

大厂辉锑锡铅矿的 ^{119}Sn 和 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究

吴功保 黄民智

(中国地质科学院矿床地质研究所)

辉锑锡铅矿是一种复杂的Pb-Sn-Sb硫盐矿物, 化学组分变化大, 结构复杂。前人对此做了不少工作^[1-6], 但仍未能查明该矿物的晶体结构和晶体化学性质。辉锑锡铅矿含有两种主要的穆斯堡尔元素Sn和Fe, 穆斯堡尔研究可为该矿物提供重要信息。一些作者^[5,7,8]曾对产自玻利维亚和苏联的辉锑锡铅矿作过穆斯堡尔研究, 但在Sn、Fe的价态和谱线等问题上存在分歧, 不少问题也有待进一步研究。

本文对广西大厂天然产出的辉锑锡铅矿的 ^{119}Sn 和 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱作了详细研究。探讨该矿物中Sn与Fe的氧化态、位置分布、化学键性和类质同象替代。结合该样品的单晶XRD分析和化学分析结果, 尝试给出大厂辉锑锡铅矿的晶体化学式。

一、化学组成与晶体结构

本实验所用辉锑锡铅矿产于广西大厂长坡矿床的中上部细脉矿外侧, 呈脉状充填于大扁豆灰岩(D₃⁴)及泥灰岩夹炭页岩层(D₃⁶)的裂隙中, 与方解石、黄铁矿、铁闪锌矿等矿物共生。经十二次电子探针分析求出样品的平均化学成分列于表1。

表 1. 大厂辉锑锡铅矿的化学成分 (重量%)

Table 1. Chemical composition of the franckeite from Dachang (wt %)

Pb	Ag	Fe	Sn	Zn	Cu	Sb	As	S	总计
54.73	0.80	2.32	10.77	0.001	0.02	10.65	0.13	20.04	99.46

测试者: 中国地质科学院矿床所 陈克樵 王文英

算出该矿物的化学式为 $\text{Pb}_{5.92} \text{Ag}_{0.17} \text{Sn}_{2.03} \text{Fe}_{0.93} \text{Sb}_2 \text{S}_{14.01}$, 简化式为 $\text{Pb}_6 \text{Sn}_2 \text{FeSb}_2 \text{S}_{14}$ 。

本样品的单晶X射线衍射分析^[9]表明该矿物晶体有两套衍射点, 晶体是由两套无公度的晶格组成。一套具有假四方结构(T格子), 另一套具有假六方结构(H格子)。两套格子各具有亚晶胞与超晶胞, 没有公共的晶胞, 属无公度混层结构。T格子具有方铅矿(PbS)型结构, H格子具有三方硫锡矿(βSnS_2)结构。辉锑锡铅矿的结构是由三层T格子和一层H格子相间而成^[5]。

二、穆斯堡尔实验

在室温下收集了本样品的 ^{119}Sn 和 ^{57}Fe 的穆斯堡尔谱。使用Elsint AME-50型穆斯堡尔谱仪。用 $\alpha\text{-Fe}$ 箔标定Fe谱、Sn谱的速度增量和Fe谱的零速度,用 SnO_2 标定Sn谱的零速度。 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ 放射源(CaSnO_3 基体)强度约4毫居里,Sn谱样品厚度约为5毫克自然锡/厘米²,基线计数达 2.71×10^6 次; ^{57}Co 源(Ru 基体)强度约45毫居里,Fe谱样品厚度约为1毫克自然铁/厘米²,基线计数达 1.49×10^7 次。用改进的Teillet拟合程序在日立M-160-II型计算机上进行解谱。参与拟合的道数均为240,Sn谱与Fe谱的拟合度(χ^2)分别为241和308,均达到了好的拟合。

辉锑锡铅矿含有大量重金属元素(Pb, Sn, Sb),该样品对入射的低能 γ 射线的非共振吸收十分严重(已知质量吸收系数与原子序数的四次方成正比),这给穆斯堡尔测量带来一定困难。特别是在收集Fe谱时,样品含铁量又低,必须精心选择测量条件,调整几何配置,才能取得合格的实验谱。

