

doi: 10.12097/gbc.2022.12.021

四川轿顶山钴矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素原位测试及其对矿床成因的制约

武文辉^{1,2}, 詹涵钰^{1,2}, 秦宇龙^{1,2}, 张彤^{1,2*}, 熊昌利^{1,2}, 徐云峰^{1,2}

WU Wenhui^{1,2}, ZHAN Hanyu^{1,2}, QIN Yulong^{1,2}, ZHANG Tong^{1,2*}, XIONG Changli^{1,2}, XU Yunfeng^{1,2}

1. 四川省综合地质调查研究所, 四川 成都 610081;

2. 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都 610081

1. Sichuan Institute of Comprehensive Geological Survey, Chengdu 610081, Sichuan, China;

2. Key Laboratory of Sichuan Province for Strategic Resources Evaluation and Utilization of Rare Metals and Earths, Chengdu 610081, Sichuan, China

摘要: 轿顶山钴矿床位于四川盆地西南缘, 其矿床成矿物质来源及矿床成因鲜有研究, 由于 Co 元素具有亲铁和亲硫的双重特性, 使其在硫化物中富集明显。以轿顶山钴矿床中的黄铁矿为研究对象, 在黄铁矿显微结构研究基础上, 利用 LA-ICP-MS 对黄铁矿微量元素进行原位测试分析, 为探讨矿床成因提供制约。根据黄铁矿的显微组构特征, 可将轿顶山钴矿床中的黄铁矿划分为 3 个世代。Py I 为原始沉积型黄铁矿, 包括少量半自形状黄铁矿 (Py I-a)、胶状黄铁矿 (Py I-b) 及莓状黄铁矿 (Py I-c), 其 Co/Ni 值基本上都小于 1 (平均值 0.53), 成矿元素 (Co) 平均含量 99.8×10^{-6} 。Py II 受构造变形及热液叠加作用影响, 常具有交代残余结构 (Py II-a) 及变形重结晶结构 (Py II-b), 其 Co/Ni > 1 (平均值 1.31), 成矿元素 (Co) 平均含量为 1060.8×10^{-6} ; Py III 为细粒散砂状及细粒胶状集合体形式, 强金属光泽, 并与硫钴矿、硫镍钴矿、黄铜矿共生, Co/Ni 平均值为 2.05, 成矿元素 Co 平均含量为 10453.5×10^{-6} , Py III 中 Co、Ni 元素可能以硫钴镍矿的微细物包裹体形式存在于黄铁矿内部。综合分析认为, 早期沉积型 Py I 成矿元素背景值较高, 受后期构造变形-热液叠加改造作用影响, Py II 中成矿元素逐渐富集, 而主成矿期 Py III 为后期热液对 Py II 进一步叠加改造, 最终形成了现有的钴矿床。

关键词: LA-ICP-MS; 黄铁矿; 微量元素; 钴矿; 四川轿顶山

中图分类号: P578.2⁺92; P597⁺.3; P618.62 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2024)07-1090-14

Wu W H, Zhan H Y, Qin Y L, Zhang T, Xiong C L, Xu Y F. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from Jiaodingshan cobalt deposits in Sichuan, and its constraints on the ore genesis. *Geological Bulletin of China*, 2024, 43(7): 1090-1103

Abstract: The Jiaodingshan cobalt deposit is situated in the southwestern of Sichuan basin, and the source of the ore materials and fluids is still under debated. Cobalt is enriched in vulcanized species because of its double properties of iron and sulfur affinity. In order to analyse the genesis of the deposit, this study investigates the pyrite microstructure and the geochemical compositions of pyrite based on LA-ICP-MS. The results show that three generations of pyrite were identified according to its microstructure characteristics in Jiaodingshan cobalt deposit. The first generation (pyrite I) is identified as original sedimentary pyrite, including colloform pyrite, subhedral pyrite and framboidal pyrite. The pyrite I is characterized by low Co/ Ni ratio (<1 and the average ratio is 0.53) and low Co content (99.8×10^{-6}). Due to the influence of tectonic deformation and hydrothermal superimposition, the pyrite II often presents the structure with metasomatic relict texture(pyrite II-a) and recrystallization(pyrite II-b), which is characterized by high Co/ Ni ratios

收稿日期: 2022-12-23; 修订日期: 2023-02-21

资助项目: 四川省自然资源厅项目《四川省汉源县轿顶山钴矿调查评价》(编号: DZ202305)、《四川省钴矿资源富集规律基础调查》(编号: DZ202108)、《四川省沉积型钴矿床富集规律研究》(编号: KJ-2022-24), 四川省地质调查院博士后研究站(科创平台)

作者简介: 武文辉(1990-), 男, 硕士, 工程师, 从事矿床地质与地球化学研究工作。E-mail: 673062754@qq.com

* 通信作者: 张彤(1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事地质调查与矿产勘查工作。E-mail: 986573254@qq.com

(Co/Ni > 1, the average ratios is 1.31) and middle Co content (1060.8×10^{-6}). Pyrite III exists in the form of fine sand-like and fine colloidal aggregates, along with strong metal luster. Such pyrite is often associated with linnaeite, siegenite and chalcopyrite, with the ratios of Co/Ni higher than 1 (the average ratios is 2.05) and the Co content being 10453.5×10^{-6} . The Co and Ni contents in Py III perhaps represented by siegenite inclusions enclosed in pyrite. Overall, the early sedimentary pyrite I with high ore-forming element background value may be affected by tectonic deformation-hydrothermal superposition transformation in the later period, resulting in further enrichment of ore-forming elements (Co) in pyrite II. While the main ore-forming period of Py III was hydrothermal superimposed on Py II, and finally formed the existing cobalt deposit.

Key words: LA-ICP-MS; pyrite; trace element; cobalt deposit; Jiaodingshan, Sichuan Province

随着全球对钴金属需求量的增加, 钴作为重要的战略金属已引起各方的重视及关注。中国钴矿床分为 4 种类型: ①岩浆型镍-铜-钴硫化物矿床; ②热液及火山成因钴多金属矿床; ③沉积岩容矿型层控铜-钴矿床; ④风化型红土镍-钴矿床(丰成友等, 2004)。轿顶山钴矿床中 Co 元素主要以硫化物形式存在于黄铁矿中, 其钴矿规模可达中型, 针对硫化物矿床中的黄铁矿, 国内外学者进行了大量研究, 认为黄铁矿的微量元素含量及比值特征蕴含着丰富的成因信息, 成为限定矿石类型成因、判断成矿物质来源及反演成矿流体演化的有力工具(Cook et al., 2009; Koglin et al., 2009; 严育通等, 2012)。近年来随着 LA-ICP-MS 分析技术的不断进步, 原位微量元素测试较广泛地应用于硫化物矿床成因学研究中, 并取得一定研究进展(周涛发等, 2010; 段士刚等, 2014; 叶甜等, 2015; 冷成彪, 2017)。前人针对该区域的研究重点主要集中在五峰组-龙马溪组沉积环境方面, 认为在轿顶山一带水下隆起附近发育有小型点礁和环礁, 成矿前和成矿期的海底火山活动带来的 Mn、Co、Ni 等元素被礁体捕获, 进而形成轿顶山式沉积型锰矿(曲红军, 1988)。而针对轿顶山钴矿床, 特别是针对钴矿床的研究鲜有报道。本文以该矿床中的黄铁矿为研究对象, 在野外观察和室内鉴定的基础上, 运用 LA-ICP-MS 分析方法对此矿床中不同类型的黄铁矿进行微量元素测试, 探讨各类黄铁矿中微量元素的组成特征、赋存状态及黄铁矿的成因, 进而为钴矿床成因研究提供依据。

1 地质特征

1.1 区域地质背景

轿顶山钴矿床位于四川盆地西南缘, 大地构造位置属上扬子陆块, 位于上扬子南部陆缘逆冲-褶皱带之峨眉-凉山盖层褶皱冲带, 成矿区带属滇东-川南-黔西铅-锌-铁-稀土-磷-硫铁矿-钙芒硝-煤和

煤层气 III 级成矿亚带之汉源-甘洛-峨眉铅-锌-锰-磷-铜-铝土矿 IV 级成矿带(徐志刚等, 2008; 曾云等, 2015)。矿床主要赋矿层位为上奥陶统五峰组及下志留统龙马溪组, 前人对于川西南五峰组-龙马溪组的地球化学特征、岩相古地理及沉积相特征进行了较多研究, 认为该区域位于康滇古陆与川中古陆之间, 其沉积相带属于深水陆棚相。根据对五峰组沉积岩沉积物刚-塑性特征、沉积构造及充填序列特征又可将川西南地区五峰期细分为潮坪相、浅水陆棚相及深水陆棚相 3 种沉积相(白志强, 2015; 张靖宇等, 2017; 牟传龙等, 2019)。区域构造形迹以断裂构造为主要特征, 按方向可划分为北西向、北东向、近南北向和近东西向等几组构造形迹, 其中以北西向构造形迹最为发育, 控制了地层的分布特征。前人研究认为, 区内北东向古断裂控制着锰矿的分布, 而北东向断裂与北西向断裂的构造交会部位, 更有利于锰矿的产出(曲红军, 1988)。区域地层主要分布于震旦系-中生界, 其中震旦系-泥盆系主要为碳酸盐岩建造及碎屑岩建造, 而石炭系缺失, 在金口河-新街一带有少量中元古代变质岩基底出露。区内岩浆岩以澄江期碱性花岗岩及中酸性火山岩为主, 并伴随有少量基性岩出露(图 1)。

1.2 矿床地质特征

矿床总体为向斜, 南北长约 5 km, 东西宽 2~2.7 km, 核部由二叠系灰岩组成, 翼部依次为志留系、奥陶系、寒武系等(图 2-a), 矿区岩浆岩仅在轿顶山顶部有少量玄武质岩浆岩出露。矿区内见有 4 条小断层, 为向斜形成后所产生的次级断层, 规模较小, 一般多发育在矿层之上的二叠系灰岩内, 对钴矿层无影响。轿顶山地区钴矿含矿地层为五峰组及龙马溪组底部地层, 其中五峰组(O_3w)在该地区岩性变化较大, 主要包括灰岩、砂岩、页岩等岩相(图 2-b)。龙马溪组(S_1l)岩性以灰黑色页岩及笔石页岩为主。轿顶山矿区已探明锰矿石量的 159×10^4 t, 平均品位 32.06%, 钴金属量 5465 t。其中, 菱锰矿体共 3 条, 矿

