

ХИМИЯ
ПОЧВ

УДА: 631.4

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ
И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АБХАЗИИ
В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМАМИ ЛАТЕРИТООБРАЗОВАНИЯ**

©1996г. Л. С. Ильина*, Т. С. Гендлер**, В. В. Лежава***

[^]Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова,

^{v**}Институт физики Земли РАН,

^{***}Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию 23.01.91 г.

Исследован фазовый состав соединений железа методами ядерной у-резонансной спектроскопии и термомагнитного анализа в конкреционных горизонтах "желтоземно-подзолистых" почв Абхазии и железистых отложений современных гидротермальных источников этого региона. Установлено присутствие тоикодисперсного гетита, пирита, пирротинов - промежуточных продуктов окисления пирита, магнетита. Близость фазового состава обеих групп образцов и описываемых в литературе некоторых сульфидсодержащих Fe-Mn-конкреций донных морских отложений гидротермального генезиса свидетельствует об относительной древности геологических процессов, приведших в образованию конкреционного ожелезненного слоя. Предполагается два возможных пути его образования - палеогидротермальное воздействие на отложения, связанное с аккумуляцией железа, и палеогидрогенная аккумуляция железа из гидротермальных растворов. Погребение ожелезненного латеритного горизонта под слоегуглинистых отложений произошло после его формирования.

Конкреционный горизонт препятствует нормальному развитию корневой системы чайного куста и представляет собой конгломерат, в основном, крупных (5-20 см) темноокрашенных Fe-Mn-конкреций [9,10,13-15] с примесью гальки. Конкреционный мощный слой может залегать над разными породами - галечниками, суглинками, пестроцветными и зебровидными глинами. Характер его залегания определяется литолого-геоморфологическими факторами, а мощность, степень выраженности и сцементированности заметно варьируют.

Решение вопроса о происхождении этого ожелезненного слоя тесно связано с мелиорацией почв и дальнейший их сельскохозяйственным использованием. Наличие латеритного горизонта является фактором, лимитирующим возможности сельскохозяйственного освоения этих почв.

Зонн [6] связывает формирование мощных конкреционных слоев с древними процессами гидрогенной аккумуляции железа в период формирования галечников, которые часто составляют основу этих слоев. Вопросы генезиса латеритов и почв, содержащих конкреционные горизонты, остаются остро дискуссионными до настоящего времени. Вместе с тем данные о фазовом составе, размерах частиц оксидов железа могут в определенной степени прояснить картину их генезиса: являются ли они литогенными образованиями "допочвенной" стадии ожелезнения или образовались в результате мощной педогенной трансформации исходного материала, т.е. сформировались в результате почвообразовательного процесса.

Объектами исследования послужили образцы почв с латеритными горизонтами, мощность которых составляет ~60 см и более. Залегают горизонты на глубине от 30 до 80 см. Почвы с такими образованиями, как правило, развиты на двучленных отложениях, часто несут признаки оглеения с поверхности до подстилающих пород, распространены в северо-западной части Колхиды и приурочены к волнистым и выровненным предгорным равнинам, холмам и террасам.

Современное формирование ортштейнов в результате сегрегации в условиях избыточного поверхностного увлажнения не исключено, оно также возможно при частичном разрушении латерита в современных условиях.

Очевидно, гипотеза палеообразования латерита в результате гидрогенной или гидротермальной аккумуляции Fe и его существование на фоне современных процессов сегрегации и ортштейнообразования требуют объективных доказательств. Обобщение литературных материалов и наши исследования [2,7,8,10,11,18,20,22] дают основание предположить, что происхождение мощного конкреционного железистого горизонта связано с гидротермальными процессами. При этом фазовый состав соединений Fe и их дисперсность могут быть важными диагностическими признаками этого процесса.

Объекты исследования. Образцы для изучения отобраны в Очамчирском районе Абхазии. Они представляют собой конкреции, взятые из нескольких разрезов с латеритным горизонтом

(10, 11, 12*, 13*, 14, 15). Образец 14 (диаметром 12 см) взят из латеритного горизонта одной из древних морских террас и представляет собой конгломерат конкреций темно-коричневого цвета, на поверхности которого наблюдаются охристые железистые отложения современного гидротермального источника. Для изучения использовались темная (14) и осветленная (14') центральные части, охристый поверхностный слой (14'') конгломерата.

Для более надежного определения источника аккумуляции железа были также отобраны образцы из современных гидротермальных источников того же района (образцы 2, 5, 6, 7), а также образец 1, представляющий собой железистые корочки с поверхности гальки из почвы.

Для диагностики минералов, содержащихся в описанных выше объектах, дополнительно было изучено несколько образцов природных пиритов и синтезированного лепидокрокита. Образцы пиритов отбирали из пород верхне- и среднеэоценового возраста (Учамбо, Вараза - Абхазия) и из прожилок и вкраплений месторождения Нежданка (Восточная Якутия).

Приборы и методы исследования. Для выявления степени дисперсности и типа соединений железа были применены ядерный гамма-резонанс (ЯГР) на изотопе ^{57}Fe и магнитные измерения. Использование этих методов для изучения железосодержащих соединений почв является наиболее оптимальным. ЯГР на изотопе ^{57}Fe выявляет все железосодержащие соединения как магнитные, так и немагнитные при данной температуре измерения. Однако чувствительность метода составляет 2-3%, в связи с чем на фоне парамагнитных соединений с большим содержанием железа (обычно в почвах - это силикаты или тонкодисперсные гидроксиды железа) не проявляются спектры ферромагнитных фаз, концентрация которых существенно меньше. Магнитные измерения, напротив, избирательны к ферромагнитным компонентам, содержащимся в образцах. Чувствительность магнитных методов существенно выше - десятые-сотые доли процента в зависимости от удельных величин намагниченностей.

ЯГР-спектры получены при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота на спектрометре электродинамического типа с анализатором LP-4000. Источником у-квантов служил $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Величины изомерного сдвига приведены относительно нитропруссиды Na

Комплекс магнитных измерений при изучении фазового состава почв сводится к получению ряда характеристик:

Эти образцы описаны в работе [13] под № 1, 2, 3. Образцы из коллекции С.Ю. Бродской.

***Измерения проводились в лаборатории ядерных методов физического факультета МГУ.

1. J_{s_0}, J_{rs_0} - удельные величины намагниченности насыщения и остаточной намагниченности насыщения, соответственно.

2. $J_{s_i}/J_{s_0}, J_{rs_i}/J_{rs_0}$ -- отношение тех же величин после первого и второго последовательных нагревов в диапазоне температур 20-700°C.

3. $J_{s_i}(T), J_{rs_i}(T)$ - температурные зависимости J_{s_i} и J_{rs_i} в процессе непрерывных последовательных лабораторных нагревов.

4. T_c, T_6 - температуры Кюри и блокирующие температуры ферромагнитных фаз.

5. $T_{пр}$ - температуры превращений (фазовых перелюбов), происходящих при нагреве натуральных образцов.

Все магнитные измерения проводились в лаборатории геомагнетизма Института физики Земли РАН. Величины J_{s_i} и температурные зависимости $J_{s_i}(T)$ измеряли на вибромагнетометре с чувствительностью 10^{-5} А/м в магнитном поле $Y = 0.25$ Тл в интервале температур 20-700°C. Аналогичные измерения остаточной намагниченности насыщения проводили на спин-магнетометре с чувствительностью 10^{-7} А/м в том же диапазоне температур. Образцы предварительно намагничивались в магнитном поле $Y = 2.0$ Тл.

