

湖南井冲钴铜多金属矿床绿泥石、黄铁矿和黄铜矿的矿物学特征及其成矿指示意义

刘萌¹, 王智琳^{2*}, 许德如^{3,1}, 伍杨²,
董国军⁴, 宁钧陶⁴, 邓腾³, 崔宇⁵

(1.中国科学院 广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2.中南大学 地球科学与信息物理学院, 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学), 湖南 长沙 410083; 3.东华理工大学 省部共建核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 4.湖南省地质矿产勘查开发局 402 队, 湖南 长沙 410004; 5.湖南省地质测试研究院, 湖南 长沙 410007)

摘要: 位于江南造山带中段的湘东北地区是湖南省重要的金多金属成矿区, 近年来在该区长平(长沙-平江)断裂带中段东侧新发现了一些钴铜多金属矿床, 这类矿床在成矿地质特征上明显有别于江南造山带中典型的铜多金属矿床。它们均赋存于燕山期连云山岩体外接触带的热液蚀变构造角砾岩带内, 明显受构造和岩浆岩控制, 围岩蚀变以硅化和绿泥石化为主。然而, 目前薄弱的研究程度使得对该类型矿床的成因认识不清。本文以井冲钴铜多金属矿床为研究对象, 运用 EPMA 和 LA-ICP-MS 方法分别开展了绿泥石的化学组成分析和金属硫化物的微量元素分析。LA-ICP-MS 分析结果表明各世代硫化物微量元素组成具有一定差异, 从早阶段到晚阶段, 黄铁矿中的 Co、Mo、Bi 含量及 Co/Ni 值逐渐降低, Ni、As、Se 含量升高; 黄铜矿中的 Co、Ni、Se 含量降低, Zn、Ag、Sn、Pb、Bi 含量升高。大部分黄铁矿中 Co/Ni 值大于 1, 具岩浆热液成因黄铁矿的特征。元素 Co 主要以晶格替代 Fe 的方式赋存于黄铁矿中, 次以 Co 的独立矿物形式存在。黄铁矿与黄铜矿中 Pb、Ag 与 Bi 均表现出正相关性, 暗示这些元素主要以 Bi 的硫化物或硫盐矿物包裹体形式存在。根据绿泥石经验温度计, 估算出成矿温度从早阶段(253~300 °C)到中阶段(223~266 °C)逐渐降低。结合成矿地质特征, 认为井冲钴铜多金属矿床为与岩浆热液有关的中温热液充填交代成因, 但成矿元素可能主要来自于基底连云山岩群。

关键词: 硫化物; 微量元素; 绿泥石; 湘东北井冲钴铜多金属矿床; 江南造山带

中图分类号: P617.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1552(2018)05-0862-018

0 引言

湖南省东北部(简称湘东北地区)是华南江南造山带 Au-Sb-W-Cu 多金属成矿带的重要组成部分(毛景文等, 1997), 发现有大洞、万古、黄金洞、雁林寺

和官庄等金矿床, 以及七宝山 Cu-Pb-Zn-Au 多金属矿床。以往对这些金多金属矿床的成矿地质特征、构造背景、成矿时代、控矿因素、成矿作用过程及矿床成因等方面已进行了大量的研究, 并取得一系列进展(刘亮明等, 1997; 符巩固等, 2002; Mao et al.,

收稿日期: 2016-11-07; 改回日期: 2017-10-13

项目资助: 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600401)、国家自然科学基金项目(41672077, 41302049)、湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ3143)和中国地质调查局地质调查工作项目(12120113067100)联合资助。

第一作者简介: 刘萌(1989-), 女, 硕士研究生, 矿床学专业。Email: meng129@163.com

通信作者: 王智琳(1984-), 女, 博士, 主要从事成因矿物学与矿床地球化学研究。Email: wangzhilin1025@163.com

2002; 肖拥军和陈广浩, 2007; 董国军等, 2008; 贺转利, 2009; 韩凤彬等, 2010; 安江华等, 2011)。近年来, 在湘东北地区长平(长沙-平江)断裂中段东侧的井冲-北山一带新发现了一批钴铜多金属矿床, 代表性矿床有井冲钴铜多金属矿床和横洞钴矿床, 这些矿床的发现结束了湖南省内无原生钴矿的历史。空间上, 这些(铜)钴矿床与燕山期连云山岩体表现出密切关系, 矿体均产在岩体外接触带的蚀变构造岩带内, 成矿特征明显不同于江南造山带中已知的铜多金属矿床。目前对这类矿床缺乏深入的研究, 仅有个别国内学者对其地质特征和成矿地质条件进行了简短报道(宁钧陶, 2002; 易祖水等, 2010), 对成矿条件及矿床成因研究非常薄弱, 从而严重制约了这类型矿床在湘东北地区的进一步找矿勘查。

黄铁矿是许多成矿系统中重要的硫化物组成, 其化学成分常被用来示踪矿床成因、形成环境和条件(Cook et al., 2009; Large et al., 2009, 2014; Reich et al., 2013)。绿泥石是成岩作用、中-低温变质作用、热液蚀变作用过程中的常见矿物, 由于其结构的可变性, 成分的非计量性, 绿泥石及其共生矿物组合常被用来约束其形成的物理化学条件, 从而指示成

岩成矿环境(Bourdelle et al., 2013)。本文以井冲钴铜多金属矿床为研究对象, 从成因矿物学角度出发, 运用 LA-ICP-MS 对主要矿石矿物黄铁矿和黄铜矿的微量元素组成进行分析, 采用 EPMA 对与矿化关系密切的绿泥石的化学组成进行研究, 以示踪成矿元素的赋存状态、成矿条件, 探讨矿床的成因, 为湘东北地区开展铜、钴矿产的找矿勘查提供理论指导。

1 地质概况

江南造山带长约 1500 km、宽约 200 km, 呈 NEE 向位于华南扬子板块东南缘, 是扬子板块和华夏板块于元古宙碰撞拼合的产物(Wang et al., 2004)。江南造山带中段的湘东北地区(图 1)经历了加里东运动、海西-印支运动和燕山运动等多期构造事件影响, 形成了以 EW 向构造为基础、NNE-NE 向构造为主、NW 向构造为次的区域构造格架。整体构造格局表现为两隆三盆, 即横跨汨罗断陷盆地、幕阜山-望湘断隆带、长沙-平江断陷盆地、浏阳-衡东断隆带及醴陵-攸县断陷盆地等五个 IV 级构造单元(图 1)。

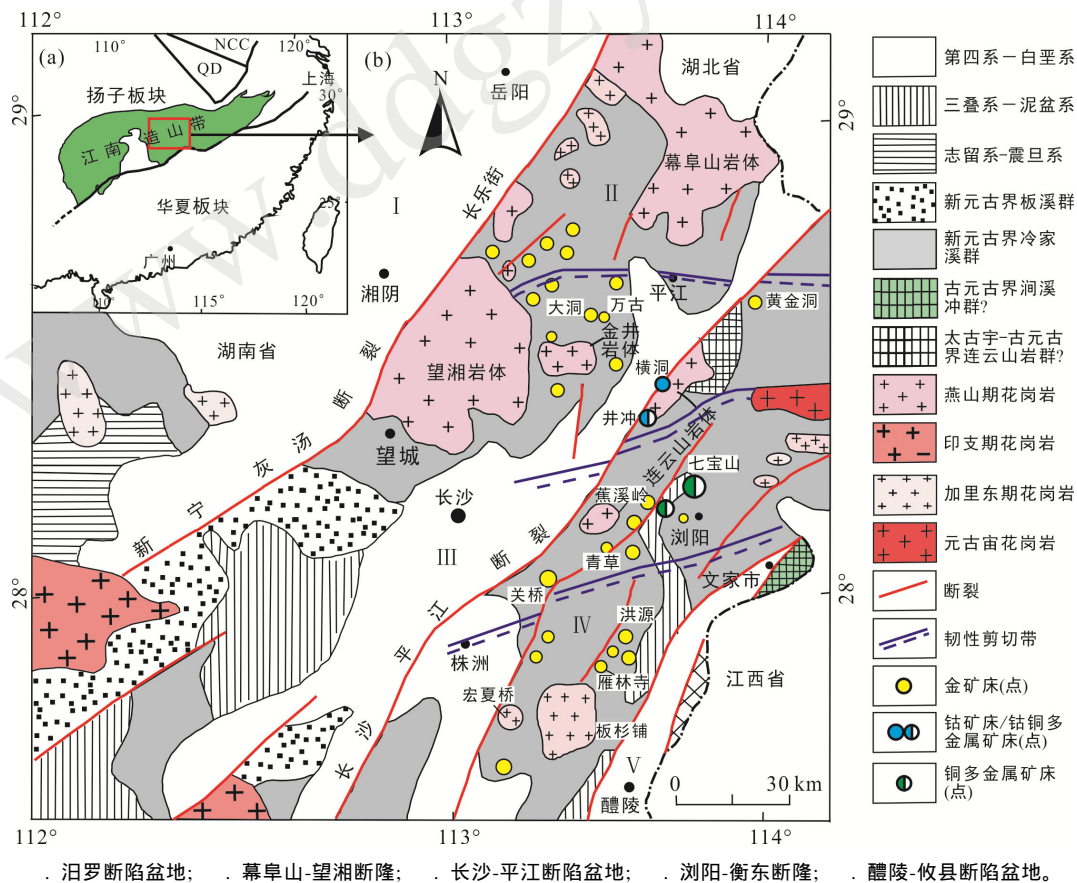


图 1 湘东北地区区域地质与矿产分布简图(修改自许德如等, 2009)

Fig.1 Regional geological map showing distribution of the major mineral resources in the northeast Hunan province

除奥陶系和志留系外，区内新元古界至第四系均有出露，其中以新元古界分布最为广泛。此外，还有少量的太古宙-古元古代结晶基底出露，包括太古宇-古元古界连云山岩群和古元古界涧溪冲群(贾宝华和彭和求, 2005)。连云山岩群分布在幕阜山-连云山一带，是一套斜长片(麻)岩-斜长角闪岩-浅粒岩岩石组合；涧溪冲群出露于文家市清江水库至仑溪一带，主要由黝帘石-阳起石岩、黝帘透闪石岩、黑云母角闪岩、阳起透闪石片岩、阳起绿帘石片岩、斜长角闪岩夹云母片岩、长英质片岩、千枚岩组成。区内岩浆活动强烈，尤以晋宁期、加里东期、印支期和燕山期岩浆活动为特征，其中燕山期花岗岩分布最为广泛，代表性岩体包括幕阜山岩体、望湘岩体、金井岩体、连云山岩体、蕉溪岭岩体等。这些岩体主要由燕山早期(ca. 160~140 Ma)同碰撞型的高钾钙碱性强过铝质花岗岩和燕山晚期(ca. 137~128 Ma)后造山碱性花岗岩组成(贺转利等, 2004; Wang et al., 2014)。此外，燕山晚期以辉绿岩和煌斑岩为代表的基性岩脉(ca. 136~86 Ma)在区域内呈岩带或岩群出露(贾大成等, 2002)。响应于上述构造-岩浆事件，一些重要的 Au、Cu、Co、Pb、Zn 多金属矿床应运而生，且出现以连云山岩体为中心的金属元素分带现象，即从岩体向外依次出现 W-Sn-Nb-Ta-Be→Cu、Pb-Zn→Au 矿化带(许德如等, 2009)。

井冲钴铜多金属矿床位于浏阳市社港镇，构造上属于长平断裂带的中段(图 1)、连云山复式背斜西侧。矿区内构造以大致平行展布的 NNE 向断裂为主(图 2)，其中 F₂ 为长平断裂带的主干断裂，与成矿关

系最为密切。矿区地层出露简单，主要为新元古界、泥盆系、白垩系和第四系。地层总体呈 NE 向展布，因此整体上呈一不完整的单斜构造。新元古界冷家溪群(ca. 860~820 Ma, SHRIMP 和 LA-ICP-MS U-Pb 法; Wang et al., 2007; Wang et al., 2010; 高林志等, 2011; 孟庆秀等, 2013)分布于矿区东部，是一套浅变质的火山碎屑沉积建造(Xu et al., 2007)，由暗灰色、灰黑色、浅灰绿色板岩、砂质板岩、千枚状板岩，粉砂岩或细砂岩夹变质火山岩组成。泥盆系在矿区分布较广泛，出露有跳马涧组(D_{2t})、棋梓桥组(D_{2q})和余田桥组(D_{3s})，主要由砂质页岩、砾岩、板岩，夹灰岩、泥灰岩和砂岩透镜体组成。受构造-岩浆作用影响，由于两侧岩性的差异，F₂ 断裂带上盘棋梓桥组发育挤压破碎带，下盘跳马涧组发育热液蚀变构造角砾岩带，其中热液蚀变构造角砾岩带是钴铜多金属矿体的赋存层位。白垩系分布于矿区西部，为一套紫红色厚层砂岩、砂砾岩及砾岩。矿区东南侧出露有连云山岩体(ca. 155~142 Ma; Li et al., 2016; Deng et al., 2017)，岩体侵入于冷家溪群中，两者接触部位发生强烈混合岩化，形成宽 16~240 m 的混合岩带。连云山岩体主要为二云母二长花岗岩、(似斑状)黑云母花岗岩和浅色花岗岩等。此外，矿区还可见花岗斑岩呈脉状产出。

