

文章编号: 1000-4734(2021)04-0460-15

黔中猫场杨家洞矿段铝土矿中富钴 黄铁矿的发现与意义

王宇非¹, 王智琳^{1*}, 鲁安怀¹, 吴林^{2,3}, 许德如⁴, 吴涛^{2,3}, 龙永珍¹,
黄智龙², 范宏鹏², 彭尔柯¹

(1. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083;
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 550081;
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 东华理工大学 省部共建核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要: 铝土矿中伴生有 Li、Ga、V、Cr、REE、Sc、Co、Ni、Nb、Zr、W 等关键金属。黔中猫场铝土矿是我国最大的隐伏铝土矿矿床, 已发现伴生有镓、钽和锂等关键矿产资源, 然而对硫铁矿中可能伴生的关键金属尚未引起足够的重视, 本文系统开展了猫场杨家洞矿段中不同类型含矿岩系及矿石中黄铁矿的精细矿物学工作。结果表明, 杨家洞矿段黄铁矿具有复杂的结构和成因, 可分为沉积黄铁矿(PyI)和热液黄铁矿(PyII)等2大成因。前者以草莓状或细粒结构为特征; 后者从早到晚进一步划分为3个世代: PyII-1、PyII-2和PyII-3, 其中PyII-2呈不规则状交代或增生于PyII-1颗粒的边部, PyII-3呈脉状或网状脉状切穿早期的黄铁矿。电子探针分析结果表明, PyII-2具有明显高于其他世代黄铁矿的Co和As含量, 分别高达9.31%和2.98%, 揭示猫场硫铁矿中钴元素的富集与后期热液活动密切相关。Co与Fe明显的负相关性反映Co主要以类质同象的方式赋存于黄铁矿晶格内, PyII-2和PyII-1截然的接触界面和不同的化学成分暗示富钴黄铁矿PyII-2主要由耦合的溶解-再沉淀作用形成。猫场铝土矿中富钴黄铁矿的发现为猫场矿区硫铁矿的综合回收利用乃至黔中地区铝土矿中伴生关键金属类型找矿提供了新的方向。

关键词: 猫场铝土矿; 富钴黄铁矿; 伴生关键金属; 黔中地区

中图分类号: P571; P611

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.087

第一作者: 王宇非, 男, 1997年生, 硕士研究生, 主要从事矿物学研究. E-mail: 395593052@qq.com

Discovery of cobalt-rich pyrite in the Yangjiadong ore block of the Maochang bauxite deposit, Guizhou Province and its significance

WANG Yu-fei¹, WANG Zhi-lin^{1*}, LU An-huai¹, WU Lin^{2,3}, XU De-ru⁴, WU Tao^{2,3}, LONG Yong-zhen¹,
HUANG Zhi-long², FAN Hong-peng², PENG Er-ke¹

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring (Central South University), Ministry of Education, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: The karstic bauxites commonly host numerous associated critical metals such as lithium, gallium, vanadium, chromium, REE, scandium, cobalt, nickel, niobium, zirconium, and tungsten. The Maochang

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41672077; 41930428); 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室开放基金项目(编号: No. 2020YSJS03)

* 通讯作者, E-mail: wangzhilin1025@163.com

bauxite deposit in the central Guizhou is the largest concealed bauxite deposit in China, with a certain amount of associated critical metals of gallium, scandium, and lithium. However, associated critical metals in the pyrite have not been paid enough attention yet. In this paper, we have systematically carried out the study on the mineralogy of pyrites from various types of bauxite-bearing rocks in the Yangjiadong ore block of the Maochang deposit. The results show that those pyrites have complex textures and genesis. Two kinds of pyrites including the sedimentary one (PyI) and hydrothermal one (PyII) have been identified. The PyI is characterized with framboid or fine-grained textures, whereas the PyII occurred as veins/ veinlets or cements of breccias and can be subdivided into three generations of PyII-1, PyII-2 and PyII-3. The rim of PyII-1 grain was commonly replaced or overgrown by irregular PyII-2, and these two generations of pyrites (PyII-1 and PyII-2) were cut by PyII-3 veins or stockwork veins. The EPMA analyses show that the PyII-2 has significantly higher Co (up to 9.31%) and As (up to 2.98%) contents than other generations of pyrites, and thus it is confirmed that the late hydrothermal activity could greatly contribute to the enrichment of cobalt in the PyII-2. The obvious negative correlation between Co and Fe contents reflects that Co was mainly incorporated in lattice of pyrite in form of isomorphism. The sharp contacts and distinct chemical compositions between PyII-1 and PyII-2 pyrites suggest that the Co-rich pyrite (PyII-2) was mainly formed by the coupled dissolution and reprecipitation of the precursor PyII-1. The discovery of Co-rich pyrite in the Maochang bauxite deposit has not only provided a new direction for the comprehensive recycling and utilization of Co in the pyrite of the Maochang mine, but also provided new direction for exploring associated critical metal types in bauxites in the central Guizhou.

Keywords: Maochang bauxite deposit; cobalt-rich pyrite; associated critical metals; central Guizhou

铝土矿中伴生资源日益引起关注, 其中大部分的伴生资源都可归为关键矿产资源, 如 Li、Ga、V、Cr、REE、Sc、Co、Ni、Nb、Zr、W 等^[1-7]。其中, 钴作为关键金属中的稀贵金属, 在陆地上主要以伴生的形式产于沉积岩容矿的层状 Cu-Co 矿床 (如中非铜矿带^[8-11])、红土风化型 Ni-Co 矿床 (如阿联酋 Oman Mountains、西澳大利亚 Kalgoorlie 矿床^[12-13])、岩浆岩型 Ni-Cu (-Co-PGE) 硫化物矿床 (如南非 Bushveld、俄罗斯 Noril'sk、加拿大 Sudbury 和 Voisey's Bay Ni-Cu-Co 矿床^[14-16])、黑色页岩容矿的 Ni-Cu-Zn-Co 矿床^[17]、火山岩容矿的块状硫化物矿床 (如芬兰 Outokumpu Cu-Co-Au 矿床^[18]、IOCG 型 (如美国 Idaho 钴矿带 Blackbird 矿床^[19])、多金属脉状矿床 (如摩洛哥 Bou Azzer Co-Ni-Fe-As-Au-Ag 矿床、加拿大安大略省 Cobalt-Gowganda 和 Thunder Bay 地区的 Ni-Co-Ag-As-Bi 脉状矿床^[20-22]) 等中, 较少形成独立工业矿床^[23]。近年来, 在沉积型铝土矿中相继发现了钴的富集, 如黔北大竹园铝土矿^[2]、瓦厂坪铝土矿^[24]中钴含量可达 1000×10^{-6} , 黔中云峰地区铝土矿中含碳的铁质粘土岩中钴的含量变化为 $167 \times 10^{-6} \sim 962 \times 10^{-6}$, 平均 383×10^{-6} 。意大利中、南部 Apulian、Campania、Abruzzi、Sardinia 地区的铝土矿中钴含量高达 349×10^{-6} 。这些铝土矿中伴生钴的含量远高于上地壳 Co 元素平均值 (17×10^{-6})^[25], 达到甚至超过了最低综合利用品位。

位于黔中地区的猫场铝土矿综合产出有铝土矿、铁矿、硫铁矿、硬质耐火粘土、镓、铈和锂等矿产资源, 其中, 铝土矿以同时具有高硫铝土矿和低硫铝土矿两种工业类型为特征。以往研究主要聚焦于猫场铝土矿矿物成因及其演化序列、形成环境、矿床成因和成矿模式以及伴生铈、锂元素的找矿潜力等方面^[26-32]。本文对猫场杨家洞矿段不同类型含矿岩系中黄铁矿进行精细矿物学研究, 揭示猫场黄铁矿的结构和成分特征, 富钴黄铁矿的发现可为矿山硫铁矿的回收利用提供新的方向。

1 地质概况

猫场铝土矿构造位置上处于扬子板块黔中隆起区 (图 1), 研究区经历了多期的构造活动。震旦纪一晚寒武世黔中地区为稳定的被动大陆边缘浅海相碳酸盐岩台地, 奥陶纪末五峰期的都匀运动使黔中和黔北地区隆起抬升, 形成黔中古陆的雏形^[33], 并导致黔中地区缺失奥陶系、志留系和泥盆系地层,

长期的风化、溶蚀和淋滤等作用导致基底形成准溶原地貌。早石炭世区内沉积形成了广泛的碳酸盐岩及陆源碎屑岩^[34-35]，特别是沉积形成了清镇—修文和息烽—遵义一带古风化壳沉积型铝土矿的含矿岩系——早石炭世大塘期九架炉组。石炭期末期的黔桂运动使本区再次抬升为陆，上覆地层遭受强烈剥蚀。中二叠世末期的东吴运动再次抬升本区，并伴随峨眉山大火成岩省的形成，形成上二叠统与中二叠统的不整合^[36]。

猫场铝土矿是黔中修文—清镇铝矿集区内的大型隐伏铝土矿矿床，位于区域大威岭背斜的北东端。猫场铝土矿区依地质特征和工作程度可进一步划分为将军岩、红花寨、白浪坝、周刘彭、平桥、李家冲、小猫场、杨家洞、水落潭等矿段。其中，杨家洞矿段位于矿床东南部，规模为中型。

区内地层产状平缓，地表出露地层由老至新有二叠系中统梁山组、栖霞组和茅口组，二叠系上统龙潭组、长兴组和大隆组，三叠系下统大冶组和安顺组，以及三叠系中统关岭组，其中在茅口组上部发育一套二叠系峨眉山玄武岩。杨家洞矿段含矿岩系项板石炭系下统摆佐组、含矿岩系九架炉组及含矿岩系底板寒武系中上统娄山关群隐伏于地下^[30]。矿段内构造以断层为主，其与区域断裂构造方向基本一致，按走向可分为北东向和近东西向，这些断裂对矿体产生了一定的破坏（图2）。杨家洞矿段共圈出1个近东西向条带状展布的大型矿体，长4250 m，宽750 m，其呈隐伏缓倾斜，倾向南东（倾角5°~14°），顺层产于含矿岩系九架炉组中，受基底古溶蚀地貌的制约（图2b）。矿体剖面形态呈层状、似层状，局部呈透镜状，厚度集中在0.8~6 m，平均3.3 m。

