

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2022.04.027

黄铁矿精细结构与晶胞参数的关系及其标型意义

孙宁岳¹, 李国武^{1,*}, 申俊峰², 高建伟³, 薛源^{1,4}

(1. 中国地质大学(北京)科学研究院晶体结构实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 3. 自然资源实物地质资料中心, 河北 燕郊 065201; 4. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:黄铁矿是内生金矿床中主要的载金矿物, 其标型特征对金矿成矿有重要的指示意义。笔者讨论了黄铁矿精细结构中键长、键角对晶胞参数的影响及其标型意义。实验黄铁矿样品采自山东莱州三山岛海域金矿 ZK3007 号钻孔岩心, 测试利用单晶 X 射线衍射技术, 获得了黄铁矿晶体的精细结构数据, 并利用空间几何关系及偏导数分析了键长、键角变化对黄铁矿晶胞参数的影响。通过研究发现, 黄铁矿的晶胞参数主要受其内部配位八面体大小影响, 而受配位体间致密程度影响较小; 配位八面体的大小主要与结构中的 Fe-S 键长密切相关; Fe-S 键长变化的原因与 Co、Ni、Cu 等代替 Fe 及 As 代替 S 的类质同像有关。键长、键角等精细结构研究从本质上解释了黄铁矿晶胞参数变化, 对黄铁矿晶胞参数标型特征的表征及金矿找矿有重要的实际意义。

关键词:黄铁矿; 晶体结构; 晶胞参数; 键长键角; 标型特征

中图分类号: P575.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6248(2022)04-0333-10

Relationship between Fine Structure and Cell Parameters of Pyrite and Their Typomorphic Significance

SUN Ningyue¹, LI Guowu^{1,*}, SHEN Junfeng², GAO Jianwei³, XUE Yuan^{1,4}

(1. Laboratory of Crystal Structure, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 3. Cores and Samples Center of Natural Resource, China Geological Survey, Yanjiao 065201, Hebei, China; 4. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Pyrite is the main gold bearing mineral in endogenetic gold deposits, and its typomorphic characteristics have important implications for gold mineralization. At present, the typomorphic characteristics of pyrite are mainly focused on the morphology and physicochemical properties, while the microstructure characteristics of pyrite, such as unit cell parameters, bond length & bond angle, are less studied. Moreover, the existing studies mainly focus on the influence of composition on cell parameters. Few people have analyzed the relationship between fine structure of pyrite characterized

收稿日期: 2022-03-12; 修回日期: 2022-08-08; 网络发表日期: 2022-11-15; 责任编辑: 李辉

基金项目: “胶东地区中生代花岗岩调查及与金矿关系研究”(鲁勘字(2018)19 号)、国家自然科学基金项目(41672043)联合资助。

作者简介: 孙宁岳(1998-), 男, 博士生, 从事矿物晶体结构与晶体化学研究。E-mail: sunningyue1998@163.com。

* 通讯作者: 李国武(1964-), 男, 教授, 博士, 从事矿物晶体结构与晶体化学研究。E-mail: liguowu@cugb.edu.cn。

by bond length & bond angle and cell parameters. The experimental samples were collected from Sanshandao Gold Deposit in Laizhou, Shandong Province. The crystal structure data of pyrite were collected by single crystal X-ray diffraction, and the fine structure data were obtained by analytical software. The influence of bond length&bond angle on the lattice parameters of pyrite was analyzed by spatial geometric relationship and partial derivative. It was found that the lattice parameters of pyrite were mainly affected by the internal coordination octahedron. The effect of the size of the ligands is less affected by the gap between the ligands. The size of the octahedron is closely related to the length of the Fe-S bond in the octahedron, and the size of the space between the coordination bodies can be characterized by the Fe-S-Fe bond angle or the S-S bond length. The reason for the change of Fe-S bond length is related to the isomorphism of Co, Ni, Cu replacing Fe and As replacing S. This provides a theoretical basis for the change of unit cell parameters, and is of great significance for guiding gold production with the typomorphic characteristics of unit cell parameters.

Keywords: pyrite; crystal structure; cell parameter; bond length & bond angle; typomorphic characteristics

黄铁矿是内生金矿床中的主要载金矿物,常受形成过程中物理化学条件影响,而在晶体形态、物理性质、化学成分和晶体结构等方面显现出明显的差异。这种可以反映黄铁矿形成条件的矿物学特征被称为黄铁矿的标型特征。通过研究这些特征可以获得金矿的成因信息,并对金矿的成矿有指示作用(陶诗龙等,2017;高永伟等,2019)。目前,对黄铁矿标型特征的研究主要包括矿物共生组合、主微量元素、同位素、热电性和晶胞参数等(孟繁聪等,2001;周学武等,2005;申俊峰等,2013;吴晋超等,2021)。其中,晶体结构标型特征晶胞参数已实践应用于多个地区不同类型金矿,并取得了一系列找矿成果(李逸凡等,2015;李小宁等,2015;林木森等,2019;陈随等,2020;高建伟等,2020;张龙等,2020)。

黄铁矿晶胞参数变化原因的解释目前主要有类质同象替代与空位缺陷等。黄铁矿类质同象替代中,Co、Ni等元素替代阳离子,Fe、As元素替代阴离子S较为常见,且均会使晶胞参数 a_0 增大(王学明,1991)。魏明秀(1980)通过构建成分与晶胞参数关系,得到了晶胞参数的经验公式 $a_0 = 5.4175 + 0.00124X + 0.00271Y$ (a_0 为黄铁矿晶胞参数,X、Y分别为 CoS_2 、 NiS_2 分子百分数浓度)。Tl元素替代阳离子Fe在黄铁矿中较为罕见,也是晶胞参数增大的原因(范裕等,2008)。而当黄铁矿晶格中存在S空位时,即 $\text{S}/\text{Fe} < 2$ 时,黄铁矿晶胞参数 a_0 值会减小(王学明,1991)。关于

