文章编号: 0254-5357(2015)01-0150-11

DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 01. 019

利用 X 射线粉晶衍射和电感耦合等离子体质谱法研究 江西西华山钨矿床中黑钨矿的矿物学特征及指示意义

鲁 麟¹,梁 婷^{1*},陈郑辉²,王 勇³,黑 欢⁴,谢 星¹

(1.长安大学地球科学与资源学院,西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室,陕西西安710054;

2. 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037; 3. 东华理工大学图书馆, 江西 抚州 344000;

4. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要:目前针对江西大型黑钨矿石荚脉型钨矿床西华山的黑钨矿矿物 学特征及指示意义研究较少。本文利用 X 射线粉晶衍射分析和电感耦 合等离子体质谱分析技术对黑钨矿晶体结构、化学成分特征及空间变化 规律开展研究。获得黑钨矿晶胞参数为 $a_0 = 0.477 \text{ nm}, b_0 = 0.573 \text{ nm},$ $c_0 = 0.498 \text{ nm}, \beta = 90°21', 属于锰钨铁矿, 与前人得出的黑钨矿晶胞参数$ 略有不同, 代表不同元素对铁锰的类质同象替代。主要化学成分 WO₃、FeO、MnO 的含量在空间上具有一定的变化规律, 反映了成矿物质的运



移特征。微量元素 Sc、Y、Nb、Ta 在垂向含量变化大,说明矿液运移具有复杂性。稀土总量 ΣREEs 较高 (397.16×10⁻⁶~1071.11×10⁻⁶),具有强烈的 Eu 负异常,具重稀土富集左倾的"躺椅式"球粒陨石标准化 配分模式。将西华山、盘古山、淘锡坑、大吉山4个典型矿床的黑钨矿稀土元素特征进行对比,反映产在花岗 岩内接触带的黑钨矿的稀土总量(ΣREEs)相对最高,分馏最明显;产在花岗岩内及其外接触带的黑钨矿的 稀土总量(ΣREEs)相对较低,分馏程度最不明显;而产在花岗岩外接触带的黑钨矿的稀土总量(ΣREEs)有 高有低,分馏程度有强有弱。因此,黑钨矿的化学成分变化特征,可以有效地指示成矿物质空间运移特征、物 质来源和矿床成因。

关键词: 西华山钨矿床; 黑钨矿; 矿物学; X 射线粉晶衍射法; 电感耦合等离子体质谱法 中图分类号: P618.67; P575.5; O657.63 文献标识码: A

赣南地区是世界著名的钨矿资源产区,主要矿床 类型有石英脉型、云英岩型、砂卡岩型、岩体型等,以 中高温热液石英脉型黑钨矿床最为发育,其储量、产 量以及分布数量、范围等方面,均属于区内最重要的 矿床类型。西华山钨矿床是赣南地区最早发现的石 英大脉型黑钨矿床,可称为我国钨矿的发源地,有"世 界钨都"之称。长期以来,众多专家学者从不同角度 深入研究了西华山钨矿床,如西华山钨矿的花岗岩演 化与成矿^[1-4]、构造与成矿关系^[5]、成矿流体^[6-10]、成 矿规律与找矿模型^[11-12]。从微观矿物学角度,黄惠 兰等(2007)^[13-14]、常海亮等(2007)^[15]对西华山黑钨 矿、绿柱石中的熔融包裹体的成分和温度进行研究, 获得岩浆 – 热液流体成矿证据;李洁等(2013)^[16]提 出利用西华山花岗岩中云母成分特征可以指示岩体 演化和成矿过程等。然而,对西华山钨矿床黑钨矿的 化学成分特征及其空间变化规律研究成果较少。本 文在前人有关黑钨矿研究成果的基础上,利用X射线 粉晶衍射技术和电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)

收稿日期: 2014-05-05; 修回日期: 2014-07-08; 接受日期: 2014-12-10

基金项目:国家科技支撑计划"赣南崇义一于都矿集区深部资源勘查技术集成与示范"课题(2011BAB04B07);国土资源部 公益性行业科研专项经费项目"南岭东段九龙脑矿田成矿规律与深部找矿示范"(201411050);危机矿山接替资 源综合研究项目"赣南地区钨矿床成矿规律总结及高温热液成矿机制研究"(20089947)

作者简介: 鲁麟, 在读硕士研究生, 主要从事矿物岩石学的科研工作。E-mail: lulin995280@ 126. com。

通讯作者:梁婷,教授,从事岩石矿床学的教学和科研工作。E-mail: liangt@ chd. edu. cn。

分析方法,测定了西华山钨矿床同一矿脉不同中段黑 钨矿的晶胞参数、化学成分、微量元素和稀土元素,总 结黑钨矿化学成分特征及其空间变化规律,探索成矿 物质运移特征;并结合其他典型矿床黑钨矿稀土元素 特征,提出了反映物质来源和矿床成因的标志,以期 丰富西华山矿床的研究资料。

1 区域地质背景

西华山钨矿的大地构造位置处于欧亚大陆板块 与滨西太平洋板块消减带的内侧华夏板块内,华南加 里东造山带罗霄褶皱带西南段(图1),区内褶皱、断 裂发育,岩浆活动频繁,钨、锡(稀有、稀土)等成矿作 用强烈。区域地层发育较为完整,除志留系缺失外, 自震旦系至第四系均有出露;构造变形复杂多样,具 有多旋回、多方向叠加复合的特点。总体呈现纵向与 横向交错的网状。NNE向、EW 向与 SN向、NE向、 NW 向构造复合区,是重要钨矿聚集区;区域岩浆岩 活动十分频繁,钨矿主要成矿时代为中侏罗世至早白 垩世之间,是中国东部中生代成矿大爆发时期^[17-18]。

