# The Precipitation Mechanism of Tungsten from the Dahutang Tungsten Deposit in Jiangxi Province

#### Yuanyuan Jiang, Li Jiang

College of Earth Science, East China University of Technology, Nanchang Jiangxi Email: 2199841670@gg.com

Received: Jan. 27<sup>th</sup>, 2016; accepted: Feb. 13<sup>th</sup>, 2016; published: Feb. 16<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

# **Abstract**

The Dahutang tungsten deposit, which is located in Jiangxi province, is a worldwide super large tungsten deposit. The ore is mainly composed of scheelite. This paper studied and analyzed the precipitation mechanism of tungsten, based on the fieldwork in Dahutang and tests indoor, guided by geochemical thermodynamics theory. The research shows that the ore-bearing hydrothermal solution, which is rich in ions like  $K^+$ ,  $Na^+$ , Fe, Mn,  $F^-$ ,  $Cl^-$  and fugitive constituent like  $CO_2$ , extracted tungsten from mother rocks and country rocks, and then tungsten was migrated by the form of fluorine hydroxyl complex. Under the action of temperature, pressure, pH and fugitive constituent, the complex of tungsten decomposed, and then scheelite formed, precipitated and concentrated, this developed the Dahutang as a super large deposit.

#### **Keywords**

The Dahutang Tungsten Deposit, Metallogenic Hydrothermal, Metallogenic Mechanism

# 江西大湖塘钨矿床钨成矿机制研究

江媛媛, 江 丽

东华理工大学地球科学学院, 江西 南昌

Email: 2199841670@qq.com

收稿日期: 2016年1月27日: 录用日期: 2016年2月13日: 发布日期: 2016年2月16日

## 摘要

江西省大湖塘钨矿为已探明资源储量世界级超大型钨矿床,其矿化以白钨矿为主。本文在野外实地工作的基础上,以地球化学热力学理论为指导,结合流体包裹体实验和岩矿鉴定,研究探讨了大湖塘矿床中钨的沉淀机制。研究表明,成矿热液富含 $K^+$ , $Na^+$ ,Fe,Mn, $F^-$ , $Cl^-$ 等离子和 $CO_2$ 等挥发分,其通过萃取母岩及围岩中的钨,以氟羟基硫络合物的形式迁移,在温度、压力、pH值和挥发分等因素的综合作用下,钨的络合物分解,生成白钨矿沉淀富集,由此形成大湖塘超大型钨矿床。

# 关键词

大湖塘钨矿,成矿热液,成矿机制

## 1. 前言

江西省大湖塘钨(钼、铜、锡)矿集区位于九岭山脉的北部,武宁、修水、靖安三县交界区域,为已探明资源储量世界级超大型钨矿床。

大湖塘矿集区成矿条件优越,成矿期次复杂,钨矿以白钨矿为主,蓑衣洞细脉浸染型白钨矿床为典型代表,矿床规模预计达 35 万吨以上。矿体主要分布在燕山早期花岗岩体的上部围岩(晋宁期岩体)中。白钨矿石呈细脉浸染状分布于黑鳞云母化、钠长石化粗粒黑云母花岗闪长岩和石英脉中。

目前,针对该矿床成因方面的研究相对薄弱,而成矿流体中钨的沉淀机制是矿床成因研究的重要方面,同时也是总结成矿规律的有效途径之一。为此,本文在野外实地工作的基础上,结合国内外相关课题的研究成果,通过流体包裹体、岩矿鉴定等手段,分析矿集区白钨矿中钨的运移沉淀机制,提出白钨矿的沉淀机制模型。

#### 2. 区域地质概况

大湖塘钨矿集区(图 1)地处扬子板块之东南缘,九岭-鄣公山隆起区之西部中北段,北邻修水-武宁滑覆坳陷带,近东西向断裂带与北北东向走滑冲断-伸展构造复合部位,为大湖塘-同安钨(锡)、钽铌多金属矿带的北段[1][2]。

