doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2023.11.001

广西金秀寒武系黑色岩系中的热液脉状镍钴矿床超常富集规律与成矿条件

张宝林[1,2,3],王学海[1,2,3],苏艳平[1,4],沈晓丽[5]
ZHANG Baolin[1,2,3], WANG Xuehai[1,2,3], SU Yanping[1,4], SHEN Xiaoli[5]

1.中国科学院矿产资源研究重点实验室/中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029;
2.中国科学院地球科学研究院,北京 100029;
3.中国科学院大学,北京 100049;
4.德州学院生态与资源环境学院,山东 德州 253023;
5.山东科技大学地球科学与工程学院,山东 青岛 266590
1.*Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics/Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029, *China;*
2.*Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029, *China;*
3.*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China;*
4.*College of Ecology, Resources and Environment, Dezhou University, Dezhou* 253023, *Shandong, China;*
5.*College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao* 266590, *Shandong, China*

摘要:在华南地区的广西金秀寒武系黑色岩系中发现了热液脉状镍钴矿床,矿石品位超常富集,元素组合特殊,实属罕见,具有重要的科学价值和找矿意义。本文介绍龙华矿床的地质特征和矿石富集规律,以及矿物学和地球化学初步研究成果。含矿围岩是寒武系清溪组下段炭质泥岩,矿体可分为高品位热液脉状和低品位浸染状 2 类。主矿脉中出现镍-钴-砷和镍-钴-硫两类矿物组合,且两者呈分离状态,分别赋存在 NWW 向和 NNW 向断裂构造中。矿石成分主要是镍-钴砷化物、少量硫化物,以及石英和碳酸盐。采用电子探针方法分析了红砷镍矿、辉砷镍矿、硫镍矿、针镍矿、方钴矿、辉铋矿和自然铋矿物的元素含量,讨论了主要矿石矿物的 Fe-Co-Ni 三元图解。根据矿物内部结构构造和共生关系,厘清了矿物生成顺序,将矿石矿物的形成过程划分为内生热液作用期和表生作用期。元素面扫描分析结果表明,红砷镍矿内部 Ni、Co、S 元素具有显著的分带特征,可能是二次生长的结果。热液脉状镍钴矿床可能是加里东运动以前的古老地壳物质再循环的产物,花岗岩体与成矿作用的关系尚难评判,Ni-Co 元素的超常富集可能主要来自于后期的构造-流体改造作用。

关键词:黑色岩系;Ni-Co 超常富集;热液脉状矿床;改造成矿;广西
中图分类号:P618.62;P618.63;P534.41 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2023)11-1793-15

Zhang B L, Wang X H, Su Y P, Shen X L. The supernormal enrichment regularity and metallogenic conditions of hydrothermal vein-type nickel-cobalt ore deposit in the Cambrian black rock series of Jinxiu, Guangxi, South China. *Geological Bulletin of China*, 2023, 42(11): 1793-1807

Abstract: A hydrothermal vein-type nickel-cobalt deposit was discovered in the Cambrian black rock series in Jinxiu, Guangxi, South China. The deposit is exceptionally rare and holds significant scientific and prospecting importance. This paper introduces the geological characteristics

收稿日期:2023-04-04;**修订日期:**2023-06-02
资助项目:科技部国家重点研发计划项目专题《热液型矿床钴成矿作用与找矿勘查》(编号 2022YFC2903503)、中国科学院地质与地球物理研究所自主创新项目《隐伏矿床定位预测理论与方法研究》(编号:31351460)、山东省自然科学基金项目《下寒武统黑色页岩中 Ni-Co 多金属矿床沉淀-富集机制研究》(编号:ZR2020QD030)、云南伟力达地球物理勘测有限公司科研项目《隐伏矿床预测与探查的新理论新技术应用研究》(编号:51650930)、四川恒康矿业有限公司科研项目《目标矿区调查与评价研究》(编号:51741170)
作者简介:张宝林(1963-),男,博士,研究员,从事隐伏矿床定位预测理论和方法研究。E-mail:blzhang@mail.iggcas.ac.cn

of the Longhua deposit, the rules governing ore enrichment, as well as mineralogical and geochemical investigations. The ore-bearing rock is carbonaceous mudstone in the lower part of the Cambrian Qingxi Formation, and the ore-bodies can be classified into two types: high-grade hydrothermal veins and low-grade disseminated types. Two main mineral assemblages are identified: Ni-Co-As and Ni-Co-S, occurring within the primary vein. Their distribution aligns with NWW and NNW trending faults, respectively. The primary ore minerals consist of Ni-Co arsenide, accompanied by a minor presence of sulfide, quartz and carbonate. Elemental contents of niccolite, gersdorffite, polydymite, millerite, skutterudite, bismuthite, and native bismuth minerals were analyzed using the electron probe method. Additionally, the Fe-Co-Ni ternary diagram of the primary ore minerals was examined. Based on the internal structure and paragenetic relationships of minerals, the sequence of mineral formation is elucidated, and the formation process of ore minerals can be divided into endogenic hydrothermal stage and epigenetic stage. The results of elemental mapping analysis reveal significant zonation characteristics in Ni, Co, and S elements within niccolite, possibly indicating secondary growth as the underlying cause. The hydrothermal vein-type nickel-cobalt deposit may be the product of the old crustal material recirculation before Caledonian Movement. The relationship between granites and mineralization is still difficult to judge. The supernormal enrichment of nickel-cobalt elements may mainly come from the late tectonic-fluid reformation.

Key words: black rock series; Ni-Co supernormal enrichment; hydrothermal vein-type ore deposit; metallogenic condition; Guangxi

世界上已知的钴矿床主要形成于新元古代—早古生代,镍矿床主要形成于古生代和新生代(Ahmed et al.,2009;Tretiakova et al.,2010;赵俊兴等,2019;王焰等,2020;Horn et al.,2021;苏本勋等,2023)。钴和镍的成矿关系非常密切,二者共生或分离的现象也很普遍。产于各种地质环境中的热液型钴矿床较多,摩洛哥的 Bou Azzer 矿床(世界唯一的独立钴矿床)即属于热液型(Ahmed et al.,2009;Horn et al.,2021),中国热液型钴矿床的成矿潜力尚未得到系统的评估(潘彤,2003;Feng et al.,2004;丰成友等,2004;赵俊兴等,2019;王焰等,2020)。从已知的热液脉型镍-钴矿床看,部分与超镁铁岩的后期蚀变作用有关,而多数与酸性岩浆侵入改造活动有关,如俄罗斯的 Khovu-Aksy 矿床(Tretiakova et al.,2010)。

以砷化物和硫砷化物为主的钴矿床并不多见,类型各有差异,不同地区砷化物和硫砷化物型钴矿床的成因和成矿元素的富集机理较复杂,主要有玄武质岩浆演化的液态不混溶(Piña et al.,2015)、超基性岩热液蚀变(Ahmed et al.,2009)、热水沉积(Wagner et al.,2002)等。前人在华南地区的广西金秀寒武系黑色岩系中发现了特高品位的热液脉状镍-钴矿(李振华等,2010;韦明等,2012;于晓飞等,2022),本文介绍龙华矿床复杂的镍-钴-铜-铁-砷-硫矿物组合,以及镍-钴矿物二次生长的证据,初步确定矿物生成顺序和阶段,分析成矿物源、岩浆岩、构造条件,为探讨中国黑色岩系中热液脉状镍-钴矿超常富集规律和形成条件,进而为评价该区成矿潜力提供依据。

1 龙华镍-钴矿区地质特征

1.1 区域地质背景

龙华矿区位于华夏地块和扬子地块之间的钦杭构造带(周永章等,2017),大瑶山复式背斜中段的核部。区域上出露的地层以寒武系、泥盆系为主(图 1)。加里东期的广西运动在本区鲜明地表现为泥盆系底砾岩呈角度不整合覆盖在寒武系之上,以不整合面为界,划分为上、下两大构造层:下构造层

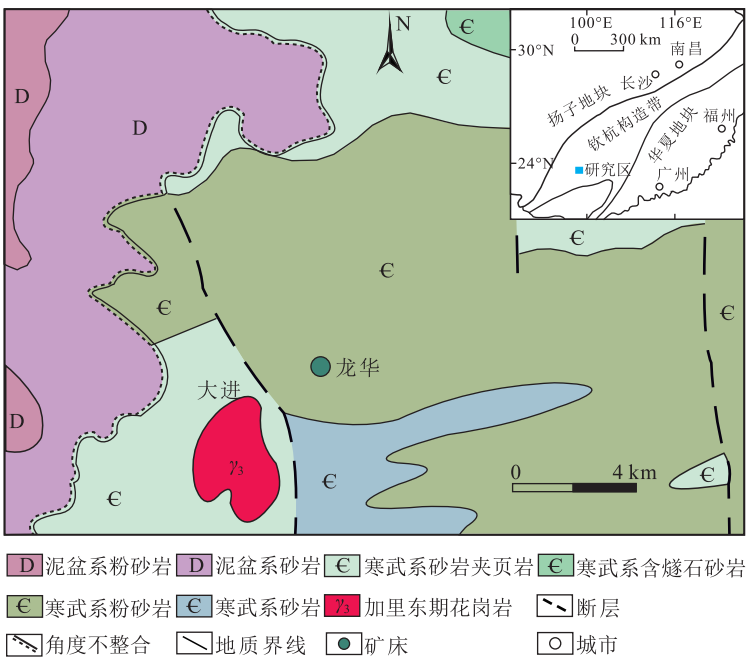


图 1 龙华镍-钴矿床位置图(据 Li et al.,2017 修改)

