

应用穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱学方法研究 燥红土中的氧化铁*

张汉辉 韩勇 邢光熹

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文应用穆斯堡尔谱学方法,研究了我国南方地区不同干热条件下形成的燥红土中存在的氧化铁的类型、性质及其 Al^{3+} 同晶代换作用。

我们所研究的4种燥红土表层胶体部分 (<2微米),在室温和80K温度下测量了穆斯堡尔谱,在室温下谱线出现超顺磁状态,80K温度下观察到明显的磁分裂六线谱。计算机拟合结果表明,氧化铁的类型以赤铁矿和针铁矿为主,并以细颗粒状态存在。反映了热带、亚热带土壤的特点。不同干旱条件下,土壤胶体部分赤铁矿、针铁矿所占的比例也有明显的不同,愈干旱赤铁矿的比例愈高。

近年来,穆斯堡尔谱学方法已经成为鉴定土壤中氧化铁的重要工具。有些学者^[1,5-7,9,10,12-14]应用这一方法研究了土壤中氧化铁矿物的类型、性质、结晶度以及铝同晶替代作用。

土壤中的氧化铁包括针铁矿、赤铁矿、纤铁矿,无定形氧化铁及少量的磁赤铁矿和磁铁矿。针铁矿、赤铁矿常见于热带、亚热带土壤中,但这些矿物一般都以细颗粒存在,结晶度较差,X射线衍射法难以区分。⁵⁷Fe穆斯堡尔谱学方法对于研究细颗粒,低含量及结晶度差的氧化铁特别有效。这种细颗粒的氧化铁的穆斯堡尔谱,在室温下表现为超顺磁状态,没有磁分裂出现,但在低温下如80K,这种反铁磁性的细颗粒氧化铁分裂成六线谱。

本文应用穆斯堡尔谱学方法,对我国南方地区不同干热条件下形成的某些燥红土中存在的氧化铁的类型、性质及其铝同晶替代作用进行了初步研究。

一、供试材料和方法

1. 供试土壤

我们选取四个采自不同干热类型的燥红土类土壤的表层样品,分别是云南元谋燥红土(001),云南元江红壤(016),广西田林水合棕红壤(022)及海南尖峰岭褐色赤红壤(026)作为供试土壤。

2. 实验方法

(1) 本实验所用的试验样品是从上述各类土壤中提取出的胶体 (<2微米),制成直径为11毫米

* 土壤样品由张桃林供给,特此致谢。

的小圆片(含铁量约为 10 毫克/平方厘米)作为穆斯堡尔吸收体。

(2) 仪器和试验条件

所用穆斯堡尔谱仪是由国产电磁振动器和 MS-1 型控制器及 FH-451 型 1024 道脉冲幅度分析器组装成的等加速穆斯堡尔谱仪。用透射法测量穆斯堡尔谱,样品分别在室温和 80 K 下用 256 道测量记录穆斯堡尔谱。放射源是 ^{57}Co (Pd),放射源强度为 50 毫居里,用 25 微米厚的 $\alpha\text{-Fe}$ 箔标定谱仪速度。同质异能位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 。实验数据用最小二乘法拟合。

二、穆斯堡尔谱解析

分别在室温和 80 K 条件下测量了四种土壤的穆斯堡尔谱(图 1—8),进行了计算机拟合。图中点线是实验谱,细实线是计算机拟合谱,分别计算出了各个室温谱的穆斯堡尔参数(表 1),并从 80 K 测得的穆斯堡尔谱计算出了赤铁矿和针铁矿的磁超精细分裂的内磁场值(Hi),内磁场值的单位以 Koe 表示(表 2)。

表 1 不同样品的穆斯堡尔谱参数(室温)

Table 1 Comparison for Mössbauer parameters of various sample (Under room temperature)

