

论文

磁赤铁矿的几种类型与特点分析

刘秀铭^{①②*}, John SHAW^③, 蒋建中^④, Jan BLOEMENDAL^⑤, Paul HESSE^⑥,
Tim ROLPH^⑥, 毛学刚^①

① 兰州大学西部环境与气候变化研究院, 兰州 730000;

② Department of Environment and Geography, Macquarie University, Sydney NSW 2109, Australia;

③ Department of Earth and Ocean Sciences, University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, UK;

④ 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310001;

⑤ Department of Geography, University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, UK;

⑥ Department of Geology, University of Newcastle, NSW 2308, Australia

* E-mail: xliu@lzu.edu.cn

收稿日期: 2009-04-27; 接受日期: 2010-01-11

国家自然科学基金(批准号: 40772109, 40830105, 40721061)、中国教育部博士点基金(编号: 20070730026)和甘肃省自然科学基金(编号: 0710KJZA024)资助

摘要 随着环境磁学的广泛开展和应用, 最近 20 年来磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)被人们所日益熟悉. 现在它已经被发现是一种地表十分常见的矿物, 与磁铁矿常常相伴随, 是氧化透水通气环境的很好指示矿物. 它也是制造音乐和录像磁带的重要磁性材料, 在工业有很广泛的用途. 磁赤铁矿的人工合成一般由磁铁矿通过在低于 300°C 的氧化环境中加热几个小时甚至几天时间来形成. 它受热不稳定而产生化学变化的磁学性质是其重要特点, 即加热到 250°C 之后该矿物一般就会被不同程度转变成成为赤铁矿. 因此实际上无法测量其居里点. 后来对人工合成磁赤铁矿样品研究进一步发现, 该矿物受热可以部分热稳定, 居里温度约为 645°C . 本文通过不同粒度人工磁铁矿系列样品进行热磁测量实验时发现, 超细粒级(假单畴(PSD)和多畴(MD)细粒)磁铁矿在快速加热过程中, 形成了完全热稳定的磁赤铁矿. 而且, 用同样的样品在另外加热炉中快速加热到 700°C 高温, 并且在该温度停留 10 min, 然后冷却下来, 也可以达到相同的效果. 即由此两个过程形成的磁赤铁矿, 再从室温加到 700°C 的居里温度测量过程几乎达到百分之百可逆, 即完全对热稳定性特点. 我们用 X 衍射和穆斯堡尔谱技术来鉴定和确认加热前的磁铁矿和快速加热形成的磁赤铁矿(和赤铁矿), 并且比较其磁铁矿的磁滞回线、高温磁化强度、低温热退磁和低温磁化率特性, 结果表明, 这种过程通过超细磁铁矿加热快速氧化形成完全可逆具有热稳定性质的磁赤铁矿, 可能暗示着在某些加热环境形成的磁赤铁矿也可能携带热剩磁. 根据磁赤铁矿是否受热不稳定及其表现形式, 将它详细分成 4 种类型探讨分析. 受热后部分稳定和完全稳定的磁赤铁矿应当具备携带热剩磁的能力. 人工合成磁赤铁矿的温度与其反应时间可能有个互补关系. 磁赤铁受热后稳定与否可能与多种因素有关, 如受纯度大小、受热温度高低和时间长短等影响, 粒度大小可能也是重要因素之一. 磁赤铁矿可能如同磁铁矿, 也有不同粒级超顺磁(SP)、单畴(SD)和 MD 对应着不同的磁学特点. 细粒 PSD 氧化的人工磁铁矿在低温磁学测量显示为 Verwey 转换被“抑制”的现象, 其根本原因可能是, 氧化后磁铁矿的内核直径实际上已经达到或者接近该矿物的 SD 粒径, 所以它的 Verwey 转换显得被“抑制”.

关键词磁性矿物
磁赤铁矿
古地磁
环境磁学
热稳定性
携带热剩磁

铁是地球最普通和丰度最高的元素之一。铁在不同的氧化环境、还原条件或不同的环境控制因素(如温度, 降雨量/湿度, pH, Eh 以及生物磁菌类型和浓度)条件下均可以形成。铁的氧化物, 如磁赤铁矿和赤铁矿通常形成和保存在干旱的氧化环境, 磁铁矿因其本身化学成分和结构特点有着更宽的生存环境, 不仅可以与前两者共生, 而且还可以在弱还原条件下存在。铁的氢氧化物, 如褐铁矿或针铁矿, 在潮湿的氧化条件下形成; 而铁的硫化物, 如黄铁矿、磁黄铁矿和胶铁矿则是在还原和湿度比较充足的环境下形成的。这些铁的化合物均有各自稳定的氧化还原环境, 测量和鉴定这些矿物, 是我们分析它们形成和保存环境的重要基础。

LeBorgne^[1,2]发现, 表土的磁化率比它之下的土壤层增强了 2~3 倍, Mullins^[3]则通过实验室进行了彻底研究。LeBorgne^[1,2]认为, 表土的磁性增强可能是由于以下两种可能的机制之一所致:

(1) 土壤母质中有些弱磁性三价铁离子可能由于发酵而在富含有机碳的土壤 A 层里被还原形成了二价铁的强磁性的磁铁矿。因为在磁铁矿单位晶胞(Fe_3O_4)里有两个三价的铁离子和一个二价的铁离子。

(2) 磁赤铁矿也可能作为天然森林和草原大火的最终产物形成。

为了探讨测试生物矿化形成过程, 固态铁的化合物(如磁铁矿和磁赤铁矿)实验室里合成的环境变化的指示参数, 用来标定野外测量的数据, 其目的在于讨论, 纳米粒级含铁矿物磁铁矿和磁赤铁矿是否在成土中由于生物和/或非生物过程所形成的^[4]。磁赤铁矿通常可以在各种土壤成土过程中形成, 尤其发生在热带和亚热带气候条件下高度风化的氧化型土壤^[5]。然而最近环境磁学研究表明, 磁赤铁矿是一种分布广泛的磁性矿物, 除了热带和亚热带地区, 在广大干旱的地区都十分常见, 如中国黄土高原^[6-10]、欧洲捷克黄土堆积^[11]; 甚至在地处高纬度和高湿度的苔原地区, 比如阿拉斯加^[12]以及西伯利亚^[13-15]的黄土和古土壤中都十分常见。

成土作用中形成的超顺磁的磁赤铁矿被认为是古土壤磁化率增强的主要因素之一^[16,17]。Barrón 等^[18]、Torrent^[19]和 Liu 等^[20]最近报道了成土作用中磁赤铁矿的具体形成过程, 即成土作用中形成的磁赤铁矿是水铁矿(ferrihydrite)向赤铁矿转化的中间产物, 且常与赤铁矿伴生。实验中, 将磷酸盐化的水铁矿置于

150℃恒温中 120 天, 期间观测到了含水磁赤铁矿的生成, 粒度在 10~30 nm 间, 其粒度随实验时间变长从最初的顺磁到单畴。120 天之后, 水铁矿几乎完全变成较磁赤铁矿稳定的赤铁矿。

