

论钨的成矿地球化学

刘 英 俊

元素钨自1783年被发现,至今已近200年。从矿床学角度来看,钨可说是一个研究程度较高的矿种,但钨的地球化学许多方面的资料,相对来说十分缺乏,并且很多老数据(特别是1946年以前的)可能是错误的。由于早期缺少精确分析普通岩石和矿物中钨含量的方法,因而也就无法正确认识钨的地球化学行为。

过去十年间,矿床成因的许多领域都认为发生了重大革命,包括钨矿在内。对钨的最主要工业矿床的成因,长期认为是与花岗岩类侵入体直接或间接相关,传统的占优势的钨矿成因理论是把花岗岩类的分异作用视为成矿的主要物质来源。近年来,随着钨矿地质工作的发展,层控成矿概念的引入,对钨矿成矿作用的认识不断深化,原来唯花岗岩浆冷凝—热液解释的观点,已逐步为多来源、多成因、多阶段的新看法所代替,并认为沉积作用、火山沉积作用对钨矿床形成占有首要地位。

钨的一般地球化学

钨是周期表中第六周期Ⅵ副族的元素,与钼同族。天然产出的钨是5种稳定同位素的混合

物,其百分含量如表1。

基态钨原子的价电子排布为 $5d^4 6s^2$ 。虽然钼与钨同族,但由于它们的原子结构不同(钼为 $4d^5 5s^1$),二者的地球化学性质相差较大,钼主要亲硫,以正4价为主;钨则显著亲氧,几乎均为正6价。钨具有形成各种卤化物和络合物的强烈倾向。与钨的某些化学性质和地球化学参数相似的元素还有Nb、Ta、Ti、Sn及第一过渡系列典型亲铁元素和部分Al等,因而它们经常伴生产出。

自然界中钨的稳定同位素 表1

原 子 质 量	180	182	183	184	186
丰度(重量%)	0.1	26.4	14.4	30.6	28.4

钨在自然界中主要以钨的独立矿物、类质同象潜入造岩矿物及副矿物的晶格等形式存在。尽管已知的钨矿物有20多种,但只有黑钨矿族和钙钨矿族是重要的矿石矿物,其它钨矿物除钨华外很难见到。钨的重要矿物均为钨酸盐,在自然作用过程中能与 $[WO_4]^{2-}$ 络阴离子结合的阳离子不多,主要有 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 等。

各类火成岩和沉积岩中钨的平均含量(ppm) 表2

岩 石 类 型	超 基 性 岩		基 性 岩		中 性 岩	碱 性 岩
	(涂和魏)	(维)	(涂和魏)	(维)	(维)	(涂和魏)
钨的平均含量	0.77	0.1	0.1	0.70	1	1.3

岩 石 类 型	酸 性 岩			页 岩	砂 岩	碳酸岩	粘 土	页岩·粘土
	富 钙 (涂和魏)	贫 钙 (涂和魏)	花岗岩 (维)	(涂和魏)	(涂和魏)	(涂和魏)	(涂和魏)	(维)
钨的平均含量	1.3	2.2	1.5	1.8	1.6	0.6	x	2

注:涂和魏:涂里干和魏德波尔,1961;

维:维诺格拉多夫,1962。

钨在地壳中的平均丰度确立为1~1.5 ppm。上地幔、下地幔和地核中的钨含量经计算分别近似为0.3、0.1和4.9 ppm,整个地球的钨丰度约为1.7 ppm(黎彤, 1976)。

钨在各种火成岩类和沉积岩类中的平均含量如表2。

天然水中钨的浓度极低,除了一些热泉和直接与钨矿伴随的地下水外,很少超过1 ppb,海水中钨的一般平均含量约为0.0001 ppb。在许多动植物中也有痕量的钨,据已有数据来看,植物中钨的平均含量高于动物,植物中又以陆生植物含量较高,有的可作为钨的指示植物。某些富碳物质中具有很高的钨含量,煤灰中发现可富集钨达90~440 ppm。

钨的矿源层

钨矿新的成矿观点一开始就涉及到地层中元素钨的富集作用,即钨的矿源层问题。正是运用矿源层和层控成矿理论,在奥地利米特尔锡尔附近找到了一个大型钨矿(费尔别尔塔尔矿床)。国内外都以大量确凿的实际资料论证了钨矿源层的存在。我国华南地区通过近年的研究表明,区内至少可划分出四个矿源层,即板溪群、震旦-寒武系、泥盆系-石炭系以及东南沿海的三迭-侏罗系,自然尚需深入、检验、充实。

