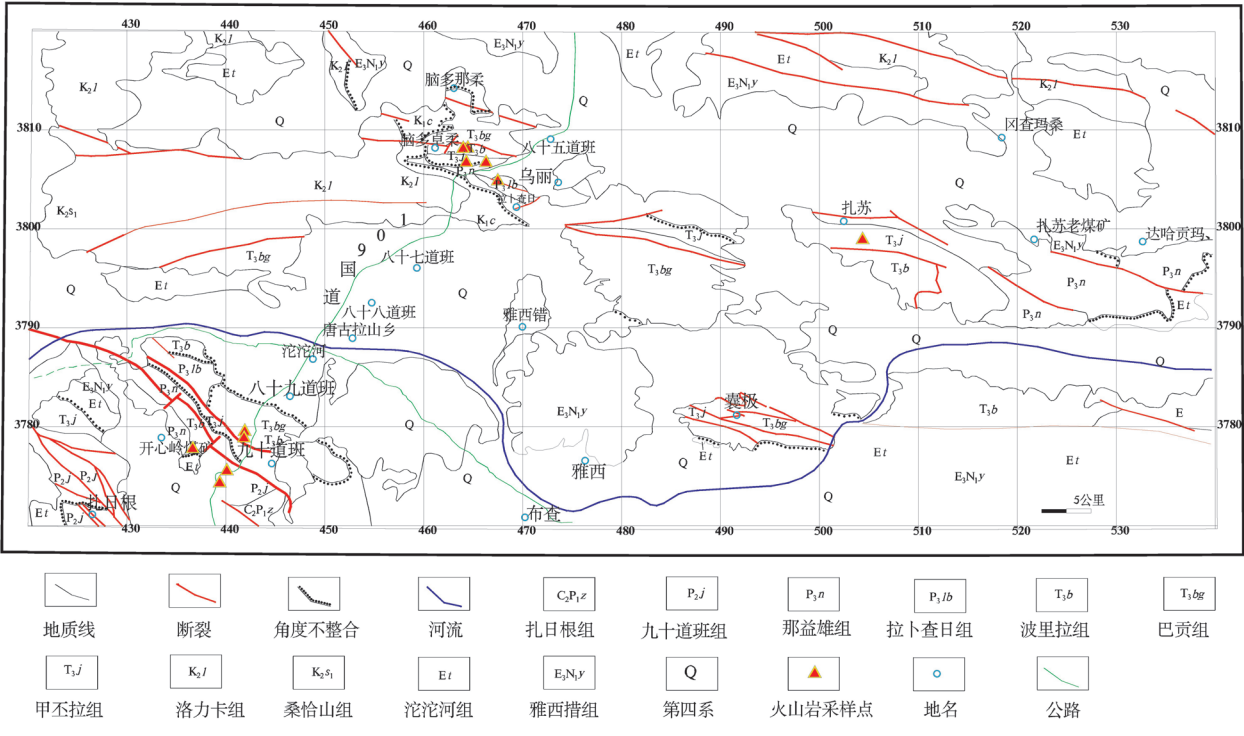


图 1 沱沱河地区区域地质简图

Fig.1 Simplified geological map of the Tuotuohe area in southern Qinghai

表 1 沱沱河盆地火山岩野外样品基本特征

Table 1 Description of the volcanic rock samples from the Tuotuohe area in southern Qinghai				
序号	样号	位置	野外岩性命名	描述
1	TTH12-L08	乌丽地区 109 国道以北	安山岩	灰黑色似斑状结构,斑晶为斜长石
2	TTH12-L043	乌丽地区 109 国道以北	安山质凝灰岩	灰紫色-紫黑色含角砾中基性安山质凝灰岩,砾棱角状,1cm 左右,含量 < 5%,安山质晶屑主要问橄榄石、斜长石,含量 15% ~ 20%
3	TTH12-L059	乌丽地区 109 国道以北	玄武质安山岩	紫黑色似斑状结构,似斑晶主要为橄榄石 15% ~ 20%,长石 20% ~ 30%
4	TTH12-L065	乌丽地区 109 国道以南	安山岩	灰绿色似斑状结构,似斑晶主要为长石、石英、白云母、黑云母。石英 40% ~ 50%,长石 30%~40%,黑云母 20%~30%,白云母 10%~20%
5	TTH12-L241	开心岭煤矿附近 109 国道以东	安山岩	灰绿色安山岩
6	TTH12-L044	乌丽地区 109 国道以北	玄武质安山岩	灰紫色玄武质安山岩,似斑晶结构,晶屑主要为橄榄石、长石
7	TTH12-L247	扎苏	安山岩	灰绿色安山岩,似斑状结构
8	TTH12-L280	开心岭煤矿附近 109 国道西侧	玄武质安山岩	灰黑色玄武质安山岩
9	TTH12-L283	开心岭煤矿附近 109 国道旁	玄武岩	灰绿色玄武岩
10	TTH12-L301	开心岭煤矿附近 109 国道西侧	玄武质安山岩	灰黑色玄武质安山岩,见气孔构造,具定向排列
11	TTH12-L308	开心岭煤矿附近 109 国道以西	安山岩	灰褐色安山岩

可见微气孔构造。本区的玄武岩不如安山岩发育,一般呈灰绿-灰黑色,可见微气孔构造,气孔成线型,有一定定向排列,部分成圆形、椭圆形,气孔之间的连通性较好。此外,还可见致密块状玄武岩。本区的火山碎屑岩主要为凝灰岩、安山质凝灰岩和玄武

质凝灰岩,层状构造,气孔发育。

2.2 分析方法

本次共采集 11 件火山岩样品,测试项目包括主量元素、微量元素、稀土元素测试。

对于主量元素测定,依据硅酸盐岩石化学分析

方法主量成分测定国家标准 (GB/T14506. 28-2010), 先称取试样 0. 5000g, 再用无水四硼酸锂和硝酸铵为氧化剂, 于 1 200℃ 左右熔融制成玻璃片, 使用 X-射线荧光光谱仪 (仪器型号: PW4400) 测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 等含量。测定时选用不同基体和不同含量的国家一级地球化学标准物质。该方法测定精度: $\text{RSD} < 2\% \sim 8\%$ 。

