

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ БИОМИНЕРАЛОВ

© 2017 г. Е. М. Голубева*, Л. М. Кондратьева**, В. С. Комарова*, А. В. Абражевич*

*Институт тектоники и геофизики ДВО РАН
680000, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65
E-mail: evg8302@yandex.ru

**Институт водных и экологических проблем ДВО РАН
680000, г. Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65

Поступила в редакцию 14.06.2016 г.

Принята к печати 29.08.2016 г.

В работе приведены результаты экспериментального исследования процессов биоминерализации, происходящих на биогеохимических барьерах с участием микроорганизмов из подземных водоносных горизонтов. В процессе эксперимента через два года в контактной зоне цеолит-песок при внесении биомассы железобактерий образовался кристаллический железосодержащий минерал. Образцы экспериментальных загрузок исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. При анализе магнитных свойств биоминерала в его составе обнаружены гидроксиды железа различной структуры, в том числе гетит и лепидокрокит. Установлено, что формирование структуры биоминералов зависит от характера развития бактериальных пленок в поровом пространстве и интенсивности аккумуляции разных элементов в их полимерном матриксе.

Ключевые слова: биогеохимические процессы, биоминерализация, железомарганцевые бактерии, гетит.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении процессов рудообразования в последнее время все больше внимания уделяется не только физико-химическим, но и биогеохимическим факторам, включая микробиологические. В ходе жизнедеятельности микроорганизмы оказывают непрерывное и значительное влияние на материнские породы, участвуя в их растворении и трансформации (Banfield, Nealson, 1997; Konhauser, 2006; Li et al., 2013), получают необходимую энергию и питательные вещества (Phoenix, Konhauser, 2008). Микробные комплексы задействованы в биогеохимических циклах большинства элементов, на разных стадиях диагенеза и в формировании вторичных минералов (Benzerara et al., 2011; Hazen et al., 2008; Konhauser, Riding, 2012; Weiner, Dove, 2003).

Многие исследователи связывают широкое разнообразие существующих минералов железа с участвующими в их биосферном цикле микроорганизмами, восстанавливающими и окисляющими этот металл в широком диапазоне pH и температур (Иванов, Каравайко, 2004; Posth et al., 2014). Окисление Fe^{2+} и восстановление Fe^{3+} разными бактериями приводит к образованию минералов железа различного строения и морфологии. Сочетание абиотических или биотических условий влияет на

кристаллизацию железосодержащих минералов: (гидр)оксида, ферригидрита, гетита, лепидокрокита, магнетита, green rust и Fe^{2+} -фосфатов. В процессах микробиологического восстановления/окисления железа выделяют несколько механизмов, в которых участвуют специализированные группы бактерий (рис. 1).

Во-первых, при окислении органических веществ (ОВ) трехвалентное железо может восстанавливаться до двухвалентного (Экогеохимия..., 1996). При этом бактериальная клетка тесно взаимодействует с нерастворенным железом. Во-вторых, образуются биоминералы двухвалентного железа, такие как вивианит и сидерит (Kinetics..., 2008). В-третьих, происходит энзиматическое окисление соединений Fe^{2+} железooksисляющими бактериями для получения энергии в сочетании с разными геохимическими параметрами среды как в аэробных, так и анаэробных условиях (Захарова, 2007; Hallberg, Ferris, 2004; Weber et al., 2006). В результате возникают нерастворимые оксиды (гидроксиды) железа: гетит, лепидокрокит и гематит (Suzuki, 1999). Например, установлено, что некоторые железooksисляющие микроорганизмы продуцируют экзополимерный матрикс, на котором наблюдается быстрое осаждение трехвалентного железа, являющегося побочным продуктом их метаболизма (Miot et al., 2009). Показано, что микро-

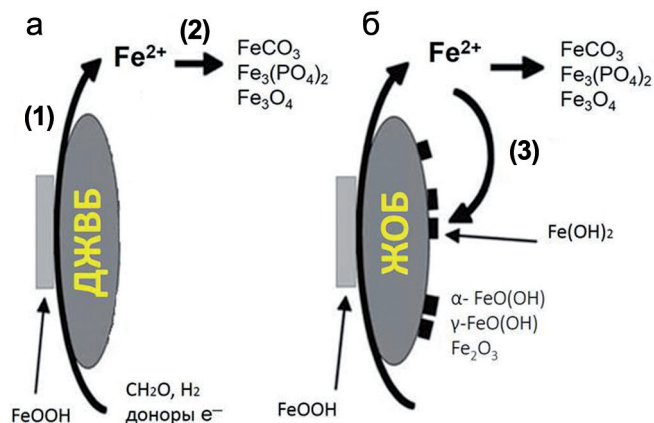


Рис. 1. Механизмы участия железоредуктивных (а) и железooksидирующих бактерий (б) в процессах формирования Fe-содержащих минералов.

ДЖВБ – диссимилирующие железоредуктивные бактерии; ЖОБ – железooksидирующие бактерии (Kinetics..., 2008 с дополнениями).

Fig. 1. Mechanisms for the participation of iron-reducing (a) and iron-oxidizing (б) bacteria in the formation of Fe-containing minerals.

DIRB – dissimilate iron-reducing bacteria; IOB – iron-oxidizing bacteria (Kinetics..., 2008 with additions).

организмы формируют минералы из неупорядоченной коллоидной фазы. Первоначально образуется низкокristализованный ферригидрит. В течение последующей трансформации он переходит в кристаллический оксид железа – магнетит (Towe, Lowenstam, 1967).

В природных экосистемах оксиды железа связаны с органическими веществами в органоминеральные комплексы. При разложении ОВ железоредуктивными бактериями Fe^{3+} служит терминальным акцептором электронов (Bonneville et al., 2004). Известно, что природные ОВ более устойчивы к биодеградации, если они находятся в форме соединений с оксидами и гидроксидами железа, особенно с низкокristализованной формой, например с ферригидритом. Гуминовые вещества и органические соединения, продуцируемые микробными клетками, способны защитить ферригидрит от раскristализации (Chan et al., 2009).

