

# 庐枞地区磁铁矿的穆斯堡尔谱研究

蒋永才

蔡瑞英

(南京地质矿产研究所) (南京化工学院计算站)

庐枞地区火山杂岩中钒钛磁铁矿、钒钛磁赤铁矿广泛分布,铜陵地区酸性侵入岩中磁铁矿含量也较丰富。根据地质观察,各种矿物的特征是:

钒钛磁铁矿:铁黑色、条痕为黑色,具金属光泽、强磁性;大部分为致密粒状,少数为八面体晶形。

钒钛磁赤铁矿:褐黑色、条痕为赤色、强磁性,晶形为八面体,具磁铁矿假象。

磁铁矿:黑色,条痕为黑色,金属光泽,八面体晶形,晶纹发育。

为了进一步探索钛磁铁矿—磁赤铁矿系列中的磁铁矿与假象赤铁矿的分布情况,以及钛的赋存状态,我们特选择了有代表性的五个单矿物磁铁矿样进行了穆斯堡尔效应的研究。这五个样品的赋存岩石的产出条件及化学组分列于表1

表1 样品的产出条件及化学组分表

样品号	产地	产出条件	化学组份 (Wt)%										
			FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	Ni	CO	Zn
1	庐	粗面质熔结、凝灰岩	1.20	70.33	0.02	0.20	15.08	0.99	0.48	1.64	0.006	0.017	2.00
2		杏仁状安山质、熔岩	7.58	60.49	0.02	0.40	14.68	0.17	0.88	0.84	0.007	0.005	0.63
3		粗安斑岩、次火山岩	14.72	58.27	0.02	0.37	10.32	0.19	0.82	2.24	0.006	0.005	0.04
4	枞	二长岩、侵入岩	26.92	58.88	0.08	0.47	6.60	0.48	0.52	1.10	0.005	0.006	0.04
5	铜陵	石英二长闪长岩、侵入岩	31.10	67.67	0.62	0.19	0.30	0.05	0.05	0.31	0.006	0.006	0.01

由表1可见,庐枞地区火山杂岩(凝灰岩、熔岩、次火山岩)及侵入岩中的钛磁铁矿和钛磁赤铁矿,随着成岩深度的增加,Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>、TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比值递减。由此可以予期端员分子中赤铁矿与磁赤铁矿之比也定会发生相应变化。另外,庐枞火山杂岩各样品中钛的含量均比铜陵地区二长闪长岩中的钛含量高一个数量级。对以上各样品的穆斯堡尔效应的研究,初步查明了样品中钛的赋存状态,定出了样品中磁铁矿成份与假象

赤铁矿成份的相对比值。为该地区磁铁矿形成的氧化还原环境研究以及各样品端员组成的合理配分, 提供了有用的波谱信息。

## 一、吸收体的制备及实验设备

本组样品均用玛瑙研钵研细, 吸收体按 6 毫克/厘米<sup>2</sup> 自然铁的面密度要求称取样品, 再与淀粉按 1:8 比例混匀, 在钢模中加 600 公斤/厘米<sup>2</sup> 的压力, 压成直径为 15 毫米, 厚 1 毫米的园片。园片表面滴上 1~2 滴 5% 树胶苯溶液, 以利吸收体防潮及长期保存。

所有吸收体均在本所自行组装的等加速式穆斯堡尔谱仪上测谱。使用  $\text{Co}^{57}$  ( $\text{Fe}^{57}$ ) 钯 (Pd) 衬底放射源, 15 毫居里。512 道多道能谱仪 (多定标状态)。为提高测量的信噪比, 采用了铍窗密封充氦正比计数器。当计数管工作电压为 2000 伏时, 测得  $\text{Co}^{57}$  穆斯堡尔放射源低能部分的能谱分布如图 1 所示。该计数管对 14.4 KeV 的  $\gamma$  射线可得 15.3% 的分辨率, 测得 14.4 KeV  $\gamma$  射线能谱的半高线宽为 2.2 KeV。由图 1 可见, 使用正比计数器测谱, 可把  $\text{Co}^{57}$  放射源所放出的 6.5 KeV 的  $\text{FeK}\alpha$  X 射线与 14.4 KeV 的  $\gamma$  射线明显地分辨开来。再进一步合理地选择单道分析器的阈值和道宽, 就可以使穆斯堡尔谱形有足够的相对下沉。本仪器除备有常规的数字打印机外, 还装有数据纸带穿孔接口, 配接自动穿孔输出机后, 就可实现谱数据纸带穿孔的自动化。512 个谱数据 (每数据均为 6 位数) 穿孔输出仅需 38 秒, 提高了数据穿孔的效率与可靠性。

