

Форма «Т». Титульный лист отчета (итогового отчета) о выполнении проекта

Название проекта: Современное минералообразование при участии микроорганизмов	Номер проекта: 19-17-00141	
	Код типа проекта: ОНК(2019)	
	Отрасль знания: 07	
Фамилия, имя, отчество (при наличии) руководителя проекта: Франк-Каменецкая Ольга Викторовна	Контактные телефон и e-mail руководителя проекта: +79213316802, ofrank-kam@mail.ru	
Полное и краткое название организации, через которую осуществляется финансирование проекта: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" СПбГУ, Санкт-Петербургский государственный университет		
Объем средств, фактически полученных от РНФ в 2021 г.: 6000 тыс. руб.	Год начала проекта: 2019	Год окончания проекта: 2021
Гарантирую, что при подготовке отчета не были нарушены авторские и иные права третьих лиц и/или имеется согласие правообладателей на представление в РНФ материалов и их использование РНФ для проведения экспертизы и для их обнародования.		
Подпись* руководителя проекта _____/О.В. Франк-Каменецкая/		Дата подачи отчета: 13.12.2021 г.
Подпись* руководителя организации** _____/_____/		Печать (при наличии) организации

К отчету прилагаются (прошиваются в составе бумажной версии отчета) копии публикаций*** в соответствии с Формой 2о.

* Подписи должны быть расшифрованы.

** Либо уполномоченного представителя, действующего на основании доверенности или распорядительного документа. В случае подписания формы уполномоченным представителем организации (в т.ч. – руководителем филиала) к печатному экземпляру отчета прилагается копия распорядительного документа или доверенности, заверенная печатью организации.

*** К печатному экземпляру отчета прикладываются только копии первой (с указанием авторов) страницы и страницы со ссылкой на поддержку от РНФ.

Отчет о выполнении проекта
№ 19-17-00141
«Современное минералообразование при участии микроорганизмов»,
в 2021 году

Номер регистрации сведений о начинаемой научно-исследовательской работе в единой государственной информационной системе учета научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения (rosrid.ru):

В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 12 апреля 2013 г. № 327 «О единой государственной информационной системе учета научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения».

AAAA-A19-119043090064-9

1.1. Заявленный в проекте план работы научного исследования на отчетный период

Формируется в соответствии с заявкой на участие в конкурсе.

1. Сбор образцов биообрастаний на поверхности горных пород и минералов различного состава (Урал, Карелия).
2. Молекулярно-генетическая идентификация штаммов микроорганизмов (цианобактерий, грибов, органотрофных бактерий, а также микробных природных сообществ).
3. Исследование функциональной роли микробных метаболитов в биоминерализации.
4. Моделирование оксалатной кристаллизации при участии микромицетов и макромицетов (ксилотрофных грибов).
5. Моделирование карбонатной биоминерализации при участии цианобактерий, а также их ассоциаций с другими микроорганизмами.
6. Моделирование сульфатизации карбонатных пород под действием тионовых бактерий.
7. Моделирование оксалат-карбонатного цикла в сообществах грибов и бактерий.
8. Синтез аналогов встречающихся в природе оксалатов меди.
9. Синтез твердых растворов (Fe, Mg, Mn) $C_2O_4 \cdot 2H_2O$ со структурой гумбольдина.
10. Направленный синтез монофазных осадков карбонатных фаз с различным содержанием катионов Me^{2+} : Co, Cu, Ni и др..
11. Изучение комплексом инструментальных методов продуктов синтезов и полевых материалов 2019-2021 сезонов.
12. Обобщение результатов полевых и лабораторных исследований: выявление морфогенетических закономерностей биогенного минералообразования и особенностей изоморфизма биоминералов и их синтетических аналогов.
13. Проведение экспериментов по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии микроорганизмов.
14. Проведение экспериментов по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом.
15. Написание 7 статей

Участие в конференциях (в том числе, перенесенных из-за пандемии) и экспедициях:

1. 2-ая международная онлайн-конференция по минералогическим наукам, которую организует журнал «Minerals», 01.03.2021 – 15.03.2021 (<https://iecms2021.sciforum.net/>);
2. 3-я Европейская минералогическая конференция, Краков, Польша, 2021 (<https://emc2020.ptmin.eu>);
3. 25-ый Конгрессе Международного кристаллографического общества, Прага, Чехия, 2021 (<https://iucr2020.org>).
4. X Национальная кристаллохимическая конференция, Эльбрус, Россия, 2021 (<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2020>);
5. XVIII Российское совещание по экспериментальной минералогии, Иркутск, пос. Никола, Россия, 12.07.2021 – 17.07.2021 (<http://www.expm.in.irk.ru/ru>);
6. XIII Съезд Российского минералогического общества и Федоровская сессия, Санкт-Петербург, 05.10–08.10.2021 (<http://conf2020.rusminsoc.org>);
7. V Всероссийская научная конференция с международным участием «Водоросли: проблемы таксономии, экологии и использование в мониторинге», Нижний Новгород, Россия, 2021;
8. Международная научная конференция «Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы», 18–20 августа 2021, Кемерово, Россия.
9. Экспедиции по сбору образцов биообрастаний на поверхности горных пород и минералов различного состава (Урал,

1.2. Заявленные научные результаты на конец отчетного периода

Формируется в соответствии с заявкой на участие в конкурсе.

1. Характеристика биоминеральных образований и видового состава микроорганизмов в биопленках на поверхности горных пород и минералов различного состава.
2. Таксономический состав микроорганизмов в биопленках (цианобактерий, грибов, органотрофных бактерий) и результаты анализа метагеномных данных по составу микробных сообществ.
3. Функциональная роль микробных метаболитов в биоминерализации.
4. Морфогенетические закономерности биогенного минералообразования по результатам модельных экспериментов и изучения вторичных биоминералов.
5. Закономерности оксалат-карбонатного цикла в сообществах грибов и бактерий.
6. Вхождение стронция в оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит). Влияние на пэя, симметрию и степень гидратации.
7. Кристаллохимия твердых растворов (Fe, Mg, Mn) $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой гумбольтина.
8. Вхождение ионов Me^{2+} (Co, Cu, Ni) в карбонаты кальция (предельные концентрации, изменения параметров элементарной ячейки).
9. Биохимические аспекты детоксикации тяжелых металлов при участии микроорганизмов.
10. Сравнительный анализ эффективности «залечивания» трещин и снижения пористости карбонатных материалов под действий различных штаммов бактерий, перспективных для использования в биотехнологиях.
11. 7 статей

1.3. Сведения о фактическом выполнении годового плана работы

(фактически проделанная работа, до 10 стр.)

1. Сбор образцов биообразований на поверхности горных пород и минералов различного состава (Урал, Карелия) В полевой сезон 2021 года были проведены экспедиции на месторождения Центральной Карелии, Среднего и Северного Урала, а также в Музей-заповедник «Томская писаница» (Кемеровская область). Их целью был поиск и отбор биообразований, перспективных с точки зрения проявления микробной биоминерализации. В Карелии образцы биопленок с преобладанием накипных лишайников были отобраны с пород, обогащенных магнием: с горшечного камня (тальк-хлоритового сланца (месторождение «Каллиевое-Муренваара» на юго-восточном берегу оз.Сегозера, Медвежьегорский р-н); серпентинита (массив Хюрсюля, Суоярвский район) и красного (обогащенного также железом) тивдийского мрамора (красная гора, вблизи дер. Белая гора, Кондопожский район). На Урале образцы биопленок с преобладанием накипных лишайников были отобраны с пород, обогащенных магнием (Шабровское тальк-магнезитовое месторождение, 27 км к югу от г. Екатеринбург), магнием и железом (Дунитовое платиноидное месторождение в ультраосновных породах, Свердловская область), никелем (силикатные никелевые руды, Ново-Черемшанского (западный склон Черемшанской горы, Уфалейский район, Челябинская обл.) и Еловского (Серовский рудный район, Северный Урал) месторождений) и медью (карбонатные медные руды Меднорудянского месторождения и руды сульфидного медного месторождения Конжаковско-Серебрянского массива (Иювское плато и гора Серебрянский камень, Свердловская обл.). В Музее-заповеднике «Томская писаница» пробы биогенных образований были взяты с разрушающегося сланцеватого песчаника с высоким содержанием карбоната в местах образования карбонатных натек и в зонах биообразований. Были отобраны корковидные и хлопьевидные отслаивающиеся биогенные образования: цианобактериальные маты и биопленки с преобладанием накипных лишайников. Всего было собрано и прошло камеральную обработку 178 проб: Карелия - 67, Урал-91, Томская писаница - 20.

2. Молекулярно-генетическая идентификация штаммов микроорганизмов (цианобактерий, грибов, органотрофных бактерий, а также микробных природных сообществ).

Видовой состав микроорганизмов, обитающих в биопленках на различных минералах и горных породах, определяли с использованием двух методических подходов. Первый из них – классический, основан на прямом микроскопировании проб и идентификации микроорганизмов по совокупности морфологических признаков. Этот подход в отчетный период использовали для идентификации цианобактерий и водорослей в пробах, отобранных в местах современного травертинообразования (в 2021 году проанализировано 10 проб). Определение цианобактерий и водорослей

проводили с применением специализированных определителей и атласов, а верификацию видов осуществляли в соответствии с современной номенклатурой с использованием электронной базы данных AlgaeBase (algaebase.org). Второй подход, основанный на использовании молекулярно-генетических методов исследования (метагеномный анализ) позволяет получить максимально полную картину биоразнообразия микроорганизмов по наиболее стабильным генетическим маркерам. В отчетный период с его использованием были проанализированы 6 проб биопленок из типовых местообитаний в районах современного травертинообразования, а также микробное сообщество гипсовой корки, отобранной с мраморного памятника на территории Музейного некрополя XVIII века. Основные группы микроорганизмов были выявлены на основании секвенирования гена 16S рРНК. При этом для каждой таксономической группы были применены модификации данного метода, основанные на подборе специфичных праймеров. Молекулярно-генетические исследования были проведены на базе ресурсного центра «Развитие клеточных и молекулярных технологий СПбГУ», а также ООО «Бигль». Кроме того для ряда грибов и бактерий, использованных в модельных экспериментах (5 штаммов бактерий и 2 штамма микромицетов), идентификация была проведена с использованием ПЦР-анализа по молекулярным маркерам: для бактерий – по нуклеотидной последовательности гена 16S рРНК; для грибов – по региону ДНК, содержащему внутренние транскрибируемые спейсеры ITS1 и ITS210.

3. Исследование функциональной роли микробных метаболитов в биоминерализации

Для понимания функциональной роли микробных метаболитов в биоминерализации в отчетный период были проведены 2 эксперимента. В первом из них в качестве основного продуцента микробных метаболитов рассматривался гриб *Penicillium chrysogenum*, а также ассоциация этого гриба и бактерии *Bacillus subtilis*. Выбор объектов был обусловлен полученными ранее данными о способности грибов рода *Penicillium* и бактерий рода *Bacillus* оказывать влияние на направленность кристаллизационных процессов в биоминеральных системах за счет продукции экстраполимерной субстанции (ЭПС) и органических кислот. Эксперимент проводили в жидкой питательной среде Чапека с добавлением фрагментов кальцитового однородного мрамора при различных концентрациях глюкозы (1, 10 и 30 г/л). Определение содержания ЭПС было выполнено по методике (Savadogo et al., 2004). Анализ органических кислот был выполнен методом ГХ-МС на Газо- жидкостном хроматографе Maestro instrument (Interlab, Russia) с масс-селективным детектором Agilent 5975 В. Подробное описание экспериментов см. в отчетах 2019 и 2020 гг и в статье Sazanova et al Crystals 2020, 10, 756; doi:10.3390/cryst10090756. Во втором эксперименте изучали влияние на продуцирующую способность микромицетов содержания в среде железа. В качестве продуцента метаболитов использовали гриб *Aspergillus niger*, метаболизм которого в отсутствие железа нами детально был изучен ранее (см. Sturm et al Am. Mineral., 2015, 100, 2559). Эксперимент проводили в жидкой питательной среде Чапека с добавками карбоната железа сидерита или сульфида железа пирротина. Анализировали состав метаболитов в мицелии *A.niger* (метаболомный анализ), состав органических кислот и концентрацию железа в культуральной жидкости. Метаболомный анализ и определение состава органических кислот проводили методом ГХ-МС (описанном выше). Концентрацию железа в культуральной жидкости определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICP-E-9000.

4. Моделирование оксалатной кристаллизации при участии микромицетов и макромицетов (ксилотрофных грибов).

Моделирование оксалатной кристаллизации при участии микромицета *Aspergillus niger* проводили в жидкой питательной среде Чапека-Докса на субстратах, обогащенных следующими элементами: магнием (на талько-хлоритовом сланце и доломитизированных мраморах (рускеальском и тивдийских) и железом (на карбонате железа сидерите и сульфиде железа пирротине), а также на и Со-содержащем спрессованном порошке синтетического гидроксилпатита. В задачи исследования входило изучить особенности оксалатной кристаллизации при нахождении в среде катионов магния и кальция, а также влияние на нее соотношения ионов железа и оксалат-ионов. Кроме того планировалось синтезировать отсутствующий в природе оксалат кобальта, перспективный для прикладного использования. Условия синтезов были аналогичны, описанным ранее в отчетах 2019 и 2020 годов. Было проведено 138 синтезов.

