

# 浙江某金银矿床黄铁矿的穆斯堡尔谱参数及其地质意义

刘 平

(中国地质大学, 武汉)

**主题词:** 穆斯堡尔参数; 黄铁矿; 金银矿床; 浙江

**提 要:** 本文根据黄铁矿及有关矿物的晶体结构和穆斯堡尔谱参数的特点, 对浙江某金银矿床及有关矿床的黄铁矿中杂质元素含量及其对黄铁矿结构与穆斯堡尔谱参数的影响, 得出黄铁矿的四极分裂值 $QS$ 的变化主要由黄铁矿中呈类质同象存在的杂质元素的含量不同所致的结论。由于黄铁矿中这些杂质元素的含量具有指示矿床成因、矿化阶段、矿床分带以及矿物组合的意义, 因而黄铁矿的穆斯堡尔谱参数也就具有这些方面的意义, 这可作为黄铁矿的一个新的标型特征并可在矿床的找寻、评价和勘探工作中应用。

浙江某金银矿床系与燕山期火山(岩浆)活动有关的火山-次火山中低温热液矿床。主要由几条北东走向的矿化带和近南北走向的矿化带组成。北东走向的矿化带主要为蚀变岩型矿化, 以I(II)号矿化带为代表。南北向矿化带为石英脉型矿化。

本矿床的黄铁矿至少有四个世代。第一世代的黄铁矿(Py I)以细粒自形立方体黄铁矿为主, 常与细粒毒砂组成火山岩中顺层或近乎顺层分布的细脉。由于其颗粒细小且与毒砂共生, 要获得纯的黄铁矿穆斯堡尔样品极为困难, 故本文未予研究。第二世代的黄铁矿(Py II)为中粒的半自形-它形黄铁矿, 多呈石英黄铁矿细脉或浸染状分布。一般在矿体中心部位, Py II与毒砂共生, 呈浸染状分布; 在矿体边部, 则多呈石英黄铁矿细脉。第三世代的黄铁矿(Py III)为中粗粒自形-半自形黄铁矿, 在白色石英脉中呈斑点或团囊产出。第四世代的黄铁矿(Py IV)多为粗粒它形黄铁矿, 与毒砂、方铅矿相伴生。这四个世代的黄铁矿中, Py II与金矿化最密切, Py IV与金矿化较密切, 而Py I、Py III与金矿化关系不大。对于与金矿化最密切的Py II, 在不同的位置, 包括矿体中、矿化部位、蚀变带, 矿体的上部、中部、下部, 均采了穆斯堡尔样品(表1)。

用来做穆斯堡尔的黄铁矿单矿物样品均由人工精心挑选, 纯度在99%以上。

## 一、黄铁矿的穆斯堡尔参数

本矿床的黄铁矿穆斯堡尔谱及其参数由武汉地质学院北京研究生部矿物物理组测定, 所得谱线均为对称的双峰曲线, 对谱线用计算机采用最小二乘法按罗伦兹线型拟合, 得出的参数值及对比资料列于表2。

从表2可见, 本矿床黄铁矿的四极分裂( $QS$ )和同质异能位移( $IS$ )都有一定的变化范围,  $QS$ 的变化范围为0.612—0.626mm/s,  $IS$ 为0.303—0.311mm/s。结合表1中黄铁矿的产状等特征来看, 黄铁矿 $QS$ 的变化与其世代、产出位置没有规律性的联系, 与其Co、Ni含量关系也不明显, 而是与其As含量有较为密切的关系。 $IS$ 的变化规律不明显, 这可能与

