

不同类型黄铁矿的扫描隧道显微镜研究*

唐跃刚 任德贻 王玉芬 廖立兵 马哲生 施倪承

(中国矿业大学北京研究生部)

(中国地质大学)

摘要 运用 CSTM-9000 型扫描隧道显微镜对四川南桐、松藻等煤田的 7 个煤及顶底板中黄铁矿和 2 个矿床黄铁矿进行了初步研究。采用恒高模式扫描进行原子图像观察、恒流模式扫描进行微形貌观察。所观察图像范围从 0.1 nm~3 μm 不等。研究表明：(1) 随着黄铁矿晶体由简单变复杂，其晶面的 STM 形貌，由具生长纹的有序细粒向粗粒结构及胶状结构方向演化，有序性变差。结核及脉状黄铁矿呈现粗粒或乳胶状。(2) 继 Eggleston 和 Fan 等人之后，成功地获得了较清楚黄铁矿 {210} 和 {100} 晶面的原子结构像。

关键词 扫描隧道显微镜 黄铁矿 煤

为直观清楚反映黄铁矿原子结构图像及超微图像，我们运用扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简称 STM) 对煤中黄铁矿及矿床黄铁矿表面进行了初步的探索。STM 是目前一种正面分辨率 (分辨率已达 0.1 nm) 最高的新型表面分析仪器，它的发明不过 10 a 之久。1988 年造出了世界第一台 STM。它能反映样品表面费米能级附近的局域态密度 (LODS)，对样品表面第一层原子敏感，在导体、半导体材料研究方面很有效。虽然 20 a 前就有观察物质表面的原子排布的方法 (LEED, SEXAFS)，但都是间接获取，而 STM 则是直观地反映。应用 STM，首先获得表面原子分布的物质是石墨、单晶硅。中国科学院化学研究所白春礼与 M. Weimer 首先做出 MoS₂ 的原子结构像。中国地质大学廖立兵、马哲生等人先后做出了二硫化钼、方铅矿等硫化物矿物的原子结构像，Eggleston 和 Fan 等人也已在黄铁矿研究中有过较成功的尝试^[1~3]。我们应用 STM 的目的在于对煤中不同类型的黄铁矿及矿床黄铁矿进行微形貌及原子结构图像分析，从而研究黄铁矿的生成环境、成因及物性差异之原因。

1 样品与实验

样品来自四川南桐、松藻等煤田的 7 个煤及顶底板中黄铁矿和 2 个矿床黄铁矿。样品的地质背景见表 1。实验仪器采用中国科学院化学研究所研制的 CSTM-9000 型扫描隧道显微镜，其中探头上的针尖由 Pt, Ir 等惰性材料制成 (机械剪切得到)。采用恒高模式扫描进行原子图像观察、恒流模式扫描进行微形貌观察。所观察图像范围从 0.1 nm~3 μm。

2 黄铁矿表面 STM 微形貌研究及其环境意义

STM 以其高分辨率使矿物学家能在分子级和原子级水平上观察矿物的微形貌，有可能揭示出大量前未知的信息。我们对不同类型的黄铁矿进行 STM 研究；主要希望能获取不同类型及不同环境同一类型的黄铁矿的晶面微形貌和断口的特征，以探讨其成因。

