湘东北矿集区井冲铜钴矿床钴的赋存状态

康博[1]，宁钧陶[1*]，高卓龙[1]，唐狮象[2]，邓冠鹏[2]，刘文浩[3]，孙华山[3]，江满容[3]，俎波[3]

1. 湖南省地质灾害调查监测所，长沙 410014；
2. 浏阳市鑫磊矿业开发有限公司，湖南 浏阳 410327；
3. 中国地质大学（武汉）资源学院，武汉 430074

第一作者，E-mail：Kangbo861022@163.com

* 通信作者，E-mail：1195516373@qq.com

2024-11-26 收稿；2025-04-12 修回；2025-04-14 接受

基金项目：湖南省浏阳市鑫磊矿业开发有限公司委托项目“浏阳井冲铜钴矿床三维地质建模及找矿预测”

中图分类号：P642.22　　文章编号：2096-8523(2025)04-0167-18　　doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240724

摘　要：湘东北矿集区井冲铜钴矿床蕴含中型规模的钴资源量，但目前对钴的赋存状态和铜钴成矿关系尚不完全清楚。在详细的坑道调查基础上，结合显微镜鉴定、微区 X 射线荧光扫描分析(μ-XRF)扫面、背散射电子成像(BSE)及电子探针定量分析，详细划分了成矿阶段，开展了钴的赋存状态和铜钴成矿关系研究，在此基础上提出了钴的综合利用建议。结果表明，井冲铜钴矿床钴的赋存形式包括两大类，第一大类为赋存于粗粒黄铁矿中的不可见钴，钴是以溶解–再沉淀方式进入粗粒黄铁矿内部；第二大类为独立的辉砷钴矿，又细分为 4 种不同的赋存形式，分别为：以镶边结构或穿插结构产于粗粒黄铁矿边缘或内部的辉砷钴矿、产于粗粒黄铁矿内部多孔状部位边缘的辉砷钴矿、产于粗粒黄铁矿旁边石英中的细粒辉砷钴矿–黄铁矿集合体、产于石英生长环带中定向展布的细粒辉砷钴矿–黄铁矿集合体。从钴资源量贡献来看，粗粒黄铁矿中的不可见钴占据主导地位。此外，在成矿顺序上，钴成矿发生在热液期的中阶段，而铜成矿发生在热液期的晚阶段，铅锌成矿与铜成矿近于同时或稍晚。由于辉砷钴矿含量较少且粒径主体小于 30 μm，常规的选矿磨细度难以使其分离，因此钴综合利用的重点应该放在含钴的黄铁矿上。未来研究建议进一步圈定富钴矿体，优化选矿工艺，有望提升硫精矿中的钴品位，以实现钴的综合利用。

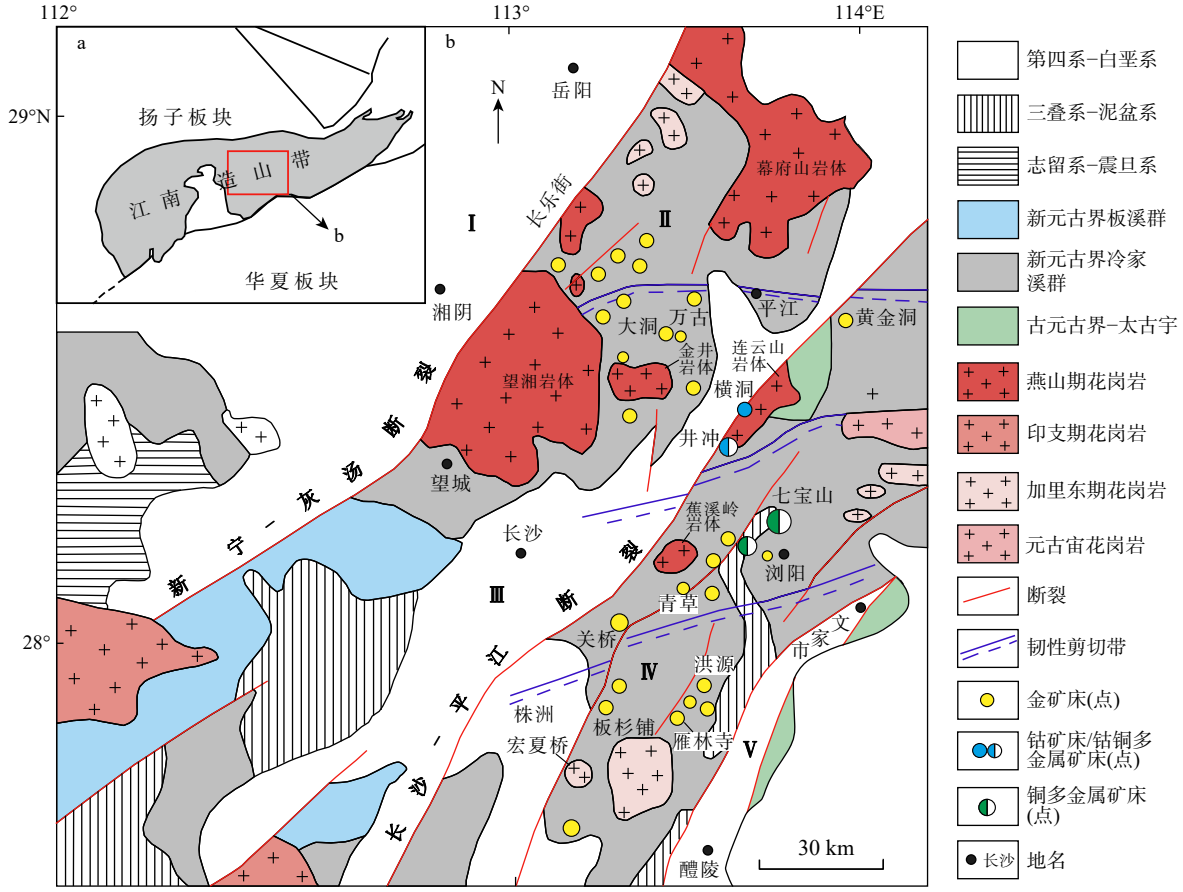
关键词：钴矿；富钴黄铁矿；辉砷钴矿；钴赋存状态；μ-XRF；井冲铜钴矿床；湘东北

中国已探明的钴资源可采储量仅占全球钴储量的 1.7%[1-2]，且具有分布地区广、伴生矿多、矿床规模小、品位低、分离难度较高的特征，但同时我国却是全球第一大精炼钴生产国和消费国，导致钴资源对外依存程度高达 98%[3-4]。在此背景下，除了增加勘查投入实现有效增储外，改善钴的选冶工艺、促进钴资源的综合利用，是提高我国钴资源安全保障的有效途径[2-3, 5]。

湘东北矿集区位于江南造山带中段，是华南重要的金、铅锌、铜、钴等多金属矿床的聚集地之一(图 1)，其成矿作用与燕山期构造和岩浆活动密切相关[7]。区内沿长沙–平江断裂带产出有井冲铜钴矿床、横洞钴矿床和金塘钴多金属矿点等，均分布于长沙–平江断裂带的构造蚀变岩内，属于热液脉型钴矿床[8-12]。对于这些矿床的形成时代，ZOU 等[13] 报道了横洞钴矿床的年龄为 125 Ma 左右(白云母^{40}Ar-^{39}Ar 坪年龄)，PENG 等[14] 和陕亮等[15] 分别报道了井冲铜钴矿床的白云母^{40}Ar-^{39}Ar 坪年龄((121.1±2)Ma)和黄铁矿 Rb-Sr 等时线年龄((128.3±2.7)Ma)，指示这些矿床的形成与该断裂带的早白垩世伸展构造运

著录信息：康博，宁钧陶，高卓龙，等. 湘东北矿集区井冲铜钴矿床钴的赋存状态［J］. 地质科技通报，2025，44(4)：167-184.
KANG Bo, NING Juntao, GAO Zhuolong, et al. Occurrence state of cobalt in Jingchong copper-cobalt deposit in Northeast Hunan Province, China[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(4): 167-184.

© Editorial Office of Bulletin of Geological Science and Technology. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.　https://dzkjtb.cug.edu.cn



Ⅰ. 汨罗断陷盆地; Ⅱ. 幕府山-望湘断隆; Ⅲ. 长沙-平江断陷盆地; Ⅳ. 浏阳-衡东断隆; Ⅴ. 醴陵-攸县断陷盆地

图 1　浏阳井冲铜钴矿床的大地构造位置示意图 (a) 及区域地质图 (b)（据文献 [6] 修改）

Fig. 1　Geotectonic location (a) and regional geological map (b) of the Jingchong copper-cobalt deposit in Liuyang city

动相关。目前勘查工作揭示井冲铜钴矿床的钴资源量为 3283 t[16]，横洞矿床的钴资源量为 12400 t[13]，说明这些矿床的钴资源量均达到了中型规模。

然而，到目前为止，这些(含)钴矿床的钴资源在采选过程中尚未得到有效利用，在矿产品计价中也未得到相应体现，主要原因是钴的赋存状态导致的选矿工艺问题。前人开展的钴赋存状态研究表明，井冲铜钴矿床中钴赋存状态包括黄铁矿中的类质同象替换和独立的钴矿物 2 种类型，且以黄铁矿中的类质同象替代为主[12, 16-17]，横洞钴矿床中的钴主要赋存于黄铁矿中，而金塘钴多金属矿点的钴主要以辉砷钴矿独立矿物产出[11]。井冲铜钴矿床作为区内钴资源量最大且在开采的矿床，若能对钴开展综合利用可产生良好的经济效益。本研究在系统的野外坑道调查和综合岩矿鉴定的基础上，借助 μ-XRF 扫面和背散射电子成像(BSE)等技术手段，对井冲铜钴矿床的钴赋存状态和铜钴成矿关系开展重点研究，以期在前人研究基础上，进一步查明钴的赋存状态和铜钴成矿关系，为钴的综合利用提供参考。

1　区域地质背景

江南造山带位于扬子板块和华夏板块之间，是一个由一套强变形的中-新元古代浅变质巨厚沉积-火山岩系及同时代侵入体所构成的地质构造单元，代表了新元古代早期扬子板块和华夏板块的拼接[18-19]。湘东北矿集区位于江南造山带中段(图 1a)，区内构造以一系列 NNE 向深断裂带为基本格架，如新宁-灰汤断裂(简称新灰断裂)、长沙-平江断裂(简称长平断裂)、浏阳-醴陵-衡东断裂等，这些断裂将该区分割为一系列相间的断隆和断陷，自 NW 向 SE，依次为汨罗断陷盆地、幕阜山-望湘断隆、长沙-平江断陷盆地、浏阳-衡东断隆和醴陵-攸县断陷盆地 5 个次级构造单元[6]，形成“两隆三盆”型雁列式盆-岭构造格局[20](图 1b)。在湘东北矿集区发育的众多断裂构造中，长平断裂是最为重要的断裂构造之一，其规模巨大，断裂带内糜棱岩发育，具有拆离断层活动特征。已有研究指出该断裂带经历了三叠纪以前的左行剪切运动、白垩纪以后的拉张运动、更新世-

第四纪小规模挤压多次活动[10, 21]，其中第二期构造活动与井冲、横洞等铜钴矿床的形成关系密切[8]。

湘东北矿集区基底地层为以新元古界冷家溪群为主，岩性为一套低绿片岩相的灰色、灰绿色粉砂质板岩、绢云母泥质板岩、岩屑杂砂岩，局部夹火山岩，原岩具有复理石建造或类复理石建造特征[22-23]。泥盆系和石炭系由一套碎屑岩夹碳酸盐岩透镜体组成，白垩系主要分布于断陷盆地内，主要为一套山麓相、河床相、滨湖相沉积的砂岩、砾岩和杂砂岩[11]。湘东北矿集区内岩浆活动强烈，经历了元古宙、加里东期、印支期、燕山期的多期次岩体侵位，其中以燕山期岩浆活动最为强烈，形成了以幕阜山、望湘、金井、连云山等岩体为代表的众多燕山期侵入体。已有研究表明区内燕山期岩体的年龄主要为 155 ~ 127 Ma，岩浆来源主要为重熔的壳源物质，总体属于 S 型花岗岩[6, 20, 24-26]。受强烈的构造和岩浆活动控制，湘东北矿集区燕山期成矿作用发育，形成了钨、铜、钴、铅锌、金、稀有金属等多个矿种，矿床类型有斑岩型、矽卡岩型、热液脉型、伟晶岩型等多个类型[7, 27-34]。

2　矿床地质特征

井冲铜钴矿床位于连云山花岗岩体的西南角，矿体直接产于长平断裂带的主断裂 F2 的构造蚀变带中。矿区出露地层较简单，主要为新元古界冷家溪群、上古生界泥盆系、中生界白垩系及第四系。冷家溪群为一套暗灰色、灰黑色、浅灰绿色板岩、砂质板岩、千枚状板岩，夹变质粉砂岩、变质细砂岩，主要分布于矿区东部。因受剧烈构造、岩浆作用，矿区东侧与连云山岩体间的冷家溪群岩石发生强烈混合岩化，形成出露宽 16 ~ 240 m 的混合岩带(Hi)。泥盆系分布较广泛，出露有中统跳马涧组(D_2t)、棋子桥组(D_2q)，上统佘田桥组(D_3s)。跳马涧组(D_2t)由一套砂质页岩、砾岩、板岩经构造热液蚀变作用后形成的硅质构造角砾岩、硅质岩、绿泥石化硅质岩、绿泥石岩等(Gs)组成，该组与下伏地层冷家溪群在 44 号勘探线以南为断层接触，44 号勘探线以北呈不整合接触关系。棋子桥组(D_2q)由灰黑色板岩、青灰色板岩、钙质板岩夹灰岩、泥灰岩透镜体组成，出露宽 60 ~ 140 mm，因受断裂破坏，该组出露不全，其下部变成碎裂板岩或板岩质角砾岩，形成构造挤压破碎带(Bd)。佘田桥组(D_3s)自南至北，根据岩性组合特征，出露有 2 个岩性段：第 1 岩性段(D_3s^1)为青灰色板岩、黄绿色板岩，局部夹砂岩透镜体；第 2 岩性段(D_3s^2)为浅灰色、紫红色板岩夹少量青灰色板岩。该组与棋子桥组呈整合接触，局部为断层接触。上白垩统戴家坪组(K_2d)分布于矿区西部，为一套紫红色厚层砂岩、砂砾岩及砾岩，砾石成分以板岩为主，次为粉砂岩等，与下伏泥盆系地层在 20 号勘探线以南呈断层接触，20 号勘探线以北为角度不整合接触(图 2)。

