

# 硅钡铁钛石的穆斯堡尔研究

吴 功 保

(中国地质科学院矿床地质研究所)

王 友 桐

(福建物质结构研究所)

张淑君 丁浩华

(江苏省地质局实验室)

硅钡铁钛石 (Bafertisite) 是1959年在我国内蒙白云鄂博高温热液型铁矿床中首次发现的矿物<sup>[1]</sup>。近来在江苏某地的区域变质岩中,也发现了该矿物。它产于混合岩化片麻岩中碱质交代比较强烈的地段,与石英、微斜长石、斜长石、钠闪石、霓石、钠辉石、榍石等共生。它的物理光学性质、差热曲线和红外光谱等已有详细的报导<sup>[1]</sup>。彭志忠、沈今川<sup>[2]</sup>和关雅先、别洛夫等<sup>[3]</sup>曾分别对硅钡铁钛石(内蒙)作了单晶结构分析,确定该矿物属单斜晶系,但他们对单位晶胞的取法不同。他们对于该矿物的晶体化学性质也有不同的看法。彭志忠等提出,  $Fe^{2+}$  在该矿物中起着双重作用,既可以起小阳离子的作用(属别洛夫<sup>[4]</sup>提出的硅酸盐晶体化学第一章规律),也可以起大阳离子的作用(属第二章规律)。关雅先等则队为,在该矿物中没有反映硅酸盐晶体化学第二章的规律。

本文首次测定了硅钡铁钛石的穆斯堡尔谱,通过穆斯堡尔谱学方法,研究了该矿物中铁的价态、占位、配位、类质同象替代和化学键性质,我们还希望通过这项工作能有助于进一步了解该矿物的晶体化学性质。

## 一、实 验

仪器装置为电磁推动的等加速度穆斯堡

尔谱仪。样品与放射源的距离为11.5厘米,样品与探测器的距离为14厘米。所用的放射源为 $^{57}Co$  (Pd),强度约10毫居里。多道分析器采用多定标工作方式,本实验采用512道,道宽为200微秒,参与计算机拟合的道数为230,基线计数达 $2.12 \times 10^6$ 次。三角波频率漂移在8小时内不大于0.1%。

待测的硅钡铁钛石(江苏)样品先在双目镜下精选,纯度达98%以上,然后研磨成细粉,经120目/吋(0.125孔径/毫米)的样品筛筛过,均匀涂于 $\phi 16$ 毫米的滤纸上,用火棉胶液将其粘牢。样品的厚度为12.2毫克/厘米<sup>2</sup>。 $\alpha$ -铁吸收体厚度为12.5微米,用 $\alpha$ -铁的谱线位置进行速度校正,求得每道速度增量为0.02245毫米/秒。实验过程中样品和放射源的温度都保持在25℃。

## 二、计算机拟合

我们使用J. Teillet等人<sup>[2]</sup>所编的计算机程序,在日本日立M-160-II型计算机上对所测的谱进行了拟合。目前国内使用的拟合

- 1) 郭宗山、叶庆同、张淑君、丁浩华,“硅钡铁钛石的新资料”。待发表。
- 2) Teillet, J., Varret, F., Imbert, P. and Jehanne, G.,  $^{57}Fe$  Mössbauer Fitting Programme, 未发表。

程序,大都把穆斯堡尔谱看作是由  $n$  个劳伦兹型单峰的叠加,每个单峰则用峰宽、峰位、吸收强度和基线计数加以确定,整个谱可用  $3n+1$  个(若考虑基线校正,则为  $3n+3$  个)参数加以确定。这种程序要求首先给出  $3n+1$  个参数的初始值,然后用最小二乘法加以拟合,求出这些参数的精确值。为使计算收敛,在拟合过程中一般均需对有关单峰参数加上某些限制条件。最后根据拟合所得参数算出同质异能位移(I. S.)、四极分裂(Q. S.)和内磁场强度( $H_{hf}$ )等量的数值。如果我们把上述程序的方法称作单峰拟合,则本程序的方法可称作整谱拟合,即用  $N$  个理论谱(与  $N$  种铁的状态与周围环境相对应)的叠加来拟合实验谱。本程序要首先给出各个理论谱的 I. S.、Q. S.、 $H_{hf}$  和总吸收强度等参数的初始值,然后用最小二乘法加以拟合,最后可得这些参数的精确值。本程序由于一开始就考虑了每个理论谱内各峰应有的关系,它不是把实验谱看成是一个个孤立的单峰所组成,所以该程序的物理图象较为清晰,它的拟合结果也就更为合理、可靠。

