第39卷 第4期
2023年12月

华 南 地 质
South China Geology

Vol.39, No.4, 601–616
Dec., 2023

doi:10.3969/j.issn.2097–0013.2023.04.002

广西金秀龙华镍钴矿床矿石结构及其对矿床成因的启示

杨奇荻,黄啸坤,李　堃,刘　飞,赵武强,周　云,戴平云

YANG Qi-Di, HUANG Xiao-Kun, LI Kun, LIU Fei, ZHAO Wu-Qiang, ZHOU Yun, DAI Ping-Yun

1.中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心),湖北 武汉 430205;
2.中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心,湖北 武汉 430205
1. Wuhan Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Central South China), Wuhan 430205, Hubei, China;
2. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China

摘要:广西金秀龙华镍钴矿是近年来在我国新发现的高品位镍钴矿床,矿体主要受围岩和东西向断裂构造双重控制,其成因存在很大争议。笔者首次在手标本上观察到五元素脉型矿床中常见的“蕨类状环带结构”,本文将龙华镍钴矿与五元素脉型矿床的成矿物质来源、成矿流体来源和性质及矿床沉淀机制3个关键方面进行对比分析,提出龙华镍钴矿床成因类型可能为五元素脉型矿床,成矿物质来自寒武纪地层,成矿流体以盆地卤水为主并叠加有大气降水。黑色碳质泥岩-粉砂岩是触发成矿物质沉淀的还原障,原生黄铁矿和含CH_4等还原性流体的注入是导致红砷镍矿等有关成矿物质沉淀的直接因素。其中,特征的“蕨类状环带结构”的形成可能是在特定pH值条件下,流体中硫酸盐的热化学还原反应慢于亚砷酸盐的热化学还原反应的结果。

关键词:镍钴矿床;五元素脉型矿床;砷化物;硫砷化物;红砷镍矿

中图分类号:P611; P616.3　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**2097-0013(2023)04-0601-16

Yang Q D, Huang X K, Li K, Liu F, Zhao W Q, Zhou Y and Dai P Y. 2023. Ore Texture from Longhua Nickel–cobalt Deposit in Jinxiu, Guangxi: Implication for the Genesis of the Deposit. *South China Geology,* 39(4): 601–616.

Abstract: Longhua nickel-cobalt mine in Jinxiu, Guangxi Province, was a newly discovered high-grade nickel-cobalt deposit in China in recent years, ore body of which is mainly controlled by the surrounding rocks and east-west fault, but the genesis is still highly controversial. Based on the first observation of the "fern-like zonal texture" which is common in five-element vein deposits, this paper compares and analyzes the critical aspects of source of metallogenic material, the source and nature of mineralization fluids, and the precipitation mechanism between the Longhua nickel-cobalt deposit and five-element vein deposits, and proposes that genetic type of the Longhua nickel-cobalt deposit may be a five-element vein deposit. The metallogenic material came from Cambrian strata, the mineralization fluid was dominated by basin brine and superimposed on meteoric water precipitation. The black carbonaceous mudstone-siltstone was the reducing barrier that triggered the precipitation of ore-forming materials, and the inflow of primary pyrite and CH_4-containing reduc-

收稿日期:2023-8-31;**修回日期:**2023-10-31
基金项目:中国地质调查局项目(DD20230030;DD20221689;DD20230279),中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金课题(PMGR202114, PMGR202309, PMGR202020),古生物与地质环境演化湖北省重点实验室开放研究基金(PEL-202112)和国家自然科学基金项目(41702240)
第一作者:杨奇荻(1983—),男,博士,高级工程师,从事花岗岩与成矿研究,E-mail: qidiyang@126.com
通讯作者:李堃(1983—),男,博士,正高级工程师,从事矿床学研究工作,E-mail: likun@mail.cgs.gov.cn

ing fluids was the direct factor leading to the sedimentation of nickeline and other relevant ore-forming materials. In particular, the formation of the symbolic "fern-like ring structure" may be the result of the slower thermochemical reduction of sulfate than arsenite in the fluids under specific pH conditions.

Key words: Ni-Co deposit; Five-element vein deposit; Arsenide; Sulfarsenide; Nickeline

镍钴矿床一般分为四种基本类型：岩浆型、红土型、沉积岩-变沉积岩容矿型和热液型（赵俊兴等，2019；张洪瑞等，2020，Dehaine et al.，2021；Mudd and Jowitt，2022）。金秀龙华镍钴矿是近年来发现的较为罕见的高品位热液脉型镍钴矿，该矿床位于广西金秀县长垌乡，矿体赋存于寒武系黑色岩系的石英脉中，镍品位为17%～27.89%，钴品位为1.55%～1.95%（李振华等，2010；Huang W T et al.，2020）。与之相似的镍钴矿床类型在国内极为罕见，其矿床成因还存在很大争议。如于晓飞等（2022）认为金秀龙华镍钴矿中的成矿元素是由深部热液流体从基底（基性-超基性岩浆或喷流沉积作用形成的金属物质）中活化萃取或二次富集，并沿断裂带迁移搬运，伴随着成矿温压条件的降低和大气降水的混入，发生流体不混溶作用导致成矿物质在层间裂隙和构造破碎带中富集、卸载、沉淀成矿。徐林刚等（2022）认为金秀镍钴矿是区域内存在的隐伏岩体所形成热液活化萃取黑色页岩中的成矿物质迁移至有利的构造空间沉淀所形成。Huang W T et al.（2020）认为其是一种新型的低温热液型矿床，并构建出一个前寒武纪脉状红砷镍矿矿体破碎分散于下寒武统黑色泥岩中，被随后未知的奥陶纪岩浆热液再次活化迁移沉淀的模型。

对于热液型镍钴矿的复杂成因，苏本勋等（2023）主要基于大部分热液型镍钴矿与基性-超基性岩或者沉积岩-变沉积岩（如黑色页岩）之间存在密切联系的基本事实，提出了“纽带矿床”概念。有很多实例显示，在基性-超基性岩附近如果存在中酸性岩浆活动，则易发育热液型镍钴矿，如陕西的煎茶岭镍钴矿（代军治等，2014；李静等，2014；Jiang J Y and Zhu Y F，2017；石小峰等，2018）、内蒙古嘎仙镍钴矿（李德东等，2018；王玉往等，2016）、澳大利亚Avebury矿床（Keays and Jowitt，2013；Kamenetsky et al.，2016）和摩洛哥Bou Azzer矿床（Ahmed et al.，2009）。但仍有一些产于黑色页岩中的热液型镍钴矿与岩浆无直接成因联系，如阿根廷Purísima-Rumicruz矿床（López et al.，2022）和金秀龙华镍钴矿。上述热液型镍钴矿根据赋矿矿物类型可以分为两类，一类以硫化物±硫砷化物为主，另一类以砷化物±硫砷化物为主。其中，摩洛哥Bou Azzer镍钴矿床、阿根廷Purísima-Rumicruz镍钴矿床和金秀龙华镍钴矿属于后者。

在国外，以镍钴砷化物±自然元素作为矿物组合的热液矿床被称为“五元素脉型”或“Ag-Co-Ni-As-Bi型”、“Ni-Co-自然银型”和“Bi-Co-Ni-As-U-Ag不整合面型”矿床（Bastin，1939；Kissin，1988，1992；Baumann et al.，2000；Markl et al.，2016）。“五元素脉型”矿床的概念最初是由Halls and Stumpfl（1972）提出，他们主要研究了镍、钴、砷、银和铋的赋存状态，并首次较系统地整理了关于这类矿床成因的假说。五元素脉型矿床主要是热液成因，通常以脉状产出。成矿元素主要赋存于镍、钴和铁的砷化物和硫砷化物中，它们通常以自然银和/或铋为中心，向外形成特征性的环状生长结构，有学者描述此特征为蕨类状（fern-like shape，Scharrer et al.，2019）。除了强调必要的Ni、Co和As元素，其他元素的存在与否并不影响五元素脉型矿床的本质（Scharrer et al.，2019）。目前世界上已发现的70个五元素脉型矿床大部分位于北美和欧洲，少数分布在伊朗、韩国、墨西哥、阿根廷和中国（图1）。

本文基于金秀龙华镍钴矿中发现的国外五元素脉型矿床中常见的“蕨类状环带结构”，结合野外调研和前人资料，通过将该矿床与五元素脉型矿床的源（成矿物质来源）-运（成矿流体来源和性质）-储（矿床沉淀机制）共3个关键方面的对比分析，初步讨论了金秀龙华镍钴矿可能的形成机制，为今后深入开展矿床成因研究、构建成矿模型和区域内同类型镍钴矿找矿工作提供可借鉴的方向，也为镍钴超常富集机制的研究提供新的线索。

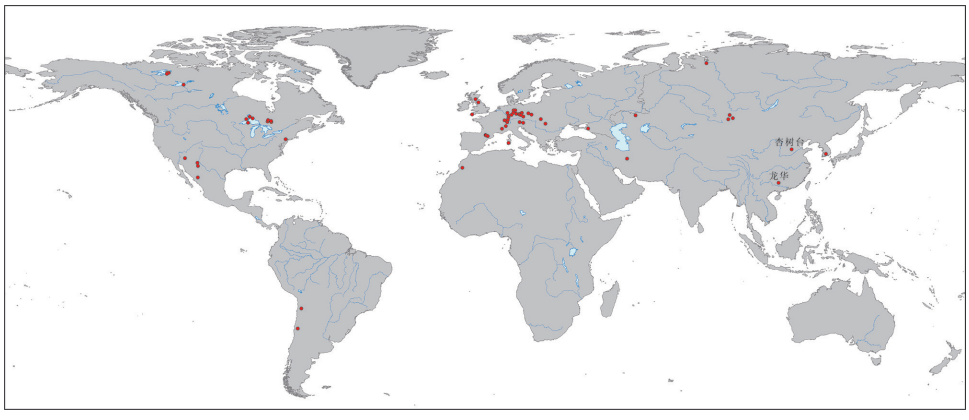

图 1　世界五元素脉型矿床分布示意图

Fig. 1　Schematic map of five-element vein type deposits occurrences in the world

修改自 Scharrer et al.(2019)

