

我国首次发现的铁钒矿(Nolanite)

巫声扬 王德生

(西南地质勘探局二八〇研究所)

铁钒矿(Nolanite)是一种极为罕见的钒矿物,由Barnes W. H.、Qurashi M. M. 在1952年据X光粉晶衍射分析首次发现^[1,2]。随后,在加拿大萨斯喀彻温矿田(1957)^[3],澳大利亚西部长尔吉利矿区也相继被发现(1967)^[4]。此后,国内外便一直未见报导。

一九八一年,笔者在研究四川某地砂岩型铀矿床物质成分时,在我国首次发现了铁钒矿。现将研究结果报导如下。

一、地质产状

铁钒矿产于下白垩系剑门关组底部一套陆相红色碎屑岩建造的深灰色砂岩夹层中。砂岩碎屑成分主要由石英(45—50%)、岩屑(40—45%)和少量长石(5—10%)组成,另有极少的白云母、黑云母、石榴石、有机质等。脉结物为方解石及少量铁质、泥质。碎屑粒径一般为0.1~0.3毫米,属中细粒砂状结构。且由于粒度粗细相间,砂岩显示微薄层理构造。铁钒矿产于方解石胶结物中(照片1),少数产于粘土矿物之间和碎屑显微裂隙中。共生的金属矿物主要有沥青铀矿、铀石、白硒铁矿、黄铁矿等。

二、物理性质和光学性质

铁钒矿单晶呈柱状、竹叶状，集合体呈放射状、晶簇状。横切面为六边形（照片2）。单个晶体长0.025—0.04毫米，宽0.002—0.01毫米，长:宽=5:1~10:1。双目镜下呈黑色，显金属光泽。

铁钒矿的硬度在不同方向上有较大的差异。用ISOMA-M104型显微硬度计，测得横切面的硬度值为275.62—382.80kg/mm²（砧码重量10克，承压时间5秒），7个测点的平均值为330.37kg/mm²，相当于摩氏硬度4.7。纵切面上的硬度较大，为460.67—765.64kg/mm²，平均值为598.16kg/mm²（条件同上）*，相当于摩氏硬度5.7。性极脆，受压后易碎裂。

在反光显微镜下，铁钒矿为乳白色。非均质性强，平行长轴（C轴）方向呈暗兰灰色至棕褐色，垂直C轴近似均质。

用OPTON-01型显微光度计，以碳化硅为标样测得铁钒矿的反射率如表1。根据表1的数据绘出了铁钒矿的反射率色散曲线（图1）。根据以上资料计算了铁钒矿的颜色指数（表2）。从色散曲线可以看出，无论在长波段还是短波段，铁钒矿的最大和最小反射率差别不大，呈近似水平的两条平行线，这与镜下所见乳白色的反射色一致^[5]。

表 1 铁钒矿的反射率

Table 1 Reflectance values of nolanite

波长 (nm)	420	440	460	480	500	520	540	560
结晶轴								
R'	15.85	15.60	16.14	16.29	16.53	16.73	16.54	16.46
R _ω	14.63	14.63	15.12	15.24	15.29	14.95	14.83	14.75

波长 (nm)	580	600	620	640	660	680	700	备注
结晶轴								
R'	16.89	16.58	16.56	16.52	16.65	16.49	16.66	平行长轴方向
R _ω	14.69	14.71	14.88	14.94	14.86	14.52	14.44	垂直长轴方向

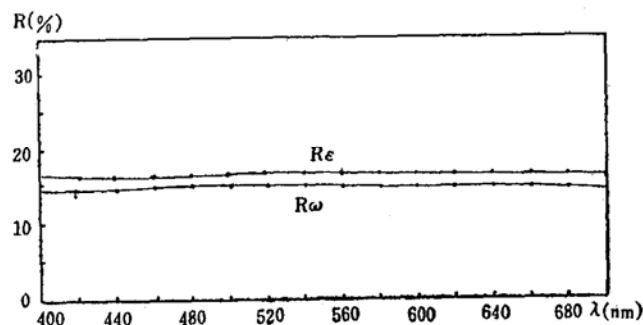


图 1 铁钒矿的反射率色散曲线

Fig. 1 Dispersion curve of nolanite reflectivity

表 2 铁钒矿的颜色指数

Table 2 Color indices of nolandite

结 晶 轴	视觉反射率 R _{vis}	色 度 座 标 值		颜色主波长 λ_d (nm)	颜色饱和度 P _c
		x	y		
R'	16.56	0.337	0.337	582	0.021
R ₀	15.08	0.334	0.337	563	0.013