九架炉组作为矿区铝土矿的含矿层位，整个含矿岩系从下至上可划分为6个亚层，分别为：①紫红色铁质粘土岩或灰绿色绿泥石粘土岩，局部夹赤铁矿结核；②铁质粘土岩夹紫红色赤铁矿层，赤铁矿常以透镜状、团块状产出，局部发育黄铁矿；③灰色、灰绿色粘土岩，常含结核状黄铁矿，有时形成厚度可采的黄铁矿矿体；④灰色致密层状铝土矿，碎屑状铝土矿，顶底部往往有高硫铝土矿（一般小于可采厚度）；⑤灰色致密状、碎屑状铝土岩；⑥灰绿色、灰色粘土岩，上部含星点状细粒黄铁矿。其中前2层分布于含矿岩系下部的铁质岩性段，其余分布于铝质岩性段（图3）。

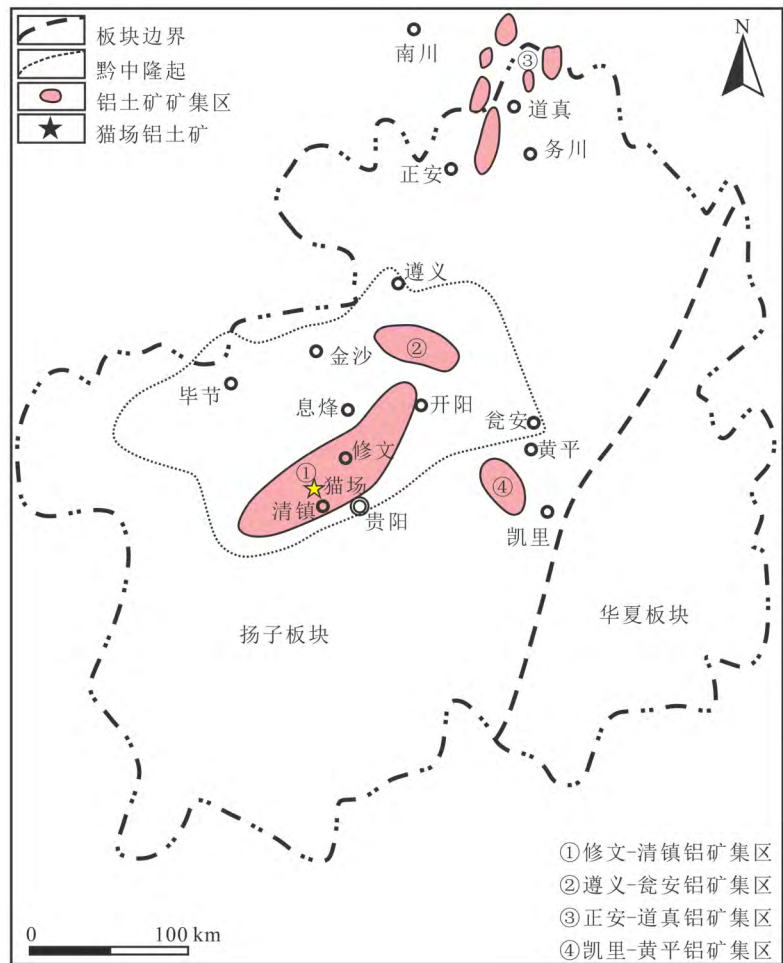
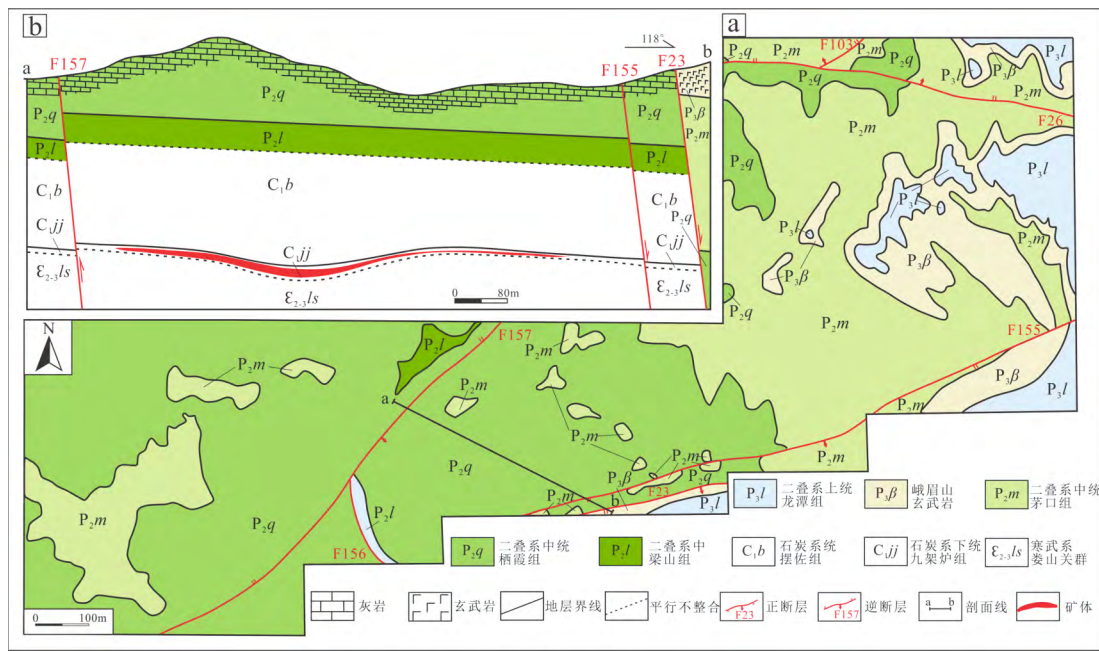


图1 贵州铝土矿分布简图（据 Long 等^[7]）

Fig. 1. Sketch map showing the distribution of bauxite deposits in Guizhou Province (after Long et al., 2018).



a. 猫场铝土矿杨家洞矿段地质图; b. 猫场铝土矿杨家洞矿段 a-b 线剖面图

图 2 猫场铝土矿杨家洞矿段地质图及剖面图

Fig. 2. Geological map and Exploration section for the Yangjiadong ore block from the Maochang bauxite deposit.

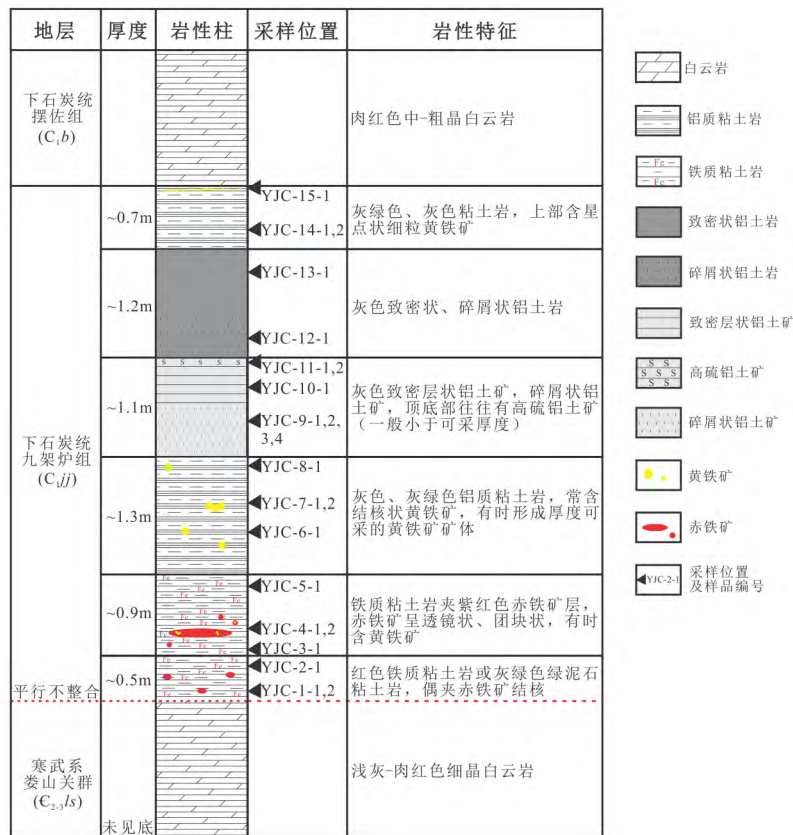
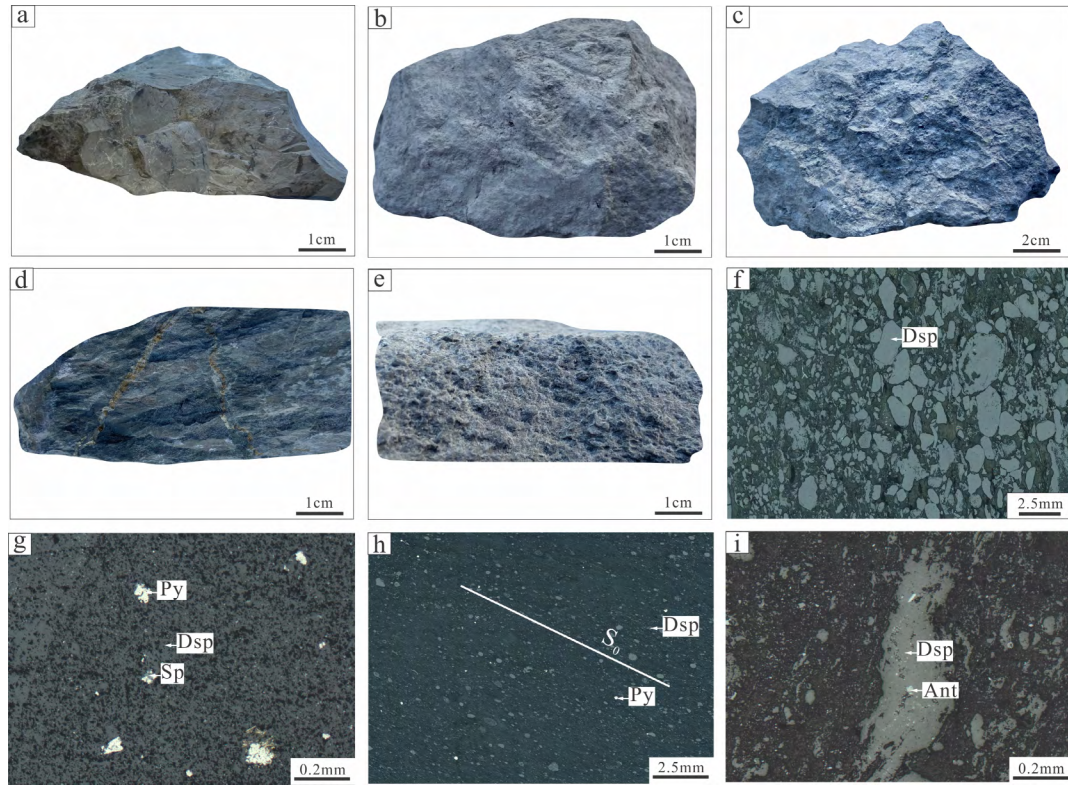


图 3 猫场铝土矿杨家洞矿段岩性柱状图

Fig. 3. Lithostratigraphic column for the Yangjiadong ore block from the Maochang deposit.

