

陕西金堆城钼矿床中铁钼华的矿物学特征及其意义

黄典豪

(中国地质科学院矿床地质研究所)

主题词: 铁钼华; 矿物学特征; 形成条件; 陕西

提 要: 铁钼华产于陕西金堆城斑岩钼矿床的氧化带内, 该矿物以往被认为是钼华。笔者对该矿物进行了物理光学性质、化学成分、X射线衍射、穆斯堡尔谱、红外光谱以及失重和差热分析的研究, 定名为铁钼华, 其分子式为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ 。同时, 将其与国外天然和人工合成的铁钼华作了对比, 确定其是在酸性氧化环境中形成的次生矿物。它是原生钼矿床的直接找矿标志。

众所周知, 铁钼华是钼矿床和铜-钼矿床氧化带中常见的次生矿物。因为铁钼华与钼华的外观特征很相似, 所以在以往的一些钼矿床的地质勘探报告中, 将铁钼华误认为钼华, 但无有关其详细的矿物学资料。笔者在对金堆城-黄龙铺地区的钼矿床研究过程中, 在金堆城、石家湾和黄龙铺等钼矿床的氧化带中见到了黄色次生钼矿物, 对采自金堆城的该矿物样品作了全面的矿物学特征研究, 并与国外已有铁钼华的资料作了对比, 确定其为铁钼华。本研究结果进一步充实了铁钼华的矿物学资料。

一、铁钼华研究历史的简单回顾

对铁钼华的认识经历了反复过程。国外从1906年起就有人注意到钼矿床氧化带中次生黄色或淡绿黄色矿物的存在, Andrews(1906)把这种矿物称为钼华(MoO_3)^[1], 但W. T. Schaller(1907)^[2]指出这种矿物是一种含水的铁钼酸盐, 并按其成分称为铁钼华。P. Pilipenko(1914)、H. T. Smith(1923)、E. S. Simpson(1926)和其它人先后研究过铁钼华的物理光学性质和化学组成, 但没有X射线衍射数据^[1]。G. Carrobbi(1930)首次报道了在pH为3.5—

4.0条件下,用氯化铁和钼酸钠的稀溶液沉淀方法合成了铁钼华^[1]。E. S. Larsen和H. Berman(1934)研究过铁钼华的光学性质^[1]。后来, L. H. P. Jones和A. A. Milne(1954)^[3]对澳大利亚西部Mulgine山和美国科罗拉多州克莱梅克斯钼矿床所产的铁钼华作了光学性质、X射线粉晶分析和化学组成的研究。N. A. Yarosh(1955)在研究苏联Blagodot矿床氧化带的矿物学时,研究过铁钼华的光学性质^[1]。P. F. Kerr等人(1963)^[1]对人工合成和天然产出的铁钼华作了物理光学性质、X射线衍射、差热、红外光谱和化学成分的综合对比研究。

应当指出,上述研究报告中,多数只有铁钼华的某一特征的资料,而且均无该矿物的晶体结构数据,通常只是根据其光性资料定其为斜方晶系。但是, Н. П. Юшкин 和 Е. Б. Бушьева(1971)^[4]在对铁钼华和铁钨华进行红外光谱研究时,认为它与铁钨华应同为正方晶系。尽管用红外光谱来确定矿物晶系不足以定论,但说明该矿物的结构状态尚有待研究。笔者在研究金堆城铁钼华过程中,因其是细小纤维状集合体,难以获得适于作单晶X射线研究样品,故亦未能进一步确定其晶系归属。

二、铁钼华的地质产状及矿物共生组合

国内外已有资料表明,铁钼华常常产于钼矿床、铜-钼矿床和钼-铅矿床的氧化带中。在不同类型的钼矿床氧化带内,与铁钼华共生的矿物组合不尽相同,这在很大程度上取决于矿床的原生矿物组合特点。在金堆城斑岩钼矿床中,铁钼华与石英、褐铁矿、针铁矿、黄钾铁矾等伴生,在手标本中有时可见,铁钼华含有辉钼矿的残余,并与周围的褐铁矿呈过渡关系。在黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床中,铁钼华与次生的钼铅矿、钼钙矿、褐铁矿、锰土以及方铅矿、方解石等伴存。

