



## Влияние факторов водной среды на минерализацию цианобактерий и зеленых водорослей (Республика Коми)

Т. П. Митюшева<sup>1</sup>, В. И. Каткова<sup>1</sup>, **В. Н. Филиппов<sup>1</sup>**, Е. М. Тропников<sup>1</sup>, Е. Н. Патова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, [mityusheva@geo.komisc.ru](mailto:mityusheva@geo.komisc.ru), [katkova@geo.komisc.ru](mailto:katkova@geo.komisc.ru)

<sup>2</sup> Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, [patova@ib.komisc.ru](mailto:patova@ib.komisc.ru)

В работе приведена характеристика кристаллических образований, формирующихся во внеклеточном полимерном веществе колониальных слизистых чехлов фототрофных микроорганизмов, обитающих на поверхности погруженных субстратов в водах рек бассейна Северной Двины на юге Республики Коми. Исследована минерализация колоний цианобактерий *Gloeotrichia* sp. и зеленой водоросли *Chaetophora elegans*. Эти микроорганизмы обитают в речных водах трех гидрохимических типов: гидрокарбонатных магниево-кальциевых – типичных для зоны тайги умеренно континентального климата; гидрокарбонатно-сульфатных магниево-кальциевых и техногенно загрязненных хлоридно-натриевых. На примере ультрапресных – солоноватых (0.2–2.8 г/дм<sup>3</sup>) вод показано, что геохимия водной среды является одним из наиболее важных факторов, влияющих на процесс биоминералообразования. Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, микрозондового анализа и ИК-спектроскопии в высушенных образцах микроорганизмов установлены кальцит, фатерит, кварц и галит. Представлены морфологические особенности микроминералов. Кристаллы и агрегаты карбоната кальция формируются в пределах экзогенных слизистых образований колоний водорослей и цианобактерий. Изотопный состав углерода карбонатов ( $\delta^{13}\text{C}$  –7.5 и –3.8 ‰ PDB) указывает на их биогенную природу. Образование минеральных фаз, морфологические особенности кристаллов и степень биоминерализации колоний микроорганизмов обусловлены и физико-химическими параметрами водной среды. Оценены возможности хемогенного карбонатообразования.

**Ключевые слова:** химический состав вод, водоросли, цианобактерии, минералообразование, карбонат кальция, Республика Коми

## Influence of aquatic environmental factors on mineralisation of cyanobacteria and green algae (Komi Republic)

T. P. Mityusheva<sup>1</sup>, V. I. Katkova<sup>1</sup>, **V. N. Filippov<sup>1</sup>**, E. M. Tropnikov<sup>1</sup>, E. N. Patova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

<sup>2</sup> Institute of Biology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

This article describes crystallization formed in the exogenous mucous sheath of phototrophic microorganisms living in the surface waters of the south area of the Komi Republic. The mineralization of colonies of cyanobacteria of the *Gloeotrichia* sp. and green algae *Chaetophora elegans* was studied. The waters of rivers in the Northern Dvina basin have been studied as habitats for the microorganisms. They have a different composition:  $\text{HCO}_3$  Ca–Mg, typical for the taiga zone of a temperate continental climate;  $\text{SO}_4$ – $\text{HCO}_3$  Ca–Mg and Cl–Na (in the zone of technogenic pollution). Using the example of these neutral – weakly alkaline ultrafresh – salty (0.2–2.8 g/L) waters, it is shown that the geochemistry of the aquatic environment is one of the most important factors influencing the minerogenesis. Calcite, vaterite, quartz and halite were identified in dried colonies of microorganisms within the extracellular polymeric substance using the methods of X-ray diffractometry, electron microscopy, microprobe analysis and IR spectroscopy. The morphological features of microminerals are presented depending on the type of microorganisms. Calcium carbonate crystals and aggregates are formed within the exogenous mucous sheath of algae and cyanophytes. The carbon isotope composition of carbonates ( $\delta^{13}\text{C}$  –7.5 and –3.8 ‰ PDB) indicates their organic nature. The formation of minerals, morphological features of crystals and the degree of biomineralisation of colonies of phototrophic microorganisms are conditioned by the physicochemical parameters of the aquatic environment. The possibilities of chemogenic precipitation of carbonates from the studied natural waters were assessed.

**Keywords:** chemical composition of water, algae, cyanobacteria, minerogenesis, calcium carbonate, Komi Republic

### Введение

Фоссилизированные и живые цианобактерии и водоросли как объекты изучения привлекают внимание биологов и экологов, минералогов и других исследователей в связи с решением целого ряда научных и прикладных задач, включая био-, геотехнологии и др. Исследование современного минералообразования с участием эукариотических и прокариотических мик-

роорганизмов имеет большое значение для понимания вопросов генезиса осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых. В процессе метаболизма водоросли и цианобактерии могут формировать различные биоминералы, их состав отражает состояние среды обитания и влияние антропогенных воздействий, что позволяет использовать их в экологических и палеоклиматических изысканиях.

**Для цитирования:** Митюшева Т. П., Каткова В. И., Филиппов В. Н., Тропников Е. М., Патова Е. Н. Влияние факторов водной среды рек на минерализацию цианобактерий и зеленых водорослей (Республика Коми) // Вестник геонаук. 2024. 2 (350). С. 30–37. DOI: 10.19110/geov.2024.2.3

**For citation:** Mityusheva T. P., Katkova V. I., Filippov V. N., Tropnikov E. M., Patova E. N. Influence of fluvial aquatic environmental factors on mineralisation of cyanobacteria and green algae (Komi Republic). Vestnik of Geosciences, 2024, 2 (350), pp. 30–37, doi: 10.19110/geov.2024.2.3



Первые исследования биолитоге́неза, проводимые с XIX века, были посвящены выявлению связей бактерий, водорослей и образований кристаллов углекислого кальция (Исаенко, 1948). За прошедший период было установлено более 300 минералов, способных образоваться в процессе биоминерализации в различных природных средах (Dittrich, Obst, 2004; Dupraz, et al., 2011; Самылина и др., 2022 и др.). Ряд микроорганизмов (бактерии и водоросли) в результате метаболической деятельности производят минеральные соединения внутриклеточно и внеклеточно (Konishi et al. 2006; Dupraz, et al., 2009; Yoshida et al., 2010; Phillips et al., 2013; Dhami et al., 2013).

