

玄武岩发育土壤的磁化率及其机理解析*

卢升高 张子玉 俞劲炎

(浙江农业大学, 杭州 310029)

张卫国 俞立中

(华东师范大学, 上海 200062)

摘要 应用矿物磁测技术和 X-射线衍射分析对浙江和云南玄武岩发育土壤的磁化率(χ)机理进行了研究。浙江玄武岩发育土壤的 χ 为 $100 \times 10^{-8} \sim 500 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, 云南玄武岩发育土壤的 χ 在 $500 \times 10^{-8} \sim 2000 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, 合成针铁矿的 χ 为 $31.9 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, 赤铁矿 χ 为 $84.5 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, 且合成氧化铁的 χ 随氧化铁的铝替代量增大而增加。土壤的磁性参数和 X-射线衍射分析证明, 云南玄武岩发育土壤的 χ 主要由超顺磁性态(SP)磁赤铁矿和磁铁矿贡献, 浙江玄武岩发育土壤的 χ 由原生和次生的磁铁矿和磁赤铁矿贡献, 且赤铁矿对土壤 χ 也起到一定的作用。

关键词 玄武岩, 铁磁性矿物, 磁化率, 氧化铁, X-衍射分析

中图分类号 S152, P3

土壤、沉积物和岩石的磁性反映和记载了当时的环境信息, 已广泛地用于解决地球起源、全球变化、环境变迁等一系列重大的科学前沿问题。我国学者用磁化率来描述古土壤-黄土序列, 证明磁化率是标准的古气候指标之一, 可广泛用来进行海陆对比和气候变迁研究。国外学者以第四纪沉积物和土壤的磁性作为海洋、湖泊、河流悬浮物来源、污染物来源、古气候演变、水土流失、土地利用变化等研究的新手段, 产生了一门新的边缘学科环境磁学。

我国土壤的磁化率剖面资料已有很多报道, 初步阐明了我国主要土壤类型的磁化率以及磁性的影响因素^[1~3]。不少学者对我国黄土的磁性进行了研究^[4~6], 发现古土壤的磁化率是黄土的3~4倍, 认为成土过程中形成的亚铁磁性矿物(磁铁矿)是土壤磁性的主要贡献者^[5,7~9], 但是, 对我国南方土壤中铁磁性氧化铁的数量, 种类, 颗粒大小未有系统研究。本文应用矿物磁测技术对不同生物气候带玄武岩母质发育的土壤的磁化率进行了研究, 试图从铁磁性氧化铁矿物学角度解析土壤磁化率的机理, 从而为土壤发生、成土环境和磁性资料在解决环境问题中的应用提供资料。

1 样品与方法

1.1 土壤

土壤采自浙江嵊县、新昌和云南昆明玄武岩母质发育的红壤。土壤经 0.5mol/L NaOH 调节悬液 pH

* 国家自然科学基金资助项目(批准号49301010)

收稿日期: 1998-08-13; 收到修改稿日期: 1998-12-13

至中性,超声分散,沉降法提取砂粒、粉粒和粘粒。X射线衍射分析采用Cu靶粉末压片法,电压40kV,电流20mA,扫描速度 $2^\circ/\text{分}$ 。

1.2 不同铝替代量针铁矿和赤铁矿的合成

针铁矿由不同摩尔比的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 在0.3mol/L的KOH中沉淀,在 70°C 老化14天合成。赤铁矿由不同摩尔比的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合液,用2mol/L的KOH调至pH8, 98°C 老化5天合成。合成的氧化铁经渗析、纯化、烘干,过60目。合成的氧化铁经X衍射鉴定,用德拜图外推法准确测定针铁矿C轴晶胞大小和赤铁矿a轴晶胞大小。根据Schulze^[10]提出的针铁矿铝替代量与C轴的经验公式计算针铁矿的铝替代量,赤铁矿的铝替代量根据Schwertmann^[11]提出的经验公式计算。JEM-1200EX电子显微镜分析合成氧化铁的颗粒大小^[12]。