В последние десятилетия обнаружены бактерии, способные использовать Fe^{2+} в качестве донора электронов в бескислородных условиях и при нейтральной рН среды (Chan et al., 2009; Larese-Casanova et al., 2010). Оксиды железа и железосодержащие глинистые минералы, которые широко распространены в почвах и отложениях, представляют собой источники Fe^{3+} для металлоредуктивных бактерий. В подземной гидросфере восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} может происходить биологическим

или химическим способом (Кулаков, Кондратьева, 2008; Потехина, 2006; Kappler, Straub, 2005; Kostka et al., 2002; Zachara et al., 2002).

Минералы в органической матрице могут формироваться без участия организмов или при их участии. В первом случае минералы образуются из насыщенного раствора, содержащего необходимые ионы. Далее при участии живых организмов происходит локализация минерального осадка. Во втором случае минерализация осуществляется при непосредственном и постоянном участии организма. В результате минеральный осадок не только локализуется, но и получает уникальные кристаллические свойства, которые обычно не развиваются при осаждении из насыщенного раствора ионов. Форму, размер и ориентацию кристаллов могут контролировать участвующие в процессе клетки. Кроме того, биоминералы накапливают и сохраняют примеси микроэлементов (Вотьяков и др., 2007). Так, на примере биогенного минералообразования золота показано, что микроорганизмы наряду с физико-химическими факторами воздействия служат биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации металлов (Куимова, Моисеенко, 2006). Термин “биоминерал” означает не только механизм его возникновения с помощью живой клетки, но и его специфический состав – наличие минеральной и органической компонент. Многие биоминералы представляют собой агрегаты кристаллов, разделенных органической матрицей (Киселева, 2007).

Современные методы исследования (рентгеновская дифрактометрия, конфокальная электронная микроскопия) подтвердили важную роль бактериальных клеток в образовании таких минералов, как магнетит, гетит и сидерит (Fredrickson et al., 2003; Salas et al., 2010). Установлено, что механизмы формирования кристаллических железосодержащих минералов зависят от количества бактериальных клеток и характера возникновения бактериальных агрегатов. Новые данные в области биогеохимии минералообразования позволили выявить ряд факторов, влияющих на формирование полезных ископаемых при участии бактериальных суспензий (Zegeye et al., 2010). Электронное сканирование структуры бактериоминеральных агрегатов позволяет лучше понять механизмы образования биоминералов.

Основная цель наших исследований состояла в изучении структуры железосодержащего биоминерала, полученного в результате экспериментального моделирования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовано кристаллическое новообразование, полученное в результате длительного эксперимента при фор-

мировании биогеохимических барьеров микробными комплексами, способными к окислению, восстановлению и биоаккумуляции ионов железа. Для этого стеклянные делительные воронки ($V = 250$ мл) были заполнены минеральными загрузками (песком, цеолитом) и инокулированы микробными комплексами разного генезиса: бактериобентосом из донных отложений р. Амур (ДО_н); железомарганцевыми конкрециями (ЖМК) фирмы Arcadis (Германия); накопительной культурой железомарганцевых бактерий (ЖМБ) из подземных вод Тунгусского месторождения (табл. 1).

Для заполнения порового пространства загрузочного материала использовали два варианта растворов. В колонки № 1, 2, 6 и 7 заливали подкисленный раствор $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с устойчивым двухвалентным состоянием ионов железа. Колонки № 4, 5, 8 и 9 заполняли раствором $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, в котором после приготовления двухвалентное железо быстро окислялось до трехвалентного. Общее содержание Fe в приготовленных растворах составляло 3 мг/л. После 10 сут растворы спускали и через колонки пропускали стерильную дистиллированную воду в объеме 500 мл для заполнения порового пространства. В таком состоянии колонки находились два года при комнатной температуре (20–23°C) и в условиях естественного чередования режима освещенности (Кондратьева и др., 2012).

Из всех вариантов биогеохимических барьеров спустя два года только в одной колонке № 7 в контактной зоне цеолит–ЖМБ–песок было обнаружено плотное кристаллическое образование яркочерной окраски. Сформированное новообразование представляло собой диск на весь диаметр колонки толщиной 1.5–2.0 см и характеризовалось высокой плотностью в отличие от выше (цеолит) и ниже (песок) расположенных рыхлых минеральных загрузок (рис. 2).

Микроструктуру и элементный состав экспериментальных субстратов и новообразованной струк-

туры анализировали на сканирующем электронном микроскопе EVO-40HV, Carl Zeiss. Для обеспечения необходимой электронной проводимости осуществляли напыление тонким слоем платины. Изображения разных структур получали в режиме вторичных электронов. Для определения элементного состава использовали кремний-дрейфовый рентгеновский детектор X-MAX 80 мм².

Кристаллическую структуру экспериментального биоминерала исследовали методом рентгеноструктурного анализа с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex II, Япония. Поскольку диагностика основана на индивидуальности дифракционного спектра каждой минеральной фазы, с его помощью можно надежно диагностировать все раскристаллизованные минеральные фазы. Препараты для съемки готовили путем растирания проб до крупности 0.074–0.076 мм и крепления в кварцевой кювете. Съемку проводили непрерывно в интервале 2θ 10–80°. Условия съемки: CuK α -излучение, $U = 30$ кВ, $I = 15$ мА, монохроматор, вращение, скорость счетчика 2°/мин. Кристаллические фазы, содержащиеся в образце, идентифицировали с помощью программы PDXL Qualitative Analysis (качественный анализ). Дополнительные исследования полученного биоминерала осуществляли на магнитометре (MPMS) Quantum Design SQUID в Университете Кочи, Япония. Температурную зависимость магнитной восприимчивости образца измеряли в интервале температур от 10 до 300 К в переменном поле с интенсивностью 0.5 мТл и частотой 100 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что на модельных биогеохимических барьерах наблюдались разные процессы, обусловленные деятельностью структурно различающихся микробных комплексов. В конце эксперимента в каждой колонке сформировались

Таблица 1. Условия формирования биогеохимических барьеров при насыщении минеральной матрицы ионами железа

Table 1. The conditions of formation biogeochemical barriers in saturating of mineral matrix by iron ions

№ колонки	Загрузка	Источник железа	Биостимулятор/инокулят
1	Песок	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	–
2	Прокаленные ДО	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	–
3	Нативные ДО _н	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Бактериобентос из р. Амур
4	ДО _н + песок	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	То же
5	Песок + цеолит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	–
6	Цеолит + ЖМК + песок	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ЖМК фирмы Arcadis
7	Цеолит + ЖМБ + песок	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ЖМБ из подземных вод
8	Вода + ДО _н	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Бактериобентос
9	Песок + ЖМК + цеолит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	ЖМК фирмы Arcadis

Примечание. ДО – донные отложения; ЖМК – железомарганцевые конкреции; ЖМБ – железомарганцевые бактерии.

