

赣西七宝山钴多金属矿床的成因研究:来自黄铁矿主微量元素及硫同位素的制约

罗龙飞^{1,2}, 邹少浩^{1,2*}, 许德如^{1,2}, 陈喜连^{1,2}, 王华¹, 杨萃^{1,2}, 樊子航^{1,2}

1. 东华理工大学铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 东华理工大学战略性矿产成矿理论与深部预测江西省重点实验室, 江西 南昌 330013



摘要:针对七宝山钴多金属矿床成矿机制尚未完全厘清,尤其对主要载钴矿物——黄铁矿的矿物学特征缺乏系统研究,严重制约对矿床成因与成矿过程的深入理解等问题,通过岩相学、矿物学和地球化学综合研究,明确了矿床的成矿阶段,系统揭示了黄铁矿的微量元素组成,在此基础上探讨了该矿床的成矿机制。结果表明,七宝山矿床黄铁矿可划分为2期5个阶段:Py I形成于沉积—成岩阶段,分布于石英裂隙内;Py II~Py V属热液成因,Py II主要与毒砂共生,Py III与大量钴—镍矿物共生,Py IV为硫化物脉的主要组成矿物,Py V则产于碳酸盐脉内。黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为1.24‰~2.10‰,结合前人研究结果,指示硫源自岩浆与海水硫酸盐。Py I和Py II具沉积成因特征($\text{Co/Ni}<1$),Py III~Py IV则呈现热液成因特征(Co/Ni 比值大于1, S/Se 比值小于 1×10^5)。黄铁矿中较高的Ni含量(平均含量为 159×10^{-6})暗示成矿物质可能有基性岩浆的贡献。综合分析表明,七宝山多金属矿床经历了早期沉积—成岩作用和后期岩浆热液叠加改造的复合成矿过程。成矿作用受不整合面和断裂等构造的联合控制,最终促成了多金属的富集与成矿。本研究成果为钦杭成矿带热液型钴多金属矿床的成矿规律研究和区域找矿预测提供了重要的科学依据。

关键词:矿床成因;成矿阶段;黄铁矿;硫同位素;主微量元素;七宝山钴多金属矿床

中图分类号:P578.2+92 文献标志码:A 文章编号:1005-2518(2026)01-0057-17 DOI:10.11872/j.issn.1005-2518.2026.01.167

引用格式:罗龙飞,邹少浩,许德如,等.赣西七宝山钴多金属矿床的成因研究:来自黄铁矿主微量元素及硫同位素的制约[J].黄金科学技术,2026,34(1):57-73.LUO Longfei, ZOU Shaohao, XU Deru, et al. Genetic Study of the Qibaoshan Cobalt-Polymetallic Deposit in Western Jiangxi: Constraints from the Major-Trace Elements and Sulfur Isotopes of Pyrite[J]. Gold Science and Technology, 2026, 34(1): 57-73.

钴(Co)具有优良的物理性质,如耐磨损、耐高温、高强度和强磁性等优点,因而被广泛应用于航空航天、新能源电池、电子电器、超级合金和机械制造等新兴产业领域(姜曙光, 2023; Gulley, 2024)。其中,热液型钴矿床具有品位高和易选冶的优点(Ahmed et al, 2009),在我国钴矿资源中占有重要地位。因此,加大对热液型钴矿床的含钴矿物特征

和矿床成因的研究,不仅有助于指导找矿勘查和资源增储,也可为提高钴的分离提取与综合利用水平提供理论依据。

钦杭(钦州—杭州)成矿带是我国东南部重要的多金属成矿带,带内广泛发育Cu—Au—Co—Pb—Zn—Ag等多矿种类型矿床。其中,与钴多金属富集有关的矿床主要位于钦杭成矿带北段。七宝山钴

收稿日期:2025-05-17;修订日期:2025-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目“热液型钴矿床钴的活化—迁移—沉淀过程与超常富集机理:以东昆仑成矿带为例”(编号:U2344205)资助

作者简介:罗龙飞(2000—),男,江西赣州人,硕士研究生,从事热液矿床研究工作。E-mail:2013774986@qq.com

*通信作者:邹少浩(1990—),男,湖北孝感人,副研究员,从事矿床学研究工作。E-mail:shaohaozou@hotmail.com

© Editorial Department of Gold Science and Technology (CC BY-NC-ND)

多金属矿床地处钦杭成矿带北段南缘,属华南板块西缘构造活动带,是该区域典型的钴多金属矿床。该矿床以Pb-Zn-Fe-Co多金属组合为特征,矿石量约为1 303.8万t,Co平均品位为0.057%,钴金属量约为8 200 t,达到中型矿床规模(王学平等,2011;江西省地质矿产勘查开发局,2015)。以往针对该矿床的研究主要聚焦于矿床地质、赋矿围岩和矿体特征等方面,认为该矿床属于受热液叠加改造的沉积岩容矿型矿床(王学平等,2011; Muchez et al, 2015; 张振坤, 2021; 孙建东等, 2023; 张连昌等, 2023)。尽管已有研究揭示了七宝山多金属矿床的基本地质特征和成因模式,但迄今为止,对于七宝山矿床中精细矿物学特征的研究仍较薄弱,尤其缺乏对成矿过程中关键矿物——黄铁矿的系统研究。黄铁矿作为七宝山矿床中最常见的硫化物,其微量元素组成和S同位素特征,尤其是Co、Ni、Se和As等关键金属元素的赋存状态,对于厘清七宝山钴多金属矿床的成矿阶段、成矿物质来源及热液演化过程具有重要的指示意义。

基于此,本文在详细野外地质调查和精细室内研究的基础上,运用电子探针分析(EPMA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)等分析技术,对七宝山钴多金属矿床中黄铁矿的元素成分及S同位素组成进行系统研究,查明七宝山钴多金属矿床中黄铁矿内钴的赋存状态,确定富钴黄铁矿的形成机制与成因,探讨矿床的成矿过程,旨在为赣西地区钴矿床的进一步找矿勘查提供理论依据与技术支持。

1 区域和矿区地质特征

1.1 区域地质特征

钦杭成矿带是扬子板块与华夏板块在新元古代时期碰撞拼合形成的结合带(Li et al, 2009; Zhao et al, 2017a; Shen et al, 2022; Wang et al, 2023)。该带全长约为2 000 km,总体形态呈反S形弧状展布,是我国华南地区一条重要的铜金钴铅锌多金属成矿带(Yuan et al, 2018; 赵海杰等, 2021)。带内构造—岩浆活动十分频繁,自扬子板块与华夏板块拼合形成华南大陆以来(~1.1~0.9 Ga),先后经历多期构造

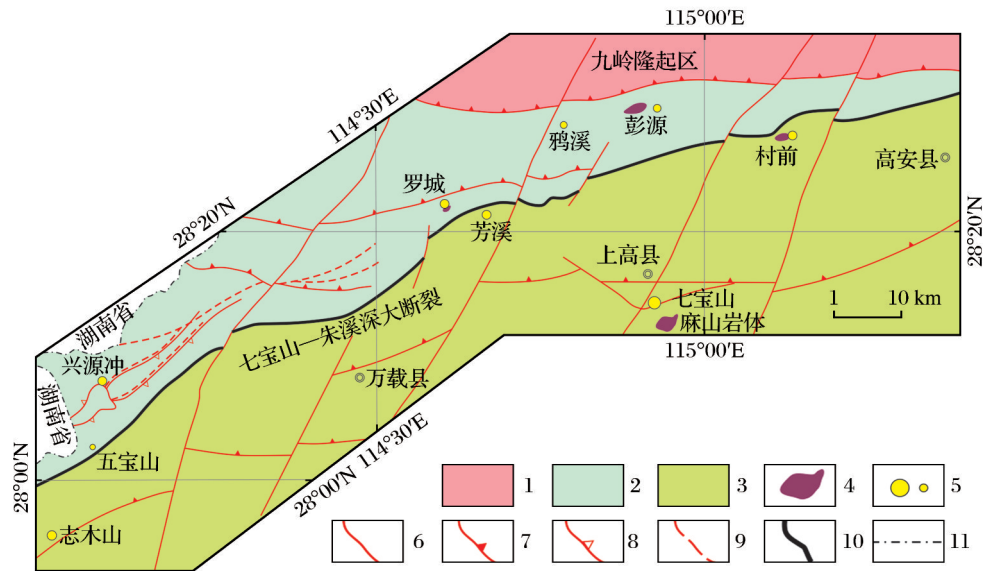
活动和变质作用。新元古代晚期,扬子—华夏联合板块发生裂解,裂解的位置沿袭早先拼合带或新生引张带。早古生代,整个华南区域内发育褶皱造山和岩浆活动,在此阶段的志留纪花岗岩浆活动非常强烈,形成大量铝过饱和的S型花岗岩。中生代早期,强烈陆内造山运动使扬子板块与华夏板块再次聚合(舒良树, 2012; Li et al, 2023b)。多期岩浆—热液活动导致区内构造复杂,断裂、褶皱、隆起和坳陷等构造广泛发育。

钦杭成矿带及其周边基底岩性复杂,主要由中元古代至古生代的碎屑岩和变质碎屑岩组成,盖层为中生代沉积岩和火山碎屑岩(Cao et al, 2020; 苏蔷薇等, 2021)。区域内出露地层从老到新依次为中元古界前震旦系双桥山群,上古生界泥盆系,石炭系、二叠系、中生界三叠系、侏罗系及新生界第四系等。其中,三叠系是盆地内出露的主要地层,中元古界前震旦系双桥山群零星分布(Yuan et al, 2018)。自钦杭结合带形成(新元古代)以来,先后经历了加里东运动、印支运动和燕山运动等多期构造活动的作用,形成了复杂多样的地质构造体系。研究区主要构造为宜丰—景德镇(又称七宝山—朱溪)深大断裂及若干相互平行的NE-EW向断裂(图1),这些构造主要受印支期和燕山期2次构造事件作用形成。在这2次构造事件中,爆发了大规模、强烈的岩浆活动(Zhu et al, 2016; Zhao et al, 2017b; Cao et al, 2020),其中以燕山期岩浆活动最为强烈,致使带内发育大量的花岗岩和花岗闪长斑岩(Wang et al, 2023)。区域内及周边发育的这些岩体为铜、金、钴、银和铅锌等矿化提供了必要条件,对区域内矿床的形成起到了极大的促进作用(Zhu et al, 2018)。整个成矿带形成了一批中—晚侏罗世钙碱性花岗岩类矿床及相关的Cu-Au-Ag-Pb-Zn多金属矿床(Yuan et al, 2018)。

