

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГАОУВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Институт геологии и нефтегазовых технологий
Кафедра геофизики и геоинформационных технологий

**Л.А. Фаттахова, А.А. Шинкарев (мл), Л.Р. Косарева,
А.А. Шинкарев**

**ПРОБОПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ОСАДОЧНЫХ
ГОРНЫХ ПОРОД И ПОЧВ С ЦЕЛЬЮ ВЫДЕЛЕНИЯ
МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ
МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие

Казань – 2021

УДК 550.382.3: 631.437.8

ББК 26.2:40.3

Печатается по решению учебно-методической комиссии
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Учебно-методической комиссии Института геологии и нефтегазовых
технологий

Протокол № 4 от 18 февраля 2021 г.

Фаттахова Л.А.

Пробоподготовка образцов осадочных горных пород и почв с целью выделения магнитной фракции для инструментальных методов анализа: Учебно-методическое пособие / Л.А. Фаттахова, А.А. Шинкарев (мл), Л.Р. Косарева, А.А. Шинкарев. – Казань: Казан. фед. ун-т, 2021 г. – 40 с.

Учебно-методическое пособие посвящено систематизации экспериментального материала касающегося всех стадий выделения магнитных компонентов из осадочных отложений и почв – от отбора образцов в поле до получения препаратов магнитной фракции для последующего комплексного изучения современными инструментальными методами анализа. Данное пособие содержит рекомендации к исследованию образцов магнитными методами в лабораторных работах при освоении дисциплин «Экологическая геофизика», «Петрофизические свойства пород», «Несейсмические методы поисков и разведки месторождений углеводородов», а так же для научных работников, аспирантов и магистров, специализирующихся в области геологии, почвоведения, охраны и рационального использования окружающей среды.

Содержание

Введение	4
1 Отбор, предварительная подготовка и хранение образцов	6
1.1 Осадочные отложения	6
1.2 Почвы	7
2 Пробоподготовка образцов к выделению магнитной фракции	10
2.1 Общие замечания	10
2.2 Удаление карбонатов	14
2.3 Удаление органического вещества	15
2.4 Выделение гранулометрических фракций	17
3 Выделение магнитной фракции у краев полюсов	
электромагнита или постоянного магнита	20
3.1 Общие замечания	20
3.2 Конструктивное исполнение	20
4 Выделение магнитной фракции методом высокоградиентной	
магнитной сепарации	23
4.1 Общие замечания	23
4.2 Конструктивное исполнение	24
5 Выделение магнитной фракции методом намагниченного	
зонда	28
5.1 Общие замечания	28
5.2 Конструктивное исполнение	28
6 Аналитическое фракционирование микро- и наночастиц по	
магнитным свойствам	30
Литература	34

Введение

Инструментальные методы анализа вещественного, структурного и фазового состава минералов и горных пород постоянно совершенствуются. Однако в практике исследования магнитоактивной составляющей осадочных отложений и почв чаще всего имеют дело с аналитической пробой, отобранной из исходного образца весьма гетерогенных по составу и происхождению минеральных образований. Поэтому потенциальные возможности физических и физико-химических методов обычно используются далеко не в той мере, в какой они могли бы реализоваться при исследовании относительно однородных по магнитным свойствам (в пределах мономинеральных) фракций исходной пробы после ее предварительного разделения на основе различного поведения частиц в магнитном поле.

Магнитная сепарация широко используется в практике шлихового анализа (Бакулина, 2014; Soil survey... 2004) и лабораторного выделения мономинеральных фракций для установления количественного минерального состава горных пород и руд (Михайлов, 2012). Вместе с тем пробоподготовка магнитной фракции осадочных отложений и почв к комплексному изучению современными инструментальными методами (магнитный, рентгенографический, ААС, ИСП-АЭС, ИСП-МС и термический анализ, электронная микроскопия, оптическая, ЯМР-, ЭПР- и Мёссбауэровская спектроскопия) имеет ряд специфических особенностей. В этой ситуации магнитная сепарация перестает быть унифицированной операцией рутинного лабораторного анализа и ее использование предполагает творческий подход, соотносящийся с задачами конкретного исследовательского проекта и, возможно, проведение некоторой предварительной экспериментальной работы.

Например, при исследовании механизмов трансформационных изменений глинистых минералов в почвах последовательность операций пробоподготовки профильных образцов в общем виде включала удаление карбонатов и органического вещества, ультразвуковое диспергирование, выделение тонкодисперсных гранулометрических фракций комбинацией методов мокрого просеивания и гравитационной седиментации и разделение их на магнитные и немагнитные субфракции методом высокоградиентной магнитной сепарации (Ghabru et al., 1988; Weed, Boven, 1990; Yeo et al., 1999). Такая пробоподготовка, сама по себе весьма трудоемкая, тем не менее позволила существенно повысить информативность экспериментальных данных по минералогическому составу (рентгенографический

фазовый анализ), валовому химическому составу (ААС) и формам железа (Мёссбауэровская спектроскопия) объектов с весьма сложным минералогическим составом глинистой компоненты.

Если специалистов, занимающихся исследованием минерального состава глинистой компоненты осадочных отложений и почв, привлекают прежде всего возможности магнитной сепарации для фракционирования и концентрирования парамагнитных минералов, то в палеомагнитных исследованиях, как правило, наибольшее значение имеют ферромагнитные минералы. Их отделение и концентрирование особенно необходимо, если в образце содержится очень мало магнитных зерен и они представлены субмикронными частицами. Для решения этой задачи разработан специальный подход (Petersen et al., 1986), который иногда называют методом намагниченного зонда [“magnetized probe”] (Hounslow, Maher, 1996).

Инструментальные исследования магнитной фракции, выделенной из природных объектов окружающей среды оказались востребованными не только в минералогии и геофизике, как в приведенных выше примерах, но и в метеоритике, осадочной геологии, почвоведении, экологии и других естественных науках (Evans, Heller, 2003). В последние десятилетия опыт изучения магнитной фракции горных пород все шире используется и при разработке магнитных наночастиц и нанокатализаторов (Stephens et al., 2012; Rossi et al., 2014).

Однако для того, чтобы обеспечить получение качественных экспериментальных данных необходимо соблюдение определенных правил отбора исходного материала, правильная пробоподготовка и обоснованный выбор метода выделения магнитной фракции. К сожалению, их детального описания в каком-либо одном опубликованном источнике пока нет. Это побудило авторов обобщить имеющийся у них литературный и, отчасти, собственный материал в настоящих методических рекомендациях.

1 Отбор, предварительная подготовка и хранение образцов

1.1 Осадочные отложения

К настоящему времени накоплен солидный опыт выделения и изучения магнитных компонентов осадочных отложений широко различающихся по своему происхождению, возрасту и географическим координатам мест отбора образцов. Например, магнитные микросферы, предположительно внеземного происхождения изучались в глубоководных отложениях океанов (Prasad et al., 2017), четвертичных отложениях Северной Монголии (Печерский с соавт., 2013), плейстоценовых отложениях Канады (Vi et al., 1993), отложениях мела-палеогена в Восточных Альпах (Грачев с соавт., 2008), триасовых, юрских и пермских отложениях Юго-Западной Японии (Miono et al., 1993) каменноугольных отложениях Предуралья Краевого прогиба (Сунгатуллин с соавт., 2017), нижнеордовикских отложениях Швеции (Schimitz et al., 1996), верхнекембрийских отложениях Южного Казахстана (Корчагин с соавт., 2007).

Отбор образцов осадочных отложений для выделения и изучения магнитной фракции проводили различными способами. Чаще всего пробы отбирали из кернового материала (например, Юсупова с соавт., 2019; Косарева с соавт., 2020; Snowball, Thompson, 1992) или из обнажений пород (например, Lu et al., 1990; Warriar et al., 2021). Известны также варианты отбора проб из монолита, поделенного на слои и субслои (Грачев с соавт., 2008) и из концентрата тяжелых минералов, полученного как побочный продукт производства гравия (Vi et al., 1993).

Существует разнообразный арсенал технических средств пробоотбора осадочных отложений, применяемый с учетом их специфики и в соответствии с требованиями, поставленными в задачах конкретного исследовательского проекта. В частности, для отбора донных осадков современных озер используются ковшевые пробоотборники и драги, пробоотборники гравитационного и камерного типа, поршневые и пневматические пробоотборники установки вращательного и вибрационного бурения, замораживающие пробоотборники и пробоотборники полужидких донных осадков в различном конструктивном исполнении (Борисов, 2004). Заметим, кстати, что к числу наиболее совершенных устройств отбора озерных осадков для палеомагнитных исследований относится гидравлический пробоотборник, изготовленный сотрудниками палеомагнитной лаборатории КФУ под руководством А.С. Борисова.

Работы по подготовке коллекции образцов могут иметь специфические особенности, в зависимости от задач исследования, конструкции пробоотборника, литологического состава отбираемых осадочных отложений и других факторов. После поступления образцов в лабораторию (в пластиковых контейнерах или зип-пакетах) они должны быть высушены. Сушка производится при комнатной температуре на открытом воздухе, либо в сушильном шкафу при подогреве не выше 40 °С, поскольку, прогрев при более высоких температурах может привести к необратимым изменениям минералов магнитной фракции образцов. Реже, для удаления влаги из образцов используются и сублимационные (лиофильные) сушилки. Высушенные образцы в маркированных пластиковых контейнерах или зип-пакетах следует хранить при комнатных условиях с минимальными колебаниями температуры и влажности, защищенными от любых источников света.

1.2 Почвы

В зависимости от решаемых исследовательских задач отбор образцов может проводиться как из всей совокупности генетически сопряженных и закономерно сменяющихся горизонтов, включая почвообразующую породу, так и из отдельных горизонтов специфичных по характеристикам магнитных свойств. При первом подходе единицей отбора образцов в строгом смысле является почвенный индивидуум (педон), поэтому отбору должны предшествовать тщательный визуальный осмотр, описание, диагностика и классификация почвы в одной из национальных систем и в системе WRB. В этом случае под педоном понимается минимальный целостный объем почвенного тела, обладающий достаточно большими горизонтальными размерами для охвата репрезентативного варьирования конфигурации и соотношения горизонтов, а также состава почвы. Типичный минимальный размер площади поверхности педона обычно принимается равным 1 м², при глубине 2 м (Singer, 2004). Для учета горизонтальной неоднородности, отбор образцов удобно проводить по схеме, предложенной в свое время американскими почвоведом (Drees, Wilding, 1973) для характеристики почвенного индивидуума. Отбор профильных образцов не ограничивается, как в обычной практике полевых работ, зачищенной лицевой стенкой разреза, а проводится в 6-ти (Drees, Wilding, 1973) или 4-х кратной повторности (Stolt et al., 1993). В последнем варианте разрез закладывают так, чтобы расстояние между боковыми стенками было постоянным и составляло 1 м. Дно разреза зачищают, начиная от передней

стенки, до ~1.5 м. Профильные образцы отбирают из четырех вертикальных колонок шириной 10 см, расположенных по две на противоположных боковых стенках разреза на расстоянии 1 м друг от друга стремясь к тому, чтобы отдельные пробы были одинаковы по объему (или по весу). Образцы почвы из каждого горизонта (слоя) гомогенизируют и отбирают среднюю смешанную пробу.

Отбор образцов может проводиться и только из верхнего горизонта (слоя). Этот вариант пробоотбора давно используется, например, для выделения космических частиц из почв в районах падения крупных метеоритов (Флоренский с соавт., 1970). Особенно масштабно такая практика пробоотбора почв применялась в проекте «Геохимическое картирование почв сельскохозяйственных и пастбищных угодий Европы» (Рейман с соавт, 2010) в рамках реализации которого в течение лета 2008 г. методом конверта (со сторонами 10 м) было отобрано 2211 образцов из слоя 0-10 см пастбищных почв и 2118 образцов из слоя 0-20 см регулярно возделываемых пахотных почв (с сеткой отбора 50×50 км). В образцах пахотных почв изучались в том числе и магнитные свойства.

