

УДК 523.181 : 631.48

МОРФОЛОГИЯ И МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СИЛЬНОМАГНИТНЫХ СФЕРУЛ ИЗ ПОЧВ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

БАБАНИН В. Ф., ИВАНОВ А. В., КУТКИН И. А., СЕДЬМОВ Н. А.

Изучены магнитные свойства, состав соединений железа и морфология частиц магнитных минералов из почв и атмосферных осадков. Обнаружено, что повышенная магнитная восприимчивость гумусовых горизонтов почв связана с присутствием сильномагнитных сферических частиц, размером от долей до сотен и более микрометров. В состав частиц входят гематит, оксимагнетит, α -железо и высокодисперсные гидроокислы железа в суперпарамагнитном состоянии. Поступление сферул в почву с атмосферными осадками составляет $1,6 \cdot 10^7$ — $6,1 \cdot 10^8$ т в год по данным трехлетних наблюдений. Попадая в почву, сферулы подвергаются воздействию процессов, характерных для данной почвенно-географической зоны и формирующих ее магнитный профиль.

Изменение магнитных свойств по глубине — магнитный профиль почв — используется в диагностике почв, изучении почвообразовательных процессов [1]. Высокая чувствительность магнитных методов к содержанию и составу магнитоупорядоченных и в первую очередь сильномагнитных минералов железа позволяет легко фиксировать даже небольшие их изменения.

В ряде работ были изучены магнитные профили почв Советского Союза [1—3] и зарубежных стран [4—8]. Эти исследования позволили установить, что величина начальной магнитной восприимчивости (χ в полях $H \sim 0,5$ Э) является свойством почв, зависящим от почвообразовательного процесса. Наибольшее влияние на магнитную восприимчивость оказывает тип водного режима. Так, для гумусовых горизонтов гидроморфных почв χ уменьшается по сравнению с χ материнской породы, а в автоморфных увеличивается [1, 9]. За повышенную магнитную восприимчивость горизонта А1 почв разных почвенно-биоклиматических областей ответственен магнетит [5, 6, 10]. Магнетит — нетипичный почвенный минерал [11], он часто унаследован от материнской породы. Наиболее распространенными новообразованными минералами железа в современных и древних корах выветривания, по данным В. В. Добровольского, являются гетит и гематит [12]. Термодинамический анализ показывает, что для образования магнетита при нормальных условиях требуется подвод определенного количества энергии [10].

Исследователями обсуждается ряд возможных путей синтеза почвенного магнетита. В. Ф. Чухров и другие исследователи на основании обширных экспериментальных данных по изучению окислов железа пришли к выводу о том, что магнетит в зоне гипергенеза отлагается путем синтеза из соединений Fe^{2+} в щелочных растворах при медленном течении окислительных реакций [13]. Ле Борнь, изучая почвы Франции, предположил, что он образуется при воздействии пожаров на поверхность почвы [4, 5]. Этой же точки зрения придерживаются Г. Лонгворс и другие [6]. Ю. Н. Водяницкий считает, что образование ферромагнетиков в дерново-подзолистых почвах происходит при осаждении двухвалентного железа и его последующем окислении [14]. Т. И. Румянцев и другие [3, 15] изучили корреляцию между сезонной биологической активностью и магнитной восприимчивостью дерновых почв Удмуртской АССР. Блакемор [16] выделил бактерии, внутри которых содержатся частицы магнетита размером до 15 нм. Нами в лесном опаде обнаружены пустотелые магнитные сферические образования, которые могут быть отнесены по морфологическим признакам к поверхностным отло-