Fig. 1 Geological map showing the location of Longhua Ni-Co deposit

由寒武系清溪组-边溪组组成,大面积分布于矿区中部,为巨厚层含炭质黑色泥岩的磨拉石建造,是陆间裂谷盆地向被动大陆边缘盆地转化的产物。构造格架为近 EW 向复式线形褶皱并叠加 NW 向次级褶皱和 NW 向、EW 向及 SN 向断裂。上构造层由泥盆系莲花山组组成,主要为滨海相碎屑岩,围绕矿区北部及西部边缘分布,轻微褶皱,发育 NW 向和 NE 向断裂。区域上的成矿作用主要形成大陆构造盆地型热液多金属矿床,受沉积期间的地堑及相关断裂控制,并受后期的褶皱及断裂叠加改造(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2016)。区域加里东期、燕山期岩浆活动均十分发育,主要形成矽卡岩-斑岩型钨钼金铜多金属矿床(陈懋弘等,2015)。

1.2　矿床地质特征

龙华矿区出露地层为寒武系边溪组浅变质砂岩、泥质砂岩、泥质板岩,发育紧密褶皱和断裂构造。出露的岩浆岩位于南侧,为加里东期黑云母花岗岩岩株(图 1)。寒武系边溪组厚度巨大,含相当数量的黑色炭质泥岩(图 2-a)。特别是边溪组下段和中段,黑色炭质泥岩十分发育,含重晶石矿,是大陆构造盆地中受地堑控制的沉积建造类型(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2016),本区镍钴矿体主要产在含有较多厚层黑色炭质泥岩的边溪组下段。杜晓东等(2013)认为,寒武纪碎屑岩成分主要代表了被动大陆边缘浅海环境物源;李佐峰等(2016)也认为,研究区寒武系沉积环境主要为深水盆地至斜坡环境。

矿区西南部出露大进花岗岩岩株(图 1),岩性为黑云母二长花岗岩、二长花岗岩和细粒花岗岩,岩石化学类型属于高钾钙碱性-钾玄质系列,整体属于偏铝质—强过铝质岩石(熊松泉等,2015;Li et al.,2017)。获得的 SHRIMP 锆石 U-Pb 谐和年龄分别为:黑云母二长花岗岩 419.0±5.0 Ma(Li et al.,2017),细粒花岗岩 414.0±11 Ma(李欢等,2016)和二长花岗岩 457.7±1.2 Ma(熊松泉等,2015),指示岩体侵入时代为加里东期的晚奥陶世—晚志留世之间,与大瑶山地区的岩浆活动时代一致(陈懋弘等,2015)。

矿区位于区域性的 EW 向复式向斜内,向斜核部地层主要为寒武系边溪组(Є*b*),叠加有 NW 向的次级褶皱。龙华矿区为一向 NW 倾伏的斜跨次级背斜,背斜轴与 NNW 向的长垌-滴水断裂基本一致(图 1)。NNW 向长垌-滴水正断层与轴向 NW 的次级横(斜)跨背斜轴重叠,形成背斜加 2 条断裂的构造格局,该断裂破碎带内发育硅化、黄铁矿化蚀变。走向 NWW、倾向 N 的陡倾断层 F_{1-0} 为次级构造(图 2-a),已知矿体主要赋存于其中。

1.3　矿(化)体特征

龙华镍-钴矿区位于金秀县长垌乡,地表植被覆盖浓密。当地村民在修建水电站时发现一条特富的镍钴铜矿脉,矿石元素含量为:Ni 6% ~ 11.81%,最高 21.17%;Co 0.51% ~ 0.82%,最高 2.06%;Cu 0.3% ~ 1.61%,最高 2.32%;局部还有含量高达 5% 的 Bi。迄今为止,龙华矿区已发现 100 余条多金属矿体或矿化(蚀变)脉体,分布在 4 条矿化带内,其中 3 号矿化带工作程度最高,发育多条 Ni-Co 组合为主的热液脉状矿体(图版Ⅰ)。

镍-钴矿化类型可分为 2 种:受陡倾斜断裂构造控制的高品位石英脉型镍-钴矿体,平均厚度约为 1 m,单个矿体长度几十米到 100 余米,矿带延长 2000 余米,延深超过 100 m。以及含矿石英脉两侧硅化砂岩中发育的浸染状低品位镍-钴矿化体(镍矿石边界品位 0.2%,钴矿石边界品位 0.02%;表 1)。3 号矿(化)带产于寒武系含炭砂岩-粉砂岩-泥岩组成的黑色岩系中,其中 3 号主矿体(K3)走向 NWW、倾向 N、倾角 60°~80°。南侧平行出露 2 号矿体(K2),具有相似的特征。北侧 4 号矿化体,工程控制较少(图 2)。

由沿脉和穿脉坑道控制的 3 号主矿体(K3)走向延长约 120 m,上、下两层坑道 PD3 和 PD1 高差约为 40 m(图 2-b)。中国有色桂林矿产地质研究院有限公司(2016)采集了坑道内的矿石、石英脉和近矿围岩样品,分析 Ni、Co、Cu、As、Bi、Au 含量,结果见表 1、表 2。由表 1、表 2 可见,PD3 在浅部,矿石富含 Ni、Co、As,局部富 Cu,矿脉陡倾;PD1 在深部,矿石富 Co 贫 Ni,富 Bi,局部富 Au,矿脉直立。3 号矿体的矿化垂向分带特征明显:向深部 Ni 含量锐减,下层坑道局部有特高的 Bi 含量。3 号矿带东侧坝首矿段施工的水平钻孔中发现了 2 层特高品位的硫化物型钴镍矿体(K5、K6,图 2-a),少见砷化物,目前正在继续掘进坑道工程。此外,在矿区南部的大进岩体分布区,多处蚀变构造裂隙中出现镍华和钴华,表明成矿作用主要受构造控制。

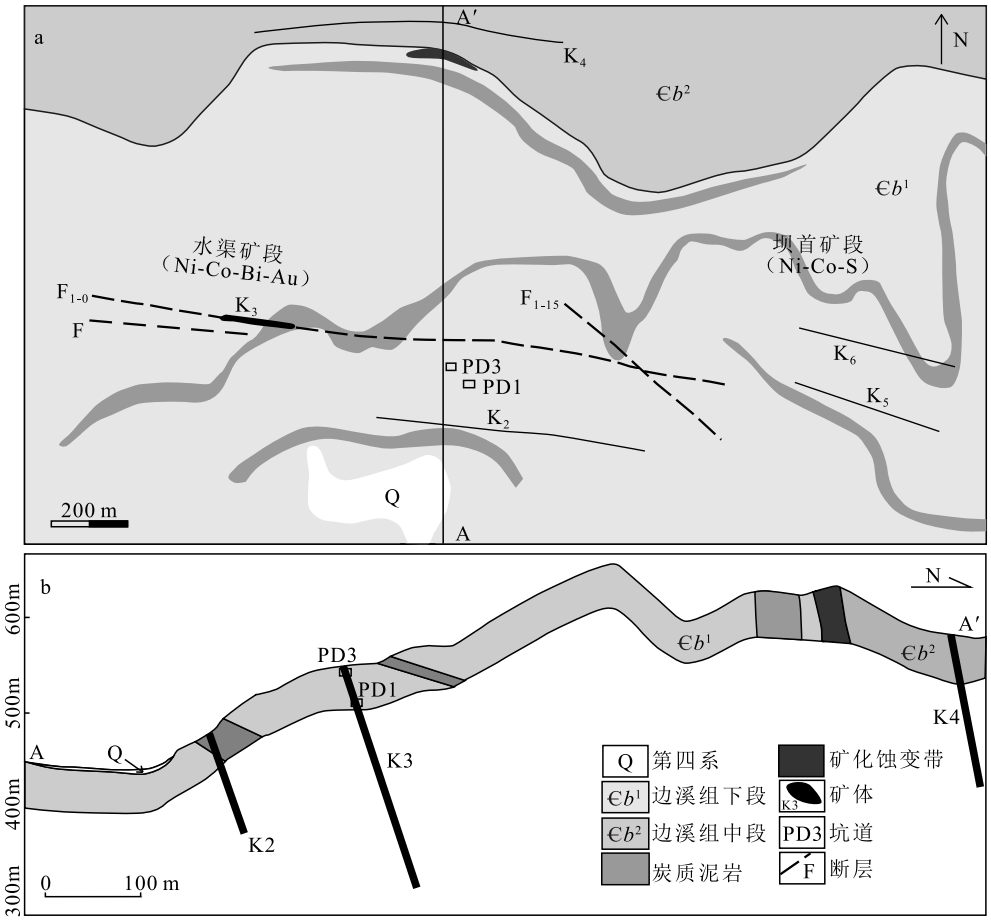


图 2 龙华镍-钴矿区地质平面图(a)与 A-A′典型剖面(b)(据中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2016 修改)

