

# 菱铁矿热转变过程中岩石磁学 性质基本特征<sup>\*</sup>

潘永信<sup>1)</sup> 林 缅<sup>2)</sup> 郝锦绮<sup>3)</sup>

1) 中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100101

2) 中国科学院力学研究所,北京 100080

3) 中国地震局构造物理开放实验室,北京 100081

## 摘要

利用吉林大栗子铁矿纯菱铁矿样品,系统测量了菱铁矿在空气环境下热处理产物的磁化特征。揭示出其饱和等温剩磁(SIRM)、剩磁矫顽力( $H_{cr}$ )和居里温度( $T_c$ )随加热温度升高而发生的系列变化,菱铁矿氧化过程中准稳定态磁性矿物磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )是中间产物之一,并且具有较高的热稳定性。X射线衍射和穆斯堡尔(Mossbauer)效应等分析结果证实了岩石磁学研究所揭示的菱铁矿氧化中磁性矿物转变过程。菱铁矿氧化过程中结晶结构的转变可能会影响其氧化产物的磁性特征。

**关键词** 等温剩磁,居里温度,剩磁矫顽力,菱铁矿,热处理。

## 1 引 言

菱铁矿( $\text{FeCO}_3$ )多以碎屑颗粒或以胶结物的形式广泛分布于不同环境沉积岩中,特别是在湖相和海相沉积物中十分常见。鉴于它的重要工业价值和理论意义,传统的方法是利用差热分析(DTA)、热磁(TM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外吸收光谱(FTIR)和穆斯堡尔谱(Mossbauer)等分析手段对菱铁矿的矿物学特征做了大量的工作<sup>[1-4]</sup>。由于菱铁矿的尼尔温度( $T_N$ )在38K左右<sup>[5]</sup>,所以在常温下为顺磁性,不具有载剩磁能力,它的磁性特征常常被古地磁学家们忽视<sup>[6]</sup>。然而,菱铁矿容易受热发生氧化分解,转变为具有强载磁能力的铁氧化物,即使在较弱的外磁场影响下就可能导致古地磁热退磁实验的失败<sup>[7-9]</sup>。早期研究发现受到氧化作用的含菱铁矿岩石有异常的磁化率和磁化率各向异性特征<sup>[10-12]</sup>。认识菱铁矿氧化分解过程中磁化特征变化是古地磁学、磁各向异性和环境磁学研究中需要解决的一个重要问题。

## 2 样品与测试仪器

菱铁矿样品采自吉林省大栗子铁矿东山坑道,矿石新鲜无氧化,结晶粗大。经显微镜

\* 科技部九五攻关专题和国家自然科学基金委项目(49454005)。

本文1999-05-04日收到修定稿。

和X射线荧光分析得知样品纯度相当高。为了防止出现高温产物人工磁化强度过大或样品破裂,将粉碎成76—280μm的细颗粒菱铁矿以6%—8%(重量比)与无磁性高岭石粘土均匀混合,制成边长为2cm的立方体含菱铁矿样品。使用粘土样品的化学分析和磁化率随温度变化的对比实验表明,来自粘土的磁性影响非常微弱,完全可以忽略不计。因此,样品磁性变化均可以认为是菱铁矿的变化引起的。

样品的磁性测量在中国科学院地质地球物理研究所古地磁实验室完成。热处理使用MMTD60型热退磁炉,四层 $\mu$ 合金屏蔽并内置自动消磁线圈系统,炉内残留磁场强度不超过10nT。设定逐步热处理温度为150,200,250,300,350,400,420,450,490,510,530,550,580,610,640,680,700和720°C(每次恒温40min)。样品磁化率( $\kappa$ )随温度变化测量使用Bartington MS2温度磁化率系统。样品磁化率各向异性(AMS)的测量使用KLY-3s型磁化率仪,灵敏度为 $1.2 \times 10^{-8}$ SI。测量等温剩磁(IRM)使用2G660型脉冲磁力仪,最高磁化场强度为2.7T。非磁滞剩磁(ARM)获得采用自制装置(由Schonsted公司GSD-1交变退磁仪改装),偏置直流稳定场的大小在0.01—0.15mT之间可调。全部弱磁和强磁样品的剩磁测量分别使用2G低温超导岩石磁力仪和DSM-1旋转磁力仪完成。热磁天平实验在中国地震局地球物理研究所构造物理开放实验室磁天平上完成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热磁天平结果