表 1 黄铁矿样品的简要特征  
Table 1 Characteristics of pyrite samples

| 样号  | 采样位置                | 样品简述                         | 矿石矿物组合         | 黄铁矿杂质元素含量* |         |       |
|-----|---------------------|------------------------------|----------------|------------|---------|-------|
|     |                     |                              |                | Co(ppm)    | Ni(ppm) | As(%) |
| M 1 | PD3 号平硐, CD401穿脉    | 南北向矿化带中, 为 Py IV             | 黄铁矿、毒砂、方铅矿、闪锌矿 | 150        | 200     | 2.00  |
| M 2 | PD4号平硐, CD1—2穿脉     | I 号矿化带内含金小于 0.1克/吨处, 为 Py II | 黄铁矿, 未见毒砂      | 150        | 200     | 0.52  |
| M 3 | PD 3号平硐, CD301穿脉    | I 号矿化带内矿体中部, 为 Py II         | 黄铁矿, 毒砂        |            |         |       |
| M 4 | TC 2405 号探槽         | II 号矿化带内矿体浅部, 为 Py II        | 黄铁矿, 未见毒砂      | 450        | 400     | 0.37  |
| M 5 | PD3号平硐, YD 2 沿脉     | II 号矿化带内, 为 Py III           | 黄铁矿, 未见毒砂      | 430        | 320     | 0.49  |
| M 6 | PD 4 号平硐, 主巷        | I 号矿化带内矿体下部, 为 Py II         | 黄铁矿, 极少见毒砂     |            |         |       |
| M 7 | PD3号平硐, CD 701穿脉    | I 号矿化带内含金小于 0.1克/吨处, 为 Py II | 黄铁矿, 未见毒砂      |            |         |       |
| M 9 | 71号老硐               | 地表71号老硐, 矿化部位, 为 Py II       | 毒砂, 黄铁矿        |            |         |       |
| M10 | PD 4号平硐, CD101穿脉    | I 号矿化带内, 矿体下部, 为 Py II       | 黄铁矿, 未见毒砂      |            |         |       |
| M13 | PD 4号平硐, CD301穿脉    | I 号矿化带内, 矿体下部, 为 Py II       | 黄铁矿, 毒砂        |            |         | 1.36  |
| M14 | ZK501号钻孔, 孔深 214 米处 | 变质岩中金银矿化带, Py II 为主          | 黄铁矿、闪锌矿、毒砂     |            |         |       |

\* 为黄铁矿单矿物化学分析结果。Co、Ni 由中国科学院地球化学研究所分析, As 由武汉地质学院测试中心化验室王春阳分析。

其变化范围很小, 很难确定是仪器的误差还是样品的变化有关, 因此本文不着重探讨其意义。

据研究, 黄铁矿的As含量与其成因及产状有关。一般而言, 岩浆热液及地下渗流水形成的黄铁矿含As较高, 变质热液形成的含As较低; 较高温度下形成的黄铁矿含As较低, 较低温度下形成的含As较高; 同一矿床中早期早阶段形成的黄铁矿含As较低, 晚期晚阶段的含As较高, 与毒砂共生的黄铁矿含As高, 而不与毒砂共生的黄铁矿则含As较低<sup>[4]</sup>。本矿床为中低温火山-次火山热液金银矿床, 与金银矿化和蚀变有关的黄铁矿之As含量普遍较高(表1、2)。从表1可见, 黄铁矿的As含量与组合中有无毒砂有明显的关系, 当组合中有毒砂时, 黄铁矿的As含量明显增高, 且组合中毒砂的量越多, 黄铁矿的As含量亦越高<sup>[4]</sup>。

从表2可见黄铁矿穆斯堡尔参数的变化尤其是QS的变化有与黄铁矿As含量变化相类似的规律, 如同一矿床中较晚形成的黄铁矿As含量较高, 其QS亦较大(如1P与3P、C与F), 中低温热液矿床尤其是金银矿床(如本矿床)的黄铁矿含As普遍较高, 其QS亦较大等。这一方面反映了黄铁矿QS与其As含量之间的明显的相关关系, 另一方面也证明上述黄铁矿As含量变化的规律是正确的。从表1和表2还可见黄铁矿的QS和与其共生的毒砂的有无及量的多少有明显的关系。在本矿床岩矿石光片进行矿相显微镜观察时, 未见毒砂与黄铁矿间有相互交

