

# 穆斯堡尔效应在地质和矿物学中的研究动态\*

徐斌富

(武汉大学物理系 武汉 430072)

**摘要** 本文简要地介绍了穆斯堡尔效应在地质矿物学中近年来国内外的研究动态. 结果表明, 地质矿物学仍是穆斯堡尔谱学应用研究中非常活跃的领域之一.

**关键词** 穆斯堡尔效应, 地质学, 矿物学.

## 1 引言

穆斯堡尔效应是一种无反冲核的  $\gamma$  射线共振吸收现象. 由于在地壳中分布广泛的 $^{57}\text{Fe}$  的14.4keV 能量的  $\gamma$  射线容易观测到穆斯堡尔效应, 因此自1957年穆斯堡尔(R. L. Mössbauer)发现  $\gamma$  射线的共振吸收现象以后, 很快就使用这一方法首先研究地质学上一些重要的矿物. 1965年以后, 人们更是愈来愈认识到穆斯堡尔谱学是研究地质、矿物学的重要手段. 现在已经积累了大量已知化学结构与组成的矿物的穆斯堡尔数据. 利用这些数据可以鉴定、研究和解释另外许多未知复杂矿物的穆斯堡尔谱, 从而得出许多对地质、矿物学十分有用的信息.

## 2 穆斯堡尔参数

穆斯堡尔效应有两个突出的特点, 一是具有极高的能量分辨率, 能探测出 $10^{-13}$ 量级的能量变化(比任何一种谱学的能量分辨率都要高); 二是利用穆斯堡尔效应可以方便地研究原子核与其周围环境间的超精细相互作用, 因此, 它很快就成为研究物质微观结构的有力手段.

对于不同的研究样品, 其穆斯堡尔核周围有不同的环境, 从而它们就有不同的穆斯堡尔谱(无反冲核的共振吸收谱线), 这些谱的差异可以归结为穆斯堡尔核电荷分布和核外电场及磁场之间具有程度不同的相互作用.

这些相互作用使样品中的穆斯堡尔核能级发生不同的移动和分裂, 即产生了同质异能移( $IS$ ), 四级分裂( $QS$ )和磁的塞曼效应, 这就是穆斯堡尔参数.

### 2.1 同质异能移

同质异能移  $IS$  与核外因子的关系可表示为

$$IS = \alpha |\psi_s(0)|^2 - C$$

式中,  $\alpha$  是与穆斯堡尔核因子有关的常数,  $C$  是与放射源有关的常数,  $|\psi_s(0)|^2$  是吸收体(即样品)中穆斯堡尔核  $S$  电子在本核处的电荷密度. 由此可见, 同质异能移的变化取决于  $S$  电子密度的变化, 但是  $p$  或  $d$  电子的增减也会间接地影响同质异能移, 这是因为  $p$  或  $d$  电子对  $S$  电子具有屏蔽作用的结果, 所以根据同质异能移的变化可以探讨矿物化学键的性质和氧化状态等.

### 2.2 四级分裂

对于常用的穆斯堡尔核 $^{57}\text{Fe}$  和 $^{119}\text{Sn}$  的第一激发态(自旋  $I=3/2$ ) 四级分裂与核外因子的关系可表示为

$$QS = \frac{1}{2} eQV_z (1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$$

式中,  $Q$  是核的四极矩,  $e$  为质子电荷,  $V_z$  为穆斯堡尔核处电场梯度的  $z$  分量,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_z$  为不对称参数. 核位置上的电场梯度是由外壳层价电子和周围配位基离子的非球形电荷分布形成的, 因此根据四级分裂的测量可以研究电子结构化学键的性质、分子对

\* 本文1993年12月25日收到.

称性和畸变参量等。

### 2.3 磁分裂

对于自旋为  $I$  的核, 其核磁矩为  $\mu$ , 若核所在处有磁场  $H$ , 将产生核的塞曼分裂. 常见的  $^{57}\text{Fe}$  的基态和第一激发态的磁超精细分裂, 有6种可能的跃迁, 在穆斯堡尔谱上表现为六线谱, 第一、六两谱线的能量差与核外环境因子在核处产生磁场  $H$  的关系表示为

$$V_6 - V_1 = \beta H$$

式中,  $\beta$  是与穆斯堡尔核因子有关的常数, 对于铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体, 式中的  $H = AM_s$ , 这里  $A$  是常数,  $M_s$  为自发磁化强度. 因此根据  $H$  的测量, 可以研究自发磁化强度随温度的变化, 测定居里温度和奈耳温度, 相变过程和相分析以及超顺磁性等.

另外, 在矿物学的研究中, 两个不同位置上铁原子的相对比例, 可以简单地由它们对应的吸收峰的相对面积给出.

## 3 国内外研究动态

近年来, 国内外学者用穆斯堡尔效应在地质矿物学领域中的研究工作进行得较为广泛, 主要表现在以下几个方面.

### (1) 研究火星矿物学

从火星上带回的粘土细粉中含有(1~7)%的磁性相<sup>[1]</sup>. D. P. Agerkvist 等人把绿脱石(一种粘土矿物)采用骤热的方法合成类似于火星上的粘土, 并用穆斯堡尔效应对其进行研究. 结果表明, 合成粘土中含铁矿物相主要是铁氧体磁性相, 人们已预期十年内穆斯堡尔谱仪可运载到火星的表面进行实地测谱. J. Lipka 等人研究了大量火星样品结构类似物的背散射几何的穆斯堡尔谱, 为解释和分析火星表面实地测得的背散射谱作准备. 特别是 D. G. Agresti 等人研究了来自深海热液出口外的细菌化石和其它的沉积物的穆斯堡尔谱, 为火星早期是否存在生命提供证据(因为大量的证据已表明早期的火星表面存在宽阔的水面, 并伴有火山, 从而使人们推测

早期火星的生命形式在类似于地球深海热液出口的环境中可能发现<sup>[2]</sup>).

### (2) 对陨石的研究

陨石是稀有的标本, 它对于研究太阳系的形成与演化、生命的起源及空间技术等都具有重大的科学价值, 通过穆斯堡尔谱学可以准确确定陨石中铁含量在各物相中的分布、价态及配位, 从而得到陨石变质历史的信息及对陨石进行分类. 现在, 人们对世界各地的陨石仍在进行一系列细致的穆斯堡尔谱学研究<sup>[2]</sup>.

### (3) 对矿物燃料的研究

最近几年来, 用穆斯堡尔谱学方法研究矿物燃料中含铁组分的工作十分活跃. N. A. Eissa 等人研究了煤在燃烧和高温分解过程中含铁物相的转变规律, 他们还开展了把穆斯堡尔效应作为一种新技术来勘探新油田的工作, 系统地研究了同一个地区的油井和干井在不同的矿物样品  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的比值, 期望找到某种规律, 用以指导新油田的勘探<sup>[2]</sup>.

### (4) 对矿物产品生产工艺的研究

穆斯堡尔效应在各个自然学科的基础研究和应用基础研究中已得到广泛和重要的应用, 而把它作为一种新技术直接应用于工业生产中的研究工作也日益受到重视. 徐斌富等人研究了人造金红石的两种生产工艺, 用穆斯堡尔效应测量了两种生产工艺过程中不同阶段产物的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的比值, 发现其中的一种生产工艺技术较好<sup>[2]</sup>.

### (5) 关于矿物中阳离子位置分布及有序—无序现象的研究

矿物中阳离子位置分布和有序—无序现象是矿物学研究的重要课题, 因为它与矿物形成的物理化学条件密切相关. 陈义龙等人研究了来自新疆、西藏、陕西三个地区的天然铬铁矿尖晶石样品在(50~750)K范围内的穆斯堡尔谱, 有些作者认为铬铁矿尖晶石中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在四面体位置和八面体位置的占位呈无序分布<sup>[3]</sup>, 而另一些作者认为  $\text{Fe}^{2+}$  占四面体位置,  $\text{Fe}^{3+}$  占八面体 (下转54页)

27 Loh K K, et al. Nucl. Instr. and Meth. , 1993, B77: 132

Elemental Analysis (Wiley, Chichester, UK, 1988) P158

28 Johansson S A E, et al. PIXE, A Novel Technique for

## Quantitative PIXE Analysis of Thick Samples

Dai Zhongning Ren Chigang

(Department of Physics, II, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** All aspects about quantitative analysis of thick samples including formalism, data base, detector efficiency, charge measurement, calibration of major, minor and trace elements, accuracy and detection limits are reviewed. The development of Fudan university on these areas are also discussed.

**Key Words** thick samples, PIXE, quantitative analysis.

(上接56页)

位置,呈有序分布<sup>[4]</sup>,他们的研究结果有力地支持了后一种观点<sup>[5]</sup>.

仍在不断扩大和深入,并展现出宽阔的应用前景.

### 4 结束语

上面简述了最近几年来穆斯堡尔效应在地质矿物学中应用的几个主要方面,据提交到1993年8月在加拿大 Vancouver 举行的第22届国际穆斯尔效应应用会议(ICAME'93)上交流的论文数量来看,有关地质矿物学领域的研究论文数仅次于磁学.已有迹象表明,穆斯堡尔效应在地质、矿物学领域中的应用

### 参 考 文 献

- 1 Hargraves R B, et al. J. Geophys. Res. , 1977, 82: 4547
- 2 Book of Abstracts—ICAME'93 Vancouver: 18
- 3 Da Silva E G, et al. J. Phys. , 1979, 12: 783
- 4 Osborne M D, et al. Contrib Mineral Petrol, 1981, 77: 251
- 5 Chen Y L, Xu B F, et al. Phys. Chem. Minerals, 1992, 19: 255

## Current Status of Application of Mössbauer Effect in Geology and Mineralogy

Xu Binfu

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

**Abstract** This paper briefly introduces the current status of the application of Mössbauer effect in geology and mineralogy. It shows that geology and mineralogy are very active fields in the application of Mössbauer effect.

**Key Words** Mössbauer effect, geology, mineralogy.