

黑钨矿中铌钽含量变化的研究及意义

章 崇 真

(江西冶金地质勘探公司地质研究室)

黑钨矿中铌、钽含量的变化和锰、铁含量的变化一样,是黑钨矿具有成因意义和找矿意义的重要标型特征之一,且前者在时间、空间上的变化规律较后者更明显。本文在作者近几年研究黑钨矿成分、时空变化规律的基础上,进一步讨论与黑钨矿中铌、钽含量变化有关的问题及其找矿意义。

一、黑钨矿中铌、钽含量的变化

黑钨矿中铌、钽含量的变化规律已有许多研究者作过报导,为便于后面的讨论,这里作一简单综述,并补充一些新的资料。

(1) 在不同成因系列的钨矿床中,与陆相火山-次火山作用、海相火山喷气-热泉沉积作用和热液渗滤交代或沉积再造作用有关的钨矿床,其黑钨矿中的铌、钽含量远低于花岗岩成矿系列中的各类矿床(表1)。

不同类型钨矿床中黑钨矿的铌、钽平均含量

表 1

矿床类型 (矿床数)		Nb ₂ O ₅ (%)		Ta ₂ O ₅ (%)		Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅		Ta ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅ (%)	
		平均	变化范围	平均	变化范围	平均	变化范围	平均	变化范围
与陆相火山-次火山作用有关的斑岩型及爆破角砾岩型钨矿床(2)		0.0515	0.043—0.060	0.0022	0.0000—0.0044	0.04	0.00—0.10	0.0537	0.0474—0.0600
与海相火山喷气-热泉沉积有关的钨矿床(1)		0.006		0.001		0.16		0.007	
花岗岩成矿系列	花岗岩型(7)	0.8523	0.0490—2.2150	0.3291	0.0190—0.7840	0.39	0.20—1.00	1.1814	0.0680—2.5500
	伟晶岩型(2)	0.8383	0.7560—0.9200	0.0952	0.0475—0.1430	0.11	0.06—0.16	0.9332	0.8040—1.0630
	云英岩型(4)	0.8700	0.2560—1.5240	0.1323	0.0120—0.2825	0.15	0.05—0.18	1.0023	0.2680—1.8070
	内接触带石英脉型(21)	0.4794	0.0350—1.2730	0.0520	0.0016—0.1720	0.11	0.003—0.24	0.5314	0.0400—1.3358
	外接触带石英脉型(48)	0.2069	0.0105—1.1000	0.0358	0.0000—0.2500	0.17	0.00—1.55	0.2427	0.0140—1.3500
与热液渗滤交代或沉积再造有关的似层状浸染型钨矿床(2)		0.1422	0.0908—0.1935	0.0096	0.0058—0.0134	0.07	0.06—1.20	0.1518	0.0966—0.2070
华南钨矿平均(84)		0.3739	0.0105—2.1250	0.0753	0.0000—0.7840	0.20	0.00—1.55	0.4492	0.0140—2.5500

(2) 在花岗岩成矿系列中, 随着成矿作用从分异交代→气成热液交代→热液充填的发展演化和成矿部位从母岩体内向外接触带转移, 矿床类型相应地表现为花岗岩型或伟晶岩型→云英岩型→内接触带石英脉型→外接触带石英脉型。表1反映了在这一成矿作用的发展演化过程中, 黑钨矿中铌、钽含量变化的总趋势是逐渐降低的。

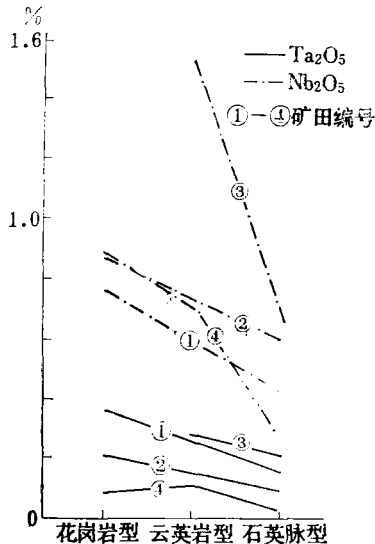


图1 几个具同源演化关系的不同类型矿床之间黑钨矿的铌、钽含量的演化

Fig. 1. The evolution of niobium, tantalum amounts in wolframite as reflected in some ore deposits of different types with cognate evolution relationship.

