

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.05.029

陈梓炫, 吕 宾, 郑兴芬, 等. 基于漫反射光谱和色度的土壤中赤铁矿和针铁矿半定量探讨. 土壤, 2020, 52(5): 1083–1091.

基于漫反射光谱和色度的土壤中赤铁矿和针铁矿半定量探讨^①

陈梓炫^{1,2}, 吕 宾^{1,2,3*}, 郑兴芬^{1,2}, 刘 鑫^{1,2}

(1 福建师范大学湿润亚热带山地生态国家重点实验室培育基地, 福州 350007; 2 福建师范大学地理研究所, 福州 350007; 3 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007)

摘 要: 土壤中赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和 针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)的含量和比例对气候变化具有明确的指示意义, 对其半定量和定量是古气候研究的重要科学问题。通过选取黄土-古土壤样品以及红壤样品进行加热试验, 对比加热前后的漫反射光谱(DRS)峰高, 红光段, 色度指标红度 a^* 、黄度 b^* 、 b^*/a^* 参数, 分析红壤与黄土中针铁矿和赤铁矿的组成和差异, 探讨土壤中针铁矿和赤铁矿的半定量重建, 结果表明: 黄土样品的 DRS 一阶导数形态与红壤存在差异; 红壤样品的 a^* 整体上高于黄土, b^* 差异不明显, a^* 与 b^* 具有协同变化的特点; 红壤和黄土样品的 DRS 赤铁矿特征峰峰值与色度指标 a^* 密切相关。加热过程中针铁矿特征峰下降, 并显示出黏土矿物峰和赤铁矿特征峰整体上升的特征, 表明针铁矿脱水并生成赤铁矿。在有氧参与情况下, 除针铁矿向赤铁矿转化外, 细小颗粒的磁铁矿(Fe_3O_4)和不稳定磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)可能是有氧加热后产生赤铁矿的重要贡献者之一。

关键词: 漫反射光谱; 色度; 赤铁矿; 针铁矿; 黄土; 红壤

中图分类号: P575; P579 文献标志码: A

Semi-quantitative Study on Hematite and Goethite in Soils Based on Diffuse Reflectance Spectrum and Chroma

CHEN Zixuan^{1,2}, LÜ Bin^{1,2,3*}, ZHENG Xingfen^{1,2}, LIU Xin^{1,2}

(1 State Key Laboratory for Subtropical Mountain Ecology of the Ministry of Science and Technology and Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2 Institute of Geography, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 3 School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The contents and proportions of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) in soil have a clear indication for climate, so it is an important scientific issue in paleoclimate research to semi-quantitatively and quantitatively identifying their contents. Heating experiments were conducted on loess-paleosol and red soil samples, the composition and diversities of goethite and hematite were analyzed by comparing the parameters of diffuse reflectance spectrum (DRS) peak value, red light section and chroma indexes (a^* , b^* , b^*/a^*), and meanwhile semi-quantitative reconstruction of goethite and hematite were discussed. The results showed that the first derivative configuration of DRS in loess samples were different from those of red soil samples. Goethite sub-peak was obvious in loess samples while hematite characteristic peak was distinct in red soil samples. Generally, the values of a^* in red soil samples were higher than those of loess samples, and the diversity of b^* between loess and red soil samples was not obvious. Moreover, the changes of a^* and b^* were synchronous in soil. The value of hematite characteristic peak in red soil or loess samples was significantly correlated to a^* . The characteristic peaks of goethite were decreased and clay mineral peaks were shown in heating process, meanwhile the characteristic peaks of hematite were increased, which indicate that goethite dehydrates and transforms to hematite. During the heating process with aerobic participation, fine grain magnetite (Fe_3O_4) and unstable maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) may be the important contributors to hematite formation except the conversion of goethite into hematite.

Key words: Diffuse reflectance spectrum; Chroma; Hematite; Goethite; Loess; Red soil

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41877435 和 41402149)和福建师范大学创新团队项目(IRT1705)资助。

* 通讯作者(lvbin@fjnu.edu.cn)

作者简介: 陈梓炫(1992—), 男, 广东潮州人, 硕士研究生, 主要从事全球变化与第四纪研究。E-mail: Chenzixuanfs@163.com

土壤的磁性矿物主要受控于沉积环境和气候变化,其磁学性质可以用于古环境和古气候的重建^[1-2],也可以应用于环境污染的检测^[3]。土壤中强磁性的磁铁矿(Fe_3O_4)和磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)是磁化率主要贡献者,而赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)对其贡献较小,但赤铁矿和针铁矿的形成和保存同样与环境因素密切相关。干燥的氧化环境利于赤铁矿的形成,而潮湿的环境利于针铁矿的形成,它们相互竞争,相互制约,含量和比例可以灵敏地指示气候变化^[4-10]。前人研究发现,土壤中赤铁矿和针铁矿的含量与降水量密切相关,并建立了针/赤铁矿比值和降雨量关系的模型^[5,9]。通过对风成黄土-古土壤序列的赤铁矿和针铁矿进行研究,发现两者比值可以作为东亚季风区气候干湿变化的敏感指标^[9]。此外,河流沉积物和粉尘中的针铁矿和赤铁矿还具有一定的源区指示意义^[11-13]。针铁矿和赤铁矿具有明确的环境指示意义,但由于在土壤和沉积物中的含量相对较低,信号较弱,对两者半定量和定量仍是应用于古气候研究的重要科学问题。

赤铁矿和针铁矿具有极强致色能力,分别呈赤红色和亮黄色,通常将色度指标中红度(a^*)和黄度(b^*)分别作为赤铁矿和针铁矿的粗略代用指标^[14-17],这两个参数可由测色仪测得^[18]。近年来,光谱广泛应用于土壤物质定量化分析,如高光谱对土壤有机质含量的测定^[19],漫反射光谱(DRS)对赤铁矿和针铁矿含量的测定,其中 DRS 已被证明是一种对针铁矿和赤铁矿含量极其敏感、快捷、高效的测量手段^[5,9,20-26]。随着研究和应用的深入,发现 DRS 法也存在一些问题:

