

文章编号:1000-4734(2003)04-0197-09

兰坪盆地白秧坪铜钴多金属矿床中 钴的成矿地球化学

李志明^{1,2,3}, 刘家军⁴, 胡瑞忠¹, 何明勤¹, 刘玉平¹, 李朝阳¹

(1. 中国科学院 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中石化 石油勘探开发研究院 无锡实施地质研究所, 江苏 无锡 214151;

3. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092; 4. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要:白秧坪铜钴多金属矿床产于下白垩统景星组陆相红色碎屑岩中, 呈似层状、脉状分布于断裂带内, 蚀变分带明显。研究表明: 在原生矿石中钴主要赋存于独立矿物-辉砷钴矿中, 同时钴可以类质同象赋存于砷黧铜矿及少量含钴黄铁矿中; 在氧化矿石中, 以钴华存在于矿石的表面。辉砷钴矿的成分和 Co/Ni 比值揭示钴的成矿作用与基性-超基性岩浆有关。矿床褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩矿石和正常岩石具有类似的稀土元素配分模式, 即富集轻稀土而重稀土相对亏损, 铈异常不明显而铈异常显著, 但稀土元素总量、分异程度存在明显的差异, 这可能与流体中带入稀土元素的方式、带入稀土的矿物类型和流体性质的差异等因素造成, 反映成矿物质来源存在差异。相对正常岩石的微量元素含量, 元素 Cu、Co、As、Sb、Bi、Ag 等在褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石中均相对富集, 但在褪色蚀变岩以亲石元素富集最明显, 而在碳酸盐化蚀变岩和矿石中以显著富集亲硫元素(成矿元素)为主特征, 表明在蚀变过程中, 赋矿围岩本身没有为成矿作用提供主成矿元素, 主成矿元素源自幔源的基性岩浆。由此认为钴的成矿作用可能主要与喜马拉雅期幔源的基性岩浆活动有关。

关键词:铜钴多金属矿床; 钴; 赋存状态; 稀土和微量元素; 基性岩浆; 白秧坪

中图分类号: P595; P618.7 **文献标识码:** A

作者简介:李志明, 男, 1968年生, 博士生, 现从事矿床地球化学等研究。

滇西兰坪中生代盆地是我国著名的三江构造带中的一个重要组成部分, 盆地内矿产资源异常丰富, 计有铅、锌、铜、银、汞、锑、砷、金以及石膏、石盐等, 尤以金顶超大型铅锌矿而驰名中外, 并构成了我国西南重要的铅锌多金属大型矿集区。近年来, 区内又陆续发现了一些新的前景可观的铜多金属矿床, 白秧坪铜钴多金属矿床就是其中之一, 具有大型矿床的前景^[1]。已有研究者^[1-5]对该矿床的地质特征、流体地球化学以及碳、氧、硫和铅同位素进行了或多或少的论述, 本文在前人工作的基础上, 结合矿石的肉眼、显微镜鉴定结果、电子探针定量分析结果以及矿石、蚀变岩和正常围岩样中稀土和微量元素的分析结果, 对矿床中钴的成矿地球化学进行初步分析。

1 区域成矿地质背景

滇西兰坪中生代盆地位于澜沧江断裂带和金沙江断裂带之间, 兰坪-思茅微板块之上, 东邻与扬子板块相接, 西侧与藏滇板块毗邻, 北为昌都盆地, 南为思茅盆地^[6]。兰坪盆地在古特提斯基础上先后沉积了海相、海陆交互相及陆相的碳酸盐岩、火山岩和碎屑岩建造。地层中有多个陆相含盐层位, 存在多个沉积间断; 以盆地边界澜沧江断裂和金沙江-哀牢山断裂及盆地中央穿壳断裂为主构成的盆地断裂系统深达上地幔、下地壳, 同时存在近东西向隐伏构造, 它们共同控制了盆地的动力过程, 使盆地在中-新生代经历了印支期前陆-裂谷、燕山期拗陷及喜马拉雅期走滑拉分的性质演化。受印度板块与欧亚板块碰撞制约, 板内构造体制下的深断裂和岩浆活动, 幔流上涌, 地层中不整合及壳幔相互作用等所体现的大陆地壳强烈活动是兰坪盆地的成矿基本地质背景, 推测兰坪盆地具有大规模有效沟通地幔的盆地动力学体制^[7]。

收稿日期: 2003-06-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(编号: G1999043208); 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室资助项目(049805)

2 矿床地质特征

白秧坪铜钴多金属矿床位于兰坪盆地北端,南距金顶超大型铅锌矿约 30 km。矿区出露地层为一套中、新生代陆相红色碎屑沉积岩系,其中第三系云龙组为泥岩、粉砂岩、砂岩夹泥砾岩;白垩系下统南新组为中厚层状细-中粒岩屑砂岩、粉砂岩夹泥岩;白垩系下统景星组分上、下二段,上段为泥岩、粉砂岩夹细砂岩,下段为石英砂岩、砂岩夹粉砂岩,为主要含矿层位;侏罗系中统花开佐组上段为粉砂岩、页岩夹泥灰岩,下段为砂岩和粉砂岩互层,为次要含矿层位^[1](图 1)。

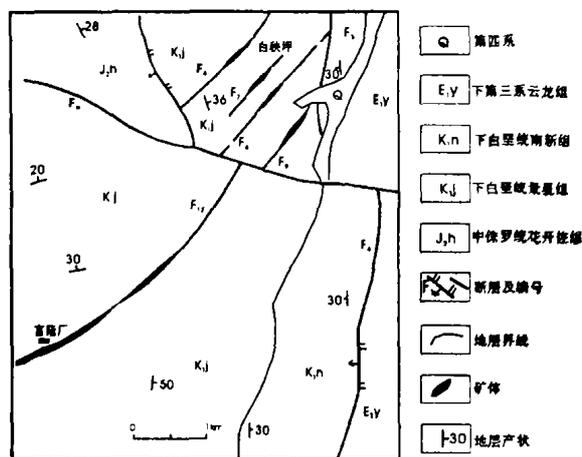


图 1 白秧坪铜钴多金属矿床地质简图
(据田洪亮 1997 资料修编)

Fig. 1. Geological sketch map of the Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit.