三、铁钼华的矿物学特征

1. 形态、物理和光学性质

该矿物常由细纤维束和皮壳状集合体组成。单一纤维长0.02—0.06mm,宽0.002mm。色亮黄、姜黄。纤维状者呈金刚至丝绢光泽,皮壳状者呈土状光泽。人工合成的铁钼华呈土状光泽^[1]。摩氏硬度为1—1.5。经扭力天平测定,比重为2.9—3.0,与文献所述的铁钼华

表 1 铁钼华的光性资料

Table 1 Optical data of the ferrimolybdate

资料来源	本文	Carrobbi (1927)	Larsen and Berman (1934)		Jones and Milne (1954)		Yarosh (1955) Yarosh (1962)		
产地	金堆城	意大利的 Biongi	产地未列		a) 澳大利亚西部 Mulgine山 b) 美国克莱梅克斯		苏联的 Blagodot	美国的克莱梅克斯	
<i>N_g</i>	1.961	1.940	2.04	1.935	a) 1.89	b) 1.85	1.980	2.005	1.997
<i>N_m</i>	—	1.731	1.79	1.733	1.79	1.76	—	1.827	1.808
<i>N_p</i>	1.734	1.731	1.78	1.720	1.75	1.70	1.797	1.806	1.791
<i>N_g-N_p</i>	0.227	0.209	0.26	0.215	0.11	0.15	0.183	0.199	0.206
<i>2V</i>	未测	未测	小	28°	小	未测	未测	未测	未测
光性	未测	未测	(+)	(+)	(+)	未测	未测	(+)	(+)

注:国外资料据P. F. Kerr等^[1]。

比重一致,但比人工合成铁钼华的比重3.06—4.46^[1]低些。条痕呈绿黄色。它可溶于盐酸,也溶于氨水,产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

该矿物在薄片透明,多色性明显:Ng—棕黄色,Np—淡黄绿色。实测折光率(自然光): $N_g=1.961$, $N_p=1.734$, $N_g-N_p=0.227$ 。干涉色为三级蓝绿。平行消光,正延性。因晶体太小,镜下未能测定其光性。为了对比起见,现将它和有关国外资料综合于表1。

由表1可见,不同产地、甚至同一产地的铁钼华,其折光率有较大的变化, $N_g=1.85-2.04$, $N_m=1.731-1.827$, $N_p=1.720-1.806$, $N_g-N_p=0.14-0.26$ 。C. Palache等^[5]认为,铁钼华折光率的变化是因水含量不同所致。

2. 化学成分

有关国外铁钼华的化学成分资料列于表2。C. Palache等(1951)^[5]把铁钼华的分子式写为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{MoO}_3:8\text{H}_2\text{O}$)。

表2 国外铁钼华的分析结果
Table 2 Analyses of the ferrimolybdate

样品号	$\text{MoO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$
1	3.04:1.00:7.43
2	3.4:1.00:7.3
3	3.3:1.00:8.6
4	3.5:1.00:7.8
5	3.09:1.00:7.06
6	3.14:1.00:7.11
7	3.90:1.00:10.00
8	3.90:1.00:9.37
9	2.86:1.00:7.42
10	3.26:1.00:8.81
11	3.25:1.00:14.00
12	3.44:1.00:8.90
13	3.69:1.00:ND
14	3.85:1.00:ND

注:①.该表所列的资料据文献[1]。

②.这些分析结果在扣除“不溶物”后再换算成100%,杂质含量介于1.67%和24.0%之间。对样品7、8和12未给出不溶物。③.ND—未测定。

从表可见,这些铁钼华的 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$ 值变化于1:3到1:4之间,而 H_2O 含量变化则很大。需指出的是,从表注2说明中,这些分析资料的外来物质数量介于1.67—24.0%之间,可以认为这些组成不是由纯净的单矿物分析获得的。

在本研究中,为了获得铁钼华的准确化学成分,对单矿物进行了仔细处理和镜下挑选。现将其分析结果和人工合成铁钼华的化学成分列于表3。

在计算该矿物的分子式时,扣除 SiO_2 的含量,再按100%换算各组份的百分含量。同时,只将 H_2O^+ 含量参与组份分子比的计算。所研究铁钼华的分子比为 $1\text{Fe}_2\text{O}_3:3.8\text{MoO}_3:6.8\text{H}_2\text{O}$,其分子式为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ 。人工合成铁钼华的分子比为 $1\text{Fe}_2\text{O}_3:3.9\text{MoO}_3:10.5\text{H}_2\text{O}$ ^[1],分子式为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ 。上述资料表明,所研究铁钼

表3 本研究铁钼华的化学成分(wt%)