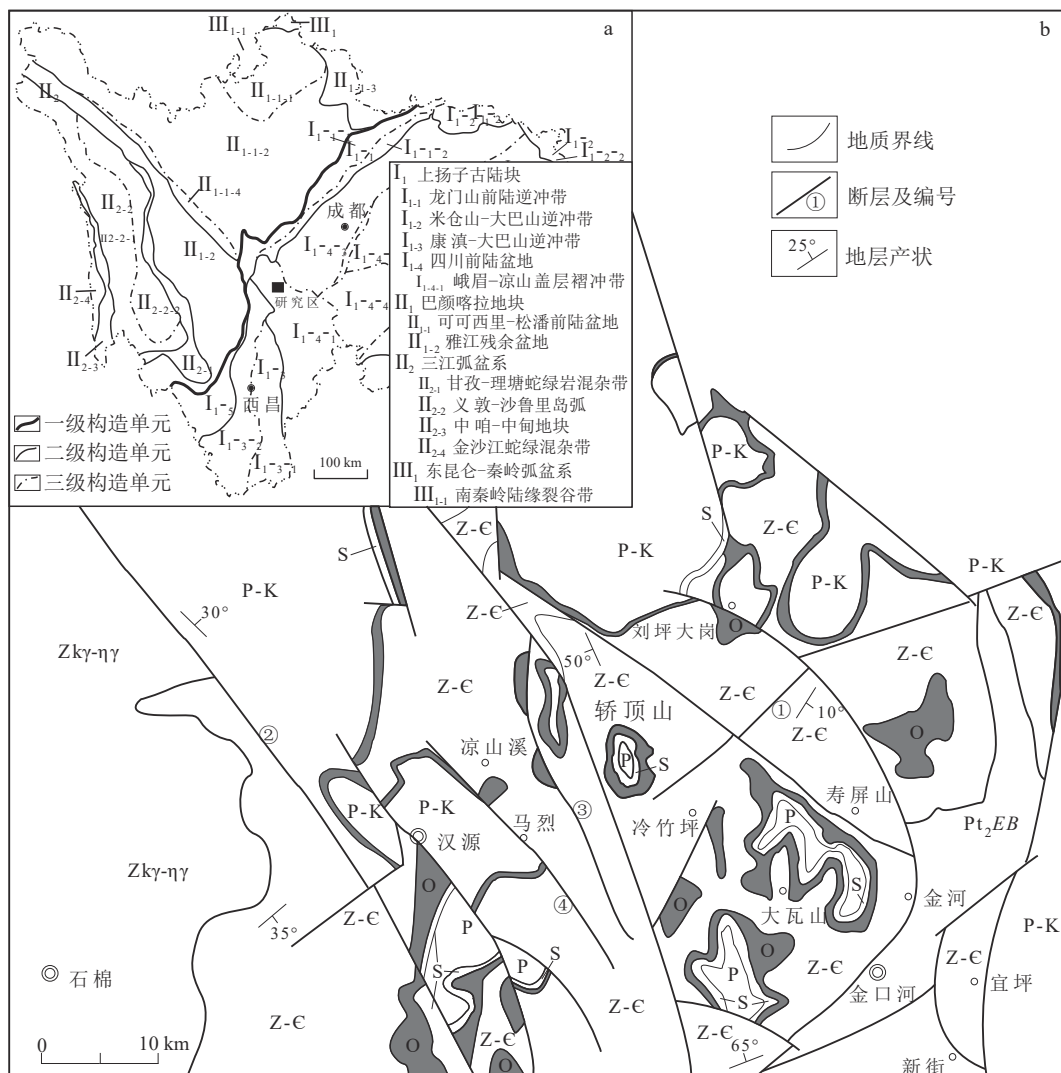


图1 汉源地区大地构造位置(a)和地质简图(b)

Fig. 1 The tectonic location (a) and geological map (b) of the Hanyuan area

P-K—二叠系—白垩系; P—二叠系; S—志留系; O—奥陶系; Z-C—震旦系—寒武系; Pt_2EB —蓟县系峨边群;

Zky- $\eta\gamma$ —震旦纪花岗岩; ①—七百步断层; ②—金坪断裂; ③—红花断裂; ④—罗锅坪断裂

层呈层状—似层状,与钴矿共生。钴矿除共生于菱锰矿体之外,在菱锰矿层之上的页岩及砂岩内仍富集成独立的钴矿层,按岩性及其含矿性等分为7个含钴矿层,从下至上为含钴泥灰岩层、含钴下菱锰矿层、含钴“夹层页岩”层、含钴上菱锰矿层、含钴锰灰岩层、含钴砂岩层和含钴炭质页岩层,含钴品位为0.02%~0.23%,矿体厚度1.1~4.85 m。矿床矿石中矿物组合较复杂,有菱锰矿、菱铁矿、水锰矿、褐锰矿、软锰矿、黑锰矿、赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿、硫钴镍矿、黄铜矿、方解石、白云石、石英、重晶石等,钴矿石结构呈鲕状结构、放射纤维状结构、残余球粒结构、致密隐晶质结构等。矿体顶板为龙马溪组

(O_3w)页岩,底板为奥陶系宝塔组(O_2b)泥灰岩,矿体围岩蚀变总体较弱,主要有碳酸盐化、大理岩化、硅化、黄铁矿化、重晶石化及少量绿泥石化。

2 样品采集及样品特征

本次工作在轿顶山北部钴矿床内共采集了7件样品,采集样品主要分布在轿顶山向斜北端,其中4号样品采于含黄铁矿灰黑色砂岩层,11号样品采于含钴锰灰岩层,24号样品采于下菱锰矿层,25号样品采于上菱锰矿层,32号样品采于角砾状灰岩层,36号样品采于泥灰岩层,37号样品采于含钴灰岩层,并对其内部的黄铁矿颗粒进行LA-ICP-MS

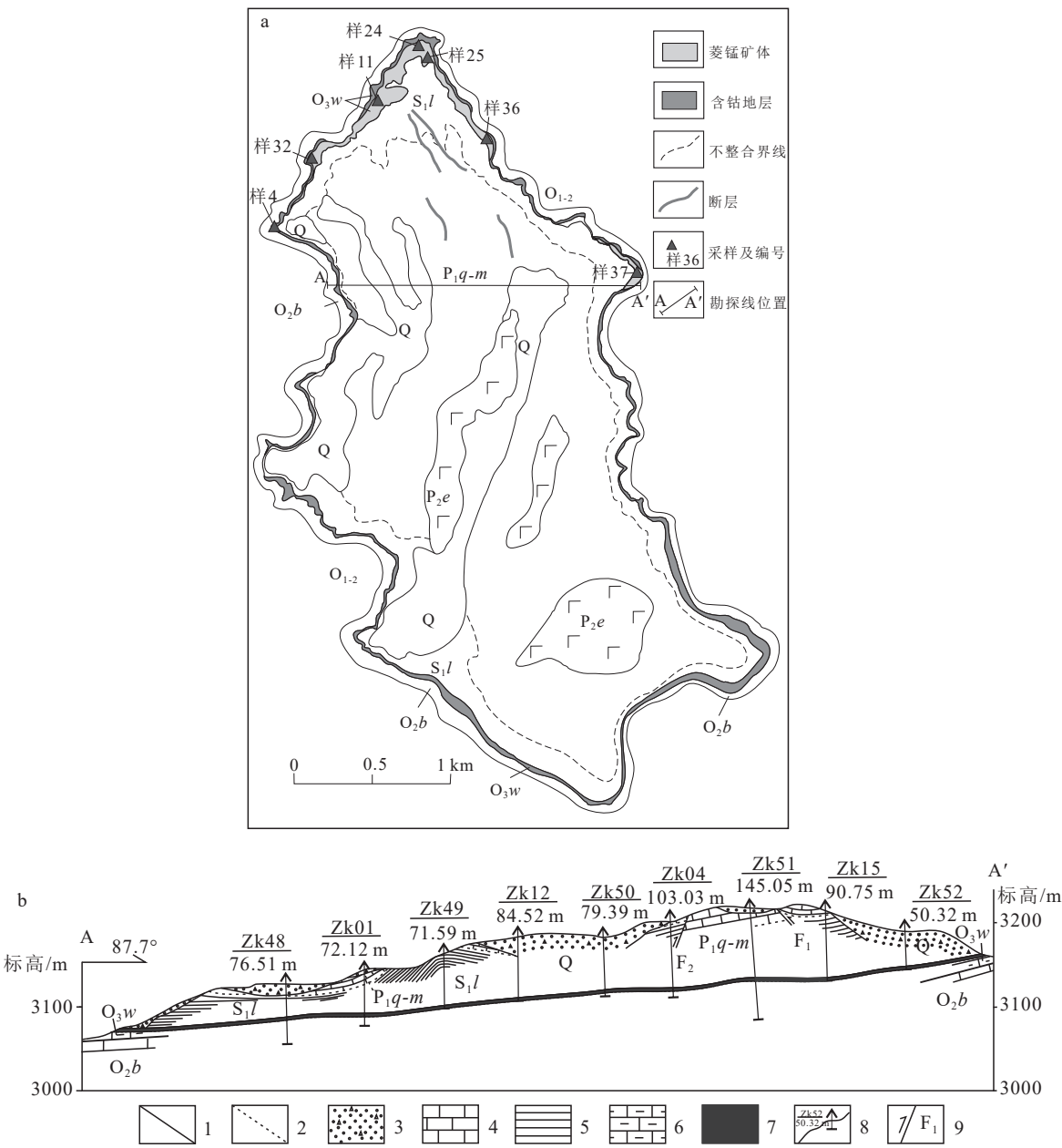


图 2 轿顶山钴矿床地质简图(a)和 6 号勘探线剖面(b)

