

一个拟合地质样品复杂穆斯堡尔谱 的计算机程序*

蒋永才

(南京地质矿产研究所)

姚小康

(江苏省计算技术研究所)

关键词: 穆斯堡尔谱; 计算机程序; 拟合; 钛铁矿; 绿辉石

提 要: 本文叙述了一个适合于地质样品复杂穆斯堡尔谱的计算机程序。它用FORTRAN-IV语言编写, 并有一些约束条件可供选用。在CROMEMCO-III微型计算机系统上使用本程序曾处理了一般常见地质样品的穆斯堡尔谱数据, 如: 钛铁矿、辉石、绿辉石、角闪石、蓝铁矿、十字石、海绿石、黑云母、赤铁矿、磁铁矿及磁黄铁矿等, 均取得了良好的结果。

穆斯堡尔谱的数据处理, 在穆斯堡尔谱学技术中占有极其重要的地位。地质样品的穆斯堡尔谱组份复杂、谱峰隐含、数据点离散, 拟合时要“调试式”地反复进行多次, 具有一定的难度。此项工作在大型电子计算机上进行, 运算速度快, 但准备工作繁琐(如数据穿孔、校对改错等)。再加上“调试式”的工作方法, 其综合效果仍是费工、费时、而且成本高。因而, 设计出一个可在较为普及的微型计算机上使用的穆斯堡尔谱数据拟合程序, 去处理常见地质样品的复杂谱, 无论在提高工作效率、缩短课题周期、减轻劳动强度以及降低工作成本等方面都有着明显的效益。

拟合穆斯堡尔谱数据经常采用的算法是高斯-牛顿(GAUSS-NEWTON)法。这种算法在化非线性方程组为线性方程组并求其近似解时, 需要占用大量的计算机内存单元来保持中间结果。这对于内存有限的微机系统是有困难的。若为节约内存而求助于程序覆盖技术, 则又因重复计算太多而使计算量剧增, 大大地延长了拟谱时间, 因而也不切实际。

Ilfan, A. Slavic提出了一个使用无逆矩阵运算的非线性最小二乘法拟合分析复杂高斯曲线的方法^[1]。上海钢铁研究所等单位曾使用这种算法编出了穆斯堡尔谱拟合程序, 取得了较好的效果。笔者在前人工作的基础上, 用这种算法编出了一个适合地质样品复杂谱, 并可在普通微机系统上运行的计算机程序。结合地质科研实践, 满意地解决了常见地质样品的拟谱问题。

一、数据输入与程序结构

穆斯堡尔谱数据点的输入是由穆斯堡尔谱仪所给出的数据穿孔纸带^[2], 从微型光电纸带

* 本程序由南京地矿所与江苏省计算所协议共同研制, 并于1983年9月通过专家评议。

输入机经由计算机的异步通讯接口板直接输入计算机中，并在软磁盘上建立相应的数据文件（谱数据传输程序另用汇编语言编写），在程序运行时再由数据调用语句把原始数据从磁盘读入内存，实现了谱数据的自动化快速传送。