Основную информацию о железистых магнитных минералах, содержащихся в натуральных образцах, дает анализ температурных зависимостей $J_{s_i}(T)$ и $J_{rs_i}(T)$. По T_c и T_6 на этих кривых диагностируются ферромагнитные минералы. По характерным температурам необратимых фазовых изменений определяются неустойчивые к нагревам пара- и ферромагнитные соединения. Для нескольких образцов выборочно был проведен валовой химический анализ и получены рентгеновские дифрактограммы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные валового химического анализа трех образцов из современных гидротермальных источников (2, 5, 6), конкреций (10) и железистых корочек на гальке (1) приведены в табл. 1. Образцы гидротермального происхождения обеднены SiO_2 ; Al_2O_3 ; K_2O , MnO и обогащены CaO и SO_3 по сравнению с конкрециями (10) и образцом 1. Железо в гидротермальных осадках и конкрециях, в основном, представлено в виде несиликатных форм.

Конкреции из почв. На дифрактограммах двух конкреций (И, 14) наблюдаются только линии кварца, следовательно, железосодержащие фазы представлены либо аморфными формами, либо тонкодисперсными частицами. ЯГР-спектры образцов 11-13, как было показано ранее [13], подобны и типичны для многих красноцветных

Таблица 1. Данные валового химического анализа, % на прокаленную навеску

Объект исследования	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO
Образцы из современных гидротермальных источников:												
2	0.00	0.85	1.34	23.41	0.11	1.65	0.00	0.28	0.07	0.06	33.90	38.24
5	0.85	2.17	2.93	15.76	0.34	2.95	0.03	0.60	0.11	0.04	11.14	63.00
6	0.00	1.07	0.88	18.44	0.19	2.70	0.00	0.13	0.02	0.03	17.96	58.38
Корочки на гальке из почвы (1)	0.13	1.46	9.48	35.32	0.18	0.39	0.00	0.85	1.08	0.36	47.37	3.16
Конкреции из почвы (10)	0.10	0.50	13.30	58.80	0.05	0.16	0.03	1.03	1.29	5.86	18.58	0.23

почв и кор выветривания, океанических осадков и их конкреций [2, 8,25]. При комнатной температуре спектры являются парамагнитными дублетами различной интенсивности с параметрами $8\mathcal{E} = 0.61$ и $ДБ = 0.57$ мм/с. При 80 К они трансформируются в сумму дублетов и секстета с уширенными компонентами (рис. 1), что подтверждает предположение о тонкодисперсности железосодержащих фаз, входящих в конкреции. Менее интенсивный дублет на рис. 1а с параметрами $5E = 1.95$, $Д\mathcal{E} = 3.31$ мм/с относится к ионам Fe^{2+} и составляет около 5%. Эти ионы стабильны и не окисляются при хранении. Их спектры характеризуются низкой температурной зависимостью $f(T)$, рассчитанной по величинам площадей (S) при 300 и 80 К ($S_{300} / S_{80} = 1$). Величины $8\mathcal{E}$ и $Д\mathcal{E}$ близки к таковым, например, для ионов двухвалентного железа в октаэдрическом слое смектитов [5].

Появление при 80 К сверхтонкого магнитного расщепления с $J_{\text{эфф}} \sim 455$ кэ при уменьшении интенсивности центрального дублета, позволяет отнести большую часть железистых фаз к гетиту с размером частиц 7-12 им [1]. Доля этих частиц, по парциальным площадям спектров ЯГР, для конкреций 11-13 составляет 66-81% [13].

Сохранившийся при 80 К центральный дублет может отвечать ультрадисперсным частицам гидроксида железа ($s7\text{ mu}$), пириту и ионам трехвалентного железа в составе силикатов [1.9, 24]. Наибольшая относительная площадь центрального дублета при 80 К наблюдается для образца 12 (-30%).

Предварительные лабораторные эксперименты. Выше было отмечено, что ЯГР-спектры, приведенные на рис. 1, типичны для различных типов почв, континентальных и морских конкреций и металлоносных осадков. В связи с неоднозначностью интерпретации параметров центрального дублета для определения железосодержащих соединений и принципиальными трудностями применения минералогического и рентгеновского анализов для тонкодисперсных почвенных частиц, рассмотрим возможности магнитоминералогической диагностики предполагаемых соединений. Для этой цели были проведены лабораторные определения температурной зависимости намагниченности насыщения

$J_s(T)$ нескольких образцов природного пирита и лепидокрокита. Гамма-резонансные спектры этих образцов при 300 и 80 К имеют близкие параметры [2, 23].

Известно, что оба этих минерала испытывают превращения после 300°C [3,21]. Окисление пирита представляет собой сложную реакцию, которая в зависимости от целого ряда свойств исходных зерен может быть как одно-, так и многостадийной [23-26]. Окисление пирита приводит к образованию сильномагнитного, достаточно устойчивого магнетита и может сопровождаться образованием промежуточных продуктов окисления: моноклинного и/или гексагонального пирротина и других. В зависимости от сложности и стадийности реакции кривые $J_s(T)$ имеют различные температуры Кюри промежуточных фаз и температуры фазовых превращений [17,21,25,26].

Наиболее интенсивно в лабораторных условиях пирит окисляется при температурах $4C \sim 500^\circ C$. Однако этот интервал, а также стадии окисления могут меняться в зависимости от размера зерна, происхождения и рассеянности пирита в породе. На рис. 2 приведены нормализованные кривые $J_s(T)$ трех последовательных нагревов для различных природных образцов пирита. Кривые первого нагрева (рис. 2а, 2б) близки в первом приближении для всех образцов и демонстрируют резкое возрастание намагниченности в форме пика в интервале температур 300-600°C, а также возрастание величины намагниченности насыщения после охлаждения до комнатной температуры. Это связано с образованием при нагреве сильномагнитных соединений.

Кривые $J_s(T)$ второго и третьего нагревов (рис. 2с-2а) различны и демонстрируют различие в типах протекания процесса окисления. Эти кривые сложные, многофазные с пиками и "площадками". Четко проявляются две или три ферромагнитные фазы с $T_{C1} \sim 310-320$, $T_{C2} \sim 360-50^\circ C$, $T_{C3} \sim 600-620^\circ C$. Первая точка Кюри (T_{C1}) относится к моноклинному пирротину, вторая - к неидентифицированной фазе переменного состава, очевидно, окисленному пирротину промежуточного типа, третья - к частично окисленному магнетиту (Fe_3O_{4+y}).

