

应用穆斯堡尔谱 (Mössbauer Spectroscopy) 研究土壤磁性的发生机理*

尧德中** 俞劲炎

(浙江农业大学)

刘榜华

(西南师范大学)

摘 要

通过穆斯堡尔谱 (MS) 和磁测的综合分析, 结果表明, 我国磁性最强的昆明玄武岩红壤的磁性矿物, 主要为磁赤铁矿、磁铁矿和钛赤铁矿。这些磁性矿物可解释为原生钛磁铁矿、钛铁晶石、钛铁矿的“离钛氧化作用”的产物, 钛的游离使矿物向纯的磁铁矿、磁赤铁矿和赤铁矿转化, 从而形成了土壤的强磁性和一定的磁化率剖面特征。

土壤的磁性是土壤学^[5,7], 应用地球物理学(古地磁、磁法勘探)^[1,3,9], 考古学^[4]以及环境科学^[10]共同关心的一个综合性边缘领域。

土壤磁性的影响因素很多^[9], 本文将着重探讨母质的影响。拟就我国磁性最强的昆明玄武岩红壤, 通过穆斯堡尔谱 (MS) 和磁测综合分析其氧化铁矿物组成, 再通过 C 层土样与 B 层粘粒的对比, 揭示氧化铁物相的转化趋势, 进而阐明母岩影响土壤磁性的机理。据穆斯堡尔谱在矿物学中的应用, 它不仅可鉴定物相, 而且能揭示物相间的相互演替^[4], 因此, 此种方法可望成为研究母岩对土壤磁性影响的有效手段。

一、材料与方 法

(一) 材料: 样品采自云南省昆明市郊龙泉。土壤为玄武岩发育的红壤。No.1、No.2 分别为滇中 2 号剖面的 B 层粘粒 (40—100cm, <0.001mm) 和 C 层土样 (100—160cm); No.3 为滇中 5 号剖面的 C 层土样 (90—110cm)。样品颜色介于 5YR4/6—4YR4/8。全铁量 20—24%, 游离度 62—68%。全土样含钛 4—6% (TiO₂), 其粘粒含钛 2.4—4.0% (TiO₂), 而母岩含钛 4.0% (TiO₂)。主要粘土矿物为高岭石和三水铝石。

(二) 方法: MS 实验是用北京 261 厂生产的 FH-1918 型透射式等加速谱仪, 在室温下进行测定。放射源为 ⁵⁷Co。土样经瓷研钵磨细以便均匀地铺在薄窗有机玻璃样品盒内, 厚度约 8—10mg/cm² 自然铁。记录道数 256。用 α -Fe 标定速度, 采用洛伦兹线型, 在 IBM 微机上用最小二乘法拟合。

* 国家自然科学基金资助项目及浙江省教委课题, 并承英国 Liverpool 大学 F. Oldfield 教授帮助测定等温剩磁, 特此致谢。

** 现为成都地质学院应用地球物理系博士生。

磁性参数中矫顽力 H_c 、高、低频磁化率 χ_{HF} 、 χ_{LF} 和等温剩磁 IRM 用英国 Batington 磁力仪测定。磁化率 χ 用国产 WCL-1 型磁化率仪测定。

二、结果与讨论

(一) 供试样品的磁学性质

表 1 和图 1 是供试样品的磁测结果。对 No. 3 而言,当外场为 200 Oe 时,等温剩磁(IRM)已达饱和等温剩磁(IRM₃₀₀₀) 的 57%,外场为 2000Oe 时即基本饱和,相比之下,

表 1 供试样品的磁性参数*

Table 1 The magnetic parameters of test samples

样品号 Sample No.	Hc (Oe)	χ_{LF}	χ_{fd}	$\chi_{fd}(\%)$	IRM ₂₀₀	$\frac{IRM_{200}}{IRM_{300}}$	$\frac{IRM_{1000}}{IRM_{3000}}$	$\frac{IRM_{3000}}{\chi_{LF}}$
1	未测	1821	247	13.6	未测	未测	未测	未测
2	160	2226	240	10.8	52903	0.42	0.99	57
3	120	5887	595	10.1	152684	0.57	1.00	47