在拟合本谱时,我们规定拟合收敛的精度( $E$ )为  $10^{-3}$ ,即相邻二次叠代全部拟合参数的相对变化均小于  $10^{-3}$  时才停止叠代。这里的  $E$  与单峰拟合程序<sup>[5]</sup>中的收敛精度  $\epsilon$  (通常规定为  $10^{-6}$ ) 是不同的,  $\epsilon$  是相邻二次叠代  $x^2$  的相对改变值。

拟合的好坏是用  $x^2$  的数值来判别的,  $x^2$  是计数理论值与实验值的差值平方的统计加权,即

$$x^2 = \sum_{K=1}^N \frac{1}{Y_K} [F(x_K, \alpha) - Y_K]^2$$

这里  $Y_K$  是  $K$  道的计数实验值,  $F(x_K, \alpha)$  是  $K$  道的计数理论值,  $N$  是该谱的总道数。通常认为,对于一个好的拟合,  $x^2$  值应落在  $0.8N$  至  $1.5N$  的范围内。

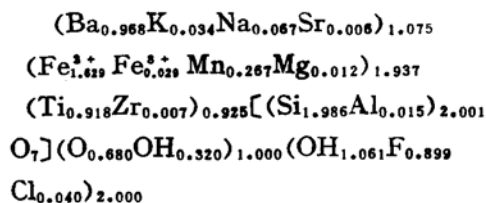
### 三、硅钡铁钛石的化学式

本实验所用的江苏硅钡铁钛石的化学成分见表 1 第一、二项。关于该矿物的化学式,文献上的写法至今尚未统一。已知有如下四种写法:(1)  $BaFe_2Ti[Si_2O_9]^{[1]}$ , (2)  $BaFe_2Ti[Si_2O_7](OH, F)_2^{[6]}$ , (3)  $BaFe_2Ti[Si_2O_7]O(OH)_2^{[3]}$ , (4)  $BaFe_2TiO[Si_2O_7](OH)_2^{[2]}$ 。(1)、(2)式的总阴离子数为 9, (3)、(4)式为 10。化学分析已证明该矿物含有不可忽视的结构水,在该矿物的红外光谱上有着羟基振动频段,这些表明,不把羟基  $OH^-$  写入化学式((1)式)是不妥的。在(2)式中,正电价总和为 18,负电价总和为 16,此式不符合正负电价平衡原理。

(3)与(4)式基本上是相同的,按照矿物化学式次序的书写习惯,把附加负离子  $O^{2-}$  放到主要络离子  $[Si_2O_7]$  之后较为合适。综合结构测定和化学分析资料,我们认为把本矿物的简化化学式写成(3)式那样是正确的。

我们按含羟基的氧原子法重新计算了江苏硅钡铁钛石的化学式(见表 1)。计算时应该用理论通式内的总阴离子数去除氧原子数总和,求出公约数。本矿物总阴离子数为  $(O^{2-} + OH^{1-}) = 10$ ,所以公约数为  $1.9606/10 = 0.19606$ 。羟基的系数等于氢离子的系数,即为 1.381,氧原子的系数应由理论通式中的阴离子总数减去  $OH^{1-}$ 、 $F^{1-}$ 、 $Cl^{1-}$  的系数求出,得 7.680。