铝土矿矿石主要由一水硬铝石组成, 次为粘土矿物 (伊利石)、铁的氧化物/氢氧化物、锐钛矿、硫化物 (黄铁矿为主, 少量方铅矿、闪锌矿和黄铜矿)、碳酸盐矿物等。粘土岩则主要由粘土矿物 (伊利

石、少量高岭石)、铁的氧化物/氢氧化物及硫化物组成。铝土矿主要呈致密块状、土状/半土状构造(图4), 矿石结构主要为碎屑结构、泥质结构、豆状/鲕状结构, 工业类型有低硫低铁型(铝硅比值 $I_{A/S}=11.3$)、高铁型($I_{A/S}=7.3$)和高硫型($I_{A/S}=7.2$)铝土矿石^[30]。矿区内高硫型铝土矿以发育大量的黄铁矿为特征, 黄铁矿产状多样, 包括块状、稠密浸染状、稀疏浸染状、角砾状、网状、脉状等(图4g~h和图5)。



Ant-锐钛矿; Dsp-硬水铝石; Py-黄铁矿; Sp-闪锌矿

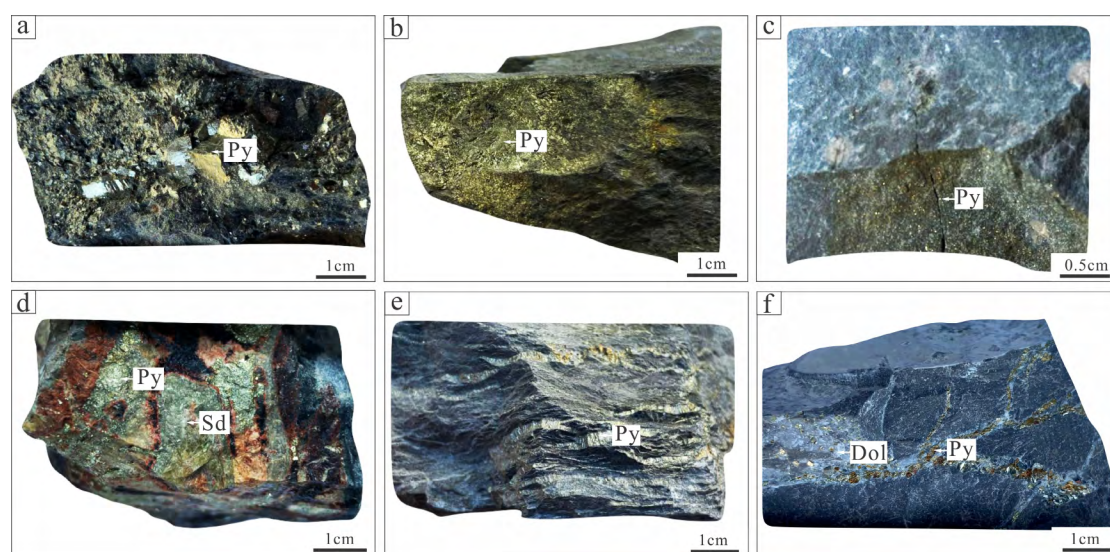
- a. 致密块状铝土矿; b. 土状/半土状铝土矿; c. 碎屑状铝土矿; d. 层状铝土矿及其中发育的黄铁矿细脉; e. 鲕状/豆状铝土矿;
f. 鲕状/豆状铝土矿显微结构, 反射光; g. 土状/半土状铝土矿中零星发育少量黄铁矿、闪锌矿, 反射光; h. 块状铝土矿中硬水铝石沿 S_0 定向排列, 反射光; i. 碎屑状铝土矿中的锐钛矿颗粒, 反射光

图4 铝土矿矿石类型及其结构构造特征

Fig. 4. Types of bauxite ores and characteristics of their textures and structures.

2 样品采集与分析

在野外系统采集杨家洞矿段含矿岩系 6 个亚层样品的基础上, 选择了不同层位、不同结构构造及含有不同类型黄铁矿的代表性铝土矿(7 件)、铝土岩(2 件)和粘土岩(14 件)样品共 23 件进行光薄片磨制(采样位置及编号见图3), 并用于显微岩相学观察和电子探针分析。电子探针实验在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成, 仪器型号为 SHIMADZU EPMA-1720, 装配有四通道的波谱仪和 EDAX 能谱仪。黄铁矿定量分析元素包括 Fe、S、Co、Ni、As、Pb、Sb、Se 等, 相应的标样分别为 $FeS_2(Fe, S)$ 、 $Co(Co)$ 、 $(Fe, Ni)_9S_8(Ni)$ 、 $FeAsS(As)$ 、 $PbS(Pb)$ 、 $Sb_2S_3(Sb)$ 和 $Bi_2Se_3(Se)$, 分析结果采用原子序数吸收荧光法(ZAF)进行校正。电子探针点分析实验条件为: 加速电压 15 kV, 电流 20 nA, 束斑直径 1~2 μm 。背散射电子图像(BSE)则是在加速电压 15 kV, 电流 10 nA 的条件下拍摄。此外, 针对复杂结构的黄铁矿颗粒, 还进行了 $Fe(K_{\alpha})$ 、 $S(K_{\alpha})$ 、 $Co(K_{\alpha})$ 、 $Ni(K_{\alpha})$ 、 $As(L_{\alpha})$ 等元素的波谱面扫描分析, 相关条件为: 加速电压 20~25 kV, 电流 50 nA, 点采样时间 11~13 ms, 束斑大小 1~2 μm , 步径 1.1 μm , 扫面图像最大分辨率为 480×480 pixel。



Dol-白云石; Py-黄铁矿; Sd-菱铁矿

a. 块状黄铁矿矿石, 部分黄铁矿颗粒重结晶; b. 稠密浸染状黄铁矿矿石; c. 稀疏浸染状黄铁矿矿石; d. 晚期黄铁矿和菱铁矿充填交代粘土岩角砾; e. 沿张裂隙顺层发育的黄铁矿脉; f. 晚期的白云石+黄铁矿脉

图 5 不同含矿岩系中黄铁矿的矿物学特征

Fig. 5. Mineralogical characteristics of pyrites from different bauxite-bearing rocks from the Maochang deposit.

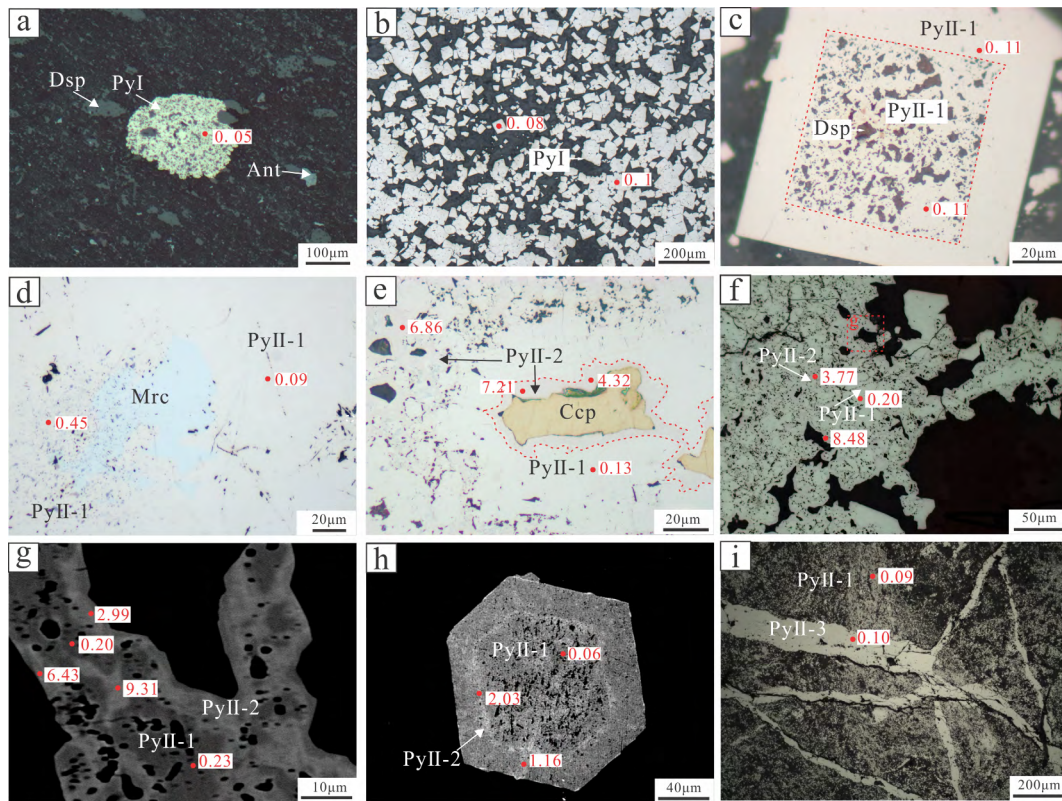
本文采用了一种常用的数据分析方法——主成分分析 (PCA) 对电子探针数据进行统计学处理。PCA 分析是利用降维处理将多个变量转化为少数的几个主成分, 且主成分间保持相对独立并尽可能保留原始数据信息的统计学方法^[37-39]。因此, 每一个主成分与原始变量间都存在 1 个相关系数, 可以通过该数值来确定某个或几个变量对主成分起主导作用^[40]。计算出的前 2 个主成分与各变量间的关系最为密切, 所代表的原始变量信息最多。PCA 计算方法已经在地质学方面有广泛的应用, 对理解多变量数据间相互关系有重要作用^[41-42]。本文选择电子探针数据中主要元素 Fe、S、Co、Ni、As 等进行了 PCA 分析, 首先对低于检测限的数据采用正态分布随机数进行填充, 再对黄铁矿各元素含量进行对数变换 (以 10 为底数)^[43], 最后使用 R 语言编译的代码进行数据分析和成图。

