

某区黑钨矿中锰、铁、铌、钽 和钨分布的初步规律

郝 家 璋

本文是笔者通过 1958—1959 年对某区钨矿进行共生金属查定的资料* 综合整理而成的。通过对此资料的综合整理笔者认为基本上已找到了 Mn、Fe、Nb、Ta、Sc 在黑钨矿中的一些赋存规律。根据这些规律,不但可对黑钨矿床中 Nb、Ta、Sc 的综合利用提供进一步的理论依据和实际材料,以便提高矿床的工业价值,而且在一定程度上补充了黑钨矿床的成矿理论资料,在找矿工作上具有一定的指导意义。

由于水平所限,本文的缺点和错误定所难免,敬请批评指正。

一、矿床地质构造简述

本区钨矿位于台背斜与台向斜之过渡带上。基底是由前古生代浅变质岩系(石英砂岩、千枚岩、板岩、“古火山岩”等)构成,其上复有泥盆纪至二迭纪的海陆相沉积,以及新生代红色岩系和冲积层。

区域内酸性、超酸性黑云母花岗岩及其衍生物主要呈一系列受 NE—NEE 向断裂控制的条带状分布。

矿床多产于花岗岩体中,或见于变质砂页岩中,但就地有花岗岩出露时,矿床往往在变质岩中不发育,而在花岗岩中发育。

矿脉走向多近于 EW,其次为 NW 和 SN

向。其中近 EW 向矿脉与上述区域构造线相吻合。

矿脉的大小极不一致。长度一般 200—500 米,最长 1500 米以上。厚度一般为 0.3—0.5 米,最厚者可达 3 米。钨矿化深度,已知最深 850 米,最浅还不到 40 米。一般说来,变质岩中钨矿床的深度大于花岗岩中的深度。

围岩蚀变主要有云英岩化、电气石化、硅化,其次为钾长石化、钠长石化、矽卡岩化、絹云母化和绿泥石化等。在以气化为为主的热液矿床中,尚可见到铁锂云母化和黄玉化。一般在花岗岩类岩石中,以云英岩化、硅化和硷性长石化为主;在变质岩中,以电气石化、硅化或絹云母化为主。

矿石矿物成分十分复杂,统计可遇到近百种不同的矿物,如不考虑它们的世代和变种,在一个矿区肉眼可见 30 余种。矿脉基本上是由石英、云母、长石、萤石和方解石,有时也遇到绿柱石、锂云母和铁锂云母,以及一部分金属矿物:锡石、黑钨矿、白钨矿、辉钼矿、辉钨矿、磁黄铁矿、毒砂、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等所构成。

* 主要根据中国科学院地质研究所和某省有色冶金研究所的化学分析资料。

金属矿物在矿脉中分布是不均匀的或极不均匀的, 如以 WO_3 为例, 其变化系数在 130—350 之間, 甚或大到 550。并且显示有多期成矿性。在分布上, 除少数矿床为正向分带外, 矿床的上部以白云母、錫石和黑鎢矿等气化高温矿物为多, 下部以硫化矿物, 碳酸盐矿物为多, 而表现出比較普遍的从氧化物到硫化物的逆向分带现象的規律性。

矿脉形成大致可概括为如下四个阶段:

1. 以气化为主的气化热液期生成石英、长石、鉄鋰云母、黄玉、綠柱石、螢石、錫石和黑鎢矿等。脉旁花崗岩的硷性长石化和变质砂頁岩的砂卡岩化, 也可能是此期的产物。

2. 高温热液期(气化阶段已近尾声)生成石英、长石、綠柱石、螢石、錫石、黑鎢矿、輝鉍矿和輝鉬矿等。

3. 中温热液期生成石英、絹云母、黑鎢矿、輝鉍矿、多碲鉍矿、黄銅矿和方鉛矿等。

4. 中低温热液期晶出碳酸盐矿物(主要为方解石), 部分矿区尙可见有石髓的沉淀。

矿石构造最有代表性的是条带状和致密块状, 还可看到浸染状、角砾状和晶洞构造。

矿床成因与燕山期黑云母花崗岩有关*, 已为大家所公認和接受。这种花崗岩的特点是 SiO_2 含量偏高, 一般在 74.5% 以上, 硷质含量高, 特别是 K_2O 高于 Na_2O , 一般 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} > 8\%$, 属富硷的超酸性岩石。

二、Mn、Fe、Nb、Ta 和 Sc 在黑鎢矿中分布的初步規律

根据 29 个黑鎢石英脉状矿床 300 多个黑鎢矿样品化学分析資料, 以統計的方法研究黑鎢矿中 MnO 、 FeO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sc_2O_3

含量的結果, 初步可以看出如下几个規律:

1. 黑鎢矿中 Mn、Fe 含量随着成矿温度的降低和成矿时代的变晚, 发生着有規律的变化: MnO 逐渐减少, FeO 逐渐增加, 两者呈明显的矿相关, 因此 Mn/Fe 比值也規律性地减小。

