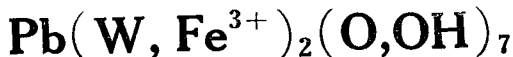


一种钨的新矿物——蓟县矿



刘 建 昌

(河北省地质局实验室)

该矿物为一具烧绿石型结构, 主要含 WO_3 、 PbO 、 Fe_2O_3 、 H_2O^+ 的复杂氧化物新矿物。发现于河北省蓟县沿河钨矿床中, 为氧化带的次生矿物。根据产地命名为蓟县矿 (Jixianite)。该矿物的标本存放在国家地质总局地质博物馆。

一、地质概况及产状

矿区位于燕山沉降带的中段, 马兰峪大背斜的西翼, 盘山短轴复背斜的西南翼, 盘山岩体(斑状石英二长岩)内接触带的南缘。岩体围岩为震旦系中统杨庄组中厚层泥质白云岩、燧石条带白云岩。围岩因蚀变已形成大理岩。

矿床类型属高中温热液含钨石英脉型。

矿脉最长 700 米, 一般 300 米左右。矿脉的上部为氧化带, 其下为原生带。

蓟县矿产于高中温热液含钨石英脉的氧化带中。氧化带蚀变较弱, 主要为绢云母化、硅化、次为黑云母化、白云母化、褐铁矿化等。氧化带原生矿物主要是石英、黑钨矿、锡石、黄铁矿、黄铜矿。少量为白钨矿、辉银矿、自然银、自然铜。次生矿物为绢云母、褐铁矿、泡铋矿 (Bismuthite)、钼铅矿、钨铅矿 (Stolzite)、孔雀石、蓟县矿等。

蓟县矿主要呈蜂窝状、皮壳状的集合体形态产出。与泡铋矿、钨铅矿密切共生。

根据蓟县矿的上述产状, 初步认为蓟县矿是含钨石英脉氧化带中的次生矿物。

二、物理性质和化学性质

1. 物理性质

蓟县矿主要呈细晶—微晶集合体产出, 集合体的形态多为蜂窝状、皮壳状。集合体中晶粒粒径一般为十几微米 (μ) 至 0.0n 微米 (μ) (见图版 I 照片 1. 扫描电子显微镜二次电子象及照片 3. 反射电子象)。单晶少见, 为八面体晶形, 粒径约 160 微米。(见图版 I 照片 2. 扫描电子显微镜二次电子象)。实体镜下矿物为红色—褐红色。粉末黄色, 强油脂光泽, 透明, 无解理。集合体透明—半透明。

用北京地质仪器厂出的 WCF2-65 型多用磁性分析仪测得的比磁化系数 (k) 为 7.072×10^{-6} 厘米³/克。矿物为弱电磁性。

该矿物硬度较低, 但因单晶少见且粒度过细, 未进行准确测定, 根据比较法摩氏硬度

约为 $3 \pm$ 。

矿物比重因集合体呈蜂窝状,实测比重较理论比重偏低,根据晶胞参数及化学全分析结果计算的理论比重为 7.22。用扭力天平法测得的比重仅 $6.04 \pm$ 。此外,还用格拉斯顿-代尔公式: $\frac{N-1}{d} = K(N-\text{平均折光率 } d-\text{比重}, K-\text{矿物折射度})$, 对该矿物的比重进行了计算。拉尔森所给 WO_3 的折射度值 $K_{\text{Na}} = 0.133$ 是以白钨矿 (CaWO_4) 计算的。考虑到晶体化学因素,蓟县矿 W^{6+} 的配位数为 6, 与白钨矿中 W^{6+} 的配位数 4 不同,所以我们用六次配位的钨矿物: 黑钨矿 (FeWO_4)、水钨矿 ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三个矿物对 WO_3 的折射度进行校正。三个矿物的 WO_3 平均折射度 $\bar{K} = 0.165$ 。计算结果蓟县矿的平均理论比重为 7.42, 与按晶胞参数计算的理论比重 7.22 相近。

光性: 蓟县矿在单偏光下透明,为黄褐色或带绿色色调的黄色。集合体半透明,为褐色—褐红色。用 S-Se 浸剂在钠光下测得的折光率 $N = 2.262-2.315$ 。正交偏光下呈均质性。有时可见微弱的光性异常。

2. 化学性质

蓟县矿不溶于 HCl 、 HNO_3 、 HF 、 H_2SO_4 、王水,而溶于热的浓磷酸 (H_3PO_4)。

三、化 学 成 份

采用电磁分离,并经双目镜下反复挑选提纯,偏光下检查,得到二百毫克相当纯净的蓟县矿样品。分别进行了激光光谱分析、电子探针定量分析、单矿物化学全分析。

1. 激光光谱半定量分析结果见表 1。

表 1. 蓟县矿激光光谱半定量分析结果

元素 含量 %	W	Pb	Fe	Cu	Mg	Mo	Bi	Si
矿物 编号								
1	25	20	6	0.3	✓	✓	✓	✓
2	30	20	6	0.3	✓		✓	✓
3	30	25	10	0.5	✓			✓
4	25	25	10	0.4	✓			✓
5	25	30	4	0.5	✓	0.7	✓	✓
6	25	20	8	0.4	✓	0.6		✓