1 区域地质背景

广西金秀龙华镍钴矿位于钦杭成矿带西段,大瑶山隆起西部。矿区出露的主要地层包括南华系(正圆岭组)、震旦系(培地组)和寒武系(小内冲组和黄洞口组)低级变质沉积岩以及泥盆系沉积岩(莲花山组和那高岭组),缺少奥陶系和志留系(图

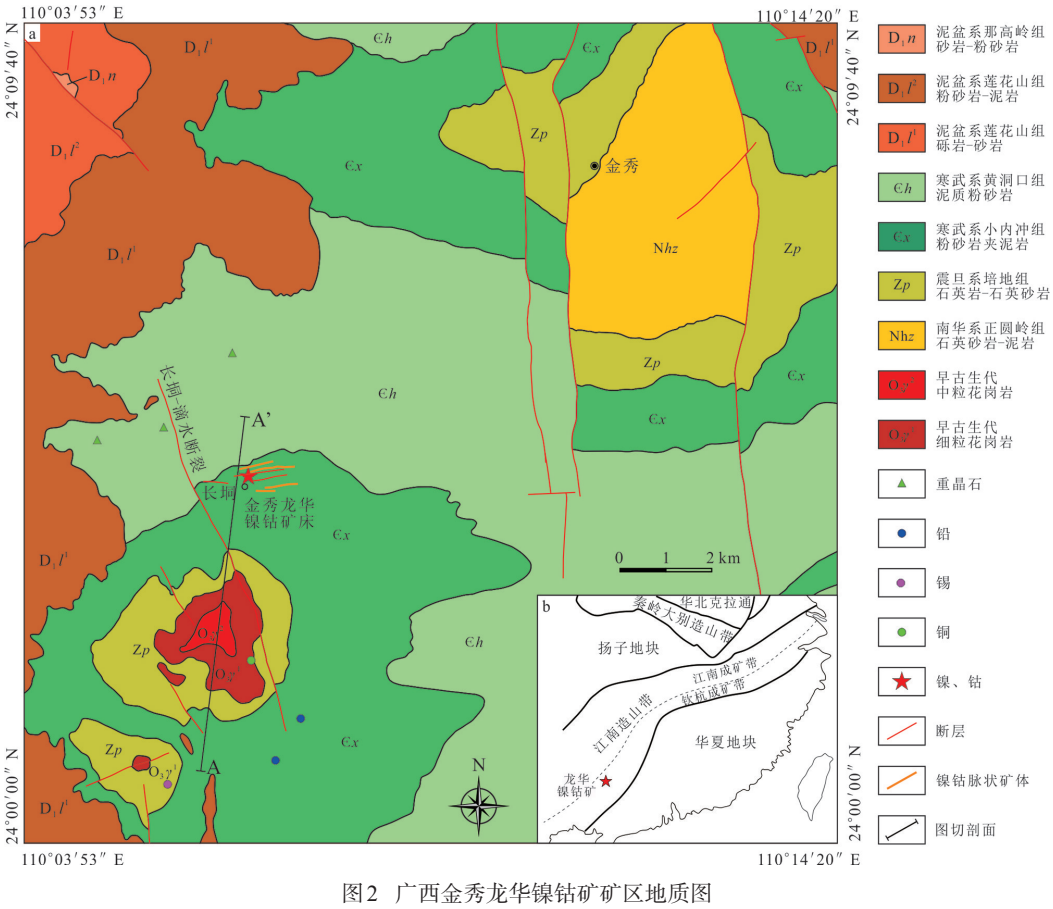

图2　广西金秀龙华镍钴矿矿区地质图

Fig. 2　Regional geology map of the Longhua Ni-Co deposit in Jinxiu County, Guangxi

图a据广西壮族自治区地球物理勘察院(2017)修改;图b据 Zhang Z Y et al.(2023)修改

2)。南华纪石英砂岩夹泥岩和震旦纪石英岩-石英砂岩地层分别出现在矿区的东北侧和南侧。矿区出露地层以寒武纪地层为主,为一套类复理石建造的碎屑岩,岩性以粉砂岩为主,间隔出现多层厚1~10 m的碳质泥岩-碳质粉砂岩,其中碳质泥岩中黑色不透明碳泥质成分达97%,其余零星分布少量粉砂级以下的石英颗粒。厚层碳质泥岩在矿区有明显的控矿作用,特别是东西向控矿断裂与碳质泥岩交汇处,为超富矿体所在部位。矿区西侧和西北侧泥盆系砂岩、粉砂岩和砾岩不整合覆盖在寒武系之上。

金秀镍钴矿附近出露数条规模不大但无明显蚀变的角闪煌斑岩脉,最大者宽十几厘米。该煌斑岩与十几千米外的金秀龙表和蒙山县夏宜等地煌斑岩同处同一基性岩浆岩带,前人识别出上述基性岩脉形成于晚古生代(广西壮族自治区地质矿产局,1985),而侵位于大进岩体中的辉绿玢岩年龄为386 Ma(广西地质调查研究院,2004),也侧面印证了该区域基性岩浆于晚古生代侵位。大进岩体是离矿区最近的早古生代酸性侵入体,围绕该岩体发育较多硫化物金属矿床(点)。目前不同学者测得4个不同的锆石结晶年龄,分别是457.7±1.2 Ma、442.9±9.9 Ma、419±5 Ma和414±11 Ma(熊松泉等,2015;李欢等,2016;贾小辉等,2022; Li X F et al.,2017),存在年龄约2.5 Ga、1.4 Ga和0.5 Ga的继承锆石,另外还出现269 Ma和264 Ma的变质年龄。

该区发育有一条北西向区域性断裂(长垌–滴水断裂)(图2),性质为正断层。该断裂南部为大进花岗岩,断裂旁侧的东西向次级断裂中发育黄铁矿化、重晶石-铜铅锌矿化。在断裂北部,横(斜)跨褶皱的背斜倾伏部位,发育有与镍钴矿关系密切的次级东西向断裂,属于容矿构造(图3)。此外,大进花岗岩侵位形成的穹窿构造,可能发生在镍钴成矿作用之后。

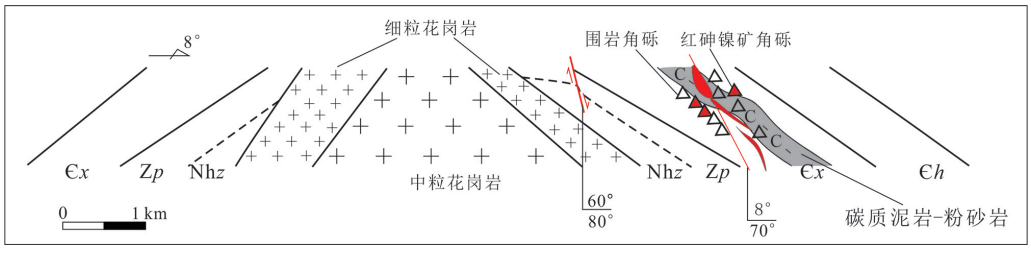

图3 金秀龙华镍钴矿地质剖面示意图(地层代号同图2)

Fig. 3 Schematic cross-section of the Longhua Ni-Co deposit in Jinxiu County

2 矿床地质特征

龙华镍钴矿脉状矿体以贯入的形式沿高角度北倾断裂产出,平均厚度约1米,单个矿体长度几十到100余米,矿带延长2000余米,延深超过100米。近矿围岩主要是寒武系黑色碳质泥岩-粉砂岩,矿体与围岩的界限较清晰(图4)。脉石矿物主要为石英(图5),偶见方解石团块,少见方解石脉。

矿石矿物主要为红砷镍矿、辉砷镍(钴)矿、方钴矿、派克矿、辉铋矿、自然铋、硫镍矿、针镍矿、镍黄铁矿和钴毒砂等(Huang W T et al.,2020)。红砷镍矿表面极易氧化成翠绿色镍华,而含钴矿物极易氧化成粉红色钴华。红砷镍矿矿石发育五元素脉型矿床常见的“蕨类状环带结构”(图6)。红砷镍矿在

图4 金秀龙华镍钴矿3号硐主矿体高角度产出

Fig. 4 The 3# vein of the Longhua Ni-Co deposit occurres steeply in Jinxiu County