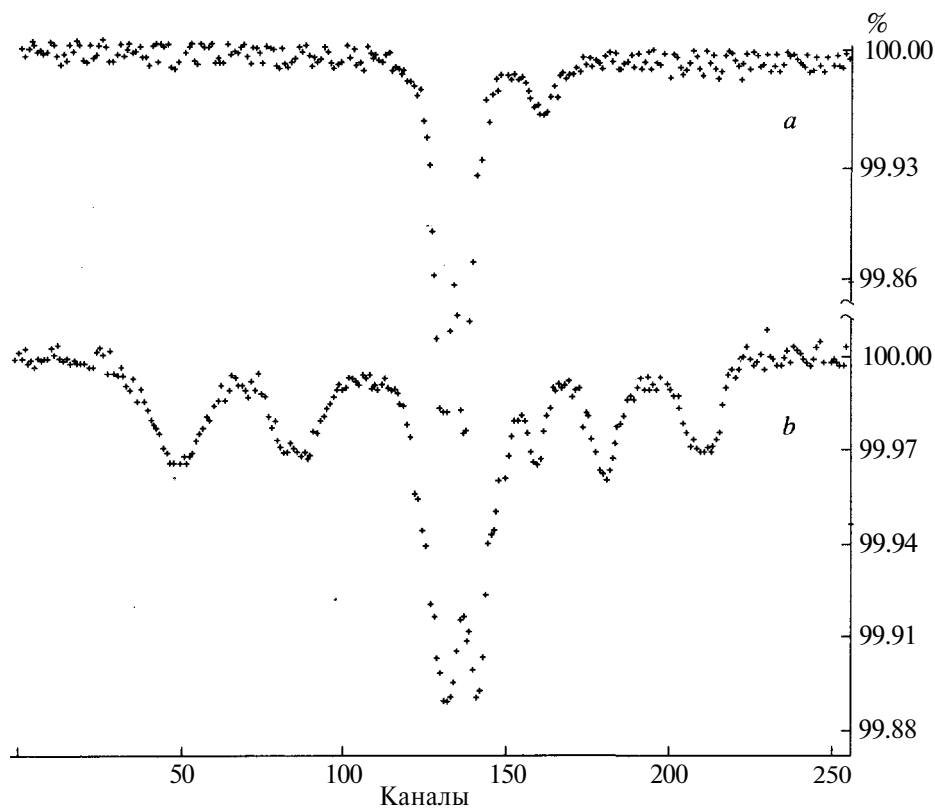
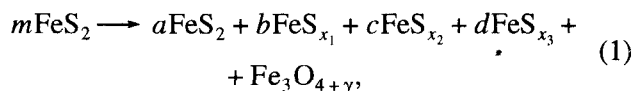


Рис. 1. Спектр ЯГР образца 12: а - 300 К; б - 80 К.

Пики и “площадки” в области температур 250–320°C отвечают фазовым превращениям гексагонального и моноклинного пирротинов в процессе лабораторных нагревов [21]. Сглаженный пик при 400–600°C отвечает незаконченному окислению пирита. В некоторых случаях значительно менее заметно, но также устойчиво, проявляются $T_c \sim 110\text{--}200^\circ\text{C}$ (рис. 2г), отвечающие слабомагнитному гексагональному пирротину с частично упорядоченными вакансиями [25, 26].

Таким образом, процесс окисления пирита в лабораторных условиях, отраженный на кривых температурной зависимости величины намагниченности насыщения (рис. 2а–2г), можно записать следующим образом:



где величины x_1 , x_2 , x_3 варьируют и относятся к пирротинам различного состава и структуры: гексагональному, моноклинному и промежуточному окисленному, соответственно.

Количественное соотношение фаз может меняться в значительных пределах, вплоть до полного отсутствия некоторых промежуточных продуктов реакции. Например, окисление пирита с образованием только одной фазы – магнетита – приведено на рис. 2г. Следовательно, лаборатор-

ные нагревы пирита можно рассматривать как моделирование природных процессов окисления. Существование сглаженных пиков и площадок на кривых намагниченности насыщения исходных образцов является надежным признаком естественного (природного) окисления пирита.

Обобщенные результаты литературных данных и лабораторных экспериментов можно представить в виде схемы температур Кюри соединений, возникающих при окислении пирита, и областей температурных превращений в этих фазах (рис. 3а). Температурные интервалы, указанные на схемах, существенно варьируют в зависимости от исходного состояния пирита и состава пирротинов.

Поскольку при лабораторном нагреве (или окислении) пирита образуются сильномагнитные соединения, то характерным признаком такого превращения является значительное возрастание величины J_{s_1} ($J_{s_1}/J_{s_0} \gg 1$). Для ряда последовательных нагревов, как правило, наблюдается возрастание величины намагниченности насыщения J_{s_i} и выполняется условие $J_{s_0} < J_{s_1} \ll J_{s_2}, \dots, < J_{s_i}$. Поэтому для диагностики самого пирита и других сульфидов железа разной степени окисленности по кривым $J_s(T)$ существенны характеристики J_{s_1}/J_{s_0} и J_{s_2}/J_{s_1} (табл. 2), а также появление промежуточных фаз с температурами $T_c \sim 100\text{--}200$,

