

西华山钨矿床白钨矿的矿化特征和形成条件

李佩兰 余行祯*

(中南工业大学地质系)

白钨矿化是改造早期金属矿化的产物。矿化强度与黑钨矿化呈正消长,范围常大于黑钨矿化。白钨矿化形成温度在266~180℃以下,矿化流体pH为5.3~7.6。文中列出了400K、500K、600K时的 $\log f_{O_2}$ 和 $\log f_{S_2}$ 值。

关键词: 白钨矿; 矿化特征; 生成条件

西华山钨矿是产于西华山花岗岩体西南缘内接触带上的一个黑钨矿石英脉型矿床。白钨矿也是矿区内的一种工业矿物。前人虽对矿床的金属矿化作用进行过研究,但多限于黑钨矿的矿化作用,对白钨矿矿化研究尚少。正如郭文魁指出^[1],有相当数量的白钨矿常出现于矿脉中块状石英的裂纹中,这究竟是原来金属矿化作用的继续,抑或后来次生改造之产物,尚难判断。本文拟就此问题进行探讨。

白钨矿矿化特征

本区白钨矿化学组成见表1,其中CaO、WO₃含量略低于理论值,Mo含量低。计算得化学式为(Ca_{0.8934}Fe_{0.0067})_{1.0001}(W_{0.913}Mo_{0.014}Ta_{0.006}Fe_{0.0044})_{1.0008}O₄。白钨矿多呈乳白、浅灰白、淡黄棕色,少数呈深绿、灰紫色。紫外光照射下发浅蓝色荧光。晶体常呈假八面体、四方双锥状,集合体为不规则粒状、致密块状。它们在矿床中的分布有以下特征。

1. 白钨矿的产出形式

(1) 沿黑钨矿石英脉及脉旁云英岩带、钾微斜长石化带中的微裂隙充填交代形成白钨矿线脉和

少量白钨矿网脉。这种线脉多与黑钨矿石英脉体呈大角度相交,有的局限于矿脉或云英岩与钾微斜长石化岩石中,有的同时切穿矿脉、脉旁云英岩、钾微斜长石化岩,甚至云英岩化、钾微斜长石化花岗岩中(图1~4)。白钨矿线脉一般长10~50cm,密度n条/10cm,大者可达15条/10cm,脉宽1~5mm,但以1~2mm者多见。脉旁未见蚀变现象,界线清楚。由单一的白钨矿组成,多呈白色,他形粒状,粒径0.1~3mm。

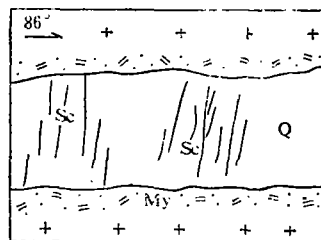


图1 线脉状白钨矿(Sc)局限于石英脉(Q)中,脉旁云英岩(My)中有星点状白钨矿化

(2) 呈星点状、团块状分布于脉旁团块状富云母相云英岩、线型云英岩和黑钨矿石英脉中,也可见于云英岩化花岗岩中。这种白钨矿多呈灰白、

白钨矿化学分析结果

表1

成分	CaO	WO ₃	Cu	Mo	Mn	Fe	TR ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
wt%	19.0	79.49	0.003	0.18	0.0041	0.21	0.105~0.199	0.02~0.135	0.016~0.03

* 参加工作的还有姚江成、孙爱祥。

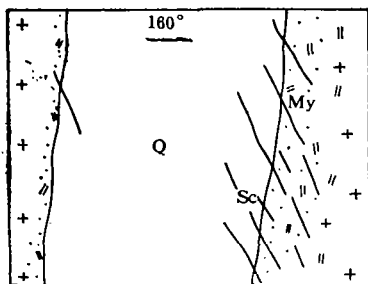


图 2 白钨矿脉(Sc)穿过石英脉(Q)
进入脉旁云英岩中

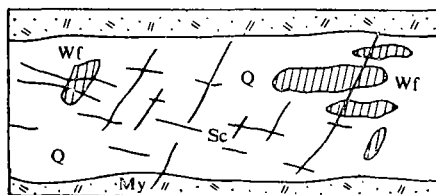


图 3 白钨矿(Sc)沿块石英(Q)中两组裂隙充填构成似网脉状,同时切过黑钨矿(Wf),脉旁云英岩中有星点状白钨矿分布

灰黄色不规则粒状或粒状集合体,单颗粒径0.1~2mm,集合体多为5~10mm,大者可达25mm。

一般星点状白钨矿矿化处周围多有线脉状白钨矿矿化,反之却不尽然。在云英岩及钾微斜长石化岩石中有星点状白钨矿矿化,也有线脉状白钨矿矿化,但是在无黑钨矿矿化的块石英中,一般只有线脉状白钨矿矿化,而无星点状、团块状白钨矿矿化。这种白钨矿线脉或局限于矿脉之块石英中,或延伸到脉旁蚀变围岩中。

(3) 黑钨矿石英脉的晶洞中见有自形晶和皮壳状白钨矿,前者呈四方双锥状、假八面体自形晶或晶簇,半透明的深紫、淡绿及乳白色,粒径30mm左右,后者多被覆于石英晶体上,壳厚可达2~5mm。这种晶洞中常富云母杂质。

上述特点表明,白钨矿是在脉石英基本固化之后形成的。

2. 白钨矿矿化富集规律

(1) 白钨矿矿化与黑钨矿化在空间分布上关

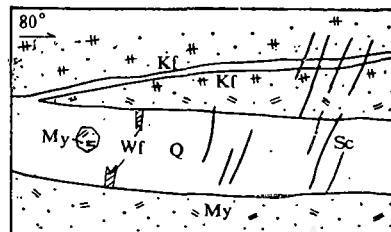


图 4 白钨矿线脉(Sc)穿过石英脉进入脉旁云英岩(My)和钾长石化岩(Kf)中,其中有星点状白钨矿矿化

系较为密切,白钨矿常沿黑钨矿单体或集合体的解理、裂隙充填交代,呈线脉状分布,或沿黑钨矿周边呈星点状分布,二者在数量上多具正消长关系。统计表明,有黑钨矿产出的部位白钨矿的出现几率约为68% (表2)。本区黑钨矿矿化明显分为两期,分别产于 γ_2^a 与 γ_2^b 中的石英脉内,且主要富集在 γ_2^b 中的石英脉内,白钨矿矿化也主要出现在 γ_2^b 中。沿矿脉走向,白钨矿矿化与黑钨矿矿化相似,分布不均匀,有分段富集的特点。不同矿脉中黑钨矿矿化强弱不同,如299矿脉与100矿脉均是黑钨矿富集的大脉,在这两条大脉中,白钨矿也较富集。但白钨矿化的分布也有与黑钨矿化不一致之处,如黑钨矿化与脉幅变化具有明显的正消长关系,而白钨矿化一般与脉幅大小关系不明显,往往在一些侧羽支脉发育处,线脉状白钨矿化较发育。沿垂直方向白钨矿化也与黑钨矿化有所不同,在矿脉中部(538中段)和中下部(483、431中段)较富集,而上部和下部矿化较差(表3)。

(2) 白钨矿与硫化物的关系:矿床中常见的硫化物有辉钼矿、黄铁矿、毒砂和黄铜矿等。白钨

白钨矿与黑钨矿产出状态关系统计表 表 2

白 钨 矿	黑 钨 矿		
	见块状黑钨矿处	见板状、板条状黑钨矿处	无黑钨矿处
团块状、星点状白钨矿	13	26	4
线脉状白钨矿	7	16	3
晶洞白钨矿	1	1	4
无白钨矿出现	8	23	
白钨矿出现率(%)	72.41	66.18	

注:表中数字为观察点数。

各中段白钨矿化分布统计表(195脉) 表 3

中段号	431	483	538	594
见白钨矿点数	48	28	15	10
总白钨矿点数	26	11	8	
总计	74	39	23	
白钨矿出现率(%)	64.8	71.8	65.2	

矿与辉钼矿在空间产出上未见直接关系,与黄铜矿、黄铁矿也少见联系,只是在局部地段见有白钨矿与黄铜矿构成细脉沿黑钨矿或云英岩中的裂隙充填交代,或白钨矿交代黄铁矿的现象。说明白钨矿矿化阶段与黄铜矿、黄铁矿等硫化物矿化近于同时或略晚于它们。从统计角度来看,二者均在矿床中下部较富集。

(3) 白钨矿矿化与蚀变围岩的关系如表4~6

所示,与云英岩化关系较为密切,在云英岩中普遍发育有星点状、团块状白钨矿矿化,次为白钨矿线脉。钾微斜长石化岩中一般只有白钨矿线脉,但是当矿脉中没有黑钨矿,脉旁又无云英岩化,仅有钾微斜长石化发育时,一般这种钾微斜长石化岩中白钨矿不发育,只有当矿脉中黑钨矿富集,脉旁云英岩化、钾微斜长石化均较发育时,钾微斜长石化岩中白钨矿线脉方较发育,说明钾微斜长石化与白钨矿矿化可能无直接关系,只是其中的微裂隙为白钨矿提供了容矿空间而已。

白钨矿形成的热力学条件

1. 白钨矿包裹体测温 本区白钨矿形成温度

白钨矿矿化与黑钨矿矿化和围岩蚀变关系统计表

表 4

统计数	矿脉中见黑钨矿数	矿脉中见白钨矿数		云英岩中见白钨矿数		钾长石中见白钨矿数	
		有黑钨矿处	无黑钨矿处	有黑钨矿处	无黑钨矿处	伴有云英岩化	无云英岩化
见矿点数	49	48	16	37	19	31	1
总计	49	64		56		35	
出现率(%)	54.4	71.1		62.2		38.9	

注:总观察点数为90。

不同蚀变围岩中白钨矿的出现率(观察点数%)

表 5

白钨矿	线型		面型		团块状	
	云英岩化	钾长石化	云英岩化	钾长石化	云英岩化	钾长石化
星点、团块状	21	6	5	2	29	4
线脉状	14	5	3	2	3	3
晶洞中	1	0	0	0	2	0
合计	36	11	8	4	34	7
总计	47		12		41	

各种云英岩中白钨矿的出现率(观察点数%)

表 6

白钨矿	富云母云英岩	正常云英岩	富石英云英岩	云英岩化花岗岩
团块状、星点状	40	25	7	4
线脉状	3	24	9	5
晶洞中	7	0	0	0
总计	52	49	16	9

各种矿物的近似电离能(γ)(千卡/克分子)

表 7

矿物	石英	黄铁矿	锡石	辉钼矿	闪锌矿	毒砂	钾长石	黑钨矿	白云母	黄铜矿	白钨矿	萤石	磁黄铁矿	方解石	方铅矿
γ	227.3	218.8	212.7	211.5	208.0	205.3	203.3	203.0	201.6	199.8	192.0	190.0	188.0	187.0	178.5

据B.A.Нармоз。

界于266~180°C之间,这与矿物之间的共生、交代关系相一致,白钨矿除交代黑钨矿外,与黄铁矿、黄铜矿之间既有交代关系,也见共生关系,这从一个侧面证明本区白钨矿主要形成于低温条件。

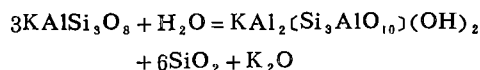
2. 成矿流体酸碱度的演化特征 据矿物流体包裹体测定可知,西华山钨矿床成矿流体pH值由早到晚变化于5.3~7.6之间,且随温度的降低pH值有增高的趋势。

又矿物的近似电离能

$$\gamma = \frac{(\sum N_k I_k + \sum N_A I_A)}{(\sum N_k + \sum N_A)} \quad (\text{千卡/克分子})$$

是反映矿物酸碱度大小的一个参数, γ 值越小矿物的碱性越强,且电离能具有可加和性。按柯尔仁斯基的“酸碱相互作用”原理,依表7所列数据系统计算了不同矿物共生组的近似电离能值,并据此讨论成矿流体酸碱度的演化特征:

(1) 气化—高温热液阶段发生了云英岩化,表现为白云母、石英集合体交代钾长石



计算得钾长石的 γ 值为203.3;白云母和石英的 γ 值为280.8,属碱性较强的矿物被碱性较弱的矿物组所交代,反映了云英岩化时成矿流体的酸性相对增强,碱性相对减弱。

此阶段黑钨矿($\gamma=203.0$)沿白云母($\gamma=201.6$)解理裂隙进行交代,同样反映了成矿流体向酸性演化。

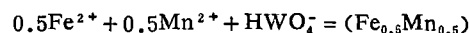
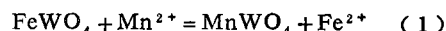
(2) 高温热液阶段石英交代黑钨矿,反映成矿流体酸性相对增强,而黑钨矿交代溶蚀辉钼矿则反映成矿流体酸性相对减弱。

(3) 中温热液阶段常见黄铜矿交代黑钨矿,白钨矿交代黑钨矿说明成矿流体酸性减弱、碱性增强。

综观上述,随着温度的降低,成矿流体的酸碱度变化趋势如图5,与矿物流体包裹体测定结果吻

合,白钨矿主要形成于中低温阶段,此时成矿流体由中性向弱碱性演化。与阳储岭白钨矿生成条件(pH=7.1)相似。

3. 成矿流体中主要组分浓度的变化 西华山钨矿床黑钨矿主要为钨锰铁矿。钨铁矿与钨锰铁矿的离子反应方程及钨锰铁矿的生成反应方程可分别用下式表示:



由反应式(1)、(2)之平衡常数方程可得

$$\log a_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{1}{2}(\log K_{(1)} + 2\log K_{(2)} + 2\log a_{\text{HWO}_4^-} + 2\text{pH}) \quad (3)$$

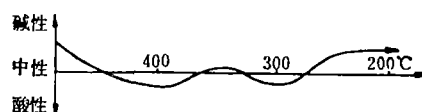
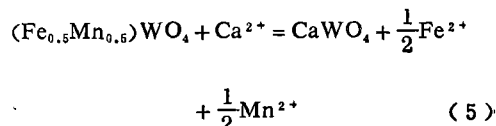


图 5 成矿流体酸性变化趋势示意图

$$\log a_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2}(\log K_{(1)} - 2\log K_{(2)} - 2\log a_{\text{HWO}_4^-} - 2\text{pH}) \quad (4)$$

野外及镜下研究均表明白钨矿交代黑钨矿现象较普遍,故白钨矿的生成方式之一可用下式表示:



由(5)式可得

$$\log a_{\text{Ca}^{2+}} = -\log K_{(5)} + \frac{1}{2}(\log a_{\text{Fe}^{2+}} + \log a_{\text{Mn}^{2+}}) \quad (6)$$

式中 $K_{(1)}$ 、 $K_{(2)}$ 和 $K_{(5)}$ 分别代表反应式(1)、(2)和(5)的平衡常数。将不同阶段矿物包裹体成分分析和pH值测定结果,代入方程(3)、(4)、

黑钨矿与白钨矿共生的Ca²⁺与Fe²⁺、Mn²⁺活度关系

表 8

T,℃	pH	loga _{Fe²⁺}	loga _{Mn²⁺}	logK _(s)	loga _{Ca²⁺}
200	7.6	-4.29	-1.05	-2.23	-0.44
300	6.0	-5.84	-3.02	-0.35	-4.08
400	5.3	-7.22	-4.76	-2.21	-3.78

* 据江西地科所。

(6), 计算得到不同温度下黑钨矿与白钨矿平衡之Fe²⁺、Mn²⁺与Ca²⁺之间的活度关系(表8), 它表明在高温阶段, 只有当成矿流体中Ca²⁺浓度较Fe²⁺浓度大3~4数量级时, 才有白钨矿生成。本矿床在高温阶段无白钨矿出现, 表明成矿流体中Ca²⁺浓度可能小于1.66×10⁻⁴摩; 中温阶段可能有白钨矿与黑钨矿同时生成, 但更多的是白钨矿广泛交代黑钨矿, 说明当时成矿流体中Ca²⁺浓度可能大于8.31×10⁻⁵摩; 低温时不仅有白钨矿生成, 而且有方解石形成, 说明Ca²⁺浓度大于4.5×10⁻¹摩。即白钨矿的形成, 明显受成矿流体中Fe²⁺/Ca²⁺值控制。在高、中温阶段, 随着黑钨矿的大量出现, 使

成矿流体中Fe²⁺/Ca²⁺值显著减少, 从而为白钨矿的产生创造了物质条件。

4. 白钨矿形成的硫逸度—氧逸度条件 按本矿床矿物共生组合特征, 应用林传仙等所编热力学数据分别编制了不同温度条件下的logf_{O₂}—logf_{S₂}平衡图解(图6a、b、c), 图中阴影部分是本矿床中白钨矿形成的硫、氧逸度稳定场。由图不难看出, 随着温度的降低, 白钨矿形成的硫、氧逸度逐渐降低, 范围不断扩大(表9), 与硫化物共生的硫、氧逸度条件亦相应扩大, 这与野外考察的地质现象一致, 从另一个侧面说明了白钨矿主要形成于中偏低温阶段。

不同温度下白钨矿形成的硫、氧逸度范围

表 9

温 度	600K	500K	400K
logf _{S₂}	-11.8~-8.3	-15.6~-10.9	-15.5~-21.2
logf _{O₂}	-33.6~-30.8	-41.2~-36.4	-51.2~-46.4

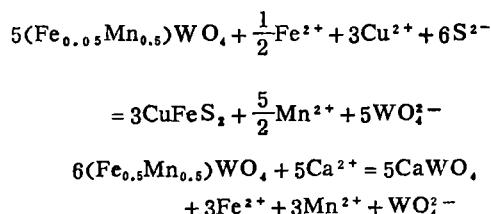
白钨矿矿化控制因素

1. 产生白钨矿的物质来源 总的来说白钨矿矿化与黑钨矿矿化在成矿物质来源上具有同一性, 即来自成矿母岩岩浆。但按白钨矿产出特征可分如下几种情况:

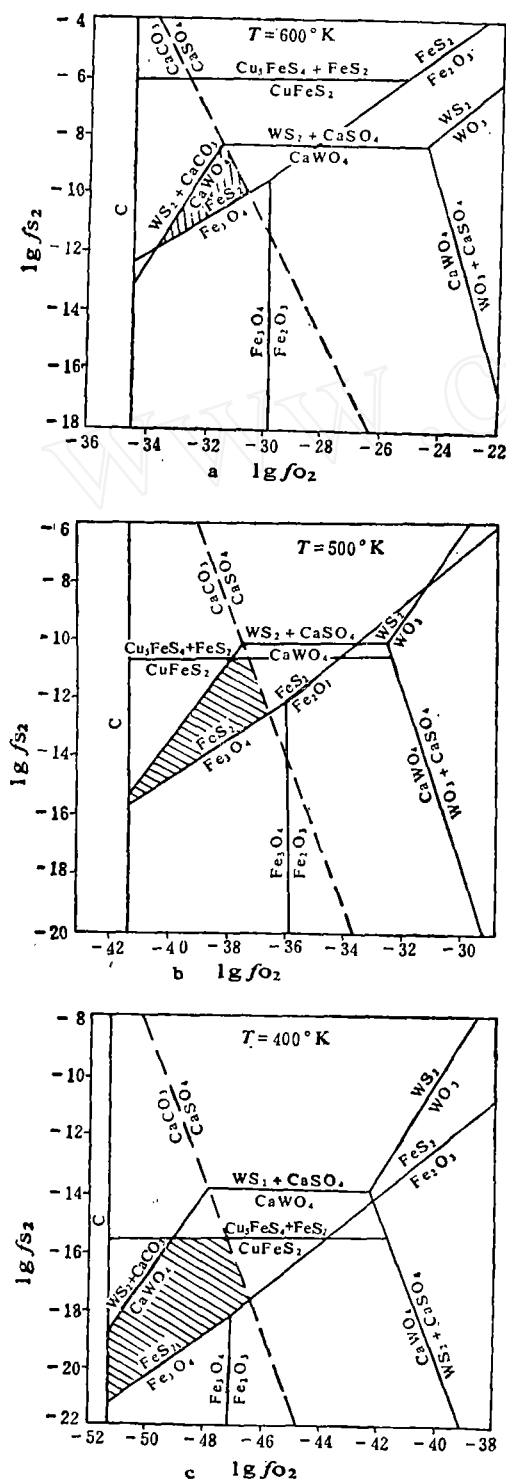
第一、岩浆演化分异直接提供了部分Ca²⁺和WO₄²⁻。石英包裹体成分分析结果(表10)表明, 矿物液态包裹体中Ca²⁺浓度(4.78×10⁻⁴摩), 较Fe²⁺、Mn²⁺浓度要大1~2个数量级, 同时高温热液阶段有大量萤石晶出, 也为成矿流体中含有较丰富的Ca²⁺提供了地质佐证。同时在局部地段采集的矿石标本(主要是中温阶段产物)经镜下鉴定, 有很少量板状黑钨矿与致密块状白钨矿具有平直的共生边界, 说明它们可能是同时从成矿流体中晶出的

产物。

其二、交代溶蚀黑钨矿而带出WO₄²⁻。本矿床可见硫化物矿物(如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等)与白钨矿同时交代黑钨矿的现象, 其等体积交代反应方程可用下二式表示:



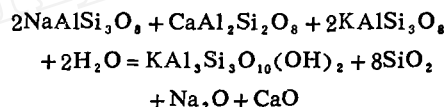
由上二式不难看出, 由于黑钨矿被硫化物和白钨矿交代, 一方面可直接形成部分白钨矿, 如分布在黑钨矿解理裂隙及黑钨矿周边的星点状、团块状白钨矿, 同时有较多的WO₄²⁻重新进入成矿流体之



中。在适宜的条件下，它们沿构造裂隙、晶洞和岩石矿物粒间孔隙充填、结晶形成各种产状的线脉

状、星点状、团块状白钨矿。这就是白钨矿矿化范围大于黑钨矿矿化及其产出状况差异的原因。同时也说明了白钨矿矿化在矿脉中下部相对较富,可能与矿脉中下部硫化物相对富集,它们交代溶蚀黑钨矿提供了较多的 WO_3^{2-} 来源有关。

2. 花岗岩组成 按体积比(%)为:石英25, 正长石30, 钠长石30, 钙长石10, 黑云母+副矿物5。组成花岗岩矿物的克分子体积(cm^3)分别是:石英22.66, 钙长石100.78, 钠长石100.44, 正长石108.27, 白云母140.77。云英岩的生成可用下反应式表示:



反应式左右两边的体积分别为 518.2cm^3 和 462.8cm^3 。由此可知,花岗岩发生云英岩化后,即长石被白云母和石英交代后,岩石的总体积明显缩小,矿物粒间空隙明显增大,特别是富云母云英岩。它们既为成矿溶液活动提供了场所,使从成矿热流体中因不混溶而分离出来的气液相应在此贮存,又为成矿提供了有利的容矿空间。因此在云英岩,特别是团块状富云母云英岩中,星点状、团块状白钨矿较为发育,同时不少线脉状白钨矿亦与脉旁云英岩密切相关。

结 论

1. 矿床中白钨矿矿化范围较黑钨矿矿化范围大, 黑钨矿矿化范围明显受黑钨矿石英脉所限制, 而白钨矿矿化范围则进入脉旁云英岩、钾微斜长石化岩中, 局部地段还延伸到云英岩化和钾微斜长石化花岗岩中。为了有效利用矿产资源, 采矿选矿时应考虑脉旁蚀变围岩中的白钨矿。

2. 生成白钨矿的成矿物质, 其中 Ca^{2+} 一部分来自于粒间溶液, 一部分来自云英岩化、钾微斜长石化过程, 从成矿母岩造岩矿物中释放出来。而 WO_4^{2-} 的来源主要有三, 一是源于黑钨矿矿化作用的残余溶液, 二是富 Ca^{2+} 溶液对黑钨矿的交代, 三是含硫化物溶液对黑钨矿的交代。因此白钨矿与黑钨矿具有同源性, 它们是一次矿化作用的延续。

3. 白钨矿矿化主要形成于黑钨矿石英脉结晶固化之后或者晚期。由于黑钨矿石英脉在结晶固化过程中及其后, 在矿脉及其脉旁蚀变围岩中, 形成

(下转第24页)

3. 成矿物质的迁移、沉积方式 来自古陆的富含铝硅酸盐岩风化的粘土矿物、铝铁水合氧化物等主要是以碎屑或溶解的方式被水介质带入盆地, 其中部分碎屑物质在搬运途中又为富含有机酸的水介质的分解, 形成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 的胶体溶液, 搬运至沉积盆地中以胶体凝聚方式沉淀。故形成具豆鲕状、凝块状和胶状构造的粘土矿。

此外, 由于水介质及其他条件的控制, 当溶液中硅多于铝而过饱和, 或铝硅达到平衡时, 不可能有较多的游离氧化铝沉积, 这是本区很少发现 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 1$ 的高铝粘土岩的原因之一。

部分成岩后的粘土矿或粘土物质沉积而未完全

固结, 经水下破碎而形成大量的粘土矿角砾和碎屑, 然后再次固结成粘土矿。在粘土矿的剖面上清楚可见角砾的磨圆度和分选性很差, 说明是在盆地内破碎, 搬运距离短, 沉积速度快。由此也说明, 在广大范围内的风化作用和沉积作用是频繁交替进行的。

综上所述, 焦作地区的粘土矿是在温湿的气候条件下, 主要由古陆上风化的物质和部分碳酸盐岩风化物搬运到滨海湖泊中, 以机械或胶体凝聚等方式沉积形成的。

本课题是在葛宝勋教授指导下完成的, 郎秀林同志参加了部分野外工作, 在此致谢。

Geological Features and Genesis of the Clay

Deposit in Jiaozuo, Henan

Li Chunsheng Chen Guangfu Feng Zhiliang

The clay ore deposit of the Jiaozuo district, Henan occurs in Benxi Formation with limestone O_2 as its floor and the Taiyuan Formation C_3 as its roof bed, being a marine and continental alternative deposition. The ore bodies consist of three layers and are controlled by the underlying palaeokarst landform. They are stratified, lenticular and funnel in shape. Their main mineral is kaolinite, usually in pisolitic, oolitic or elastic structure. Source materials were derived from ancient land and lateritization. Ore bodies were deposited in littoral lake by mechanical sedimentation or colloidal condensing deposition.

(上接第19页)

石英包裹体成分分析结果(ppm)

表 10

pH	SiO_2	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	K^+	Na^+	HCO_3^-	Cl^-
5.4	0.28	4.78	4.49	0.82	11.62	34.12	35.53	14.12

了大量微裂隙, 加之脉旁围岩云英岩化, 使岩石有效孔隙度增高, 为成矿提供了有利的空间。

4. 白钨矿主要形成于中偏低温阶段、成矿流体由中性向弱碱性演化的条件下, 成矿时随着温度

降低, 白钨矿稳定的硫、氧逸度值明显降低, 而与硫化物共存的范围则相应增大。

野外工作期间得到了西华山钨矿王泽华副总工程师和熊以谦等同志热情支持, 特此致谢。

[1] 郭文魁: 矿床地质, 1983, 第2卷, 第2期

Mineralization Features and Ore-forming Conditions of Scheelite in the Xihuashan W-deposit

Li Peilan Yu Xingzhen

Scheelite in this district is the mineralization product at the early reworked period. Its mineralization intensity is in positive correlation with the wolframite with a mineralization scope larger than that of the wolframite. The formation temperature is below the range of $266-180^\circ\text{C}$ and the mineralization fluid has a pH value of 5.3—7.6. Its $\log f_{\text{O}_2}$ and $\log f_{\text{S}_2}$ at 400K, 500K and 600K are also listed in the paper.