

东秦岭造山带钠长岩的特征、成因及时代

李 勇

苏春乾 刘继庆

(西北大学地质系, 西安 710069) (西安工程学院区调所, 西安 710054)

主题词 东秦岭造山带 钠长岩 成因

提要 经 1/5 万区调填图, 作者在东秦岭造山带夹持于竹林关—青山断裂带和山阳—豆腐尖断裂带之间的原划“九里坪组”地层中解体出了一系列规模不大的钠长岩体。通过野外宏观调查和室内测试分析, 对这些钠长岩的产状、地质背景、岩石化学和地球化学特征进行了综合研究。提出了这些钠长岩是由深部钠质熔浆沿断裂带上侵到地壳浅部发生侵入—交代作用而形成的观点。其成因模式为: 侵入—隐爆—充填交代。这与前人在研究西秦岭造山带钠长岩时所提出的热水沉积成因模式明显不同。另外, 还从这些钠长岩体中首次获得全岩铷—锶等时线年龄为 364.9 ± 10.9 Ma 的资料。对研究整个秦岭造山带钠质流体热事件具有十分重要的意义。

笔者在东秦岭进行徐家店幅和梁家湾幅 1/5 万区调填图的过程中, 从夹持于竹林关—青山断裂带和山阳—豆腐尖断裂带之间的原九里坪组地层中新识别和解体出大量与钠质流体活动有关的钠长岩体。由于这些岩体彼此具有成生联系, 基本属于同源同时的产物, 又主要分布在丹江沿岸, 故将其总称为“丹江钠长岩”^①。这些岩体多呈规模不大的透镜状、穹隆状和脉状近东西向断续分布于竹林关—青山一带, 形成一狭长的钠长岩分布带(图 1)。丹江钠长岩的岩石类型可按矿物成分、结构和构造特点分为: 块状细晶钠长岩、角砾状钠长岩和钠长角砾岩三类。野外可作为填图单元填绘。

丹江钠长岩的围岩主要是一套绿片岩相区域变质沉积地层。前人最初将其称为芦院沟组和太吉河组, 时代归早元古代(秦岭区测队, 1961); 后来, 陕西区调队(1988)将其划归晚泥盆世, 改称九里坪组; 陕西省区域地质志(1990)将这套地层归为刘岭群牛耳川组, 置于中泥盆统。这些划分归属均无任何古生物和年龄依据。

经 1/5 万区调填图, 笔者从该套地层中分析处理出大量震旦纪的微古植物化石, 计有: *Asperatopsophshaera umishanensis*, *A. bavagensis*, *Trachysphaeridium planum*, *T. rugosum*, *T. incrassatum*, *T. simplex*, *T. rude*, *T. minor*, *T. cultum*, *Lophosphaeridium*, *Pseudozonosphaera longiplicata*, *P. sinica*, *P. verruacsa*, *Protoleisphaeridium* sp., *Micrhystridium* sp., *Nucellosphaericidium* sp., *Trematosphaeridium holedahlii*, *Zonosphaeridium* sp., *Lignum punctulosum*, *Paleomorphe punctulata*, *P. figurata* 等 20 多种。因此, 我们将这套地层笼统地确定为震旦系^②。