3 观察和分析结果

3.1 黄铁矿的结构

猫场杨家洞矿段含矿岩系中常见不同程度的黄铁矿发育 (图 4、图 5)。通过详细的野外工作和显微岩 (矿) 相学观察, 认为猫场铝土矿中硫铁矿的形成经历了沉积成岩期和热液改造期等 2 个成矿期。

沉积成岩期以草莓状或分散的细粒黄铁矿(PyI)为特征, 黄铁矿粒径 5~50 μm , 或呈他形集合体形式充填于硬水铝石、粘土矿物等粒间 (图 4g、图 6a), 或呈半自形-自形粒状形式浸染状分布于铝土矿/岩、粘土岩中 (图 6b)。热液改造期的黄铁矿共有 3 个世代 (图 6c~i), 热液期第 1 世代黄铁矿(PyII-1) 粒径 10~300 μm , 以单颗粒或集合体的形式分布于铝土矿/岩、粘土岩中。该世代黄铁矿往往具有明显的核-边结构, 核部疏松多孔, 孔隙中分布有硬水铝石、粘土矿物等 (图 6c), 保留了沉积成岩期黄铁矿的多孔特征, 但发生明显的重结晶作用; 边部则干净并多呈现出较好的结晶形态 (如五角十二面体、立方体) (图 6c、h), 反映了明显的热液改造特征。Py II-1 中还可见与白铁矿共生的现象 (图 6d)。与上述黄铁矿反射色不同, 热液期第 2 世代黄铁矿(PyII-2)反射色中带有明显的淡粉色, 多呈不规则状沿早世代黄铁矿的裂隙/孔隙、矿物界线等交代早世代黄铁矿 (图 6e~h), 或者增生于早世代黄铁矿的边部。热液期第 3 世代黄铁矿(PyII-3)则呈脉状、网脉状分布 (脉宽 10~400 μm), 并切穿上述所有类型的黄铁矿 (图 6i)。



Ant-锐钛矿; Ccp-黄铜矿; Dsp-硬水铝石; Py-黄铁矿; Mrc-白铁矿; 图中红色的数字代表黄铁矿中 Co 元素的含量($w_B/\%$)

a. PyI他形黄铁矿颗粒集合体, 反射光; b. PyI自形-半自形浸染状黄铁矿, 反射光; c. PyII-1 呈自形立方体, 核部保留交代残余结构, 反射光; d. PyII-1 与白铁矿共生, 反射光; e-f. PyII-2 沿 PyII-1 与黄铜矿的接触界线或 PyII-1 的孔隙发育, 反射光; g. 图 f 的局部放大 BSE 图像, 可清晰看到 PyII-2 交代 PyII-1; h. PyII-2 增生于 PyII-1 颗粒, BSE 图像; i. PyII-3 呈网脉状穿插 PyII-1, 反射光

图 6 不同期次/世代黄铁矿的结构特征

Fig. 6. The textural characteristics of pyrites of different generations.

3.2 黄铁矿的化学成分

在详细的显微观察基础上, 选择了沉积成岩期和热液改造期 4 个世代的典型黄铁矿开展了电子探针化学成分分析, 共计 104 个分析点, 分析结果见表 1。

沉积成岩期黄铁矿 PyI 的 $w(\text{Fe})$ 范围在 45.262%~46.659% (均值为 46.02%), $w(\text{S})$ 范围在 52.410%~53.527% (均值为 52.91%), $w(\text{Fe})$ 和 $w(\text{S})$ 均值稍低于黄铁矿的标准化学计量数 ($w(\text{Fe})=46.55\%$ 、 $w(\text{S})=53.45\%$); $w(\text{Co})$ 范围在 0.062%~0.138% (均值为 0.09%), $w(\text{As})$ 范围在 0.004%~0.025% (均值为 0.01%), $w(\text{Ni})$ 范围在 0.006%~0.459% (均值为 0.19%), 除个别点外, Co/Ni 比值大部分在 0.2~1.0 之间 (图 7、图 8)。

热液改造期第 1 世代黄铁矿 PyII-1 的 $w(\text{Fe})$ 范围为 44.943%~47.631% (均值为 46.11%), $w(\text{S})$ 范围在 50.574%~53.819% (均值为 52.91%), $w(\text{Co})$ 范围在 0.054%~0.877% (均值为 0.20%), $w(\text{As})$ 范围在 0.005%~0.558% (均值为 0.25%), $w(\text{Ni})$ 范围在 0.004%~0.628% (均值为 0.12%), Co/Ni 大部分变化范围 1.5~10.0 (图 7、图 8)。与 PyII-1 相比较, 热液改造期第 2 世代黄铁矿 PyII-2 的 Fe、S 含量降低, Co、As 含量升高, 其中 $w(\text{Co})$ 范围为 1.144%~9.307% (均值为 4.39%), $w(\text{As})$ 范围为 0.128%~2.978% (均值为 1.11%)。Ni 含量变化不大, $w(\text{Ni})$ 范围在 0.004%~0.449% (均值为 0.12%), Co/Ni 大部分范围在 6.5~259.4。从 Co 含量及 Co/Ni 比值来看, 该世代热液黄铁矿中 Co 的含量发生了数十倍的富集 (图 7、图 8)。热液改造期第 3 世代黄铁矿 PyII-3 的 $w(\text{Co})$ 范围在 0.004%~0.161% (均值为 0.09%),

w(As)范围在 0.005%~0.245% (均值为 0.10%), w(Ni)范围在 0.006%~0.134% (均值为 0.06%), Co/Ni 大部分变化范围在 1.2~2.5 (图 7、图 8)。与 PyII-2 相比, PyII-3 的 Co、As 的含量明显降低。

表 1 不同期次/世代黄铁矿的电子探针分析结果 (w_B/%)

Table 1. The EPMA data of pyrites of different generations

期次	世代	样品编号	Fe	S	Co	Ni	As	Se	Sb	Pb	Total	Co/Ni	
沉积成岩期	PyI	YJC-1-1	46.339	53.205	0.062	0.006	-	-	0.003	-	99.62	10.33	
		YJC-1-1	45.332	53.527	0.082	0.181	-	0.025	0.037	-	99.18	0.45	
			YJC-1-2	45.642	52.706	0.080	-	0.011	-	-	0.007	98.45	-
			YJC-14-1	46.659	53.040	0.099	0.098	0.004	0.003	-	0.042	99.95	1.01
			YJC-14-1	46.146	52.973	0.115	0.459	-	-	-	0.024	99.72	0.25
			YJC-14-2	45.262	52.733	0.081	0.009	0.025	-	-	-	98.11	9.00
			YJC-15-1	46.527	52.410	0.093	0.363	0.025	-	0.011	-	99.43	0.26
			YJC-15-1	46.230	52.666	0.138	-	0.005	0.051	0.010	-	99.10	-
热液改造期	PyII-1	YJC-4-1	47.078	53.819	0.099	0.008	0.024	0.030	0.006	-	101.06	12.38	
		YJC-4-1	46.546	53.340	0.077	0.005	0.029	-	0.007	0.044	100.05	15.40	
		YJC-4-1	46.229	53.433	0.165	0.046	0.006	-	0.025	0.004	99.91	3.59	
		YJC-4-1	46.565	53.058	0.105	0.043	-	-	0.015	0.026	99.81	2.44	
		YJC-4-2	46.510	53.668	0.108	0.009	-	-	-	-	0.028	100.32	12.00
		YJC-4-2	46.976	53.351	0.084	-	0.005	-	0.006	-	-	100.42	-
		YJC-4-2	45.917	51.880	0.095	0.035	-	0.061	0.003	0.044	98.04	2.71	
		YJC-4-2	46.090	52.951	0.062	0.145	0.047	-	-	0.026	99.32	0.43	
		YJC-4-2	46.866	53.051	0.085	0.015	-	-	0.016	-	100.03	5.67	
		YJC-4-2	45.866	52.805	0.054	-	-	0.022	-	0.037	98.78	-	
		YJC-6-1	46.042	51.959	0.125	0.106	0.295	-	-	0.136	98.66	1.18	
		YJC-6-1	46.351	53.020	0.147	0.340	0.055	-	0.013	-	99.93	0.43	
		YJC-6-1	45.946	52.927	0.093	0.010	-	-	-	-	98.98	9.30	
		YJC-6-1	45.904	52.334	0.058	0.049	-	-	0.021	0.385	98.75	1.18	
		YJC-6-1	45.204	52.385	0.106	0.513	0.020	-	-	0.102	98.33	0.21	
		YJC-5-1	46.245	53.155	0.074	-	0.010	0.002	0.008	-	99.49	-	
	YJC-5-1	46.825	52.998	0.068	0.004	-	0.029	0.008	0.015	99.95	17.00		
	YJC-5-1	46.758	52.847	0.133	-	0.274	-	0.003	-	100.02	-		
	YJC-5-1	46.653	52.142	0.204	-	0.282	0.004	-	-	99.29	-		
	YJC-5-1	46.524	52.838	0.301	0.006	0.240	0.013	0.002	-	99.93	50.17		
	YJC-6-1	45.267	52.779	0.269	0.025	0.392	0.003	-	-	98.74	10.76		
	YJC-6-1	45.369	53.097	0.123	-	0.244	0.005	-	-	98.84	-		
	YJC-5-1	45.635	53.369	0.119	0.037	0.227	0.001	-	0.045	99.43	3.22		
	YJC-6-1	45.053	53.291	0.199	-	0.206	-	0.004	-	98.75	-		
	YJC-6-1	46.103	53.467	0.106	0.046	0.198	-	0.006	-	99.93	2.30		
	YJC-4-1	45.789	53.402	0.139	0.048	0.398	-	0.001	-	99.78	2.90		
	YJC-4-1	45.223	53.130	0.164	0.089	0.397	0.008	-	-	99.01	1.84		
	YJC-4-1	45.385	53.317	0.293	0.034	0.397	-	-	-	99.43	8.62		
	YJC-7-1	45.563	51.972	0.471	0.377	0.394	0.002	0.015	-	98.79	1.25		
	YJC-7-1	45.572	53.229	0.171	0.187	0.444	-	-	-	99.60	0.91		
	YJC-7-1	47.631	50.574	0.100	0.009	0.558	0.010	0.034	0.031	98.95	11.11		
	YJC-7-1	47.111	51.197	0.101	0.021	0.227	-	0.028	0.059	98.75	4.81		
YJC-7-1	45.592	53.743	0.101	0.008	0.452	0.005	-	0.003	99.90	12.63			
YJC-7-2	45.300	53.596	0.776	0.368	0.526	0.007	0.005	-	100.58	2.11			
YJC-7-2	44.943	53.753	0.877	0.313	0.500	0.011	-	-	100.40	2.80			
YJC-7-2	46.456	53.499	0.110	0.063	0.206	0.001	0.003	-	100.34	1.75			
YJC-4-2	46.670	53.242	0.861	-	0.330	0.003	-	-	101.11	-			
YJC-4-2	46.664	51.985	0.129	0.044	0.176	0.001	-	-	99.00	2.93			
YJC-4-2	46.002	52.714	0.251	0.628	0.235	-	-	0.002	99.83	0.40			