Table 3 Chemical composition of the ferrimolybdate from Jinduicheng(wt%)

组份	SiO_2	MoO_3	Fe_2O_3	H_2O^+	H_2O^-	总和
铁钼华(金堆城)	1.82	61.03	17.75	13.74	5.88	100.22
人工合成铁钼华 ^[2]	—	61.98	17.53	全 H_2O 20.94		100.45

注:分析者:中国地质科学院矿床地质研究所金秉慧。

1. 80℃测得的为 H_2O^- ,80—225℃测定的为 H_2O^+ 。

2. 所测试样中含有少量 SiO_2 是因混有微细的石英杂质所致。

华和人工合成铁钼华的成分和 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$ 比值基本相同,只是二者的分子式中结晶水的分子个数不一致。P. F. Kerr等^[1]指出,对该人工合成铁钼华所含的全 H_2O 是在 500°C 条件下按烧失量来确定的,这可能包括某些数量的吸附水。所以笔者认为,该人工合成铁钼华的结晶水偏高的原因,在于吸附水参与了结晶水的计算。

3. X射线衍射分析

该矿物的X射线粉晶数据和国外天然及人工合成铁钼华的X射线粉晶数据列于表4。

表4说明,所研究矿物的强谱线与人工合成铁钼华的X射线衍射谱的特征基本一致,而比美国克莱梅克斯、澳大利亚西部和新南威尔士等地所产的铁钼华显示出更多的衍射线。

4. 穆斯堡尔谱分析

有关铁钼华所含铁的价态问题,可利用其穆斯堡尔谱特征来加以判断。将该矿物放在Elscint AME-50穆斯堡尔谱仪上,测制 ^{57}Fe 的室温穆斯堡尔谱。测试条件: ^{57}Co 为放射源,50mC;三角波驱动,速度 $V=4\text{mm/s}$;记录的是透射谱。实验谱用Toleit等编的大型程序,在M-160计算机上进行拟合。收缩情况良好(图1)。拟合结果为:同质异能位移 0.425mm/s (相对于 αFe),四极分裂 0.495mm/s ,线宽 0.338mm/s 。铁钼华的同质异能位移

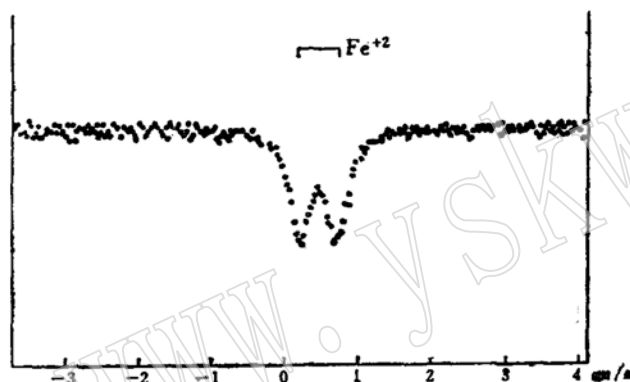


图1 铁钼华的穆斯堡尔谱
Fig. 1 Mössbauer spectrum of the ferrimolybdate

分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所 陆俊

0.452mm/s ,这个值落在 Fe^{3+} 的范围内,且为高自旋铁,推断其配位数为IV。其四级分裂值支持了这一推论。所以可以认为,该铁钼华中的铁全部呈 Fe^{3+} 形式存在。

5. 红外光谱分析

本矿物的红外光谱(图2)表明,伸缩振动吸收带 1611cm^{-1} 代表吸附水,变形振动吸收带 3470 、 3350 和 3180cm^{-1} 十分明显,其代表该矿物含有结晶水,变形振动吸收带: $\nu_1 923\text{cm}^{-1}$, $\nu_2 306\text{cm}^{-1}$, $\nu_3 742$ 、 815 和 844cm^{-1} , $\nu_4 430\text{cm}^{-1}$,表明有 MoO_4^{2-} 阴离子团的存在。此外,吸收带 358 、 533 和 580cm^{-1} 的属性还不甚明了。