矿区构造以断裂构造为主，主要断裂有 F1、F2、F3、F4、F5 5 条，呈 NNE 向大致平行展布(图 2)。F1 为红层盆地边缘断裂，沿泥盆系与白垩系之间发育，纵贯全区，总体走向为 NE 30°左右，倾向 NW，倾角 30° ~ 50°。F2 为长平断裂带主干断裂，总体倾向 NW，倾角 23° ~ 45°，地表局部达 75°，纵贯矿区，地貌表现为一 NW 倾向的大陡坡，是主要的控岩控矿

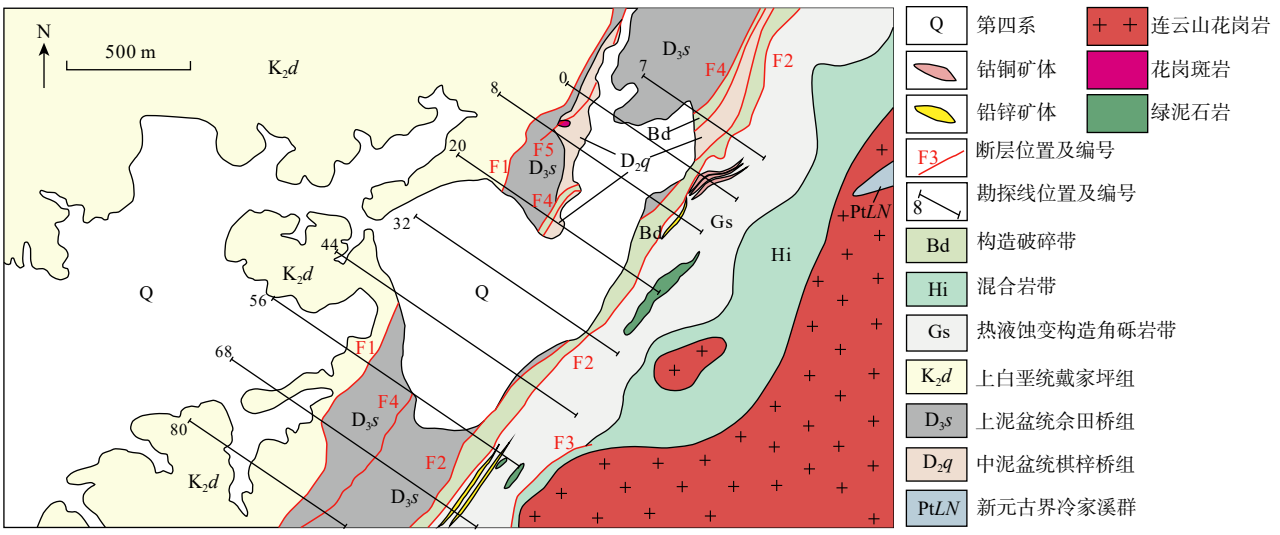
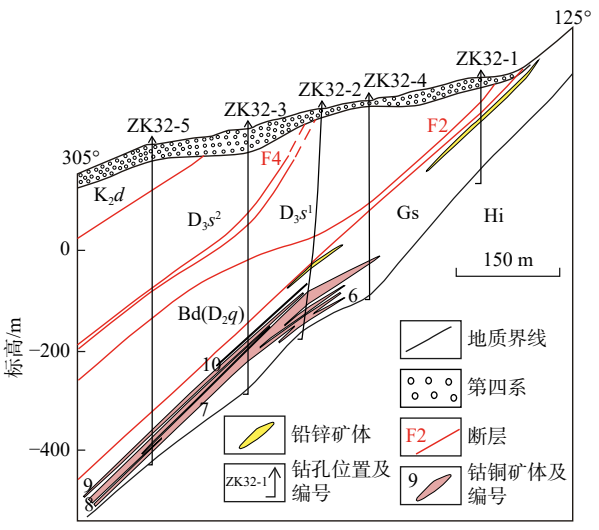


图 2　浏阳井冲铜钴矿床矿区地质简图

Fig. 2　Geological schematic map of the Jingchong copper-cobalt deposit in Liuyang city

构造。F2 断裂上盘岩层形成构造挤压破碎带(Bd),出露宽度 50 ~ 160 m,带内岩石片理化、糜棱岩化以及构造透镜体极为发育;断裂下盘岩石形成构造热液蚀变岩带(Gs),厚度达 60 ~ 130 m,是矿区铜多金属矿体主要赋存部位(图 3)。该构造热液蚀变岩带,是一个多期构造–热液活动叠加蚀变改造的产物。在矿区外围,未叠加成矿热液活动的 F2 断裂带下盘可见强烈的含构造角砾硅化蚀变带为 F2 断裂活动早期产物[8]。在矿区,含构造角砾的硅化蚀变带进一步被成矿期多阶段硅化、绿泥石化、黄铁矿化叠加改造,形成一个包含多世代角砾、多阶段硅化、绿泥石化、黄铁矿化的复杂构造热液蚀变带(Gs)。F3 断裂地表断裂形迹不甚明显。F4 断裂与 F2 断裂近乎平行展布,发育于泥盆系地层之中,其挤压破碎带宽度 10 ~ 30 m 不等,多由板岩质构造角砾岩组成,其上下盘岩石均有破碎碎裂现象。F5 断裂发育于泥盆系地层之中,其挤压破碎带宽度 5 ~ 15 m 不等,多由板岩质构造角砾岩组成,其上下盘岩石均有破碎碎裂现象。

矿区岩浆岩主要为连云山花岗岩岩体,主要出露于矿区东南侧,侵入于冷家溪群中。岩性有中细粒二长花岗岩、中细粒黑云母花岗岩、花岗斑岩等。在 F2 断裂的下盘构造热液蚀变带的底部,普遍可见糜棱岩化的花岗岩,且遭受了较为强烈的蚀变(图 4a)。矿区附近二长花岗岩的锆石定年表明其形成年龄为(149.4±1.1)Ma[26]。



Bd. 构造破碎带; K_2d. 上白垩统戴家坪组; Gs. 热液蚀变构造角砾岩带; D_3s^2. 上泥盆统佘田桥组第二岩性段; Hi. 混合岩带; D_3s^1. 上泥盆统佘田桥组第一岩性段; D_2q. 中泥盆统棋梓桥组

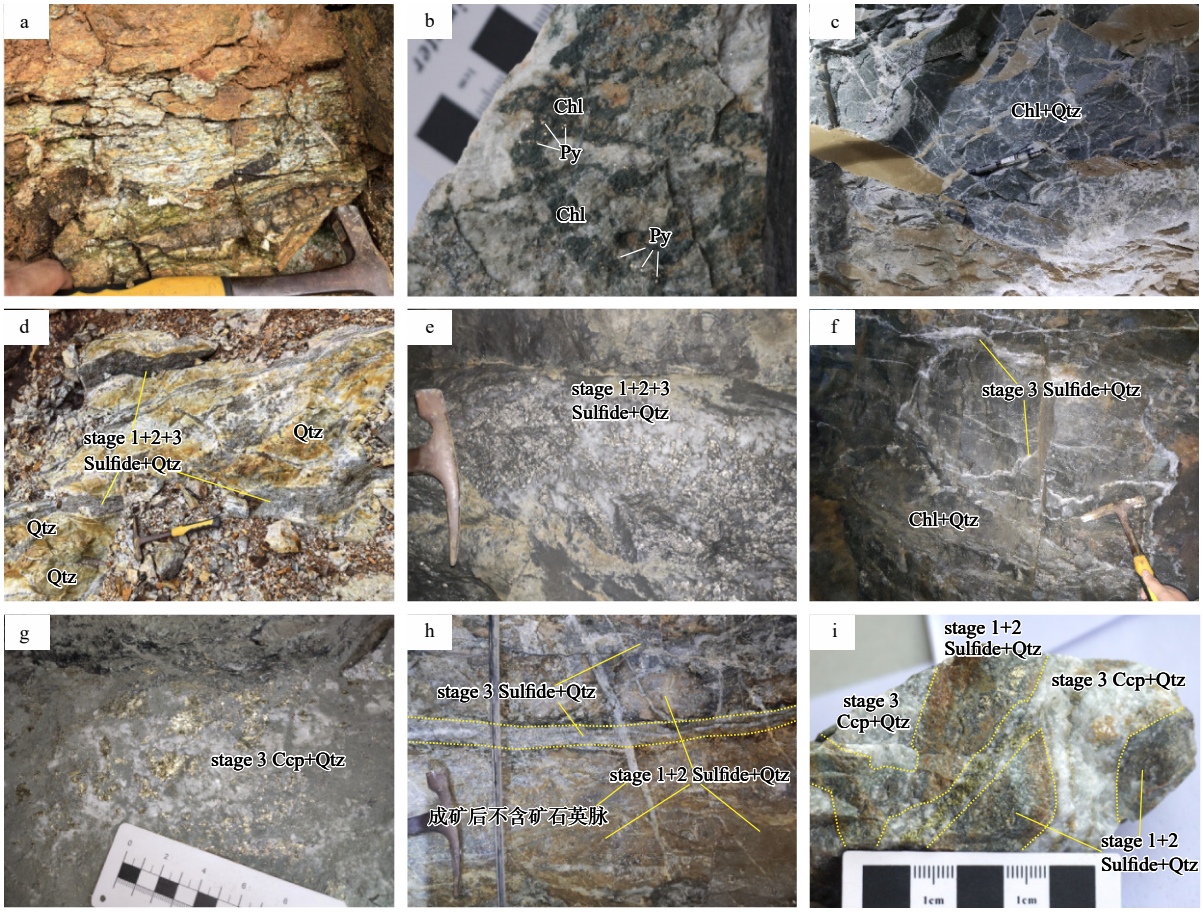
图 3　浏阳井冲铜钴矿床 32 线剖面图

Fig. 3　Line 32 profile of the Jingchong copper-cobalt deposit in Liuyang city

井冲铜钴矿床的矿体按矿种可分为 2 种,分别为铜钴矿体和铅锌矿体,均产于 F2 断裂下盘的构造热液蚀变岩带内,向 SW 方向侧伏,侧伏角 20°左右。区内勘查工作共圈出铜钴矿体 6 个,它们彼此平行排列,相距较近,一般 3 ~ 10 m,自下盘至上盘,编号依次为 5、6、7、8、9、10。相邻矿体之间为渐变关系,靠化验品位确定矿体边界。在侧伏方向上,它们呈尖灭再现或尖灭侧现分布,受构造岩性控制明显,其中 3 个主矿体(7、8、9 号)的储量占总储量的 85%。主矿体地表出露走向长度 162 ~ 232 m,侧伏总长 2380 ~ 2530 m,平均厚度 3 ~ 9 m。除了 9 号矿体之外,其余矿体以发育脉状、团块状、星点状的富黄铁矿铜矿石为主,均含钴。靠近构造热液蚀变岩带上盘的 9 号矿体,矿化以含黄铜矿和少量黄铁矿的石英细脉型矿石为主,基本不含钴。铅锌矿体规模较小,在空间上主要靠近地表产出,矿体走向上不连续、规模小、下延短(图 3)。矿石构造主要为脉状、块状、浸染状、角砾状等,矿石结构以自形、半自形、他形粒状结构和各种交代结构为主,其次有乳滴结构、鳞片变晶结构等。

3　成矿阶段划分

井冲铜钴矿床目前的主要开采对象为 9 号、8 号和 7 号矿体,均产于 F2 断裂带的蚀变带内。F2 断裂带的底盘为混合岩化带,在矿区内主要产出强烈的蚀变糜棱岩化带,由花岗岩经韧性变形形成(图 4a, 5a)。在糜棱岩的糜棱理内,可见硅化、绿泥石化和黄铁矿化(图 4b),且黄铁矿在镜下可见明显的定向变形特征(图 5b)。在矿体顶板和底部,发育强烈的绿泥石化和硅化(图 4c, 5c)。目前开采的 7 号和 8 号矿体产于蚀变带内部的强硅化带内,由密集的石英–硫化物脉体叠加在强硅化带内形成(图 4d ~ e),硫化物以粗粒黄铁矿占据主导地位,成矿元素包括钴、铜、硫等。9 号矿体产于蚀变带顶部的绿泥石化蚀变带内,由石英–硫化物脉叠加在强绿泥石化蚀变带上形成(图 4f)。有别于 7 号和 8 号矿体,9 号矿体的硫化物类型较为简单,以黄铜矿为主,而黄铁矿含量明显较少(图 4g),相应地 9 号矿体也以铜矿化为主,不含钴矿化。这种铜、钴、硫矿化的空间叠加和分离关系,指示铜成矿和钴成矿并非同阶段形成。在 7 号和 8 号矿体的矿石内,可见石英–黄铜矿脉穿插叠加早阶段的石英–黄铁矿(图 4h, i),指示铜矿化晚于大规模黄铁矿化。



a. 矿区内 F2 断裂下盘的花岗质糜棱岩；b. 沿糜棱理分布的绿泥石和黄铁矿化；c. 构造蚀变带上盘的强绿泥石化和硅化蚀变带；d. 7 号和 8 号矿体的总体矿化特征，由石英–粗粒硫化物脉叠加在强硅化蚀变带上形成；e. 7 号和 8 号矿体的矿石特征，由石英和黄铁矿为主的硫化物组成；f. 9 号矿体的总体矿化特征，由石英–硫化物叠加在绿泥石化蚀变岩上形成；g. 9 号矿体矿石特征，由石英和黄铜矿组成；h. 8 号矿体内热液期第 3 阶段的含黄铜矿石英–硫化物脉穿插第 1 和 2 阶段形成的石英–黄铁矿；I. 8 号矿体的矿石标本，指示第 3 阶段的石英–黄铜矿脉穿插第 1 和第 2 阶段形成的石英–黄铁矿，导致后者呈角砾产出。stage1 ~ 3. 成矿第 1 ~ 3 阶段；Py. 黄铁矿；Qtz. 石英；Chl. 绿泥石；Ccp. 黄铜矿；Sulfide. 硫化物；下同

图 4　浏阳井冲铜钴矿床围岩及矿石的特征

Fig. 4　Surrounding rock and ore characteristics of the Jingchong copper-cobalt deposit in Liuyang city

