

青海湖沉积物的穆斯堡尔效应研究

祁永唐¹, J. Ensling², P. Guetlich²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所 青海 西宁 810008; 2. Institut fuer Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg—Universitaet, D—55099 Mainz, Germany)

摘要:对青海湖南岸 QH86CK 钻孔和湖中心水下 QH85—14 钻孔的 36 个沉积物样品进行了穆斯堡尔谱学测量。QH86CK 钻孔样品常温下的穆斯堡尔谱由一个 Fe^{2+} 双线分裂, 一个 Fe^{2+} 双线分裂和一个 Fe^{3+} 六线分裂组成, 而 QH85—14 钻孔样品的谱可分解为两个 Fe^{2+} 双线分裂和两个 Fe^{3+} 双线分裂。在低温下, QH86CK 钻孔样品的谱中出现了一个较强的 $H_{\text{hf}}=49.3\text{T}$ 的磁分裂, 而 QH85—14 钻孔样品只有很小一部分 Fe^{3+} 离子表现出磁有序。两个钻孔样品含铁矿物组成及其相对含量不同。QH86CK 钻孔样品的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值随深度有较大变化, 而 QH85—14 钻孔各个样品的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值差别很小。这些结果表明青海湖南岸和湖中心水下的沉积环境不同。

关键词:沉积物; 含铁矿物; 穆斯堡尔效应

中图分类号: X14.2

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2004)03—0011—05

0 引言

青藏高原是影响全球气候变化的非常重要的大陆地区之一。青海湖(东经 $97^{\circ}50' \sim 101^{\circ}20'$, 北纬 $36^{\circ}15' \sim 38^{\circ}20'$)位于青藏高原东北隅一个活跃的构造盆地, 处在两个气候带的会聚区。青海湖沉积物应当灵敏地记录着青藏高原的地球化学环境和气候变化过程^[1-3]。

前文已经讲过^[4], 沉积物的含铁矿物中, 铁的氧化还原状态对湖泊的地球化学研究特别重要。穆斯堡尔谱学是研究沉积物中含铁矿物的一种非常重要的手段。这一方法很早就被应用于地质学和矿物学中。在湖泊沉积物的穆斯堡尔效应方面, 很多科学工作者做了大量的研究工作。我们从 1988 年起对我国盐湖和青海湖沉积物一系列样品进行了穆斯堡尔效应研究, 取得了重要的数据和结果。有关参考文献见前

文所列。

本文报道了我们对青海湖两个钻孔沉积物样品的穆斯堡尔效应研究结果, 并通过该钻孔及其不同深度沉积物样品的穆斯堡尔谱学测量数据, 分析青海湖沉积环境及气候的变化。

1 实验

1.1 样品

我们对青海湖两个钻孔的 36 个沉积物黏土样品进行了穆斯堡尔谱学测量。其中, (1) 11 个样品取自青海湖南岸深度为 150m 的 QH86CK 钻孔, (2) 25 个样品取自青海湖中心水下深度 5m 的 QH85—14 钻孔。

1.2 穆斯堡尔谱的测量和解析

称取研磨后的样品 150mg 封装入面积为

收稿日期: 2003—08—05

作者简介: 祁永唐(1942—), 男, 研究员, 主要从事盐湖资源研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2cm² 的圆形塑料样品盒中,作为穆斯堡尔吸收体,样品含铁密度约为 5mg/cm²。穆斯堡尔放射源采用 Rh 作基体的⁵⁷Co 源。使用德国美因兹大学研制的速度扫描式穆斯堡尔谱仪进行测量,谱仪的速度用 α-Fe 标定。数据处理采用 MOSFUN 和 Recoil 拟合程序。

