ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ

УДК 553.08+550.382.3

БИОГЕННЫЕ НАНОМИНЕРАЛЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОКРАИН ВОСТОЧНОЙ АЗИИ НА ПРИМЕРЕ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ И ВЬЕТНАМА. Статья 2. Гематит

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

Поступила в редакцию 3 ноября 2016 г.

Аннотация: статья посвящена анализу кристалломорфологических и физических свойств наногематита, формирующегося при участии органического вещества в корах выветривания (КВ) базальтов континентальных окраин восточной Азии - Дальнего Востока России и Вьетнама. Согласно электронномикроскопическим исследованиям (СЭМ, ПЭМ) установлен механизм образования биогенного наногематита — биологически вызванная (ВІМ) и/или контролируемая (ВСМ) минерализация — с определенными структурно-морфологическими свойствами. Простые (шарообразные) поликристаллические формы гематита развивались в результате ВІМ. Формирование гематита во втором случае протекало под "контролем" бактериальных колоний, определивших сложную (веерообразную, столбчатую и др.) морфологию монокристаллов минерала (ВСМ). Показано, что при прочих близких региональных факторах, контролирующих формирование КВ и связанных с ними полезных ископаемых, отличительные типоморфные признаки биогенного наногематита, обязаны климату рассматриваемых регионов.

Ключевые слова: коры выветривания, органическое вещество, наногематит, климат.

BIOGENIC NANOMINERALS OF IRON OXIDES FROM WEATHERING BASALTS OF CONTINENTAL MARGINS OF EAST ASIA ON THE EXAMPLE OF THE FAR EAST OF RUSSIA AND VIETNAM. Article 2. Hematite

Abstract: article is devoted to the analysis of crystal-morphological and physical properties of nanohematite which forms with the participation of organic substance in weathering crusts of continental margin basalts of East Asia - Far East of Russia and Vietnam. According to electron microscopic studies (SEM, TEM) the mechanism of formation of biogenic nanohematite – biologically induced (BIM) and/or controlled mineralization (BCM) with defined structural and morphological properties. Simple (spherical) poly-crystalline forms of hematite developed as a result of BIM. The formation of hematite in the second case proceeded under the "control" of bacterial colonies, which determined the complicated (fanshaped, columnar, etc.) morphology of monocrystals of the mineral (BCM). So, if other regional factors controlling the formation of weathering crust and related minerals will be close, distinctive typomorphic signs of biogenic nanohematite will exist thanks to climate of considered regions.

Key words: weathering crust, organic substance, nanohematite, climate.

В настоящее время установлено, что коры выветривания (КВ) и связанные с ними месторождения рудных и неметаллических полезных ископаемых являются своеобразным химическим реактором по синтезу природных биогенных и абиогенных наночастиц, физические и химические свойства которых

имеют свои отличительные особенности.

Размерный эффект минералов полезных ископаемых начинает играть большую роль в технологических схемах их обогащения. Поэтому возрастают требования к получению информации по выявлению минеральных фаз высокоразрешающими методами и, соответственно, к выбору рациональных способов извлечения ценных компонентов. Новые возможности обнаружения и изучения морфоструктурных разновидностей биогенных наноминералов и их типоморфных признаков появились с развитием современной прецизионной аппаратуры [1].

Статья является продолжением серии работ авторов по наноминералам оксидов железа, формирующихся в КВ при участии органического вещества [2]. Приводятся результаты исследований и сравнительный анализ биогенного наногематита КВ базальтов, на примере связанных с ними месторождений минеральных пигментов (Свиягино, Переяславка - Дальний Восток России) и латеритных бокситов (Баолок, Мангден, Ван-Хоа - Вьетнам). Общие сведения о геологии и вещественном составе КВ рассматриваемых месторождений опубликованы в работах [3-6]. Проведенные исследования с помощью современной аппаратуры показали, что особенностью КВ изученных объектов является широкое развитие в их составе органического вещества, участвующего в образовании минералов оксидов железа. Максимальные их содержания (особенно гематита) связаны с верхними зонами профилей КВ - минеральными пигментами (Дальний Восток) и латеритными бокситами с развитой выше в подпочвенном горизонте кирасой (Вьетнам), что вообще характерно для КВ современных и древних тропических областей [7, 8].

Исследования проводились с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) CamScan-4 (Cambridge) и TESCAN VEGA IIXMU (Tescan) и просвечивающего (ПЭМ) ЈЕМ 2100 (ЈЕОL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ м. Микроанализ выполнялся с использованием приставки для рентгеновского энергодисперсионного анализа X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Термические исследования проводились на установке синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (чувствительность весов 25 нг, скорость нагревания образцов – 10 °/мин). Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре МС 1104Ет в диапазоне скоростей [-12,+12] мм/с. Источник Co⁵⁷(Rh). Сравнение типоморфных особенностей наноминералов биогенных оксидов железа КВ объектов рассматриваемых территорий проводится впервые.

Гематит месторождений минеральных пигментов Дальнего Востока согласно исследованиям в СЭМ образуется в результате кристаллизации биоморфного оксида железа и входящих в его состав органоминеральных пленок. На первых этапах происходит растрескивание и расслаивание биоморфного вещества, в результате чего образуются слои толщиной в первые мкм. Перпендикулярно их границам отчетливо прослеживаются остаточные нитевидные перемычки гликокаликса. Участками в формирующейся матрице отмечаются скопления «ветвистых» и дендритовидных биогенных пленочных структур. Установлены два механизма дальнейшего формирования рассматриваемого минерала.

В первом случае в СЭМ наблюдается «вспучивание» биоморфных прослоев с образованием выпуклых микроповерхностей (рис. 1). Округлые и овальные их формы, размером 2-5 мкм, разобщены и частично «утоплены» в матрицу. Реже встречаются обособленные, крупные (до 20 мкм), хорошо оформленные, иногда полые, шары (рис. 1а), состоящие из железа, алюминия и кремния (рис. 1б). Исследованиями в ПЭМ установлено, что минерал представлен псевдоовальными с «ворсистыми» краями выделениями. Выполняющие их наночастицы размером 20-40 нм беспорядочно ориентированы и характеризуются микродифракционными кольцевыми картинами, свойственными поликристаллическим образованиям гематита (рис. 1в).

Согласно второму механизму (рис. 2), мелкие тонкие угловатые «обрывки» окристаллизованных пленок и их дендритовидные разности формируют «цепочки» слоистых дисковидных обособлений минерала, размером до 5 мкм (рис. 2а). В его составе фиксируется только железо (рис. 2б). В картинах ПЭМ гематит сложен угловатыми, нередко прямоугольными выделениями, состоящими в свою очередь из наночастиц. Последние близки по размеру рассмотренным выше, но имеют одинаковую взаимную ориентацию в кристаллите. Их электронограмма представлена гексагональной сеткой точечных рефлексов 110 (d = 2.52 \mathring{A}) и 300 ($d = 1.45 \mathring{A}$), отвечающей монокристаллу гематита (рис. 2в). Таким образом, в минеральных пигментах месторождений Дальнего Востока установлены две структурно-морфологические разновидности рассматриваемого биогенного минерала. В обоих случаях гематит сложен наноразмерными частицами (20-40 нм). Вместе с тем, их протоисточники различны, что проявилось в особенностях взаимной ориентации наночастиц, слагающих изученные индивиды.

Гематит латеритных бокситов и перекрывающей железистой кирасы Вьетнама обнаруживает черты сходства и различия в генетическом и типоморфном отношениях по сравнению с аналогом из минеральных пигментов Дальнего Востока России. Ранее было установлено его биогенное происхождение [9]. Дальнейшие исследования позволили дополнить имеющиеся сведения. Наблюдения в СЭМ показывают, что протоисточником гематита являлся аморфный оксид железа с примесью алюминия, кремния и органического вещества, имеющий изометричные, натечные, бугристые и слоистые формы. В пределах одного обнаблюдается постепенное преобразование аморфного оксида железа в биогенный наногематит (рис. 3а). В результате старения и растрескивания биоморфного вещества на «вершинах» и «склонах» бугристого «рельефа» формируются шаровидные формы гематита. Размеры последних по мере сокращения толщины слоя уменьшаются. Крупные «шары» гематита представлены сплошными и расслаивающимися по параллельным плоскостям формами. При этом, как следует из полученных картин, слагающие шары пластины не являются цельными образованиями.

