

地球化学理论丛书

钨的地球化学

刘英俊 马东升 著

科学出版社

7 * 7 1 8 5



地球化学理论丛书

钨的地球化学

刘英俊 马东升 著

科学出版社

1987



内 容 简 介

我国的钨矿储量占世界首位，对研究钨的地球化学特征有特别优越的条件。作者基于近年来自己的科学研究成果，在大量实际材料的基础上，系统地阐述了钨的基本地球化学特征，以新颖的学术观点，对钨的成矿富集机制作了较为深入的论述，并总结出了钨的地球化学旋回，提出了进一步扩大钨矿资源的地球化学勘查方法，指出了找矿方向。该书理论联系实际，内容丰富全面，不仅对了解钨的地球化学具有重要的参考价值，而且对研究其它元素的地球化学也可从中得到启迪。

本书可供广大生产、科研单位的地质人员和地质院校的有关专业师生参考。

地 球 化 学 理 论 丛 书 钨 的 地 球 化 学

刘英俊 马东升 著

责任编辑 谢洪源

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年3月第一版 开本：787×1092 1/16

1987年3月第一次印刷 印张：14 3/4

印数：精1—700

插页：精8 平2

平1—800

字数：344,000

统一书号：13031·3451

本社书号：4878·13—14

布脊精装4.60元

定价：平 装3.60元

科学出版社
PDG

前 言

钨矿是我国富有的优势矿产资源之一，储量和产量均占世界首位；成矿地质条件优越，分布广泛，具有广阔的找矿前景。我国对于钨矿地质的调查工作是在本世纪二十年代末开始的，自三十年代起，以徐克勤教授为代表的不少学者对中国钨矿特别是在钨矿分布密集的华南地区，进行了长期的系统研究，建国以来随着大规模普查勘探和科学研究工作的开展，又积累了丰富的资料，这些成果在提高对我国钨矿成矿规律和成矿理论的认识上做出了巨大的贡献。

从矿床学的角度来说，钨可算是一个研究程度较高的矿种；而钨的地球化学研究，相对来说则比较薄弱，资料也较为贫乏。鉴于近年来包括钨矿在内的矿床成因研究的许多领域都发生了重要变革，同时，岩石和矿物中微量钨的分析测定方法也不断完善，因而对钨的地球化学研究的深入开展，提供了有利的条件，也进一步提出了新的要求。因此，作者在以往对华南花岗岩类微量元素地球化学研究的基础上，自1979年起以含钨建造为侧重点，在具有代表性的华南地区进行了较为系统的钨的地球化学的研究。本书除参阅了国内外有关最新研究资料外，主要是对我们自己近年来科研成果的基本总结。

作者从事钨矿的研究，是自五十年代起跟随徐克勤教授进行的，多年来在学术上及工作上得到了他很多启迪和指导，在完成本书写作之际，首先对徐老师表示衷心的感谢，并以此书作为徐克勤教授许多论著中的一个补充。在科学研究和本书写作过程中，得到了校系领导和涂光炽教授的热情鼓励与关怀，涂先生在百忙中多次审阅文稿，提出了许多宝贵意见，同时本书是一项集体劳动的成果，系和教研室诸同事以及本专业广大学生和研究生给予了大力协助和提供了有关资料，野外地质考察中，得到了华南几省的地质、冶金系统许多同志的帮助，徐富林同志清绘书内所附图件，在此一并致谢。

由于时间较为短促，加以个人水平所限，以及有关钨的地球化学的许多问题尚待进一步深入研究探讨，某些看法认识不尽正确，缺点错误定所难免，恳请读者多予批评指正。

作者于南京大学地质学系

1984年12月25日

目 录

前言	
绪论	(1)
一、钨的发现	(1)
二、钨的应用	(1)
三、钨的资源	(2)
四、钨的地球化学研究简史	(3)
第 一 章 钨的物理及化学性质	(7)
一、单质钨的物理和化学特征	(7)
二、钨的主要化合物的化学性质	(10)
三、钨和钼的地球化学差异性及其原因	(19)
四、钨的主要分析测定方法	(21)
第 二 章 钨在太阳系和地球中的丰度	(24)
一、钨的宇宙丰度和在星际物质中的分布	(24)
二、钨在地球和地壳中的丰度	(34)
第 三 章 钨的矿物及其结晶化学和矿物化学	(38)
一、钨的矿物和产状	(38)
二、钨的结晶化学	(40)
三、钨在晶格中的类质同象置换	(45)
四、白钨矿和黑钨矿的一般化学性质和溶解度	(48)
五、影响黑钨矿铁锰成分的各种因素	(54)
六、黑钨矿中的微量元素	(60)
第 四 章 岩浆作用和伟晶作用中钨的地球化学	(68)
一、钨在火成岩中的分布和赋存状态	(68)
二、钨在部分熔融过程中的浓度变化	(77)
三、钨在花岗岩岩浆分异中的迁移和富集	(80)
四、钨在花岗岩结晶阶段的矿化富集	(84)
五、同化混染作用对花岗岩类钨矿化的影响	(90)
六、伟晶作用中钨的地球化学	(93)
七、岩浆作用和钨矿化的关系	(96)
第 五 章 气化-热液和热液作用中钨的地球化学	(99)
一、花岗岩蚀变作用中钨的地球化学	(99)
二、夕卡岩化作用中钨的地球化学	(107)
三、形成石英脉的热液作用中钨的地球化学	(112)
第 六 章 钨的表生作用地球化学	(120)
一、钨在沉积岩和表生带中的分布	(120)
二、风化作用中钨的性状	(126)

