

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.01.029

兰 静, 苏 怀, 董 铭, 等. 昆明地区碳酸盐岩发育红土载磁矿物的提取与鉴定. 土壤, 2021, 53(1): 217–219.

昆明地区碳酸盐岩发育红土载磁矿物的提取与鉴定^①

兰 静, 苏 怀*, 董 铭, 周瑞泉

(云南师范大学旅游与地理科学学院低纬高原环境变化云南省高校重点实验室, 昆明 650500)

摘 要: 利用重液分离工艺对昆明地区磁化率最高的碳酸盐岩发育的红土进行载磁矿物的分离提取, 并对提取出的样品进行 X 射线衍射(XRD)鉴定, 结果显示碳酸盐岩发育红土的主要载磁矿物为磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$), 它们占总载磁矿物的半定量比例分别为 30%、37% 和 33%, 这些测定结果大体上与传统的磁学参数测定方法推测的结果吻合, 但在准确鉴定、识别和半定量分析上明显优于前者。

关键词: 碳酸盐岩发育红土; X 射线衍射(XRD); 重液分离

中图分类号: P318.4+1 **文献标志码:** A

Extraction and Identification of Magnetic Carrier Minerals in Red Soil Derived from Carbonate Rock in Kunming

LAN Jing, SU Huai*, DONG Ming, ZHOU Ruiquan

(Key Laboratory of Environmental Change on Lower Latitude Plateau for Universities in Yunnan Province, School of Tourism and Geographical Sciences, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The magnetic carrier minerals were separated by heavy liquid from the red soil in Kunming derived from carbonate rock and with the highest magnetic susceptibility, and then identified by the method of X-ray diffraction (XRD). The results showed that the main magnetic carrier minerals were maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and their semi-quantitative proportions were accounted for 30%, 37% and 33% of total magnetic carrier minerals respectively, which were generally in agreement with those inferred by traditional magnetic parameter determination method, but superior to the latter in terms of identification accuracy and semi-quantitative analysis.

Key words: Red soil derived from carbonate rock; X-ray diffraction (XRD); Heavy liquid separation

土壤、沉积物和风化壳的载磁矿物是研究成土环境和沉积环境的重要信息载体^[1]。昆明附近发育有全球磁化率最高的红土^[2-4], 关于它的载磁矿物类型, 以往的研究多从磁学参数测定入手分析^[5-9], 但这种方法在分析某些受热不稳定或无固定居里点的载磁矿物上存在一定局限^[10]。X 射线衍射是鉴定矿物晶体最可靠的方法之一, 只不过在测定之前需要将载磁矿物从土样中提取出来以降低其他矿物的信号干扰。载磁矿物提取目前多采用磁选技术来实现^[4,11-12], 然而这并不利于提取磁性较弱的载磁矿物, 尤其在定量分析中影响更大。考虑到载磁矿物一般是土体中密度较大的矿物, 可以借鉴重液分离的思路解决这一问题, 为此我们开展这方面研究尝试。

1 材料与方法

1.1 样品概况

先前的研究表明, 昆明地区磁化率最高的红土主要发育在碳酸盐岩母岩上, 多数样品的磁化率可以达到 $5\,000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 以上^[13]。论文因此选择昆明西山古生代碳酸盐岩发育的红土为研究对象开展工作。野外调查发现, 这一地区的碳酸盐岩发育红土自上而下一般可以划分为腐殖质层(O)、表土层(A)、心土层(B)和碳酸盐岩母岩层(C)。论文用于研究的土样采自表土层(A), 平均磁化率为 $5\,369.92 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。样品采集选用无磁性的铝合金工具。

磁滞回线, DAY 图解分析以及磁化率随温度变

^①基金项目: 国家自然科学基金项目(41762014)、云南省科技厅基础研究重点项目(2019FA017)和云南师范大学大学生科研训练基金项目(ky2018-072)资助。

* 通讯作者(suhuai07@163.com)

作者简介: 兰静(1997—), 女, 四川资阳人, 硕士研究生, 主要从事山地环境与土壤侵蚀研究。E-mail: 1812057538@qq.com

化研究结果显示昆明地区碳酸盐岩发育红土的主要载磁矿物为一种假单畴的低矫顽力磁性矿物,最大可能性是磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[14]。

1.2 载磁矿物的分离

载磁矿物分离主要采用重液分离方法,重液选二碘甲烷(密度 3.2 g/cm^3),分离出的样品在磁场作用下可以发现一部分颗粒呈现顺磁力线定向排列现象(图 1),表明土样中的载磁颗粒是可以被重液分离出来的。



图 1 重液分离出的载磁矿物在磁场作用下定向排列

1.3 载磁矿物的衍射鉴定

分离出的载磁矿物经研磨后装入样品槽进行 X 射线衍射鉴定。衍射仪选用荷兰帕纳科 X'Pert³ Powder 粉末 X 射线衍射仪,该衍射仪测角准确度为 0.02° ,功率 3 kW 。矿物鉴定识别采用 ICDD PDF2/PDF4 数据库的图谱比对。矿物半定量结果由帕纳科自带 HighScore 软件给出,估算依据是矿物衍射信号的强度。另外,论文还在同等检测环境下测试了未经任何处理的红土原样样品以作对照分析。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射测试结果