称取约0.2g的菱铁矿粉末样品,在空气环境下由室温连续加热至720°C后,再冷却至室温。稳定外加磁场为0.48T。在低于400°C时,磁化强度随温度的升高而降低,明显具有顺磁性磁化特征(图1)。在400°C附近随着温度升高,磁化强度急剧增大,反映样品中有载磁能力很强的新矿物大量生成。在560°C—590°C之间出现磁化强度的急剧降低。造成磁化强度迅速降低有两种可能性,一是接近新生磁性矿物的居里温度 $T_c$ ,二是新生磁性矿物迅速转变为弱磁性矿物。在冷却过程中,在580°C以下至室温,样品磁化强度逐渐升高(室温时增长约70余倍)。这表明样品中强磁性矿物在继续生成,同时新生磁性矿物的居里温度是在580°C附近,它是加热过程中出现磁化强度降低的原因。据此初步判断在连续加热过程中生成磁铁矿。

为了进一步观测样品在加热前后磁性特征和判断样品中矿物相的性质,分别取未加热和加热后样品少量,置于样品仓中。保持室温条件,使线圈中通过的电流逐步升高至4A、6A、8A、10A和12A,分别测量不同外场强度下样品磁化强度的变化。图2表示不同温度条件处理后样品最大磁化强度变化。未加热菱铁矿样品的视磁场强度与外场强度呈线性关系,符合菱铁矿的顺磁性特征。样品经530°C(恒温30min)热处理,在最小磁化外场(0.48T)的外场中即完全达到了饱和,饱和磁矩为77.14Am<sup>2</sup>/kg,低于纯磁铁矿的饱和磁化强度。根据图1所示,这主要是样品不完全氧化造成的。重复加热至720°C后样品的磁化强度,在1.2T外场中仍远没有达到饱和,结合磁化率温度曲线上升675°C附近时Hopkinson型峰的明显出现,可初步判断此时矿物成分可能是饱和场在5T以上的赤铁矿。

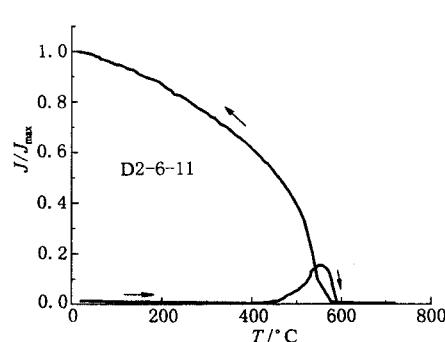


图1 典型菱铁矿样品的热磁曲线

空气环境, 稳定外场强度 0.48T

Fig. 1 Thermomagnetic curves of siderite heated in air under a steady field of 0.48T

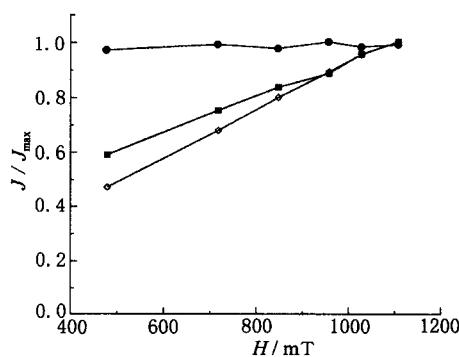


图2 经不同温度处理后样品最大磁化强度的变化

图中菱形、圆圈和方块分别代表未加热、530°C 和 720°C 热处理样品

Fig. 2 Variation of magnetization of samples of unheated (rhombohedral), heated after 530°C (circles) and 720°C (squares)

