

267-271

HGMS 技术与 NaOH 溶液浓缩土壤铁锰氧化物的效果比较

S 153-61

谭文峰 刘 凡 丁孺牛 贺纪正

(华中农业大学亚热带土壤资源与环境农业部开放实验室 武汉 430070)

摘 要 以我国中南地区几种土壤和土壤锰结核为材料,比较了高梯度磁分选(HGMS)仪与 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对土壤铁锰氧化物的浓缩效果。结果表明:(1)以 1:1 型高岭石为主的土样,经 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液处理后,其氧化铁浓缩倍数高于 HGMS 处理后的样品;以 2:1 型层状硅酸盐矿物为主的土壤浓缩倍数则相反。(2) HGMS 处理浓缩土样锰结核中的锰氧化物,其浓缩倍数比 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液处理的低;但前者硬锰矿的 X 射线衍射峰却更强,这与它们的浓缩机制不同有关。

关键词 高梯度磁分选;氧化物;磁性矿物

土壤,铁锰氧化物

铁、锰氧化物是热带、亚热带地区土壤中常见的重要氧化物,也是土壤表面物理化学性质最为活跃的部分,它们的可变电荷表面对元素的吸附、固定,决定着元素在土壤中的浓度、形态和化学行为^[1,2]。由于铁锰氧化物在土壤中的含量相对较低,在用 X 射线衍射鉴定这类矿物前,常采用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液煮沸样品,以达到其浓缩的目的。但鉴于此方法对样品有较强的破坏作用,且在多数情况下只对含高岭较多的样品有效。因此,进入 80 年代国内外学者开始采用物理方法—高梯度磁分选(HGMS)技术浓缩土壤中的铁锰氧化物^[3,4]。有关 HGMS 仪的最佳使用条件, HGMS 浓缩处理前后的矿物组成的变化已有报道^[5,6]。但对于 HGMS 技术处理的浓缩效果、对不同土壤样品 HGMS 技术和 NaOH 溶液浓缩的优缺点等仍有待于深化。因此,本研究以我国中南地区几种土壤和土壤锰结核为材料,就上述问题作一些初步探讨,为 HGMS 技术在土壤学中的应用提供资料和依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试样品分别采自海南的砖红壤、湖南长沙的红壤(水改旱)、湖北咸宁的棕红壤、湖北孝感的黄棕壤、湖北九宫山的山地黄棕壤、湖北幕阜山的山地黄棕壤以及湖北武汉第四纪母质发育土壤中的锰结核。

1.2 实验方法

(1) 不同粒径样品的制备

沉降法分离出 $<2\mu\text{m}$ 、 $2-5\mu\text{m}$ 、 $5-10\mu\text{m}$,离心法分离出 $<0.2\mu\text{m}$ 。样品用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 絮凝,洗净,干燥后过 60 目筛备用^[6]。

表1 供试土样的基本性状

样号	采样地	发育母质	土壤类型	层次(cm)	粒径(μm)	Fe含量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	海南	玄武岩	砖红壤	40—65	1—1: 2—5	207.3
					1—2: 0.2—2	139.8
					1—3: <0.2	139.7
2	海南	花岗岩	砖红壤	20—45	2—1: 2—5	44.4
					2—2: <2	83.6
3	湖南长沙	第四纪	红壤	15—45	3—2: 0.2—2	54.6
					3—3: <0.2	108.7
4	湖北咸宁	第四纪	棕红壤	20—50	4—2: 0.2—2	60.0
					4—3: <0.2	107.2
5	湖北孝感	第四纪	黄棕壤	19—35	<2	75.6
6	湖北九宫山 (海拔 1200m)	花岗岩	山地 黄棕壤	20—45	<2	58.5
7	湖北幕阜山 (海拔 920m)	花岗岩	山地 黄棕壤	10—25	<2	59.1

注:铁含量为用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 煮沸提取的铁量。

(2) 高梯度磁分选仪

主要由铁蕊、载流导线、磁丝和电源组成。其原理主要是利用电磁铁通电产生磁场,作用于铁镍合金丝上,达到分离磁性物质。铁蕊为冷轧硅钢片,磁丝为铁镍合金丝,占空比为 2.5—3.0%,工作磁场为 0.9—1.2 特斯拉(T)可调^[6,7]。