磁赤铁矿是一种亚铁磁性矿物, 它与赤铁矿(hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)具有相同的化学组分, 而在晶体结构本质上与磁铁矿极为相似。为了与赤铁矿区分开来, 它的化学分子式被冠以 γ , 用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 来表示它的立方体阳离子不足的尖晶石结构^[21]。磁赤铁矿与磁铁矿区别在于, 它的所有或主要的铁离子均为三价铁(Fe^{III})状态, 以及阳离子空缺被氧化态的二价铁 Fe^{II} 所补偿^[22]。正是由于它们有着高度相似的晶体结构, 因而二者的磁学性质除了磁赤铁矿受热不稳定而被改变成为赤铁矿特点以外, 其余性质均很相近。人们所认识的这个热转变的温度差别较大, 从 250℃^[23]到 350~900℃^[24]。但 Özdemir 和 Banerjee^[25]认为, 实际上一部分认识差异应该归因于其他因素对该转变温度的影响: 比如杂质的存在, 不同的制样方法以及制样以前该样品的更早历史。磁赤铁矿受热不稳定的特点, 通常被人们认识为: 当它加热到 250℃以上, 就会转化成为对热稳定的赤铁矿^[21,26-28]。磁赤铁矿也因此被认为它不能获得和携带热剩磁(TRM)。后来 Özdemir 和 Banerjee^[25]以及 Özdemir^[29]用制造磁带的磁赤铁矿人工合成的粉末样品加热到 700℃, 报道了部分热稳定的磁赤铁矿; 他们实验中最多 65%的磁赤铁矿样品显示出可逆特点(35%在加热过程中转换成为赤铁矿而失去强度)。我们通过不同粒度的人工磁铁矿系列样品进行热磁测量实验, 发现存在对热具有更高稳定性(~100%可逆)的磁赤铁矿。同时对比中国和西伯利亚黄土天然样品的磁学性质, 以便根据它们的热稳定性特点进行深入分析。磁性矿物的基本磁学性质是我们诊断样品所含磁性矿物的重要判据, 这些结果将有助于我们分析是否这样热稳定的磁赤铁矿可以获得和携带热剩磁。

1 实验过程与结果

我们实验的样品来自一组不同粒度的人工磁铁矿。这组样品最早是英国 Birmingham 大学 W. H. Owens 博士约 30 年前提供给 Liverpool 大学 J. Shaw 教授的。该样品序列标明 SDP(原为 SD, 本文为了与单畴 SD(single domain)的区别, 改名为 SDP), 90~125,

125~180, 180~250, 250~355, 355~500 和 >500 μm 一共 7 个粒级样品. 长期在密封的小圆柱状塑料盒中放在实验室保存着. 以上除了 SDP 粒径不够确切外, 其余样品粒级均为多畴(MD, multy-domain). 扫描电镜(SEM)观察到, SDP 样品的粒度从 0.1~50 μm (甚至还要宽些)都有分布, 大部分粒径为 1~10 μm (图 1). 如果从样品粒径序列分析, 该组样品可能包含了当年制样过程 90 μm 以下所有细小颗粒. SDP 样品的 X 射线衍射(XRD)和穆斯堡尔谱结果表明, 该样品为磁铁矿(见下文). 我们在利物浦大学地磁实验室进行一系列磁学测量. 用居里称来测量该组样品的热磁曲线时, 加热速率为 70 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 为了让软磁性矿物如磁铁矿在测量时达到饱和, 外加磁场强度设为 400 mT. 热磁曲线测量使用的样品量极少, 大约 0.02 g. 该测量从室温加热到 700 $^{\circ}\text{C}$ 然后冷却下来到 100 $^{\circ}\text{C}$ 过程需要约 20 min, 所有样品除了细颗粒的 SDP 外, 都清楚地显示了它们居里温度大约为 580 $^{\circ}\text{C}$ (图 2(a), 加热曲线), 它们加热和冷却曲线完全可逆, 或几乎完全可逆. 而样品 SDP 显示了比其他样品较高的居里温度, 其加热曲线最明显的转折约在 600 $^{\circ}\text{C}$, 而它的冷却曲线在强度上比加热前有个明显降低, 并且显示了更高的居里温度 $T_c \approx 635^{\circ}\text{C}$ (图 2(b)). 该居里温度值与前人报道的磁赤铁矿居里点^[25,29,30]相似. 图 2(b)详细地纪录了 SDP 样品在加热过程中从较低 T_c 矿物转变(氧化)成了更高 T_c 矿物整个过程. 该加热曲线除了 $T_{c1} = 600^{\circ}\text{C}$ 处的最明显的转折外, 如果仔细地观察分析, 可能还有 2 个很容易忽略的微小变化却是很重要的特点: 1) 加热曲线在 250~300 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 似乎还可以隐隐约约看到曲线斜率的变化, 它可能反映了样品 SDP 本身就含有微量的磁赤铁矿; 2) 如果把

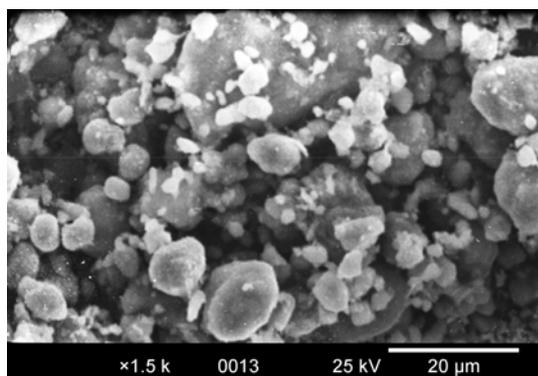


图 1 SDP 样品扫描电镜照片
显示粒径分布范围

600 $^{\circ}\text{C}$ 以上的部分放大, 可以发现该样品加热曲线还清晰地记录到了一个接近 620 $^{\circ}\text{C}$ 的居里点 T_{c2} . 从它变化幅度可以分析, 该部分特点的样品含量也很少, 但是它很可能反映出样品 SDP 在加热前还有另外一部分少量颗粒已经具有磁赤铁矿的特点.

图 2(b)是居里称记录的 SDP 样品加热冷却测量过程. 为了证实快速加热可以形成磁赤铁矿, 我们对上述一系列粒度不同的磁铁矿样品各 5 g, 置入碗状容器, 然后放入自动热退磁炉(型号 MMTD80, 由 Magnetic Measurements 公司生产)中. 该热退磁炉由微处理器控制, 可以对古地磁样品自动加热和冷却达到热退磁的目的. 这些样品大约 15 min 完成从室温加热到 700 $^{\circ}\text{C}$ 升温过程, 我们设置样品在该温度停留 10 min, 然后冷却下来(20 min). 如此过程由样品 SDP 加热到高温 700 $^{\circ}\text{C}$ 冷却下来所形成的样品称为 SDH. 它的热磁曲线测量如图 2(c)所示, 显示了 T_c 约 635 $^{\circ}\text{C}$ 的居里点和完全可逆热稳定的特点. 而且经过 XRD 证实, 加热前的 SDP 为磁铁矿, 加热后的 SDH 为磁赤铁矿(63%)和赤铁矿(37%, 详见下文).