由于古新世以来的喜马拉雅运动影响,区内构造活动强烈,在矿区形成了近南北走向的逆冲推覆断裂和与其派生的北东-南西向压扭性断裂组成的断裂体系。其中南北向的主干断裂倾向西、倾角 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$,为导矿构造;北东-南西向断裂为一组压扭性断裂,以 300 ~ 500 m 间距平行排列,倾向北西,倾角 $70^{\circ} \sim 87^{\circ}$,这组断裂形成于喜马拉雅期,随着应力方向的改变,由早期的右行压扭性转变为左行张扭性,利于矿液充填^[1,2]。因而主要矿体均沿该组断裂产出,是重要的容矿构造,控制着铜钴多金属矿的分布。

矿体严格受断裂控制,呈似层状、大脉状产于断裂破碎带和裂隙中。矿体的产状随断层产状的变化而变化。矿区中部一条北西西-南东东向的断层将矿区分为南、北二个各具特色的矿段(图 1)。北部的白秧坪矿段产有四个矿体,分别沿

F_6 、 F_7 、 F_8 、 F_9 四条近平行的北东断裂分布,矿体长 510 ~ 840 m,厚 1.55 ~ 4.07 m。该矿段以铜、钴为主,银、铅、锌的含量较低(见表 1)。南部富隆厂段有二个主要矿体,产于北东向的 F_{12} 断层中,矿体长 280 ~ 1500 m,厚 0.56 ~ 6.75 m,以铜、银富集并伴有铅、锌,平均品位铜 2.38% ~ 9.49%,银 $308.9 \times 10^{-6} \sim 502 \times 10^{-6}$,铅品位 1% ~ 6.5%^[2]。

白秧坪矿段矿石矿物相对简单,主要为砷黝铜矿、黄铜矿、黄铁矿、辉砷钴矿、硫铜铋矿等;富隆厂矿段矿石矿物为砷黝铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、黄铁矿、辉银矿、辉铜矿等。脉石矿物有菱铁矿、铁白云石、方解石为主。

矿石结构主要有自形-半自形和它形粒状结构、镶边结构、交代和交代残余结构。矿石构造有脉状和网脉状构造、块状构造、角砾状构造、浸染状构造。

矿床围岩蚀变强烈。成矿前蚀变主要有硅化、黄铁矿化,因遭受蚀变的岩石颜色变浅,故称其为褪色蚀变岩。成矿期蚀变主要有碳酸盐化、重晶石化,以充填和交代为主。矿床蚀变分带明显,由矿体向外依次为碳酸盐化→重晶石化、黄铁矿化→黄铁矿化、硅化(褪色蚀变)。

3 钴的成矿地球化学

3.1 钴元素赋存状态

在白秧坪矿床的白秧坪矿段,钴元素异常富集一直未引起重视。从本文的分析结果(表 1)看,矿石样中钴元素的含量介于 $91.9 \times 10^{-6} \sim 11352 \times 10^{-6}$,平均含量为 3445×10^{-6} ,是钴元素最低工业品位 300×10^{-6} ^[8] 的十倍以上。因此,矿石可作为铜钴矿石来综合开发利用。

据肉眼和显微镜下鉴定结果以及矿石矿物的电子探针定量分析结果,矿石中钴元素主要以两种赋存状态存在:独立矿物和类质同象。

3.1.1 独立矿物

在原生矿石,钴的独立矿物-辉砷钴矿较发育,以半自形-它形晶集合体为主,与砷黝铜矿连生或产于透明矿物中,少数呈八面体自形晶(六边形断面)产出,单晶粒径一般为 5 ~ 10 μm ,常具环带结构(图 2)。含量一般 $< 0.5\%$,个别矿石样中可达 1.0% 左右。

表 1 白秧坪铜钴多金属矿床岩石、蚀变岩和矿石的稀土和微量元素含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. Contents of REE and trace elements in rocks, altered rocks and ores from the Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit

元素	wlp2-1	flc-140	chp1-1	hx-28-1	hx-28-2	hx-28-3	hx-28-4	hx-0	hx-23	hx-25	hx-27	byp101	byp105
Li	16.6	31.1	11.4	313	275	284	187	640	655	588	551	662	98.2
V	69.2	92.9	96.9	75.4	99.5	80.7	87.1	31	18	14.2	56	14.2	58
Cr	63.4	69.1	74.4	68.2	81.7	79	30.8	33.7	30.3	22.3	29.6	25.2	23.1
Co	11.3	7.92	15.1	16.3	29.6	21.5	32	1729	1594	5670	91.9	11352	234
Ni	29.8	22.9	39.3	25.2	35.4	33.5	26.9	242	686	3518	44	1733	95.9
Cu	57.1	10.2	34.6	22	68.5	28.2	113	10513	1832	5859	1940	87900	61600
Zn	56.9	97.9	75.3	75.2	68.3	67.3	47.8	1336	286	705	621		
Ca	13.1	23.7	17	18.9	21.4	20.5	7.24	4.73	5.91	4.83	5.24	3.77	3.49
As	21.7	36.7	27.3	37	82.9	33.3	133	7354	3571	14113	947	54539	32398
Rb	64.6	62.6	53.1	181	171	209	41.7	12.1	21.1	15	14.1	7.49	5.47
Sr	77.3	175	87.7	366	621	193	1427	359	309	274	287	194	774
Y	27.9	25.3	24.9	25.9	30.2	33	83.9	11.5	7.64	11.6	12.8	4.38	6.49
Zr	175	136	139	163	139	180	50.9	208	84.4	65	75.4	101	39.9
Mo	0.688	0.543	0.688	0.677	4.05	0.725	1.15	2.04	9.9	28.37	0.753	12.1	39.5
Ag				0.061	2.81	0.232	0.804	30	6.98	10.46	3.13	189	198
Cd	0.263	0.237	0.277	0.269	0.408	0.288	1.35	5.39	0.848	3.66	1.36	39.2	16.3
Sb	7.98	5.14	1.49	5.51	3.77	9.98	12.6	1322	183	432	192	5877	998
Cs	3.48	12.8	6.97	45.6	40.2	62.4	7.07	1.4	2.16	1.8	1.44	1.02	1.13
Ba	311	154	193	447	461	426	172	88.9	89.96	86	64.1	108	126
Hf	5.64	4.94	4.57	5.33	4.46	5.97	1.48	6.53	2.65	2.11	2.55	2.72	1.04
Ta	0.891	1.22	0.962	1.38	1.28	1.57	0.429	0.657	0.387	0.335	0.363	0.293	0.266
Tl	0.346	0.674	0.499	1.3	1.17	1.15	0.561	0.987	0.258	0.403	0.074	5.9	0.863
Pb	18.2	18.1	15.3	50.6	44.6	14.2	56.4	87.4	49.5	70	63.7		
Bi	0.644	0.291	0.316	0.258	0.474	0.745	1.21	268	55.2	121	23	1274	57
Th	9.97	15.7	11.4	17.2	16.9	19.6	10.3	10.6	6.05	5.04	5.8	4.57	3.86
U	2.51	2.62	2.17	3.62	6.67	4.45	12.4	3.39	1.93	30.4	1.68	1.66	1.63
La	24.2	33.6	27.3	40.1	45.9	45.9	72.6	27.4	20.6	17.1	14.6	13.8	9.78
Ce	49.8	63.1	48.2	81.8	94.7	94.7	129	56.8	42.9	36.1	29.4	26.9	19.5
Pr	5.6	7.96	6.58	8.61	10.1	10.1	17.7	6.17	4.71	3.75	3.95	3.08	2.31
Nd	22	30.6	26.1	32.4	38.3	38.3	76.9	22.8	17.5	15.3	12.5	11.4	9.17
Sm	4.73	5.66	5.34	5.86	7.67	7.67	19.9	4.48	3.36	3.42	2.5	2.47	2.26
Eu	1.02	1.01	1.03	0.947	1.38	1.38	3.97	0.648	0.636	0.749	0.526	0.446	0.489
Gd	4.9	4.8	4.77	4.23	6.32	6.32	18.5	2.99	2.57	2.74	2.61	1.88	2.64
Tb	0.81	0.74	0.74	0.705	0.98	0.98	2.81	0.356	0.302	0.421	0.417	0.188	0.325
Dy	4.61	4.7	4.51	4.4	6.02	6.02	15.3	1.94	1.37	2.21	2.5	1.06	1.49
Ho	0.91	0.98	0.94	0.924	1.12	1.12	2.74	0.408	0.254	0.361	0.447	0.199	0.28
Er	2.62	3.08	2.62	2.86	3.44	3.44	7.06	1.29	0.828	1.07	0.126	0.649	0.765
Tm	0.35	0.44	0.4	0.404	0.491	0.49	10.944	0.188	0.099	0.158	0.21	0.111	0.102
Yb	2.56	3.15	2.62	2.84	3.31	3.31	5.4	1.38	0.836	0.869	1.2	0.756	0.75
Lu	0.371	0.461	0.394	0.401	0.49	0.49	0.836	0.226	0.108	0.122	0.172	0.107	0.113
Σ REE	124.48	160.28	131.54	186.48	190.19	220.22	373.66	127.08	96.09	84.37	72.3	63.05	49.98
Σ LREE/ Σ HREE	6.27	7.73	6.74	10.1	8.63	8.93	5.97	13.47	14.06	9.61	7.2	11.74	6.72
(La/Yb) _n	6.37	7.19	7.02	9.52	9.04	9.35	9.06	13.39	16.61	13.26	8.21	12.29	8.79
(La/Sm) _n	3.22	3.73	3.22	4.3	3.22	3.76	2.28	3.84	3.86	3.14	3.67	3.51	2.72
(Gd/Yb) _n	1.54	1.23	1.46	1.2	1.57	1.54	2.76	1.75	2.48	2.54	1.76	2.01	2.84
Ce/Ce*	1.03	0.93	0.87	1.06	1.04	1.06	0.87	1.05	1.05	1.08	0.93	0.99	0.99
Eu/Eu*	0.65	0.59	0.62	0.58	0.55	0.61	0.63	0.54	0.66	0.75	0.63	0.63	0.61

注: wlp2-1、flc-140、chp1-1 为景星组未蚀变岩样, hx-28-1~3 为景星组褪色蚀变岩, hx-28-4 为碳酸岩化蚀变岩, 其它样品为矿石样; 空白者为未分析; 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法, 在中国科学院地球化学研究所资源环境测试分析中心完成, 利用国际标样 (GBG-1) 监控分析结果, 除铅外, 其它元素的分析精度均优于 10%, 分析者漆亮、冯家毅。

