

墨铜矿的穆斯堡尔谱特征

秦 善 曹正民

(北京大学地质系, 北京 100871)

关键词 墨铜矿 穆斯堡尔谱 配位

提 要 墨铜矿是典型的异类矿物结构基元层间层矿物。在其结构中, Fe 可占据硫化物层中四次配位和氢氧化物层中六次配位两种位置。本文通过穆斯堡尔谱研究, 确定了墨铜矿的穆斯堡尔谱谱型, 并认为高自旋的 Fe^{2+} 占据四次配位位置, 与 Cu 离子一起可能呈无序占位, 配位环境的对称性较低, 谱参数为: $IS=0.42-0.48$ mm/s, $QS=0.81-1.28$ mm/s 及 H_i 约为 240 KOe; 低自旋的 Fe^{3+} 占据六配位位置, IS 值为 $0.32-0.36$ mm/s, QS 值为 $0.44-0.59$ mm/s。

1 引言

墨铜矿是典型的异类矿物结构基元层间层矿物⁽¹⁾, 其结构中有两种结构基元层, 一是以共价键为主的硫化物 (Cu, Fe) S 层, 另一是以离子键为主的氢氧化物 (Mg, Al) (OH)₂ 层 (Fe 可以呈类质同象方式替代 Mg 或 Al)。H. T. Evans, Jr 等的研究认为两种基元层共同构成超晶胞, 两种亚晶胞的公度失配因子为 21:17⁽²⁾; 近来的研究表明, 墨铜矿不存在超晶胞, 在 c 方向有序, 重复周期为 1.145 nm, 在 a 方向无序⁽³⁾。

利用穆斯堡尔谱来研究矿物中的 Fe 离子行为是有效的方法, 硅酸盐、氧化物和硫化物等类矿物已有大量的研究成果。墨铜矿作为一种共价键和离子键共存的、结构特殊的和少见的层状基型硫化物, 人们对它的矿物学研究还较少, 尤其是穆斯堡尔谱的研究, 仅有 D. C. Harris 一文⁽⁴⁾涉及, 该文仅给出了墨铜矿常温和低温下的穆斯堡尔吸收图谱, 没有进行拟合计算, 未给出谱参数。

本文对中国三个主要墨铜矿产地的样品进行了穆斯堡尔谱测量, 结合其它结构数据和已有资料, 试图对墨铜矿的穆斯堡尔图谱进行合理的解释, 并得出有关的结构信息。

2 样品和实验条件

我国墨铜矿的确切产地有五处, 除广西大厂和湖南桂阳外, 笔者采集了另三处 (即河北寿王坟、河北涞源和甘肃金川) 的墨铜矿样品, 前两者墨铜矿产于铜矿床蚀变带中, 与蛇纹石、黄铜矿和黄铁矿等矿物共生; 后者产于铜镍矿体破碎带的裂隙中, 主要与蛇纹石

• 国家自然科学基金资助项目 (编号 49372089)

本文于 1995 年 6 月 6 日收到, 1995 年 8 月 24 日改回。

等矿物共生。

实验主要采用 PH-803 型穆斯堡尔谱仪 (3 号样品测定采用 FH918 型穆斯堡尔谱仪), 放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$, NaI 闪烁探头, $\alpha\text{-Fe}$ 标定谱仪速度, 常压、室温。墨铜矿样品经挑纯后研磨至 200 目以下。每个样品测量时间约 4—8 天。

穆斯堡尔谱的拟合计算使用 MOSFUN 程序。在拟合中限定四极双峰的强度和宽度相等。对磁六线谱, 限定其 1 和 6、2 和 5 及 3 和 4 吸收峰的强度和宽度分别相等。计算出的同质异能位移是相对 $\alpha\text{-Fe}$ 的。

3 实验结果

图 1 是代表性的墨铜矿的穆斯堡尔吸收及拟合图谱, 表 1 是拟合计算后取得的穆斯堡尔谱参数。从中可看出, 所测量的四个图谱形状大致分为两类, 样品 1 和 2 的穆斯堡尔谱拟合成一组四极双峰和一组六线谱的叠加, 而样品 3 和 4 则拟合为两组四极双峰的叠加。从图谱形状上看, 与 D. C. Harris 等 (1972) 测量的差别也不大, 因此, 基本可以确定墨铜矿的吸收图谱为图 1 所示的谱型。