程序使用FORTRAN-IV语言编写，采用模块结构。程序运行的全过程见图 1。

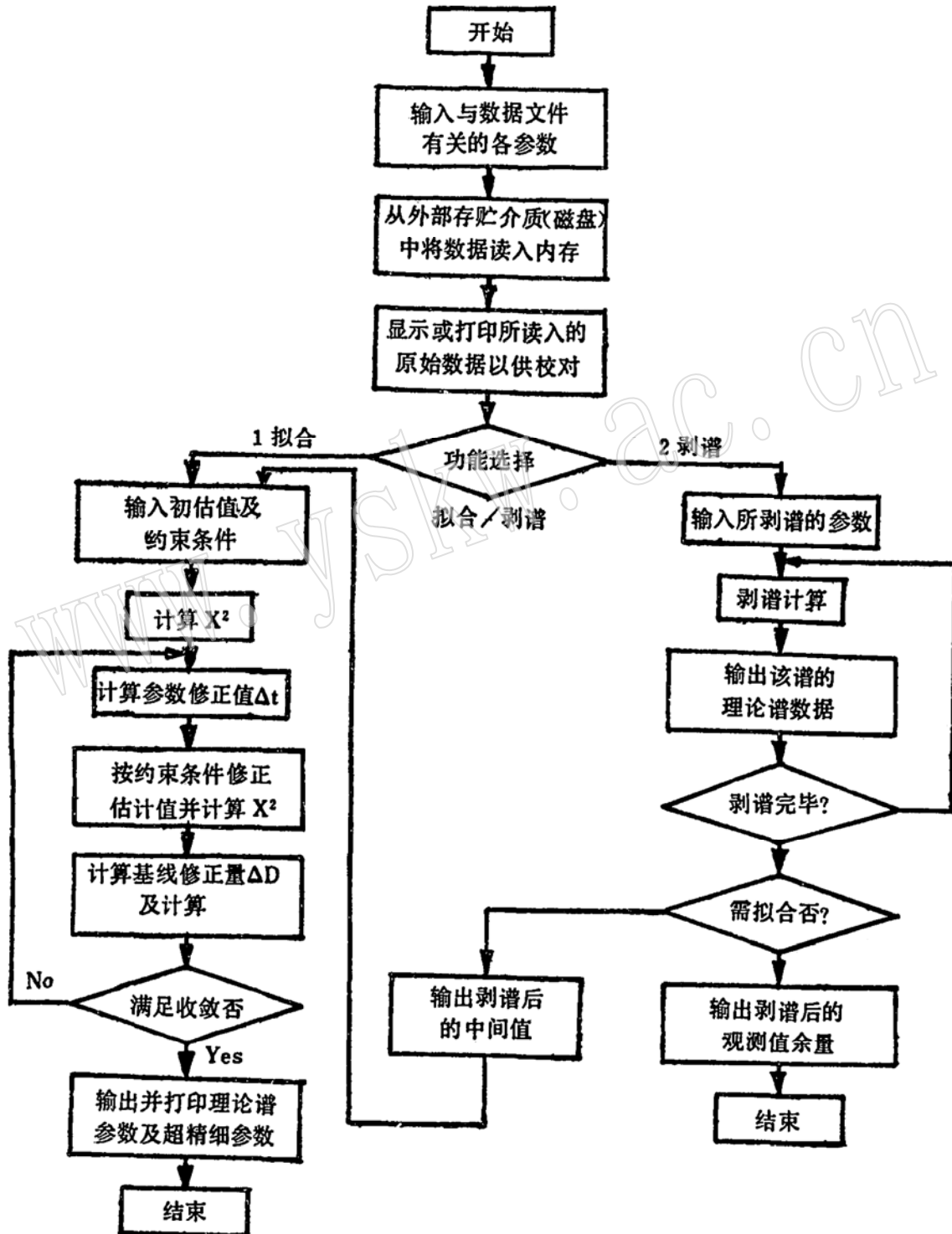


图 1 程序运行框图

Fig. 1 Operational scheme of the program

二、拟谱实例

本文所列举的各地质样品谱数据的处理,均在CROMEMCO-III型微型计算机系统上进行。该机内存64kRAM,8位字长,二个8吋软盘驱动器。

1. 钛铁矿的穆斯堡尔谱的拟合

笔者曾测定了西昌地区的钛铁矿的穆斯堡尔谱,见图2。该谱表现形状是明显下沉的四极双峰。按一对双峰拟合,迭代收敛极慢,开方值(x^2)也不能接受。若在原方案中再加入一对弱双峰,迭代收敛迅速。而且,在迭代过程中程序对所设计的弱双峰的峰位自动地进行了大幅度的修正,最终所得拟合参数合理。该谱参数的初估值与拟合结果见表1。此例表明,本程序对初值估算要求不高,这对谱峰隐含的谱数据处理是十分有利的。

表1 钛铁矿的穆斯堡尔谱参数(室温)

Table 1. Mössbauer parameters of ilmenite at room temperature

	Fe ²⁺				Fe ³⁺			
	I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%
初估值	0.98	0.8	0.4	83.33	0.43	0.8	0.4	16.66
拟合值	1.01	0.72	0.36	89.36	0.27	0.30	0.33	10.62