2 矿床地质背景

西华山钨矿区位于赣南崇义一大余一上犹钨锡 成矿区内,产于西华山复式岩体西南缘的内接触带, 岩体整体呈岩株状侵入寒武系地层中。矿区岩浆岩 分布广泛,主要岩石类型为中粒黑云母花岗岩及斑 状中粒黑云母花岗岩(图1)。 矿区地层简单,出露地层主要为寒武系厚层状砂岩、凝灰质砂岩、板岩与千枚岩,为一套类复理石 沉积以及少量第四系分布于山坡和沟谷。

本区构造变形受深部构造与多旋回构造运动影响,形成北东 – 北北东向褶皱与断裂带。矿区内断裂主要为 NE、NEE、EW 向。 F_1 断裂为本区最大断裂带,为控岩控矿构造,走向 40°~60°,倾向 NW; F_2 断裂走向 75°~90°,倾向 NNE,有矿脉充填; F_3 断裂走向 280°~285°,倾角 78°~85°,为中组与南组脉的分界,断裂控矿作用明显^[19]。

全区矿脉划分为北、中、南3个区,以北区矿脉规 模较大。矿脉长度一般为200~600m,最长可达 1075m;矿脉厚度多数为0.2~0.6m,最大厚度3.6 m;工业矿化倾斜延深一般在60~200m之间,最大延 深350m以上。走向近EW,倾向N,倾角为70°~ 85°。具有工业价值的矿脉,几乎都限于花岗岩体内, 当矿脉由花岗岩体延至寒武系变质岩时,则迅速变小 或骤然尖灭,仅个别矿脉可伸入变质岩十几米至几十 米。矿脉整体形态呈狭长的薄板状,局部形态较为复 杂,有膨大缩小、分支复合、尖灭侧现等现象。

矿脉中金属矿物有黑钨矿、辉钼矿、白钨矿、辉铋 矿、锡石、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、闪锌矿、 毒砂等。非金属矿物有石英、长石、云母、绿柱石、石 榴子石、萤石等。矿石矿物组成由上到下具有锡石 – 黑钨矿、辉铋矿 – 钼矿化的逆向分带特征。矿石主要 构造有块状构造、条带状构造、晶洞构造、复脉构造。



图 1 西华山钨矿床地质图(据文献[12]修改)

Fig. 1 Geological map of Xihuashan tungsten deposit (Modified from Reference [12])

黑钨矿主要产于花岗岩类侵入体内接触带石英 脉中,呈单矿物集合体(图2a)或与白钨矿、锡石、辉 钼矿、绿柱石,以及黄铁矿、黄铜矿等硫化物呈多种 不同的矿物集合体产出,有时还嵌生在长石、石榴子 石及黄玉等矿物的晶体之中,也见散布于云英岩 (图2b)、钾长石化岩石或其他蚀变的花岗岩中。黑 钨矿颜色呈亮黑色或褐黑色,大小悬殊,呈自形板柱 状、透镜状或针柱状(图2c)或他形粒状。显微镜下 可观察到黑钨矿的晶体间或解理缝中常被黄铁矿 (图2d)、黄铜矿(图2e)、辉钼矿、白钨矿(图2f)、自 然铋等充填交代,具交代溶蚀结构、交代残余结构, 黑钨矿形成较早,可能代表的是早期高温矿物组合。

3 黑钨矿分析测试方法和测试结果

3.1 X射线粉晶衍射分析矿物晶体结构

利用 X 射线粉晶衍射分析方法,对西华山钨矿 床 V248 脉 186 中段和 538 中段的黑钨矿单矿物样品 XHS186-1、XHS538-5 进行测试。分析测试是在西



图 2 西华山钨矿床黑钨矿产出特征和显微特征

Fig. 2 Occurrence and microphotograph characteristics of wolframite from Xihuashan tungsten deposit

(a) 矿脉中的黑钨矿(主平窿 215 水平,104 穿脉 248N-1);(b) 云英岩中黑钨矿呈细粒浸染状(528 中段);(c) 含黑钨矿云英岩,黑钨矿呈板 柱状、透镜状、针柱状集合体,粗细混杂,不具定向;(d)黑钨矿被星点状分布的黄铁矿穿插过,反射单偏光(270 中段 106 穿脉 248 矿脉); (e)黄铜矿沿着黑钨矿的边缘或晶间充填交代,反射单偏光(270 中段 106 穿脉 248 矿脉);(f) 云英岩中白钨矿交代黑钨矿,透射单偏光。 Wol-黑钨矿;Py-黄铁矿;Clp-黄铜矿;Sh-白钨矿。 安地质调查中心完成,X射线衍射仪型号为 D/MAX2500型,辐射为铜靶,电压40kV,电流200 mA,室温22℃,湿度51%。获得黑钨矿样品的衍射 图见图3,测试结果见表1。



图 3 样品 XHS186-1 和 XHS538-5 衍射图谱

Fig. 3 The X-ray powder diffraction patterns of sample XHS186-1 and XHS583-5

表1 西华山钨矿床黑钨矿 X 射线粉晶衍射测试结果

 Table 1
 The X-ray powder diffraction data of wolframite from Xihuashan tungsten deposit

