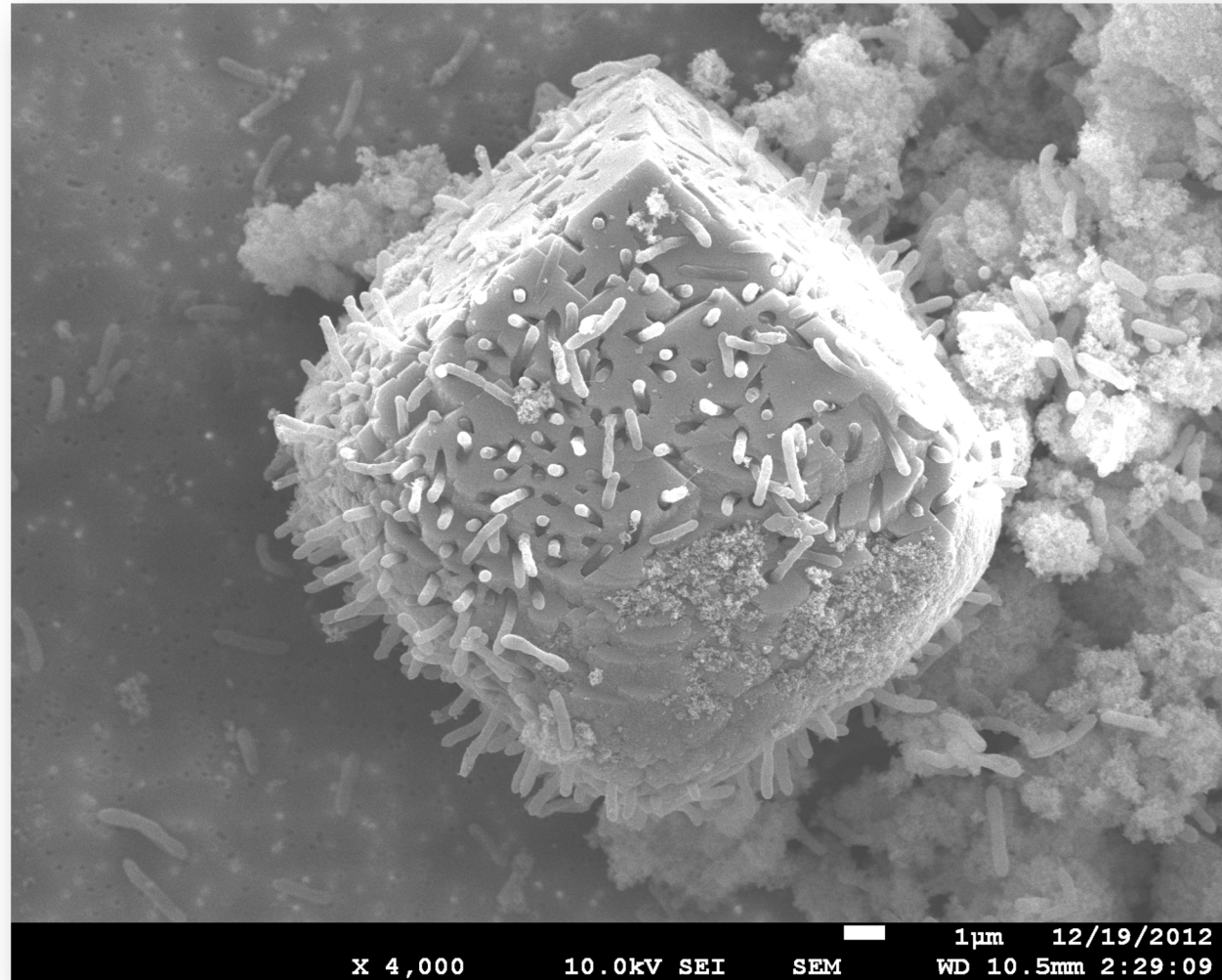


Лекция 8
Микроорганизмы и минералы

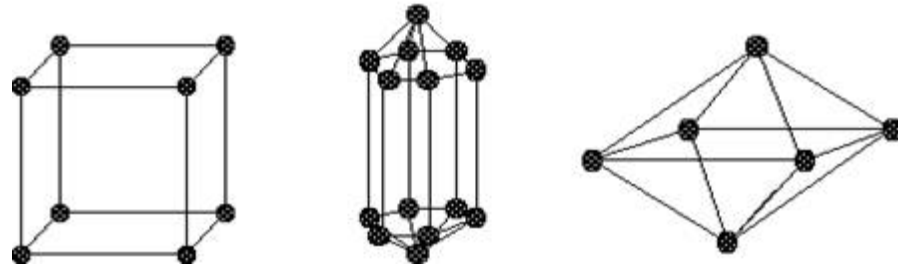


МИНЕРАЛЫ

Минерал — однородная по составу и строению часть горных пород, руд, метеоритов, являющаяся естественным продуктом геологических процессов и представляющая собой химическое соединение или химический элемент.

Кристаллические и аморфные

В кристаллических минералах атомы связаны в кристаллическую решетку связями различной природы и прочности.



Минералы могут включать атомы одного или нескольких элементов

Важнейшие для процесса хемосинтеза минералы железа

- **Закисные:** **сидерит (FeCO_3)**, гидротроилит $\text{Fe}(\text{HS})(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, **пирит (FeS_2)**, вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, глауконит $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) \times (\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, нонтронит $\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
- **Медиаторы:** **магнетит (Fe_3O_4)**, оксигидроксикарбонаты (**green rust**)
 $\text{Fe}^{2+}_{6(1-x)} \text{Fe}^{3+}_{6x} (\text{OH})_{4(4-3x)} (\text{OOH})_{2(3x-1)} \text{CO}_3$
- **Окисные:** ферригидрит $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$, лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, глауконит $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) \times (\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, глинистые силикаты иллит $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$

ГОРНАЯ ПОРОДА



Горные породы - плотные или рыхлые агрегаты, слагающие земную кору и состоящие из однородных или различных минералов, либо минералов и обломков других горных пород

Микроорганизмы воздействуют на минералы и горные породы опосредованно (например, за счет образования кислоты), или прямо (окисляя или восстанавливая элементы, входящие в состав минералов)

ВЫВЕТРИВАНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ

Выветривание – разрушение горной породы под действием физико-химических воздействий.

Биологическое выветривание – разрушение породы под действием живых организмов (растений, водорослей, микроорганизмов).

Микроорганизмы попадают в углубления в породе или минерале, разлагают органическое вещество, которое туда попадает, вырабатывая кислоту, которая воздействует на породу или минерал.

Особенно подвержены выветриванию карбонатные породы.



РАЗРУШЕНИЕ ПАМЯТНИКОВ КУЛЬТУРЫ И АРХИТЕКТУРЫ

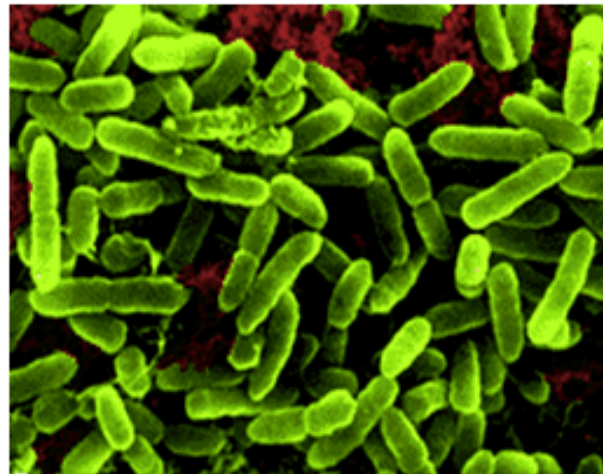
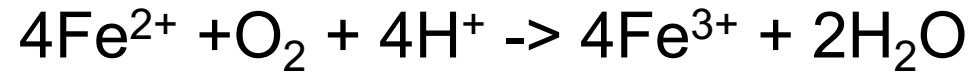
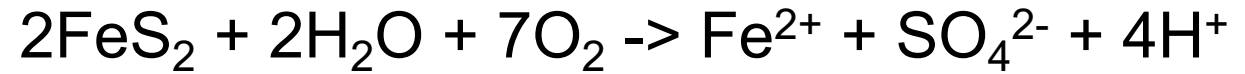
Здания, построенные из известняка, скульптуры, сделанные из мрамора, подвергаются разрушению за счет колонизации бактериями и микромицетами так же, как и природные постройки



ОКИСЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ



Пирит – FeS₂ (железный колчедан, серный колчедан)



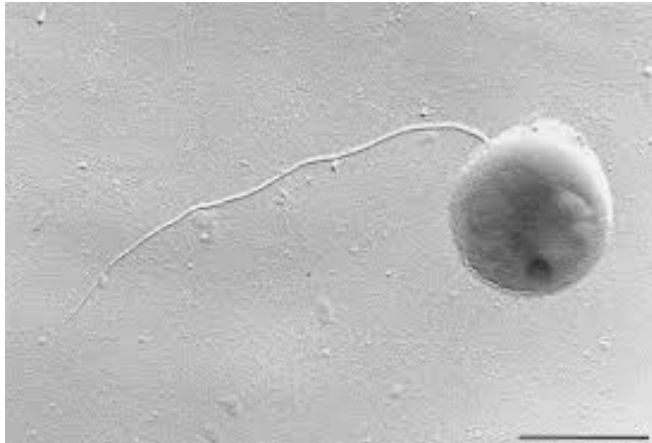
Acidithiobacillus thiooxidans
Acidithiobacillus ferrooxidans

(аэробы, ацидофилы,
литоавтотрофы)

рН снижается до 1.0 – 1.5
Ионы металлов переходят в раствор

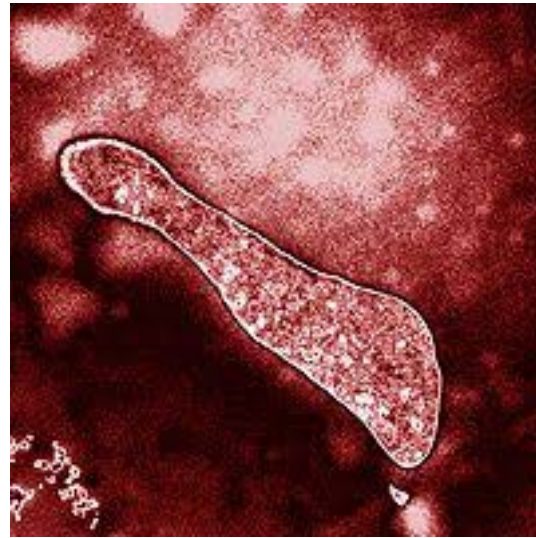
МИКРООРГАНИЗМЫ, СПОСОБНЫЕ К ОКИСЛЕНИЮ МИНЕРАЛОВ

АРХЕИ



Metallosphaera sedula

Гипертермофил
аэроб
литоавтотроф



Ferroplasma acidophilum

Мезофил
аэроб
литоавтотроф

БАКТЕРИИ



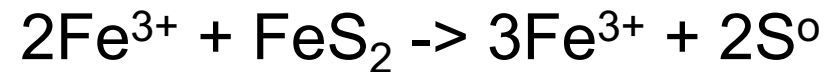
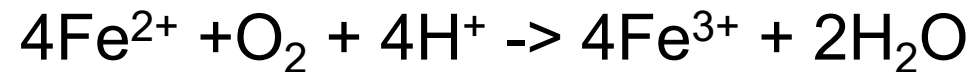
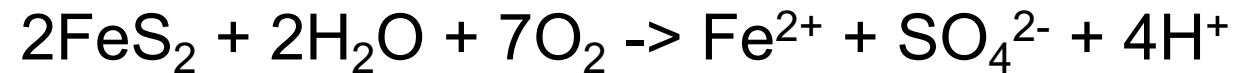
Sulfobacillus acidophilus

Умеренный термофил
аэроб
литогетеротроф

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Руда – горная порода, обогащенная металлами (экономическая понятие)

Выщелачивание металлов – окисление сульфидных минералов с последующим выведением в раствор ионов ценных и редких металлов – меди, марганца, урана, золота и др.



БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Извлечение ценных металлов из сульфидных руд с помощью микроорганизмов



Кучное выщелачивание золота в Австралии

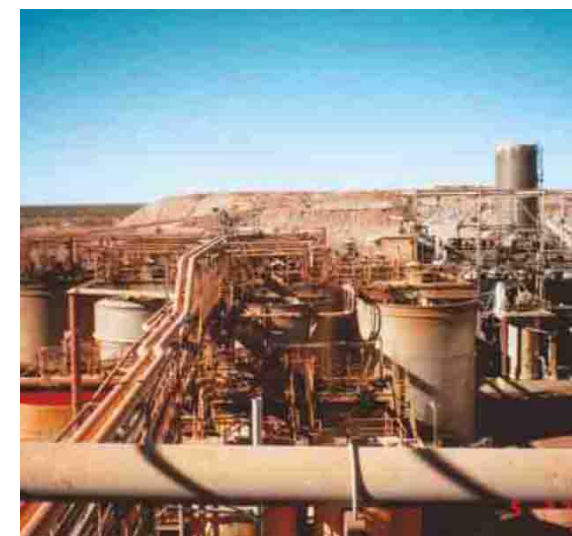
**Аэробный процесс требует больших площадей
Кислые «хвосты» отравляют окружающую среду**

В США до 15-20% меди добывается с помощью выщелачивания

В России на Олимпиадненском месторождении золота в Сибири работает крупнейший горнообогатительный комплекс

НО:

Биогеотехнологии рентабельны только при использовании бедных руд с низким содержанием металлов



Важнейшие для процесса хемосинтеза минералы железа

- **Закисные:** сидерит (FeCO_3), гидротроилит $\text{Fe}(\text{HS})(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, пирит (FeS_2), вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, глауконит $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) \times (\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, нонтронит $\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
- **Медиаторы:** магнетит (Fe_3O_4), оксигидрокарбонаты (**green rust**)
 $\text{Fe}^{2+}_{6(1-x)} \text{Fe}^{3+}_{6x} (\text{OH})_{4(4-3x)} (\text{OOH})_{2(3x-1)} \text{CO}_3$
- **Окисные:** ферригидрит $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$, лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, глауконит $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) \times (\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, глинистые силикаты иллит $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$

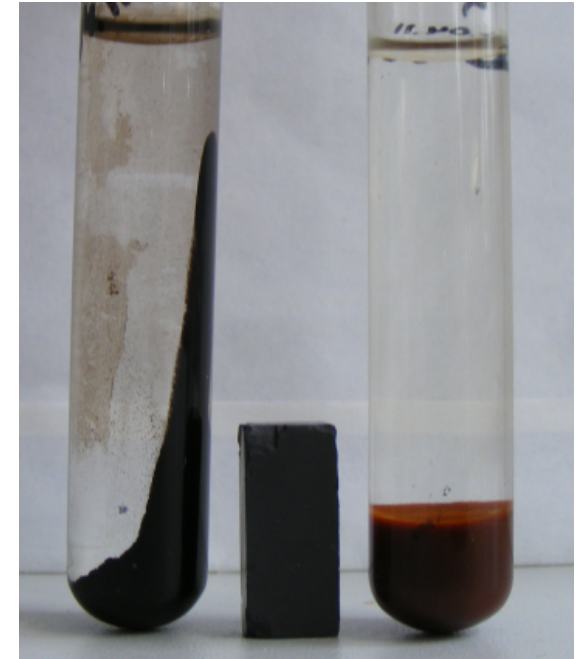
ТРАНСФОРМАЦИЯ МИНЕРАЛОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ

Восстановление железа – широко распространенный микробиологический процесс

Железо восстанавливается в результате дыхания или облегченного брожения

Акцептор электронов – **ферригидрит** $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$

Восстановленные продукты – **магнетит или сидерит**, в зависимости от доступности ферригидрита

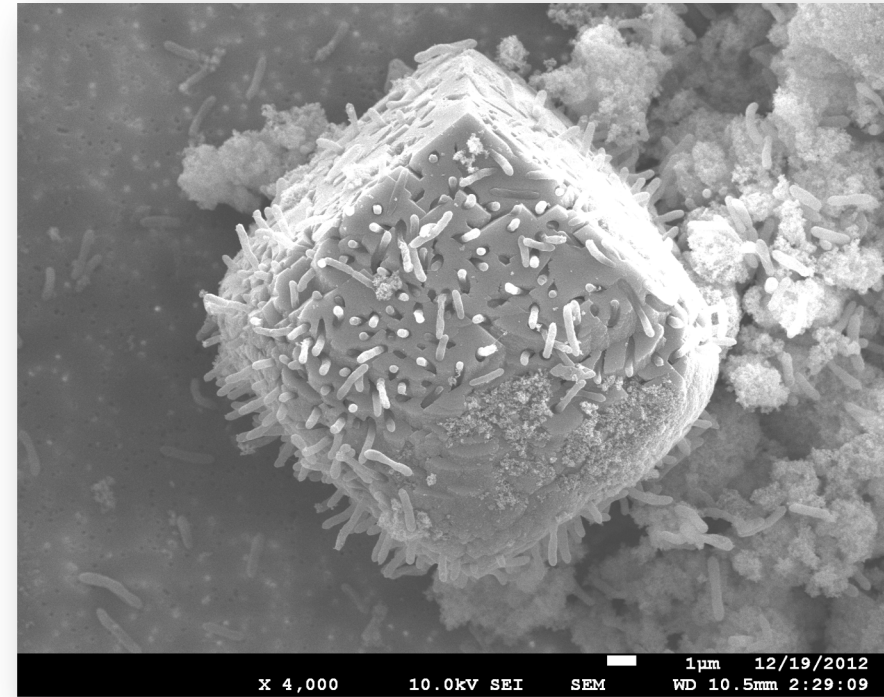


Помимо Fe(III), микроорганизмы могут восстанавливать Mn (IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), Co(III), Pd(II), Au(III), Hg(II)

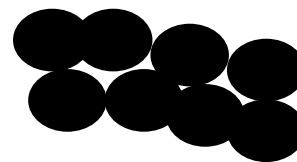
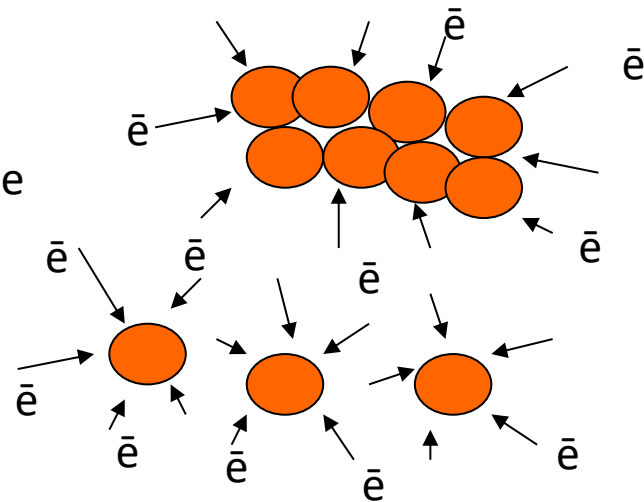
Восстановление ферригидрита в магнетит *Carboxydotherrmus siderophilus*

C. ferrireducens - термофильная бактерия (рост при 55-60°C), субстраты водород и органические вещества, ферригидрит-акцептор электронов; восстанавливается в магнетит

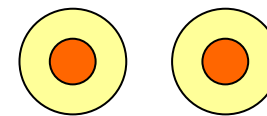
Клетки оказываются заключенными в магнетит, но он является проводником электронов и не препятствует росту



Ferrihydrite

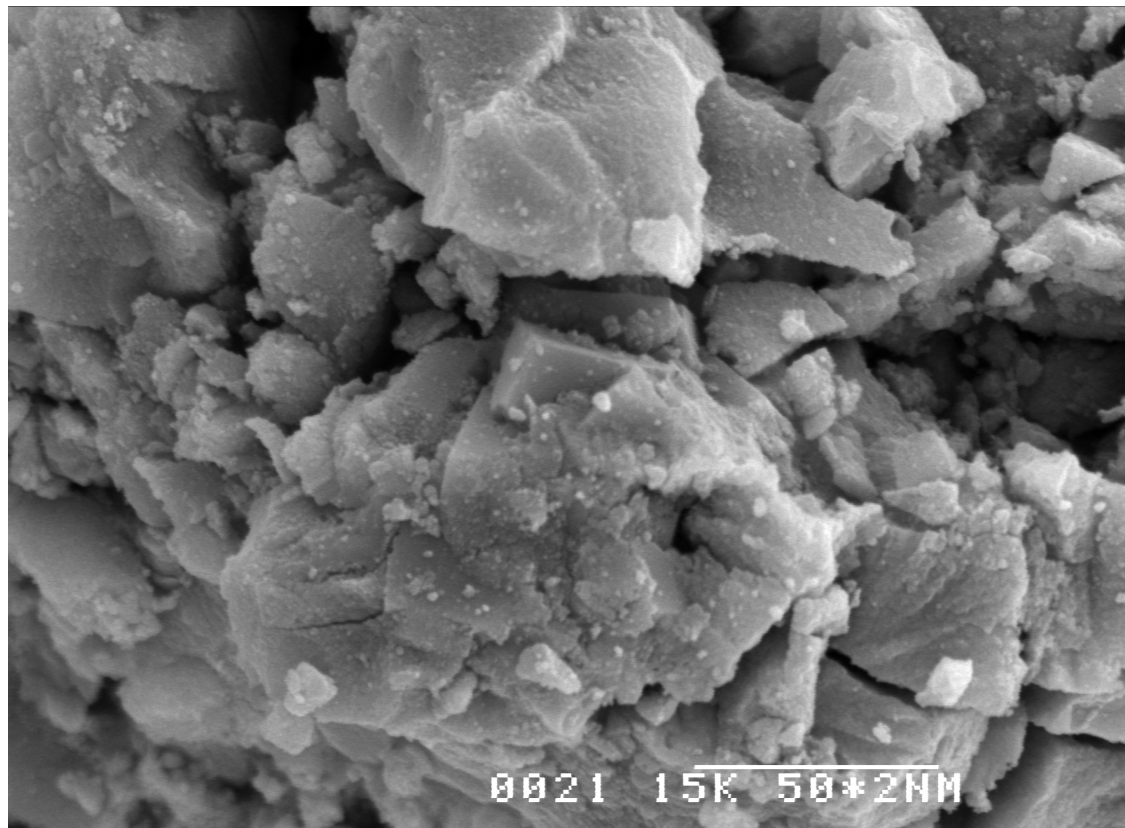


Magnetite



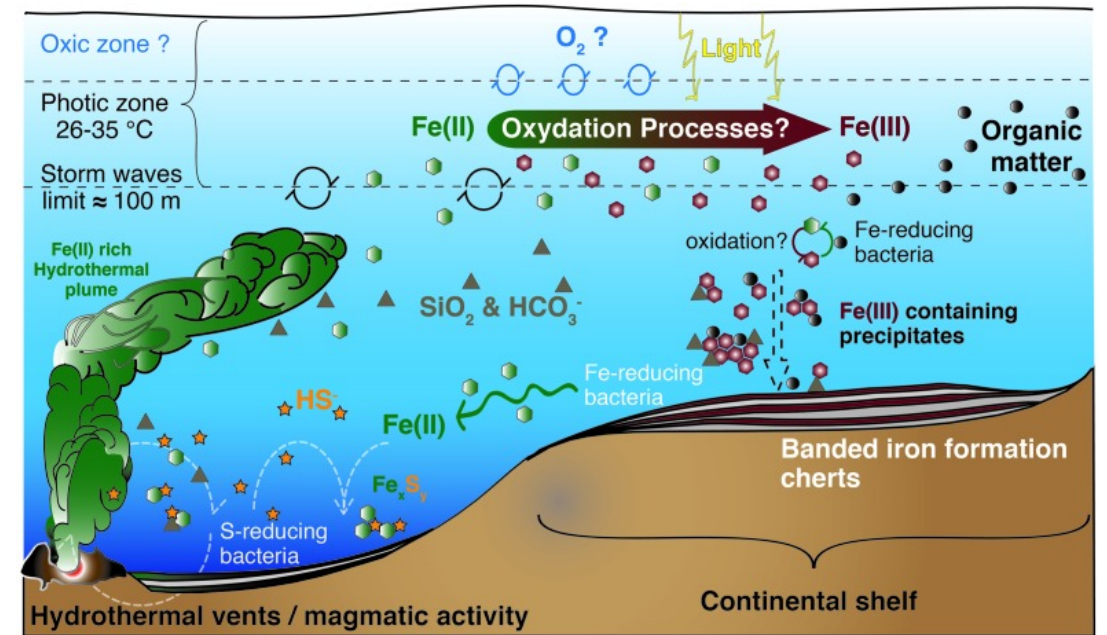
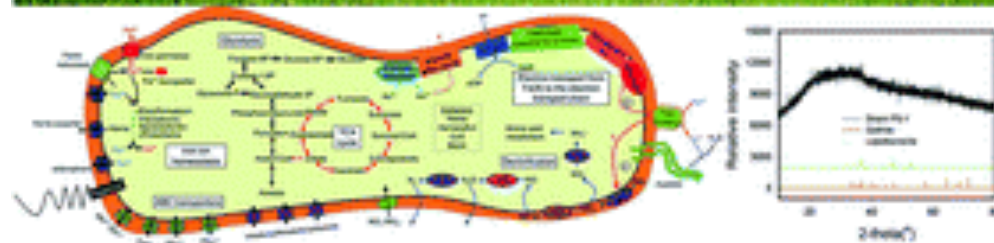
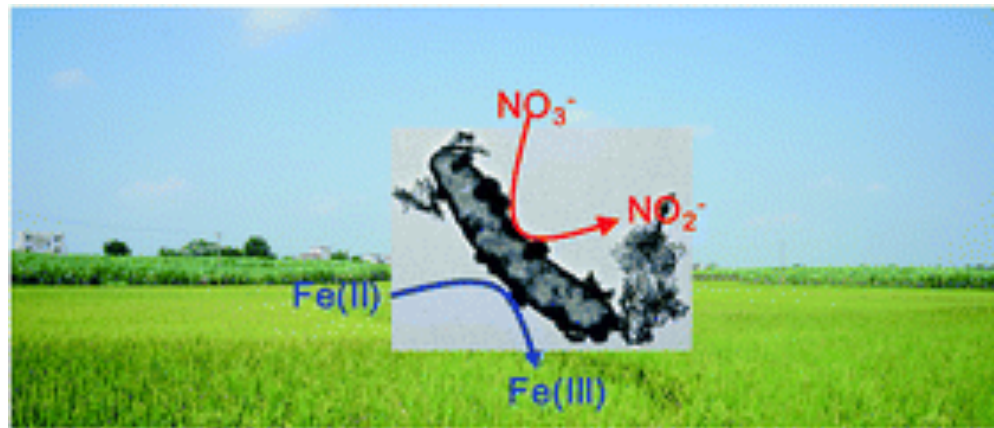
Siderite