注: 1. I.S 为同质异能位移, 相对于 ^{57}Fe 片, 单位: 毫米/秒, 下同。

2. Q.S 为四极分裂, 单位: 毫米/秒, 下同。

3. r 为半高线宽, 单位: 毫米/秒, 下同。

4. % 为谱面积百分数, 下同。

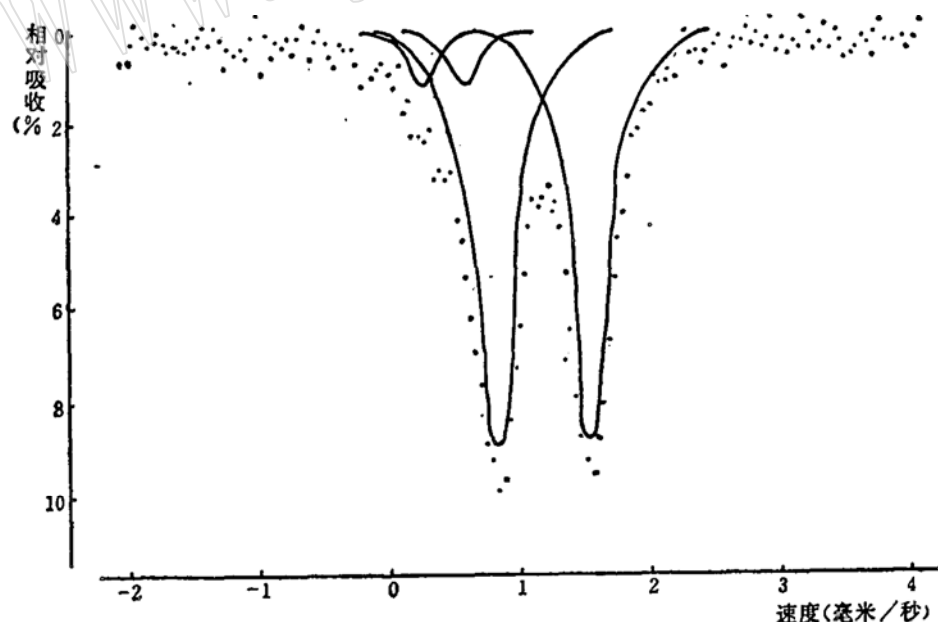


图2 钛铁矿的穆斯堡尔谱(室温)

Fig. 2 Mössbauer spectra of ilmenite at room temperature

2. 绿辉石的穆斯堡尔谱的拟合

在含铁硅酸盐矿物中,绿辉石的穆斯堡尔谱拟合是比较复杂的。由于绿辉石复杂的晶体

化学结构，使穆斯堡尔谱数据的处理也出现了不同的拟合方案。文献〔3〕中对于 P_2 型对称的绿辉石，采用了四对 Fe^{2+} 双峰及一对 Fe^{3+} 双峰的拟合方案。但是后来该作者又有了新的认识，认为把绿辉石按三对 Fe^{2+} 双峰和一对 Fe^{3+} 双峰进行拟合将更为合理〔4〕。笔者受此启发，认为在拟合绿辉石的穆斯堡尔谱时，无论是按八峰拟合，还是按十峰拟合，对于一个好的程序都应得到良好的拟合结果。为此，也作了类似的试验。其穆斯堡尔谱见图 3、图 4，拟合结果分列于表 2 及表 3 中。

