

羟钨石研究的新进展

张宝贵, 张忠, 姚林波, 胡静, 王明再, 王三学

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

[摘要]羟钨石(Jalindite)产在云南个旧马拉格锡石—多金属矿床氧化带中,是一种钨的次生矿物。镜下观察白色透明,均质体。折光率 1.725 ± 0.002 , $a_0 = 7.9514 \times 10^{-7} \text{mm}$ 。主要粉晶谱线(nm):0.395(10),0.279(8),0.178(10),0.163(8),0.1325(7),0.1260(7),0.1200(8),0.1065(10)。电子探针8个测试点平均含钨69.34%。元素分析含H 1.78%,计算OH 30.26%,不含C、S、N。矿物成因和实验研究表明,羟钨石中钨来源于原生硫化物矿物。钨在氧化铁矿石中主要呈独立矿物,其他形式均占极次要地位。

[关键词]羟钨石 锡石硫化物矿床 钨赋存形式 实验研究 云南省

[中图分类号]P618.82 **[文献标识码]**A **[文章编号]**0495-5331(2002)06-0030-04

1 地质产状

本文研究的羟钨石矿物发现于云南省个旧马拉格锡石—多金属硫化物矿床氧化带顶部的氧化铁矿石中。矿区位于云南省个旧市的东北,马松穹窿构造的北西端倾没部分之北翼。矿区主要地层和矿体直接围岩均为中三叠纪灰岩和白云岩,总厚度达二千多米。区内褶皱和断裂均很发育,主要褶皱和断裂方向均为北北西和北北东向。含钨矿体产状因受构造和层位控制多呈柱状和似层状。马拉格矿区地势较高,海拔二千多米,相对高差较大。气候温和,雨量充沛,构造断裂极为发育,故区内喀斯特发育良好。在诸多利于氧化带发育因素长期的,反复的作用下,使马拉格锡石—多金属矿床氧化带极为发育,深达七百多米。原生矿石几乎都全部氧化殆尽,残留无几。

马拉格矿床氧化带中已发现的表生矿物达40多种,其中以铁的氧化物(赤铁矿,水赤铁矿)和氢氧化物(针铁矿,水针铁矿)占绝对优势。羟钨石就产在氧化矿石中,与铁的氧化物和氢氧化物矿物紧密共生。与羟钨石紧密相伴产出的矿物还有锌日光榴石^[1-2]说明羟钨石是来自夕卡岩中的含钨硫化物矿物,是含钨和钨矿物的氧化产物。钨在氧化矿石中分布普遍,通常含量范围在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ (表1),含钨矿物较多,但钨主要富集在赤铁矿和褐铁矿中。羟钨石产在紫红色—铁黑色的土状和块状氧化铁矿

石中,与水赤铁矿和赤铁矿紧密共生。

表1 氧化矿石中钨的含量 10^{-6}

序号	赤铁矿矿石	序号	针铁矿矿石
1	7	1	25
2	770	2	930
3	65	3	61
4	210	4	39
5	1480	5	58
6	40	6	110

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

2 物化性质

羟钨石在氧化矿石中呈白色粉末状,粒状和皮壳状产出。见到的最大颗粒直径为0.016~0.05 mm,通常0.01~0.005 mm,粉末状集合体略大,可达0.5~1 mm。镜下观察白色,透明至半透明,均质体。折光率 $N = 1.725 \pm 0.002$ 。矿物属立方晶系,空间群 Pn_3m , $Z = 8$ 。X射线衍射资料计算晶胞参数 $a_0 = 7.9514 \times 10^{-8} \text{cm}$,相对体积质量 $D = 4.384$,体积 $V = 502.718 \times 10^{-7} \text{mm}^3$ 。测得粉末状集合体显微硬度 $H_v = 120 \sim 170 \text{kg/mm}^2$ (2 g:120;5 g:127;10 g:170),摩氏硬度 $H_m = 2.7 \sim 3.5$ 。羟钨石用稀酸1:1(HCl, H₂SO₄, HNO₃)和稀碱1:1(KOH, NaOH)浸蚀2min不见任何浸蚀溶解反应。

X射线粉晶分析列于表2中,主要粉晶谱线(nm):0.395(10),0.279(8),0.252(4),0.228(5),

[收稿日期]2001-11-23; **[修订日期]**2002-02-04; **[责任编辑]**曲丽莉。

[基金项目]国家自然科学基金(批准号:49633110)资助项目。

[第一作者简介]张宝贵(1935年-),男,1960年毕业于长春地质学院,1965年中国科学院地质研究所矿床专业研究生毕业,研究员,长期从事矿床地球化学研究工作。

0.199(6), 0.178(10), 0.163(8), 0.1405(4), 1957年 ЧАЛЫЙ И РЫЖЕНКО 合成羟锑石和1963年 ГЕНКИН И МУРАВЬЕВА 报道的新矿物资料一并列于表2中。

