

刘秀铭,吕宾,李平原等. 加热环境对人工合成磁赤铁矿热磁行为的影响. 地球物理学报, 2013, 56(5): 1560-1567, doi:10. 6038/cjg20130514.

Liu X M, Lü B, Li P Y, et al. Effects of heating environments on thermomagnetic behaviors of synthetic maghemite. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2013, 56(5): 1560-1567, doi:10. 6038/cjg20130514.

## 加热环境对人工合成磁赤铁矿热磁行为的影响

刘秀铭<sup>1,2</sup>, 吕 宾<sup>1\*</sup>, 李平原<sup>3</sup>, Field Russell<sup>2</sup>,

毛学刚<sup>4</sup>, 郭 晖<sup>3</sup>, 马明明<sup>3</sup>, 赵国永<sup>3</sup>

1 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007

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

3 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000

4 Institut für Geophysik, Ludwig-Maximilians-Universität, Munich 80333, Germany

**摘 要** 热磁测量,包括高温磁化率和高温磁化强度测量,是根据热磁曲线转折点的温度(居里点、尼尔点或相变点)鉴定样品中磁性矿物种类的有效方法. 本文选取两个人工合成磁赤铁矿样品,利用四种热磁测量仪器分析不同的条件下测得的热磁曲线. 依据样品与空气接触程度,将测量环境设为开放、封闭、封闭(通入氩气或氮气)三类. 结果表明:热磁测量环境的开放程度对居里点和曲线可逆程度产生极大的影响. 封闭环境下测得的居里点较开放环境下的低,分别对应磁铁矿和磁赤铁矿;开放系统的热磁曲线不可逆程度高于封闭系统. 造成这些差异的原因是氧化还原条件的不同. 本文的磁赤铁矿样品在封闭的条件下,加热至 250 °C 左右开始转化为磁铁矿,因此无法通过居里点被正确识别;在开放的氧化环境下,加热的最终产物为赤铁矿,能够测得正确的居里点. 本实验结果启发人们:在不同的加热环境下,磁性矿物可能表现出不同的热磁行为,根据单一的热磁曲线,很容易对样品中磁性矿物的种类造成误判. 全面对比不同条件下的测量结果,才能够得出更为准确的结果.

**关键词** 磁赤铁矿,热磁测量,居里点,氧化还原,矿物变化

doi:10. 6038/cjg20130514

中图分类号 P318

收稿日期 2012-07-10, 2013-04-01 收修定稿

## Effects of heating environments on thermomagnetic behaviors of synthetic maghemite

LIU Xiu-Ming<sup>1,2</sup>, LÜ Bin<sup>1\*</sup>, LI Ping-Yuan<sup>3</sup>, Field Russell<sup>2</sup>, MAO Xue-Gang<sup>4</sup>,

GUO Hui<sup>3</sup>, MA Ming-Ming<sup>3</sup>, ZHAO Guo-Yong<sup>3</sup>

1 School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

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

3 Key Laboratory of West China's Environment Systems (Ministry of Education), Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

4 Institut für Geophysik, Ludwig-Maximilians-Universität, Munich, 80333, Germany

**Abstract** Thermomagnetic measurements including high temperature magnetic susceptibility and high temperature magnetization, are the crucial way to distinguish magnetic minerals by determining the turning points (e. g. Curie point, Neel point or other transforming points) on thermomagnetic curves. In this study, two synthetic maghemite samples are subjected to different thermal environments (open, close, close with Ar or N<sub>2</sub>, which defined by the air exposure degree) with 4 instruments for thermomagnetic measurements. The results turn out

**基金项目** 国家自然科学基金(40830105, 41072124 和 41210002)资助.

**作者简介** 刘秀铭,男,1956 年出生,教授,主要从事风积地层与环境磁学方面的研究. E-mail: xliu@fjnu. edu. cn

\* **通讯作者** 吕宾,男,1985 年出生,博士,主要从事环境磁学与第四纪环境研究. E-mail: lvbin1021@163. com

that Curie point and curve reversibility between heating and cooling are significantly affected by the heating environments. The Curie point corresponding to magnetite is lower in closed environment than that of maghemite in open environment. And the degree of curve irreversibility in open environment is much higher than that in closed environment. Redox environments account for the differences above. Because the maghemite in closed environment transforms into magnetite when heated up to 250 °C, it is impossible to be distinguished by its Curie point; the final mineral in open environment (oxidizing environment) is hematite which can be determined by the Curie point. The results suggest that maghemite likely displays very differently in different heating environments. Therefore single thermomagnetic curve tends to misleading in determining magnetic minerals. Combination of measurements in different conditions is essential to obtain more accurate estimation.