一方面,基底效应对光谱反射率有很大的影响^[27];另一方面,针铁矿和赤铁矿的 DRS 特征峰位置和强度明显受铝替代量的影响^[28]。由于针铁矿受热不稳定,加热到 230℃ 就会发生脱水并向赤铁矿转化^[28-30],假设针铁矿和赤铁矿以外的含铁矿物转化成赤铁矿的含量有限,那么通过这一化学性质可以定量研究针/赤铁矿。周玮等^[30]和姜莲婷等^[31]利用加热方法探讨了这一问题。周玮等^[30]研究黄土高原灵台剖面的红黏土样品,结果表明加热到 300℃ 后,针铁矿的 DRS 一阶导数特征峰消失,指示了针铁矿脱水转化为赤铁矿,但是赤铁矿特征峰并没有相应地增强;姜莲婷等^[31]的研究则显示,天然样品加热后 DRS 一阶导数赤铁矿峰值与加热时间和加热温度有关,且赤铁矿峰高随加热温度的升高而增高。理论上,加热后针铁矿消失将导致赤铁矿特征峰的增高或峰位移动,然而这两项研究存在着不一致的现象。为了深入理解这一问题,本研究选择不同自然环境下形成的现代土壤和黄土-古土壤(下文简称黄土)作为研究材料,即共选取了 6 个黄土剖面样品、1 个川西高原黄土表层土壤样品和 4 个红壤剖面典型样品进行加热试验,并利用 DRS 和色度方法对比加热前后的峰高,红光段,色度指标 a^* 、 b^* 、 b^*/a^* 参数,分析了红壤与黄土中针铁矿和赤铁矿的组成和差异,探讨了针铁矿和赤铁矿的转化关系和半定量问题。

1 材料和方法

1.1 材料

本研究供试材料的具体信息见表 1。

表 1 黄土样品和红壤样品采样信息表
Table 1 Information of loess and red soil samples

类型	样品及代号	经纬度	母质	气候
黄土	阿拉斯加(AL)	64°43'N, 148°27'W	风尘沉积	位于北美阿拉斯加中部,属大陆性气候,夏季凉爽,冬季干燥寒冷,夏季温度 7~24℃,冬季温度-23~-34℃,年平均降水量为 255~510 mm
	博乐(BL)	44.915°N, 82.093°E	风尘沉积	位于新疆西北部,属大陆性干旱半荒漠和荒漠气候,夏季高温,气候热,冬季长且寒冷,年平均温度为 5.6℃,年平均降水量为 181 mm
	甘孜(GZ)	31.619°N, 99.977°E	风尘沉积	川西高原位于青藏高原的东部边缘,是青藏高原到四川盆地的过渡地带,地形复杂,气候深受西风环流和高原季风的影响,水汽主要来自印度洋和太平洋,年平均降雨量为 600~750 mm,夏半年温暖多雨,冬季寒冷干燥,年平均气温分布范围为-0.9~17.8℃。川西表土土壤类型为常湿淋溶土,采样为深度为 2~5 cm
	年龙(NL)	31.657°N, 100.497°E		
	炉霍(LH)	31.409°N, 100.682°E		
	金川(JC)	31.496°N, 102.081°E		
	川西表土(BT)	29°~33°N, 99°~105°E		
红壤	南平南纺(NF)	26.685°N, 118.151°E	变质岩风化壳	福建省北部南平地区,南平市年均气温为 18~20℃,年平均降水量为 1 650 mm
	南平北(NPN)	26.581°N, 118.254°E	花岗岩风化壳	福建省北部南平地区,南平市年均气温为 18~20℃,年平均降水量为 1 650 mm
	沙县(SXS)	26.393°N, 117.764°E	沉积岩风化壳	福建省中部偏北,年平均气温为 15.6~19.6℃,年平均降水量为 1 692 mm
	连城(LCS)	25.671°N, 116.944°E	花岗岩风化壳	福建省西部,年平均气温为 13.8~19.5℃,年平均降水量为 1 734 mm

1.2 漫反射光谱(DRS)

将低温烘干的样品研磨至 200 目,取适量样品用硫酸钡垫底,用紫外可见分光光度计测量 DRS。仪器型号为 UV-2600,测量波长范围为 190 ~ 1 100 nm,扫描间隔为 5 nm,其中近紫外波段(NUV)为 250 ~ 400 nm,可见光波段(VIS)为 400 ~ 700 nm 以及近红外波段(NIR)为 700 ~ 850 nm。根据标准颜色波段,可见光可分 6 个波段,依次为: Violet=400 ~ 450 nm; Blue=450 ~ 490 nm; Green=490 ~ 560 nm; Yellow=560 ~ 590 nm; Orange=590 ~ 630 nm; Red= 630 ~ 700 nm。各波段的反射率大小是指该波段的反射率占该样品可见光总反射率(400 ~ 700 nm)的比例。由于漫反射光谱图相对平缓,一般通过计算反射光谱的一阶导数来指示样品中不同含铁矿物的组成和含量。

1.3 色度的测量

采用美国 Hunter Lab 公司生产的 Color Flex®EZ 型分光色度仪进行色度测试,测试前将低温烘干的样品研磨至 200 目。使用仪器自带标准测试白板和黑板对仪器进行校正,称取适量样品均匀铺满在测试皿的底部,进行压实,测量时随机选取 3 个平面平整的区域进行亮度(L*)、红度(a*)和黄度(b*)的测量,并求取平均值。

1.4 加热试验

将研磨至 200 目的样品放入坩埚中,再将其放入烘箱中,温度设定为 100 °C 进行烘干,烘干时间为 2 h。样品烘干后放入马弗炉中,设定温度为 700 °C,在 700 °C 状态下停留 2 h,待冷却后取出样品,测量样品加热后的 DRS 和色度指标。