(3) 同一矿田中具有同源演化关系的不同类型矿床之间, 黑钨矿中铌、钽含量随成矿作用的发展演化而降低的规律性更为明显(图1)。

(4) 同一矿田中的石英脉型钨矿床, 黑钨矿中铌、钽含量随远离成矿母岩而降低。例如自西华山岩株东北内接触带的荡坪向东北方向直至远离成矿母岩的新安子(矿区内未发现与成矿有关的花岗岩)诸矿床中, 黑钨矿的铌、钽含量之和(%)依次为0.742→0.322→0.301→0.198→0.080。

(5) 同一石英脉型钨矿床中的不同成矿阶段之间, 黑钨矿的铌、钽含量从早阶段到晚阶段逐渐降低。黑钨矿单晶体剥层取样分析结果表明, 黑钨矿晶体生长过程中铌、钽含量变化具有同样的规律^①。

(6) 同一含矿石英脉中黑钨矿的铌、钽含量变化, 对于产在内接触带和外接触带中的矿床具有不同的特点。前者虽然铌、钽总量有向深部升高的趋势, 但规律性不很明显; 后者黑钨矿中铌、钽含量可作出规则的等值线图, 表现出向深部升高的明显规律。

二、黑钨矿中铌、钽含量之间以及铌、钽与铁、锰之间的相关关系

黑钨矿中铌和钽含量的关系是比较密切的。一般认为二者具有同步消长关系。李秉伦等曾据赣南资料提出如下相关方程: $Ta_2O_5 = -0.004 + 0.246Nb_2O_5$ ($r=0.85$)^[2]。我们研究了十余个不同类型的钨矿床, 发现黑钨矿中铌和钽之间的相关关系在不同的矿床中具有不同的表现, 不能简单地用某一矿床或某一地区的资料当作普遍规律。兹举数例于图2, 以见一斑。在图2所列的六个矿床中, 黑钨矿中铌和钽含量的相关系数分别为0.09、0.28、0.63、0.76、0.96和0.97。

黑钨矿中铌、钽和铁、锰的关系较为复杂。华光、郝家璋、李秉伦等均认为黑钨矿中铌、钽与锰存在着正相关关系, 与铁为负相关关系^[2,3,4]。仍以图2所示的六个矿床为例, 将铌、钽和锰