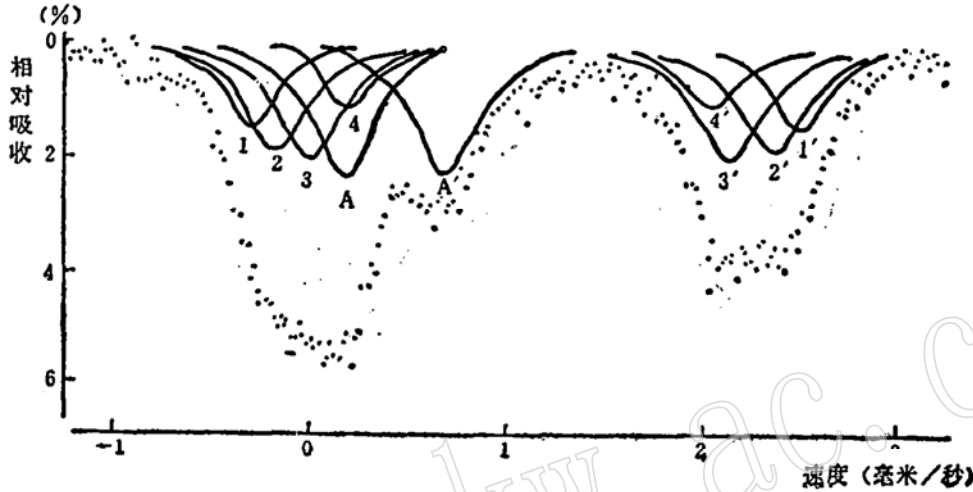


图 3 绿辉石的穆斯堡尔谱 (二价铁按四对双峰拟合, 室温)

Fig. 3 Mössbauer spectra of omphacite, with ferrous iron fitted by four pairs of doublet at room temperature

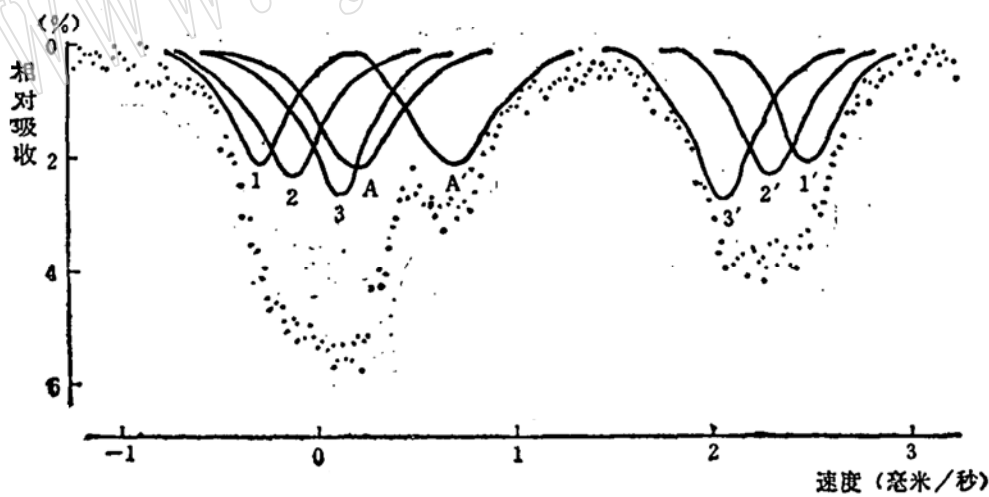


图 4 绿辉石的穆斯堡尔谱 (二价铁按三对双峰拟合, 室温)

Fig. 4 Mössbauer spectra of omphacite, with ferrous iron fitted by three pairs of doublet at room temperature

为验证本程序运算的正确性，笔者曾把同一个绿辉石谱数据，用相同的初估值，分别使用本程序（在微型计算机上运行）和用高斯—牛顿算法、ALGOL-60语言编制的程序*（在

* 该程序由南京化工学院蔡瑞英同志编写。

表2 绿辉石的穆斯堡尔谱参数 (二价铁按四对双峰拟合, 室温)
Table 2. Mössbauer parameters of omphacite with ferrous iron fitted
by four pairs of doublet at room temperature

样号	算法	Fe ²⁺ 1-1'				Fe ²⁺ 2-2''			
		I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%
№.1	G-N	1.15	2.83	0.26	9.80	1.12	2.54	0.36	22.75
	SLAVIC	1.14	2.84	0.25	9.81	1.12	2.53	0.36	23.58
№.2	G-N	1.14	2.82	0.30	13.40	1.12	2.55	0.39	21.69
	SLAVIC	1.14	2.81	0.31	13.72	1.13	2.56	0.40	22.10

