

穆斯堡尔谱学在土壤学中的应用

李 士

(中国科学院高能物理研究所)

查连芳

(中国地质科学院562队)

摘 要

本文简要地介绍了穆斯堡尔谱学的基本原理及其在土壤学中的应用方面的知识。

30年前, 联邦德国科学家鲁道夫·穆斯堡尔(Rudolf Mössbauer)发现了原子核无反冲 γ 射线的共振和吸收现象——穆斯堡尔效应。这一杰出的发现不仅首次证明了观测 γ 线射共振吸收的现实性, 而且开辟了研究原子核与其周围化学环境之间相互作用的可能性。从而使它成为研究物质微观结构的有力手段, 在不长的时间内得到了迅猛发展。今天穆斯堡尔谱学(简称MS)已发展成为一种专门学科, 并且在自然科学各个领域几乎都有应用的实例。同样MS技术在土壤学的研究中也发挥着越来越重要的作用, 应用面也在逐渐扩大, 因而成为土壤地质学研究中的一种重要的手段。

一、基本原理

穆斯堡尔效应同其它共振效应类似, 是原子核的 γ 射线无反冲共振吸收现象。但是在最初实现这一共振效应时遇到了一定的困难。我们先举一生活中的例子来形象说明, 如当一个人从一只小船上往岸上跳时, 会发现小船会往后移动, 就是说人在跳的过程中所需的能量 E_0 可分解成两部分, 传给小船的向后反冲能量 E_R , 而人能利用的能量仅为 E_γ 。在原子核发射 γ 射线和 γ 射线的吸收过程中也存在这种现象, E_0 就是第一激发态到基态的能量, E_R 是反冲能, E_γ 为 γ 跃迁能量, 根据能量守恒定律:

$$E_0 = E_\gamma + E_R \quad \text{----- (1)}$$

这样, 发射 γ 射线能量比实际能级间的能量 E_0 少了一个反冲能 E_R ; 同理在吸收 γ 射线时也会有反冲能作用, 故在发射和吸收过程中, 由于反冲能的作用, 使能量少 $2E_R$ ($E_R \cong E_0^2/2MC^2$), 且又由于衰变的核态不是能量严格的定态, 而是有一能量不确定性 Γ , 即能级的自然宽度, 对于 ^{57}Fe 核来说 $\Gamma \cong 4.67 \times 10^{-9} \text{eV}$, 而反冲能 $E_R \cong 1.95 \times 10^{-3} \text{eV}$, 它比自然宽度 Γ 大六个数量级, 故在一般的情况下, 人们很难观察到自由原子核的 γ 射线共振吸收。

穆斯堡尔的伟大发现就在于成功的解决了这个问题。如果将发射和吸收 γ 射线的原子固定在晶格位置上, 象结冰河中的小船一样, 这时人再往岸上跳, 小船就不会向后移动了, 这就消除了反冲能 E_R 的影响, 那么也就实现了 γ 射线无反冲核共振吸收——穆斯堡尔效应了。当然在固体中原子也不是绝对牢固的被固定住了, 而是可以吸收一定的能量而振动, 从而就有出现无反冲过程的几率 f , 此几率 f 也称为无反冲分数:

$$f = \exp[-4\pi^2(x^2)/\lambda^2] \quad \text{----- (2)}$$

这里(x^2)是原子振动振幅平方的平均值, λ 是 γ 射线的波长。从(2)式可以看出, γ 射线能量越高, 波长就越短, 导致 f 就越小。为了得到较大的 f , 很明显跃迁能量不能太高(一般能量需小于200keV)。另外 f 也与德拜温度有关, 较低的温度会使(x^2)减小, 导致 f 变大。

此外, 电单极相互作用引起的化学移位 δ , 电四极相互作用引起的四极分裂 ΔE_Q 和磁偶极相互作用引起的核的塞曼效应 ΔE_m , 三个参数是穆斯堡尔谱学研究中的重要参数, 已有许多文献和书籍介绍[1,2], 这里就不详述了。

除了以上几个重要的超精细相互作用参数之外, 穆斯堡尔吸收峰强度 J , 线宽 Γ 和二次多普勒位移也是三个较重要的参数。吸收峰强度 J 与无反冲分数、共振截面 δ_0 以及单位体积内共振原子数目 n 成正比, 即 $J \sim n \cdot \delta_0 \cdot f$ ----- (3)

谱线线宽在理想情况下, 其最小线宽 Γ 为二倍的当然线宽, 即为 $\Gamma = 2\Gamma_n$ 。二次多普勒位移, 主要来自原子运动的相对论效应, 相对位移可写成: $\delta E/E = -(V^2)/2C^2$ --- (4)

这里(V^2)是原子的均方速度, C 为光速。

二、在土壤地质学中的应用

目前, 已经在44种元素83种同位素中观测到穆斯堡尔效应。由于自然界中铁的自然丰度所占的比例较大, 在土壤中更是如此, 所以在土壤学的MS研究中使用最广泛的是 ^{57}Fe 的14.4keV穆斯堡尔效应。利用MS可以研究土壤中铁的氧化状态、电子组态、配位数及 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在各个物相中的含量比等, 从而可以得出许多土壤学中有用的信息。

(一)相分析

根据MS超精细相互作用参数, 可以确定土壤中的含铁物相。这方面的应用虽然不如X射线衍射方法那么普遍, 但它却比X射线衍射具有更高的灵敏度。其分析结果不受其它成分的干扰影响。如对呈细微晶粒(<几百个 \AA)的物相, 利用X射线衍射技术很难确定, 但是利用MS技术可以迅速、简便的将它们鉴别出来。而且还可以探测到以前未能观察到的物相存在。Herzenberg等人[3]研究了取自红海水下2000米的呈土壤状的沉积物, 根据X射线衍射认为它是针铁矿 $\alpha - \text{FeOOH}$, 但是从其力学性质及磁性测量又有些反常, 故很难确定其是否是 $\alpha - \text{FeOOH}$, 而利用MS测量其结果是肯定的。

(二)确定土壤中铁的分布

根据MS吸收谱线强度 J 可以定量或半定量的确定土壤中各个物相中铁的含量。从强度 J 和线宽 Γ 可以得到吸收峰面积 A , 并且 A 与无反冲分数 f 和 δ_0 等参数有关, 但这些参数的绝对测定是比较困难的。为了避免这些困难, 可以采用吸收峰面积比的方法来消除某些共同的参数, 而达到定量分析的目的。如果我们令第 a 和第 b 个物相穆斯堡尔吸收峰面积为 A_a 和 A_b , 那么 A_a/A_b 可写成[4]: $A_a/A_b = f'_a \cdot n_a \cdot G_a(x) / f'_b \cdot n_b \cdot G_b(x)$ ----- (5)

在假定无反冲分数相等($f_a \cong f_b$)或已知, 饱和修正因子 $G(x)$ 看为常数的情况下, 根据上式和土壤中总铁量, 就可以由 A 的比值确定铁的分布。

(三)土壤中铁的价态的确定。

从土壤的MS超精细相互作用参数同质异能移位 δ 和四极分裂 ΔE_Q , 可以确定铁的价态。因为在土壤中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 化合物的 δ 和 ΔE_Q 值完全不一样, 对于 $3d^6$ 结构的 Fe^{2+} 化合物的 δ

在1.4—1.7毫米/秒, ΔE_Q 在0.4—1.6毫米/秒;对于 $3d^5$ 结构 Fe^{3+} 化合物 δ 在0.5—0.8毫米/秒, ΔE_Q 在0—0.3毫米/秒(相对于硝普钠标定物质)。

除了以上介绍的几个方面外,利用穆斯堡尔谱学技术还可以研究土壤中驰豫过程、确定颗粒大小的分布等^[5,6]。

三、应用实例

(一)用于土壤和粘土的研究^[7,8]

由于土壤中含有大量的铁和铁的氧化物及氢氧化物,MS可以得到许多有关土壤中铁的氧化物和氢氧化物组成的特有信息。大家知道,研究土壤中氧化物时,通常需要将土壤样品放在一定浓度的NaOH中煮沸,以便去除硅酸盐等物相,利用MS可以研究经这样处理对氧化物本质的影响,结果表明,这种处理对土壤中铁的氧化物的颗粒度没有明显的影响,但可以提高铁的氧化物的含量。

在一般的情况下,土壤样品在液氮温度下(77K)即能测量出较好的M谱线,只有对结晶差的氧化物才需使用更低温度(液氮温度4.2K)测量。Bowen等人在4.2K温度下测量了四种土壤样品的M谱^[7],其谱线十分复杂,即有磁铁矿成分又有赤铁矿或顺磁相成分出现,谱线的解析较为困难,为了求得超精细顺磁相的比例,测量时采用外加磁场的办法,使得磁铁矿M谱中二、五峰强度变化,利用(5)式即可求得四种土壤样品中各种含铁物相所占的比例。

对于粘土的MS研究,近年来得到极大的重视,这是因为用MS技术研究各种粘土中所处状态以及经不同条件焙烧后的变化,能够阐述古代陶器、瓷器等考古样品有关产地、制造技术与工艺、年代等方面的问题。Gangas等人^[8]对雅典附近制陶用粘土进行了研究,利用X射线衍射未能发现铁的氧化物出现,而利用MS技术却发现了 $\alpha-Fe_2O_3$ 和 $\beta-FeOOH$ 相存在。改变温度测量发现顺磁相与六线峰的相对比例在变化,并假定各异性常数K为定值时,可以确定氧化铁粒子的半径约为 130 \AA ,而且还能确定氧化铁占总铁的65%,这里可以看到MS可给出其它方法无法提供的信息。

(二)用于月球土壤的研究^[9]

利用MS技术可以研究月球土壤中的含铁量、分布和价态等。Herzenbnrg等人研究了美国阿波罗11号带回的月球土壤样品,结果表明,月球土壤主要含铁矿物有硅酸盐、钛铁矿、金属铁和陨硫铁等组成。并且可粗略地估算阿波罗11号带回的月球土壤中总铁大约占重量的10—12%。另外还发现月球土壤中的铁主要以亚铁和金属铁状态存在,没有发现 Fe^{3+} ,估计 Fe^{3+} 少于总铁的3%(对顺磁性物相来说),这可以假定月球土壤在着陆以前,月球表土的氧化态是较低的。

(三)用于海洋和湖泊泥沙的研究

近年来对海洋和湖泊泥沙及锰结核的研究也逐渐受到重视,这是因为在海洋泥沙和锰结核中含有重要的矿物资源,这对海洋资源的开发具有一定的意义。另外由于河流携带大量的泥沙不停的向海洋迁移,因此海口泥沙表层物质直接反映了河流地区的自然界污染情况,

①吴卫芳等,第三届全国MS会议论文摘要,苏州,1986。

故对环境保护也具有一定的科学意义。有人对大西洋近热带区域海底泥沙(红色土壤)进行了研究^[3]。从这种泥沙的颜色上推测,认为含有氧化铁,而使用X射线衍射未能分辨出来。利用MS技术分析,结果是肯定的,谱线包括含有三价铁的氧化物,其超精细相互作用参数与磁赤铁矿 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一致。中间内峰说明还含有二价铁,其超精细相互作用参数与绿泥石相似。

对长江入海口处海底泥沙的MS研究结果表明^①,此泥沙中主要含铁矿物有长石,绿泥石,氧化铁等物相。根据 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值,确定长江口海域化学环境为氧化环境。此结论对环境保护具有一定的意义。

考 参 文 献

- [1] U. Gonser (Ed.), Mössbauer Spectroscopy, Springer, 1975.
- [2] 李士, 无反冲 γ 射线的共振吸收现象——穆斯堡尔效应, 物理通报, 第5期, 第6页, 1985。
- [3] C. L. Herzenberg, et al., Mössbauer Effect Methodology, 5, P. 209, 1969.
- [4] 李士等, 我国恩施、剑阁石陨石穆斯堡尔效应的研究, 矿物学报, 第1期, 第35页, 1981。
- [5] S. Mörup, et al., J. Physique, 37, C6-287, 1976.
- [6] P. Raggwiler, et al., Solid State Commun., 12, P. 901, 1973.
- [7] L. H. Bowen, et al., Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications, 247, ASC, Washington D. C., 1981.
- [8] N. H. Gangas, et al., Appl. Möss. Spect., Acd. Press, NW, 1976.
- [9] C. L. Herzenberg, et al., Geochim. Cosmochim Acta., 3, P. 2221, 1970.

(上接第217页)

4. 本系统特别适用于土柱水盐动态数据自动采集。整个应用程序除了接口数据采集子程序中的一部分是机器语言以外,其他程序全部是BASIC语句,用户可以根据自己的需要修改或开发应用程序。

参 考 文 献

- [1] 尤文瑞等, 土壤盐分传感器的研制, 土壤, 14(3):105—112, , 1982。
- [2] 周国祥, 具有温度补偿的袖珍数字盐分计, 土壤, 18(6):321—325, 1986。