贵州织金含稀土磷矿床的 Sm-Nd 同位素年龄及其地质意义

施春华[1],胡瑞忠[2]

1. 浙江林学院旅游与健康学院,浙江临安 311300
2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550002

摘要: 为探讨贵州织金含稀土磷矿床的形成时间和成矿物源,利用 Sm-Nd 同位素稀释法对该矿床磷块岩中 6 个小壳化石及胶磷矿样品进行了年龄测定. 样品的质谱分析测试结果显示,样品的 $^{147}Sm/^{144}Nd$ 与 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 构成了一条相关性良好的线性等时线;计算结果表明织金含稀土磷矿床具有 533 ±22 Ma 的 Sm-Nd 等时年龄,$\varepsilon_{Nd}(t)$ 值为 - 2.44～ - 2.77,表明它们具有相同的成因和相近的形成时代,本次测得年龄代表着真实的成矿年龄;二阶段 Nd 的模式年龄为 1 313～1 338 Ma. 结合前人对该矿床稀土元素地球化学的研究成果表明,织金含稀土磷矿床的成矿物源有新生地幔物质组分的加入.

关键词: Sm-Nd 同位素定年;含稀土磷矿床;贵州织金.
中图分类号: P597　　**文章编号**: 1000 - 2383(2008)02 - 0205 - 05　　**收稿日期**: 2007 - 05 - 25

Samarium-Neodymium Radiometric Dating and Its Geologic Implication of the Zhijin REE-Bearing Phosphorites, Guizhou Province, Southwest China

SHI Chun-hua[1], HU Rui-zhong[2]

1. *School of Tour and Health, Zhejiang Forestry University, Lin an 311300, China*
2. *Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*

Abstract: In order to discuss the age and the provenance of the Zhijin REE-bearing phosphorites in Guizhou, six small shell fossils and cellophane sampled from the phosphorites are dated by Sm-Nd isotopic dilution method. The results of mass spectrographic analysis show that the value of $^{147}Sm/^{144}Nd$ and $^{143}Nd/^{144}Nd$ formed an isochronal line. The test shows that the Sm-Nd isochronal dating of Zhijin REE-bearing phosphorites is 533 ±22 Ma (MSWD = 1.1). The $\varepsilon_{Nd}(t)$ of the samples are about - 2.44 to - 2.77, and the Nd two-stage model ages (T_{2DM}) are 1 313 - 1 338 Ma. This result suggests that the samples have the same genesis and the approximative age, and the age represents the true mineralogenetic epoch. Combined with the REE geochemistry the juvenile mantle is responsible to the provenance of the Zhijin REE-bearing phosphorites.

Key word: Sm-Nd isochron dating; REE-bearing phosphorite; Zhijin of Guizhou.

织金磷矿位于黔西南地区,产于早寒武世梅树村期,是一个超大型的磷、稀土综合矿床,已探明矿石储量 13.48 亿 t,稀土氧化物储量 144.6 ×10^4 t,特别富集稀土元素钇,为全国重稀土元素最大的矿床之一(刘家仁,1999). 梅树村期是介于早寒武世筇竹寺期和晚震旦世灯影峡期之间的一个重要成磷期,梅树村和陡山沱两大成磷期磷块岩储量占全国磷矿储量的 85 %,是我国最主要的含磷层位(东野脉兴,2001). 尽管前人对该矿地层进行了较多研究(钱逸,1977;钱逸和尹恭正,1984;郑淑芬等,1984;刘家仁,1999;吴祥和等,1999;张杰和陈代良,2000;施春华等,2006),但对该矿床成矿时代的同位素研究尚未见报道,对成矿物源及成矿机制等关键问题,目前仍争议很大:一种观点认为,该矿是由海底火山

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. KZCX3-SW-125);浙江林学院科学研究发展基金项目(No. 2351000584).
作者简介:施春华(1976 -),女,目前主要从事旅游环境地球化学等教学与科研工作. E-mail: shichunhua7924@163.com

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(或热泉)供磷、生物聚磷、机械改造富磷的成矿机制(杨卫东等,1997);另一种观点认为,磷矿的成矿物质为陆源,并由上升洋流的作用带至合适的地点形成磷矿床(吴祥和等,1999).