Для разработки методики биоинспирированных синтезов по оксалатной кристаллизации под действием ксилотрофных грибов (макромицетов были использованы штаммы из коллекции чистых культур (LE-BIN) Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН (лаборатория Биохимии грибов): *Serpula himantioides* (1368), *Serpula lacrymans* (1192), *Antrodia xantha* (1029), *Coniophora puteana* (1370). Критерии выбора штаммов грибов включали возможность культивирования на искусственных питательных средах, высокую скорость роста, способность к продукции органических кислот. Ранее для этих штаммов была изучена способность к продукции органических кислот, целлюлозолитическая и протеолитическая активности, а также отношение к температуре и морфолого-культуральные свойства (Колкер и др., 2018; Senik et al., 2021). Эксперименты по получению оксалатов металлов проводили в жидкой питательной глюкозо-пептонной среде: глюкоза – 10 г/л, пептон – 3 г/л, MgSO₄ – 0,5 г/л, CaCl₂ – 0,05 г/л, ZnSO₄·7H₂O – 0,01 г/л, FeSO₄·7H₂O – 0,005 г/л,

КН₂Р₀4 – 0,6 г/л, К₂НР₀4 - 0,4 г/л, 1 л дист. воды. В среду помещали фрагменты разнообразных минеральных субстратов: кальцитового мрамора, карбоната свинца церуссита, карбоната магния магнезита, карбоната железа сидерита, карбоната меди малахита, сульфида железа пирротина, оксида марганца пиролюзита, а также апатит-нефелиновой руды и кристалла фторапатита. Исходное значение pH среды – 5,5. Время культивирования – от 21 до 30 суток. Эксперименты проводили в трех повторностях. Было проведено 32 синтеза.

5. Моделирование карбонатной биоминерализации при участии цианобактерий, а также их ассоциаций с другими микроорганизмами.

Продолжено проведение модельных экспериментов по кристаллизации карбонатов при участии цианобактерий. В синтезах были использованы штаммы из коллекции живых культур микроорганизмов, хранящейся в СПбГУ (далее в скобках указаны их номера в коллекции): Collection of Algae of Leningrad University (CALU): *Synechococcus* sp (CALU 535), *Lyngbya aeruginosocerulea* f. *minor* (CALU 557), *Stigonema hormoides* (CALU 1407) и *Oscillatoria formosa* (CALU 660). Синтезы проводили в жидких питательных средах: BG-11 (NaNO₃ - 1г/л; К₂НР₀4 - 0,04 г/л; MgSO₄×7H₂O - 0,075 г/л; CaCl₂×2H₂O - 0,05 г/л; Na₂CO₃ - 0,02 г/л; Na₂ЭДТА (ТрилонБ) 0,001 г/л; Fe³⁺/NH₄⁺ -цитрат (коричневый, 16-19% Fe) – 0,006 г/л, лимонная кислота – 0,006 г/л, ZnSO₄×7H₂O - 0,00022 г/л; MnCl₂×4H₂O -0,00181 г/л; CuSO₄×5H₂O - 0,00008 г/л; H₃BO₃ – 0,00286 г/л; Na₂MoO₄×2H₂O – 0,0004г/л; Co(NO₃)₂×7H₂O - 0,00005г/л) и в модифицированной BG-11 с добавлением высоких концентраций солей CaCl₂ и NaHCO₃ (290 mM и 0.4 mM, соответственно); исходное значение pH среды - 7. Параллельно были поставлены контрольные эксперименты без добавления цианобактерий. Биомасса и сформировавшийся осадок были отобраны в стерильные чашки Петри для дальнейшей сушки, приготовлены микроскопические препараты между предметными и покровными стеклами, далее они высушивались при комнатной температуре в течении месяца.

6. Моделирование сульфатизации карбонатных пород под действием тионовых бактерий

Продолжено проведение синтезов по получению на карбонатных породах гипса и других сульфатов под действием тионовых бактерий, выделенных в накопительные культуры из гипсовых корок на карбонатных породах (статуарный итальянский мрамор, рускеальский мрамор, путиловский известняк) памятников Музейных некрополей Санкт-Петербурга. Эксперименты проводили в жидкой селективной питательной среде Бейеринка. Продолжительность опытов составляла от 30 до 60 суток. Детальное описание условий синтезов приведено в отчете за 2020 г. Было проведено. 36 синтезов

7. Моделирование оксалат-карбонатного цикла в сообществах грибов и бактерий.

Продолжено моделирование отдельных этапов оксалат-карбонатного цикла с участием сообществ грибов и бактерий. Синтезы проводили в двух вариантах: с использованием микромицета *Penicillium chrysogenum* (изолированного с поверхности бронзовой скульптуры) и ассоциации *Penicillium chrysogenum* с бактерией *Bacillus subtilis* (001 RCAM04920). Кристаллизацию в обоих вариантах осуществляли в жидкой среде Чапека Докса (при переменном содержании глюкозы 1, 10 и 30 г/л) и в олиготрофных условиях влажной камеры, позволявших моделировать рост бактерий и грибов при высокой влажности и минимальном количестве питательных веществ. Для синтезов во влажной камере использовали ту же суспензию клеток микроорганизмов и конидий гриба на основе жидкой среды Чапека-Докса, содержащей 30 г/л глюкозы. Длительность культивирования в жидкой среде составляла 7, 14, 21, 28 дней, во влажной камере 14 и 30 дней.

Было проведено 84 синтеза.

Дополнительно проводили исследование оксалотрофной активности бактерий и микроскопических грибов, которая характеризует потребление оксалата микроорганизмами и оказывает существенное влияние на оксалат-карбонатный цикл, так как обязательным условием проявления оксалотрофной активности микроорганизмов является разрушение ими оксалатов кальция. Объектами исследования были 6 штаммов грибов (*A. niger* Ch 4/07, *P. chrysogenum*, *Penicillium* sp. IVA 224, *Aureobasidium pullulans* (мрамор), *Ulocladium* sp., *Alternaria* sp.) и 3 штамма бактерий (*Bacillus subtilis*, *Bacillus flexus* и *Bacillus siamensis*). Опыты проводили на различных питательных средах с частичной или полной заменой сахаров оксалатом кальция, а также с биогенным оксалатом кальция (образованным *Penicillium chrysogenum*). Оксалотрофную активность грибов и бактерий оценивали по способности организмов развиваться на данных типах сред, а также по изменению содержания щавелевой кислоты в среде под действием микроорганизмов. Анализ щавелевой кислоты выполняли методом ГХ-МС по методике, описанной выше. Было проведено 34 опыта.

8. Синтез аналогов встречающихся в природе оксалатов меди.

Продолжено проведение синтезов оксалатов меди методом осаждения из водных растворов (см. отчет 2020г.). Синтезы проводили при комнатной температуре (23-25°C) и температуре 60°C. Соотношения исходных концентраций

катионов меди и оксалат-ионов было существенно расширено и составляло 1:1, 4:1 или 1:4. Величина pH раствора варьировала от 2,0 до 10,0 (продолжительность выдержки растворов составляла от 7 до 45 суток). Было проведено 30 синтезов.

9. Синтез твердых растворов (Fe, Mg, Mn) $C_2O_4 \cdot 2H_2O$ со структурой гумбольдтина.

Продолжены синтезы твердых растворов (Fe, Mg, Mn) $C_2O_4 \cdot 2H_2O$ со структурой гумбольдтина: рядов глушинскит – линдбергит, глушинскит – гумбольдтин и линдбергит- гумбольдтин. Синтезы были проведены методом осаждения при температуре 23-25°C (детали см. отчет 2020 г.). Все ряды были синтезированы в четырех вариантах: при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношении двухвалентных катионов и оксалат-ионов в растворе и в отсутствии и присутствии в нем лимонной кислоты (цитрат-ионов). Дополнительно было проведено термодинамическое моделирование перечисленных выше систем с помощью построения диаграмм областей преобладания в программе HYDRA & MEDUSA. Проведено ~ 60 синтезов.

10. Направленный синтез монофазных осадков карбонатных фаз с различным содержанием катионов Me^{2+} : Co, Cu, Ni и др..

Продолжены синтезы карбонатов кальция с различным содержанием катионов Me^{2+} : Co, Cu, Ni. Кристаллизацию проводили методом осаждения из водных растворов при температуре 22-25°C или 3°C (детали см. отчет за 2020 г.). Вариации исходных значений pH растворов составили от 7.5 до 11.5. Основной массив синтезов выполнен при исходном соотношении концентраций основных компонентов $Ca/CO_3=0.5$. В качестве дополнительного компонента в исходный раствор хлорида кальция добавляли хлорид магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) или хлорид кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) или хлорид никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) или хлорид меди ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$). Количество катионов магния варьировали от 0 до 30 ммоль, катионов кобальта, никеля и меди - от 0.25 до 3.7 ммоль. Кроме того, был проведен ряд синтезов карбонатов кальция с одновременным присутствием в среде примеси хлорида магния ($Mg/Ca=4.0$) и хлоридов кобальта или никеля или меди (в количествах от 0.025 до 0.125 ммоль с шагом в 0.025 ммоль на синтез). Проведено 59 синтезов.

11. Изучение комплексом инструментальных методов продуктов синтезов и полевых материалов 2019-2021 сезонов.

Полевые материалы 2019-2020 сезонов и продукты синтеза модельных экспериментов были изучены на оборудовании Научного парка СПбГУ широким комплексом инструментальных методов: оптическая микроскопия (моно- и стереомикроскопы Leica с цифровым фото модулем), сканирующая электронная микроскопия (Tescan MIRA3 LMU и Jeol JCM-5000 Neoscope, ZeissSupra 40MP, TM 3000 (HITACHI, Япония) с приставкой OXFORD EDXS), порошковая рентгенография (дифрактометры Bruker "D2 Phaser", Rigaku «MiniFlex II», RigakuUltima IV, исследовательский комплекс Rigaku «R-AXIS RAPID»), монокристалльный рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Rigaku Oxford Diffraction XtaLab Synergy, оснащенный 2D гибридным детектором отраженных рентгеновских лучей HyPix-6000, BrukerSmartApex II, BrukerKappaApex II Duo), рамановская спектроскопия (Рамановский спектрометр HoribaJobin-YvonLabRam HR800), гранулометрический анализ (Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Mastersizer 3000), ИК-спектроскопия (Bruker «Vertex 70» с приставкой для регистрации ИК-спектров газов).

Для предварительной диагностики природных и синтезированных кристаллических индивидов по симметрии и характерной морфологии применяли оптическую микроскопию и специальные атласы (Goldschmidt, 1918; Дэна и др., 1953; Зузук, 2003). Диагностику обнаруженных в биопленках кристаллов и продуктов модельных экспериментов осуществляли методами порошковой рентгенографии и локальной рамановской спектроскопии с привлечением электронной микроскопии с контролем локального элементного состава. Изучение морфологии кристаллических индивидов и оценку их размеров проводили методами световой и сканирующей электронной микроскопии. Для изучения кристаллохимии (анализ ионных замещений и нестехиометрии составов, выявление изоморфных и изодиморфных рядов), а также фазовых превращений природных синтезированных кристаллов использовали методы монокристалльной и порошковой рентгенографии. Элементный состав природных биообразований и продуктов синтеза определяли методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЕДХ), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС и рентгенфлюорисцентной спектроскопии).

Использованные биологические методы исследования описаны выше в разделах: 2. Молекулярно-генетическая идентификация штаммов микроорганизмов (цианобактерий, грибов, органотрофных бактерий, а также микробных природных сообществ) и 3. Исследование функциональной роли микробных метаболитов в биоминерализации.

12. Обобщение результатов полевых и лабораторных исследований: выявление морфогенетических закономерностей биогенного минералообразования и особенностей изоморфизма биоминералов и их синтетических аналогов.

Обобщение результатов модельных экспериментов и полевых наблюдений делали на основе исследования продуктов

синтеза, кристаллов найденных в биопленках и подстилающей горной породы комплексом методов (см. раздел 8). Анализировали фазовый состав продуктов синтеза и кристаллов в биопленках, последовательность образования фаз в эксперименте, проводили сравнение морфологии природных и синтетических кристаллов, анализировали связи между элементарным составом образовавшихся кристаллов и подложки. Такой подход позволял проанализировать морфогенетические закономерности образования биоминералов в изученных системах и выявить факторы, контролирующие их взаимодействие.

13. Проведение экспериментов по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии микроорганизмов.

Для проведения экспериментов по исследованию продукции щавелевой кислоты как фактора адаптации микромицетов к разным видам тяжелых металлов в текущем году были выбраны следующие культуры микромицетов: *Aspergillus niger* Ch 4/07, *Alternaria* sp., *P. chrysogenum*. Грибы данных видов были выбраны на основании скрининга их устойчивости к тяжелым металлам (отчет 2019) и метаболомного исследования (отчет 2020). Для культивирования грибов использовали среду Чапека-Докса. Металлы добавляли в среду в виде сульфатов в концентрациях 2 мМоль для Zn и 0.5 мМоль для Cu. В процессе опыта оценивали скорость роста (накопление биомассы), образование органических кислот в среде и фазовый состав продуктов кристаллизации.

14. Проведение экспериментов по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом.

Проведены эксперименты по образованию вторичного кальцита на поверхности мрамора в жидкой среде B4 под действием наиболее перспективных штаммов бактерий, отобранных в ходе экспериментов в 2020 году: *Bacillus subtilis* 001 (RCAM04920), *Bacillus simplex* (RCAM04923), *Bacillus thuringiensis* (RCAM04922), *Pseudomonas fluorescens* (CCM 2115), *Bacillus siamensis* (с фрески Софийского собора Вологодского Кремля), *Brevibacterium oidinum* (с испытательного стенда на Кислогубской ПЭС), *Bacillus flexus* (форт Кроншлот, поврежденный бетон) и штамм ПА5р (с русловой плотины Саратовской ГЭС). В чашки Петри помещали кусочки мрамора, добавляли питательную среду и суспензию бактериальных клеток. Культивирование микроорганизмов (от 20 до 50 суток) проводили при температуре + 27 ° С. При анализе результатов эксперимента учитывали заполняемость микротрещин на поверхности мрамора кристаллами вторичного кальцита, скорость образования вторичной кальцитовой корки, а также ее толщину и однородность. Было проведено 32 синтеза.