细小的 SDP 磁铁矿在热退磁炉中高温快速加热氧化而被转化成为完全热稳定的磁赤铁矿, 它也可以在居里称高温测量过程的大约 20 min 内完成以上同样转变(图 2(b)). 为了证实它的热稳定性的重复性, 我们将测量了图 2(b)后热磁曲线的样品, 留在样品架中, 重复其测量过程, 实验测量结果亦如图 2(c)所示, 显示了 T_c 约 635 $^{\circ}\text{C}$, 完全可逆和热稳定. 该实验又进一步重复测量了 3 次, 每次都可以观察到整个热稳定过程和 630~640 $^{\circ}\text{C}$ 之间变化的居里点. 这些特点与加热磁铁矿形成了热稳定的磁赤铁矿以及赤铁矿(见稍后 XRD 和穆斯堡尔谱分析)是一致的. 加热前后过程失去了约 23% 的磁化强度(图 2(b)), 它既有磁铁矿转换为磁赤铁矿而使之强度降低的原因, 也有部分归因于热不稳定的磁赤铁矿转换为赤铁矿(250~300 $^{\circ}\text{C}$ 间加热曲线斜率变化)的缘故. 仅仅根据现有的热磁曲线还难以分辨出二者的相对贡献大小. 以上这些结果证实, 多畴细粒的磁铁矿(SDP)通过高温氧化快速形成了完全热稳定的磁赤铁矿和赤铁矿(SDH). 然而, 当样品 SDH 被加热到更高的温度 750 $^{\circ}\text{C}$, 并分别停留 20 和 30 min(比 SDP 停留了更长时间), 它们的热稳定性也随着变化, 可逆程度分别下降到 92% 和 24%(图 2(d)). 说明磁赤铁矿的受热稳定性与它形成的过程与历史关系极大.

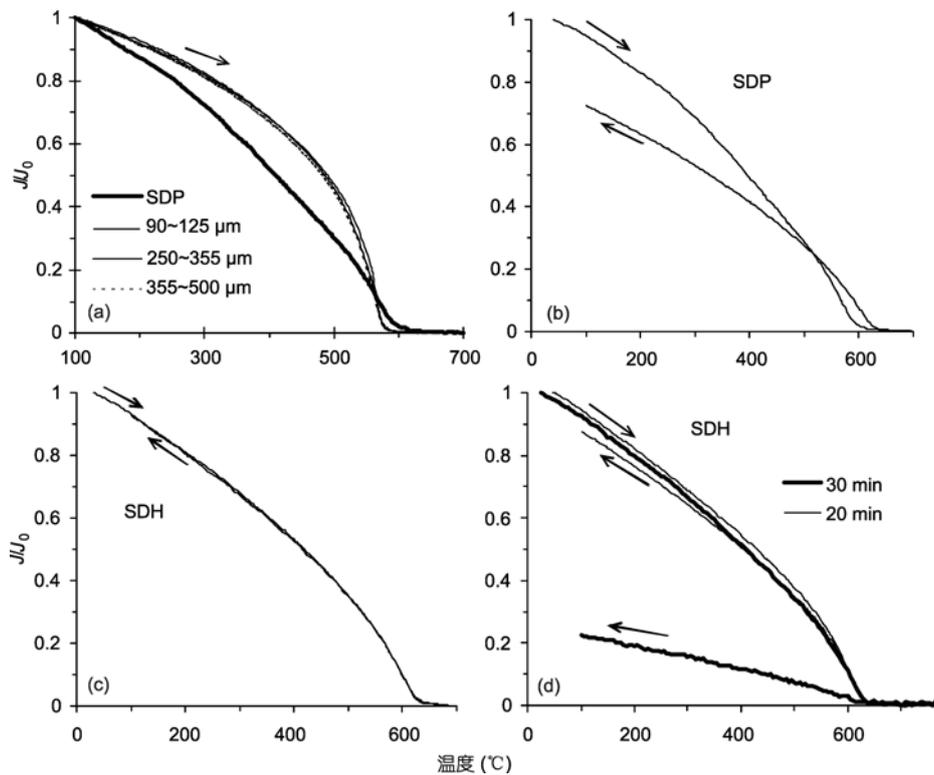


图2 高温热磁测量曲线

(a) 加热曲线显示各粗粒多畴磁铁矿 T_c 约 580°C; 但是细粒 SDP 的 $T_c \approx 600^\circ\text{C}$, 明显较高. (b) 样品 SDP 加热过程中形成了 SDH, 它的 T_c 约 635°C. (c) SDH 样品的热磁曲线显示了 $T_c \approx 635^\circ\text{C}$, 完全可逆和受热稳定的特点. (d) SDH 样品的热稳定性随着在加热到 700°C 和滞留时间长短而发生变化

本文实验低温磁化率使用 Bartington MS2 磁化率仪测量, 每个样品大约重 3 g. 测量磁滞回线参数时磁场选在 $-1 \sim 1$ T 之间, 大约使用 0.09 g 样品, 在兰州大学使用可变磁场居里称 VFTB 测量. 在利物浦大学物理系和兰州大学西部环境教育部重点实验室两次测量 XRD. 1991 年在利物浦使用 Philips PW1877 自动粉末衍射仪测量, 铜靶, $0.02^\circ 2\theta$ 间隔, 只有打印输出. 最近在兰州大学再次测量, 也是铜靶, $0.02^\circ 2\theta$ 间隔, 测量结果一致.

2 加热前后样品磁学性质对比研究

2.1 低温磁学特征

我们对加热前样品 SDP 和炉子内加热到 700°C 停留 10 min 形成的样品 SDH, 采取了一系列实验室测量来进行对比研究. 低温磁化率可以用来了解磁铁矿颗粒中有关单畴、超顺磁和多畴粒级分布的情形.

人工磁铁矿各个粒级样品的低温磁化率测量结果如图 3 所示. 除了细粒多畴 SDP 和它加热形成的 SDH 样品之外, 其他粗粒的所有样品都记录了明显的在温度 $-153 \sim -123^\circ\text{C}$ 之间 Verwey 转换, 而 SDP 和 SDH 两个样品显示出了相当平坦的磁化率温度曲线. 后者 SDH 的平坦曲线应当归因于磁赤铁矿(详见以下 XRD 和穆斯堡尔谱分析), 而前者 SDP 样品却也显示出相似的平坦曲线, 它可能是由于多畴小颗粒和磁赤铁矿化过程对 Verwey 转换的抑制而变得平坦^[31], 或者是由于细小的 PSD (pseudo single domain, 假单畴) 颗粒表面被氧化后, 其中心内核实为 SD 粒级的缘故(详见以下讨论分析).

随着温度升高, SDP 样品磁化率也几乎线性增加, RS 值(室温磁化率和低温 -196°C 磁化率的比值^[32])为 0.93, 这个数值与 SD 磁铁矿^[26,28,33] 以及/或者磁赤铁矿^[34] 是一致的. 而我们 SEM 观察到的 SDP 样品颗粒主要在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间, 在磁铁矿应该属于

MD 范畴, 或为接近 SD/MD 界线的 PSD. 把样品 SDP 加热后形成的 SDH, 大致显示了与加热前 SDP 样品很相近的低温磁学行为, 只是在低温, 尤其在 -150°C 以下, 表现出更大一些的斜率和更低一些的数值(图 3), 这使得它的 $RS=0.85$, 比它加热前 SDP 样品略低一些. 两个样品 SDP 和 SDH 随着温度上升而呈现出平缓稳定增加的趋势, 表现出它们的磁学总体特征近似于单畴(不论磁铁矿或是磁赤铁矿)的特点, 并且该曲线随温度升高磁化率也增加的特点, 暗示着可能还含有超顺磁 SP(superparamagnetic) 粒级组分. 因为当温度降低到 -196°C , 使一些室温条件下为 SP 粒级不能携带剩磁的磁铁矿或磁赤铁矿也随之具有了单畴特点, 但是随着温度升高, 这些颗粒又还原到 SP 状态. 由于 SP 粒级单位重量磁化率比 SD 高些, 所以随着温度升高, 这些颗粒从 SD 状态变成 SP, 使得磁化率数值增加. 图 3 曲线 SDH 样品具有更大一些斜率, 则可能反映了该样品比加热前的 SDP 含更多一些 SP 颗粒. SDH 曲线主要由磁赤铁矿所表现, 而磁赤铁矿的 SP/SD 界线比磁铁矿偏大些, 这可能是 SDH 样品比 SDP 含较多 SP 颗粒的原因.