三、化学成分

由于铁钒矿粒度小且含量少，难以挑出足够的单矿物进行化学分析和X光分析。矿物的化学成分是在TXA-50型电子探针仪上测出的（表3）。从表中看出，该矿物的主要化学成分是钒和铁。由于钒还没有很标准的标样，所以样品中钒偏高，铁偏低。另含微量的铝、硅、钛，个别有微量铀（0.061%）。

表 3 铁钒矿的电子探针分析结果

Table 3 Electron probe analysis of nolandite

元 素 产 地	V	Fe	Al	Si	Zn	Sn	O ₂	Ti	测点	资料来源
中 国	40.12	20.13	0.76	0.22	—	—	—	0.11	2	本文
澳 大 利 亚	34.10	24.39	0.60	0.16	0.38	0.09	38.32	1.96	10	[4]

分析者：北京铀矿地质研究所黄裕柱

测试条件：出射角35°，加速电压25kv，吸收电流 2.0×10^{-9} A

为了研究该矿物中Fe、V元素的分布状况，拍摄了特征的X射线相（照片3、4）。从照片中可以看出，这两种元素在矿物中分布均匀，说明同属一个矿物相。

根据资料介绍^[4]，铁钒矿中的铁以Fe³⁺形式存在，钒以V⁴⁺和V⁵⁺形式存在，其中V₂O₅/V₂O₄=1.57，化学式中氧原子数为18。据此，将表1的元素含量换算为氧化物（表4），

表 4 铁钒矿的氧化物成分

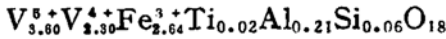
Table 4 Contents of oxides in nolandite

氧 化 物	含 量 (%)	分 子 数	原 子 数		系 数
			阳 离 子	阴 离 子	
V ₂ O ₅	44.75	0.2460	1.2300	0.4920	3.5991
V ₂ O ₄	26.11	0.1574	0.6296	0.3148	2.3029
Fe ₂ O ₃	28.79	0.1803	0.5409	0.3606	2.6379
TiO ₂	0.18	0.0023	0.0046	0.0023	0.0168
Al ₂ O ₃	1.44	0.0141	0.0423	0.0282	0.2063
SiO ₂	0.47	0.0078	0.0156	0.0078	0.0571
总 和	101.74		2.4612		

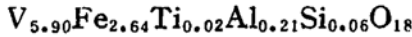
公约数： $2.4612 + 18 = 0.1367$

并算出本区铁钒矿的化学式。

本区铁钒矿的化学式为:



将V⁵⁺和V⁴⁺合并得:



正电价总和: $W_k = +36.07$

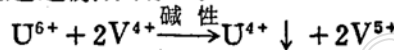
负电价总和: $W_a = -36.00$

正负电价基本平衡, 与前人铁钒矿的化学式 ($V_{5.16}Fe_{3.31}Ti_{0.27}Al_{0.17}Si_{0.05}Zn_{0.04}Sn_{0.01}O_{18}$)⁽⁴⁾基本一致。

四、铁钒矿与铀矿化的关系

大量化学分析数据表明, 铀矿石中的钒含量普遍较高, 与铀呈明显的正相关 (图2)。钒含量一般为其克拉克值 (0.015%) 的2—3倍, 当钒含量为克拉克值的 20 倍以上时, 便可有铁钒矿的出现。

V⁴⁺和Fe²⁺一样, 对U⁶⁺能起还原作用⁽⁶⁾:



从而, 促使了U⁴⁺的沉淀, 使铁钒矿与沥青铀矿紧密共生。

镜下观察表明, 沥青铀矿呈胶状、显微粒状产出, 其电子探针分析结果见表5。

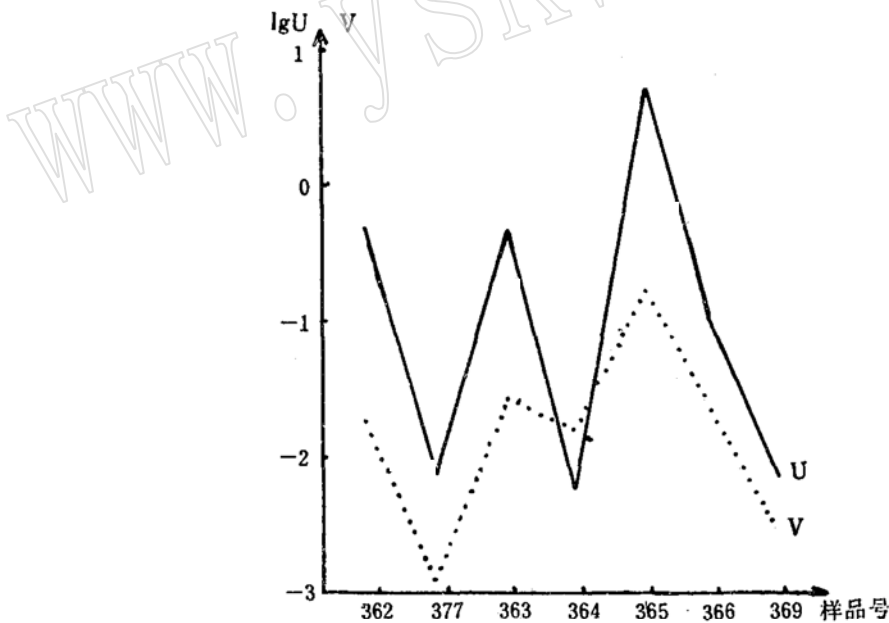


图 2 铀钒含量相关曲线

Fig. 2 Correlation curve of U & V contents

五、铁钒矿形成条件探讨

钒在自然界中有二价、三价、四价、五价多种价态, 但很少呈单独离子状态, 往往与氧形成氧化物。这些氧化物在不同的介质条件下, 其迁移能力和稳定性能都有较大的差

表 5 沥青铀矿的电子探针分析结果
Table 5 Electronic probe analyses of pitchblende

元素 测点	U	Th	Pb	Ca	Sr	Fe	Ti	Al
1	65.92	—	0.68	2.54	5.43	2.46	微	1.23
2	70.85	—	1.51	2.39	3.23	1.68	—	0.92
3	67.18	—	0.61	2.41	5.03	2.31	—	0.83
平均	67.98	—	0.93	2.45	4.56	2.15	—	0.99

分析者：北京铀矿地质研究所黄裕柱

测试条件：出射角35°，加速电压25kv，吸收电流1.5-1.6×10⁻⁸A

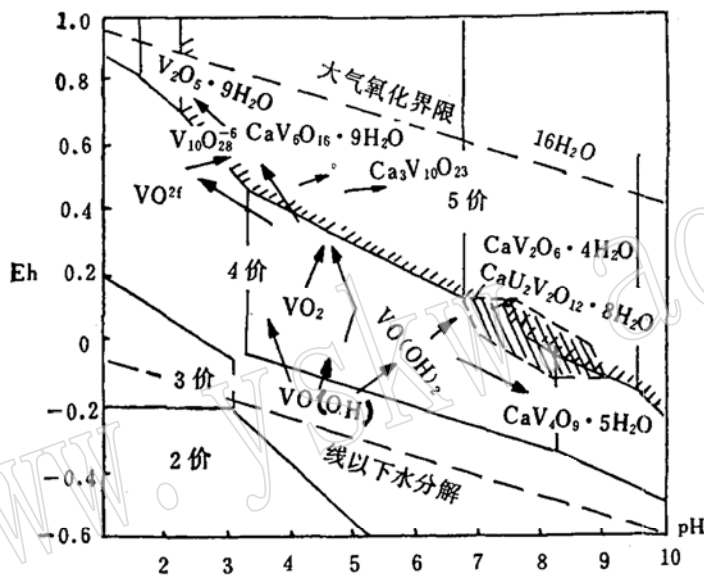


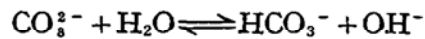
图 3 不同钒矿物在Eh—pH图解中的位置和可能的变化顺序（据伊文斯和加瑞尔斯，1958）