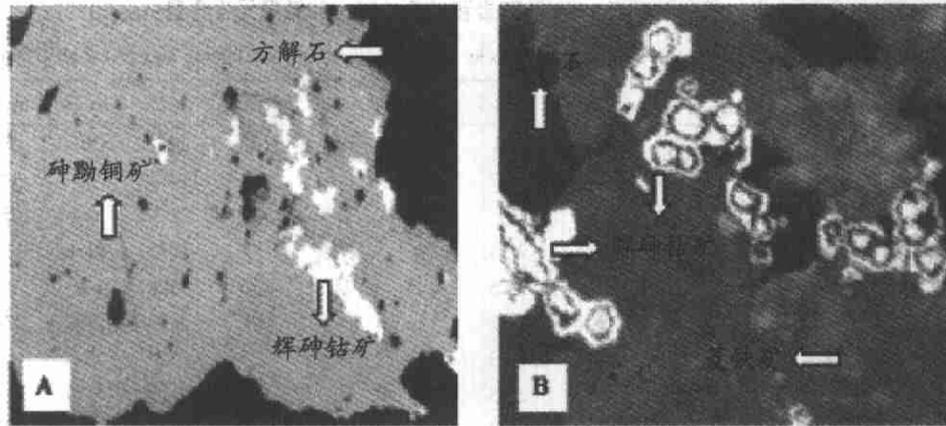


图2 辉砷钴矿 (A)呈半自形-它形晶集合体与砷黧铜矿连生(×400);
(B)呈自形-它形晶产于菱铁矿和方解石中,具环带结构(×400)

Fig.2. (A) Intergrowth of hypautomorphic-xenomorphic crystal aggregates of cobaltite and tennantite (×400);
(B) automorphic-xenomorphic crystal of cobaltite with zonal texture in siderite and calcite (×400).

由辉砷钴矿的电子探针定量分析结果(表2)可知,辉砷钴矿中钴的含量介于18.57%~23.98%,平均为20.36%;镍的含量介于7.20%~14.42%,平均为11.06%;铁的含量介于4.29%~9.62%,平均为6.81%;表明在辉砷钴矿中近一半的钴被镍和铁以类质同象方式替代;砷和硫的平均含量分别为32.74%和27.50%,同时含少量铜元素和微量的铅、铋等元素。与我国甘肃金川铜镍硫化物矿床中产出的辉砷钴矿的成份(化学分析结果:Co:21.55%;Ni:12.35%;Fe:3.95%;As:41.45%;S:19.00%)相比较,钴和镍的含量相近,铁和硫的含量较高,而砷的含量则较低。辉砷钴

矿 Co/Ni 比值介于 1.32~3.33,平均为 2.02,与金川铜镍硫化物矿床中产出的辉砷钴矿 Co/Ni 比值 1.74 相近。据研究资料^[9,10],在钴矿床中,一般分为 As-Co 组合与 As-Co-Ni 组合,前者 Co/Ni 比值高(辉砷钴矿 Co/Ni 比值大于 10);在矿质来源上,一般认为 As-Co 组合与中酸性岩浆有关,而 As-Co-Ni 组合与基性-超基性岩浆有关。由此可推断白秧坪铜钴多金属矿床中钴的成矿作用很可能与深部存在隐伏的基性-超基性岩有关,白秧坪矿区遥感卫星数字图象上显示的环形构造^[11]可能就是隐伏的基性-超基性岩体的反映。另外,在氧化矿石中,可见另一种钴的独立矿物-钴华,其为玫

表2 辉砷钴矿、砷黧铜矿和钴黄铁矿电子探针定量分析结果(w_B/%)

Table 2. The results of EPMA quantitative analysis for cobaltite, tennantite and cobalt-pyrite

矿物	As	Fe	Cu	Ag	Zn	Sb	Bi	S	Pb	Cd	Co	Ni
辉砷钴矿	29.71	6.60	1.08		0			30.39	0.09		18.98	14.42
辉砷钴矿	43.61	4.29	0.14				0.04	23.37	0.07	0.07	18.57	10.53
辉砷钴矿	33.87	6.71	0.82	0.12			0.04	23.48	0.03	0.03	19.81	12.08
辉砷钴矿	23.77	9.62	1.33	0.23		0.46	32.77	0.03	0.01	23.98	7.20	
砷黧铜矿	18.57	1.20	42.83	0.08	4.86	4.21	0.23	27.97	0.02	0.03	0.22	0
砷黧铜矿	11.76	1.09	40.58	0.28	5.02	6.10	10.15	25.56	0.04		0.09	
砷黧铜矿	12.89	1.19	44.39	0.52	4.70	4.33	1.78	27.69	0.11	0.01	0.09	0.02
砷黧铜矿	18.01	0.64	38.87	0.05	6.56	4.53	3.51	26.58			0.07	0.07
砷黧铜矿	14.15	0.51	40.15	0.06	6.01	6.19	7.03	25.96	0.01	0.03	0.40	0.15
砷黧铜矿	17.66	0.89	39.44		5.97	5.85	1.27	27.00	0.06	0.05	0.33	0.07
砷黧铜矿	20.36	1.27	44.04	0.04	4.44	1.94	0.86	28.31	0.02	0.06	0.21	0.01
砷黧铜矿	18.49	0.91	42.27	0.06	6.01	3.26	1	27.35	0.08	0.02	0.14	
砷黧铜矿	20.78	0.856	43.55	0.07	5.43	2.25	0.45	26.8		0.01	0.27	0.05
砷黧铜矿	20.06	0.947	41.73	0.04	5.80	1.91	1.12	27.47		0.03	0.25	0.05
含钴黄铁矿	0.19	46.15		0			0.21	53.78	0.1	0.02	0.34	0.13
含钴黄铁矿	0.54	43.11	0.08	0.01			0.01	48.77			0.46	0.02

注:南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室张文分析;空白者为未检出。

瑰红色呈被膜状分布氧化矿石的表面及裂隙内。

3.1.2 类质同象

利用电子探针对矿石矿物砷黝铜矿、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿的成份进行了定量分析, 结果发现在砷黝铜矿和个别黄铁矿中, 均含一定量的钴元素。其中砷黝铜矿中钴的含量介于 0.07% ~ 0.40%, 平均 0.21%; 个别黄铁矿中含钴较高, 两测试颗粒钴含量分别为 0.34% 和 0.46% (表 2)。这显然与 Co^{2+} 的离子半径与 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子的半径相近^[12], 使钴以类质同象进入砷黝铜矿和黄铁矿的晶体结构中分别置换 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 离子有关。含钴黄铁矿 Co/Ni 比值显著大于 1, 表明其为内生成因。因矿石中含钴黄铁矿的含量很低, 故砷黝铜矿应是钴元素以类质同象赋存的主要载体矿物。