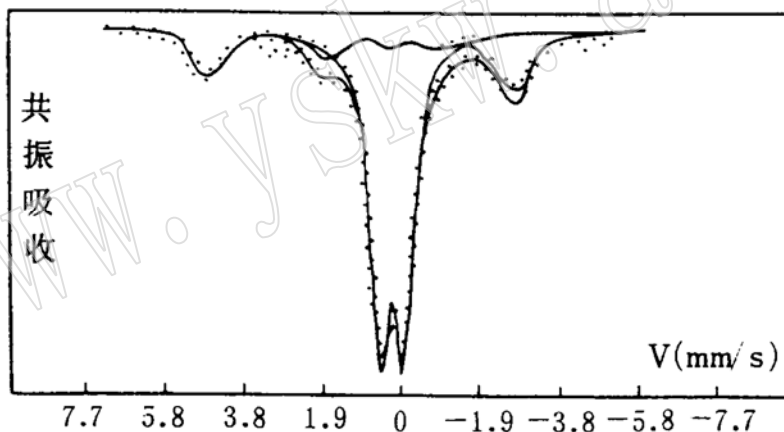


图 1 墨铜矿的穆斯堡尔谱

Fig. 1 Mössbauer spectrum of valleriite

4 号样品的分析者: 中科院地质所 李 哲

从谱参数 (表 1) 可以看出, 墨铜矿的 ^{57}Fe 的同质异能位移 (IS) 明显分为两类: 一类在 0.4—0.5 mm/s 之间, 表征硫化物层中四面体配位的 ^{57}Fe , 其四极矩分裂较大, QS 值在 0.81—1.28 mm/s 之间; 另一类在 0.3—0.4 mm/s 之间, 表征氢氧化物层中八面体配位的 ^{57}Fe , 其四极矩分裂较小, QS 值小于 0.6 mm/s。另外, 在 1 和 2 号样品中还测量到了四面体位置 ^{57}Fe 的约 240 KOe 左右的内磁场。

表1 墨铜矿的穆斯堡尔参数

Table 1 Mössbauer parameters of valleriite

样号	产地	四面体配位位置			八面体配位位置		
		IS (mm/s)	QS (mm/s)	Hi (KOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Hi (KOe)
1	寿王坟	0.48	0.92	244	0.36	0.57	—
2	白石口 (1)	0.45	1.23	238	0.34	0.59	—
3	白石口 (2)	0.45	1.28	—	0.32	0.57	—
4	金川	0.42	0.81	—	0.34	0.44	—

IS—同质异能位移；QS—四极矩分裂；Hi—内磁场

4 讨论

4.1 关于谱型

至少 ^{57}Fe 在硫化物层四面体位置存在内磁场,它与核磁矩作用,可使核能级产生塞曼超精细分裂,因而在正常情况下,谱型应是具有磁分裂的六线谱。测量的3、4号样品图谱中磁超精细分裂并不明显,造成这种现象的原因目前解释为超顺磁现象和自旋-晶格驰豫 (relaxation) 时间短,这与温度 (低温较明显)、样品粒度和铁离子浓度有关。

样品粒度较小时,往往造成样品的超顺磁性,这会影磁分裂的出现。但处理至200目左右的墨铜矿样品会不会具有超顺磁性,还没有证据肯定,也没有可类比的矿物。一般情况下,这种可能性较小。铁离子浓度影响磁超精细分裂已有研究^[6],墨铜矿中铁离子浓度达20%多,有可能使磁分裂表现不明显。但在硫化物中,黄铜矿及方黄铜矿的铁含量也较高,却可观察到磁超精细分裂,这与墨铜矿中的情况明显不同。这可能是墨铜矿中铁离子在四面体位置是无序占位的,且墨铜矿不是纯硫化物,有可能受氢氧化物层的影响。此外,不同离子的自旋-晶格驰豫时间也不同, Fe^{2+} 的较短, Fe^{3+} 的较长。从这一点估计,在墨铜矿四面体位置的铁离子有可能是正二价的。

