科学通报
第41卷 第24期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年12月

墨铜矿的晶体化学初步研究*

秦 善 曹正民 陈衍景
(北京大学地质学系,北京 100871)

关键词 墨铜矿 晶体化学 晶体结构

墨铜矿是由硫化物层(S层)和氢氧化物层(H层)沿 c 方向交替排列而成,其特殊的层状结构可代表一系列类似矿物的结构特点[1]. 墨铜矿的超晶胞结构模型最初由 Evans 和 Allmann 于1968年建立[2],其后,为数不多的文献在承认该结构模型基础上,从组成、选矿、人工合成及类似物相等方面进行了研究[3~6]. 近来将其作为一种新类型的间层矿物来研究,也取得了一些新的认识[1,7~9]. 本文对采自河北寿王坟、涞源和甘肃金川3个铜矿床的墨铜矿样品进行了电子探针、X射线和 Mössbuer 谱测量,对寿王坟样品还进行了透射电子显微镜观察.

1 实验结果与讨论

1.1 电子探针分析

25个测点的探针分析结果表明:(1)主量元素为 Fe, Cu, S 和 Mg,含微量 Al;(2)不同产地、不同样品及不同测点的探针成分均变化较大;(3)计算的晶体化学式中 n 值(表示S和H层的失配程度)偏离理想值较大. 化学组成的不稳定性是墨铜矿的一个显著的特点,表明结构基元层局部堆垛较不均匀,或在层平面上S层和H层的失配度较高.

1.2 穆斯堡尔谱分析

根据 Mössbuer 谱的测量和分析,我们认为高自旋的 Fe^{2+} 占据S层四面体位置,且配位化学环境不完全等同,谱参数为 $IS=0.42\sim0.48$ mm/s, $QS=0.81\sim1.28$ mm/s, H_i 约为24 T;低自旋的 Fe^{3+} 占据H层八面体位置, $IS=0.32\sim0.36$ mm/s, $QS=0.44\sim0.59$ mm/s;可能弛豫作用造成磁分裂表现不明显. 解释见文献[7].

1.3 高分辨透射电子显微镜分析

[011]晶带的电子衍射图谱是由两套衍射斑点组成,越远离中心束斑,两套衍射点分离得越开,它们之间没有出现有公度的调制结构或以失配公度因子为单位的大单胞衍射. 在另一衍射图上还出现了 c 方向略有弥散的周期为1.14 nm的衍射以及 a 方向上S层和H层伴生的弥散线,表明S层和H层各自出现了自己的衍射. 图1是墨铜矿的条纹像,由于S层和H层的失配造成条纹有一定的弯曲;局部可见条纹不连续并发生分裂(箭头所示),结果形成厚度近乎相等的条纹区域(两箭头之间的区域). 我们认为该区域是仅有S层或H层构成的,即在小范围内可形成层的无序堆垛. 图2显示了在规则堆垛区内厚约10 nm的"波纹图样",即所谓

1996-03-11 收稿,1996-05-20 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

的“Moire 条纹”. 这是由方向不同的次级条纹叠加而形成的,显然也是在 c 和 a 方向均较为有序的区域.

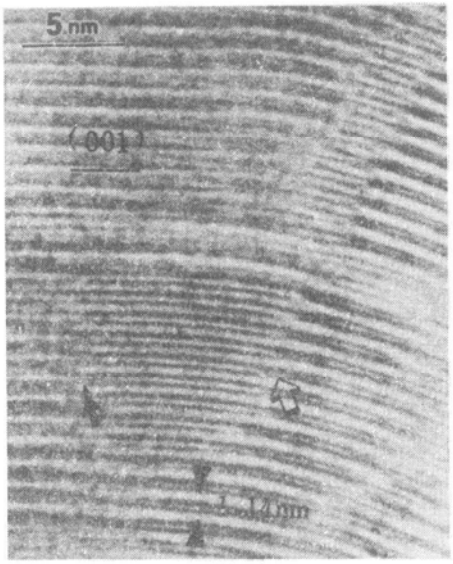

图 1 墨铜矿明场像高分辨电子显微镜照片
可见层发生分裂(箭头所示)

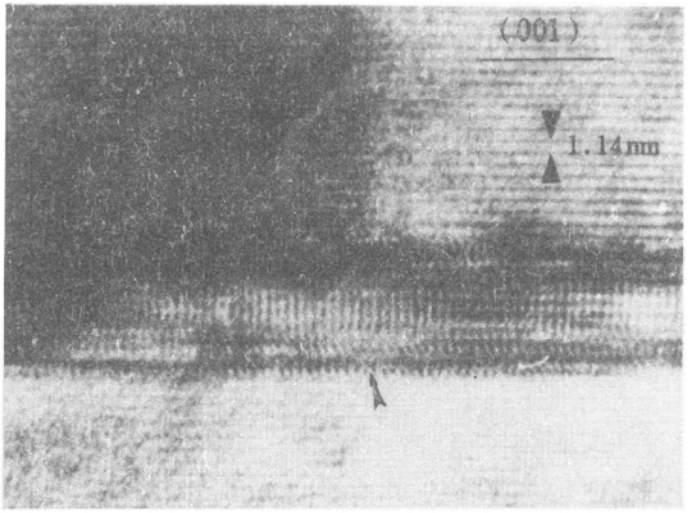

图 2 墨铜矿明场像高分辨电子显微镜照片
箭头所示“波纹图样”区域

上述结果说明,在大尺度范围内,c 方向有序性较好,重复周期为 1.14 nm,在小尺度范围内,可表现出较好的三维有序性,也可显示出层的无序堆垛.