Fig. 2 A geological sketch map (a) and No.6 geological section along exploratory line (b) of the Jiadingshan Co deposit
1—地质界线; 2—不整合界线; 3—浮土; 4—灰岩; 5—页岩; 6—泥灰岩; 7—锰钴矿体; 8—钻孔机编号及孔深; 9—断层及编号; Q—第四系;
P₂e—峨眉山玄武岩; P₁q—下二叠统栖霞组; P₁q-m—下二叠统栖霞组 + 茅口组; S₁l—下志留统龙马溪组;
O₃w—上奥陶统五峰组; O₂b—中奥陶统宝塔组

原位微量元素成分测试。

结合野外观察和室内矿相学研究工作, 可以从矿物的晶体形态、变质变形特征、矿物组合等特征将层状矿体中的黄铁矿进行分类。本次研究发现, 该矿床中黄铁矿晶形及种类较复杂, 类型包括少量半自形黄铁矿、他形黄铁矿、莓状黄铁矿、交代残余型

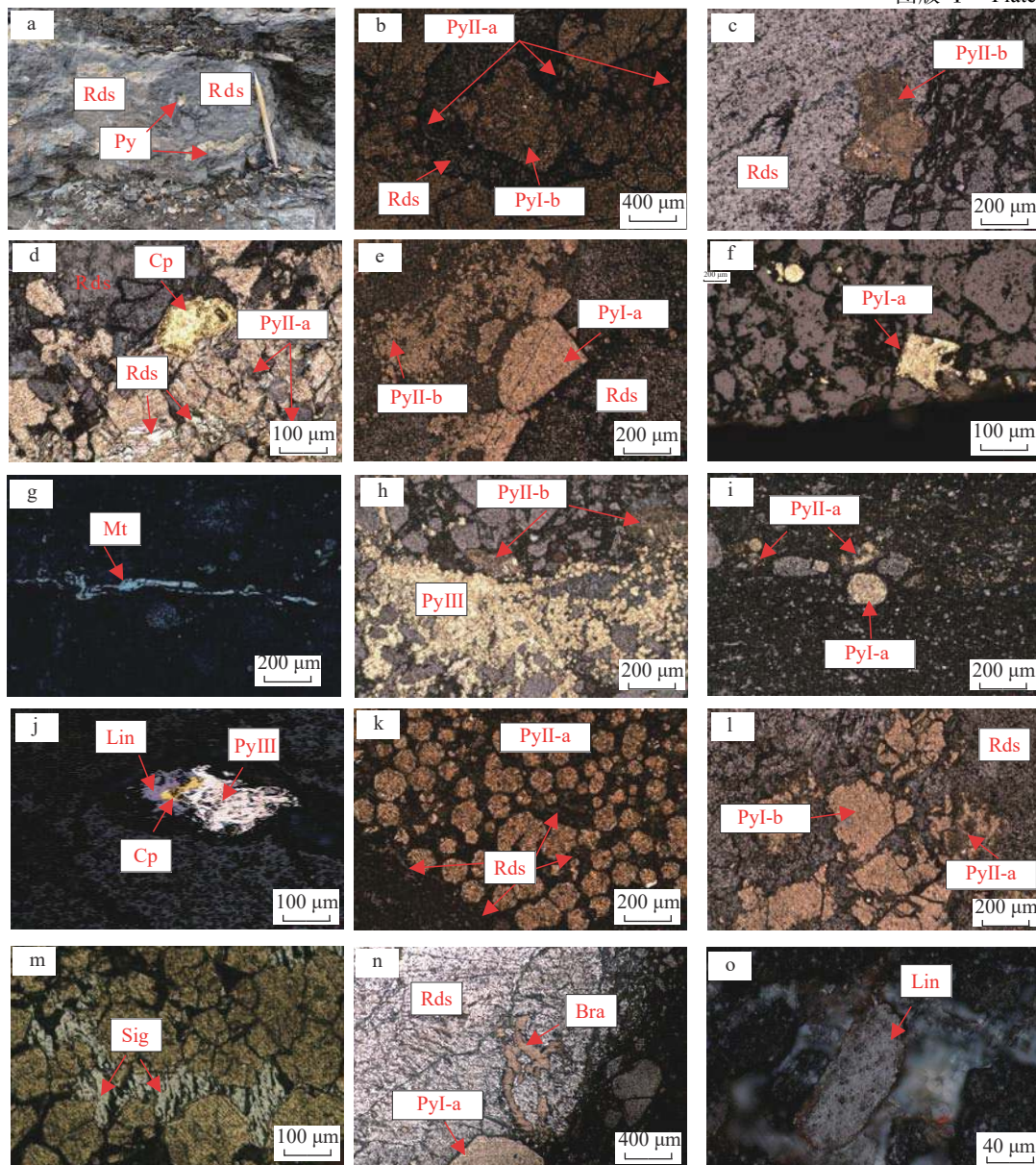
黄铁矿、半自形—自形黄铁矿及细粒胶状黄铁矿集合体等, 其内部的黄铁矿种类繁多复杂(图版 I— a)。本文结合矿物的组合特征发现, 其内部存在一期明显的含锰热液叠加改造作用, 可见菱锰矿呈脉状穿插充填于早期黄铁矿裂隙之间, 并交代早期黄铁矿。由于该期含锰热液对早期黄铁矿存在不同程

度的改造,本文以该期热液事件为时间节点,将黄铁矿分为热液改造前 Py I、热液改造期 Py II 和热液改造后 Py III 黄铁矿(图版 I)。

(1)热液改造前黄铁矿(Py I):半自形(Py I -a)黄铁矿含量较少,半自形晶体特征明显,金属光泽,

表面较干净,其边部受热液交代作用明显显现出锯齿状,粒径为 0.05~0.3 mm(图版 I -e, f)。他形—胶状黄铁矿(Py I -b)多呈胶状及碎裂状,重结晶程度不高,表面较干净,裂隙内部被菱锰矿充填胶结,边部具有交代残余结构(图版 I -b);莓状黄铁矿(Py I -c)

图版 I Plate I



- a. 菱锰矿石内可见透镜状黄铁矿; b. 胶状 Py I 受构造破碎, 裂隙被菱锰矿充填交代(反射光); c. Py I 受热液影响变形重结晶(反射光); d. 样品 32-4 内硫镍钴矿与黄铜矿交代 Py II (反射光); e. 样品 4-2 内半自形黄铁矿溶蚀边结构(反射光); f. 样品 25-4 内未受改造的半自形 Py I (反射光); g. 条带状磁铁矿(反射光); h. 细粒胶状 Py III 叠加改造重结晶型 Py II (反射光); i. 未受改造的莓状 Py I (反射光); j. 硫钴矿、黄铜矿与黄铁矿共生(反射光); k. 受含 Mn 热液改造的莓状 Py II (反射光); l. 碎裂状他形 Py I 被菱锰矿充填交代(反射光); m. 硫镍钴矿沿裂隙充填早期黄铁矿(反射光); n. 褐锰矿沿裂隙充填交代菱锰矿(反射光); o. 淡粉色硫钴矿(反射光)。Py I -a—未受改造的半自形黄铁矿; Py I -b—未受改造的胶状黄铁矿; Py I -c—未受改造的莓状黄铁矿; Py II -a—交代残余型黄铁矿; Py II -b—变形重结晶黄铁矿; Py III—细粒胶状黄铁矿; Cp—黄铜矿; Lin—硫钴矿; Sig—硫镍钴矿; Rds—菱锰矿; Bra—褐锰矿; Mt—磁铁矿

呈黄色, 金属光泽, 表面干净, 粒径 0.05~0.1 mm, 多数被后期热液改造, 仅少部分莓状黄铁矿可见五边形形态(图版 I-i, k)。该期黄铁矿与早期沉积型菱锰矿、水锰矿、软锰矿、菱铁矿、粒状石英等矿物共生。

(2) 热液改造期黄铁矿(Py II): 该类黄铁矿主要表现为对早期黄铁矿的交代及变形重结晶作用。交代残余型黄铁矿(Py II-a), 为热液对 Py I 的 3 种形态黄铁矿进行了交代改造, 被热液交代后的黄铁矿无金属光泽—半金属光泽, 交代残余结构、碎裂结构, 表面粗糙, 孔隙较发育, 孔隙内多为石英等透明矿物及菱锰矿交代充填(图版 I-b, d); 变形重结晶黄铁矿(Py II-b), 暗黄色, 无金属光泽—半金属光泽, 呈细粒状分布在 Py I 边部, 局部可见有明显的核边结构, Py II 可能是 Py I 经历了后期变形重结晶—热液叠加作用而形成(图版 I-c, e, l), 该期黄铁矿与菱锰矿、黑锰矿、脉状褐锰矿及磁铁矿共生, 多呈脉状交代充填早期黄铁矿及菱锰矿(图版 I-n)。

(3) 细粒砂状钴黄铁矿(Py III): 常以松散砂状及细粒胶状集合体形式产出, 局部见有枝状及网状集合体形式, 胶状黄铁矿粒度较细, 粒径在 0.01~0.02 mm 之间。该期黄铁矿为亮黄色的细粒钴黄铁矿及黄白色钴镍铁矿, 其金属光泽强于 Py I、Py II, 并与黄铜矿、硫钴矿及网状硫镍钴矿共生(图版 I-d, h, m, o)。这期黄铁矿覆盖在 Py II 之上, 对 Py II 具有叠加改造作用, 由此判断其成矿期次最晚。

3 样品测试方法及分析结果

3.1 样品测试方法

本次 LA-ICP-MS 薄片硫化物元素分析在南京聚谱检测科技有限公司完成。本次实验采用 193nmArF 准分子激光剥蚀系统, 分析仪器型号为 Analyte Excite。四极杆型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)由安捷伦科技制造, 型号为 Agilent 7700x。准分子激光发生器产生的深紫外光束经匀化光路聚焦于硫化物表面, 能量密度为 3.0 J/cm², 束斑直径为 40 μm, 频率为 5 Hz, 单点剥蚀采集时间 40 s, 剥蚀气溶胶由氦气送入 ICP-MS 完成测试。以美国地质调查局硫化物压饼 MASS-1 和玄武质熔融玻璃 GSE-1G 作为外标, 采用无内标—基体归一法对元素含量进行定量计算。本次测试共测定 20 种元素, 包括 Co、Ni、Mn、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、As、Se、

