地 质 学 报
1977 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 2 期

高铁铁橄榄石穆斯堡尔效应的研究

中国科学院地质研究所矿物物理组、计算组
中国科学院高能物理研究所核技术应用组

穆斯堡尔效应是一种无反冲核的 γ 射线共振吸收现象。由于穆斯堡尔效应产生的 γ 射线共振吸收谱线宽度接近原子核能级的自然线宽，以及无反冲 γ 射线共振吸收对 γ 射线能量变化十分灵敏，因此可以用它来测定固体中有关原子核与核所在位置上固体化学环境之间的超精细相互作用。近十年来，穆斯堡尔效应已广泛应用于矿物学的研究，其中，研究最多的是 ^{57}Fe 穆斯堡尔效应，迄今为止，已经对许多重要的造岩矿物进行过测定，穆斯堡尔效应已经日益成为研究矿物的重要方法。

本文给出高铁铁橄榄石的穆斯堡尔谱和计算机计算结果。高铁铁橄榄石是一种富含铁的硅酸盐矿物，产于我国东北小莱河的似鞍山式铁矿床中。对高铁铁橄榄石的矿物学和晶体结构，已经做过研究[1,2]。本文穆斯堡尔效应的测定表明，Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子均处在六次配位的八面体位置上，这与晶体结构的测定是一致的。最后，对配位多面体的歪曲程度、Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值以及样品厚度对谱的影响进行了讨论。

一、实 验 设 备

本研究采用的实验设备为一台通用的电磁推动式等加速度穆斯堡尔谱仪，其装置如图 1 所示。仪器由扩散在不锈钢中的 ^{57}Co 放射源(强度约为 5 毫居里)、吸收体(为待测矿物样品)、探测器、多道脉冲高度分析器和振动装置组成。振动装置为电磁换能器，由三角波控制做等加速度运动，使放射源辐射的 γ 射线产生多普勒 (Doppler) 能量位移。吸收体为待测高铁铁橄榄石粉末与蔗糖的混合物，它被压成直径 $d=13$ 毫米、厚度 $l\doteq 1$ 毫米的圆片。探测器为 1 毫米厚的 NaI:Tl 晶体的 γ 射线闪烁探头。由放射源所辐射的 γ 射线，穿过吸收体，在放射源运动速度变化的同时，测量探测器记录的有关共振吸收的 γ 射线强度变化，获得 γ 射线吸收与速度

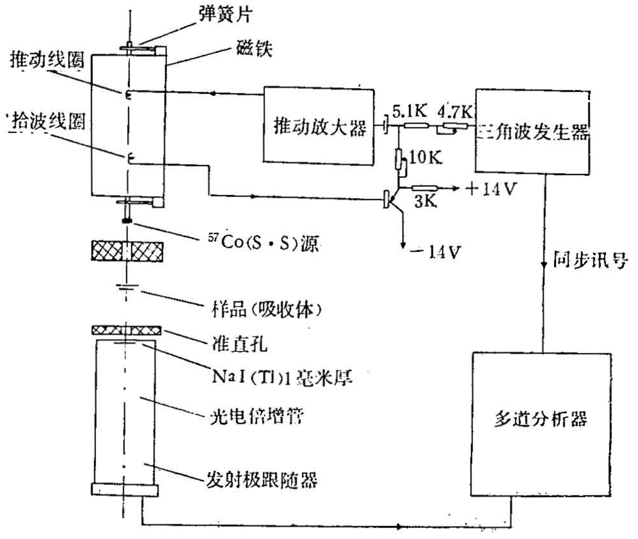

图 1 等加速度穆斯堡尔效应实验装置

（也就是能量）关系的共振吸收曲线，即穆斯堡尔谱。

本文所采用的谱计算方法与作者以前使用过的方法相同[3]，即假设穆斯堡尔吸收峰的线型为劳伦兹（Lorentzian）型，使用劳伦兹型谱线拟合谱，其拟合优度使用 χ^2 值检验。本文使用自编程序在维瑞安-620 数字计算机计算。

二、测量结果

图 2 示出了由计算机拟合的高铁铁橄榄石的穆斯堡尔谱。为了比较样品厚度对谱线的影响，分别对含天然铁 n 为 5.5、10 和 20 毫克/（厘米）^{2}的高铁铁橄榄石样品测谱。图 2 为室温下含天然铁 n = 5.5 毫克/（厘米）^{2}样品的谱，其他两个样品的谱在形态上与此相似。

