

李明坤, 欧阳婷萍, 田成静, 朱照宇, 唐志华, 彭学超, 邱燕, 钟和贤. 失水对海洋沉积物磁学性质的影响[J]. 热带地理, 2016, 36(3): 438-447.

LI Mingkun, OUYANG Tingping, TIAN Chengjing, ZHU Zhaoyu, TANG Zhihua, PENG Xuechao, QIU Yan, ZHONG Hexian. Effect of Dehydration of Marine Sediments on Their Magnetic Properties[J]. Tropical Geography, 2016, 36(3): 438-447.

失水对海洋沉积物磁学性质的影响

李明坤^{1,2}, 欧阳婷萍¹, 田成静^{1,3}, 朱照宇¹, 唐志华^{1,2}, 彭学超³, 邱燕³, 钟和贤³

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广州海洋地质调查局, 广州 510075)

摘 要: 为了探究沉积物的干燥过程及方式对其磁学性质的影响, 选取含水率高的南海沉积物样品, 对其中 685 个样品在自然条件下逐步晾干, 并每间隔 40 d 测量 1 次低频磁化率(κ_{lf})、高频磁化率(κ_{hf})、饱和等温剩磁(*SIRM*)、 S_{300} 和频率磁化率系数(κ_{fd}), 共测量 5 次; 对另外 60 个样品进行冷冻干燥, 并在干燥前后测量相同的磁学参数。结果表明: 1) 自然晾干过程中, 除少数异常点(约 7%)外, 大多数样品的 κ_{lf} 和 κ_{hf} 呈减小趋势, 少数样品呈增大趋势, S_{300} 和 κ_{fd} 均呈减小趋势, *SIRM* 先减后增, 整体上呈增大趋势; 2) 冷冻干燥过程中, 样品的 κ_{lf} 、 κ_{hf} 、 S_{300} 和 κ_{fd} 呈增大趋势, *SIRM* 呈减小趋势; 3) 2 种干燥方法均不影响 κ_{lf} 、 κ_{hf} 、*SIRM* 和 S_{300} 的剖面变化趋势, 但对 κ_{fd} 的影响较大, 这在磁学指标的古环境研究中具有关键的指示意义。磁学参数的变化, 可能是由于失水过程发生的微弱氧化作用、失水导致水的抗磁性“负贡献”降低、细粒磁铁矿和磁赤铁矿在湿润状态下转变成顺磁性和不完全反铁磁性等综合因素造成的。建议对同一批次的样品采取相同的干燥方法。

关键词: 海洋沉积物; 失水; 磁学性质; 自然晾干; 冷冻干燥

中图分类号: P343.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5221(2016)03-0438-10

DOI: 10.13284/j.cnki.rddl.002843

环境磁学是一门介于地球科学、环境科学与磁学之间的新兴边缘学科。沉积物的磁学分析具有快速、无损、经济等优点, 因此环境磁学被广泛应用于海洋、湖泊、黄土等沉积载体的研究中^[1-6]。在古气候研究中, 磁学参数对季风强弱、物源输入变化等具有良好的指示作用, 能非常灵敏地揭示古气候事件和古环境变化。因此, 海洋沉积物的磁性分析已成为古气候/古环境变化及沉积物物源等研究领域一种常用的重要技术手段^[6-8]。通常, 制备海洋沉积物磁学分析样品的方法有湿样法和干样法。湿样法即直接将取自海底的沉积物用无磁性样品盒封装后进行分析测试; 干样法则通过自然晾干、冻干或烘干等方法将样品干燥后称重、装样后再行分析测试^[9-10]。湿样法制备的样品, 可保持样品原来的方位状态, 能进行定向测试; 干样法则能排除水的干扰。不同的方法对沉积物磁学性质会造成什么样的影响及其影响程度如何? 这是我们关注的问题, 尤其是

在古气候古环境研究中, 磁学测试是一个很关键的问题。

水对沉积物的沉积后剩磁(pDRM)、磁化率各向异性(AMS)等有明显影响, 样品在失水过程中能获得“干燥剩磁”, 因此很早就受到古地磁学家们的关注^[11-15]。而关于水对磁化率及人工获得的剩磁(即环境磁学参数)的影响, 则关注较少。水本身是一种抗磁性物质^[19], 海洋、湖泊等含水沉积物利用湿样法制样时对磁性矿物浓度存在“稀释”作用, 尤其是磁化率很低的样品^[16-17]。因此, 样品的干燥可能会引起磁学参数的变化。在缓慢变干的过程中, 化学及生物化学作用会使沉积物的磁化率降低^[18]。湖泊沉积物的干燥实验表明: 湿润的湖泊沉积物样品放置在在有氧及无氧的室温环境中, 磁化率值均呈降低趋势^[19-20]。Oldfield 等^[21]发现: 在室温下放置 3 a 的土壤和湖泊沉积物混合样品的磁化率及等温剩磁(*IRM*_{300mT})都降低。海洋沉积物中磁性较强的腐泥

收稿日期: 2016-02-01; 修回日期: 2016-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(41272384); 海洋地质保障工程项目(GZH 200900504); 中国科学院青年创新促进会项目

作者简介: 李明坤(1991-), 男, 安徽淮北人, 博士研究生, 主要研究方向为环境磁学与第四纪地质学, (E-mail) limk@gig.ac.cn

通信作者: 欧阳婷萍(1976-), 女, 江西萍乡人, 副研究员, 博士, 主要研究方向为区域环境与全球变化, (E-mail) oyangtp@gig.ac.cn。

层在室温条件下放置后,其磁化率及 IRM_T 值都随时间降低^[22]。虽然沉积物干燥过程中的磁学响应问题早已被关注,但到目前为止,国内外对此进行的系统研究尚不多见^[10]。Dearing^[9]认为:要探究干燥过程中样品磁学参数如何变化,最佳方案是对处于湿润与干燥 2 种状态下的样品进行测量并比较。因此,为了探究沉积物的干燥过程及方式对其磁学性质的影响,选取含水率高的海洋沉积物样品,在逐步干燥过程中进行一系列环境磁学参数测试,并进行前后对比。这种对比,将得到含水与否以及不同干燥方法对磁学性质的影响,不同样品处理方法间的对比,能为海洋沉积物磁学性质的对比提供一定的借鉴意义。

1 样品采集与实验方法

1.1 样品采集与处理

所用磁学样品来源于广州海洋地质调查局取自南海北部的表层沉积物(包括抓斗样和箱式样),共计 745 个,样品信息详见表 1。抓斗样是利用不锈钢抓斗抓取的海底表层沉积物,箱式样则是采用箱式取样器获得,然后通过插管的方式获得的数十厘米长的短柱。所有磁学样品均采用湿样法制备,即先把 2 cm × 2 cm × 2 cm 无磁性塑料小立方盒压入柱状(箱式样)或块状(抓斗样)沉积物中,用无磁性的陶瓷刀取出小盒并削平,盖好小盒后用胶带封住小盒上的排气小孔,并立即对湿样进行磁学参数测试。此后,再将样品分为 2 组:自然晾干组(685 个样品)和冷冻干燥组(60 个样品)。自然晾干组样品放置在封闭阴凉的室内逐渐晾干。样品放置时间为 2013 年 8 月至 2014 年 3 月,放置地点为中国科学院广州地球化学研究所环境磁学实验室,室内常年温度保持在约 15~25℃,室内环境干燥。样品处于封闭状态,在水的凝结下能保持原有状态,因此适合磁性测量。每隔 40 d 进行 1 次测量,从最湿到完全干燥的整个过程中共测量 5 次。对冷冻干燥组样品用冷冻干燥法干燥,即将小盒上的排气孔撕