1.3 土壤磁性参数的测定

5~10g风干经1mm筛的土样,置于10mL圆柱状聚乙烯样品盒中,压实,固定,称量,上盖,供磁测。应用英国Bartington仪器公司产,配备有双频(0.47kHz和4.7kHz)传感器的MS2型磁化率仪测定磁化率(χ , Magnetic susceptibility)。根据公式 $\chi_{fd}(\%) = (\chi_{LF} - \chi_{HF}) / \chi_{LF} \times 100\%$ 计算土壤的频率磁化率(χ_{fd} , Frequency dependent susceptibility),式中 χ_{LF} 和 χ_{HF} 分别是高频和低频磁化率。样品经脉冲磁场发生器磁化, Molspin公司产旋转磁力仪测定不同磁场下的等温剩磁(IRM, Isothermal remanent magnetization)和1T磁场下的饱和等温剩磁(SIRM, Saturation isothermal remanent magnetization),用系列反向磁场退磁,旋转磁力仪测剩磁作退磁曲线。

2 结果与讨论

2.1 土壤的磁化率剖面

玄武岩发育土壤是常见的强磁性土壤,但由于受成土环境的影响,各地玄武岩发育土壤的磁性差异很大(土壤的磁化率剖面略),广泛的野外和室内磁测表明,浙江玄武岩发育的红壤 χ 多在 $100 \times 10^{-8} \sim 500 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 数量级,云南昆明红壤的 χ 多在 $500 \times 10^{-8} \sim 2000 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 数量级,个别测点的 χ 可达 $6000 \times 10^{-8} \sim 7000 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 。表1是几个典型的玄武岩发育土壤[B]层的磁性参数值。表2是合成的不完整反铁磁性矿物(针铁矿 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的 χ 和SIRM值,表明合成的不同铝替代量的针铁矿 χ 在 $31.9 \times 10^{-8} \sim 44.8 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, SIRM $0.52 \times 10^{-4} \sim 0.82 \times 10^{-4} \text{Am}/\text{kg}$,结晶形貌呈针状、板状,颗粒大小约 $0.3 \sim 2.3 \mu\text{m}$ 。合成的不同铝替代量的赤铁矿 χ 在 $84.5 \times 10^{-8} \sim 156.3 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, SIRM $1.97 \times 10^{-4} \sim 2.59 \times 10^{-4} \text{Am}/\text{kg}$,形态呈六面体片状,颗粒大小约 $0.3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 。与Maher等报道的合成针铁矿和赤铁矿的 χ 和SIRM值相近^[13,14]。表明对于玄武岩发育的土壤不完整反铁磁性矿物对土壤 χ 的贡献不足以解析土壤 χ 的原因,是亚铁磁性矿物一磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)和磁铁矿(Fe_3O_4)的贡献。表1的磁性参数表明土壤的软剩磁(IRM_{20mT})测定值在 $209.8 \times 10^{-4} \sim 2229.8 \times 10^{-4} \text{Am}/\text{kg}$,磁化系数(F_{20mT})32.8%~58.6%,磁化系数(F_{300mT})87.4%~100%,表明土壤中富含亚铁磁性矿物。而且云南的土壤中亚铁磁性矿物的含量明显高于浙江的土壤。

土壤的 χ 值主要由磁性矿物的类型、磁性矿物的含量和磁性矿物的晶粒特征控制。表2的结果表明土壤氧化铁的铝同晶替代作用也影响土壤的 χ 值。土壤氧化铁发生铝替代是

一普遍现象,合成的氧化铁磁测表明,铝替代氧化铁的 χ 普遍增大,对高 χ 土壤,不完整反铁磁性矿物对土壤 χ 的贡献可忽略,但对低 χ 的土壤,不完整反铁磁性矿物的铝替代作用对 χ 有一定的贡献,是土壤磁性发生机理中未引起人们注意的方面。

表1 玄武岩发育土壤的磁性参数

Table 1 Magnetic parameters of soils derived from basalt

样品号 Sample No.	地点 Location	磁化率 χ ($10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)	饱和等温剩磁 SIRM ($10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$)	频率磁化率 χ_{fd} (%)	磁化系数 $F_{20\text{mT}}$ (%)	磁化系数 $F_{300\text{mT}}$ (%)	SIRM/ χ (10^3 A/m)	软剩磁 IRM _{20mT} ($10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$)
1	浙江嵊县	206.5	604.9	2.29	34.5	87.4	29.3	209.7
2	浙江新昌	256.5	655.9	4.74	32.8	91.3	25.6	215.4
3	云南昆明	996.7	2552.3	23.70	57.7	100.0	25.6	988.5
4	云南昆明	890.7	4408.1	15.50	50.6	97.6	49.3	2229.0

表2 合成氧化铁的磁性参数

Table 2 Magnetic parameters of synthesized goethite and hematite

针铁矿 Goethite			赤铁矿 Hematite		
铝替代量 Al substitution (%)	磁化率 χ ($10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)	饱和等温剩磁 SIRM ($10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$)	铝替代量 Al substitution (%)	磁化率 χ ($10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)	饱和等温剩磁 SIRM ($10^{-4} \text{ Am}^2/\text{kg}$)
0	31.9	0.52	0	84.5	1.97
2.4	34.8	0.59	7.3	112.2	2.09
2.7	34.3	0.73	11.0	123.4	2.57
7.9	38.8	0.82	15.4	156.3	2.59
8.8	44.8	0.77	—	—	—

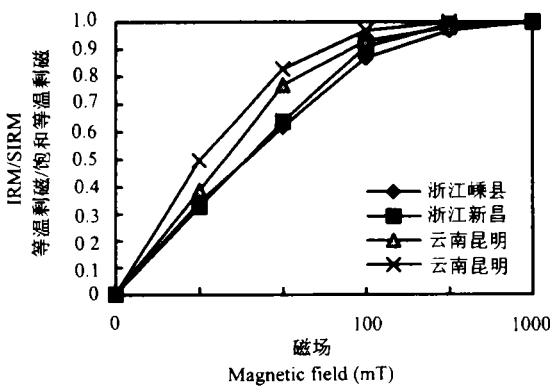


图1 玄武岩发育土壤的磁化曲线(以饱和等温剩磁为1)

Fig.1 The acquisition of remanent magnetisation (IRM) for soils derived from basalt (SIRM is normalized to 1)

2.2 土壤的铁磁性氧化铁矿物学

土壤磁学的核心问题是铁磁性氧化铁的矿物学(种类、数量、结晶状态和来源),目前多应用矿物磁测技术结合物理测试方法(X-衍射、红外光谱、差热分析和 Mossbauer)进行研究^[3,7,15,16]。图1是玄武岩发育土壤的磁化曲线,浙江红壤的IRM曲线在100mT获得90%的饱和,在300mT获得92%~97%的饱和。云南红壤的IRM曲线在100mT获得95%的饱和,在300mT获得100%的饱和,可将SIRM-IRM_{300mT}作为不完整反铁磁性

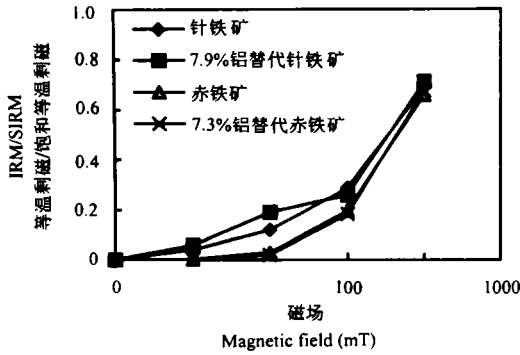


图2 合成氧化铁的磁化曲线(以饱和等温剩磁为1)

Fig.2 The acquisition of remanent magnetisation (IRM) for synthetic goethite and hematite (SIRM is normalized to 1)

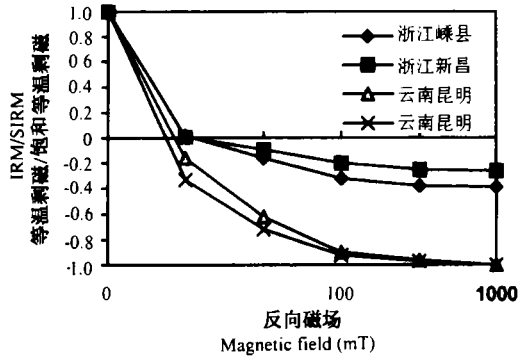


图3 玄武岩发育土壤的退磁曲线(以饱和等温剩磁为1)

Fig.3 Coercivity of saturation isothermal remanent magnetization for soils derived from basalt (SIRM is normalized to 1)