图中斜线范围为推测的铁钒矿稳定区

Fig 3 Position of various vanadium minerals in Eh—pH diagram and their possible sequence of change

异。在许多铀—钒矿床中，钒的矿物学曾被详细研究过，并提出了不同钒矿物在 Eh—pH 图解中的位置（图3）^[7]。

本区砂岩碎屑胶结物为方解石，说明地下水中富含 CO₃²⁻ 离子，并将发生以下水解作用：



水解作用结果，破坏了水的电离平衡，使溶液的 [OH⁻] > [H⁺] 而显碱性^[8]。实测地下水的 pH 值为 8 左右。

若 pH=7~9，从图3中可知，在四价与五价钒相平衡时，Eh=0.1~-0.1V。从有关相图中还得知，在此酸碱条件下，Fe³⁺ 存在的氧化还原电位范围为 0.8~-0.25V^[7]，比四价、五价钒相平衡的氧化还原电位范围更宽。因此，推测铁钒矿形成于弱碱性弱还原环

境。由于 UO_2^{2+} 还原成 U^{4+} 的氧化还原电位值更低 ($-0.62V$), 所以, 铁钒矿首先晶出, 随着氧化还原电位的进一步降低, 沥青铀矿才开始沉淀富集。

结 语

本文通过对我国首次发现的铁钒矿的物理性质、光学性质和化学成分的研究, 证明其与国外发现的铁钒矿基本一致 (表6)。但地质产状有别, 我国的铁钒矿产于含硒砂岩型铀矿床中, 澳大利亚的则产于含碲绿片岩金银矿床中, 加拿大的则产于铀钒矿床的裂隙壁上。

表 6 铁钒矿性质对比表

Table 6 Comparison between various nolanites

产地特征		中 国	澳 大 利 亚 ⁽¹⁾	
晶 形		柱状、竹叶状, 横切面为六边形, 集合体呈晶簇状	板柱状, 横切面为六边形	
硬 度	显微硬度 (kg/mm ²)	长轴460—765, 横切面275—382		
	摩氏硬度	4.7—5.7	5.0—5.5	
光 学 性	反 射 色	//C轴 乳白色, ⊥C轴 无色	//C轴 褐—蓝灰, ⊥C轴 无色	
	非均质性	强, 包含A、C轴切面为棕褐至暗蓝色, 底切面近似均质	强, 包含A、C轴切面为深红至中等暗蓝色, 底切面近似均质	
性	反 射 率	R'_x	R_o	
		480nm	16.29	15.24
		540nm	16.54	14.83
		580nm	16.89	14.69
	650nm	16.59	14.96	
近似化学式		$V_{5.90}Fe_{2.64}O_{18}$	$V_{5.16}Fe_{3.31}O_{18}$	
矿物共生组合		沥青铀矿、白硒铁矿、黄铁矿等	自然金、碲金矿、碲银矿等	
地质产状		含硒砂岩型铀矿床	含碲绿片岩金银矿床	

这次研究中, 系统地测定了该矿物的反射率和显微硬度, 并计算了颜色指数, 从而为该矿物提供了一些新资料。

由于铁钒矿和沥青铀矿均形成于弱碱性弱还原环境, 因此该矿物对研究本区铀矿床富集规律, 寻找新的铀矿化都有一定的意义。

在研究过程中, 曾得到中国地质科学院矿床地质研究所陈正先生的热情指导及北京铀矿地质研究所黄裕柱工程师、成都地质学院张如柏副教授和我所情报室杨玉玲等同志的大力帮助, 在此表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] 吴树仁, 1963, 新矿物 (1950—1962)。中国工业出版社。
- [2] Barnes W. H., Qurashi M. M., 1952, Unit cell and space group data for certain vanadium mine-

rals. V. 37, №5—6, 407—422.