Note. ДО – bottom deposits; ДО_н – native bottom deposits; ЖМК – iron-manganese concretions; ЖМБ – iron-manganese bacteria.

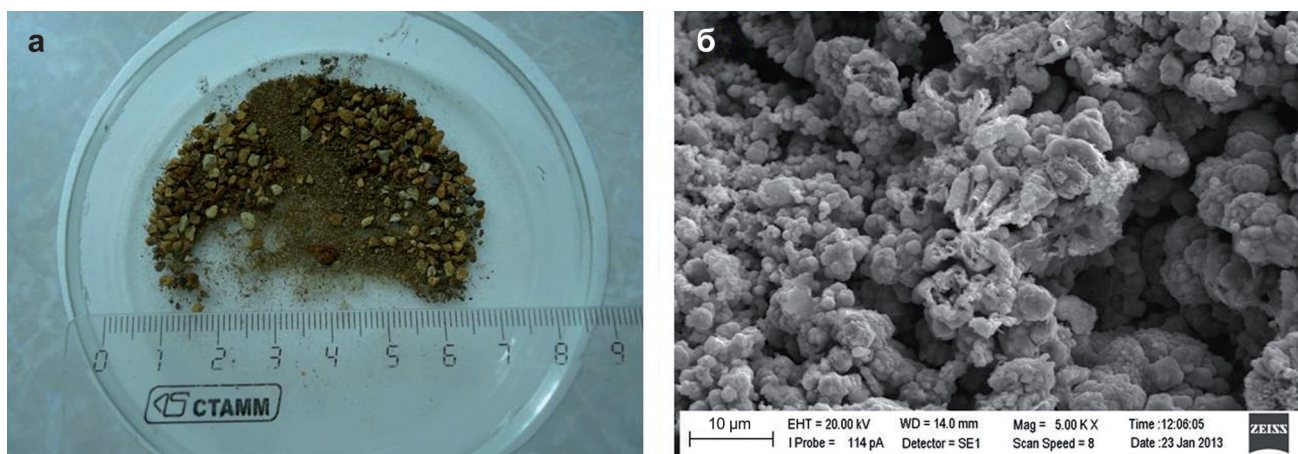


Рис. 2. Внешний вид (а) и СЭМ-изображение (б) микроструктуры кристаллического образования из колонки № 7.

Увеличение 8000, масштаб 2 мкм.

Fig. 2. Appearance (a) and SEM-image (б) of the crystalline microstructure formation of the column # 7.

The magnification 8000, the scale of 2 μm.

специфические микробные сообщества, которые развивались в поровых водах и на частицах загрузок в виде биопленок. Это показано специальными микробиологическими исследованиями (Кондратьева и др., 2012). Однако кристаллическое новообразование обнаружено в контактной зоне между цеолитом и песком только при участии микробного комплекса из железосодержащих подземных вод.

Высокую активность по отношению к Fe^{2+} проявляли препарат ЖМК (колонка № 6) и накопительная культура ЖМБ из подземных вод Тунгусского месторождения (колонка № 7). В варианте с донными отложениями (колонки № 6) в конце эксперимента в инфильтруемой воде установлено увеличение концентрации железа. Такой эффект можно объяснить переходом Fe^{3+} в растворенную форму Fe^{2+} в результате активизации бентосных ЖМБ. Известно, что на окисление растворимых форм железа и марганца влияют разные группы бактерий (Иванов, Каравайко, 2004; Kanaparthi, Conrad, 2015). Для получения энергии они могут использовать закисные формы железа (Кулаков, Кондратьева, 2008).

Максимальная численность гетеротрофных бактерий отмечена в поровых водах из колонки № 4, заполненной DO_n и песком. Развивающееся здесь микробное сообщество обладало слабой адгезивной активностью, и бактериальные клетки вымылись из колонки с промывной водой. Низкая численность культивируемых гетеротрофных бактерий, зафиксированная в промывных водах из колонки № 7, могла быть связана с формированием несмываемых биопленок на частицах цеолита и песка. Ранее было показано, что главную функцию

в формировании биопленок и аккумуляции разных элементов из железосодержащих подземных вод выполняют бактериальные клетки, способные к синтезу слизистого матрикса (Кондратьева, Литвиненко, 2014).

Бактериальная адгезия на минеральной загрузке за счет формирования слизистого полимерного матрикса является фактически начальной стадией образования биоминералов. На следующем этапе в биопленке накапливаются гидроксиды железа. Это подтверждено в результате исследования элементного состава новообразованного биоминерала (рис. 3). Установлено, что разные локусы существенно различаются по элементному составу (табл. 2). Обнаружены наноглобулы (спектр 5), в которых содержание железа достигало 58 мас. %.

Во всех локусах присутствовала сера, причем в одном из них (спектр 3) ее содержание было выше в 2.5 раза по сравнению с таковым в остальных. Это может быть показателем не только концентрирования гидратов оксида железа, но и возможного образования биогенного сульфида железа. Из табл. 2 видно, что в локусе 3 содержание углерода в 2 раза превышало таковое на других участках, при этом наблюдается минимальная концентрация железа. Данный локус оказался наиболее разнообразным по химическому составу, что может быть связано с локализацией микробной биомассы в полимерном матриксе и аккумулярованными в нем элементами. На СЭМ-изображении (см. рис. 3) этот участок отмечен окружностью.

