

МОРФОГЕНЕЗИС СОЛЕЙ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ,
ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД И
МИНЕРАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ

Русаков А.В. (alex.v.rusakov@gmail.com), Франк-Каменецкая О.В. (ofrank-kam@mail.ru), Кузьмина М.А. (m.kuzmina@geology.pu.ru), Зеленская М.С. (marsz@yandex.ru), Власов А.Д. (alex_vlasov@mail.ru), Власов Д.Ю. (dmitry.vlasov@mail.ru)

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

THE MORPHOGENESIS OF OXALIC ACID SALTS FORMED ON THE
SURFACE OF ROCKS AND MINERALS UNDER THE INFLUENCE OF
MICROORGANISMS

Rusakov A.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Kuzmina M.A., Zelenskaya M.S., Vlasov A.D., Vlasov D.Ju.

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

В процессе жизнедеятельности микроорганизмы, обитающие на поверхности горных пород и минералов, выделяют органические кислоты, приводящие к кристаллизации вторичных минералов. Настоящая работа посвящена изучению морфогенезиса солей щавелевой кислоты, формирующихся на поверхности горных пород и минералов под действием оксалотрофных микроскопических грибов и бактерий.

В экспериментах по кристаллизации *оксалатов кальция* в результате взаимодействия микроорганизмов (микроскопических грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.* и бактерий *Bacillus subtilis*) с минералами образование уэдделлита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$ и уэвеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подчиняется следующей схеме: идеальные дипирамидальные кристаллы уэдделлита ($\text{pH} < 5$) \rightarrow дипирамидально-призматические кристаллы уэдделлита (грани призмы начинают преобладать) ($\text{pH} = 5-6$) \rightarrow уэвеллит в виде сферолитоподобных сростков пластинчатых кристаллов ($\text{pH} = 5-6$) (при высоких концентрациях Ca^{2+} и $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$). При кристаллизации с участием оксалотрофных бактерий, наблюдается трансформация уэвеллита во вторичный кальцит, что приводит к образованию поликристаллической псевдоморфозы кальцита по уэвеллиту.

В экспериментах по кристаллизации оксалатов кальция из растворов, содержащих добавки органических кислот, выделяемых микромицетами (щавелевой, лимонной, янтарной и фумаровой), а также ряда неорганических компонентов биопленок (Mg^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^{2-} и PO_4^{3-}) кристаллы уэдделлита были получены только в присутствии лимонной кислоты: при 2 ммоль/л – уэдделлит и уэвеллит, выше 6 ммоль/л – только уэдделлит. В присутствии янтарной и фумаровой кислот, а также неорганических

примесей (KCl и MgSO₄) кристаллизуется только уэвеллит. Кристаллизация уэдделлита происходит при значениях $pH_{\text{среды}} > 4,5$ и высокой нестехиометричности состава раствора. Образование граней тетрагональной призмы на кристаллах уэдделлита наблюдалось только в присутствии в растворе цитрат-ионов и MgSO₄ (Рис. 1). В остальных случаях кристаллы уэдделлита огранены тетрагональной дипирамидой, и при повышении концентрации Ca²⁺ (при концентрации C₂O₄²⁻ = 3 ммоль/л) наблюдается переход от плоскогранных форм дипирамиды к скелетным формам кристаллов. При этом уэвеллит кристаллизуется в виде мелких сферолитов – шариков белого цвета без кристаллических граней.

