

БИОГЕННЫЕ НАНОМИНЕРАЛЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОКРАИН ВОСТОЧНОЙ АЗИИ НА ПРИМЕРЕ ДАЛЬНОГО ВОСТОКА РОССИИ И ВЬЕТНАМА. Статья 1. Гётит

В. М. Новиков¹, Н. С. Бортников¹, Н. М. Боева¹, А. П. Жухлистов¹,
Е. А. Жегалло², А. А. Новакова³, С. В. Соболева¹

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии Наук, Москва*

²*Палеонтологический институт им. Борисяка Российской Академии Наук, Москва,*

³*Московский государственный Университет, Москва*

Поступила в редакцию 10 февраля 2016 г.

Аннотация: в статье приведены результаты сравнительного анализа кристалломорфологических и физических свойств биогенного наногётита, развитого в корях выветривания (КВ) базальтов Дальнего Востока России и Вьетнама. В первом случае с КВ связаны месторождения минеральных пигментов, во втором – латеритных бокситов. Установлено, что отличительные признаки минерала, при прочих близких региональных факторах, контролирующих формирование изученных объектов, обязаны климату.

Ключевые слова: коры выветривания, биогенный наногётит, минеральные пигменты, латеритные бокситы, климат

BIOGENIC NANOMINERALS OF IRON OXIDES FROM BASALT WEATHERING CORE OF CONTINENTAL SUBURBS OF EAST ASIA ON THE EXAMPLE OF THE FAR EAST OF RUSSIA AND VIETNAM. Paper 1. Goethite

Abstract: results of the comparative analysis of crystallomorphic and physical properties of the biogenic nanogoethite developed in weathering core (WC) of basalts of the Russia Far East and Vietnam are given in article. In the first case deposits of mineral pigments are connected with WC, in the second – with the lateritic bauxites. It is established that distinctive features of minerals from the studied objects, in accordance with the regional factors supervising their formation, are obliged to climate.

Key words: weathering core, biogenic nanogoethite, mineral pigments, lateritic bauxites, climate

Особенностью кор выветривания (КВ) является широкое развитие в них микробиальных форм (бактерий, биопленок, бактериальных матов, гликоталикса), участвующих в образовании оксидов железа и других минералов. Биоминералы могут существенным образом отличаться от своих аналогов, кристаллизовавшихся вследствие абиотических процессов. Интерес к роли органического вещества в минералообразовании резко возрос не только у геологов, но и химиков и биологов, поскольку рассматриваются возможности получения в результате биохимических реакций новые материалы [1]. Следовательно, изучение продуктов природных процессов биоминерализации представляется важным как для понимания условий образования, так и моделирования их дальнейшего практического использования.

Предлагаемая серия публикаций является обобщением работ авторов по изучению биогенных наноминералов оксидов железа КВ базальтов континенталь-

ных окраин восточной Азии на примере Дальнего Востока России и Вьетнама. Рассмотрение пространственно-временных условий локализации КВ базальтов этих регионов показывает, что при близких прочих контролирующих региональных факторах, именно климат определял их химический и минеральный составы и связанные с ними полезные ископаемые [2]. В профилях КВ Дальнего Востока России конечными продуктами являлись минеральные пигменты (охры), во Вьетнаме – латеритные бокситы гиббсит-охристого состава и развитая выше железистая кираса (таблица 1) [3, 4].

Исследования минерального состава проводились с использованием сканирующих (СЭМ) CamScan-4 (Cambridge) и TESCAN VEGA IXMU (Tescan) и просвечивающего (ПЭМ) JEM 2100 (JEOL, Япония) микроскопов, при ускоряющем напряжении 200 КВ. Микроанализ в ПЭМ выполнялся с помощью приставки для рентгеновского

Таблица 1
Пространственно-временные условия локализации рудоносных кор выветривания базальтов Дальнего Востока России и Вьетнама

Регион, месторождение	Структурно-тектоническая приуроченность	Палеогеография	Палеорельеф	Материнские породы, возраст, отметки размещения	Профиль КВ, мощность	Биогенные наноминералы оксидов железа
Дальний Восток России. Минеральные пигменты. Переславское, Святинское	Окраины Буреинского и Ханкайского срединных массивов. Восточно-Азиатский вулканический пояс.	Прибрежно-морская суша. Климат субтропический переменного-влажный ($N_{1,2}$)	Ярусный рельеф, широкое развитие платобазальтов. Окончание становления рельефа N_1-N_2 (Дальний Восток России), N_2-Q (Вьетнам)	Базальты Переславское 6,7 +/- 0,4 млн лет Святино 8,4 +/- 0,4 млн лет 50–90 м	Галугазит - охристый (10–12 м)	Гетит, гематит
Вьетнам Латеритные бокситы. Баолок, Куаншон	Азиатская часть Тихоокеанского пояса, интенсивные тектонические движения в позднем кайнозое	Прибрежно-морская суша. Климат тропический муссонный (N_1-Q)	Окраина Индосинийского срединного массива. Юго-Восточный Азиатский вулканический пояс.	Базальты Баолок 7,9 +/- 0,3 млн лет Куаншон 6,3 +/- 0,3 млн лет 100–1300 м	Каолинит - гиббсит - охристый (10–15 м)	Гетит, гематит, магнетит

энергодисперсионного анализа X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Мессбауэровские спектры исследуемых образцов были получены на мессбауэровском спектрометре MC 1104Em в геометрии на поглощение в диапазоне скоростей $[-12, +12]$ мм/с и при температурах $[300\text{K}$ и $80\text{K}]$. Поведение минералов при нагревании изучено методом дифференциальной термогравиметрии и сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе STA 449F1 Jupiter при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (Германия, фирма Netzsch). На рассматриваемых объектах изучены биогенные наногетит, наногематит и наномагнетит (только Вьетнам). В статье 1 приводится сравнительная характеристика биогенного наногетита КВ базальтов рассматриваемых регионов.

В КВ базальтов Дальнего Востока гетит отмечается практически по всему профилю с максимальным содержанием в его верхней зоне – минеральных пигментах. Согласно исследованиям в СЭМ, он главным образом, слагает многослойные пленочные выделения округлых и дисковидных форм (рис. 1 а, б). В порах крайне редко наблюдается раскристаллизация поверхностных частей пленок с образованием объемных друз игольчатых микрокристаллов (рис. 2а).

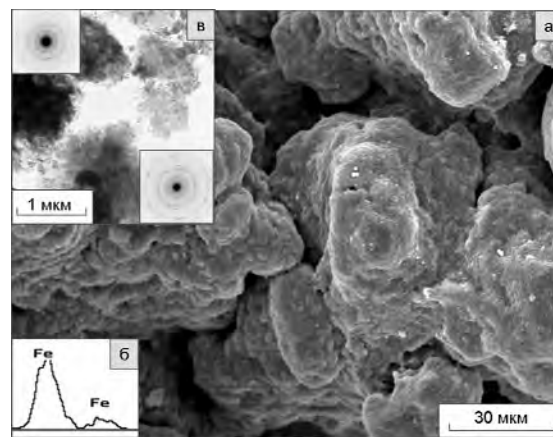


Рис. 1. Многослойные пленочные структуры (а) и их ЭДС (б) СЭМ. Выполненные биогенным наногетитом пленки и их микродифракции в ПЭМ (в).

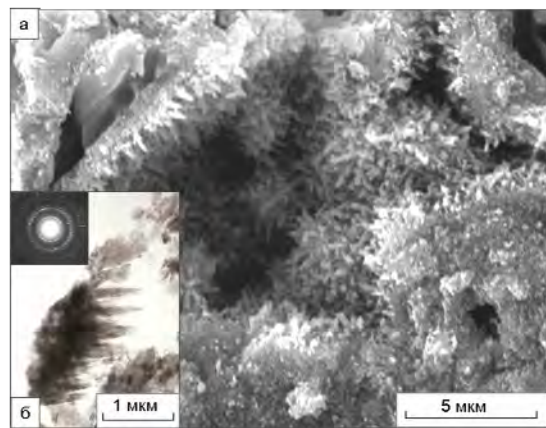


Рис.2. «Щетки» биогенного игольчатого гетита на плоскостях пленок в полости многослойной структуры (а). Изображение минерала в ПЭМ и его микродифракция (б).

В ПЭМ подтверждены рассмотренные выше морфологические типы гидроксида железа и выявлены их структурно-морфологические характеристики. Пленочные, часто дискообразной формы выделения, сложены агрегатами наноразмерных частиц (40–80 нм), для которых получены картины микродифракции с кольцевым распределением рефлексов (с $d = 4,18; 2,69; 2,48; 2,20; 1,69 \text{ \AA}$), отвечающих соответственно отражениям 100; 130; (101,040); 140; (221, 240), свойственным поликристаллическим образованиям гетита. Их степень окристаллизованности, как правило, невысокая (рис. 1в). По данным энергодисперсионного анализа в элементном составе частиц кроме Fe всегда имеется Al и Si, содержание которых изменяется в интервале от 0,10 до 0,18 в расчете на формульную единицу.

Реже встречаются пленки наноразмерных частиц гетита (30–50 нм), которые в картинах микродифракции проявляют особенности, характерные для тройниковых сростаний по плоскости (012). Как видно на электронограмме (рис. 1в, правый угол), составляющие кристаллит нанотройники гетита при произвольных азимутальных ориентировках в плоскости (100) проявляют некоторую преимущественную ориентацию в угловом интервале $\sim 20^\circ$. Это также подтверждается наличием характерных для тройников гетита гексагональной сетки пары рефлексов 002 ($d=1,51 \text{ \AA}$) и 061 ($d=1,45 \text{ \AA}$), имеющих вид дужек на фоне слабых кольцевых рефлексов. На электронограмме присутствуют также свойственные тройникам гетита гексагональные сетки рефлексов 020 ($d=4,98 \text{ \AA}$), пары 021 и 040 (2,51 и 2,58 $\text{\AA}$, соответственно). Имеются также дискретные рефлексы, относящиеся к другой ориентировке частиц гетита – 110 ($d=4,17 \text{ \AA}$) и 330 ($d=1,39 \text{ \AA}$) (рис. 1в, левый угол).

Методом синхронного термического анализа (СТА) исследуемых образцов гетита КВ ДВ установлено влияние структурных особенностей, размера частиц гетита и аморфной фазы на характер термограмм. Широкий эндоэффект при 50–200°C отвечает удалению адсорбционной и химически связанной воды в аморфном гидроксиде железа. Ее общее количество составляет около 3 %. Основной эндоэффект в интервале 200–400°C соответствует дегидратации гетита, и сопровождается потерей массы в 9,46–10,46 %. По форме этого эффекта можно судить о дисперсности частиц и степени их кристалличности. Правое плечо эндоэффекта не осложнено перегибами, что свидетельствует об очень мелких размерах частиц гетита [5]. Невысокую степень окристаллизованности частиц минерала подтверждает индекс асимметрии основного эндоэффекта, составляющий 1,6 [6].

В КВ базальтов Вьетнама максимальные содержания гетита связаны с зоной бокситов и перекрывающей их кирасой. Установлено, что минерал представлен ленточной и звездчатой кристалломорфологическими разновидностями. Исследования в СЭМ показали, что протоисточником ленточного гетита является аморфный оксид железа, образующий совместно с органическим веществом натечные бугристые и

«трубчатые» морфоструктуры [7]. В результате его раскристаллизации формируются пучки сноповидных лучистых агрегатов ленточных кристаллов, обращенные вершинами к поверхности рельефа в первом случае и к «трубчатой» полости во втором. В частности, рассматриваемая трубчатая морфоструктура возможно является продуктом замещения железом колонии бактерий *Microcodium* [8] (рис. 3а). В ПЭМ рассматриваемая модификация гетита представлена сростками вытянутых лентовидных частиц шириной до 250–400 нм и длиной до 700 нм. При больших увеличениях видно, что их отдельные индивиды сложены нанолентами размером 15–30 нм в поперечнике. Последние в свою очередь выполнены удлиненными плоскими частицами шириной 3–10 нм, параллельно ориентированными вдоль оси c . В лентах волокна располагаются преимущественно в плоскости bc , параллельно наиболее развитой грани (100) наблюдаемой частицы (рис. 3 б). Вместе с тем, рассмотренные кристалломорфологические особенности природного ленточного гетита обнаруживают сходство с таковыми ферригидрита, сформированного по бактериальным формам *Toxothrix trichogenes* и *Leptothrix*, что также может подтверждать его биогенное происхождение [9]. Ориентированные сростания частиц наногетита с ферригидритом, формируются в природных коллоидных агрегатах при участии бактерий *Gallionella stalks* и *Leptothrix sheaths* [10]. Ленточная (мультидоменная) морфология гетита была получена для синтетического гетита и отмечается в его природных аналогах [11].

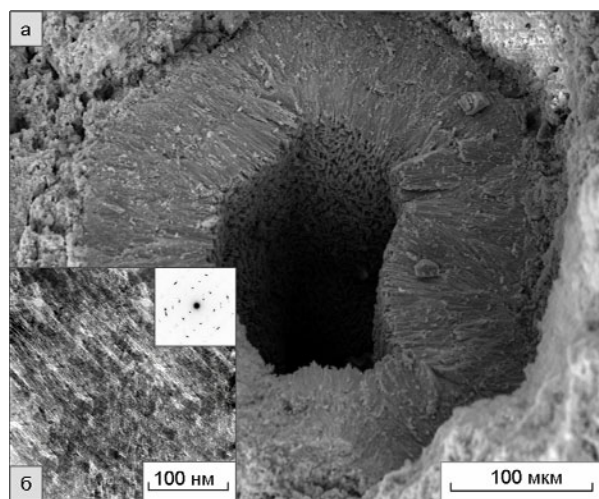


Рис. 3. Трубчатая биогенная структура, выполненная ленточным наногетитом (а). Изображение минерала в ПЭМ и его микродифракция (б).

Изучение звездчатых двойников гетита в СЭМ, показывает, что они равномерно распределены среди коккоидных бактериальных форм. Наблюдается совмещение рассматриваемых индивидов (рис. 4а). В ПЭМ агрегаты звездчатых сростков, соответствуют двойникам и тройникам этого минерала (рис. 4б). Нередко они капсулированы тонкой аморфной пленкой

овальной формы алюмокремниевого состава, и гетит устанавливается только по микродифракционным картинам (рис. 4в). Сказанное можно интерпретировать в пользу внутриклеточного замещения коккоидных бактерий гетитом.

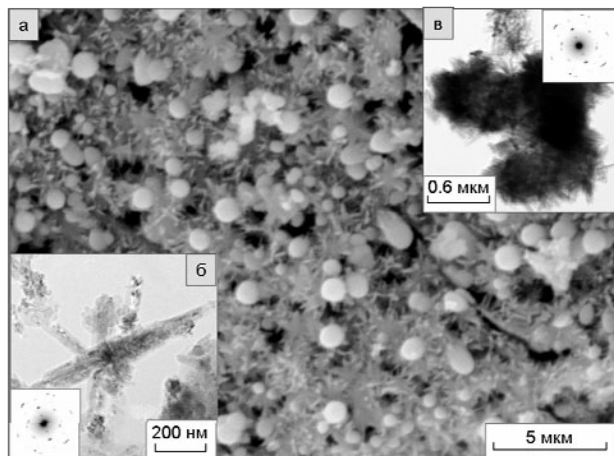


Рис. 4. Коккоидные бактериальные формы и звездчатые кристаллы гетита в СЭМ (а). Минерализованные гетитом коккоиды и их микродифракция (б), звездчатый кристалл гетита и его микродифракция (в) в ПЭМ.

Исследованиями СТА гетита КВ базальтов Вьетнама установлены свойственные ему принципиальные различия формы основного эндотермического эффекта. Он характеризуется либо широким пиком, осложненным изгибом правого плеча, либо четким его раздвоением. Это свидетельствует о наличии в изученных образцах двух разновидностей минерала, различающихся по размерам. Согласно работе [5], дегидратация гетита начинается с поверхности грани {010}, образуя каналы обезвоживания, параллельные кристаллографической оси [001], в которых кристаллизуется гематит. В более крупных кристаллах гетита, гематит образует уровень, который препятствует дегидратации в центральных частях исходного минерала. Чем меньше размер частиц гетита, тем меньше гематитовый барьер, что отражается на кривых ДСК, и чем крупнее частицы, тем отчетливее просматривается раздвоение пика (с максимумами при 289,9 и 328,6°C). О разных размерах частиц также свидетельствует энтальпия обезвоживания. У более мелких частиц она меньше (197,4 Дж/г), с ростом частиц количество тепла, необходимого для протекания реакции увеличивается (290,7 Дж/г). Широкий эндозэффект при 50–200°C отвечает удалению адсорбционной и химически связанной воды в аморфном гидроксиде железа. Ее общее количество составляет 1,41–1,65 %. Выположенный экзозэффект (500–900°C) обусловлен разложением органоминеральной фазы [12, 13]. Продолжение экзозэффекта при температурах 940–960°C обязано переходу гематита в магнетит, который сопровождается незначительной прибавкой в весе (0,1–0,2 %).

Размеры частиц гетита КВ Дальнего Востока и

Вьетнама были оценены с помощью мессбауэровской спектроскопии. Анализировались температурные зависимости формы полученных спектров. При комнатной температуре они представляют собой суперпозиции магнитно расщепленной части с максимальным эффективным полем $H_{\text{эфф}} = 360$ кОе и дублета с параметрами, соответствующими суперпарамагнитному гетиту. При переходе к температуре 80К соотношение интенсивностей между этими компонентами резко изменяется: растут интенсивность и эффективное магнитное поле магнитно расщепленной компоненты, уменьшается интенсивность дублета. Анализ этих интенсивностей позволил выявить размеры частиц гетита. Для КВ Дальнего Востока характерны более мелкие наночастицы: в среднем 15–20 % составляют частицы с размерами до 5 нм, 30–40 % – частицы с размерами до 20 нм и 40–50 % – частицы с размерами существенно большими, чем 20 нм. Соответствующие размеры для частиц гетита из КВ Вьетнама: 20 % частиц с величиной порядка 20 нм и 80 % частиц, значительно превышающих эти размеры.

Проведенные исследования минерального вещества КВ базальтов рассматриваемых территорий показали, что они могут рассматриваться как природная лаборатория, в которой с участием органического вещества формировались наноструктуры с присущими им специфическими кристалломорфологическими и термическими свойствами. Установлено, что кристаллизация гетита в минеральных пигментах Дальнего Востока России, кирасе и подстилающих бокситах в КВ Вьетнама происходила в результате коагуляции коллоидальных частиц и водной окиси железа под “контролем” бактериальных колоний, что и определило ее специфику. Отличительные кристалломорфологические и термические признаки, размеры частиц рассматриваемого минерала для изученных объектов обязаны различным климатическим условиям (температура, влажность, количество биоты) их образования. Таким образом, при близких прочих пространственно-временных параметрах размещения КВ, именно климату принадлежит главная роль в формировании их минеральных типов и, соответственно, связанных с ними месторождений полезных ископаемых.

Полученные результаты изучения природных биогенных наноминералов оксида железа могут иметь важное прикладное значение. Сказанное подтверждается работами по синтезу минералов железа. Так, с участием бактерий *Shewanella sp. HN-41* при синтезе из смеси растворов FeCl_3 и NaOH были получены своеобразные проволочковидные кристаллы наногетита с диаметром индивидов не более 15 и длиной до 500 нм. Исследование электрических свойств показало перспективность возможного использования этих кристаллов в качестве материала для анодов в различных гаджетах литиевых батарей [14]. Феномен биоминерализации железа в последнее время приобрел междисциплинарное значение в связи с возможностью существования жизни за пределами Земли. Чрезвычайно важный научный интерес представляет

обнаружение по спектрам Мессбауэра нановыделений гетита в пыли в районе кратера Гусева на Марсе, что дает основание предположить наличие на этой планете воды и, как следствие, жизни на бактериальном уровне [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиневиц, А.В. Микробиология железа и марганца / А. В. Пиневиц. – СПб.: Изд-во СПбГУ. – 2005. – 370 с.
2. Новиков, В. М. Коры выветривания – индикаторы климатических обстановок (на примере Дальнего Востока России, Вьетнама и Сирии) / В. М. Новиков, Н. С. Бортников, Н. М. Боева, А. Д. Жегалло // Геохимия литогенеза: мат-лы Российского совещ. с междун. участием. Сыктывкар, 2014. – С. 68–71.
3. Новиков, В. М. Месторождения минеральных пигментов Дальнего Востока России / В.М. Новиков, В.В., Наседкин, Н. Д. Самотоин, Л.О. Магазина, Е. Ф. Семенов, Р. В. Боярская // Геология рудных месторождений, 1993. – Т. 35. – № 1. – С. 83–96.
4. Новиков, В. М. Месторождения латеритных бокситов плато Тайнгун в Южном Вьетнаме / В. М. Новиков, Нгуен Нгок Куинь // Геол. рудн. мест., 1984. – Т. XXVI. – № 16. – С. 93–104.
5. Walter, D. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite / D. Walter, G. Buxbaum and W. Laqua // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. – V. 63. – P. 733–748.
6. Lombardi, G. Compositional and structural variations in the size fractions of a sedimentary and a hydrothermal kaolin / G. Lombardi, J. D. Russell, W. D. Keller // Clays & Clay Minerals, 1987. – № 35. – P. 321–335.
7. Бортников, Н. С. Биогенный наногетит в коре выветривания базальтов Вьетнама – кристалломорфологические, термические и магнитные свойства / Н. С. Бортников, В. М. Новиков, Н. М. Боева, Т. С. Гендлер, Е. А. Жегалло,