黄铁矿精细结构中键长、键角的变化原因,张维睿等(1991)研究了伴金黄铁矿的键长变化,认为样品从含Au向无Au过渡时,Fe-S键键长会增加,而S-S键键长会减小。但对于黄铁矿晶胞参数与其结构中键长、键角变化关系目前尚未建立。笔者以三山岛海域金矿中的黄铁矿为研究对象,采用X射线单晶衍射方法测定了黄铁矿的晶体结构,并利用空间几何关系及偏导数分析了键长、键角变化对黄铁矿晶胞参数的影响,对解释晶胞参数变化的原因提出了新的认识。

三山岛海域金矿是大型破碎带蚀变岩型金矿(陈玉民等,2019),主要载金矿物为黄铁矿,其标型特征对于金矿成矿有重要的指示意义。而一般金矿床中黄铁矿成分的显著特点是杂质元素复杂,且诸多金矿床的黄铁矿的晶胞参数值大小不一,不能盲目通过晶胞参数比正常值大或小去预测矿床的富金程度,要视具体矿床类型来确定找矿准则(王学明,1991)。本次研究结果,为解释该地区黄铁矿晶胞参数变化的原因提供了结构上的理论依据。

1 样品的选取与实验

本次实验样品来自山东莱州三山岛海域金矿30号勘探线ZK3007号钻孔。三山岛海域金矿具有多成因、多其次的特点。实验样品选取采自钻孔不同深度岩心中的23个位置黄铁矿单晶颗粒

进行测试。

每个位置选取一粒具有代表性的单晶颗粒安装在细玻璃纤维上,实验在中国地质大学(北京)科学研究院晶体结构实验室的 Rigaku Xtalab PRO 单晶衍射仪上进行;仪器使用 Mo K α 射线,1.2 kW 大功率微焦斑转靶,管压 50 kV,管流 24 mA,硅阵列直读型平面探测器;晶体与探测器的距离为 49.000 mm, $2\theta \leq 60^\circ$,单张曝光时间 0.5 s,收集 1/4 倒易衍射球数据,获得黄铁矿的晶胞参数与单晶衍射数据。

晶体解析和精修使用 SHELXTL-97 软件程序包,应用直接法对晶体结构进行解析。基于所有 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射数据, R_{int} 小于 0.015, R_1 均小于 0.010(数值越小,质量越佳),结构精度极高。

2 实验结果与讨论

本次晶体结构精修得到的黄铁矿结构模型与 Bragg(1914)测定的结果一致,黄铁矿晶体结构属岛状 NaCl 的衍生结构,空间群为 $Pa\bar{3}$,理想化学式 FeS_2 。其中,阳离子 Fe 占据晶胞中的 4b 固定位置,原子坐标(0.5,0.5,0.5);阴离子 S 占据晶胞中的 8c 位置,该位置坐标有微小变化,约为(0.115,0.115,0.115),其晶体结构见图 1,配位体间相互关系见图 2。其结构中一个 Fe 离子与 6 个 S 离子配位,形成约为 2.26 Å 的等长 Fe-S 键,构成配位八面体。在一个配位体中,相对的 2 个 S 离子与中心 Fe 离子在同一条直线上,但由于八面体边棱上的 S 离子与中心 Fe 离子的夹角,即 S-Fe-S 键角,偏离了理想的 90° ,使得该配位体并非为正八面体,并存在 2 组呈互补关系的锐角与钝角,分别约为 85.6、 94.4° (表 1 中的数据选取钝角进行表示)。根据配体场理论,这与 d 轨道电子云之间相互排斥作用有关(Nickel et al., 1968)。八面体之间由硫离子共角顶相连,每一个 S 离子连接 3 个以 Fe 为中心的配位八面体,距离最近的 2 个配位体中心 Fe 离子距离约为 3.82 Å,这大大超过铁硫化物晶格中直接进行 Fe-Fe 相互作用的临界值($2.9 \sim 3.1$ Å)(Nickel et al., 1968)。这表明黄铁矿中 Fe-Fe 之间不存在键的相互作用,配位体之间键的作用仅存在于对硫 S-S 之间。对硫 S-S 是连接不同配位体间的桥梁,键长约 2.16 Å;Fe-S-Fe 键角指硫原子与 2 个角顶相连的配位体中 Fe 离子之间的夹角,该参数可代

表结构的致密程度。

实验所测 23 个晶体的晶胞参数及键长、键角见表 1,各参数变化范围不大,其中,晶胞参数 a_0 : $5.4091 \sim 5.4227$ Å, Fe-S 键长: $2.26030 \sim 2.26585$ Å; S-S 键键长: $2.1559 \sim 2.1626$ Å; Fe-S-Fe 键角: $115.550 \sim 115.640^\circ$; S-Fe-S 键角: $94.345 \sim 94.393^\circ$ 。

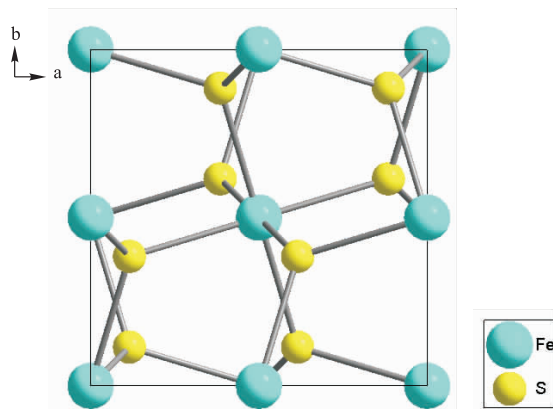


图 1 黄铁矿晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure model of pyrite

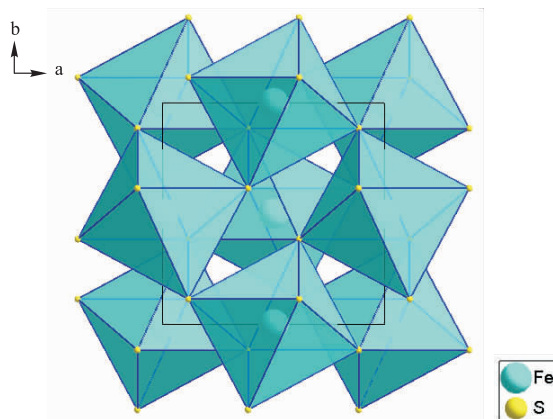


图 2 黄铁矿八面体配位体结构图

Fig. 2 Ligand structure model of pyrite

2.1 黄铁矿结构中键长与晶胞参数的相关性

分析选用 Person 线性相关分析方法(茆诗松等, 2006),分别对 Fe-S 键和 S-S 键键长与晶胞参数之间的关系进行分析。结果显示, Fe-S 键长与晶胞参数的拟合方程为:

$$y = -0.13347 + 2.45216 \times x$$

相关系数 $r = 0.98761$, 拟合系数 $R^2 = 0.97538$, 呈显著正相关关系,晶胞参数随 Fe-S 键增长而变大,

表 1 黄铁矿晶胞参数键长键角结构数据与结构因子表
Tab. 1 Pyrite cell parameter bond length bond angle structure data and structure factor

