

拉曼光谱研究天然 FeS₂ 晶须结构及其相变规律

黄菲¹, 寇大明¹, 姚玉增¹, 倪培², 丁俊英²

1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004

2. 南京大学, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210008

摘要 利用显微激光拉曼技术研究了山西耿庄天然纳-微米 FeS₂ 晶须的结构。发现 FeS₂ 晶须中有白铁矿和黄铁矿两种结构类型。较粗的藕节状、粗柱状、串珠状等不规则形貌为白铁矿相, 直线状、平直、表面光滑的晶须为黄铁矿相。耿庄 FeS₂ 晶须结晶生长早期以白铁矿相为主, 中期是白铁矿和黄铁矿型结构共存, 晚期以黄铁矿相为主。晶须生长过程有早期白铁矿结晶向晚期黄铁矿结晶转变的趋势。而且有黄铁矿包裹白铁矿的生长现象。FeS₂ 晶须结构相变规律与形貌、形成时间和成分特点具有关联性。

关键词 拉曼光谱; FeS₂ 晶须结构; 相变规律

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2112-05

引言

FeS₂ 属复硫化物, 阴离子呈哑铃状对硫[S₂]²⁻与阳离子(主要是 Fe, Co, Ni 等过渡型离子)结合而成。现已发现 FeS₂ 矿物中有两种同质多像变体, 一种是等轴晶系的黄铁矿(Pyrite): 常有 Co 和 Ni 等元素呈类质同像混入, 形成 FeS₂-CoS₂ 和 FeS₂-NiS₂ 系列。虽然晶胞参数有所改变, 但基本形态不变, 均以三向等长的立方体、八面体、五角十二面体及聚形出现。另一种是斜方晶系白铁矿(Marcasite), 属斜方双锥晶类。晶体通常沿{010}呈板状, 有时呈双锥状, 较少为短柱状、矛头状。它们的晶体结构均属典型结构^[1, 2]。

晶须是晶体生长的特殊形式, 虽然 Bonev, Galuskin, Ivan 等发现过黄铁矿晶须, 进行过初步研究, 但并未表征其结构特征^[3-6]。作者曾发现山西耿庄天然 FeS₂ 矿物以纳-微米晶须方式生长, 经过扫描电镜、电子探针研究, 发现纳-微米级 FeS₂ 晶须特征与以往发现的黄铁矿晶须和矿物中的硫化物包裹体明显不同。该矿物形态多样, 生长现象丰富多彩, 成分具有规律变化。根据晶须生长理论, 结合地质环境和矿区热液活动特点, 就耿庄 FeS₂ 晶须的生长机理进行了分析和探讨。认为晶须矿物特征对地质环境非常敏感, 在成矿地质条件分析等研究中有重要意义^[7-11]。

深入研究 FeS₂ 晶须结构及其相变规律, 不仅能够鉴别 FeS₂ 晶须结构类型, 确定具体矿物名称, 揭示地质环境中介质条件的变化对纳-微米级 FeS₂ 晶须结构的影响, 而且能

进一步了解纳-微米级 FeS₂ 晶须矿物结构变化与晶须生长过程的关联性等新的科学内容, 对认识和理解其他纳-微米矿物形成, 溶液体系中纳-微米级物质的结构变化过程, 纳米矿床研究等方面也有启示^[12-15]。但是, FeS₂ 晶须直径一般仅为 3~5 μm, 部分在纳米尺度范围, 且包含在重晶石晶体中, 相对于重晶石含量较少。很难获得 FeS₂ 矿物结构分析的 X 射线衍射数据, 给 FeS₂ 矿物结构研究带来了困难, 而当今拉曼光谱技术使纳-微米包裹矿物结构研究、矿物结构相变研究成为可能^[16-18]。本项工作在前期矿物形貌、成分研究基础上, 通过激光拉曼技术手段, 进一步研究了 FeS₂ 矿物晶须的结构特点, 并结合形貌特征和成分特点综合分析了 FeS₂ 矿物形貌、成分与晶体结构特征之间的相互关系和变化规律。