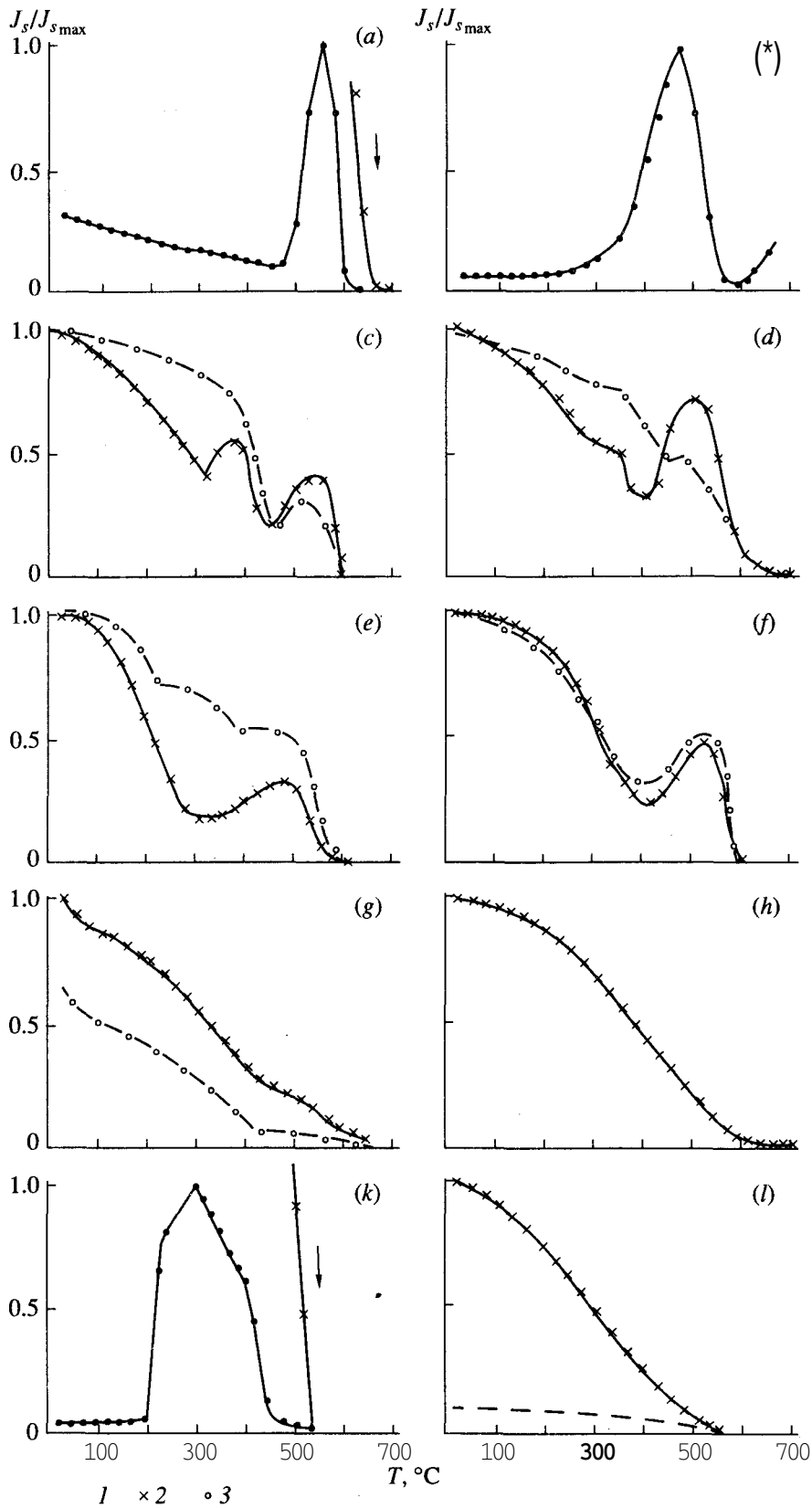


Рис. 2. Термомагнитные кривые $J_s(T)$ образцов пиритов из месторождений Учамбо (а, е, г); Вараса (b, h, f); Нежданка (с, d) и синтезированного лепидокрокита (k, l). Кривые $J_s(T)$ первого (1), второго (2) и третьего (3) нагревов. Средний размер зерна образцов (мм): Вараса: b ~ 0.2; г ~ 0.2; Учамбо: а ~ 0.1; г ~ 0.1; е ~ 0.2; Нежданка с ~ 0.1; d ~ 0.1 (в сростках).

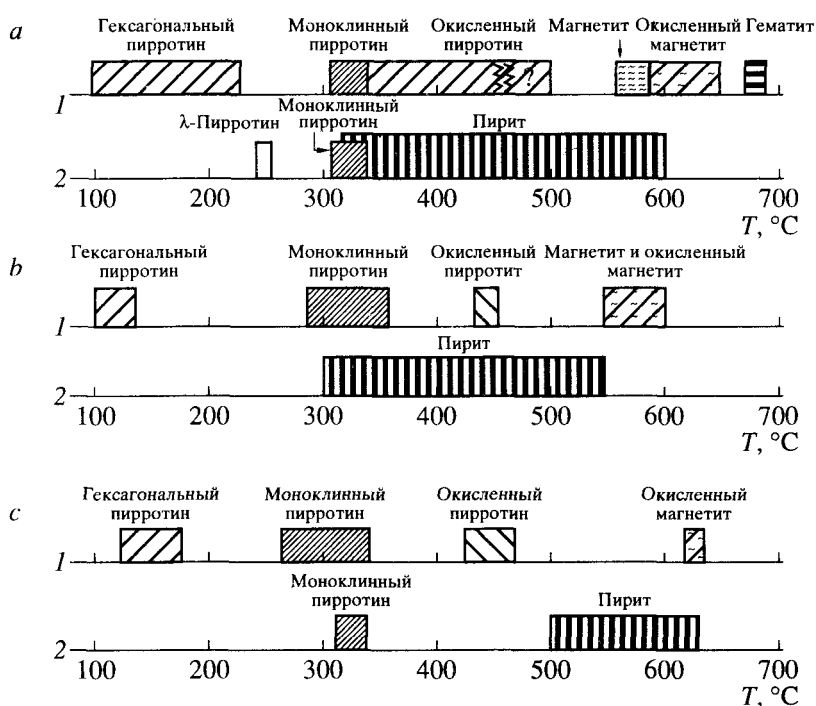


Рис. 3. Схемы областей точек Кюри (T) для различных Fe-фаз, возникающих при окислении пирита и температурных превращениях в системе Fe-S (2): *a* - литературные данные [7, 8, 16, 17, 21, 24–27] и модельные эксперименты настоящей работы; *b* - образцы конкреций из почвы (латеритный горизонт); *c* - железистые аккумуляции современных гидротерм, Абхазия.

310–320, 360–450°C. Эти особенности окисления сульфидов железа резко отличают их от лепидокрокита.

При термомагнитном анализе лепидокрокита кривая $J_{s_0}(T)$ первого нагрева (рис. 2*k*, 2*l*) аналогична таковой пирита и имеет широкий пик в интервале температур 350–450°C, отражающий переход $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако кривые второго нагрева резко отличаются – они всегда однофазны с $T_c \approx 570^\circ\text{C}$. Для лепидокрокита величина удельной намагниченности насыщения после первого прогрева возрастает ($J_{s_1}/J_{s_0} > 1$), а после второго, в отличие от пирита, – снижается ($J_{s_2}/J_{s_1} \ll 1$). Это отражает последовательность фазового перехода лепидокрокита через магнетит в гематит:

$\gamma\text{-FeOOH} \xrightarrow{1 \text{ нагрев}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{2 \text{ нагрев}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2*k*, 2*l*). В случае тонкодисперсного лепидокрокита переход $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может наблюдаться уже при первом нагреве.

Мерой концентрации парамагнетика и показателем его трансформации в исходном соединении могут служить величины J_s и J_{rs} после серии нагревов и высота максимума (h) на кривой $J_s(T)$ (табл. 2).

Магнитные свойства образцов конкреций из почвы. По результатам γ -резонансной спектроскопии в образцах конкреций был установлен тонкодисперсный гетит ($d \sim 7\text{--}12$ нм) и предпо-

ложено присутствие пирита или лепидокрокита. Рассмотрим теперь магнитные характеристики образцов конкреций (табл. 2, рис. 4).

Кроме пиков в соответствующих интервалах температур, кривые $J_s(T)$ характеризуются тремя температурами Кюри $T_{c_1} \sim 170\text{--}200^\circ\text{C}$, $T_{c_2} \sim 300\text{--}310^\circ\text{C}$, $T_{c_3} \sim 575\text{--}600^\circ\text{C}$ (для образца I $T_{c_3} \sim 675^\circ\text{C}$).

По величинам J_{s_0} , J_{rs_0} и стабильности к нагреву исходные образцы делятся на две группы 10–14 и 1, 15. Для образцов первой группы величины удельной намагниченности насыщения (J_{s_0}) колеблются от 4.4 до 11 А/м, для второй группы составляют, соответственно, 40 и 30 А/м. После прогрева образцов первой группы до 700°C величины J_{s_0} и J_{rs_0} возрастают в 4–12 раз, во второй группе меняются слабо ($J_{s_1}/J_{s_0} = 1.3$ и 0.85, соответственно), последующие прогревы не меняют величины намагниченности насыщения ($J_{s_3}/J_{s_2} = 1$).

Кривые температурной зависимости остаточной намагниченности насыщения $J_{rs}(T)$ для образцов конкреций существенно отличаются от кривых $J_s(T)$ и подобны для всех образцов. На них более или менее четко проявляются фазы с блокирующими температурами $T_b \sim 150\text{--}180$, 300–340 и 580–600°C.

Таблица 2. Магнитные характеристики образцов пиритов, лепидокрокита, конкреций латеритного горизонта и из современных гидротермальных источников

Образец. Месторождение	J_{s0} 10^{-2} , А/м	J_{s1}/J_{s0}	J_{s2}/J_{s1}	T пика, °С	J_{sr0} 10^{-3} , А/м	J_{rs1}/J_{rs0}	$T_{c0} (T_{60})$ °С		$T_{c1} (T_{61})$ °С		
							T_{c0}	T_{60}	T_{c1}	T_{61}	
Пирит. Нежданка:											
21 ($d \sim 0.1$ мм)	2.0	95.0	2.1	550	Не опр.	225		480	625	300	400; 625
22 ($d \sim 0.1$ мм)	2.3	300.0	3.2	525	»	»			650	340	450; 650
23 ($d \sim 0.1$ мм)	0.6	210.0	1.3	525	»	»			650	425	650
Вараза:											
24 ($d \sim 0.2$ мм)	0.6	508.0	1.6	450	»	125			600	425	600
Учамбо:											
25 ($d \sim 0.1$ мм)	21.0	100.0	1.0	460	»	125			580	300	550; 600
26 ($d \sim 0.2$ мм)	9.2	161.3	1.3	475	»	»			550	320	550
Лепидокрокит	16.0	25.6	0.13	300	»	»			550		550
Конкреции из почвы:											
10	11.0	5.7	1.0	375	3.7	12.7	125	300	600		600; 700
11	4.7	12.3	1.0	365	7.7	4.0	100	480	580		560
12	5.8	1.1	1.0	365					580		550
13	5.9	4.6	1.0	365					575		550
14	4.4	10.5	1.0	360	5.3	3.0	175	480	600	550	600
15	30.0	1.3	1.0		Не опр.				600		600
Образцы из современных гидротермальных источников:											
2	1.38	32	1	570	4.1	0.72	150	325	600	125; 325	600; 700
5	1.57	7.5	1	585	0.7	12.4	180	280	500; 600	150; 280	350; 625
6	16.1	0.88	Не опр.	550	1.02	1.62	150	300	500		650; 700
14'	2.7	36.4	»	550	1.04	1.73	150	325	625		650
14''	4.3	1.5	1.2	550	Не опр.				700		700
7	4.0	1.48	Не опр.	550	Не опр.				600		Не опр.
Корочки на гальке из почвы:											
1	40	0.85	Не опр.	350	17.8	1.1	170	375	550		600

Примечание. J_{s0} — величина намагниченности насыщения исходных образцов при $T = 20^\circ\text{C}$; J_{s1} , J_{s2} — величины намагниченности насыщения образцов при 20°C после первого и второго нагревов до 700°C соответственно; $T_{\text{пика}}$ — максимальная температура пика на кривой $J_s(T)$; J_{sr0} ; J_{rs1} — остаточная намагниченность насыщения при $T = 20^\circ\text{C}$ в исходных образцах и после первого нагрева; T_{c0} ; T_{60} ; T_{c1} ; T_{61} — температуры Кюри и блокирующие температуры для исходных образцов и после одного нагрева до 700°C .

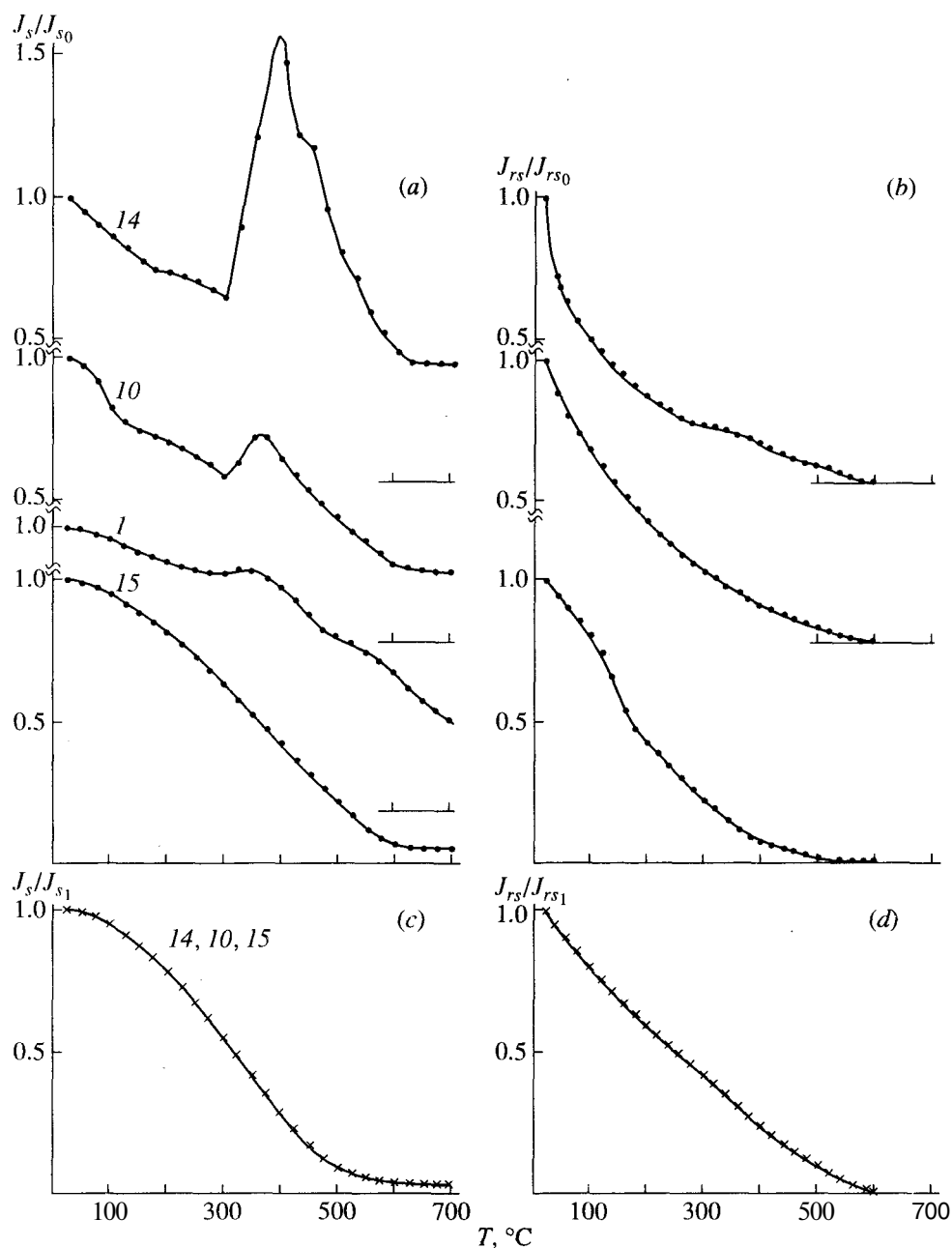


Рис. 4. Кривые термомагнитного анализа намагниченности насыщения $J_s(T)$ (a, c) и остаточной намагниченности насыщения $J_{rs}(T)$ (b, d) образцов конкреций из почвы: a, b - первый нагрев; c, d - второй нагрев. Цифры на кривых - номера образцов.

Кривые повторного нагрева $J_{s_1}(T)$ и $J_{rs_1}(T)$ одинаковы для всех конкреций (рис. 4c, 4d), однофазны, $T_6 = 580^\circ\text{C}$ и подобны кривой $J_s(T)$ для образца 15. Следовательно, в процессе уже первого лабораторного нагрева до 700°C в них происходит полное превращение всех промежуточных фаз и образование магнетита.

Таким образом, сравнивая кривые $J_{s_0}(T)$ на рис. 4 и рис. 2, можно с уверенностью заключить, что в образцах конкреций присутствует не липидокроцит, а пирит в различной степени окислен-

ный: гексагональный, моноклинный и промежуточный пирротины.