Ferrihydrite



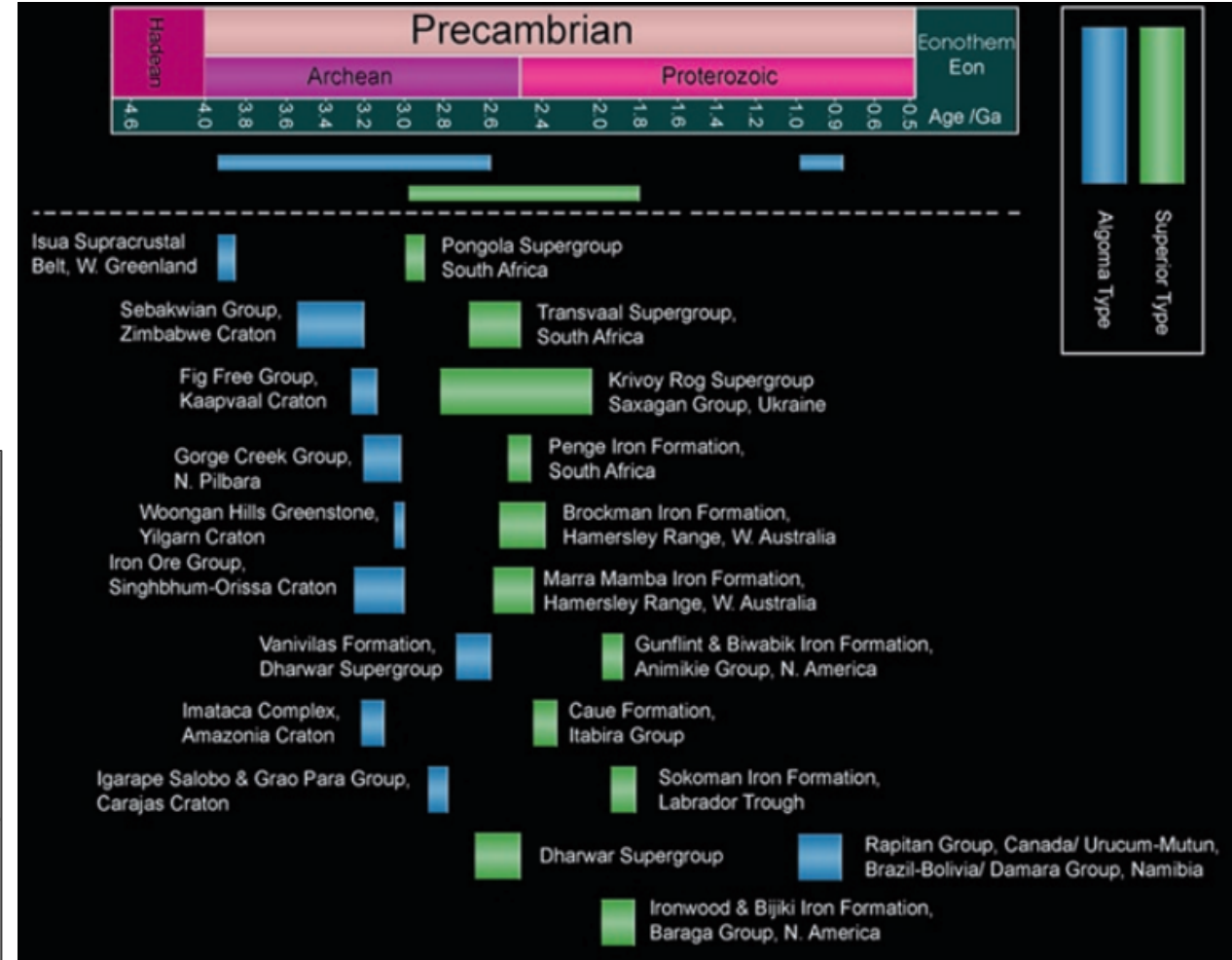
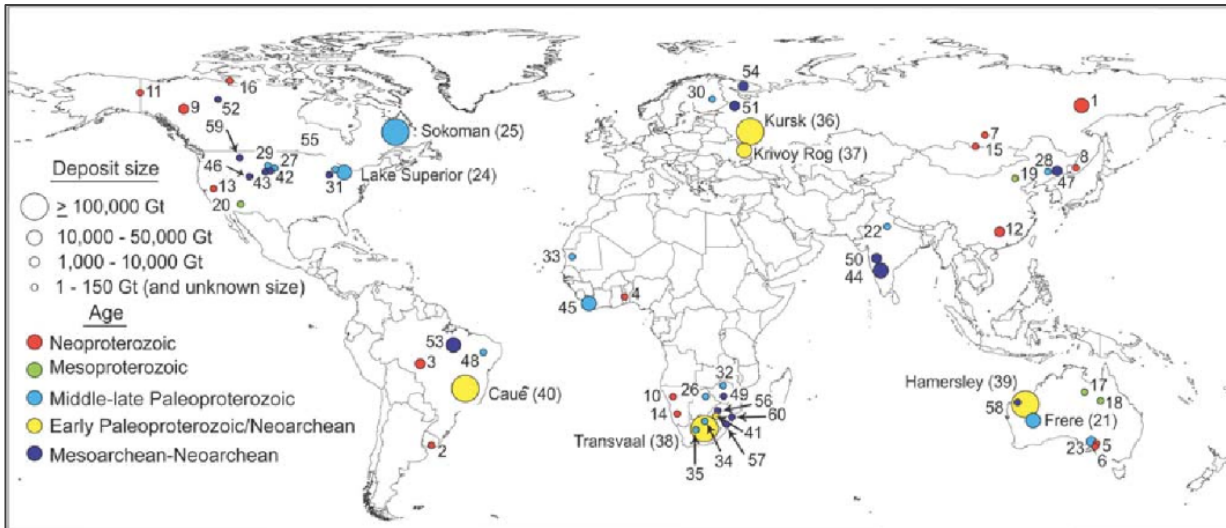
АНАЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

(1) Fe(II) – донор электронов при бактериальном фотосинтезе

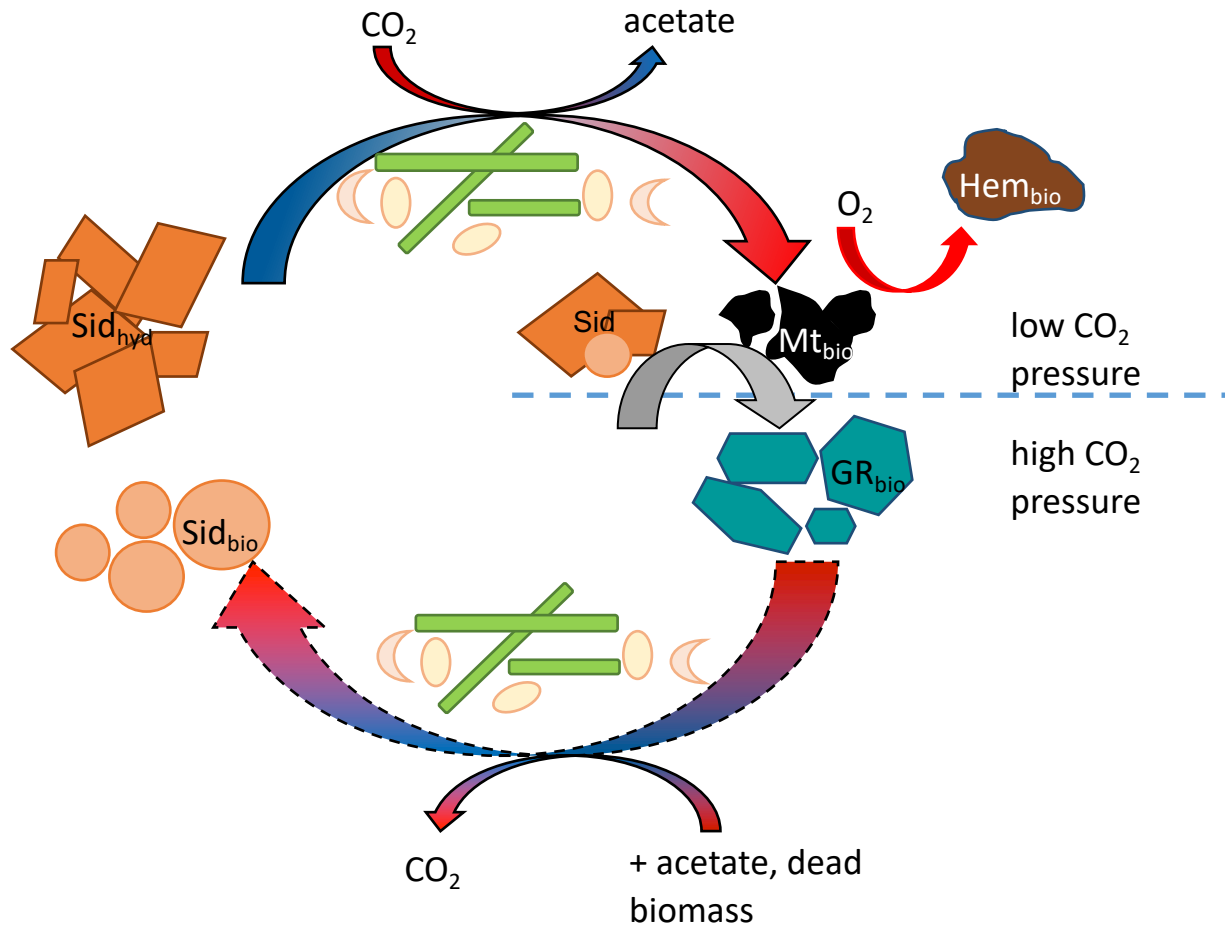


(2) Fe(II) – донор электронов при восстановлении нитрата

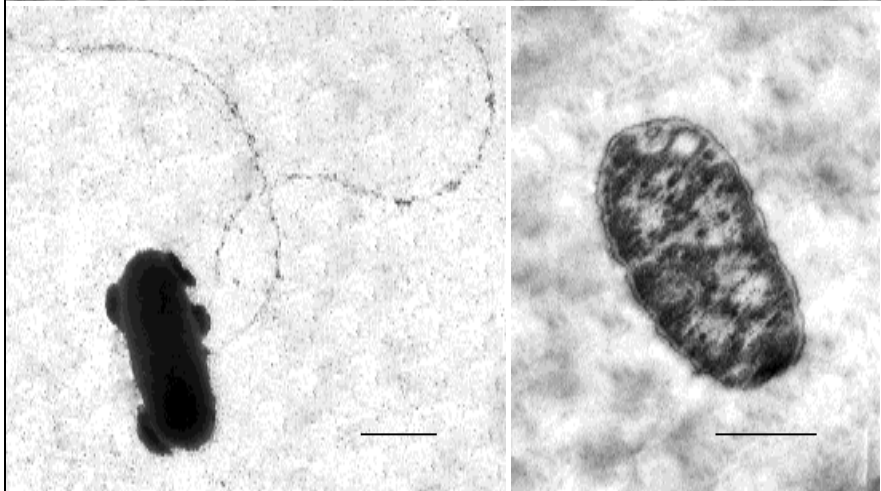
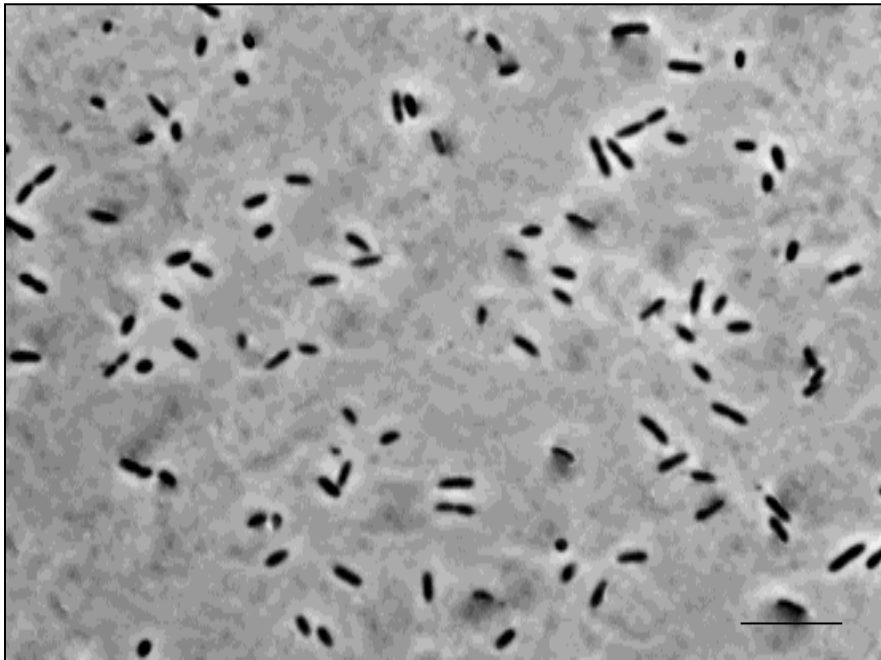
Железисто-кремнистые формации (BIF)



Анаэробный цикл железа, сопряженный с восстановлением CO_2 в ацетат и окислением ацетата до CO_2



Д.Г. Заварзина Т.В. Кочеткова С.Н. Гаврилов

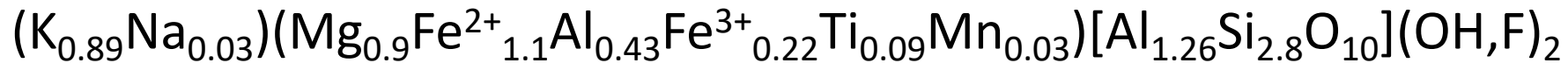


- ***Geobacter ferrihydriticus***
Первый алкалофильный
диссимильный железоредуктор.
Хемолитоавтотроф. Растет при pH 7.8
– 10.0 (pH_{опт} 8.6); T 18 - 39 °C (T_{опт}
35 °C).
- Доноры электронов: H₂, формиат,
ацетат, лактат, этанол.
- Акцептор: синтезированный
ферригидрит, S⁰.

Микробная трансформация гидрослюд при pH 9.5

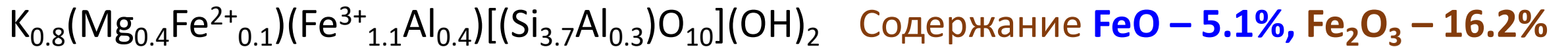
Объекты

Биотит



Содержание **FeO – 17.3%**, **Fe₂O₃ – 3.8%**

Глауконит

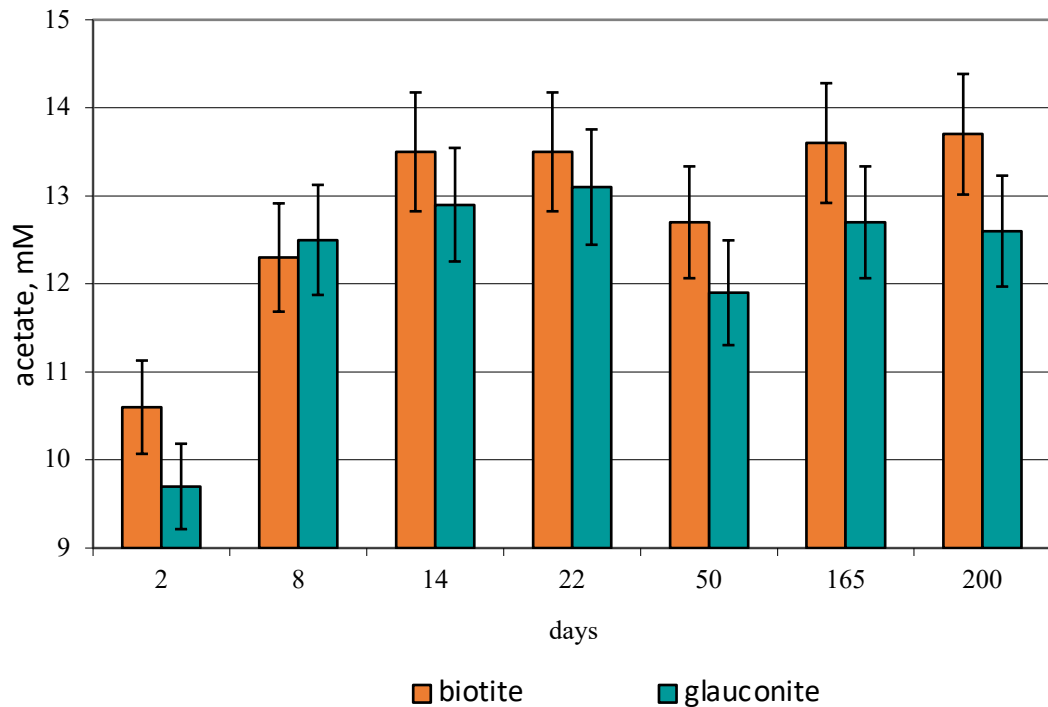


Geoalkalibacter ferrihydriticus

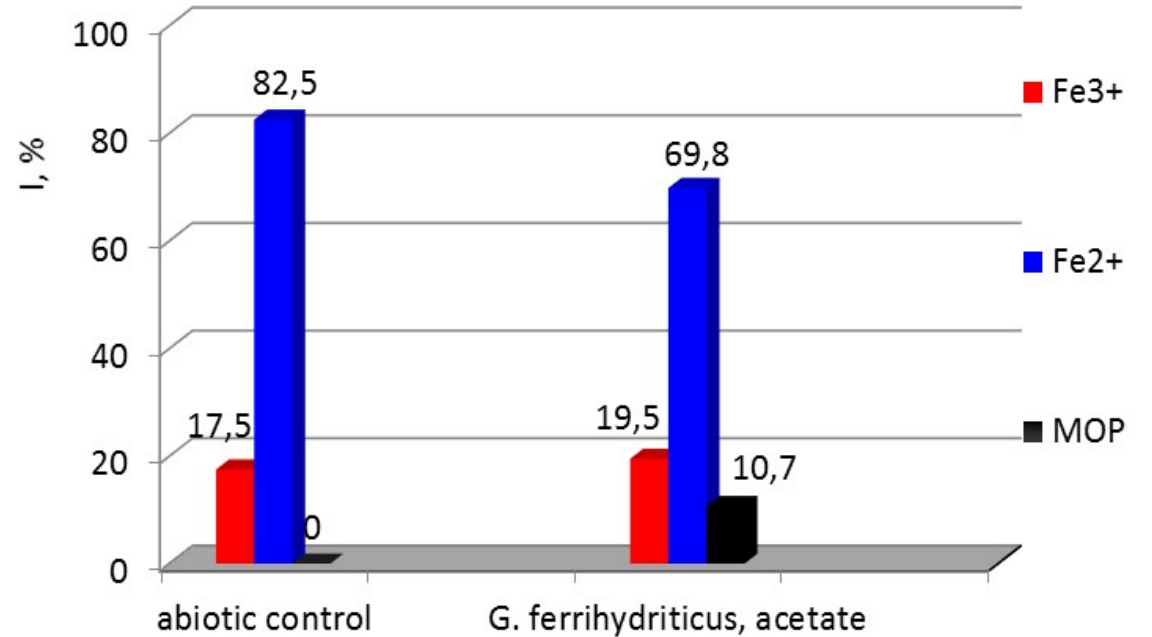
Методы

Мессбауэровский спектральный анализ,
газо-жидкостная хроматография

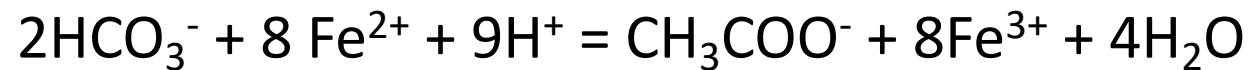
Увеличение концентрации ацетата при росте
G.ferrihydriticus на биотите и глауконите при pH 9.5

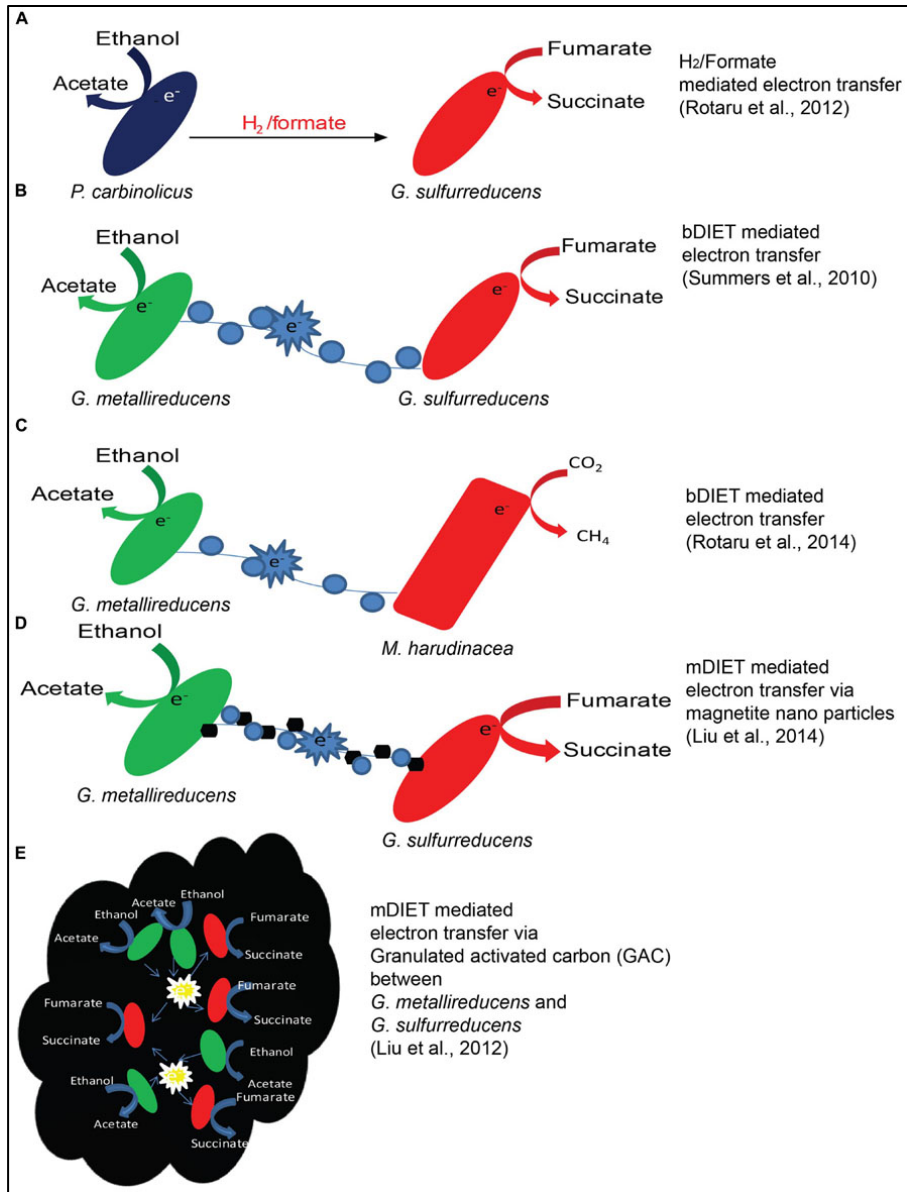


biotite

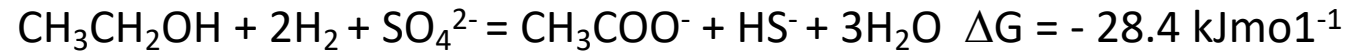
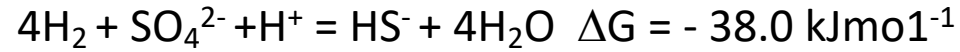
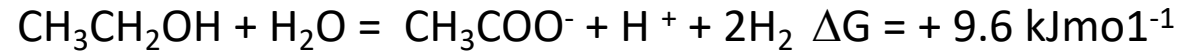


Процесс образования ацетата за счет анаэробного окисления железа
и восстановления карбонатов





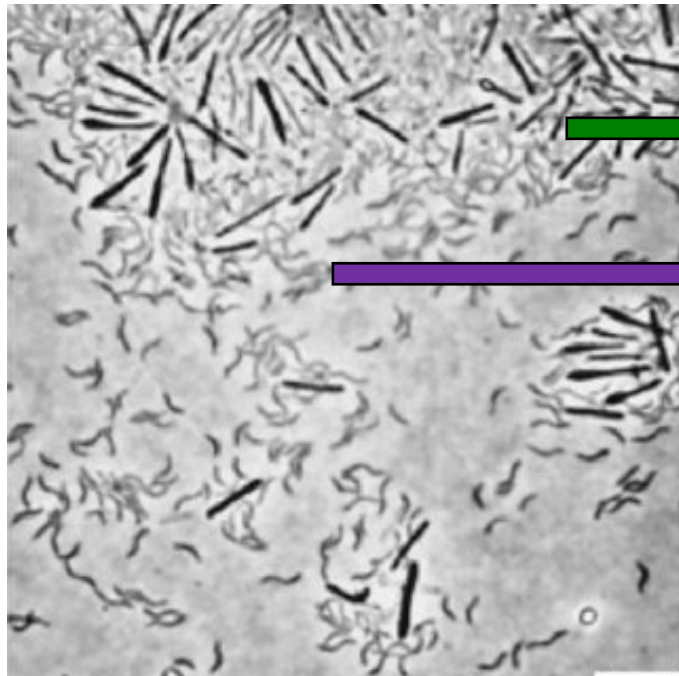
Явление синтрофии впервые описано Bryant et al., 1967



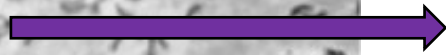
При классической синтрофии (IET) в качестве переносчиков электрона могут выступать также формиат (Thiele and Zeikus, 1988), соединения серы (Biebl and Pfennig, 1978), гуминовые соединения (Lovley et al., 1996), флавины (Marsili et al., 2008)

В случае прямого переноса электронов (DIET) необходимы либо электрон-проводящие пили, либо проводящие электричество минералы (магнетит, гематит) или углеродное волокно

Синтрофная трансформация сидерита FeCO_3 при pH 9.5

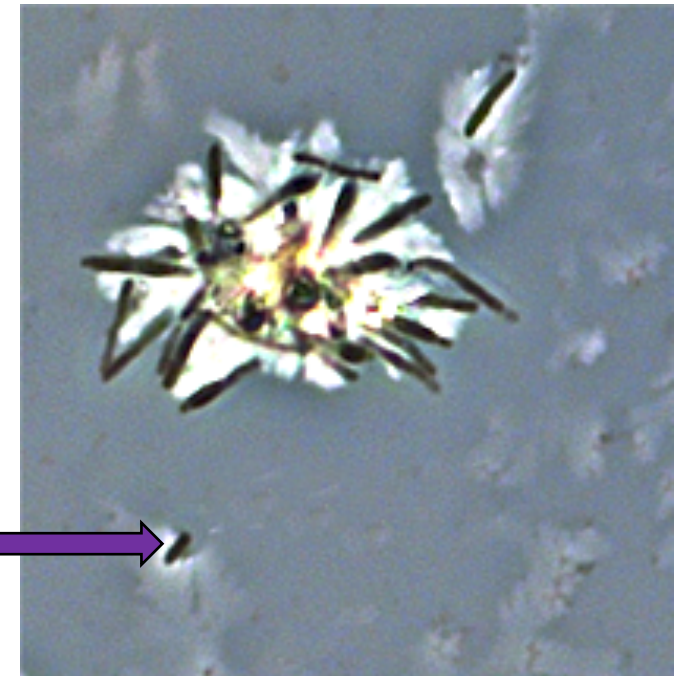


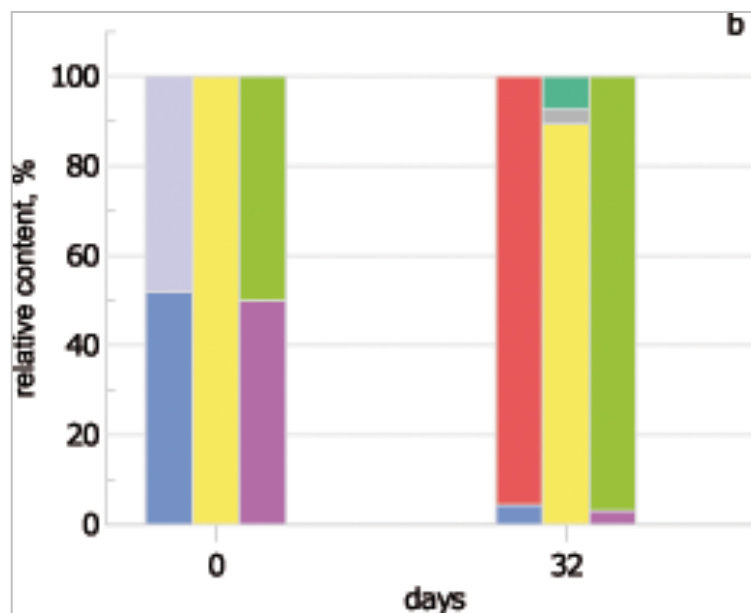
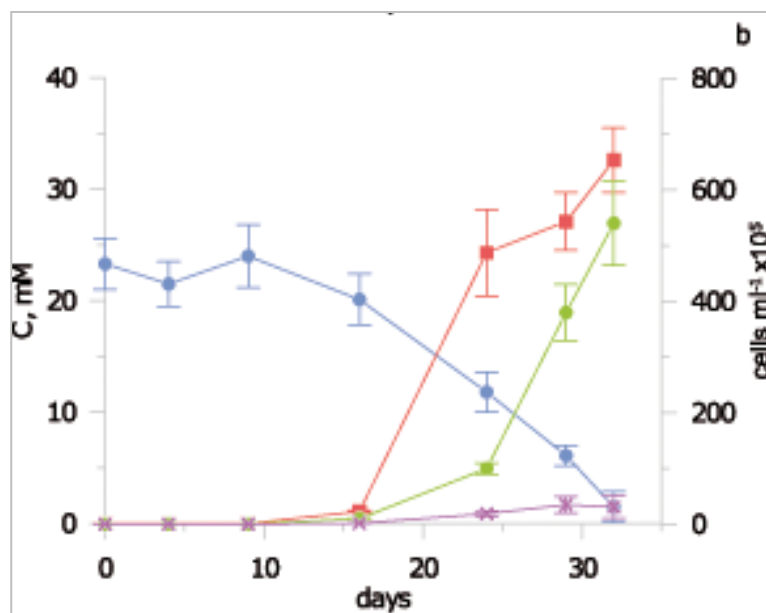
Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"



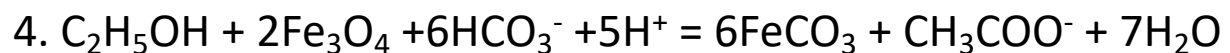
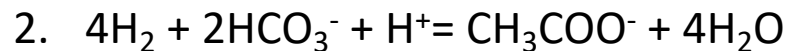
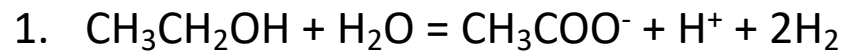
Desulfonatronum cooperativum

Geoalkalibacter ferrihydriticus





За 32 дня инкубации окислено 22 мМ этанола, образовано 33 мМ ацетата

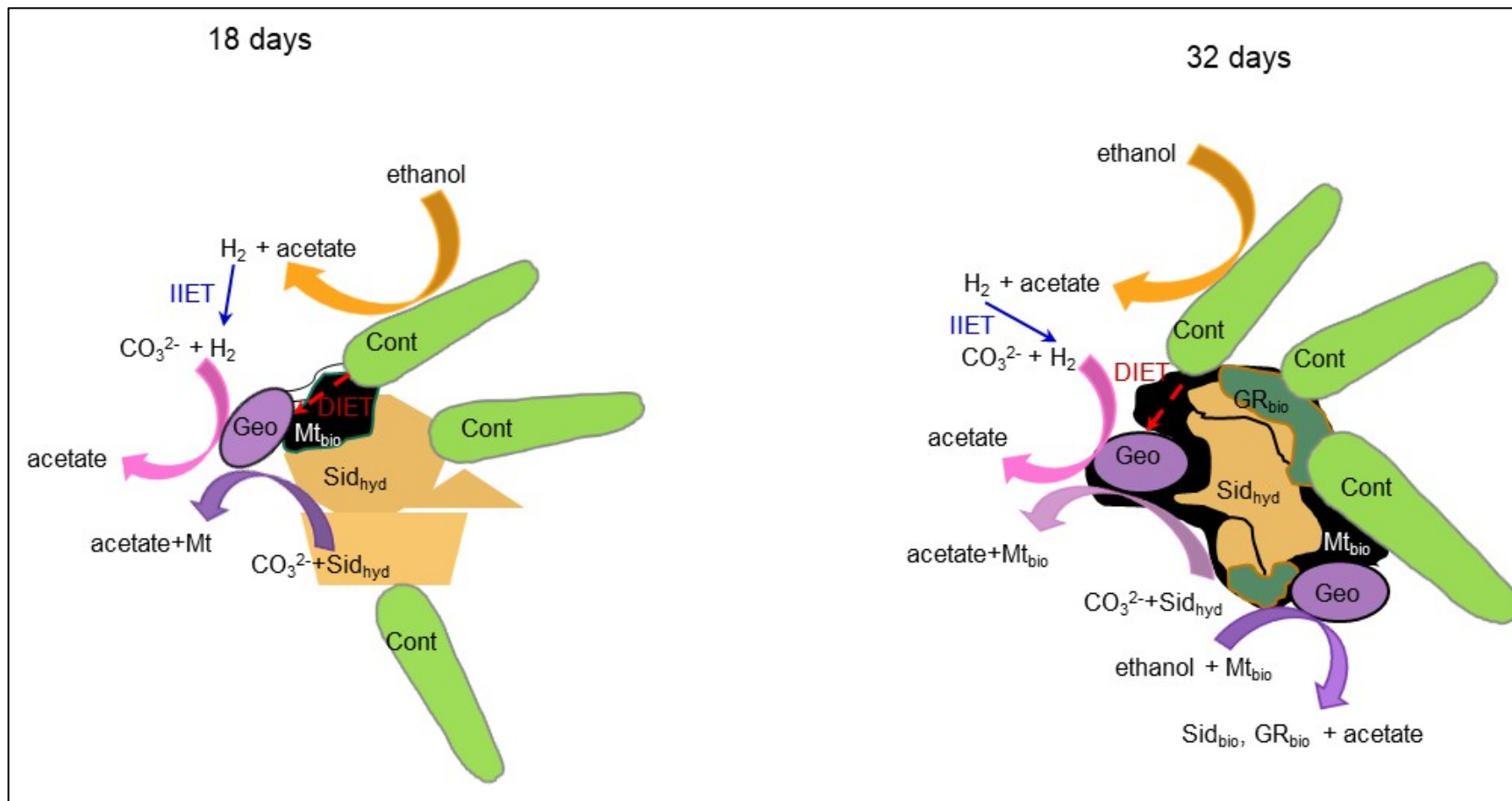


$$\Delta G^\circ_r = +47.6 \text{ kJ/mol}; \Delta G^{\text{exp}}_r = -87.0 \text{ kJ/mol}$$

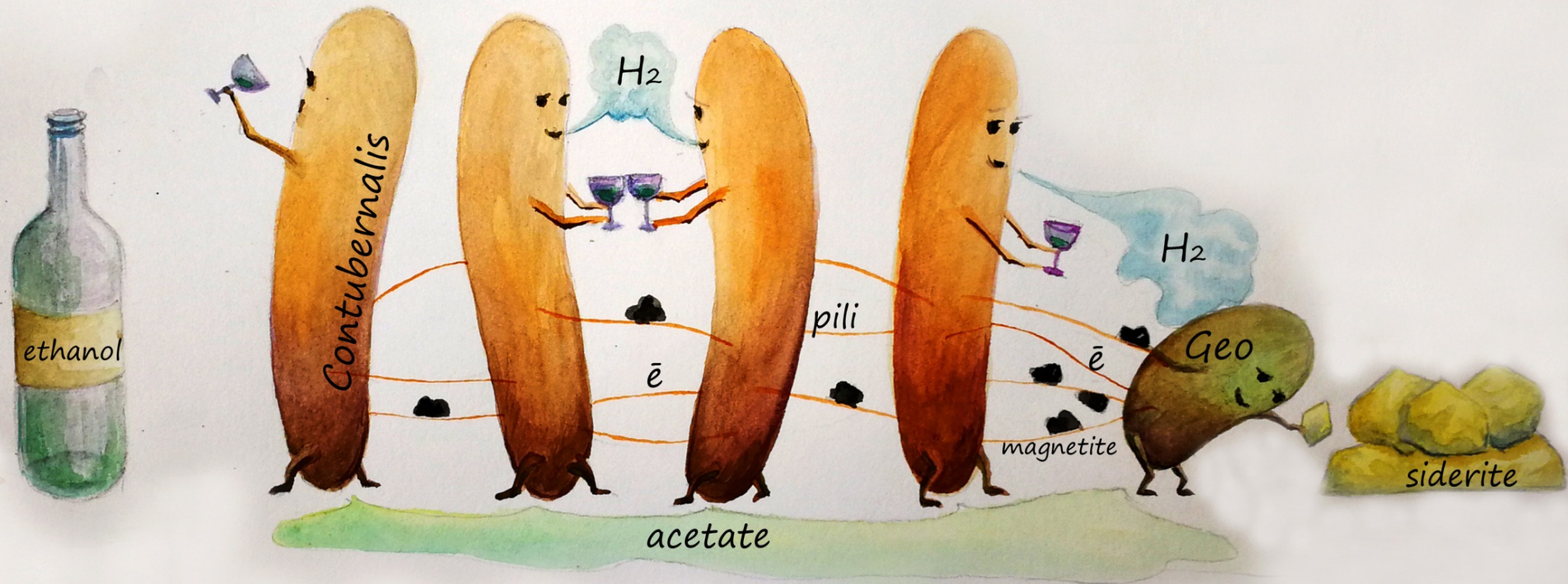
$$\Delta G^\circ_r = -139.8 \text{ kJ/mol}; \Delta G^{\text{exp}}_r = -49.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_r = +573.6 \text{ kJ/mol}; \Delta G^{\text{exp}}_r = -84.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_r = -309.1 \text{ kJ/mol}; \Delta G^{\text{exp}}_r = -6.4 \text{ kJ/mol}$$

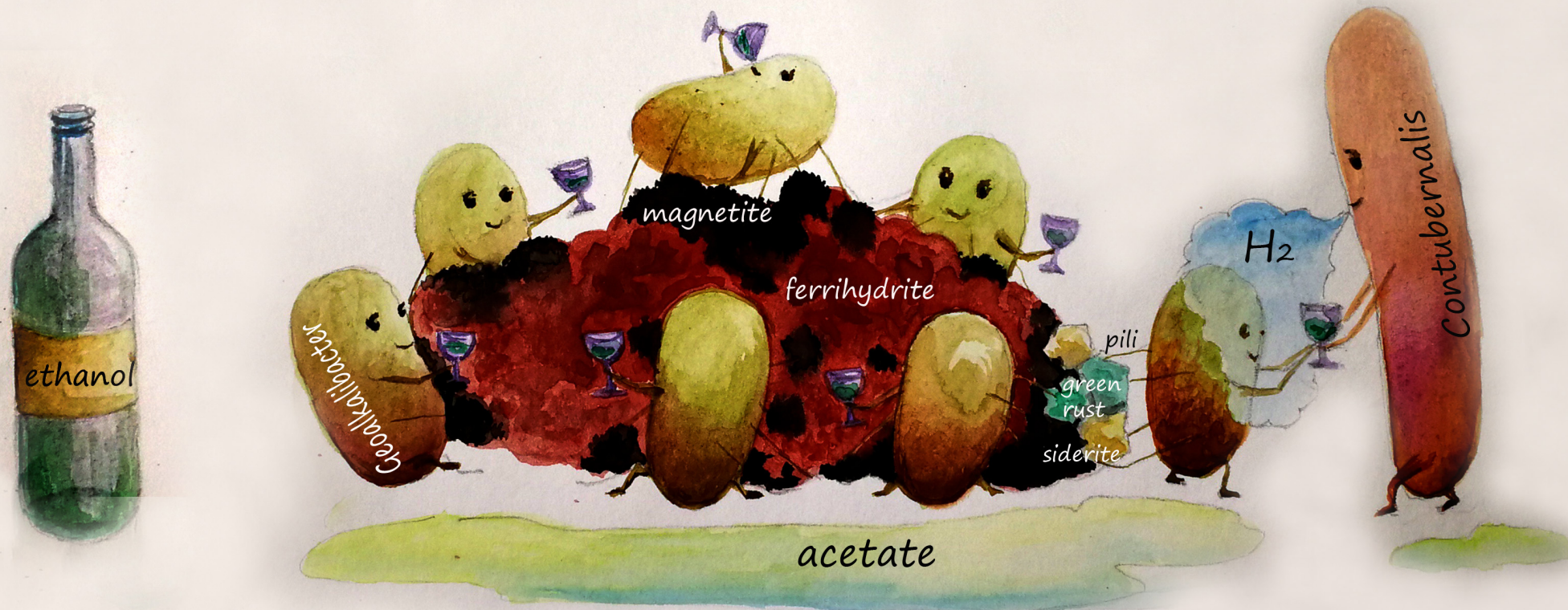


Situation 2



© by D.G. Zavarzina

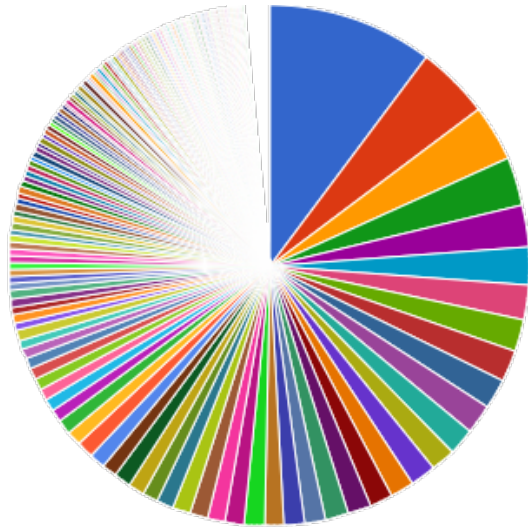
Situation 1



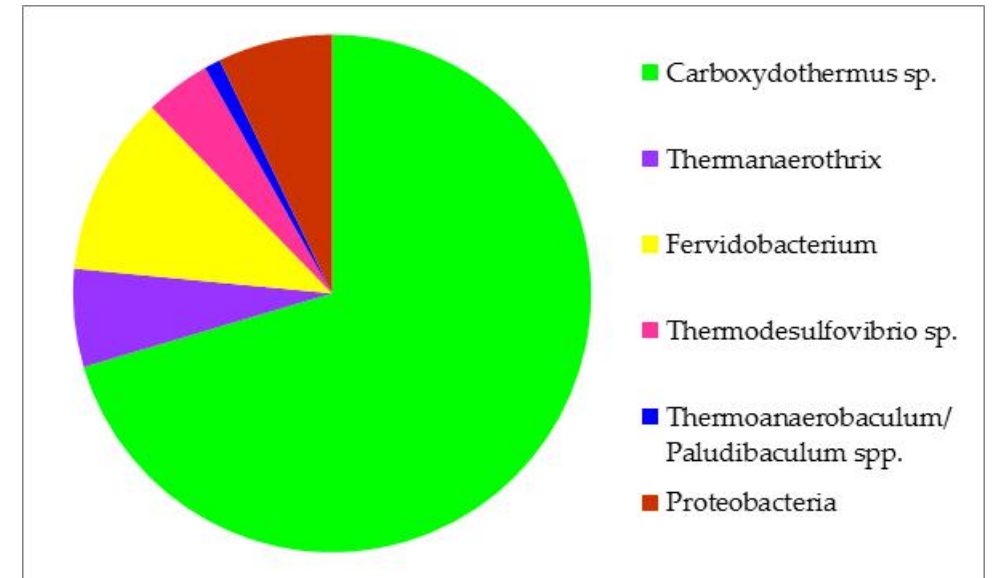
© by D.G. Zavarzina

Трансформация сидерита в автотрофных условиях при T 60 °C

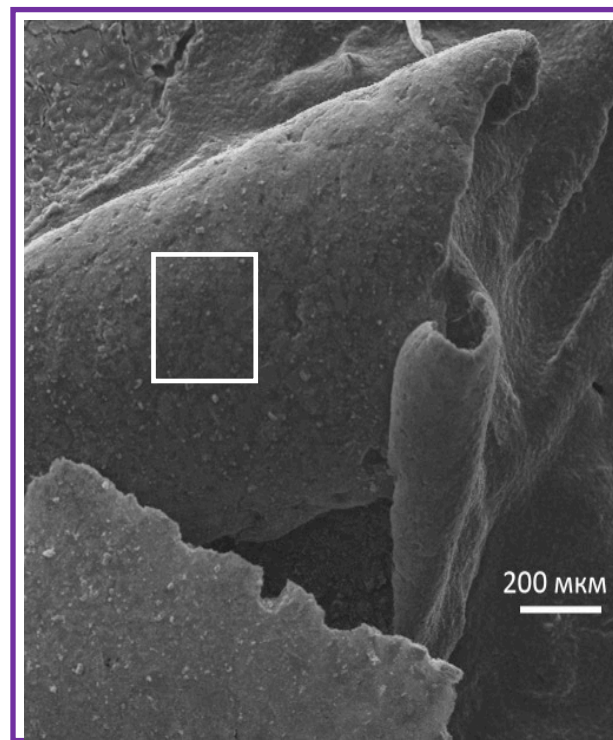
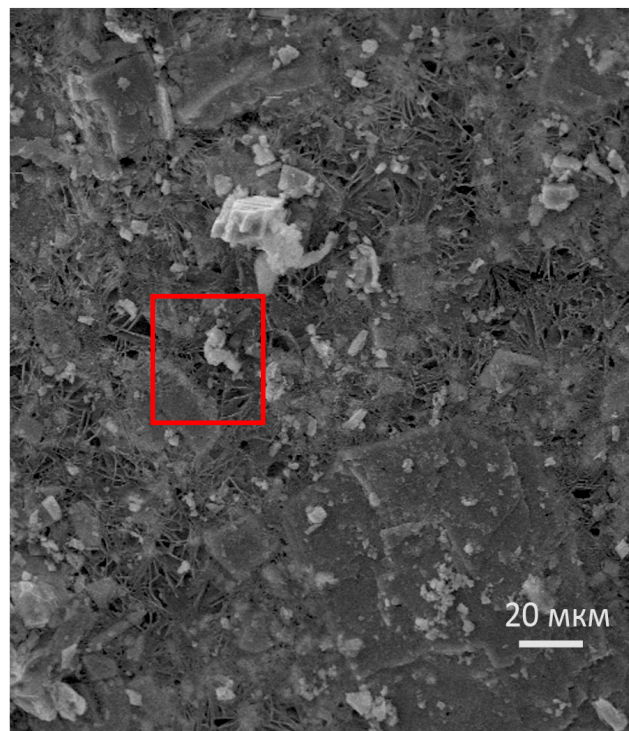
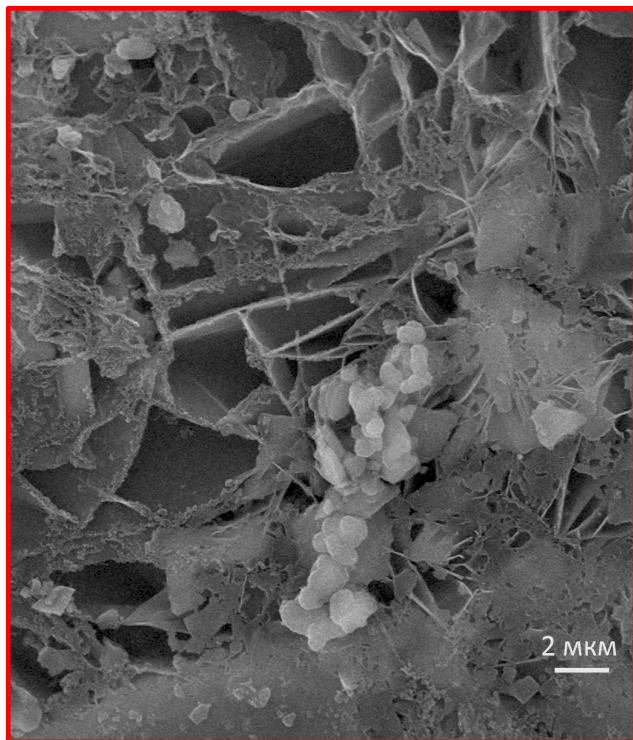
Термальный источник Солнечный, кальдера Узон, T 61–64 °C, pH 5.8–6.0, отложения железа
Накопительная культура: 10 последовательных пересевов на анаэробной среде, pH 6.8–7.0, T 60 °C, газовая фаза N₂/CO₂ (80/20), соотношение жидкой и газовой фаз 2:1; 10 г/л сидерита

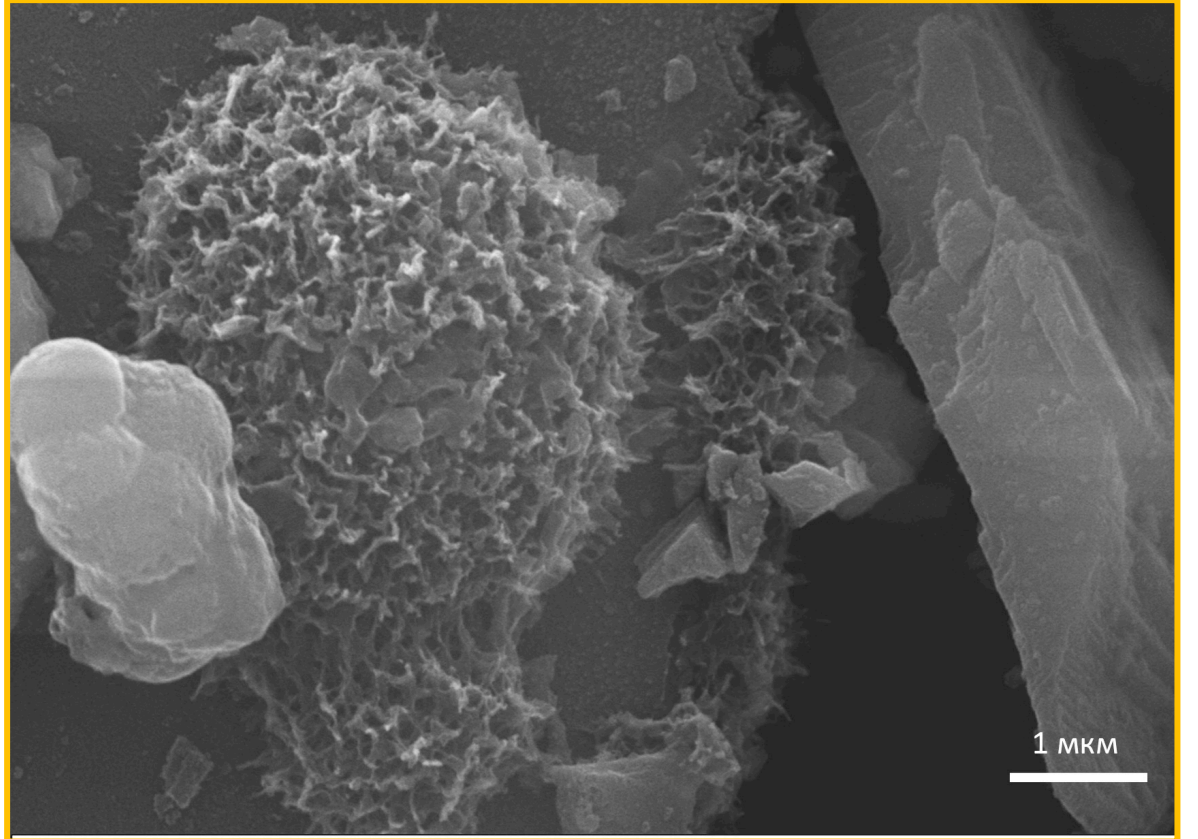
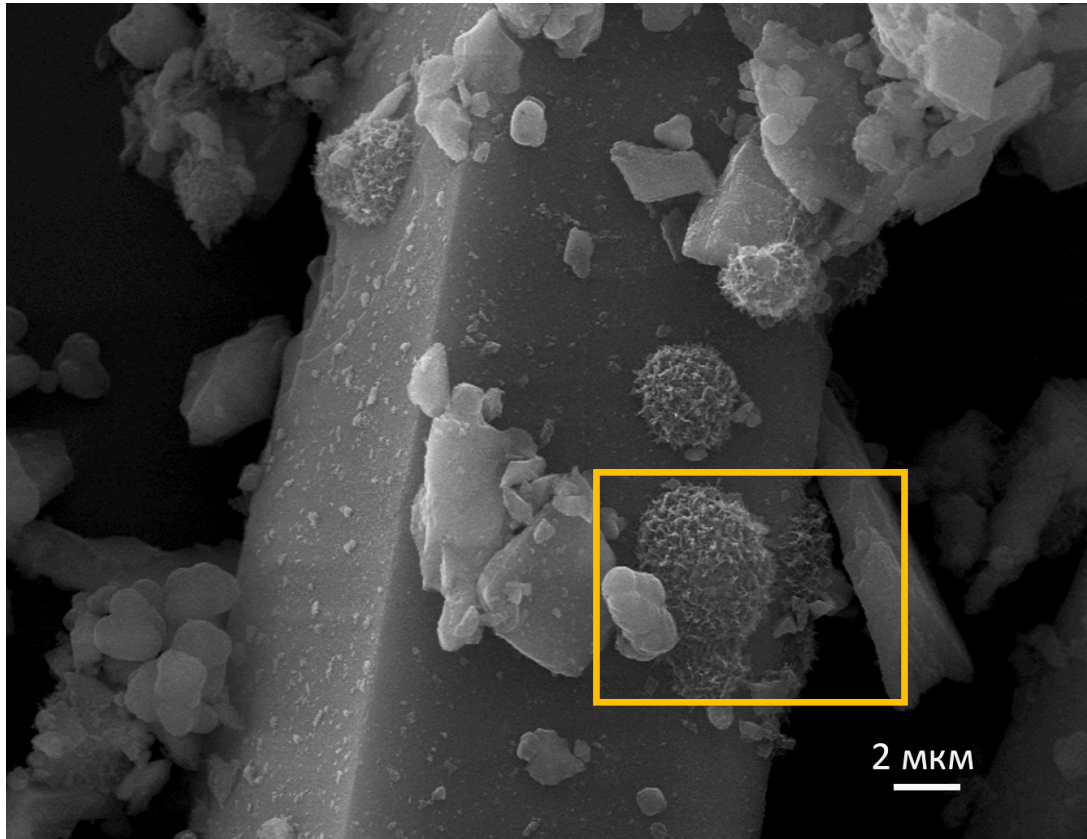


Chloroflexaceae	- 3,695 (10.35%)
Thermococcaceae	- 1,592 (4.46%)
Nitrospiraceae	- 1,261 (3.53%)
Thermaceae	- 1,049 (2.94%)
Aquificaceae	- 927 (2.60%)
Anaerolineaceae	- 836 (2.34%)
Desulfurococcaceae	- 756 (2.12%)
Thermotogaceae	- 737 (2.06%)
Archaeoglobaceae	- 706 (1.98%)
Methanobacteriaceae	- 653 (1.83%)
Planctomycetaceae	- 646 (1.81%)
Peptococcaceae	- 589 (1.65%)
Solibacteraceae	- 558 (1.56%)
Thermoanaerobacteraceae	- 554 (1.55%)



Образовалось: **5%** Fe^{II-III} оксигидрокарбоната (green rust)
 $[\text{Fe}_{6(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_{6x}^{\text{III}}\text{O}_{12}\text{H}_{2(7-3x)}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3^{2-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$
и **~0.5 мМ** ацетата; общая численность $0.5-1 \times 10^7$ кл/мл

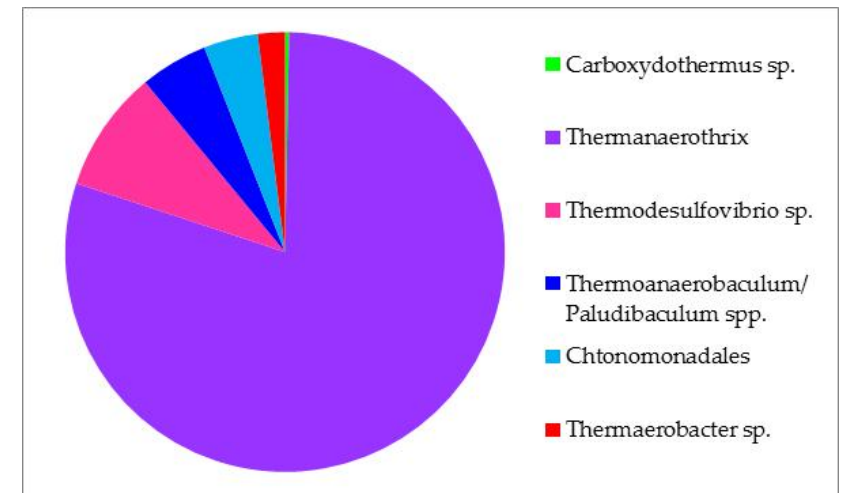
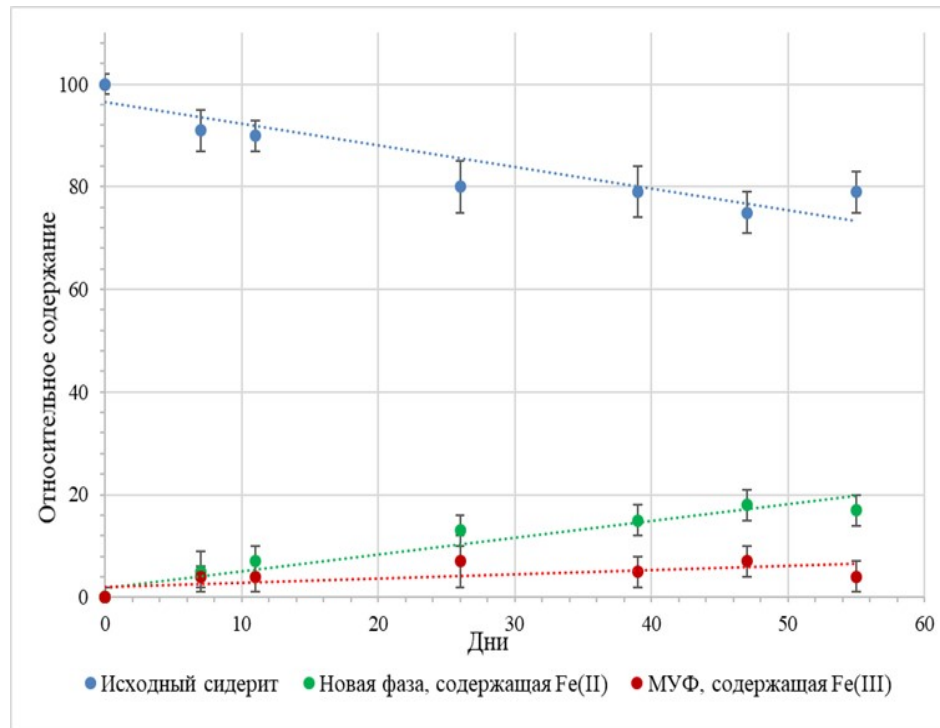




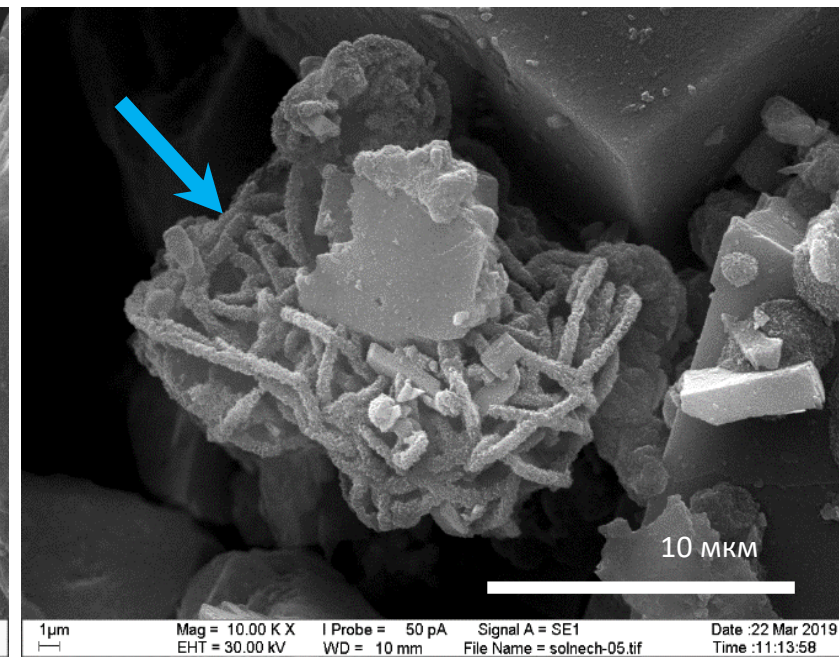
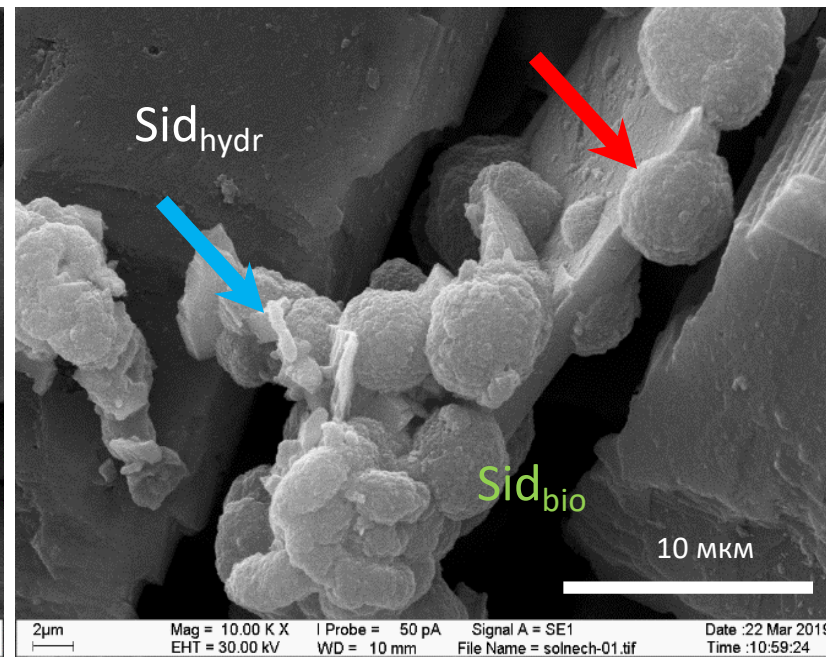
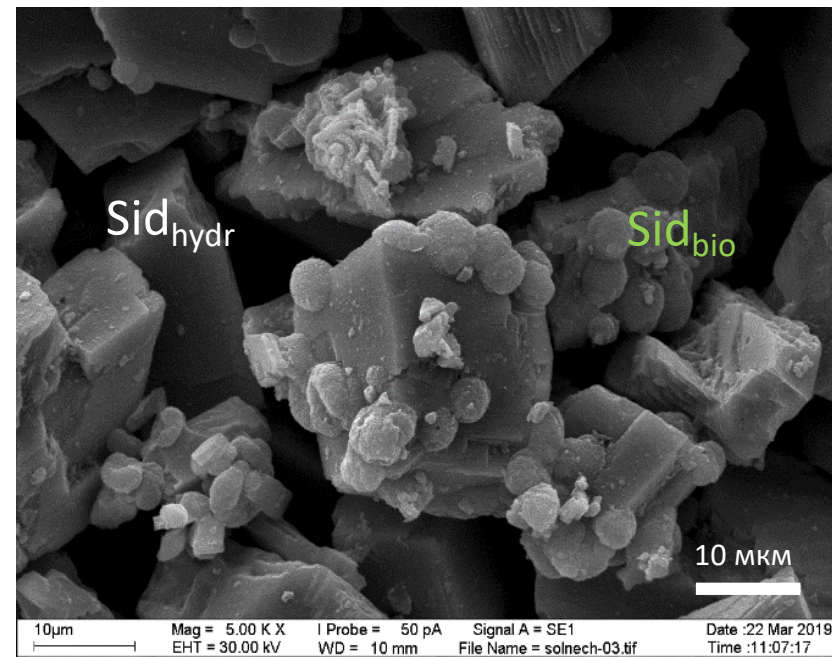
Ферментер: соотношение жидкой и газовой фаз 5:1, перемешивание 50 rpm, 55 суток.

Определяли еженедельно: численность, таксономический состав, изменения в газовой и твердой фазах, концентрацию ацетата

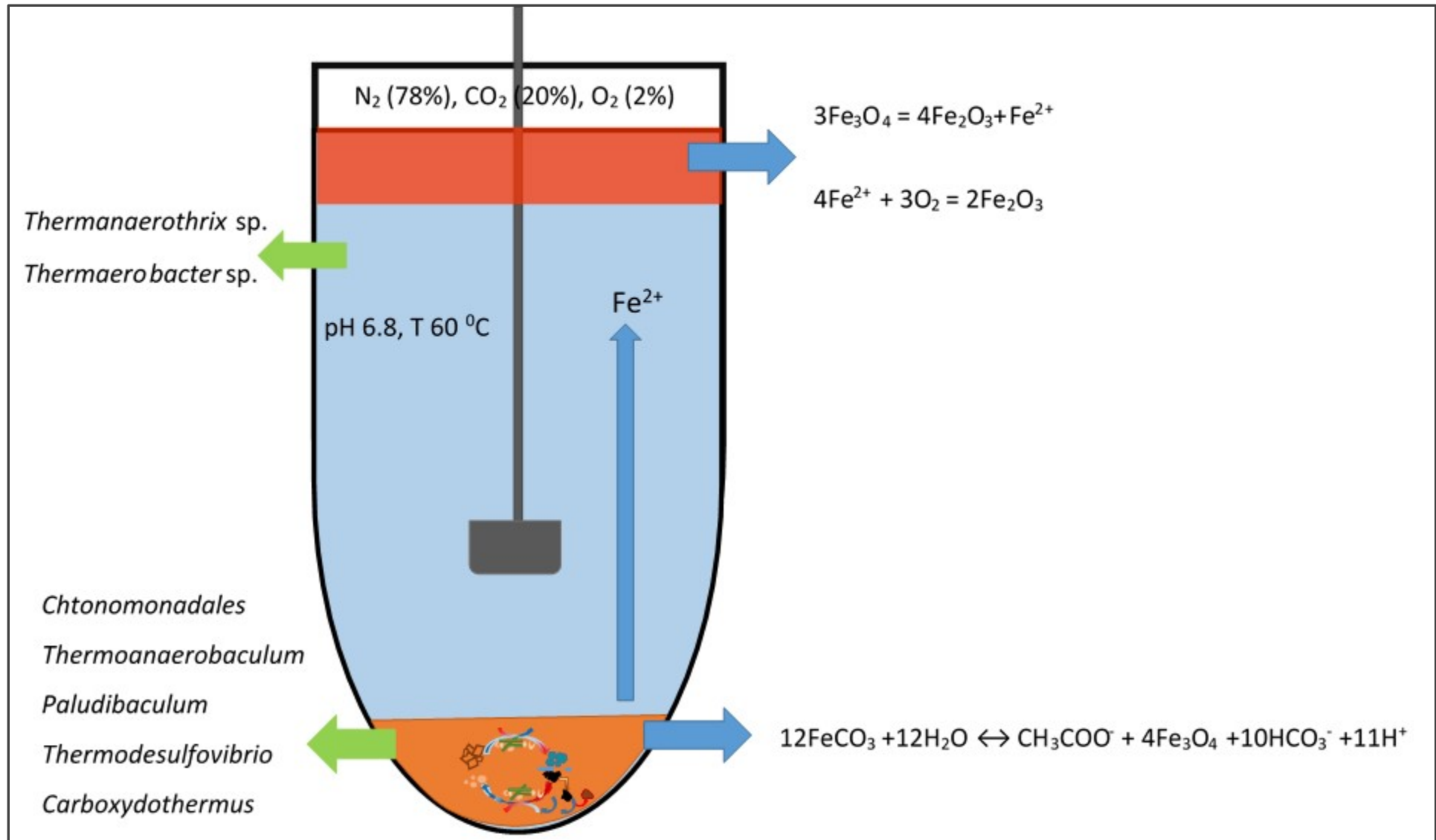
В осадке - 23% новообразованного сидерита, 7% - магнетит; фаза, отложившаяся на поверхности стекла представляет собой смесь гидротермального и новообразованного сидерита (70%) с гематитом (30%). Концентрация ацетата колебалась в пределах 100-230 мкмоль



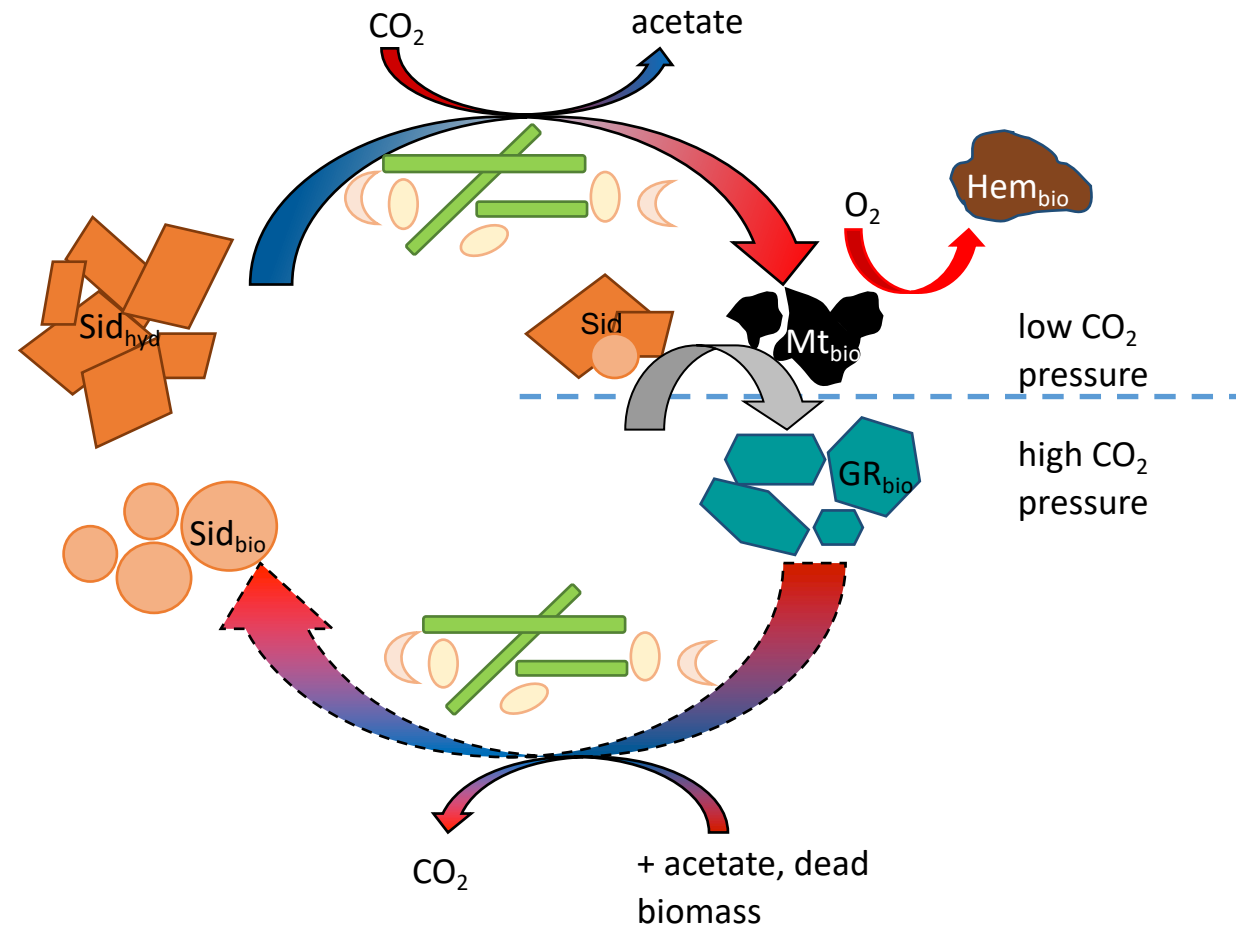
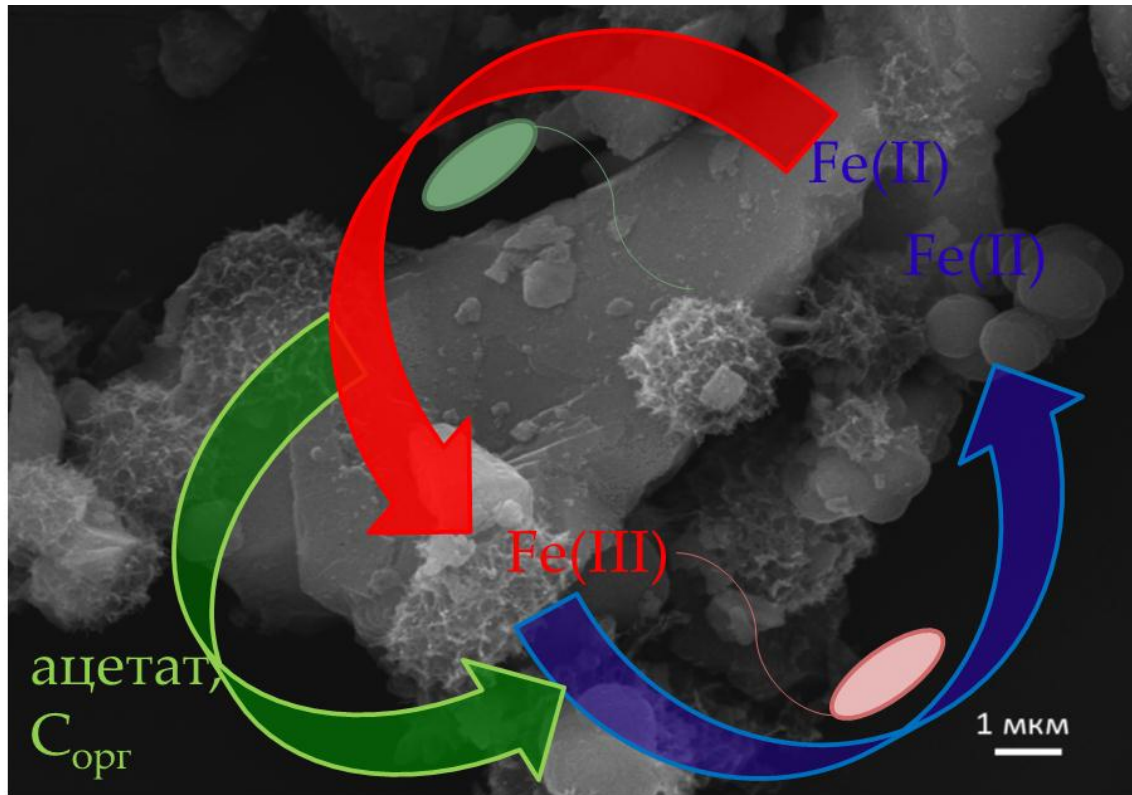
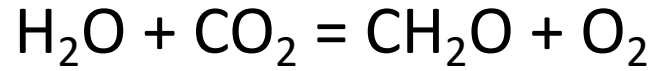
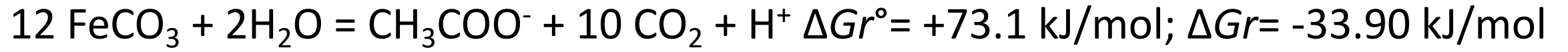
Образование сферолитов сидерита на поверхности частиц гидротермального сидерита, свидетельствует о том, что процесс шел через **растворение**



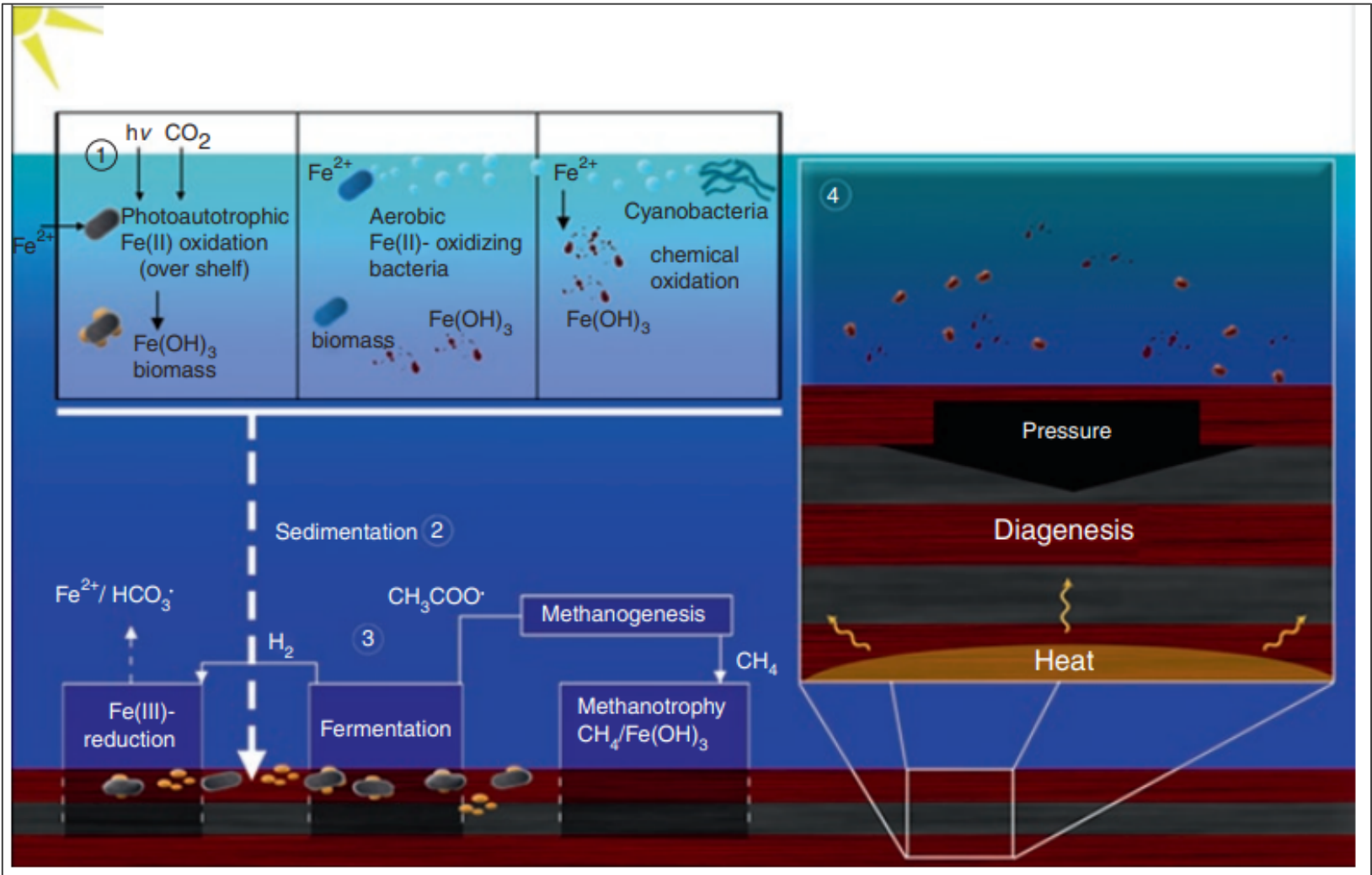
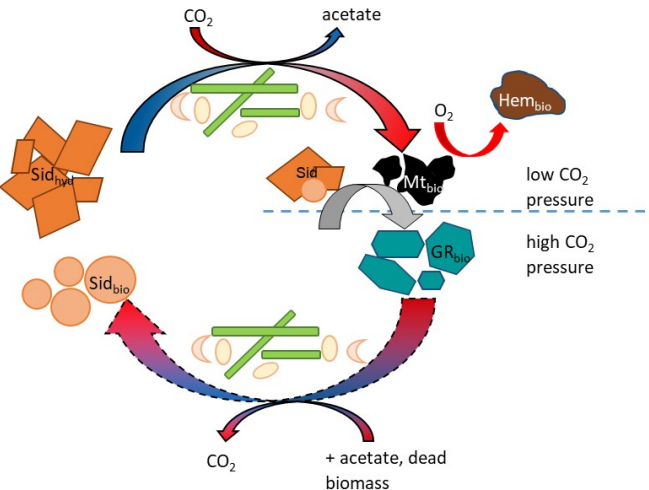
Вероятные реакции, происходящие в ферментере



Цикл железа



Предполагаемые биогенные варианты образования VIF



НОВЫЙ АНАЭРОБНЫЙ ЦИКЛ ЖЕЛЕЗА , СОПРЯЖЕННЫЙ С АЦЕТОГЕНЕЗОМ

- В отличие от других анаэробных механизмов окисления железа, не ограничен световой поверхностью или доступностью акцептора электронов
- Оба задействованные механизма (железоредукция и ацетогенез) являются древними реакциями и широко распространены в настоящее время
- Может объяснить жизнедеятельность микроорганизмов в закрытых системах (глубинная биосфера)
- Может функционировать на других планетах