现有资料表明,地层中钨的含量直接关系到花岗岩体中钨的丰度(如华南凡是赋存在含钨量高的寒武系地层中的花岗岩,其含矿性照例最好),并制约着钨矿化作用的发生和发展。大多数钨矿都是在含钨地层的背景基础上长期改造、不断富集的结果。事实证明,象华南地区不仅混合岩和多数花岗岩是改造地层形成,而且钨等成矿元素也主要来源于地层。

钨的矿源层是地壳发展的某些地史阶段在特定古构造条件与古地理环境下的一种必然产物,它们明显高于克拉克值,并常高于相应岩性中钨的平均含量几倍、十几倍、几十倍甚至更多。资料表明,从元古代到早古生代曾发生过全球范围的地幔分异作用,分异物质以海底火山活动的方式在基性火山-沉积岩层中形成了钨的初步富

集——钨的原始矿源层。例如在欧洲东阿尔卑斯,西从瑞士的格里松斯到东部的奥地利施蒂利亚大于500公里的范围内,下部古生代岩系中形成了W、Au、Ag、Bi、Be的矿源层。在基性变质火山岩或变质沉积岩系中发现了50多个钨矿产地。

深层和基底原始矿源层经隆起剥蚀风化、搬运再沉积而形成时代更新的上层衍生矿源层。

钨的矿源层与钨矿的生因联系至为密切,它可直接或间接地产生矿床。有的矿源层经叠加矿化而直接形成沉积再造型层控钨矿床;有的经混融作用形成深源岩浆有关的钨矿床;有的在岩浆热液或变生溶液作用影响下,使其中的钨发生大规模的活化转移,为各种脉状和交代类型钨矿的形成提供了不可缺少的成矿物质。据此,可以得出钨的矿源层与钨矿成矿系列的关系示意图(图1)。

关于钨在矿源地层中的分布型式,某些研究地区(如湘西、赣南等)的样品中作了频率分布直方图(图2)。从直方图拟合曲线形态来看,接近于正态分布。采用偏度峰度法检验结果表明,这些地层中钨含量分布均为正偏分布,近于正态分布。这与杰弗里在乌干达地区得到的地层中钨含量分布型式为正偏是一致的。但是如果矿源层岩石经受了变生溶液或花岗岩化、部分熔融作用影响,原来比较均匀分布在岩石中的钨会产生再分布和局部富集而变得愈不均一。

不同地区和不同时代矿源层中钨与其他成矿元素之间在含量变化上的相互关系研究发现,它们的相关关系很不相同。在地层中呈显著相关的元素,常指示了它们是在同一时期内、同一地质作用影响下加入到沉积物中的可能性,如W、Sb、Bi(以及Hg、Au、Ag、As等)组合,在古老地层中的分布几乎具有世界性意义。矿源层中密切共生的元素,经常在成因上与之相关的钨矿床中也有很好的反映。