Fig. 2 Simplified maps showing geology(a)and typical profile(b)of Longhua Ni-Co deposit

1.4 矿石结构构造与主要矿物

龙华矿区内发现的矿体主要为含红砷镍矿-辉砷钴矿组合的石英-碳酸盐脉型,也有石英-碳酸盐-硫化物型矿体,在含炭粉砂泥岩中也发现多条矿化体(韦明等,2012;中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2016;Huang et al.,2020)。矿石矿物主要为红砷镍矿、辉砷镍矿、方钴矿等,脉石矿物主要为石英(玉髓)和碳酸盐类(铁白云石、方解石),富矿石呈团块状(图版Ⅰ)。以 3 号矿体为例,坑道、钻孔岩心的肉眼观察和显微镜下观察,在石英-碳酸盐脉型矿石中见多种镍-钴-砷矿物,如红砷镍矿、方钴矿和辉砷镍矿,并含少量针镍矿、硫镍矿、辉铋矿、自然铋、黄铁矿及黄铜矿;在粉砂质泥岩中见石英碎块和泥质结核内的红砷镍矿颗粒(Huang et al.,2020)。矿石构造类型主要为胶状构造、交代构造、生长构造等(图版Ⅱ)。

在石英脉型矿石中,矿石构造以脉状(图版Ⅱ-a)、树枝状(图版Ⅱ-b)和球粒状(图版Ⅱ-c、d、e)为主。矿石结构以交代结构(图版Ⅱ-c)和生长结构最典型(图版Ⅱ-d)。矿石表面常见翠绿色的镍华和淡粉色的钴华,是由红砷镍矿和方钴矿分别氧化形成的(图版Ⅱ-f)。

2 矿石矿物成因信息初步研究

样品主要采自 3 号平硐和半山腰引水隧道中的 3 号矿体,为石英脉型矿石。本次对 3 号主矿体的矿石矿物开展了较系统的电子探针和扫描电镜研究,确定矿物赋存状态、生成顺序和成矿阶段,提取成因信息。

表 1　龙华矿区 PD3 和 PD1 坑道中 3 号矿体矿石分析结果

Table 1　Analytical result of ores from PD1 and PD3 tunnels of No.3 ore zone in Longhua deposit

样号	坑道	位置	Ni/%	Co/%	Cu/%	As/%	Bi/%	Au/10^{-6}
PD3-H1-2		3 号矿体	18.93	2.76	0.0015			0.96
PD3-H2-2		3 号矿体	21.65	0.73	0.0015	X 荧光法分析,12.72%~36.46%,平均为 28.47%		0.03
PD3-H3-2	PD3	3 号矿体	19.62	0.80	0.0015			0.044
PD3-H4-2		3 号矿体	6.16	1.44	0.0014			0.092
PD3-H5-2		3 号矿体	14.51	1.52	0.0022			0.41
P1		沿脉矿石	0.99	1.52			3.44	6.25
P2		沿脉矿石		0.15				
P4	PD1	沿脉矿石		0.097			0.49	
P5		沿脉矿石	0.28	0.15			6.77	
P6		沿脉矿石		0.12			0.52	

注:据中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2016。分析方法:Ni、Co、Cu 为发射光谱法,As、Bi、Au 为等离子体质谱(ICP-MS)测试方法

图版 Ⅰ　Plate Ⅰ

a.脉状矿体沿断裂产出;b.矿化石英脉;c.石英脉带及镍华;d.石英脉带内的团块状镍-钴矿物

2.1　分析测试方法

电子探针分析在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室电子探针与扫描电镜实验室进行,仪器为日本电子 JXA-8100 型电子探针,由日本 JEOL 公司制造,测试条件:加速电压为 15 kV,束流为 20 nA,束斑直径为 5 μm。元素 Fe、S、Cu 的标样为黄铜矿,元素 As、Co、Ni、Pb、Zn、Bi 和 Sb 的标样分别为毒砂、辉砷钴矿、镍黄铁

表 2 龙华矿区 3 号矿体近矿围岩和石英脉分析结果

Table 2 Analytical result of country rock and quartz vein of No.3 ore zone in Longhua deposit

样号	名称	Ni/%	Co/%	Cu/%	Au/10^{-6}
PD3-H1-1	硅化砂岩	0.10	0.032	0.018	0.0056
PD3-H1-3	硅化砂岩	0.29	0.054	0.034	0.0064
PD3-H2-1	硅化砂岩	0.24	0.034	0.060	0.0072
PD3-H2-3	硅化砂岩	0.11	0.029	0.011	0.0070
PD3-H3-1	硅化砂岩	0.062	0.0054	0.0051	0.0078
PD3-H3-3	硅化砂岩	0.085	0.013	0.0082	0.0054
PD3-H4-1	硅化砂岩	0.050	0.026	0.0026	0.0062
PD3-H4-3	硅化砂岩	0.087	0.0076	0.010	0.011
PD3-H5-1	硅化砂岩	0.58	0.056	0.0010	0.0098
PD3-H5-3	硅化砂岩	0.018	0.0064	0.0020	0.013
PD3-H0	石英脉	0.015	0.011	0.0026	0.0078
PD3-H6-1	硅化砂岩	0.016	0.0048	0.034	0.0076
PD3-H6-2	石英脉	0.025	0.0034	0.024	0.0082
PD3-H7-1	硅化砂岩	0.13	0.10	0.049	0.032
PD3-H7-2	矿化石英脉	0.20	0.13	0.022	0.16
PD3-H7-3	硅化砂岩	0.010	0.0095	0.0044	0.0084

注:据中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2016;分析方法:Ni、Co、Cu 为发射光谱法,Au 为等离子体质谱(ICP-MS)测试方法

矿、方铅矿、闪锌矿、辉铋矿和锑化铟。

扫描电子显微镜能谱单点分析和面扫描分析使用日立 TM4000plus 型扫描电子显微镜系统,在高真空模式、20 keV 的加速电压下拍摄清晰的背散射电子图像以观察矿物特征。同时使用扫描电镜系统中配备的 Bruker Quantax 75 能量色散光谱仪对矿物进行 X 射线单点分析及面扫描分析。半定量单点分析采集信号 15 s,确保频谱面积超过 2.5×10^5个计数点,面扫描分析要求连续分析 4 h 及以上,详细分析方法描述据 Cui et al.(2022)。