序号	样品 XHS186-1			样	样品 XHS538-5			
	2θ(°)	$d(\mathbf{A})$	I(%)	2θ(°)	$d(\mathbf{A})$	I(%)		
1	15.476	5.7207	41.9	15.436	5.7355	35.6		
2	18.580	4.7716	17.9	18.541	4.7814	22		
3	23.658	3.7577	17.2	23.601	3.7665	23.7		
4	24.260	3.6658	19.4	24.221	3.6716	29.8		
5	30.320	2.9454	53.3	30.298	2.9475	77.3		
6	31.202	2.8642	100	31.162	2.8678	100		
7	36.141	2.4833	19	36.098	2.4861	29.7		
8	37.679	2.3854	5.4	37.659	2.3866	9.8		
9	40.701	2.2150	4.1	40.960	2.2015	20.9		
10	43.799	2.0652	1.5	43.998	2.0563	4.9		
11	45.084	2.0093	4.9	45.078	2.0095	5.3		
12	47.580	1.9095	17.2	47.540	1.9110	22.5		
13	48.397	1.8792	3.9	48.341	1.8812	8.4		
14	49.698	1.8330	4.1	49.663	1.8342	9.3		
15	51.499	1.7731	22.7	51.478	1.7737	33.3		
16	53.321	1.7167	13.2	53.298	1.7141	26.6		

3.2 电感耦合等离子体质谱分析微量和稀土元素

以西华山 V248 脉为研究对象,从不同中段采 集样品。将样品破碎,在显微镜下人工挑选黑钨矿 单矿物。分析单位为长安大学西部矿产资源与地质 工程教育部重点实验室,采用 X Series 电感耦合等 离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)进行测定,分析 结果见表2。

表 2 西华山钨矿床黑钨矿微量元素和稀土元素含量

Table 2 Analytical results of trace elements and REEs of wolframite from Xihuashan tungsten deposit by ICP-MS

	各样品元素含量(×10 ⁻⁶)							
元素	XHS538-2a	XHS538-5a	XHS270-1c	XHS215-1a	XHS186-1b			
	(标高 538 m))(标高 538 m)	(标高 270 m)	(标高 215 m)	(标高186 m)			
Li	11.5	19.14	4.05	3.757	3.852			
Be	1.71	0.617	0.383	0.403	0.948			
Sc	87.1	658.1	160.1	408.4	406.8			
V	0.298	0.792	0.336	0.544	0.594			
Cr	2.268	2.43	2.383	2.065	2.239			
Co	9.322	9.168	8.693	10.11	8.939			
Ni	7.474	7.64	8.022	6.847	7.648			
Cu	9.962	3.351	103.7	43.01	13			
Zn	122.1	117.9	276.3	104.4	116			
Ga	9.676	8.51	9.112	6.167	7.131			
Rb	10.45	12.1	11.68	10.07	11.01			
\mathbf{Sr}	4.288	14.67	8.583	6.803	15.24			
Υ	383.1	613.3	259.6	392.8	378.5			
Zr	9.943	73.33	12.12	28.94	28.32			
Nb	3.877	77.87	3.809	10.13	18.97			
Cd	3.468	0.589	3.612	0.53	0.93			
In	13.21	28.2	13.76	17.24	20.45			
Cs	0.3	0.316	0.369	0.274	0.345			
Ba	1.084	0.941	1.435	1.079	0.979			
La	1.358	0.909	1.642	0.512	0.916			
Ce	2.507	2.484	4.973	2.072	3.132			
Pr	0.538	0.531	0.74	0.427	0.536			
Nd	3.559	4.237	3.877	3.044	3.158			
Sm	4.582	10.01	4.359	5.937	5.527			
Eu	0.029	0.049	0.035	0.068	0.082			
Gd	16.02	32.22	12.66	19.8	18.74			
Tb	6.703	15.93	6.01	9.907	9.353			
Dy	73.2	180.4	67.85	113.5	106.9			
Ho	19.92	49.26	18.48	30.82	29.26			
Er	81.66	212.6	78.06	129.2	120.7			
Tm	17.72	48.17	17.35	28.33	25.84			
Yb	158.2	446.9	157.8	257.3	225.5			
Lu	23.69	67.41	23.32	37.04	31.61			
Hf	0.86	5.299	0.906	2.148	2.131			
Та	0.638	14.38	0.928	1.374	2.169			
Pb	2.432	2.223	695.2	0.708	5.9			
Bi	2.35	0.198	438.8	0.581	28.07			
Th	0.24	1.585	2.53	0.808	1.068			
U	5.495	37.33	9.385	17.14	19.72			
ΣREEs	409.69	1071.11	397.16	637.96	581.25			
LREEs	12.57	18.22	15.63	12.06	13.35			
HREEs	397.11	1052.89	381.53	625.9	567.9			
HREE	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02			
La _N /Yb _N	N 0.0058	0.0014	0.0070	0.0013	0.0027			
δEu	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02			
δCe	0.69	0.82	1.05	0.96	1.02			

4 黑钨矿晶体结构和元素组成特征

4.1 矿物晶体结构特征

黑钨矿族矿物属于单斜晶系,空间群为 C_{2h}^4 - P2/c, [(Mn,Fe)O₆]八面体链和[WO₆]八面体链平行 c 轴相间排布, [WO₆]八面体四顶角与[(Mn, Fe)O₆]八面体链连接成向层状过渡的链状结构。成分中铁、锰呈完全类质同象,构成钨锰矿、钨锰铁矿、钨铁矿亚种,随铁、锰组分不同,黑钨矿晶胞参数 也有所不同^[20]。

