

УДК 553.048(26)

В.В. Авдонин¹, Е.А. Жегалло², Н.Е. Сергеева³

МИКРОСТРОЕНИЕ ОКСИДНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУД МИРОВОГО ОКЕАНА КАК ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ИХ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

Палеонтологический институт имени А.А. Борисяка РАН, 117647, Москва, ул. Профсоюзная, д. 123, 2

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Paleontological Institute A.A. Borisyak RAS, 117647, Moscow, Street Trade union, 123, 2

Изучение особенностей субмикроскопического строения оксидных руд позволило установить их подобие современным бактериальным сообществам. Показано, что основу строения кобальтоносных корок и железомарганцевых конкреций составляют бактериальные маты. Это позволяет идентифицировать их как строматолиты и онколиты. Выявлены факты, подтверждающие активное взаимодействие биопленок с окружающей средой. Обнаружены признаки образования минеральных фаз в результате биохимических реакций поглощения и усвоения бактериями железа и марганца.

Ключевые слова: оксидные руды океана, строматолиты, онколиты, бактериальные маты, биопленки.

The study of submicroscopic structure of oxide ores revealed their similarity to the present-day bacterial communities. It is shown that the structure of cobalt-bearing crusts and ferromanganese nodules is based on bacterial mats, which permits identifying them as stromatolites and oncolites. The facts in favor of intense interaction between biofilms and the environment are found. The signs of mineral phase formation are registered as a result of biochemical absorption and assimilation of iron and manganese by bacteria.

Key words: oceanic oxide ores, stromatolites, oncolites, bacterial mats, biofilms.

Введение. Оксидные железомарганцевые руды океанского дна представлены формациями железомарганцевых конкреций (ЖМК) и кобальтоносных корок (КМК).

Конкреционные руды в виде скоплений округлых стяжений, полупогруженных в рыхлый осадок, усеивают океанское дно на обширных площадях глубоководных абиссальных котловин. Скопления наибольшей плотности имеют промышленное значение и рассматриваются как рудные залежи. Наиболее детально изученные с промышленной и научной точек зрения залежи расположены в пределах провинции Клариян–Клиппертон, которая находится в северной части Тихого океана между двумя трансформными разломами.

Кобальтоносные корки образуют сплошные покровы, облекающие выходы коренных пород на склонах подводных гор. Примером корковых рудных полей могут служить гайоты Магеллановых гор. По составу корки близки конкрециям, но отличаются выдержанной стратификацией.

Главная особенность оксидных руд состоит в том, что они находятся в стадии формирования:

накопление рудного материала, начавшееся почти 170 млн лет назад (л. н.), продолжается с перерывами и в настоящее время.

С момента первого обнаружения конкреций и до сегодняшнего дня природа оксидных руд остается загадкой. За последние 50 с лишним лет было предложено несколько концепций оксидного железомарганцевого рудогенеза — от гидрогенной до гальмиролитической, однако ни одна из них не смогла объяснить все особенности, ответить на все вопросы, связанные с этими образованиями. К концу 1990-х гг. усилиями морских геологов, микробиологов и микропалеонтологов была разработана и обоснована биологическая концепция, согласно которой кобальтоносные корки и железомарганцевые конкреции имеют бактериальную природу и идентифицируются как строматолиты и онколиты [Авдонин и др., 2014, 2016; Hu Wenxuan et al., 2000; Qi Pan Jianming et al., 2000]. Согласно этим представлениям оксидные руды являются продуктами жизнедеятельности бактерий. И строматолиты, и онколиты представляют собой бактериальные маты — стратифицированные макроколонии микроорганизмов, сложен-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых, профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: avdonin@geol.msu.ru

² Палеонтологический институт имени А.А. Борисяка РАН, зав. кабинетом, канд. геол.-минер. н.; e-mail: ezgheg@paleo.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: nat@geol.msu.ru

ные чередующимися бактериальными пленками [Авдонин и др., 2013; Герасименко и др., 2013; Ископаемые..., 2011].

По данным микробиологов, бактериальные маты — самые древние экосистемы на Земле, возникшие более 3,5 млрд л. н. [Заварзин, 2003; Ископаемые..., 2011; Сергеев, 1993].

Основной целью проведенных исследований было выявление содержащихся в рудах биоформ и оценка их роли в формировании строматолитов и онколитов.

Материалы и методы исследований. Исследования базировались на использовании сканирующих электронных микроскопов «CamScan-4» («Cambridge») и «TESCAN VEGA IXMU» («Tescan»). Детальное изучение текстурно-структурных особенностей конкреций и корок проводилось на свежих сколах и полированных поверхностях (аншлифах) препаратов из разных слоев рудных образцов. Анализ полученных материалов осуществлялся путем сопоставления их с современными бактериальными сообществами, обитающими в реальной обстановке, в разнообразных условиях, в том числе экстремальных.