① 章崇真, 1981年, “江西钨矿床中黑钨矿化学成分的时空变化特征”。地质与勘探, 第2期。

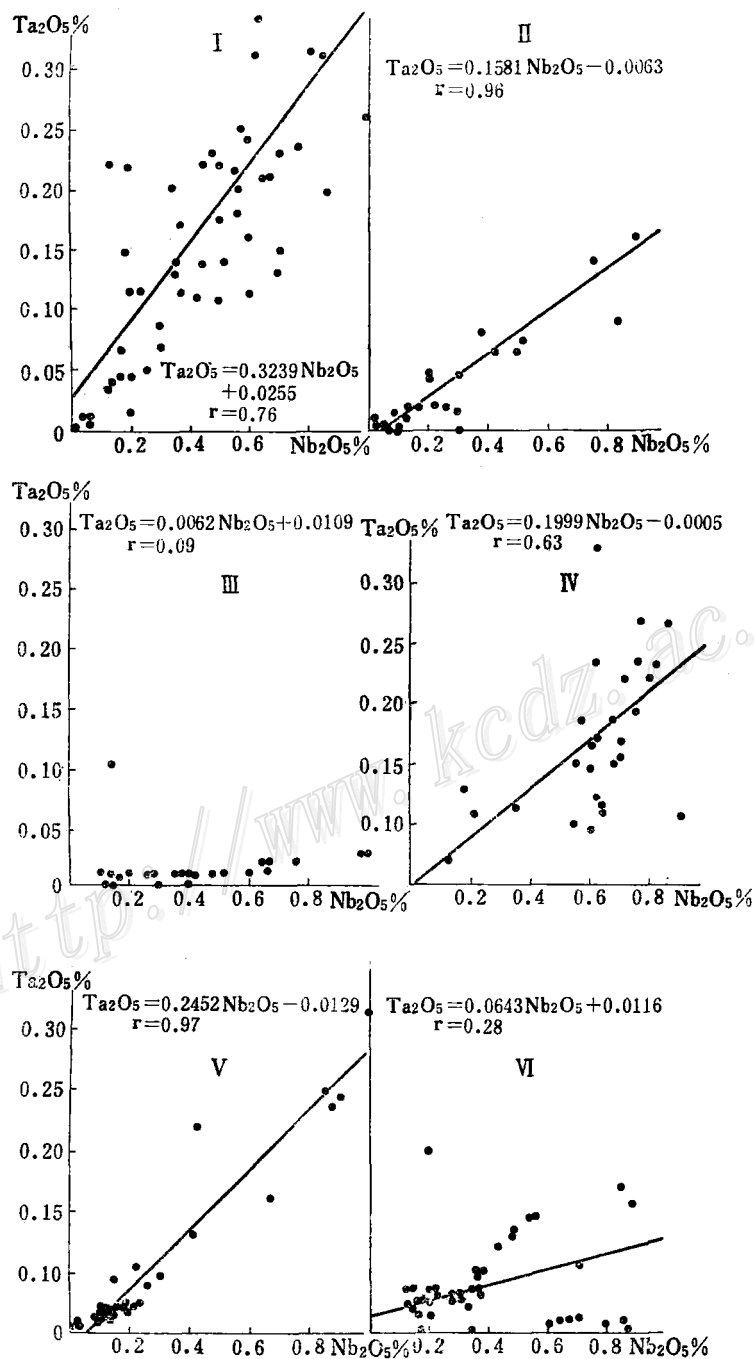


图2 黑钨矿中铌和钽的相关关系在不同矿床中的表现

Fig. 2. Diagram of Ta_2O_5 versus Nb_2O_5 in wolframites from different ore deposits.

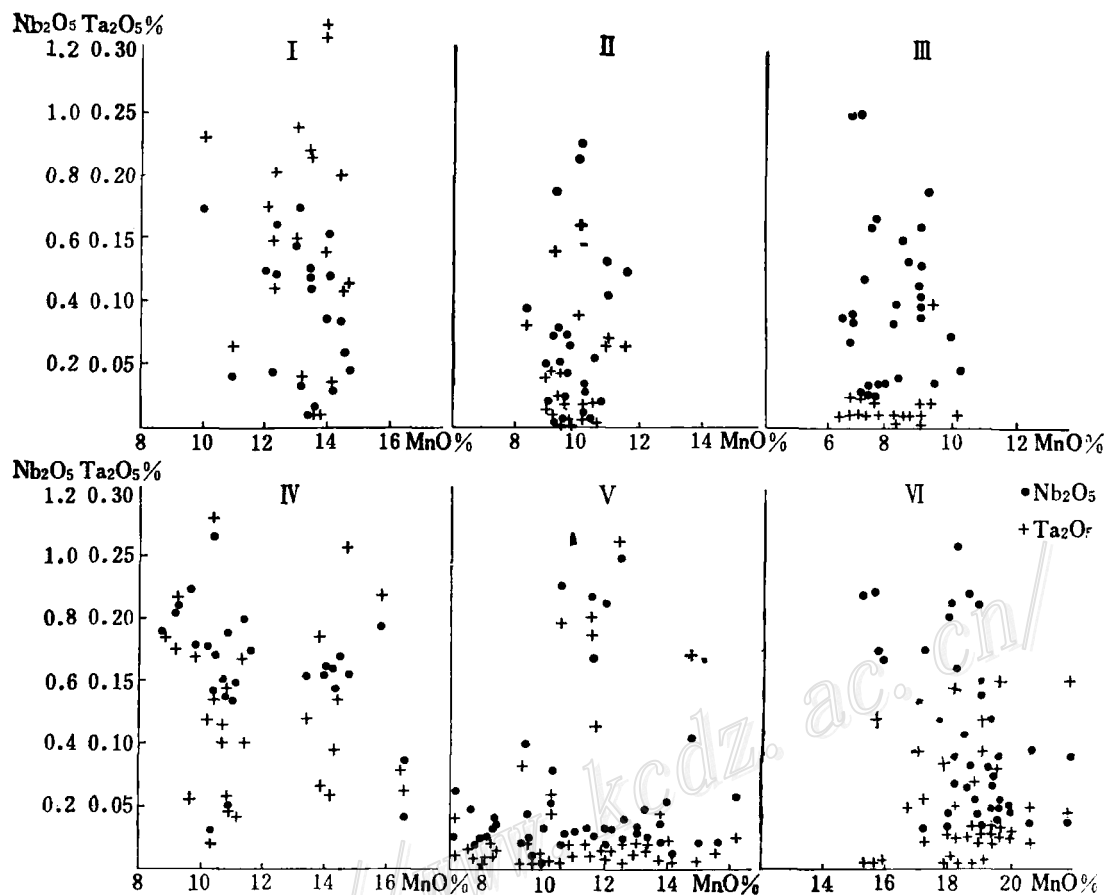


图3 黑钨矿中铌、钽含量和锰的关系

Fig. 3. The relationship of Mn to Nb, Ta in wolframite.

的关系作成图3。由图3可见,铌、钽含量的高低与锰的含量无关。黑钨矿中铌、钽含量与铁含量的相关分析结果相同。因此,李秉伦等提出的铌、钽含量与锰含量的相关方程缺乏足够的代表性。

最近,白永齐选择了黑钨矿分析样品较多、分析项目齐全的30个石英脉型钨矿床,计算了

30个钨矿床黑钨矿成分的相关关系

表2

成分	WO ₃	FeO	MnO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	TR ₂ O ₃
WO ₃	1	-0.15	-0.07	-0.07	0.02	-0.06	-0.22
FeO		1	-0.97	-0.49	-0.41	-0.17	-0.25
MnO			1	0.50	0.40	0.19	0.30
Nb ₂ O ₅				1	0.76	0.12	0.26
Ta ₂ O ₅					1	-0.02	0.16
Sc ₂ O ₃						1	0.10
TR ₂ O ₃							1

(据白永齐)

钨、铁、锰、铌、钽、钽、稀土总量七个变数的相关关系,列出相关矩阵如表2。同时作了R型因子分析,正交旋转后因子载荷见表3。由此亦可看出,黑钨矿中除了铁和锰之间存在负相关关系、铌与钽之间存在一定的正相关关系之外,铌、钽和铁、锰以及其它元素之间均不存在密切的相关关系。

黑钨矿成分R型因子分析成果

表3

公 因 子 变 量	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
WO ₃	0.04	-0.14	-0.06	-0.08	-1.35
FeO	-1.24	-0.16	-0.34	-0.09	0.19
MnO	1.25	0.19	0.33	0.12	0.12
Nb ₂ O ₅	0.39	0.18	1.15	0.15	0.12
Ta ₂ O ₅	0.26	0.06	1.20	-0.05	-0.02
Sc ₂ O ₃	0.14	0.09	0.06	1.27	0.10
TR ₂ O ₃	0.22	1.31	0.15	0.08	0.16

(据白永齐)

三、黑钨矿中铌、钽赋存状态及其含量变化原因的探讨

黑钨矿中铌、钽赋存状态一直是研究者关心的问题,对此,本研究室也曾进行过某些方面的工作。1974年,梁巨发对赣南某花岗岩型钽、铌、钨、铍矿床中的铌、钽赋存状态进行物相研究时,对黑钨矿中的铌、钽赋存状态亦进行了研究。结果表明黑钨矿中铌、钽主要呈类质同象的分散状态(Nb₂O₅占95.6%, Ta₂O₅占91.5%),其余部分可能以铌钽铁矿和细晶石的细微包体形式存在。分散在硅酸盐杂质中的残渣量极微^①。1981年,赖乙雄等的研究结果亦表明,黑钨矿中Nb、Ta类质同象占有率分别为: Nb₂O₅ 92.3—97.4%, Ta₂O₅ 76.8—96.1%; 独立矿物占有率分别为: Nb₂O₅ 2.6—7.7%, Ta₂O₅ 4.2—23.2%^②。说明黑钨矿中铌、钽以类质同象的分散状态为主,少量可能以铌、钽矿物细微包裹体的形式存在,但在不同的矿床中,两者相对比例略有不同。为了了解铌、钽在黑钨矿中的分布情况,我们还进行了大量黑钨矿电子探针分析,结果表明铌、钽均呈分散状态,但某些颗粒铌的含量很高,最高达9.43%。其后,赖乙雄等所作电子探针分析的黑钨矿样品中,亦发现在江西某地云英岩化钠长石花岗岩中,与铌钽铁矿、细晶石伴生的黑钨矿中有钽的密集现象,可能有独立矿物。广东某石英脉型钨矿床黑钨矿电子探针分析中发现铌的 L γ 射线图像呈不均匀分布,富集区含量可达40%以上^③。由此可见,黑钨矿电子探针分析结果和物相分析相同,黑钨矿中的铌、钽主要呈均匀分布的类质同象形式,局部可能有独立矿物包体。赖乙雄等曾用1N草酸和浓盐酸溶解后,在-200目的黑钨矿样品的微量残渣中发现一种黄色粒状、具金刚光泽和贝壳状断口的矿物,偏光镜下呈均质,折光率为1.9—2.0,微量光谱出现铌、钽谱线,初步认为可能是细晶石。

① 据梁巨发的实验报告。

② 赖乙雄等, 1981, 黑钨矿中铌钽赋存状态的研究 (Ta₂O₅独立矿物占有率达23.2%者为—产于变质岩中与金、银伴生且含铌、钽很低的钨铁矿细脉,成因类型不明。余者皆小于11.2%)。

③ 据广东冶金地质研究所(1977)试验报告。

在前述黑钨矿中铌、钽的变化规律, 铌、钽、铁、锰之间的相关关系和黑钨矿中铌、钽赋存状态的实际材料基础上, 对黑钨矿中铌、钽含量变化的主要原因作一初步探讨。

众所周知, 铌、钽和钨的地球化学学习性相似, 岩浆晚期至岩浆期后的地球化学行为相近, 岩浆结晶末期铌钽铁矿、细晶石和黑钨矿的形成条件亦近似, 在富钠长石花岗岩中经常发现三者密切共生。这是黑钨矿中富含铌、钽的根本原因。根据中国科学院地球化学研究所的意见, 在花岗岩浆中铌、钽可能呈下列络合物的形式存在和迁移: $\text{Na}[\text{Nb}(\text{PO}_4)_2]$ 、 $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ 、 $\text{Na}_2[\text{TaOF}_5]$ 、 $\text{K}_2[\text{TaOF}_5]$ 、 $\text{K}[\text{Nb}(\text{PO}_4)_2]$ 、 $\text{K}[\text{Nb}(\text{PO}_4)_2]$ 、 $\text{Na}[\text{Ta}(\text{PO}_4)_2]$ 、 $\text{K}[\text{Ta}(\text{PO}_4)_2]$ 。现有实验资料表明, 铌、钽的氟络合物在高温下稳定, 低温下发生水解而沉淀^[5]。表4为江西某地含铌、钽花岗岩及花岗岩中的黑钨矿矿物相分析成果。反映出在钨的浓度很低或黑钨矿尚未大量晶出的条件下(正常含铌、钽花岗岩中), 铌、钽络合物解离后主要以铌钽铁矿和细晶石等独立矿物的形式晶出。在钨的浓度很高且黑钨矿大量晶出的情况下(黑钨矿矿巢中), 钨、铌络合物解离后主要呈离子状态被黑钨矿捕获, 以异价类质同象的方式置换钨进入黑钨矿晶格: $(\text{Fe}, \text{Sc})^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{W}^{6+}$ 。这时如伴有少量铌、钽矿物同时晶出, 亦极易混入黑钨矿中构成细微杂质包裹体。铌、钽络合物的解离和铌、钽矿物的晶出主要发生在岩浆末期分异交代阶段; 钨的络合物的解离和黑钨矿的晶出主要发生在岩浆期后气成热液和热液阶段。因此, 在从岩浆末期至岩浆期后的发展演化过程中, 矿液中铌、钽浓度迅速降低, 钨的浓度迅速升高。这是岩浆分异交代阶段铌、钽主要形成独立矿物, 岩浆期后气成热液和热液阶段铌、钽主要赋存在黑钨矿、锡石等矿物中的主要原因。由于黑钨矿中铌、钽含量的高低主要取决于黑钨矿结晶时矿液中铌、钽离子的浓度, 因此, 这也是影响黑钨矿中铌、钽含量变化的主要原因。赵斌等通过实验也指出, 在一定的酸碱条件下, 铌、钽的初始浓度对黑钨矿和锡石中的铌、钽含量有较大影响。温度和压力以及黑钨矿中的锰、铁成分都不是引起黑钨矿和锡石中铌、钽含量变化的主要因素^[6]。如前所述, 时间上从早到晚, 空间上从母岩向围岩, 花岗岩成矿系列中黑钨矿的铌、钽含量的变化, 总的趋势是降低, 其原因也正是随着成矿作用从早到晚和从母岩向围岩的发展, 矿液中铌、钽浓度迅速降低所致。

江西某地含铌、钽花岗岩中铌钽赋存状态物相分析

表 4

矿 石 类 型	Nb_2O_5 (%)			Ta_2O_5 (%)		
	独立矿物 占有率	黑钨矿中类质 同象占有率	造岩矿物 中分散率	独立矿物 占有率	黑钨矿中类质 同象占有率	造岩矿物 中分散率
含铌、钽花岗岩	76.9	21.2	1.9	75.0	6.3	18.7
含铌、钽花岗岩中的黑钨矿矿巢	18.8	80.0	1.2	29.6	61.2	9.2

分析者: 梁巨发

铌、钽是典型的亲氧元素, 主要富集在地壳上层。据黎彤(1976)的资料, 地壳中铌、钽含量(Nb 19ppm, Ta 1.6ppm)分别是上地幔(Nb 6ppm, Ta 0.1ppm)的3倍和16倍。又据兰卡玛(1947)花岗岩中铌、钽含量(Nb 21ppm, Ta 4.2ppm)分别是闪长岩(Nb 3.6ppm, Ta 0.7ppm)的5.8和6倍。因此, 岩浆起源较深的与中酸性火山作用有关的钨矿床中的黑钨矿铌、钽含量极微, 与成矿岩浆本身铌、钽丰度很低是一致的。

黑钨矿中铌和钽的含量表现出不同程度的相关关系,原因是两者原子结构和地球化学性质有许多相似之处,在花岗岩成矿过程中的运移形式、解离条件、沉淀方式等地球化学行为亦有许多相近之处,因而在成矿作用过程中,两者的络合物在大致相同的时间解离,大致同时进入黑钨矿,并非两者之间存在相互制约的关系。除了共性之外,铌和钽之间毕竟还存在某些不同的个性。例如铌比钽碱性略强,可以在碱性条件下富集;钽的氟络合物在酸性介质中迁移能力较铌的氟络合物强;铌和钨的亲合力较钽和铌的亲合力强,钽和锡的亲合力较铌和锡的亲合力强等。因此,在成矿过程中物理、化学条件发生变化时,进入黑钨矿中的铌、钽比例并不相同,表现出不同的相关关系。

四、黑钨矿中铌、钽含量的研究意义

研究黑钨矿中铌、钽含量的变化,不仅对全面了解铌、钽两元素在花岗岩成岩成矿全过程中的地球化学行为有重要意义,而且对研究矿床的成矿规律和指导找矿勘探也具有实际意义,兹举数例作如下讨论。

1、由于黑钨矿中铌、钽含量具有较强的时、空变化规律,因此是一个比锰铁比值更为理想的成因标型特征。以其判别同一矿床中成矿阶段的先后和黑钨矿晶出时间的早晚,一般可取得比较满意的结果。对判断同一矿床中不同样品在空间上的相对位置,亦有参考价值。但在同一类型的矿床之间,黑钨矿铌、钽含量变化范围很大,因而用来判别矿床的成因类型时,应结合矿床特征作具体分析。

2、根据我们对一些典型矿床中黑钨矿的铌、钽含量空间变化规律的研究,产于外接触带中的石英脉型矿床,由于矿液自母岩进入容矿空间经历了一定的距离,具有一定的运移方向,因此,在容矿空间中形成一个物理-化学场均具一定变化梯度的相对封闭系统,黑钨矿中铌钽含量向矿液来源方向升高^①。产于成矿母岩中的石英脉型矿床,由于容矿裂隙形成时,贮存于早结晶矿物粒间的含矿气液在压力差的驱动下通过粒间渗透从四面八方裂隙中聚集成矿,成矿时容矿空间中的物理、化学环境是不均一的,因此,黑钨矿中铌、钽含量变化大,即使系统取样分析,也很难作出规则的等含量线图^[1]。可以利用上述特征作为判断产于花岗岩中的石英脉型矿床的围岩是否即是成矿母岩的标志之一。如果黑钨矿中的铌、钽含量具有明显地变化规律,则被矿脉贯入的花岗岩可能并非成矿母岩,两者之间只有空间关系,没有成因联系。成矿母岩可能隐伏于铌、钽含量升高方向的深部。这时,对花岗岩中矿脉延深远景的评价应持慎重态度,它可能不像一般产于母岩中的矿脉那样延伸短浅。同时,还应当注意寻找深部隐伏岩体中的花岗岩型或云英岩型矿床。

3、根据26个与花岗岩型稀土、铌、钽矿化有成因联系的各种钨矿床中黑钨矿铌、钽含量的统计(表5),发现两者之间存在一定的联系:当花岗岩中有稀土矿化时,有关的钨矿床中的黑钨矿的稀土含量为华南黑钨矿的稀土平均含量的1.6倍;花岗岩中出现铌矿化时,黑钨矿含铌量为华南黑钨矿的铌平均值的2.2倍;花岗岩中为钽矿化时,黑钨矿含钽量为平均值的3.8倍。

① 章崇真, 1980, 赣南某矿田黑钨矿化学成分的研究, 江西地质, 第2期。

黑钨矿中铌、钽含量和花岗岩矿化类型的关系

表 5

花岗岩中的 矿化类型	矿床数	Nb ₂ O ₅ % (样品数)	Ta ₂ O ₅ % (样品数)	TR ₂ O ₃ % (样品数)	Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	
					TR ₂ O ₃	$\frac{Ta_2O_5}{Nb_2O_5}$
铌	9	0.8260 (120)	0.1466 (120)	0.0491 (47)	19.81	0.18
钽	7	0.6214 (181)	0.2861 (181)	0.0272 (45)	33.36	0.46

我们还对江西某矿田中石英脉型钨矿床黑钨矿铌、钽含量作过研究,发现位于隐伏花岗岩型钨、铌、钽矿床上方的黑钨矿中铌、钽含量最高,且水平方向最高含量位置恰位于隐伏矿体上方^[7]。上述资料表明,黑钨矿中铌、钽含量及其变化特征,有可能成为隐伏的稀土、稀有元素矿床的找矿标志,而且还有可能作为预测矿化类型(包含岩浆演化程度的其它信息)和矿体位置的依据之一。

4. 根据黑钨矿中铌、钽含量随着远离成矿母岩而降低的变化规律,统计了十三个外接带矿床的黑钨矿的铌、钽含量(表6)。这十三个矿床具有下列特点:(1)矿区范围内未出露花岗岩体,经深部工程揭露亦尚未发现与成矿有关的岩浆岩,仅少数矿区在深部钻孔中发现花岗岩脉;(2)大部分矿床矿化延深很大,个别矿床延深大于延长,华南地区延深最大的几个石英脉型钨矿床均包括其中;(3)大多数矿床矿化类型属黑钨矿-(白钨矿)-锡石-硫化物或黑钨矿-(白钨矿)-硫化物型。表中所列数据明显地反映出远离母岩、延深很大的石英脉型钨矿床中黑钨矿的铌、钽含量及钽、铌比值均小于同类型矿床平均值,因此,该比值可作为预测矿床延深的标志之一。

远离母岩的石英脉型矿床的黑钨矿中的铌、钽含量

表 6

矿床类型 (矿床数)	Nb ₂ O ₅ % (样品数)		Ta ₂ O ₅ % (样品数)		Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅		(Ta ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅) %	
	平均	变化范围	平均	变化范围	平均	变化范围	平均	变化范围
远离母岩的石英脉型 (13)	0.0510 (147)	0.0105— 0.1409	0.0059 (147)	0.0000— 0.0095	0.12	0.00—0.63	0.0569	0.0140—0.1500
外接带石英脉型 (48)	0.2069 (584)	0.0105— 1.1000	0.0358 (584)	0.0000— 0.2500	0.17	0.00—1.55	0.2427	0.0140—1.3500

括号内为样品数

参 考 文 献

- [1] 章崇真、郑秀中、李上男 1981 赣中某矿田黑钨矿成分的时空变化特征 地质论评 第3期
- [2] 李秉伦、刘义茂 1965 江西南部内生钨铋矿床矿物学 科学出版社
- [3] 华光等 1960 中国南部某区黑钨矿及其成分的变化规律 地质科学 第4期
- [4] 郝家璋 1964 某区黑钨矿中锰铁铌钽和钨分布的初步规律 中国地质 第12期
- [5] 中国科学院地球化学研究所 1979 华南花岗岩类的地球化学 科学出版社
- [6] 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、钽含量变化的实验研究 地球化学 第2期
- [7] 章崇真 1975 某钨铋矿化花岗岩岩石化学特征 地球化学 第2期

VARIATION IN Nb-Ta CONTENTS OF WOLFRAMITE AND ITS SIGNIFICANCE AS AN INDICATOR

Zhang Chongzhen

(Geological Research Section, Metallurgical

-Geological Prospecting Company of Jiangxi Province)

Abstract

The Nb-Ta contents of wolframite seem to be one of the major indicators in genesis study and mineral exploration of tungsten deposits. Tungsten deposits related genetically to continental volcanism-subvolcanism, marine volcanic exhalation-hot spring precipitation, hydrothermal infiltration-metasomatism or sedimentation-transformation obviously contain much less Nb and Ta than various ore deposits pertaining to metallogenic series of granites. The variation in Nb-Ta contents of wolframite shows a decreasing tendency from early to late stage and from parent rock to country rock. The investigation of six typical deposits and the correlation analysis and R-factor analysis of data acquired from 30 deposits suggest the presence of positive correlation between Nb and Ta in wolframite with different deposits exhibiting diverse degree of such correlation, and the nonexistence of correlation between Nb, Ta and Mn, Fe. The mineral facies analysis, electronic microprobe scanning and the determination of residue reveal that Nb and Ta are predominantly evenly distributed in wolframite in the form of isomorphism with a probable minor amount present in Columbite-tantalite and microlite as micro-inclusions. The variation in Nb-Ta content of wolframite depends principally on the concentration of Nb⁵⁺ and Ta⁵⁺ during the crystallization of wolframite. The characteristics of Nb-Ta contents of wolframite and the regularity of their variation might find applications in two aspects: to determine the genetic relations between ore veins in granites and their country rocks and to predict the extension of ore veins.