

**Санкт-Петербургский  
государственный университет**

**Пилотный проект  
«Молекулярная геохимия и биогеохимия»**

**«БИОМИНЕРАЛОГИЯ»**

**2013**

**«Биоминералогия – наука, изучающая минералы органического происхождения» (Мак-Коннелл, 1973).**

**«Биоминералогия - направление минералогии , занимающееся изучением объектов, созданных живым организмом или при его участии и состоящих из минерального и органического вещества»  
( Кораго, 1992)**

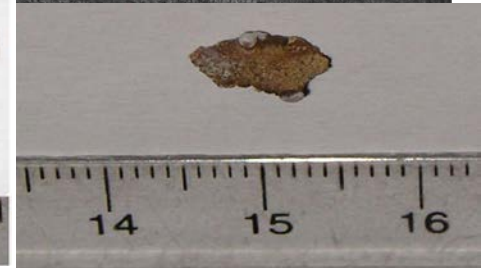
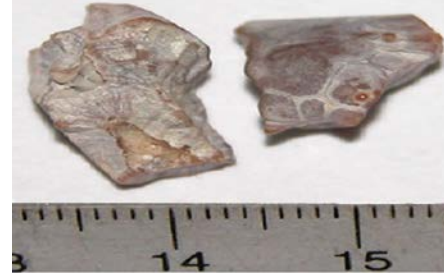
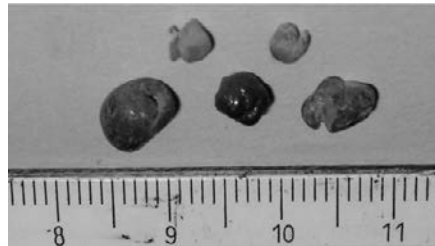
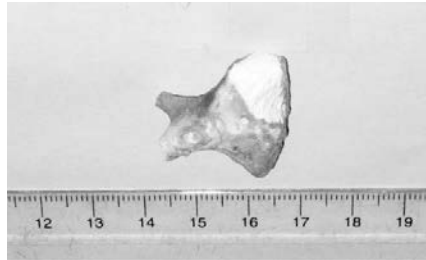
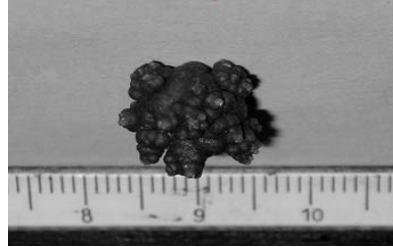
Объекты биоминералогии – органо -  
неорганические композиты (органо-минеральные  
агрегаты ,ОМА)

# Примеры патогенных органо-неорганических агрегатов

агрегатов

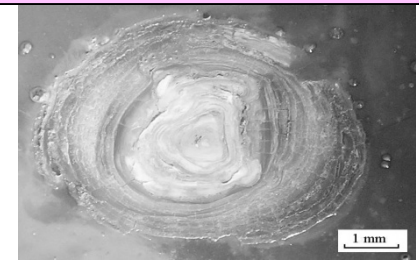
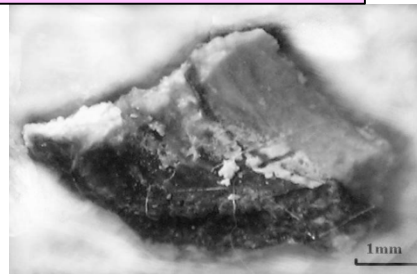
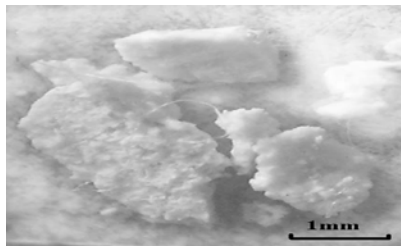
Мочевые камни