Результаты исследований и их обсуждение. Изученные нами руды обладают уникальными особенностями. Несмотря на то что это фоссилизированные остатки, ни в одном случае не обнаружены признаки наложенных процессов замещения. Сохранность, ненарушенность всех тончайших деталей строения поразительны. Ранние слои корок древнее верхних на 60 млн лет, но по степени «свежести» между ними нет заметной разницы. Особенность этих объектов состоит в том, что наблюдаемое строение их практически полностью соответствует прижизненному состоянию. Отсюда следует вывод о том, что фоссильзация происходила в процессе жизнедеятельности бактериальных сообществ. Последующие процессы преобразования первично отложенных оксидов и гидроксидов железа и марганца в более стабильные минеральные формы (феррооксигит, вернадит и другие минералы, спектр которых достаточно широк) совсем не нарушили первично образованные структуры. Поэтому наблюдаемый ныне структурный рисунок в точности отражает первичную, прижизненную картину, а изменчивость текстурного рисунка позволяет восстановить все основные этапы жизни этих организмов.

Наиболее наглядно главнейшие особенности состава и строения бактериальных матов проявлены в разрезах строматолитов. Железомарганцевые строматолиты возникли на подводных поднятиях, подобных гайотам тихоокеанских Магеллановых гор, после Великого мезозойского вымирания [Авдонин и др., 2013, 2014].

На основе биостратиграфических исследований установлено, что корки детально стратифицированы; ранние слои строматолитового разреза

датируются кампаном-маастрихтом, а формирование последующих слоев происходит с перерывами до настоящего времени [Авдонин и др., 2016; Исследования..., 2012; Мельников, Плетнев, 2013]. Последовательность разновозрастных слоев отражает эволюцию процессов рудообразования.

Строматолиты нарастают на коренные породы дна, поэтому всегда растут в одном направлении — вверх. Этим обусловлено столбчатое строение корок, так как параллельно ориентированные столбцы — наиболее рациональная структура для колониального сообщества микроорганизмов. В зависимости от конкретных условий возникают короткостолбчатые, длинностолбчатые, тесно сомкнутые или с промежутками и полостями, ветвящиеся и подобные текстуры. Толщина столбцов колеблется в пределах 0,2–0,3 мм. Текстура корок со всеми ее вариациями практически полностью подобна строматолитовой (рис. 1). Это и послужило первопричиной отнесения КМК к строматолитам. Вертикальные столбцы строматолитов сложены последовательно нарастающими горизонтальными слоями — фоссилизированными биопленками. Бактериальные маты столбцов часто бывают прерывистыми и имеют своеобразное чешуйчато-скорлуповатое строение (рис. 2). Биопленки нарастают в непрерывной последовательности. Их толщина в столбчатых структурах строматолитов колеблется в широких пределах от 1 до $n \cdot 10 \mu\text{m}$. Наиболее «толстые» биопленки наблюдаются в онколитах.

Биопленки — совокупность микробных клеток, погруженных в массу внеклеточного полимерного органического вещества — гликокаликса — формообразующего средства, превращающего микробное сообщество в морфологически единое образование [Заварзин, 2003; Мальцев, Мансурова, 2013; Пиневиц, 2006]. В биопленках присутствуют многочисленные разнообразные бактерии.