(3) 土壤铁、锰氧化物的化学分析

$6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 提取铁锰;用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 在沙浴上煮沸 20min 方法提取铁、锰^[8]。

盐酸羟胺提取铁锰:按固液比 1:50,加入浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAHC}$,振荡 2 小时,离心,测定上清液中铁、锰^[6]。

以上各溶液中铁用邻啡罗啉比色法测定,锰用原子吸收光谱法测定。

(4) 土壤铁、锰氧化物的浓缩

物理浓缩:用 HGMS 仪处理,其浓缩处理时的条件为:以 2%NaOH 溶液为分散剂,磁场强度为 0.9T,双面塑料载丝盒,流速为 $400\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[6]。

化学浓缩:将样品用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液在沙浴上煮沸 1 小时浓缩氧化铁^[10]。

连续浓缩:先用 HGMS 仪处理样品,浓缩后的磁性样品再用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液浓缩。

(5) 矿物的鉴定与分析

氧化铁矿物鉴定:将样品用粉末压片法进行 X 射线衍射分析($\text{FeK}\alpha$ 辐射,管压 40kV,管流 20mA,扫描速度 $2\theta 1/4^\circ/\text{min}$)^[5]。

氧化锰矿物鉴定:将不同处理前后的样品制成定向片进行 X 射线衍射分析($\text{FeK}\alpha$ 辐射,管压 40kV,管流 20mA)^[7]。

2 结果与分析

2.1 两种浓缩处理下土壤氧化铁的浓缩效果

表2 供试土壤锰结核基本性状

样号	采样地点	母质	粒径(μm)	Fe含量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Mn含量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
8	湖北武汉	第四纪	8—1: 1—5	90.5	58.0
			8—2: <2	124.5	69.4
9	湖北武汉	第四纪	9—1: 2—5	93.7	31.7
			9—2: <2	112.9	32.5

注:铁锰含量为用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 煮沸提取的量。

用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液浓缩处理结果如表 3 所示, 浓缩倍数以 1 号样最大(2.2—2.6), 再依次为 3(1.5—1.73 倍)、4(1.48—1.47)和 5(1.47 倍)号样。可见, NaOH 溶液对砖红壤的浓缩效果最好, 而对黄棕壤的浓缩效果较差。换句话说, $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液对以 1:1 型高岭为主的土壤的浓缩效果, 比对 2:1 型层状硅酸盐矿物为主的土壤强。

比较原胶中铁含量相近的样品(3-2, 4-2, 6 和 7 号样)可以看出, 经 HGMS 处理后, 它们的氧化铁浓缩倍数差别较大(1.5—2.1), 其浓缩倍数大小顺序为 3-2 号(2.07 倍), 4-2 号(2.07 倍) > 7 号(1.67 倍) > 6 号(1.57 倍)。3-2, 4-2 号样分别是红壤和棕红壤, 其矿物组合中 1:1 型的高岭占有较大比例, 而 6, 7 号样分别为山地黄棕壤, 以 2:1 型的层状硅酸盐矿物为主。高岭为抗磁质矿物, 2:1 型的层状硅酸盐矿物为顺磁质矿物, 它们都是弱磁性矿物, 都不易磁化而被磁丝截获。但与顺磁质矿物相比, 抗磁质矿物的磁性要更弱一些(顺磁质和抗磁质矿物的磁化率分别为 10^{-6} — 10^{-5} 和 -10^{-7} — $10^{-6}\text{m}^3\text{kg}^{-1}$)^[11]。可见, 在铁含量相近的情况下, HGMS 处理后土壤氧化铁的浓缩倍数是以 1:1 型层状硅酸盐矿物为主的土壤高于以 2:1 型层状硅酸盐矿物为主的土壤。在这一点上, 用 HGMS 浓缩土壤氧化铁与 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液浓缩是相似的。