开,将样品冷冻后放置在北京博医康实验仪器有限公司生产的 FD-1A-50 型冷冻干燥机中,抽排空气约 24 h,并对干燥前后的样品进行相同的测试。

1.2 磁性参数的选择与测试

选取低频磁化率(κ_{lf})、高频磁化率(κ_{hf})、频率磁化率系数(κ_{fd} ,单位:%)、饱和等温剩磁($SIRM$)及 S_{300} 等环境磁学参数进行分析测试。通常为比较单位质量的磁学参数值,对天然样品进行质量归一化,而海洋沉积物在质量归一化的过程中,也会把水的质量计算在内。为排除水参与质量归一化的影响,本研究直接选取体积磁化率(κ_{lf} 、 κ_{hf})和未进行质量归一化的 $SIRM$ 。在干燥过程中,虽然水分减少会导致样品质量和体积的降低,但样品中除水以外的“干样”部分不变,各项磁学参数可理解为磁性矿物在“干样”部分中的性质。

各项参数的测量顺序为:样品质量 m 、低频磁化率 κ_{lf} 、高频磁化率 κ_{hf} 、饱和等温剩磁 $SIRM$ (IRM_{2T} ,假定 2 T 时饱和)及 300 mT 的反向磁场获得的剩磁 IRM_{-300mT} 。磁化率测量仪器为卡帕桥多频各向异性磁化率仪(MFK1-FA),低频和高频磁化率选取的频率分别是 976 和 15 616 Hz。利用公式^[2]计算得到频率磁化率系数 κ_{fd} :

$$\kappa_{fd} = (\kappa_{lf} - \kappa_{hf}) / \kappa_{lf} \times 100\% \quad (1)$$

利用脉冲磁力仪 IM-10-30 依次获得 2 T 和反向 300 mT 的等温剩磁,并用旋转磁力仪(JR6A)分别测定 $SIRM$ 及 IRM_{-300mT} ,再按公式^[23]计算得到 S_{300} :

$$S_{300} = -IRM_{-300mT} / SIRM \quad (2)$$

上述所有实验均在中国科学院广州地球化学研究所环境磁学实验室完成。为对比逐步干燥对磁学参数造成的影响,样品一直保存在无磁性聚乙烯样品盒内,无法按照传统的含水率测定方法^[24]将样品完全干燥,而是利用干燥过程中失去的水的质量与样品总质量之比来定义样品的“相对含水率”。例如,对自然晾干组,认为第 5 次测量为相对最干燥的情况,定义样品的“相对含水率”为:

$$w = \frac{m_1 - m_5}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 和 m_5 分别表示第 1 和第 5 次测量的样品质量。

2 实验结果

2.1 自然晾干组

为了解自然晾干组样品的 5 次测量的总体变化情况,用第 i 次测量值($i=2\sim 5$)与初始测量值的

表 1 样品信息

Tab.1 Sampling information

组别	自然晾干组		冷冻干燥组
取样位置	海南岛周边及北部湾海域		南海东北部深海区
站位数/个	36	42	4
样品数/个	643	42	60
水深/m	30~200	10~200	2 100~3 500
样品类型	短柱样	表层样	短柱样
取样方法	箱式插管	抓斗	箱式插管

比值得到磁学参数变化百分比^[20], 该比值 > (或 <) 100%, 说明该参数在干燥过程中增大 (或减小)。图 1 是各磁学参数随干燥时间的平均变化情况。

除约 7% 的变化规律不明显的异常点外, κ_{1f} 和 κ_{hf} 均有 2 种明显不同的变化趋势, 其余参数均呈现一种变化趋势, 图 1a—d 列出了 κ_{1f} 和 κ_{hf} 的 2 种主要变化趋势。74.89% 的样品的 κ_{1f} 呈明显减小趋势 (图 1-a), 18.25% 的样品的 κ_{1f} 呈明显增大趋势 (图 1-b), 6.86% 的样品的 κ_{1f} 无规律波动。72.41% 的样品的 κ_{hf} 呈明显减小趋势 (图 1-c), 21.17% 的样品的 κ_{hf} 呈明显增大趋势 (图 1-d), 6.42% 的样品的 κ_{hf} 呈无规律波动。 κ_{1f} 减小的样品, 在最初干燥的 40 d, κ_{1f} 呈大幅度明显减小趋势 (平均减小 7.22%), 之后

的 120 d 内 κ_{1f} 变化幅度很小; κ_{1f} 增大的样品, κ_{1f} 的增大速率基本不变。 κ_{hf} 亦有相同趋势。

图 1-e 反映 *SIRM* 在干燥过程中的变化情况。超过 98% 的样品的 *SIRM* 在前 40 d 内明显减小, 而之后的第 40~120 d 内呈增大趋势, 120~160 d 略有减小。整体上来看, 前 40 d 有平均 2.95% 的减小, 后 120 d 有平均 4.64% 的增大。

图 1-f 表明: 93.58% 的样品的 S_{300} 有减小趋势, 在第 0~40 d 和第 120~160 d 内变化较小, 而在第 40~120 d 内变化较大, 平均降低 3.40%。

κ_{fd} 的变化幅度明显比其他参数大, 约 97.52% 的样品在 $\pm 50%$ 范围内变化。大部分 (> 90%) 样品的 κ_{fd} 呈降低趋势, 平均降低 18.35% (图 1-g)。