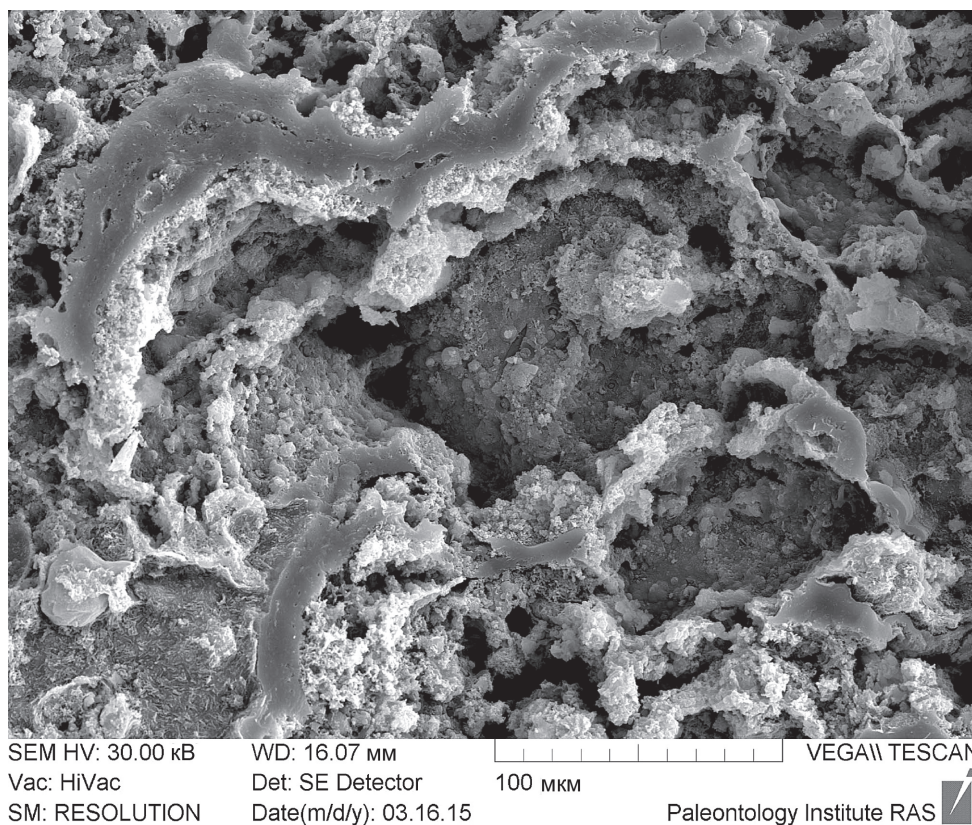
Бактерии, наблюдаемые в биопленках КМК и ЖМК, практически одинаковы на том уровне диагностики, который достигнут в настоящее время. Наиболее распространены коккоидные и нитевидные бактерии. Сами бактерии составляют 5–35% массы биопленки, остальная часть — гликокаликс, который связывает бактерии и продукты эрозии органического и неорганического субстрата. Обычные элементы строматолитовых и онколитовых бактериальных матов представлены биопленками, состоящими из скопления нитчатых бактерий (рис. 3, 4) и массы гликокаликса (рис. 5). Среди плотных пачек биопленок встречены своеобразные трубчатые биогенные структуры с округлыми или овальными сечениями «трубок». Диаметр их составляет около 3 μm . В некоторых местах обнаруживаются выходы свободных бактерий из колонии в виде кокков и коккоидов (рис. 6).

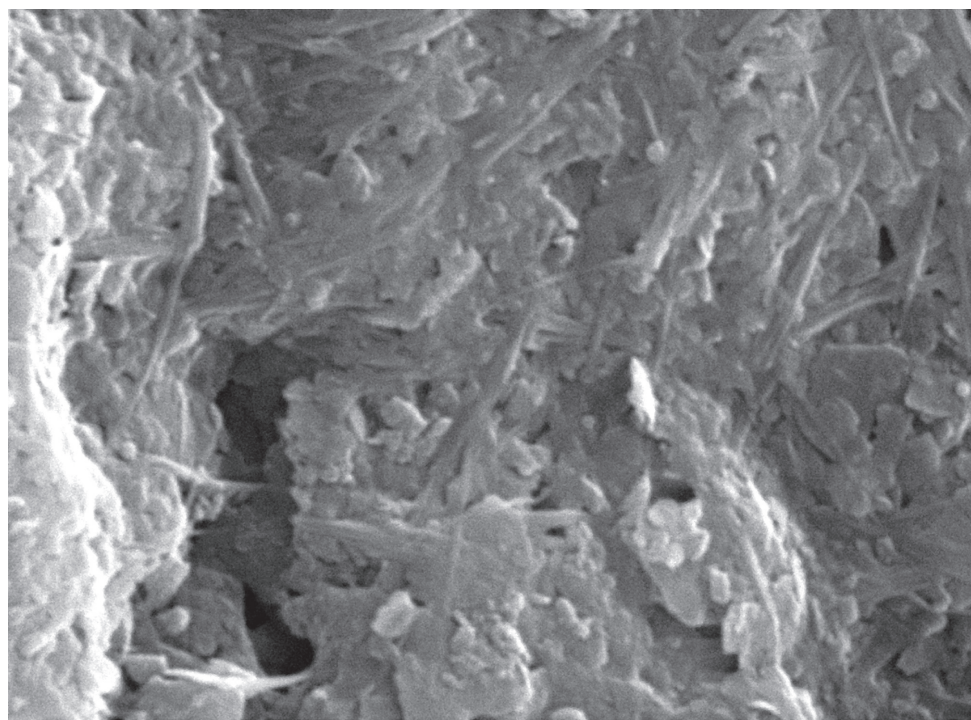
Биопленки, слагающие строматолитовые бактериальные маты, представляют собой хорошо

Рис. 1. Слоисто-столбчатая текстура бактериального мата строматолита. Переслаивание биопленок. Полированный шлиф