综上, 钴在矿石中的赋存状态较简单, 在原生矿石中主要赋存于独立矿物-辉砷钴矿内, 另外可以类质同象赋存于砷黝铜矿及少量含钴黄铁矿中, 在氧化矿石中钴还可以独立矿物-钴华存在, 钴的成矿作用很可能与深部存在隐伏的基性-超基性岩有关。

3.2 稀土元素地球化学特征

白秧坪矿区褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩、矿石和正常围岩的稀土元素含量及特征参数如表 1 所示, 球粒陨石标准化 (据 Boynton, 1984 年推荐的球粒陨石平均值) 后的稀土元素配分模式见图 3。由表 1 和图 3 可知, 尽管褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩、矿石和正常围岩的稀土元素地球化学特征相似, 即曲线为右倾斜, 富集轻稀土而重稀土相对亏损, 铈异常不明显而铈具有明显的负异常, 但是稀土元素总量 ($\sum \text{REE}$)、轻重稀土元素含量比值 ($\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$)、轻重稀土的模式斜率 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 、轻稀土元素间的分馏程度 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 以及重稀土元素间的分馏程度 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 存在明显的差异。由矿石 \rightarrow 正常围岩 \rightarrow 褪色蚀变岩 \rightarrow 碳酸盐化蚀变岩, 其所含的稀土元素总量逐渐增高, 其中矿石中稀土元素总量介于 $49.98 \times 10^{-6} \sim 127.08 \times 10^{-6}$ (平均值为 82.15×10^{-6}), 正常围岩中稀土元素总量介于 $124.48 \times 10^{-6} \sim 160.28 \times 10^{-6}$ (平均值为 138.77×10^{-6}), 褪色蚀变岩中稀土元素总量介于 $186.48 \times 10^{-6} \sim 220.22 \times 10^{-6}$ (平均值为 198.96×10^{-6}), 碳酸盐化蚀变岩中稀

土元素总量高达 373.66×10^{-6} 。 $\sum \text{LREE}/\sum \text{HREE}$ 比值由碳酸盐化蚀变岩 \rightarrow 正常围岩 \rightarrow 褪色蚀变岩 \rightarrow 矿石逐渐增大, 分别为 5.97, 6.91, 9.22 和 10.47。 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比值以正常围岩最低, 为 6.86, 褪色蚀变岩和碳酸盐化蚀变岩该值居中且相近, 矿石样中该值最大, 平均为 12.09。 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比值以碳酸盐化蚀变岩相对较低, 为 2.28, 其它样中该比值相近, 平均值约为 3.50 左右。正常围岩和褪色蚀变岩的 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 比值相近, 平均值约为 1.42 左右, 而在碳酸盐化蚀变岩和矿石中, 该比值的均值分别为 2.76 和 2.23。这间接暗示不同成矿阶段成矿流体和成矿物质来源存在着一定的差异。

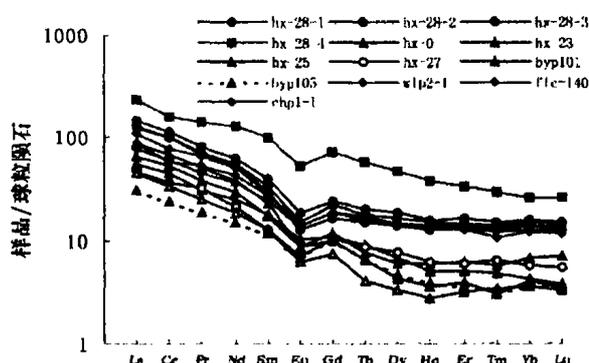


图 3 白秧坪铜钴多金属矿岩石、蚀变岩和矿石稀土元素配分模式 (样品类型同表 1)

Fig. 3. Chondrite-normalized REE patterns of rocks, altered rocks and ores from the Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit.

为进一步揭示这种差异, 我们采用正常围岩中各稀土元素的平均含量作为尺度, 对褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石中稀土元素的平均含量进行标准化。这样, 纵坐标值实际上代表了褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石样中稀土元素的相对富集或亏损程度, 该值大于 1 表示相对富集, 小于 1 则表示相对亏损, 结果如表 3 和图 4 所示。

很显然, 赋矿围岩岩石在遭受成矿前流体和成矿期流体作用之后, 相对正常岩石明显富集稀土元素。尽管一些实验^[13,14]已经证实, 在水-岩反应过程中, 赋存于矿物颗粒边界、显微裂隙及包裹体中的稀土元素易被流体从矿物或岩石中带出而进入溶液, 但在细碎屑岩中, 由于稀土元素主要以类质同象形式赋存于粘土矿物的晶格中以及重矿中^[15], 并且蚀变作用的水-岩反应是在一个相

表3 白秧坪铜钴多金属矿岩石、蚀变岩和矿石稀土元素平均含量及岩石标准化值

Table 3. The average contents of REE in rocks, altered rocks and ores from the Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit and the rock-normalized REE patterns of altered rocks and ores

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
R	28.4	53.7	6.71	26.2	5.24	1.02	4.82	0.763	4.61	0.941	2.77	0.397	2.78	0.409
A1	41.8	85.9	9.22	34.7	6.70	1.14	5.42	0.845	5.23	1.04	3.11	0.447	3.03	0.446
A2	72.6	129	17.7	76.9	19.9	3.97	18.5	2.81	15.3	2.74	7.06	0.944	5.40	0.836
O	17.2	35.3	4.00	14.8	3.08	0.582	2.57	0.335	1.76	0.325	0.788	0.145	0.965	0.141
A1/R	1.47	1.6	1.37	1.32	1.28	1.12	1.12	1.11	1.13	1.10	1.12	1.13	1.09	1.09
A2/R	2.56	2.4	2.64	2.94	3.80	3.89	3.84	3.68	3.32	2.91	2.55	2.38	1.94	2.04
O/R	0.61	0.62	0.6	0.56	0.59	0.57	0.53	0.44	0.38	0.34	0.28	0.37	0.35	0.34

