

железа. Начиная с некоторого этапа ферраллитизации, минералогия вторичных железистых соединений перестает зависеть от состава подстилающих горных пород. Образующая ассоциация минералов, их дисперсность и структурные особенности однозначно связаны со степенью выветривания почвообразующего минерала. А.В.Романюк выделяет следующие ассоциации соединений Fe, каждая из которых реализуется в зависимости от климатических условий, режима увлажнения, интенсивности внутрипочвенных процессов и стадии ферраллитизации[4]:

- железо в форме Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре первичных горных пород;
- железо в форме Fe^{3+} и составе вторичных силикатов и свободных ультрадисперсных гидроксидов (в соотношении 1:1);
- железо в составе суперпарамагнитных частиц гетита, гематита и крупнокристаллических частиц (>10 нм) гематита (в соотношении 2:1), содержание Fe в структуре слоистых силикатов минимальное;
- доминирующее (свыше 50%) содержание Fe в виде крупнодисперсного гематита и, возможно, суперпарамагнитного гетита.

ГЛАВА 5. МАГНИТНАЯ ФРАКЦИЯ ОРГАНОГЕННЫХ ГОРИЗОНТОВ ПОЧВ.

5.1. ПРОБЛЕМА ПОВЫШЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ МАГНЕТИТА В ПОЧВАХ.

Одним из важнейших фактов, установленных при изучении магнитных свойств почв, является повышенный магнетизм гумусовых горизонтов. Величина приращения магнитной восприимчивости обычно не превышает $50 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Почвы с повышенными значениями χ_0 имеют магнитные профили как аккумулятивно-прогрессивного, так и аккумулятивно-регрессивного типа. Наиболее выражено это явление в почвах, развивающихся в автоморфных условиях на лессах и лессовидных суглинках различных почвенно-географических зон.

Часто в почвах высокими значениями χ_0 обладает слой гумификации лесной подстилки A_0 . Например, в подзолисто-бурой почве Калининградской провинции восприимчивость горизонта A_0A_1 составляет $59 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а $I_S = 33 \cdot 10^{-3} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, в то время как для нижележащих минеральных горизонтов - $(3-10) \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ соответственно (табл.3.5). Из исследованных нами разновидностей подстилки (сосновый и еловый лес бореального и суббореального поясов, смешанные и широколиственные леса суббореального пояса, пихтовые и буковые леса субтропического пояса) наибольшие величины χ_0 наблюдается в опаде хвойных лесов - $(70-80) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ по сравнению с $(10-12) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в почвообразующей породе.

Повышенная начальная магнитная восприимчивость наблюдается также в выветрелом слое непосредственно под лишайниками на слабомагнитных горных породах - известковых, доломитах. В примитивной почве Крымских гор k_0 составляет $120 \cdot 10^{-6}$ по сравнению с $(2-5) \cdot 10^{-6}$ вещества окружающих горных пород.

Как показывают исследования, высокие значения магнитных параметров гумусовых горизонтов обусловлены магнетитом.

Присутствие в органогенных горизонтах магнетита затрагивает ряд фундаментальных вопросов, связанных с превращением вещества и энергии в почвах. Поскольку в автоморфных условиях гипергенной зоны выветривания магнетит термодинамически и химически неустойчив, для его образования требуется подвод энергии.

В.Р.Волобуевым предложено в качестве энергетического критерия превращения минерального вещества в почвах рассматривать объемную энергию кристаллической решетки силикатных минералов [1]. На рис. 5.1. представлены результаты расчета энтропии образования некоторых минералов из составляющих их окислов [2]. Из графика следует, что порядок расположения минералов соответствует их положению в ряду устойчивости, а энтропия образования оксидов железа растет в ряду:

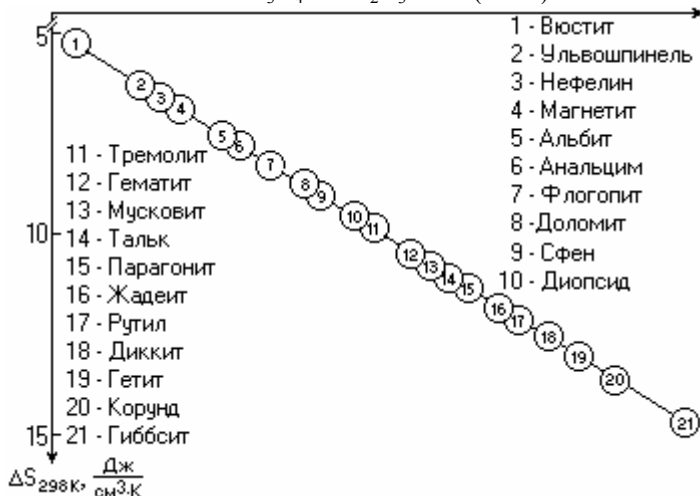
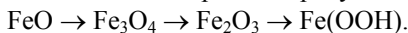


Рис. 5.1. Энтропия образования некоторых минералов из химических элементов.

Это хорошо согласуется с тем, что в гипергенных условиях при высоком парциальном содержании кислорода происходит трансформация соединений, содержащих двухвалентное железо в соединения трехвалентного железа как силикатных, так и несиликатных форм. Наиболее устойчивыми новообразованными минералами железа в современных и древних корках

выветривания являются гематит и гетит. В автоморфных условиях - последним членом ряда является гематит, а в гидроморфных - гетит, лепидокрокит. Мессбауэровские исследования показывают, что почвенные оксиды и гидроксиды железа обычно находятся в высокодисперсном состоянии.

Процесс окисления сильномагнитных массивных пород в результате выветривания хорошо прослеживается по результатам магнитных исследований. Горные почвы обычно имеют меньшие величины χ и I_s , чем исходные коренные породы. Намагниченность насыщения и восприимчивость в них снижаются с уменьшением размеров фракций механических элементов. Глубоко переработанные отложения четвертичного возраста, сформированные длительными процессами перемещения и переотложения выветрелых пород, содержат малое количество сильных магнетиков и имеют самые наименьшие значения χ и I_s .

Исследователями обсуждался ряд возможных путей происхождения почвенного магнетита. В.Ф.Чухров и ряд других авторов [3] на основании обширных экспериментальных данных по изучению оксидов железа пришли к выводу о том, что магнетит в зоне гипергенеза отлагается путем синтеза из Fe^{+2} в щелочных растворах при медленном течении окислительных реакций. Некоторые исследователи полагают, что мог образоваться также при воздействии пожаров на поверхность почвы [4]. Т.И.Румянцева и другие обнаружили корреляцию между сезонной биологической активностью и магнитной восприимчивостью дерновых почв Удмуртии [5], что позволяет связать его с активностью почвенных микроорганизмов. Р.Блакмор выделил из пресноводных вод бактерии, внутри которых содержатся частицы магнетита размером до 50 нм [6].

В отличие от гипотез почвенного происхождения магнетита *in situ*, Т.Раммери и другие [7] считают, что повышенная магнитная восприимчивость торфов верховых болот Британии и Северной Ирландии обусловлена осадками антропогенного происхождения, выпадающими с начала развития индустриального производства в конце XVIII века.

Вероятно, что в почвенных условиях реализуются все возможные способы синтеза и накопления магнетита в гумусовых горизонтах. В то же время, корреляции между величиной восприимчивости и содержанием углерода гумусовых веществ также наводит на мысль о возможности биогенного происхождения магнетита, при котором происходит вовлечение в почвообразовательный процесс дополнительного количества энергии за счет деятельности растительных и животных организмов. Для оценки роли каждого источника накопления магнетита целесообразно было сочетать как магнитные, так и микроморфологические методы исследования.

5.2. МАГНЕТИЗМ, МОРФОЛОГИЯ, СТРОЕНИЕ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ИЗ ПОЧВ.

Содержание магнетита в почвах, ответственного за приращение начальной восприимчивости, составляет не более 0,03%, поэтому он часто не диагностируется традиционными методами, и для изучения требует магнитного обогащения. В начале исследований мы считали, что наиболее удобным объектом для этой цели должна быть илстая фракция, как содержащая новообразованные магнитные минералы в наибольших количествах [8]. Поэтому сепарацию проводили, пропуская отобранную стандартным образом суспензию илистой фракции, через специальную ячейку в неоднородном магнитном поле.

Однако, выделенная магнитная фракция имела I_S в пределах $(60-460) \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г, а характерная для ферромагнетиков СТС в спектрах ЯГР отсутствовала. При 80 К параметры слабовыраженного секстета линий имеют значения, близкие к параметрам Al-замещенного гематита с дисперсностью 5-20 нм.

Поэтому мы пришли к выводу, что обогащение следует вести из почвенного образца в целом. Для этого почву разбавляли дистиллированной водой с добавлением щелочи или ПАВ, суспензию в отношении 1:10 обрабатывали ультразвуком в течение 5-15 минут. Магнитную фракцию выделяли с помощью постоянного магнита, помещенного в полиэтиленовый чехол. Использовали также и другие методы диспергации.

Полученная таким образом МФ является основным носителем магнитной восприимчивости и намагниченности насыщения гумусовых горизонтов. Этот подтверждается аддитивностью величин $\chi_{\text{МФ}}$, χ немагнитного остатка и χ почвы. Например, для типичного чернозема, при $B = 0,6$ Тл в исходном образце $\chi = 35 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{МФ}} = 37100 \cdot 10^{-6}$, а χ остатка - $23 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Считая, что содержание МФ составляет около 0,02% веса воздушно-сухой почвы, получаем расчетную величину $\chi = 31 \cdot 10^{-6}$ см³/г, близко к χ исходного образца. Расхождения обусловлены потерями при сепарации. Вклад выделенных МФ в магнетизм разных горизонтов изучен на примере дерново-подзолистой почвы Ярославской области (табл. 5.1). Из таблицы следует, что удаление МФ в количестве 10^{-1} - $10^{-2}\%$ приводит к значительным изменениям χ_0 , I_S . Начальная магнитная восприимчивость отобранных препаратов МФ достигает величины 0,2 см³/г (для 0-2 см).

Таблица 5.1.

Свойства магнитной фракции дерново-подзолистой почвы.

Глубина, см	$m_{\text{МФ}}/M_{\text{исх}}$	$\chi_0/\chi_{\text{исх}}$	$I_S/I_{S\text{исх}}$	$\chi_p/\chi_{\text{рисх}}$
0-2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,36	0,33	0,84
130	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,15	0,77

Просмотр магнитной фракции под микроскопом показывает, что она состоит из агрегатов, образованных осколками минералов, среди которых встречается много частиц правильной сферической формы. Размагничивание,

обработка ультразвуком, переменным магнитным полем и многократная сепарация приводят к дезинтеграции агрегатов и способствует увеличению концентрации сферул в исследуемых препаратах [8]. В отраженном свете сферические частицы магнитной фракции различаются по размеру, цвету, морфологии (рис. 5.2). Среди них встречаются час-

1

2

3

4

5

6

Рис. 5.2. Магнитные сферические частицы из почв. 1 - дерново-подзолистая почва, А₀, Ярославская обл., ×2100; 2 - темно-каштановая почва, А₁, Аскания-Нова, ×4200; 3 - солодь, А₁, Джаныбек, ×1200; 4 - примитивная горная почва, А₁, Геленджик, ×1200; 5 - дерновая почва, А₁, Кондопога, ×4200; 6 - мерзлотно-таежная почва, А₁, Тюмень, ×4200.

тицы с ярким металлическим блеском, матово-белые ("фарфоровые"), бесцветные, прозрачные, желтоватые, голубоватые, с красноватым и зеленоватым оттенками. Цветных частиц, как правило, меньше, но и они притягиваются к магниту. Прозрачные сферулы содержат вкрапленные темные частицы. Среди непрозрачных и прозрачных сферул много разрушенных.

Магнитная фракция, выделенная из почв, содержит не только сферулы но и продукты их разрушения. Они имеют трещины, отверстия, обнажающие внутренние полости. Крупные сферулы состоят из отдельных фрагментов более или менее правильной формы. При сепарации некоторая часть сферул с ярким металлическим блеском всплывает. При раздавливании под микроскопом эти частицы разлетаются на осколки с толщиной стенки в одну десятую и менее от диаметра. Внутренняя сторона оболочки ноздреватая, особенно у плавающих сфер. На поверхности и внутри разрушенных полых сферул иногда располагаются более мелкие.

Неоднородность строения сферических частиц хорошо видна на шлифах магнитной фракции. В естественном состоянии и при шлифовании легко просматриваются поверхностные и внутренние структуры, вскрываются раковины и каверны.

На растровых электронномикроскопических снимках также видно, что большинство шариков не имеют монолитной поверхности - она часто состоит из блоков, в виде фасеток, имеет борозды, на поверхности и внутри можно наблюдать игольчатые кристаллы, пластинки или дендриты. У некоторых, в особенности мелких частиц, поверхность гладкая и при большом увеличении в РЭМ.

Изучение шлифов крупных сферических магнитных частиц показывает, что среди них также практически нет сплошных. Даже неповрежденные снаружи, они имеют внутри сеть пустот неправильной или сферической формы, занимающих большую часть объема шариков. Отдельные частицы в шлифах очень устойчивы при травлении смесью соляной и азотной кислот.

По морфологическим признакам частицы из почв могут быть разбиты на группы [8]:

1 - сферулы диаметром 1-2 мкм с гладкой поверхностью (чаще всего встречаются на более крупных частиц в виде "почек");

2 - частицы диаметром 2-3,5 мкм, покрытые "аморфными" бугорками, между которыми видна гладкая поверхность (могут встречаться в виде "почек" на сферах большого диаметра);

3 - сферулы размером 3-8 мкм, вся поверхность покрыта чешуйками, кубическими кристаллами, на этих частицах иногда бывают прикреплены частицы двух первых групп;

4 - частицы более 8 мкм (до 40-1000 мкм), поверхность покрыта чешуйками, плиточками, слабоограниченными частицами, часто разрушенные, отверстия в сферах этой группы открывают полую внутреннюю часть.

ЯГР исследования показывают, что в состав фракции входит целый спектр оксидов железа (рис. 5.3). Во всех образцах неизменно присутствуют три фазы - магнетит, гематит с ярко выраженными СТС и высокодисперсные оксиды трехвалентного железа, дающие дублет в спектре. Необычным для природных соединений железа является наличие металлического железа в магнитной фракции из мохового покрова, образовавшегося на поверхности неразрабатываемого в течение 10-15 лет песчаного карьера. Другой особенностью является присутствие вюститита, обнаруженного МФ из горизонта А₁ солоди Джаныбекского почвенного стационара.

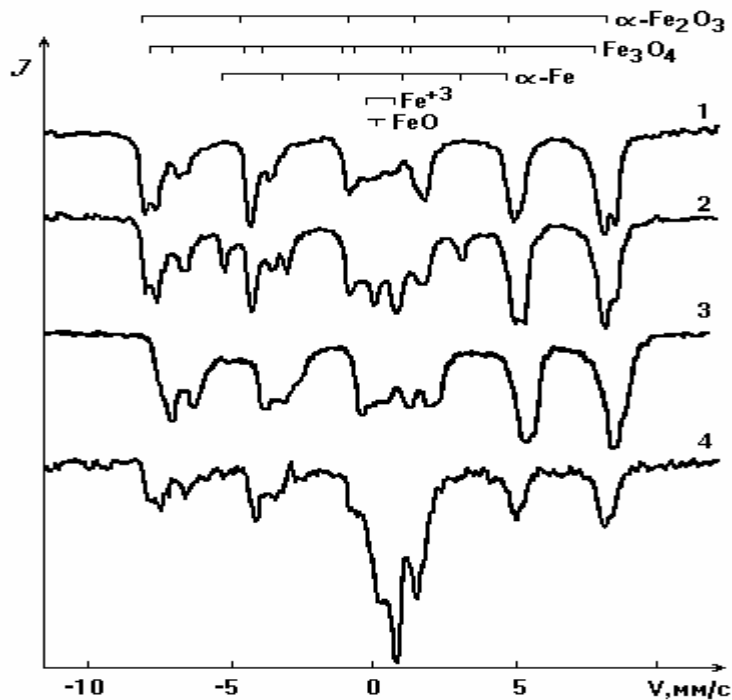


Рис. 5.3. Мессбауэровские спектры магнитных фракций из некоторых почв. 1 - горизонт А1 дерново-подзолистой почвы (Ярославская обл.); 2 - моховый покров на поверхности заброшенного песчаного карьера; 3 - горизонт А1 курского чернозема; 4 - горизонт А1 солоди (Джаныбек).

Состав, внутреннее и внешнее строение, магнитные свойства, плотность индивидуальных магнитных сферул были изучены у крупных частиц из шлихов золоторудных россыпных месторождений, образцы которых были предоставлены Е.М.Захаровой.

Шлих № 1 отобран из аллювия небольшого ручья, принадлежащего одному из притоков в верховьях р. Индигирки. Проба была взята с глубины 0,2-0,5 м из современных четвертичных отложений, представляющих собой песчано-супесчаный материал с гравием и мелким щебнем коренных пород. Шлих сильно обогащен сферулами, которые практически полностью слагают его сильномагнитную фракцию.

Шлих № 2 отмыт из современных отложений небольшого временного водотока, перебивающего террасу левого берега р. Баксан (Приэльбрусье). Проба была взята с глубины 0-0,2 м из плохо отсортированного разнообломочного материала, содержащего песчано-гравийные, алевролитовые и алевропелитовые компоненты. Количество сферул в магнитной фракции полученного шлиха невелико, встречаются лишь единичные частицы.

Шлих № 3 взят с поверхности современных прибрежно-морских отложений волно-прибойной зоны побережья Чаунской губы в районе пос. Певек. Это разнзернистый песчаный материал, хорошо отсортированный и окатанный. Выход шлиха при их промывке был сравнительно небольшим, но в составе магнитной фракции наблюдалось заметное количество сферул.

Размеры изученных сферических частиц составляли от десятков мкм до 0,5 мм. Они непрозрачны, имеют черный, бархатно-черный цвет, яркий смолистый до металлического блеск. В магнитном поле шарики агрегируются между собой в цепочечные и кучечные скопления.

Просмотр на РЭМ позволяет выделить характерные морфологические особенности частиц (рис. 5.4). Поверхность наиболее типичных сферул покрыта гексагональными пластинками размером от 10 до 70 мкм. Четко очерченные грани пластинок образуют характерную сетку с треугольными и прямоугольными выемками. На некоторых гранях пластин можно выделить треугольную и диагональную штриховку. Такая форма пластин характерна для кристаллов гематита. На ряде сферул слой гексагональных пластин отсутствует полностью или частично, и гексагональный рисунок сменяется на октаэдрические и кубические формы, присущие кристаллам магнетита. Размеры кристаллов в этом случае меньше и составляют 6-10 мкм. У некоторых частиц четкий рисунок поверхности скрыт аморфизированным материалом с сетью трещин, которые могут свидетельствовать о наличии внутренних напряжений [9].

Относительно малочисленную группу составляют сферулы с мелкокристаллической губчатой поверхностью, характерные размеры элементов которых менее 1 мкм. Совсем редко представлены шарики с поверхностью, образованной гексагональными пластинками без четких границ кристаллитов. На поверхности некоторых частицах имеются отверстия и щербины, свидетельствующие о наличии развитой сети пустот внутри.

В спектре ЯГР сферул из шлиха N1 четко диагностируются секстеты линий магнетита, гематита, металлического α -Fe и дублеты от Fe^{+3} и Fe^{+2} (рис. 5.5).

1

2

3

4

5

6

Рис. 5.4. Электронномикроскопические снимки магнитных сферических частиц из шлихов. 1 - $\times 150$; 2 - $\times 1500$; 3 - $\times 2000$; 4 - $\times 2000$; 5 - $\times 2500$; 6 - $\times 5000$.

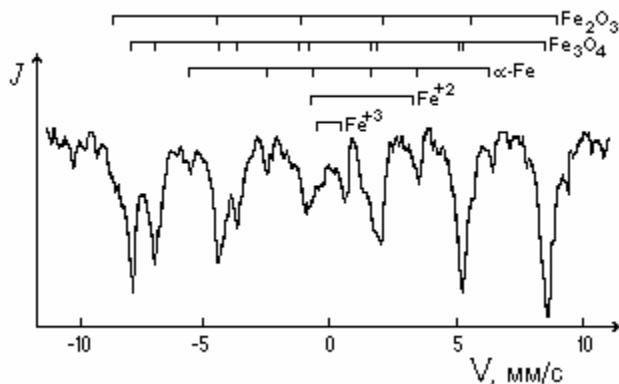


Рис. 5.5. ЯГР спектр сферических магнитных частиц из шлиха № 1.

Для вычисления эффективной плотности сферических микрочастиц определяли массу отдельных частиц на микровесах и диаметр с помощью оптического микроскопа (рис. 5.6). У сферул шлиха № 1 максимум распределения плотности приходится на $(4,6\text{--}4,8) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Минимальное значение - $2,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, максимальное - $6,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Центры распределения частиц по плотности в шлихах № 1 и № 3 попадают в диапазон $(3\text{--}5) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Эти величины ниже плотности гематита - $(5,0\text{--}5,3) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, магнетита - $(4,9\text{--}5,2) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, металлического $\alpha\text{-Fe}$ - $7,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, что подтверждает наличие пустот во многих сфераулах.

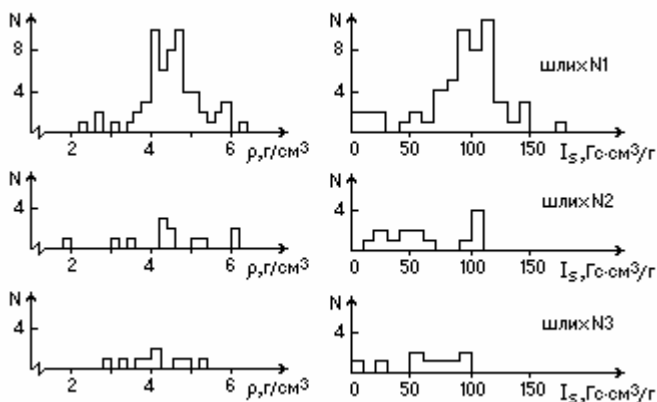
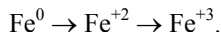


Рис 5.6. Гистограммы распределений эффективной плотности и намагниченности насыщения индивидуальных частиц из шлихов [9].

Максимум распределения I_s расположен вблизи 100 Гс·см³/г. Это значение близко к намагниченности насыщения магнетита $I_s=92$ Гс·см³/г. В шлихе № 1 встречаются сферулы с намагниченностью насыщения до (150-160) Гс·см³/г. Такую величину можно объяснить вкладом α -Fe, входящего в состав ядра частиц ($I_s = 218$ Гс·см³/г). Его наличие подтверждается и тем, что имеются частицы, плотность которых больше плотности магнетита, а также устойчивостью шлифов некоторых СМС при травлении.

Общая картина строения сферических магнитных частиц выглядит следующим образом. Основное магнитное соединение в сферулах - магнетит. В зависимости от размера частицы он либо образует центральное ядро, либо сферическую оболочку. Снаружи магнетит покрыт коркой гематитовых пластин. В крупных сферулах центральное ядро может содержать металлическое ядро α -Fe, а в мелких центральная часть может быть пустой. У части сферул гематитовый слой скрыт отложениями высокодисперсных аморфных оксидов железа. Имеющийся в некоторых частицах вюстит, по-видимому, располагается внутри магнетитовой оболочки, так как при переходе от центральной части сферул к поверхности прослеживается явное изменение состояния окисления железа:



Необычная для почвенных минеральных образований форма закономерно вызывает вопрос о причинах сферичности магнетитовых частиц. Первоначально высказывалось мнение о том, что пустотелые сферулы могут быть продуктом жизнедеятельности неизвестного микроорганизма [8]. Однако очень широкий интервал разброса сферул по размерам не характерен для биогенных поверхностных отложений. Поэтому наиболее вероятной причиной сферичности частиц является нагрев до температуры плавления магнетита (1594° С), что значительно больше максимальной температуры

нагрева тонкого слоя почвы при пожарах (700°C) [4]. В частности, нами наблюдалось образование аналогичных магнетитовых сферул при обработке порошка гематита плазменной дугой.

5.3. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ МАГНИТНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ.

Впервые магнитные сферические частицы описаны экспедицией Дж. Муррея на "Челленджере" во второй половине прошлого века (1873-1875 гг.). В пробах глубоководных отложений Тихого океана были обнаружены магнитные сферические образования размером от 30 до 250 мкм. На килограмм красной глубоководной глины приходилось несколько сотен частиц. Морфология, а также наличие в них никеля, дало основание предположить, что эти сферулы представляют собой продукт абляции (сдувания) расплавленного верхнего слоя железных метеоритов при их вторжении в атмосферу.

Начиная с 20-30 годов этого столетия магнитные сферические частицы начали активно изучаться как составная часть космической пыли, огромное влияние на изучение которой оказали работы В.И.Вернадского. Он считал, что посредством космической пыли осуществляется материальный обмен между Землей и окружающей ее межпланетной средой: "...Земля связана с космическими телами и с космическим пространством не только обменом разных форм энергии. Она теснейшим образом связана материально. ... Среди материальных тел, падающих на нашу планету из космического пространства, доступны нашему изучению преимущественно метеориты и обычно к ним причисляемая космическая пыль".

Принципиально новый этап в исследовании сферических магнитных частиц начался в 50-х годах. Это связано, вероятнее всего, с активизацией изучения атмосферы и атмосферных осадков, стимулированных испытаниями ядерного оружия, освоением космического пространства, а также решением проблемы вещественного состава Тунгусского метеорита. Изучению сферул посвящено большое количество работ, достаточно полная библиография которых приведена в [10-12].

Сбор космических сферических частиц на Земле связан с серьезными трудностями. Это объясняется малыми размерами частиц; небольшим количеством сферул, приходящимся на единицу поверхности; слабой изученностью условий сохранения подобных частиц, и, как следствие, различной концентрацией сферул в различных объектах; загрязненностью частицами земного происхождения (вулканического и индустриального). Поэтому основное внимание исследователей привлекали различные возможные источники частиц: пепел вулканов, промышленная и метеоритная пыль, продукты выветривания кристаллических пород. Частицы отбирают из атмосферы и глубоководных осадков; из соляных отложений и снежного покрова; из осадочных пород широкого диапазона возраста, аллювия рек и торфяников. Для определения происхождения частиц изучают их

минералогический и химический составы, морфологию, плотность, распределение по размерам.

Почвы, как объект, заведомо не удовлетворяющий условиям определения однозначного происхождения сферических частиц, практически остались в стороне от основного направления этих исследований. Однако частицы из атмосферы, выпадая на поверхность Земли, вовлекаются в геохимический круговорот веществ именно через почву. Приведем основные результаты, так как они недостаточно отражены в почвенных исследованиях.

Сферулы, отобранные на высоте 15 км имели размеры 3-10 мкм и по морфологическим признакам были разделены на 4 группы. Концентрация частиц диаметром 3 мкм составляла 1-2 частицы на кубическом метре [13]. Подобные результаты получены для частиц, отобранных на высоте 9 км. По мнению исследователей только часть из них имела космическое происхождение [14]. На высоте 30-40 км найдены образования лишь неправильной формы с размером частиц в пределах от 5-10 до нескольких сотен мкм [15]. В образцах пыли, собранной над Тихим океаном, сильномагнитные частицы составляли около 70% от всего числа частиц. Интенсивность выпадения изменялась в пределах 1-9000 частиц на квадратный метр в сутки [16]. Сильные колебания концентрации частиц могут объясняться приносом пыли континентального происхождения. Изучение в течение длительного времени атмосферных частиц на острове Барбадос показало, что кроме магнетитовых шариков в них присутствуют значительные количества примесей кварца и силикатов [17]. Установлено относительно равномерное распределение пыли в тропосфере, по сравнению с приземным слоем воздуха. В нижних слоях атмосферы характер распределения сферул в значительной степени определяется локальными источниками частиц и господствующими ветрами на высоте 3-4 км [18]. Длительные исследования интенсивности выпадения черных сферических частиц в центральной части Нью-Мексико показали, что она имеет сезонные вариации - максимум приходится на апрель-июнь и август-сентябрь и связывается с интенсивностью выпадения метеорных потоков [19].

Глубоководные красные глины характеризуются незначительным содержанием терригенных частиц, крайне малой скоростью накопления. В колонках длиной 8 метров были отобраны сферулы плотностью $5,5 \text{ г/см}^3$, содержащие металлическое ядро, и полые частицы с плотностью меньше 5 г/см^3 . Причем в слое возрастом $2 \cdot 10^6$ лет концентрация сферул оказалась в три раза выше, чем в современном. Химический состав магнитных шариков из Атлантического океана, изученный методом рентгеноспектрального анализа, показал, что они содержат в разной концентрации кобальт, никель и кремний [20]. Часть сферул состоит из магнетита с поверхностью, обогащенной никелем и кобальтом. Другая часть сферул состояла из магнетита с невысоким содержанием отмеченных элементов. некоторое количество шариков содержало значительное количество кремния в виде дендритных

прорастаний в магнетите. Также выделены силикатные частицы, содержащие невысокое количество железа. Сходные результаты получены для сильномагнитных сферических частиц из Тихого океана [21].

По мнению некоторых исследователей, кроме абляции метеоритов в атмосфере, некоторые из сферул могли быть образованы в результате столкновения в поясе астероидов и при касательном входе в атмосферу достигали поверхности Земли не расплавляясь [22].

Изучение сильномагнитных сферических частиц их снеговых отложений и льдов Арктики, Антарктики, Гренландии и высокогорных ледников объясняется хорошей сохранностью сферул в этих отложениях, общей малой загрязненностью этих районов и легкостью выделения частиц из них. При исследовании кернов из снеговых отложений Антарктиды обнаружены частицы разной формы, в том числе и сферической с размером 15-180 мкм [23]. Для частиц из антарктического льда характерно повышенное содержание никеля по отношению к другим элементам - Mg, Na, Ca [24], поэтому большинство исследователей считают, что они имеют космическую природу. Частицы из снежных отложений и льдов, в отличие от глубоководных, более однородны по составу и адекватны сферулам, найденным в местах падения крупных метеоритов - Сихотэ-Алиньского, Тунгусского, Аризонского.

Древние осадочные породы считаются заведомо свободными от индустриальных примесей и являются единственным объектом, из которых можно получить сферулы, измененные гипергенными процессами, для сравнения с современными частицами. Наиболее древние шарики найдены в кембрийских отложениях Эстонии на глубине 320-330 м [25]. Многие из них пустотелые, значительная часть подверглась изменениям и коррозии. Большие сферулы, диаметром больше 400 мкм, как правило разрушенные и представлены осколками и полусферами. Подобные частицы были обнаружены в третичных породах Кавказа [26], в плейстоценовых отложениях Бразилии [27].

Среди осадочных пород особое место занимают соляные отложения, поскольку они практически не содержат индустриальных загрязнений, хорошо стратифицированы, гарантируют консервацию и сохранность частиц. Подробно изучены образцы из силлурийских [28] и нижнепермских соляных отложений [29]. Основными компонентами магнитных сферул в них является магнетит, самородное железо, вустит. В силлурийских солях найдены частицы, обедненные железом и богатые серой и имеющие сходный с углистыми хондритами состав. Содержание никеля в сферулах убывает с увеличением возраста пород, из которых отобраны образцы.

В верхнемеловых породах на границе мелового и третичного периодов обнаружены сферулы размером до нескольких сотен микрон [30]. Среди них есть магнитные и немагнитные. Магнитные частицы состоят из кристалликов магнетита, имеющих дендритную структуру. Породы, в которых залегают частицы, значительно обогащены иридием. Поэтому считают, что частицы

являются продуктом плавления крупного космического тела, упавшего на землю в конце мелового периода [31].

Исследования магнитных сферических частиц в районах падения крупных метеоритов и космических тел показывают, что концентрация сферул сильно различается в зависимости от удаленности от траектории и места падения. При изучении химического состава основное внимание уделено обнаружению элементов, присущих космическим телам.

Большой материал по сильномагнитным сферическим частицам получен в месте падения Сихотэ-Алиньского метеоритного дождя. Найдены микрометеориты массой 0,18-0,0003 г, полые и пористые магнетитовые шарики и остроугольные обломки метеоритного вещества. При нейтронно-активационном анализе сферул было обнаружено заметное количество никеля - $Ni/Fe=0,06$, который входит в решетку магнетита [32].

На огромной территории проведены поиски сферул, образовавшихся во время Тунгусской катастрофы [10,33]. Распределение шариков в районе катастрофы неравномерное, богаче пробы на следе шлейфа. Химический состав показывает сложный состав сферул: есть частицы в которых содержание никеля превышает его содержание в железных метеоритах, и имеются частицы, в которых содержание никеля очень мало [34].

Частицы, подобные сферулам с места падения Сихотэ-Алиньского метеорита, найдены в рыхлых отложениях на глубине 2 метра в Сучанском каменноугольном бассейне [35] Их концентрация доходит до 0,01-0,03 г/кг шлиха. Аналогичные сферулы обнаружены в аллювии северо-востока России [36] Шарики из концентрата тяжелых минералов плейстоценового и современного возрастов имели размеры от 80 до 50 мкм и состоят из магнетита, гематита, вюстита и содержат кремний, до 5% никеля и до 0,3% кобальта.

Хорошим аккумулятором сферических частиц является торф верховых болот. Застойные условия, низкое содержание кислорода и слабая микробиологическая активность в них способствуют хорошей сохранности металлических сферул. Торфяники легко стратифицируются и характеризуются отсутствием переотложенного материала. В них обнаружены как магнетитовые, так и силикатные шарики различного размера [37]. Если торфяники не подвергаются промышленному загрязнению, то количество сферул в нижних слоях увеличивается за счет уплотнения. На этом фоне можно заметить отклонение концентрации частиц в ту и другую сторону. Вблизи крупных промышленных центров наблюдается резкое увеличение числа частиц в верхнем слое торфяников [38]. В районе Тунгусского взрыва наблюдается повышенная концентрация в слое, приуроченном к 1908 году. Некоторые исследователи объясняют эту аномалию промышленным загрязнением торфяного слоя [39].

Почвы являются неудобным объектом для выделения сильномагнитных сферических частиц космического происхождения. Вблизи промышленных

зон они загрязнены индустриальными отходами, в различных типах почв наблюдаются неодинаковые окислительно-восстановительные условия и интенсивность биохимических процессов. Определенную роль играет перенос и переотложение вещества. Как правило, в почвах сферулы обнаруживали в местах, где имеет обогащение тяжелыми фракциями - в руслах рек, морской прибрежной зоне.

Некоторые авторы по морфологическим признакам разделяют все шарики на 3-4 группы, другие на 7-8. Но даже такое деление не позволяет описать все многообразие этих частиц. Например, на месте падения Сихотэ-Алиньского метеорита были обнаружены пустотелые колбообразные частицы, которые до этого практически не встречались. Для шариков из снега и льда характерен более однородный состав, частицам из глубоководных отложений свойственно концентрическое сложение.

Сферулы индустриального происхождения, в настоящее время встречающиеся практически везде, отличаются широким разнообразием форм. В золе тепловых станций, работающих на твердых видах топлива, можно обнаружить до 7-8 типов частиц, отличающихся по морфологии [40]. Среди них есть и такие, которые похожи на сферулы из других источников, а также есть практически не схожие с ними.

По химическому составу и физическим свойствам, сферулы можно разделить на три группы: металлические шарики с высоким содержанием железа и, иногда, никеля, частицы силикатного состава, частицы смешанной химической природы.

Из физических свойств подробно изучены плотность и распределение по размерам (для оценки притока), хотя измерение плотности индивидуальных сферул усложнено вследствие их малой массы. Как правило, по удельному весу шарики делят на группы: магнетитовые, с плотностью $\sim 5 \text{ г/см}^3$, силикатные - с плотностью меньше 3 г/см^3 и разнородные - силикатные с включением металла [9]. В настоящее время можно достаточно уверенно говорить о том, что частицы вулканической пыли, как правило, силикатные и имеют плотность не превышающий $2,8 \text{ г/см}^3$ [41].

Изучение химического состава сферул представляет значительные трудности в связи с их малыми размерами. Кроме того, используемые образцы часто содержат значительное количество примесей земного материала. Только в последнее время применение современных методов анализа, в особенности рентгеноспектрального и нейтронно-активационного микроанализа, позволило получить данные о химическом составе индивидуальных частиц.

Систематические исследования химического состава, морфологии, внутреннего строения сферул различного происхождения были проведены в Смитсоновской астрофизической обсерватории [42,43].

Основными компонентами являются железо, содержание которого оценивается около 70%, что соответствует магнетиту. Содержание никеля

варьируется в различных фазах, его концентрация в металлической фазе достигает 90%, тогда как в магнетите колеблется от сотых долей до нескольких процентов. Изменения содержания кобальта имеет аналогичную тенденцию, но менее выраженную, с максимальным содержанием в металлической фазе 2%. Содержание марганца, титана, хрома изменяется в широких пределах и существенно затрудняет интерпретацию результатов анализа. В некоторых магнитных шариках обнаружено значительное количество кремния, алюминия, магния. Это связано с силикатными включениями в магнетитовые сферулы.

Кроме магнетита в сферулах, как из современных отложений, так и из древних осадочных пород, обнаружен маггемит и вюстит. Последний в гипергенных условиях встречается крайне редко и в основном известен как минерал, получаемый синтетически при прокаливании гематита при температуре 1400⁰ С. В последние годы он найден и в коре плавления метеоритов. Это может служить косвенным признаком космического происхождения сферул с вюститом. Иногда в сферулах находят металлическое железо. В части образцов установлено присутствие гематита. Некоторые авторы считают, что он имеет вторичное происхождение и образуется в результате медленного поверхностного окисления магнетита в холодном состоянии.

По химическому составу достаточно сложно решить вопрос об источнике сильномагнитных сферул. Надежные критерии идентификации, по которым можно отнести частицы из современных осадков к техногенному и петрогенному источникам, не установлены из-за отсутствия каких-либо характерных признаков, свойственных частицам из того или иного источника. В качестве критерия используют наличие некоторых химических элементов, в частности никеля и кобальта и их процентное отношение к железу. В метеоритах оно составляет не менее 4% , а в земной коре его концентрация не превышает 0,008%. Применение его вызывает сомнения, поскольку отсутствие одного какого-либо элемента (Ni, Co, Cu, Ti, Cr) не является прямым признаком, отличающим шарики космического, промышленного или вулканического происхождения, так как в настоящее время развито производство легированных сталей с присадками никеля и хрома. Более или менее определенным указателем на промышленное происхождение шариков является наличие в них повышенного содержания марганца, который всегда присутствует в железных рудах и является неотъемлемой частью промышленной пыли.

Лишь в незначительной части сферул из ледников и глубоководных отложений, имеющих, вероятнее всего космическое происхождение, отмечается высокий процент никеля. В атмосферных частицах никель, как правило, отсутствует, или его очень мало. Как показано в эксперименте, при абляции метеоритов могут образовываться шарики без никеля [44].

Наиболее надежным признаком космического происхождения является наличие в сферах редкоземельных элементов - Ir, Os, которыми обеднена земная кора, присутствие изотопов, образовавшихся под действием космических лучей ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{10}Be [11,45]. Аномалия отношения изотопа ^{26}Al с периодом полураспада 10^5 лет в красных глубоководных глинах по отношению к ^{10}Be составляет 100. На неоднозначность изотопного анализа влияют дополнительные источники радиации - ядерные взрывы, взаимодействие космического излучения с веществом на поверхности Земли.

Из всех сферических частиц, которые имеют заведомо известный источник происхождения, наиболее подробно изучены вулканические сферулы [41,46]. Основная часть из них имеет силикатный состав и не проявляет магнитных свойств. Вулканические сферулы имеют эродированную поверхность, грубо приближающуюся к сферической. Они имеют высокое содержание алюминия, который присутствует в 90% всех сферул. В металлических частицах вулканического происхождения велика концентрация титана.

Сферулы индустриального происхождения отличаются широким многообразием состава и морфологических форм. Их много появляется в процессах металлообработки и пылевых отходах металлургической промышленности, золах тепловых станций, работающих на твердых видах топлива, проведении сварочных работ и других техногенных процессах с использованием высоких температур. Химический состав промышленной пыли непостоянен, меняется в зависимости от технологии производства, применения новых сплавов и легирующих материалов [9].

5.4. ПОСТУПЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ИЗ АТМОСФЕРЫ И ИХ СУДЬБА В ПОЧВАХ.

Общим для почвенных сферических магнитных частиц является то, что все они, независимо от источников образования, поступают в почву из атмосферы. То есть, сферические частицы можно рассматривать как своеобразную, глобального масштаба магнитную метку, выполняющую роль уникального почвенного зонда на протяжении всей истории формирования и эволюции почвенного покрова Земли.

Несомненно, что определение состава выпадающих частиц, скорости их поступления на поверхность Земли, содержания сферул на разных глубинах в почвах различных районов представляет прямой интерес с точки зрения материальной основы почвообразования, роли атмосферных космогенных и техногенных пылевых осадков в почвообразовании, позволяют пролить свет на многие вопросы физики почв и Земли в целом. По некоторым оценкам вещество, выпавшее на поверхность Земли за время ее существования способно образовать слой 500-5000 м. Однако механизм оседания на

поверхность Земли таких осадков, их дальнейшая судьба и роль в почвах не изучена и не исследована [47].

Исследования образцов из гумусоаккумулятивных горизонтов автоморфных почв различных почвенно-климатических зон, примитивных почв горных областей показали, что там, где χ_0 , I_s верхних горизонтов почв выше, чем в материнской породе, присутствуют сильномагнитные сферические частицы. Обнаружены они в дерновом горизонте сильноувлажненных почв всех зон. Сферулы были найдены нами в естественно погребенных горизонтах почв, а также в погребенных гумусовых горизонтах под курганами XII-XIII веков. Аддитивность магнитных свойств сильномагнитной фракции, состоящей в основном из сферул и остатка почвы после выделения МФ, показывает на то, что превышение восприимчивости и намагниченности насыщения органогенных горизонтов над восприимчивостью и намагниченностью породы обусловлено в основном сильномагнитными сферулами и продуктами их разрушения.

С целью изучения вклада магнитных частиц из атмосферы в магнетизм почв нами были изучены состав и свойства воздушных аэрозолей и магнитные сферические частицы, в первую очередь, связанные с антропогенной деятельностью [8,9,47].

В течение 1985-1986 гг. исследовали частицы из приземного слоя воздуха в г. Ярославле. Отбор проб осуществляли путем отсасывания воздуха через мембранные фильтры с размером пор 0,25 мкм. Фильтры устанавливались на высоте 3,5 м в юго-восточной части города. Скорость прокачивания воздуха составляла 0,5 м³/час, отбор проводили в течение 2-5 часов в разное время суток и различные дни недели, до и после выпадения дождя и снега, в пасмурную, ясную, ветреную и безветреную погоду, при различных направлениях ветра. Всего обследовано 156 фильтров, просмотр проводили с помощью микроскопа "Neofot", общее количество зарегистрированных частиц на фильтрах около 30 тысяч. При просмотре учитывали непрозрачные сферулы с "металлическим" блеском (кавычки подчеркивает характер выявления этих частиц в микроскопе), хотя на фильтрах наблюдалось значительное количество "неметаллических" сферических образований окрашенных, белых, матовых и совершенно прозрачных. На каждом фильтре подсчитывали общее число частиц, определяли распределение по размерам.

Кроме этого, исследовали препараты, отделенные с помощью магнита, из образцов золоотвалов и золоотстойников городских электроцентральных, отапливаемых углем или торфом, пыль из жилых и производственных помещений, масляных воздухофильтров промышленных предприятий машиностроительного профиля, автомобилей и тракторов, почвенного покрова городских территорий. При необходимости образца отмывали от загрязнений различными растворителями и диспергировали в растворе поверхностно-активных веществ с помощью ультразвукового диспергатора.

Образцы из воздухоочистителей автомобилей и тракторов, пыли жилых помещений оказались удобными для выделения сферической сильномагнитной фракции, практически лишенной несферической примеси.

По морфологии частицы из мембранных и масляных фильтров имеют много общего: поверхность гладкая, блестящая, лишенная характерных признаков (рис 5.7). Правильная округлая форма, разрушенных участков практически нет. Отсутствуют сrostки частиц. Шарики из масляного фильтра содержат очень мало мелких частиц (следствие потерь при отмыве). Практически не содержат немагнитных образований. Размер от 1,5-до 7 мкм, встречаются частицы до 20-30 мкм. Магнитная фракция из масляного фильтра отличается гладкой блестящей поверхностью сферул. Отличительной особенностью сферул из помещения является высокая пористость, позволяющая им длительное время находиться во взвешенном состоянии.

Общими чертами магнитной фракции, выделенной из различных видов зол, является большое количество "металлических" сферул, среди которых много "неметаллических" в сrostках с первыми. Размеры сферул лежат в диапазоне единиц - сотен мкм. Наблюдаются спайки сферул с бесформенными включениями, большое количество скорлуповидных частиц, сферул с трещинами, отверстиями, расколами. Частицы угольной золы, в отличие от частиц торфа, более рыхлые, пористые.

Из кривой среднегодового распределения по размерам частиц на мембранных фильтрах (рис. 5.8, кривая 1) следует, что максимум его приходится на диаметр около 2 мкм. Частицы меньше 1 мкм на фильтрах встречаются очень редко, по-видимому из-за того, что размер ячеек в фильтре позволял мелким частицам проникать через него, поэтому в расчет их не принимали. В отличие от мембранных фильтров, в пробах, выделенных прямым путем с помощью магнита из атмосферной пыли, пыли воздухоочистителей автомобилей, свежего опада хвойного леса, из

Рис. 5.7. Сферические частицы техногенного происхождения (металлографический микроскоп).
Магнитная фракция из пыли жилого помещения $\times 200$; масляного воздухоочистителя автомобиля $\times 400$; промышленного воздухоочистителя $\times 700$.

лишайников с ветвей елей и сосны, частицы с размером меньше 0,1 мкм присутствуют.

Кривая распределения резко спадает при размерах 6-9 мкм. Частицы в 9-12 мкм встречаются крайне редко. Лишь единичные экземпляры достигают 15-20 мкм и более. В различные дни недели, сезона концентрации частиц сильно изменяются: от 5000 в м^3 (рис. 5.8, кривая 2а) в марте до 150 на м^3 в мае (рис. 5.8, кривая 2б). При рассмотрении более длительных промежутков времени обнаруживается, что в зимние месяцы пробы более богаты частицами всех размеров, чем в летние: максимальное количество сферул в декабре-феврале - 150-200 частиц в м^3 , минимальные приходятся на летний период - 90 частиц в м^3 .

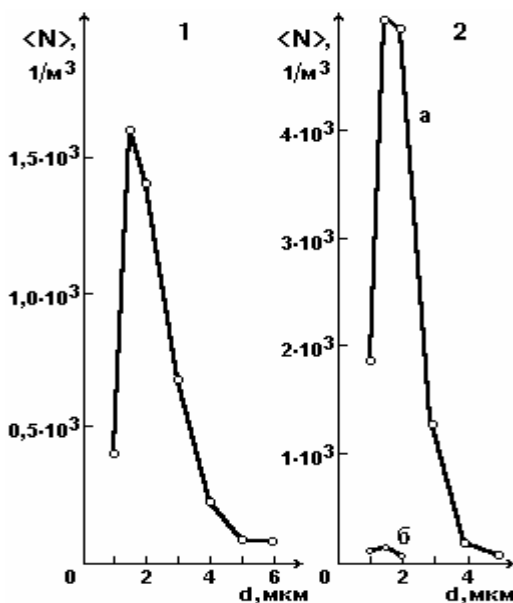


Рис. 5.8. Распределение магнитных сферических частиц на мембранных фильтрах - среднегодовое (1) и в зависимости от времени отбора образцов (2).

Так как сопоставление концентрации частиц в атмосфере с метеоритным числом, характеризующим относительное поступление метеорной пыли в атмосферу Земли, не обнаружило корреляции, то это наводит на мысль о связи содержания частиц с интенсивностью работы теплоцентралей, находящихся в двух промышленных зонах, расположенных симметрично относительно пункта отбора и примерно на равном расстоянии от него (рис. 5.9). Северная и южная промышленные зоны охватываются примерно одинаковыми секторами.

В пользу техногенного происхождения основного количества сферул на фильтрах следует отнести также зависимость их концентрации от направления ветра. Так, при направлении северо-северо-запад и юг-юго-запад зарегистрированы наибольшие содержания (рис. 5.9, кривая а). При ветре западного и восточного направлений содержание частиц на фильтрах наименьшие (рис. 5.9, кривая б). Кроме направления на концентрации сферических частиц сказывается и сила ветра - чем она меньше, тем концентрация сферул больше.

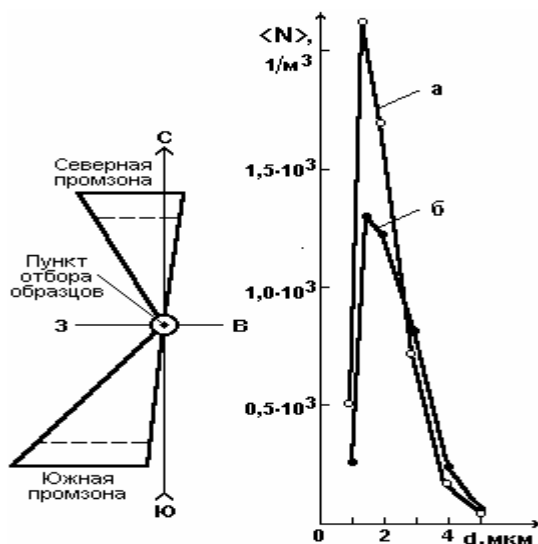


Рис. 5.9. Влияние расположения источников пылевого материала на содержание сферических частиц в воздухе.

Вторым доказательством техногенности следует считать изменение концентрации сферул при смене погоды. Переход от ясной погоды к снегопаду приводит к резкому снижению концентраций частиц всех размеров. Обратный переход сопровождается увеличением содержания частиц в атмосферном воздухе, при этом прирост на вторые сутки после снегопада выше, чем на первые. Снег, дождь, облака отфильтровывают частицы и осаждают их вблизи источника, верхняя граница облаков одновременно является границей резкого уменьшения концентрации аэрозолей. Облачность, осадки снижают миграционную способность частиц и их удаление от источника, большая часть осаждается рядом с ним.

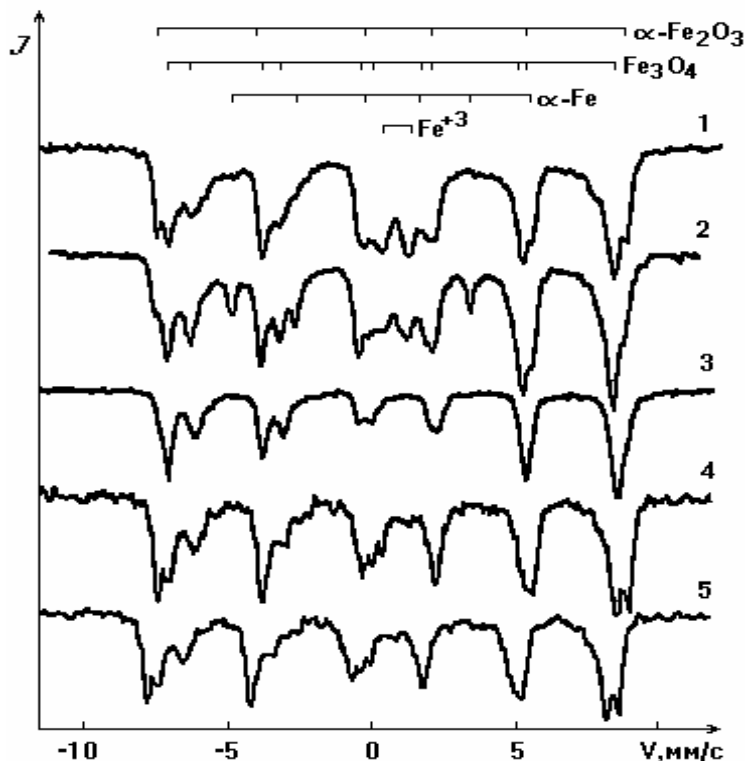
Среднемесячные кривые распределения частиц по размерам однотипны. Для описания кумулятивного числа частиц пользуются степенной функцией:

$$N = C \cdot d^{-\alpha}. \quad (5.1)$$

Для диапазона 2-6 мкм C колеблется от $1,8 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$, а α - от 2,5 до 3,9. Наименьшие показатели степени α относятся к октябрю, январю, наибольшие - к декабрю, апрелю. Диапазон величин α содержит и значения, характерные и для космических аэрозолей (~ 3), но его крайние значения сильно отличаются, что, по-видимому, также является свидетельством некосмогенности основной части частиц на мембранных фильтрах.

Мессбауэровские спектры некоторых препаратов приведены на рис. 5.10. Сферулы из жилого помещения состоят практически только из магнетита. Соотношение площадей линий в спектрах ЯГР не соответствует формульному содержанию железа в магнетите и свидетельствует либо о наличии в нем вакансий, либо изоморфных замещений железа другими элементами.

Рис. 5.10. Мессбауэровские спектры магнитных фракций техногенного происхождения. 1 - снег,



январь 1985 г., 2 - воздухоочиститель автомобиля, 3 - пыль из жилого помещения, 4 - пылевые отходы от сварочных работ, 5 - зола ТЭЦ.

Терромагнитный анализ почвенных и техногенных образцов неизменно показывает присутствие магнетита с температурой Кюри на 20-30° С ниже T_K стехиометрического магнетита. Нагревание выше 560° С вызывает фазовое превращение, вследствие которого кривая намагниченности при охлаждении образца идет ниже кривой нагревания, а точка Кюри снижается на 15-20° С. Причем у магнитных сферул из почвы это смещение наибольшее и достигает 30° С. Для магнитных частиц из промышленных осадков и из атмосферы

смещение T_k составляет не более $5 \cdot 10^0$ С [9]. Вместе с мессбауэровскими данными это свидетельствует о наличии катионных вакансий в магнетите сферул - $Fe_{3-x}O_4$. Величина x возрастает от почвенных препаратов к техногенным продуктам и сферулам из помещений, расположенных на большей высоте. Для образцов из курского чернозема $x=0,12$, для сферул из сварочного цеха x изменяется от 0,14 до 0,17.

По функции распределения частиц по размерам можно оценить скорость притока магнитных сферических частиц на поверхность Земли $-V_m$. Полученные разными авторами с использованием различных методов данные отличаются достаточно большим разбросом и составляют от сотен тысяч до миллиардов тонн в год, а для сильномагнитных частиц - до миллиона и более тонн (табл. 5.2).

Таблица 5.2.

Величина скорости аккреции магнитных сферических частиц
поверхностью Земли [13].

Характеристика места и источника отбора	Скорость аккреции, тонн/год
Пермские соляные отложения	$1,0 \cdot 10^5$
Силлурийские соляные отложения	$2,5 \cdot 10^5$
Лед Антарктиды	$1,2 \cdot 10^5$
Лед Гренландии	$2,5 \cdot 10^5$
Мембранные фильтры, 1985 г.	$2,4 \cdot 10^7$
Масляный фильтр, 1985 г.	$6,0 \cdot 10^6$
Снег, декабрь 1984 г., Костромская обл.	$1,5 \cdot 10^7$
Свежевыпавший снег, 1983 г., Ярославская обл.	$6,1 \cdot 10^8$
Лед, зима 1985 г., г.Ярославль	$3,4 \cdot 10^7$
Снег, 29-30 декабря 1984 г., г. Ярославль	$2,2 \cdot 10^8$

Оценка по девятилетним наблюдениям за атмосферными выпадениями дают величину 10^5 тонн/год [19]. Для снеговых отложений Гренландии и Антарктиды - 10^5 - 10^6 тонн/год. Оценки интенсивности выпадения сферул по глубоководным осадкам имеют весьма большой разброс от 10-100 до 10^7 тонн/год.

Наиболее вероятная величина интенсивности современного выпадения сильномагнитных сферических частиц на поверхность Земли составляет $(2-4) \cdot 10^6$ тонн/год. Следует отметить, что это значение совпадает с величиной выпадения магнитных сферул в пермском и палеозойском периодах. Это позволяет высказать утверждение о том, что на протяжении длительного периода интенсивность выпадения шариков существенно не изменялась, а значительные вариации в оценке скорости аккреции по глубоководным глинам можно объяснить различной сохранностью сферул в морской воде и процессами переотложения, а не переменной скоростью выпадения частиц в разные геологические эпохи.

Оценка скорости аккреции техногенного материала проведена по величине содержания сильномагнитной фракции в твердых осадках из снега, собранного в городе Ярославле и области. Восприимчивость сильномагнитной фракции из твердого осадка лежит в пределах $0,09-0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, а содержание колеблется от 1 до 7% и составляет величину $0,1-1,2 \text{ г/м}^2$ в год или $5,1 \cdot 10^7 - 6,1 \cdot 10^8$ тонн в год в пересчете на всю поверхность Земли [9].

Меньшие значения V_m получаются для шариков из масляного фильтра. Это объясняется недостатком частиц с $d < 1,5 \text{ мкм}$. Для сферул из свежевывающего снега V_m на порядок выше, чем для частиц из фильтров или снегового осадка, сформированного в течение длительного времени. Это подтверждает вывод, что интенсивные осадки приводят к очищению атмосферы. Вероятнее всего, что значение $(2-6) \cdot 10^8$ тонн/год, полученное для свежевывающих осадков, представляет собой пиковое значение потока магнитных частиц из атмосферы, характерное для коротких временных интервалов. Среднегодовая величина поступления меньше и в условиях крупного промышленного города составляет $(1,5-3,5) \cdot 10^7$ тонн в год в пересчете на Землю.