样品编号	采样深度(m)	晶胞参数(Å)	Fe-S键长(Å)	S-S键长(°)	Fe-S-Fe键角(°)	S-Fe-S键角(°)	R ₁ (%)	R _{int} (%)
ZK3007-H1170	1 170	5.409 8(2)	2.260 82(14)	2.156 6(12)	115.558(11)	94.349(6)	1.81	5.98
ZK3007-H1186	1 186	5.418 6(2)	2.264 58(15)	2.159 3(14)	115.552(12)	94.345(6)	2.1	4.13
ZK3007-H1222	1 222	5.409 1(1)	2.260 57(12)	2.155 9(10)	115.555(9)	94.347(5)	1.72	2.78
ZK3007-H1260	1 260	5.413 5(1)	2.262 05(15)	2.160 6(14)	115.578(12)	94.359(6)	1.66	5.28
ZK3007-H1261(1)	1 261	5.420 2(2)	2.264 70(14)	2.165 2(13)	115.596(11)	94.369(6)	1.96	6.55
ZK3007-H1261(2)	1 261	5.411 6(1)	2.261 44(11)	2.158 6(10)	115.569(8)	94.354(4)	1.49	2.87
ZK3007-H1321	1 321	5.409 7(1)	2.260 49(13)	2.158 9(12)	115.582(10)	94.361(5)	4.22	3.53
ZK3007-H1322	1 322	5.414 8(3)	2.263 00(30)	2.158 0(30)	115.550(20)	94.346(11)	3.04	10.98
ZK3007-H1326	1 326	5.411 3(1)	2.261 20(0)	2.159 9(8)	115.581(7)	94.361(4)	1.22	2.12
ZK3007-H1367	1 367	5.412 5(1)	2.261 66(12)	2.160 4(11)	115.581(9)	94.361(5)	1.64	4.05
ZK3007-H1380	1 380	5.411 4(1)	2.261 15(12)	2.160 4(10)	115.585(9)	94.363(5)	1.62	3.23
ZK3007-H1385	1 385	5.412 6(1)	2.261 54(10)	2.161 9(9)	115.595(8)	94.368(4)	1.41	4.70
ZK3007-H1392	1 392	5.418 8(4)	2.263 50(3)	2.170 0(30)	115.640(30)	94.393(13)	3.49	14.79
ZK3007-H1402	1 402	5.409 6(5)	2.260 30(2)	2.158 0(16)	115.574(13)	94.357(7)	2.30	8.93
ZK3007-H1410	1 410	5.409 9(2)	2.260 48(15)	2.160 3(13)	115.589(11)	94.365(6)	1.84	3.54
ZK3007-H1416	1 416	5.412 0(2)	2.261 17(17)	2.162 8(16)	115.604(13)	94.372(7)	2.22	9.84
ZK3007-H1418	1 418	5.409 7(1)	2.260 60(10)	2.158 2(9)	115.573(8)	94.356(4)	1.19	2.17
ZK3007-H1421	1 421	5.410 7(1)	2.260 70(2)	2.161 7(18)	115.599(16)	94.370(8)	1.51	3.85
ZK3007-H1426	1 426	5.409 3(1)	2.260 54(10)	2.157 1(9)	115.564(7)	94.352(4)	1.07	2.46
ZK3007-H1432	1 432	5.415 8(1)	2.262 95(11)	2.162 6(9)	115.589(8)	94.365(4)	1.34	2.72
ZK3007-H1448	1 448	5.410 6(1)	2.261 08(13)	2.157 6(11)	115.564(10)	94.352(5)	2.16	2.89
ZK3007-H1454	1 454	5.415 8(3)	2.263 00(30)	2.162 0(30)	115.590(20)	94.363(12)	3.44	14.06
ZK3007-H1507	1 507	5.422 7(1)	2.265 85(14)	2.165 1(12)	115.587(10)	94.364(5)	1.67	4.84
ZK3007-H1544	1 544	5.413 7(2)	2.262 14(17)	2.161 0(16)	115.583(14)	94.362(7)	1.81	6.56

并且拟合方程截距较小,可近似呈正比关系(图3)。

S-S键键长与晶胞参数的拟合方程:

$$y = 3.51635 + 0.87791 \times x$$

相关系数 $r = 0.73225$, 拟合系数 $R^2 = 0.53619$, 呈中度相关关系(图4), 相关性低于前者。表明 Fe-S键长与晶胞参数的相关性更大。