三、结果与讨论

所得大厂辉锑锡铅矿的 ^{119}Sn 和 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱(室温)分别示于图1与图2,图中小黑点为计数实验点,包络线为拟合所得曲线。图的上部用短线标出各组分谱的峰位。求出的同质异能位移(IS)、四极分裂(QS)、半高宽(Γ)和百分面积(A)列于表2与表3。表中还列出有关矿物的穆斯堡尔参数,以便进行比较。

1. ^{119}Sn 穆斯堡尔谱

由图1和表2可知,大厂辉锑锡铅矿的 ^{119}Sn 谱由两套组分谱组成。根据同质异能位移

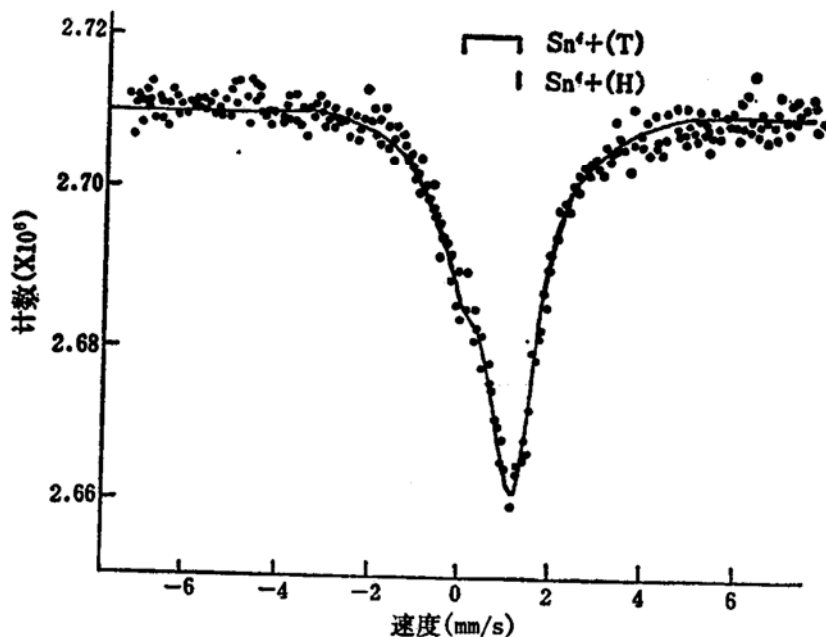


图 1. 大厂辉锑锡铅矿的 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱(室温)

Fig. 1. ^{119}Sn Mössbauer spectrum of the franckeite from Dachang (at room temperature)

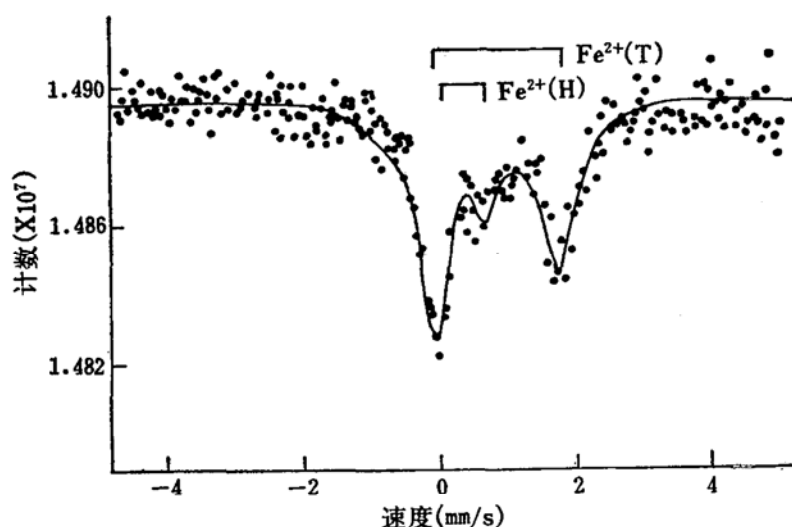


图 2. 大厂辉锑锡铅矿的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱 (室温)

Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the franckeite from Dachang (at room temperature)

