文章编号:0258-7106 (2003) 02-0158-08

# 大吉山钨矿中钨铌锰矿与富钨铌锰矿的交生现象及其成因探讨*

张文兰 华仁民 王汝成
(南京大学地球科学系成矿作用研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘 要** 文章对大吉山钨锰矿矿石进行了电子探针分析,发现了一种主要元素为 Nb、Ta、Fe、Mn、W 的复杂氧化物矿物——钨铌锰矿。这种矿物与富钨铌锰矿交生,在成分上与后者呈渐变过渡。证实在自然界中黑钨矿与铌钽铁矿之间可能存在着广泛的 W-Nb(Ta)类质同像置换现象。通过对其成分、形态和共生关系的研究,结合大吉山钨矿的形成期次,联系矿体与区域内两期花岗岩的内在关系,对大吉山钨矿的成因机制进行了探讨。

**关键词** 矿物学 富钨铌锰矿 钨铌锰矿 类质同像置换 大吉山钨矿

**中图分类号**:P618.67;P575.1;P578.4+7 **文献标识码**:A

大吉山钨矿是我国华南地区大型钨矿之一,主要矿石矿物为产于石英脉中的钨锰矿。笔者最近在利用电子探针研究大吉山的钨锰矿时,发现了一种主要元素为 Nb、Ta、Fe、Mn、W 的氧化物矿物,初步认为这种 Nb-W-Mn 复杂氧化物为钨铌锰矿(wolframoixiolite)(Saari et al., 1968; Ginsburg et al., 1969; Fleischer, 1970; Kornetova et al., 1982; Foord, 1982; Kluger et al., 1985; 杨光明等, 1985; 汪苏等, 1987; 王汝成, 1991)。虽然在自然界中钨铌锰矿与富钨铌锰矿的交生现象并不多见,但在大吉山石英脉型黑钨矿矿石中这种现象很常见。本文对钨铌锰矿和铌锰矿的共生关系、成分变化以及金属阳离子之间的置换机理进行了研究,并试图说明这一特殊现象的形成机理及对大吉山钨矿的成因指示意义。

## 1 前人研究成果

这种复杂的 Nb、Ta、Fe、Mn、W 氧化物最早于 1968 年由 Saari 等人在莫桑比克 Nuaparra 伟晶岩中发现的,称之为铌质黑钨矿(niobian wolframite)。而最早给其定名的是前苏联学者 Ginsburg 等人,他们在 1969 年正式将其定名为 wolframoixiolite, 1970 年国际新矿物及矿物命名委员会通过了这一新矿物名称。Ginsburg 等人(1969)认为铌黑钨矿是锡铁钽矿(ixiolite)的一个变种。但在 1974 年,前苏联学者 Amichba 和 Dubakina 认为该矿物是黑钨矿(wolframite)和锡锰钽矿(wodginite)(或是铌铁矿)两相的混合物,同时对锡石中发现的铌黑钨矿包裹体进行了报道(Tindle et al., 1989)。1982 年 Kornetova 等认为 wolframoixiolite 很可能是铌铁钽矿、黑钨矿和金红石的混合物。而 Foord(1982)则认为更像是铌质黑钨矿(niobian wolframite)。1985 年 Kluger 和 Pertlik 对采自意大利 Elba 的铌黑钨矿化学成分、物理常数和晶胞参数进行了测量,认为这种矿物在结构上属于歪曲了的黑钨矿结构。

1985 年我国首次报道了在湖南的骑田岭钨矿区发现 wolframoixiolite,同时还发现了该矿物的同质多像体骑田岭矿。彭志忠(1985)将 wolframoixiolite 先译为铌钨矿,同年改为铌黑钨矿。彭志忠(1985)、杨光明等(1985)和汪苏等(1987)对这两种矿物进行了详细的晶胞参数测量。对铌黑钨矿还进行了原子坐标、阳离子占有率及各向同性温度因子和铌黑钨矿结构中各原子间距及键角的详细测定,确定铌黑钨矿属于黑钨矿型结构,为单斜晶系:P2/$c$, $a$ = 4.75 nm, $b$ = 5.76 nm, $c$ = 5.06 nm, $\beta$ = 90°,结构中

* 本文受"973"项目(G1999043209)计划、国家杰出青年基金(4002520)和国家自然科学基金重点项目(40132010)资助
第一作者简介 张文兰,女,1957 年生,在职博士生,主要从事矿床地质和矿物微区方面的研究。
收稿日期 2002-11-01;改回日期 2002-03-28。张绮玲编辑。

(Fe, Mn) $O_8$ 八面体层与(Nb, W, Ta) $O_8$ 八面体层相间排列,晶胞参数与 ixiolite 一样,但对称降到单斜晶系,只保留 C 滑移面,同时也确认了铌黑钨矿存在的真实性。

Fleischer(1970)所著的《New Mineral Names》中曾出现过 wolframoixiolite 这个名字,而 1995 年和 1999 年出版的《Mineral Species》中, wolframoixiolite 均不作为独立的矿物名称存在。因此之后有关该类矿物的文章大都在原有名字上加上"wolframoixiolite"。纵观前人研究成果及名称的演化,该矿物英文名称为 Tungstenian ixiolite,中文名称宜为钨铌铁矿。由于本文研究的对象 $w_{Mn} > w_{Fe}$,故称之为钨铌锰矿。