表2 不同产状黄铁矿的穆斯堡尔参数

Table 2 Mössbauer parameters of pyrites with different modes of occurrence

| 样号        | 黄铁矿产状                   | $QS(\text{mm/s})$ | $IS(\text{mm/s})$ | $\chi^2(\text{道}^{-1})$ | As含量(%) | 资料来源      |
|-----------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|---------|-----------|
| M 1       | 本矿床, Py IV, 矿体中         | 0.617             | 0.309             | 1.95                    | 2.00    | 本文        |
| M 2       | 本矿床, Py II, 未矿化部位       | 0.613             | 0.308             | 1.62                    | 0.52    | 本文        |
| M 3       | 本矿床, Py II, 矿体中         | 0.624             | 0.310             | 1.94                    |         | 本文        |
| M 4       | 本矿床, Py II, 矿体中         | 0.614             | 0.308             | 1.81                    | 0.37    | 本文        |
| M 5       | 本矿床, Py III, 矿化带中       | 0.614             | 0.309             | 1.65                    | 0.49    | 本文        |
| M 6       | 本矿床, Py II, 矿体中         | 0.613             | 0.303             | 2.79                    |         | 本文        |
| M 7       | 本矿床, Py II, 未矿化部位       | 0.615             | 0.307             | 1.24                    |         | 本文        |
| M 9       | 本矿床, Py II, 矿化部位        | 0.626             | 0.311             | 2.65                    |         | 本文        |
| M 10      | 本矿床, Py II, 矿体中         | 0.612             | 0.306             | 1.12                    |         | 本文        |
| M 13      | 本矿床, Py II, 矿体中         | 0.620             | 0.305             | 1.17                    | 1.36    | 本文        |
| M 14      | 本矿床, Py II, 矿体中         | 0.618             | 0.307             | 0.85                    |         | 本文        |
| 483-Py-II | 陕西二台子含金黄铁矿              | 0.62              | 0.32              |                         | 0.838   | [1]       |
| €-Py      | 陕西二台子不含金黄铁矿             | 0.62              | 0.32              |                         | 0.0432  | [1]       |
| 1 P       | 美国OH矿脉晚期黄铁矿             | 0.619             | 0.329             | 1.05                    | 高       | [2]       |
| 3 P       | 美国OH矿脉早期黄铁矿             | 0.614             | 0.312             | 1.59                    | 高       | [2]       |
| 7 P       | 美国 Alden 泥盆系页岩中含化石黄铁矿结核 | 0.613             | 0.310             | 1.45                    | 极低      | [2]       |
| 9 P       | 美国某斑岩铜矿床中               | 0.610             | 0.310             | 2.02                    | 低       | [2]       |
| 10 P      | 日本某黑矿型矿床, 矿石中           | 0.610             | 0.310             | 2.02                    | 不含      | [2]       |
| 12 P      | 日本某黑矿型矿床, 矿石中           | 0.609             | 0.310             | 1.57                    | 不含      | [2]       |
| 13 P      | 日本某黑矿型矿床, 矿石中           | 0.609             | 0.310             | 1.13                    | 不含      | [2]       |
| C         | 个旧锡矿, 晚期黄铁矿             | 0.620             | 0.306             | 0.92                    | 1.65    | 石平方(私人通讯) |
| F         | 个旧锡矿, 早期黄铁矿             | 0.614             | 0.304             | 1.68                    | 0.11    | 石平方(私人通讯) |
|           | 一般黄铁矿                   | 0.60—0.61         | 0.30—0.31         |                         |         | [3]       |

注: 本文的穆斯堡尔参数由武汉地质学院北京研究生部矿物物理组在常温 (298°K) 下测得。 $QS$ —四极分裂,  $IS$ —同质异能位移,  $\chi^2$ —拟合度标志, 其数值越小, 表示拟合度越高。

代现象, 两者间见共结边, 近乎同时形成。组合中毒砂和黄铁矿的相对数量可能主要反映了毒砂及黄铁矿形成时热液中游离As和S的相对多少。组合中毒砂的相对含量越高, 则表明成矿热液中As的相对活度越大, 因此, 根据分配系数理论, 进入黄铁矿晶格的As就越多, 黄铁矿的As含量也就越高。因此黄铁矿的 $QS$ 和与其共生的毒砂的有无及量的多少之间的明显关系实际上反映的还是其 $QS$ 与其As含量之间的关系。从表1及表2可见, 组合中极少见或未见毒砂的黄铁矿(M2、4、5、6、7、10), 其 $QS$ 值均小于或等于0.615mm/s,  $QS$ 大于0.615mm/s的黄铁矿都有一定量的毒砂与之共生, 且黄铁矿 $QS$ 的大小还反映了组合中黄铁矿与毒砂的相对数量。若组合中以黄铁矿为主、毒砂为次(M1、14), 黄铁矿的 $QS$ 值在

0.616—0.619mm/s之间,两者若同等重要,则黄铁矿的QS值大约在0.620—0.625mm/s之间(M3、13),若组合中以毒砂为主、黄铁矿为次(M9),黄铁矿的QS值大于0.625mm/s。

根据表2作者和石平方的资料(穆斯堡尔参数均由武汉地质学院北京研究生部矿物物理组测定)可得出图1。图中的直线方程为:

$$Q_{S_{Py}} = 0.612 + 0.00925As_{\text{原子百分含量 (at\%)}} \tag{1}$$

这个方程是除去了M1号样之后得出的回归直线方程(因M1的偏差太大,见图1)。

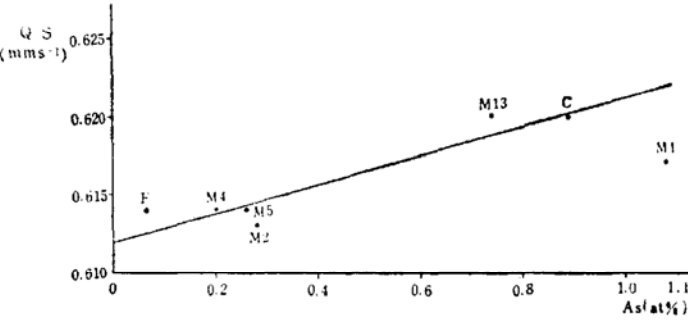


图1 黄铁矿的四极分裂QS与其As含量之间的关系  
(数据来源于表2)