15. Написано и подготовлено к печати 10 статей

Все планируемые на год работы выполнены полностью:

да

1.4. Сведения о достигнутых конкретных научных результатах в отчетном году

(до 5 стр.)

1. Характеристика биоминеральных образований и видового состава микроорганизмов в биопленках на поверхности горных пород и минералов различного состава.

Карелия, Тальк-хлоритовое месторождение «Каллиев-Муренваара» (материалы экспедиции 2021 г)

На тальк-хлоритовом сланце в лишайниках *Aspicilia cinerea*, *Porpudia crustulata*, *Acarospora glaucosarpa* обнаружены многочисленные кристаллы узеллита, который представлен пластинчатыми кристаллами от 2 до 5 мкм и их сростками. Несмотря на высокую концентрацию магния в подстилающей породе оксалат магния обнаружить не удалось. В лишайниках *Aspicilia cinerea*, *Porpudia crustulata*, *Acarospora glaucosarpa* оксалатообразование ранее не фиксировали.

Месторождения среднего и северного Урала (материалы экспедиции 2021г)

Мелкие пластинчатые кристаллы (размером 0.5-4 мкм) увеллита обнаружены на тальк-карбонатной (Ново-Черемшанское никелевое месторождение, Шабровское тальк-магнезитовое месторождение), оливин-пироксеновой (Дунитовое платиноидное месторождение) породах и карбонатной медной руде (Меднорудянского месторождения). Оксалаты кальция локализованы в апотециях лишайников *Lecanora dispersa*, *Lecidella stigmataea* и *Aspicilia* sp. В лишайниках *Lecanora dispersa* и *Lecidella stigmataea* оксалаты ранее не находили.

Камчатка (район вулкана Толбачек, материалы экспедиция 2019 года)

В биоминеральных образованиях на конусах разного возраста выявлено 16 видов цианобактерий, большинство из которых известно своей способностью участвовать в образовании карбонатов. Признаков карбонатной биоминерализации в местах развития этих цианобактерий не обнаружено, что хорошо объясняется кислой средой их обитания, в которой, как показано нами ранее (Sasanova et al 2020), образование EPS подавляется. Подкисление среды биопленок связано с кислотным парообразованием на участках фумарол, а также с кислотопродуцирующей активностью микромицетов биопленок. Видовой состав конуса Набоко (8 таксонов) и Красного конуса (8 таксонов) богаче по сравнению с другими конусами, где отмечали 2-4 таксона. На Красном конусе на поверхности грунта, заселенного цианобактериями (*Nostoc* sp., *Nodosilinea* sp., *Chroococcus membraninus* (Meneghini) Nägeli, *Aphanocapsa* sp., *Leptolyngbya* sp., *Microcoleus autumnalis* (Gomont) Strunecky, Komárek & J.R.Johansen, *Calothrix* sp., *Schizothrix arenaia* Gomont) выявлены крупные кристаллы гипса (~10 µm). Значительное разнообразие цианобактерий на Красном конусе, вероятно, связано с повышенным содержанием кальция в субстрате по сравнению с другими конусами. Доминантным видом в биопленке является *Microcoleus autumnalis*, способный образовывать маты и участвовать в отложении карбонатов.

Томская писаница (материалы экспедиций 2020-2021гг)

Впервые на скальных обнажениях, находящихся на территории музея-заповедника «Томская писаница», выявлены места разрастания биопленок с доминированием цианобактерий на сланцеватых песчаниках. Их развитие приурочено к зонам повышенного увлажнения, а также местам образования карбонатных натечков (наслоений) на поверхности каменного субстрата. В биопленках кроме цианобактерий присутствуют зеленые и диатомовые водоросли, а также органотрофные микроорганизмы. Всего в местах карбонатных наслоений на поверхности песчаника выявлено 5 таксонов цианобактерий, среди которых доминирует вид *Microcoleus autumnalis*, обладающий высокой скоростью роста, а также способностью к формированию матов и отложению карбонатов. Исследования кальцифицированных цианобактериальных наслоений (корок) с использованием сканирующей электронной микроскопии показали, что они сформированы нитевидными и коккоидными формами цианобактерий и покрыты характерными кристаллами биогенного (вторичного) кальцита. Проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие кальцита, а также кварца с примесью глинистых минералов. Локально в поверхностном слое сохранились только чехлы цианобактерий, окруженные кальцитом. Здесь же присутствуют скопления диатомовых водорослей. В ходе исследования биопленок лабораторных условиях установлена устойчивая тенденция к росту и аккумуляции кальцита. При этом накопление кальцита наблюдается как на поверхности, так и в толще биопленки.

По полученным результатам опубликованы две статьи в сборнике «Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы»

2. Таксономический состав микроорганизмов в биопленках (цианобактерий, грибов, органотрофных бактерий) и результаты анализа метагеномных данных по составу микробных сообществ.

Кальцифицированные цианобактериальные наслоения в местах современного травертиногенеза (Ленинградской область, водная система реки Шингарка).

Сочетание молекулярно-генетических и культуральных методов исследования позволило выявить максимально полный видовой состав микроорганизмов в местах современного травертинообразования. С использованием метагеномного анализа выявлены представители 16 семейств, 9 из которых относятся к цианобактериям (*Leptolyngbyaceae*, *Phormidiaceae*, *Pseudanabaenaceae*, *Nostocaceae*, *Phormidesmiaceae*, *Cyanobacteriaceae*, *Cyanobiaceae*, *Nodosilineaceae*, *Microcystaceae*). Доля семейства *Leptolyngbyaceae* выше по отношению к другим семействам в водохранилище (исток Симоновского ручья), тогда как в местах с быстрым течением (сброс воды, водопад) преобладают представители семейства *Phormidiaceae*. В ручье Фабричном среди идентифицированных цианобактерий основная доля приходится на *Leptolyngbyaceae* и *Phormidiaceae*. На родовом уровне было выявлено 17

таксонов цианобактерий. Наиболее обильными (доля в сообществе более 15%) являются *Phormidium* (47%), *Tychonema* (27%), *Chamaesiphon* (16%), *Leptolyngbya* (15%), *Calothrix* (20%). В зоне заплеска формируется сообщество представленное родами *Phormidium* и *Leptolyngbya*. В риафильных условиях доминантом является род *Tychonema* (22% и 27%). Значительную часть в сообществе с травертинов, находящихся в зоне сброса воды из водохранилища, составляет род *Leptolyngbya* (15%).

Использование культуральными методами дало возможность идентифицировать 44 таксона цианобактерий, относящихся к 21 роду, 13 семействам, 6 порядкам. Также было выявлено 5 таксонов диатомовых водорослей, представители зеленых (*Klebsormidium* sp., *Cladophora* sp. и коккоидные формы), золотистых (*Hydrurus* sp.) и харовых (*Chara* sp.) водорослей.

Результаты опубликованы в журнале *Minerals*.

Микробное сообщество обогащенной гипсом патины на мраморе. (Санкт-Петербург).

Метагеномный анализ гипсовой корки, образовавшейся на мраморном памятнике в Музейном некрополе XVIII века, показал абсолютное доминирование в пробе микроорганизмов из филы *Proteobacteria* (99 %). В ее составе известны микроорганизмы с различными типами метаболизма (автотрофы, гетеротрофы). Однако в гипсовой корке явными доминантами (супердоминантами) оказались представители семейства *Sphingomonadaceae* (97%). Ожидаемые представители тионовых бактерий, которые потенциально способны участвовать в процессах сульфатизации, не были выявлены. Очевидно, что столь однородный состав микробного сообщества гипсовой корки связан с отбором микроорганизмов, наиболее хорошо адаптированных к существованию в условиях токсического (атмосферного) загрязнения. В корке преобладает род *Sphingomonas* (67%), за которым следует род *Stakelama* из того же семейства (8%). Они устойчивы к действию многих дезинфектантов, антисептиков и др. токсичных веществ, способны выживать при низких концентрациях питательных веществ, а также метаболизировать самые разные источники углерода. Учитывая высокий уровень атмосферного загрязнения а также проводимые биоцидные обработки на памятниках музейных некрополей, эти бактерии оказались самыми устойчивыми к обитанию в подобных условиях. Очевидно выявленные бактерии способны использовать различные загрязнители, накапливающиеся в гипсовых корках, в качестве источников питательных веществ. Вероятно, они могут быть использованы в биотехнологических целях, для биоремедиации загрязненных местообитаний.

Результаты опубликованы в сборнике «Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников в городской среде»

3. Функциональная роль микробных метаболитов в биоминерализации.

Результаты экспериментов с грибом *Penicillium chrysogenum* и ассоциацией *P. chrysogenum* и *Bacillus subtilis* подтвердили, что динамика кристаллизационных процессов и последовательность формирования оксалата и карбоната кальция зависят от интенсивности образования органических кислот и ЭПС в культурах данных организмов (Sasanova et al 2020). Активность метаболических процессов зависела от концентрации глюкозы в среде. Показано, что гриб *P. chrysogenum* обладает способностью образовывать ЭПС при концентрации глюкозы в среде 10 г/л и более, что способствует образованию вторичного кальцита. В то же время, при увеличении содержания глюкозы в среде возрастает концентрация продуцируемой грибом щавелевой кислоты, что способствует осаждению оксалатов кальция. Таким образом, метаболизм *P. chrysogenum* при определенных концентрациях глюкозы в питательной среде способствует как оксалатной так и карбонатной биоминерализации. В совместной культуре *P. chrysogenum* и *B. subtilis* активность образования ЭПС была значительно выше, чем в монокультуре гриба (в 1.5 – 2 раза при высоких концентрациях глюкозы и более чем в 10 раз при низких), что способствовало более интенсивному образованию корки вторичного кальцита. При высокой концентрации глюкозы (30 г/л) кроме щавелевой кислоты в среде накапливались лимонная, яблочная, глюконовая, янтарная и фумаровая кислоты, что привело к стабилизации узеллита.

В эксперименте по культивированию гриба *Aspergillus niger* в жидкой среде Чапека с сидеритом или пирротинном было выявлено, что под действием гриба происходит растворение железо-содержащих пород и переход ионов железа в питательную среду. По-видимому, этому способствует накопление в среде продуцируемых грибом органических кислот на начальных стадиях роста (глюконовой и лимонной), а также снижение pH среды до значений 3.5 – 4. Накопление в среде щавелевой кислоты происходило начиная с 4-х суток культивирования, увеличивалось в процессе роста культур на обеих подложках и приводило к образованию гумбольдтина (двуводного оксалата железа) начиная (по данным РФА) с 7 суток эксперимента. Пирротин способствовал продукции всех выявленных органических кислот, а сидерит подавлял продукцию яблочной, янтарной и лимонной кислот. Вероятно, высокая концентрация цитрат-ионов в опыте с пирротинном способствовала максимальной концентрации железа в растворимой форме на 14-е сутки роста гриба, так как среди органических кислот, продуцируемых организмами, именно лимонная наиболее эффективно

способствуют солюбилизации железа (Suzuki et al., 1992). Выделение щавелевой кислоты хотя и различалось количественно в экспериментах с сидеритом или пирротинном, тем не менее приводило к кристаллизации гумбольдтина в обоих случаях.

4. Морфогенетические закономерности биогенного минералообразования по результатам модельных экспериментов и изучения вторичных биоминералов.

Биоминерализация на шлаковых конусах вулкана Толбачик.

На примере Камчатки проанализированы факторы и механизмы микробной биоминерализации в экстремальных условиях (по материалам экспедиции 2019 г). Показано, что процессы биоминерализации, которые мы впервые исследовали на шлаковых конусах вулкана Толбачик, вносят значительный вклад в биологическое выветривание вулканических пород. Оксалатная минерализация была обнаружена в 7 видах лишайников, что соответствует ~ 30% от всех видов, найденных нами, и ~ 2% от всех видов описанных в данном регионе. Оксалаты кальция и меди были найдены только на шлаковых конусах, возраст которых более 1000 лет. Чем старше шлаковый конус, тем больше на нем видов лишайников и тем больше выделяемой ими щавелевой кислоты. Признаков карбонатной биоминерализации под влиянием цианобактерий в районе Толбачека не обнаружено, что можно объяснить ингибирующим действием кислой кристаллизационной среды. Были найдены кристаллы гипса, связанные с цианобактериями. Мы проанализировали вклад метаболизма лишайников, подстилающей базальтовой породы и окружающей среды в оксалатную биоминерализацию и обнаружили, что на границе подстилающая порода-биопленка содержание основных элементов базальтов (например, кремния), резко уменьшается, а содержание таких элементов, как Ca, Cu и Pb резко возрастает. В результате Ca и Cu концентрируются в апотециях лишайников в виде оксалатных минералов, а свинец взаимодействует с кристаллами этих минералов (интенсивнее с оксалатами кальция), либо замещая двухвалентные катионы, либо адсорбируясь на гранях. По результатам исследования подготовлена статья.

Образование оксалатов меди под действием грибов и лишайников.

Обобщены результаты по образованию оксалатов меди в природе. Оксалат меди мулуит впервые обнаружен нами в накипном лишайнике *Lecidea inops* на поверхности выветрелой халькопиритовой руды на месторождении Воронов Бор (Центральная Карелия). Видовое разнообразие лишайников на медной руде месторождения Воронов Бор невелико, что можно объяснить токсичностью двухвалентной меди. Мулуит представлен мелкими пластинчатыми кристаллами (часто в виде сростков) с закругленными краями, что указывает на интенсивное, возможно, периодическое, растворение. Эта характерная особенность облика кристаллов оксалатов, образующихся в биопленках, является следствием присутствия в лишайниках внутриталломных растворов и периодически происходящих процессов де- и гидратации — естественных процессов, зависящих от изменений погоды (особенно объема осадков) и суточных ритмов влажности и температуры. Присутствие в внутриталломном растворе органических кислот, выделяемых микроскопическими грибами, активизирует процесс растворения. Зафиксирована кристаллизация под действием гриба найденного в природе оксалата Cu и Na (минерала уитлеита). Редкие находки уитлеита в природе связаны, по-видимому, с его растворимостью в воде. По результатам исследования принята к публикации статья в *Scientific Reports*.