## 2　矿床地质及矿物组合

大吉山钨矿地处我国著名的南岭花岗岩成矿区,与钨矿有关的花岗岩属于多期多阶段形成的复式岩体。根据前人的资料以及笔者实地考察,大吉山岩体侵入期次可分为 3 期:最早期为中粗粒黑云母花岗岩,称为五里亭岩体,分布在大吉山矿区的西北部 2 km 处,呈岩基形式产出,出露面积近 100 $km^2$,其中含有细粒花岗闪长岩包体;第二期为中细粒二云母花岗岩,它与大吉山石英脉型黑钨矿的主成矿期密切相关,在空间上该期花岗岩隐伏在脉状黑钨矿的下部;第三期为富含 Nb-Ta 矿化的细粒白云母花岗岩,也有人称之为稀有元素花岗岩,在空间上分布在第二期花岗岩的顶部,以冠状形式上覆在中细粒二云母花岗岩体之上,与矿体的似伟晶岩壳整合接触。3 期花岗岩的 Rb-Sr 等时线年龄分别为(169 ±1) Ma、(161 ±1) Ma 和(159 ±5) Ma,属于燕山早期同源、不同期演化的产物(孙恭安等,1989)(图 1)。

大吉山钨矿矿石类型主要为石英脉型黑钨矿,矿体主要产在寒武纪地层中,含矿围岩为寒武纪的浅变质泥质砂岩。矿石矿物除了早期形成的钨锰矿、白钨矿、绿柱石之外,还有晚期形成的细粒白云母花岗岩型的 Nb-Ta 矿物(铌锰矿),以及热液型的自然铋、辉铋矿、辉钼矿等硫化物,因此大吉山属于富 Nb-Ta、Be、Mo、Bi 多金属型钨锰矿矿床。

在矿相显微镜下和电子探针二次电子图像下观察,铌锰矿和钨铌锰矿没有明显的差别,而且很难区分。但在电子探针背散射电子图像下观察,钨铌锰矿则具有明显的特点:很少出现单独的矿物颗粒,而是与富钨的铌锰矿交生在一起,并显示出不同的反差和亮度。这种交生在一起的矿物在形态上具树枝状、布片状;在颗粒大小上可从几个微米到几十个微米甚至可达上百个微米;在成分上从富钨的铌锰矿逐渐过渡到钨铌锰矿;在分布上主要分布在白钨矿或钨锰矿的裂隙和空洞中,或是插入到晚期的白钨矿里。与之共生的有铌锰矿、白钨矿和由云母蚀变而成的绿泥石(照片 A)。在交生矿物集合体内部,铌锰矿则主要分布在边部。白钨矿沿着板状晶体的黑钨矿边界进行交代,呈现网格状或梳状沿着钨锰矿的边界分布。因此在矿物的共生关系和生成顺序上,钨铌锰矿和铌锰矿这种交生在一起的矿物集合体不但晚于大吉山主成矿期的黑钨矿,而且也晚于交代黑钨矿形成的白钨矿。

## 3　化学成分特征

作者分别对钨铌锰矿、富钨铌锰矿和铌锰矿进行了电子探针的成分分析。共选择了 18 个颗粒,其中 9 个为铌锰矿,9 个为富钨铌锰矿-钨铌锰矿交生在一起的颗粒(划分标准见第 4 节),分析了 68 个点。具代表性的电子探针成分及以 24 个氧为基础计算的阳离子个数列于表 1。

从表中数据可以发现,有的颗粒 $w(WO_3)$ 含量较低、变化范围也不大,从 1.42% ~ 4.81%(DJSh-09A 号样中的 1、4、7 号颗粒),它不和钨铌锰矿交生在一起,而是独立分布,大部分分布在钨锰矿的边缘,笔者把这种颗粒称为含钨铌锰矿。而对于交生在一起的矿物集合体来说,可以很明显地发现,背散射电子图象亮度从暗至亮, $w(WO_3)$ 逐渐升高(6.35% ~ 39.32%, DJSh-09B 号样品),而 $w(Nb_2O_5)$ 含量逐渐降低。因此这一集合体是由富钨铌锰矿渐变过渡到钨铌锰矿。从表 1 中的成分数据也可以看出 W 和 Nb 呈明显的反消长关系。为了进一步验证上述矿物的特征,还选择了富钨铌锰矿和钨铌锰矿交生在一起的一个代表性区域进行了元素的面分析(照片 B、C、D、E、F)。结果也显示出 W 和 Nb 呈明显的反消长关系。

还要指出的是,不论是在背散射电子图像上,还是元素面分析结果,或者是成分点分析结果,都表明从含钨铌锰矿 → 富钨铌锰矿 → 钨铌锰矿呈渐变趋势,并含一些 Ti、Sn、Sc微量元素。而早期形成的钨