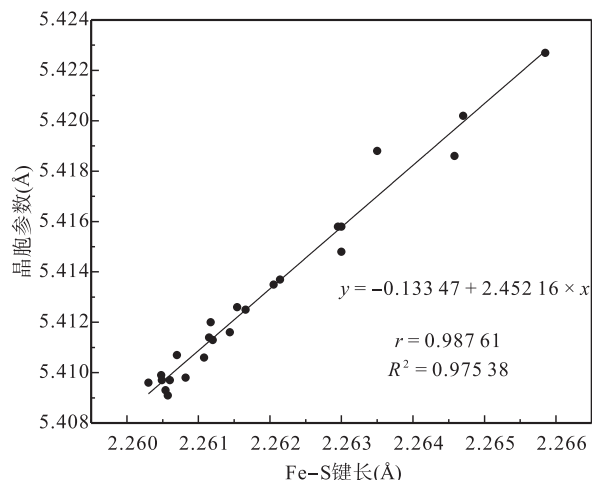


图3 黄铁矿 Fe-S 键长与晶胞参数的关系图

Fig. 3 Relationship between Fe-S bond length and cell parameters of pyrite

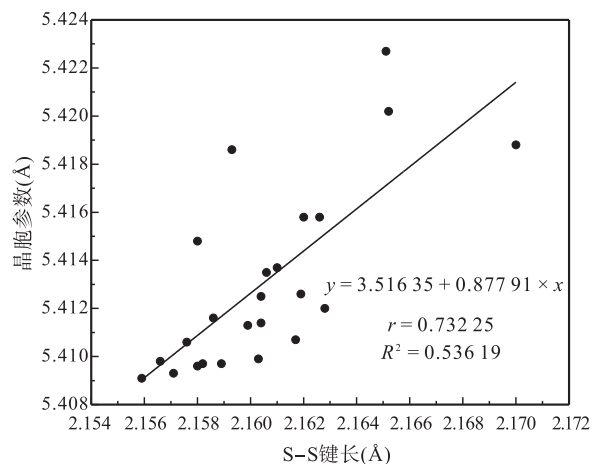


图4 黄铁矿对硫 S-S 键长与晶胞参数关系图

Fig. 4 Relationship between S-S bond length and cell parameters of pyrite

2.2 Fe-S键长、Fe-S-Fe键角与晶胞参数间函数关系

黄铁矿的晶胞参数受到晶胞内配位八面体大小和配位体间空隙的大小影响。其中,配位八面体的大小主要取决于其内部 Fe-S 键的长度,以及边棱

上的 S 与中心 Fe 离子之间的夹角,即 S-Fe-S 键角。但由于 S-Fe-S 键角变化范围偏离直角程度不大,其变化对配位体大小的影响几乎可以忽略,故配位八面体的大小主要用 Fe-S 键长来衡量,即 Fe-S 键键长越长,配位八面体越大(与 2.1 中结论相符)。而黄铁矿结构中空隙的大小主要受共角顶配位体间的开合程度影响,配位体间由 S 离子共角顶相互连接,其开合程度可用共角顶的 S 离子与配位体中心 Fe 离子之间的键角表示,即 Fe-S-Fe 键角,相关关系为 Fe-S-Fe 键角越大,2 个配位体间开合程度大,空隙大,结构更为疏松,则晶胞参数越大。如在黄铁矿的同质多相矿物白铁矿中,一个硫原子同样连接 3 个配位八面体,但其中有 2 个八面体间以共棱形式相连(Mosselmans et al., 1995),2 个配位体间的 Fe-S-Fe 键角约为 97.5° , 小于黄铁矿的 115.6° , 使得配位体间的空隙被压缩,两者中心距离约为 $3.39 \text{ \AA}$, 小于黄铁矿中的 $3.82 \text{ \AA}$, 其结构较黄铁矿更为致密,但同时由于 Fe 离子距离更近,金属离子间相互排斥作用更强,白铁矿的稳定性也弱于黄铁矿(Dodony et al., 1996)。

为进一步分析精细结构键长键角对晶胞参数影响,拟通过空间几何关系进行量化函数分析。由于 Fe 离子占据晶胞中的特殊位置(图5),黄铁矿晶胞参数为任意 2 个距离最近的铁离子之间长度的 $\sqrt{2}$ 倍,即 $a_0 = \sqrt{2} D_{\text{Fe-Fe}}$, 而 $D_{\text{Fe-Fe}}$ 又可通过余弦定理用上述 Fe-S 键键长 Fe-S-Fe 键角($\theta_{\text{Fe-S-Fe}}$)进行计算,即 $D_{\text{Fe-Fe}} = \sqrt{2} D_{\text{Fe-S}} \sqrt{(1 - \cos \theta_{\text{Fe-S-Fe}})}$, 得出:

$$a_0 = 2 D_{\text{Fe-S}} \sqrt{(1 - \cos \theta_{\text{Fe-S-Fe}})} \quad (1)$$

从式(1)可以看出黄铁矿的晶胞参数轴长可以直接通过 Fe-S 键长, Fe-S-Fe 键角进行精确计算(图6),二者对晶胞参数的影响可以通过分别对式(1)求偏导来分析,为表达简洁,令 $D_{\text{Fe-S}} = d$; $\theta_{\text{S-Fe-S}} = \theta$; $a_0 = f(d, \theta)$ 得到:

$$f(d, \theta) = a_0 = 2 D_{\text{Fe-S}} \sqrt{(1 - \cos \theta_{\text{Fe-S-Fe}})} \quad (2)$$

$$= 2d \sqrt{(1 - \cos \theta)}$$

$$f'_d = \frac{\partial f}{\partial d} = 2 \sqrt{(1 - \cos \theta)} \quad (3)$$

$$f'_\theta = \frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\sin \theta}{\sqrt{1 - \cos \theta}} d \quad (4)$$

由于黄铁矿样品键长、键角数据变化极其微小,偏导与平均变化率近似相等,即:

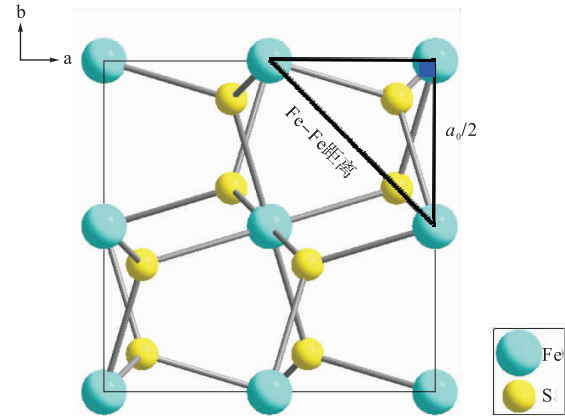


图 5 Fe-Fe 距离与晶胞参数几何关系图

Fig. 5 Geometric relationship between Fe-Fe distance and cell parameters

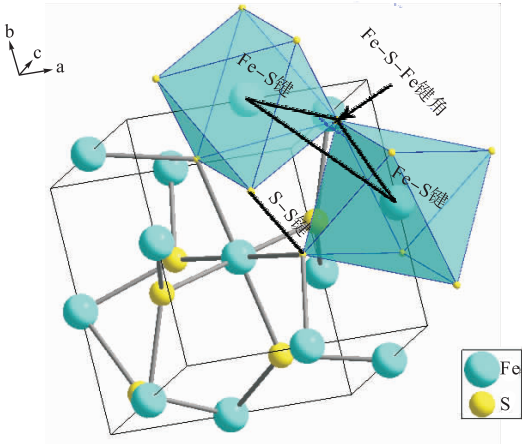


图 6 S-S 键长、Fe-S 键长与 Fe-S-Fe 键角空间几何关系图

Fig. 6 Spatial geometric relationship between S-S bond length, Fe-S bond length and Fe-s-Fe bond angle

$$f'_d = \frac{\partial f}{\partial d} = 2 \sqrt{1 - \cos \theta} \approx \frac{\Delta f_d}{\Delta d} \quad (5)$$

$$f'_\theta = \frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\sin \theta}{\sqrt{1 - \cos \theta}} d \approx \frac{\Delta f_\theta}{\Delta \theta} \quad (6)$$

在所测得的 23 个样品精细结构中,Fe-S 键长在 2.260 30~2.265 85 Å 间变化,变化量 $\Delta d = 0.005 55 \text{ Å}$,平均值为 2.261 90 Å;Fe-S-Fe 键角在 115.550°~115.640° 间变化,变化量 $\Delta \theta = 0.001 57 \text{ rad}$,平均值为 115.581°。

将所测三山岛金矿黄铁矿键长键角平均值($d = 2.261 90 \text{ Å}$; $\theta = 115.581^\circ$)与变化量($\Delta d = 0.005 55 \text{ Å}$; $\Delta \theta = 0.001 57 \text{ rad}$)分别带入(5)(6)两式,可分别得到 Fe-S 键长与 Fe-S-Fe 键角变化对晶胞参数的改变

量。当 Fe-S 键长在 2.260 30~2.265 85 Å 范围内变化时,晶胞参数的改变量 Δf_d 约为 0.013 28;当 Fe-S-Fe 键角在 115.550~115.640° 间变化时,晶胞参数的改变量 Δf_θ 约为 0.001 83。将二者的晶胞参数改变量做比值,即 $\Delta f_d / \Delta f_\theta$ 可以得知,在实验所测样品的结构数据范围内,Fe-S 键长变化约为 Fe-S-Fe 键角变化对晶胞参数的影响的约 7.26 倍,这表明 Fe-S 键长对晶胞参数的影响远大于 Fe-S-Fe 键角的影响。

式(2)晶胞参数 a_0 关于 Fe-S 键长 d 和 Fe-S-Fe 键角 θ 的函数在三维坐标系的图像见图 7,实验所测得样品数据投点均落在函数图像上,该图像在空间上沿平面展布,与 θ 坐标轴几乎平行,并且在 $d-a_0$ 平面上投影大致为直线,可以直观看出晶胞参数变化主要受到 Fe-S 键长 d 的影响,而受 Fe-S-Fe 键角 θ 影响较小。偏导数计算及函数图像的观察表明 Fe-S 键长是晶胞参数的重要影响因素,这与上一节通过线性分析得出 Fe-S 键长与晶胞参数相关性较大的结论一致。而 Fe-S 键长主要反映了配位八面体大小;Fe-S-Fe 键角能够反映配位体之间空隙大小。综上所述,黄铁矿晶胞参数主要受晶体结构中配位八面体的大小影响,而受配位体之间的空隙影响较小。

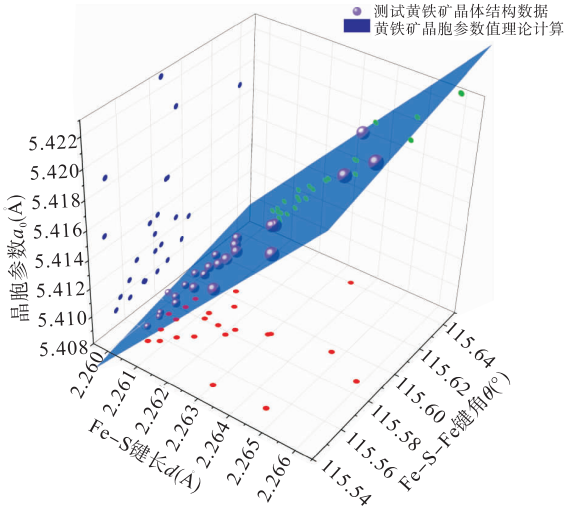


图 7 Fe-S 键长 d 、Fe-S-Fe 键角 θ 与晶胞参数 a_0 的三维函数图像与测试样品投点,坐标平面上的散点为样品在数据在各平面上的投影图

Fig. 7 Fe-S bond length d and Fe-S-Fe bond angle θ 3D function image of cell parameter a_0 and the test sample projection point, and the scatter point on the coordinate plane is the projection of the sample on each plane

2.3 对硫 S-S 键长对晶胞参数的影响

在黄铁矿的晶体结构中,对硫 S-S 键是连接不同配位体间的桥梁。从空间关系上看,其意义与 Fe-S-Fe 键角类似(图 6),也能反映不同配位体之间的开合程度。对硫 S-S 键越长,2 个配位体间开合程度越大,空隙更大结构越松散。对硫 S-S 键长对 Fe-S-Fe 的键角有较大的影响,图 8 显示了这种关系,二者之间呈明显的正相关线性关系,相关系数 $r=0.884\ 96$,拟合系数 $R^2=0.783\ 15$,表明对硫 S-S 键长和 Fe-S-Fe 键角均能反映不同配位体之间的开合程度,仅对八面体之间的空隙大小有影响,但对晶胞参数的影响较小。