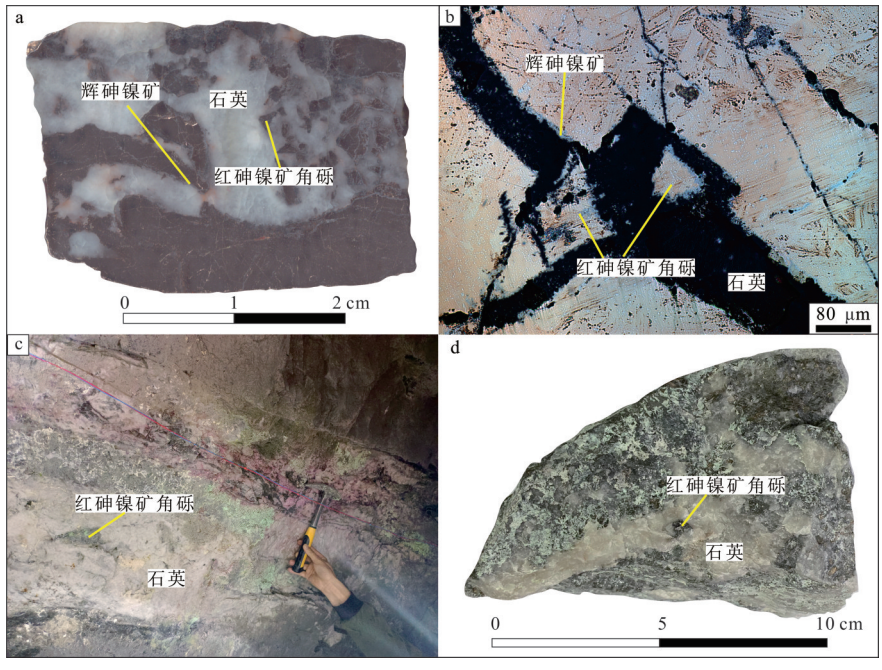

图5　金秀龙华镍钴矿红砷镍矿碎斑结构(a、b)和正角砾状构造(c、d)

Fig. 5　Mortar texture (a and b) and brecciated structure (c and d) of niccolite from the Longhua Ni-Co deposit in Jinxiu County

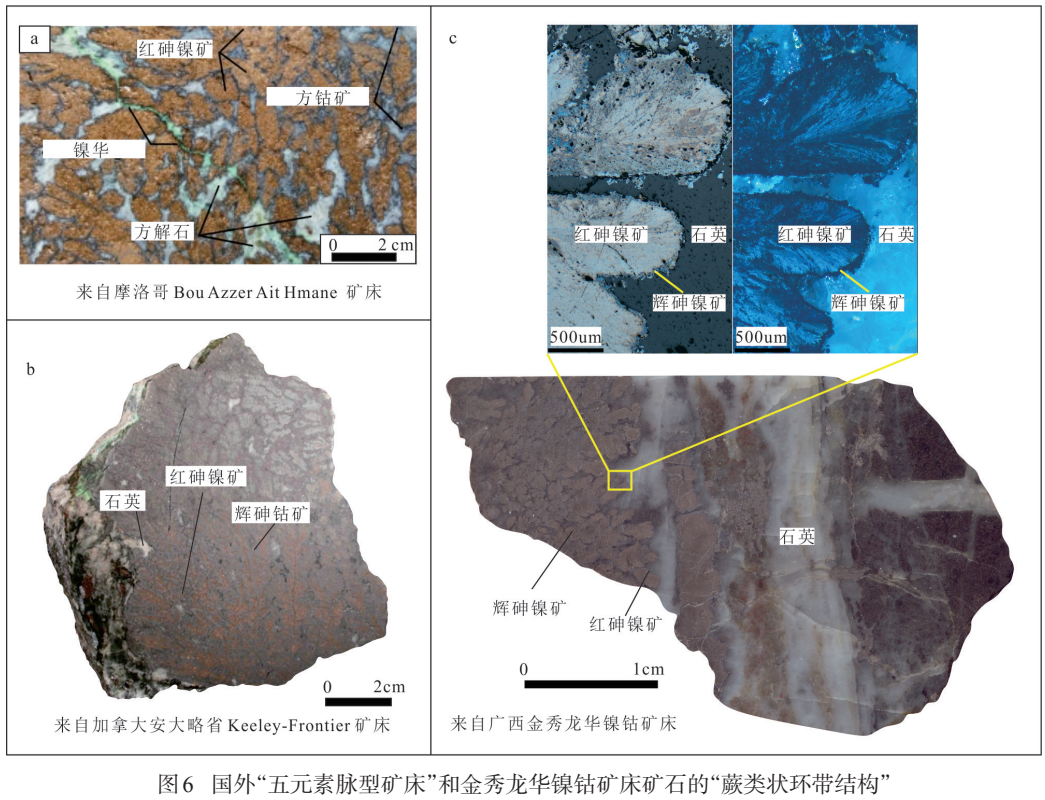

图6　国外“五元素脉型矿床”和金秀龙华镍钴矿床矿石的“蕨类状环带结构”

Fig. 6　“Fern-like zonal texture” of nickel and cobalt ore from five-element vein type deposits and the Longhua Ni-Co deposit in Jinxiu County

图a引自 Ikenne et al.(2021);图b引自网站 http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=62167

图c上左为反射光(单偏光)图片,上右为反射光(正交偏光)图片

反射光(单偏光)下总体显示淡玫瑰棕色,在反射光(正交偏光)下显强非均质性,呈灰蓝色-浅蓝灰色-浅橘黄色-深橘黄色等颜色(图 6c)。电子探针分析结果(表 1,图 7)显示,红砷镍矿(NiAs)边缘往往包围着辉砷镍(钴)矿(NiAsS 或 CoAsS)。此外,还可见成矿后才形成的正角砾状构造和碎斑结构(图 5),表明在红砷镍矿主成矿期之后,至少发生过一次构造破坏活动。初步分析显示,镍钴矿成矿大致可以分为三个阶段,镍钴砷化物阶段→镍钴硫砷化物阶段→镍硫化物(如镍黄铁矿)阶段。有学者测得红砷镍矿的 Re-Os 年龄为 463±8.5 Ma(Huang W T et al.,2020),早于大进花岗岩的侵位年龄。

围岩蚀变主要有硅化、绿泥石化、绢云母化、绿帘石化-黝帘石化,形成硅质粉砂岩、绢云母化斑点板岩、绿帘石化-黝帘石化粉砂岩等。其中,硅化蚀变最靠近断裂带,多发生在控矿断裂左右 10 m 范围内,原岩明显褪色,如原岩为黑色碳质泥岩-粉砂岩,发生硅化时变成浅灰-深灰色斑杂状硅质岩,硅化同时还伴生有绢云母化和绿泥石化等。在断裂与低缓产状的碳质泥岩的交汇部位矿化明显好于断裂与非碳质围岩交汇部位(图 4、图 8a),碳质泥岩中往往富含大量黄铁矿(图 8b)。

表 1 金秀龙华镍钴矿含镍钴矿物电子探针分析结果(%)

Table 1 Electron microprobe analyses of nickel and cobalt-bearing minerals from the Longhua Ni-Co deposit(%)

分析点号	JX3-12-07	JX3-12-08	JX3-11-15	JX3-11-16	JX3-11-18	JX3-11-20
S	3.17	16.14	0.24	22.18	22.80	18.54
Fe	0.29	3.13	0.00	0.51	0.64	0.29
Co	2.52	8.99	0.09	0.58	0.38	3.57
Ni	37.86	19.98	44.96	45.33	45.09	31.41
Cu	——	——	0.00	0.00	0.04	0.00
As	54.06	48.68	58.66	5.53	4.84	46.37
Ag	0.02	——	0.02	0.00	0.00	0.00
Sb	0.21	0.05	0.38	0.73	0.60	0.29
Bi	0.01	——	0.00	25.71	25.67	0.00
总量	98.14	96.95	104.34	100.57	100.06	100.46
矿物名称	红砷镍矿	辉砷钴矿	红砷镍矿	派克矿	派克矿	辉砷镍矿

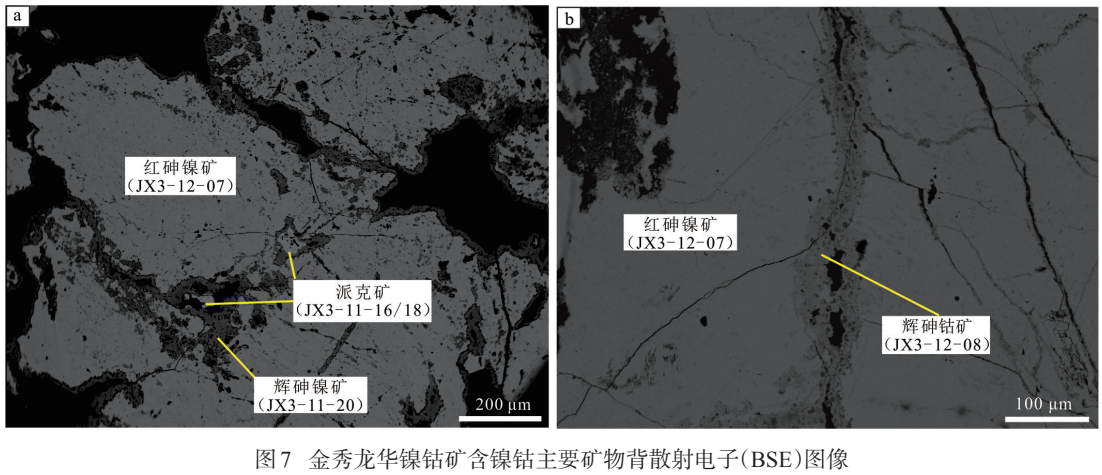

图 7 金秀龙华镍钴矿含镍钴主要矿物背散射电子(BSE)图像

Fig. 7 BSE image of nickel and cobalt-bearing minerals from the Longhua Ni-Co deposit in Jinxiu County