При сравнении электронных изображений (рис. 4) поверхностей ЖМК (колонка № 6) и биоминерала (колонка № 7) хорошо различима рыхлая

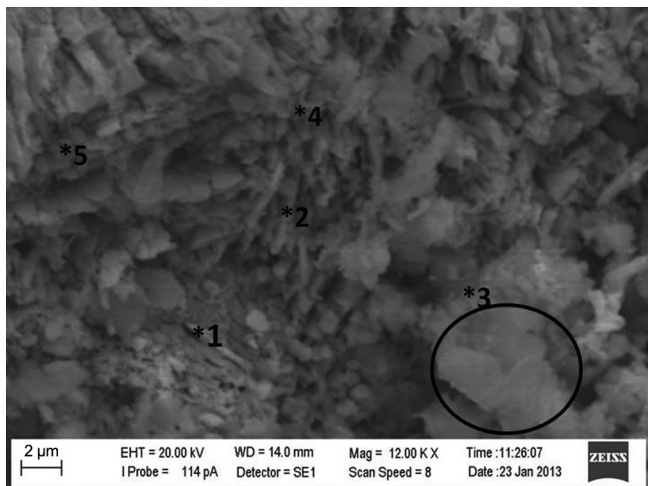


Рис. 3. СЭМ-изображение фрагмента кристаллического образования.

Окружностью выделено аморфное образование биогенного происхождения.

Fig. 3. SEM-image of crystal formation.

Circumference allocated amorphous formation of biogenic origin.

губчатая поверхность субстратов. Однако новообразование в экспериментальной колонке № 7 имеет ярко выраженную структуру в виде уплотненных кокковидных форм. Подобная картина налипания на субстрат кокковидных бактериальных клеток, содержащих повышенные концентрации железа (72.9 мас. %), описана при формировании железомарганцевых структур (Tazaki, 2000).

Таблица 2. Элементный состав разных локусов биоминерала, мас. %

Table 2. Elemental composition of different of biomineral lockus, wt %

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5
C	7.80	5.52	11.37	5.15	6.70
O	56.03	44.72	54.52	43.92	34.15
Si	0.34	0.83	5.45	0.78	0.63
S	0.22	0.36	0.83	0.31	0.30
Fe	35.60	48.24	25.68	49.85	58.21
Al	Н. о.	0.32	1.89	Н. о.	Н. о.
K	Н. о.	Н. о.	0.26	Н. о.	Н. о.

В образце препарата железомарганцевой конкреции из колонки № 6 обнаружены разные элементы, мас. %: C – 16.84, O – 54.07, Al – 0.54, Si – 1.37, S – 1.18, Ca – 0.37, Mn – 8.31, Fe – 17.32. Палочковидные образования (спектр 1) могут представлять собой бактериальные клетки, инкрустированные гидратом оксида железа. Энергодисперсионный микроанализ образца из колонки № 7 (спектр 2) показал существенное повышение содержания железа и снижение содержания углерода, мас. %: C – 5.07, O – 24.64, Al – 0.41, Si – 1.14, Fe – 68.74. Химический состав биоминерала был беднее, чем у образца железомарганцевой конкреции из колонки № 6.

Можно предположить, что при заполнении порового пространства раствором соли двухвалентного сульфата железа сформировались условия для биологического окисления железа и образования переходных форм минералов трехвалентного железа. Аналогичные данные получены при экспериментальном окислении Fe²⁺, в результате которого

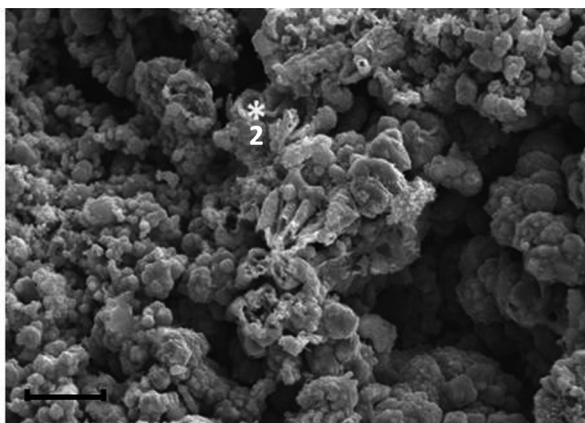
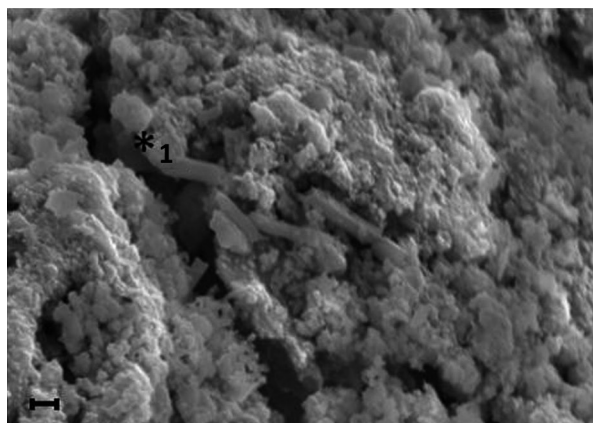


Рис. 4. Поверхность железомарганцевой конкреции из колонки № 6 в конце эксперимента (слева) и частицы биоминерала из колонки № 7 (справа).

Слева – масштаб 2 мкм, увеличение 8000; справа – масштаб 10 мкм, увеличение 5000.

Fig. 4. Surface concretions from the column 6 after experiment(left), and the particles biomineral № 7 from the column (right).

The scale on the left – 2 μm, the magnification left 8000; the scale on the right – 10 μm, the magnification 5000.

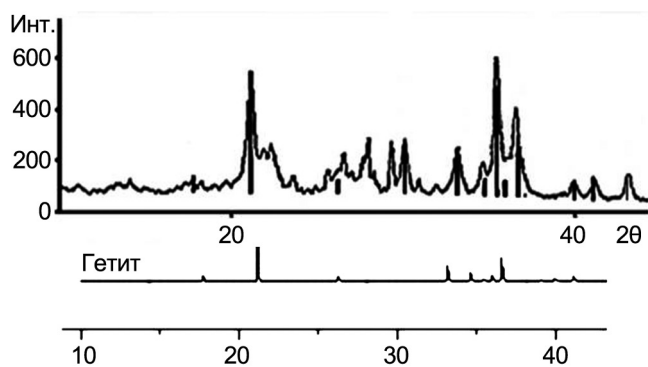


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы экспериментального биоминерала (сверху) и гетита (внизу).

