第34卷 第2期 土 壤 学 报 Vol.34, No.2
1997 年 5 月 ACTA PEDOLOGICA SINICA May, 1997

贵州碳酸盐岩发育土壤磁学性质及其发生机理*

朱 立 军
(贵州工业大学，贵阳 550003)
傅平秋 万国江
(中国科学院地球化学研究所，贵阳 550002)

摘 要

本文对贵州碳酸盐岩发育土壤的磁化率、磁化率频率系数和等温剩磁等磁学参数的系统测定以及磁性矿物研究表明，碳酸盐岩发育土壤磁学性质及其变化特征主要受成土地球化学作用和环境影响，具有十分重要的环境指示意义。本文在采用高梯度磁性分离土壤中氧化铁矿物基础上，综合运用X射线衍射分析、电子探针分析、透射电镜和穆斯堡尔谱等方法，讨论了碳酸盐岩发育土壤中磁性矿物的形成机理。

关键词 碳酸盐岩土壤，磁学性质，磁赤铁矿，氧化铁矿物

土壤磁学性质测定作为认识土壤发生和环境研究的重要手段之一，已在国内外土壤科学研究中得到广泛应用和迅速发展。我国学者俞劲炎和尧德中等曾对我国南方玄武岩和花岗岩等岩石发育土壤的磁学性质及其发生机理有过论述和较深入的工作[1—5]。

碳酸盐岩一般不含磁性矿物，由碳酸盐岩发育土壤中的磁性矿物大多是碳酸盐岩风化成土过程中的新生矿物，这对了解土壤磁学性质及其发生机理具有更为直接的意义。但迄今对碳酸盐岩发育土壤磁学性质及其发生机理尚无系统的研究报道。本文通过对具有典型亚热带岩溶环境特征的贵州碳酸盐岩发育土壤磁学性质的系统测定，结合矿物学研究，探讨了碳酸盐岩发育土壤磁学性质发生机理。特别是采用高梯度磁性分离技术，成功地从碳酸盐岩发育土壤中提取到较纯的磁赤铁矿微结核，为土壤磁学性质发生机理及其应用研究提供了直接证据。

1 样品与方法

1.1 样品

* 国家自然科学基金资助(49463011)。本文得到华东师范大学俞立中教授(磁参数测定)，中国科学院地质研究所李哲教授(穆斯堡尔谱)、北京大学汪裕萍高工(透射电镜)和贵州农学院黎成厚副教授(土壤性质测定)等帮助，谨此一并致谢。
收稿日期：1996-01-16 收到修改稿日期：1997-01-04

样品采自贵州岩溶地区具有不同地貌、水文和生态环境特征，且发育程度不同的12个碳酸盐岩发育的土壤剖面。剖面发育完整，样品均为等间距采样，表层土壤样品间距为10cm。

1.2 方法

(1) 对12个土壤剖面进行了系统的矿物学和地球化学研究[6-7]，有关样品分离、制样和矿物学研究方法及测试仪器见图1所示.