* H_c ——矫顽力, χ_{fd}/χ_{LF} 及 χ_{HF} ——低频 (0.47 kHz) 及高频 (4.7kHz) 磁化率, $\chi_{fd} = \chi_{LF} - \chi_{HF}$; $\chi_{fd}(\%) = \chi_{fd}/\chi_{LF}$ ——频率依变磁化率; χ_{LF} 、 χ_{HF} 、 χ_{fd} 的单位均为 10^{-6}emu/g 。粒径处于稳定单畴向超顺磁性过渡的磁性矿物颗粒,因具有磁粘滞性而对高频磁化无反应,故 $\chi_{HF} < \chi_{LF}$, 因而 χ_{fd} 和 $\chi_{fd}(\%)$ 粗略地反映了矿物颗粒大小的分配, IRM 单位为 10^{-6}gauss/g , 下标为外场值 (Hert), 单位 Oe。

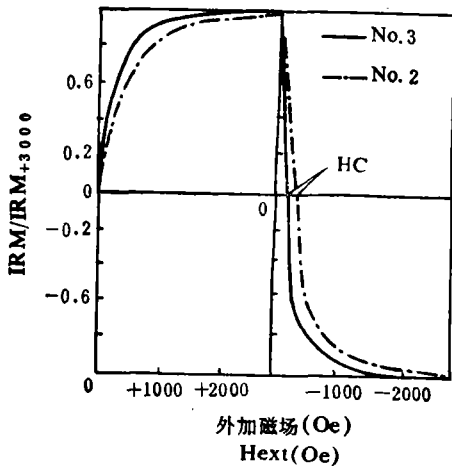


图 1 土样的等温剩磁曲线

Fig. 1 The remanent magnetization curve of soils

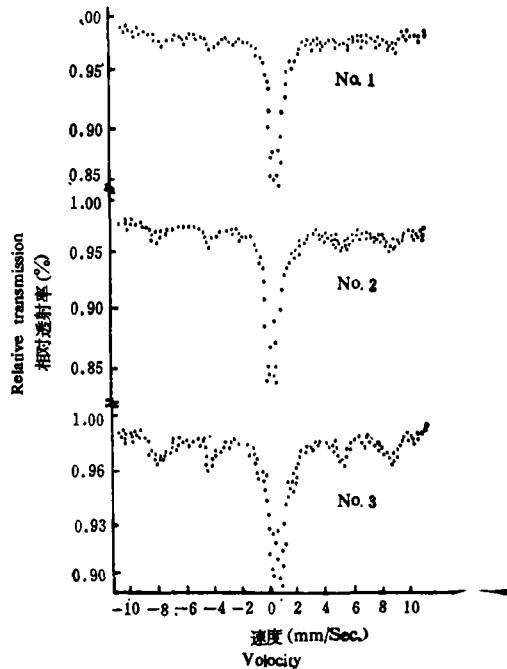


图 2 供试土样的穆斯堡尔谱 (298K)

Fig. 2 Mössbauer of samples at 298K

No.2的等温剩磁曲线虽也表现出较快的上升与下降特性,但不及 No.3 快,说明它们都富含亚铁磁性矿物,且 No.3 中亚铁磁性矿物的相对含量应多于 No.2。此外,三个土样都有较大的 χ_{fd} 和 $\chi_{fd}\%$, No.3, No.2 的 IRM_{3000}/χ_{LF} 也较小,说明它们都含有较多的磁粘滞颗粒和顺磁、超顺磁性颗粒,而且至少其中的一部分磁性较强。

(二) 穆斯堡尔谱及其解释

穆斯堡尔谱在土壤学中的应用始于 70 年代初^[10], Longworth 等(1979)开展了应用 MS 于土壤磁性机理的研究,并鉴定出磁铁矿^[12]。

图 2 是供试样品的谱图,表 2 是拟合所得的参数和指派的矿物成分。

由表 2 可见,六指峰谱 No.1, 谱 3,4, No.2, 谱 4,5,6, No.3, 谱 4,5 的同质导能移 (I. S.) 都较相应的纯矿物稍大,同时内场 (H) 又略偏小。鉴于母岩中含有磁铁矿^[6] (偏光镜鉴定)^[6], 同时在 C 层土样中 (No.2, No.3) 有磁铁矿及可由它氧化而来的磁赤铁矿和赤铁矿等,而 B 层粘粒中 (No.1) 则只有磁赤铁矿、赤铁矿等。据此可以认为, C 层

