

# 盐湖沉积物的穆斯堡尔效应研究

祁永唐<sup>1</sup>, J. Ensling<sup>2</sup>, P. Guetlich<sup>2</sup>

(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, Gemany)

**摘要:** 对青海柴达木盆地察尔汗、昆特依盐湖以及新疆罗布泊盐湖一系列沉积物样品进行了穆斯堡尔效应的研究。对全部样品做了常温下的穆斯堡尔谱学测量,并对部分样品做了低温下的测量。从穆斯堡尔谱的解析结果可知,盐湖沉积物黏土矿中含二价铁的主要矿物是绿泥石,在察尔汗盐湖样品中有少量菱铁矿;三价铁存在于多种矿物和非晶态的氢氧化物中;某些样品中含有少量的赤铁矿,它在常温下即出现磁有序。不同盐湖的沉积物样品和同一盐湖不同深度样品的含铁矿物组成及相对含量不同,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的比值也不同。这些结果可以反映出盐湖沉积过程中地球化学和环境及气候的变化。

**关键词:** 盐湖沉积物; 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)01—0001—07

## 0 引言

盐湖沉积物和淡水湖泊沉积物一样,主要由盆地周围冲刷来的无机矿物组成。但是两种湖泊沉积过程的气候环境和地球化学环境却有明显不同。盐湖沉积过程经历了早期的未成盐阶段和晚期的成盐阶段。未成盐阶段以碎屑沉积为主,成盐阶段以盐类化学沉积为主。这两种沉积物性质上的差异反映了盐湖沉积过程中的气候环境变化<sup>[1,2]</sup>。

沉积物中的含铁矿物对于地球化学研究特别重要。因为铁元素在自然界存在着两种具有完全不同溶解度的价态。从铁的价态变化可以反映出沉积过程中气候环境的变化。

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。它可以鉴定样品中主要含铁矿物及其相对含量;并可给出关于矿物中铁的氧化态( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 之比)、晶格点阵配位、

电子自旋和磁性状态等信息。它可以很方便地对样品进行非破坏性相分析,而不要求对样品做提纯处理;它是元素敏感分析方法,其它元素的干扰极小;它还可以鉴别出用 X—射线衍射和电子显微镜等手段难以鉴别的非晶态的或结晶很差的微小颗粒的矿物相<sup>[3-8]</sup>。

穆斯堡尔谱学的方法很早就被应用于地质学和矿物学中<sup>[3-5]</sup>。从20世纪70年代以来,很多科学工作者在湖泊沉积物的穆斯堡尔效应方面做了大量的研究工作<sup>[6-14]</sup>。这些工作对于晚更新世以来气候环境变化的研究具有重要的意义。我们从1988年起对我国盐湖和青海湖沉积物样品进行了穆斯堡尔效应研究,取得了重要的数据和结果。其中部分工作已报道<sup>[15,16]</sup>。

本文综合报道了我们对盐湖沉积物样品的穆斯堡尔效应研究结果,并对不同盐湖钻孔和同一钻孔不同深度沉积物样品的穆斯堡尔谱学测量数据进行对比,为盐湖沉积环境及气候的变化提供参考依据。

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。

# 1 实验

## 1.1 样品

我们对青海柴达木盆地察尔汗、昆特依盐湖以及新疆罗布泊盐湖 3 个钻孔的 22 个沉积物样品进行了穆斯堡尔谱学测量。其中, 8 个样品取自察尔汗盐湖别勒滩区段的一个 800m 钻孔, 该盐湖位于柴达木盆地中部, 东经  $93^{\circ}43' \sim 96^{\circ}15'$ , 北纬  $36^{\circ}38' \sim 37^{\circ}13'$ ; 9 个样品取自昆特依盐湖的一个 500m 钻孔, 该盐湖位于柴达木盆地西北部, 东经  $92^{\circ}45' \sim 93^{\circ}25'$ , 北纬  $38^{\circ}24' \sim 39^{\circ}20'$ ; 5 个样品取自新疆罗布泊盐湖的一个 5m 钻孔, 该盐湖位于东经  $90^{\circ}10' \sim 92^{\circ}10'$ , 北纬  $39^{\circ}45' \sim 40^{\circ}46'$ 。

## 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  $2\text{cm}^2$  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  $5\text{mg}/\text{cm}^2$ ; 穆斯堡尔放射源采用 Rh 作基体的  $^{57}\text{Co}$  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  $\alpha\text{-Fe}$  标定; 数据处理采用 MOS-FUN 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。