矿区内共圈出铜矿体 6 个、钴矿体 5 个、铅锌矿化体 4 个。矿体整体走向 NE，倾向 NW，倾角 36°~47°，呈似层状或透镜状产出，受构造、岩性控制明显。其中铜、钴矿体产于热液蚀变构造角砾岩带的中下部，铅锌矿体分布于上部(图 3)。热液蚀变构造

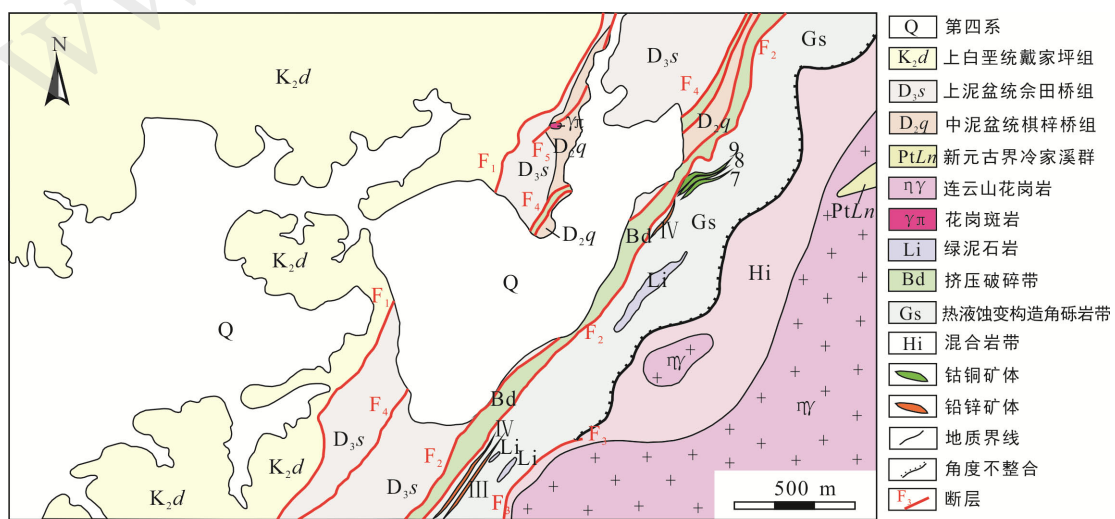


图 2 井冲钴铜多金属矿区地质简图(修改自宁钧陶, 2002)

Fig.2 Geological map of the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit in the northeastern Hunan province

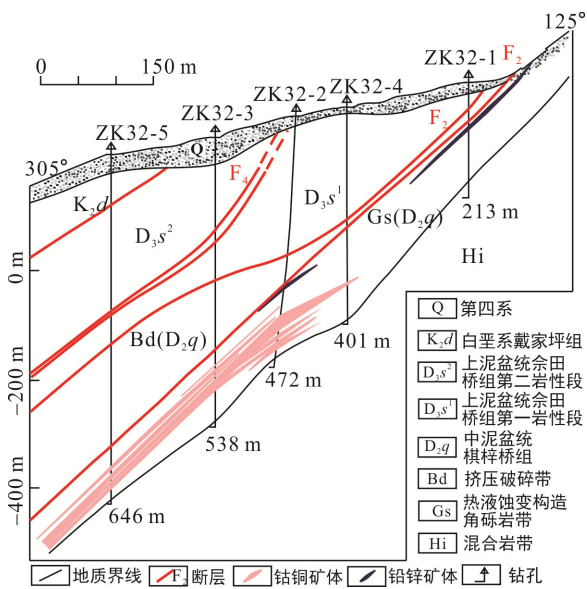


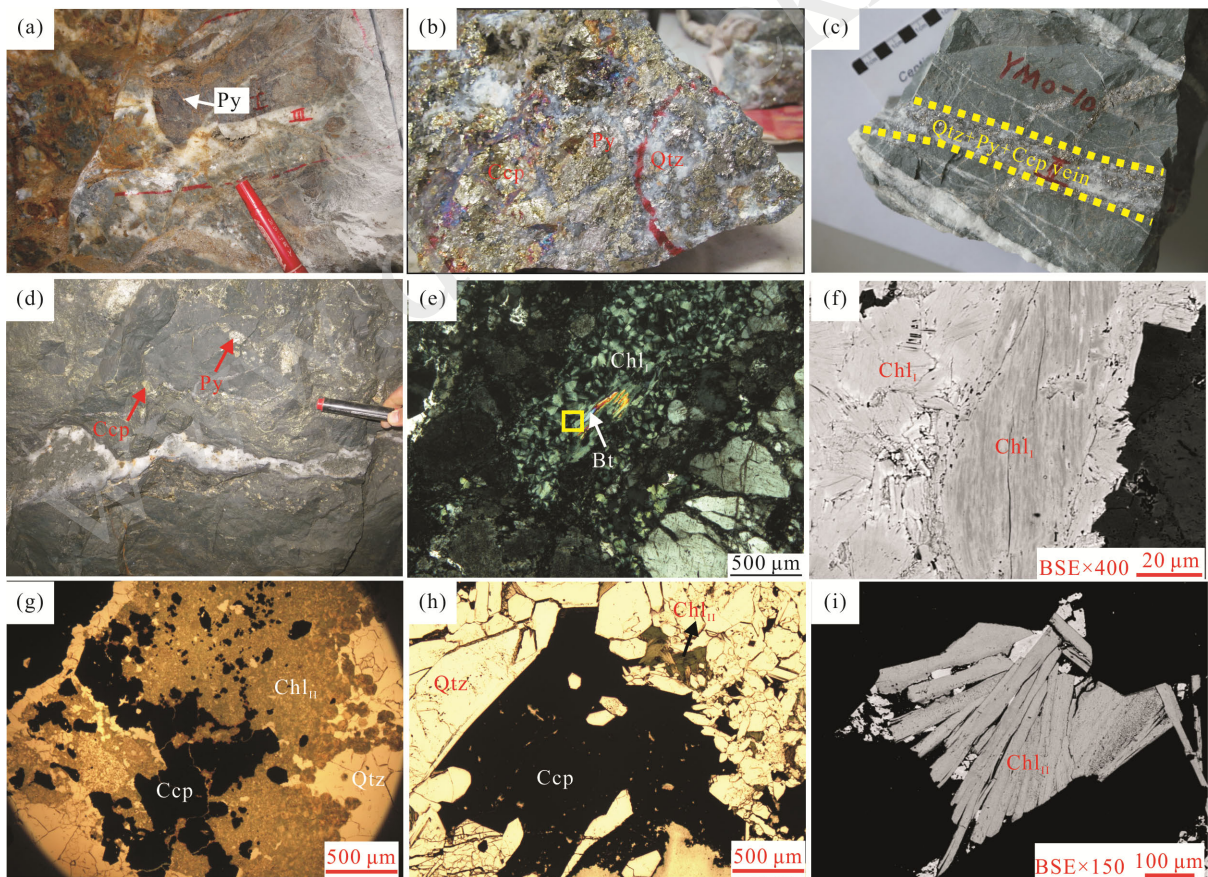
图 3 井冲矿区典型勘探线剖面

Fig.3 Simplified exploration section showing the occurrence of orebodies

角砾岩带主要由硅质构造角砾岩、硅质岩、绿泥石化硅质岩和绿泥石岩等组成。矿石类型包括蚀变构造角砾岩型、石英硫化物脉型和蚀变碎裂岩型(图 4a~d)。矿石为自形、半自形、它形粒状结构、乳滴状结构、交代结构和斑状压碎结构等, 块状、角砾状、浸染状构造为主, 次为条带状、脉状、网脉状构造(图 4a~d)。矿石矿物包括黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿, 及少量的辉铜矿、斑铜矿、毒砂、磁黄铁矿、白铁矿、辉铋矿、辉铅铋矿、硫铋铜矿和辉铋钴矿等(图 4、5), 脉石矿物以石英、绿泥石为主, 次为绢云母、方解石等。

2 围岩蚀变与成矿阶段划分

矿区围岩蚀变以硅化、绿泥石化为主, 次为碳酸盐化和绢云母化; 矿化以黄铁矿化和黄铜矿化为主, 次为毒砂化。结合野外工作和显微岩(矿)相学观察, 根据产出状态、矿物共生组合及结构构造等, 可



(a) 早阶段形成的蚀变构造角砾岩型矿石具有黄铁矿化特征; (b) 中阶段形成的块状矿石; (c) 石英硫化物脉型矿石; (d) 蚀变碎裂岩型矿石, 被晚期的石英脉切穿; (e) 黑云母被绿泥石交代, 呈绿泥石假象, 正交偏光; (f) 为 e 局部的放大, 可见叶片状、蠕虫状两种形态的绿泥石, BSE 图像; (g) 绿泥石与黄铜矿共生, 单偏光; (h) 充填于自形石英颗粒间的片状绿泥石, 单偏光; (i) 片状绿泥石, BSE 图像。矿物代号: Ccp. 黄铜矿; Py. 黄铁矿; Qtz. 石英; Chl. 绿泥石; Bt. 黑云母。

图 4 井冲钴铜多金属矿床矿化蚀变特征

Fig.4 Photographs illustrating the ore features and alteration of the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit

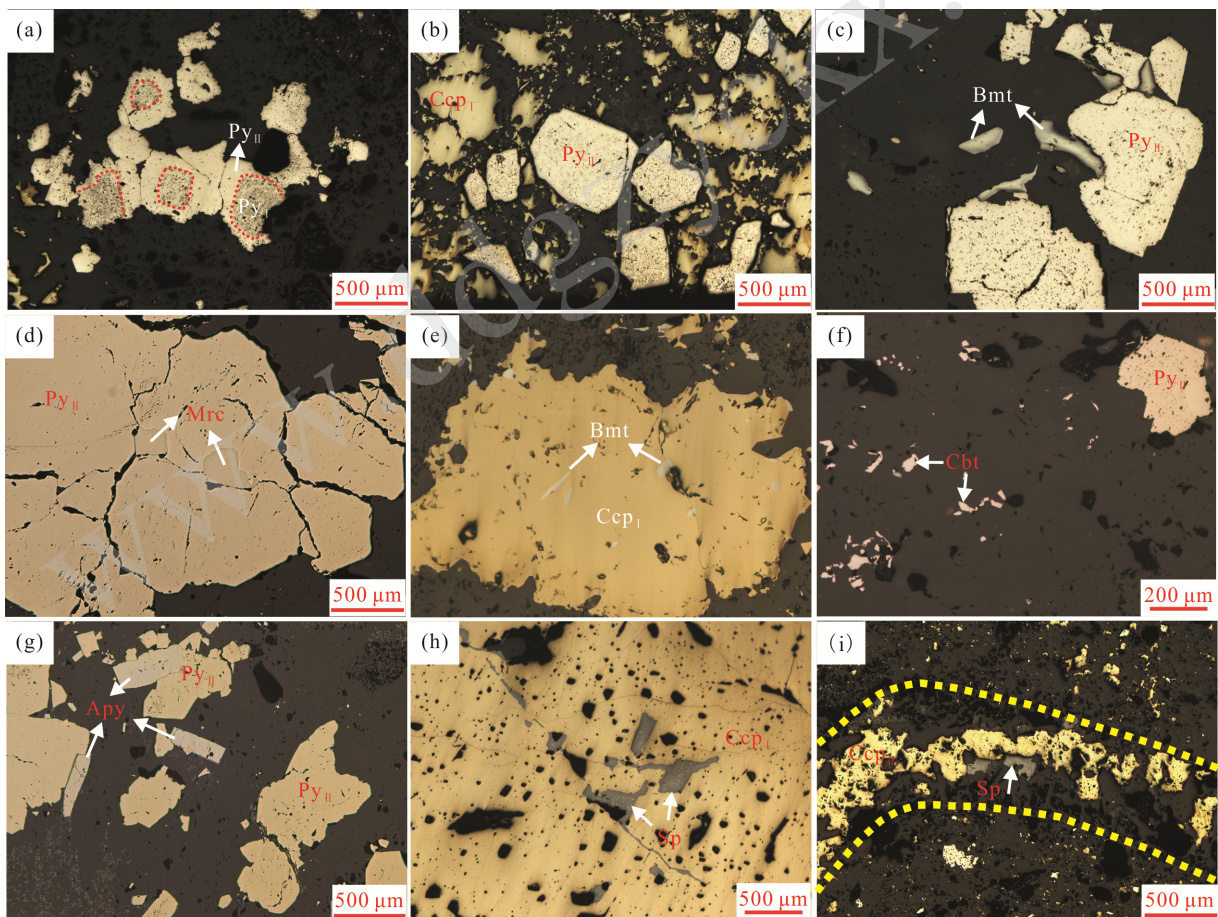
将井冲钴铜多金属矿的成矿作用分为两个期次：热液成矿期和表生氧化期。其中，热液成矿期又可划分早、中、晚三个阶段。