根据表 1,我们得出硅钡铁钛石(江苏)的完整的化学式为



简化式为  $BaFe_2Ti[Si_2O_7]O(OH, F)_2$

硅钡铁钛石 (江苏) 的化学式计算

表 1

| 组 分                            | 重 量 %                     | 分 子 数  | 阴 离 子 数                      | 阳 离 子 数                       | 系 数    |
|--------------------------------|---------------------------|--------|------------------------------|-------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 23.40                     | 0.3894 | 0.7788                       | 0.3849                        | 1.9861 |
| TiO <sub>2</sub>               | 14.38                     | 0.1800 | 0.3600                       | 0.1800                        | 0.9181 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.17                      | 0.0014 | 0.0028                       | 0.0014                        | 0.0071 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.15                      | 0.0015 | 0.0045                       | 0.0030                        | 0.0153 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.44                      | 0.0028 | 0.0084                       | 0.0056                        | 0.0286 |
| FeO                            | 22.95                     | 0.3194 | 0.3194                       | 0.3194                        | 1.6290 |
| MnO                            | 3.72                      | 0.0524 | 0.0524                       | 0.0524                        | 0.2673 |
| MgO                            | 0.10                      | 0.0024 | 0.0024                       | 0.0024                        | 0.0122 |
| SrO                            | 0.12                      | 0.0012 | 0.0012                       | 0.0012                        | 0.0061 |
| BaO                            | 29.09                     | 0.1897 | 0.1897                       | 0.1897                        | 0.9676 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.31                      | 0.0033 | 0.0033                       | 0.0066                        | 0.0337 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.41                      | 0.0066 | 0.0066                       | 0.0132                        | 0.0673 |
| H <sub>2</sub> O*              | 2.44                      | 0.1354 | 0.1354                       | 0.2708                        | 1.3812 |
| F                              | 3.35                      | 0.1763 | 0.1763                       |                               | 0.8992 |
| Cl                             | 0.28                      | 0.0079 | 0.0079                       |                               | 0.0403 |
| - O = F <sub>2</sub>           | 1.41                      |        | - 0.0881                     |                               |        |
| - O = Cl <sub>2</sub>          | 0.06                      |        | - 0.0004                     |                               |        |
| 总 和                            | 101.31<br>- 1.47<br>99.84 |        | 2.0491<br>- 0.0885<br>1.9606 | $\frac{1.9606}{10} = 0.19606$ |        |

\* 化学分析由中国地质科学院测试所杨桂芳完成。

正电价总和为 17.64, 负电价总和为 17.68。

与以前的结果相比较, 用此通式算出的完整化学式在系数配平上有了明显改进。

#### 四、结 果

我们测得的硅钡铁钛石的穆斯堡尔谱示于图 1。圆点表示实验值, 通过圆点的粗线代表用计算机拟合出来的叠加谱, 细线表示与各个位置对应的理论谱。

本实验谱是由两个大峰组成的。峰位分别约在 0.2 和 2.1 毫米/秒处, 由此估算的 I. S. 和 Q. S. 值, 与配位数为六的 Fe<sup>2+</sup> 的典型数值是相近的。显然本谱主要是由 Fe<sup>2+</sup> 的四极双峰谱所组成。我们还注意到, 本谱的两峰的面积是不对称的, 低速峰与高速峰的面积比约为 1:0.75。造成这种情况的原因可能有两种: (1) 在 Fe<sup>2+</sup> 的低速峰上叠加了 Fe<sup>3+</sup>

的四极双峰; (2) 由于矿样微粒的择优取向, 使 Fe<sup>2+</sup> 四极双峰的强度呈不对称分布。

我们先按第一种可能性进行拟合。分别按一种 Fe<sup>2+</sup> 加一种 Fe<sup>3+</sup> 的位置和两种 Fe<sup>2+</sup> 加一种 Fe<sup>3+</sup> 的位置拟合该谱 (限定各种位置的四极双峰的强度是对称分布的), 结果都不收敛。这说明拟合所依据的物理图象是不合理的, 也就是说, 本实验谱的不对称分布不是由于在 Fe<sup>2+</sup> 低速峰上叠加了 Fe<sup>3+</sup> 的双峰所引起的。

现在考虑第二种可能性。硅钡铁钛石 (江苏) 呈薄板状或片状集合体, (100) 解理发育 (文献<sup>[6]</sup>报导为 (001) 解理发育, 解理面符号不同是由于对晶轴系 *a*, *c* 的选取不同所引起的, 我们按文献<sup>[2]</sup> 的晶轴规定确定解理面为 (100))。从晶体结构上看, 硅钡铁钛石中的双四面体硅氧骨干 [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 离子是相连的, 而 Fe-O 八面体沿着 (100)