Sm-Nd 同位素定年法自 Depaolo and Wasserburg(1976)提出以来,因其优越性而得到广泛的应用. Sm、Nd 的化学性质很相近,都为不活泼的稀土元素,母体(^{143}Sm)衰变形成的子体(^{143}Nd)易在矿物晶格中保存下来,Sm-Nd 同位素体系具有较强的抗风化、抗蚀变能力,从而该体系容易保持良好的封闭状态,故 Sm-Nd 同位素定年法是矿床定年的一种有效手段. 磷块岩的主要矿物碳氟磷灰石具有"开放型"六方柱状结构,REE 是以类质同象的方式进入磷灰石晶格,所以 Nd 同位素初始比值特征不易受到成岩作用和后期变质作用的影响,因而磷块岩中主要含磷物质(小壳化石及胶磷矿)的 Sm-Nd 同位素体系可能是一种潜在的有效的定年工具. 本文拟以织金含稀土磷矿床中的磷质小壳化石及胶磷矿为研究对象,试图利用磷质小壳化石及胶磷矿的 Sm-Nd 同位素体系对该矿床的成矿时代进行厘定,并讨论可能的初始成矿物质来源,为进一步探讨该矿床成因奠定基础.

1 地质背景和样品特征

贵州织金含稀土磷矿床,位于扬子地台西南端,产于早寒武世梅树村阶,以富含重稀土元素而著称. 地质构造位置处于"黔中隆起"西南端,属于扬子地层区. 矿床主要分布于织金北东 - 南西向果化背斜北西翼近轴部,区内断裂较简单,多以走向正断层为主,局部小构造发育. 其中戈仲伍组,是贵州早寒武世早期规模最大的含稀土磷块岩矿床含磷层位,出露的地层底部为灯影组白云岩,顶部为牛蹄塘组黑色碳质页岩,之间主要为生物碎屑白云质、硅质磷块岩,以富含稀土元素钇而闻名. 普遍形成生物碎屑结构,生物碎屑主要以小壳类动物化石及藻类化石为主.

含稀土白云质、硅质磷块岩呈猪肝色、深灰 - 浅灰、灰兰及灰黄色,常见薄层 - 中厚层状白云质生物屑磷块岩与浅灰色磷质生物屑白云岩交错成层,构成发育的透镜状、泥波状层理及人字型交错层理等构造. 磷酸盐矿物主要为碳氟磷灰石,多以非晶质、隐晶质及胶磷矿等替代构成生物碎屑和内碎屑存在.

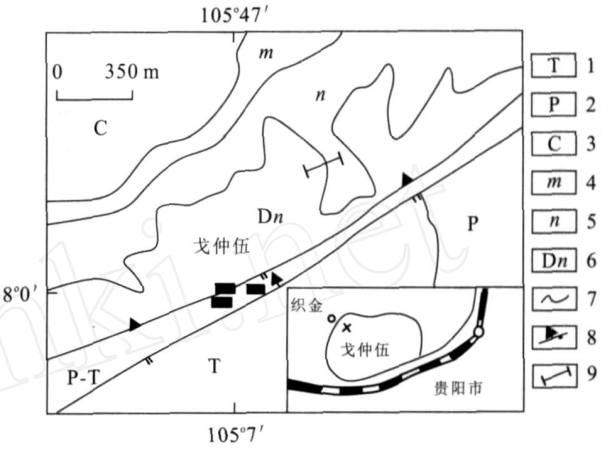


图 1 织金含稀土磷矿床地质简图及采样位置

Fig. 1 Geological sketch map of the Zhijin

1. 三叠系;2. 二叠系;3. 石炭系;4. 寒武系明心寺组;5. 寒武系牛蹄塘组;6. 震旦系灯影组;7. 地层界线;8. 断层;9. 采样位置

样品采自位于织金城东约 14 km 的戈仲伍磷矿区(图 1),岩性为白云质、硅质磷块岩,样品中含有丰富的生物碎屑. 磷质叠层石藻类、软舌螺、壳片类、管壳类、织金壳类等生物化石.

