

张贵山, 邱红信, 温汉捷, 等. 攀西红格钒钛磁铁矿田富钴硫化物中钴的地球化学特征及其地质意义. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(6): 1740-1752. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20210027.

Zhang Guishan, Qiu Hongxin, Wen Hanjie, et al. Geochemical Characteristics and Geological Significance of Cobalt in Cobalt-Rich Sulfide of Hongge V-Ti Magnetite Ore Field, Panxi. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51(6): 1740-1752. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20210027.

## 攀西红格钒钛磁铁矿田富钴硫化物中钴的地球化学特征及其地质意义

张贵山<sup>1, 2</sup>, 邱红信<sup>1</sup>, 温汉捷<sup>1, 3</sup>, 彭仁<sup>1</sup>, 孟乾坤<sup>1</sup>

1. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710065

2. 自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室, 西安 710065

3. 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, 贵阳 550081

**摘要:**攀西红格钒钛磁铁矿田白草矿区发育富钴硫化物矿物, 关于其成因和形成环境方面的研究较为薄弱。本文采用矿物学、矿物化学、地球化学等方法对其进行系统研究。矿石中主要富钴硫化物为磁黄铁矿(Po)、黄铁矿(Py)、镍黄铁矿(Pn)、硫钴镍矿(Se)。磁黄铁矿 Co、Ni 平均质量分数分别为 0.21%、0.42%, Co/Ni 平均值为 1.10; 黄铁矿 Co、Ni 平均质量分数分别为 0.18%、0.29%, Co/Ni 平均值为 0.77; 镍黄铁矿 Co、Ni 平均质量分数分别为 2.67%、34.30%, Ni/Fe 平均值为 1.08、S/Fe 平均值为 1.91、M/S<sup>#</sup> 平均值为 1.13; 硫钴镍矿 Co、Ni 平均质量分数分别为 24.30%、22.90%, Co/Ni 平均值为 1.06。根据 Po-Py 矿物温度计, 白草矿区富钴硫化物结晶温度在 267~490 °C 之间, 表明其形成于中高温的条件。通过与地幔包体镍黄铁矿 S/Fe、M/S<sup>#</sup> 特征值的对比, 结合磁黄铁矿具有陨硫铁(Tr)同质多象晶体的特征, 认为白草矿区硫化物具有地幔源的特征, 说明成矿物质来源于地幔。白草矿区钴地球化学特征研究表明, 在硫化物熔体分离过程中, 钴迁移至单硫化物固溶体形成 Po-Py 固溶体, 再由 Po-Py 固溶体中迁移至 Pn、Se, 形成了 Se、Pn、Po-Py、Ccp(黄铜矿)中 Co 质量分数依次递减的现象。

**关键词:**富钴硫化物; 钴; 电子探针; 地球化学; 白草矿区; 红格钒钛磁铁矿田

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20210027

中图分类号:P571; P595

文献标志码:A

## Geochemical Characteristics and Geological Significance of Cobalt in Cobalt-Rich Sulfide of Hongge V-Ti Magnetite Ore Field, Panxi

Zhang Guishan<sup>1, 2</sup>, Qiu Hongxin<sup>1</sup>, Wen Hanjie<sup>1, 3</sup>, Peng Ren<sup>1</sup>, Meng Qiankun<sup>1</sup>

收稿日期:2021-01-24

作者简介:张贵山(1971—),男,副教授,博士,主要从事矿床地球化学方面的研究, E-mail: zygszh@chd.edu.cn

通信作者:温汉捷(1971—),男,研究员,博士,主要从事矿床地球化学方面的研究, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.an.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41073027);中央高校基本科研业务费专项资金(310827172003);陕西省自然科学基金项目(2019JM-161);财通矿山新兴关键矿产资源综合研究项目(030216190040)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41073027), the Projects of Foundamental Research Funds of the Central Universities (310827172003), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (2019-JM-161) and the Comprehensive Research Project on Emerging Key Mineral Resources of Caitong Mine (030216190040)

1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710065, China

2. Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits, Ministry of Natural Resources, Xi'an 710065, China

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

**Abstract:** Cobalt rich sulfide minerals are developed in Baicao mining area of Hongge ore field in Panxi. The research on their genesis and formation environment is relatively weak. In this paper, the mineralogy and mineral chemistry are used for a systematic study. The results show that the main cobalt-rich sulfides in the ore are pyrrhotite, pyrite, pentlandite, and siegenite. The average contents of Co and Ni in pyrrhotite are 0.21% and 0.42% respectively, and the average value of Co/Ni is 1.10; The average contents of Co and Ni in pyrite are 0.18% and 0.29% respectively, and the average value of Co/Ni is 0.77; The average contents of Co and Ni in pentlandite are 2.67% and 34.30% respectively, and the average value of Ni/Fe, S/Fe and  $M/S^\#$  are 1.08, 1.91 and 1.13 respectively; The average contents of Co and Ni in siegenite are 24.30% and 22.90% respectively, and the average value of Co/Ni is 1.06. According to the pyrrhotite-pyrite mineral thermometer, the crystallization temperature of the Baicao cobalt rich sulfide is about 267–490 °C, which indicates that it was formed at medium high temperature. Compared with the characteristic values of S/Fe and  $M/S^\#$  of the mantle xenolith pentlandite, the pyrrhotite has the characteristics of troilite (Tr) homomorphic polycrystal, which reflects that the ore-forming materials were derived from the mantle. The geochemical characteristics of cobalt in Baicao mining area show that in the process of sulfide melt separation, cobalt migrated to mono-sulfide solid solution to form Po–Py solid solution, and then migrated further to form Pn and Se solid solution, forming the phenomenon that the content of Co in Se, Pn, Po–Py and Ccp decreases gradually.

**Key words:** cobalt-rich sulfide; cobalt; EPMA; geochemistry; Baicao mining area; Hongge V–Ti magnetite ore field

## 0 引言

钴元素位于第 4 周期第 VIII 族,其地球化学性质与铁、镍十分相似。钴具有亲铁、亲硫双重性质,亲硫性更强。钴在自然界中有 3 种赋存形式:独立矿物,如辉钴矿、硫钴矿、硫钴镍矿、钴镍黄铁矿等;以类质同象形式进入与之相似离子形成的矿物晶格中,如镍黄铁矿中钴可以替代镍等;以矿物微粒形式包裹于主矿物中,如磁黄铁矿中的细小钴镍黄铁矿熔离体。钴的丰度由地壳向地核迅速递增, Ni/Co 值也向地核明显增大,说明钴向地核聚集的倾向低于镍,因此钴的地球化学特征可用于地幔岩浆成因、矿床成因等成岩成矿机制的判别<sup>[1]</sup>。

攀西地区位于四川省西南部,是我国最大的岩浆型钒钛磁铁矿集中区<sup>[2–3]</sup>,同时也发育一系列中小型的铜镍硫化物矿床<sup>[4–6]</sup>,有关攀西钒钛磁铁矿床和铜镍硫化物矿床成因机制等一直是矿床学家关

注的热点<sup>[7–12]</sup>。除上述矿床类型之外,攀西钒钛磁铁矿床中还存在大量富钴硫化物矿,关于富钴硫化物中钴的相关研究还比较薄弱。因此,本文选择钒钛磁铁矿床中富钴硫化物作为研究对象,通过对钴地球化学组成与性质的研究,探讨富钴硫化物的成矿温度、成矿物质来源和成矿环境,为该地区富钴硫化物成因与钴矿勘查提供理论支持。

作者在攀西红格钒钛磁铁矿田白草矿区的野外调研时发现,钒钛磁铁矿床内发育熔离型、热液型和接触交代型富钴硫化物矿化作用,富钴硫化物矿中钴的含量均达到综合利用品位或独立矿床品位。因此,本文在野外调研的基础上,利用电子探针的测试手段,对白草矿区富钴硫化物矿中的钴展开矿物学、矿物化学及地球化学特征的研究,探究攀西地区钒钛磁铁矿床中富钴硫化物的形成机制,以期为该地区富钴硫化物研究提供一定的借鉴。