Te、Tl、Ba、Cr、Ti、Sr、Fe、S、Ag、Au 元素。

3.2 分析结果

测试结果(表 1)显示, 3 种类型黄铁矿除 Au 元素低于仪器检测限或含量较低外(0.1~0.2 g/t), 其他元素质量分数基本在检测限范围内, 而不同黄铁矿内部元素含量存在较大差异。Py I 中微量元素含量及种类在 3 类黄铁矿中总体处于低位, 其中成矿元素 Co 含量相对较低 $6.0 \times 10^{-6} \sim 293.1 \times 10^{-6}$ (平均值 99.8×10^{-6}), Ni 元素含量为 $8.8 \times 10^{-6} \sim 1407.0 \times 10^{-6}$ (平均值 400.7×10^{-6}), Mn、Cu、Pb、Zn、Ag 元素含量均小于 Py II 与 Py III 元素含量。Mo 元素含量相对较低 $0 \sim 295.0 \times 10^{-6}$ (平均值 47.6×10^{-6}), 而元素 As、Sb 较 Py II 稍高, 其中 As 元素含量为 $2.1 \times 10^{-6} \sim 2492.0 \times 10^{-6}$ (平均值 471.0×10^{-6}), Sb 含量为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 173.1 \times 10^{-6}$ (平均值 52.3×10^{-6}), Se 元素含量较低, 为 $0 \sim 5.0 \times 10^{-6}$ (平均值 1.3×10^{-6}), Te 元素含量较低, 为 $0 \sim 3.2 \times 10^{-6}$ (平均值 0.4×10^{-6})。

Py II 中, 成矿元素含量逐渐升高, 其中 Mn 元素在该类黄铁矿中最富集(图 3), 其含量变化范围较大 ($9.0 \times 10^{-6} \sim 91445.4 \times 10^{-6}$), 平均值为 7621.8×10^{-6} ; 成矿元素 Co、Ni 较 Py I 有所升高, 含量为 $214.2 \times 10^{-6} \sim 3346.1 \times 10^{-6}$ (平均值 1060.8×10^{-6}) 和 $129.9 \times 10^{-6} \sim 3536.3 \times 10^{-6}$ (平均值 1110.2×10^{-6}); Cu、Pb、Zn、Ag 等元素含量逐渐升高。而 Mo 含量为 3 种黄铁矿中最高, 含量为 $0 \sim 1649.7 \times 10^{-6}$ (平均值 220.0×10^{-6}), As、Sb 含量为三者最低, Se 元素含量变化范围较大, 为 $0 \sim 88.7 \times 10^{-6}$ (平均值 10.2×10^{-6}), Te 元素含量较低, 为 $0 \sim 20.2 \times 10^{-6}$ (平均值 1.3×10^{-6})。

Py III 中, 成矿元素 Co、Ni 含量显著升高, 且两者变化趋势具有明显的正相关, 其中 Co 元素含量为 $1144.6 \times 10^{-6} \sim 22101.9 \times 10^{-6}$ (平均值 10453.5×10^{-6}), Ni 元素含量为 $656.9 \times 10^{-6} \sim 15745.3 \times 10^{-6}$ (平均值 5771.2×10^{-6}), Mn 元素含量介于 Py I 与 Py II 之间, 变化范围 $393.3 \times 10^{-6} \sim 3301.0 \times 10^{-6}$ (平均值 1501.0×10^{-6}) (图 3)。与 Pb、Zn、Ag 等元素缓慢变化升高不同的是, Py III 中 Cu 元素含量也有较大的升高 ($59.3 \times 10^{-6} \sim 2162.0 \times 10^{-6}$, 平均值 996×10^{-6})。As、Se、Te、Sb 元素含量较 Py II 均有所升高, Mo 元素含量则相对降低, 其中 Se 元素含量为 $0 \sim 20.5 \times 10^{-6}$ (平均值 10.1×10^{-6}), Te 元素含量为 $0 \sim 7.0 \times 10^{-6}$ (平均值 2.1×10^{-6})。

为了揭示黄铁矿中微量元素的分布形式, 系统研究元素组成及其赋存状态, 以及进一步了解不同

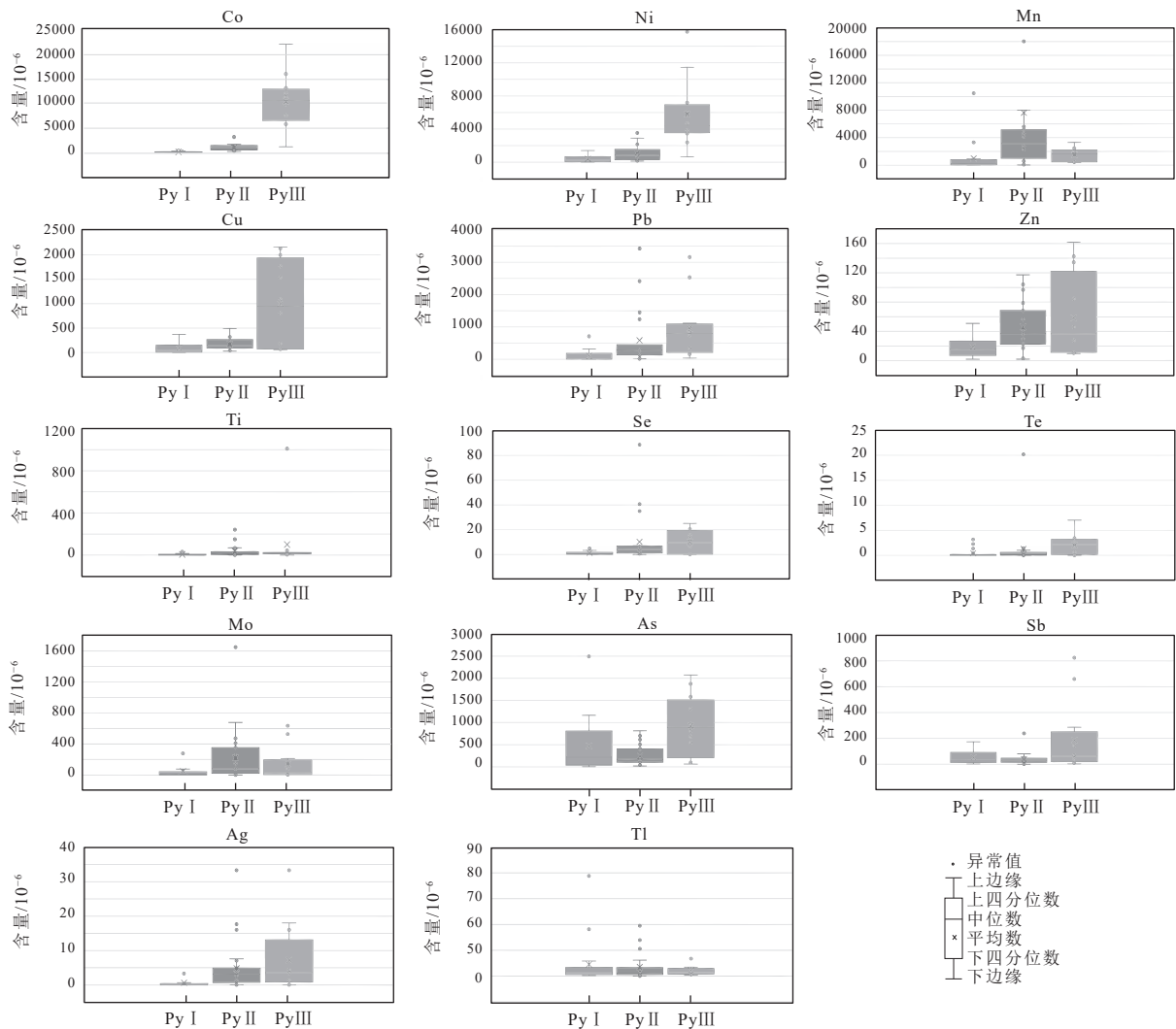


图3 不同类型黄铁矿 LA-ICP-MS 元素含量统计图

Fig. 3 Statistical representation of the different types of pyrite analyzed by LA-ICP-MS

元素在矿物结晶时的耦合关系,并解析其地质背景意义,本文针对轿顶山钴矿床中典型的碎裂状-胶状黄铁矿(Py I-b)及受热液改造作用影响较强烈的交代残余型黄铁矿(Py II-a)进行 LA-ICP-MS 原位微区面扫分析(图4)。分析结果显示,碎裂胶状黄铁矿(Py I-b)中 Co、Ni、Mn、Cu、Pb、Zn 等元素分布相对均匀,后期含 Mn 热液顺裂隙灌入胶状黄铁矿及碎裂状黄铁矿中,并与黄铁矿发生交代反应,Mn 元素大量置换 Fe 元素并形成菱锰矿,而 Co、Ni、Cu、Pb 等元素也相继进入 Py II 中。在 Py I-b 向菱锰矿过渡的接触带附近,可见明显的 Co、Ni、Cu、Pb 元素顺接触界线呈带状包裹早期黄铁矿,具有典型的“核边”结构。在受热液改造最强烈的交代残余型黄铁矿(Py II-a)部位,则显著富集 Co、Ni、Cu、Pb 等

元素。通过面扫结果发现,早期黄铁矿中 Co、Ni、Mn、Cu、Pb、Zn、As 等元素分布相对均匀,未出现局部富集特征,随着后期含 Mn 热液不断对 Py I 的交代溶蚀作用影响,Co、Ni、Cu、Pb 等成矿元素逐渐在 Py I-b 边部及 Py II-a 中富集;而 As 元素则由 Py I-b 中心向外含量逐渐降低,接触带部位及 Py II-a 中含量均较低,呈现出相反的变化特征。扫面结果与元素含量统计结果吻合(图4)。

4 讨论

4.1 黄铁矿中微量元素的赋存状态

近年来,国内外不同学者对黄铁矿中微量元素的赋存形式进行了研究。研究发现,在黄铁矿等硫化物中,微量元素主要分为 3 种赋存形式:①以固溶

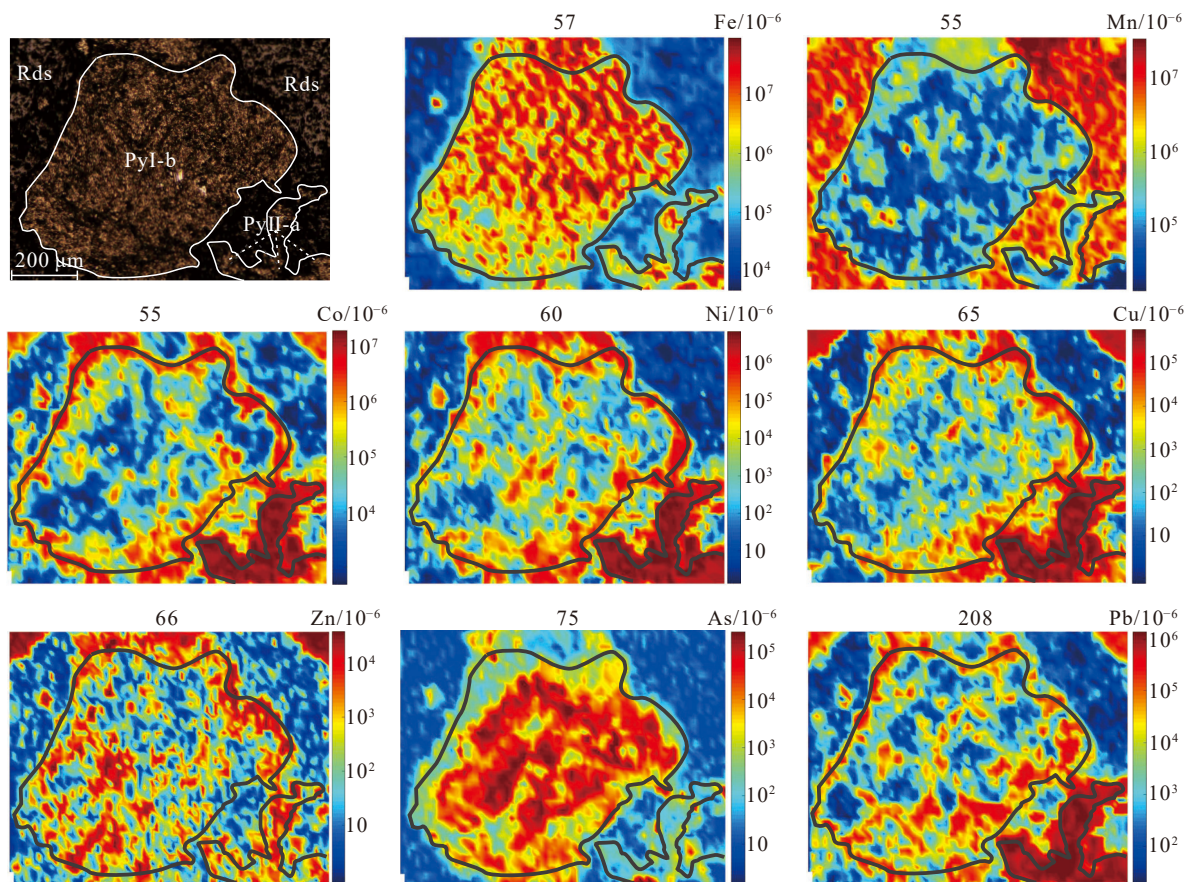


图 4 黄铁矿中微量元素 LA-ICP-MS 面扫图像

Fig. 4 LA-ICP-MS images of trace elements in pyrite

Py I-b—未受改造胶状黄铁矿; Rds—菱锰矿; Py II-a—交代残余型黄铁矿

体形式进入黄铁矿晶格; ②以可见微米级的微细矿物包裹体形式进入黄铁矿中; ③存在不可见的纳米级矿物微粒形式, 进入黄铁矿的晶格缺陷中 (Belousov et al., 2016)。前人研究发现, 利用 LA-ICP-MS 对黄铁矿进行元素含量测试时, 还可依据元素浓度随激光剥蚀位置的空间变化趋势, 推测元素在黄铁矿中的赋存形式。如果微量元素以固溶体形式进入黄铁矿晶格中, 其输出信号分布平滑, 无尖峰状突变信号, 指示此类元素在测试区域内均匀分布; 而对于起伏波动较大的不规则输出信号, 则表示此类元素以微细矿物包裹体形式赋存在黄铁矿中; 而以纳米级矿物微粒形式存在的微量元素, 需要结合高分辨率透射电镜等相关手段进行综合判断 (Palenik et al., 2004; Cook et al., 2009)。研究表明, Co、Ni、As、Mn、Ni、Se 等元素常以固溶体形式均匀分布在黄铁矿内部, 其输出信号较平缓; 而 Cu、Pb、Zn、Sb、Au、Ag 等元素常以微细矿物包裹体形式存在 (Hawley et

al., 1961; Springer et al., 1964; Large et al., 2007)。

轿顶山钴矿床中不同类型黄铁矿具有不同的元素含量特征, 但通过 LA-ICP-MS 输出的剥蚀曲线图谱发现 (图 5), Py I、Py II 中 Co、Ni、Mn、As、Mo 元素输出曲线整体较平缓, 表明这些元素主要以固溶体形式存在于黄铁矿中, 而 Cu、Pb、Zn、Sb 元素多呈起伏波动较大的不规则曲线形式, 表明这些元素主要以微细矿物包裹体形式存在与黄铁矿内部, 该结果与前人研究基本一致。值得注意的是, Co、Ni、Cu 信号则出现起伏较大波动且存在多处“尖峰” (图 5-f), 三者的波动趋势具有一致性, 而 Mn 元素则与之呈较弱的负相关性。因此推测, Py III 中 Co、Ni 元素可能以硫钴矿或硫镍钴矿的微细矿物包裹体形式存在, Cu 元素则以黄铜矿的形式与之共生于黄铁矿内部。

4.2 矿床成因指示

黄铁矿等硫化物中的微量元素, 尤其是以固溶

表 1 轿顶山钴矿床中黄铁矿微量元素分析结果

测试点号		样品分类	Table 1 Major and trace element analysis for pyrite from Jiaodingshan cobalt deposits																				10 ⁻⁶
			Co	Ni	Mn	Cu	Pb	Zn	Mo	Sb	As	Se	Te	Tl	Ba	Cr	Ti	Sr	Fe	S	Ag	Au	Co/Ni
25-4-1			37.6	48.5	102.1	2.1	7.8	21.4	7.4	173.1	1162.7	0.8	0.1	3.8	11.6	0.5	9.9	2.6	510538.0	480491.3	0.0	0.0	0.8
4-1-1			145.9	680.3	36.4	143.4	7	12.2	10.4	11.2	225.7	0.6	0.1	12.4	0	0	2.6	0	498386	500318	0	0	0.2
4-1-2			293.1	1407	796	51	2.8	15.7	42	25.5	490.3	1.6	0	17.5	1.2	1.1	6.6	0.1	487055.4	508995.2	0.3	0	0.2
4-2-1		Py I-a	84.3	79.6	3318.7	48.3	2.1	14.1	7.6	14	140.8	0	0	12.2	0.1	0.1	7.3	0.1	499110.8	499801.3	0	0	1.1
4-2-2			41.8	38.6	60.8	1.1	7.9	26.9	10.9	87.8	819	0	0	1.5	0.5	33	0.3	0	511976.5	486825.9	0	0	1.1
4-2-3			62.8	68	743.1	3.4	19.2	44.1	8.1	122.8	1035.5	0	0	1.8	2	66.6	1.5	1	501070.7	495431.8	0	0	0.9
32-1-1			60.2	464.8	210	16.8	6.6	15.6	278.7	98.2	355.6	0.1	0.2	2.8	7.5	0.3	0.6	10.2	500683.8	498914.8	0	0	0.1
32-1-2			37.2	493	229.3	2.1	0.9	8.6	70	13	37.4	0.9	0.1	1	0.4	0.3	0.3	0	496111.7	502492.6	0	0	0.1
32-1-3			176.3	199.6	153.5	14.5	11.8	19	295	91.4	807.8	1.2	0.4	3.2	9.8	1.5	4.3	3.2	496446.4	490436.1	0	0	0.9
32-1-4			348.7	663.1	234.9	113.6	180.6	2.6	0	91.1	34.9	1.7	0	194.1	5.4	0.8	1	3.1	538891.3	459341.9	0	0	0.5
32-4-3		Py I-b	225	997.5	18	18.9	4.3	7.2	76.2	10.9	649.7	3.2	0.1	4.1	4.4	0	5.3	0.9	498605.6	494173.1	0	0	0.2
32-4-4			33.7	308.2	11.5	371.6	43	21.8	0.4	71.6	53.9	0	0.1	6.8	19.1	115.9	2.6	5.1	484800.3	511250.6	0.1	0	0.1
4-6-1			6	8.8	80.3	6.6	66.6	21	27.4	47.2	2492	5	0	5.7	3.6	0	0.4	0.2	491000.8	506399	0.4	0	0.7
4-6-2			35.7	48.6	906.4	20.8	5.5	5	0	4.9	2.1	0.4	0	16.9	1.1	0.4	31.9	0.3	501249.4	496051.4	0	0	0.7
4-6-3			34.1	38.8	643.9	39.6	3.3	2	0	2	4.7	0.2	0.1	29.4	10.2	8.5	14.9	1.6	488879.5	504899.9	0.7	0	0.9
24-2-1			86.1	78.6	816.6	360.6	319.2	26.4	32.7	29.6	234.6	3.4	3.2	11.6	4.1	0.4	1.5	4.2	535551.3	456069.5	3.3	0	1.1
36-4-4			103.9	515.9	10479.2	152.8	263.6	42.8	24	19.3	188.5	2.6	2.3	12.5	19	0.7	1.4	21.2	529972.5	461529.9	3.7	0	0.2
37-1-1		Py I-c	47.7	1240.8	28.6	162.9	249	50.9	13.5	15	189.7	1.8	1.4	4	2.2	0.4	0.6	4.2	528626.4	466949.1	0.1	0	0
37-1-2			36.5	233.4	2.7	220.2	706.5	2.1	0.1	65.3	23.8	0.8	0.1	91	2.3	0.7	38.7	0.2	529100.9	464039	0.1	0	0.2
11-1-2			1426.4	1222.3	2511.8	116.9	17.7	31.8	148.6	0.3	74.1	0.6	0	1.1	0.2	0.4	69.7	0.1	518346.2	472749.1	4	0.1	1.2
11-2-1			1665.3	2152.8	5153.8	42.4	152.4	70.2	5.3	15.1	200.5	88.7	0.3	0.4	0.8	0	27.3	1.5	525837.6	472398.4	0.6	0	0.8
11-2-2			1228.2	1541.5	4968.6	76.1	217.5	22.6	23.5	14.6	102.9	1.2	1.6	3.1	1.4	0.5	12.2	4.5	511749.9	468869	17.7	0.2	0.8
11-3-1			706.1	805.3	5605.1	90.7	328.4	19	24.1	14.8	118.1	2.2	1	3.5	2.5	0	16.4	19.4	513564.7	477721.9	4.4	0	0.9
11-3-2		Py II-a	3168.5	2905	4897.7	54	290	2.9	0	36.4	106.2	35	0.2	0.2	0.1	0.2	241.3	0.4	470840.2	523082.3	0.1	0	1.1
11-3-3			525.2	693.7	5900.2	174.1	292.1	21.2	22.4	30.7	174.8	2.9	1.6	4.8	1.9	1.4	7	6.7	515775.2	470119.7	5.7	0.1	0.8
32-4-2			406.6	457.2	66.5	220.5	447	26.6	24.9	43.6	193.4	4.4	1.4	5.3	5.9	7.2	2.7	17.8	527139.7	459305.8	3.9	0.1	0.9
4-1-3			574.4	2254.5	9	89.9	281.8	36.9	20.9	25.3	187.1	2.7	0.4	3.7	1.5	0.3	3.4	2.5	523868.5	465509.8	4.2	0.1	0.3
4-2-5			707.2	379.5	18035.2	492.9	1237.2	41.7	14	40.7	166.8	7	20.2	53.1	6.7	2	66.7	13.1	517590.9	468341.3	4.9	0	1.9