第一作者简介 李勇, 男, 1959 年出生, 副教授, 现为西北大学地质系在读博士生, 主要从事地层古生物学和区域地质调查方向的研究。

收稿日期 1998—05—18, 改回日期 1998—09—04

① 1/5 万徐家店幅地质图及说明书

② 1/5 万梁家湾幅地质图及说明书

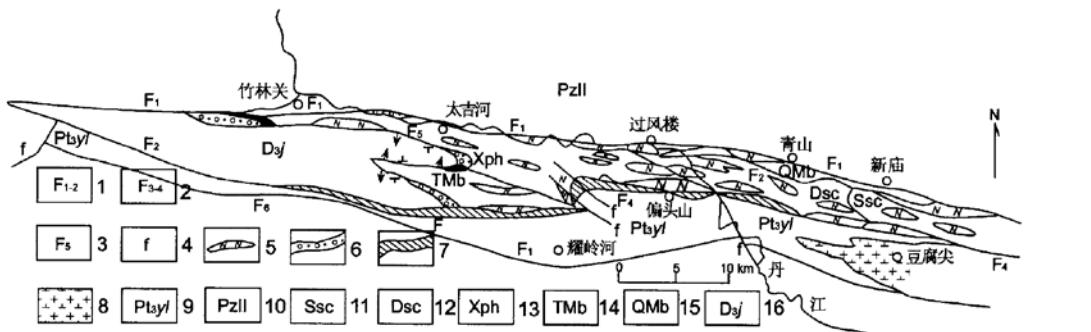


图1 丹江钠长岩分布地质略图

Fig. 1 Geological sketch map showing the distribution of Danjiang albite bodies

1—竹林关—青山断裂带;2—山阳—豆腐尖断裂带;3—九里坪组底界的顺层断裂;4—晚期剪切断层;5—钠长岩;
6—九里坪组底砾岩;7—灯影组;8—豆腐尖花岗闪长岩;9—耀岭河岩组;10—刘岭岩群;11—水碓沟石英片岩;12—大
南沟黑云母微晶片岩;13—小河口千枚岩;14—太子坪大理岩;15—青山大理岩;16—九里坪组

丹江钠长岩的分布与产出,不仅与造山带钠质流体的活动密切相关,而且严格受到区域性边界深大断裂的控制。所以,东秦岭造山带的丹江钠长岩不是孤立、偶然的,它是整个秦岭造山带钠质流体热事件的一个重要组成部分。因此,丹江钠长岩特征、成因和时代的研究资料对全面系统地认识和研究整个秦岭造山带钠质流体热事件的活动特点、演化规律、成矿作用,以及与造山带的构造演化等都将具有十分重要的意义。

1 地质概况及岩石学特征

丹江钠长岩主要分布在陕西商南的竹林关至青山一带,由一系列规模不大、形态各异的小岩体呈断续的带状或串珠状近东西向分布,构成一宽约2~10km、长约50km的长透镜状钠长岩分布带(图1),岩体的长轴走向与区域构造线方向一致。岩体与围岩呈突变的侵入接触关系或呈渐变的交代接触关系,表现出明显的侵入-交代成因特点。现分为侵入型和交代型两大类描述其特征如下:

1.1 侵入钠长岩

主要呈规模不大的透镜体或小穹隆状分布在断裂或断裂带中,岩体的长轴平行断裂走向,与围岩呈明显的侵入接触关系。在连续完整的露头上可见钠长岩体与围岩之间有明显的分带现象(图2)。岩体中部为灰白色块状细晶钠长岩,边部为灰黄-褐黄色角砾状钠长岩。其外为钠化围岩。

侵入钠长岩多具细晶结构和均粒等粒结构,块状构造。矿物成分以钠长石为主(70%~90%),次为石英和铁白云石,少量黑云母和黄铁矿。部分岩体中含较多浸染状黄铁矿。副矿物为金红石、电气石和磷灰石,其粒度细小,一般为0.03mm左右。岩石为浅灰~灰白色,风化后呈褐黄色。主要分布在交代钠长岩的中部,两者分界明显。