对 FeO 含量的测定, 依据硅酸盐岩石化学分析方法氧化亚铁测定国家标准 (GB/T14506. 14-2010), 先称取试样 0. 1000 ~ 0. 5000g (称样量视样品的氧化亚铁含量而定) 并放置于聚四氟坩埚中, 再加入氢氟酸和硫酸分解样品, 重铬酸钾标准溶液滴定氧化亚铁含量。该方法测定精度: $\text{RSD} < 10\%$ 。 Fe_2O_3 的计算公式: $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = W_{\text{TFe}_2\text{O}_3} - W_{\text{FeO}} \times 1. 1113$ 。

对 H_2O^+ 含量的测定, 依据硅酸盐岩石化学分析方法化合水量测定国家标准 (GB/T14506. 2-2010), 先称取一定量试样放置于双球管的底球内,

在喷灯下加热灼烧底球和样品, 烧出的结晶水冷凝于另一个球中; 当全部结晶水烧出后, 分离底球和样品, 称量带有冷结晶水的球管并记录重量, 之后烘干此管再次称量并记录重量, 两次重量之差为结晶水量。方法精密度: $\text{RSD} < 8\%$ 。

次要元素 (Ba、Sr 等) 及微量元素 (V、Co、Ni、Mo、U、Cd 等) 的分析仪器为等离子体质谱仪 (ICP-MS), 依据为电感耦合等离子体质谱分析方法通则 (DZ/T0223-2001)。方法是称取一定量试样于高压消解罐的 Teflon 内罐中, 加入 HF、 HNO_3 并装入钢套中, 于 190℃ 保温 48 小时。取出冷却后, 在电热板上蒸干直至赶尽 HF, 加入 HNO_3 再次封闭溶样 3 小时, 之后溶液转入洁净塑料瓶中, 使用 ICP-MS 测定。测定时选用不同基体和不同含量的国家一级地球化学标准物质。该方法精度: $\text{RSD} < 2\% \sim 10\%$ 。

所有样品均在国家地质实验测试中心实验室中测定。

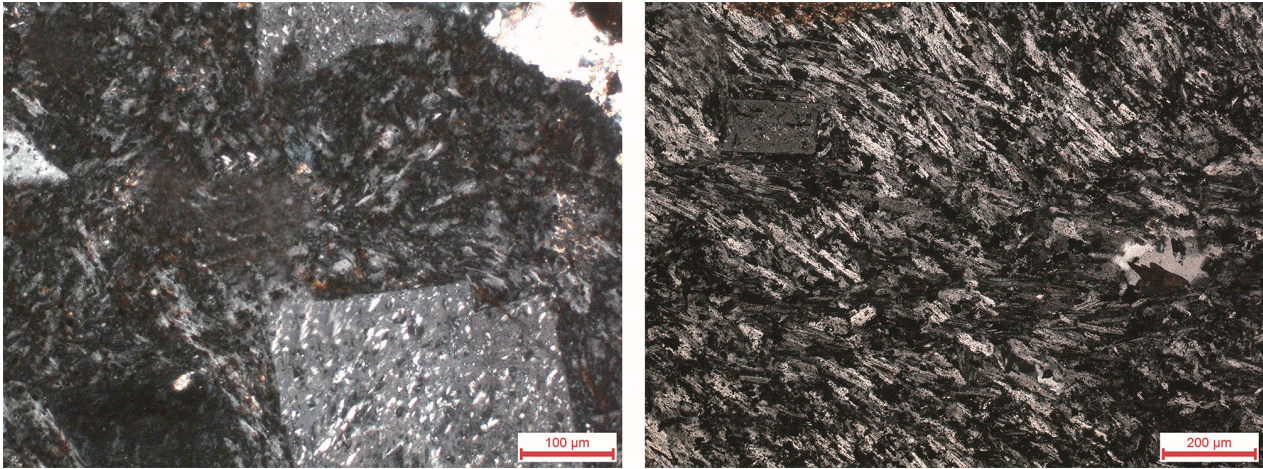


图 2 沱沱河地区火山岩镜下气孔构造图

a. 粗面安山岩, 斑晶主要为长石; b. 安山岩的安山结构

Fig. 2 Vesicular structures in the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai

3 结果与讨论

3.1 岩石地球化学特征

该区火山岩样品主量元素中 (表 2), SiO_2 的百分含量范围为 48. 20% ~ 60. 57%, 平均为 54. 87%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 变化范围为 3. 91% ~ 8. 79%, 平均为 6. 31%; $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$, CaO 的变化范围比较大, 为 1. 31% ~ 8. 32%, 平均为 4. 81%; Al_2O_3 为 14. 84% ~ 19. 18%, 平均为 17. 20%。对所有样品数据去除烧失量后, 把主量元素重新计算成 100%, 再用 Geokit 软件^[27]作成火山岩 TAS 图解^[28] (图 3), 从图中可

看出火山岩岩石类型主要为玄武岩、玄武安山岩、安山岩、玄武质粗面安山岩和粗面安山岩。

对微量元素的数据采用了 Sun 等提出的原始地幔 (PM) 数据^[29] 进行标准化处理, 绘制了火山岩的微量元素比值蜘蛛网图 (图 3)。从图中可以看出, 大部分样品元素 Rb、Sr、Ba、Th、La、Ce 富集, 最高达到原始地幔的 100 多倍, Ta、Nb、 P_2O_5 、 TiO_2 、Y、Yb 以及铁族元素 Sc、Cr、Ni 亏损, 其中 Sc、Cr 和 Ni 亏损严重, 只有原始地幔的零点几倍。

本区火山岩稀土元素总量为 (29. 75 ~ 202. 10) $\times 10^{-6}$, 平均为 $89. 52 \times 10^{-6}$; LREE 总量为 (20. 56 ~

表 2 火山岩主量元素分析结果 ($w_B/\%$)