Fig. 1 The relationship between quadrupole splitting QS of pyrite and its As content

中的Fe<sup>2+</sup>呈低自旋状态<sup>[3][6]</sup>,因此,在黄铁矿中Fe的3d电子将不在Fe核上形成电场梯度。这样,黄铁矿的四极分裂值的变化就只与配位体对称性的变化有关,而黄铁矿中Fe核周

表3 一些具黄铁矿型结构的矿物配位八面体中金属-非金属键角  
Table 3 Metallic-nonmetallic angles of octahedra in some minerals with pyrite-type structure

| 矿物名称    | 键类型*                 | 键角    | 资料来源 |
|---------|----------------------|-------|------|
| 黄铁矿     | S—Fe—S (6)           | 85.6° | 〔7〕  |
|         | S—Fe—S (6)           | 94.9° |      |
| 方硫钴矿    | S—Co—S (6)           | 86.0° | 〔7〕  |
|         | S—Co—S (6)           | 94.0° |      |
| 方硫镍矿    | S—Ni—S (6)           | 86.5° | 〔7〕  |
|         | S—Ni—S (6)           | 93.5° |      |
| 辉砷镍矿(I) | S + As—Ni—S + As (3) | 85.1° | 〔8〕  |
|         | S + As—Ni—S + As (3) | 94.9° |      |

\* 括号内数字为配位八面体中该键的数量。

面体对称性更高,从而使Fe核上的电场梯度降低。因此,Co、Ni对Fe的置换将使黄铁矿的四极分裂值变小。从表4和图2可见,具有黄铁矿型结构的Co<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.75</sub>S<sub>2</sub>和Co<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>S<sub>2</sub>的四极分裂值QS都比黄铁矿小,并且它们的QS与其Co含量几乎呈完美的直线关系。

二、结果讨论

黄铁矿的四极分裂值(QS)反映的是围绕<sup>57</sup>Fe原子核的电子云偏离球形对称的程度以及<sup>57</sup>Fe核处的电场梯度,而其变化反映的则主要是电场梯度的变化。电场梯度来源于两个方面:①<sup>57</sup>Fe原子中价电子电荷的分布,②配位体的对称性<sup>[5]</sup>。黄铁矿的磁性、电性特征以及<sup>57</sup>Fe穆斯堡尔谱特征都表明黄铁矿的QS值发生变化。

在黄铁矿、方硫钴矿及方硫镍矿中,Fe、Co、Ni均位于由S原子组成的畸变八面体配位位置,但是,各矿物的畸变程度不同。从配位八面体上的硫原子与八面体中心的金属原子之间的键角(表3)可见,键角偏离90°的程度由方硫镍矿、方硫钴矿到黄铁矿依次增大,反映配位八面体畸变程度从方硫镍矿、方硫钴矿到黄铁矿依次增大。所以,Co、Ni置换黄铁矿中的Fe将对与之配位的S原子进行限制,使S原子组成的配位八

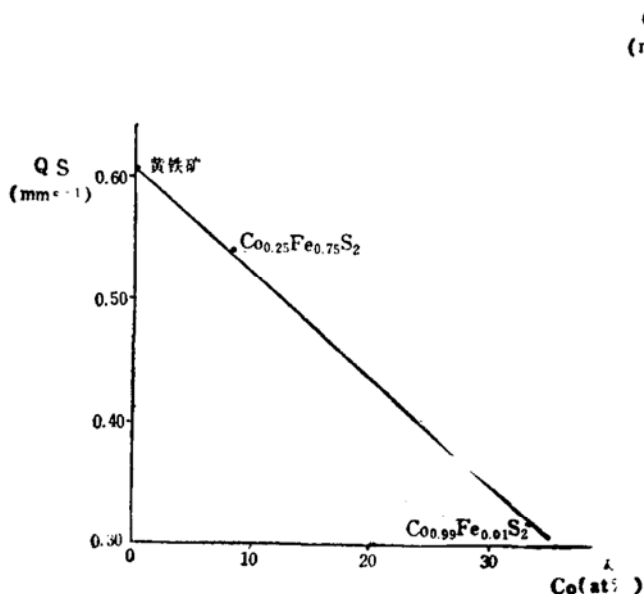


图2 黄铁矿、 $\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_2$ 的QS与其Co含量的关系(数据来源于表4)