• 出 •

三、表生带中钨的迁移·····	(127)
四、沉积过程中钨的沉淀·····	(129)
第七章 含钨建造的地球化学·····	(134)
一、华南地区的含钨建造及其分布和演化·····	(134)
二、含钨建造中钨的分布·····	(140)
三、含钨建造中微量元素的分布和组合·····	(144)
四、含钨建造与华南钨矿化和含矿花岗岩的成因关系·····	(149)
第八章 区域变质作用中钨的地球化学·····	(153)
一、钨在变质岩中的分布·····	(153)
二、钨在华南地区区域变质过程中的地球化学富集·····	(155)
三、钨在变质-再造作用中的矿化富集·····	(158)
四、变质-再造钨矿床的成因机制·····	(164)
第九章 钨的地球化学旋回·····	(168)
一、钨在地壳岩石圈中的地球化学循环·····	(169)
二、钨的表生地球化学循环·····	(171)
三、钨在地球化学旋回中的富集趋势·····	(173)
四、钨在前地质阶段中的分异行为·····	(174)
第十章 钨的实验地球化学·····	(179)
一、钨在内生作用中的地球化学模拟实验·····	(179)
二、钨在表生作用中的地球化学模拟实验·····	(190)
第十一章 钨矿床的勘查地球化学·····	(196)
一、钨矿区域找矿的地质地球化学前提·····	(196)
二、含钨建造的勘查地球化学标志·····	(198)
三、成矿岩体的地球化学评价标志·····	(199)
四、钨矿床的原生地球化学异常特征·····	(205)
第十二章 钨的地球化学省·····	(214)
一、地壳中钨的分布的不均匀性·····	(214)
二、世界钨的主要地球化学省·····	(215)
三、中国钨的地球化学省·····	(217)
参考文献·····	(222)

新华书店
PDFG

绪 论

一、钨 的 发 现

钨是在十八世纪八十年代发现的。1781年瑞典皇家科学院化学家Scheele最早从那时称为tungsten, 即现在称为白钨矿的矿物中提取出一种新的氧化物, 首次确定了白钨矿是一种特殊酸的钙盐, 并指出还原这种酸可能得到一种新的金属(叶惟洪等, 1979)。“tungsten”(钨)来源于瑞典单词“tung”(意思是“重的”)和“sten”(意思是“石头”)。后来为了纪念Scheele, 乃把这种矿物命名为“Scheelite”(白钨矿或钨酸钙矿)。

据记载, 钨的正式提取起源于西班牙(Smithells, 1953)。1783年, Elhujar兄弟俩发现黑钨矿(钨锰铁矿)也含钨, 但不是与钙, 而是与铁和锰在一起。他们从黑钨矿中提取了钨的氧化物, 并与Bergmann合作, 用碳还原这种氧化物, 成功地获得了金属钨, 这大概是首次制出金属钨(Li and wang, 1955), 他们把它称之为“wolfram”。关于这个词的来源还不十分清楚, 也许是来自德文单词的“Wolf”和“Rahm”或者是瑞典单词“wolfrig”。这很可能是与难于从含有黑钨矿的锡石中提取锡有关(palache et al., 1951; Li and Wang, 1955)。

由于钨这个金属元素首次是从Wolframite的钨酸制得的, 因此一些人认为这个元素名称应为Wolfram。有一时期, 国际理论和应用化学联合会曾推荐用wolfram取代tungsten, 但因tungsten名称应用很广, 以至于难以废除, 故他们又同意这两个名称都可使用。此后, 该会的原子量委员会又建议不用wolfram, 但这个词在德国和苏联文献中仍广为应用。

三年之后, 即1786年, 一些研究者同时提出过用钨使钢硬化的可能性。然而直至1847年Oxland取得了有关他制造钨酸钠、钨酸和金属钨的方法的专利以前, 在工业中钨仍然很少为人们所了解。至1855年, 人们才开始正式制成钨钢。1868年开始制造高碳-钒-钨钢。十九世纪末, 制造出了高速钢。大约在1904年开始用钨作灯泡中的钨丝。1909年粉末冶金成功, 钨是第一个用“粉末冶金法”制得的金属, 从此, 金属钨日益被重视, 开始进入工业应用的新时期。自二十世纪二十年代以来, 钨在工业生产和人类的经济生活中占有重要地位, 随着科学技术的发展, 钨在提高世界工业生产水平上发挥着愈来愈重要的作用。

二、钨 的 应 用

钨在工业上是非常重要的金属, 不论是合金化钨本身还是含钨的各种合金, 在工业上的应用都是十分广泛的。下面根据钨的产品, 对其应用略作叙述(叶惟洪等, 1979)。

1. 非合金化钨 所谓非合金化钨是指制成轧制件、烧结块或借助于其它手段成形的金属钨。钨丝是其主要形式，用于白炽灯丝和加热元件等，在这方面，钨是最好的材料。钨条主要用于灯丝的支体、玻璃-金属封接、电触点、弧光灯电极、电焊与放电机电加工工艺。