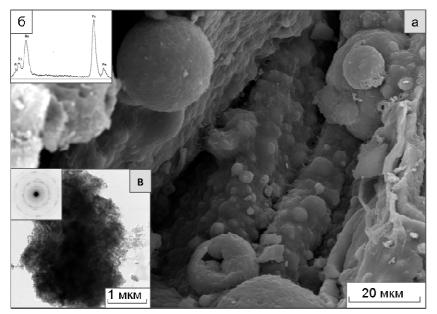


Рис. 1. Общая картина расслаивающегося биоморфного оксида железа с последовательным формированием шаровидных форм наногемата. В правой части «ветвистые» биоминеральные пленки (а). Состав пленки (б). СЭМ. Частица наногематита и его микродифракция (в). ПЭМ.

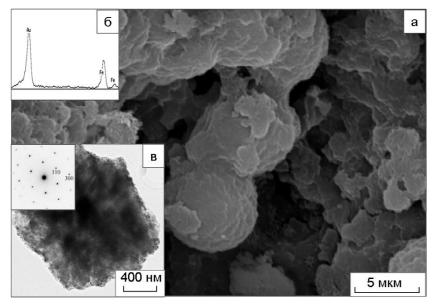


Рис. 2. Слоистые дисковидные выделения гематита (а), их состав (б). Справа скопления дендритовидных минерализованных биопленок. СЭМ. Прямоугольная частица минерала и его микродифракция (в). ПЭМ.

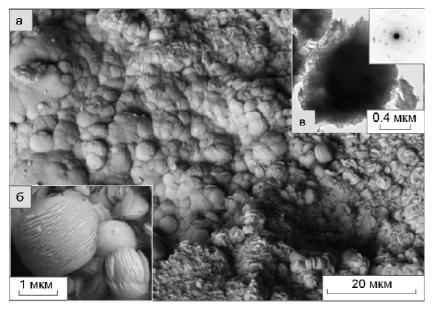


Рис. 3. Бугорчатая структура биоморфного оксида железа и продукты его кристаллизации (а). Шаровидные расслоенные фигуры наногематита (б). СЭМ. Изображение пластины минерала и его микродифракция (в). ПЭМ.

Вершины шара сложены выпуклыми пластинами (рис. 36). Элементный состав биоморфного оксида и цельных шаров практически одинаков. Расслоенным шарам свойственны низкие содержания Al и Si и повышенное содержание Fe.

Конечным продуктом рассматриваемого ряда кристаллизации биоморфного оксида железа являются колонии овальных пластинчатых и их веерообразных двойниковых фигур. Согласно СЭМ они приурочены, главным образом, к органоминеральным пленочным структурам расслаивающегося биоморфного вещества. Это определило разнообразие морфологии гематита, особенности его развития и химического состава. Для пленочной модификации гематита, наряду с веерообразными, характерны слоистые столбчатые фигуры. В отличие от первого варианта, их формирование начинается непосредственно в объеме слоя (рис. 4). При внимательном рассмотрении «ребристой», на первый взгляд, по-

верхности, отчетливо прослеживается его кристаллизация с намечающимися торцами зародышей граней двойников гематита, далее буквально «вырастающих» из материнской матрицы (рис. 4б). В отдельных случаях веерообразные двойники образуют колонии разноразмерных и различающихся сложностью строения фигур (рис. 5а). В простейшем случае развиваются двойники, состоящие из четырех или шести овальных пластин, расположенных друг относительно друга, соответственно через 90° или 60°. Их размеры варьируют в широком интервале от первых мкм до десяти и выше. Важно отметить, что в мелких двойниках сечение слагающих пластин однородно с толщиной менее 100 нм, в то время как в крупных фигурах наблюдается их многослойное строение. Слагающие пластины имеют толщину в доли мкм. Разрастание близ лежащих индивидов при соприкосновении приводит к деформации двойников минерала (рис. 5б). Подтверждением различных

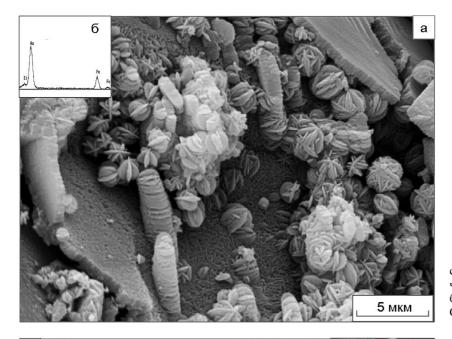


Рис. 4. Раскристаллизация пленки с формированием расслоенных столбчатых и веерообразных индивидов биогематита (а). Состав пленки (б). СЭМ.

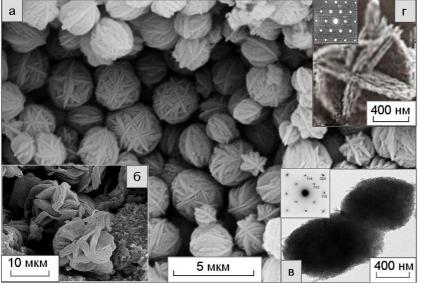


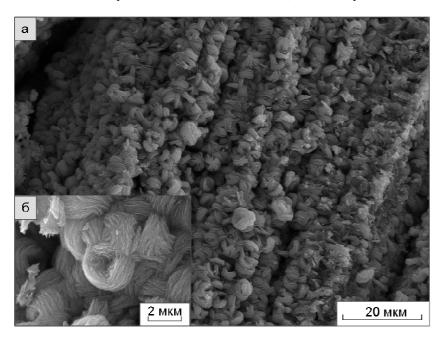
Рис. 5. Колония шаровидных сложных двойников биогенного наногематита (а). Крупные деформированные кристаллы с многослойными пластинами (б). СЭМ. Двойник минерала и его микродифракция (в). ПЭМ. Синтезированный биогематит (г). (Neiderberger, 2002).

протоисточников формирования шаровидных и веерообразных фигур гематита является, согласно СЭМ, двукратное содержание, более 70 %, Fe в «пленочном» минерале - и высокие, более 11 %, содержания, по-видимому, в виде остаточных механических примесей кремния и алюминия [9]. Интересным фактом является удивительное сходство выявленных нами природных двойников гематита с подобными формами, полученными в результате синтеза минерала в присутствии органического вещества (рис. 5г) [10]. Следует отметить значительно более крупные размеры природного гематита. Детальные исследования в СЭМ позволили выявить еще одну морфологическую особенность биогенного наногематита, представленную в виде «мотков пряжи», ранее описанную А.Д. Слукиным [11]. Возможно, указанная модификация является начальной стадией формирования своеобразных двойников минерала. На полученных картинах СЭМ отчетливо прослеживается их развитие по параллельным расслоенным пленочным структурам (рис. 6).

В ПЭМ было подтверждено, что гематит бокситоносной КВ Вьетнама, подобно своему аналогу из КВ Дальнего Востока, в основном представлен двумя морфологическими разновидностями. Первая, формирующаяся при старении биоморфного оксида железа, сложена отдельными изометричными пластинчатыми фрагментами слоистых шаровидных форм минерала. Пластины выполнены наночастицами и характеризуются электронограммами с кольцевыми рефлексами, свойственным поликристаллам. Эллипсоидные веерообразные двойники, развивающиеся при кристаллизации органоминеральных пленочных структур, образуют цельные индивиды (размером до 1 х 1,5 мкм) и их двойниковые сростки. Краевые части эллипсоидов целиком сложены множеством наночастиц размером 20-30 нм (рис. 5в). В местах их разлома он составляет 30-40 нм. Анализ расположения и значений d_{hkl} дискретных рефлексов hkl на электронограммах свидетельствуют, что они соответствуют дифракционным картинам от монокристаллов гематита, и о трехмерно упорядоченной структуре отдельных наночастиц гематита. Эмпирическая формула эллипсоидальных пластин минерала имеет вид $Fe_{1.84}Al_{0.07}Si_{0.06}Mn_{0.03}O_3$. Таким образом, особенностями рассмотренной модификации гематита, являются одинаковая взаимная ориентация слагающих ее наночастиц и необычная элипсоидальная морфология.

В КВ рассматриваемых регионов установлена определяющая роль органического вещества в формировании двух морфоструктурных форм гематита. Первая связана с биоморфным оксидом железа, вторая — с органоминеральными пленками. В картинах микродифракции они, соответственно, представлены либо кольцевыми, характерными для поликристаллических образований, либо дискретными рефлексами, свойственным монокристаллам. Обе разновидности состоят из наноразмерных частиц (20–40 нм), которые в первом случае беспорядочно ориентированы, тогда как во втором — имеют одинаковую взаимную ориентацию в кристаллите.

Термический анализ подтвердил полученные электронными микроскопическими исследованиями представления о различии типоморфных признаков гематита рассматриваемых объектов. Наличию аморфного оксида железа (протоисточника гематита) на кривых ДСК отвечает выположенный эндотермический эффект с максимумом около 100° С и потерей веса, фиксируемого на термогравиметрических кривых: 3,86 и 2,14 %, соответственно, для дальневосточного и вьетнамского гематитов. Одновременно при температурах 675° С (Дальний Восток) и 682° С (Вьетнам) наблюдаются небольшие эндоэффекты, связанные с обратимым полиморфным превращением α -Fe₂O₃ \rightarrow γ -Fe₂O₃. Основное различие рассматриваемых кривых ДСК выражено в выположенном экзотермическом эффекте



Puc. 6. Многослойная колония минерализованных пленок (а). Поликристаллы биогенного гематита «мотки пряжи» (б). СЭМ.

в интервале температур от 600 до 950°C, отвечающем за разложение органоминеральной фазы в минерале. Этот экзоэффект заметно интенсивнее для гематита Вьетнама, что подтверждает большее содержание органического вещества в КВ рассматриваемого региона. Съемка проводилась в атмосфере воздуха и аргона. При нагревании образца в атмосфере аргона углерод в адсорбированных органических соединениях при высоких температурах взаимодействует с кислородом в структуре минерала с образованием СО₂, в воздушной среде – с кислородом воздуха. Именно с этим связана разная потеря массы в этом интервале при съемке в разных атмосферах.

В результате обработки мессбауэровских спектров образцов гематита из КВ Дальнего Востока и Вьетнама были получены параметры подспектров фаз рассматриваемого минерала (таблица).

Таб Параметры изученного гематита по данным мессбауэровской спектроскопии

Дальний Восток России					
№	$\mathcal{E}_{\lambda \phi e}H$	Δ мм/с	δ мм/с	Г мм/с	S%
1	509	- 0,19	0,36	0,44	21,3
2	493	- 0,16	0,38	0,6	35,2
3		0,56	0,36	0,45	43,5
Вьетнам					
1	501.5	-0,28	0,37	0,44	66,6
2	492.8	-0,21	0,37	0,77	9,1
3		0,55	0,37	0,45	24,3

Примечания: $H_{9\varphi\varphi}$ к \Im — эффективное магнитное поле; Δ мм/с — квадрупольное расщепление; δ мм/с — изомерный сдвиг; Γ мм/с — ширина линии; S% — количество фазы.

Как видно из таблицы, в обоих случаях спектры состоят из трех компонентов: двух подспектров со сверхтонким магнитным расщеплением и парамагнитного дублета с параметрами для аморфного оксида железа. Эффективные магнитные поля первых двух компонентов характерны для наночастиц гематита размерами порядка 20-30 нм [12]. Однако, разница в значениях эффективного магнитного поля и ширин линий этих компонентов свидетельствуют о том, что первый компонент является чистыми наночастицами гематита, а второй - наночастицами гематита с примесями (по всей вероятности, Al и Si). Наиболее сильно отличающимися параметрами, характерными для аморфного оксида железа, для спектров образцов Вьетнама и Дальнего Востока являются значения интенсивностей их подспектров. Анализ последних приводит к следующему заключению. В КВ Вьетнама процесс биоминерализации гематита происходит более интенсивно, по сравнению с КВ Дальневосточного региона, что подтверждается соотношением количества в образцах изученных объектов аморфного оксида железа (протоисточника гематита), соответственно 24 % против 43 %.

Проведенные исследования минерального состава КВ базальтов рассматриваемых территорий позволили установить в нем наличие двух генераций гематита, сформированных при активном участии органического вещества. Речь, прежде всего, идет о широко развитых в природе бактериальных матах и биопленках. Их основная масса сложена полисахаридами, нередко продуцируемыми нанобактериями. Большую роль при формировании минералов с участием бактерий играет также наличие обильной аморфной фазы [13]. Можно предположить, что согласно двум вариантам биоминерализации в природных процессах, рассмотренным в [14], в первом случае кристаллизация аморфного оксида железа протекала в результате вызванной биоминерализации (ВІМ). При этом развивались простые (шарообразные) формы рассматриваемого минерала. Их индивиды сложены разно ориентированными наночастицами гематита и являются поликристаллическими образованиями. Формирование гематита во втором случае (кристаллизация органоминеральных пленок) протекало под "контролем" бактериальных колоний, определивших сложную морфологию монокристаллов минерала и, повидимому, отвечает второму варианту биоминерализации (ВСМ).

В природе первые находки биогенного гематита были обнаружены в докембрийской железистой формации Негони в Мичигане [15] в виде ячеистых псевдоморфоз по биогенному магнетиту. При этом мелкие нанокристаллиты биогематита формируют объемные сферические фрамбоидные агрегаты (от 3 до 23 мкм в диаметре), построенные из маленьких ячеек. Почти одновременно биогенный гематит был найден в месторождении Моа на Кубе в верхней части гетитовых охр [16]. Позднее находки биогенного гематита были обнаружены в архейских железистых кварцитах Оленегорского месторождения Кольского полуострова [17], при этом были выделены также нитевидные, коккоидные и гантелевидные бактериальные формы.

Вызывают интерес нанокристаллы биогематита на поверхности ископаемых остатков различного возраста. Гексагональные тонкие пластинки (размером от 20 до 200 нм) были обнаружены на обломках крупных позвоночных окаменелостей в палеозойских отложениях Бигхорн, Вайоминг в диапазоне глубины 120-580 м [18]. При этом образование биогематита тесно связано с развивающимися на окаменелостях грибковыми водорослями *Microcodium*. находка биомагнетита в виде микрокристаллических выделений (порядка 300 нм) была обнаружена с использованием спектров Рамана на самых древних из известных микроокаменелостях (3,5 млрд лет) Арекс Черт (Западная Австралия) [19]. Предполагается, что важнейшая роль в процессе образования этих образцов биогематита принадлежит цианобактериям.

Значительную, если не исключительную, роль органического вещества в формировании структурноморфологических особенностей и различных размеров индивидов гематита обнаруживают эксперименты по синтезу этого минерала. Одними из первых опытов по синтезу гематита из аморфной гидроокиси трехва-

лентного железа в водной среде при рН 6 и температуре 70°С при наличии и отсутствии оксалата аммония, по-видимому, являются эксперименты, поставленные Фишером и Швертманом [20]. С помощью электронной микроскопии было установлено, что в первом случае формировались эллипсоидальные формы, сложенные агрегатами гексагональных кристаллов гематита размером 50–100Å. Являясь матрицей для гидроокиси железа, оксалат ускорял образование центров кристаллизации минерала. В его отсутствие мелкие аморфные частицы слипались в агрегаты, которые затем превращались в дефектные монокристаллы гематита. Таким образом, было установлено, что оксалат аммония вызывает изменение как внешней формы, так и внутренней структуры минерапа

В более поздних опытах дискообразные и эллипсоидальные формы гематита, синтезированные с участием органических соединений, оказались сложены наночастицами и характеризовались дифракционными картинами, свойственными монокристаллам этого минерала. Были установлены два механизма их формирования – посредством ориентированного скопления первичных наночастиц с последующей трансформацией в монокристалл, либо при развитии мезокристаллов через агрегацию первичных наночастиц, покрытых органическими компонентами, с последующим их преобразованием (при вытеснении органики) в кристалл с одинаковой взаимной ориентировкой наночастиц и дальнейшей трансформацией в монокристалл [21, 22].

Интересные результаты были получены при синтезе гематита путем гидротермальной обработки при температуре до 180° железосодержащих органометаллических комплексов [10]. В результате формировались плоские наноразмерные диски (диаметром 250–450 нм и толщиной 80 нм), сложенные мелкими разориентированными кристаллитами минерала, размером 7–10 нм. Рентгенограммы однозначно подтвердили их принадлежность к гематиту. Двойникование наноразмерных дисков по направлению [1010] приводит к образованию веерообразных агрегатов из половинок подобных дисков. При добавлении гидразина размер кристаллитов увеличивается до 200–500 нм.

Наноразмерные кристаллиты биогематита (размером до 500 нм) были получены в результате обработки очень тонких пластинок и проволоки железа или порошка Fe(OH)₃ бактериями *Gallionella* и *Shewanella* putrefaciens [23, 24].

Таким образом, сравнительный анализ типоморфных признаков биогенного наногематита КВ рассматриваемых регионов позволил установить их черты сходства и принципиальные отличия. Общим фактором, определившим формирование биогенного наногематита, являлось органоминеральное аморфное протовещество и связанные с ним биопленки. Отличительными условиями среды минералообразования бокситовых месторождений Вьетнама представляют-

ся более широкое развитие биопленок, большая насыщенность исходной матрицы органическим веществом и, как следствие, значительное разнообразие морфологии формирующегося минерала по сравнению с гематитом КВ Дальнего Востока России. Причиной вышеизложенного являются различия климата регионов на момент формирования рассматриваемого минерала, субтропического на Дальнем Востоке и муссонного тропического во Вьетнаме [3, 25].

Феномен биоминерализации железа в последнее время приобрел междисциплинарное значение в связи с возможностью существования жизни за пределами Земли. Представляется, что сравнительный анализ биологического вещества из ближайшего космоса и земных отложений позволит установить, верна ли гипотеза панспермии, по которой предполагается, что основы жизни на Земле были занесены из космоса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Бортников, Н. С.* Основные аспекты учения о рудоносных корах выветривания в XXI веке / Н. С. Бортников, Ю. Ю. Бугельский, А. Д. Слукин, В. М. Новиков, Г. О. Пилоян // Геология рудных месторождений, 2011. Т. 53. № 6. С. 491–505.
- 2. Новиков, В. М. Биогенные наноминералы оксидов железа в корах выветривания базальтов континентальных окраин Азии на примере Дальнего Востока России и Вьетнама. Статья 1. Гетит / В. М. Новиков, Н. С. Бортников, Н. М. Боева, А. П. Жухлистов, Е. А. Жегалло, А. А. Новакова, С. В. Соболева // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. -2016. -№ 1. -C. 56–60.
- 3. *Савко, А. Д.* Коры выветривания и связанные с ними полезные ископаемые. / А. Д. Савко, Ю. Ю. Бугельский, В. М. Новиков, А. Д. Слукин, Л. Т. Шевырев. Воронеж: Изд-во «Истоки». 2007. 355 с.
- 4. *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. N 1. С. 83—96.
- 5. *Нгуен, Н. К.* Латеритные бокситы приморской провинции Южного Въетнама / Н. К. Нгуен, В. М. Новиков // Известия АН СССР, 1985. Серия геология. Т. № 6. С. 104-112.
- 6. *Новиков, В. М.* Месторождения латеритных бокситов Южного Вьетнама / В. М. Новиков, Ле Дык Ан, Н. К. Нгуен // Доклады АН СССР, 1986. Т. 289. № 3. С. 692–695.
- 7. *Чухров*, Ф.В. Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Ф.В. Чухров, Л.П. Ермилова, А.И. Горшков. М.: Наука. 1975. 206 с.
- 8. *Капусткин, Г. Р.* Минералогические особенности в формировании оксидов гидроксидов железа в процессе выветривания серпентинитов Южного Урала / Г. Р. Капусткин, И. Е. Горшкова, А. В. Сивцов // Кора выветривания. М.: Наука. 1986. Вып. 19. С. 66–77.
- 9. *Бортников, Н. С.* Первая находка биогенного наногематита в бокситоносной коре выветривания базальтов Южного Вьетнама / Н. С. Бортников, В. М. Новиков, Н. М. Боева, А. П. Жухлистов, Е. А. Жегалло, Т. С. Гендлер, Л. В. Зайцева, С. В. Соболева // ДАН, 2013. Т. 453. № 3. С. 305–309.
- 10. Neiderberger, M. An iron polyolate complex as a precursor for the controlled synthesis of monodispersed iron oxide col-

loids / M. Neiderberger, F. Krumeich, K. Hagetschweiler, R. Nesper // Chem. Mater., 2002. – V. 14. – P. 78–82.

11. *Slukin, A. D.* Biomineralization in bauxitic laterites of modern- and paleotropics of Earth / A. D. Slukin, N. S. Bortnikov, E. A. Zhegallo, L. V. Zaytseva, A. P. Zhukhlistov, A. V. Mokhov, N. M. Boeva // Biogenic – Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems / Editors: Frank-Kamenetskaya, O. V., Panova, E. G., Vlasov, D. Yu. – 2015. – Springer. – P. 67–75.

12. *Kraan*, *A. M.* Mossbauer effect studies of surface ion of ultrafine ά-Fe₂O₃ particles / *A. M. Kraan* // Phys. Status Solidi, A 18, (1973). – P. 215–226.

13. *Розанов, А. Ю.* Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосферы / А. Ю.Розанов // Палеонтологический журнал, 2003. – Т. 80. – № 6. – С. 787–795

14. Lowenstam, H. A. Minerals formed by organisms / H. A. Lowenstam // Science, 1981. – V. 211. – P. 1126–1131.

15. Lougheed, M. S. Hematite Framboids in the Negaunee Iron Formation, Michigan: Evidence for their Biogenic / M. S. Lougheed, J. J. Mancuso // Origin, 1973. – Economic Geology. – V. 68. – P. 202–209.

16. Гипергенные окислы железа / под ред. Н. В. Петровской. – М.: Наука, 1975. - 206 с.

17. Асафьева, М. М. Первые результаты бактериальнопалеонтологического изучения архейских железистых кварцитов на электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO50 с микроанализатором INCA OXFORD / М. М. Асафьева, Л. В. Зайцева // Мат-лы I Палеонтологической Конференции, 2013. – Москва. – С. 15–16.

18. *Bao*, *H*. Hematite and calcite coating on fossil vertebrates / H. Bao, P. L. Koch, R. P. Hepple / H. Bao // Journal of Sedimentary Research, 1998. – V. 68. – № 5. – P. 727–738.

19. *Marshall, C. P.* Hematite pseudomicrofossils present in the 3.5-billion-years-old Apex Chert / C. P. Marshall, J. R. Ermy, A. O. Marshall // Nature Geoscience, 2011. – Letters. – P. 1–4. 20. *Fischer, W. R.* The formation of hematite from amorphous

iron (III) hydroxide / W. R. Fischer, U. Schwertmann // Clays and Clay Mineral, 1975. – V 23. – № 11. – P. 33–37.

21. *Neiderberger, M.* Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly / M. Neiderberger, H. Colfen // Phys. Chem. Phys, 2006. – V. 8. – P. 3271–3287.

22. *Ocana, M.* The growth mechanism of alpha-Fe2O3 ellipsoidal particles in solution / M. Ocana, M. P. Morales, C. J. Cerna // J. Colloid. Interface Sci., 1995. – V. 171. – P. 85–91.

23. *Glasauer*, *S*. Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium / S. Glasauer, P. G. Weidler, S. Langley S., T. G. Beveridge // Geochim. Cosmochim. Acta, $2003. - N_{\rm 2} 67. - P. 1277 - 1288.$

24. *Hallberg, R.* Biomineralization by *Gallionella / R.* Hallberg, F. G. Ferris // Geomicrobiol. J., 2004. – V 22. – P. 325–330.

25. *Новиков*, *В. М.* Палеогеографические закономерности размещения неогеновой коры выветривания базальтов Дальнего Востока // Геология рудных месторождений, 1983. – Т. XXV – № 1. – С. 64–73.

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

Новиков Владимир Михайлович, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: novikov@igem.ru; Тел.: +7(495) 230-82-24

Бортников Николай Стефанович, академик РАН, профессор, доктор геолого-минералогических наук, научный руководитель ИГЕМ РАН

E-mail: bns@igem.ru; Тел.: +7 (495) 951-72-70

Боева Наталья Михайловна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

E-mail: boeva@igem.ru; Тел.: +7 (495) 230-84-36

Жухлистов Анатолий Павлович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: anzhu@igem.ru; Тел.: +7 (495) 230-84-36

Соболева Светлана Всеволодовна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник,

E-mail: soboleva.unito@libero.it; Tел.: +7 (495) 230-84-36

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

Жегалло Елена Александровна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник E-mail: ezheg@paleo.ru; Тел.: +7 (495)339-9144

Московский государственный университет им. Ломоносова (МГУ), Москва

Новакова Алла Андреевна, главный научный сотрудник физического факультета, доктор физико-математических наук, профессор

E-mail: novakova.alla@gmail.com; Тел.: +7 (495) 939-12-26

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; Tel.: +7 (495) 230-82-24

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

E-mail: bns@igem.ru; Tel.: +7 (495) 951-72-70

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

E-mail: boeva@igem.ru; Tel.: +7 (495) 230-84-67

Zhukhlistov A. P., the Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, leading researcher

E-mail: anzhu@igem.ru; Тел.: +7 (495) 230-84-36

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

E-mail: soboleva.unito@libero.it; Tel.: +7 (495) 230-84-67

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; Tel.: +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; Tel.: +7 (495) 939-12-26