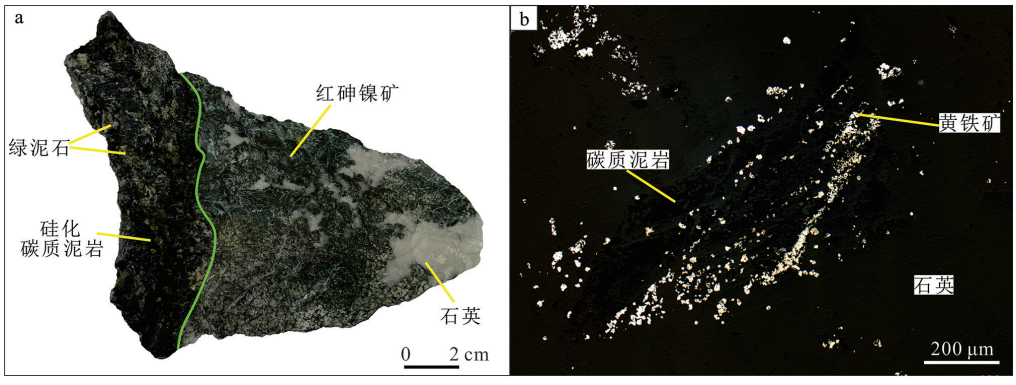

图 8　红砷镍矿与近矿围岩的接触关系(a)和近矿围岩中黄铁矿显微照片(b)

Fig. 8　Contact relationship between niccolite and host rock (a) and micrograph of pyrite from host rock (b)

3 矿床成因类型

对比金秀龙华镍钴矿床与五元素脉型、硫化物热液型和黑色页岩容矿型镍钴矿床的地质特征(表2),尽管龙华镍钴矿床和硫化物热液型镍钴矿均属于后生热液改造矿床,但两者在矿物组合上有显著区别,前者主要是砷化物,后者主要是硫化物。另外,从目前的实例看,硫化物热液型镍钴矿需要有基性和超基性岩作为矿源层和后期中酸性岩浆流体萃取作为必要条件,但龙华镍钴矿床不具备上述条件。其次,龙华镍钴矿床围岩与黑色页岩容矿型镍钴矿相似,但是从矿体形态和控矿构造看,黑色页岩容矿型镍钴矿具有典型的层控特征,而在矿物

表 2　金秀龙华镍钴矿与五元素脉型、硫化物热液型和黑色页岩容矿型镍钴矿床的地质特征对比

Table 2　Comparison of geological characteristics between the Longhua nickel–cobalt deposit in Jinxiu, five–element vein type, sulfide hydrothermal type and black shale ore–bearing nickel–cobalt deposit

	金秀龙华镍钴矿	五元素脉型矿床	硫化物热液型矿床	黑色页岩容矿型矿床
赋矿围岩	碳质泥岩-粉砂岩	多样	基性-超基性岩及其附近	黑色页岩
与岩浆岩关系	无	可有可无	有	无
矿体形态	大脉状、细脉状	脉状、透镜状	似层状、透镜状	层状、细脉状
控矿构造	断裂	断裂	断裂	层控
矿物组合	砷化物为主,包括红砷镍矿、辉砷镍(钴)矿、方钴矿、针镍矿、自然铋、少量镍黄铁矿和钴毒砂	砷化物为主,包括红砷镍矿、斜方砷镍矿、斜方砷钴矿、方钴矿、斜方砷铁矿等,另外还有辉砷镍(钴)矿、自然铋、自然银、自然砷、毒砂	以镍黄铁矿为主,其次有针镍矿、辉镍矿、紫硫镍铁矿、辉砷镍矿、黄铜矿、钛铁矿、磁铁矿	以镍黄铁矿为主,次为碳硫钼矿、方硫镍矿、针镍矿、辉砷镍矿、胶硫钼矿及少量的毒砂、黄铜矿、闪锌矿、砷黝铜矿、紫硫镍矿
典型矿石结构构造	“蕨类状环带结构”,块状构造	“蕨类状环带结构”,浸染状构造、块状构造	浸染状构造、斑点状构造、斑杂状构造	纹层状和似层状构造
围岩蚀变	硅化、绿泥石化、绢云母化、绿帘石化-黝帘石化、重晶石化	碳酸盐化、白云岩化、重晶石化、硅化、萤石化、绿泥石化、蛇纹石化	蛇纹石化和碳酸盐化为主,还有透闪石化、滑石化、绿帘石化、绿泥石化	伊利石化、绢云母化、硅化、碳酸盐化、重晶石化
成矿物质来源	碳质泥岩-粉砂岩	多样,如基性和超基性岩、变质岩、沉积岩	基性和超基性岩	黑色页岩
成矿流体	盆地卤水+天水	单一或混合流体	岩浆水	变质水或盆地卤水
实例		加拿大 Cobalt-Gowganda,摩洛哥 Bou Azzer、阿根廷 Purísima-Rumicruz	陕西煎茶岭、内蒙古嘎仙、澳大利亚 Avebury	芬兰 Talvivaara 组、华南牛蹄塘组

组合上，后者以硫化物为主。事实上，龙华镍钴矿床在矿石结构、矿体形态和矿物组合等方面与五元素脉型矿床更为相似，表明其可能属于欧美常见而国内罕见的五元素脉型镍钴矿床。

4 成矿物质来源

研究表明五元素脉型矿床的成矿物质来源既可以来自基性-超基性岩，也可以来自围岩地层。前者典型矿床如摩洛哥 Bou Azzer 钴镍矿床，矿床中的镍和钴均来自蛇纹石化的地幔橄榄岩（Ahmed et al.，2009）。但是金秀镍钴矿的产区至今未发现早古生代及其之前的基性-超基性岩，而通过地球物理探测也未发现其深部存在基性-超基性岩，因此本文基本排除金秀龙华镍钴矿的成矿元素来自基性-超基性岩。同时，金秀龙华镍钴矿的围岩是寒武系黑色碳质泥岩，笔者推测其可能是主要的镍钴来源。前人对华南下寒武统黑色岩系的研究发现，该套沉积岩富含铜、钼、镍、钒、钴等多种金属物质（Lehmann et al.，2007；Jiang S Y et al.，2009），镍钴主要赋存在黄铁矿、磁黄铁矿、方硫镍矿、紫硫镍矿、针镍矿等硫化物中，少部分在辉砷镍矿中（游先军，2010），另外，胶状黄铁矿也含有部分的镍（潘家永等，2005）。学者们认为镍和钴等元素的富集很可能与缺氧海水沉积（Xu L G et al.，2013）和海底热液活动有关（Jiang S Y et al.，2009）。已有研究证实弥散在黑色富有机质页岩中的钴和镍元素，经历后生热液的活化作用也能富集成矿（Kontinen and Hanski，2015；徐林刚等，2022；邱正杰等，2023），如中条山石墨片岩容矿的铜-钴矿床。项目组在金秀龙华镍钴矿矿区采集了5件黑色碳质泥岩/粉砂岩样品，发现3件样品的Ni和Co较为富集（表3），

表3 大瑶山地区寒武系和世界容矿黑色页岩Ni–Co含量

Table 3 Ni–Co content of Cambrian strata in Dayaoshan area and the world ore–bearing black shale

地层和样品	Ni（$\times10^{-6}$）	Co（$\times10^{-6}$）	参考文献
全球页岩平均值	50	19	Li Y H，2000
超基性岩	2110	105	Anderson，1983
芬兰 Talvivaara 组高品位矿石	2983	186	Kontinen and Hanski，2015
芬兰 Talvivaara 组低品位矿石	445	71	
华南牛蹄塘组页岩	394	23	Xu L G et al.，2013
华南牛蹄塘组矿石	36000	146.1	
瑞典 Alum Shale 组页岩	202	29	Lecomte et al.，2017
英国 Gwna 群页岩	177.6	301.6	Armstrong et al.，2018
加拿大 Canol 组页岩	55375	264	Gadd and Peter，2017
PMA003-15H1 碳质粉砂岩	24.1	10.7	本文
LLA01K1 碳质泥岩	28.9	13.1	
LLA03K1 碳质泥岩	1160	130	
LLA06K1 碳质泥岩	55.8	43.2	
PMA002-20B1 碳质泥岩	30.9	10.4	
14-1 砂岩	71.14	29.79	杜晓东等，2013
14-2 砂岩	32.03	5.08	
14-3 泥岩	64.79	15.88	
15-1 砂岩	95.69	46.94	
128-4 砂岩	27.49	11.93	
731-4 砂岩	106.3	57.75	
731-8 泥岩	42.44	6.21	
731-9 粉砂岩	46.27	10.38	
731-10 粉砂岩	10.71	3.66	
801-2 泥岩	33.42	7.88	
801-3 砂岩	76.29	35.24	
801-5 粉砂岩	79.14	36.91	
802-1 砂岩	40.88	12.61	
802-3 泥岩	51.32	12.89	

其中1件3号主矿硐的碳质泥岩样品甚至明显高于牛蹄塘组多金属黑色页岩。通过与世界容矿黑色页岩Ni和Co含量的对比,包括龙华矿区在内的大瑶山地区寒武纪地层镍含量普遍较低,但部分镍含量仍高于世界页岩平均值,而部分钴含量甚至高于华南牛蹄塘组多金属黑色页岩(图9)。上述数据说明:矿区及周缘寒武纪地层完全可能提供镍和钴元素;镍和钴在地层中存在一定的不均一性。