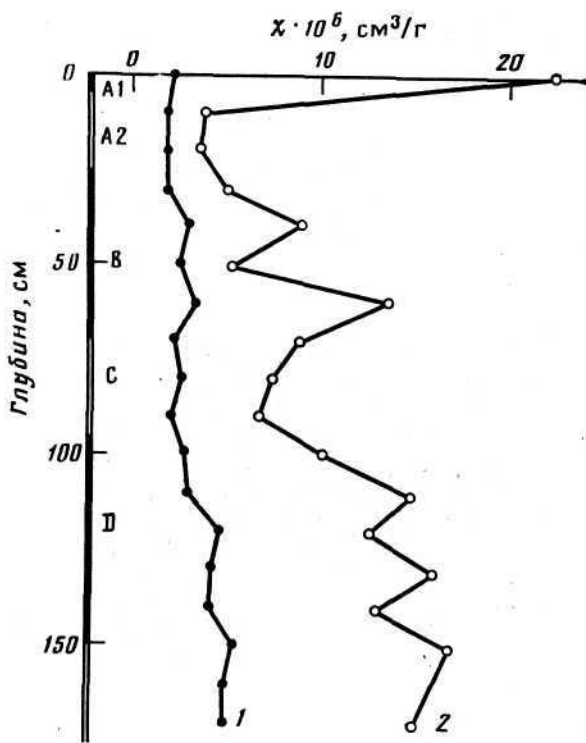


Рис. 1. Магнитная восприимчивость профиля дерново-подзолистой почвы

1 — вклад парамагнитной составляющей — χ_p ; 2 — магнитная восприимчивость в поле 1 кЭ — χ_t

жениям микроорганизмов [17, 18]. В отличие от авторов, придерживающихся гипотез почвенного происхождения магнетита, Томпсон и другие [7, 8] считают, что повышенная магнитная восприимчивость торфов верховых болот Британии и Северной Ирландии обусловлена выпадением осадков антропогенного происхождения, наблюдающимся с конца XVIII века.

Перечисленные гипотезы не могут объяснить причины повышенного содержания магнетита в гумусовых горизонтах многих почв и связь магнитных профилей с особенностями их генезиса, так как являются либо частными [4—6, 14], либо в большой степени гипотетическими [16—18].

Цель настоящей работы — изучение магнитных свойств, фазового состава соединений железа и морфологии частиц магнитной фракции (МФ) из гумусовых горизонтов почв Ярославской области. Нами также были изучены МФ, выделенные: из молодого мохового покрова и песка на поверхности неразрабатываемого карьера, из пыли на крышах зданий и внутри жилых помещений, из свежевыпавшего снега, из дерново-подзолистой почвы на покровном суглинке.

Выделение МФ проводили из водной суспензии с помощью постоянного магнита, помещенного в полиэтиленовую пленку. Суспензию готовили растиранием образца во влажном состоянии резиновым пестиком и с помощью ультразвукового диспергатора.

Магнитную восприимчивость χ и намагниченность насыщения образцов J_s измеряли методом Фарадея. Спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) снимали при комнатной температуре. Морфологию МФ изучали с помощью металлографического микроскопа «Неофот-21» и растрового электронного микроскопа фирмы «Hitachi». Снимки на РЭМ любезно выполнены С. А. Шобой.

На рис. 1 приведены магнитные данные для колонки дерново-подзолистой почвы. Здесь: χ_p — величина парамагнитной составляющей вос-

Глубина отбора, см	Характеристика образцов	$\chi_1 \cdot 10^6$, см ³ /г	$J_s \cdot 10^6$, Гс·см ³ /г	Относительное количество выделенной МФ
0—2	Исходный	43,5	35,3	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	Без МФ	15,6	11,8	
	МФ	19 900	17 600	
130—132	Исходный	20,8	14,2	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	Без МФ	4,7	2,2	
	МФ	50 300	44 300	

приимчивости, χ_1 — полная магнитная восприимчивость в поле $H=1$ кЭ. Кривые характерны для этого типа почвы [1]. Элювиальному горизонту соответствуют наименьшие значения χ в профиле. Иллювиальный горизонт выделяется по увеличению χ на глубине 25—70 см. Ниже 95 см вос-

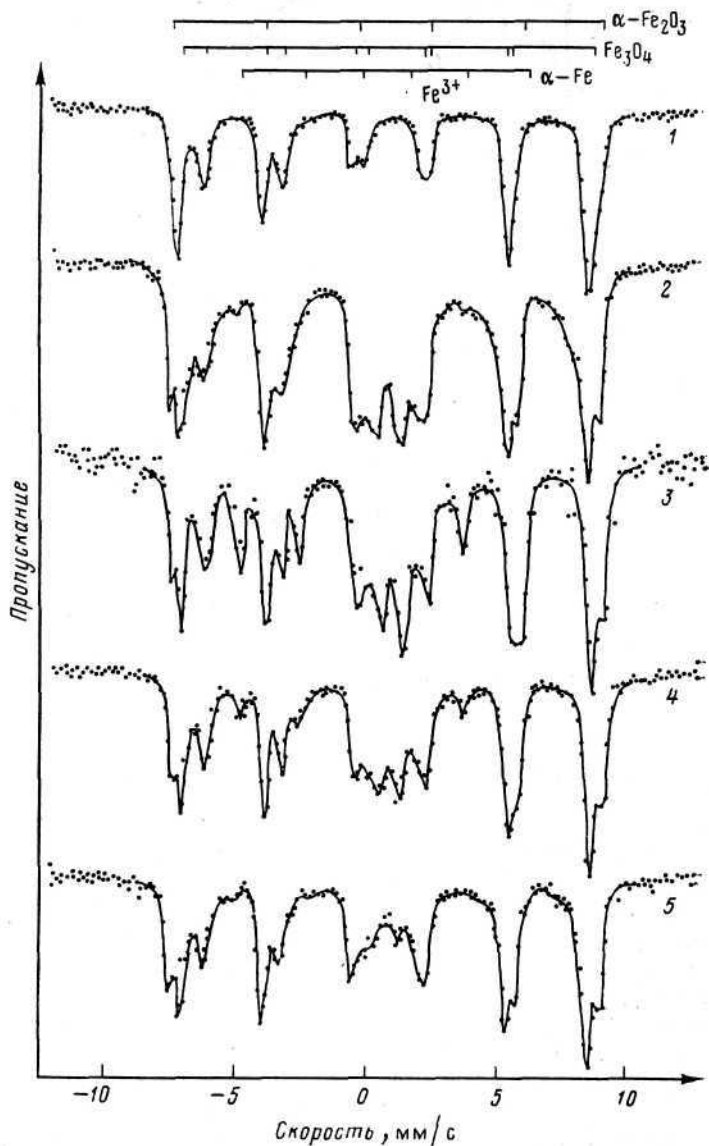


Рис. 2. Спектры ЯГР магнитных фракций, выделенных из разных образцов

1 — из пыли внутри жилого помещения; 2 — из твердого осадка в январском снегу; 3 — из песка на поверхности карьера; 4 — из мохового покрова на поверхности карьера; 5 — из горизонта A_0 дерново-подзолистой почвы

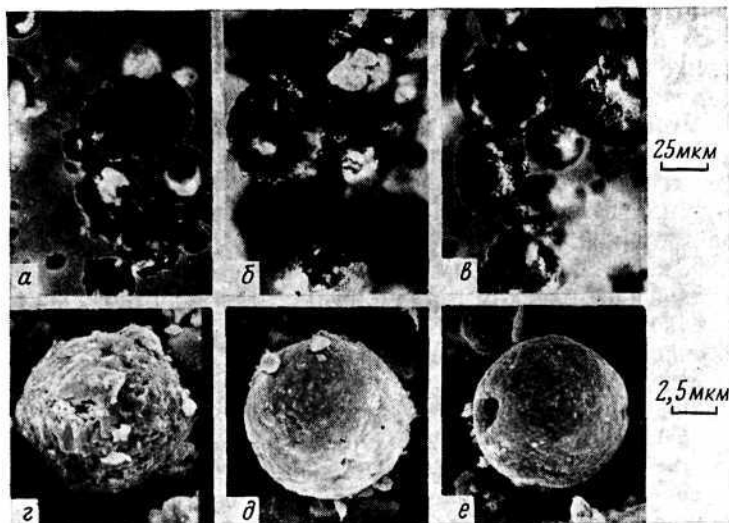


Рис. 3. Характерная форма частиц магнитных фракций, выделенных из органических горизонтов дерново-подзолистой почвы
a — *в* — вид в оптическом микроскопе, увел. 400; *г* — *е* — поверхность мелких частиц в растровом электронном микроскопе, увел. 4000

приимчивость вновь возрастает, что связано с изменением химического состава при переходе к подстилающей породе.

Обращает на себя внимание резкое увеличение ферромагнитного вклада $\chi_f = \chi_1 - \chi_p$ в поверхностном слое почвы. Оценка содержания магнитного соединения, сделанная по спектрам ЯГР образцов почвы из колонки, показывает, что в его состав входит <2,5% от валового железа. Следовательно, повышенная магнитная восприимчивость гумусового горизонта почв Ярославской области обусловлена сильномагнитными минералами.

Выделение МФ привело к уменьшению χ_1 и J_s остатка почвы (таблица), при этом намагниченность насыщения для МФ оказалась только в 2–5 раз меньшей, чем для магнетита и маггемита.

Спектры ЯГР магнитных фракций из почв и осадков состоят из трех секстетов и дублета (рис. 2). По параметрам секстетов диагностируются магнетит и гематит. Дублет соответствует трехвалентному железу в составе суперпарамагнитных частиц гидроокислов. По соотношению площадей секстетов магнетита, его формула может быть записана в виде $Fe_{3-x}O_4$, где $x=0,09-0,17$. Такая же особенность почвенного магнетита отмечается в работе [6] и позволяет судить о сходстве зарубежных образцов и исследованных нами.

В составе МФ из карьера в заметном количестве присутствует металлическое α -железо, регистрируемое по характерному секстету (рис. 2–3). При более тщательном анализе такой секстет обнаруживается и в других спектрах (рис. 2–3, 2–4); его интенсивность уменьшается при переходе к развитой почве. Спектр магнитной фракции из пыли в помещении содержит только линии оксимагнетита (рис. 2–1).

Изучение МФ под микроскопом показывает, что она состоит из частиц разной величины и формы. МФ из органических горизонтов содержит в значительном количестве блестящие сферические частицы (рис. 3). Магнитная фракция, выделенная из нижележащих горизонтов, состоит из темных, с металлическим блеском частиц неправильной, угловатой формы. Шарообразные частицы в ней единичны. Размеры сферических частиц изменяются от 0,1 до 100 мкм.

В препаратах, выделенных из карьера, из пыли на крышах зданий и из снега также большую часть составляют шарики, обладающие силь-

ными магнитными свойствами. В этих МФ встречаются и более крупные сферулы. Наибольшее количество шариков с размерами >500 мкм (до 1,5 мм) приходится на песок из карьера.

В магнитной фракции почв и осадков встречаются сферулы неметаллические матово-белого цвета, желтоватые, голубоватые, с красноватым и зеленоватым оттенками, ясно различимыми в оптическом микроскопе. Цветных частиц меньше, но они также притягиваются к магниту — по видимому, у них внутри немагнитной сферической оболочки существует магнитное ядро.

Вся МФ, выделенная из пыли помещения, состоит из шариков с ярким металлическим блеском и размером <100 мкм. Много частиц в виде полусфер или осколков.

При большом увеличении обнаруживается сложное строение шариков, во многих имеются трещины и полости (рис. 3, б, в). На электронномикроскопических снимках видно, что даже десятимикрометровые частицы не имеют монолитной поверхности (рис. 3, г—е). Среди шариков практически нет сплошных. Неповрежденные снаружи частицы имеют внутри густую сеть пустот неправильной или сферической формы, занимающих большую часть объема шариков. При этом нередко встречаются пустотелые сферические образования в виде тонкой оболочки толщиной 0,1—0,05 диаметра. Вследствие этого плотность многих сферул оказывается настолько мала, что они не тонут в воде.

Полученные результаты показывают, что повышенная магнитная восприимчивость органогенных горизонтов почв области обусловлена магнетитом, входящим в состав сферических частиц. Необычная форма, относительно высокое содержание, преимущественная приуроченность к верхним горизонтам почв, присутствие сферул в атмосфере и осадках — все это заставляет критически отнестись к существующим взглядам на причины почвенного магнетизма.

Частицы, подобные описанным нами, издавна привлекают внимание геохимиков и космохимиков. Обширна география находок сферул. Это осадочные породы и полезные ископаемые различного возраста [19—24], речные и океанические осадки [25—28], ледники [25, 29—32], места падения крупных метеоритов [33—38], пыль из воздуха над океанами и сушей [39, 40].

Большинство исследователей связывают сферические частицы с выпадением космического вещества на поверхность Земли. Вследствие этого особое внимание уделяется методикам, которые позволяют проводить отбор незагрязненных примесями образцов, изучить количественный приток вещества, динамику его выпадения [24, 25, 41—43], морфологию, химический и фазовый состав [26, 28, 31, 36—38], плотность шариков [30, 44]. Вместе с тем, механизм оседания на поверхность Земли магнитных сферических частиц и дальнейшая их судьба не ясна и не исследована [43].

В течение 1983—1985 гг. сделана оценка количества магнитных сферул, выпавших из атмосферы, по содержанию их в снегу. Оно оказалось равным $1,6 \cdot 10^7$ — $6,1 \cdot 10^8$ в год и совпадает с данными по осадкам для других районов земной поверхности [24, 25, 41—43]. При величине магнитной восприимчивости МФ $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ χ образца из поверхностного сантиметрового слоя почвы, где отмечается резкое увеличение восприимчивости за счет ферромагнетика, будет возрастать ежегодно на $\sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. За 5—6 лет она должна удвоиться. Наши наблюдения за χ почв показывают, что в течение десяти лет она существенно не изменяется.

Попадая в почву, магнитные сферулы подвергаются воздействию процессов, характерных для данного типа почвы. В результате постоянного притока сильного магнетика и его разрушения в почвенных горизонтах устанавливается определенный уровень величины магнитной восприимчивости. Подтверждением высокой скорости растворения магнетитовых сферул может служить опыт по искусственному оглеению образца из горизонта А1 (0—2 см). Через 6 мес его восприимчивость χ_1

стала равной $7,8 \cdot 10^{-6}$ см³/г, а намагниченность насыщения $J_s = 5,9 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г (ср. с табл.).

Таким образом, повышенная магнитная восприимчивость гумусовых горизонтов почв Ярославской области связана с присутствием в них магнитных частиц сферической формы, которые попадают в почву из атмосферы. Размеры сферул изменяются в пределах 0,1—100 мкм, максимум распределения приходится на 2—10 мкм. Реже встречаются и более крупные частицы. В состав сферул входят магнетит, гематит, металлическое α -железо и частицы гидроокислов в суперпарамагнитном состоянии. Независимо от природы источника сильномагнитных сферических частиц, они вносят заметный вклад в магнетизм почв, вовлекаются в почвообразовательный процесс. В результате формируется магнитный профиль почвы, характерный для данной почвенно-географической зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вадюнина А. Ф., Бабанин В. Ф. Почвоведение, 1972, № 10, с. 55.
2. Бабанин В. Ф. Вестн. МГУ. Сер. 16. Биология, 1971, № 4, с. 122.
3. Румянцева Т. И., Лукишин А. А., Ковриго В. П. В кн.: Вопросы почвоведения, применения удобрений и обработки почв. Ижевск: Удмуртия, 1975, с. 115.
4. Le Borgne E. Ann. geophys., 1960, t. 16, № 2, p. 159.
5. Le Borgne. In: Problems in Paleoclimatology, Int. Pubs, 1963, p. 666.
6. Longworth G., Becker L. W., Thompson R. et al. J. Soil Sci., 1979, v. 30, p. 93.
7. Oldfield F., Thompson R., Barber R. E. Science, 1978, v. 199, 10 february, p. 679.
8. Rummery T. A., Bloemendal J., Oldfield F. et al. Ann. geophys., 1979, t. 35, № 1, p. 1.
9. Бабанин В. Ф. Вестн. МГУ. Сер. 16. Биология, 1972, № 4, с. 72.
10. Карпачевский Л. О., Бабанин В. Ф., Гендлер Т. С. и др. Почвоведение, 1972, № 10, с. 110.
11. Зонн С. В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 207 с.
12. Добровольский В. В. География и палеогеография коры выветривания СССР. М.: Мысль, 1969. 277 с.
13. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. Коллектив авторов. М.: Наука, 1975. 207 с.
14. Водяницкий Ю. Н. Почвоведение, 1981, № 5, с. 114.
15. Румянцева Т. И., Обыднева Л. А., Пухидская Н. С. и др. Тр. Ижевского с/х ин-та, 1976, вып. 27, с. 228.
16. Blakemore R. P., Morated D., Wolfe R. S. J. Bacterial., 1979, v. 140, № 2, p. 720.
17. Бабанин В. Ф., Глебова И. Н., Васильев С. В., Иванов А. В. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Роль подстилки в лесных биогеоценозах» (Красноярск, 14—16 сент. 1983). М.: Наука, 1983, с. 11.
18. Бабанин В. Ф., Глебова И. Н., Куткин И. А. В кн.: Микроморфология генетическому и прикладному почвоведению. Тез. докл. II Всесоюз. конф. по микроморфологии почв. Тарту, 1983, с. 60.
19. Алексеева Н. Н., Ковалюх Н. Н., Смирнова А. В., Ясинская А. А. В кн.: Проблемы космохимии, вып. 2, Киев, 1975, с. 40.
20. Вийдинг Х. А. Метеоритика, вып. 26, 1965, с. 132.
21. Иванов А. В., Флоренский К. П. Геохимия, 1968, № 4, с. 483.
22. Лапихов А. В., Фролов Г. Н. Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1982, т. 36/2, т. 106.
23. Marvin U. B., Einandi M. T. Geochim. et cosmochim. acta, 1967, v. 31, № 10, p. 1871.
24. Utech K. Meteoritics, 1971, v. 6, p. 56.
25. Соботович Э. В., Бондаренко Г. Н., Коромысличенко Т. И. Космическое вещество в океанических осадках и ледниковых покровах. Киев: Наук. думка, 1978. 120 с.
26. Трубкин Н. В., Горшков А. И., Некрасов И. Я. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 712.
27. Parking D. W., Sullivan R. A.-L., Andrews J. N. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1980, A297, № 1432, p. 495.
28. Schmidt R. A., Reil K. Geochim. et cosmochim. acta, 1966, v. 30, № 5, p. 471.
29. Виленский В. Д. Метеоритика, вып. 31, 1972, с. 57.
30. Franclin F. A., Hodge P. W., Wright F. W., Langway C. C. J. Geophys. Res., 1967, № 10, p. 2543.
31. Goresy A. El Contribs. Mineral. and Petrol. 1967, v. 17, № 4, p. 331.
32. Langway C. C. Sampling for extraterrestrial dust on the Greenland ice sheet. Int. Assoc. of Sci. Hydrology, Berkely, Calif., 1963, publ. 61.
33. Антонов И. В. В кн.: Современное состояние проблемы Тунгусского метеорита. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1971, с. 5.
34. Кривов Е. Л. Основы метеоритики. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1955. 392 с.
35. Фесенков В. Г. Избр. тр. Метеориты и метеорное вещество. М.: Наука, 1978. 252 с.
36. Флоренский К. П., Иванов А. В., Ильин Н. П. и др. Геохимия, 1968, № 10, с. 1163.
37. Флоренский К. П., Иванов А. В., Кирова О. П., Заславская Н. И. Геохимия, 1968, № 10, с. 1174.
38. Zaslów B., Kellog L. M. Geochim. et cosmochim. acta, 1961, v. 24, № 3—4.
39. Баранов В. И., Виленский В. Д., Краснопевцев Ю. В. Метеоритика, 1970, вып. 30.