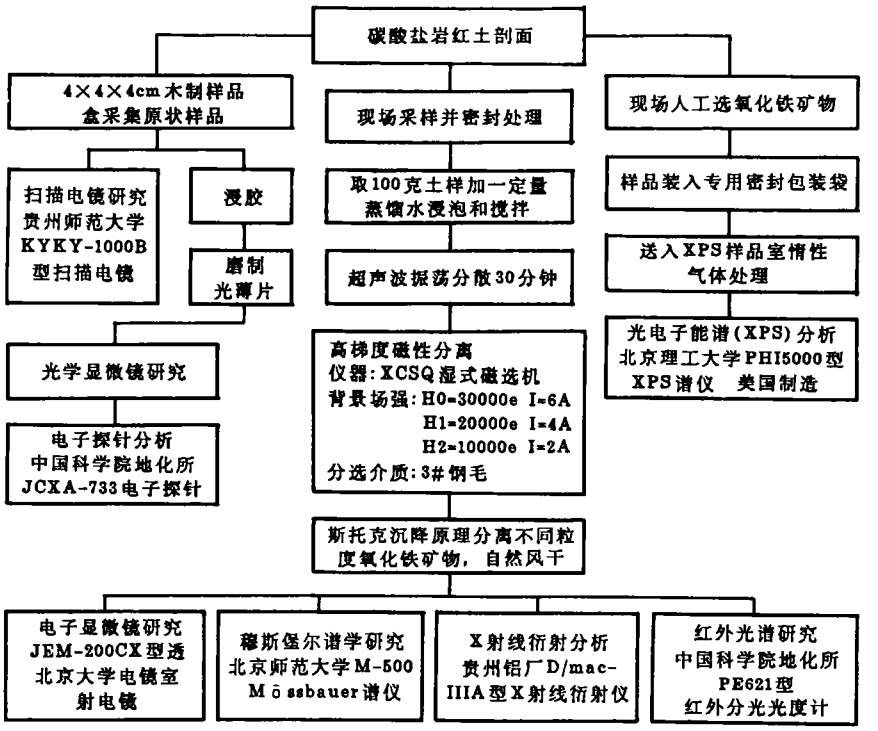

图1　土壤样品提取方法和分析技术

Fig.1　Soil samples extraction method and analytical techniques

(2) 供磁性测试的土样均用木质工具采集，自然风干，轻压粉碎过140目尼龙筛网，取10g均匀样品置于10ml容量圆柱状聚乙烯样盒中进行磁测。磁化率为MS2磁化率仪(英国Bartingto公司制)测定，剩磁由Molspin公司制造的旋转磁力仪测定。

2 碳酸盐岩发育土壤磁学性质

2.1 供试土样的磁学性质特征

贵州碳酸盐岩发育土壤剖面磁学参数测定结果表明，土壤磁学性质及其变化特征主要受成土地球化学作用和环境控制。根据对贵州碳酸盐岩发育土壤系统的矿物学和地球化学研究[6, 7]，碳酸盐岩风化成土过程主要经历了三个成土地球化学阶段：富硅铝脱钙镁阶段、富铁锰阶段和富铝脱硅阶段。处于不同的成土地球化学阶段的碳酸盐岩土壤剖面相应具有不同的垂直分带结构、矿物共生组合和元素地球化学特征的递变规律，从而

构成了处于不同成土地球化学阶段的碳酸盐岩土壤剖面的矿物学和地球化学标态，并与碳酸盐岩土壤剖面磁学参数的变化特征有着密切的联系。限于篇幅，本文主要选择二个较典型的碳酸盐岩发育土壤剖面为代表，讨论其磁学性质特征(表1)，它们分别是风化程度较低，处于富铁锰地球化学阶段的黔北遵义碳酸盐岩土壤剖面(剖面代号：ZC)；

表1 二个红土剖面部分样品的磁学参数

Table 1 The magnetic parameters of some samples from two soil profiles

样号 Sample No.	样品类型 Sample type	采样深度 Depth(cm)	X	X_{fd}	SIRM/X	SIRM	Soft	Hard	F_{20mT}	F_{300mT}	S_{-100mT}
PS-1	黄红壤	5-10	815.71	12.24	4.48	36556	18968	260.9	51.90	99.29	95.39
PS-2	黄红壤	10-20	860.30	11.56	4.93	42444	20466	803.3	48.22	98.11	96.89
PS-3	黄红壤	20-30	789.49	13.43	4.01	32041	16802	91.0	52.44	99.72	96.35
PS-4	黄红壤	30-40	402.61	13.39	4.81	19378	8122	1036.0	41.91	94.65	90.90
PS-5	黄红壤	40-50	253.14	13.19	3.38	8545	3526	769.9	41.26	90.99	81.38
PS-6	黄红壤	50-60	354.64	13.77	6.81	24135	8200	791.3	33.98	96.72	91.26
PS-7	黄红壤	60-70	392.09	12.40	4.15	16250	7021	914.6	43.21	94.37	93.30
PS-10	红 土	100-100	95.24	8.46	4.23	4032	1437	598.0	35.64	85.17	80.44
PS-16	红 土	650-660	32.15	3.34	5.58	1794	345	727.9	19.28	59.43	44.87
PS-19	红 土	680-690	23.67	3.01	3.48	824	134	386.8	16.30	53.00	41.41
PS-25	白云岩	800	0.00	0.00	—	145	9	60.6	6.33	58.46	46.07
ZC-1	黄 壤	5-10	39.88	5.53	18.93	7549	1368	930.7	18.12	87.67	77.45
ZC-2	黄 壤	10-20	78.70	3.83	37.03	29144	3179	3264.3	10.91	88.80	79.66
ZC-3	黄 壤	20-30	39.59	1.94	23.65	9362	975	975.1	10.42	89.59	84.77
ZC-4	黄 壤	30-40	41.29	3.36	18.02	7440	1393	327.2	18.74	95.60	85.63
ZC-11	红 土	100-110	12.29	1.71	7.66	960	107	268.5	11.21	72.03	44.48
ZC-17	红 土	600-610	7.83	0.00	8.48	664	48	330.8	7.17	50.21	31.38
ZC-19	石灰岩	650	6.94	0.00	3.37	233	27	108.8	11.33	53.43	45.02