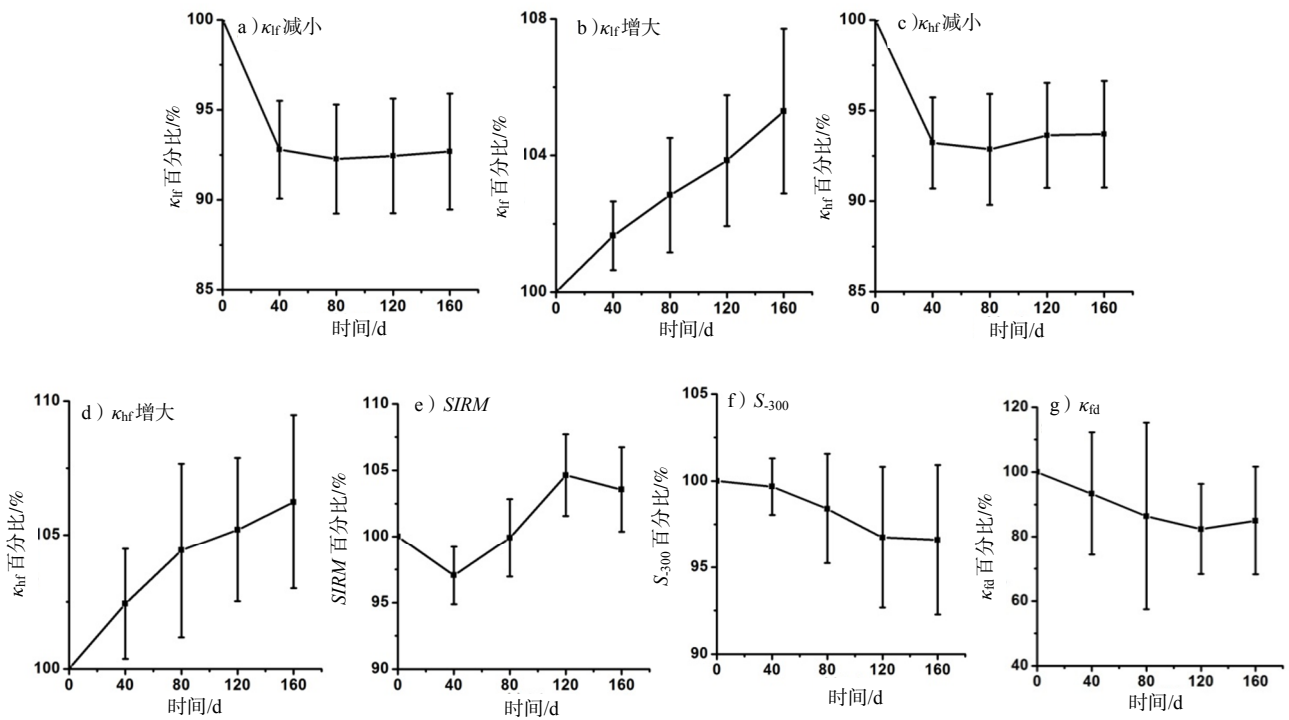


图 1 自然晾干组样品的磁学参数随干燥时间变化情况

Fig.1 Variations of magnetic parameters vs drying time for samples dried in room temperature

在海洋研究中, 磁学性质在沉积剖面上的变化能够灵敏地反映古环境的变化并对一些古气候事件具有明确的指示意义。为了解自然干燥过程对磁学参数在实际应用中的影响, 对本组样品中的箱式插管柱状样 (数十厘米) 在干燥过程中的各项磁学参数进行对比, 图 2 为 2 个代表性短柱 (编号 173BC 和 8BC) 样品磁学参数在 5 次测量中的变化情况。结果表明, 在 5 次测量中, κ_{1f} 和 *SIRM* 虽然在数值上有变动, 但其整体趋势不变, κ_{1f} 曲线整体“左移” (图 2-a) 或“右移” (图 2-b), *SIRM* 曲线整体先

较小幅度的“左移”后大幅度的“右移”; S_{300} 有明显的减小趋势, 曲线整体“左移”, 少部分数据变动稍大 (图 2-b); κ_{fd} 的结果在干燥过程中受到较大影响, 大部分箱式插管短柱 (28 个, 占比 77.78%) 的 κ_{fd} 变化趋势能保持基本不变 (图 2-a), 少部分柱状样 (8 个, 占比 22.22%) 的 κ_{fd} 变化趋势变化较大 (图 2-b)。

2.2 冷冻干燥组

样品干燥前后磁学参数的散点图能反映样品冷冻干燥前后相应参数的变化情况。由图 3 可知: 除

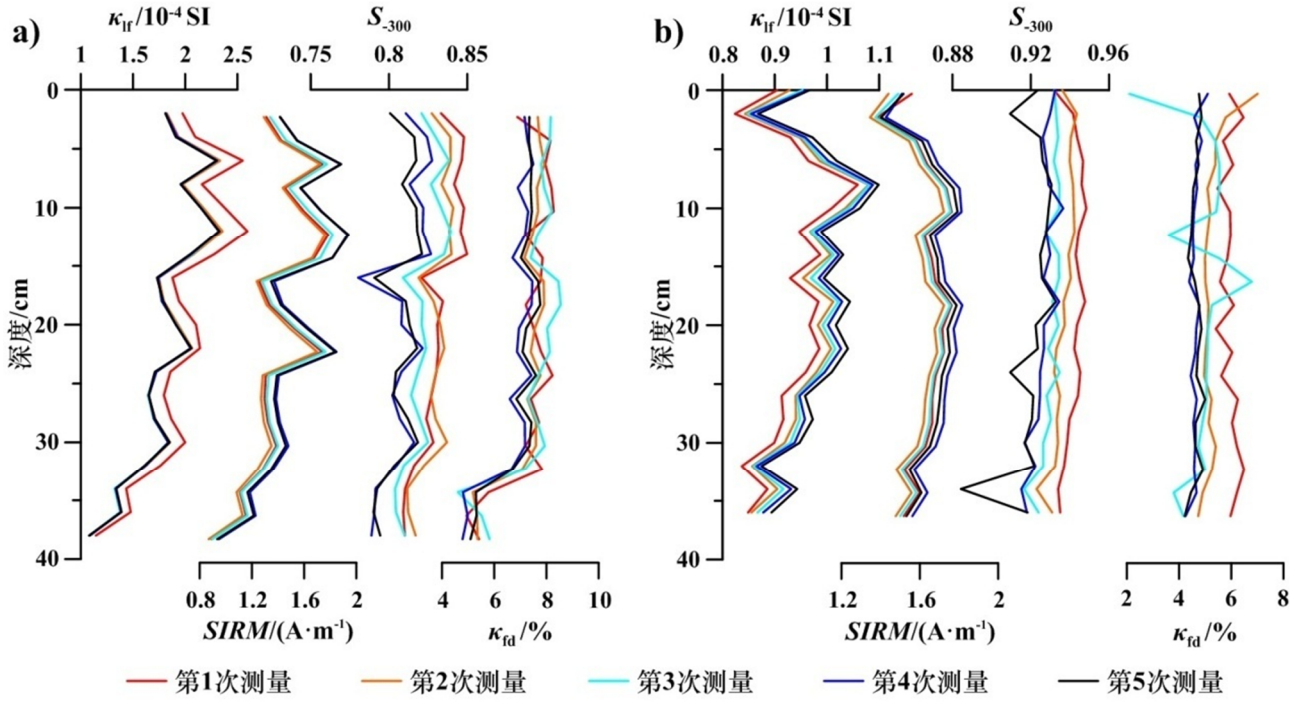


图 2 5 次测量的磁学参数剖面变化曲线 (a. 173BC; b. 8BC)

Fig.2 The profile curves of magnetic parameters of 5 measurements (a. 173BC; b. 8BC)