**Keywords** Maghemite, Thermomagnetic measurements, Curie point, Redox environment, Mineral transformation

## 1 引言

铁元素是地球表层最常见和丰度最高的元素之一,它在不同的环境条件下与其它元素结合形成不同的化合物,诸如铁的氧化物、氢氧化物和硫化物等,出现在不同的环境中.随着磁测技术的发展,人们通过测量环境样品中含铁磁性矿物的种类、含量、磁畴状态等信息来分析环境变化,产生了一门新的学科——环境磁学<sup>[1]</sup>.环境磁学广泛应用于多个领域,如黄土古气候研究<sup>[2-5]</sup>、环境污染监测<sup>[6-7]</sup>等.如何有效确定样品中磁性矿物的种类是环境磁学研究的基本问题.在环境磁学研究中,热磁测量是鉴定磁性矿物种类最常用最直接的方法.不同的磁性矿物在加热和冷却过程中,其磁化率或磁化强度会随温度的变化而出现不同的特征温度点(居里点、尼尔温度或矿物相变),这些特征可用于识别磁性矿物<sup>[1]</sup>.磁性矿物在不同的加热环境下由于氧化还原条件的不同而产生不同相变,使得热磁曲线的解释变得复杂.Hanesch 等<sup>[8]</sup>通过添加葡萄糖和双氧水处理的方法探讨了有机质对多种磁性矿物热磁测量的影响,发现氧化和还原加热条件下磁性矿物表现出不同的热磁行为.

磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )是地表环境下普遍存在的亚铁磁性矿物,在多种土壤成土过程中均可以形成,尤其是在热带和亚热带气候条件下高度风化的氧化型土壤<sup>[9]</sup>.磁赤铁矿分布广泛,它不仅出现在低纬度地区的富铁土中,也存在于中纬度地区的风尘堆积中,如中国黄土高原的半干旱地区<sup>[5,10-11]</sup>,在高纬度湿润的苔原地区的黄土堆积中也有发现,比如阿拉

斯加黄土<sup>[12-13]</sup>和西伯利亚黄土<sup>[14]</sup>.过去报道的天然样品中的磁赤铁矿多为热不稳定矿物,即在 300 °C 以上转化为赤铁矿<sup>[5,11-15]</sup>,这类的磁赤铁矿无法测得其居里点.热稳定磁赤铁矿多为人工合成<sup>[16-17]</sup>,天然样品也见报道<sup>[18-20]</sup>.目前对于热稳定或部分热稳定磁赤铁矿在氧化和还原条件下的热磁行为了解较少,本文采用人工合成磁赤铁矿,利用不同的热磁测量仪器设定氧化和还原条件下的加热环境,探讨这一类磁赤铁矿在不同条件下的热磁行为,进而讨论测量环境对磁性矿物鉴定的影响.

## 2 样品和实验方法

### 2.1 实验样品

本研究采用两个人工合成磁赤铁矿样品:样品 1 是磁赤铁矿粉末,颜色为褐色,由澳大利亚 CSIRO 古地磁实验室 David Clark 博士提供.样品 2 为来自市场上的音乐磁带,Marcell 商标,磁带注明成分为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .之前 Özdemir 等<sup>[16]</sup>的研究也是使用制造磁带的人工磁赤铁矿样品,不同的是,本研究使用的磁带是整段磁带(包括磁赤铁矿涂层之下的塑料薄膜),而上述前人使用的是制造磁带的磁赤铁矿粉末.在热磁实验前对样品 1,2 进行 X 衍射测量(XRD).

### 2.2 实验仪器及加热环境设定

热磁测量仪器有很多种,本研究仅选用高温磁化率仪和高温磁化强度仪器各 2 种进行对比:

仪器 1 为捷克 Agico 公司生产的 KLY-3 卡帕桥,它是目前比较常用的高温磁化率仪.它的样品架是一个封闭的系统,密封程度高,顶端设有通气管道

可对加热炉提供氩气以防止或减弱样品在加热过程中的氧化反应. 通常加热过程中给加热炉提供 50 mm 汞柱压力的氩气. 将此仪器加热环境分为三种: 1) 开放: 将密封处留一开口使加热炉与空气连通; 2) 封闭, 不通氩气; 3) 封闭: 通入氩气或氮气.

仪器 2 是澳大利亚 CSIRO 古地磁实验室制造的高温磁化率仪. 它的样品架与 KLY-3 卡帕桥高温磁化率仪相似, 也是细长可封闭的系统. 该系统也可以设置 3 种不同测量环境: 1) 开放(将密封处留一开口使加热炉与空气连通); 2) 封闭: 抽真空; 3) 封闭: 通入氮气.

仪器 3 是英国利物浦大学地磁实验室的 Curie-Balance, 它的样品架是一个开口向上的空心半球, 直径约 12 mm, 是一个可以与空气接触的开放系统.

仪器 4 是德国慕尼黑大学 Petersen 教授设计制造的可变场强磁天平 VFTB. 它的样品架是一个直径约 6 mm 的石英圆柱空心管, 水平放置, 装上样品后堵上石棉以防测量过程中粉末样品洒出. 它的测量系统也是可以与空气连通的开放系统.