1.2 交代钠长岩

交代钠长岩是钠质熔浆沿深断裂上侵到地壳浅部后,在先已冷凝结晶的侵入钠长岩与

围岩接触带或是直接对围岩发生隐爆,然后对隐爆破碎的岩石进行充填交代而成。其规模一般较侵入钠长岩体大,产出形态不规则,主要分布在断裂带或侵入钠长岩体的周围。岩石呈灰黄色~褐黄色,具中~粗晶结构,角砾状构造,部分角砾中有残留纹层构造,交代特征十分明显。岩石可明显分为角砾和基质两部分。基质主要由中~粗晶钠长石组成,含少量铁白云石和石英,并有少量细小的黑云母和黄铁矿。若受后期碳酸盐化蚀变可有方解石产出。角砾包括钠长岩角砾、钠长岩化角砾和残留围岩角砾三类。钠长岩角砾是先冷凝结晶而成的侵入钠长岩被隐爆震碎而成,多呈灰白或浅灰黄色,成分、结构和构造与块状细晶钠长岩一致;钠长岩化角砾是指围岩角砾被彻底或近于彻底地钠化交代而成,呈浅灰~灰黄色,成分以钠长石为主,钠长石呈显微晶质,矿物颗粒边界不清,

交代特征明显,多具交代残留纹层构造,部分钠长岩化角砾的中心可有少许围岩残留;围岩角砾是由围岩被隐爆震碎而卷入,虽遭受钠长岩化,但程度不高,围岩成分清晰可辩。所有的角砾多为棱角状,大小悬殊,排列杂乱;角砾大者20~30cm,一般为3~10cm,小者0.3~1cm;角砾的含量变化在10%~40%,分布极不均匀。据交代钠长岩体中角砾的组成和残留围岩角砾的多少,可进一步分为角砾状钠长岩和钠长角砾岩两类:

(1) 角砾状钠长岩: 岩石具明显的角砾状构造,钠长石总含量(包括基质与角砾)大于70%。一般基质或是角砾之间的充填胶结物全为钠长岩,矿物成分以钠长石为主(70%~90%),含少量铁白云石和石英,并有少量细小的黑云母和黄铁矿,受后期碳酸盐化作用可有方解石产出,中~粗晶结构;角砾由钠长岩角砾和钠长岩化角砾组成,很少见到围岩角砾。在钠长岩化角砾中可见到残留纹层构造。

(2) 钠长角砾岩: 岩石具明显的角砾状构造,由基质和角砾两部分组成。钠长石总含量为60%~70%(包括基质和角砾)。基质特征与角砾状钠长岩的基质相同,角砾则以钠长岩角砾和钠长岩化角砾为主,并有少量围岩角砾。围岩角砾含量不超过角砾总量的20%。

当围岩遭受钠质流体的钠化交代后,岩石中钠长石含量不足60%,原岩角砾残留较多,而据这些角砾尚可判别其围岩特征时,不将其归入钠长岩,而称为钠化围岩。

野外观察发现,交代钠长岩既可与侵入钠长岩相伴产出,形成块状细晶钠长岩→角砾状钠长岩→钠长角砾岩→钠化围岩的完整分带,也可单独产出,形成角砾状钠长岩→钠长角砾岩→钠化围岩,或是角砾状钠长岩→钠化围岩的分带组合。角砾状钠长岩与块状细晶钠长岩和钠化围岩之间的接触分界一般较清楚。而角砾状钠长岩与钠长角砾岩之间,或钠长角砾岩与钠化围岩之间则为渐变过渡接触。

在所有的钠长岩体中可见大量后期方解石英细脉、钠长石细脉和镜铁矿细脉的交切穿插,表明这些钠长岩形成后还受过碳酸盐化、钠化和镜铁矿化等多期蚀变交代作用。

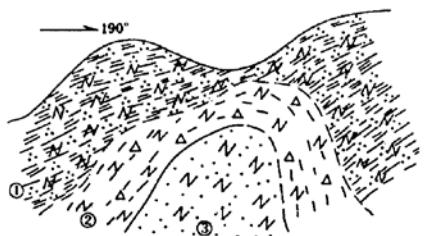


图2 陕西商南司法沟口钠长岩体
与围岩接触关系剖面图

Fig. 2 Geological section showing the contact relationship between the Sifagoukou albite body and the wall rock in Shangnan County, Shaanxi Province