Образцы четко различаются по содержанию пирита. Наибольшее его количество содержится в образцах 11 и 14, тогда как в образце 15 он полностью исходно окислен до магнетита. В образце 1 гипергенное окисление пирита зафиксировано на промежуточной стадии пирротинов различного состава и гематита.

Магнитные свойства отложений современных гидротерм.. Типичные кривые $J_s(T)$ и $J_{rs}(T)$

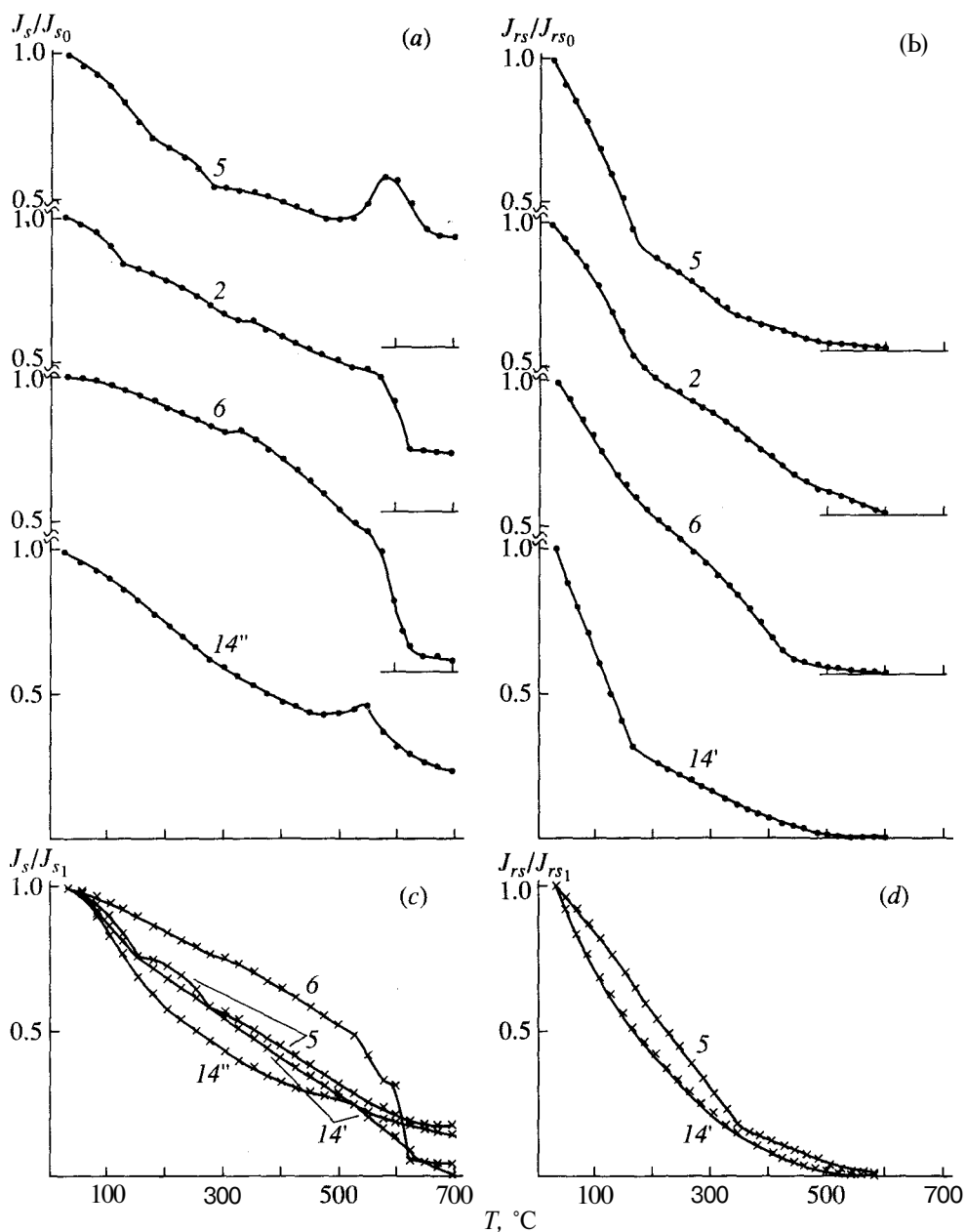


Рис. 5. Кривые термомагнитного анализа намагниченности насыщения $J_s(T)$ (a, c) и остаточной намагниченности насыщения $J_{rs}(T)$ (b, d) образцов современных гидротермальных отложений: a, b – первый нагрев; c, d – второй нагрев. Цифры на кривых – номера образцов.

образцов из современных гидротерм (2, 5, 6, 7, 14', 14'') приведены на рис. 5a–5c, а основные их магнитные характеристики – в табл. 2. Как правило, на этих кривых отмечаются два пика – небольшой при 300–350°C и основной при 550–580°C. Эти пики имеют существенно меньшую интенсивность, чем в случае конкреций, часто вырождены в площадки. После прогрева до 700°C величина J_s возрастает также в различной степени.

Как и в конкрециях, интенсивность пиков h на кривых $J_{s_0}(T)$ и отношения J_{s_1}/J_{s_0} и J_{rs_1}/J_{rs_0} об-

ратно пропорциональны намагниченности исходных образцов. Это отражает степень окисленности до магнетита. Так, наибольшей начальной намагниченностью и стабильностью к последующим нагревам обладают образцы 6, 7, 14'' (табл. 2), они же исходно наиболее окислены. Во всех образцах отложений современных гидротерм изучаемого региона в том или ином количестве содержится пирит. На кривых $J_s(T)$ он диагностируется при наличии устойчивой величины J_{s_1} по пикам или “площадкам” при $T \approx 500–600^\circ\text{C}$.

Кроме двух пиков (или площадок), для ряда образцов (2, 5, 6, 14^а) на кривых $J_s(T)$ отмечается еще несколько характерных точек $T_1 \approx 150\text{--}180^\circ\text{C}$; $T_2 \approx 280\text{--}325$ и $T_3 \approx 420\text{--}480^\circ\text{C}$. Эти особенности либо исчезают при повторном нагреве, либо сохраняются, указывая на точки Кюри определенных устойчивых магнитных фаз.

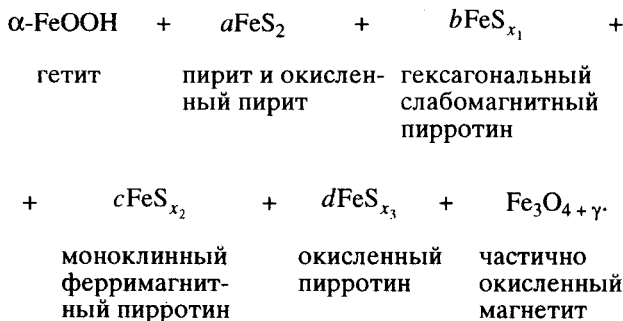
Кривые $J_{rs}(T)$ образцов гидротерм и латеритных горизонтов подобны, наиболее явно это проявляется в наличии блокирующих температур в соответствующих температурных интервалах. Как и ранее, блокирующие температуры могут быть отнесены к трем типам пирротинов:

- 1) $T_6 = 150\text{--}180^\circ\text{C}$ – гексагональному, слабомагнитному, частично упорядоченному;
- 2) $T_6 \approx 300\text{--}350^\circ\text{C}$ – моноклинному ферримагнитному;
- 3) $T_6 \approx 450\text{--}480^\circ\text{C}$ – окисленному промежуточному.