在宏观的成矿特征和脉体穿插关系基础上，本研究开展了详细的镜下鉴定工作，将井冲铜钴矿床的成矿作用划分为 2 期，分别为动力变质期和热液成矿期，其中热液成矿期按照矿物共生组合及穿插交代关系划分为 3 个成矿阶段，依次为：绿泥石–石英–黄铁矿阶段（第 1 阶段）、黄铁矿–辉砷钴矿–石英阶段（第 2 阶段）、碳酸盐–多金属–石英阶段（第 3 阶段）（表 1）。各阶段特征描述如下。

3.1　动力变质期

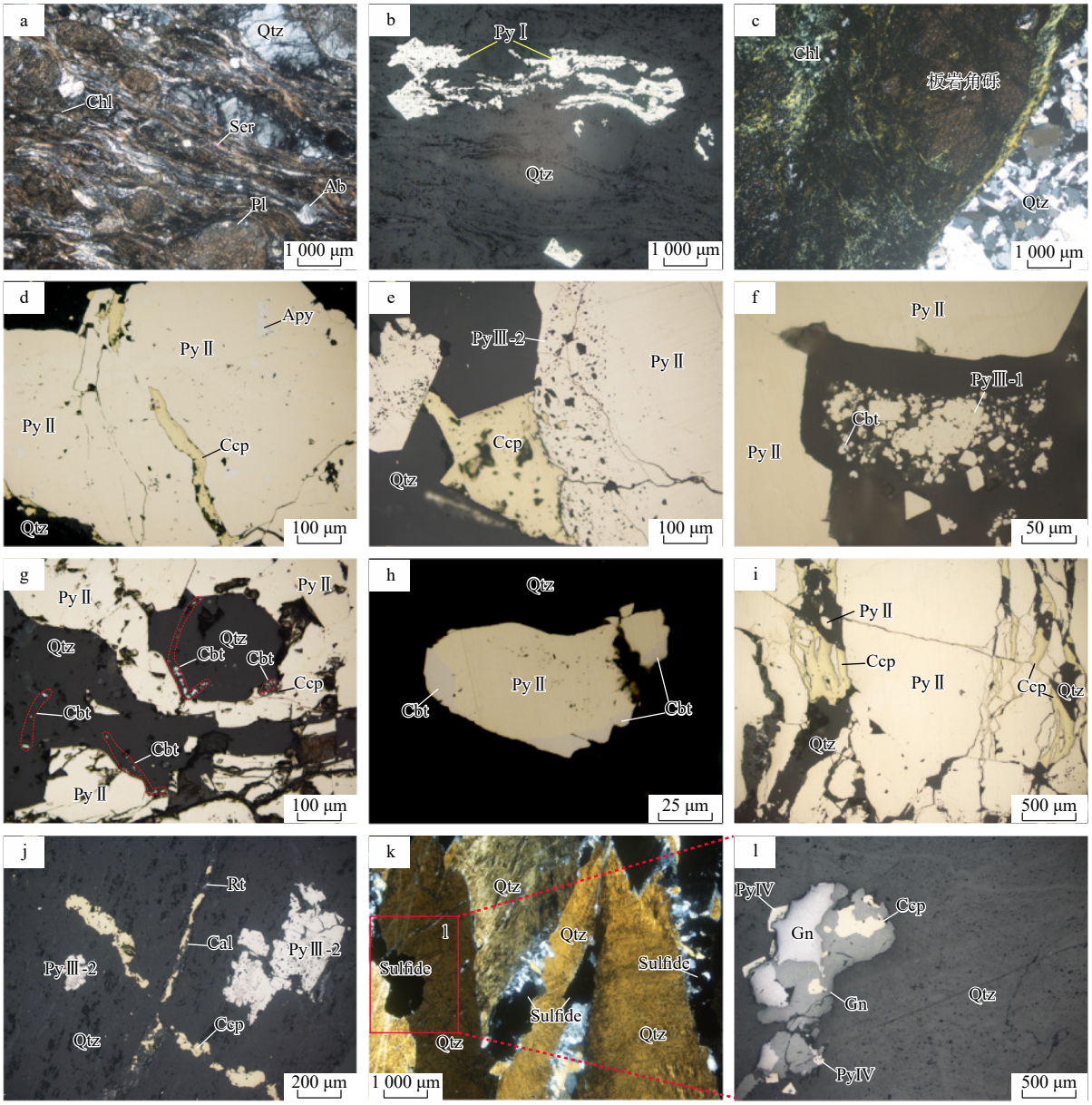
浏阳井冲铜钴矿床受 F2 断裂控制，该断裂带为区域性长沙–平江断裂带在矿区的出露部分。该构造带变形强烈，以糜棱岩化发育为特征，强烈的硅化、绿泥石化、绢云母化叠加于构造岩之上（图 5a），金属矿物以黄铁矿和白铁矿的细粒集合体为主，呈细脉状或细条带状沿着糜棱理定向变形分布（图 5b）；其他金属矿物见少量磁铁矿、赤铁矿、金红石、白铁矿等。该期黄铁矿（PyI）的电子探针分析 Co 质量分数为 0.091% ~ 0.331%（表 2），说明在韧性变形期形成的黄铁矿中已经有少量 Co 富集，因此可划分为初始成矿期。

3.2　热液成矿期

为井冲铜钴矿床的主成矿期，以发育不同结晶程度及不同硫化物矿物共生组合的石英脉为主要特征，常见交代胶结早期细粒黄铁矿化–硅化构造角砾等，发生了钴、铜、硫等多元素、多阶段成矿作用。

3.3　绿泥石–石英–黄铁矿阶段

该阶段为热液成矿期的最早阶段，主要发育硅化、绿泥石化及黄铁矿化，未发生明显铜钴成矿作用。绿泥石化在矿体上盘的 9 号矿体及顶底板围岩中强烈发育，可见绿泥石化–硅化蚀变岩中残留的板岩角砾（图 5c）。矿体范围产出大规模的石英及黄铁矿（PyⅡ），其黄铁矿构成矿区内黄铁矿的主体，以粗粒



a. 花岗质糜棱岩; b. 动力变质作用期形成的细粒黄铁矿(Py Ⅰ), 具有细粒集合体特征, 且具有明显的定向变形特征, 沿着糜棱岩的糜棱理分布; c. 热液成矿期绿泥石−石英−黄铁矿阶段的绿泥石化和硅化, 包含被交代的早期板岩角砾; d. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段的粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)包含少量自形−半自形粒状毒砂颗粒, 黄铁矿(Py Ⅱ)被石英−多金属硫化物−碳酸盐阶段的黄铜矿沿裂隙穿插交代; e. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段的粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)边缘产出多孔状黄铁矿(PyⅢ-2), 其中包含大量石英等透明矿物, 且颜色相对于核部(Py Ⅱ)偏暗, 外缘被石英−多金属硫化物−碳酸盐阶段的黄铜矿交代; f. 黄铁矿-辉砷钴矿−石英阶段的自形−半自形粒状微细粒黄铁矿(PyⅢ-1)与辉砷钴矿共生, 分布于粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)边缘的石英中; g. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)和黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段的辉砷钴矿与石英, 可见细粒辉砷钴矿沿半自形粒柱状石英晶体生长环带呈细脉状分布, 也可见细粒辉砷钴矿聚集产于粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)边部, 以及独立颗粒状辉砷钴矿产于石英中; h. 辉砷钴矿分布于粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)边缘, 呈尖角状、镶边状交代粗粒黄铁矿(Py Ⅱ); i. 热液期第 3 阶段石英−黄铜矿脉穿插交代热液期第 1 阶段粗粒黄铁矿(Py Ⅱ); j. 热液期第 3 阶段黄铜矿−方解石细脉呈“X”状穿插交代早阶段石英和黄铁矿; k. 热液期第 3 阶段碳酸盐−多金属硫化物−石英阶段金属硫化物沿对称梳状石英脉中心分布(正交偏光); l. 照片 j 局部放大(反射光), 产于石英中的黄铁矿(PyⅣ)−黄铜矿−闪锌矿−方铅矿共生组合。Py. 黄铁矿; Apy. 毒砂; Cbt. 辉砷钴矿; Sp. 闪锌矿; Po. 磁黄铁矿; Gn. 方铅矿; Rt. 金红石; Pl. 斜长石; Ser. 绢云母; Ab. 钠长石; Cal. 方解石。PyⅢ-1. 辉砷钴矿−石英阶段中的自形细粒黄铁矿; PyⅢ-2. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段中的粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)经溶解−再沉淀作用形成的多孔状黄铁矿或富钴环带黄铁矿; Py-Ⅰ. 动力变质作用期形成的细粒黄铁矿; Py-Ⅳ. 产于石英中的黄铁矿; 下同

图 5　井冲铜钴矿床不同成矿阶段矿物组合特征

Fig. 5　Mineral association of different mineralization stages at the Jingchong copper-cobalt deposit

自形−半自形粒状结构为特征, 其中包含有少量毒砂(图 5d)。在 μ-XRF 扫面结果中, 该阶段粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)常含不均匀分布的富钴环带(图 6a ~ d)。此外, 该阶段部分黄铁矿的边部、幔部及核部, 以及局

部破碎部位，包含较多细粒石英等透明矿物，呈现出多孔状结构，在显微镜下这些多孔部位相对原始黄铁矿颜色明显偏暗(图 5e)。在 μ-XRF 扫面结果中，这些多孔部位常明显富集钴(图 6c ~ f)。后文论述

表 1　井冲铜钴矿床矿物生成顺序

Table 1　Mineral sequence of the Jingchong copper-cobalt deposit

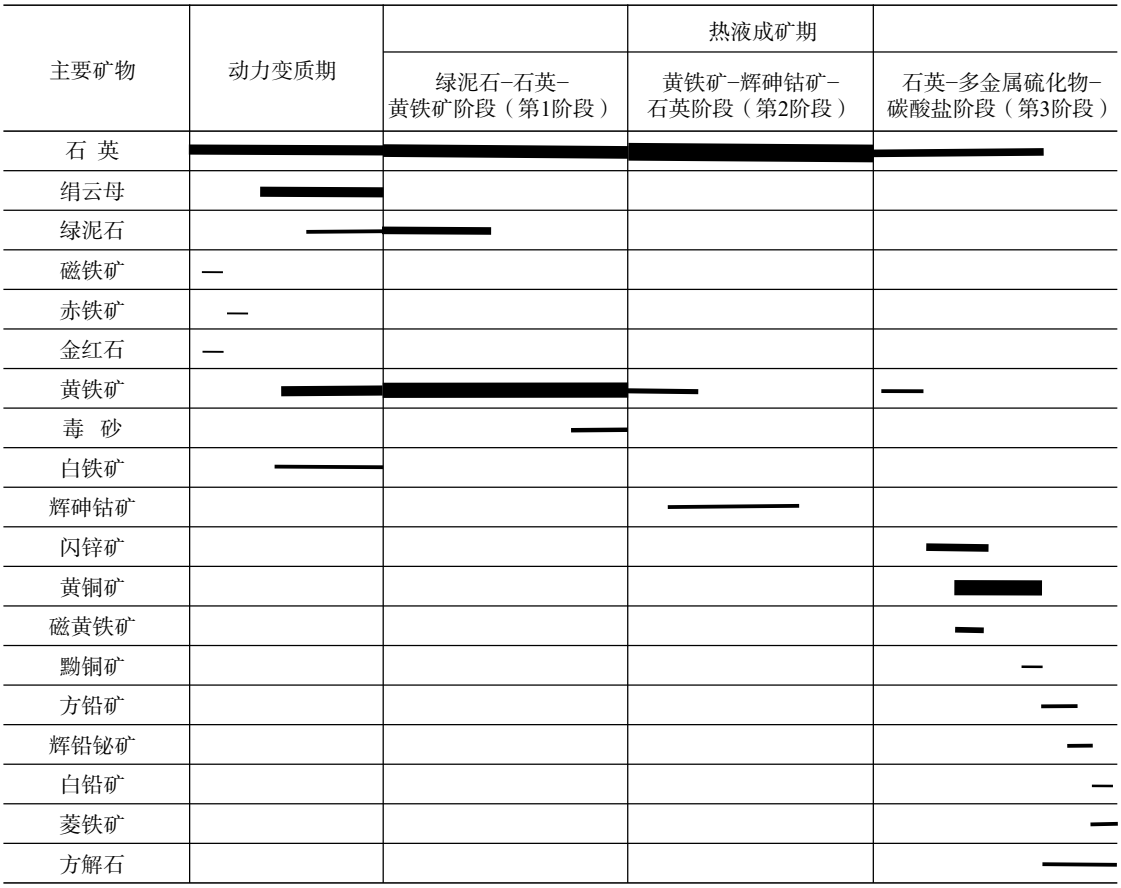


表 2　井冲铜钴矿床不同世代及特征的黄铁矿电子探针成分

Table 2　Electron probe data and characteristics of different generations pyrite at the Jingchong copper-cobalt deposit

分析点号	黄铁矿世代	黄铁矿特征	S	Pb	Bi	Ag	Co	Zn	Te	As	Se	Fe	Ni	Cu	总计	分子式
			w_B/%													
200-D06-2-1-Py1-3	Py Ⅰ	细粒黄铁矿集合体	53.02	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00	45.93	0.01	0.94	100.00	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
200-D06-2-1-Py1-4	Py Ⅰ		53.09	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	0.14	0.00	46.41	0.00	0.01	99.76	$Fe_{1.00}S_{1.99}$
200-D06-2-1-Py-7	Py Ⅰ		53.05	0.00	0.00	0.01	0.15	0.01	0.01	0.03	0.00	46.18	0.00	0.32	99.75	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
200-D06-2-1-Py-19	Py Ⅰ		53.29	0.00	0.00	0.01	0.33	0.01	0.00	0.05	0.01	46.22	0.00	0.00	99.93	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
50-D06-2-Py-2	Py Ⅰ		52.57	0.00	0.00	0.03	0.08	0.00	0.01	1.15	0.00	45.38	0.00	0.01	99.24	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
50-D06-2-Py-5	Py Ⅰ		52.69	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	1.01	0.00	45.92	0.03	0.01	99.91	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
50-D06-2-Py-10	Py Ⅰ		53.22	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.12	0.00	46.07	0.00	0.00	99.56	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
0-D03-1-Py-1	Py Ⅱ	普通粗粒	53.53	0.00	0.00	0.01	0.17	0.00	0.06	0.08	0.00	46.50	0.00	0.00	100.34	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
0-D03-1-Py-2	Py Ⅱ		53.70	0.00	0.00	0.01	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	46.38	0.00	0.00	100.20	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
0-D03-1-Py-3	Py Ⅱ		53.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.02	0.12	0.02	46.42	0.00	0.02	99.92	$Fe_{1.00}S_{1.99}$
0-D03-1-Py-4	Py Ⅱ		53.56	0.00	0.00	0.00	0.60	0.01	0.01	0.00	0.03	46.07	0.00	0.00	100.28	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
0-D03-1-Py-5	Py Ⅱ		53.16	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	0.59	0.01	46.21	0.00	0.00	100.08	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
0-D03-1-Py-25	Py Ⅱ	碎裂状粗粒，无重结晶	53.25	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.19	0.00	46.44	0.00	0.01	99.96	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
0-D03-1-Py-26	Py Ⅱ		53.13	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.01	0.75	0.00	46.10	0.02	0.00	100.16	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
0-D03-1-Py-27	Py Ⅱ		52.53	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	1.52	0.00	46.10	0.00	0.00	100.21	$Fe_{1.00}S_{1.98}$
0-D03-1-Py-28	Py Ⅱ		53.73	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.02	0.01	46.59	0.00	0.02	100.44	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
0-D03-1-Py-29	Py Ⅱ		53.46	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.12	0.00	46.27	0.00	0.02	100.01	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
0-D03-1-Py-30	Py Ⅱ		52.11	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	2.46	0.00	46.08	0.00	0.00	100.73	$Fe_{1.00}S_{1.97}$

续表

分析点号	黄铁矿世代	黄铁矿特征	S	Pb	Bi	Ag	Co	Zn	Te	As	Se	Fe	Ni	Cu	总计	分子式
			w_B/%													
200-D06-2-1-Py-1	PyⅡ	粗粒，重结晶	53.18	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.02	0.01	0.01	46.24	0.00	0.02	99.56	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
200-D06-2-1-Py-2	PyⅡ		53.33	0.01	0.00	0.01	0.08	0.01	0.00	0.01	0.00	46.49	0.01	0.03	99.98	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
200-D06-2-1-Py-5	PyⅡ		51.44	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.03	2.78	0.00	45.82	0.00	0.00	100.14	$Fe_{1.00}S_{1.96}$
200-D06-2-1-Py-4	PyⅡ		52.72	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.07	0.01	45.56	0.00	0.90	99.37	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
200-D06-2-1-Py-8	PyⅡ		52.38	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	1.36	0.00	46.05	0.00	0.00	99.86	$Fe_{1.00}S_{1.98}$
200-D06-2-1-Py-9	PyⅡ		51.11	0.00	0.00	0.02	0.07	0.00	0.00	3.22	0.00	45.41	0.03	0.01	99.87	$Fe_{1.00}S_{1.96}$
-150-D2-Py-16	PyⅡ	剖面Ⅰ-1，粗粒黄铁矿	53.53	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.03	46.53	0.00	0.00	100.20	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
-150-D2-Py-15	PyⅡ	剖面Ⅰ-2，粗粒黄铁矿	53.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.00	0.00	0.43	0.03	46.62	0.00	0.00	100.18	$Fe_{1.00}S_{1.98}$
-50-D7-Py-13	PyⅡ	剖面Ⅱ-1，粗粒黄铁矿	52.89	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.01	0.00	45.09	0.00	0.00	98.09	$Fe_{1.00}S_{2.04}$
-50-D7-Py-14	PyⅡ	剖面Ⅱ-2，粗粒黄铁矿	52.87	0.00	0.00	0.01	0.12	0.00	0.04	0.00	0.00	45.46	0.00	0.00	98.51	$Fe_{1.00}S_{2.03}$
0-D03-1-Py-6	PyⅢ-1	辉砷钴矿共生细粒黄铁矿	52.17	0.00	0.00	0.00	0.11	0.01	0.00	1.82	0.00	45.73	0.00	0.02	99.86	$Fe_{1.00}S_{1.99}$
0-D03-1-Py-7	PyⅢ-1		53.38	0.00	0.00	0.03	0.32	0.02	0.00	0.50	0.00	46.06	0.00	0.00	100.30	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
0-D03-1-Py-8	PyⅢ-1		52.09	0.00	0.00	0.03	0.08	0.00	0.00	2.15	0.00	45.75	0.00	0.00	100.10	$Fe_{1.00}S_{1.98}$
0-D03-1-Py-9	PyⅢ-1		53.57	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.04	0.00	0.00	46.55	0.02	0.00	100.26	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
0-D03-1-Py-10	PyⅢ-1		53.54	0.01	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.04	46.20	0.01	0.02	99.95	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
0-D03-1-Py-11	PyⅢ-1		53.45	0.00	0.00	0.01	0.65	0.00	0.00	0.00	0.01	46.00	0.00	0.00	100.11	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
0-D03-1-Py-12	PyⅢ-1		51.40	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01	3.37	0.00	45.79	0.00	0.00	100.65	$Fe_{1.00}S_{1.96}$
0-D03-1-Py-13	PyⅢ-1		53.26	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.02	0.00	0.02	46.44	0.00	0.01	99.94	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
0-D03-1-Py-14	PyⅢ-1		53.69	0.00	0.00	0.01	0.16	0.00	0.00	0.01	0.02	46.00	0.00	0.00	99.89	$Fe_{1.00}S_{2.03}$
0-D03-1-Py-15	PyⅢ-1		53.56	0.00	0.00	0.02	0.13	0.00	0.00	0.00	0.03	46.69	0.01	0.01	100.44	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
0-D03-1-Py-16	PyⅢ-1		52.00	0.00	0.00	0.02	0.16	0.00	0.04	2.30	0.00	45.95	0.01	0.00	100.48	$Fe_{1.00}S_{1.97}$
0-D03-1-Py-17	PyⅢ-1		53.76	0.00	0.00	0.01	0.12	0.01	0.02	0.03	0.00	46.59	0.00	0.00	100.54	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
0-D03-1-Py-18	PyⅢ-1		51.08	0.00	0.00	0.00	0.37	0.02	0.01	3.67	0.00	45.19	0.01	0.02	100.35	$Fe_{1.00}S_{1.97}$
-150-D2-Py-14	PyⅢ-2	剖面Ⅰ-3，富钴环带黄铁矿	53.34	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.01	0.02	0.04	45.67	0.04	0.00	100.11	$Fe_{1.00}S_{2.03}$
-150-D2-Py-13	PyⅢ-2	剖面Ⅰ-4，富钴环带黄铁矿	53.60	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.01	46.39	0.02	0.00	100.30	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
-150-D2-Py-12	PyⅢ-2	剖面Ⅰ-5，富钴环带黄铁矿	53.59	0.00	0.00	0.00	3.52	0.00	0.05	0.01	0.02	43.60	0.00	0.00	100.78	$Fe_{1.00}S_{2.14}$
-150-D2-Py-11	PyⅢ-2	剖面Ⅰ-6，富钴环带黄铁矿	53.87	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.03	0.00	45.46	1.18	0.09	100.79	$Fe_{1.00}S_{2.06}$
-50-D7-Py-15	PyⅢ-2	剖面Ⅱ-3，多孔状黄铁矿	52.98	0.00	0.00	0.01	1.53	0.00	0.00	0.35	0.00	44.82	0.00	0.38	100.08	$Fe_{1.00}S_{2.06}$
-50-D7-Py-16	PyⅢ-2	剖面Ⅱ-4，多孔状黄铁矿	52.77	0.00	0.00	0.01	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	45.26	0.02	0.00	98.48	$Fe_{1.00}S_{2.03}$
-50-D7-Py-20	PyⅢ-2	剖面Ⅱ-5，多孔状黄铁矿	52.88	0.00	0.00	0.02	0.15	0.01	0.01	0.01	0.04	45.11	0.00	0.00	98.23	$Fe_{1.00}S_{2.04}$
sph-1-1-Py-12	PyⅣ	多金属硫化阶段黄铁矿	53.15	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.02	0.79	0.00	46.22	0.00	0.02	100.29	$Fe_{1.00}S_{2.00}$
sph-1-1-Py-13	PyⅣ		53.34	0.00	0.00	0.00	0.10	0.04	0.00	0.61	0.00	46.31	0.00	0.01	100.42	$Fe_{1.00}S_{2.01}$
sph-1-1-Py-14	PyⅣ		53.45	0.00	0.00	0.00	0.21	0.27	0.00	0.50	0.00	46.07	0.10	0.00	100.61	$Fe_{1.00}S_{2.02}$
sph-1-1-Py-15	PyⅣ		52.82	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.03	1.66	0.00	46.18	0.00	0.01	100.85	$Fe_{1.00}S_{1.99}$

注: 分子式计算均以Fe原子数为1进行了标准化。

将指出粗粒黄铁矿中的这些富钴环带和富钴部位均由晚阶段流体的溶解−再沉淀作用形成, 属于钴成矿阶段产物。

3.4　黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段

该阶段为热液成矿期中钴的成矿阶段, 以形成大量石英、辉砷钴矿和富钴黄铁矿为特征。石英颗粒粗大, 常见六方柱状晶体截面和增生加大边结构。辉砷钴矿产出状态有多种, 多见细粒自形−半自形辉砷钴矿和黄铁矿(PyⅢ-1)集合体产于早阶段粗粒黄铁矿(PyⅡ)边缘的石英中(图 5f), 也较多见细粒自形−半自形辉砷钴矿沿粗粒石英颗粒的生长环带截面间隙分布或呈独立矿物产于石英中(图 5g), 少见较粗粒的辉砷钴矿沿早阶段粗粒黄铁矿(PyⅡ)边缘交代, 形成镶边结构(图 5h)。此外, 在绿泥石−石英−黄铁矿阶段的粗粒黄铁矿(PyⅡ)内部, 经历溶解−再沉淀作用后, 可形成大量多孔状黄铁矿(PyⅢ-2), 在其边缘也可见辉砷钴矿分布(图 7a)。

3.5　碳酸盐−多金属硫化物−石英成矿阶段

该阶段为热液成矿期中铜的主成矿阶段, 伴生锌、铅及铋等金属元素形成。显微镜下常见石英−黄铜矿交代早阶段粗粒黄铁矿(图 5e, i)及方解石−黄铜矿细脉穿插交代早阶段石英和黄铁矿(图 5j)。在放大的 BSE 照片中, 明显可见黄铜矿交代早阶段粗粒黄铁矿(PyⅡ)和辉砷钴矿现象(图 6c, d)。此外, 也常见黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等矿物密切共生, 共同产于对称梳状石英脉的中间部位(图 5k, l), 少量

辉铋矿、磁黄铁矿及辉铅铋矿等多金属硫化物分布于该阶段石英和方解石中，局部可见菱铁矿、白铅矿等交代黄铜矿、方铅矿等。该阶段矿石局部亦受晚期构造应力作用发生破碎，多金属硫化物矿石呈碎裂结构，但未见明显的更晚成矿热液穿插交代等现象。

成矿作用后期，局部发生轻微的铜蓝、褐铁矿等表生氧化作用。

4 样品及分析方法

本研究对井冲铜钴矿床所有开拓的坑道进行了系统的调查，采集了不同矿体和不同矿化特征的典型样品，然后进一步挑选代表性样品，进行了光薄片磨制，开展镜下鉴定工作。在此基础上，结合本研究目标，挑选不同阶段的硫化物，尤其是可能含钴的矿物，开展 μ-XRF 扫面分析，进一步确定钴的赋存特征。综合镜下鉴定和 μ-XRF 扫面结果，选择典型矿物颗粒和点位，进行电子探针分析和 BSE(背散射电子成像)拍照，确定矿物成分和交代关系。元素面扫描分析在中国地质大学(武汉)μ-XRF 实验室完成，使用的仪器为德国布鲁克(Bruker)公司生产的 M4 Tornado 型高性能微区 X 射线荧光光谱仪(μ-XRF)。该仪器配置 Rh 靶显微 X 射线光管和 2 个 30 mm^2 硅漂移探测器(SDD)，能量分辨率<145 eV@300kcps。利用多导毛细管聚焦镜将 X 射线束斑聚焦在 17 μm，从而获得极佳的空间分辨率，进行高精度的点扫描、线扫描、面扫描、相分析和定量分析，(Na-Am95)，一次最大成像面积：200 mm×160 mm，检出灵敏度：10^{-6}/100%。测试样品在真空环境中进行，样品仓真空度为 2 000 Pa，实验过程中工作电压设定为 50 kV，电流为 600 μA，束斑直径为 17 μm，测试步长为 20 μm，单点停留时间为 5 ms/像素点。详细的探针测试方法参照 ZU 等[35]。

矿物成分的电子探针定量分析及 BSE 拍照在武汉微束检测科技有限公司显微学与显微分析实验室完成，利用配备有 5 道波谱仪的 JEOL JXA-8230 电子探针开展分析。样品在测试前按照 ZHANG 等[36]提供的实验方法将样品镀上厚度均匀、约为 20 nm 的碳膜。详细的探针测试方法参照 YANG[37]。测试条件为加速电压 20 kV，加速电流 20 nA，束斑直径 1 μm。所有测试数据均进行了 ZAF(zata-auger-fraction)校正处理。S, Pb, Bi, Ag, Co, Zn, Te, As, Se, Fe, Ni, Cu 元素特征峰的测量时间为 10 s，上下背景的测量时间分别是峰测量时间的一半。所使用的标样如下：硫砷银矿(As)，黄铁矿(S, Fe)，方铅矿(Pb)，铋单质(Bi)，银单质(Ag)，钴单质(Co)，闪锌矿(Zn)，碲化铅(Te)，硒单质(Se)，镍单质(Ni)，黄铜矿(Cu)。

5 分析结果

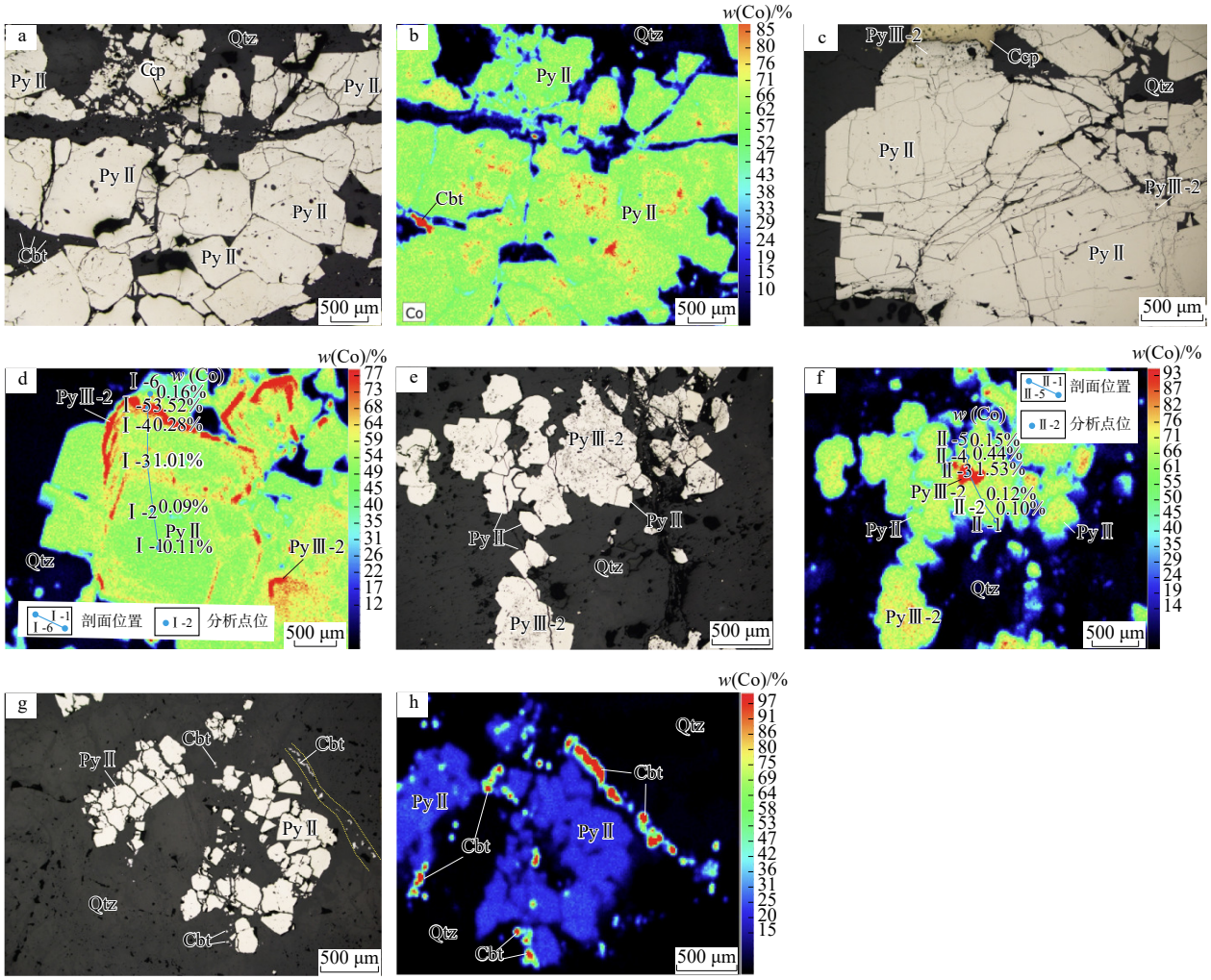
5.1 μ-XRF 扫面结果

代表性的 μ-XRF 扫面结果展示于图 6 中，为了便于对比，将反光镜下的照片也同时展示。图 6a, c, e, g 为反光镜下的矿物特征，图 6b, d, f, h 为所对应的 μ-XRF 扫面结果中的钴元素分布特征。图 6a, b 为粗粒黄铁矿(PyⅡ)集合体及其 μ-XRF 扫面结果，显示钴在黄铁矿中既可呈不均匀分布的环带形式，也可呈较为随机的团块状分布于黄铁中。图 6c ~ h 显示钴既作为黄铁矿中的富钴环带(图 6c, d)和富钴核心(图 6e, f)产出，也可作为分布于石英中的独立矿物产出(图 6g, h)。

5.2 电子探针分析结果

电子探针分析结果包括典型矿物的成分结果和典型现象的 BSE 成像结果。矿物成分结果列于表 2 ~ 5 中。表 2 为不同世代及特征的黄铁矿成分数据，其总量范围为 98.09% ~ 100.85%，计算得到的黄铁矿分子式为 $Fe_{1.00}S_{1.96\text{-}2.14}$，基本接近于黄铁矿的理想分子式 FeS_2。表 3 为绿泥石−石英−黄铁矿阶段的毒砂的成分数据，其总量范围为 98.65% ~ 100.89%，计算得到的毒砂分子式为 $Fe_{1.00}As_{0.92\text{-}1.03}S_{1.01\text{-}1.14}$，也基本接近于毒砂的理想分子式 FeAsS。表 4 为黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段的辉砷钴矿的成分数据，其总量范围为 98.11% ~ 100.15%，计算得到的辉砷钴矿分子式为 $Co_{1.00}Ni_{0.00\text{-}0.08}Fe_{0.03\text{-}0.19}As_{0.89\text{-}1.09}S_{1.05\text{-}1.26}$，与其理想分子式 CoAsS 相比，阳离子中含少量的 Fe 替代。表 5 为碳酸盐−多金属硫化物−石英阶段的黄铜矿的成分数据，其总量范围为 98.27% ~ 99.43%，计算得到了分子式为 $Cu_{1.00}Fe_{0.98\text{-}1.01}S_{1.90\text{-}1.96}$，与其理想分子式 CuFeS 接近。

动力变质期黄铁矿(PyⅠ)的 Co 质量分数为 0.08% ~ 0.33%，平均值为 0.17%；绿泥石−石英−黄铁矿阶段的黄铁矿(PyⅡ)的 Co 质量分数为 0.07% ~ 0.60%，平均值为 0.13%；黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段的黄铁矿(PyⅢ)的 Co 质量分数为 0.08% ~ 3.52%，平均值为 0.48%；碳酸盐−多金属硫化物−石英成矿阶段的黄铁矿(PyⅣ)的 Co 质量分数为 0.07% ~ 0.21%，平均值为 0.12%。绿泥石−石英−黄铁矿阶段的毒砂 Co 质量分数为 0.08% ~ 1.95%，平均值为



a. 大范围粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)集合体, 边部的石英中产出细粒的辉砷钴矿; b. 照片 a 范围的 μ-XRF 扫面结果, 显示黄铁矿(Py Ⅱ)中出现不均匀分布的富钴环带和不规则状富钴部位; c. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段的黄铁矿(Py Ⅱ)颗粒粗大, 结晶形态好, 局部受构造应力作用发生破碎呈碎裂状, 沿黄铁矿颗粒边缘及破碎裂隙可见明显的多孔状结构; d. 照片 c 范围的 μ-XRF 扫面结果, 显示 Co 元素富集于黄铁矿环带中, 右下角可见不规则的钴富集部位, 图中标注的蓝色线条及圆点为分析剖面 I 所在位置和分析点位, 分析点编号和 Co 含量分别位于剖面线的左侧和右侧; e. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段自形−半自形粒状黄铁矿(Py Ⅱ)中心为多孔状黄铁矿(Py Ⅲ-2), 含石英等杂质, 指示溶解再沉淀作用; f. 照片 e 范围的 μ-XRF 扫面结果, 显示 Co 富集于多孔状黄铁矿(Py Ⅲ-2)的核心, 图中标注的蓝色线条及圆点为分析剖面 II 所在位置和分析点位, 分析点编号和 Co 含量分别位于剖面线的左侧和右侧; g. 绿泥石−石英−黄铁矿阶段, 自形−半自形粒状黄铁矿(Py Ⅱ)集合体呈细小团块状或角砾状, 表面干净, 无溶解再沉淀作用发生, 细小的辉砷钴矿分布于黄铁矿边缘的石英中, 或沿石英生长环带呈细脉状分布; h. 照片 g 范围的 μ-XRF 扫面结果, 黄铁矿(Py Ⅱ)无明显 Co 元素异常, 细小的辉砷钴矿颗粒分布于石英中, 或沿石英结晶生长环带细脉状分布。扫面结果中的富钴部位及辉砷钴矿的面积, 均略大于实际面积, 这是由 μ-XRF 扫面最小束径 17 μm 导致的“马赛克”效应

图 6　井冲铜钴矿床典型含钴黄铁矿中 Co 元素 μ-XRF 扫面结果

Fig. 6　μ-XRF mapping of Co from typical cobalt-rich pyrite at the Jingchong copper-cobalt deposit

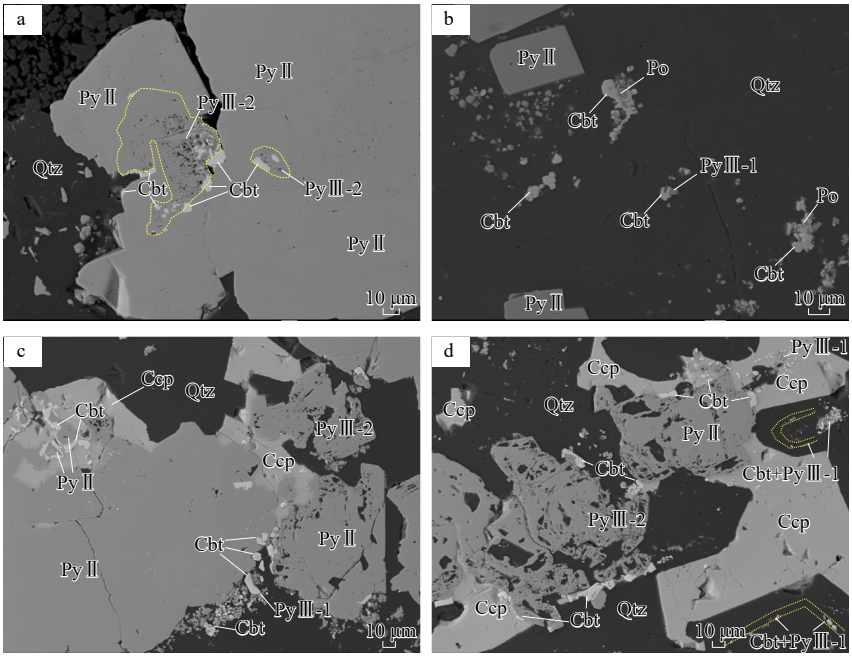
0.33%; 黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段的辉砷钴矿的 Co 质量分数为 30.52%～36.01%, 平均值为 32.93%; 碳酸盐−多金属硫化物−石英阶段的黄铜矿除了 1 个点 Co 质量分数为 0.04% 外, 其余均为 0.00%。

代表性辉砷钴矿及其与其他矿物的交代关系在 BSE 图像中可以明确显示(图 7)。在 BSE 图像中, 按照矿物亮度排序, 依次为辉砷钴矿>黄铜矿>黄铁矿>磁黄铁矿>石英, 因此可以明显区分辉砷钴矿。可见辉砷钴矿产于粗粒黄铁矿内部的多孔状核心(PyⅢ-2)的边缘(图 7a), 或者与细粒黄铁矿(PyⅢ-1)呈共生组合产于石英中(图 7b～d)。此外, BSE 图像显示出明确的交代关系, 可见辉砷钴矿交代粗粒黄铁矿呈镶边结构, 然后均被黄铜矿穿插交代(图 7c, d)。

6　讨　论

6.1　钴的赋存状态

基于综合岩矿鉴定, 结合电子探针分析结果中硫



a. 黄铁矿−辉砷钴矿的 BSE 图像, 表面洁净的黄铁矿(Py Ⅱ)内部产出多孔状黄铁矿(Py Ⅲ-2), 包含石英等矿物杂质, 指示溶蚀重结晶作用发生, 辉砷钴矿沿该多孔状黄铁矿中心的边缘分布; b. 黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段, 自形−半自形粒状微细粒黄铁矿(Py Ⅲ-1)与辉砷钴矿共生, 分布于石英中, 局部被磁黄铁矿沿其边缘及裂隙交代; c. 微细粒黄铁矿(Py Ⅲ-1)−辉砷钴矿集合体分布于绿泥石−石英−黄铁矿阶段的粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)边缘的石英中, 辉砷钴矿沿粗粒黄铁矿颗粒(Py Ⅱ)边缘及裂隙呈尖角状交代或镶边状交代, 最晚阶段黄铜矿交代粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)及辉砷钴矿, 呈包含结构; d. 黄铜矿呈填隙状分布于黄铁矿−辉砷钴矿−石英阶段的石英中, 包裹交代细粒辉砷钴矿、细粒黄铁矿(Py Ⅲ-1)和更早阶段的粗粒黄铁矿(Py Ⅱ), 较粗粒的辉砷钴矿沿着多孔状黄铁矿(Py Ⅲ-2)边缘分布, 细粒辉砷钴矿−黄铁矿(Py Ⅲ-1)组合在石英的结晶生长环带中定向分布

图 7　井冲铜钴矿床典型辉砷钴矿的 BSE 照片

Fig. 7　BSE photos of the representative cobaltite in the Jingchong copper-cobalt deposit

表 3　井冲铜钴矿床毒砂电子探针成分

Table 3　Electron probe composition of arsenopyrite at the Jingchong copper-cobalt deposit

分析点号	S	Pb	Bi	Ag	Co	Zn	Te	As	Se	Fe	Ni	Cu	总计	分子式
	w_B/%													
50-D06-2-Apy-1	21.12	0.04	0.30	0.00	0.08	0.00	0.00	43.14	0.00	34.20	0.00	0.01	98.89	$Fe_{1.00}As_{0.94}S_{1.08}$
50-D06-2-Apy-2	20.82	0.00	0.00	0.01	0.09	0.00	0.00	43.63	0.00	34.19	0.00	0.02	98.76	$Fe_{1.00}As_{0.95}S_{1.06}$
50-D06-2-Apy-3	20.98	0.10	0.00	0.00	1.95	0.00	0.00	43.86	0.00	32.46	0.28	0.02	99.65	$Fe_{1.00}As_{1.01}S_{1.13}$
50-D06-2-Apy-4	21.75	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	42.35	0.00	34.43	0.00	0.00	98.65	$Fe_{1.00}As_{0.92}S_{1.10}$
50-D02-Apy-1	20.09	0.00	0.00	0.01	0.09	0.01	0.00	46.86	0.00	33.77	0.00	0.06	100.89	$Fe_{1.00}As_{1.03}S_{1.04}$
50-D02-Apy-2	21.46	0.01	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	44.06	0.00	34.14	0.00	0.00	99.74	$Fe_{1.00}As_{0.96}S_{1.09}$
50-D02-Apy-3	22.80	0.02	0.00	0.03	0.09	0.02	0.03	42.88	0.00	34.71	0.00	0.02	100.60	$Fe_{1.00}As_{0.92}S_{1.14}$
50-D02-Apy-4	19.69	0.06	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	46.88	0.00	34.11	0.00	0.00	100.85	$Fe_{1.00}As_{1.02}S_{1.01}$

注: 分子式计算均以Fe原子数为1进行了标准化。

化物的 Co 质量分数(表 2), 可以看出井冲铜钴矿床不同世代的黄铁矿钴元素含量差别明显。动力变质期的细粒黄铁矿(PyI)的 Co 平均质量分数为 0.17%, 指示有初步富集, 但该类型黄铁矿总量较少(表 1), 因此对钴富集无明显影响。热液期第 1 阶段粗粒黄铁矿(Py Ⅱ)的 Co 平均质量分数为 0.13%, 但该阶段黄铁矿总量占据主体, 因此对钴富集也有一定贡献。虽然热液期第 1 阶段的毒砂的 Co 质量分数也相对较高, 平均值为 0.33%, 但由于该矿物总量较少, 因此对钴的富集也影响很小。钴的成矿作用主要发生在热液期第 2 阶段, 表现为独立的辉砷钴矿矿物, 以及以第 1 阶段黄铁矿(Py Ⅱ)内部包含的富钴环带黄铁矿和富钴多孔状黄铁矿(Py Ⅲ-2)。辉砷钴矿表现为多种产状, 但其总体含量极少且颗粒细小; 与辉砷钴矿共生的细粒黄铁矿(Py Ⅲ-1), 其 Co 质量分数平均值为 0.20%, 含量也极少。多金属硫化物阶段的黄铁矿(PyⅣ)总量少, 且 Co 质量分数也低(平均值为 0.12%), 而该阶段黄铜矿的 Co 质量分数基本为 0, 所以对钴的富集基本无贡献。此外, 热液期第 1 阶段的绿泥石中也含少量钴[38]。因此, 井冲铜钴矿床

表 4　浏阳井冲铜钴矿床辉砷钴矿电子探针成分

Table 4　Electron probe composition of cobaltite at the Jingchong copper-cobalt deposit in Liuyang City

分析点号	S	Pb	Bi	Ag	Co	Zn	Te	As	Se	Fe	Ni	Cu	总计	分子式
	w_B/%													
100-D011-Co-2	20.64	0.00	0.00	0.00	36.01	0.00	0.00	40.82	0.24	0.95	0.20	0.00	98.86	$Co_{1.00}Fe_{0.03}As_{0.89}S_{1.05}$
100-D011-Co-3	20.17	0.00	0.00	0.00	33.79	0.00	0.04	41.08	0.24	2.84	0.15	0.00	98.32	$Co_{1.00}Fe_{0.09}As_{0.96}S_{1.10}$
100-D011-Co-5	19.92	0.00	0.00	0.01	34.53	0.00	0.02	41.23	0.21	2.04	0.16	0.00	98.11	$Co_{1.00}Fe_{0.06}As_{0.94}S_{1.06}$
0-D03-1-Co-8	18.37	0.00	0.00	0.00	31.70	0.00	0.00	43.78	0.21	1.67	2.44	0.00	98.18	$Co_{1.00}Fe_{0.06}As_{1.09}S_{1.07}$
50-D03-2-Co-1	19.27	0.00	0.00	0.00	33.22	0.00	0.01	43.65	0.26	2.03	0.06	0.00	98.50	$Co_{1.00}Fe_{0.06}As_{1.03}S_{1.07}$
200-D06-2-1-Co-4	20.64	0.00	0.41	0.02	32.66	0.02	0.05	42.61	0.16	2.55	0.64	0.00	99.74	$Co_{1.00}Fe_{0.08}As_{1.03}S_{1.16}$
200-D06-2-1-Co-5	20.85	0.00	0.00	0.00	30.52	0.00	0.01	41.71	0.21	4.74	0.49	0.00	98.53	$Co_{1.00}Fe_{0.03}As_{0.89}S_{1.12}$
200-D06-2-1-Co-6	20.46	0.00	0.00	0.00	32.58	0.00	0.00	42.32	0.24	3.19	0.32	0.00	99.11	$Co_{1.00}Fe_{0.03}As_{0.89}S_{1.13}$
200-D06-2-1-Co-7	20.65	0.02	0.00	0.00	31.39	0.00	0.00	42.19	0.22	5.51	0.16	0.00	100.15	$Co_{1.00}Fe_{0.03}As_{0.89}S_{1.14}$

注: 分子式计算均以Co原子数为1进行了标准化。

表 5　浏阳井冲铜钴矿床黄铜矿电子探针成分

Table 5　Electron probe composition of chalcopyrite at the Jingchong copper-cobalt deposit in Liuyang City

分析点号	S	Pb	Bi	Ag	Co	Zn	Te	As	Se	Fe	Ni	Cu	总计	分子式
	w_B/%													
0-D07-1-Ccp-2	33.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	30.43	0.00	34.36	98.27	$Cu_{1.00}Fe_{1.01}S_{1.93}$
0-D07-1-Ccp-3	33.87	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	30.35	0.00	34.47	98.71	$Cu_{1.00}Fe_{1.00}S_{1.95}$
0-D07-1-Ccp-4	33.93	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	30.40	0.00	34.43	98.81	$Cu_{1.00}Fe_{1.00}S_{1.95}$
0-D03-1-Ccp-1	34.23	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	30.35	0.00	34.70	99.30	$Cu_{1.00}Fe_{1.00}S_{1.95}$
0-D03-1-Ccp-2	33.45	0.06	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	30.01	0.00	34.83	98.40	$Cu_{1.00}Fe_{0.98}S_{1.90}$
50-D03-2-Ccp-1	34.06	0.04	0.00	0.02	0.00	0.03	0.05	0.03	0.00	30.04	0.02	34.39	98.67	$Cu_{1.00}Fe_{0.99}S_{1.96}$
-100-D5-2-Ccp-1	33.97	0.06	0.00	0.05	0.04	0.02	0.04	0.01	0.04	30.55	0.00	34.68	99.43	$Cu_{1.00}Fe_{1.00}S_{1.94}$
-100-D5-2-Ccp-2	34.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.05	30.33	0.00	34.83	99.33	$Cu_{1.00}Fe_{0.99}S_{1.94}$

注: 分子式计算均以Cu原子数为1进行了标准化。

的钴赋存状态包括 2 大类, 分别为独立的辉砷钴矿矿物和富钴环带黄铁矿及多孔状黄铁矿(PyⅢ-2)中的不可见钴, 均由热液期第 2 阶段形成。

热液期第 1 阶段粗粒黄铁矿(PyⅡ)中广泛发育的不规则状富钴部位一般对应粗粒黄铁矿内部的多孔状结构(图 6e, f), 内部包含细粒石英等透明矿物, 这可能指示粗粒黄铁矿(PyⅡ)受较晚的钴成矿阶段富钴流体影响, 发生了溶解−再沉淀作用[17, 39-41], 由此形成了富钴的多孔状黄铁矿(PyⅢ-2)。支持该判断的另一个证据为这种多孔状黄铁矿(PyⅢ-2)的边缘常可见独立的辉砷钴矿产出, 如图 7a, d 所示, 说明钴成矿阶段流体同时形成了多孔状富钴黄铁矿及独立的辉砷钴矿。对于粗粒黄铁矿(PyⅡ)中的富钴环带, 在部分粗粒黄铁矿中可见其平行于黄铁矿的晶体轮廓产出(图 6c, d), 但这种现象除了可由晶体生长过程中热液成分的动荡性变化导致外[42-43], 也可由固相扩散[44] 或者流体交代作用[39, 45] 形成。WANG 等[17] 对井冲铜钴矿床的这种富钴环带进行了详细研究, 认为这些环带仍然由流体的溶解−再沉淀作用形成, 这也与本研究 μ-XRF 扫面结果揭示的富钴环带的分布具有较强的不均匀性特征一致(图 6b)。图 6d 中富钴环带的分析数据显示, Co 含量与 Fe 含量具有较好的负相关性(图 8a), 而 Co+Ni 含量和 Fe 含量的负相关性最好(图 8b), 说明在富钴流体活动导致的溶解−再沉淀过程中, Co 可能通过 $Co^{2+}\leftrightarrow Fe^{2+}$或者 $Co^{2+}+Ni^{2+}\leftrightarrow 2Fe^{2+}$的类质同象替代的方式进入黄铁矿晶格[11-12, 17]。

对于井冲铜钴矿床的独立钴矿物, 部分学者也已经进行了报道[16-17], 但重点在于利用泰斯肯综合矿物分析系统(tescan integrated mineral analyzer, 简称 TIMA)等技术手段进行矿物的识别。本研究基于综合岩矿鉴定结合电子探针分析, 发现热液期第 2 阶段形成独立的辉砷钴矿, 其产出形态可以细分为 4 种类型, 分别为: ①交代粗粒黄铁矿(PyⅡ)形成的较粗粒辉砷钴矿, 包括以镶边结构或穿插结构交代粗粒黄铁矿(PyⅡ)的较粗粒辉砷钴矿(图 5h, 7c); ②经溶解再沉淀过程交代粗粒黄铁矿(PyⅡ), 在其内部多孔状黄铁矿(PyⅢ-2)周缘形成的独立辉砷钴矿(图 7a); ③以细粒辉砷钴矿−黄铁矿(PyⅢ-1)集合体形式产于粗粒黄铁矿(PyⅡ)旁边石英中的辉砷钴矿(图 5f, 5g, 7b, 7c); ④以细脉状定向展布于同阶段石英晶体生长环带中的细粒辉砷钴矿−黄铁矿

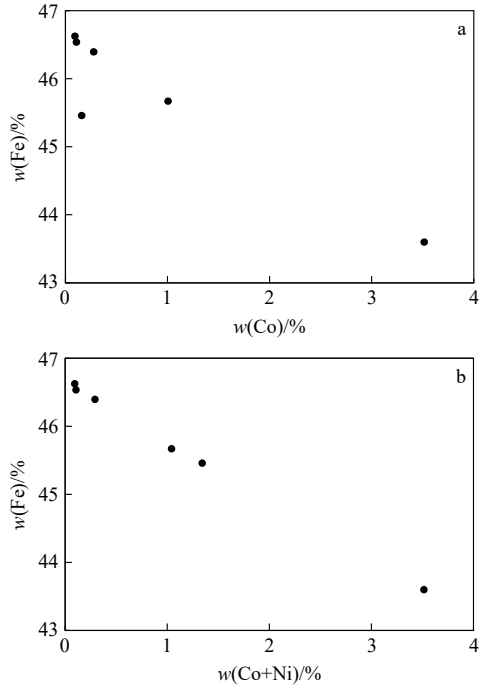


图 8　粗粒黄铁矿中富 Co 环带（图 6d）的 Fe-Co 图解 (a) 及 Fe-Co+Ni 图解 (b)

Fig. 8　Fe-Co diagram (a) and Fe-Co+Ni diagram (b) of the Co-rich zone in the coarse-grained pyrite (Fig. 6d)

(PyⅢ-1)集合体(图 5g, 6g, 6h, 7d)。从粒径分布来看，以镶边结构产出的辉砷钴矿粒径最大，为 10 ~ 30 μm；以溶解−再沉淀过程形成于多孔状黄铁矿(PyⅢ-2)边缘的辉砷钴矿，粒径为 1 ~ 10 μm；细粒辉砷钴矿−黄铁矿(PyⅢ-1)集合体中的辉砷钴矿粒径也为 1 ~ 10 μm，但主体粒径<5 μm。

6.2　钴铜成矿关系

井冲铜钴矿床作为一个多金属矿床，而其北部的横洞则为一个独立钴矿床[11-12]，由此产生一个问题，即铜与钴的矿化关系为何，钴是否可以脱离铜而单独成矿？明确这个问题，对于区内成矿分析和成矿预测具有重要意义。对于井冲铜钴矿床来说，大部分富黄铁矿的铜矿体，均不同程度伴生有钴，而靠近蚀变带顶部的贫黄铁矿的 9 号矿体，则几乎不发育钴矿化。该现象说明井冲矿床的铜钴矿化可能并不是共生关系。不同的学者对井冲铜钴矿床的关系也有不同的认识：易祖水等[9]认为井冲铜钴矿床的铜钴主要成矿均形成于最早的石英−硫化物阶段；刘萌等[46]认为井冲铜钴矿床的钴成矿发生在早−中热液成矿阶段，而铜、铅、锌形成于中、晚热液阶段，其中钴铜成矿有重叠；陕亮等[16]认为井冲矿床的铜钴均形成于成矿的中阶段，以石英+绿泥石+黄铁矿+黄铜矿+辉砷钴矿等硫化物组合为基本特征；WANG 等[17, 38]认为铜成矿早于钴成矿，而铅锌成矿最晚。

造成上述争议的主要原因为井冲铜钴矿床的钴矿物粒径太小，且部分赋存于黄铁矿内部，普通的显微镜观察很容易忽略，或者难以准确判断矿物之间的相互交代关系。很多学者借助 TIMA 等矿物自动分析系统来识别鉴定矿物组成，但这些经过系统均存在最小分析束斑直径的影响，如 TIMA 的最小工作束径一般设置为数个微米，而 μ-XRF 的最小束径为 17 μm，因此对于粒径几个微米的矿物，会导致矿物边界无法准确界定，最终难以基于扫面结果仔细判断粒径细小矿物之间的生成顺序。

针对此问题，本研究首先基于详细的光学显微镜下的特征鉴定辉砷钴矿的存在，然后选择重点部位进行电子探针 BSE 拍照，得到了足够清晰且能够准确反映铜钴矿物交代关系的 BSE 照片，如图 6b, d 所示。图 6b 指示与黄铜矿同一阶段的磁黄铁矿交代辉砷钴矿，而图 6c 则更加明确指示辉砷钴矿交代粗粒黄铁矿(PyⅡ)，然后均被黄铜矿交代，图 6d 显示黄铜矿以填隙结构充填于辉砷钴矿阶段的石英中，且黄铜矿包含交代细粒辉砷钴矿和细粒黄铁矿(PyⅢ-1)。这些照片所显示的交代关系，能够说明黄铜矿成矿阶段晚于钴成矿的黄铁矿(PyⅢ)−辉砷钴矿−石英阶段。宏观的脉体穿插关系指示石英−黄铜矿脉穿插包裹早阶段的石英−粗粒黄铁矿(图 4h, i)，在光学显微镜下也可见明显的黄铜矿穿插交代粗粒黄铁矿(PyⅡ)的现象(图 5d ~ i)。综上，可以判定井冲铜钴矿床的钴成矿发生于中阶段，而铜成矿发生于晚阶段，两者之间可能是一种空间上的叠加。该认识可以解释 9 号铜矿体不含钴的原因，也可能为区域上独立钴矿床的形成提供一种解释。值得指出的是，对于成矿热液中铜钴迁移能力的热力学分析表明，同样的氧逸度和 pH 值等物理化学条件下，热液中铜的溶解度远低于钴，因此在物理化学条件变化时(如氧逸度下降)，铜一般早于钴沉淀成矿[47]。然而，在铜钴多金属矿床中，钴成矿早于铜成矿的现象屡见不鲜，如：中非刚果共和国的 Luiswishi 巨型铜钴矿床，其岩相学特征表明铜成矿发生于钴成矿之后[48]；我国吉林大横路铜钴矿的热液成矿阶段中，钴的主成矿作用形成于热液成矿阶段的中期，而铜成矿为热液作用的晚期[49]。这说明控制铜钴分离和沉淀的机制可能比目前的认识更为复杂。

对于铅锌成矿与铜钴成矿的关系，本研究也基于详细的岩矿鉴定，可以确定铅锌矿化大致与铜矿化时间一致，局部可能稍晚，但总体上不存在完全的分割。

这表明铅锌矿化与铜矿化的时空关系可能更为密切，但与钴矿化理论上是可以存在分离。陈剑锋等[7]提出可利用井冲矿床的上铅锌下铜钴的分带模式，按照“缺位找矿”思路来寻找长平断裂段南部铅锌矿化深部的铜钴矿化。基于本研究，笔者认为可能需要更加谨慎地使用此分带模型，实际应用过程中首先需要开展详实的岩相学工作来确定铜钴铅锌的成矿关系。

6.3　对钴利用的指示

前人研究和本研究都表明辉砷钴矿并不是井冲铜钴矿床钴资源量的主要贡献，而黄铁矿则是钴的主要载体。但黄铁矿形成于多个阶段，因此哪个阶段黄铁矿的钴资源量贡献最大是一个值得关注的问题。由于动力变质期黄铁矿（Py Ⅰ）极少且钴含量低，主要分布于糜棱岩中，可忽略不计，因此重点为区分热液期第 1、第 2 和第 3 阶段的黄铁矿含量及对钴的贡献。井冲铜钴矿床的详查过程中，湖南省地质矿产勘查开发局四零二队选择代表性矿石开展了工艺矿物学研究，结果表明矿石中金属矿物质量分数为黄铁矿 13.3%，磁黄铁矿+白铁矿 1%，黄铜矿 1.7%，毒砂+钴毒砂+辉砷钴矿<0.2%[50]。本研究也表明辉砷钴矿含量极低且颗粒细小，因此可大致估算矿石中的辉砷钴矿质量分数为 0.1%。本研究开展的成矿阶段划分表明，辉砷钴矿和黄铜矿分别形成于热液期第 2 和第 3 阶段。对于热液期第 2 阶段中与辉砷钴矿共生的细粒黄铁矿（Py Ⅲ-1）的质量分数，按照黄铁矿与辉砷钴矿的比例为 5∶1，可估细粒黄铁矿质量分数为 0.5%。对于热液期第 3 阶段来说，黄铁矿质量分数本身不占优势，按照黄铁矿与黄铜矿的比例为 1∶1 估算，可得到矿石中该阶段的黄铁矿质量分数约为 1.7%。由此最终得出，矿石中粗粒黄铁矿的质量分数为 10.6%，占据黄铁矿总量的 83.5%。需要指出的是，这些粗粒黄铁矿实际包含了热液期第 1 阶段的粗粒黄铁矿（Py Ⅱ）和经溶解−再沉淀作用形成的富钴环带黄铁矿及多孔状黄铁矿（Py Ⅲ-2），但它们在空间上一致，因此可认为钴主要赋存于粗粒黄铁矿中。

从选矿实验结果来看，磨细度为 65%-200 目（粒径 74 μm）条件下的混合浮选方案得到的铜精矿中钴的分布率为 9.78%，硫精矿中钴的分布率为 73.44%，尾矿中钴的分布率为 16.78%，说明钴主要赋存在硫精矿中。由于磨细度 65%-200 目相当于 65% 的颗粒磨至 74 μm 以下，而本研究分析发现独立辉砷钴矿的粒径一般小于 30 μm，与其他学者的统计结果基本一致[16-17]，均远小于 74 μm，这说明选矿后得到硫精矿和钴硫精矿还达不到完全分离钴矿物的程度。因此，一些学者建议进一步增加磨细度，将矿石磨细至 25 μm 以下[16-17]，以进一步提升辉砷钴矿的回收率。然而，由于井冲铜钴矿床本身产于 F2 断裂带的硅化蚀变带内，各成矿阶段也均发育强烈的硅化蚀变，多阶段硅化相互叠加，形成了极为致密坚硬的硅化蚀变带，给采矿和选矿带来了较大困难。在这种情况下，要想进一步增加选矿磨细度，尤其是达到 25 μm 以下，相当于磨细至 550 目（粒径 30 μm）以下，实现难度极大。因此，笔者认为钴的回收利用重点为含钴的粗粒黄铁矿（Py Ⅱ）。当前矿山选矿得到的硫精矿中的 Co 品位为 0.1% 左右，而我国对钴硫精矿质量标准的最低要求为 Co 质量分数达到 0.2%。所以，目前亟需的是采取适当的选矿方法，进一步提高硫精矿中的 Co 品位，使其达到了钴硫精矿标准，由此可产生经济价值。

上述分析表明，如何有效分离矿石中的富钴黄铁矿，是提高硫精矿中 Co 品位的关键所在，实际上这也是我国大量铜矿床中伴生钴资源回收利用所面临的普遍问题。针对该问题，笔者初步认为可以从两方面途径予以解决。一方面，本研究开展的成矿阶段划分表明钴成矿为独立阶段，辉砷钴矿和富钴黄铁矿的形成晚于早阶段粗粒黄铁矿，理论上可以导致富钴矿体的空间位置与早阶段粗粒黄铁矿范围并不完全一致。因此，在矿山生产过程中，可以考虑利用化验品位进一步圈定钴矿化的相对富集部位，单独开采选冶，以提升钴硫精矿中钴的品位。另一方面，针对钴的选矿问题，一些学者已经开展过试验研究。如金吉梅[51]针对四川某铜矿，提出了优先浮选铜矿−尾矿再选钴硫的工艺，从 Co 品位 0.01% 的原矿中获得 Co 品位 0.31% 的钴硫精矿；严伟平等[52]针对四川拉拉铜矿开展了资源综合利用研究，强调组合抑制剂“石灰+EMT-22”能有效抑制含钴黄铁矿，提出硫化物矿物混合浮选−粗精矿再磨再选的工艺，由此从含 Co 品位 0.036% 的原矿中分选得到 Co 品位 0.41% 的钴硫精矿。这 2 个矿床的钴赋状态也均是以富钴黄铁矿为主，与井冲铜钴矿的情况较为相似，因此这些研究可以作为井冲铜钴矿床优化选矿流程的借鉴。

7　结　论

（1）湘东北矿集区井冲铜钴矿床钴的赋存包括 2 大类，第 1 大类为赋存于粗粒黄铁矿（Py Ⅱ）中的不可见钴，包括富钴环带和不规则富钴部位，均为晚阶段富钴流体经溶解−再沉淀方式导致粗粒黄铁矿

(PyⅡ)内部产生了富钴黄铁矿(PyⅢ-2)。第 2 大类为独立钴矿物，主要为辉砷钴矿，分为 4 种不同的赋存形式，分别为：以镶边结构或穿插结构产于粗粒黄铁矿边缘或内部的辉砷钴矿、产于粗粒黄铁矿内部多孔状部位(PyⅢ-2)边缘的辉砷钴矿、产于粗粒黄铁矿(PyⅡ)边缘石英中的细粒辉砷钴矿−黄铁矿(PyⅢ-1)集合体、产于石英中生长环带中定向展布的细粒辉砷钴矿−黄铁矿(PyⅢ-1)集合体。总体来看，以第 1 大类赋存状态产出的钴对井冲矿床钴资源量的贡献最大，而独立的辉砷钴矿由于其含量较少，对钴的富集贡献居于次位。

(2)综合岩矿鉴定，结合铜钴矿体的空间产出关系，发现井冲铜钴矿床铜和钴的成矿并非共生关系，而是在不同阶段分别形成。钴成矿主要发生在热液期的中阶段，而铜成矿发生在热液期的晚阶段，铅锌成矿与铜成矿近于同时或稍晚。

(3)辉砷钴矿含量极少且粒径主体小于 30 μm，常规的选矿磨细度难以使其分离，因此钴综合利用的重点应该放在含钴的粗粒黄铁矿上。进一步圈定富钴矿体，优化选矿工艺，有望提升硫精矿中的钴品位，使其达到钴硫精矿的标准，以实现钴的综合利用。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

参考文献：

[1] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries[R]. Reston: Virginia, 2023.

[2] 付浩，王加昇，李金龙，等. 全球钴矿资源时空分布及成因类型 [J]. 地质科技通报，2024, 43(1)：1-22.
FU H, WANG J S, LI J L, et al. Spatiotemporal distribution and genesis types of global cobalt resources[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(1): 1-22. (in Chinese with English abstract)

[3] 段俊，徐刚，汤中立，等. 我国钴资源产业发展现状、问题与对策 [J]. 中国工程科学，2024, 26(3)：98-107.
DUAN J, XU G, TANG Z L, et al. Analysis of development of China's cobalt industry: Current status, problems and countermeasures[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3): 98-107. (in Chinese with English abstract)

[4] 海连富，张晓军，孙永亮，等. 宁夏卫宁北山地区伴生钴矿床地质特征、控矿因素及找矿方向 [J]. 地质科技通报，2024, 43(5)：55-69.
HAI L F, ZHANG X J, SUN Y L, et al. Geological characteristics, controlling factors and prospecting directions of a ssociated cobalt deposits in the Weiningbeishan area, Ningxia[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(5): 55-69. (in Chinese with English abstract)

[5] 许德如，王智琳，聂逢君，等. 中国钴矿资源现状与关键科学问题 [J]. 中国科学基金，2019, 33(2)：125-132.
XU D R, WANG Z L, NIE F J, et al. Cobalt resources in China: Current research status and key scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 125-132. (in Chinese with English abstract)

[6] 许德如，王力，李鹏春，等. 湘东北地区连云山花岗岩的成因及地球动力学暗示 [J]. 岩石学报，2009, 25(5)：1056-1078.
XU D R, WANG L, LI P C, et al. Petrogenesis of the Lianyunshan granites in northeastern Hunan Province, South China, and its geodynamic implications[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(5): 1056-1078. (in Chinese with English abstract)

[7] 陈剑锋，黄建中，文春华，等. 浅论湘东北地区与燕山期花岗岩有关矿床的成矿系列与找矿方向 [J]. 地球学报，2023, 44(5)：815-833.
CHEN J F, HUANG J Z, WEN C H, et al. A preliminary study of metallogenic series and its prospecting direction related to Yanshannian granites in northeastern of Hunan Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2023, 44(5): 815-833. (in Chinese with English abstract)

[8] 周怡湘，程巨能. 湘东北思村−砰山剥离断层特征及控矿研究 [J]. 大地构造与成矿学，1999, 23(4)：334-344.
ZHOU Y X, CHENG J N. The Sicun-Pengshan denudational fault and its control on ore mineralization, northeastern Hunan, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 1999, 23(4): 334-344. (in Chinese with English abstract)

[9] 易祖水，罗小亚，周东红，等. 浏阳市井冲钴铜多金属矿床地质特征及成因浅析 [J]. 华南地质与矿产，2010, 26(3)：12-18.
YI Z S, LUO X Y, ZHOU D H, et al. Geological characteristics and genesis of Jinchong Co-Cu polymetal deposit, Liuyang, Hunan Province[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2010, 26(3): 12-18. (in Chinese with English abstract)

[10] 周岳强，许德如，董国军，等. 湖南长沙−平江断裂带构造演化及其控矿作用 [J]. 东华理工大学学报(自然科学版)，2019, 42(3)：201-208.
ZHOU Y Q, XU D R, DONG G J, et al. Structural evolution of the Changsha-Pingjiang fault zone and its controlling on mineralization[J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 2019, 42(3): 201-208. (in Chinese with English abstract)

[11] 宁钧陶，黄宝亮，董国军，等. 湘东北热液型钴矿床中含钴矿物特征及其对成矿的指示意义 [J]. 黄金科学技术，2023, 31(4)：531-545.
NING J T, HUANG B L, DONG G J, et al. Characteristics of cobalt-bearing minerals in hydrothermal cobalt deposits in northeastern Hunan Province and their implication for mineralization[J]. Gold Science and Technology, 2023, 31(4): 531-545. (in Chinese with English abstract)

[12] 王智琳，伍杨，许德如，等. 湘东北长沙−平江断裂带关键金属钴的赋存状态与成矿规律 [J]. 黄金科学技术，2020, 28(6)：779-785.
WANG Z L, WU Y, XU D R, et al. Occurrence state and ore-forming regularity of critical metal cobalt in the Changsha-Pingjiang fault zone, northeastern Hunan Province[J]. Gold Science and Technology, 2020, 28(6): 779-785. (in Chinese with English ab-

stract)

[13] ZOU S H, ZOU F H, NING J T, et al. A stand-alone Co mineral deposit in northeastern Hunan Province, South China: Its timing, origin of ore fluids and metal Co, and geodynamic setting[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 92: 42-60.

[14] PENG E K, KOLB J, WALTER B F, et al. New insights on the formation of the Jingchong Cu-co-Pb-Zn deposit, South China: Evidence from sphalerite mineralogy and muscovite ^{40}Ar-^{39}Ar dating[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 162: 105667.