Эта величина на два порядка превышает величину аккреции, полученную для силлурийских соляных отложений и льдов Антарктиды и Гренландии. В силу своего геологического возраста последние свободны от техногенных загрязнений и содержат, по-видимому, магнитные частицы лишь космического происхождения.

Различные оценки используемого человеком железа показывают, что мировое количество ежегодно добываемого железа, основного магнитофорного элемента, составляет более 10^8 тонн. Над крупными городами выбросы пыли в атмосферу оцениваются до 30-50 тонн/год. Содержание железа в золоотвалах ТЭЦ составляет около 20-30%. Так как промышленные источники, в отличие от космических выпадений локализованы, то это позволяет проводить их исследование магнитными методами. Проведенные нами измерения показывают, что магнитная восприимчивость почвенного покрова вблизи крупных промышленных центров и металлургических производств может быть в десять и более раз выше фоновых значений, характерных для непромышленных районов.

Для оценки вклада магнитных сферул разного происхождения в магнетизм почв можно использовать величину приращения магнитной восприимчивости в гумусовом горизонте автоморфных почв:

$$V_m = \Delta\chi / \chi_0 \cdot \rho_n \cdot 4\pi R_3^2 \cdot v, \quad (5.2)$$

где $\Delta\chi$ - приращение магнитной восприимчивости в горизонте A_1 почвы по сравнению с χ материнской породы, χ_0 - удельная магнитная восприимчивость магнетита, ρ_n - объемная масса почвы, $4\pi R_3^2$ - площадь поверхности Земли, v - скорость почвообразования. Учитывая быструю скорость разрушения магнетита в почвах с промывным водным режимом и

высокие фоновые значения восприимчивости в почвах ферраллитного типа выветривания, наиболее подходящим для расчета является прирост восприимчивости в почвах сухих степей с недифференцированным магнитным профилем - черноземах и каштановых почвах. Для расчета V_m можно воспользоваться скоростями роста черноземов, приведенными в работе Геннадиева А.Н. [48] - $v=(0,20-0,45)$ мм/год.

Полученное значение $V_m=(4,7\pm 3,6)\cdot 10^6$ тонн/год находится между оценками, сделанными для древних отложений и современных скоростей аккреции частиц техногенного происхождения. Оно позволяет также утверждать, что основной вклад в магнетизм гумусовых горизонтов почв различных почвенных зон обусловлен, в основном, космогенным материалом. Несомненно также, что антропогенная деятельность приводит к увеличению количества магнитного материала, попадающего в почву из атмосферы.

Широкая распространенность сферических образований, достаточно высокое их содержание, присущие им магнитные свойства прямо сказываются на магнетизме почв. Исследования почв различных территорий и изучение морфологии магнитных фракций из них позволили нам сделать вывод, что в почвах с $K>1$ всегда присутствуют сферические частицы. Они обнаружены нами в гумусовых горизонтах почв практически всех почвенно-географических зон. $K>1$ наблюдается у почв Приобья и Молдавии, на территории Болгарии, Югославии, Восточной Германии, Мали, Египта, Америки, Китая, Монголии [47]. Нами обнаружены сферулы в почвах Аргентины, Болгарии, Югославии, Китая, Мали, Египта, Кубы, Вьетнама, в погребенных почвах на территории Украины, в современных и погребенных почвах Ставрополя, Заволжья. Сферулы найдены также в донных осадках Индийского океана (возраст отложений от современных до 27 млн. лет), над и под угольными пластами шахт Донецкого бассейна (возраст до 350 млн. лет, глубина до 1 км), в солевых пластах (глубина 120 м) на Кавказе.

Оценки количества магнитной фракции в почвах СССР показывают, что распределение сферических частиц, как на поверхности, так и по глубине имеют сложный характер. Общая тенденция - увеличение их содержания в верхнем почвенном слое к северу. В то же время в южной части СССР, например, много сферул в Крыму, вблизи Мариуполя, Геленджика, но меньше в районе Сочи, в Ташкентской области, вблизи Алма-Аты. В почвах глубже 1-2 м обнаруживаются единичные сферулы на 1-10 г пробы.

Таким образом, магнитные сферические частицы присутствуют во многих почвах и осадочных породах земного шара. Поэтому, на наш взгляд, нет основания жестко связывать ареалы распространения сферических частиц, выделенные по тем или признакам, с направлением полета космических тел или залеганием руд. Эти частицы распространены повсеместно в осадочных породах и полезных ископаемых разного возраста, речных и океанических осадках, ледниках, местах падения крупных метеоритов, в воздухе над океанами и сушей.

При определенных нами скоростях аккреции техногенного материала величина магнитной восприимчивости образца из поверхностного сантиметрового слоя почвы, где обычно наблюдается резкое возрастание χ_0 за счет повышенного содержания сильномагнитного материала, будет возрастать ежегодно на $(9-6) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. За 5-6 лет она может удвоится. В дальнейшем эти частицы мигрируют вниз профиля почвы по межагрегатным пустотам и трещинам и таким образом векаются в почвенный процесс, характерный для данного типа почв. В результате постоянного притока сильного магнетика и его дальнейшей трансформации, в почвенных горизонтах устанавливается определенный уровень магнитной восприимчивости и образуется соответствующий магнитный профиль. Поэтому магнетизм почв открывает новые возможности для установления источников накопления почвенного вещества, его превращения в различных почвенно-климатических зонах.

В отличие от другого минерального почвообразующего материала, находящегося непосредственно в почвенной толще, в их судьбе должно отражаться направленное движение вниз от поверхности почвы. Повидимому, именно однотипностью с поступлением в почву органического материала объясняется обнаруженная корреляция начальной магнитной восприимчивости с содержанием углерода органического вещества.

Как свидетельствуют модельные опыты, в условиях избыточного увлажнения сильномагнитное вещество почв разрушается в течении нескольких месяцев. Главную роль в этом играют микроорганизмы и условия, в которых они развиваются. При искусственном изменении окислительно-восстановительного режима происходит интенсивное разрушение сильных магнетиков вследствие понижения Eh и удаления продуктов метаболизма микробов при смене жидкости в сосуде, в котором происходит процесс разрушения. Если воду не менять, разрушение замедляется, а затем приостанавливается. Поэтому легко понять, почему сильномагнитные сферулы сохраняются в торфяниках в течении длительного времени. Слабо разрушаются сферические частицы и в условиях с большой концентрацией солей, так как они обнаружены в осадках океанов, наблюдается относительно высокая χ в профиле солончаков. В то же время низкие значения χ отмечаются в почвенном профиле дерново-подзолистых почв, где преобладает промывной режим и сильные колебания окислительно-восстановительного потенциала.

Интенсивному разрушению сферул способствует их строение, высокая дисперсность частиц магнитного материала, малая толщина и ноздреватая структура оболочек полых сферул, наличие в составе частиц железа с различной валентностью. Многочисленные раковины и пустоты внутри сферул, вероятнее всего, являются следствием более быстрого растворения и перевода в подвижные формы металлического железа.

В автоморфных условиях процессы растворения магнетита замедляются, и наблюдается рост магнитной восприимчивости. В черноземах за счет этого формируется недифференцированный магнитный профиль прогрессивно-аккумулятивного типа, по-видимому, свидетельствующий о постоянстве скорости притока магнитных сферул на протяжении истории образования почвы. При дерновом процессе развивающиеся автоморфные условия в дерновом горизонте способствуют появлению проофиля регрессивно-аккумулятивного типа, отражающего ускоренный рост магнетизма в самом верхнем слое горизонта A_d и быстрое разрушение частиц в более низких слоях.

В элювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв интенсивное развитие восстановительных процессов сопровождающихся усиленной миграцией растворенных соединений железа вниз по профилю приводит к появлению профиля элювиального типа.

Существующие космическая, техногенная и магматическая гипотезы происхождения сферул, по-видимому, не исключают друг друга. При изучении магнетизма почв необходимо также учитывать биогенный и другие пути образования магнетита. Однако, вероятно, для каждого конкретного случая, одна из них является основной в зависимости от скоростей и интенсивностей названных процессов. Сразу можно отметить, что с точки зрения возникающих в современном мире экологических проблем изучение техногенного магнетизма почв является актуальной научной задачей. Для решения этих вопросов и оценки вклада магнетитовых сферул различного происхождения в магнетизм почв различных географических областей необходимы дополнительные исследования.