



引文格式: 郝靓雪, 党奔, 雷如雄, 等. 辽宁红透山铜锌矿床糜棱岩型富矿体中硫铜钴矿的特征与成因[J]. 西北地质, 2025, 58(4): 164–173. DOI: 10.12401/j.nwg.2025039

Citation: HAO Liangxue, DANG Ben, LEI Ruxiong, et al. Characteristics and Uenesis of Carrollite from Mylonite-type Oreshoot of the Hongtoushan Deposit[J]. Northwestern Geology, 2025, 58(4): 164–173. DOI: 10.12401/j.nwg.2025039

辽宁红透山铜锌矿床糜棱岩型富矿体中 硫铜钴矿的特征与成因

郝靓雪¹, 党奔², 雷如雄¹, 吴昌志^{1,3,*}

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023;
3. 新疆自然资源与生态环境研究中心, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 钴是一种非常重要的关键资源, 但中国钴资源却非常稀少, 对外依存度居高不下。火山岩成因块状硫化物 (VMS) 矿床是钴资源的重要来源之一, 其中钴的赋存状态及钴矿物成因仍存在较大争议。红透山是中国最古老的 VMS 矿床, 除含有丰富的铜锌和金资源外, 还伴生有一定的钴资源。细致的矿相学工作发现, 红透山矿床中的钴多以伴生形式存在于硫化物中, 最典型的就是糜棱岩型富矿石存在的钴独立矿物——硫铜钴矿。岩相学和矿物地球化学结果显示, 红透山矿床糜棱岩型富矿石中的硫铜钴矿可分为早阶段的他形粒状、中阶段自形粒状和晚阶段自形-半自形脉状。三类硫铜钴矿的产出特征相似, 化学组成相近, 应为同期热液作用不同阶段的产物。在变质变形和热液叠加过程中, 分散于原生 VMS 矿石中的黄铁矿等硫化物中的钴发生再活化, 随着热液活动聚集到糜棱岩型富矿石中并最终形成硫铜钴矿。本次工作为红透山糜棱岩型富矿石中钴的资源评价与综合利用提供了矿物学基础。

关键词: 硫铜钴矿; 赋存状态; 活化迁移; 变质热液; 红透山矿床

中图分类号: P618.62

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2025)04-0164-10

Characteristics and Uenesis of Carrollite from Mylonite-type Oreshoot of the Hongtoushan Deposit

HAO Liangxue¹, DANG Ben², LEI Ruxiong¹, WU Changzhi^{1,3,*}

(1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China; 3. Xinjiang Natural Resources and Ecological Environment Research Center, Urumqi 830000, Xinjiang, China)

Abstract: Cobalt is a critical strategic mineral resource and remain significant concerns in China due to the scarcity and heavy reliance on foreign countries. Volcanic-hosted massive sulfide (VMS) deposits are significant sources of cobalt resources. However, the occurrence state of cobalt and the genesis of cobalt minerals are still under debate. The Hongtoushan deposit, the oldest VMS deposit in northeast China, contains numerous Cu,

收稿日期: 2024-02-07; 修回日期: 2025-01-07; 责任编辑: 曹佰迪

基金项目: 长安大学中央高校基本科研业务费专项“中国关键金属矿产”(300102274303)和新疆维吾尔自治区“天池英才计划”联合资助。

作者简介: 郝靓雪(2000-), 女, 硕士研究生, 专业为矿物学、岩石学、矿床学。E-mail: 2216251555@qq.com。

* 通讯作者: 吴昌志(1975-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事成矿机制与成矿规律研究。E-mail: wucz@chd.edu.cn。

Zn, and Au resources, as well as some cobalt resources. Based on systematic mineralogy observation by microscope and TESCAN Integrated Mineral Analyze (TIMA), the sulfide paragenesis and carrollite was identified in mylonite-type oreshoot of the Hongtoushan deposit. Additionally, TIMA and geochemistry analysis by electronic microprobe analysis (EMPA) show that carrollite grains in the mylonite-type oreshoot of Hongtoushan could be divided into early-stage anhedral granular, mid-stage euhedral granular, and late-stage subhedral-euhedral veined. These three types of carrollite grains have similar mineral characters and geochemical contents and thus might be products of different stages during one hydrothermal event. Through deformation under regional metamorphism and overprinting during later hydrothermal event, cobalt scattered in sulfide minerals was remobilized from VMS orebodies to hydrothermal with enrichment of Cu, Co, and Au. The Co-enriched hydrothermal solution transports through schistose and faults in mylonite VMS orebodies and wall rocks, formed carrollite grains and mylonite-type oreshoot eventually. This study provides a mineralogical basis for resource evaluation and comprehensive utilization of cobalt in the Hongtoushan deposit.

Keywords: carrollite; occurrence; remobilization; metamorphic hydrothermal; the Hongtoushan deposit

钴(Co)广泛应用于电池材料(49%)、高温合金(18%)、硬质合金、陶瓷/颜料、催化剂、磁性材料等领域(Williams-Jones et al., 2022)。随着国家能源结构调整,发展低碳能源科技将逐渐成为时代主流,未来对钴的需求将会不断增长。全球钴资源主要分布在刚果(金)、赞比亚、澳大利亚等国家,其中刚果(金)钴储量占全球陆地钴储量的49%,产量达全球总产量的55%(许德如, 2019)。中国钴资源有限,潜在资源量约70万t,可采储量仅13.74万t(中国矿产资源报告, 2019~2021),对外依存度达到95%以上(赵俊兴等, 2019)。因此,进一步揭示钴赋存状态和相关矿床的成因机制和成矿规律,寻找更多的钴资源,增加中国资源保障程度,是矿床学的重要任务与目标。

