

# 干旱地区硫化矿床风化过程的穆斯堡尔谱特征<sup>①</sup>

## ——以青海锡铁山铅锌矿为例

张铭杰<sup>1</sup> 王先彬<sup>2</sup>

1(兰州大学地质系 兰州 730000)

2(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

**摘要** 测定了青海锡铁山硫化矿床氧化带矿物的室温穆斯堡尔谱, 结果表明氧化带硫酸盐矿物的穆斯堡尔谱具较小的同质异能移、四级矩分裂值分布范围较大、无磁超精细分裂等特征。在已有工作的基础上, 根据氧化带垂向不同位置矿物的穆斯堡尔谱特征划分出铁锰帽亚带、高铁矾类亚带(进一步划分出单峰型、双峰型和三峰型三个次亚带)、低铁矾类亚带及原生硫化物带等垂向分带, 每一亚带代表特定的物化条件, 反映了干旱地区硫化矿床风化过程的阶段性。

**关键词** 穆斯堡尔谱 氧化作用 硫化矿床 干旱地区

**第一作者简介** 张铭杰 男 33 岁 博士 矿物学和地球化学

多金属硫化矿床在近地表风化过程中, 受  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、生物有机质及其它物理化学条件变化的影响, 改变其结构、矿物及化学成分, 形成种类繁多的氧化带, 干旱气候为保存这些易溶盐组成的氧化带提供了良好的条件, 使其本身成为资源的同时, 为寻找其下的多金属矿床提供了找矿标志<sup>[1-3]</sup>。

穆斯堡尔谱在确定铁离子占位、核外环境及氧化态方面有着独特的优势<sup>[4,5]</sup>。对我国青海锡铁山铅锌矿发育良好的巨厚氧化带进行了室温<sup>57</sup>Fe 穆斯堡尔谱研究, 在已有工作的基础上, 讨论了多金属硫化矿床在干旱气候条件下氧化过程中的穆斯堡尔谱特征, 划分出几个穆斯堡尔谱不同的垂向亚带。

## 1 地质概况

锡铁山铅锌矿是我国著名的大型铅锌矿床之一, 位于典型的干旱地区。矿床产于锡铁山群绿色变质火山沉积岩系中, 主要分布于碳酸盐岩及碎屑岩内, 特别在二者过渡部位形成主矿。矿体呈似层状、透镜状产出, 主要由黄铁矿、闪锌矿和方铅矿组成<sup>[2,3]</sup>。是晚奥陶世初期火山喷发、海水渗滤沉积成矿并经后期热液改造的层控矿床<sup>[6]</sup>。由于矿体出露地表或埋藏很浅, 氧化带十分发育, 深达 10 ~

30 m, 最深处达 60 m; 特殊的干旱气候, 降雨量很少和地下水位很深, 使得氧化带在形态和产状上与原生矿体基本一致, 没有明显的膨胀变形和扩散, 在地表保持着正常的地形和地貌<sup>[3]</sup>。是进行这类沉积改造型块状硫化矿床风化过程研究的理想地区。露天开采揭露的氧化带剖面对风化过程中硫化矿床氧化阶段性的研究提供了便利条件。

## 2 样品及实验方法

本文样品为采自锡铁山铅锌矿氧化带垂向分带中不同亚带的含铁硫酸盐矿物(见表 1)。经手工分选出的单矿物样品用粉末 X 射线衍射进行了纯度检测, 矿物化学成分经电子探针、热分析及穆斯堡尔谱对  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  标定后, 用晶体化学式的形式示于表 1 中。穆斯堡尔谱测量采用 FH1913 型等加速多道穆斯堡尔谱仪, 使用 NaI(Tl) 闪烁计数器和多定标方式多道脉冲分析仪, 用钚中的 25 毫居里<sup>57</sup>Co 做为放射源, 采用厚 25 $\mu$ m 的高纯度  $\alpha$ -Fe 薄片校准谱仪。整个测试在室温下进行, 所用样品中铁的天然面密度约 5 mg/cm<sup>2</sup>, 所测定谱峰数据用计算机按洛仑兹曲线拟合, 限定每对四极矩分裂双峰的强度和线宽保持相等。

① 国家自然科学基金项目(基金编号 48701027)

表1 氧化带硫酸盐矿物的产状和晶体化学式

Table 1 The occurrences and crystal-chemical formulae of sulphate minerals in oxydation zone