续表 1

测试 点号	样品 分类	Co	Ni	Mn	Cu	Pb	Zn	Mo	Sb	As	Se	Te	Tl	Ba	Cr	Ti	Sr	Fe	S	Ag	Au	Co/Ni
11-1-1	Py II-b	799	824.4	2954.6	150.7	211.6	36.5	113.7	17.5	133.1	2.5	0.5	5.7	4.2	833.1	32.4	29.7	507205.7	472810.2	0.9	0	1
11-1-3		779.9	846.9	2746.2	143.5	70.5	96.9	473	4.8	18.4	6.4	0.1	69.6	2.2	1.4	95.5	4.6	513090.9	475747.9	1.9	0	0.9
11-2-3		935.6	1547.9	4613.2	265.3	342.5	30	36.9	28.1	225.4	4	0	31.1	623.8	0.3	10.2	56.2	477645.2	478784.3	7.6	0	0.6
11-5-1		1222.1	1304.5	3161.4	333.1	280.2	68.3	677.2	32.4	814.6	40.8	0.2	5.4	517.9	0.5	9.4	155	499377	479275.7	2.1	0	0.9
11-5-2		903.2	1327.2	4840.3	247.1	2418.2	56.2	81	46.5	405.1	6.9	0.2	14.5	127.3	0	2.2	48.6	494168.3	485255.5	7.1	0	0.7
11-5-3		1495.6	963.4	7997.7	320	280.5	104	210.9	37.6	613.1	6.6	0.4	5.9	880.2	0.7	6.3	564.6	500810.3	481794.7	2.7	0	1.6
24-1-1		462.3	197.2	2268.9	41.1	36	34	352	1.2	93.2	0	0	0.9	0.5	4.2	28.4	0.3	515725.5	482061.1	0.3	0	2.3
24-1-2		452.6	167.4	1012.5	28.6	34.6	38.2	378	1.4	104.2	0.9	0	1.1	1.1	0.3	32.6	0.4	515370.6	482188.7	0.4	0	2.7
24-1-3		555.4	270.4	587.7	112.7	160.7	78.6	408.2	9.6	41.2	3	0.1	58.2	4.7	411.3	4.7	5.9	516338.3	472389.2	1.5	0	2.1
24-2-2		214.2	129.9	993	107.5	131.1	2	0.7	79.9	62.3	0.6	0	97.5	2.8	0.8	11.1	0.4	464427	518579.2	0.2	0	1.6
24-2-3	Py III	321.9	176.4	703	108.1	12	17.2	1649.7	49.6	108	4.5	0.6	12.1	509	0.4	5.9	33	474591.6	509385.2	0.5	0	1.8
36-1-1		1461.5	1529.2	676.8	163.2	1448.7	117.3	255.8	52.5	700.8	6.5	0	6.3	561.3	1.1	24.1	153.2	499992.5	490368.3	1.7	0	1
36-4-3		3346.1	3536.3	4151.9	267.2	312.1	42.5	34.8	239.3	409.6	0.8	0.3	7.9	1245.6	0.4	8.8	103.6	483528.1	500825.2	4.1	0	0.9
4-2-4		1041.2	301.2	91445.4	331.8	1268.8	68.6	104	50.7	505.3	6.9	0.2	16.4	1462.3	3.9	150.8	499.8	473115.1	487336.7	5.1	0	3.5
25-1-1		6178.8	5696.5	1960.7	1996.6	747.2	9.6	4.1	70.2	686.1	20.5	2.5	7	15.1	0.6	23.6	29.6	475018.8	470613.4	0.1	0	1.1
25-1-2		22101.9	15745.3	575	1089.4	2534.4	142.4	37.2	660	1310.1	12.6	7	36.8	1225.2	0.4	0.3	59.2	284684.1	349173.1	18	0	1.4
25-1-3		16017.6	11459.9	2122.2	808.5	1117.4	48.1	212.7	286.4	542.7	6.7	1.8	17.3	475.7	2	24.8	37.2	458582.7	523409.2	16	0.1	1.4
25-3-1		7595.2	3465.9	3301	182.9	377.5	161.8	634.9	11.8	96.9	0.1	0	3.5	8902.9	1.2	23.5	89.2	429153.6	538926.6	4.4	0.1	2.2
25-3-2		1144.6	656.9	2454.6	1540.2	846.2	10.6	4.5	48.3	813.8	15.6	2.5	6.6	51	1.3	16.7	18	444052.5	520007.4	33.3	0.2	1.7
25-3-3		5777.4	2391.2	1840.6	1766	1009.6	11	4.9	43.4	980.7	25.1	3.7	7.4	43.7	2.2	43.6	45.7	357317.2	371491.8	0.1	0	2.4
32-5-1	Py III	11284.3	3825.9	428.9	59.3	167.4	27.7	24.4	84.9	1874.3	1.6	0.9	3	42.8	0.6	20.1	91.9	421676.4	548614.1	3.7	0.1	2.9
32-5-2		9865	3852.3	393.3	2131.5	3164.1	84.4	79	824.8	1580.1	22.8	3.4	33.9	415.9	3.2	12.2	37.7	401941.7	557653.4	4.4	0.1	2.6
32-5-3		13116.8	4677.8	794.7	2162	997	12.4	4.9	54	967	16.3	2.5	8.2	46.6	0.8	15.5	12.7	524068.9	473604.1	0.7	0	2.8
32-5-4		12031.5	4158.8	447.8	68.1	336.8	12.6	10.8	145.4	2073.3	0	0.6	2.2	25.5	1.7	5.6	26.1	523301.1	462226	1.4	0	2.9
36-1-2		12293.7	6126.2	2223.2	70	36.2	45.8	143.3	1.7	63.3	0.2	0	6	0.1	116.5	13.1	0.2	526019.2	470265.5	1.2	0	2
36-4-1		8035	7198.2	1470.1	77.4	159.8	134.4	527.9	10.1	95.1	0.3	0	5.3	36.3	89.4	1010.9	1.2	438047	535648.9	3.5	0.1	1.1