根据钨的矿源层对钨矿化所起的决定性影响,结合钨矿成矿系列,以下仅就几个有关的地质成矿作用——表生作用、岩浆及热液作用、区域变质作用中钨的地球化学作一扼要阐述。

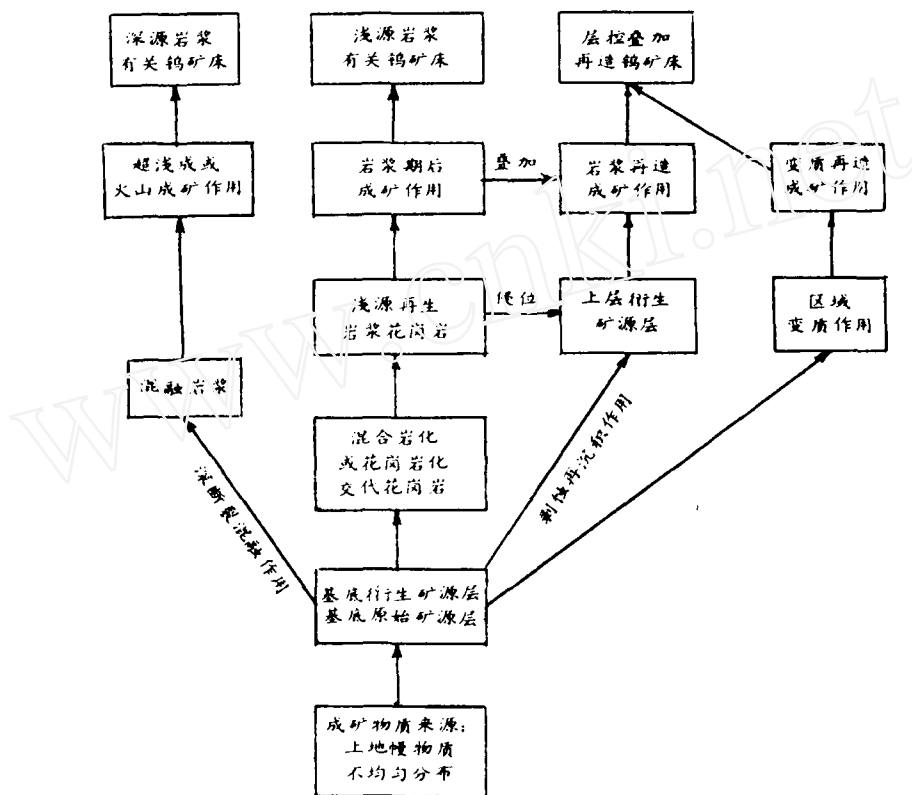


图1 钨的矿源层与钨矿系列关系示意图
(参考李崇岳等简化、改编)

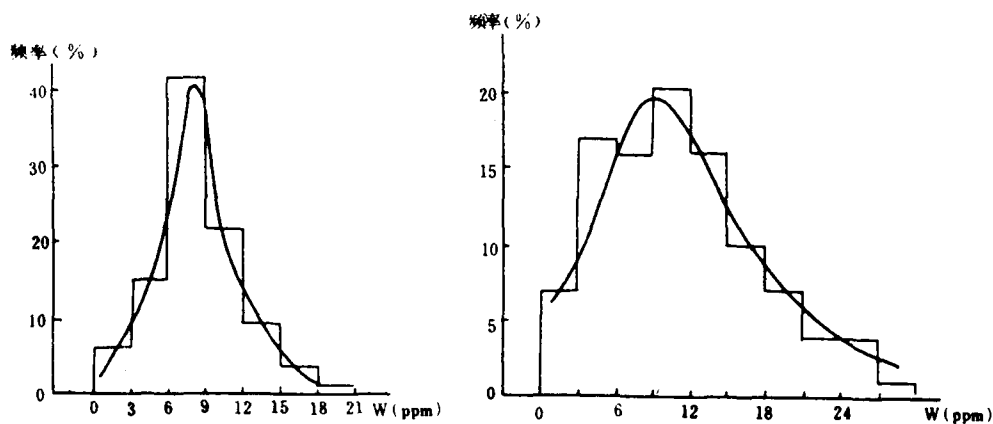


图2 钨在矿源层地层中的含量频率分布图
左图: 湘西地区地层; 右图: 赣南地区地层

表生作用中钨的地球化学

表生作用对于钨的成矿具有头等重要的意义,除了在一定条件下钨可产生相当的富集——如火山热泉沉积铁、锰氧化物中的钨可达百分之几以及形成一些具工业品位的砂钨矿床等之外(尽管这类钨矿床在钨矿工业类型中所占比重很小),它还对大多数钨的工业规模富集起着重要的作用,例如钨的矿源层的形成以及与大多数内生钨矿有关的花岗岩的原始物质大部分都经历过表生沉积旋回。

世界范围内已有的数据表明,碎屑岩中钨的丰度类似于酸性火成岩中的丰度(1~2 ppm),其中页岩和粘土细屑物质中的钨略高于砂岩粗屑物质,二者的比值为1.1多些。钨在碳酸盐岩石中的分布量很低,一般仅0.0ppm,在富含有机质和泥质的岩石中有时可能相当高。钨

在沉积岩中的分布与区域地球化学特征有关,表现出很大的地区性差异,如乌干达和华南地区,沉积岩中的钨含量比世界平均含量高一个数量级。

钨矿物多以机械风化为主,风化破碎后可在残积层中相对富集,或经地表径流冲刷、搬运、分选后于矿体附近的河谷和地形低平处形成砂矿床。在酸性条件下,水溶液对钨矿物有溶蚀作用,据热力学计算,能发生以下反应:



Me^{2+} 可以是 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Fe^{2+} ,

$\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 相当于钨华。

钨在酸的溶蚀下,部分可能以 HWO_4^- 或钨硅杂多酸的形式进入溶液。在风化作用中,由于钙钨矿易于蚀变为钨华以及钙钨矿具有相对较高的溶度积(表3),所以通常钙钨矿较黑钨矿更易受溶蚀。

钨矿物的溶度积

表3

矿物名称	$\log K_{sp} (25^\circ\text{C})$			
	1	资料来源	2	资料来源
钙钨矿, CaWO_4	8.74	克诺达科夫斯基等 (1968)		
锰钨矿, MnWO_4	9.06	柴普谢夫等 (1969)	8.85	乌热索夫等 (1967)
铁钨矿, FeWO_4	15.00	柴普谢夫等 (1969)	9.20	乌热索夫等 (1967)