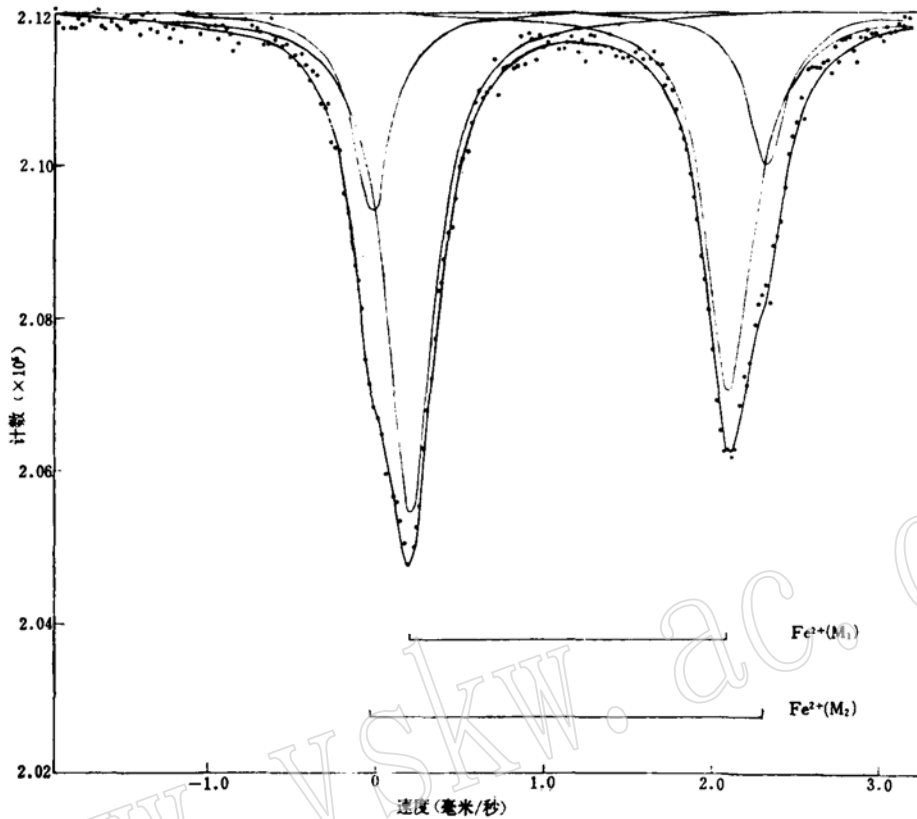


图 1 钛铁矿的穆斯堡尔谱 ( $t = 25^\circ\text{C}$ )

面连接成层,并控制着 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 的分布,所以本矿物呈层状结构,很容易沿着(100)面解理。在这方面本矿物与云母类矿物是十分相似的。已知在测定云母类矿物的穆斯堡尔谱时,必须考虑云母微粒的择优取向,它们的四极双峰通常呈不对称分布<sup>[7][8]</sup>。这使我们有理由认为,在按通常方法制样时,本矿物的微粒是择优取向的。对于此类结晶样品,择优取向使电场梯度的主轴也呈某种程度的取向,而四极双峰的跃迁几率之比将取决于主轴与 $\gamma$ 射线之间的夹角 $\theta^{(9)}$ 。在轴对称(即不对称因子 $\eta=0$ )的情况下,它们的强度比为 $(1 + \cos^2\theta) : (\frac{5}{3} - \cos^2\theta)$ 。

我们按存在择优取向的图象进行了拟合。先按一种 $\text{Fe}^{2+}$ 位置(双峰呈不对称分布)

拟合该谱,结果是收敛的,但 $\chi^2$ 值为760,不合“好的拟合”的要求,半高宽为0.45毫米/秒,比此类矿物的典型宽度大了一些<sup>[7]</sup>。仔细观察实验谱,可以看到在低速峰的外侧有一小肩,这表明不止存在一种 $\text{Fe}^{2+}$ 位置。我们又按两种 $\text{Fe}^{2+}$ 位置(不对称分布)拟合该谱。这时我们假定 $\text{Fe}^{2+}$ 两种位置( $M_1, M_2$ )的主轴与入射 $\gamma$ 方向的夹角是相等的(由图2可见,这种假定是基本正确的)。也就是限定这两种 $\text{Fe}^{2+}$ 位置的双峰之间的强度比是相同的。拟合取得了良好的结果,收敛速度很快, $\chi^2$ 值大为降低,等于322,达到了好的拟合的要求。拟合所得之参数列于表2,它们的数值均落在合理的范围内<sup>[10]</sup>。至此完成了本实验谱的拟合工作。