热液成矿期早阶段主要形成蚀变构造角砾岩型矿石，角砾为强硅化和绿泥石化的围岩，发生明显的黄铁矿化。绿泥石呈片状、蠕虫状等形态，部分沿裂隙充填或交代长石、云母等矿物(图 4e~f)。黄铁矿呈自形-半自形细粒状，部分黄铁矿具有疏松多孔状结构(图 5a)。因此，该阶段的矿物组合为石英+绿泥石(Chl_{I})+黄铁矿(Py_{I})。中阶段以形成蚀变构造角砾岩型矿石、石英硫化物脉型和蚀变碎裂岩型等三种矿石(图 5b~d)为特征，其中蚀变构造角砾岩型矿石不同于早阶段，其角砾往往被石英、绿泥石和硫化物等胶结。该阶段形成了石英+绿泥石(Chl_{II})+黄铁矿(Py_{II})+黄铜矿(Ccp_{I})+辉砷钴矿等矿物组合(图 5a~g)，此外，还见白铁矿、辉铋矿、毒砂

等(图 5c~e, g)。其中绿泥石呈由细小鳞片状集合体构成的同心圆状鲕粒状(Chl_{II})(图 4g)或片状绿泥石(图 4h~i)，常与黄铜矿、黄铁矿共生并充填于自形的石英颗粒间。 Py_{II} 或围绕 Py_{I} 生长(图 5a)，或呈自形中粗粒状产出(图 5b~d)， Ccp_{I} 呈它形粒状充填于矿物裂隙或粒间(图 5b)，辉砷钴矿则呈细粒或针状与 Py_{II} 共生(图 5f)。晚成矿阶段形成了石英+碳酸盐+少量方铅矿+闪锌矿+黄铁矿(Py_{III})+黄铜矿(Ccp_{II})等硫化物细脉，这些脉多切穿早期形成的矿石(图 4d、5h~i)。表生氧化期形成了赤铁矿、针铁矿、褐铁矿、铜蓝和孔雀石等。

3 分析方法

针对两种不同产状的绿泥石分别进行了电子探针化学成分分析，测试在中南大学有色金属成矿预



(a) 结构致密的 Py_{II} 围绕着疏松多孔的 Py_{I} 生长; (b) 自形的 Py_{II} 与它形 Ccp_{I} 共生; (c) 辉铋矿呈不规则状与 Py_{II} 共生; (d) 白铁矿与 Py_{II} 共生; (e) 辉铋矿呈针状、不规则状与 Ccp_{I} 共生; (f) 细粒辉砷钴矿; (g) Py_{II} 与毒砂共生; (h) 晚期细脉状闪锌矿交代 Ccp_{I} ，闪锌矿中可见黄铜矿出溶; (i) 晚期闪锌矿+黄铜矿脉。矿物代号: Apy. 毒砂; Bmt. 辉铋矿; Cbt. 辉砷钴矿; Ccp. 黄铜矿; Py. 黄铁矿; Mrc. 白铁矿; Sp. 闪锌矿。

图 5 井冲钴铜多金属矿床中不同世代金属硫化物的显微特征(反射光)

Fig.5 Photomicrographs of sulfides of different generations in the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit

测教育部重点实验室完成, 分析仪器为装有四通道波谱仪和能谱仪的 SHIMADZU EPMA-1720 电子探针。实验条件为: 加速电压 20 kV, 束流 15 nA, 束斑直径 1 μm , ZAF 校正法。绿泥石电子探针分析所采用的标样为: 磷灰石(P)、金红石(Ti)、硬玉(Al、Na)、铁铝榴石(Fe)、蔷薇辉石(Mn)、橄榄石(Mg)、透辉石(Ca、Si)和钾长石(K)。

在详细的矿相学观察和电子探针分析基础上, 选择不同世代黄铁矿和黄铜矿进行激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析。该分析在国家地质实验测试中心完成, 分析仪器为配有 NWR193 nm 激光剥蚀系统的 Finnigan Element 2 ICP-MS 等离子体质谱仪。实验过程中采用氦气作为载气, 激光束斑直径为 35 μm , 脉冲频率 10 Hz, 80% 的激光能量, 每个点的分析时间为 60 s, 包括 20 s 的背景测试和

40 s 的样品信号。测试的元素包括 ^{34}S 、 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{82}Se 、 ^{96}Mo 、 ^{107}Ag 、 ^{115}In 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{208}Pb 、 ^{209}Bi 等。微量元素的校正使用 USGS 硫化物标样 MASS1、NIST610 和 NIST612 作为联合外标, KL2G(德国马普所的硅酸盐标准样品系列 MPI-DING 中的一个)作为监控标样, 电子探针分析的 Fe 含量作为内标。详细的操作流程和数据处理见胡明月等(2008)。

4 结果

4.1 硫化物 LA-ICP-MS 分析结果

本次 LA-ICP-MS 微量元素测试共获得了 55 个黄铁矿和 12 个黄铜矿数据(表 1、2)。由表 1 可知, Py_1 的 Co 含量较高, 为 1315~6473 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 3654 $\mu\text{g/g}$;

表 1 不同世代黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素分析结果($\mu\text{g/g}$)

Table 1 LA-ICP-MS results for pyrite of different generations from the Jingchong Co-Cu ores ($\mu\text{g/g}$)

世代	样品号(点号)	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Pb	Bi	Co/Ni
Py _I	JC04-1(Q1_2)	2191	0.33	18.0	6.64	197	17.1	53.7	0.65	-	0.24	0.28	40.4	352	6599
	JC04-1(Q1_3)	1315	1.07	19.7	5.88	153	8.87	31.6	0.17	0.04	0.10	0.33	41.2	334	1231
	JC04-1(Q1_8)	6473	1.45	115	4.54	617	28.3	18.4	15.8	-	-	1.05	143	942	4458
	JC04-1(Q3_2)	2447	2.59	36.0	3.52	384	17.5	3.81	1.88	0.02	0.19	0.36	32.8	341	945
	14JC-10(Q5_1)	5845	4.56	42.1	11.7	1677	85.4	3.89	0.24	0.02	-	0.06	0.60	3.00	1281
	Min	1315	0.33	18.0	3.52	153	8.87	3.81	0.17	-	-	0.06	0.60	3.00	945
	Max	6473	4.56	115	11.7	1677	85.4	53.7	15.8	0.04	0.24	1.05	143	942	6599
	Av	3654	2.00	46.2	6.46	606	31.4	22.3	3.74	0.02	0.11	0.41	51.6	394	2903
Py _{II}	JC-02(Q1_5)	260	8.65	3.18	24.0	823	38.0	4.08	0.37	-	0.04	-	3.03	16.4	30.1
	JC04-1(Q1_4)	680	11.2	15.5	6.48	169	11.8	43.1	3.41	-	0.12	0.14	25.9	186	60.7
	JC04-1(Q1_6)	331	-	5.28	4.40	125	6.73	9.39	0.42	-	0.17	-	9.44	71.6	-
	JC04-1(Q1_7)	395	-	11.3	5.77	138	15.6	33.7	-	0.02	-	0.22	10.1	89.9	-
	JC04-1(Q1_10)	141	11.0	5.18	4.07	208	35.0	3.84	-	-	0.09	-	0.05	0.41	12.8
	JC04-1(Q2_4)	228	-	2.74	5.74	2561	11.1	3.05	0.20	0.02	0.04	-	-	0.06	-
	JC04-1(Q3_3)	386	-	7.76	3.78	299	39.0	4.20	-	0.02	0.16	-	0.23	2.46	-
	JC04-1(Q3_4)	1228	220	101	8.02	934	24.1	2.88	-	0.03	-	-	0.75	7.64	5.58
	JC-05(Q1_1)	537	80.8	3.27	5.24	1107	38.4	5.40	8.04	0.01	-	1.70	116	158	6.65
	JC-05(Q1_2)	673	3.10	3.71	5.09	8855	24.4	3.87	0.46	0.01	0.45	0.03	0.36	2.46	217
	JC-05(Q1_3)	249	7.47	1.54	5.37	5248	46.6	4.17	0.49	0.03	0.38	-	1.81	9.63	33.4
	JC-05(Q1_4)	667	22.4	3.06	4.37	4948	65.0	4.41	-	-	-	0.04	0.22	2.51	29.8
	JC-05(Q1_5)	138	11.6	3.92	4.34	5094	47.4	4.52	0.52	0.02	0.19	-	3.52	29.6	11.9
	JC-05(Q1_6)	242	20.0	1.35	5.06	6390	48.8	4.15	-	0.03	-	0.03	0.03	0.62	12.1
	JC-05(Q1_7)	312	9.12	6.67	12.3	5566	57.7	4.56	-	-	0.20	0.03	0.20	0.61	34.2
	JC-05(Q2_1)	172	4.93	1.12	8.11	1255	85.3	4.62	-	-	0.74	0.16	5.02	31.2	34.9
	JC-05(Q3_2)	430	8.24	10.6	1.82	6165	66.7	7.36	0.87	-	0.12	0.06	42.3	80.9	52.1
JC-05(Q3_3)	1212	1.40	5.32	39.3	8193	46.3	84.1	-	0.02	-	0.25	11.2	28.6	868	
JC-05(Q3_4)	1751	1.30	7.93	5.16	12595	64.2	3.91	1.16	-	-	-	8.15	19.9	1345	
14JC-09(Q1_1)	2591	23.6	2.46	2.08	1499	86.8	4.05	-	-	-	-	0.10	1.02	110	

续表 1:

世代	样品号(点号)	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Pb	Bi	Co/Ni
Py _{II}	14JC-09(Q1_3)	3866	29.5	14.2	3.56	2654	93.1	4.41	-	0.05	0.49	0.07	0.40	3.62	131
	14JC-09(Q1_5)	149	3.60	1.61	1.28	379	69.2	4.62	-	-	-	-	-	0.03	41.3
	14JC-09(Q1_6)	1842	11.8	8.85	5.40	1399	63.2	3.40	0.47	-	0.53	-	0.03	0.43	156
	14JC-09(Q3_2)	155	0.83	15.0	2.74	610	56.0	5.05	4.46	-	-	0.19	47.6	955	187
	14JC-10(Q3_4)	3569	4.59	5.91	5.09	218	101	26.8	0.19	0.02	-	0.16	11.0	722	777
	14JC-18(Q2_4)	1875	240	150	10.6	252	57.9	5.16	-	0.34	0.22	-	0.35	3.64	7.80
	14JC-18(Q2_5)	252	19.0	125	5.77	646	81.3	3.70	0.05	0.19	0.46	0.82	18.2	17.7	13.3
	14JC-18(Q2_7)	585	-	0.14	6.47	526	59.9	3.10	-	-	-	-	0.20	0.24	-
	14JC-18(Q2_8)	1068	13.6	4.53	4.42	510	61.1	4.09	-	0.01	0.13	-	0.17	0.02	78.3
	14JC-18(Q2_9)	207	5.92	149	4.50	534	59.9	3.16	-	0.12	-	0.29	4.21	10.9	35.0
	14JC-18(Q2_10)	1051	11.5	4.10	7.11	427	85.2	3.88	0.11	0.03	-	-	0.23	1.46	91.6
	14JC-18(Q2_11)	626	16.4	3.62	6.19	791	72.4	3.92	-	-	-	1.70	25.4	16.6	38.2
	14JC-18(Q2_12)	477	25.1	7.75	4.23	922	38.9	3.00	0.12	-	-	-	0.15	0.71	19.0
	14JC-18(Q3_1)	675	24.9	275	5.63	400	57.3	4.87	0.43	0.62	0.17	-	0.15	2.37	27.1
	14JC-18(Q3_2)	301	13.0	7.24	6.29	1014	42.7	4.38	6.55	0.04	-	0.01	60.1	111	23.1
	JC-13(Q1_10)	217	115	4.63	3.71	194	0.61	2.01	1.50	-	0.27	0.47	129	34.7	1.89
	JC-13(Q1_12)	609	35.7	10.5	3.04	17064	2.67	3.82	0.24	0.01	0.12	0.05	66.1	11.1	17.1
	JC-13(Q1_14)	76.0	6.80	11.3	4.88	8608	10.3	3.52	28.7	-	-	2.37	4642	224	11.2
	JC-13(Q3_1)	446	75.5	11.2	3.77	6535	14.6	3.44	8.32	-	0.12	1.22	719	250	5.90
	JC-13(Q3_2)	1378	5.75	230	5.61	884	9.98	5.24	0.41	0.07	-	0.01	1.40	4.12	240
JC-13(Q3_4)	1901	21.5	-	5.88	771	12.7	4.49	1.02	0.02	0.40	0.01	4.88	12.4	88.3	
14JC-10(Q6_1)	246	1.11	5.27	3.72	13202	14.9	17.1	0.21	-	0.07	0.16	7.28	17.2	222	
14JC-10(Q6_6)	251	-	4.41	3.74	4087	9.70	21.7	0.93	-	0.12	0.85	46.0	51.6	-	
Min	76.0	-	-	1.28	125	0.61	2.01	-	-	-	-	-	0.02	1.89	
Max	3866	240	275	39.3	17064	101	84.1	28.7	0.62	0.74	2.37	4642	955	1345	
Av	801	26.2	29.1	6.37	3135	45.0	8.93	1.62	0.04	0.13	0.26	140	74.2	137	
Py _{III}	14JC-9(Q2_1)	128	151	666	90.6	14513	40.4	5.04	1.81	3.46	0.49	1.04	20.3	52.1	0.85
	14JC-9(Q2_2)	15.1	68.5	89.4	13.6	7494	41.4	4.47	3.28	0.56	-	1.01	108	85.4	0.22
	14JC-9(Q2_3)	435	131	4.80	4.59	349	63.4	3.49	0.10	0.04	0.41	-	0.04	0.08	3.31
	14JC-9(Q2_4)	4.59	91.3	32.2	890	22.17	76.1	5.81	0.31	25.0	0.94	-	0.80	23.3	0.05
	14JC-9(Q2_5)	12.5	41.2	111	854	456	25.9	3.88	1.86	15.0	0.95	0.80	28.5	52.4	0.30
	14JC-9(Q2_6)	65.8	222	38.1	90.0	5818	55.0	4.46	4.86	3.18	0.12	0.79	133	120	0.30
	14JC-9(Q2_7)	40.1	160	464	146	12535	38.8	3.86	2.75	6.20	1.16	1.85	30.7	76.1	0.25
	Min	4.59	41.2	4.80	4.59	22.2	25.9	3.49	0.10	0.04	-	-	0.04	0.08	0.05
	Max	435	222	666	890	14513	76.1	5.81	4.86	25.0	1.16	1.85	133	120	3.31
	Av	100	124	201	298	5884	48.7	4.43	2.14	7.63	0.58	0.78	45.9	58.5	0.75