человека

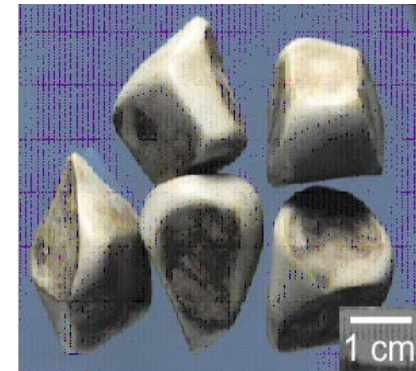
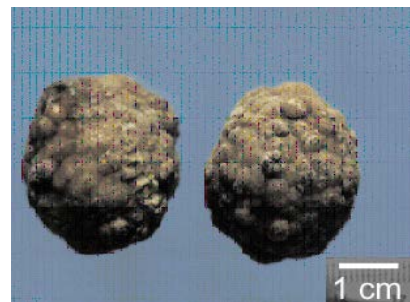
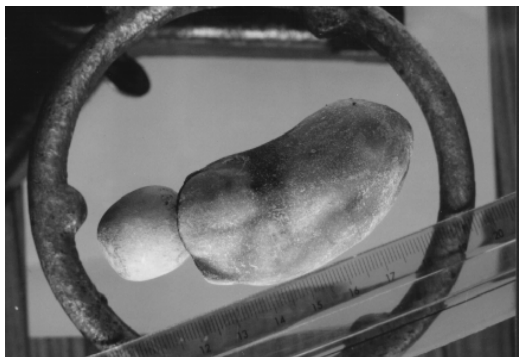


Зубные камни

Слюнные камни



Желчные камни



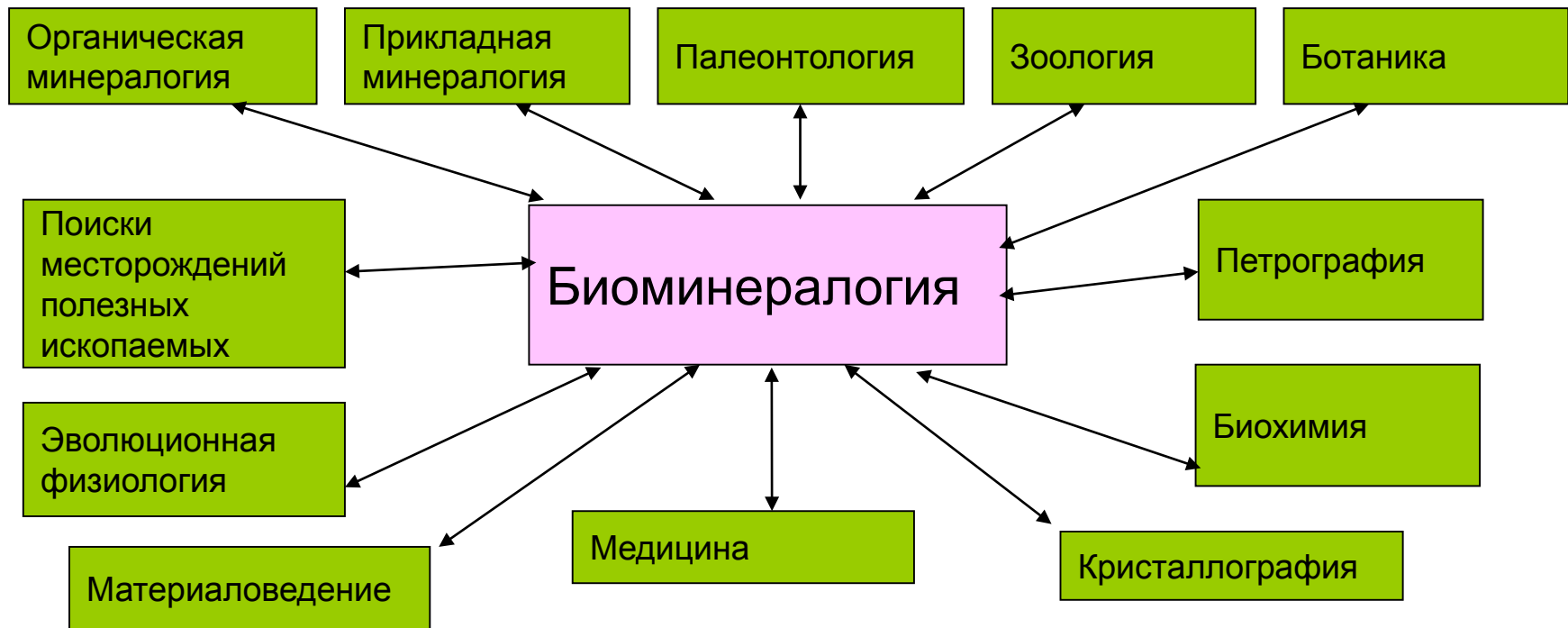
# **Врачебная (медицинская) минералогия**