研究区北北东向构造很发育,是控岩控矿主导构造,近东西向断裂规模较大,也明显控制着岩体或矿体分布。

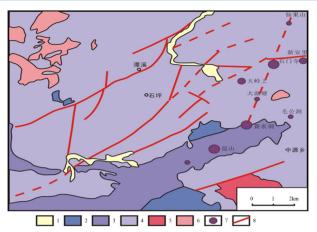
区内大面积出露晋宁期中粗粒黑云母花岗岩,并有部分中元古界双桥山群浅变质岩残留顶盖。燕山期中细粒黑云母花岗岩、白云母花岗岩和中粗粒斑状黑云母花岗岩及花岗斑岩等呈岩株、岩脉产出,是钨、锡、钼、铜主要的成矿母岩。双桥山群浅变质火山-碎屑岩沉积建造和晋宁期黑云母花岗岩中钨的丰度高,是钨的成矿围岩。

矿体主要分布在燕山期含斑花岗岩与晋宁期黑云母花岗岩的接触带附近,矿石矿物以白钨矿为主。 前人测得辉钼矿的 Re-Os 年龄为 143 Ma,表明成矿时代为早白垩世早期。

#### 3. 白钨矿的迁移形式与沉淀富集

## 3.1. 钨的迁移形式

成矿物质在热液中的迁移形式,可以为研究成矿环境及矿物富集沉淀机制等提供重要线索[3] [4]。钨



1. 第四系; 2. 中 - 新元古代双桥山群安乐林组; 3. 中 - 新元古代双桥山群修水组; 4. 晋宁期黑云母花岗闪长岩; 5. 燕山期似斑状黑云母花岗岩; 6. 燕山期细粒黑云母花岗岩; 7. 矿床及矿点; 8. 断裂

Figure 1. Regional geological map of Dahutang ore district 图 1. 大湖塘矿集区区域地质略图

的化合物、络合物有很多种。在热液中,普通的化合物在低的热动力作用下搬运成矿物质的能力很弱,而络合物则可以携带大量的成矿物质进行长距离长时间的运移[5]。所以,大规模的白钨矿化与钨以络合物形式搬运迁移有很大的关系。由于钨的络合物的复杂性,造成了钨在热液迁移形式上的多样性。多年来前人有关钨矿床成因理论和找矿勘探实践的研究也表明,用单一形式的迁移理论很难解释华南地区乃至国内外众多钨矿床的矿物组合和地球化学特征。根据目前认识,矿集区内钨的迁移形式可能有以下几种:

- 1) 钨的含卤素化合物:
- 2) 钨的多酸络合物;
- 3) 钨酸、钨酸盐及酸酐:
- 4) 硫代钨酸盐;
- 5) 钨的氟羟基硫络合物;
- 6) 钨的羟基络合物。

笔者认为,与白钨矿化有关的钨的迁移形式也具有多样性。根据热力学及矿物共生组合理论,可以得出以下几点认识:一、钨以络合物的形势迁移;二、含矿热液具富碱富硫的特征;三、温度和压力降低以及二氧化碳逸出时,钨的络合物可分解出钨酸根,与钙结合沉淀成矿。据此分析,钨的氟羟基硫络合物可能是本区与白钨矿化有关的钨迁移的主要形式。

#### 3.2. 白钨矿的沉淀和富集

钨的沉淀富集过程复杂,影响因素很多,除受温度、压力和成矿介质组分特征制约外,也受成矿介质酸碱度、二氧化碳逸度和水化脱钙过程的控制。

#### 1) 温度

大量研究表明,白钨矿易在较低的温度下形成。在水热条件下,摄氏一百多度的弱碱性热液中即可形成白钨矿。而有关热液交代石灰岩形成白钨矿的模拟实验表明,当压力较低时,高温对形成白钨矿是不利的[6]。大湖塘矿集区流体包裹体均一温度测试结果也表明,在上部围岩中形成的细脉浸染状白钨矿的成矿主要集中在低温范围。