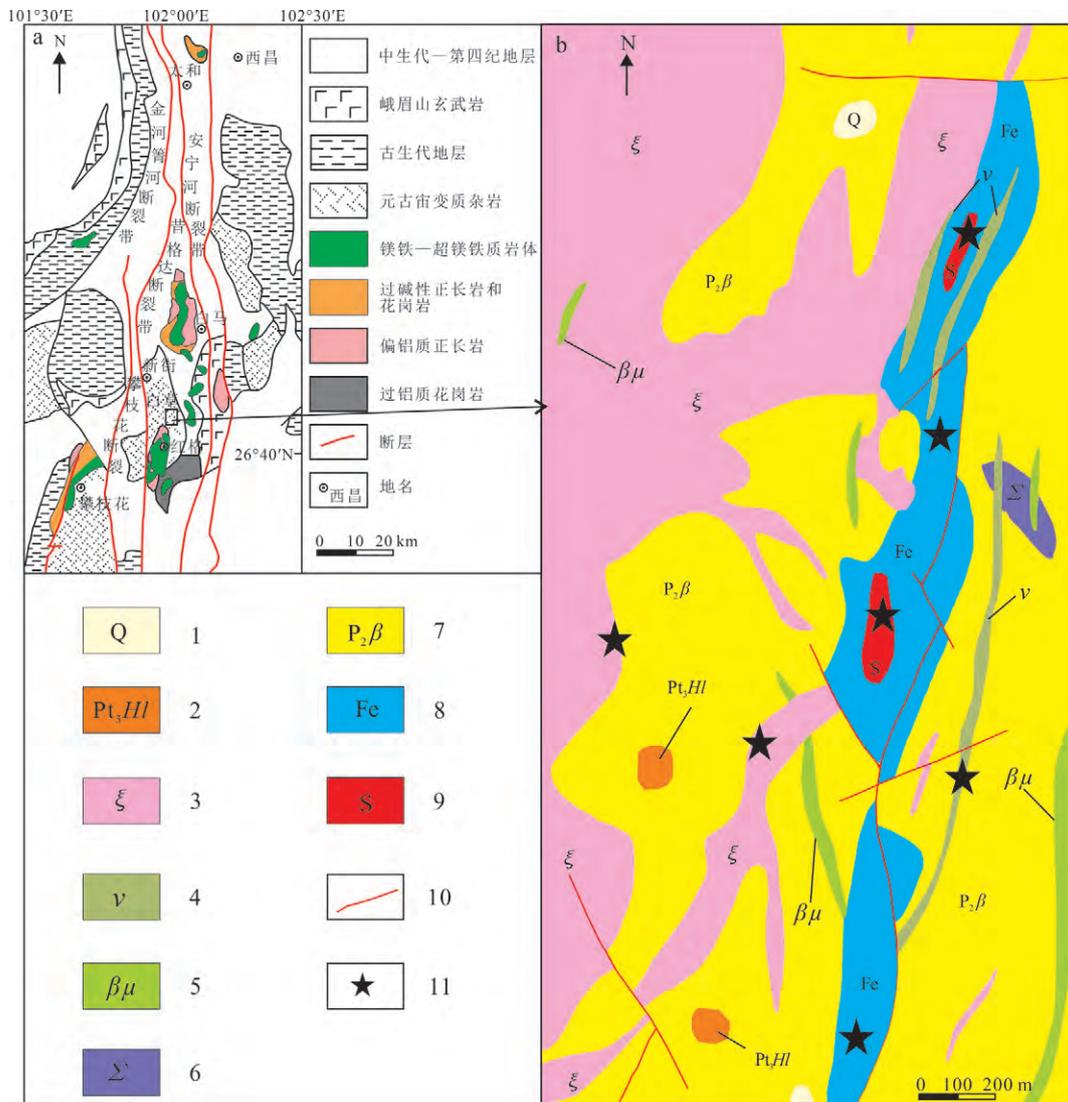
# 1 地质概况

## 1.1 矿区地质特征

攀西地区位于扬子板块西缘,峨眉山大火成岩省(ELIP)内,与三江造山带毗邻,是岩浆、构造、成矿等地质作用非常活跃的区域。攀西地区由前震旦系基底和震旦系—第四系沉积盖层组成,基底岩石为太古宙—元古宙浅变质岩系,为康定群、会理群的变质杂岩系,震旦系发育较为完整,震旦系到第四系均有出露(图 1a)。攀西地区地质构造极其复杂,自西向东依次发育近南北向的程海深大断裂带、攀枝

花深大断裂带、昔格达—元谋深大断裂带、安宁河深大断裂带<sup>[13-14]</sup>,沉积作用与岩浆活动受断裂带的控制作用很明显,成矿作用与构造活动关系密切。岩浆活动强烈而频繁,二叠纪岩浆岩分布最广,岩石类型为含矿镁铁质—超铁镁质层状岩体、峨眉山溢流玄武岩、正长岩和花岗岩,构成了独特的“三位一体”岩石组合,成为区内找矿勘查重要标志<sup>[2]</sup>。

红格钒钛磁铁矿田白草矿区内出露的地层较为简单,仅见有前寒武系变质岩会理群及第四系残坡积及冲洪积层。前寒武系变质岩为含矿岩体底板,受到后期玄武岩喷发的影响,零星分布于矿区



1. 第四系; 2. 会理群; 3. 正长岩; 4. 辉长岩; 5. 辉绿岩; 6. 橄辉岩; 7. 玄武岩; 8. 钒钛磁铁矿; 9. 致密块状硫化物; 10. 断层; 11. 采样位置。据文献[1]修编。

图 1 攀西地区区域构造地质简图(a)和红格矿田白草矿区地质简图(b)

Fig.1 Geological map of regional structure in Panxi area(a) and geological map of Baicao mining area in Hongge ore field(b)

中,岩性主要为斜长角闪岩。第四系冲洪积物主要分布于区内山坡、缓坡及低洼地带,残坡积物主要为大小不等的砾石、黏土和砂石。矿区内的构造以断裂为主,呈南北向、北西和近东西向展布,由安宁河及昔格达—元谋断裂及其次级断裂组成。南北向断裂为矿区主干断裂,贯穿全区,对矿体破坏程度较大,总延伸长度约3 000 m,破碎带地表出露宽度不一,最窄地段2 m,最宽地段近100 m。岩浆岩出露非常广泛,以二叠纪末期的峨眉山玄武岩、正长岩体和含矿镁铁质—超镁铁质层状岩体为主,还发育有碱性正长岩脉、辉绿岩脉和辉长岩脉等。含矿镁铁—超镁铁质岩体岩性主要为辉长岩、辉绿岩,其次为橄辉岩等,辉长岩体内可见较少橄辉岩细脉。玄武岩包围、切割矿体,构成含矿岩体顶板,上部为灰绿色斑状玄武岩,斑晶主要为斜长石、黑云母。正长岩体主要分布于矿区西北部,岩脉则在整个矿区均有出露,多呈南北向分布。钒钛磁铁矿体呈NNE向分布于含矿辉长岩体内,矿体受区域上SN向的昔格达—元谋深大断裂带、安宁河深大断裂带控制明显(图1b)。

## 1.2 矿体特征

白草钒钛磁铁矿体与含矿镁铁质—超镁铁质岩石呈韵律重复交替产出,产状与含矿岩层相同,呈似层状、层状、透镜状产出,长约为2 km,宽为100~200 m(图1b)。富钴硫化物矿呈层状、浸染状、网脉状和接触状产出。层状富钴硫化物矿在致密钒钛磁铁矿体下部,由80%以上的磁黄铁矿组成的致密块状硫化物矿化体,钴平均品位为0.071 9%,平均厚度为3 m,推测矿石量约为183.3万t,产状与钒钛磁铁矿体基本一致。浸染状富钴硫化物发育在钒钛磁铁矿体内,呈熔滴、他形粒状、浑圆状分布在硅酸盐矿物、氧化物矿物间的空隙中,主要矿物为磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、紫硫镍矿和镍黄铁矿等,钴的品位约为0.015 9%。网脉状富钴硫化物矿发育在辉石岩、稀疏浸染状钒钛磁铁矿体内,呈细脉状沿着裂隙、节理面发育,脉宽为0.5~2.0 mm,主要矿物为磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿等,钴平均品位为0.022 3%,网脉状富钴硫化物矿化体可视厚度约为47.6 m,长约为450 m,矿石量约为638.7万t。接触交代状富钴硫化物矿呈斑杂状发育在正长岩—碳酸岩等碱性杂岩体与围岩接触带内,硫化物结晶颗粒巨大,主要为磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等,偶见方铅矿,钴平均品位为0.020 0%,出露的矿化体长约为300 m,可

视厚度为23.1 m,矿石量约为606.4万t。

## 2 样品采集与分析

本次研究共采集白草矿区硫化物样品13件。其中浸染状硫化物样品3件,致密块状硫化物样品6件,斑杂状硫化物样品2件,网脉状硫化物样品2件。浸染状矿石采自钒钛磁铁矿中部,矿石以钒钛磁铁矿为主,硫化物含量较少;致密块状矿石采自钒钛磁铁矿矿体下部,矿石以硫化物矿物为主;斑杂状矿石采自正长岩与围岩接触部位,以巨晶磁黄铁矿、黄铜矿等为主;网脉状矿石采自沿节理、裂隙矿化作用发育的地段,硫化物以脉状、网脉状分布于辉石岩、稀疏浸染状钒钛磁铁矿体中。将上述硫化物样品进行电子探针分析测试,测试单位为东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,仪器型号为JXA-8530,测试条件:加速电压30 kV,束电流20 nA,束斑直径40 nm,分析精度为0.01%。