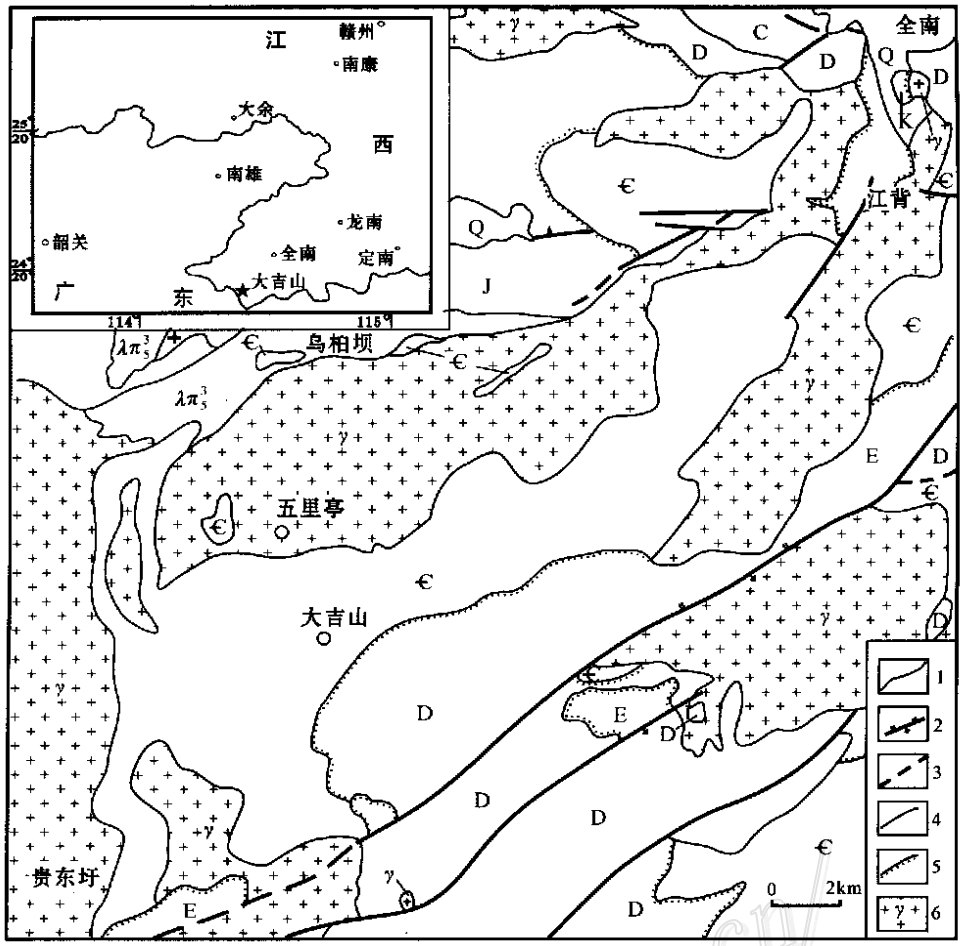



图 1 大吉山地质图

1 —张性、压性断层;2 —逆断层;3 —性质不明的断层;4 —地质界线;5 —不整合地质界线;γ —中粒黑云母花岗岩;★ —矿区位置;
Є—寒武纪;D—泥盆纪;C—石炭纪;J—侏罗纪;K—白垩纪;E—下第三纪;Q—第四纪;$\lambda\pi_5^3$—花岗闪长岩

Fig.1 Geological map of the Dajishan tungsten deposit

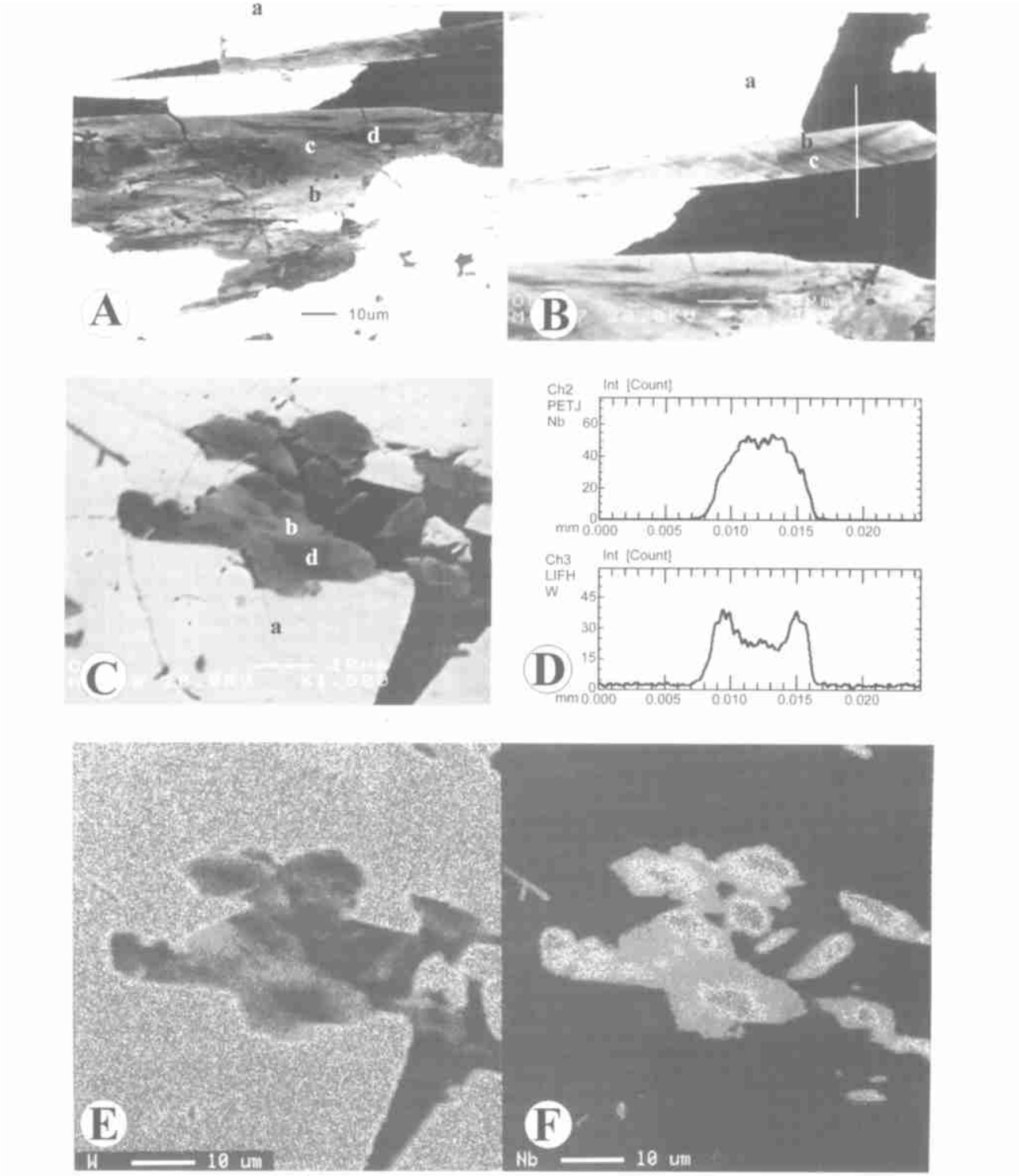
1 —Gaping-compreesive fault; 2 —Reversal fault; 3 —Indeterminated fault; 4 —Geological boundary; 5 —Undisformuted geological Deposit;
γ —Medium-grained porphyric biotite granite; Є—Cambrian; D—Devonian; C—Carboniferous; J—Jurassic;
K—Creataceous; E—Eogene; Q—Quaternary; $\lambda\pi_5^3$—Granodiorite