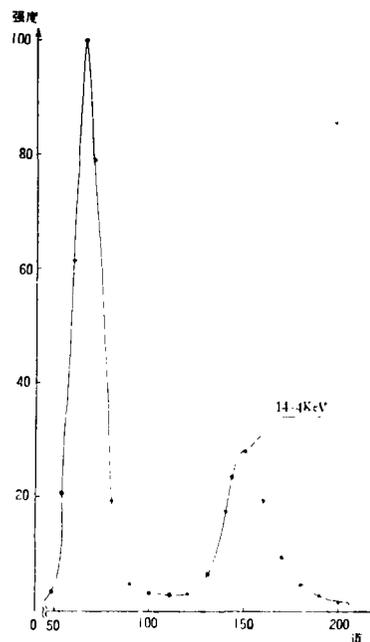


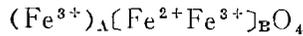
图 1 用充氦铍窗正比计数管所测的  $\text{Co}^{57}$  源低能部分的能谱图

本实验使用 25 微米厚的  $\alpha$ -Fe 标准吸收体谱作为仪器的速度标定。本所自装谱仪对  $\alpha$ -Fe 标准吸收体可得 0.25 毫米/秒的平均线宽, 对标准硝普钠 (又称亚硝基亚铁氰化钠, 分子式为  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 吸收体可得  $<0.24$  毫米/秒的平均线宽。仪器非线性  $\leq 0.2\%$ , 驱动速度范围为  $\pm 30$  毫米/秒。本工作中所有的样品均在室温下进行测谱。

## 二、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶体结构简述

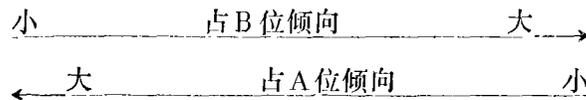
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁铁矿) 属等轴晶系, 反尖晶石型结构。其  $\text{O}^{2-}$  离子按立方紧密堆集, 铁原子则呈立方面心格子排列。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的单位晶胞由 32 个  $\text{O}^{2-}$  离子堆集而成, 金属阳离子

则分布在晶格的空隙位置。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 单位晶胞所含的64个四面体空隙中最多只有8个可被金属阳离子占据。所含的32个八面体空隙中最多只有16个可被金属阳离子占据。化学计量 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子一半占据四面体空隙的A位,另一半的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子及所有的 $\text{Fe}^{2+}$ 离子则占据八面体空隙的B位,因而其化学结构式可表达为:



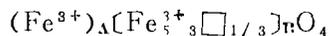
对于非化学计量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶胞中所存在的各种有用位置,除部分被 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 离子占据外,还有少量剩余。这些剩余的位置不是空着,就是被其它杂质离子占据而形成所谓的“掺杂”。各种杂质阳离子“掺杂”所择优占据的位置是由多种因素决定的。文献〔3〕推荐了一些离子占据尖晶石结构中A位和B位的倾向的序列。现援引如下:

$\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  
 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$



$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 特殊的晶体结构在穆斯堡尔谱上的表现是,占据A位的 $\text{Fe}^{3+}$ 离子可产生一组磁分裂六线谱。在八面体B位上的 $\text{Fe}^{3+}$ 及 $\text{Fe}^{2+}$ ,由于它们之间发生了快速的电子交换,而且交换频率甚大于超精细相互作用的拉曼进动频率,所以它们也只能产生一组磁分裂的六线谱,但其线宽稍大于A位的线宽,B位六线谱的内场值也与A位有明显的不同。由此可见,虽然室温下测得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的穆斯堡尔谱,其外形是由9至10个大小不等的峰组成,其实它们是由二组磁分裂六线谱(共12峰)组合而成的。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (假象赤铁矿)其化学成份与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿)相同,但晶体结构却与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 类似,为似尖晶石型结构,因此有假象赤铁矿之称。它的四面体空隙的A位全部被 $\text{Fe}^{3+}$ 离子所占据,八面体空隙的B位大部被 $\text{Fe}^{3+}$ 离子占据,余下的位置,表现为空位有序。化学结构式可表达为:



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中A、B两晶位的磁矩是反向平行而且不相等的,因此表现为亚铁磁性。对于这种结构,在穆斯堡尔谱上也应观察到两组六线谱,但因为 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的 $3d^5$ 电子分布呈球形对称状态,对周围环境变化反应不灵敏,以致二组谱参数接近。因此,在常温下只能观察到一组线宽较大的六线谱。在本实验中,为使解谱简化,我们就把 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱作为一组六线谱处理。

### 三、谱的拟合与谱参数

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (磁铁矿), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (假象赤铁矿)及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (赤铁矿),它们的磁场值各不相同,谱形也有明显的区别。根据室温下的穆斯堡尔谱,很容易将它们进行区分。因此,穆斯堡尔谱学技术又为鉴定这类矿物提供了一个有用的手段。图2是本实验中各样品的穆斯堡尔谱。由图2可见,侵入岩类型的磁铁矿是典型的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 谱。对

此可按二组六线谱的方案对谱数据进行电子计算机拟合处理。次火山岩及熔岩型的磁铁矿样品的谱形，已发生了明显的变化。根据谱形及内磁场值判断，该谱除了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的组分谱外，还重叠有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱。对此应按18峰进行拟合（如前所述，为简化拟合计算，对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱只按一组六线谱处理）。图3即为按18峰拟合的次火山岩磁铁矿样品的穆斯堡尔谱。

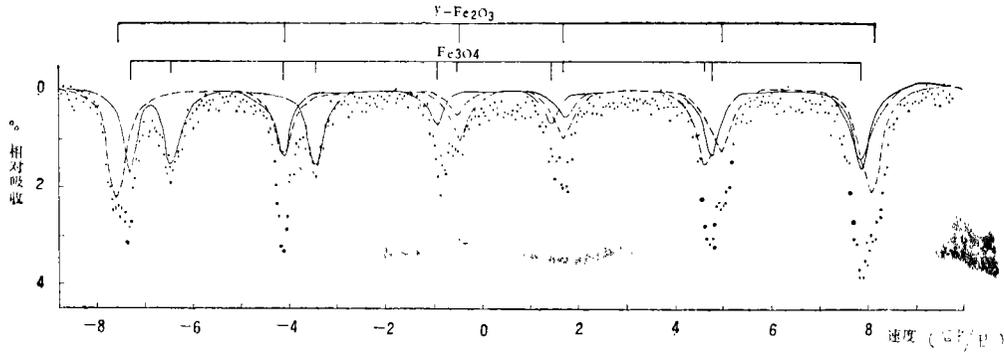


图3 按18峰拟合的次火山岩磁铁矿谱  
点为实验谱，线为拟合谱

凝灰熔岩样品的穆斯堡尔谱已是明显的单组六线谱，但谱形稍有不对称。试图仍按18峰拟合，却得到了严重发散的计算结果。后改按一组六线谱拟合，结果收敛。以上各种拟合方案均使用了等面积约束条件。拟合程序自编，拟合计算在国产709型电子计算机上进行。经电算处理后各样品的穆斯堡尔参数见表2。

表2 庐枞、铜陵地区不同磁铁矿穆斯堡尔参数表

样品号	产出岩石	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$				$\text{Fe}_3\text{O}_4$								B/A	
						A				B					
		I.S	Q.S	$H_{\text{eff}}$	r	I.S	Q.S	$H_{\text{eff}}$	r	I.S	Q.S	$H_{\text{eff}}$	r		
1	凝灰岩	0.33	0.01	498.2	0.63										
2	熔岩	0.34	-0.06	507.7	0.54	0.36	-0.01	490.4	0.34	0.67	0.07	464.5	0.52	1.86	
3	次火山岩	0.34	-0.06	507.6	0.49	0.32	-0.07	489.0	0.33	0.65	0.05	460.8	0.42	1.76	
4	侵入岩					0.29	-0.04	488.3	0.28	0.63	0.04	458.8	0.38	2.02	
5	侵入岩					0.28	-0.04	488.4	0.23	0.63	0.03	458.8	0.33	2.03	

注：I.S同质异能位移，相对于 $\alpha\text{-Fe}$ ，单位：毫米/秒

Q.S 四极分裂 单位：毫米/秒

r：线宽 单位：毫米/秒

$H_{\text{eff}}$ 内磁场值 单位：千奥斯特

A/B：B与A位谱面积比

样品同表1

#### 四、关于钛在磁铁矿样品中赋存状态的研究

为了解样品中钛的赋存状态,我们特在室温下测定了钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )的穆斯堡尔谱,得到了如图4所示的谱形。经电子计算机拟合后,得出了如表3所列的穆斯堡尔

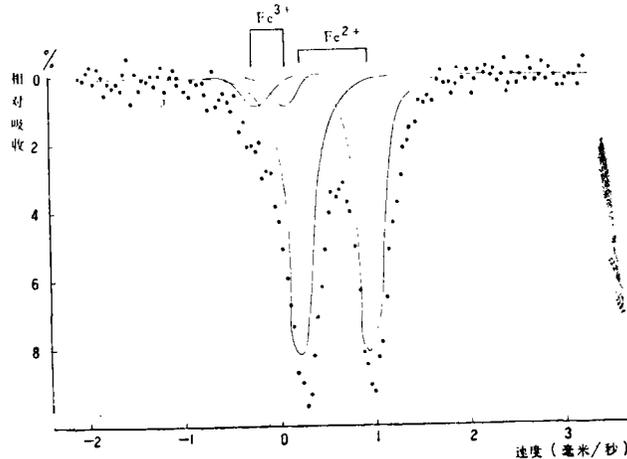


图4 钛铁矿的穆斯堡尔谱

参数。仔细观察各磁铁矿样品的实验谱(见图2),均未发现有符合表3所列参数的钛铁矿谱线存在,各实验谱的拟合判据值也均在可接受的合理范围内。这就可以认为,样品中的钛并未以钛铁矿的形态存在。或是说,由于在穆斯堡尔谱中无法分辨含铁量只占总铁5%以下的组分谱,所以,即使样品中有钛铁矿相存在,其含铁也只在总铁量的5%以下。另外,样品均为单矿物,已经过严格的磁性选矿处理。钛铁矿与磁铁矿相比,它只有较弱的磁性。所以,在样品中估计不会混有钛铁矿相。样品也曾作过砂光片检查,结论是同样的。

表3 钛铁矿的穆斯堡尔参数组份表

	同质异能移* (毫米/秒)	四极分裂 (毫米/秒)	线宽 (毫米/秒)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$\text{Fe}^{2+}$	1.06	0.74	0.38	0.13
$\text{Fe}^{3+}$	0.32	0.30	0.47	

\* 相对于标准 $\alpha\text{-Fe}$ 吸收体

如前所述,对于反尖晶石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,各种杂质离子都有可能进入A位或是B位。只是因为它们受各种离子的半径、电子壳层结构、离子之间价键的平衡作用以及该矿物的成因条件等因素的影响,使它们的占位大都遵循一定的规律。而且,杂质离子一旦大量进入了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的晶格,就会对其谱形产生一定的影响。为研究这种影响,我们曾测定了福建马坑铁矿同一小矿体内的二个磁铁矿样(M-217, M-195)的穆斯堡尔谱。图5即为这二磁铁矿样品的穆斯堡尔谱A位与B位六线谱的第一条谱线的线形。这

二个样品同属石榴石磁铁矿组合, 化学组份也比较接近(见表4), 只是M-195样品中的MnO含量比M-217样品高得多。

表4 马坑磁铁矿单矿物化学(W+%)<sup>\*</sup>

样号	元素	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO
M-217		66.69	28.68	0.20	0.035	0.009	1.29
M-195		65.15	25.67	0.48	0.107	0.008	0.90
样号	元素	MgO	MnO	S	SiO <sub>2</sub>	Zn	Ga
M-217		0.58	0.54	0.030	1.92	0.016	0.0008
M-195		0.91	3.47	0.040	2.20	0.196	0.0011

\* 样品及数据由本所王文斌同志提供

为使问题简化, 我们只对这二个磁铁矿样品的第一对A、B位谱数据进行了拟合处理, 得到了表5所列参数。由表5可见, M-195号样品的第一条B位谱线的线宽比M-217号样品显著加宽。可见, 大量的Mn<sup>2+</sup>离子已进入了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的晶位。根据择优占位规则, Mn<sup>2+</sup>离子应是优先占据A位。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶体结构的特点是, 每一个A位被12个B位所围绕, 而每个B位却只被6个A位所包围。因此, 杂质离子进入A位后对B位的影响, 要比进入B位后对A位的影响更为显著。M-195号样品中的Mn<sup>2+</sup>离子进入了A位, 部分地取代了A位中的Fe<sup>3+</sup>离子, 并减弱了B位中的电子快速交换的速度, 以致使B位线宽显著增加。当然, 根据择优占位规则, 在M-195号样品中进入A位的杂质离子还可能有Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、V<sup>3+</sup>等; 进入B位的还可能有Ti<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>等离子。但是与Mn<sup>2+</sup>离子相比, 它们的含量都较少, 即便进入晶格, 估计对B位或是A位的影响也不会太明显。因此可以认为, 促使M-195号样品的B位谱线显著加宽的主要原因是Mn<sup>2+</sup>离子进入了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶格结构中的A位, 呈类质同象置换的缘故。



图5 马坑铁矿同一小矿体中二磁铁矿样的穆斯堡尔谱(第一对A位及B位谱线)

表 5 M-217及M-195二谱线宽比较

样 号	A 位 (毫米/秒)	B 位 (毫米/秒)
M-217	0.24	0.47
M-195	0.35	1.03

铜陵地区侵入岩的磁铁矿样品, 含  $\text{TiO}_2$  仅 0.3%, 谱中 B 位与 A 位的面积比接近化学计量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 B/A 值 2, 为标准的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结构。在该  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶胞中, 可供占据的有用位置全被  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Fe}^{2+}$  离子所占据, 几乎没有空位剩余, 因而也就不存在“掺杂”问题。庐枞地区侵入岩的磁铁矿样品, 也有类似的情况。根据化学分析数据,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  为 1.95, 穆斯堡尔谱的 B 位与 A 位面积比为 2.03, 二者基本符合, 可见它也接近于化学计量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结构。虽然该样品含钛较多, 但在穆斯堡尔谱上还看不出有“掺杂”的明显迹象。庐枞地区次火山岩与熔岩的磁铁矿样品, B 位与 A 位之比值都  $< 2$ , 已偏离化学计量值。并且也表明了由于非化学计量结构所造成的空位主要集中于 B 位, 这就为杂质离子的进入提供了机会。在这两个样品中  $\text{TiO}_2$  量比侵入岩样品更高, 而其它元素组份变化不大。故应认为, 进入 B 位的杂质离子主要应是  $\text{Ti}^{4+}$ 。可以设想, 假如  $\text{Ti}^{4+}$  离子不是进入 B 位而是 A 位的话, 则势必会象前面所提及的  $\text{Mn}^{2+}$  离子进入 A 位所表现出来的那样, 引起 B 位谱线的显著加宽, 但现在这种现象并不明显, B 位谱线只是稍有增加。这就表明, 因为进入 A 位的杂质离子并不多 (或是根本就没有进入), 对 B 位上电子的快速交换行为影响不大, 以致 B 位谱线虽有加宽但不明显。综上所述, 我们认为庐枞地区次火山岩和熔岩磁铁矿样品中, 部分  $\text{Ti}^{4+}$  离子主要是进入了 B 位晶格, 依据是:

- 1、B 位存在有可供杂质离子进入的空位。
- 2、根据尖晶石结构杂质离子占位的择优规律。
- 3、根据 B 位谱线加宽的程度。

当然, 我们说“ $\text{Ti}^{4+}$  离子主要是进入了 B 位晶格”, 这并不意味着样品中所有的  $\text{Ti}^{4+}$  离子都进入了 B 位晶格, 实际上也不可能如此多的空位去容纳样品中所有的  $\text{Ti}^{4+}$  离子。这里所说的“主要”其意是, 若样品中的  $\text{Ti}^{4+}$  离子有一部份是以杂质离子的形式进入了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶格时, 则首先是进入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 B 位, 其次才有可能进入 A 位。也就是说,  $\text{Ti}^{4+}$  离子进入 B 位的几率比进入 A 位晶格的几率要大。

凝灰熔岩的磁铁矿样品其穆斯堡尔谱形是稍不对称的六线谱。按 18 峰 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 拟合, 结果发散, 改为六峰拟合则收敛。所得内场参数值介于一般  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  值\*与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  A 位谱线的内场值之间。根据谱形及内场参数表明, 该样品主要成份已是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 但仍含有少量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成份, 因此造成了谱形的不对称。至于内场值的变化及线宽值增加, 这种现象极似  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  “掺杂”后所引起的变化。鉴于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶体结构与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相似, 所以也不能排除  $\text{Ti}^{4+}$  离子已进入了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶格的可能性。

庐枞地区的成岩地质条件, 都是处于高温状态下。根据地球化学理论, 在高温的成

\*据 Phys. Rev. 122, 1961, 1447; 室温下  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  谱的内场值为  $(505 \pm 2)$  千奥斯特

岩条件下, 钒钛等金属离子进入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶格也是完全可能的。穆斯堡尔谱技术更为这一理论提供了可靠的实验依据。

## 五、样品中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比值的确定

根据穆斯堡尔谱学理论, 在“薄样”的条件下, 穆斯堡尔共振吸收谱的面积与铁原子在该晶位的无反冲因素 $f$ 成正比。在若干矿物相混合的情况下, 各矿物的穆斯堡尔谱面积之比与在各矿物中铁的无反冲因素有关。其关系式可表达为:

$$\frac{\Lambda_i}{\Lambda_j} = \frac{f_i}{f_j} \frac{G_i(x)}{G_j(x)} \quad (1)$$

$\Lambda_i$ 为 $i$ 相矿物的共振谱面积,  $f_i$ 为 $i$ 相中铁原子的无反冲因数值。 $G_i(x)$ 为吸收体厚度饱和修正因子, 一般假设为常数。当然, 上式是以如下二点为前提的。首先, 在各矿物相所含的铁原子中,  $\text{Fe}^{57}$ 核丰度相同, 其次, 吸收体符合“薄样”要求。无反冲因数的表达式一般是:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{K_B\Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2}\right)\right] \quad \text{当 } T \ll \Theta_D \text{ 时} \quad (2)$$

$$f = \exp\left[-\frac{6E_R T}{K_B\Theta_D^2}\right] \quad \text{当 } T > \Theta_D \text{ 时} \quad (3)$$

式中 $K_B$ 为波尔兹曼 (Boltzmann) 常数,  $\Theta_D$ 为德拜 (Debye) 温度,  $E_R$ 为核共振能量。

在本实验条件下, 共振能量 $E_R$ 、实验温度 $T$ 均是恒定的, 唯一需要引起注意的是德拜温度。因为不同的晶体有着不同的德拜温度, 也就是说, 不同的矿物相有着不同的无反冲因素。当我们把同一晶体中不同晶位的共振吸收谱面积之比, 看成是这些晶位上的铁原子之比时, 这是以不同晶位上的铁原子具有相同的无反冲因素为条件的。而对于不同的矿物相, 若仍用面积之比来确定各矿物相中铁原子之比, 从而得出矿物量之比, 则势必会导出过于粗糙的结果。因此, 为了较为准确地从谱面积比得出各相矿物的重量比, 就必须求出样品中各相矿物的穆斯堡尔无反冲因数的比值。为此, 我们选定了较为符合化学计量的磁铁矿样品及假象赤铁矿粉, 按“薄样”要求使两相矿物各含相等的铁量, 称取样品, 并充分混匀制成吸收体。再使用与本批样品相同的测谱条件进行测谱与解谱。按一般设想, 样品中二相矿物含有同量的铁, 它们应有相同的共振谱面积。但实测结果却是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 谱面积大于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱面积。它们的面积比是1.13。这说明, 在室温下二相矿物中铁原子的无反冲因素确实是不相同的。根据式(1)可得二相矿物中铁原子的无反冲因素之比也是1.13。有了这个比值, 就可进一步推导出本批样品中的次火山岩、熔岩和凝灰熔岩中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二相之比分别为2.10、0.42、及 $< 0.05$ 。可见, 随着成岩深度的减少,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 逐渐氧化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 到达地表处则激烈地氧化, 几乎全部转化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

## 六、小 结

1. 本研究工作表明, 铜陵地区侵入岩的磁铁矿样品及庐枞地区侵入岩磁铁矿样品的分子结构式均接近于化学计量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。无论是由化学分析数据所求得的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值及由穆斯堡尔谱所求得的B位和A位的面积比值, 都证明了这一点。这也就是说, 产出于铜陵地区和庐枞地区侵入岩的磁铁矿, 其四面体空隙与八面体空隙的有用位置分别被 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 离子所填充, 不存在类质同象置换。

2. 庐枞地区次火山岩和熔岩的磁铁矿样品中, 其含铁矿物是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二相的混合, 而且其 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相是属于非化学计量的结构。由穆斯堡尔谱学信息表明, 由于非化学计量的结构所形成的空位, 主要集中在八面体空隙的B位上。

3. 庐枞地区磁铁矿样品中含 $\text{TiO}_2$ 量较高, 但在本实验所测得的穆斯堡尔谱上未发现有钛铁矿的信息。根据谱形及参数分析可以认为, 次火山岩及熔岩的磁铁矿中的 $\text{Ti}^{4+}$ 离子是以类质同象形式置换了铁离子, 而且 $\text{Ti}^{4+}$ 离子主要是进入了八面体空隙的B位。这一结论与地球化学的成岩理论是一致的。鉴于由非化学计量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 所能提供的“掺杂”空位是有限的, 不可能容纳磁铁矿样品中所有的 $\text{Ti}^{4+}$ 离子。因此, 没有进入晶格空隙的 $\text{Ti}^{4+}$ 离子可能是以金红石( $\text{TiO}_2$ )、榍石( $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$ )等含钛矿物的显微包体存在。钛铁矿的显微包体也是有可能存在的, 但其含铁量不会超过样品总铁量的5%。

3. 使用人工配矿的方法, 通过穆斯堡尔谱技术较为精确地推算出了同一样品中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 二相矿物之比(若在样品中还含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ —赤铁矿相, 也同样可以区分和算出矿物相之比), 此法有着较为实用的意义。在地质学中矿物的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之比反映了成岩时的氧化—还原环境, 直接区分了磁铁矿样品中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的矿物量的比值, 就可最为直接地指示出成矿的地质环境。并且也可为划分火山杂岩岩相提供可靠的定量依据。

## 致 谢

本所岳元珍同志为本研究工作提供了铜陵地区和庐枞地区的磁铁矿样品及有关地质资料。文中涉及的地质矿物学方面的一些问题承蒙翁世勣和岳元珍二同志多次赐教, 笔者表示深切谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 应育浦、李哲, 1977: 穆斯堡尔效应在矿物学中的应用, 地质出版社
- [2] 胡文祥等, 1979.2, A<sub>0</sub>型氨合成催化剂的穆斯堡尔谱分析, 核技术, 上海科学技术出版社
- [3] 北京大学物理系, 1976: 铁磁学, 科学出版社。
- [4] J. M. Daniels and A. Rosencwaic., 1969, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 30, 1561.
- [5] Philipp Gütlich, et al., 1978, Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Springer-Verlag, 1978.

# MÖSSBAUER SPECTRUM OF MAGNETITE FROM LUJIAN-ZHONYANG

Jiang Yongcai Cai Ruiying

## Abstract

Work is performed on constant accelerative Mössbauer spectrometer set up by the authors. The spectrometer adopted  $\text{Co}^{57}(\text{Fe}^{57})$  source (12 mci, Pd matrix.) and closed proportional counter with Xe-gas. The spectra have been recorded in 512 multichannel analyser. This Mössbauer spectrometer can automatically punch out spectrum data in 38 seconds (involving 512 data). The  $\alpha$ -Fe (25 $\mu\text{m}$ , thick) absorber gives a linewidth of 0.25 mm/sec. The sodium nitroprusside absorber (30mg/cm<sup>2</sup>) gives a linewidth of less than 0.24mm/sec. The velocity linearity is 0.2%. The velocity range is  $\pm 30$ mm/sec. All the measurements are kept at room temperature.

Five magnetic iron ore samples (i. e. titanomagnetite and titanomaghemite) have been tested, all of these samples occurred in intrusives, subvolcanics, lava and tuffolava from Lujiang-Zhonyang and Tongling. According to the study of Mössbauer spectrum the titanium in the samples do not exist as ilmenite. A number of titanium cations locate in B site and less in A site. A Mössbauer spectra of artificial mixed mineral (magnetite mixed with martite), gives a ratio of their recoilless fraction  $f=1.13$  for magnetite/martite. The phase ratio of magnetite/martite in the sample can be induced from the  $f$  value. The  $f$  value of subvolcanics, lava and tuffolava are 2.10, 0.42, 0.05 respectively.

This study on Mössbauer spectrum will provide direct information on the geological environment of the mineral.