2 结果

2.1 黄土和红壤加热前后的漫反射一阶导数图谱特征

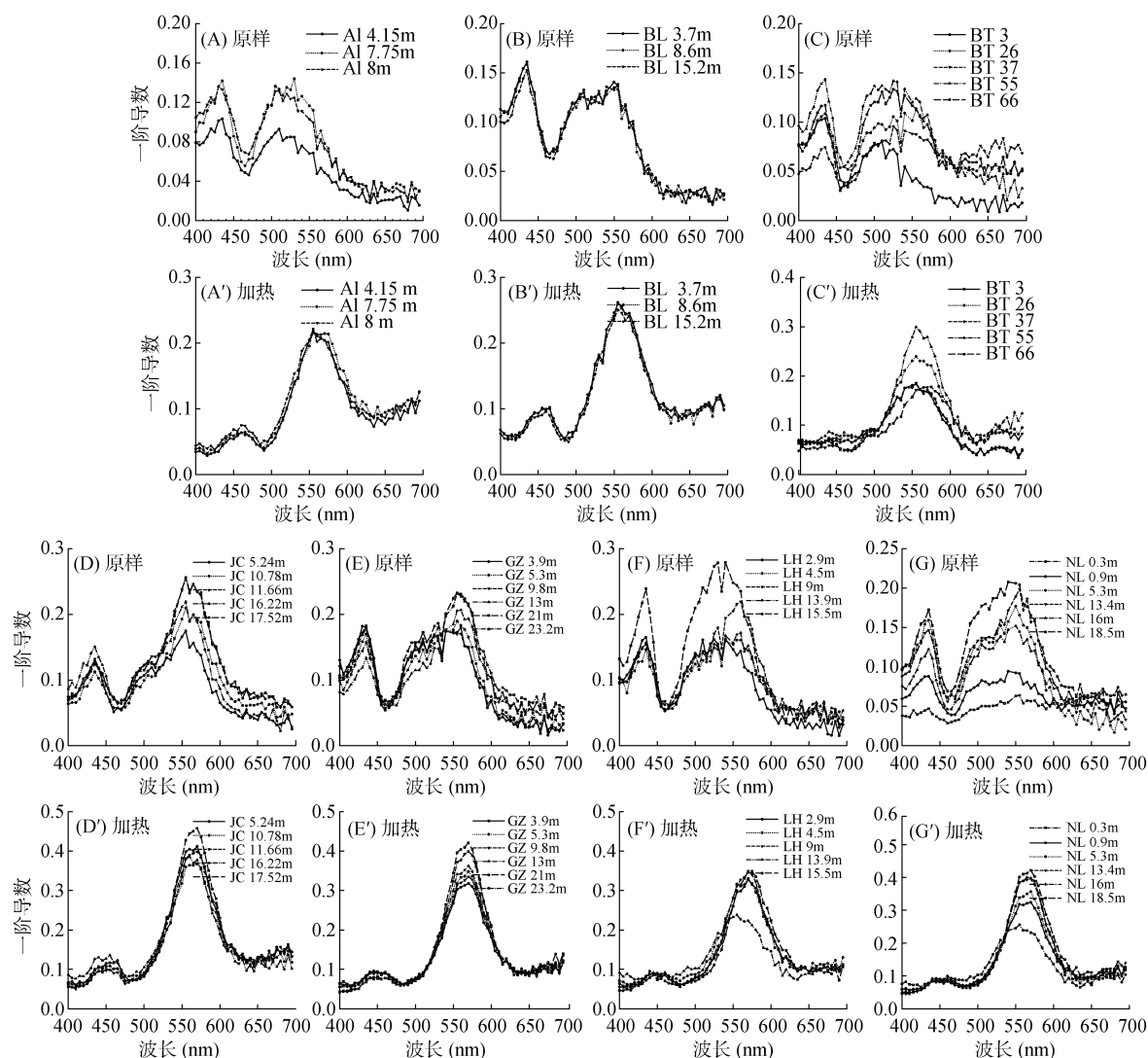
前人研究表明,DRS 曲线可见光波段的颜色分段(即各波段反射率百分比)和代表不同矿物成分的一阶导数、二阶导数的峰谷可以用于定量研究针铁矿和赤铁矿^[5,9,27]。通常可见光谱的 555 ~ 575 nm 用来指示赤铁矿特征峰,而针铁矿特征峰为 435 nm 次峰和 535 nm 主峰两个,但主峰容易受基体效应和赤铁矿一阶导数特征峰影响,因此常用次峰来指示针铁矿的含量^[32-33]。图 1 是加热前后黄土样品的 DRS 一阶导数图谱,可以看出黄土原样的 DRS 一阶导数形态中有明显的反射峰:针铁矿次峰突出,大体出现在 435 nm;而赤铁矿特征峰差异较大,主要在 555 ~ 575 nm。由图 1(A、B、C)可见,3 剖面原样之间 DRS

一阶导数表现出不同形态特征,这可能是不同气候主导下的结果。阿拉斯加剖面赤铁矿峰高很低,针铁矿次峰突出;博乐剖面赤铁矿和针铁矿特征峰突出;川西表土针铁矿主峰相对复杂,赤铁矿特征峰高相对较低。图 1(D、E、F、G)分别为金川、甘孜、炉霍、年龙剖面,总体上 4 个剖面原样 DRS 一阶导数形态较为相似,可能指示了相似的矿物组成;其赤铁矿特征峰相比图 1(A、B、C)要更加明显,且存在赤铁矿峰高随峰位的移动而增强的现象。由于针铁矿受热易脱水转化为赤铁矿,因此通过马弗炉 700 °C 加热 2 h 可以去除针铁矿。图 1 中,加热后黄土样品 DRS 一阶导数形态相似,赤铁矿特征峰明显,赤铁矿特征峰在 560 ~ 575 nm,部分样品的赤铁矿特征峰加热后发生峰位移动且在图 1(D'、F'、G')尤为明显;而针铁矿次峰和主峰与加热前相比,峰高明显降低且形态平缓,表明加热后针铁矿被有效去除,但针铁矿次峰不降为 0,与前人研究相似,可能指示了黏土矿物的存在,特征峰在 440 nm 附近^[30-31]。

图 2 是加热前后红壤样品的 DRS 一阶导数图谱。红壤原样的 DRS 一阶导数形态非常相似,相比黄土原样,赤铁矿特征峰更加突出,有明显的针铁矿次峰和主峰。图 2A 南纺(NF)和图 2C 连城(LCS)的原样赤铁矿特征峰有明显的峰高随峰位的移动而增高的现象,但图 2B 南平北(NPN)和图 2D 沙县(SXS)有个别样品不符合这种现象。从图 2 中加热后红壤样品来看,DRS 一阶导数形态相似,除了 NF 0.3 m, NF 0.5 m 这两个样品外,其他样品的针铁矿次峰都降低并显示出黏土矿物特有的 440 nm 特征峰,该现象与黄土样品加热后相似。