样品号 Samples	拟合谱 Fitted spectra	同质异能位移 δ (毫米/秒) I. S. (mm/sec)	四极矩分裂 Δ (毫米/秒) Q. S. (mm/sec)	内磁场 (Koe) Hi (Koe)	峰面积比 S(%) S(%)	主要矿物 Main minerals
001	S	0.39	-0.15	501	22.1	赤铁矿 Hematite
	AA'	0.33	0.55	0	71.0	赤铁矿 Hematite
	BB'	0.36	1.19	0	6.9	针铁矿 Goethite
016	AA'	0.34	0.51	0	50.5	赤铁矿 Hematite
	BB'	0.35	0.98	0	49.5	针铁矿 Goethite
022	AA'	0.34	0.48	0	46.2	赤铁矿 Hematite
	BB'	0.33	0.83	0	51.2	针铁矿 Goethite
	CC'	0.96	2.70	0	2.6	硅酸盐中的二价铁 Fe ²⁺ in silicate
026	S	0.39	-0.14	500	20.7	赤铁矿 Hematite
	AA'	0.33	0.47	0	47.9	赤铁矿 Hematite
	BB'	0.33	0.69	0	28.0	针铁矿 Goethite
	CC'	0.80	1.98	0	3.3	硅酸盐中的二价铁 Fe ²⁺ in silicate

图 1 为云南元谋采集的燥红土(001)的室温穆斯堡尔谱。由计算机拟合出三套亚谱,AA' 是一对强四极双峰,峰面积占 71%,属细颗粒赤铁矿;BB' 是一对弱四极双峰,属细颗粒的针铁矿,二者均呈超顺磁态。在常温下没有磁分裂,S 是峰较弱而宽的磁分裂六

表 2 不同样品的磁超精细分裂值 (Koe), 80K

Table 2 The magnetic hyperfine value (Hi) from various samples, 80K

样品号 Samples	赤铁矿 Hematite	针铁矿 Goethite
001	521	473
016	520	457
022	520	441
026	528	462

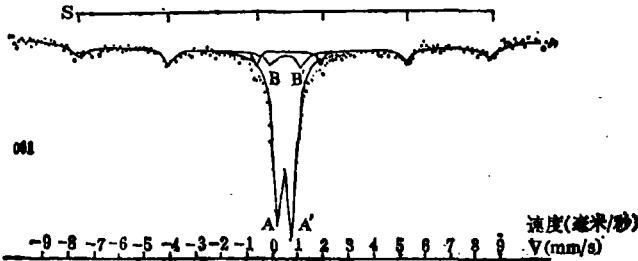


图 1 云南元谋燥红土 (001) 的穆斯堡尔拟合谱(室温)

Fig. 1 The Mössbauer spectrum at room temperature of torric red earth from Yuanmou, Yunnan (001)

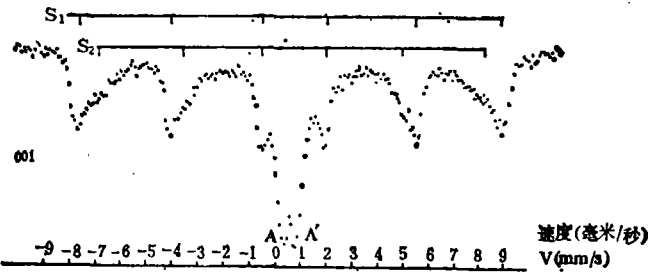


图 2 云南元谋燥红土 (001) 的穆斯堡尔谱 (80K)

Fig. 2 The Mössbauer spectrum at 80K of torric red earth from Yuanmou, Yunnan (001)

峰谱,内磁场值为 501 Koe, 显然为赤铁矿的贡献,峰面积比为 21.1%。

图 2 为样品 (001) 的低温 (80K) 谱,它包络了两套磁分裂六峰谱 (S_1 , S_2) 和一对四极双峰 (AA'), S_1 的内磁场值为 521Koe, S_2 的内磁场值为 473 Koe。可以认为, S_1 , S_2 分别为细颗粒的赤铁矿和针铁矿的贡献,而且 S_1 的强度明显大于 S_2 ,也说明把图 1 中的 AA' 解释为细颗粒的赤铁矿为主,只有少量的针铁矿是合理的。

图 3 是以云南元江采集的一种红壤 (016) 在室温下记录的穆斯堡尔拟合谱。 AA' 为细颗粒的赤铁矿,峰面积比为 50.5%; BB' 是细颗粒的针铁矿,峰面积比为 49.5%。

图 4 是样品 (016) 在 80 K 记录的低温穆斯堡尔谱。在 80 K 下,超顺磁态的赤铁矿和针铁矿分别转变为磁超精细分裂六峰谱 S_1 、 S_2 。 S_1 、 S_2 两者的峰面积比几乎相等,从而证明室温谱拟合出两套峰面积比几乎相等的赤铁矿和针铁矿 (图 AA' 、 BB') 是合理的。

图 5 是从广西田林采集的水合棕红壤 (022) 在室温记录的穆斯堡尔拟合谱,它包络

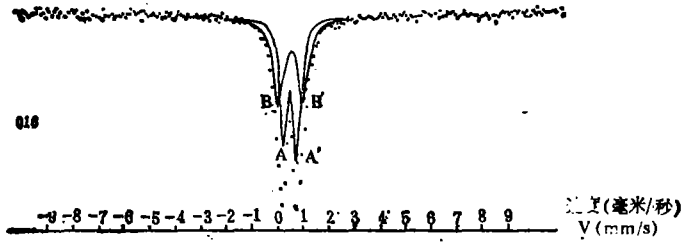


图3 云南元江红壤(016)的穆斯堡尔拟合谱(室温)

Fig. 3 The Mössbauer spectrum at room temperature of red earth from Yuanjiang, Yunnan

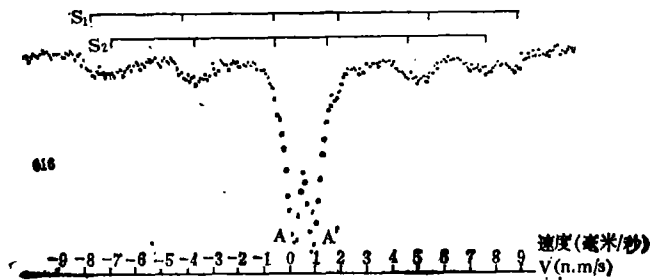


图4 云南元江红壤(016)的穆斯堡尔谱(80K)

Fig. 4 The Mössbauer spectrum at 80K of red earth from Yuanjiang, Yunnan (016)

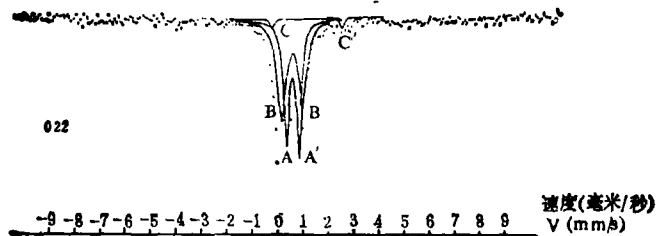


图5 广西田林水合棕红壤(022)的穆斯堡尔拟合谱(室温)

Fig. 5 The Mössbauer spectrum at room temperature of hydrous brown-red earth from Tianlin, Guangxi (022)

了三对四极双峰(AA', BB', CC')。AA', BB' 分别为细颗粒的赤铁矿和针铁矿,其峰面积比分别为46.2%和51.2%,针铁矿的比例略高于赤铁矿。CC' 的同质异能移位(δ)值为0.96,四极矩分裂(Δ)值为2.70,可认为是来自硅酸盐矿物中的 Fe^{2+} 。

图6是样品(022)在80K记录的低温谱。S₁, S₂分别为细颗粒的赤铁矿和针铁矿,在80K低温下,由超顺磁态转变为磁分裂而出现六峰谱,并可看出S₂(针铁矿)的相对强度略高于S₁(赤铁矿),这和该样品(022)的室温拟合谱是一致的。另外,硅酸盐中的 Fe^{2+} 仍有一定份量(S₃)。

图7是从海南岛尖峰岭采集的褐色赤红壤(026)在室温下记录的穆斯堡尔拟合谱。

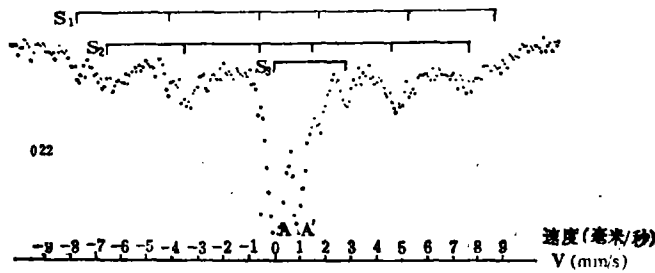


图 6 广西田林水合棕红壤 (022) 的穆斯堡尔谱 (80K)

Fig. 6 The Mössbauer spectrum at 80K of hydrous brown-red earth from Tainlin, Guangxi (022)

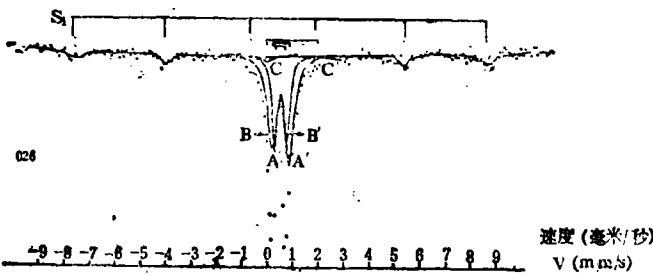


图 7 海南尖峰岭褐色赤红壤 (026) 的穆斯堡尔拟合谱(室温)

Fig. 7 The Mössbauer spectrum at room temperature of cinnamon lateritic red earth from Jianfengling Hainan (026)

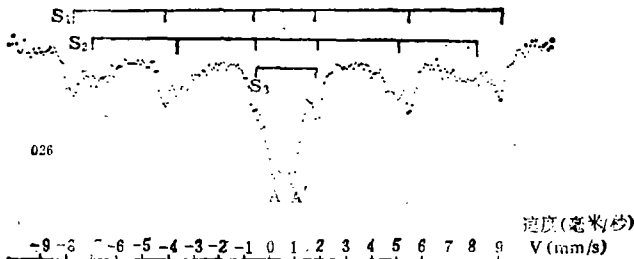


图 8 海南岛尖峰岭褐色赤红壤 (026) 的穆斯堡尔谱 (80K)

Fig. 8 The Mössbauer spectrum at 80K of cinnamon lateritic red earth from Jianfengling Hainan (026)

在常温下,出现了磁分裂的六峰谱(S),内磁场值 500 Koe, 相对峰面积为 20.7%, AA', BB' 分别为细颗粒赤铁矿和针铁矿, 相对峰面积比分别为 47.9%, 28.0%, CC' 为一对强度很弱的四极双峰, 同质异能移位(δ)值为 0.80, 四极矩分裂(Δ)值为 1.98, 可以认为是硅酸盐矿物中的 Fe^{2+} 。

图 8 是样品 (026) 在 80 K 记录的穆斯堡尔谱, S_1 , S_2 分别为 80 K 低温下细颗粒的赤铁矿和针铁矿转变为磁分裂六峰谱, 其中 S_1 还包络了室温下所观察到的六峰谱, 所以 S_1 的强度明显地高于 S_2 , 说明对该样品室温谱的解析, 即细颗粒的赤铁矿含量略高于细颗粒的针铁矿的结论是正确的。S₁ 是一对弱的四极双峰, 与常温谱中拟合出的硅酸盐矿

物中的 Fe^{2+} 相一致。

图 2、4、6、8 中的 AA' 可认为是在 80 K 低温下不能产生磁分裂的更细颗粒的超顺磁的赤铁矿, 针铁矿或无定形氧化铁的混合, 要使这一部分超顺磁态物相转变为磁分裂, 需要更低的温度。

三、结果和讨论

我国热带、亚热带部分地区, 由于受特殊地形及其气候条件的影响, 形成了各种不同的干热自然生态环境。

(1) 所研究的四种燥红土表层胶体部分中含铁氧化物的类型以赤铁矿和针铁矿为主。从所测量的样品的穆斯堡尔谱所展示的赤铁矿和针铁矿的峰面积比来看, 除了广西田林的水合棕红壤中针铁矿的峰面积略高于赤铁矿外, 赤铁矿的含量很高。赤铁矿的含量高反映了形成燥红土的干热气候条件的共同特点。由于干热条件不同, 土壤中赤铁矿和针铁矿的比例有明显的差异。元谋燥红土分布在深切干热河谷, 土壤中赤铁矿和细颗粒赤铁矿的相对峰面积比为 93%, 细颗粒针铁矿仅占 6.9%。海南岛西南部属半干热型气候条件, 土壤中的赤铁矿和细颗粒赤铁矿的峰面积比占 68.6%, 针铁矿占 28%。而广西田林属半湿润型气候条件, 细颗粒的针铁矿含量(相对峰面积比 51%) 略高于细颗粒赤铁矿的含量(相对峰面积比 46.2%)。

元江虽与元谋同属深切干热河谷, 但和元谋相比, 气候条件也有明显差异, 其相对湿度比元谋高, 年蒸发量与降雨量之比也比元谋低 1 倍, 这个土壤中的细颗粒赤铁矿的相对峰面积比为 50.5%, 针铁矿的相对峰面积比为 49.5%, 两者几乎相等。

(2) 从四种土壤的穆斯堡尔谱中可以观察到, 不论赤铁矿或针铁矿, 主要是以细颗粒状态存在, 在常温下呈超顺磁态, 只有在 80 K 以下的温度下能观察到磁分裂的六峰谱。但是在干热的元谋燥红土(001) 及比较干热的海南尖峰岭褐色赤红壤(026) 的室温谱中观察到了磁分裂六峰谱的赤铁矿(图 1, 7)。

我们从室温谱测得的赤铁矿的内磁场值为 500—501 Koe, 低温谱(80K) 为 520—528 Koe(表 1, 2) 针铁矿低温谱的内磁场值为 441—473 Koe(表 2)。Kodama 等人(1977)^[9] 报道的纯赤铁矿室温谱的内磁场值为 518 Koe; Nakamura 等人(1964)^[11] 报道的 77 K 温度下得到的纯赤铁矿的内磁场值为 540 Koe。以及 Forsyth 等人(1968)^[4] 报道的 77 K 温度下测得的纯针铁矿的内磁场值。所研究的四种土壤中赤铁矿、针铁矿的内磁场值均低于上述数值, 这显然与热带、亚热带土壤中氧化铁矿物的 Al^{3+} 同晶替代作用有关。

Murad 和 Schwertmann (1986)^[10] 用穆斯堡尔谱学方法研究了赤铁矿的 Al^{3+} 同晶代换和颗粒大小对赤铁矿穆斯堡尔谱参数的影响, 他们发现内磁场值随 Al^{3+} 取代量增加, 结晶颗粒直径的减少而降低。Janot 和 Gilbert (1970)^[8] 应用穆斯堡尔谱学方法研究了氧化铁矿物的 Al^{3+} 替代作用时也曾指出赤铁矿中 Fe^{3+} 被 Al^{3+} 取代后其内磁场值降低。

我们根据 Murad 等人(1986)^[10] 用人工合成的铝质赤铁矿计算 Al^{3+} 取代量的经验公式:

$$Hi(298) = 511.5 - 11(Al_i)$$

式中

$$Al_i = \frac{Al}{Al + Fe}$$

以及在室温下测得的赤铁矿的穆斯堡尔参数 Hi 值计算了赤铁矿中 Al^{3+} 取代摩尔百分数(表 3), 还根据 Golden 等人 (1979)^[6] 用人工合成铝质针铁矿计算 Al^{3+} 取代的经验公式: $Hi = 500 - 1.77(Al\%)$ 以及 80 K 测得的针铁矿的 Hi 值, 计算了针铁矿的 Al^{3+} 取代摩尔百分数(表 3)。

表 3 赤铁矿、针铁矿的 Al^{3+} 取代量(摩尔%)

Table 3 Substitution of Fe in Hematite and Goethite by Al (mol%)

样品号 Samples	赤铁矿的 Al^{3+} 取代量 (摩尔%) Substitution of Fe in Hematite (mol%)*	针铁矿的 Al^{3+} 取代量 (摩尔%) Substitute of Fe in Goethite (mol%)**
001	9.5	15.2
016	*---	24.3
022	-----	33.3
026	10.5	21.5

* 按室温谱的 Hi 值计算(表 1)

** 按 80 K 谱的 Hi 值计算(表 2)

从表 3 可以看出: 针铁矿的 Al^{3+} 取代摩尔%数高于赤铁矿(表 3)。针铁矿 Al^{3+} 取代为 15.2—33.3 摩尔%数, 赤铁矿 Al^{3+} 取代为 9.5—10.5 摩尔%数。据文献报道, 土壤中针铁矿铝取代摩尔数范围可以从 13—14%^[3] 及 25%^[22], Thiel (1963) 曾报道过针铁矿中铝取代摩尔数可达 33%, 也有人报道过合成针铁矿铝取代摩尔%可高达 47%^[2]。

所研究的四种燥红土由于气候干热程度不同, 针铁矿 Al^{3+} 的取代摩尔百分数有明显差异, 元谋燥红土地处于干热型气候条件, 针铁矿 Al^{3+} 取代最低, 为 15.2%; 海南尖峰岭褐色赤红壤, 地处半干热型气候条件, 针铁矿 Al^{3+} 取代为 21.5%; 田林水合棕红壤, 地处半湿润型气候条件, 针铁矿 Al^{3+} 取代为 33.3%; 元江红壤虽地处于干热型气候条件, 但比元谋相对湿润得多, 针铁矿的 Al^{3+} 取代也达 24.3%。

参 考 文 献

- [1] Bigham, J. M., Golden, D. C., Bowen, L. H., Buot, S. W., and Weed, S. B., 1979. Iron oxide mineralogy of well-drained ultisol and oxides: I: characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy X-ray diffractometry and selected chemical techniques Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 816—825.
- [2] Broncio, V. A. and Furmakova, L. N., 1975: chem. abstr. 84, 62427.
- [3] Davey, B. G., Russell, J. D. and Wilson, M. J., 1975: Iron oxides and their relation to colour of red and yellow podzolic soils near Sydney Australia, Geoderma, 14: 125—138.
- [4] Forsyth, J. B., Hedley I. G., and Johnson, C. E., 1968: The magnetic structure and hyperfine field of goethite (α -FeOOH), J. Phys. chem., 1: 179—188.
- [5] Gangas, N. H., Simopoulou, A., Kostikas, A., Yassoglou, N. J., and Filipakis, S., 1973: Mössbauer studies of small particles of iron oxides in soils. Clay Min., 21: 151—160.
- [6] Golden, D. G., Bowen, L. H., Weed, S. B., and Bigham, J. M., 1979. Mössbauer studies of synthetic and soil occurring aluminum-substituted goethites. Soil Sci. Soc. Am., J., 43: 802—808.

- [7] Goodman, B. A., and Lewis, D. G., 1981: Mössbauer spectra of aluminous goethites (α -FeOOH). *J. Soil Sci.* 32: 351—363.
- [8] Janot, C., and Gibert, H., 1970: Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles etudies par effect Mössbauer. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, 93: 281—291.
- [9] Kodama, H., Mckeague, J. A., Fremblay, R. J., Gosselin, J. R., and Townsend, M. G., 1977: Characterization of iron oxides Compounds in soils by Mössbauer and other methods. *Can. J. Earth Sci.*, 14: 1—15.
- [10] Murad, E., and Schwertmann, U., 1986: Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite, *Clays and Clay Minerals*, 34: 1—6.
- [11] Nakamura, T., shinjo, T., Endoh, Y., Yanamoto, N., Shiga, M., and Nakamura, Y., 1964: ^{57}Fe Mössbauer effect in ultra fine particles of α -Fe₂O₃, *Physics Letters*, 12: 178—179.
- [12] Norrish, K. and Tayler, R. M., 1961: The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites, *J. Soil Sci.*, 12: 294—306.
- [13] Schwertmann, U., Fitzpatrick, R. W., Taylor, R. M., and Lewis, D. G., 1979: The influence of aluminum on iron oxides. Part 11: preparation and properties of Al-substituted hematites, *Clays and Clay Minerals*, 27: 105—112.
- [14] Schwertmann, U., Murad, E., and Schulze, D. G., 1982: Is there holocene reddening (hematite formation) in soils of axeric temperate areas? *Geoderma*, 27: 209—223.

STUDY ON THE IRON OXIDES FOR TORRID RED EARTHS BY USING THE MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Zhang Hanhui, Han Yong and Xing Guangxi

(The Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

This paper deals with the study on the types, properties and isomorphic substitution of Fe (III) by Al(III) of iron oxides in torrid red earths under different arid and hot conditions in South China by using the Mössbauer spectroscopy.

The Mössbauer spectra for the colloidal portion ($<2\mu\text{m}$) extracted from the surface layer of the four red earths studied indicated that the superparamagnetic state appeared at room temperature and the magnetic splitting six-line spectra was observed significantly at 80K. The results fitted with a computer show that hematite and goethite are predominant in iron oxides and commonly occur in small particles, reflecting the feature of tropical and subtropical soils. Also, the proportion of hematite and goethite in soil colloids varies considerably in different dry climates; the drier the soil, the higher the proportion of hematite.