Fig. 2 The relationship between QS of pyrite,  $\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}_2$  and  $\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_2$  and their Co content

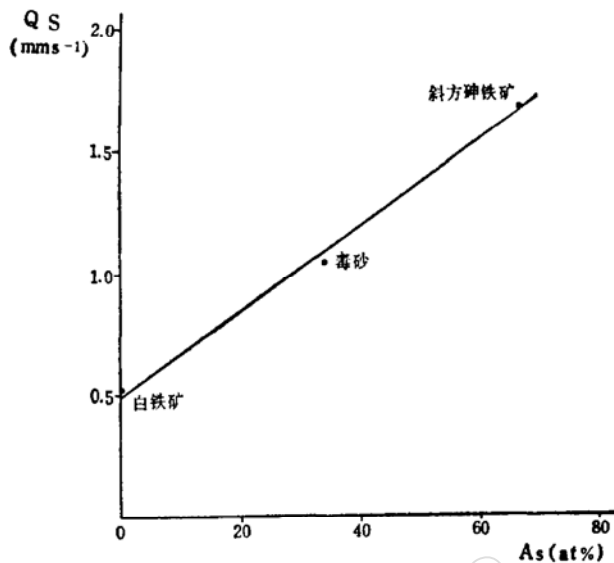


图3 白铁矿、毒砂、斜方砷铁矿的QS与其As含量的关系(数据来源于表4)

Fig. 3 The relationship between QS of marcasite, arsenopyrite and loellingite and their As content

As对黄铁矿中S的置换将使黄铁矿的配位八面体的畸变程度加大,从而使其QS增大。前已述及,配位八面体的畸变程度由方硫镍矿、方硫钴矿到黄铁矿依次增大,到黄铁矿时,S—Fe—S键角与 $90^\circ$ 的偏差已达 $4.4-4.9^\circ$ ,这个值已达到畸变的极限值( $4-5^\circ$ )<sup>[6]</sup>。所以,FeS<sub>2</sub>在自然界有黄铁矿和白铁矿两个同质多象变体,而方硫镍矿、方硫钴矿则还未见同质多象变体。但是As对这些矿物中的S进行置换都会使这些矿物中的配位八面体发生更为强烈的畸变。例如方硫镍矿NiS<sub>2</sub>和辉砷镍矿(Ⅰ)NiAsS,它们的对称型虽然一样均为Pa3,但配位八面体的畸变程度不一样,辉砷镍矿(Ⅰ)畸变的程度比方硫镍矿强(表3);且由于辉砷镍矿的As+S—Ni—As+S键角与 $90^\circ$ 的偏差已达 $4.9^\circ$ ,故可见其三斜变体辉砷镍矿(Ⅲ)<sup>[7]</sup>。此外,辉砷钴矿CoAsS在800℃以上无序,为黄铁矿型结构,而在450℃以下,As、S完全有序,则为强烈畸变的黄铁矿型结构,X粉晶照相表现为等轴晶系其实为斜方对称<sup>[9]</sup>。黄铁矿中的配位八面体本身已达畸变的极限,因而As对其中S的置换形成的FeAsS就不可能再具有黄铁矿型,那怕是强烈畸变的黄铁矿型结构了。实际上,FeAsS(毒砂)具有的是畸变的白铁矿型结构。白铁矿、毒砂、斜方砷铁矿三者之间的结构基本类似,都是MX<sub>6</sub>八面体共棱,形成由八面体组成的平行c轴方向的链,只不过是白铁矿(c轴方向上Fe—Fe间距3.38 Å)相比较,斜方砷铁矿的配位八面体沿c轴方向明显收缩(Fe—Fe间距2.85 Å),而毒砂的配位八面体则沿c轴方向交替地收缩(Fe—Fe间距2.89 Å)和伸长(Fe—Fe间距3.53 Å)<sup>[10]</sup>。从白铁矿到毒砂到斜方砷铁矿,配位八面体沿c轴方向的压缩增强,畸变程度增大,QS亦增大(表4、图3)。从图3可见,这三个矿物的QS与其As含量之间有明显的直线关系。少量的As对黄铁矿中S的置换虽不导致黄铁矿结构的破坏,但亦使黄铁矿晶格畸变加大,从而使QS增大。

Sb置换S对黄铁矿QS的影响与As相似,可以发现从白铁矿FeS<sub>2</sub>、硫锑铁矿FeSbS到人

表 4 一些物质的穆斯堡尔参数 (摘自文献[3])