Образование оксалата железа гумбольдтина под действием гриба *Aspergillus niger*.

Синтезы 2020 года, показали что двуводный оксалат железа гумбольдин может образовываться под действием, обитающих на Fe-содержащих субстратах микроскопических грибов (см. отчет 2020). В отчетный период 2021 года был проведен анализ влияния на образование гумбольдтина состава (в том числе валентности железа) и свойств использованных в эксперименте подстилающих минеральных субстратов: карбоната двухвалентного железа сидерита $Fe_{0.81-0.88}Mg_{0.08-0.12}Mn_{0.04-0.07}CO_3$ и сульфида пирротина $Fe_{1.04-1.22}S_{1.66-2.02}$. в значительной степени замещённого плохо окристаллизованными оксидами и гидроксидами железа (валентность железа выше двух). На выветрелой пирротинной породе, образование гумбольдтина начинается раньше, чем на сидерите, но кристаллизация идет медленнее, чем на сидеритовой породе. Более медленная кристаллизация гумбольдтина на пирротине по сравнению с сидеритом, связана с его меньшей растворимостью и со значительной разницей в метаболомном профиле *A.niger* на этих субстратах, в первую очередь с количеством выделяемых кислот и их соотношением (см. раздел 3 настоящего раздела). Наблюдаемые в эксперименте удлиненные кристаллы гумбольдтина с хорошо развитыми гранями призмы, параллельными оси удлинения подобны кристаллам гумбольдтина, найденным в природе. Содержащие магний кристаллы гумбольдтина близки по морфологии двуводному оксалату магния глушинскому.

Сферолитоподобные сростки кристаллов гумбольдтина на сидерите типичны для изоструктурного гумбольдтину двуводного оксалата марганца линдбергита, полученного под действием *A.niger*. По результатам исследования принята к публикации статья в журнал *Crystals*

В отчетный период также была исследована биоминерализация под действием гриба *Aspergillus niger* на поверхности тальк-хлоритового сланца (месторождение «Каллиево-Муренваара», Центральная Карелия) и разных типов мраморов, отличающихся по структуре, плотности и содержанию примесей (в первую очередь, магния и железа). На поверхности тальк-хлоритового сланца получены оксалаты кальция (уэвеллит и узделлит), а на поверхности мраморов только оксалаты кальция. Во всех опытах кристаллы узделлита содержали примесь магния и имели пирамидально-призматический габитус с хорошо развитой гранью призмы.

Биоинспирированный синтез оксалата Co.

Не имеющий минеральных аналогов двуводный оксалат кобальта $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ был получен под действием *A.niger* в агаризованной среде на гидроксилapatите с 15% содержанием кобальта. Рыжевато-оранжевые шарообразные сростки игольчатых кристаллов оксалата кобальта были локализованы вокруг таблетки спрессованного гидроксилapatита. Длина отдельных кристаллов – до 100 мкм, толщина – до нескольких микрометров. На поверхности сростков оксалата кобальта также встречаются мелкие кристаллы одноводного оксалата кальция уэвеллита, содержащие примесь кобальта.

Оксалатообразование под действием ксилотрофных грибов на каменных субстратах.

Разработка биотехнологий по утилизации растительных и других трудно разлагаемых отходов с использованием ксилотрофных грибов является одной из актуальных задач современной науки. Для того, чтобы расширить возможности их применения мы изучили взаимодействие четырех видов ксилотрофных грибов (*Serpula himantioides* (1368), *Serpula lacrymans* (1192), *Antrodia xantha* (1029) и *Coniophora puteana* (1370)) с различными каменными субстратами: кальцитовым мрамором, карбонатами свинца (церусситом), магния (магнезитом), железа (сидеритом) и меди (малахитом), а также с сульфидом железа (пирротином), оксидом марганца (пирролюзитом), апатит-нефелиновой рудой и кристаллом фторapatита. Оксалаты металлов под действием ксилотрофных грибов были получены на всех субстратах на 21 и 30 сутки эксперимента. Оксалаты кальция – на поверхности однородного белого мрамора, двуводный и безводный оксалат свинца – на поверхности церуссита, уэвеллит – на поверхности природного кристалла фторapatита были получены под действием всех 4-х видов макромицетов. Под действием 3-х видов (*Serpula himantioides* (1368), *Antrodia xantha* (1029), *Coniophora puteana* (1370)) были получены: мулит на поверхности искусственного малахита, гумбольдтин на поверхности сидерита, линдбергит на поверхности пирролюзита. Под действием 2-х видов грибов (*Serpula himantioides* (1368) и *Coniophora puteana* (1370)) был получен фаллотит на поверхности пирролюзита и гумбольдтин на поверхности пирротина. Под действием гриба *Serpula himantioides* (1368) был получен глушинскит на поверхности магнезита. Наилучший результат был достигнут в опыте с грибом *Serpula himantioides* (1368), в культуре которого отмечалось образование оксалатов металлов во всех вариантах экспериментов. Сульфатообразование на поверхности мрамора под действием тионовых бактерий. Впервые на поверхности мрамора под действием сообщества тионовых бактерий (накопительной культуры выделенной из гипсовых корок) был получен двуводный сульфат кальция гипс $CaSO_3 \cdot 2H_2O$. Совместное образование вторичного кальцита и гипса зафиксировано в одном из вариантов эксперимента на 47 сутки. Мелкие пластинчатые кристаллы гипса (2-10 мкм) находятся среди многочисленных веерообразных сростков кальцита (размером 10-15 мкм). Результаты опубликованы в сборнике «Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников в городской среде».

Карбонатообразование под действием цианобактерий. Получено влияние цианобактерий на фазообразование. В контрольном опыте выявлены удлиненные кристаллы размером до 20 мкм неорганической фазы только одного типа (вероятнее всего, $CaCl_2$), в то время как опыты с участием цианобактерией показывают значительно большее разнообразие фаз. Фазовый состав продуктов синтеза при участии цианобактерий *Stigonema hormoides* (CALU 1407) и *Oscillatoria formosa* (CALU 660) указывает на наличие в пробе кальцита (помимо фазы, выявленной в контрольном опыте). Кальцит формирует отдельные глобулы размером менее 1 мкм и замещает клетки цианобактерий целиком. Помимо этого, в опыте с *Oscillatoria formosa* (CALU 660) выявлены гантелевидные кристаллы, характерные для арагонита.

5. Закономерности оксалат-карбонатного цикла в сообществах грибов и бактерий.

Продолжено изучение влияния трофических условий обитания микроорганизмов (бактерии *B. subtilis* и бактериально-грибной ассоциации *B. subtilis* – *Penicillium chrysogenum*) на биоминерализацию на поверхности кальцитового мрамора. Результаты моделирования в жидкой среде показали, что под действием гриба *Penicillium chrysogenum* при увеличении концентрации глюкозы в среде до 10 г/л наблюдается рост содержания в среде щавелевой кислоты и фиксируется образование оксалатов кальция (уэвеллита и уэдделлита). Кроме оксалатов кальция на 28 сутки эксперимента на поверхности мрамора появляются глобулы вторичного кальцита. Появление вторичного кальцита объясняется накоплением в культуре гриба ЕПС. При концентрации глюкозы 30г/л в культуре гриба образуется уже не только щавелевая кислота, но и др. органические кислоты (глюконовая, лимонная, янтарная, фумаровая), что подавляет полностью карбонатную и сильно замедляет оксалатную кристаллизацию. Кристаллы оксалатов кальция начинают появляться позднее. Крупные кристаллы уэдделлита характеризуются сильно развитой гранью призмы и признаками расщепления. Добавление в жидкую среду наряду с грибом бактерии *Bacillus subtilis* приводит к карбонатной кристаллизации уже при содержании глюкозы 1г/л, что объясняется большим содержанием EPS. Тонкая корочка кальцита на поверхности мрамора и в пленке поверхностной культуры видна на 14, 21 и 28 дни эксперимента. Оксалатов кальция не образуется. При концентрации глюкозы 10 г/л в среде накапливается больше EPS и картина меняется. Уэдделлит фиксируется уже на ранних стадиях эксперимента. Глобулы кальцита (размером около 10 мкм) наряду с уэдделлитом появляются на более поздних стадиях эксперимента. Они образуют слой в виде корочки. При увеличении содержания глюкозы до 30г/л за счет присутствия гриба в среде появляются другие органические кислоты, что подавляет карбонатную и замедляет оксалатную кристаллизацию. Кристаллы оксалатов кальция появляются на 14 сутки. В олиготрофных условиях влажной камеры крупные глобулы вторичного кальцита (до 20-25 мкм) и крупные кристаллы уэдделита (до 30-40 мкм вдоль [001]) с хорошо развитой гранью призмы фиксируются на 14 сутки эксперимента.

Результаты изучения оксалотрофности исследуемых микроорганизмов выявили способность к разрушению оксалатов кальция и у бактерии *Bacillus subtilis* и у гриба *Penicillium chrysogenum*. При совместном воздействии степень разрушения возрастает. Опыты по культивированию микроорганизмов на средах с оксалатом кальция или щавелевой кислотой в качестве источника углерода показали, что ни один из исследованных организмов не проявил способность использовать ни оксалат кальция, ни щавелевую кислоту в качестве единственного источника углерода. Достоверно значимое уменьшение содержания щавелевой кислоты в среде было обнаружено только в случае оксалатов кальция биогенного происхождения (образованных *Penicillium chrysogenum*): снижение концентрации щавелевой кислоты в среде (на 44-е сутки эксперимента относительно максимума на 28-е сутки) составляло 10-15% под действием глубинного мицелия *P. chrysogenum* и 25-30% под действием сообщества бактерий *Bacillus subtilis* и *P. chrysogenum*

6. Вхождение стронция в оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит). Влияние на пэя, симметрию и степень гидратации.

На основании результатов исследования природных и синтетических кристаллов с различным содержанием стронция обобщены закономерности вхождения стронция в оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит). Результаты синтеза из растворов с различным соотношением Ca / Sr показали, содержание стронция в уэдделлите всегда выше, чем в уэвеллите. Для практически беспримесных кальциевых и стронциевых уэдделлитов характерен дипирамидальный габитус, а для кальций, стронциевых – дипирамидально-призматический. Уточнение кристаллических структур синтетических (Ca, Sr) – уэдделлитов ($Sr / Ca + Sr = 0, 15, 30, 42, 68$ и 100% в растворе) подтвердило наличие полного изоморфного ряда Ca- уэдделлит –Sr- уэдделлит. Когда более крупный катион стронция входит в позицию кальция, межатомное расстояние (Ca, Sr) -O увеличивается с 2,452 до 2,584 Å. При этом параметры и объем тетрагональной элементарной ячейки также увеличиваются: а – с 12,313 до 12,799 Å, с – с 7,354 до 7,534 Å, V – с 1114,9 до 1234,2 Å³. До содержания стронция ~ 0,40 арфу увеличение параметров и объема элементарной ячейки происходит не только за счет изменения заселенности позиции кальция, но и за счет увеличения содержания цеолитной воды (~ до 0,30 арфу). При дальнейшем увеличении содержания стронция количество цеолитной воды практически не меняется, и дальнейшие изменения элементарной ячейки происходят только за счет вхождение стронция.

7. Синтез аналогов и кристаллохимия встречающихся в биопленках оксалатов.

Оксалаты меди.

Основной образующейся фазой в данной системе является наиболее распространенный в природе оксалат меди (мулуит), кристаллизующийся в виде мелкокристаллического осадка голубого цвета (рН - от 2,0 до 6,0, соотношение катионов меди и оксалат-ионов 4:1). При рН раствора 7,0-8,0 кроме мулуита образуется карбонат натрия и меди. При соотношении катионов меди и оксалат-ионов 1:4 мулуит образуется только в области рН растворов от 2,0 до 4,0. При

больших pH растворов (вплоть до 7,0-7,5) мулуит не образуется, а при значительно более высоких концентрациях основных компонентов образуются темно-синие прозрачные игольчатые водорастворимые кристаллы (размером до 10 мм в длину и до 0,5 мм в толщину), уилтеита ($\text{CuNa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При pH растворов от 8,0 до 10,0 образуются различные карбонаты натрия и меди. Образование кристаллов мулуита в природных образцах определяется соотношением концентраций катионов меди и оксалат-ионов в среде кристаллизации, а также pH растворов. Впервые проведено определение кристаллической структуры мулуита методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Исследуемый кристалл был синтезирован при комнатной температуре, $\text{Cu}:\text{C}_2\text{O}_4 = 4:1$, $\text{pH} = 5,0-4,7$. Результаты исследования показали ромбическую симметрию (пр.гр. сим. Pnmm). Параметры элементарной ячейки; $a = 5.601(3)$, $b = 5.415(1)$, $c = 2.555(1)$ Å; $V = 77.50(6)$ Å³; $Z = 1$. Кристаллическая структура мулуита основана на Cu-центрированных тетрагональных дипирамидах, связанных оксалатными группами в бесконечные цепочки через пару противоположных экваториальных рёбер. Образование координационных полиэдров атомов Cu, где длина связи Cu-O в экваториальной плоскости = 1.850(3) Å, а для апикальных атомов оно существенно возрастает до 2.563(5) Å, становится возможным благодаря эффекту Яна-Теллера. В кристаллической структуре мулуита наблюдается разупорядочение позиций Cu и оксалатных групп. Архитектура структуры не допускает образование больших полостей или каналов, способных вместить молекулы H_2O , свидетельствует в пользу безводной модификации мулуита $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$. Вода, обнаруженная в структуре мулуита в предыдущих исследованиях, вероятно, является сорбционной, что подтверждается методом ИК-спектроскопии.

Твердые растворы (Fe, Mg, Mn) $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой гумбольдина.