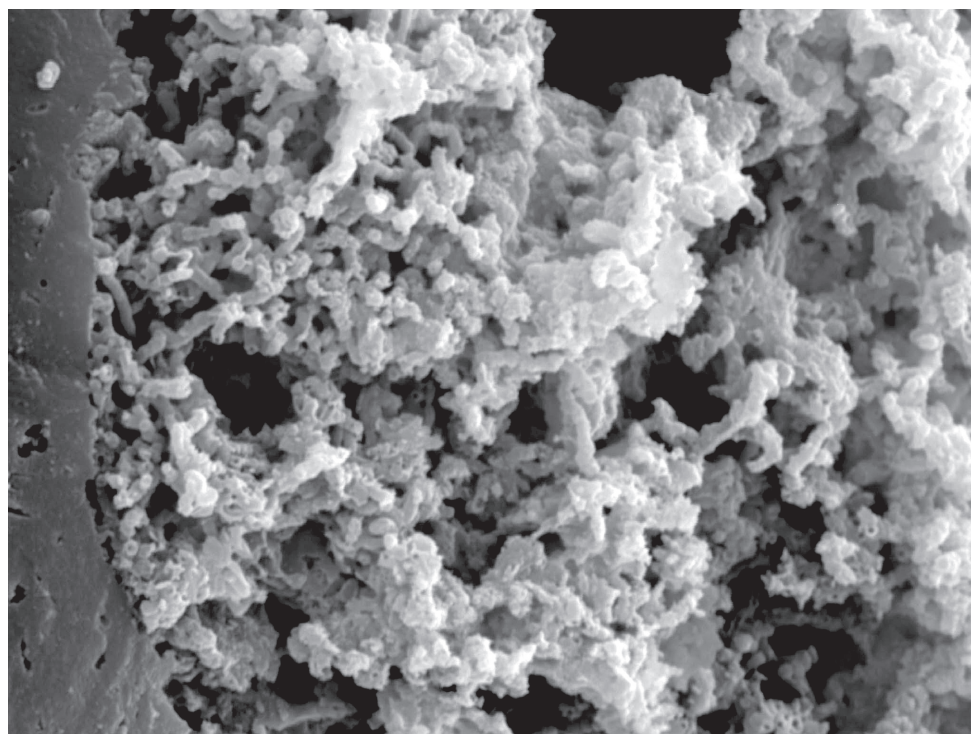
Рис. 2. Фрагмент пористого бактериального мата столбчатого строматолита. Тонкие ленты невыдержанных плотных бактериальных пленок с «прилипшими» к ним скоплениями нитчатых бактерий и фрагментами гликокаликса





SEM HV: 20.00 кВ WD: 16.60 мм VEGA\\ TESCAN
 SEM MAG: 56.20 kx Det: SE Detector 2 мкм
 Date(m/d/y): 04.26.18 Name: 39D 77 1p III 14 Paleontology Institute RAS

Рис. 3. Переплетение фосили-
 зированных нитчатых бактерий
 в плоскости биопленки строма-
 толитового мата



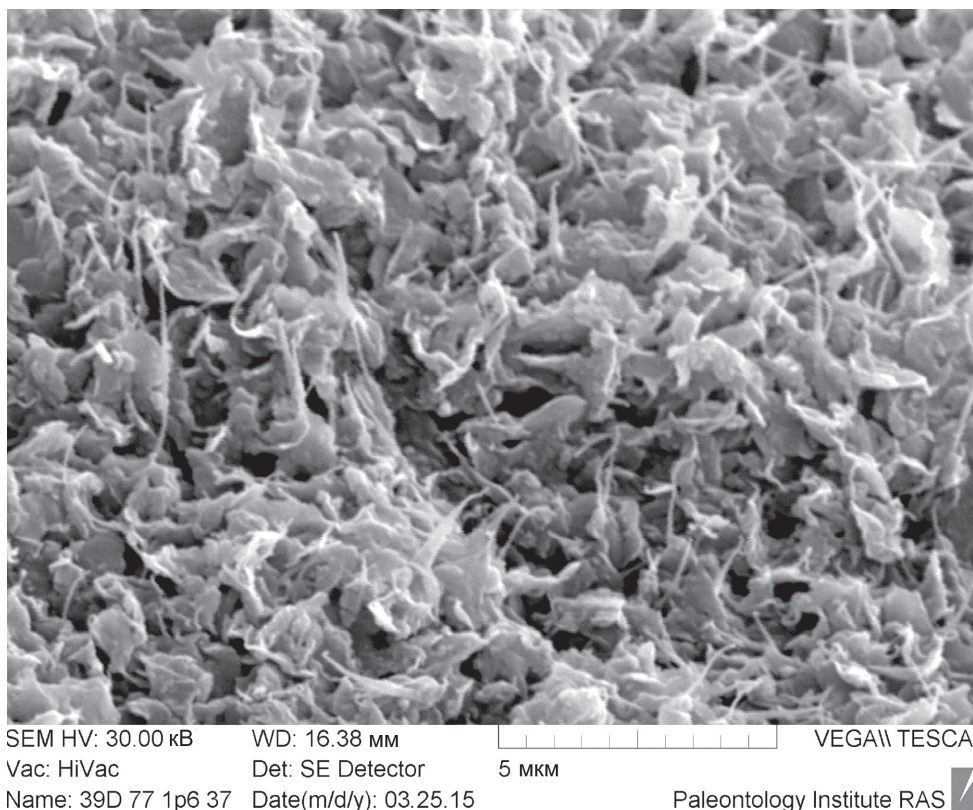
SEM HV: 30.00 кВ WD: 15.99 мм VEGA\\ TESCAN
 Vac: HiVac Det: SE Detector 10 мкм
 SM: RESOLUTION Date(m/d/y): 03.16.15 Paleontology Institute RAS