1.4 粉晶 X 射线分析

X 射线分析符合作为规则间层矿物的主要实验判据,即其基面衍射应符合 $d_{001} = l \cdot d_{001}$ 的规律. 按文献[2]的结论,超晶胞的 c 轴长为 3×1.140 nm $= 3.42$ nm 左右,这在高分辨透射电子显微镜观察中是未曾出现的. 考虑实际观察结果,我们认为 $d = 1.14$ nm 的衍射指标是(001)而非(003),即墨铜矿中不存在超晶胞.

2 墨铜矿的晶体化学讨论

2.1 基元层内的化学键

H 层结构与水镁石结构很类似. 但由于三价离子 M^{3+} 的存在,使得 H 层与水镁石结构相比有所不同:(1)H 层带正电荷,电荷的多少取决于 M^{3+} 的数量;(2)层的大小发生变化. 将 H 层与水镁石及羟氯镁铝石比较(表 1)可知,随着 Al^{3+} 代替 Mg^{2+} 量的增加,a_0 和 Mg-OH 间距将变小. Fe^{3+} 取代 Al^{3+} 也会产生相似的结果,均可引起 H 层和 S 层失配度的变化.

S 层与四方硫铁矿结构类似,两层 S^{2-} 作密堆积,Cu 和 Fe 离子统计占据所有四面体空隙. 理想墨铜矿中每单位 H 层带正电荷量为 $+0.32$,乘以 n 值(1.526),为 $+0.49$,为保持电价平衡,S 层应荷同数量的负电荷. 由于 S 层中 Fe 为 $+2$ 价,因此 Cu 的价态应低于 $+2$ 价. 估计类似某些含铜硫化物矿物,Cu 为 $+1$ 价或部分 $+1$ 价.

2.2 基元层的相互作用

根据文献[6]提出的墨铜矿层间作用势能计算公式,对理想墨铜矿及 3 个产地样品进行的

计算(表 2)表明,H 和 S 层的静电作用势能均较低,属于范德华力的范畴. 因此我们认为墨铜矿具有离子晶体或极性分子的性质.

表 1　矿物结构参数变化表[a)]

矿物	Mg:Al	a_0 /nm	Mg-OH 间距 /nm
水镁石	1:0	0.313	0.207
墨铜矿	0.68:0.32	0.307	0.204
羟氯镁铝石	0.64:0.36	0.305	0.202

a) 表中数据取自各矿物的理想值

表 2　静电作用势能计算表[a)]

产地	n	b	c_H/nm	E_0/kJ·mol^{-1} (×4.184 0)
寿王坟	1.32	0.11	1.138	−1.23
涞源	1.57	0.17	1.141	−4.15
金川	1.33	0.20	1.147	−4.10
Evans	1.526	0.32	1.137	−13.93

a) n 和 b 取自计算的化学式,c_H 取自 X 射线分析. Evans 数据引自文献[2]. 符号含义见文献[6]

2.3　基元层的堆垛

根据 Evans 结构模型来解释上述的实验结果不能令人满意. 为此我们提出一个基元层堆垛局部无序的模型,如图 3. 图中(a)代表理想状态 H 和 S 层按 1:1 相间排列的情况,(b)和(c)偏离了 1:1,(b)有两个 S 层相邻,(c)有两个 H 层相邻. 如果局闻 H 层相邻的组分较多,则应是 $n>1.526$,相反,如相邻的 S 层组分较多,则 $n<1.526$. 如忽略 a 方向无序的因素,这就是为什么电子探针分析中成分起伏的原因. 高分辨透射电子显微镜的直接观察结果也支持了我们上述的假设.

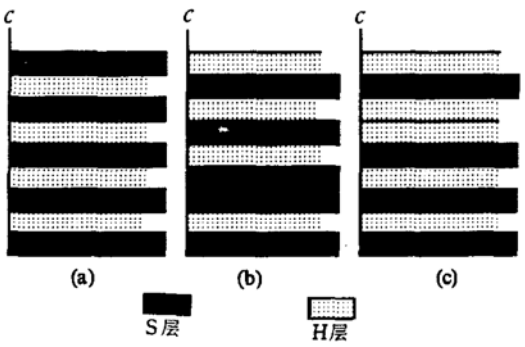

图 3　墨铜矿结构基元层堆垛示意图

致谢　本文电子探针和 X 射线由北京大学地质系、高分辨透射电子显微镜由北京大学电子显微镜室、Mössbuer 谱由中国科学院地质研究所承担分析,在此谨表谢忱.

参　考　文　献

1　曹正民,秦　善,王启明,异类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 Jr H T, Allmann R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite. Zeitshrift für Kristallographie, 1968, 127:73～93

3　Springer G. Electronprobe analyses of mackinawite and valleriite. N J b Miner Mh, 1968, 8:252～258

4　Khshi K, Tomisaka T, Kato T. Syntheses of valleriite. American Mineralogist, 1970, 55:2 107～2 110

5　Harris D C, Vaughan D J. Two fibrous iron sulfides and valleriite from Cyprus with new date on valleriite. American Mineralogist, 1972, 57:1 037～1 052

6　Li R, Cui L. Investigations on valleriite from Western China: crystal chemistry and separation properties. Int J Miner Process, 1994, 41:271～283

7　秦　善,曹正民. 墨铜矿的穆斯堡尔谱特征. 岩石矿物学杂志,1996,15(1):60～64

8　曹正明,秦　善,王启明. 异类结构基元层间层矿物及墨铜矿的研究. 岩石矿物学杂志, 1995, 14(1):52～56

9　王启明,曹正民,秦　善. 河北涞源墨铜矿透射电镜研究. 北京大学学报(自然科学版),1995, 31(6):726～731