注：X —— 质量磁化率($10^{-6}m^3/kg$)：在弱磁场中(0.1mT)，样品的磁化强度与磁场强度之比。

X_{fd} —— 磁化率频率(%)：样品在低频(0.47KHz)磁场和高频(4.7KHz)磁场中磁化率值的相对差值，即$(X_{LF}-X_{HF})/X_{LF}\times100\%$。

SIRM —— 饱和等温剩磁($10^{-6}Am^2/kg$)：样品能获取的最大剩磁，这里指样品在1T磁场中磁化后所能保留的剩磁。

SIRM/X(K/Am)：该比值用于识别矿物磁性类型，也有助于分辨铁磁晶粒特征。

Soft —— "软"剩磁($10^{-6}Am^2/kg$)：样品在20mT磁场中所获剩磁。

Hard —— "硬"剩磁($10^{-6}Am^2/kg$)：样品的SIRM与IRM_{300mT}的差值。

F_{20mT} —— 磁化参数(%)：样品在20mT磁场中所获得的剩磁占饱和等温剩磁的百分值。

F_{300mT} —— 磁化参数(%)：样品在300mT磁场中所获得的剩磁占饱和等温剩磁的百分值。

S_{-100mT} —— 磁化参数(%)：样品在100mT反向磁场中所获得的剩磁IRM_{-100mT}与SIRM的关系，

计算式：$S_{-100mT}=[(SIRM-IRM_{-100mT})/(2\times SIRM)]\times100\%$。

风化程度较高，处于富铝脱硅地球化学阶段的黔中安顺碳酸盐岩土壤剖面(剖面代号：PS)。

贵州碳酸盐岩发育土壤的母质红土的磁化率值一般较低，变化范围也不大，多在10—30单位($10^{-8}m^3/kg$)，而表层土壤的磁化率值变化范围较大，与中国南方其它类型岩石(如花岗岩、玄武岩等)发育的表层土壤一样[1,2]，也普遍存在表层土壤磁性增强现象。但贵州碳酸盐岩发育表层土壤的磁性增强现象与其所处的成土地球化学阶段、风化强度和成土环境的联系十分明显，而且表层土壤磁性增强的幅度也较大，例如风化程度高，处于富铝脱硅地球化学阶段的安顺碳酸盐岩表层土壤的磁化率值一般都超过200单位，顶部高达800单位以上；但对风化程度较低，处于富铁锰地球化学阶段的土壤磁化率值仅稍高于母质红土，如遵义碳酸盐岩土壤(表1)。

贵州碳酸盐岩发育土壤磁学性质的另一个特征是，对于具有较高磁化率值的表层土壤，其X_{fd}值均在13%左右，并且具有较低的SIRM/X值(4—6%)，F_{300mT}值和S_{-100mT}值分别在95%和90%以上。根据前人研究成果[8—10]，上述特征比较明显地反映出磁性矿物磁赤铁矿是贵州碳酸盐岩发育土壤的主要磁性载体，构成了对其磁学性质特征的主要贡献，进一步的矿物学研究也证明了这一点。