除钨丝、钨条外，其它形状的钨同样也用在真空管的各种零件上。特别是钨由于具有经受大载流量的能力和高的原子序数，因此在X射线管和发射管中常用之作各种形状的阳极。

2. 钨合金 钨基合金的研制，一般是为了改善金属的延展性或高温强度以代替非合金化钨而用于如宇宙飞船或核工业等方面。一些新研制出来的具有不寻常性能的合金已投入到新的应用领域。对于一些特殊工业的应用，已经研制出钨的复合材料，如高比重合金和渗金属的钨等。用钨和铌钽组成合金（含钨高熔点合金）以提高高温强度供作高温燃气涡轮机叶片、火箭喷嘴和宇航等方面零件之用。

3. 钨钢 钨在四种工具钢——高速钢、热作钢、冷作钢和抗冲击钢中是一种重要的合金元素。高速钢是重要的刀具材料，本世纪初它的发展，促进了现代机械加工技术的进展。热作钢广泛用于要求耐磨抗冲击的场合。冷作钢比低碳钢有更长的寿命和较好的不变形性，一般用于金属冷成形工艺中的模具。抗冲击钢（如钨-铬钢）用于大剪切刀、冲头和风钻工具。此外，有一小部分钨还用于某些不锈钢、耐热钢和磁性钢中。

4. 耐热合金和耐磨合金 耐热合金通常称为超级合金，一般分为镍基、铁基和钴基等三个类型，其最重要的用途是用于飞机、轮船、固定发电机组的涡轮叶片和其它高温的场合，耐磨合金或表面硬化合金的商业名称为斯特莱特（stellites），是一种钨-铬-钼合金，它不但具有极高的硬度和耐磨损的能力，而且还具有抗腐蚀和耐高温的性质，可镀在受磨损厉害的一些机器零件的表面上以及用于发动机制造业中。

5. 碳化钨 以碳化钨为基础的硬质合金在工业上应用得很广。碳化钨（WC）的硬度很大（接近金刚石的硬度），同时熔点又很高，这种合金即使加热到1,000—1,100℃时也不失去原有的硬度和耐磨损能力，因而它们是制造各种切削和钻探用具主要部分的良好材料。通常凡是需要用高温和耐磨损的材料时，都要用到这种碳化物硬质合金。

6. 其它 在石油工业中，钨酸铵和其它化合物用作催化剂。碱金属和碱土金属钨酸盐用来生产染料、颜料和装饰油漆，在荧光灯和电视显象管中用作荧光材料。硒化钨可在高温高真空条件下用作干润滑剂。

据有关方面统计¹⁾，目前国际上钨金属的平均消耗量的比例是：49%用作碳化钨，33%用于钢铁冶金工业，其余18%作其它用途。一个国家每年钨的消耗量直接与该工业发展水平有关。现在世界上钨的消耗量每年近40,000t，预计到1990年将达到58,400t²⁾。

三、钨 的 资 源

由于世界经济和科学技术的迅速发展，世界钨产量稳定上升，增长率不断加快。从

1) 联合国技术合作发展部的资料。

2) 国外冶金动态，1978，第15期。

长远观点来看,世界对钨矿资源的需要将会继续增加,如果到本世纪末,还不能找到更多新的钨矿来源的话,那么钨将不能满足那时的需要。

钨矿在许多国家中均有开采。目前,全世界共有四十多个产钨国。近年来,年产量1,000t以上的国家有:中国、苏联、南朝鲜、美国、玻利维亚、泰国、葡萄牙、加拿大、澳大利亚;这些国家的产量占世界总产量的90%以上。年产量1,000—500t者:巴西、日本、秘鲁、法国。年产量500—100t的国家有:缅甸、乌干达、扎伊尔、卢旺达、罗得西亚(津巴布韦)、墨西哥、阿根廷、危地马拉、西班牙、瑞典。年产量在100t以下的国家有:捷克斯洛伐克、英国、尼日利亚、南非(阿扎尼亚)、西南非洲(纳米比亚)、坦桑尼亚、刚果、摩洛哥、埃及、印度、新西兰、印尼、古巴、智利、德意志民主共和国、意大利、奥地利、挪威、土耳其等。

世界钨矿的储量尚无确切统计。据各方面综合性的有关资料¹⁾,除中国外,世界各国钨的探明储量为1,041,000t,地质储量为3,032,000t。探明储量在100,000t以上的国家有:中国、加拿大、朝鲜北部、苏联、美国、澳大利亚;10,000t以上的国家有:朝鲜南部、玻利维亚、土耳其、缅甸、巴西、泰国、马来西亚、葡萄牙、法国、奥地利、墨西哥。

国外钨矿最重要的矿床类型是热液石英脉型、夕卡岩型、层控型和斑岩型。世界钨矿产量的80—90%来源于前两种类型。按区域地质构造单元统计(Bender, 1979),产于前寒武纪地盾中的钨矿床,其工业和远景储量占总储量的3%,古生代褶皱带中的钨矿床,其工业和远景储量占10%,产于中生代至第三纪造山带中的钨矿床,其工业和远景储量占87%。随着地质时代的变新而钨矿储量逐渐增多、在中生代达到最高峰这一规律性,对研究钨矿的形成理论和找矿勘探工作均有重要意义。