- А. П. Жухлистов, С. В. Соболева // ДАН, 2014. – Т. 457. – № 5. – С. 568–572.
8. Kabanov, P. Microcodium: An extensive review and a proposed non-rhizogenic biologically induced origin for its formation / P. Kabanov, P. Anadon, W. E. Krumbein // Sedimentary Geology, 2008. – № 205. – P. 79–99.
9. Чухров, Ф. В. Гипергенные окислы железа / Ф. В. Чухров, Л. П. Ермилова, А. И. Горшков [и др.]. – Изд-во: «Наука». – М. – 1975. – 207 с.
10. Banfield, J. F. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products / J. F. Banfield, S. A. Welch, Y. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn // Science, 2000. – V. 289. – P. 751–754.
11. Cornell, R. M. Factors that govern the formation of multidomainic goethites / R. M. Cornell, R. Giovanoli // Clays and clay minerals, 1986. – V. 34. – № 5. – P. 557–564.
12. Бортников, Н. С. Биогенный наномагнетит в кирасе бокситоносной коры выветривания базальтов Южного Вьетнама / Н. С. Бортников, В. М. Новиков, А. П. Жухлистов, Н. М. Боева, С. И. Соболева, Е. А. Жегалло // ДАН, 2013. – Т. 451. – № 2 – С. 207–210.
13. Бортников, Н. С. Первая находка биогенного наногетита в бокситоносной коре выветривания базальтов Южного Вьетнама / Н. С. Бортников, В. М. Новиков, Н. М. Боева, А. П. Жухлистов, С. И. Соболева, Е. А. Жегалло, Т. С. Гендлер, Л. В. Зайцева, С. В. Соболева // ДАН, 2013. – Т. 453. – № 3. – С. 305–309.
14. Jiang, S. Biological synthesis of free-standing uniformed goethite nanowires by Shewanella sp. HN-41 / S. Jiang, M-G. Kim, Y. Kim [et al.] // J. Mater. Chem. A, 2013. – N.1. – P. 1646–1650.
15. Morris, R. V. Mossbauer Mineralogy of rock, soils, and Dust at Gusev crater, Mars: Spirit's journey through weakly altered olivine basalt on the plains and pervasively altered basalt in the Columbia Hills / R. V. Morris, G. Klingelhofer, C. Schroder [et al.] // Journal of Geophysical Res, 2006. – V. 111. – P. 10–29.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук (ИГЕМ РАН), Москва

Новиков В. М., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: novikov@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8224

Бортников Н. С., академик РАН, профессор, доктор геолого-минералогических наук, научный руководитель ИГЕМ РАН; E-mail: bns@igem.ru; Тел.: +7-495-951-7270

Боева Н. М., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

E-mail: boeva@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8436

Жухлистов А. П., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: anzhu@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8436

Соболева С. В., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: soboleva.unito@libero.it; Тел.: +7-495-230-8436

Палеонтологический институт им. А. А. Борисяка Российской академии наук, (ПИН РАН), Москва

Жегалло Е. А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

E-mail: ezheg@paleo.ru; Тел.: +7-495-339-9144

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ), Москва

Новикова А. А., главный научный сотрудник физического факультета, доктор физико-математических наук, профессор

E-mail: novakova.alla@gmail.com; Тел. +7-405-939-1226

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Novikov V. M., Doctor of Geological and Mineralogical Science, leading research associate

E-mail: novikov@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8224

Bortnikov N. S., Academician RAS, Professor, the Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, research supervisor IGEM RAS

E-mail: bns@igem.ru; Тел.: +7-495-951-7270

Boeva N. M., the Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher

E-mail: boeva@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8467

Zhuhlistov A. P., the Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher

E-mail: anzhu@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8467

Soboleva S. V., the Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher

E-mail: soboleva.unito@libero.it; Тел.: +7-495-230-8467

Borisyak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Zhegallo E. A., the PhD of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher

E-mail: ezheg@paleo.ru; Тел.: +7-495-339-9144

Moscow M. V. Lomonosov State University, Department of Physics, Moscow, Russia

Novakova A. A., main researcher, professor, the Doctor of Science

E-mail: novakova.alla@gmail.com

Тел.: +7-405-939-1226