表 2 供试样品的 MS 参数
Table 2 Mössbauer parameters of test samples

样品号 Sample No.	谱号 Spectra No.	I. S. (mms ⁻¹)	Q. S. (mms ⁻¹)	H (kOe)	W/2 (mms ⁻¹)	A(%)	矿物 Minerals	拟合优度 Goodness of fit
1	1	0.438	0.563		0.241	54.80	弱晶质赤铁矿、针铁矿、钛赤铁矿、硅酸盐矿物铁等	2.0
	2	0.935	0.240		0.263	3.40		
	3	0.458	0.224	487.81	0.682	26.86	赤铁矿	
	4	0.439	0.067	479.95	0.551	14.94	磁赤铁矿	
2	1	0.424	0.588		0.212	37.80	弱晶质赤铁矿、针铁矿等	1.9
	2	0.470	0.510		0.175	14.70	钛赤铁矿、硅酸盐矿物 Fe ²⁺ 等	
	3	1.116	0.406		0.256	3.72		
	4	0.430	0.219	495.92	0.596	25.11	赤铁矿	
	5	0.440	0.024	491.82	0.367	5.87	磁赤铁矿	
	6	0.428	0.048	480.66	0.332	4.36	磁铁矿	
	7	0.589	0.061	451.97	0.389	8.44		
3	1	0.399	0.681		0.249	20.42	弱晶质赤铁矿、针铁矿等	1.9
	2	0.544	0.514		0.200	16.70	钛赤铁矿、硅酸盐矿物 Fe ²⁺ 等	
	3	1.116	0.482		0.250	5.65		
	4	0.450	0.092	493.38	0.458	27.00	磁赤铁矿	
	5	0.429	0.098	491.45	0.380	9.93	磁铁矿	
	6	0.575	0.051	459.12	0.503	20.30		

注: I.S.—同质异能移,相对于 α -Fe; Q.S.—四极分裂; H—内磁场; W/2—半线宽; A%—面积百分数;弱晶质指因处于微晶态或存在 Al³⁺ 等杂质替代的结晶不好的状态。

土样中的磁铁矿等矿物源于母岩,而岩石中的磁铁矿一般是纯磁铁矿(Fe_3O_4)——钛铁晶石(Fe_2TiO_4)系列中的矿物(以下简称钛磁铁矿),在风化成土过程中,这种钛磁铁矿将氧化并向较纯的磁铁矿、磁赤铁矿和赤铁矿转化(赤铁矿还可由钛铁矿 FeTiO_3 氧化形成)。在这种离钛氧化作用还不很彻底时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构中就还含有 Ti^{4+} 和 Fe^{2+} ,从而造成同一种配位位置上 Fe^{3+} 的外环境电荷性质的差异,而邻近 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ 电荷相互作用的结果就可能增加 Fe^{3+} 的 3d 电子的屏蔽作用,导致 I. S. 增大。而铁离子浓度的降低($\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$)又将导致内场变小。Shirne 等(1962)测试的钛赤铁矿 $(1-x)\text{FeTiO}_3 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系列中 $x = 0.7, 0.5$ 两种情况的结果为, I. S. $= 0.46\text{mms}^{-1}$ (相对于 $\alpha\text{-Fe}$), H 分别为 485KOe 和 445KOe,表现了同样的 I. S. 偏大和 H 变小的情况(相对于 $x = 1$)^[14]。

对于超顺磁、顺磁双峰谱,由于微晶态和存在 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 等杂质替代的氧化铁(赤铁矿等)、氢氧化铁(针铁矿、纤铁矿等)矿物的 Fe^{3+} 以及硅酸盐矿物八面体位的 Fe^{3+} 处于超顺磁态、顺磁态时,MS 参数十分接近而难以确切指派^[10],同样处于硅酸盐矿物四面体位的 Fe^{2+} 和钛赤铁矿中 Fe^{2+} 的 MS 参数也是相近的。参照文献[6]中用偏光镜鉴定的,在同一地区土壤中有大量赤铁矿、针铁矿的事实,以及前面的关于六指峰组份谱矿物的分析(“离钛氧化”预示着钛赤铁矿的存在),我们作了如表 2 所示的初步指派。应当指出的是,偏光镜鉴定的赤铁矿是表 2 中的弱晶质赤铁矿、钛赤铁矿和赤铁矿的总和。

(三) 穆斯堡尔谱测定结果的讨论

1. 图 1、表 1 和表 2 的结果一致表明, No.1, No.2, No.3 的优势磁性矿物是亚铁磁性矿物(磁赤铁矿、磁铁矿),其中 No.3 中亚铁磁性矿物的优势最为明显(纯 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磁化率达纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的数百倍)。