表2 羟锑石 X 射线粉晶分析

本 文				文 献 ^[3]			文 献 ^[3]		
1	d(10 ⁻⁸ cm)	hkl	2θ	1	d(10 ⁻⁸ cm)	d(10 ⁻⁸ cm)计算	1	d(10 ⁻⁸ cm)	hk1
—	—	—	—	5	(4.36)	—	—	—	—
10	3.95	200	28.372	10	3.96	3.975	很强	3.980	200;210
—	—	—	—	4	3.35	—	—	—	—
—	—	—	—	3	3.14	—	—	—	—
—	—	—	—	1	(3.10)	—	—	—	—
8	2.79	220	40.603	9	2.80	2.81	很强	2.818	220;310
4	2.52	310	45.180	3	2.52	2.51	—	—	—
5	2.28	222	50.247	6	2.29	2.29	很弱	2.297	222
—	—	—	—	1	2.19	—	—	—	—
—	—	—	—	1	2.14	2.12	—	—	—
—	—	—	—	1	2.10	—	—	—	—
6	1.99	400	58.214	4	1.991	1.987	弱	1.991	400
—	—	—	—	2	(1.961)	—	—	—	—
10	1.78	420	65.890	9	1.778	1.777	很弱	1.782	420
8	1.630	422	72.865	7	1.624	1.623	强	1.626	422;510
—	—	—	—	2	1.552	1.559	—	—	—
—	—	—	—	2	1.511	—	—	—	—
—	—	—	—	1	(1.462)	—	—	—	—
4	1.405	440	87.099	3	1.406	1.405	—	—	440
—	—	—	—	2	(1.384)	—	—	—	—
7	1.325	600	93.870	6	1.324	1.325	中	1.328	600;442
7	1.260	620	100.398	5	1.257	1.257	中	1.259	620
8	1.200	622	107.546	5	1.198	1.198	中	1.201	622
3	1.175	631	110.944	2	1.175	1.172	—	—	631
3	1.150	444	114.625	2	1.143	1.147	—	—	444
5	1.105	640	122.336	4	1.103	1.103	—	—	640
—	—	—	—	2	1.082	1.082	弱	1.105	721
10	1.065	642	130.719	4	1.061	1.062	中	1.065	642
4	1.036	731	138.257	—	—	—	—	—	—
4	0.995	800	153.254	—	—	—	—	—	—
3	0.985	652	158.693	—	—	—	—	—	—

实验条件 铁靶;电压35 kV;电流10 mA;曝光1.5 h;相机直径57.3 mm

分析者:中国科学院地球化学研究所 龚国洪、姚林波。

化学组成,经电子探针分析(表3),8个测试点平均化学成分为:In 69.34%,略高于理论值69.24%。羟锑石背散射电子图象和 X 射线面分布图见照片1和2。电子探针分析表明,除锑外,试样不含任何原子序数大于12(镁)的元素。用美国产 PE2400 Series 元素分析仪分析羟锑石含 H 1.78%,不含 C,S,N。根据 H 计算 OH 为 30.26%,略低羟锑石羟基含量 30.76%。这些均说明测试的羟锑石比较纯。除 In、H、O 外,其它元素含量均低于电子探针的检测限。分

析锑标样为 InSb, In 48.54%, Sb 51.46%。

3 实验研究

锑属于分散元素,迄今为止,不仅没发现锑矿床,就是锑矿物也很少,羟锑石在我国发现很少就是其例。锑在矿床,特别是锡石—多金属硫化物矿床中分布普遍,常形成富集。我国个旧马拉格锡石—多金属矿床和广西大厂锡石—多金属矿床就是其例^[4-5]。锑在马拉格锡石—多金属矿含量为 $n \times 10^{-5}$

表3 羟钨石电子探针分析 %

序号	In	H	O	合计
1	66.82			
2	71.87			
3	67.27			
4	71.87			
5	68.12	1.78	28.48	
6	68.12			
7	67.98			
8	72.63			
	69.34	1.78	28.48	99.60