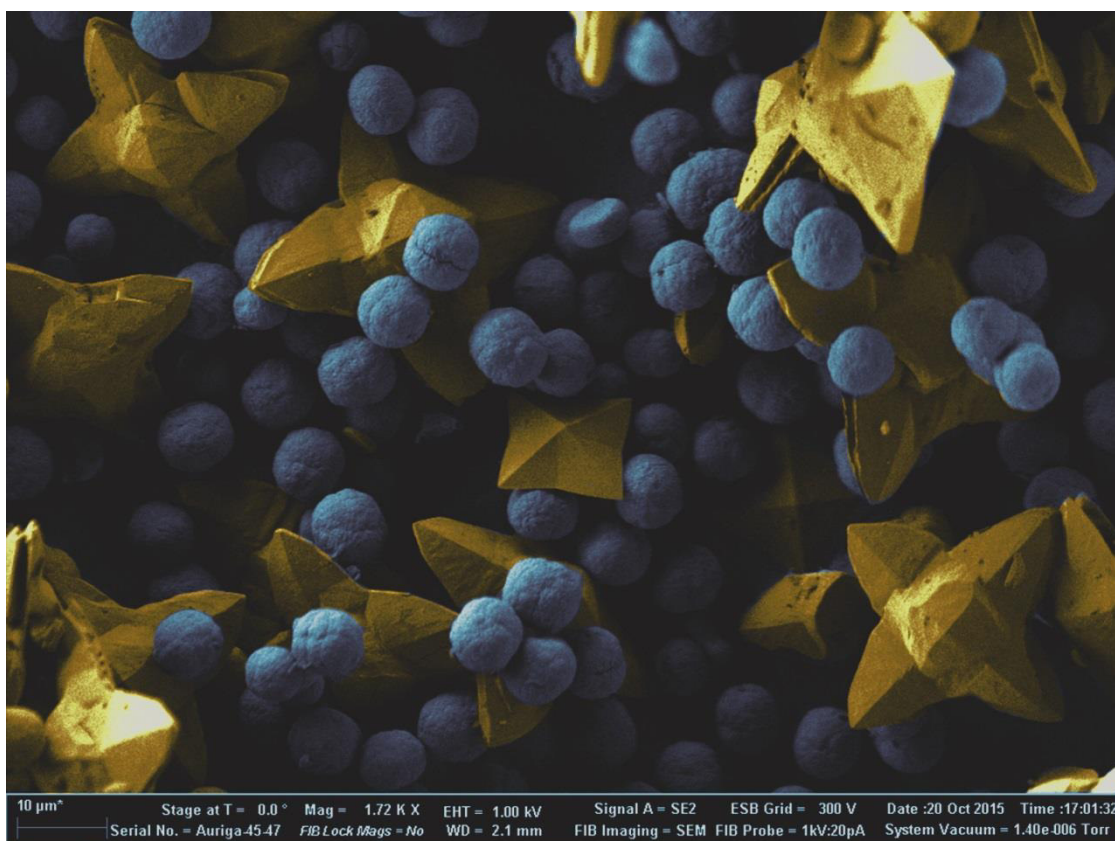


Рис.1. Скелетные кристаллы уэдделлита (жёлтые) и сферолиты уэвеллита (синие), образовавшиеся под действием щавелевой кислоты при наличии в среде кристаллизации лимонной кислоты, а также ионов K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻.

По результатам исследования минерализованных плёнок и модельных экспериментов проведен сравнительный анализ факторов, контролирующих процессы кристаллизации биогенных оксалатов кальция.

Роль окружающей среды как фактора биогенной кристаллизации установлена по результатам экспериментов. Так под воздействием бактерий *Bacillus subtilis* образование уэдделлита происходит только в условиях влажной камеры. Кристаллизация в условиях жидкой среды под действием гриба *Aspergillus niger* на мраморе происходит быстрее, чем в условиях влажной камеры.

Видовой состав микроорганизмов является важным фактором влияния на биогенную кристаллизацию. Так, на поверхности гранита оксалаты образовались только в экспериментах с бактериями *Bacillus subtilis* и при совместном действии бактерии *Bacillus subtilis* и гриба *Aspergillus niger* (Рис. 2).

Особенности каменного субстрата также являются независимым фактором, влияющим на биогенную кристаллизацию. Так на поверхности доломита $(Ca, Mg)CO_3$ происходит образование лишь оксалатов кальция и не образуется оксалат магния, тогда как на поверхности магнезита $MgCO_3$ оксалат магния формируется.