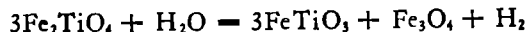
2. 钛赤铁矿 $(1-x)\text{FeTiO}_3 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的磁性和穆斯堡尔谱都是随 x 的变化而变化的^[11,14],在 x 接近 1 或 0 时呈反铁磁性,MS 谱中又出现 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的峰,在 x 为 0.6 左右时呈亚铁磁性,磁化率达 600 单位左右 (10^{-6}emu/g),MS 谱中同时出现 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 两套谱。设钛赤铁矿中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 有相同的无反冲分数,并认为 No.2, No.3 的组份谱 2、3 完全由钛赤铁矿产生,则由面积分数(A%)可得 x 分别为 0.66 (No.2) 和 0.60 (No.3),这与表 1 磁测结果预言的,在双峰中有一部分磁性较强矿物的结论相符,同时也说明将表 2 中 No.2, No.3 的谱 2、3 指派为钛赤铁矿为主的矿物构成是恰当的。

3. 由上述结果看,昆明玄武岩红壤剖面中的铁矿物构成与母岩关系密切,这主要是原生矿物的离钛氧化作用,这也为探讨昆明玄武岩红壤磁性的发生机理奠定了理论基础。

三、昆明玄武岩红壤磁性的发生机理

在近年的两次野外磁测中均发现,昆明市郊玄武岩红壤剖面的磁化率,往往表现为自母岩的几十单位至几百单位持续地递增到 C 层或 [B]/C 层的几千单位,然后便稳定地或只略有升降地保持到地表(图 3)。母岩的全铁量约为 13%,半风化体及土壤的全铁量为 20—24%,相差不到 1 倍,而磁性相差 1—2 个数量级,说明母岩所含铁矿物磁性较弱,因

此文献[6]报道的磁铁矿可能是接近钛铁晶石 (Fe_2TiO_4) 的矿物。 Fe_2TiO_4 是顺磁性的, 磁化率较磁铁矿小几百倍, 在这种情况下会进行离钛氧化作用^[2]:



由于有较纯的磁铁矿生成, 必然会出现随着红壤发育度增加, 磁化率不断而迅速上升的情况。此外, 常见的原生矿物钛铁矿 (FeTiO_3) 也是顺磁性的, 它在风化成土过程中 $(1-x)\text{FeTiO}_3 - x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $x=0$ 变化到 $x=0.6$ 左右的过程, 也是一个磁性增强的过程。在接近地表时, 原生矿物可能已较充分的离钛氧化, 同时新形成的 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中的一部分可能已向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeO-OH}$ 等进一步转化, 即钛赤铁矿进一步逼近赤铁矿, 因此磁化率可能相反地呈现下降趋势, 但由于在表土中常常有次生磁性矿物的合成而使其磁化率显著增大(“表土磁性增强现象”), 这些因素的综合作用就可能形成昆明玄武岩红壤剖面上段的磁化率变化特征, 即有小的波动起伏。

昆明玄武岩红壤的磁性比发育度浅的浙江玄武岩红壤及发育度深的海南玄武岩砖红壤都强^[5,7], 可能是由其特殊的形成历史造成的。该地的红色风化壳形成于第3纪末期新构造运动发生以前, 那时的气候比现代气候更为湿热^[6], 有利于 $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 的“离钛氧化作用”而生成较纯的磁铁矿和磁赤铁矿, 而在第三纪末至第四纪的新构造运动中地层抬升后的现代气候条件下, 又有利于这些纯磁性矿物的稳定存在, 故而造成这里的玄武岩红壤的磁性, 既远远超过发育度浅(离钛氧化不够)的浙江玄武岩红壤, 又比发育度深(因较多的磁性矿物进一步转化成为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等)的海南玄武岩红壤呈现出磁性更强的情况^[1]。

过去把昆明玄武岩红壤的强磁性解释成较彻底的“磁赤铁矿化”引起的^[5,7], 现在看来应解释为原生矿物的“离钛氧化作用”形成了较多较纯的磁赤铁矿和磁铁矿(包括“磁赤铁矿化”和“磁铁矿化”)所致, 比前一解释更为全面和确切些。就本文试验中的3个样品而言, 仅含磁赤铁矿B层粘粒样品(No.1)的磁性弱于C层全土样品 No.2, No.3(表1), 而 No.2, No.3 中的磁铁矿含量还略高于磁赤铁矿含量。因此, 并不一定是磁赤铁矿化程度越高, 磁性就越强, 而是取决于离钛氧化作用进行的具体情况。Matsusaka(1965)在研究夏威夷砖红壤中的磁性矿物时, 对单个样品作了孤立的研究, 认为部分样品中为钛磁赤铁矿, 部分样品中则为钛磁铁矿, 而钛磁赤铁矿是由钛磁铁矿氧化而来(他称其为破碎变质钛赤铁矿), 但没有述及在氧化过程中磁铁矿、磁赤铁矿自身磁性的变化^[13]。

