

# 论富钙环境中黑钨矿的形成条件

章雨旭

(中国地质科学院地质研究所)

**内容提要:** 本文根据若干产于钙质围岩中钨矿脉的矿物组合特征和热力学计算结果,证明了在富钙环境中,如果热液同时富含 $F^-$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ ,且具酸性还原条件,则可以形成黑钨矿,而不是一定形成白钨矿。所以在富钙环境中形成黑钨矿不能否定矿脉与围岩的物质交换,也不能否定钙以络合物的形式迁移。

**关键词:** 黑钨矿 白钨矿 脉状钨矿床

在许多矿床中,黑钨矿产于以石灰岩、大理岩或矽卡岩为围岩的脉中,这导致了人们对钨成矿过程的争论<sup>[1,3,4,6,7]</sup>。因此有必要弄清在富钙环境中黑钨矿的形成条件。

## 一、若干矿床的矿物组合特征

广西长营岭钨锡石英脉矿床<sup>[6,7]</sup>、广西烂头山钨锡石英脉矿床、个旧东瓜林接触带矿床<sup>①</sup>、柿竹园钨-锡-铋-钼矿床<sup>②</sup>、浙江岩前钨矿床<sup>③</sup>等都在钙质围岩(石灰岩、大理岩或矽卡岩)中产有黑钨矿石英脉。这些脉的矿物组合的共同特点是含有大量萤石,而不含磁铁矿或重晶石等高价铁锰矿物或硫酸盐矿物。另一方面,香花岭萤石型白钨矿床<sup>④</sup>没有任何铁锰矿物,湖南深坑里萤石型钨矿床<sup>⑤</sup>含少量磁铁矿和重晶石,二者中都没有黑钨矿。

从上述矿物组合特点可以推断,在富钙环境中形成黑钨矿必须具备富 $F^-$ 、富 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和还原条件,

## 二、与黑钨矿和白钨矿形成有关的反应的物理化学讨论

许多学者研究过钨在热液中的迁移形式<sup>[4,8]</sup>,主要是呈络合物和微粒两大类。详细研究长营岭矿床<sup>[6]</sup>和烂头山矿床发现,矿物间具广泛的交代关系,矿脉具交代成因特征,因而认为钨主要呈络合物迁移,成矿溶液中存在 $WO_4^{2-}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $F^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 等离子。

在 $WO_4^{2-}$ -( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ )- $Ca^{2+}$ - $F^-$ - $CO_3^{2-}$ - $O_2$ - $H_2O$ 系统中有如图1所示的化学平衡。

由图1可见,在氧化环境(富氧时), $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 将被进一步氧化而形成磁铁矿和硬锰

① 云南锡业公司地质勘探队1975年资料

② 湖北省地质科学研究所1972年资料

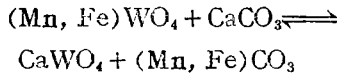
③ 顾锦忠1984年资料

④ 林友则等1960年资料

⑤ 吴永驹等1963年资料

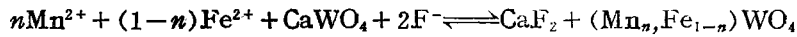
矿,显然不利于黑钨矿的形成;在 OH<sup>-</sup>浓度较高时,即碱性条件,Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>的有效浓度均将降低,但 Ca<sup>2+</sup>更容易受 F<sup>-</sup>的影响,所以碱性条件也不利于黑钨矿的形成。

在酸性、还原条件下,若无 F<sup>-</sup>则有下式平衡:



计算表明(在101325Pa,即1atm),在所有可能温度下,反应总是向着白钨矿-菱锰矿(菱铁矿)方向进行。但是,反应向右进行时体积增加约 8.7cm<sup>3</sup>/mol,所以增加压力有利于形成黑钨矿-方解石组合。

在酸性富 F<sup>-</sup> 条件下,因 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不易解离,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度低,将形成萤石而不形成方解石,有下式平衡:



其中 n ≤ 1,为黑钨矿中钨锰矿的分子数。查得上式中各物质的热力学数据如表1、表2。计算中,黑钨矿分成钨锰矿和钨铁矿,不计混合自由能,因为该值必定小于0,所以计算的自由能变化 ΔG<sub>r,r</sub> 必定大于实际值。

因为自由能 G 为状态函数,所以假定温度为 T 时的反应经下述过程进行:(1)反应物等压降温至 298.2K;(2)在 298.2K 反应生成萤石-黑钨矿;(3)生成物等压升温至 T。

因

$$dG = -SdT$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

所以

$$S = \int C_p \frac{dT}{T} = \int \frac{a + bT - cT^{-2}}{T} dT$$

$$= a \ln T + bT + \frac{1}{2} cT^{-2} + I$$

其中 I 为积分常数

$$I = S^0 - (a \ln T + bT + \frac{1}{2} cT^{-2}) \Big|_{T=298.2} \quad (1)$$

从而

$$\Delta G_{298.2-T} = \int_{298.2}^T -SdT$$

$$= - \int_{298.2}^T (a \ln T + bT + \frac{1}{2} cT^{-2} + I) dT$$

$$= - \left[ a(T \ln T - T) + \frac{1}{2} bT^2 - \frac{1}{2} cT^{-1} + IT \right] \Big|_{298.2}^T$$

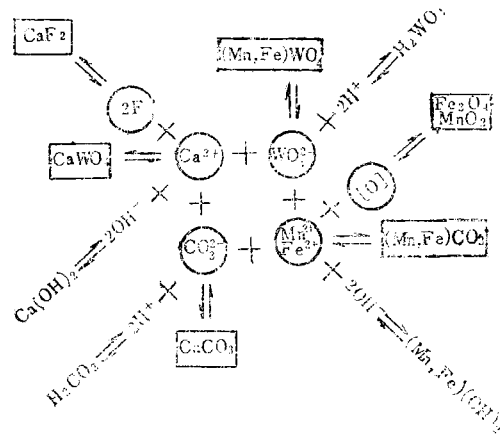


图1 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-(Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>)-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中与形成黑钨矿或白钨矿有关的化学反应示意图  
Fig. 1. Sketch diagram showing the reactions related to the formation of wolframite and scheelite in WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-(Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>)-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system.

$$\begin{aligned}
 &= \left[ \left( (1 - \ln T) \cdot a - I \right) \cdot T - \frac{1}{2} b T^2 + \frac{1}{2} c T^{-1} \right] \Bigg|_{298.2}^T \\
 \Delta G_{r,T} &= \Delta G_{298.2-T}^{\text{CaF}_2} + n \Delta G_{298.2-T}^{\text{MnWO}_4} + (1-n) \Delta G_{298.2-T}^{\text{FeWO}_4} \\
 &+ \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{CaF}_2} + n \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{MnWO}_4} + (1-n) \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{FeWO}_4} \\
 &- \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{CaWO}_4} - 2 \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{F}^-} - n \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{Mn}^{2+}} - (1-n) \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{Fe}^{2+}} \\
 &- \Delta G_{298.2-T}^{\text{CaWO}_4} - 2 (\Delta G_{f,T}^{\text{F}^-} - \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{F}^-}) - n (\Delta G_{f,T}^{\text{Mn}^{2+}} \\
 &- \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{Mn}^{2+}}) - (1-n) (\Delta G_{f,T}^{\text{Fe}^{2+}} - \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{Fe}^{2+}}) \\
 \Delta G_{r,T} &= (\Delta G_{f,298.2}^{0,\text{CaF}_2} + n \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{MnWO}_4} + (1-n) \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{FeWO}_4} \\
 &- \Delta G_{f,298.2}^{0,\text{CaWO}_4} + \Delta G_{298.2-T}^{\text{CaF}_2} + n \Delta G_{298.2-T}^{\text{MnWO}_4} + (1-n) \Delta G_{298.2-T}^{\text{FeWO}_4} \\
 &- \Delta G_{298.2-T}^{\text{CaWO}_4} - 2 \Delta G_{f,T}^{\text{F}^-} - n \Delta G_{f,T}^{\text{Mn}^{2+}} - (1-n) \Delta G_{f,T}^{\text{Fe}^{2+}} \quad (2)
 \end{aligned}$$

即

表 1 水饱和条件下水溶液中  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$  的表现标准生成自由能 (kJ/mol)

Table 1. Apparent normal generating free energy of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{F}^-$  in aqueous solution under the water-saturated condition (kJ/mol)

$\Delta G_{f,T}$	T(K)	298.15	423.15	523.15	623.15
离子					
$\text{Mn}^{2+}$		-228.03	-216.03	-200.70	-164.62
$\text{Fe}^{2+}$		-91.34	-75.28	-56.61	-16.85
$\text{F}^-$		-281.68	-278.56	-273.81	-262.93

据李鹏九等(1986)<sup>(2)</sup>, 其中  $\text{Fe}^{2+}$  据李鹏九口述(按 L'vov 方法计算)

表 2 与形成黑钨矿或白钨矿有关的几个热力学数据

Table 2. A few thermodynamic data related to the formation of wolframite or scheelite

	$S^0$ (cal/k·mol)	$\Delta G_f^0, 298.15$		a	b ( $\times 10^{-3}$ )	c ( $\times 10^5$ )	i (cal/k·mol)	Cp 适应范围 (K)
		(kcal/mol)	(kJ/mol)					
$\text{CaWO}_4$	30.2	-376.9	-1576.9	26.48	10.95		-123.94	298—1073
$\text{CaF}_2$	16.5	-277.8	-1162.3	14.30	7.28	0.47	-67.41	298—1424
$\text{MnWO}_4$	32.3	-287.8	-1204.2	26.00	12.26		-119.49	298—1073
$\text{FeWO}_4$	31.5	-259.8	-1087.0	26.10	12.6		-120.97	298—1100

注: i 据(1)式求出, 其余据中国科学院地球化学研究所(1981)<sup>(5)</sup>, 其中  $Cp = a + bT - cT^{-2}$  (cal/k·mol)

计算结果见表 3。

从表 3 可以看出, 由于  $n \leq 1$ , 在 423.2K、523.2K 和 623.2K 时该反应的自由能变化 ( $\Delta G_{r,T}$ ) 均为负值, 反应向生成萤石-黑钨矿方向进行; 在 298.2K 时, 只要  $n \leq 0.90$ , 该反

表 3 黑钨矿与白钨矿间反应的热力学计算结果表

Table 3. Thermodynamic calculations of the reaction between wolframite and scheelite

自由能 (kJ/mol)	温 度	298.2K	423.2K	523.2K	623.2K	参加反应的量 (mol)
$\Delta G_{f,T}^{Mn^{2+}}$		-228.03	-216.03	-200.70	-164.62	$n$
$\Delta G_{f,T}^{Fe^{2+}}$		-91.34	-75.28	-56.61	-16.85	$1-n$
$\Delta G_{f,T}^{F^-}$		-281.68	-278.56	-273.81	-263.93	2
$\Delta G_{298.2-T}^{CaWO_4}$			-18.73	-37.28	-58.4	1
$\Delta G_{298.2-T}^{CaF_2}$			-10.22	-20.35	-32.08	1
$\Delta G_{298.2-T}^{MnWO_4}$			-19.83	-39.26	-61.30	$n$
$\Delta G_{298.2-T}^{FeWO_4}$			-19.43	-38.56	-60.33	$1-n$
$\Delta G_{r,T}$		-17.72 +19.49 $n$	-50.38 +23.15 $n$	-89.8 +27.59 $n$	-161.7 +29.6 $n$	

注：表中 $\Delta G_{r,T}$ 由(2)式求得，其中由表2得到

$$\left( (1-n)\Delta G_{f,298.2}^{FeWO_4} + n\Delta G_{f,298.2}^{MnWO_4} + \Delta G_{f,298.2}^{CaF_2} - \Delta G_{f,298.2}^{CaWO_4} \right) = -672.4 - 117.2n \text{ (kJ/mol)}$$