Fig. 5. X-ray diffraction experimental biominerals (top) and goethite (bottom).

образовались минералы группы ярозитов (Shuster et al., 2014).

По данным рентгеновской дифракции кристаллическое образование из колонки № 7 содержало в основной массе гетит. Это наглядно представлено на рис. 5 при сравнении рентгенограмм экспериментального биоминерала и гетита.

Гетит (α -FeOОН) представляет собой термодинамически стабильный оксигидроксид железа, широко распространенный почвенный минерал, который является компонентом многих руд. Он является наиболее распространенным минералом железа в почвах умеренного климата, особенно гумидных и полугумидных областей. Гетит часто накапливается в почвах легкого гранулометрического состава (Кемп, 1985), может образовывать как отдельные фазы, так и пленки на поверхности зерен первичных минералов, главным образом кварца (Zachara et al., 2002).

Будучи продуктом выветривания горных пород, гетит представляет собой слабокристаллизованное образование, обладающее структурированной поверхностью, и может формироваться из оливина или пирита в результате сложных химических, физических и биологических процессов (Cornell, Schwertmann, 2003; Strauss et al., 1997). Однако современные исследования кристаллов природного и синтезированного гетита показали, что его предшественником является магнетит (Yang et al., 2006). Минералогический и технологический интерес к гетиту был вызван анизотропными свойствами его кристаллических структур. Позднее, при использовании метода сканирующей электронной микроскопии, было показано, что клетки факультативно-анаэробных бактерий *Shewanella putrefaciens* способны создавать агрегаты с частицами γ -FeOОН (lepidocrocite), которые в ходе минерализации поэтапно трансформировались в магнетит. Эти данные

вызвали еще больший интерес к изучению механизмов возникновения биоминералов, поскольку позволяли выявить роль бактериально-минеральных конгломератов в формировании полезных ископаемых (Zegeye et al., 2010).

Для гетита характерна специфическая ромбическая структура, усиленная шестиугольной плотноупакованной решеткой из групп анионов O^{2-} и OH^- с Fe^{3+} в центре октаэдра. Согласно спектроскопическим исследованиям в октаэдрах гетита каждый ион Fe^{3+} окружен тремя атомами кислорода и тремя гидроксильными группами (Cornell, Schwertmann, 2003; Manceau, Charlet, 1994). Такое строение позволяет молекулам гетита образовывать двойные цепи, расположенные параллельно, создавая большую площадь поверхности. По сравнению с другими гидроксидными железа гетит как α -минерал имеет октаэдрические цепочки со структурой дальнего порядка с большим количеством сорбционных мест. На структурированной поверхности минерала находятся функциональные группы ($Fe-O$, $Fe-OH$, $Fe-O-Fe$), обеспечивающие его активность как сорбента. Благодаря физико-химическим особенностям гетит может выступать потенциальным адсорбентом некоторых токсикантов или катализатором окисления органических веществ в почве и сточных водах (Liu et al., 2014; Lu, 2000). В некоторых исследованиях показана сорбционная способность искусственно синтезированного гетита по отношению к тяжелым металлам (**Cd**, **Cu** и **Pb**) в присутствии органических кислот (Переломов и др., 2011; Christophi, Ахе, 2000). Имея специфическую поверхность с высокоактивными центрами, гетит представляет интерес для природоохранных мероприятий.

Мы провели дополнительные исследования магнитных свойств полученного биоминерала с помощью измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости образца (рис. 6). Характер кривой температурной зависимости обратной восприимчивости при ≈ 52 , ≈ 110 и ≈ 295 К свидетельствует о присутствии лепидокрокита, магнетита и гетита. Кроме того, в составе кристаллического образования обнаружены примеси маггемита и гематита, однако формирование этих минералов при термальном разложении гидроксидов железа не позволяет определить их наличие в начальном продукте. Можно предположить, что в смеси присутствовало несколько интермедиатов гетита и все еще происходили процессы трансформации и минералообразования.

Исследования образца биоминерала показали высокую вариабельность магнитных свойств в микромасштабе, связанную с функционированием бактериальных клеток, выступающих центрами кристаллообразования. Биологически индуцируемая минерализация может быть важным фактором естественной остаточной намагниченности осадоч-

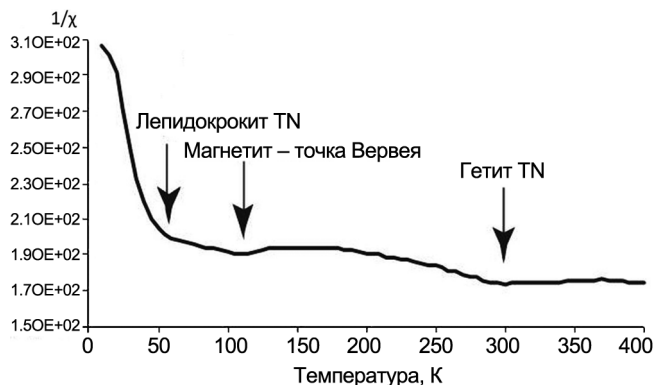


Рис. 6. Изменения величины обратной восприимчивости при разной температуре.

TN – температура Нееля.

Fig. 6. Changes in the value of the inverse susceptibility at different temperatures.

TN – Neel temperature.

ных пород и создает условия для формирования геомагнитных полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования показали, что формирование вторичных минералов, предшественников полезных ископаемых, зависит от биогеохимических процессов, происходящих на природной минеральной матрице при наличии железосодержащих подземных вод. Ведущую роль играют биогеохимические процессы, в результате которых формируются связи между ионами железа и бактериальной клеткой. При участии биомассы железомарганцевых бактерий на загрузке из природного цеолита был образован железосодержащий кристаллический минерал смешанного состава с преобладанием гетита.