样品号	基本命名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	总量
TTH12-L08	粗面安山岩	55.98	18.06	4.21	7.10	1.02	2.53	1.61	0.15	4.61	0.16	0.59	3.64	99.66
TTH12-L043	安山岩	58.80	18.51	2.60	5.25	1.87	0.97	2.46	0.07	4.87	0.11	0.72	3.44	99.67
TTH12-L059	粗面安山岩	59.21	18.10	3.01	4.43	1.98	0.97	1.74	0.06	7.21	0.14	0.71	2.28	99.84
TTH12-L065	安山岩	60.57	16.39	4.15	3.08	3.48	0.52	1.11	0.18	5.18	0.33	0.57	4.1	99.66
TTH12-L241	玄武质粗安岩	48.20	15.72	8.08	7.34	1.47	0.71	4.77	0.14	5.88	0.33	0.98	5.91	99.53
TTH12-L044	粗面安山岩	55	19.18	1.31	6.37	2.64	0.36	3.5	0.13	7.76	0.09	0.77	2.64	99.75
TTH12-L247	玄武质安山岩	51.31	18.43	8.32	4.70	3.77	1.18	3.30	0.25	3.45	0.15	0.71	3.90	99.47
TTH12-L280	安山岩	55.89	17.67	5.25	2.09	3.97	0.39	3.62	0.16	5.08	0.46	0.90	4.03	99.51
TTH12-L283	玄武岩	48.25	14.84	7.51	4.02	8.15	1.47	6.66	0.64	2.44	0.26	1.97	3.14	99.35
TTH12-L301	粗面安山岩	54.84	16.33	4.60	5.79	0.88	0.58	1.71	0.14	8.21	0.52	1.02	5.27	99.89
TTH12-L308	安山岩	55.55	16.02	3.83	1.82	3.84	2.67	5.66	0.29	2.34	0.19	0.74	6.42	99.37

191.84) $\times 10^{-6}$, 平均为 75.77×10^{-6} ; HREE 总量为 $(9.03 \sim 24.30) \times 10^{-6}$, 平均为 13.74×10^{-6} ; LREE/HREE 为 2.19 ~ 18.70, 平均为 6.30。稀土元素总量和轻重稀土的比值范围都较大, 反映了不同火山岩样品岩浆的熔融程度和岩浆演化过程有较大差异。稀土元素的标准化采用的是 W. V. Boynton^[30] 推荐的值, 稀土元素球粒陨石标准化分布型式上(图 4), 呈向右倾斜的曲线, 为轻稀土富集型, 略具“V”字形, Eu 有 4 个样品为弱富集, 其它为有不同程度的弱亏损。

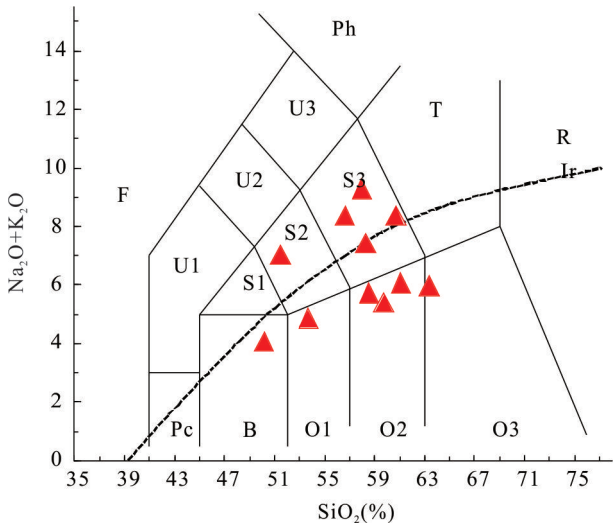


图 3 火山岩全碱-硅 (TAS) 图解分类^[28]
F. 副长岩; Ph. 响岩; Pc. 苦橄玄武岩; B. 玄武岩; T. 粗面岩和粗面英安岩; U1. 碧玄岩和碱玄岩; U2. 响岩质碱玄岩; U3. 碱玄质响岩; O1. 玄武安山岩; O2. 安山岩; O3. 英安岩; S1. 粗面玄武岩; S2. 玄武粗安岩; S3. 粗安岩
Fig. 3 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ vs. SiO_2 diagram of the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai (Le Maitre, 1989)

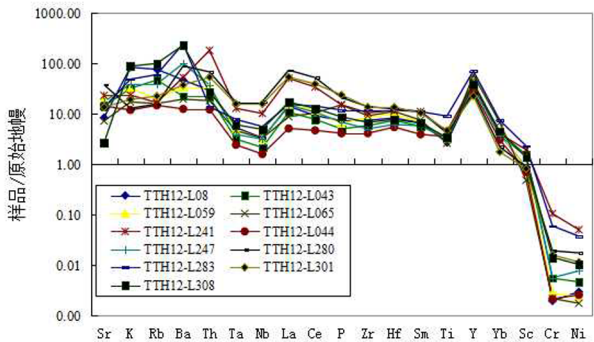


图 4 原始地幔标准化的火山岩微量元素蛛网图解
Fig. 4 Primitive mantle-normalized trace element spidergram of the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai

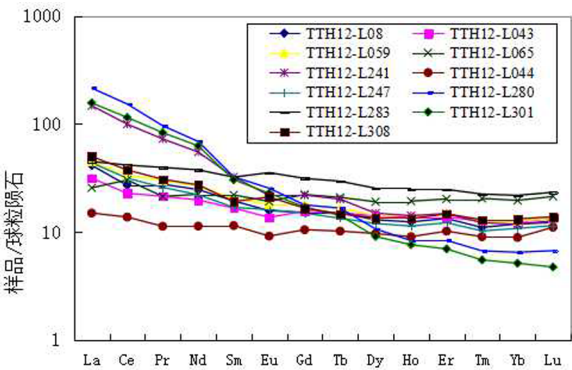


图 5 沱沱河地区火山岩稀土元素分布模式图
Fig. 5 Chondrite-normalized REE distribution patterns of the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai

3.2 火山岩形成的构造环境

从岩石系列 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 图解(图 6)中可以看出, 11 个火山岩样品中 7 个为钙碱性系列, 4 个为拉斑系列, 而钙碱性系列岩石是岛弧环境典型的火山岩石类型^[31]。火山岩样品主量元素低 TiO_2 , Al_2O_3