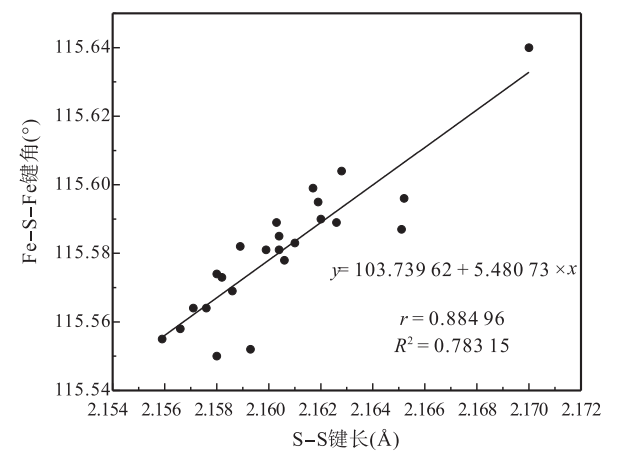


图 8 对硫 S-S 键长变化与 Fe-S-Fe 键角变化图
Fig. 8 Variation of S-S bond length and Fe-S-Fe bond angle

2.3 类质同象替代对键长的影响

自然条件下的黄铁矿常含有大量微量元素,若

这些元素进入到黄铁矿晶格中,将发生类质同象替代。而元素的类质同象替代是黄铁矿结构中的键长变化的重要影响因素,其中阴离子 As 替代后在结构中存在 As-S 键(参考毒砂结构中 As-S 键长约 2.37 Å(Bindi et al.,2012),大于黄铁矿中 S-S 键 2.16 Å),使得对硫 S-S 平均键长略有增加;而阳离子如 Co、Ni、Cu 等半径大于铁离子的类质同相替代,使结构中的配位八面体发生膨胀,压缩配位体之间的空间,使结构更为致密,并使得 S-S 键长略微减小。因此,在对硫 S-S 键长变化中,阴阳离子起到的作用是相反的,若其较标准值偏高,则受到阳离子类质同象替代影响较大,若偏低,则阴离子影响占主导因素;Fe-S 键长同时受到 As、Co、Ni、Cu 等阴阳 2 类离子类质同象替代影响,当发生 Co、Ni、Cu 等阳离子替代时,在结构内部形成 Co-S、Ni-S 和 Cu-S 等离子键,有关资料的数据表明(表 2,M 指金属阳离子),这些键的长度均大于 Fe-S 键,可使平均键长变大;当阴离子 As 替代 S 时,会在结构中形成 Fe-As 键(参考毒砂结构中 Fe-As 键长约 2.41 Å(Bindi et al.,2012),这大于黄铁矿中 Fe-S 键 2.26 Å),并使平均键长增加。因此,阴阳离子的类质同相替代均会使 Fe-S 平均键长增长。

综上所述,Fe-S 键长变化是阴阳离子类质同象替代的综合反映,并直接影响配位体大小,与晶胞参数的改变直接相关。S-S 键长变化反映了配位体间的致密程度,但与晶胞参数变化的联系并没有那么密切,其改变主要能够反映阴阳离子类质同象替代中哪者为主导因素。

表 2 黄铁矿型结构矿物键长表
Tab. 2 Bond length of pyrite type structural minerals

	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂	CuS ₂
温度	室温	室温	室温	室温
文献	Stevens et al. ,1980	Nowack et al. ,1989	Nowack et al. ,1991	King et al. ,1979
M-S 键长(Å)	2.263 3(2)	2.325 2(1)	2.398 7(3)	2.452 8(1)
S-S 键长(Å)	2.160 4(3)	2.112 8(1)	2.075 7(4)	2.030 0(6)

2.4 黄铁矿晶体结构标型意义

黄铁矿中离子 Au 与 As 的含量密切相关。有学者通过大量统计,提出了一个富 As 黄铁矿和毒砂中金固溶体的极限关于 As 浓度的函数,可用曲

线 $C_{Au}=0.02\times C_{As}+4\times 10^{-5}$ 表示(Simon et al.,1999),其中 C_{Au} 和 C_{As} 是 Au 和 As 的浓度,以摩尔百分比表示。在该曲线以下的 Au 以类质同相形式存在;曲线以上的 Au 会从固溶体中出溶,形成 Au

单质,详细的讨论了离子 Au 的存在条件,并认为 As 元素是控制黄铁矿中 Au 元素溶解极限的主要因素(Arehart et al.,1993)。因此,对于黄铁矿以离子载金为主要方式的矿床,可尝试将 S-S 键长作为标型特征,此时与 Au 密切相关的 As 离子对 S-S 键平均键长变化起主要作用,且对硫 S-S 键平均键长越长,富 As 的可能性更大。

对于三山岛金矿而言,林祖苇等(2019)通过 LA-ICP-MS 分析了该地区黄铁矿原位微区微量元素特征,发现三山岛金矿床中含金量最高的 Py3-b 型石英-多金属硫化物阶段黄铁矿 As 含量具有显著异常,Co、Ni 含量小于其他类型黄铁矿。同时还发现同为铜族元素的 Au 与 Cu 之间具有很好的同步性,正相关关系较强,并且在测试过程中根据激光剥蚀信号图谱,已将部分检测到矿物包裹体的数据排除在外,说明这里 As、Co、Ni 离子很有可能存在于黄铁矿的晶格中。高建伟等(2020)研究了三山岛金矿黄铁矿的热电性性质,与金富集有关的黄铁矿 P 型率为 100%。黄铁矿为半导体矿物,热电性可以很好指示黄铁矿中阴阳离子类质同象替代规律,当类质同象替代以 Co、Ni 等阳离子为主时,黄铁矿热电性呈 N 型;当以阴离子 As 为主时呈 P 型。三山岛金矿高 P 型率表明,该地区富金黄铁矿主要受到阴离子 As 类质同象替代影响。As、Co、Ni 等阴阳离子类质同象替代均会使 Fe-S 键平均键长变大,进而使晶胞参数变大。阴阳离子中,当阴离子 As 影响较大时,As-S 键的引入,会使对硫 S-S 平均键长变长。因此,三山岛富集金的区域黄铁矿结构标型特征可能为晶胞参数偏大,对硫 S-S 键较长。