### 3.2 等温剩磁(IRM)特征

样品饱和磁化场  $H_s$  和饱和等温剩磁 SIRM 的高低与样品中磁性矿物类型及其含量有关。磁铁矿的  $H_s$  一般为 0.1—0.2T, 而赤铁矿和针铁矿的  $H_s$  则高于 5T。将样品经过逐步热处理至 680°C, 不同温度点上以 10—100mT 的间隔获得 IRM 磁化。为了尽量减小上一个温度点 IRM 磁化对下一个温度点 IRM 磁化的叠加影响, 每次加热后和磁化前将样品在峰值为 90mT 的交变磁场中清洗。

SIRM 获得特征明显随热处理温度的不同而变化(图3)。未加热样品 SIRM 很小, 经 300°C 热处理样品获得 IRM 的能力仍然很低。经 400—550°C 热处理后样品的 SIRM 曲线形态相似,  $H_s$  都在 100mT 左右。但样品的 SIRM 在 490°C 前随热处理温度升高而增大, 之后却随温度升高而降低。样品经 680°C 热处理后, SIRM 曲线明显由两种具不同  $H_s$  的组分组成, 一种组分在 100mT 附近显示出饱和迹象, 而另一种组分至 2.7T 仍未出现饱和。上述结果表明, 逐步加热过程中先期生成的强磁性矿物又转变为难以饱和的弱磁性矿物。这与磁化率变化结果相吻合<sup>[12]</sup>。

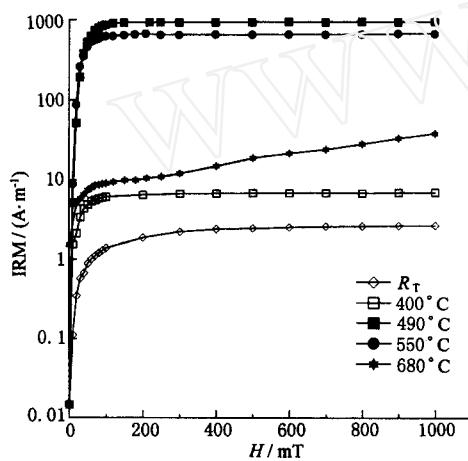


图3 菱铁矿及其部分热氧化样品的典型等温剩磁获得曲线

标注温度为热处理最高温度,  $R_T$  指未加热。纵坐标使用对数坐标。

Fig. 3 SIRM acquisition curves of siderite and its oxides. High temperatures of thermal-treatment are marked.  $R_T$  stands for the room temperature.

周姚秀等<sup>[9]</sup>在研究内蒙古菱铁矿砂岩中

发现当退磁温度超过500℃时,等温剩磁在几十毫特斯拉出现一个无法解释的峰。刘皇风等<sup>[13,14]</sup>进一步详细研究了这种异常等温剩磁,用正常磁相和逆磁相的耦合来解释这种异常等温剩磁行为。我们的实验结果未发现上述异常等温剩磁现象,但并不排除粒度差异影响。

将分别经过530℃、640℃、700℃和720℃逐步热处理的样品,在测量其SIRM获得曲线后,施加反向磁化场,测量反向场退磁曲线。使SIRM最小或开始反向磁化的场强可视为SIRM的剩磁矫顽力( $H_{cr}$ )。同样,在每次热处理后和再次获得IRM磁化前,使样品在90mT的交变磁场中退磁,以尽量消除上次IRM未被热退磁的残余影响。530℃热处理后样品中的 $H_s$ 和 $H_{cr}$ 分别为0.1T和22mT(图4)。经640℃热处理后,SIRM获得曲线和反向场退磁曲线上都可见明显的拐点,显示出至少有两种磁性矿物存在(软磁相 $H_s = 0.11\text{T}$ 和 $H_{cr} = 33\text{mT}$ ;硬磁相 $H_s > 2.7\text{T}$ 和 $H_{cr} = 0.49\text{T}$ )。随着热处理温度的进一步升高软磁相含量降低,硬磁相矿物含量明显增加。加热至700℃后,低 $H_{cr}$ 磁性矿物含量已经非常低,样品以高 $H_{cr}$ 的矿物为主,样品在2.7T外场中远没有饱和迹象, $H_{cr}$ 高达近1T,低 $H_{cr}$ 磁性矿物已基本消失。根据Özdemir和Dunlop等<sup>[15]</sup>研究结果,当一种磁性矿物转变为另一种磁性矿物时,它们内部应力作用可以使矫顽力值高于它们单个矿物的矫顽力大小。