[15] 陕亮, 王川, 康博, 等. 江南造山带中段井冲钴铜矿床成矿时代、流体性质与成矿模式 [J]. 大地构造与成矿学, 2024, 48(6): 1299-1314.
SHAN L, WANG C, KANG B, et al. Mineralization age, fluid properties, and metallogenic model of the Jingchong Co-Cu deposit in the central Jiangnan Orogen, South China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2024, 48(6): 1299-1314. (in Chinese with English abstract)

[16] 陕亮, 黄啸坤, 王川, 等. 湘东北地区井冲钴铜矿床中辉砷钴矿的发现、成因及开发利用价值 [J]. 中国地质, 2022, 49(5): 1705-1707.
SHAN L, HUANG X K, WANG C, et al. Discovery of cobaltite in the Jingchong Co-Cu deposit, northeastern Hunan Province, South China: Implications for ore genesis and exploration[J]. Geology in China, 2022, 49(5): 1705-1707. (in Chinese with English abstract)

[17] WANG Z L, WANG Y F, PENG E K, et al. Micro-textural and chemical fingerprints of hydrothermal cobalt enrichment in the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 142: 104721.

[18] ZHAO J H, ZHOU M F, YAN D P, et al. Reappraisal of the ages of Neoproterozoic strata in South China: No connection with the grenvillian orogeny[J]. 2011, 39(4): 299-302.

[19] 王孝磊, 周金城, 陈昕, 等. 江南造山带的形成与演化 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(5): 714-735.
WANG X L, ZHOU J C, CHEN X, et al. Formation and evolution of the Jiangnan Orogen[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2017, 36(5): 714-735. (in Chinese with English abstract)

[20] 许德如, 邓腾, 董国军, 等. 湘东北连云山二云母二长花岗岩的年代学和地球化学特征: 对岩浆成因和成矿地球动力学背景的启示 [J]. 地学前缘, 2017, 24(2): 104-122.
XU D R, DENG T, DONG G J, et al. Zircon U-Pb geochronological and geochemical characteristics of the Lianyunshan two-mica monzogranites in northeastern Hunan Province: Implications for petrogenesis and tectonic setting associated with polymetallic mineralization[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(2): 104-122. (in Chinese with English abstract)

[21] 张文山. 湘东北长沙–平江断裂动力变质带的构造及地球化学特征 [J]. 大地构造与成矿学, 1991, 15(2): 100-109.
ZHANG W S. Structural and geochemical features of the Changsha-Pingjiang fracture dynamic metamorphism zone in NE Hunan Province, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 1991, 15(2): 100-109. (in Chinese with English abstract)

[22] 高林志, 陈峻, 丁孝忠, 等. 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 [J]. 地质通报, 2011, 30(7): 1001-1008.
GAO L Z, CHEN J, DING X Z, et al. Zircon SHRIMP U-Pb dating of the tuff bed of Lengjiaxi and Banxi Groups, northeastern Hunan: Constraints on the Wuling Movement[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(7): 1001-1008. (in Chinese with English abstract)

[23] 杨雪, 张玉芝, 崔翔, 等. 湘东北新元古代冷家溪群沉积岩的地球化学特征和碎屑锆石 U-Pb 年代学 [J]. 地球科学, 2020, 45(9): 3461-3474.
YANG X, ZHANG Y Z, CUI X, et al. Geochemistry and detrital zircon U-Pb ages of sedimentary rocks from Neoproterozoic Lengjiaxi Group in NE Hunan Province[J]. Earth Science, 2020, 45(9): 3461-3474. (in Chinese with English abstract)

[24] WANG J Q, SHU L S, SANTOSH M. Petrogenesis and tectonic evolution of Lianyunshan complex, South China: Insights on Neoproterozoic and Late Mesozoic tectonic evolution of the central Jiangnan Orogen[J]. Gondwana Research, 2016, 39: 114-130.

[25] JI W B, LIN W, FAURE M, et al. Origin of the Late Jurassic to Early Cretaceous peraluminous granitoids in the northeastern Hunan Province (Middle Yangtze region), South China: Geodynamic implications for the Paleo-Pacific subduction[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 141: 174-193.

[26] 张鲲, 徐德明, 宁钧陶, 等. 湘东北井冲钴铜矿区连云山花岗岩的岩石成因: 锆石 U-Pb 年龄、岩石地球化学和 Hf 同位素约束 [J]. 岩石矿物学杂志, 2019, 38(1): 21-33.
ZHANG K, XU D M, NING J T, et al. Petrogenisis of the Lianyunshan granites in Jingchong Co-Cu polymetallic deposit in northeastern Hunan: Constraints from zircon U-Pb chronology, petrochemistry and Hf isotope[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2019, 38(1): 21-33. (in Chinese with English abstract)

[27] DENG T, XU D R, CHI G X, et al. Geology, geochronology, geochemistry and ore genesis of the Wangu gold deposit in northeastern Hunan Province, Jiangnan Orogen, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 619-637.

[28] DENG T, XU D R, CHI G X, et al. Caledonian (Early Paleozoic) veins overprinted by Yanshanian (Late Mesozoic) gold mineralization in the Jiangnan Orogen: A case study on gold deposits in northeastern Hunan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 124: 103586.

[29] XU D R, DENG T, CHI G X, et al. Gold mineralization in the Jiangnan Orogenic Belt of South China: Geological, geochemical and geochronological characteristics, ore deposit-type and geodynamic setting[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 565-618.

[30] XU J W, LAI J Q, LI B, et al. Tungsten mineralization during slab subduction: A case study from the Huxingshan deposit in northeastern Hunan Province, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 124: 103657.

[31] WEN C H, SHAO Y J, XIONG Y Q, et al. Ore genesis of the Baishawo Be-Li-Nb-Ta deposit in the northeast Hunan Province, South China: Evidence from geological, geochemical, and U-Pb and Re-Os geochronologic data[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 129: 103895.

[32] YU D S, XU D R, ZHAO Z X, et al. Genesis of the Taolin Pb-Zn deposit in northeastern Hunan Province, South China: Constraints from trace elements and oxygen-sulfur-lead isotopes of the hydrothermal minerals[J]. Mineralium Deposita, 2020, 55(7): 1467-1488.

[33] YU D S, XU D R, WANG Z L, et al. Trace element geochemistry and O-S-Pb-He-Ar isotopic systematics of the Lishan Pb-Zn-Cu hydrothermal deposit, NE Hunan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 133: 104091.

[34] 杨紫文, 李艳军, 周豹, 等. 幕阜山复式花岗岩体西北缘伟晶岩中石榴子石成因及对 Nb-Ta 成矿的制约: 成矿和未成矿微斜长石伟晶岩对比 [J]. 地质科技通报, 2025, 44(2): 238-256.
YANG Z W, LI Y J, ZHOU B, et al. Genesis of garnet in pegmatites from the northwestern margin of the Mufushan composite granite pluton and its constraints on Nb-Ta mineralization: Comparison from mineralized and unmineralized pegmatites[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(2): 238-256. (in Chinese with English abstract)

[35] ZU B, ZHANG H, CHI G X, et al. Generation of Cu-Au skarn mineralization by mafic magma recharge: Insights from the Bozymchak deposit in the Chatkal-Kurama region, Kyrgyzstan, West Tianshan[J]. 2024, 137(5/6): 1964-1984.

[36] ZHANG R X, YANG S Y. A mathematical model for determining carbon coating thickness and its application in electron probe microanalysis[J]. Microscopy and Microanalysis, 2016, 22(6): 1374-1380.

[37] YANG S Y. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. Atomic Spectroscopy, 2022, 43(2): 186-200.

[38] WANG Z L, XU D R, CHI G X, et al. Mineralogical and isotopic constraints on the genesis of the Jingchong Co-Cu polymetallic ore deposit in northeastern Hunan Province, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 638-654.

[39] PUTNIS A. Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms[J]. Mineralogical Magazine, 2002, 66(5): 689-708.

[40] PUTNIS A. Mineral replacement reactions[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2009, 70(1): 87-124.

[41] 胡浩, 段壮, LUO Y, 等. 鄂东程潮铁矿床磁铁矿的微量元素组成及其矿床成因意义 [J]. 岩石学报, 2014, 30(5): 1292-1306.
HU H, DUAN Z, LUO Y, et al. Trace element systematics of magnetite from the Chengchao iron deposit in the Daye district: A laser ablation ICP-MS study and insights into ore genesis[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(5): 1292-1306. (in Chinese with English abstract)

[42] CLARK C, GRGURIC B, MUMM A S. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia[J]. Ore Geology Reviews, 2004, 25(3/4): 237-257.

[43] REICH M, SIMON A C, DEDITIUS A, et al. Trace element signature of pyrite from the Los Colorados iron oxide-apatite (ioa) deposit, Chile: A missing link between Andean ioa and iron oxide copper-gold systems?[J]. Economic Geology 2016, 111(3): 743-761.

[44] GEISLER T, PIDGEON R T, KURTZ R, et al. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon[J]. American Miner alogist, 2003, 88(10): 1496-1513.

[45] ALTREE-WILLIAMS A, PRING A, NGOTHAI Y, et al. Textural and compositional complexities resulting from coupled dissolution-reprecipitation reactions in geomaterials[J]. Earth-Science Reviews, 2015, 150: 628-651.

[46] 刘萌, 王智琳, 许德如, 等. 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 [J]. 大地构造与成矿学, 2018, 42(5): 862-879.
LIU M, WANG Z L, XU D R, et al. Mineralogy of chlorite, pyrite and chalcopyrite in the Jingchong Co-Cu polymetallic deposit in northeastern Hunan Province, South China: Implications for ore genesis[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2018, 42(5): 862-879. (in Chinese with English abstract)

[47] VASYUKOVA O V, WILLIAMS-JONES A E. Constraints on the genesis of cobalt deposits: Part Ⅱ. Applications to natural systems[J]. Economic Geology. 2022, 117(3): 529-544.

[48] SU H M, JIANG S Y, CHI G X, et al. Formation of the giant Luiswishi Cu-Co deposit in the Central African copper belt by Neoproterozoic syn-sedimentary-diagenetic processes overprinted by Pan-African orogenic mineralization events[J]. Precambrian Research, 2024, 402: 107299.

[49] 王慧宁, 刘福来, 朱志勇, 等. 吉林省大横路铜钴矿复杂的沉积–变质变形–热液作用演化过程及其对钴的赋存状态和富集成矿的制约 [J]. 岩石学报, 2023, 39(4): 998-1018.
WANG H N, LIU F L, ZHU Z Y, et al. Complex evolution of the sedimentation, metamorphism-deformation and hydrothermal processes and their constraints on the occurrence, enrichment and mineralization of Co in the Dahenglu Cu-Co deposit, Jilin Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(4): 998-1018. (in Chinese with English abstract)

[50] 湖南省地质矿产勘查开发局四零二队. 湖南省浏阳市井冲矿区潭玲钴铜多金属矿详查报告 [R]. 长沙: 出版者不详, 2008.
HUNAN PROVINCIAL GEOLOGICAL AND MINERAL DEVELOPMENT BUREAU TEAM 402. Detailed investigation report of Tanling cobalt-copper polymetallic deposit in Jingchong mining area, Liuyang City, Hunan Province[R]. Changsha: [S. n.], 2008. (in Chinese)

[51] 金吉梅. 四川某铜多金属矿石优先浮选工艺试验研究 [J]. 有色冶金设计与研究, 2017, 38(3): 11-14.
JIN J M. Experimental study on selective flotation process of a certain copper polymetallic ore in Sichuan[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2017, 38(3): 11-14. (in Chinese with English abstract)

[52] 严伟平, 陈晓青, 周家云, 等. 提高拉拉铜矿资源综合利用率的选矿新工艺研究 [J]. 矿产综合利用, 2016(6): 49-54.
YAN W P, CHEN X Q, ZHOU J Y, et al. Research on new mineral processing technology for improving the comprehensive utilization rate of the resources of the lala copper mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(6): 49-54. (in Chinese with English abstract)

Summary for “湘东北矿集区井冲铜钴矿床钴的赋存状态”

Occurrence state of cobalt in Jingchong copper-cobalt deposit in Northeast Hunan Province, China

KANG Bo[1]，NING Juntao[1*]，GAO Zhuolong[1]，TANG Shixiang[2]，DENG Guanpeng[2]，LIU Wenhao[3]，SUN Huashan[3]，JIANG Manrong[3]，ZU Bo[3]

1. Hunan Institute of Geological Disaster Investigation and Monitoring, Changsha 410004, China；
2. Xinlei Mining Development Co., Ltd., Liuyang Hunan 410327, China；
3. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

First author，E-mail：Kangbo861022@163.com

* Corresponding author， E-mail：1195516373@qq.com

Abstract：[**Objective**] The Jingchong copper-cobalt deposit, located in the ore-concentration area of northeastern Hunan Province, contains medium-scale cobalt resources. However, the cobalt occurrence and the relationship between copper and cobalt mineralization remian unclear. [**Methods**] Based on detailed underground mine investigations, combined with microscopic observation, μ-XRF scanning, backscattered electron imaging (BSE), and electron probe quantitative analysis, the mineralization stages were divided, and the cobalt occurrence and the relationship between copper and cobalt mineralization were studied. We proposed the comprehensive utilization of cobalt . [**Results**] The results indicate that the cobalt occurrence in the Jingchong copper-cobalt deposit can be classified into two major categories. The first category consists of invisible cobalt hosted in coarse-grained pyrite, where cobalt enters the interior of coarse-grained pyrite through a dissolution-reprecipitation process. The second category is the independent cobaltite mineral, which is further subdivided into four different occurrences: cobaltite occurring as a rim or interstitial texture along the margins or within the interior of coarse-grained pyrite; cobaltite located at the edge of the porous within coarse-grained pyrite; fine-grained cobaltite-pyrite aggregates hosted in quartz adjacent to the coarse-grained pyrite; and fine-grained cobaltite-pyrite aggregates oriented and distributed in the quartz growth bands. In terms of cobalt resource contribution, invisible cobalt in coarse-grained pyrite dominates. Additionally, the mineralization sequence indicates that cobalt mineralization mainly occurs in the intermediate stage of the hydrothermal period, while copper mineralization occurs in the late stage, and lead-zinc mineralization is nearly simultaneous with or slightly later than copper mineralization. [**Conclusion**] Due to the relatively low content of cobaltite minerals and its grain size predominantly less than 30 μm, conventional mineral processing fineness is difficult to effectively separate them. Therefore, the focus of comprehensive cobalt utilization should be on the coarse-grained cobalt-rich pyrite. The delineation of cobalt-rich ore bodies and the optimization of beneficiation process could potentially enhance the cobalt grade in sulfide concentrates and achieve comprehensive cobalt utilization.

Key words: cobalt deposit；cobalt-rich pyrite；cobaltite；cobalt occurrence；μ-XRF；Jingchong coppe-cobalt deposit；Northeast Hunan Province

Received：2024-11-26；Revised：2025-04-12；Accepted：2025-04-14

doi：10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240724