Продолжено многостороннее изучение синтетических аналогов минералов группы гумбольдина (глушинскита, линдбергита и гумбольдина). Результаты термодинамического моделирования совпадают с результатами фазового состава и показывают области сосуществования отдельных фаз при соотношении катионов примерно 0,4, а также присутствие поля устойчивости водной формы оксалата железа в системах $\text{Fe} - \text{Mg, Mn} - \text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Также по данным фазового анализа зафиксированы безводный и трехводный оксалаты марганца. Проведенные исследования показывают, что морфология синтезированных кристаллов меняется при изменении концентрации катионов. Для всех рассмотренных рядов для кристаллов с соотношением катионов 0,4 - 0,8 характерны расщепленные сростки. Например, в ряду глушинскит – линдбергит из растворов со стехиометрическим соотношением катионов и оксалат-ионов (1:1) кристаллизуются: при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0,1$ линдбергит в виде удлинённых уплощённых кристаллов или, чаще, их двойниковых сростков размером до 300 мкм., при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0,40$ образуются пластинчатые сдвойникованные кристаллы линдбергита со множеством отщепленных пластинчатых субиндивидов, при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \approx 0,4 - 0,5$ образуются сферолиты пластинчатых сростков линдбергита и глушинскита, при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = 0,8$ образуются удлинённые изометрические кристаллы глушинскита, покрытые крупными угловатыми ровными ступенями, при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \approx 0,85$ образуются кристаллы глушинскита псевдооктаэдрического габитуса различного размера (до 50-100 мкм). Увеличение содержания катионов в растворе сопровождается их увеличением в осадке. Для твёрдых растворов, синтезированных при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношении катионов и оксалат-ионов без лимонной кислоты, на графиках “раствор – кристалл” наблюдается перегиб при $\text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = 0,40$. В интервале 0,40 – 1 рост содержания марганца происходит значительно быстрее. Для твёрдых растворов, синтезированных с лимонной кислотой, соотношение катионов в твёрдом веществе меняется единообразно на всём концентрационном интервале. Область сосуществования линдбергита и глушинскита характеризуется соотношением $\text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = 0,3 - 0,5$, но значительно сужается при наличии в синтезе лимонной кислоты. Направленность изменения параметров элементарной ячейки твёрдых растворов ($(\text{Mg, Mn}) \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), синтезированных при различных условиях, одинакова: параметр b – увеличивается, а параметры a , c и β уменьшаются по мере увеличения соотношения $\text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn})$. Увеличение параметра b хорошо объясняется растяжением вдоль $[010]$ цепочек, состоящих из чередующихся (Mg, Mn) -октаэдров и оксалат-ионов. Уменьшение остальных параметров (a , c и β) можно связать с укорочением или даже разрывом вследствие этого водородных связей между цепочками, которые практически лежат в плоскости (010) . Во всех сериях параметры a , c и β практически не меняются при соотношении $\text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = 0 - 0,35$. Начиная с соотношения $0,40 \leq \text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0,50$ параметры элементарной ячейки монотонно убывают (a , c , β) либо возрастают (b). При соотношении $0,25 \leq \text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0,50$ на графиках зависимости параметров от содержания Mn в растворе наблюдается перегиб либо разрыв. На уровне гипотезы можно предположить, что этот перегиб связан с эффектом Яна Теллера, который приводит к существенному искажению октаэдров. Для объяснения этого эффекта был синтезирован монокристалл глушинскита для рентгеноструктурного исследования.

8. Вхождение ионов Me^{2+} (Co, Cu, Ni) в карбонаты кальция (предельные концентрации, изменения параметров элементарной ячейки).

Результаты модельных экспериментов показали возможность получения монофазных образцов кальцита, арагонита и моногидрокальцита в системах $Me^{2+}-Ca-CO_3-H_2O$ ($Me = Mg, Ni, Cu, Co$). Показано влияние времени кристаллизации, температуры, отношения Ca/CO_3 , отношения Me^{2+}/Ca и pH на фазовый состав и морфологию продуктов синтеза. В отличие от изученной в 2019-2020 годах системы с магнием ($Mg^{2+}-Ca-CO_3-H_2O$), для формирования арагонита и моногидрокальцита в системах с Ni, Cu и Co (опыты 2021 года) требуется низкая температура синтеза ($3^\circ C$) и более низкие значения Me^{2+}/Ca . Кристаллизация моногидрокальцита достоверно подтверждена в области соотношения концентраций Co/Ca от 0.09 до 0.12, в области соотношения концентраций Ni/Ca от 0.95 до 1.05 и в области соотношения концентраций Cu/Ca от 0.85 до 0.95. Для сравнения - область образования моногидрокальцита в присутствии магния значительно шире (Mg/Ca от 1.0 до 12) и происходит как при низкой температуре ($3^\circ C$), так и при комнатной ($22-25^\circ C$). Нужно отметить, что в присутствии катионов кобальта и никеля собственных карбонатов этих металлов в осадках не фиксируется, а в присутствии катионов меди образуется малахит при соотношения Cu/Ca в среде кристаллизации более 1.1. Во всех системах с двухвалентными катионами $Me^{2+}-Ca-CO_3-H_2O$ кальцит является самой стабильной фазой при комнатной температуре ($26^\circ C$) и умеренных pH, в то время как моногидрокальцит стабилен при пониженных температур ($3^\circ C$) и повышенных значений pH. В системе с кобальтом получены монофазные образцы синтетического моногидрокальцита (4 образца), при различных отношениях Me^{2+}/Ca (0.01-0.11). Показано, что по мере увеличения содержания кобальта, параметр a элементарной ячейки моногидрокальцита уменьшается, а параметр c - растёт. Установленная зависимость отличается от обнаруженной в магниевой системе, что указывает на другой механизм вхождения кобальта. Для монофазных образцов моногидрокальцита с никелем и медью (по одному образцу в каждой системе) также получены параметры элементарной ячейки. Отсутствие единой зависимости параметров элементарной ячейки синтетических аналогов моногидрокальцита от отношения Me^{2+}/Ca в растворе может указывать на сложный механизм вхождения двухвалентных катионов магния, кобальта, никеля и меди в структуру моногидрокальцита, затрагивающих одновременно содержания воды и метрику витых колонок. Полученные параметры элементарной ячейки для кальцита из синтеза с кобальтом (5 образцов) указывают на уменьшаются параметры элементарной ячейки (п.э.я.) кальцита с увеличением содержания в растворе Co , что подтверждает вхождение кобальта в кристаллическую структуру кальцита. Наши данные согласуются с данными Katsikopoulos et al. 2008 и расширяют представления об изоморфизме структуры кальцита относительно катионов кобальта. Полученные монофазные образцы кальцита из синтезов с никелем и медью не подтверждают гипотезу о возможности вхождения этих катионов в кристаллическую структуру кальцита – по мере измерения содержания Ni/Cu п.э.я. кальцита колеблются в пределах ошибки относительно эталонного образца кальцита. Изучение серии монофазных образцов арагонита, полученных в синтезах с никелем (5 образцов) и кобальтом (1 образец), показало, что эти катионы не входят в кристаллическую структуру арагонита – по мере измерения содержания Ni/Co п.э.я. арагонита колеблются в пределах ошибки относительно эталонного образца. Эти результаты хорошо согласуются для полученных ранее нами в магниевой системе.

9. Биохимические аспекты детоксикации тяжелых металлов при участии микроорганизмов.

Результаты проведенных в отчетном году экспериментов показали, что присутствие в среде цинка стимулирует образование щавелевой кислоты у грибов *A. niger* и *P. chrysogenum*. Наибольшее количество щавелевой кислоты (1789,1 мкг/мл среды) продуцировалось грибом *A. niger* на 35-е сутки эксперимента. В культуральной жидкости *P. chrysogenum* максимальное количество щавелевой кислоты было меньше и достигало лишь 467 мкг/мл за это время. Установлено, что только в случае гиперпродукции щавелевой кислоты грибом *A. niger* происходит связывание цинка в менее подвижные и менее токсичные формы - нерастворимые оксалаты цинка. В опыте с *P. chrysogenum* даже следовых количеств оксалата цинка не сформировалось. Сульфат меди при добавлении в среду подавлял продукцию щавелевой кислоты. Кристаллов оксалата меди в условиях эксперимента не формировалось ни у одного из грибов. В культуральной жидкости *Alternaria* sp. были обнаружены лишь следовые количества щавелевой кислоты. Однако при этом в мицелии после высушивания были обнаружены оксалаты натрия. Таким образом, кристаллизация оксалатов зависит от соотношения концентраций катионов меди / цинка и оксалат-ионов в среде кристаллизации и может зависеть от разной способности грибов к кислотопродукции. Кроме того, микромицеты (например, *P. chrysogenum*) способны выделять в среду экстраклеточный полимерный матрикс, что также может приводить к связыванию ионов металлов. Аналогичную роль могут играть компоненты клеточных стенок темноокрашенных грибов. Вероятно, образование нерастворимых оксалатов металлов за счет гиперпродукции щавелевой кислоты не является единственной адаптивной реакцией грибов на избыточное содержание металлов в среде. Очевидно, что биохимические особенности грибов, связанные с их адаптацией токсичным воздействиям, способствуют детоксикации тяжелых металлов в определенных условиях, однако этот процесс носит многофакторный характер и

требует дальнейшего исследования.

10. Сравнительный анализ эффективности «залечивания» трещин и снижения пористости карбонатных материалов под действием различных штаммов бактерий, перспективных для использования в биотехнологиях.

Из восьми использованных в экспериментах штаммов бактерий наиболее перспективными оказались *Brevibacterium oidinum* (СИЛ 10Л), *Bacillus flexus* (форт Кроншлот, поврежденный бетон) и *Bacillus simplex* (RCAM04923). Данные штаммы формировали вторичный кальцит на поверхности мрамора при культивировании в жидкой питательной среде В4 уже на 21 сутки при pH 7 и выше. На 50 сутки корка вторичного кальцита становилась толще, а значение pH среды увеличивалось до 8,5. На 50 сутки эксперимента наблюдалось утолщение корки вторичного кальцита до 25 мкм. Корка равномерно покрывала поверхность мрамора, заполняла микротрещины и микроуглубления. Для штаммов бактерий *Brevibacterium oidinum* (СИЛ10Л) и *Bacillus simplex* (RCAM04923) было зафиксировано образование кристаллов уэдделлита среди кристаллов вторичного кальцита в формирующейся корке или рядом с коркой. Остальные 5 штаммов формировали либо очень тонкую корочку, состоящую из мелких глобул кальцита (толщина 5-10 мкм), либо не формировали ее вообще. Кроме корковидных образований в нескольких вариантах эксперимента отмечено образование крупных глобул вторичного кальцита. Однако данный процесс вряд ли подходит для целей «залечивания» мрамора, так как не происходит заполнения микротрещин и микроуглублений на поверхности камня. Во всех вариантах экспериментов со всеми штаммами бактерий на поверхности вторичного кальцита отмечены следы от бактериальных клеток в виде мелких полостей, повторяющих форму бактериальной клетки. Полученные данные, в целом, указывают на перспективность использования органотрофных бактерий в целях восстановления нарушенной поверхности карбонатных природных и синтетических материалов за счет образования вторичного кальцита.

11. Опубликовано и принято к печати 10 статей (Scopus, Wos, РИНЦ).

Все запланированные в отчетном году научные результаты достигнуты:

да

1.5. Описание выполненных в отчетном году работ и полученных научных результатов для публикации на сайте РНФ

на русском языке (до 3 страниц текста, также указываются ссылки на информационные ресурсы в сети Интернет (url-адреса), посвященные проекту)

На природных и модельных системах с использованием оборудования Научного парка СПбГУ продолжено изучение современного минералообразования при участии микроорганизмов (микроскопических грибов, органотрофных и тионовых бактерий, цианобактерий, лишайников и микробных ассоциаций). Изучение морфогенетических закономерностей биоминерализации и факторов, контролирующих этот процесс, проводили с применением комплексного оригинального подхода, предполагающего получение генетической информации на основе совместной интерпретации результатов полевых наблюдений и моделирования, которое проводили в двух вариантах: 1. При участии монокультур грибов и бактерий, а также их ассоциаций, варьируя питательность среды биоминерализации; 2. В модельных системах определенного состава, позволяющего выявить закономерности влияния органических и неорганических компонент биообрастаний на биоминерализацию. Предварительно в условиях эксперимента производили отбор штаммов микроорганизмов, исследуя их метаболизм. Биоминералы и их синтетические аналоги были исследованы с использованием широкого комплекса методов, включающего оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), порошковую рентгенографию, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, Рамановскую спектроскопию, ИК-спектроскопию, энерго-дисперсионную рентгеновскую (EDX) – спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и рентгенфлюорисцентной спектроскопии, а также современные биологические методы и подходы.