上述测量均从室温加热到 700 °C, 再返回到室温. 封闭条件下的测量, 预先通入氩气或氮气 10 min, 以确保基本排出样品架中的空气. 本文实验在多个实验室完成: KLY-3 卡帕桥高温磁化率测量、VFTB 高温磁化强度测量和样品 1 人工磁赤铁矿的 XRD 测量在兰州大学西部环境教育部重点实

验室完成. 样品 2 人工磁赤铁矿的 XRD 测量在澳大利亚 Macquarie 大学地理系完成, 利物浦高温磁化强度测量在英国利物浦大学完成, CSIRO 高温磁化率仪测量在澳大利亚悉尼 CSIRO 古地磁实验室完成.

### 3 实验结果

#### 3.1 XRD 测量结果

图 1 为样品 1, 2 的 XRD 图谱(为方便比较, Y 轴不表示两个样品衍射强度绝对值大小). 两者的主要衍射峰一致, 不同之处在于样品 2 图谱中 25°(2 $\theta$ 角)前后存在一个较宽且强度较大的衍射峰, 该峰可能是磁带塑料薄膜的反映. 实验结果与前人人工合成磁赤铁矿的 XRD 图谱一致<sup>[21]</sup>. 需要指出的是, 由于磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )具有相同的晶体结构和相似的晶格参数 $a$ (磁铁矿为 0.8396 nm, 磁赤铁矿为 0.8351 nm)<sup>[22]</sup>, 两者的 XRD 图谱非常相似, 因此仅从 XRD 测量难以区分出样品为磁铁矿或磁赤铁矿. 磁铁矿与磁赤铁矿还存在着其它物理性质区别, 如颜色. 本文的样品均为红褐色, 而磁铁矿粉末为黑色, 结合 XRD 结果, 可以推断样品 1 和样品 2(塑料薄膜之上的涂层)均为较纯的磁赤铁矿.

#### 3.2 开放系统的磁赤铁矿热磁行为

本文的开放系统是指测量过程中样品始终可以

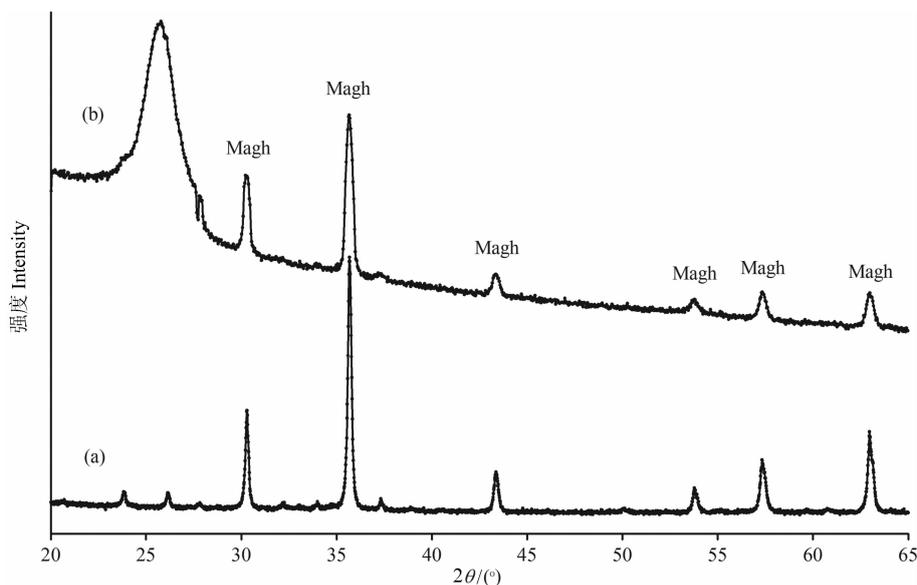


图 1 样品的 XRD 图谱

(a) 样品 1; (b) 样品 2.

Fig. 1 XRD pattern of maghemite

(a) Sample 1; (b) Sample 2.

与空气充分接触. 图 2 为样品 1, 2 在开放系统下测得的磁化强度/磁化率随温度变化的曲线( $J$ - $T/\kappa$ - $T$  曲线), 冷却曲线单独列出(小图). 图 2(a, d)分别为样品 1, 2 的  $J$ - $T$  曲线, 随着温度的升高, 磁化强度缓慢下降, 在 630 °C 左右出现明显转折. 加热与冷却曲线不可逆, 冷却到室温后, 两个样品均失去了绝大部分磁化强度, 冷却曲线中可以观察到 670 °C 的居里点, 表明磁赤铁矿在氧化环境中加热到 700 °C 后基本转化为赤铁矿. 转化温度在 630 °C 以上. 图 2(b, c)分别为样品 1, 2 的  $\kappa$ - $T$  曲线, 其不可逆程度和所显示的居里点与  $J$ - $T$  曲线相似. 不同之处在于  $\kappa$ - $T$  曲线形态与磁畴相关而表现出更为丰富的细节. 随着温度的升高, 两个样品的磁化率均缓慢升高, 这可能与磁颗粒的解阻有关. 加热到解阻温度以上, 磁化率随温度升高而下降, 到达居里点之前形成了明显的

Hopkinson 峰, 随后磁化率陡降.