注: R 岩石, A1 褪色蚀变岩, A2 碳酸盐化蚀变岩, O 矿石。

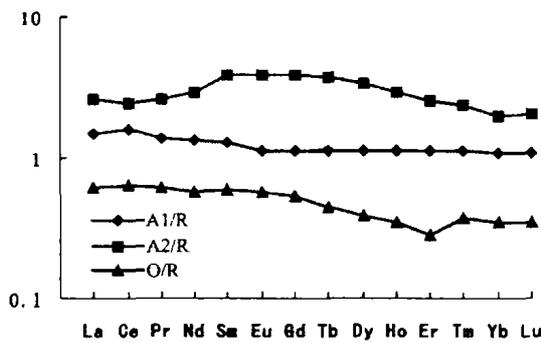


图4 白秧坪铜钴多金属矿蚀变岩和矿石稀土元素岩石标准化后的配分模式

Fig. 4. Rock-normalized REE patterns of altered rocks and ores from the Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit.

对很小的范围内进行的,加上水/岩比值很小,流体从围岩带出的稀土元素就不会发生明显的迁移,实际上仍会沉淀于围岩之中。这样,可近似地视蚀变过程中稀土元素的迁出量为零。因此,褪色蚀变岩和碳酸岩化蚀变岩中稀土元素的相对富集程度、分异程度以及 Ce 和 Eu 异常的特征主要与从成矿前流体和成矿期流体带入的稀土元素含量情况有关。蚀变过程中从流体中带入稀土元素的方式可通过两种途径来实现。第一,岩石中矿物颗粒,尤其是粘土矿物的吸附作用。但因离子的吸附强度与离子的电荷数、半径大小有关,离子半径越小,电价越高,颗粒与离子之间的吸附作用越强^[16],而由 La 至 Lu,其离子半径减小,故被矿物颗粒吸附的能力增强,实验结果^[17]也证实,在弱酸-弱碱性溶液中,其内的重稀土元素比轻稀土元素更易被蒙脱石和高岭石吸附。第二,沉淀作用。由于流体物化条件的变化,使某些矿物从流体中沉淀下来并填充至岩石中。稀土元素可以独立矿物形式存在,也可以类质同象或机械混入物赋存于沉淀矿物中以及赋存于沉淀矿物的包裹体中。

故由沉淀作用从流体中带入的稀土元素的特征可因稀土元素赋存方式的不同而不同。褪色蚀变岩与正常岩石稀土元素含量比值(A1/R)介于1.09~1.60之间,其中轻稀土元素该比值相对大些,除 Ce 稍大外,由 La 至 Eu,该值逐渐减小,而重稀土元素该比值近于相等约 1.10;稀土元素配分模式呈一略右倾的曲线,且具微弱的 Ce 正异常和 Eu 负异常,反映带入的稀土的 Ce 异常比正常岩石的值稍高,而 Eu 异常则相对稍降低(图4)。这表明褪色蚀变过程中从成矿前流体带入的稀土元素相对富集轻稀土,而重稀土含量均一,故带入的方式不可能是吸附作用,而应是沉淀作用,并且当时流体可能呈弱酸性具弱氧化环境。碳酸盐化蚀变岩与正常岩石稀土元素含量比值(A2/R)介于1.94~3.89,以中稀土元素的比值最高;稀土元素配分模式为中稀土富集型曲线,Ce 呈微弱的负异常,而 Eu 则无异常。很显然,碳酸盐化过程中从成矿流体带入稀土元素的方式可能是吸附和沉淀作用共同起作用的结果。研究结果^[1]和碳酸盐化本身表明成矿流体具中-弱碱性、弱还原性质,这样吸附作用使带入稀土元素富集重稀土元素,而沉淀作用又使带入稀土元素富集轻稀土元素。同时沉淀的方解石等碳酸盐中的流体包裹体可能又以富集中稀土元素为特征,因为成矿流体以盆地热卤水为主^[1],而盆地内的热泉水以富集中稀土元素为特征^[18]。另外,钙矿物中钙的离子半径与稀土元素系列的中部离子半径相当,致使其主要富集 REE 系列中部元素^[19]。所以碳酸盐化蚀变岩中相对显著富集稀土元素,并以中稀土元素富集程度最高,可能与上述多种因素共同制约有关。矿石与正常岩石稀土元素含量比值(O/R)介于0.28~0.62,表明围岩在遭受矿化作用过程后,稀土元素相对亏损,并且重稀土元素的相对亏损量

大于轻稀土元素的亏损量,以 Er 亏损最大,稀土模式曲线总体上呈一右倾曲线,无 Ce、Eu 异常。这显然暗示从成矿流体中沉淀的砷黝铜矿等硫化物矿物中稀土元素含量很低,并且轻重稀土元素的分异程度显著高于正常围岩,但 Ce、Eu 异常值与正常岩石的结果相当。

可见,白秧坪矿床褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石的稀土元素配分模式与赋矿围岩正常岩石的稀土元素配分模式相似,但稀土元素含量、分异程度等存在明显差异,这与褪色蚀变、碳酸岩化蚀变和成矿作用过程中,从成矿前流体和成矿期

流体携带稀土元素至围岩的方式、携带稀土元素的矿物类型以及流体性质等有关,也说明成矿物质存在不同的来源。

3.3 微量元素地球化学特征

白秧坪矿床正常围岩岩石、褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石中微量元素的含量特征见表 1。褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石与正常围岩岩石微量元素含量比值(本文把该值大于 1 时称为富集系数,小于 1 时称为亏损系数)特征如图 5 所示。