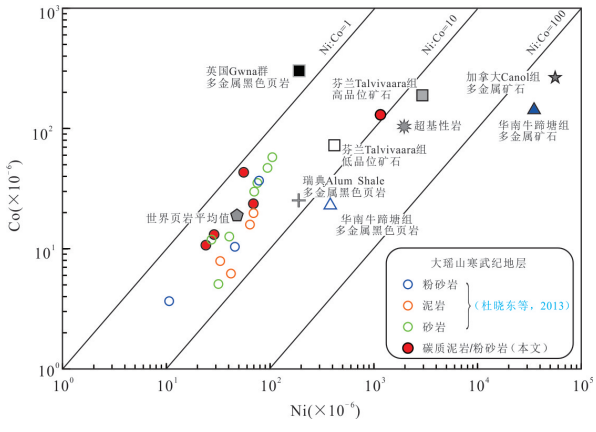

图9　全球黑色页岩容矿型Ni-Co矿Ni和Co含量平均值关系图

Fig. 9　Average Ni versus Co concentrations of global black shale-hosted Ni-Co deposits

数据来源于表3

砷的来源是另一个值得关注的问题。在自然界,我们发现以砷化物为主的金属矿床远远少于以硫化物为主的矿床。这一方面是因为硫比砷更有利于大部分金属元素的结合沉淀,另一方面也可能是因为砷在流体中的浓度小于硫,可能由于地壳中硫的丰度(0.048%)远高于砷($2\times10^{-6}\sim5\times10^{-6}$)。因此,砷化物矿床需要一个合适充足的砷来源。研究表明,在沉积和成岩过程中,砷通常附着在硫化物上,部分附着在有机质和粘土上(Paikaray,2012)。含黄铁矿和石墨的沉积岩往往含有最多的砷,而大多数火成岩中的砷含量相对较低(Boyle and Jonasson,1973)。有数据表明,砷在沉积岩中的一般含量为$5\times10^{-6}\sim10\times10^{-6}$,而泥页岩中砷含量尤其高,平均含量约为$18\times10^{-6}$(Smedley and Kinniburgh,2002),部分黑色页岩中砷浓度甚至高达6000×10^{-6}(Paikaray,2012)。华南黑色页岩中存在砷元素的富集(Mao J W et al.,2002;张岳等,2016),且主要富集在硫砷化物和黄铁矿中。因此,本文认为金秀龙华镍钴矿的黑色碳质围岩是砷的合适来源。

5 成矿流体来源和性质

前人测得金秀龙华含镍钴石英脉流体包裹体的均一温度为118 ℃ ~ 219 ℃,峰值为160 ℃ ~ 170 ℃,相应的盐度为1.2 wt% NaCl ~ 8.8 wt% NaCl(Huang W T et al.,2020)。本项目组测得红砷镍矿主成矿阶段流体包裹体均一温度为135 ℃ ~ 223 ℃,相应的盐度为13.8 wt% NaCl ~ 35.9 wt% NaCl(周云等,2023)。两者的研究表明流体包裹体均一温度相近,属于低温范畴,但盐度差异较大。一般认为,五元素脉型矿床多数具有高盐度成矿流体,如Cobalt-Gowganda矿床(Petruk,1968),Echo-Bay矿床(Robinson and Ohmoto,1973)和Bou Azzer矿床(Bouabdellah et al.,2016)。部分矿床砷化物阶段共生的脉石矿物流体包裹体记录的盐度甚至高达50 wt% NaCl(Bouabdellah et al.,2016,Markl et al.,2016)。但外国学者同样在五元素脉型矿床中观察到较低盐度的流体包裹体,如伊朗中部Anarak地区的一个五元素脉型矿床流体包裹体盐度为1.2 wt% NaCl ~ 14.6 wt% NaCl(Bagheri et al.,2007)。阿根廷Purísima-Rumicruz五元素脉型矿床的部分流体包裹体盐度为5.2 wt% NaCl ~ 12 wt% NaCl(López et al.,2022),但也存在16.8 wt% NaCl ~ 24 wt% NaCl的中高盐度的流体包裹体。这表明高盐度并不是五元素脉型矿床流体包裹体的重要特征。因此,本文认为金秀镍钴矿初始成矿流体由于后续大气降水的加入导致其局部被稀释,但初始盐度原本较高,推测其主要来源是盆地卤水。

Kissin(1992)提出过一种五元素脉型矿床成因模型:在裂谷环境中,异常地温梯度导致地壳在10 km深处产生约400 °C的温度,此温度促使地层卤水和其他原生水沿着伸展断层迁移,同时高盐度和高温度也有利于流体迁移过程中对Co、Ni和Ag的萃取。高盐度卤水是在一定的地质条件下,通过流体与岩石矿物相互作用等一系列浅表的演化过程而形成,从而可以排除其岩浆起源(Robinson and

Ohmoto, 1973; Markl et al., 2016; Kreissl et al., 2018)。尽管个别五元素脉型矿床与酸性岩或基性-超基性岩有密切的空间关系(Bastin, 1939; Petruk, 1968),然而,岩浆作用和成矿作用之间的发生顺序或者时间间隔排除了两者的成因联系(Burisch et al., 2017; Kreissl et al., 2018)。目前,有学者获得金秀龙华镍钴矿主成矿期形成的红砷镍矿形成年龄为463 Ma,早于大进岩体结晶年龄(458 Ma ~ 414 Ma)。显然,目前的证据不支持龙华镍钴矿成矿热液来自大进岩体,本文倾向于认为金秀龙华镍钴矿成矿流体主要来自盆地卤水。在热液矿床中镍和钴主要以氯络合物($[MCl_4]^{2-}$)和硫代硫酸盐络合物($[M(S_2O_3)_2]^{2-}$)等形式进行迁移(Liu W H et al., 2011, 2012; Tian Y et al., 2012),其中部分络合物在盆地卤水来源的流体中较为常见。在矿区地表,项目组也发现有重晶石等硫酸盐矿物,说明初始成矿流体中含SO_4^{2-}。

在其他许多热液型镍钴矿中,碳酸盐矿物往往作为重要的脉石矿物,例如,西澳大利亚Yilgarn克拉通的Miitel科马提岩镍矿床(Le Vaillant et al., 2015, 2016)和Bou Azzer钴矿床(En-Naciri et al., 1997)。低温盐水与碳酸盐或含碳酸盐岩相互作用产生的CO_3^{2-}和HCO_3^-等配合物导致流体对Ni和Co等重金属萃取增强(Bischoff et al., 1981)。在没有碳酸盐的情况下,从地层中萃取Ni需要更高的温度(~ 400 °C)(Reed, 1997; Pirajno, 2009)。但是根据项目组野外调研,红砷镍矿体的脉石矿物主要为石英(图8a),少量为方解石;其次,矿区出露地层中明显缺乏足够的碳酸盐岩。因此,本文认为成矿流体中可能存在HCO_3^-或CO_3^{2-},但不是主要的承载Ni和Co的载体。尽管有机配体可以促进低温流体中Ni的迁移(Tepper et al., 2001; Borovikov et al., 2008; Greenwood et al., 2013; Gonzalez-Alvarez et al., 2013),但下文提到流体包裹体中的CH_4仅体现还原作用,因此,有机配体络合物在龙华镍钴矿成矿流体中并不重要。

缺砷的含矿花岗质岩浆热液沉淀的最终产物多为硫化物±硫砷化物,如嘎仙和煎茶岭镍钴硫化物矿床(Jiang J Y and Zhu Y F, 2017; 李德东等, 2018),这明显与金秀龙华镍钴矿的以砷化物为主的赋矿组合不同。尽管目前对成矿流体的研究较少涉及砷在流体中的状态和强调对迁移成矿物质的作用,但也有人提出砷化物矿床的成矿流体中存在着大量的H_3AsO_3或AsO_3^{3-}形式的配合物(Markl et al., 2016)。Testemale et al. (2011)在27 MPa和300 ℃的As-O-H体系的酸性热液中观察到As^{5+}主要由$AsO(OH)_3$配合物主导,As^{3+}主要由$As(OH)_3$主导。国内也有团队通过分子模拟计算证实,含硫亚砷酸根($H_2AsO_2S^-$)中的S原子可以和成矿金属离子配合,通过As-S-M这种结构在特定条件下的流体中形成稳定的配合物,或许意味着含硫亚砷酸根在成矿金属元素的地球化学循环中扮演了重要角色(Liu X D et al., 2015; He M J et al., 2017)。也有学者提出AsH_3在镍和钴的迁移中发挥了重要作用(Ondrus et al., 2003)。因此,本文认为金秀镍钴矿成矿流体中少碳富砷,金属Ni和Co离子主要以过含砷配合物的形式迁移。

根据已有的流体包裹体数据和前人的研究资料,本文推测高温高盐度氧化性盆地卤水萃取黑色泥岩-粉砂岩后,转换为含镍、钴和含砷配合物的中低温中高盐度氧化性流体,在压力驱动下,再次运移到黑色页岩断裂带附近被还原,在此过程中可能有大气降水的加入。