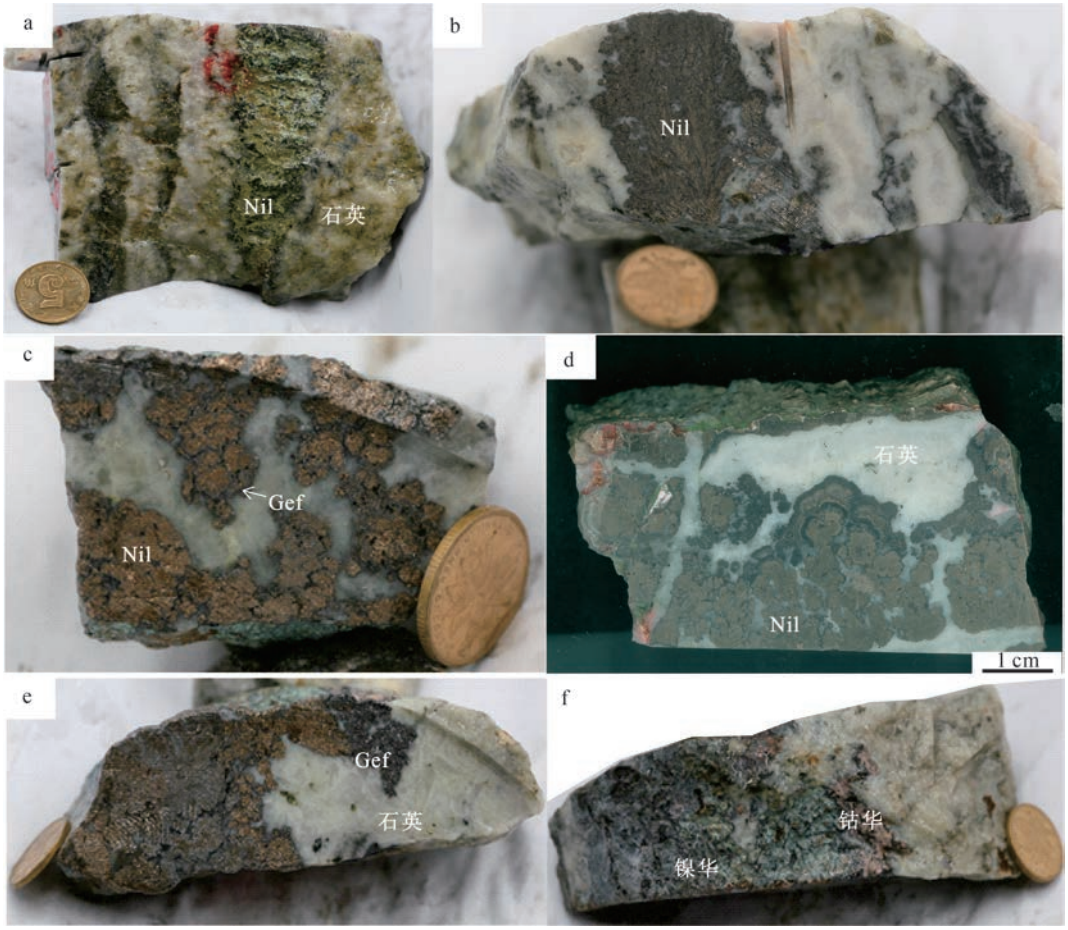
2.2 典型矿物特征

红砷镍矿:是矿区最重要的矿石矿物,淡铜红色,具不完全解理,常呈致密块状、粒状集合体,具有梳状和放射状结构的肾状体,有时呈网状和树枝状,少量呈星散状,都位于石英脉中(图版Ⅱ)。镜下呈淡粉红色,非均质性不明显,集合体。部分交代结构明显,核心为红砷镍矿,依次向外为辉砷镍矿和黑色不明物质(图版Ⅲ-a)。红砷镍矿成分的化学式为 NiAs(表 3),微量的 S 和 Sb 类质同象替代 As,微量的 Co 和 Fe 替代 Ni,Fe-Co-Ni 投图如图 3 所示。见石英脉切穿红砷镍矿(图版Ⅳ-a),且在石英脉与红砷镍矿接触部位生成辉砷镍矿、针镍矿和硫镍矿(图版Ⅲ-a)。

辉砷镍矿:黑灰色,多分布于红砷镍矿的边部,呈环带状,部分呈他形粒状分布于红砷镍矿内部。镜下呈浅蓝色(图Ⅲ-a),非均质性不明显,部分氧化呈亮蓝色、彩色,生长环带明显(图Ⅲ-c、d),与石英脉密切共生。Ni 常被 Co 类质同象替代,Co 含量可达 8%(图 4-e),化学式为(Ni,Co)AsS。电子探针分析结果显示,元素总量稍有不足,可能是一些 O 元素进入辉砷镍矿(图 3),而探针分析时未作标定所致。在图 4-a 中可清晰看到辉砷镍矿的生长结构。图 4 展示的元素 mapping 分析结果表明,Ni、Co、S 元素具有显著的环带状分布特征,暗示镍-钴矿物的形成可能存在二次生长过程。

方钴矿:数量较少,手标本上不易见,呈灰白色,镜下亦呈灰白色,均质性,自形—半自形,截面呈正方形或三角形,多分布在红砷镍矿中(图版Ⅲ-e、f、

图版Ⅱ　Plate Ⅱ



a.红砷镍矿(Nil)呈带状位于石英脉中;b.石英脉中红砷镍矿(Nil)呈树枝状分布;c.矿石矿物呈粒状分布,核心为红砷镍矿(Nil),边部为辉砷镍矿(Gef);d.矿石矿物呈胶状,石英脉切穿红砷镍矿(Nil);e.辉砷镍矿(Gef)呈团斑状;f.翠绿色的镍华和淡粉色的钴华

图版Ⅳ-c~d),局部颗粒被石英脉切穿(图版Ⅳ-b)。化学成分均一,化学式可表示为Co_3As,含微量Ni、Fe 和 Bi。

辉铋矿:黑灰色,呈网脉状,镜下呈灰色,多为他形,与自然铋密切共生,多分布在矿体的深部(图Ⅳ-f)。

自然铋:淡铜色,金属光泽,呈细网脉状,镜下为淡铜黄色,他形,与辉铋矿密切共生,均位于石英脉中(图版Ⅳ)。

硫镍矿:手标本不易见,镜下呈深棕色,见 2 组解理,主要位于石英脉和红砷镍矿接触位置,与针镍矿密切共生(图版Ⅲ-a)。

针镍矿:手标本不易见,镜下呈淡黄色,他形,主要分布在石英脉与红砷镍矿接触位置,常与硫镍矿共生(图版Ⅲ-a)。

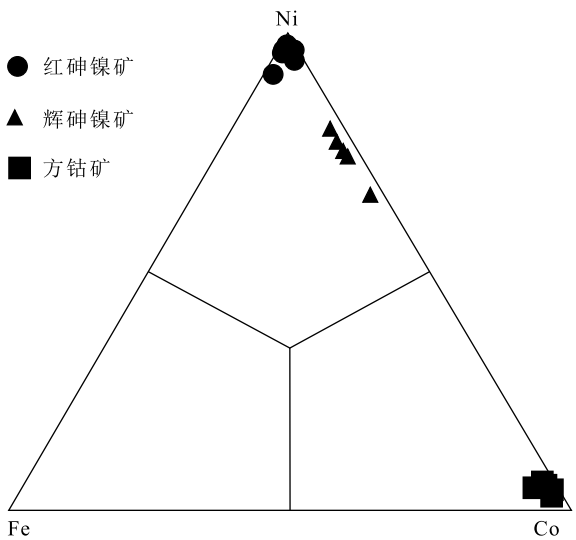
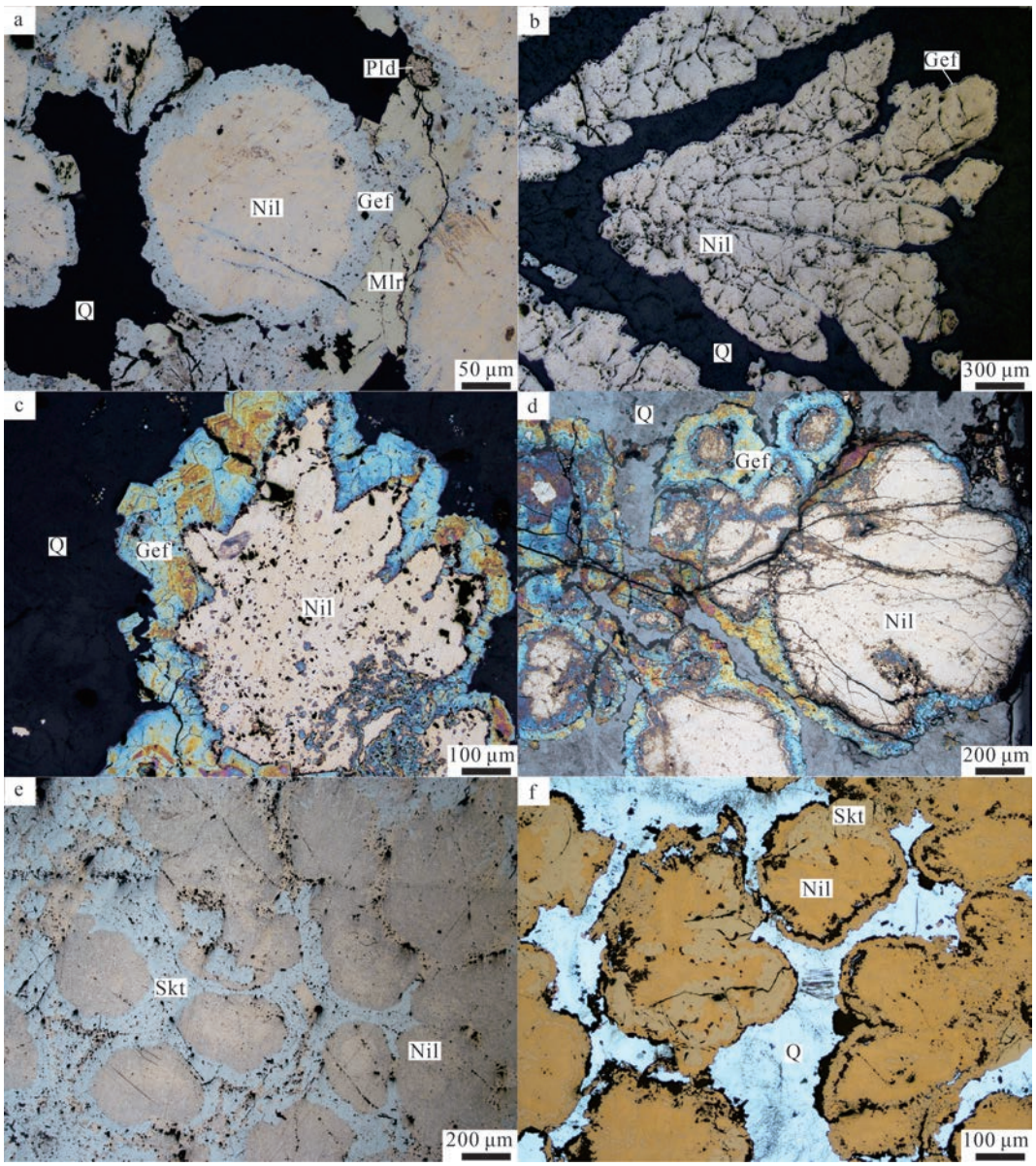