1. Изучение воздействий различных минералов на организм человека.
2. Изучение минералов в организме человека.

## **Органическая минералогия**

Изучение природных соединений  
углерода

# Связь биоминералогии с другими естественными науками



# История развития биоминералогии

## Начальный период

Спонтанная аккумуляция данных о строении, составе и формировании биоминеральных образований в виде конгломерата разрозненных сведений. (Труды философов и врачей древности, средневековья и возрождения: *Гиппократ, Гален, Gentile da Foligno, и др.*)

## Становление биоминералогии как науки (конец 19 - начало 20 века)

✓ Начало систематического изучения различных биоминеральных образований. Результатом этих исследований стало накопление данных о составе и строении зубов и костей человека и животных, мочевых камней и камней в желчном пузыре. (*Levy M, 1894; Clarke F.W., Wheeler W.C., 1920; W.J. Schmidt, 1924 и др.*) Начало развития учения об участии живого в образовании минералов биосферы (*В. И. Вернадский, 1926; Самойлов Я.В., 1923*).

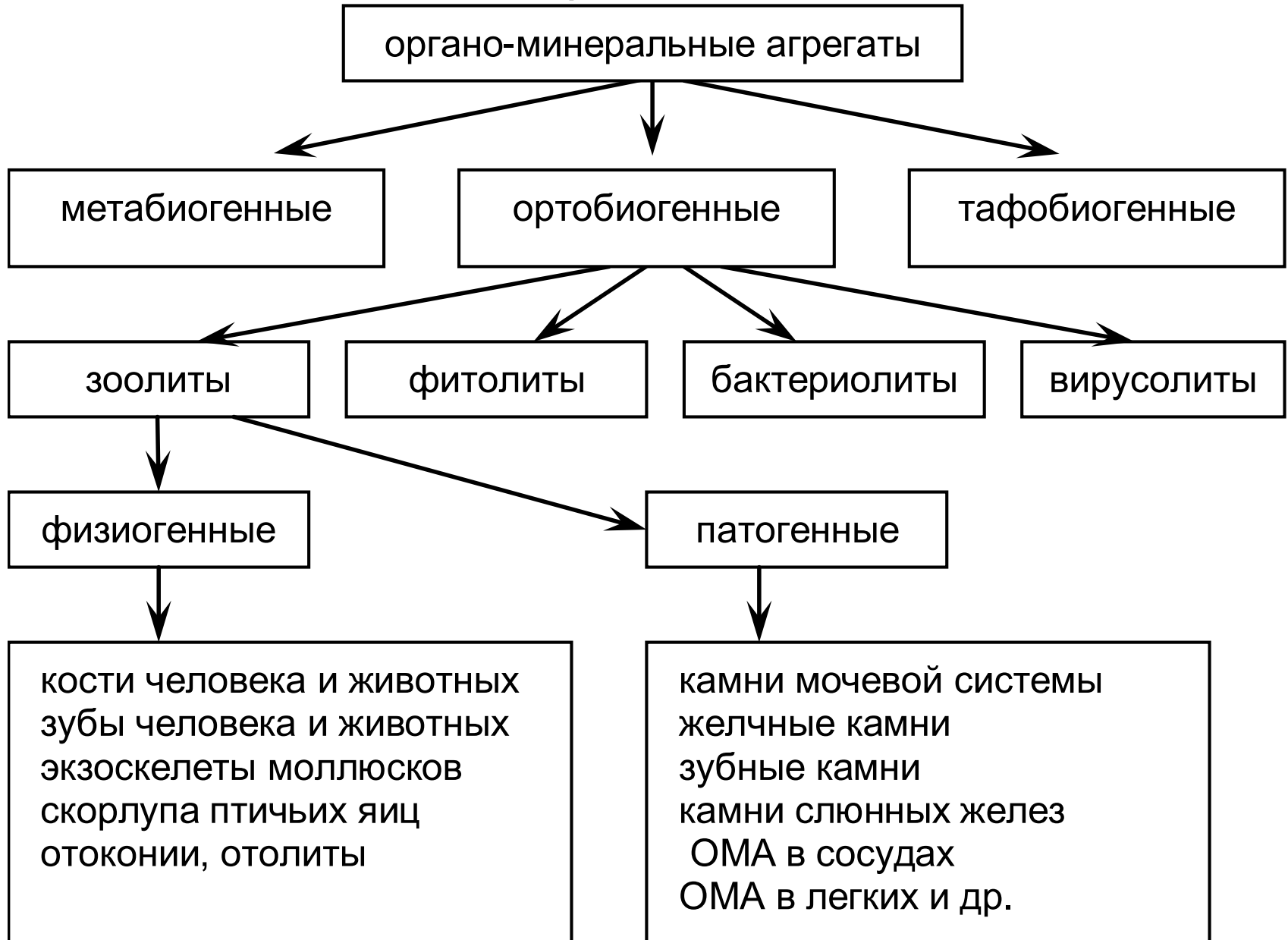
## Биоминералогия как раздел прикладной минералогии (совр. период)