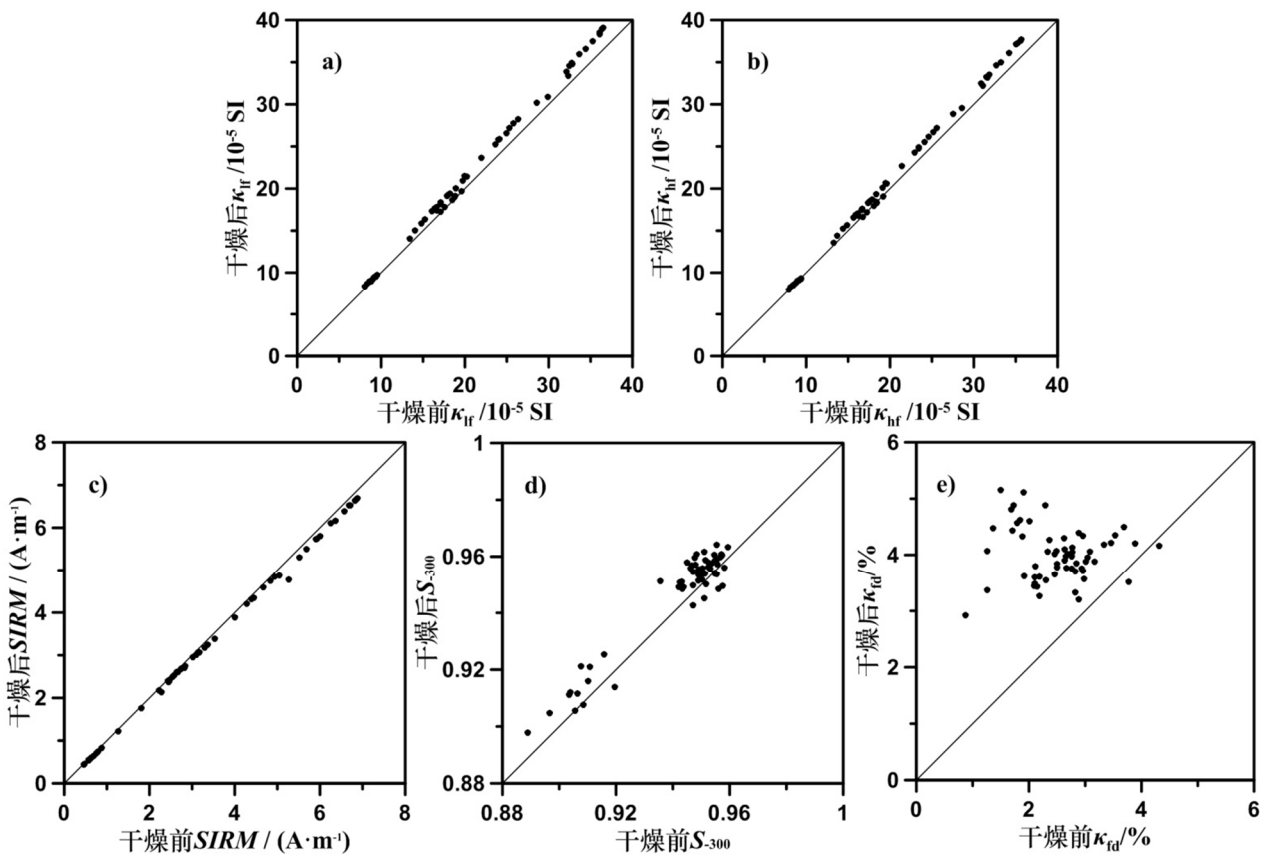


图 3 样品冷冻干燥前后磁学参数对比

Fig.3 Comparisons of magnetic parameters before and after freeze drying

κ_{fd} 外,其余参数的变化幅度都很小。样品的 κ_{if} 、 κ_{hf} 、 S_{300} 和 κ_{fd} 呈增大趋势, $SIRM$ 呈减小趋势,整体变化趋势为: κ_{if} 有0.60%~7.83%的增大, κ_{hf} 有1.00%~6.32%的增大; $SIRM$ 有1.50%~9.49%的减小;80%样品的 S_{300} 增大,20%样品的 S_{300} 减小,整体在初始值0.84%~+1.65%范围内变化;除2个样品外,其余 κ_{fd} 均增大,整体在初始值6.83%~+243.75%范围内变化。

图4是代表性短柱样品磁学参数在冷冻干燥前后的剖面变化曲线。由图可见:冷冻干燥后, κ_{if} 和 κ_{fd} 有整体增大的趋势(“右移”),而 $SIRM$ 整体上表现为减小趋势。 S_{300} 的剖面曲线没有整体增大或减小趋势,但其剖面变化趋势基本不变。虽然 κ_{fd} 在剖面上的变化趋势基本不变,但同一个样品的 κ_{fd} 值在干燥前后变化幅度较大,有的层位沉积物 κ_{fd} 值在干燥前后相差近2倍。其他样品的变化趋势和变化幅度都很小。因此,在利用海洋沉积物磁学性质变化探讨古气候/古环境变化时必须注意不同处理方法对各磁学指标的影响。

3 讨论

3.1 磁化率的变化趋势及其影响因素

自然晾干时,虽然所有样品都用透明胶带密封于无磁立方盒中,但并未做真空处理,样品间隙中残存了少量空气,因此不能完全排除空气的影响;冷冻干燥,则是一种在低温、负压下能迅速将90%以上的水分直接升华成气体排除的方法,在真空中

操作,在干燥过程中可避免空气的影响^[25]。由于 κ_{if} 和 κ_{hf} 的变化趋势基本一致,下文只讨论 κ_{if} 。冷冻干燥组样品的 κ_{if} 只存在增大趋势;而自然晾干组样品的 κ_{if} 的变化则存在增、减的2种趋势,这表明自然晾干过程中沉积物磁学性质除受到水分的影响以外,还存在其他影响因素。

3.1.1 微弱氧化的影响 Hilton等^[20]将取自6个湖泊中的沉积物样品放置在空气中150d,并间隔测量 κ_{if} ,发现在最初的50或100d内 κ_{if} 急剧降低,之后 κ_{if} 的变化趋于平缓。将这些湿润的样品分别放置在空气、氧气和氮氢混合气中,发现 κ_{if} 均呈减小趋势,且在氧气环境中 κ_{if} 减小最快、减小幅度最大^[19-20]。样品放置过程中可能存在微弱的氧化作用^[9,18]。本文中 κ_{if} 减小的样品,前40d的失水速率(单位时间内的失水量)最低(约为后120d的30%),但 κ_{if} 的降低幅度最大(图1-a、c);而第40~160d, κ_{if} 在很小范围内变化(图1-a、c),说明失水对 κ_{if} 造成的干扰在前40d最大,后120d很小。这与Hilton等^[20]的结果类似,说明在干燥过程中可能存在微弱氧化作用。

Hilton等^[20]还发现:3个营养物质富集的缺氧湖泊沉积物的 κ_{if} 减小约32%~70%;3个中等至贫营养的湖泊沉积物的 κ_{if} 减小约8%~13%。略大于本文自然晾干组样品的 κ_{if} 的平均降低幅度(7.22%)。富营养湖泊的 κ_{if} 大幅度地减小,可能与沉积物在还原环境中形成铁的硫化物有关;硫化物在干燥过程中被氧化,导致磁化率大幅度降低^[20]。 $SIRM/\kappa$ 可用来指示海洋沉积物中磁性矿物的种类,磁铁矿的 $SIRM/\kappa$ 一般为0~20kA/m,赤铁矿>200kA/m,磁黄铁矿为20~70kA/m,胶黄铁矿为70~200kA/m^[3,26-29]。在本研究中,自然干燥组样品的 $SIRM/\kappa$ 为1.55~21.62kA/m,平均值为10.21kA/m;冷冻干燥组样品为5.52~18.94kA/m,平均值为14.98kA/m,因此可判定本研究样品磁性矿物基本均为磁铁矿。故2组样品的 κ_{if} 变化与贫营养的湖泊沉积物变化基本一致,都几乎没受到早期还原成岩作用形成的硫化物的影响,样品的磁性矿物应该都主要来自陆源输入。