图 3　主要矿石矿物 Fe-Co-Ni 三元图解

Fig. 3　Fe-Co-Ni ternary diagram of the principal ore minerals

图版Ⅲ Plate Ⅲ



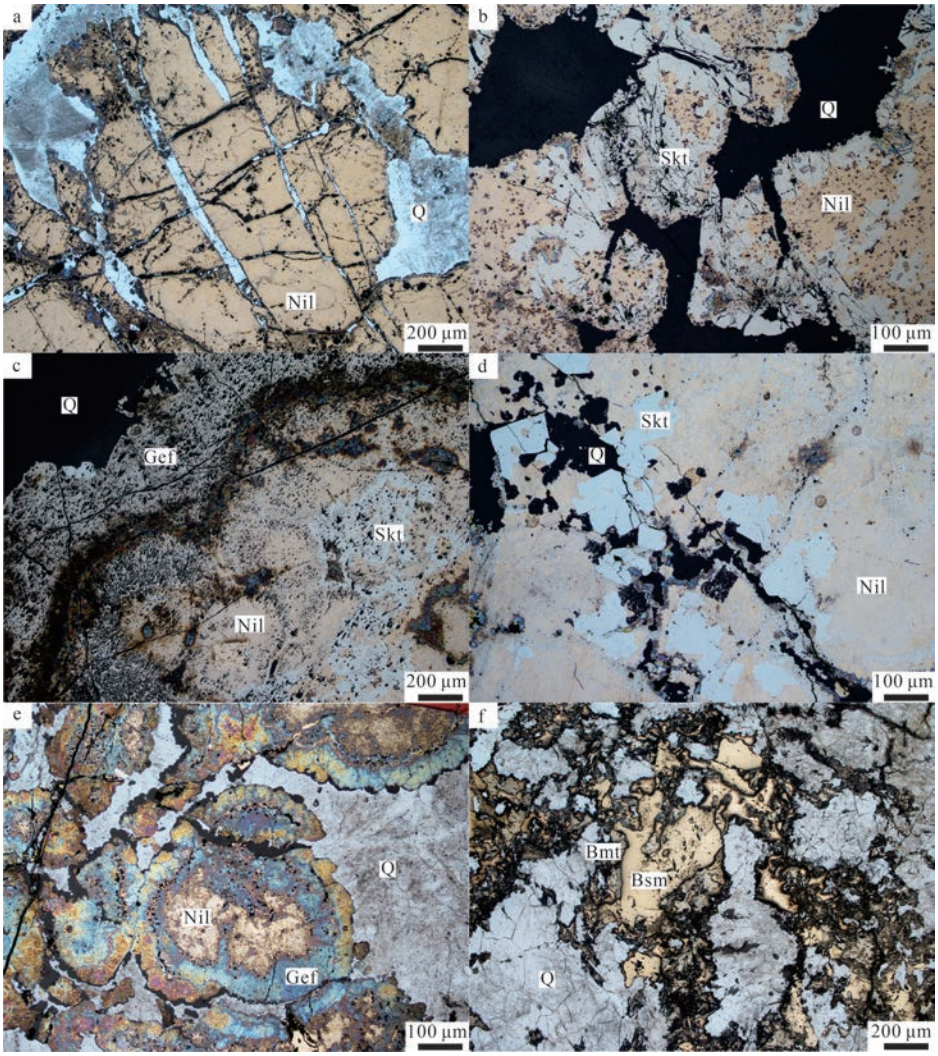
a.交代结构,矿石矿物呈粒状,核心为红砷镍矿(Nil),边部为辉砷镍矿(Gef),石英脉(Q)中含针镍矿(Mlr)和硫镍矿(Pld);b.交代结构,矿石矿物呈树枝状;c.交代结构和生长结构,辉砷镍矿(Gef)位于红砷镍矿(Nil)边部;d.交代结构,辉砷镍矿(Gef)位于红砷镍矿(Nil)边部;e.红砷镍矿(Nil)被方钴矿(Skt)交代;f.红砷镍矿(Nil)呈粒状,被方钴矿(Skt)和石英(Q)交代

脉石矿物均为石英,矿石矿物位于石英脉中,含矿石英脉与围岩炭质粉砂岩接触界线截然,部分石英脉切穿矿石矿物(图版Ⅳ-a)。

2.3 矿物形成阶段和生成顺序

自然界中的钴矿物种类很多,Co 主要赋存在 3 类矿物中,即砷化物、硫化物、硫砷化物。Ni-Co 共生现象通常出现在基性—超基性岩浆岩及其风化蚀变产物中,在沉积岩中很少见。龙华矿区矿石矿物的电子探针和扫描电镜分析结果提供了重要的成因信息,主要包括:石英脉切穿红砷镍矿和方钴矿矿物集合体,反映石英脉和红砷镍矿、方钴矿明显不是同一时期形成的,含矿石英脉的流体只是将这些金属矿物携带上来;辉砷镍矿大多数分布在红砷镍矿的边部,但也有少量被石英脉切穿,表明辉砷镍矿应以交代成因为主,可能有少量与红砷镍矿共生;针镍矿和硫镍矿主要分布在石英脉中,与辉

图版Ⅳ　Plate Ⅳ



a.石英脉(Q)切穿红砷镍矿(Nil);b.方钴矿(Skt)交代红砷镍矿(Nil),石英脉(Q)切穿红砷镍矿(Nil)和方钴矿(Skt);c.胶状构造,核心为红砷镍矿(Nil)和方钴矿(Skt),边部为辉砷镍矿(Gef);d.自形粒状方钴矿(Skt)交代红砷镍矿(Nil);e.石英脉(Q)切穿粒状红砷镍矿(Nil)和辉砷镍矿(Gef);f.石英脉(Q)中呈脉状的辉铋矿(Bsm)和自然铋(Bmt)

砷镍矿密切共生,可能也是交代产物;辉铋矿和自然铋呈脉状分布在石英颗粒边界,未见与其他矿石矿物共生,可能与石英脉流体形成于同一时期,该流体富含 S 和 Bi。此外,红砷镍矿和方钴矿易氧化,形成翠绿色的镍华和淡粉色的钴华。

根据以上特征,可将矿石矿物的形成过程分为 2 个时期:内生热液作用期和表生作用期(表 4)。

3　关于热液脉状镍-钴矿床形成条件的初步探讨

3.1　黑色岩系的 Co、Ni、As、S 元素分布特征

全球黑色岩系中富含多种微量元素,赋存多种矿产(毛景文等,2001;Coveney et al.,2004;蒋少涌等,2008;王聚杰等,2015),其中包括与 Co 元素富集相关的矿床,如非洲刚果(金)新元古代沉积改造型铜-钴矿(朴永超等,2018;高帮飞等,2021;孙凯等,2022)、澳大利亚古元古代黑色岩系中的铜-镍-钴矿(王明艳等,2011;闫朋等,2017)、芬兰新元古界中的铜-镍矿(Hitzman et al.,2017)等。但沉积物中的 Ni、Co 元素含量普遍偏低,Co 往往与 Cu、Ni、Fe 形成共生矿床,缺少 Co 独立富集成矿的实例。中国江南古陆边缘或裂谷成因的炭质热水沉积物也含有少量 Ni、Co、As,但没有形成钴矿床(陈南生等,1982;农毅平等,2000;罗泰义等,2003;刘东盛等,2022)。

表 3 主要矿石矿物电子探针数据

Table 3 EPMA analyses of the major ore minerals from the Longhua deposit

矿物	红砷镍矿								硫镍矿	自然铋		辉铋矿
标号	1-2-1	1-2-4	2-1-4	2-1-5	7-1-2	7-1-3	1-4-1	1-4-5	1-2-2	1-2-5	1-4-2	2-3-4
As	52.94	53.32	54.83	55.15	52.45	54.17	54.52	53.89	0.73	0	0	0.17
Ni	44.51	44.18	44.28	44.78	37.87	40.26	44.41	44.79	45.73	0.63	0.63	0.18
S	0.35	0.56	0.03	0.04	3.10	2.18	0.43	0.30	39.96	1.13	0.51	18.54
Co	0.20	0.33	0.10	0.14	0.22	3.78	0.21	0.19	0.46	0	0	0.1
Fe	0.04	0.05	0.01	0.05	5.41	0.10	0.04	0	7.90	0.19	0.32	0.18
Bi	0.02	0.16	0.32	0	0.27	0	0	0.08	0.76	93.83	98.54	74.09
Sb	0.67	0.76	0.02	0.15	0.18	0.16	0.72	0.81	0.07	0	0	0.31
总计	98.73	99.36	99.59	100.31	99.50	100.65	100.33	100.06	95.61	95.78	100.00	93.57

矿物	辉砷镍矿					方钴矿					针镍矿	
标号	2-1-1	2-1-2	2-1-3	1-4-4	1-4-6	7-1-1	7-1-4	7-1-5	4-2-2	4-2-3	1-2-3	1-4-7
As	44.97	45.41	47.65	44.42	45.05	81.20	82.04	81.60	81.22	81.45	2.78	2.919
Ni	25.91	26.66	28.66	26.30	21.50	0.77	1.00	1.01	0.98	0.96	44.62	44.36
S	16.08	15.65	14.66	19.53	19.60	0.14	0.14	0.11	0.14	0.12	22.83	23.17
Co	7.95	7.17	4.85	8.61	13.57	20.41	20.32	20.35	20.36	20.42	0.03	0.06
Fe	0.42	0.69	0.57	1.06	0.90	0.51	0.55	0.52	0.52	0.51	2.17	2.61
Bi	0.52	0.02	0.13	0.22	0	0.14	0.15	0	0.12	0.15	28.37	26.83
Sb	0.21	0.26	0.15	0.34	0.13	0	0	0	0	0	0.49	1.20
总计	96.06	95.86	96.67	100.48	100.75	103.17	104.20	103.59	103.34	103.61	101.29	101.15