表 3 沱沱河地区火山岩微量元素、稀土元素含量表 ($w_B/\times 10^{-6}$)

Table 3 Trace element and REE contents ($w_B/\times 10^{-6}$) in the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai

样号	TTH12-L08	TTH12-L043	TTH12-L059	TTH12-L065	TTH12-L241	TTH12-L044	TTH12-L247	TTH12-L280	TTH12-L283	TTH12-L301	TTH12-L308
Li($\mu\text{g/g}$)	26. 10	89. 60	18. 10	13. 6	42. 70	39. 4	15. 30	77. 00	26. 4	1. 92	77. 00
Be($\mu\text{g/g}$)	0. 64	0. 62	0. 74	0. 87	1. 43	0. 53	0. 79	1. 51	1. 02	0. 68	1. 05
Cr($\mu\text{g/g}$)	5. 87	16. 60	8. 48	6. 55	317. 00	6. 44	16. 90	58. 20	181	47. 80	42. 80
Mn($\mu\text{g/g}$)	1629. 00	650. 00	543. 00	1857	1294. 00	1161	2636. 00	1535. 00	4494	1062. 00	3010. 00
Co($\mu\text{g/g}$)	10. 50	17. 80	9. 05	6. 65	30. 00	23. 8	21. 50	18. 70	39. 1	14. 30	24. 80
Ni($\mu\text{g/g}$)	6. 24	9. 77	4. 92	3. 68	106. 00	5. 4	16. 20	36. 70	78. 7	24. 30	21. 70
Cu($\mu\text{g/g}$)	7. 49	14. 20	3. 69	10. 4	2. 14	12. 8	18. 60	46. 50	44. 9	3. 22	31. 10
Zn($\mu\text{g/g}$)	50. 70	220. 00	66. 50	99	310. 00	391	60. 80	228. 00	456	321. 00	127. 00
Ga($\mu\text{g/g}$)	16. 90	20. 00	12. 70	16. 8	18. 20	18. 3	18. 20	25. 00	26. 9	24. 80	21. 20
Rb($\mu\text{g/g}$)	48. 80	29. 90	12. 30	10. 2	10. 70	9. 42	24. 90	9. 94	38. 3	14. 40	63. 70
Sr($\mu\text{g/g}$)	178. 00	300. 00	445. 00	153	491. 00	303	368. 00	802. 00	283	288. 00	56. 10
Mo($\mu\text{g/g}$)	0. 35	0. 41	0. 59	0. 51	0. 97	0. 28	0. 46	0. 90	0. 33	0. 79	0. 33
Cd($\mu\text{g/g}$)	0. 07	0. 07	0. 12	0. 09	0. 11	<0. 05	0. 08	0. 17	0. 58	0. 17	0. 08
In($\mu\text{g/g}$)	<0. 05	0. 05	0. 05	0. 06	0. 05	0. 05	0. 05	0. 05	0. 08	0. 05	0. 10
Cs($\mu\text{g/g}$)	13. 80	20. 00	1. 25	0. 49	1. 12	1. 17	1. 14	2. 06	1. 15	0. 43	1. 59
Ba($\mu\text{g/g}$)	329. 00	157. 00	237. 00	137	371. 00	87. 8	700. 00	627. 00	1720	262. 00	1613. 00
Tl($\mu\text{g/g}$)	0. 18	0. 26	0. 12	0. 01	0. 43	0. 15	0. 10	<0. 05	<0. 05	0. 24	0. 42
Pb($\mu\text{g/g}$)	11. 10	26. 00	9. 06	3. 91	34. 50	19. 4	4. 02	8. 61	3. 31	19. 20	1. 47
Bi($\mu\text{g/g}$)	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05	<0. 05
Th($\mu\text{g/g}$)	2. 52	1. 83	2. 87	1. 56	15. 50	1. 04	3. 20	5. 79	1. 17	4. 57	2. 33
U($\mu\text{g/g}$)	0. 52	0. 51	1. 00	0. 83	3. 75	0. 38	0. 77	1. 55	0. 4	1. 36	0. 84
Nb($\mu\text{g/g}$)	2. 39	1. 54	2. 29	2. 36	7. 28	1. 14	2. 27	12. 50	4. 01	11. 30	3. 53
Ta($\mu\text{g/g}$)	0. 22	0. 13	0. 20	0. 19	0. 53	0. 1	0. 16	0. 70	0. 32	0. 65	0. 25
Zr($\mu\text{g/g}$)	83. 40	65. 50	96. 20	103	118. 00	46. 4	56. 70	156. 00	135	154. 00	76. 30
Hf($\mu\text{g/g}$)	2. 57	2. 30	3. 05	3. 46	3. 65	1. 69	1. 91	3. 89	3. 9	4. 21	2. 41
Sn($\mu\text{g/g}$)	0. 34	0. 77	0. 92	0. 93	1. 72	0. 63	0. 87	0. 90	0. 99	0. 96	0. 97
Sb($\mu\text{g/g}$)	0. 12	0. 19	0. 26	0. 05	0. 14	0. 14	0. 06	0. 16	0. 1	0. 13	0. 18
Ti($\mu\text{g/g}$)	3556. 00	4452. 00	4103. 00	3454	6231. 00	4677	4535. 00	5638. 00	14780	7088. 00	5016. 00
W($\mu\text{g/g}$)	0. 35	0. 31	0. 32	0. 3	1. 60	0. 29	0. 32	0. 31	0. 06	0. 22	0. 08
As($\mu\text{g/g}$)	29. 70	68. 00	3. 72	1. 86	12. 00	35. 9	1. 14	-0. 03	2. 17	1. 56	2. 78
V($\mu\text{g/g}$)	89. 30	215. 00	108. 00	18. 3	255. 00	178	206. 00	143. 00	356	171. 00	121. 00
La($\mu\text{g/g}$)	9. 77	7. 44	10. 60	6. 05	34. 90	3. 54	10. 30	50. 80	10. 6	37. 00	11. 80
Ce($\mu\text{g/g}$)	16. 50	13. 90	20. 50	18. 5	60. 80	8. 39	19. 20	93. 40	25. 4	70. 10	22. 90
Pr($\mu\text{g/g}$)	2. 62	2. 03	2. 82	2. 02	6. 89	1. 07	2. 45	9. 12	3. 75	7. 87	2. 91
Nd($\mu\text{g/g}$)	11. 50	9. 20	12. 50	10. 4	25. 60	5. 28	10. 30	32. 10	17. 5	29. 20	12. 70
Sm($\mu\text{g/g}$)	2. 96	2. 54	3. 12	3. 36	4. 93	1. 75	2. 58	4. 95	4. 91	4. 64	2. 92
Eu($\mu\text{g/g}$)	0. 91	0. 79	1. 04	1. 11	1. 26	0. 53	0. 93	1. 47	2. 05	1. 32	1. 22
Gd($\mu\text{g/g}$)	3. 11	3. 19	3. 64	4. 55	4. 51	2. 15	3. 06	3. 65	6. 42	3. 49	3. 40
Tb($\mu\text{g/g}$)	0. 56	0. 56	0. 62	0. 78	0. 75	0. 38	0. 50	0. 62	1. 1	0. 53	0. 55
Dy($\mu\text{g/g}$)	3. 28	3. 58	3. 61	4. 82	3. 78	2. 45	3. 03	2. 70	6. 43	2. 30	3. 42
Ho($\mu\text{g/g}$)	0. 70	0. 77	0. 79	1. 09	0. 80	0. 51	0. 64	0. 47	1. 4	0. 43	0. 75
Er($\mu\text{g/g}$)	2. 20	2. 27	2. 45	3. 33	2. 44	1. 68	2. 01	1. 38	4. 09	1. 15	2. 43
Tm($\mu\text{g/g}$)	0. 28	0. 32	0. 32	0. 52	0. 31	0. 23	0. 26	0. 17	0. 57	0. 14	0. 33
Yb($\mu\text{g/g}$)	2. 01	2. 08	2. 13	3. 32	2. 00	1. 51	1. 83	1. 10	3. 7	0. 87	2. 24
Lu($\mu\text{g/g}$)	0. 32	0. 34	0. 34	0. 54	0. 31	0. 28	0. 29	0. 17	0. 59	0. 12	0. 35
Th/Nb	1. 05	1. 19	1. 25	0. 66	2. 13	0. 91	1. 41	0. 46	0. 29	0. 4	0. 66

