赛马矿和硅钛铈矿中铁的占位研究

宋仁奎 丁奎首 李 哲
(中国科学院地质研究所, 北京 100029)

摘要 赛马矿(Saimaite)为一种锆钛硅酸盐新矿物, 对赛马矿进行了 X-射线和电子探针分析, 计算出化学式. 此外, 对赛马矿与相关矿物硅钛铈矿进行了室温穆斯堡尔效应的研究, 确定铁在赛马矿和硅钛铈矿晶体结构中的占位, 确定出 $Fe^{3+}/Fe^{2+}+Fe^{3+}$ 比值, 在此基础上, 重新写出赛马矿和硅钛铈矿的化学式.

关键词 新矿物 赛马矿 穆斯堡尔效应 占位

赛马矿为一种含 U, Th, Sr 和稀土的锆钛硅酸盐新矿物, 最初由彭琪瑞等人[1]在辽宁风城发现, 其后, 丁奎首和周剑雄[2]对该矿物进行了 X-射线、红外光谱和电子探针的测试和研究, 确认赛马矿为硅钛铈矿-钛硅铈矿系列中 Sr/REE≈2 的一种新的成员矿物. 根据化学成分和所测得的晶胞参数, 可以推测赛马矿与钛硅铈矿同结构. 张建洪和彭志忠[3]在评述我国发现的新矿物时指出, 赛马矿为一种经过再分析而重新肯定的新矿物, 应该对其进行更深入的研究. 由于在我国尚未发现与赛马矿同结构的钛硅铈矿, 而硅钛铈矿与钛硅铈矿为同质二象变体, 为了对比, 我们对赛马矿与相关矿物硅钛铈矿进行了室温穆斯堡尔效应的研究, 确定了铁的占位.

1 实验方法

赛马矿产于中朝地块大地构造单元内辽宁风城碱性岩铀钍及稀土元素矿床中, 呈黑色, 霓石、霞石、锆石、异性石、闪叶石及钍石等众多矿物与其共生. 与同类的硅钛铈矿不同的是, 它不经加热即可获得 X-射线粉末图及一系列清晰的单晶图谱, 说明在常温下呈晶体形式存在. 这与在常温下呈变晶的硅钛铈矿有所不同. 本文我们所研究的赛马矿的晶胞参数为 a_0= 1.389 34 nm, b_0= 0.567 03 nm, c_0= 1.191 20 nm, β= 114.083°, 空间群为 $C2/m$. 根据对二十几个矿物颗粒的电子探针分析, 经计算其化学式可写为: $(Sr_{2.386}La_{0.476}Ce_{0.566}Pr_{0.074}Nd_{0.022}Sm_{0.022}Gd_{0.016}Y_{0.009}Ca_{0.322}Na_{0.080}Th_{0.016}U_{0.011})_{4.000}(Ti_{0.153}Nb_{0.023}Ta_{0.001}Zr_{0.810}Hf_{0.022})_{1.100}(Fe^{2+}_{0.736}Mg_{0.025}Mn_{0.019}Ca_{0.189}Ti_{1.116})_{2.085}Ti_2[(Si_{3.983}Al_{0.032})_{4.015}O_{14}]O_8$, 其化学式可简化为 $(Sr, REE)_4Fe(Ti, Zr)_2Ti_2Si_4O_{22}$.