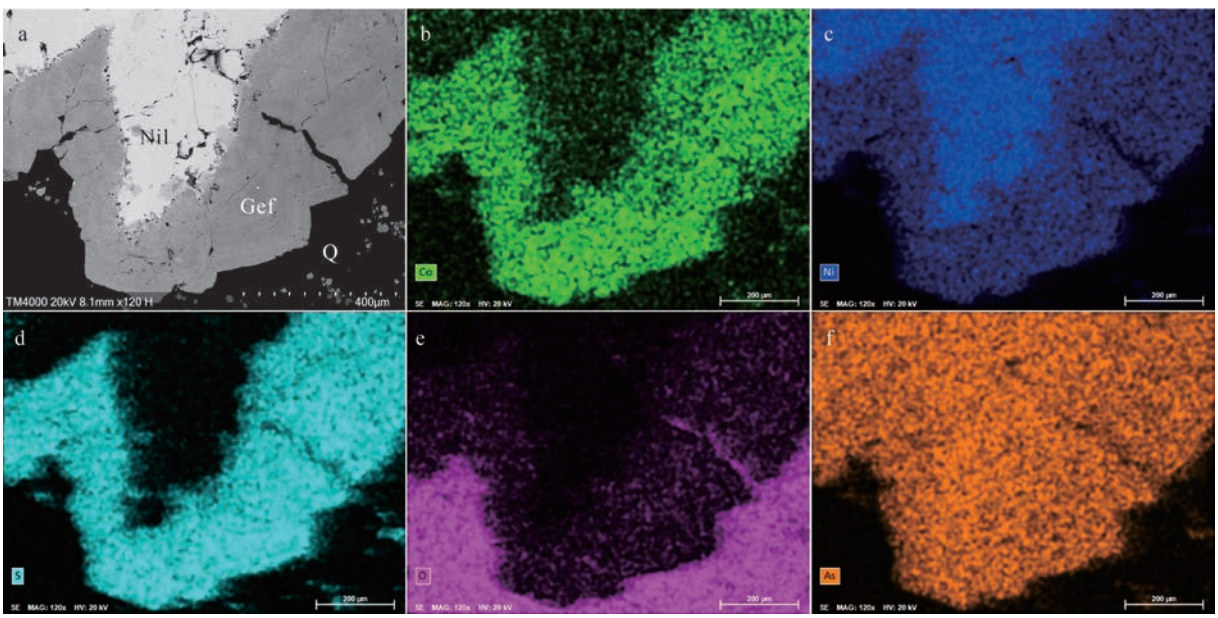


图 4 矿石局部背散射图(a)及矿石矿物元素分布(b~f)

Fig. 4 Local backscattered electron(BSE)image(a)and element distribution diagrams of ore minerals(b~f)

Nil—红砷镍矿;Gef—辉砷镍矿;Q—石英

表 4　矿石矿物生成序列

Table 4　Paragenetic sequence of ore minerals in the Longhua deposit

矿物	热液作用期	表生作用期
红砷镍矿	▬▬	
方钴矿	▬▬ ▪▪	
辉砷镍矿	▪▪▪▪▪▪ ▬▬	
辉铋矿	▬▬	
自然铋	▬▬	
针镍矿	▬▬	
硫镍矿	▬▬	
石英	▬▬	
镍华		▬▬
钴华		▬▬

3.1.1　热水沉积物的微量元素地球化学特征

研究表明,古陆边缘或裂谷成因的黑色炭质(有机质)热水沉积物均含有少量的 Ni、Co(吴朝东等,1999;杜晓东等,2013),热水沉积物富集 Cu、Pb、Zn、B、As、Ba、Sr、Sb 等微量元素,较正常沉积岩高出几到几十倍,而亏损 Cr、Ni、Co、Tb、Zr、Y 等元素。Boström(1983)提出,热水沉积物与水成沉积物的元素组成在 Fe-Mn-(Ni+Co+Cu)×10 三角判别图解上有明显的集中区。热水沉积物富含 Fe、Mn,而贫 Cu、Ni、Co。原因是热水沉积物沉积速率很高,没有充分与海水作用而富集 Cu、Ni、Co 等元素;并且在 lgU-lgTh 关系图解上,热水沉积物与水成沉积物也有各自的分布范围,热水沉积物相对富 U。Marchig et al.(1982)指出,As 和 Sb 富集是热水沉积物区别于正常沉积物的重要标志,在热水沉积物中,As>100×10^{-6},Sb 为 7×10^{-6};而正常沉积物的 As 为 10×10^{-6},Sb 为 2×10^{-6}。由此可见,热水沉积作用本身难以形成工业品位的镍-钴矿,必须有后期叠加改造作用才能富集成矿(Loukola-Ruskeeniemi et al.,1996;Tretiakova et al.,2010;王明艳等,2011;Hitzman et al.,2017;高帮飞等,2021;苏本勋等,2023)。

3.1.2　黑色页岩中 Ni 和 Co 的分布特征

黑色岩系中,Co 通常以类质同象或微粒杂质的形式赋存于黄铁矿、黄铜矿、砷镍矿等矿物中,少部分以方钴矿和辉砷钴矿形式存在。Co 在黑色岩系中的富集度很低,不直接成矿。例如,芬兰 Talvivaara、澳大利亚的 Browns 等大型钴矿床,地层时代老,属于 Ni-Cu-Zn-Co-S 多元素组合,矿石储量大,品位低(0.02%),已有的改造成因模式有:①地层提供部分成矿物质;②富集过程与热液活动有关;③普遍受断裂构造控制;④海相沉积,遭受后期侵入岩改造等(Loukola-Ruskeeniemi et al.,1996;王明艳等,2011;高帮飞等,2021)。中国广西的金秀镍钴铜矿具有超常富集的特点,其成因有待研究。

Ni 在黑色岩系中可以有较高程度的富集,以红砷镍矿、镍黄铁矿等独立矿物形式存在,可形成层状矿体。如中国贵州-湖南的镍-钼-PGE 矿,面积大、矿层厚度小、矿石品位高,选矿困难。已有的同生成因模式为:①海底热液喷流沉积成矿(Jiang et al.,2006;2007;Pašava et al.,2010;Yin et al.,2017);②海水沉积成矿(Mao et al.,2002;Xu et al.,2013;Lehmann et al.,2016);③叠加成矿,包括热液、海水、生物作用、复合叠加作用等(Coveney et al.,1991;Steiner et al.,2001;毛景文等,2001;Coveney et al.,2004;Křibek et al.,2007;Orberger et al.,2007;Pašava et al.,2008;蒋少涌等,2008;Cao et al.,2013;Shi et al.,2014)。

3.2　**金秀龙华镍钴矿床成矿条件**

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司(2016)研究认为,龙华镍-钴矿床属于中低温热液型矿床。Huang et al.(2020)基于龙华矿区 3 号矿带西段矿石和围岩的地质地球化学特征,提出属于低温热液型砷化物矿床的认识。综合龙华矿区镍-钴矿化的基本特征,笔者对钴镍超常富集的地质条件作初步探讨。

3.2.1　成矿物质来源

Co 是典型的地幔型元素(刘英俊等,1987),来源于地球深部强还原环境(郑大中等,2010),钴矿物中普遍含有众多深源元素,如 Fe、Ni、Pt、Au、Ag、Bi、Te 等,有的还含有 W。钴矿物有的是在岩浆期形成的,有的是在热液期形成的。而最终富集形成钴矿床的钴矿物,大多形成于热液期,表明热液期有利于 Co 等成矿元素的迁移及沉淀富集。岩浆期与热液期不仅可呈接力式的迁移、富集,还可萃取围岩中的成矿元素迁移、富集成矿。通常情况下,Ni-Co 组合主要存在于基性岩浆岩型铜镍硫化物

矿床中,风化形成的红土型镍矿中仍然保留了 Ni-Co 组合。大洋风化沉积作用可以形成富钴结核(Ren et al.,2022),但 Ni、Co 已经分离。

研究区处于钦杭成矿带内,华南大陆加里东期以来的成矿作用与古老地壳物质再循环关系极密切,具有"古源新储"的鲜明特色(周永章等,2015;2017)。王伟(2011)认为,金秀地区寒武纪的海底热液不是来自火山喷发,而是通过深大断裂连接的岩浆形成海底的局部热点形成的。Qiu et al.(2021a,b)的研究结果表明,古元古代能够形成含钴的沉积地层(如山西中条山、吉南大横路地区),原岩为硫化有机质页岩。高钴黄铁矿是沉积成因,形成于硫化海洋环境;低钴黄铁矿为改造成因,经历了高钴到低钴的转变,即含钴沉积地层释放了钴,是钴成矿的矿源层。钴不是在沉积阶段直接富集成矿,而是经历了造山变质改造作用富集成矿。