硅钡铁钛石 (江苏) 的穆斯堡尔参数

(t = 25°C)

表 2

| 位置                                 | 同质异能位移*<br>(毫米/秒) | 四极分裂<br>(毫米/秒) | 线宽<br>(毫米/秒) | 占总谱面积的百分率 (%) |
|------------------------------------|-------------------|----------------|--------------|---------------|
| Fe <sup>2+</sup> (M <sub>2</sub> ) | 1.12              | 2.34           | 0.28         | 24.6          |
| Fe <sup>2+</sup> (M <sub>1</sub> ) | 1.13              | 1.89           | 0.34         | 75.4          |

\* 同质异能位移值是相对于 α-Fe 的。

## 五、讨 论

根据以上结果, 可以得出有关本矿物的一些有用信息, 下面对此分别作些讨论。

(1) 在拟合中没有分解出三价铁的组分谱。由于通常不能从穆斯堡尔谱中分解出相对含量小于 5% 的铁离子组分, 所以我们的结果表明, 本矿物中的铁离子基本上是二价的, Fe<sup>3+</sup> 的含量最多不会超过总铁的 5%。这与化学分析的结果是相符的。

(2) 已知 I. S. 数值反映穆斯堡尔核上电荷密度的相对大小, 所以可以根据 I. S. 数值定性了解在配位多面体中铁与配位离子之间的化学键性质。与有关矿物相比较, 可以看到本矿物的 I. S. 值 (见表 2) 落在配位数为 6 的、高自旋 Fe<sup>2+</sup> 的典型范围内 (约 1.1—1.5 毫米/秒)<sup>[10]</sup>。由此推出, 本矿物的二价铁是处于高自旋状态的, Fe-O 之间的化学键基本上是离子键。

(3) 本实验证明, 在本矿物中 Fe<sup>2+</sup> 有两种结构位置, 这与彭志忠等<sup>[2]</sup>测定的晶体结构是一致的。这两种铁组分谱的主要差别在于 Q. S. 值不同, 所以要通过对影响 Q. S. 的因素的分析, 才能对铁位置做出正确的指派。已知高自旋铁离子化合物的 Q. S. 主要有两个来源: ①铁原子价电子引起之电场梯度, 即价态项  $q_m$ ; ②周围带电体引起之电场梯度, 即晶格项  $q_a$ 。对于本矿物, 由于两种位置上的铁离子均为 Fe<sup>2+</sup>, 所以在比较它们的

Q. S. 值时, 只需考虑晶格项。Ingalls, R<sup>[12]</sup>指出可把晶格项表示为  $q_a = \sum \frac{Z_i 3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3}$ 。

Z<sub>i</sub> 为邻近离子的电荷, r<sub>i</sub> 为邻近离子与铁核的距离, θ<sub>i</sub> 为邻近离子与所选主轴的夹角。知道了晶体结构, 原则上可以计算 q<sub>a</sub>, 但实际上是很难做到这一点的。在矿物的实际工作中, 已经归纳出一些影响 Q. S. 值的主要因素<sup>[10][13]</sup>: ①配位多面体相对于立方对称的畸变程度; ②铁与配位阴离子之间的平均原子间距; ③邻近阳离子的分布情况; ④配位阴离子 (O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>……) 有效电荷的大小和其分布的对称情况。