6 矿物沉淀机制

目前学者们对五元素脉型矿床矿物沉淀机制主要有以下几种认识:(1)通过将高盐度卤水与大气水混合稀释和冷却(Kissin, 1993; Marshall et al., 1993; Marshall and Watkinson, 2000; Essarraj et al., 2005),导致矿物质沉淀;(2)与含碳氢化合物、石墨和氢等还原剂的围岩反应过程中,流体中CO_2逐渐增加,在无硫化物的条件下,砷化物沉淀并产生碳酸盐脉石矿物(Naumov et al., 1971);(3)通过含Fe^{2+}矿物还原含成矿元素的流体,导致压力和温度变化,随后含氧化性物质加入(例如Fe^{3+}或UO_2^{2+}),产生镍钴铁砷化物序列(Ondrus et al., 2003);(4)通过与含Fe^{2+}矿物反应进行简单连续的流体还原,形成自然金属和镍钴铁砷化物序列(Robinson and Ohmoto, 1973, Kreissl et al., 2018);(5)硫化物和/或

有机碳逐渐还原流体,沉淀出铀矿、自然元素-砷化物和硫化物组合(Kissin, 1993);(6)Markl et al.(2016)量化还原过程,将五元素矿床矿物的特殊结构和镍钴铁砷化物演化序列归咎于还原作用及流体pH值条件;(7)Scharrer et al.(2019)和Burisch et al.(2017)提出自然元素砷化物矿化是含碳氢化合物(例如CH_4)的流体与含矿流体混合的结果,否则主要形成金属硫化物脉。

对比上述不同沉淀机制发现:还原作用是五元素脉型矿床形成自然元素-砷化物矿物基本过程之一。还原作用可以通过多种方式实现,例如通过含碳氢化合物、石墨、H_2、含亚铁矿物的溶解和硫化物的加入等。还原作用具体体现在可以影响硫和砷的分布和富集,因为硫和砷的化学状态会随着还原作用的进行而发生变化。如在典型卤水流体(H_2O-Na-Cl-$CaCl_2$, 200 °C, 50 MPa, 高盐度:25 wt% NaCl)中,砷以H_3AsO_3或AsO_3^{3-}的形式存在(Markl et al., 2016),但还原后可以出现各种氧化态(如As^0, As^{1-}, As^{2-})。同时,此过程会导致成矿流体的酸碱度发生变化,从而影响矿物的形成及其沉淀顺序。此外,五元素脉型矿床砷化物的形成温度在不同矿床之间差异很大(50 °C ~ 400 °C, Bouabdellah et al., 2016; Markl et al, 2016),这表明降温应该不是五元素脉型矿床形成的主控因素。

在一些五元素脉型矿床中,如加拿大Cobalt-Gowganda、Echo Bay和Thunder Bay地区和摩洛哥Bou Azzer,矿石结构显示出早期不同成分的金属砷化物边缘覆盖环状硫砷化物的特征(Petruk, 1968; Robinson and Ohmoto, 1973; Franklin et al., 1986; Ahmed et al., 2009)。有实验证实从砷化物→硫砷化物→硫化物矿化的演化生长序列特证,可能是流体中亚砷酸盐的热化学还原反应TAR(Thermochemical Arsenite Reduction)比硫酸盐的热化学还原反应TSR(Thermochemical Sulfate Reduction)更快造成的(Allin, 2019)。即在温度、pH值、氧逸度、流体成份等相同的条件下,亚砷酸盐以比硫酸盐具有更快被还原的速度促使流体中镍钴沉淀成矿。金秀龙华镍钴矿中红砷镍矿(NiAs)外围往往形成一环带状的灰色的辉砷镍矿(NiAsS)-辉砷钴矿(CoAsS)的固溶体,从形态上看,类似于蕨类植物的叶子,本文称之为"蕨类状环带结构"。另外,也有人提出这种特殊的结构可能是在亚固线下(Fanlo et al., 2006),残存的富硫流体重新交代砷化物的结果,反应方程式为:NiAs(红砷镍矿)+H_2S+1/2O_2→NiAsS(辉砷镍矿)+H_2O。但是从富砷流体转换为富硫流体,同样需要砷快速还原。总之,和其他五元素脉型矿床一样,富砷含矿流体的砷和硫之间不同的还原速度是形成"蕨类状环带结构"的最重要因素。

除了含砷盐和含硫盐不同的还原速度造成特殊的"蕨类状环带结构",富砷流体中硫的含量和演化过程中流体的pH值也可能影响了沉淀矿物的成份。如果流体中硫含量高(如硫酸盐和硫代硫酸盐),随着还原作用的进行,只有在pH值降低的情况下,才可以形成类似金秀龙华镍钴矿中所见的红砷镍矿→辉砷镍(钴)矿演化序列(图10a)。但如果没有其他酸性流体的加入,无法降低流体的pH值就不容易出现硫砷化物,而更容易出现硫化物。因此,龙华镍钴矿初始成矿流体富硫的可能性不大。如果流体中硫含量低,但由于围岩中硫的加入,随着还原作用的进行,pH值降低,也可以形成红砷镍矿→辉砷镍(钴)矿演化序列。在理论上,贫硫的富砷流体,无论将CH_4还是Fe^{2+}作为还原剂,均不易沉淀出辉砷镍(钴)矿(图10b)。因此,最可能的情况是富砷贫硫的流体,遇到了富含硫化物的围岩,同时有含CH_4等还原性流体的混入,在适当的pH值条件下形成了具有红砷镍矿→辉砷镍(钴)矿演化序列特征的脉状富矿体(图10b)。前文已提到金秀龙华镍钴矿在断裂与低缓产状的碳质泥岩交汇部位的矿化明显好于断裂与非碳质围岩交汇的部位,表明围岩对其成矿有严格的控制作用,而围岩中往往富含大量具有还原性的原生黄铁矿(图11)。此外,尽管我们在龙华镍钴矿没有发现大量的碳酸盐矿物作为脉石矿物,也没有发现与矿脉相关的有机质存留(如沥青等),但是项目组在矿化石英脉中发现了不少含CH_4的流体包裹体,这表明和世界上其他五元素脉型矿床类似,含CH_4的流体对该矿床的形成起到了重要作用(图11)。理论和野外观察表明,金秀龙华镍钴矿具备形成五元素脉型矿床的必要条件。另外,国内第一个报道的五元素脉型矿床

是河北杏树台镍钴砷化物、硫砷化物和硫化物矿床，矿区存在明显早于镍钴砷化物矿化的层控硫化物矿化（和敬海，2008），其含砷成矿流体沉淀的主要原因之一很可能是围岩原生硫化物的还原作用，但是否存在类似本文含 CH_4 等还原性流体的影响，目前还没有证据。

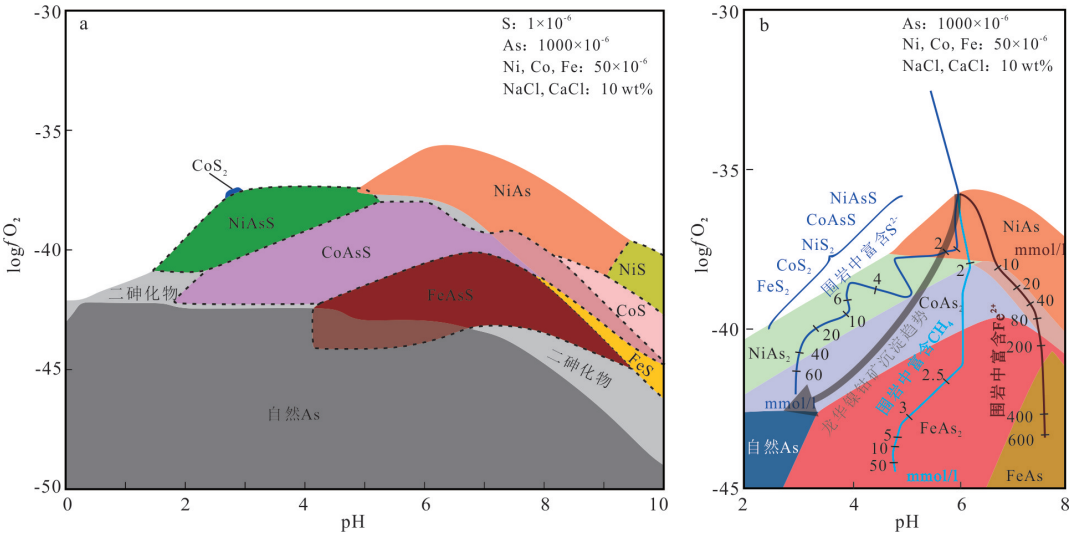

图 10 富硫成矿流体（a）和贫硫成矿流体（b）的 log/O_2-pH 矿物相图

Fig. 10 Log/O_2-pH stability diagram of sulfur-rich fluid (a) and sulfur-poor fluid (b)

引自 Scharrer et al.（2019）

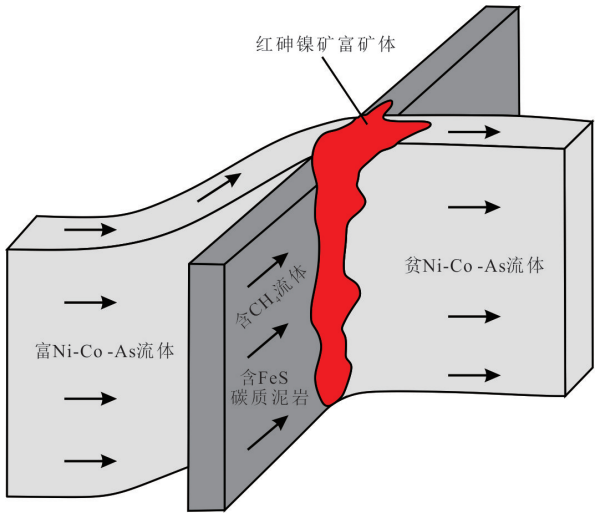

图 11 金秀龙华镍钴矿的还原作用致矿示意图

Fig. 11 Schematic diagram of mineralization due to reduction of the Longhua Ni-Co deposit in Jinxiu County