1 天然 FeS₂ 晶须产状及主要特征

FeS₂ 晶须产于山西耿庄金矿区含金隐爆角砾岩体晶洞内的重晶石晶体中。观察发现, FeS₂ 晶须单体形貌包括直杆(线)状, 片(带)状, 顶珠状, 串珠、竹节、藕节状、蒲棒状、螺旋状, 分枝状和其他形状。这些晶须长度一般 1~3 mm, 定向明显, 分布有一定的规律性, 总体反映出形成时间从早到晚, 具有从火焰状、粗柱状、藕节状组合→藕节状、蒲棒状、竹节状组合→直杆(线)状、顶珠状、竹节状组合变化的规律, 具有逐渐变细的特点。形态上表现出由不规则状→规则状变化的规律。晶须表面微观形貌分为晶须表面平直、光洁; 晶须表面较光滑; 晶须表面粗糙; 具有结瘤几种类型,

收稿日期: 2008-08-10, 修订日期: 2008-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40872045), 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放基金项目(12-06-03)资助

作者简介: 黄菲, 女, 1959年生, 东北大学资源与土木工程学院副教授 e-mail: huangfei@mail.neu.edu.cn, lnsyhf@163.com

见图 1。经电子探针分析 FeS_2 晶须由早至晚 Ni 和 Co 的含量逐渐减少, Fe 的含量逐渐增多, 成分有规律性变化。 FeS_2 晶须总体特征是早期形状复杂晶须中 Ni 和 Co 的含量相对较