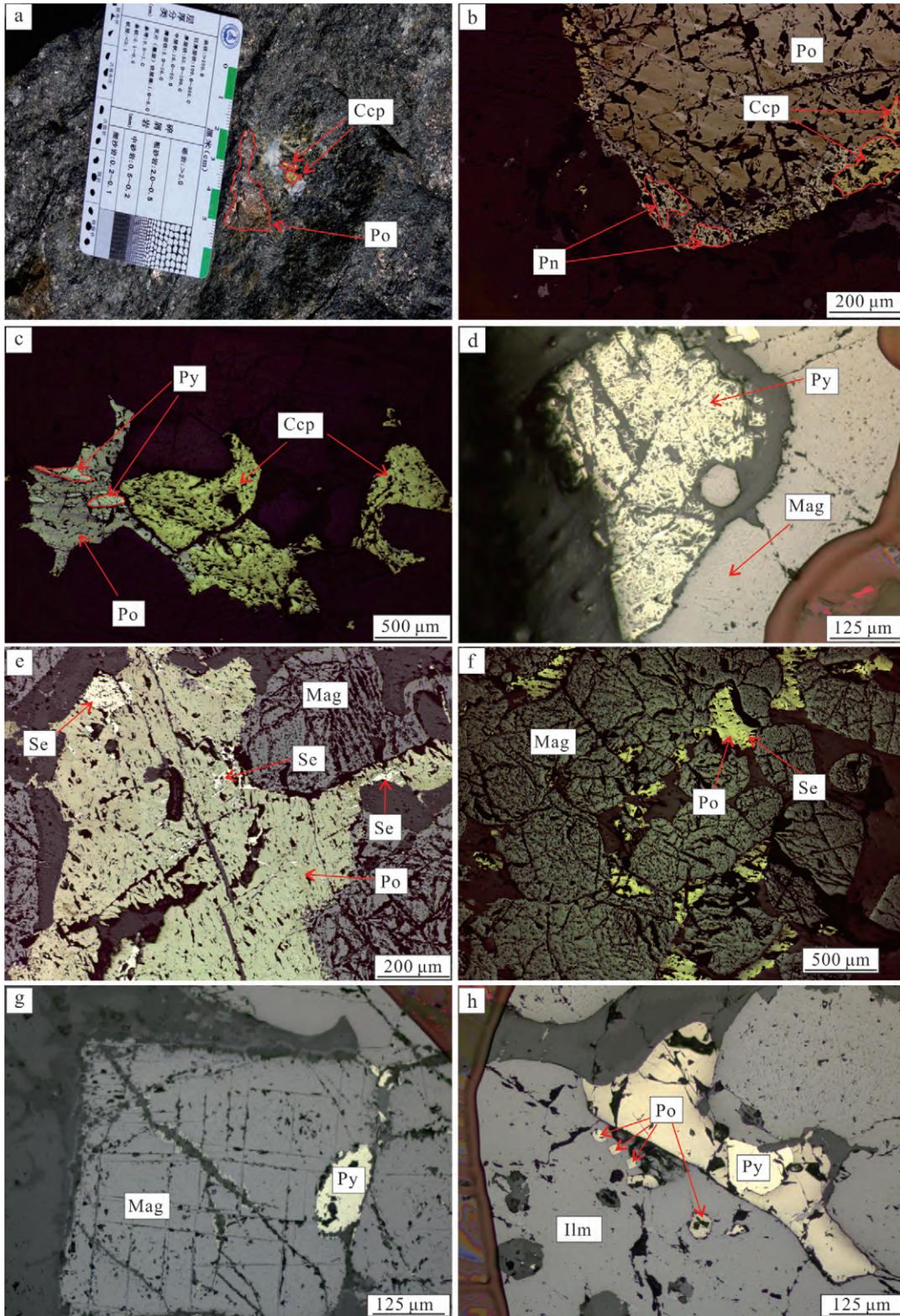
## 3 矿物化学特征

白草矿区富钴硫化物矿石由金属硫化物矿物组成,主要金属矿物为磁黄铁矿、黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿(图2),还有少量的紫硫镍矿、马基诺矿、辉砷钴矿等。

### 3.1 磁黄铁矿

磁黄铁矿是本区最发育的金属硫化物矿物,也是Co、Ni主要载体矿物之一。白草矿区的磁黄铁矿手标本呈暗古铜黄色(图2a),反射光下呈浅棕色,具强非均质性(图2b、c)。电子探针分析结果如表1所示,S质量分数为34.59%~39.03%,Fe质量分数为58.70%~62.72%,磁黄铁矿中含有一定量的Co(0.11%~0.64%)、Ni(0.02%~1.30%),反映了在磁黄铁矿结晶过程中,Co、Ni以类质同象形式替换Fe存在于磁黄铁矿晶格内<sup>[16-19]</sup>,少量样品S被Se、Te类质同象替代,Co/Ni=0.15~1.94,平均为0.59(由于B26-7-6样品磁黄铁矿Ni质量分数为0.02%,比较低,Co/Ni=5.91不可信,讨论中剔除该值),表明研究区的磁黄铁矿具有富钴元素的特征。S与Fe之间存在明显的负相关性,S与Co、Ni相关性不明显,Fe与Co、Ni有弱的负相关性。

磁黄铁矿具有六方磁黄铁矿(Hpo,属高温相,大于320℃时稳定存在,具强电磁性)、单斜磁黄铁矿(Mpo,属低温相,小于304℃时稳定存在,具铁磁性)、陨硫铁(Tr,具反磁性)3种同质多象变体。根



Po. 磁黄铁矿; Ccp. 黄铜矿; Pn. 镍黄铁矿; Py. 黄铁矿; Mag. 磁铁矿; Se. 硫钴镍矿; Ilm. 钛铁矿。

图 2 白草矿区钒钛磁铁矿床中富钴硫化物手标本及镜下照片

Fig.2 Hand specimen photos and photomicrographs of sulfide in the Baicao mining area

表 1 白草矿区金属硫化物电子探针分析数据及晶体化学式一览表  
Table 1 List of EPMA analysis data and crystal chemical formula of metal sulfide in Baicao mining area