编号	矿物	晶体化学式	产出位置
1	水锌矾	$(Zn_{0.66}, Fe_{0.39}^{2+})_{1.05}(SO_4)_{0.99} \cdot (H_2O \cdot 1.06)$	Ⅰ低铁矾类亚带
2	铁明矾	$Al_{1.97}(Fe_{0.87}, Mg_{0.15})_{1.02}(SO_4)_{4.14} \cdot 21.61(H_2O_{0.99})$	低铁矾类亚带
3	水绿矾	$Fe_{1.06}(SO_4)_{1.04} \cdot 6.83H_2O$	低铁矾类亚带
4	叶绿矾	$(Mg_{0.04}, Fe_{0.42}^{2+})_{0.46}(Fe_{0.20}^{3+}, Al_{0.93}, Al_{0.13})(SO_4)_{5.65} \cdot 23.41H_2O$	三峰型高铁矾类亚带
5	柴达木石	$(Zn_{0.85}, Fe_{0.12}^{2+})_{0.97}(Fe_{1.01}^{3+}, Al_{0.01})_{1.02}(SO_4)_{2.06}(OH)_{0.90} \cdot 3.87H_2O$	三峰型高铁矾类亚带
6	粒铁矾	$(Fe_{0.86}^{2+}, Mg_{0.08})_{0.94}Fe_{2.12}^{3+}(SO_4)_{4.01} \cdot 13.87H_2O$	三峰型高铁矾类亚带
7	纤铁矾	$(Al_{0.01}, Fe_{1.04})_{1.05}(SO_4)_{1.04}(OH)_{0.81}(H_2O_{1.01})$	双峰型高铁矾类亚带
8	纤钠铁矾	$Na_{1.49}Fe_{0.82}(SO_4)_{2.99} \cdot 2.80(H_2O_{1.06})$	双峰型高铁矾类亚带
9	基铁矾	$Fe_{0.87}(SO_4)_{0.91}(OH)_{1.08} \cdot 1.91(H_2O_{1.23})$	双峰型高铁矾类亚带
10	黄铁钠矾	$Na_{1.11}Fe_{1.00}(SO_4)_{1.91} \cdot 6.25(H_2O_{1.02})$	双峰型高铁矾类亚带
11	紫铁矾	$Fe_{1.98}(SO_4)_{2.98} \cdot 11.09H_2O$	双峰型高铁矾类亚带
12	针绿矾	$(Fe_{1.71}, Al_{0.27})_{1.98}(SO_4)_{3.00} \cdot 9.05H_2O$	单峰型高铁矾类亚带
13	针钠铁矾	$Na_{3.31}Fe_{0.99}(SO_4)_{2.99} \cdot 2.91(H_2O_{1.05})$	单峰型高铁矾类亚带
14	锡铁山石	$Fe_{0.92}(SO_4)_{0.94}Cl_{1.05} \cdot 6.29(H_2O_{1.15})$	单峰型高铁矾类亚带

### 3 氧化带硫酸盐矿物的穆斯堡尔谱特征

表2列出了所测矿物穆斯堡尔谱参数的拟合结果,每种矿物的谱峰指派将另文发表<sup>[7-9]</sup>,根据拟合优度( $\chi^2$ )和矿物晶体结构数据检查,拟合结果完全符合铁离子的占位和核外环境,由表可以看出氧化带硫酸盐矿物具有如下<sup>57</sup>Fe穆斯堡尔谱特征:

(1) 氧化带硫酸盐矿物中,  $Fe^{2+}$  的同质异能移(IS)分布于 1.254 ~ 1.345mm/s 之间,  $Fe^{3+}$  的 IS 分布于 0.38 ~ 0.57mm/s 之间。而在氧化物、氢氧化物和硅酸盐矿物中,  $Fe^{2+}$  的 IS 分布于 1.00 ~ 1.60mm/s 之间,  $Fe^{3+}$  的 IS 为 0.35 ~ 0.80mm/s<sup>[10]</sup>, 可见氧化带硫酸盐矿物中  $Fe^{2+}$  的 IS 分布集中并明显偏小,  $Fe^{3+}$  的 IS 和典型硫化物中  $Fe^{3+}$  的 IS (0.4 ~ 0.5mm/s) 相当, 证明氧化带硫酸盐矿物中普遍存在着共价键成份<sup>[11]</sup>。