根据 X 射线粉晶衍射分析结果,获得黑钨矿晶

胞参数 a_0 平均值为 0.477 nm, b_0 平均值为 0.573 nm, c_0 平均值为 0.498 nm, β 平均值为 90°21′, 属于 锰钨铁矿。与前人^[21-22]作出的华南钨矿黑钨矿晶 胞参数相比都略有不同(表 3), 可能是由于铌、钽等 杂质元素对铁和锰的类质同象替代造成的。李逸群 等^[23]认为黑钨矿中铌钽普遍以类质同象形式存在, Nb⁵⁺、Ta⁵⁺与W⁶⁺的类质同象是有一定比例的, 其 含量可能影响晶胞参数的大小。矿物的晶体结构影 响其大小、形状、延长系数等, 可以用于指示矿脉在 垂向上的变化, 反映矿床的分带特征^[24]。

表 3 黑钨矿晶胞参数

Table 3 Unit cell parameter data of wolframite

地区	类型	$a_0(\mathrm{nm})$	$b_0(nm)$	$c_0(\text{nm})$	β	资料来源	
西华山钨矿 186 中段 248 矿脉	锰钨铁矿	0.477	0.573	0.498	90°15′	十十分三	
西华山钨矿 538 中段 248 矿脉	锰钨铁矿	0.477	0.573	0.499	90°27′	半义头测	
盘古山钨矿 215 中段盲 3 矿体	锰钨铁矿	0.477	0.572	0.496	90°17′	→r=±\[01]	
盘古山钨矿 335 中段 39 号脉	锰钨铁矿	0.477	0.573	0.499	90°26′	又瞅[21]	
海锡坑钨矿宝山056 中段 VN3 脉	锰钨铁矿	0.478	0.574	0.499	90°30′	→r=±1[01]	
淘锡坑钨矿宝山 356 中段 V11 脉	锰钨铁矿	0.477	0.573	0.498	90°28′	又歌[21]	
***	铁钨锰矿	0.4780 ± 0.0008	0.5744 ± 0.0009	0.4970 ± 0.0009	90°28′±6′		
	钨铁锰矿	0.4758 ± 0.0005	0.5730 ± 0.001	0.4960 ± 0.001	$90^{\circ}10' \pm 8'$	文献[22]	
(学末化相划义戊,1963)	锰钨铁矿	0.4758 ± 0.0003	0.5700 ± 0.001	0.4953 ± 0.0009	$90^{\circ}4' \pm 6'$		
	$MnWO_4$	0.484	0.576	0.497	90°53′		
其他地区	钨锰矿	0.482	0.576	0.497	90°53′		
(E. V. 布洛奇, 1929)	钨锰铁矿	0.478	0.573	0.498	90°26′	文献[22]	
	钨铁矿	0.471	0.569	0.495	90°00′		
	$\rm FeWO_4$	0.470	0.569	0.493	90°00′		

4.2 黑钨矿主量元素和微量元素特征

黑钨矿主要由 WO₃、FeO、MnO 组成,是由 FeWO₄与 MnWO₄所组成的一个类质同象置换系列。 黑钨矿的化学成分具有重要的指示意义^[12,22-27]。 利用吴永乐等^[12]的分析结果,黑钨矿成分中 WO₃含 量在 72.25% ~75.9%,成分变化不大,平均为 74.57%;FeO 含量在 6.73% ~15.05%,平均为 13.05%,且以 12.35% ~14.54% 居多;MnO 含量在 8.23% ~11.13%,平均为 10.20%。根据李逸群 等^[23]对黑钨矿的分类方案,西华山黑钨矿属于锰钨 铁矿,与 X 射线粉晶衍射分析的结果是一致的。西 华山黑钨矿中还有一定量的 Nb₂O₅、Ta₂O₅、Sc₂O₃ 等,Nb₂O₅和 Ta₂O₅含量变化较大;Nb₂O₅含量在 0.28% ~1.08%,平均为 0.63%;Ta₂O₅含量在 0.04% ~0.33%,平均为0.12%,相比而言 Nb₂O₅含 量高于 Ta₂O₅的含量。

利用不同成分之间的相关性分析图解(图4)可 见,WO₃与 FeO、MnO 之间,WO₃与 Nb₂O₅、Ta₂O₅之 - 154 - 间相关性不明显,但 Nb₂O₅与 Ta₂O₅之间呈明显的正 相关关系,FeO 与 MnO 之间呈明显的负相关关系。 对于单一的一条矿脉而言,黑钨矿的化学成分在垂 向上也具有一定的变化规律,以 V29 脉为例(表4), 随矿脉由深部到浅部,WO₃含量变化不明显,MnO 含量略有减少、FeO 含量略有增大趋势,Nb₂O₅和 Ta₂O₅含量略有降低趋势(图 5)。这种含量变化可 能反映了成矿物质的运移特征。

黑钨矿微量元素结果显示(表 2)。黑钨矿的 Nb 含量在 3.809×10⁻⁶~77.87×10⁻⁶,Ta 含量在 0.638×10⁻⁶~16.26×10⁻⁶,分布不均匀。Nb、Ta 具有明显的正相关关系,通常认为离岩体愈近的黑 钨矿的 Nb、Ta 含量愈高^[23],但是数据表明 Nb、Ta 含量变化大,反映矿液运移具有复杂性。黑钨矿中 除 Nb、Ta 之外,还普遍含有 Sc、Y、Sr、Zr、Ga、Cu、Zn 等元素,且 Sc、Y 含量较高,5 个样品的 Sc 含量在 87.1×10⁻⁶~658.1×10⁻⁶,Y 含量在 259.6×10⁻⁶ ~613.3×10⁻⁶。在单一的 V248 脉不同中段,Sc、Y 含量变化与 Nb、Ta 是一致的,含量变化较大。