В формировании кристаллического биоминерала можно выделить несколько стадий. На первой происходят образование адгезивных полимерных веществ и закрепление клеток на поверхности цеолита. Следующий этап сопровождается развитием биопленки в условиях дефицита питательных веществ; для получения энергии используются донорно-акцепторные взаимодействия с минеральной матрицей и окружающим раствором Fe^{2+} . В дальнейшем наблюдаются накопление разных элементов из окружающей среды и инкрустация клеток нерастворимыми окси- и гидроксидами железа.

Дальнейшие исследования в этом направлении связаны с возможностью искусственного создания биоминералов с заданными свойствами, определяемыми конкретными биогеохимическими процессами. Необходим поиск условий, которые могут ускорять/замедлять кристаллизацию образующих-

ся гетерогенных структур, и новых подходов для управляемого формирования искусственных биоминералов с новыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Розанов А.Ю., Чередниченко Н.В., Ушатинская Г.Т. (2007) Микроэлементный масс-спектрометрический микроанализ в исследованиях биоминеральных образований. *Литосфера*, (1), 123-137.
- Захарова Ю.Р. (2007) Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец в донных осадках озера Байкал. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 21 с.
- Иванов М.В., Каравайко Г.И. (2004) Геологическая микробиология. *Микробиология*, **73**(5), 581-597.
- Киселева Д.В. (2007) Особенности состава, структуры и свойств ряда фосфатных и карбонатных биоминеральных образований. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург, 28 с.
- Кондратьева Л.М., Литвиненко З.Н. (2014) Формирование биопленок микробными комплексами подземных вод in vitro. *Биотехнология*, (3), 73-82.
- Кондратьева Л.М., Морозова О.Ю., Андреева Д.В., Стукова О.Ю., Голубева Е.М. (2012) Микробиологический фактор миграции железа на искусственных биогеохимических барьерах. *Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами*. Мат.-лы всерос. конф. Томск: Изд-во НТЛ, 321-324.
- Куимова Н.Г., Моисеенко В.Г. (2006) Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте. *Литосфера*, (3), 83-95.
- Кулаков В.В., Кондратьева Л.М. (2008) Биогеохимические аспекты очистки подземных вод Приамурья. *Тихоокеанская геология*, **27**(1), 109-118.
- Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Виоланте А. (2011) Влияние органических кислот на сорбцию меди, свинца и цинка гетитом. *Почвоведение*, (1), 26-33.
- Потехина Ж.С. (2006) Метаболизм Fe^{3+} восстанавливающих бактерий. Тольятти: ИЭВБ РАН, 225 с.
- Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды (1996). Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 248 с.
- Banfield J.F., Nealson K.H. (1997) *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. First ed. Mineralogical Society of America Washington, DC.
- Benzerara K., Miot J., Morin G., Ona-Nguema G., Skouripant F., Ferard C. (2011) Significance, mechanisms and environmental implications of microbial Biomineralization. *C. R. Geosci.*, **343**(2-3), 160-167.
- Bonneville S., Van Cappellen Ph., Behrends T. (2004) Microbial reduction of Fe^{3+} oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chem. Geol.*, **212**(1-2), 255-268.
- Chan C.S., Fakra S.C., Edwards D.C., Emerson D., Banfield J.F. (2009) Iron oxyhydroxide mineralization on microbial extracellular polysaccharides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 3807-3818.
- Christophi C., Axe L. (2000) Competition of Cd, Cu and Pb adsorption on goethite. *J. Environ. Eng.*, **126**, 66-74.
- Cornell R.M., Schwertmann U. (2003) The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.

- Second ed. Weinheim, 694 p.
- Hallberg R., Ferris F.G. (2004) Biomineralization by *Gallionella*. *Geomicrobiol. J.*, **21**, 325-330.
- Hazen R.M., Papineau D., Leeker W.B., Downs R.T., Ferry J.M., McCoy T.J., Sverjensky D.A., Yang H.X. (2008) Mineral evolution. *Am. Mineral.*, **93**(11-12), 1693-1720.
- Fredrickson J.K., Kota S., Kukkadapu R.K., Liu C., Zachara J.M. (2003) Influence of electron donor/acceptor concentrations on hydrous ferric oxide (HFO) bioreduction. *Biodegradation*, **14**(2), 91-103.
- Kanaparthi D., Conrad R. (2015) Role of humic substances in promoting autotrophic growth in nitrate-dependent iron-oxidizing bacteria. *Systematic and applied microbiology*, **38**(3), 184-188.
- Kappler A., Straub K.L. (2005) Geomicrobiological cycling of iron. *Rev. Mineral. Geochem.*, **59**(1), 85-108.
- Kemp R.A. (1985) The cause of redness in some buried and nonburied soils in eastern England. *J. Soil. Sci.*, **36**(3), 329-334.
- Kinetics of water-rock interaction (2008) (Ed. S.L. Brantley, J.D. Kubicki, A.F. White). N. Y., Springer, 833 p.
- Konhauser K. (2006) Introduction to Geomicrobiology. Oxford, Blackwell Publ., 440 p.
- Konhauser K., Riding R. (2012) Bacterial Biomineralization. *Fundamentals of Geobiology*. (Eds. H. Knoll, D.E. Canfield, K.O. Konhauser). John Wiley & Sons, Ltd., 105-130.
- Kostka J., Dalton D., Skelton H., Dollhopf S., Stucki J. (2002) Growth of Fe³⁺-reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of oxidized iron forms. *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**(12), 6256-6262.
- Larese-Casanova P., Haderlein S.B., Kappler A. (2010) Biomineralization of lepidocrocite and goethite by nitrate-reducing Fe²⁺-oxidizing bacteria: Effect of pH, bicarbonate, phosphate, and humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(13), 3721-3734.
- Li J., Benzerara K., Bernard S., Beyssac O. (2013) The link between biomineralization and fossilization of bacteria: Insights from field and experimental studies. *Chem. Geol.*, **359**, 49-69.
- Liu H., Chen T., Frost R.L. (2014) An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, **103**, 1-11.
- Lu M.-C. (2000) Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, **40**(2), 125-130.
- Manceau A., Charlet L. (1994) The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *J. Colloid and Interface Sci.*, **168**, 87-93.
- Miot J., Benzerara K., Morin G., Kappler A., Bernard S., Obst M., Ferard C., Skouri-Panet F., Guigner J.-M., Posth N., Galvez M., Brown G.E. Jr., Guyot F. (2009) Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**(3), 696-711.
- Phoenix V.R., Konhauser K.O. (2008) Benefits of bacterial Biomineralization. *Geobiology*, **6**(3), 303-308.
- Posth N.R., Canfield D.E., Kappler A. (2014) Biogenic Fe³⁺ minerals: From formation to diagenesis and preservation in the rock record. *Earth Sci. Rev.*, **135**, 103-121.
- Salas E.C., Berelson W.M., Hammond D.E., Kampf A.R., Nealson K.H. (2010) The Impact of Bacterial Strain on the Products of Dissimilatory Iron Reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(2), 574-583.
- Shuster J., Bolin T., MacLean L.C.W., Southam G. (2014) The effect of iron-oxidizing bacteria on the stability of gold (I) thiosulphate complex. *Chem. Geol.*, **376**, 52-60.
- Strauss R., Brummer G.W., Barrow N.J. (1997) Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Eur. J. Soil. Sci.*, **48**, 101-114.
- Suzuki I. (1999) Oxidation of inorganic sulphur compounds: chemical and enzymatic reactions. *Can. J. Microbiol.*, **45**(2), 97-105.
- Tazaki K. (2000) Formation of banded iron-manganese structures by natural microbial communities. *Clays and Clay Minerals*, **48**(8), 511-520.
- Towe K.M., Lowenstam H.A. (1967) Ultrastructure and development of iron mineralization in the radular teeth of *Cryptochiton stelleri* (Mollusca). *J. Ultrastruct. Res.*, **17**, 1-13.
- Weber K.A., Achenbach L.A., Coates J.D. (2006) Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature*, (4), 752-764.
- Weiner S., Dove P.M. (2003) An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Rev. Mineral. Geochem.*, **54**, 1-29.
- Yang H., Lu R., Downs R.T., Costin G. (2006) Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallographica*, **E62**, 250-252.
- Zachara J., Kukkadapu R., Fredrickson J., Gorby Y., Smith S. (2002) Biomineralization of poorly crystalline Fe³⁺ oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (dmrb). *Geomicrobiol. J.*, **19**(2), 179-207.
- Zegeye A., Mustin C., Jorand P. (2010) Bacterial and iron oxide aggregates mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite. *Geobiology*, **8**(3), 209-222.