Во время полевого сезона 2021 года были проведены экспедиции в Карелию, на Урал, а также в Музей-заповедник Томская писаница (Кемеровская область), во время которых с учетом типоморфных признаков, выявленных при предыдущих исследованиях, с поверхности различных горных пород были собраны образцы биопленок с преобладанием накипных лишайников и цианобактерий. В Карелии образцы биопленок с преобладанием накипных лишайников были отобраны с пород, обогащенных магнием; на Урале – с пород, обогащенных магнием, магнием и железом, никелем, а в Музее – заповеднике «Томская писаница» основными критериями для отбора биообрастаний (цианобактериальных матов и биопленок с преобладанием накипных лишайников) была степень выветрелости подстилающего карбонатного песчаника. Проведена молекулярно-генетическая идентификация штаммов микроорганизмов (цианобактерий, грибов, органотрофных бактерий, а также микробных природных сообществ), как классическим способом, основанном на прямом микроскопировании проб (таким путем исследовали все собранные

биообращения), так и молекулярно-генетическим методом. В отчетном году таким методом были исследованы биопленки из типовых местообитаний в районах современного травертинообразования (Ленинградская обл.), а также микробное сообщество гипсовой корки, отобранной с мраморного памятника на территории Музейного некрополя XVIII века. В продолжении исследования функциональной роли микробных метаболитов в оксалат-карбонатном цикле изучен метаболизм микроорганизмов, каждый из которых способен выделять как щавелевую кислоту, так и экстраполимерное вещество (EPS), контролирующее карбонатную биоминерализацию (микромицета *Penicillium chrysogenum* и ассоциации *P. chrysogenum* и бактерии *Bacillus subtilis*). Продолжено моделирование оксалатной кристаллизации на поверхности различных минеральных субстратов при участии микромицетов и макромицетов (ксилотрофных грибов), карбонатной биоминерализации при участии цианобактерий и сульфатизации карбонатных пород под действием тионовых бактерий. Особое внимание было уделено изучению влияния трофического фактора на биоминерализацию под действием *P. chrysogenum* и ассоциации *P. chrysogenum* + *B. subtilis*, выявлению условий (pH, содержание щавелевой кислоты и EPS), при которых оксалатная кристаллизация меняется на карбонатную и *vice versa*, а также биоминерализации на Fe-содержащих субстратах под действием *A. niger* при контроле содержания в среде железа и щавелевой кислоты. Для расширения и обобщения накопленных знаний по влиянию химизма среды биопленок на биоминерализацию, а также морфологию и кристаллохимию биоминералов, были проведены дополнительные синтезы аналогов встречающихся в биопленках оксалатов меди, твердых растворов (Fe, Mg, Mn) $C_2O_4 \cdot 2H_2O$ со структурой гумбольдтина и карбонатных фаз (кальцита, моногидрокарбоната и арагонита) с различным содержанием катионов Me^{2+} : Mg, Co, Cu, Ni. С целью создания научной основы новых биотехнологий по биоремедиации окружающей среды и сохранению объектов из природных и синтетических карбонатных материалов в условиях промышленных мегаполисов в отчетный период были продолжены эксперименты по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии грибов и по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом.

Результаты исследования полевых материалов расширили список видовых составов лишайников, выделяющих щавелевую кислоту и участвующих в биоминерализации. Для найденных в лишайниках кристаллов оксалатов кальция и меди характерны неровные поверхности граней и округлые ребра, что указывает на интенсивное, возможно, периодическое, растворение в результате воздействия внутриталломных растворов и характерных для лишайников циклов дегидратации/регидратации. Присутствие во внутриталломном растворе органических кислот, выделяемых лишайниками и всегда присутствующими в них микроскопическими грибами, делает процесс растворения еще более активным. Морфология кристаллов оксалатов в биопленках, обычно, существенно отличается от морфологии кристаллов, полученных на тех же горных породах под действием гриба в лабораторных условиях. В условиях эксперимента часто в результате расщепления образуются регулярные срастания (в виде стопок или сферолитоподобные), которые в природе отсутствуют. Это позволяет заключить, что ионное пересыщение растворов и скорость роста кристаллов оксалатов в биопленках не так высоки, как в условиях эксперимента.

Обобщение результатов исследования полевых материалов, собранных на шлаковых конусах вулкана Толбачик, позволило установить, что оксалаты образуются только в биопленках на шлаковых конусах, возраст которых более 1000 лет. Чем старше шлаковый конус, тем больше на нем видов лишайников и тем больше, соответственно, выделяемой ими щавелевой кислоты. Кроме того, на Камчатке было обнаружено, что на границе подстилающая порода-биопленка, содержание основных элементов базальтов (например, кремния), резко уменьшается, а содержание таких элементов, как Ca, Cu и Pb резко возрастает. В результате этого кальций и медь концентрируются в апотециях лишайников в виде оксалатных минералов, а свинец взаимодействует с кристаллами этих минералов (интенсивнее с оксалатами кальция), либо замещая двухвалентные катионы, либо адсорбируясь на их гранях. Отсутствие в биопленках оксалатов железа, магния и других металлов, присутствующих в подстилающей базальтовой породе, указывает на то, что физико-химические условия кристаллизационной среды в биопленках с преобладанием лишайников неблагоприятны для их образования.

Результаты изучения биоминерализации в биопленках на породах, обогащенных магнием (талк-хлоритовый сланец, серпентиниты и др.) показали, что даже если содержание магния в подстилающей горной породе (и, вероятнее всего, и в среде) превосходит содержание кальция, кристаллизуются оксалаты кальция (узеллит и уэдделлит). Магний, присутствующий в среде, взаимодействует с оксалатами кальция, либо замещая в них частично кальций, либо избирательно адсорбируясь на гранях растущих кристаллов (часто эти процессы идут параллельно), что сказывается на их морфологии (например, приводит к замедлению роста и увеличению размеров грани призмы уэдделлита). Выполненный за отчетный период в условиях эксперимента анализ влияния состава и свойств подстилающих Fe-содержащих субстратов (сидерита и пирротина) на образование оксалата железа гумбольдтина под действием *A. niger* позволил установить, что процессы биовыщелачивания и кристаллизации на этих субстратах подобны описанным нами ранее для оксалатов марганца, образующихся под действием *A. niger* на минералах марганцевых руд, которые отличаются по плотности и валентности, содержащихся в них ионов марганца и, по-видимому, являются общими для

оксалатов всех переходных металлов. Кроме было установлено, что примеси поступающие в среду кристаллизации из подстилающих горных пород, существенно влияют на морфологию кристаллов гумбольдтина и их сростков, что указывает на адсорбционный механизм их взаимодействия с кристаллизующимся оксалатом железа.

С помощью метагеномного анализа и модельных экспериментов было выявлено, что далеко не все гипсовые корки на поверхности памятников Санкт-Петербурга из мрамора и известняка содержат тионовые бактерии. Однако, получение в ряде экспериментов на карбонатных породах под действием сообществ микроорганизмов, выделенных из гипсовой корки, сульфатов кальция (бассанита в 2020 и гипса в 2021), говорит о том, что тионовые бактерии в корках встречаются и могут играть существенную роль в образовании обогащенной гипсом патины (одной из самых опасных болезней уникальных мраморных памятников Санкт-Петербурга). Кроме того, путем моделирования было установлено, что вместе с гипсом под действием присутствующих в пленках бактерий образуется вторичный кальцит, что ранее никогда не отмечали. Вероятно, присутствие кальцита отвечает на вопрос – почему образующаяся на поверхности Петербургских памятников патина является хорошо цементированной коркой.

Результаты экспериментов с грибом *Penicillium chrysogenum* и ассоциацией *P. chrysogenum* и *B. subtilis* подтвердили, что динамика кристаллизационных процессов и последовательность кристаллизации зависят от интенсивности выделения микроорганизмами органических кислот и ЭПС, соотношение которых контролирует pH среды кристаллизации. Показано, что метаболизм *P. chrysogenum* и ассоциации *P. chrysogenum* и *Bacillus Subtilis* в зависимости от содержания глюкозы в среде способствует как оксалатной так и карбонатной биоминерализации, что указывает на возможность существенного вклада грибов и бактерий в оксалат-карбонатный цикл. В совместной культуре *P. chrysogenum* и *B. Subtilis* активность образования ЭПС значительно выше и осаждение карбоната кальция начинается при меньших содержаниях глюкозы. Определены трофические условия подавления оксалатной/карбонатной кристаллизации при взаимодействии кальцитового мрамора с этими микроорганизмами, что открывает новые возможности для их использования в биотехнологиях по залечиванию трещин на мраморе. Модельные эксперименты по получению аналогов биогенных минералов методом осаждения из водных растворов позволили уточнить закономерности влияния химизма среды на образование и морфологию оксалатов меди, изоструктурных минералов группы гумбольдтина (гумбольдтина, глушинскита и линдбергита), а также карбонатов кальция (кальцита, моногидрокальцита и арагонита). Отработаны методы направленного синтеза оксалатов в системе $\text{Cu}^{2+} - \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$: мулуита, уилтеита. Впервые методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура синтетического мулуита, которая принципиально отличается от существовавших структурных моделей отсутствием больших полостей или каналов, способных вместить молекулы воды. Показано, что присутствующая в мулуите вода может быть сорбционной. На основании детального анализа изменений параметров элементарной ячейки и морфологии кристаллов в ряду глушинскит – линдбергит, с привлечением результатов термодинамического моделирования, предложена модель взаимодействия примесных катионов с образующимися кристаллами глушинскита и линдбергита при разных соотношениях Mg/Mn в растворе. Уточнены пределы ионных замещений. Выявлены условия получения монофазных образцов кальцита, арагонита и моногидрокальцита в системах $\text{Me}^{2+} - \text{Ca} - \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Me= Ni, Cu, Co). Показано, что арагонит и моногидрокальцит образуются при температуре синтеза (3°C) в узких интервалах значений соотношения Me^{2+}/Ca . (Co/Ca – от 0.09 до 0.12, Ni/Ca – от 0.95 до 1.05, Cu/Ca – от 0.85 до 0.95). На основании изменения параметров элементарной ячейки показана возможность вхождения кобальта, никеля и меди в моногидрокальцит и кобальта в кальцит.

Прикладное значение полученных за отчетный период результатов заключается в подборе микроорганизмов, перспективных для применения в биотехнологиях и синтезе биоинспирированных материалов с полезными свойствами. За отчетный период была показана перспективность использования в биотехнологиях бактериально-грибной ассоциации *P. chrysogenum* и *B. subtilis* и ксилатрофных грибов (*Serpula himantoides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* и *Coniophora puteana*), проведен биоинспирированный синтез двуводного оксалата кобальта, который обладает магнитными свойствами и может быть использован для извлечения кобальта из отходов производства кобальтовых покрытий и др. материалов. Эксперименты по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии грибов показали, что образование нерастворимых оксалатов металлов за счет гиперпродукции щавелевой кислоты не является единственной адаптивной реакцией грибов на избыточное содержание металлов в среде. Биохимические особенности грибов, связанные с их адаптацией токсигенным воздействиям, способствуют детоксикации тяжелых металлов в определенных условиях, что обязательно надо учитывать в биотехнологиях по детоксикации тяжелых металлов в окружающей среде при участии грибов. Эксперименты по изучению воздействия на мрамор бактерий *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus*, и *Bacillus simplex* позволили продвинуться в разработке технологий по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом. В целом, полученные за отчетный период результаты существенно расширяют наши представления о вкладе микроорганизмов биопленок (грибов, бактерий, лишайников) в современное минералообразование и способствуют созданию научной основы для разработки экологически безопасных экономичных и эффективных биотехнологий.

на английском языке

Investigation of modern mineral formation by microorganisms (microscopic fungi, organotrophic and thionic bacteria, cyanobacteria, lichens and microbial associations) on natural and model systems was continued with usage of SPbU Research Park equipment. Investigation of morphogenetic patterns of biomineralization and its controlling factors was performed with complexed original approach assuming obtaining genetical information by combined interpretation of field observation and modelling results. Modelling was performed in two ways: 1. Involving monocultures of fungi and bacteria as well as their associations, varying nutrient content of biomineralization media; 2. In modelling systems of certain composition allowing to reveal patterns of influence of organic and inorganic components of biofouling on biomineralization. Preliminary the selection of strains and research of metabolism were performed. Biominerals and their synthetic analogues were investigated by a wide set of methods including optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (PXRD), single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy, IR-spectroscopy, energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, chromatography - mass spectrometry (GC-MS) as well as modern biological methods and approaches.

Through the 2021 field season the expeditions to Karelia, Urals and Tomskaya pisanitsa (Kemerovo region) museum-preserve were carried out and samples of biofilms with predominance of crustose lichens and cyanobacteria were collected from different rocks with account of typomorphic features revealed in previous researches. In Karelia samples of biofilms with predominance of crustose lichens were collected from Mg-enriched rocks; in Urals – from Mg-, Fe- and Ni-enriched rocks; in Tomskaya pisanitsa museum-preserve the key criteria for selection of biofouling (cyanobacterial mats and biofilms with crustose lichens predominance) was the degree of weathering of underlying carbonate sandstone. The molecular genetic identification of strains (cyanobacteria, fungi, organotrophic bacteria and microbial nature communities) were performed by classical method based on microscopic examination of samples (all collected biofouling were investigated with this method) as well as molecular genetic method. In the reporting year by this method biofilms from typical habitats in region of modern travertine formation (Leningrad reg.) and microbial community of gypsum crust, collected from marble monument in museum Necropolis of XVIII century were investigated. In continuation of research of functional role of microbial metabolites in oxalate-carbonate cycle we studied metabolism of microorganisms each of which is able to excrete oxalic acid as well as extracellular polymeric substance (EPS) which controls carbonate mineralization (*Penicillium chrysogenum* micromycete and *P. chrysogenum* with *Bacillus subtilis* bacteria association). Modelling of oxalate crystallization on the surface of different mineral substrates involving micromycetes and macromycetes (xylotrophic fungi), carbonate biomineralization involving cyanobacteria and sulfatization of carbonate rocks under thionic bacteria activity was performed.

A special attention was given to investigation of trophic factor influence on biomineralization under *P. Chrysogenum* and association *P. chrysogenum* + *B. subtilis* activity, revealing the conditions (pH, oxalic acid and EPS concentration) at which oxalate crystallization gives way to carbonate and vice versa as well as biomineralization on Fe-containing substrates under *A.Niger* activity with control of iron and oxalic acid concentration in the medium. For expansion and generalization of accumulated knowledge on influence of medium chemistry of biofilms on biomineralization as well as morphology and crystal chemistry of biominerals we performed additional syntheses of analogues of found in biofilms copper oxalates, solid solutions (Fe, Mg, Mn) $C_2O_4 \cdot 2H_2O$ with humboldtine crystal structure and carbonate phases (calcite, monohydrocalcite, aragonite) with different composition of cations Me^{2+} : Co, Cu, Ni. With an aim of creation of scientific basis of new biotechnologies on environment bioremediation and preserving of nature and synthetic carbonate materials in industrial megapolises in the reported year experiments on researching biochemical aspects of detoxication of heavy metals involving fungi and crack repairing and lowering the porosity of limestone and marble by bacterial calcite were continued.