这可能与本区鎢矿的成矿母岩——黑云母花崗岩富 Mn 貧 Fe 有关。根据 6 个岩体 12 个分析数据平均 FeO 1.15%、 MnO 0.125%, 同世界硷性花崗岩平均值(R. A. Daly, 1933) FeO 1.28%, MnO 0.02% 比較, FeO 偏低, MnO 显著偏高。同时在成矿作用过程中, 可能是由于早期矿液富 Mn, 晚期矿液富 Fe 等原因所致(表 1、2、3, 图 1)。

根据现有的資料来看, 气成热液类型的黑鎢矿中, MnO 的含量一般在 15% 以上, FeO 的含量一般在 8% 以下; 高温热液类型的黑鎢矿中, MnO 的含量一般在 10—15% 之間, FeO 在 13—8% 之間; 中温热液类型的黑鎢矿中, MnO 一般在 10% 以下, FeO 一般在 13% 以上。因此, 黑鎢矿中 MnO、FeO 含量或 Mn/Fe 此值, 可以用来确定或初步确定本区黑鎢矿床的成因类型。

2. 黑鎢矿中 Nb、Ta 的含量, 当矿床为以气化为主的热液矿床时, 或围岩为花崗岩时, 其含量可最高; 当矿床为温度較低的高中温热液矿床时, 或围岩为变质岩时, 其含量为低(表 1、图 1)。在花崗岩体中, 尤其在围岩为变质岩、且比較低温的、又远离侵入体的矿床中, 鎢矿化深度愈深, Nb、Ta 含量愈趋向于貧瘠(表 1、图 2)。有趣的是, 这个規律基本上与王嘉蔭(1957)研究中国

* 1962 年为中国科学院地质研究所 絕對 年齡測定的結果所証实。

表 1 黑钨探中 Mn、Fe、Nb、Ta、Sc 含量与矿床成因类型、地质位置、钨矿化深度的关系

产地	矿床成因类型	矿床赋存的地质位置				黑 钨 矿 中 含 量* (%)				
		远离侵入体		邻近侵入体						
		探矿工程揭露的最大的钨矿化深度(M)		MnO	FeO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃		
1	气 成 热 液	420	250 (缓倾斜矿脉)	235 (缓倾斜矿脉)	—	—	4.20	1.37	—	
2	"	500			17.90	4.60	3.12	1.12	0.14	
3	"	534			16.41	5.13	1.90	1.32	0.09	
4	"				15.32	7.06	0.73	0.20	0.14	
13	气成热液(早期成矿)		70		15.27	9.68	3.27	0.89	—	
26	高 温 热 液				14.25	9.70	1.16	0.39	0.04	
44	"	430			11.87	12.43	0.23	0.035	0.01	
13	高温热液(晚期成矿)				10.44	12.67	3.09	0.79	—	
19	"				10.15	13.49	2.47	0.48	0.13	
16	"				—	—	2.22	0.37	0.12	
25	"				210	—	1.30	0.25	0.01	
40	"	382			250	10.09	13.97	0.88	0.17	
24	气 成 热 液				515	—	—	1.64	0.32	0.01
43	高中温热液	625			9.39	12.41	0.74	0.05	0.005	
42	"	288			8.85	14.28	0.70	0.04	0.004	
39	"		450		8.81	12.04	0.88	0.23	0.05	
46	"	760			8.57	14.99	0.13	0.03	0.005	
48	"	454			7.29	16.42	0.09	0.03	0.01	

* Nb₂O₅、Ta₂O₅、Sc₂O₃ 为相对含量

表 2 黑钨矿中 $\frac{Mn}{Fe}$ 、 $\frac{Nb}{Ta}$ 比值

根据 13 个矿床统计										矿化期		含钨石英脉生成时代	
矿床成因类型	围岩	1		2		在矿脉中位置				4		5	
		$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{Nb}{Ta}$	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{Nb}{Ta}$	3 矿	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{Nb}{Ta}$	4 矿	$\frac{Mn}{Fe}$	$\frac{Nb}{Ta}$	13 矿	相对年龄 (百万年)
平均		1.4	4.5			上部	2.8	1.5	上部	0.9	2.1	1 期	100
气成热液矿床	变质岩	2.7	2.6	3.1	2.2	上部	2.9	1.1	上部	0.6	2.1	1 期	99
高温热液矿床	花岗岩	0.9	5.8	0.8	3.7	中部	2.9	1.1	中部	0.6	2.1	2 期	98
高中温热液矿床	花岗岩	0.6	4.8	0.6	4.8	下部	3.1	0.9	下部	0.6	2.5	3 期	91