Согласно рекомендациям Международной организации по стандартизации* после отбора почвенных образцов с исходной массой не менее 0,5 кг они по возможности быстрее должны быть привезены в лабораторию и высушены. При высушивании почву рассыпают слоем не толще 15 мм, разрушив комки размером более 15 мм. Высушивание может проводиться на открытом воздухе при обычной температуре, либо в сушильном шкафу при подогреве не выше 40 °С до тех пор, пока потеря массы образца почвы перестанет превышать 5% за 24 ч. Образцы в воздушно-сухом состоянии должны храниться в обычных комнатных условиях при минимальных колебаниях температуры и влажности, закрытыми от света.

Собственно объектом анализа является фракция мелкозема. По стандарту ISO эта фракция отделяется при помощи сита с диаметром отверстий 2 мм. Крупные корни и все минеральные частицы диаметром более 2 мм, должны быть удалены из образцов при подготовке его к анализу. Фракция мелкозема гомогенизируется, переносится в полиэтиленовый пакет, который затем помещается в картонную коробку или пластмассовый контейнер. Все образцы снабжают этикетками.

* ISO 11464:2006(en) Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis (www.iso.org).

Интересующие исследователя свойства образцов не должны зависеть от процесса отбора, а также от транспортировки и хранения образцов. На всех этих этапах работа должна быть спланирована и проведена таким образом, чтобы исключить возможность изменений в содержании магнитной фракции и ее свойствах.

Загрязнение магнитными компонентами может произойти, например, в результате привнесения: частиц материала устройств и инструментов, используемых для отбора, при контакте образцов с их рабочими поверхностями; части предыдущей пробы, оставшейся в пробоотборнике в последующую пробу; материала, падающего в образец сверху в ствол скважины в процессе перфорации/бурения, либо во время извлечения образца; частиц, переносимых ветром. Если при выделении фракции из навески образца в лаборатории произошла та или иная серьезная ошибка, то магнитную сепарацию можно провести с новой навеской. Если же загрязнение образца произошло при отборе образца, то эту ошибку исправить практически невозможно. Поэтому какой бы способ отбора не использовался, важно, чтобы материал, из которого изготовлено оборудование и инструменты, не загрязнял пробу. Устройства следует очищать перед каждым следующим отбором, чтобы избежать перекрестного загрязнения. При отборе средней смешанной пробы образцы гомогенизируют в пластиковой емкости (полиэтиленовый мешок, полиэтиленовые или полипропиленовые ведра, лотки). Для переноса образцов в контейнеры или полиэтиленовые пакеты следует использовать ручной инструмент, изготовленный из немагнитных материалов. Пакеты должны быть защищены от механических повреждений (использование одного пакета внутри другого является подходящей мерой предосторожности).

Вопросы для самоконтроля

- Охарактеризуйте отбор профильных образцов почвы из разреза с учетом горизонтальной неоднородности?
- Назовите последовательность выполнения операций подготовки образцов почв к хранению?
- Назовите верхний температурный предел сушки образцов ?
- Охарактеризуйте способы доведения образцов до воздушно-сухого состояния?

➤ Назовите основные причины загрязнения образцов магнитными компонентами в процессе пробоотбора?

2 Пробоподготовка образцов к выделению магнитной фракции

2.1 Общие замечания

Основной задачей этого этапа является отделение друг от друга частиц пород и минералов, которые не связаны между собой минеральными или органическими веществами в агрегаты. В определенных случаях требование полноты дезагрегации может обусловить необходимость удаления из образца минеральных и органических цементирующих компонентов, используя химическое воздействие на некоторые минеральные и органические фазы. В этой ситуации полезным инструментом могут оказаться проверенные временем процедуры подготовки образцов, позволяющие удалять карбонаты и органическое вещество (ОВ), не вызывая изменений в кристаллической структуре силикатных фаз.

Неорганические соединения, цементирующие минеральные частицы в почвах и осадочных горных породах представлены в основном труднорастворимыми солями (преимущественно карбонатами: кальцитом и доломитом), оксидами (гидроксидами) железа и алюминия, гипсом и легкорастворимыми солями. Удаление легкорастворимых солей не представляет особых трудностей и достигается многократным промыванием. Удаление гипса проводится раствором $MgCl_2$ или $NaCl$.

Что касается карбонатного цемента, то давно известно, что подкисление может разрушить первичную минеральную структуру глины, а при достаточно длительном воздействии HCl ($pK_a = -7$) любой концентрации глинистые минералы, содержащие железо, могут частично деградировать (Кринари с соавт., 2007). Поэтому при подготовке рыхлых и слабосцементированных песчано-алевритовых пород к минералогическому анализу (Кашик, 1985) для удаления карбонатного цемента, наряду с растворами HCl , используют также 5-7% (0.9-1.2 моль/л) уксусную кислоту ($pK_a = 4.75$). Заметим, кстати, что в пробоподготовке к препаративному лабораторному выделению магнитной фракции разбавленный раствор HCl использовался только в единичных случаях, например, для удаления возможных загрязнений с поверхности образцов пелагических известняков (Freeman, 1986) или натечных карбонатных пород [speleothem samples] (Perkins, 1996) перед их измельчением.

В зарубежной экспериментальной практике выделения магнитной фракции растворы уксусной кислоты для удаления карбонатов использо-

вались редко (Løvlie et al., 1971). Обычно принято использовать 1-2 моль/л натрий-ацетатные буферные смеси с pH 4.0 (Strehlau et al., 2014), 4.5 (Hounslow, Maher, 1996) или 5.0 (Schulze, Dixon, 1979). Скорость растворения может быть увеличена, понижением pH и буферные смеси $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$ в диапазоне pH от 2.5 до 5.5 могут без опасений использоваться для удаления свободных карбонатов из почв при подготовке фракции <2 мкм к рентгенографическому фазовому анализу (Rabenhorst, Wilding, 1984; p. 218). Однако в работе (Strehlau et al., 2014) было экспериментально установлено, что обработка смеси титаномагнетита, магнетита, гетита и гематита натрий-ацетатным буфером (pH 4.0) не вызывает физических или химических изменений магнитных минералов, но обработка 2 моль/л уксусной кислотой (pH 2) приводит к появлению заметных количеств Fe(II) и Fe(III) в надосадочной жидкости.

Что касается труднорастворимых компонентов, то специальная операция удаления из образцов несиликатных окристаллизованных и «аморфных» соединений Fe проводилась главным образом для решения специальных задач фракционирования глинистой фракции методом высокоградиентной магнитной сепарации (Righi, Jadaul, 1988; Weed, Boven, 1990). Заметим, кстати, что в работе (Kirschvink, Chang, 1984) принималось, что дитионит-цитрат-бикарбонатная обработка в течение нескольких дней приводит к растворению гематита, маггемита, гетита и пирротина, не оказывая воздействия на мелкозернистый магнетит. Оригинальная пробоподготовка к выделению магнитной фракции из глубоководных седиментов была использована в работе (Vali et al., 1989). Образцы обрабатывали 0.1 моль/л растворами этилендиаминтетрауксусной кислоты (pH 4.5 и 8.0). Такая обработка способна приводить к удалению не только карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов, но и «аморфных» соединений Fe (Pansu, Gautheyrou, 2006). В той же работе (Vali et al., 1989) использовали обработку препаратов магнитной фракции 5 моль/л NaOH для очистки поверхности магнитных частиц от силикатных минералов перед электронномикроскопическими исследованиями.

Селективное удаление ОВ из почвенного образца окислением H_2O_2 – обычная в мировой практике процедура пробоподготовки перед анализом гранулометрического состава (Soil survey..., 2004; ISO 11277, 2020) и рентгенографическим фазовым анализом тонкодисперсных минералов (Kunz, Dixon, 1982; Pansu, Gautheyrou, 2006). В обоих случаях удаление из почвенного образца цементирующих органических компонентов необходимо для максимально полной его дезагрегации перед приготовлением

устойчивой суспензии. Вариации в способах включают различия в концентрации H_2O_2 , pH и температуре реакционной смеси. К примеру, стандарт ISO 11277 (2020) в части пробоподготовки к гранулометрическому анализу предписывает использование 15% H_2O_2 при слабом кипячении. В руководствах для лабораторий США при подготовке почв к минералогическому анализу для удаления ОВ рекомендуется многократная обработка 30% H_2O_2 нагретой до 70 °С (Kunz, Dixon, 1982) или до 90 °С (Soil survey..., 2004).

Обратим внимание, что в приведенных выше примерах значение pH окисляющего раствора не фиксируется. Вместе с тем, в литературе есть указания, что «незабуференный раствор H_2O_2 может вызывать хотя и кратковременное, но довольно сильное подкисление (на 1-3 единицы pH) суспензий илистых фракций в кислых почвах и частичное растворение наиболее тонкодисперсных кристаллитов и прослоек гидроксидов Fe и Al в минералах группы почвенных хлоритов» (Соколова с соавт., 2005, с. 110-111). Наиболее вероятной причиной этого явления может быть образование карбоксильных групп по месту разрыва наименее устойчивых к обработке 30% H_2O_2 связей (например, $-CH=CH-$). Появление новообразованной фазы оксалата кальция в почвах при обработке H_2O_2 давно известно и в современном капитальном руководстве по анализу почв (Pansu, Gautheyrou, 2006) рекомендуется предварительное декальцирование образцов, содержащих карбонаты. Таким образом, удалению ОВ из образцов должно предшествовать удаление карбонатов.

В работе (Snowball, Thompson, 1992) отмечалось, что обработка H_2O_2 изменяет концентрацию магнетиков в образцах озерных голоценовых отложений, приводя либо к разрушению магнитных минералов, либо к образованию новых магнитных фаз. К сожалению, описание методики окислительной деструкции ОВ в этой работе не приведено. Возможность растворения гидроксидов Fe и Al обсуждалась давно, например, в H_2O_2 -экстрактах почв с высоким содержанием рентгеноаморфных компонентов было обнаружено значительное количество комплексов оксалата Al и Fe(III) (Farmer, Mitchell, 1963). Снижение содержания в почве оксалаторастворимых форм Si, Fe, Al и Mn после обработки H_2O_2 было чуть позже продемонстрировано в другой работе (Lavkulich, Wiens, 1970).

В силу рассмотренных выше причин целесообразно использовать для удаления ОВ только забуференные уксусной кислотой и ацетатом натрия растворы H_2O_2 . Например, в работе (Schulze, Dixon, 1979), где окислительная деструкция пероксидом водорода использовалась в пробо-

подготовке магнитной фракции почв, после удаления карбонатов окислительную деструкцию ОВ проводили раствором H_2O_2 (30 %) забуференным ацетатом натрия (рН 5.0).

Использование растворов NaOCl доведенных до рН 9.5 было предложено Й. Андерсоном (Anderson, 1963), чтобы удалить ОВ для последующего минералогического анализа глин. Процедура сводилась к повторным обработкам в течение 15 минут 6% NaOCl (рН 9.5) при 100°C и отношении образец:раствор 1:2. Он указал, что гипохлорит натрия более полно удаляет ОВ, чем пероксид водорода и что предложенный им метод был менее разрушительным к полуторным оксидам, силикатным пленкам, или кристаллическим глинистым компонентам. Детальное сравнительное исследование эффективности обработок NaOCl и H_2O_2 было в свое время проведено в Л. Лавкуличем и Дж. Винсом (Lavkulich, Wiens, 1970), которые получили результаты, согласующиеся с выводами Й. Андерсона. Удаление ОВ гипохлоритом натрия использовалось в практике пробоподготовки глинистой фракции почв к высокоградиентной магнитной сепарации (Righi, Jadaul, 1988; Weed, Boven, 1990).