世界最重要的钴资源保存在海底富钴的铁锰结壳和结核中(大于1.2亿t),是陆地已探明钴资源量的5倍以上(Lusty et al., 2018),但受开采技术的限制,尚不能被开采利用。陆地最重要的钴资源为沉积岩型层控铜-钴矿床、红土型镍-钴矿床、岩浆型铜-镍-钴矿床和热液型钴镍矿床(Slack et al., 2017)。对于中国而言,岩浆型铜-镍-钴矿床最为重要,热液型钴镍矿床次之,而沉积岩型层控铜-钴矿床和红土型镍-钴矿床相对较少(苏本勋等, 2023)。前人对岩浆型铜-镍-钴矿床的研究较多(Naldrett, 2013; 李文渊, 2022; 王亚磊等, 2023; 赵达成等, 2023; 张照伟等, 2024; 钟世华等, 2025),但对于热液型钴矿的研究相对薄弱。中国热液型钴矿床分布广、类型多样、成因复杂,且多为独立床或以钴为主要金属的矿床,找矿前景和潜在经济价值较大(王玉往等, 1997)。热液型钴矿又可细分为火山成因块状硫化物型(VMS)、铁氧化物铜金型、

脉状多金属硫化物型和矽卡岩型等(许德如等, 2019)。VMS矿床作为丰富的钴资源载体,其中钴富集通常与矿床后期的热液叠加过程有关(Marques et al., 2007)。

辽宁红透山铜锌矿形成于晚太古代(约2.57~2.8 Ga),赋存着丰富的铜、锌、金、银等金属资源,是中国东北地区最古老且规模最大的VMS矿床(Gu et al., 2007)。前人研究认为,该矿床含矿围岩的原岩为一套火山岩系,形成环境为岛弧或弧后背景(张秋生等, 1984; 翟明国等, 1985),其成矿物质主要来源于地幔,由下渗的海水淋滤萃取下覆火山岩底层中的成矿物质。矿床形成后,其主要矿体与围岩都经历了强烈的变形(杨振升等, 1984; 于凤金, 2006; Gu et al., 2007; Zhang et al., 2014)以及温度可达550~700℃高角闪岩相的变质作用(赵印香, 1987; Zhao et al., 2024)。在后期变质过程中,红透山矿床主矿体的边部遭受了强烈的韧性变形,局部形成了富铜、银和金的糜棱岩型富矿体(张秋生等, 1984; Gu et al., 2007)。然而,目前对于红透山VMS矿床在糜棱岩化过程中钴的赋存状态和迁移规律尚不清楚,也缺少对该矿床中钴迁移富集机制的研究。

笔者在对红透山VMS矿床糜棱岩型富矿石详细显微观察的基础上,对其中的富钴矿物开展细致的岩相学和矿物化学分析,以期确定富钴矿物与共生硫化物生成次序和化学组成,进而探讨了其形成过程与形成环境,为红透山矿床中钴资源的进一步评价提供矿物学依据。

1 区域地质与矿床地质

华北克拉通是中国最大最古老的古陆,主要由太

古宙—古元古代变质岩基底及上覆的中元古代—新生代未变质地层组成;该地块经历了多期次的生长和从绿片岩相到麻粒岩相的区域变质作用及后期广泛的岩浆活动(陈衍景等, 1996; Chen et al., 1998)。红透山 VMS 矿床位于华北克拉通北缘与郯庐断裂带交汇部位的浑北太古代花岗岩—绿岩地体内(图 1a)(沈保丰等, 1994), 主要由新太古代 TTG 片麻岩(约 60%~70%)和绿岩(约 20%~25%)组成。浑北太古代花岗岩—绿岩地体的绿岩主要出露于清原地区, 该地区位于浑河断裂南侧, 总体构造为一个复式背斜, 轴向近 EW 向, 轴部基本与浑河断裂平行。浑北地体发育 3 个重要成矿带, 均位于清原浑北复式背斜的北翼(于凤金, 2006), 矿床类型主要为 VMS 矿床、条带状铁建造和韧性剪切带型金矿, 其中的 VMS 矿床主要以铜锌为主, 部分金资源丰富且品位高。

红透山矿床在浑北地体中的 8 个 VMS 铜—锌矿床中规模最大。该矿床已探明铜 50 万 t(品位为 1.5%~1.8%)、锌 70 万 t(品位为 2.0%~2.5%), 伴生金 20 t(品位为 0.5×10^{-6} ~ 0.8×10^{-6})、银 1 000 t(品位 20×10^{-6} ~ 60×10^{-6})。红透山组为该矿床的主要含矿地层, 主要由薄层互层带(约 92 m)、厚层角闪片麻岩层(116 m)、黑云斜长片麻岩(100~200 m)、石榴直闪片麻岩(100~380 m)、巨厚角闪片麻岩(>750 m)组成。其中, “薄层互层带”由薄层黑云变粒岩、片麻岩与角闪斜长片麻岩互层而成, 以含石榴子石、直闪石和矽线石为特征, 是红透山矿床最主要的含矿地层(于凤金, 2006; Gu et al., 2007)。

红透山矿体赋矿片麻岩系的片理与岩性界线基本一致, 均向 SE 倾斜, 倾角为 $70^\circ \sim 85^\circ$, 构成一个倾竖褶皱(图 1b)。赵印香等(1987)利用黑云母—石榴子石地质温度计测得其变质最高温度为 $600 \sim 650^\circ\text{C}$, 表明其围岩经历了高级角闪岩相变质作用。目前, 该矿床的采矿垂深已达 1 337 m。在地下-467 m 以上的不同中段, 矿体均呈向东开口的“Y”形(图 1), 即东部的两个矿层向西逐渐汇成一体, 而后继续西延。

红透山矿床内的矿石主要呈致密块状(硫化物的体积分数为 60%~80%), 局部为条带状。此外, 含硫化物的脉体和小矿囊在矿床内普遍存在。矿石矿物主要为黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿, 其比例约为 5:5:1:1, 其次为方铅矿、方黄铜矿、银金矿、辉铜矿和磁铁矿。脉石矿物主要为石英, 其次为斜长石、石榴子石、角闪石、阳起石、黑云母和白云母等(Gu et al., 2007; 党奔等, 2021)。总体而言, 该矿床的 Cu 品位在浅部较高(达 2.51%~3.50%), 而 Zn 品位在深部较高(达 2.51%~3.50%)(翟明国, 1984)。