Biogeochemical factors of formation ferriferous biominerals

E. M. Golubeva*, L. M. Kondrat'yeva**, V. S. Komarova*, A. V. Abragevitch*

*Institute of Tectonics and Geophysics FEB RAS

**Institute of Water and Ecological problems FEB RAS

In the paper we report experimental study of biomineralization processes occurring on biogeochemical barriers involving community of bacteria from natural groundwater. After 2-years experiment, the formation of a crystalline iron-containing mineral occurred in the contact zone of zeolite-sand with the introduction of biomass of iron bacteria. The experimental samples were examined using scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. Analysis of the magnetic properties of biomineral shown presence of various structures of the iron hydroxides, including goethite and lepidocrocite. It is established that the formation of the structure of biominerals depends on the nature of the development of bacterial biofilms in the pore space and the intensity of accumulation of different elements in their polymer matrix.

Key words: *biogeochemical process, biomineralization iron-manganese bacteria, goethite.*

REFERENCES

- Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Rozanov A.Ju., Cherednichenko N.V., Ushatinskaya G.T. (2007) Microelemental mass-spectrometric microanalysis in research of biomineral formation. *Litosfera*, (1), 123-137. (In Russian)
- Zakharova Ju.R. (2007) *Mikroorganizmy, okislyayushchie zhelezo i marganets v donnykh osadkakh ozera Baykal*. Abstract of dis. ... cand. geol.-min. nauk [Microorganisms oxidizing of iron and manganese in bottom sediments of Baikal. Cand. geol. and min. sci. abstract diss.]. Vladivostok, 21 p. (In Russian)
- Ivanov M.V., Karavaiko G.I. (2004) Geological microbiology. *Mikrobiologiya*, 73(5), 581-597. (In Russian)
- Kiseleva D.V. (2007) *Osobennosti sostava, struktury i svoystv ryada fosfatnykh i karbonatnykh biomineral'nykh obrazovaniy*. Abstr. of dis. ... cand. geol.-min. nauk [Characteristics of composition, structure and features phosphate and carbonate biomineral formation. Cand. geol. and min. sci. abstract diss.]. Ekaterinburg, 28 p. (In Russian)
- Kondrat'eva L.M., Litvinenko Z.N. (2014) Formation of biofilms by microbial complexes of groundwater in vitro. *Biotekhnologiya*, (3), 73-82. (In Russian)
- Kondrat'eva L.M., Morozova O.Ju., Andreeva D.V., Stukova O.Ju., Golubeva E.M. (2012) Microbiological factor of migration iron and manganese on induced biogeochemical barriers. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami*. Materialy All-Russian conf. [Geological evolution of interaction of water and rocks. Proc. National Conf.]. Tomsk, NTL Publ., 321-324. (In Russian)
- Kuimova N.G., Moiseenko V.G. (2006) Natural and experimental biotic mineralization of gold. *Litosfera*, (3), 83-95. (In Russian)
- Kulakov V.V., Kondrat'eva L.M. (2008) Biogeochemical aspects treatment groundwater Amur River region. *Tikhookeanskaya geologiya*, 27(1), 109-118. (In Russian)
- Perelomov L.V., Pinskiy D.L., Violante A. (2011) Effect of organic acids on the adsorption of copper, lead and zinc by goethite. *Pochvovedenie*, (1), 26-33. (In Russian)
- Potekhina Zh.S. (2006) *Metabolizm Fe³⁺ vosstanavliyushchikh bakterii* [The Metabolism of Fe³⁺ reducing bacteria]. Tolyatti, IEVB RAN Publ., 225 p. (In Russian)
- Ecogeokhimiya Zapadnoi Sibiri. Tyazholye metally i radionuklidy* (1996) [Ecogeochemistry of the West Siberia. Heavy metals and radionuclides]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 248 p. (In Russian)
- Banfield J.F., Nealson K.H. (1997) *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. First ed. Mineralogical Society of America Washington, DC.
- Benzerara K., Miot J., Morin G., Ona-Nguema G., Skouripanet F., Ferard C. (2011) Significance, mechanisms and environmental implications of microbial Biomineralization. *C. R. Geosci.*, 343(2-3), 160-167.
- Bonneville S., Van Cappellen Ph., Behrends T. (2004) Microbial reduction of Fe³⁺ oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chem. Geol.*, 212(1-2), 255-268.
- Chan C.S., Fakra S.C., Edwards D.C., Emerson D., Banfield J.F. (2009) Iron oxyhydroxide mineralization on microbial extracellular polysaccharides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 3807-3818.
- Christophi C., Axe L. (2000) Competition of Cd, Cu and Pb adsorption on goethite. *J. Environ. Eng.*, 126, 66-74.
- Cornell R.M., Schwertmann U. (2003) *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Second ed. Weinheim, 694 p.
- Hallberg R., Ferris F.G. (2004) Biomineralization by *Gallionella*. *Geomicrobiol. J.*, 21, 325-330.
- Hazen R.M., Papineau D., Leeker W.B., Downs R.T., Ferry J.M., McCoy T.J., Sverjensky D.A., Yang H.X. (2008) Mineral evolution. *Am. Mineral.*, 93(11-12), 1693-1720.
- Fredrickson J.K., Kota S., Kukkadapu R.K., Liu C., Zachara J.M. (2003) Influence of electron donor/acceptor concentrations on hydrous ferric oxide (HFO) bioreduction. *Biodegradation*, 14(2), 91-103.
- Kanaparthy D., Conrad R. (2015) Role of humic substances in promoting autotrophic growth in nitrate-dependent iron-oxidizing bacteria. *Systematic and applied microbiology*, 38(3), 184-188.
- Kappler A., Straub K.L. (2005) Geomicrobiological cycling of iron. *Rev. Mineral. Geochem.*, 59(1), 85-108.