Table 4 Mössbauer parameters of some materials

| 物质名称       | 化学组成                    | 结构类型   | 测谱温度 (°K) | $IS$ (mm/s)    | $QS$ (mm/s)    |
|------------|-------------------------|--------|-----------|----------------|----------------|
| 黄铁矿        | $FeS_2$                 | 黄铁矿型   | 300       | 0.30—0.31      | 0.60—0.61      |
| 人工合成物      | $Co_{0.26}Fe_{0.74}S_2$ | 黄铁矿型   | 298       | 0.305          | 0.54           |
| 人工合成物      | $Co_{0.99}Fe_{0.01}S_2$ | 黄铁矿型   | 298       | 0.385          | 0.32           |
| 白铁矿        | $FeS_2$                 | 白铁矿型   | 300       | 0.273          | 0.506          |
| 白硒铁矿(合成物)  | $FeSe_2$                | 白铁矿型   | 300       | 0.391          | 0.584          |
| 斜方碲铁矿(合成物) | $FeTe_2$                | 白铁矿型   | 300       | 0.467          | 0.502          |
| 毒砂         | $FeAsS$                 | 毒砂型    | 300<br>77 | 0.25<br>0.26   | 1.05<br>1.065  |
| 硫砷钴矿       | $(Co, Fe) AsS$          | 毒砂型    | 300       | 0.26           | 1.115          |
| 硫锑铁矿       | $FeSbS$                 | 毒砂型    | 79        | 0.49           | 0.94           |
| 斜方砷铁矿      | $FeAs_2$                | 斜方砷铁矿型 | 300       | 0.30           | 1.68           |
| 斜方砷钴矿      | $(Co, Fe) As_2$         | 斜方砷铁矿型 | 300       | 0.28           | 1.48           |
| 人工合成物      | $FeSb_2$                | 斜方砷铁矿型 | 300<br>81 | 0.451<br>0.565 | 1.281<br>1.585 |

工合成物 $FeSb_2$   $QS$ 依次增大(表4)这种与从白铁矿、毒砂到斜方砷铁矿  $QS$  变化相似的现象。 $Se$ 、 $Te$ 置换 $S$ 对黄铁矿 $QS$ 的影响较小,这主要是因为 $Se$ 、 $Te$ 的外电子层结构与 $S$ 相同,它们对 $S$ 的置换对黄铁矿配位八面体的畸变影响较小。同结构的白铁矿 $FeS_2$ 、白硒铁矿 $FeSe_2$ 、斜方碲铁矿 $FeTe_2$ 之间的 $QS$ 差别较小也可间接地证明这点。天然黄铁矿中的 $Se$ 、 $Te$ 含量低, $Se$ 、 $Te$ 对黄铁矿 $QS$ 的影响可以忽略。

因此,天然黄铁矿的四极分裂值  $QS$  的变化反映的主要是其所含  $Co$ 、 $Ni$  等使其变小和  $As$ 、 $Sb$  等使其增大的两组杂质元素的相对含量。若仅考虑 $Co$ 对黄铁矿 $QS$ 的影响,从图2及表4可得出回归直线:

$$Q_{Py-Co} = 0.608 - 0.0087Co \text{ (at\%)} \quad (2)$$

也就是黄铁矿 $Co$ 含量增加1个原子百分数,则其 $QS$ 减小0.0087mm/s,本文所研究的黄铁矿含 $Co$ 、 $Ni$ 较低,且含量变化不大(表1),因此,其 $QS$ 的变化可以认为主要是由于 $As$ 含量的变化所致。前已述及,其 $QS$ 与其 $As$ 含量关系为(1)式:

$$Q_{Py} = 0.612 + 0.00925As \text{ (at\%)}$$

亦即黄铁矿的 $As$ 含量增加1个原子百分数,则其 $QS$ 增大0.00925mm/s,若考虑 $Ni$ 对 $Fe$ 的置换较之 $Co$ 对 $Fe$ 的置换对黄铁矿 $QS$ 的影响要大(因方硫镍矿中的配位八面体较方硫钴矿中的对称性高),且(1)式考虑的主要是 $As$ 含量对黄铁矿 $QS$ 的影响,而未考虑 $Sb$ 含量对其之影响,因此可以认为天然黄铁矿 $QS$ 的变化受黄铁矿的 $(As + Sb)/(Co + Ni)$ 原子百分含量比值的影响。当这个比值大于1时,黄铁矿的 $QS$ 值将大于标准黄铁矿之 $QS$ (多测定为0.610mm/s),且该比值越大,其 $QS$ 越大;当这个比值小于1时,黄铁矿的 $QS$ 小于标准黄铁矿,且该比值越小,其 $QS$ 越小。例如,本文所研究的黄铁矿仅 $As$ 含量就明显高于 $Ca + Ni$ !