注: 1. 均为热力学计算值; 2. FeWO_4 为热力学计算值 (与1值相差6个数量级)。

在表生带,搬运与风化过程许多情况下是同时进行的。在搬运过程中,钨即可呈重砂矿物以机械方式被搬运,也可吸附在粘土和铁锰氧化物颗粒、胶体上被携带,又可能溶解于水中以真溶液形式迁移。机械搬运是钨在表生条件下的重要迁移形式,但它不可能呈单矿物形式在地表进行长距离搬运,其机械搬运距离据统计一般不超过5~6公里。在化学风化盛行的热带湿热气候下,钨的次生蚀变矿物的形成,强烈影响钨矿物的机械抵抗力,从而限制了水系沉积物中机械分散的发育。例如印度阿加根钨矿产地的重矿物研究表明,即使在河流沉积物中出现一颗铁钨矿也都能指示可能已接近原始矿化地点(迪卡特,1967)。在这种条件下,粗粒的钨矿物富集在距原生来源几百米的河床中,而钨华之类化学风化产物的细末则与粉砂、粘土等最细颗粒混合吸附在

一起,在冲积过程中被分散和运移几公里到数十公里之远(伐拉莫弗,1970)。在溶液pH高于4.5时,钨华是明显可溶的,并随pH增高溶解度迅速升高,钨可形成络阴离子或碱金属钨酸盐进入溶液进行迁移,但是钨在水溶液中的这种形式与酸性溶液中的杂多酸形式相比是不稳定的。当这种含钨的地表水或地下水中钙离子浓度增高时,则可形成次生的钨酸钙沉淀,再加上铁锰氧化物对溶液中钨的有效吸留作用,因此钨不能在溶液中进行远距离迁移,以至于海水中的钨含量极低。

钨在碎屑沉积物中的沉淀状况取决于当时沉积环境的地理、气候和地表水溶液的性质等多种因素。例如在气候和天然水溶液性质不利于钨矿物化学风化的条件下,钨主要呈单矿物状态破碎残留而集中在粗屑沉积物中,钨的矿源层一般发育在构造旋回底部即可能与钨的重砂形式富集有

关：在化学风化剧烈的地方，脆弱细小次生钨矿物粉末则与粘土、铁锰氧化物碎屑或胶体混合或者呈离子状态被它们吸附沉淀在页岩、泥质等细屑沉积物中。钨呈原生单矿物机械迁移和呈蚀变矿物微粒或吸附形式进行迁移的比例是决定钨在砂岩和泥、页岩中分配的主要因素。如果钨沉淀之后未受或较少受后期地质作用的影响，那么泥质岩石中的钨含量与砂质岩石中的钨含量之比，则可近似反映出蚀源区机械风化和化学风化的相对强度。鉴于钨一旦沉淀之后就具有较高的稳定性，因此该分配比在应用上是可取的。

有关钨在表生物质中的分布表明，铁锰氢氧化物、有机碳和粘土往往有较高的钨含量(表4)，这可能与这些物质的胶体吸附作用有关。粘土、 SiO_2 、 MnO_2 胶体都带负电荷， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在大多数天然水中也是带负电荷，由于 WO_4^{2-} 具有较高的表面电荷，因此它能为这些负胶体吸附而呈悬浮态迁移或共同沉淀。但是由于钨的络阴离子在溶液中的稳定性，也不能排除 WO_4^{2-} 为正电荷离子吸附的可能。一些定量的实验也同样表明吸附作用对钨沉淀的重要意义，如克拉依诺夫等(1965)报道，由于三价铁氧化物和二氧化锰对钨的吸附作用，能使弱酸性水中的钨含量由100 ppb 降低到20~40 ppb，其中60~80%的钨被吸附。在适当条件下，吸附作用可能作为使钨沉淀的主要因素而形成离子吸附型矿床，如美国格尔康达热泉钨铁锰沉积物和江西东乡枫林含钨赤铁矿矿石等。

钨的富集与火山—沉积作用的关系，近年来受到愈来愈多的重视。许多事实表明，钨的沉淀与火山—沉积作用之间有密切关系。欧洲阿尔卑斯下部古生代岩系中的钨矿化带，在成因上已确认与基性火山作用，特别是与火山间歇期的富硅溶液相关。华南板溪群和寒武系的凝灰质砂岩钨含量多高于板岩，并在变质火山岩的人工重砂中发现有钨矿物。枫林钨铜矿床的研究表明，是钨的深源火山—沉积富集的一个典型矿例*，属火山活动晚期的浅海相富硅火山热液热泉沉积，钨主要呈离子吸附形式富集于火山热泉沉积的铁氢氧化物凝胶中，经脱水固结后成为含钨赤铁矿，

矿石中 WO_3 品位最高可达4.6%，平均0.41~0.74%。应该指出的是海底火山—沉积作用在早期钨的地球化学历史上可能起主要作用，原始矿源层的形成正是与其密切相关。