Среди физических методов, используемых в пробоподготовке для разрушения микроагрегатов частиц, наиболее распространена обработка ультразвуком. С тем, чтобы предотвратить возможную коагуляцию суспензии в процессе последующей магнитной сепарации часто используются щелочные диспергирующие агенты, такие как $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Petersen et al., 1986), $(\text{NaPO}_3)_6$ (Hounslow, Maher, 1996; Strehlau et al., 2014) и Na_2CO_3 (Schulze, Dixon, 1979; Righi, Jadaul, 1988). Для осадочных отложений и почв часто наблюдаются серьезные различия между магнитными свойствами фракций различающихся по размеру частиц, что предполагает и различия фазового состава магнитных минералов в размерных фракциях. Всестороннему анализу этого феномена посвящен обстоятельный обзор (Hatfield, 2014). Поэтому предварительное выделение размерных фракций минеральных частиц до их магнитной сепарации может быть полезным инструментом при решении специальных задач исследования магнитных характеристик природных объектов. В практике лабораторной препаративной магнитной сепарации предварительное выделение фракций песка, пыли и глины проводилось методами мокрого просеивания (Ghabru et al., 1987; Hounslow, Maher, 1996), фильтрации (Yeo et al., 1999) и гравитационной седиментации в жидкой среде (Schulze, Dixon, 1979; Righi, Jadaul, 1988; Weed, Boven, 1990).

Загрязнение пробы магнитными компонентами может произойти не только в процессе отбора, транспортировки и хранения, но и в лаборатории. Источниками загрязнения могут быть инструменты, оборудование, воздух лаборатории, реагенты, посуда и даже сам аналитик. Чтобы уменьшить загрязнения, необходимо соблюдать определенные правила работы.

Например, в работе (Нургалиев с соавт., 2009) приводится ряд рекомендаций, позволяющих свести к минимуму засорение пробы частицами технического железа. В частности, авторы рекомендуют избегать контакта образцов с железосодержащими поверхностями (инструмент, стол, посуда), попадания в лабораторию металлической пыли и магнитов с открытой поверхностью, тщательно очищать все рабочие поверхности, которые могут контактировать с руками аналитика, измельчать образцы в агатовой ступке, используя только неметаллический пестик, перед работой с образцами тщательно мыть руки. Если образец обрабатывался металлическим инструментом (например, при распиловке плотных осадочных пород), то возможность засорения можно существенно уменьшить обработкой его поверхности на чистом точильном камне (точильный камень, в свою очередь, периодически промывают, сушат и прочищают сильным магнитом, завернутым в пластик).

Опыт показывает, что даже в высококачественных реактивах присутствуют заметные количества ферримагнитных примесей, поэтому, чтобы элиминировать загрязнение ими образца, все реагенты должны быть предварительно отфильтрованы через мембранные фильтрующие элементы для удаления из жидких сред частиц размером более 0.2 мкм (Hounslow, Maher, 1996).

2.2 Удаление карбонатов

Для удаления карбонатов используется обработка 1-2 моль/л натрий-ацетатными буферными смесями с pH 4.0-5.0 (Kunz, Dixon, 1982; Rabenhorst, Wilding, 1984; Soil survey..., 2004). Процедура диализа образца против буферного раствора (Kunz, Dixon, 1982) достаточно громоздка и длительна, а нагревание реакционной смеси до 90 °C (Soil survey..., 2004) недопустимо. Поэтому очевидные преимущества имеет исчерпывающая обработка образца 1 моль/л натрий-ацетатным буферным раствором с pH 4.5 (Rabenhorst, Wilding, 1984).

Таблица 1

Концентрация компонентов в натрий-ацетатном буфере (Rabenhorst, Wilding, 1984).

рН	NaOAc, моль/л	HOAc, %
5.5	1	1
5.0	1	3
4.5	1	10
4.0	0.5	13

Навеску образца помещают в стеклянную или пластиковую емкость и заливают натрий-ацетатным буферным раствором (рН 4.5) при соотношении образец:раствор 1:8-1:10. Емкости подбирают таким образом, чтобы реакционная смесь занимала не больше половины их объема. Тщательно перемешивают содержимое, накрывают емкость часовым стеклом и оставляют на ночь. Через сутки осторожно сливают раствор над осадком и отделяют надосадочную жидкость центрифугированием. При помощи пластиковой промывалки твердые частицы, оставшиеся в центрифужном стакане, переносят обратно в емкость с образцом свежей порцией буферной смеси и доводят объем реакционной смеси до первоначального. Операцию повторяют ежедневно до тех пор, пока не прекратится выделения пузырьков двуокиси углерода, указывавших на присутствие карбонатов. Затем отделяют осадок центрифугированием и 2-3 раза проводят отмывку образца от солей кальция буферным раствором с рН 5.0 (и водой, если не предполагается последующее удаление ОВ пероксидом водорода) с повторным центрифугированием. Буферные смеси готовят из безводного уксуснокислого натрия и ледяной уксусной кислоты (Табл. 1). Если необходимо, то потенциметрически доводят рН буферного раствора до нужной величины ледяной уксусной кислотой.

2.3 Удаление органического вещества

Окислительная деструкция пероксидом водорода. При использовании обработки раствором H_2O_2 (30%) забуференным ацетатом натрия (рН 5.0) чаще всего ссылаются на классическое руководство по химическому анализу почв (Jackson, 1969). Однако приведенная в нем и детально расписанная пропись включает нагревание реакционной смеси выше 40 °С. После исключения этих операций процедура становится более длительной.

Мокрый осадок после исчерпывающей обработки 1 моль/л натрий-ацетатным буферным раствором (рН 5.0) переносится в стеклянный стакан подходящего размера, чтобы избежать потери минеральных частиц в результате возможного вспенивания реакционной смеси. Если исходный образец не содержал карбонатов, то навеску в стакане смачивают буфер-

ным раствором. Стакан накрывается плотно прилегающим покровным стеклом. (*ВНИМАНИЕ*: Все работы с 30% пероксидом водорода следует проводить в перчатках с использованием защитных экранов для лица). стакан приливают первую порцию 30% пероксида водорода в количестве примерно равном объему обрабатываемого осадка. Стакан накрывают покровным стеклом и перемешивают, внимательно наблюдая за протеканием окислительной реакции в течение 5-10 минут. Реакция может протекать так быстро, что требуется постоянный контроль и перемешивание для предотвращения вспенивания, особенно при обработке образцов с высоким содержанием ОВ и MnO_2 . Если реакция протекает слишком быстро, можно направить струю воды из промывалки, чтобы разрезать пену и избежать появления пузырей. Химический стакан может быть помещен в ванну с холодной водой для уменьшения скорости реакции. (Для образцов, содержащих заметные количества минералов марганца, метод может оказаться непригодным, поскольку даже крупнокристаллический пиролюзит может количественно переходить в раствор в результате реакции с H_2O_2). После прекращения выделения пузырьков к образцу приливают вторую порцию 30% пероксида водорода и оставляют накрытый стакан на ночь. На следующий день в стакан приливают свежий окислитель в количестве примерно в 10-15 раз превышающем объем осадка, и проводят разложение органических компонентов при комнатной температуре. Свежие порции H_2O_2 добавляют с периодичностью в 2-3 дня. Удаление ОВ (эффективность операции обычно не превышает 85-90% потери органического углерода от его исходного содержания) может занимать до 2-3 недель и характеризуется постепенным исчезновением сероватой окраски образца и прекращением значительного выделения газов. После деструкции органических компонентов отделяют надосадочную жидкость центрифугированием, дважды проводят отмывку осадка 1 моль/л раствором ацетатно-натриевого буфера с рН 5.0 и затем дважды водой с повторным центрифугированием.

Окислительная деструкция гипохлоритом натрия. Метод изначально разрабатывался для удаления ОВ перед минералогическим анализом глин без предварительного удаления из образцов карбонатов щелочноземельных металлов (Anderson, 1963). По оригинальной прописи к 10 г образца в центрифужной пробирке с коническим дном приливается 20 мл раствора $NaOCl$ (содержащего $\approx 6\%$ активного хлора) с рН 9.5. (Доведение рН рабочего раствора до 9.5 осуществляется потенциометрически непосредственно перед применением путем осторожного (по каплям) добавле-

ния концентрированной соляной кислоты). Пробирки помещаются в кипящую водяную баню на 15 мин, затем центрифугируют в течение 5-10 мин при 800 об/мин ($R_{CF} = 178$). Надосадочную жидкость сливают и операцию повторяют еще два раза. Поскольку конечной целью было получение устойчивой суспензии глинистых частиц, то последующие операции включали трехкратную отмывку осадка 50 мл 2% раствора Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ (рН 9.5) с отделением надосадочной жидкости центрифугированием. После третьей обработки центрифугирование проводят в течение 10 мин при 2500 об/мин ($R_{CF} = 1747$).

Чтобы исключить нагревание реакционной смеси выше 40 °С оригинальную пропись целесообразно модифицировать, заменив трехкратный нагрев в течение 15 мин, трехкратным выдерживанием реакционной смеси в течение 6 ч при 25 °С, как, например, в работе (Siregar et al., 2005).

2.4 Выделение гранулометрических фракций

К настоящему времени еще не согласованы критерии, ориентируясь на которые можно было бы уверенно планировать оптимальную схему препаративного разделения исходного образца мелкозема по размеру минеральных зерен, для последующего извлечения магнитных компонентов из гранулометрических фракций. Одной из проблем может быть присутствие в образце не только дискретных магнитных частиц, но и разного рода включений магнитных фаз в поликристаллические обломки. Поэтому при планировании схем фракционирования обычно исходили из дополнительной информации о конкретных отложениях или полагались на научную интуицию (Hatfield, 2014), хотя высказывалось и предположение, что в качестве оптимальной границы для разделения минеральных зерен по размеру может быть использована величина ≈ 3 мкм (Oldfield et al., 2009).

Если за основу принять ту или иную классификацию гранулометрических фракций по размеру, то в самом простом варианте схема фракционирования сведется к выделению из образца препаратов песка, пыли и глины комбинацией методов мокрого просеивания и гравитационной седиментации в столбе жидкости. Разделение на фракции проводится в два этапа: диспергация образца и выделение минеральных частиц различного размера.

Ультразвуковая обработка. К навеске 10 г исходного образца (иди образца после удаления карбонатов и ОВ, если это было необходимо) помещенной в стакан на 250 мл приливают 50 мл воды и точно 25 мл 2% раствора $Na_4P_2O_7$. Погружают титановый наконечник ультразвукового

диспергатора в суспензию на глубину 5-10 мм и подвергают ее обработке (20-22 кГц) при уровне ультразвуковой энергии около $500 \text{ Дж}\cdot\text{мл}^{-1}$ (Gregorich et al., 1988). Калибровку уровня энергии кавитации проводят калориметрически по методике, описанной в работе (North, 1976). Температуру ниже $40 \text{ }^\circ\text{C}$ поддерживают погружением стакана с почвенной суспензией в баню со льдом.

Выделение фракций песка, пыли и глины. Помещают обечайку с ситом 50 мкм в конус большой стеклянной воронки, которую закрепляют в штативе так, чтобы трубка воронки была внутри градуированного стеклянного цилиндра 500 мл. Переносят диспергированную суспензию из стакана количественно на сито, и промывают почву (может понадобиться легкое растирание пальцем в напалечнике) струей воды из промывалки пока вода не станет прозрачной. Общий объем промывных вод не должен превысить 500 мл. Оставшиеся на сите частицы $>50 \text{ мкм}$ (фракция песка) сушат при $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Смывают любые частицы, приставшие к внутренней части воронки в цилиндр и доводят суспензию в цилиндре до 500 мл водой.

Составляют таблицы расчета времени оседания частиц $>2 \text{ мкм}$ с заданной глубины по формуле Стокса (табл. 2).^{*} Фракцию глины ($<2 \text{ мкм}$) отделяют после взмучивания суспензии и сифонирования отстоявшейся расчетное время суспензии выше заданной высоты. В цилиндр доливают до метки 0.1% раствор пирофосфата натрия (для его приготовления в чистый стеклянный цилиндр 500 мл вливают точно 25 мл 2% раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и доводят содержимое до метки водой) и процесс повторяют до тех пор, пока надосадочная жидкость не станет прозрачной. Глинистую суспензию флокулируют добавлением NaCl , MgCl_2 или CaCl_2 и отделяют центрифугированием, осадок промывают этанолом или ацетоном и сушат

^{*} Подробное описание устройства для выделения тонкодисперсной фракции частиц и алгоритмы расчета времени и глубины отбора пробы приведены в работе (Кринари с соавт., 2007). Значения вязкости 0.1% пирофосфата натрия и плотности воды в интервале температур $15\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ приведены в работе (Шейн с соавт., 2007, с. 68).

Для определения времени отбора проб по формуле Стокса чаще всего используется средняя плотность кварца (2.65 г/см^3). Однако образцы почв и осадочных отложений весьма гетерогенны по плотности. Плотность ферримагнитных минералов, которые в них могут присутствовать (магнетит, маггемит, титаномагнетит, пирротин и грейгит) варьирует в интервале $4.0\text{-}5.3 \text{ г/см}^3$. При разделении на ситах это практически не имеет значения, однако при выделении гранулометрических фракций методами гравитационной седиментации в жидкой среде с целью последующего выделения магнитной фракции следует принимать во внимание, что плотность магнетита ($4.9\text{-}5.2 \text{ г/см}^3$) почти вдвое больше плотности кварца. Следовательно, зерна магнетита будут оседать в дисперсионной среде примерно в два раза быстрее, чем зерна кварца аналогичного размера.

при 40 °С или в сублимационной (лиофильной) сушилке. Фракцию пыли (2-50 мкм) оставшуюся в цилиндре переносят в коническую колбу (2-3 л) и оставляют на время, необходимое для полного осаждения. Надосадочную жидкость отделяют сифонированием, а оставшуюся часть центрифугируют. Осадок промывают этанолом или ацетоном и сушат при 40 °С.

Таблица 2

Интервалы времени отбора пробы частиц <2 мкм в зависимости от температуры (при плотности частиц 2.65 г/см³)

Температура (°С)	Глубина отбора проб, 10 см			Глубина отбора проб, 15 см			Глубина отбора проб, 20 см		
	Время отбора			Время отбора			Время отбора		
	часов	минут	секунд	часов	минут	секунд	часов	минут	секунд
15	9	22	7	14	3	10	18	44	14
16	9	17	12	13	55	48	18	34	24
17	9	5	15	13	37	53	18	10	30
18	8	48	21	13	12	31	17	36	42
19	8	31	27	12	47	10	17	2	54
20	8	14	33	12	21	49	16	29	6
21	8	3	23	12	5	5	16	6	46
22	7	52	13	11	48	20	15	44	27
23	7	42	26	11	33	40	15	24	53
24	7	40	59	11	31	29	15	21	59
25	7	28	18	11	12	27	14	56	36
26	7	18	39	10	57	59	14	37	19
27	7	7	30	10	41	15	14	15	0
28	6	56	20	10	24	30	13	52	41
29	6	49	48	10	14	42	13	39	36
30	6	38	38	9	57	57	13	17	17

Вопросы для самоконтроля

- Какие причины могут привести к необходимости удаления из образцов карбонатов и ОВ?
- Назовите основные причины загрязнения образцов магнитными компонентами при работе в лаборатории?
- Объясните преимущества использования для удаления карбонатов натрий-ацетатных буферных смесей?
- Охарактеризуйте способы удаления ОВ из образцов?
- Охарактеризуйте этапы разделения образца на фракции песка, пыли и глины?

3 Выделение магнитной фракции у краев полюсов электромагнита или постоянного магнита

3.1 Общие замечания

Препаративное лабораторное выделение частиц ферри-, пара- и антиферромагнитных минералов на краях полюсов электромагнита или постоянного магнита широко используется в практике минералогического анализа шлиховых проб горных пород и почв (Бакулина, 2014; Soil survey... 2004). Для сухой магнитной сепарации минералов применяются простые постоянные магниты, универсальные постоянные магниты системы Сочнева и электромагнитные сепараторы различной конструкции, например, УЭМ-1Т, МВЭМ, ЭВС-10/5; СИМ-1 и др. За рубежом наиболее широко используется лабораторный изодинамический сепаратор Франца (LB-1).

В самом простом случае мокрой сепарации для выделения и концентрирования магнитной фракции может быть использован постоянный магнит в пластиковой или стеклянной оболочке, погруженный в суспензию минеральных частиц или прикрепленный снаружи к емкости с перемешиваемой суспензией. В последние десятилетия для этой цели чаще всего используются мощные редкоземельные постоянные магниты (Корчагин с соавт., 2007; Загурский с соавт., 2009; Strehlau et al., 2014). При использовании электромагнита извлечение магнитных частиц обычно проводят в режиме непрерывного потока суспензии через колонку, помещенную между полюсными наконечниками (Løvlie et al., 1971; Freeman, 1986; Lu et al., 1990).

Используя набор постоянных магнитов с различной интенсивностью поля, либо устанавливая фиксированную напряженность поля в рабочем зазоре электромагнита величиной питающего напряжения, можно осуществить выделение из образца фракций минеральных частиц с определенным интервалом значений магнитной восприимчивости.

3.2 Конструктивное исполнение

Для мокрой электромагнитной сепарации в зарубежной научной практике чаще всего использовалось устройство, состоящее из стеклянной трубки помещенной вертикально или почти вертикально между полюсными наконечниками лабораторного изодинамического сепаратора Франца. В одной из ранних работ (Løvlie et al., 1971), под заполненную водой трубку с воронкой на входе и резиновым шлангом, имеющим зажим, на

выходе, помещали небольшую колбу Эрленмейера для приема немагнитной фракции. Суспензию минеральных частиц подавали в рабочую зону через воронку. Для скольжения немагнитных частиц по стенке напротив полюсных наконечников трубка и электромагнит были наклонены на несколько градусов от вертикальной оси. Использовали магнитное поле с напряженностью около 3 кОе и градиентом 1.5 кОе/см, поскольку эти условия позволяли извлекать гематит и значительные количества парамагнитных минералов. После завершения процесса медленно сливали воду в колонке, отключали электромагнит и переносили магнитную фракцию в чистый приемник. Это устройство было, затем, дополнено перистальтическим насосом и емкостью для подачи суспензии минеральных частиц (Freeman, 1986), что позволило проводить выделение магнитной фракции в режиме непрерывной циркуляции суспензии в замкнутом контуре с заданной скоростью.

Конструктивное исполнение устройств, в которых выделение магнитных частиц проводится на краях полюсов постоянного магнита весьма разнообразно. Наиболее просто магнитная сепарация реализуется путем погружения в суспензию редкоземельного постоянного магнита в пластиковой или стеклянной оболочке (Загурский с соавт., 2009; Kirschvink et al., 1992). Редкоземельный постоянный магнит может быть прикреплен и снаружи емкости с перемешиваемой суспензией (Strauss et al., 2013; Strehlau et al., 2014). Например, в работе (Strauss et al., 2013) неодимовый магнит сначала фиксировали на расстоянии 1.7 см от стенки колбы Эрленмейера, накладывая на нее магнитное поле с индукцией 10-16 мТл, и после встряхивания со скоростью 105 об/мин в течение 1 часа и декантации отделяли сильномагнитный материал. Для извлечения слабомагнитного материала из декантированной суспензии операцию повторяли, прикрепляя неодимовый магнит непосредственно к стенке колбы и накладывая на нее магнитное поле с индукцией ~80-290 мТл. В работе (Karlin, 1990) магнитные частицы концентрировали из суспензии на поверхности пластиковых центрифужных пробирок, в которые помещали специальные цилиндрические магнитные ловушки, используемые в ветеринарии для профилактики травматического ретикулитоперитонита у крупного рогатого скота ["cow" magnet]. По наблюдению автора магнитное поле постоянного магнита с величиной индукции 0.1 Тл обеспечивало лучшее разделение, чем проточная электромагнитная система с индукцией магнитного поля 1 Тл.

Конструктивно более сложны устройства, в которых суспензия загружается в резервуар, непрерывно подающий ее в циркуляционную си-

стему с помощью перистальтического насоса и позволяющие частицам без турбулентного движения медленно перемещаться мимо редкоземельного магнита в пластиковой оболочке. Наиболее подробное описание устройства подобного типа приведено в работе (Reynolds et al., 2001). Описание включает схему, определяющую полный состав элементов конструкции и связей между ними, дает детальное представление о принципах работы изделия и о взаимодействии его составных частей, Описание содержит подробные чертежи по изготовлению составных частей магнитного сепаратора и рекомендации по наиболее рациональному его использованию.

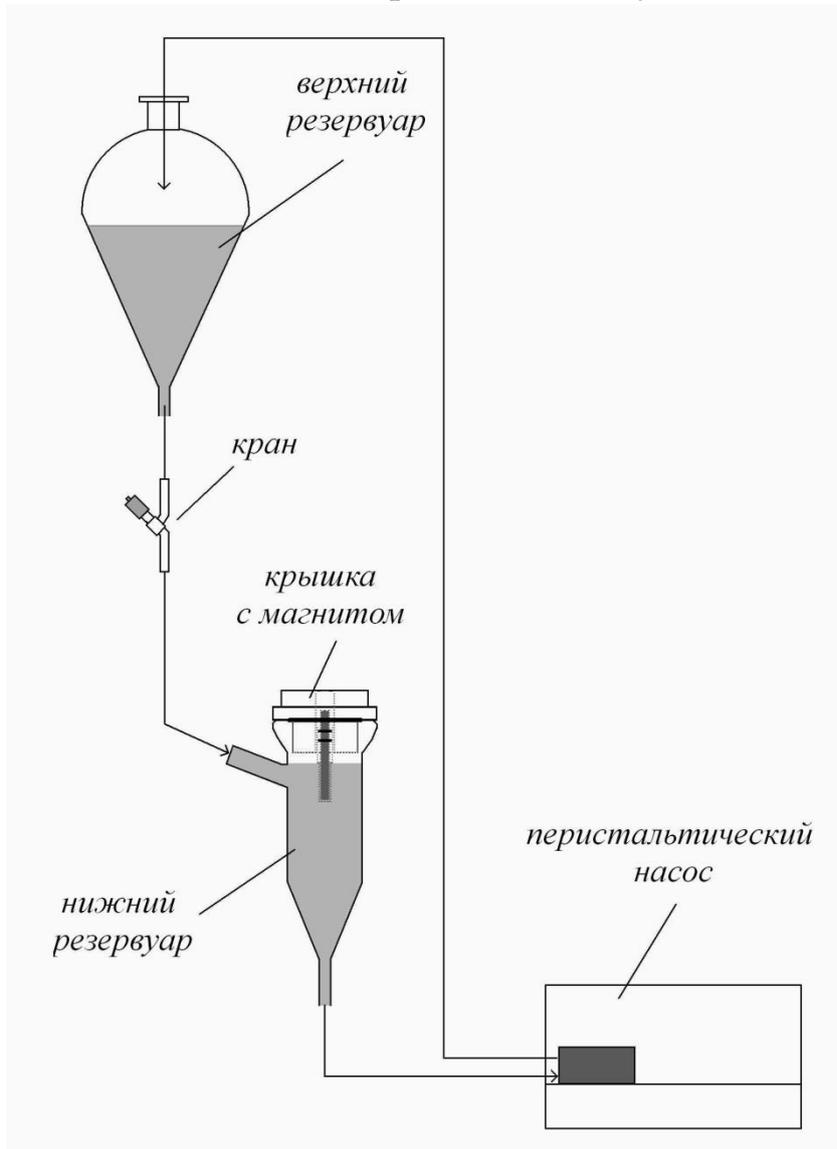


Рис. 1. Общая схема устройства для магнитной сепарации при помощи постоянного магнита в режиме непрерывной циркуляции суспензии минеральных частиц (Reynolds et al., 2001).