在钨矿的世界地理分布上,总的来说,主要有二大成矿区域,即环太平洋带和欧亚-北美大陆纬向带。两大成矿区域在苏联滨海边疆区-美国阿拉斯加-加拿大一带汇为一体。环太平洋带西南弧以热液钨锰铁矿石石英脉矿床为主,东北弧以夕卡岩型白钨矿矿床为主,欧亚-北美大陆纬向带以各种类型的钙钨矿矿床为主。

中国是世界上最主要的产钨国家,无论在储量、产量还是在矿石质量上都居世界首位,全国绝大多数省市自治区均有钨矿床(点)分布。初步统计²⁾,有资料可查的矿床(点)达1,479个(台湾暂缺)。探明储量远远超过国外钨矿储量的总和。中国钨矿以其巨大的资源作为世界最大的出口国,掌握着世界市场的支配权。

四、钨的地球化学研究简史

元素钨自发现迄今,虽已有200a的历史,但对其研究却很不够。自十九世纪末和本世纪初,随着钨在工业中逐渐被扩大应用以来,对它的矿床地质有较多的研究,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,相对来说则十分缺乏,早期许多老的地球化学数据,可能均是错误的。由于长期缺乏精确分析普通岩石和矿物中钨含量的方法,因而极大地阻碍着钨的地球化学研究的开展,同时也就无法正确认识钨的地球化学行为。

1) 据“矿产实况与问题”及美国《矿产手册》第三版,统计资料。

2) 冶金部南岭钨矿专题组,1981,华南钨矿。

过去十余年间,矿物岩石中微量钨的分析测试方法有很大的改进,钨的成矿地球化学发生了重大革命,长期认为钨的最主要工业富集,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-热液成矿的成因观点,已逐步由多来源、多成因、多阶段的新看法所代替(刘英俊,1982),这些钨的成矿地球化学的新的变革和成就,极大地促进了钨的地球化学研究的蓬勃发展。

(一) 国外钨的地球化学研究概况

国外文献中出现钨的正式地球化学资料,是在本世纪三十年代初期,那时发表的现知较早的有关钨在火成岩中的含量数据,看来显然都是不准确的。1946年, Sandell改进了钨的分析方法,公布了北美、非洲等地火成岩中钨的丰度,一般认为这批资料较为可靠,并为以后钨的地球化学研究奠定了良好的基础。

至五十、六十年代,国外钨的地球化学研究仍主要着重于岩石中含量的分布方面,值得提出的是 Виноградов 等(1958)确定了不同岩石类型中钨的平均含量, Jeffery (1959)研究了乌干达各种岩石中钨的分布, Студеникова 等(1960)对苏联若干典型地区的岩石系列中的钨含量进行了比较系统的研究, Dekate (1967)研究了印度一些岩石中钨的平均含量;有的研究还注意了岩石单矿物中钨的分配。并根据钨的分布资料探讨了其地球化学行为。这些研究者的成果,至今仍作为钨的地球化学研究的对比依据。

自六十年代后期以来,国外一些研究者的注意力开始转移到有关钨的最重要的地球化学问题——钨在成矿溶液中的迁移和富集机制上来。Иванова 等(1968)发表了钨在热水溶液中迁移形式的有关研究成果, Gundlach (1967)专门研究了钨硅杂多酸的稳定性, Barabanov (1971)论证了黑钨矿和白钨矿沉淀的物理化学条件, Брызгалов (1976)在一系列热液实验资料基础上,系统地阐述了热液作用中钨的地球化学性状。与之同时, Левашев (1972—1978)先后公布了他在苏联远东地区研究所获得的钨的区域地球化学资料,并且探讨了钨在岩浆结晶作用过程中的地球化学行为特征。

七十年代以来,随着近代层控矿床研究的纵深发展,尤其欧洲(以 Maucher 及其同事为代表)一些研究者的工作,确定了阿尔卑斯结晶岩石中的白钨矿层控和时控于下部古生代岩系中,其理论与实践促进了钨的层控成矿地球化学研究的发展,确定了沉积作用和火山-沉积作用在钨矿床形成过程中的重要地位,开辟了钨的地球化学研究的新课题。

国外钨的地球化学研究,目前主要限于一些产钨国家中,紧密围绕着钨的成矿和找矿地球化学而进行的,但由于其地质条件和矿床类型的局限,因此其研究成果远非能与我国所比拟。

(二) 我国钨的地球化学研究的蓬勃发展

我国钨矿,世界著称。丰富的钨矿资源和多样化的钨的地质地球化学背景,为我国

钨的地球化学研究, 提供了特别有利的条件。但由于历史和技术条件等种种原因, 因此我国钨的地球化学研究较钨的矿床地质学研究起步较晚, 相对较为薄弱。

我国钨矿于1908年首次在赣南发现, 地质调查工作开始于1929年。三十年代徐克勤等在该地区进行了系统的区域性矿产调查。在困难的条件下, 他们对赣南钨的集中和分散以及它在时间和空间上的分布规律方面, 进行了研究, 取得了许多成果(徐克勤等, 1943)。此后, 于1947年徐克勤教授又在湖南瑶岗仙首次发现了夕卡岩型大型白钨矿矿床, 并详细论证了黑钨石英脉与夕卡岩白钨矿两种矿床类型的形成条件和成因联系(徐克勤, 1957)。这在提高对华南钨矿成矿规律及成矿地球化学理论的认识上, 均起着重要的作用。