(2) 氧化带硫酸盐矿物的四极矩分裂值(QS)分布范围较大,  $Fe^{2+}$  的 QS = 1.84 ~ 3.36mm/s,  $Fe^{3+}$  的 QS = 0.001 ~ 1.217mm/s, 表明这些硫酸盐矿物中铁氧八面体的畸变程度不等; 有几乎未畸变的八面体, 如针绿矾中的  $[Fe_{(I)}^{3+}(SO_4)_6]$  八面体和  $[(Al, Fe)(H_2O)_6]$  八面体等; 也有畸变较大的, 如纤钠铁矾中的铁氧八面体和叶绿矾中的  $[(Mg, Fe^{2+})$

$(H_2O)_6]$  八面体等, 这种情况和硫化物极为类似<sup>[10]</sup>。

(3) 所研究十四种硫酸盐矿物在室温下未观察到磁塞曼效应形成的磁超精细分裂, 和次近邻效应形成的精细分裂, 与氧化物、氢氧化物和硅酸盐矿物的室温穆斯堡尔效应明显不同<sup>[12, 13]</sup>。这是因为这些硫酸盐矿物的晶体结构多为孤岛状、共顶点或共棱连接的配位多面体组成的松散格架, 决定了其穆斯堡尔谱中不会出现电子非定域化和次近邻效应形成的精细分裂; 而较高的测试环境温度及样品中较高的自然铁浓度, 使得亚铁原子的自旋-晶格弛豫时间变短; 高价铁离子因电子磁矩方向的杂乱和固定时间较短, 其半整数自旋的电子磁矩在原子核处产生的有效磁场平均为零, 因此二者都没有形成磁超精细分裂构成的超精细结构。

### 4 氧化带的形成演化及穆斯堡尔谱分带特征

由于硫化矿床的风化过程受控于多种外部因素, 如  $f_{O_2}$ 、Eh、pH 值、 $H_2O$  含量等。自地表向下这些因素随深度的增加发生梯度性改变, 而在特定物化条件下稳定共生的矿物组合是完全不同的, 因此, 硫化矿床在风化过程中自矿体向上形成明显的垂直

表 2 氧化带硫酸盐矿物的穆斯堡尔谱参数

Table 2 The Mössbauer spectra parameters of sulphate minerals in oxydation zone

编号	矿物	峰	IS/(mm. s <sup>-1</sup> )	QS/(mm. s <sup>-1</sup> )	线宽/(mm. s <sup>-1</sup> )	面积/ %	Fe <sup>nr+</sup>	χ <sup>2</sup>
1	水锌矾	A	1. 256	2. 691	0. 298	100. 00	Fe <sup>2+</sup>	1. 984
2	铁明矾	A	1. 269	3. 301	0. 284	100. 00	Fe <sup>2+</sup>	1. 599
3	水绿矾	A	1. 255	3. 104	0. 267	51. 485	Fe <sup>2+</sup>	1. 648
		B	1. 255	3. 358	0. 257	48. 515	Fe <sup>2+</sup>	
4	叶绿矾	A	1. 321	1. 849	0. 305	10. 523	Fe <sup>2+</sup>	2. 621
		B	0. 433	0. 609	0. 274	23. 622	Fe <sup>3+</sup>	
		C	0. 417	0. 847	0. 294	32. 017	Fe <sup>3+</sup>	
		D	0. 421	0. 347	0. 278	33. 838	Fe <sup>3+</sup>	
5	柴达木石	A	1. 345	2. 643	0. 307	10. 376	Fe <sup>2+</sup>	2. 689
		B	0. 406	1. 217	0. 240	23. 579	Fe <sup>3+</sup>	
		C	0. 415	1. 009	0. 281	66. 046	Fe <sup>3+</sup>	
6	粒铁矾	A	1. 265	3. 256	0. 299	24. 937	Fe <sup>2+</sup>	2. 473
		B	0. 447	0. 268	0. 639	75. 027	Fe <sup>2+</sup>	
7	纤铁矾	A	0. 395	0. 605	0. 254	43. 353	Fe <sup>3+</sup>	2. 040
		B	0. 405	0. 418	0. 267	56. 647	Fe <sup>3+</sup>	
8	纤钠铁矾	A	0. 415	1. 088	0. 284	76. 941	Fe <sup>3+</sup>	2. 287
		B	0. 408	1. 274	0. 212	23. 059	Fe <sup>3+</sup>	
9	基铁矾	A	0. 409	1. 118	0. 287	31. 745	Fe <sup>3+</sup>	1. 727
		B	0. 407	0. 961	0. 234	29. 372	Fe <sup>3+</sup>	
		C	0. 406	0. 811	0. 296	38. 884	Fe <sup>3+</sup>	
10	黄铁钠矾	A	0. 397	0. 340	0. 633	87. 020	Fe <sup>3+</sup>	2. 327
		B	0. 445	0. 362	0. 349	12. 980	Fe <sup>3+</sup>	
11	紫铁矾	A	0. 414	0. 306	0. 508	50. 478	Fe <sup>3+</sup>	2. 060
		B	0. 414	0. 110	0. 666	49. 522	Fe <sup>3+</sup>	
12	针绿矾	A	0. 388	0. 191	0. 830	65. 360	Fe <sup>3+</sup>	1. 618
		B	0. 463	0. 003	0. 433	15. 214	Fe <sup>3+</sup>	
		C	0. 405	0. 001	0. 611	19. 426	Fe <sup>3+</sup>	
13	针钠铁矾	A	0. 452	0. 145	0. 392	25. 924	Fe <sup>3+</sup>	1. 618
		B	0. 397	0. 223	0. 504	32. 465	Fe <sup>3+</sup>	
		C	0. 497	0. 003	0. 266	23. 465	Fe <sup>3+</sup>	
		D	0. 571	0. 229	0. 249	18. 342	Fe <sup>3+</sup>	
14	锡铁山石	A	0. 620	0. 081	0. 246	12. 452	Fe <sup>3+</sup>	2. 090
		B	0. 383	0. 356	0. 474	87. 548	Fe <sup>3+</sup>	