2 分析方法与分析结果

将野外采集的新鲜岩石样品,用蒸馏水洗净表面沾污的杂质,用清洗干净的破碎机破碎成厘米大小的粒度,经过冰乙酸浸泡处理后,从中挑选出磷质小壳化石,然后用超纯盐酸和超纯水反复清洗,最后用双目镜精心挑选出不粘杂质的化石样品. 上述样品及胶磷矿样品用玛瑙球磨机研磨至 200 目以上. 将上述粉末样品放入烘箱内,在 120 ℃条件下恒温烘烤 8h. 烘干后,置于 2 mol/L 超纯盐酸中 24h,以溶解磷酸盐成分. 溶液经离心机离心分离后,倒出清液,待上离子交换柱. 将离心分离后的不溶残渣烘干,准确称重,从原样重量中减去残渣重量,即为实际测试样品的重量. 化学分离流程采用阳离子交换柱,交换柱用于分离和收集 Sm 和 Nd 元素,淋洗剂用 α 羟基异丁酸.

同位素测定在南京大学现代分析中心 VG354 质谱仪上进行. Nd 和 Sm 的含量采用同位素稀释法测定. 样品的 Nd 同位素比值用未加稀释剂的一份样品单独测定得到. 在所有 Nd 同位素比值测定时,^{147}Sm/^{144}Nd 比值的分析精度优于 0.5 %. 实验室全流程空白是60pgNd. 该仪器对LaJolla国际

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　样品的 Sm、Nd 同位素测定结果

Table 1　Sm, Nd isotopic compositions of samples

样号	样名	Sm(10^{-6})	Nd(10^{-6})	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	ε_{Nd}(533 Ma) ①	T_{2DM} ②
Z-1	小壳化石	7.941	59.93	0.080 1	0.512 095 ±16	- 2.63	1 328
Z-5	胶磷矿	23.47	125.4	0.114 8	0.512 209 ±15	- 2.77	1 338
Z-9	小壳化石	41.85	192.6	0.131 9	0.512 270 ±12	- 2.75	1 336
Z-12	小壳化石	66.49	226.7	0.178 2	0.512 436 ±14	- 2.66	1 330
Z-17	胶磷矿	13.39	158.4	0.051 3	0.511 998 ±16	- 2.56	1 323
Z-20	小壳化石	37.18	149.2	0.150 3	0.512 350 ±13	- 2.44	1 313

①$(^{147}Sm/^{144}Nd)_{CHUR}$ = 0.196 7; $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$ = 0.512 638. ②$(^{147}Sm/^{144}Nd)_{DM}$ = 0.225; $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{DM}$ = 0.513 15. 测试分析单位:南京大学现代分析中心;测试者:王银喜.

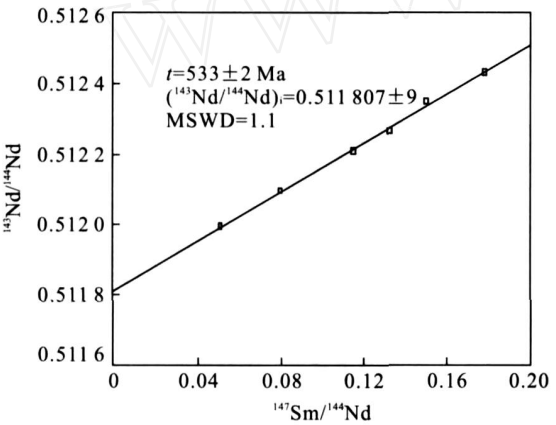


图 2　样品的 Sm-Nd 等时线

Fig. 2　Sm-Nd isochron for the sample

标样的$^{143}Nd/^{144}Nd$ 测定值为 0.511 860 ±8,标准化值 $(^{146}Nd/^{142}Nd)$ = 0.636 151,误差为 2σ. 详细实验方法可见参考文献(王银喜等,1988;杨杰东等,1992).

样品的 Sm、Nd 含量及其同位素组成见表 1. 样品的 Sm 含量为 7.941 ×10^{-6} ～ 66.49 ×10^{-6},Nd 的含量为 59.93 ×10^{-6} ～ 226.7 ×10^{-6};$^{147}Sm/^{144}Nd$、$^{143}Nd/^{144}Nd$ 变化范围分别为 0.051 3～0.178 2、0.511 998～0.512 436.