2.2　磁性矿物特征

在样品磁测基础上，采用高梯度磁性分离技术(分离条件详见图1)，成功地从磁化率较高的安顺表层土壤样品中提取到较纯的磁赤铁矿微结核(图2)。经X射线衍射分析(图3，样品PS-01)证实，该磁赤铁矿微结核由磁赤铁矿、赤铁矿和石英组成，具有较强的0.334、0.296、0.277、0.252、0.209、0.1708、0.1613、0.148和0.1095nm的衍射峰，其中0.296、0.209和0.148是磁赤铁矿的特征衍射峰[10]。根据特征峰强度和微结核的电子探针分析(表2)，该微结核中磁赤铁矿含量在90%以上。由于供试土样中磁赤铁矿粒度极小，由X射线衍射分析难以显示，仅可见赤铁矿和针铁矿的衍射峰(图3除PS-01以外的样品)在透射电镜观察下，碳酸盐岩表层土壤样品中磁赤铁矿主要呈羽毛状、鳞片状和束状集合体产出(图4，5)，束状集合体主要由羽毛状磁赤铁矿排列而成，与纤铁矿的形貌极为相似，并获得了较好的羽毛状磁赤铁矿和束状集合体的磁赤铁矿选区电子衍射图[1)]。

图2　贵州安顺碳酸盐岩表层土壤中的磁赤铁矿微结核

Fig.2　Maghemite microconcretion of surface soil deprived from carbonate rock in Guizhou, Anshun. ×25

1) 朱立军，1995. 贵州碳酸盐岩红土中氧化铁矿物的环境矿物学研究. 中国科学院地球化学研究所博士论文.

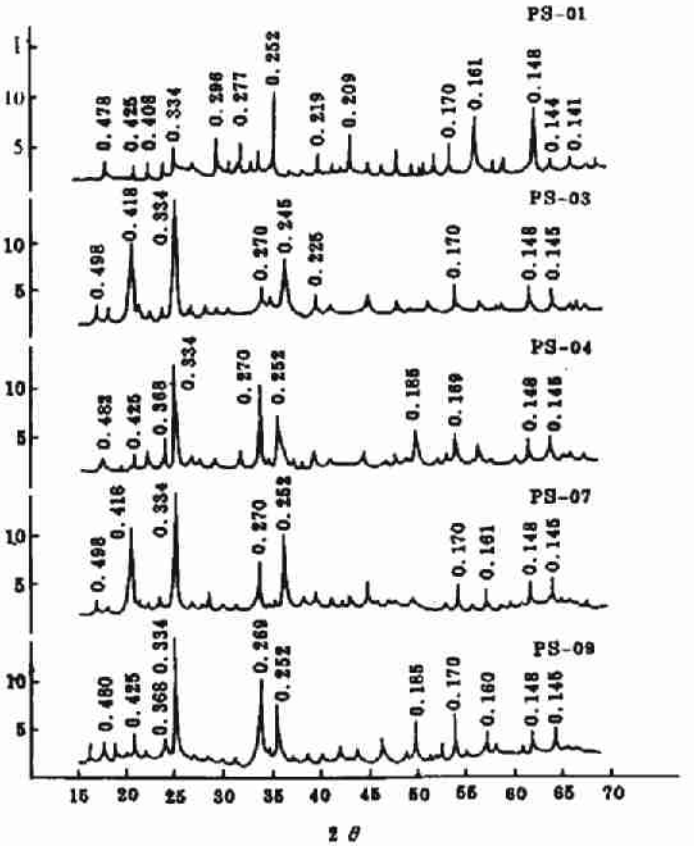

图3 部分土样的X射线衍射图

Fig.3 XRD of some soil samples

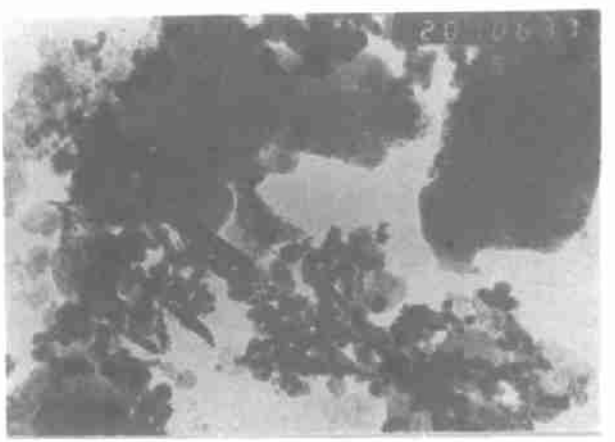

图4 碳酸盐岩发育土壤中的羽毛状磁赤铁矿 TEM×10000，贵州安顺

Fig.4 Featherlike maghemite of Soil deprived from carbonate rock in Guizhou, Anshun. TEM×10000

表2　碳酸盐岩发育土壤中磁赤铁矿微结核化学成分*（%）

Table 2　Chemical compositions of the maghamite nodules derived from carbonate rocks

样　号 Sample No	分析号 Analytical No.	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	MnO	Cr_2O_3	CoO	ZnO	总　和 Total
PS－1	PS－1－1	99.30	0.14	—	0.14	0.05	0.42	—	100.05
PS－1	PS－1－2	99.76	0.02	0.25	0.10	0.01	0.08	—	100.22
PS－1	PS－1－3	98.64	—	—	0.20	0.03	0.23	0.17	99.27
PS－1	PS－1－4	98.48	—	0.08	0.14	0.02	0.20	0.25	99.15
PS－1	PS－1－5	96.18	—	2.01	0.26	0.14	0.11	—	98.70

* 电子探针分析：中国科学院地球化学研究所，王明再。

穆斯堡尔谱是细粒超细粒氧化铁矿物研究的重要手段。表3列出了部分供试土样室温穆斯堡尔参数测定结果（由MOSFUN程序拟合），图6为代表性样品的室温穆斯堡尔谱图。

为了对比，本次实验还实测了已知矿物赤铁矿和磁赤铁矿的穆斯堡尔谱列于表3。除样品ZC－01（贵州遵义剖面样品）外，其它土壤剖面样品（均为表层土壤）的室温穆斯堡尔谱都包含两组磁六线谱，其中第一组磁六线谱的参数为I. S.＝0.35 — 0.38 mm/s，Q. S.＝－0.17 — －0.22 mm/s，H＝504 — 517 KOe，根据已知矿物的穆斯堡尔参数和透射电镜观察，这是由赤铁矿形成的；第二组磁六线谱的穆斯堡尔参数分别为：I. S.＝

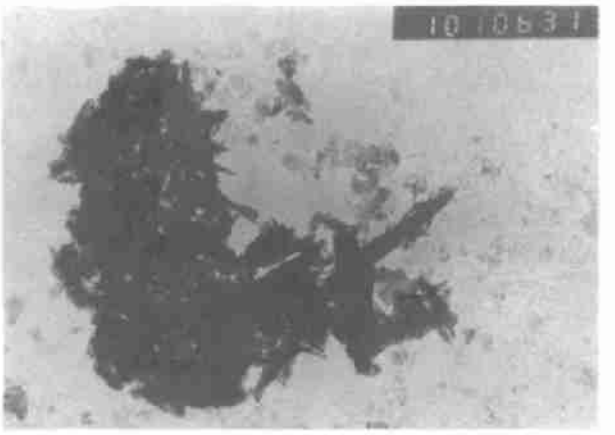

图5　碳酸盐岩发育土壤中呈束状集合体的磁赤铁矿，TEM×10000，贵州安顺

Fig.5 Sheaf aggregate maghemite of soil deprived from carbonate rock in Guizhou, Anshun. TEM×10000