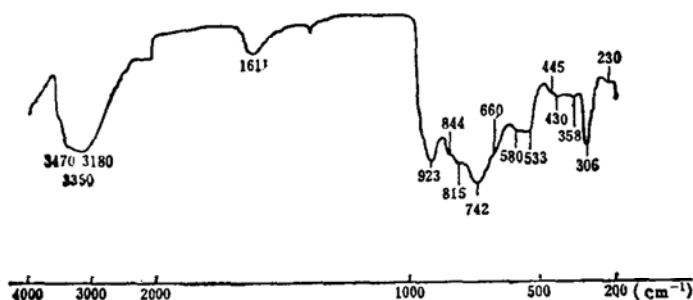


图2 铁钼华的红外光谱图
Fig. 2 Infra-red spectrum of the ferrimolybdate

分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所 郭立鹤

表 4 铁钼华的X射线粉晶数据

Table 4 X-ray powder data of the ferrimolybdate

我国金堆城的铁钼华 Ferrimolybdate of Jinduicheng, China		美国克莱梅克斯的铁钼华 Ferrimolybdate of Climax, U. S. A.		澳大利亚西部和新南威尔士的铁钼华 Ferrimolybdate of Western part and New South Wales, Australia		人工合成的铁钼华 Synthetic ferrimolybdate					
<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>
9.8064	92	—	—	9.9	中等	9.7	强	9.8	中强	10.0	10
—	—	—	—	8.8	很强	8.9	中等	8.9	很强	—	—
8.2380	100	8.3	3	7.9	中等	8.1	很强	8.0	中等	8.3	10
7.5507	5	7.4	10	7.6	中强	7.5	中等	7.3	中强	—	—
6.6563	42	6.77	3	6.3	强	6.8	中强	—	—	6.75	9
6.0413	4	6.0	2	5.9	很弱	5.9	弱	5.9	中等	6.19	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.79	1
5.3041	3	—	—	—	—	—	—	—	—	5.34	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.9292	8	5.06	1	—	—	—	—	—	—	4.90	4
4.8047	5	—	—	—	—	4.8	很弱	4.8	很弱	—	—
4.4578	3	—	—	—	—	—	—	4.6	刚可见	—	—
4.2975	6	—	—	—	—	—	—	4.39	很弱	4.35	2
4.1582	15	—	—	—	—	—	—	—	—	4.21	2
—	—	4.05	1	—	—	—	—	—	—	4.09	2
3.9378	7	—	—	—	—	—	—	3.99	很弱	3.94	弱
3.7983	4	—	—	3.83	弱	3.77	刚可见	3.77	刚可见	3.72	5
3.7047	13	—	—	—	—	—	—	3.64	中等	—	—
3.4968	3	3.56	1	3.57	弱	3.57	很弱	—	—	3.53	5
3.3507	25	3.33	5	—	—	—	—	—	—	3.37	8
3.2971	10	—	—	3.23	弱	3.23	很弱	3.26	中弱	3.22	7
3.2453	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.1728	23	3.18	1	—	—	—	—	3.17	很弱	—	—
3.0983	2	3.07	2	3.06	中弱	3.05	弱	2.96	中弱	3.06	6
3.0354	20	2.98	1	2.97	弱	—	—	2.91	刚可见	2.94	3
—	—	2.90	1	—	—	2.88	刚可见	2.85	中弱	—	—
2.7809	20	2.80	1	—	—	—	—	2.77	弱	2.79	5
2.7378	15	2.71	4	2.67	弱	—	—	2.65	中弱	2.66	3
2.5650	8	2.56	1	2.58	中弱	2.57	刚可见	—	—	2.56	3
2.5321	8	2.52	1	2.51	很弱	2.55	弱	—	—	—	—
2.4740	3	2.45	1	—	—	—	—	—	—	2.47	2
2.4024	10	—	—	2.39	很弱	2.39	很弱	—	—	2.41	4
2.3351	6	—	—	—	—	—	—	—	—	2.34	5
—	—	2.29	6	2.27	弱	2.26	很弱	—	—	—	—
—	—	—	—	2.22	中弱	—	—	—	—	2.24	弱
2.1592	—	—	—	—	—	2.16	很弱	—	—	2.16	4
2.1489	7	2.14	1	2.12	很弱	—	—	—	—	—	—
2.0351	8	2.02	1	—	—	2.03	很弱	—	—	2.04	3
—	—	1.984	1	—	—	—	—	—	—	—	—