4.2 关于穆斯堡尔谱参数

墨铜矿的结构中,Fe可占据两种位置,即硫化物层的四面体和氢氧化物层的八面体位置 (分别以S位和H位表示,下同)。在一般硫化物中, Fe^{2+} 的IS值范围较宽,在0.38—1.20 mm/s之间, Fe^{3+} 的IS值相对较低,约0.34—0.50 mm/s;在氧化物和氢氧化物中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的IS值范围分别为1.00—1.60 mm/s和0.35—0.80 mm/s,故从IS值类比的角度考虑,较容易区别 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 以及它们的占位情况。表1所列示的四面体配位位置即由 Fe^{2+} 占据,而八面体位置则由 Fe^{3+} 占据,这样的指派符合硫化物的特点。

此外,硫化物的IS值对Fe—S间距变化很灵敏,两者近线性关系^[6],将已知的12个硫化物数据投图 (图2,数据引自〔7〕),进行一元线性回归分析,在 $r=0.955$ 的回归线上,对应墨铜矿S位的平均约0.233 nm的Fe—S间距 (结构中Fe—S间距有两类,一类为0.241 nm,一个矢方向;另一类为0.230 nm,三个矢方向^[2]),预测的IS值约为0.45 mm/s,与实测的IS值 (0.42—0.48 mm/s) 吻合很好,这间接支持了上述指派。

在S位,Cu、Fe的有序占位会引起Fe—S间距增大,从而使其IS值增加^[5]。故从IS

值相对较低这一点推断, Cu、Fe 在 S 位的分布可能是无序的。此外, Fe^{2+} 的 d 电子在 S 位的能量分裂参数较小, 一般不超过电子成对能, 属弱场情况, 因而 Fe^{2+} 在 S 位一般呈高自旋态。

对 Fe^{2+} 而言, 它在 S 位的四极矩分裂 (QS) 主要取决于其本身的电子贡献。实测的 QS 值 (0.81—1.28 mm/s) 与一般四配位的 Fe^{2+} 硫化物的 QS 值相比有些偏高, 如忽略其它原子或离子的影响, QS 值偏高的原因可能是高自旋 Fe^{2+} 配位环境的对称性较低。硫化物层的结构几何参数如表 2 所列示⁽²⁾, Fe 是位于不太规则的四面体内。由此可认为, 高自旋的 Fe^{2+} 处于低对称环境是造成 QS 值高的原因。

内磁场 (H_i) 取决于 Fe 的价态和配位情况。一般高自旋 Fe^{2+} 的 H_i 约 200—400 KOe。实测的 H_i 值为 240 KOe 左右, 说明 S 位 Fe^{2+} 的自旋态可能是高自旋的。

在 H 位, 由于离子键成分增高、配位数增加, Fe^{3+} 的 IS 值相应会有所增大。实测的 IS 值为 0.32—0.36 mm/s, 符合习惯值。

对高自旋的 Fe^{3+} 而言, 其本身电子对 QS 并无贡献, 此时 QS 值主要取决于配位多面体的畸变程度。在 H 位, 由于 Fe^{3+} 位于配位八面体中心, 六个矢方向的 Fe^{3+} —OH 距离为 0.204 nm⁽²⁾, 配位多面体基本没有畸变, 故推断 H 位的 Fe^{3+} 不是高自旋态而应是低自旋态, 即 H 位的 QS 值主要取决于低自旋 Fe^{3+} 自身的 3d 电子贡献。

5 结论

通过上述讨论, 可以得出以下认识:

(1) 墨铜矿的穆斯堡尔图谱表征了墨铜矿中 Fe 占据了两种结构位置; 可能是驰豫作用造成其磁分裂表现不明显。

(2) 高自旋的 Fe^{2+} 占据硫化物层四面体位置, IS 值为 0.42—0.48 mm/s、QS 值为 0.81—1.28 mm/s、 H_i 值在 240 KOe 左右; Fe 在该位的分布可能呈无序状态; 配位环境的