续表 1

期次	世代	样品编号	Fe	S	Co	Ni	As	Se	Sb	Pb	Total	Co/Ni	
热液改造期	PyII-2	YJC-8-1	41.858	52.693	4.906	-	0.950	0.015	0.019	-	100.44	-	
		YJC-8-1	40.544	51.976	6.097	0.021	1.961	0.021	-	-	100.62	290.33	
		YJC-8-1	40.829	52.189	4.480	0.023	0.787	0.016	-	-	98.32	194.78	
		YJC-9-1	39.254	50.924	6.862	0.020	2.978	0.004	-	0.021	100.06	343.10	
		YJC-9-1	39.613	51.251	6.864	0.037	2.773	0.004	0.015	-	100.56	185.51	
		YJC-9-1	42.927	52.231	3.770	0.006	0.374	-	-	-	99.31	628.33	
		YJC-8-1	37.912	51.455	8.483	0.066	2.131	0.030	-	-	100.08	128.53	
		YJC-8-1	38.816	50.981	7.312	0.025	2.631	-	-	0.005	99.77	292.48	
		YJC-8-1	42.204	52.139	4.278	-	0.776	0.013	0.005	0.011	99.43	-	
		YJC-8-1	44.367	52.941	2.159	0.043	0.321	0.006	-	0.021	99.86	50.21	
		YJC-9-1	41.825	52.137	4.495	0.016	0.695	0.008	-	-	99.18	280.94	
		YJC-9-4	41.029	52.371	4.317	-	0.497	-	-	-	98.21	-	
		YJC-9-4	38.080	51.378	7.209	-	1.951	0.015	-	-	98.63	-	
		YJC-9-4	42.327	52.174	3.194	0.057	1.230	0.007	0.011	0.012	99.01	56.04	
		YJC-9-2	41.048	52.206	4.326	0.035	0.759	-	0.010	0.032	98.42	123.60	
		YJC-9-2	38.696	51.146	6.494	0.004	2.637	-	-	-	98.98	1623.50	
	YJC-9-2	39.070	52.204	6.425	0.061	1.291	0.019	0.015	0.031	99.12	105.33		
	YJC-9-2	36.324	51.642	9.307	0.054	1.326	0.040	0.018	0.039	98.75	172.35		
	YJC-9-2	37.880	51.367	7.640	0.052	2.108	0.026	-	-	99.07	146.92		
	YJC-9-2	43.695	52.694	2.372	0.060	0.804	0.043	-	0.069	99.74	39.53		
	YJC-12-1	42.708	52.983	2.030	0.449	0.621	-	0.006	-	98.80	4.52		
	YJC-12-1	44.607	53.290	1.446	0.390	0.327	-	0.024	0.006	100.09	3.71		
	YJC-12-1	41.406	52.675	4.032	0.005	1.137	-	0.001	0.021	99.28	806.40		
	YJC-12-1	44.466	53.183	1.157	0.260	0.321	0.006	-	-	99.39	4.45		
	YJC-12-1	44.535	53.323	1.144	0.328	0.378	0.012	-	-	99.72	3.49		
	YJC-12-1	45.022	53.169	1.341	0.124	0.630	-	0.003	-	100.29	10.81		
	YJC-12-1	44.626	52.800	1.563	0.306	0.173	-	-	0.065	99.53	5.11		
	YJC-9-3	45.394	53.147	1.376	0.365	0.241	-	0.002	-	100.53	3.77		
	YJC-9-3	41.394	52.484	5.425	0.062	0.128	0.035	-	0.022	99.55	87.50		
	YJC-9-4	45.446	53.146	1.274	0.289	0.267	-	0.031	-	100.45	4.41		
	热液改造期	PyII-3	YJC-3-1	45.804	52.828	0.099	0.048	0.245	-	-	-	99.02	2.06
			YJC-3-1	46.559	53.204	0.063	-	0.226	0.002	0.005	-	100.06	-
YJC-3-1			45.912	53.200	0.055	0.031	0.229	-	0.023	-	99.45	1.77	
YJC-3-1			46.154	52.221	0.098	-	0.214	-	-	0.022	98.71	-	
YJC-3-1			46.038	52.411	0.083	0.134	0.187	0.003	0.009	-	98.87	0.62	
YJC-3-1			46.234	52.759	0.116	-	0.010	-	-	-	99.12	-	
YJC-3-1			46.699	53.304	0.081	-	0.034	-	-	0.020	100.14	-	
YJC-10-1			46.255	53.259	0.062	0.017	-	0.012	0.027	0.037	99.67	3.65	
YJC-10-1			46.399	52.925	0.152	0.114	-	-	0.022	-	99.61	1.33	
YJC-10-1			47.014	53.256	0.094	-	0.016	-	0.025	-	100.41	-	
YJC-11-1			47.080	53.224	0.075	-	0.043	-	0.012	-	100.43	-	
YJC-11-1			46.886	53.350	0.080	0.023	-	-	-	0.026	100.37	3.48	
YJC-11-1		46.912	53.348	0.118	0.054	-	-	0.008	-	100.44	2.19		
YJC-11-2		46.377	52.547	0.051	-	-	-	-	-	98.98	-		
YJC-11-2		46.748	53.204	0.161	0.105	0.015	-	-	0.090	100.32	1.53		
YJC-11-2		46.648	53.313	0.065	-	-	-	0.003	0.007	100.04	-		
YJC-11-2		46.626	53.252	0.061	0.041	-	0.002	0.016	-	100.00	1.49		
YJC-10-1		47.017	53.037	0.133	0.032	-	-	0.002	-	100.22	4.16		
YJC-11-2		46.908	53.153	0.084	-	-	-	-	-	100.15	-		
YJC-11-2		46.848	52.823	0.097	-	-	-	0.006	0.039	99.81	-		
YJC-13-1		46.389	52.778	0.095	0.073	-	0.046	-	-	99.38	1.30		
YJC-13-1		46.975	53.011	0.004	0.048	0.046	-	0.003	0.061	100.15	0.08		
YJC-13-1		45.726	52.686	0.088	0.059	0.158	-	-	0.033	98.75	1.49		
YJC-13-1		45.490	53.016	0.052	0.061	0.029	-	-	0.048	98.70	0.85		
YJC-13-1	46.602	52.851	0.096	0.006	0.029	-	0.011	-	99.60	16.00			
YJC-13-1	45.352	52.752	0.081	-	-	-	0.019	-	98.20	-			
YJC-13-1	45.821	53.054	0.086	0.112	0.005	-	-	-	99.08	0.77			

注：“-”表示低于检出限。

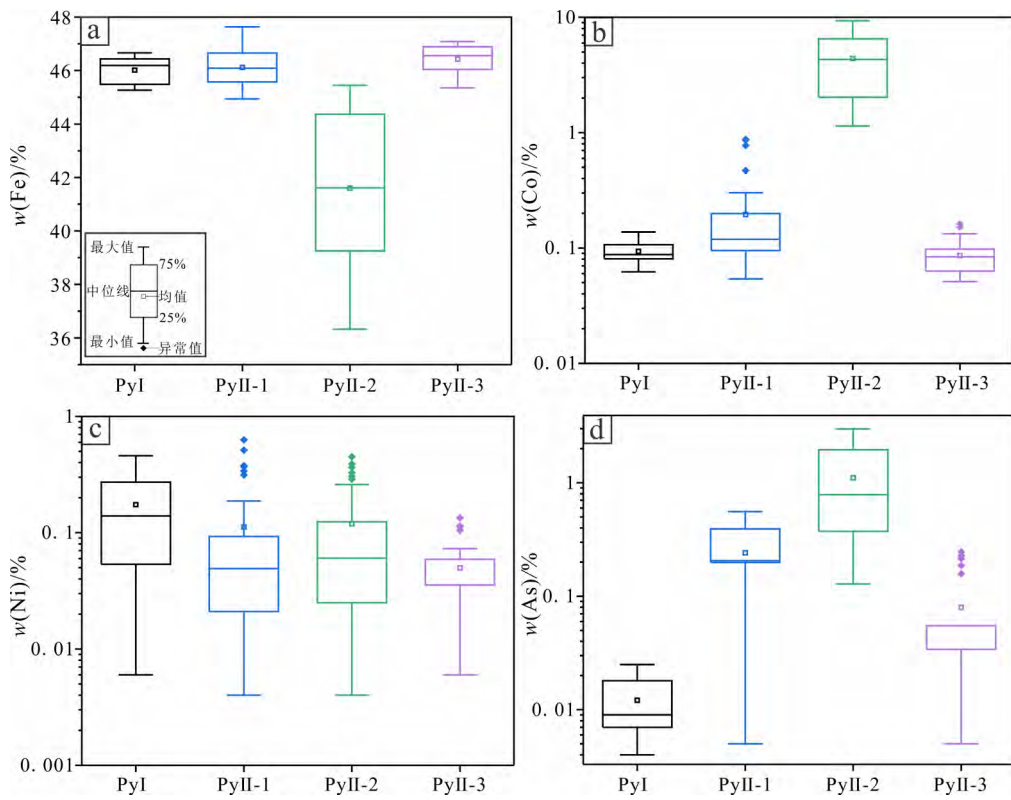
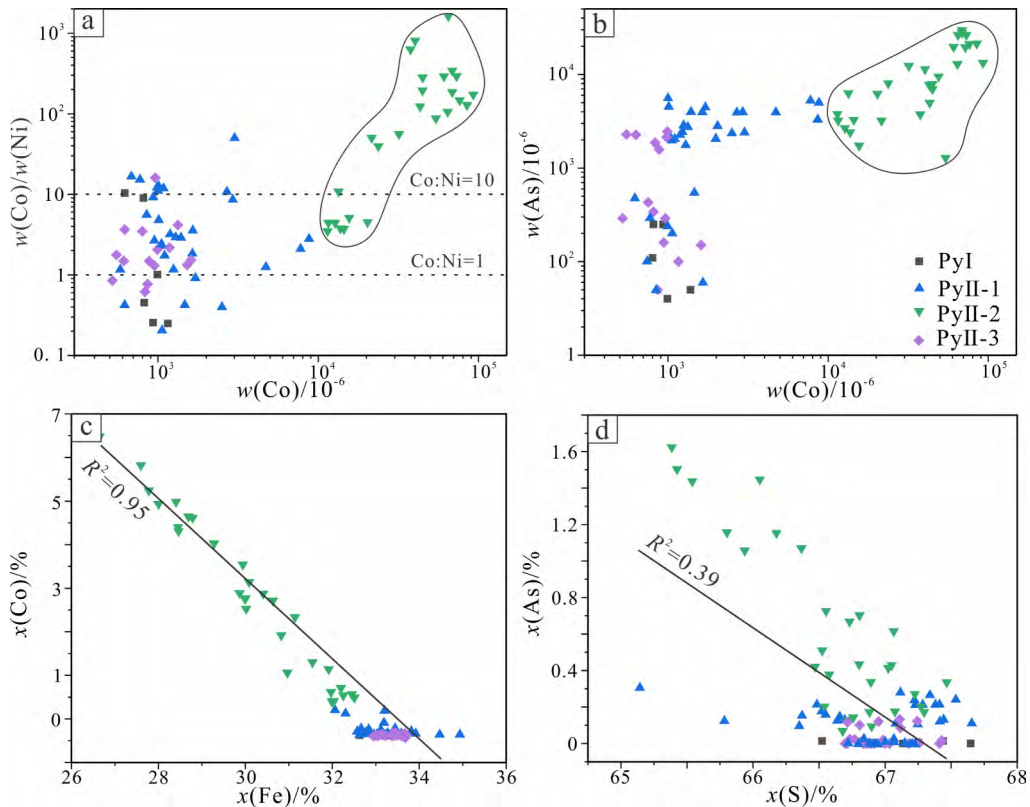