分析者:中国科学院地球化学研究所 王明再。



图1 羟钨石背散射电子图象 X360

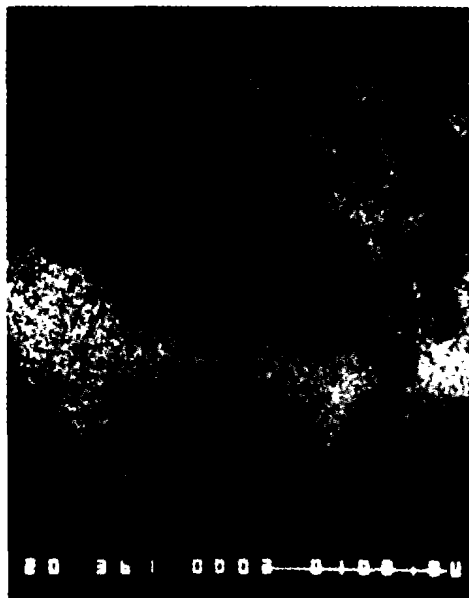


图2 羟钨石钨的 X 射线面分布图 X360

~n × 10⁻⁴ 范围变化。分析 28 种单矿物中钨含量,除 4 种表生矿物全部不含钨外,其余 24 种矿物均不

同程度含钨(表 4)。钨在氧化矿石中主要富集在赤铁矿和针铁矿中,含钨可达 26 × 10⁻⁴;钨在黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、铁闪锌矿、黝铜矿、辉铜矿、锌日光榴石和锡石等原生残留矿物中可高达 1 × 10⁻³;在白铅矿、砷铅矿、彩铅矿、硅锌矿、砷钙铜矿、臭葱石、孔雀石和硅孔雀石等铜铅锌砷的表生矿物中钨含量亦普遍较高。砷钙铜矿中含钨可达 17 × 10⁻⁴,且 6 个样品都含钨。从表 4 矿物中钨含量变化,矿物组合,原生矿物和表生矿物关系可以看出,表生矿物和氧化矿石,包括羟钨石中钨是来自原生硫化物矿物,羟钨石形成是由含钨高的原生矿物,可能由钨石(indite)等矿物^[3]氧化而成。

表4 矿物含钨分析 %

序号	矿物名称	分析个数	不含钨个数	含钨范围
1	羟钨石	8	—	66.82 ~ 72.63
2	针铁矿	52	2	0.001 ~ 0.26
3	赤铁矿	70	4	0.001 ~ 0.229
4	镜铁矿	4	2	0.001 ~ 0.013
5	假象针铁矿	4	1	0.001 ~ 0.029
6	白铅矿	4	—	0.0003 ~ 0.019
7	砷铅矿	3	—	0.001 ~ 0.011
8	砷钙铜矿	6	—	0.0017 ~ 0.170
9	绿水砷钙铜矿	5	5	—
10	臭葱石	2	—	0.002 ~ 0.019
11	孔雀石	6	2	0.0002 ~ 0.005
12	兰铜矿	5	1	0.0003 ~ 0.001
13	硅孔雀石	1	—	0.022
14	异极矿	6	3	0.0004 ~ 0.002
15	硅锌矿	4	—	0.0008 ~ 0.010
16	菱锌矿	4	4	—
17	水锌矿	4	4	—
18	方解石	4	4	—
19	彩铅矿	1	—	0.0014
20	粘土	13	10	0.001 ~ 0.012
21	锰土	13	10	0.0008 ~ 0.012
22	磁黄铁矿	1	—	0.03
23	黄铁矿	2	—	0.05 ~ 0.07
24	铁闪锌矿	2	—	0.029 ~ 0.1
25	辉铜矿	2	—	0.0115 ~ 0.019
26	黝铜矿	1	—	0.12
27	锌日光榴石	1	—	0.065
28	锡石	72	18	0.002 ~ 0.006
备 注	羟钨石中钨为电子探针分析;其余样品均用甲基紫分光光度法测定,测定范围 0.00005% ~ 0.5%。			

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

当含钨硫化物矿物遭受氧化时,钨也象矿石中主要元素 S、As、Fe、Cu、Pb、Zn 和微量元素 Ga、Ge、Co、Ni 等一样,绝大部分从原生矿物中被淋滤出来,进入表生地球化学循环,使元素重新进行组合,形成

一系列包括羟钨石在内的表生矿物,致使氧化带最终产物以铁的氧化物和氢氧化物占优势。由于钨的表生地球化学性质与铁相似,故与铁的氢氧化物一道富集在氧化带顶部的氧化铁矿石中。羟钨石虽与铁的氢氧化物表生地球化学性质相近,但又有明显差别,只有在极特别的条件下才能形成。

当原生硫化物矿物氧化呈硫酸盐时,钨也随之氧化呈硫酸盐。三价钨的硫酸盐易水解,从硫酸盐溶液中沉淀出 $\text{In}(\text{OH})_3$, pH 值 1.72 ~ 3.00, 较 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 从硫酸盐溶液中沉淀 pH 值 2.2 ~ 3.2 略低。当含钨硫酸盐溶液中有高价砷的存在会使 $\text{In}(\text{OH})_3$ 从硫酸盐溶液中沉淀 pH 值更低^[6], 导致 $\text{In}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 从溶液中分离。不难看出羟钨石形成条件较铁的氢氧化物更苛刻。含钨赤铁矿经电子探针分析偶尔发现羟钨石,多数含钨微区电子探针无法定量测定。可能是由于羟钨石粒级太小,多呈纳米级原因。