高, Fe 的含量相对较低; 中期晶须成分中 Ni 和 Co 的含量相对降低; 晚期简单形状晶须中 Ni 和 Co 的含量较少, Fe 的含量则相对较高。

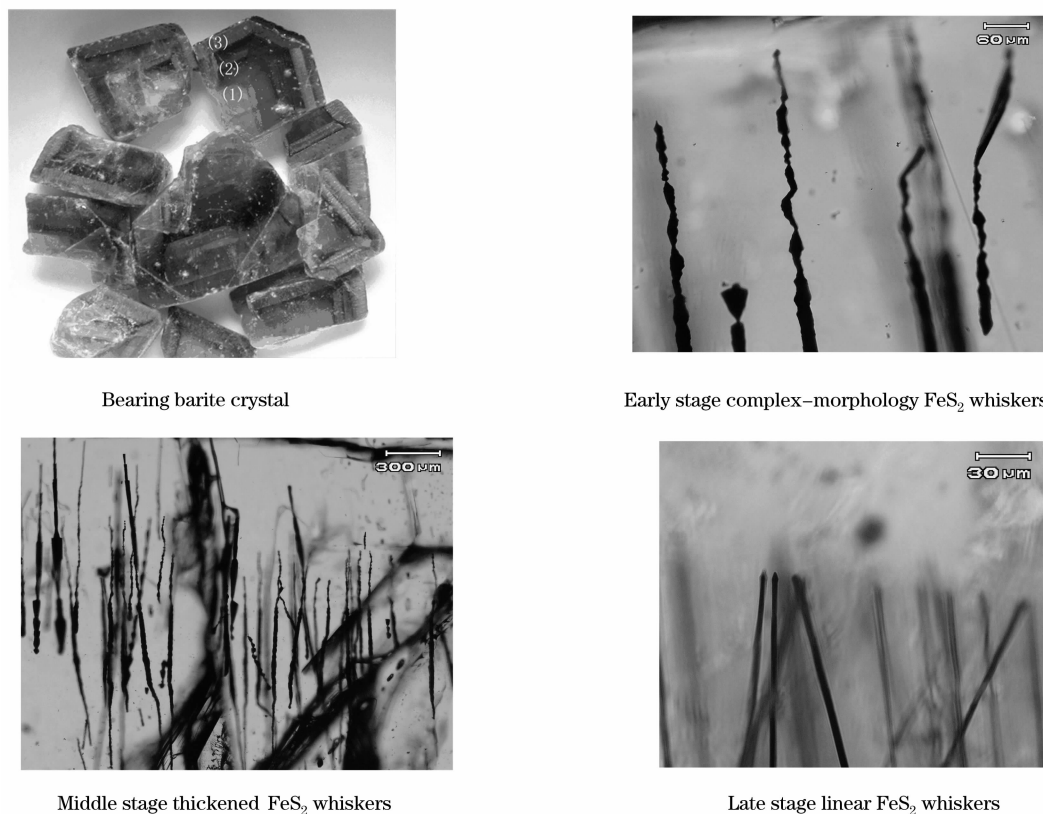


Fig. 1 Barite crystals and whiskers

2 FeS_2 晶须拉曼光谱特征

将含有 FeS_2 晶须样品制成双面抛光薄片, 在常温下, 采用英国 Renishaw 公司 RM200 型激光拉曼光谱仪进行测试: 波长 514 nm, 激光功率 5 mW, 狭缝宽度 50 μm , 扫描范围 100~1 400 cm^{-1} , 扫描时间 30 s, 连续扫描。

分别对早、中、晚期不同形貌晶须和加厚生长晶须不同生长部位进行了拉曼测试, 实测数据通过 Grapher 软件做出拉曼谱图, 见图 2。

3 结果与讨论

将不同形貌 FeS_2 晶须的实测数据和拉曼谱图与 Renishaw 拉曼谱库中 Pyrite (Pyrite1: 351、387, Pyrite2: 339、373)、Marcasite (Marcasite1: 323、387, Marcasite2: 342、377) 特征参数进行对比, 发现 $\text{Fe}[\text{S}_2]$ 基团引起的变形振动伸缩振动都非常明显, 不同形貌晶须拉曼峰位、散射强度差异均很显著, 获得以下认识。

(1) 总体看 FeS_2 晶须的拉曼谱峰单一完好, 半高宽都很大, 表明物质的结晶程度高, FeS_2 晶须均为完好晶体。 FeS_2 晶须拉曼谱的伸缩振动集中分布在 364~387 cm^{-1} 范围内,

变形振动集中分布在 323~342 cm^{-1} 之间。但是, 不同形貌、不同生长时期 FeS_2 晶须的拉曼谱不同。

(2) 在重晶石(1)带, 早期藕节状 FeS_2 晶须(1号样) $\text{Fe}[\text{S}_2]$ 拉曼谱的 $\Delta\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$ 为 340, $I(\%)$ 8 020; $\Delta\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$ 为 377, $I(\%)$ 10 720, 显示出 Marcasite2 的典型特征。

(3) 中期晶须形貌不同, 拉曼谱有一些差异。粗柱状、表面粗糙晶须(2号样) $\text{Fe}[\text{S}_2]$ 的变形振动为 $\Delta\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$ 341, $I(\%)$ 660; 伸缩振动 $\Delta\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$ 为 377, $I(\%)$ 719, 虽然 $I(\%)$ 有所减弱, 但是仍然显示出 Marcasite2 的典型特征; 串珠状晶须(3号样) $\Delta\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$ 341, $I(\%)$ 1 658; $\Delta\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$ 377, $I(\%)$ 4 700, 显示出 Marcasite2 的典型特征。火焰状晶须为(4号样) $\text{Fe}[\text{S}_2]$ 拉曼谱的 $\Delta\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$ 为 337, $I(\%)$ 486; $\Delta\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$ 为 373, $I(\%)$ 1 442, 显示出 Pyrite2 的典型特征。可见, 较粗的藕节状、粗柱状、串珠状等不规则形貌特点 FeS_2 晶须矿物主要是白铁矿型结构。