含量, 因而其 $QS$ 均大于 $0.610\text{mm/s}$ , 并且由于 $\text{Co} + \text{Ni}$ 含量变化不大, 黄铁矿的 $QS$ 随其 $\text{As}$ 含量增加而增大(表1、2)。

### 三、黄铁矿穆斯堡尔参数的实际意义

前已述及, 黄铁矿的四极分裂 $QS$ 与其中呈类质同象存在的杂质元素的含量有关, 而黄铁矿杂质元素的含量与其成因及形成条件等有关, 因此, 黄铁矿的穆斯堡尔谱研究应能够为研究黄铁矿本身及有关矿床的成因、形成条件及对矿床的评价等提供有价值的信息。由于目前关于各种产状的黄铁矿的穆斯堡尔参数的资料有限, 下面只能定性简述黄铁矿 $QS$ 所具有的实际意义。

1. 矿床成因研究 不同成因类型的黄铁矿其 $(\text{As} + \text{Sb})/(\text{Co} + \text{Ni})$ 比值不同, 如高中温岩浆热液形成的黄铁矿一般含 $\text{Co} + \text{Ni}$ 高<sup>[11]</sup>,  $\text{As} + \text{Sb}$ 较低<sup>[4]</sup>,  $(\text{As} + \text{Sb})/(\text{Co} + \text{Ni})$ 比值较小, 而中低温火山-次火山热液形成的黄铁矿含 $\text{Co} + \text{Ni}$ 较低<sup>[11]</sup>,  $\text{As} + \text{Sb}$ 较高<sup>[4]</sup>,  $(\text{As} + \text{Sb})/(\text{Co} + \text{Ni})$ 较大, 因此后者以 $QS$ 较大与前者区别。

2. 成矿阶段划分 一般从早阶段到晚阶段, 黄铁矿的 $(\text{As} + \text{Sb})$ 升高,  $\text{Ni}$ 含量变化不大, 而 $\text{Co}$ 含量多降低, 因此, 从早到晚 $(\text{As} + \text{Sb})/(\text{Co} + \text{Ni})$ 增大, 黄铁矿的 $QS$ 亦增大(参见表2中的1P与3P、C与F)。

3. 矿化分带研究 一般从矿体下部到上部、离岩体从近到远, 黄铁矿的 $(\text{As} + \text{Sb})$ 升高,  $\text{Ni}$ 变化不大、 $\text{Co}$ 降低, 因此, 从矿体下部到上部及离岩体从近到远, 黄铁矿的 $(\text{As} + \text{Sb})/(\text{Co} + \text{Ni})$ 增大, 其 $QS$ 亦增大。显然, 可用黄铁矿的 $QS$ 来寻找深部的盲矿体及对化探异常、矿点进行评价。若黄铁矿的 $QS$ 较大, 则表明该黄铁矿产地位于矿体上部或外带, 深部或离岩体较低处有价值进一步做工作; 若黄铁矿的 $QS$ 较小, 则表明该黄铁矿产地位于矿体下部或岩体边部, 其下或离岩体更近处寻找与热液活动有关的矿床的可能性不大。尤其是对于热液金矿床, 黄铁矿的 $QS$ 可作为一个找金的标志。由于金在矿床分带系统中位于外带, 热液金矿床中的黄铁矿 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 一般较低, 而 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 含量较高, 因此在黄铁矿 $QS$ 很大的部位应注意寻找与中、低温岩浆热液有关的金矿床。

4. 矿物组合研究 黄铁矿的 $QS$ 和与其共生的矿石矿物中含 $\text{As}$ 矿物的多少有极为明显的关系。关于这点, 从上述本矿床的黄铁矿 $QS$ 与组合中毒砂的有无及量的多少之间的关系可以见到。下面要指出的是, 不同矿化阶段或同矿化阶段不同部位, 矿石的矿物组合不同, 而常常正是由于组合的不同, 矿化亦不相同, 因此, 矿石的矿物组合实际上也具有指示成矿阶段和矿化强弱的作用, 这样, 黄铁矿的 $QS$ 也具有指示矿化强弱的作用。例如在本矿床第二成矿阶段产物中, 毒矿与黄铁矿同等重要的部位矿化强, 而这时黄铁矿的 $QS$ 为 $0.620 - 0.625\text{mm/s}$ , 可见黄铁矿 $QS$ 可作为对矿化强弱进行判断的一项定量指标。