对全部样品做了常温下的穆斯堡尔谱测量,对部分样品还做了低温下的测量。低温测量使用牛津 CF500 型低温恒温器,低温可达 4.2K。

2 结果和讨论

表 1 列出了两个钻孔沉积物部分样品常温下和低温下的穆斯堡尔测量结果。

图 1 和图 2 是两个钻孔样品的穆斯堡尔谱图。

2.1 青海湖南岸 QH86CK 钻孔样品的穆斯堡尔谱分析

青海湖南岸沉积物的穆斯堡尔谱的测量于 1989 年在德国美因兹大学无机化学和分析化学研究所完成。数据和谱图参见表 1 和图 1。

常温下青海湖南岸样品的穆斯堡尔谱分解为一个 Fe²⁺ 双线分裂,一个 Fe³⁺ 双线分裂和一个 Fe³⁺ 六线分裂。

Fe²⁺ 双线分裂的穆斯堡尔参数(δ=1.10~1.13 mms⁻¹, ΔE_Q=2.60~2.68 mms⁻¹, Γ=0.35~0.47 mms⁻¹)同前文^[4]所述盐湖样品的“Fe²⁺ 双线 I”一致,主要归因于绿泥石中二价铁的贡献。Fe³⁺ 双线分裂(δ=0.35~0.39 mms⁻¹, ΔE_Q=0.54~0.66 mms⁻¹, Γ=0.46~0.66 mms⁻¹)则同上述盐湖样品的“Fe³⁺ 双线 I”所代表的成分相同。但 Fe³⁺ 的相对含量要比上述各盐湖样品都高得多。Fe³⁺ 六线分裂(H_h=50.3~51.1 Tesla)和上述盐湖样品的六线分裂一样,是由赤铁矿产生的。

在低温下,青海湖南岸沉积物样品的穆斯堡尔谱中出现了一个较强的,超精细场为 H_h=49.3Tesla 的六线磁分裂。同前文^[4]所述察尔汗盐湖样品一样,这个磁分裂非晶态的三价铁的氢氧化物或凝胶在低温下磁有序的结果。它的

强度较强,说明青海湖南岸样品中含有比察尔汗盐湖样品中多得多的三价铁的氢氧化物或凝胶。而赤铁矿的六线磁分裂与察尔汗盐湖样品的情况相反,在低温下不但没有增强,反而相对减弱了。1 号样品的这个分量甚至完全被淹没了。该样品在低温下出现了另一个 H_h=46.2 Tesla 的六线分裂,这是三价铁的另一种氢氧化物在低温下磁有序的结果。

2.2 青海湖中心 QH85-14 钻孔样品的穆斯堡尔谱分析

青海湖中心沉积物样品的穆斯堡尔谱的测量于 1994 年在德国美因兹大学无机化学和分析化学研究所完成。数据和谱图参见表 1 和图 2。

青海湖中心钻孔样品在常温下的穆斯堡尔谱拟合为 2 个 Fe²⁺ 双线分裂和 2 个 Fe³⁺ 双线分裂。同昆特依与罗布泊盐湖沉积物样品的谱^[4]一样,两个 Fe²⁺ 双线分裂都是样品中绿泥石中处于八面体配位的高自旋二价铁的影响。其中,较强的 Fe²⁺ 双线分裂具有 δ=1.12~1.13 mms⁻¹, ΔE_Q=2.65~2.67 mms⁻¹, Γ=0.31~0.33 mms⁻¹。这个双线分裂是绿泥石中顺向(cis)八面体配位上的二价铁离子的作用。而第二个 Fe²⁺ 双线分裂(δ=0.94~1.05 mms⁻¹, ΔE_Q=2.20~2.50 mms⁻¹, Γ=0.34~0.52 mms⁻¹)则是绿泥石中横向(trans)八面体配位上的二价铁离子的作用。

Fe³⁺ 的两个双线分裂来自八面体配位上的高自旋三价铁离子。同上述盐湖样品的情况一样,它们反映了伊利石、绿泥石、蒙脱石和其它黏土矿物中的 Fe³⁺,还包含了非晶态的三价铁的氢氧化物或凝胶的贡献。其中,Fe³⁺ 双线 I(δ=0.30~0.33 mms⁻¹, ΔE_Q=0.58~0.63 mms⁻¹)的强度较大,它来自黏土矿中顺向(cis)晶位上的 Fe³⁺;而 Fe³⁺ 双线 II(δ=0.48~0.54 mms⁻¹, ΔE_Q=0.85~1.05 mms⁻¹)是由黏土矿中横向(trans)晶位上的 Fe³⁺ 产生的。