(4) 分布于(2)带, 有加厚生长的 FeS_2 晶须, 内部一次生长 FeS_2 晶须(5号样)拉曼谱的 $\Delta\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$ 342, $I(\%)$ 742; $\Delta\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$ 为 377, $I(\%)$ 1 428, 为白铁矿—Marcasite2。晶须加厚生长部位(6号样)拉曼谱的 $\Delta\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$ 336, $I(\%)$ 1 362; $\Delta\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$ 372, $I(\%)$ 7 275, 为黄铁矿—Pyrite2。可见, 多次生长晶须的内部结构和表面结构并不相同, 较早生长晶须为白铁矿型, 较晚生长晶须为黄铁矿型, 晶须生长过

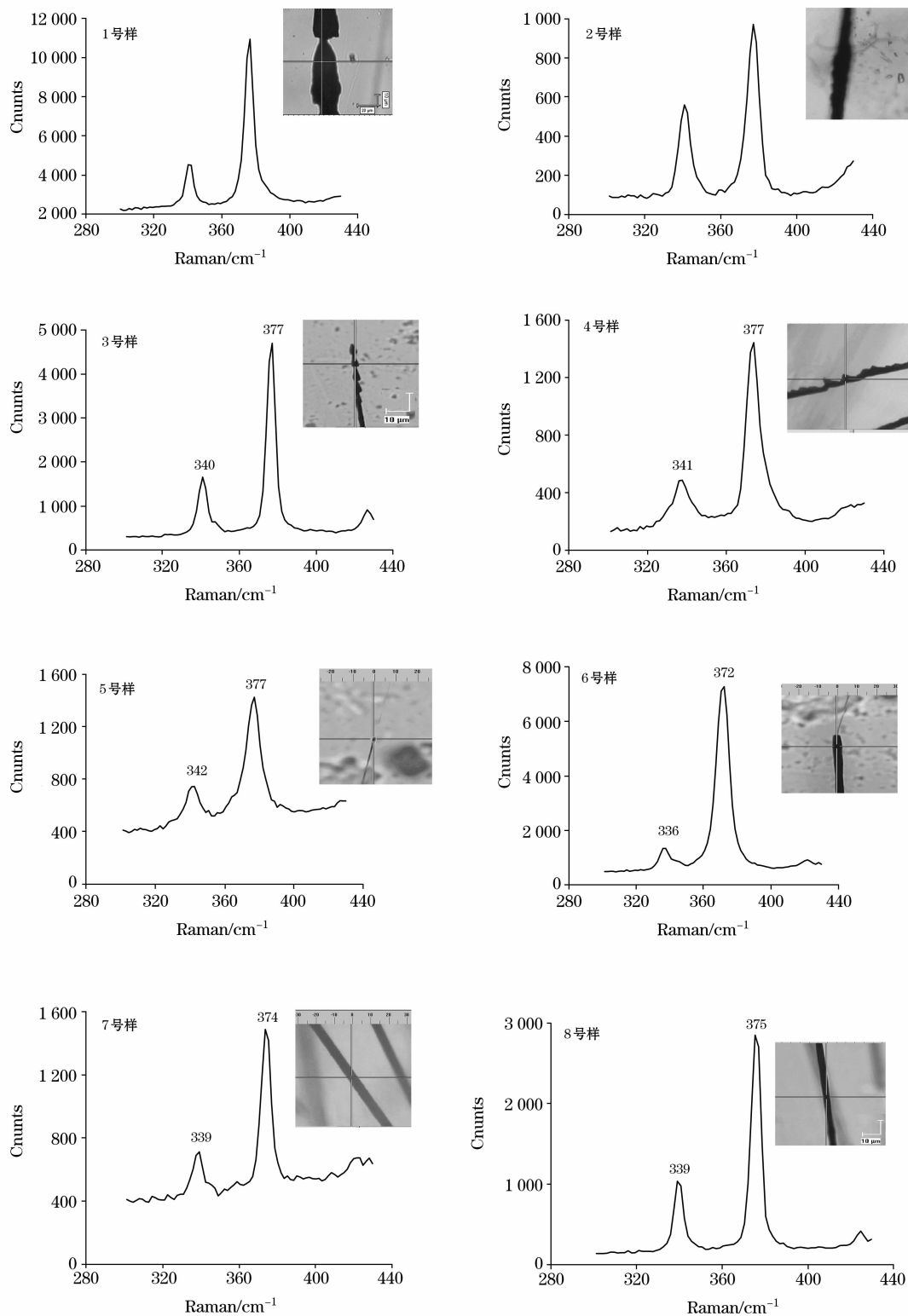


Fig. 2 Raman patterns of different form FeS_2 whiskers

程中结构具有不稳定性。而且,晶须结构由白铁矿型向黄铁矿型转变,生长过程是白铁矿型晶须先期结晶生长,然后是黄铁矿型包覆生长,形成加厚晶须。

(5)晚期形成的直杆状、晶须,整体匀称、表面光滑,晶