在$^{143}Nd/^{144}Nd$-1/Nd 图解中,6 个样品没有线性分布的趋势,暗示$^{147}Sm/^{144}Nd$ - $^{143}Nd/^{144}Nd$ 图解中直线并非混合线,而应具有等时线意义. 利用 ISOPLOT 软件,求得 6 个磷块岩样品构筑的等时线年龄 t = 533 ±22 Ma, $(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$ 为 0.511 807 ±9(2σ),$\varepsilon_{Nd}(t)$ = - 2.6, MSWD = 1.1 (图 2). Nd 的二阶段模式年龄范围为 1 313～1 338 Ma.

3　讨论和结论

本次研究所测定的样品采自同一岩性层,同为织金戈仲伍组的小壳化石和胶磷矿,测定的 $\varepsilon_{Nd}(t)$ 值基本一致,为 - 2.44～ - 2.77,表明它们的初始 Nd 同位素比值达到了均一化. Sm-Nd 体系受交代和变质作用的影响较小;并且由于母体与子体的化学性质相似,^{143}Nd 形成之后很自然地继承晶格中母体的位置,而不易逃逸,因此 Sm-Nd 体系在漫长的地质历史中易保持封闭. 所以可以认为该矿样品的 Sm-Nd 体系应保存了其成矿时的初始信息;而且磷块岩的稀土元素配分曲线为中稀土富集的帽状形态(施春华等,2006),其 Sm/Nd 值相对较高. 因而,进行 Sm-Nd 等时线方法定年的基本条件是满足的,此次测定的 Sm-Nd 等时线年龄(533 ±22 Ma)应代表其成矿时间.

Cowie and Johnson (1985) 采用 Rb-Sr 全岩等时线方法测定云南晋宁梅树村剖面磷矿层顶部八道湾段下部的黑色页岩,得出年龄值为 579 ±8.2 Ma 和 587 ±17 Ma,并由此推测寒武系底界年龄可能为 610 Ma. 杨杰东(1992)测得滇东梅树期磷矿的 Sm-Nd 同位素年龄为 562.1 ±5.7 Ma. 我国以往所用的寒武系底界(即显生宇和古生界的底界)的年龄值为 600 ±10 Ma、597 Ma 和 560～570 Ma(薛啸峰,1984;罗惠麟等,1991,1994; Yang *et al.*, 1996;邢裕盛等,1999)以及最近全国地层委员会(1998)在《中国地质年代表》(推荐方案)中采纳的年龄值为 570 Ma. 据最近的 U-Pb 锆石同位素测年数据,寒武系的下限(底界)的年龄值为 543 Ma(Grotzinger *et al.*, 1995; Landing *et al.*, 1998);上限(顶界)的年龄值约为 490 Ma (Davidek, 1998). 这些研究表明,上述前人研究所得的寒武系年龄值可能都偏老. 从

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

空间分布来看,织金戈仲伍磷矿的矿层整合伏于牛蹄塘组之下,整合覆于灯影组之上,靠近 *P* - *C* 界线.因此,本次测定的 Sm-Nd 同位素年龄(533 ± 22 Ma)与野外地质事实相吻合,其数据应该是真实可靠的.

研究表明,沉积岩的 Nd 同位素模式年龄可用于沉积物源的研究(Depaolo, 1988;陈江峰,1989;杜远生等,2006),而且 Nd 模式年龄的变小是幔源物质加入的灵敏示踪剂(Michard,1985).为了更进一步制约织金戈仲伍磷矿床的物质来源,我们计算了织金磷矿床样品的 Nd 二阶段模式年龄值(表 1,计算公式见李献华,1996),样品的 t_{2DM} 年龄变化范围为 1 313～1 338 Ma,该值明显低于中国海水周围陆壳的平均年龄值(约为 1.8 Ga).因此反映在织金戈仲伍梅树村期磷块岩沉积物源区加入了大量新的幔源物质,梅树村期大规模磷质成矿的初始物质主要来源于地幔.上述结论亦与稀土元素地球化学研究成果相吻合(施春华,2006),稀土元素研究表明,织金含稀土磷矿床具有正常海相沉积伴有海相热水沉积混合成因特征.由此表明磷矿的形成可能与幔源物质的加入密切相关.