样号	算法	Fe ²⁺ 3-3'				Fe ²⁺ 4-4'				Fe ³⁺				x ²
		I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%	
№.1	G-N	1.12	2.08	0.40	29.20	1.19	1.91	0.27	7.10	0.46	0.46	0.53	31.10	0.95n
	SLAVIC	1.12	2.12	0.36	28.10	1.15	1.82	0.27	7.65	0.46	0.51	0.39	31.20	1.00n
№.2	G-N	1.09	2.14	0.42	24.98	1.15	1.86	0.32	11.05	0.47	0.52	0.42	28.86	1.00n
	SLAVIC	1.09	2.14	0.42	24.85	1.16	1.86	0.32	10.56	0.47	0.52	0.42	28.77	1.00n

注: G-N, 高斯-牛顿算法, 此处是指“含有修正因子的高斯-牛顿算法”。表3同。
SLAVIC, 即 ILFAN. A. SLAVIC 所提出的算法, 亦即本程序所采用的算法。表3同。

表3 绿辉石穆斯堡尔谱参数 (二价铁按三对双峰拟合, 室温)
Table 3. Mössbauer parameters of omphacite with ferrous iron fitted
by three pairs of doublet at room temperature

样号	算法	Fe ²⁺ 1-1'				Fe ²⁺ 2-2'				Fe ²⁺ 3-3'				Fe ³⁺				z ²
		I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%	I.S	Q.S	r	%	
№.1	G-N	1.15	2.80	0.27	9.90	1.12	2.50	0.42	27.68	1.14	2.00	0.38	31.89	0.46	0.53	0.45	30.52	1.07n
	SLAVIC	1.15	2.82	0.27	9.60	1.12	2.43	0.41	27.16	1.13	2.02	0.39	33.12	0.46	0.51	0.45	30.04	1.08n
№.2	G-N	1.14	2.78	0.30	18.40	1.12	2.36	0.46	33.98	1.17	1.84	0.30	18.20	0.42	0.59	0.43	29.40	1.01n
	SLAVIC	1.14	2.78	0.31	17.31	1.12	2.40	0.46	30.03	1.17	1.86	0.34	23.26	0.41	0.62	0.45	29.40	1.01n

国产709计算机上运行), 进行拟谱实验。所得结果也列于表2及表3中。

纵观表2和表3所列结果, 不难看出:

(1) 使用本程序, 绿辉石谱按十峰拟合所得结果, 均落在文献[3]中所列绿辉石谱参数的合理范围中。

(2) 使用本程序, 绿辉石谱按八峰拟合所得结果与文献[4]所列绿辉石谱参数接近。

(3) 在相同的初估值与约束条件下, 无论按八峰或按十峰拟合, 二种算法的程序所得结果接近。

有必要指出, 对于同一个绿辉石谱数据, 当采用对应双峰约束及采用所有Fe²⁺双峰为同一线宽值这二种不同的约束方式后, 所得谱参数虽然均落在可接受的范围之内, 但各亚谱的面积比却出入较大。在矿物样品的穆斯堡尔谱分析中, 谱面积比是一个很有用的参数, 由

表4 用三种不同约束方式处理后所得的绿辉石穆斯堡尔谱参数(室温)
Table 4. Mössbauer parameters of omphacite after being treated by three different constraints at room temperature

样品号	约束方式	Fe ²⁺												Fe ³⁺				x ²
		1-1''				2-2''				3-3''				I. S.	Q. S.	r	%	
		I. S.	Q. S.	r	%	I. S.	Q. S.	r	%	I. S.	Q. S.	r	%					
№.1	I	1.16	2.82	0.27	9.6	1.12	2.43	0.41	27.16	1.13	2.02	0.39	33.12	0.46	0.51	0.45	30.04	1.08n
	II	1.14	2.80	0.33	17.05	1.12	2.45	0.33	21.30	1.13	2.00	0.33	29.91	0.47	0.51	0.45	31.73	1.07n
	III	1.14	2.80	0.32	16.63	1.12	2.45	0.33	21.53	1.13	2.00	0.33	30.46	0.47	0.50	0.44	31.38	1.04n
№.2	I	1.14	2.78	0.31	17.31	1.12	2.41	0.46	30.03	1.17	1.86	0.34	23.26	0.41	0.62	0.45	29.40	1.00n
	II	1.14	2.78	0.34	22.62	1.12	2.42	0.34	19.89	1.17	1.86	0.34	27.63	0.41	0.63	0.43	29.86	1.01n
	III	1.14	2.79	0.34	22.55	1.12	2.42	0.34	19.96	1.17	1.86	0.34	27.65	0.41	0.63	0.42	29.84	1.00n