表生沉积物中钨的富集状况 表4

	沉积物种类	钨平均 ppm	地 区
钨矿	热泉沉积物	最高达55000	美国格尔康达
	热泉沉积物	最高达17000	玻利维亚
	热泉沉积物	最高达17500	德国
	软锰矿	最高达8000	乌干达
	软锰矿	2000	湖南
铁矿物	赤铁矿	200	江西南
	褐铁矿	10000	湖南
现代沉积	深海沉积物	1.5	太平洋
	红粘土	17	太平洋
	海底沉积物	12~20	鄂雷茨克海
富钨沉积物	无烟煤煤灰	8~90	美国
	碳质页岩、褐煤	2.5	印度
	石墨千枚岩	22.8	乌干达
	石墨千枚岩	50~192	卢旺达
	石墨千枚岩、片岩	21.2	印度
	碳质板岩和含碳质板岩	9.3	江西

岩浆及热液作用中钨的地球化学

有关岩浆作用特别是岩浆期后热液作用中钨的成矿地球化学资料最为丰富，但观点尚不一致，这里不拟重复和评述，只择几个问题略加讨论。

1. 岩浆作用中钨的主要地球化学特点 从表2 火成岩中钨的丰度可见，自超基性岩、基性岩、中性岩到酸性岩，钨的含量递增。一般认为，在硅酸盐岩浆中，钨系以络离子 WO_4^{2-} 存在，由于和络阴离子 SiO_4^{4-} 电荷上的差异不易进入硅

* 据花友仁、张祖廉等1979年资料。

酸盐格架，而富集在残余岩浆中，因此岩浆作用中的钨，最主要是同花岗岩岩浆相关。

目前较普遍地认为花岗岩类是多时代、多成因的，除了少数是基性岩浆分异形成之外，大多数花岗岩类都是陆壳物质深熔、重熔或交代改造的产物。它们的特征和形成机制等不在本文论述之列。仅须指出的是，钨在花岗岩类中的分布，在时间上从老到新有不断富集的趋势，钨在时间上的这一变化趋势，是与花岗岩类中 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 的增加和基性组份 Ca 、 Mg 、 Fe 的降低平行发展的（图3）。燕山期花岗岩的明显

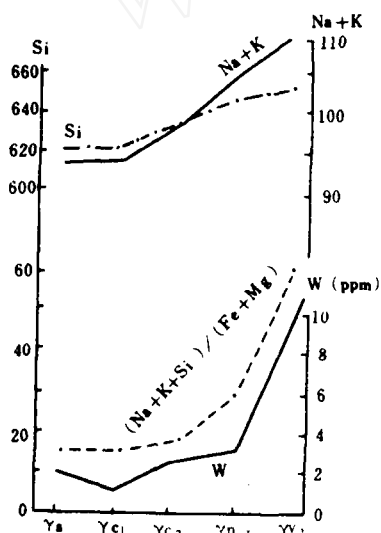


图3 不同时代花岗岩类中钨含量变化和岩石化学性质的关系图

富集与钨的矿化时代存在密切的内在联系，世界钨的成矿时代即以燕山期为主要矿化期，其次是第三纪；其它古老时代的内生钨矿化很少。同时在空间上钨于其中的分布也是不均匀的，钨矿稀少地区花岗岩内钨的平均含量仅1 ppm左右，与成矿有关的花岗岩，几乎无例外地钨的平均含量都高出世界花岗岩平均值的数倍、数十倍乃至数百倍。显然钨矿化与花岗岩的背景含量有依存关系，而花岗岩中的钨含量则是取决于地壳原始沉积物中钨的丰度。内生钨矿床的成矿作用是在基底构造层中钨的高丰度的地球化学背景上进行的。因此，从成因上来说，与钨矿化有关的花岗岩主要属改造型的花岗岩，在花岗岩化过程中，钨逐步活化转移，富集成矿；而同熔型花岗岩和地幔型花岗岩，则钨的矿化很少，仅在同熔了钨丰度高的地层或矿源层时，才出现少量的钨矿化。

在花岗岩浆结晶阶段，钨主要以两种方式存在：以分散状态存在于固相，即已结晶的造岩矿物和副矿物中，或和碱金属、卤化物形成络合物存在于液相残浆中。由于钨与许多过渡元素在半径上相似，所以副矿物中含钨较高，但它们在岩石中含量很少，所以花岗岩中绝大多数钨分散在造岩矿物中。云母类矿物和斜长石是钨的主要荷带矿物，钾长石和石英中则含量较低（表5）。关于钨的独立矿物往往在 WO_3 总量大于0.01%的花岗岩中始有出现。