综上所述,不难看出羟钨石在氧化矿石,特别是赤铁矿石中主要呈独立矿物,其他形式均占极次要地位。作者对赤铁矿和针铁矿中钨赋存形式的一系列实验也证实这一结论^[6-7]。根据浸溶实验和类质同象替代规则可知三价钨替代三价铁可能性非常小;通过离子交换和电渗析实验,交换液和极液中均未发现钨析出,说明钨与铁矿石结合比较牢固,钨呈独立矿物可能性更大,呈吸附形式是不可能的;在氢氧化钠和盐酸溶液中浸溶,从钨和铁浸溶关系来看,钨既不是呈类质同象,也不是呈吸附形式,而具有独立矿物特点,特别在氢氧化钠溶液中更为明显, Fe_2O_3 都不同程度浸溶出来,而钨却没有被浸溶出来(表5);重液分离和粒级分析亦表明钨具有独立矿物特点,比重大的含钨亦高,在不同粒级中变化没有规律。通过相关计算表明,氧化矿石中钨与铁、铜、铅、锌关系不密切。钨在矿床氧化带中愈是晚期

形成的铜、铅、锌矿物中含量愈低,然而在含砷高的氧化铁矿石中有明显增加,这就进一步说明,钨在氧化带发育的早期就被固定在氧化矿石中,而高价砷的存在更有利于钨的固定^[6,8]。

表5 赤铁矿中铁和钨的浸溶关系

序 号	浸溶率(%)		NaOH: H ₂ O
	Fe ₂ O ₃	In ₂ O ₃	
1	18.78	没检出	1:1
2	15.97	没检出	1:2
3	15.17	没检出	1:5
4	3.19	没检出	1:10
5	2.40	没检出	1:20

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

[参考文献]

- [1] 矿床研究组电子探针分析组. 我国发现的几种分散元素矿物[J]. 地球化学, 1972, (3): 289 ~ 297.
- [2] 矿床研究组. 某锡石—多金属矿床氧化带的研究[J]. 地球化学, 1972, (3): 275 ~ 288.
- [3] ДЖАЛИНДИТ (Dzhalindite) $\text{In}(\text{OH})_3$, ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТОМ II МИНЕРАЛОГИЯ РЕДКИХ ЭЛ Е М ЕНТОВ [М]. ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» Москва, 1964, 572 ~ 573.
- [4] 李锡林, 赵汝松. 大厂矿田矿物学[M]. 北京, 科学出版社, 1994, 34 ~ 42.
- [5] 李锡林, 章振根. 广西大厂矿田分散元素的分布特征及其地球化学[J]. 地质与勘探, 1981, (7) 19 ~ 25.
- [6] 张宝贵. 个旧马拉格锡石—多金属矿床氧化带矿物学和地球化学研究[D]. 中国科学院地质研究所, 北京, [研究生论文]. 1965.
- [7] СИНДЕЕВА Н Д, КУЛИКОВА М. Ф. РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИД НЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, Тр. ИМГРЭ, Вып[М]. 10, 1963, СТР. 268 ~ 290.
- [8] КУЛИКОВА М. Ф. ПОВЕДЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛ Е М ЕНТОВ В ЗОНЕ ОКИ СЛ Е Н И Я ПОЛИМЕТАЛ ЛИЧ Е СКИ Х МЕСТОРОЖ Д Е Н И Й ВОСТОЧ Н ОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ[М]. ГЕОХИМИЯ 1962, СТР. 154 ~ 163.

THE RECENT RESEARCHING ADVANCES OF DZHALINDITE

ZHANG Bao-gui, ZHANG Zhong, YAO Lin-bo, HU Jing, WANG Ming-zai, WANG San-xue

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: Dzhalindite, a secondary mineral of indium, occurs in the oxidized zone of Malage cassiterite-polymetallic ore deposit, Gejiu county, Yunnan province. It shows white, glassy luster, and transparency. Under the polarizing microscope, it has colorless, homogeneity, $N_{\text{meas}} = 1.725 \pm 0.002$, and $a_0 = 7.9514$. The strongest diffraction lines $d[1]$ from the x-ray power diffraction data are 0.395(10), 0.279(8), 0.178(10), 0.163(8), 0.1325(7), 0.1260(7), 0.1200(8), and 0.1065(10) nm. The average composition (%) of Dzhalindite is In 69.34, H 1.78, O 28.48, and with totaling 99.60. The mineral genesis and the empirical researches are suggested that indium in Dzhalindite came from the primary sulphide mineral. Indium mainly occurs as independent minerals, and less as other types in the ferric oxide ores.

Key words: Dzhalindite, cassiterite-polymetallic ore deposit, occurrence of indium, the empiric researches, Yunnan province