Рис. 4. Скопление нитчатых
 бактерий в биопленке онколита

организованное взаимодействующее сообщество микроорганизмов. Формирование биопленок происходит вследствие согласованного группового поведения бактерий и определяется так называемым чувством кворума [Грузина, 2003; Мальцев, Мансурова, 2013]. Все особенности текстурных характе-

ристик оксидных руд в значительной степени есть проявление именно этого феномена. Синхронный рост столбцов, формирование упорядоченных дендритоподобных построек, возможно, является следствием специфического социального поведения бактериальных сообществ [Заварзин, 2003].

Рис. 5. Масса фоссилизированного гликокаликса в бактериальном мате строматолита



Имеются свидетельства о том, что особую коммуникативную роль играют нитчатые бактерии [Сумина, Сумин, 2013]. Скопления нитчатых бактерий наблюдаются в биопленках строматолитов и онколитов. Длина нитчатых бактерий достигает 2–5 μm и более (рис. 3).

В биопленках столбчатых строматолитов нитчатые бактерии выполняют особую роль. Биопленки в качестве основного элемента строения бактериальных матов ответственны за обеспечение взаимодействия бактерий, рост бактериального мата и т.д. В пленках происходит объединение нитей в структурное и функциональное целое. Как показано в экспериментах [Сумина, Сумин, 2013], нити сначала образуют агрегаты, а затем полигональную сеть, состоящую из центров и соединяющих их лучей. Вероятно, подобные явления свойственны бактериальным пленкам строматолитов. Возникающая в пленке полигональная сеть определяет часто наблюдаемую полигональную (в плоскости роста) структуру столбцов. Центры сети становятся центрами роста столбцов, действующих синхронно. Распределение пространства между центрами происходит по принципу «ближайшего района».

В биопленках обитают бактерии различных видов, в том числе окисляющие железо и марганец. Эти бактерии используют разные формы железа и марганца для энергетических и конструктивных потребностей. Их деятельность, в частности, выражается в том, что в результате биохимических реакций на поверхностях клеток, внутри них и в

гликокаликсе откладываются биогенные наноминералы, преимущественно оксиды металлов в кристаллической или аморфной форме, таким образом формируется структурный каркас построек. Механизмы биологического поглощения марганца и железа из окружающей среды и осаждения этих металлов подобны тем, которые описаны в статьях [Бактериальная..., 2002; Герасименко и др., 2013; Новиков и др., 2016]. Вероятнее всего, продукты окисления извлеченных металлов представлены аморфными или слабокристаллизованными оксидами и гидроксидами марганца и железа, отлагающимися в клетках, связывающимися с клеточными стенками или накапливающимися в гликокаликсе. В гликокаликсе наноминералы расположены на тонких пленках (рис. 5).

На поверхности коккоидных биоформ наноминералы образуют эффектные щетки (рис. 6–8). Таким образом, происходит постепенное заполнение кристаллическими или аморфными минералами всех элементов бактериальной структуры. Впоследствии в процессе диагенеза они преобразуются в преобладающие в оксидных рудах вернадит, ферроксицит и другие минералы. Кроме того, железо может изначально отлагаться не только в оксидной форме, но и в форме гидросиликатов, фосфатов, карбонатов и др. В состав корок и конкреций входят не только оксиды железа и марганца (как продукты жизнедеятельности бактериальных сообществ), но и петрогенные элементы, а также разнообразные органические остатки животного (раковины фораменифер,

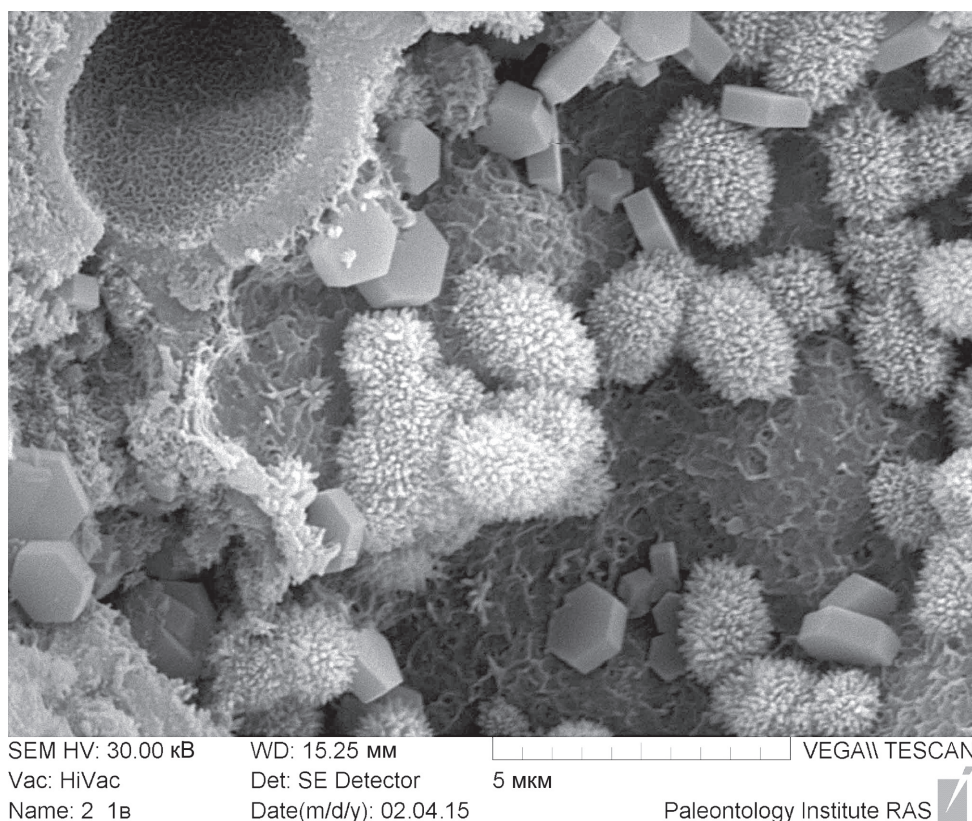


Рис. 6. Коккоидные бактериальные формы, покрытые щетками биогенных наноминералов, рядом — хорошо ограниченные кристаллы аутигенного барита, слева — трубчатая оболочка нитчатой бактерии (?). В промежутках — гликокаликс со звездчатыми кристаллами наноминералов

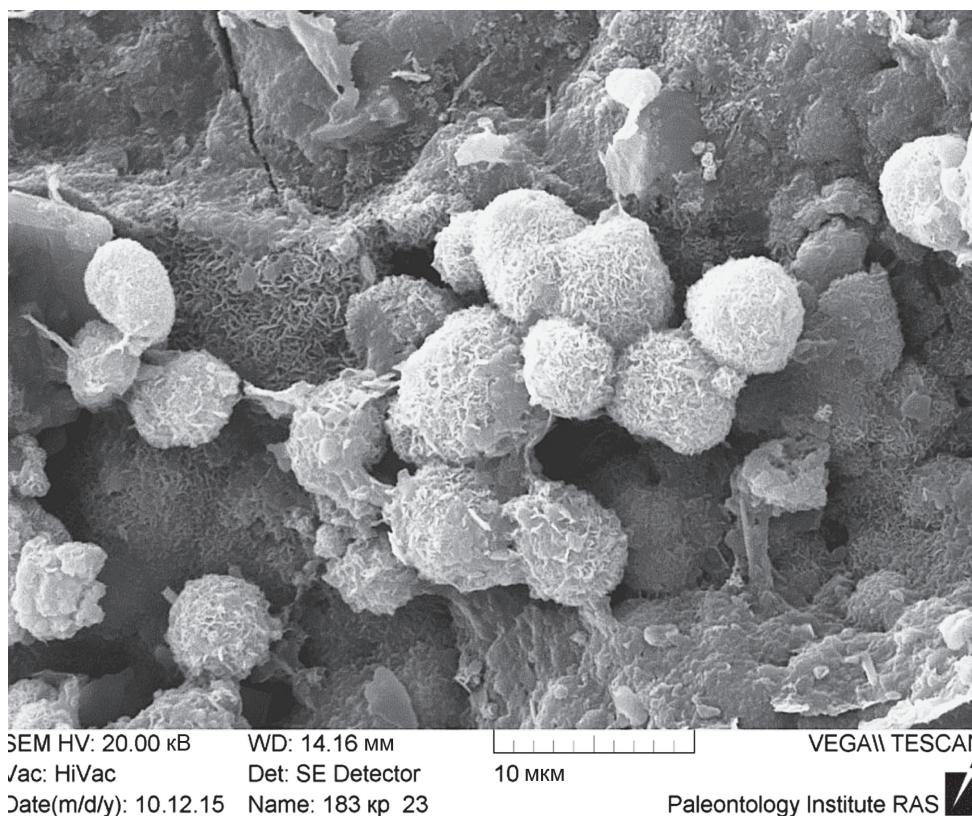


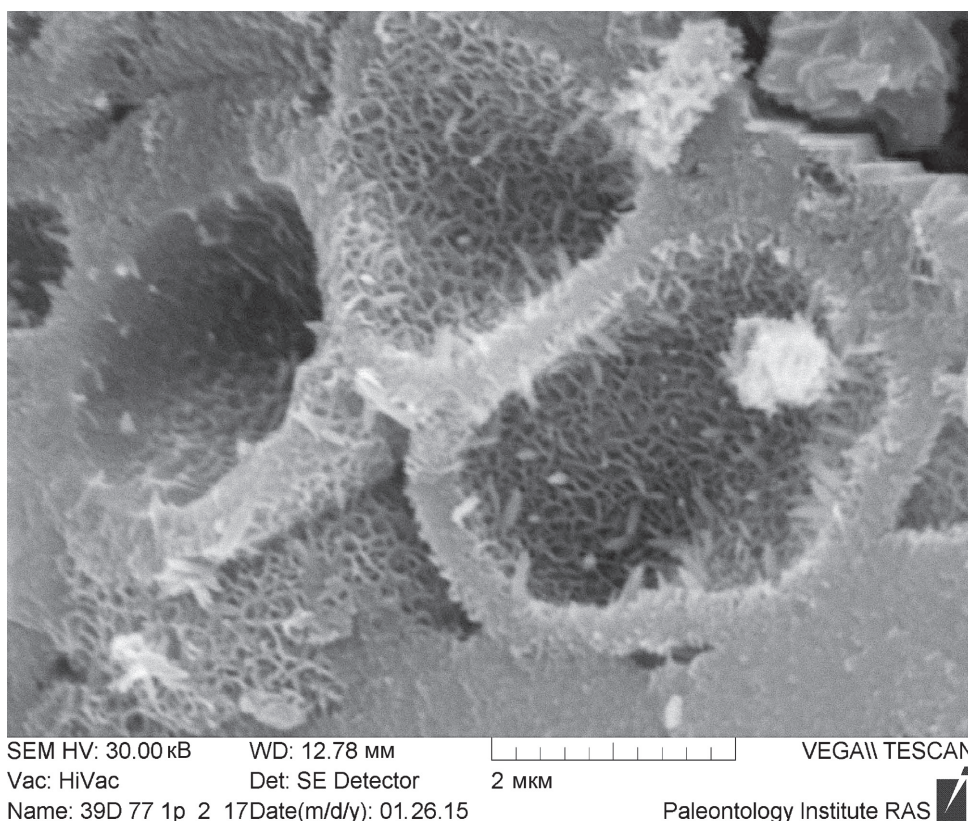
Рис. 7. Кокки, покрытые щетками игольчатых наноминералов

радиолярий, спикулы губок и др.) и растительного (панцири диатомовых водорослей, кокколиты и др.) происхождения.

Необходимо отметить, что посторонние органические остатки сохраняют свойственный им

первичный состав (кремнистый, фосфатный) и не подвергаются замещению железомарганцевыми минералами. Часть этого материала попадает в растущие корки и конкреции из окружающей среды в виде обломков минералов и пород и легко

Рис. 8. Трубочатые биогенные структуры (оболочки нитчатых бактерий). На внутренних и внешних стенках — тонкие пленки гликокаликса и отдельные игольчатые кристаллы наноминералов



распознается даже на микроскопическом уровне. А другая часть — такие же продукты жизнедеятельности бактерий, как железо и марганец. Они поступали в растущие структуры одновременно с марганцем и железом. О такой их природе свидетельствует, в частности, то обстоятельство, что они постоянно фиксируются по данным микроанализа субмикроскопических слоев, лишенных каких-либо заметных примесей. Более того, выявлена определенная корреляция между Fe и Mn, с одной стороны, и Si и Al — с другой. В участках, обогащенных Mn, содержится больше Mg, Al, K, а повышенные значения концентрации Fe сопровождаются увеличением количества Si, Ti, Ca. Из этого следует вывод, что структурная основа оксидных образований состоит из железомарганцевых и петрогенных компонентов.

Помимо перечисленных выше примеров морфологического подобия биоформ, присутствующих в изученных рудах, современным бактериальным видам, в процессе исследований установлены признаки биологической активности некоторых биопленок. Активность биопленок выражается в их взаимодействии с окружающей средой, в реакции бактерий на внешнее воздействие. Признаки этих явлений и их последствия отчетливо зафиксированы в особенностях строения бактериальных матов. Прежде всего эти наблюдения относятся к онколитам.

Ранее нами были обнаружены факты уникальных свойств онколитов, что выражается в активном взаимодействии с окружающими осадками.

Биопленки онколитов, перекрытые осадком или соприкасающиеся с ним, преодолевая негативное воздействие осадка, препятствующее их жизнедеятельности в борьбе за выживание, приобрели способность, проникая сквозь осадок, усваивать некоторые петрогенные компоненты (CaO , MgO , P_2O_5 , SiO_2), встраивая их в свою структуру, а нередко и поглощая фрагменты осадка, обломки пород и минералов. Именно эти способности, по нашему мнению, обусловили возникновение онколитов из биопленок строматолитового типа [Авдонин и др., 2016].

Явления поглощения материала биопленками в значительной степени обусловили фестончатое строение онколитов. Биопленки в них, в отличие от строматолитов, характеризуются большими раздувами за счет поглощенного материала. В этих раздувах по данным микроанализа содержатся аномально высокие значения концентрации петрогенных компонентов [Авдонин и др., 2014].

Бактериальные маты строматолитов и онколитов существенно различаются не только по текстурно-структурным особенностям, но и по возрастным характеристикам. Начало формирования строматолитов относится к концу позднего мела, онколиты возникли, скорее всего, в олигоцене.

Таким образом, в истории развития бактериальных сообществ, ответственных за формирование оксидных железомарганцевых руд, можно выделить два основных этапа. Ранний кампан-маастрихтский, в процессе которого в экстремальных условиях возникла особая форма

биопленок (специфические бактерии), активно взаимодействующих с окружающей средой, избирательно извлекающих из морской воды железо и марганец и обитающих на больших глубинах. Эти био пленки, унаследовав полученные функции, развиваются в дальнейшем, формируя строматолитовые постройки.

Второй этап совпал по времени с олигоценным биотическим кризисом, когда из био пленок железомарганцевых строматолитов образовались био пленки онколитового типа.

Выводы. 1. Полученные данные подтверждают морфологическое подобие фоссилизованных

объектов современным бактериальным сообществам, обитающим в реальной обстановке.

2. Обнаружены признаки активного взаимодействия био пленок с окружающей средой, что рассматривается как механизм приспособления организмов к изменяющейся обстановке.

3. Получены свидетельства развития биохимических реакций, определивших поглощение и усвоение железа и марганца.

4. Проведенные наблюдения позволили установить эволюционную изменчивость бактериальных сообществ, выявить основные этапы их жизнедеятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авдонин В.В., Еремин Н.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е. Мезокайнозойский железомарганцевый рудогенез Мирового океана // Докл. РАН. 2013. Т. 456. № 6. С. 1–3.

Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е. Микростроение железомарганцевых строматолитов и онколитов океанского дна // Изв. вузов. Геология и разведка. 2016. № 2. С. 27–32.

Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.И. и др. Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структур. М.: ГЕОС, 2014. 163 с.

Бактериальная палеонтология / Под ред. А.Ю. Розанова. М.: Изд-во ПИН РАН, 2002. 188 с.

Герасименко Л.М., Заварзин Г.А. Реликтовые цианобактериальные сообщества // Проблемы эволюции ведущих компонентов биосферы. М.: Наука. 1993. С. 27–32.

Герасименко Л.М., Орлеанский В.К., Зайцева Л.В. Накопление и осаждение Mn^{2+} клетками *Oscillatoria terebriformis* // Микробиология. 2013. Т. 82, № 5. С. 605–613.

Грузина В.Д. Коммуникативные сигналы бактерий // Антибиотики и химиотерапия. 2003. Т. 48, № 10. С. 32–39.

Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2003. 348 с.

Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах / Под ред. А.Ю. Розанова, Г.Т. Ушатинской. М.: Изд-во ПИН РАН, 2011. 172 с.

Исследования марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии / Под ред. Г.Н. Батурина. М.: Эслан, 2012. 472 с.

Мальцев С.В., Мансурова Г.Ш. Что такое био пленка? // Природная медицина. 2013. № 1 (13). С. 86–89.

Мельников М.Е., Плетнев С.П. Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор (на основе биостратиграфических исследований) // Литология и полез. ископаемые. 2013. № 1. С. 3–16.

Новиков В.М., Бортников Н.С., Боева Н.М. и др. Биогенные наноминералы оксидов железа в корках выветривания базальтов континентальных окраин Восточной Азии на примере Дальнего Востока России и Вьетнама. Статья 1. Гётит // Вестн. ВГУ. Сер. Геология. 2016. № 1. С. 61–65.

Пиневиц А.А. Микробиология. Биология прокариотов. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2006. 352 с.

Сергеев В.Н. Цианобактериальные сообщества на ранних этапах эволюции биосферы // Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М.: Наука, 1993. С. 254–265.

Сумина Е.Л., Сумин Д.Л. Морфогенез в сообществе нитчатых цианобактерий // Онтогенез. 2013. Т. 44, № 3. С. 203–220.

Hu Wenxuan, Zhou Huayang, Gu Lianxing et al. New evidence of microbe origin for ferromanganese nodules from the East Pacific deep sea floor // Sci. in China. Ser. D. 2000. Vol. 43, N 2. P. 187–193.

Qi Pan Jianming & Zhang Haisheng. New evidence of microbe origin for ferromanganese nodules from the East Pacific deep sea floor // Sci. in China. Ser. D. 2000. Vol. 43. N 2. April. P. 187–193.

Поступила в редакцию 10.08.2019

Поступила с доработки 09.04.2019

Принята к публикации 25.04.2019