### 四、结 论

综上所述, 黄铁矿穆斯堡尔参数的变化主要与其中呈类质同象存在的 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 等含量有关。黄铁矿四极分裂反映的是其 $(\text{As} + \text{Sb})/(\text{Co} + \text{Ni})$ 原子百分数比值, 该比值越大, 其四极分裂越大。由于黄铁矿中的杂质元素含量尤其是相对含量与其成因和形成条件有一定的关系, 因此也可用黄铁矿的穆斯堡尔参数研究矿床成因、划分成矿阶段、研究矿化分

带及矿物组合、矿化强弱等,从而可将其用于矿床的找寻、评价和勘探工作。

本文是在导师徐国风老师和邵洁涟老师的指导、关怀和鼓励下完成的,在此谨向徐老师和邵老师表示衷心的感谢!武汉地质学院北京研究生部矿物物理组蔡紫筠老师在测谱过程中给予了内行的指导,并热情地测试了部分样品,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 邵洁涟等, 1982, 陕西某“卡林型”金矿床的黄铁矿研究。岩矿测试, 第一卷, 第2期, 第25—35页。
- [2] Evans, B. J. et al., 1982. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer parameters of pyrite and marcasite with different provenance. *Geochim. et Cosmochim.*, v. 46, pp. 761—775.
- [3] Vaughan, D. J. and Craig, J. R., 1980. *Mineral chemistry of metallic Sulfides*, Cambridge University Press.
- [4] 刘平, 1987, 试论黄铁矿化学成分的标型意义。湖南地质, 第6卷, 第1期, 第38—46页。
- [5] 夏元复等, 1984, 穆斯堡尔效应及其应用。原子能出版社。
- [6] Morice, J. A. et al., 1969. Mössbauer studies of iron sulfides. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 31, pp. 3797—3802.
- [7] Bayliss, P. and Stephenson, N. C., 1968. The crystal structure of Gersdorffite(III), a distorted and disordered pyrite structure. *Min. Mag.*, v. 36, pp. 940—947.
- [8] Bayliss, P., 1968. The crystal structure of disordered gersdorffite. *Amer. Mineral.*, v. 53, pp. 290—293.
- [9] Giese, R. F. Jr. and Kerr, P. F., 1965. The crystal structure of ordered and disordered cobaltite. *Amer. Mineral.*, v. 50, pp. 1002—1014.
- [10] Vaughan, D. J., 1985. Spectroscopy and chemical bonding in the opaque minerals. In *Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry*, edited by Berry, F. J. and Vaughan, D. J., Chapman and Hall Ltd.,
- [11] Campbell, F. A. and Ethier, V. G., 1984. Nickel and cobalt in pyrrhotite and pyrite from the Faro and Sullivan orebodies. *Canad. Mineral.*, v. 22, pp. 503—506.

## Mössbauer Parameters of Pyrite from a Certain Gold-Silver Ore Deposit in Zhejiang Province and Their Geological Significance

Liu Ping

(China University of Geosciences, Wuhan)

**Key words:** Mössbauer parameter; pyrite; gold-silver ore  
deposit; Zhejiang

### Abstract

Eleven pyrite samples from a certain gold-silver ore deposit in Zhejiang province have been examined to find out the relationship between such isomorphous impurities in pyrite as Co, Ni, As, Sb and the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer parameters at 298°K. As a result, the following conclusions have been reached,



(1) The relationship between the electric quadrupole splitting ( $QS$ ) of pyrite and its arsenic content obtained by means of linear regression of six pyrite samples with available quantitative arsenic analyses is  $QS_{Py} = 0.612 + 0.00925As(at\%)$ . Antimony impurity has a similar but a bit smaller effect on the  $QS$  of pyrite.

(2) The linear equation for the relationship between the  $QS$  of pyrite and its cobalt content obtained from the  $QS$  and Co contents of pyrite as well as synthesized  $Co_{0.25}Fe_{0.75}S_2$  and  $Co_{0.99}Fe_{0.01}S_2$  is  $QS_{Py-Co} = 0.608 - 0.0087Co(at\%)$ . Nickel impurity has a similar but somewhat larger effect on the  $QS$  of pyrite.

(3) The  $QS$  of pyrite depends on the atomic percentage ratio of its impurities  $(As + Sb)/(Co + Ni)$ , i. e., the  $QS$  value increases with the growing ratio.

(4) As the contents of impurities in pyrite are related to formation condition, the  $QS$  of pyrite might find application in such aspects of ore research as the genesis of ore deposits, the division of ore-forming stages, the metallogenic zoning and the mineral assemblages, and therefore can surely play its role in the prospecting, evaluation and exploration of ore deposits.