应也有利于生成黑钨矿-萤石组合。由表3还可看出，温度越高， $\Delta G_{r,T}$ 负值的绝对值越大，表明高温更有利于生成黑钨矿-萤石组合。这与若干矿床中黑钨矿被白钨矿交代及较低温矿床或矿脉中白钨矿/黑钨矿比值较高是一致的。不过，这些现象可能与氧化作用的增强及碱度的增高具有更为直接的关系。

### 三、结 论

在富钙环境中可以形成黑钨矿，其条件是热液富含 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和 $F^-$ ，且具酸性还原条件。所以，在钙质围岩（石灰岩、大理岩或矽卡岩）中的矿脉内见到黑钨矿并不能否定热液与围岩间的物质交换，也不能肯定黑钨矿是呈微粒由异地带来。黑钨矿的形成与萤石的形成有密切关系，后者一方面消耗了部分 $Ca^{2+}$ ，更重要的是它与白钨矿转变为黑钨矿的反应相耦合，使得整个反应的自由能降低。

本文承刘梦庚先生指导，李鹏九先生审阅并提出宝贵意见，作者在此表示诚挚的谢意。

## 主要参考文献

- [1] 刘梦庚 1984 中国南方脉型钨矿床的一些特征与成矿模式 钨矿地质讨论会论文集 地质出版社
- [2] 李鹏九, 屠燕萍 1936 高温条件下水溶液中离子表观标准生成自由能的估算(I) 地质论评 第32卷 第1期
- [3] 陈尊达 1986 略论脉钨矿床“矿物微粒浓差运离分带理论”之不能成立 矿床地质 第5卷 第2期
- [4] 柳志青 1980 脉状钨矿床成矿预测理论 科学出版社
- [5] 贵阳地球化学研究所 1981 地球化学手册 科学出版社
- [6] 章雨旭 1987 广西长营岭矿床钨锡石英脉成因探讨 中国地质科学院地质研究所所刊 第16号
- [7] 黄汉烈、王韦玉等 1984 关于石灰岩中脉钨矿床黑钨矿的成因问题 钨矿地质讨论会论文集 地质出版社
- [8] Брызгалов, О. В., 1976, Геохимия Вольфрама в Гидротермальном Процессе. Изд., Наука.

## THE FORMATION CONDITIONS OF WOLFRAMITE IN THE CALCIUM-RICH ENVIRONMENT

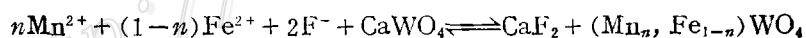
Zhang Yuxu

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

### Abstract

In some deposits, wolframite-quartz veins occur within calcium-rich wall rocks including limestone, marble or skarn. Looking into their mineral associations, the author found that when wolframite appears, fluorite is surely existent but no minerals formed in oxidation environment (such as magnetite and barite) can be observed. On the other hand, in case when wolframite fails to appear, either magnetite or barite might be seen or no ferromanganese-bearing minerals are present.

In the  $WO_4^{2-}-(Mn^{2+}, Fe^{2+})-Ca^{2+}-F^{-}-CO_3^{2-}-O_2-H_2O$  system, there exist complex relation between the ions and the minerals, and different environments are characterized by different reactions. When the hydrothermal solutions are rich in  $F^{-}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and are in an acidic-reducing environment, the following reaction will take place:



The thermodynamic calculation demonstrates that the reaction is favorable for the formation of fluorite-wolframite association.

It is concluded from the above discussion that only if the hydrothermal solutions are rich in  $F^{-}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  and under the acidic reducing condition can wolframite be formed in a calcium-rich environment, and that the occurrence of wolframite quartz veins in limestone, marble or skarn can neither negate the existence of material exchange between the hydrothermal solutions and the wall rocks nor confirm the migration of tungsten in the form of wolframite particles.