| 样品       | 矿物   | As    | Se    | S     | Fe    | Ag    | Cu    | Te    | Ni    | Co   | Au    | Pb    | Zn    | 结构  | Co/Ni | 晶体化学式  |
|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-----|-------|--|
| B38-1-4  | 磁黄铁矿 | —     | 0.018 | 38.51 | 60.37 | 0.027 | —     | 0.005 | 0.16  | 0.31 | 0.007 | —     | 0.025 | Hpo | 1.94  | (Fe <sub>7.165</sub> Ni <sub>0.018</sub> Co <sub>0.034</sub> ) <sub>7.218</sub> (S <sub>7.998</sub> Te <sub>0.001</sub> Se <sub>0.001</sub> ) <sub>8</sub>                     |
| B26-7-6  | 磁黄铁矿 | 0.012 | —     | 39.03 | 60.71 | 0.011 | —     | —     | 0.02  | 0.13 | 0.058 | —     | 0.030 | Hpo | 5.96  | (Fe <sub>7.111</sub> Ni <sub>0.002</sub> Co <sub>0.015</sub> ) <sub>7.128</sub> S <sub>8</sub>   |
| Y5-1-1   | 磁黄铁矿 | 0.014 | —     | 37.74 | 60.95 | —     | 0.022 | —     | 0.61  | 0.29 | —     | 0.007 | —     | Hpo | 0.48  | (Fe <sub>7.382</sub> Ni <sub>0.070</sub> Co <sub>0.033</sub> Cu <sub>0.002</sub> ) <sub>7.487</sub> S <sub>8</sub>   |
| B26-5-6  | 磁黄铁矿 | —     | 0.054 | 38.05 | 60.20 | 0.015 | 0.017 | —     | 0.08  | 0.13 | —     | 0.054 | 0.031 | Hpo | 1.63  | (Fe <sub>7.227</sub> Ni <sub>0.009</sub> Co <sub>0.015</sub> Cu <sub>0.002</sub> ) <sub>7.253</sub> (S <sub>7.995</sub> Se <sub>0.005</sub> ) <sub>8</sub>                     |
| Mantle 1 | 磁黄铁矿 | —     | —     | 38.19 | 60.58 | —     | 0.011 | —     | 0.18  | 0.02 | 0.058 | —     | —     | Hpo | 0.11  | (Fe <sub>7.286</sub> Ni <sub>0.021</sub> Co <sub>0.002</sub> ) <sub>7.309</sub> S <sub>8</sub>   |
| B38-1-1  | 磁黄铁矿 | —     | —     | 38.63 | 60.16 | 0.018 | —     | 0.511 | 0.25  | 0.29 | 0.031 | 0.036 | —     | Mpo | 1.17  | (Fe <sub>7.096</sub> Ni <sub>0.028</sub> Co <sub>0.033</sub> ) <sub>7.094</sub> (S <sub>7.974</sub> Te <sub>0.026</sub> ) <sub>8</sub>   |
| B17-3-4  | 磁黄铁矿 | —     | 0.027 | 38.50 | 59.83 | —     | —     | 0.031 | 0.65  | 0.15 | —     | —     | 0.025 | Mpo | 0.23  | (Fe <sub>7.100</sub> Ni <sub>0.074</sub> Co <sub>0.017</sub> ) <sub>7.191</sub> (S <sub>7.996</sub> Te <sub>0.002</sub> Se <sub>0.002</sub> ) <sub>8</sub>                     |
| B25-1-1  | 磁黄铁矿 | —     | —     | 38.31 | 60.00 | 0.007 | —     | 0.015 | 0.71  | 0.11 | 0.037 | 0.809 | 0.023 | Mpo | 0.15  | (Fe <sub>7.051</sub> Ni <sub>0.040</sub> Co <sub>0.038</sub> ) <sub>7.129</sub> S <sub>8</sub>   |
| B32-1-7  | 磁黄铁矿 | —     | —     | 38.76 | 59.70 | 0.006 | 0.019 | —     | 0.57  | 0.12 | —     | 0.049 | 0.045 | Mpo | 0.21  | (Fe <sub>7.109</sub> Ni <sub>0.097</sub> Co <sub>0.010</sub> ) <sub>7.216</sub> S <sub>8</sub>   |
| Mantle 2 | 磁黄铁矿 | 0.010 | —     | 37.97 | 58.70 | —     | —     | —     | 1.11  | 0.32 | 0.010 | —     | —     | Mpo | 0.29  | (Fe <sub>7.101</sub> Ni <sub>0.128</sub> Co <sub>0.037</sub> ) <sub>7.265</sub> S <sub>8</sub>   |
| B25-5-6  | 磁黄铁矿 | —     | —     | 34.59 | 62.53 | 0.003 | 0.005 | 0.014 | 1.30  | 0.64 | —     | 0.009 | —     | Tr  | 0.49  | (Fe <sub>7.160</sub> Ni <sub>0.088</sub> Co <sub>0.012</sub> ) <sub>7.232</sub> (S <sub>7.995</sub> Te <sub>0.001</sub> ) <sub>8</sub>   |
| B32-1-3  | 磁黄铁矿 | 0.024 | 0.017 | 35.96 | 62.72 | —     | —     | —     | 0.31  | 0.22 | 0.007 | 0.02  | —     | Tr  | 0.73  | (Fe <sub>7.041</sub> Ni <sub>0.064</sub> Co <sub>0.013</sub> Cu <sub>0.002</sub> ) <sub>7.120</sub> S <sub>8</sub>   |
| B25-5-4  | 磁黄铁矿 | —     | —     | 36.65 | 61.89 | —     | 0.017 | —     | 0.60  | 0.13 | 0.041 | 0.076 | —     | Tr  | 0.22  | (Fe <sub>8.264</sub> Ni <sub>0.163</sub> Co <sub>0.080</sub> Cu <sub>0.001</sub> ) <sub>8.506</sub> (S <sub>7.995</sub> Te <sub>0.001</sub> ) <sub>8</sub>                     |
| Mantle 3 | 磁黄铁矿 | —     | —     | 35.73 | 62.80 | —     | —     | —     | 0.02  | 0.01 | 0.082 | —     | —     | Tr  | 0.50  | Fe <sub>8.072</sub> S <sub>8</sub>   |
| B21-1-7  | 黄铁矿  | —     | —     | 52.83 | 47.30 | —     | —     | —     | 0.19  | 0.16 | —     | 0.042 | —     | —   | 0.86  | (Fe <sub>1.023</sub> Ni <sub>0.003</sub> Co <sub>0.004</sub> ) <sub>1.030</sub> S <sub>2</sub>   |
| B21-1-19 | 黄铁矿  | —     | —     | 52.40 | 47.14 | 0.019 | —     | —     | 0.20  | 0.17 | 0.013 | —     | —     | —   | 0.83  | (Fe <sub>1.028</sub> Ni <sub>0.003</sub> Co <sub>0.004</sub> ) <sub>1.035</sub> S <sub>2</sub>   |
| B38-1-9  | 黄铁矿  | —     | —     | 52.20 | 46.95 | —     | —     | —     | 0.24  | 0.22 | 0.063 | —     | 0.012 | —   | 0.92  | (Fe <sub>1.028</sub> Ni <sub>0.005</sub> Co <sub>0.005</sub> ) <sub>1.038</sub> S <sub>2</sub>   |
| B4-1-5   | 黄铁矿  | —     | —     | 52.96 | 46.56 | —     | 0.008 | 0.018 | 0.67  | 0.15 | 0.033 | —     | —     | —   | 0.23  | (Fe <sub>1.005</sub> Ni <sub>0.014</sub> Co <sub>0.003</sub> Cu <sub>0.001</sub> ) <sub>1.023</sub> (S <sub>1.995</sub> Te <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub>                     |
| B26-5-2  | 黄铁矿  | —     | 0.013 | 52.68 | 46.83 | —     | —     | —     | 0.10  | 0.10 | 0.037 | —     | —     | —   | 1.04  | (Fe <sub>1.016</sub> Ni <sub>0.001</sub> Co <sub>0.003</sub> ) <sub>1.020</sub> (S <sub>1.998</sub> Se <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub>   |
| B25-1-4  | 黄铁矿  | —     | 0.048 | 53.25 | 46.39 | 0.005 | 0.094 | 0.009 | 0.21  | 0.27 | —     | —     | —     | —   | 1.31  | (Fe <sub>0.985</sub> Ni <sub>0.004</sub> Co <sub>0.005</sub> ) <sub>1.004</sub> (S <sub>1.998</sub> Se <sub>0.001</sub> Te <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub>                     |
| C2-3-2   | 黄铁矿  | —     | —     | 52.52 | 47.22 | 0.021 | 0.048 | —     | 0.19  | 0.11 | 0.037 | 0.103 | —     | —   | 0.56  | (Fe <sub>1.027</sub> Ni <sub>0.004</sub> Co <sub>0.002</sub> Cu <sub>0.001</sub> ) <sub>1.034</sub> S <sub>2</sub>   |
| B26-7-3  | 黄铁矿  | 0.012 | —     | 52.39 | 46.66 | —     | 0.014 | 0.011 | 0.09  | 0.05 | 0.066 | —     | 0.005 | —   | 0.52  | (Fe <sub>1.018</sub> Ni <sub>0.001</sub> Co <sub>0.002</sub> Cu <sub>0.001</sub> ) <sub>1.022</sub> (S <sub>1.995</sub> Te <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub>                     |
| Y5-1-2   | 黄铁矿  | —     | 0.011 | 52.15 | 46.23 | —     | 0.002 | 0.011 | 0.69  | 0.43 | 0.007 | —     | 0.012 | —   | 0.62  | (Fe <sub>1.013</sub> Ni <sub>0.014</sub> Co <sub>0.009</sub> Cu <sub>0.001</sub> ) <sub>1.037</sub> (S <sub>1.998</sub> Se <sub>0.001</sub> Te <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> |
| B32-1-1  | 黄铁矿  | 0.018 | —     | 32.92 | 29.62 | 0.007 | 0.042 | 0.571 | 33.48 | 2.36 | —     | 0.011 | —     | —   | 0.070 | (Fe <sub>4.096</sub> Ni <sub>4.395</sub> Co <sub>0.309</sub> Cu <sub>0.005</sub> ) <sub>8.805</sub> (S <sub>7.966</sub> Te <sub>0.034</sub> ) <sub>8</sub>                     |
| B32-1-4  | 黄铁矿  | —     | —     | 32.93 | 29.83 | —     | 0.062 | 0.181 | 34.29 | 2.57 | —     | 0.041 | —     | —   | 0.075 | (Fe <sub>4.136</sub> Ni <sub>4.513</sub> Co <sub>0.338</sub> Cu <sub>0.008</sub> ) <sub>8.995</sub> (S <sub>7.989</sub> Te <sub>0.011</sub> ) <sub>8</sub>                     |
| B32-1-5  | 黄铁矿  | —     | 0.081 | 32.73 | 29.08 | 0.026 | 0.023 | 0.191 | 34.19 | 2.69 | —     | 0.023 | —     | —   | 0.079 | (Fe <sub>4.057</sub> Ni <sub>4.526</sub> Co <sub>0.358</sub> Cu <sub>0.003</sub> ) <sub>8.942</sub> (S <sub>7.980</sub> Se <sub>0.009</sub> Te <sub>0.011</sub> ) <sub>8</sub> |
| B32-1-8  | 黄铁矿  | —     | —     | 32.75 | 29.20 | —     | 0.179 | 0.201 | 34.62 | 2.56 | —     | —     | —     | —   | 0.074 | (Fe <sub>4.070</sub> Ni <sub>4.586</sub> Co <sub>0.338</sub> Cu <sub>0.022</sub> ) <sub>9.010</sub> (S <sub>7.988</sub> Te <sub>0.012</sub> ) <sub>8</sub>                     |