References

Chen, J. F., 1989. Nd isotopes of the lower metamorphite and sedimentary rock and their provenance in the south of Anhui. *Chinese Science Bulletin*, 34(20): 1572 - 1574 (in Chinese).

Cowie, J. W., Johnson, M. R. W., 1985. The chronology of the geological record. *Geol. Soc. Lond. Mem.*, 10: 47 - 64.

Davidek, K., Landing, E., Bowring, S. A., et al., 1998. New upper most Cambrian U-Pb date from Avalonian Wales and age of the Cam-Ordovician boundary. *Geological Magazine*, 133: 303 - 309.

DePaolo, D. J., 1988. Neodymium isotope geochemistry: An introduction. Springer-Verlag, Berlin, 76 - 80.

DePaolo, D. J., Wasserburg G. J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophy. Res. Lett.*, 3: 249 - 252.

Dongye, M. X., 2001. Regional ore-forming regulation of phosphorite in Yangtze massif in the times of Doushantuo and Meishucun ages. *Geology of Chemical Minerals*, 23(4): 193 - 209 (in Chinese with English abstract).

Du, Y. S., Zhu, J., Gu, S. Z., 2006. Sedimentary geochemistry and tectonic significance of Ordovician cherts in Sunan, North Qilian Mountains. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 31(1): 101 - 109 (in Chinese with English abstract).

Grotzinger, J. P., Bowring, S. A., Aylor, H. Z., et al., 1995. Biostratigraphic and geochronologic constraints on early animal evolution. *Science*, 270: 598 - 604.

Landing, E., Bowring, S. A., Davidek, K. L., et al., 1998. Duration of the Cambrian: U-Pb ages of the volcanic ashes from Avalon and Gondwana. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 35: 329 - 338.

Li, X. H., 1996. Nd isotopic evolution of sediments from the southern margin of the Yangtze block and its tectonic significance. *Acta Petrologica Sinica*, 12(3): 359 - 369 (in Chinese with English abstract).

Liu, J. R., 1999. Disscussion on comprehensive utilization of Xinhua phosphorite ore in Zhijin, Guizhou. *Guizhou Geology*, 16(3): 253 - 258 (in Chinese with English abstract).

Luo, H. L., Jiang, Z. W., Tang, L. D., 1994. The model section of the Lower Cambrian, China. The Science and Technology Publishing House of Yunnan, Kunming (in Chinese).

Luo, H. L., Jiang, Z. W., Wu, X. C., et al., 1991. Lucubrate of the Precambrian and Cambrian of the Meishucun section in Jinning, Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica*, 85(4): 367 - 375 (in Chinese with English abstract).

Michard, A., 1985. Nd isotopes in French Phanerozoic shales: External vs. internal aspects of crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2): 601 - 610.

Qian, Y., 1977. Hyolitha and other fossil of the Meishucun age of Early Cambrian in the Southwest China. *Acta Palaeontologica Sinica*, 16(2): 29 - 34 (in Chinese).

Qian, Y., Yin, G. Z., 1984. Study of Early Cambrian small shelly fossils in Guizhou. *Analects of Stratigraphic Paleontology*, 13: 64 - 68 (in Chinese).

Shi, C. H., Hu, R. Z., Wang, G. Z., 2006. Element geochemistry of Zhijin phosphorites, Guizhou Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(2): 169 - 174 (in Chinese with English abstract).

The National Stratum Committee Secretariat, 1998. The chronological scale of China (recommended scheme). *Journal of Stratigraphy*, 22(4): 299 - 303 (in Chinese).

Wang, Y. X., Yang, J. D., Tao, X. C., et al., 1988. The test

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

method of samarium and neodymium isotope and its application of fossil, mineral and rock sample. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 24(3): 297 - 308 (in Chinese with English abstract).

Wu, X. H., Han, Z. J., Cai, J. F., et al., 1999. Phosphorite of Guizhou. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).

Xing, Y. S., Yin, C. Y., Gao, L. Z., 1999. Boundaries and subdivision of the Simian System. *Geoscience*, 13(2): 202 - 204 (in Chinese with English abstract).

Xue, X. F., 1984. The section of the boundary of Precambrian and Cambrian in Jinning Meishucun, Yunnan Province. The People's Publishing House of Yunnan, Kunming (in Chinese).