对于本矿物, 值得注意的是 M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 的配位阴离子的分布情况有很大的不同<sup>[2]</sup>。图 2 给出配位八面体沿 a 轴的投影示意图 (未表示畸变情况)。由图 2 可见, 在 M<sub>1</sub> 中有两个 OH<sup>-</sup> (或 F<sup>-</sup>) 离子分布在八面体对角的位置上, 而在 M<sub>2</sub> 中只有一个 OH<sup>-</sup> (或 F<sup>-</sup>) 离子, 其阴离子分布的对称性较低, 这会较大地增加 M<sub>2</sub> 的 q<sub>a</sub> 值, 使 Q. S. 值变大。我们认为这个因素在本矿物中起了主要作用, 所以把本谱的外双峰 (即 Q. S. 值较大的双峰) 指派给 M<sub>2</sub> 中的 Fe<sup>2+</sup>, 而把内双峰指派给 M<sub>1</sub> 中的 Fe<sup>2+</sup>。

(4) 根据上述对 Fe<sup>2+</sup> 位置的指派和对它们的双峰面积的拟合结果 (见表 2), 可以了解 Fe<sup>2+</sup> 在 M<sub>1</sub> 与 M<sub>2</sub> 的分布情况, 算出它们的位置占有率 P(M<sub>1</sub>) 与 P(M<sub>2</sub>)。由化学分析已知本矿物 Fe<sup>2+</sup> 的系数为 1.629, 所以 Fe<sup>2+</sup> 的 P(M<sub>1</sub>) = 1.228, P(M<sub>2</sub>) = 0.401。Fe<sup>2+</sup> 在 M<sub>1</sub> 和 M<sub>2</sub> 的含量比 n<sub>1</sub>/n<sub>2</sub> 与其面积比 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> 的关系应为 A<sub>1</sub>/A<sub>2</sub> = Cn<sub>1</sub>/n<sub>2</sub>。在上述计算中, 我们假定了两种位置的 Fe<sup>2+</sup> 的无反冲分数等影响共振吸收截面的参数是相同的 (即假定 C=1)。此外, 我们在拟合中曾假定 Fe<sup>2+</sup> 两种位置的主轴与入射 γ 射线的夹角是相等的。这些都会给上述占有率的定量计算带来

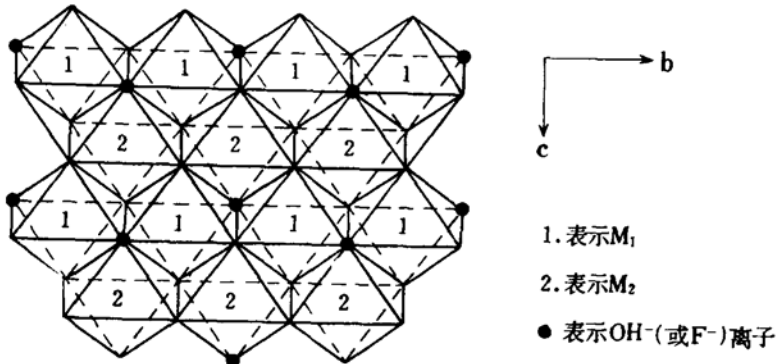


图 2 硅铈铁钛石的铁配位八面体沿  $a$  轴的投影示意图 (未表示畸变)

一定的误差。由以上结果可以得出：在本矿物中， $\text{Fe}^{2+}$ 在 $M_1$ 与 $M_2$ 的分布是有序的，它主要占据 $M_1$ 位置；而 $\text{Mn}^{2+}$ 则是首先占据 $M_2$ 位置，其次才是 $\text{Fe}^{2+}$ 占据之，在 $M_2$ 位置上， $\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 之间存在类质同象替代。

前面我们提到有关本矿物晶体化学性质的不同看法，即彭志忠等认为 $\text{Fe}^{2+}$ 在该矿物中起着小阳离子与大阳离子两种作用，而关雅先等认为 $\text{Fe}^{2+}$ 不起大阳离子作用，也没有区别 $\text{Fe}^{2+}$ 的不同占位。我们的穆斯堡尔谱工作表明， $\text{Fe}^{2+}$ 是有两种位置的， $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Mn}^{2+}$ 在 $M_2$ 中存在类质同象替代，本谱的结果与文献<sup>[2]</sup>测定的结构是一致的。

叶庆同同志为本工作提供了许多有用资料，并与我们进行了有益的讨论；蒋溶、陈正、郭宗山、黄蕴慧、秦淑英、沈今川等同志审阅了本稿，并给予热情鼓励和帮助。在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- (1) Семенов, Е. И., Чжан Пай-щань (张培善) 1959. Science Record. New Ser, Vol. III, No. 12, 652.  
(2) Пэн Чжй-чжун (彭志忠), Шэнь

Чзинь-чуань (沈今川), 1963. Scientia Sinica, Vol. X, No. 2.