\* IS— 同质异能移, 相对于 α-Fe, QS— 四极矩分裂

分带<sup>[1, 3]</sup>, 在一些特殊地形处还形成环带状水平分带现象。锡铁山铅锌矿中含量较高的黄铁矿, 在 pH < 4 的浓溶液中氧化形成 [FeHSO<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 离子团, 而 [FeHSO<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 在不同的 pH 值环境下水解, 依次形成

不同的含铁硫酸盐矿物, 构成该条件下最稳定的矿物组合<sup>[2]</sup>: 黄铁矿 [FeS<sub>2</sub>] → 水绿矾 [FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O] (pH = 2. 80) → 赤铁矾 [(Zn, Fe<sup>2+</sup>) Fe<sup>3+</sup> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH · 7H<sub>2</sub>O] (pH = 4. 01) → 叶绿矾 [Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> (SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>

(OH)<sub>2</sub>](pH=4.92)→纤铁矾[Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)·5H<sub>2</sub>O](pH=2.13)→钠铁矾[NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>](pH=1-3)→褐铁矿[2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O](pH=7.6, Eh>0.293)。在锡铁山地下水中富含钠,钾含量较低,使得在黄钾铁矾中钠替代钾形成大量的钠铁矾,由此造成氧化带中铁的硫酸盐矿物不仅种类繁多,数量也巨大,且发现了多种新矿物<sup>[7,8]</sup>。而闪锌矿氧化水解形成菱锌矿和水锌矿、方铅矿氧化形成白铅矿和铅矾主要赋存于表生矿物亚带,在其形成过程中碳酸盐围岩的作用十分明显,同时形成大量的石膏。可见,硫化矿床氧化最终形成垂直分带代表了不同的物化条件,反映了氧化过程中的特定阶段。这种分带现象在穆斯堡尔效应上也表现得较为明显,根据已有的工作基础,结合氧化带垂向不同位置产出硫酸盐矿物的穆斯堡尔谱,将硫化矿床的氧化带自上而下划分为如下几个亚带:

#### 4.1 表层破碎覆盖物带

由破碎的难溶围岩、石英、高岭土等天然或人工破碎物组成,受雨水的多次冲刷几乎全为地表较稳定的产物,覆盖于氧化带之上,呈松散状或层状产出。其穆斯堡尔谱随围岩的不同而变化,无固定特征。