加热前后的 SDP 和 SDH 两个样品的低温热退磁曲线也很相似(图 4). 其测量过程是: 1) 将样品放入液氮去获得 -197°C 低温; 2) 加一磁场 1.3 T; 3) 随着温度上升不断地测量样品磁化强度. 两个样品随着温度升高至室温, 逐渐失去在 -197°C 低温所获得的

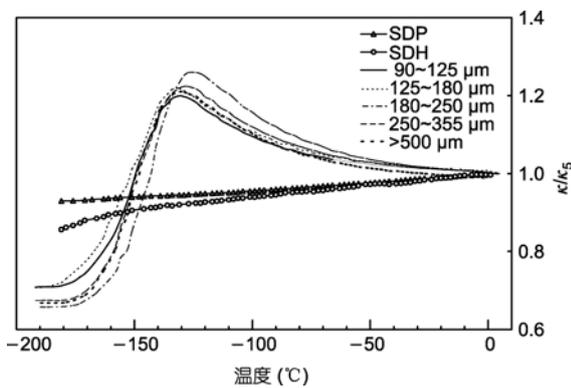


图 3 一组不同粒级人工多畴磁铁矿样品低温磁化率特点

κ/κ_5 表示各温度磁化率与 5°C 时磁化率的比值. $>90\ \mu\text{m}$ 各粒级磁铁矿清楚地显示了 Verwey 转换: 曲线在 $-120\sim-150^{\circ}\text{C}$ 之间明显转折, 而细粒样品 SDP 和它加热形成的 SDH 曲线形态则更接近单畴(SD) 特点为主要特征. 似乎表明, SDP 样品经历过长期的室温条件下的低温氧化, 从而抑制住了 Verwey 转换

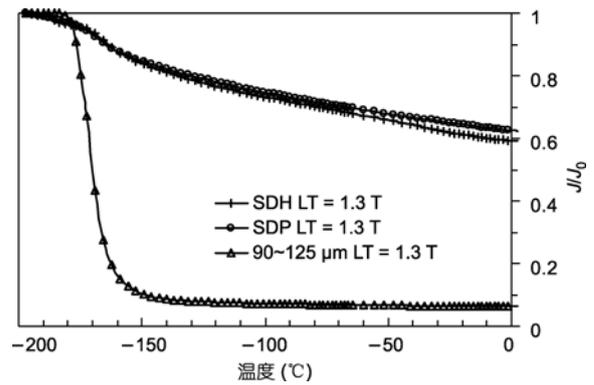


图 4 细粒假单畴磁铁矿 SDP 和它加热形成的 SDH 以及多畴(90~125 μm) 人工磁铁矿样品低温热退磁曲线

纵轴为各剩磁强度与低温 -197°C 剩磁强度的比值. 低温所加磁场为 1.3 T. 90~125 μm 磁铁矿清楚地显示了 Verwey 转换, 而样品 SDP 和 SDH 曲线只有微弱表现. 它与报道的磁赤铁矿化了的磁铁矿低温退磁曲线^[28] 极为相似

剩磁, 同时还显示了一个轻微不十分明显的 Verwey 转换, 而多畴各粒级样品在该温度有着极其明显的 Verwey 转换, 如图 4 中的 90~125 μm 曲线, 形成强烈反差对比. SDP 和 SDH 两样品其低温变化趋势与转折程度与报道的被氧化了的假单畴磁铁矿极为相似(文献[28]中的图 3.6). 这与 SDP 样品 SEM 观察到粒径多在 0.1~10 μm 之间一实为 MD 磁铁矿, 却表现出很弱的 Verwey 转换, 除非 SDP 颗粒被普遍氧化, 否则它的 Verwey 转换程度应当与粒径为 90~125 μm 低温退磁曲线(图 4)相似.

2.2 X射线衍射

我们对 SDP 和 SDH 粉末样品先后两次进行 XRD 测量. 1991 年这两个样品也曾经在英国利物浦大学地质系的飞利浦公司生产的粉末 X 射线衍射仪进行分析, 该仪器当时还只是打印输出, 我们将 SDP 和 SDH 粉末样品的 XRD 测量结果要点列在表 1. 磁铁矿是 SDP 样品 XRD 图谱中唯一的矿物相, 但是我们也注意到, 磁赤铁矿和磁铁矿有着完全相同的空间群(spacing group), 只有在晶格参数方面才有些细微差别. 由于 SDP 样品粒度细小, 使得它的衍射峰变宽, 造成我们使用 XRD 来明确区分磁铁矿和磁赤铁矿变得更加困难. 于是我们对这 2 样品进一步测量了穆斯堡尔谱(见下文). 而 SDH 样品 XRD 数据分析的说明, 加热后形成的 SDH 样品全无磁铁矿的踪影, 取而代之被检测到的是赤铁矿和磁赤铁矿 2 种矿物相.

2009年在兰州大学西部环境教育部重点实验室又一次使用荷兰帕纳科(PANalytical, 原飞利浦分析仪器)公司生产的X'Pert Pro MPD粉末X射线衍射仪对以上两个样品进行测量. 测量结果与以前在利物浦大学所得结果(表 1)完全吻合(图 5). 即在SDP样品中, 只检测出磁铁矿一种矿物, 而在加热后形成的SDH样品中, 检测出赤铁矿和磁赤铁矿两种矿物, 而且根据其软件的半定量分析, SDH样品中赤铁矿和磁赤铁矿分别占 37%和 63%.

表 1 样品 SDP 和 SDH 的 X 衍射图谱 D-spacings(*d*) 和 Bragg 峰相对强度(*RI*)

编号	SDP(Fe_3O_4)		SDH($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)		SDH($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	
	<i>d</i>	<i>RI</i> (%)	<i>d</i>	<i>RI</i> (%)	<i>d</i>	<i>RI</i> (%)
1	4.84	7.5	3.682	28.8	4.84	2.1
2	2.96	13.2	2.696	100	2.947	14
3	2.96	27.3	2.209	22.2	2.513	100
4	2.52	100	1.839	34.6	2.083	8.4
5	2.41	5.7	1.693	40.7	1.601	13.3
6	2.09	21	1.485	26.3		
7	2.03	8.7	1.452	26.7		
8	1.17	7.5				
9	1.61	24.5				
10	1.478	33.6				

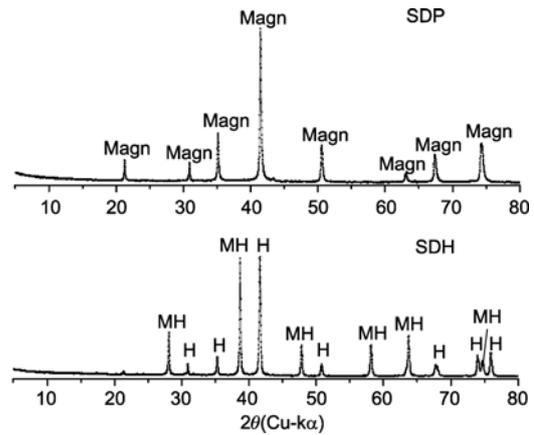


图 5 SDP 和 SDH 粉末样品 XRD 谱

Magn, 磁铁矿; MH, 磁赤铁矿; H, 赤铁矿. 测量使用铜靶, 横轴是 XRD 扫描位置($0.02^\circ 2\theta$). 测量结果和表 1 数据一致. 即 SDP 样品只含磁铁矿一种矿物相, 而它被加热改变成为 SDH 后, 则含磁赤铁矿 (63%)和赤铁矿(37%)两种矿物相

