

文章编号: 1000-4734(2019)04-0403-09

贵州织金磷块岩型稀土矿与热液作用： 流体包裹体证据

刘喜强^{1,2}, 张辉^{1*}, 唐勇¹, 刘云龙³

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 贵州财经大学 管科学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 对织金磷-稀土矿果化矿段中摩天冲、戈仲伍矿段中磷肥厂磷块岩进行岩相学研究, 对磷块岩中石英、白云石矿物流体包裹体进行冷热台显微测温研究, 结果表明, 磷肥厂硅质磷块岩中胶磷矿主要以碎屑磷灰石形式存在, 粒径 50~200 μm, 以硅质胶结和白云石胶结为主, 石英、白云石捕获流体包裹体均一温度分布于 87.5~127.8 °C, 盐度变化于 12.31%~20.61%, 计算的流体压力为 5.54~8.02 MPa; 而摩天冲白云质磷块岩中胶磷矿主要是以碎屑磷灰石形式存在, 粒径变化于 50~300 μm 范围, 以白云石胶结为主; 白云石捕获的流体包裹体均一温度变化于 99.8~184.3 °C 范围, 盐度变化于 12.31~20.61 wt%, 计算的流体压力变化于 13.7~22.6 MPa。碎屑磷灰石胶结物以及流体均一温度和盐度上存在显著的差异, 指示果化矿段中摩天冲白云质磷块岩所揭示的热液体系很可能是热卤水与正常海水混合所致, 而晚期不含 NaCl 的硅质热液对早期形成的白云质磷块岩的交代对戈仲伍矿段中磷肥厂硅质磷块岩有着重要的影响。

关键词: 均一温度, 盐度, 流体包裹体, 矿床成因, 织金磷块岩

中图分类号: P579; P618.7

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.051

作者简介: 刘喜强, 男, 1988 年生, 在读博士研究生, 实验地球化学研究. E-mail: liuxiqiang@mail.gyig.ac.cn

Effect of hydrothermal process on the Zhijin phosphorite-type REE deposit in Guizhou Province: evidence from fluid inclusions

LIU Xi-qiang^{1,2}, ZHANG Hui^{1*}, TANG Yong¹, LIU Yun-long³

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Management Science, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China)

Abstract: The study of petrography of phosphorites and microthermometry of fluid inclusions in quartz and dolomite of phosphorites from the Motianchong orebody of the Guohua Oreblock and Linfeichang orebody of the Gezhongwu Oreblock in the Zhijin phosphorite-type REE deposit have been carried out in this paper. The results show that the collophanite of siliceous phosphorites in the Linfeichang orebody is distributed mainly in form of clastic apatite particles with their sizes varying from 50 to 200 μm. The apatite particles are mainly cemented by siliceous and dolomitic matrixes. The fluid inclusion hosted in quartz and dolomite have homogenization temperatures in a range of 87.5-127.8 °C, salinities varying from 0.88 to 3.9 wt% NaCl, and calculated pressures of 5.54~8.02 MPa. The collophanite of dolomitic phosphorites in the Motianchong orebody is also mainly distributed in form of clastic apatite particles with their sizes changing from 50 to 300 μm. The phosphorite is dominantly cemented by dolomite. The fluid inclusions in dolomite have homogenization temperatures varying from 99.8 to 184.3 °C, salinities varying from 12.31 to 20.61 wt% NaCl,

收稿日期: 2018-09-01

基金项目: 贵州省国土资源厅重大基础性、公益性地质项目(编号: 2016-09-1)

* 通讯作者, E-mail: zhanghui@mail.gyig.ac.cn

and the calculated pressures varying from 13.7 to 22.6 MPa. The significant differences between the homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions and the cement components of the clastic apatites of phosphorites in the Motianchong orebody of the Guohua Oreblock and those of phosphorites in the Linfeichang orebody of the Gezhongwu Oreblock indicate that the hydrothermal system unravelled by the Motianchong dolomitic phosphorite could be resulted from the mixing of hot brine with normal seawater. However, the dolomitic phosphorite, which was formed in the early stage, in the Linfeichang orebody of the Gezhongwu Oreblock was significantly influenced by the NaCl-depleted but SiO₂-enriched low temperature hydrothermal fluid in the late stage.

Keywords: homogenization temperature, salinity, fluid inclusions, ore genesis, the Zhijin phosphorite

贵州磷矿资源丰富, 蕴藏于晚震旦纪陡山沱组与早寒武世(下寒武统)梅树村组的典型海相沉积磷块岩中。已有研究表明, 新元古代末至早寒武世, 全球处于罗迪尼亚(Rodinia)超大陆裂解时期。早寒武世初期, 黑色岩系代表全球性海进脉动时形成的缺氧事件^[1-4], 这一事件波及到贵州, 形成黑色岩系底部磷块岩。在已发现的磷块岩中, 1/3 以上与 Mg、Ni、Mo、V、U、REE 等十几种有益金属元素伴生或共生^[5]。