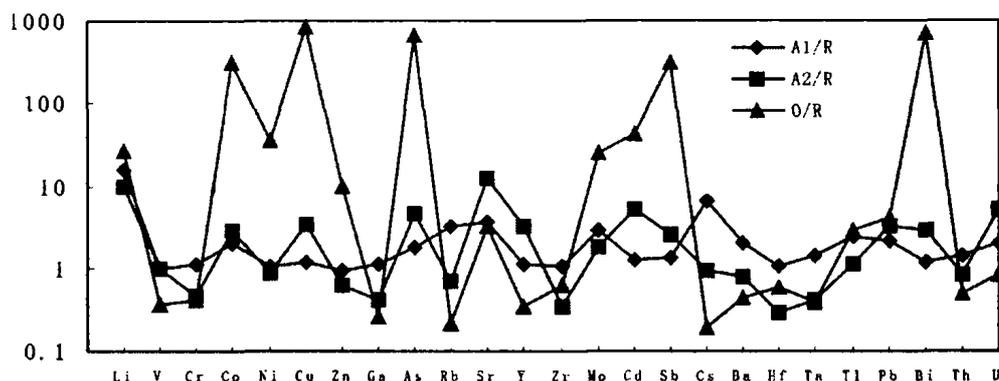


图 5 白秧坪铜钴多金属矿蚀变岩和矿石微量元素岩石标准化模式图(图例同表 3)

Fig. 5. The rock-normalized trace element patterns of altered rocks and ores from the Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit.

在褪色蚀变岩中,除 V、Zn、Ni、Zr、Hf 的含量与正常围岩岩石中的含量相近外,其它微量元素均不同程度地相对富集,其中以 Li 元素的富集程度最高,平均含量达 291×10^{-6} ,富集系数为 15.1;富集系数介于 2~10 之间的元素有 Cs、Sr、Rb、Mo 和 Ba;此外,元素 Co 和 As 的富集系数也较大,分别为 1.97 和 1.79。很明显,围岩经成矿前流体的作用,以大离子亲石元素相对富集程度最大,暗示成矿前流体可能是一种富含大离子亲石元素和含一定量 Co、Mo、As 等元素的热流体,其可能是盆地卤水与深部酸性岩浆岩水-岩作用的产物或是盆地卤水与酸性岩浆期后的热液混合作用的产物。

在碳酸盐化变岩中,元素 V 的含量与正常围岩岩石中的含量相近;元素 Cr、Ni、Zn、Ga、Rb、Zr、Cs、Ba、Hf、Ta 和 Th 则相对亏损,亏损系数介于 0.34~0.91;而元素 Sr、Li、Cu、Co、As、Y、Mo、Cd、Sb、Tl、Bi、Pb 和 U 的含量明显高于正常围岩岩石中的含量,除 Th 和 Mo 的富集系数小于 2 外,其它

元素的富集系数均大于 2,并以 Sr、Li、Cd 和 U 的相对富集程度较大,富集系数分别为 12.59、9.49、5.21 和 5.10。在矿石中,平均含量高于最低工业品位的元素为 Co 和 Cu。相对正常岩石中元素的含量,异常富集(富集系数大于 100)的元素有 Co、Cu、As、Sb、Bi 和 (Ag);元素 Cd、Ni、Li、Mo 的富集程度较高,富集系数分别为 42.97, 34.30, 27.02 和 24.13;元素 Zn、Pb 和 Sr 的富集系数均小于 10。

在矿石中相对亏损的元素有 V、Cr、Ga、Rb、Y、Zr、Cs、Ba、Hf、Ta 和 Th;而 U 除在二个样中富集外,其它样中则相对亏损,表明其在矿石中的含量不均匀。很明显,围岩经过成矿期流体的蚀变作用和成矿作用,则主要富集亲硫元素,而大离子亲石元素发生明显亏损。同位素资料表明成矿流体以大气降水为主^[16],但约有 20%是地幔源水^[3]。所以成矿流体中亲硫组分可能主要源自地幔起源的基性岩浆分异的流体,在褪色蚀变和碳酸盐化蚀变过程中,赋矿围岩(地层)本身没有提供主成矿元素。

4 认识与讨论

(1) 在白秧坪铜多矿床的白秧坪矿段, 钴元素异常富集, 矿石样中钴平均含量高于最低工业品位十倍以上。矿石中钴以独立矿物和类质同象两种赋存状态存在, 在原生矿石中钴主要赋存于独立矿物-辉砷钴矿内, 同时可以类质同象赋存于砷黝铜矿及少量钴黄铁矿; 在氧化矿石中钴还可以独立矿物-钴华存在。辉砷钴矿的成分和 Co/Ni 比值表明钴的成矿作用与基性-超基性岩浆有关。

(2) 白秧坪矿床褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩、矿石和正常岩石的稀土元素配分模式相似, 即曲线呈右倾斜, 轻稀土富集而重稀土相对亏损, 铈异常不明显而铈负异常显著, 但稀土元素含量、分异程度等存在明显的差异。如相对正常岩石的稀土元素含量而言, 褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩中稀土元素相对富集, 而在矿石中则相对亏损。这与蚀变和成矿作用过程中, 从成矿前流体和成矿期流体携带稀土元素至围岩的方式、携带稀土元素的矿物类型以及流体性质等有关, 也说明不同成矿阶段成矿物源存在差异。

(3) 相对正常岩石微量元素含量而言, 微量元

素 Li、Co、Cu、As、Sr、Mo、Cd、Sb、Tl、Bi 和 Ag 在褪色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石中均相对富集, 其中 Co、Cu、As、Cd、Sb、Pb、Bi 和 Ag 由褪色蚀变岩→碳酸盐化蚀变岩→矿石, 它们的富集程度逐渐增大。在褪色蚀变岩中以大离子亲石元素富集程度最高, 而在碳酸盐化蚀变岩和矿石中大离子亲石元素一般相对亏损, 以富集亲硫元素为特征。反映赋矿围岩(地层)本身没有提供出主成矿元素, 同时表明成矿前流体和成矿期的微量组分明显不同, 其中成矿前可能是盆地卤水与深部酸性岩浆岩水-岩作用的产物或是盆地卤水与酸性岩浆期后的热液混合作用的产物, 呈弱酸性、弱氧化流体性质; 而成矿期流体可能是盆地卤水与幔源基性岩浆分异流体的混合流体, 呈中-弱碱性、弱还原流体性质, 主成矿元素主要源自基性岩浆。