矿物引起的,表明云南红壤中不完整反铁磁性矿物对 χ 的贡献很少,主要是亚铁磁性矿物的贡献。图2是针铁矿和赤铁矿的磁化曲线,它们很难磁化,在100mT的磁场中,针铁矿的饱和度为30%,赤铁矿约20%饱和。

图3是玄武岩发育土壤的退磁曲线,浙江红壤 IRM/SIRM 在300mT的反向磁场中-30%左右,云南红壤的 $IRM_{-300mT} / SIRM$ 为-96%左右,土壤 SIRM 的矫顽力浙江红壤为20mT,云南红壤为16~18mT,表明了云南红壤中亚铁磁性矿物的存在,在浙江红壤中亚铁磁性矿物的含量相对较少。图1和图3的等温剩磁获得曲线和退磁曲线表明了玄武岩发育土壤表现为亚铁磁质的特性,说明它们都富含亚铁磁性矿物,但云南红壤的亚铁磁性矿物相对含量大于浙江红壤,是土壤 χ 的主要贡献者,对浙江红壤不完整反铁磁性矿物对土壤 χ 也起到一定的贡献。

土壤的 XRD 分析图见图4,浙江红壤中可发现在0.252nm位置有衍射峰,另外0.295,0.208,0.148和0.161nm有较弱的衍射峰,确定有磁铁矿和磁赤铁矿的存在。由0.252,0.170和0.269nm衍射峰,可确定有赤铁矿的存在。在云南红壤的XRD分析图中,发现有磁铁矿,磁赤铁矿和赤铁矿的存在,乃以磁铁矿含量较多,磁赤铁矿次之,而赤铁矿含量较少,根据上述结果,玄武岩发育的红壤氧化铁矿物主要是磁赤铁矿、磁铁矿和赤铁矿,没有鉴定到针铁矿。这是由于磁赤铁矿存在于热带亚热带高度风化的土壤中,赤铁矿存在于干燥氧化性强的土壤中,而针铁矿的形成需湿润的环境有关。

2.3 土壤铁磁性氧化铁的起源

土壤中的铁磁性矿物可来源于母岩中的原生矿物残留,亦可来源于成土过程中产生的次生矿物,后者一般属稳定单畴(SSD, Stable single domain)粒度或更小,并且有粘土的粒度级。原生的铁磁性矿物多为砂粒或粗粉粒的粒度级。图5是土壤 χ 和SIRM的粒度分布,浙江红壤的 χ 和SIRM的分布是砂粒>粉粒>粘粒,砂粒的 χ 是粘粒的1.5~2.6倍,SIRM是1.6~7.8倍,由于玄武岩含有磁铁矿和钛磁铁矿等矿物,其母岩中抗风化的磁性矿物的残留,对红壤的 χ 起到一定的影响。对云南的土壤,其 χ 和SIRM的分布呈粘粒>砂