#### 4.2 铁锰帽亚带

由褐铁矿、钠铁矾、赤铁矿、铅铁矾、软锰矿、硬锰矿、高岭石、方解石、石英等组成,呈团块状、浸染状、脉状、球壳状或层状交互产出,其形成环境为弱碱性—碱性的强氧化环境,处于地下水位以上,本亚带的<sup>57</sup>Fe穆斯堡尔谱为具磁塞曼效应的Fe<sup>3+</sup>六线谱和Fe<sup>3+</sup>的四极矩分裂双峰组成,如图1(a)所示,以赤铁矿、针铁矿的磁超精细分裂六线谱和纤铁矾的四极矩双峰为代表<sup>[14,15]</sup>,这一亚带的矿物结构内存在铁氧体形成的内磁场,与其它亚带明显不同。

#### 4.3 表生矿物亚带

由不同种类的盐组成,如盐、泻利盐、无水芒硝、方解石、菱锌矿、水锌矿、白铅矿等,由短期活动的地表卤水蒸发而成,或含CO<sub>2</sub>的地表水与硫酸盐矿物反应生成,多迭加在铁锰帽亚带中。由于所处碱性氧化环境内铁的各种碳酸盐、磷酸盐等都不稳定,而被氧化、水解,因此该亚带矿物的铁含量很低。其<sup>57</sup>Fe<sup>2+</sup>的穆斯堡尔谱具较大的同质异能移和四极矩分裂,并不同程度地表现出磁超精细分裂峰<sup>[16]</sup>。

#### 4.4 高铁矾类亚带

由各种高价铁的硫酸盐矿物组成,呈浸染状、团

块状或层状产出,形成于弱碱性—强酸性的氧化环境中,根据其穆斯堡尔谱自上而下又可以划分出三类:

##### 4.4.1 单峰型次亚带

由钠铁矾、黄钾铁矾、石膏、白钠镁矾、铅矾等难溶矾类和黄铁钠矾、紫铁矾、针绿矾、针钠铁矾、锡铁山石等易溶矾类矿物组成,其穆斯堡尔谱由单一吸收峰组成,如图1(b)所示,常被拟合出2—4对Fe<sup>3+</sup>的四极双峰,其共有的特征是四极矩分裂值较小,因而形成单峰型穆斯堡尔谱。

##### 4.4.2 双峰型次亚带

由纤铁矾、纤钠铁矾、基铁矾等易溶Fe<sup>3+</sup>矾类矿物组成,其穆斯堡尔谱由相距较近的Fe<sup>3+</sup>特征的两个吸收峰组成,如图1(c)所示,其特点是四极矩分裂值较大,根据其结构和Fe<sup>3+</sup>核外环境常被拟合为2—3对四极矩双峰。

##### 4.4.3 三峰型次亚带

由叶绿矾、粒铁矾和柴达木石等含有少量Fe<sup>2+</sup>的Fe<sup>3+</sup>矾类矿物组成,这类矿物常产于该亚带的下部或氧化团块的核心部位。其穆斯堡尔谱由大小不等的三个吸收峰组成,如图1(d)所示,被拟合出一个Fe<sup>2+</sup>的四极矩双峰和1—3个Fe<sup>3+</sup>的四极矩双峰。该次亚带形成环境已渐变为强酸性弱氧化环境。

#### 4.5 低铁矾类亚带

由水绿矾、水锌矾、铁明矾、钾明矾、镁明矾等低价铁硫酸盐矿物组成,呈团块状、或高铁矾类带团块的核心产出,为强酸性弱氧化环境产物,该带的穆斯堡尔谱为具较大的同质异能移和四极矩分裂值的双峰型Fe<sup>2+</sup>特征吸收峰,如图1(e)所示,常被拟合出1—2个四极矩分裂双峰。

#### 4.6 原生硫化物带

由松散的黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等组成,形成于弱酸—中性、弱氧化—还原环境。由于干旱地区缺水,在其上没有形成次生富集带,使该带直接与氧化带相连,该带中的矿物几乎全为Fe<sup>2+</sup>矿物,形成同质异能移和四极矩分裂值偏小的四极矩分裂双峰<sup>[17]</sup>另外少量伴生的黄铜矿、砷黄铁矿、磁黄铁矿的穆斯堡尔谱具Fe<sup>3+</sup>的四极分裂双峰和磁超精细分裂峰<sup>[17]</sup>,如图1(f)所示。