解放后, 随着大规模的钨矿普查勘探工作的进行, 我国钨的地球化学研究才逐步得到真正的开展, 不断地向深入发展。

我国钨矿主要集中在华南地区, 因此, 对于华南地区钨的地球化学研究的深入过程, 基本上代表了我国钨的地球化学研究历史。在华南钨的地球化学研究历史上, 曾有过几次重大的突破。

第一次发生在五十年代后期到六十年代初, 在此期间, 徐克勤和作者等首次在江西发现加里东期花岗岩, 继而南京大学地质学系在华南又发现和确定了其它时代的花岗岩, 对各时代的花岗岩进行了地球化学对比研究, 阐明了华南钨的富集成矿与燕山早期花岗岩之间在时空和成因上的密切联系。

六十年代中期至七十年代, 对不同时代花岗岩类中钨的分布进行了深入研究, 南京大学地质学系最先于1966年公布了华南各时代花岗岩类中钨的平均含量, 并讨论了钨随花岗岩时代的演化规律和花岗岩形成过程中钨的地球化学行为。七十年代, 中国科学院地球化学研究所也进行了类似的研究工作, 于1979年发表了华南花岗岩中钨的丰度数据, 这些资料至今为广大研究者所引用。

七十年代后期到八十年代初, 这一时期是我国钨的地球化学研究最重要的发展阶段。华南花岗岩的深入研究表明, 该地区存在有三个成因系列的花岗岩类, 即改造型、同熔型和幔源型。华南钨的富集成矿主要与改造型花岗岩有关。这种含矿岩体是陆壳中含钨建造经花岗岩化乃至熔融而形成再生-重熔岩浆的产物, 与同熔型花岗岩类有关的钨矿(主要为斑岩型和火山岩型钨矿)则主要是深源岩浆同化和混融陆壳含钨建造的结果。由于近些年来区域地球化学研究的发展, 尤其是地层地球化学研究工作的开展, 因此作者等提出了华南地区存在多时代的含钨建造, 指出了华南钨的富集成矿乃是沉积作用、花岗岩化作用、构造作用、岩浆和热液作用多元控矿综合作用的结果, 同时认为: 含钨建造为华南钨的富集成矿提供了有利的物质来源和围岩前提, 并影响着花岗岩的钨丰度和制约着钨矿化作用的发生和发展。

钨矿床的成矿物质曾先后经历了含钨建造-含钨岩体-钨矿床的多阶段富集过程这一新的认识已为找矿实践和作者的有关地球化学模拟实验所证实。这些研究丰富和完整了钨矿床的成矿理论, 并为本区钨矿找矿勘探的新方向提供了理论基础, 近年来的多方面突破性研究工作, 将我国钨的地球化学研究推向新的高潮。1981年10月在我国召开的“国际钨矿地质讨论会”上, 交流了我国近年来钨矿地质和地球化学研究的最新经验, 得到了国际钨矿地质学者的高度评价和赞扬。

目前，我国钨的地球化学研究正处于一个崭新的全面发展的新时期。由于我国钨的成矿地质条件优越，钨矿资源丰富，矿床类型齐全，因此只要广大钨矿地质工作者齐心协力，在已取得的丰硕研究成果的基础上，继续奋斗，我们深信，我国钨的地球化学研究的水平将可一直处于世界的领先地位。



第一章 钨的物理及化学性质

地球化学研究者将整个自然界，包括各种岩石、矿床、风化堆积物和各种天然溶液体系以及生物圈、大气圈乃至其它天体视为一个复杂的天然化学反应场所。和化学实验室相比，一方面这个巨大的天然反应场所具有反应时间长，反应体系复杂，反应环境多变，以及各种反应随地球各圈层演化不断发展而呈现演化性，某些反应过程则具有不可逆、不再现的特点；另一方面，由于化学元素丰度和各种具体环境的温度、压力、酸碱度和氧化还原性质等反应条件的限制，又使元素在化学变化上简单化。例如，对于元素迁移的研究来说，一般情况下主要考虑 H_2O 、第一、二、三周期的阴离子H、C、N、O、F、P、S、Cl和碱金属元素Na和K，以及它们与各种元素之间最常见的化学反应和由此形成的最稳定的易溶解或易挥发化合物。除特殊情况外，凡在化学实验室中极端条件下生成的化合物，在自然界中很少存在。自然界中天然化合物的数量远少于化学实验室中现已合成的数量。因而，在元素地球化学研究中，相当多的一部分工作实际上是对现有化学研究成果应用于天然复杂反应体系的具体实践。

因此，本章的重点将放在论述和讨论钨的主要化合物的化学性质和晶体化学特点方面，为了给读者一般性的了解，同时也概要介绍有关钨的主要物理性质和钨的化学分析方面的内容。

一、单质钨的物理和化学特征

天然产出的钨是五种稳定同位素的混合物，它们的主要性质和分布量如表1-1。此外，钨还有十五个放射性同位素，其中以 ^{183m}W （稳定同位素 ^{183}W 的同核异构体）半衰期最短，只有5s多； ^{181}W 和 ^{186}W 半衰期最长，分别为一百多天 and 75天。