值得注意的是, 矿床中至少发育了 30 个糜棱岩型矿体, 长度为 2~30 m, 宽度为 0.1~1.5 m(图 2)。这些矿体大多在块状硫化物矿层中发现, 有些沿边缘分布在与片麻岩的接触界限附近, 只有少数在矿体外的变质岩中。与未变形的块状矿石相比, 它们明显富集了金、银和铜(张秋生等, 1984; Gu et al., 2007)。在这些糜棱岩型矿体中, 存在部分脉状或板条状富铜矿石, 前人称之为铜条或糜棱岩型富铜矿石。糜棱岩型富铜矿石的主要矿石矿物为黄铜矿, 其次为闪锌矿, 基本

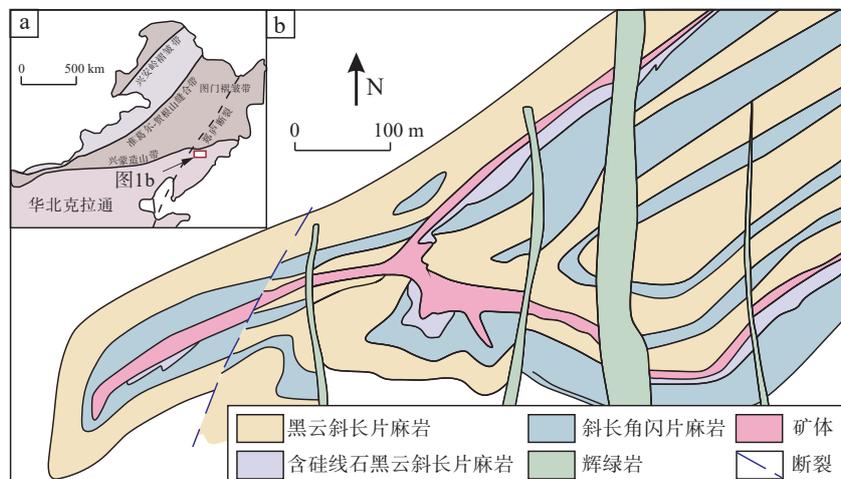


图1 红透山矿床大地构造位置(a)及矿体-167 m中段纵投影图(b)(据 Gu et al., 2007)

Fig. 1 (a) Tectonic framework of Northeast China showing location of the Hongtoushan deposit and (b) geological map of main orebodies at -167 m of the Hongtoushan deposit

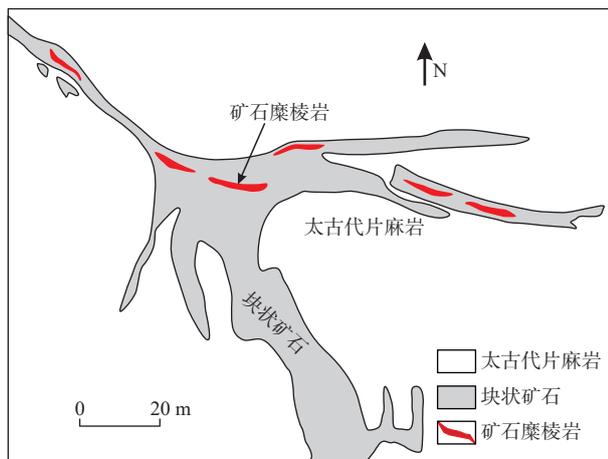


图2 红透山糜棱岩型富矿体-227 中段分布图

Fig. 2 Distribution of high-grade ore bodies at Level -227 m of the Hongtoushan deposit

不发育黄铁矿和磁黄铁矿, 脉石矿物主要为交代残留和乳滴状黑云母, 变形显著(图 2)。

2 分析方法与结果

笔者在显微结构观察的基础上, 重点选择红透山矿床中的糜棱岩型富矿石开展矿相学/矿物自动分析和电子探针分析。两件样品均来自红透山矿床的 14 线-647 m 中段(表 1), 其中 HT-312 产于矿体边部, 片麻岩的接触界较近, 矿石变形强烈(图 3a), 而 HT-310 产于矿体中部, 矿石变形较弱, 总体呈块状(图 3b)。

2.1 矿相学

4 件糜棱岩型富矿石代表性样品自动矿物相分析

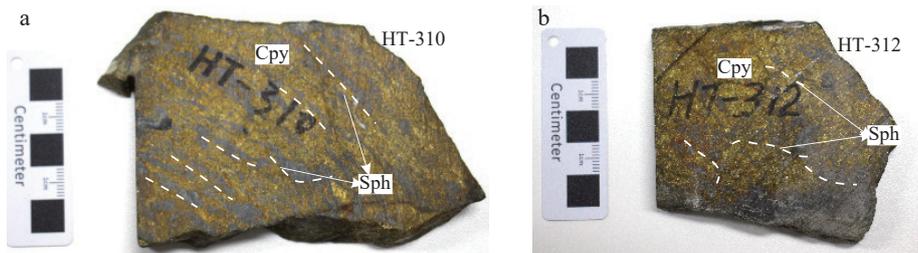
在长安大学成矿作用及其动力学实验的自动矿物分析仪(TIMA)上完成。本次研究选择解离分析的分析模式和用点阵扫描的数据采集模式, 通过设定像素值获取背散射电子图像(BSE)和 X 射线能谱(EDS)数据, 每个点的 X 射线计数为 1 200 kcps, 像素间距为 3 μm, 能谱步长为 9 μm。测试在高真空模式下进行, 实验电压为 25 kV, 电流为 7.3 nA, 工作距离为 15 mm, 光斑直径 63.5 nm, 区块长度 1 200 μm, 电流和 BSE 信号强度使用铂法拉第杯自动程序校准, EDS 信号使用 Mn 标样校准。处理数据和矿物自动识别采用 TESCAN 公司研发 TESCAN Essence 和 TESCAN TIMA 软件以及由 EDAX 公司研发的 APEX EDS 软件完成。

具体操作步骤为: 首先对探针片进行抛光, 将抛光后的探针片外镀一层导电碳涂层从而减少观测时产生的荷电, 并增强二次电子或背散射电子信号, 获得更好的信噪比。然后, 选择样品中需要分析的区域, 尽可能全部包含选中区域的样品颗粒。系统会将所选测试区域平均切割成若干正方形区块并以区块为单位, 通过样品台自动位移对每个区块进行测试, 扫描完成一个区块后再移动到下一个区块。在区块内, 系统会以预先设定好的像素参数对样品进行 BSE 拍照和 EDS 测试的逐点分析。测试完成后 TIMA 软件会自动拼合统计每个区块内所获取的 BSE 图像和 EDS 数据并确定颗粒边界, 仪器再通过计算将各颗粒内每个像素内的能谱数据相加, 从而获得每个颗粒的能谱数据。从仪器导出数据后再进行离线分析, 该软件依据每个颗粒的点谱图特征能量值进行自动元素

表 1 样品信息表

Tab. 1 Sample information

编号	名称	位置	矿石类型	矿物组成
HT-312	富铜矿石	14线-647 m中段矿体边部	糜棱岩型富矿石	黄铜矿、闪锌矿
HT-310	富铜矿石	14线-647 m中部矿体中部	糜棱岩型块状富矿石	黄铜矿、闪锌矿、硫铜钴矿等



a. 矿体边部强糜棱岩化富铜矿石(HT-310); b. 矿体中部弱糜棱岩化块状富铜矿石(HT-312)

图3 红透山矿床 14 线-647 m 中段糜棱岩型富矿石手标本照片

Fig. 3 Photographs of mylonite-type oreshoot of the Hongtoushan deposit

识别,并自动计算已识别元素的含量;而后依据能谱的谱线及测试点元素含量与数据库中的标准或已有矿物能谱谱线和成分进行比对,从而确定该测试点的矿物种类和名称。最后,离线软件对已识别的矿物相和矿物形态等信息进行统计计算,获得样品各矿物含量和共生关系。

矿相学观察和TIMA分析表明,糜棱岩型富矿石中的多数矿物均发生明显的片理化,其主要矿石矿物为黄铜矿(70%)和闪锌矿(6%),见少量磁铁矿(1%)、黄铁矿(0.4%)和硫铜钴矿(0.35%),脉石矿物主要为球粒状石英(4%)、绿泥石(1%)、黑云母(2%)和少量石榴子石(0.1%)(图4g、图4h)。由TIMA的Co元素相图可见,硫铜钴矿中Co元素含量最高,与之共生的磁铁矿次之,黄铜矿中含量极少(图4i)。按共生矿物组合和产出特征,可将糜棱岩型富矿石中的硫铜钴矿分为3种。①为产于球粒状石英边部的硫铜钴矿(图4b):呈他形粒状,粒度约为50 μm 。②为产于黄铜矿中的硫铜钴矿(图4c、图4d):呈自形粒状,粒度约为100 μm ,与黄铜矿共生,两者之间无交代关系。部分硫铜钴矿颗粒中包裹有不规则状闪锌矿,其中发育大量黄铜矿疾病(Barton et al., 1987; 顾连兴等, 2006)。③为产于晚阶段石英脉中的硫铜钴矿:颗粒呈自形-半自形粒状与磁铁矿伴生,其所在的石英脉呈不规则状产于富铜矿石糜棱岩中,应是晚阶段热液活动的产物(图4e、图4f)。

2.2 电子探针结果

在矿相学分析的基础上,本次选择两件含硫铜钴矿的糜棱岩型富矿石的探针片,共开展了31个点的矿物化学成分电子探针分析。此次电子探针分析在长安大学西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室的电子探针分析室完成。分析的主要元素为:S、Se、Mo、Pb、In、Zn、Sb、Te、As、Mn、Fe、Co、Ni、Cu。所用仪器为JEOJXA-iHP200F型场发射电子探针仪。实验具体操作步骤为:实验前在待测试的探针片上选取合适的测试位置,并对样品进行镀碳处理,随后将待测样品固定在样品台,用导电胶带将样品台和样品进行连接,并尽可能保持表面水平,记录不同测试样品在样品台上的位置,再送入电子探针内部,抽取真空,选取待测试位置,最后进行分析测试。本次实验工作条件为:加速电压20 kV,电流10 nA,分析束斑直径约1 μm ,峰值计数时间20 s,背景计数时间10 s。基体校正采用ZAF程序。所有元素的检测下限为

0.01%,分析相对误差为 $\pm 2\%$,测试精度为0.01%。

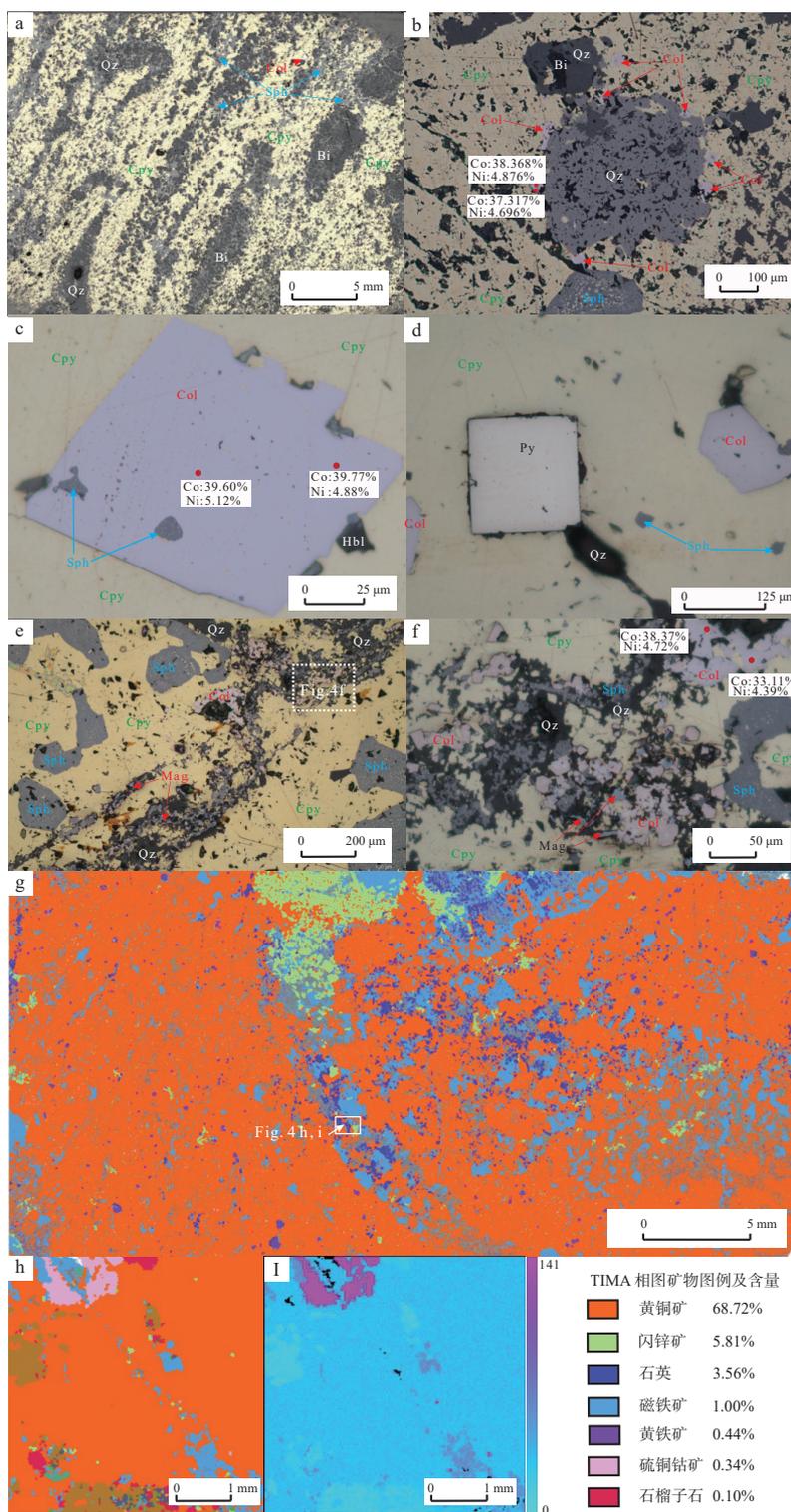
红透山矿床糜棱岩型富矿石中的硫铜钴矿电子探针分析与化学试计算结果见表2。所测样品中硫铜钴矿的S含量为40.2%~42.02%(平均值为41.03%)、Co含量为34.4%~39.7%(平均值为38.27%)、Cu含量为12.51%~14.77%(平均值为13.77%)、Ni含量为4.4%~5.4%(平均值为4.88%)、Fe含量为0.1%~1.4%(平均值为0.71%)。本次实验还针对同一矿物颗粒的不同部位进行了电子探针分析,结果表明,硫铜钴矿颗粒边部Co和Ni的含量明显高于核部(图4b、图4c、图4f)。

3 硫铜钴矿成因

红透山矿床是中国东北地区最大最古老的VMS矿床,其经历了多期次的变质变形与热液叠加和成矿元素活化,从而导致铜金进一步富集形成糜棱岩型富矿石。本次在红透山矿床糜棱岩型富矿石中新发现的硫铜钴矿为进一步揭示VMS矿床变质和热液叠加过程提供了良好的研究对象。

矿相学观察结果表明,红透山矿床糜棱岩型富矿石中的主要矿石矿物(黄铜矿)和脉石矿物(石英、黑云母和绿泥石等)都呈明显的拉长状或扁平状,表明矿石经历过显著的变质变形,矿石矿物组合以黄铜矿占绝对优势,明显不同于块状矿石,表明热液叠加作用为成矿带来了大量成矿元素(Gu et al., 2007)(图4a)。他形硫铜钴矿与球粒状石英颗粒共生,且被黄铜矿包裹(图4b),应为流体前峰降温沉淀的产物,是成矿流体的早阶段产物。自形硫铜钴矿与黄铜矿共生,两者之间边界平直,无交代关系(图4c、图4d),应是随黄铜矿共同结晶产物,代表了流体峰期成矿作用。半自形-自形硫铜钴矿主要产于石英磁铁矿脉中,脉体明显切割峰期黄铜矿,应是热液活动晚阶段的产物(图4e、图4f)。糜棱岩型富矿石中的硫铜钴矿虽在产出形式有所差异,但化学成分差异并不明显(图5),表明它们是同一期热液活动的产物。硫铜钴矿边部钴和镍等成矿元素含量明显高于核部,成矿流体总体处于相对开放体系,随着黄铜矿的大量结晶,残留热液中的钴镍含量升高。

虽然砂页岩型铜钴矿床是钴的最重要来源(Cook et al., 2001; Van Langendonck et al., 2010),但钴和铜在变质作用和岩浆热液过程中极易活化和再活化,因而



a.糜棱型富矿石的矿物组成; b.与球粒状石英共生的他形状硫铜钴矿; c.与共黄铜矿共生的自形状硫铜钴矿; d.自形黄铁矿及黄铜矿共生的自形硫铜钴矿; e.磁铁矿脉石英脉中的半自形-自形硫铜钴矿; f.图 e 的局部放大; g.糜棱岩型富矿体的 TIMA 矿物相图; h.硫铜钴矿聚集区相图; i.硫铜钴矿聚集区钴元素分布图; Cpy.黄铜矿; Spb.闪锌矿; Po.磁黄铁矿; Py.黄铁矿; Col.硫铜钴矿; Qz.石英; Bi.黑云母; Mag.磁铁矿; Hbl.绿泥石

图4 糜棱型富矿石的矿相学(a~f)与 TIMA 相图(g~i)(HT-312)

Fig. 4 (a-f) Mineral assemblage and fabric micrographs and (g-i)TIMA phase panorama images of mylonite-type high-grade ore (sample HT-312)

表2 糜棱岩型富矿体中硫铜钴矿中电子探针分析结果(%)及化学式

Tab. 2 EPMA data and chemical formular of corralite from mylonite-type high-grade ore

类型	编号	S	Cu	Co	Ni	Fe	Total	化学式
早阶段	12-19-13	40.211	12.984	39.123	4.860	0.663	98.577	$\text{Cu}_{0.652}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.382}\text{S}_4$
	12-19-18	40.074	12.511	37.749	4.781	0.574	98.681	$\text{Cu}_{0.63}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.343}\text{S}_4$
	12-19-26	41.48	13.285	38.859	5.309	1.054	100.464	$\text{Cu}_{0.645}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.319}\text{S}_4$
	12-19-27	41.238	12.780	39.311	5.382	0.532	99.920	$\text{Cu}_{0.626}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.360}\text{S}_4$
	12-19-28	41.733	13.101	39.067	5.116	0.645	100.204	$\text{Cu}_{0.634}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.305}\text{S}_4$
	10-11-13	40.986	13.925	38.365	4.963	0.074	98.947	$\text{Cu}_{0.686}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.302}\text{S}_4$
	10-11-14	41.231	14.677	38.508	4.861	0.055	99.908	$\text{Cu}_{0.719}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.290}\text{S}_4$
	10-11-15	41.128	14.655	38.837	4.795	0.180	100.196	$\text{Cu}_{0.719}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.310}\text{S}_4$
中阶段	12-19-14	41.261	12.943	39.306	5.277	0.678	100.332	$\text{Cu}_{0.633}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.353}\text{S}_4$
	12-19-15	41.41	13.224	39.770	4.878	0.692	100.499	$\text{Cu}_{0.645}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.348}\text{S}_4$
	12-19-16	40.949	12.536	38.597	5.123	0.787	98.576	$\text{Cu}_{0.618}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.325}\text{S}_4$
	12-19-17	40.994	12.925	38.759	5.288	0.903	99.522	$\text{Cu}_{0.636}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.340}\text{S}_4$
	10-11-16	41.006	14.336	38.350	4.924	0.141	99.358	$\text{Cu}_{0.706}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.298}\text{S}_4$
	10-11-17	41.311	14.367	38.592	4.742	0.131	99.869	$\text{Cu}_{0.702}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.284}\text{S}_4$
	10-11-18	40.817	14.494	38.619	4.743	0.146	99.357	$\text{Cu}_{0.717}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.311}\text{S}_4$
	10-11-19	40.925	14.521	38.649	4.705	0.148	99.022	$\text{Cu}_{0.716}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.276}\text{S}_4$
	10-11-20	40.878	14.411	38.678	4.668	0.087	98.756	$\text{Cu}_{0.712}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.278}\text{S}_4$
	10-11-21	41.361	14.792	38.708	4.630	0.675	100.464	$\text{Cu}_{0.722}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.265}\text{S}_4$
	10-11-22	40.868	13.900	38.738	4.592	0.181	99.017	$\text{Cu}_{0.687}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.322}\text{S}_4$
	10-11-23	40.648	13.913	38.767	4.554	0.397	98.986	$\text{Cu}_{0.691}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.325}\text{S}_4$
	10-11-24	41.606	14.771	38.797	4.516	0.534	100.646	$\text{Cu}_{0.717}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.257}\text{S}_4$
	10-11-25	41.231	14.557	38.826	4.478	0.245	100.08	$\text{Cu}_{0.713}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.282}\text{S}_4$
10-11-26	42.023	14.618	38.856	4.440	1.424	100.57	$\text{Cu}_{0.702}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.172}\text{S}_4$	
晚阶段	12-19-9	41.331	13.110	39.047	5.097	0.874	100.124	$\text{Cu}_{0.64}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.326}\text{S}_4$
	12-19-10	41.084	13.074	39.165	5.155	0.684	99.864	$\text{Cu}_{0.642}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.349}\text{S}_4$
	12-19-11	41.244	12.917	38.486	5.329	0.648	99.198	$\text{Cu}_{0.632}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.313}\text{S}_4$
	12-19-22	40.948	12.557	38.797	5.219	0.635	98.866	$\text{Cu}_{0.619}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.341}\text{S}_4$
	12-19-24	41.237	12.990	38.370	4.761	0.698	98.797	$\text{Cu}_{0.636}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.277}\text{S}_4$
	10-11-11	41.045	14.303	38.368	4.876	0.110	99.253	$\text{Cu}_{0.703}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.294}\text{S}_4$
	10-11-12	41.197	14.744	37.317	4.696	0.067	98.666	$\text{Cu}_{0.722}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.221}\text{S}_4$
	12-19-23	40.692	12.496	37.465	4.789	0.835	97.924	$\text{Cu}_{0.62}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.261}\text{S}_4$
平均值	41.102	13.691	38.672	4.889	0.499	99.505	$\text{Cu}_{0.678}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.289}\text{S}_4$	

很多VMS矿床中的钴也有较大经济价值(Bartholomé et al., 1971; Fleischer, 1984; McGowan et al., 2003; Cailteux et al., 2005)。例如,晚古生代超镁铁质岩的青海德尔尼大型铜钴矿和产于古元古代的吉林省大横路

铜钴矿中,强烈的热液叠加和后期改造都使矿床中的钴更加富集(王玉往等, 1997; 王慧宁, 2023)。红透山矿床中的含矿围岩主要为经历了高程度变质的角闪岩与片麻岩, Co含量相对较低,难以为后期热液叠加

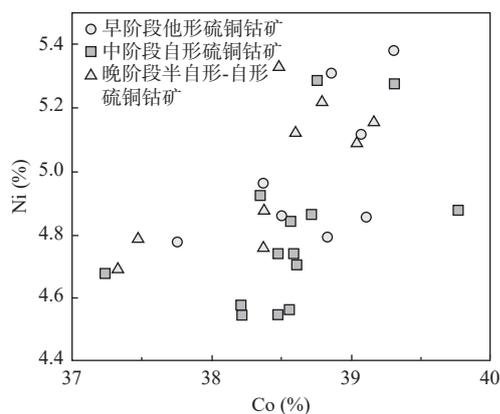
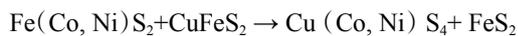


图5 不同阶段形成的硫铜钴矿中 Co-Ni 元素含量的相关性图解

Fig. 5 Correlation diagram of the content of Co-Ni in the different stages of the formation of corralite

提供钴。考虑到大多数糜棱岩型富矿体都存在于块状硫化物矿层内,且糜棱岩型矿体与块状矿体中的金属种类和铅同位素年龄相似(郑远川, 2008a, 2008b),笔者认为糜棱岩型富矿石中主要成矿元素应来自邻近块状硫化物矿体的再活化。前人对红透山矿床原生块状矿石的电子探针分析结果也发现,未经历糜棱岩化的块状矿石中虽然不含钴的独立矿物,但其中的黄铁矿含较高的钴(党奔, 2021)。因此,笔者认为红透山矿床的原生矿石在变质变形和热液叠加过程中,大量的原本分散于黄铁矿等硫化物中的钴发生再活化,并与黄铜矿反应生成硫铜钴矿产于糜棱岩型富矿体中。上述矿物反应方程式大致如下。



4 结论

(1) 红透山矿床糜棱岩型富矿石中发育大量的硫铜钴矿,并可分为早阶段他形粒状、中阶段自形粒状和晚阶段自形-半自形脉状3类。

(2) 糜棱岩型富矿石中的硫铜钴矿富含钴、铜和镍等成矿金属,三阶段硫铜钴矿化学组成相似,平均化学式为 $\text{Cu}_{0.678}(\text{Co}, \text{Ni})_{2.289}\text{S}_4$,为同期热液作用的产物。

(3) 硫铜钴矿形成于变质变形与热液叠加过程,钴来自原生矿石中分散的含钴硫化物的再活化。

致谢: 南京大学顾连兴教授为本文提供了样品和工作思路。感谢两位匿名评审人认真评阅论文并提出了宝贵修改意见。

参考文献(References):

- 陈衍景, 杨秋剑, 邓健, 等. 地球演化的重要转折——2 300 Ma 时地质环境灾变的揭示及其意义[J]. 地球与环境, 1996(3): 106–125.
- CHEN Yanjing, YANG Qiuqian, DENG Jian, et al. The important turning point of Earth evolution: the revelation and significance of the geological environment disaster at 2 300 Ma[J]. Earth and Environment, 1996(3): 106–125.
- 党奔, 吴昌志, 杨涛, 等. 辽宁红透山块状硫化物矿床中矿体的变质变形特征与形成过程[J]. 地质通报, 2021, 40(4): 545–556.
- DANG Ben, WU Changzhi, YANG Tao, et al. Metamorphic deformation characters and forming process of ore bodies in the Hongtoushan massive sulfide deposit, Northeast China[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(4): 545–556.
- 翟明国, 杨瑞英, 卢文江, 等. 清原太古代花岗岩-绿岩地体的常量和微量元素地球化学证据[J]. 地质论评, 1984, 80(6): 523–535.
- ZHAI Mingguo, YANG Ruiying, LU Wenjiang, et al. Geochemical evidence of major and trace elements in the Archean granite-greenstone terrane of Qingyuan[J]. Geological Review, 1984, 80(6): 523–535.
- 顾连兴, 郑远川, 汤晓茜, 等. 硫化物矿石若干结构及相关成矿理论研究进展[J]. 自然科学进展, 2006, 16(2): 146–159.
- GU Lianxing, ZHENG Yuanchuan, TANG Xiaoqian, et al. Research progress on some structures of sulfide ores and related metallogenic theories[J]. Progress in Natural Science, 2006, 16(2): 146–159.
- 李文渊. 中国岩浆铜镍钴硫化物矿床成矿理论创新和找矿突破[J]. 地质力学学报, 2022, 28(5): 793–820.
- LI Wenyuan. Study of ore-forming theoretical innovation and prospecting breakthrough of magmatic copper-nickel-cobalt sulfide deposits in China[J]. Journal of Geomechanics, 2022, 28(5): 793–820.
- 沈保丰. 辽北-吉南太古宙地质及成矿[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 1–255.
- SHEN Baofeng. Archean geology and mineralization in northern Liaoning-southern Jilin[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994: 1–255.
- 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.
- SU Benxun, QIN Kezhang, JIANG Shaoyong, et al. Mineralization regularity, scientific issues, prospecting technology and research prospect of Co. Ni deposits in China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(4): 968–980.

- 王慧宁, 刘福来, 朱志勇, 等. 吉林省大横路铜钴矿复杂的沉积-变质变形-热液作用演化过程及其对钴的赋存状态和富集成矿的制约[J]. *岩石学报*, 2023, 39(4): 998–1018.
- WANG Huining, LIU Fulai, ZHU Zhiyong, et al. Complex evolution of the sedimentation, metamorphism-deformation and hydrothermal processes and their constraints on the occurrence, enrichment and mineralization of Co in the Dahenglu Cu-Co deposit, Jilin Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(4): 998–1018.
- 王玉往, 秦克章. VAMSD 矿床系列最基性端员——青海省德尔尼大型铜钴矿床的地质特征和成因类型[J]. *矿床地质*, 1997, 16(1): 1–10.
- WANG Yuwang, QING Kezhang. The extremely basic member of VAMSD deposit series—the Deerni large copper-cobalt deposit of Qinghai Province: its geological characteristics and genetic type[J]. *Mineral Deposits*, 1997, 16(1): 1–10.
- 王亚磊, 李文渊, 林艳海, 等. 金川超大型铜镍矿床钴的赋存状态与富集过程研究[J]. *西北地质*, 2023, 56(2): 133–150.
- WANG Yalei, LI Wenyuan, LIN Yanhai, et al. Study on the Occurrence State and Enrichment Process of Cobalt in Jinchuan Giant Magmatic Ni-Cu Sulfide Deposit[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(2): 133–150.
- 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, 33(2): 125–132.
- XU Deru, WANG Zhilin, NIE Fengjun, et al. Cobalt resources in China: current research status and key scientific issues[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 2019, 33(2): 125–132.
- 杨振升, 俞保祥. 辽宁北部红透山地区太古宙绿岩带的多期变形[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 1984, (1): 20–35.
- YANG Zhengsheng, YU Baoxiang. Poly-deformation of the Archaean greenstone belt in the Hongtoushan area northern Liaoning Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 1984, (1): 20–35.
- 于凤金. 红透山式矿床成矿模式与找矿模型研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- YU Fengjin. The study of metallogenic model and prospecting pattern of Hongtoushan-type deposit [D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
- 张秋生, 李守义, 刘连登. 中国早前寒纪地质及成矿作用[M]. 长春: 吉林人民出版社, 1984, 1–536.
- ZHANG Qiusheng, LI Shouyi, LIU Liandeng. Early Precambrian Geology and Mineralization in China[M]. Changchun: Jilin People's Publishing House, 1984, 1–536.
- 张照伟, 谭文娟, 全孝勤, 等. 西北地区钴矿资源禀赋特征及产业链分析[J]. *西北地质*, 2024, 57(5): 11–26.
- ZHANG Zhaowei, TAN Wenjuan, QUAN Xiaoqin, et al. Study on Cobalt Resource Endowment and Its Industry Chain in Northwestern China[J]. *Northwestern Geology*, 2024, 57(5): 11–26.
- 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.
- ZHAO Junxing, LI Guangming, QIN Kezhang, et al. A review of the types and ore mechanism of the cobalt deposits[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(24): 2484–2500.
- 赵达成, 王美乐, 李章志贤, 等. 夏日哈木岩浆硫化物矿床中钴和镍关键金属的赋存状态及分布规律[J]. *西北地质*, 2023, 56(6): 17–40.
- ZHAO Dacheng, WANG Meile, LI Zhangzhixian, et al. The Occurrence and Distribution of Cobalt and Nickel Key Metals in the Xiarihamu Magmatic Sulfide Deposit[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(6): 17–40.
- 赵印香, 崔文元. 辽宁清源地区太古代变质杂岩的矿物学和结晶温压条件[J]. *长春地质学院学报*, 1987, 31(2): 191–204.
- ZHAO Yinxiang, CUI Wenyuan. Mineralogy and crystallization temperature and pressure conditions of Archean metamorphic complex in Qingyuan area of Liaoning Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 1987, 31(2): 191–204.
- 郑远川, 顾连兴, 汤晓茜, 等. 辽宁红透山块状硫化物矿床高级变质下盘蚀变带研究[J]. *岩石学报*, 2008a, 24(8): 1928–1936.
- ZHENG Yuanchuan, GU Lianxing, TANG Xiaoxian, et al. Geological and geochemical signature of sea-floor alteration rocks of the highly metamorphosed Hongtoushan massive sulfide deposit, Liaoning[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008a, 24(8): 1928–1936.
- 郑远川. 辽宁红透山矿床下盘蚀变岩、矿石糜棱岩成因及硫化物再活化实验研究[D]. 南京: 南京大学, 2008b.
- ZHENG Yuanchuan. Experimental study on genesis of footwall altered rock, ore mylonite and sulfide reactivation in Hongtoushan Deposit in Liaoning Province[D]. Nanjing: Nanjing University, 2008b.
- 钟世华, 黄宇, 刘永乐, 等. 东昆仑志留纪—泥盆纪关键金属成矿大爆发[J]. *地质通报*, 2025, 44(4): 574–586.
- ZHONG Shihua, HUANG Yu, LIU Yongle, et al. Silurian-Devonian critical metal mineralization boom of the East Kunlun Orogenic Belt[J]. *Geological Bulletin of China*, 2025, 44(4): 574–586.
- Bartholomé P, Katekesha F, Ruiz J L. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa)[J]. *Mineralium Deposita*, 1971, 6: 167–176.
- Barton P B, Bethke P M. Chalcopyrite disease in sphalerite; pathology and epidemiology[J]. *American Mineralogist*, 1987, 72(5–6): 451–467.
- 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.

- Chen Y J. Fluidization model for continental collision in special reference to study ore-forming fluid of gold deposits in the eastern Qinling Mountains, China[J]. *Progress in Natural Science-Materials International*, 1998, 8: 385–393.
- Cook N J, Ciobanu C L. Paragenesis of Cu-Fe ores from Ocna de Fier-Dognecea (Romania), typifying fluid plume mineralization in a proximal skarn setting[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65(3): 351–372.
- Fleischer V D. Discovery, geology and genesis of copper-cobalt mineralisation at Chambishi Southeast prospect, Zambia[J]. *Precambrian Research*, 1984, 25(1–3): 119–133.
- Gu L, Zheng Y, Tang X, et al. Copper, gold and silver enrichment in ore mylonites within massive sulphide orebodies at Hongtoushan VHMS deposit, NE China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(1): 1–29.
- Lusty, Paul A J, Hein, et al. Formation and Occurrence of Ferromanganese Crusts: Earth's Storehouse for Critical Metals[J]. *Elements*, 2018, 14(5): 313–318.
- Marques A F A, Barriga F J A S, Scott S D. Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu–Zn–(Co)-rich massive sulfides[J]. *Marine Geology*, 2007, 245(1–4): 20–39.
- McGowan R R, Roberts S, Foster R P, et al. Origin of the copper-cobalt deposits of the Zambian Copperbelt: An epigenetic view from Nchanga[J]. *Geology*, 2003, 31(6): 497–500.
- Naldrett A J. Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- Slack J F, Falck H, Kelley K D, et al. Geochemistry of host rocks in the Howards Pass district, Yukon-Northwest Territories, Canada: implications for sedimentary environments of Zn-Pb and phosphate mineralization[J]. *Mineralium Deposita*, 2017, 52: 565–593.
- Van Langendonck S, Muchez P, Dewaele S, et al. Petrographic and mineralogical study of the sediment-hosted Cu-Co ore deposit at Kambove West in the central part of the Katanga Copperbelt (DRC)[J]. *Geologica Belgica*, 2010, 45: 735–763.
- Williams-Jones A E, Vasyukova O V. Constraints on the genesis of cobalt deposits: part I. Theoretical considerations[J]. *Economic Geology*, 2022, 117(3): 513–528.
- Zhang Y, Sun F, Li B, et al. Ore textures and remobilization mechanisms of the Hongtoushan copper-zinc deposit, Liaoning, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 57: 78–86.
- Zhao F, Huang F, Chen L, et al. Nature and origin of primary ore-forming fluids in the highly metamorphosed Archean Hongtoushan VMS deposit, North China: Insights from in situ S isotopes and trace elements of sulfides[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2024, 260: 105956.