#### 2) 压力

白钨矿化也受压力的影响。根据在  $K_2SO_4$  溶液中钨酸钙的溶解度实验结果(Равичидр., 1970),当压力降到一定程度时(500℃时约为 910 kg/cm², 448℃时约为 730 kg/cm², 397℃时约为 500 kg/cm²),溶解度急剧下降(图 2)。

由此可以推测大湖塘矿集区细脉浸染状白钨矿的沉淀机制:含矿流体运移至浅部的构造裂隙,压力突然降低,白钨矿的溶解度随之降低并大量析出。

#### 3) 成矿介质组分

根据以上分析,含矿热液富含  $K^+$ , $Na^+$ ,Fe,Mn, $F^-$ , $Cl^-$ 等离子及  $CO_2$  等挥发分,并主要以氟羟基 硫络合物的形式迁移。其中的每种组分都对矿化有特殊意义。

氟、氯、硫三种离子在热液中可以使钨以络合物的形式迁移,其化合物、单质挥发分则是有效的矿化剂。 而  $K^+$ 和  $Na^+$ 在热液中对钨的运移也起到关键性作用。前人研究表明,碱金属碳酸盐  $K_2CO_3$  和  $Na_2CO_3$  溶液对钨酸钙有显著的溶解能力。在机械搅拌的条件下,碱金属碳酸盐浓度越高,溶解反应进行的越快。 反应方程式为:

$$CaWO4(s) + Na2CO3(1) \rightarrow Na2WO4(1) + CaCO3(s)$$

$$CaWO4(s) + K2CO3(1) \rightarrow K2WO4(1) + CaCO3(s)$$

如图 2 所示,热液中  $K^+$ 和  $Na^+$ 的含量越高,携带  $WO_4^{2-}$  的能力就越强,矿床围岩的岩石表征也体现了成矿热液富  $K^+$ 和  $Na^+$ 这一特点。斜长石强烈绢云母化水化脱钙过程消耗了大量的  $K^+$ ,并置换出大量的  $Ca^{2+}$ 和  $Na^+$ ,使流体中  $Na^+$ 过饱和,导致钠长石化,而  $Ca^{2+}$ 则进入含钨流体,在一定条件下形成白钨矿。

#### 4) 酸碱度

钨在水溶液中的存在形式很大程度上取决于介质的 pH 值。当 pH > 8 时,钨在溶液中以钨酸根的形式存在,并有以下平衡反应:

$$2H^{+} + [WO_{4}]^{2-} \leftrightarrow H[WO_{4}]^{-} + H^{+}$$

在水溶液中,钨酸根离子的聚合程度随介质 pH 值的增大而减小,它们在弱碱溶液中能稳定存在,并能与碱金属阳离子形成相应的化合物。因此,当热液为弱碱性 - 碱性时,利于成矿。

#### 5) 二氧化碳逸度

根据钨的化学性质,当其以  $WO_4^{2-}$  的形式存在时,若体系中含较多的  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和  $Ca^{2+}$ 则易于形成 难溶化合物而沉淀。这样看来,高浓度的  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和  $Ca^{2+}$ 似乎对  $WO_4^{2-}$  的迁移是不利的。然而,在具 有高的二氧化碳分压的热液中,高浓度的碳酸根和重碳酸根离子可以使钨的阳离子沉淀剂  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和  $Ca^{2+}$ 存在于热液中与钨一起迁移,此时不会形成白钨矿沉淀;当热液向上运移至裂隙带内时,压力突然 降低致使体系中的二氧化碳逸出,其分压大幅降低,造成碳酸根和重碳酸根分解,导致  $WO_4^{2-}$ 与  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 和  $Ca^{2+}$ 结合并沉淀,如下反应方程式:

$$\operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{WO}_4^{2-} \to \operatorname{Ca}[\operatorname{WO}_4]$$

大湖塘矿集区流体包裹体中大量的二氧化碳包裹体以及矿石中的方解石脉(图 3),说明了成矿流体中具有可观的二氧化碳逸度,二氧化碳对流体中 WO<sup>2</sup> 的稳定性起到了重要的作用。