2.2 黄土和红壤加热前后的漫反射特征峰高和色度变化对比

图 3 是黄土和红壤样品加热前后 DRS 一阶导数特征峰高与色度参数变化图。图 3A 中除 NL 0.3 m 样品外,其余黄土样品加热后针铁矿峰高基本都降低,但红壤样品加热后复杂,可能与母质性质有关。图 3B 红壤原样的赤铁矿峰高大体比黄土的高,加热后无论是黄土还是红壤,赤铁矿峰高都呈明显增高,趋势与原样基本一致,指示了针铁矿向赤铁矿的转化。图 3C 为 DRS 针铁矿次峰高和赤铁矿特征峰高的比值,除 BT 3 样品外,阿拉斯加的针铁矿次峰/赤铁矿峰高的值最高,其次为博乐剖面的样品,其很好地指示对应的湿冷土壤发育状态;加热后的样品无论是黄土还是红壤,其值非常相近,此时加热后针铁矿次峰代表的是黏土矿物的特征峰,表明了黏土矿物含量与



(图 A~G 是土壤原样, A'~G' 是对应的加热过后的样品; 图例编号为剖面或表土代号加样品的深度或编号, 下同)

图 1 黄土样品加热前后 DRS 一阶导数图谱

Fig. 1 DRS first derivative curves of loess samples before and after heating

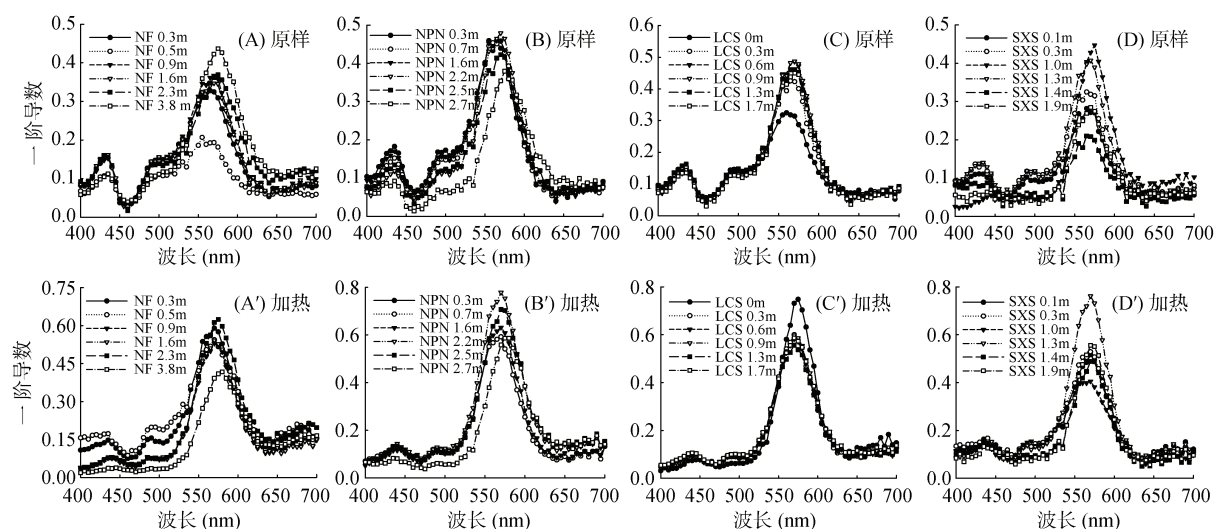


图 2 红壤样品加热前后 DRS 一阶导数图谱

Fig. 2 DRS first derivative curves of red soil samples before and after heating

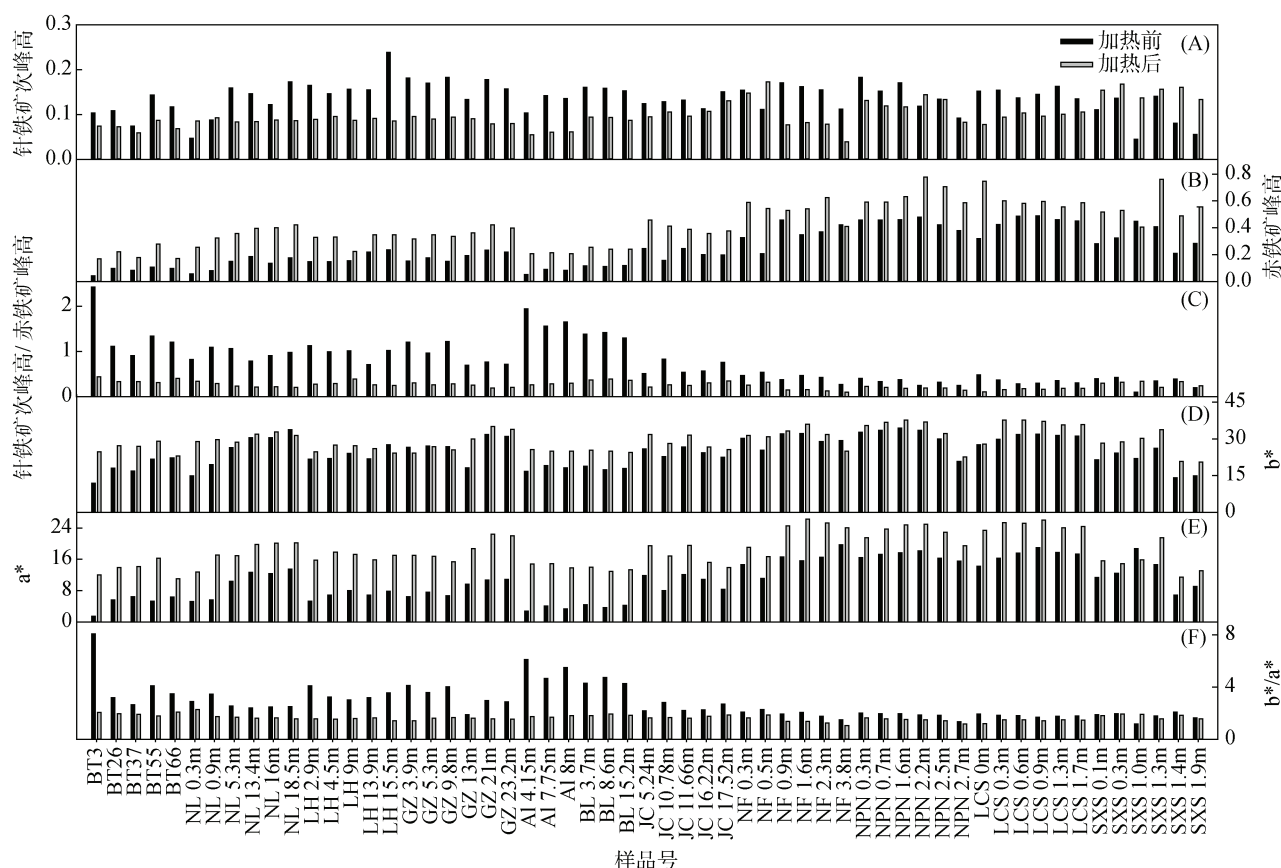


图3 黄土和红壤样品加热前后 DRS 一阶导数特征峰高与色度参数变化图

Fig. 3 Variation of characteristic peak heights of DRS first derivatives and chromatic parameters of loess and red soil samples before and after heating