形完美、结晶程度好,晶须(7、8号样)拉曼谱分别是 $\Delta\nu_1$ (cm^{-1})为 339, $I(\%)$ 711 和 339, $I(\%)$ 1 034; $\Delta\nu_2$ (cm^{-1})为 374, $I(\%)$ 1 487 和 375, $I(\%)$ 2 847, 均为黄铁矿—Pyrite2 型结构。

通过 FeS_2 晶须拉曼光谱特征解读和分析可以看出, 耿庄 FeS_2 晶须结构分为黄铁矿型和白铁矿型两类。从形成时间顺序来看, 早期晶须结构以白铁矿型为主; 中期晶须既有白铁矿型结构, 又有黄铁矿型结构, 并且, 晶须生长表现出由白铁矿先期生长、黄铁矿后期包覆生长的特点, 晚期晶须以黄铁矿型为主。从形貌特点来看: 较粗的藕节状、粗柱状、串珠状 FeS_2 晶须矿物主要是白铁矿型结构, 晶须形貌单一、平直、表面光滑的晶须是黄铁矿型结构。

上述结果说明, 晶须结晶生长时期, 环境温度经历了由早期低温相(白铁矿相)向晚期高温相(黄铁矿相)的转变过程。 FeS_2 晶须结构具有从早期白铁矿型结构为主、中期白铁

矿、黄铁矿型结构共存, 晚期黄铁矿型结构为主的变化规律。可以看出 FeS_2 晶须结构变化规律明显, 其变化过程与成分、形貌变化规律明显相关, 对地质环境非常敏感, 是研究地质环境的重要信息。

本工作利用拉曼光谱不仅鉴定出纳-微米级包裹矿物-天然 FeS_2 晶须中白铁矿、黄铁矿结构的具体类型, 还发现 FeS_2 晶须生长过程经历了白铁矿晶须先期生长, 黄铁矿包覆生长的相变过程, 以及 FeS_2 晶须结构变化与形貌、成分等相关规律。可见, 拉曼光谱在微观包裹矿物、低维纳米-微米矿物结构特征研究, 矿物结晶生长规律研究中具有独特优势。