The chemical composition of (22) workanite non-Antaasian tangsten deposit								
中段(样品数)	项目	WO3	FeO	MnO	CaO	Nb_2O_5	Ta ₂ O ₅	Sc_2O_3
670(1)	测定值(%)	74.68	14.03	9.16	0.38	0.45	0.05	0.06
632(4)	含量范围(%)	74.40~75.47	12.86~14.01	9.82~10.97	0.04~0.15	0.41~0.45	0.06~0.08	0.04~0.06
	平均值(%)	75.13	13.46	10.42	0.10	0.44	0.07	0.02
594(6)	含量范围(%)	74.40~75.52	7.07~14.54	9.54~10.97	约 0.28	0.5~1.05	0.06~0.30	约 0.024
	平均值(%)	74.79	12.29	10.33	0.05	0.73	0.16	0.00
583(6)	含量范围(%)	73.95~75.29	12.34 ~13.06	10.27~11.23	0.09~1.95	0.478~1.08	$0.07 \sim 0.21$	约0.09
	平均值(%)	74.67	12.72	10.60	0.52	0.76	0.12	0.01
483(8)	含量范围(%)	72.51~75.36	11.66 ~14.15	9.84~11.72	0.04~2.00	0.54~1.05	0.09~0.33	约0.06
	平均值(%)	74.40	13.01	10.29	0.48	0.79	0.17	0.01

表 4 西华山钨矿床 V29 脉黑钨矿化学成分

Table 4 The chemical composition of V29 wolframite from Xihuashan tungsten deposit

注:数据来源于文献[12]。



图 4 西华山钨矿床黑钨矿氧化物的相关性图解(数据来源于文献[12])

Fig. 4 The oxide correlation diagrams of wolframite are from Xihuashan tungsten deposit (the date are from Reference [12])

4.3 黑钨矿稀土元素特征

黑钨矿中稀土元素含量高, Σ REEs 为 397.16 × 10⁻⁶ ~ 1071.11 × 10⁻⁶, 变化范围较大; LREEs 为 12.06 × 10⁻⁶ ~ 18.22 × 10⁻⁶, HREEs 为 397.11 × 10⁻⁶ ~ 1052.89 × 10⁻⁶; LREEs/HREEs 在 0.02 ~ 0.04, La_N/Yb_N为0.0013 ~ 0.0058, 表现为重稀土富集。利 用 Taylor 和 McLennan(1985) 球粒陨石标准化处理, 得到黑钨矿的球粒陨石标准化模式配分图(图6),可 见呈现重稀土富集轻稀土亏损的向左倾斜的"躺椅 式"配分模式,具有强烈的 Eu 负异常, δ Eu 值为 0.01 ~ 0.02, Ce 为弱的负异常, δ Ce 在 0.68 ~ 1.02。

稀土元素地球化学特征可以用于指示成矿环境 和来源,可以解释物质来源、成矿条件和成矿流 体^[28]。在华南钨矿中,不同成因类型的矿床黑钨矿 稀土特征不同,稀土模式可以作为判别物质来源和矿 床成因的标志^[29]。将西华山矿床中黑钨矿的稀土元 素分析结果与盘古山^[21]、淘锡坑^[30]、大吉山^[31]产出 的黑钨矿分析结果进行对比(图7)。图7a可以看出 4个矿区的黑钨矿基本可以分出4个区域:产于花岗 岩内接触带的西华山矿床黑钨矿 ΣREEs 最高,但是 La_N/Yb_N比值相对较低,轻重稀土分馏明显;而主要赋 存在燕山期花岗岩内及其外接触带的寒武纪浅变质 岩系中的大吉山矿床黑钨矿稀土总体较低,而 La_N/Yb_N比值最高,轻重稀土分馏最不明显;产于燕山 早期花岗岩外接触带泥盆系地层中的盘古山矿床黑 钨矿 ΣREEs 较高,La_N/Yb_N比值较低,轻重稀土分馏 较为明显;赋存在燕山期花岗岩外接触带震旦系浅变 质岩中的淘锡坑矿床黑钨矿 ΣREEs 较低,La_N/Yb_N比 值范围较广,轻重稀土分馏程度有强有弱。就这4个 矿区的黑钨矿而言,产在花岗岩内、外接触带和花岗 岩中的黑钨矿 ΣREEs 是不同的,以产在花岗岩内接 触带黑钨矿 ΣREEs 相对最高。

黑钨矿总体相对富集重稀土元素,各矿区黑钨 矿的稀土分馏程度却不尽相同。由图 7b 可知,西华 山及大部分数据投点于右下侧,说明黑钨矿重稀土 富集,但大吉山的黑钨矿较富集中稀土元素,略富集 重稀土元素。由黑钨矿中的稀土元素特征可以反映 出成岩成矿过程在各体系中不同的分异演化程度。



图 5 西华山钨矿床 V29 脉黑钨矿化学成分与标高的关系

Fig. 5 Relationship between the chemical composition of V29 wolframite and level from Xihuashan tungsten deposit