Главным элементом системы является специально изготовленный в стеклодувной мастерской нижний резервуар, плотно закрытый сверху крышкой (рис. 1). Крышка удерживает сильный постоянный магнит, по-

мещенный в съемную гильзу, выточенную из тефлона, которая проходит вниз в резервуар. Характеристика магнита и величина индукции магнитного поля в работе (Reynolds et al., 2001) не приводятся, однако в работе (Strehlau et al., 2014) в аналогичном устройстве был использован неодимовый магнит. Суспензия проходит со дна нижнего резервуара в перистальтический насос через трубопровод, который, в свою очередь, соединяется с верхним резервуаром и в процессе циркуляции магнитные частицы концентрируются вокруг гильзы с магнитом. Устройство позволяет проводить препаративное извлечение магнитной фракции из навесок массой 2-20 г, причем одна стадия сепарации занимает менее одного часа, включая подготовку образца, настройку, разделение и очистку. Разработчики отмечают, что сепаратор эффективен для удаления магнитных частиц диаметром 1-100 мкм и не предназначен для удерживания частиц фракции песка.

Вопросы для самоконтроля

- Назовите виды магнетиков выделяемых на краях полюсов электромагнита или постоянного магнита?
- Охарактеризуйте наиболее простые подходы к выделению магнитной фракции у краев полюсов постоянного магнита?
- Объясните преимущества использования редкоземельных магнитов для выделения магнитной фракции?
- Каким образом можно выделять фракции минеральных частиц с определенным интервалом значений магнитной восприимчивости?
- Назовите элементы конструкции устройства для магнитной сепарации при помощи постоянного магнита в режиме непрерывной циркуляции суспензии минеральных частиц?

4 Выделение магнитной фракции методом высокоградиентной магнитной сепарации

4.1 Общие замечания

Потенциальные возможности высокоградиентной магнитной сепарации для препаративного лабораторного выделения и концентрирования тонкодисперсных частиц пара-, ферри- и антиферромагнитных минералов привлекли внимание исследователей около 40 лет назад. Общим принципом устройств является создание в рабочей зоне множества локальных зон с трехмерной неоднородностью магнитного поля с помощью ферромагнитных матриц сепарации – индукционных магнитоносителей. Применение специальных матриц, например, металлической ваты, позволяет в де-

сятки раз увеличить градиент напряженности магнитного поля в рабочей зоне. Обычно устройства функционируют как колонки (магнитные фильтры) в режиме непрерывного потока.

Для исследования осадочных отложений и почв высокоградиентная магнитная сепарация была адаптирована Д. Шульце и Дж. Диксоном (Schulze, Dixon, 1979). Ими была описана методика, по которой фракция почвенных глин с размером частиц 0.2-2 мкм, диспергированных при рН 9.5-10 в разбавленном растворе Na_2CO_3 , пропусклась через серию трубок, заполненных ватой из нержавеющей стали, находящихся в сильном электромагнитном поле. Авторы показали, что при соответствующих условиях слабомагнитные частицы суспензии могут концентрироваться на стальных волокнах.

Впоследствии различные модификации метода высокоградиентной магнитной сепарации с той или иной степенью успеха использовались в минералогии почв и осадочных пород для фракционирования смесей различных железосодержащих глинистых минералов, оксидов и гидроксидов железа (Russell et al., 1984; Ghabru et al., 1988; Righi, Jadault, 1988; Weed, Boven, 1990; Yeo et al., 1999). В других работах метод использовался, например, для выделения магнитной фракции из раннепалеозойских карбонатных пород (Sun, Jackson, 1994) или для лабораторного выделения частиц чистого полевого шпата из горных пород (Hillier, Hodson, 1997).

Теоретически, эффективное применение высокоградиентной магнитной сепарации должно достигаться при определенных сочетаниях гидродинамической силы потока суспензии и скорости магнитного скольжения частиц минералов по поверхности материала магнитных фильтров. Последняя переменная может зависеть от многих факторов. Поэтому условия концентрирования или последовательного фракционирования минеральных фаз чаще всего либо выбирали произвольно, либо рационализировали методом проб и ошибок, проводя серию предварительных экспериментов.

4.2 Конструктивное исполнение

Оригинальное устройство, использованное в работе (Schulze, Dixon, 1979), было реализовано в виде конструктивного исполнения, состоящего из магнитного фильтра, помещенного между полюсами электромагнита с полюсными наконечниками (диаметром 15 см), создающими магнитное поле с фиксированной величиной индукции 1.6 Тл. Магнитный фильтр монтировался из шести последовательно соединенных в одной плоскости

пластиковых трубки с внутренним диаметром 1.6 см, внешним диаметром 1.9 см и длиной 15.5 см, каждая из которых содержала ≈ 2.6 г тонкой ваты из нержавеющей стали, занимающей 1.3-1.5% от общего объема фильтрующей части трубки длиной 12 см (рис. 2). Резервуаром, из которого глинистую суспензию подавали на магнитный фильтр, служила большая воронка. Скорость потока регулировали вручную, подбирая размер выпускного отверстия и/или изменяя гидравлический напор путем подъема или опускания воронки. В процессе разделения поддерживали постоянный уровень жидкости в воронке, постоянно добавляя новый раствор. Магнитную фракцию вымывали после промывки фильтра и отключения электромагнита.

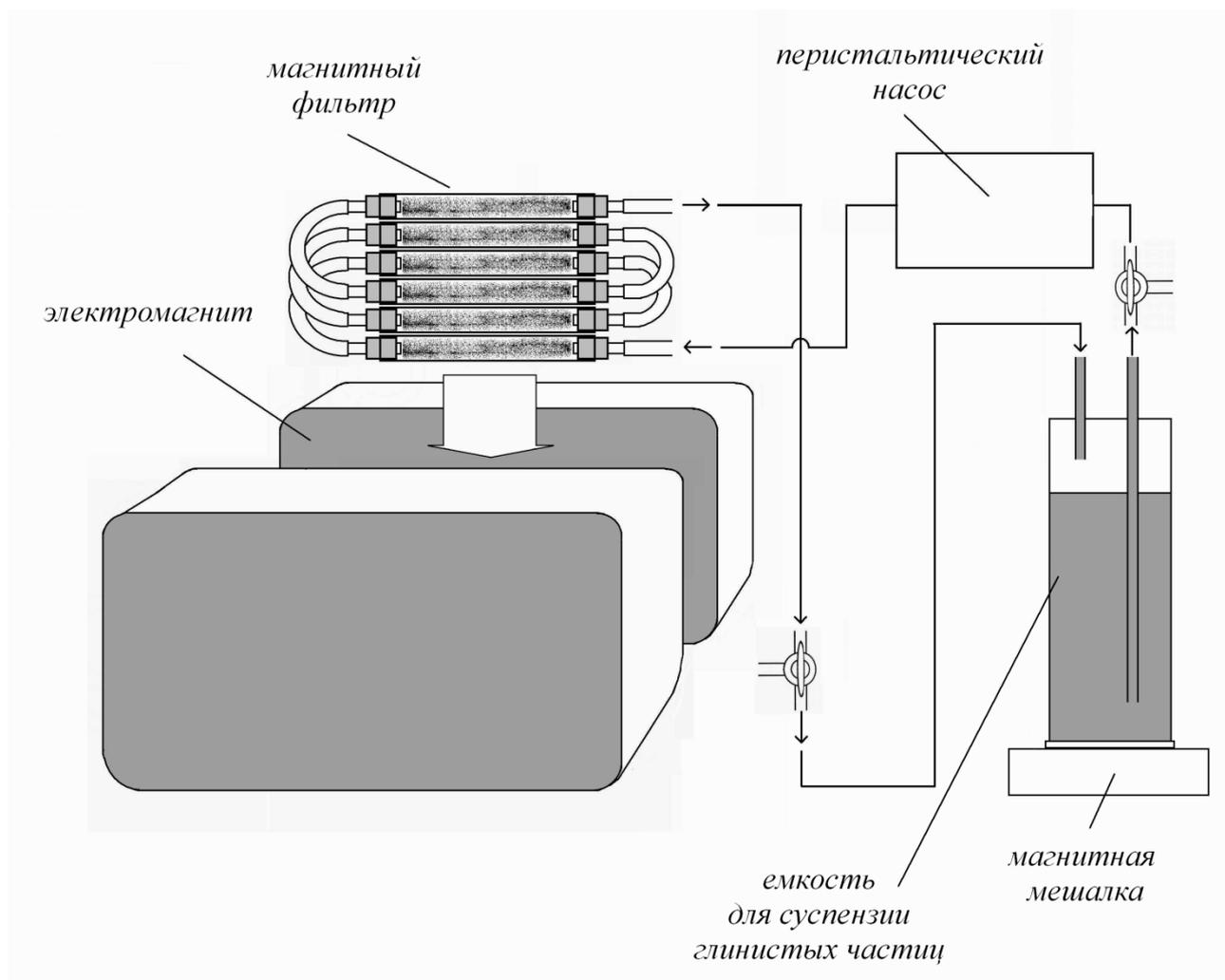


Рис. 2. Общая схема устройства для высокоградиентной магнитной сепарации глинистых частиц (Schulze, Dixon, 1979; Russell et al., 1984).

Спустя 5 лет устройство для высокоградиентной магнитной сепарации было серьезно модифицировано Дж. Расселом с соавторами (Russell et

al., 1984). Они дополнили его резервуаром для постоянного перемешивания суспензии минеральных частиц и перистальтическим насосом, позволяющим точно регулировать скорость потока суспензии. При этом использование двух трехходовых кранов позволяет, минуя резервуар, промыть магнитную фракцию, удерживаемую на фильтре, и вымыть ее из ловушки после отключения электромагнита (рис. 2). Кроме того, использование регулятора напряжения, позволяющего изменять магнитное поле, обеспечило возможность препаративного выделения нескольких фракций железосодержащих глинистых минералов. Например, в работе (Righi, Jadault, 1988) для высокоградиентной магнитной сепарации были последовательно использованы магнитные поля с индукцией 0.05, 0.20, 0.75, 1.25 и 1.50 Тл. В зависимости от конструктивных особенностей используемых электромагнитов параметры магнитных фильтров могли изменяться. Так, в работе (Ghabru et al., 1988) использовались три последовательно соединенных в одной плоскости пластиковых трубки с внутренним диаметром 1.3 см и длиной 16 см, содержащие по 1.8-2.0 г ваты из нержавеющей стали.

Для создания магнитного поля могут быть использованы постоянные магниты. Этот подход был реализован в работе (Sun, Jackson, 1994).