所有样品在 700 °C 高温处理后, 均失去了几乎所有的磁化强度或磁化率, 从  $\kappa$ - $T$  冷却曲线上可以观察到赤铁矿的居里点和 Hopkinson 峰. 在空气环境中, 两个样品在不同仪器上所测量得的结果一致, 实验结束后取出样品时均发现颜色由褐色变为红色, 表明在开放氧化条件下, 可以通过热磁方法测得本文磁赤铁矿样品的居里点, 且样品在加热 630 °C 以上几乎完全转化为赤铁矿.

### 3.3 封闭系统的磁赤铁矿热磁行为

图 3 为样品 1, 2 在封闭条件下测得的热磁  $\kappa$ - $T$  曲线, 样品 1 在 KLY 卡帕桥上测得(未通氩气), 样品 2 在 CSIRO 古地磁实验室高温磁化率仪上测量(真空环境). 图 3a 与开放系统下所得的结果(图 2b)极为相似, 均显示出 640 °C 左右的居里点、相同

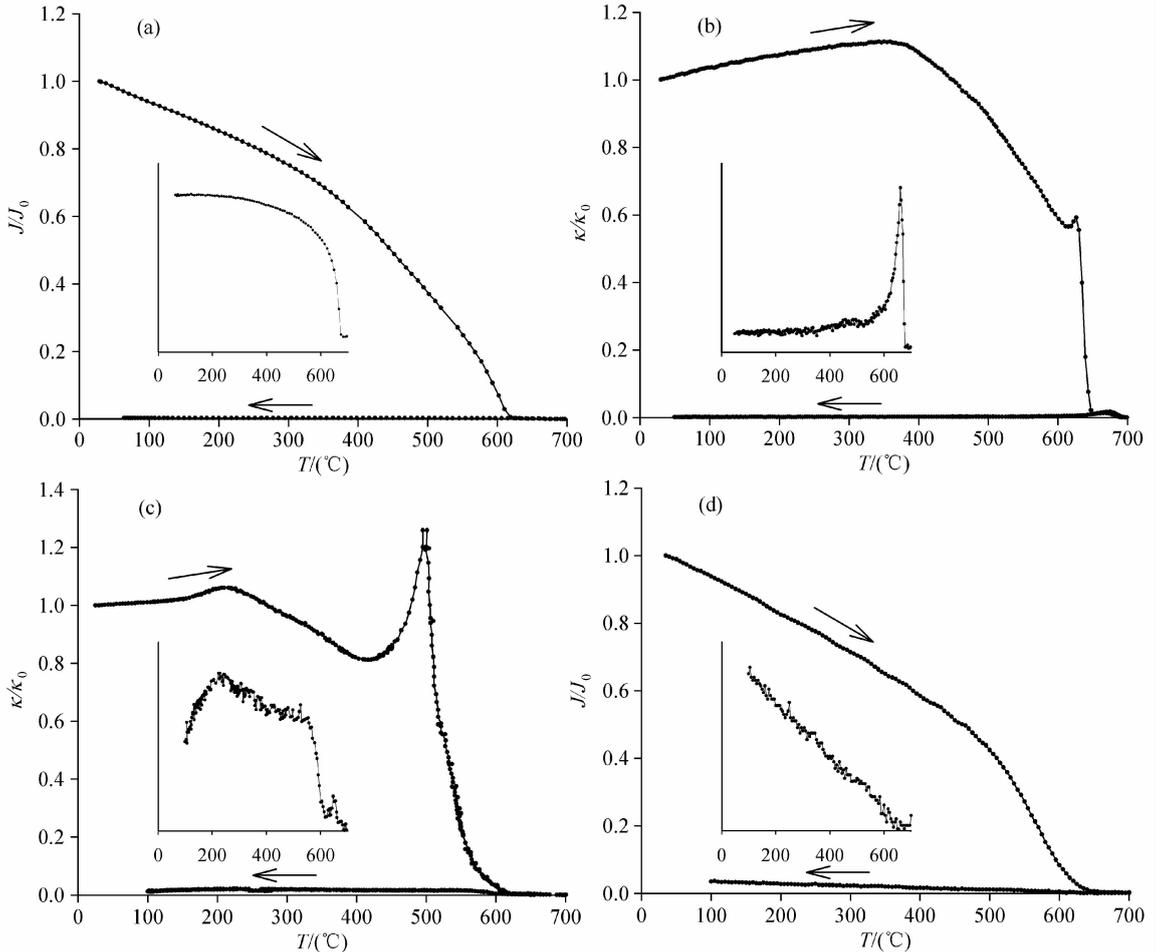


图 2 开放系统下磁赤铁矿的热磁曲线

(a) 样品 1 的 VFTB 居里秤  $J$ - $T$  曲线; (b) 样品 1 的 KLY-3 卡帕桥高温磁化率仪  $\kappa$ - $T$  曲线;

(c) 样品 2 的 CSIRO 高温磁化率仪  $\kappa$ - $T$  曲线; (d) 样品 2 的 Curie-Balance  $J$ - $T$  曲线.

Fig. 2 Thermomagnetic curves of maghemite in open system

(a)  $J$ - $T$  curves of sample 1 measured by VFTB; (b)  $\kappa$ - $T$  curves of sample 1 measured by KLY-3 Kappabridge; (c)  $\kappa$ - $T$  curves of sample 2 measured by CSIRO high temperature magnetometer; (d)  $J$ - $T$  curves of sample 2 measured by Curie-Balance of Liverpool University.

形态的加热曲线以及加热冷却曲线一致的不可逆程度,表明卡帕桥高温磁化率仪在不通氩气的情况下,即使系统封闭,样品架中的空气已经足以使样品发生氧化反应. 样品 2 在空气(图 2c)和真空环境下(图 3b)表现出不同的热磁行为,主要体现在两个方面:1)真空环境下的加热和冷却曲线的居里点约为 590 °C,更接近磁铁矿的居里点;2)冷却至室温后,磁化强度减少约 63%,说明在真空环境中,样品 2 只有部分转化为弱磁性矿物. 真空环境加热后的样品变黑. 实验结果表明,测量环境影响磁赤铁矿的热磁行为,在真空环境中加热,磁赤铁矿部分转化为磁

铁矿,不能测得正确的居里点.

### 3.4 封闭系统(通入氩气或氮气)的磁赤铁矿热磁行为

这一系统下测得的热磁曲线与开放系统下所得结果存在着较大差异. 图 4a 是样品 1 的卡帕桥  $\kappa$ -T 曲线(通入氩气,气压 50 mm 汞柱). 随着温度升高,磁化率升高,可能与磁颗粒解阻有关. 约 250 °C 时,磁化率升高速率增大,可能暗示着在此温度,磁赤铁矿开始转变为另一种强磁性矿物,据加热及冷却曲线的居里点 585 °C,新生成的磁性矿物为磁铁矿. 加热和冷却曲线均存在尖锐的 Hopkinson 峰. 样品冷

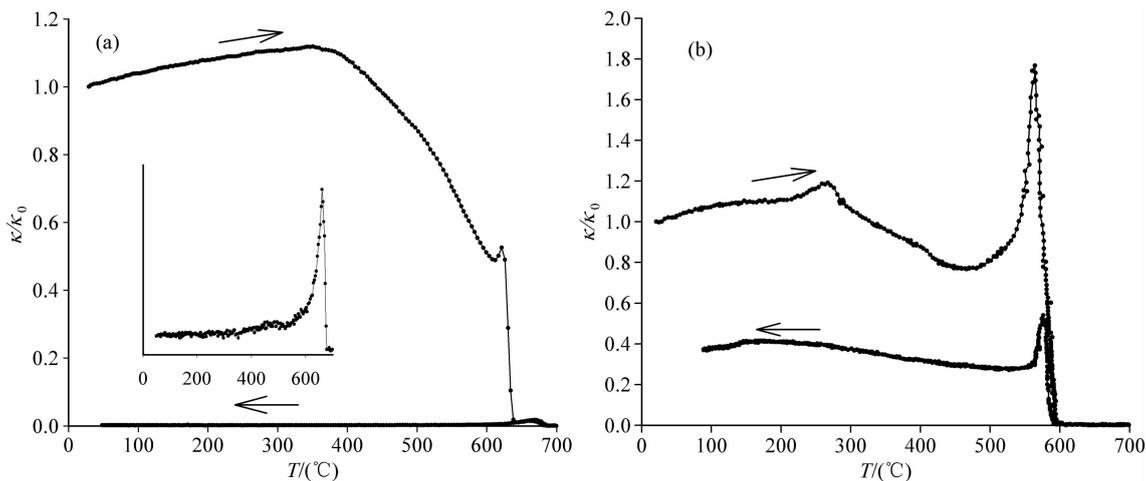


图 3 封闭系统下磁赤铁矿热磁曲线

(a) 样品 1 的 KLY-3 卡帕桥  $\kappa$ -T 曲线; (b) 样品 2 的 CSIRO 高温磁化率仪  $\kappa$ -T 曲线.

Fig. 3 Thermomagnetic curves of maghemite in closed system

(a)  $\kappa$ -T curves of sample 1 measured by KLY-3 Kappa Bridge; (b)  $\kappa$ -T curves of sample 2 measured by CSIRO high temperature magnetometer.

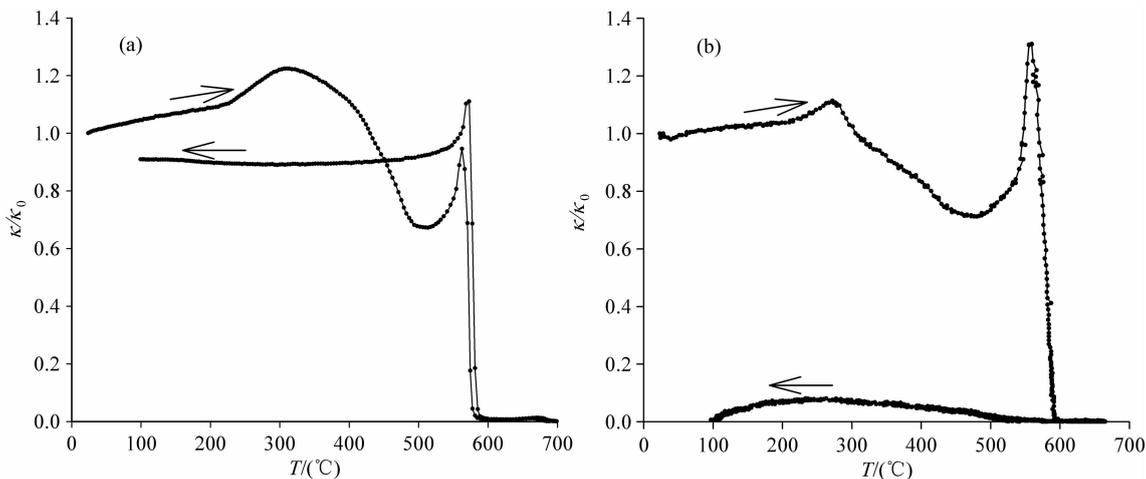


图 4 封闭系统(通入氩气或氮气)下磁赤铁矿热磁曲线

(a) 样品 1 的 KLY-3 卡帕桥  $\kappa$ -T 曲线(氩气环境); (b) 样品 2 的 CSIRO 高温磁化率仪  $\kappa$ -T 曲线(氮气环境).

Fig. 4 Thermomagnetic curves of maghemite in closed system (with Ar or N<sub>2</sub>)

(a)  $\kappa$ -T curves of sample 1 measured by KLY-3 Kappabridge(in Ar); (b)  $\kappa$ -T curves of sample 2 measured by CSIRO high temperature magnetometer(in N<sub>2</sub>).

却后,磁化率下降约 9%。冷却后,发现样品变黑。样品 2 在氮气环境中测量(使用 CSIRO 高温磁化率仪),其加热曲线形态与样品 1 结果极为相似,不同之处在于样品 2 具有更为明显的 Hopkinson 峰和稍高的居里点(约 590 °C)。冷却曲线与样品 1 有很大的差异,表现为冷却后磁化率几乎下降到零,且未见明显磁铁矿居里点。造成这一差异的原因尚不清楚,或许与样品 2 的塑料薄膜有关,实验结果表明,在封闭的还原环境下,热磁方法不能正确识别磁赤铁矿的居里点。

## 4 讨论

磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )是一种常见的亚铁磁性矿物,是氧化透水通气环境良好的指示矿物<sup>[9]</sup>。它也是制造音乐和录像磁带的重要磁性材料,在工业上有很广泛的用途。磁赤铁矿的热磁性质备受关注。刘秀铭<sup>[23]</sup>等根据磁赤铁矿在空气中加热到 700 °C 的居里点及加热冷却曲线的可逆程度,将其划分为几种类型:A、热不稳定型,在 300 °C 以上即开始转变为赤铁矿,如中国黄土高原,西伯利亚、阿拉斯加黄土中的磁赤铁矿;B、部分热稳定型,可测量出居里点,但是在空气中加热到 700 °C 之后,磁赤铁矿转化为赤铁矿。本文所选用的样品正是这一类型;C、热稳定型,加热与冷却曲线完全或部分可逆均显示出磁赤铁矿的居里点,这类样品目前亦有报道,如单畴磁铁矿快速氧化的产物<sup>[23]</sup>,以及天然样品<sup>[19-20]</sup>。热不稳定型磁赤铁矿的热转变为形衍转变<sup>[24]</sup>,不管在空气中,氩气中还是真空中都会发生<sup>[25]</sup>,磁化率或磁化强度在加热曲线约 300~450 °C 之间快速下降,这一特征是鉴定磁赤铁矿的依据之一<sup>[5]</sup>。

部分热稳定型磁赤铁矿的热磁行为则显得较为复杂。本文设定开放-封闭-封闭(通入氩气或氮气)系统最大的差别在于测量过程中样品能否充分与空气中的氧气接触,实质就是氧化还原程度的差异。实验结果表明:部分热稳定型磁赤铁矿在非氧化条件下(如氩气、氮气或真空中)加热转化为磁铁矿,转变温度可能在 250 °C 左右(图 4)。在这种测量条件下,热磁测量无法获得磁赤铁矿的居里点。Grimm 等<sup>[26]</sup>利用热差重分析法研究磁赤铁矿在氩气氛围中的热转变,他们的结果显示,磁赤铁矿在还原条件加热后失去了部分重量,并给出了化学反应式: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ ,即磁赤铁矿在无氧条件下加热转化为磁铁矿和氧气,三价铁部分被还原为二价铁。本研究

给出了这一转化的岩石磁学证据,图 3b 和图 4 中所显示出 585~590 °C 的居里点证实了这一转变。根据化学平衡原理,这一反应只能在测量系统中氧气分压极小的情况才能发生。当样品中含有有机物质时,在加热条件下,有机碳与氧气反应生成二氧化碳,磁赤铁矿向磁铁矿的转化速率加大。反应式可简化为  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ 。Helgason 等<sup>[18]</sup>将磁赤铁矿置于 600 °C 恒温的还原环境中灼烧,发现仅 30 min 后,磁赤铁矿已经转化为磁铁矿。本实验从室温加热到 700 °C 的时间约为 50 min,说明快速加热也能达到同样的效果。在开放的测量系统中,氧气的存在抑制了这一转化,磁赤铁矿中铁的价态不会降低,而表现为晶体结构的转变,即  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这个热转变的温度差别较大,从 250 °C 到 350~900 °C<sup>[25,27]</sup>,热转变的温度可能与磁赤铁矿的粒径有关<sup>[23]</sup>。本文的样品在 630~700 °C 之间的某个温度(居里点之上)开始转化为赤铁矿,因此能够测出居里点。实验结果表明:氧化还原程度影响磁性矿物的热磁行为,对于部分热稳定型磁赤铁矿,只有在氧化条件下才能通过其居里点被正确鉴定。

不同的磁性矿物存在于不同环境中,当环境条件发生变化,磁性矿物也随之转化,以达到新的平衡。这是利用环境磁学反演环境变化的理论基础。人为设定的环境加快了磁性矿物转化的速率,详细研究对比不同磁性矿物在加热环境中的热磁行为,可为磁性矿物的鉴定提供依据。加热过程中,磁性矿物不同程度地发生化学变化或结构转变,磁测仪器捕捉到的这些特征可以用来鉴定样品中的磁性矿物。热磁测量是鉴定磁性矿物最有效最直接的岩石磁学方法,然而由于氧化还原程度影响样品的热磁行为,使得解释变得更加复杂。从上述实验结果可以看出,即使是纯度较高的人工合成磁赤铁矿,在不同的实验环境下也得到了不同的测量结果。天然样品成分复杂,分析热磁数据应该更加谨慎。含有有机质的样品即便在开放测量系统中,也可能存在着局部还原环境。Hanesch 等<sup>[8]</sup>发现,即使在空气环境中加热,有机质也可以将水铁矿、针铁矿或赤铁矿等含铁化合物还原为磁铁矿,导致样品磁性增强。当样品中含有其它还原物质,如硫化物,磁性矿物的转化将更为复杂<sup>[28]</sup>。我们的实验结果表明,磁赤铁矿在还原条件下,加热到 250~350 °C 转变为磁铁矿。因此只有在氧化条件加热下,才能根据居里点来鉴定磁赤铁矿。对于其它磁性矿物的鉴定,氧化还原条件的影响也同样不可忽视。本实验结果启发我们,根据单一的

热磁曲线很容易对磁性矿物的鉴定造成误判,在热磁分析中最好全面对比不同加热条件下的热磁结果.对于富含有机质的天然样品,通过适当手段去除部分有机质再进行热磁测量可能获得更准确的结果.

## 5 结 论

基于人工合成磁赤铁矿样品在不同氧化还原环境下的热磁测量结果,我们得出以下结论:热磁测量环境的开放程度对磁赤铁矿的热磁行为(居里点和曲线可逆程度)产生影响.部分热稳定的磁赤铁矿在高度封闭的氩气氛围的热磁测量环境下,在 250 °C 左右即开始转化为磁铁矿,因此无法通过居里点被正确识别.在开放的氧化条件下,最终转化为赤铁矿,能够测得正确的居里点.当样品中存在有机质时,可能造成局部的还原环境.在热磁分析中应全面对比不同加热条件下的实验结果,根据单一的热磁曲线很容易对磁性矿物造成误判.