对于 9 个不同类型的黄铁矿，分别在 3 μm×3 μm, 1 μm×1 μm, 100~400 nm×100~400 nm 的范

收稿日期：1994-12-15

* 国家自然科学基金资助项目

表1 硫铁矿样品的地质概况

Table 1 Geological description of samples of pyrites

样品号	产状及来源	硫铁矿类型	显微镜及扫描电镜特征	环境
Y1	四川南桐5号煤下部	白铁矿结核	80%白铁矿及20%脉状黄铁矿	泥炭沼泽
Y3	四川松藻石壕矿M6煤伪顶	立方体黄铁矿	立方体角上有{111}面	潮坪
Y5	四川南桐6号煤底板粘土	立方体黄铁矿	晶面上有溶蚀迹	残积平原
Y7	山西晋城15号煤直接底板	栉壳状簇晶黄铁矿	双晶条纹(鱼刺)	泻湖潮坪
Y10	四川南桐6号煤底板, 粘土	聚片块状黄铁矿	具{100}晶面及晶面条纹	残积平原
Y19	四川南桐5号煤底板20cm	结核状黄铁矿	胶状	潮坪
Y23	四川鱼田堡矿4号煤	脉状黄铁矿	小晶体(八面体), 脉状, 有莓状	后生
Y30	湖南耒阳上堡	热液型黄铁矿	平整、均匀	内生热液矿床
Y32	江西九江成门山	矽卡岩型黄铁矿	立方体集合体	矽卡岩型矿床

围进行扫描。其特征有, 凡晶体结晶程度较好的黄铁矿, 其STM超微形貌中表面较平整(图版I-a), 亚微米级粒状颗粒排列有序且呈现出生长纹和生长阶(图版I-b)。但经过后期作用改造, 则表面粗糙, 粗颗粒排列无序(图版I-c)。脉状、结核状黄铁矿的定向排列规律不明显, 向胶状、乳状变化(图版I-c, d), 其颗粒是否属于亚微米级微晶的雏形, 尚难定论。但定向排列似乎呈现生长条纹, 这为黄铁矿的形成提供了线索。矿物的生长不仅与生长环境有关, 还取决于内部晶体结构。通过对矿物表面生长阶梯的测量将对矿物的生长过程和生长速率进行定量研究*。显然晶形黄铁矿表面条纹密、小颗粒定向排列, 比脉状、结核状黄铁矿形成和生长快。

通过黄铁矿晶面、断面的STM观察, 超微形貌可见有粒状、球状、似莓粒状(图版I-c)、杆状、纤维状、条带状、乳胶状(图版I-d)等形态, 其表面有光滑、平整和不平整等特征, 同时在晶面上还可见氧化蚀坑等蚀像。一般细粒定向排列呈现生长纹, 粗粒任意排列表面不平整; 由简单晶形向复杂聚晶变化, STM由平整细粒有序变为粗粒, 似乳胶状球变化。由晶形好的向晶形差的黄铁矿变化, STM形貌由有序的粒状向乳胶状变化。

从不同的黄铁矿表面STM形貌相来看, 有两个明显不同微形貌的立方体黄铁矿晶面。前者(Y3)较为平坦, 可见清晰的生长纹和一些生长阶梯; 后者(Y5)凹凸不平, 也可见有阶梯, 但阶梯较高、边缘参差不齐、颗粒较大。反映前者生长速度较快, 后者慢, 后期很可能被其它地质作用改造, 使表面粗糙不平, 显然它们生长环境不同。煤及顶底板中硫铁矿断面形貌中, 白铁矿结核与黄铁矿结核的STM形貌存在明显差异。由黄铁矿结核至白铁矿至脉状黄铁矿至热液型黄铁矿, 其形态由似乳状→颗粒状, 由大粒向小粒变化, 这种差异很可能是结晶程度不同的反映, 显然热液型黄铁矿结晶最好, 结核型结晶最差, 可能为胶态黄铁矿。

以上分析可见, 从超微观视域研究黄铁矿表面形貌可以探讨它们的生长速率、结晶程度及生成环境, 从而为黄铁矿成因及物性提供信息。由于时间及样品所限, 以上仅为初步尝试, 但它已预示出STM在这方面研究还有很广阔的前景。

3 黄铁矿表面STM原子结构像分析

实验样品为Y3, Y7及Y30等3个样, 成分分析表明它们杂质少、结晶好。为避免样品氧化, 在大气下破坏样品后, 立即用硅油迅速覆盖新鲜表面, 随即转移到样品台上进行试验。