- Kemp R.A. (1985) The cause of redness in some buried and nonburied soils in eastern England. *J. Soil. Sci.*, **36**(3), 329-334.
- Kinetics of water-rock interaction. (2008) (Ed. S.L. Brantley, J.D. Kubicki, A.F. White). N. Y., Springer, 833 p.
- Konhauser K. (2006) Introduction to Geomicrobiology. Oxford, Blackwell Publ., 440 p.
- Konhauser K., Riding R. (2012) Bacterial Biomineralization. *Fundamentals of Geobiology*. (Eds. H. Knoll, D.E. Canfield, K.O. Konhauser). John Wiley & Sons, Ltd., 105-130.
- Kostka J., Dalton D., Skelton H., Dollhopf S., Stucki J. (2002) Growth of Fe³⁺-reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of oxidized iron forms. *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**(12), 6256-6262.
- Larese-Casanova P., Haderlein S.B., Kappler A. (2010) Biomineralization of lepidocrocite and goethite by nitrate-reducing Fe²⁺-oxidizing bacteria: Effect of pH, bicarbonate, phosphate, and humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(13), 3721-3734.
- Li J., Benzerara K., Bernard S., Beyssac O. (2013) The link between biomineralization and fossilization of bacteria: Insights from field and experimental studies. *Chem. Geol.*, **359**, 49-69.
- Liu H., Chen T., Frost R.L. (2014) An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, **103**, 1-11.
- Lu M.-C. (2000) Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, **40**(2), 125-130.
- Manceau A., Charlet L. (1994) The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *J. Colloid and Interface Sci.*, **168**, 87-93.
- Miot J., Benzerara K., Morin G., Kappler A., Bernard S., Obst M., Ferard C., Skouri-Panet F., Guigner J.-M., Posth N., Galvez M., Brown G.E. Jr., Guyot F. (2009) Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**(3), 696-711.
- Phoenix V.R., Konhauser K.O. (2008) Benefits of bacterial Biomineralization. *Geobiology*, **6**(3), 303-308.
- Posth N.R., Canfield D.E., Kappler A. (2014) Biogenic Fe³⁺ minerals: From formation to diagenesis and preservation in the rock record. *Earth Sci. Rev.*, **135**, 103-121.
- Salas E.C., Berelson W.M., Hammond D.E., Kampf A.R., Nealson K.H. (2010) The Impact of Bacterial Strain on the Products of Dissimilatory Iron Reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(2), 574-583.
- Shuster J., Bolin T., MacLean L.C.W., Southam G. (2014) The effect of iron-oxidizing bacteria on the stability of gold (I) thiosulphate complex. *Chem. Geol.*, **376**, 52-60.
- Strauss R., Brummer G.W., Barrow N.J. (1997) Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Eur. J. Soil. Sci.*, **48**, 101-114.
- Suzuki I. (1999) Oxidation of inorganic sulphur compounds: chemical and enzymatic reactions. *Can. J. Microbiol.*, **45**(2), 97-105.
- Tazaki K. (2000) Formation of banded iron-manganese structures by natural microbial communities. *Clays and Clay Minerals*, **48**(8), 511-520.
- Towe K.M., Lowenstam H.A. (1967) Ultrastructure and development of iron mineralization in the radular teeth of *Cryptochiton stelleri* (Mollusca). *J. Ultrastruct. Res.*, **17**, 1-13.
- Weber K.A., Achenbach L.A., Coates J.D. (2006) Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature*, (4), 752-764.
- Weiner S., Dove P.M. (2003) An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Rev. Mineral. Geochem.*, **54**, 1-29.
- Yang H., Lu R., Downs R.T., Costin G. (2006) Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallographica*, **E62**, 250-252.
- Zachara J., Kukkadapu R., Fredrickson J., Gorby Y., Smith S. (2002) Biomineralization of poorly crystalline Fe³⁺ oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (dmrb). *Geomicrobiol. J.*, **19**(2), 179-207.
- Zegeye A., Mustin C., Jorand P. (2010) Bacterial and iron oxide aggregates mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite. *Geobiology*, **8**(3), 209-222.