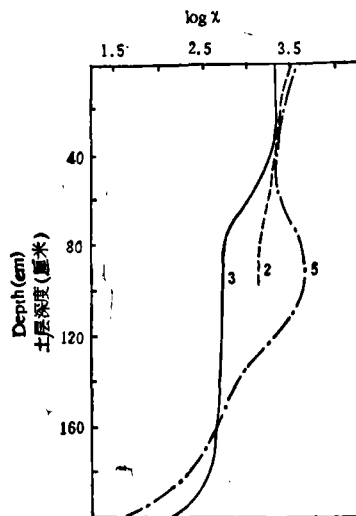


图3 昆明玄武岩红壤磁化率剖面数(对数)
Fig. 3 The soil magnetic susceptibility profile of red earth derived from basalt in Kunming
注: 图中2,3,5为剖面号

四、结 论

昆明玄武岩红壤的强磁性是由磁赤铁矿、磁铁矿等强磁性矿物引起的,钛铁矿等也有一定的作用。这些强磁性矿物主要是由红壤形成过程(包括风化)中的原生钛磁铁矿、钛铁矿的“离钛氧化作用”形成的。“离钛氧化作用”包含“磁赤铁矿化”、“磁铁矿化”和“赤铁矿化”,是对原来的“磁赤铁矿化”假说^[5,7]的一个拓广。

参 考 文 献

- [1] 刘东生等,1985: 黄土与环境。科学出版社,423—437页。
- [2] 刘蓓莉,1985: 利用岩石物性预测岩体含矿性的尝试。勘探地球物理专辑,第一辑: 磁法勘探。地质出版社,222—229页。
- [3] 罗泽雍、王国旗,1985: 某菱铁矿区的磁性研究。勘探地球物理专辑,第一辑: 磁法勘探。地质出版社,230—240页。
- [4] 夏元复等,1984: 穆斯堡尔效应及其应用(第2、5、6、9章)。原子能出版社。
- [5] 姚贤良等,1986: 土壤物理学。农业出版社,257—271页。
- [6] 赵其国,1964: 昆明地区不同母质对红壤发育的影响。土壤学报,第12卷3期,253—265页。
- [7] 俞劲炎等,1986: 热带和亚热带土壤的磁化率。土壤学报,第23卷1期,50—56页。
- [8] 常勇,1985: 磁测和古地磁测量在考古工作中的应用。勘探地球物理专辑,第一辑: 磁法勘探。地质出版社,128—132页。
- [9] Cook, J. C., et al., 1962: Magnetic effect and properties of typical topsoils. *J. Geophys. Res.*, 67: 815—828.
- [10] Goodman, B. A., 1980: Introduction of Mössbauer spectroscopy. In: *Advanced chemical methods for soil and clay mineral research*. NATO Advanced Study Institute, University of Illinois.
- [11] Ishikawa, Y., 1962: Magnetic properties of ilmenite-hematite system at low temperature. *J. Phys. Soc. Japan*, 17(12): 1835—1843.
- [12] Longworth, G. et al., 1979: Mössbauer effect and magnetic studies of secondary iron oxides in soil. *J. Soil Sci.*, 30: 93—110.
- [13] Matsusaka, G. D. et al., 1965: Nature of magnetic minerals in hawaiian soils. *Soil Sci.*, 100(3): 192—199.
- [14] Shirne, G. et al., 1962: A study of the magnetic properties of the $FeTiO_3-Fe_2O_3$ system by neutron diffraction and Mössbauer effect. *J. Phys. Soc. Japan*, 17(10): 1598—1611.
- [15] Tolonen, K. et al., 1986: The record of magnetic mineral and heavy metal deposition of regent street, bog, fredrickton, new brunswick, Canada. *Phys. the Earth and Planetary Interiors*, 42: 57—66.

THE USE OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY IN STUDY OF SOIL MAGNETIC GENESIS

Yao Dezhong and Yu Jinyan
(*Zhejiang Agricultural University*)

Liu Banghua
(*Southwest Teachers' University*)

Summary

The present paper deals with the application of ^{57}Fe and Mössbauer spectroscopy in the study of magnetic genesis of red earth derived from basalt in Kunmin.

The results obtained have shown that (1) maghemite, magnetite and titanohematite are the main magnetic minerals in the soil, (2) these magnetic minerals mainly come from titanium dissociation titanium, and oxidization of original iron-titanium minerals such as titanomagnetite and ilmenite. In the soil-forming process, Ti^{4+} dissociation results in the minerals leads to be transformed into magnetite, maghemite and hematite, formed the specific profile of magnetic susceptibility and the strongest soil magnetism in China.