Results of field materials investigation have widened the list of species composition of lichens excreting oxalic acid and participating in biomineralization. Jagged faces and rounded edges are characteristic for calcium and copper oxalates found in lichens which indicates intensive (perhaps, periodic) dissolution as the result of the activity of inter-thalli solution and typical for lichens cycles of dehydration/rehydration. Dissolution process becomes even more active by presence in inter-thalli solution of organic acids that always contain microscopic fungi as well. Morphology of oxalate crystals in biofilms usually greatly differs from morphology of crystals obtained on the same rocks under fungi activity in laboratory conditions. As the result of splitting regular accretions (stacks or spherulites) are formed in the experiment, but not found in nature. This allows concluding that ionic oversaturation and crystal growth velocity in biofilms is not as high as in the experiment.

Generalization of the results obtained by investigating field materials from slag cones of Tolbachik volcano allowed finding out that oxalates are formed only in biofilms of slag cones that are older than 1000 years. The older slag cone is, the more species of lichens are present on it and the more oxalic acid is excreted. Moreover, in Kamchatka it was found that concentration of main elements of basalts (like Si) sharply drops and concentration of elements like Ca, Cu and Pb sharply increases on the border underlying rock – biofilm. As the result, calcium and copper concentrate in apothecia of lichens forming oxalate minerals and lead interacts with crystals of these minerals (more intensively with calcium oxalates) by

replacing bivalent cations or getting adsorbed on crystal faces. Oxalates of iron, magnesium and other metals of underlying basalt rock are not present in biofilms, which points at unfavorable physicochemical conditions of crystallization medium in biofilms with predominance of lichens.

Investigation of biomineralization in biofilms on Mg-enriched rocks (talc-chlorite shale, serpentinite, etc.) point that calcium oxalates (whewellite and weddellite) crystallize even if concentration of magnesium greatly exceeds calcium concentration in the rock (and, highly likely, in the medium). Magnesium interacts with calcium oxalates by partially replacing calcium or getting selectively adsorbed on faces of growing crystals (often these processes are going together), which influences their morphology (for example, slow the growth and increase prism face of weddellite).

Analysis of influence of composition and properties of underlying Fe-containing substrates (siderite and pyrrhotite) on Fe-oxalate humboldtine under *A. Niger* activity performed in the year reporting allowed to establish that processes of bioleaching and crystallization on these substrates are alike those that we have described earlier for manganese oxalates forming under *A. Niger* activity on minerals of Mn ores which differ by density and valence of Mn ions, and probably are same for oxalates of all transition metals. Besides, it was found that impurities entering crystallization medium from underlying rocks significantly influence morphology of humboldtine crystals and their accretions which points on adsorption mechanism of their interaction with crystallizing iron oxalate.

By metagenome analysis and modelling experiments, it was found that far from all gypsum crusts on St. Petersburg limestone and marble monuments contain thionic bacteria. However, obtaining of calcium sulfates (bassanite in 2020 and gypsum in 2021) on carbonate rocks under activity of microorganism communities extracted from gypsum crust indicates that thionic bacteria occur in crusts and can play significant role in the formation of gypsum-enriched patina (one of the most dangerous diseases of unique marble monuments of St. Petersburg). Besides, by modelling it was established that secondary calcite is formed along with gypsum under activity of bacteria in films, which has never been pointed out before. Probably, presence of calcite answers the question why the patina on St. Petersburg monuments is well-cemented crust.

Results of experiments with fungi *Penicillium chrysogenum* and association *P. chrysogenum* and *B. subtilis* have confirmed that dynamic of crystallization processes and sequence of crystallization depend on intensity of excreting organic acids and EPS by microorganisms, while their ratio is controlled by pH. As it was shown, metabolism of *P. chrysogenum* and association *P. chrysogenum* and *B. subtilis* contributes both oxalate and carbonate crystallization depending on glucose concentration in the medium, which points on the possibility of significant contribution of fungi and bacteria in oxalate-carbonate cycle. In association *P. chrysogenum* and *B. subtilis*, the activity of EPS formation is significantly higher and precipitation of calcium carbonate starts at lower concentrations of glucose. Trophic conditions of suppression of oxalate/carbonate crystallization during the interaction of calcite marble with these microorganisms were defined, which opens new possibilities in applying them in biotechnologies of curing cracks in marble.

Modelling experiments on acquiring analogues of biogenic minerals by precipitation from water solutions have allowed regularities of influence of medium chemism on formation and morphology of copper oxalates, solid solutions of humboldtine group (humboldtine, glushinskite, lindbergite), as well as calcium carbonates (calcite, monohydrocalcite, aragonite).

The methods of directed synthesis of oxalates in $\text{Cu}^{2+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (moolooite, wheatleyite and other oxalates of copper and sodium without mineral analogues) were worked out. For the first time by single-crystal X-ray analysis the crystal structure of synthetic moolooite was defined and, as it was shown, the water in moolooite can be sorptional since the crystal structure doesn't contain large channels or caverns able to contain water which is the principal difference from previous structural models. Based on detailed analysis of unit cell parameters variations, thermodynamic modelling and crystal morphology in glushinskite – lindbergite solid solutions the model of interaction between impurity cations with forming crystals of glushinskite and lindbergite at different Mg/Mn ratios was proposed. The limits of ionic substitutions were refined. The conditions for obtaining monophasic samples of calcite, aragonite and monohydrocalcite in systems $\text{Me}^{2+} - \text{Ca} - \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Me = Ni, Cu, Co) were revealed. Aragonite and monohydrocalcite are formed in narrow intervals of Me/Ca (Co/Ca=0.09 – 0.12, Ni/Ca=0.95 – 1.05, Cu/Ca=0.85-0.95). Based on unit cells parameters variations we have shown the possibility of cobalt, nickel and copper entering into monohydrocalcite and cobalt – into calcite.

The applied value of results obtained during the reporting period lies in selection of perspective microorganisms for application in biotechnologies and synthesis of bioinspired materials with useful properties. During the reporting period perspective of using bacteria-fungal association *P. chrysogenum* and *B. subtilis* and xylophilic fungi (*Serpula himantoides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* and *Coniophora puteana*) in biotechnologies was shown; the bioinspired synthesis of Co^{2+} oxalate, which bears magnetic properties and can be used to extract cobalt from wastes of production of cobalt films and other materials, was carried out. Experiments on investigation of biochemical aspects of heavy metals detoxication involving fungi have shown that formation of insoluble metal oxalates by hyper-production of oxalic acid is not the only adaptive reaction of fungi on excessive concentration of metals in medium. Biochemical peculiarities of fungi related to their adaption to toxigenic interactions contribute to detoxication of heavy metals in certain conditions, which is to be taken into

account in biotechnologies on detoxication of heavy metals in environment involving fungi. Experiments on investigation of influence of bacteria *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus* and *Bacillus simplex* on marble have allowed to progress in development of technologies on curing cracks and lowering porosity of limestone and marble with bacterial calcite. Altogether, the results obtained during the reporting period significantly broaden our views on impact of biofilm microorganisms (fungi, bacteria, lichens) on modern mineral formation and contribute to creation of a scientific basis for the development of environmentally friendly, economical and efficient biotechnologies.

1.6. Файл с дополнительными материалами

(при необходимости представления экспертному совету РНФ дополнительных графических материалов к отчету по проекту, файл размером до 3 Мб в формате pdf)

1.7. Перечень публикаций за год по результатам проекта

(добавляются из списка публикаций, зарегистрированных участниками проекта)

1. Власов Д.Ю., Щигорец С.Б., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Родина О.А., Степанчикова И.С. (Vlasov D.Yu., Shchigorets S.B., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Rodina O.A., Stepanchikova I.S.) **Биообрастание памятника наскального искусства Томская писаница: основные биодеструкторы, влияние на состояние камня** Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы. Материалы международной конференции. Кемерово, изд-во КРИПКиПРО (2021 г.)

2. Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. (Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D. Yu.) **Iron oxalate humboldtine crystallization by fungus *Aspergillus niger*** Crystals (2021 г.)

3. Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В. (Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.) **Образование гипсовых корок на мраморе и известняке (на примере Санкт-Петербурга)** Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников в городской среде. Сборник научных трудов V научно-практической конференции "Музей под открытым небом". СПб, МедиаКомфорт (2021 г.)

4. Родина О.А., Верещагин О.С., Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Панкин Д.В., Митрофанов Н.В., Никитин М.Ю., Васильева К.Ю., Франк-Каменецкая О.В. (Rodina O.A., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Yu., Zelenskaya M.S., Pankin D.V., Mitrofanov N.V., Nikitin M.Yu., Vasileva K.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.) **Cyanobacterial Communities of Carbonate Sediments and Biomineralization in Peterhof Fountains'Water Supply System, Russia** Minerals (2021 г.)

5. Родина О.А., Сазанова К.В., Власов Д.Ю. (Rodina O.A., Sazanova K.V., Vlasov D.Yu.) **Сравнительная характеристика метаболитов в биопленках различного состава с участием цианобактерий** ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ АЛЬГОЛОГИИ (2021 г.)

6. Русаков А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В. (Rusakov A., Kuzmina M., Frank-Kamenetskaya O.) **Biofilm Medium Chemistry and Calcium Oxalate Morphogenesis** Molecules (2021 г.)

7. Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Верещагин О.С., Власов Д.Ю., Гимельбрант Д.Е., Панкин Д.В. (Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Yu., Himelbrant D.E., Pankin D.V.) **COPPER OXALATE FORMATION BY LICHENS AND FUNGI** Scientific Reports (2021 г.)

8. Щигорец С.Б., Власов Д.Ю. (Shchigorets S.B., Vlasov D.Yu.) **Оценка сохранности петроглифов Музея-заповедника "Томская писаница"** Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы. Материалы международной конференции. Кемерово, изд-во КРИПКиПРО (2021 г.)

9. Родина О.А., Давыдов Д.А., Власов Д.Ю. (Rodina O., Davydov D., Vlasov D.) **LITHOBIOTIC CYANOBACTERIA DIVERSITY OF KARELIAN ISTHMUS** Biological Communications (2022 г.)

10. Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Гуржий В.В., Русаков А.В., Власов Д.Ю. (Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Rusakov A.V., Vlasov D.Yu.) **Oxalate formation by *Aspergillus niger* on manganese ore minerals** American Mineralogist (2022 г.)

1.8. В 2021 году возникли исключительные права на результаты интеллектуальной деятельности (РИД), созданные при выполнении проекта:

Нет

1.9. Показатели реализации проекта

Показатели кадрового состава научного коллектива (рассчитываются как округленное до целого отношение суммы количества месяцев, в которых действовали в отчетном периоде в отношении членов научного коллектива приказы о составе научного коллектива, к количеству месяцев, в которых действовало в отчетном периоде соглашение)

Плановые значения указываются только для показателей, предусмотренных соглашением.

Показатели	Единица измерения	2021 год	
		план	факт
Число членов научного коллектива	человек	10	10
Число исследователей в возрасте до 39 лет (включительно) среди членов научного коллектива	человек	6	6
Число аспирантов (интернов, ординаторов, адъюнктов) очной формы обучения среди членов научного коллектива	человек		2
Количество лиц категории «Вспомогательный персонал»	человек		1

Публикационные показатели реализации проекта (значения показателей формируются автоматически на основе данных, представленных в форме 2о (накопительным итогом). Показатели публикационной активности приводятся в отношении публикаций, имеющих соответствующую ссылку на поддержку Российского научного фонда и на организацию (в последнем случае – за исключением публикаций, созданных в рамках оказания услуг сторонними организациями).

Плановые значения указываются только для показателей, предусмотренных соглашением.

Публикационные показатели реализации проекта (нарастающим итогом, за исключением показателя «Число цитирований...»)	Единица измерения	2019-2021 годы	
		план	факт
Количество публикаций по проекту членов научного коллектива в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) или «Скопус» (SCOPUS)	Ед.	12	22
в том числе в изданиях, входящих в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных http://www.scimagojr.com/)	Ед.		4
Число цитирований публикаций членов научного коллектива в научных журналах, индексируемых в международной базе данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) в отчетном году	Ед.		11

1.10. Информация о представлении достигнутых научных результатов на научных мероприятиях (конференциях, симпозиумах и пр.)

(в том числе форма представления – приглашенный доклад, устное выступление, стендовый доклад)

За отчетный период по материалам проекта было сделано 16 докладов (2 приглашенных, 8 устных и 6 стендовых) на 5-ти международных и 5-ти российских совещаниях (одно с международным участием):

I. The 2nd International Electronic Conference on Mineral Science, session Environmental Mineralogy and Biomineralization, 1–15 Mar 2021

1. Aleksey Rusakov (Maria Kuz'mina, Olga Frank-Kamenetskaya). The influence biofilm medium chemistry on calcium oxalate biomineralization. Published: 20 July 2021 by MDPI DOI: 10.3390/iecms2021-10690 (дистанционный).

II. 3-я Европейская минералогическая конференция, Краков, Польша, 2021 (<https://emc2020.ptmin.eu>); 29 августа-2 сентября

2. Chernyshova I.A., (Vereshchagin O.S., Zelenskaya M.S., Himelbrant D.E., Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.). Ca, Cu and Pb mobilization solubilization and biomineralization by microorganisms lichen: case study from Kamchatka, Russia (дистанционный устный).

III. Международная научная конференция «Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы», 18–20 августа 2021, Кемерово, Россия.