分析者: 中国地质科学院: 李维华、段玉然

2. 电子探针定量分析结果见表 2。各主要元素在矿物中的分布特征见图版 I 照片

表 2. 蓟县矿电子探针定量分析结果

元 素	WO_3	PbO	FeO^{**}	CuO	总 量
含 量 %	50.13	40.15	8.86	0.7	$\Sigma 99.14$

注: 误差范围 5% 以内 分析者: 中国地质科学院: 陈克樵

* 校正方法采用阿尔比 (Albee) 和本斯 (Bence) 校正方法。

** FeO 8.86% 为全铁,以亚铁表示。

3—8 (照片 3, 矿物反射电子象, 照片 4、5、6、7、8 为反射电子象加各主要元素 W、Pb、Fe、Cu、O 的特征 X 射线象)。通过探针扫描, 各元素在矿物中的分布是均匀的。

3. 单矿物化学全分析

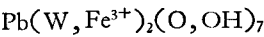
样品经 105—110℃ 烘烤一小时驱除吸附水。

化学全分析结果及矿物化学式计算见表 3。

蓟县矿的主要组分为 WO_3 、 PbO 、 Fe_2O_3 、 H_2O^+ , 而无 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 。根据矿物的结构类型 ($\text{A}_1\text{—}_2\text{B}_2\text{X}_7$)、组分百分含量, 以氧离子 (包括 OH) 系数 7 求公约数, 所得化学式为:

$$(\text{Pb}_{1.0365} \text{Fe}_{0.0592}^{2+} \text{Cu}_{0.0203})_{1.1160} (\text{W}_{1.2995} \text{Fe}_{0.4889}^{3+} \text{Mg}_{0.0299})_{1.8183} (\text{O}_{4.5565} \text{OH}_{2.4435})_7$$

蓟县矿化学式可简化为:



晶包中“分子数” $Z = 8$ 。

蓟县矿的确切晶体化学式将通过单晶结构分析解决。

表 3 蓟县矿化学全分析结果及化学式计算

组 分	含 量 (%)	校正含量 (%)	分子量	分子数	氧原子数	阳离子数	阳离子系数
WO_3	50.39	50.39	231.80	0.2174	0.6522	0.2174	1.2995
Fe_2O_3	6.53	6.53	159.68	0.0409	0.1227	0.0818	0.4889
MgO	0.20	0.20	40.305	0.0050	0.0050	0.0050	0.0299
PbO	38.72	38.70	223.20	0.1734	0.1734	0.1734	1.0365
FeO	0.71	0.71	71.84	0.0099	0.0099	0.0099	0.0592
CuO	0.27	0.27	79.54	0.0034	0.0034	0.0034	0.0203
MoO_3^*	0.01						
H_2O^+	3.68	3.68	18.00	0.2044	0.2044	0.4088	2.4435
总 计	100.51	100.48			1.1710	公约数 $\frac{1.1710}{7} = 0.1673$	

分析者: 中国地质科学院朱玉伦
* MoO_3 为杂质, 应剔除, 考虑 Mo 以铅钨矿形式存在, 校正时还应扣除 0.02% PbO 。

四、X 射线粉晶分析

经 X 射线粉晶分析, 该矿物属烧绿石型结构。矿物为等轴晶系, 空间群: $Fd3m$, 晶胞参数 $a_0 = 10.3594 \pm 0.0006 \text{ \AA}$, 粉晶数据见表 4。为便于对比, 表内一并列入烧绿石的有关数据。

五、讨 论

1. 蓟县矿具烧绿石型结构, 而组分中不含 Nb、Ta、Ti, 却主要为 WO_3 、 PbO 、 Fe_2O_3 、 H_2O^+ 。根据钨的地球化学性质, 该元素不可能与 Nb、Ta、Ti 呈完全类质同象。事实上, 在烧绿石族矿物中基本上不含钨或含量甚微。蓟县矿系一新种, 应是毫无疑义的。

