

ГЕОФИЗИКА

УДК 579.088.53

О БИОГЕННОМ ПРОИСХОЖДЕНИИ МАГНЕТИТА И ГРЕЙГИТА
В ОСАДКАХ ВОДОЕМОВ И ПОЧВАХВ. Ф. Бабанин^{*)}, В. И. Трухин, Н. В. Верховцева^{**)}, А. М. Шипилин^{*)}

(кафедра физики Земли)

Представлены результаты многолетнего наблюдения за образованием магнитоупорядоченных минералов в ценозе микроорганизмов природного ила. Состав железосодержащих минералов контролировался с помощью магнитных измерений и мёсбауэровской спектроскопии. Для исследования магнитной фракции ила использовалась также рентгеновская дифрактометрия, световая микроскопия. Установлено образование магнетита и грейгита, что приводит к возрастанию магнитных параметров ила. Остаточная намагниченность на 4–5 порядков превышает естественную намагниченность почв, намагниченность насыщения возросла на 3 порядка, начальная магнитная восприимчивость увеличилась в 15 раз.

Магнетит — самый распространенный носитель естественной остаточной намагниченности I_n осадочных пород. Он относится к минералам, которые для кристаллизации в абиогенной среде требуют высоких температур, давлений и содержания необходимых ионов [1, т. 1]. Для магнетита характерна неравновесная относительно окружающей среды химическая структура [2], что выражается в его неустойчивости при изменении окислительно-восстановительных условий. Подтверждением этого свойства служит тот факт, что синтетический и природный высокодисперсные магнетиты легко и быстро разрушаются в условиях оглеения почв [3]. В то же время известно, что магнетит может образовываться в живых тканях и клетках [1, 2]. В иловых отложениях различных водоемов обнаружены магнитотаксические бактерии, способные ориентироваться в магнитном поле и перемещаться вдоль магнитных силовых линий [1, 2, 4, 5]. Эти бактерии образуют внутри своих клеток однодоменные кристаллы магнетита определенных размеров и строения — магнетосомы. Поскольку бактерии — одна из древнейших форм жизни, то образованный ими магнетит мог увеличивать естественную остаточную намагниченность I_n погребенных осадочных пород и почв. Это обстоятельство можно использовать при изучении палеомагнетизма [1, 6].

Была предложена модель вклада биогенного магнетита в естественную остаточную намагниченность донных осадков [1, 7], основные положения которой следующие: 1) при разрушении клеток магнитопродуцирующих бактерий освобождаются частицы магнетита, которые ориентируются в направлении существующего магнитного поля Земли; 2) седиментационная намагниченность осадка сохраняется в процессе диагенеза.

В работах, вошедших в сборник [1], с целью поиска биогенного магнетита были исследованы со-

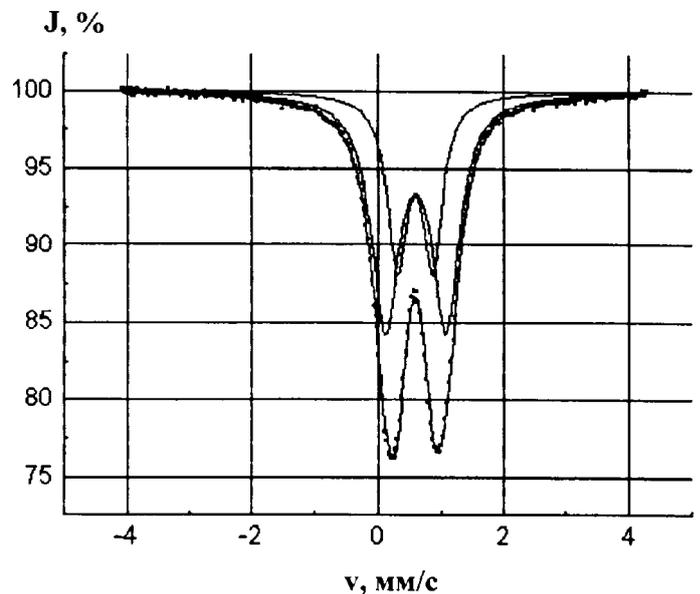


Рис. 1. Мёсбауэровский спектр высушенного болотного ила

временные илы из прибрежных морских маршей в окрестностях Вудс Хола (шт. Массачусетс) и погребенные глины из Потамидского разреза на острове Крит. Установлено, что в магнитной фракции, выделенной из ила прибрежного марша Вудс Хола, нет биогенного магнетита, а сильный магнетизм образцов обусловлен кубическими частицами размером $\sim 0,1$ мкм, содержащими железо и серу. Строение и состав частиц, их электронограммы позволили идентифицировать сильномагнитное вещество как грейгит. Однако с помощью рентгеновской дифрактометрии грейгит не был обнаружен, видимо, из-за экранирования его рефлексов рефлексами примесных алюмосиликатов. Магнитная фракция потамидских глин содержит единичные зерна магнетита, которые могут быть идентифицированы как биогенные, но результаты исследований не исключают их абиогенной природы. Анализ выводов [1] показывает, что существуют большие трудности экспериментального харак-

^{*)} Ярославский государственный технический университет.

^{**)} Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.

тера, возникающие при определении происхождения различных высокодисперсных магнетиков (в работе их названо около десяти), что сильно усложняет и удорожает исследования.

Цель нашей работы состояла в изучении влияния биогенного фактора на содержание сильных магнетиков в иле, в определении их качественного состава. К этому вопросу мы решили подойти с другой стороны: не искать биогенный магнетит и разрабатывать методы обнаружения и идентификации магнетосом, как в работах [1, 7, 8], а получить магнитоупорядоченные минералы в иле с помощью естественного ценоза микроорганизмов. Для этого в лабораторных условиях был проведен многолетний эксперимент, идея которого основывалась на сведениях из работ [1, 2, 4] о повсеместной распространенности магнитотаксических бактерий в пресных и соленых водоемах.

Зимой 1979 г. из естественного понижения на болоте в окрестностях г. Ярославля был отобран слой ила толщиной около 3 см, глубина воды в месте отбора ила достигала примерно 40 см. Объем пробы составлял 1 л (содержание сухого вещества не более 50%). Ил поместили в стеклянную емкость размерами $8 \times 21 \times 26$ см³. Емкость установили на подоконнике жилой комнаты и заполнили водой из болота. Были проведены измерения начальной магнитной восприимчивости χ_0 и намагниченности насыщения I_s ила, высушенного при комнатной температуре: $\chi_0 \leq 7 \cdot 10^{-6}$, $I_s \leq 5 \cdot 10^{-3}$ Гс, что совпадало с соответствующими значениями для близлежащих болотной и луговой почв. Мёссбауэровский спектр представлял собой суперпозицию двух дублетов (рис. 1), которые могут быть отнесены к ферригидриду. Значение рН в емкости находилось в пределах, близких к рН этих почв (5,0). В дальнейшем наблюдалось подщелачивание среды.

В течение времени опыта с целью обеспечения железобактерий железом в водную среду вносили раствор хлорного железа, обогащенного ⁵⁷Fe, осадки гидроксидов из стальных водопроводных труб, ферроцерон, ферроплекс, феррамид, гемостимулин. Суммарное расчетное количество железа в добавках не превышало естественного содержания в исходном иле. Для контроля за возможным «загрязнением» ила магнитоупорядоченными соединениями добавки исследовали с помощью магнитных измерений и ядерной γ -резонансной спектроскопии (ЯГРС). Вносимые вещества были парамагнитны, спектры ЯГРС фиксировали наличие только Fe³⁺.

По мере испарения воды в емкость доливали отвар молодых побегов ели, которые содержат большое количество хинной кислоты [9], образующей с железом комплексные соединения. В работах [1, 2, 4] установлено, что эти соединения являются хорошими сидерофорами в средах для выращивания бактерий. Начиная со времени первого долива один раз в год измеряли рН и Eh надосадочной жидкости, а пробы высушенного ила исследовали с помощью

ЯГРС и магнитных измерений. К концу опыта окислительно-восстановительные условия характеризовались величиной Eh = -95 мВ и величиной рН 8,5-9,0. Такие условия благоприятны для развития магнитотаксических бактерий [10, 11].

Для концентрирования таких бактерий в одном месте мы создали в торце емкости, направленном на север, неоднородное магнитное поле. Для этого сильный цилиндрический магнит диаметром 30 и длиной 120 мм расположили по магнитному меридиану южным полюсом к северной стенке емкости. Неоднородное магнитное поле должно было обеспечить как активное перемещение (под действием жгутиков двигательного аппарата) клеток, мигрирующих вдоль магнитных силовых линий в направлении северного полюса, так и пассивное их перемещение, обусловленное взаимодействием неоднородного поля и дипольных магнитных моментов клеток.

Для исследований измененного за время опыта вещества ила в 1995 г. с помощью тонкостенных цилиндров диаметром 67 мм отбирали два керна у стенок вблизи и вдали от магнита (образцы 1 и 2 соответственно). Трубки с образцами на две недели помещали на многослойную фильтровальную бумагу и затем дополнительно высушивали на воздухе до состояния плотных монолитов. Из высушенных образцов вырезали кубики со стороной 10 мм с фиксацией их пространственной ориентации относительно емкости и закрепляли их парафином; образующийся при вырезании кубиков порошок использовали для приготовления образцов для ЯГРС-исследований и магнитных измерений величин χ_0 и I_s методом Фарадея. Параллельный контроль I_s проводился с помощью вибрационного магнитометра. Керны и изготовленные из них кубики при помещении их на специально сконструированный трифилярный подвес хорошо ориентируются в магнитном поле Земли. Эта процедура позволила получить кубики с ориентацией I_n вдоль ребер без нарушения намагниченности, которую можно определить как ориентационную намагниченность I_{ORM} . Измерения ориентационной намагниченности ила показали, что величины I_{ORM} у образцов, отобранных в разных местах сосуда, различны. В области наибольшего градиента наложенного поля (образец 1) — вблизи полюса магнита — она составила 0,1 Гс, в поле на расстоянии 15 см от магнита — 0,02 Гс.

Эти значения I_{ORM} свидетельствуют о том, что, во-первых, содержащиеся в кубиках магнетитики магнитоупорядочены, во-вторых, эти новообразованные магнетитики представляют собой диполи, мигрирующие в область наибольшего градиента. Несмотря на многократные перемешивания ила перед приготовлением кубиков, ориентационное действие наложенного магнитного поля вызвало за несколько месяцев ориентационную намагниченность, превышающую естественную остаточную намагниченность почв. По данным [12], естественная остаточная намагниченность почв не превышает $(4-120) \cdot 10^{-6}$ Гс. Следова-

Параметры мёсбауэровского спектра, приведенного на рис. 1
(изомерный сдвиг δ относительно нитропрусида натрия, $\Delta = 2\varepsilon$)

Линия	H , кЭ	δ , мм/с	ε , мм/с	Δ , мм/с
A	$507,4 \pm 0,6$	$0,574 \pm 0,007$	$-0,002 \pm 0,007$	—
B	$470,7 \pm 1,4$	$0,823 \pm 0,014$	$0,015 \pm 0,014$	—
C	313 ± 4	$0,613 \pm 0,033$	$-0,099 \pm 0,033$	—
D	—	$1,286 \pm 0,0217$	—	$2,272 \pm 0,034$
E	—	$0,704 \pm 0,014$	—	$0,556 \pm 0,028$

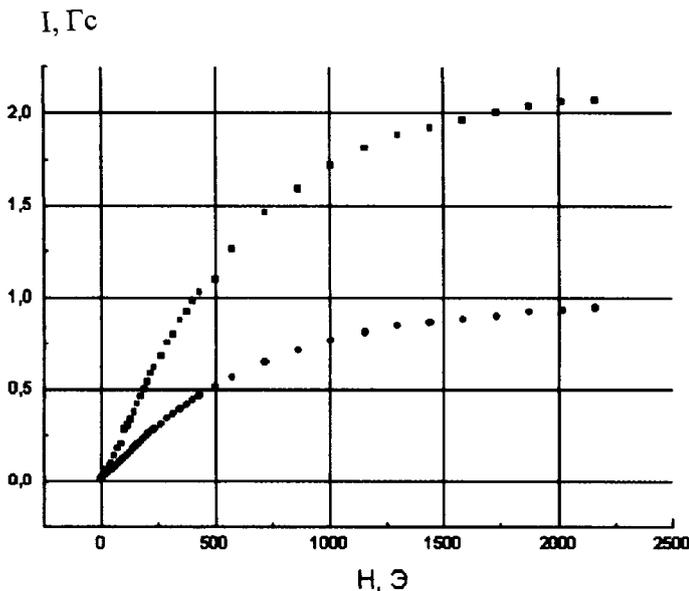


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности I от величины напряженности магнитного поля H : ■ — образец 1, ● — образец 2

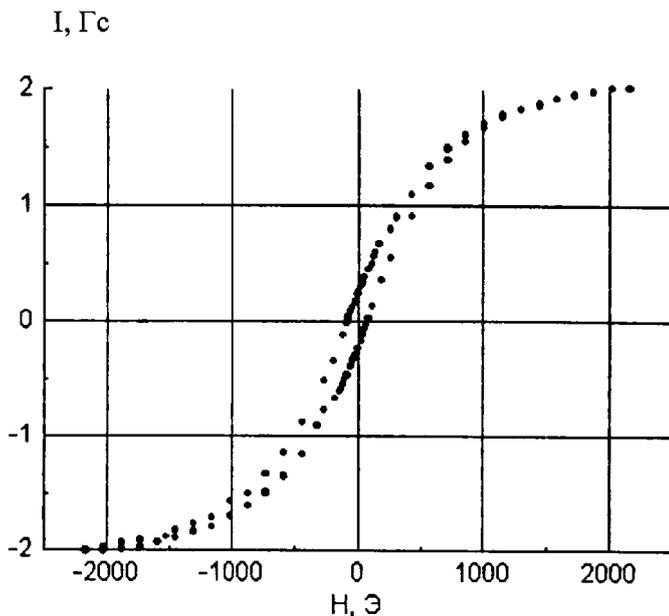


Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса образца 1

тельно, возникающая в иле намагниченность I_{ORM} превышает естественную на 4–5 порядков.

Полученные нами зависимости намагниченности кубиков от величины внешнего магнитного по-

ля $I(H)$ (рис. 2) и петля гистерезиса (рис. 3) позволили определить магнитные характеристики образца 1: $\chi_0 = 90 \cdot 10^{-6}$; $I_s = 2$ Гс; $I_{rs} = 0,23$ Гс; $I_{rs}/I_s = 0,12$; $H_c = 80$ Э, $I_{ORM} = 0,1$ Гс и образца 2: $\chi_0 = 49 \cdot 10^{-6}$; $I_s = 0,9$ Гс и $I_{ORM} = 0,02$ Гс (I_{rs} — остаточная намагниченность насыщения).

По величине отношения $R = I_{rs}/I_s$ новообразованные частицы, в случае если они состоят из магнетита, могут быть отнесены к многодоменным [1], на это указывают и малые значения H_c . Дальнейшая идентификация магнетита производится методом

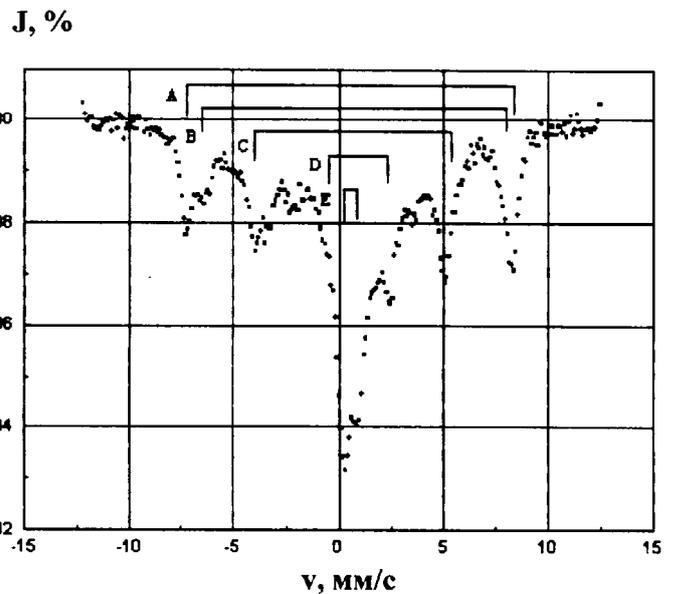


Рис. 4. Мёсбауэровский спектр образца 1

ми ЯГРС и рентгеновской дифрактометрии. Мёсбауэровские спектры представляли собой суперпозицию трех секстетов и двух дублетов (рис. 4), их параметры для образца 1 приведены в таблице.

Два секстета (A и B) могут быть отнесены к магнетиту, третий секстет (C) может быть обусловлен грейгитом, дублет E обусловлен трехвалентным железом в высокоспиновом состоянии, а дублет D, вызванный двухвалентным железом, по-видимому, связан с органическим веществом биоценоза. Этот вывод вытекает из того, что после внесения гидроксидов и железосодержащих комплексов (до начала доливов отвара хвои) ил не содержал Fe^{2+} .

Сопоставление наших спектров с эталонными ЯГР-спектрами магнетита различной дисперсности,

Дифрактограмма магнитной фракции из ила модельного опыта

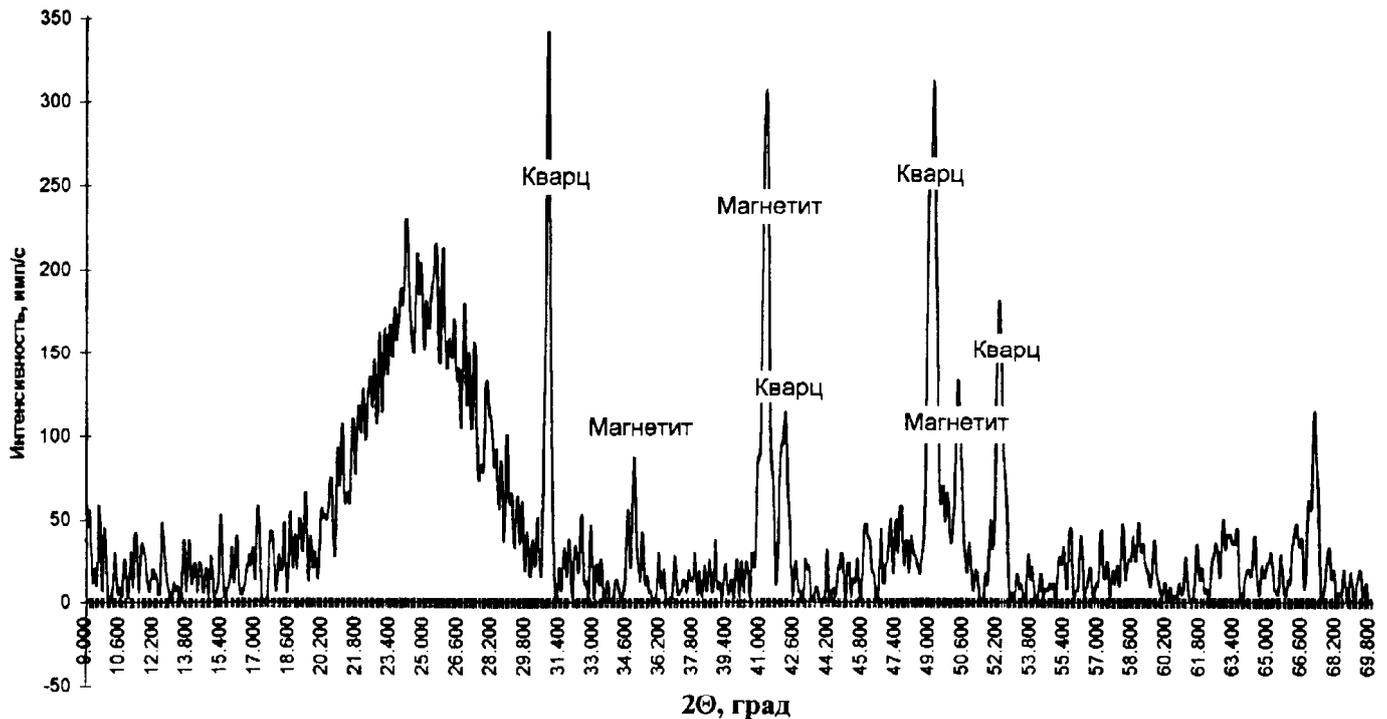


Рис. 5. Рентгенограмма образца 1

приведенными в работе [13], показывает, что размеры частиц магнетита из ила составляют около 20 нм. Особенности спектров обусловлены магнитоупорядоченными частицами магнетита, часть которых проявляет суперпарамагнитные свойства. Полученные значения I_{rs}/I_s допускают неоднозначную трактовку. Имеются данные [1] о зависимости этой величины от размера частиц магнетита, однако в нашем случае можно ожидать, что образцы полидисперсны. В случае полидисперсности параметры петли гистерезиса соответствуют однодоменным частицам, большая часть которых имеет столь малый размер, что в магнитных измерениях ведет себя как суперпарамагнитная. При этом доля суперпарамагнитных частиц, определенная по данным ЯГРС, существенно ниже, чем определенная по магнитным данным, что связано с различием характерных времен ЯГРС и магнитных измерений. Наличие в образце магнетита подтверждается также данными рентгенодифрактометрических исследований (рис. 5).

Считаем целесообразным обратить внимание читателя на обстоятельство, отмеченное в ряде работ сборника [1, т. 2]. Обсуждая трудности идентификации биогенного магнетита, авторы говорят о его повсеместном распространении и выражают уверенность, что разработка и совершенствование новых аппаратных методов будут способствовать повышению достоверности результатов исследования. Они отмечают, что известный исследователь почвенных железистых минералов У. Швертман, однако, не относит магнетит к минералам, распространенным

в почве. Необходимо уточнить понятие распространенности. Если под распространенностью понимать количественное содержание магнетита в почве, то оно мало. Расчетное содержание магнетита у большинства почв редко превышает десятые-сотые доли процента [12, 14]. Только в горных почвах Кавказа, островов Ново-Зеландского архипелага, пепловых почвах Камчатки и о. Кунашир содержание достигает 1–2% по отношению к сухому весу образца. Если говорить о распространенности магнетита в почве только в смысле его присутствия, независимо от количества, то магнетит широко распространен практически во всех почвах, магнитные свойства которых изучались: от Карелии до Крымских гор, от черноземов Германии до почв Камчатки. Выделить из почв содержащие или продуцирующие магнетит бактерии очень сложно, как и другие железобактерии [15]. О присутствии магнитоупорядоченной фазы в почвах свидетельствует наличие остаточной намагниченности I_{rs} , намагниченности насыщения I_s и нелинейная зависимость $\chi(H)$. На биогенное происхождение магнитоупорядоченных магнетиков в гумусово-аккумулятивных горизонтах указывают более высокие значения χ_0 и I_s по сравнению с таковыми в материнской породе. Наличие положительной корреляции между отношением χ_0 в гумусово-аккумулятивных горизонтах к χ_0 в материнской породе и содержанием гуминовых кислот в них [13] можно объяснить присутствием магнетита независимо от того, как он образовался: при посредстве бактерий или органического катализа [1, т. 2].

Результаты данной работы позволяют сделать следующие выводы:

1. В осадочных породах пресноводных водоемов синтезируются биогенные минералы — магнетит и грейгит.

2. Магнетит гумусово-аккумулятивных горизонтов почв (или какая-то его часть) также может иметь биогенное происхождение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-04-4863).

Литература

1. Биогенный магнетит и магниторецепция / Под ред. Дж. Киршвинка, Мак. Б. Фаддена. М., 1989. Т. 1, 2.
2. *Lowenstam H.A.* // *Science*. 1981. **211**. P. 1126.
3. *Бабанин В.Ф.* // *Вестн. Моск. ун-та. Почвоведение*. 1972. №4. С. 72.
4. *Blakemore R.P.* // *Science*. 1975. **190**. P. 377.
5. *Blakemore R.P., Frankel R.B., Kalmijn A.J.* // *Nature*. 1981. **286**. P. 384.
6. *Kirschwink J.L.* // *Earth Planet Sci. Lett.* 1982. **59**. P. 388.
7. *Kirschwink J.L., Lowenstam H.A.* // *Ibid.* 1979. **44**. P. 193.
8. *Moench T.T., Konetzka W.A.* // *Arch. Microbiol.* 1978. No. 119. P. 203.
9. Краткая химическая энциклопедия. М., 1967. Т. 3.
10. *Bell V.E., Mills A.L., Hermann D.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 1987. **53**, No. 11. P. 610.
11. *Перельман А.И.* *Геохимия*. М., 1989.
12. *Вадюнина А.Ф., Смирнов Ю.А.* // *Почвоведение*. 1976. № 7. С. 147.
13. *Крупянский Ю.Ф., Суздаев И.П.* // *ЖЭТФ*. 1974. **67**. С. 76.
14. *Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Иванов А.В.* и др. *Магнетизм почв*. Москва; Ярославль, 1995.
15. *Звягинцев Д.Г.* *Почва и микроорганизмы*. М., 1987.

Поступила в редакцию
20.10.97