## 1.3 对部分样品的化学处理

黏土矿样品的穆斯堡尔谱测量不需要经过化学处理。但在察尔汗盐湖样品的穆斯堡尔谱中发现有菱铁矿 ( $\text{FeCO}_3$ ) 存在。为了证实这一点, 我们对该盐湖的部分样品用两种方法进行了化学处理。

酸化草酸铵法。将 300mg 的干燥样品放入 100ml 的 0.2mol 草酸铵和 0.2mol 草酸的混合溶液中, 在黑暗环境中振荡 2 小时, 然后用离心机分离出沉淀物, 用去离子水洗净, 干燥备用。这种方法可以清除掉样品中全部菱铁矿和部分三价铁的氢氧化物, 但不能除去黏土矿物中的二

价铁<sup>[9]</sup>。

稀盐酸法。取 300mg 的干燥样品放入 100ml 的 0.1mol 的稀盐酸中, 振荡 2 小时, 然后用离心机分离出沉淀物, 用去离子水洗净, 干燥备用。这种方法可以清除碳酸盐和其它不稳定化合物, 而对黏土矿物中的铁只能溶去很少量<sup>[8]</sup>。

通过以上两种方法的化学处理, 可以更好地区分黏土矿物中的二价铁和碳酸铁, 同时还有助于鉴定样品中非晶态的铁的氢氧化物。

# 2 结果和讨论

表 1 列出了上述盐湖钻孔沉积物部分样品常温下的穆斯堡尔参数。表 2 是察尔汗盐湖两个样品经过化学处理后的穆斯堡尔测量结果。察尔汗盐湖部分样品在低温下测量的穆斯堡尔参数如表 3 所列。

图 1 和图 2 是不同盐湖样品的穆斯堡尔谱图。

## 2.1 察尔汗盐湖样品的穆斯堡尔谱分析

察尔汗盐湖样品穆斯堡尔谱的测量是于 1989 年在德国美因兹大学无机化学和分析化学研究所完成的。数据和谱图参见表 1~3 和图 1。

察尔汗盐湖沉积物样品在常温下的穆斯堡尔谱均可分解为 2 个  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂, 1 个  $\text{Fe}^{3+}$  双线分裂和 1 个  $\text{Fe}^{3+}$  六线分裂。

较强的一个  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂(表 1 中的  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂 I) 的穆斯堡尔参数为: 同质异能移位  $\delta = 1.11 \sim 1.14 \text{ mms}^{-1}$ , 电四极矩  $\Delta E_Q = 2.64 \sim 2.67 \text{ mms}^{-1}$ , 峰半高宽  $\Gamma = 0.33 \sim 0.35 \text{ mms}^{-1}$ 。这个双线分裂是由于八面体配位的高自旋二价铁的贡献<sup>[3, 6, 19, 20]</sup>。上述参数值同有关文献报道的绿泥石和富含绿泥石的沉积物中  $\text{Fe}^{2+}$  的穆斯堡尔参数值很相符<sup>[5, 13, 17, 20]</sup>。而这一双线分裂在低温下  $\delta$  和  $\Delta E_Q$  的增大(在 5K 下  $\delta$  增大到  $1.27 \sim 1.29 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q$  增大到  $2.86 \sim 2.89 \text{ mms}^{-1}$ , 见表 3) 也极好地同文献介绍的绿泥石和富含绿泥石的沉积物的情形相一致<sup>[6, 8, 12, 18, 20]</sup>。因此这个双线分裂主要是绿泥石