表1-1 钨的稳定同位素的主要性质及其相对丰度

质量数 (<i>A</i>)	中子数 (<i>N</i>)	中子过剩值 (<i>N</i> - <i>Z</i>)	相对丰度 (%)
180	106	32	0.135
182	108	34	26.4
183	109	35	14.4
184	110	36	30.6
186	112	38	28.4

粉末状和细丝状的钨呈暗灰色。当熔融成块状时，钨则有典型的金属外观和性质——一种呈金属光泽的银白色物质。钨的沸点可高达 $5,900^{\circ}C$ ，在所有化学元素中居首位。它的熔点为 $3,410 \pm 20^{\circ}C$ ，在化学元素中仅次于碳，是熔点最高的金属。钨最突出

的物理特性是在高温下表现出优良的机械性能。例如其硬度、抗拉强度和抗蠕变强度都超过其它任何金属。此外，钨还具有突出的耐磨性、耐腐蚀性和抗电弧烧蚀性，高温时的弹性和低蒸气压，以及足够的导电性、低压缩系数和低的热膨胀系数。所有这些物理特性使钨及其合金成为现代国防、工业和科学技术中的重要原材料。表 1-2 中列出了钨的一些重要物理特性。

钨位于元素周期表第六周期Ⅵ副族，属第三过渡系列元素。基态钨原子的价电子排布为 $5d^46s^2$ 。钨原子和离子有属于同一能级的 9 个价电子轨道—— $5d$, $6s$, $6p$ 。 d 轨道可以接受配位体的孤电子对成键。此外，钨具有较高的离子电位。作为络合物中心离子时，它有较强的吸引配位体或使其变形的能力。因而钨具有很强的形成络合物的倾向。

表 1-2 钨的主要物理性质

原子序数	74
原子量	183.85
原子体积	10.46 cm ³ /mol
密度	18.7—19.3 g/cm ³ (20℃)
晶体结构 ⁽¹⁾	α-钨：体心立方体A2型，空间型 O_h^2 , $a_0 = 3.165 \text{ \AA}$ β-钨 (<630℃ 稳定)：立方体A15型, O_h^2 , $a = 5.04 \text{ \AA}$
熔点 ⁽¹⁾	3,410 ± 20℃
熔解热 ⁽²⁾ (ΔH_f)	35.23 kJ/mol
沸点 ⁽¹⁾	5,500—5,900℃
蒸发热 ⁽²⁾ (ΔH_v)	772.28 kJ/mol (在沸点时)
升华热 ⁽³⁾ (ΔH_s)	847.26 kJ/mol (25℃)
热容	固态：24.99 (25℃) ⁽²⁾
(C_p , J/mol·℃)	$C_p = 5.74 + 0.76 \times 10^{-3} T^2$ ($T = K$) ⁽³⁾ 气态：21.3, 081 ⁽²⁾
嫡 ⁽⁴⁾ (J/mol·℃)	固态：33.65 (25℃), 91.75 (2,227℃) 气态：173.89 (25℃), 243.16 (2,227℃)
蒸气压 ⁽⁴⁾	℃ Pa 2,016 6.6×10^{-8} 2,384 6.2×10^{-6} 2,744 8.5×10^{-4} 熔态 3.2×10^{-1}
磁化率 ⁽¹⁾	0.29×10^{-6} e.m.u./g
电阻率 ⁽⁴⁾	5 (20℃) —60 (2,000℃)

⁽¹⁾Rieck, 1967; ⁽²⁾Keller, 1967; ⁽³⁾Smithells, 1967; ⁽⁴⁾Samsonov, 1968.

钨在化学上可呈多种氧化态——0、+1、±2、+3、+4、+5和+6价。其中以+6价最稳定。钨在高氧化态时呈酸性，在低氧化态时呈碱性。钨具有多样的立体化学构型，例如 W^{6+} 离子在其各种化合物中的配位数可以是4 (WO_4^{2-} 、 WO_2Cl_2)、5？

(WOCl_4)、6 (WCl_6 、 WO_3 ——畸变的)、7 ($\text{WOCl}_4(\text{diars})$)、8 (WF_6^{2-}) 和 9 ($\text{WH}_6(\text{Me}_2\text{PhP})_3$)。由于钨具有以上特征, 因此它是过渡元素中化学性质最复杂的元素之一。

金属钨在常温下, 无论在空气、水和任何浓度的盐酸、硫酸或氢氟酸中都非常稳定。热硝酸或硝酸与氢氟酸的混合液能和钨反应生成 WO_3 。只有在氧化剂(如过氧化氢)存在时, 王水才能腐蚀钨。钨络合物的形成能促使其溶解。例如在浓磷酸中钨形成 $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 而溶解; 在 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 中钨与氟形成稳定的络合物而进入溶液。在高温下, 钨能与水蒸汽或氧反应生成氧化物。

虽然单质钨的性质很稳定, 但是当其 d 电子完全参加成键, 往往要通过较高的反应温度和较强的氧化剂作用而达到, 它就能呈稳定的高氧化数 + 6, 而具有复杂多变的化学性质。

与钨一起同属于 VI 副族的元素还有铬和钼。一般来说, 同一族过渡元素中, 第二和第三过渡系元素有相近的化学性质, 但它们与第一过渡系同族元素之间却有明显的差异。VI 副族也是如此。例如 Cr^{6+} 是强氧化剂, 而 W^{6+} 和 Mo^{6+} 却很稳定, 能形成一系列的多核氧络阴离子。在化学上, 这三个元素除了都具有 π -酸配位体的化合物之外, 铬与钨、钼基本上无相似之处。从地球化学的角度来看, 这三个元素之间化学性质的差异主要表现在以下几点:

1. **半径** 由于镧系收缩的影响, 因此钨和钼的原子和离子半径差别很小, 而相应价态铬的半径却小得多。

2. **氧化态** 铬、钼和钨的稳定的地球化学氧化态分别为: + 3、+ 4 和 + 6, 它们出现在各自最常见的天然矿物——铬铁矿、辉钼矿和钨酸盐中。铬在地质环境中不形成高价态。这种变化与过渡元素中高氧化态随周期数增大而趋于稳定的规律是一致的。

3. **水合性质** 钨和钼在水溶液中主要以氧络阴离子和卤素络合物以及多酸络合物形式存在, 绝大多数为络阴离子。而正三价水合阳离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是铬在水溶液中的主要稳定形式。

4. **多酸形成能力** 虽然这三种元素都能形成多酸或多酸盐, 但铬的多酸形成能力比钨和钼弱得多, 它只有少数同多酸, 如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 和 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, 而且在地质环境中不可能存在。钨和钼则具有很强的多酸形成能力, 以至于这一能力成为它们化学性质上的重要特点。钨和钼能形成一系列易溶的同多酸、杂多酸及其盐类。这些化合物对钨和钼的地球化学迁移有一定的意义。

5. **金属活性** 与其它过渡元素族相似, 随着周期数增加, 铬、钼和钨的金属活性相继降低, 单质的化学稳定性增加。这主要是由于核电荷的增加造成的。从铬到钼, 核电荷增加了 18 个单位, 原子半径却相对增加较少, 核电荷对价电子系维能力增强。从钼到钨, 核电荷又增加了 32 个单位, 而它们的半径却几乎相同, 所以钨的化学稳定性又大于钼。

由于上述化学性质的差异, 因此造成了这三个元素在地球化学行为上的区别。相应地, 铬与钨、钼之间的差别更大。在地球化学性质方面, 铬是典型的亲铁元素, 主要与基性、超基性岩有关; 钼是典型的亲硫元素, 主要富集于中酸性岩石中; 而钨则属于典型的亲石元素, 其主要矿床均与酸性岩有密切的成因联系。钨和钼虽然在自然界中经常

相互伴生，但它们之间在地球化学性质上仍然具有明显的差别，这将在本章第三节中作进一步讨论。由此可见，元素的地球化学性质实质上是元素的化学性质在天然条件下的反映，这些性质最终又取决于元素的电子排布特征。

二、钨的主要化合物的化学性质

钨在自然条件下主要呈正六价，很少呈正四价，其它氧化态则尚未发现。从地球化学的元素迁移-沉淀的观点来看，所有的元素及其化合物都可分为两大类：稳定的沉淀状态——矿物，和活动的迁移状态——各种易溶化合物和挥发性化合物。二者的相互转变和反复交替构成了元素地球化学复杂多样的变化现象和丰富多采的研究内容。在地质环境中，呈稳定沉淀状态化合物的钨绝大部分属钨酸盐类矿物。钨的氧化物主要生成于表生风化条件下。钨的硫化物 WS_2 则非常罕见。呈活动迁移状态化合物的钨主要是钨酸根，钨的含碱金属、含卤素络合物，多酸络合物，或许还有其它形式。凡是与钨矿成因有关的研究和讨论几乎都涉及到这类化合物。与元素的稳定沉淀化合物（矿物）相比，元素的活动迁移化合物研究难度较大，相应地，其研究程度也比较差。充分地利用已有的化学研究资料是解决这一难题的有效途径之一。从这一目的出发，本节的重点放在钨的活动迁移化合物方面。以下主要介绍六价钨的氧化物、钨酸盐、卤素化合物和多酸化合物的化学性质，也将对其它在钨的地球化学迁移中具潜在意义的若干化合物的化学性质加以介绍。

1. 氧化物 在空气中加热钨或其化合物，如硫化物，即可生成 WO_3 。在实验室中可以将盐酸加入钨酸钠溶液产生黄色钨酸沉淀，钨酸加热脱水后得到 WO_3 。 WO_3 是一种黄色固体，熔融温度 $1,470^\circ\text{C}$ ，升华温度为 $1,100^\circ\text{C}$ 。在气态时，三氧化钨可呈各种聚合分子如 W_4O_{12} ， W_3O_9 ， W_5O_{15} 和 W_2O_6 。 WO_3 有若干种同素异形体，在低于 -40°C 时它呈单斜对称， $-40-17^\circ\text{C}$ 时为三斜， $17-350^\circ\text{C}$ 时为单斜， $350-735^\circ\text{C}$ 时为斜方，高于 740°C 时呈四方对称。 WO_3 难溶于水和酸而溶于氨水和碱性溶液。

三氧化钨的水合物亦称钨酸。它们都是由钨酸盐溶液酸化后生成的沉淀。一水合物 $WO_3 \cdot H_2O$ 在 150°C 以下很稳定，溶于氢氟酸、氨水和碱性溶液中。二水合物 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 在 55°C 以下稳定，在 $55-75^\circ\text{C}$ 温度范围内失水转变为一水合物。天然产出的三氧化钨水合物称为钨华，它是黑钨矿和白钨矿在表生酸性风化条件下的次生产物。