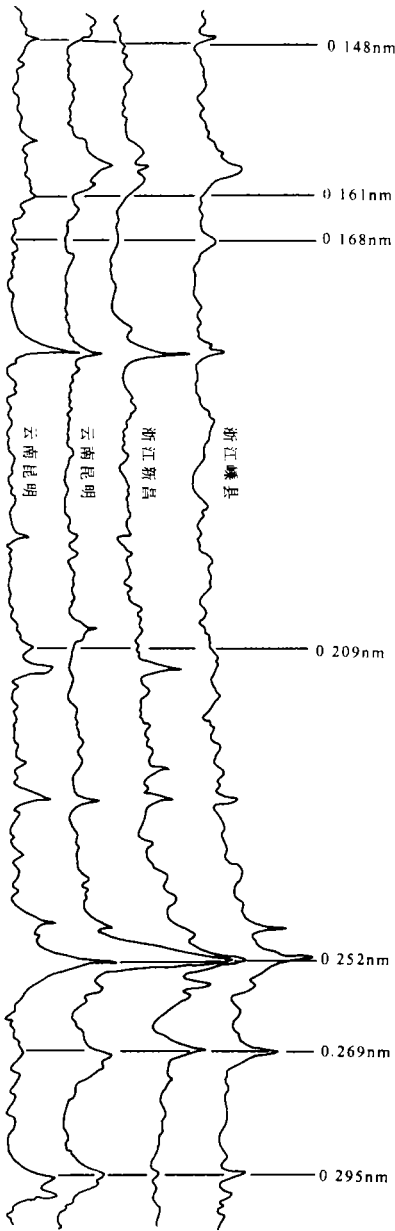
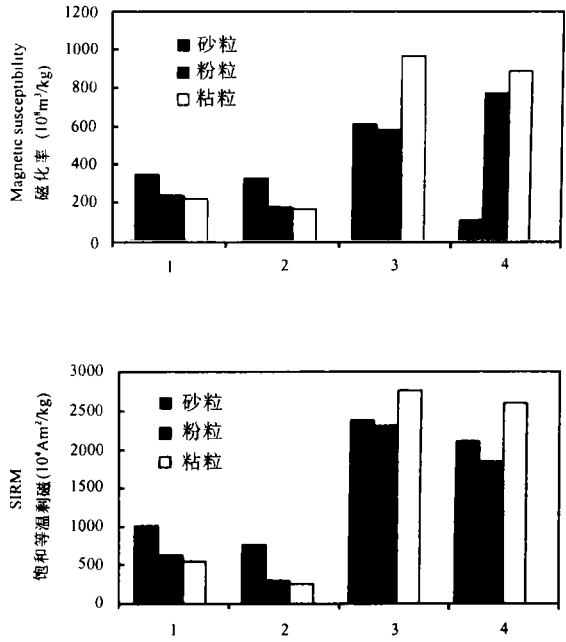


图4 玄武岩发育土壤的X-射线衍射图谱
Fig.4 X-ray diffraction pattern of soils derived from basalt



1. 浙江嵊县, Zhejiang Shengxian; 2. 浙江新昌, Zhejiang Xinchang; 3. 云南昆明, Yunnan Kunming; 4. 云南昆明, Yunnan Kunming

图5 玄武岩发育土壤各粒级的磁化率和饱和等温剩磁分布

Fig.5 Magnetic susceptibility and saturation isothermal remanent magnetisation of particle-size fraction of soils derived from basalt

粒、粉粒的模式,粘粒的 χ 和SIRM分别是砂粒的1.8~2.9倍和1.2倍,表明土壤 χ 系由次生的铁磁性矿物贡献为主。

土壤的 χ_{fd} 表征氧化铁矿物的颗粒大小^[8,9,13,14],对超顺磁性(SP, Superparamagnetic)和稳定单畴(SSD)(0.01~0.03 μm)颗粒特别敏感,大于SP-SSD颗粒有较低的 χ 和高的SIRM,在基岩中不存在SP颗粒,只有在成土过程中才会产生SP颗粒。SP颗粒的 χ 比矿物性质类似并与其等量的稳定单畴或多畴颗粒(MD, Multidomain)的 χ 可达一倍以上。因此,只要

样品中有一部分SP,就可对样品的 χ 起重要的作用。从表1可见,云南玄武岩发育红壤的 $\chi_{fd} > 15\%$, Fine^[8]认为只要土壤中 $\chi_{fd} > 10\%$,SP颗粒已相当可观,表明云南红壤的亚铁磁性矿物多以超顺磁性颗粒存在。浙江红壤 $\chi_{fd} < 5\%$,表明土壤中有相当数量的母岩残留的多畴氧化铁。从土壤氧化铁分析表明(表3),两地土壤的风化程度有相当大的差异,从表3可见,浙江和云南玄武岩发育土壤的游离铁含量分别为 $(16.67 \pm 2.12)\%$ 和

表3 玄武岩发育土壤的氧化铁分析

Table 3 Iron oxide analyses of soils derived from basalt

地点 Location	样品数 Samples	全铁含量(Fe _t) Total iron content (%)	游离铁含量(Fe _d) Free iron content (%)	氧化铁游离度 (Fe _d /Fe _t) (%)	年均温(°C) Annual mean temperature
浙江	6	16.67±2.12	7.65±0.45	46.5±6.3	16.5
云南	4	22.59±1.17	16.25±0.26	72.1±4.4	21.8