前人对磁铁矿-磁赤铁矿-赤铁矿的转换机制的研究表明:粗粒径的磁铁矿(Fe_3O_4)在湿润空气中被缓慢氧化,直接形成赤铁矿($\alpha-Fe_2O_3$),而细粒径的磁铁矿则能被迅速氧化成磁赤铁矿($\beta-Fe_2O_3$)^[30]。

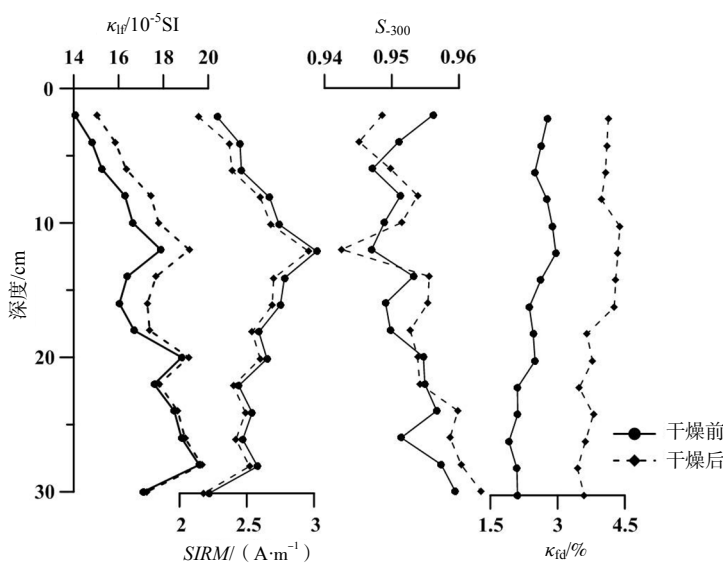


图4 冷冻干燥前后磁学参数剖面变化曲线

Fig.4 The profile curves of magnetic parameters before and after freeze drying

Henshaw 等^[34]认为: 海洋沉积物中的磁铁矿也会在空气中受磁赤铁化的影响。Dunlop 等^[31]认为: 促进磁赤铁化的因素包括晶格的不完整性、大的比表面积和吸附水。细小颗粒的磁铁矿具有很大的比表面积, 因此在室温条件下更易被氧化^[32]。刘青松等^[33]认为: 大颗粒的单畴 (SD) 磁铁矿的样品被完全均匀氧化成磁赤铁矿时, 其磁化率会降低; 刚好处于超顺磁/单畴 (SP/SD) 临界值之上的磁铁矿颗粒被均匀氧化成磁赤铁矿时, 由于弛豫时间减小, 会从 SD 状态变为 SP 状态, 反而使磁化率大幅度增加。自然晾干组样品的 κ_{lf} 和 κ_{fd} 均无大幅度的增大趋势, 且样品中磁铁矿并未暴露, 因此没有充分与空气接触, 故因氧化而使 SD 状态转化成 SP 状态的可能性很小。纯磁铁矿颗粒氧化的实验表明: 在氧化开始的前 30 d 内, 磁铁矿的氧化速率较高、 κ_{lf} 降低较快, 而随着时间的推移, 磁铁矿表面形成了

氧化膜, 氧化速率极低、 κ_{lf} 几乎不变^[35-36], 这与图 1-a 和图 1-c 中 κ_{lf} 和 κ_{hf} 随时间变化的曲线基本一致。本文样品磁性矿物粒径分布见图 5, 2 组样品中的绝大部分的粒径在 $<0.1 \mu\text{m}$ 范围内, 极少数在 $0.1\sim 1 \mu\text{m}$ 范围内, 因此多数样品的磁性矿物以 SD 为主^[37], 粒径细小, 易被氧化。自然晾干组的 κ_{lf} 的减小效应, 可能是由于磁铁矿微弱的氧化造成的。而样品未完全暴露在空气中, 可能只有表层磁性矿物发生了微弱氧化作用, 氧化过程中可能形成的氧化膜阻止了其进一步的氧化, 故 κ_{lf} 减小幅度低于 Hilton 等^[20]的结果。

3.1.2 失水的影响 根据公式 (3) 计算得出: 自然晾干组和冷冻干燥组样品的相对含水率 w 的平均值分别为 38% 和 50%。大量实测数据显示: 本文样品采集区南海北部表层沉积物的含水率约为 40%~60%^[38-40]。因此, 样品中大量的抗磁性水分对 κ_{lf} 的稀释存在不容忽视的“负贡献”。而样品失水会导致水对 κ_{lf} 的“负贡献”降低, 从而使 κ_{lf} 增大。在冷冻干燥过程中, 利用低温、负压条件将样品中的水分直接升华为气体并抽出, 样品间隙中残存的少量空气也同时被抽出, 因此可基本排除空气对样品的影响, 磁学参数前后的变化可能受到失水的影响较大。而自然晾干组中也有约 20% 的样品的 κ_{lf} 呈明显增大趋势, 这可能是因为微弱的氧化作用对这些样品的影响较小, 失水的影响较大。2 组样品的 κ_{lf} 的平均增大幅度分别为 5.15% 和 5.23%, 说明失水的影响有限, 对磁化率仅仅造成微弱的影响。

图 6 显示: 自然晾干组样品在干燥过程中, κ_{lf}

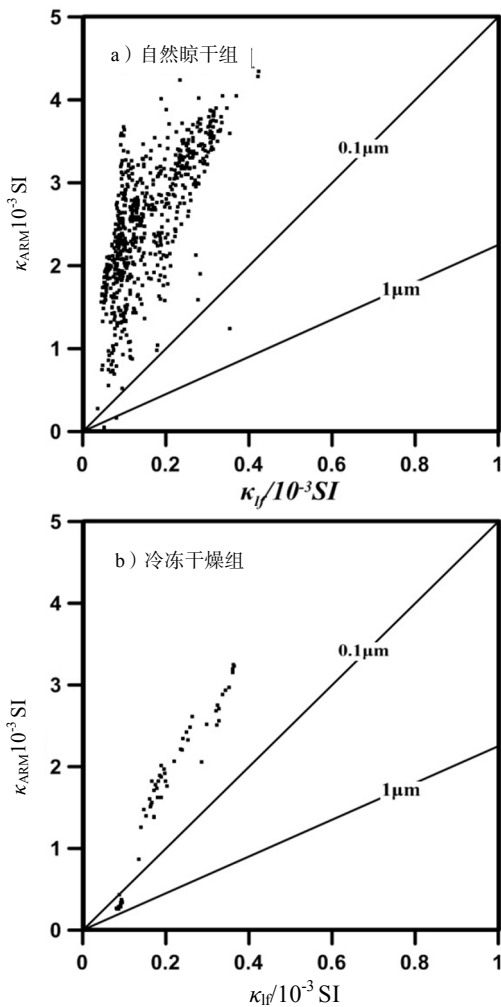
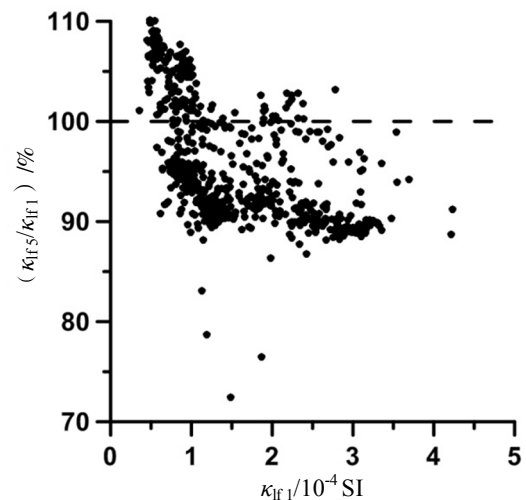