**致 谢** 感谢澳大利亚科学院(CSIRO) David Clark 博士提供澳大利亚磁赤铁矿.感谢两位审稿人提出宝贵的修改意见.

## 参考文献(References)

- [1] Thompson R, Oldfield F. Environmental Magnetism. London: Allen and Unwin, 1986; 1-166.
- [2] 刘东生. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985; 1-251.  
Liu T S. Loess and the Environment (in Chinese). Beijing: Science Press, 1985; 1-251.
- [3] Heller F, Evans M E. Loess magnetism. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 211-240.
- [4] 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.  
Liu X M, Liu T S, Heller F, et al. Frequency-dependent susceptibility of loess and Quaternary paleoclimate. *Quaternary Sciences* (in Chinese), 1990, (1): 42-50.
- [5] 邓成龙, 刘青松, 潘永信等. 中国黄土环境磁学. 第四纪研究, 2007, 27(2): 193-209.  
Deng C L, Liu Q S, Pan Y X, et al. Environmental magnetism of Chinese loess-paleosol sequences. *Quaternary Sciences* (in Chinese), 2007, 27(2): 193-209.
- [6] Xia D S, Yang L P, Ma J Y, et al. Magnetic characteristics of dustfall in urban area of north China and its environmental significance. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50(11): 1724-1732.
- [7] 张春霞, 黄宝春. 环境磁学在城市环境污染监测中的应用和进展. 地球物理学进展, 2005, 20(3): 705-711.  
Zhang C X, Huang B C. The application and research progress of environmental magnetism in monitoring urban environment pollution. *Progress in Geophysics* (in Chinese), 2005, 20(3): 705-711.
- [8] Hanesch M, Stanjek H, Petersen N. Thermomagnetic measurements of soil iron minerals; the role of organic carbon. *Geophysical Journal International*, 2006, 165(1): 53-61.
- [9] Taylor R M, Schwertmann U. Maghemite in soils and its origin. I. Properties and observations on soil maghemites. *Clay Minerals*, 1974, 10: 289-298.
- [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. *Geophysical Journal International*, 2005, 161(1): 102-112.
- [11] Liu X M, Hesse P, Rolph T. Origin of maghaemite in Chinese loess deposits: Aeolian or pedogenic? *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1999, 112(3-4): 191-201.
- [12] 刘秀铭, 夏敦胜, 刘东生等. 中国黄土和阿拉斯加黄土磁化率气候记录的两种模式探讨. 第四纪研究, 2007, 27(2): 210-220.  
Liu X M, Xia D S, Liu T S, et al. Discussion on two models of paleoclimatic records of magnetic susceptibility of Alaskan and Chinese loess. *Quaternary Sciences* (in Chinese), 2007, 27(2): 210-220.
- [13] Liu X M, Hesse P, Rolph T, et al. Properties of magnetic mineralogy of Alaskan loess; evidence for pedogenesis. *Quaternary International*, 1999, 62(1): 93-102.
- [14] 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, 2007, 37(10): 1382-1391.  
Liu X M, Liu T S, Xia D S, et al. Two pedogenic models for paleoclimatic records of magnetic susceptibility from Chinese and Siberian loess. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 51(2): 284-293.
- [15] 刘青松, 邓成龙, 潘永信. 磁铁矿和磁赤铁矿磁化率的温度和频率特性及其环境磁学意义. 第四纪研究, 2007, 27(6): 955-962.  
Liu Q S, Deng C L, Pan Y X. Temperature-dependency and frequency-dependency of magnetic susceptibility of magnetite and maghemite and their significance for environmental magnetism. *Quaternary Sciences* (in Chinese), 2007, 27(6): 955-962.
- [16] Özdemir Ö, Banerjee S K. High temperature stability of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *Geophysical Research Letters*, 1984, 11(3): 161-164.
- [17] Özdemir Ö. High-temperature hysteresis and thermoremanence of single-domain maghemite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1990, 65(1-2): 125-136.
- [18] Helgason Ö, Gunnlaugsson H P, Steinhörsson S, et al. High temperature stability of maghemite in partially oxidized basalt lava. *Hyperfine Interactions*, 1992, 70(1-4): 981-984.

- [19] de Boer C B, Dekkers M J. Grain-size dependence of the rock magnetic properties for a natural maghemite. *Geophysical Research Letters*, 1996, 23(20): 2815-2818.
- [20] Gehring A U, Fischer H, Louvel M, et al. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. *Geophysical Journal International*, 2009, 179(3): 1361-1371.
- [21] Liu X M, Fu S Y, Xiao H M. Synthesis of maghemite sub-microspheres by simple solvothermal reduction method. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(5): 1554-1558.
- [22] 曲晓飞, 姚奇志, 周根陶. 纳米磁铁矿链的仿生合成及其生物矿化意义. *高校地质学报*, 2011, 17(1): 66-75.  
Qü X F, Yao Q Z, Zhou G T. Biomimetic formation of nanomagnetite chain: Implication for magnetosome mineralization. *Geological Journal of China Universities* (in Chinese), 2011, 17(1): 66-75.
- [23] 刘秀铭, John SHAW, 蒋建中等. 磁赤铁矿的几种类型与特点分析. *中国科学 D 辑*, 2010, 40(5): 592-602.  
Liu X M, Shaw J, Jiang J Z, et al. Analysis on variety and characteristics of maghemite. *Science in China Series D: Earth Sciences* (in Chinese), 2010, 40(5): 592-602.
- [24] 田莉丽, 邓成龙. 岩石的磁学性质. *地球物理学进展*, 2001, 16(2): 109-117.  
Tian L L, Deng C L. A brief introduction to rock magnetism. *Progress in Geophysics* (in Chinese), 2001, 16(2): 109-117.
- [25] Dunlop D J, Özdemir Ö. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. Cambridge: Cambridge University, 1997: 1-573.
- [26] Grimm S, Stelzner T, Leuthäuser J, et al. Particle size effects on the thermal behaviour of maghemite synthesised by flame pyrolysis. *Thermochimica Acta*, 1997, 300(1-2): 141-148.
- [27] Verwey E J M. The crystal structure of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Z Krista*, 1935, 91: 65-69.
- [28] 吴文芳, 李金华, 张春霞等. 有机质对纳米级磁铁矿热稳定性的影响. *地球物理学报*, 2010, 53(10): 2427-2434.  
Wu W F, Li J H, Zhang C X, et al. Effects of organic matter on thermal stability of nanometer-sized magnetite. *Chinese Journal of Geophysical* (in Chinese), 2010, 53(10): 2427-2434.

(本文编辑 胡素芳)