表 3 物理和化学处理对氧化铁的浓缩结果

样号	Fe 含量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		浓缩倍数	
	HGMS 处理	NaOH 溶液处理	HGMS 处理	NaOH 溶液处理
1-1	272.2	460.0	1.32	2.22
1-2	229.5	362.6	1.64	2.60
3-2	113.0	81.3	2.07	1.49
3-3	208.2	188.4	1.92	1.73
4-2	124.3	88.6	2.07	1.48
4-3	170.5	157.4	1.59	1.47
5	126.9	110.8	1.68	1.47
6	91.6	88.9	1.57	1.52
7	96.9	87.5	1.64	1.48

从表 3 还可看出, 供试砖红壤经 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液处理后氧化铁的浓缩倍数(2.2—2.6 倍)明显高于经 HGMS 处理后的氧化铁浓缩倍数(1.3—1.6 倍); 而对供试红壤(3 号样)、棕红壤(4 号样)和黄棕壤(5 号样), 则用 HGMS 处理的浓缩倍数(1.6—2.1 倍)比用 NaOH 溶液处理(1.5—1.7 倍)的要高。供试砖红壤的矿物以高岭为主, 2:1 型层状硅酸盐矿物和过渡矿物含量很少, 由于处理过程中 NaOH 溶液强烈破坏了砖红壤粘粒中的高岭, 使样品中的氧化铁能有效地被浓缩, 浓缩倍数要比高梯度磁分选处理的高; 而供试红壤、棕红壤和黄棕壤中, 2:1 型层状硅酸盐矿物含量较多, 高岭含量较少, NaOH 溶液处理所造成的溶解破坏作用弱一些, 氧化铁的浓缩倍数明显降低。与 NaOH 溶液处理的浓缩机制不同, HGMS 处理浓缩的仅仅是土壤中的磁性部分(以铁锰氧化物为主), 而不是通过对高岭溶解破坏来达到浓缩目的。因此, 用 HGMS 技术浓缩土壤中的铁锰氧化物时, 它受试样中层状硅酸盐矿物组成的影响没有受 NaOH 溶液处理受层状硅酸盐组成的影响那样明显, 以致用 HGMS 技术处理以 2:1 型矿物为主的土壤的铁锰氧化物浓缩倍数, 比用 NaOH 溶液处理这种土壤的要高。

比较供试棕红壤(4-2 号样)不同处理的 X 射线衍射粉晶压片图谱可以看到(图 1), 未处理样的石英衍射峰($d=0.425\text{nm}$)强度大, 针铁矿($d=0.418\text{nm}$)和赤铁矿($d=0.368\text{nm}$)的衍射峰较小; $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液处理样的石英衍射峰的强度变化不大, 针铁矿、赤铁矿衍射峰略有加强; 但经 HGMS 处理后, 石英衍射峰却明显减弱, 针铁矿、赤铁矿衍射峰强度也有所增加。这样现象与上述推论相符。

在 3-2, 6 号样的 X 射线衍射粉晶压片图谱上(图 1), 未处理样和 HGMS 处理过的土样均未能检测出纤铁矿($d=0.627\text{nm}$), 但用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液处理过的样品却出现了较强的

纤铁矿特征衍射峰($d=0.627\text{nm}$)。其可能的原因是:(1)纤铁矿结晶程度低,常以胶膜形态包被在其它矿物的表面,结构上为 $\gamma\text{-FeOOH}$,磁化率低(只有 $10^{-3}\sim 10^{-7}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$,不易被 HGMS 浓缩;(2)针铁矿和赤铁矿结晶程度高,结构上分别为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,磁化率高($10^{-7}\sim 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-16}$)^[4],较易于被磁丝截获。于是,浓缩后的磁性部分中的氧化铁以针铁矿和赤铁矿为主;(3)与 HGMS 处理相比,NaOH 溶液却具有强的分散性和溶解破坏作用,使纤铁矿易于与其它矿物分离^[10]。

2.2 几种处理对浓缩土壤锰结核中氧化锰的效果

从表 4 中的数据可以看出, HGMS 和 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液处理对土壤锰结核中锰氧化物均有浓缩效果(1.2-1.5 倍),且二者间的差别不大(一般为 2~5% 左右)。连续浓缩的 8-2 和 9-2 号样的浓缩效果(1.59-1.78 倍)比单独浓缩的高。这意味着,将 HGMS 与 NaOH 溶液结合起来使用可以提高铁锰氧化物的浓缩效果。