中二价铁的贡献。

表 1 部分样品常温下的穆斯堡尔参数

Table 1 Mossbauer parameters of several samples at room temperature

盐湖	样号	深度 /m	穆斯堡尔谱的成分	$\delta$ /mms <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /mms <sup>-1</sup>	$\Gamma$ /mms <sup>-1</sup>	$H_{if}$ /Tesla	占总 Fe 的%	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	对应矿物成分
察尔汗盐湖	1	100.5	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.13	2.67	0.33	51.0	33.6	0.88	绿泥石 菱铁矿 Fe <sup>3+</sup> 矿物 赤铁矿
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.20	1.99	0.38		13.3		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.32	0.75	0.65		44.5		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II							
			Fe <sup>3+</sup> 六线	0.37				8.6		
	8	784.0	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.11	2.64	0.35	51.1	37.1	1.94	绿泥石 菱铁矿 Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.23	1.87	0.27		28.9		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.33	0.67	0.59		34.0		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II							
			Fe <sup>3+</sup> 六线							
昆特依盐湖	1	91.6	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.14	2.65	0.17	50.6	29.4	1.39	绿泥石 绿泥石 Fe <sup>3+</sup> 矿物 赤铁矿
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.14	2.29	0.67		28.8		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.33	0.81	0.57		37.0		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II							
			Fe <sup>3+</sup> 六线	0.24				4.8		
	8	481.5	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.14	2.68	0.18	51.1	30.6	0.84	绿泥石 绿泥石 Fe <sup>3+</sup> 矿物 Fe <sup>3+</sup> 矿物 赤铁矿
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.14	2.44	0.56		15.1		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.34	0.64	0.30		24.7		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II	0.34	0.90	1.41		23.7		
			Fe <sup>3+</sup> 六线	0.33				5.9		
罗布泊盐湖	1	0.90	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.14	2.68	0.19	51.0	31.0	0.96	绿泥石 绿泥石 Fe <sup>3+</sup> 矿物 Fe <sup>3+</sup> 矿物 赤铁矿
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.14	2.26	0.57		17.9		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.33	0.63	0.34		32.0		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II	0.33	1.40	0.75		15.8		
			Fe <sup>3+</sup> 六线	0.35				3.3		
	5	4.00	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.14	2.68	0.17	51.1	32.5	1.35	绿泥石 绿泥石 Fe <sup>3+</sup> 矿物 Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.14	2.06	0.61		25.5		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.27	0.73	0.46		35.2		
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II	0.27	2.04	0.30		7.3		
			Fe <sup>3+</sup> 六线							

\* 参数  $\delta$  (同质异能移位) 为相对于  $\alpha$ -Fe 的值。(表 2, 表 3 同)

第二个 Fe<sup>2+</sup> 双线分裂(表 1 中的 Fe<sup>2+</sup> 双线 II) 的强度较弱。其同质异能移位  $\delta=1.18 \sim 1.23\text{mms}^{-1}$ , 电四极矩  $\Delta E_Q=1.87 \sim 2.06\text{mms}^{-1}$ , 峰半高宽  $\Gamma=0.27 \sim 0.55\text{mms}^{-1}$ 。这些参数表明, 这一双线分裂是由菱铁矿 (FeCO<sub>3</sub>) 中的 Fe<sup>2+</sup> 引起的<sup>[8,9,11]</sup>。前面说过, 沉积物中的菱铁矿可以用化学处理方法清除。样品经过所述化学方法处理后, 穆斯堡尔谱的这个双线分裂都

消失了(见表 2 和图 1), 这就证实了样品中菱铁矿的存在。

Fe<sup>3+</sup> 双线分裂的穆斯堡尔参数  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$  和  $\Gamma$  分别为  $0.32 \sim 0.36\text{mms}^{-1}$ ,  $0.62 \sim 0.75\text{mms}^{-1}$ ,  $0.58 \sim 0.65\text{mms}^{-1}$ 。这些参数是处于八面体配位的高自旋三价铁的典型的穆斯堡尔参数值<sup>[3,9]</sup>。这个双线分裂的谱线较宽, 说明 Fe<sup>3+</sup> 是处在不同的八面体配位上, 而不是在某种单

一矿物中。这一双线分裂除了反映伊利石、绿泥石、蒙脱石和其它黏土矿物中的  $Fe^{3+}$  外, 还包含有非晶态的三价铁的氢氧化物或凝胶的影

响<sup>[6, 8-12]</sup>。样品经过酸化草酸铵处理后, 这个双线分裂的强度有所降低(见表 2), 从而证实了非晶态的三价铁的氢氧化物或凝胶的存在<sup>[9]</sup>。

表 2 部分样品经化学处理后的穆斯堡尔参数

Table 2 Mossbauer parameters of several samples after chemical treatment

盐湖	样号	化学处理	穆斯堡尔谱的成分	$\delta$ /mms <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /mms <sup>-1</sup>	$\Gamma$ /mms <sup>-1</sup>	$H_{if}$ /Tesla	占总 Fe 的%	$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	对应矿物成分	
察尔汗盐湖	1	酸化草酸铵处理	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.13	2.66	0.34		53.4	1.15	绿泥石	
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.37	0.65	0.58		39.4			Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 六线	0.34			50.9	7.2			赤铁矿
		稀盐酸处理	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.14	2.65	0.33		46.5	0.87	绿泥石	
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.35	0.68	0.60		45.6			Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 六线	0.40			51.0	7.9			赤铁矿
	8	酸化草酸铵处理	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.14	2.65	0.35		58.9	1.43	绿泥石	
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.33	0.64	0.61		41.1			Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 六线								
		稀盐酸处理	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.13	2.65	0.35		55.1	1.23	绿泥石	
Fe <sup>2+</sup> 双线 II											
Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.36		0.67	0.59		44.9			Fe <sup>3+</sup> 矿物		
Fe <sup>3+</sup> 双线 II											
Fe <sup>3+</sup> 六线											

表 3 部分样品低温下的穆斯堡尔参数

Table 3 Mossbauer parameters of several samples at low temperature

盐湖	样号	温度 /K	穆斯堡尔谱的成分	$\delta$ /mms <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ /mms <sup>-1</sup>	$\Gamma$ /mms <sup>-1</sup>	$H_{if}$ /Tesla	占总 Fe 的%	$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	对应矿物成分	
察尔汗盐湖	1	5.0	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.27	2.89	0.40		23.7	0.74	绿泥石	
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>2+</sup> 六线	1.97			17.6	18.7			菱铁矿
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.41	0.78	0.79		39.3			Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 六线 I	0.48			52.8	11.4			赤铁矿
			Fe <sup>3+</sup> 六线 II	0.59			47.7	6.9			Fe <sup>3+</sup> 氢氧化物
	8	5.0	Fe <sup>2+</sup> 双线 I	1.29	2.86	0.39		24.3	1.42	绿泥石	
			Fe <sup>2+</sup> 双线 II	1.20	1.87	0.59		8.9			菱铁矿
			Fe <sup>2+</sup> 六线	2.04			17.6	25.5			菱铁矿
			Fe <sup>3+</sup> 双线 I	0.32	0.98	0.69		36.8			Fe <sup>3+</sup> 矿物
			Fe <sup>3+</sup> 双线 II								
			Fe <sup>3+</sup> 六线 I	0.51			52.8	4.5			赤铁矿
			Fe <sup>3+</sup> 六线 II								