Кривые $J_s(T)$ и $J_{rs}(T)$ повторного нагрева приведены на рис. 5с и 5d. Они демонстрируют постепенное сглаживание пиков и “площадок” в температурном интервале $550\text{--}580^\circ\text{C}$ и трансформации кривых в соответствии с устойчивостью промежуточных продуктов окисления пиритов. Однако однородные магнетитовые кривые $J_s(T)$ и $J_{rs}(T)$, подобные кривым, полученным для конкреций (рис. 4с и 4d), для образцов из гидротерм при повторных лабораторных нагревах не наблюдаются. В то же время присутствие незначительного количества частично окисленного магнетита фиксируется на кривых для всех образцов из гидротерм по $T_c \sim 620^\circ\text{C}$ (рис. 5а); по-видимому, он является тонкодисперсным, так как на кривых $J_{rs}(T)$ его блокирующие температуры существенно ниже, чем T_c , и не превышают $550\text{--}570^\circ\text{C}$. Магнетит, образующийся в результате лабораторных нагревов до 700°C , вызывает дополнительное увеличение намагниченности образцов после прогрева.

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что общий состав железосодержащих фаз в конкрециях латеритного горизонта и образцах современных гидротермальных ожелезненных образований достаточно близок и может быть записан следующим образом:



При очень большом сходстве по фазовому составу образцов конкреций и современных гидротермальных образований наблюдаются и некоторые различия по свойствам отдельных фаз. Для конкреций температура начала окисления пирита (возможно, и пирротина) в лабораторных условиях при прогреве ниже, чем для гидротермальных образований. По-видимому, за счет этого, уже в течение первого лабораторного нагрева пирит конкреций полностью окисляется до магнетита.

Обращает на себя внимание фаза с переменной точкой Кюри T_c от 420 до 480°C , проявляющаяся в той или иной мере во всех образцах либо в исходном состоянии, либо при лабораторных нагревах. Мы предположительно отнесли ее к окисленному промежуточному пирротину, однако, структурные характеристики и состав этой фазы не известны и нуждаются в дополнительных исследованиях.

Схемы фазового состава океанических сульфидсодержащих конкреций по литературным данным и результатам модельных экспериментов настоящей работы, а также состав почвенных латеритных конкреционных горизонтов и железистых отложений современных гидротерм представлены на рис. 3. Фазовый состав конкреций также близок к составу “черных курильщиков” – уникальных сульфидных многометровых построек гидротермального происхождения, обнаруженных в зонах срединга в океанах.

Присутствие в конкреционном латеритном горизонте почв сульфид-магнетитовой ассоциации минералов, продуктов окисления пирита и пирротина в комплексе с гетитом ($d \sim 7\text{--}12$ нм) свидетельствует об относительной древности геологических процессов, приведших к образованию ожелезненного слоя. Суть этих процессов – гидротермальное воздействие на отложения, связанное с аккумуляцией железа; не исключено воздействие низкотемпературных гидротерм и палеогидрогенная аккумуляция железа. Гидротермальные источники известны в данном районе и сейчас. Они выносят на поверхность значительное количество Fe и SiO_2 . Можно предположить, что подобные процессы были широко распространены в геологическом прошлом территории, когда поствулканическая активность проявлялась ярче. Об этом свидетельствуют горизонтальные слои ожелезненного сцементированного галечника в обнажениях морских террас на глубине 3, 6, 10 м, которые чередуются с прослоями обычного галечника с песчаным или супесчаным материалом.

Как известно, общим фактором, приводящим к нарушению равновесия и выпадению сульфидов металлов из раствора, является снижение их щелочности и повышение окислительно-восстановительного потенциала системы. В рассматриваемом случае такие процессы могли происходить при смешении глубинных щелочных растворов,

обогащенных сероводородом и поверхностных вод, имеющих более высокий окислительно-восстановительный потенциал. Такая обстановка могла существовать у зеркала грунтовых вод, и непосредственно на поверхности почвы вокруг источников. Фактически вся зона аэрации и самая верхняя часть горизонта грунтовых вод представляет собой геохимический барьер для глубинных растворов. Вместе с тем исследования в кальдере Узона (Камчатская обл.) показали, что сульфиды остаются на месте образования лишь в том случае, если взаимодействие происходило в свободной обстановке, например, в приповерхностном горизонте на дне озера, в бессточной котловине. Лишь в зоне растекания раствора (при смешивании глубинных и поверхностных окисленных вод наблюдается образование аурипигмента As_2S_3 , скородита ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) или тонкодисперсных пирита и марказита [12].

В связи с этим накопление сульфидов (как и других рудных веществ) наиболее вероятно в условиях, когда сравнительно рыхлые породы находятся на уровне грунтовых вод или крупных плоскодонных "полей" с многочисленными выходами ювенильных вод, в том числе низкотемпературных гидротерм. В этом случае происходит взаимодействие ювенильных и поверхностных вод. Возможен был и поток растворов по галечнику, их взаимодействие с осажденными вокруг гальки слоями Fe-соединений. Но в этом случае поток должен был быть очень медленным, и формирование латеритного горизонта шло в относительно спокойной геологической обстановке на поверхности глин, гальки или суглинков. Иногда в конкрециях латерита встречаются остатки растительных тканей [15], что является дополнительным свидетельством их образования в приповерхностном корнеобитаемом слое палеопочвы или донных отложений. В пользу того, что некогда конкреционный латеритный горизонт был приповерхностным свидетельствует вертикальная неоднородность почвенного профиля. Под латеритом на границе с глинистыми отложениями и в верхней толще современной почвы встречаются погребенные горизонты, выделяющиеся по содержанию гумуса, более высокому значению рН (5.5 по сравнению с 4.5 в других слоях), а также по данным микроморфологии и рентгеноструктурного анализа крупных и илистых фракций [15]. Такая неоднородность над конкреционным слоем и под ним свидетельствует о захоронении конкреционного горизонта под слоем глинисто-суглинистых наносов.

Процессы, идущие в современной поверхностно-глеевой почве, гумусообразование, сегрегация железа и формирование мелких Fe-гумусовых новообразований в верхней оглеенной толще почвы, оглеение и миграция в пределах горизонта тонкодисперсного материала не могут способствовать накоплению сульфидов железа в самом латеритном слое.

Поскольку содержание магнетита до и после прогрева конкреций латерита прямо коррелирует с содержанием сульфидной фазы Fe (чем больше сульфида железа в исходном образце, тем больше величина пика и содержание магнетита после прогрева $J_{s_1} / J_{s_0} \geq 1$, табл. 2), можно с уверенностью утверждать, что из сульфидов Fe внутри конкреций при их постепенном окислении образуется магнетит. Этим можно объяснить, в частности, полученные ранее данные о том, что более мелкие литогенные конкреции, как правило, содержат больше магнетита, чем более крупные [15].

Присутствие более мелких "современных" Fe-новообразований в латеритном слое и в верхней толще почвы свидетельствует о том, что в настоящее время происходит постепенное разрушение древнего ожелезненного слоя под воздействием почвообразования, в том числе, оглеения, накопление аморфной гидроокиси Fe и вторичная сегрегация более мелких частиц по остаткам ожелезненного слоя при высушивании.

ВЫВОДЫ

1. В латеритном конкреционном горизонте почв установлено присутствие гетита в качестве основной фазы, а также пирита разной степени окисленности и концентрации, промежуточных продуктов его окисления – пирротинов и окисленного магнетита.