锰氧化物属反铁磁质矿物,其晶体中的磁矩为有序排列,其次点阵的磁矩相互抵消,对外不显磁性或宏观上显示顺磁性(图 2)。然而,土壤中的锰氧化物在风化成土过程中,由于同晶替代、晶格缺陷或其他外来杂质(如 Fe、Co、Ni 等)的普遍引入,使晶体内的次点阵磁矩失去平衡,不再是刚好相互抵消,以致实际显示的是弱亚铁磁性^[11];同时,土壤锰结核中的锰氧化物常常与铁氧化物相伴而生且结合紧密。于是供试土壤锰结核中的锰矿物经 HGMS 处理后能被浓缩。

8-2 号原样 X 射线衍射定向片图谱中(图 3), 0.473nm 处出现一个小的衍射峰, 200℃ 加温处理后, 该峰减弱, 400℃ 加温处理或用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液处理后, 该峰消失; 经

HGMS 处理后该峰加强。而同样的 9-1 号原样图谱中, 0.473nm 处没出现衍射峰, 经 HGMS

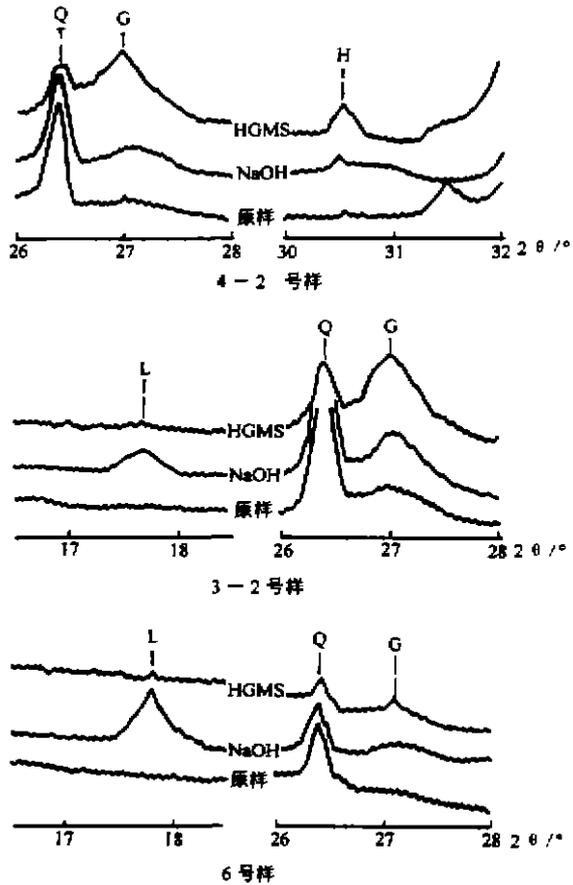


图 1 X 射线衍射图谱(FeKa)
Q—石英 G—针铁矿 H—赤铁矿 L—纤铁矿

表 4 物理、化学和连续处理对氧化锰浓缩的结果

样号	Mn 含量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			浓缩倍数		
	HGMS	NaOH	H+Na*	HGMS	NaOH	H+Na*
8-1	69.8	72.7		1.20	1.25	
8-2	84.4	97.8	110.0	1.22	1.41	1.59
9-1	45.4	46.3		1.43	1.46	
9-2	49.9	49.3	58.0	1.54	1.52	1.78

*: 表示连续浓缩, 即先用 HGMS 处理, 浓缩后的磁性样品再用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液处理。

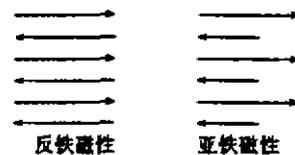


图 2 自发磁化的磁矩排列

处理后却出现了此特征衍射峰,这些说明该衍射峰是锂硬锰矿的特征峰^[7,12]。9-1号样品经HGMS处理后锂硬锰矿特征衍射峰由无到有,而8-2和9-2号样经HGMS处理后0.473nm处衍射峰比原样的衍射峰加强,这进一步说明样品在HGMS处理后锰氧化物得到了浓缩。