在青海湖中心钻孔样品常温下的穆斯堡尔谱中,没有发现 Fe³⁺ 的六线分裂。说明在这些样品中赤铁矿含量很低。

在低温下(10K),青海湖中心钻孔样品的

表 1 青海湖两个钻孔部分样品的穆斯堡尔参数

Table 1 Mossbauer parameters of several samples from Qinghai Lake

钻孔	样号及深度/m	测量温度/K	穆斯堡尔谱的成分	δ^* /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹	Γ /mms ⁻¹	H _{if} Tesla	占总 Fe 的/%	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	对应的矿物成分
青海湖南岸 QH86C K	1 号 0.34m	290	Fe ²⁺ 双线 I	1.11	2.66	0.36		24.7	0.33	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II							
			Fe ³⁺ 双线 I	0.37	0.63	0.46		75.3		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II							
			Fe ³⁺ 六线							
		5.0	Fe ²⁺ 双线 I	1.29	2.89	0.40		16.0	0.19	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II							
			Fe ³⁺ 双线 I	0.48	0.64	0.75		41.5		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II							
	11 号 154m	290	Fe ³⁺ 六线 I							
			Fe ³⁺ 六线 II	0.48			49.3	38.5		Fe ³⁺ 氢氧化物
			Fe ³⁺ 六线 III	0.48			46.2	4.0		Fe ³⁺ 氢氧化物
			Fe ²⁺ 双线 I	1.10	2.68	0.36		16.9	0.20	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II							
		5.0	Fe ³⁺ 双线 I	0.36	0.66	0.54		78.7		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II							
			Fe ³⁺ 六线 I	0.38	0.53	0.51	50.4	4.4		赤铁矿
			Fe ³⁺ 六线 II							
青海湖中心 QH85-14	1 号 0.02	290	Fe ²⁺ 双线 I	1.13	2.65	0.33		38.3	0.76	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II	0.94	2.37	0.36		5.0		绿泥石
			Fe ³⁺ 双线 I	0.33	0.63	0.49		45.6		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II	0.49	0.94	0.56		11.1		Fe ³⁺ 矿物
		10.0	Fe ²⁺ 双线 I	1.28	2.86	0.48		33.0	0.56	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II	1.10	2.84	0.30		3.0		绿泥石
			Fe ³⁺ 双线 I	0.37	0.71	0.57		28.2		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II	0.65	0.84	0.40		9.3		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 六线	0.43			46.0	26.5		Fe ³⁺ 氢氧化物
	24 号 4.25m	290	Fe ²⁺ 双线 I	1.12	2.67	0.31		34.4	0.71	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II	1.05	2.27	0.49		7.2		绿泥石
			Fe ³⁺ 双线 I	0.32	0.61	0.37		50.1		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II	0.48	0.91	0.42		8.3		Fe ³⁺ 矿物
		10.0	Fe ²⁺ 双线 I	1.32	2.93	0.66		30.7	0.57	绿泥石
			Fe ²⁺ 双线 II	1.03	2.86	0.44		5.5		绿泥石
			Fe ³⁺ 双线 I	0.35	0.65	0.64		38.9		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 双线 II	0.66	0.77	0.44		10.9		Fe ³⁺ 矿物
			Fe ³⁺ 六线	0.57			45.9	14.0		Fe ³⁺ 氢氧化物

* 参数 δ(同质异能移位)为相对于 α-Fe 的值。

穆斯堡尔谱与青海湖南岸样品不同,只有少量 Fe^{3+} 的氢氧化物在低温下出现磁有序,超精细场 $H_{\text{hf}}=44.6\sim 46\text{ Tesla}$ 。这说明在湖中心沉积物中非晶态的 Fe^{3+} 氢氧化物含量比南岸少。对不同深度样品的谱进行比较可以看到,这部分 Fe^{3+} 离子在 1 号样品中比例较高,占总 Fe 的

26.5%;而在其它样品中则只占总 Fe 的 11.3%~14.0%。这表明在深部沉积物中非晶态的 Fe^{3+} 氢氧化物含量很少,而在靠近湖水界面的浅层沉积物中含量较高。这同盐湖沉积物中 Fe^{3+} 氢氧化物的含量随取样深度变化的趋势相同^[4]。

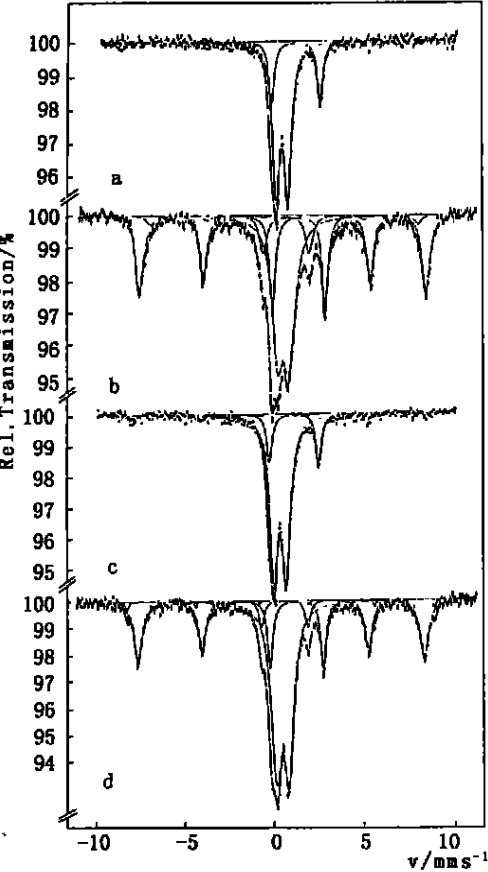


图 1 青海湖南岸 QH86CK 钻孔样品的穆斯堡尔谱图

Fig.1 The Mossbauer Spectra of samples of core QH86CK from Qinghai Lake
a.1 号样品,常温下(T=290K)
b.1 号样品,低温 F(T=5K)
c.11 号样品,常温下(T=290K)
d.11 号样品,低温下(T=5K)

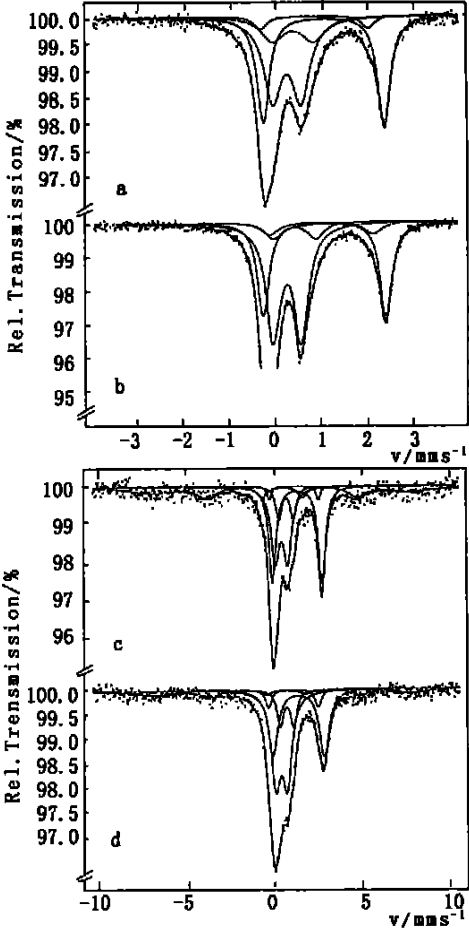


图 2 青海湖中心 QH85-14 钻孔样品的穆斯堡尔谱图

Fig.2 The Mossbauer Spectra of samples of core QH85-14 from Qinghai Lake
a.1 号样品,常温下(T=290K)
b.24 号样品,常温下(T=290K)
c.1 号样品,低温下(T=10K)
d.24 号样品,低温下(T=10K)

2.5 两个钻孔样品及其与盐湖沉积物穆斯堡尔谱的对比

从本文和前文^[5]穆斯堡尔谱的测量和解析

结果可以看出,青海湖沉积物中主要含铁矿物的成分大部分是同柴达木盆地和新疆盐湖沉积物中相同的。但是,在青海湖样品中没有发现察尔汗盐湖样品中所含的菱铁矿。此外,在各

盐湖沉积物和青海湖南岸埋深 10m 以下样品常温下的穆斯堡尔谱中出现了赤铁矿的 Fe^{3+} 六线分裂,而在青海湖中心样品的谱中却没有出现。我们认为,这一方面说明上述盐湖未成盐阶段沉积过程的气候环境可能比青海湖更偏于干燥和温暖;另一方面,青海湖中心钻孔样品取样深度较浅(0~5m),也是没有出现赤铁矿的一个主要原因。因为干燥温暖的环境,较深的埋藏深度和较长的埋藏时间,都有利于赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)晶体的生长。对青海湖两个钻孔沉积物的谱进行比较,也可发现明显的区别。在湖中心样品常温下的谱中有两个 Fe^{2+} 的双线分裂和两个 Fe^{3+} 的双线分裂,而在南岸样品的谱中,却只各有一个,说明两个钻孔样品中的铁离子在黏土矿的顺向(cis)和横向(trans)八面体配位上分配比例不同。如前所述,由低温下谱的对比,可以看到两个钻孔样品中 Fe^{3+} 的氢氧化物的含量也有很大的差别。