扬子地块是我国沉积磷矿重要分布区, 存在晚震旦世陡山沱期与早寒武世梅树村期两大成磷期, 主要分布于云南、贵州、湖南、湖北、四川 5 省。磷质来源有陆源磷酸盐^[6]、火成岩^[7]、海底火山(或热泉)供磷-生物聚磷^[8]、上升洋流^[2,9-10]的观点。织金含稀土磷矿或称之为磷块岩型稀土矿床, 地处黔西南, 大地构造位置处于扬子地块西缘^[13], 是典型的海相沉积磷酸盐, P、REE 成矿作用发生于沉积/成岩作用阶段^[14]。磷块岩中 97% 稀土以类质同像存在于胶磷矿中, 稀土含量与磷含量也显示出明显的正相关关系^[6,15-16]。而织金地区磷块岩中伴生的稀土氧化物(REE₂O₃)资源量 350 万吨, 其中 Y₂O₃ 占稀土总量的 35.33%^[17]。因此, 研究磷块岩的成因对于稀土资源的开发利用, 具有深远的意义。产于下寒武统戈仲伍组的织金磷块岩, 磷主要以胶磷矿形式存在, 成分上为氟磷灰石, 产出形态多种多样^[4,6]。织金新华磷矿成矿机制主要有生物成因^[11]、化学成因、生物-化学成因^[12]等观点。不同类型的磷酸盐组分(碎屑磷灰石、无定形磷酸盐组分、生物屑磷灰石和球粒状磷酸盐)^[14]具有不同的成因过程, 而相似类型的岩石组合, 不同矿物(主要是磷酸盐组分、碳酸盐组分和硅质组分)相对含量变化, 反映了不同的沉积成岩环境。

虽然前人对磷矿的研究很多, 主要集中在地层学和地球化学方面的研究^[6,18-34], 对于成矿物理化学条件的研究相对较少。尽管部分学者提出贵州磷块岩的形成与热液相关的观点^[2,5,7,35-40], 但是缺乏直接的流体包裹体显微测温证据。流体包裹体显微测温及流体组成研究一直与成矿作用紧密相关的, 是人们确定和推算成矿流体的性质和来源的可靠途径之一, 且流体包裹体可以为成矿流体演化过程提供直接的温度、压力及组成信息证据^[41]。故而为了深化对矿区矿床成因的认识, 本文开展织金新华磷矿野外地质考察, 系统采集果化矿段摩天冲矿坑、戈仲伍矿段磷肥厂剖面中代表性的岩石样品, 通过对磷块岩矿物和化学组成的研究, 并选取摩天冲矿段和戈仲伍矿段中样品进行显微镜下流体包裹体岩相学观察、鉴定和冷热台显微测温工作, 探讨织金磷块岩形成的物理、化学条件及其磷、稀土矿床的成因。

1 矿区地质特征

贵州织金磷块岩型稀土矿床位于织金县城东 14 km 处, 坐标为 N26°40'24", E105°51'30", 矿体岩层平缓, 倾斜度 10°~15°, 沿北东-南西方向延伸 20 km, 宽 0.4~4.0 km, 面积 32 km²^[14]。该稀土矿床产于早寒武世梅树村期底部含磷岩系中(图 1), 位于牛蹄塘组黑色页岩和灯影组白云岩构成的古喀斯特侵蚀面之间^[4], 地处“黔中隆起”的西南端, 属扬子地块西缘。区内构造发育, 主要为北东-南西走向的新华背斜和一系列正断层, 局部有小构造发育^[9,38,42]。

磷、稀土矿是区内重要矿产之一, 其中新华磷矿矿床规模已达到超大型, 打麻厂磷矿详查区矿床规模已达大型。区域上磷、稀土矿产主要分布于果化-戈仲伍背斜、打麻厂背斜核部, 并严格受地层控制。区内地层由老到新依次为: 震旦系上统灯影组, 出露巨厚细晶白云岩; 寒武系下统戈仲伍组, 主要产出含磷白云岩和白云质磷块岩互层, 层厚大小不一, 薄层可达数毫米到几十厘米, 是主要的含矿层; 寒武系下统牛蹄塘组主要发育炭质页岩; 而上覆明心寺组, 出露粉砂岩和泥岩。