3 结论

(1)通过键长与晶胞参数的线性相关性分析,Fe-S 键长与晶胞参数间呈显著正相关关系,而对硫 S-S 键长与晶胞参数间呈中度正相关关系,相关性低于前者。说明 Fe-S 键长是影响晶胞参数变化的主要因素。

(2)对三山岛金矿中黄铁矿的晶胞参数与其结构内部配位八面体之间的关系分析表明,黄铁矿的晶胞参数主要受其内部配位八面体的大小影响,而受配位体间空隙影响较小。配位八面体的大小主要

取决于其内部的 Fe-S 键的长度;配位体间的空隙大小可用 Fe-S-Fe 键角,或 S-S 键长表征。

(3)从空间几何关系可以看出黄铁矿的晶胞参数可以直接通过 Fe-S 键长,Fe-S-Fe 键角进行精确计算,公式为 $a_0 = 2D_{\text{Fe-S}} \sqrt{(1 - \cos\theta_{\text{Fe-S-Fe}})}$,通过该公式可以绘制晶胞参数轴长 a_0 与 Fe-S 键长,Fe-S-Fe 键角的三维函数图像,再通过求偏导数,在实验数据测试范围内,Fe-S 键长变化约为 Fe-S-Fe 键角变化对晶胞参数影响的 7.26 倍。该方程适用于所有黄铁矿型结构晶胞参数计算,该方程的意义在于,可以通过大量统计投点,并结合更精细的成分分析,建立黄铁矿晶体结构与成分关系图。

(4)阴阳离子类质同象替代均可使 Fe-S 键边长,直接影响配位体大小,并与晶胞参数正相关;对硫 S-S 键长变化反映了配位体间的致密程度,但对晶胞参数改变影响较小,其变化主要能够反映阴阳离子 2 种类质同象替代的主导因素。三山岛黄铁矿主要受阴离子 As 类质同象替代影响,对硫 S-S 键键长会增长。因此,三山岛富集金的区域黄铁矿结构标型特征可能为晶胞参数偏大,对硫 S-S 键较长。

参考文献(References):

- 陈随,韩世礼.埃塞俄比亚施瑞地区 VMS 型铜金矿床黄铁矿成因及矿物学特征研究[J].矿产勘查,2020,11(07):1422-1427.
- CHEN Sui, HAN Shili. Genesis and Mineralogy of Pyrite in The VMS Copper—Gold Deposit in Shirui Area, Ethiopia[J]. Mineral Exploration, 2020, 11(07): 1422-1427.
- 陈玉民,张华锋,张聪颖,等.黄铁矿标型特征对胶东三山岛金矿深部矿化的启示[J].黄金科学技术,2019,27(5):11.
- CHEN Yumin, ZHANG Huafeng, ZHANG Congying, et al. Pyrite Typomorphic Characteristics: Implication for Deep Gold Mineralization in the Sanshandao Gold Deposit, Jiaodong Peninsula[J]. Gold Science and Technology, 2019, 27(5): 11.
- 范裕,袁峰,张千明,等.安徽香泉独立铊矿床中含铊黄铁矿的 X 衍射研究及其矿物学意义[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2008,31(7):995-999.
- FAN Yu, YUAN Feng, ZHANG Qianming, et al. XRD Analysis and Mineralogical Significance of Tl-bearing Pyrite in Xianquan Independent Thallium Deposit[J]. Journal of Hefei

- University of Technology, 2008, 31(7): 995-999.
- 高建伟, 申俊峰, 李国武, 等. 胶东三山岛北部海域金矿黄铁矿晶胞参数与热电性特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(06): 1205-1214.
- GAO Jianwei, SHEN Junfeng, LI Guowu, et al. Characteristics of Cell Parameters and Thermoelectricity of the Pyrite in the Sanshandao North Off Shore Gold Deposit, Shandong Province, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(06): 1205-1214.
- 高永伟, 王志华, 黎卫亮, 等. 热液型金矿床中的黄铁矿矿物学研究综述[J]. 西北地质, 2019, 52(03): 58-69.
- GAO Yongwei, WANG Zhihua, LI Weiliang, et al. A Review of Pyrite Mineralogy Research in Hydrothermal Gold Deposits [J], Northwestern Geology, 2019, 52 (03): 58-69.
- 林木森, 黄火亮. 福建邵武金坑金矿床黄铁矿特征及其对成矿的指示意义[J]. 矿业工程, 2019, 17(01): 9-12.
- LIN Musen, HUANG Huoliang. Features of Pyrite of Gold Deposit of Shaowu Gold Pit in Fujian and Its Indication Significance for Mineralization of the Deposit[J]. Mining Engineering, 2019, 17(01): 9-12.
- 林祖苇, 赵新福, 熊乐, 等. 胶东三山岛金矿床黄铁矿原位微区微量元素特征及对矿床成因的指示[J]. 地球科学进展, 2019, 34(04): 399-413.
- LIN Zuwei, ZHAO Xinfu, XIONG Le, et al. In-situ Trace Element Analysis Characteristics of Pyrite in Sanshandao Gold Deposit in Jiaodong Peninsula[J]. Implications for ore Genesis Advances in Earth Science, 2019, 34 (04): 399-413.
- 李小宁, 王翠芝, 包宝同, 等. 福建紫金山金铜矿黄铁矿成因矿物学特征研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2015, 67 (02): 36-41.
- LI Xiaoning, WANG Cuizhi, BAO Baotong, et al. Study on Genetic Mineralogical of Pyrite from Zijinshan Au - Cu Deposit, Fujian Province Nonferrous[J]. Metals (Mine Section), 2015, 67(02): 36-41.
- 李逸凡, 李洪奎, 汤启云, 等. 山东旧店金矿黄铁矿标型特征及其地质意义[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(02): 45-50.
- LI Yifan, LI Hongkui, TANG Qiyun, et al. Typomorphic Characteristics and Geological Significance of Pyrite in Jiudian Gold Deposit, Shandong Province[J]. Gold Science and Technology, 2015, 23(02): 45-50.
- 茆诗松, 王静龙, 濮晓龙. 高等数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- MAO Shisong, WANG Jinglong, PU Xiaolong. Advanced Mathematical Statistics [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- 孟繁聪, 孙岱生, 李胜荣, 等. 山东烟台南张家金矿黄铁矿的标型特征[J]. 现代地质, 2001, 15(2): 231-237.
- MENG Fancong, SUN Daisheng, LI Shengrong, et al. Typomorphic Characteristic of Pyrite in the Nanzhangjia Gold Mineral Deposit, Shandong Province [J]. Geoscience, 2001, 15(2): 231-237.
- 申俊峰, 李胜荣, 马广钢, 等. 玲珑金矿黄铁矿标型特征及其大纵深变化规律与找矿意义[J]. 地学前缘, 2013, 20 (03): 55-75.
- SHEN Junfeng, LI Shengrong, MA Guanggang, et al. Typomorphic Characteristics of Pyrite from the Linglong Gold Deposit: Its Vertical Variation and Prospecting Significance[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(03): 55-75.
- 陶诗龙, 赖健清, 张建东, 等. 广西龙头山金矿床黄铁矿标型特征及其地质意义[J]. 地质找矿论丛, 2017, 32(01): 33-41.
- TAO Shilong, LAI Jianqing, ZHANG Jiandong, et al. Typomorphic Features of Pyrites from the Longtoushan Gold Deposit, Guangxi Province and the Geological Significance [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2017, 32(01): 33-41.
- 吴晋超, 申俊峰, 申玉科, 等. 胶东黑岚沟金矿田黄铁矿热电性研究及深部成矿预测[J]. 西北地质, 2021, 54(02): 111-125.
- WU Jinchao, SHEN Junfeng, SHEN Yuke, et al. The Rmo-electricity Property and Deep Metallogenic Forecast of Pyrite in Heilangou, Gold Field of Jiaodong, Shandong Province [J]. Northwestern Geology, 2021, 54 (02): 111-125.
- 魏明秀. 黄铁矿晶胞参数公式的研究[J]. 科学通报, 1980, (17): 816.
- WEI Mingxiu. Study on the Formula of Unit Cell Parameters of Pyrite[J]. Chinese Science Bulletin, 1980, (17): 816.
- 王学明. 略论黄铁矿晶胞参数变异原因及研究意义[J]. 黄金科技动态, 1991, (08): 30-33.
- WANG Xueming. A Brief Discussion on the Cause of Variation of Unit Cell Parameters of Pyrite and Its Research Significance[J]. Gold Science and Technology, 1991, (08): 30-33.
- 张龙, 李胜荣, 宋英昕, 等. 胶东西北部望儿山金矿床黄铁矿标型特征及找矿意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2020, 39 (02): 159-171.