续表 1

| 样品       | 矿物   | As    | Se    | S     | Fe    | Ag    | Cu     | Te    | Ni    | Co    | Au    | Pb    | Zn    | 结构 | Co/Ni | 晶体化学式  |
|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|-------|--|
| B32-1-9  | 镍黄铁矿 | 0.001 | —     | 31.75 | 29.65 | 0.020 | 0.027  | 0.131 | 34.75 | 3.20  | —     | 0.064 | —     | —  | 0.092 | $(\text{Fe}_{4.285}\text{Ni}_{4.714}\text{Co}_{0.436}\text{Cu}_{0.003})_{9.448}(\text{S}_{7.992}\text{Te}_{0.008})_8$        |
| Mantle 4 | 镍黄铁矿 | —     | —     | 32.19 | 31.62 | —     | 0.651  | —     | 32.95 | 0.88  | —     | —     | —     | —  | 0.070 | $(\text{Fe}_{4.512}\text{Ni}_{4.472}\text{Co}_{0.119}\text{Cu}_{0.081})_{9.184}\text{S}_8$                                   |
| B21-1-2  | 黄铜矿  | —     | 0.041 | 33.93 | 31.65 | —     | 33.051 | 0.008 | 0.01  | 0.02  | 0.007 | —     | 0.008 | —  | 1.85  | $\text{Cu}_{0.974}(\text{Fe}_{1.065}\text{Co}_{0.001})_{1.066}\text{S}_2$  |
| B21-1-14 | 黄铜矿  | —     | 0.008 | 34.64 | 30.20 | 0.049 | 35.661 | —     | 0.01  | 0.07  | —     | 0.034 | —     | —  | 6.90  | $\text{Cu}_{1.029}(\text{Fe}_{0.996}\text{Ni}_{0.001}\text{Co}_{0.002})_{0.995}\text{S}_2$                                   |
| B17-3-1  | 黄铜矿  | —     | —     | 34.59 | 29.88 | 0.014 | 35.471 | —     | 0.01  | 0.06  | —     | 0.014 | 0.036 | —  | 4.62  | $\text{Cu}_{1.026}(\text{Fe}_{0.387}\text{Ni}_{0.001}\text{Co}_{0.002})_{0.990}\text{S}_2$                                   |
| B17-3-7  | 黄铜矿  | —     | 0.013 | 34.26 | 30.54 | —     | 34.541 | 0.002 | 0.18  | 0.09  | —     | —     | 0.004 | —  | 0.48  | $\text{Cu}_{1.008}(\text{Fe}_{1.019}\text{Ni}_{0.001}\text{Co}_{0.006})_{1.026}\text{S}_2$                                   |
| B29-1-1  | 黄铜矿  | —     | 0.011 | 31.54 | 32.75 | 0.022 | 34.741 | 0.023 | 0.12  | 0.07  | —     | —     | 0.072 | —  | 0.60  | $\text{Cu}_{1.101}(\text{Fe}_{1.186}\text{Co}_{0.003})_{1.188}\text{S}_2$  |
| B22-1    | 黄铜矿  | 0.015 | —     | 34.56 | 30.28 | 0.024 | 35.291 | —     | 0.01  | 0.04  | —     | 0.002 | 0.057 | —  | 3.39  | $\text{Cu}_{1.021}(\text{Fe}_{1.001}\text{Co}_{0.001})_{1.002}\text{S}_2$  |
| B4-1-3   | 黄铜矿  | —     | —     | 34.47 | 30.09 | 0.008 | 35.901 | —     | 0.01  | 0.04  | 0.078 | —     | 0.053 | —  | 5.71  | $\text{Cu}_{1.041}(\text{Fe}_{0.998}\text{Ni}_{0.001}\text{Co}_{0.001})_{1.000}\text{S}_2$                                   |
| 5719-5   | 硫钴镍矿 | —     | 0.018 | 41.10 | 10.46 | —     | 1.791  | 0.151 | 23.30 | 20.84 | 0.053 | 0.111 | 0.021 | —  | 0.89  | $\text{Co}_{1.1035}(\text{Ni}_{1.2381}\text{Fe}_{0.5845})_{1.8236}(\text{S}_{3.9857}\text{Te}_{0.0053})_4$                   |
| 5719-7   | 硫钴镍矿 | 0.048 | —     | 42.09 | 8.96  | —     | —      | 0.111 | 24.99 | 22.16 | —     | —     | —     | —  | 0.89  | $\text{Co}_{1.1451}(\text{Ni}_{1.2970}\text{Fe}_{0.4888})_{1.7858}(\text{S}_{3.9974}\text{Te}_{0.0026})_4$                   |
| 5719-12  | 硫钴镍矿 | 0.002 | —     | 40.67 | 10.18 | 0.001 | 2.221  | 0.121 | 24.05 | 20.09 | 0.086 | 0.121 | —     | —  | 0.84  | $\text{Co}_{1.0753}(\text{Ni}_{1.2916}\text{Fe}_{0.5751})_{1.8667}(\text{S}_{3.9871}\text{Te}_{0.0029})_4$                   |
| 5719-13  | 硫钴镍矿 | 0.036 | —     | 40.08 | 11.41 | —     | 2.361  | 0.191 | 23.25 | 20.98 | —     | 0.121 | —     | —  | 0.90  | $\text{Co}_{1.1395}(\text{Ni}_{1.2670}\text{Fe}_{0.6539})_{1.9209}(\text{S}_{3.9953}\text{Te}_{0.0047})_4$                   |
| 782-4    | 硫镍钴矿 | 0.026 | —     | 41.99 | 7.65  | —     | —      | 0.131 | 22.08 | 25.69 | —     | 0.009 | —     | —  | 1.16  | $\text{Ni}_{1.1486}(\text{Co}_{1.3316}\text{Fe}_{0.4184})_{1.7500}(\text{S}_{3.9969}\text{Te}_{0.0031})_4$                   |
| 782-7    | 硫镍钴矿 | —     | —     | 41.36 | 6.16  | 0.033 | —      | 0.084 | 22.19 | 27.75 | —     | 0.027 | —     | —  | 1.25  | $\text{Ni}_{1.1716}(\text{Co}_{1.4601}\text{Fe}_{0.3419})_{1.8020}(\text{S}_{3.9860}\text{Te}_{0.0021})_4$                   |
| 782-8    | 硫镍钴矿 | —     | —     | 41.57 | 6.92  | 0.009 | —      | 0.078 | 22.56 | 26.95 | 0.150 | 0.054 | —     | —  | 1.19  | $\text{Ni}_{1.1857}(\text{Co}_{1.4110}\text{Fe}_{0.3821})_{1.7934}(\text{S}_{3.9981}\text{Te}_{0.0019})_4$                   |
| 01-4     | 硫镍钴矿 | —     | 0.059 | 41.61 | 5.51  | —     | —      | 0.061 | 21.52 | 30.28 | —     | 0.221 | —     | —  | 1.41  | $\text{Ni}_{1.1208}(\text{Co}_{1.5884}\text{Fe}_{0.3038})_{1.8872}(\text{S}_{3.9962}\text{Se}_{0.0023}\text{Te}_{0.0015})_4$ |

注: Mantle 数据引自文献[15]。元素质量分数单位为%。

据电子探针分析数据计算 Fe 原子丰度,可初步判断磁黄铁矿的晶型。白草矿区磁黄铁矿存在 3 种晶体形式:六方磁黄铁矿原子丰度为 47.00%~47.66%,平均为 47.21%,对应分子式为  $Fe_9S_{10}$ ;单斜磁黄铁矿原子丰度为 46.56%~46.94%,平均为 46.70%,对应分子式为  $Fe_6S_7$ ;陨硫铁原子丰度为 48.83%~50.05%,平均为 49.53%,对应分子式为  $FeS$ 。白草矿区磁黄铁矿以 Mpo 为主, Hpo 次之, Tr 最少。

### 3.2 黄铁矿

通过镜下观察,白草矿区的黄铁矿多呈他形粒状存在,粒径为 0.5~1.0 mm,偶见其细小针柱状晶体,与黄铜矿共生(图 2d)。黄铁矿电子探针分析结果如表 1 所示,S 质量分数为 52.15%~53.25%,Fe 的质量分数为 46.23%~47.30%。Co、Ni 与 Fe 之间存在显著负相关性,反映了 Fe 被 Co、Ni 以类质同象替代。少量样品含有微量的 Se、Te,推测 Se、Te 可能替换了 S。大部分黄铁矿中含有 Au,其质量分数为 0.007%~0.066%,Au 可能以机械混入物形式存在黄铁矿内。S 与 Fe、Co 之间为正相关关系,S 与 Ni 之间相关性不明显,Fe 与 Co、Ni 为负相关关系。根据电子探针测试数据换算出黄铁矿晶体化学分子式(表 1)。

### 3.3 镍黄铁矿

镍黄铁矿是本区主要含镍、钴的矿物之一。反射光下,镍黄铁矿呈乳黄色(图 2b)。白草矿区镍黄铁矿电子探针分析结果(表 1)显示,S 质量分数为 31.75%~32.93%,Fe 质量分数为 29.08%~29.83%,Ni 质量分数为 33.48%~34.75%,Co 质量分数为 2.36%~3.20%。Co、Ni 与 Fe 具有明显的负相关关系,反映 Ni、Co 替换 Fe 进入黄铁矿晶格,形成镍黄铁矿。S 与 Fe 为正相关性,S 与 Co、Ni 为负相关性,Te 与 Co、Ni 也存在负相关关系。

镍黄铁矿的镍与铁离子理论比值为 1,阳离子总数  $M$  与 S 原子数理论比值为 1.13。白草矿区 Ni/Fe 值为 0.99~1.13,平均值为 1.08; $M/S^\#$  值介于 1.11~1.18 之间,平均值为 1.13,落在天然镍黄铁矿的 Ni/Fe (0.91~1.27)、 $M/S^\#$  (1.12~1.15) 范围内<sup>[19]</sup>。

### 3.4 黄铜矿

黄铜矿主要产于磁黄铁矿、黄铁矿等矿物的裂隙或边缘,常形成磁黄铁矿+黄铁矿+黄铜矿组合(图 2c)。反射光下,黄铜矿呈铜黄色,铁含量高时呈暗色调,有弱非均质性。白草矿区黄铜矿的电探

针分析数据见表 1,S 质量分数为 31.54%~34.64%,Fe 质量分数为 29.88%~32.75%,Cu 质量分数为 33.051%~35.901%,反映黄铜矿中含有微量的 Co、Ni,替代 Cu、Fe 进入黄铜矿晶格内,Se 替换 S 进入黄铜矿内,还有部分样品存在 Ag、Zn、Sb 等机械混入物,Co/Ni 值在 0.48~6.90 范围内,说明黄铜矿中 Co 比 Ni 更富集,整体 Co、Ni 质量分数较低。假定 S 原子数为 2,黄铜矿晶体化学式为  $Cu_{0.974}Fe_{1.066}S_2 \sim Cu_{1.122}Fe_{0.994}S_2$ 。