[3] Robinson S. C., Evans H. T., Schaller W. T., Fahey J. J., 1957, Nolanite, A new iron—Vanadium mineral from Bearlodge, Saskatchewan. Amer. Miner., V. 42, №9—10, 619—628

[4] Charles M. T., Arthur S. R., 1967, New Occurrence and data of nolanite. Amer. Miner., V. 52, 734—742.

[5] 陈正、陈殿芬、邹星 著, 1979, 金属矿物颜色指数研究。地质出版社。

[6] 成都地质学院三系第三教研室, 1979, 铀地球化学。P.243—268。

[7] 刘英俊、曹励明、李兆麟、王鹤年、储同庆、张景荣编著, 1984, 元素地球化学。科学出版社。P.58—96。

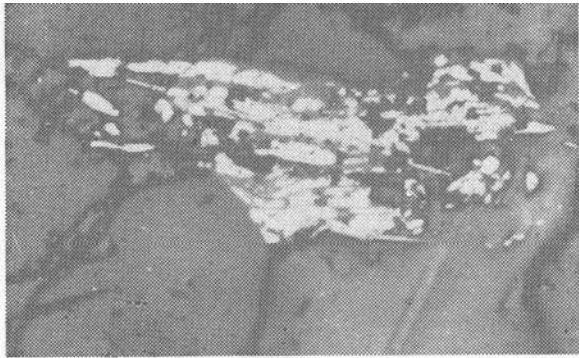
[8] 武汉大学分析化学教研室编, 1975, 化学分析(上册)。人民教育出版社。P.349—352。

First Occurrence of Nolanite in China

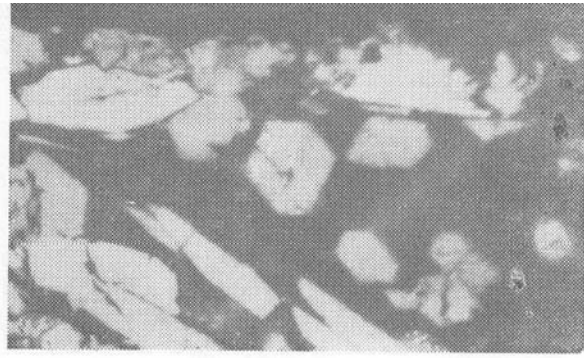
Wu Shengyang Wang Desheng

Abstract

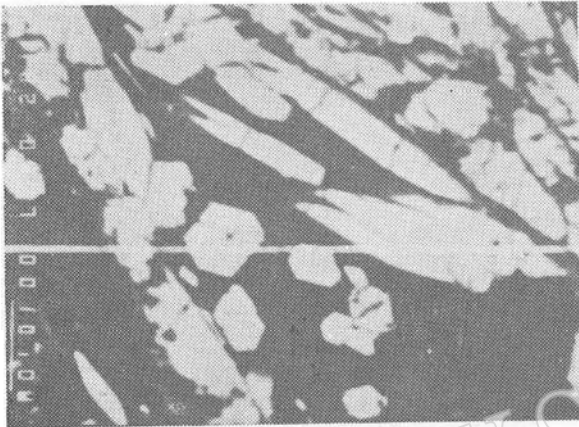
Nolanite was found for the first time in China from a sandstone-type uranium deposit in Sichuan province. It occurs in the dark gray medium-fine-grained lithic sandstone of a terrestrial red clastic rock formation in the basal part of the Lower Cretaceous. The associated minerals are pitchblende, coffinite, pyrite and ferroselite. The nolanite is black and brittle, with prismatic and sheetlike single crystals and aggregates appearing in vugs. Cross-section hexagonal. Microhardness: 460—765kg/mm on longitudinal section, 275—382kg/mm² on cross-section. Under reflected light, it appears creamy in color, parallel to C axis, but colorless along vertical C axis. It is strongly anisotropic, brown to dull blue along c axis, and approximately isotropic in the base section. Reflectance values: R'_d —15.6—16.65 (440—660nm), R_w —14.43—14.86 (440—660nm). Color indices: R_{vis} —16.56, 15.08, X—0.337, 0.334, Y—0.337, 0.337, λ_d —582nm, 563nm, Pe—0.021, 0.013. Chemical analysis gave V₂O₅—44.75, V₂O₄—26.11, Fe₂O₃—28.79, and trace minor amounts of TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, totalling 101.74. Approximate formula: V_{5.90}Fe_{2.64}O₁₈.