图 7 不同期次/世代黄铁矿中元素的箱线图

Fig. 7. Box plots for elements in pyrites of different generations.



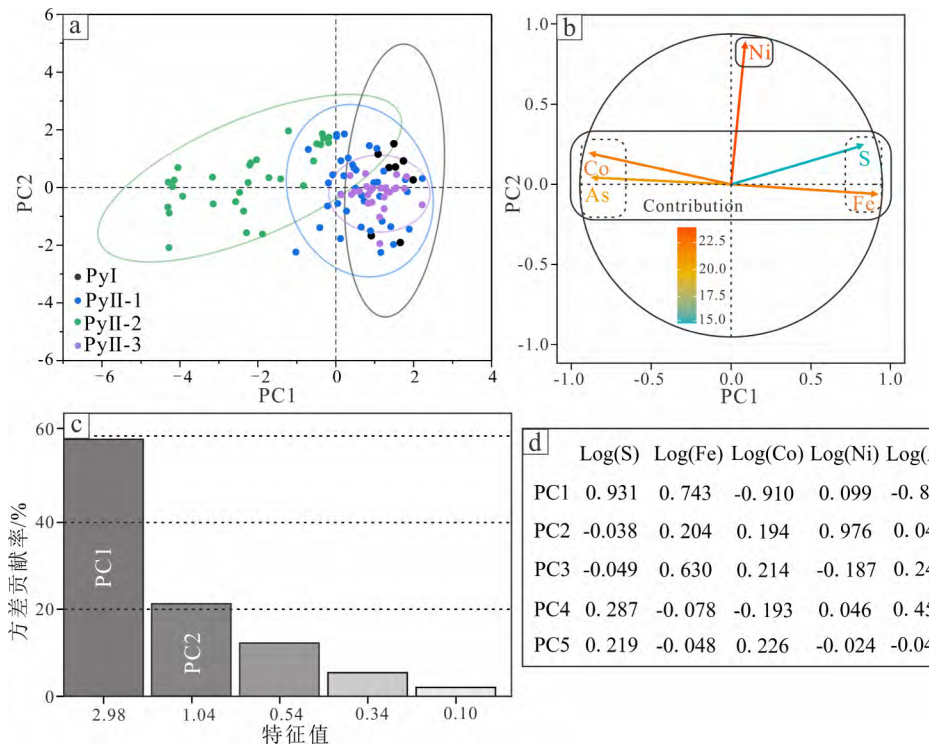
a. Co/Ni-Co 关系图; b. As-Co 关系图; c. Co-Fe 关系图; d. As-S 关系图

图 8 不同期次/世代黄铁矿中元素的相关性图解

Fig. 8. Binary plots for elements in pyrites of different generations.

3.3 黄铁矿的 PCA 分析

不同世代黄铁矿的 PCA 结果见图 9。由 PCA 分析结果可知, 2 个主成分 PC1 (主成分 1) 和 PC2 (主成分 2) 分别占了 59.7% 和 20.7% 的方差贡献率, 由此可知该 PCA 分析结果可信。根据 PCA 元素分布规律可知, 相关元素明显被分成了 2 组, 第 1 组由 Co、As、Fe 和 S 组成, 它们与 PC1 关系密切; 第 2 组元素主要由 Ni 组成, 其与 PC2 关系密切 (图 9b)。在第 1 组元素中, S、Fe 与 Co、As 元素的 PC1 值符号相反, 因此, 可进一步将第 1 组划分为 2 个亚组 PC1-1(S, Fe) 和 PC1-2(Co, As), 各亚组中的元素显示出同步的地球化学行为, 并且 PC1-1 与 PC1-2 成负相关关系, 而 S、Fe 和 Co、As 又各自成正相关关系。此外, PCA 的分析结果表明, 从沉积成岩期到热液改造期 (除 PyII-3 外), 黄铁矿中的 Co、As 含量逐渐升高 (图 9a、b)。



a. 黄铁矿数据点得分图及不同世代黄铁矿对应的置信椭圆; b. 元素载荷图及相似地球化学行为元素分组; c. 相关矩阵特征值陡坡图及对应各主成分的可释方差; d. 主成分载荷表

4 讨论

4.1 含钴黄铁矿的演化

黄铁矿是古风化壳沉积型铝土矿中一种常见的矿物^[44], 被认为是在沉积-成岩作用过程中由有机质与碎屑成因的铁氧化物或氢氧化物反应形成^[45]。例如, 广西平果铝土矿中发育成岩作用形成的细粒或草莓状黄铁矿^[46], 其富集微量元素 Pb ($197 \times 10^{-6} \sim 2301 \times 10^{-6}$)、Ni ($254 \times 10^{-6} \sim 1444 \times 10^{-6}$)、Cu ($114 \times 10^{-6} \sim 1332 \times 10^{-6}$)、Mn ($24 \times 10^{-6} \sim 991 \times 10^{-6}$)、Co ($0.69 \times 10^{-6} \sim 95 \times 10^{-6}$)。广西大甲铝土矿、贵州云峰铝土矿、河南三门峡地区的铝土矿中同样广泛发育草莓状黄铁矿^[7,45,47], 被认为是在还原的条件下细菌参与铝土矿的沉积和成岩过程而形成的。Zhou 等^[48]在猫场铝土矿中发现了微米级的、由铁的氧化物或氢氧化物 (如针铁矿) 及少量的铝、硅元素组成含铁微球粒, 并根据球粒中存在具有溶解特征的黄铁矿微粒的现象, 认为含铁微球粒为微生物活动作用下黄铁矿发生氧化作用的产物。

黄铁矿的形成受流体的氧逸度、pH、Eh 以及围岩成分等多种因素控制^[49-51], 因此, 其结构和化学成分可用来指示成矿的物理化学条件和形成环境, 并广泛用作成矿过程演化的示踪性矿物^[52]。例如, 黄铁矿的 Co/Ni 值可反映其成因和形成环境^[52-53], 通常情况下, 沉积成因的黄铁矿 Co/Ni 比值 < 2, 而热液成因黄铁矿 Co/Ni 比值则明显大于 1^[54]。猫场杨家洞矿段黄铁矿中 Co 与 Fe 含量明显的负相关性 ($R^2=0.95$, 图 8c) 表明 Co 主要以类质同象的形式进入黄铁矿的晶格中; 而 As 与 S 的负相关关系 ($R^2=0.39$, 图 8d) 以及 PCA 分析中 Co 与 As 相似的地球化学行为 (图 9b) 则暗示伴随着 Co 替代黄