此外,在偏置直流场强为0.12mT外场中使样品获得ARM,然后采用2G三轴交变退磁仪进行交变退磁。显示样品中值退磁场(MDF)随热处理温度的增加而变大。500—650℃热处理样品的MDF在9—15mT之间,经720℃热处理样品的MDF明显增大,在120mT的交变磁场中仍有15%残留剩磁,也表明高温氧化产物中硬磁含量增加。

### 3.3 Lowrie三轴磁化结果

为进一步查明磁化特征与矿物相之间的关系,将不同温度逐步热处理后的样品,分别沿3个相互垂直的方向依次在强度2.7T、0.5T和0.05T的外场中磁化,测量样品软磁( $< 0.05\text{T}$ )、中磁(0.05—0.5T)和硬磁(0.5—2.7T)磁化组分的热退磁曲线。经过580℃热处理后样品以中磁组分含量为主,该分量在200—300℃之间强度明显减弱,反映磁赤铁矿的特征,软磁组分的阻挡温度小于580℃,显示磁铁矿特征,硬磁组分含量最低,其阻挡温度接近680℃,则为赤铁矿的特征(图5a)。经610℃和640℃热处理后样品除饱和剩磁强

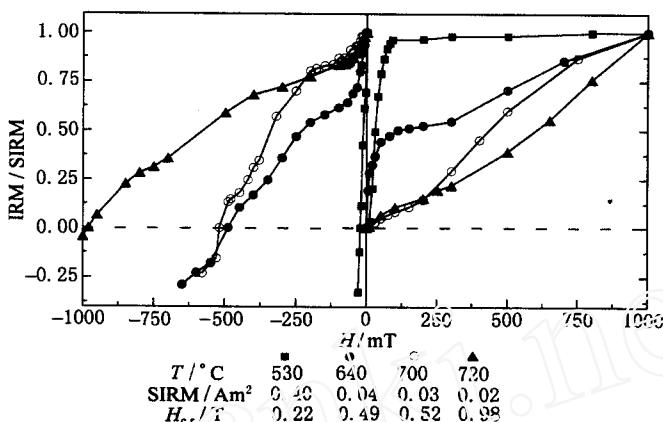


图4 经不同温度逐步热处理样品的等温剩磁获得曲线与SIRM反向退磁曲线

T、SIRM和 $H_{cr}$ 分别代表最高热处理温度、饱和等温剩磁强度和饱和等温剩磁矫顽力。

Fig. 4 SIRM acquisition and its back-field demagnetization of samples heated after different temperature. T, SIRM and  $H_{cr}$  stand for high temperature, saturated IRM and the coercivity of SIRM.

度继续降低外,载磁仍以中磁组分为主。当样品经过 720℃热处理后,样品总磁化强度显著降低,剩磁主要携带者变为硬磁组分,表明样品中磁性矿物几乎全部由赤铁矿组成(图 5b)。250℃附近的强度降低可能与少量磁赤铁矿的存在有关。总强度的降低主要是因为赤铁矿的剩余饱和磁化强度比磁铁矿和磁赤铁矿要低 2 个数量级。注意到中磁组分阻挡温度谱较宽,结合磁赤铁矿向赤铁矿转换温度范围较宽<sup>[16]</sup>和 200—300℃磁化强度降低的特点,推断磁赤铁矿为中磁主要载体。上述结果说明,磁赤铁矿和赤铁矿为菱铁矿氧化过程中高温段的主要产物,赤铁矿为最终产物。这一结论得到穆斯堡尔效应实验验证。