数值可以明确区分 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 。 Sn^{2+} 比 Sn^{4+} 有较高的 IS 。对大量含锡化合物的统计表明, Sn^{2+} IS 的分布范围约为2.9至4.5mm/s, Sn^{4+} 的范围约为-0.5至2.0mm/s^[12] (均相对于 BaSnO_3 ,即相对于 SnO_2 ,因为两者的 IS 几乎是相等的)。 Sn^{2+} 外层电子结构为 $4d^{10}$, Sn^{2+} 比 Sn^{4+} 多两个 $5s$ 电子,加大了 Sn 核上的电子密度,因而有较高 IS 值(这与 Fe 核的情况相反,因为 Fe 核与 Sn 核的 $\Delta R/R$ 值符号相反)。例如 βSnS 和 Sn_2S_3 中 Sn^{2+} 的 IS 值分别为3.23和3.48 mm/s (表2),在图1的 Sn 谱中找不到与此类似的组分谱,两组分谱 IS 值均小于2.0mm/s,

表 2. 辉锑锡铅矿等矿物的 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱参数

Table 2. ^{119}Sn Mössbauer parameters of franckeite and the related minerals

矿 物	指 派*	温 度 [°K]	IS^{**} (mm/s)	QS (mm/s)	γ (mm/s)	A (%)	资料来源
辉锑锡铅矿 ($\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{FeSbS}_{14}$)	$\text{Sn}_6^{4+}(\text{T})$	室温	0.52	1.24	1.13	33.26	本文
	$\text{Sn}_6^{4+}(\text{H})$	室温	1.12	—***	1.66	66.74	
硫 锡 矿 (βSnS)	Sn_6^{2+}	295	3.23	0.85			[10]
三方硫锡矿 (βSnS_2)	Sn_6^{4+}	295	1.03	—	1.04		[10]
斜方硫锡矿 (Sn_2S_3)	Sn_6^{2+}	295	3.48	0.95	0.91		[10]
	Sn_6^{4+}	295	1.10	—	1.01		

* 符号下标表示配位数 (N)。

** IS 值相对于 SnO_2 。

*** 该组分谱的 QS 值很小,远小于半高宽的一半,在拟合中已无法分辨,不能给出精确值。

据此可以判定此大厂辉 锑锡铅矿中不存在 Sn^{2+} ,全部 Sn 为 Sn^{4+} ,它们占据两种结晶学位置。

IS 较大的组分谱 (图上表示为 $\text{Sn}_6^{4+}(\text{H})$)被指派给该矿物假六方层 (H层) 中的 Sn^{4+} 。

表 3. 辉锑锡铅矿等矿物的 ^{57}Fe 穆斯堡尔参数Table 3. ^{57}Fe Mössbauer parameters of frambite and the related minerals

矿 物	指 派	温 度 (°K)	IS^* (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	资料来源
辉锑锡铅矿 ($\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$)	$\text{Fe}_6^{2+}(\text{T})$	室温	0.83	1.85	0.53	68.12	本文
	$\text{Fe}_6^{2+}(\text{H})$	室温	0.35	0.70	0.57	31.88	
陨 硫 铁 (FeS)	Fe_6^{2+} (高自旋)	300	0.76	—			[11]
		77	0.88	1.75			
黄 铁 矿 (FeS_2)	Fe_6^{2+} (低自旋)	298	0.33	0.63			[11]
白 铁 矿 (FeS_2)	Fe_6^{2+} (低自旋)	298	0.29	0.52			[11]
砷黄铁矿 (FeAsS)	Fe_6^{2+}	293	0.30	1.68			[11]
斑 铜 矿 (Cu_5FeS_4)	Fe_6^{2+}	300	0.38	0			[11]

* IS 值相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 。引用的 IS 值均已换算

此层属 SnS_2 型结构, Sn^{4+} 占据其中八面体位, 配位数(N)为6, 使用 SP^3d^2 杂化轨道与硫成键。该配位八面体比较规则, 所以该组分谱具有很小的四极分裂值。 $\text{Sn}^{4+}(\text{H})$ 穆斯堡尔谱参数与 βSnS_2 、 Sn_2S_3 中 Sn^{4+} 的参数的相似性(表2), 也表明这种指派是合理的。