#### 6) 水化脱钙过程

在非砂卡岩成因的白钨矿矿床中,钙主要有两个来源:一是地表渗流的含钙热水,二是接触交代出的钙离子。花岗闪长岩主要矿物斜长石和角闪石均为富钙矿物,它们的蚀变脱钙为白钨矿提供了充足的钙质来源。蚀变脱钙主要表现为斜长石分解为石英和白云母(或绢云母)(图 4),反应方程式为:

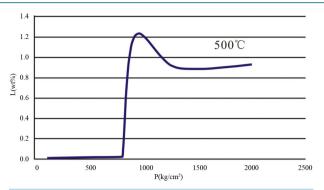


Figure 2. P-L graphic **图 2.** P-L 图解

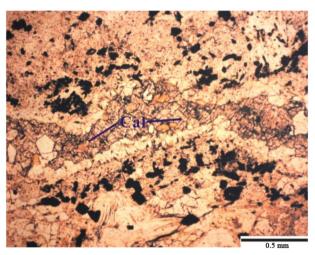


Figure 3. Microscope characteristics of calcite fine veins (polarized light microscope)
图 3. 方解石细脉镜下特征(单偏光)

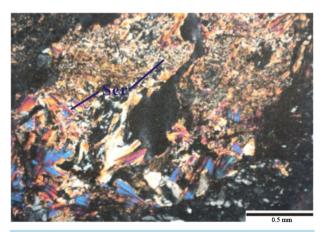


Figure 4. Microscope characteristics of plagioclase sericitization (orthogonal polarization)
图 4. 斜长石绢云母化镜下特征(正交偏光)

 $4NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8 + K_2CO_3 + CO_2 + 5H_2O \rightarrow 2KAl_2 \big[AlSi_3O_{10}\big] \big(OH\big)_2 + 8SiO_2 + 4NaOH + Ca\big[HCO_3\big]_2$  当成矿流体处于高的二氧化碳分压时,反应向右进行,热液中碳酸根的浓度降低,使得

 $[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2+}]< Ksp$  (溶度积),水化脱钙过程中形成的碳酸盐趋于分解。这时,钙主要呈离子状态存于富含二氧化碳的流体中与  $WO_4^{2-}$  一起迁移。直到压力降低,二氧化碳逸出,导致白钨矿的沉淀。

# 4. 结论

综合以上论述,本文提出大湖塘钨矿钨的沉淀机制模型: 燕山期含矿岩浆侵入晋宁期花岗闪长岩中,在高能热动力、岩浆内压和构造应力作用下,大量富含  $K^+$ ,  $Na^+$ , Fe, Mn,  $F^-$ ,  $C\Gamma$ 等离子和  $CO_2$ ,  $H_2S$ , CI 等矿化剂助溶剂以及以氟羟基硫络合物为主的各种钨化合物、络合物的热液,沿导矿构造向上运移至上部围岩构造裂隙中,与富长石花岗闪长岩发生交代反应。斜长石、角闪石等富钙矿物发生水化脱钙脱钠,产生的  $Na^+$ 导致钠长石化,大量钙离子则于热液中富集。在弱碱性环境下,随着温度、压力的降低以及  $CO_2$ 等挥发分的逸出,钨的络合物发生分解,与钙离子结合形成白钨矿并沉淀,富集成矿。

# 参考文献 (References)

- [1] 林黎,占岗乐,喻晓平,江西大湖塘钨(锡)矿田地质特征及远景分析[J].资源调查与环境,2006(1):5-32.
- [2] 林黎, 余忠珍, 罗小洪, 丁少辉. 江西大湖塘钨矿田成矿预测[J]. 东华理工学院报, 2006(增刊): 139-142.
- [3] 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(5): 228-231.
- [4] 任云生, 鞠楠, 赵华雷, 王辉, 卢秀全, 吴昌志. 延边东部五道沟脉型白钨矿矿床地质特征及流体包裹体[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011(6): 1736-1742.
- [5] 王永强, 赵俊哲. 南岭中段九嶷山锡矿矿田 W、Sn 迁移形式与沉淀机制[J]. 华南地质与矿产, 2008(5): 7-11.
- [6] 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987.