

## БИОГЕННЫЙ ГЕМАТИТ БОГАТЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД БЕЛЕНИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЛГОРОДСКОГО РАЙОНА КМА

В. М. Новиков<sup>1</sup>, Н. С. Бортников<sup>1</sup>, Н. М. Боева<sup>1</sup>, А. П. Жухлистов<sup>1</sup>,  
Л. В. Зайцева<sup>2</sup>, А. А. Новакова<sup>3</sup>, Ю. Е. Кустов<sup>4</sup>, В. Э. Кочнев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

<sup>2</sup>Палеонтологический институт им. А. А. Борисяка Российской Академии Наук, Москва

<sup>3</sup>Московский государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва

<sup>4</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

Поступила в редакцию 22 октября 2017 г.

**Аннотация:** статья посвящена находке биогенного гематита в богатых железных рудах, слагающих кору выветривания (КВ) железистых кварцитов Беленихинского месторождения КМА. Электронномикроскопическим методом установлены две морфологические формы минерала, развитые соответственно в кровле и подошве КВ. Первый биогенный гематит слагает шаровидные колонии ромбоэдрических кристаллов размером около 20 мкм, образовавшихся в результате раскристаллизации биоморфного железистого вещества. Второй представлен колониями пластинчатых кристаллов, различной (вплоть до шаровидной) морфологии.

**Ключевые слова:** богатые железные руды, биогенный гематит, органическое вещество.

### BIOGENIC HEMATITE OF RICH IRON ORE OF BELENIKHINSKY FIELD OF BELGOROD DISTRICT KMA

**Abstract:** the article is CW devoted to the discovery of biogenic hematite in rich iron ores that form the weathering crust of quartzite of the Belenikhinsky deposit of the KMA. Electron microscopic method established two morphological forms of the mineral, developed respectively in the roof and the base of the CW. The first composes globular colonies of rhombohedral crystals about 20  $\mu\text{m}$  formed as a result of the crystallization of the biomorphic ferrous substance. The second is represented by colonies of lamellar crystals, various (up to globular) morphology.

**Key words:** rich iron ores, biogenic hematite, organic matter.

Представления о возможном участии микроорганизмов в формировании гематита гипергенных железных руд возникли в связи с открытием биогенного ферригидрита как протогематитового вещества. Впервые биогенный гематит был установлен Ф.В. Чухровым в красных охрах коры выветривания (КВ) месторождения Моа на Кубе. Минерал представлен дисковидными округлыми тельцами размером в доли и первые микроны, рассматриваемыми как реликты бактерии *Gallionella*. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, гематитовые диски, в свою очередь, сложены мелкими (сотые доли микрона) гексагональными листочками. Реликты бактериальных форм гематита свидетельствуют, что его образование происходило через стадию ферригидрита [1]. Позднее биогенный гематит был обнаружен и изучен в различных гипергенных образованиях, и в частности, в разновозрастных КВ [2–4]. Первые сведения о находке этого минерала в богатых железных рудах (БЖР) Яковлевского и Стойленского месторождений

КМА, представляющих собой КВ железистых кварцитов появились в работе М. Ю. Меркушовой с соавторами [5]. БЖР являются полигенетическими, образованными в результате выветривания железистых кварцитов и наложенных на элювий диагенетических и эпигенетических процессов [6–8]. В настоящей статье авторами приведены данные детального изучения химического и минерального составов БЖР Беленихинского месторождения КМА.

Линейно-площадная КВ, вскрываемая в пределах рассматриваемого месторождения, приурочена к тектонически ослабленной зоне в железистых кварцитах. Мощность КВ достигает первых сотен метров от поверхности кристаллического фундамента. БЖР перекрыты толщей осадочных пород на глубинах от 375 до 544 м, и представлены единой залежью линейно-площадного типа. Протяженность ее с севера на юг составляет 2,5 км при максимальной ширине 0,6 км. Руды центральной залежи – мартитовые, хлорит-мартитовые и мартитовые с железной слюдкой. В ее

краевых частях они представлены мартит-гидрогематитовыми, гетит-гидрогематитовыми разностями. Остаточные руды во многом наследуют состав и текстурные признаки железистых кварцитов. Так, мартитовые руды сохраняют тонкополосчатую текстуру исходных кварцитов, обычно они пористые и, часто, рыхлые. В верхних частях залежей, в зоне карбонатной цементации, все руды обогащены сидеритом.

В разрезе изученной скважины руды залегают на глубине 494–673 м. Их мощность составляет более 150 м. Установлено следующее зональное строение залежи (сверху вниз):

Зона I – БЖР, содержащие гидроокислы алюминия. В ней проявлены вторичные процессы карбонатизации.

Зона II – БЖР, кремневый модуль 0,75, рыхлые бескварцевые или малокварцевые продукты выветривания. Глинистая составляющая включает бертьерин и каолинит.

Зона III – БЖР рыхлые или слабосвязанные, кремневый модуль 0,75–1,0. Глинистая часть представлена

каолинитом.

Зона IV – окисленные, частично дезинтегрированные железистые кварциты.

Промышленный продукт (БЖР) рассматриваемых КВ связан с тремя верхними зонами, причем зоны II и III содержат преимущественно рыхлые руды. Наиболее широко развиты мартитовые, гематитовые, хлорит-мартитовые и мартитовые с железной слюдкой руды.

Исследования минерального состава руд проводились с помощью сканирующих электронных микроскопов CamScan-4 (Cambridge) и TESCAN VEGA ПХМУ (Tescan), установки синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (чувствительность весов 25 нг, скорость нагревания образцов – 10 °/мин). Измерения химического состава руд проводилось с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios «RANalytical» в аккредитованной лаборатории ИГЕМ РАН (аналитик Якушев А.И.).

Электронномикроскопическим методом (СЭМ) установлено, что биогенный гематит в зависимости от глубины залегания БЖР в КВ представлен различными

биоморфными формами. В верхних ее горизонтах, установлены скопления шаровидных колоний гематита размером от 0,1 до 0,5 мм, образовавшихся в результате раскристаллизации биоморфного железистого вещества. Поверхность колоний покрыта «бугристой» биоминеральной пленкой толщиной в первые мкм (рис. 1а). В разрывах пленки наблюдаются скопления хорошо оформленных ромбоэдрических и пластинчатых кристаллов гематита. Они хаотично расположены, их размеры близки и составляют около 20 мкм (рис. 1б).

Вблизи подошвы КВ, на границе с окисленными железистыми кварцитами, минерал образует трудноразличимые псевдо-шаровидные формы, имеющие волокнистую поверхность и состоящие из мелких (от первых до 5 мкм) кристаллов (рис. 2а). Последние, в свою очередь, формируют более крупные фигуры (рис. 2б). На их изломе видно, что волокна имеют пластинчатую форму и радиально-лучистое строение. Важно отметить, что среди них отмечаются отдельные ромбоэдрические кристаллы гематита, подобные описанным выше для верхней зоны БЖР (рис. 2в).

Кривые нагревания образцов из двух изучаемых зон, полученные методом синхронного термического анализа, идентичны (рис. 3). Наличие аморфной гидроокиси железа (протоисточника гематита) отвечает выположенный эндотермический

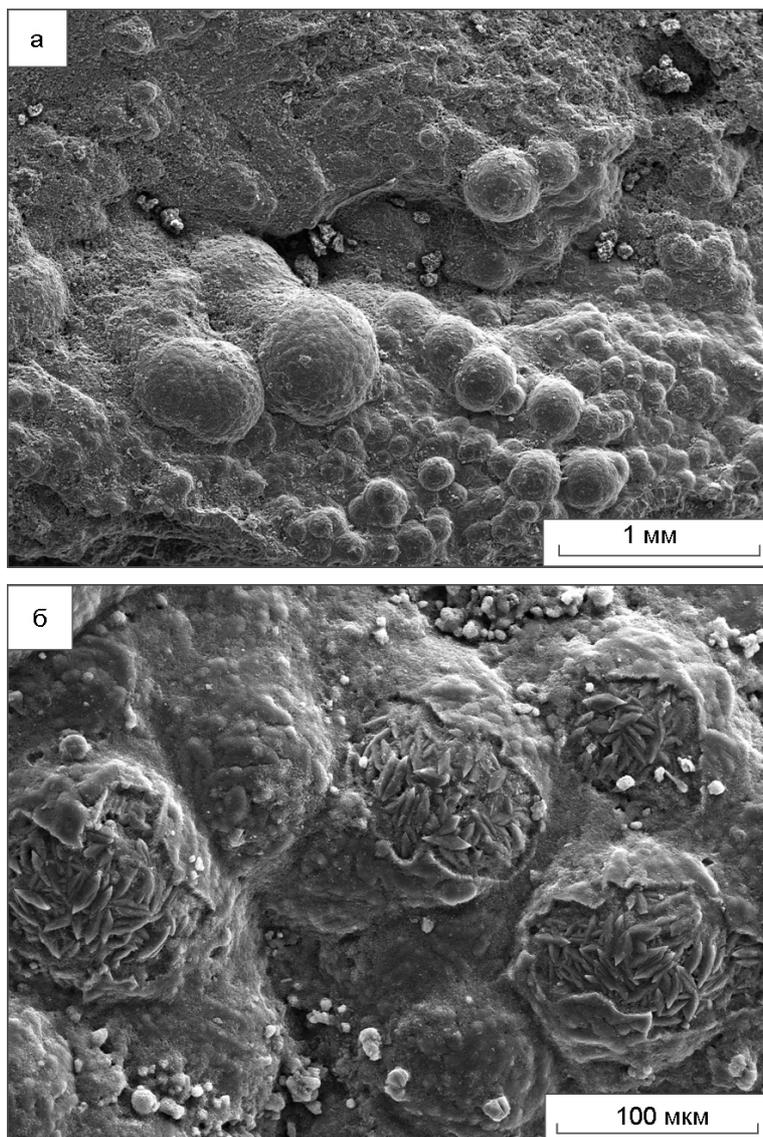


Рис. 1. Шаровидные колонии биогенного гематита (а), ромбоэдрические и пластинчатые кристаллы биогенного гематита в разрывах био пленки (б). СЭМ.

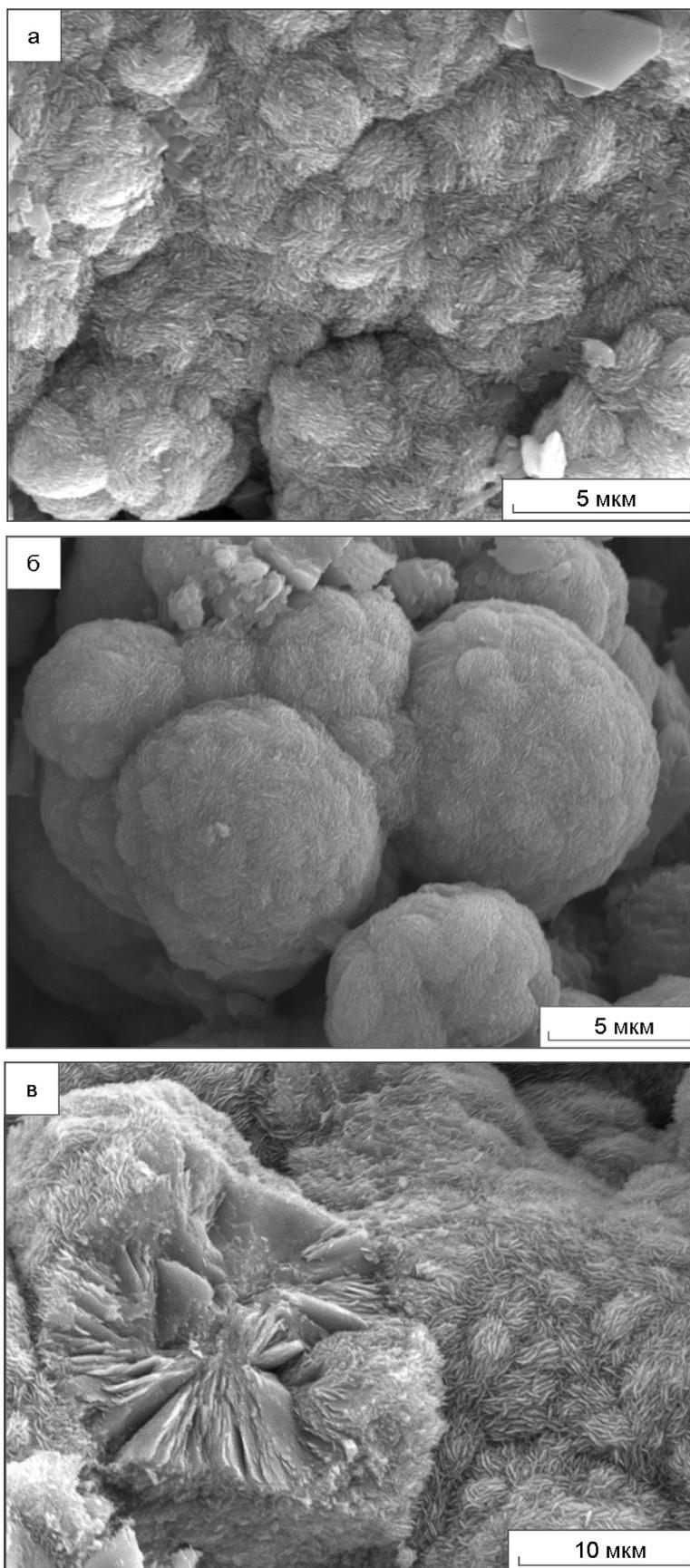


Рис. 2. Псевдо-шаровидные формы кристаллов гематита (а), крупные шаровидные формы биогенного гематита (б), радиально-лучистые, пластинчатые, с отдельными включениями ромбоэдрических, кристаллы гематита (в). СЭМ.

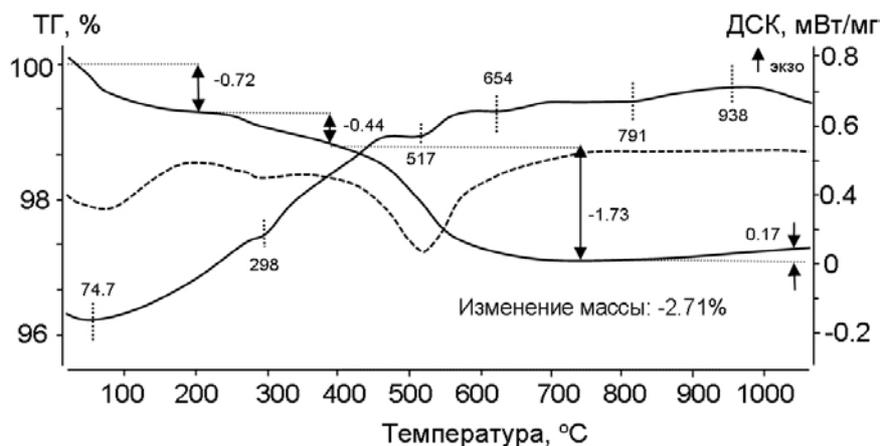


Рис. 3. Кривые синхронного термического анализа образца БЖР.

эффект на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с максимумом около  $100^{\circ}\text{C}$  и потерей веса  $2,14\%$ . В интервале температур  $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$  происходит дегидроксилизация ферригидрита, потеря массы при этом составляет  $0,44\%$ . Учитывая, что содержание химически связанной воды в минерале  $5,34\%$ , количество его в пробе соответствует  $8\%$ . Диссоциация сидерита с улетучиванием  $\text{CO}_2$  наблюдается в виде эндозффекта с максимумом при температуре  $517^{\circ}\text{C}$ . По количественным данным термогравиметрического анализа (ТГ) можно рассчитать количество присутствующего в пробе сидерита:

$$C_{(\text{сидерита})} = \frac{M_{\text{FeCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} d = \frac{116}{44} d = 2,64 * 1,73 = 4,5,$$

где  $C$  – содержание сидерита, %

$M$  – молекулярный вес вещества,

$d$  – потери массы при нагревании, %.

Незначительное присутствие в пробе бертьерина фиксируется в виде эндозффекта на кривой ДСК с максимумом при температуре  $654^{\circ}\text{C}$ . Небольшой эндозффект при температуре около  $791^{\circ}\text{C}$  соответствует обратимому полиморфному превращению  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При температуре  $942^{\circ}\text{C}$  фиксируется экзозффект, связанный с преобразованием гематита в магнетит. Об этом же свидетельствует прибавка в весе на кривой ТГ [9]. Съёмка проводилась в атмосфере кислорода и в атмосфере аргона. В присутствии кислорода происходит окислительно-восстановительная реакция и образование магнетита, в атмосфере аргона этот эффект не проявляется [10].

Рентгенофлуоресцентный анализ исследуемых образцов подтверждает их минеральный состав ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $93,48$  масс.%). Остальные компоненты присутствуют в небольших количествах ( $\text{SiO}_2$  –  $1,88$  масс.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $1,51$  масс.%).

Эксперименты по синтезу гематита показывают значительную (если не определяющую) роль органического вещества в формировании структурно-морфологических разновидностей и размеров индивидов минерала. Фишером и Швертманом в водной

среде при pH 6 и температуре  $70^{\circ}\text{C}$  изучалось образование гематита из аморфной гидроокиси трехвалентного железа в присутствии и отсутствии оксалата аммония. С помощью электронной микроскопии было установлено, что в первом случае образовывались эллипсоидальные формы, сложенные агрегатами гексагональных кристаллов гематита размером  $50\text{--}100$  нм. Являясь матрицей для гидроокиси железа, оксалат ускорял образование центров кристаллизации минерала. В его отсутствии 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 минерала [11]. В более поздних опытах дискообразные и эллипсоидальные формы гематита, синтезированные с участием органических соединений, оказались сложены одинаково ориентированными нано частицами и характеризовались дифракционными картинками, свойственными монокристаллам этого минерала [12, 13]. Подобные образования обычны, в основном, для искусственно полученных соединений и минералов. Их формирование может происходить также через агрегацию покрытых органическими компонентами первичных наночастиц в мезокристалл с последующей их трансформацией при вытеснении органики в монокристалл. Процесс сопровождается двойникованием дисков по направлению  $[1010]$  с образованием веерообразных агрегатов.

Таким образом, изучая гематит из БЖР, удалось достоверно установить его биогенное происхождение. Реликты бактериальных форм гематита и морфология новообразованных кристаллов свидетельствуют, что его образование происходило через стадию ферригидрита, который частично сохранился в исследуемых образцах.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гитергенные окислы железа / М.: Наука, 1975. – 206с.
2. 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. – В. 19. – С.66–77.
3. Первая находка биогенного наногематита в бокситоносной коре выветривания базальтов Южного Вьетнама / Н. С. Бортников [и др.] / ДАН, 2013. – Т. 453. – № 3. – С. 305–309.
4. Биогенные наноминералы оксидов железа в корях выветривания базальтов континентальных окраин Азии на примере Дальнего Востока России и Вьетнама. Статья 2. Гематит / В. М. Новиков [и др.] // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2016. – № 4. – С. 23–30.
5. Меркушова, М. Ю. Биоморфные структуры в богатых железных рудах КМА (по результатам электронно-микроскопического исследования) / М. Ю. Меркушова, Е. А. Жегалло // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2016. – № 2 – С. 150–154.
6. Никулин, И. И. Типы гипергенных богатых железных руд Белгородского района Курской магнитной аномалии. / И. И. Никулин, А. Д. Савко, М. Ю. Меркушова // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2016. № 3. С. 71–82.
7. Железные руды КМА / Н.И. Голивкин [и др.] / Геоинформмарк, 2001. –616 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.: +7-495-230-8224*

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

*Боева Наталья Михайловна, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник,  
E-mail: boeva@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8436*

*Жухлистов Анатолий Павлович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник,  
Тел.: +7-495-230-8436; E-mail: anzhu@igem.ru*

*Палеонтологический институт им. А. А. Борисьяка Российской академии наук, (ПИН РАН), Москва  
Зайцева Любовь Васильевна, старший научный сотрудник  
E-mail: zait@paleo.ru; Тел.: +7-495-339-9144*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ), Москва  
Новикова Алла Андреевна, главный научный сотрудник физического факультета, доктор физико-математических наук, профессор  
E-mail: novakova.alla@gmail.com; Тел.: +7-405-939-1226*

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС), Москва  
Кустов Юрий Евгеньевич, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник  
E-mail: vims-kustov@mail.ru; Тел.: +7-495-951-6121*

*Кочнев Валерий Эрвинович, ведущий научный сотрудник  
E-mail: vims-kochnev@mail.ru; Тел.: +7-495-951-6121*

8. Никулин, И. И. Железорудные коры выветривания Белгородского района Курской магнитной аномалии / И. И. Никулин, А. Д. Савко // Тр.НИИ геологии Воронеж. гос. ун-та. – 2015. – Вып.85. – 102с.
9. Боева, Н. М. Синхронный термический анализ как современный метод диагностики и изучения биогенных и абиогенных гипергенных минералов / Н. М. Боева // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2016. – № 3. С. 40–42.
10. Биогенный наноматит в кирасе бокситоносной коры выветривания базальтов Южного Вьетнама / Н. С. Бортников [и др.] // ДАН, 2013. – Т. 451. – № 2. – С. 207–210.
11. Fischer, W. R. The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide / W. R. Fischerand, U. Schwertmann // Clays and Clay Mineral. 1975. – V 23. – № 11. – P. 33–37.
12. 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.
13. 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.

*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., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher  
E-mail: boeva@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8467*

*Zhukhlistov A. P., the PhD of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher  
E-mail: anzhu@igem.ru; Тел.: +7-495-230-8436*

*Borisyyak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
Zaitseva L.V., senior researcher  
E-mail: zait@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*

*All-Russian research Institute of mineral raw materials (VIMS), Moscow  
Kustov Yu. E., the PhD of Geological and Mineralogical Sciences, senior researcher  
E-mail: vims-kustov@mail.ru; Тел.: +7-495-951-6121*

*Kochnev V. E., senior researcher  
E-mail: vims-kochnev@mail.ru; Тел.: +7-495-951-6121*