从铁的氧化态($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)可以看出不同地域和不同年代沉积环境的区别。各盐湖沉积物的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值均在 0.76~1.94 之间;而青海湖沉积物的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值较低,其中南岸样品 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 0.19~0.91,湖中心样品 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 0.64~0.76,说明青海湖的沉积环

境同上述盐湖有较明显的差别。青海湖南岸样品(0.34~150m)的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值随深度变化较大,在 50m 附近出现一个最大值;青海湖中心钻孔样品(0~5m)的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值随深度变化很小。这说明青海湖南岸和湖中心沉积过程中氧化还原环境有明显的差异。

2.6 同 X—射线衍射分析结果的对照

对青海湖沉积物样品也做了 X—射线衍射分析^[2,3]。结果显示,同前文所述盐湖沉积物的黏土矿物成分相近,主要是伊利石利绿泥石,还有一定数量的高岭石和蒙脱石等。穆斯堡尔谱的分析结果说明,黏土矿中主要的含铁矿物是绿泥石。

参考文献:

[1] 中国科学院兰州分院,中国科学院西部资源环境研究中心·青海湖近代环境的演化和预测[M]. 北京:科学出版社,1994.

[2] 徐昶·中国盐湖黏土矿物研究[M]. 北京:科学出版社,1993.

[3] 徐昶,林乐芝,杨波·青海湖沉积物中的黏土矿物[J]. 地质科学,1989,(4):348—354.

[4] 祁永唐, Ensling J. and Guetlich P. 盐湖沉积物的穆斯堡尔效应研究[J]. 盐湖研究, 2003, (11)1, 1—7.

(下转 19 页)

(上接 10 页)

Parameters of Pitzer Model for the Salt Lake Brine System and their Applications

Ⅲ. Applications in Process technology in the system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$

SONG Peng-sheng, YAO Yan

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008 China)

Abstract: As the third one of a series of papers, applications of Pitzer model for the Salt Lake Brine System $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298.15K is described briefly in this paper.

Key words: The salt lake brine system; Parameters of Pitzer model; Applications

The Determination of Water in Hexafluorophosphate Lithium

LI Wen^{1,2}, LING Bao-ping^{1,2}, DU Xiu-yue²

(1. *The graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

2. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: Hexafluorophosphate Lithium is the most applied electrolyte materials in Li-ion batteries. Water content is the definitive factor to the quality of battery. Determination of water in Hexafluorophosphate Lithium was studied. A proposed method has been given, with the results consistent with certified values.

Key words: Karl-Fischer titrimetry; KFR-T02; Two component Karl-Fischer reagent; Pyridine-free

(上接 15 页)

A Mossbauer Spectroscopic Study of Sediments from Qinghai Lake

QI Yong-tang¹, J. Ensling², P. Guetlich²

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;*

2. *Institut fuer Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg-Universitaet, D-55099 Mainz, Germany*)

Abstract: Mossbauer spectroscopy has been used to study the samples in sediments of core QH86CK on the south shore and core QH85-14 under the water in the center of Qinghai Lake. The RT (room temperature) spectra of the samples of core QH86CK are fitted to a ferrous quadrupole doublet, a ferric quadrupole doublet and a ferric sextet. In the RT spectra of the samples of core QH85-14 show two ferrous and tow ferric quadrupole doublet. At low temperature a larger quantity of the ferric ions in the samples of core QH86CK are magnetically ordered with a hypofine field of 49.3T. On the other hand, the LT spectra of the samples of core QH85-14 show that only a negligible small fraction of the Fe^{3+} ions order magnetically. The components of the iron-bearing minerals and their relative quantity of both cores are different. The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios of the samples of core QH86CK varies in different depths. But these ratios of the samples of core QH85-14 exhibit only minor variations from sample to sample. The result show that the sedimentation environments of the south shore and under the water in the center of Qinghai lake are different.

Key words: Sediments; Iron-bearing minerals; Mossbauer effect