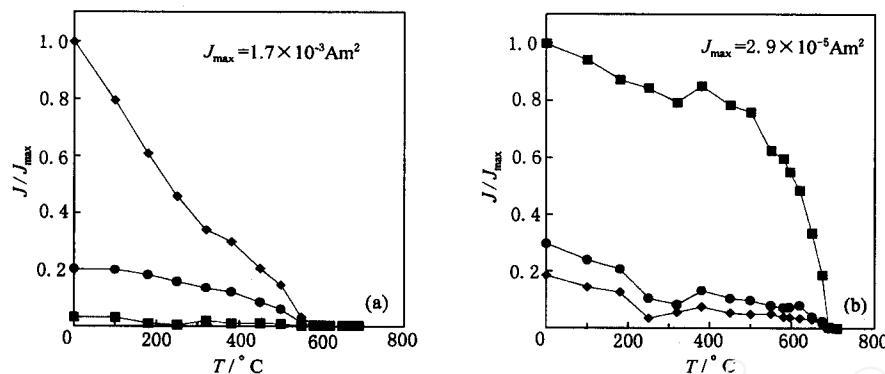


图 5 经不同温度逐步热处理样品的典型三轴磁化热退磁曲线

(a) 580℃; (b) 720℃(曾重复最高温度加热一次)

实心圆、菱形和方块分别代表软磁(<0.05T)、中磁(0.05—0.5T)和硬磁(0.5—2.7T)组分。

Fig. 5 Diagram of thermal demagnetization of 3-axis IRM of samples heated after different temperatures. (a) 580°C; (b) 720°C. Solid circles, rhombohedral, and squares stand for the soft (< 0.05T), medium (0.05—0.5T) and hard (> 0.5T) component, respectively.

### 3.4 磁性变化与矿物相转变的关系

显微镜、X 射线衍射和穆斯堡尔效应分析结果表明,上述逐步热处理菱铁矿的氧化产物,自 300℃ 左右开始,首先氧化生成磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),它可能由菱铁矿直接分解生成,也可能通过菱铁矿分解出的 FeO 和  $\text{CO}_2$  气体反应(氧化)产生。在 490—530℃ 左右菱铁矿分解较为彻底,磁铁矿继续氧化生成同样具有尖晶石结构的磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在一定温度范围出现。随温度升高和受热时间的加长,二者均向稳定的赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )转变。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  早于磁赤铁矿消失。XRD 和穆斯堡尔谱都揭示出,逐步加热至 680℃ 时,氧化产物主要由赤铁矿组成,存在有少量的磁赤铁矿。磁赤铁矿与磁铁矿的许多磁性和结晶结构十分相似,一般磁参数和 XRD 都难以区分,但二者在穆斯堡尔谱上差异明显。需要特别指出的是,菱铁矿的矿物转变受到氧化温度、加热速率、气体环境以及菱铁矿结晶特性等因素的影响,其矿物相和结晶结构的转变过程往往是非常复杂的。

Housen 等曾测量了含菱铁矿样品的低温磁学性质<sup>[17]</sup>,发现在 5K 时有场冷却样品的剩磁比零场冷却样品的剩磁高一个数量级,升温过程中在 25—40K 两组样品的剩磁都急剧降低。当加热到 40K 以上时,两组样品的剩磁行为没有区别。这些磁性变化都表现出菱铁矿低温反铁磁性特征。虽然菱铁矿与磁黄铁矿在沉积物中常常伴生,而且二者的低

温磁性在30—40K都存在着转变<sup>[17,19]</sup>,但是可以根据它们的高温岩石磁学性质差异加以区分。

此外,目前对于结晶结构转变影响结晶化学剩磁的认识很贫乏<sup>[18]</sup>。至于矿物热转变中菱面体结构(菱铁矿)变为尖晶石结构(磁铁矿和磁赤铁矿),再变为菱面体结构(赤铁矿)和变化过程对于磁性的影响,尚有待进一步研究。图4中异常高的剩磁矫顽力可能与结晶结构转变有关。