硅钛铈矿产于方解石碳酸盐岩体中, 与硅钛铈矿共生的矿物包括微斜长石、黑云母、霓石、钠铁闪石等, 其晶胞参数为 a_0= 1.339 nm, b_0= 0.517 nm, C_0= 1.105 nm, β= 100.70°, 空间群为 $C2/m$. 根据化学分析, 经计算其化学式可写为[1)]: $(La_{1.080}Ce_{1.670}Pr_{0.150}Nd_{0.364}Sm_{0.037}Eu_{0.005}Gd_{0.025}Tb_{0.005}Dy_{0.005}Er_{0.005}Tu_{0.005}Yb_{0.006}Lu_{0.006}Y_{0.010}Th_{0.009}U_{0.004}Mn_{0.113}Ca_{0.402}Mg_{0.075})_{3.976}Fe^{2+}_{1.000}(Fe^{2+}_{1.927}Ti_{0.273})_{2.200}Ti_{2.000}[(Si_{3.881}Al_{0.125})_{4.006}O_{14}]O_{6.413}(OH)_{1.587}$, 可简化为 $(Ce, La, Ca)_4Fe^{2+}Fe_2Ti_2Si_4O_{22}$.

1) 汪春玲. 个人通讯. 1988

使用 PH-803 计算机化的穆斯堡尔谱仪测试了赛马矿和硅钛铈矿的室温穆斯堡尔谱. 为了得到质量好的谱, 每道计数达 $\approx 3 \times 10^6$. 以 Pd 为基底强度约为 10 mi 的 ^{57}Co 作为放射源, 探测器为 NaI(Tl) 闪烁计数器. 使用 α-Fe 箔来校准谱仪的速度, 所给出的同质异能位移以 α-Fe 作为参考物质. MUSFUN 计算机程序被用来拟合测得的谱. 在拟合过程中, 限制四极双峰的强度和宽度相等.

2 结果和讨论

图 1 示出了赛马矿和硅钛铈矿的室温穆斯堡尔谱, 它们都是由一个 Fe^{2+} 四极双峰和两个 Fe^{3+} 四极双峰组成, 表 1 给出了它们的穆斯堡尔参数和四极双峰的指派.

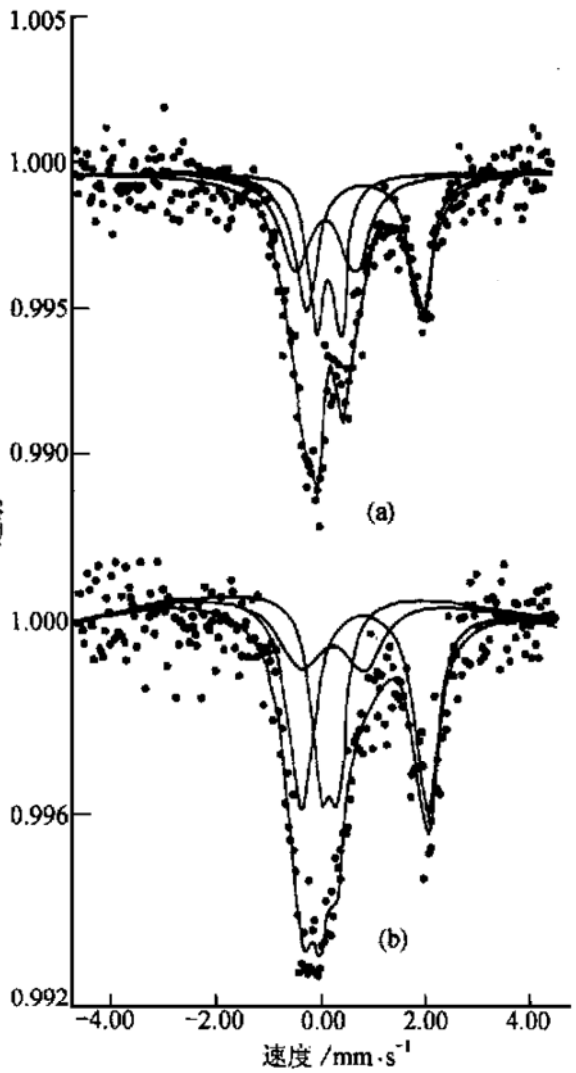

图 1 赛马矿(a)和硅钛铈矿(b)的室温穆斯堡尔谱图

赛马矿与同类的钛硅铈矿及硅钛铈矿的理想化学式可表示为 $A_4BC(1)_2C(2)_2Si_4O_{22}$, 其中 A = REE, Th, Ca, Sr, Na, K, B = Fe^{2+}, Mg, Mn, Ca, C = Ti, Mg, Mn, Fe^{3+}, Al. 根据赛马矿的化学成分和 X-射线粉晶分析, 已经确定赛马矿与钛硅铈矿同结构. 由于赛马矿的晶体结构至今尚未给出, 所以赛马矿穆斯堡尔吸收峰的指派以钛硅铈矿的晶体结构为基础来进行讨论. Pen 和 Pan[4] 最早测定了硅钛铈矿的晶体结构, 确定其空间群为 $C2/m$. 后来, Calvo 和 Faggiani[5] 重新研究了合成的钛硅铈矿与硅钛铈矿结构, 确定其空间群为 $P2_1/a$. 上述研究表明, 钛硅铈矿与硅钛铈矿的基本晶体结构相同, 它们都是由两类层状结构组成的, 其中之一为 C(1) 和 C(2) 八面体层, 另一个为 Si 四面体和 B 八面体层, 它们都平行于 $a\ b$ 平面. 二类多面体层相互交替从而形成三维的格架. 稀土元素等大阳离子位于九次配位的 A 位置上.

表 1 赛马矿和硅钛铈矿的室温穆斯堡尔参数

矿物	δ/mm·s⁻¹ a)	Δ/mm·s⁻¹	Γ/mm·s⁻¹	A/%	指派
赛马矿	1.02(4)	2.42(9)	0.53(5)	44	Fe^{2+} (B)
	0.33(16)	0.33(7)	0.44(9)	28	Fe^{3+} (C(1))
	0.49(16)	1.26(40)	1.18(14)	28	Fe^{3+} (C(2))
硅钛铈矿	1.09(5)	2.24(10)	0.51(5)	39	Fe^{2+} (B)
	0.40(3)	0.46(9)	0.35(7)	28	Fe^{3+} (C(2))
	0.36(6)	1.14(36)	0.67(14)	33	Fe^{3+} (C(1))

a) δ 为相对于 α-Fe 的同质异能位移, Δ 为四极分裂, Γ 为线宽, A 为穆斯堡尔吸收面积百分比

许多作者对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的配位与其同质异能位移之间的关系进行了研究[6~11], 结果发现, 硅酸盐中 6 次配位和四次配位的 Fe^{2+} 的同质异能位移, 分别落在 1.02~ 1.19 和 0.80~ 0.95

mm/s 的范围内, 而相应配位的 Fe^{3+} 的同质异能位移, 分别为 0.38~ 0.50 和 0.12~ 0.32 mm/s 的范围内. 这样, 赛马矿和硅钛铈矿穆斯堡尔谱中, 同质异能位移 δ= 1.02~ 1.09 和 δ= 0.33~ 0.49 mm/s 的四极双峰分别归因为八面体位置上的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}. 根据晶体结构的分析, 可以进一步把同质异能位移 δ= 1.02~ 1.09 mm/s 和四极分裂 Δ= 2.24~ 2.42 mm/s 的双峰指派给八面体 B 位置上的 Fe^{2+}, 而 δ= 0.33~ 0.49 mm/s 和 Δ= 0.33~ 1.26 mm/s 的四极双峰归因为八面体 C 位置上的 Fe^{3+}.

Ingalls[12] 根据配位场理论指出, Fe^{3+} 的四极分裂值随着八面体畸变程度的增大而增大. 根据 Calvo 和 Faggiani[6] 测得的晶体结构数据, 可以确定, 在钛硅铈矿中, 其八面体 C(2) 的畸变程度比 C(1) 要大, 而在硅钛铈矿中, 八面体 C(1) 的畸变程度比 C(2) 要大. 由于赛马矿的结构与钛硅铈矿相同, 我们可以试探性地给出 Fe^{3+} 四极双峰的指派, 其结果如表 1 所示.

根据以上所给出的结果和讨论, 可以得出以下 3 点结论:

(1) 根据表 1 所给出的指派, 可以确定铁在赛马矿和硅钛铈矿晶体结构中的占位.

(2) 穆斯堡尔谱各四极双峰的吸收面积, 可以确定出 $Fe^{3+}/Fe^{2+}+Fe^{3+}$ 比值.

(3) 在此基础上, 可以重新写出赛马矿和硅钛铈矿的化学式:

赛马矿: $(Sr_{2.386}La_{0.476}Ce_{0.566}Pr_{0.074}Nd_{0.022}Sm_{0.022}Gd_{0.016}Y_{0.009}Ca_{0.322}Na_{0.080}Th_{0.016}U_{0.011})_{4.000}(Fe^{2+}_{0.319}Mg_{0.025}Mn_{0.019}Zr_{0.615}Hf_{0.022})_{1.000}(Fe^{3+}_{0.408}Ca_{0.189}Ti_{1.202}Zr_{0.186}Nb_{0.023})_{2.008}Ti_2[(Si_{3.938}Al_{0.032}Ti_{0.030})_{4.000}O_{14}]O_8$

硅钛铈矿: $(La_{1.066}Ce_{1.644}Pr_{0.148}Nd_{0.358}Sm_{0.037}Eu_{0.005}Gd_{0.025}Tb_{0.005}Dy_{0.005}Er_{0.005}Tu_{0.005}Yb_{0.006}Lu_{0.006}Y_{0.010}Th_{0.010}U_{0.003}Mn_{0.122}Ca_{0.400}Mg_{0.083})_{3.943}Fe^{2+}_{1.000}(Fe^{2+}_{0.123}Fe^{3+}_{1.759}Ti_{0.177})_{2.059}Ti_{2.000}[(Si_{3.815}Al_{0.128}Ti_{0.057})_{4.000}O_{14}]O_{6.423}(OH)_{1.577}$

致谢 作者感谢叶大年院士有益的讨论和赫伟高级工程师的热情帮助. 这项研究得到国家自然科学基金资助(批准号: 49572093).

参 考 文 献

1 彭琪瑞, 邹祖荣, 曹荣龙. 风城矿物志. 北京: 科学出版社, 1963. 49~ 56
2 丁奎首, 周剑雄. 赛马矿(钛硅锶矿)的新研究. 科学通报, 1984, 28(8): 678
3 张健洪, 彭志忠. 我国发现的新矿物. 地球科学, 1981, (2): 85
4 Pen C C, Pan C J. The Crystal structure of Chevkinite. Sci Sinica, 1964, 13: 1539
5 Calvo E, Faggini R. A reinvestigation of the crystal structure of chevkinite and perrierite. Amer Mineral, 1974, 59: 1277
6 Annersten H, Halenius U. Iron distribution in pink muscovite. Amer Mineral, 1976, 1: 1045
7 Marshall L, Dollase W. Cation arrangement in Fe-Zr-Cr spinel oxides. Amer Mineral, 1984, 69: 928
8 Steffen G, Seifert F, Amthauer G. Ferric iron in sapphire: a Mossbauer spectroscopic study. Amer Mineral, 1984, 69: 339
9 Wood B J, Virgo D. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherolite spinel by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. Geo Cosmoch Acta, 1989, 53: 1277
10 Li Z, Grave De E. The correlation of Fe^{2+} isomer shifts with bond lengthsand bond strengths in nesor and sorosilicates. Science in China, 1995, 38: 478
11 Bancroft G M. Mossbauer Spectroseopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. London: MC Graw-Hall, 1973. 155
12 Ingalls R. Electric field gradient tensor in ferrous compounds. Phys Rev, 1964, A133: 787

(1998-11-11 收稿, 1999-04-06 收修改稿)