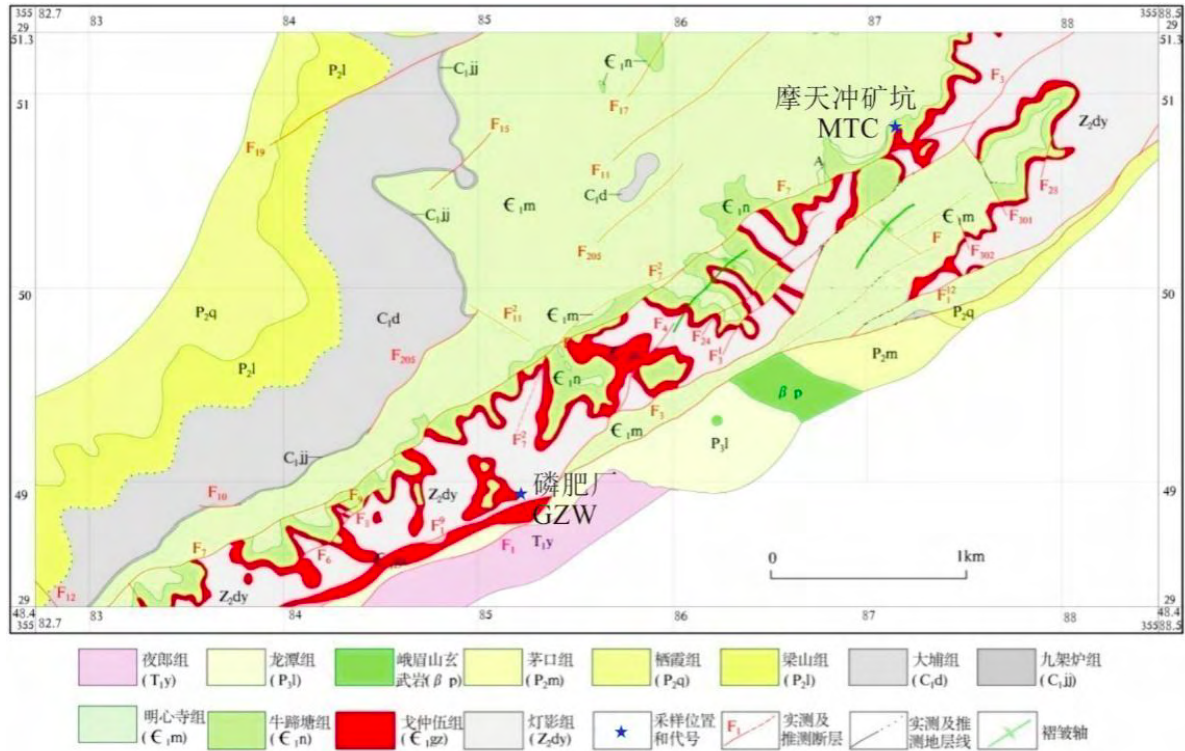


图 1 贵州织金磷、稀土矿床矿区地质图^[17]

Fig. 1. Geological map for the Zhijin phosphorite-type REE deposit in Zhijin County, Guizhou Province, China.

由南西至北东, 织金磷块岩型稀土矿床可划分为高山矿段、戈仲伍矿段、果化矿段和大嘎矿段。各矿段具有相似的岩石类型及岩性组合, 仅在矿层厚度和岩性组合比例上存在一定的差异。本次开展了戈仲伍矿段中磷肥厂矿区、果化矿段中摩天冲矿区的野外地质及系统取样。以织金戈仲伍矿段磷肥厂剖面为例(图 2), 底部的震旦系灯影组主要发育有灰白色薄-中层白云岩, 块状构造, 细晶结构; 戈仲伍组下部为条带状磷块岩, 深灰色白云质磷块岩与浅灰色含磷白云岩互层, 层厚大小不一, 最薄可达 2 mm, 最厚可至 30 cm; 中部主要是深灰色白云质磷块岩和浅色含磷白云岩互层, 风化明显, 条带状构造或纹层构造(图 3b,d); 戈仲伍组上部发育有硅质磷块岩与白云质磷块岩层互层(图 3a); 顶部为风化层, 深灰色白云质磷块岩为主, 植物根系发育; 而寒武系牛蹄塘组则主要是黑色页岩, 平行层理; 上覆明心寺组主要发育灰色泥岩, 风化严重。

2 样品采集、处理及分析方法

16 件代表性样品采自织金果化矿段摩天冲矿坑、戈仲伍矿段磷肥厂剖面, 其中摩天冲矿坑 10 件, 编号为 MTC-1 到 MTC-10, 磷肥厂剖面 6 件(选择图 2 剖面柱状图中层号为 7 中样品), 编号为 GZW-1 至 GZW-6。所有样品在制作光薄片和包裹体薄片之前进行清洗, 并低温烘干。

普通光薄片在偏光显微镜下进行岩相学工作, 而包裹体薄片在显微镜下观察、确定石英等矿物中捕获的流体包裹体形态、类型、大小, 圈出合适的流体包裹体并在偏光显微镜下拍照。包裹体片卸载

后(用酒精浸泡并清洗干净),流体包裹体的显微测温工作在昆明理工大学矿产资源预测评价工程实验室流体包裹体室完成,冷热台为 Linkam THMSG 600 型,测量温度范围为-180~600,升温 and 冷冻数据精度分别为 ± 2 和 ± 0.1 。

流体包裹体显微测温包括冰点温度和均一温度测量,冷冻过程主要利用液氮对冷热台降温,降温到-90 时,包裹体冷冻,之后缓慢升温,观察冰点温度,接近冰点温度时升温速度不高于 1 /min^[43];而进行均一温度测定时,升温速率控制在 10 /min,当气泡接近消失时(所测包裹体均为气液两相盐水包裹体),升温速率不高于 1 /min,在升温或冷冻过程中,不断观察包裹体气、液、固相的变化,以便准确记录相变点^[44]。

3 矿石岩相学特征和流体包裹体显微测温研究

3.1 岩相学特征

织金磷块岩主要以含磷白云岩、白云质磷块岩、硅质磷块岩为主。不同岩石类型中磷灰石含量存在有较大的差异,其中含磷白云岩(图 3b 中浅色条带)含量变化于 $10\% \sim 40\%$ 之间,硅质磷块岩(分布于剖面的中上部深色条带,见图 3a,c)中磷灰石含量变化于 $40\% \sim 60\%$ 之间,而白云质磷块岩(图 3b 中深色条带)中磷灰石含量 $> 60\%$ 以上。脉石矿物主要是白云石和石英,呈胶结物的形式存在于矿石中。白云质磷块岩和含磷白云岩以碎屑结构为主,前人^[12,14,34]对这种碎屑磷灰石进行了详细的描述,认为其是沉积水体内部自生的,不同于陆源碎屑沉积,应属于内碎屑,胶结物主要是白云石,而硅质磷块岩中的胶结物则主要是白云石和硅质为主(微晶石英颗粒^[38]),呈胶结物支撑结构。