注:“-”表示分析值低于检测限, Min. 最小值, Max. 最大值, Av. 平均值。

Ni 为 0.33~4.56 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 2 $\mu\text{g/g}$; Co/Ni 值为 945~6599(平均 2903)。Cu 含量为 18.0~115 $\mu\text{g/g}$ (平均 46.2 $\mu\text{g/g}$), Zn 为 3.52~11.7 $\mu\text{g/g}$ (平均 6.46 $\mu\text{g/g}$), As 为 153~1677 $\mu\text{g/g}$ (平均 606 $\mu\text{g/g}$), Mo 为 3.81~53.7 $\mu\text{g/g}$ (平均 22.3 $\mu\text{g/g}$), Ag 为 0.17~15.8 $\mu\text{g/g}$ (平均 3.74 $\mu\text{g/g}$), Pb 为 0.60~143 $\mu\text{g/g}$ (平均 51.6 $\mu\text{g/g}$), Bi 为 3.00~942 $\mu\text{g/g}$ (平均 394 $\mu\text{g/g}$)。相对于 Py_I, Py_{II} 具有较低的 Co (76.0~3866 $\mu\text{g/g}$, 平均 801 $\mu\text{g/g}$)、Cu(平均 29.1 $\mu\text{g/g}$)、

Mo(平均 8.93 $\mu\text{g/g}$)、Ag(平均 1.62 $\mu\text{g/g}$)和 Bi(平均 74.2 $\mu\text{g/g}$), 但具高的 Ni(平均 26.2 $\mu\text{g/g}$)、As(平均 3135 $\mu\text{g/g}$)、Se(平均 45.0 $\mu\text{g/g}$)和 Pb(平均 140 $\mu\text{g/g}$)含量。Co/Ni 值变化较大, 为 1.89~1345(平均 137)。与 Py_I和 Py_{II}相比, Py_{III}具有最低的 Co(4.59~435 $\mu\text{g/g}$, 平均 100 $\mu\text{g/g}$)、Mo(平均 4.43 $\mu\text{g/g}$)和 Bi(平均 58.5 $\mu\text{g/g}$)含量, 以及最低的 Co/Ni 值(0.05~3.31, 平均 0.75), 最高的 Ni(平均 124 $\mu\text{g/g}$)、Cu(平均 201 $\mu\text{g/g}$)、Zn(平

均 298 $\mu\text{g/g}$ 、As(平均 5884 $\mu\text{g/g}$)、Se(平均 48.7 $\mu\text{g/g}$)。通过对比, 可以得出从早阶段到晚阶段, 黄铁矿中的 Co、Mo、Bi 逐渐降低, Ni、As、Se 逐渐升高(图 6a~f)。此外, Ag、Pb 等元素呈现出与 Bi 良好的正相关性(图 6c~d)。

由表 2 可知, 整体上, 黄铜矿中的微量元素含量较低, 只有部分亲硫元素 Zn、As、Se 的含量可达几百个 $\mu\text{g/g}$ 。相对于黄铁矿来说, 黄铜矿具有相对均一的微量元素组成, 但不同世代黄铜矿中的微量元素组成有一定的差异。Ccp_I 的 Co 含量 3.39 $\mu\text{g/g}$ (平均 1.58 $\mu\text{g/g}$)、Ni 32.0 $\mu\text{g/g}$ (平均 9.31 $\mu\text{g/g}$)、Zn 变化范围为 112~489 $\mu\text{g/g}$ (平均 235 $\mu\text{g/g}$)、Se 113 $\mu\text{g/g}$ (平均 35.4 $\mu\text{g/g}$)、Ag 7.48 $\mu\text{g/g}$ (平均 3.95 $\mu\text{g/g}$)、Sn 为 4.28~8.70 $\mu\text{g/g}$ (平均 6.87 $\mu\text{g/g}$)、Pb<1 $\mu\text{g/g}$ 、Bi 为 0.12~2.68 $\mu\text{g/g}$ (平均 1.00 $\mu\text{g/g}$)。相对于 Ccp_I, Ccp_{II}

具有低的 Co(平均 0.73 $\mu\text{g/g}$)、Ni(平均 2.05 $\mu\text{g/g}$)和 Se(平均 21.0 $\mu\text{g/g}$)含量, 但具高的 Zn(平均 375 $\mu\text{g/g}$)、Ag(平均 22.3 $\mu\text{g/g}$)、Sn(平均 14.6 $\mu\text{g/g}$)、Pb(平均 3.55 $\mu\text{g/g}$)和 Bi(平均 5.48 $\mu\text{g/g}$)含量。Ccp_{II} 含有相对较高的 Pb、Zn 含量与铅锌矿化主要形成于热液成矿期晚阶段有关。另外, 相对于不同世代的黄铜矿, Ag、Pb、Zn 等元素均表现出与 Bi 良好的正相关性(图 6g~i), 结合显微镜下黄铜矿与含 Bi 的硫化物或硫酸盐矿物共生特征(图 5e), 推测这一正相关性与黄铜矿中存在着相应的矿物包裹体有关。

4.2 绿泥石化学组成

由电子探针分析结果(表 3)可知, 所有绿泥石的 Na₂O+K₂O+CaO 含量均小于 0.5%, 表明分析过程中未发生其他矿物的混染, 测试结果可靠。由于绿泥石中的 Fe³⁺ 含量一般小于总铁含量的 5%

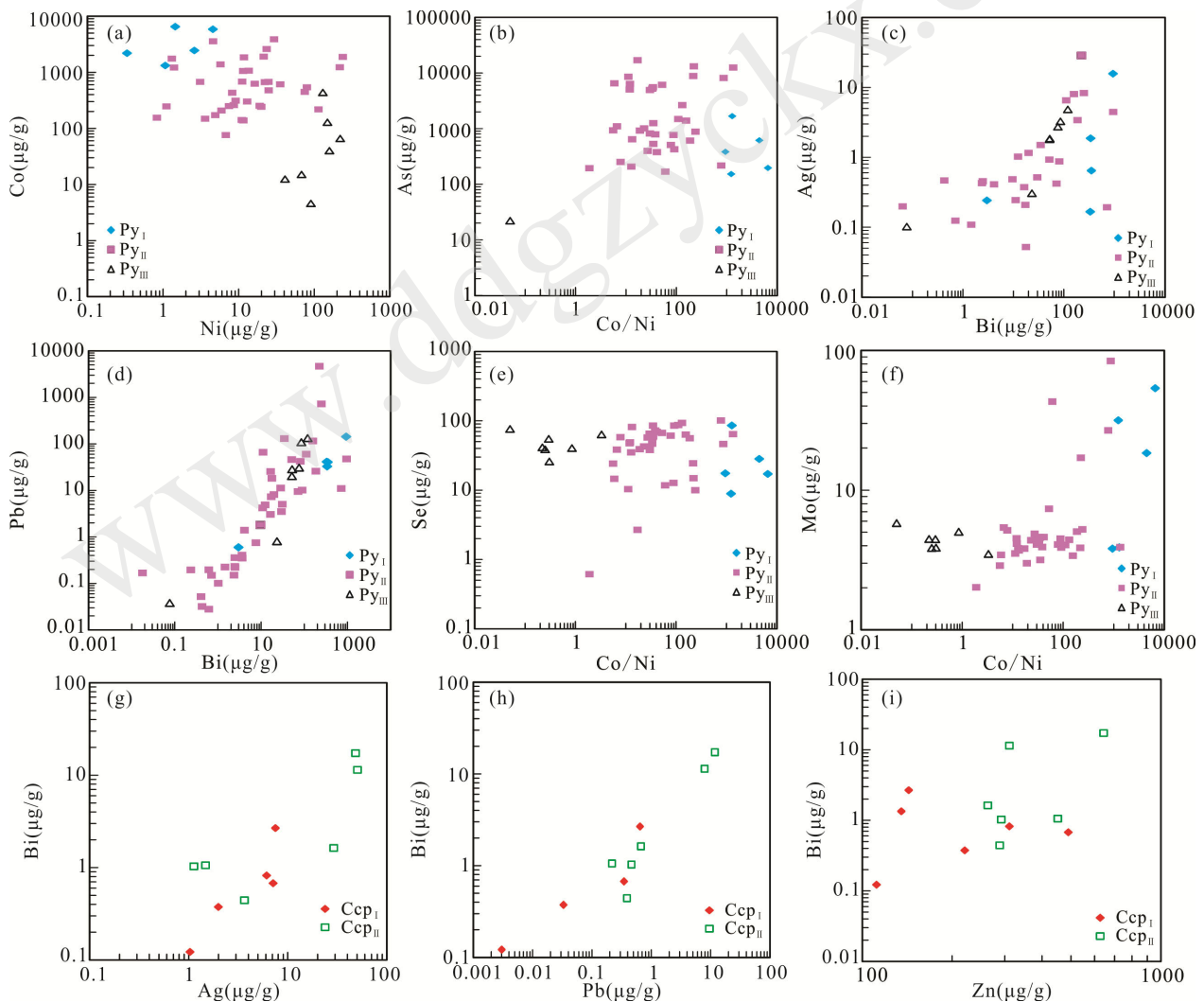


图 6 不同世代黄铁矿和黄铜矿的微量元素相关性图解

Fig.6 The binary plots of selected trace elements in pyrite and chalcopyrite of different generations

表 2 不同世代黄铜矿的 LA-ICP-MS 微量元素分析结果($\mu\text{g/g}$)
Table 2 LA-ICP-MS results for chalcopyrite of different generations from the Jingchong Co-Cu ores ($\mu\text{g/g}$)

世代	样品号(点号)	Co	Ni	Zn	As	Se	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Pb	Bi
Ccp _I	JC04-1(Q1_9)	0.19	6.47	143	5.57	5.71	3.58	7.48	29.4	6.38	-	0.64	2.68
	JC04-1(Q1_13)	0.27	9.70	135	5.47	6.10	2.35	-	34.8	6.15	0.10	-	1.34
	JC04-1(Q2_1)	0.27	-	112	6.70	-	1.95	1.03	23.9	7.38	-	-	0.12
	14JC-09(Q1_4)	3.39	32.0	311	184	113	3.36	6.11	36.3	8.70	0.96	-	0.82
	14JC-09(Q1_7)	2.25	-	489	168	74.2	4.38	7.11	37.7	8.34	-	0.35	0.68
	14JC-09(Q3_1)	3.12	7.67	220	92.2	13.3	3.05	1.99	30.7	4.28	-	0.03	0.38
	Min	0.19	-	112	5.47	-	1.95	-	23.9	4.28	-	-	0.12
	Max	3.39	32.0	489	184	113	4.38	7.48	37.7	8.70	0.96	0.64	2.68
	Av	1.58	9.31	235	77.0	35.4	3.11	3.95	32.1	6.87	0.21	0.17	1.00
Ccp _{II}	JC-02(Q1_3)	-	-	451	6.36	24.4	2.24	1.48	28.6	20.9	0.24	0.22	1.06
	14JC-10(Q2_1)	0.60	-	642	95.6	26.0	4.96	48.2	27.2	3.12	0.19	11.7	17.3
	14JC-10(Q2_2)	1.42	0.82	311	111	9.58	3.72	50.5	29.6	4.50	0.10	7.87	11.4
	14JC-10(Q3_1)	0.52	-	288	87.0	12.8	2.82	3.65	45.3	24.2	0.07	0.39	0.44
	14JC-10(Q3_2)	0.94	-	263	97.2	22.4	2.15	29.1	40.7	9.31	-	0.67	1.63
	14JC-18(Q2_6)	0.89	11.5	292	158	31.0	4.96	1.13	29.7	25.6	0.01	0.46	1.03
	Min	-	-	263	6.36	9.58	2.15	1.13	27.2	3.12	-	0.22	0.44
	Max	1.42	11.5	642	158	31.0	4.96	50.5	45.3	25.6	0.24	11.7	17.3
	Av	0.73	2.05	375	92.5	21.0	3.48	22.3	33.5	14.6	0.10	3.55	5.48