2.3 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱测量是在英国利物浦大学物理系完成的. SDP 和 SDH 两样品从 295, 80 和 15 K 温度下测量的穆斯堡尔谱(图 6), 各参数列在表 2 中. SDP 样品在 295 和 80 K 温度下测得的图谱可以用 4 个六线峰和 1 个双线峰来拟合, 而 15 K 图谱只要用 4 个六

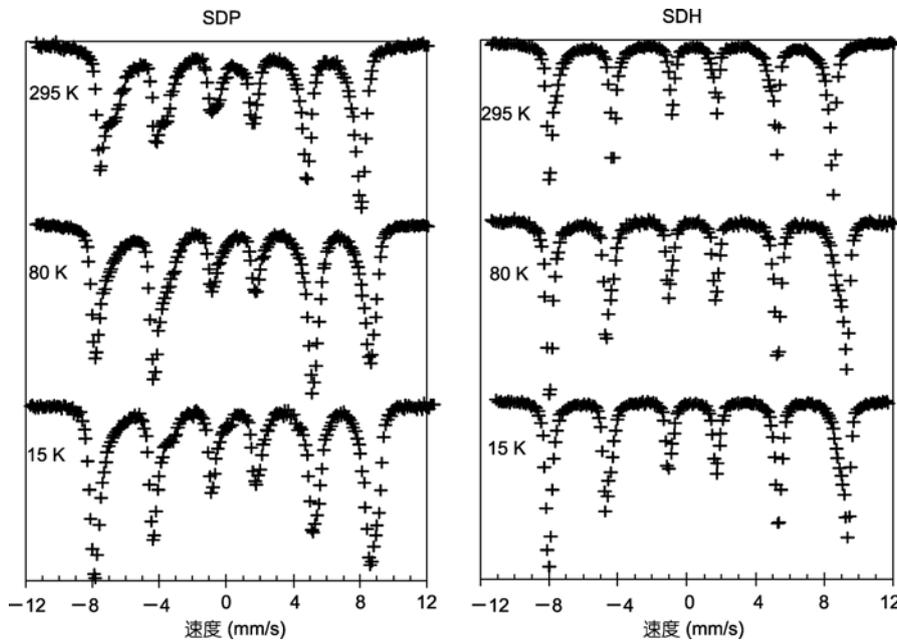


图 6 SDP 和 SDH 两样品分别在温度 295, 80 和 15 K 下测量的穆斯堡尔图谱

表 2 样品 SDP 和 SDH 在 295, 80 和 15 K 温度下测量的穆斯堡尔谱参数^{a)}

温度(K)	样品成分	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (T)	LW (mm/s)	Area (%)	
295	SDP 1	0.30	-0.01	48.7	0.41	26	
	2	0.48	-0.04	46.7	0.81	28	
	3	0.61	0.00	44.4	0.92	26	
	4	0.80	0.20	36.8	3.20	17	
	5	0.37	1.03	0.0	0.98	3	
	SDH 1	0.38	-0.11	51.4	0.27	34	
	2	0.36	-0.04	49.8	1.12	66	
	80	SDP 1	0.51	-0.02	52.3	0.48	26
		2	0.41	0.01	50.3	0.50	34
		3	0.75	-0.14	47.1	1.14	28
4		0.82	0.31	45.4	1.42	8	
5		0.56	1.20	0.0	2.41	4	
SDH 1		0.48	0.18	53.8	0.30	44	
2		0.45	0.03	52.2	0.75	56	
15		SDP 1	0.53	-0.02	52.8	0.54	33
		2	0.39	0.02	50.8	0.46	31
		3	0.63	-0.08	48.3	1.23	29
	4	0.85	-0.25	44.8	3.22	7	
	SDH 1	0.49	0.49	54.1	0.32	46	
	2	0.47	0.02	52.7	0.68	54	

a) IS, 同质异能位移; QS, 四极分裂; B, 磁场强度; LW, 线宽; Area, 各子谱的相对面积

线峰拟合即可. SDP 样品观察到块状磁铁矿的两个常见组分, 它的第一个峰被分裂成两个, 而第六峰却依然是一个峰. 此外还有非常相似超精细磁场 (hyperfine fields) 的磁赤铁矿两组分也可以在这图谱中被检测出来. 但由于 SDP 样品颗粒细小, 使得进一步更详细的鉴定就变得不容易确定. 以穆斯堡尔谱参数为基础, 也有根据认为, 前两个六线峰分别是磁铁矿和磁赤铁矿中四面体位置的铁离子. 而第三和第四个六线峰则分别是 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 八面体位置上的铁

离子. 但是, 由于样品 SDP 存在细小的颗粒会产生集磁激化 (collective magnetic excitation) 效应^[35] 和存在阳离子不足磁铁矿^[4], 都会使得其共振线变得更宽, 从而导致磁铁矿和磁赤铁矿相对于超精细磁场的数值有所降低. 第五个双线峰, 它可能是由 SP 颗粒所产生. 在高温快速氧化 (即热淬火处理) 后形成的 SDH 样品, 表现出其共振线变窄, 两个六线峰即可以拟合所有的图谱. 比较 Greenwood 和 Gibb^[36] 报道的磁性超精细场的数据可知, 第一个六线峰是由于赤铁矿所致, 而第二个六线峰有更宽的线则可能是由于磁赤铁矿所产生. 假设无损失消耗量相等, 赤铁矿与磁赤铁矿的比值可以根据 15 K 的图谱粗略估计为大约 1:1.18. 在 SDH 中, 磁赤铁矿大约占重量 54%. 这个由穆斯堡尔估计出来的磁赤铁矿含量, 要比图 1 测量的 M_s 和图 4 中 XRD 所估计的量要低一些. 这可能是由于赤铁矿和磁赤铁矿图谱高度相互重叠的缘故, 导致了较大不确定性.

SDP 和 SDH 的磁滞回线形态极为相似, 二者都表现为软磁组分为主要特征. 在外场达到 300 mT 以前就显示出完全饱和. 这两样品和其他 MD 磁铁矿的磁滞回线参数一并列在表 3. 该参数表显示, 加热后的 SDH 样品磁性比加热前的 SDP 有了明显降低, M_s 和 M_{RS} 大约降低至加热前的 70%, 矫顽力 B_C 也略为降低但是剩磁矫顽力 B_{CR} 增加了 3 倍. 根据以上穆斯堡尔和 X 射线衍射分析可知, M_s 和 M_{RS} 的降低是因为细小 PSD 磁铁矿被高温氧化成为磁赤铁矿和赤铁矿使之磁性降低, 和剩磁矫顽力升高. 磁赤铁矿和赤铁矿的 M_s 值分别是磁铁矿的 10% 和小 2 个数量级^[33].

2.4 天然黄土样品加热前后性质比较

图 7 是两块黄土天然样品两次重复加热的热磁曲线, 样品分别来自中国黄土高原甘肃西峰 (XF1L119)

表 3 SDP, SDH 样品和其他 MD 粒级磁铁矿磁滞回线参数

参数	SDP	SDH	90~125 μm	125~180 μm	180~250 μm	250~355 μm	355~500 μm	>500 μm
$M_s(10^{-2} \text{ Am}^2/\text{kg})$	7.71	2.10	6.95	6.67	6.62	6.88	5.41	5.96
$M_{RS}(10^{-3} \text{ Am}^2/\text{kg})$	8.79	2.56	3.23	3.75	4.99	4.83	5.79	4.24
$B_C(\text{mT})$	9.08	7.32	4.78	5.67	6.70	7.35	10.97	6.69
$B_{CR}(\text{mT})$	25.27	16.93	18.65	20.46	19.81	23.39	29.57	21.08
M_{RS}/M_s	0.11	0.12	0.05	0.06	0.08	0.07	0.11	0.07
B_{CR}/B_C	2.78	2.31	3.90	3.61	2.96	3.18	1.55	3.15

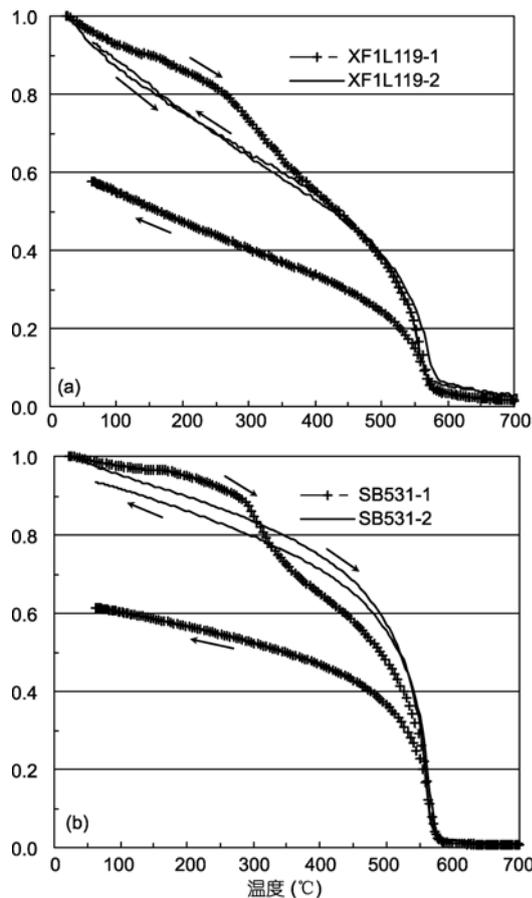


图7 甘肃西峰黄土(XF1L119)和俄国西伯利亚黄土(SB531)的2次加热热磁曲线

和俄国西伯利亚(SB531)。在第一次加热时,两样品在 250 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 温度间均可以观察到明显的转折(曲线 XF1L119-1 和 SB531-1),以西伯利亚样品更为清楚一些。但是,如果再一次加热测量 VFTB 之后,这个明显的转折就不再有(XF1L119-2 和 SB531-2)。说明第一次加热已经将磁赤铁矿不可逆地转变成为赤铁矿。而第一次加热和冷却过程所失去的磁化强度,不仅归因于 350 $^{\circ}\text{C}$ 以下不稳定的磁赤铁矿,同时还有 350 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度对热不稳定的磁赤铁矿的贡献。第二次加热和冷却过程可逆(XF1L119-2)或者几乎可逆(SB531-2)。

3 讨论与结论

过去 20 多年来随着中国黄土古气候研究的发展,磁赤铁矿被日益认识,是一种常见而且又十分重要

指示干旱氧化环境的指标。它除了在干旱的黄土高原广泛被发现^[7,9,10,37],在高纬高寒高湿的地区,如阿拉斯加^[12]和西伯利亚^[13-15]的黄土堆积物中也曾发现,而且是那里普遍而且重要的磁性矿物之一。它在热带亚热带地区的表土更为常见。因而磁赤铁矿是在一种地球表层非常普通常见的矿物。我们了解和掌握它的成因和基本性质,才能鉴定和识别它,并根据它来分析和判断过去的环境变化。以下我们将对本研究快速氧化形成的热稳定磁赤铁矿以及磁赤铁矿的物理特性分以下 5 个问题进行讨论。

(1) 加热前的样品 SDP 本身可能就已经含部分磁赤铁矿,或磁铁矿颗粒表面已经部分被氧化了,形成了磁赤铁矿化了的磁铁矿。虽然 XRD 和穆斯堡尔谱分析无法提供这方面证据,但是热磁曲线,低温磁化率和低温热退磁曲线特征,却显示 SDP 已经不是纯的磁铁矿,具有明显的磁赤铁矿特点。其证据可以从以下 3 点来分析。(i) 具有较高的居里温度 $T_c = 600^{\circ}\text{C}$ (图 2(b)),比通常认识的磁铁矿 $T_c = 580^{\circ}\text{C}$ 高了约 20 $^{\circ}\text{C}$ 。在中国黄土磁学研究中,人们发现黄土古土壤的 T_c 约 600 $^{\circ}\text{C}$ ^[9,37]与此很相似,也比典型的磁铁矿高了些。黄土和古土壤是天然风积样品,来自干旱氧化条件下的黄土高原。长期的风化作用使得磁铁矿颗粒表面被氧化,失去阳离子而成为离子不足的磁铁矿:即磁赤铁矿或磁赤铁矿化。其结果是居里温度变高 T_c 约 600 $^{\circ}\text{C}$ ^[9]。本文 SDP 样品颗粒接近 SD/MD 界线的 PSD,细小颗粒具有很大的表面积。它因而比较大 MD 颗粒更加容易被氧化。图 2(b)加热曲线 T_{c1} 约 600 $^{\circ}\text{C}$,是其最主要居里点,说明 SDP 样品中的磁铁矿颗粒表面已经被普遍氧化。细小的 SDP 粒径主要在 0.1~10 μm 范围,当颗粒表面被氧化形成磁赤铁矿外壳时,中心的磁铁矿犹如内核。这样内核磁铁矿的直径要比 SEM 观察到的数据要更小,更接近 SD 范围。而事实上 SDP 样品在低温磁化率(图 3)和低温热退磁(图 4)随温度上升不显示出多畴磁铁矿特点(Verwey 转折)而表现出更接近单畴磁铁矿的趋势,可能表明该磁铁矿内核粒径可能不仅部分颗粒已经小到 SD 或者接近 SD 范围,还有一部分已经小到 SP 粒级。当它被加热形成磁赤铁矿 SDH 后,低温磁化率随温度上升而增高的趋势更明显(图 3),暗示着该样品有了更多 SP 颗粒。这是同时还由于磁赤铁矿的 SP/SD 界线比磁铁矿高,当磁铁矿转变成为磁赤铁矿后,使得 SP 颗粒的相对含量增加。可能这些因素才

是“抑制(suppressed)”了细粒磁铁矿和磁赤铁矿化过程中磁铁矿的 Verwey 转换^[31]根本原因。(ii) 在图 2(b) 中, 还有一个容易被忽略不甚明显却是很清楚的 $T_{c2} = 620^{\circ}\text{C}$. 这是一个独立的转折点, 似乎是另外一个居里温度, 受这部分居里温度影响的磁化强度约占总强度的 2%, 说明加热前的 SDP 样品中可能已经就有一部分细小颗粒被氧化成为了磁赤铁矿。(iii) 图 2(b) 加热曲线在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内, 可以观察到该曲线斜率有轻微变化. 黄土和古土壤天然样品的加热曲线都具有这样特点(图 7), 而且比它更明显. 这一特点通常被解释为样品中的磁赤铁矿受热不稳定, 在此温度段内转变成为赤铁矿的缘故^[6,9,37]. 这个受热不稳定磁赤铁矿是传统所认识的磁赤铁矿, 即受热 250°C 以上就被转变成赤铁矿. 综上所述, 我们比较倾向于这样的认识: 即样品 SDP 加热以前本身就是磁赤铁矿化(或离子不足)的磁铁矿, 因而它的 M_s 数值与加热后的 SDH 值差别不是那么大. 但是由于磁赤铁矿和磁铁矿有着完全相同的空间群, 只有在晶格参数方面才有些细微差别, 不易区分. 同时还由于 SDP 样品粒度细小, 造成我们使用 XRD 和穆斯堡尔谱来明确区分磁铁矿和磁赤铁矿变得困难. 但是, SDP 样品的热磁曲线(图 2(b)), 以及 SDP 和 SDH 两样品的低温热退磁曲线(图 4)显示出与报道的氧化的磁铁矿(磁赤铁矿)极其相似的特点^[28], 为我们提供了很好的分析证据.

(2) 磁赤铁矿, 可能与磁铁矿类似, 也有不同粒级表现出不同的磁学行为. 人们根据磁铁矿不同粒级表现出不同的磁学性质的特点而将它分成 SP, SD 和 MD 三个粒级. 磁赤铁矿似乎也有这种迹象. 比如 SDH 样品低温磁化率数值随温度上升也出现逐渐上升的趋势(图 3)和低温热退磁曲线随温度上升而出现逐渐下降的趋势(图 4), 从不同角度显示了样品中 SP 组分的存在. 虽然 SDH 样品中约有 37% 赤铁矿的存在, 它的磁性远远无法与磁赤铁矿相提并论, 故赤铁矿的影响可以忽略而不计. SDH 样品低温磁化率和低温热退磁曲线总体以平坦逐渐变化为特征, 说明该样品可能是以单畴 SD 为主. SDH 样品低温热退磁曲线也表现出轻微的 Verwey 转换(图 4), 在低温磁化率曲线 -150°C 以下显示更大一些斜率(图 3), 可能从不同角度指示了样品中多畴 MD 组分的存在, 其实这与 SEM(图 1)所示加热前粒径也是一致的. 尤其是, 低温试验(图 3 和 4)显示, SDH 和 SDP 的性质极为相似.

特别是图 4 中, SDH 也具有微弱的 Verwey 转换. 如果它不是磁赤铁矿的 MD 表现(如上所述), 则可能暗示着 SDH 样品仍然存在着一个非常小的磁铁矿内核, 但是这个磁铁矿的小核对磁化强度($J-T$)贡献很小, 以至无法在 $J-T$ 曲线(图 2(b)), XRD(图 5)和穆斯堡尔谱(图 6)上加以识别.

传统所认识的磁赤铁矿, 在 250°C 以上温度会转变成成为赤铁矿, 因而无法测量到它的居里温度. 如果对该样品再一次加热测量热磁曲线, 第一次测量曲线在 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的转折就不再存在(图 7), 说明这种磁赤铁矿在 250°C 以上温度被不可逆地转变成为赤铁矿了. 而且这种对热不稳定的磁赤铁矿粒径可能较小, 常常以磁铁矿颗粒表面的氧化膜初始形式出现. 它因此比上述热稳定的 SDH 粒径应该更小, 而且与 SDH 样品低温磁化率(图 3)和低温热退磁(图 4)所观察到的 SP 特点相符合. 因此, 可能正是这种细小粒级磁赤铁矿颗粒受热首先不稳定而形成赤铁矿, 故测不到它的居里点.

(3) 磁赤铁矿的稳定性可能受多种因素影响. 除了上述讨论与粒径有关, 可能还与它的纯度以及加热形成条件有关. 磁赤铁矿不同的热稳定情形可以归纳成以下 4 种类型.(i) 磁赤铁矿 A: 传统认识的磁赤铁矿^[21,26-28]. 它受热 250°C 以上会转变成成为赤铁矿, 无法测量到居里温度, 完全热不稳定. 这种磁赤铁矿已经得到天然样品, 如中国、阿拉斯加和西伯利亚的黄土古土壤样品的热磁研究所广泛证实, 根据以上分析, 它可能是 SP 磁赤铁矿.(ii) 磁赤铁矿 B: 这类磁赤铁矿可以测量到居里温度(T_c 约 640°C), 但也是受热不稳定, 冷却后完全转变成成为赤铁矿. 比如音乐磁带磁赤铁矿^[9]和人工合成磁赤铁矿^[30,38].(iii) 磁赤铁矿 C: 可以测量到居里温度(T_c 约 640°C), 但是冷却后失去部分强度, 是部分可逆, 或部分热稳定磁赤铁矿. 例如图 2(d), 以及使用制造磁带的磁赤铁矿^[39]和 Özdemir^[29]报道的 $T_c = 640^{\circ}\text{C}$, 65% 可逆的磁赤铁矿. 以及 Boer 和 Dekkers^[40]报道了天然磁赤铁矿与粒级有关的岩石磁学性质, 该磁赤铁矿 $T_c = 610^{\circ}\text{C}$, 80% 可逆.(iv) 磁赤铁矿 D: 本文报道的完全可逆热稳定的磁赤铁矿, 居里温度(T_c 约 640°C). 以上 4 种类型磁赤铁矿从 A 到 D, 粒径特征有从小到大增加的趋势.

(4) 人工合成磁赤铁矿的温度与其反应时间可能有个互补关系. 在 Mullins^[3]总结的 4 种不同形成磁赤铁矿方法中, 其中一种是岩石土壤中磁铁矿低温

(介于 150~250°C 之间)氧化形成. 这个过程被发展成一个实验室从磁铁矿制备磁赤铁矿的常规方法: 将人工磁铁矿置于坩锅中放在 250°C 炉中加热 2 h^[41]; 或者放在 250°C 炉中加热 5 h^[22]. 如果温度 >300°C, 进一步氧化成为赤铁矿的过程就会进行^[42]. 尽管这个从磁铁矿合成磁赤铁矿过程要求加热到 250°C 2 h 或者更长时间^[30], 而我们报道的这个实验结果说明, 用更高的温度和较短的时间也可以同样合成磁赤铁矿. 这表明, 人工合成磁赤铁矿的温度与其反应时间长短可能有个互补关系.

(5) 某些磁赤铁矿可以携带 TRM. 如上所述, 磁赤铁矿的磁学行为是不完全相同, 比较复杂的. 自然

界可能存在不同粒级, 不同热稳定性的磁赤铁矿. 本文报道的完全热稳定的磁赤铁矿, 说明不是所有的磁赤铁矿都是热不稳定的. 根据以上讨论, 按照其是否受热稳定的性质可以把磁赤铁矿分为 2 种热稳定类型. (i) 完全受热不稳定型: 包括上述磁赤铁矿 A 和 B, 加热温度 >250°C 就会进一步氧化成为赤铁矿, 或者从 700°C 高温冷却下来也完全都转变成为赤铁矿. 这类磁赤铁矿由于它的热不稳定性, 不能携带 TRM. (ii) 完全和部分热稳定的磁赤铁矿: 包括上述磁赤铁矿 C 和 D, 它们的居里温度 T_c 约 640°C, 冷却下来时完全可逆或者部分可逆. 很显然, 这类磁赤铁矿应该可以携带 TRM.

致谢 英国伯明翰大学的 Owens 博士提供一组磁铁矿样品使得这项研究才成为可能; F. Heller 教授、刘青松研究员、德国慕尼黑大学 Ramon 博士和匿名审稿人提出宝贵意见; 利物浦大学地质系 Whitehead 先生帮助 XRD 测量, 材料工程系程杰博士帮助 SEM 测量; 在此并表示深深的谢意.

参考文献

- 1 LeBorgne E. Anomalous magnetic susceptibility of topsoil (in French). *Annals Geophys*, 1955, 11: 399—419
- 2 LeBorgne E. Influence of fire on the magnetic properties of the soil and those of schist and granite (in French). *Annals Geophys*, 1960, 16: 159—195
- 3 Mullins C E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science—A review. *J Soil Sci*, 1977, 28: 223—246
- 4 Banerjee S K. Environmental magnetism of nanophase iron minerals: Testing the biomineralization pathway. *Phys Earth Planet Inter*, 2006, 154: 210—221
- 5 Taylor R M, Schwertmann U. Maghemite in soils and its origin, I. Properties and observations on soil maghemites. *Clay Min*, 1974, 10: 289—298
- 6 Heller F, Liu T S. Magnetism of Chinese loess deposits. *Geophys J R Astr Soc*, 1984, 77: 125—141
- 7 Maher B A, Thompson R. *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 390
- 8 邓成龙, 刘青松. 中国黄土环境磁学. *第四纪研究*, 2007, 27: 193—209
- 9 Liu X M, Hesse P, Rolph T. Origin of maghaemite in Chinese loess deposits: Aeolian or pedogenic? *Phys Earth Planet Inter*, 1999, 112: 191—201
- 10 Liu Q S, Deng C L, Yu Y, et al. Temperature dependence of magnetic susceptibility in an argon environment: Implications for pedogenesis of Chinese loess/palaeosols. *Geophys J Int*, 2005, 161: 102—112
- 11 朱日祥, 石采东, Suchy V, 等. 捷克黄土的磁学性质及古气候意义. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2001, 31: 146—154
- 12 Liu X M, Hesse P, Rolph T, et al. Properties of magnetic mineralogy of Alaskan loess: Evidence for pedogenesis. *Quat Int*, 1999, 62: 93—102
- 13 Matasova G, Petrovsky E, Jordanova N, et al. Magnetic study of Late Pleistocene loess/palaeosol sections from Siberia: Palaeoenvironmental implications. *Geophys J Int*, 2001, 147: 367—380
- 14 Zhu R X, Matasova G, Kazansky A, et al. Rock magnetic record of the last glacial-interglacial cycle from the Kurtak loess section, southern Siberia. *Geophys J Int*, 2003, 152: 335—343
- 15 刘秀铭, 刘东生, 夏敦胜, 等. 中国与西伯利亚黄土磁化率古气候记录——氧化和还原条件下的两种成土模式分析. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2008, 51: 284—293
- 16 刘秀铭, 刘东生, Heller F, 等. 黄土频率磁化率与古气候冷暖变换. *第四纪研究*, 1990, 1: 42—50
- 17 刘青松, 邓成龙. 磁化率及其环境意义. *地球物理学报*, 2009, 52: 1041—1048

- 18 Barrón V, Torrent J. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 2801—2806
- 19 Torrent J, Liu Q S, Bloemendal J, et al. Magnetic enhancement and iron oxides in the upper Luochuan loess-paleosol sequence, Chinese Loess Plateau. *Soil Sci Soc Am J*, 2007, 71: 1570—1578
- 20 Liu Q S, Barrón V, Torrent J, et al. Magnetism of intermediate hydromaghemite in the transformation of 2-line ferrihydrite into hematite and its paleoenvironmental implications. *J Geophys Res*, 2008, 113: B01103
- 21 Stacey F D, Banerjee S K. *The Physical Principles of Rock Magnetism*. Amsterdam: Elsevier, 1974. 195
- 22 Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Weinheim: Wiley-Vch, 1996. 573
- 23 Verwey E J M. The crystal structure of γ -Fe₂O₃ and γ -Al₂O₃. *Z Krista*, 1935, 91: 65—69
- 24 Sato T, Nakatsuka K, Toita K, et al. Study on the artificial magnetite by wet method. *J Japan Soc Powder Powder Material*, 1967, 14: 71—77
- 25 Özdemir Ö, Banerjee S K. High temperature stability of maghemite (γ -Fe₂O₃). *Geophys Res Lett*, 1984, 11: 161—164
- 26 O'Reilly W. *Rock and Mineral Magnetism*. Glasgow: Blackie, 1984. 220
- 27 Tarling D H, Hrouda F. *The Magnetic Anisotropy of Rocks*. London: Chapman & Hall, 1993. 217
- 28 Dunlop D J, Özdemir Ö. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge: Cambridge University, 1997. 573
- 29 Özdemir Ö. High-temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain maghemite. *Phys Earth Planet Inter*, 1990, 65: 125—136
- 30 Oorschot I H M, Dekkers M J. Dissolution behaviour of fine-grained magnetite and maghemite in the citrate-bicarbonate-dithionate extraction method. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 167: 283—295
- 31 Özdemir Ö, Dunlop D J, Moskowitz B M. The effect of oxidation on the Verwey transition in the magnetite. *Geophys Res Lett*, 1993, 20: 1671—1674
- 32 Radhakrishnamurty C, Likhite S D, Sahasrabudhe P W. Nature of magnetic grains and their effect on the remanent magnetization of basalts. *Phys Earth Planet Int*, 1977, 13: 289—300
- 33 Thompson R, Oldfield F. *Environmental Magnetism*. London: Allen and Unwin, 1986. 227
- 34 Senanayake W E, McElhinny M W. Hysteresis and susceptibility characteristics of magnetite and titanomagnetites: Interpretation of results from basaltic rocks. *Phys Earth Planet Inter*, 1981, 26: 47—55
- 35 Cohen R L. *Applications of Mössbauer Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1980. 1
- 36 Greenwood N N, Gibb T C. *Mössbauer Spectroscopy*. London: Chapman and Hall, 1971. 239
- 37 Liu X M, Shaw J, Liu T S, et al. Magnetic mineralogy of Chinese loess and its significance. *Geophys J Inter*, 1992, 108: 301—308
- 38 Liu X M, Bloemendal J, Rolph T. Comments on: Pedogenesis and paleoclimate: Interpretation of the magnetic-susceptibility record of Chinese loess-paleosol sequences. *Geology*, 1994, 23: 858—859
- 39 Stacey F D, Banerjee S K. *The Physical Principles of Rock Magnetism*. Amsterdam: Elsevier, 1974. 195
- 40 Boer C B de, Dekkers M J. Grain-size dependence of the rock magnetic properties for a natural maghemite. *Geophys Res Lett*, 1996, 23: 2815—2818
- 41 Schwertmann U, Cornell R M. *Iron Oxides in the Laboratory*. Weinheim: Wiley-Vch, 1991. 137
- 42 Murad E, Schwertmann U. Temporal stability of a fine-grained magnetite. *Clay Clay Min*, 1993, 41: 111—113