续表

我国金堆城的铁钼华 Ferrimolybdate of Jinduicheng, China		美国克莱梅克斯的铁钼华 Ferrimolybdate of Climax, U. S. A.		澳大利亚西部和新南威尔士的铁钼华 Ferrimolybdate of Western part and New South Wales, Australia		人工合成的铁钼华 Synthetic ferrimolybdate	
<i>d</i>	<i>l/l₀</i>	<i>d</i>	<i>l/l₀</i>	<i>d</i>	<i>l/l₀</i>	<i>d</i>	<i>l/l₀</i>
—	—	1.958 _a	1	—	—	1.951	弱
—	—	—	—	—	—	1.925	1
—	—	—	—	—	—	1.875	1
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1.783	1	—	—	1.796	2
1.7277	3	—	—	—	—	1.745	1
—	—	1.718	1	—	—	1.697	弱
1.6704	8	1.666	1	—	—	1.674	3
1.6543	3	—	—	—	—	—	—
1.6287	4	1.632	1	—	—	1.633	5
—	—	1.604	1	—	—	1.610	1
—	—	—	—	—	—	1.576	非常弱
1.5465	3	—	—	—	—	1.550	1
1.4881	5	1.509	1	—	—	1.493	1
本 文		据P. F. Kerr 等 ⁽¹⁾		据L. H. P. Jones 等 ⁽²⁾		据P. F. Kerr等 ⁽²⁾	

实验条件: X射线衍射谱是在PHILIPS APD-10衍射仪记录的; 电压45kV, 电流40mA, 量程 4×10^4 。

分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所陆俊。

6. 失重和差热分析

铁钼华的差热分析和失重分析结果见图3。实验条件: 室温至960℃, 中性体为 α -Al₂O₃, 升温速度为20°/min, 纸速2.5mm/min。灵敏度为DTA $\pm 100 \mu$ V, TG: 50mg。样重15mg。

失重曲线表明: 从室温至255℃时, 铁钼华失重2.9mg, 相当于19.3% (H₂O含量)。其中室温至95℃, 其失重0.8mg (占5.3%) (相当于H₂O), 95—150℃时, 其失重0.6mg (占

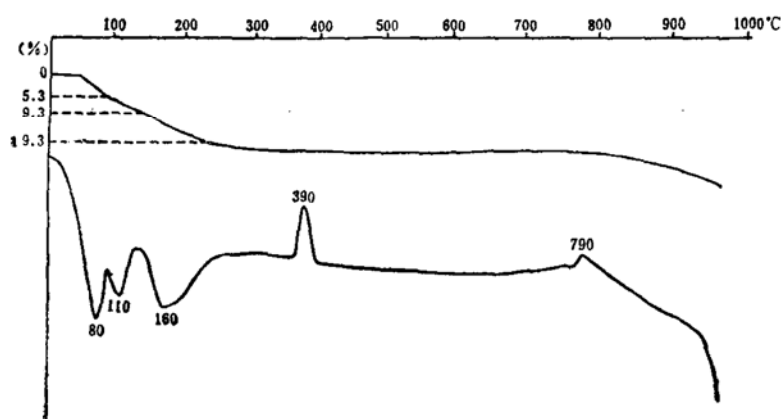


图3 铁钼华的失重和差热分析曲线

Fig.3 Thermal gravimetric and differential thermal analyses of the ferrimolybdate

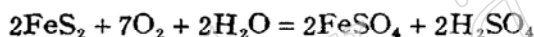
分析者: 中国地质科学院矿床地质研究所 郑立煌

4.0%), 150—255℃失重1.5mg (占10.0%), 这后两次失重之和为14.0% (相当于H₂O⁺)。差热曲线说明, 75℃时, H₂O⁻开始失去, 至80℃时的吸热效应, H₂O⁻完全脱失。110℃和160℃的两次吸热效应主要为H₂O⁺脱失。至255℃时, 该矿物所含的H₂O全部脱失。而390℃的明显放热效应为该矿物发生重结晶作用, 790℃较弱的放热效应为钼发生挥发所致。960℃为该矿物熔融焦结。

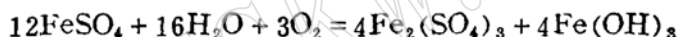
四、铁钼华的形成条件及其意义

已有实验表明, 在大气压力、室温和酸性介质条件下, 可以人工合成铁钼华^[1]。S. R. Titley^[6]曾对Mo—Fe—S—H₂O体系作过实验, 并得出结论, 即在酸性 (pH = 2—6) 的氧化条件下, 当有铁硫化物存在时, 原生辉钼矿和铁硫化物便分解形成铁钼华。