2. Фазовый состав конкреций латеритного горизонта близок к составу металлоносных донных океанических отложений зон спрединга и гидротермальной деятельности, а также ожелезненных осадков современных гидротермальных источников и рудных месторождений исследованного региона. Сходство состава указывает на определенную генетическую связь всех этих образований. Поэтому латеритный конкреционный горизонт не является продуктом почвообразования в зоне гипергенеза.

3. Фазовый состав латеритного горизонта – наличие пирита и серии метастабильных фаз его окисления до магнетита и гематита – свидетельствует о древности геологических процессов, отвечающих за его образование. Возможны два пути образования этого комплекса: а) в результате палеогидротермального воздействия на отложения, связанного с аккумуляцией железа на суше; б) палеогидротермальная аккумуляция железа из гидротерм при формировании донных отложений (морских).

4. Древний ожелезненный слой был впоследствии погребен под слоем суглинистых наносов – последующих отложений различного генезиса. В настоящее время происходит постепенное разрушение латеритного горизонта под воздействием почвообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Багин В.И., Гендлер Т.С., Авилова Т.Е.* Магнетизм ос-окислов и гидроокислов железа. М.: Наука, 1988. 180 с.
2. *Багин В.И., Гендлер Т.С., Деков В.М., Полищук О.Б.* Мессбауэровские исследования металлоносных осадков восточно-тихоокеанского поднятия (20°30'-22°00' ю.ш.) // *Океанология*. 1993. Т. 33. № 5. С. 763-770.
3. *Буров Б.В., Ясонов П.Г.* Введение в дифференциальный анализ горных пород. Казань: Изд-во Казан, гос. ун-та, 1979. 280 с.
4. *Водяницкий Ю.Н., Мачавариани Л.Г.* Лепидокрокит в подзолисто-желтоземных почвах // *Докл. ВАСХНИЛ*. 1990. № 8. С. 16-18.
5. *Гендлер Т.С., Ершова Л.С., Карпачевский Л.О., Кузьмин Р.Н.* Исследование поведения железа в структуре монтмориллонита и на его поверхности методом ядерного гамма-резонанса // *Почвоведение*. 1980. № 12. С. 86-95.
6. *Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 206 с.
7. *Жабина А.Г., Самсонов Н.С., Абесадзе Г.Н.* Золотоносные диагенетические пиритовые конкреции // *Литология и полезные ископаемые*. 1993. № 4. С. 117-120.
8. *Железо-марганцовые конкреции Центральной котловины Индийского океана / Под ред. И.О. Мурдмаа, Ю.Ю. Житковский, Н.С. Скорнякова.* М.: Наука, 1989. 223 с.
9. *Ильина Л.С., Лежава В.В.* Применение ЯГРС и термомагнитного анализа при изучении Fe-новообразований в почвах // *Мат. Всесоюз. совещания. Тбилиси-Кобулет*, 1988. С. 19-20.
10. *Ильина Л.С., Лежава В.В., Гендлер Т.С.* Особенности фазового состава Fe-соединений в конкреционных горизонтах почв Западной Грузии // *Мат. Всесоюз. конференции. Тбилиси*, 1990. С. 7-8.
11. *Капшук М.П., Градусов Б.П., Чижикова Н.П.* Илисто-минералогические признаки почв мандариновых плантаций разной продуктивности // *Науч. тр. ВАСХНИЛ*, 1988. С. 5-17.
12. *Карпов Г.А.* В кальдере вулкана. М.: Наука, 1980. 94 с.
13. *Лежава В.В., Ильина Л.С., Гендлер Т.С.* Состав конкреций в субтропических подзолистых почвах Абхазии // *Сообщение АН ГрузССР*. 1984. Вып. 114. № 1. С. 141-144.
14. *Лежава В.В.* О почвенных конкрециях Западной Грузии // *Тр. Геогр. об-ва Грузии*. 1989. Т. XVIII. С. 50-56.
15. *Мачавариани Л.Г.* Микроморфология и микрохимия подзолисто-желтоземных почв Грузии: Дис.... канд. с.-х. наук / *Тбилисский гос. ун-т. Тбилиси*, 1989. 250 с.
16. *Ногата Т.* Магнетизм горных пород. М.: Мир, 1965. 347 с.
17. *Нгуен Тхи Ким Тхоа.* Кристаллизационная и химическая остаточная намагниченность магнетита: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук / *ИФЗ АН СССР. М.*, 1985.
18. *Разумова В.Н.* Древние коры выветривания и гидротермальный процесс. М.: Наука, 1977. 156 с.
19. *Соколов И.А., Лежава В.В.* О проблемах генезиса и эволюции почв влажных субтропиков на примере Западной Грузии // *Мат. Всесоюз. конференции. Пушкино*, 1984. С. 164-166.
20. *Соколов И.А., Лежава В.В.* О происхождении латерита в Западной Грузии // *Мат. Всесоюз. конференции. Тбилиси*, 1990. С. 14-15.
21. *Сонна И.В.* Химическая намагниченность продуктов превращения пирита и титаномагнетита: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / *ИФЗ АН СССР. М.*, 1989.
22. *Шагский Г.В., Зайцевская Ю.В.* Проблемы изотопии и сульфатредукции осадочно-вулканических комплексов Кукасозерской зоны // *Литология и полезные ископаемые*. 1993. № 4. С. 91-104.
23. *Garg V.K., Lin Y.S., Puri S.P.* Mossbauer electric field gradient study in FeS₂ (pyrite) // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. № 1. P. 70-72.
24. *Kruczyk J.* Phase transitions in iron oxides and sulphides and their relations to magnetic properties of rocks // *Publications of the institute of geophysics. Polish academy of sci. Warszawa-Lodz*, 1983. P. 34-56.
25. *Schwarz E.J.* Magnetic property of pyrrhotite and their use in applied geology and geophysics // *Geol. Survey Canada*. 1975. P. 59-74.
26. *Schwarz E.J., Vaughan D.J.* Magnetic Phase Relations of Pyrrhotite. *J. Geomag. Geoelectr.* 1972. V. 24. P. 441-58.
27. *Krs M., Navak F., Krsova M., Prunor P., Kouklikova L., Jansa S.* Magnetic properties and metastability of greigite - smythite mineralization in brown-coal basins of the Krusnehorý, Piedmont, Bohemia. *Phys. Earth Planet. Inter.* 1992. V. 70. P. 273-287.

Phase Composition of Iron Compounds in Soils and Hydrothermal Deposits of Abkhazia as Related to Problems of Laterization

L. S. Ilyina, T. S. Gendler, V. V. Lezhava

The phase composition of iron compounds is studied by Messbauer' spectroscopy and thermo-magnetic technique of lateritic horizons in yellow podzolic soils as well as in Fe-containing deposits of recent hydrothermal sources of Abkhazia. The data so obtained testify the presence of fine-dispersed goethite, pyrite, pyrrhotine products of pyrite and magnetite oxidation. The phase composition of investigated samples is found to be similar to that of some sulfide-containing Fe-Mn concretions in sea bottom sediments of hydrothermal origin, being indicative of ancient geological processes resulted in the formation of ferruginous layer. Two possible ways of its formation are assumed to consider: paleohydrothermal effects on deposits associated with Fe accumulation and paleohydrogenic accumulation of Fe from hydrothermal solutions. Ferruginous laterite horizon proves to be burned by loamy deposits after its formation.