上述根据穆斯堡尔谱特征划分出的硫化矿床氧化带的垂直分带与其它方法研究该区划分出的氧化带分带完全一致<sup>[1-3]</sup>,其中铁锰帽亚带相当于相关

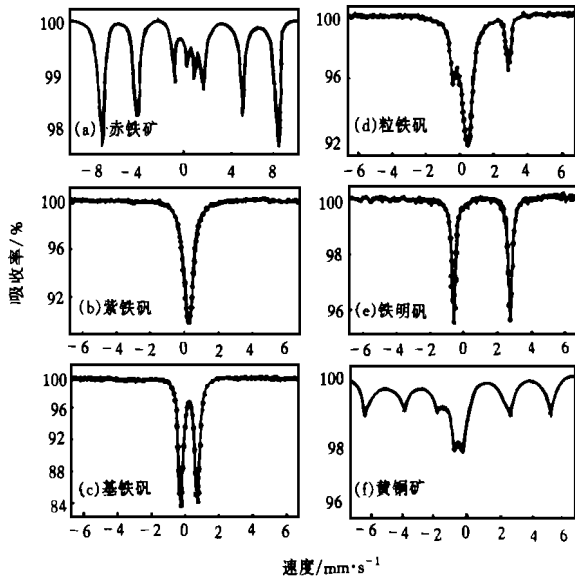


图 1 硫化矿床氧化过程中的穆斯堡尔谱分带  
Fig. 1 The Mössbauer spectra zonality in oxidation of sulfide deposit

研究中的锰铁质浸染亚带<sup>[3]</sup>、含锰铁质亚带或褐铁矿亚带<sup>[2]</sup>, 表生矿物亚带相当于矾石—硬锰矿—石膏亚带<sup>[3]</sup>, 高铁矾类亚带中的单峰型次亚带相当于钠铁矾亚带<sup>[2]</sup>或黄钾铁矾—钠铁矾亚带<sup>[3]</sup>, 双峰型次亚带和三峰型次亚带相当于纤铁矾亚带和赤铁矿—叶绿矾带<sup>[2]</sup>或高铁易溶矾类亚带<sup>[3]</sup>, 低铁矾类亚带相当于水绿矾—次生黄铁矿亚带<sup>[2]</sup>或低铁易溶矾类亚带<sup>[3]</sup>。在另外一些研究中将高铁矾类亚带和低铁矾类亚带全划为含矾类矿物亚带(锡铁山地质队, 1959)或颗粒黄铁矿亚带<sup>[3]</sup>。可见由于穆斯堡尔谱在氧化态研究方面的优势, 在进行氧化带划分中其结果不仅与矿物共生组合、溶解度、形成条件(Eh、pH 值)等其它方法取得结论相一致, 且更为细致地区分出氧化态的细微变化。

干旱地区硫化矿床氧化带的垂直分带性从另一方面表示了原生硫化矿床在地表条件下风化过程的阶段性。随地下水中  $f_{O_2}$  的增大, pH 值由强酸变为地表的强碱性, Eh 由强还原到强氧化的递变过程中, 原生硫化物逐渐转变为低铁矾类、高铁矾类、碳(砷)酸盐、卤化物及氧化物、氢氧化物, 形成相对稳定的矿物, 其穆斯堡尔谱也随矿物的结构、铁离子的价态、核外环境及内磁场的大小等显示出分带性, 因此可见穆斯堡尔谱可指示硫化矿床风化过程的氧化还原条件和其氧化过程的阶段性, 是进行环境条件

判识的一个良好地球化学指标。

## 5 结论

综上所述初步认为, 干旱气候条件下多金属硫化矿床风化过程中形成的氧化带硫酸盐矿物具独特的穆斯堡尔谱特征, 可划分出铁锰帽亚带、高铁矾类亚带(其中又分单峰型、双峰型和三峰型三个次亚带)、低铁矾类亚带, 依次代表物化条件不同的氧化阶段, 反映了硫化矿床在地表条件下风化过程的阶段性。

致谢: 本文在完成过程中, 兰州大学地质系的李万茂教授给予了全面的指导和帮助, 兰州大学物理系的薛德胜博士、李发伸教授完成了部分实验工作并给于有益讨论, 在此致以衷心的感谢。

## 参 考 文 献

- 1 涂光炽、李锡林. 干旱和极端干旱气候下硫化矿床氧化带发育特征. 地质学报, 1969, 43(3): 361~377
- 2 叶庆同, 锡铁山铅锌矿床氧化带形成的物理化学条件. 地质学报, 1983, 57(4): 410~422
- 3 修泽雷, 陆瑶, 吴俊彦. 锡铁山矿床氧化带的分带性. 中国地质科学院西安地质矿产研究所刊, 1987, 15: 1~16
- 4 Dyar M D, Mackwell S J, McGuire A V, et al. Crystal chemistry of  $Fe^{3+}$  and  $H^+$  in mantle kaersutite: Implications for mantle metasomatism. *Amer. Miner.* 1993, 78(9/10): 968~979.
- 5 Canil D, O'Neill H C, Pearson D G, et al. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1994, 123(1/4): 205~220
- 6 王可. 青海锡铁山块状硫化物铅锌矿床成因探讨. 矿物岩石, 1993, 13(1): 76~83
- 7 李万茂, 陈国英. 柴达木石——一种锌和铁的硫酸盐新矿物. 矿物学报, 1986, 6(2): 109~114
- 8 李万茂, 陈国英. 李时珍石——一种  $Zn$  硫酸盐新矿物. 矿物学报, 1990, 10(4): 299~305
- 9 张铭杰, 吴茂炳, 李万茂. 锡铁山石晶体结构中  $Fe^{3+}$  的两种亚晶位. 甘肃地质学报, 1997, 6(2): 92~94
- 10 应育浦, 李哲. 穆斯堡尔谱在矿物学中的应用. 北京: 地质出版社, 1977, 10~175
- 11 夏元复. 穆斯堡尔学基础和原理. 北京: 科学出版社, 1987, 1~280
- 12 李哲, 傅平秋. 铁尖晶橄榄石中的次近邻效应和占位. 科学通报, 1997, 42(1): 72~75
- 13 Amtlauer G, Rossman G R. Mixed valence of iron in minerals with cation clusters. *Phys. Chem. Minerals.* 1984, 11(1): 37~51.
- 14 De Grave E, Persons R M, Chambaere D G. An  $^{57}Fe$  Mössbauer effect study of poorly crystalline  $\gamma-FeOOH$ . *Phys. Chem. Miner.*, 1986, 13(1): 61~67

- 15 Collyer S, Grimes N W, Vaughan D J. Studies of the crystal structure and crystal chemistry of titanomaghemite. *Amer. Miner.*, 1988, 73(1/2): 153~160
- 16 Srivastava K K P. Mössbauer quadrupole splitting of  $Fe^{2+}$  in carbonates. *J. Physic.*, 1983, 16(31): 1137~1139.
- 17 McCammon C A, Jackson I, Ringwood A E, et al. The binary Systems FeS—MgS and FeS—MnS: Mössbauer spectroscopy of the B1 solid solutions and high-pressure phase equilibria. *Phys. Chem. Minerals*, 1984, 11(4): 182~193
- 18 Eissa N A, Sallam H A, El-ocker M M, et al. Mössbauer effect study of natural Egyptian chalcopyrite. *J. Physique* 1976, 37(12): C6—793~796.

## The Mössbauer Spectra Characteristics in Weathering of Sulfide Deposits in Drought District—A Case Study of Xitianshan Lead-Zinc Deposit, Qinghai Province

Zhang Mingjie<sup>1</sup> Wang Xianbin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Department of Geology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

<sup>2</sup>(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

### Abstract

The  $^{57}Fe$  Mössbauer spectra of sulphate minerals from oxydationzone of sulfide deposit in drought district have been determined at normal temperature in the paper. The results show that their Mössbauer spectra are characterized by the smaller isomer shifts, a wider distribution range of quadrupole splittings, and no magnetic hyperfine splitting, etc. . Based on the research results obtained previously, the oxidation zone of sulfide deposit with clear zonality have been divided into Fe—Mn gossan subzone, ferric vitriol subzone (subdivided into single-peak type, double-peak type, and triple-peak type etc. ), ferriferous vitriol subzone and primary sulfide zone etc. vertical zones, according to their Mössbauer spectra at different vertical position, every subzone imply a certain physicochemical condition and oxidation stage of sulfide deposit.

**Key words:** Mössbauer spectrum, oxidation, sulfide deposit, drought district