Даже глинистые частицы в процессе транспорта через колонку могут механически задерживаться на фильтре из тонких металлических волокон с острыми кромками на поверхности. Поэтому стальная вата должна занимать только небольшую часть от рабочего объема колонки. Однако в качестве матриц в высокоградиентных сепараторах могут быть использованы и металлические стержни различного профиля. В этом случае коллектор магнитной фракции не будет мешать транспорту через колонку более крупных по размеру минеральных частиц. Если стержневой коллектор будет расположен параллельно направлению потока и перпендикулярно к приложенному магнитному полю, то магнитные частицы могут задерживаться по всей длине стержней в двух зонах расположенных непосредственно напротив полюсных наконечников магнита. Такой подход был реализован для магнитной сепарации фракций минеральных частиц размером 100-2000 мкм, выделенных из профильных образцов почвы (Gray Luvisol), после обработки ультразвуком и мокрого просеивания (Ghabru et al., 1987).

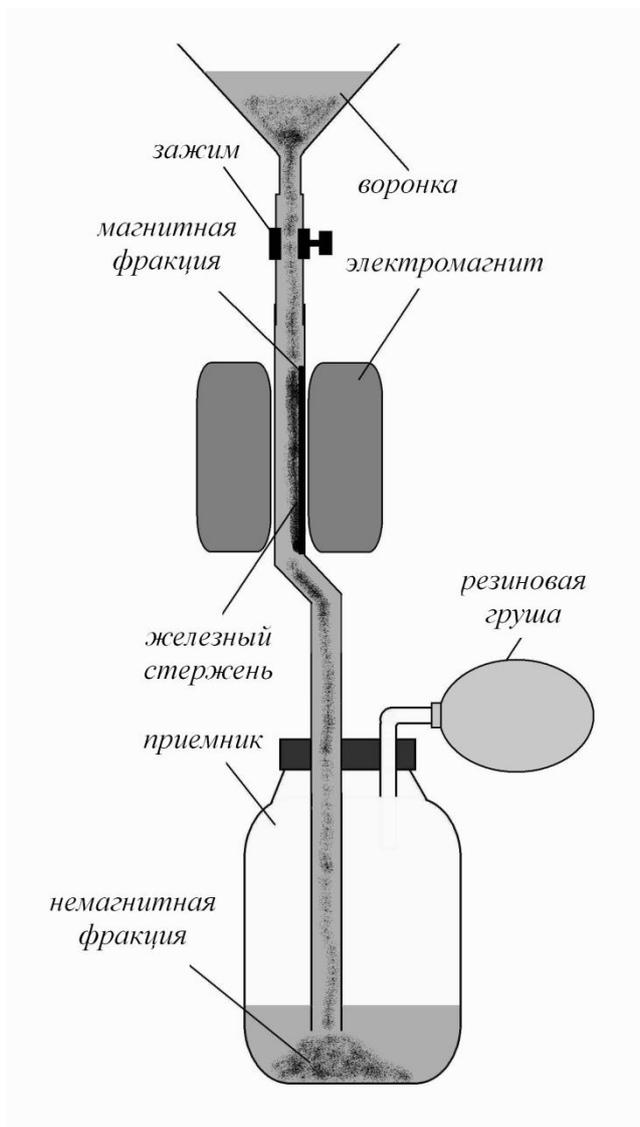


Рис. 3. Общая схема устройства для высокоградиентной магнитной сепарации песчаных частиц (Ghabru et al., 1987).

Устройство (рис. 3) состояло из пластиковой трубки с внутренним диаметром 13 мм, помещенной вертикально между полюсными наконечниками электромагнита и плотно соединенной на выходе с емкостью для приема немагнитной фракции наполовину заполненную водой. В трубку помещался железный стержень длиной 16 см и толщиной 3 мм. Резервуаром для подачи в рабочую зону песчаных частиц служила воронка. Нагнетая воздух в приемную емкость, поднимали воду до уровня 1/3 воронки. После включения электромагнита образец песка переносили в воронку и позволяли частицам свободно падать в неподвижном слое воды. После завершения процесса воду в колонке медленно сливали, уменьшая давление воздуха в приемнике, отделяли его, отключали электромагнит и переносили удержанную на стержне магнитную фракцию в другой приемник.

Затем в той же последовательности проводили повторную магнитную сепарацию прошедших через рабочую зону песчаных частиц, осевших в первом приемнике. Выделенные магнитные фракции подвергали дополнительной магнитной сепарации, последовательно используя магнитные поля с индукцией 0.09, 0.305, 0.58, 0.77, 0.985 и 1.31 Тл.

Конструктивно несколько отличающееся, но функционально практически идентичное устройство было позже использовано для лабораторного выделения частиц чистого полевого шпата из фракций песка размером 53-106, 63-125 и 125-250 мкм, выделенных из различных горных пород после их измельчения (Hillier, Hodson, 1997).

Вопросы для самоконтроля

- Назовите виды магнетиков, выделяемых методом высокоградиентной магнитной сепарации?
- Какова отличительная особенность устройств для высокоградиентной магнитной сепарации?
- Охарактеризуйте конструктивное исполнение устройства для высокоградиентной магнитной сепарации глинистых частиц?
- Охарактеризуйте конструктивное исполнение устройства для высокоградиентной магнитной сепарации песчаных частиц?
- Какие преимущества имеет высокоградиентная магнитная сепарация железосодержащих глинистых минералов, по сравнению с методами выделения на краях полюсов электромагнита или постоянного магнита?

5 Выделение магнитной фракции методом намагниченного зонда

5.1 Общие замечания

Метод был разработан для препаративного лабораторного выделения и концентрирования частиц ферромагнитных минералов (Petersen et al., 1986). Концепция устройства основана на двух принципах. Во-первых, для селективного удерживания частиц с постоянным магнитным моментом стремятся обеспечить в рабочей зоне как можно больший градиент магнитного поля при относительно низкой абсолютной интенсивности магнитного поля. Во-вторых, стремятся к тому, чтобы каждая частица имела возможность мигрировать в градиентном поле только на очень короткое расстояние, прежде чем соберется в магнитной фракции; это благоприятствует агрегации медленно мигрирующих маленьких частиц. Оба принципа реализуются в рабочей зоне сепаратора, которая располагается внутри медленно циркулирующей в замкнутом контуре суспензии минеральных частиц вокруг железной иглы, контактирующей с постоянным магнитом.

5.2 Конструктивное исполнение

Конструктивно устройство представляет собой непрерывную циркуляционную систему с подачей суспензии перистальтическим насосом через стеклянный нижний резервуар, в пробке которого смонтирована мягкая железная игла в пластиковой оболочке соединенная с железным диском на пробке (рис. 4). На диск помещается сильный постоянный магнит.

В процессе циркуляции магнитные частицы концентрируются вокруг намагниченного зонда с относительно низкой интенсивностью магнитного поля (≈ 100 мТ), но большим градиентом магнитного поля в нижней части железной иглы.

Непрерывную циркуляцию суспензии осуществляют с медленной скоростью, например, 11 мл/мин (Hounslow, Maher, 1996) и проводят в течение 6-7 дней (Petersen et al., 1986; Hounslow, Maher, 1996; Perkins, 1996) с ежедневным отбором задержанной на игле магнитной фракции. В качестве биоцида рекомендуется добавлять в суспензию глутаровый альдегид в концентрации 1% об. (Hounslow, Maher, 1996).

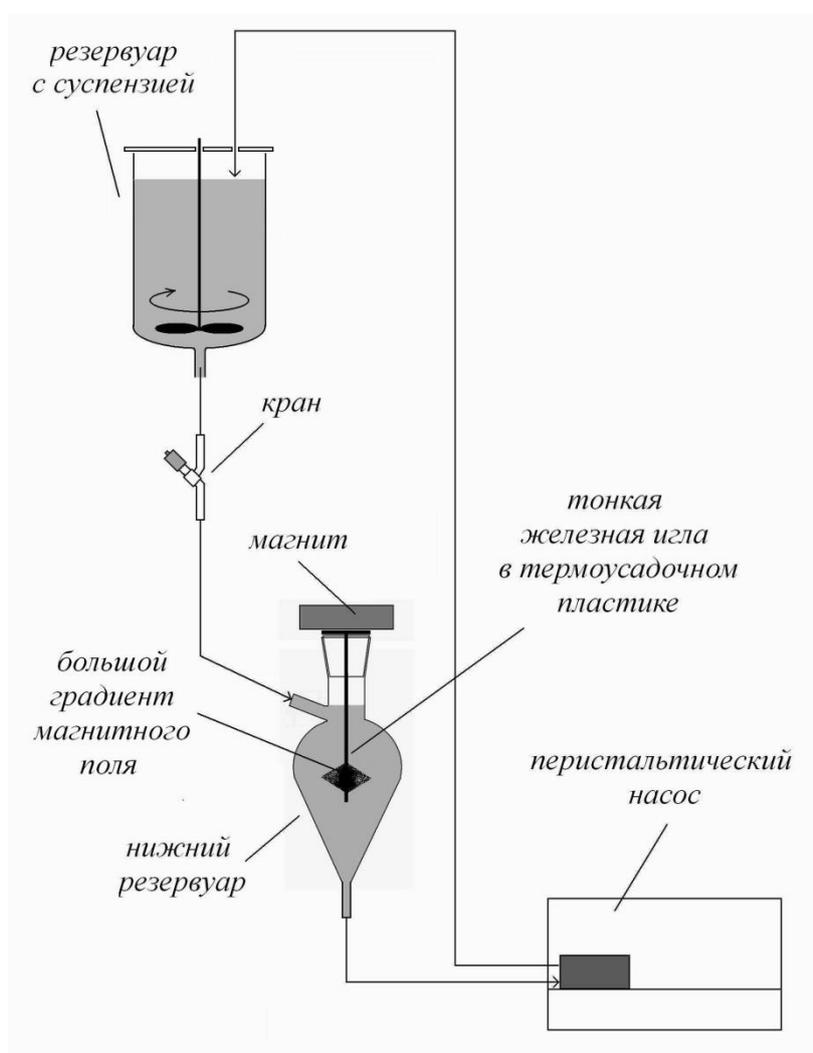


Рис. 4. Общая схема устройства для магнитной сепарации методом намагниченного зонда в режиме непрерывной циркуляции суспензии минеральных частиц (Petersen et al., 1986; Hounslow, Maher, 1996; Perkins, 1996).

Подбирая скорость, можно фракционировать частицы ферримагнетиков по размеру. Например, в работе (Vali et al., 1989) последовательно отделяли сначала частицы с размером >0.5 мкм, а затем, уменьшая скорость подачи суспензии в рабочую зону, частицы с размером <0.5 мкм. Отделение магнитной фракции проводится после отключения перистальтического насоса путем удаления пробки с зондом и магнитом из нижнего резервуара, помещения ее над чистой емкостью, удаления постоянного магнита и смыва частиц с железной иглы.

Вопросы для самоконтроля

- Назовите виды магнетиков, выделяемых методом намагниченного зонда?
- Объясните принципы, на которых основана концепция устройства для выделения магнитной фракции методом намагниченного зонда?
- Каким образом можно выделять фракции тонкодисперсных ферримагнетиков по размеру частиц?
- Охарактеризуйте конструктивное исполнение устройства для выделения магнитной фракции методом намагниченного зонда?
- Почему выделение магнитной фракции методом намагниченного зонда проводят с добавлением биоцидного агента в суспензию частиц?

6 Аналитическое фракционирование микро- и наночастиц по магнитным свойствам

Препаративное разделение магнитных компонентов осадочных отложений и почв на более узкие по составу и свойствам фракции с той или иной степенью успеха достигалось при фракционировании образцов предварительно разделенных на группы по размеру частиц методами мокрого просеивания и гравитационной седиментации. Выделение из образцов фракций минеральных частиц с различной магнитной восприимчивостью проводили, используя набор постоянных магнитов с различной интенсивностью поля, либо изменяя магнитное поле электромагнита регулировкой питающего напряжения. Аналитическое фракционирование смесей гетерогенных и полидисперсных магнитных микро- и наночастиц, взятых в качестве объектов изучения, представляет собой самостоятельную и весьма сложную проблему, растущий интерес к которой в последние годы характерен главным образом для специалистов в области разработки и применения магнитных наноматериалов (Stephens et al., 2012). Однако неко-

торые подходы в перспективе могут оказаться конструктивными и для исследования магнитной фракции осадочных отложений и почв.