### 3.5 硫钴镍矿

硫钴镍矿为本区主要的含钴、镍矿物,一般以半自形粒状、他形针叶状、针柱状分布于磁黄铁矿内部或附近,为磁黄铁矿溶出的矿物,呈叶片状结构,镜下以浅黄白反射色、细条带状而区别于其他硫化物(图 2e、f),可占硫化物的 2%~4%。颗粒细小,一般长约 100  $\mu m$ ,粗粒可达 200  $\mu m$ 。矿物分析结果表 1 表明,该矿物中 S 质量分数较为稳定,一般为 40%左右,Fe 与 Co、Ni 等呈负相关关系,表明 Fe 与 Co、Ni 呈类质同象关系存在。硫钴镍矿中 Co 质量分数为 20.09%~30.28%,均值为 24.34%,为矿区矿石矿物中钴含量最高的矿物;Ni 质量分数为 21.52%~24.99%,均值为 22.99%。Co/Ni 值在 0.84~1.41 范围内,平均值为 1.07。

## 4 讨论

### 4.1 矿石矿物形成温度估算

利用磁黄铁矿(Po)—黄铁矿(Py)矿物对可计算金属硫化物固溶体分解温度,就是硫化物结晶形成温度<sup>[20]</sup>。Nekrasov 等<sup>[21]</sup>认为,在 300~500  $^{\circ}C$  和  $p_{H_2O}=1$  kPa 时,共存的 Po—Py 矿物对的 Co、Ni 分配系数  $K_D$  与平衡温度呈线性关系,不受  $p_{H_2O}$  的影响。通过以下方程可计算  $K_D$  与温度关系:

$$T_{Ni} = 1000 / (1.315 + 0.356 \lg K_D^{Ni}) - 273.15,$$

$$K_D^{Ni} = (Ni/Fe)^{Po} / (Ni/Fe)^{Py};$$

$$T_{Co} = 1000 / (1.907 + 0.538 \lg K_D^{Co}) - 273.15,$$

$$K_D^{Co} = (Co/Fe)^{Po} / (Co/Fe)^{Py}.$$

从表 2 中可看出,Ni/Fe 计算结晶温度(450~510  $^{\circ}C$ ,平均 490  $^{\circ}C$ )普遍高于 Co/Fe 计算的相应样品的结晶温度(253~297  $^{\circ}C$ ,平均 269  $^{\circ}C$ )。取 2 种计算方式平均值的范围作为估算本区硫化物矿物结晶温度的集中区间,即不同类型矿石硫化物结晶温度集中于 269~490  $^{\circ}C$  之间,平均为 379  $^{\circ}C$ ,表明白草矿区金属硫化物在中高温条件下结晶。

表 2 白草矿区不同矿石类型富钴硫化物固溶体电子探针分析结果及结晶温度

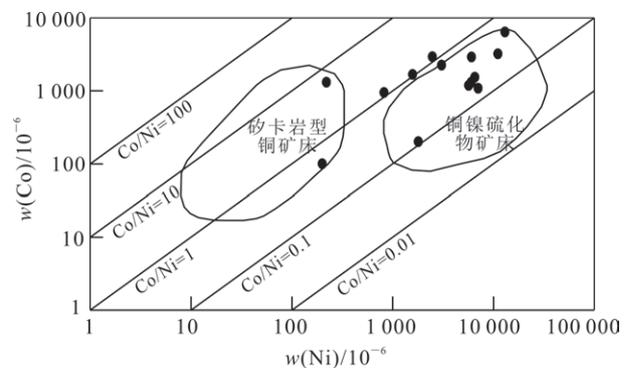
Table 2 The crystallization temperature and chemical composition of Cu-Ni sulfides solid solution by electron microprobe analyses of different types of ores of the Baicao mining area

| 矿石类型 | 测定矿物 | $w_B/\%$ |       |       | $x_B/\%$ |       |       | $K_D^{Ni}$ | $K_D^{Co}$ | $T_{Ni}/^\circ C$ | $T_{Co}/^\circ C$ |
|------|------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|------------|------------|-------------------|-------------------|
|      |      | Fe       | Ni    | Co    | Fe       | Ni    | Co    |            |            |                   |                   |
| 块状   | Py   | 46.954   | 0.243 | 0.224 | 0.838    | 0.004 | 0.004 | 0.780      | 0.975      | 510               | 253               |
|      | Mpo  | 60.162   | 0.248 | 0.291 | 1.074    | 0.004 | 0.005 |            |            |                   |                   |
| 浸染状  | Py   | 46.394   | 0.205 | 0.269 | 0.828    | 0.003 | 0.005 | 1.551      | 0.930      | 450               | 256               |
|      | Mpo  | 59.998   | 0.706 | 0.108 | 1.068    | 0.006 | 0.006 |            |            |                   |                   |
| 斑杂状  | Py   | 46.834   | 0.038 | 0.162 | 0.836    | 0.001 | 0.003 | 0.778      | 0.518      | 510               | 297               |
|      | Mpo  | 60.197   | 0.082 | 0.134 | 1.075    | 0.001 | 0.002 |            |            |                   |                   |

#### 4.2 钒钛磁铁矿型富钴硫化物矿的判别标志

王玉往等<sup>[22]</sup>通过对新疆尾亚岩浆型钒钛磁铁矿矿床的研究发现,其磁黄铁矿 Co、Ni 质量分数分别为 0.10%~0.21% 和 0.10%~0.20%,但 Co/Ni 值多大于 1,属贫镍富钴矿物。陈殿芬<sup>[19]</sup>对大量岩浆型铜镍硫化物矿床中磁黄铁矿进行研究,其 Co、Ni 质量分数分别为 0.02%~0.15% 和 0.04%~1.40%,Co/Ni 值多小于 1,属贫钴富镍矿物。由表 1 可知,白草矿区磁黄铁矿 Co 质量分数为 0.11%~0.64%(平均为 0.24%),与钒钛磁铁矿型磁黄铁矿相似,Ni 质量分数为 0.02%~1.30%(平均为 0.42%),与铜镍硫化物矿床型磁黄铁矿相似,Co/Ni 值为 0.15~1.94(平均为 0.59)。因此,白草矿区磁黄铁矿既可能是铜镍硫化物矿床型成因,也可能是钒钛磁铁矿型成因。但徐国风等<sup>[23]</sup>认为岩浆型钒钛磁铁矿矿床中黄铁矿的 Co/Ni 值约为 0.09,岩浆型铜镍硫化物矿床中黄铁矿的 Co/Ni 值约为 1/200,白草矿区黄铁矿 Co/Ni 值为 0.23~1.31,与钒钛磁铁矿型成因相近,野外见矿体多与岩体呈层状分布且矿体多被穿插,结合前人<sup>[24]</sup>研究,认为本区富钴硫化物为岩浆型钒钛磁铁矿成因。 $w(Co)-w(Ni)$  关系图解(图 3)显示白草矿区磁黄铁矿样品除岩浆型成因外,还存在砂卡岩型成因<sup>[25]</sup>,也与野外所见斑杂状硫化物矿石多发育在正长岩与围岩接触带相对应。围岩接触带发育绿帘石化、绿泥石化、碳酸盐化和硅化等蚀变现象,说明该类矿体为接触交代成因的。

骆华宝<sup>[26]</sup>通过统计各类型铜矿床得出,只有在岩浆型硫化物矿床中含有陨硫铁,陨硫铁的出现是岩浆型硫化物矿床的判别标志之一。白草矿区磁黄铁矿中含有 Mpo、Hpo 和 Tr,所以白草矿区富钴硫化物属岩浆型富钴硫化物。



据文献<sup>[16,19]</sup>修编。

图 3 白草矿区磁黄铁矿  $w(Co)-w(Ni)$  关系图Fig.3  $w(Co)-w(Ni)$  in pyrrhotites from the Baicao mining area

#### 4.3 成矿物质来源

白草矿区 Po 中的 Hpo、Mpo、Tr 3 相的 Fe、S、Ni、Co、Cu 等主微量元素质量分数(表 1)分别与对应地幔包体(Mantle 1、Mantle 2、Mantle 3)相似,与其他成因的磁黄铁矿差异较大<sup>[27]</sup>,反映出地幔来源特点。白草矿区 Pn 的 Ni/Fe 值为 0.99~1.13(平均为 1.08)、S/Fe 值为 1.78~1.97(平均为 1.91)、M/S<sup>#</sup> 为 1.11~1.18(平均 1.13)分别与对应地幔包体(Mantle 4)Pn 的 Ni/Fe(0.99)、S/Fe(1.77)、M/S<sup>#</sup>(1.15)值相似,同样证明了其成矿物质来源于地幔。

#### 4.4 岩浆熔离成矿作用

与基性—超基性岩有关的熔离成因的磁黄铁矿 Ni 质量分数远大于与之共生的黄铁矿,其 Ni 质量分数有时可达到 0.6%,甚至可大于 1.0%,共生黄铁矿 Ni 质量分数明显大于 Co<sup>[16]</sup>。白草矿区与磁黄铁矿共生黄铁矿的 Co、Ni 质量分数分别为 0.05%~0.43%(平均为 0.18%)、0.09%~0.69%(平均为