首先分别用正负的偏压对黄铁矿样品进行STM观察, 都得到了较好的高分辨率图像。图版I-e, f

* 王文魁. 矿物晶体形貌学概论. 武汉地质学院, 1984

为正偏压下得到的热液型黄铁矿表面的高分辨率结构图像, 图版 I - f 中亮的电子云团为原子峰, 其原子间距分别为 $AB=0.57\text{ nm}$, $BC=0.66\text{ nm}$. 黄铁矿为立方晶系, 晶胞轴长为 0.5417 nm ^[4]. 从晶体结构几何学角度分析, 图版 I - f 仅显示了 Fe 和 S 原子中的一种, 其中峰的分布与黄铁矿结构中 $\{210\}$ 面的 Fe 原子或 S 原子的分布最为吻合. 图 1 是黄铁矿 $\{210\}$ 面的原子分布示意图, 图中 $ab=0.54\text{ nm}$, $bc=0.66\text{ nm}$, 因此我们认为图版 I - f 很可能是黄铁矿 $\{210\}$ 面, 只显示一种原子时的结构图像.

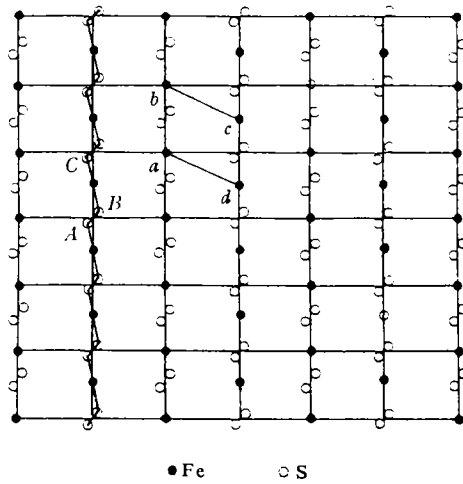


图 1 黄铁矿 $\{210\}$ 面晶体结构

Fig. 1 $\{210\}$ surface crystal texture of pyrite

图版 I - g 是相同条件同一样品表面的另一点 (与前相隔约几个纳米) 得到的结构图像, 表现出明显的锯齿状结构, 说明 Fe 和 S 都参与了成像, 如图 1 中折线所示, 图中只画出了处于同一高度的 Fe 原子和 S 原子, 因为我们认为与第一原子层相距约 0.27 nm 的第二原子层对成像的贡献几乎可以忽略不计, 因此图中折线与 Fan 和 Eggleston 等人的折线有所不同, 它们由长、短线段相间组成. Fe 位于长线段的中心而 S 位于每一线段的两端. 因此图版 I - f 中折线段的两端为 S 原子、长线段 (BC 段) 的中心为 Fe 原子, 可见 S 原子比 Fe 原子显示得更为清晰, 而且局部能见到对硫原子 (图 1 中 AB 位置), 这与能带结构分析的结构不太一致^[5]. 我们认为图版 I - f 显示的是 S 而非 Fe 原子. 图版 I - g 中 $AB=0.25\text{ nm}$, $BC=0.45\text{ nm}$ 与图 1 中的 AB (0.21 nm), BC (0.45 nm), 长度基本吻合 (存在测量误差). 这一结果与 Eggleston 等显示 S 时的结果虽有相似之处, 但也不尽相同, 他们的解释是局部重造成. 但用局部重构来解释图版 I - g 似乎不能令人满意, 因为我们在比较大的范围内观察到这种现象. 图版 I - g 的另一种解释也许是与黄铁矿中的某种杂质或者表面的吸附等有关. 这一现象有待进一步的解释. 总之, 我们获得了较为清楚的黄铁矿 $\{210\}$ 面的原子结构图像, 这是继 Eggleston 和 Fan 等人将 STM 用于黄铁矿 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 表面研究后的又一成果.

对松藻矿区 M6 煤层伪顶中立方体单晶黄铁矿在相同条件下进行了实验, 所获原子结构图像与热液型黄铁矿相比, 图像清晰度稍差, 仅局部尚可量得原子间距 ($AB\approx AC\approx 0.6\text{ nm}$). 原因是: (1) 能谱分析表明^[6], 煤源立方体黄铁矿的铁含量比热液型低, 而硫、硫铁原子比则高. 它们的 S, Fe, S/Fe 原子比分别为 52.93% , 50.99% , 45.51% , 48.35% , 2.026 , 1.837 . 显然, 热液型黄铁矿更富铁, 由于 STM 原子结构示铁原子信息强, 所以原子结构较清楚; (2) 由于煤源黄铁矿与矿床黄铁矿的表面性有差别. XPS 表明热液矿床黄铁矿比煤源黄铁矿的氧化少、弱. 我们曾试验不用硅油对煤源栉壳状黄铁矿进行 STM 原子结构观察, 然而始终未能见到清晰的原结构像, 仅在稍大范围隐约可见定向排列 (似) 原子 (图版 I - h). 显然黄铁矿表面氧化所形成薄膜使其难以获取清晰的原子像.