表3　部分土样的穆斯堡尔谱参数

Table 3　Mossbauer parameters of some soil samples

样　号 Sample No.	谱　号 Spectra No.	同质异能位移 I. S. (mm/s)	四极矩分裂 Q. S. (mm/s)	内磁场 Hi (KOe)	峰面积 S (%)	矿　物 Mineral
	1	0.37	－0.20	517	9	赤铁矿，α－(Fe, Al)$_2O_3$
PS－01	2	0.36	－0.07	491	10	磁赤铁矿，γ－(Fe, Al)$_2O_3$
	3	0.34	0.53		63	针铁矿，含Fe^{3+}硅酸盐矿物
	4	0.32	0.89		18	含Fe^{3+}硅酸盐矿物

续表3

样号 Sample No.	谱号 Spectra No.	同质异能位移 I. S. (mm /s)	四极矩分裂 Q. S. (mm /s)	内磁场 Hi (KOe)	峰面积 S (%)	矿物 Mineral
PS-02	1	0.36	-0.20	509	8	赤铁矿，$\alpha-(Fe, Al)_2O_3$
	2	0.37	-0.09	480	9	磁赤铁矿，$\gamma-(Fe, Al)_2O_3$
	3	0.35	0.54		56	针铁矿，含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
	4	0.33	0.91		27	含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
LD-01	1	0.35	-0.19	504	9	赤铁矿，$\alpha-(Fe, Al)_2O_3$
	2	0.32	-0.08	472	6	磁赤铁矿，$\gamma-(Fe, Al)_2O_3$
	3	0.35	0.53		60	针铁矿，含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
	4	0.33	0.87		23	含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
	5	1.10	2.60		2	含 Fe^{2+} 硅酸盐矿物
LD-02	1	0.37	-0.20	504	7	赤铁矿，$\alpha-(Fe, Al)_2O_3$
	2	0.34	-0.07	482	6	磁赤铁矿，$\gamma-(Fe, Al)_2O_3$
	3	0.35	0.52		68	针铁矿，含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
	4	0.33	0.89		19	含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
ZC-01	1	0.38	-0.26	512	10	赤铁矿，$\alpha-(Fe, Al)_2O_3$
	2	0.30	0.52		81	针铁矿，含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
	3	1.18	2.07		9	含 Fe^{3+} 硅酸盐矿物
赤铁矿		0.39	-0.17	516	100	$\alpha-Fe_2O_3$
磁赤铁矿		0.31	0.01	503	100	$\gamma-Fe_2O_3$

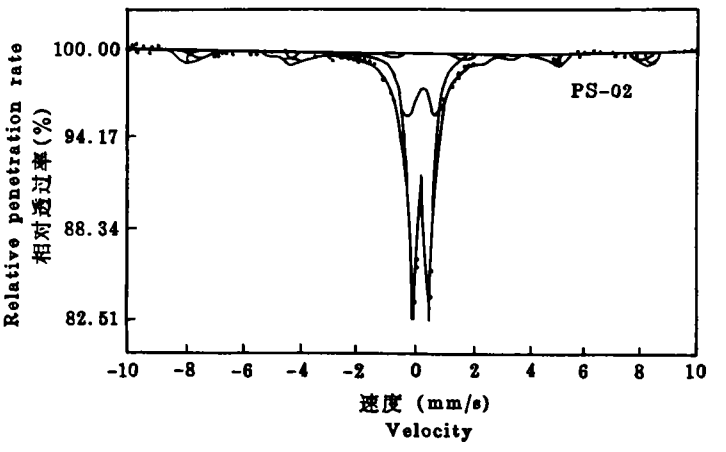

图6 样品(PS-02)的穆斯堡尔谱图

Fig.6 Mossbauer spectrum of sample No. PS-02

0.32— 0.37mm /s, Q. S.= -0.06— -0.09mm /s, H=472— 491KOe, 这是较典型的磁

赤铁矿的室温穆斯堡尔参数特征[10]，其内磁场的降低主要是由于碳酸盐岩发育土壤中广泛存在的氧化铁矿物中铝的类质同象替代所致[7]。样品中磁赤铁矿的穆斯堡尔谱峰面积百分比为6—10%，定量地反映了样品中磁赤铁矿的含量。