X 射线衍射分析结果(图 2)显示,昆明碳酸盐岩发育红土原样衍射图谱几乎识别不出其他载磁矿物的特征峰,图谱中最高峰位是石英的衍射峰位,石英的衍射信号基本掩盖了载磁矿物的信号。相反,经重液分离后,提取物中指示磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)3 种载磁矿物的衍射峰清晰可见(其中,针铁矿以特征峰($2\theta=21.39^\circ$, $d=4.15\text{ \AA}$)与其他两者区分,磁赤铁矿以特征峰($2\theta=30.32^\circ$, $d=2.95\text{ \AA}$)与赤铁矿相区别,赤铁矿独有的特征峰是($2\theta=24.20^\circ$, $d=3.67\text{ \AA}$)),不仅说明了红土中的主要载磁矿物是这 3 种矿物,也说明采用重液分离法提取土样中的载磁矿物对昆明碳酸盐岩发育红土是成功的。

另外,提取物图谱中没有磁铁矿特征峰($2\theta=29.15^\circ$, $d=3.06\text{ \AA}$)的信号,说明磁铁矿不是昆明碳酸盐岩发育红土的主要载磁矿物。

依照各载磁矿物衍射信号的强弱,利用 High-Score 软件半定量估算昆明碳酸盐岩发育红土的各载磁矿物占总载磁矿物含量:赤铁矿最高,为 37%;其次是针铁矿,为 33%;磁赤铁矿为 30%。磁赤铁矿的半定量结果与我们用磁分离技术从重液提取物分离磁赤铁矿的结果(28%)大致一致。

2.2 重液分离 X 射线衍射的优势

以往对昆明碳酸盐岩上发育的高磁化率红土的载磁矿物鉴定主要采用磁学参数分析法,等温剩磁(IRM)、饱和等温剩磁(SIRM)和磁滞回线分析显示红土的主要载磁矿物为低矫顽力的亚铁磁性矿物^[4,14],但具体何种矿物不能确定。高温磁化率曲线推测出有针铁矿和磁赤铁矿的存在^[4,13-14],但由于磁赤铁矿没有固定的居里点并且在升温过程中可能存在磁性矿物的复杂转化^[10,15],这些推测结果并不十分可靠。另外红土中含有的大量赤铁矿,因其磁性弱和较高的居里点,也不能用高温磁化率曲线清楚识别。因此,人们又考虑采用 X 射线衍射鉴定的方法。然而,这却引来了一个新问题就是如何消除土样中石英等硅酸盐矿物的信号干扰。通常有两种做法,一种是利用 NaOH 除去部分硅酸盐矿物再用磁选提纯测试^[16-18]。理论上这种方法不仅有破坏矿物结构的危险,还会遗漏一些磁性较弱的矿物,不利于半定量研究。另一种方法是对比原样样品和除去载磁矿物的样品的衍射图谱,采用视差法结合精修技术来鉴定分析载磁矿物^[19]。但这种方法同样没有消除用化学试剂处理样品给原始晶体结构带来破坏的风险,而且精修技术对原始数据修改较大,存在较大的主观性。与上述方法不同,重液分离没有引入破坏矿物晶体结构的化学反应,能最大限度地保持样品的原始矿物组成。通过重液分离提纯和 X 射线衍射分析我们不仅能准确地鉴定出磁学参数法不能完全确定的针铁矿、磁赤铁矿和赤铁矿等矿物,而且还能获得一个可信的半定量结果。

昆明碳酸盐岩发育红土磁赤铁矿的 X 射线衍射半定量结果为 30%(占总载磁矿物百分数)。参考纯磁赤铁矿的磁化率($40\ 000\times 10^{-8}\text{ m}^3/\text{kg}$)^[20],结合红土大约 18% 的含铁量^[14],可以估算这些磁赤铁矿对红土样品磁化率的贡献为 $3\ 024\times 10^{-8}\text{ m}^3/\text{kg}$,占了红土样品总磁化率 $5\ 369.92\times 10^{-8}\text{ m}^3/\text{kg}$ 的 3/5 左右。这说明仅仅依靠磁赤铁矿本身的高含量就可以解释昆明碳酸盐岩红土一半以上的磁化率增强机制,这对理解南方红土的磁化率增强机制有一定意义。