各矿区黑钨矿的 δEu 范围分布较广,具有明显 负异常,δCe 值整体呈弱的负异常,两者近直线分布 (图 7c)。西华山黑钨矿的 δEu 值最小,其轻重稀土 分馏最明显。δEu 值不仅与成矿流体的分异程度有 关,还能反映出成岩成矿的氧化 – 还原条件。黑钨 矿主要是在相对还原条件下形成,Eu³⁺ 被还原成 Eu²⁺而与其他稀土元素分离并富集于成矿流体中。 Y³⁺、Ho³⁺在八面体配位的离子半径相近,因此两元 素应具有一致的地球化学性质,反映在 Y/Ho 含量比 值上为一常数,若比值不为常数,可能说明流体参与的地球化学过程与传统的地质过程中稀土行为有所不同^[32],从Y/Ho-La/Ho图解(图7d)反映出黑钨矿总体具有水平分布,但是大吉山分布不明显。刘卫明^[33]曾提出在大吉山黑云母花岗岩岩体中含大量微粒包体,是中基性岩浆未完全与花岗岩浆混合而残存的标志,反映了黑云母花岗岩为壳-幔混合源的同熔花岗岩,说明大吉山黑钨矿成矿流体来源可能具有多源性;盘古山、淘锡坑的黑钨矿具有水平或近水平分布,La/Ho比值有一定连续变化趋势,暗示其黑钨矿可能为同源不同阶段的产物;西华山黑钨矿也具水平分布的趋势,指示成矿流体来源一致。

5 结语

本文利用 X 射线粉晶衍射技术和电感耦合等离 子体质谱分析技术对西华山钨矿床黑钨矿在矿脉不 同中段的矿物结构、化学成分、微量元素和稀土元素 特征开展研究,结果表明其黑钨矿主要属于锰钨铁 矿;化学成分在空间上具有一定的变化规律,能够反 映成矿物质的运移规律;黑钨矿中的稀土元素可以作 为判别物质来源和矿床成因的标志。

本次研究通过微区矿物学角度对黑钨矿的化学

-156 -



图 7 黑钨矿稀土元素特征各类图解

Fig. 7 Diagrams of REEs in wolframite

成分特征和空间变化规律进行初步探讨,既是对西华 山钨矿床的矿物学研究资料的补充,也是为下一步开 展微区矿物学与矿床成因、物质来源、流体演化等方 面关系的研究提供思路和基础数据。

6 参考文献

 [1] 常海亮,黄惠兰.西华山钨矿床中熔融包裹体的初步 研究与矿床成因探讨[J].岩石矿物学杂志,2002,21
 (2):143-150.

> Chang H L, Huang H L. A Preliminary Investigation of Melt Inclusions and Genesis of Xihuashan Tungsten Deposit [J]. Acta Petrology et Mineralogica, 2002, 21 (2):143-150.

- [2] 周玉振,高承树,洪应龙,等. 西华山花岗岩成岩成矿及矿化模型[J]. 中国钨业,2010,25(1):12-16,49.
 Zhou Y Z, Gao C S, Hong Y L, et al. Diagenesis-Mineralization Process and Mineralization Models of Xihuashan Granite[J]. China Tungsten Industry,2010, 25(1):12-16,49.
- [3] Le Bel L, Li Y D, Sheng J F. Granitic Evolution of the Xihuashan-Dangping (Jiangxi, China) Tungsten-Bearing System[J]. Mineralogy and Petrology, 1984, 33(3):149-167.
- [4] Maruéjol P, Cuney M, Turpin L. Magmatic and Hydro-



thermal REE Fractionation in the Xihuashan Granites [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1990, 104(6):668-680.

[5] 吕科,王勇,肖剑. 西华山复式花岗岩株地球化学特征 及构造环境探讨[J]. 东华理工大学学报(自然科学版),2011,34(2):117-128.
Lü K, Wang Y, Xiao J. Geochemistry Characteristics of Xihuashan Granite and Structural Environment

Discussion [J]. Journal of East China Normal University (Natural Sciences),2011,34(2):117 – 128.

[6] 许泰,李振华. 江西西华山钨矿床流体包裹体特征及成矿流体来源[J]. 资源调查与环境,2013,34(2):95-101.

Xu T, Li Z H. Characteristics of Fluid Inclusions and Origin of Ore-forming Fluids in Xihuashan Tungsten Deposit, Jiangxi Province [J]. Resources Survey & Environment,2013,34(2):95-101.

- [7] 魏文凤,胡瑞忠,毕献武,等. 赣南西华山钨矿床成矿 流体演化特征[J]. 矿物学报,2011,31(2):201-210.
 Wei W F, Hu R Z, Bi X W, et al. Fluid Evolution in Xihuashan Tungsten Deposit,Southern Jiangxi Province,China [J]. Acta Mineralogica Sinica,2011,31(2):201-210.
- [8] 魏文凤,胡瑞忠,彭建堂,等.赣南西华山钨矿床的流 体混合作用基于 H、O 同位素模拟分析[J].地球化

— 157 —

学,2011,40(1):45-55.

Wei W F, Hu R Z, Peng J T, et al. Fluid Mixing in Xihuashan Tungsten Deposit, Southern Jiangxi Province: Hydrogen and Oxygen Isotope Simulation Analysis[J]. Geochimica, 2011, 40(1):45 - 55.

[9] 聂荣锋,王旭东.赣南钨矿流体包裹体研究——以江 西西华山钨矿床为例[J].矿产与地质,2007,21(3): 228-231.