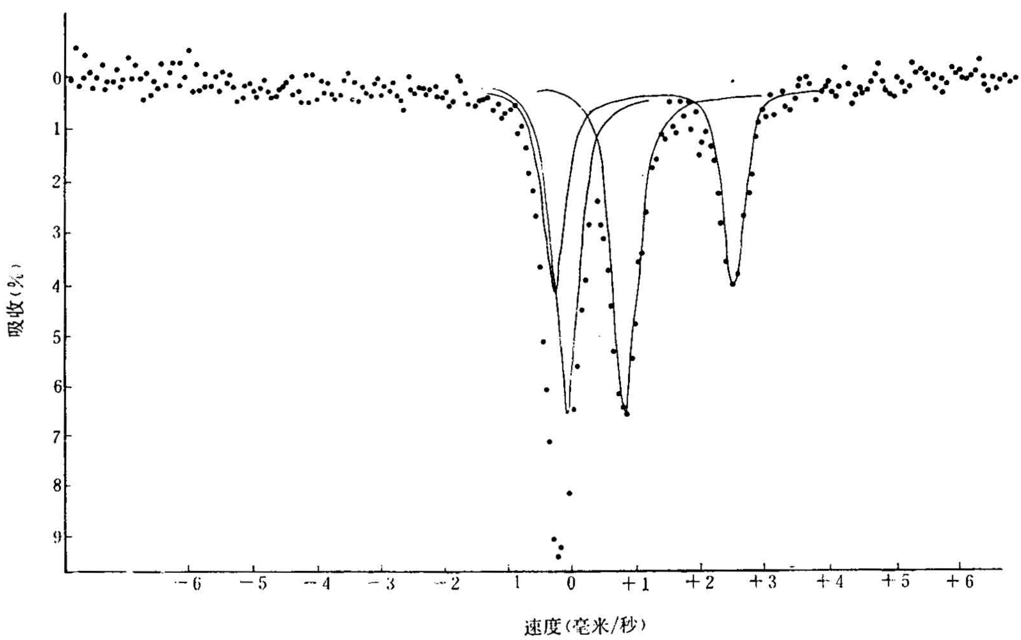

图 2 高铁铁橄榄石的穆斯堡尔谱

我们知道，硅酸盐为顺磁性物质，没有内部磁场，但存在四极矩作用，因此，^{57}Fe 原子核第一激发态分裂为二个子能级，部分地消除了简并。这样，含铁硅酸盐矿物对以多普勒速度运动的放射源辐射的 14.4 KeV 的 γ 射线的共振吸收，均以四极双峰形式出现。每一对峰对应着结构上一套等效点系位置上铁离子对 γ 射线的共振吸收。

对高铁铁橄榄石的 X-射线结构分析表明[1]，该矿物属单斜晶系，空间群为 C_{2h}^5-$P2_1/b$，化学式为 $Fe^{2+}Fe_2^{3+}[SiO_4]_2$，每单位晶胞含有分子数为 Z = 2，$Fe^{2+}$ 和 Fe^{3+} 离子的配位数均为 6，分别占据一套等效点，因此预计穆斯堡尔谱将出现二组四极双峰。计算机分析表明，可以从该矿物的谱上分出四个劳伦兹型吸收峰，外双峰和内双峰分别是由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子共振吸收形成的。表 1 列出了高铁铁橄榄石的穆斯堡尔参数和 χ^2 值。

表 1　高铁铁橄榄石的穆斯堡尔参数(室温)

厚度(毫克/[厘米]^2) \ 参数	中心位移(毫米/秒)*		四极分裂(毫米/秒)		线宽(毫米/秒)		Fe^{3+}/Fe^{2+}	χ^2
	内峰	外峰	内峰	外峰	内峰	外峰		
5.5	0.65	1.36	0.91	2.74	0.45	0.42	1.61	277
10	0.67	1.38	0.92	2.77	0.45	0.40	1.69	319
20	0.67	1.38	0.90	2.76	0.46	0.41	1.60	337

* 中心位移相对于硝普钠

三、讨　　论

穆斯堡尔效应对测定矿物中铁的氧化态、电子组态、配位数、配位多面体歪曲程度以及 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值都是一个有用的工具。下面根据高铁铁橄榄石的穆斯堡尔谱测定结果进行一些讨论。

表 2　各种氧化态和配位数的铁的中心移位

矿物或样品	铁的类型	中心移位(毫米/秒)*
贵榴石	8 次配位 Fe^{2+}	1.56
硅酸盐类	6 次配位 Fe^{2+}	1.30—1.43
十字石	4 次配位 Fe^{2+}	1.22
尖晶石	4 次配位 Fe^{2+}	1.07
硅铁钡矿	4 次配位 Fe^{2+}(四方平面)	1.01
化学试剂	低自旋 Fe^{II}	<0.7
绿帘石	6 次配位 Fe^{3+}	0.61
闪石类	6 次配位 Fe^{3+}	~0.65
$FeCl_6^{\equiv}$	6 次配位 Fe^{3+}	0.76
$FeCl_4^{-}$	4 次配位 Fe^{3+}	0.56
铁正长石	4 次配位 Fe^{3+}	0.72
$R_3Fe_2(FeO_4)_3$	6 次配位 Fe^{3+}	~0.65
(R = 稀土)	4 次配位 Fe^{3+}	~0.45
化学试剂	低自旋 Fe^{III}	<0.6

* 中心移位相对于硝普钠

1. 氧化态、电子组态和配位数

根据中心移位，可以确定铁的氧化态、电子组态和配位数。中心移位是两种效应的结果：引起同质异能移位的核电荷分布与核位置上电子密度间的相互作用，以及与温度有关的二次多普勒移位。由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的电子组态不同，它们分别为 $(Ar)3d^6$ 和 $(Ar)3d^5$ (Ar 为氩核)，因此使核位置上电子密度不同，这样它们就有不同的中心移位，据此可以区分铁的氧化状态。已经对矿物和化合物进行了大量测定，其结果列在表 2 中[5,6]。由此可以看出，Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的中心移位明显不同。此外，中心移位与配位数之间也存在着一定的关系。随着配位数的增加，中心移位值也增加。高铁铁橄榄石属硅酸盐矿物，它的内双峰和外双峰的中心移位分别为 0.65 毫米/秒和 1.36 毫米/秒，恰好对应着高自旋六次配位的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子。

2. 配位多面体的歪曲程度

配位多面体的歪曲程度与四极分裂之间存在着某些关系，因此，可以把四极分裂的变化与结构影响定性地联系起来。四极分裂数值正比电场梯度，电场梯度可用下式表示:

$$q = q_{原子价}(1 - R) + q_{晶格}(1 - \nu_\infty)$$

这里，R 和 ν_∞ 是 Sternheimer 因子，$q_{晶格}$ 是配位基电荷 Z_i 对场梯度的贡献，$q_{原子价}$ 为价电子的贡献。

对 Fe^{2+} 离子来说，$3d^6$ 电子云显著地偏离球形对称，价电子对场梯度的贡献比配位基大得多，当偏离八面体的歪曲程度增加时，四极分裂减少。表 3 给出了一些矿物及高铁铁橄榄石的四极分裂值[4]。由表可以看出，高铁铁橄榄石 Fe^{2+} 的四极分裂与镁铁闪石-铁闪石 M_{123} 和辉石 M_1 位置上 Fe^{2+} 的四极分裂值相近，而要比镁铁闪石-铁闪石 M_4 和辉石 M_2 的四极分裂大得多，比橄榄石 M_{12} 小，这说明该矿物中 Fe^{2+} 的配位八面体的歪曲程度与前组位置相近，而要比闪石

表 3 几种矿物 Fe^{2+} 的四极分裂及解释

矿 物	四极分裂(毫米/秒)	解 释
$(Fe,Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$	1.5—1.7	M_4 上 Fe^{2+}
(镁铁闪石-铁闪石)	2.7—2.9	M_{123} 上 Fe^{2+}
$(Fe,Mg)_2Si_2O_6$	1.9—2.1	M_2 上 Fe^{2+}
(斜方辉石)	2.3—2.7	M_1 上 Fe^{2+}
$(Fe,Mg)SiO_4$	~3.1	M_{12} 上 Fe^{2+}
(橄榄石)		
$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SiO_4)_2$	2.74	Fe^{2+}
(高铁铁橄榄石)		

表 4 几种矿物 Fe^{2+} 配位多面体的原子间距(Å)

位置 \ 矿物	[1]紫苏辉石	[2]镁铁闪石	[3]铁闪石	[4]橄榄石	[5]高铁铁橄榄石
M_1	2.087	2.076(2)	2.083(2)	2.13(2)	2.054(2)
	2.036	2.115(2)	2.164(2)	2.12(2)	2.103(2)
	2.075	2.103(2)	2.131(2)	2.23(2)	2.067(2)
	2.038				
	2.152				
	2.166				
平均	2.092	2.098	2.126	2.16	2.078
M_2	2.066	2.128(2)	2.162(2)	2.09(2)	
	2.037	2.093(2)	2.130(2)	2.29(2)	
	2.405	2.029(2)	2.078(2)	2.24	
	2.519			2.13	
	2.119				
	2.175				
平均	2.220	2.083	2.123	2.19	
M_3		2.103(4)	2.128(4)		
		2.076(2)	2.110(2)		
平均		2.091	2.122		
M_4		2.176(2)	2.144(2)		
		2.041(2)	1.988(2)		
		2.699(2)	2.764(2)		
		3.147(2)	3.290(2)		
平均		2.305[6]	2.299[6]		
		2.516[8]	2.546[8]		

1. Ghose, S. 1965 Z. Krist. 122, 81.
2. Fischer, K. F. 1966 Amer. Mineral. 51, 814.
3. Finger, L. W. et., 1967 Trans. Amer. Geophy. Union. 48, 233.
4. Hanke, K. 1965 Beitr. Mineral. Petrol. 11, 535.
5. 参考资料(1)。

M_4 及辉石 M_2 歪曲程度小，比橄榄石 M_{12} 位置大。表 4 列出了这几类矿物 Fe^{2+} 配位多面体阴-阳离子的原子间距，由此看出，由四极分裂数值定性地推论出的关于配位多面体歪曲程度的结论，是与晶体结构的测定结果一致的。

对 Fe^{3+} 来说，$3d^5$ 电子云几乎是球形对称的，$q_{离子价}=0$，配位多面体歪曲程度决定了场梯度的大小。当 Fe^{3+} 离子配位八面体歪曲程度增加时，四极分裂也增加。表 5 给出了几个矿物中 Fe^{3+} 配位多面体阴-阳离子间距和四极分裂值。高铁铁橄榄石 Fe^{3+} 四极分裂较霓石-硬玉、蓝闪石 M_2 及阳起石 M_2 大，其配位多面体歪曲程度也大，这是和上述分析一致的。对 Fe^{3+} 来说，已知绿帘石 M_3 四极分裂最大，为 2.00 毫米/秒，这与 M_3 配位多面

表 5　Fe^{3+} 配位多面体中阴-阳离子间距和四极分裂值

参数 \ 矿物	[1]硬　玉	[2]蓝闪石M_2	[3]阳起石M_2	[4]高铁铁橄榄石	[5]绿帘石M_3
离子间距(Å)	1.933(2) 1.966(2) 1.856(2)	2.038(2) 2.09(2) 2.03(2)	2.13(2) 2.09(2) 2.03(2)	2.313 2.112 2.026 1.967 2.078 2.120	2.22(2) 1.92(2) 2.01 1.92
平　　均	1.928	1.943	2.08	2.103	2.11
四极分裂(毫米/秒)	0.33	~0.44	0.53—0.67	0.91	2.00

1. Prewitt, C. T. et., 1966 Amer. Mineral. 51, 956
2. Papike, J. J. et., 1968 Amer. Mineral. 53, 1156
3. А. П. Литвин., Минералогический сборник., N26, Вып 4, 342 (1967)
4. 参考资料(1)
5. Н. В. Белов., Труды Института Кристаллографии Академии Наук СССР, Вып 9, 103 (1954)

体歪曲程度大相符，高铁铁橄榄石四极分裂为 0.91 毫米/秒，但是 Fe^{3+} 配位多面体比绿帘石 M_3 歪曲程度稍大，考虑到除了配位多面体歪曲程度影响四极分裂值之外，近邻的阳离子例如 Si^{4+}、Mg^{2+} 等对四极分裂也有些影响，此外，各个配位多面体氧离子有效电荷有时不一样，它对四极分裂也有影响，因此，这里所出现的问题有待进一步研究和讨论。

3. Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值

假设不同晶位上 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子具有相同的无反冲分数 f，那么可以认为穆斯堡尔吸收峰的面积正比于形成该峰的铁原子数。因此，矿物中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子比值正比于它们所形成的吸收峰的面积比，即：

$$N_3/N_2 = C \cdot A_3/A_2$$

这里，N_3 和 N_2 分别为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子数，A_3 和 A_2 分别为它们所形成吸收峰的面积，C 为比例常数。一般情况下，取 $C=1$。本文使用计算机拟合谱所得到的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值列在表 1 中。

几个单位对高铁铁橄榄石进行了单矿物化学全分析。表 6 最后一项给出了由分析得来的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值，由此可见，与表 1 中由穆斯堡尔方法所得到的同一比值相近。

表 6 高铁铁橄榄石单位分子式中离子数和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值

资料来源 \ 组分	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	Si	O	Fe^{3+}/Fe^{2+}
1	1.28	1.98	—	1.88	8	1.55
2	1.13	2.00	0.08	1.88	8	1.77
3	1.18	2.00	0.08	1.86	8	1.70
4	1.12	2.02	0.06	1.94	8	1.80

1.地质科学院 2.辽宁省地质局中心实验室 3,4.中国科学院贵阳地球化学研究所

4. 样品厚度

样品厚度对吸收峰的线型是有影响的。假若吸收体无限薄时，可以认为所形成的谱线是劳伦兹型的。随着吸收体厚度加大，谱线偏离劳伦兹线型。但是，对于相当薄的吸收体来说，可以近似地认为谱线是劳伦兹型的，即谱线强度满足关系：

$$I(E)=\frac{\Gamma_{ex}}{2\pi}\left[\frac{1}{(E-E_t)^2+(\frac{1}{2}\Gamma_{ex})^2}\right]$$

Γ_{ex} 为实验所测得的半高度的宽度，E_t 为核跃迁能量，对 ^{57}Fe 来说，$E_t=14.4KeV$。

对 ^{57}Fe 穆斯堡尔效应来说，在谱线简单的情况下，一般取 $n=5$—10 毫克/(厘米)^{2}的天然铁是合适的，超过这个范围就会使谱线偏离劳伦兹线型。因为计算机分析是在假设吸收峰为劳伦兹线型基础上进行的，所以样品加厚会使 χ^2 值变大。本试验对三个厚度不同样品的计算证实了这一结论。并且，样品 3 的厚度过大，因此使 χ^2 值超出了所能接受的范围。

在本研究中，中国地质科学院地矿所六室X光组为我们提供样品，给予热情支持，在此表示感谢。

参 考 资 料

[1] 中国地质科学院地矿所，北京大学地质地理系高铁铁橄榄石研究组 1976 高铁铁橄榄石及其晶体结构。地质学报，第 2 期，160 页。

[2] 中国科学院贵阳地球化学研究所、辽宁冶金地质勘探公司 101 地质队莱河矿研究组 1976 莱河矿——一个铁硅酸盐新矿物。地球化学，第 2 期，95 页。

[3] 中国科学院地质研究所矿物物理组、计算组，中国科学院高能物理研究所核技术应用组 1977 几个镁铝榴石穆斯堡尔效应的研究。地质科学，第 1 期，93 页。

[4] Bancroft, G. M. Mössbauer spectroscopy.

[5] Bancroft, G. M., Burns, A. G. and Stone, A. J., 1968 Geochem. Cosmochem. Act., 32, 547.

[6] Bancroft, G. M., Maddock, A. G. and Burns, A. G., 1967 Geochem. Cosmochem. Act., 31, 2219.

THE STUDY OF THE MÖSSBAUER EFFECT OF FERRIFAYALITE

The Computing Group and Mineral-Physical Group,
Institute of Geology, Academia Sinica

Group of Nuclear Technology Application, Institute
of High Energy Physics, Academia Sinica

Abstract

Ferrifayalite is an Fe^{3+} -rich silicate mineral and its crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The recoilfree resonant interaction of the 14.4 KeV γ-ray in ^{57}Fe was used for the study of ferrifayalite. The Mössbauer parameters of ferrifayalite are given in this paper.

A common Mössbauer spectrometer was used for this study and the experimental technique is described. A 5-mC ^{57}Co in stainless steel was used as source. The 14.4 KeV γ-rays were detected by an approximatly 1 mm thick NaI (Tl) crystal. To obtain accurate values of Mössbauer parameters, the spectra were fitted by computer to Lorentzian line shapes and the component peaks in the spectra were assigned to various positions in the ferrifayalite structure. The center shift values for the inner doublet and for the outer doublet are 0.65 mm/sec and 1.36 mm/sec respectively, while the quadrupole splittings are 0.91 mm/sec and 2.74 mm/sec respectively. Therefore the inner doublet is assigned to Fe^{3+} in the octahedral position and the outer doublet to Fe^{2+} in the octahedral position. The relation between the changes of quadrupole splittings and the structural features of the 6-fold coordinated Fe^{2+} and Fe^{3+} is also discussed.

Chemical analyses of ferrifayalite give $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 1.55 - 1.80$, which is in good agreement with the results calculated from the Mössbauer spectra.