

БИОГЕННЫЕ НАНОМИНЕРАЛЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОКРАИН ВОСТОЧНОЙ АЗИИ НА ПРИМЕРЕ ДАЛЬНОГО ВОСТОКА РОССИИ И ВЬЕТНАМА. Статья 3. Магнетит

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

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

²Палеонтологический институт им. Борисяка Российской Академии Наук, Москва

³Московский государственный Университет, Москва

Поступила в редакцию 7 апреля 2017 г.

Аннотация: статья посвящена анализу кристалломорфологических и физических свойств магнетита, формирующегося при участии органического вещества в коре выветривания (КВ) базальтов. В отличие от двух предыдущих публикаций рассматриваемой серии биогенный магнетит установлен только в КВ базальтов Вьетнама. Выявлены две модификации минерала нано- и макро- магнетита. Полученные результаты и анализ литературных данных позволяют сделать вывод, что при прочих близких региональных факторах, контролирующих минеральный состав КВ, указанное обстоятельство обусловлено различием климата рассматриваемых регионов.

Ключевые слова: коры выветривания, биогенный магнетит, органическое вещество, 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 3. Magnetite.

Abstract: the article is devoted to analysis of crystal-morphological and physical properties of magnetite that forms with the participation of organic matter in the weathering crust (WC) of basalts. Unlike two previous publications of the current series the biogenic magnetite found only in the WC of basalts of Vietnam. There are two modifications of the mineral nano- and macro- magnetite. The obtained results and literature data allows to conclude that under the condition of close other regional factors controlling mineral composition of WC, this circumstance is due to the difference of climate of the studied regions.

Key words: weathering core, biogenic magnetite, organic substance, climate.

Статья является заключительной в серии работ, посвященных сравнительному анализу биогенных минералов оксидов железа одновозрастных КВ базальтов, формирующихся в различных климатических условиях восточных окраин Азиатского континента – Дальнего Востока России и Вьетнама [1, 2]. Ранее было установлено, что первые представлены минеральными пигментами (Свиягинское и Переяславское), вторые – латеритными бокситами (Баолок, Ван-Хоа и др.) [3]. Известно, что минеральный состав КВ и связанные с ними полезные ископаемые отражают климатическую зональность, свойственную времени и территориям их развития [4].

Особенностью рассматриваемых (КВ) являются высокие содержания в них органического вещества. Входящие в его состав микробиальные формы – бактерии и биопленки, участвуют в образовании минералов оксидов железа. Взаимосвязь биогенных и абио-

генных процессов в КВ приводила к формированию разнообразных морфологических форм макро- и ультрадисперсных модификаций биоминералов железа. Их максимальные содержания связаны с зонами минеральных пигментов (Дальний Восток) и латеритных бокситов, а также развитой выше в подпочвенном горизонте кирасой (Вьетнам).

В данном сообщении приводятся результаты изучения биогенного магнетита, установленного в кирасе бокситоносной КВ Вьетнама. Исследования проводились с помощью сканирующих электронных микроскопов CamScan-4 (Cambridge) и TESCAN VEGA PXMU (Tescan) и просвечивающего (ПЭМ) JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ микроскопов, установки синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (чувствительность весов 5 нг, скорость нагревания образцов – 10 °/мин). Предлагаемая статья расширяет и дополняет ранее опубли-

кованные сведения по рассматриваемому минералу [5]. В настоящее время установлены две разновидности магнетита с различными морфологией и размерами кристаллов.

Биогенный магнетит 1 образует редкие пирамидальные и куполовидные колонии в кратерообразных полостях зональных конкреций железистой кирасы бокситоносной КВ базальтов Вьетнама. Согласно картинам СЭМ, на первых этапах их формирования на дне полости возникают мелкие ~ 10x20 мкм столбчатые структуры, сложенные тончайшими (доли микрона) пластинками. Важно отметить, что последние образуют слои строго ориентированные в пространстве (рис. 1). В процессе их дальнейшего роста формируются таблитчатые слои прямоугольной формы, выполненные ясно различимыми цепочками коккоидов. По мере их разрастания верхних их площадь уменьшается, и колония приобретает ступенчатый пирамидальный облик (рис. 2). Далее к основной пирамиде прирастают более мелкие «дочерние конструкции». В результате колония полностью заполняет

ет полость и формирует ясно выраженный куполовидный облик (рис. 3). Коккоиды при небольших увеличениях представлены однородными с гладкой поверхностью дробевидными сростками магнетита размером 1,5 - 2 мкм. Однако при дальнейшем увеличении сквозь окружающее их аморфное вещество просвечивают поликристаллические структуры (рис. 4а).

Наноразмерность кристаллитов, их практически идеальный состав, а также необычность их концентрации в виде пирамидальных куполов, однозначно указывают на биогенное происхождение изученного магнетита. Следует отметить присутствие на кольцевых отражениях электронограмм порошка отчетливых и достаточно интенсивных точечных отражений, свидетельствующих о преимущественно одинаковой взаимной ориентации нанокристаллитов с одно направленностью магнитных векторов (рис. 4б) [5].

Биомагнетит 2 – «макромагнетит» представлен ориентированными в пространстве сообъектами колоний. Последние выглядят в виде полых, близких по размеру (5x10 мкм), капсул чечевицеобразной

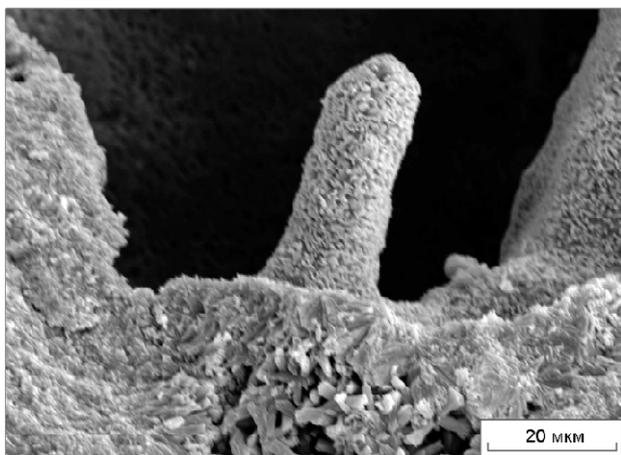


Рис. 1. Столбчатые структуры начальной стадии формирования биогенного наномагнетита, сложенные тончайшими пластинками минерала. СЭМ.

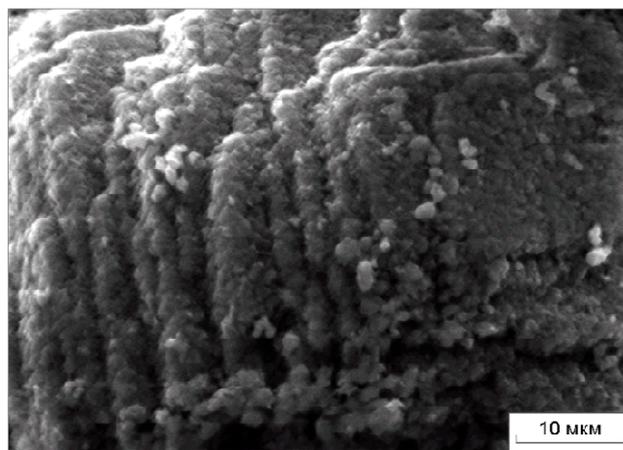


Рис. 2. Пирамидальная колония биогенного наномагнетита. СЭМ.

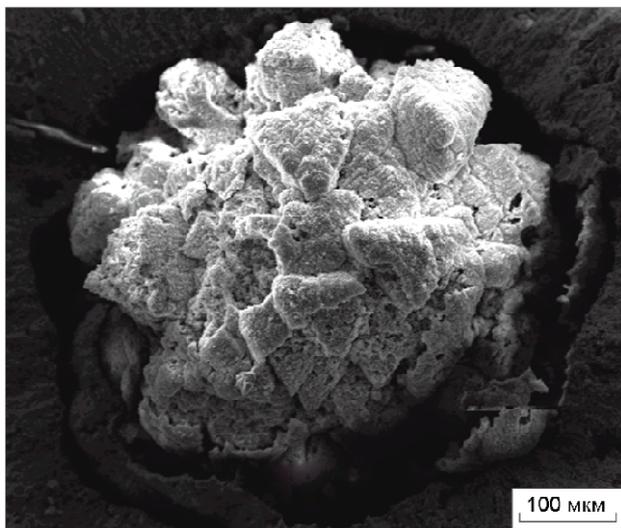


Рис. 3. Куполовидный облик биогенного наномагнетита. СЭМ.

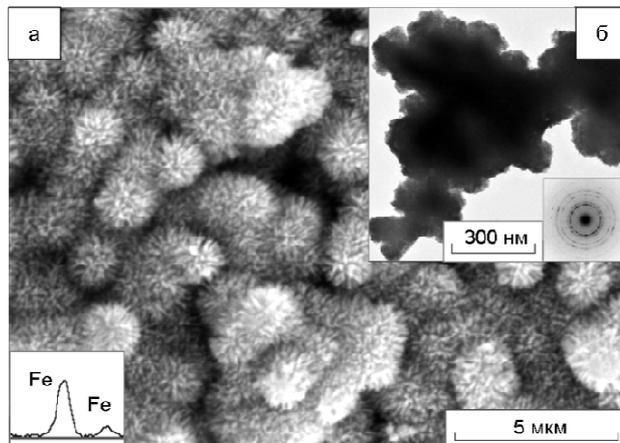


Рис. 4. Поликристаллическое строение коккоидных бактерий и их состав (а) СЭМ. Дендритовидный магнетит с просвечивающими «зубчатыми» краями, сложенными нанокристаллами (б). (ПЭМ).

формы. Внутри они разделены пластинчатыми пере-мычками. Свободные пространства, в свою очередь, сложены «копьевидными» кристаллами биомагнетита. Размер кристаллов в среднем составляет 1х3 мкм. Все они ориентированы согласно размещению вмещающих капсул. Химический состав рассмотренной модификации магнетита 2 по данным ЭДС представлен железом и небольшой примесью алюминия и кремния (рис. 5).

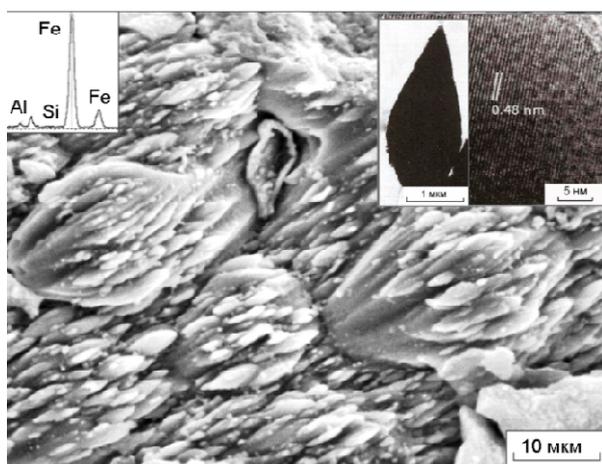


Рис. 5. Ориентированные в пространстве сообщества колоний «макромагнетита» с ЭДС состава. На врезке аналогичный кристалл из палеогеновых осадочных глин Нью-Джерси [6]. (ПЭМ).

На термогравиметрических кривых образцов, включающих нано- и макро магнетит в интервале 800-1050°C наблюдается статистически значимая прибавка веса вещества (от 0,05 до 0,27%), свойственная поведению магнетита при нагревании [5].

Кристаллы, близкие по размерам и морфологии изученному макро магнетиту Вьетнама, были обнаружены на глубине 170 м в глинистых породах месторождения Анкора, Нью-Джерси, США [6]. Биомагнетит образует объемные сферовидные и конусовидные выделения, достигающие в длину 2-3,8 мкм. Кристаллы сохраняют совершенную структуру, что продемонстрировано картинами прямого изображения решетки с трансляцией черно-белых полос вдоль направления [111] равной 0,48 нм, полностью соответствующей структуре магнетита (рис. 5). Во вмещающих глинах кристаллы расположены хаотически, что подтверждает их переотложенный генезис.

Проведенные исследования минералов оксидов железа в кирасе бокситоносной КВ Вьетнама позволили установить две модификации биогенного магнетита. Первая представлена нанокристаллами кубической формы, слагающими многодоменные частицы в коккоидных бактериях. Последние формируют пирамидальные и куполовидные колонии в полостях железистых конкреций кирасы. Подобные морфологические образования наноматрикса не были отмечены ранее в известной литературе, посвященной его природным аналогам. Вторая разновидность представле-

на колониями необычно крупных для биогенного магнетита кристаллов копьевидной формы. Известна единственная публикация о находке подобных кристаллов магнетита, но совершенно в иной геологической обстановке.

Биомагнетит по своей значимости в практическом и теоретическом отношении занимает одно из первых мест среди продуктов биоминерализации современных и древних организмов. В литературе биомагнетит (в т. ч. размер его кристаллов) рассматривается как индикатор гумидных условий осадконакопления. Отмечается также зависимость типоморфных признаков, морфологии и размеров биогенных гетита и гематита в зоне гипергенеза от климата. Рассматривается индикаторная роль магнитотактических бактерий в уточнении параметров климата, отвечающего условиям формирования биопродуктивных бассейнов осадконакопления [7]. С биогенным наноматриксом связано явление магниторецепции – восприятие живыми организмами магнитного поля Земли [8]. В связи с развитием биомедицины, а также возможным использованием нанокристаллов биомагнетита в различных областях науки и техники (видео и радиоаппаратуре, электронных микроустройствах и др.) проводятся активные исследования по синтезу этого минерала [9-10]. Понимание условий их образования в природе может явиться вкладом в достижение одной из целей биотехнологии – применение магнетосом в качестве магнитоуправляемого средства для доставки лекарственных препаратов к клеткам-мишеням [11].

Особый научный интерес вызвало обнаружение нанокристаллов магнетита в метеорите ALH84001 марсианского происхождения (по данным определения геологического возраста), обнаруженном в Антарктиде в 1984 г. [12]. При этом были обнаружены как магнетосомы [13], так и внедренные в полости карбонатной породы отдельные нанокристаллиты магнетита октаэдрического или призматического габитуса, а так же цепочки из подобных нанокристаллитов [14]. Наноразмер кристаллитов (менее 50 нм) и практическое отсутствие элементов-примесей послужило основанием для гипотезы об их биогенном происхождении и, соответственно, о возможном наличии на поверхности Марса воды и магнитотактических бактерий. Не исключается, что магнетит в этом метеорите мог образоваться и за счет разложения сидерита в результате реакции $3\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{CO}$ [15]. Однако при этом, как правило, образуются хотя и достаточно мелкие, но округленные выделения магнетита, в то время как вышеописанные нанокристаллы биомагнетита обладают октаэдрическим или призматическим габитусом. Возможно, в метеорите ALH84001 присутствует магнетит как биогенного, так и неорганического происхождения. Подтверждением сказанному, чрезвычайно важный научный интерес представляет обнаружение по спектрам Мёссбауэра 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 [13].

Не исключается, что исследование биологического вещества в ближайшем космосе и земных отложениях позволят установить, верна ли гипотеза панспермии (по которой предполагается, что основы жизни на Земле были занесены из космоса), или жизнь зародилась прямо на нашей планете. Этой интересной и пер-

спективной темой занимаются сегодня во всем мире.

Существуют различные мнения о климатических условиях времени формирования находок биогенного магнетита [16-18]. Для рассмотренных выше двух типов этого минерала они очевидны и соответствуют современному климату Вьетнама (Таблица).

Таблица

Климат Вьетнама по [17]

Характеристика климата	Среднегодовое	Влажное лето (май-октябрь)	Сухая зима (ноябрь-апрель)
Количество осадков, мм	2000-3000	2400-2950	100-600
Относительная влажность, %	79-87	86-91	70-81
Испаряемость, (мм)	1238	Макс. 72 (сентябрь)	Макс.143 (март)
Число дождливых дней	180	130	50
Количество солнечных часов	1700-2000	Макс. (июль) 71	Макс. (январь) 229
Температура воздуха (Т°С)	+26,9	+24-35	+22-31
Температура(Т°С) морской воды	+20	+30	+23,5
Распад биомассы 350 центнеров/гектар			

Таким образом, указанные параметры могут рассматриваться в качестве возможных индикаторов времени формирования данного минерала. Проведенные исследования подтвердили глобальную роль климата в формировании КВ. Именно климат определяет размещение на поверхности Земли основных генетических типов КВ, формирование рудных гипергенных поясов и провинций. Именно климату должна принадлежать главная роль в ряду прочих региональных факторов, определяющих формирование КВ, а последние в свою очередь могут рассматриваться в качестве климатических индикаторов прошлых эпох. Количественные параметры тропического климата Вьетнама (годовые колебания температуры и выпадающих осадков, содержание и распад биомассы и др.) известны (таблица 1) и могут представлять конкретные природные критерии, конформные условиям формирования биоминералов железа в иных пространственно-временных геологических обстановках.

Работа выполнена при поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2014-0004.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков, В. М. Биогенные наноминералы оксидов железа в корках выветривания базальтов континентальных окраин Азии на примере Дальнего Востока России и Вьетнама. Статья 1. Гегит / 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. – С. 56–60.
- Новиков, В. М. Биогенные наноминералы оксидов железа в корках выветривания базальтов континентальных окраин Азии на примере Дальнего Востока России и Вьетнама. Статья 2. Гематит / В. М. Новиков, Н. С. Бортников, Н. М. Бо-

- ева, А. П. Жухлистов, Е. А. Жегалло, А. А. Новакова, С. В. Соболева // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2016. – № 4. – С. 23–30.
- Савко, А. Д. Коры выветривания и связанные с ними полезные ископаемые. / А. Д. Савко, Ю. Ю. Бугельский, В. М. Новиков, А. Д. Служкин, Л. Т. Шевырев. – Воронеж: Изд-во «Истоки». – 2007. – 355 с.
- 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. П. Жухлистов, Е. А. Жегалло, С. В. Соболева // Геохимия литогенеза. Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар, Республика Коми 17-19 марта 2014 г. Сыктывкар 2014. с. 68-71.
- Бортников, Н. С. Биогенный наномангнетит в кирасе бокситоносной коры 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. 451. – № 2. – С. 207-210.
- Schurmann D. Occurrence of gigantic biogenic magnetite during the Paleocene-Eocene thermal maximum / D. Schurmann, T. D. Raub, R. E. Kopp // Geophysical Research Abstracts, 2009.– V. 11. – EGU General Assembly. – P. 6421-6422.
- Нургалиева, Н. Г. / Н. Г. Нургалиева, Д. К. Нургалиев, И. Ю. Чернова и др. // Ученые записки Казанского государственного университета, 2006. – Т. – 148. – Серия Естественные науки. – Книга 4. – С. 113-125.
- Davila A. F. A new model for a magnetoreceptor in homing pigeons based on interaction clusters of superparamagnetic magnetite / A. F. Davila, G. Fleissner, M. Winklhofer, N.Petersen // Phys. Chem. Earth., 2003. – № 28. – P. 647-652.
- Jung H., Kim J-W., Choi H. et al. Influence of surface texture and acid-base properties on ozone / H. Jung, J-W. Kim, H. Choi // Applied Catalysis B: Environmental, 2008. – № 83. – P. 208–215.
- Kundu S. Enhancement of magnetotactic bacterial yield in a modified MSGM medium without alteration of magnetosomes

properties / S. Kundu, G.R. Kulkarni // Indian Jour. of Experimental Biology, 2010. – V. 48. – P. 518-523.

11. Moisescu C. Controlled biomineralization of magnetite (Fe₃O₄) of by Magnetospirillum gryphiswaldense / C. Moisescu, S. Bonneville, D. Tobler // Mineral. Mag, 2008. – V. 72. – P. 333–336.

12. McKay D. S. Search for the past life on Mars: possible relic biogenic activity in martial meteorite ALH84001 / D. S. McKay, E. K. Gibson, K. L. Thomas-Keptra, // Science, 1996. – № 273. – P. 924-930.

13. Taylor A. P. Structural and morphological anomalies in magnetosomes: possible biogenic origin for magnetite in

ALH84001/ A. P. Taylor, J. C. Barry, R. I. Webb // J. Microsc., 2001. – № 201. – P. 84-106.

14. Friedmann E. I. Chains of magnetite crystals in the meteorite ALH84001: evidence of biological evidence / E. I. Friedmann, J. Wierzcios, C. Ascaso, M. Winklhofer // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2001. – V. 98. – P. 2176-2181.

15. Golden D. C. Evidence of exclusively inorganic form of magnetite in Martian meteorite ALH84001 / D. C. Golden, D. W. Ming, R. V. Morris // Amer. Mineralogist, 2004. – V. 89. – P. 681-695.

16. Гипергенные окислы железа / М.: Наука, 1975. – 206 с.

17. Фам Нгок Тоан, Фам Так Дак. Климат Вьетнама. Ханой: Наука и техника, 1978, – 230 с.

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

Тел.: +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

Новикова 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

Тел.: +7 (495) 230-82-24

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

E-mail: bns@igem.ru

Тел.: +7 (495) 951-72-70

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

E-mail: boeva@igem.ru

Тел.: +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

Тел.: +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

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 (495) 939-12-26