图 5 King 图
Fig.5 King plots



图注: 参数中下标数字表示测量次数, 图 7、8 与此相同。

图 6 κ_{lf5} 变化百分比与 κ_{lf1} 的关系
Fig.6 Scatter plot of $\kappa_{lf5} / \kappa_{lf1}$ and κ_{lf1}

值较低(磁性矿物含量较少)的样品的 κ_{1f} 多呈增大趋势,而 κ_{1f} 值较高(磁性矿物含量较多)的样品的 κ_{1f} 多呈减小趋势。这可能是因为 κ_{1f} 值低的样品,其磁性矿物含量相对较少,水的“负贡献”影响更大;而磁性矿物含量较多的样品,水的“负贡献”对其影响不大,其更多的是受微弱氧化的影响导致磁化率降低。

Oldfield 等^[21]研究表明:存放在潮湿环境中的样品的细粒磁铁矿和磁赤铁矿会转变成顺磁性和不完全反铁磁性,导致磁化率和剩磁减小。相反,在失水过程中,这些磁性矿物会由顺磁性或不完全反铁磁性转变回亚铁磁性,从而导致 κ_{1f} 的增大。 κ_{1f} 的增大可能是上述 2 种作用叠加的结果,因此在失水过程中, κ_{1f} 增大幅度与相对含水率 w 的相关关系不明显(图 7)。

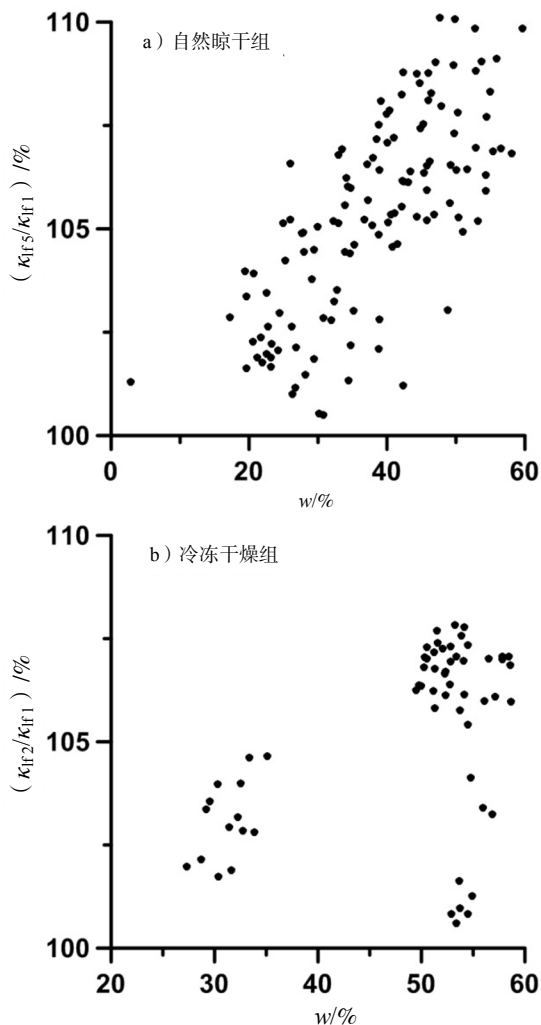


图 7 κ_{1f} 变化百分比与相对含水率 w 的关系

Fig.7 Scatter plots of $\kappa_{1f2}/\kappa_{1f1}$ vs w

由此可见:样品中磁性矿物的微弱氧化造成的 κ_{1f} 减小和失水造成的 κ_{1f} 增大,是引起 κ_{1f} 变化的 2 种相反机制。这 2 种机制此消彼长,造成自然晾干组样品的 κ_{1f} 的 2 种主要变化趋势。此外,还有约 7% 的样品,可能受氧化作用和受失水的影响基本相同,故没有表现出明显的增、减趋势。

3.2 SIRM 的变化

SIRM 的变化幅度明显比 κ_{1f} 小,表明在干燥过程中该参数更稳定。SIRM 主要取决于磁铁矿的含量,也受磁性矿物粒度和赤铁矿的强烈影响,但不受 SP 颗粒的影响^[1-2]。前已提及,磁铁矿的微弱氧化,致使磁铁矿的含量降低,因此会导致 SIRM 减小。另外,存放在潮湿环境中的样品的细粒磁铁矿和磁赤铁矿会转变成顺磁性和不完全反铁磁性^[21]。这些样品在干燥过程中会引起磁性矿物重新表现出亚铁磁性,因此会造成 SIRM 增大。因此,造成自然晾干组样品的 SIRM 先减后增的可能原因是:在自然晾干过程开始的前 40 d,样品的微弱氧化占主导,失水速率低,导致 SIRM 减小;第 40~120 d,磁铁矿的微弱氧化极其缓慢,失水速率高,导致 SIRM 的大幅度增大;第 120~160 d,磁铁矿的微弱氧化及失水速率都很低,因此 SIRM 变化幅度很小。冷冻干燥组样品干燥后, SIRM 明显减小,可能与极细的 SD 颗粒表现出 SP 性质有关。

3.3 κ_{rd} 的变化

虽然本批样品的 κ_{rd} 值较低,但其变化幅度较大。自然晾干组的 κ_{rd} 降低,表明 SP 颗粒对 κ_{1f} 的贡献降低,可能是部分 SD-SP 临界处的细粒物质干燥前表现出 SP 的性质、干燥后表现出 SD 的性质导致的。冷冻干燥组的 κ_{1f} 和 κ_{rd} 都明显增大,可能是部分 SD-SP 临界处的细粒物质表现出 SP 的性质导致的。这 2 种干燥方法造成 κ_{rd} 变化的 2 种相反趋势,虽然机制尚不明确,但在应用过程中尤其需要注意。2 种干燥方法对 κ_{rd} 值的影响都较其他参数大,因此在利用该参数来解释超细粒的 SD-SP 对磁化率的贡献时要多加注意,避免干燥与否及干燥方法造成的差异。

3.4 S_{300} 的变化

自然晾干组样品的 S_{300} 为 0.42~0.98,平均值为 0.83, $S_{300} > 0.8$ 的样品占 79.3%,表明大部分样品以低矫顽力磁性矿物为主,少部分为高、低矫顽力磁性矿物混合;冷冻干燥组样品的 S_{300} 为 0.89~0.96,平均值为 0.94,表明样品均以低矫顽力磁性矿物为主^[2]。