箭头向上示原生矿床正向沉淀分带, 箭头向下示原生矿床逆向沉淀分带。

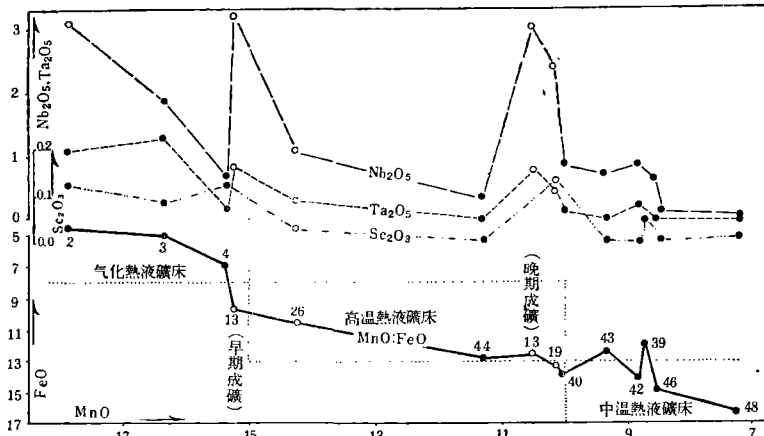


图 1 黑钨矿中Mn、Nb、Ta、Sc的分布
Nb₂O₅、Ta₂O₅、Sc₂O₃为相对含量，黑点示围岩为变质岩，
白点示围岩为花岗岩

钨矿的广度和强度所得出的结论相符合（矿脉的矿物成分复杂时可采的深度比较小，矿物成分简单时可采的深度大）。这些现象，一方面说明它们与花岗岩有成因联系，其晶出

一般规律，亦即黑钨矿有向下递变为钨铁矿的趋势（FeO>MnO）。这时，Nb、Ta随着减少（少数矿床例外），尤其是Ta急剧地收敛。因此，Nb/Ta比值逐渐增大，亦即Nb/Ta比值随Mn/Fe比值减小而增大。相反的，在以气化为为主的热液矿床中，Mn在黑钨矿中达到了高度的集中（MnO>FeO），有变为钨锰矿的趋势，当矿床为正向沉淀分带时，黑钨矿则有向下递变为钨锰矿的趋势。这时，Nb和Ta随着Mn的增加而增加（少数矿床例外），但Nb/Ta比值逐渐减小，亦即Nb/Ta比值随Mn/Fe比值增大而减小。由此表明，在脉钨矿床中，黑钨矿中Nb、Ta分布与Mn/Fe比值有关（表2、图1）。这与Л.Ф.鲍里先柯（Брисенко, 1961）的研究结论，恰相其反。

4. 相对的来讲，早期结晶的黑钨矿富Mn和Ta，晚期结晶的黑钨矿富Fe和Nb（表2、3）。Ta主要与富Mn的黑钨矿有关，Nb主要与富Fe的黑钨矿有关（就其绝对值来讲，Nb也主要富集在富Mn的黑钨矿中），

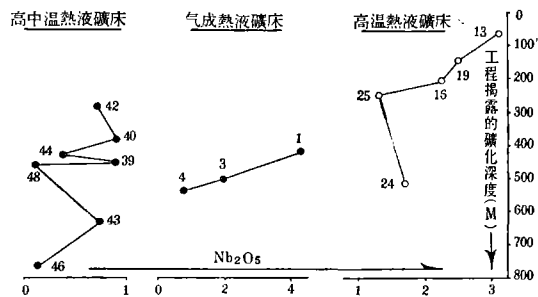


图 2 黑钨矿中Nb的含量与钨矿化深度的关系
白点示围岩为花岗岩，黑点示围岩为变质砂页岩，
Nb₂O₅为相对含量

时间以气成热液和高温热液期最为有利。另一方面说明，矿化的深浅影响着Nb、Ta的富集与否，在同一成因类型的矿床中，矿化浅的，Nb、Ta含量高；矿化深的，Nb、Ta含量低。因此，Nb、Ta含量随钨矿化深度比较规律性的变化，可以作为判断钨矿化深度

其主要原因可能是由于成矿的温度，矿液的酸硷度、以及矿液中的 Mn、Fe 浓度的变化所致。

含矿溶液在沿裂隙构造上升的过程中，首先使先接触的花岗岩蚀变成硷性长石化的岩石。繼之由于 F、Cl、B 等强酸离子的析出或相对富集而使围岩云英岩化或电气石化，并交代和掩盖了前期硷性长石化，因而在此阶段的成矿溶液的酸度是在逐渐升高，但在云英岩化和电气石化作用之后，亦即在上述酸性离子参予矿物晶出作用之后，矿液酸度逐渐减弱，温度也在逐渐降低。并由于成矿溶液中 Mn 的浓度大于 Fe 的浓度，因此，这时生成含 Mn 較多的黑鎢矿。随后酸性离子的进一步减少，加上与围岩的中和作用，使晚期溶液的硷度逐渐增高，并由于温度的进一步降低，以及矿液中 Fe 的含量相对富集，而使含 Mn 較多的黑鎢矿逐渐被含 Fe 較多的黑鎢矿所替代，特别是成矿温度愈低，黑鎢矿中含 Fe 量愈多（表 1）。

华光等（1960）对中国南部某区黑鎢矿的研究，也認為黑鎢矿是在弱酸性到弱硷性溶液中生成的；L.S. 罗維林（Loring）詳細研究了美国“波尔特”地区鎢矿后也認為，富 Mn 的黑鎢矿是在弱酸性溶液中生成的，而富 Fe 的黑鎢矿則生成于弱硷性溶液中。

根据 Nb、Ta 的地球化学学习性得知，酸性介质对富集 Ta 有利，硷性介质对富集 Nb 有利，則富 Mn 的黑鎢矿中相对富 Ta，富 Fe 的黑鎢矿中相对地富 Nb 是可以理解的。事实上，如第 3 号矿区，由于矿床上部富含具 K、Na、Li、Cs、Rb 等硷金属元素的矿物，所以上部的黑鎢矿特別富含 Fe 和 Nb。

此外还可能与 Ta^{5+} 和 Mn^{2+} ， Nb^{5+} 和 Fe^{2+}

的負电性，这些元素氧化物自由能大小（Sullivan, 1957）及 Mn、Fe 的稳定系数（离子化热与水解热的差数）大小（H.L. Barnes, 1962）等有关。

离 子	Ta^{5+}	Mn^{2+}	Nb^{5+}	Fe^{2+}
負电性	1.4	1.4	1.6	1.65
氧化物	Ta_2O_5	MnO	Nb_2O_5	FeO
$-\Delta F$	89.4	86.9	85.1	59.3

金 属

Mn	Co	Fe	Ni	Sn	Zn	Cu	Pb	Cd	Hg
稳定系数									

78	81	82	83	126	132	134	154	156	227
----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

上列数据表明： Ta^{5+} 与 Mn^{2+} 、 Nb^{5+} 与 Fe^{2+} 的負电性相接近；这些元素氧化物自由能降低依次是 $Ta \rightarrow Mn \rightarrow Nb \rightarrow Fe$ ，这个序列也就是不稳定程度的降低序列而趋向于稳定；Mn 的稳定系数小于 Fe 的稳定系数，因此相对的来講，Ta 易与 Mn 結合 Nb 易与 Fe 結合，而且在爭相晶出过程中，Ta、Mn 的晶出可能早于或多于 Nb、Ne 的晶出。

5. Nb、Ta 是黑鎢矿的忠实伴随者，几乎在所有的黑鎢矿中都可以同时找到它們。两者呈明显的正相关（表 4、5、图 3）。

6. Nb 多于 Ta。两者在黑鎢矿中之平均比值为 4.5。

Nb、Ta 在不同矿床成因类型的黑鎢矿中，或在不同时代矿脉内的黑鎢矿中，或在不同世代的黑鎢矿中，以及在同一矿脉中的不同部位上、都各具不同的含量。一般来講，黑鎢矿中之 Nb、Ta 含量向演化后期不断减少，但 Nb/Ta 比值逐渐增高（表 1、2、3）。

7. 另一規律， Nb_2O_5 、 TiN_2O_5 含量与黑鎢矿中之 MnO 和 FeO 存在着复相关，而不是单一的相关（表 4、5）。因此推測，Nb、

表 3 Mn、Fe、Nb、Ta、Sc在不同矿化期黑钨矿中的分布

矿 化 期	第 一 期	第 二 期	第 三 期
产地	0	13	13
MnO(%)	—	15.2	10.3
FeO //	—	9.6	11.8
Nb ₂ O ₅ //	1.03	3.27	3.16
Ta ₂ O ₅ //	1.46	0.89	0.88
Sc ₂ O ₃ //	0.18	—	—
Y ₂ O ₃ //	0.17	0.18	—

〔注〕 Nb₂O₅、Ta₂O₅、Sc₂O₃、Y₂O₃为相对含量

表 4 相 关 程 度 分 析 表

地 区	单 相 关		偏 相 关		复 相 关	
	相关系数及其误差	相关显著性的检定	相关系数及其误差	相关显著性的检定	相关系数及其误差	相关显著性的检定
花岗岩区	$\gamma_{xy} = -0.48 \pm 0.5396$	直线相关不显著	$\gamma_{ax,y} = -0.52 \pm 0.5456$	直线相关不显著	$\gamma_{n,xy} = 0.81 \pm 0.26$	相关强烈
	$\gamma_{xa} = 0.04 \pm 0.82$	直线相关极不显著	$\gamma_{ay,x} = 0.89 \pm 0.1556$	相关甚为密切		
	$\gamma_{ya} = -0.71 \pm 0.413$	相关显著	$\gamma_{bx,y} = 0.92 \pm 0.11$	相关甚为密切	$\gamma_{b,xy} = 0.79 \pm 0.313$	相关强烈
	$\gamma_{xb} = 0.66 \pm 0.42$	相关显著	$\gamma_{by,x} = -0.386 \pm 0.6372$	直线相关极不显著		
	$\gamma_{yb} = -0.063 \pm 0.747$	直线相关不显著				
变质岩区	$\gamma_{xy} = -0.72 \pm 0.2136$	相关极其显著	$\gamma_{ax,y} = 0.46 \pm 0.3496$	相关密切		
	$\gamma_{xa} = 0.594 \pm 0.3192$	相关显著	$\gamma_{ay,x} = 0.01 \pm 0.4436$	直线相关极不显著	$\gamma_{a,xy} = 0.592 \pm 0.318$	相关明显
	$\gamma_{ya} = -0.422 \pm 0.34$	相关显著	$\gamma_{bx,y} = 0.244 \pm 0.4352$	直线相关不显著		
	$\gamma_{bx} = 0.467 \pm 0.378$	相关明显	$\gamma_{by,x} = -0.169 \pm 0.4494$	直线相关不显著	$\gamma_{b,xy} = 0.49 \pm 0.732$	相关明显
	$\gamma_{by} = -0.44 \pm 0.411$	难以判别				
全 区 域	$\gamma_{xy} = -0.86 \pm 0.0965$	相关极其显著	$\gamma_{ax,y} = 0.72 \pm 0.1784$	相关甚为密切		
	$\gamma_{xc} = 0.112 \pm 0.396$	直线相关不显著	$\gamma_{cy,x} = 0.84 \pm 0.1091$	相关甚为密切	$\gamma_{c,xy} = 0.81 \pm 0.1417$	相关强烈
	$\gamma_{yc} = -0.52 \pm 0.309$	相关明显				
3 号矿区	$\gamma_{ab} = 0.604 \pm 0.3177$	相关明显				
	$\gamma_{ab} = 0.532 \pm 0.3744$	相关明显				

〔注〕 1. γ —相关系数, a—Nb₂O₅, b—Ta₂O₅, c—Sc₂O₃, x—MnO, y—FeO;

2. 相关系数误差按或然率99.7%或99.3%进行估算的;

3. 相关显著性的检定, 当变换系数的绝对值 ($Z = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\gamma}{1-\gamma}$) 大于变换式均方差 ($\sigma_z = \sqrt{\frac{1}{N-3}}$) 的两倍时, 方认为相关强烈的, 或密切的、显著的、明显的;

4. Nb₂O₅、Ta₂O₅、Sc₂O₃为相对含量。

b=b相关因素計算結果

表 5

产地	3	39	19	綜合 7 个矿区	綜合 11 个矿区矿
矿床成因类型	气化热液矿床	中温热液矿床	高温热液石矿床	高中温热液矿床	未分
围岩种类	变质砂頁岩	变质砂頁岩	黑云母花崗岩	变质砂頁岩	未分
迴归	$a \text{ 倚 } b$ $a = 0.799b + 0.825$ $b \text{ 倚 } a$ $b = 0.345a + 0.681$	$a = 0.855b + 0.612$ $b = 0.426a + 0.114$	$a = 0.976x - 47.5$ $x = 0.163a - 0.06$ $a = -0.091y + 8.295$ $y = -5.5a + 15.95$ $b = 0.045x - 1.799$ $x = 9.662b + 8.984$ $b = -0.002y + 0.565$ $y = -1.752b + 14.041$	$a = 1.344x - 59.5$ $x = 0.262 + 8.92$ $a = -0.442y + 3.418$ $y = -0.403a + 14.837$ $b = 0.626x - 27.812$ $x = 0.348b + 8.9$ $b = -0.495y + 36.15$ $y = -0.391b + 15.14$	$c = -0.693y + 46.569$ $y = -0.388c + 13.439$ $c = 0.135x - 6.745$ $x = 0.093c + 10$
复迴归	$a \text{ 倚 } xy$ $b \text{ 倚 } xy$ $c \text{ 倚 } xy$		$a = 2.923 - 0.096x - 0.116y$ $b = -0.629 + 0.056x + 0.012y$		$c = -6.119 + 0.091x - 0.001y$

Ta 的含量可能与黑钨矿中之钨酸锰和钨酸铁的固熔体比例有关。从现有的资料中，均无例外的说明， Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 都随着 MnO 和 FeO 在黑钨矿中的变化而变化，其间的关系，一般表现为直线相关的趋势。通过相关分析，多数矿床黑钨矿中的 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 与 MnO 有着相同的消长关系，而与 FeO 有着相反的消长关系。这不论在简单相关分析中或偏相关分析中（表 4），或从图 4 中均可明显的看出*。以致可以根据已知一值用简单相关所配合的迴归方程来预示另一值。

如所周知，矿床是一个复杂的地质体，其中的地质现象并不是相互孤立的，而是彼

此联系着。事实上，从偏相关和复相关分析中均可以看出 MnO 和 FeO 在同时影响着 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 。 Nb_2O_5 主要与 FeO 有关，当固定 MnO 的影响时， Nb_2O_5 与 FeO 的相关程度更加强烈； Ta_2O_5 主要与 MnO 有关，当固定 FeO 的影响时，其倚 MnO 的相关程度也更加强烈。此偏相关分析结果与前面所述及的 3、4 两点规律十分吻合。如从 MnO、FeO 对 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 的三元相关分析中可得出如下三点结论：

* 附带指出，由于在縱横座标轴上所截取的代表长度不等，故导致了根据直线迴归方程所配合的直线与 x 轴或与 y 轴几近平行。

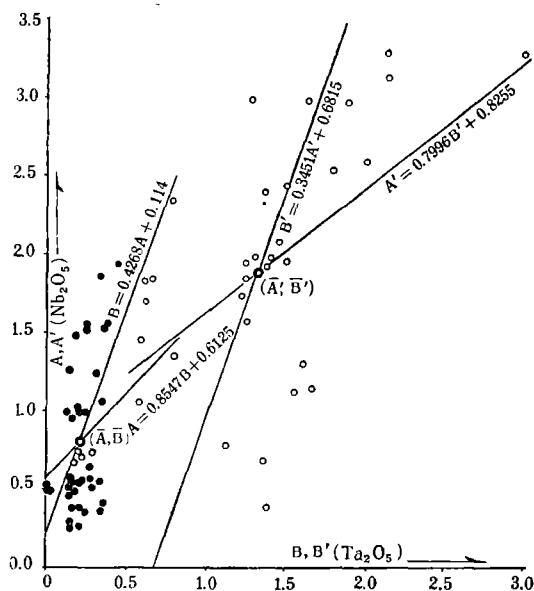


图 3 Nb_2O_5 与 Ta_2O_5 的相关图

黑点 39 号矿区, 白点 3 号矿区; Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 为相对含量

第一, 复相关系数均大于 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 与 MnO 或 FeO 之间的简单相关系数, 由此说明, 由于第三者 (MnO 或 FeO) 的加入, 而大大的修正了此等元素之间的关系。

第二, 当围岩为花岗岩时, Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 同 MnO 、 FeO 的相关程度胜过变质岩区 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 同 MnO 、 FeO 的相关程度。此点前述 1 的地质规律相吻合, 亦即 Nb、Ta 主要富集在花岗岩区的黑钨矿中。

第三, Nb_2O_5 与 MnO 、 FeO 的相关程度

又胜过 Ta_2O_5 与 MnO 、 FeO 的相关程度。也就是说, Nb 同黑钨矿的密切程度胜过 Ta 同黑钨矿的密切程度。此点与 Nb 处于 “Nb—W” 对角线列之中, 而 Ta 处于该线列之外的地球化学关系相吻合。

8. 黑钨矿中 Sc 的含量亦与成矿温度、成矿时代有关。成矿温度较高, 或成矿时代较早时, 含 Sc 较高, 特别是富集在气成热液矿床中, 其中尤以围岩为花岗岩时最富; 反之, 当成矿温度较低或成矿较晚时, 含 Sc 较低 (表 1、3)。另外, 随钨矿化深度的加深, Sc 的含量也有降低的趋势。

9. Sc_2O_3 与 FeO 呈负的相关, 而且比较密切。据 A. Д. 卡里诺夫 (Каленов, 1958) 的资料, 在表生带中 Sc 的析出和亚铁的降低是一致的, 这可能是在原生的黑钨矿中, 由于 Sc 取代了 Fe 而表现了负相关; Sc_2O_3 与 MnO 呈正的相关, 但直线相关不明显 (表 4、图 5)。其倚 MnO 、 FeO 的复相关也最为强烈。Sc 主要富集在富 Mn 的黑钨矿中, 只

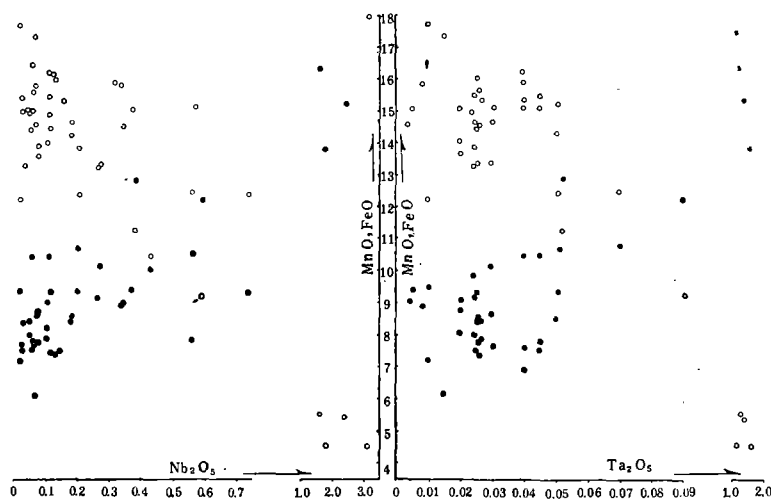


图 4 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 与 FeO 、 MnO 的相关图

(根据 9 个围岩为变质岩的矿床统计)

黑点示 MnO 与 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 , 白点示 FeO 与 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 ; Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 为相对含量

个别矿床是个例外。这与F.柳迪維因(Leutwein, 1951) 所研究的“欽伐尔特”等6个黑鎢矿床的情况相符合, 而不同于Л. Ф. 鮑里先柯和H. B.李祖諾夫(Лизунов, 1958) 研究苏联47个矿床450个黑鎢矿标本所得出的結論: Sc主要富集在鎢鉄矿中。但与苏联典型的低温鎢鉄矿中含Sc很低的結論仍然是吻合的。

关于Nb、Ta、Sc在黑鎢矿中的存在形态問題, 一直是人們所爭論而未获得解决的問題。V. M. 戈尔德斯密特和彼德(Goldschmidt, peters, 1931)研究了“琴諾維茲”地

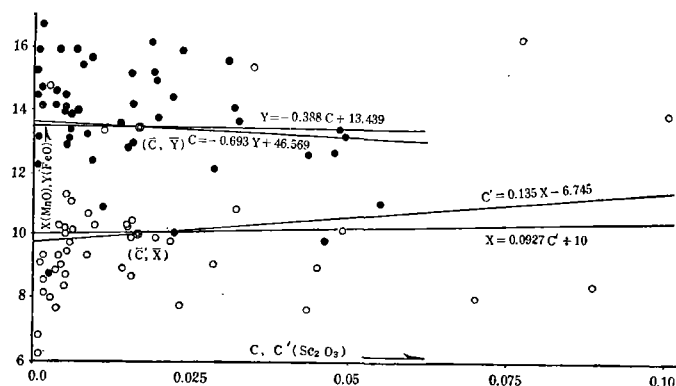


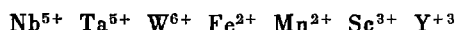
图5 Sc_2O_3 与MnO、FeO的相关图(根据11个矿床統計)

黑点示 Sc_2O_3 与FeO, 白点示 Sc_2O_3 ; MnO与 Sc_2O_3 为相对含量

方的黑鎢矿后, 認為Nb、Ta在黑鎢矿中呈Sc及Fe的鉬酸盐或鉬酸盐($ScNbO_4$ 或 $ScTaO_4$)与鎢酸鉄或鎢酸錳作不等价的类质同象取代。但柳迪維因(1951)認為这种替代是不可能的。因所測定的Sc与Nb的結果不符合于 $ScNbO_4$ 的組成, 而且 $ScNbO_4$ 的晶格能大于黑鎢矿晶格能的4倍。事实上, 他研究的6个黑鎢矿床中, 就有1个矿床含Nb、Ta而不含Sc, 有2个矿床含Sc而不含Nb、Ta。鮑里先柯(1959)研究苏联48个鎢矿的350个黑鎢矿样品中, 有59个含

Sc而不含Nb, 有69个含Nb而不含Sc。我們查定的4号矿区的56个黑鎢矿样品中, 有1个不含Nb而含Sc, 有15个不含Sc而含Nb。因此, 黑鎢矿中Nb的存在, 不能絕然地与Sc的存在相联系起来。

由于 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 的离子半径及負电性极相近似:



离子半径(Å)

0.69 0.68 0.62 0.74 0.80 0.81 0.92

負离子

1.6 1.4 2.1 1.65 1.4 1.3 1.2

加以Nb与W位于同一对角綫列之中, 故它們之間很有可能进行异价置换。当然, 伴随着 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 与 W^{6+} 的置换, 一定应该有价的相互补偿。由于 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 与 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 晶体化学常数相近, 故可通过 Sc^{3+} 或 Y^{3+} (以及 Yb^{3+} 等)取代 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 而达到静电平衡(黑鎢矿中 Y_2O_3 的含量一般为 Sc_2O_3 含量的3—10倍)。即: $(Sc, Y)^{3+}$ 、 $(Nb, Ta)^{5+} \rightarrow$

$(Fe, Mn)^{2+}$ 、 W^{6+} 。

另外一方面, 在黑鎢矿中Nb、Ta含量較高的情况下, 可能呈独立矿物存在。因为在岩浆演化过程中, Nb、Ta矿物的晶出先于黑鎢矿。事实上, 在苏联某云英岩矿床的黑鎢矿中有鉬鉄矿包裹体, 在西伯利亚某矿床的黑鎢矿中有鉬鉄矿、鉬鉄矿同鉬酸鉬矿的嵌晶(A. M. 貝波奇金, 1963)。但也可能由于Nb、Ta在矿液中浓度較低, 不能如期晶出而以 $(Fe, Mn)[(Nb, Ta)O_3]_2$ 与 $(Fe, Mn)WO_4$ 呈固熔体混晶或同时成固相析出而

共存于黑鎢矿中。通过相关分析, Nb 与 Fe 有关, Ta 与 Mn 有关, Nb、Ta 同时与 Fe、Mn 有关, 而且相关强烈, 这也有助于说明 Nb、Ta 呈独立矿物或混晶存在的可能性。

初步結論

綜上所述, 在本区的热液脉鎢矿床中, 黑鎢矿中的 Mn、Fe、Nb、Ta 和 Sc 含量及 Mn/Fe 和 Nb/Ta 比值, 与成矿温度、矿液酸度、上列元素的浓度、围岩介质、鎢矿化深度、黑鎢矿及含鎢石英脉生成时代等有关。这种关系, 主要表现在如下几个方面:

1. 随着成矿温度的降低, 矿液酸度的减弱, 黑鎢矿中 MnO 递减, FeO 递增, 其 Mn/Fe 比值递减; 这时, Nb、Ta 和 Sc 随着减少, 但 Nb/Ta 比值趋高。Nb、Ta 和 Sc 显然与 Mn 和 Fe 有关。

2. 相同成因类型的矿床, 当围岩为花岗岩时, 黑鎢矿中 Nb、Ta 和 Sc 含量高; 当围岩为砂页岩和变质砂页岩时, Nb、Ta、Sc 含量较低。

3. 鎢矿化浅的矿床, 黑鎢矿中 Nb、Ta 和 Sc 含量高; 反之, 矿化深的矿床, Nb、Ta 和 Sc 含量较低。

(上接第30頁)

量計算方法和采样方法有着密切的联系, 确定采样方法时应充分考虑分散元素赋存的地质条件, 应本着既精确合理又經濟简单的原則, 为儲量計算打下基础。根据单矿物、精矿分析資料計算的儲量是比较具有实际意义的, 但如前所述, 这两种方法本身还存在一些缺陷, 也有一些誤差, 同时要求采大量的单矿物或精矿样品, 工作量大, 对一般勘探队也有一些实际困难。如果不考虑具体情况, 一律用矿石組合样品分析結果計算儲量, 有时也是不恰当的。具体來說, 如果分散元素赋存的矿物比較單純, 而且

4. 黑鎢矿或含鎢石英脉生成愈早, 黑鎢矿中 Mn、Nb、Ta 和 Sc 含量愈高, 反之愈低。

据此, 可以根据黑鎢矿中 MaO 、 FeO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Sc_2O_3 的含量及 Mn/Fe 和 Nb/Ta 比值大致的推断本区脉状黑鎢矿床的成因类型、围岩介质、鎢矿化深度及黑鎢矿床的生成年代等。这对于本区脉状黑鎢矿床的找矿勘探工作具有一定的指导意义。

本文相关計算承汪曼丽同志指导协助, 在成文过程中曾得到郑秀中同志热情帮助, 定稿后又承蒙花友仁、石荣求、田志良、满时彬和邵克忠諸工程师审阅, 附图承文芝新同志清绘。在此謹表示感謝。

主要参考文献

1. 华光等: 中国南部某区黑鎢矿及其成份的变化规律。地质科学第4期, 1960。
2. 张贻侠: 关于钨的某些地球化学資料。地质科学第11期, 1959。
3. 胡受奚、季寿元: 南岭一鎢矿田中鎢錳鉄矿——石英脉两旁围岩蚀变的研究。地质学报第42卷第2期, 1962。
4. 王嘉蔭: 鎢矿广度和强度的研究。地质出版社, 1957。
5. 郭文魁: 某些金属矿床的原生分带及其成因問題。地质学报第43卷第3期, 1963。
6. Л. Ф. Борисенко, 1961, "СКАНДИЙ" ИЗД. АН, СССР.

是在主金属矿物中, 可以系統地采取組合样品, 根据它来計算儲量。单矿物和精矿分析只作研究分散元素的赋存状态, 和了解选矿后在精矿及尾矿中的分布情况, 这样就可以少采一些。反之, 如果分散元素赋存所在的矿物比較复杂, 除主金属矿物外, 在脉石矿物中也广泛存在, 或者分散元素虽然赋存在主金属矿物中, 但含量较低, 用矿石組合分析, 由于分析灵敏度的限制, 难以保証精度时, 应以单矿物或精矿的分析結果来計算儲量, 样品的数量就要适当多采一些, 保証足够的代表性。

杜少先