锰矿和晚期交代成因的网格状白钨矿的电子探针分析结果表明两者的成分非常纯净,几乎不含 Nb、Ta,常见的微量元素 Ti、Sn 也低一个数量级(表 2)。

## 4 铌锰矿—钨铌锰矿之间的类质同像:连续固溶体存在的可能性

铌锰矿与钨铌锰矿紧密共生是研究 Nb(Ta)-Fe(Mn)-W 三元体系各相平衡的最好对象。将铌锰矿与钨铌锰矿的分析数据在 W-Nb(Ta)二元图中投影(图 2),所有的点分布几乎成一条直线,两者显示出明显的负相关关系,也说明它们可以形成完全类质同像;此外图 3 是根据铌锰矿和钨铌锰矿的阳离子数作的(Fe+Mn)-(Nb+Ta)-W 三者之间的关系图,图中所有的点则几乎完全落在了以铌钽铁矿和黑钨矿为端员的理论线上。

表 3 列出的是国内外报道的钨铌锰矿的典型成分,它们的主要组成元素的含量变化较大,$w(WO_3)$ 为 24.83%~47.57%,$w(Nb_2O_5)$ 为 20.35%~38.10%,$w(FeO)$ 为 3.5%~15.02%,$w(MnO)$ 为 6.01%~13.75%,$w(Ta_2O_5)$ 为 2.63%~18.08%。不难发现,在(Fe+Mn)-(Nb+Ta)-W 三角图中,它们也落在同一条连线上。




照片 A、B、C—富钨铌锰矿-钨铌锰矿交生现象的背散射电子成分像,其中 a:白钨矿, b: 钨铌锰矿, c:富钨铌锰矿, d:含钨铌锰矿;照片 D—W 和 Nb 元素线分析图,与照片 B 中的竖线相对应;照片 E、F—W-Nb 数值化面分析图像, 与照片 C 对应

Photos: Intergrowth of W-rich manganocolumbite and wolframoixiolite

Photos A, B, C—BSE images of the intergrowth; a: scheelite, b: wolframoixiolite, c: W-rich manganocolumbite, d: W-bearing manganocolumbite; Photos D—Linear analytical image of W and Nb, corresponding to vertical line in Photo B; Photos E, F—Numerical planar analytical image of W-Nb, corresponding to Photo C

表 1 大吉山钨矿中铌锰矿-钨铌锰矿的电子探针分析数据和阳离子数

Table 1 Electron microprobe analyses and cations of manganocolumbite and wolframoixiolite from the Dajishan tungsten deposit