注: I. 为对应双峰等宽、等高的约束方式;
II. 为所有Fe²⁺峰等宽、对应峰等高的约束方式;
III. 以II方式拟合结果为初估值,解除约束后再拟合。

这个参数可以得到矿物中Fe²⁺在各晶位的有序化程度及各端员组分的合理配比。表3中所列参数,虽均在可接受的范围内,但各亚谱的线宽值却变化较大。这是不太合理的。当笔者改用所有Fe²⁺谱峰为等线宽的约束条件后,除仍能得到合理的参数外,还可得到接近于硅酸盐含铁矿物的典型Fe²⁺峰线宽值(0.32±0.03毫米/秒)^[3]。由此而得到的各亚谱的面积比,应该是更好的结果。

表4中列出了二个绿辉石样品分别采用三种不同的约束条件所得参数的比较,其中II即使用了所有Fe²⁺为同一线宽的约束方式。

三、讨 论

1. 由于算法上的简化及采用了FORTRAN-IV语言,使本程序的运行速度可以同用高斯-牛顿算法、ALGOL-60语言编写的程序在国产709计算机上进行拟合运算的速度相当。例如,对500个数据点的磁铁矿谱迭代一次需15—20分钟,α-Fe谱迭代一次约3~4分钟。

2. 算法的简化,缓和了使用微型计算机进行拟谱所产生的“时”、“空”矛盾。但也会给计算结果引进一定的误差。但是,大量的拟谱实践表明,这种影响并不明显。表2及表3所列的对比结果即为佐证。

3. 本程序已可满足常见地质样品复杂谱的数据处理要求。因为程序中的约束条件灵活多样,能适合各种矿物谱的数据处理要求。本程序已在CROMEMCO-III微型计算机系统上进行了大量的矿物样品谱的拟合运算,对于一些常见的矿物样品,例如辉石、绿辉石、角闪石、十字石、蓝铁矿、海绿石、赤铁矿、磁铁矿、磁黄铁矿等的穆斯堡尔谱的拟合,均取得了良好的效果。

参 考 文 献

- [1] Ilfan, A. Slavic 1976. J. Nuclear Instrument and methods. 137 P. P. 285—289.
[2] 蒋永才、蔡瑞英, 1983, 庐枞地区磁铁矿的穆斯堡尔谱研究。南京地质矿产研究所所刊, 第四卷, 第二号。

- [3] Hill, M. Crow, 1973. Mössbauer Spectroscopy—an introduction for inorganic chemists and geochemists. P. 169.
- [4] Aldridge, L. P. et. al. Omphacite studies- II. 1978. American mineralogist vol. 603 p. p. 1107—1115.

A Microcomputer Program Fitting Complex Mössbauer Spectra of Geological Samples

Jiang Yongcai

(Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources)

Yao Xiaokang

(Jiangsu Institute of Computational Techniques)

Key words: Mössbauer spectra; computer program; fitting ilmenite; omphacite

Abstract

The present paper describes a program fitting complex Mössbauer spectra of geological samples on the microcomputer system. It is written in FORTRAN-IV and has several constrained conditions for choice. With the help of the CROM-EMCO system-III microcomputer, the authors have used this program to deal with the data of Mössbauer spectra of such common minerals as ilmenite, pyroxene, omphacite, hornblende, vivianite, staurolite, glauconite, biotite, hematite, magnetite and pyrrhotite, resulting in a “good fitting” for all the spectra.