图 9 黄铁矿化学成分的 PCA 分析图

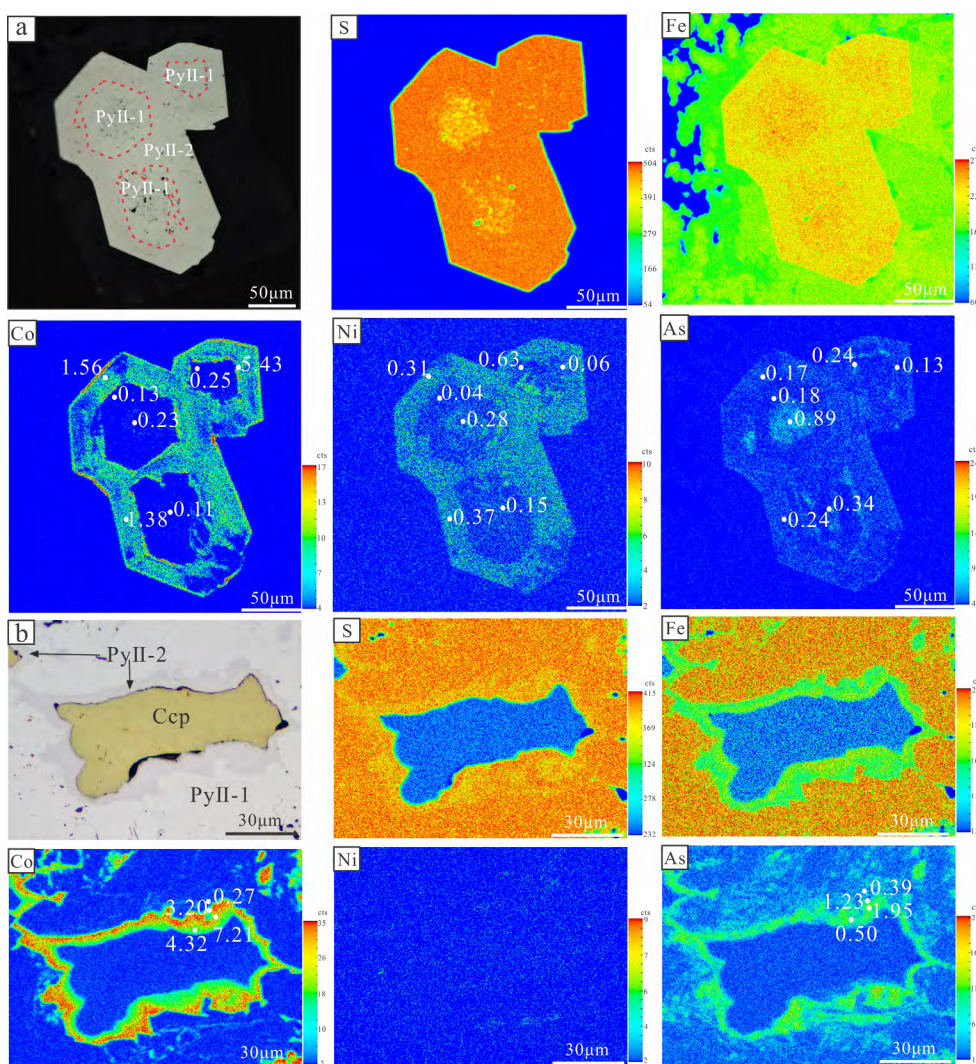
Fig. 9. PCA of chemical compositions for pyrites of different generations.

铁矿中的 Fe, As 以类质同象的形式替代了黄铁矿中的 S, 这与电子探针波谱面扫描结果中 Co 与 Fe、S 与 As 相反的含量变化规律一致 (图 10)。猫场杨家洞矿段中不同世代黄铁矿的微量元素组成变化较大, Co/Ni 比值变化也较大, 其中沉积成岩期的黄铁矿 PyI 具有最低的 Co/Ni 值 (除个别点外, 大部分落在 0.25 到 1.01), 具有典型沉积成因黄铁矿的 Co/Ni 比值特征。热液改造期的黄铁矿 PyII 则具有明显高且变化范围较大的 Co/Ni 比值 (<1 到 1624), 为典型的热液成因。此外, 在热液改造过程中, 从 PyI 到 PyII-1 再到 PyII-2, 黄铁矿中 Co、As 的含量明显增加 (图 9a-b), 特别是 Co 元素发生了数十倍到百倍的富集, 表明 PyII-2 中 Co 的富集可能是多期次热液叠加改造的结果。以往研究也表明黄铁矿中以类质同象方式 (化学计量数替换) 替代的微量元素进入矿物晶格后, 容易在后期变质/变形或热液改造过程中发生进一步的富集^[49]。结合 4 个世代黄铁矿中 Co 含量的变化规律, 说明猫场矿区黄铁矿经历了低钴→富钴→低钴的一个演化过程。

矿相学观察发现, PyII-1 与少量白铁矿 (低温热液矿物, >350 °C 转变为黄铁矿^[55]) 共生, 暗示 PyII-1 的形成温度较低; 相对比, PyII-2 中的 Co 含量高达 9.31%。已有研究表明, 高温更有利于 Co 以类质同象方式进入到黄铁矿晶格中^[56], PyII-2 中高的 Co 含量暗示其形成温度可能高于 PyII-1, 即热液改造期流体温度发生了先升高再降低的变化规律。

此外, PyII-2

往往呈环带状增生于 PyII-1 的边部 (图 10a) 或交代 PyII-1 (图 6g), 两者接触界线截然且化学成分变化较大, 暗示了 PyII-2 是 PyII-1 在热液流体参与下发生耦合的溶解-再沉淀作用形成^[57]。结合 Py II-2 中最高 w(As) (达 2.98%), 暗示了富钴黄铁矿可能是流体与围岩多期相互作用叠加的产物^[58]。



Ccp-黄铜矿; Py-黄铁矿; 图中的数字表示对应元素的质量分数(w_B%)

a. PyII-2 规则地增生于 PyII-1 的边部; b. PyII-2 沿 PyII-1 与黄铜矿的颗粒边界或矿物孔隙呈不规则交代 PyII-1

图 10 具有复杂结构的黄铁矿波谱面扫描图像

Fig. 10. EPMA mapping images for pyrite with complex texture.

4.2 铝土矿中伴生钴的赋存形式及其意义

我国铝土矿大部分为古风化壳沉积型铝土矿,少数为红土型和堆积型^[59]。早在 1991 年,有学者就发现我国一些铝土矿中微量元素 Co 的含量 ($w(\text{Co})$ 平均值为 75×10^{-6}) 高于地壳平均值^[60],且红土型铝土矿中的钴含量明显高于古风化壳沉积型铝土矿,如华南地区红土型铝土矿中 $w(\text{Co})$ 平均为 160×10^{-6} ,而古风化壳沉积型铝土矿如华北地台豫中关庙和申家沟铝土矿中 $w(\text{Co})$ 高达 33×10^{-6} ^[61]和 13.8×10^{-6} ^[62]。桂滇地区如桂西岜羊和三合古风化壳沉积型铝土矿的 $w(\text{Co})$ 则为 39×10^{-6} ^[63]和 9.6×10^{-6} ^[64],前者被认为与风化源区(下伏岩石玄武岩)高的 Cr、Co、Sc,低 Zr、Ni 的特征有关。时间上,不同时代的铝土矿中的 Co 含量也略有差异,新生代铝土矿整体上明显高于古生代和中生代。

目前,关于铝土矿中伴生钴的赋存形式研究较少。Mongelli 等^[4]根据 Co 和 Ni 的相关性提出意大利中、南部铝土矿中的钴可能赋存于富镍的矿物相中;Long 等^[7]报道了在贵州云峰地区铝土矿中存在微米尺度钴的独立矿物如辉砷钴矿和钴镍的硫酸盐矿物(未定名)和黄铁矿、黄铜矿等硫化物,其中,黄铁矿可分为草莓状和自形-他形粒状,前者集合体大小为 $3 \sim 12 \mu\text{m}$,Co 含量较低 ($w(\text{Co}) < 0.01\%$),后者大小为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$,具有明显的环带结构,边部的 Co 含量 ($w(\text{Co})$ 最高达 11.78%) 明显高于核部(最高 2.69%)。这些研究揭示了沉积型铝土矿中钴的赋存形式和富集机理明显不同于红土型 Ni-Co 矿床,后者是在热带-亚热带气候下超基性岩石中的含 Ni、Co 矿物如橄榄石、蛇纹石 ($w(\text{Co})$ 约 0.02%) 中的 Si、Mg 和其他活泼元素被淋滤,进而导致风化壳中 Co 的富集^[13,65]。红土风化型 Ni-Co 矿床中 Co 主要以吸附的形式赋存于褐铁矿、针铁矿、赤铁矿等铁的氧化物(0.1% Co)、锰的氧化物(高达 8.5% Co)、绿泥石、蛇纹石、高岭石和蒙脱石中^[13]。

黔中猫场铝土矿以高硫特征而区别于区内其他铝土矿矿床^[26],矿区内可见黄铁矿矿体呈星点、结核等产状产于铝土矿顶、底板的铝质粘土岩或铁质粘土岩中,在铝土矿层中也常见发育不同程度的黄铁矿化现象。本文通过对不同类型黄铁矿结构和化学成分的精细厘定,发现从沉积黄铁矿到热液黄铁矿,钴元素发生了数十倍到百倍的富集,表明后期热液活动是猫场黄铁矿中钴元素富集的重要因素。结合黔中云峰地区低硫型铝土矿中黄铁矿的富钴特征^[7],猫场铝土矿中黄铁矿复杂的结构及高的钴含量进一步表明黔中地区铝土矿中可能伴生金属钴。因此,猫场矿山对硫铁矿综合回收利用时应开展伴生钴资源潜在价值的相关评估工作。

综上所述,古风化壳沉积型铝土矿中钴主要以类质同象的形式产于黄铁矿中,次为钴的独立矿物辉砷钴矿。我国铝土矿资源较为丰富,亟需加强铝土矿中伴生 Co 的资源规模及潜力研究,以应对我国钴资源“被卡脖子”的严峻形势。

5 结论

1) 在猫场铝土矿杨家洞矿段中识别出 2 个期次的黄铁矿,即沉积成岩期 PyI 和热液改造期 PyII,后者可进一步划分为 3 个世代: PyII-1、PyII-2、PyII-3。其中,PyII-2 具有最高的 Co 和 As 含量,分别达 9.31% 和 2.98% 。

2) 猫场杨家洞矿段中钴主要以类质同象的方式赋存于热液成因的黄铁矿中,富钴黄铁矿(PyII-2)形成于富钴热液活动过程中的溶解-再沉淀作用。

3) 结合黔中云峰铝土矿伴生钴的现象,杨家洞矿段铝土矿中热液成因富 Co 黄铁矿的发现进一步表明黔中地区铝土矿可能伴生有金属钴,这为黔中乃至我国铝土矿中伴生关键金属的研究提供了借鉴。

致谢: 野外工作得到了贵州广铝铝业有限公司程鹏林总工的大力支持和帮助,在此表示感谢!!