2. 根据钨、铅的地球化学性质和蓟县矿的晶体化学特点, 在自然界中可能存在着与钨、铅呈类质同象置换而形成的其它矿物, 从而构成一个新的矿物族。蓟县矿的发现, 对

表 4 蓟县矿与烧绿石粉晶数据对比

蓟 县 矿				中国某地产出的烧绿石*			
$a_0 = 10.3594 \pm 0.0006 \text{ \AA}$				$a_0 = 10.430 \text{ \AA}$			
I/I_0	d_{α}/n 实测	hkl	d_{α}/n 计算	I/I_0	d_{α}/n 实测	d_{β}/n 实测	hkl
5	5.97	111	5.981	3	(6.59)	5.98	111 β
				6	5.996	(5.44)	111
				1	3.654	(3.316)	220
4	3.285	(222 β)		3	(3.455)	3.135	311 β
3	3.119	311	3.1234	6	3.298	2.994	310
10	2.982	222	2.9905	5	3.119	(2.832)	222 β
1	2.846	(400 β)		10	2.991	(2.715)	311
6	2.585	400	2.5898	3	(2.860)	2.596	222
				6	2.591	(2.352)	400 β
				3	2.504	(2.273)	400
				1	(2.330)	2.115	410?
				3	(2.200)	1.997	422 β
				2	2.117	(1.922)	333 β
3	2.021	(440 β)		5	(2.024)	1.838	422
1	1.994	333 511	1.9936	5	1.999	(1.831)	440 β
				1	(1.934)	1.755	333
8	1.833	440	1.8313	1	(1.908)	1.731	531 β
1	1.752	531	1.7510	9	1.833	(1.663)	442 β
2	1.722	442 600	1.7265	3	1.752	(1.590)	440
				4	1.727	1.567	531
7	1.562	622	1.5617	2	1.586	(1.439)	442
3	1.496	444	1.4952	8	1.567	(1.422)	622 β
1	1.452	711, 551	1.4506	5	1.504	(1.364)	533
				3	1.457	(1.322)	622
2	1.349	553, 731	1.4506	1	(1.436)	1.303	444
1	1.308	(662 β)		4	1.355	(1.230)	551, 711
2	1.296	800	1.2949	2	(1.318)	1.196	800 β
				4	1.301	(1.180)	553, 731
				2	(1.284)	1.165	662 β
				1	(1.262)	1.145	800
				2	1.227	(1.114)	840 β
5	1.189	662	1.1883	2	1.204	(1.092)	753 β
				6	1.195	(1.084)	660
5	1.159	840	1.1582	2	(1.173)	1.064	555
				6	1.156	(1.057)	662
				3	1.145	(1.039)	844 β
				2	1.111	1.008	840
				3	(1.106)	1.004	735
				3	1.093	(0.991)	664, 951 β
4	1.058	448	1.0573	3	1.064	(0.957)	666 β
				7	1.048	(0.942)	931
				3	1.048	(0.942)	844
				2	(1.016)	0.922	771
				3	1.0085	(0.915)	880 β
5	0.9968	666, 1022	0.9968	8	1.004	(0.911)	951
							666
分析者	武汉地质学院 X 光实验室 马喆生 中国科学院地质所 张乃嫻			分析者	张 月 明 1963		
条件	Fe 靶 35 KV 10mA 8 小时 D = 114.6mm 未滤波			条件	Fe 靶 35 KV 15mA 2 小时 D = 57.3mm 未滤波		

* 资料引自中国地质学会第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文集矿物部分 p.387。

寻找该族其它矿物具有指导意义。

3. 蓟县矿具全新的晶体化学特点。通常钨与大半径的阳离子结合时, 常形成钨酸盐类矿物, 如白钨矿、钨铅矿等。其中钨的配位数为 4, 蓟县矿则不然, 钨与大半径阳离子 Pb^{2+} 结合形成复杂氧化物, 其中钨的配位数却为 6, 与黑钨矿中钨的配位数相同。更有趣的是, 两种配位形式的钨矿物: 蓟县矿、钨铅矿还密切共生。因而, 蓟县矿的发现, 对研究钨的矿物学、矿床学、地球化学、晶体化学等, 是很有意义的。

工作中, 本室邱翠钿同志帮助挑选了大量单矿物, 孙晓春、唐汉民二同志也参与了单矿物的分离挑选。其它同志也在不同方面给予了热情帮助。中国地质科学院蒋溶先生、田淑艳同志、李长根同志帮助查阅了部分外文资料。武汉地质学院彭志忠教授、马喆生同志、中国科学院地质所叶大年同志曾多方热情指导, 并抽暇审改了初稿。中国地质科学院蒋溶先生、陈正先生、郭宗山先生也审阅了文稿, 并提出宝贵意见。笔者在此一并致谢。

JIXIANITE $\text{Pb}(\text{W}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{O}, \text{OH})_7$ —A NEW TUNGSTEN MINERAL

Liu Jianchang

(Laboratory of Hebei Bureau of Geology)

Abstract

Jixianite is a secondary mineral occurring in the oxidized zone of hypo- or mesothermal tungsten-bearing quartz vein and associated with bismuthite, wulfenite and stolzite. This tungsten-bearing quartz vein is distributed at The south rim of the inner contact zone in Pan-shan stock (Porphyritic quartzmonzonite) in Jixian (Ji County). The mineral is named after its occurrence locality.

This new mineral is pyrochlore structure and belongs to isometric system with a space group $\text{Fd}3\text{m}$, in which $a_0 = 10,3594 \pm 0.0006 \text{ \AA}$. Its chemical formula is $\text{Pb}(\text{W}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{O}, \text{OH})_7$. Its refractive index is 2.262—2.315 under sodium light. The type mineral is kept in the Geological Museum of the State Bureau of Geology.