1—钠化围岩; 2—角砾状钠长岩; 3—块状细晶钠长岩

2 岩石化学特征

与世界沉积岩平均化学成分相比较,这些钠长岩的化学成分明显不同于沉积岩(表1)。主要表现在 Na_2O 含量特别高, Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 也较高, SiO_2 含量较低, Fe_2O_3 、 FeO 和 K_2O 明显低。其中侵入型块状细晶钠长岩表现出富含 Na_2O 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CO_2 和 P_2O_5 ,贫 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 K_2O 的特点;交代型钠长岩因受围岩成分的影响,表现出 SiO_2 含量增高, Al_2O_3 降低的特点;当受碳酸盐化,则表现出 SiO_2 明显降低, Fe_2O_3 、 CaO 和 CO_2 含量明显升高。钠长岩的岩石化学特征表明,形成这些钠长岩的钠质熔浆具有富含 Na_2O 、 CO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 P_2O_5 ,贫 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 K_2O 的特性,很可能是来自下地壳或上地幔的碱性流体^[1]。

表1 丹江钠长岩岩石化学成分表

Table 1 Chemical composition of Danjiang abitite

样品号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	CO_2	S	Σ
4720/1QY*	54.48	0.58	10.34	0.24	1.83	0.009	4.54	9.08	6.44	0.16	0.14	1.12	0.10	11.88	-	100.94
1453/QY*	54.38	0.13	13.17	0.82	2.33	0.03	3.94	6.84	4.88	1.41	0.22	0.82	0.19	10.28	0.29	99.73
14153/QY Δ	45.64	0.07	10.15	2.15	1.69	0.03	3.46	13.89	5.22	0.25	0.14	0.68	0.09	15.37	0.06	98.89
L2/2QY Δ	42.51	0.08	9.70	3.03	1.59	0.05	4.41	14.92	5.14	0.14	0.16	0.79	0.13	16.37	1.62	100.64
4728/1QY \circ	63.80	0.39	9.24	0.02	1.36	0.034	2.28	6.60	6.00	0.10	0.14	1.71	0.05	8.00	-	99.73
4720/QY \circ	64.62	0.54	9.32	0.08	1.28	0.003	2.20	6.65	5.63	0.13	0.19	0.67	0.07	8.05	-	99.43
14513/3QY \star	55.58	0.10	14.32	0.15	1.62	0.02	3.46	6.19	7.92	0.14	0.18	0.33	0.03	9.24	0.10	99.38
L2/10-1QY \star	54.05	0.26	15.38	0.72	2.28	0.03	3.85	5.20	6.97	1.22	0.20	0.42	0.09	7.69	0.24	98.60

测试单位:地矿部西安综合测试中心。*交代隐晶钠长岩;△碳酸盐化角砾状钠长岩;○角砾状钠长岩;★块状钠长岩。

3 地球化学特征

从表2看,钠化围岩有稀土元素总量高、LREE/HREE值大的特点;侵入钠长岩的 $\Sigma\text{REE}=43.45 \sim 171.2$, $\text{LREE}/\text{HREE}=0.96 \sim 4.65$, $\delta\text{Eu}=0.57 \sim 0.73$;交代钠长岩的 $\Sigma\text{REE}=43.45 \sim 335.57$, $\text{LREE}/\text{HREE}=1.02 \sim 6.68$, $\delta\text{Eu}=0.47 \sim 0.74$ 。表明钠质熔浆中稀土元素含量并不高,当其与围岩发生交代混染后才使稀土元素含量增高。侵入钠长岩中稀土元素分馏明显,轻稀土元素明显富集;交代钠长岩的稀土元素分馏则更明显。所有的钠长岩中Eu有明显至中等程度的亏损。稀土元素配分曲线呈明显的右倾型和平坦型两种,可能与这些钠长岩具有岩浆侵入型和交代型两种成因有关。

4 成因及时代

关于钠长岩的成因,目前已有很多种观点。对西秦岭地区钠长岩的成因,也分别提出了热水沉积成因^[2,3],喷气热液同生沉积成因^[4],气液侵入-震碎成因^[5]等看法。虽然这些观点对钠长岩的成岩作用、成岩方式和成岩过程,以及对钠质流体的来源和性质认识不同,但都

肯定了这些钠长岩代表了秦岭造山带钠质流体活动的重要热事件,其形成与钠质流体的活动密切相关。

表 2 丹江钠长岩稀土元素分析及参数

Table 2 REE analyses and parameters of the Danjiang albite

样号编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tn	Yb
14153/1XY★	115	263	24.0	84.6	16.7	2.28	8.30	1.36	5.48	1.12	3.08	0.47	2.70
14153/2XY*	71.9	137	16.4	54.0	11.2	1.36	5.74	1.02	5.12	1.12	3.22	0.51	3.03
15153/3XY△	38.4	61.8	7.03	27.6	5.21	0.88	4.09	0.75	3.86	0.82	2.33	0.35	1.81
14040/1b△	4.49	8.39	1.21	3.59	11.11	0.28	1.26	0.25	2.01	0.57	1.92	0.30	2.24
14040/2b*	4.98	9.35	1.32	4.52	1.36	0.40	2.04	0.37	2.64	0.60	1.59	0.24	1.51
12/2-1XY*	11.9	29.4	3.35	17.9	4.64	0.97	6.15	1.20	8.90	2.12	6.12	0.88	4.98
样号编号	Lu	Y	Σ REE		LRREE HREE	Eu Sm		(La/Yb) _N	(Ce/Yb) _N	δ Eu	δ Ce		
14153/1XY★	0.40	25.6	554.09		10.42	0.14		28.15	24.9	0.54	1.13		
14153/2XY*	0.45	23.5	335.57		6.68	0.12		15.57	11.48	0.47	0.91		
15153/3XY△	0.27	16.0	171.2		4.65	0.17		14.03	8.07	0.57	0.83		
14040/1b△	0.39	10.9	48.91		0.96	0.25		1.32	0.96	0.73	0.83		
14040/2b*	0.23	12.3	43.45		1.02	0.29		2.18	1.58	0.74	0.84		
12/2-1XY*	0.77	16.2	115.48		1.44	0.21		1.58	1.51	0.56	1.08		

测试单位:宜昌地质矿产研究所。 ★钠化围岩; *交代钠长岩; △侵入钠长岩。

本文研究的东秦岭造山带钠长岩前人未作专门研究。笔者在综合研究的基础上,据丹江钠长岩体的穹隆状、透镜状和脉状等产状,与围岩呈明显的侵入-交代接触关系,从岩体中部到围岩之间表现出的特殊分带现象,严格受区域边界断裂控制的分布规律,及其岩石学和地球化学特征,提出丹江钠长岩的成因模式为:深部钠质流体(熔浆)在地下高温高压的驱动下,在深断裂活动的特殊时刻,沿深断裂上侵至地壳浅部。如果上侵的钠质流体量不大,随着温度、压力的快速下降,会先结晶形成块状细晶钠长岩。如果深部钠质流体大量上侵,这些富含挥发份的钠质流体会在先结晶的钠长岩体与围岩之间,或是直接对围岩发生隐爆作用,造成先结晶的钠长岩和围岩隐爆震碎成破碎带,使其耗去能量。然后,失去能量的钠质流体或是稍晚上侵的钠质流体对隐爆破碎带进行充填交代,形成大规模的交代钠长岩。