加热后的赤铁矿含量存在正相关关系。CIELAB 表色系统中的 L^* 代表亮度, a^* 代表红度, b^* 代表黄度。图 3D 中黄土 b^* 大体上小于红壤, 加热后 b^* 的趋势与原样相比相对复杂, 而红壤加热后大体上与原样趋势一致; 所有样品加热后 b^* 基本升高。从图 3E 可见, 加热过后的样品黄土和红壤的 a^* 基本都增加, 趋势也与原样基本相似, 指示了赤铁矿的产生; 黄土壤样的 a^* 基本低于红壤, 表明红壤中赤铁矿含量更高, 结合图 3D 指示 b^* 与 a^* 具有协同变化的特征。图 3F 中原样的 b^*/a^* 与图 3C 中原样的针铁矿次峰/赤铁矿峰高比值趋势基本一致, 且黄土样品的 b^*/a^* 普遍高于红壤。加热后无论是黄土还是红壤 b^*/a^* 波动不大, 同样与图 3C 中加热后现象相似, 该现象也指示了 b^* 与 a^* 的协同变化, 进一步说明了经过 700 °C 加热后, 样品中的针铁矿消耗殆尽。

3 讨论

3.1 漫反射光谱指标与色度指标的联系

色度指标与 DRS 指标都与铁氧化物的针铁矿和赤铁矿有着密切的联系, 针铁矿和赤铁矿是土壤中主

要的致色矿物, 对土壤颜色有着重要的贡献^[14-17], 其在 DRS 可见光波段上有非常明显的反射行为, 利用 DRS 可以半定量和定量土壤中赤铁矿和针铁矿的含量^[9-10]。图 4 是土壤色度指标和赤铁矿峰高、针铁矿次峰高的相关性散点图。图 4A 显示, 土壤原样的 DRS 一阶导数针铁矿次峰高与 b^* 呈现正相关, 指示了针铁矿的含量与 b^* 呈正相关。图 4B 显示, 赤铁矿峰高与 a^* 有良好线性关系, 表明 a^* 与赤铁矿的含量密切相关, 并且 R^2 达到 0.8693, 这可能指示了赤铁矿强烈的致色能力大体上可以掩盖基体的差异, 赤铁矿峰高和 a^* 在红壤和黄土具有一致的指示意义; 图 4A 中, 由于赤铁矿对 b^* 也有贡献, 所以针铁矿次峰高与 b^* 相关性不如图 4B。从图 4C 可见, 表征针铁矿和赤铁矿含量比值的针铁矿次峰高/赤铁矿峰高与色度指标 b^*/a^* 有着良好的相关性, 表明这两个比值具有一致的指示作用。从图 4A'、4B'、4C' 可见, 土壤加热后, 色度和 DRS 一阶导数值相关性基本变差, 但图 4C' 和图 4C 相关性仍较好, 表明针铁矿次峰高/赤铁矿峰高与色度指标 b^*/a^* 对针铁矿和赤铁矿变化极其敏感; 另一方面, 图 4C 比图 4C'

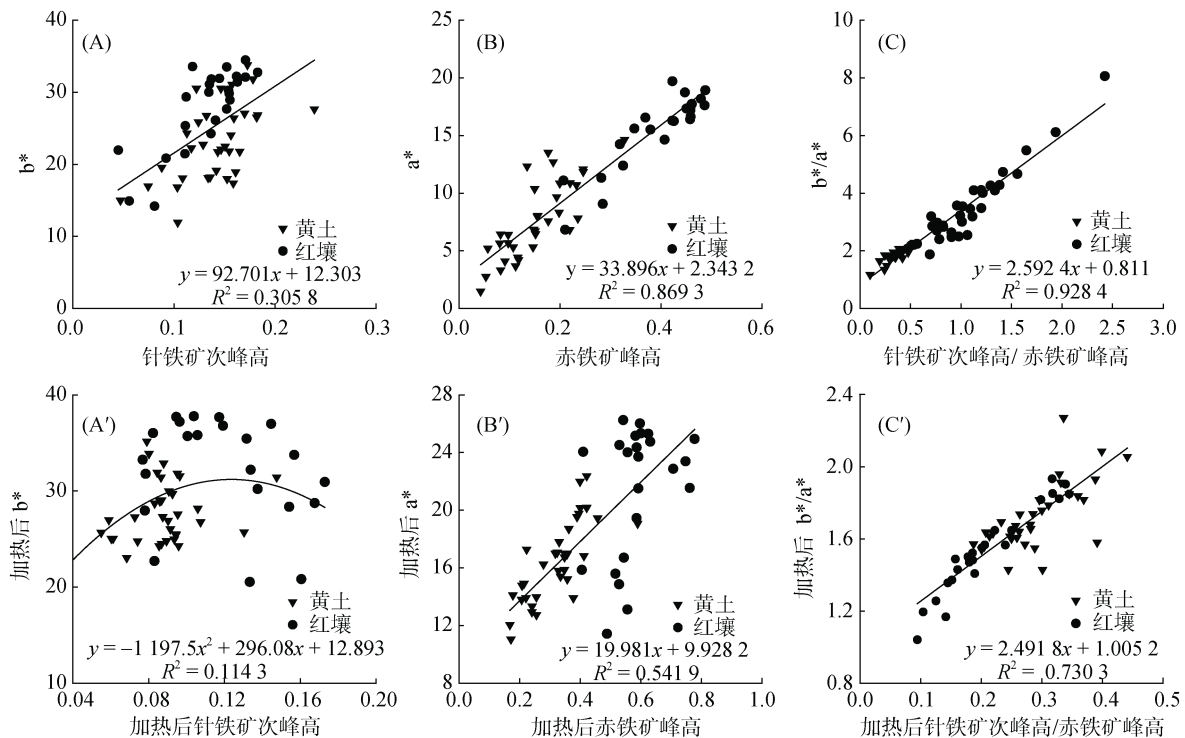


图 4 色度指标与 DRS 一阶导数特征峰高相关性散点图

Fig. 4 Correlation scatter plots between chromatic indicators and characteristic peak heights of DRS first derivatives