注：“-”表示分析值低于检测限，Min. 最小值，Max. 最大值，Av. 平均值。

(Cathelineau and Nieva, 1985), 因此本文阳离子计算中将总铁均作为 Fe^{2+} 来计算, 并以 14 个氧原子为基准。结果表明: Chl_I 的 SiO_2 含量为 21.13%~24.29%, Al_2O_3 为 19.43%~20.88%, FeO 为 32.21%~40.92%, MgO 为 3.72%~9.92%, MnO 为 0.43%~0.63%; Chl_{II} 的 SiO_2 为 21.52%~24.48%, Al_2O_3 为 16.14%~18.28%, FeO 为 37.59%~45.48%, MgO 为 2.28%~6.91%, MnO 为 0.28%~0.55%。从早到晚, 绿泥石的 Al_2O_3 、 MgO 、 MnO 含量降低, 而 FeO 升高(图 7a)。根据绿泥石的 Fe-Si 分类图解(图 7b), Chl_I 为蠕绿泥石-鲕绿泥石, Chl_{II} 为更富铁的鲕绿泥石。不同类型绿泥石的 $\text{Al}^{IV}/\text{Al}^{VI}$ 值为 0.92~1.3, 表明 Al^{IV} 替代 Si 引起的电荷亏损是由八面体层中的 Al^{VI} 替代 Fe 或 Mg 补偿的, 间接反映了绿泥石中的 Fe^{3+} 含量较低。 FeO 与 MgO 以及 $\text{Al}^{VI}+\text{Fe}$ 与 Mg 原子数之间良好的线性负相关性(图 7a、c), 说明这三种元素均占据了八面体位置, 且在该位置 Al^{VI} 和 Fe 均可替代 Mg, 相应的离子置换公式可能为 $(\text{Fe}^{2+})^{VI}=(\text{Mg}^{2+})^{VI}$, $(\text{Al}^{3+})^{IV}+(\text{Al}^{3+})^{VI}=(\text{Si}^{4+})^{IV}+(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})^{VI}$, $3(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})^{VI}=\square+2(\text{Al}^{3+})^{VI}$, “ \square ” 代表了八面体空位(Bourdelle et al., 2013)。

5 讨论

5.1 黄铁矿中微量元素赋存状态

黄铁矿在自然界分布广泛, 常含有少量的 Au、

Ag、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、As、Sb、Se、Te、Hg、Tl、Bi 等元素(Cook et al., 2009; Deditius et al., 2011; Large et al., 2009, 2014), 这些元素以固溶体(类质同象或侵入固溶体)和/或包裹体形式赋存于黄铁矿中(Reich et al., 2013)。其中, Co 作为亲铁元素, 常以类质同象或纳米微粒的形式均匀地分布在黄铁矿中。LA-ICP-MS 时间分辨率剖面图(图 8)中, Co 元素呈现出相对平直的信号, 结合 Co 与 Fe 之间负相关性(作者未发表数据), 说明井冲矿区 Co 主要以类质同象方式赋存于黄铁矿中。少量辉砷钴矿的产出(图 5f)进一步表明井冲矿区的 Co 有两种赋存状态: 晶格替代 Fe; 钴的独立矿物。

本次分析中元素 Cu、As、Pb、Bi、Ag 等的激光剥蚀信号多平行于 Fe 的信号强度(图 8a), 表明这些元素主要以固溶体形式赋存于黄铁矿中。然而, 在部分测点中, 元素 Pb、Bi 显示了近乎一致的异常信号强度(图 8b), 结合元素 Pb、Ag 与 Bi 之间良好的正相关性(图 6c~d), 说明可能存在着 Bi 的硫化物或硫盐矿物包裹体, 这与显微观察中黄铁矿与(含铅、银)辉铋矿、辉铅铋矿、铋铜铅矿等矿物共生现象一致(图 5c)。

5.2 成矿条件的制约

影响绿泥石化学成分的参数主要有温度、压力、

表 3 绿泥石的电子探针化学分析结果(%)
Table 3 Chemical compositions of chlorite from the Co-Cu ores and the host rocks analyzed by EPMS (%)

类型(样品)		Chl _I (ZJC-6)																					
点号		q1-07	q1-08	q1-09	q1-12	q13	q14	q15	q16	q1-01	q1-02	q1-03	q1-04	q1-05	q1-06	q1-10	q1-11	q2-01	q2-02	q2-03	q2-04	q2-05	q2-06
SiO ₂		23.66	23.02	21.75	24.29	23.02	23.96	24.04	22.06	22.59	22.52	22.07	22.2	22.01	22.97	23.42	23.04	23.32	23.27	23.23	23.67	22.9	22.66
TiO ₂		0.1	0.03	0.08	0.04	0.02	0.05	0.05	-	0.06	0.06	0.09	0.01	0.05	-	-	0.01	-	0.04	0.08	0.01	0.03	0.02
Al ₂ O ₃		20.58	20.54	20.21	20.64	20.58	20.4	20.81	20.36	20.75	19.96	20.45	19.91	20.88	20.4	19.96	20.26	20.38	20.15	20.24	20.71	20.26	20.18
FeO		32.21	36.46	36.22	32.33	35.94	32.92	32.95	36.43	40.92	39.21	38.42	37.73	37.94	37.27	35.53	37.2	37.63	37.96	37.28	35.91	38.16	38.28
MnO		0.5	0.49	0.63	0.5	0.55	0.44	0.56	0.57	0.55	0.49	0.51	0.43	0.62	0.55	0.48	0.49	0.54	0.51	0.61	0.55	0.52	0.52
MgO		8.9	7.04	7.7	9.92	7.36	9.24	9.5	7.01	3.72	5.84	5.6	6.1	5.68	7.09	6.05	6.05	6.46	6.4	6.09	7.19	5.96	5.84
CaO		0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	-	0.02	0.14	0.04	0.01	-	0.01	0.02
K ₂ O		0.03	0.01	0.01	-	0.02	0.02	-	0.04	0.02	0.01	0.01	-	-	-	0.04	0.02	0.02	-	-	-	0.01	-
Na ₂ O		-	0.01	0.01	-	-	-	0.01	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.01	-	0.03	-	0.02	-
Total		86	87.63	86.62	87.74	87.5	87.04	87.95	86.51	88.63	88.11	87.16	86.4	87.19	88.3	85.48	87.09	88.5	88.37	87.57	88.04	87.87	87.52
Si		2.66	2.6	2.5	2.67	2.6	2.67	2.64	2.54	2.59	2.58	2.55	2.58	2.53	2.59	2.7	2.63	2.62	2.63	2.64	2.65	2.61	2.6
Al ^{IV}		1.34	1.4	1.5	1.33	1.4	1.33	1.36	1.46	1.41	1.43	1.45	1.42	1.47	1.41	1.3	1.37	1.38	1.37	1.36	1.35	1.39	1.4
Al ^{VI}		1.38	1.34	1.24	1.34	1.34	1.34	1.34	1.3	1.39	1.26	1.32	1.3	1.36	1.29	1.41	1.36	1.32	1.31	1.35	1.37	1.32	1.32
Fe		3.03	3.45	3.48	2.97	3.39	3.07	3.03	3.51	3.92	3.75	3.71	3.66	3.65	3.51	3.43	3.55	3.54	3.58	3.54	3.36	3.63	3.67
Mn		0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05
Mg		1.49	1.19	1.32	1.62	1.24	1.53	1.56	1.2	0.64	1	0.96	1.06	0.97	1.19	1.04	1.03	1.08	1.08	1.03	1.2	1.01	1
Fe/(Fe+Mg)		0.67	0.74	0.73	0.65	0.73	0.67	0.66	0.74	0.86	0.79	0.79	0.78	0.79	0.75	0.77	0.78	0.77	0.77	0.77	0.74	0.78	0.79
T _{Zeng and Fyfe} (°C)		271	277	300	271	278	269	276	290	268	279	283	278	288	279	253	267	270	268	266	267	272	273
类型(样品)		Chl _{II} (14JC-14)																					
点号		q2-07	q2-08	q2-09	q2-10	q1-1	q1-10	q1-11	q1-12	q1-13	q1-14	q1-15	q1-16	q1-2	q1-3	q1-4	q1-5	q1-6	q1-7	q1-8	q1-9	q2-1	q2-10
SiO ₂		22.87	21.13	22.07	21.73	22.6	23.68	23.12	23.69	23.59	23.17	23.22	23.57	22.93	21.85	23.47	22.76	23.97	24.14	23.98	24.02	22.93	23.8
TiO ₂		0.07	0.01	0.04	0.03	0.04	0.09	0.06	-	0.02	0.02	0.03	0.04	0.07	0.01	-	0.03	-	0.01	0.02	-	0.05	0.05
Al ₂ O ₃		20.52	19.43	20.35	19.55	16.67	16.77	16.46	16.76	16.78	16.95	16.75	17.2	16.76	16.33	16.57	16.63	16.9	16.97	16.87	16.75	16.91	16.66
FeO		36.6	38.26	38.25	36.63	41.93	42.66	42.17	41.64	41.84	42.25	41.23	41.42	41.61	41.64	42.29	41.92	42.03	41.62	42.66	41.64	41.1	39.89
MnO		0.53	0.55	0.51	0.55	0.39	0.4	0.36	0.37	0.38	0.38	0.39	0.3	0.44	0.37	0.37	0.37	0.4	0.37	0.5	0.33	0.33	0.32
MgO		6.89	5.73	5.48	6.65	4.91	4.62	3.77	4.62	4.6	4.42	4.26	5.68	4.76	4.49	4.89	4.6	4.91	4.77	4.34	4.79	5.01	6.2
CaO		0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.06	0.02	0.06	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04
K ₂ O		0.03	-	0.04	-	0.02	0.02	0.02	-	0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	-	-

续表 3:

类型(样品)	Chl _I (ZiC-6)										Chl _{II} (14JC-14)											
	q2-07	q2-08	q2-09	q2-10	q1-1	q1-10	q1-11	q1-12	q1-13	q1-14	q1-15	q1-16	q1-2	q1-3	q1-4	q1-5	q1-6	q1-7	q1-8	q1-9	q2-1	q2-10
Na ₂ O	0.01	0.01	0.02	-	0.01	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-	0.02	-	-	-	0.02	-	-	-	-
Total	87.55	85.13	86.77	85.15	86.6	88.29	86.02	87.1	87.29	87.23	85.94	88.28	86.65	84.76	87.66	86.36	88.28	87.94	88.41	87.58	86.35	86.96
Si	2.59	2.51	2.56	2.55	2.69	2.76	2.77	2.79	2.77	2.73	2.77	2.73	2.72	2.67	2.75	2.72	2.78	2.8	2.78	2.8	2.72	2.77
Al ^{IV}	1.41	1.49	1.44	1.45	1.31	1.24	1.23	1.22	1.23	1.27	1.23	1.28	1.28	1.33	1.25	1.28	1.22	1.2	1.22	1.2	1.28	1.23
Al ^{VI}	1.33	1.23	1.33	1.26	1.03	1.06	1.1	1.11	1.1	1.09	1.12	1.07	1.07	1.02	1.04	1.06	1.09	1.12	1.09	1.1	1.08	1.06
Fe	3.47	3.81	3.71	3.6	4.18	4.16	4.23	4.09	4.11	4.17	4.11	4.01	4.13	4.25	4.15	4.19	4.08	4.04	4.14	4.06	4.08	3.89
Mn	0.05	0.06	0.05	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03
Mg	1.16	1.02	0.95	1.17	0.87	0.8	0.67	0.81	0.81	0.78	0.76	0.98	0.84	0.82	0.86	0.82	0.85	0.83	0.75	0.83	0.89	1.08
Fe/(Fe+Mg)	0.75	0.79	0.8	0.76	0.83	0.84	0.86	0.83	0.84	0.84	0.84	0.8	0.83	0.84	0.83	0.84	0.83	0.83	0.85	0.83	0.82	0.78
T _{Zang and Fyfe} (°C)	279	292	280	286	250	234	230	231	232	241	232	246	244	253	237	243	231	227	229	227	245	238
类型(样品)	Chl _{II} (14JC-14)										Chl _{II} (14JC-14)											
点号	q2-11	q2-12	q2-2	q2-3	q2-4	q2-5	q2-6	q2-7	q2-8	q2-9	q3-01	q3-02	q3-03	q3-04	q3-05	q3-06	q3-07	q3-08	q3-09	q3-10	q3-11	q3-12
SiO ₂	22.84	23.25	23.59	22.86	23.52	21.88	23.15	23.76	23.39	23.82	24.21	24.27	23.6	23.5	22.45	23.95	23.44	23.05	23.88	24.06	22.55	23.91
TiO ₂	0.11	0.07	0.03	-	0.02	0.01	-	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02	0.05	0.04	-	0.06	0.04	0.05	-	0.03	0.01	-
Al ₂ O ₃	16.77	16.74	17.24	16.9	16.73	16.7	16.14	16.53	16.68	16.84	16.78	16.56	16.5	17.14	16.43	17.16	17.15	17.02	17.09	16.54	17.1	16.75
FeO	40.85	42.36	41.55	41.72	41.13	41.27	39.21	41.01	40.42	40.52	40.86	41.06	41.08	40.46	41.27	40.52	41.41	42.08	41.51	41.24	40.17	39.11
MnO	0.32	0.33	0.37	0.37	0.37	0.39	0.29	0.38	0.29	0.34	0.33	0.37	0.35	0.37	0.42	0.33	0.35	0.35	0.39	0.39	0.4	0.36
MgO	5.71	4.98	5.3	5.16	5.14	4.82	5.81	5.1	6.15	5.66	5.66	5.15	5.21	5.64	5.35	5.62	5.21	4.59	4.47	5.04	5.52	6.91
CaO	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.03	0.07	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.01	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
K ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	-	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	-	0.03	0.02	-	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02
Na ₂ O	-	-	0.01	0.02	0.02	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	-	-	-	0.01	0.01
Total	86.65	87.8	88.14	87.08	86.98	85.1	84.69	86.88	87.03	87.26	87.92	87.5	86.84	87.16	86	87.71	87.65	87.19	87.38	87.36	85.79	87.09
Si	2.7	2.73	2.74	2.7	2.76	2.66	2.78	2.79	2.74	2.78	2.8	2.83	2.78	2.74	2.69	2.77	2.73	2.72	2.79	2.81	2.69	2.77
Al ^{IV}	1.3	1.28	1.27	1.3	1.24	1.35	1.22	1.21	1.26	1.23	1.2	1.18	1.22	1.26	1.31	1.23	1.27	1.28	1.21	1.19	1.31	1.23
Al ^{VI}	1.03	1.04	1.09	1.05	1.08	1.04	1.06	1.08	1.04	1.09	1.08	1.1	1.07	1.1	1.01	1.11	1.09	1.08	1.14	1.09	1.08	1.06
Fe	4.03	4.15	4.03	4.12	4.04	4.19	3.94	4.03	3.96	3.95	3.95	4	4.04	3.95	4.13	3.92	4.04	4.15	4.06	4.03	4	3.79
Mn	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Mg	1.01	0.87	0.92	0.91	0.9	0.87	1.04	0.89	1.07	0.98	0.98	0.89	0.91	0.98	0.96	0.97	0.91	0.81	0.78	0.88	0.98	1.19
Fe/(Fe+Mg)	0.8	0.83	0.81	0.82	0.82	0.83	0.79	0.82	0.79	0.8	0.8	0.82	0.82	0.8	0.81	0.8	0.82	0.84	0.84	0.82	0.8	0.76
T _{Zang and Fyfe} (°C)	251	244	243	249	236	258	235	230	243	236	229	223	232	242	252	236	242	243	228	225	253	240

续表 3:

类型(样品)		Chl _{II} (14JC-14)														Chl _{II} (14JC-10)													
点号		q3-13	q3-14	q3-15	q3-16	q3-17	q3-18	q3-19	q3-20	q3-21	q3-22	q3-23	q1	q10	q11	q12	q13	q14	q15	q16	q17	q18	q2						
SiO ₂		23.50	23.42	24.13	23.56	24.26	23.63	23.95	24.48	23.53	23.29	22.93	22.18	22.45	21.86	22.74	22.31	22.28	22.32	22.43	23	21.79	22.21						
TiO ₂		0.09	0.07	0.03	-	0.01	0.02	0.05	0.03	0.05	0.09	0.02	-	0.06	-	0.03	-	0.05	-	-	0.01	0.02	0.02						
Al ₂ O ₃		16.66	16.96	16.99	16.76	16.48	17.17	16.77	16.72	17.15	16.82	17.23	17.9	18.12	17.51	17.44	16.65	17.79	17.39	17.68	17.49	17.54	17.51						
FeO		37.59	38.42	39.46	39.87	40.09	41.38	39.83	38.54	41.52	39.23	41.08	44.64	45.47	44.84	45.06	45.12	44.68	45.48	45.19	45	42.85	43.22						
MnO		0.28	0.32	0.37	0.29	0.31	0.36	0.39	0.28	0.33	0.34	0.36	0.54	0.51	0.43	0.48	0.51	0.5	0.47	0.43	0.55	0.43	0.42						
MgO		6.56	6.64	6.55	6.19	6.4	4.73	6.12	6.87	5.24	5.92	5.43	2.38	2.34	2.54	2.43	2.45	2.33	2.64	2.7	2.68	2.54	2.44						
CaO		0.03	0.04	0.06	0.06	0.04	0.07	0.05	0.03	0.04	0.07	0.05	-	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	-	-	0.02	0.03	0.03						
K ₂ O		-	0.01	-	0.01	-	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-						
Na ₂ O		-	-	-	0.01	-	-	-	0.01	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-						
Total		84.71	85.88	87.59	86.75	87.59	87.38	87.17	86.96	87.87	85.76	87.11	87.64	88.96	87.22	88.22	87.06	87.65	88.32	88.43	88.75	85.2	85.85						
Si		2.79	2.75	2.78	2.76	2.8	2.76	2.78	2.82	2.74	2.75	2.69	2.65	2.64	2.63	2.69	2.69	2.66	2.65	2.65	2.7	2.66	2.69						
Al ^{IV}		1.22	1.25	1.22	1.25	1.2	1.24	1.22	1.18	1.26	1.25	1.31	1.35	1.36	1.37	1.31	1.31	1.34	1.35	1.35	1.3	1.34	1.31						
Al ^{VI}		1.11	1.09	1.09	1.06	1.05	1.13	1.08	1.09	1.09	1.09	1.07	1.16	1.15	1.11	1.13	1.06	1.16	1.08	1.12	1.12	1.18	1.19						
Fe		3.73	3.77	3.8	3.9	3.88	4.05	3.87	3.72	4.04	3.88	4.03	4.45	4.47	4.51	4.47	4.56	4.46	4.52	4.47	4.42	4.37	4.38						
Mn		0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04						
Mg		1.16	1.16	1.12	1.08	1.1	0.83	1.06	1.18	0.91	1.04	0.95	0.42	0.41	0.46	0.43	0.44	0.41	0.47	0.48	0.47	0.46	0.44						
Fe/(Fe+Mg)		0.76	0.76	0.77	0.78	0.78	0.83	0.79	0.76	0.82	0.79	0.81	0.91	0.92	0.91	0.91	0.91	0.92	0.91	0.91	0.9	0.9	0.91						
T _{Zang and Fyfe} (°C)		237	244	236	242	231	235	235	229	240	241	252	251	252	255	242	242	248	251	252	241	250	242						
类型(样品)		Chl _{II} (14JC-10)														Chl _{II} (14JC-10)													
点号		q3	q4	q5	q6	q7	q8	q9	点号	q3	q4	q5	q6	q7	q8	q9													
SiO ₂		22.37	21.59	21.52	22.17	22.4	22.73	22.33	Si	2.69	2.59	2.58	2.64	2.68	2.68	2.67													
TiO ₂		-	0.06	0.03	0.08	0.02	0.11	-	Al ^{IV}	1.32	1.41	1.42	1.37	1.32	1.33														
Al ₂ O ₃		17.64	17.75	18.28	18.05	17.53	17.51	17.36	Al ^{VI}	1.18	1.1	1.15	1.16	1.15	1.12														
FeO		43.65	44.83	44.68	44.88	43.93	44.6	45.09	Fe	4.38	4.5	4.47	4.46	4.4	4.4														
MnO		0.44	0.5	0.48	0.46	0.44	0.46	0.46	Mn	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05														
MgO		2.54	2.59	2.47	2.32	2.66	2.83	2.28	Mg	0.45	0.46	0.44	0.41	0.48	0.5														
CaO		0.01	0.03	0.03	0.01	-	0.01	0.01	Fe/(Fe+Mg)	0.91	0.91	0.91	0.92	0.9	0.9														
K ₂ O		-	-	-	-	-	-	-	T _{Zang and Fyfe} (°C)	245	264	266	254	246	246														
Na ₂ O		-	-	-	-	-	0.01	-																					
Total		86.65	87.35	87.49	87.97	86.98	88.26	87.53																					

注:“-”表示分析值低于检测限,阳离子的计算是基于14个氧原子。

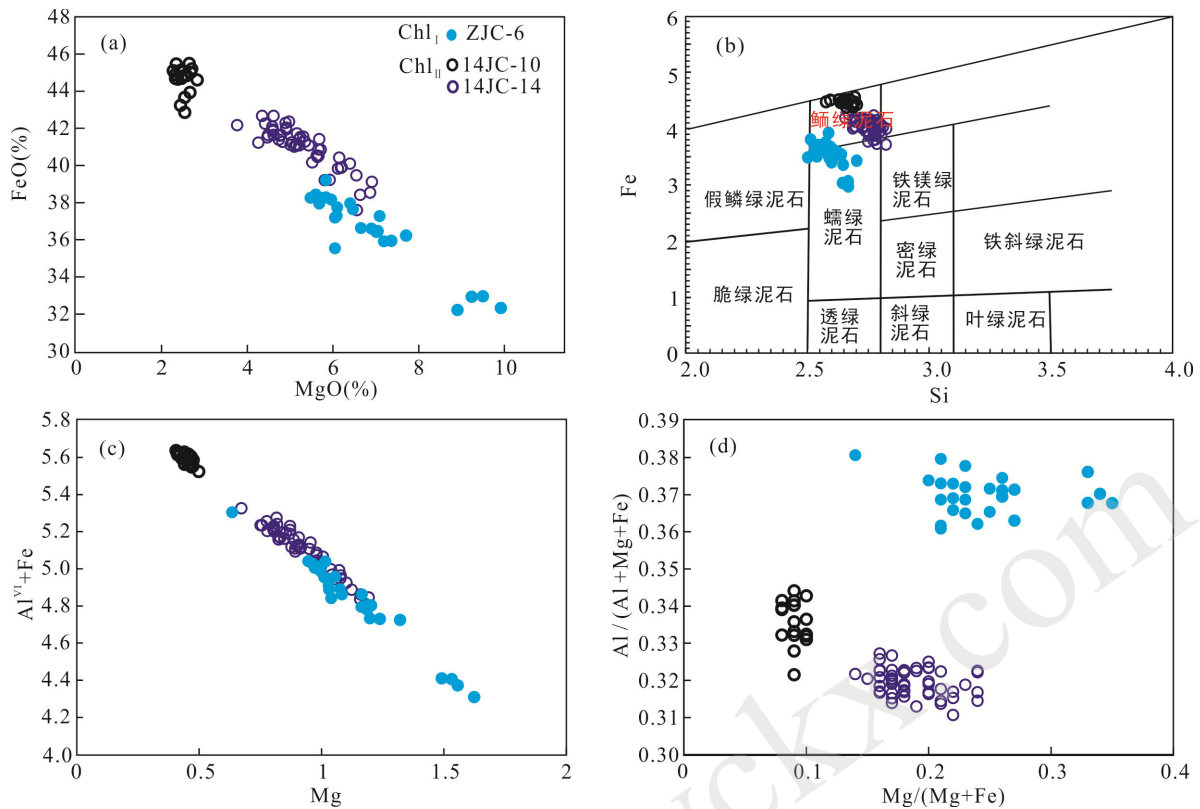


图 7 不同类型绿泥石的 FeO-MgO 图解(a), Fe-Si 分类图解(修改自 Hey, 1954)(b), $Al^{VI}+Fe$ -Mg 图解(c), $Al/(Al+Mg+Fe)$ - $Mg/(Mg+Fe)$ 图解(d)

Fig.7 Plots of FeO vs. MgO (a), Fe vs. Si (b), $Al^{VI}+Fe$ vs. Mg (c), $Al/(Al+Mg+Fe)$ vs. $Mg/(Mg+Fe)$ (d) for chlorite classification