花岗岩浆的单独结晶分异作用不能产生钨的工业富集，只是在岩浆晚期一期后自变质交代作

花岗岩造岩矿物中的含钨量 (ppm)

(据贵阳地球化学研究所, 1979)

表5

矿物名称	重 矿 物	白 云 母	黑 云 母	斜 长 石	钾 长 石	石 英
WO_3 含量范围	2.3 ~ 332.5	112 ~ 140	1 ~ 29.2	1 ~ 24.6	1 ~ 5.4	1 ~ 9.3
WO_3 平均含量		121.4	5.0	4.3	2.2	1.67

用的叠加下，可形成变花岗岩型钨矿床。因此，可以说花岗岩浆的结晶分异作用是形成含矿岩体必不可少的成矿物质的预富集阶段。

2. 气成—热液蚀变交代作用中钨的地球化学 花岗岩化或花岗岩形成后的气成—热液的蚀变交代作用，特别是碱质交代作用——钾长石化和钠长石化，可使钨发生进一步活化转移，它们

对于钨的成矿具有重要意义。原来以分散状态存在于副矿物和各种主要造岩矿物中的钨，在蚀变交代过程中自围岩中滤出进入溶液而交代充填成矿。例如西华山钨矿花岗岩中 WO_3 平均含量为30.8 ppm，而碱性长石化岩石中则减低为12.8 ppm，对岩体中的钨实际上起着贫化作用，计算表明，每立方公里长石化花岗岩浸出 WO_3 的量

可达45,000吨,这些活化转移出来的巨量的钨,有可能在上部钠长石化带或云英岩化带中集中成矿。

云英岩化是钾长石化、钠长石化蚀变交代作用的继续。云英岩化本身系按富石英云英岩→正常云英岩→富云母云英岩的顺序发展,钨的最大富集发生在云英岩化晚期的富云母云英岩中,所有钨矿几乎毫无例外。

为了进一步验证钨在蚀变交代作用中活化转移的这一地球化学行为,我们曾对花岗岩和矿源层变质岩进行了专门淋滤实验,结果令人信服地证实,在高温高压和适宜介质浓度(0.5~1 N)的碱性溶液($\text{pH} = 7.5 \sim 8.5$)中,是钨从岩石中活化迁移的有利条件(图4)。这些含钨的岩石在岩浆热液作用下滤出的大量的钨,确是钨矿最重要的成矿物质来源。

3. 钨的成矿溶液性质及迁移富集条件 对若干有代表性矿床的矿物中包裹体研究表明,钨矿的成矿溶液性质多属于中性、中偏酸性,其所含的主要组份有: Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等,其中 $\text{Ca}/\text{Mg} = 3.1 \sim 7.7$,大多数矿床 $\text{F}^-/\text{Cl}^- < 1$,个别矿区 $\text{F}^-/\text{Cl}^- > 1$, $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^- = 4.02 \sim 283$ 。随成矿作用的演化, HCO_3^- 升高, F^- 、 Cl^- 下降。矿物中包裹体微量气体具有 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{H}_2$ 或 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{H}_2$ 之特点。在华南一带的黑钨矿石英脉中包裹体均匀化温度为 $322 \sim 204^\circ\text{C}$,某些钙钨矿的爆裂温度为 $340 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

根据野外观察,矿物气液包裹体研究、化学和热力学成果以及模拟实验表明,钨在成矿溶液中可以以多种形式进行迁移,用钨以单一形式迁移的理论很难解释多样的钨矿矿床类型和矿物组合。目前的认识,钨的可能迁移形式有:

(1) 在酸性条件下以卤化物、氧卤化物及其络阴离子形式迁移,如 WF_6 、 WCl_6 、 $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ 、 $[\text{WO}_3\text{F}_2]^{2-}$ 、 WO_2Cl_2 、 WOC_2Cl_4 等。

(2) 在酸性条件下形成钨的杂多酸及其盐,如 $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 、 $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 和

