

我国夕卡岩铁(铜)矿床伴生钴的地球化学特征

冶金工业部地质研究所 许文渊

夕卡岩铁(铜)矿床中伴生的钴, 占全国钴总储量的14.9%, 是我国钴矿原料的重要来源之一。本文根据我们多年的工作成果和有关资料, 对该类钴矿的某些地球化学特征, 进行初步探讨。

一 钴的地球化学属性及其在夕卡岩矿床中的富集情况

钴是一个高度分散的元素, 自然界中难以形成独立的矿床。钴的地壳丰度为0.0025%, 地核丰度0.042%, 地球丰度0.026% (黎彤, 1976), 地壳丰度与地核丰度之比为1:17, 即具有地壳分散、地核富集的特征。钴具有亲铁和亲硫的双重性质。亲铁性表现在地核中铁、镍、钴可以互熔并高度富集; 亲硫性远不及镍、铜, 在岩浆矿床中难以富集成独立矿床。在内生过程中, 钴的亲氧性远比铁差, 尚未发现钴的原生氧化物。钴的电离能较小, 极化活性较强, 倾向于形成离子, 不易受氧化还原条件影响, 易分散而不易集中, 故常以微量元素形式赋存于其它矿物中。

钴形成气成化合物的能力比铁、镍强, 在气热接触交代过程中有显著活动。由于钴、铁具有相似的原子结构和一系列相似的地球化学常数(如离子半径、负电性、电离电势), 故二者有很多共同的地球化学属性。统计我国各类夕卡岩矿床钴含量变化(表1、图1), 证明其中钴相对富集, 为地壳丰度的1.3~7倍, 而以铁、铁—铜矿床最明显。夕卡岩磁铁矿矿床、含铜磁铁矿矿床、铜矿床中的黄铜矿—磁铁矿石普遍富钴, 而铜矿床、黄铜矿—黄铁矿矿床、铜铅矿床、硫及多金属矿床则普遍贫钴。钴的富集具有普遍性, 所统计的63个夕卡岩铁(铜)

矿床, 含钴>0.01%的达81% (其中0.01~0.03%的71.6%), <0.01%的占18%。

我国若干矿床钴的富集程度 表1

矿种 (矿床数)	钴含量(%)	钴含量/钴地 壳丰度
铁矿床(55)	微量~0.031(0.0172)	7.0
铁—铜矿床(8)	微量~0.025(0.0143)	5.7
铜矿床(16)	微量~0.019(0.005)	2.0
硫及多金属 矿床(5)	微量~0.0045(0.0032)	1.3

二 钴的赋存类型及其存在形式

根据矿床中钴的存在形式及工业要求, 我国夕卡岩铁(铜)矿床伴生钴的赋存类型可划分为钴(硫)砷化物型、含钴磁黄铁矿—黄铁矿型、含钴黄铁矿型三类。

(一) 钴(硫)砷化物型

主要分布在与基性岩类有关的夕卡岩铁矿中。原矿钴品位较高, 主要以钴砷化物或钴硫砷化物存在, 常见的有斜方砷钴矿—斜方砷镍矿系列, 辉砷钴矿—辉砷镍矿系列以及钴毒砂等。常与硫化物共生, 呈浸染状或脉状产出。由于钴形成气成化合物的能力较强, 其矿化常超出铁矿体范围。又因为砷的电离电势值比硫更接近钴(第二层电离电势

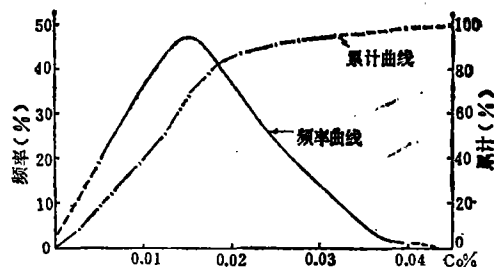


图1 夕卡岩铁(铜)矿床钴品位频率曲线与累计曲线

值(电子伏): Co—17.05, As—18.70, S—23.4], 以及砷、硫的第一层电离电势接近(As—9.81, S—10.36), 使 As—S 之间可以形成紧密的阴离子团, 因此当溶液中有砷存在时, 钴主要与 As、[AsS] 结合成砷化物或硫砷化物, 而不形成硫化物。所以, 当矿床中有毒砂和黄铁矿同时存在时, 钴主要赋存于毒砂而很少存在于黄铁矿中。

这是一个很重要的矿石类型, 从中可获得高品位的钴精矿, 但国内分布不多。甘肃可休他他铁矿及天山一带若干夕卡岩铁矿属此类。

(二) 含钴磁黄铁矿—黄铁矿型

主要分布在与基性—中性岩类有关的夕卡岩铁矿中。其中有大量磁黄铁矿存在, 钴主要赋存于磁黄铁矿和黄铁矿中, 有时含少量钴砷硫化物。磁黄铁矿含钴一般在 0.031~0.211%, 钴的占有率为 30~50%; 黄铁矿钴的占有率为 20~40%, 含钴常高于磁黄铁矿。其余的钴则分散于其他矿物或形成硫砷化物。

磁黄铁矿中的钴较为复杂。钴含量、Co/Ni 及其存在形式常有变化。岩浆矿床的磁黄铁矿, Ni>Co, 钴主要以镍黄铁矿熔离体的形式存在, 而夕卡岩铁矿的磁黄铁矿常见 Co>Ni, 钴的存在形式经盐酸溶解试验(图 2), 证明是以类质同象形式存在。

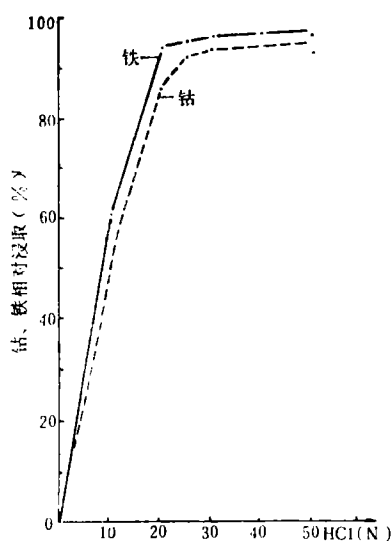


图2 磁黄铁矿、钴溶出曲线

该类钴的利用尚待解决。磁黄铁矿钴含量较低, 与黄铁矿一起回收会降低钴精矿的品位。天山一带的一些铁矿床, 四川沙坝, 安徽小铜官山铁矿等皆属此类。

(三) 含钴黄铁矿型

1. 黄铁矿对钴的占有率 钴主要赋存于黄铁矿中。黄铁矿对钴的占有率为 50~90%。主要矿物钴的含量(%)为: 黄铁矿—0.375(500个样), 磁铁矿—0.006(36), 黄铜矿—0.037(42), 脉石 0.0022(12)。以大冶铁矿为例, 计算了各矿物对钴的占有率(表 2), 表明黄铁矿既是钴的富集矿物, 又是它的载体矿物。表 3 列出了若干夕卡岩铁矿中黄铁矿对钴的占有率, 其中, 中关铁矿高达 93.57%。此类矿床往往由于砷的浓度低, 较难形成钴(硫)砷化物, 个别有少量出现, 但不具工业意义。

大冶铁矿矿石中钴*的分配 表 2

矿 物	重量(%)	钴品位(%)	占有率(%)
黄 铁 矿	3.89	0.311	67.1
黄 铜 矿	2.30	0.022	2.8
磁 铁 矿	76.40	0.006	25.4
脉 石	16.95	0.005	4.7
总 计	99.54		100

* 矿石中钴的品位为 0.018%

若干矿床的黄铁矿对钴的占有率 表 3

矿 床 名 称	黄 铁 矿 中 的 钴	
	品位(%)	占有率(%)
大 冶*	0.311	67.1
冶 山*	0.673	55.91
中 关	0.37	93.57
杨 二 庄	0.33	90.90
尖 山	0.305	79.70
北 谿 河	0.27	76.76
玉 石 洼	0.28	67.96
矿 山 村	0.167	60.75
西 石 门	0.196	54.68
符 山	0.274	45.0
云 驾 岭	0.295	46.49

无*者资料引自华北所

2. 黄铁矿中钴的状态 文献中常见到从钴、铁的相似把地球化学性状, 推导出钴在黄铁矿中呈类质同象存在, 但实验研究的文章却很少。我们采用 HNO_3 溶解黄铁矿, 得到了成比例的铁、钴溶出曲线(图3)。作出了黄铁矿的含钴量(低钴部分)与晶胞常数的关系曲线(图4), 结合Riley 中间组分的晶胞常数(图5), 明显看出, 随着钴对铁的置换, 其 a_0 由纯黄铁矿的 5.4176Å 逐步增大到方硫钴矿的 5.5346Å (Kell, 1945)。对黄铁矿的颗粒进行电子探针微区

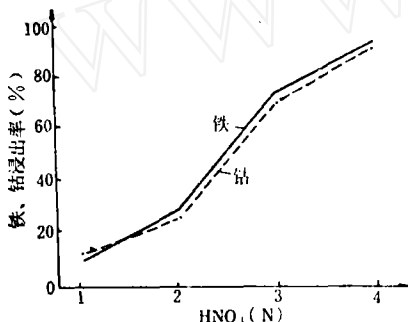


图3 黄铁矿铁、钴浸出曲线

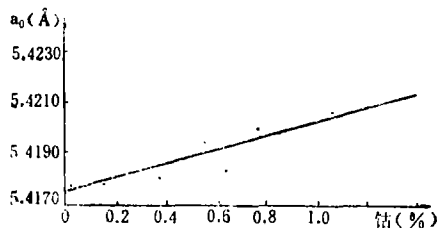


图4 黄铁矿含钴量与 a_0 关系

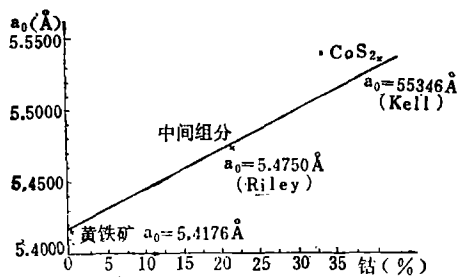


图5 黄铁矿—中间组分—方硫钴矿 a_0 与钴量关系

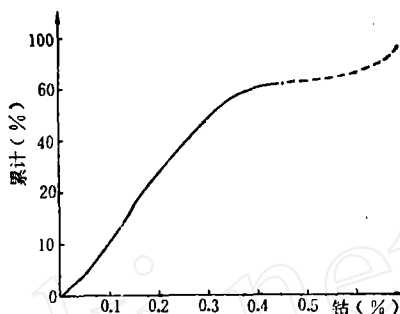


图6 黄铁矿钴品位累计曲线

扫描, 均未发现有任何独立矿物包裹体。这都足以证明钴是以类质同象形式置换黄铁矿中的部分铁而存在的, 这种置换在 FeS_2 — CoS_2 之间可以彼此进行, 而且是连续的(图7)。由于原生沉淀成因或后生分解, 使得 CoS_2 和 FeS_2 在颗粒中呈不均匀分布, 在光片中显不同色调的环带状、树枝状结构(一般含 $\text{Co} > 1\%$ 时都能见到), 经 HNO_3 侵蚀后更为明显, 其富钴部位的玫瑰色调变浓, 反射率、硬度降低。因此, 可以认为, 黄铁矿中的钴往往是以不均匀的类质同象形式存在的。

3. 黄铁矿中钴的富集特点 据27个矿床约500个黄铁矿的统计资料, 钴含量为 $0.005 \sim 28.71\%$, 平均 0.3749% 。黄铁矿颗粒中钴分布不均匀, 但平均成分却相对稳定。据统计, 黄铁矿钴含量为 $0.1 \sim 0.4\%$ 的约占 73% (图6)。黄铁矿中含钴高的矿床为数不多, 按当前对钴硫精矿的要求, 黄铁矿含 $\text{Co} > 0.3\%$ 的矿床只占 40% (图6)。 Co/Ni 具有热液型的特征, 镍含量一般 $0.0011 \sim 3.42\%$, 平均 0.082% , Co/Ni 为 $4.5:1$, 与世界各地夕卡岩矿床、热液矿床的 $\text{Co} > \text{Ni}$ 特征一致。把部分有铁、钴、镍的分析成分投于 FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 的三角图(图7), 可见夕卡岩铁(铜)矿床中的含钴黄铁矿多集中于铁端元附近, 并靠近 FeS_2 — CoS_2 一边, 这与沉积成因的黄铁矿有明显的区别。

早期黄铁矿多呈浸染状, 晚期的多呈脉状。前者含钴明显高于后者 $2 \sim 40$ 倍(表4), 对钴的富集起主导作用, 后者一般因

量少不具工业意义。其原因可能是 CoS_2 的溶解度小于 FeS_2 和 NiS_2 ，大部分钴则随着高浓度的 FeS_2 的沉淀而进入黄铁矿晶格。黄铁矿的测温结果还表明，华北地台富含钴的黄铁矿形成温度为 $355\sim 425^\circ\text{C}$ ，而闽南—粤北不含钴的黄铁矿形成温度 $208\sim 345^\circ\text{C}$ ，即早期富钴的黄铁矿可能与它形成的温度较高有关。

综合若干矿床资料看出，低硫矿石的黄铁矿，钴含量要比高硫矿石的黄铁矿高出 $2\sim 3$ 倍（表 5）。这

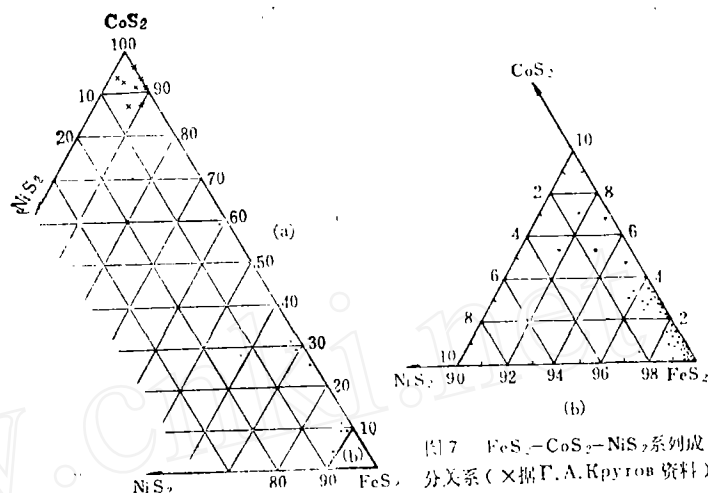


图 7 FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 系列成分关系（×据 Г. А. Кривон 资料）

早晚期黄铁矿钴品位（%） 表 4

矿床名称	早 期		晚 期	
	产 状	钴	产 状	钴
韦 岗	块 状	0.131	方解石脉	0.043
玉石洼	浸 染 状	0.288	方解石脉	0.16
北铭河	浸 染 状	0.257	方解石脉	0.095
大 冶	浸染细脉状	0.473	脉 状	0.012
矿山村	浸 染 状	0.18	脉 状	0.105
利 国	浸 染 状	1.19	脉 状	0.36
莱 芜	浸 染 状	1.82	脉 状	0.25
沙 坝	浸 染 状	1.15	脉 状	0.09

若干矿床黄铁矿的钴含量（%） 表 5

矿石类型	西石门	符山	濉溪	莱芜
高硫矿石	0.202	0.35	0.841	0.69
低硫矿石	0.644	0.405	0.921	1.42

显然是由于矿石中黄铁矿大量出现时，使钴更为分散的结果。

三 夕卡岩铁（铜）矿床中钴的富集规律

（一） 钴的富集与成矿母岩的关系

对我国 63 个夕卡岩铁（铜）矿床含钴性

与岩体的酸度关系进行了初步统计，以含钴 0.01% 为矿化，计算了与不同酸度的母岩有关的铁矿床钴的矿化率（表 6）。结果表明，天山一带含钴夕卡岩铁矿多与基性岩类有关，含钴最高；华北一带的矿床多与闪长岩—二长岩有关，长江中下游的矿床多与闪长岩—花岗闪长岩有关，这些铁矿也普遍含钴；与酸性岩类有关的铁矿，钴矿化最少，

各类母岩钴的丰度与矿化率（%） 表 6

	基性岩类	中性(中酸性)岩	酸性岩类
母岩钴丰度	0.009	0.0014	0.0007
世界平均丰度*	0.0024	0.001	0.0004
铁矿床钴矿化率	95	86.7	10.7

（* 据 Д. П. Малюга）

仅见于涞源等铁矿。可见钴的富集与母岩的基性程度有重要关系。这主要取决于母岩钴的原始丰度。据我国与夕卡岩铁（铜）矿床有关的 47 个岩体资料，钴含量从基性到酸性依次降低（表 6），这就必然使得各类岩体所形成的铁矿的含钴性，在很大程度上依赖于母岩的钴丰度，这些母岩比世界同类岩石钴平均丰度要高出 $1\sim 3$ 倍（表 6）。这就充分表明夕卡岩铁（铜）矿床中钴的矿液是来自岩浆溶液。

（二） 钴的富集受元素组合、矿石类型控制

我国夕卡岩铁矿的元素组合资料表明，只有铁（硫）或铁—铜组合才有利于钴的富集，而铁—钨、锡、钼多金属组合则使钴分散。前者如华北、长江中下游的铁、铁—铜矿床，后者如闽南、粤北、黑龙江、秦岭一带的铁矿。

铁（硫）或铁—铜矿床中钴的富集，严格受矿石类型、元素组合控制。不含铜的铁矿石，钴的富集与硫成密切的正相关， $Co-S$ 相关系数 $+0.8\sim+0.9$ ，高硫磁铁矿石、磁黄铁矿—磁铁矿石比低硫磁铁矿石或单一磁铁矿石的含钴量要高得多。含铜的磁铁矿石，钴的富集与铜成密切的正相关， $Co-Cu$ 相关系数 $+0.6\sim+0.7$ ，含铜磁铁矿石、黄铜矿—磁铁矿石、黄铜矿—黄铁矿—磁铁矿石要比单一的磁铁矿石更富钴。含铁的黄铜矿，钴的富集主要受铁控制，在夕卡岩铜矿中，当有磁铁矿—黄铜矿矿石或黄铜矿—磁铁矿石出现时，钴便有相当高的富集（表7）。

不同矿石类型钴品位变化（%） 表7

矿石类型	矿床名称	高硫磁铁矿石	低硫磁铁矿石	含铜磁铁矿石
不含铜的铁矿石	符山关	0.016 0.015	0.0089 0.008	
含铜铁矿石	大冶		0.016	0.021
	濂溪	0.044	0.016	0.021
		磁铁矿石	黄铜矿石	
	西马鞍山	0.008	0.009	0.015
含铁铜矿石	安徽铜山		0.013 0.0023	0.017 0.018

（三） 钴的富集具有明显的区域分布

我国夕卡岩铁（铜）矿床具有明显的区域分布现象，其中伴生钴的富集与分散也明显地受区域控制。钴相对富集的主要有华北、长江中下游、西北及西南地区。华北地区自东向西又可划出东区（鲁西及淮北、皖北的一系列铁矿）、中区（邯邢、安林等铁矿）、西区（晋南及晋北的铁矿）。自东向

西，成矿母岩由中偏基→中性→中偏碱性演化。这里的（含硫）磁铁矿矿床普遍伴生钴，尤其是东区的吴庄、利国、金岭镇、濂溪等铁矿，都是我国含钴较高的黄铁矿产地，构成含钴黄铁矿型。长江中下游地区，西起大冶一带，经安徽月山—铜陵，至东部的江苏冶山、韦岗等矿床，成矿母岩主要为闪长岩类或花岗闪长岩类，通常形成夕卡岩铜矿或铁—铜矿床，铁—铜矿床及铜矿中的含铜磁铁矿矿石普遍富集钴，如大冶、冶山铁矿，多构成含钴黄铁矿型，少数为含钴磁黄铁矿—黄铁矿型。西北地区，包括东疆—甘肃西部及甘肃北部一带的磁海、可休他他等铁矿。主要成矿母岩为基性岩类的辉长岩、辉绿岩，一般构成铁（硫）矿床，含钴高，多为钴（硫）砷化物型，次为含钴磁黄铁矿—黄铁矿型。西南地区，主要指川北南江一带一系列与基性—中性岩类有关的含铜磁铁矿矿床，含钴亦较高，主要构成含钴磁黄铁矿—黄铁矿型及含钴黄铁矿型。

钴相对分散的主要有东南、东北及秦岭地区。东南地区，包括闽南的马坑、潘田、阳山等铁矿，粤北的大顶、湖南黄沙坪等地，成矿母岩均为花岗岩类，主要矿种为铁—钨、锡、多金属。矿床均不含钴，黄铁矿含钴仅 $0.01\sim0.1\%$ 。东北地区，主要指黑龙江至吉林一带的若干夕卡岩铁矿，成矿母岩为花岗岩、白岗岩，构成了铁—钨、锡、钼及多金属矿床。矿石中都不含钴。秦岭地区，包括河南—陕西的八宝山—木龙沟一带的夕卡岩铁、钨、铜、多金属矿床。成矿母岩为花岗岩类，矿床不含钴。

控制钴区域分布的因素有：

岩体的区域分布：在钴相对富集的四大片内，成矿母岩的岩性主要是基性、中性或中酸性岩类，而在钴分散的三大片内，母岩的岩性均为花岗岩类。前者钴的丰度明显高于后者。即使同一区域，其岩体的演化也具有区域性，它同样控制了钴的富集与分散，如华北地区，自东区至西区，母岩由中偏基性→中性→中偏碱性演化，所形成的一系列铁矿床的区域钴含量也从 $0.0258\%\rightarrow0.0101\%\rightarrow<0.01\%$ 下降。钴的区域背景：同一母岩，在不同区域内，相应的铁矿床钴的富集

明显不同，显然是与各地区钴的背景有关。以花岗岩类的母岩为例，在华北地区，钴的丰度为0.005~0.001%，在东南和东北地区，钴丰度<0.001%，洮源铁矿钴富集到0.01%以上，而其他区域却未能富集。显然区域背景高者比区域背景低者更有利于钴的富集。大地构造位置：钴的区域分布与大地构造位置关系密切，其相对富集的区域主要集中在地台及地台（地块）与地槽交界地带，而相对分散的矿床都集中在地槽内部。如钴富集的华北地区处于华北地台，长江中下游地区处于华北地台与东南地槽交接处，西北地区处于天山地槽与塔里木、柴达木地块交接带，川北地区处于西南地台与秦岭地槽交接处。而钴分散的东南地区处于东南地槽，东北地区处于东北地槽，秦岭地区处于秦岭地槽。这与世界上大部分钴都分布在地台或地盾，而在地槽中（且不超过中生代）却极少是一致的。

（四）钴的富集与硫同位素的关系

对华北地台、长江中下游、闽南—粤北等36个夕卡岩铁矿的黄铁矿，进行了硫同位素测定（图8）。从图8数据并结合它们的含钴性可反映出如下特点：

（1）钴富集的华北、长江中下游的24个矿床的黄铁矿，其 δS^{34} 变化范围为+21.4~-1.4，除一个样品外，全部为正值，明显高于陨石硫，其绝对值较大，变化范围较宽。

（2）钴分散的闽南—粤北片6个矿床的黄铁矿，其 δS^{34} 变化范围+6~-11之间，接近于陨石硫，变化范围较窄。

（3）华北地区内部，自东区→中区→西区，矿床的钴含量依次降低，而 δS^{34} 的绝对值也明显地依次下降，至山西矿床，钴含量已很低，其 δS^{34} 也接近于陨石硫了。

可见，当夕卡岩铁矿的黄铁矿富含 S^{34} 、且 δS^{34} 变化较强烈时，钴也相对富集，当其黄铁矿贫 S^{34} 、且 δS^{34} 接近于陨石硫时，钴则分散。此关系看来并非巧合，可能与岩浆侵入时同化了围岩中的大量硫酸盐有关。因为在华北地台及长江中下游的中奥陶统和中

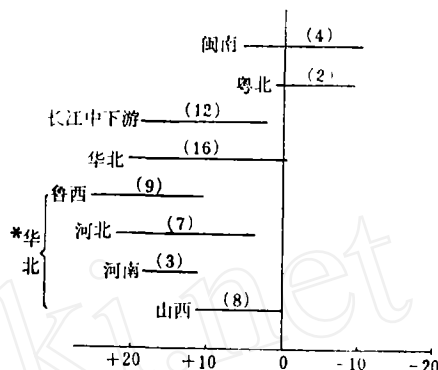


图8 若干区域夕卡岩铁矿

黄铁矿 δS^{34} 变化区间图

…引自袁允庆资料，其余据本所同位素地质室

三迭统地层中，含有大量的硫酸盐，由于岩浆同化的结果，使 S^{34} 大量增加，溶液的碱度和挥发分也随之增加，这就促进了围岩析出部分铁进入到溶液。由于钴、铁地球化学性状的相似性，使钴总是伴随着铁而迁移和富集，因此可能有部分钴随铁从围岩带入，造成了钴的富集与 S^{34} 的关系。然而钴的主要来源仍是岩浆溶液，钴的富集与岩体的关系已证明了这一点。

四 对钴的综合评价和找矿的意义

1. 夕卡岩铁（铜）矿床普遍富钴。在该类矿床普查勘探过程中应注意钴的综合查定和评价，而夕卡岩铜矿、硫及多金属矿床，由于含钴低，可在冶炼中顺便回收，故不必专门进行状态考查。

2. 夕卡岩铁（铜）矿床钴的状态及富集，具有一定规律，根据母岩的基性程度、区域分布、元素组合及含硫量诸因素，可综合判断矿床的含钴性、赋存类型、综合利用价值。显然对钴的综合评价有一定的指导意义。

3. 钴（硫）砷化物型是我国当前急需的富钴矿石，应注意在与基性岩类有关的矿床中寻找伴生钴和钴矿脉，特别应注意砷的指示作用。