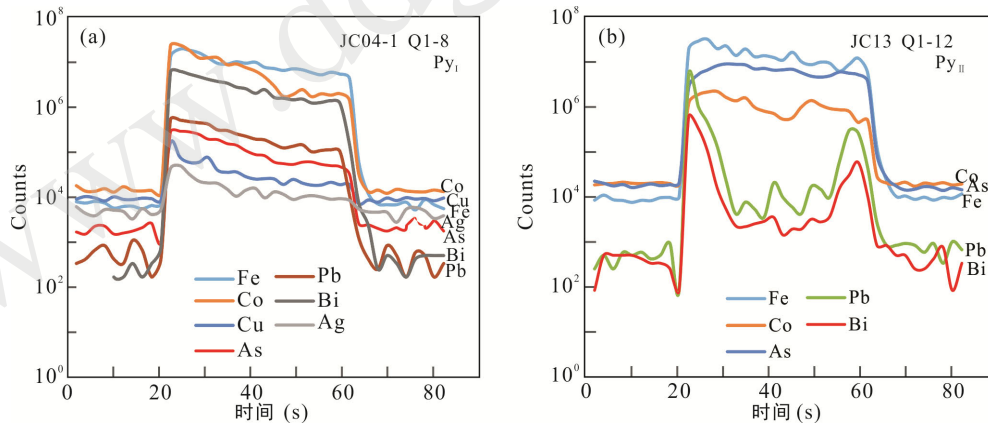


图 8 黄铁矿激光剥蚀信号强度谱图

Fig.8 LA-ICP-MS ablation time-resolved depth profiles

围岩的化学组成、流体的 f_{O_2} 、pH 值和化学成分、水/岩比等(Cathelineau and Nieva, 1985; Bourdelle et al., 2013), 因此绿泥石常被用来示踪其形成的物理化学条件(Zang and Fyfe, 1995)。一般认为泥质岩蚀变形成的绿泥石具有高的 $Al/(Al+Mg+Fe)$ 值(Laird, 1988), 相对于 Chl_{II}, Chl_I 高的 $Al/(Al+Mg+Fe)$ 值 (>0.35, 图 7d)表明 Chl_I 可能为富 Al 矿物的蚀变产

物, 这与 Chl_I 交代云母和长石的现象一致。Chl_{II} 低的 $Al/(Al+Mg+Fe)$ 值(<0.35)和明显高的 FeO 含量, 反映了其可能来源于富铁的流体。因此, 结合产出状态, 绿泥石的形成机制主要有两种: 由长石、黑云母等富铝硅酸盐矿物蚀变形成; 由富铁流体结晶形成。从早阶段到中阶段, 绿泥石的含量及其 Fe/(Fe+Mg)值的升高可能与不同的水/岩比和其在热

液体系中的位置有关(Zang and Fyfe, 1995)。一般认为低氧化环境有利于富镁绿泥石的形成, 而还原环境有利于形成铁绿泥石(Inoue, 1995), 本文高的 $Fe/(Fe+Mg)$ 值(0.65~0.92)暗示了井冲地区的绿泥石可能形成于还原环境, 这与矿区不存在硫酸盐矿物现象一致。

Cathelineau (1988)通过对 Los Azufres 地热系统中绿泥石的研究认为绿泥石中的 Al^{IV} 含量与温度呈正相关趋势, 而 Fe 和 Mg 含量在一定程度上受温度的影响, 但与地质环境有关。据此, Cathelineau and Nieva (1985)和 Cathelineau (1988)先后提出了两个绿泥石经验温度计, 认为形成温度与 Al^{IV} 含量有关。然而上述温度计未考虑 $Fe/(Fe+Mg)$ 值, 因此计算的温度往往偏高。Jowett (1991)进一步提出了适用于 $Fe/(Fe+Mg)<0.6$ 的绿泥石温度计, 但由于本文绿泥石具有高的 $Fe/(Fe+Mg)$ 值, 因此该温度计并不适用。在井冲矿区, 缺乏富铝的矿物和绿泥石岩的出现暗示了 Kranidiotis and Maclean (1987) 提出的适用于铝饱和绿泥石的温度计也不适用于本区。最终, Zang and Fyfe (1995)经验温度计被用来计算井冲矿区绿泥石的形成温度(表 3), 由表可知, Chl_I 和 Chl_{II} 形成的温度范围分别为 253~300 °C(平均 276 °C)和 223~266 °C(平均 241 °C)。由于 Chl_I 和 Chl_{II} 分别为早、中两个成矿阶段的产物, 所以它们的形成温度可近似代表相应阶段成矿流体的温度。从早阶段到晚阶段, 黄铁矿中的 As 含量逐渐升高(图 6b), 而 Mo 元素则呈现相反的变化规律(图 6f), 暗示成矿温度逐渐降低, 这是因为 As 元素趋向于在低温体系下富集, 而 Mo 元素相反。然而, 由于缺乏约束晚阶段成矿温度的矿物温度计, 本文仅能推测井冲钴铜多金属矿床为一中温热液矿床, 从早阶段到晚阶段成矿温度逐渐降低。

5.3 矿床成因

Co、Ni 是黄铁矿中常见的微量元素, 其含量和 Co/Ni 值常被用来示踪其成因、沉积环境和形成温度(Bralia et al., 1979; Campbell and Ethier, 1984; Bajwah et al., 1987; Cook, 1996)。井冲矿区大部分黄铁矿的 Co/Ni 值明显大于沉积成因黄铁矿的相应值(通常 <1), 具岩浆热液成因黄铁矿的特征(Bralia et al., 1979; Clark et al., 2004; Large et al., 2009, 2014)。这与 S 同位素认识一致, 易祖水等(2010)获得井冲矿区矿石中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值变化范围为-4.5‰~0.2‰(图 9), 这一变化较小且接近零值的 S 同位素特征暗示了成矿流体主要来自于岩浆热液。该 $\delta^{34}S$ 值明显

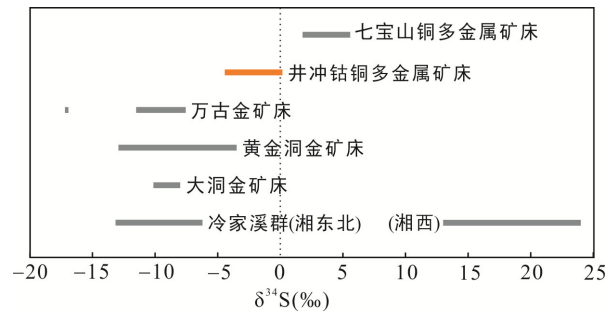


图 9 井冲钴铜多金属矿床中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值及其与地层、其他矿床的对比

Fig.9 $\delta^{34}S$ values of sulfides from the Jingchong deposit and relevant strata and deposits in the northeast Hunan province

高于冷家溪群($\delta^{34}S=-13.1\text{‰}\sim-6.26\text{‰}$; 罗献林, 1990; 刘亮明等, 1999)及赋存于其中的万古、大洞、黄金洞等金矿床($\delta^{34}S=-12.9\text{‰}\sim-3.4\text{‰}$; 罗献林, 1990; 毛景文等, 1997; 贺转利, 2009), 说明湘东北钴铜多金属矿的硫源明显不同于金矿。七宝山铜多金属矿床是湘东北地区已发现的规模最大的斑岩-矽卡岩铜多金属矿床, 其形成与晚侏罗世石英斑岩(壳源+少量幔源物质混染成因)有密切的联系(胡俊良等, 2016), 其 $\delta^{34}S$ 值为 1.8‰~5.6‰(胡祥昭等, 2000)。与该矿床相比, 井冲钴铜多金属矿略富轻硫, 这一差异可能与两个矿床中与成矿有关的岩体的源区特征不同有关(Seal, 2006)。连云山岩体的地球化学特征显示其为强过铝质花岗岩($SiO_2=69.41\%\sim75.14\%$, $Al_2O_3=13.61\%\sim17.46\%$, 铁镁质=0.92%~3.14%, $Na_2O=2.04\%\sim3.83\%$, $K_2O=1.94\%\sim4.94\%$, $CaO=0.82\%\sim3.24\%$), 具有 LREE 富集的稀土元素配分特征, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i=0.71008\sim0.73852$, $(^{206}Pb/^{204}Pb)_i=17.972\sim19.959$, $\epsilon_{Nd}(t)=-9.95\sim-12.37$, 被认为是陆内碰撞挤压-伸展环境下因玄武质岩浆底侵作用导致下地壳(太古宇-古元古界连云山岩群)部分熔融的产物(李鹏春, 2006; 许德如等, 2009)。

相对于 Py_{II} 和 Py_{III} , 呈疏松多孔状的 Py_I (图 5a) 具有最高的 Co 含量和 Co/Ni 值, 这种明显的结构和化学差异暗示了 Py_I 可能具有复杂的成因。影响黄铁矿微量元素组成的因素有围岩化学成分、矿物共生组合、流体 f_{O_2} 和 pH 值、流岩相互作用等(Clark et al., 2004)。Co、Ni 作为强亲铁元素, 往往富集在基性或超基性岩石中(Large et al., 2014)。Large et al. (2014)对不同时期沉积黄铁矿中微量元素的对比研究发现高 Co、Ni 含量的黄铁矿的形成往往与一些大火山岩省的喷发幕一致, 从而认为火山岩的喷发导致了大量 Co、Ni 进入全球大洋和沉积黄铁矿中, 这

种一致性表明 Co、Ni 元素易受源区控制。Py_I 的疏松多孔结构暗示了其可能为沉积胶状黄铁矿, 但受到岩浆热液的改造。考虑到连云港岩体与结晶基底连云港岩群间的成因关联, 以及连云港岩群中较高的 Co、Cu 含量(贾宝华和彭和求, 2005; 许德如等, 2009), Py_I 中高的 Co 含量最可能主要来源于基底连云港岩群, 但热液活动使 Py_I 中的 Co 富集, 因为热液作用倾向于使以化学计量替代的元素在晶格中保留或更加富集(Large et al., 2009)。

与德兴斑岩铜矿相比, 井冲矿区黄铁矿中的 Cu 含量普遍较低(最高 666 μg/g), 前者黄铁矿中的 Cu 含量高达~6%, Reich et al. (2013)认为这一高的 Cu 含量是由含铜的硫化物包裹体(如黄铜矿、辉铜矿等)引起的, 并推测黄铁矿仅含有约 1000~2000 μg/g 的以固溶体产出的 Cu, 一旦铜饱和就会在黄铁矿-流体界面形成含铜的硫化物包裹体。然而, 塞尔维亚 Coka Marin VMS 矿床的黄铁矿含有高达 8% 的固溶体形式 Cu, 被认为是由富 Cu 的胶状黄铁矿重结晶形成的(Pačevski et al., 2008)。井冲矿区黄铁矿低的 Cu 含量可能与成矿温度较低有关, 因为从热力学上来说 CuS₂ 固溶体在 FeS₂ 中呈亚稳态, 温度和压力均会影响 CuS₂-FeS₂ 固溶体的各端元比例, 例如在 4500 MPa, CuS₂ 在 FeS₂ 中的溶解度会从 700 °C 的 0.6% mol 增加到 900 °C 的 4.5% mol(Schmid-Beurmann and Bente, 1995)。

综上所述, 井冲钴铜多金属矿床在成矿特征上明显区别于江南造山带中典型的斑岩型铜多金属矿床, 根据其明显的构造(赋存于热液蚀变构造岩带)和岩浆控矿性(分布于连云港岩体的外接触带), 结合绿泥石温度计, 可将其归为中温热液充填交代成因。晚侏罗世-早白垩世, 古太平洋板块的俯冲回撤导致华南处于拉张的构造环境, 区域性 NE 向的长平断裂带发生活化(Mao et al., 2013), 促进连云港岩体沿断裂侵位。岩浆演化后期形成的热液沿着长平断裂主干断裂(F₂)运移, 萃取了基底中的成矿元素在有利的构造部位如层间裂隙、构造破碎带富集沉淀成矿。其中, Co 成矿作用发生在热液成矿期的早、中阶段, 而 Cu、Pb、Zn 成矿主要形成于中、晚阶段。这一认识为继续开展湘东北地区钴铜多金属矿床研究提供了理论依据。

6 结 论

(1) 井冲钴铜多金属成矿作用可划分为热液成

矿期和表生氧化期等两个期次, 其中热液成矿期从早到晚又可划分成石英+绿泥石(Chl_I)+疏松多孔状或细粒黄铁矿(Py_I)阶段、石英+绿泥石(Chl_{II})+自形中粗粒黄铁矿或围绕 Py_I 的生长边(Py_{II})+它形黄铜矿(Ccp_I)+辉砷钴矿阶段、石英+碳酸盐+少量方铅矿+闪锌矿+黄铁矿(Py_{III})+黄铜矿(Ccp_{II})阶段。

(2) 井冲矿区 Chl_I 为蠕绿泥石-鲕绿泥石, Chl_{II} 为富铁的鲕绿泥石。绿泥石形成机制包括由长石、黑云母等富铝硅酸盐矿物蚀变形成和富铁流体结晶作用两种。根据绿泥石经验温度计, 推算出成矿温度从早阶段(253~300 °C)到中阶段(223~266 °C)具有逐渐降低的趋势。

(3) 井冲钴铜多金属矿床可归为热液充填交代型矿床, 其中 Co 成矿作用发生在早-中热液成矿阶段, 以固溶体形式或 Co 的独立矿物辉砷钴矿形式产出, Cu、Pb、Zn 形成于中、晚热液成矿阶段。

致谢: 实验工作得到了国家地质实验测试中心胡明月、于倩和孙冬阳的大力支持和帮助, 中国地质大学(北京)尹京武教授和另一位匿名审稿人对本文提出了建设性修改意见, 在此一并表示感谢!