- ZHANG Long, LI Shengrong, SHONG Yingxin, et al. Typomorphic Characteristics of Pyrite in the Wangershan Gold Deposit, Northwest Jiaodong, and Its Prospecting Significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2020, 39(02): 159-171.
- 张维睿, 韦承谦. 伴金黄铁矿(Pyrite)结构的研究[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1991, 27(02): 184-191.
- ZHANG Weirui, WEI Chengqian. Study on the Crystal Structure of the Pyrite with Au[J]. *Alta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1991, 27(02): 184-191.
- 周学武, 李胜荣, 鲁力, 等. 辽宁丹东五龙矿区石英脉型金矿床的黄铁矿标型特征研究[J]. *现代地质*, 2005, 19(2): 77-84.
- ZHOU Xuewu, LI Shengrong, LU Li, et al. Study of Pyrite Typomorphic Characteristics of Wulong Quartz-Vein-Type Gold Deposit in Dandong, Liaoning Province, China[J]. *Geoscience*, 2005, 19(2): 77-84.
- Arehart G B, Eldridge C S, Chrysosoulis S L, et al. Ion Microprobe Determination of Sulfur Isotope Variations in Iron Sulfides from the Post/Betze Sediment-hosted Disseminated Gold Deposit, Nevada, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(7): 1505-1519.
- Bindi L, Moelo Y, Leone P, et al. Stoichiometric Arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry, Loire-Atlantique, France: Crystal Structure and Mossbauer Study [J]. *Canadian Mineralogist*, 2012, 50(2): 471-479.
- Bragg W L. The Analysis of Crystals by the X-Ray Spectrometer[M]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1914, 89(613): 468-489.
- Dodony I, Posfal M, Buseck P R. Structural Relationship Between Pyrite and Marcasite[J]. *American Mineralogist*, 1996, 81(1-2): 119-125.
- King H E, Prewitt T. Structure and Symmetry of CuS, (pyrite structure) [J]. *American Mineralogist*, 1979, 64: 1265-1271.
- Mosselmans J, Patrick R, Laan G, et al. X-ray Absorption Near-edge Spectra of Transition Metal Disulfides FeS₂ (pyrite and marcasite), CoS₂, NiS₂ and CuS₂, and Their Isomorphs FeAsS and CoAsS [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1995, 22(5): 311-317.
- Nickel E H. Structural Stability of Minerals with the Pyrite, Marcasite, Arsenopyrite and Lollingite Structures[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1968, 9(3): 311-321.
- Nowack E, Schwarzenbach D, Hahn T. Electron Density in Compounds with Pyrite Structure: FeS₂, CoS₂, NiS₂ [J]. *Twelfth European Crystallographic Meeting*, 1989, 186(3): 213-215.
- Nowack E, Schwarzenbach D, Hahn T. Charge Densities in CoS₂ and NiS₂ (pyrite structure) [J]. *Acta Crystallographica*, 1991, 47(5): 650-659.
- Simon G. Geochemistry And Textures of Gold-Bearing Arsenian Pyrite, Twin Creeks Carlintype Gold Deposit, Nevada. Implications for Gold Deposition [J]. *Economic Geology*, 1999, 94(3): 405-421.
- Stevens E D, Delucia M L, Coppens P. Experimental Observation of the Effect of Crystal Field Splitting on the Electron Density Distribution of Iron Pyrite [J]. *Cheminform*, 1980, 11(4): 813-820.