关于钠质流体的来源、性质和成因,目前还处于探索阶段。主要有:① 岩浆期后热液说;② 深部循环水被加热成热液说;③ 来自地幔分异的地幔流体说等。后者是目前较为流行的认识^[1]。就丹江钠长岩所处的大地构造位置看,主要产出在中秦岭构造带和南秦岭构造带的断裂接合部,明显受控于竹林关-青山和山阳-豆腐尖两大边界断裂,且这两条边界断裂都具有深大断裂性质。从地球化学特征看,该区钠长岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值都较大,显示壳源成因,这可能是钠质流体上侵时与围岩发生大量交代作用所致。笔者还是倾向于该区的钠质流体很可能是来源于下地壳或上地幔。另外,据研究区侵入钠长岩体较小、交代钠长岩规模较大的特点,结合钠长岩的岩石学特征判断,钠质流体的特性应是富含钠质、水蒸汽和 CO_2 等挥发分多, Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 P_2O_5 等含量高, SiO_2 、 Fe_2O_3 和 K_2O 含量较低的稀熔浆。这种稀熔浆在物态上不同于一般的岩浆,也不同于一般的热液,要比岩浆稀得多,因为它上侵冷凝结晶成岩未单独挤占很大空间;要比一般热液稠,是因为它在上侵冷凝结晶时能

挤占一定的空间,而不是象热液结晶,受控于一定的空间。

关于秦岭造山带钠长岩的形成时代,目前有不同认识。对西和—成县地区的钠长岩,前人认为产于上泥盆统,并具有同生沉积特征,故推断其形成时代为晚泥盆世^[6]。太白双王金矿的钠长岩也被认为是产在泥盆系中,但具有明显的次生交代改造特点,从其第二期黄铁矿测得⁴⁰Ar/³⁹Ar 同位素年龄为 183 ± 20.6 Ma,因此被确定为印支—燕山期的产物^[5]。

东秦岭地区的丹江钠长岩,现从中采送了 7 个样品,经宜昌地矿所进行铷—锶全岩等时线年龄测定,获得了 364.9 ± 10.9 Ma 的数据(见表 3)。7 个点的线性关系非常好(见图 3)。可确定丹江钠长岩形成于海西早期的泥盆纪。

表 3 丹江钠长岩铷—锶全岩等时线年龄测定

Table 3 Rb—Sr whole isochron age of Danjiang albite

序号	原样编号	分析号	样品名称	Rb(10^{-6})	Sr(10^{-6})	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	14153/2T	394653	钠长岩	3.1816	73.763	0.12441	0.71250 ± 0.00002
2	14153/3T	394636	钠长岩	6.1414	52.295	0.33243	0.71398 ± 0.00002
3	L ₂ /2-1T	394637	钠长岩	2.5946	145.97	0.05127	0.71204 ± 0.00002
4	L ₂ /8-1T	394638	钠长岩	1.8746	39.939	0.13539	0.71298 ± 0.00002
5	L ₂ /10-1T	394639	钠长岩	46.772	68.054	1.9843	0.72230 ± 0.00001
6	14040/2T	3946341	钠长岩	11.938	62.840	0.54809	0.71516 ± 0.00001
7	14040/1T	394642	钠长岩	8.9639	48.438	0.53389	0.71460 ± 0.00001

结果处理
给出误差 $I_0 \lambda^{87}\text{Rb} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ 年}^{-1}$
 $t = 364.9 \pm 10.9$ Ma $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71204 \pm 0.00011$
参加线性处理样品数: 7 未参加计算的样品号: 无

由宜昌地质矿产研究所测试。

5 结束语

东秦岭造山带钠长岩是秦岭造山带钠质流体活动热事件的重要组成部分。它在产状、成因和形成时代上与西秦岭地区钠长岩所表现出的异同,对系统正确地认识秦岭造山带所有钠质流体活动热事件的成因、特点、规律以及相关的地质背景、成矿作用等都具有非常重要的意义。如果前人对西秦岭成县—西和地区以及太白双王地区钠长岩的成因和时代认识正确的话,我们可以得出如下认识:

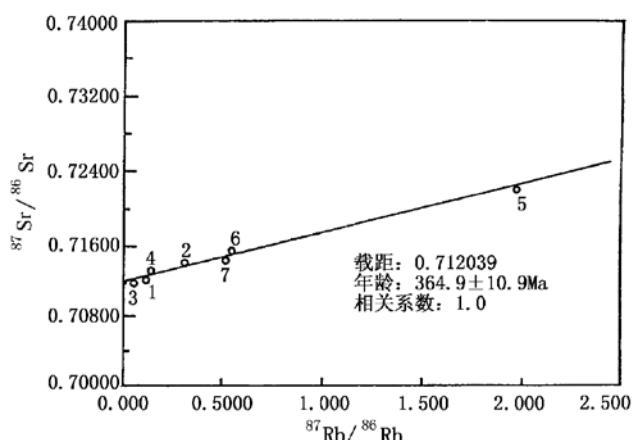


图 3 丹江钠长岩铷—锶等时线年龄图
Fig. 3 Rb—Sr isochron diagram of Danjiang albites

(1) 秦岭造山带钠质流体的活动经历了从海西早期至燕山早期的漫长历史。且以海西早期的泥盆纪规模较大, 范围较广, 东西秦岭都有记录。

(2) 在海西早期的泥盆纪, 东西秦岭所处的构造背景明显不同。东秦岭海盆已封闭, 赋存丹江钠长岩的围岩地层(前泥盆系)已固结成岩, 并遭受过区域变质作用; 而西秦岭还处于海盆的沉积阶段, 接受着泥盆纪晚期的各种沉积。当钠质流体活动时, 在东部形成侵入-交代成因钠长岩, 而在西部形成同生沉积钠长岩。

(3) 秦岭造山带在泥盆纪时构造活动强烈。因为钠质流体活动不仅与构造背景有关, 而且与构造活动关系密切。

(4) 钠长岩的成因特征及其成矿作用取决于钠质流体活动的地质背景、成岩作用方式和后期蚀变改造。不同成因类型的钠长岩具有不同的矿产。

参 考 文 献

- 1 杜乐天. 地壳流体与地幔流体间的关系. 地学前缘, 1996, 3 (4): 172~180.
- 2 祁思敬, 李 英等. 秦岭热水沉积型铅锌(铜)矿床. 北京: 地质出版社, 1993.
- 3 梁华英, 王秀璋等. 广东大沟谷钠长石岩地球化学特征及成因研究. 矿物学报, 1998, 18 (1): 111~118.
- 4 马国良. 陕西桐木沟锌矿床中沉积喷气成矿作用的早期产物——钠长角砾岩. 西北地质, 1993, 14 (2): 12~17.
- 5 樊硕诚. 陕西双王大型金矿床成矿模式、成矿规律与找矿前景探讨. 陕西地质, 1994, 12 (1).
- 6 祁思敬, 李 英等. 秦岭泥盆系铅锌成矿带. 北京: 地质出版社, 1993.

Characteristics and Genesis of the Albite in the East Qinling Orogenic Belt

Li Yong

(Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069)

Su Chunqian Liu Jiqing

(Xi'an Engineering University, Xi'an 710054))

Key Words: East Qinling Orogenic belt; albite; genesis

Abstract

The albite dispersed over the Qinshan-Zhulinguan area consists of a series of small intrusive and metasomatic bodies disintegrated from the "Jiuliping Formation" which is sandwiched between Zhulinguan - Qinshan fault and Shanyang - Doufujian fault in the East Qinling orogenic belt. Comprehensive studies show that the albite was formed by intrusive-metasomatic activity of alkali fluids (a kind of special magma or solution). Rocks of the albite can be mainly divided into three types, viz., lumpy albite, breccia of albite and brecciated albite. Among them, the first type was formed by intrusion and the last two types were formed by cryptoeexplosion and filling-metasomatism. Both the lumpy albite and the brecciated albite have the same Rb-Sr isochron age of 364.9 ± 10.9 Ma, indicating that the activity of the alkali fluids occurred in Devonian.