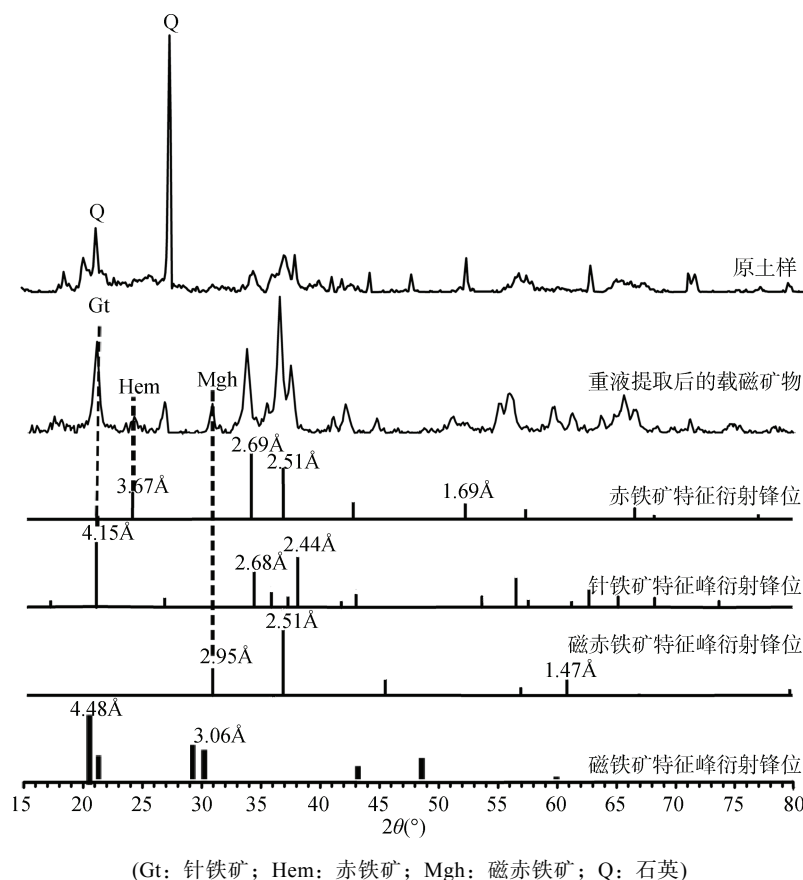


图2 昆明碳酸盐岩发育红土原样与重液提取后的载磁矿物的衍射图谱

3 结论

重液提取载磁矿物和 X 射线衍射鉴定结果显示昆明碳酸盐岩发育红土主要载磁矿物为磁赤铁矿、赤铁矿和针铁矿，三者的半定量百分比(占总载磁矿物)分别为：30%、37%、33%。

参考文献：

- [1] 陈梓炫, 吕兵, 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.
- [2] 俞劲炎, 詹硕仁. 我国主要土类土壤磁化率的初步研究[J]. 土壤通报, 1981(1): 35–38.
- [3] 吕厚远, 韩家懋. 中国现代土壤磁化率分析及其古气候意义[J]. 中国科学(B 辑), 1994(12): 1290–297.
- [4] Lu S G, Chen D, Wang S B, et al. Rock magnetism investigation of highly magnetic soil developed on calcareous rock in Yun-Gui Plateau, China: Evidence for pedogenic magnetic minerals[J]. Journal of Applied Geophysics, 2012, 77: 39–50.
- [5] 汪彦林, 苏怀, 董铭, 等. 昆明西山山原红壤和红色石灰土的 pH 值与磁化率关系研究[J]. 土壤, 2012, 44(1): 107–110.
- [6] 卢升高, 张卫国. 土壤氧化铁的磁性参数及其应用[J]. 土壤通报, 1999, 30(4): 160–162.
- [7] 卢升高. 亚热带富铁土的磁学性质及其磁性矿物学[J]. 地球物理学报, 2000, 43(4): 498–504.
- [8] 卢升高, 俞劲炎. 杭州附近几种红壤中磁性矿物的分离与鉴定[J]. 土壤通报, 2000, 31(5): 196–198.
- [9] 卢升高, 白世强. 杭州城区土壤的磁性及其环境意义[J]. 地球物理学报, 2008, 51(3): 762–769.
- [10] Özden Ö, Banerjee S K. High temperature stability of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)[J]. Geophysical Research Letters, 1984, 11(3): 161–164.
- [11] Longworth G, Becker L W, Thompson R, et al. Mössbauer effect and magnetic studies of secondary iron oxides in soils[J]. Journal of Soil Science, 1979, 30(1): 93–110.
- [12] 卢升高, 吕光烈. 应用矿物磁测技术和 X 射线衍射研究氧化土中的磁性矿物[J]. 矿物学报, 1999, 19(3): 279.
- [13] 叶玉林. 滇东高原高磁化率风化壳载磁矿物特征与化学风化程度研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2019.
- [14] 叶玉林, 苏怀, 潘钰涵, 等. 昆明碳酸盐岩红色风化壳磁化率高于玄武岩风化壳的现象及原因探析[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2017, 39(S2): 157–162.
- [15] Özden Ö. High-temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain maghemite[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1990, 65: 125–136.
- [16] Norrish K, Taylor R M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites[J]. European Journal of Soil Science, 1961, 12(2): 294–306.
- [17] Schulze D G. Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction[J]. Soil Science Society of America Journal, 1981, 45(2): 437–440.
- [18] 卢升高. 亚热带土壤的磁性及其环境意义[D]. 杭州: 浙江大学, 1998.
- [19] 王思源. 中国南方红土磁学特征、起源及其与成土过程关系研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [20] Oldfield F. Environmental magnetism—A personal perspective[J]. Quaternary Science Reviews, 1991, 10(1): 73–85.