Yang, J. D., Sun, W. G., Wang, Z. Z., et al., 1996. Sm-Nd isotopic age of Precambrian-Cambrian boundary in China. *Geological Magazine*, 133(1): 53 - 61.

Yang, J. D., Sun, W. G., Wang, Y. X., et al., 1992. Samarium-neodymium isotope radiometric dating of the fossil on the boundary of Precambrian-Cambrian at the section of Meishucun in Jinning, Yunnan Province. *Science in China (Ser. B)*, 25(3): 322 - 327 (in Chinese).

Yang, W. D., Xiao, J. K., Yu, B. S., et al., 1997. Sedimentation, geochemistry and the continuable exploitation stratagem of phosphorite in Yunnan and Guizhou Provinces. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).

Zhang, J., Chen, D. L., 2000. Scanning electron microscope study of the ore-bearing REE in Xinhua phosphorite, Zhijin, Guizhou. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 20(3): 59 - 64 (in Chinese with English abstract).

Zheng, S. F., Wang, Y. G., 1984. The petrology of Meishucun age phosphorites in the Yangzi, Guizhou Province. In: Wang, Y. G., et al. eds., The Upper Precambrian and Sinian-Cambrian boundary in Guizhou. The People's Publishing House of Guizhou, Guiyang, 135 - 146 (in Chinese).

附中文参考文献

陈江峰,1989. 皖南浅变质岩和沉积岩的汝同位素组成及沉积物物源区. 科学通报,34(20):1572 - 1574.

东野脉兴,2001. 扬子地块陡山沱期与梅树村期磷矿区域成矿规律. 化工矿产地质,23(4):193 - 209.

杜远生,朱杰,顾松竹,2006. 北祁连肃南一带奥陶纪硅质岩沉积地球化学特征及其多岛洋构造意义. 地球科学 ——中国地质大学学报,31(1):101 - 109.

李献华,1996. 扬子南缘沉积岩的 Nd 同位素演化及其大地构造意义. 岩石学报,12(3):359 - 369.

刘家仁,1999. 试谈织金磷矿的综合利用问题. 贵州地质,16(3):253 - 258.

罗惠麟,蒋志文,唐良栋,1994. 中国下寒武统建阶层型剖面. 昆明:云南科技出版社.

罗惠麟,蒋志文,武希彻,等,1991. 云南晋宁梅树村剖面前寒武系 —寒武系界线的深入研究. 地质学报,85(4):367 - 375.

钱逸,1977. 华中西南区早寒武世梅树村阶的软舌螺纲及其他化石. 古生物学报,16(2):29 - 34.

钱逸,尹恭正,1984. 贵州早寒武世早期小壳动物化石的研究. 地层古生物论集,13:64 - 68.

全国地层委员会秘书处,1998. 中国地质年代表(推荐方案). 地层学杂志,22(4):299 - 303.

施春华,胡瑞忠,王国芝,2006. 贵州织金磷矿岩元素地球化学特征. 矿物学报,26(2):169 - 174.

王银喜,杨杰东,陶仙聪,等,1988. 化石、矿物和岩石样品的 Sm-Nd 同位素实验方法研究及其应用. 南京大学学报(自然科学版),24(3):297 - 308.

吴祥和,韩至钧,蔡继锋,等,1999. 贵州磷块岩. 北京:地质出版社.

邢裕盛,尹崇玉,高林志,1999. 震旦系的范畴、时限及内部划分. 现代地质,13(2):202 - 204.

薛啸峰,1984. 中国云南晋宁梅树村震旦系 - 寒武系界线层型剖面. 昆明:云南人民出版社.

杨杰东,孙卫国,王银喜,等,1992. 云南晋宁梅树村剖面前寒武系 - 寒武系界线化石 Sm-Nd 同位素年龄测定. 中国科学(B),25(3):322 - 327.

杨卫东,肖金凯,于炳松,等,1997. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续开发战略. 北京:地质出版社.

张杰,陈代良,2000. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究. 矿物岩石,20(3):59 - 64.

郑淑芬,王砚耕,1984. 贵州扬子区梅树村期磷块岩岩石学. 见:王砚耕,等,贵州上前寒武系及寒武系界线. 贵阳:贵阳人民出版社,135 - 146.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net