参 考 文 献

- [1] PAN Zhao-lu, ZHAO Ai-xing, PAN Tie-hong(潘兆槽, 赵爱醒, 潘铁红). Crystallography and Mineralogy(Last Volume)(结晶学及矿物学, 下册). Beijing: Geological Press(北京: 地质出版社)1998. 236.
- [2] WANG Pu, PAN Zhao-lu, WENG Ling-bao, et al(王 濮, 潘兆槽, 翁玲宝, 等). System of Mineralogy(Last Volume)(系统矿物学, 下册). Beijing: Geological Press(北京: 地质出版社), 1982. 275.
- [3] Branner S S. Science, 1958, 128: 569.
- [4] Bonev I K, Reiche M, Marinov M, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 1985, 12(4): 223.
- [5] Galuskin Eugeny, Winiarski Antoni. Monatshefte, 1997, 5: 229.
- [6] Ivan K Bonev, Juan Manuel, Garcia-Ruiz, et al. European Journal of Mineralogy, 2005, 17(6): 905.
- [7] HUANG Fei, JIN Cheng-zhu, BIAN Wei-min, et al(黄 菲, 金成洙, 边为民, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2004, 24(4): 429.
- [8] HUANG Fei, JIN Cheng-zhu, BIAN Wei-min, et al(黄 菲, 金成洙, 边为民, 等). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2005, 12(2): 142.
- [9] HUANG Fei, JIN Cheng-zhu, YAO Yu-zeng, et al(黄 菲, 金成洙, 姚玉增, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2006, 24(3): 312.
- [10] HUANG Fei, JIN Cheng-zhu, YAO Yu-zeng, et al(黄 菲, 金成洙, 姚玉增, 等). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry (矿物岩石地球化学通报), 2005, 24: 85.
- [11] HUANG Fei, JIN Cheng-zhu, YAO Yu-zeng, et al(黄 菲, 金成洙, 姚玉增, 等). Journal of Jilin University(Earth Science Edition(吉林大学学报, 地球科学版), 2005, (3): 313.
- [12] CHEN Jing-zhong(陈敬中). Geological Science and Technology Information(地质科技情报), 1994, (3): 38.
- [13] YIN Jian-zhao(银剑钊). Earth Science Frontiers(地学前缘), 1994, (3): 1.
- [14] LIAO Zong-ting, YUAN Yuan(廖宗廷, 袁 媛). Copper Engineering(铜业工程), 2004, (3): 1.
- [15] WANG Wen-kui, WANG Ji-yang, ZHAO San-rong(王文魁, 王继扬, 赵珊茸). Crystal Morphology(晶体形貌学). Wuhan: China University of Geosciences Press(武汉: 中国地质大学出版社), 2001. 125.
- [16] XU Pei-cang, LI Ru-bi(徐培苍, 李如璧). Raman Spectroscopy in Geosciences(地学中的拉曼光谱). Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press(西安: 陕西科学技术出版社), 1996. 6.
- [17] HE Mo-chun, ZHANG Zhi-jian(何谋春, 张志坚). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2001, 20(1): 43.
- [18] LI Ying, DUAN Yu-ran, LI Wei-hua(李 颖, 段玉然, 李维华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 783.

Study on Structure and Phase Transformation Laws of Natural FeS₂ Whisker by Raman Spectroscopy

HUANG Fei¹, KOU Da-ming¹, YAO Yu-zeng¹, NI Pei², DING Jun-ying²

1. Northeastern University of China, Shenyang 110004, China

2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210008, China

Abstract FeS₂ belongs to sulfide, including pyrite of isometric system and marcasite of orthorhombic system. The FeS₂ discovered in Gengzhuang, Shanxi Province, was growing in the form of whisker. The study with scanning electron microscopy and electron probe show that the mineral components of FeS₂ vary regularly. The structure of natural nano-micron FeS₂ whisker was determined by micro-Raman spectroscopy. The results show that there exist two types of structure in FeS₂ whiskers: pyrite and marcasite. Marcasite presents irregular shapes, such as coarse lotus root joints, crude columnar or beaded. Pyrite exists in the shape of straight line and smooth surface. In the early growing stage, Gengzhuang FeS₂ whisker was mainly marcasite-type structure; in the middle stage it was coexistent structure of pyrite- and marcasite-type; in the late stage it was mainly pyrite-type. The growing stages of the whisker FeS₂ show the phase transformation laws. Moreover, during the growing process marcasite was growing with pyrite coated on. Study on FeS₂ whisker structure shows that there are correlations between phase transformation laws of the structure and forms, and between the forming time and the composition characteristics.

Keywords Raman spectroscopy; FeS₂ whisker structure; Phase transformation laws

(Received Aug. 10, 2008; accepted Nov. 20, 2008)