IS 较小的组分谱(表示为 $\text{Sn}^{4+}(\text{T})$)被指派给假四方层(T 层)中的 Sn^{4+} 。该层属方铅矿结构, Sn^{4+} 占据其中有较大畸变的八面体位($N=6$), 因而有较大的 QS 值。 T 层中原子间距大, Sn^{4+} 与 S 之间的键性与 H 层中的相比, 具有较大的离子性和较小的共价性。对于 Sn^{4+} 化合物, 共价成分的减少将引起 Sn 核上电子密度的减小, 所以 $\text{Sn}^{4+}(\text{T})$ 较之 $\text{Sn}^{4+}(\text{H})$ 有较小的 IS 值(表2)。

在萨奇代夫(Sachdev)和张立豫^[6]的人工合成辉锑锡铅矿中, 锡以 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} (比例为2:1)两种状态出现, 而在本样中全部为 Sn^{4+} , 这表明辉锑锡铅矿的建造并不必需包括 Sn^{2+} 。

在解析此 Sn 谱时, 笔者曾按另一种拟合方案作过尝试。求出两套组分谱的 IS 值分别为0.02与1.16mm/s, 但 χ^2 值较前一方案有明显增大。更重要的是此方案缺乏合理的物理图象。已知 Sn^{4+} 硫化物的 IS 值应比 Sn^{4+} 氧化物的 IS 值(约等于0 mm/s)大的多。这是因为硫比氧的电负性小, $\text{Sn}^{4+}-\text{S}$ 键比 $\text{Sn}^{4+}-\text{O}$ 键有更多的共价成分, 增加了 Sn 核上的电子密度。在这一拟合方案中, 组分谱之一的 IS 值(0.02mm/s)远小于 Sn^{4+} 硫化物的典型值, 而落在 Sn^{4+} 氧化物 IS 的数值范围内。这与该矿物的化学组成情况是不相符的, 因而否定了这一方案。

2. ^{57}Fe 穆斯堡尔谱

由图2、表3可知,大厂辉锑锡铅矿的 ^{57}Fe 谱由两套四极双峰组成。用穆斯堡尔谱方法确定硫化物中铁的价态较之分析氧化物、硅酸盐矿物中铁的价态要复杂得多,这是因为硫化物的化学键性复杂,它几乎包括由典型的离子键至完全的共价键这一广阔范围。仔细分析结构类型和化学键性,并与有关矿物的穆斯堡尔参数进行对比,仍然可以对辉锑锡铅矿的 Fe 谱作出合理指派。

$\text{Fe}-\text{S}$ 键比 $\text{Fe}-\text{O}$ 键含有更多的共价成分,引起 Fe 核上电子密度的增加,所以硫化物中 Fe^{2+} 的 IS 值比相应氧化物中 Fe^{2+} 的 IS 值要小一些。例如,陨硫铁(FeS)中的铁属于高自旋 Fe^{2+} ,室温下 IS 值为 0.76mm/s ,而方铁矿(FeO)的 IS 值为 $1.06\text{mm/s}^{[11]}$ 。 Fe 谱的组分谱之一(在图2中标为 $\text{Fe}^{2+}(\text{T})$)的 IS 值为 0.83mm/s ,与陨硫铁的 IS 值相近,并明显高出 Fe^{3+} (高自旋)与 Fe^{2+} (低自旋) IS 值的分布范围 $^{[12]}$ 。据此可以确定该组分谱属高自旋 Fe^{2+} 。其四极分裂值(1.85mm/s)也在 Fe^{2+} (高自旋) QS 的分布范围内 $^{[13]}$ 。此组分谱被指派给假四方层八面体位上的 Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}-\text{S}$ 之间具有较强的离子性。

已知低自旋 Fe^{2+} 与高自旋 Fe^{3+} 的 IS 分布范围是相互交迭的 $^{[12]}$,仅仅根据 IS 值很难对它们作出分辨,必须结合其它方面信息才能作出正确鉴定。 Fe 谱另一组分谱(图2中用 $\text{Fe}^{2+}(\text{H})$ 表示)的 IS 值为 0.35mm/s ,正处于高自旋 Fe^{3+} 与低自旋 Fe^{2+} 的 IS 分布范围内。根据以下两点情况,笔者认为此组分谱属于低自旋 Fe^{3+} ,并把它指派给辉锑锡铅矿假六方层八面体位上的 Fe^{2+} 。

(1) 此组分谱与黄铁矿、白铁矿中低自旋 Fe^{2+} 具有相似的 IS 与 QS 值;与砷黄铁矿、斑铜矿中 Fe^{3+} 的参数相比, IS 值虽然相近,但 QS 值却有很大差别,远大于或远小于后者的 QS 值(见表3)。

(2) 萨奇代夫和张立豫 $^{[6]}$ 以 FeS 取代等量的 PbS ,以 FeS_2 取代等量的 SnS_2 ,成功地合成了辉锑锡铅矿。合成样中的铁全为 Fe^{2+} 。

此 Fe^{2+} (低自旋)与 Sn^{4+} 进行类质同象替代,使用 d^2sp^3 杂化轨道与配位体(S)成键, $\text{Fe}-\text{S}$ 之间有较强的共价性。穆斯堡尔谱实验表明,本矿样中没有 Fe^{3+} ,全部铁为 Fe^{2+} ,也占据两种结晶学位置。

由表2、表3可知,本矿 Fe 谱与 Sn 谱的半高宽(I')偏大,其原因有二:(1)在辉锑锡铅矿两结构层中都有显著的类质同象替代,在 T 层中的金属离子有 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Sn^{4+} 、 Fe^{2+} 和 Sb^{3+} ,在 H 层中有 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 和 Fe^{2+} 。因此,在每种 Fe^{2+} 与 Sn^{4+} 离子的周围,可以有多种阳离子配置,不同配置在穆斯堡尔核上产生的电场梯度会有差别,引起 QS 的改变,使谱线加宽(次邻近效应)。(2)样品各矿粒的化学成分稍有不同,使 QS 、 IS 略有改变,引起谱线加宽。

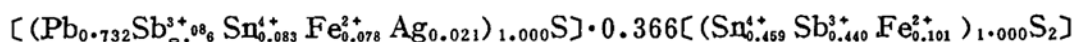
根据穆斯堡尔谱分析结果,算出大厂辉锑锡铅矿化学式中的正负电价分别为 $\Sigma+ = 27.99$ 、 $\Sigma- = 28.02$ 。正负电价是平衡的。这反过来表明本矿物的穆斯堡尔价态分析和化学成分分析是可靠的。

3. 晶体化学式

前面已经指出辉锑锡铅矿晶体由两套无公度的晶格组成,分别具有 PbS 型和 SnS_2 型结构,所以可把该矿物的晶体化学式写成 $\text{MeS} \cdot \text{KMeS}_2$ 形式,(其中 MeS 与 MeS_2 分别表示 T 层和 H 层的元素组成, K 为比例值)。对于不同化学组成的辉锑锡铅矿, K 可在一定范围

内变化。假定两结构层中均无空位,则由化学式中金属离子与硫离子数的比值可以计算K值。笔者求出大厂辉锑锡铅矿的K值为0.366,根据上述穆斯堡尔谱测出的 Sn^{4+} 、 Fe^{2+} 位置分布,结合晶体化学一般原则,可写出该矿物的晶体化学式。其步骤为:(1)在T层(MeS)中首先填入全部 Pb^{2+} 与 Ag^{+} ,再把穆斯堡尔谱测出的属于此层的 Sn^{4+} 与 Fe^{2+} 填入。与理论值(1.000)之差用 Sb^{3+} 补足。剩下的 Sb^{3+} 填入H层。(2)在H层(MeS_2)中填入穆斯堡尔谱测出的 Sn^{4+} 、 Fe^{2+} 和T层余下的 Sb^{3+} 。

为此,求出此大厂辉锑锡铅矿的晶体化学式为:



此式与理想式有极好的吻合。根据上式求出T层有过剩的正电荷(+0.231),H层有过剩的负电荷(-0.235)。正是这种界面上的异性电荷的吸引力把假四方与假六方对层连结在一起。

参 考 文 献

- [1] Makovicky, E., 1974. Mineralogical data on cylindrite and incaite. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, p. 235—256.
- [2] Makovicky, E., 1976. Crystallography of cylindrite. part 1. Crystal lattices of cylindrite and incaite. Neues Jahrbuch für Mineralogie, 126(3), p. 304—326.
- [3] Мозгова, Н. Н., Бородаев, Ю. С., Свешникова, О. Л., 1975. Новые данные о франкеите и цилиндрите. Докл. АН. СССР, Т220, no.1.
- [4] Мозгова, Н. Н., Орбанова, Н. И., Горшков, 1976. О структурном сходстве инкаита с франкеитом. Докл. АН. СССР, Т228, no.3, 705—708.
- [5] Орбанова, Н. И., Дмитрик, А. Л., Лапутина, И. П., 1980. О структуре франкеита. Геохимия, Минералогия.
- [6] Satchdev, S. C. and Chang, L. Y., 1975. Phase relations in the system tin-antimony-lead sulfide and the synthesis of cylindrite and franckite. Econ. Geol. vol. 70, no. 6, 1111—1122.
- [7] Smith, D. L. and Zuckerman, J. J., 1967. ^{119}Sn Mössbauer spectra of tin-containing minerals, J. Inorg. Nucl. chem., vol. 29, 1203—1210.
- [8] Манапов, Р. А., Пеньков, И. Н., 1976. Исследование франкеита и цилиндрита методом ядерного гамма-резонанса на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe . Докл. АН. СССР, Т228, no. 1, 181—184.
- [9] 黄民智、吴功保、陈毓川、唐绍华, 1986, 广西大厂锡石—硫化物多金属矿田中辉锑锡铅矿矿物学研究. 地质学报, 第二期, 第164—175页。
- [10] Amthauer, G., Fenner, J., Hafner, S., Holzapfel, W. B. and Keller, R., 1979. Effect of pressure on resistivity and Mössbauer spectra of the mixed valence compound Sn_2S_3 , J. Chem. Phys., vol. 70, 4837—4842.
- [11] Marfunin, A. S., 1979. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals, Springer-Verlag, Berlin.
- [12] Gibb, T. C., 1976. Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., London.
- [13] Bancroft, G. M., 1973. Mössbauer Spectroscopy. McGraw-Hill, UK.

^{119}Sn and ^{57}Fe Mössbauer Studies of the Franckeite from Dachang

Wu Gongbao Huang Minzi

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

Abstract

^{119}Sn and ^{57}Fe Mössbauer spectra of franckeite from Dachang, Guangxi province, have been studied at room temperature. The relevant Mössbauer parameters are given. The measured ^{119}Sn spectrum shows that all the tin ions in the sample are Sn^{4+} (no Sn^{2+} in it). The Sn spectrum consists of two component spectra, which were assigned to Sn^{4+} in pseudotetragonal (T layer) and pseudohexagonal (H layer) structures of the mineral, respectively. Both the coordination numbers are six. The Sn^{4+} in T layer occupies the octahedral site with greater distortion, and thus has a greater QS value. The Sn^{4+} —S bond has greater ionicity and less covalency. The ^{57}Fe spectrum shows that all the iron ions in the sample are Fe^{2+} (no Fe^{3+} in it). The ^{57}Fe spectrum also consists of two component spectra, which were assigned to high-spin Fe^{2+}

(with stronger ionicity) in T layer and low-spin Fe^{2+} (with stronger covalency) in H layer, respectively. The site populations of the Sn^{4+} and Fe^{2+} were obtained from percent areas of the component spectra. The positive and negative valency charges in the chemical formula of the sample are 27.99 and 28.02, respectively, which reach a equilibrium of charges. Based on the results of single crystal X-ray diffraction, Mössbauer and chemical analyses of this sample, the crystal chemical formula of Dachang franckeite can be written as $[(\text{Pb}_{0.732}\text{Sb}^{3+}_{0.086}\text{Sn}^{4+}_{0.083}\text{Fe}^{2+}_{0.078}\text{Ag}_{0.021})_{1.000}\text{S}] \cdot 0.356[(\text{Sn}^{4+}_{0.459}\text{Sb}^{3+}_{0.440}\text{Fe}^{2+}_{0.101})_{1.000}\text{S}_2]$. It is proved that excess opposite electric charges connect the T layer with the H layer.