(续表 3)

Th/Yb	1.25	0.88	1.35	0.47	7.75	0.69	1.75	5.26	0.32	5.25	1.04
Hf/Th	1.02	1.26	1.06	2.22	0.24	1.63	0.6	0.67	3.33	0.92	1.03
Ti/V	39.82	20.71	37.99	188.74	24.44	26.28	22.01	39.43	41.52	41.45	41.45
Ti/Y	199.78	213.01	202.12	117.88	305.44	331.7	271.56	447.46	421.08	632.86	261.25
La/Ta	44.41	57.23	53	31.84	65.85	35.4	64.38	72.57	33.13	56.92	47.2
Hf/Ta	11.68	17.69	15.25	18.21	6.89	16.9	11.94	5.56	12.19	6.48	9.64
Nb/La	0.24	0.21	0.22	0.39	0.21	0.32	0.22	0.25	0.38	0.31	0.3
Sc/Ni	2.31	2.71	2.76	2.23	0.31	2.24	1.55	0.41	0.5	0.57	1.08
La/Yb	4.86	3.58	4.98	1.82	17.45	2.34	5.63	46.18	2.86	42.53	5.27
ΣREE	56.72	49.01	64.48	60.39	149.28	29.75	57.38	202.1	88.51	159.16	67.92
LREE	44.26	35.9	50.58	41.44	134.38	20.56	45.76	191.84	64.21	150.13	54.45
HREE	12.46	13.11	13.9	18.95	14.9	9.19	11.62	10.26	24.3	9.03	13.47
LREE/HREE	3.55	2.74	3.64	2.19	9.02	2.24	3.94	18.7	2.64	16.63	4.04
δEu	0.9101	0.848	0.9411	0.8679	0.8021	0.8345	1.0099	1.0115	1.1162	0.9621	1.1807
δCe	0.7837	0.861	0.9003	1.2921	0.904	1.0465	0.9061	0.9835	0.9858	0.9587	0.9306

含量较高,K₂O 含量较低,K₂O < Na₂O,与岛弧火山岩相似^[31]。岩石的化学成分在 ATK 图解(图 7)上投影,样品落入岛弧造山带玄武岩、安山岩区。岩石的稀土分布型式呈向右倾的曲线,轻稀土较富集,Eu 为弱亏损,与岛弧火山岩相似^[31]。微量元素配分模式图呈锯齿状,Ta、Nb、P₂O₅、TiO₂、Y、Yb 以及铁族元素 Sc、Cr、Ni 亏损,其中 Sc、Cr 和 Ni 亏损严重。Nb/La 为 0.11 ~ 0.76,Hf/Ta 为 4.57 ~ 18,La/Ta > 15,类似于岛弧火山岩的微量元素含量特征^[31-33]。微量元素 Zr-TiO₂ 判别图(图 8)也显示火山岩形成于岛弧环境。综上所述,青海南部沱沱河地区火山岩形成于岛弧造山带的挤压环境。

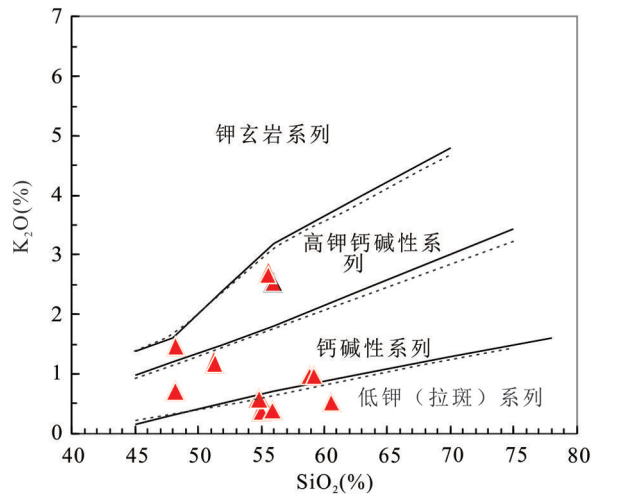


图 6 岩石系列 SiO₂-K₂O 图解(实线据 Peccerillo R 等^[34],虚线据 Middlemost E A K 等^[35])