При получении магнитных наночастиц обычно исходили из неявного предположения, что одинаковый размер и форма гарантируют однородные магнитные свойства отдельных частиц, причем их гомогенность по составу, свойствам и размеру стремились обеспечивать на стадии синтеза. Оказалось, однако, что это не всегда возможно. На примере кристаллов магнитного оксида железа размером ≤ 20 нм было показано (Luigjes et al., 2011), что низкая полидисперсность магнитных наночастиц по размеру (3.5%) совсем не гарантирует низкой полидисперсности магнитных дипольных моментов (35%) и, следовательно, монодисперсность геометрического размера частиц недостаточна в качестве критерия успешного синтеза. В ситуации, когда неоднородность состава и кристалличности материала неизвестны, а наблюдаемые функциональные свойства отражают средние характеристики всего ансамбля частиц появилась необходимость разработки и применения методов разделения, выделения и очистки магнитных микро- и наночастиц.

Для разделения нано- и микрочастиц широко используют аналитические системы на основе фракционирования в потоке под действием поперечного поля внешних сил (Field-Flow Fractionation, FFF), однако коммерчески доступные методики, основанные на приложении внешнего магнитного поля, которое вызывает намагничивание частиц, пока не разработаны, хотя исследования в этом направлении проводились (Stephens et al., 2012). Например, продемонстрирована возможность фракционирования наночастиц маггемита и феррита кобальта (со средним диаметром от 4 до 13 нм) в трубчатом капилляре к которому приложено магнитное поле, ориентированное перпендикулярно капиллярному потоку (Latham et al., 2005). Капилляр из плавленого кварца с внутренним диаметром 250 мкм был трижды намотан на скошенную кромку магнитного диска из NdFeB диаметром 7.6 см, так, что длина капилляра, контактирующего с магнитом составляла 71.8 см при общей длине 94 см. В качестве подвижной фазы использовали гексан.

В попытках повысить эффективность разделения магнитных частиц применяли различные подходы. Например, в работе Я. Би с соавторами (Bi et al., 2011) фракционирование осуществляли на основе попеременного воздействия магнитных и противодействующих им гравитационных сил на магнитные микросферы (средний диаметр 6.04 мкм и 9.40 мкм) мигрирующие в потоке жидкости (ацетонитрил). Устройство состояло из насоса

для ВЭЖХ, блока ввода пробы, трубчатого капилляра из плавленого кварца (длина 180 см, внутренний диаметр 250 мкм, внешний диаметр 360 мкм) свернутого в плоскую спиральную катушку (6.5 витков) диаметром 7.5 см и УФ/Вид детектора и системы хроматографических данных. Над горизонтально размещенной плоской катушкой располагался магнитный диск из NdFeB диаметром 10 мм (~ 0.4 Тл) совершающий круговое движение в направлении движения потока.

Для проточного аналитического фракционирования микро- и наночастиц разработаны и устройства с приложением к разделительному каналу электромагнитного поля. В наиболее сложном варианте использовалась модульная система жидкостной хроматографии в аналитическом блоке которого располагался специально сконструированный квадрупольный электромагнит. Четыре катушки создают радиально-симметричное квадрупольное магнитное поле с максимальной напряженностью 0.71 Тл на концах полюсов. В отверстие (диаметром 16 мм) между полюсными наконечниками был помещен прецизионный сердечник из дельрина со спиральным каналом, выточенным на поверхности, плотно вставленный в полый цилиндр из полированной изнутри нержавеющей стали. Канал был собран с использованием разницы в коэффициенте теплового расширения дельрина и нержавеющей стали при погружении в жидкий азот с последующим уплотнением при возврате к комнатной температуре. В ранних работах (Carpino et al., 2005) использовался канал, образующий от впускного до выпускного портов, шесть полных витков вокруг сердечника, глубиной 500 мкм, шириной стенки на сердечнике 1.156 см, эффективной длиной 31.4 см и номинальным объемом 1.90 мл. Позже использовали четырехвитковый вариант с эффективной длиной 23.5 см и номинальным объемом 0.94 мл (Williams et al., 2010). Пробу вводили в канал петлевым инжектором, подвижную фазу (фосфатно-солевой буферный раствор pH 7.4) подавали прецизионным насосом высокого давления, для регистрации частиц использовали измерительный контур УФ-детектора. Конструкция электромагнита позволяла выбирать оптимальную напряженность поля и программировать спад напряженности поля во время элюирования. Электропитание электромагнитного узла контролировалось компьютером, который также использовался для сбора данных с УФ-детектора через аналого-цифровой преобразователь. Эксперименты проводили с полидисперсным образцом магнетита покрытого декстраном (размер частиц от 75 до 390 нм).

Определенный интерес представляют попытки использовать для целей аналитического фракционирования опыт высокоградиентной магнитной сепарации тонкодисперсных частиц пара-, ферри- и антиферромагнитных минералов. Например, в работе (Moeser et al., 2004) фракционирование проводили в стеклянной колонке с внутренним радиусом 0.285 см и длиной 22.6 см (объем 5.77 см³), заполненной 6.2 г тонкой ваты из нержавеющей стали (диаметр волокон 40–66 мкм). Упаковка занимала 0.79 см³ (14% от объема). Колонка помещалась в зазор шириной 1 см между полюсными наконечниками электромагнитного сепаратора Франца (Model L-1CN). Использовалось магнитное поле с индукцией 1.3 Тл. В экспериментах, называемых авторами «магнитной хроматографией» через колонку с включенным магнитом сначала элюировали воду, затем дозатором вводили 0.5 мл жидкости, содержащей наночастицы магнетита (≈ 8 нм) покрытые полимерными и фосфолипидными оболочками, и определяли концентрацию частиц в элюатах с помощью УФ/Вид спектрометра.

Вопросы для самоконтроля

- Объясните причины растущего интереса к аналитическому фракционированию магнитных микро- и наночастиц?
- В чем сущность методов аналитического фракционирования микро- и наночастиц по магнитным свойствам?
- Приведите пример аналитической системы на основе фракционирования в потоке с приложением к разделительному каналу магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом?
- Приведите пример аналитической системы на основе фракционирования в потоке с приложением к разделительному каналу электромагнитного поля?
- Охарактеризуйте конструктивное исполнение устройства для микроколоночного аналитического фракционирования наночастиц на основе высокоградиентной магнитной сепарации?

Литература

1. Бакулина Л.П. Шлиховое опробование и анализ шлиховых проб: учеб. пособие / Л.П. Бакулина. – 2-е изд., перераб. – Ухта: УГТУ, 2014. – 126 с.
2. Борисов А.С. Система технологического обеспечения палеомагнитных исследований отложений современных озер / А.С. Борисов // Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. – Казань, 2004. – 46 с.
3. Грачев А.Ф. Космическая пыль и микрометеориты в переходном слое глин на границе мела и палеогена в разрезе Гамс (Восточные Альпы): морфология и химический состав / А.Ф. Грачев, О.А. Корчагин, В.А. Цельмович, Х.А. Коллманн // Физика Земли. – 2008. – № 7. – С. 42–57.
4. Загурский А.М. Субмикроморфология магнитных фракций почв / А.М. Загурский, А.В. Иванов, С.А. Шоба // Почвоведение. – 2009. – № 9. – С. 1124–1133.
5. Кашик Д.С. Гранулометрический и морфометрический анализ обломочных пород / Д.С. Кашик // Методы минералогических исследований: Справочник; под ред. А.И. Гинзбурга. – М.: Недра, 1985. – С. 60–74.
6. Корчагин О.А. Метеоритные микросферы и частицы из глубоководных известняков верхнего кембрия (Батырбай, Южный Казахстан) / О.А. Корчагин, В.А. Цельмович, С.В. Дубинина // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2007. – № 3. – С. 17–22.
7. Косарева Л.Р. Периодизация климатических циклов в голоцене по синхронным вариациям магнитных и геохимических параметров осадков озера Большое Яровое (Юго-Запад Сибири) / Л.Р. Косарева, В.П. Щербаков, Д.К. Нургалиев, Н.Г. Нургалиева, Н.К. Сычева, В.В. Антоненко, Д.М. Кузина, В.Г. Евтюгин // Геол. геофиз. – 2020. – Т. 61, № 7. – С. 889–907.
8. Кринари Г.А. Пробоотбор и пробоподготовка образцов почв к рентгенографическому фазовому анализу. Методическое пособие / Г.А. Кринари, А.А. Шинкарев, К.Г. Гиниятуллин, Л.В. Мельников. – Казань: Изд-во «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина», 2007. – 30 с.
9. Михайлов В.В. Простейшие лабораторные методы выделения мономинеральных фракций: учеб.-метод. пособие / В.В. Михайлов, В.В. Гордиенко. – СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2012. – 48 с.
10. Нургалиев Д.К. Термомагнитная диагностика железа и железоникелевых сплавов в осадочных породах / Д.К. Нургалиев, П.Г. Ясонов, Э.В. Утемов, Д.М. Печерский, Д.М., Гильманова, Н.Г. Нургалиева // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151, кн. 4. – С. 170–179.
11. Печерский Д.М. Самородное железо в четвертичных отложениях Дархатской впадины, Северная Монголия / Д.М. Печерский, Д.М. Гильманова, А.Ю. Казанский, С.К. Кривоногов, Д.К. Нургалиев, В.А. Цельмович // Геол. геофиз. – 2013. – Т. 54 (12) – С. 1923–1941.

12. Рейман К. Геохимический атлас Европы Геохимический атлас Европы / К. Рейман, Р. Салминен, М. Бирке, Экспертная группа по геохимии ЕвроГеоСъемки // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 5. – С. 21–27.
13. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: «Гриф и К», 2005. – 336 с.
14. Сунгатуллин Р.Х. Микросферы космического происхождения в каменноугольных отложениях разреза Усолка, Предуральский прогиб / Р.Х. Сунгатуллин, Г.М. Сунгатуллина, М.И. Закиров, В.А. Цельмович, М.С. Глухов, А.И. Бахтин, Ю.Н. Осин, В.В. Воробьев // Геол. Геофиз. – 2017. – Т. 58, № 1. – С. 74–85.
15. Флоренский К.П. Методика выделения космической пыли из земного материала / К.П. Флоренский, А.В. Иванов, А.Н. Козлов // Метеоритика. – 1970. – Вып. 30. – С. 138–144.
16. Шеин Е.В. Гранулометрический состав почв / Е.В. Шеин, Л.О. Карпачевский, П.Н. Березин, А.В. Дембовецкий // Теории и методы физики почв. – М.: «Гриф и К», 2007. – С. 54–90.
17. Юсупова А.Р. Электронная сканирующая микроскопия для изучения магнитной фракции донных отложений на примере озер Южного Урала / А.Р. Юсупова, Л.Р. Косарева, Д.М. Кузина, В.В. Воробьев // Изв. РАН. Сер. физ. – 2019. – Т. 83, № 11. – С. 1469–1473.
18. Anderson J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter / J.U. Anderson // Clays Clay Miner. – 1963. – V. 10. – P. 380–388.
19. Bi D. Cosmic nickel-iron alloy spherules from Pleistocene sediments, Alberta, Canada / D. Bi, R.D. Morton, K. Wang / Geochim. Cosmochim. Acta. – 1993. – V. 57. – P. 4129–4136.
20. Bi Y. Field-flow fractionation of magnetic particles in a cyclic magnetic field / Y. Bi, X. Pan, L. Chen, Q-H. Wan // J. Chromatogr. A. – 2011. – V. 1218. – P. 3908–3914.
21. Carpino F. Analysis of magnetic nanoparticles using quadrupole magnetic field-flow fractionation / F. Carpino, L.R. Moore, M. Zborowski, J.J. Chalmers, P.S. Williams // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – V. 293. – P. 546–552.
22. Drees L.R. Elemental variability within a sampling units / L.R. Drees, L.P. Wilding // Soil Sci. Soc. Am. J. – 1973. – V. 37. – P. 72–87.
23. Evans, M.E. Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetism / M.E. Evans., F. Heller. – San Diego: Acad. Press, 2003. – 311 p.
24. Farmer V.C. Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment / V.C. Farmer, B.D. Mitchell // Soil Sci. – 1963. – V. 96. – P. 221–229.