| 样品号及颗粒号 | 分析点 | $w(B)/\%$ | | | | | | | | | 阳离子数(以 O=24 计算) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | FeO | MnO | $SnO_2$ | $TiO_2$ | $Sc_2O_3$ | $WO_3$ | 总量 | Nb | Ta | Fe | Mn | Sn | Ti | Sc | W | 总量 |
| DJSh-09-A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 30-d | 65.60 | 11.06 | 6.56 | 13.13 | 0.12 | 1.40 | 0.10 | 1.42 | 99.39 | 6.99 | 0.71 | 1.29 | 2.62 | 0.01 | 0.25 | 0.02 | 0.09 | 11.98 |
| 4 | 42 | 58.06 | 15.11 | 7.87 | 11.06 | 0.38 | 1.43 | 0.12 | 2.74 | 96.77 | 6.52 | 1.02 | 1.63 | 2.33 | 0.04 | 0.27 | 0.03 | 0.18 | 12.02 |
| 4 | 43b | 58.59 | 13.58 | 5.30 | 14.43 | 0.48 | 0.45 | 0.09 | 4.81 | 97.73 | 6.55 | 0.90 | 1.09 | 3.02 | 0.05 | 0.08 | 0.02 | 0.31 | 12.02 |
| 7 | 50-e | 56.81 | 15.97 | 8.45 | 10.82 | 0.42 | 1.76 | 0.10 | 3.67 | 98.00 | 6.33 | 1.07 | 1.74 | 2.26 | 0.04 | 0.33 | 0.02 | 0.23 | 12.02 |
| DJSh-09-B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2-b* | 30.16 | 8.63 | 8.21 | 13.42 | 0.23 | 1.23 | 0.06 | 37.68 | 99.62 | 3.65 | 0.63 | 1.84 | 3.05 | 0.02 | 0.25 | 0.01 | 2.62 | 12.07 |
| 1 | 3-b* | 40.90 | 12.29 | 8.40 | 12.26 | 0.18 | 1.41 | 0.10 | 24.60 | 100.14 | 4.75 | 0.86 | 1.80 | 2.66 | 0.02 | 0.27 | 0.02 | 1.64 | 12.02 |
| 1 | 4-b* | 38.58 | 11.93 | 6.91 | 14.23 | 0.15 | 0.56 | 0.06 | 29.17 | 101.59 | 4.49 | 0.83 | 1.49 | 3.10 | 0.02 | 0.11 | 0.01 | 1.95 | 12.00 |
| 1 | 7-b* | 39.76 | 11.09 | 7.06 | 13.67 | 0.45 | 1.43 | 0.08 | 26.73 | 100.27 | 4.62 | 0.78 | 1.52 | 2.98 | 0.05 | 0.28 | 0.02 | 1.78 | 12.03 |
| 1 | 8-b* | 34.56 | 10.41 | 8.22 | 12.76 | 0.16 | 1.17 | 0.07 | 32.82 | 100.17 | 4.11 | 0.74 | 1.81 | 2.84 | 0.02 | 0.23 | 0.02 | 2.24 | 12.01 |
| 1 | 10-d | 45.41 | 14.12 | 10.07 | 10.43 | 1.16 | 1.78 | 0.10 | 17.66 | 100.73 | 5.15 | 0.96 | 2.11 | 2.22 | 0.12 | 0.34 | 0.02 | 1.15 | 12.07 |
| 1 | 11-d* | 41.08 | 13.56 | 8.03 | 12.18 | 0.11 | 1.51 | 0.10 | 21.58 | 98.15 | 4.85 | 0.96 | 1.75 | 2.69 | 0.01 | 0.30 | 0.02 | 1.46 | 12.04 |
| 1 | 18-d | 49.54 | 14.83 | 7.58 | 11.80 | 0.39 | 2.49 | 0.13 | 12.13 | 98.89 | 5.59 | 1.01 | 1.58 | 2.50 | 0.04 | 0.47 | 0.03 | 0.79 | 12.01 |
| 2 | 16-b* | 43.31 | 10.70 | 5.98 | 16.11 | 0.27 | 1.14 | 0.06 | 22.25 | 99.82 | 4.99 | 0.74 | 1.27 | 3.48 | 0.03 | 0.22 | 0.01 | 1.47 | 12.21 |
| 2 | 21-d | 52.97 | 13.11 | 5.40 | 15.19 | 0.20 | 1.44 | 0.09 | 12.38 | 100.78 | 5.85 | 0.87 | 1.10 | 3.14 | 0.02 | 0.26 | 0.02 | 0.78 | 12.04 |
| 3 | 22-b* | 31.41 | 10.14 | 8.29 | 13.59 | 0.19 | 0.85 | 0.05 | 35.89 | 100.41 | 3.78 | 0.73 | 1.84 | 3.06 | 0.02 | 0.17 | 0.01 | 2.47 | 12.08 |
| 3 | 23-b* | 30.14 | 9.82 | 7.64 | 13.59 | 0.10 | 0.66 | 0.05 | 39.32 | 101.32 | 3.62 | 0.71 | 1.70 | 3.06 | 0.01 | 0.13 | 0.01 | 2.71 | 11.95 |
| 3 | 24-d | 54.28 | 18.14 | 7.83 | 11.65 | 0.24 | 2.16 | 0.11 | 6.35 | 100.76 | 5.97 | 1.20 | 1.59 | 2.41 | 0.02 | 0.40 | 0.02 | 0.40 | 12.01 |
| 3 | 27-d | 51.80 | 12.17 | 6.91 | 13.66 | 0.36 | 2.14 | 0.09 | 14.20 | 101.33 | 5.69 | 0.80 | 1.40 | 2.81 | 0.03 | 0.39 | 0.02 | 0.89 | 12.03 |
| 7 | 31-b* | 37.32 | 11.59 | 7.88 | 13.80 | 0.10 | 1.12 | 0.06 | 27.31 | 99.18 | 4.43 | 0.83 | 1.73 | 3.07 | 0.01 | 0.22 | 0.01 | 1.86 | 12.10 |
| 8 | 33-b* | 34.10 | 11.09 | 8.24 | 13.30 | 0.25 | 1.12 | 0.07 | 32.00 | 100.17 | 4.06 | 0.79 | 1.82 | 2.97 | 0.03 | 0.22 | 0.02 | 2.19 | 12.10 |
| 8 | 34-b* | 40.13 | 13.32 | 9.24 | 11.68 | 0.45 | 1.66 | 0.08 | 23.00 | 99.56 | 4.69 | 0.94 | 2.00 | 2.56 | 0.05 | 0.32 | 0.02 | 1.54 | 12.12 |
| 8 | 36-d | 52.94 | 15.52 | 7.96 | 11.31 | 0.54 | 1.87 | 0.11 | 8.11 | 98.36 | 5.96 | 1.05 | 1.66 | 2.39 | 0.05 | 0.35 | 0.02 | 0.52 | 12.00 |
| 9 | 37-d | 48.82 | 13.81 | 6.86 | 12.63 | 0.32 | 2.22 | 0.09 | 14.87 | 99.62 | 5.50 | 0.94 | 1.43 | 2.67 | 0.03 | 0.42 | 0.02 | 0.96 | 11.97 |
| 9 | 38-b* | 33.04 | 9.35 | 7.33 | 13.63 | 0.35 | 1.09 | 0.06 | 35.18 | 100.03 | 4.03 | 0.64 | 1.55 | 3.33 | 0.04 | 0.31 | 0.01 | 2.24 | 12.15 |
| 11 | 42-b* | 34.25 | 9.09 | 7.13 | 15.10 | 0.42 | 1.57 | 0.05 | 33.19 | 100.80 | 5.09 | 0.84 | 1.53 | 2.90 | 0.04 | 0.37 | 0.02 | 1.30 | 12.09 |
| 11 | 44-d | 43.96 | 12.12 | 7.13 | 13.38 | 0.39 | 1.93 | 0.08 | 19.60 | 98.59 | 5.32 | 0.96 | 1.63 | 2.63 | 0.04 | 0.41 | 0.02 | 1.04 | 12.05 |

颗粒号为本研究中所测的颗粒编号;分析点中 b 和 d 分别代表背散射电子图象中被测试颗粒亮的区域(bright)和暗的区域(dark); * 为本文中定名为铌黑钨矿的数据;e 指测试的矿物沿着黑钨矿的边缘分布的铌锰矿。