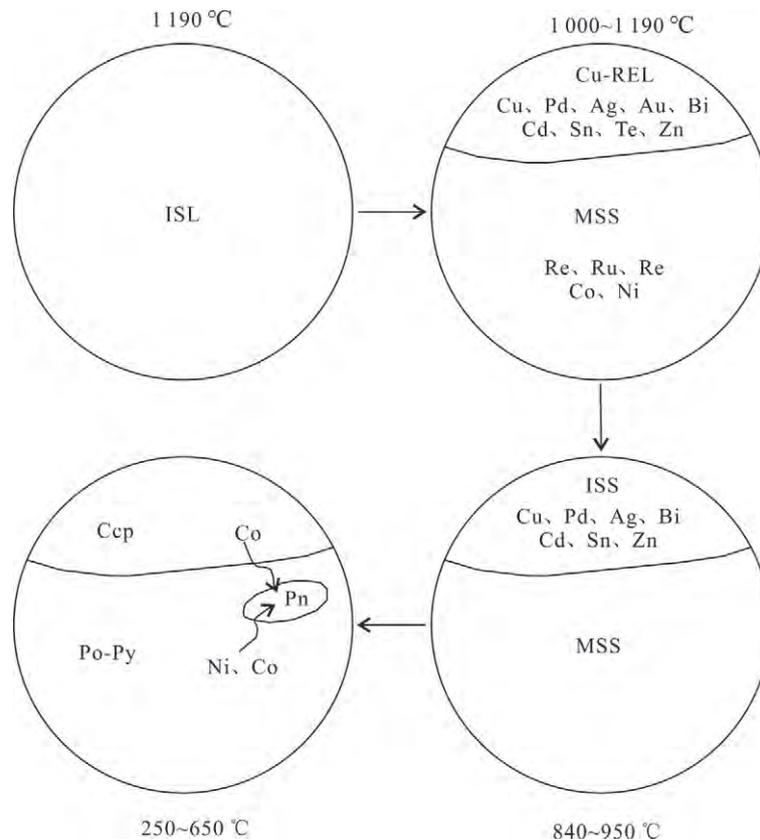
0.19%), Co/Ni 值为 0.23~1.31(平均为 0.77<1), 表明白草矿区金属硫化物与基性—超基性岩浆的熔离有关。该区黄铁矿中 2 件 Co/Ni 值大于 1, 其原因有待进一步查明。

熔离作用受岩浆中硫饱和程度影响, 只有达到硫饱和才会与 Fe、Co、Ni、Cu 形成金属硫化物矿物, 所以 Po+Py+Ccp+Pn 的矿物共生组合构成了典型的熔离标型组构<sup>[28]</sup>, 阐明了成矿过程和成矿方式, 反映了岩浆形成和演化过程中硫化物与硅酸盐及硫化物之间的液态熔离、重力分异、结晶分异的整个演化史<sup>[29-33]</sup>。

白草矿区金属硫化物矿石具有珠滴状等典型的熔离结构特征(图 2g, h), 反映了硫化物与硅酸盐间的液态不混融, 表明了富含硫化物的硅酸盐岩浆在早期高温阶段发生熔离成矿作用<sup>[34]</sup>, 矿石的浸染状、块状构造是白草矿区典型的熔离构造<sup>[35]</sup>。这些都为白草矿区金属硫化物的熔离成因提供了有力证据。

#### 4.5 富钴硫化物矿成因

对白草矿区主要硫化物的化学成分分析表明, 钴的富集与硫化物的熔离作用有关。随着温度下降, 不混溶熔体 (ISL) 形成单硫化物固溶体 (MSS) 和富铜残余熔体 (Cu-REL), Co 在 MSS 和 Cu-REL 间的分配系数大于 1<sup>[36]</sup>, 说明分异时钴趋于向 MSS 中富集, 残余熔体中 Co 含量较少。在较高温度下 Ni 在 MSS 中的分配系数略小于 1, 随着温度降低 Ni 变得略微相容<sup>[37]</sup>。650 °C 以下时, 磁黄铁矿和黄铁矿从 MSS 中溶出, 黄铜矿从 ISS 中溶出<sup>[38]</sup>。所以在白草矿区硫化物矿石中由 MSS 结晶形成的镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿有着较高的钴含量, 而中间固溶体结晶形成的黄铜矿的 Co 含量较低。在中间固溶体形成黄铜矿过程中, 黄铜矿中残余的 Co 向镍黄铁矿中富集, 黄铁矿、磁黄铁矿中的 Co 也同时向镍黄铁矿和硫钴镍矿中富集<sup>[36]</sup>, 所以在矿体中造成了 Pn、Po-Py、Ccp 中 Co 含量递减的现象(图 4)。



ISL. 与岩浆平衡的硫化物不混溶熔体; Cu-REL. 富铜残余熔体; MSS. 单硫化物固溶体; ISS. 中间固溶体。据文献<sup>[16, 38]</sup> 修编。

图 4 白草矿区主要硫化物形成过程

Fig.4 Formation process of main sulfide in Baicao mining area

## 5 结论

本文通过对白草矿区富钴硫化物矿物进行钴的地球化学特征研究,得出以下结论:

1)白草矿区金属硫化物共生组合为磁黄铁矿(Po)—黄铁矿(Py)—黄铜矿(Ccp)—镍黄铁矿(Pn)—硫钴镍矿(Se),白草矿区硫化物为岩浆成因类型,成矿物质来源于地幔。

2)利用 Po—Py 矿物对计算矿石矿物结晶温度在 267~490 °C 之间,表明富钴硫化物矿形成于中高温的条件。

3)白草矿区钴的地球化学特征分析结果表明,在硫化物熔体分离时,钴主要迁移至单硫化物固溶体形成 Po—Py,再由 Po—Py 迁移至 Pn、Se,造成了 Se、Pn、Po—Py、Ccp 中 Co 含量依次递减的现象。

致谢:成文过程中长安大学吴昌志教授给予了悉心指导,在此表示感谢!

### 参考文献(References):

- [1] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984:101—112.  
Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Geochemistry of Element [M]. Beijing: Science Press, 1984: 101—112.
- [2] 宋谢炎,陈列猛,于宋月,等.峨眉大火成岩省钒钛磁铁矿矿床地质特征及成因[J].矿物岩石地球化学通报,2018,37(6):1003—1018.  
Song Xieyan, Chen Liemeng, Yu Songyue, et al. Geological Features and Genesis of the V—Ti Magnetite Deposits in the Emeishan Large Igneous Province, SW China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2018, 37(6): 1003—1018.
- [3] Wang D C, Hou T, Wang M, et al. New Constraints on the Open Magma Chamber Processes in the Formation of Giant Hongge Fe—Ti—V Oxide Deposit [J]. Lithos, 2020. doi: 10.1016/j.lithos.2020.105704.
- [4] Lu Y G, Leshner C M, Deng J. Geochemistry and Genesis of Magmatic Ni—Cu—(PGE) and PGE—(Cu)—(Ni) Deposits in China [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 107: 863—887.
- [5] Liang Q L, Song X Y, Wirth R, et al. Implications of Nano-and Micrometer-Size Platinum-Group Element Minerals in Base Metal Sulfides of the Yangliuping Ni—Cu—PGE Sulfide Deposit, SW China [J]. Chemical Geology, 2019, 517: 7—21.
- [6] Ding X, Ripley E M, Wang W Z, et al. Iron Isotope Fractionation During Sulfide Liquid Segregation and Crystallization at the Lengshuiqing Ni—Cu Magmatic Sulfide Deposit, SW China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 261: 327—341.
- [7] Tang Q Y, Li C, Ripley E M, et al. Sr—Nd—Hf—O Isotope Constraints on Crustal Contamination and Mantle Source Variation of Three Fe—Ti—V Oxide Ore Deposits in the Emeishan Large Igneous Province [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 292: 364—381.
- [8] Xiong Y Q, Shao Y Q, Jiang S Y, et al. Distal Relationship of the Taihexian Pb—Zn—(Au) Deposit to the Dengfuxian Magmatic-Hydrothermal System, South China: Constraints from Mineralogy, Fluid Inclusion, H—O—Pb and in Situ S Isotopes [J]. Ore Geology Reviews, 2020, 127: 103826.
- [9] Wang K, Dong H, Liu R. Genesis of Giant Fe—Ti Oxide Deposits in the Panxi Region, SW China: A Review [J]. Geological Journal, 2019. doi:10.1002/gj.3632.
- [10] Wang Y J, Zhu W G, Zhong H, et al. Using Trace Elements of Magnetite to Constrain the Origin of the Pingchuan Hydrothermal Low-Ti Magnetite Deposit in the Panxi Area, SW China [J]. Acta Geochimica, 2019, 38: 376—390.
- [11] Liu P P, Zhou M F, Wei T C, et al. In-Situ LA—ICP—MS Trace Elemental Analyses of Magnetite: Fe—Ti—(V) Oxide-Bearing Mafic-Ultramafic Layered Intrusions of the Emeishan Large Igneous Province, SW China [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(4): 853—871.
- [12] Wei C, Ye L, Hu Y S, et al. LA—ICP—MS Analyses of Trace Elements in Base Metal Sulfides from Carbonate-Hosted Zn—Pb Deposits, South China: A Case Study of the Maoping Deposit [J]. Ore Geology Reviews, 2021, 130(2):103945.
- [13] Zhang Z Z, Qin J F, Lai S C, et al. Origin of Late Permian Syenite and Gabbro from the Panxi Rift, SW China: The Fractionation Process of Mafic Magma in the Inner Zone of the Emeishan Mantle Plume [J]. Lithos, 2019, 346/347:105160.
- [14] 曹永华.攀枝花层状岩体岩浆演化及钒钛磁铁矿矿床的成因研究[D].广州:中国科学院广州地球化学研究所,2019:1—26.  
Cao Yonghua. Magmatic Processes of the Panzhuhua

