锰褐磷锂矿中配位羟基四面体的随机替代效应*

李　哲　　张如柏
（中国科学院地质研究所，北京）　（成都地质学院地质系）

关键词　穆斯堡尔效应、锰褐磷锂矿、随机替代效应

穆斯堡尔效应已经在矿物学中得到了广泛的应用。它主要用来测定矿物中铁的价态、配位以及 Fe-Mg 有序-无序；此外，对复合物相陨石和岩石的研究也能给出许多有用的信息。近年来，矿物物理化学研究中最令人感兴趣的是若干种类的超精细相互作用，主要包括次近邻效应和热激活电子非局域化等。本文首次对锰褐磷锂矿进行了穆斯堡尔效应研究，发现了由于锰褐磷锂矿中羟基四面体 $(OH)_4^-$ 随机替代部分阴离子团 PO_4^{3-} 而形成的谱线分裂现象，作者把这一现象称为锰褐磷锂矿中配位羟基四面体的随机替代效应。

一、实验方法

锰褐磷锂矿是磷锰锂矿-磷铁锂矿族矿物经风化而形成的一种次生锂磷酸盐矿物。本文所研究的锰褐磷锂矿产自新疆阿尔泰伟晶岩中，已经对它进行了较详细的矿物学研究[1]。根据湿法化学分析结果所得到的该矿物的结晶化学式为：

$$(Li_{0.34}Na_{0.02}K_{0.01}Mg_{0.05}Ca_{0.05})_{0.47}(Mn^{2+}_{0.6}Fe^{3+}_{0.32})_{0.92}[(PO_4)_{0.80}((OH)_4)_{0.32}]_{1.08}.$$

本文使用 pH-803 计算机化谱仪记录锰褐磷锂矿在 298 K 和 80 K 温度下的穆斯堡尔谱，测量是以透射几何方式进行的，所记录的谱包含 256 个数据点。使用 $^{57}Co(Pd)$ 作为放射源，探测器为 NaI(Tl) 闪烁探测器。α-Fe 被用来作为谱仪的较准物质，所有的同质异能位移都相对 α-Fe。对所测得的谱使用 MOSFUN 程序进行拟合。

二、结果和讨论

图 1 示出了锰褐磷锂矿在 298 K 和 80 K 温度下的穆斯堡尔谱，表 1 列出了它们的穆斯堡尔参数。由图 1 和表 1 可以看出，该矿物在 298 K 和 80 K 温度下的谱由两个四极双峰组成。根据同质异能位移可以确定，这两个四极双峰都是由 Fe^{3+} 离子形成的。

褐磷锂矿是一种稀少的磷酸盐矿物，它的结晶化学通式为 $Li_{4-n}Mn^{2+}_{4-n}Fe^{3+}(PO_4)_4$，其中 n 为 Fe^{3+}/Mn^{2+} 的原子比值。当 $n<2$ 时，称为锰褐磷锂矿，当 $n>2$ 时，称为铁褐磷锂矿，$n=2$ 时，称为褐磷锂矿。已经对铁褐磷锂矿进行了晶体结构研究[2]。结果表明，它和橄榄石同结构，其空间群为 pbmn，$a=5.918$ Å，$b=10.037$ Å，$c=4.799$ Å。和橄榄石一样，阳离子占据两种不同位置 M(1) 和 M(2)。结构修正表明，部分 M(1) 位置被 Li 和 Na 离子占据，而

本文 1988 年 5 月 7 日收到。
* 国家自然科学基金资助项目。

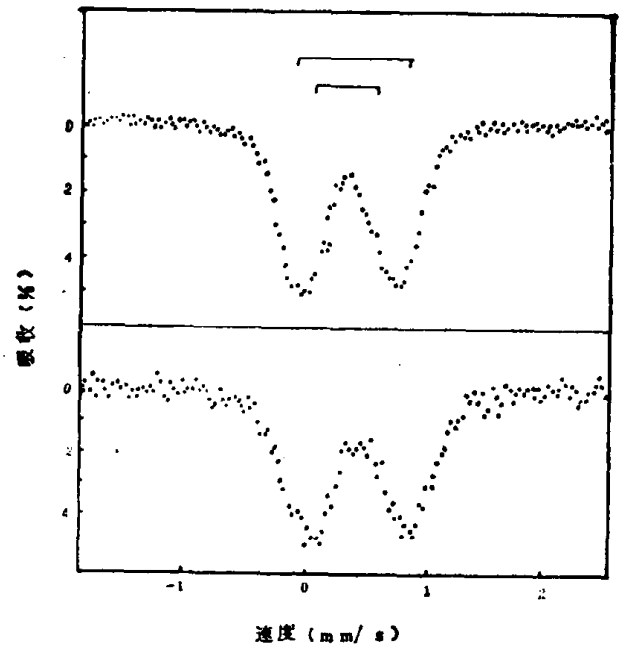

图 1　锰褐磷锂矿在 298 K（上图）和 80 K（下图）温度下的穆斯堡尔谱

表 1　锰褐磷锂矿的穆斯堡尔参数

温度(K)	*I.S*(mm/s)	*Q.S*(mm/s)	*T*(mm/s)	*A*%	指派*	x^2
298	0.41(1)	0.71(3)	0.37	44	6[O](40%)	1.23
	0.42 (1)	1.13(3)	0.38	56	5[O]1[OH](31%) 4[O]2[OH](8%) 3[O]3[OH](11%) 2[O]4[OH](8%) 1[O]5[OH[(2%) 6[OH](0%)	
80	0.52(1)	0.73(5)	0.34	48	6[O](40%)	1.17
	0.53(1)	1.22(3)	0.36	52	5[O]1[OH](31%) 4[O]2[OH](8%) 3[O]3[OH](11%) 2[O]4[OH](8%) 1[O]5[OH](2%) 6[OH](0%)	

* 括弧内为 M2 位置配位基氧和羟基组合的几率.

Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 等离子占据在M(2)位置上. 由于锰褐磷锂矿缺少磷原子，因此羟基四面体部分代替阴离子团 PO_4^{3-}.

在绝大部分情况下，由于矿物结构中一种结晶学位置上 Fe^{2+}（或 Fe^{3+}）离子的化学环境相同，因此一种结晶学位置上 Fe^{2+}（或 Fe^{3+}）离子在它的穆斯堡尔谱中形成一个四极双峰或一组六线谱. 然而，对锰褐磷锂矿的穆斯堡尔谱来说，如果使用一个四极双峰拟合它在 298K 和 80K 下的穆斯堡尔谱，所给出的拟合优度分别为 $x^2 = 2.54$ 和 1.31，其线宽分别为 0.49 mm/s 和 0.51mm/s；当使用两个四极双峰拟合这两个谱时，拟合优度分别降至为 $x^2 = 1.23$ 和 1.17，其线宽也减到 0.34—0.38 mm/s 范围之内. 这说明锰褐磷锂矿中存在着使谱线分裂的超精细

表 2　正铁辉石和铁褐磷锂矿中八面体的畸变

矿　物	位　置	Δ*	σ^{2**}	文　献
正铁辉石	M1	0.0004	25.65	[4]
	M2	0.0084	167.12	
锰褐磷锂石	M1	0.0008	64.15	[2]
	M2	0.0015	123.54	

* $\Delta = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6}\left(\frac{l_i - l_m}{l_m}\right)^2$，$l_i$ 为 M-O 间距，l_m 为平均间距．　** $\sigma^2 = \sum_{i=1}^{12}(\theta_i - 90)^2/11$，$\theta_i$ 为八面体键角．

相互作用．

已经发现了次近邻效应会使钙辉石和绿辉石的穆斯堡尔谱线发生分裂．Ingallas[3]确定了四极分裂缩减函数与八面体畸变程度之间的关系．当八面体的畸变程度很小时，四极分裂缩减函数随八面体畸变程度增加很快．当四极分裂缩减函数达到极值后，它随八面体畸变程度缓慢下降．因此，对畸变程度较小的八面体来说，次近邻离子使八面体畸变程度发生的微小变化，都会引起四极分裂发生较大的变化．相反，对畸变程度较大的八面体来说，四极分裂对八面体的畸变程度则不那么灵敏．辉石中 M1 和 M2 是上面两种类型八面体的例子．表 2 列出正铁辉石和铁褐磷锂矿中八面体伸长度Δ和角度变化 σ^2，它们分别是用来表示八面体键长和键角畸变程度的．由于锰褐磷锂矿为铁褐磷锂矿的类质同像体，其结构参数基本一致[1]，因此有理由认为锰褐磷锂矿的平方伸长度Δ和角度变化σ^2与铁褐磷锂矿的类似．由于褐磷锂矿中八面体 M2 的上述两个值均很大，因此很难在锰褐磷锂矿中观察到次近邻效应．

对于锰褐磷锂矿来说，由于磷离子不足，因此羟基四面体代替部分 PO_4^{3-} 阴离子团．这样，对 M(2) 位置来说，就可能形成七种不同形式的阴离子组合：6 [O]，5 [O] 1 [OH]，4[O]2[OH]，3[O]3[OH]，2[O]4[OH]，1[O]5[OH]，6[OH]．由于O和OH对 M(2) 位置上的 Fe^{2+} 离子来说，为近邻配位基离子，它们的不同组合将在铁离子处形成不同的电场梯度，因此有可能使穆斯堡尔谱线分裂．由于羟基四面体替代阴离子团 PO_4^{3-} 具有随机性质，因此可以称这种使谱线分裂的现象为配位基四面体随机替代效应．根据本文所研究的锰褐磷锂矿的结晶化学式，可以计算出上面七种组合的几率．表 1 给出了穆斯堡尔四极双峰的指派，可以看出，表 1 中穆斯堡尔吸收面积与括弧中给出的配位离子组合几率符合得很好，并且室温和液氮温度下的结果一致．

配位基四面体的随机替代效应是一种新的可以使穆斯堡尔谱线发生分裂的精细相互作用，实际上，其它任何一种配位基阴离子的替代都有可能形成谱线分裂，它和作者提出来的氟磷锰铁矿中配位基氟离子无序缺席效应都是近邻配位基阴离子效应[4]．与次近邻效应不同的是，后者是次近邻位置上不同阳离子的替代而形成的谱线分裂现象．

致谢：作者感谢叶大年教授和应育浦副教授的热情鼓励和有益的讨论．

参　考　文　献

[1] 张如柏，科学通报，26(1981)，1：40—42．
[2] Alberti, A., *Acta Crystallogr.*, **32**(1976), 2761—2764.
[3] Ingallas, R., *Phys. Rev.*, **133A** (1964), 787—795.
[4] 李　哲、张如柏、赫　伟、于　莉，科学通报，32(1987)，11：846—849．