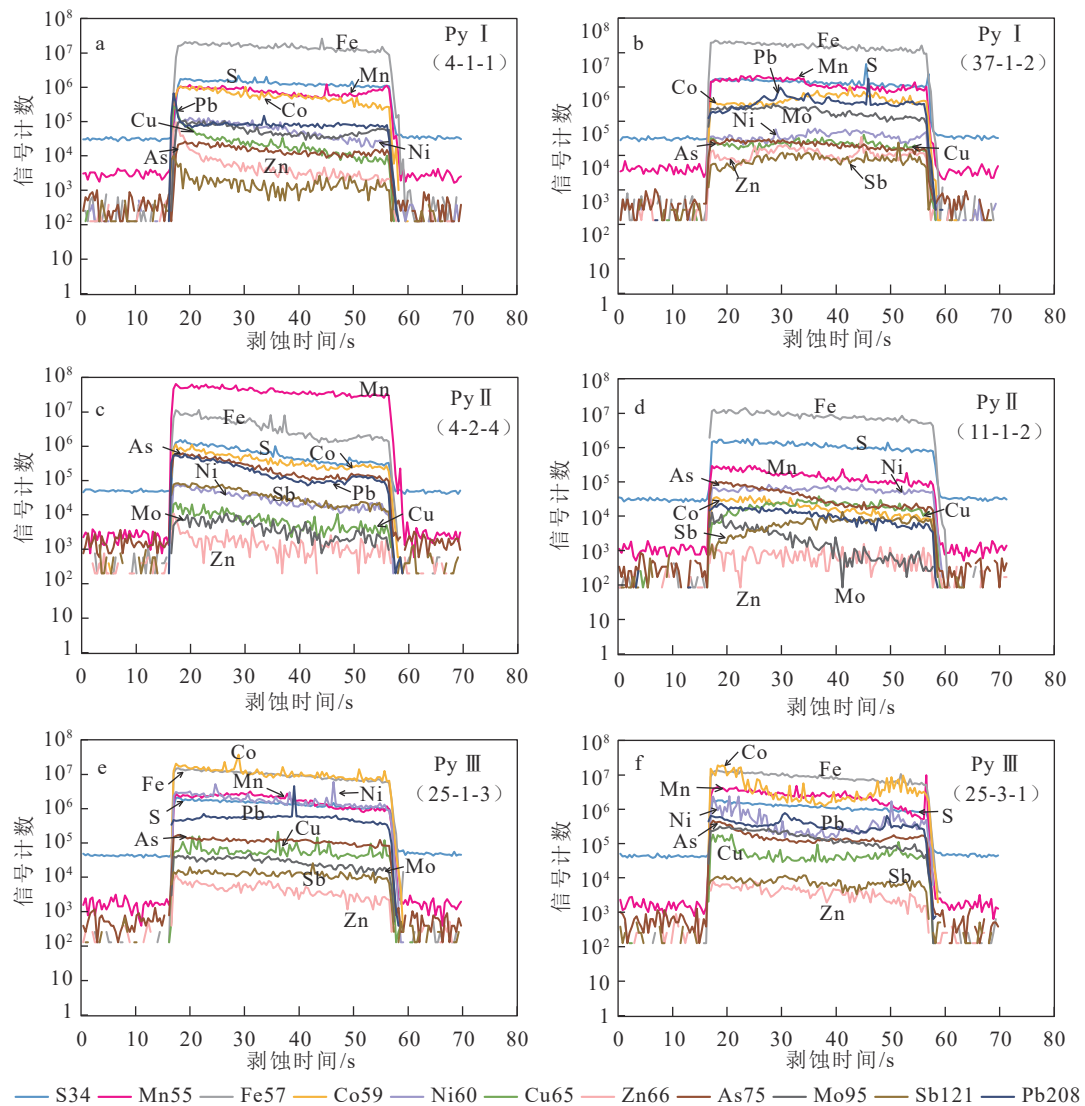


图5 黄铁矿 LA-ICP-MS 分析时典型的等离子体质谱仪输出信号图

Fig. 5 Typical ICP-MS counts outputs for pyrite analysis by LA-ICP-MS

体形式进入主矿物晶格的元素,在主矿物中的含量受到成矿环境和物理化学条件的影响。不同成因类型的块状硫化物矿床通常具有不同的成矿构造背景和物理化学条件,导致微量元素在主矿物中的含量有差异。前人研究发现,在岩浆结晶分异过程中,Co 与 Ni 的八面体择位能存在差异,导致 Ni 元素更早进入岩浆早期结晶矿物中,而 Co 则在岩浆晚期形成的矿物中富集;在黄铁矿中 Ni 元素因容易进入黄铁矿晶格且不易活化迁移的特性,常被用来指示形成环境。其中,沉积成因的黄铁矿中 Co、Ni 含量范围小于 $100 \times 10^{-6} \sim n \times 100 \times 10^{-6}$,岩浆成因黄铁矿中含量可达 $1000 \times 10^{-6} \sim n\%$ (Craig et al., 1998; Keith et al., 2016)。大量不同矿床中黄铁矿 Co/Ni 值发现,

其对黄铁矿的形成环境具有重要指示意义,沉积黄铁矿 $\text{Co/Ni} < 1$,平均值为 0.63;热液黄铁矿 $1.17 < \text{Co/Ni} < 5$;火山成因黄铁矿 Co/Ni 介于 5~50 之间,平均值为 8.79 (Bajwah et al., 1987; Brill, 1989)。本文将轿顶山钴矿床中的黄铁矿分为 3 种类型,其中 Py I 的 19 个样品中,黄铁矿 Co/Ni 值除 2 个比值为 1.1 外,其他比值均小于 1 (平均值为 0.53),该类黄铁矿大部分点位于沉积成因黄铁矿区域附近,相较于其他 2 种类型的黄铁矿,其内 Co、Ni、Mn、Cu、Pb、Zn 等微量元素含量均较低。Py II 的 Co/Ni 值变化范围为 0.25~3.46,平均值 1.31,其数据落点大部分位于热液成因黄铁矿内部及附近,个别点落入岩浆成因区域,其内部微量元素含量

除 As 元素外均有所增加, 其中 Mn 元素含量最丰富。前人研究发现, 黄铁矿中 Co/Ni 值越大, 其形成温度越高(盛继福等, 1999), 结合镜下的交代关系, 可以判断该类黄铁矿主要受含 Mn 热液的叠加改造作用影响, 其形成温度高于 Py I, 而 As 元素趋向于在低温体系下富集的特性也正说明这一点。Py III 中 Co/Ni 值变化范围为 1.08~2.95, 平均值 2.05, 其数据点个别落入热液成因区域, 而大部分数据点分布在岩浆成因区域附近, 其分布趋势具有一定的规律性, 该类黄铁矿中 Co、Ni 元素含量显著升高, 为钴镍黄铁矿的主要成矿期, 并伴生有硫钴矿、黄铜矿等(图 6)。

前人研究发现, Se 元素可与黄铁矿中的 S 元素发生类质同象置换作用, 在内生热液成矿条件下比外生沉积成矿条件下有利得多, 一般情况下, 沉积型黄铁矿 Se 含量为 0.5~2 g/t, 而热液矿床中黄铁矿内部 Se 含量多数介于 20~50 g/t 之间(徐国风等, 1980)。宋学信等(1986)通过对各种成因类型黄铁矿微量元素特征研究发现, 几类黄铁矿中 Se 含量由高到低分别为: 与角岩建造有关的黄铁矿 Se 含量为 63~134 g/t, 斑岩铜矿床黄铁矿 Se 含量为 25~40 g/t, 矽卡岩热液型黄铁矿 Se 含量为 10~20 g/t, 沉积和层控矿床的黄铁矿 Se 含量为 0.1~7 g/t; Te 元素含量规律性不明显, 但沉积型黄铁矿 Te 含量最低, 一般为 0.35~3 g/t。本文 Py I 中 Se 元素含量为 $0\sim5.0\times10^{-6}$ (平均值 1.3×10^{-6}), 且 Te 元素含量最低(平均值

0.4×10^{-6}), 符合沉积型黄铁矿的微量元素特征; 而 Py II 与 Py III 中 Se 元素含量较 Py I 明显升高(平均值分别为 10.2 与 10.1), 符合热液型黄铁矿特征。陈多福等(1997)的研究表明, Zn/(Zn+Pb) 值可以判断黄铁矿等硫化物矿床是否具有热水沉积特征, 热水沉积块状硫化物矿床的比值通常接近于 1。本文中 Py I、Py II 与 Py III 三期黄铁矿 Zn/(Zn+Pb) 值均小于 1, 均值分别为 0.49、0.21 和 0.14, 不具有热水沉积硫化物特征。此外, 黄铁矿中 Se/Te 值也常用来指示黄铁矿的成因。研究发现, 岩浆成因黄铁矿中 Se/Te 值一般介于 6~10 之间(李红兵等, 2005), 本文 12 个 Py III 样品中, Se/Te 有效比值为 8 个, 其中 5 个比值介于 6~10 之间, 指示其可能与岩浆热液成因有关。黄铁矿中主要化学组分 Fe/S 值也具有一定的成因指示意义, 沉积成因黄铁矿 Fe/S 值与理论值相近或硫含量略丰富(理论值为 0.857), 内生黄铁矿型多金属矿床中的黄铁矿与理论值相比亏硫, 与超基性岩有关的铜镍矿床中的黄铁矿 Fe/S 值与理论值相近(梅建明, 2000)。本文中 3 类黄铁矿 Fe/S 值均值分别为 1.040、1.044 和 0.915 (>0.857), 均表现出亏硫特征, 指示该矿床中黄铁矿成因与后期热液活动密不可分。

综上所述, 轿顶山钴矿床中 Py I 以胶状及莓状为主, 少部分为半自形—他形黄铁矿, 微量元素含量及种类在 3 类黄铁矿中总体处于低位, 一般来讲, 其黄铁矿内部微量元素的种类和含量与形成温度呈正相关, 即形成温度越高, 其微量元素含量均较高, 元素种类也越多。该类黄铁矿 Co/Ni 均值为 0.53, 其比值数据投点多数位于沉积成因范围内, 黄铁矿内部 Se、Te 元素含量均较低, 从黄铁矿镜下形态及标型特征看, 均符合沉积型黄铁矿特征, 因此该类黄铁矿代表了早期成岩过程中的同生沉积黄铁矿特征。宋学信(1986)通过大量的研究发现, 中国沉积成因的黄铁矿中 Co 含量一般为 $0.5\times10^{-6}\sim18\times10^{-6}$, Ni 含量为 $4.5\times10^{-6}\sim44\times10^{-6}$, 显然轿顶山地区黄铁矿内部 Co、Ni 元素平均含量(99.8×10^{-6} 与 400.7×10^{-6})高于其他地区。曲红军(1988)认为, 轿顶山锰矿的成因是由海底火山活动带出的 Mn、Co、Ni、Sr 等元素随海水流经礁体时, 藻类选择性吸附 Mn、Co 等元素, 形成了含 Co 较高的菱锰矿, 而在黑色页岩区内, 岩石内部的 Co、Ni 元素也比正常页岩中高出数倍至数十倍, 造成轿顶山地区沉积地层中具有较高的 Co、

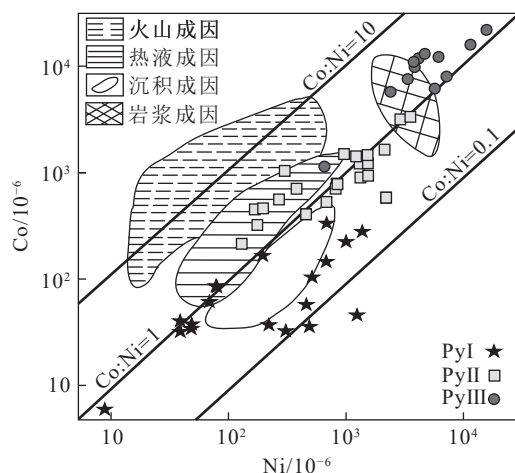


图 6 轿顶山钴矿床中黄铁矿 Ni-Co 图解 (不同地质环境边界的定义据 Bajwah et al., 1987; Brill, 1989)