参 考 文 献:

- [1] 鲁方康, 黄智龙, 金中国, 等. 黔北务-正道地区铝土矿镓含量特征与赋存状态初探[J]. 矿物学报, 2009, 29(3): 373-379.
- [2] 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(1): 44-51.
- [3] 吴波, 韩忠华, 翁申富, 等. 贵州务川大竹园铝土矿床伴生镓富集规律及沉积环境特征[J]. 中国地质调查, 2016, 3(6): 17-25.
- [4] Mongelli G, Boni M, Oggiano G, et al. Critical metals distribution in Tethyan karst bauxite: The cretaceous Italian ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 526-536.
- [5] Radusinović S, Jelenković R, Pačevski A, et al. Content and mode of occurrences of rare earth elements in the Zagrad karstic bauxite deposit (Nikišić area, Montenegro) [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 80: 406-428.
- [6] Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. Host minerals of Li-Ga-V-Rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 103325.
- [7] Long Y, Lu A, Gu X, et al. Cobalt enrichment in a paleo-karstic bauxite deposit at Yunfeng, Guizhou Province, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103308.
- [8] Cailteux J L H, Kampunzu A B, Lerouge C, et al. Genesis of sediment-hosted stratiform copper-cobalt deposits, central African Copperbelt[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2005, 42(1/5): 134-158.
- [9] Fontaine L, De Putter T, Bernard A, et al. Complex mineralogical-geochemical sequences and weathering events in the supergene ore of the Cu-Co Luiswishi deposit (Katanga, DR Congo)[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2020, 161: 103674.1-103674.16.
- [10] Dewaele S, Muchez P, Vets J, et al. Multiphase origin of the Cu-Co ore deposits in the western part of the Lufilian fold-and-thrust belt, Katanga (Democratic Republic of Congo)[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2006, 46(5): 455-469.
- [11] El Desouky H A, Muchez P, Boyce A J, et al. Genesis of sediment-hosted stratiform copper-cobalt mineralization at Luiswishi and Kamoto, Katanga Copperbelt (Democratic Republic of Congo)[J]. *Mineralium Deposita*, 2010, 45(8): 735-763.
- [12] Abbasi R, Farhadi K, Banisaeid S, et al. Electrosynthesized polytyramine-copper oxalate nanocomposite on copper electrode for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline medium[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(7): 1098-1104.
- [13] Butt C R M, Cluzel D. Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites[J]. *Elements*, 2013, 9(2): 123-128.
- [14] Lambert D D, Foster J G, Frick L R, et al. Re-Os isotopic systematics of the Voisey's Bay Ni-Cu-Co magmatic ore system, Labrador, Canada[J]. *Lithos*, 1999, 47(1): 69-88.
- [15] Naldrett A J. World-class Ni-Cu-PGE deposits: key factors in their genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1999, 34(3): 227-240.
- [16] Naldrett A J. The composition of mineralization at the Voisey's Bay Ni-Cu sulfide deposit, with special reference to platinum-group elements[J]. *Economic Geology*, 2000, 95(4): 845-865.
- [17] Loukola Ruskeenieni K, Lahtinen H. Multiphase evolution in the black-shale-hosted Ni-Cu-Zn-Co deposit at Talvivaara, Finland[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 52(6): 85-99.
- [18] Eilu P, Sorjonen-Ward P, Nurmi P, et al. A review of gold mineralization styles in Finland[J]. *Economic geology*, 2003, 98(7): 1329-1353.
- [19] Slack J F. High REE and Y concentrations in Co-Cu-Au ores of the Blackbird district, Idaho[J]. *Economic Geology*, 2006, 101(2): 275-280.
- [20] Kissin S A. Five-element (Ni-Co-As-Ag-Bi) veins[J]. *Geoscience Canada*, 1992, 19(3): 113-124.
- [21] Ahmed A H, Arai S, Ikenne M. Mineralogy and paragenesis of the Co-Ni arsenide ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco[J]. *Economic Geology*, 2009, 104(2): 249-266.
- [22] Markl G, Burisch M, Neumann U. Natural fracking and the genesis of five-element veins[J]. *Mineralium Deposita*, 2016, 51(6): 703-712.
- [23] 许德如, 王智琳, 聂逢君, 等. 中国钴矿资源现状与关键科学问题[J]. 中国科学基金, 2019(2): 125-132.
- [24] 黄智龙. 黔北务正道铝土矿成矿理论及预测[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 1-268.
- [25] Condie K C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales[J]. *Chemical geology*, 1993, 104(1/2/3/4): 1-37.
- [26] 冯学岚, 尤俊忠. 贵州猫场铝土矿地质特征及成矿模式[J]. 贵州地质, 1997, 14(4): 285-298.
- [27] 庄鹏, 戴晓燕, 庄磊. 贵州省清镇市猫场铝土矿中伴生钨、锂元素找矿潜力[J]. 有色金属文摘, 2015, 30(4): 4-10.
- [28] 庄志贤, 陶泳昌, 周安乐. 贵州猫场超大型铝土矿床成因浅析[J]. 贵州地质, 2016, 33(4): 272-283.
- [29] 杨茂书, 赵春林, 牛伟. 黔中猫场矿区铝土矿矿物成因及其演化序列[J]. 世界有色金属, 2016(23): 133-135.
- [30] 甘朝勋. 猫场式黄铁矿矿床地质特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 1985, 4(2): 51-57.
- [31] 杨柱. 贵州省猫场铝土矿矿石矿物特征及成因分析[J]. 资源信息与工程, 2017, 32(4): 25-27.
- [32] 蒋建文. 清镇市猫场铝土矿区平桥矿段矿床形成环境及找矿标志浅析[J]. 冶金管理, 2020, No.395(9): 124-125.
- [33] 邓新, 杨坤光, 刘彦良, 等. 黔中隆起性质及其构造演化[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 79-89.
- [34] 刘平. 八论贵州之铝土矿——黔中-渝南铝土矿成矿背景及成因探讨[J]. 贵州地质, 2001, 18(4): 238-243.
- [35] Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, et al. Mineralogical characteristics of the karstic bauxite deposits in the Xiuwen ore belt, Central Guizhou Province, Southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 84-96.

- [36] 贵州省地质矿产局. 中华人民共和国地质矿产部地质专报一: 区域地质: 第 7 号: 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- [37] Belissant R, Boiron M C, Luais B, et al. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac - Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 518-540.
- [38] Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 76: 52-78.
- [39] 王芳. 主成分分析与因子分析的异同比较及应用[J]. *统计教育*, 2003(5): 14-17.
- [40] 何亮. 主成分分析在 SPSS 中的应用[J]. *山西农业大学学报*, 2007(1): 23-25.
- [41] Winderbaum L, Ciobanu C L, Cook N J, et al. Multivariate analysis of an LA-ICP-MS trace element dataset for pyrite[J]. *Mathematical Geosciences*, 2012, 44(7): 823-842.
- [42] Iwamori H, Albarède F, Nakamura H. Global structure of mantle isotopic heterogeneity and its implications for mantle differentiation and convection[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2010, 299(3/4): 339-351.
- [43] Yu D, Xu D, Zhao Z, et al. Genesis of the Taolin Pb-Zn deposit in northeastern Hunan Province, South China: constraints from trace elements and oxygen-sulfur-lead isotopes of the hydrothermal minerals[J]. *Mineralium Deposita*, 2020: 55: 1467-1488.
- [44] Laskou M, Economou-Eliopoulos M. The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 93(2): 67-77.
- [45] Liu X, Wang Q, Deng J, et al. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 105(3): 137-152.
- [46] Liu X, Wang Q, Zhang Q, et al. Genesis of the Permian karstic Pingguo bauxite deposit, western Guangxi, China[J]. *Mineralium Deposita*, 2017, 52(7): 1031-1048.
- [47] Liu X, Wang Q, Zhao L, et al. Metallogeny of the large-scale Carboniferous karstic bauxite in the Sanmenxia area, southern part of the North China Craton, China[J]. *Chemical Geology*, 2020, 556: 119851.
- [48] Zhou Y, Wang R, Lu J, et al. Ferruginous microspherules in bauxite at Maochang, Guizhou Province, China: Products of microbe - pyrite interaction?[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2006, 80(4): 604-609.
- [49] Huston D L, Sie S H, Suter G F, et al. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits, Part II. Selenium levels in pyrite: comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. *Economic Geology*, 1995, 90(5): 1167-1196.
- [50] Barrie C D, Boyle A P, Prior D J. An analysis of the microstructures developed in experimentally deformed polycrystalline pyrite and minor sulphide phases using electron backscatter diffraction[J]. *Journal of Structural Geology*, 2007, 29(9): 1494-1511.
- [51] Clark C, Grguric B, Mumm A S. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia[J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 25(3/4): 237-257.
- [52] Bralía A, Sabatini G, Troja F. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems - Evidences from southern tuscany pyritic deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 1979, 14(3): 353-374.
- [53] Bajwah Z U, Secombe P K, Offler R. Trace element distribution, Co:Ni ratios and genesis of the big cadia iron-copper deposit, new south wales, australia[J]. *Mineralium Deposita*, 1987, 22(4): 292-300.
- [54] Gregory D D, Large R R, Halpin J A, et al. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales[J]. *Economic Geology*, 2015, 110(6): 1389-1410.
- [55] Murowchick J B, Barnes H L. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(12): 2615-2629.
- [56] Clark C, Grguric B, Mumm A S. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia[J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 25(3/4): 237-257.
- [57] Putnis A. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms[J]. *Mineralogical Magazine*, 2002, 66(5): 689-708.
- [58] Xing Y, Brugger J, Tomkins A, et al. Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores[J]. *Geology*, 2019, 47(4): 335-338.
- [59] 高兰, 王登红, 熊晓云, 等. 中国铝矿成矿规律概要[J]. *地质学报*, 2014, 88(12): 2284-2295.
- [60] 刘长龄, 覃志安. 我国铝土矿中微量元素的地球化学特征[J]. *沉积学报*, 1991, 9(2): 25-33.
- [61] 王征征, 杨延伟, 范旭光, 等. 豫中关庙——大坪地区铝土矿地球化学特征与成矿规律[J]. *矿产勘查*, 2019, 10(5): 1082-1092.
- [62] 涂恩照. 河南申家沟铝土矿化学元素分布及特征研究[J]. *矿产勘查*, 2018, 9(1): 62-69.
- [63] 王文鹏. 桂西二叠纪铝土矿地质特征与成矿物质来源[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [64] Liu X, Wang Q, Zhang Q, et al. Transformation from Permian to Quaternary bauxite in southwestern South China Block driven by superimposed orogeny: a case study from Sanhe ore deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 90: 998-1017.
- [65] Al-Khribash S. Genesis and mineralogical classification of Ni-laterites, Oman Mountains[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 199-212.