✓ Выделение и формулировка основных задач биоминералогии (*К.М. Wilburg и С.М. Jonge, 1966; D. MacConnel, 1973; А.А. Кораго, 1976; Н.П. Юшкин, 1988*).

✓ Введение классификации биоминеральных образований (*Н. А. Lowenstam, 1974; А. В. Лапо, 1987; А.А. Кораго, 1994*).

✓ Систематическое исследование биоминеральных образований, экспериментальное моделирование (биомиметический синтез), формулировка гипотез и создание теорий биоминерализации. Создание биосовместимых материалов медицинского назначения.

# Классификация органо-минеральных агрегатов (ОМА) (Кораго, 1976)



# Ортобиогенные ОМА

## (образуются в живом организме)

**Зоолиты** – в животных и человеке:

- *Физиогенные* (зубы; кости; раковины моллюсков, скорлупа птичьих яиц и т.д.)
- *Патогенные* (камни мочевой системы, зубные камни, желчные камни, камни слюнных желез; отложения солей на стенках сосудов, в легких, опухолях; жемчуг и т. д.).

**Фитолиты** - в растениях (в клетке или вне ее как продукты фотосинтеза или в застойных участках сосудистой системы).

.



**Бактериолиты** - возникают в результате деятельности бактерий. Органическое вещество перерабатывается полностью (почвы, коры выветривания).

«Все минералы верхних частей земной коры - свободные алюмокремневые кислоты (глины), карбонаты (известняки и доломиты), гидраты окиси железа и алюминия (бурые железняки и бокситы) и многие сотни других - непрерывно создаются в ней только под влиянием жизни»

(В.И. Вернадский, 1926).

**Вирусолиты** - вирусы, наиболее просто устроенные биоминералы

# Метабиогенные минералы

возникают в результате реакций продуктов жизнедеятельности организма с окружающей средой

**А.В. Лапо, *Живое вещество и минералообразование*//ЗВМО, 1985**



Янтарь  
- ископаемая смола



Фосфаты в гуано.  
Остров Науру в Тихом океане



Апатит и другие фосфаты пещер



# Оксалатная патина

На известняке



.Херсонес Таврический . «Базилика в базилике».