1.2 矿区地质特征

七宝山矿床位于钦—杭成矿带北段的南缘,构造上位于七宝山—朱溪深大断裂中段(图1)。七宝山矿床为一个Pb、Zn、Co、Cu和Fe等多金属矿床,其矿化集中分布在泥盆系、石炭系地层不整合面附近以及NE向逆掩、逆冲断裂通道内。

矿区地层主要由新元古界、泥盆系、石炭系和二叠系组成。其中,新元古代至古生代地层以钙质



1. 晋宁期花岗岩;2. 元古宙宜丰(岩)组;3. 泥盆—三叠纪地层;4. 花岗岩体;5. 铜多金属矿床;6. 走滑断层;7. 逆冲推覆断裂带;
8. 正断层;9. 韧性剪切带;10. 深断裂带;11. 省界

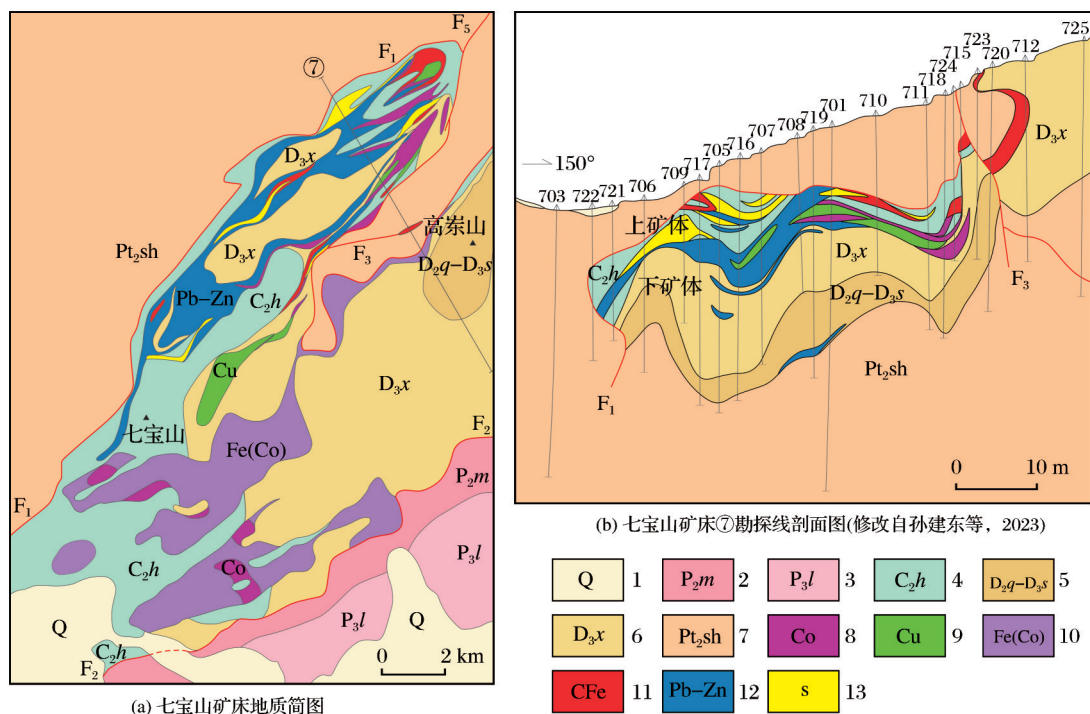
图1 钦杭成矿带北段地质简图(修改自赖长金等,2017)

Fig. 1 Geological map of the northern section of Qin-Hang metallogenic belt(modified after Lai et al,2017)

粉砂岩、石英砂岩和局部白云质灰岩为主,而二叠系则以泥灰岩、粉砂岩和钙质灰岩为主(王学平等,2011;张振坤,2021)。赋矿地层主要为中—上泥盆统棋子桥—余田桥组和锡矿山组,以及中石炭统黄龙组(王学平等,2011)。区内构造复杂,褶皱和断裂发育。区域褶皱以高崇山背斜为主体,轴向整体为NE向,两翼地层多不对称[图2(a)]。区内构造以NE向断层为主,其中, F_1 和 F_2 为成矿前构造,其余均为成矿后构造。 F_1 和 F_2 为区域逆掩断层,分别构成矿床北部和南部边界[图2(a)]。区内岩浆岩不发育,仅在周边地区见少量出露。矿区南部约8 km处见印支晚期(209~221 Ma)(叶永芳等,2022)的蒙山花岗岩体。上高县城西南部约15 km处见有辉绿岩出露,呈脉状侵入于双桥山群变质岩中。台沙湾北部见有橄榄辉绿玢岩出露,呈似层状和脉状侵入于白垩系南雄组中,接触带见有硅化及烘烤现象(江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队,1986;江西省地质矿产勘查开发局,2015;黄雷等,2017)。此外,钻孔揭示矿区 F_2 断层南侧及东北部局部发育煌斑岩(江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队,1986;姜宝亮等,2024;况二龙等,2024)。

根据矿石类型和赋存条件,可将研究区矿床划

分为上下2个矿带体系。划分方案以上泥盆统锡矿山组与中石炭统黄龙组间的平行不整合接触界面为基准:赋存于该界面之上的矿体归属上矿带,赋存于该界面之下的矿体则划入下矿带[图2(b)]。通过对矿体围岩特征、矿石矿物组成、矿物类型组合及选冶性能等指标进行综合分析,共圈定出6个具有工业价值的矿体。上矿带包含编号为上1、上2和上3的3个矿体,下矿带则分布有下1、下2和下3共3个矿体。其中,上3与下1矿体构成该矿床的工业主体,二者累计矿石量占比达全区总量的93.65%(江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队,1986)。七宝山多金属矿床可见2种矿石类型:一是氧化型矿石,主要见于浅表,以铁帽型Co-Fe矿为主;二是原生硫化物矿石,产出明显受构造控制。矿体厚度和品位变化较大,有用组分丰富,以Co、Fe、Pb、Zn、Cu和S为主,伴生Ag、Cd和As等。空间上,矿化具有分带性。平面上,内带以Pb-Zn-Co为主,中带以Co-Cu-S-Pb-Zn为主,外带以Co-Fe为主。剖面上,以+25 m标高为界,上部为Cu-Pb-Zn,下部为Co-Pb-Zn[图2(b)]。矿区内围岩蚀变微弱,蚀变类型简单,主要有硅化、绿泥石化、碳酸盐化和绢云母化,偶见重晶石化和蛇纹石化。



1. 第四纪; 2. 二叠系茅口组; 3. 二叠系乐平组; 4. 石炭系黄龙组; 5. 泥盆系棋子桥—余田桥组; 6. 泥盆系锡矿山组; 7. 中元古界双桥山群;
8. 钴矿体; 9. 铜矿体; 10. 氧化铁(钴)矿体; 11. 氧化铁矿体; 12. 铅锌矿体; 13. 硫矿体

图2 七宝山矿床地质图和⑦勘探线剖面图

Fig. 2 Geological map and profile of ⑦ exploration line of the Qibaoshan deposit

2 分析方法

本次研究样品采自七宝山矿床已开采区域内的钴铁铅锌矿体及其围岩的不同位置。包括矿体内部与断裂带附近的浸染状和脉状矿石, 矿体周边破碎带及断裂控制的蚀变带内的蚀变矿化围岩, 以及矿区周围未受蚀变或矿化影响地层中的石英砂岩和白云质灰岩。所采样品被制备成厚度为 80 μm 的岩石薄片, 通过光学显微镜对各种矿物的分布、矿物组合及其交代关系进行观察。在矿相学研究基础上, 选取不同成因阶段的黄铁矿进行主量元素分析(EPMA)、微量元素分析(LA-ICP-MS)和 S 同位素分析(LA-MC-ICP-MS), 以揭示黄铁矿中关键元素的赋存状态、成矿物质来源及热液演化过程。

黄铁矿主量元素分析工作在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成, 分析仪器为 JEOLJXA-8100 型电子探针分析仪(EPMA)。电子探针分析的操作条件如下: 加速电压为 15 kV, 束流电流为 20 nA, 束斑直径设定为 2 μm , 以确保高空

间分辨率和稳定的信号采集。测试元素包括 S、Fe、Co、Ni、As、Cu、Pb 和 Zn, 其中峰值计数时间设定为 10 s, 背景计数时间为对应峰值计数时间的一半。详细的电子探针分析过程见 Yang et al (2022)。在分析中采用多种标准物对元素进行校准, 包括白铁矿(S、Fe)、方钴矿(As、Co)、镍黄铁矿(Ni)、黄铜矿(Cu)、方铅矿(Pb)和闪锌矿(Zn)。这些标准物覆盖了目标元素的化学组成范围, 具有良好的代表性和精度。

黄铁矿原位微量元素分析工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成, 采用配备 ASI 公司 RESolution-LR-S155 准分子激光器的 Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪联机系统对硫化物进行剥蚀分析。试验条件如下: 激光束斑直径为 25 μm , 重复频率为 5 Hz, 能量密度为 2~3 J/cm², 每个数据采集周期包括 30 s 的空白信号和 60 s 的样品信号。分析的同位素包括 ³²S、⁴⁹Ti、⁵¹V、⁵³Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁷²Ge、⁷⁵As、⁷⁷Se、⁸⁸Sr、⁹⁵Mo、¹⁰⁹Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁵In、¹¹⁸Sn、

¹²¹Sb、¹²⁵Te、¹⁹⁷Au、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb 和 ²⁰⁹Bi。采用 STDGL3、GSD-1G 和天然纯黄铁矿 Py 作为外标,硫化物国际标样 MASS-1 作为质控样品以监控数据质量。其中,STDGL3 用于校正亲硫和亲铜元素,GSD-1G 用于校正亲石元素(Danyushevsky et al,2011)。