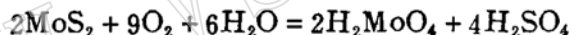
如上所述, 在金堆城钼矿床氧化带中, 铁钼华常与褐铁矿、针铁矿等矿物共生, 因此可将铁钼华形成过程归纳为: 在黄铁矿、辉钼矿的氧化作用初期, 氧化带的H₂SO₄溶液中含有Fe³⁺和HMoO₄⁻。随着溶液稀释和pH为2—6时, Fe³⁺和HMoO₄⁻结合形成铁钼华、蓝钼矿 (Mo₃O₈·H₂O) 和少量褐铁矿。当溶液的pH值>6.2时, 铁钼华、蓝钼矿就变得不稳定, 转变为(MoO₄)²⁻, 被大量褐铁矿吸附。因而, 可以设想铁钼华形成所涉及的化学反应大致如下:



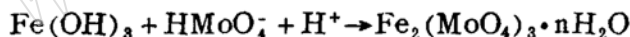
黄铁矿



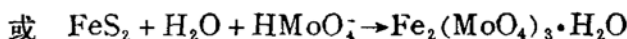
褐铁矿



辉钼矿



铁钼华



蓝钼矿

由此可见, 酸性的氧化环境是制约铁钼华形成及其稳定性的主要条件, 而且辉钼矿和黄铁矿的存在为次生铁钼华的产生提供了Mo、Fe来源。

尽管金堆城等钼矿床和国外钼矿床一样, 它们的氧化带中并无具工业意义的钼次生富集, 但其中铁钼华的存在则是寻找原生钼矿床的良好直接标志。

在研究该矿物过程中, 我所金秉慧、陆俊、郭立鹤、郑立煊帮助完成有关分析, 在此谨表谢意。

参 考 文 献

[1] Kerr, P. F., Thomas, A. W. and Langer, A. M., 1963. The nature and synthesis of ferrimolybdate. The American Mineralogist, vol. 48, nos. 1 and 2, pp. 14-31.

[2] Schaller, W. T., 1907. The chemical composition of molybdic ocher. Am. Jour. Sci., 23, pp. 297-303.

- [3] Jones, L. C. P. and Milne, A. A., 1954. Ferrimolybdate. The Aust. Jour. of Science, vol. 17, no. 3, pp. 100-101.
- [4] Юшкин, Н. П. и Бушуева, Е. Б., 1971. Инфракрасные спектры минералов из групп вольфраматов, молибдатов и сложных окислов, содержащих вольфам (молибден)-кислородные группировки. Конституция и свойства минералов. "Наукова Думка". Киев, стр. 28-38.
- [5] Palache, C., Berman, H. and Frondel, C., 1951. The system of mineralogy, 7th ed. John Wiley & Sons, N. Y., vol. 2, pp. 1095-1097.
- [6] Titley, S. R., 1963. Some behavioral aspects of molybdenum in the supergene environment. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (Incorporated), vol. 226, pp. 199-204.

Mineralogical Characteristics of Ferrimolybdate from the Jinduicheng Molybdenum Deposit in Shaanxi Province and Its Significance

Huang Dianhao

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Key words: Ferrimolybdate; mineralogical characteristics; formation condition; Shaanxi province

Abstract

Ferrimolybdate has been found in the oxidized zone of the Jinduicheng porphyry molybdenum deposit, Shaanxi province. The mineral occurs as bundles of fine fibers and encrustations in fissures of weathered rocks and molybdenite-bearing quartz veins. In surface exposures, the mineral is associated with quartz, limonite, goethite and jarosite; in hand specimen, it occasionally contains residue of molybdenite and grades into surrounding limonite. The ferrimolybdate has been studied by such means as physical and optical examination, chemical analysis, X-ray diffraction, Mössbauer spectra, IR spectra, TG and DTA. The formula of the mineral is $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$, in which iron is proved to be all in the form of Fe^{3+} by Mössbauer spectra. X-ray diffraction patterns of the mineral are comparable with those of synthetic ferrimolybdate (Kerr, P. F. et al., 1963) but show more reflection lines than other naturally occurring ferrimolybdate.

According to geological environment and related mineral association of ferrimolybdate and conditions for forming synthetic ferrimolybdate as well as Titley's experimental results, it is considered that formation and stabi-

lity of the mineral are probably controlled by acid oxidized environment, and the presence of molybdenite and pyrite yields molybdenum and iron necessary to the formation of supergene ferrimolybdate.

Although ferrimolybdate fails to form supergene enrichment economic value in this molybdenum deposit, it remains an indicator mineral in search for primary molybdenum deposits.

www.yskw.ac.cn