> Nie R F, Wang X D. Fluid Inclusion Research of the Tungsten Deposit in South Jiangxi—Taking Tungsten Deposit of Xihuashan in Jiangxi Province as an Example [J]. Mineral Resources and Geology, 2007, 21(3):228 – 231.

 [10] 刘家齐,汪雄武,曾贻善,王晓地.西华山花岗岩及钨
 锡铍矿田成矿流体演化[J].华南地质与矿产,2002, 18(3):91-96.

> Liu J Q, Wang X W, Zeng Y S, et al. Xihuashan Granite and Evolution of Ore-forming Fluid of Tungsten-Tin-Beryllium Ore Field[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2002, 18(3):91 – 96.

- [11] 谢明璜,王定生,刘方,等. 江西大余西华山岩体边部 找矿前景探讨[J]. 中国钨业,2013,28(3):1-6.
 Xie M H, Wang D S, Liu F, et al. The Rock Edge Exploration Potential in Xihuashan Tungsten Mine[J]. China Tungsten Industry,2013,28(3):1-6.
- [12] 吴永乐,梅勇文,刘鹏程,蔡常良,卢同衍.西华山钨 矿地质[M].北京:地质出版社,1987.
 Wu Y L, Mei Y W, Liu P C, et al. Geology of the Xihuashan Tungsten Ore Field[M]. Beijing: Geological Publishing House,1987.
- [13] 黄惠兰,常海亮,李芳,等. 西华山钨矿床晶洞中水晶
 与黑钨矿流体包裹体显微测温与特征元素测定[J].
 地学前缘,2013,20(2):205-212.

Huang H L, Chang H L, Li F, et al. Microthermometry and Characteristic Element Determination for the Fluid Inclusions in the Wolframite and Quartz in the Drusy Cavities of Xihuashan Tungsten Deposit [J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(2):205-212.

 [14] 黄惠兰,李芳,谭靖,等. 赣南西华山黑钨矿中熔融包 裹体的发现和初步研究[J]. 华南地质与矿产,2012, 28(2):181-183.

> Huang H L, Li F, Tan J, et al. Discovery and Preliminary Investigation of Melt Inclusions in Wolframite of Xihuashan Deposit, Southern Jiangxi Province [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2012, 28 (2):181 – 183.

[15] 常海亮,汪雄武,王晓地,等.西华山黑钨矿-石英脉 绿柱石中熔融包裹体的成分[J].岩石矿物学杂志, 2007,26(3):259-268. Chang H L, Wang X W, Wang X D, et al. The Composition of Melt Inclusions in Beryl from Wolframite-Quartz Veins in Xihuashan, Jiangxi Province [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2007, 26(3):259 – 268.

- [16] 李洁,钟军伟,于洋,等. 赣南西华山花岗岩的云母成 分特征及其对岩浆演化与成矿过程的指示[J]. 地球 化学,2013,42(5):393-404.
 Li J,Zhong J W,Yu Y, et al. Insights on Magmatism and Mineralization from Micas in the Xihuashan Granite, Jiangxi Province, South China[J]. Geochimica,2013,42 (5):393-404.
- [17] 毛景文,谢桂青,李晓峰,等. 华南地区中生代大规模 成矿作用与岩石圈多阶段伸展[J]. 地学前缘,2004, 11(1):45-55.
 Mao J W, Xie G Q, Li X F, et al. Mesozoci Large Scale Mineralization and Multiple Lithospheric Extension in

South China [J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(1): 45 – 55.

[18] 华仁民,陈培荣,张文兰,等.论华南地区中生代3次 大规模成矿作用[J].矿床地质,2005,24(2):99-107.

> Hua R M, Chen P R, Zhang W L, et al. Three Major Metallogenic Events in Mesozoic in South China [J]. Mineral Deposits,2005,24(2):99 – 107.

- [19] 谢明璜,王美君,沈浩,等. 西华山钨矿接替资源勘查 区地质特征及成矿规律初探[J]. 华东地质学院学 报,2009,32(3):213-218.
 Xie M H, Wang M J, Shen H, et al. Preliminary Probe on the Geological Characteristics and Metallogenic Law of Continuable Resource Exploration Area in Xihuashan Tungsten Deposit[J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science), 2009, 32(3):213 -218.
- [20] 李胜荣,许虹,申俊峰,等编著.结晶学与矿物学
 [M].北京:地质出版社,2008.
 Li S R, Xu H, Shen J F, et al. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.
- [21] 于萍. 江西盘古山钨矿矿物学特征研究[D]. 西安:长 安大学,2012.
 Yu P. The Research on the Mineralogical Characteristics of Tungsten Deposit in Pangushan, JiangXi[D]. Xi'an: Chang'an University,2012.
- [22] 李秉伦,刘义茂. 江西南部内生钨铍矿床矿物学
 [M].北京:科学出版社,1965.
 Li B L, Liu Y M. Mineralogy of Tungsten-Beryllium Deposits in South JiangXi [M]. Beijing: Science Press, 1965.

— 158 —

[23] 李逸群,颜晓钟.中国南岭及邻区钨矿床矿物学
[M].武汉:中国地质大学出版社,1991.
Li Y Q, Yan X Z. Mineralogy of Tungsten Deposits in Nanling and Adjacent Region [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press,1991.

[24] 陈图华. 试论江西某钨锡矿床中黑钨矿化学成分的 变化特征[J]. 南京大学学报(自然科学版),1982 (1):133-145.