## 4 结 论

热处理菱铁矿中的磁性变化过程与矿物转化过程之间,存在着很强的对应关系。在上述逐步热处理过程中,490℃左右样品中菱铁矿几乎全部转变为磁铁矿,样品磁化率 $\kappa$ 和SIRM等均达到峰值。磁铁矿逐渐氧化生成磁赤铁矿和赤铁矿,样品除 $\kappa$ 和SIRM等降低外,饱和磁化场 $H_s$ 和 $H_{cr}$ 值等参数增大。对比连续加热和逐步加热处理中磁性的异同表明,除温度因素外,受热时间和粒度因素的影响是不可忽略的。异常剩磁矫顽力和磁化强度说明矿物结晶结构变化对磁性的影响是重要的。

可以清楚地看出,磁参数(如 $\kappa$ 、 $T_c$ 、SIRM、 $H_s$ 和 $H_{cr}$ 等)对样品中磁性矿物的反映是敏感和可信的。除磁化率随温度变化外,结合等温剩磁特征和Lowrie三轴磁化法是判别样品中磁性矿物组成的重要手段。

菱铁矿在我国广泛分布的晚古生代含煤岩系中十分常见,尤其在泻湖沼泽亚环境等半封闭还原环境沉积多见。或以成岩结核形式存在,或与方解石组成许多碎屑岩的填隙物。样品菱铁矿的存在及其后期矿物转化无疑会严重影响古地磁研究结果。可以结合上述岩石磁学特征检验样品是否含有菱铁矿。对于含菱铁矿的沉积岩(物)样品,建议最好避免热退磁而使用交变退磁方法,或者使用低温热退磁和交变退磁结合方法来获得样品的稳定特征剩磁方向。

本工作得到了周姚秀教授和朱日祥研究员的悉心指导,在此深表谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Seguin M. Instability of FeCO<sub>3</sub> in air. *Am. J. Sci.*, 1966, **264**:562—568
- 2 Gallagher P K, Warne S St J. Thermomagnetometry and thermal decomposition of siderite. *Thermochimica Acta*, 1981, **43**:253—267
- 3 Gallagher P K, Weat K W, Warne S St J. Use of the Mossbauer effect to study the thermal decomposition of siderite *Thermochimica Acta*, 1981, **50**:41—47
- 4 Dubrawski J V. Thermal decomposition of some siderite-magnesite minerals using DSC. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, **37**:1213—1221
- 5 Jacobs L S. Metamagnetism of siderite (FeCO<sub>3</sub>). *J Applied Physics*, 1963, **34**:1106—1107
- 6 Ellwood B B, Chrzanowski T J, Long G J et al. Siderite formation in anoxic deep-sea sediments: A synergistic bacterially controlled process with important implications in paleomagnetism. *Geology*, 1988, **18**: 124—127
- 7 Özdemir O, Deutsch E R. Magnetic properties of oolitic iron ore on Bell Island, Newfoundland. *Earth*