7 结论

（1）金秀龙华镍钴矿床与五元素脉型矿床地质特征相似，矿石矿物以含镍钴砷化物为标志，并出现该类型矿床常见的镍钴砷化物和硫砷化物组合形成的“蕨类状环带结构”。此种结构是由于流体在特定 pH 值条件下，硫酸盐热化学的还原反应慢于亚砷酸盐热化学还原反应的结果。本文将金秀龙华镍钴矿床初步归类于“五元素脉型矿床”。

（2）黑色碳质泥岩-粉砂岩可能是触发成矿物质沉淀的还原障，但触发沉淀的关键是围岩中的原生黄铁矿和五元素脉型矿床中常见的含 CH_4 的还原性流体。黑色碳质泥岩-粉砂岩可能是金秀龙华镍钴矿成矿物质的主要来源。

感谢西南石油大学张锦让副研究员、武汉地质调查中心于玉帅高级工程师、张维峰副研究员和夏金龙高级工程师在成文过程中的帮助和有益探讨。野外工作得到广西龙楚矿业有限公司的支持，在此表示衷心感谢！两位匿名审稿人提供了宝贵的修改意见，在此一并致谢！

参考文献:

代军治,陈荔湘,石小峰,王瑞廷,李福让,郑崔勇.2014.陕西略阳煎茶岭镍矿床酸性侵入岩形成时代及成矿意义[J].地质学报,88(10):1861-1873.

杜晓东,邹和平,苏章歆,劳妙姬,陈诗艾,丁汝鑫.2013.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,40(4):1112-1128.

广西地质调查研究院.2004.鹿寨县幅G49C004002 1:25万区域地质调查报告[R].

广西壮族自治区地质矿产局.1985.广西壮族自治区区域地质志[M].北京:地质出版社,481-482.

广西壮族自治区地球物理勘察院.2017.广西金秀地区1∶5万头排、新圩、金秀县和夏宜幅矿产远景调查报告[R].

和敬海.2008.试论杏树台矿区五元素建造矿床的开发[J].化工矿产地质,(2):99-102.

贾小辉,王晓地,杨文强.2022.广西大瑶山地区大进早古生代高分异A型花岗岩的厘定及成因[J].地球科学与环境学报,44(2):171-190.

李德东,王玉往,石 煜,黄行凯,陈伟民,王 福.2018.内蒙古嘎仙镍钴矿区岩浆作用与成矿[J].矿床地质,37(5):893-916.

李 欢,刘云华,李 真,周赛芳,李 兴,魏居珍.2016.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),39(1):29-37.

李 静,董王仓,郭立宏,朱 伟,陈 艳,郑向光.2014.陕西煎茶岭镍矿床控矿因素及找矿标志[J].西北地质,47(3):54-61.

李振华,金 玺,黄 寅,张淑玲.2010.广西镍矿成因类型浅析[J].南方国土资源,(2):31-35.

潘家永,马东升,夏 菲,陈少华,曹双林,郭国林,谢贵珍.2005.湘西北下寒武统镍-钼多金属富集层镍与钼的赋存状态[J].矿物学报,2005,(3):283-288.

邱正杰,范宏瑞,杨奎锋,李麟瀚.2023.中条山古元古代沉积岩容矿型铜钴矿床钴来源及富集过程[J].岩石学报,39(4):1019-1029.

石小峰,舒 凯,冯 力.2018.陕西煎茶岭地区金、镍、铁矿化类型与成矿作用及矿化成因[J].现代矿业,34(7):7-14.

苏本勋,秦克章,蒋少涌,曹明坚,张招崇,张宏罗,薛国强,周涛发,莫江平.2023.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,39(4):968-980.

王玉往,陈伟民,李德东,石 煜,王 福,黄行凯,石 明.2016.内蒙古嘎仙钴镍硫化物矿床的地质特征及成因探讨[J].矿产勘查,7(1):72-81.

熊松泉,康志强,冯佐海,庞崇进,方贵聪,张青伟,吴佳昌,蒋兴洲.2015.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,35(4):736-746.

徐林刚,孙 凯,闫 浩,袁 彭,付雪瑞.2022.黑色页岩容矿型Ni-Co矿床:研究进展与展望[J].岩石学报,38(10):3052-3066.

尹 露,李 杰,赵佩佩,李 超,梁华英,许继峰.2015.一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,44(3):225-237.

游先军.2010.湘西下寒武统黑色岩系中的钼镍钒矿研究[D].中南大学博士学位论文.

于晓飞,公凡影,李永胜,张家瑞.2022.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),52(5):1377-1418.

张洪瑞,侯增谦,杨志明,宋玉财,刘英超,柴 鹏.2020.钴矿床类型划分初探及其对特提斯钴矿带的指示意义[J].矿床地质,39(3):501-510.

张 岳,颜丹平,赵 非,李旭拓,邱 亮,张翼西.2016.贵州开阳磷矿地区下寒武统牛蹄塘组地层层序及其As、Sb、Au、Ag丰度异常与赋存状态研究[J].岩石学报,32(11):3252-3268.

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

周 云,李 堃,于玉帅,赵武强,刘 飞,黄啸坤.2023.广西金秀县龙华镍钴矿床成矿流体性质、来源及演化[J].华南地质,39(3):558-570.

Ahmed A H, Arai S, Ikenne M. 2009. Mineralogy and Paragenesis of the Co-Ni Arsenide Ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco[J]. Economic Geology, 104(2): 249-266.

Allin N C. 2019. Experimental investigation of the thermochemical reduction of arsenite and sulfate: low temperature hydrothermal copper, nickel, and cobalt arsenide and sulfide ore formation[D]. Montana Tech of The University of Montana, 1-63.

Anderson D L. 1983. Chemical composition of the mantle[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 88(S1): B41-B52.

Armstrong J G, Parnell J, Bullock L A, Perez M, Boyce A J, Feldmann J. 2018. Tellurium, selenium and cobalt enrichment in Neoproterozoic black shales, Gwna Group, UK: Deep marine trace element enrichment during the Second Great Oxygenation Event[J]. Terra Nova, 30(3): 244-253.

Bagheri H, Moore F, Alderton D H M. 2007. Cu-Ni-Co-As (U) mineralization in the Anarak area of central Iran[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 29(5-6): 651-665.

Bastin E S. 1939. The nickel-cobalt-native silver ore type[J]. Economic Geology, 34: 40-79.

Baumann L, Kuschka E, Seifert T. 2000. Lagerstätten des Erzgebirges[M]. Enke, Stuttgart, 303.

Bischoff J, Radtke A R, Rosenbauer R. 1981. Hydrothermal alteration of greywacke by brine and seawater: roles of alteration and chloride complexing on metal solubilization at 200 and 350° C[J]. Economic Geology, 76: 659-676.

Borovikov A A, Lebedev V I, Borisenko A S. 2008. Fluid regime of the formation of hydrothermal Ni-Co-As deposits and the involvement of ammonia in ore-forming process[A].//Russian Mineralogy Society: Proceedings of XIII International Conference on Thermobarogeochemistry and IVth APIFIS Symposium, 2: 16-18.

Bouabdellah M, Maacha L, Levresse G, Saddiqi O. 2016. The Bou Azzer Co-Ni-Fe-As (±Au ±Ag) district of Central Anti-Atlas (Morocco): A long-lived late Hercynian to Triassic magmatic-hydrothermal to low-sulphidation epithermal system[A].//Bouabdellah. Mineral Deposits of North Africa. Springer, Cham, Switzerland, 229-247.

Boyle R W, Jonasson I R. 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2(3): 251-296.

Burisch M, Gerdes A, Walter B F, Neumann U, Fettel M, Markl G. 2017. Methane and the origin of five-element veins: mineralogy, age, fluid inclusion chemistry and ore forming processes in the Odenwald, SW Germany[J]. Ore Geology Reviews, 81: 42-60.

Dehaine Q, Tijsseling L T, Glass H J, Törmänen T, Butcher A R. 2021. Geometallurgy of cobalt ores: A review[J]. Minerals Engineering, 160: 106656.

En-Naciri A, Barbanson L, Touray J C. 1997. Brine inclusions from the Co-As (Au) Bou Azzer district, Anti-Atlas Mountains, Morocco[J]. Economic Geology, 92(3): 360-367.

Essarraj S, Boiron M C, Cathelineau M, Banks D A, Benharref M. 2005. Penetration of surface-evaporated brines into the Proterozoic basement and deposition of Co and Ag at Bou Azzer (Morocco): evidence from fluid inclusions[J]. Journal of African Earth Sciences. 41(1-2): 25-39.

Fanlo I, Subías I, Gervilla F, Manuel J. 2006. Textures and compositional variability in gersdorffite from the Crescencia Ni-(Co-U) showing, Central Pyrenees, Spain: primary deposition or re-equilibration?[J]. The Canadian Mineralogist, 44(6): 1513-1528.

Franklin J, Kissin S, Smyk M, Scott S. 1986. Silver deposits associated with the Proterozoic rocks of the Thunder Bay district, Ontario[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 23(10): 1576-1591.

Gadd M G, Peter J M. 2017. Field observations, mineralogy and geochemistry of Middle Devonian Ni-Zn-Mo-PGE hyper-enriched black shale deposits, Yukon[R]. //Targeted Geoscience Initiative: 2017 report of activities, volume 1, Rogers N (ed.). Geological Survey of Canada, Open File 8358, 193-206.

