

---

---

# ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ МУЗЕОЛОГИЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

---

---

УДК 548.3 + 549.5

DOI 10.29003/m3150.0514-7468.2023\_45\_1/59-65

## ВЕРНАДИТ — ПРОДУКТ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ. ЭКСПОНАТЫ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ КОЛЛЕКЦИИ МУЗЕЯ ЗЕМЛЕВЕДЕНИЯ МГУ

**Н.А. Громалова, П.А. Чехович\***

*Приведены краткие сведения об образцах вернадита из минералогического собрания Музея землеведения, которые переданы для экспонирования на выставку, организованную к юбилею В.И. Вернадского. Рассмотрены история находок и изучения этого минерала, особенности его химизма, современные представления о кристаллической структуре, генезисе, а также некоторые возможности практического применения. Атрибуция выставочных образцов как вернадитов представляется сомнительной из-за отсутствия сведений об их инструментальной диагностике.*

**Ключевые слова:** вернадит, нанокристаллические оксиды, бернессит, кристаллохимия, жизнедеятельность микроорганизмов, музейные коллекции.

**Ссылка для цитирования:** Громалова Н.А., Чехович П.А. Вернадит — продукт жизнедеятельности микроорганизмов. Экспонаты в минералогической коллекции Музея землеведения МГУ // Жизнь Земли. 2023. Т. 45, № 1. С. 59–65. DOI: 10.29003/m3150.0514-7468.2023\_45\_1/59-65.

*Поступила 08.02.2023 / Принята к публикации 08.02.2023*

## VERNADITE AS A METABOLIC PRODUCT OF MICROORGANISMS. MINERALOGICAL SPECIMENS FROM THE EARTH SCIENCE MUSEUM

**N.A. Gromalova, PhD, P.A. Chekhovich, Dr. Sci (Geol. and Mineral.)**

*Lomonosov Moscow State University (Earth Science Museum)*

*Brief information is given about the samples of vernadite from the mineralogical collection of the Earth Science Museum, which were passed for display at the exhibition organized for the anniversary of V.I. Vernadsky. The history of the discovery and studying of vernadite and features of its chemism, modern concepts of its crystal structure, genesis as well as some practical applications are addressed. Attribution of the exhibition samples as vernadites is questionable due to the lack of information about their instrumental diagnostics.*

---

\* Громалова Наталья Александровна – к.г.-м.н., с.н.с., [gromalnat@mail.ru](mailto:gromalnat@mail.ru); Чехович Пётр Андреевич – д.г.-м.н., зав. сектором минералогии и истории Земли, Музей землеведения МГУ, [p.chekhovich@gmail.com](mailto:p.chekhovich@gmail.com).

**Keywords:** vernadite, nanocrystalline oxides, birnessite, crystal chemistry, microbial metabolism, museum collections.

**For citation:** Gromalova, N.A., Chekhovich, P.A., “Vernadite as a metabolic product of microorganisms. Mineralogical specimens from the Earth Science Museum”, *Zhizn Zemli* [Life of the Earth] 45, no 1, 59–65 (2023) (in Russ., abstract in Engl.) DOI: 10.29003/m3150.0514-7468.2023\_45\_1/59-65.

**Введение.** Многим любителям камня хорошо известны причудливые ветвистые узоры, часто встречающиеся на поверхностях напластования и в тонких трещинах различных горных пород — известняков, сланцев, доломитов. Такие образования обозначают собирательным термином «дендриты» (от греческого δένδρον – дерево). Чаще всего они образованы скрытокристаллической смесью окислов марганца, однако их точная минералогическая диагностика требует применения весьма сложных инструментальных методов. Подготовка экспозиционного материала для выставки к 160-летию В.И. Вернадского даёт повод обсудить некоторые из предметов музейной коллекции, атрибутированные как «вернадит» — минерал, впервые открытый в России и получивший своё название в честь знаменитого российского учёного – геохимика и минералога (рис. 1).

**Состав и свойства.** Согласно современным данным, вернадит представляет собой нанокристаллический оксид марганца, отвечающий кристаллохимической формуле  $(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Na^{+})_2(O, OH)_2 \cdot nH_2O$ . Он кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет параметры элементарной ячейки  $a = 2,85(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,7 \text{ \AA}$ . Минерал непрозрачный,



**Рис. 1.** Вернадит в виде дендритов на кремнистом известняке. Забайкалье. Дар студентов МГУ, 1957 г. Образец ВФ-5305 из коллекции МЗ МГУ.

**Fig. 1.** Vernadite as dendrites on siliceous limestone. Transbaikalia. A gift from students of Moscow State University, 1957. Sample VF-5305 from the collection of the Earth Science Museum, Moscow State University.

чёрного цвета, характеризуется смоляным или тусклым блеском, цвет черты — чёрный или шоколадно-коричневый, спайность не наблюдается, твёрдость по шкале Мооса 2, плотность 2,9–3,0 г/см<sup>3</sup>. Вернадит обычен в ассоциации с тодорокитом, романешитом, криптомеланом, пирролюзитом, манганитом, ферригидритом.

**История находок.** Первоначально вернадит был найден в трещинах окисленной бустамит–родонитовой породы среди метаморфизованных осадочных марганцевых руд на Кусимовском месторождении в Башкирии (Южный Урал) и был определён А.Г. Бетехтиным как «гидрат двуокиси марганца» [1]. Минерал присутствует здесь в виде порошковатых охристых масс тёмно-бурого или тёмно-коричневого цвета в ассоциации с браунитом, гематитом, халцедоном, кварцем, родонитом, спессартином, пьомонтитом, псиломеланом и пирролюзитом. Позднее для него было предложено название вернадит [2]. Теперь он известен из месторождений Керченского железорудного бассейна, Северного и Среднего Урала, Забайкалья, широко представлен в глубоководных залежах железомарганцевых оксидных руд на дне океана.

Вернадит диагностирован также на месторождениях нерудных ископаемых, где марганцевая минерализация придаёт исключительное своеобразие и красоту такому ценному виду сырья, как облицовочный камень. Известно, в частности, месторождение редких сортов цветного мрамора в Симферопольском районе Крыма (Биюк-Янкойский карьер на плато Чатырдаг), где добывался мрамор, использованный в облицовке станций московского метрополитена, устройстве интерьеров общественных зданий и т. п.

**История изучения.** Существенное продвижение в изучении кристаллохимии и генезиса вернадита связано с работами известного российского минералога – профессора Е.И. Семёнова (1927–2017). Им были выявлены большие скопления этого минерала в ядрах щелочных пегматитов Ловозерского массива (Кольский п-ов, гора Лепхе-Нельм). Вернадит здесь заполняет полости среди натролита, образуя агрегаты размером до 20×20×10 см и псевдоморфозы по шизолиту. В более поздней работе этот минерал был переопределён Е.И. Семёновым как бернессит. В обширном списке минералов Ловозерского массива вернадит приводится А.П. Хомяковым [4]. Имеются сведения о том, что инструментально диагностированный вернадит присутствует в минералогической коллекции Геологического института Кольского научного центра РАН, однако, как указано в процитированном источнике, достоверность этой диагностики остаётся не вполне ясной.

Возможно, эта неопределённость даёт основание считать вернадит «недиагностированным бернесситом» [6]. Сравнение дифрактограмм показывает, впрочем, что переходные формы от бернессита к вернадиту отсутствуют [5], и поэтому такое предположение вполне аргументированно оспаривается. Как бы то ни было, но в последней версии официального списка минералов IMA (май 2022 г.)<sup>1</sup> вернадит всё ещё значится со статусом «Q» (questionable). Это относится к недостаточно охарактеризованным минеральным видам, обоснованность которых может быть сомнительной.

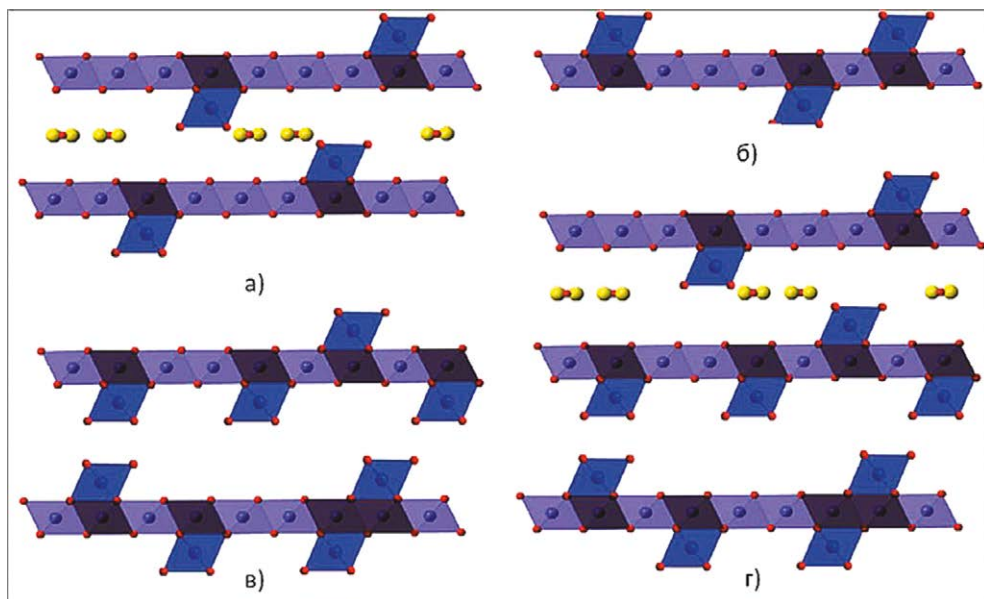
**Некоторые особенности химизма, структуры и генезиса.** Охарактеризованная выше ситуация определяется прежде всего тем, что вернадит – это слабокристаллизованный наноминерал с высокой плотностью дефектов [11]. Он широко распространён в почвах, в пресноводных и морских обстановках, играет важную роль во многих геохимических процессах, таких как глобальный круговорот марганца и адсорбция многих других металлов (например, Co, Cu, Ni, Ti, металлов платиновой группы, редких земель).

<sup>1</sup> [http://cnmnc.main.jp/IMA\\_Master\\_List\\_%282022-05%29.pdf](http://cnmnc.main.jp/IMA_Master_List_%282022-05%29.pdf)

Установлено, что вернадит может быть осаждён путём окисления водного  $Mn^{2+}$ , катализируемого микроорганизмами в наземных и океанических обстановках [7]. Было показано, что различные штаммы грибов и бактерий способны производить оксиды, подобные вернадиту [15]. Их высокая сорбционная способность по отношению к металлу является результатом сочетания небольшого размера частиц, который индуцирует значительное количество граничных участков и вакантных участков слоя, создающих локальный сильный дефицит заряда. В результате этой реакционной способности решётка вернадита оказывает ключевое влияние на подвижность металлов в различных средах [7, 8 и др.].

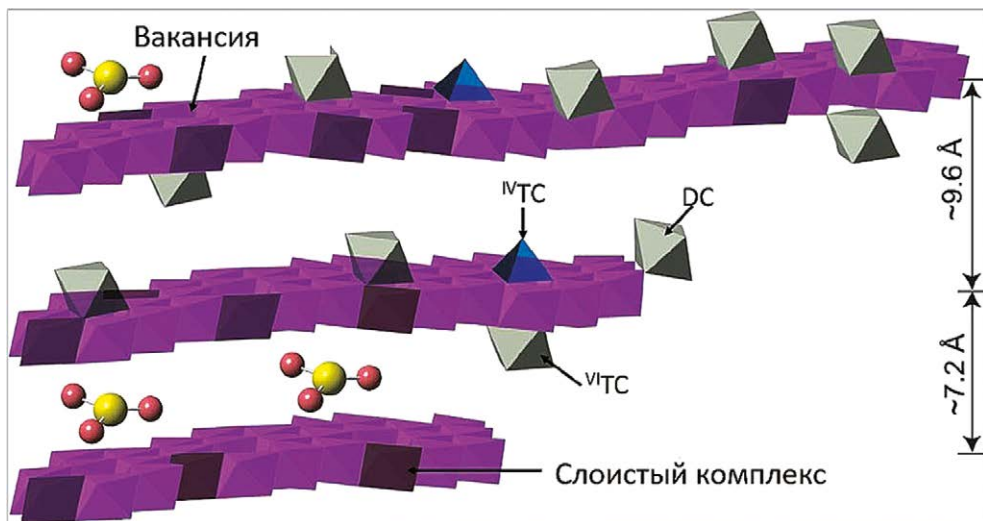
Практический интерес к синтетическим вернадитоподобным фазам ( $MnO_2$ ) возрос в связи с их ролью в создании новых материалов, используемых в производстве высокотехнологичных источников питания, для катализа химико-технологических реакций при переработке отходов [14 и др.]. Несмотря на экологическую, геохимическую и промышленную значимость, кристаллохимическая структура вернадита до конца не определена. Фундаментальные знания об этом необходимы для понимания механизмов распределения микроэлементов в водных средах.

В структурном отношении вернадит может быть классифицирован в нескольких модификациях – как вернадит  $7\text{\AA}$ , вернадит  $10\text{\AA}$  и Fe-вернадит на основании химического состава и особенностей дифракции [8, 10, 13, 16]. В целом вернадит считается нанослоистым манганатом. Его решётка построена из турбостратических (вращающихся относительно друг друга) слоёв, которые сложены из октаэдров  $MnO_6$ , связанных



**Рис. 2.** Структурная модель: а)  $7\text{\AA}$ ; б) монослойной; в)  $10\text{\AA}$  и г) переслаивающейся фаз (вдоль оси  $b$ ). Круги, показанные желтым цветом, соответствуют одновалентным катионам (например,  $Na^+$  и  $K^+$ ), красным цветом – кислороду [8].

**Fig. 2.** The structural model of monolayered: а)  $7\text{\AA}$ ; в)  $10\text{\AA}$  and г) interstratified phases approximately (along the  $b$ -axis). Yellow circles – monovalent cations (e.g.  $Na^+$  and  $K^+$ ), red circles – oxygen [8].



**Рис. 3.** Схематическая диаграмма структуры вернадита, включающая 7Å, монослоистую, 10Å и переслаивающуюся фазы. Круги, показанные желтым цветом, соответствуют одновалентным катионам (например,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ), розовым цветом – кислороду [8].

**Fig. 3.** The schematic diagram of vernadite structure including 7Å, monolayered, 10Å and interstratified phases. Yellow circles – monovalent cations (e.g.  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ), pink circles – oxygen [8].

общими ребрами. Для слоёв Mn характерны некоторые замещения  $\text{Mn}^{4+}$  октаэдрическими вакансиями,  $\text{Mn}^{3+}$  и/или другими катионами более низкой валентности (например,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) [8, 10, 12 и др.]. Дефицит заряда слоёв Mn компенсируется межслоевыми катионами адсорбированных гидратированных катионов, образующих внешнесферные комплексы, и/или адсорбированных катионов, образующих внутрисферные комплексы на вакансиях. Изучение образцов вернадита из железомарганцевых корок, собранных на гайотах Магеллановых гор в северо-западной Пацифике [8], показало, что вернадит представляет собой тонкослойные и изогнутые листообразные нанокристаллы и представлен смесью фаз с толщиной слоя (001)  $\sim 7,2 \text{ \AA}$ ,  $\sim 9,6 \text{ \AA}$  и их переслаивающейся составляющей. Изогнутые листообразные слои обусловлены наличием вакансий и замещений других катионов в слоях Mn (рис. 2, 3). Межслоистая структура вернадита аналогична структуре синтетического  $\delta\text{-MnO}_2$  и дефектного бернессита, предполагающей наличие филломарганцевого каркаса.

**Заключение.** К юбилейной выставке, организуемой в Музее земледования МГУ по случаю 160-летия В.И. Вернадского (март 2023 г.), подготовлено четыре образца. Все они поступили в фонды Музея в период с 1953 по 1957 г. Сведения о проведении инструментальных исследований с этими материалами отсутствуют. В постоянной экспозиции демонстрируются два предмета, происходящие с Урала (дендриты на гнейсе) и из Забайкалья (см. рис. 1). Из фондового хранения на выставку передано ещё два образца, причём наибольший интерес представляет один из них, отобранный на фосфоритовом месторождении Чулактау (Каратауский рудный бассейн). Этот образец вернадита (дендриты на метаморфизованном фосфорите) передан в музейную коллекцию из Научно-исследовательского института горно-химического сырья в 1956 г. и связан с именем известного советского геолога, профессора Бориса Михайловича

Гиммельфарба (1900–1967). Возможно, что именно этот образец проходил необходимые лабораторные испытания, и его атрибуция имеет под собой определённые основания. Правильность минералогической атрибуции остальных образцов представляется сомнительной.

**Источники финансирования.** Исследования выполнены в рамках госзадания Минобрнауки России для МГУ имени М.В. Ломоносова (рег. №№ АААА-А16-116042710030-7).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г. О новых минеральных видах группы гидроокислов марганца // Зап. Мин. общ. 1937. Ч. 66, № 4. С. 703–712.
2. Бетехтин А.Г. Южноуральские марганцовые месторождения как сырьевая база Магнитогорского металлургического комбината имени Сталина // Тр. Ин-та геол. наук. Сер. рудных месторождений. 1940. Вып. 30, № 4. 63 с.
3. Дриц В.А., Салынь А.Л. Кристаллохимическая природа океанических образований Fe-Mn вернадитов // Минералогический журнал. 1988. Т. 10, № 2. С. 78–92.
4. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 432 с.
5. Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Rudnitskaya E.S., Beresovskaya V.V., Sivtso A.V. Manganese minerals in clay: a review // Clays and Clay Minerals. 1980. V. 28. P. 346–453.
6. Giovanoli R. Vernadite is random-stacked birnessite // Mineralium Deposita. 1980. V. 15. P. 251–253.
7. Grangeon S., Manceau A., Guilhermet J., Gaillot A.C., Lanson M., Lanson B. Zn sorption modifies dynamically the layer and interlayer structure of vernadite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 85. P. 302–313.
8. Lee S., Xu H., Xu W., Sun X. The structure and crystal chemistry of vernadite in ferromanganese crusts // Acta Crystallographica. 2019. B75. P. 591–598.
9. Manceau A., Gorshkov A.I., Drits V.A. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction // Amer. Mineral. 1992. V. 77. P. 1144–1157.
10. Manceau A., Lanson M., Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 95–128.
11. Manceau A., Marcus M.A., Grangeon S., Lanson M., Lanson B., Gaillot A.-C., Skanthakumar S., Soderholm L. Short-range and long-range order of phyllo-manganate nanoparticles determined using high-energy X-ray scattering // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 193–209.
12. Manceau A., Lanson M., Takahashi Y. Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 2068–2083.
13. Ostwald, J. Ferruginous vernadite in an Indian Ocean ferromanganese nodule // Geol. Mag. 1984. V. 121. P. 483–488.
14. Simonin L., Colin J.-F., Ranieri V., Canevet E., Martin J.-F., Bourbon C., Baetz C., Strobel P., Daniel L., Patoux S. In situ investigations of a Li-rich Mn–Ni layered oxide for Li-ion batteries // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 11316–11322.
15. Tebo B.M., Barga, J.R., Clement B.G., Dick G.J., Murray K.J., Parker D., Verity R., Webb S.M. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2004. V. 32. P. 287–328.
16. Varentsov I.M., Drits V.A., Gorshkov A.I., Sivtsov A.V. & Sakharov B.A. Mn-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis // Mar. Geol. 1991. V. 96. P. 53–70.

## REFERENCES

1. Betekhtin, A.G., "On new mineral species of the manganese hydroxide group", *Proc. of the Russian Mineralogical Soc.* **66**, no 4, 703–712 (1937) (in Russian).
2. Betekhtin, A.G., "Manganese deposits of Yuzhnouralsk as a resource base for the Stalin Magnitogorsk Iron and Steel Works", *Proc. of the Institute of Geol. Sciences. Ser. of ore deposits* **30**, no 4, 63 p. (1940) (in Russian).
3. Drits, V.A., Salyn, A.L., "Crystal-chemical nature of oceanic formations of Fe-Mn vernadites", *Mineral. Mag.* **10**, no 2, 78–92 (1988) (in Russian).
4. Pekov, I.V., *Lovozero massif: history of research, pegmatites, minerals.* (Moscow: Zemlya, 2001) (in Russian).
5. Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Rudnitskaya, E.S., Beresovskaya, V.V., Sivtsov, A.V., "Manganese minerals in clay: a review", *Clays and Clay Minerals* **28**, 346–453 (1980).
6. Giovanoli, R., "Vernadite is random-stacked birnessite", *Mineralium Deposita* **15**, 251–253 (1980).
7. Grangeon, S., Manceau, A., Guilhermet, J., Gaillot, A.C., Lanson, M., Lanson, B., "Zn sorption modifies dynamically the layer and interlayer structure of vernadite", *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 302–313 (2012).
8. Lee, S., Xu, H., Xu, W., Sun, X., "The structure and crystal chemistry of vernadite in ferromanganese crusts", *Acta Crystallographica* **B75**, 591–598 (2019).
9. Manceau, A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., "Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction", *Amer. Mineral* **77**, 1144–1157 (1992).
10. Manceau, A., Lanson, M., Geoffroy, N., "Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction", *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 95–128 (2007).
11. Manceau, A., Marcus, M. A., Grangeon, S., Lanson, M., Lanson, B., Gaillot, A.-C., Skanthakumar, S., Soderholm, L., "Short-range and long-range order of phyllo-manganate nanoparticles determined using high-energy X-ray scattering", *J. Appl. Cryst.* **46**, 193–209 (2013).
12. Manceau, A., Lanson, M., Takahashi, Y., "Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule", *Am. Mineral.* **99**, 2068–2083 (2014).
13. Ostwald, J., "Ferruginous vernadite in an Indian Ocean ferromanganese nodule", *Geol. Mag.* **121**, 483–488 (1984).
14. Simonin, L., Colin, J.-F., Ranieri, V., Canevet, E., Martin, J.-F., Bourbon, C., Baehtz, C., Strobel, P., Daniel, L., Patoux, S., "In situ investigations of a Li-rich Mn–Ni layered oxide for Li-ion batteries", *J. Mater. Chem.* **22**, 11316–11322 (2012).
15. Tebo, B.M., Barga, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., "Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation", *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **32**, 287–328 (2004).
16. Varentsov, I.M., Drits, V.A., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V. & Sakharov, B.A., "Mn-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis", *Mar. Geol.* **96**, 53–70 (1991).