Биогеохимический процесс осаждения карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) цианобактериями широко распространен и изучен (Pentecost, Riding 1986; Заварзин, 2002; Obst, Dittrich, 2006 и др.). Установлено, что карбонат кальция может быть осажден в трех кристаллических полиморфных формах: кальците и арагоните, в меньшей степени фатерите (ватерите). Инкрустация цианобактерий кальцитом часто наблюдается в морских, солоноватых и в меньшей степени пресных водах (Rivadeneu, 1994; Билан, Усов, 2001; Ehrlich, 2010; Kamennaya et al., 2012; Цыренова и др., 2018; Самылина и др., 2022 и др.). Считается, что механизм процесса кальцификации цианобактерий, независимо от их местообитания и экологических условий, сходен и возникает как результат изменения карбонатного равновесия. Исследования (Герасименко и др., 2004; Карпов и др., 2016; Цыренова и др., 2018 и др.) показали роль цианобактерий в осаждении оксида кремния, фосфатов.

Ранее в результате проведенных исследований водорослей из водоемов Республики Коми было установлено, что основным минералом, формирующимся в экзополисахариде (гликокаликсе) цианобактерий из рода Ривулярия (*Rivularia*) руч. Богадельского (с. Серегово), является кальцит (Каткова и др., 2017). Отложение карбоната кальция происходит на поверхности чехлов в виде облекания нитей цианобактерий, их отпечатков и полных псевдоморфоз. В образцах высушенных колоний в качестве примесных минералов структурными методами были определены: *галит* ( $\text{NaCl}$ ), *карналлит* ( $\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), *бассанит* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) и *кварц* ( $\text{SiO}_2$ ). Исследования цианобактерий *Gloeotrichia* sp. порядка ностокальных, обитающих в ультрапресных водах озер Вадкерос и Сейты, показали присутствие в их слизистых чехлах зерен кварца (Каткова и др., 2019). Кварц

и зерна полевых шпатов (микроклин и альбит), зафиксированные в качестве примесных минералов, могут иметь как аллотипное, так и, вероятно, аутигенное происхождение. В этих водоемах с малыми содержаниями химических элементов зафиксированы на поверхности клеток цианобактерий уэвеллит и полифосфаты. Анализ РЭМ-изображений показал, что формирование биоминералов (кварца, кальцита, уэвеллита и др.), независимо от условий кристаллизации, происходит в пределах слизистых чехлов, а не в структуре клеток.

Исследования процессов накопления биоминералов цианобактериями и другими водорослями в связи со слабой изученностью данного сложного процесса в пресных и соленых континентальных водоемах были продолжены. Целью работы является оценка влияния состава водной среды на особенности состава и структуры микроминералов, формирующихся в фототрофных микроорганизмах, которые обитают в водах рек бассейна Северной Двины в южной части Республики Коми.

### Фактический материал

Объекты исследований — это нативные и высушенные формы минерализованных колоний различных фототрофных микроорганизмов. Отбор проб произведен в июле — августе 2021 г. Цианобактерии и зеленые водоросли отбирали в пластиковые контейнеры вместе с водой из этого же водоема и в тот же день исследовали. После промывания их дистиллированной водой часть колоний помещали в чашки Петри для высухания, часть фиксировали для дальнейшего изучения. После извлечения образцов из водной среды в лабораторных условиях в связи с резкой сменой физико-химических условий в течение двух-трех часов (до суток) происходит кристаллизация колоний.

Одновременно проведен отбор речных вод в местах обитания водорослей. Отбор проб воды осуществлялся в пластиковые контейнеры объемом 0.5 л, для определения микроэлементного состава — в пробирки из пропилена 10—15 мл после фильтрования (фильтр 0.45  $\mu$ ). Координаты точек отбора микроорганизмов и вод приведены в таблице 1.

Цианобактерии рода Глеотрихия (*Gloeotrichia* sp.) собраны в р. Вымь (обр. 21-90) в районе с. Серегово. Они образуют студенистые плотные шаровидные колонии, прикрепленные к водным растениям или сво-

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Table 1. Characteristics of research objects

Объект исследования Object of study	№ образца Sample No.	Размер колоний, см Size of colonies, cm	Наименование водоема Name of reservoir	№ пробы воды Water sample No.	Географическое местоположение объекта Geographical location of the object	
					координаты / coordinates	
					долгота / longitude, E	широта / latitude, N
Глеотрихия ( <i>Gloeotrichia</i> sp.)	21-90	0.1—3.0	р. Вымь Vym river	21-90в	62°19'57.0"	50°42'33.2"
Хетофора изящная ( <i>Chaetophora elegans</i> (Roth) C. Agardh)	21-95	0.2—0.7	руч. Богадельский Bogadelsky stream	21-95в	62°19'58.3"	50°42'25.1"
Глеотрихия ( <i>Gloeotrichia</i> sp.)	21-70	0.1—0.6	р. Луза Luza river	21-70в	60°31'48.9"	48°47'02.0"

бодно плавающие среди зарослей. Цвет образцов темно-зеленый или грязно-зеленый, размер различен и достигает 3 см. Образцы собраны у правого берега р. Вымь, глубина отбора 0.2–0.5 м. Проба воды 21–90в отобрана в месте обитания колоний водорослей. Река Вымь — крупный правый приток р. Вычегды (бассейн Северной Двины). Ширина реки более 100 м, глубина отбора пробы у правого берега — 0.4 м.

Зеленые водоросли (обр. 21–95) Хетофора изящная (*Chaetophora elegans*) отобраны из руч. Богадельский (с. Серегово). Талломы представляют собой закрепленные на субстрате студенистые шаровидные полупрозрачные колонии изумрудно-зеленого цвета размером до 10 мм. Глубина отбора водорослей — 0.05–0.15 см. Соответственно, отобрана проба воды 21–95в из руч. Богадельского (небольшой правый приток р. Вымь в с. Серегово). Ручей с антропогенно измененным руслом шириной не более 1 м и глубиной до 0.3 м протекает вблизи недействующего Сереговского солеваренного завода.

Колонии цианобактерий рода Глеотрихия (обр. 21–70) темно-зеленого и бутылочно-зеленого цвета размером до 6 мм, прикрепленные и свободноплавающие, извлечены из р. Лузы у с. Лойма. В месте их обитания отобрана проба воды 21–70в с глубины 0.3 м из левобережной части реки. Река Луза в данном районе имеет ширину до 100 м и является правым притоком р. Юг (левый приток р. Северная Двина).

## Методы исследований

Исследования минерализованных форм колоний фототрофных микроорганизмов проведены в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геонаука» в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) оптическими (МБС-10 и световой микроскоп Motic BA 300), рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим (фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-02) методами. Фазовый состав образца определялся по дифрактограммам неориентированных образцов, съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр, 30 kV, 20 mA, область сканирования  $2-5^\circ 2\theta$ . В связи с малыми размерами объектов исследований для каждого метода и анализа были использованы разные колонии. Объектами для изучения морфологии кристаллов и минерального состава послужили высушенные образцы колоний микроорганизмов. С целью получения изображений методами электронной микроскопии и элементного анализа с использованием рентгеноспектрального микрозондового анализа (JSM-6400 Jeol и Tescan Vega3 LMN с энергодисперсионной приставкой X-max50) образцы предварительно напыляли углеродом.

Измерения изотопного состава углерода карбонатных образований выполнены в ЦКП «Геонаука» в режиме непрерывного потока гелия (метод CF-IRMS) на изотопном масс-спектрометре Finnigan Delta V Advantage, ThermoFisher Scientific (Бремен, Германия). Калибровка осуществлялась по международному стандарту NBS 18 и NBS 19, ошибка определения ( $\delta^{13}\text{C} \pm 0.15$ )‰ (1 $\sigma$ ).

В полевых условиях температуру, pH и удельную электропроводность поверхностных вод измеряли тестером HI 98130 (Hanna Instruments, Португалия).

Макрокомпонентный состав вод проанализирован в экоаналитической лаборатории Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) в соответствии с аттестованными методиками. Концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  определены методом потенциометрического титрования;  $\text{SO}_4^{2-}$  — турбидиметрическим,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  — фотометрическими методами;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}$  — на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Spectro CIROS CCD (Германия).

## Результаты и обсуждение исследований

Химический состав речных вод приведен в таблице 2. Наименьшее количество растворенных солей содержится в водах р. Лузы (проба 21–70в), максимальное — в руч. Богадельском (проба 21–95в). Воды рек относятся к трем различным гидрохимическим типам, что отражает приведенные в таблице формулы солевого состава вод.

Колонии цианобактерий *Gleotrichia* sp. выявлены в рр. Лузе и Выми. Воды р. Лузы (проба 21–70в) ультрапресные (минерализация 0.2 г/дм<sup>3</sup>), слабощелочные (pH 7.7), гидрокарбонатные магниево-кальциевые. Такой состав поверхностных вод типичен для большей части территории Республики Коми.

Воды реки Выми (проба 21–90в) пресные (минерализация 0.3 г/дм<sup>3</sup>), нейтральные по величине pH, с гидрокарбонатно-сульфатным магниево-кальциевым составом. Это связано с наличием на водосборной площади пермских терригенных, карбонатных и сульфатных пород, растворение и выщелачивание которых приводит к повышению содержания сульфат-иона и кальция в составе вод.

Воды в руч. Богадельском (проба 21–95в), в котором выявлены колонии зеленых водорослей *Chaetophora*, а ранее цианобактерии *Rivularia* (Каткова и др., 2017), солоноватые (минерализация 2.8 г/дм<sup>3</sup>), хлоридно-натриевые, слабощелочные. Такой необычный для поверхностных вод химический состав обусловлен тем, что в площадь водосбора ручья входит техногенно измененная территория, сложенная в основном шлаками углей и отходами Сереговского сользавода. В ручей также поступают стоки минерализованных вод из естественных источников и самоизливающихся скважин (Митюшева, 2017). Воды р. Выми и руч. Богадельского, отобраные в районе с. Серегово, несмотря на близость мест отбора проб — около 300 м, значительно отличаются по анионному и катионному составу, солесодержанию (табл. 2).

