

土壤中氧化钛矿物的鉴定^{*}

章明奎 何振立

(浙江农业大学土化系 杭州 310029)

摘 要 研究表明,用 HF 处理粘粒可很好地浓集氧化钛矿物,适于作为粘粒中氧化钛矿物鉴定的预处理。我国南方地区土壤中的氧化钛以锐钛矿为主,金红石和钛铁矿仅少量或微量出现。

关键词 氧化钛; 鉴定; 浓集; HF 处理

土壤中可能存在的氧化钛有金红石(晶质 TiO_2)、锐钛矿(晶质 TiO_2)、板钛矿(晶质 TiO_2)、白钛矿(无定形 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和钛铁矿(FeTiO_3),其中常见的有金红石、锐钛矿和钛铁矿^[1]。一般认为金红石和钛铁矿为母质固有,属原生;而锐钛矿为成土过程的产物,属次生。土壤中氧化钛矿物的活性较小,因此氧化钛矿物常被作为指示矿物来说明土壤的风化和发育程度。但由于土壤氧化钛含量较低(大多在 2~20g/kg 之间)^[1],以往的研究只偏重于其总量的测定^[2,3],很少研究其矿物形态。即使某些含氧化钛较高的土壤(如某些氧化土)中,由于高岭石和氧化铁等矿物的大量存在,氧化钛矿物的 X 射线衍射峰常受高岭石等矿物的 X 射线衍射峰的重叠影响,其衍射谱也不十分明显,因而鉴定较为困难。为此我们尝试用选择溶解方法来浓集粘粒中的氧化钛矿物,并采用粉晶 X 射线衍射对土壤中的氧化钛矿物进行了初步的鉴定。

1 研究方法

1.1 粘粒的提取

土壤样品经去砾石和有机残体后,用 H_2O_2 去除有机质,加少量 $0.5\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 把土壤悬液 pH 调至 8.2 左右,用超声波分散,沉降法提取粘粒($<0.002\mu\text{m}$)。

1.2 氧化钛矿物的浓集

本研究选用了 HF 处理和 NaOH 处理两种方法来浓集粘粒中的氧化钛矿物。前者常被用于土壤中水磷铝铅矿的浓集^[4],后者常用于土壤中氧化铁矿物的浓集^[5]。处理过程简述如下。

1.2.1 HF 处理 称取 2g 粘粒于 1000ml 聚乙烯塑料杯中,加 80ml 蒸馏水把粘粒调成悬液,加 80ml 40%HF,用聚乙烯塑料棒搅拌反应 2 分钟^[4],迅速用蒸馏水稀释至 1000ml,并立即离心分离残物(处理和分离过程应按上述时间进行,超时可能会对氧化钛矿物产生一定的影响),用热的 $0.5\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 洗残物 1 次,用蒸馏水洗残物 2 次,在 45°C 以下烘干备用。

1.2.2 NaOH 处理 称取 1g 粘粒置于镍坩锅中,加 $5\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 100ml 蒸沸 1 小时,离心后分离残物,用热 $5\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 洗残物一次,用 $0.5\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 和 $1\text{mol L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 各洗残物

* 本研究得到了英国麦考莱土地利用研究所 D. M. L. Duthie 先生的支持和帮助,特表谢意。

一次,用乙醇洗残物若干次,在45℃以下烘干备用。

另取金红石和锐钛矿的纯矿物同时进行以上两种处理,以观察以上两种处理是否会对钛矿物产生影响。

1.2.3 XRD 鉴定 取处理前后的粘粒用样品板压片制成粉晶片,用 Siemens D500X 射线衍射仪进行鉴定,并用 $\text{CoK}\alpha$ 辐射,电压为 40kV,电流 40mA,扫描速度为 $1^\circ 2\theta/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 两种处理方法的效果

对 15 个土壤粘粒用以上两种方法处理的结果表明:HF 处理粘粒后,残物重量只为处理前的 $1/38 \sim 1/8$,平均为 $1/18.3$ 。而用 NaOH 处理粘粒后残物重量约为处理前的 $1/2.3 \sim 1/8.5$,平均约 $1/5.3$,这表明用 HF 处理浓集效果明显高于 NaOH。用 NaOH 和 HF 处理金红石和锐钛矿纯矿物的回收率均在 $98.3 \sim 99.1\%$ 之间,说明这两种处理方法基本上不会对金红石和锐钛矿等产生破坏作用。

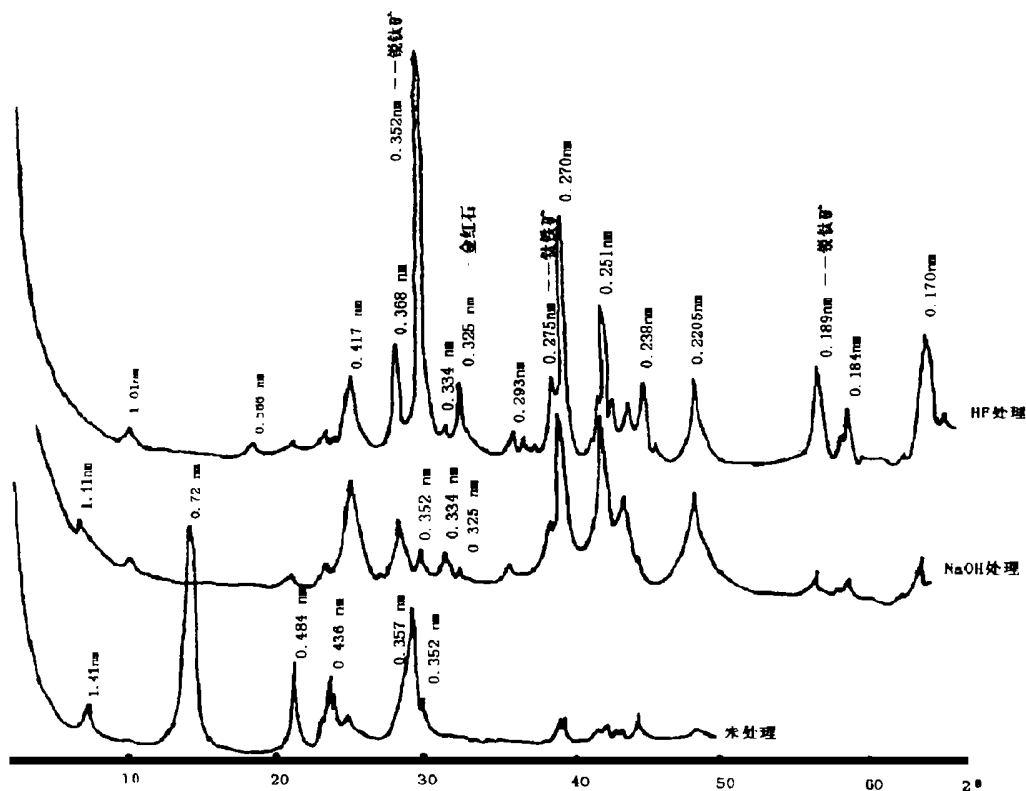


图 1 HF 和 NaOH 处理后砖红壤粘粒($< 2\mu\text{m}$)的 X 射线衍射图谱的变化

XRD 鉴定处理后的粘粒表明:NaOH 处理粘粒后,绝大部分的高岭石和三水铝石已被溶失,但云母、石英、蛭石及氧化铁等仍可保留在粘粒中,由于氧化铁、石英、云母含量大大超过氧

化钛含量,所以虽然 NaOH 处理后粘粒 X 射线衍射的氧化钛矿物的衍射强度有所提高,但效果不能令人十分满意。但用 HF 处理粘粒后,绝大部分的矿物已被溶失,包括高岭石、蛭石、埃洛石、绿泥石、三水铝石和部分石英及结晶程度一般的氧化铁,剩余的矿物数量不多,主要为氧化钛和部分云母、石英、长石及结晶良好的氧化铁,因而氧化钛矿物衍射峰明显增强。

图 1 为一个由玄武岩发育砖红壤(暗红湿润铁铝土,土号 14)的 XRD 鉴定结果。从图可知,未经处理的样品,其粘粒矿物主要由高岭石(0.72nm, 0.357nm)、三水铝石(0.484nm, 0.436nm)和氧化钛矿物(0.417nm, 0.27nm)及少量 1.4nm 矿物所组成,锐钛矿最强的衍射峰(0.352nm)由于受高岭石衍射峰 0.357nm 的影响而不明显,其他氧化钛矿物的衍射峰由于强度低,无法鉴定。粘粒经 NaOH 处理后,高岭石、三水铝石因溶失而衍射峰消失,氧化铁的衍射峰(0.417nm, 0.368nm, 0.270nm, 0.251nm 和 0.2205nm)明显增强,而锐钛矿(0.352nm)、金红石(0.325nm)和钛铁矿(0.275nm)等氧化钛矿物的 X 射线衍射峰也可较好地辨认,但由于氧化钛矿物含量明显高于氧化铁,因此氧化钛矿物的衍射峰仍均较弱。而经 HF 处理后,绝大部分的矿物已被溶失(包括部分氧化铁),锐钛矿(0.352nm, 0.189nm)、金红石(0.325nm)和钛铁矿(0.275nm)明显增强。表明用 HF 处理可较好地使土壤的氧化钛矿物浓集,且其衍射峰可明显地与其他矿物分离, HF 处理适于作为氧化钛矿物鉴定的预处理。

2.2 土壤中主要的氧化钛矿物

表 1 供试土壤及氧化钛矿物的鉴定结果

样品号	土壤类型	母质	采样地点	氧化钛矿物鉴定结果
1	红壤(铝质湿润淋溶土)	石英砂岩	浙江长兴	锐钛矿为主,少量金红石
2	红壤(铝质湿润富铁土)	玄武岩	浙江嵊县	锐钛矿为主,少量金红石
3	红壤(富铝湿润富铁土)	变质岩	浙江龙游	仅锐钛矿
4	红壤(富铝湿润富铁土)	变质岩	浙江衢州	锐钛矿为主,少量金红石
5	红壤(筒育湿润富铁土)	花岗岩	浙江衢州	锐钛矿为主,少量金红石
6	红壤(富铝湿润富铁土)	变质岩	浙江诸暨	仅锐钛矿
7	红壤(富铝湿润富铁土)	变质岩	浙江诸暨	锐钛矿为主,微量金红石
8	红砂土(红色正常新成土)	红砂岩	浙江龙游	锐钛矿为主,少量钛铁矿
9	红壤(粘化湿润富铁土)	Q2 红土	浙江龙游	锐钛矿为主,少量金红石,微量钛铁矿
10	红壤(铝质湿润淋溶土)	凝灰岩	浙江平阳	锐钛矿为主,少量金红石和钛铁矿
11	黄壤(铝质常湿润富铁土)	花岗岩	浙江江山	锐钛矿为主,微量金红石和钛铁矿
12	赤红壤(筒育湿润富铁土)	花岗岩	福建漳州	锐钛矿为主,少量金红石和钛铁矿
13	砖红壤(暗红湿润铁铝土)	玄武岩	广东徐闻	仅锐钛矿
14	砖红壤(暗红湿润铁铝土)	玄武岩	云南昆明	锐钛矿为主,少量金红石和钛铁矿
15	砖红壤(暗红湿润铁铝土)	玄武岩	云南昆明	锐钛矿和钛铁矿为主,少量金红石

表 1 为对我国南方地区 15 个土壤粘粒样品用 HF 处理后 XRD 鉴定结果。从表可知,除部分土样外(No. 15),大部分土壤中的氧化钛矿物主要为锐钛矿,金红石和钛铁矿仅少量或微量出现,表明这些中的氧化钛多为次生的,是风化的产物。

参 考 文 献

- 熊毅. 土壤胶体(第一册). 北京: 科学出版社, 1982. 218 ~ 223
- Sherman G D. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1952. 16: 15 ~ 18
- Karim A. J. Soil Sci., 1953, 4: 56 ~ 58
- Bain D C. Mineralogical Magazine, 1970, 37: 934 ~ 938
- Kampf N, Schwertmann U. Clay Minerals, 1982, 17: 357 ~ 363