- Planet Sci Lett., 1984, 69:427—441
- 8 Hus J J. The magnetic properties of siderite concretions and the CRM of their oxidation products. Phys. Earth Planet. Inter., 1990, 63:41—57
- 9 周姚秀, 赵西西, 许同春等. 含菱铁矿砂岩磁性的初步研究. 地球物理学报, 1991, 34(3):343—354  
ZHOU Yao-Xiu, ZHAO Xi-Xi, XU Tong-Chun et al. Primary magnetic study on the siderite-bearing sandstone, *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 1991, 34(3):343—354
- 10 Ellwood B B, Balsam W, Burkart B, et al. Anomalous magnetic behavior in rocks containing the mineral siderite: paleomagnetic implications. *J. Geophys. Res.*, 1986, 91:12779—12790
- 11 Hirt A M, Gehring A U. Thermal alteration of the magnetic mineralogy in ferrous rocks. *J. Geophys. Res.*, 1991, 96:9947—9953
- 12 潘永信, 朱日祥, 刘青松等. 热处理中菱铁矿磁化率变化与其各向异性交换特征. 科学通报, 1998, 43(12): 1319—1322  
PAN Yong-Xin, ZHU Ri-Xiang, LIU Qing-Song, et al. The Magnetic Susceptibility Variation and AMS Exchange in Thermal-treatment of Siderite, *Chinese Science Bulletin* (in Chinese), 1998, 43(12): 1319—1322
- 13 刘皇风, 周姚秀, 董金明等. 菱铁矿热处理后的异常等温剩磁特征. 北京大学学报, 1994, 30(1): 61—70  
LIU Huang-Feng, ZHOU Yao-Xiu, DONG Jin-Ming et al. Anomalous characteristics of isothermal remanent magnetization obtained from the heated siderite specimens, *Acta Scientiarum Naturalium, Universitatis Pekinensis* (in Chinese), 1994, 30(1):61—70
- 14 刘皇风, 周姚秀, 董金明等. 菱铁矿热处理后的异常等温剩磁与逆向磁化, 北京大学学报, 1995, 31(5): 621—630  
LIU Huang-Feng, ZHOU Yao-Xiu, DONG Jin-Ming et al. The anomaly of the isothermal remanent magnetization of the heated siderite and the reverse magnetization, *Acta Scientiarum Naturalium, Universitatis Pekinensis* (in Chinese), 1995, 31(5): 622—630
- 15 Özdemir O, Dunlop D J. Chemico-viscous remanent magnetization during the transformation of maghemite to hematite. *J. Geophys. Res.*, 1989, 243:1043—1047
- 16 Özdemir O, Banerjee S K. High temperature stability of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Geophys. Res. Lett.*, 1984, 11(3):161—164
- 17 Housen B A, Banerjee S K, Moskowitz B M. Lower-temperature magnetic properties of siderite and magnetite in marine sediments. *Geophys. Res. lett.*, 1996, 23:2843—2846
- 18 Dunlop D J, Özdemir O. Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 1997
- 19 Dekkers M J, Mattei J L, Fillion G, et al. Grain-size dependence of the magnetic behavior of pyrrhotite during its low-temperature transition at 34K. *Geophys. Res. lett.*, 1989, 16:855—858

## ROCK-MAGNETIC PROPERTIES RELATED TO THERMAL MINERAL ALTERATIONS IN SIDERITE SAMPLES

PAN YONG-XIN<sup>1)</sup> LIN MIAN<sup>2)</sup> HAO JIN-QI<sup>3)</sup>

1) Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2) Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

3) Tectonophysics Open Laboratory, Chinese Seismic Bureau, Beijing 100081, China

### Abstract

Rock-magnetic properties were systematically measured on thermal oxidation products of siderite samples that were collected from Dalizi iron deposit, Jilin province. It was revealed that the isothermal remanent magnetization (IRM), remanence coercivity ( $H_{cr}$ ) and Curie temperature ( $T_c$ ) of siderite samples varied with different thermal treatment temperatures. Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) was found to be one of the intermediate products during siderite oxidation in air atmosphere, and with relatively high thermal stability. The mineral transformations indicated by rock-magnetic methods were proved by the X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer effect experiments. The crystalline structure transitions during the siderite oxidation processes might affect the magnetic properties of oxidized siderite samples.

**Key words** SIRM, Curie temperature, Coercivity of remanent magnetization, Siderite, Thermal treatment.

**作者简介** 潘永信,男,1964年生,1988年在中国地质大学(武汉)获硕士学位,1998年在中国科学院地球物理研究所获博士学位,现为中国科学院地质与地球物理研究所副研究员,主要从事岩石磁学、环境磁学、地球磁场古强度和古地磁漂移等方面研究工作。