3 成矿阶段和黄铁矿类型

通过系统的岩(矿)相学观察,识别出七宝山矿床主要矿石矿物包括黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿以及各种钴镍矿物,如辉砷钴矿、辉砷镍矿和硫镍钴矿等。脉石矿物主要为石英、长石、方解石和白云石。蚀变较弱,以绿泥石化和碳酸盐化为主,主要见于硫化物脉附近。根据矿物的共生组合、结构特征、分布位置及矿物之间的穿插关系,七宝山矿床的矿物共生次序按时间顺序可划分为2期5个阶段(图3)。其中,第1期包括沉积—成岩早期的石英—长石—碳酸盐阶段(I);第2期与岩浆热液活动有关,包括石英—毒砂—黄铁矿阶段(II)、钴镍矿化阶段(III)、多金属硫化物阶段(IV)和碳酸盐—黄铁矿阶段(V)。整体而言,钴矿物多呈浸染状均匀分布,硫化物多呈脉状穿过石英和钴矿物[图4(a)],碳酸盐脉形成于最晚期,其穿过前期形成的所有矿物[图4(b)]。

阶段 I 的矿物共生组合为石英+碳酸盐矿物+

矿物名称	第1期	第2期				
	阶段 I	阶段 II	阶段 III	阶段 IV	阶段 V	
石英	■					
白云石	■					
长石	■					
绢云母						
黄铁矿	Py I	Py II	Py III	Py IV	Py V	
毒砂		■				
钴镍矿物			■			
闪锌矿				■		
方铅矿				■		
黄铜矿				■		
绿泥石					■	
铁白云石					■	
方解石					■	

线厚度表示相应矿物的相对丰度,如 ■ 表示大量, — 表示中等含量, — 表示少量, ---- 表示该矿物很少出现

图3 七宝山矿床矿物共生组合与成矿期次划分
Fig. 3 Mineral paragenesis and mineralization stage division of the Qibaoshan deposit

长石±黄铁矿,本阶段矿物为成岩时期的产物。除这些矿物之外,还可见有少量的黄铁矿(Py I),呈自形或半自形颗粒,粒径约为100 μm,常出现在脉石矿物颗粒的缝隙中[图4(c)]。阶段 II 的矿物共生组合包括石英+黄铁矿+毒砂±辉砷钴矿,此阶段可见黄铁矿(Py II)和大量毒砂共生,部分黄铁矿明显受压碎作用而呈碎裂状,毒砂则往往包裹黄铁矿或分布在其周围,二者以浸染状或稠密浸染状分布于石英中[图4(d)],在此阶段还可见少量钴矿物(辉砷钴矿)。阶段 III 以大量出现的钴镍矿物为标志,矿物组合包括辉砷钴矿+辉砷镍矿±黄铁矿±毒砂±钴镍矿物,该阶段主要矿物为各种钴镍硫化物和砷化物,次要矿物为黄铁矿和毒砂。阶段 III 的黄铁矿(Py III)自形程度较高,且常与毒砂、钴矿物共生[图4(e)]。阶段 IV 的矿物共生组合以闪锌矿+黄铁矿+黄铜矿±方铅矿±毒砂±钴矿物为典型。该阶段主要矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和黄铜矿等金属硫化物,次要矿物为辉砷钴矿和毒砂。本阶段的矿物主要分布在呈脉状的硫化物脉中,脉体则分布于围岩和矿物裂隙内[图4(f)]。其中,黄铁矿(Py IV)是脉体内的主要矿物,为自形—半自形,粒径小于等于100 μm,常与闪锌矿、黄铜矿等硫化物共生[图4(g)]。阶段 V 的矿物组合仅有碳酸盐矿物和黄铁矿,二者组成的碳酸盐脉穿过其他矿物[图4(h)]。此阶段的黄铁矿(Py V)为自形或半自形,粒径20~200 μm 不等,多呈碎裂状分布于碳酸盐脉内[图4(i)]。

4 黄铁矿 S 同位素特征与成矿物质来源

4.1 黄铁矿 S 同位素

七宝山矿床阶段 IV 黄铁矿的 S 同位素分析结果见表1和图5。测得 δ³⁴S 值为+1.80‰~+2.66‰,平均值为+2.31‰。该范围接近岩浆硫的典型 δ³⁴S 值(图5),且波动幅度较小,指示阶段 IV 成矿流体具有较为均一的硫源。

4.2 成矿物质来源

矿床中矿物的 S 同位素是示踪成矿物质来源的重要方法,因此被广泛应用于研究热液矿床的成矿物源及其运移示踪(胡庆成等,2012;魏中林等,2015)。其中,各类硫源的物质所含 S 同位素的量

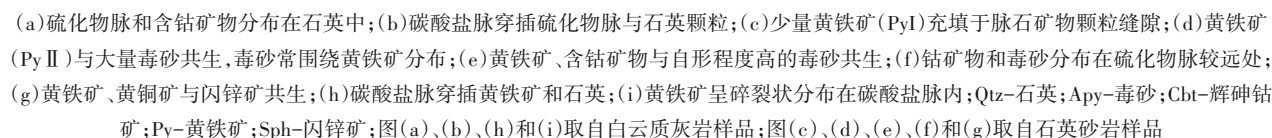


Fig. 4 Microscopic photos of sulfides and gangue minerals in the Oibaoshan deposit

Table 1 Sulfur isotopic composition of pyrite from the Qibaoshan deposit

存在明显差异:岩浆硫源的S同位素含量区间为 $-3‰ \sim +7‰$ (Ohmoto, 1986; Seal, 2006);沉积硫源中S同位素含量通常小于0 (Rollinson, 1993)、海相硫源物质中S同位素含量可达 $+20‰$ (Rollinson, 1993)。七宝山钴矿床的矿物组合较为简单,硫化物主要为黄铁矿、方铅矿、闪锌矿和含钴矿物,说明成矿热液中不同价态的硫同位素分馏较弱。七宝山矿床中阶段IV黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值处于 $0 \sim 5‰$

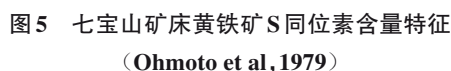


Fig. 5 Characteristics of sulfur isotope content of pyrite in the Qibaoshan deposit (Ohmoto et al, 1979)

(1.24‰~2.10‰),而前人研究的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-1.7‰~+15.4‰(江西省地质矿产勘查开发局,2015)和3.48‰~16.59‰(张振坤,2021), $\delta^{34}\text{S}$ 值总体介于岩浆硫、海水硫和地幔硫源之间(Ohmoto et al,1979;Wang et al,2017;Xu et al,2017)。七宝山矿床的成矿期大致在印支—燕山期(中生代),而矿床的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显高于全球三叠系、侏罗系和白垩系沉积岩 $\delta^{34}\text{S}$ 值(图5),说明七宝山矿床的成矿物质来源不可能全部来源于地层。因此,综合前人与本文研究获得的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,判断七宝山矿床的成矿物质主要来源于岩浆和海水硫酸盐,且很可能是二者混合的结果(张振坤,2021;姜宝亮等,2024)。

5 黄铁矿中微量元素特征及其成因演化

5.1 黄铁矿主微量元素组成特征

黄铁矿主量和微量元素数据分别见表2和表3。七宝山矿床黄铁矿电子探针分析结果显示,在5个阶段的黄铁矿中,共计开展了56个点的分析(表2),其中Py I为6个点,Py II为10个点,Py III为11个点,Py IV为26个点,Py V为3个点。整个成矿期黄铁矿中的S元素含量总体介于51.19%~54.67%,平均含量为53.31%;Fe元素含量总体介于44.80%~

47.26%,平均含量为45.58%。

在电子探针分析的基础上,继续对5个阶段的黄铁矿开展共计92个LA-ICP MS点的分析(表3)。结果显示七宝山矿床不同阶段的黄铁矿颗粒整体上具有较低的Ge、Se、Cd和In含量(含量低于 10^{-6}),其他元素含量相对较高且变化范围较大。

其中,Py I的Co含量为 0.23×10^{-6} ~ $4\,384\times 10^{-6}$ (平均值为 700×10^{-6}),Ni含量为 2.00×10^{-6} ~ 410×10^{-6} (平均值为 122×10^{-6}),As含量为 5.25×10^{-6} ~ $6\,659\times 10^{-6}$ (平均值为 $1\,166\times 10^{-6}$)。相比之下,Py II出现了更低的Co(0.02×10^{-6} ~ $2\,513\times 10^{-6}$,平均值为 284×10^{-6})和Ni(0.25×10^{-6} ~ 320×10^{-6} ,平均值为 57.76×10^{-6})含量,As含量(8.13×10^{-6} ~ $7\,322\times 10^{-6}$,平均值为 $1\,198\times 10^{-6}$)变化范围不大。Py III中Co(4.07×10^{-6} ~ 357×10^{-6} ,平均值为 150×10^{-6})和Ni(1.55×10^{-6} ~ 101×10^{-6} ,平均值为 46.59×10^{-6})含量低于Py II,As含量(463×10^{-6} ~ $2\,431\times 10^{-6}$,平均值为 $1\,105\times 10^{-6}$)则变化不大。在阶段IV,Py的Co(0.13×10^{-6} ~ $40\,830\times 10^{-6}$,平均值为 $2\,291\times 10^{-6}$)、Ni(0.17×10^{-6} ~ $2\,650\times 10^{-6}$,平均值为 289×10^{-6})和As(77.64×10^{-6} ~ $366\,965\times 10^{-6}$,平均值为 $27\,709\times 10^{-6}$)含量均大幅升高,且明显高于此前的任一阶段(阶段I、阶段II和阶段III)黄铁矿中的Co、Ni和As含量。相比于Py IV,Py V的Co

表2 七宝山矿床黄铁矿化学成分电子探针分析结果

Table 2 Analysis results of chemical compositions of pyrite in the Qibaoshan deposit by EPMA (%)

成矿阶段	统计值	S	Fe	As	Cu	Zn	Co	Ni	Pb
Py I (n=6)	最小值	52.73	44.95	0.02	0.11	0.01	0.07	0.01	0.02
	最大值	53.50	45.38	0.42	0.39	0.03	0.19	0.03	0.21
	平均值	53.08	45.26	0.17	0.21	0.02	0.11	0.02	0.08
Py II (n=10)	最小值	52.51	44.80	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	—
	最大值	54.03	46.22	0.87	0.65	0.05	0.17	0.12	0.21
	平均值	53.29	45.47	0.28	0.23	0.03	0.11	0.05	0.06
Py III (n=11)	最小值	52.67	44.92	0.02	0.05	0.01	0.07	0.01	—
	最大值	54.11	45.86	0.27	0.43	0.11	0.38	0.35	0.17
	平均值	53.29	45.45	0.07	0.15	0.03	0.14	0.08	0.06
Py IV (n=26)	最小值	52.44	44.88	—	0.02	—	0.03	—	—
	最大值	54.40	46.48	0.76	0.40	0.07	0.16	0.06	0.14
	平均值	53.41	45.67	0.13	0.10	0.02	0.09	0.02	0.06
Py V (n=3)	最小值	51.19	45.20	0.05	0.05	0.01	0.06	0.03	0.01
	最大值	54.67	47.26	0.05	0.16	0.07	0.07	0.03	0.09
	平均值	53.03	46.22	0.05	0.10	0.04	0.07	0.03	0.05

注:“—”表示元素含量低于检测限而无法获得准确值

表3 七宝山矿床不同阶段黄铁矿的微量元素组成

Table 3 Trace elements compositions of pyrite in different stages of the Qibaoshan deposit ($\times 10^{-6}$)

成矿阶段	统计值	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Ag	In	Sn	Sb	Te	Au	Tl	Pb	Bi
Py I (n=10)	最小值	0.23	2.00	59.54	0.40	2.30	5.25	1.29	0.28	0.01	0.12	0.62	0.15	0.01	0.01	37.05	0.01
	最大值	4 384.11	409.69	309.93	26.00	4.33	6 658.77	4.28	2.14	0.02	0.58	10.29	0.18	0.18	0.16	119.18	0.10
	平均值	699.61	121.74	155.77	7.70	2.98	1 166.29	2.26	1.07	0.01	0.35	3.02	0.17	0.06	0.06	71.51	0.04
Py II (n=21)	最小值	0.02	0.25	27.36	0.41	1.86	8.13	1.21	0.48	0.01	—	—	0.16	0.01	0.02	2.30	0.01
	最大值	2 513.16	319.55	587.12	90.15	3.22	7 321.60	2.63	24.20	0.05	0.20	13.81	0.40	0.04	3.10	546.67	0.38
	平均值	283.60	57.76	206.28	12.43	2.57	1 197.53	1.92	4.04	0.02	0.14	4.23	0.28	0.02	0.42	109.37	0.07
Py III (n=7)	最小值	4.07	1.55	163.56	1.46	2.14	462.98	1.45	1.59	0.01	0.10	—	0.14	0.01	0.05	6.94	0.04
	最大值	356.84	100.51	377.18	8.45	3.03	2 431.33	2.95	22.09	0.56	0.13	30.30	0.34	0.04	1.40	284.21	0.14
	平均值	150.50	46.59	225.82	4.35	2.56	1 105.16	2.06	9.68	0.17	0.11	7.62	0.23	0.02	0.48	106.80	0.09
Py IV (n=41)	最小值	0.13	—	18.04	2.00	0.98	77.64	—	0.31	—	0.06	0.15	—	0.01	0.02	12.16	0.01
	最大值	40 830.44	2 650.22	11 925.93	710.36	91.95	366 964.91	46.04	317.43	5.87	2.69	1 083.76	0.68	0.15	13.63	60 902.91	6.63
	平均值	2 290.85	289.11	864.48	46.12	7.11	27 709.42	6.82	34.48	0.67	0.83	191.88	0.26	0.03	2.73	4 399.89	0.88
Py V (n=13)	最小值	3.22	1.64	85.26	0.60	1.92	587.36	1.42	2.80	0.01	0.09	0.70	—	0.01	0.06	34.14	0.01
	最大值	420.89	115.38	444.88	12.93	3.74	165 381.51	3.88	13.63	0.08	0.09	24.26	0.59	0.12	3.12	3 181.83	0.13
	平均值	76.49	26.76	182.56	5.20	2.48	21 964.08	2.20	7.10	0.03	0.09	7.59	0.27	0.04	0.48	557.64	0.04

注：“—”表示元素含量低于检测限而无法获得准确值

($3.22 \times 10^{-6} \sim 421 \times 10^{-6}$, 平均值为 76.49×10^{-6})、Ni ($1.64 \times 10^{-6} \sim 115 \times 10^{-6}$, 平均值为 26.76×10^{-6}) 和 As ($587 \times 10^{-6} \sim 165\,381 \times 10^{-6}$, 平均值为 $21\,964 \times 10^{-6}$) 含量则大幅降低。

从分析数据可以看出, Co 和 Ni 元素含量从第一阶段至第三阶段呈逐渐降低的趋势, 而 As 含量变化不大, 到阶段 IV, Co、Ni 和 As 含量均大幅升高, 在阶段 V 又大幅降低[图 6(a) 和图 6(b)]。此外,

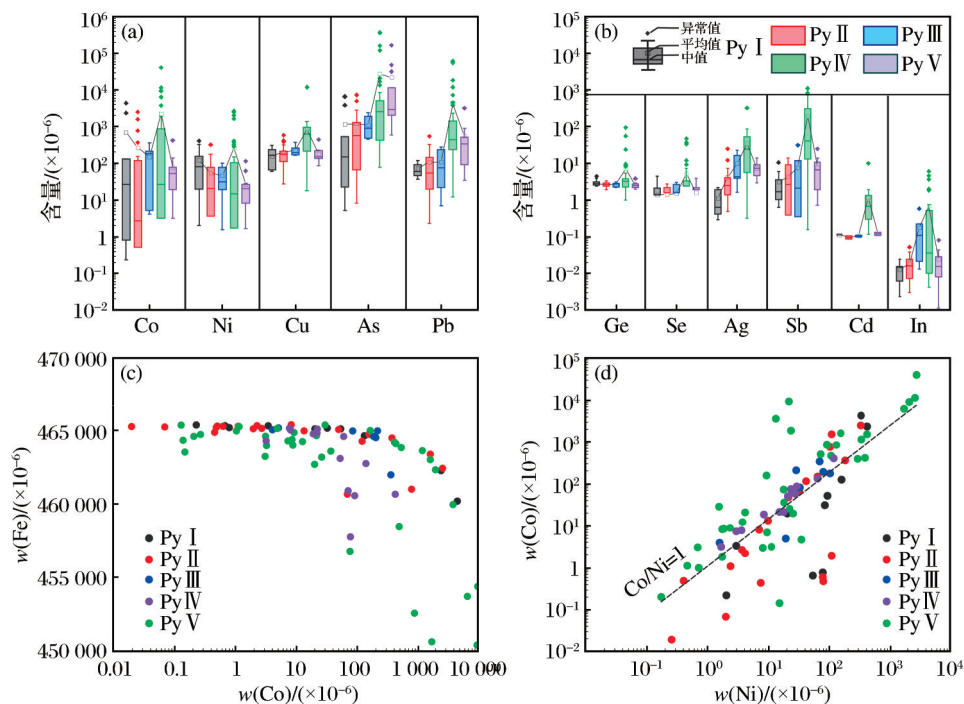


图6 七宝山矿床不同阶段黄铁矿微量元素箱型图(a,b)及散点图(c,d)

Fig. 6 Box diagrams(a,b) and scatter diagrams(c,d) of pyrite trace elements in different stages of the Qibaoshan deposit

Cu、Pb、Ge、Se、Ag 和 Sb 含量从阶段 I 至阶段 IV 整体表现为逐渐升高,其峰值出现在阶段 IV (分别为 864×10^{-6} 、 $4\ 400 \times 10^{-6}$ 、 7.11×10^{-6} 、 5.16×10^{-6} 、 34.48×10^{-6} 和 192×10^{-6}),最后在阶段 V 转为降低。其中, Cu、Pb、Ag 和 Sb 含量从阶段 I 至阶段 IV 上升趋势明显,而 As、Ge 和 Se 含量在前 3 个阶段较为稳定,仅在阶段 IV 呈大幅升高。另外,Te 和 Au 等元素含量基本低于检出限。从图 6 可以看出,大多数元素含量的最高值出现在阶段 IV。

从 Fe 与 Co 的相关性图解[图 6(c)]中可以看出,主量元素 Fe 含量变化幅度不大,但整体上随着 Co 含量的增加而减少,二者整体表现出一定的负相关性。Co 与 Ni 呈明显的正相关关系[图 6(d)],

且 2 种元素在不同阶段的含量变化范围较大(相差 10^6)。Co/Ni 值基本分布在 Co/Ni=1 附近,其中 Py I 和 Py II 大部分位于 Co/Ni=1 的下方,而 Py IV 则主要出现在 Co/Ni>1 的一侧。在 Co、Fe 和 Ni 元素和 As/S 的元素比值投图中,从 Py I 到 Py V, Ni/Fe 值变化不大,基本处于 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ [图 7(a)]。Co/Ni 值在阶段 I 和阶段 II 主要位于 0.1~1.0,从阶段 III 开始呈明显升高,其值范围为 1~10[图 7(b)]。因 Fe 与 Co 的元素含量所处数量级相差较大,其 Co/Fe 值变化也并不明显,但仍能看出,从阶段 III 开始,黄铁矿中 Co/Fe 值的平均值升高了 1~2 个数量级[图 7(c)],到阶段 IV 则转为降低。As/S 值也表现出明显的变化规律:从阶段 I 至阶段 V, As/S 值逐渐升高[图 7(d)]。

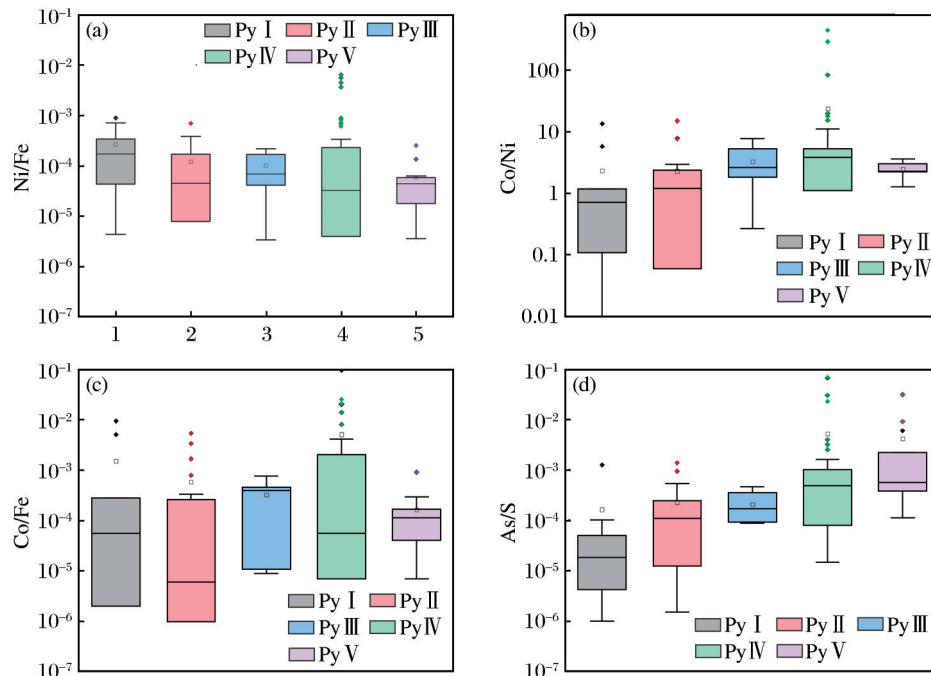


图 7 七宝山矿床不同阶段黄铁矿 Ni/Fe、Co/Ni、Co/Fe 和 As/S 比值投图

Fig. 7 Projections of Ni/Fe, Co/Ni, Co/Fe and As/S ratio of pyrite in different mineralization stages of the Qibaoshan deposit

5.2 黄铁矿微量元素赋存状态

黄铁矿作为常见的硫化物矿物,不仅广泛分布于多种类型的成矿系统中,也是多种微量金属元素的重要载体。在钴矿床中,除独立含钴矿物(如辉砷钴矿)之外,黄铁矿在沉积岩容矿型、热液型和喷流沉积型(SEDEX)矿床中,均被认为是钴的重要赋存相(Ahmed et al, 2009; Slack, 2012; Scharrer et al,

2019)。前人研究表明,在硫化物中,微量元素可通过多种方式赋存,包括晶格类质同象替代、纳米级矿物包体以及微细可见矿物包裹体(Thomas et al, 2011; Gregory et al, 2015)。如, Co、Ni、As、Cu、Au、Ag、Sb、Se 和 Te 等微量元素可以通过类质同象作为固溶体或以包裹体的形式均匀分布在黄铁矿结构中(Gregory, et al, 2014, 2015; Keith et al, 2016)。

在七宝山钴多金属矿床中,EPMA与LA-ICP-MS分析显示,黄铁矿中微量元素(如Co、Ni、As、Cu、Ag、Sb和Se等)具有明显的分布规律。研究发现,Co与Fe呈负相关关系[图6(c)],表明 Co^{2+} 主要通过晶格替代机制取代 Fe^{2+} 进入黄铁矿晶体结构。此外,Co与Ni之间呈显著正相关关系[图6(d)],说明 Ni^{2+} 也以类似方式替代 Fe^{2+} ,共同形成固溶体结构。这种双重替代机制通常发生在较高温度的热液环境中,反映出黄铁矿形成时流体条件活跃(Grant et al, 2018)。因此,七宝山黄铁矿中Co和Ni主要以晶格固溶体形式赋存,是热液流体中金属离子在适宜温压条件下富集的结果。

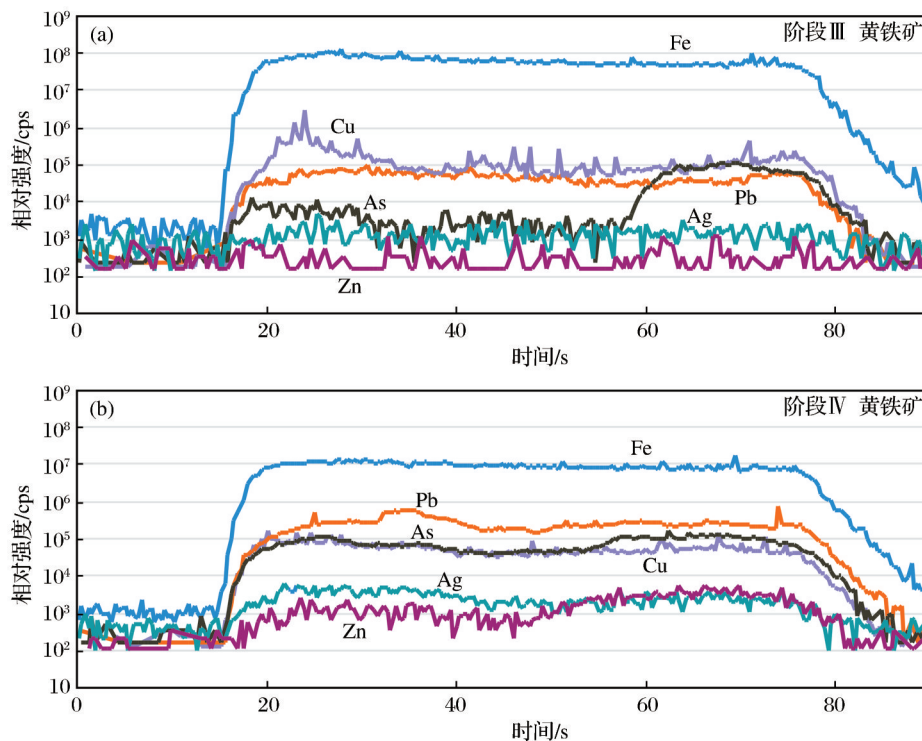
除了晶格替代,部分微量元素还以包裹体形式存在。在Py III的LA-ICP-MS激光剥蚀曲线中,As的曲线具有明显凸起[图8(a)],暗示着除了以类质同象形式代替S而进入到黄铁矿的晶格外,As很可能还以包裹体形式存在于阶段III的黄铁矿内。结合显微观察,阶段III大量出现的富砷钴矿物,反映此阶段热液流体中砷活度显著升高,As与Co、S

等在热液沉淀过程中形成独立矿物,部分未完全结晶或被包裹于黄铁矿晶体中,形成含As的显微矿物包裹体。与此类似,Py IV的LA-(MC)-ICP-MS激光剥蚀曲线内Pb、Zn和Ag也向上凸起[图8(b)],指示阶段IV黄铁矿中Pb、Zn和Ag主要以包裹体形式存在。这与该阶段热液系统中金属元素大规模沉淀形成金属硫化物矿物(如闪锌矿和方铅矿等)的矿相现象相一致。由此可见,七宝山矿床的阶段IV热液活动强烈,热液中大量金属元素沉淀结晶,同时部分以纳米级或微米级颗粒包裹于黄铁矿内。

综上所述,七宝山矿床黄铁矿中微量元素的赋存状态具有多样性,Co和Ni主要以晶格替代形式赋存,As、Pb、Zn和Ag等元素则既有晶格替代,也存在包裹体赋存形式。这种多重赋存机制反映了成矿流体化学环境的演化,尤其是在不同成矿阶段中温度、金属活度与沉淀动力学的变化,对理解热液型钴矿床的金属迁移与沉淀机制具有重要意义。

5.3 黄铁矿的成因与演化

前人研究表明,黄铁矿的微量元素组合和比值



(a)Py III中Fe、Cu、Zn、Pb、As和Ag的LA-ICP-MS信号强度;(b)Py IV中Fe、Cu、Zn、Pb、As和Ag的LA-ICP-MS信号强度(cps)时间分辨率剖面图

图8 黄铁矿LA-ICP-MS元素信号强度(cps)时间分辨率剖面图

Fig. 8 Time-resolved LA-ICP-MS depth profiles of signal intensity (count per second) of pyrite

变化记录流体演化,包括初始流体中的元素含量、氧化还原性、pH 值、温度和氧逸度 (Large et al, 2009; Li et al, 2023a), 可以用来反映其形成条件 (Large et al, 2007; Genna et al, 2015; Gregory et al, 2016)。

Co/Ni 比值是识别黄铁矿成因最常用的判别参数之一。沉积成因的黄铁矿因其富 Ni 背景, 通常表现出较低的 Co/Ni 比值; 岩浆成因黄铁矿也具有较低比值; 而热液成因黄铁矿, 尤其是在变质热液系统中, 则往往呈现出较高且变化幅度较大的 Co/Ni 比值 (Bralia et al, 1979; Brill, 1989; Tan et al, 2022)。在七宝山多金属矿床中, 早期黄铁矿 (Py I 和 Py II) 的 Co/Ni 比值大多小于 1 [图 6(d)], 暗示其具有明显的沉积成因特征。而整个成矿阶段黄铁矿基本均位于 Co/Ni=1 等值线的上方且变化范围大 [图 6(d)], 表明热液活动逐步增强。S/Se 比值亦可用于判别黄铁矿的成因类型。通常 S/Se 比值大于 2×10^5 为沉积成因, S/Se 比值小于 1×10^5 则代表热液成因 (赵利青, 1998; 肖鸿天, 2020)。七宝山矿床黄铁矿 S/Se 比值 (平均值为 2.2×10^5) 接近沉积型特征。然而, Py III 与 Py IV 阶段的 S/Se 比值大多低于 1×10^5 , 进一步验证这 2 个阶段黄铁矿主要为热液成因, 表明热液活动在矿床形成过程中起着主导作用, 且强度在中后期显著增强。

As 与 Se 是对热液温度变化较为敏感的元素。低温热液条件下往往形成富 As、Se 的黄铁矿, 且二者之间常呈负相关关系 (Deditius et al, 2014; Keith et al, 2016)。七宝山钴多金属矿床中黄铁矿的 As、Se 含量从阶段 II 到阶段 IV 表现为逐渐升高的趋势 [图 6(a), 6(b)], 指示成矿流体温度从早期到晚期应为逐渐降低, 反映出成矿系统在时间上的热演化过程。

由于 Ni 在进入黄铁矿晶格后活动性差, 即使在热液重结晶时也不容易被释放, 因此黄铁矿中 Ni 含量可指示其物质来源的信息 (方德, 2016; Large et al, 2009)。Ni 为亲铁元素, 通常强烈富集于基性—超基性岩 (如地幔岩石中 Ni 含量约为 2×10^{-6}) (Palme et al, 2007)。本次研究测得黄铁矿样品的 Ni 含量平均值为 159×10^{-6} , 显著高于区域各层中 Ni 的背景值 ($4 \times 10^{-6} \sim 34 \times 10^{-6}$) (姜宝亮等, 2024), 即使将地层中的 Ni 元素完全萃取, 其总量

可能也并不满足七宝山矿床成矿所需, 暗示着成矿物质来源应具有高 Co、Ni 含量的特征。进一步结合区内钻孔揭示的局部煌斑岩、矿区北部橄榄辉绿玢岩以及西南部辉绿岩等基性岩体的发育, 以及黄铁矿 S 同位素数据所揭示的岩浆硫源特征, 综合推断成矿物质可能部分来源于深部基性岩浆系统, 其向热液系统输送了富 Ni、Co 的金属组分。

结合上文内容, 构建出七宝山矿床黄铁矿的形成与演化过程: 成矿前, 地层内的金属元素在石英颗粒间沉积形成少量的 Py I [图 4(c)]; 此后, 早期的高温富 Co、As 流体进入, 此时在水—岩相互作用初期形成早期的高温矿物毒砂和 Py II, 且二者往往共生分布 [图 4(d)]。

当流体热液充分进入后, 大量钴矿物开始沉淀, Py III 表现为与钴矿物和毒砂共生, 且此阶段 Co、Ni 等元素也大量进入黄铁矿晶格, 表现为黄铁矿中部分微量元素含量升高 [图 6(a), 6(b)], As 则多以包裹体形式赋存在黄铁矿中。Py III 具有明显更高的 Co/Ni 比值 [图 7(b)], 这可能与此阶段的流体热液富钴有关, 该流体的引入导致更高 Co 含量的黄铁矿形成和大量钴矿物沉淀。黄铁矿中强烈正相关的 Co/Ni 比值说明 Co 与 Ni 应该是共同进入到黄铁矿中, 然而, 相比 Co/Fe 比值在阶段 III 的明显升高 [图 7(c)], Ni/Fe 比值在整个成矿阶段的变化并不明显, 这可能是因为黄铁矿中 Ni 与 Fe 之间相差更多的数量级而难以直观体现二者的比值变化。实际上, Co 与 Ni 均在阶段 III 开始大量进入黄铁矿晶格中。

黄铁矿中 As/S 比值在成矿过程中表现为逐渐升高 [图 7(d)], 其中 S 含量在各阶段黄铁矿中变化不大 (表 2), As/S 比值升高主要由 As 含量的不断升高导致 [图 6(a)]。而 As 在黄铁矿和流体之间的分配系数与温度显著相关, 且在一定温度范围内 ($100 \sim 350^\circ\text{C}$), As 在黄铁矿中的分配系数与温度呈负相关关系 (Xing et al, 2019)。前文已讨论成矿过程中流体温度在中—低温范围内逐渐降低, 在此过程中 As 对于黄铁矿的分配系数在不断升高, 使得流体中分配到黄铁矿中的 As 不断增加, 在 S 含量基本不变的情况下, 黄铁矿中 As/S 比值呈不断升高的趋势。尽管在成矿阶段 III 中形成的大量含钴砷化物消耗了一定的 As 元素, 但相对于整个热液体系

而言,这对于流体继续向成矿提供微量的 As 带来的影响不大,温度降低对黄铁矿中 As 含量升高的影响占据主导作用。

当阶段Ⅲ钴矿物的沉淀消耗大量的 Co、Ni 和 As 等元素之后,相对富 S 流体沉淀的矿物以硫化物为主,包括 PyⅣ、方铅矿和闪锌矿等,此阶段黄铁矿中 Co/Fe 比值和 Ni/Fe 比值均略有下降[图 7(a),图 7(c)],As/S 比值则持续升高[图 7(d)]。直至阶段Ⅴ,碳酸盐脉中形成的黄铁矿(PyⅤ)中各微量元素含量基本回归正常水平。

6 矿床成因

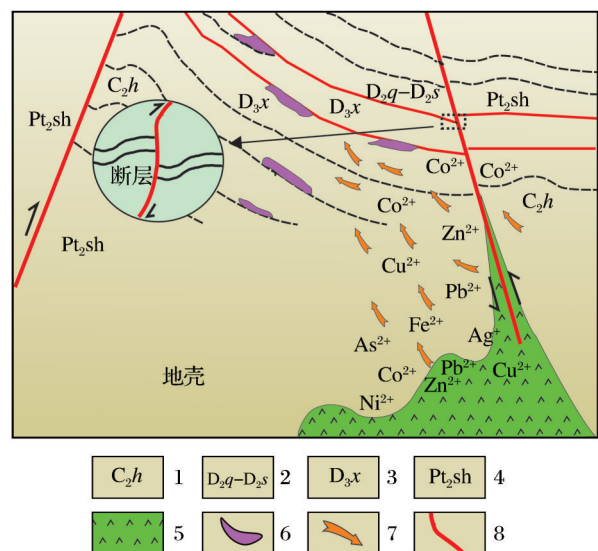
综合前文内容,对七宝山多金属矿床的成矿过程进行探讨。七宝山钴多金属矿床的成岩沉积期大致出现在石炭纪晚期至泥盆纪中晚期(王学平等,2011;Yuan et al,2018),主要形成了上石炭统黄龙组、上泥盆统锡矿山组和中—上泥盆统棋子桥—余田桥组等。在自然沉积时期,七宝山地区地层中存在的少量金属元素沉积于石英颗粒间的裂隙内,形成少量黄铁矿(PyⅠ)。

矿床的成矿过程主要发生在印支—燕山期(中生代),这一时期伴随着印支期和燕山期的地质运动,地壳温度升高,地下热水的循环作用也得到了加强,从而对矿床的形成和改造产生了深远影响(王学平等,2011)。在成矿早期,含矿地层经受变质作用后,原本的层状矿床开始表现出部分热液矿床的特点(关广岳,1982),形成的矿物共生组合为大量毒砂与黄铁矿(PyⅡ)共生。

当岩浆热液开始侵入时,大量成矿元素的富集和深部岩浆侵入带来的热源为成矿提供了良好条件,形成了一系列含钴矿物和部分硫化物(PyⅢ)。此后成矿温度不断降低,低温元素逐渐开始沉淀形成黄铁矿(PyⅣ)、方铅矿和闪锌矿等硫化物。然而,成矿元素并非全部来源于岩浆热液,姜宝亮等(2024)对矿区围岩的微量元素丰度进行统计发现,大部分元素含量(Co、Cu 和 Ni 等)均低于克拉克值,说明区内地层不具备 Co、Ni 和 Cu 等元素的矿源层,但 Pb、Zn 含量比克拉克值高出 1~3 倍,表明 Pb 和 Zn 除部分来自岩浆热液之外,还可能从矿区地层中淋滤吸取(王学平等,2011;姜宝亮等,2024)。

深部岩浆侵入提供的热源为地层中 Pb、Zn 的转移和活化提供了有利条件。

在矿床的硫源方面,矿石中的硫部分来自同期海水中的硫酸盐,主要是石炭系和二叠系地层沉积的硫酸盐类物质(江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队,1986;江西省地质矿产勘查开发局,2015;姜宝亮等,2024)。这些物质在岩浆侵入和热能释放的过程中,促使地下水发生对流循环。地下水获得热量后,转化为地下热水溶液,增强了其溶解金属的能力。当热水溶液上升至近地表流经石炭系和泥盆系时,从中溶解出矿物质,形成含有 Pb、Zn 等元素的热液,并与岩浆热液混合,成为矿床的成矿热液。深部含矿质的岩浆热液和地下水热液,通过岩石的裂隙从高压区向低压方向流动而上升运移,在地层的不整合面及构造破碎带等构造薄弱地带,岩浆热液带来的部分硫化氢与金属矿质、地下水热液(含 H_2S) 共同发生反应,以充填或交代成矿的方式生成晚期的金属硫化物。此后,随着硫化物不断沉淀,热液内的成矿元素基本消耗殆尽,后期的碳酸盐类沿岩体和矿物裂隙进入,与成矿晚期形成的少量黄铁矿(PyⅤ)一起形成碳酸盐脉。具体成矿模式如图 9 所示。



1. 上石炭统黄龙组; 2. 中—上泥盆统余田桥组—棋子桥组;
3. 上泥盆统锡矿山组; 4. 中元古界双桥山群; 5. 超基性岩体;
6. 矿体; 7. 含矿热液; 8. 断层

图 9 七宝山矿床成矿模式

Fig. 9 Metallogenic model of the Qibaoshan deposit

七宝山多金属矿床的成矿过程表明,深部岩浆驱动了热源的上升,同时也是成矿金属元素的直接供给源。岩浆热液携带的Fe、Co、Ni和Cu等元素与地层活化迁移的Pb和Zn元素结合,伴随着成矿温度的降低及后期地下水的进入,成矿流体在有利的构造部位(如层间裂隙和构造破碎带)发生沉淀,富集形成具有多金属组合的七宝山矿床(姜宝亮等, 2024)。其主要成矿机制为以岩浆热液为主导,通过断裂系统将深部金属元素输送到浅部地层中富集。值得注意的是,七宝山矿床的成矿环境与井冲矿床基本一致,印证了岩浆热液对钴富集的关键控制,提示在钦杭成矿带北段,钻孔所揭示的煌斑岩体、橄榄辉绿玢岩及其周边断裂带应作为钴矿勘查的重点靶区。同时,矿床的S同位素特征($\delta^{34}\text{S}=1.24\text{‰}\sim 2.10\text{‰}$)及前人研究资料($\delta^{34}\text{S}=1.24\text{‰}\sim 16.59\text{‰}$),共同揭示海水硫酸盐与岩浆硫的混合特征。这种多源流体模式在区域上具有普遍性,如:江西五宝山独立钴矿床(Wang et al, 2024)的 $\delta^{34}\text{S}$ 值同样来源于岩浆硫与海水硫酸盐的混合,表明这2个矿床的成矿物质来源可能相同。

总之,七宝山矿床的成矿过程揭示其具有“沉积—热液叠加”的复合成因特征,深部岩浆热液与地层流体在成矿过程中均发挥了重要作用。矿床的形成受控于岩浆侵入、断裂、热液对流与地层中金属元素的活化重分布,其成矿模式具有典型的热液型特征。

7 结论

(1)根据七宝山矿床的矿物形态、结构及其共生组合特征,将黄铁矿划分为2期5个阶段,其中第1期为沉积—成岩时期的Py I(石英—长石阶段),第2期与岩浆热液活动有关,包括Py II(毒砂—黄铁矿阶段)、Py III(钴矿化阶段)、Py IV(多金属硫化物阶段)和Py V(碳酸盐阶段)。

(2)黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $1.24\text{‰}\sim 2.10\text{‰}$,加上前人研究得到的矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值数据,共同揭示岩浆硫与海水硫酸盐的混合特征。这表明成矿过程中硫主要来源于深部岩浆流体,同时伴有部分地层中海水硫酸盐的混入,反映其多来源、多阶段的硫供给系统。

(3)黄铁矿具有高Ni含量(平均含量为 159×10^{-6}),结合区内已发现的煌斑岩和辉绿岩等,推测成矿物质可能来源于基性岩;Co/Ni比值大于1,S/Se比值小于 1×10^5 指示矿床属于热液成因;As和Se含量从阶段II到阶段IV逐渐升高,指示成矿流体温度自早期的高温向中低温演化。

(4)七宝山矿床形成于石炭—泥盆纪沉积建造基础之上,由深部岩浆热液系统输入Fe、Co和Ni等成矿元素,并激发地层中原有Pb和Zn等金属活化与重新迁移,最终在有利构造部位富集成矿。

致谢 江西铜业集团七宝山矿业有限公司卢智慧工程师在野外工作期间提供了诸多帮助,在此表示衷心感谢!

参考文献(References):

- Ahmed A H, Arai S, Ikenne M, 2009. Mineralogy and paragenesis of the Co-Ni arsenide ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco [J]. *Economic Geology*, 104(2): 249-266.
- Bralia A, Sabatini G, Troja F, 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems [J]. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353-374.
- Brill B A, 1989. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia, and implications for ore genesis [J]. *The Canadian Mineralogist*, 27(2): 263-274.
- Cao J, Wu Q, Yang X, et al, 2020. Geochemical factors revealing the differences between the Xitian and Dengfuxian composite plutons, middle Qin-Hang Belt: implications to the W-Sn mineralization [J]. *Ore Geology Reviews*, 118: 103353.
- Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, et al, 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: standard development and consideration of matrix effects [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51-60.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, et al, 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644-670.
- Genna D, Gaboury D, 2015. Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: an example from the Bracemac-McLeod

- deposits, Abitibi, Canada, and implications for exploration [J]. *Economic Geology*, 110(8):2087-2108.
- Grant H L J, Hannington M D, Petersen S, et al, 2018. Constraints on the behavior of trace elements in the actively-forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite [J]. *Chemical Geology*, 498:45-71.
- Gregory D D, Large R R, Bath A B, et al, 2016. Trace element content of pyrite from the Kapaï Slate, St. Ives gold district, western Australia [J]. *Economic Geology*, 111(6):1297-1320.
- Gregory D D, Large R R, Halpin J A, et al, 2015. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales [J]. *Economic Geology*, 110(6):1389-1410.
- Gregory D, Meffre S, Large R, 2014. Comparison of metal enrichment in pyrite framboids from a metal-enriched and metal-poor estuary [J]. *American Mineralogist*, 99(4):633-644.
- Gulley A L, 2024. The development of China's monopoly over cobalt battery materials [J]. *Mineral Economics*, 37(3):619-631.
- Keith M, Häckel F, Haase K M, et al, 2016. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents [J]. *Ore Geology Reviews*, 72:728-745.
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, et al, 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 [J]. *Economic Geology*, 104(5):635-668.
- Large R R, Maslennikov V V, Robert F, et al, 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia [J]. *Economic Geology*, 102(7):1233-1267.
- Li H, Zhu D P, Algeo T J, et al, 2023a. Pyrite trace element and S-Pb isotopic evidence for contrasting sources of metals and ligands during superimposed hydrothermal events in the Dongping gold deposit, North China [J]. *Mineralium Deposita*, 58(2):337-358.
- Li J H, Dong S W, Cawood P A, et al, 2023b. Cretaceous long-distance lithospheric extension and surface response in South China [J]. *Earth-Science Reviews*, 243:104496.
- Li X H, Li W X, Li Z X, et al, 2009. Amalgamation between the Yangtze and Cathaysia Blocks in South China: constraints from SHRIMP U-Pb zircon ages, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Shuangxiwu volcanic rocks [J]. *Precambrian Research*, 174(1/2):117-128.
- Muchez P, André-Mayer A S, El Desouky H A, et al, 2015. Diagenetic origin of the stratiform Cu-Co deposit at Kamoto in the Central African Copperbelt [J]. *Mineralium Deposita*, 50(4):437-447.
- Ohmoto H, 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16(1):491-559.
- Ohmoto H, Rye R O, 1979. Isotope of sulfur and carbon [J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposit*, 1979:509-567.
- Palme H, O'Neill H S C, 2007. Cosmochemical estimates of mantle composition [M]// *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- Rollinson H R, 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation [M]. London: Longman Publishing Group.
- Scharrer M, Kreissl S, Markl G, 2019. The mineralogical variability of hydrothermal native element-arsenide (five-element) associations and the role of physicochemical and kinetic factors concerning sulfur and arsenic [J]. *Ore Geology Reviews*, 113:103025.
- Seal R R, 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1):633-677.
- Shen H J, Zhang Y, Zuo C H, et al, 2022. Ore-forming process revealed by sphalerite texture and geochemistry: a case study at the Kangjiawan Pb-Zn deposit in Qin-Hang metallogenic belt, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 150:105153.
- Slack J F, 2012. Strata-bound Fe-Co-Cu-Au-Bi-Y-REE deposits of the Idaho cobalt belt: multistage hydrothermal mineralization in a magmatic-related iron oxide copper-gold system [J]. *Economic Geology*, 107(6):1089-1113.
- Thomas H V, Large R R, Bull S W, et al, 2011. Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: insights for ore genesis [J]. *Economic Geology*, 106(1):1-31.
- Wang G, Fang H, Qiu G G, et al, 2023. Three-dimensional magnetotelluric imaging of the Eastern Qinhang Belt between the Yangtze Block and Cathaysia Block: implications for lithospheric architecture and associated metallogenesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 158:105490.
- Wang H, Zou S H, Wang Z L, et al, 2024. Textural and compositional evolution of quartz and cobalt-bearing minerals from the Wubaoshan deposit, Jiangxi Province, South China:

- implications for cobalt mineralization[J].Ore Geology Reviews, 170: 106150.
- Wang Z L, Xu D R, Chi G X, et al, 2017.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, 88: 638-654.
- Xing Y L, Brugger J, Tomkins A, et al, 2019.Arsenic evolution as a tool for understanding formation of pyritic gold ores [J].Geology, 47(4): 335-338.
- Xu D R, Deng T, Chi G X, et al, 2017.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, 88: 565-618.
- Yuan S D, Mao J W, Zhao P L, et al, 2018.Geochronology and petrogenesis of the Qibaoshan Cu-polymetallic deposit, northeastern Hunan Province: implications for the metal source and metallogenic evolution of the intracontinental Qinhang Cu-polymetallic belt, South China[J]. Lithos, 302: 519-534.
- Zhao P L, Yuan S D, Mao J W, et al, 2017a.Zircon U-Pb and Hf-O isotopes trace the architecture of polymetallic deposits: a case study of the Jurassic ore-forming porphyries in the Qin-Hang metallogenic belt, China [J]. Lithos, 292: 132-145.
- Zhao W W, Zhou M F, Li Y H, et al, 2017b.Genetic types, mineralization styles, and geodynamic settings of Mesozoic tungsten deposits in South China[J].Journal of Asian Earth Sciences, 137: 109-140.
- Zhu K Y, Li Z X, Xu X S, et al, 2016.Early Mesozoic ferroan (A-type) and magnesian granitoids in eastern South China: Tracing the influence of flat-slab subduction at the western Pacific margin[J].Lithos, 240: 371-381.
- Zhu Z Y, Wang R C, Marignac C, et al, 2018.A new style of rare metal granite with Nb-rich mica: The Early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite, northeast Jiangxi Province, southeast China[J]. American Mineralogist, 103(10): 1530-1544.
- 方德, 2016.黄铁矿原位地球化学特征研究[D].合肥: 合肥工业大学. Fang De, 2016.Pyrite in situ geochemical characteristics[D].Hefei: Hefei University of Technology.
- 关广岳, 1982.层控铁铜矿床的地球化学[J].地质与勘探, 18(4): 2-9. Guan Guangyue, 1982. Geochemistry of strat-abound iron-copper deposits[J].Geology and Prospecting, 18(4): 2-9.
- 胡庆成, 吕新彪, 高奇, 等, 2012.热液金矿金的溶解和迁移研究进展[J].地球科学进展, 27(8): 847-856. Hu Qingcheng, Lü Xinbiao, Gao Qi, et al, 2012. Dissolution and migration of Au in hydrothermal ore deposit: a review[J]. Advances in Earth Science, 27(8): 847-856.
- 黄雷, 周辉, 罗喜成, 等, 2017.赣西七宝山矿集带地质构造控矿特征[C]//2017年江西省地质学会论文汇编集Ⅲ.南昌: 江西省地质学会. Huang Lei, Zhou Hui, Luo Xicheng, et al, 2017. On geological tectonic belt and ore controlling characteristics of Qibaoshan mine in West Jiangxi [C]//Proceedings of the Jiangxi Geological Society, Volume III. Nanchang: Jiangxi Geological Society.
- 江西省地质矿产勘查开发局, 2015.中国矿产地质志江西卷[M].北京: 地质出版社. Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development, 2015. China mineral geology annals: Jiangxi Volume [M]. Beijing: Geological Publishing House.
- 江西省地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队, 1986.江西省上高县七宝山钴铅锌矿区详细勘探地质报告[R].南昌: 江西省地质矿产勘查开发院. Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development, Ganxi Geological Survey Team, 1986. Detailed exploration geological report of Qibaoshan cobalt-lead-zinc mining area in Shanggao County, Jiangxi Province [R]. Nanchang: Jiangxi Institute of Geology and Mineral Resources Exploration and Development.
- 姜宝亮, 况二龙, 赖长金, 2024.江西省上高县七宝山铅锌钴铁矿床成矿物质来源研究[J].世界有色金属, (12): 117-119. Jiang Baoliang, Kuang Erlong, Lai Changjin, 2024. A study on the mineral sources of the Qibaoshan lead zinc cobalt iron deposit in Shanggao County, Jiangxi Province [J]. World Nonferrous Metals, (12): 117-119.
- 姜曙光, 2023.中国钴产业链物质流分析及二次资源潜力测算[D].烟台: 鲁东大学. Jiang Shuguang, 2023. Material flow analysis and secondary resource potential prediction of China's cobalt industry chain [D]. Yantai: Ludong University.
- 况二龙, 姜宝亮, 李凡顺, 等, 2024.江西萍乡一上高地区钴矿成矿地质特征与找矿方向研究[C]//江西省铜矿找矿专题研讨会论文集.南昌: 江西省地质学会. Kuang Erlong, Jiang Baoliang, Li Fanshun, et al, 2024. Study on metallogenesis characteristics and prospecting direction of cobalt deposits in Pingxiang-Shanggao of Jiangxi province [C]//2024 Jiangxi Geoscience Recent Advances Conference Proceedings. Nanchang: Geological Society of Ji-