综合上述分析可认为钴的成矿作用可能主要与喜马拉雅期幔源基性岩浆的活动有关。

致谢: 在野外工作过程中, 云南地质矿产局第三地质大队的杨爱平高级工程师等给予了热情的帮助; 在室内岩矿鉴定过程中战志新研究员给予了热情的指导; 与杨耀民博士进行了有益的探讨, 在此向他们深表谢意。

参 考 文 献:

- [1] 龚文君, 谭凯旋, 李小明, 等. 兰坪白秧坪铜银多金属矿床流体地球化学特征及成矿机制探讨[J]. 大地构造与成矿学, 2000, 24(2): 175~181.
- [2] 田洪亮. 兰坪白秧坪铜银多金属矿床地质特征[J]. 云南地质, 1997, 16(1): 105~108.
- [3] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 云南兰坪盆地成矿流体性质: 氧、碳同位素制约[J]. 矿床地质, 2002, 21(增刊): 1064~1067.
- [4] 陈开旭, 何龙清, 杨振强, 等. 云南兰坪三山-白秧坪铜银多金属成矿富集区的碳氧同位素地球化学[J]. 华南地质与矿产, 2000, (4): 1~8.
- [5] 魏君奇. 云南河西铜多金属矿 S、Pb 同位素地球化学[J]. 华南地质与矿产, 2001, (3): 36~39.
- [6] 余 谦, 牟传龙, 王 剑. 云南兰坪盆地三叠纪沉积相与古地理演化[J]. 沉积与特提斯地质, 2000, 20(2): 33~42.
- [7] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 滇西兰坪盆地构造体制和成矿背景分析[J]. 矿床地质, 2002, 21(1): 36~44.
- [8] 赵利青. 元素的类质同象置换简表[J]. 黄金地质, 1996, 2(4): 39~42.
- [9] 薛步高. 东川式铜矿伴生组分地质特征[J]. 地质与勘探, 1995, 31(3): 31~37.
- [10] 薛步高. 论易门铜矿区叠加钴矿化地质特征[J]. 矿产与地质, 1996, 10(6): 388~394.
- [11] 葛良胜, 杨嘉禾, 郭晓东, 等. 滇西北地区(近)东西向隐伏构造带的存在和证据[J]. 云南地质, 1999, 18(2): 155~167.
- [12] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999, 47~51.
- [13] Bach W, Irber W. Rare earth element mobility in the Oceanic lower sheeted dyke complex: evidence from geochemical data and leaching experiment [J]. *Chemical Geology*, 1998, 151: 309~326.
- [14] Bau M, Usui A, Pracejus B, et al. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural water, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan [J]. *Chemical Geology*, 1998, 151: 293~307.
- [15] 赵一阳, 鄯明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [16] Bau M. Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 1991, 93: 219~230.

- [17] Coppin F, Berger G, Bauer A, et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182: 57 ~ 68.
- [18] Ji Hongbing, Li Chaoyang. Geochemistry of the Jinman vein-type copper deposit, Western Yunnan province, China-I. Element geochemical characteristics [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1996, 15(2): 172 ~ 181.
- [19] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 194 ~ 215.

COBALT ORE-FORMING GEOCHEMISTRY OF THE BAIYANGPING COPPER-COBALT POLYMETALLIC DEPOSIT IN LANPING BASIN, YUNNAN

LI Zhi-ming^{1,2,3}, LIU Jia-jun⁴, HU Rui-zhong¹, HE Ming-qin¹, LIU Yu-ping¹, LI Chao-yang¹

(1. *Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Wuxi Research Institute of Experimental Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;*

3. *School of Marine and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China;*

4. *China University of Geosciences, Beijing 100083, China)*

Abstract: The Baiyangping copper-cobalt polymetallic deposit, which occurs as bedded and veined orebodies in fractures with distinct alteration zoning, is located in the continental red clastic rocks of the Lower Cretaceous Jingxing Formation. The study of occurrence of cobalt shows that it exists mainly in its independent mineral-cobaltite and in tennantites and few cobalt-pyrites isomorphically in primary ores, and also in erythrite on the surface of oxidation ore. The composition of and ratio of Co/Ni in cobaltite suggest cobalt ore-formation is related to basic-ultrabasic magma. Although the chondrite-normalized REE patterns of normal rocks, altered rocks, and ores are similar, they are characterized by LREE enrichment, HREE depletion, insignificant Ce-anomalies and significant negative Eu-anomalies. Distinct differences are noticed in the contents and the degree of differentiation of REE, which, we consider, may be ascribed to differences in way and mineral type carrying REE into normal rocks from fluids, and to the different properties between pre-ore-forming fluid and ore-forming fluid, reflecting the difference of ore source at different ore-forming stages. The elements Cu, Co, As, Sb, Bi and Ag are relatively enriched in discolouration altered rocks, carbonatization altered rocks and ores, as compared with the contents of trace elements in normal rocks. The lithophile elements are most enriched in discolouration altered rocks, whereas the sulphophile elements (ore-forming elements) are significantly enriched in carbonatization altered rocks and ores, suggesting wall-rock hosted ores did not provide main ore-forming elements for mineralization, and the main ore-forming elements are derived from mantle-source basic magma. Generally, cobalt metallogenesis may be related to the activity of basic magma derived from the mantle at the Himalayan stage.

Key words: copper-cobalt polymetallic deposit; cobalt elementce; occurrence; REE and trace element; basic magma; Baiyangping