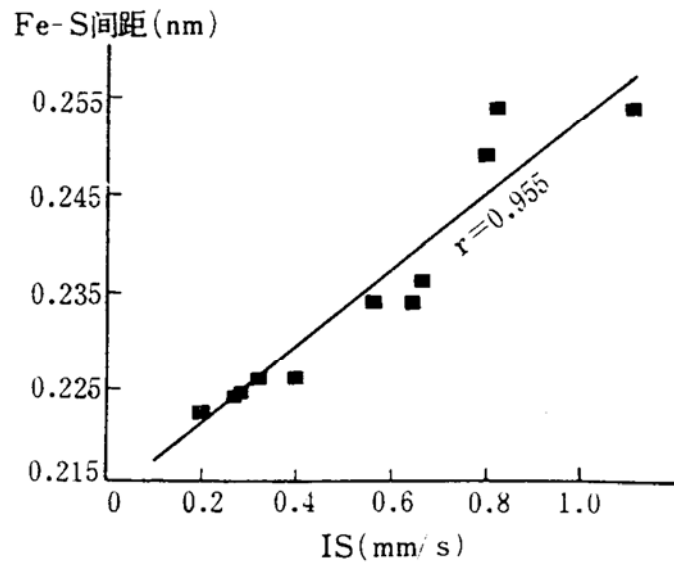


图 2 硫化物中 Fe—S 间距与 IS 的关系

Fig. 2 Relationship between Fe—S distance and IS

表 2 墨铜矿硫化物层的结构几何参数

Table 2 Structural geometric parameters of the sulfide sheet in valleriite

类型	原子	矢方向数	距离 (nm)
1	(Fe, Cu) — S	1	0.241
2	(Fe, Cu) — S	3	0.230
3	(Fe, Cu) — (Fe, Cu)	3	0.277
4	S—S	3	0.381
5	S—S	6	0.379

对称性较低。

(3) 低自旋的 Fe^{3+} 占据氢氧化物层的八面体位置, IS 值为 0.32—0.36 mm/s、QS 值为 0.44—0.59 mm/s。

实验是由中国科学院地质研究所和中国地质大学(北京)协助完成的。李哲老师给予了很大的帮助和指导, 并对原稿提出了宝贵的意见, 在此特致谢忱!

参 考 文 献

- 1 曹正民, 秦 善, 王启明. 异类矿物结构基元层间层矿物研究. 矿物岩石地球化学通讯, 1994, 2: 75—76.
- 2 Evans H T, Jr and Allmann R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite. *Z. Kristallogr.*, 1968, Bd. 127: 73—79.
- 3 曹正民, 秦 善, 王启明. 异类矿物结构基元层间层矿物及墨铜矿的初步研究. 岩石矿物学杂志, 1995, (1): 52—56.
- 4 Harris D C and Vaughan D J. Two fibrous iron sulfides and valleriite from Cyprus with new data on valleriite. *American Mineralogist*, 1972, 57: 1037—1052.
- 5 A. C. 马尔富宁. 矿物的谱学、发光和辐射中心. 北京: 科学出版社, 1984, 1—28.
- 6 应育浦, 李 哲. 穆斯堡尔效应在矿物学中的应用. 北京: 地质出版社, 1977.
- 7 Vaughan D J and Craig J R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press, 1978, 128—155.

Characteristics of Mössbauer Spectra of Valleriite

Qin Shan, Cao Zhengmin

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871)

Key words: valleriite; Mossbauer spectrum; coordination

Abstract

Valleriite is a typical interstratified mineral with its basic structural sheet in different classes. In its structure, iron ions may occupy two sites: tetrahedral site in sulfide sheet and octahedral site in hydroxide sheet. On the basis of the Mössbauer data obtained at room temperature, the spectral pattern and Mössbauer parameters of valleriite are obtained. The results suggest that high-spin Fe^{2+} is present in tetrahedral site with isomer shift (IS) of 0.42—0.48 mm/s and quadrupole splitting (QS) of 0.81—1.28 mm/s, also with a random distribution at this site and lower symmetry of coordination environment; low-spin Fe^{3+} is present in octahedral site with IS of 0.32—0.36 mm/s and QS of 0.44—0.59 mm/s.