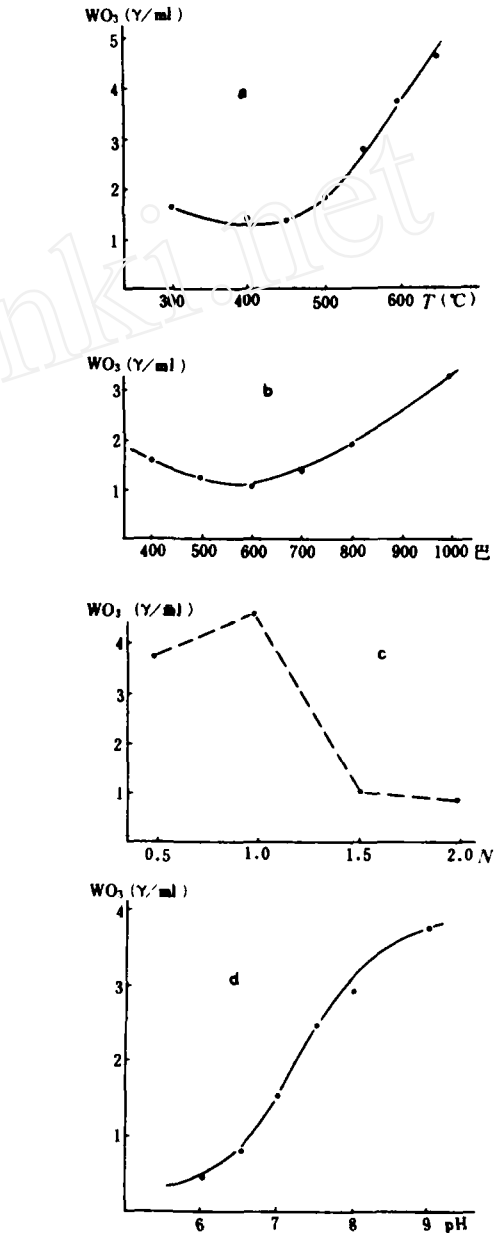


图4 岩石中钨的淋滤实验结果

- a - 钨淋滤量与温度的关系;
- b - 钨淋滤量与压力的关系;
- c - 钨淋滤量与介质浓度的关系;
- d - 钨淋滤量与介质pH关系

$\text{H}_3[\text{Sb}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 等。

(3) 在弱酸—碱性条件下以钨酸及其盐或单体钨酸根形式迁移,如 H_2WO_4 、 Na_2WO_4 、 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 等。

(4) 其他: 钨在富硫环境中能生成溶解度高

的硫代钨酸根 $[WS_4]^{2-}$,它与所有的阳离子都可形成可溶盐;在还原条件下,钨还能生成挥发性很强的羰基络合物 $W(CO)_6$ 。近年来的有关研究还特别显示了钨的碳酸及重碳酸盐对钨的迁移成矿所起的重要作用(李兆麟等,1980)。

所有这些易溶易挥发化合物对钨在自然界中的迁移成矿可能都具有不同程度的地球化学意义。同时,在不同类型钨矿床以及同一矿床不同矿化阶段中,一种迁移形式可能在一个成矿阶段内起主导作用,而随着成矿作用的演化,它往往会被另一种形式所替代。

引起钨自成矿溶液中沉淀富集的原因,主要是温度、压力的降低,溶液和围岩的互相作用(中和作用和交代反应),水解沉淀作用以及氧化—还原反应和难溶化合物的形成等。成矿实验表明,在高温高压下,大量 CO_2 的存在,钨等

成矿元素得到稳定,一旦温压下降或pH减低,都可导致钨矿物沉淀。

区域变质作用中钨的地球化学

有关钨在变质岩中的含量分布以及在变质作用过程的行为研究,是钨的地球化学的薄弱环节,目前尚了解不多。自在变质岩系中发现和确定钨的矿源层和层控矿床以来,这方面有所改变,引起了比较普遍的注视。

与沉积岩和火成岩相比,钨似乎在变质岩中的丰度稍有增高的趋势(表6)。但应注意的是,表中杰弗里所研究的乌干达地区、迪卡特研究的印度钨矿区以及江西地区都是钨的高区域背景地区,不能排除这些样品受到钨矿化的影响。而且所研究的岩石几乎都属钨丰度相对最高的寒武系地层。

钨在一些变质岩中的平均含量(ppm)

表6

岩石名称	钨平均含量	取样地区	岩石名称	钨平均含量	取样地区
千枚岩	4.7	乌干达	大理岩	0.4	印度
云母片岩	2.5	乌干达	变质基性岩	6.8	印度
石英岩	3.4	乌干达	角闪岩	2.7~6.3	乌干达
大理岩	0.7	乌干达	片岩	1~2	新西兰
变质岩	3.7	印度	片岩	2.7	乌干达
沉积变质岩	2.3	印度	板岩	11.36	江西
泥质片岩	2.6	印度	千枚岩	12.68	江西
石英岩	0.5	印度	片岩	16.53	江西

与沉积岩中的钨分布相似,钨也有在细屑变质岩石中略微富集的倾向。在碳酸盐岩石中钨的含量最低,为0.0ppm。变质基性岩中的钨含量较一般基性火成岩中的钨含量高出数倍,可能与地壳中钨的早期地球化学和所在的区域地质背景有关。