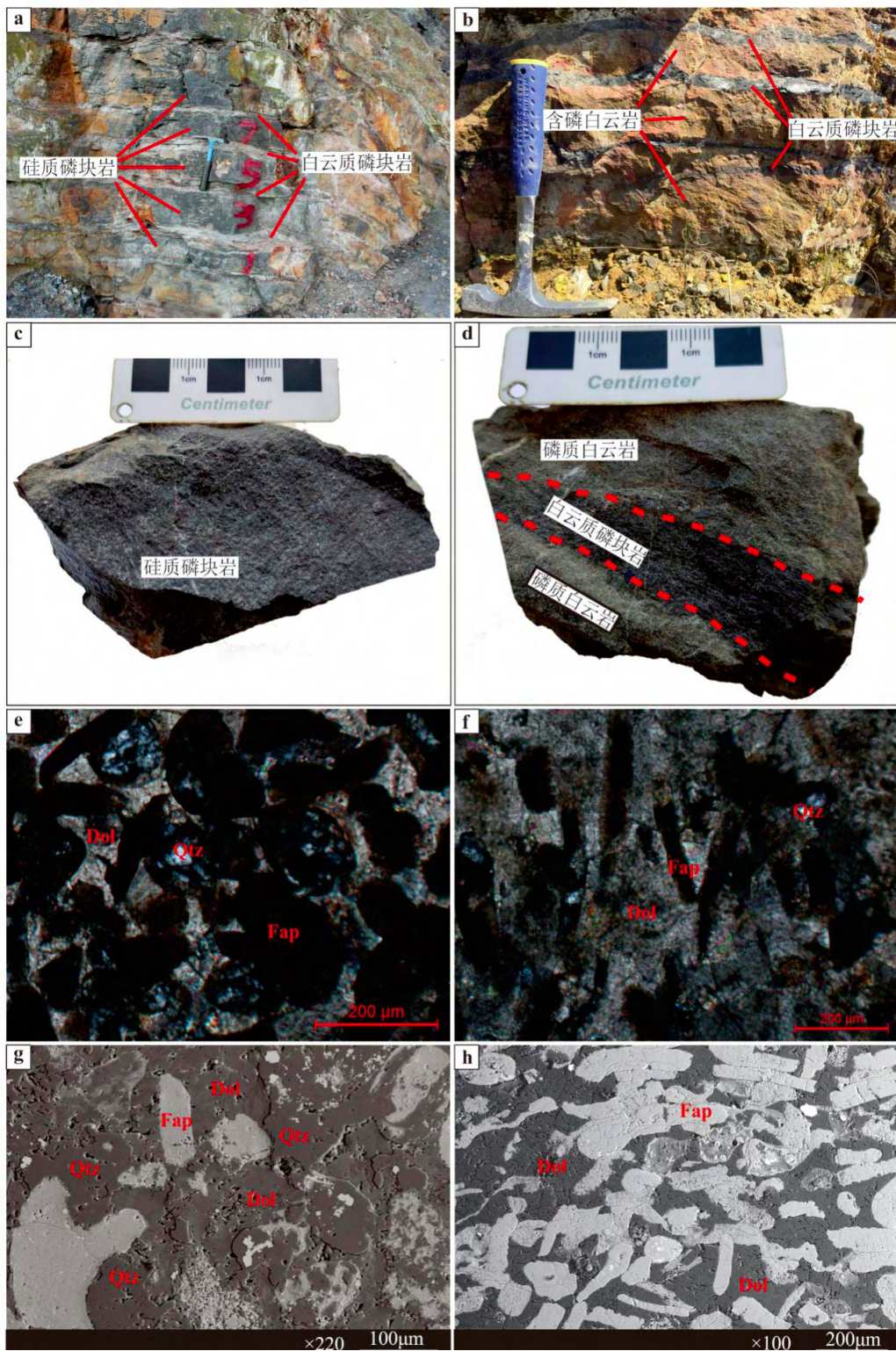
镜下观察发现,磷肥厂硅质磷块岩中磷灰石主要以碎屑磷灰石形式存在,碎屑粒度大小变化

于 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ (图 3e),以椭圆形-圆形、长条形为主,含量 $40\% \sim 60\%$ 。在偏光显微镜下碎屑磷灰石呈棕红色、黑棕色,胶结物以硅质胶结(微晶石英颗粒)和白云石胶结为主,硅质胶结物在正交偏光下呈灰白色(干涉色为一级灰白),占胶结物的 $65\% \sim 90\%$,填充于磷灰石之间,未发现自形石英颗粒,而白云石呈黄白色(干涉色为高级白),占胶结物含量的 $10\% \sim 35\%$ 。磷肥厂剖面下部深灰色白云质磷块岩中磷灰石的含量变化于 $60\% \sim 80\%$ 之间,白云石胶结物占胶结物含量的 90% 以上,硅质胶结很少($< 10\%$)。而摩天冲白云质磷块岩中磷灰石也主要以碎屑磷灰石形式存在(图 3f),碎屑粒度大小变

地层系统		层号	分层厚度	岩柱	岩性
系	组				
寒武系	明心寺组	11	5m		灰色泥岩
		10	14m		风化黑色页岩
	戈仲伍组	9	0.5m		黑色页岩
		8	2.7m		白云质磷块岩
		7	1.2m		硅质磷块岩与白云质磷块岩互层
		6	1m		风化层白云质磷块岩
		5	6.2m		深灰色白云质磷块岩和浅灰色含磷白云岩互层
		4	2m		浅灰色含磷白云岩
		3	1.9m		深灰色白云质磷块岩和含磷白云岩互层(条带较宽)
		2	1.1m		深灰色白云质磷块岩与含磷白云岩互层(条带较细)
		1	3.7m		灰白色白云岩
震旦系	灯影组				

图 2 织金磷块岩戈仲伍矿段磷肥厂剖面岩性柱状图

Fig. 2. The stratigraphic column for the Linfeichang Profile in the Gezhongwu Oreblock of the Zhijin phosphorite-type REE deposit.