参考文献(References):

- 安江华, 李杰, 陈必河, 唐分配, 谭仕敏, 贺春平. 2011. 湘东北万古金矿的流体包裹体特征. 华南地质与矿产, 27(2): 169-173.
- 董国军, 许德如, 王力, 陈广浩, 贺转利, 符巩固, 吴俊, 王智琳. 2008. 湘东地区金矿床矿化年龄的测定及含矿流体来源的示踪——兼论矿床成因类型. 大地构造与成矿学, 32(4): 482-491.
- 符巩固, 许德如, 陈广浩, 李鹏春. 2002. 湘东北地区金成矿地质特征及找矿新进展. 大地构造与成矿学, 26(4): 416-422.
- 高林志, 陈峻, 丁孝忠, 刘耀荣, 张传恒, 张恒, 刘燕学, 庞维华, 张玉海. 2011. 湘东北岳阳地区冷家溪群和板溪群凝灰岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄——对武陵运动的制约. 地质通报, 30(7): 1001-1008.
- 韩凤彬, 常亮, 蔡明海, 刘孙决, 张诗启, 陈艳, 彭振安, 徐明. 2010. 湘东北地区金矿成矿时代研究. 矿床地质, 29(3): 563-571.
- 贺转利. 2009. 江南造山带湖南段金多金属成矿动力学特征及成矿模式. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文: 1-120.
- 贺转利, 许德如, 陈广浩, 夏斌, 李鹏春, 符巩固. 2004. 湘东北燕山期陆内碰撞造山带金多金属成矿地球化

- 学. 矿床地质, 23(1): 39–51.
- 胡俊良, 徐德明, 张鲲, 刘劲松. 2016. 湖南七宝山铜多金属矿床石英斑岩时代与成因: 锆石U-Pb定年及Hf同位素与稀土元素证据. 大地构造与成矿学, 40(6): 1185–1199.
- 胡明月, 何红蓼, 詹秀春, 樊兴涛, 王广, 贾泽荣. 2008. 基体归一定量技术在激光烧蚀-等离子体质谱法锆石原位多元素分析中的应用. 分析化学, 36(7): 947–953.
- 胡祥昭, 彭恩生, 孙振家. 2000. 湘东北七宝山铜多金属矿床地质特征及成因探讨. 大地构造与成矿学, 24(4): 365–370.
- 贾宝华, 彭和求. 2005. 湘东北前寒武纪地质与成矿. 北京: 地质出版社: 1–138.
- 贾大成, 胡瑞忠, 谢桂青. 2002. 湘东北中生代基性岩脉岩石地球化学及构造意义. 大地构造与成矿学, 26(2): 179–184.
- 李鹏春. 2006. 湘东北地区显生宙花岗岩岩浆作用及其演化规律. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文: 1–102.
- 刘亮明, 彭省临, 吴延之. 1997. 湘东北地区脉型金矿床成矿构造特征及构造成矿机制. 大地构造与成矿学, 21(3): 197–204.
- 刘亮明, 彭省临, 吴延之. 1999. 湘东北地区脉型金矿床的活化转移. 中南工业大学学报(自然科学版), 30(1): 4–7.
- 罗献林. 1990. 论湖南前寒武系金矿床的成矿物质来源. 桂林冶金地质学院学报, 10(1): 13–26.
- 毛景文, 李红艳, 徐钰, 罗福廷. 1997. 湖南万古地区金矿地质与成因. 北京: 原子能出版社: 1–133.
- 孟庆秀, 张健, 耿建珍, 张传林, 黄文成. 2013. 湘中地区冷家溪群和板溪群锆石U-Pb年龄、Hf同位素特征及对华南新元古代构造演化的意义. 中国地质, 40(1): 191–216.
- 宁钧陶. 2002. 湘东北原生钴矿成矿地质条件分析. 湖南地质, 21(3): 192–195+200.
- 肖拥军, 陈广浩. 2007. 湘东北万古地区金矿床成矿构造特征的初步研究. 地质与勘探, 43(3): 42–45.
- 许德如, 王力, 李鹏春, 陈广浩, 贺转利, 符巩固, 吴俊. 2009. 湘东北地区连云山花岗岩的成因及地球动力学暗示. 岩石学报, 25(5): 1056–1078.
- 易祖水, 罗小亚, 周东红, 肖朝阳. 2010. 浏阳市井冲钴铜多金属矿床地质特征及成因浅析. 华南地质与矿产, (3): 12–18.
- Bajwah Z U, Seccombe P K and Offler R. 1987. Trace element distribution, Co/Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita*, 22(4): 292–300.
- Battaglia S. 1999. Applying X-ray geothermometer diffraction to a chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 47(1): 54–63.
- Bourdelle F, Parra T, Chopin C and Beyssac O. 2013. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(4): 723–735.
- Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353–374.
- Campbell F A and Ethier V G. 1984. Nickel and cobalt in pyrrhotite and pyrite from the Faro and Sullivan orebodies. *The Canadian Mineralogist*, 22(8): 503–506.
- Cathelineau M. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as function of temperature. *Clay Minerals*, 23(4): 471–485.
- Cathelineau M and Nieva D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91(3): 235–244.
- Clark C, Grguric B and Mumm A S. 2004. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia. *Ore Geology Reviews*, 25(3): 237–257.
- Cook N J. 1996. Mineralogy of the sulphide deposits at Sulitjelma, northern Norway. *Ore Geology Reviews*, 11(5): 303–338.
- Cook N J, Ciobanu C L and Mao J W. 2009. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China). *Chemical Geology*, 264(1): 101–121.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Ewing R C, Hough R and Walshe J. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 32–46.
- Deng T, Xu D R, Chi G X, Wang Z L, Jiao Q Q, Ning J T, Dong G J and Zou F H. 2017. Geology, geochronology, geochemistry and ore genesis of the Wangu gold deposit in northeastern Hunan Province, Jiangnan Orogen, South China. *Ore Geology Reviews*, 88: 619–637.
- Hey M H. 1954. A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, 30: 277–292.
- Inoue A. 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal

- environments // Velde B. Origin and Mineralogy of Clays. Berlin: Springer: 268–329.
- Jowett E C. 1991. Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer // GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27–29, 1991), Program with Abstracts, 16: A62.
- Kranidiotis P and MacLean W H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82(7): 1898–1911.
- Laird J. 1988. Chlorites: Metamorphic petrology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19(1): 405–453.
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P and Thomas H. 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5): 635–668.
- Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W and Sack P J. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389(1): 209–220.
- Li J H, Dong S W, Zhang Y Q, Zhao G C, Johnston S T, Cui J J and Xin Y J. 2016. New insights into Phanerozoic tectonics of south China: Part 1, polyphase deformation in the Jiuling and Lianyunshan domains of the central Jiangnan Orogen. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(4): 3048–3080.
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H and Franco P. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings. *Mineralium Deposita*, 48(3): 267–294.
- Mao J W, Kerrich R, Li H Y and Li Y H. 2002. High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in the Wangu gold deposit, Hunan province, China: Implications for mantle fluids along the Tanlu deep fault zone. *Geochemical Journal*, 36(3): 197–208.
- Pačevski A, Libowitzky E, Živković P, Dimitrijević R and Cvetković L. 2008. Copper-bearing pyrite from the Čoka Marin polymetallic deposit, Serbia: Mineral inclusions or true solid-solution? *The Canadian Mineralogist*, 46(1): 249–261.
- Reich M, Deditius A, Chryssoulis S, Li J W, Ma C Q, Parada M A, Barra F and Mittermayr F. 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104(1): 42–62.
- Schmid-Beurmann P and Bente K. 1995. Stability properties of the $\text{CuS}_2\text{-FeS}_2$ solid solution series of pyrite type. *Mineralogy and Petrology*, 53(4): 333–341.
- Seal R R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 633–677.
- Wang L X, Ma C Q, Zhang C, Zhang J Y and Marks M A. 2014. Genesis of leucogranite by prolonged fractional crystallization: A case study of the Mufushan complex, South China. *Lithos*, 206–207(1): 147–163.
- Wang W, Wang F, Chen F K, Zhu X Y, Xiao P and Siebel W. 2010. Detrital zircon ages and Hf-Nd isotopic composition of Neoproterozoic sedimentary rocks in the Yangtze Block: Constraints on the deposition age and provenance. *The Journal of Geology*, 118(1): 79–94.
- Wang X L, Zhou J C, Griffin W L, Wang R C, Qiu J S, O'reilly S Y, Xu X S, Liu X M and Zhang G L. 2007. Detrital zircon geochronology of Precambrian basement sequences in the Jiangnan orogeny: Dating the assembly of the Yangtze and Cathaysia Blocks. *Precambrian Research*, 159(1): 117–131.
- Wang X L, Zhou J C, Qiu J S and Gao J F. 2004. Geochemistry of the Meso- to Neoproterozoic basic-acid rocks from Hunan Province, South China: Implications for the evolution of the western Jiangnan orogen. *Precambrian Research*, 135(1–2): 79–103.
- Xu D R, Gu X X, Li P C, Chen G H, Xia B, Bachlinski R, He Z L and Fu G G. 2007. Mesoproterozoic–Neoproterozoic transition: Geochemistry, provenance and tectonic setting of clastic sedimentary rocks on the SE margin of the Yangtze Block, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 29(5): 637–650.
- Zang W and Fyfe W S. 1995. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, 30(1): 30–38.

Mineralogy of Chlorite, Pyrite and Chalcopyrite in the Jingchong Co-Cu Polymetallic Deposit in Northeastern Hunan Province, South China: Implications for Ore Genesis

LIU Meng¹, WANG Zhilin^{2*}, XU Deru^{3,1}, WU Yang^{2,4}, DONG Guojun⁴,
NING Juntao⁴, DENG Teng³ and CUI Yu⁵

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. MOE Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3. State Key Laboratory for Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 4. Team 402, Hunan Geology and Mineral Resources Exploration and Development Bureau, Changsha 410004, Hunan, China; 5. Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha 410007, Hunan, China)

Abstract: The northeastern Hunan province, which is located at the central segment of the Jiangnan Orogen, is famous for the abundant Au polymetallic resources. Recently, several Co-Cu polymetallic deposits were discovered along the central segment of the Changping (Changsha–Pingjiang) deep fault zone. The ore deposits are enveloped within hydrothermal alteration zones proximate to the Late Jurassic to Early Cretaceous Lianyunshan granitoids. Wall rock alteration is dominated by silicification and chloritic alteration. To elucidate the genesis of these Co-Cu polymetallic deposits, a detailed mineralogical study of the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit was carried out. The chemical compositions of chlorite were analyzed by using EPMA method, and the trace element concentrations of the Co- and Cu-bearing sulfides were analyzed by using LA-ICP-MS method. The LA-ICP-MS results revealed that the trace element compositions of pyrite and chalcopyrite of different generations are variable. Co, Mo and Bi contents and Co/Ni ratios in pyrite, as well as Co, Ni and Se contents in chalcopyrite decrease from the early stage to the late stage, whereas Ni, As and Se contents in pyrite, as well as Zn, Ag, Sn, Pb and Bi contents in chalcopyrite increase. Most pyrite has Co/Ni ratios greater than 1, indicating a magmatic hydrothermal origin. Cobalt occurred mainly as the stoichiometric substitution in pyrite lattice, with subordinate Co-bearing independent minerals. The positive correlations of both Pb and Ag with Bi may imply the existence of microscopic inclusions of Bi-sulfides or sulfosalts in pyrite and chalcopyrite. Temperatures of 253 °C to 300 °C and 223 °C to 266 °C are estimated for the early- and middle stages, respectively. In combination with the geological characteristics, we argue that formation of the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit was most likely related to a magmatic hydrothermal system evolved from the Lianyunshan pluton, under an extensional setting corresponding to the rollback of the subducted Paleo-Pacific plate, while ore metals were extracted from the crystalline basement, the Lianyunshanyan Group.

Keywords: sulfide; trace elements; chlorite; Jingchong Co-Cu polymetallic deposit; northeastern Hunan province; Jiangnan orogen