На мраморе

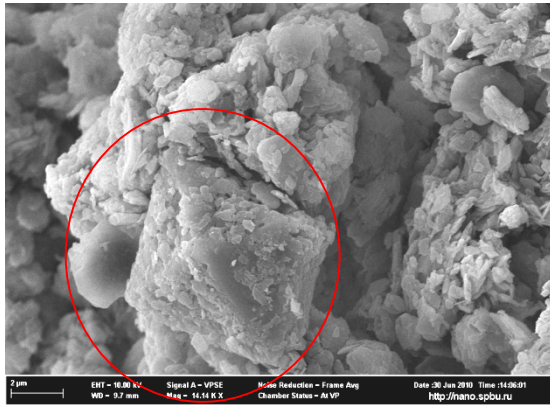
Сант-Фреддиано, Пиза, Италия



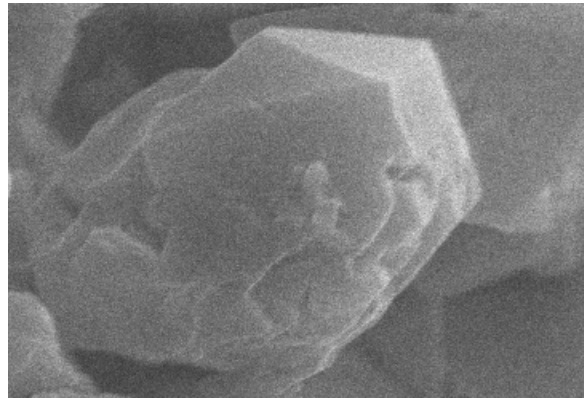


# Кристаллы оксалатов кальция под биопленкой

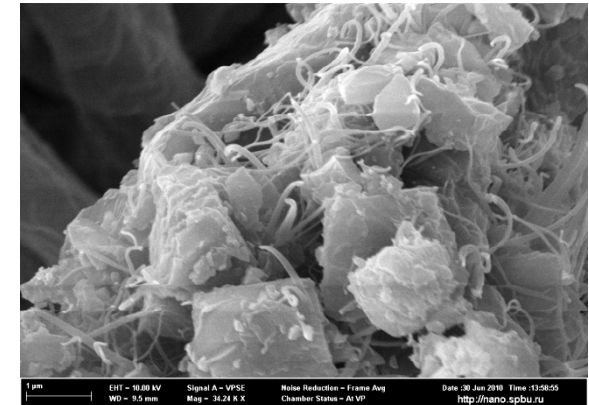
Тетрагональные кристаллы уеделлта  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$  (4/m)



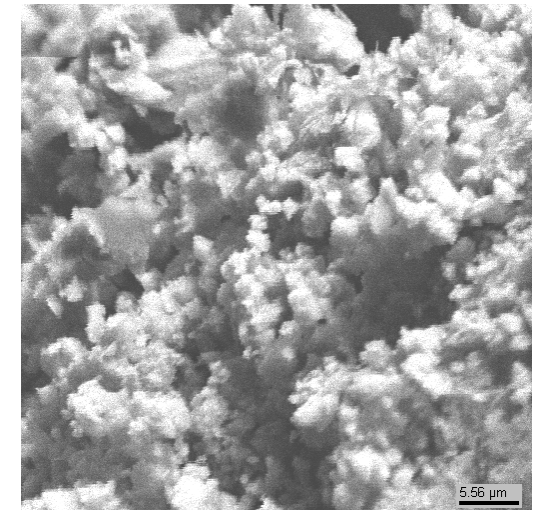
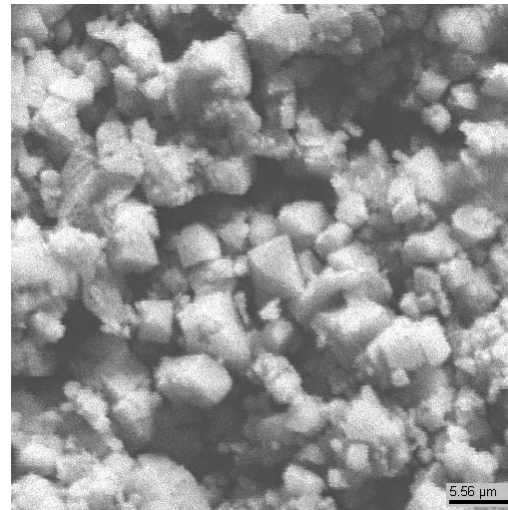
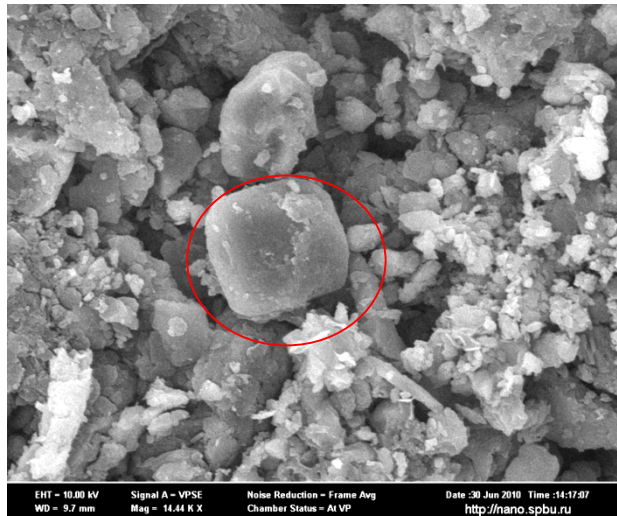
Дипирамидальный