25. Freeman R. Magnetic mineralogy of pelagic limestones / R. Freeman // *Geophys. J. R. Astr. Soc.* – 1986. – V. 85. – P. 433–452.
26. Ghabru S.K. Liquid magnetic separation of ironbearing minerals from sand fractions of soils / S. K. Ghabru, R.J.St. Arnaud, A R. Mermut // *Can. J. Soil Sci.* – 1987. – V. 67. – P. 561–569.
27. Ghabru S.K. Use of high-gradient magnetic separation in detailed clay studies / S.K. Ghabru, Amaud R.J.St., Mermut A.R. // *Can. J. Soil Sci.* – 1988. – V. 68. – P. 645–655.
28. Gregorich E.G. Ultrasonic dispersion of aggregates: Distribution of organic matter in size fractions / E.G. Gregorich, R.G. Kachanoski, R.P. Voroney // *Can. J. Soil Sci.* – 1988. – V. 58. – P. 395–403.
29. Hatfield R.G. Particle size-specific magnetic measurements as a tool for enhancing our understanding of the bulk magnetic properties of sediments / R.G. Hatfield // *Minerals.* – 2014. – V. 4. – P. 758–787.
30. Hillier S. High-gradient magnetic separation applied to sand-size particles; an example of feldspar separation from mafic minerals / S. Hillier, M.E. Hodson // *J. Sediment. Res.* – 1997. – V. 67. – P. 975–977.
31. Hounslow M.W. Quantitative extraction and analysis of carriers of magnetisation in sediments // M.W. Hounslow, B.A. Maher // *Geophys. J. Int.* – 1996. – V. 124. – P. 57–74.
32. ISO 11277. 2020. Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 48 p. (www.iso.org)
33. Jackson M.-L. Soil Chemical analysis. An advanced course. 2nd ed. / M.-L. Jackson. – Wisconsin: Madison, 1969. – 895 p.
34. Karlin R. Magnetic mineral diagenesis in sub-oxic sediments at Bettis Site W-N, NE Pacific Ocean / R. Karlin // *J. Geophys. Res.* – 1990. – V. 95. – P. 4421–4436.
35. Kirschvink J.L. Ultrafine-grained magnetite in deep-sea sediments: Possible bacterial magnetofossils / J.L. Kirschvink, S.R. Chang // *Geology.* – 1984. – V. 12. – P. 559–562.
36. Kunz G.W. Pretreatment for mineralogical analysis / G.W. Kunz, J.B. Dixon // *Physical and mineralogical methods* 2nd edit. (Agronomy Monograph. N 9). ASA and SSSA. – Madison: WI, 1982. – P. 383–411.
37. Latham A.H. Capillary magnetic field flow fractionation and analysis of magnetic nanoparticles / A.H. Latham, R.S. Frieta, P. Schiffer, M.E. Williams // *Anal. Chem.* – 2005. – V. 77. – P. 5055–5062.
38. Lavkulich L.M. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents / L.M. Lavkulich, J.H. Wiens // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* – 1970. – V. 34. – P. 755–758.

39. Løvlie R. Magnetic properties and mineralogy of four deep-sea cores / R. Løvlie, W. Lowrie, M. Jacobs // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1971. – V. 15. – P. 157–168.
40. Lu G. Characteristics of magnetic carriers responsible for Late Paleozoic remagnetisation in carbonate strata of the mid-continent, USA, / G. Lu, S. Marshak, D.V. Kent // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1990. – V. 99. – P. 351–361.
41. Luigjes B. Diverging geometric and magnetic size distributions of iron oxide nanocrystals / B. Luigjes, S.M.C. Woudenberg, R. de Groot, J.D. Meeldijk, H.M.T. Galvis, K.P. de Jong, A.P. Philipse, B.H. Ern e // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 14598–14605.
42. Miono S., Nakayama Y., Shoji M., Tsuji H., Nakanishi A. Origin of microspherules in Paleozoic-Mesozoic bedded chert estimated by PIXE analysis / S. Miono, Y. Nakayama, M. Shoji, H. Tsuji, A. Nakanishi // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* – 1993. – B75. – P. 435–439.
43. Moeser G.D. High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles / G.D. Moeser, K.A. Roach, W.H. Green, T.A. Hatton, P.E. Laibinis // *AIChE J.* – 2004. – V. 50. – P. 2835–2848.
44. North P.F. Towards an absolute measurement of soil structural stability using ultrasound // *J. Soil Sci.* – 1976. – V. 27. – P. 451–459.
45. Oldfield F. Links between bulk sediment particle size and magnetic grain size: General observations and implications for Chinese loess studies / F. Oldfield, Q. Hao, J. Bloemendal, Z. Gibbs-Eggar, S. Patil, Z. Guo // *Sedimentology.* – 2009. – V. 56. – P. 2091–2106.
46. Pansu M. Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods / M. Pansu, J. Gautheyrou. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 993 p.
47. Perkins A.M. Observations under electron microscopy of magnetic minerals extracted from speleothems / A.M. Perkins // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1996. – V. 139. – P. 281–289.
48. Petersen N. Fossil bacterial magnetite in deep-sea sediments from the South Atlantic Ocean / N. Petersen, T. von Dobeneck, H. Vali // *Nature.* – 1986. – V. 320. – P. 611–615.
49. Prasad M.S. Unmelted cosmic metal particles in the Indian Ocean / M.S. Prasad, N.G.R. Rudraswami, A.A. De Araujo, V.D. Khedekar // *Meteorit. Planet. Sci.* – 2017. – V. 52. – P. 1060–1061.
50. Rabenhorst M.C. Rapid method to obtain carbonate-free residues from limestone and petrocalcic materials / M.C. Rabenhorst, L.P. Wilding // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1984. – V. 48. – P. 216–219.
51. Reynolds, R.L. An inexpensive magnetic mineral separator for fine-grained sediment / R.L. Reynolds, D.S. Sweetkind, Y. Axford // U.S. Geological Survey, Open-File Report 01-281. – 2001. – 7 p.

52. Righi D. Improving soil clay minerals by high-gradient magnetic separation / D. Righi, P. Jadault // *Clay Miner.* – 1988. – V. 23. – P. 225–232.
53. Rossi L.M. Magnetic nanomaterials in catalysis: Advanced catalysts for magnetic separation and beyond / L.M. Rossi, N.J. S. Costa, F.P. Silva, R. Wojcieszak // *Green Chem.* – 2014. – V. 16(6). – P. 2906–2933.
54. Russell J.D. High-gradient magnetic separation (HGMS) in soil clay mineral studies / J.D. Russell, A. Birnie, A.R. Fraser // *Clay Miner.* – 1984. – V. 19. – P. 771–778.
55. Schimitz B. Geochemistry of meteorite-rich marine limestone strata and fossil meteorites from the lower Ordovician at Kinnekulle, Sweden / B. Schimitz, M. Lindsrom, F. Asaro, M. Tassari // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1996. – V. 145. – P. 31–48.
56. Schulze D.G. High-gradient magnetic separation of iron oxides and other magnetic minerals from soil clays / D.G. Schulze, J.B. Dixon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1979. – V. 43. – P. 793–799.
57. Singer M.J. Basic principles / M.J. Singer // *Encyclopedia of soils in the environment*. V. 3. – N. Y.: Academic Press, 2004. – P. 151–156.
58. Siregar A. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents / A. Siregar, M. Kleber, R. Mikutta, R. Jahn // *Europ. J. Soil Sci.* – 2005. – V. 56. – P. 481–490.
59. Snowball I.F. A mineral magnetic study of Holocene sediment yields and deposition patterns in the Llyn Geirionydd catchment, north Wales / I.F. Snowball, R. Thompson // *Holocene*. – 1992. – V. 2. – P. 238–248.
60. Soil survey laboratory methods manual // *Soil survey investigations report*. – 2004. – Version 4.0. – № 42. – 700 p.
61. Stephens J.R. Analytical methods for separating and isolating magnetic nanoparticles / J.R. Stephens, J.S. Beveridge, M.E. Williams // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 3280–3289.
62. Stolt M.H. Soil-landscape relationships in Virginia: I. Soil variability and parent material uniformity / M.H. Stolt, J.C. Baker, T.W. Simpson // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1993. – V. 57. – P. 414–421.
63. Strauss B.E. The origin of magnetic remanence in stalagmites: observations from electron microscopy and rock magnetism / B.E. Strauss, J.H. Strehlau, I. Lascu, J.A. Dorale, R.L. Penn, J.M. Feinberg // *Geochem. Geophys. Geosyst.* – 2013. – V. 14. – P. 5006–5025.
64. Strehlau J.H. Simple and efficient separation of magnetic minerals from speleothems and other carbonates / J.H. Strehlau, L.A. Hegner, B.E. Strauss, J.M. Feinberg, R.L. Penn // *J. Sediment. Res.* – 2014. – V. 84. – P. 1096–1106.
65. Sun W. Scanning electron microscopy and rock magnetic studies of magnetic carriers in remagnetised early Paleozoic carbonates from Missouri / W. Sun, M.J. Jackson // *J. Geophys. Res.* – 1994. – V. 99. – P. 2935–2942.

66. Vali H. Biogenic and lithogenic magnetic minerals in Atlantic and Pacific deep sea sediments and their paleomagnetic significance / H. Vali, T. von Dobeneck, G. Amaratidis, O. Förster, G. Morteani, L. Bachmann, N. Petersen // *Geol. Rundsch.* – 1989. – V. 78. – P. 753–764.
67. Warriar A.K. Magnetic properties of surface sediments in Schirmacher Oasis, East Antarctica: spatial distribution and controlling factors / A.K. Warriar, J.G. Sebastian, K. Amrutha, A.S.Y. Sali1, B.S. Mahesh, R. Mohan // *J. Soil. Sedim.* – 2021. – V. 21. P. 1206–1221.
68. Weed S.B. High-gradient magnetic concentration of chlorite and hydroxy-interlayered minerals in soil clays / S.B. Weed, L.H. Boven // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1990. – V. 54. – P. 274–280.
69. Williams P.S. Characterization of magnetic nanoparticles using programmed quadrupole magnetic field-flow fractionation / P.S. Williams, F. Carpino, M. Zborowski // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2010. – V. 368. – P. 4419–4437.
70. Yeo S.J. Occurrence of fine chlorite (<0.2 μm) and its significance in the soils from the Ulsan area, Korea / S.J. Yeo, S.J. Kim, D.C. Bain // *Clay Miner.* – 1999. – V. 34. – P. 533–541.

Учебное издание

Фаттахова Лейсан Айдаровна

Шинкарев Алексей Александрович

Косарева Лина Раисовна

Шинкарев Александр Александрович

**ПРОБОПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ОСАДОЧНЫХ
ГОРНЫХ ПОРОД И ПОЧВ С ЦЕЛЬЮ ВЫДЕЛЕНИЯ
МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ
МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие