

攀西基性岩中共生的陨硫铁和磁黄铁矿的 穆斯堡尔效应研究

李哲 丁奎首 赫伟 于莉

(中国科学院地质研究所, 北京)

主题词: 陨硫铁; 磁黄铁矿; 基性岩; 穆斯堡尔效应; 攀西

提 要: 使用穆斯堡尔效应研究攀西基性岩中共生的陨硫铁和磁黄铁矿。陨硫铁的分子式为 $\text{Fe}_{1.009}\text{S}$, 晶胞参数 $a_0 = 5.96 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.74 \text{ \AA}$, 根据 Wuensch 表示法, 可以把它归结为 1B, 1C 型。与陨硫铁共生的磁黄铁矿的分子式为 $\text{Fe}_{0.892}\text{S}$, 属于六方磁黄铁矿。本文确定了共生的陨硫铁和磁黄铁矿的穆斯堡尔参数, 它们的谱分别是由一组磁六线谱和三组磁六线谱组成。比较攀西陨硫铁和人工合成陨硫铁及陨石中陨硫铁, 可以得出结论, 它们之间没有明显差别。

一、引 言

陨硫铁和磁黄铁矿是两种重要的铁的硫化物矿物, 其矿物分子式均可表示为 Fe_{1-x}S , 其 $0 < x < 0.15$ 。对于陨硫铁来说, 其 Fe 与 S 的比值按化学计算方法应为 1:1 的关系, 而磁黄铁矿的铁略有亏损, 六方磁黄铁矿中, 铁原子为 47.8—47%, 单斜磁黄铁矿的成分范围则为 47.0—46.5%^[1]。陨硫铁及磁黄铁矿的结构均是由 NiAs 结构衍生而来, 前者是由于铁原子的位移, 后者是由于铁原子的有序缺位而形成的。磁黄铁矿在地球矿物中为比较常见的硫化物矿物, 而陨硫铁则主要来自陨石和月岩, 是一种重要的宇宙和月球矿物。迄今, 已经对来自陨石及人工合成的陨硫铁做过相当详细的研究, 但由于在地球矿物中很少发现陨硫铁, 因而对来自地球矿物中的陨硫铁所知甚少。攀西基性岩中与六方磁黄铁矿共生的陨硫铁的发现, 对于了解来自地球矿物中的陨硫铁具有一定的价值。本文在以往对该共生的陨硫铁及六方磁黄铁矿的矿物学研究基础上^[2], 对它们进行了穆斯堡尔效应的研究。由于穆斯堡尔谱作为一种指纹技术在研究复合物相时有一些独特的优点, 因而可以提供一些有用的资料。

二、实验方法

攀西陨硫铁及六方磁黄铁矿产于攀枝花钒钛磁铁矿床有关的伟晶辉长岩中, 陨硫铁及磁黄铁矿呈紧密共生关系, 陨硫铁的电子探针分析表明, 它的分子式为 $\text{Fe}_{1.009}\text{S}$ 。X-射线结构分析表明, 攀西陨硫铁的晶胞参数 $a_0 = 5.96 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.74 \text{ \AA}$, 因而按照 Wuensch 的结构表示法^[3], 应属于 1B, 2C 型。与陨硫铁共生的磁黄铁矿的电子探针分析表明, 其分子式可表示为 $\text{Fe}_{0.892}\text{S}$, 其铁的原子数为 47.15%, 因而它应属于 Fe_9S_{10} 型六方磁黄铁矿。同样, 根据 Wuensch(1963)^[3]的表示法, 它属于 2A, 5C 型。

为了与攀西的陨硫铁及六方磁黄铁矿进行对比研究, 本文还对吉林陨石雨中陨硫铁及湖

南香花岭的六方磁黄铁矿进行了室温下的穆斯堡尔谱测定。

本文的研究使用一台等加速度的穆斯堡尔谱仪，所有测量均是在室温及几何透射装置下进行的。磨细了的样品与少量的蔗糖混合以保持其均匀并消除择优取向。所使用的放射源为⁵⁷Co(Pd)，强度大约为25mC，用铁箔标定速度，所有的同质异能位移都是相对自然铁。

本文使用最小二乘法的计算机程序进行计算，其谱线假设为劳伦兹线型。复合物相谱的计算虽然复杂，但本文采用单个物相谱的穆斯堡尔参数做为初始参数，并逐步解除其约束的办法，因而使计算达到收敛。

三、穆斯堡尔谱分析

吉林陨石雨中陨硫铁、湖南香花岭地区的六方磁黄铁矿以及攀西基性岩中共生的陨硫铁及磁黄铁矿室温下的穆斯堡尔谱示于图1，其穆斯堡尔参数列于表1，其中间 $I \cdot S = 0.19$ mm/s, $Q \cdot S = 1.05$ mm/s 的四极双峰可能是由于超顺磁性或杂质形成的。为了对比，表2列出了人工合成及天然陨硫铁的穆斯堡尔参数。由图1可以看出，吉林陨石雨中陨硫铁的穆

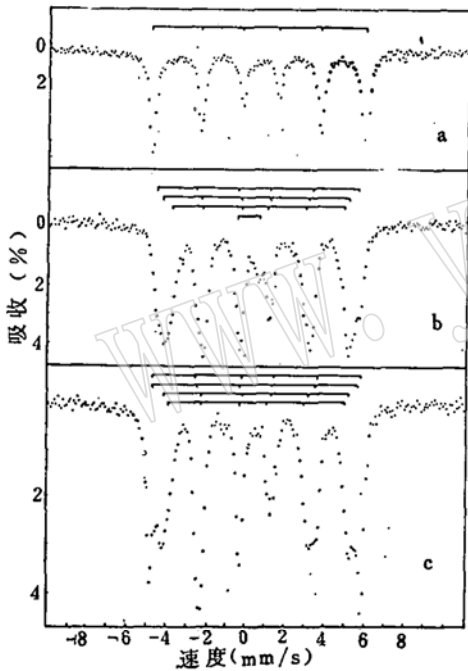


图1 室温下的陨硫铁和六方磁黄铁矿的穆斯堡尔谱

Fig.1 Mössbauer spectra of troilite and pyrrhotite at room temperature.

a、吉林陨石雨中陨硫铁； b、湖南六方磁黄铁矿； c、攀西共生陨硫铁及六方磁黄铁矿

表1 陨硫铁及磁黄铁矿的穆斯堡尔参数

Table 1 Mössbauer parameters of the troilite and pyrrhotite

样品*	$I \cdot S$ (mm/s)	$Q \cdot S$ (mm/s)	H (kOe)
(1)	0.77	-0.12	318.3
(2)	0.64	0.145	304.1
	0.65	0.059	278.7
	0.64	0.200	259.4
	0.19	1.05	
(3)	0.64	-0.063	314.3
	0.59	-0.051	307.7
	0.61	0.048	279.5
	0.54	0.122	264.2

- (1) 吉林陨石雨中陨硫铁；
- (2) 湖南六方磁黄铁矿；
- (3) 攀西地区共生的陨硫铁及六方磁黄铁矿

表2 人工合成及天然陨硫铁的穆斯堡尔参数

Table 2 Mössbauer parameters of synthetic and natural troilites

样品	$I \cdot S$ (mm/s)	$Q \cdot S$ (mm/s)	H (kOe)	资料来源
人工合成	0.81	-0.32	315	[4]
天然	0.86	-0.28	310	[5]

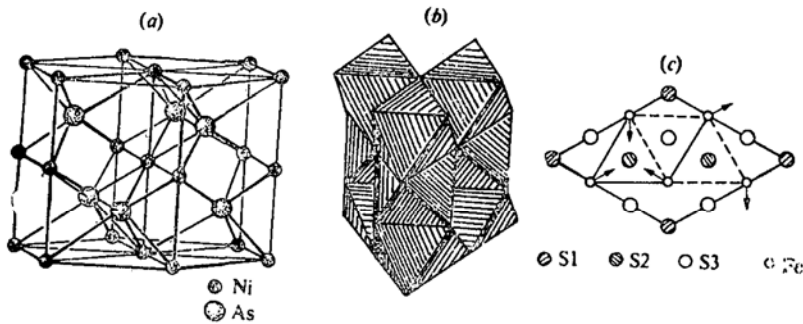


图 2 NiAs和陨硫铁的结构

Fig.2 The structure of NiAs and troilite

(a) 单位晶胞原子的连接; (b) 八面体堆积方式; (c) 在(001)面上原子的投影。

斯堡尔谱是由简单的六线谱所组成, 六方磁黄铁矿的谱是由三组六线谱所组成, 而攀西共生的陨硫铁及磁黄铁矿的谱则是由四组六线谱组成。其中一组六线谱是由陨硫铁形成的, 而另外三组六线谱则是由六方磁黄铁矿形成的。

对硫化物矿物陨硫铁和六方磁黄铁矿的晶体结构已经做过详细的研究^[6], 并确定了这些硫化物的结构与六方的 NiAs 存在着某种关系。实际上, 许多复杂的硫化物的结构都是通过置换、缺位、附加原子、扭曲而从某些简单硫化物的结构衍生而来。陨硫铁就是由具有 NiAs 结构类型的 FeS 扭曲而形成的。NiAs 和陨硫铁的结构示于图 2。金属和阴离子分别位于简单内部穿插的六方和六方紧密堆积的晶格上, 过渡金属占据所有八面体位置, 并且阴离子亦被六个过渡金属离子所环绕。理想配比的 FeS 在温度高于 α 转变时 ($T_a = 140^\circ\text{C}$) 具有 NiAs 类型的结构。在低于这个温度时, 形成了扭曲。在自然界中低温形成的 FeS 以陨硫铁的形式存在, 如上面所讲, 它为 1B, 2C 结构, 其在图 2 中基面上的原子投影图表示了铁原子的位移方向。由于在陨硫铁 FeS 中铁原子占据一种位置, 因而在它的穆斯堡尔谱中形成了如图 1 a 所示的简单六线谱。