数据表明,在前进区域变质作用的低级阶段,钨可能产生活化转移趋于集中在变质程度相对较高的千枚岩、片岩中。一些老地层变质岩中钨的含量,随着区域变质作用的增强,变质岩中的钨含量有明显贫化的趋势,特别是在混合岩化和花岗岩化过程中表现常常明显(图5)。如江西武功山混合岩体中,条带状混合岩含钨为2.61

ppm,眼球状混合岩1.62ppm,花岗质混合岩0.39ppm,表明随着混合岩化和花岗岩化程度加深,钨含量依次降低,有大量的钨被浸出,为后来钨矿的形成提供了物质基础。

在地层或矿源层具有较高的钨原始浓度和一定的变质作用条件下,钨能形成矿床规模的富集。世界上与变质作用有关的层控再造钨矿化,通常产于早古生代优地槽火山—硅质—碳酸盐岩系中和前寒武纪花岗—片麻岩角闪岩系中,它们与岩浆花岗岩的侵入无关。表明地层中分散状态的钨可被变质成因的流体活化并迁移到溶液性质发生改变的地段——如碳酸盐或含钙岩石夹层以及岩层的裂隙部位等形成变质热液成因的矿物富

集体。在此过程中,岩石重结晶作用也可能对钨的富集起一定作用。

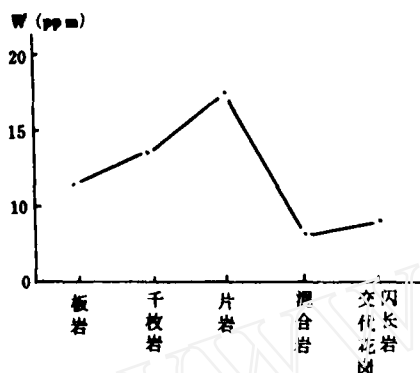


图5 江西北部变质岩中钨的分布曲线

变生溶液主要是由矿物在区域变质期间的脱水 and 脱碳作用形成。经计算,如果从一立方公里体

积的沉积物中释放出2%的水,就能排出 5×10^7 吨水溶液。根据矿物中包裹体研究,变质再造成矿作用的热液主要含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、Si质和相当数量的 CO_2 等,以含F量低、温度低(均一法温度为 $120 \sim 300^\circ\text{C}$,主要为中—低温成矿)为特点。在这种条件下,钨的含氟络合物等迁移形式不具重要意义,而主要应以杂多酸、单体钨酸根、钨酸或碱金属钨酸盐形式迁移。在矿液温度下降、酸度降低的相对氧化条件下,围岩中被带出的钙等与 WO_4^{2-} 结合形成钨矿物沉淀。随着矿液温度进一步降低,溶液趋于碱化,硫逸度明显增高,在比较还原的条件下,便有与钨矿物伴生的金、铋硫化物等的形成。

本文在整理写作中,得到李兆麟、马东升和谢少卿同志的协助和提供资料,谨致谢意。

关于生物礁成矿问题的讨论

西安地质学院

戴问天

最近十几年,越来越多的人注意到若干金属、非金属矿床在空间位置上和成因上与生物礁有关,在矿床研究中开始运用碳酸盐沉积学和石油地质学的一些成果。在国内,这一问题也引起了不少同志的注意。

生物礁是一个常用术语,但1950年W. H. 童豪富曾引述许多人对它的解释,说明对这一概念的理解各人并不一致,并由此产生了生物丘(bioherm)、生物层(biostrome)、碳酸盐岩隆(carbonate buildup)等同义或近义的词。根据最近30年来沉积学资料,可以认为生物礁是由于造礁生物的活动形成的、原地生长的抗浪构造。这样就可以把生物礁和其他生物沉积(如大量的生物软泥区分开:它是生长起来的,而不是沉积的(沉积意味着沉落水底并在那里按水动力学原理停积);它能抗浪,因而常常生长高出水面。生物礁能够抗浪的原因,是造礁生物(如群

体珊瑚和层孔虫)的硬体起了骨架作用。

藻? 还是迭层石礁?

人们很早就注意到,在前寒武纪晚期(例如我国震旦纪)轻变质地层中广泛出现一种形态特殊的沉积碳酸盐岩石,业治铮等称之为“藻碳酸盐岩”。与这种岩石类似,但出现较少的还有所谓“藻磷块岩”(邹采杼、李继亮,1965)。按照现在的认识,这些岩石中原来所认为的“藻体”实际上并不是藻,而是藻类生长和新陈代谢的结果,捕集、沉淀和粘合碳酸盐而成的一种生物沉积构造,即迭层石。从迭层石在岩层中的产状来看,它无疑应该是原地生长的。如果人们对现代迭层石形成环境的认识也适用于古代,那么这些“藻碳酸盐岩”、“藻磷块岩”就可以当作一类生物礁看待。由于形成这类生物礁的造礁生物是比珊瑚、古杯、层孔虫更低等的藻类,所以可称之为“藻