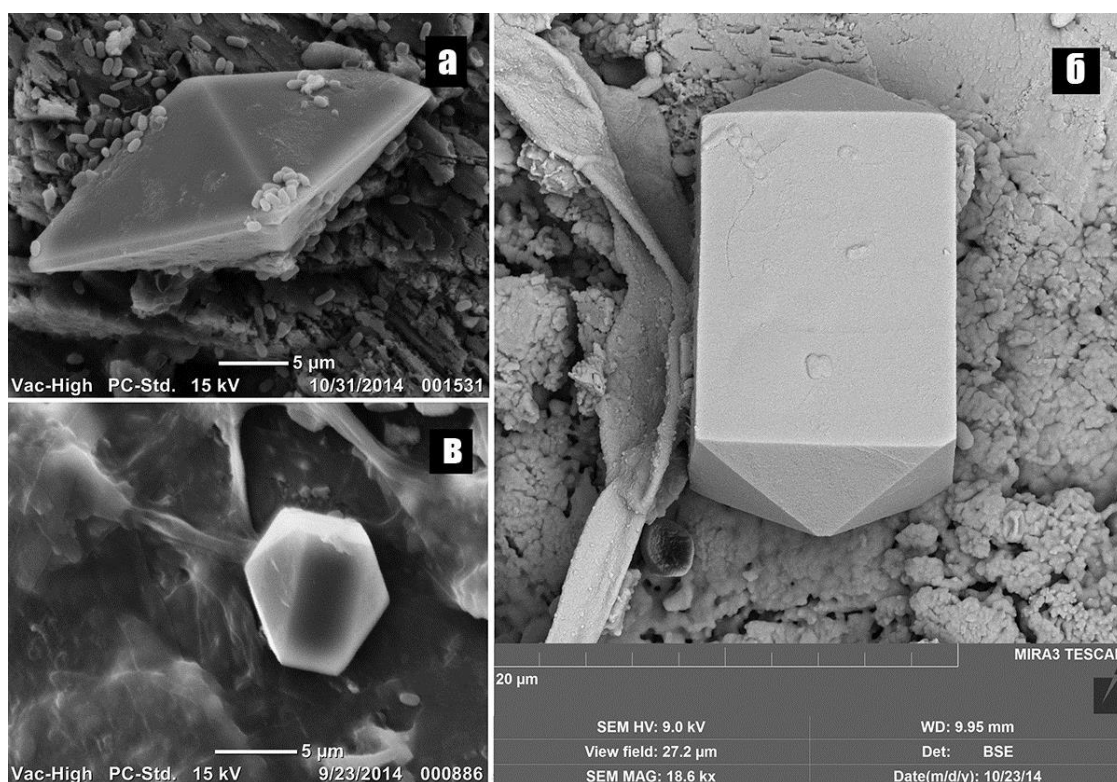


Рис.2. СЭМ изображения кристаллов уэдделлита с различным развитием грани тетрагональной призмы, образовавшиеся на поверхности мрамора в течение первых трёх месяцев эксперимента: а - грани призмы практически отсутствуют (под действием бактерии *Bacillus subtilis*); б - грани призмы более ярко выражены, чем грани дипирамиды (под действием бактерии *Bacillus subtilis* и гриба *Aspergillus niger*); в - грани призмы менее выражены, чем грани дипирамиды (под действием бактерии *Bacillus subtilis* и гриба *Aspergillus niger*)

В модельных экспериментах по кристаллизации оксалатов меди, магния, марганца, цинка в результате взаимодействия между микроскопическим грибом *Aspergillus niger* и минералами были получены аналогичные природным сферолитоподобные сростки минералов: мулуит $(CuC_2O_4 \cdot 0.4H_2O)$, 5 сутки, 5-7 мкм), оксалат магния $(MgC_2O_4 \cdot 2H_2O)$, 18 сутки, 3-9 мкм), оксалат марганца $(MnC_2O_4 \cdot 3H_2O)$, 8 сутки, 10-15 мкм), оксалат гидроксид цинка $(Zn(C_2O_4) \cdot 3Zn(OH)_2)$, 18 сутки, 30-40 мкм).

В жидкой питательной среде Чапека, содержащей порошок синтетических минералов меди (куприта, брошантита, малахита) присутствие микроскопического гриба *Aspergillus niger* приводит к образованию мулуита, а в опытах с брошантитом - также и витлеита $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. Мулуит во всех опытах представлен "коробчатыми" сростками пластинчатых кристаллов (2-15 мкм). В опытах с малахитом видны глобулы (30-60 мкм). Через пять месяцев во всех опытах наблюдается полное преобразование исходных солей меди в мулуит. При добавке в жидкую среду Чапека фрагментов природного куприта с вкраплениями брошантита образование оксалатов меди под действием микроскопического гриба *Aspergillus niger* видны также и натечные глобулярные образования.

Результаты модельных экспериментов показали, что кристаллизация кристаллогидратов оксалатов при участии микроскопических грибов и бактерий может происходить на поверхности различных минералов. Это сложный многофакторный процесс, связанный не только с метаболической активностью микроорганизмов, но и с особенностями окружающей среды и каменного субстрата. Необходимым условием начала кристаллизации оксалатов на поверхности каменного субстрата является наличие в среде кристаллизации не только оксалат-ионов, но и свободных катионов, появление которых обеспечивается за счёт выщелачивания из минеральных субстратов.

Исследование таких мелкомасштабных процессов стало возможным лишь в последние годы благодаря развитию современных методов исследования вещества.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 16-05-00986А на базе ресурсных центров СПбГУ (РДМИ, МРЦ "Нанотехнологии", МиМ).

Сазанова (Баринова) К. В., Власов Д. Ю., Щипарёв С. М., Зеленская М. С., Русаков А. В., Франк-Каменецкая О. В. Образование органических кислот микромицетами с каменистых субстратов // Микология и фитопатология. 2010. № 2. с 137-142.

Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г. Автодеформационные дефекты кристаллов // Издательство СПбГУ. 2008. 328 с.