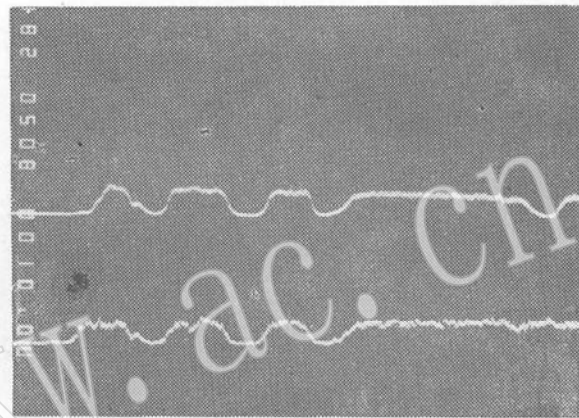
1



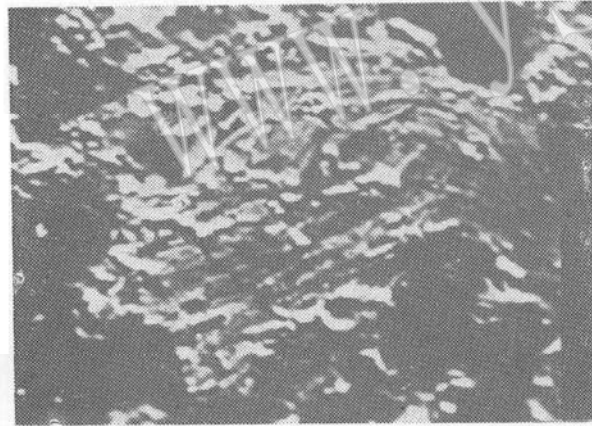
2



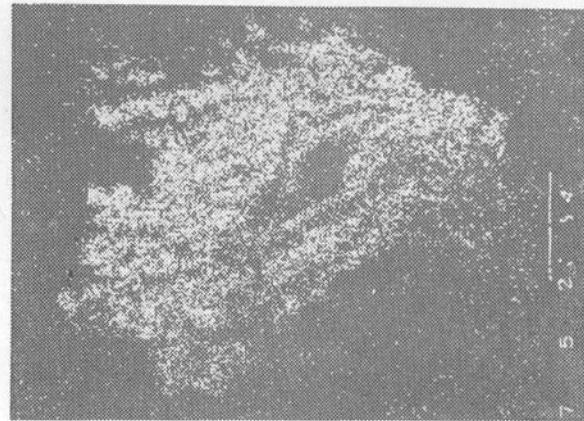
3 a



3 b



4 a



4 b



4 c

图 版 说 明

照片 1 铁钒矿 (灰白色) 产于胶结构 (灰黑色) 之中 $\times 200$

照片 2 铁钒矿的六边形底面 (中间) $\times 1250$

照片 3 铁钒矿的二次电子像和铁钒成分图像 (光片BK-317)

a. 二次电子像, 灰白色者为铁钒矿, 中间直线为扫描基线

b. 上面曲线为钒的成分像, 下面曲线为铁的成分像

照片 4 铁钒矿的背散射电子成分像和元素分布状况。晶簇状为铁钒矿。 $\times 300$

a. 背散射电子成分像, 晶簇状为铁钒矿。

b. 钒的 X 射线像

c. 铁的 X 射线像