Дипирамидально-призматический



Кристаллы , окруженные микобактериями



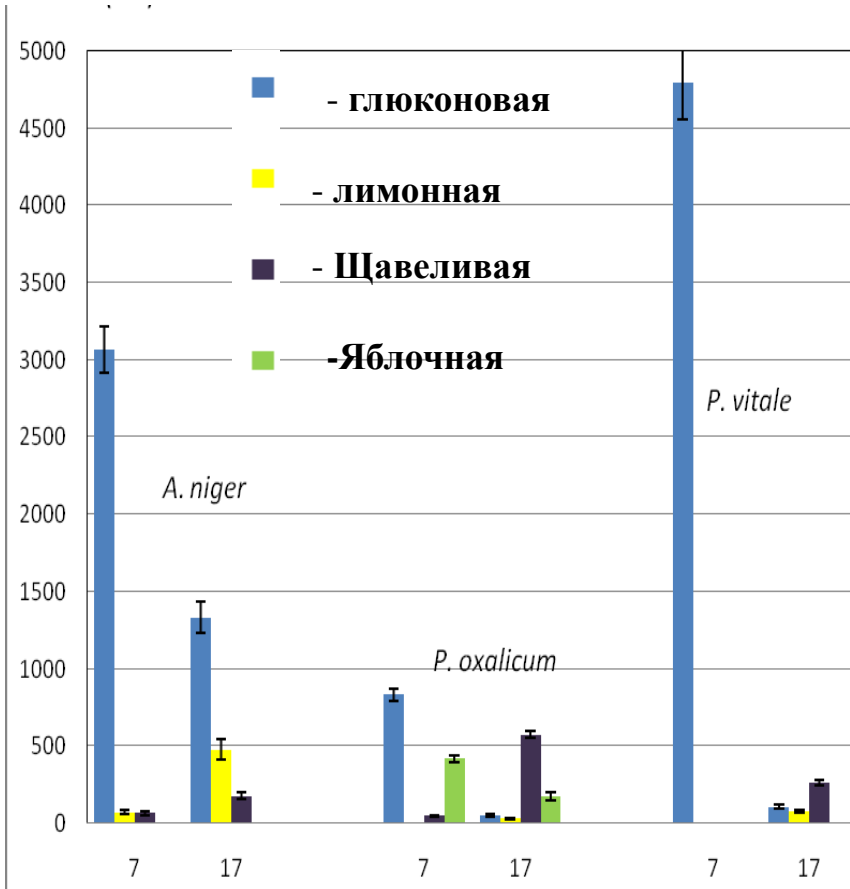
Кристаллы уеделлта и кристаллические агрегаты с уеделлитом  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