Fig. 6 SiO₂ vs. K₂O diagram of the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai (Solid lines from Peccerillo et al., 1976; dashed lines from Middlemost, 1985)

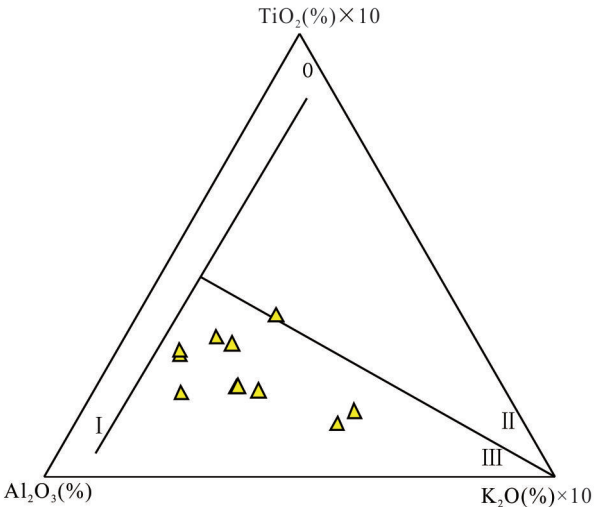


图 7 火山岩 ATK 图解^[36]

I. 大洋玄武岩区; II. 大陆玄武岩、安山岩区; III. 岛弧造山带玄武岩、安山岩区

Fig. 7 TiO₂-Al₂O₃-K₂O diagram of the volcanic rocks from the Tuotuohe area in southern Qinghai (Zhao Chonghe, 1989)

3.3 火山岩对天然气水合物气源岩的可能影响

研究区潜在烃源岩主要有下一中二叠统开心岭群九十道班组、上二叠统那义雄组、上三叠统巴贡组、新近系中-渐新统雅西措组。其中九十道班组发育有中基性火山岩夹层,那益雄组有喷溢相的玄武岩-安山岩产出。本次采集的火山岩主要采自上二叠统那义雄组和上三叠统甲丕拉组。根据锆石 LA-ICP-MS 测年数据(具体数据另行发表),所采火山岩形成于中-晚三叠世。在时间上,火山岩晚于烃源岩九十道班组、那义雄组的形成,与巴贡组形成的时间相当;空间上,火山岩多以夹层分布于烃源岩中。因此,火山活动可以给烃源岩带来充分的

烘烤作用,火山热液可以和烃源岩之间进行一系列的
反应,加速有机质的热演化,产生大量的裂解气,
从而为天然气水合物的形成提供充足的气源。

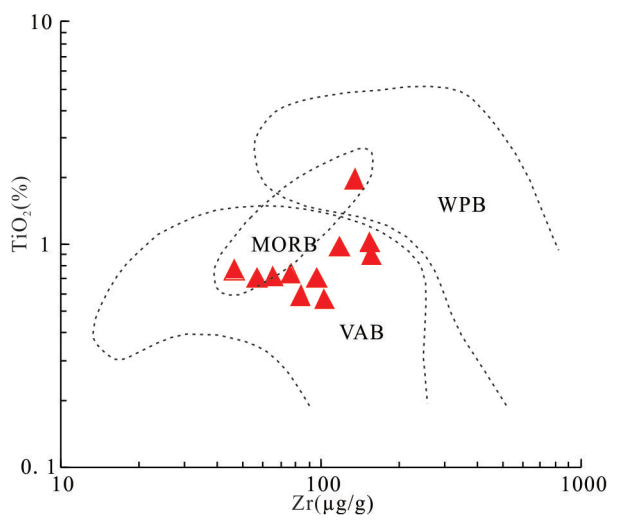


图 8 火山岩构造环境 Zr-TiO₂判别图

MORB = 洋中脊玄武岩;WPB = 板内玄武岩;VAB = 火山弧玄武岩
Fig. 8 Zr vs. TiO₂ discrimination diagram for the tectonic
interpretation of the volcanic rocks from the Tuotuohe area in
southern Qinghai

根据对青海南部沱沱河地区火山岩的研究,判定该地火山岩形成于岛弧环境。岛弧环境是板块活动、壳幔相互作用以及岩浆-成矿作用最活跃的场所,物质组成复杂,反映了复杂的板块演化^[31]。多期次、范围广的火山岩活动可以提高沱沱河盆地的古地温梯度。据陈红汉等^[37]的研究,在新近纪至第四纪的青藏高原隆升阶段,新的热事件使得青藏高原各盆地地温梯度不均匀急剧上升,最高达 6.5℃/100m,这加速了有机质的热演化,也提高了烃源岩的成熟度,产生大量热成因气,从而可为天然气水合物的形成提供气源条件。其次,岩浆流体物质组成复杂,从本文上述火山岩微量元素含量可以看出,Fe,Ti,V,Cr,Co,Ni,Mn 和 Mo 含量丰富,其中 Co 的含量为 $(9.05 \sim 37.10) \times 10^{-6}$,Ni 的含量为 $(6.24 \sim 125) \times 10^{-6}$,Co,Ni 等金属对气体和有机质具有强烈的吸附作用,并可导致有机质中碳-碳键、碳-硫键、碳-氧键的断裂。Ni 是过渡金属元素中催化性能最强的,甚至烃源岩中 1×10^{-6} 的 Ni 就显示出很强的催化能力^[38-40]。这些富含过渡金属元素的火山热液与烃源岩相互作用,可以催化烃类的裂解,产生裂解气,从而为水合物的形成提供气源条件。

3.4 火山(岩)作用对天然气水合物形成的影响
已有研究表明,水合物可以以胶结物形式产于

火山灰或凝灰质泥中,全球海域范围内火山活动区与水合物分布区一致^[41]。沱沱河地区三叠系肖茶卡组发育一段气孔状、杏仁体玄武安山岩、安山岩,总厚约 160m;在通天河和沱沱河以北的白垩系下部,见一套不稳定的火山岩系,厚 1138~2168m^[16];古近系沱沱河组(Et)一套陆相喷溢相-爆发崩塌相火山岩,厚度大于 4360m^[42]。笔者根据沱沱河地区火山岩野外观察和镜下鉴定发现,沱沱河地区火山岩气孔构造较为发育,小气孔直径不到 1mm,大气孔直径约 5~6mm,且有被溶蚀的痕迹。推测火山岩与烃源岩接触时,火山岩的气孔构造被烃源岩中的有机酸溶蚀扩大。火山热液具有的高压可以使烃源岩产生一系列的裂隙,火山热液还可以和烃源岩的一些矿物质发生反应,产生次生孔隙。烃源岩与火山热液相互作用所产生的裂解气很容易沿着裂隙和次生孔隙进入到火山岩的气孔内,当达到水合物形成所需要的温度、压力,便会在火山岩气孔构造内形成水合物。因此,沱沱河地区火山岩是水合物形成的潜在储层。

此外,断裂构造也是火山活动带来的一大有利因素。火山热液具有的高压可以使周围的烃源岩产生一系列的裂隙。沱沱河盆地内断裂构造分布与该地区火山岩的分布息息相关。在已经发现水合物的祁连山地区,水合物主要以薄层状、片状晶体产于泥岩、油页岩裂隙面^[43]。在沱沱河地区,与火山活动有关的裂隙发育,是甲烷等气体的良好运移通道,如盆地内火山岩分布的 85 道班乌丽地区断裂构造发育,其冻土中乙烷含量、大气中甲烷含量也显示为一定程度的异常^[44]。这些甲烷、乙烷气体在裂隙面运移或储存下来,当遇到合适的温压环境,亦可以在裂隙面形成薄层状、片状的水合物。因此,沱沱河地区与火山活动相关的断裂构造不仅是水合物气源的运移通道,还可以是水合物的形成场所和储存空间。

4 结论

(1)沱沱河地区火山岩的岩石地球化学分析表明,该区火山岩主要类型为玄武岩、玄武安山岩、安山岩、玄武质粗面安山岩和粗面安山岩。稀土元素呈右倾的轻稀土富集型,微量元素呈锯齿状,类似于火山岛弧环境。综合判定沱沱河地区火山岩形成于岛弧环境。

(2)结合区域地质和构造环境,应用该区地球化学特征参数,推断沱沱河盆地内的火山活动可以

加快烃源岩的热成熟,进而促使有机质裂解,产生热解气,为水合物的生成提供了气源条件。

(3)沱沱河地区火山岩分布范围广、厚度大、气孔构造发育,有可能成为水合物的储层。火山热液具有的高压使周围的烃源岩产生一系裂隙,这些裂隙不仅是水合物气源的运移通道,还可以为水合物提供形成场所和储存空间。

参考文献:

[1] KVENVOLDEN K A. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(11/12): 997-1008.

[2] SLOAN E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* [M]. New York: Marcel Dekker, 1998. 1-730.

[3] ZHANG HAIQI, YANG SHENGXIONG, WU NENGYOU, et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition [J]. *Fire in the Ice, Methane Hydrate Newsletter*, 2007, 7(2): 1.

[4] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J]. *地质学报*, 2009, 83(11): 1702-1711.

[5] 张立新, 徐学祖, 马巍. 青藏高原多年冻土与天然气水合物[J]. *天然气地球科学*, 2001, 12(1-2): 22-26.

[6] 徐学祖, 程国栋, 俞祁浩. 青藏高原多年冻土区天然气水合物的研究前景和建议[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(2): 201-204.

[7] 陈多福, 王茂春, 夏斌. 青藏高原冻土带天然气水合物的形成条件与分布预测[J]. *地球物理学报*, 2005, 4(1): 165-172.

[8] 吴青柏, 蒋观利, 蒲毅彬, 等. 青藏高原天然气水合物形成与多年冻土关系分析[J]. *地质通报*, 2006, 25(1): 4-33.

[9] 卢振权, Sultan Nabil, 金春爽等. 青藏高原多年冻土区天然气水合物形成条件模拟研究[J]. *地球物理学报*, 2009, 52(1): 157-168.

[10] 祝有海, 卢振权, 谢锡林. 青藏高原天然气水合物潜在分布区预测[J]. *地质通报*, 2011, 30(12): 1918-1926.

[11] 吴军虎. 青海乌丽-开心岭地区晚二叠世构造演化与聚煤规律作用分析[J]. *中国煤炭地质*, 2011, 23(6): 9-13.

[12] 唐世琪, 卢振权, 罗晓林, 等. 青海南部乌丽-开心岭冻土区天然气水合物气源条件研究[J]. *石油实验地质*, 2015, 37(1): 40-46.

[13] 金强. 裂谷盆地火山活动与油气藏的形成[J]. *石油大学学报*, 2001, 25(1): 26-29.

[14] 翟庆龙. 火山热液活动对烃源岩生排烃的作用——以东营凹陷西部沙三段为例[J]. *油气地质与采收率*, 2003, 10(3): 11-13.

[15] 何家雄, 祝有海, 马文宏, 等. 火山、泥火山/泥底辟及含气陷阱与油气运聚关系[J]. *中国地质*, 2010, 37(6): 1720-1732.

[16] 南征兵, 李永铁, 张艳玲. 西藏羌塘盆地中生代以来火山岩与油气的关系[J]. *天然气工业*, 2010, 30(2): 45-47.

[17] 栾锡武, 张亮, 岳保静, 等. 南海北部陆坡海底火山活动对天然气水合物成藏的影响[J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 424

-432.

[18] 马宗晋, 杜品仁. 现今地壳运动问题[M]. 北京: 地质出版社, 1997.