由此推断,龙华矿区特殊的 Ni-Co-As-S 组合,一定程度上继承了基性岩浆作用,原始矿源层赋存于黑色岩系中;经过后期的热液改造作用,矿体赋存于断裂构造控制的热液脉中。龙华矿区受陡倾断裂控制的石英-碳酸盐脉中赋存的团块状、角砾状硫化物-砷化物型镍-钴矿物组合,可能是加里东运动以前的古老地壳物质再循环的产物。

3.2.2 成岩成矿时代

关于矿区南部大进花岗岩体的侵入时代,早期一直认为是燕山期。近年,熊松泉等(2015)、李欢等(2016)、Li et al.(2017)连续报道了花岗岩锆石 U-Pb年龄数据,分别为 414 Ma、419 Ma 和 457.7 Ma,侵入时代为晚奥陶世—晚志留世,为加里东期的产物。

关于黑色泥岩的形成时代,尹露等(2015)采用低含量同位素分析技术获得 3 号矿体围岩富含有机质的炭质泥岩 Re-Os 等时线年龄为 404.2±5.0 Ma,为早泥盆世地层,而非一直沿用的寒武纪地层。笔者推测,黑色炭质泥岩 Re-Os 年龄可能指示了加里东期构造变质年龄,而非地层年龄。

关于成矿年龄,以 3 号矿体为研究对象,Huang et al.(2020)获得矿石 Re-Os 年龄为 462.6±8.5 Ma,为晚奥陶世。围岩黑色泥岩与砷化物型镍钴矿石的年龄明显不一致,表明成因关系较复杂。两者均处于断裂构造中,具有活化改造特征。在矿区东侧受 SN 向断裂控制的龙围铜矿区,李社宏等(2018)获得铜矿石中的黄铁矿 Re-Os 年龄为 391.4~429.9 Ma。上述成矿年龄数据显示,该区多金属成矿受到加里东期岩浆侵入及热液活动的控制(熊松泉等,2015;李欢等,2016;Li et al.,2017)。

3.2.3 成矿构造环境

成矿事件是个演化过程,包括矿石的原始沉淀时间和最终定位时间,乃至剥蚀保存过程(翟裕生等,2001)。而成矿时代的同位素年龄数据很不全面,代表的只是矿物集中沉淀的某个时间(峰期),并未完整地描述"物源-运移-沉淀-改造-保存"成矿的全过程,也不能指示矿体赋存的构造部位。因此,成矿构造环境问题,至少应包括 2 个阶段:①矿石初始沉积时的构造环境;②矿体最后定位时的构造环境。

龙华矿区矿石 Re-Os 同位素年龄为晚奥陶世,与加里东运动相关(尹露等,2015;Huang et al.,2020)。而矿体目前赋存的地质体,保留的是燕山期以来的构造形迹。因此,关于矿体定位时间、构造控矿规律等问题的研究,需要考虑华南大陆再造过程、古陆壳物质再循环等问题(周永章等,2015;2017)。讨论华南陆块前中生代构造特征及构造应力场的问题时,必须考虑其当时的空间位置,及其与中生代构造应力场的衔接关系。大瑶山地区主要经历了加里东运动和燕山运动,需要考虑 2 个时期的构造环境:成矿期构造环境和矿体定位期构造环境。

3.2.4 岩浆活动的贡献

龙华矿区西南侧出露加里东期花岗岩株(熊松泉等,2015;李欢等,2016;Li et al.,2017),东侧的大瑶山隆起带有更多的加里东期—燕山期花岗岩侵入(陈懋弘等,2015;Li et al.,2017)。这些岩浆活动与岩石圈伸展背景下的软流圈上涌导致陆下岩石圈地幔或下地壳被改造有关(李晓峰等,2019)。二长花岗岩及其包体给出的 $\varepsilon_{Nd}(t)$ 值为-14.7,t_{DM2} 值为 2.1 Ga,表明岩浆来源于重熔的古元古代陆壳。Li et al.(2017)根据岩体地质年代学和地球化学证据,以及区域地层和古生物特征,认为古生代加里东期的奥陶纪—志留纪,金秀及其毗邻地区不可能存在洋壳和大洋俯冲。党院(2018)认为,大瑶山地区在早古生代处于陆内碰撞造山的地球动力学背景之下。从成矿专属性看,花岗岩与镍-钴矿化并无直接联系,但与 Bi、Au 成矿关系密切,在南岭地

区有更显著的表现(方贵聪等,2021)。因此,大进岩体本身只是矿区加里东运动的标志,对于镍-钴成矿的贡献尚难评判。迄今为止,国内外尚未见到基性岩浆分异直接形成 Ni-Co 超常富集的热液脉状矿床。推断龙华矿区 Ni、Co 元素的超常富集,主要来自于后期的构造改造作用。而 Bi、Au 矿化的时空分布特征有别于 Ni-Co 组合,可能与晚期花岗岩的叠加改造作用有关。

4 结　论

广西金秀寒武系黑色岩系中新发现的龙华镍-钴矿床是中国独有、世界罕见的新类型矿床,石英-方解石脉型矿体分布在炭质泥岩中,矿床成因具有独特性和重要的研究价值。地质观察和初步的地球化学与矿物学分析结果表明,成矿元素呈多种独立矿物形式产出,矿物沉淀富集可分为内生热液作用期和表生作用期。镍钴砷化矿物和硫化矿物异常富集且分别产于不同方向的热液脉体中,明显受断裂构造控制。该矿床可能是加里东运动以前的古老地壳物质再循环的产物,花岗岩体与成矿作用的关系尚难评判,Ni-Co 元素的超常富集可能主要来自于后期的构造-流体改造作用。

随着矿区探采工作的推进,将会不断揭露出新的地质现象,为建立更加客观的成因模型提供更多证据。今后,应结合矿山勘探过程中的新现象,针对前人工作(流体、年代学)及本次发现的一些特殊现象(矿物二次生长、元素组合横向纵向分带、构造控矿等)开展系统的研究,解释超常富集机理,预测有利找矿靶区。

致谢:审稿专家提出了重要的修改意见,中国科学院地质与地球物理研究所苏本勋研究员多次帮助润色文字,广西龙楚矿业有限公司同意项目组进入矿区,并派专人多次陪同野外考察,中国有色桂林矿产地质研究院有限公司提供部分勘查资料,余建国和苗雅娜硕士研究生参加野外考察和采样工作,在此谨表感谢。

参考文献

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.

Boström K. Genesis of ferromanganese deposits - diagnostic criteria for recent and old deposits[C]// Rona P A, Boström K, Laubier L, et al. Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. New York: Springer, 1983: 473-483.

Cao J, Hu K, Zhou J, et al. Organic clots and their differential accumulation of Ni and Mo within early Cambrian black-shale-hosted polymetallic Ni-Mo deposits, Zunyi, South China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 62: 531-536.

Coveney R M, Chen N S. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States[J]. Mineralium Deposita, 1991, 26(2): 83-88.

Coveney R M, Pašava J. Diverse connections between ores and organic matter[J]. Ore Geology Reviews, 2004, 24(1/2): 1-5.

Cui M M, Su B X, Wang J, et al. Linking selective alteration, mineral compositional zonation and sulfide melt emplacement in orogenic - type magmatic Ni-Cu sulfide deposits[J]. Journal of Petrology, 2022, 63(6): egac043.

Feng C Y, Zhang D Q. Cobalt deposits of China: Classification, distribution and major advances[J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78(2): 352-357.

Hitzman M W, Bookstrom A A, Slack J F, et al. Cobalt—styles of deposits and the search for primary deposits[M]. Reston, VA: U. S. Geological Survey, 2017.

Horn S, Gunn A G, Petavratzi E, et al. Cobalt resources in Europe and the potential for new discoveries [J]. Ore Geology Reviews, 2021, 130: 103915.

Huang W T, Wu J, Liang H Y, et al. Geology, Geochemistry and genesis of the Longhua low-temperature hydrothermal Ni-Co arsenide deposit in sedimentary rocks, Guangxi, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2020, 120: 103393.

Jiang S Y, Chen Y Q, Ling H F, et al. Trace - and rare - earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze platform, South China[J]. Mineralium Deposita, 2006, 41(5): 453-467.

Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, et al. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2007, 254(1/2): 217-228.

Kříbek B, Sykorová I, Pašava J, et al. Organic geochemistry and petrology of barren and Mo - Ni - PGE mineralized marine black shales of the Lower Cambrian Niutitang Formation (South China) [J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 72(3/4): 240-256.

Lehmann B, Frei R, Xu L G, et al. Early Cambrian black shale - hosted Mo-Ni and V mineralization on the rifted margin of the Yangtze platform, China: Reconnaissance chromium isotope data and a refined metallogenic model[J]. Economic Geology, 2016, 111(1): 89-103.

Li X F, Yu Y, Wang C Z. Caledonian granitoids in the Jinxiu area, Guangxi, South China: Implications for their tectonic setting[J]. Lithos, 2017, 272/273: 249-260.

Loukola-Ruskeeniemi K, Heino T. Geochemistry and genesis of the black shale-hosted Ni-Cu-Zn deposit at Talvivaara, Finland[J]. Economic Geology, 1996, 91(1): 80-110.

Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al. Re-Os dating of polymetallic Ni-

Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of south China and its geologic significance[J].Economic Geology,2002,97(5): 1051-1061.

Marchig V,Gundlach H,Möller P,et al.Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J].Marine Geology,1982,50(3): 241-256.

Misra K C,Fleet M E.Textural and compositional variations in a Ni-Co-As assemblage[J].Canadian Mineralogist,1975,13(1): 8-14.

Orberger B,Vymazalova A,Wagner C,et al.Biogenic origin of intergrown Mo-sulphide- and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales(Zunyi Formation,southern China)[J].Chemical Geology,2007, 238(3/4): 213-231.

Pašava J,Kříbek B,Vymazalová A,et al.Multiple sources of metals of mineralization in Lower Cambrian black shales of South China: Evidence from geochemical and petrographic study[J]. Resource Geology,2008,58(1): 25-42.

Pašava J,Frimmel H,Taiyi L,et al.Extreme PGE concentrations in Lower Cambrian acid tuff layer from the Kunyang phosphate deposit,Yunnan Province,South China--possible PGE source for Lower Cambrian Mo-Ni-polyelement ore beds[J].Economic Geology,2010,105(6): 1047-1056.

Piña R,Gervilla F,Barnes S J,et al.Liquid immiscibility between arsenide and sulfide melts: Evidence from a LA-ICP-MS study in magmatic deposits at Serranía de Ronda(Spain)[J].Mineralium Deposita,2015,50 (3): 265-279.

Qiu Z J,Fan H R,Goldfarb R,et al.Cobalt concentration in a sulfidic sea and mobilization during orogenesis: Implications for targeting epigenetic sediment-hosted Cu-Co deposits[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2021a,305: 1-18.

Qiu Z J,Fan H R,Tomkins A,et al.Insights into salty metamorphic fluid evolution from scapolite in the Trans-North China Orogen: Implication for ore genesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021b,293: 256-276.

Ren J B,He G W,Deng X G,et al.Metallogenesis of Co-rich ferromanganese nodules in the northwestern Pacific: Selective enrichment of metallic elements from seawater[J]. Ore Geology Reviews,2022,143: 104778.

Shi C H,Cao J,Hu K,et al.New understandings of Ni-Mo mineralization in early Cambrian black shales of South China: Constraints from variations in organic matter in metallic and non-metallic intervals[J]. Ore Geology Reviews,2014,59: 73-82.

Steiner M,Wallis E,Erdtmann B D,et al.Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils: Insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution[J]. Palaeogeographym Palaeoclimatologym Palaeoecology,2001,169(3/4): 165-191.

Tretiakova I G,Borisenko A S,Lebedev V I,et al.Cobalt mineralization in the Altai-Sayan orogen: Age and correlation with magmatism[J]. Russian Geology and Geophysics,2010,51(9): 1078-1090.

Wagner T,Lorenz J.Mineralogy of complex Co-Ni-Bi vein mineralization,Bieber deposit,Spessart,Germany[J]. Mineralogical Magazine,2002,66(3): 385-407.

Xu L G,Lehmann B,Mao J W.Seawater contribution to polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope,PGE,trace element,and REE geochemistry[J].Ore Geology Reviews,2013,52: 66-84.

Yin R S,Xu L G,Lehmann B,et al.Anomalous mercury enrichment in Early Cambrian black shales of South China: Mercury isotopes indicate a seawater source[J].Chemical Geology,2017,467: 159-167.

陈懋弘,李忠阳,李青,等.初论广西大瑶山地区多期次花岗质岩浆活动与成矿系列[J].地学前缘,2015,22(2): 41-53.

陈南生,杨秀珍,刘德汉,等.我国南方下寒武统黑色岩系及其中的层状矿床[J].矿床地质,1982,1(2): 39-51.

党院.广西大瑶山地区早古生代成岩成矿作用研究: 以玉坡钨多金属矿为例[D].中国地质大学(北京)博士学位论文,2018.

杜晓东,邹和平,苏章歆,等.广西大瑶山—大明山地区寒武纪砂岩-泥岩的地球化学特征及沉积-构造环境分析[J].中国地质,2013,40 (4): 1112-1128.

方贵聪,王登红,陈毓川,等.南岭铋矿床的产出特征及成因探讨[J].地质学报,2021,95(2): 317-335.

丰成友,张德全,党兴彦.中国钴资源及其开发利用概况[J].矿床地质,2004,23(1): 93-100.

高帮飞,沈阳,钟长汀,等.刚果(金)绿纱铜钴矿床黑色页岩 Rb-Sr 测年及其区域成矿意义[J].地质学报,2021,95(4): 1029-1049.

蒋少涌,凌洪飞,赵葵东,等.华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的 Mo 同位素组成讨论[J].岩石矿物学杂志,2008,27(4): 341-345.

李欢,刘云华,李真,等.广西大瑶山大进花岗岩岩体的年代学、地球化学特征及其地质意义[J].东华理工大学学报(自然科学版),2016,39 (1): 29-37.

李社宏,粟阳扬,严松,等.广西金秀北部石英脉型铜矿地质特征与成因分析[J].矿产与地质,2018,32(1): 67-73.

李晓峰,华仁民,马东升,等.大陆岩石圈伸展与斑岩铜矿成矿作用[J].岩石学报,2019,35(1): 76-88.

李振华,金玺,黄寅,等.广西镍矿成因类型浅析[J].南方国土资源, 2010,(2): 31-32,35.

李佐峰,何幼斌,游国庆,等.广西大瑶山地区寒武系沉积环境及其演化[J].中国科技论文,2016,11(3): 311-317.

刘东盛,王学求,聂兰仕,等.中国钴地球化学异常特征、成因及找矿远景区预测[J].地球科学,2022,47(8): 2781-2794.

刘英俊,曹励明.元素地球化学导论[M].北京: 地质出版社,1987: 1-281.

罗泰义,张欢,李晓彪,等.遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J].矿物学报,2003,23(4): 296-302.

毛景文,张光弟,杜安道,等.遵义黄家湾镍钼铂族元素矿床地质、地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定——兼论华南寒武系底部黑色页岩多金属成矿作用[J].地质学报,2001,75(2): 234-243.

农毅平,宁雄荣,刘家华,等.西大明山-大瑶山隆起带金银成矿元素地球化学特征[J].广西地质,2000,13(3): 33-38.

潘彤.我国钴矿矿产资源及其成矿作用[J].矿产与地质,2003,17(4): 516-518.

朴永超,王立刚,胡志强,等.非洲某黑色页岩型硫化铜钴矿选矿工艺技术研究[J].中国矿业,2018,27(S2):159-163.

苏本勋,秦克章,蒋少涌,等.我国钴镍矿床的成矿规律、科学问题、勘查技术瓶颈与研究展望[J].岩石学报,2023,39(4):968-980.

孙凯,张航,卢宜冠,等.中非铜钴成矿带地质特征与找矿前景分析[J].中国地质,2022,49(1):103-120.

王聚杰,曾普胜,麻菁,等.黑色岩系及相关矿产——以扬子地台为例[J].地质与勘探,2015,51(4):677-689.

王明艳,王安建,邓圣富,等.澳大利亚布朗斯(Browns)Co-Cu-Ni 多金属矿床地球化学特征及与中国南方黑色岩系金属矿床对比[J].大地构造与成矿学,2011,35(1):105-117.

王伟.贵州—广西地区寒武纪重晶石形成条件探讨[J].矿产与地质,2011,25(3):227-230.

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.

韦明,杜英泉.广西金秀罗丹铜钴矿成矿地质特征[J].南方国土资源,2012,(5):38-40.

吴朝东,杨承运,陈其英.湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J].岩石矿物学杂志,1999,18(1):26-39.

熊松泉,康志强,冯佐海,等.广西大瑶山地区大进岩体的锆石 U-Pb 年龄、地球化学特征及其意义[J].桂林理工大学学报,2015,35(4):736-746.

闫朋,安鹏升,刘志超,等.澳大利亚布朗斯炭质页岩铜镍钴矿工艺矿物学研究[J].金属矿山,2017,46(4):91-95.

尹露,李杰,赵佩佩,等.一种新的适合富有机质沉积岩的 Re-Os 同位素分析方法初探[J].地球化学,2015,44(3):225-237.

于晓飞,公凡影,李永胜,等.中国典型钴矿床地质特征及重点地区矿产资源预测[J].吉林大学学报(地球科学版),2022,52(5):1377-1418.

翟裕生,彭润民,邓军,等.区域成矿学与找矿新思路[J].现代地质,2001,15(2):151-156.

赵俊兴,李光明,秦克章,等.富含钴矿床研究进展与问题分析[J].科学通报,2019,64(24):2484-2500.

郑大中,郑若锋.钴的迁移形式成矿机理初探[J].四川地质学报,2010,30(3):364-368.

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司.广西金秀县龙华镍钴铜矿详查中间性报告[R].2016:1-120.

周永章,郑义,曾长育,等.关于钦-杭成矿带的若干认识[J].地学前缘,2015,22(2):1-6.

周永章,李兴远,郑义,等.钦杭结合带成矿地质背景及成矿规律[J].岩石学报,2017,33(3):667-681.