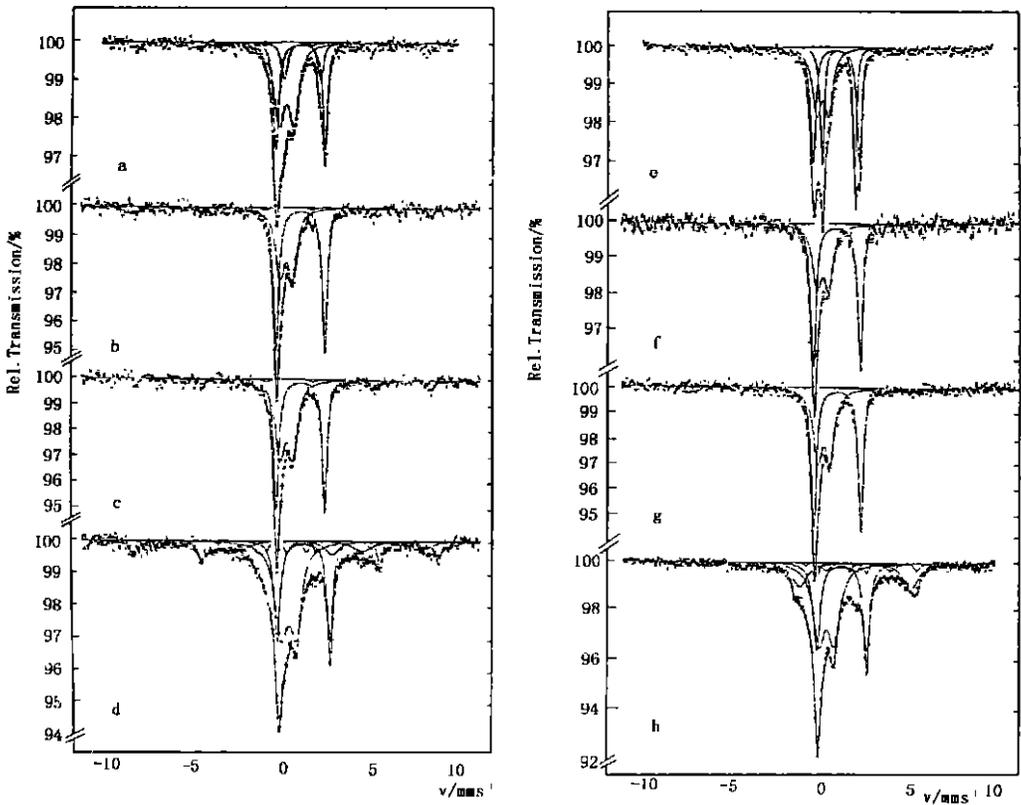


图 1 察尔汗盐湖样品的穆斯堡尔谱图

Fig 1 The Mossbauer Spectra of the samples from Chaerhan Playa

- a. 1 号样品, 常温下( $T=290\text{K}$ )    b. 1 号样品经过酸化草酸铵处理后( $T=290\text{K}$ )  
 c. 1 号样品经过稀盐酸处理后( $T=290\text{K}$ )    d. 1 号样品, 低温下( $T=5\text{K}$ )  
 e. 8 号样品, 常温下( $T=290\text{K}$ )    f. 8 号样品经过酸化草酸铵处理后( $T=290\text{K}$ )  
 g. 8 号样品经过稀盐酸处理后( $T=290\text{K}$ )    h. 8 号样品, 低温下( $T=5\text{K}$ )

在察尔汗盐湖大部分样品的常温穆斯堡尔谱中, 可以看到一个强度很弱的六线分裂。它具有一个  $H_{\text{Hf}} = 50.5 \sim 51.2$  Tesla 的磁超精细场。这个六线分裂是由样品中赤铁矿 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 产生的。这是因为在常温下只有赤铁矿可以产生磁分裂, 而且其穆斯堡尔参数与文献介绍的赤铁矿的参数相吻合<sup>[6, 11, 12, 13, 21]</sup>。

表 3 和图 1 给出了察尔汗盐湖 1 号和 8 号样品在低温下的穆斯堡尔参数和谱图。在低温下, 菱铁矿的双线分裂 ( $\text{Fe}^{2+}$  双线 II) 强度大大减弱。而从  $T=25\text{K}$  开始, 出现了一个  $H_{\text{Hf}} = 17.6$  Tesla 的磁超精细场 (表 3 中的  $\text{Fe}^{2+}$  六线), 说明菱铁矿在低温下出现了部分磁有序。在低温下, 赤铁矿的磁分裂强度略有增强 (在  $5\text{K}$  下  $H_{\text{Hf}} = 52.8$  Tesla, 符合文献值<sup>[21]</sup>)。这意味着细小

颗粒的赤铁矿晶体在室温下还有一部分处于超顺磁状态。在低温下, 1 号样品的谱中出现了一个新的  $\text{Fe}^{3+}$  六线分裂 (在  $5\text{K}$  下  $H_{\text{Hf}}$  为  $47.7$  Tesla)。这是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。而在 8 号样品中却没有发现这个磁分裂。这说明在年轻的沉积物 (钻孔岩心上部) 中含有较多的非晶态的三价铁的氢氧化物或凝胶。

## 2.2 昆特依和罗布泊盐湖样品的穆斯堡尔谱分析

昆特依和罗布泊盐湖沉积物的穆斯堡尔谱的测量于 2002 年在德国美因兹大学无机化学和分析化学研究所完成。由于低温恒温器出现故障, 对这些样品没有做低温下的测量。这两

个盐湖样品在常温下的穆斯堡尔谱比较相似。数据和谱图参见表 1 和图 2。大部分样品的谱分解为 2 个  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂, 2 个  $\text{Fe}^{3+}$  双线分裂和 1 个  $\text{Fe}^{3+}$  六线分裂。有些样品的谱中没有拟合出第二个  $\text{Fe}^{3+}$  双线分裂和  $\text{Fe}^{3+}$  六线分裂, 说明它们所代表的成分在这些样品中含量很低。

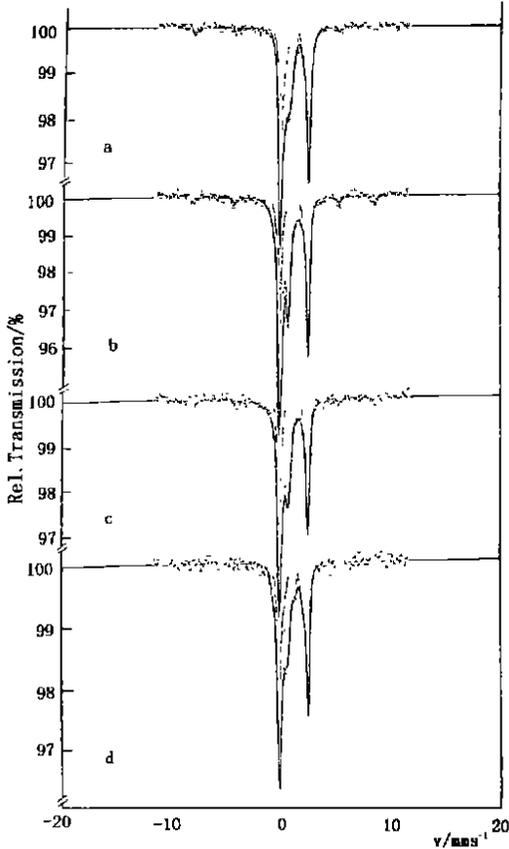


图 2 昆特依盐湖和罗布泊盐湖样品  
常温下( $T=290\text{K}$ )的穆斯堡尔谱图

Fig 2 The Mossbauer Spectra of the samples  
from Kuntayi and Luobubo Playa

- a. 昆特依盐湖 1 号样品; b. 昆特依盐湖 8 号样品  
c. 罗布泊盐湖 1 号样品; d. 罗布泊盐湖 5 号样品

与察尔汗盐湖样品的谱不同, 昆特依和新疆罗布泊盐湖样品的谱中, 两个  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂都是由于八面体配位的高自旋二价铁的影响。它们的参数值同文献报道的绿泥石和富含绿泥石的沉积物中  $\text{Fe}^{2+}$  的穆斯堡尔参数值相符<sup>[17-20]</sup>。其中, 第一个  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂同质异能移位  $\delta=1.14 \sim 1.15\text{mm s}^{-1}$ , 电四级矩  $\Delta E_Q=2.64 \sim 2.68\text{mm s}^{-1}$ , 峰半高宽  $\Gamma=0.17 \sim 0.19\text{mm s}^{-1}$ 。这个双线分裂可以归因于绿泥石

中顺向(cis)八面体配位上的二价铁离子。而第二个  $\text{Fe}^{2+}$  双线分裂( $\delta=1.14 \sim 1.15\text{mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q=2.06 \sim 2.44\text{mm s}^{-1}$ ,  $\Gamma=0.46 \sim 0.71\text{mm s}^{-1}$ )则可认为是绿泥石中横向(trans)八面体配位上的二价铁离子的贡献<sup>[19,20]</sup>。通过穆斯堡尔谱分析, 在这两个盐湖的沉积物样品中, 都没有发现菱铁矿的存在。这表明这两个盐湖沉积过程中的地球化学环境与察尔汗盐湖有较大的区别。

$\text{Fe}^{3+}$  的两个双线分裂来自处于八面体配位的高自旋三价铁离子。同察尔汗盐湖样品的谱一样,  $\text{Fe}^{3+}$  的双线分裂具有较宽的谱线( $\text{Fe}^{3+}$  双线 I 和  $\text{Fe}^{3+}$  双线 II 的  $\Gamma$  分别为  $0.30 \sim 1.11\text{mm s}^{-1}$  和  $0.26 \sim 1.41\text{mm s}^{-1}$ ), 说明  $\text{Fe}^{3+}$  是处在不同的八面体配位上, 而不是在某种单一矿物中。对于三价铁离子,  $\Delta E_Q$  的值随着晶位畸变的增大而增大, 所以, 具有较大  $\Delta E_Q$  值的  $\text{Fe}^{3+}$  双线 II ( $\Delta E_Q=0.81 \sim 2.04\text{mm s}^{-1}$ ) 是由黏土矿中横向(trans)晶位上的  $\text{Fe}^{3+}$  引起的; 而强度较大的  $\text{Fe}^{3+}$  双线 I 具有较小的  $\Delta E_Q$  值( $\Delta E_Q=0.63 \sim 0.73\text{mm s}^{-1}$ ), 是由黏土矿中顺向(cis)晶位上的  $\text{Fe}^{3+}$  产生的。由于非晶态的三价铁的氢氧化物或凝胶的含量较低, 从谱中难以定量确定。

$\text{Fe}^{3+}$  的六线分裂( $H_{\text{H}}=50.6 \sim 51.5$  Tesla)和察尔汗盐湖样品的六线分裂一样, 是由赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )产生的。

### 2.3 各湖样品穆斯堡尔谱的对比

从样品穆斯堡尔谱的测量和解析结果可以看出, 我国青藏高原柴达木盆地和新疆盆地盐湖沉积物中主要含铁矿物的成分大部分是相同的, 但也有不同的成分。例如在察尔汗盐湖样品中含有较多的菱铁矿, 而在其它盐湖样品中没有发现。这表明, 在察尔汗盐湖沉积的地球化学环境中, 有比其它湖泊多的碳酸盐。

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  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值差异不大, 均在  $0.76 \sim 1.94$  之间, 说明各个盐湖的沉积环境相近。各湖沉积物的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值随深度的变化趋势各不相同。察尔汗盐湖样品的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值随深

度(100~784m)增加呈增大趋势;罗布泊盐湖样品(0.9~4.0m)亦然;而昆特依盐湖样品的 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 比值却随深度(91.6~481.5m)增加而有所降低。从这一比值随深度的变化趋势,可以粗略地反映出各湖沉积过程中某个阶段的氧化还原环境的变化。

#### 2.4 同 X-射线衍射分析结果的对照

除了新疆罗布湖盐湖的样品外,对上述各湖沉积物样品都做了 X-射线衍射分析。结果显示,这些湖泊沉积物的黏土矿物成分相近,主要是伊利石和绿泥石,还有一定数量的高岭石和蒙脱石等<sup>[1,2]</sup>。但是在穆斯堡尔谱中,没有明显反映出伊利石、高岭石和蒙脱石等矿物的谱征,这说明这些矿物虽然是盐湖沉积物中的重要成分,却不是主要的含铁矿物。正如文献介绍的<sup>[7,12]</sup>,黏土矿中主要的含铁矿物是绿泥石。此外,在察尔汗盐湖样品的 X-射线衍射图中,可以明显看到菱铁矿的存在,而在其它湖泊的样品中则没有发现,这些结果同穆斯堡尔谱的分析结果是一致的。

#### 参考文献:

- [1] 徐贻群. 中国盐湖黏土矿物研究[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [2] 高东林, 李秉孝, 山发寿. 新疆罗布泊北洼地孔盐类沉积特征[J]. 盐湖研究, 2001, (9): 53-54.
- [3] Bancroft G. M. Mossbauer Spectroscopy: an Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists [M]. New York: John Wiley, 1973.
- [4] 应育浦, 李哲. 穆斯堡尔效应在矿物学中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 1977.
- [5] Dyar M. D. Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mossbauer effect in minerals [J]. Amer Mineral, 1984, (69): 1127-1144.
- [6] Coey J. M. D. Iron in a post-glacial lake sediment core: a Mossbauer effect study [J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1975, (39): 401-415.
- [7] Suttill R. J., Turner P. and Vaughan D. J. The geochemistry of iron in Recent tidal-flat sediments of the Wash area, England: a mineralogical, Mossbauer and magnetic study [J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1982, (46): 205-217.
- [8] Hilton J., Long G. J., Chapman J. S. and Lishman J. P. Iron mineralogy in sediments. A Mossbauer study [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1986, (50): 2147-2151.
- [9] Readman P. W., Coey J. M. D., Mosser Ch. And Weber F. Analysis of some lake sediments from Greece [J]. Journal de Physique, 1976, (Colloque C6): 845-848.
- [10] Manning P. G. and Ash L. A. Mossbauer spectral studies of Lake Erie sediments [J]. Can. Mineral, 1978, (16): 577-580.
- [11] Manning P. G., Jones W. and Birchall T. Mossbauer spectral studies of iron-enriched sediments from Hamilton Harbor, Ontario [J]. Can. Mineral, 1980, (18): 291-299.
- [12] Tomance J. K., Hedges S. W. and Bowen L. H. Mossbauer spectroscopic study of the iron mineralogy of post-glacial marine clays [J]. Clays and Clay minerals, 1986, (34): 314-322.
- [13] Drott M., Trautwein A. X., Koenig I. And Suess E. Mossbauer spectroscopic studies on the iron forms of deep-sea sediments [J]. Phys. Chem. Minerals, 1997, (24): 281-293.
- [14] Bishop J. L., Lougear A., Newton J., Doran P. T., Froeschl H., Trautwein A. X., Koerner W. and Koeberl Ch. Mineralogical and geochemical analyses of Antarctic lake sediments: A study of reflectance and Mossbauer spectroscopy and C, N, and S isotopes with applications for remote sensing on Mars [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 2001, (65): 2875-2897.
- [15] Qi Y., Xu Ch., Ensling J. and Guetlich P. A Mossbauer spectroscopic study of salt lake sediments from Qaidam basin [J]. Hyperfine Interactions, 1992, (70): 1021-1024.
- [16] Qi Y., Ensling J. and Guetlich P.  $^{57}Fe$  Mossbauer investigation of sediments from the Qinghai lake [J]. Hyperfine Interactions, 1996, (C1): 456-459.
- [17] Kodama H., Longworth G. and Townsend M. G. A Mossbauer investigation of some chlorites and their oxidation products [J]. Can. Mineral, 1982, (20): 585-592.
- [18] Townsend M. G., Longworth G. and Kodama H. magnetic interaction at low temperature in chlorite and its products of oxidation: a mossbauer investigation [J]. Can. Mineral, 1986, (24): 105-115.
- [19] De Grave E., Vandenbruwaene J. and Van Bockstael M.  $^{57}Fe$  Mossbauer Spectroscopic Analysis of Chlorite [J]. Phys. Chem. Minerals, 1987, (15): 173-180.
- [20] Lougear A., Grodzicki M., Bertoldi C., Trautwein A. X., Steiner K. and Amthauer G. Mossbauer and molecular orbital study of chlorites [J]. Phys. Chem. Minerals, 2000, (27): 258-269.
- [21] Murad E. Magnetic properties of microcrystalline iron (III) oxides and related materials as reflected in their Mossbauer spectra [J]. Phys. Chem. Minerals, 1996, (23): 248-262.

(下转第 18 页)

## Study on the Geochemical Characteristics and Resource Significance of the Highly Mineralized Potassium-rich Brine in the Sichuan Xuanda Salt Basin

LIN Yao-ting<sup>1</sup>, YAO You-cheng<sup>2</sup>, KANG Zheng-hua<sup>2</sup>, WANG Ning-jun<sup>2</sup>

(1. *The second geological group of Southwest Bureau of Petroleum, Zigong 643013, China;*

*2. Hengcheng Energy Resources Group Co. Ltd, Dazhou 635000, China)*

**Abstract:** The highly mineralized potassium-rich brine of Xuanda Salt Basin originates from the Fujiashan structure of south anticline of the Golden Pass in the northeast of the Sichuan Basin. It is located, in the form of deep water, in the carbonate layer of the T<sub>1</sub>J<sup>5</sup>-T<sub>2</sub>L<sup>1</sup> salt system at a depth of 3260 meters. Compared with the concentration series of seawater, the brine contains extraordinarily high amount of potassium ions, i. e., 25.96 g/L, which exceeds the amount in the seawater at the stage of potassium sedimentation, as well as the quality for comprehensive or singular utilization. Therefore, it is a liquid potassium resource of rarity both domestically and abroad. The brine also contains rich amount of other utilizable components, such as I<sup>-</sup>, B<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>, with fine qualities, which, together with potassium, upgrade it as a superb liquid for chemical exploitation, with tremendous economical significance. The brine is of the composite formation mechanism of sedimentary transformation and the dissolution and filtration of solid potassium salts. The exploitation and utilization of the brine would provide potassium fertilizer to agriculture, to relieve the deficiency of domestic potassium resources, as well as some chemical products of shortage. In addition, it is of good significance for the exploration of solid potassium minerals.

**Key words:** Highly mineralized potassium-rich brine; Geochemical characteristics; Xuanda Salt Basin; T<sub>1</sub>J<sup>5</sup>-T<sub>2</sub>L<sup>1</sup> salt system; Composite formation mechanism; Resource significance

(上接第 7 页)

## A Mossbauer Spectroscopic Study of Salt Lake Sediments

QI Yong-tang, J. Ensling<sup>2</sup>, P. Guetlich<sup>2</sup>

(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:** A series of samples of the sediments from Chaerhan and Kuntayi Playa in Qaidam basin and Luobu-bo Playa in Xinjiang have been studied by Mossbauer spectroscopy. All samples were measured at room temperature. Some samples were also measured at low temperature. The spectral components of the Mossbauer spectra of the samples are attributed to Fe<sup>2+</sup> ions in chlorite and siderite (the latter is contained in the samples of Chaerhan Playa only), Fe<sup>3+</sup> ions in manifold clay minerals and in amorphous ferric hydroxides, and partly in hematite. The components of the iron-bearing minerals and their relative quantity are dependent on the lakes and on the depths. And the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratios of the samples vary in different lakes and different depths. The results reflect the different geochemical and climatic environment during the sedimentation process of salt lakes.

**Key words:** Salt lake sediments; Iron-bearing minerals; Mossbauer effect