# Микроорганизмы в оксалатной патине

Памятники Херсрнеса		Пиза (Burford, et al., 2003)	
Лишайники	Микромицеты	Уевеллит	Уедделлит
<i>Botryolepraria lesdani</i> <i>Diplocia canescens</i> <i>Caloplaca lactea</i> <i>Collema sp.</i> <i>Lecanora pruinosa</i> <i>Verrucaria sp.</i>	<i>Alternaria alternata</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Cladosporium cladosporioides</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Cladosporium sphaerospermum</i> <i>Epicoccum nigrum</i> <i>Fusarium oxysporum</i> <i>Fusarium solani</i> <i>Mucor racemosus</i> <i>Mucor ramosissimus</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Penicillium purpurogenum</i> <i>Rhizopus stolonifer</i> <i>Ulocladium charatrum</i>	<i>Acarospora rugulosa</i> <i>Acarospora smargdula</i> <i>Aspicila alpine</i> <i>Aspicilia calcarea</i> <i>Aspicilia radiosa</i> <i>Caloplaca flavescens</i> <i>Hypogymnia physodes</i> <i>Lecanora atra</i> <i>Lecanora rupicola</i> <i>Lecidea inops</i> <i>Lecidea lactea</i> <i>Ochrolechia parella</i> <i>Parmelia conspersa</i> <i>Parmelia subrudecta</i>	<i>Acarospora rugulosa</i> <i>Aphylllophorales spp.</i> <i>Aspicilia calcarea</i> <i>Caloplaca aurantia</i> <i>Caloplaca flavescens</i> <i>Geastrum spp.</i> <i>Hypogymnia physodes</i> <i>Hysterangium Crassum</i> <i>Lecanora atra</i> <i>Lecanora rupicola</i> <i>Lecidea inops</i> <i>Lecidea lactea</i> <i>Ochrolechia parella</i>

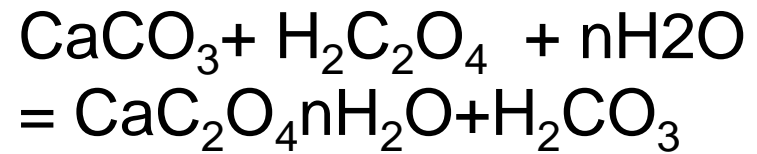
Кристаллизация оксалатов кальция в биопленках на поверхности оксалатных пород инициируется различными микроорганизмами: лишайниками рода *Lecanora* and *Caloplaca*, а также различными грибами, выделяющими щавелевую кислоту. Доминирующая роль принадлежит роду *Cladosporium*, который хорошо известен, как активный биодеструктор камня в различных климатических условиях.

# Реакции образования оксалатов кальция



Органические кислоты,  
выделяемые микромицетами

## 1. Метасоматоз

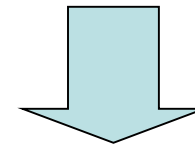


$n=1$  Уевеллит

$n=2$  Уеделлит

## 2. Дегидратация

Уеделлит → Уевеллит



*Тафобиогенные* ОМА формируются при замещении отмершего органического вещества минеральным (карбонатом, кремнеземом) .

- ✓ Карбонатные слепки тел моллюсков, широко распространенные в ископаемых органогенных известняках и других породах.
- ✓ Кремнезем и другие минералы, образующиеся при фоссилизации ископаемых организмов.

# **ВЫВОДЫ**

- 1. Круг ОМА чрезвычайно широк, они возникают в самых разных условиях.**
- 2. ОМА существенно различаются как по составу так и по внутреннему устройству.**



# **Общие особенности ОМА.**

- **Представляют собой агрегаты , в которых органическая и минеральная (кристаллическая) составляющие неразрывно связаны.**
- **Отличаются от abiогенных образований по своим текстурно-структурным особенностям; часто фиксируется ориентированный рост, ритмичность.**
- **Минеральная компонента характеризуются переменным, часто нестехиометрическим составом ( в 50% присутствует Са, в 20% Р).**
- **Формируются, в большинстве случаев, при условиях близких к атмосферным.**

*Биологическая минерализация, биоминерализация* - процесс образования минералов в живых организмах или при участии живых организмов.