综上所述, 黄铁矿晶体好的呈微粒状有序; 而结核黄铁矿呈粒状无序或乳胶状. 矿床黄铁矿易获得清楚的原子图像, 煤源黄铁矿由于氧化而不易获取 STM 原子像. 应用 STM 技术对黄铁矿的研究才起步, 很有前景, 很多问题有待深入研究.

本文研究中得到了中国科学院化学研究所白春礼院士的指教, 部分黄铁矿样由中国地质博物馆郭子光高级工程师、北京矿冶研究总院江信开及南桐矿务局地测处姚光华提供, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 Eggleston C M, Hochella M F Jr. Scanning tunneling microscopy of sulfide surface. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 1 411~1 517
- 2 Eggleston C M, Hochella M F Jr. Scanning tunneling microscopy of pyrite {100} surface structure and step reconstruction. *American Mineralogist*, 1992, 77: 221~224
- 3 Fan Furen, Allen J Bard. Scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy of n-type iron pyrite (n-FeS₂ single crystal). *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95: 1969~1976
- 4 王濮, 潘兆擗, 翁玲宝等编著. 系统矿物学(上册). 北京: 地质出版社, 1982
- 5 Li E K, Johnson K H, Eastman D E, et al. Localized and bandlike valence-electron states in FeS₂ and NS₂. *Physical Review Letters*, 1974, 32: 470~472
- 6 唐跃刚, 任德贻. 四川南桐等地晚二叠世煤中硫的微区分析研究. 中国煤炭学会第二届青年科技工作者学术讨论会论文集. 北京: 煤炭工业出版社, 1993. 27~32

作 者 简 介

唐跃刚, 男, 36岁, 副教授. 1993年毕业于中国矿业大学北京研究生部, 获博士学位. 曾发表“云南可保褐煤岩学及其与加氢液化的关系”、“高硫煤中各种成因硫的光电子能谱研究”等20余篇论文, 现留校主要从事教学和科研工作. 北京市海淀区中国矿业大学北京研究生部, 邮政编码: 100083.

任德贻, 男, 62岁, 教授, 博士生导师. 1956年毕业于前苏联列宁格勒矿业学院, 现在中国矿业大学北京研究生部任教. 曾发表“江西萍乐凹陷乐平组含煤建造沉积特征及煤变质的研究”、“中国煤变质的初步研究”和“西南晚二叠世煤中硫的赋存规律及黄铁矿的磁性研究”等30余篇论文, 并参加了《中国煤田地质学》、《煤地质学进展》、《中国煤岩学》等书的编写工作. 北京市海淀区中国矿业大学北京研究生部, 邮政编码: 100083.

STM STUDY ON DIFFERENT TYPES OF PYRITES

Tang Yuegang Ren Deyi Wang Yufen

(Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology)

Liao Libing Ma Zhesheng Shi Nicheng

(China University of Geoscience)

Abstract Seven samples of pyrites from coal, roof and floor in Nantong and Songzao coalfields in Sichuan and two samples from pyrites deposits were examined by CSTM-9000 scanning tunneling microscope. Atomic images observation was made in constant-height mode and micro-morphological study was made in constant-current mode. The scanning ranged from 0.1 nm~3 μm. The results showed that: (1) with the pyrite crystal developing from simple to complex structure, the surface of grain developed from fine to coarse and to latex like texture which is worse in crystal order. Nodular and vein pyrite has coarse grains or latex like appearance; (2) and that clear atomic images of pyrite {210} and {100} of crystal surface were found by the authors after Eggleston, Fan et al.

Keywords scanning tunneling microscope, pyrite, coal