在无水条件下，即使温度很高，钨的氧化物也相当稳定。例如在 $1,000^\circ\text{C}$ 的高温下，无论是在真空还是在某种中性气体的气流中，它的升华速率都很低。即使在 WO_3 升华温度（ $1,100^\circ\text{C}$ ）以上，其挥发性亦不甚显著。然而，在含水蒸汽的高温条件下，钨的氧化物能与含汽的中性气体流一起迅速迁移。表1-3为Miliner等（1949）的实验条件和结果。根据这一结果， WO_3 的迁移速率（1h挥发的物质） m 与载气流速 v 的平方根和其中水蒸汽的含量 $\text{vol}\%$ 呈正比关系： $m = K (\text{vol}\%) \sqrt{v}$ 。进一步的研究亦表明，在高温下 WO_3 的迁移量与水蒸汽分压呈线性关系（载气： N_2 ，水分压 $0-7453.05\text{Pa}$ ，温度 $1,100-1,200^\circ\text{C}$ ）。有关反应 $WO_3(\text{固}) + H_2O(\text{气}) \rightleftharpoons WO_2(\text{OH})_2(\text{气})$ 的平衡常数在 $1,100^\circ\text{C}$ 时为 $K_p = 3.84 \times 10^{-3}$ （Glemser et al., 1956）。 $WO_2(\text{OH})_2$ 可以看作 $WO_3 \cdot H_2O$ 。反应 $WO_3 + H_2O \rightleftharpoons WO_3 \cdot H_2O$ 的平衡常数与温度 T 有以下关系：

表1-3 WO₃高温气态迁移的实验结果*
(据Miliner et al., 1949)

水含量 (vol%)	载气流速V (l/h·2cm ²)	时 间 (h)	WO ₃ 重量 (mg)	升华质量 (mg)	K值
0	100	1	470	0.3	—
0.4	100	1	490	1.2	30
2	4	1	460	1.6	40
29	113	1	470	120.6	39
75	40	0.5	480	70.5	30
100	30	0.5	470	81.3	30

* 实验条件: 101,325Pa, 1,000℃, 载气: O₂。

$$\lg K = (1.833 \pm 0.015) - (5,630 \pm 20) T.$$

800℃时, 1,200 l蒸气可携带200mg WO₃; 1,100℃时, 理论上500 l蒸气能运移20g WO₃, Kp与温度的关系为 (Glemser et al., 1963):

$$T (^{\circ}\text{C}) \cdots 400 \quad 500 \quad 600 \quad 700 \quad 850 \quad 900$$

$$Kp \cdots 1.7 \times 10^{-9} \quad 1.1 \times 10^{-7} \quad 1.2 \times 10^{-6} \quad 1.1 \times 10^{-5} \quad 1.9 \times 10^{-4} \quad 4.5 \times 10^{-4}$$

WO₃和H₂O在不超过101,325Pa的反应压力下生成WO₂ (OH)₂, 在 $4.05 \times 10^6 - 4.05 \times 10^7$ Pa 条件下还可生成聚合的 W₆O₁₅(OH)₆ 或 W₄O₉(OH)₆。反应 WO₃ + H₂O → WO₂ (OH)₂ 的自由能变化ΔG°在不同温度范围内分别为:

$$900-1,100^{\circ}\text{C} (39,900-18.8T) \times 4.186\text{kJ/mol} \quad (\text{Glemser et al., 1962});$$

$$1,100-1,200^{\circ}\text{C} (38,100-16.7T) \times 4.186\text{kJ/mol} \quad (\text{Glemser et al., 1956});$$

$$1,200-1,500^{\circ}\text{C} (42,260-21.18T) \times 4.186\text{kJ/mol} \quad (\text{Belton et al., 1964}).$$

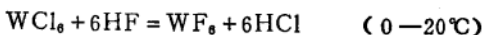
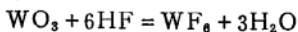
根据这些资料可以认为, 尽管在花岗岩岩浆作用和钨的成矿过程温度范围内, 上述有关反应的平衡常数较小, 但考虑到产物WO₂ (OH)₂或WO₃·H₂O的挥发性和自然作用的长期性以及成矿作用中大量H₂O的参与, 只要反应场所存在一定的压力差使挥发性产物不断排出, 就能使钨呈水合氧化物状态发生有意义的地球化学迁移。

2. 卤化物和氧卤化物 除钨的氟化物之外, 钨的卤化物在室温下是固态化合物, 加热时常在熔化之前便分解。如有空气或水蒸汽存在则形成卤氧化物。

在地质过程中, 氟和氯是最重要的矿化剂。而溴和碘则由于其克拉克值很低, 因此它们的金属化合物通常在地球化学作用中意义不大。

在六价钨和氟、氯形成的卤化物和氧卤化物中, 以WF₆、WOF₄、WCl₆、WO₂Cl₂和WOCls最重要。

WF₆ 可以通过以下反应生成:



WF₆的熔点和沸点分别仅达2.5和17.5℃, 在室温下是无色气体。WF₆化学性质活泼, 除了铂和金之外, 它能腐蚀所有的金属和玻璃。它具有强的吸湿性, 极易水解, 水解后