*Строение, состав и структуры микроминералов.* Исследования структурными методами нескольких высушенных форм колоний цианобактерий *Gleotrichia* sp. из р. Выми (обр. 21–90) показали, что минеральной составляющей во всех образцах является кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ). Экстремумы на рентгеновских дифрактограммах (3.85; 3.04; 2.49; 2.28; 2.18; 2.09; 1.91; 1.87; 1.60; 1.52 Å) указывают на мономинеральный состав этих кристаллических образований. На ИК-спектрах кроме полос, характерных для кальцита (713, 874 и 1427  $\text{cm}^{-1}$ ), зафиксированы слабые пики дублета в области 780–800  $\text{cm}^{-1}$  (колебания связанных  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров) и полоса 1080  $\text{cm}^{-1}$ , которые свидетельствуют о присутствии микроминеральных примесей кварца. Широкая поло-



**Таблица 2.** Физико-химическая характеристика поверхностных вод  
**Table 2.** Physical and chemical characteristics of surface waters

Параметры Parameters	№ пробы / Sample No.		
	21-70в	21-90в	21-95в
pH	7.7	7.3	7.8
Температура / Temperature, °C	21.5	20.8	19.5
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup> Mineralisation, ppm	198.2	329.1	2762.0
Na <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	7.1	6.1	510.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	< 0.01	—	< 0.01
K <sup>+</sup>	1.1	0.4	30.0
Ca <sup>2+</sup>	32.0	65.5	230.0
Mg <sup>2+</sup>	6.8	11.9	67.0
Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	1334.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.2	124.2	171.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	145.0	119	420.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1	—	< 0.01
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	20.7	3.9	23.1
CO <sub>2</sub> расч	5.98	15.27	10.70
Карбонатная щелочность (mHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2mCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) Carbonate alkalinity	2.38	1.95	6.88
2mCa <sup>+</sup> /(mHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2mCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	0.67	1.68	1.67
Формула солевого состава воды The formula of the salt composition of water	$M_{0.2} \frac{\text{HCO}_3 94 \text{ SO}_4 3 \text{ Cl} 2}{\text{Ca} 47 \text{ Mg} 33 \text{ Na} 18}$	$M_{0.33} \frac{\text{SO}_4 56 \text{ HCO}_3 42 \text{ Cl} 1}{\text{Ca} 56 \text{ Mg} 34 \text{ Na} 9}$	$M_{2.76} \frac{\text{Cl} 78 \text{ HCO}_3 14 \text{ SO}_4 7}{\text{Na} 65 \text{ Ca} 17 \text{ Mg} 16}$

Примечание: m — молярная концентрация, мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Note: m — molar concentration, mol/L.

са ИК-поглощения в области 565—604 см<sup>-1</sup>, обусловленная колебаниями связей в ортофосфорных группировках, указывает на разупорядочение фосфатной компоненты в структуре колоний.

Микрозондовым анализом и методом РЭМ в слизистых чехлах колоний цианобактерий диагностируется кальцит с содержанием Са до 34 мас. %. На электронно-микроскопических изображениях минерализованных колоний визуализируются множество монокристаллов и сростков, различающихся по морфологии. Наряду с минерализованными формами среди кристаллических образований выявляются отдельные хорошо сохранившиеся особи *Глеотрихии*, а также створки диатомовых водорослей.

Агрегаты кальцита на поверхности и внутри экзополисахаридного вещества достигают 250 мкм (рис. 1, а, б). Кальцит формирует как вершинные скелетные кристаллы, так и образования ромбоэдрического облика с субиндивидами по всей поверхности. Отдельные скопления кальцита, определяемые на изображениях как бесструктурные массы, содержат в себе минерализованные чехлы цианобактерий.

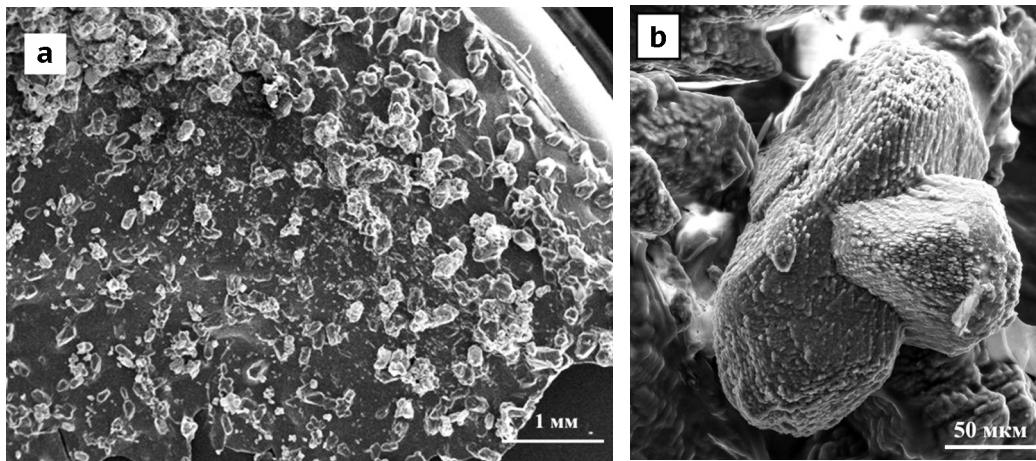
На микроснимках четко визуализируются валютинные гранулы в цитоплазме клеток, содержащие фосфат кальция (рис. 2). Концентрация фосфора в отдель-

ных случаях достигает 2.18 мас. %, а кальция — 8.86 (табл. 3).

Установлено, что фазовый состав высушенных колоний зеленых водорослей *Chaetophora elegans* (обр. 21-95) из руч. Богдельского, согласно рентгеновской дифрактограмме, соответствует кальциту. В качестве примесных минералов идентифицированы *кварц*, *галит* и *фатерит*.

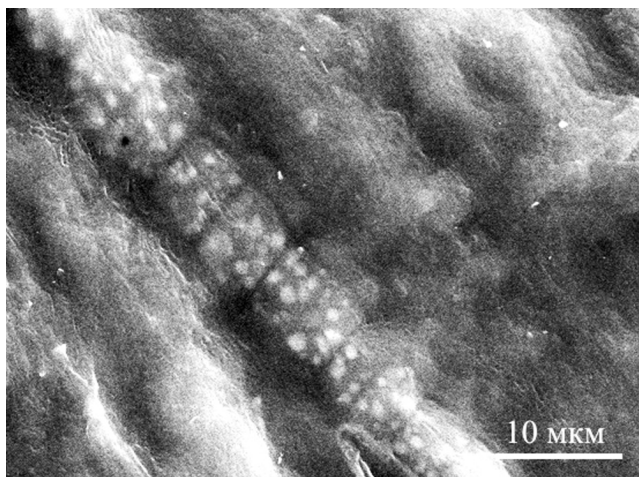
Кальцит формирует как сростки, микрзернистые структуры, так и скелетные кристаллы вершинно-реберного типа с параллельными субиндивидами по всей поверхности (рис. 3). Содержание кальция в них, по данным микрозондового анализа, колеблется в пределах 39—50 мас. %.

Кроме кальцита на рентгеновских дифрактограммах исследованного образца 21-95 зафиксированы экстремумы  $d(\text{Å})$  4.26; 3.56; 3.29; 2.73; 2.06, соответствующие фатериту. Биоминерал фатерит (ватерит), редко обнаруживаемый в природе, является одной из полиморфных модификаций карбоната (CaCO<sub>3</sub>). Экспериментально установлено, что предшествующим этой метастабильной фазы является аморфный карбонат кальция. Дальнейшее его растворение-восстановление превращает фатерит в кальцит (Qiang Shen et al., 2006). На микроснимках фатерит, сформир-



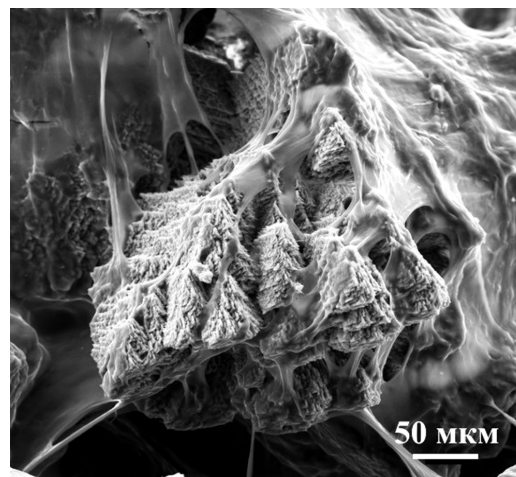
**Рис. 1.** Минерализованная колония цианобактерии Глеотрихия (обр. 21-90): а — общий вид; б — сросток кристаллов кальцита. СЭМ-снимки сделаны на JSM-6400 JEOL и Tescan Vega 3 LMH

**Fig. 1.** Mineralized colony of cyanobacteria *Gleotrichia* (sample 21-90): a — general view; b — intergrowth of calcite crystals. SEM pictures were taken by JSM-6400 JEOL and Tescan Vega 3 LMH



**Рис. 2.** Фосфатные гранулы в структуре клеток Глеотрихия (обр. 21-90). РЭМ-изображение в режиме вторичных электронов. СЭМ-снимок на JSM-6400 JEOL

**Fig. 2.** Phosphate granules in the structure of *Gleotrichia* cells (sample 21-90). SEM image in the secondary electron mode of JSM-6400 JEOL



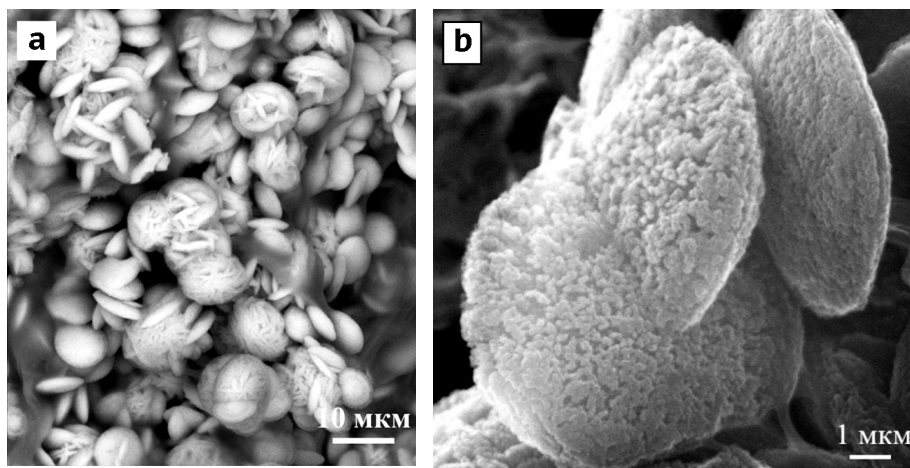
**Рис. 3.** Скелетные кристаллы кальцита в слизистом полимерном веществе (обр. 21-95). SEM-изображение в режиме отраженных электронов на Tescan Vega 3 LMH

**Fig. 3.** Skeletal calcite crystals in the mucous substance (sample 21-95). SEM image in the reflected electron mode Tescan Vega 3 LMH

**Таблица 3.** Химический состав колоний цианобактерий р. Выми и зеленых водорослей руч. Богдельского по данным микрозондового анализа, мас. %

**Table 3.** Chemical composition of samples of cyanobacteria colonies in the Vym River and green algae stream Bogadelsky according to microprobe analysis, wt. %

Наименование колоний Name of colonies	Структурные элементы (число анализов) Structural elements (number of analyses)	Mg	Si	P	S	Ca	Na	Cl
<i>Gleotrichia</i>	внеклеточное полимерное вещество extracellular polymeric substance (n = 13)	0.28–1.05	0–1.92	0.2–0.8	0.37–0.63	1.39–2.5	не обн. not detected	не обн. not detected
	клетка / cell (n = 8)	0–0.77	0–0.77	0.21–2.18	0.37–0.92	1.45–8.86	—/—	—/—
<i>Chaetophora</i>	внеклеточное полимерное вещество extracellular polymeric substance (n = 9)	0.48–0.98	Не обн. n/d	0.14–0.93	0.44–0.83	1.29–10.25	0.72–1.23	1.74–5.30
	клетка / cell (n = 8)	0.45–1.87	0–0.64	0.38–3.32	0.18–1.97	0.65–2.73	не опр. not defined	не опр. not defined



**Рис. 4.** Фатерит (карбонат кальция) (обр. 21-95): а — сферические и линзовидные образования фатерита во внеклеточном полимерном органическом веществе зеленых водорослей; б — особенности морфологии поверхности полусфер фатерита. SEM-изображение в режиме отраженных электронов на Tescan Vega 3 LMH

**Fig. 4.** Vaterite (calcium carbonate) (sample 21-95): a — spherical and lens-shaped formations of vaterite in the extracellular polymeric organic matter of green algae; b — features of the surface morphology of vaterite hemispheres. SEM image in the reflected electron mode Tescan Vega 3 LMH

рованный во внеклеточном полимерном веществе колоний зеленых водорослей, представлен агрегатами сферической формы размером 10 мкм, которые сложены из индивидов линзовидных форм (рис. 4, а, б). При увеличении просматривается лучистая структура полусфер. Содержание кальция в кристаллах составляет 40–46 мас. %.

*Галит* представлен редкими зернистыми скоплениями кубических микрокристаллов на поверхности нитей зеленых водорослей. Для дифрактограммы галита характерны межплоскостные расстояния  $d(\text{Å})$  2.82, 1.99, 1.63. Содержание Na и Cl в слизистом веществе колоний приведено в таблице 3.

При осмотре с использованием светового микроскопа колоний цианобактерий *Gloeotrichia* (обр. 21-70) выявлена более слабая степень минерализации в отличие от других исследованных проб. В высушенных образцах структурными методами идентифицированы кальцит и кварц. Анализ РЭМ-изображений показал, что образования кальцита в пределах или на поверхности колониальной слизи, как правило, визуализируются в виде бесструктурных масс. Отдельные индивиды кальцита подвергнуты значительному растворению с сохранением внешних границ. Размеры кристаллов колеблются в пределах 50–100 мкм. На микроснимках в цитоплазме клеток четко визуализируется обилие валютиновых зерен фосфата кальция. Следует отметить наличие многочисленных и разнообразных диатомей на поверхности цианобактерий.

Изотопный состав углерода указывает на биогенную природу карбоната кальция в изученных минеральных образованиях. Получены значения  $\delta^{13}\text{C}$  –3.8 и –7.5 ‰ PDB для карбонатного вещества образцов цианобактерий *Глеотрихия* (21-90) и зеленых водорослей *Хетофора* (21-95) соответственно. Обедненность  $\text{CaCO}_3$  тяжелым изотопом углерода  $^{13}\text{C}$  отражает состав исходной  $\text{CO}_2$ , обогащенной легким изотопом углерода  $^{12}\text{C}$ , накопленного в процессе фотосинтеза при участии микроорганизмов. Это позволяет нам рассматривать карбонаты как биолиты.

Рассмотренная биокальцификация водорослей и цианобактерий, однако, не исключает и хемогенное осаждение карбоната кальция из водной среды. Сопоставление среды обитания исследованных организмов показало, что все представленные образцы воды, отобранные из исследованных водоемов, различаются по гидрохимическому типу и минерализации (табл. 2). Поскольку концентрация в воде диоксида углерода определяет карбонатный режим водоема, было рассчитано количество водорастворенной  $\text{CO}_2$ , которое в водах исследованных трех типов широко варьирует. Образование кристаллов карбоната кальция в неорганических растворах определяется прежде всего соотношением углерода в виде  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$ , на которое влияют pH, температура и другие ионы, при содержании в водах насыщенного количества  $\text{Ca}^{2+}$ . Наибольшие значения  $\text{CO}_2$  наблюдаются в р. Выми. Однако только в руч. Богадельском (проба 21-95в) лабораторно определенное содержание гидрокарбонат-иона  $420 \text{ мг/дм}^3$  при pH 7.8 превышает равновесное количество свободной угольной кислоты ( $10.7 \text{ мг/дм}^3$ ). Следовательно, здесь может происходить хемогенное образование  $\text{CaCO}_3$  при достаточном количестве кальция.

Для оценки возможности хемогенного осаждения карбоната кальция при испарении из вод также было рассчитано соотношение молярных концентраций:  $2\text{mCa}^+ / (\text{mHCO}_3^- + 2\text{mCO}_3^{2-})$ . Значение этого гидрохимического коэффициента более единицы свидетельствует о вероятности осаждения  $\text{CaCO}_3$  (Геохимия, 2007). Степень пересыщения вод по отношению к карбонатам, высокие содержания ионов кальция, превышающие карбонатную щелочность вод (табл. 2), наблюдаются в водах р. Выми (21-90в) и руч. Богадельского (21-95в), и здесь возможно карбонатообразование абиогенным путем.

Низкие значения гидрохимического коэффициента  $2\text{mCa}^+ / (\text{mHCO}_3^- + 2\text{mCO}_3^{2-})$  и водорастворенной двуокиси углерода для вод р. Лузы (21-70в) исключают возможность хемогенного осаждения карбоната кальция из этих вод. При этом, как уже показано, установлена биоиндуцированная минерализация  $\text{CaCO}_3$



колониями цианобактерий (обр. 21-70). Наличие агрессивной углекислоты ( $\text{CO}_2$  избыточная над равновесной частью — около 3 мг/л при данной концентрации гидрокарбонат-иона) в р. Лузе может приводить к растворению кристаллов кальцита.

### Выводы

В данной работе изучена связь геохимии вод и современного минералообразования с участием зеленых водорослей и цианобактерий. Колонии микроорганизмов обитают в речных водоемах Республики Коми с разнообразным химическим составом вод. Исследованы реки бассейна Северной Двины: ультрапресные  $\text{HCO}_3$  Ca-Mg-состава р. Лузы, типичные для зоны тайги умеренно континентального климата; пресные  $\text{SO}_4$ - $\text{HCO}_3$  Ca-Mg-воды р. Выми, состав которых сформировался благодаря процессам выщелачивания и растворения пермских терригенных и сульфатно-карбонатных пород водосборной площади; техногенно загрязненные солончатые Cl-Na-воды руч. Богадельского. Величина pH исследованных вод — нейтральная — слабощелочная (7.3—7.8), расчетное содержание водорастворенного углекислого газа варьирует в пределах 5.6—15.3 мг/дм<sup>3</sup>. Макрокомпонентный состав вод в местах обитания микроорганизмов, увеличенные концентрации кальция, превышающие карбонатную щелочность в р. Выми и руч. Богадельском, не исключают хемогенное карбонатоосаждение.

Проведенный комплекс исследований показал, что химический состав воды влияет на морфологические особенности кристаллов и степень минерализации колоний зеленых водорослей и цианобактерий. Установлено, что основной минеральной составляющей во внеклеточном полимерном веществе исследованных фототрофных микроорганизмов, независимо от состава вод, является кальцит. Выявлена и другая полиморфная форма  $\text{CaCO}_3$  — фатерит — в слизистой оболочке колоний зеленых водорослей *Chaetophora elegans*. Новообразованный карбонат кальция имеет биогенную природу. В пользу этого свидетельствует изотопный состав углерода карбонатов  $\delta^{13}\text{C}$  –7.5 и –3.8 ‰ PDB. Осаждение  $\text{CaCO}_3$  является результатом нарушения карбонатного равновесия, и он может индуцироваться благодаря клеточной активности организмов, влияющих на концентрацию кристаллообразующих компонентов во внеклеточном полимерном веществе.

При достаточном содержании фосфора и кальция в нейтральных — слабощелочных водах наблюдается накопление аморфного фосфата кальция в виде валутиновых зерен в трихомах цианобактерий. Единичные кристаллы кварца аутигенной и аллотигенной природы установлены во всех образцах.

Результаты исследования дополнили ранее полученные сведения о процессах биоминерализации водорослей и цианобактерий европейской части России.

Выражаем признательность Ю. С. Симаковой, Б. А. Макееву, М. Ф. Самотолковой, Г. В. Игнатьеву и соавторам аккредитованной экоаналитической лаборатории Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН за высокое качество проведенных аналитических исследований образцов.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600009-2 и 122040600011-5, а также частично темы ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600026-9.

### Литература / References

- Билан М. И., Усов А. И. Полисахариды известковых водорослей и их влияние на процесс кальцификации // Биоорганическая химия. 2001. Т. 27. № 1. С. 4—20.
- Bilan M. I., Usov A. I. Polysaccharides of calcareous algae and their influence on the process of calcification. *Bioorganic chemistry*, 2001, V. 27, No. 1, pp. 4—20. (in Russian)
- Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швеца. М.: Наука, 2004. 677 с.
- Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects. S. R. Krainov, B. N. Ryzhenko, V. M. Shvets. Moscow: Nauka, 2004, 677 p. (in Russian)
- Герасименко Л. М., Сапова Е. В., Орлеанский В. К., Ушатинская Г. Т., Жегалло Е. А., Розанов А. Ю., Заварзин Г. А. Силицификация цианобактерий в лабораторной культуре // Кварц, кремнезем. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 276—277.
- Gerasimenko L. M., Sapova E. V., Orleansky V. K., Ushatinskaya G. T., Zhegallo E. A., Rozanov A. Yu., Zavarzin G. A. Silicification of cyanobacteria in laboratory culture. In: Quartz, silica. Syktyvkar: Geoprint, 2004, pp. 276—277. (in Russian)
- Заварзин Г. А. Микробный геохимический цикл кальция // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 5—22.
- Zavarzin G. A. Microbial geochemical cycle of calcium. *Microbiology*, 2002, V. 71, No. 1, pp. 5—22. (in Russian)
- Исаченко Б. Л. О биогенном образовании карбоната кальция // Микробиология. 1948. Т. XVII. Вып. 2. С. 118—125.
- Isachenko B. L. On the biogenic formation of calcium carbonate. *Microbiology*, 1948, V. XVII, No. 2, pp. 118—125. (in Russian)
- Карпов Г. А., Жегалло Е. А., Герасименко Л. М., Зайцева Л. В., Орлеанский В. К., Самылина О. С. Биолитогенез в современных гейзеритах Камчатки. Владивосток: Дальнаука, 2016. 70 с.
- Karpov G. A., Zhegallo E. A., Gerasimenko L. M., Zajceva L. V., Orleansky V. K., Samylyna O. S. Biolithogenesis in modern geysers of Kamchatka. Vladivostok: Dalnauka, 2016, 70 p. (in Russian)
- Каткова В. И., Митюшева Т. П., Филиппов В. Н., Симакова Ю. С. Минеральные включения в цианобактериях из водных объектов юга Республики Коми // Вестник Кольского научного центра РАН. 2017. № 4. С. 65—71.
- Katkova V. I., Mityusheva T. P., Filippov V. N., Simakova Yu. S. Mineral inclusions in cyanobacteria from water bodies in the south of the Komi Republic. *Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2017, No. 4, pp. 65—71. (in Russian)
- Каткова В. И., Митюшева Т. П., Тетерюк Б. И. Особенности минерализации рдестов реки Вымь (Республика Коми) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 1(37), С. 69—75. DOI 10.19110/1994-5655-2019-1-69-75
- Katkova V. I., Mityusheva T. P., Teteryuk B. I. Features of the mineralization of pondweeds in the Vym River (Komi Republic). *Proceedings of Komi SC UB RAS*, 2019, V. 1, No 37. pp. 69—75. (in Russian)