Gonzalez-Alvarez I, Pirajno F, Kerrich R. 2013. Hydrothermal nickel deposits: Secular variation and diversity[J]. Ore Geology Reviews, 52: 1-3.

Greenwood P F, Brocks J J, Grice K, Schwark L, Jaraula C M B, Dick J M, Evans K A. 2013. Organic geochemistry and mineralogy. I. Characterisation of organic matter associated with metal deposits[J]. Ore Geology Reviews, 50: 1-27.

Halls C, Stumpfl E F. 1972. The five-element (Ag-Bi-Co-Ni-As) vein deposit-A critical appraisal of the geological environments in which it occurs and of the theories affecting its origin: Proceedings[A].//24th International Geological Congress, Montreal, Sec, 4: 540.

He M J, Liu X D, Lu X C, Zhang C, Wang R C. 2017. Structure, acidity, and metal complexing properties of oxythioarsenites in hydrothermal solutions[J]. Chemical Geology, 471: 131-140.

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

Ikenne M, Souhassou M, Saintilan N J, Karfal A, Hassani A E, Moundi Y, Ousbih M, Ezzghoudi M, Zouhir M, Maacha L. 2021. Cobalt-nickel-copper arsenide, sulfarsenide and sulfide mineralization in the Bou Azzer window, Anti-Atlas, Morocco: one century of multi-disciplinary and

geological investigations, mineral exploration and mining[M]. Geological Society, London, Special Publications, 502.

Jiang J Y, Zhu Y F. 2017. Geology and geochemistry of the Jianchaling hydrothermal nickel deposit: T-pH-fO_2-fS_2 conditions and nickel precipitation mechanism[J]. Ore Geology Reviews, 91: 216-235.

Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, Frimmel H, Liu Y P, Deng H L, Ling H F, Yang J H. 2009. Early Cambrian ocean anoxia in south China[J]. Nature, 459(7248): E5-E6.

Kamenetsky V S, Lygin A V, Foster J G, Meffre S, Maas R, Kamenetsky M B, Goemann K, Beresford S W. 2016. A story of olivine from the McIvor Hill complex (Tasmania, Australia): Clues to the origin of the Avebury metasomatic Ni sulfide deposit[J]. American Mineralogist, 101(5-6): 1321-1331.

Keays R R, Jowitt S M. 2013. The Avebury Ni deposit, Tasmania: A case study of an unconventional nickel deposit[J]. Ore Geology Reviews, 52: 4-17.

Kissin S A. 1988. Nickel-cobalt-native silver (five-element) veins: A riftrelated ore type[A].//Kisvarsany G, Grant S. Proceedings Volume: North American Conference on Tectonic Control of Ore Deposits and the Vertical and Horizontal Extent of Ore Systems. University of Missouri-Rolla, 268-279.

Kissin S A. 1992. Five-element (Ni-Co-As-Ag-Bi) veins[J]. Geoscience Canada, 19: 113-124.

Kissin S A. 1993. The geochemistry of transport and deposition in the formation of five element (Ag-Ni-Co-As-Bi) veins: Proceedings Volume[A]. // Eight Quadrennial International Association on the Genesis of Ore Deposits Symposium, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 14.

Kontinen A, Hanski E. 2015. The Talvivaara black shale-hosted Ni-Zn-Cu-Co deposit in eastern Finland[A].// Maier W D, Lahtinen R, O'Brien H. Mineral Deposits of Finland[M]. Elsevier, 557-612.

Kreissl S, Gerdes A, Walter B, Neumann U, Wenzel T, Markl G. 2018. Reconstruction of a > 200 Ma multi-stage "five element" Bi-Co-Ni-Fe-As-S system in the Penninic Alps, Switzerland[J]. Ore Geology Reviews, 95: 746-788.

Lecomte A, Cathelineau M, Michels R, Peiffert C, Brouand M. 2017. Uranium mineralization in the Alum Shale Formation (Sweden): Evolution of a U-rich marine black shale from sedimentation to metamorphism[J]. Ore Geology Reviews, 88: 71-98.

Lehmann B, Nagler T F, Holland H D, Wille M, Mao J, Pan J, Ma D, Dulski P. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater[J]. Geology, 35: 403-406.

Le Vaillant M, Barnes S J, Fiorentini M L, Miller J, McCuaig T C, Muccilli P. 2015. A hydrothermal Ni-As-PGE geochemical halo around the Miitel komatiite-hosted nickel sulfide deposit, Yilgarn Craton, Western Australia[J]. Economic Geology, 110(2): 505-530.

Le Vaillant M, Barnes S J, Fiorentini M L, Santaguida F, Tormanen T. 2016. Effects of hydrous alteration on the distribution of base metals and platinum group elements within the Kevitsa magmatic nickel sulphide deposit[J]. Ore Geology Reviews, 72: 128-148.

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

Li Y H. 2000. A Compendium of Geochemistry: From Solar Nebula to the Human Brain[M]. Princeton: Princeton University Press, 274-277.

Liu W H, Borg S J, Testemale D, Etschmann B, Hazemann J L, Brugger J. 2011. Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35-440℃ and 600 bar: an in-situ XAS study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(5): 1227-1248.

Liu W H, Migdisov A, Williams-Jones A. 2012. The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV-Visible spectroscopic experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 94: 276-290.

Liu X D, He M J, Lu X C, Wang R C. 2015. Structures and acidity constants of arsenite and thioarsenite species in hydrothermal solutions[J]. Chemical Geology, 411: 192-199.

López L, Echeveste H, Rios F J, Jovic S M, Schalamuk I B. 2022. Metallogenesis of Ni-Co-Fe-arsenide type mineralization in the Purísima-Rumicruz deposit, Jujuy, Argentina[J]. Journal of South American Earth Sciences, 117: 103869.

Mao J W, Lehmann B, Du A D, Zhang G D, Ma D S, Wang Y T, Zeng M G, Kerrich R. 2002. 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, 97(5): 1051-1061.

Markl G, Burisch M, Neumann U. 2016. Natural fracking and the genesis of five- element veins[J]. Mineralium Deposita, 51(6): 703-712.

Marshall D D, Diamond L W, Skippen G B. 1993. Silver transport and deposition at Cobalt, Ontario, Canada; fluid inclusion evidence[J]. Economic Geology, 88: 837-854.

Marshall D, Watkinson D. 2000. The Cobalt mining district: Silver sources, transport and deposition[J]. Exploration and Mining Geology, 9(2): 81-90.

Mudd G M, Jowitt S M. 2022. The new century for nickel resources, reserves, and mining: Reassessing the sustainability of the devil's metal[J]. Economic Geology, 117 (8): 1961-1983.

Naumov G B, Motorina Z M, Naumov V B. 1971. Conditions of formation of carbonates in veins of the lead-cobalt-nickel-silver-uranium type (translation from Geokhimiya, 8: 938-948) [R]. Geochemistry International, 8: 590-598.

Ondrus P, Veselovsky F, Gabasova A, Drabek M, Dobes P, Hlousek J, Sejkora J. 2003. Ore-forming processes and mineral parageneses of the Jáchymov ore district[J]. Journal of GEOsciences, 48(3-4): 157-192.

Paikaray S. 2012. Environmental hazards of arsenic associated with black shales: a review on geochemistry, enrichment and leaching mechanism[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 11: 289-303.

Petruk W. 1968. Mineralogy and origin of the Silverfields silver deposit in the Cobalt area, Ontario[J]. Economic Geology, 63(5): 512-531.

Pirajno F. 2009. Hydrothermal Processes and Mineral Systems[M]. Springer, Berlin, Germany.

Reed M H. 1997. Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition[M]. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits(3rd Edition), Wiley, 303-366.

Robinson B, Ohmoto H. 1973. Mineralogy, fluid inclusions, and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Territories, Canada[J]. Economic Geology, 68: 635-656.

Scharrer M, Kreissl S, Markl G. 2019.The mineralogical variability of hydrothermal native element-arsenide (five-element) associations and the role of physicochemical and kinetic factors concerning sulfur and arsenic[J]. Ore Geology Reviews, 113: 103025.

Smedley P L, Kinniburgh D G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Applied geochemistry, 17(5): 517-568.

Tepper J H, Groffman A R, Crossey L J, Asmerom Y. 2001. Influence of seasonal redox variations on mobility of trace metals in a shallow alluvial aquifer, Jemez Mountains, NM[A]. // AGU Fall Meeting Abstracts, H51C-0340.

Testemale D, Pokrovski G S, Hazemann J L. 2011. Speciation of As^{III} and As^{V} in hydrothermal fluids by in situ X-ray absorption spectroscopy[J]. European Journal of Mineralogy, 23(3): 379-390.

Tian Y, Etschmann B, Liu W H, Borg S, Mei Y, Testemale, O'Neill B, Rae N, Sherman D M, Ngothai Y, Johannessen B, Glover C, Brugger J. 2012. Speciation of nickel (II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study[J]. Chemical Geology, 334: 345-363.

Xu L G, Lehmann B, Mao J W. 2013. 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, 52: 66-84.

Zhang Z Y, Hou Z Q, Lv Q T, Zhang X W, Pan X F, Fan X K, Zhang Y Q, Wang C G, Lv Y J. 2023. Crustal architectural controls on critical metal ore systems in South China based on Hf isotopic mapping[J]. Geology, 51 (8): 738-742.