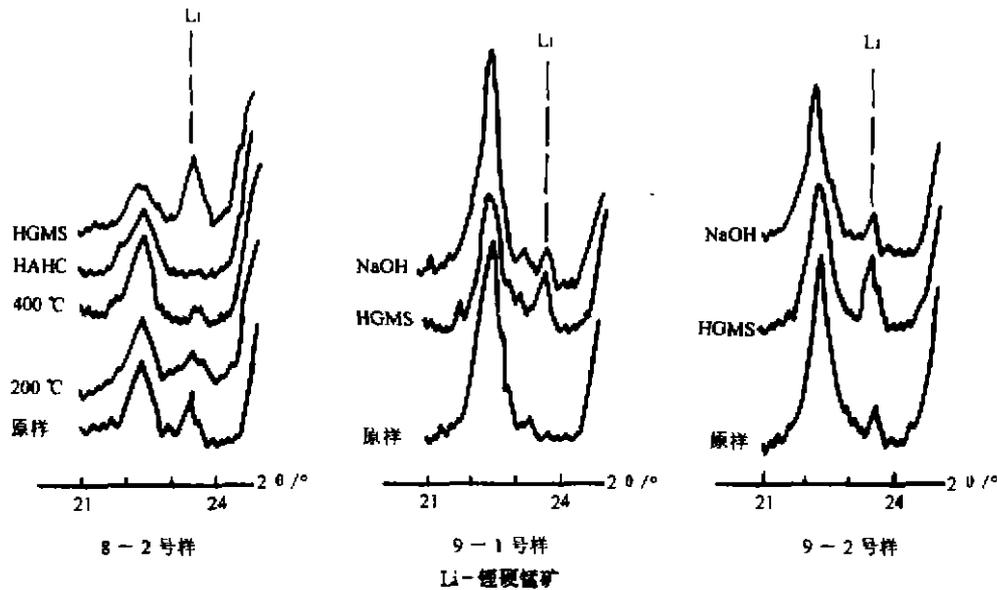


图3 X射线衍射图谱(FeKa)

经NaOH溶液浓缩处理后以上试样的锰含量比HGMS处理略高一点,但前者X射线衍射图谱上锂硬锰矿的衍射峰却不如HGMS处理过的强度大。其原因可能是,在HGMS浓缩过程中仅仅是锰结核中的铁锰氧化物得到浓缩,对矿物没有产生破坏作用;而在NaOH溶液浓缩过程中,溶解高岭的同时对锰矿物也可能产生了一定的破坏作用,进行锰矿物鉴定就不如HGMS处理后的灵敏。说明用HGMS技术浓缩样品中的锰氧化物比用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液处理更好。

参 考 文 献

- 熊毅等主编. 土壤胶体(第三册). 北京: 科学出版社, 1990, 19-39
- 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987, 73-111
- 卢升高, 俞劲炎. 土壤磁学及其应用研究进展. 土壤学进展, 1991, 19(5): 1-8
- Schulze D G, Dixon J B. Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43: 793-799
- 刘凡, 谭文峰, 贺纪正. 高梯度磁场分离前后土壤矿物组成变化的研究. 华中农业大学学报, 1997, 16(3): 印刷中.
- 谭文峰, 刘凡, 贺纪正. 土壤氧化铁的高梯度磁场分离技术的研究. 华中农业大学学报, 1996, 15(6): 534-539
- Tokashiki Y, Dixon J B, Golden D C. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 54: 1079-1084
- 张家铭, 王明光. 台湾红壤及森林土壤中之氧化铁. 土壤学报, 1995, 32(1): 14-21
- Chao T T. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1972, 36: 764-768
- Kampf N, Schwertmann U. Clays Clay Miner. 1982, 30: 401-408
- 俞劲炎, 卢升高编著. 土壤磁学. 南昌: 江西科学技术出版社, 1990, 7-28
- Golden D C, Dixon J B, Kanehito Y. Aust. J. Soil Res., 1993, 31: 31-36