- Митюшева Т. П. Техногенная гидрогеохимическая аномалия в районе Сереговского рассолопромысла (Республика Коми) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Науч. чтения памяти П. Н. Чирвинского: Сб. науч. ст. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2017. Вып. 20. С. 262–269.
- Mityusheva T. P. Technogenic hydrogeochemical anomaly in the area of the Seregovsky brine field (Komi Republic). Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Scientific readings in memory of P. N. Chirvinsky: collection of articles of Perm State National Research University, Perm, 2017, Issue 20, pp. 262–269. (in Russian)
- Самылина О. С., Зайцева Л. В., Груздев Д. С., Патутина Е. О., Прокин А. А. Микробиолиты содово-соленого озера Лос-Сиснес (о. Огненная Земля, Чили) // Палеонтологический журнал. 2022. № 4. С. 95–106.
- Samylyna O. S., Zaitseva L. V., Gruzdev D. S., Patutina E. O., Prokin A. A. Microbiolites of the soda-salt lake Los Cisnes (Terra del Fuego Island, Chile). Paleontological Journal, 2022, No. 4, pp. 95–106. (in Russian)
- Цыренова Д. Д., Бархутова Д. Д., Бурюхаев С. П., Лазарева Е. В., Брянская А. В., Замана Л. В. Разнообразие цианобактерий и их участие в образовании минералов в гидротермах Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) // Микробиология. 2018. Т. 87. № 4. С. 373–385.
- Tsyrenova D. D., Barkhutova D. D., Buryukhaev S. P., Lazareva E. V., Bryanskaya A. V., Zamana L. V. Diversity of cyanobacteria and their participation in the formation of minerals in hydrotherms of the Bauntovskaya Group (Baikal Rift zone). Microbiology, 2018, V. 87, No. 4, pp. 373–385. (in Russian)
- Dhami N.K., Sudhakara R. M., Mukherjee A. Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: a review // Frontiers in Microbiology, 2013. Vol. 4. P. 1–13. DOI: 10.3389/fmicb.2013.00314
- Dittrich M., Obst M. Are Picoplankton Responsible for Calcite Precipitation in Lakes? AMBIO: A Journal of the Human Environment, 2004. Vol. 33(8). pp. 559–564. DOI: 10.1579/0044-7447-33.8.559
- Dupraz C., Reid R. P., Visscher P. T. Microbialites, Modern. Encyclopedia of Earth Sciences Series, 2011, pp. 617–635. DOI:10.1007/978-1-4020-9212-1\_195
- Dupraz C. R., Reid R. P., Braissant O., Decho A. W., Norman R. S., Visscher P. T. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats // Earth-Science Reviews, 2009. Vol. 96. № 3. pp. 141–162. DOI:10.1016/j.earsci-rev.2008.10.005
- Ehrlich H. Biominerals // Biological Materials of Marine Origin. Springer Netherlands, 2010. pp. 133–152.
- Kamennaya N. A., Ajo-Franklin C. M., Northen T., Jansson C. Cyanobacteria as Biocatalysts for Carbonate Mineralization // Minerals, 2012. № 2. pp. 338–364. DOI: 10.3390/min2040338
- Konishi Y., Tsukiyama T., Ohno K, Saitoh N, Nomura T, Nagamine S. Intracellular recovery of gold by microbial reduction of AuCl<sub>4</sub> ions using the anaerobic bacterium *Shewanella algae* // Hydrometallurgy, 2006, 81. pp. 24–29. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.09.006
- Obst M., Dittrich M., Kuehn H. Calcium adsorption and changes of the surface microtopography of cyanobacteria studied by AFM, CFM, and TEM with respect to biogenic calcite nucleation, Geochem. Geophys. Geosyst., 2006. Vol. 7. № 6. pp. 1–15. DOI:10.1029/2005GC001172
- Phillips A. J., Gerlach R., Lauchnor E., Mitchell A. C., Cunningham A. B., Spangler L. Engineered applications of ureolytic biomineralization: a review // Biofouling, 2013. Vol. 29. № 6. pp. 715–733. DOI: 10.1080/08927014.2013.796550
- Pentecost A., Riding R. Biomineralization in lower plants and animals. Oxford: Clarendon Press, 1986. P. 73–90.
- Rivadeneira, M. A., Delgado, R., Moral, A., Ferrer, M. R., Ramos-Cormenzana, A. Precipitation of calcium carbonate by *Vibrio* spp. from an inland saltern // FEMS Microbiology. Ecology, 1994. Vol. 13. pp. 197–204. DOI: 10.1016/0168-6496(94)90013-2
- Qiang Shen, Hao Wei, Yong Zhou, Yaping Huang, Hengrui Yang, Dujin Wang and Duanfu Xu. Properties of Amorphous Calcium Carbonate and the Template Action of Vaterite Spheres // J. Phys. Chem. B, 2006. Vol. 110 (7). pp. 2994–3000. DOI: 10.1021/jp055063o
- Yoshida N, Higashimura E, Saeki Y. Catalytic biomineralization of fluorescent calcite by the thermophilic bacterium *Geobacillus thermoglucosidasius* // Applied and environmental microbiology, 2010. Vol.76. № 21. pp. 7322–7327. DOI: [org/10.1128%2FAEM.01767-10](https://doi.org/10.1128/AEM.01767-10)

Поступила в редакцию / Received 10.10.2023