的相关性好,说明针铁矿的存在对 b^* 和 DRS 针铁矿次峰的影响是非常明显的。

Long 等^[10]研究表明,样品赤铁矿质量分数(Hm%)和红色波段中反射率的百分比具有良好的相关性,并建立了回归方程,本文利用该回归方程计算了本试验样品加热前后的 Hm%,并将 Hm% 与 DRS 针铁矿和赤铁矿峰高、 a^* 建立相关性(图 5)。由图 5A 可见,土壤原样的 Hm% 与一阶导数赤铁矿的峰高相关性要比加热后的相关性好。Hu 等^[22]研究表明,土壤的

a^* 随赤铁矿含量的增加呈线性增长,当赤铁矿含量较高时达到饱和值。由图 5B 可见,土壤样品的 a^* 在 25 左右达到饱和值, Hm% 与 a^* 呈现明显的曲线, Hm% 在 6% 左右 a^* 开始趋于饱和。图 5C 显示,一阶导数赤铁矿峰高与 a^* 的相关性比 Hm% 与 a^* 高,同样也可见 a^* 趋于饱和的现象,但波动明显比图 5B 中大。综上所述, Hm% 和一阶导数赤铁矿峰高都与 a^* 相关性较好但趋势有差异, a^* 随 Hm% 更快趋于饱和且变化幅度较小。

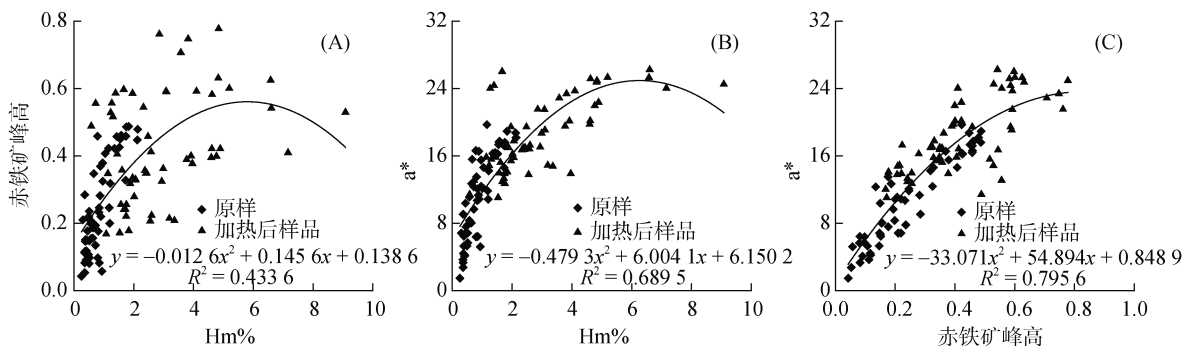


图 5 Hm% 与赤铁矿峰高、 a^* 之间相关性散点图

Fig. 5 Correlation scatter plots of Hm%, hematite peak height and a^*

3.2 针铁矿和赤铁矿的半定量重建探讨

利用针铁矿加热脱水转化为赤铁矿的化学性质,可以结合土壤 DRS 的针铁矿次峰和主峰变化以及赤

铁矿峰高的变化鉴别针铁矿的存在,并探讨赤铁矿和针铁矿的半定量。本研究尝试分析加热前后土壤 DRS、色度、Hm% 的变化来研究针铁矿和赤铁矿的

变化。图 6 是加热前后土壤针铁矿次峰高差值、赤铁矿峰高差值、Hm% 差值、a* 差值、b* 差值之间的相关性散点图。从图 6A ~ 图 6D 可见, 针铁矿次峰高差值与加热后 a* 差呈正相关, 即针铁矿减少量与赤铁矿增加量具有较好的正相关关系, 明确指示了针铁矿加热向赤铁矿转化; 赤铁矿峰高差与 a* 差、b* 差相关性较差, 相比图 6A 和图 6B, 加热后针铁矿

的减少量受到的影响因素较少, 而赤铁矿的生成明显要复杂得多, 受控因素更多。从图 6E ~ 图 6H 可见, Hm% 差和赤铁矿峰高差相关性差, 而针铁矿次峰高差大体随 Hm% 差增加而增加; Hm% 差与 a* 差有明显的先增后降的趋势, 表明赤铁矿含量较高时 a* 变化出现下降趋势, 而 Hm% 差与 b* 差关系相对复杂。

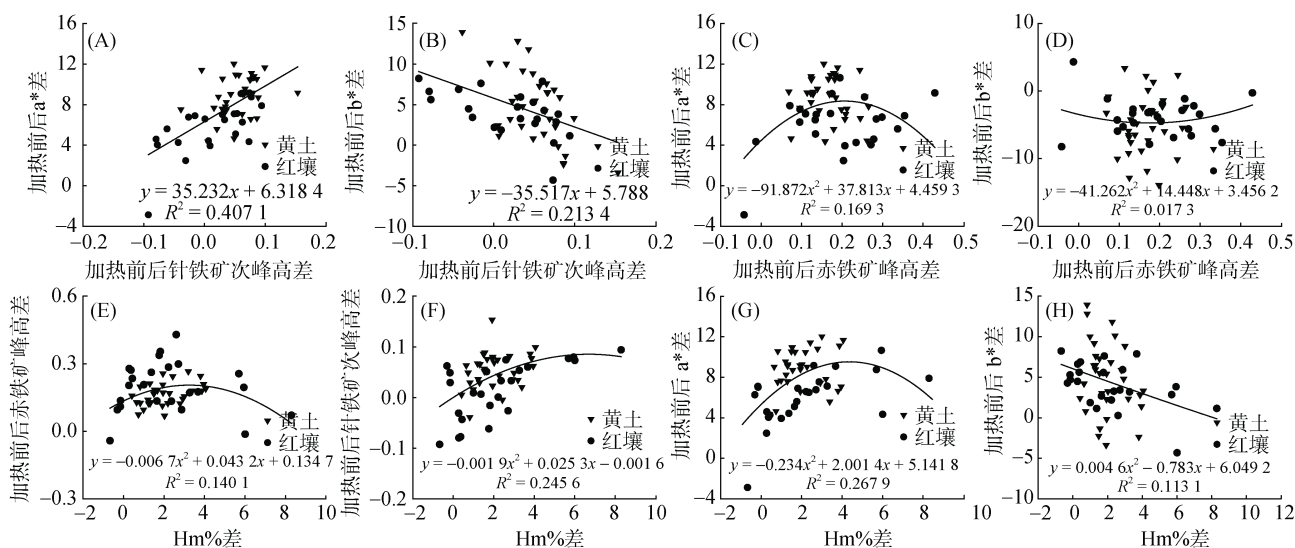


图 6 DRS 指标和色度指标加热前后变化相关性散点图

Fig. 6 Correlation scatter plots between DRS and chromatic indicators before and after heating