Fig. 6 Ni-Co diagram for pyrites from Jiaodingshan cobalt deposit

Ni 元素背景值。

Py II 表现出后期热液对 Py I 的交代改造作用, 常具有交代残余结构、碎裂结构, 变形重结晶作用明显, 可见菱锰矿顺裂隙交代充填。该类黄铁矿 Co/Ni 平均值为 1.31, 数据投影主要位于热液成因附近, 其黄铁矿内 Se 元素含量及亏硫特性也表现出热液成因特征。Py II 中元素种类与 Py I 相似, 仅元素含量存在一定变化, 结合其内部的交代残余结构及碎裂结构, 说明 Py II 在继承沉积型 Py I 的基础上, 又经过后期构造变形及热液改造。晚奥陶世该区域加里东运动强烈, 特别是志留纪末期, 轿顶山北侧的加里东古隆起强烈隆起, 大型隆起和凹陷及断块差异升降强烈(苏桂萍等, 2020), 由此推断在强烈的构造运动背景之下, 由于构造热液驱动效应, 导致热液活化地层及菱锰矿体中的 Co、Ni、Cu、Pb 等元素最终在 Py I 的裂隙部位及颗粒之间沉淀富集, 并对早期 Py I 发生交代改造作用, 此时成矿元素 Co、Ni 元素进一步在黄铁矿中富集。

Py III 常为松散砂状及细粒胶状集合体, 局部见有枝状及网状集合体形式, 对 Py II 具有叠加改造作用, 同时与黄铜矿、硫钴矿及硫镍钴矿共生。其内部含矿元素 Co、Ni、Cu 元素含量显著升高, Co、Ni、Cu 的 LA-ICP-MS 等离子体质谱仪输出信号显示, 三者的波动趋势具有一致性, 也可说明黄铜矿、硫钴矿及硫镍钴矿的共生关系。LA-ICP-MS 等离子体质谱仪输出信号显示 Mn 与 Co、Ni、Cu 具有弱相关性, 而 Py III 中 Mn 元素含量相较于 Py II 中明显降低, 其原因可能为后期热液中 Co、Ni、Cu 元素交代置换了 Py II 的 Mn 元素, 该期为含钴硫化物的主要成矿期。从区域地质角度, 轿顶山地区晚奥陶世以来的岩浆活动主要为二叠纪峨眉山玄武岩, 而峨眉山山地幔柱岩浆活动与扬子地块西部的超大型钒-矿床钛密切相关, 其中最典型的是四川攀枝花地区钒-钛-铁(-钴)矿床, 其钴矿床规模可达大型(汤庆艳等, 2013; 赵俊兴等, 2013), 该矿床含钴矿物主要为黄铁矿及含钴磁铁矿。而轿顶山矿区位于峨眉大火成岩省 V-Ti-Fe 氧化物矿床过渡带内(汤庆艳等, 2013), 且矿区有多处玄武岩出露, 其黄铁矿 Co/Ni 值投影数据显示可受岩浆-热液作用影响, 与黄铁矿的亏硫特征及 Se/Te 值特征吻合, 因此推测 Py III 可能与后期峨眉山玄武岩岩浆-热液活动有关。

5 结 论

通过对四川轿顶山钴矿床中不同类型黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素原位微区技术分析, 首次揭露了矿床内部黄铁矿微量元素组成, 并对矿床成因提供了依据。

(1) 轿顶山钴矿床中的黄铁矿按照成因及先后顺序可分为 3 个世代: Py I 为原始沉积型黄铁矿, 主要呈胶状(Py I -b)及莓状(Py I -c), 相较于其他 2 种类型黄铁矿微量元素含量整体偏低, 其中成矿元素 Co 平均含量 99.8×10^{-6} ; Py II 主要表现为后期热液对 Py I 的继承与改造, 可分为交代残余型(Py II -a)及重结晶型(Py II -b), 此类黄铁矿成矿元素含量逐渐升高, Mn 元素含量则达到顶峰, 成矿元素 Co 平均含量为 1060.8×10^{-6} ; Py III 常为细粒散砂状及细粒胶状集合体形式, 局部见有枝状及网状, 其金属光泽明显高于 Py I 与 Py II, 对 Py II 具有叠加改造作用, 该类黄铁矿为含钴硫化物的主要成矿期, 成矿元素 Co 平均含量为 10453.5×10^{-6} , 并与黄铜矿、硫钴矿及硫镍钴矿共生。

(2) Py I、Py II 中 Co、Ni、Mn、As 等可能以固溶体形式存在于黄铁矿晶格中, 而 Cu、Pb、Zn、Sb 等元素可能以微细矿物包裹体形式存在; 在 Py III 中 Co、Ni、Cu 元素可能以硫钴矿、硫钴镍矿和黄铜矿的微细物包裹体形式存在。

(3) Py I 为沉积成岩过程中的同生沉积黄铁矿, 其内部 Co、Ni 等微量元素含量具有较高的背景值; 奥陶纪-志留纪末期, 该区域经历强烈的加里东运动, 早期 Py I 受构造变形重结晶作用及热液改造作用影响, 导致 Py II 中成矿元素逐步富集; Py III 为该矿床的主要成矿期, 后期热液对 Py II 进一步叠加改造, 最终形成了现有的钴矿体。

致谢: 在论文的成文过程中得到了中国地质大学(武汉)文广博士、成都理工大学曹海洋博士及长江大学杨向荣博士的指导与帮助, 在此一并表示感谢。

参考文献

- Brill B A. 1989. Trace element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia[J]. *Can. Mineral.*, 27: 263-274.
- Belousov I, Large R R, Meffre S, et al. 2016. Pyrite compositions from

- VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 79: 474–499.
- Bajwah Z U, Seccombe P K, Offler R. 1987. Trace element distribution, Co/Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron copper deposit, New South Wales, Australia[J]. *Mineralium Deposita*, 22: 292–303.
- Craig J R, Vokes F M, Solberg T N. 1998. Pyrite: Physical and chemical textures. *Mineralium Deposita*, 34(1): 82–101.
- Cook N J, Ciobanu C L, Mao J W. 2009. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China craton (Hebei Province, China)[J]. *Chemical Geology*, 264(1/2/3/4): 101–121.
- Hawley J E, Niehol L. 1961. Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores[J]. *Economic Geology*, 56: 467–487.
- Keith M, Häckel F, Haase K M, et al. 2016. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents [J]. *Ore Geology Reviews*, 72(11): 728–745.
- Koglin N, Frimmel H E, Minter W E L, et al. 2009. Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoproterozoic to Palaeoproterozoic placer deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 45(3): 259–280.
- Large R R, Maslennikov V V, Robert F, et al. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena gold province, Russia[J]. *Economic Geology*, 102: 1233–1267.
- Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. 2004. “Invisible” gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit[J]. *American Mineralogist*, 89(10): 1359–1366.
- Springer G, Schachner-Korn D, Long J V P. 1964. Metastable solid solution relations in the system $\text{FeS}_2\text{--CoS}_2\text{--NiS}_2$ [J]. *Economic Geology*, 59: 475–491.
- 白志强. 2015. 川西南地区五峰组-龙马溪组页岩特征研究[D]. 成都理工大学硕士学位论文.
- 陈多福, 陈先沛, 陈光谦, 等. 1997. 热水沉积作用与成矿效应[J]. *地质地球化学*, (4): 7–12.
- 段士刚, 董满华, 张作衡, 等. 2014. 西天山敦德. 铁矿床磁铁矿原位 LA-ICP-MS 元素分析及意义[J]. *矿床地质*, 33(6): 1325–1337.
- 丰成友, 张德全, 党兴彦. 2004. 中国钴资源及其开发利用概况[J]. *矿床地质*, 23(1): 94–100.
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. *地学前缘*, 24(6): 162–175.
- 李红兵, 曾凡治. 2005. 金矿中的黄铁矿标型特征[J]. *地质找矿论丛*, 21(3): 199–203.
- 梅建明. 2000. 浙江遂昌冶岭头金矿床黄铁矿的化学成分标型研究[J]. *现代地质*, 14(1): 51–55.
- 牟传龙, 葛祥英, 余谦, 等. 2019. 川西南地区五峰-龙马溪组黑色页岩古气候及物源特征: 来自新地 2 井地球化学记录[J]. *古地理学报*, 21(5): 835–854.
- 曲红军. 1988. 轿顶山式锰矿岩相古地理特征及成矿规律探讨[J]. *地质与勘探*, (11): 7–13.
- 盛继福, 李岩, 范书义. 1999. 大兴安岭中段铜多金属矿床矿物微量元素研究[J]. *矿床地质*, 18(2): 57–64.
- 宋学信, 张景凯. 1986. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征[J]. *中国地质科学院矿床地质研究所所刊*, 2: 166–175.
- 苏桂萍, 李忠权, 应丹琳, 等. 2020. 四川盆地加里东古隆起形成演化及动力学成因机理[J]. *地质学报*, 94(6): 1794–1811.
- 汤庆艳, 张铭杰, 余明, 等. 2013. 晚二叠世峨眉山山幔柱岩浆成矿作用[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(5): 681–692.
- 徐国风, 邵洁涟. 1980. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *地质论评*, 26(6): 541–546.
- 徐志刚, 陈毓川, 王登红, 等. 2008. 中国成矿区代划分方案[M]. 北京: 地质出版社.
- 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 等. 2012. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. *地学前缘*, 19(4): 214–226.
- 叶甜, 李诺. 2015. 黄铁矿原位 LA-ICP-MS 微量元素分析在金矿床中应用[J]. *地质科学*, 50(4): 1178–1199.
- 曾云, 贺金良, 王秀京, 等. 2015. 四川省成矿区带划分及区域成矿规律[M]. 北京: 地质出版社.
- 张靖宇, 陆永潮, 付孝悦, 等. 2017. 四川盆地涪陵地区五峰组-龙马溪组一段层序格架与沉积演化[J]. *地质科技情报*, 36(4): 66–72.
- 赵俊兴, 李光明, 秦克章, 等. 2013. 富含钴矿床研究进展与问题分析[J]. *科学通报*, 64(24): 2484–2500.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 2010. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约[J]. *地学前缘*, 17(2): 306–319.