40. Crozier W. D. J. Geophys. Res., 1962, v. 67, № 6, p. 2543.
41. Васильев Н. В., Бояркина А. П., Назаренко М. К. и др. Астрон. вестн., 1975, т. IX, № 3, с. 178.
42. Иванов А. В., Флоренский К. П. Астрон. вестн., 1971, т. 5, № 1, с. 6.
43. Симоненко А. Н., Левин Б. Ю. Метеоритика, вып. 31, 1972, с. 45.
44. Виленский В. Д. Геохимия, 1966, № 5, с. 586.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
3.IX.1985

MORPHOLOGY AND MOSSBAUER SPECTROSCOPY
OF HIGHLY MAGNETIC SPHERULES FROM SOILS
OF YAROSLAV PROVINCE

BABANIN V. F., IVANOV A. V., KUTKIN I. A., SED'MOV N. A.

Magnetic properties, composition of iron compounds and morphology of particles of magnetic minerals from soils and atmospheric precipitations were studied. It has been found that high magnetic susceptibility of the humus horizons of the soils is due to the presence of highly magnetic spheric particles being in size of less than micron up to hundreds microns and more. Hematite, oxymagnetite, α -iron and finely dispersed iron hydroxides in superparamagnetic state are in the particles' composition. Based on 3-years observation period the spherules' supply into soil together with atmospheric precipitation is estimated as $1.6 \cdot 10^7$ to $6.1 \cdot 10^8$ ton/year. Entering the soil the spherules are undergone action of processes typical for the given soil-geographic zone and forming its magnetic profile.