(a) 磷肥厂剖面硅质磷块岩与白云质磷块岩的条带状构造 (图中数字仅代表野外采样位置); (b) 磷肥厂剖面白云质磷块岩的条带状构造; (c) 磷肥厂硅质磷块岩的块状构造; (d) 摩天冲白云质磷块岩的条带状构造; (e) 磷肥厂硅质磷块岩正交偏光照片; (f) 摩天冲白云质磷块岩正交偏光照片; (g) 戈仲伍剖面硅质磷块岩背散射照片, 深灰色称度突起的为石英, 平坦的为白云石; (h) 摩天冲矿坑白云质磷块岩照片
Fap-氟磷灰石; Qtz-石英; Dol-白云石.

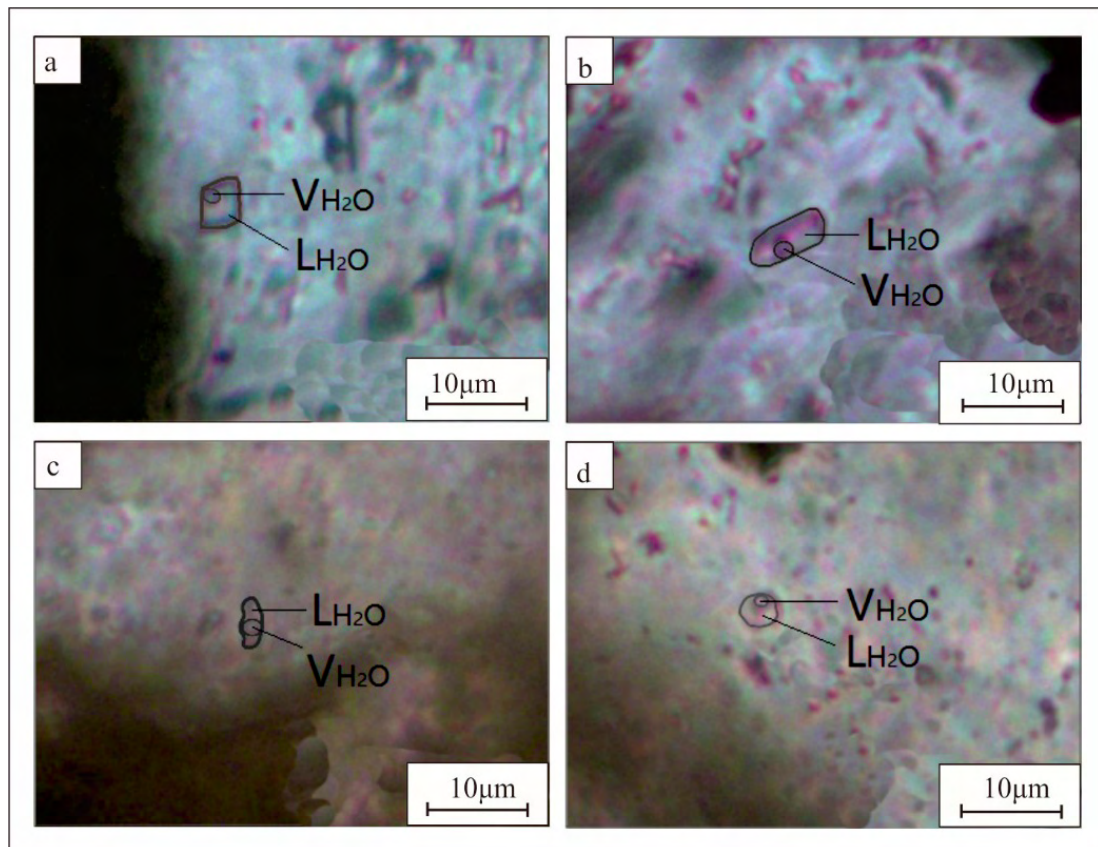
图 3 织金磷肥厂和摩天冲野外剖面和室内磷块岩岩相学特征

Fig. 3. Petrographic characteristics of phosphorites from the Linfeichang and Motianchong profiles in the Zhijin phosphorite-type REE deposit.

化于 50 ~ 300 μm 之间,磨圆度一般,多呈条形、椭圆-圆形,形态各异,含量 > 60%。偏光显微镜下呈黑棕色,胶结物以白云石胶结为主(正交偏光下呈黄白色),占胶结物的 90%以上,硅质胶结较少(< 10%),与磷肥厂剖面下部深色白云质磷块岩矿物含量比例相似,通过对摩天冲矿区 ZK1802、ZK2507、ZK2601、ZK2604 等钻孔岩芯研究发现,在摩天冲矿区戈仲伍组上部,均发现有较多硅质发育。

3.2 流体包裹体显微测温结果

岩相学观察显示,来自胶结物-白云石和石英中流体包裹体相对较小,直径分布于 3 ~ 9 μm 之间,最大为 8.9 μm × 3.5 μm ,形态基本为规则的方形或椭圆形,其中摩天冲矿段中部分白云石中流体包裹体形状不规则。从室温下的气相百分数及相态特征可知,白云石和石英捕获的流体包裹体类型较为简单,为气液两相,气相占 15% ~ 40%,基本上都是孤立状产出,为原生流体包裹体(图 4)。



(a) 磷肥厂剖面 (GZW-5-2); (b) 磷肥厂剖面 (GZW-5-4); (c) 摩天冲矿坑 (MTC-3-1); (d) 摩天冲矿坑 (MTC-4-1)

LH₂O-液相; VH₂O-气相

图 4 织金磷块岩中石英、白云石捕获的流体包裹体显微照片

Fig. 4. Micrographs for fluid inclusions in quartz and dolomite from the Zhijin phosphorite-type REE deposit.

由于流体包裹体数量少、体积较小,并具有碳酸盐的重影,给此类流体包裹体的观察和显微测温工作造成很大的困难。本次利用 Linkam THMSG 600 型冷热台我们获得有限的显微测温数据,测温结果见表 1。新华戈仲伍矿段磷肥厂剖面矿石样品中石英捕获的 4 个流体包裹体均一温度分布于 87.5 ~ 107.8 $^{\circ}\text{C}$ 范围,白云石捕获的 1 个流体包裹体均一温度为 127.8 $^{\circ}\text{C}$;而摩天冲矿坑矿石样品中白云石捕获的 4 个流体包裹体均一温度变化于 99.8 ~ 184.3 $^{\circ}\text{C}$ 较大范围。通常含 CO₂ 流体包裹体的完全均一温度都高于 200 $^{\circ}\text{C}$ [41],本次获得磷肥厂矿区和摩天冲矿坑的矿石样品捕获的流体包裹体的均一温度范围均小于 200 $^{\circ}\text{C}$,推测所研究的流体包裹体不含或含有少量的 CO₂,因此,所代表的流体为 NaCl-H₂O 体系。

基于盐度经验公式^[45]:

$$S = 0 + 1.78t_m - 0.0442t_m^2 + 0.000557t_m^3 \quad (1)$$

捕获的流体压力的经验公式^[46]:

$$p_1 = p_0 \times t_1 / t_0 \quad (2)$$

其中: p_0 为初始压力, p_1 为流体压力, t_1 和 t_m 是包裹体实测均一温度, t_0 为初始温度, S 为盐度。利用 $p_0 = 219 + 2620S$, $t_0 = 374 + 920S$ 关系式可获得 p_0 和 t_0 值。

表1 织金磷块岩胶结物捕获的流体包裹体显微测温结果

Table 1. Microthermometric measurements of fluid inclusions in quartz and dolomite of the phosphorite in the Zhijin deposit

样号	包裹体编号	寄主矿物	包体类型	大小/ μm	形状	均一温度/	冰点温度/	包体产状
Gzw-5	1	石英	气液	4.8	正方	87.5	-0.5	孤立
Gzw-5	2	石英	气液	4.5	正方	102.3	-2.2	孤立
Gzw-5	3	白云石	气液	4.3	梯形	127.6		孤立
Gzw-5	4	石英	气液	8.9	长方	97.8		孤立
Gzw-3	1	石英	气液	4.3	椭圆	107.8		孤立
Mtc-4	1	白云石	气液	4.5	椭圆	123.0	-9.3	孤立
tc-3	1	白云石	气液	4.6	不规则	168.0	-18.9	孤立
Mtc-3	2	白云石	气液	3.7	椭圆	99.8		孤立
Mtc-3	3	白云石	气液	3.8	椭圆	184.3		孤立

本次获得戈仲伍矿段磷肥厂硅质磷块岩中白云石和石英捕获的流体包裹体的盐度变化于 0.88% ~ 3.9%, 计算的捕获流体压力为 5.54 ~ 8.02 MPa; 而果化矿段摩天冲白云质磷块岩中白云石捕获的流体包裹体的盐度变化于 12.31% ~ 20.61%, 计算的捕获流体压力变化于 13.7 ~ 22.6 MPa 范围。上述结果指示戈仲伍矿段磷肥厂硅质磷块岩所揭示的热液体系是热卤水, 而摩天冲矿区白云质磷块岩所揭示的热液体系可能是不含 NaCl 的热液。

4 讨论

张杰等^[32]研究发现, 织金磷矿床稀土元素北美页岩标准化模式表现为水平状、帽状, Ce 负异常明显, 与典型的海相热水沉积物稀土配分模式相似。郭海燕等^[37]对织金戈仲伍组 24 件矿石样品的研究表明, Fe/Ti 值平均为 32.83, 有 16 件样品在热水沉积区内, Al/(Al+Fe+Mn) 比值平均为 0.34, 同样有 16 件样品在热水沉积区内, (Fe+Mn)/Ti 值平均为 36.32, 有 15 件样品在热水沉积区内, 而上覆牛蹄塘组和下部灯影组样品中以上比值则无一落在热水沉积区内; As 和 Sb 富集情况与 U-Th 关系分析得出同样的结果; 且碳-氧同位素也表明了有热水沉积的参与^[37]。织金磷块岩大多具不明显的 Eu 正异常, δEu 介于 0.98 ~ 2.40, 指示在磷块岩的成岩过程中可能有较高温 (> 200 °C) 强还原热液的加入^[7]。施春华^[2]研究揭示了磷矿的形成与 Rodinia 超大陆裂解的关系, 结果说明 Rodinia 超大陆裂解为磷矿的形成提供了热液源和幔源的成矿物质。多方结果证明, 织金地区存在许多成岩成矿作用是由热液作用所导致的。

流体包裹体是成矿热液演化过程中最直观的证据, 本文由流体包裹体显微测温结果表明, 织金果化矿段摩天冲白云质磷块岩中白云石捕获的流体包裹体以显著高的均一温度、盐度和捕获流体压力而区别于戈仲伍矿段磷肥厂硅质磷块岩中白云石、石英中捕获的流体包裹体, 表明二者在形成条件上的差异。众所周知, 现代大洋的平均盐度为 3.5%; 果化矿段摩天冲白云质磷块岩所捕获的流体包裹体温度变化于 99.8 ~ 184.3 °C, 盐度变化于 12.31% ~ 20.61%, 很可能指示其热液体系是热卤水与正常海水混合所致。而戈仲伍矿段磷肥厂硅质磷块岩中白云石所捕获的流体包裹体均一温度落在形成摩天冲磷块岩的热水温度范围之内; 对比磷肥厂剖面下部深灰色白云质磷块岩和摩天冲白云质磷块岩矿物组合不难发现, 磷灰石相对含量较为一致 (磷灰石含量 > 60%, 白云石胶结物占胶结物的 90% 的以上, 硅

质胶结则 < 10%)，尽管前者缺乏捕获流体的盐度数据，推测与摩天冲白云质磷块岩成因相似，由热卤水与正常海水混合所致。

贵州寒武系底部形成的黑色层状硅质岩，岩石展布广，层位稳定，厚度较大^[38]。织金戈仲伍矿段磷肥厂矿区内硅质胶结典型发育，野外剖面中（图 3a）可以看出在戈仲伍组的上部发育有明显的硅质磷块岩，而下部硅质含量很少或不含，对摩天冲矿区几个钻孔的研究中也发现矿区内上部含有较多的硅质，与磷肥厂剖面上部具有相似的矿物组合类型。已有的研究表明，贵州磷块岩中普遍发育硅化现象^[47-48]，被认为是富 SiO₂ 的热液对原岩交代的结果^[49]。通常这种热液交代作用会优先交代碳酸盐组分，而后交代磷酸盐组分，硅化作用会使得磷块岩中磷的含量降低^[47,52]。从矿区硅质磷块岩和白云质磷块岩的镜下鉴定结果显示，白云质磷块岩中磷灰石的含量大多在 60% 以上，局部可达到 80%，而硅质磷块岩中磷灰石的含量降低为 40%~60%，说明硅质流体交代了部分白云质磷块岩。由于硅质磷块岩仅发育于矿层上部，在沉积序列上晚于下部白云质磷块岩和含磷白云岩，表明这种硅化作用是后期改造的结果。针对硅质流体的来源，张位华^[50]根据华南寒武系底部硅质岩的 δ¹⁸O 温度计，计算硅质岩的形成温度为 162.5 °C，证明硅质岩是热水（热泉）作用带来的硅，由早寒武世上升洋流带入该区内因遇冷水作用导致溶解度降低而沉积下来。吴朝东等^[51]认为在震旦-寒武纪交替时期存在大规模的火山活动和热液作用，这为硅质热液来源提供了必要的条件。从流体包裹体显微测温结果表明，织金戈仲伍矿段磷肥厂硅质磷块岩所揭示的热液温度变化于 87.5~107.8 °C，盐度变化于 0.88%~3.9% 之间，表明晚期不含 NaCl 的硅质热液对早期形成的白云质磷块岩的交代对硅质磷块岩的形成有着重要的影响。

5 结 论

1) 流体包裹体显微测温结果显示，戈仲伍矿段硅质磷块岩流体包裹体温度变化于 87.5~127.8 °C 范围、盐度变化于 0.88%~3.9% 的热水体系，而果化矿段白云质磷块岩所揭示的热液体系温度变化于 99.8~184.3 °C、盐度变化于 12.31%~20.61% 的热水体系；

2) 果化矿段白云质磷块岩所揭示的热液为热卤水与正常海水混合有关，而不含 NaCl 的硅质热液对早期形成的白云质磷块岩的交代对织金戈仲伍矿段磷肥厂硅质磷块岩形成有着重要的影响。

参 考 文 献：

- [1] 陆松年, 李怀坤, 于海峰. 地质事件、序列和事件群[J]. 地质论评, 2001, 47(5): 521-526.
- [2] 施春华. 磷矿的形成与 Rodinia 超大陆裂解、生物爆发的关系-以贵州瓮安、开阳、织金磷矿床为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所(博士论文), 2005.
- [3] 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 等. 黔东前寒武纪-寒武纪转换时期微量元素地球化学特征研究[J]. 地质学报, 2007, 81(10): 1391-1397.
- [4] 张杰, 孙传敏, 杨国峰, 等. 贵州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 2008, 29(2): 72-75.
- [5] 黄凯平, 郑懋荣. 贵州磷块岩型非常规铀资源找矿前景分析[J]. 贵州地质, 2012, 29(3): 179-182.
- [6] 吴祥和, 韩至钧, 蔡继锋, 等. 贵州磷块岩[M]. 北京: 地质出版社, 1999, 1-124.
- [7] 王敏, 孙晓明, 马名扬. 黔西新华大型磷矿磷块岩稀土元素地球化学及其成因意义[J]. 矿床地质, 2004, 23(4): 484-493.
- [8] 杨卫东, 肖金凯, 陈丰. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续发展战略[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [9] 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 贵州织金磷矿岩元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2006, 26(2): 169-174.
- [10] 密文天, 李德亮, 冯志强, 等. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩的地球化学特征[J]. 地质找矿论丛, 2013 (1): 101-105.
- [11] 东野脉兴. 扬子地块陡山沱期与梅树村期磷矿区域成矿规律[J]. 化工矿产地质, 2001, 23(4): 193-209.
- [12] 张杰, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究[J]. 矿物岩石, 2000, 20(3): 59-64.
- [13] 毛铁, 杨瑞东, 高军波, 等. 贵州织金寒武系磷矿沉积特征及灯影组古喀斯特面控矿特征研究[J]. 地质学报, 2015, 89(12): 2374-2388.
- [14] 刘世荣, 胡瑞忠, 周国富, 等. 织金新华磷矿碎屑磷灰石的矿物成分研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(3): 244-250.
- [15] 张杰, 孙传敏, 龚美菱, 等. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. 稀土, 2007, 28(1): 75-79.
- [16] 段凯波, 王登红, 熊先孝, 等. 贵州织金磷矿床中离子吸附型稀土的存在及初步定量[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 118-125.
- [17] 孟庆田, 兰安平, 叶春. 贵州省织金地区磷(稀土)矿整装勘查报告[R]. 贵州省地质矿产勘查开发局—〇四地质大队, 2014.
- [18] 钱逸, 尹恭正. 贵州早寒武世早期 小壳动物化石的研究[J]. 地层古生物论文集, 1984(2).

- [19] Grotzinger J P, Bowring S A, Saylor B Z, et al. Biostratigraphic and Geochronologic Constraints on Early Animal Evolution[J]. *Science*, 1995, 270(5236): 598-604.
- [20] Davidek K, Landing E, Bowring S A, et al. New uppermost Cambrian U-Pb date from Avalonian Wales, and age of the Cambrian-Ordovician boundary[J]. *Geological Magazine*, 1998, 135(3):303-309.
- [21] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 2001, 175(1): 29-48.
- [22] 杨瑞东, 陈孟莪, 赵元龙. 黔中寒武系底部生物化石新发现[J]. *自然科学进展*, 2002, 12(2): 208-211.
- [23] 杨瑞东, 毛家仁, 张位华, 等. 贵州早寒武世早期黑色页岩中生物化石保存及生态学研究[J]. *沉积学报*, 2004, 22(4): 664-671.
- [24] 杨瑞东, 朱立军, 王世杰, 等. 贵州寒武系底部碳同位素异常的地层学和生物学意义[J]. *地质学报*, 2005, 79(2): 157-164.
- [25] 杨瑞东, 朱立军, 高慧, 等. 贵州遵义松林寒武系底部热液喷口及与喷口相关生物群特征[J]. *地质论评*, 2005, 51(5): 481-492.
- [26] 杨瑞东, 毛铁, 陈吉艳, 等. 黔中寒武系底部磷块岩沉积特征[J]. *矿物学报*, 2017, 37(4): 448-455.
- [27] Yang R D, Qian Y, Zhang J, et al. Sponge spicules in phosphorites of the Early Cambrian Gezhongwu Formation, Zhijian, Guizhou[J]. *自然科学进展: 英文版*, 2004, 14(10): 896-902.
- [28] Feng H Z, Ling H F, Jiang S Y, et al. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and Ceanom excursions in the post-glacial Neoproterozoic and Early Cambrian interval in Guizhou, South China[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2004, 14(2): 188-192.
- [29] 高慧, 杨瑞东. 早寒武世早期贵州织金含磷岩系地球化学特征与成磷作用[J]. *地球与环境*, 2005, 33(1): 33-42.
- [30] Wang M, Sun X M, Ma M Y. Rare Earth Elements Compositions and Genesis of Xinhua Large-Scale Phosphorite Deposit in Western Guizhou, China[J]. *稀土学报(英文版)*, 2005, 23(3): 323-330.
- [31] Wang M, Sun X, Ma M. Rare Earth Elements Geochemistry and Genesis of Xinhua Large-size Phosphorite Deposit in Western Guizhou[J]. *Mineral Deposits*, 2004, 23(4): 484-493.
- [32] 聂文明, 马东升, 潘家永, 等. 黔中新元古代-早寒武世含磷岩系 $\delta^{13}\text{C}$ 变化及其古海洋意义[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2006, 42(3): 257-268.
- [33] Mao T, Yang R, Mao J, et al. Research on carbon and oxygen isotopes in phosphorus-bearing rock series of the Late Neoproterozoic-Early Cambrian Taozhong Formation in Qingzhen City, Guizhou Province, Southwest China[J]. *中国地球化学学报: 英文版*, 2014, 33(4): 439-449.
- [34] 刘洁, 温汉捷, 刘世荣, 等. 贵州织金磷块岩结构及其沉积环境[J]. *矿物学报*, 2016(2): 253-259.
- [35] 张杰, 张覃, 陈代良. 贵州织金新华含磷矿床地球化学及生物成矿基本特征[J]. *矿床地质*, 2002(s1): 930-933.
- [36] 杨剑, 易发成, 刘涛, 等. 黔北黑色岩系稀土元素地球化学特征及成因意义[J]. *地质科学*, 2005, 40(01): 85-95.
- [37] 郭海燕, 夏勇, 何珊, 等. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2017(6): 755-763.
- [38] 刘世荣. 织金新华磷矿成矿作用的微束分析研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所(博士论文), 2008.
- [39] 张位华, 姜立君, 高慧, 等. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(2): 174-178.
- [40] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999(1): 26-39.
- [41] 卢焕章. 流体包裹体[M]. 科学出版社, 2004.
- [42] Wen H, Carignan J, Zhang Y, et al. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary[J]. *Geology*, 2011, 39(8): 775-778.
- [43] 刘斌, 沈昆. 流体包裹体热力学[M]. 北京: 地质出版社, 1999.
- [44] 张绮玲, 章雨旭, 江少卿. 白云鄂博矿床的流体包裹体研究[J]. *矿产勘查*, 2010, 1(1): 50-59.
- [45] Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. *Econ. Geol.*, 1988, 83: 197-202.
- [46] 邵洁涟. 金矿找矿矿物学[M]. 中国地质大学出版社, 1988.
- [47] 刘魁梧, 陈其英, 韩安平. 磷块岩中的硅质组分和硅质岩[J]. *岩石学报*, 1990, 6(1): 46-57.
- [48] 刘魁梧, 陈其英, Kuiwu L, 等. 磷块岩的胶结作用[J]. *地质科学*, 1994(1): 62-70.
- [49] 陈多福, 陈先沛. 贵州瓷福磷矿中的硅化作用[J]. *沉积学报*, 1993, 11(2): 58-65
- [50] 张位华, 姜立君, 高慧, 等. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(2): 174-178.
- [51] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999(1): 26-39.
- [52] 何冰辉, 刘瀚, 段凯波, 等. 贵州地区磷块岩矿床研究进展[J]. *西部资源*, 2016(3): 25-30.