[19] LI YALIN, WANG CHENGSHAN, ZHAO XIXI, et al. Cenozoic thrust system, basin evolution, and up lift of the Tangua Range in the Tuotuhe region, central Tibet [J]. *Gondwana Research*, 2012, 22: 482-492.

[20] 刘长征, 陈岳龙, 许光, 等. 地球化学块体理论在青海沱沱河地区铅锌资源潜力预测中的应用[J]. *地学前缘*, 2001, 18(5): 271-282.

[21] 邓万明, 孙宏娟. 青藏北部板内火山岩的同位素地球化学与源区特征[J]. *地学前缘*, 1998, 5(4): 307-317.

[22] 陈文, 刘新宇, 张彦, 等. 风火山石英斑岩中透长石矿物学、成分及 Ar-Ar 年龄研究[J]. *矿物学报*, 2012, 增刊: 16-17.

[23] SPURLIN M S, AN YIN, HORTON B K, et al. Structural evolution of the Yushu-Nangqian region and its relationship to syncollisional igneous activity, east-central Tibet [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2005, 117(9/10): 1293-1317.

[24] 牛志军, 马丽艳, 曾波夫. 长江源各拉丹冬地区晚二叠世乌丽群的腕足类生物组合[J]. *地球学报*, 2003, 24(4): 343-348.

[25] 牛志军, 姚华舟, 曾波夫. 长江源各拉丹冬地区晚二叠世乌丽群类生物组合[J]. *地层学杂志*, 2004, 28(3): 270-275.

[26] 廖卓庭, 徐均涛. 青海格尔木市乌丽晚二叠世乌丽群下部的腕足化石群及 Waagenites 的地理分布[J]. *古生物学报*, 2002, 41(1): 130-136.

[27] 路远发. Geokit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包[J]. *地球化学*, 2004, 33(5): 459-464.

[28] LE MAITRE, R W. A classification of igneous rocks and glossary of terms [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989.

[29] SUN S S, MCDONOUGH W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes [A]. *Magmatism in the Ocean Basins* [C]. London: Geological Society Special Publications 1989, 42: 313-345.

[30] BOYNTON W V. Geochemistry of the rare earth elements; Meteorite studies [A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry* [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 63-107.

[31] 欧阳京, 汪双双, 于漫等. 岛弧环境中不同成因的火成岩组合及其地质意义[J]. *甘肃地质*, 2010, 19(2): 18-26.

[32] PEARCE J A, CANN J R. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973, 19(2): 290-300.

[33] 李昌年. 火成岩微量元素岩石化学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1992.

[34] PECCERILLO R, TAYLOR S R. Geochemistry of eocenecal-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey [J]. *Contrib. Mineral Petrol.*, 1976, 58: 63-81.

[35] MIDDLEMOST E A K. *Magmas and Magmatic Rocks* [M]. London: Longman, 1985. 1-266.

[36] 赵崇贺. 中基性火山岩成分的 ATK 图解与构造环境[J]. *地质科技情报*, 1989, 8(4): 1-5.

[37] 陈红汉, 吴悠, 肖秋荷, 等. 青藏高原中-新生代沉积盆地热体制与古地温梯度演化[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 2013, 38(3): 541-552.

- [38] 张敏,林壬子. 试论轻烃形成过程中过渡金属的催化作用[J]. 地质科技情报,1994,13(3):75-80.
- [39] MANGO F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992,56(3):553-555.
- [40] MANGO F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996,60(10/11):977-984.
- [41] 赵洪伟,龚建明,陈建文,等. 与火山-热液作用有关的海洋天然气水合物[J]. 石油实验地质,2005,27(4):395-403.
- [42] 马彦青,易平乾,陈文林,等. 青海省沱沱河地区陆相火山岩铅锌成矿作用与找矿远景分析[J]. 电子测试,2013,7(13):199-200.
- [43] 祝有海,张永勤,文怀军,等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征[J]. 地球学报,2010,31(1):7-16.
- [44] 卢振权,吴必豪,饶竹,等. 青藏铁路沿线多年冻土区天然气水合物的地质、地球化学异常[J]. 地质通报,2007,26(8):1029-1040.

Geochemistry and geological implications of the volcanic rocks in the potential areas of the permafrost hydrates from the Tuotuohe area, southern Qinghai

TAN Pan-pan^{1,2}, LU Zhen-quan^{1,4}, CAI Jun-jun³, WANG Ting⁴, TANG Shi-qi²

(1. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*; 2. *China University of Geosciences, Beijing 100083, China*; 3. *Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*; 4. *Center for Petroleum Resources Survey, China Geological Survey, Beijing 100029, China*)

Abstract: The Tuotuohe area in southern Qinghai is one of the potential areas of the permafrost hydrates, where the source rocks are developed in the Lower – Middle Permian Jiushidaoban Formation of the Kaixingling Group, Upper Permian Nayixiong Formation of the Wuli Group, Upper Triassic Bagong Formation of the Jiezha Group, and Miocene – Oligocene Yaxicuo Formation. The volcanic rocks in the Tuotuohe area consist dominantly of basalt, basaltic andesite, andesite, basaltic trachyandesite and trachyandesite. These volcanic rocks are characterized by low TiO_2 contents, high Al_2O_3 contents, low K_2O contents and $\text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O}$, and display the LREE-enriched REE distribution patterns, and zigzag trace element distribution patterns with the depletion of the elements Ta, Nb, P_2O_5 , TiO_2 , Y, Yb, Sc, Cr and Ni. Petrochemically, the volcanic rock samples are all projected into the basalt and andesite fields within the island-arc orogenic zone, as indicated by the ATK diagram. It is inferred that the volcanic rocks in the Tuotuohe area may be originated from the island-arc environments. The volcanic activities may facilitate the thermal maturity of source rocks, thermolysis of organic matter, generation of thermolysis gas and formation of hydrates. Meanwhile, the volcanic rocks may also interpreted as the reservoir rocks of the hydrates due to well-developed vesicular structures and connectivity. The fissures or cracks in the source rocks caused by volcanogenic hydrothermal solution may contribute to the pathways and spaces for the migration and preservation of the hydrates.

Key words: Tuotuohe area; permafrost hydrates; volcanic rock; geochemical signature; geological implication