**Механизмы образования ОМА**

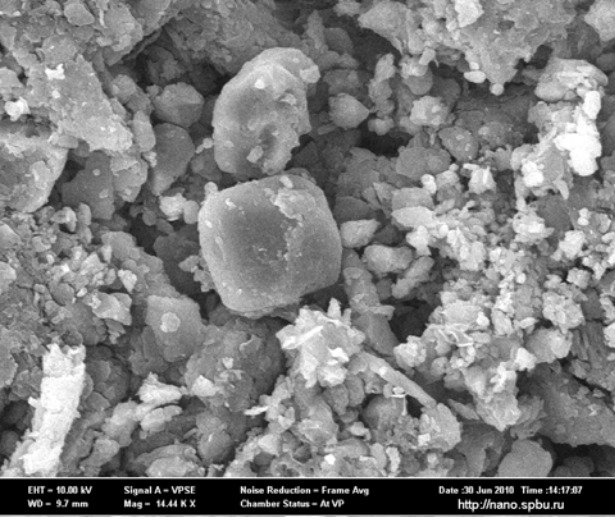
**Биоминерализация.**

**Метасоматические реакции.**

**Свободное отложение вещества.**

# **Биоминерализация – процесс минерализации органического субстрата (живого или неживого).**

Характерен для физиогенных и метабиогенных минералов. Образование минеральной составляющей (из метастабильных растворов с большим расходом энергии) происходит после возникновения органической основы (матрицы) в результате закономерно или незакономерно ориентированного заполнения имеющихся в ней полостей минеральным веществом.



# Метасоматические реакции (растворение+ кристаллизация).

Основные механизмы возникновения  
метабиогенных и тафобиогенных ОМА

Метабиогенные  
кристаллы  
оксалатов кальция

- реакции продуктов жизнедеятельности  
организма с окружающей средой;  
- замещение отмершего органического  
вещества минеральным.

Приводят также к сингенетическим (в процессе  
роста) и диагенетическим ( после образования)  
преобразованиям ортабиогенных ОМА.

# Типы биоминерализации по механизму образования

- 1. Биологически индуцируемая (безматричный тип).** Более древний. Характерен для бактериалитов. Полости в органической основе заполняются минеральными продуктами метаболизма. Минеральная составляющая может возникнуть внукрикеточно, внеклеточно и межклеточно. Минеральные выделения неупорядочены.
- 2. Биологически контролируемая (матричный тип).** Характерен для костей, зубов, раковин моллюсков. Минеральная составляющая жестко связана с органической матрицей, в которой развивается. Основные стадии: формирование органического каркаса, обладающего мембранными свойствами; накопление в клетке раствора, пересыщенного химическими элементами (разными для различных таксонов); формирование зародышей минеральной фазы, их рост. Минеральные индивиды расположены упорядоченно.

# Эволюция процесса биоминерализации

- **Докембрийский период** : формирование гидроксидов железа под действием сульфатредуцирующих бактерий (безматричная биоминерализация), а затем магнетита  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и карбонатов кальция (матричная биоминерализация).
- **Дальнейшие периоды**: минеральный состав твердых тканей усложняется.

*Кремниевая минерализация* (образование опала).

Наиболее древняя. Характерна для низших растений.

*Карбонатная минерализация* (образование кальцита,

арогонита и фатерита). *Начало* ~ 1млрд лет назад

Характерна для брахиопод и других более высокоразвитых беспозвоночных форм.

*Фосфатная минерализация* (образование апатита).

*Начало* 570-580 млн лет назад. Характерна для хордовых.

# **Свободное отложение вещества.**

Характерно для патогенных ОМА.

Происходит при активном участии белковой компоненты (прежде всего аминокислот)

Два способа:

- прямая кристаллизация фаз из пересыщенных растворов с зарождением на иницирующих центрах;
- седиментация и агломерация мелкозернистого или аморфного материала.