表 2　大吉山黑钨矿和白钨矿成分的电子探针分析数据

Table 2　Electron-microprobe analyses of wolframite and scheelite from the Dajishan tungsten deposit

| 样品号 | 点号 | $w$(B) / % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | FeO | MnO | $SnO_2$ | $TiO_2$ | $WO_3$ | CaO | $MoO_3$ | 总量 |
| DJSh-09-A | 1(W)* | 0.43 | - | 11.00 | 12.92 | 0.01 | 0.01 | 75.58 | 0.08 | - | 100.03 |
| | 2(W) | 0.50 | - | 10.98 | 12.97 | - | 0.01 | 75.17 | 0.03 | - | 99.66 |
| | 3(W) | 1.23 | 0.17 | 11.47 | 12.87 | 0.06 | 0.08 | 74.28 | 0.04 | - | 100.02 |
| | 4(W) | 0.55 | 0.10 | 11.14 | 13.38 | - | 0.02 | 74.72 | - | - | 99.91 |
| | 5(W) | 0.54 | 0.07 | 11.03 | 12.73 | 0.03 | - | 74.99 | - | - | 99.39 |
| | 6(W) | 0.52 | - | 11.21 | 13.09 | - | 0.04 | 75.03 | 0.03 | - | 99.92 |
| | 7(S) | 0.01 | - | 0.04 | 0.04 | - | - | 79.23 | 19.71 | - | 99.03 |
| | 8(S) | - | 0.02 | 0.01 | 0.06 | - | - | 80.71 | 19.90 | - | 100.70 |
| | 9(S) | | - | 0.04 | 0.05 | - | - | 78.97 | 19.78 | - | 98.84 |
| | 10(S) | 0.06 | - | 0.09 | 0.08 | | - | 79.82 | 19.72 | - | 99.77 |
| | 11(S) | 0.03 | - | 0.01 | - | - | 0.01 | 79.70 | 19.95 | - | 99.70 |
| DJSh-09-B | 1(S) | 0.04 | - | 0.03 | 0.01 | - | - | 79.44 | 20.45 | - | 99.97 |
| | 2(S) | 0.01 | - | - | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 79.49 | 20.55 | 0.02 | 100.14 |
| | 3(S) | - | 0.01 | 0.03 | 0.03 | - | - | 79.44 | 19.16 | - | 98.67 |
| | 4(W) | 0.65 | - | 10.77 | 14.19 | - | - | 75.19 | 0.02 | 0.05 | 100.87 |
| | 5(W) | 0.71 | 0.17 | 10.53 | 14.20 | 0.04 | 0.04 | 74.12 | 0.01 | 0.01 | 99.83 |
| | 6(W) | 0.58 | 0.09 | 10.40 | 14.34 | 0.03 | - | 75.08 | 0.02 | - | 100.54 |

* W = 黑钨矿；S = 白钨矿；“-”低于检测限。

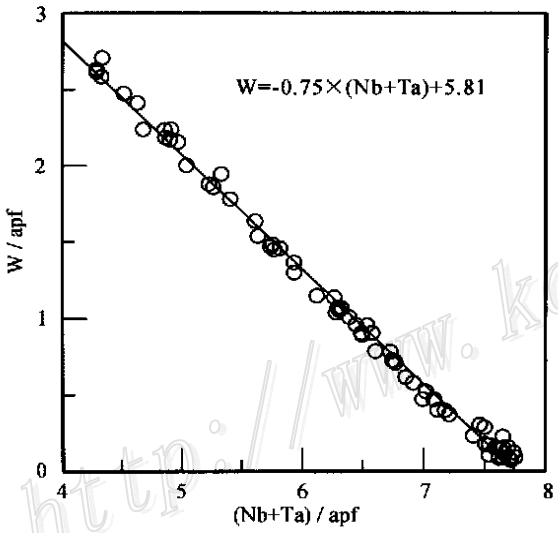



图 2　富钨铌锰矿和钨铌锰矿 W-(Nb + Ta)之间关系图

apf 为单位结构式中的原子数

Fig. 2　W-(Nb + Ta) diagram of tungsten-rich manganocolumbite and wolframoixiolite

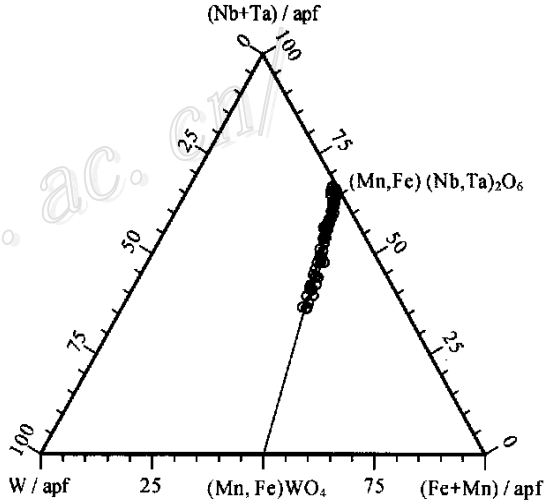



图 3　富钨铌锰矿和钨铌锰矿(Fe + Mn)-(Nb + Ta)- W 三者间关系图

apf 为单位结构式中的原子数

Fig. 3　(Fe + Mn)-(Nb + Ta)- W diagram of tungsten-rich manganocolumbite and wolframoixiolite

上述关系说明，在铌锰矿和钨锰矿之间确实存在某种简单的元素置换关系。即：

$$\underset{\text{铌锰矿}}{2(Mn,Fe)^{2+} + 4(Nb,Ta)^{5+}} \Leftrightarrow \underset{\text{钨锰矿}}{3(Mn,Fe)^{3+} + 3W^{6+}}$$

或 $4(Nb,Ta)^{5+} \Leftrightarrow (Mn,Fe)^{2+} + 3W^{6+}$

但在铌锰矿和钨锰矿之间也可能存在下列置换关系：

$Fe^{3+}NbO_4$ - 黑钨矿型：$Fe^{3+} + Nb^{5+} \Leftrightarrow Fe^{2+} + W^{6+}$

大吉山钨矿中铌锰矿—钨铌锰矿之间的交生组合关系，表明了在钨矿物和铌钽矿物之间存在广泛 W-Nb(Ta)类质同像置换现象，也即在(Mn,Fe) $WO_4$

http://www.kcdz.ac.cn/

表 3 国外有关文献中的钨铌铁矿与大吉山钨铌锰矿成分对比

Table 3 Comparison of chemical compositions between wolframoixiolite from literature and that from Dajishan

| 名 称 | w(B)/ % | | | | | | | | | | 产地 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | FeO | MnO | $SnO_2$ | $TiO_2$ | $Sc_2O_3$ | $WO_3$ | 其它 | 总量 | |
| Niobian wolframite | 20.25 | 5.35 | 15.02 | 7.76 | 1.52 | 2.68 | | 45.10 | 1.07 | 98.75 | 莫桑比克 (Saari et al., 1968) |
| Niobian wolframite | 24.99 | 3.14 | 10.98 | 9.08 | 0.60 | 2.53 | 0.05 | 47.57 | 0.97 | 99.91 | 莫桑比克 (Saari et al., 1968) |
| Niobian wolframite | 31.59 | 4.16 | 8.72 | 9.73 | 0.33 | 1.90. | 0.02 | 43.23 | 0.94 | 100.72 | 莫桑比克 (Saari et al., 1968) |
| wolframoixiolite | 24.80 | 7.81 | 10.09 | 7.44 | | 0.26 | | 37.13 | 11.91 | 99.44 | 前苏联 (Knonring et al., 1969) |
| wolframoixiolite | 38.10 | 10.90 | 3.5 | 12.0 | 2.00 | 0.6 | 4.00 | 27.90 | 1.00 | 100.0 | 前苏联 (Gainsburg et al., 1974) |
| wolframoixiolite | 34.28 | 18.08 | 4.66 | 13.75 | 1.61 | 3.07 | | 24.83 | | 100.28 | 意大利 (Kluger et al., 1985) |
| wolframoixiolite | 36.84 | 2.63 | 13.70 | 6.93 | 0.84 | 2.55 | | 34.69 | | 98.18 | 法国 (王汝成,1991) |
| wolframoixiolite | 34.78 | 10.34 | 13.58 | 6.01 | 0.32 | 0.94 | | 33.42 | | 99.39 | 中国湖南 (汪苏等,1987) |
| Qitianlingite | 34.06 | 11.73 | 14.64 | 6.01 | 0.36 | 1.23 | | 32.30 | | 100.33 | 中国湖南 (杨光明等,1985) |
| wolframoixiolite | 30.14 | 9.82 | 7.64 | 13.59 | 0.10 | 0.66 | 0.05 | 39.32 | | 100.32 | 大吉山,本文 |

表 4 根据 X值的矿物定名

Table 4 Mineral name after X data

| X值 | w(B)/ % | | | 名称 |
|---|---|---|---|---|
| | MnO | $WO_3$ | $Nb_2O_5$ | |
| 0.0 | 21.1 | 0 | 78.9 | 铌锰矿 |
| 0.1 | 21.3 | 7.0 | 71.2 | 含钨铌锰矿 |
| 0.25 | 22.6 | 17.7 | 60.7 | 富钨铌锰矿 |
| 0.5 | 22.3 | 36.3 | 41.6 | 钨铌锰矿 |
| 0.75 | 22.8 | 55.9 | 21.3 | 富铌钨锰矿 |
| 1.0 | 23.4 | 76.6 | 0.0 | 钨锰矿 |

(钨锰矿)—(Mn,Fe)$Nb_2O_6$(铌锰矿)之间存在连续共溶系列:$(MnWO_4)_x \cdot (MnNb_2O_6)_{1-x}$,其中($0 < X < 1$)。随着 X 值的变化,$WO_3$-MnO-$Nb_2O_5$ 三组分的相对含量也有不同,通过简单的计算,可以对该体系的不同组成作如下定名(表 4)。

从表 3 的命名对照表 1 中的数据可以看出,w($WO_3$)最高值为 39.32 %,根据二元固溶体系列矿物命名原则,结合大吉山出现的铌锰矿-钨锰矿连续固溶体系,只形成了铌锰矿—钨铌锰矿之间的连续固溶体,即 $0 < X < 0.5$ 客观情况。因此大吉山矿区的钨铌锰矿是铌锰矿—钨锰矿之间的一个变种。而并非为真正的钨铌锰矿。但高铌黑钨矿〔w($Nb_2O_5$) 3 %~5 %〕在文献中已有多次报导,说明在钨铌锰矿和黑钨矿之间也有可能形成有限的固溶体系列。

## 5 成因讨论

富钨铌锰矿和钨铌锰矿系列的形成机理是什么?物质来源于何处?为什么早期形成的黑钨矿和晚期交代黑钨矿形成的白钨矿都非常纯净,几乎不含 Nb、Ta 和常见的微量元素 Ti、Sn?这几种矿物的晶体结构有何特点?矿物之间的阳离子置换又是如何进行的?外界是否提供了有利的物理化学条件?回答这几个问题是搞清出它们的成因机理不可回避的。

目前普遍认为大吉山钨矿的成矿岩体属同源、不同期岩浆演化形成的复式岩体。其中第二期的中细粒二云母花岗岩与大吉山石英脉型钨锰矿主矿期关系密切;而第三期的细粒白云母花岗岩(69 号岩体)侵位最高、钠长石化强烈,并具有富含 Nb、Ta 之特点,岩体本身就是 Nb、Ta 矿体。所以第三期中细粒白云母花岗岩是在原始岩浆房经历了更充分的岩浆演化,并形成富含 Nb、Ta 和 Ti 等微量元素以及富含 F、$CO_2$ 挥发份的流体,这种流体沿着早期形成的钨锰矿的边缘或裂隙流动,溶解了早期形成的钨锰矿并释放出 $W^{6+}$、$Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$ 阳离子。$CO_2$ 对钨锰