(3) Гуань Я-сянь (关雅先), Симонов, В. И., Белов, Н. В. 1963 Докл. АН СССР, Т. 149, No. 6, 1416-1419.

(4) Белов, Н. В. 1961. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами.

(5) Stone, A. J. 1967. appendix to: G. M. Bancroft, J. Chem. Soc. (A), 1966.

(6) Ганзеев, А. А., Ефимов, А. Ф., Любомилова, Г. В. 1971. Тр. Минерал. Музея АН СССР вып. 20.

(7) Annersten, H. 1974 Am. Mineral. Vol. 59, 143-151.

(8) Goodman, B. A., 1976 Am. Mineral. Vol. 61, 169-175.

(9) Wertheim, G. K. 1964 Mössbauer Effect. Principles and Applications. Academic Press, N. Y.

(10) Bancroft, G. M., Maddock, A. G. and Burns, R. G. 1967 Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 31, 2219-2246

(11) Greenwood, N. N., Gibb, T. C. 1971 Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London

(12) Ingalls, R. 1964 Phys. Rev. Vol. 133, A 787-795.

(13) Marfunin, A. S., 1979 Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals. Springer-Verlag, Berlin.

## Mössbauer Study of Bafertisite

Wu Gongbao

(Institute of Mineral Deposits of the Chinese Academy of Geological Sciences)

Wang Youtong

(Institute of Fujian Matter Structure)

Zhang Shujun and Ding Haohua

(Laboratory of Jiangsu Geological Bureau)

### Abstract

Mössbauer spectrum of natural bafertisite from Jiangsu, China, has been obtained for the first time. The valence states, site populations, coordinations, isomorphous substitution and chemical bond of the iron in the mineral have been studied. The data were fitted successfully with a Least-square fitting computer program. The Mössbauer spectrum consists of two non-symmetrical doublets. Their Mössbauer parameters are the following (at 298 K), for the outer doublet, I. S. = 1.12mm/s, Q. S. = 2.34mm/s; for the inner doublet, I. S. = 1.13mm/s, Q. S. = 1.89mm/s. I. S. is relative to  $\alpha$ -Fe.

Some informations about bafertisite have been obtained with the aid of Mössbauer spectroscopy, (1) No  $\text{Fe}^{3+}$  component spectrum was separated. The iron ions in the mineral are basically divalent, and it is consistent with the results of the chemical analysis. (2) Comparing the I. S. values of the mineral and other relative minerals, we obtained that  $\text{Fe}^{2+}$  of the mineral is in high spin state, its coordination number is six, and the chemical bond between iron and oxygen is basically ionic bond. (3) The two structure sites ( $M_1$  and  $M_2$ ) of  $\text{Fe}^{2+}$  in bafertisite were justified. It is consistent with the crystal structure which was determined by peng Zhizong et al. The principal factor which influences the Q. S. values is the arrangement of the coordination anions. For  $M_1$  site, there are two  $\text{OH}^-$  (or  $\text{F}^-$ ) which occupy the opposite positions of the coordination octahedron. However, for  $M_2$  site, there is only one  $\text{OH}^-$  (or  $\text{F}^-$ ) at the apexes of the octahedron, and its distribution is not symmetrical. The Q. S. value for  $M_2$  should be larger than that for  $M_1$ . So the outer doublet was assigned to the  $\text{Fe}^{2+}$  in  $M_2$  site, and the inner doublet to the  $\text{Fe}^{2+}$  in  $M_1$  site. (4) The site populations of  $\text{Fe}^{2+}$  in  $M_1$  and  $M_2$  were given by combined chemical analysis and Mössbauer spectroscopy. The results indicate that the distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  in bafertisite is ordered,  $\text{Fe}^{2+}$  occupies mainly  $M_1$  site, and  $\text{Mn}^{2+}$  is preferable to occupy  $M_2$  site than  $\text{Fe}^{2+}$ . There is isomorphous substitution between  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  at  $M_2$  site.