- Layered Intrusion and Associated Fe - Ti - (V) Oxide Ore Deposit [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, 2019: 1-26.
- [15] Desborough G A, Carpenter R H. Phase Relations of Pyrrhotite[J]. *Economic Geology*, 1965, 60 (7): 1431-1450.
- [16] Mansur E T, Barnes S J, Duran C J. An Overview of Chalcophile Element Contents of Pyrrhotite, Pentlandite, Chalcopyrite, and Pyrite from Magmatic Ni - Cu - PGE Sulfide Deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 2020, 56: 179-204.
- [17] 张斌, 张革利, 陈浩, 等. 陕西凤县二里河铅锌矿床金属硫化物标型特征及地质意义[J]. *世界地质*, 2021, 40(2): 265-272.  
Zhang Bin, Zhang Geli, Chen Hao, et al. Typomorphic Characteristics and Geological Significance of Metal Sulfide from Erlihe Pb-Zn Deposit in Fengxian County, Shaanxi Province [J]. *Global Geology*, 2021, 40(2): 265-272.
- [18] 杨阳, 唐菊兴, 吴纯能, 等. 西藏甲玛铜多金属矿床磁黄铁矿标型矿物学特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2020, 39(2): 337-350.  
Yang Yang, Tang Juxing, Wu Chuneng, et al. Typomorphic Mineralogical Characteristics of Pyrrhotite in Jiama Cu Polymetallic Deposit, Tibet, and Its Geological Significance[J]. *Mineral Deposits*, 2020, 39(2): 337-350.
- [19] 陈殿芬. 我国一些铜镍硫化物矿床主要金属矿物的特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 1995, 14(4): 345-354.  
Chen Dianfen. Characteristics of Main Metallic Minerals in Some Copper-Nickel Sulfide Deposits of China[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1995, 14 (4): 345-354.
- [20] 吕林素, 李宏博, 周振华, 等. 吉林红旗岭富家矿床矿石矿物化学和硫同位素特征:对铜镍硫化物矿床成因及成矿过程的约束[J]. *地球学报*, 2017, 38(2): 193-207.  
Lü Linsu, Li Hongbo, Zhou Zhenhua, et al. Mineral Chemistry and Sulfur Isotopic Characteristics of Ores from the Fujia Deposit in Hongqiling Area, Jilin Province: Constraints on the Genesis and Ore-forming Processes of Ni - Cu Sulfide Deposit [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2017, 38(2): 193-207.
- [21] Nekrasov I J, Besmen N I. Pyrite-Pyrrhotite Geothermometer. Distribution of Cobalt, Nickel and Tin[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1979, 11: 767-771.
- [22] 王玉往, 王京彬, 王莉娟, 等. 岩浆铜镍矿与钒钛磁铁矿的过渡类型:新疆哈密香山西矿床[J]. *地质学报*, 2006, 80(1): 61-73.  
Wang Yuwang, Wang Jingbin, Wang Lijuan, et al. A Intermediate Type of Cu - Ni Sulfide and V - Ti Magnetite Deposit: Xiangshanxi Deposit, Hami, Xinjiang, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80 (1): 61-73.
- [23] 徐国风, 邵洁涟. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *地质论评*, 1980, 26(6): 541-546.  
Xü Guofeng, Shao Jielian. The Typomorphic Characteristics of Pyrite and Its Significance [J]. *Geological Review*, 1980, 26(6): 541-546.
- [24] 王汾连, 赵太平, 陈伟, 等. 峨眉山大火成岩省赋 Nb-Ta-Zr 矿化正长岩脉的形成时代和锆石 Hf 同位素组成[J]. *岩石学报*, 2013, 29(10): 3519-3532.  
Wang Fenlian, Zhao Taiping, Chen Wei, et al. Zircon U-Pb Ages and Lu-Hf Isotopic Compositions of the Nb-Ta-Zr-Bearing Syenitic Dikes in the Emeishan Large Igneous Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(10): 3519-3532.
- [25] 范思文, 樊金虎, 孙立秋, 等. 内蒙古特尼格勒图砂卡岩型铅锌矿床地质特征及矿床成因[J]. *世界地质*, 2020, 39(4): 826-837.  
Fan Siwen, Fan Jinhui, Sun Liqiu, et al. Geological Characteristics and Genesis of Tenige'ertu Lead-Zinc Deposit, Inner Mongolia[J]. *Global Geology*, 2020, 39(4): 826-837.
- [26] 骆华宝. 中国主要硫化铜镍及其成因研究[D]. 北京: 中国地质科学院矿床研究所, 1990: 43-65.  
Luo Huabao. The Major Nickel-Copper Sulfide Deposits and Their Genesis of China [D]. Beijing: Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, 1990: 43-65.
- [27] 顾连新, B. 康伯尔. 不同成因类型磁黄铁矿中镍、钴的地球化学[J]. *地质与勘探*, 1974, 10(3): 65-71.  
Gu Lianxin, Kangboer B. Co and Ni Geochemistry of Different Genetic Pyrrhotite [J]. *Geology and Prospecting*, 1974, 10(3): 65-71.
- [28] 黄式庭, 于晓飞, 吕志成, 等. 甘肃北山老金厂金矿床载金矿物特征、原位硫同位素组成及其对成矿的指示意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2020, 50 (5): 1387-1403.  
Huang Shiting, Yu Xiaofei, Lü Zhicheng, et al. Characteristics of Gold-Bearing Minerals and Compositions of In-Situ Sulfur of Laojinchang Gold

- Deposit in Beishan, Gansu Province and Its Ore-Forming Implications[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2020, 50(5): 1387-1403.
- [29] 李洪梁, 李光明, 丁俊, 等. 藏南扎西康铅锌多金属矿床成因: 硫化物原位硫同位素证据[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2020, 50(5): 1289-1303.  
Li Hongliang, Li Guangming, Ding Jun, et al. Genesis of Zhaxikang Pb-Zn Polymetallic Deposit in Southern Tibet: Evidence from in Situ S Isotopes of Sulfides[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2020, 50(5): 1289-1303.
- [30] 宋谢炎. 岩浆硫化物矿床研究现状及重要科学问题[J]. *矿床地质*, 2019, 38(4): 699-710.  
Song Xieyan. Current Research Status and Important Issues of Magmatic Sulfide Deposits [J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(4): 699-710.
- [31] 王焰, 钟宏, 曹勇华, 等. 我国铂族元素、钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3825-3838.  
Wang Yan, Zhong Hong, Cao Yonghua, et al. Genetic Classification, Distribution and Ore Genesis of Major PGE, Co and Cr Deposits in China: A Critical Review[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3825-3838.
- [32] 宋谢炎, 肖家飞, 朱丹, 等. 岩浆通道系统与岩浆硫化物成矿研究新进展[J]. *地学前缘*, 2010, 17(1): 153-163.  
Song Xieyan, Xiao Jiafei, Zhu Dan, et al. New Insights on the Formation of Magmatic Sulfide Deposits in Magma Conduit System[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(1): 153-163.
- [33] 暴宏天, 王焰, 曹勇华. 新疆北山地区坡一岩体橄榄石成分特征及其对地幔源区的制约[J]. *地球化学*, 2020, 49(4): 353-367.  
Bao Hongtian, Wang Yan, Cao Yonghua. Compositions of the Olivine From the Poyi Ultramafic Intrusion in the Beishan Area, Xinjiang: Constraints on the Nature of Its Mantle Source[J]. *Geochimica*, 2020, 49(4): 353-367.
- [34] 张腾蛟, 李佑国, 张月姣, 等. 川西盐边县红格钒钛磁铁矿中镍钴硫化物的铂族元素地球化学特征[J]. *地质论评*, 2017, 63(4): 1050-1063.  
Zhang Tengjiao, Li Youguo, Zhang Yuejiao, et al. PGE Geochemical Characteristics of Massive Sulfide in V-Ti Magnetite at Hongge Area, Yanbian County, Western Sichuan [J]. *Geological Review*, 2017, 63(4): 1050-1063.
- [35] 张月姣. 四川红格钒钛磁铁矿床铂族元素地球化学研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014: 5-18.  
Zhang Yuejiao. The Platinum-Group Elements Geochemical Characteristics of Vanadium-titanium Magnetite Deposits in Hongge, Sichuan [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014: 5-18.
- [36] Sarah A S, Barnes S J, Prichard H M. The Distribution of Platinum Group Elements (PGE) and Other Chalcophile Elements Among Sulfides from the Creighton Ni-Cu-PGE Sulfide Deposit, Sudbury, Canada, and the Origin of Palladium in Pentlandite [J]. *Mineralium Deposita*, 2010, 45: 765-793.
- [37] Barnes S J, Achterbergh E V, Makovicky E, et al. Proton Probe Results for Partitioning of Platinum Group Elements Between Monosulphide Solid Solution and Sulphide Liquid [J]. *South African Journal of Geology*, 2001, 104(4): 275-286.
- [38] Clifford P, Sarah J B, Edmond A M. Textural Variations in MORB Sulfide Droplets Due to Differences in Crystallization History [J]. *Canadian Mineralogist*, 2012, 50: 675-692.