自然晾干组样品的 S_{300} 整体上呈微弱降低趋势 (图 8), 在干燥过程中, S_{300} 值越小, 其降低幅度就越大, 这表明在自然晾干过程中, 以低矫顽力矿物为主的样品具有更高的“稳定性”。 S_{300} 整体上微弱降低, 即低矫顽力磁性矿物的相对含量微弱降低, 这可能是由微弱氧化导致软磁性矿物浓度增加引起的^[41-42]。冷冻干燥组样品的 S_{300} 接近 1, 其在冷冻干燥过程中波动范围很小, 表明冷冻干燥对其影响很小, 磁性矿物组分变化很小, 高低矫顽力矿物的相对含量基本不变。

上述结果表明: 在湿润与干燥 2 种状态下测量的相同海洋沉积物样品的同一磁学参数存在差异, 且不同的干燥方法对磁学参数的影响也不同。因此, 对同一批次海洋沉积物样品, 是否进行干燥或干燥方法的选取一定要统一。对比 2 种干燥方法, 冷冻

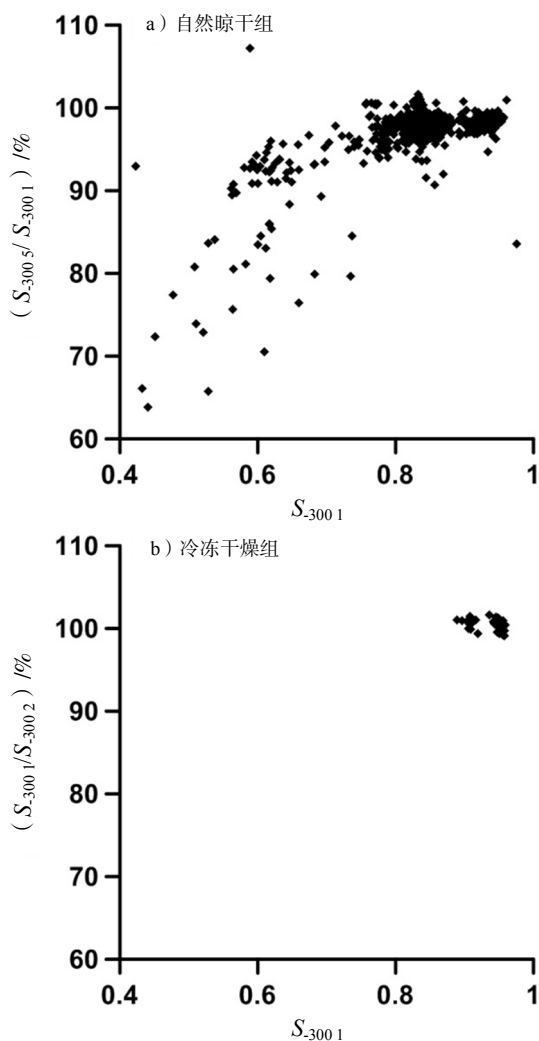


图 8 S_{300} 变化百分比与 S_{3001} 的关系

Fig.8 Scatter plots of S_{300s}/S_{3001} and S_{300}

干燥组样品磁学参数的变化幅度比自然晾干组样品的要小, 选取冷冻干燥方法可能更能保持磁学组分的“原始性”。本实验采用天然样品, 磁性矿物的种类、粒径、含量在干燥过程中响应复杂, 其影响机制不完全明了。

4 结论

综上所述, 得出以下结论:

1) 自然晾干过程中, 除少数异常点外, 大部分样品的 κ_{lf} 呈降低趋势, 且在最开始干燥时降幅最大, 少部分样品的磁化率呈增大趋势; $SIRM$ 先减后增, 整体上呈增大趋势; S_{300} 和 κ_{fd} 均呈减小趋势。 κ_{fd} 变化幅度较大, 其余参数均在初始值 $\pm 10\%$ 内变化 (图 1)。

2) 冷冻干燥过程中, 样品的 κ_{lf} 、 S_{300} 和 κ_{fd} 都呈增大趋势, $SIRM$ 呈减小趋势; 除 κ_{fd} 变化幅度较大外, 其余参数变动幅度均 $< 10\%$ 。

3) 2 种干燥过程对 κ_{lf} 、 $SIRM$ 和 S_{300} 剖面变化趋势影响都很小, 而对 κ_{fd} 的影响稍大, 在磁学参数的古环境研究应用中需要格外注意 κ_{fd} 。

4) 2 种干燥方法对磁学参数变化的影响不同, 故对同一批次样品选取的干燥方法需统一; 冷冻干燥对样品的影响更小, 选取冷冻干燥法能更好地保持磁学组分的“原始性”。

5) 在干燥过程中, 磁学参数的变化可能是由于干燥过程发生的微弱氧化作用、失水导致水的抗磁性“负贡献”降低、细粒磁铁矿和磁赤铁矿在湿润状态下转变成顺磁性和不完全反铁磁性等多种因素共同作用的结果, 但这些因素的影响程度尚需进一步探究。

实际上, 磁学参数受样品中的磁性矿物种类、粒径及浓度等因素影响。本研究仅利用磁性矿物种类单一、细粒磁性成分为主的天然样品来研究失水过程的影响, 对磁性矿物学的研究存在不足, 缺乏对水与磁性矿物、沉积物中其他物质之间的微观结合状态等的分析。天然样品本身影响因素复杂, 进一步的研究工作可从不同磁性矿物组分、不同沉积环境下的沉积物对比等方面开展。另外, 水的影响的机理研究可利用人工合成样品, 通过控制样品的磁性矿物种类组合、粒径范围、水分含量等变量来进行。

参考文献:

- [1] THOMPSON R. OLDFIELD F. Environmental magnetism[M]. London:

- Allen and Unwin, 1986: 1-227.
- [2] EVANS M. HELLER F. Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics[M]. San Diego: Academic Press, 2003: 1-299.
- [3] MAHER B A. Environmental magnetism and climate change [J]. Contemporary Physics, 2007, 48 (5): 247-274.
- [4] THOMPSON R, BATTARBEE R, O'SULLIVAN P, OLDFIELD F. Magnetic susceptibility of lake sediments[J]. Limnology, 1975, 20 (5): 687-698.
- [5] HELLER F, LIU T. Magnetism of Chinese loess deposits [J]. Geophysical Journal International, 1984, 77 (1): 125-141.
- [6] ROBINSON S G. The late Pleistocene palaeoclimatic record of North Atlantic deep-sea sediments revealed by mineral-magnetic measurements[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1986, 42 (1): 22-47.
- [7] KENT D V. Apparent correlation of palaeomagnetic intensity and climatic records in deep-sea sediments[J]. Nature, 1982, 299(2883): 538-539.
- [8] HEINRICH H. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years[J]. Quaternary Research, 1988, 29 (2): 142-152.
- [9] DEARING J. Environmental magnetic susceptibility-Using the Bartington MS2 system[EB/OL]. Kenilworth: Chi Publ., 1994. http://www.bartington.com/Literaturepdf/Operation%20Manuals/Om0409%20J_Dearing_Handbook%20v8.pdf.
- [10] 陈满荣. 俞立中. 韩晓非. 环境磁学样品干燥过程中的磁性效应 [J]. 沉积学报, 2001, 19 (4): 630-636.
- [11] REES A. The effect of water currents on the magnetic remanence and anisotropy of susceptibility of some sediments[J]. Geophysical Journal International, 1961, 5 (3): 235-251.
- [12] IRVING E. MAJOR A. Post-depositional detrital remanent magnetization in a synthetic sediment[J]. Sedimentology, 1964, 3(2): 135-143.
- [13] KENT D V. Post-depositional remanent magnetisation in deep-sea sediment[J]. Nature, 1973, 246 (5427): 32-34.
- [14] JOHNSON H. KINOSHITA H. MERRILL R. Rock magnetism and paleomagnetism of some North Pacific deep-sea sediments [J]. Geological Society of America Bulletin, 1975, 86(3): 412-420.
- [15] VEROSUB K L. ENSLEY R A. ULRICK J S. The role of water content in the magnetization of sediments[J]. Geophysical Research Letters, 1979, 6 (4): 226-228.
- [16] YAMAZAKI T, IOKA N, EGUCHI N. Relative paleointensity of the geomagnetic field during the Brunhes Chron[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1995, 136 (3): 525-540.
- [17] 俞立中. 环境磁学在城市污染研究中的应用[J]. 上海环境科学, 1999, 18 (4): 175-178.
- [18] BLOEMENDAL J. The quantification of rates of total sediment influx to Lynn Goddionduon. Gwynedd[D]. Liverpool: University of Liverpool, 1982: 1-275.
- [19] HILTON J. LISHMAN J. The effect of redox changes on the magnetic susceptibility of sediments from a seasonally anoxic lake[J]. Limnology and Oceanography, 1985, 30 (4): 907-909.
- [20] HILTON J, LISHMAN J, CHAPMAN J. Magnetic and chemical characterisation of a diagenetic magnetic mineral formed in the sediments of productive lakes[J]. Chemical Geology, 1986, 56 (3): 325-333.
- [21] OLDFIELD F. DARNLEY I. YATES G. FRANCE D E. HILTON J. Storage diagenesis versus sulphide authigenesis: possible implications in environmental magnetism[J]. Journal of Paleolimnology, 1992, 7 (3): 179-189.
- [22] ROBERTS A P. STONER J S. RICHTER C. Diagenetic magnetic enhancement of sapropels from the eastern Mediterranean Sea [J]. Marine Geology, 1999, 153 (1): 103-116.
- [23] DEKKERS M. Environmental magnetism: an introduction [J]. Geologie en Mijnbouw, 1997, 76 (1/2): 163-182.
- [24] 国家海洋环境检测中心. GB17378 5—2007 中华人民共和国国家标准: 海洋监测规范(第5部分: 沉积物分析)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 54-55.
- [25] 赵鹤皋. 冷冻干燥技术与设备[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2005: 1-311.
- [26] THOMPSON R, STOBBER J C, TURNER G M, OLDFIELD F, BLOEMENDAL J, DEARING J A. RUMMERY T A. Environmental applications of magnetic measurements[J]. Science, 1980, 207(4430): 481-486.
- [27] SNOWBALL I, THOMPSON R. A mineral magnetic study of Holocene sedimentation in Lough Catherine. Northern Ireland [J]. Boreas, 1990, 19 (2): 127-146.
- [28] SNOWBALL I F. Magnetic hysteresis properties of greigite (Fe_3S_4) and a new occurrence in Holocene sediments from Swedish Lapland [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1991, 68 (1): 32-40.
- [29] ROBERTS A P. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4) [J]. Earth and planetary science letters, 1995, 134 (3): 227-236.
- [30] SWADDLE T W, OLTSMANN P. Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation with special reference to hydrothermal systems [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1980, 58 (17): 1763-1772.
- [31] DUNLOP D, ÖZEDEMİR Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997: 1-573.
- [32] 刘秀铭, SHAW J, 蒋建中, BLOEMENDAL J, HESSE P ROLPH T, 毛学刚. 磁赤铁矿的几种类型与特点分析[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2010, 40 (5): 592-602.
- [33] 刘青松, 邓成龙. 磁化率及其环境意义[J]. 地球物理学报, 2009, 52 (4): 1041-1048.
- [34] HENSHAW P, MERRILL R. Magnetic and chemical changes in marine sediments[J]. Reviews of Geophysics, 1980, 18 (2): 483-504.
- [35] 丁超. 磁铁矿低温氧化及动力学研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008: 1-60.
- [36] 丁超, 陈天虎, 孙玉兵, 谢巧勤, 岳统波. 机械研磨作用对磁铁矿低温氧化及磁化率的影响[J]. 矿物学报, 2009, 29(2): 219-224.
- [37] KING J, BANERJEE S K, MARVIN J, ÖZEDEMİR Ö. A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments [J]. Earth And Planetary Science Letters, 1982, 59 (2): 404-419.

- [38] 卢博, 李赶先, 黄韶健, 李传荣. 南海北部大陆架海底沉积物物理性质研究[J]. 海洋工程, 2004, 22 (3) : 48-55.
- [39] 刘运令. 南海西北部陆架泥质沉积特征及其形成机制[D]. 南京: 南京大学, 2013: 64.
- [40] 李光耀. 南海北部陆坡区海底表层沉积物特性浅析[J]. 中国科技纵横, 2014 (13) : 148-150.
- [41] HILTON J. Normalized magnetic parameters and their applicability to paleomagnetism and environmental magnetism[J]. *Geology*, 1986, 14 (10) : 887-889.
- [42] VAN VELZEN A J, DEKKERS M J. Low-temperature oxidation of magnetite in loess-paleosol sequences: a correction of rock magnetic parameters[J]. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 1999, 43 (4) : 357-375.

Effect of Dehydration of Marine Sediments on Their Magnetic Properties

LI Mingkun^{1,2}, OUYANG Tingping¹, TIAN Chengjing^{1,3}, ZHU Zhaoyu¹,
TANG Zhihua^{1,2}, PENG Xuechao³, QIU Yan³, ZHONG Hexian³

(1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China)

Abstract: The technology of environmental magnetism has been increasingly widely applied in marine sediment research. Marine sediment contains a lot of water which is a kind of antimagnetic material. However, it's not clear that loss of water during sample preparation and preservation is influential to its magnetic properties or not. Magnetic parameters were measured before and after drying for hundreds of marine sediment samples collected from the South China Sea. 685 samples were dried at room temperature, and their magnetic parameters κ_{lf} , κ_{hf} , *SIRM*, S_{300} and κ_{fd} were measured every 40 days, totally 5 measurements. The other sixty samples were freeze dried and the same magnetic parameters were measured before and after drying. The results are shown as follows : 1) For samples dried at room temperature, κ decreased for most samples and increased for a few of samples while both S_{300} and κ_{fd} decreased except the outliers; *SIRM* decreased at first 40 days and then increased, and it showed an increasing trend on the whole. 2) Magnetic parameters κ , S_{300} and κ_{fd} showed an increasing trend and *SIRM* showed a trend of decrease for samples dried under freeze condition. 3) The variation trends of κ , *SIRM* and S_{300} in profiles didn't change during drying process. However, dehydration played a significant influence on profile variation of κ_{fd} . The variations of magnetic parameters may be due to comprehensive factors such as a weak oxidation during drying process, the reducing of "negative contribution" of water caused by water loss, the transition when fine magnetite and maghemite in wet state changed into paramagnetism and incomplete antiferromagnetism. Therefore, the same drying method must be used for the same batch of samples.

Key words: marine sediment; dehydration; magnetic properties; natural drying at room temperature; freeze drying