> Chen T H. On Various Features of the Chemical Composition of Wolframites in a Tungsten-Tin Deposit in Jiangxi Province [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 1982(1):133 – 145.

[25] 章崇真,郑秀中,李上男. 赣中某矿田黑钨矿成分的时空 变化特征[J]. 地质论评,1981,27(3):193-198.

Zhang C Z, Zheng X Z, Li S N. Spatial and Temporal Variations in Composition of Wolframite in a Certain Tungsten Field of Central Jiangxi [J]. Geological Review, 1981, 27(3):193 – 198.

[26] 谭运金. 南岭地区脉状黑钨矿床的地球化学类型 [J]. 地球化学,1982(2):155-161.

> Tan Y J. Geochemical Types of the Vein Wolframite Deposits in the Nanling Region [J]. Geochimica, 1982 (2):155-161.

[27] 谭运金.南岭地区某些脉钨矿床的黑钨矿成分特征 [J].矿物学报,1982(1):59-65.

> Tan Y J. Compositional Characteristics of Wolframite from the Vein-Wolframite Deposits in Nanling Region [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1982(1):59-65.

[28] Hanson G N. Rare Earth Elements in Petrogenetic Studies of Igneous Systems [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1980, 8:371-406.

- [29] 张玉学,刘义茂,高思登,等. 钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J]. 地球化学, 1990(1):11-20.
 Zhang Y X,Liu Y M,Gao S D, et al. REE Geochemical Characteristics of Tungsten Minerals as a Discriminant Indicator of the Genetic Types of Ore Deposits [J]. Geochimica,1990(1):11-20.
- [30] 黑欢. 赣南地区淘锡坑钨矿床地质特征及成矿作用研究[D]. 西安:长安大学,2012.
 Hei H. The Research on the Geological Characteristics and Mineralization of Taoxikeng Tungsten Deposit, South Jiangxi[D]. Xi'an; Chang'an University, 2012.
- [31] 张思明. 江西省大吉山钨矿床的矿物学研究及矿床 特征[D]. 北京:中国地质大学,2012.
 Zhang S M. A Dissertation Submitted to China University of Geosciences for Master Degree [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing),2012.
- [32] 丁振举,刘丛强,姚书振,等.海底热液沉积物稀土元 素组成及其意义[J].地质科技情报,2000,19(1): 27-30.

Ding Z J, Liu C Q, Yao S Z, et al. REE Composition and Implication of Hydrothermal Sedimentation of Sea-Floor [J]. Geological Science and Technology Information,2000,19(1):27 – 30.

[33] 刘卫明.大吉山岩体中包体特征及成岩物质来源的 探讨[J].南方冶金学院学报,1994,15(3):155-160.

> Liu W M. Discussion on Enclave Characteristics and Rock-forming Material Source in Dajishan Rockbody [J]. Journal of Southern Institute of Metallurgy, 1994, 15 (3):155 – 160.

Application of X-ray Powder Diffraction and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry in Study on Mineralogical Characteristics and Significance of Wolframite from Xihuashan Tungsten Deposit, Jiangxi Province

LU Lin¹, LIANG Ting^{1*}, CHEN Zheng-hui², WANG Yong³, HEI Huan⁴, XIE Xing¹

- (1. Key Laboratory of Western China's Mineral Resources and Geological Engineering, Ministry of Education, Science and Resources College, Chang'an University, Xi'an 710054, China;
 - 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
- 3. Library, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;
- 4. Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

Abstract: The Xihuashan tungsten deposit is a typical large quartz-vein type tungsten deposit with systematical study, but researches on chemical composition and spatial distribution regulation of wolframite are relatively less. Based on microscopic mineralogy, the crystal structure, chemical composition, REEs and trace elements, geochemical characteristics of wolframite selected from different levels of Xihuashan tungsten deposit were studied using X-ray Powder Diffraction and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. The obtained lattice parameters of $a_0(0.477 \text{ nm})$, $b_0(0.573 \text{ nm})$, $c_0(0.498 \text{ nm})$, β (90°21') showed that the wolframite belongs to manganese tungsten ore. It is lightly different from lattice parameters of previous studies, which is caused primarily by isomorphous substituting on Fe and Mn. The chemical components of wolframite contain mainly WO₃, FeO and MnO, showing some regularity in space, indicating migration features of ore-forming material. The wolframite also contains multiple kinds of trace elements. Sc, Y, Nb and Ta show dynamic changes of content in the vertical direction, which reflect complexity of ore fluid migration. The chondrite-standardized REEs distribution patterns are characterized by left-leaning shapes with high Σ REEs (397.16 × 10⁻⁶ – 1071.11 × 10⁻⁶), relatively heavy REEs enrichment and strong Eu negative anomaly. By comparing the REEs characteristics of wolframite from four typical tungsten deposits including Xihuashan, Pangushan, Taoxikeng and Dajishan, the results show that the wolframite in the inner contact zone of the granite body is characterized by relatively high $\Sigma REEs$ with obvious REEs fractionation. Wolframite in the inner granite body and outer contact zone is characterized by relatively low $\Sigma REEs$ with unobvious REEs fractionation. Wolframite in the outer contact zone of the granite body is characterized by large changes of $\Sigma REEs$ and REEs contents and fractionation. Wolframite composition characteristics can not only be used to indicate migration features of ore-forming material in space, but also to discriminate ore-forming material sources and ore genesis.

Key words: Xihuashan tungsten deposit; wolframite; mineralogy; X-ray Powder Diffraction; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry