СОВРЕМЕННЫЕ КОНКРЕЦИИ: МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД

Часть 2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ОСАЖДЕНИЮ КАРБОНАТОВ С ПОМОЩЬЮ БАКТЕРИАЛЬНЫХ СООБЩЕСТВ

Л. В. Леонова¹, Л. Ю. Кузьмина², А. С. Рябова², Ю. С. Симакова³, С. П. Главатских¹, О. Я. Червяцова⁴

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; lvleonova@yandex.ru

²Институт биологии УНЦ РАН, Уфа; ljku@anrb.ru

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; yulia5-07@mail.ru

⁴Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, Башкортостан; kittary@yandex.ru

В статье приводятся результаты серии экспериментов по природно-лабораторному отложению карбонатов бактериальными сообществами. В эксперименте № 1 были выявлены питательные среды, наиболее благоприятные для отложения CaCO_3 , и установлена морфология новообразований: кристаллы и микроконкреции. Эксперимент № 2 показал, что сообщества бактерий и изоляты отлагают кальцит в виде расщеплённых кристаллов и агрегатов гантелеобразного или шаровидного облика. В задачи эксперимента 3 и 4 входило изучение бактериальных карбонатов, полученных при повышении магнизальности в составе питательной среды, а также при добавлении хлорида марганца. Минеральные фазы (биоинокулянты и новообразования) изучались комплексом физических методов. Полученные данные подтверждают гипотезу бактериального происхождения природных образований кальцита в пещерах.

Ключевые слова: эксперимент, биоинокулянты, бактериальные сообщества, бактериальные карбонаты.

MODERN NODULES: MINERALOGICAL INVESTIGATION AND MODELLING EXPERIMENTS

Part 2. EXPERIMENTS ON CARBONATE DEPOSITION BY BACTERIAL COMMUNITIES

L. V. Leonova¹, L. Y. Kuz'mina², A. S. Ryabova², Y. S. Simakova³, S. P. Glavatskikh¹, O. Ya. Cherviatcova⁴

¹ Institute of Geology and Geochemistry UD RAS, Ekaterinburg, lvleonova@yandex.ru

² Institute of Biology, Ufa, ljku@anrb.ru

³ Institute of Geology Komi SC UD RAS, Syktyvkar, yulia5-07@mail.ru

⁴ Shulgan-Tash State Nature Reserve, Irgizly, kittary@yandex.ru

In the article the results of set of experiments on bacterial natural and laboratory carbonate deposition are presented. In the experiment №1 we revealed the most favorable for the deposition of CaCO_3 nutrient medium and established the morphology of neo-formed crystals and micronodules. Experiment №2 demonstrated that the bacterial communities and isolates deposited calcite in the form of split crystals and aggregates of dumbbell-like or globular shape. The main task of the experiment 3 and 4 was to study bacterial carbonates obtained by increasing the magnesium content in the nutrient medium and adding of manganese chloride. The mineral phase (bioinoculants and new formations) were studied by a complex of physical methods. Our data support the hypothesis of bacterial origin of natural calcite formations in caves.

Keywords: experiments, bioinoculants, bacterial communities, biogenic carbonates.

Введение

Эксперименты по осаждению карбонатов в лабораторных условиях бактериальными сообществами, взятыми из природных экосистем, начаты нами в 2014 году. Первоначальной задачей работы было изучение гетеротрофных бактериальных сообществ и чистых культур бактерий, ассоциирующих с минеральными образованиями пещеры Шульган-Таш, и оценка

их способности осаждать биокарбонаты *in vitro*. Однако в процессе работы выяснилось, что результаты экспериментов имеют более широкое значение и могут объяснить, в частности, процесс отложения карбонатов в таких литологических образованиях, как карбонатные обособления, цемент песчаников и конкреции песчанникового типа, а также корки, цементирующие макрофоссилии в рифо-

генных телах, и структуры «строматолитов» в иловых холмах.

Объект и методы исследования

Для исследований в качестве биоинокулянтов были взяты минеральные образования пещеры Шульган-Таш, происхождение которых считается дискуссионным. Это нитевидные агрегаты кальцита (needle-fibre calcite,

NFC) или “лунное молоко” (мондмилх) (рис. 1, а, б), отобранные с потолка зала Верхний. Известно, что мондмилх также образуется в трещинах и полостях известняков, в пустотах почв на карбонатных почвообразующих породах по всему миру [6, 11]. Механизм формирования нитевидных агрегатов исследователи объясняют хемогенным осаждением кальцита из пара за счет роста частиц на множественных центрах кристаллизации [5] или путём водно-хемогенного отложения при неустойчивых условиях кристаллизации [3]. Согласно биогенной гипотезе, активно обсуждающейся в последнее время, нитевидные кристаллы интерпретируются как кальцификаты гифов грибов или актинобактерий [6]. Однако остаётся необъяснимой прямолинейная форма нитей кальцита (рис. 1, б).

Другим биоинокулянтom послужили кальцитовые образования — “бассейновые пальцы” (Pool fingers) (рис. 1, в, г), взятые ниже уреза воды в слабопроточном подземном водоеме Дальнее Верхнее озеро пещеры Шульган-Таш, где максимальная их длина достигает 1.5 метров. В агрегатах Pool fingers при протравливании кислотой наблюдается осевой нитевидный ка-

нал, который связывается с фоссилизацией нитчатых форм железобактерий [9].

Также в качестве биоинокулянтов использовались грунт из зала Радужный и маломощная серая лесная почва с поверхности пещерного массива над залом Верхний.

Предпосылкой наших экспериментов послужил тот факт, что осаждение карбонатов происходит при участии цианобактериальных сообществ, вторичных анаэробов (денитрификаторов, сульфатредукторов, метаногенов), аэробов, использующих летучие жирные кислоты (ЛЖК), и аммонификаторов-деструкторов [1].

В процессе работ по эксперименту 1 решались вопросы: будут ли развиваться бактериальные сообщества этих геоэкосистем в лабораторных условиях и отлагать минералы? Для выделения гетеротрофных бактерий использовали питательные среды с белковыми гидролизатами (ГМФ) и органическими кислотами, для отверждения сред использовали агар (15 г/л), pH доводили до 7 добавлением NaOH. В экспериментах использовались следующие составы сред, (г/л):

1) ГМФ (НПЦ «Биокомпас») (ферментативный гидролизат мяса —

10.0, дрожжевой автолизат — 2.0, NaCl — 5.0);

2) Gran's [8] (измененная) (г/л): $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 3.3, KNO_3 — 0.5, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 0.25, яблочная кислота — 4.02;

3) Variant 3 [7] (измененная) (г/л): $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 3.3, KNO_3 — 0.5, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 0.25, янтарная кислота — 3.54;

4) среда с ЛЖК [2] (измененная) (г/л): $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.2, CaCl_2 — 2.0, Na-соли кислот (уксусной или масляной) — 2.0, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — 0.5, NaCl — 0.1;

5) среда Ван Дельдена (измененная) (г/л): $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 1.0, лактат Са — 5.0, аспарагин — 1.0, K_2HPO_4 — 0.5, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_3$ — следы;

6) пептонная вода (измененная) (г/л): CaCl_2 — 2, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5, пептон — 5.0, K_2HPO_4 — 1.0, KH_2PO_4 — 1.0, NaCl — следы.

Выделение и учет численности микроорганизмов природных образцов проводились методом последовательных разведений суспензий из образцов и посева на питательные среды в чашках Петри [2], инкубацию посевов производили 21 сутки при температуре +22 °С, для оценки степени бактериального кристаллообразования чашки со средой просматривали на оптическом микроскопе (Leica DM1000). Количество выросших микроорганизмов подсчитывали и оценивали в численности колониеобразующих единиц на 1 г сухого образца или грунта (КОЕ/г). Минеральные фазы (биоинокулянты и новообразования) изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, JSM-6390LV JEOL, углеродное напыление), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, Inca Energy 450), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000, излучение — CuK_α , Ni фильтр, 30 кВ, 20 мА, интервал сканирования $2\theta = 2\text{--}55$ и $20\text{--}55^\circ$).

Результаты

В процессе работы было установлено, что в грунте и минеральных образованиях пещеры, а также в почве над пещерой присутствуют в большом количестве аэробные гетеротрофные бактерии, использующие в процессе жизнедеятельности кальциевые соли органических кислот. Оказалось, что их больше всего в грунте ($4.2 \cdot 10^6$ — $4.0 \cdot 10^8$ КОЕ/г) и на порядок меньше в минеральных образованиях пещеры (в мондмилхе — $1.7 \cdot 10^5$ — $1.1 \cdot 10^7$

Рис. 1. Минеральные образования пещеры Шульган-Таш (Башкортостан, д. Иргизлы), используемые в качестве биоинокулянтов: а — нитевидные агрегаты кальцита (needle-fibre calcite, NFC), или “лунное молоко” (мондмилх), б — микрофотография (СЭМ) мондмилха; в — кальцитовые образования «бассейновые пальцы» (Pool fingers), г — микрофотография (СЭМ) «бассейновых пальцев»

Fig. 1. Mineral formations of Shulgan-Tash cave (Bashkortostan, Irgizly settlement) used as bioinoculants: а — filamentary aggregates of calcite (needle-fibre calcite, NFC), or “moon milk” (mondmilh), б — micrograph (SEM) of mondmilh; в — calcite formation “pool fingers”, г — micrograph (SEM) of “pool fingers”

КОЕ/г и в Pool ngers — $2.3-7.8 \cdot 10^6$ КОЕ/г). Однако бактериальные сообщества из пещерных образований (грунт, мондмилх и «бассейновые пальцы») способны более активно вызывать осаждение карбонатов кальция, чем почвенные.

Нами отмечено, что те или иные бактериальные сообщества предпочитают разные органические кислоты. Так, при посеве сообщества «бассейновых пальцев» на среде с янтарной кислотой у 67 % колоний происходило отложение минеральных фаз, тогда как на яблочной кислоте только у 30 %. А сообщество почвы предпочитает среду с яблочной кислотой: около 66 % колоний микроорганизмов отлагали минеральные фазы. Бактериальные сообщества мондмилха на среде с уксусной кислотой в 99 % отлагали кристаллы, а при инокуляции почвенных микроорганизмов на той же самой среде кристалли-

зация шла только у двух колоний из шестидесяти.

Эксперименты показали, что образование кристаллических фаз карбонатов кальция происходит только в аэробных условиях, даже при низких концентрациях источника кальция. Максимум лавинной кристаллизации новообразованных минералов в бактериальном матриксе и вокруг колоний микроорганизмов на средах с органическими кислотами наблюдается после трехнедельного культивирования. Эти новообразования с небольшими различиями в зависимости от типа биоинокулянта представлены кристаллами (рис. 2, а) и микроконкрециями (рис. 2, в, г) карбоната кальция. На рис. 2, г наблюдается последовательное обрастание воронковидных кристаллов биоплёнкой и формирование шаровидных образований.

Эксперимент 2 решал ряд вопросов: меняется ли рН питательной сре-

ды в процессе культивирования бактерий, зависит ли морфология новообразованных минералов от состава питательной среды и видовой принадлежности штаммов; какие минералы карбоната кальция образуются, имеются ли промежуточные минеральные фазы. Из широко представленного микробного сообщества «бассейновых пальцев» ($1.8-4.6 \cdot 10^6$ КОЕ/г), выросшего на дикарбоновых (яблочная и янтарная) кислотах, были отобраны одиннадцать изолятов бактерий — грамположительных и грамотрицательных аэробных и факультативно анаэробных палочек и кокков, которые культивировались на питательных средах Variant 3 (измененная) и Gran's (измененная) (табл. 1).

Для всех штаммов, культивируемых с янтарной кислотой, по результатам измерения рН среды на 21 сутки установлено её защелачивание до 9 при начальном значении рН 7.2.

Рис. 2. Микрофотографии новообразований, полученных в эксперименте 1: а — кристаллы; б — микроконкреции со скорлуповатым строением; в — последовательное обрастание воронковидных кристаллов биоплёнкой и формирование шаровидных микроконкреций

Fig. 2. SEM images of new formations obtained in Experiment 1: a — crystals; б — micronodules with shelly structure; в — sequential fouling of funnellform crystals by biofilms and formation of globular micronodules

Таблица 1

Характеристики микроорганизмов, выбранные для исследований минеральных отложений эксперимента 2

Characteristics of microorganisms selected for the study of mineral formation at experiment 2

Штаммы изоляты	Питательная среда	Форма клеток	Описание колоний: цвет, размер	Цвет грамма*	Потребл глюкозы	Аэробный рост
1-2a	Variant 3	палочки	бесцв. желт мелкие	+	+	±
1-2b	Variant 3	палочки	бесцв. мелкие	—	+	±
1-3	Variant 3	кокки	желтые большие	—		+
1-3a	Variant 3	кокки	желтые мелкие	+	+	+
1-4	Variant 3	палочки	бесцв. большие butyrous	—	+	+
1-5	Variant 3	палочки	оранж. мелкие	—	—	+
1-6	Variant 3 +peptone	палочки	бесцв. большие butyrous	—	+	±
2-2	Gran's medium	палочки	бесцв. большие butyrous	—	—	±
2-5	Gran's medium	кокки	желтые большие	—	+	±
2-6	Gran's medium	палочки	бесцв. большие	—	+	+
2-7	Gran's medium	палочки	бесцв. мелкие	—	+	+

* тесты: «+» — положительный, «—» — отрицательный, «±» — факультативные анаэробы, butyrous — колония маслянистая, жирная; peptone — пептон

Доминирующей формой новообразований можно считать расщеплённые кристаллы, как у изолята 1-2а (рис. 3, а), хотя встречаются и образования специфического габитуса — агрегаты изолята 1-6 (рис. 3, б) и изолята 1-3 (рис. 3, в). Отчетливого влияния состава питательной среды на морфологию новообразований не наблюдалось. Так, изоляты 1-5 (рис. 3, г), 2-5 (рис. 3, д) и 2-7 (рис. 3, е) отлагают расщеплённые кристаллы идентичного габитуса, хотя изолят 1-5 культивировался на среде Variant 3, а изоляты 2-5 и 2-7 — на среде Gran's (табл. 1). Находки бактериальных микрофоссилий в этих однозначно бактериальных карбонатах редки: при увеличении более $\times 4300$ в кристаллической массе лишь некоторых образований можно увидеть остатки захороненных бактерий (рис. 3, г).

По данным рентгендифрактометрического анализа установлено, что новообразования всех 11 изолятов представлены кальцитом без промежуточных фаз (табл. 2). Степень окристаллизованности минерала достаточно высока. На дифракционных кривых он характеризуется узкими и интенсивными рефлексам. На дифрактограммах гелеобразных образцов рентгеноаморфная фаза диагностируется по наличию высокой линии фона и «горбов» (рис. 4, а), на которых наблюдаются отчетливые кальцитовые рефлексы, которые становятся всё более интенсивными по мере высыхания образцов (пробы были получены накануне исследований). Параметры элементарных ячеек, расчи-

танные для кальцитов из образцов 11 изолятов (Si-эталон), достаточно близки, хотя и немного различаются по величине (табл. 2).

Следует отметить, что в результате ранее проведённого эксперимента коллег [12] доминирующей минеральной фазой также был получен кальцит. А некоторые кристаллы в экспериментальной системе с бактериями также включали бактериальные отпечатки на поверхностях. Хотя цели наших экспериментов отличаются, равно как и выбранные штаммы и питательные среды, результаты опытов

демонстрируют, что осаждение кальцита происходит закономерно при подщелачивании среды в процессе жизнедеятельности бактерий.

Эксперименты 3 и 4 проводились с изолятами 1-2а и 14 соответственно. Бактерии штамма 1-2а оказались наиболее жизнеспособными и продуктивными в лабораторных условиях. А для бактерий штамма 14, выделенных из грунта пещеры Киндерлинская (Башкортостан, Гафурийский р-н), характерно образование большого количества полисахаридов, что способствует осаждению карбонатов. За-

Таблица 2

Результаты изучения новообразованных карбонатов методом рентгендифрактометрического анализа, эксперимент 2

The results of the study of the newly formed carbonates at the experiment 2

№ п/п	Наименование изолята	Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек кальцита	
			a, Å	c, Å
1	1-2а	Кальцит	4.9810 (0.0012)	17.0367 (0.0081)
2	1-2б	Кальцит	4.9784 (0.0010)	17.0324 (0.0146)
3	1-3	Кальцит	4.9805 (0.0005)	17.0158 (0.0040)
4	1-4	Кальцит	4.9817 (0.0009)	16.9963 (0.0082)
5	1-5	Кальцит		
6	1-6	Кальцит	4.9816 (0.0007)	17.0237 (0.0103)
7	2-2	Кальцит	4.9763 (0.0012)	17.0529 (0.0201)
8	2-5	Кальцит		
9	2-6	Кальцит	4.9800 (0.0007)	17.0086 (0.0052)
10	2-7	Кальцит		
11	A	Кальцит	4.9808	17.0295
12	1-6 жидк.	Кальцит, галит	4.9816 (0.0009)	16.9952 (0.0075)
13	контроль	Галит

Рис. 3. Кристаллы и агрегаты карбоната кальция, полученные in vitro в эксперименте 2: а — расщеплённые кристаллы, доминирующая форма новообразований (изолят 1-2а); б — образования специфического габитуса (агрегаты изолята 1-6); в — карбонатные агрегаты нетипичного облика (изолят 1-3); г — остатки бактерий, захороненных в процессе роста кристаллов

Fig. 3. Crystals and aggregates of calcium carbonate obtained in vitro at experiment 2: а — splitted crystals — the dominant form (isolate 1-2а); б — the formation of specific habit (isolate 1-6); в — carbonate aggregates of atypical habit (isolate 1-3); г — the bacterial remains buried in the process of crystal growth

Рис. 4. Результаты изучения методом рентгенодифрактометрического анализа биокarbonатов, полученных *in vitro* в экспериментах 2, 3 и 4 (межплоскостные расстояния приведены в ангстремах): а — дифрактограммы кальцита (эксперимент 2); б — дифрактограммы доминирующей минеральной фазы экспериментов 3 и 4 (низкомагнезиальный кальцит); в — дифрактограммы карбонатных фаз (эксперимент 4) I — в гелеобразном состоянии, II — в воздушно-сухом; С — кальцит, Mg—Ca — низкомагнезиальный кальцит, А — апатит, Ar — арагонит, К — кутногорит, D — доломит

Fig. 4. XRD patterns of biocarbonates obtained *in vitro* at experiments 2, 3 and 4 (spacing in Å): а — calcite XRD pattern (Experiment 2); б — XRD pattern of predominant mineral phase of experiments 3 and 4 (low-magnesium calcite); в — XRD pattern of carbonates (Experiment 4) I — gel state, II — air-dried. C — calcite, Mg—Ca — low-magnesium calcite, A — apatite, Ar — aragonite, K — kutnohorite, D — dolomite

дачей этих экспериментов было получение и изучение минеральных новообразований при наличии магния в питательной среде (пептонная вода; Gran's с изменениями) и марганца (среда Gran's с изменениями).

Так, оказалось достаточно концентрации $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 и CaCl_2 — 2 г/л (пептонная вода) для формирования агрегатов низкомагнезиального кальцита. Рассчитанные для него параметры элементарной ячейки ($a = 4.9808 \text{ \AA}$, $c = 17.0295 \text{ \AA}$, $V = 365.8806 \text{ \AA}^3$) хорошо согласуются с литературными данными, полученными для биогенных магнезиальных кальцитов с невысоким содержанием Mg [4, 10].

На среде Gran's с изменениями, при повышении магнезиальности относительно источника кальция (от CaCl_2 — 1.65, MgSO_4 — 2.42 до CaCl_2 — 1.0, MgSO_4 — 2.0 г/л) (табл. 3) бактерии отреагировали формированием нескольких фаз низкомагнезиального кальцита с различным содержанием магния в структуре. На дифракционных кривых это выражается в уширении кальцитовых рефлексов. При

этом явного расщепления отражений не наблюдается, что свидетельствует о незначительной разнице в метрике кристаллической решетки и, соответственно, близком содержании магния в карбонатных фазах. Параметры элементарных ячеек, рассчитанные для Mg-кальцита из разных образцов (Si-эталон), достаточно близки между собой, хотя и значительно меньше, чем эти же характеристики для кальцита.

Вместе с пиками кальцита на дифракционных кривых гелеобразных образцов (I) присутствуют многочисленные слабые и трудноидентифицируемые рефлексы, которые обычно исчезают при высыхании проб (II). Можно предположить, что это отражения промежуточных гидрокарбонатных фаз. Кроме низкомагнезиального кальцита более или менее уверенно можно определить наличие небольшого количества кальциевого магнезита с $d/n_{104} = 2.79 \text{ \AA}$ и магнезиального кальцита (или доломита) с $d/n_{104} = 2.89 \text{ \AA}$. В частности, на дифрактограмме изолята 1-2а кроме низкомагнезиального кальцита отмечается небольшое количество магнезиаль-

ного кальцита с $d/n_{104} = 2.94 \text{ \AA}$ и магнезита (рис. 4, б). А присутствие икаита в гелеобразном образце изолята 14 (табл. 3) объясняется тем, что пробы для исследований замораживались при транспортировке и этот криогенный карбонат мог сформироваться техногенно путём биохемогенного осаждения из ещё не полностью раскристаллизованного субстрата.

Наличие источника марганца в составе среды Gran's с изменениями (CaCl_2 — 3.0, MnCl_2 — 0.055 г/л) привело к образованию кальцита и арагонита в пробах штамма 14. Бактерии изолята 1-2а в таких же условиях способствовали осаждению кальцита, арагонита, в незначительных количествах кутногорита $\text{CaMn}[\text{CO}_3]_2$ и, предположительно, родохрозита (табл. 3). Степень окристаллизованности минералов достаточно высока, на дифракционных кривых она характеризуется узкими и интенсивными рефлексами (рис. 4, в), тем не менее рентгеноаморфного материала относительно много и в сухих образцах. После прокаливании проб до 600°C «горб» на дифракто-

Результаты изучения новообразованных карбонатов методом рентгендифрактометрического анализа, эксперименты 3 и 4

The results of the study of the newly formed carbonates at experiments 3 and 4

№	Изолят	эксперимент 3		эксперимент 4			
		среда Gran's с изменениями (г/л)					
		CaCl ₂ - 1.65, MgSO ₄ - 2.42		CaCl ₂ -1.0, MgSO ₄ - 2.0		CaCl ₂ - 3.0, MnCl ₂ - 0.55	
		гель	воздушно-сухой	гель	воздушно-сухой	гель	воздушно-сухой
1	14	Mg-кальцит	Mg-кальцит	Mg-кальцит (несколько фаз), икаит, апатит (мало)	Mg-кальцит (несколько фаз), апатит (мало)	кальцит, апатит, арагонит(?)	кальцит, апатит
2	1-2a	Mg-кальцит, доломит, Са-магнезит, гидромагнезит(?), магнезит	Mg-кальцит	Mg-кальцит, апатит, доломит(?)	Mg-кальцит, апатит, доломит(?)	Кальцит, апатит, Мг-кутногорит, родохрозит(?)	Кальцит, апатит, Мг-кутногорит, родохрозит(?)
5	контроль	сильвин, галит		осадка недостаточно		осадка недостаточно	

граммах исчезает. Это свидетельствует о раскристаллизации минеральной фазы и образовании уже установленных минералов с устойчивой кристаллической решеткой, тем более что появления каких-либо новых фаз не отмечено, равно как и исчезновения исходных, а при прогреве до 600 °С рефлексы апатита и кальцита становятся более узкими и интенсивными, что подтверждает более высокую степень структурной упорядоченности минералов. Апатит в том или ином количестве присутствует во всех образцах, включая контрольные, и, скорее всего, сформирован хемогенным путем.

Выводы

Подводя итог, можно отметить, что эксперименты по лабораторному осаждению карбонатов подтверждают гипотезу бактериального происхождения природных образований кальцита. Однако следует учитывать, что осаждение биокарбонатов, несмотря на широкое распространение в природе карбонатотлагающих бактерий, происходит в специфических обстановках. Так, в процессе подбора питательной среды было установлено следующее: на мясном бульоне — возможном источнике углерода — даже при наличии ионов Ca²⁺ и CO₂ минеральная фаза не образуется, т. к. щелочно-кислотный баланс сдвигается в сторону кислой среды.

Формирование кристаллов кальцита происходит на среде с органичес-

кими дикарбоновыми кислотами (янтарная, яблочная) в аэробных условиях. В процессе жизнедеятельности бактериальные сообщества выделяют щелочи и изменяют pH среды до 8.5, что приводит к выпадению кристаллов. В стерильной среде Gran's через месяц нахождения в аэробных условиях при комнатной температуре выпадение кристаллов не наблюдается, а pH смещается в кислую сторону от 7.2 изначально до 6.4 в конце эксперимента.

Теория выпадения кристаллов при высыхании из стерильного пересыщенного раствора в данном случае не подтвердилась. Также важно, что источником кальция при формировании биогенного кальцита может являться CaCl₂·2H₂O в концентрации 3.3 г/л, а не гидрокарбонаты, как ранее предполагалось.

Традиционно расщеплённые кристаллы, в том числе кальцита, считались хемогенными образованиями, однако изучение методом СЭМ выращенных in vitro проб показало, что эта форма доминирует у бактериальных карбонатов.

Для образования монофазы низкомagneзиального кальцита в питательной среде достаточно концентрации MgSO₄·7H₂O — 0.5 и CaCl₂ — 2 г/л (пептонная вода). При повышении магнезиальности по отношению к кальцию (среда Gran's, опыт 3, 4) происходит образование нескольких дискретных карбонатных фаз с немного отличающимся содержанием магния

и, следовательно, различной метрикой кристаллической решетки.

Работа выполнена в рамках проекта «Роль биогенного фактора в процессах формирования тонкодисперсных слоистых силикатов и марганецсодержащих минералов и руд» программы УрО РАН 15-18-5-49.

Литература

1. Заварзин Г. А. Микробный геохимический цикл кальция // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 5—22.
2. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д. Г. Звягинцева. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.
3. Червяцова О. Я., Пахунов А. С. Нитевидные микрокристаллы кальцита и их роль в формировании спелеотем в различных гипергенных условиях (на примере пещеры Шульган-Таш, Южный Урал) // Спелеология и карстология. Симферополь, 2013. № 11. С. 5—20.
4. Bischoff W. D., Bishop F. C. and Mackenzie F. T. Biogenically produced magnesian calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties comparison with synthetic phases. Am. Mineralogist. 68. 1983. P. 1183—1188.
5. Borsato A., Frisia S., Jones B., K. van der Borg. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps // J. Sedimentary Research. 2000. Т. 70. № 5. С. 1171—1182.
6. Cailleau G., Verrecchia E. P., Braissant O., Emmanue L. The biogenic origin of needle bre calcite // Sedimentology. 2009. 56. 1858-1875. doi: 10.1111/j. 01060 x. P. 1365—3091.

7. Danielli H. M. C., Edington M. A. Bacterial Calcification in Limestone caves // *Geomicrobiology J.* 1983. V. 3. № 1. P. 1—15.

8. Mason-Williams M. A. Microorganisms in relation to food and energy sources in caves. // *Proceedings of the British Speleological Association.* 1966. V. 4. P. 69—74.

9. Melim L. A., Liescheidt R., Northup D. E., Spilde M. N., Boston P. J., Queen J. M. A. biosignature suite from cave pool precipitates, Cottonwood Cave, New Mexico // *Astrobiology.* 2009. V. 9. №. 9. P. 907—917.

10. Paquette J., Reeder R. J. Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals. *Am. Mineralogist.* 1990. 75. P. 1151—1158.

11. Verrecchia E. P., Verrecchia K. E. Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification // *Journal of Sedimentary Research.* 1994. A64 (3). P. 650—664.

12. Wei Li, Li-Ping Liu, Peng-Peng Zhou, Long Cao, Long-Jiang Yu, and Shi-Yun Jiang. Calcite precipitation induced by bacteria and bacterially produced carbonic anhydrase // *Research Articles Current Science.* 2011. V. 100. №. 4. P. 502—508.

References

1. Zavarzin G. A. *Mikrobynyj geohimicheskiy cikl kalcija* (Microbial geochemical

cycle of calcium). *Mikrobiologiya*, 2002, 71, No. 1, pp. 5—22.

2. *Metody pochvennoj mikrobiologii i biokhimii* (Methods of soil microbiology and biochemistry). Editor D. G. Zvjagincev. Moscow, MGU, 1991, 304 pp.

3. Chervjacova O. Ja., Pahunov A. S. *Nitevidnye mikrokristally kalcita i ih rol v formirovanii speleotem v razlichnyh gipergennyh uslovijah (na primere peshhery Shul'gan-Tash, Juzhnyj Ural)* (Thread-like microcrystals of calcite and their role in formation of speleotems in different hypergenous conditions (Shulgan-Tash, Southern Urals). *Speleologiya i karstologiya. Simferopol*, 2013, No. 11, pp. 5—20.

4. Bischoff W. D., Bishop F. C. and Mackenzie F. T. Biogenically produced magnesian calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties comparison with synthetic phases. *Am. Mineralogist.* 68, 1983, pp. 1183—1188.

5. Borsato A., Frisia S., Jones B., K. van der Borg. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps // *J. Sedimentary Research.* 2000, V. 70, No. 5, pp. 1171—1182.

6. Cailleau G., Verrecchia E. P., Braissant O., Emmanue L. The biogenic origin of needle bre calcite. *Sedimentology.* 2009, 56,

pp. 1858—1875. doi: 10.1111/j. 01060 x. P. 1365—3091.

7. Danielli H. M. C., Edington M. A. Bacterial Calcification in Limestone caves *Geomicrobiology J.* 1983, V. 3, No. 1, pp. 1—15.

8. Mason-Williams M.A. Microorganisms in relation to food and energy sources in caves. *Proceedings of the British Speleological Association.* 1966, V. 4, pp. 69—74.

9. Melim L. A., Liescheidt R., Northup D. E., Spilde M. N., Boston P. J., Queen J. M. A biosignature suite from cave pool precipitates, Cottonwood Cave, New Mexico. *Astrobiology.* 2009, V. 9, No. 9, pp. 907—917.

10. Paquette J., Reeder R. J. Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals. *Am. Mineralogist.* 1990, 75, pp. 1151—1158.

11. Verrecchia, E. P., Verrecchia K. E. Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research.* 1994, A 64 (3), pp. 650—664.

12. Wei Li, Li-Ping Liu, Peng-Peng Zhou, Long Cao, Long-Jiang Yu, and Shi-Yun Jiang. Calcite precipitation induced by bacteria and bacterially produced carbonic anhydrase. *Research Articles Current Science.* 2011, V. 100, No. 4, pp. 502—508.

Рецензент

д. г.-м. н. А. И. Антошкина