http://www.cdz.ac.cn/

矿的溶解起了重要作用, Higgins 在 1980 年就已经证实了这一点。他认为当流体中富含 $CO_2$ 时, W 被溶解迁移,相反 W 则发生沉淀。因此当碳酸盐化发生时, $CO_2$ 与 $Ca^{2+}$ 结合形成了方解石晶洞或碳酸盐脉,这也意味着流体中的 $CO_2$ 降低,含 W 的矿物就发生沉淀。溶解的 $W^{6+}$ 有两个去处,大部分的 $W^{6+}$ 形成了白钨矿,以网格状形式交代钨锰矿,而少量的 $W^{6+}$ 可以与 $Fe^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Nb^{5+}$、$Ta^{5+}$ 结合而形成富钨铌锰矿和钨铌锰矿。白钨矿中 Ca 的来源可能与岩体的钠长石化释放出的 Ca 有关。过剩的 Ca 与流体中的 $CO_2$ 结合形成方解石。而早期形成的钨锰矿几乎不含 Nb、Ta、Ti、Sn,一方面可能是形成钨锰矿时的物质供给比较单一;另一方面可能与成矿环境为还原环境有关(赵斌,1977)。

## 6　结　论

大吉山钨矿中钨铌锰矿与富钨铌锰矿交生现象,与第三期细粒白云母花岗岩关系密切,是由早期形成的钨锰矿被第三期的细粒白云母花岗岩成矿流体带来的 Nb、Ta 交代所形成。

富钨铌锰矿与钨铌锰矿之间存在广泛的类质同像置换,并构成了铌锰矿—钨铌锰矿的连续系列。说明在自然界中存在着广泛的 W-Nb(Ta) 类质同像置换现象。

### References


Fleischer M. 1970. New mineral names [J]. Am. Mineral., 55:317 ~ 323.

Foord E E. 1982. Minerals of tin, titanium, niobium and tantalum in granitic pegmatites [A]. In: Cerny P ed. Granite pegmanites in science and industry [C]. Miner. Assoc Canada Short Course Handbook. 8:187 ~ 238.

Ginsburg A I, Gorzhevskaya G A, Sidorenko G A, et al. 1969. Wolframoixiolite—a variety of ixiolite [J]. Zap. Vses. Mineral. Obshch., 98: 63 ~ 73.

Higgins N C. 1980. Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions[J]. Can. J. Earth Science, 17: 823 ~ 830.

Kluger F and Pertlik F. 1985. Wolframoixiolite from Isoland Elba, Italy [A]. 9th European crystal Meet [C]. Torino, Italy. 1: 454.

Kornetova V A, Borisovskii C E, Boyarskaya R V, et al. 1982. On the nature of "wolframoixiolite" in new mineral data[J]. Acad. Sci. U. S.S.R., Miner., Museum, Fersman Science Press. 30: 117 ~ 130 (in Russian).

Peng Z Z. 1985. New achievement of structure mineral [J]. Geological Science and Technology Information, 4(2): 55 ~ 63(in Chinese).

Saari E, Knorring O V and Sahama T G. 1968. Niobian wolframite from the Nuaparra pegmatite, Zambezia Mozambique [J]. Lithos, 1:164 ~ 168.

Sun G G, Shi M K, Zhang H L, et al. 1989. The petrology, geochemistry and metallization of the Dajishan granite [A]. Research reports of the geology and mineral resources of Nanling [C]. 326 ~ 363(in Chinese).

Teng J D. 1990. Vertical zonation of mineralization in Dajishan mining area [J]. Mining of Geology, 11 (42): 13 ~ 24(in Chinese).

Tindle A G and Webb P C. 1989. Niobian wolframite from Glen Gairn in the Eastern Highland of Scotland: A microprobe investigation [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1921 ~ 1935.

Wang R C. 1991. Solid solutions in wolframite and associated minerals from the quartz stockwork of Echassieres Area, France [J]. Acta Petrol. Mineral., 10(4): 369 ~ 378(in Chinese with English abstract).

Wang S, Ma Z S and Peng Z Z. 1987. Crystal structure of wolframoixiolite [J]. China Science Bulletin, 32(8): 610 ~ 612(in Chinese with English abstract).

Yang G M, Wang S and Peng Z Z. 1985. Qitianling: A newly discovered superstructure complex oxide [J]. Acta Mineral. Sinica, 5(3): 193 ~ 198(in Chinese with English abstract).

Zhao B, Li W X and Cai Y J. 1977. Conditions of formation of wolframite, cassiterite, columbite, microlite and tapiolite and experimental study on the variation of Nb and Ta in wolfamite and cassiterte [J]. Geochimica, (2):123 ~ 135(in Chinese with English abstract).


### 附中文参考文献


彭志忠. 1985. 结构矿物学的新成果[J]. 地质科技情报,4(2).

孙恭安,史明魁,张宏良,等. 1989. 大吉山花岗岩体岩石学、地球化学及成矿作用的研究[A]. 南岭地质矿产科研报告集(第二集)[C]. 中国地质大学出版社. 326 ~ 36.

腾建德. 1990. 大吉山矿区矿化垂直带状分布[J]. 矿山地质,11(42): 13 ~ 24.

王汝成. 1991. 法国 Echassieres 地区石英网脉中黑钨矿及其共生矿物的固溶体研究[J]. 岩石矿物学杂志,10 (4):369 ~ 378.

汪　苏,马　生,彭志忠. 1987. 铌黑钨矿(Wolframoixiolite)的晶体结构[J]. 科学通报,32 (8):610 ~ 612.

杨光明,汪　苏,彭志忠. 1985. 骑田岭矿——新发现的一种超结构复杂氧化物[J].矿物学报,5(3):193 ~ 198.

赵　斌,李维显,蔡元吉. 1977. 黑钨矿、锡石、铌铁矿、细晶石、铌钽铁矿生成条件及黑钨矿和锡石中铌、钽含量变化实验研究[J]. 地球化学,(2):123 ~ 135.


(下转第 120 页)(to be continued on p.120)

http://www.kcdz.ac.cn/