- angxi Province.
- 赖长金,罗喜成,钟烜,等,2017.江西上高七宝山铅锌钴矿找矿潜力及找矿方向分析[J].世界有色金属,(19):111-113. Lai Changjin, Luo Xicheng, Zhong Xuan, et al, 2017. Ore-prospecting potential and prospecting direction of lead-zinc-cobalt deposit in Qibaoshan of Shanggao Country[J]. World Nonferrous Metals, (19): 111-113.
- 舒良树,2012.华南构造演化的基本特征[J].地质通报,31(7):1035-1053. Shu Liangshu, 2012. An analysis of principal features of tectonic evolution in South China Block[J]. Geological Bulletin of China, 31(7): 1035-1053.
- 苏蔷薇,毛景文,宋世伟,等,2021.江西永平Cu-W矿床成矿岩体的锆石U-Pb年龄、Hf同位素、微量元素特征及其意义[J].矿床地质,40(6):1199-1213. Su Qiangwei, Mao Jingwen, Song Shiwei, et al, 2021. Zircon U-Pb ages, Hf isotope and trace element characteristics of ore-related intrusions in Yongping Cu-W deposit, Jiangxi and their geological significance[J]. Mineral Deposits, 40(6): 1199-1213.
- 孙建东,李海立,张雪辉,等,2023.赣西七宝山钴铅锌矿床碧玉岩的发现及对矿床成因的制约[J].地质通报,42(10):1718-1727. Sun Jiandong, Li Haili, Zhang Xuehui, et al, 2023. The discovery of jasper rocks in the Qibaoshan cobalt-lead-zinc deposit in western Jiangxi Province and its restriction on the genesis of the deposit[J]. Geological Bulletin of China, 42(10): 1718-1727.
- 王学平,周建廷,范爱春,2011.江西省上高县七宝山铅锌铁钴矿床成矿模式[J].东华理工大学学报(自然科学版),34(3):248-256. Wang Xueping, Zhou Jianting, Fan Aichun, 2011. The metallogenic model of the Qibaoshan lead and zinc iron cobalt deposit in Shanggao County, Jiangxi Province[J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science Edition), 34(3): 248-256.
- 魏中林,李波,罗开,等,2015.云南普洱萝卜山铅锌矿床成矿流体中硫的来源与形成机制[J].矿物学报,35(4):453-456. Wei Zhonglin, Li Bo, Luo Kai, et al, 2015. Source and formation mechanism of sulfur in ore-forming fluids of Luoboshan Pb-Zn deposit, Puer City, Yunnan Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 35(4): 453-456.
- 肖鸿天,2020.西藏斯弄多银多金属矿床黄铁矿、闪锌矿LA-ICP-MS微量元素地球化学特征及其成因意义[D].成都:成都理工大学. Xiao Hongtian, 2020. LA-ICP-MS trace element geochemical characteristics and genetic significance of pyrite and sphalerite in Sinongduo Ag polymetallic deposit, Tibet[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology.
- 叶永芳,张缓缓,2022.赣西蒙山岩体岩石成因及其构造背景研究[J].江西煤炭科技,(1):125-129. Ye Yongfang, Zhang Huanhuan, 2022. Study on rock petrogenesis and tectonic background of Mengshan rock mass in western Jiangxi Province[J]. Jiangxi Coal Science & Technology, (1): 125-129.
- 张连昌,张爱奎,刘永乐,等,2023.沉积岩—变沉积岩型钴矿研究进展与问题[J].岩石学报,39(4):981-997. Zhang Lianchang, Zhang Aikui, Liu Yongle, et al, 2023. Research progresses and problems of sedimentary-metasedimentary rock-hosted cobalt deposits[J]. Acta Petrologica Sinica, 39(4): 981-997.
- 张振坤,2021.赣西七宝山钴铅锌多金属矿床特征与同位素及物质来源分析[D].成都:成都理工大学. Zhang Zhenkun, 2021. The Ore Characteristics, Isotope and Analysis of Material Sources in Qibaoshan Co-Pt-Zn Polymetallic Deposit, Western Jiangxi[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology.
- 赵海杰,郑伟,欧阳志侠,等,2021.钦杭成矿带南段阳春盆地中侏罗世钨铅锌矿床的厘定及意义[J].岩石学报,37(3):927-942. Zhao Haijie, Zheng Wei, Ouyang Zhixia, et al, 2021. Discovery and significance of Middle Jurassic W-Pb-Zn deposits in the Yangchun Basin, southern Qin-Hang metallogenic belt[J]. Acta Petrologica Sinica, 37(3): 927-942.
- 赵利青,1998.蚀变带元素地球化学成矿预测法——以金龙山微细浸染型金矿为例[J].物探与化探,22(1):55-60. Zhao Liqing, 1998. The geochemical metallogenic prognosis method in the alteration zone as exemplified by the Jinlongshan microfine disseminated gold deposit[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 22(1): 55-60.

Genetic Study of the Qibaoshan Cobalt–Polymetallic Deposit in Western Jiangxi: Constraints from the Major–Trace Elements and Sulfur Isotopes of Pyrite

LUO Longfei^{1,2}, ZOU Shaohao^{1,2}, XU Deru^{1,2}, CHEN Xilian^{1,2}, WANG Hua¹, YANG Cui^{1,2}, FAN Zihang^{1,2}

1. National Key Laboratory of Uranium Resources Exploration–Mining and Nuclear Remote Sensing, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;

2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Genesis and Prospect for Strategic Minerals, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China

Abstract: The Qibaoshan deposit, situated within the Qin-Hang metallogenic belt in eastern China, exemplifies a typical cobalt-bearing polymetallic deposit. Currently, its metallogenic mechanism remains inadequately elucidated, primarily due to the absence of systematic investigations into the mineralogical characteristics of pyrite, the primary cobalt-hosting mineral. This deficiency has significantly impeded a comprehensive understanding of the deposit's genesis and ore-forming processes. In this study, we employ integrated petrographic, mineralogical, and geochemical analyses to delineate the ore-forming stages, systematically characterize the trace-element composition of pyrite, and subsequently discuss the metallogenic mechanism of the deposit. Microscopic examination of the ore reveals that pyrite in the Qibaoshan deposit can be categorized into two episodes and five stages: Py I formed during the sedimentation-diagenesis stage of the first episode, manifesting in fractures of gangue minerals as diagenetic pyrite, while Py II to PyV are products of the second episode of magmatic hydrothermal activity. Py II is predominantly associated with arsenopyrite, while Py III is linked to an abundance of cobalt-nickel minerals. Py IV serves as a primary mineral component in sulfide veins, and Py V is found within carbonate veins. The $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite range from 1.24‰ to 2.10‰. Integrating these findings with prior research, it is inferred that the ore-forming materials predominantly originated from magmatic sources and seawater sulfate. The major and trace element characteristics of pyrite provide a comprehensive record of the diagenetic-hydrothermal evolution process. Specifically, Py I and Py II display sedimentary origins ($\text{Co/Ni} < 1$), whereas the subsequent Py III and Py IV exhibit hydrothermal characteristics ($\text{Co/Ni} > 1$, $\text{S/Se} < 1 \times 10^5$). The concentrations of arsenic and selenium progressively increase from stage II to stage IV, indicating a transition in the ore-forming fluid temperature from an initial high temperature to a medium-low temperature. The high nickel content (average 159×10^{-6}) in pyrite, along with the presence of lamprophyres and diabase in the region and the sulfur isotope data of pyrite, suggests that the ore-forming materials may have been derived from basic rocks. A thorough analysis reveals that the deposit experienced sedimentation and diagenesis, during the Late Paleozoic era, followed by alteration due to magmatic hydrothermal fluids, and several phases of mineral enrichment. The spatial emplacement of the deposit was influenced by regional unconformities and fault systems. The findings of this study enhance the understanding of the metallogenic processes associated with hydrothermal cobalt deposits and offer a scientific foundation for cobalt resource exploration within the Qin-Hang metallogenic belt.

Key words: ore deposit genesis; metallogenic stages; pyrite; sulfur isotope; major and trace elements; Qibaoshan cobalt polymetallic deposit