3　碳酸盐岩发育土壤磁学性质发生机理

土壤磁学性质的发生机理，实际上是作为土壤磁性载体的磁性矿物的发生和演化问题。磁赤铁矿作为贵州碳酸盐岩发育土壤中唯一的磁性矿物，是岩溶环境中碳酸盐岩风化成土作用的产物。碳酸盐岩土壤中磁赤铁矿微结核的成功提取，为碳酸盐岩土壤中磁性矿物的辨析和成因机理研究提供了最直接的证据。贵州碳酸盐岩土壤的形成和演化大致可以划分出脱钙镁富硅铝、富铁锰和脱硅富铝三个成土地球化学阶段[6—7]，而普遍存在的表层土壤磁性增强现象在风化程度高和处于富铝脱硅阶段的富铝化表层土壤(如安顺土壤剖面)中表现得更为明显，磁性增强幅度也更大，这说明作为碳酸盐岩发育土壤磁学性质主要贡献因子的磁赤铁矿的发生和演化与碳酸盐岩土壤富铝化作用有着直接联系。磁赤铁矿微结核也仅在富铝化程度高的安顺碳酸盐岩表层黄红壤(该剖面表层土壤样品三个含量最高的元素氧化物平均含量为：Al_2O_3：35%，SiO_2：31%，Fe_2O_3：12%，SiO_2/Al_2O_3：0.88[6]) 中发现。因此，贵州碳酸盐岩发育土壤中磁赤铁矿主要是在湿热条件下，由高度风化的富铝化土壤中的次生氧化铁矿物转化形成。由透射电镜观察到的磁赤铁矿常具有与纤铁矿相似的形貌特征，其形成可能经历了纤铁矿脱水结晶的转化过程。

参　考　文　献

1. 俞劲炎、卢升高，1991：土壤磁学。44—66、108—138页。江西科技出版社.
2. 卢升高、俞劲炎，1991：土壤磁学及其研究进展。土壤学进展。第19卷5期，1—8页。
3. 尧德中、俞劲炎、刘榜华，1989：红壤中磁性矿物的磁性与含量的穆斯堡尔谱研究。科学通报，Vol.34，No.16，1263—1265。
4. 俞劲炎等，1986：亚热带和热带土壤的磁化率。土壤学报，第23卷1期，50—56页。
5. 尧德中、俞劲炎、刘榜华，1990：应用穆斯堡尔谱研究土壤磁性的发生机理。土壤学报，第27卷4期，361—367页。
6. 万国江、朱立军等，1995：碳酸盐岩与环境(卷一)。40—57页。地震出版社，
7. Zhu Lijun, 1996: Geochemical characteristics and evolution of laterite in Karst area, Guizhou. Chinese Journal of Geochemistry, Vol. 15, No.4, 56—64
8. Maher B. A., 1985: Characterisation of Soil mineral magnetic measurement. Phys. Earth Planet Int. 42, 76—92
9. Thompson R. & Oldfield F., 1986: Environmental magnetism George Allen Unwin, London
10. Stucki J. W., Goodman B. A. & Schwertman (eds), 1988: Iron in Soil and clay minerals. Reidel Publishing Company.

MAGNETIC CHARACTERISTICS AND GENESIS OF SOILS DERIVED FROM CARBONATE ROCK IN GUIZHOU

Zhu Lijun

(*Guizhou University of Technology, Guiyang* 550003)

Fu Pingqiu and Wan Guojiang

(*Institute of Geochemistry Academia Sinica, Guiyang* 550002)

Summary

Study on the eight magnetic parameters (including magnetic susceptibility, frequency dependent susceptibility, saturation remanence, etc.) of soils derived from carbonate rock in Guizhou showed that the magnetic properties and changing characteristics of soil were significantly affected by the pedogenic environment and process, and these properties were of important environmental significance. On the basis of high-gradient magnetic separation of iron oxide minerals from the soils, systematic studies have been made on the soil magnetic properties and magnetic minerals by using X-ray diffraction, microprobe analysis, transaction electron microscope and Mossbauer spectrum.

Key words Soil derived from carbonate rock, Magnetic property, Maghemite, Iron oxide mineral