非理想配比的 Fe_{1-x}S 是由于铁的缺位而不是 S 的过剩而形成的。如以化学分子式表示, 磁黄铁矿的组分位于 $\text{FeS} - \text{Fe}_7\text{S}_8$ 之间。 Fe_7S_8

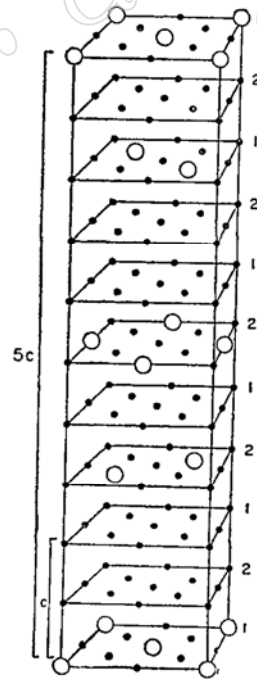


图 3 六方磁黄铁矿 Fe_9S_{10} (2A, 5C) 的结构
Fig.3 The structure of pyrrhotite 2A, 5C.

(数字 1 和 2 表示两个磁黄铁矿的亚结构。实心圆表示铁原子, 空心圆表示空位。该图没有画出硫原子。)

(Number 1 and 2 represent substructure of two pyrrhotite. Solid circles refer to Fe atoms. Open circles refer to vacancies. S atoms are not shown.)

为与NiAs有关的单斜结构,它是由于在铁位置上的有序空位而形成的所谓超结构^[6],空位处在(001)面中交替的铁原子层中,并且在这些层中交替行上。六方磁黄铁矿在平行于(001)面上出现铁原子空位,其空位方式与斜方的 Fe_7S_8 不同。它是在两个空位层之间有一个填满的层,接着在两个空位层之间又有二个填满的层,空位层和填充层之间如此交替,形成了如图3所示的六方磁黄铁矿的超结构。这样,在六方磁黄铁矿中形成了九种铁的位置。但是,由于某些铁的位置的相似性,等效铁原子可缩至三种,它们分别配位于六个铁原子,五个铁原子和一个空位以及四个铁原子及两个空位。因此,六方磁黄铁矿的穆斯堡尔谱出现三组六线谱。本文所研究的攀西共生的陨硫铁和磁黄铁矿是上述二种矿物谱的叠加。因而,它出现四组六线谱。

四、讨 论

根据以上的分析,可以做出以下几个讨论:

(1) 根据X-射线、电子探针及差热分析的矿物学研究已经证明了攀西地区与六方磁黄铁矿共生的陨硫铁的存在^[2]。本文根据穆斯堡尔谱的测定,确认了上述两个物相的共存。

(2) 对比表1及表2中陨硫铁的穆斯堡尔参数可以看出,攀西陨硫铁与人工合成陨硫铁、陨石中陨硫铁的结果基本相同,说明来自地球矿物、天体及人工合成三个来源的陨硫铁,其内部超精细场的作用没有很大差异。

参 考 文 献

- [1] Carpenter, R.H., Desborough, G.A., 1964. *Amer. Mineral.*, vol.49, p.1350.
- [2] 丁奎首, 吴锋, 1985. 攀西基性岩中陨硫铁的发现及其地质意义. *地质科学*, (3), 243.
- [3] Wuensch, B.J., 1963. *Am. Spec. Pap.*, vol.1, p.157.
- [4] Vaughan, D.J., Ridout, M.S., 1971. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol.33, p.741.
- [5] Hafner, S.S. and Katvius, M., 1966, *Z. Krist.*, vol.123, p.443.
- [6] Bertaut, E.F., 1953. *Acta Cryst.*, vol.6, p.557.

Mössbauer Effect Study of Paragenetic Troilite and Pyrrhotite from Panxi Basic Rock

Li Zhe, Ding Kuishou, He Wei, Yu Li

(Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing)

Key words: paragenetic troilite; pyrrhotite; basic rock; mössbauer effect; Panxi

Abstract

Mössbauer spectroscopy was used in study paragenetic troilite and pyrrhotite from Panxi basic rock. The formula of troilite is $Fe_{1.000}S$, and the unit cell

parameters are $a_0 = 5.96 \text{ \AA}$ and $c_0 = 11.74 \text{ \AA}$. The troilite studied is referred to 1B, 2C type according to Wuensch method. The formula of paragenous pyrrhotite was determined to be $\text{Fe}_{0.892}\text{S}$, belonging to hexagonal pyrrhotite. Mössbauer parameters of the paragenetic troilite and pyrrhotite were determined, and the spectra of the troilite and pyrrhotite consist of one set of magnetic six lines and three sets of magnetic six lines, respectively. By comparing the troilite from Panxi basic rock with synthetic and meteoric troilite, it can be concluded that there are no significant differences among them.