通过加热黄土和不同母质红壤所得到的 DRS 形态, 可以明显看出针铁矿次峰和主峰峰高降低以及赤铁矿特征峰的变化(峰高增大或峰的位置移动), 表明针铁矿脱水转化成赤铁矿。从 DRS 指标和色度指标之间的相关性来看, 加热过程中针铁矿应向赤铁矿转化, 但相关性不高, 表明在氧气参与情况下应该还有其他矿物转化成赤铁矿, 但可能仍以针铁矿转化的赤铁矿为主导。理论上, 除针铁矿转化成赤铁矿外, 细小颗粒的磁铁矿(Fe_3O_4)和不稳定磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)加热也会形成赤铁矿^[34-35]; 含铁硅酸盐和无定型铁加热后基本不会产生赤铁矿, 如含有角闪石的玄武岩, 岩浆在有氧化环境冷却后并没有红色的外观; 而柠檬酸钾-重碳酸钠-连二亚硫酸钠(CBD)方法处理后的样品不含针铁矿和赤铁矿, 但含有无定型铁, 这些样品加热基本不变红^[34]。因此, 细小颗粒的磁铁矿和不稳定磁赤铁矿可能是有氧加热下产生赤铁矿的重要贡献者, 对于针铁矿向赤铁矿的转化及定量关系仍需考虑这两者的贡献。

在土壤中赤铁矿和针铁矿的形成过程中, 部分铝离子会进入赤铁矿和针铁矿的晶体结构中, 替代铁元素的位置从而对赤铁矿和针铁矿的性质产生影响^[33],

这种现象会使针铁矿和赤铁矿的 DRS 特征峰位置发生移动且造成特征峰强度减小^[36], 但赤铁矿的红色会随着晶格中铝含量的增加而变强^[37]。在热带、亚热带地区, 红壤的铝同晶替代现象更为常见。从本研究的 DRS 指标和色度指标来看, 红壤和黄土原样的 DRS 赤铁矿特征峰峰高与色度 a* 有良好的相关性, 从黄土到红壤, 成土强度增加, 可能表明了在本研究区域, 自然样品的铝同晶替代尽管对 DRS 特征峰和色度产生影响, 但对两者影响程度相当, 所以黄土与红壤原样的 DRS 赤铁矿峰和色度 a* 表现出良好的线性关系(图 4B)。另一种可能是, 随着成壤强度增加, 赤铁矿含量大幅度增加, 那么 DRS 赤铁矿峰和色度 a* 表现出良好的线性关系体现的是赤铁矿含量的变化, 如果是这样的, 那么铝同晶替代的影响就可以忽略不计。

温度对于铝同晶替代的影响如何呢? 姜兆霞和刘青松^[38]研究表明, 土壤溶液中较高的铝元素含量、适宜的温度和 pH 对赤铁矿的铝同晶替代现象影响很大, 当温度高于 100℃ 时, 赤铁矿的铝替代量较低, 原因可能是溶液处于沸腾状态干扰了铝同晶替代的进行。但目前尚无固体土壤样品加热过程中的铝同晶

替代研究。本研究试验环境为马弗炉加热的有氧环境,加热温度为 700℃,离子的流动性极差,加热过程中可能以矿物的分解以及与氧气反应生成矿物为主,推测对赤铁矿的铝同晶替代影响可能非常有限。从加热前后来看,赤铁矿含量明显增加,DRS 的赤铁矿峰高与色度 a^* 变得更为复杂。DRS 的赤铁矿特征峰和色度 a^* 受赤铁矿含量、铝替代,以及加热后基质变化的影响,本文的数据尚难以单独对铝替代的影响进行有效的研究。这一问题有待今后进一步探讨。

4 结论

1)黄土的 DRS 一阶导数形态与红壤有着明显的差异,在黄土样品中针铁矿次峰明显,而红壤中赤铁矿特征峰突出。从色度指标来看,红壤的 a^* 大体上要高于黄土,而 b^* 差异不明显, a^* 与 b^* 具有协同变化的特点。DRS 和色度方法可以有效地鉴定样品中的针铁矿和赤铁矿。

2)DRS 的赤铁矿特征峰峰值与色度指标 a^* 密切相关,赤铁矿的强烈致色能力大体上可以掩盖基体上的差异。针铁矿次峰峰值和赤铁矿峰值比值与色度指标 b^*/a^* 有良好的相关性,这两个比值对土壤中针铁矿和赤铁矿的含量变化尤其敏感,具有一致的指示意义。DRS 指标不仅适用于黄土,也适用于红壤。

3)加热后针铁矿特征峰下降且大部分赤铁矿特征峰上升,表明针铁矿向赤铁矿转化,其中针铁矿次峰差值、赤铁矿质量分数(Hm%)与 a^* 有较好的相关性;而赤铁矿峰差值与 a^* 、 b^* 相关性较差,可能是加热后产生比较多的赤铁矿导致 a^* 和赤铁矿峰值趋于饱和,浮动较大。在有氧参与情况下,除了针铁矿向赤铁矿转化外,细小颗粒的磁铁矿(Fe_3O_4)和不稳定磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)可能是有氧加热后产生赤铁矿的重要贡献者之一。

参考文献:

- [1] Maher B A. Palaeoclimatic records of the loess/palaeosol sequences of the Chinese Loess Plateau[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2016, 154: 23–84.
- [2] 陈梓炫,吕镔,郑兴芬,等. 川西地区表土磁学性质及其环境意义[J]. *土壤学报*, 2019, 56(3): 661–671.
- [3] 韩文堂,陈学刚. 新疆喀纳斯景区表层土壤磁学特征及环境意义[J]. *土壤*, 2019, 51(1): 185–194.
- [4] Schwertmann U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments[J]. *Iron in Soils and Clay Minerals*, 1988: DOI:10.1007/978-94-009-4007-9_11.
- [5] Balsam W, Ji J F, Chen J. Climatic interpretation of the Luochuan and Lingtai loess sections, China, based on changing iron oxide mineralogy and magnetic susceptibility[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 223(3): 335–348.
- [6] 章明奎,胡国成. 浙西石灰岩发育土壤中氧化铁矿物组成及特性的研究[J]. *土壤*, 2000, 32(1): 38–42.
- [7] 姜兆霞,刘青松. 赤铁矿的定量化及其气候意义[J]. *第四纪研究*, 2016, 36(3): 676–689.
- [8] Srivastava P, Sangode S J, Torrent J. Mineral magnetic and diffuse reflectance spectroscopy characteristics of the Deccan volcanic Bole beds: Implications to genesis and transformations of iron oxides[J]. *Geoderma*, 2015, 239: 317–330.
- [9] 季峻峰,陈骏, W. Balsam, 等. 黄土剖面中赤铁矿和针铁矿的定量分析与气候干湿变化研究[J]. *第四纪研究*, 2007, 27(2): 221–229.
- [10] Long X Y, Ji J F, Balsam W. Rainfall-dependent transformations of iron oxides in a tropical saprolite transect of Hainan Island, South China: Spectral and magnetic measurements[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2011, 116(F3): F03015.
- [11] 李超,杨守业. 长江沉积物中赤铁矿和针铁矿的漫反射光谱分析[J]. *地球科学*, 2012, 37(S1): 11–19.
- [12] Shi Z B, Krom M D, Jickells T D, et al. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review[J]. *Aeolian Research*, 2012, 5: 21–42.
- [13] Wu G J, Xu T L, Zhang X L, et al. The visible spectroscopy of iron oxide minerals in dust particles from ice cores on the Tibetan Plateau[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2016, 68(1): 29191.
- [14] 彭淑贞,郭正堂. 西峰晚第三纪红土记录的亮度学特征[J]. *第四纪研究*, 2003, 23(1): 110.
- [15] 杨胜利,方小敏,李吉均,等. 表土颜色和气候定性至半定量关系研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 2001, 13(s1): 175–181.
- [16] 陈杰,杨太保,曾彪,等. 中国帕米尔地区黄土上部色度变化特征及古气候意义[J]. *沉积学报*, 2018, 36(2): 333–342.
- [17] Wang Q S, Song Y G, Zhao Z J, et al. Color characteristics of Chinese loess and its paleoclimatic significance during the last glacial–interglacial cycle[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 116: 132–138.
- [18] 陈剑科,袁大刚,晏昭敏,等. 测色仪与中国标准土壤色卡测定土壤颜色比较——以川中丘陵区为例[J]. *土壤学报*, 2019, 56(1): 78–89.
- [19] 陆龙妹,张平,卢宏亮,等. 淮北平原土壤高光谱特征及有机质含量预测[J]. *土壤*, 2019, 51(2): 374–380.
- [20] 刘延国,刘艳秋,欧阳莉莉,等. 漫反射光谱测定云南元谋盆地古红土铁氧化物[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(11): 3516–3520.
- [21] Wang J, Chen Z, Gao Q Z, et al. Late Pleistocene loess-like deposits in the coastal area of South China[J]. *Catena*, 2018, 167: 305–318.

- [22] Hu X F, Du Y, Guan C L, et al. Color variations of the Quaternary Red Clay in Southern China and its paleoclimatic implications[J]. *Sedimentary Geology*, 2014, 303: 15–25.
- [23] 王晶, 陈震, 陈国能. 华南沿海末次冰期类黄土沉积的漫反射光谱与激光粒度研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 2901–2907.
- [24] 苑晓康, 李徐生, 韩志勇, 等. 基于漫反射光谱的铁氧化物定量分析在南方黄土中的适用性研究[J]. *高校地质学报*, 2017, 23(2): 350 – 358.
- [25] 张伊琳, 董艳, 吴超, 等. 江苏南通黄泥山黄土漫反射光谱特征及古环境意义[J]. *第四纪研究*, 2018, 38(2): 529–536.
- [26] 李香钰, 方小敏, 杨一博, 等. 3Ma 以来黄土高原朝那黄土-红黏土序列赤铁矿记录及其古气候意义[J]. *第四纪研究*, 2012, 32(4): 700–708.
- [27] Deaton B C, Balsam W L. Visible spectroscopy; a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1991, 61(4): 628–632.
- [28] Jiang Z X, Liu Q S, Colombo C, et al. Quantification of Al-goethite from diffuse reflectance spectroscopy and magnetic methods[J]. *Geophysical Journal International*, 2014, 196(1): 131–144.
- [29] Ruan H D, Frost R L, Klopogge J T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite[J]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2001, 57(13): 2575–2586.
- [30] 周玮, 季峻峰, Balsam William, 等. 利用漫反射光谱鉴定红黏土中针铁矿和赤铁矿[J]. *高校地质学报*, 2007, 13(4): 730–736.
- [31] 姜莲婷, 陈国能, 彭卓伦. 基于漫反射光谱的红层色素实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(10): 2727–2730.
- [32] Torrent J, Barrón V, Liu Q S. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(2): L02401.
- [33] Hu P X, Jiang Z X, Liu Q S, et al. Estimating the concentration of aluminum - substituted hematite and goethite using diffuse reflectance spectrometry and rock magnetism: Feasibility and limitations[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2016, 121(6): 4180–4194.
- [34] 吕镔, 刘秀铭, 陈渠, 等. CBD 方法对天然样品磁性矿物影响[J]. *地球物理学报*, 2012, 55(9): 3077–3087.
- [35] 刘秀铭, 吕镔, 李平原, 等. 加热环境对人工合成磁赤铁矿热磁行为的影响[J]. *地球物理学报*, 2013, 56(5): 1560–1567.
- [36] Liu Q, Torrent J, Barron V, et al. Quantification of hematite from the visible diffuse reflectance spectrum: Effects of aluminium substitution and grain morphology[J]. *Clay Minerals*, 2011, 46(1): 137–147.
- [37] Schwertmann U. The influence of aluminum on iron oxides[J]. *Soil Science*, 1979, 128(4): 195–200.
- [38] 姜兆霞, 刘青松. 影响赤铁矿中铝替代量的因素及其环境意义探讨[J]. *第四纪研究*, 2012, 32(4): 608–614.