(22.59 ± 1.17)%, 游离铁占全铁的百分数即游离度, 分别为(46.5 ± 6.3)%和(72.1 ± 4.4)%。综合矿物磁测和 X-衍射分析结果可认为, 云南玄武岩发育红壤的 χ 是由成土过程中产生的超顺磁性磁铁矿和磁赤铁矿贡献, 浙江红壤由母岩残留的和次生的亚铁磁性矿物和赤铁矿贡献。

参 考 文 献

1. 卢升高, 俞劲炎. 土壤磁学及其应用研究进展. 土壤学进展, 1991, 19(5): 1~8
2. 俞劲炎, 詹硕仁, 吴芳生, 朱祖祥. 热带亚热带土壤的磁化率. 土壤学报, 1986, 23(1): 50~56
3. 俞劲炎, 卢升高. 土壤磁学. 南昌: 江西科技出版社, 1991
4. 朱日祥, 李春景, 吴汉宁, 丁仲礼, 郭正堂. 中国黄土磁学性质与古气候意义. 中国科学(B), 1994, 24(9): 992~997
5. 刘秀铭, Heller F., 许同春, 刘东生. 低温岩石磁学与黄土磁颗粒特征. 科学通报, 1991, 36(2): 125~128
6. 吕厚远, 韩家懋, 吴巧琴, 郭正堂. 中国现代土壤磁化率分析及其古气候意义. 中国科学(B), 1994, 24(12): 1290~1297
7. 徐立, 刘东生, 陈明扬, 李哲. 黄土中磁性矿物的穆斯堡尔谱效应及其磁化率机理解析. 科学通报, 1991, 36(3): 1011~1013
8. Fine P, Singer M J. New evidence for the origin of ferrimagnetic minerals in loess from China Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57: 1537~1542
9. Zhou L P, Oldfield F, Wintle A G, Robinson S G, Wang J T. Partly pedogenic origin of magnetic variations in Chinese loess. Nature, 1990, 346: 737~739
10. Schulze D G. The influence of aluminum on iron oxides. XIII. unit-cell dimensions of Al-substituted goethite and estimation of Al from them. Clays Clay Miner., 1984, 32(1): 36~44
11. Schwertmann U, Fitzpatrick, R W, Taylor R M, Lewis D G. The influence of aluminum on iron oxides: II. preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays Clay Miner., 1979, 27: 105~112
12. Lu Shenggao. Study on morphology and transformation of aluminum-substituted hematites. In: Kuo K H. ed. Electron Microscopy I. Singapore: World Scientific, 1992. 467~478
13. Maher B A. Formation of ultrafine-grained magnetite in soils. Nature, 1988, 336(24): 368~370
14. Maher B A. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. Phys. Earth Planet. Inter., 1986, 42: 76~92
15. 尧德中, 俞劲炎, 刘榜华. 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, 1989, 36(16): 1263~1265
16. 尧德中, 俞劲炎, 刘榜华. 应用穆斯堡尔谱研究土壤磁性发生机理. 土壤学报, 1990, 27(4): 361~367

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF SOILS DERIVED FROM BASALT AND ITS MECHANISM

Lu Sheng-gao Zhang Zi-yu Yu Jin-yan

(*Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029*)

Zhang Wei-gao Yu Li-zhong

(*East China Normal University, Shanghai 200062*)

Summary

The mechanism of magnetic susceptibility (χ) of soil derived from basalt in Zhejiang and Yunnan Provinces was studied by applying mineral magnetic measurement technique and X-ray powder diffraction. Results showed that χ of soil derived from basalt in Zhejiang Province ranged from $100 \times 10^{-8} \sim 500 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$. χ of soils derived from basalt in Yunnan Province ranged from $500 \times 10^{-8} \sim 2000 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$. χ of synthesized goethite and hematite were $31.9 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ and $84.5 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$, respectively. χ of synthesized iron oxides increased as aluminum-substituted amount of iron oxide increased. The magnetic parameter and X-ray powder diffraction pattern of soils indicated that χ of soil derived from basalt in Yunnan Province mainly contributed to the superparamagnetic maghemite and magnetite, which is pedogenic origin. χ of soils derived basalt in Zhejiang Province came from the contributions of both primary magnetic grains and secondary magnetic minerals, and hematite.

Key words Basalt, Ferrimagnetic minerals, Magnetic susceptibility, Iron oxide, X-ray diffraction analysis