(<https://www.archaeolog.ru/ru/press/events/drevnee-iskusstvo-v-kontekste-kulturno-istoricheskikh-protsessov-evrazii>)

3. Власов Д.Ю. (Щигорец С.Б., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Родина О.А., Степанчикова И.С.). Биообрастание памятника наскального искусства Томская писаница: основные биодеструкторы, влияние на состояние камня (приглашенный пленарный доклад).

IV. ВТОРОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ «ХИМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, ЭКОЛОГИИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА» ISCHEM 2021 6 – 8 декабря 2021, Санкт-Петербург (<http://ischem21.ru>)

4. Франк-Каменецкая О. В., Власов Д.Ю. Микробная биоминерализация (приглашенный)

5. Сазанова К. В. (Зеленская М.С., Власов Д.Ю., Русаков А.В., Франк-Каменецкая О.В.). Детоксикация тяжелых металлов грибами: биохимические механизмы и возможное значение для биоремедиации (устный).

V. 16-й Международный симпозиум по биоминерализации (BIOMIN XVI), Ханчжоу, Китай, 22-27 августа 2021 (<http://www.biomin2021.cn/>)

6. Izatulina A.R. (Kuz'mina M.A., Zelenskaya M.S., Korneev A.V., Frank-Kamenetskaya O.V.). Crystal chemistry of natural and synthetic oxalates of humboldtine group (стендовый).

VI. X Национальная кристаллохимическая конференция, Эльбрус, Россия, 5-9 июля 2021 года (<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2020>).

7. Изатулина А.Р. (Русаков А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В.). Синтез и характеристика твердых растворов (Ca, Sr)[C₂O₄] \cdot nH₂O: фазовый состав, морфология кристаллов и ионные замещения // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции, стр. 143 (устный)

8. Корнеев А.В. (Франк-Каменецкая О.В., Кузьмина М.А.). Влияние условий синтеза на кристаллохимию и фотокаталитическую активность Ti-содержащих гидроксилпатитов // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции, стр. 180 (стендовый).

9. Чернышова И.А. (Верещагин О.С., Франк-Каменецкая О.В.). Влияние примесей двухвалентных катионов (Mg, Cu, Co, Ni) на образование и состав моногидрокарбоната // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции, стр. 383 (стендовый).

VII. XIII Съезд Российского минералогического общества и Федоровская сессия, Санкт-Петербург, Россия, 05.10–08.10.2021 (<http://conf2020.rusminsoc.org>).

10. Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. Микробная биоминерализация: морфогенетические и кристаллохимические закономерности (пленарный).

11. Изатулина А.Р. (Кузьмина М.А., Корнеев А.В., Зеленская М.С., Гуржий В.В., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю.) Кристаллохимия природных и синтетических оксалатов группы гумбольдтина (устный).

12. Чернышова И.А. (Верещагин О.С., Зеленская М.С., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Гимельбрант Д.Е.). Оксалаты кальция и меди в биопленках на поверхности пород шлаковых конусов вулкана Толбачик (стендовый).

13. Зеленская М.С. (Изатулина А.Р., Верещагин О.С., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю., Гимельбрант Д.Е.). Оксалат меди мулуит в лишайнике *Lecidea Inops* на поверхности минералов меди месторождения Воронов бор (Карелия, Россия) (стендовый)

VIII. Научно-практическая конференция Музей под открытым небом Проблемы сохранения памятников в городской среде, Санкт-Петербург, Россия, 18 -19 ноября 2021.

14. Зеленская М.С. (Изатулина А.Р., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В.). Образование гипсовых корок на мраморе и известняке (на примере Санкт-Петербурга) (устный).

IX. V Всероссийская научная конференция с международным участием «Водоросли: проблемы таксономии, экологии и использование в мониторинге», Нижний Новгород, Россия, 20-25 сентября 2021.

15. Родина О.А. Сравнительная характеристика метаболитов в биопленках различного состава с участием цианобактерий (устный).

X. Всероссийская конференция «Актуальные вопросы изучения и сохранения растительного мира Арктики и горных районов», Апатиты, Россия, 23-27 августа 2021.

16. Родина О. А. Штаммы рода *Chalicogloea* (Cyanobacteria) в штольнях под Выборгом и парке «Рускеала» (устный).

1.11. Все публикации, информация о которых представлена в пункте 1.9, имеют указание на получение финансовой

поддержки от Фонда:

да

1.12. Информация (при наличии) о публикациях в СМИ, посвященных результатам проекта, с упоминанием Фонда:

Нет

1.13. Изменялся ли в отчетном периоде состав основных исполнителей проекта?

Нет

Основные исполнители проекта в 2021 г.:

Верещагин Олег Сергеевич

Власов Дмитрий Юрьевич

Изатулина Алина Ростамовна

(в случаях изменения состава основных исполнителей проекта, указанных в заявке на участие в конкурсе, в составе отчета представляются сведения об исключении членов научного коллектива из состава основных исполнителей и о новых основных исполнителях проекта в соответствии с формой 2 приложения № 1 к конкурсной документации о проведении конкурса)

1.14. Форма трудового договора с руководителем проекта соответствует указанной в исходной заявке на участие в конкурсе (п. 2.16 Формы 2):

«Организация будет являться основным местом работы (характер работы – не дистанционный): да»

да

1.15. Перечень членов научного коллектива, принимавших участие в проекте в последний год его реализации, которые войдут в состав основных исполнителей заявки открытого публичного конкурса на продление сроков выполнения проектов, поддержанных грантами Российского научного фонда по приоритетному направлению деятельности Российского научного фонда «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами»:

Заполняется в случае участия в указанном конкурсе.

Верещагин Олег Сергеевич

Власов Дмитрий Юрьевич

Изатулина Алина Ростамовна

1.16. Перечень** работ из Плана научного исследования, которые не были выполнены в связи с объективными обстоятельствами (описание работы из Плана научного исследования, подробное пояснение о приведших к невыполнению обстоятельств):**

***** При наличии, в отчете о целевом использовании средств гранта необходимо будет указать объем денежных средств, не затраченных на выполнение работ из Плана научного исследования, которые не были выполнены в связи с объективными обстоятельствами, и которые будут возвращены в Фонд (с учетом понесенных необратимых расходов).*

-

Объем средств, запланированный для выполнения вышеуказанных работ из Плана научного исследования:

0

Перечень работ, которые были выполнены досрочно взамен невыполненных в связи с объективными обстоятельствами (описание работы из Плана научного исследования):

-

Информация о замене работ из Плана научного исследования, которые не были выполнены в связи с объективными обстоятельствами, на иные выполненные работы, которые соответствовали цели выполняемого исследования, с обоснованием такого соответствия и равнозначности замены:

-

Настоящим подтверждаю:

- самостоятельность и авторство текста отчета о выполнении проекта;
- при обнародовании результатов, полученных в рамках поддержанного РНФ проекта, научный коллектив ссылался на получение финансовой поддержки проекта от РНФ и на организацию, на базе которой выполнялось исследование;
- согласие с опубликованием РНФ сведений из отчета (итогового отчета) о выполнении проекта, в том числе в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»;
- проект не имеет других источников финансирования;
- проект не является аналогичным***** по содержанию проекту, одновременно финансируемому из других источников.

***** Проекты, аналогичные по целям, задачам, объектам, предметам и методам исследований, а также ожидаемым результатам. Экспертиза на совпадение проводится экспертным советом Фонда.

Подпись руководителя проекта _____/О.В. Франк-Каменецкая/

Сведения о публикациях по результатам проекта
№ 19-17-00141
«Современное минералообразование при участии микроорганизмов»,
в 2021 году

Приводится в отношении публикаций, имеющих соответствующую ссылку на поддержку РФФ.

(заполняется отдельно на каждую публикацию, для формирования п.1.7. отчета)

Указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях,

положительного решения о регистрации исключительных прав.

В карточке публикации все данные приводятся на языке и в форме, используемой базами данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection), «Скопус» (Scopus) и/или РИНЦ, каждая статья упоминается только один раз (независимо от языков опубликования).

1

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Власов Д.Ю., Щигорец С.Б., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Родина О.А., Степанчикова И.С.

на английском языке: Vlasov D.Yu., Shchigorets S.B., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Rodina O.A., Stepanchikova I.S.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-8866-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004242063>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-9763-9078>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:
нет

2.2. Название публикации

Биообрастание памятника наскального искусства Томская писаница: основные биодеструкторы, влияние на состояние камня

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

петроглифы, сохранение культурного наследия, биообрастания, лишайники, грибы, цианобактерии, литобионтное сообщество, биопленки, кальцификация, биохимическое воздействие, деструкция камня

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы. Материалы международной конференции. Кемерово, изд-во КРИПКиПРО

ISSN (при наличии): ---

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): 978-5-7148-0763-3

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

12-21

Месяц и год публикации: 08.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю.

на английском языке: Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D. Yu.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-7246-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=6701732844>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0002-7725-2041>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

microbial biomineralization, *Aspergillus niger*, humboldtine, siderite, pyrrhotite

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Crystals

ISSN (при наличии): 2073-4352

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать

В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.589

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В.

на английском языке: Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-7246-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=6701732844>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0002-7725-2041>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

Образование гипсовых корок на мраморе и известняке (на примере Санкт-Петербурга)

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

гипсовые корки, мрамор, известняк

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников в городской среде. Сборник научных трудов V научно-практической конференции "Музей под открытым небом". СПб, МедиаКомфорт

ISSN (при наличии): ---

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): 978-5-7937-2112-7

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

35-38

Месяц и год публикации: 11.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях,

положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Родина О.А., Верещагин О.С., Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Панкин Д.В., Митрофанов Н.В., Никитин М.Ю., Васильева К.Ю., Франк-Каменецкая О.В.

на английском языке: Rodina O.A., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Yu., Zelenskaya M.S., Pankin D.V., Mitrofanov N.V., Nikitin M.Yu., Vasileva K.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-7246-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701732844>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0002-7725-2041>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

Cyanobacterial Communities of Carbonate Sediments and Biomineralization in Peterhof Fountains' Water Supply System, Russia

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

microbial community; cyanobacteria; biomineralization; freshwater carbonates

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Minerals

ISSN (при наличии): 2075-163X

e-ISSN (при наличии): 1945-3027

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

11(11), 1199

Месяц и год публикации: 10.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):
<https://www.mdpi.com/2075-163X/11/11/1199>

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.3390/min11111199>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.644

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Родина О.А., Сазанова К.В., Власов Д.Ю.

на английском языке: Rodina O.A., Sazanova K.V., Vlasov D.Yu.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-8866-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004242063>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-9763-9078>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:
нет

2.2. Название публикации

Сравнительная характеристика метаболитов в биопленках различного состава с участием цианобактерий

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

биопленки; литобионтные сообщества; метаболомный анализ; цианобактерии

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ АЛЬГОЛОГИИ

ISSN (при наличии): 2311-0147

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

2(26)

Месяц и год публикации: 11.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):
<http://algology.ru/1702>

2.8. DOI (при наличии)

[https://doi.org/10.33624/2311-0147-2021-2\(26\)-16-23](https://doi.org/10.33624/2311-0147-2021-2(26)-16-23)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

6

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Русаков А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В.

на английском языке: Rusakov A., Kuzmina M., Frank-Kamenetskaya O.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-7246-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701732844>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0002-7725-2041>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

Biofilm Medium Chemistry and Calcium Oxalate Morphogenesis

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

microbe biomineralization; calcium oxalate crystallization; weddellite; whewellite

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Molecules

ISSN (при наличии): 1420-3049

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

да

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

26(16), 5030

Месяц и год публикации: 08.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

<https://www.mdpi.com/1420-3049/26/16/5030>

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.3390/molecules26165030>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

4.412

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Верещагин О.С., Власов Д.Ю., Гимельбрант Д.Е., Панкин Д.В.

на английском языке: Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Yu., Himelbrant D.E., Pankin D.V.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-7246-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701732844>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0002-7725-2041>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:
нет

2.2. Название публикации

COPPER OXALATE FORMATION BY LICHENS AND FUNGI

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

cooper oxalates, moolooite, lichens, microscopic fungi

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Scientific Reports

ISSN (при наличии): 2045-2322

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

да

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.1038/s41598-021-03600-5>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать

В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

5.133

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РНФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Щигорец С.Б., Власов Д.Ю.

на английском языке: Shchigorets S.B., Vlasov D.Yu.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-8866-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=7004242063>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-9763-9078>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

Оценка сохранности петроглифов Музея-заповедника "Томская писаница"

2.3. Год публикации

2021

2.4. Ключевые слова

петроглифы, сохранность, технологии, выбивка, повреждения, каменный материал, кальцитовые натёки, способы защиты

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы. Материалы международной конференции. Кемерово, изд-во КРИПКиПРО

ISSN (при наличии): ---

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): 978-5-7148-0763-3

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

110-114

Месяц и год публикации: 08.2021

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: ---

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

нет

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Родина О.А., Давыдов Д.А., Власов Д.Ю.

на английском языке: Rodina O., Davydov D., Vlasov D.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-8866-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=7004242063>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0001-9763-9078>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:

нет

2.2. Название публикации

LITHOBIOTIC CYANOBACTERIA DIVERSITY OF KARELIAN ISTHMUS

2.3. Год публикации

2.4. Ключевые слова

biofilms, cyanobacteria, lithobiotic communities, Ruskeala marble, rapakivi-granite

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

Biological Communications

ISSN (при наличии): 2542-2154

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

нет

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать

В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

нет

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

0.2

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

да

Пояснения о том, какие работы выполнялись не за счет данного гранта Фонда, как это отражено в публикации (в случаях, если в тексте публикации не отражено за счет каких источников выполнялись отдельные работы – пояснения о причинах отсутствия такой информации и о том, какие работы выполнялись не за счет данного гранта Фонда):

Родина О.А. и Власов Д.Ю. в рамках данного проекта РФФ (19-17-00141) выполняли сбор и камеральную обработку полевого материала, идентификацию цианопрокариот классическими методами, таксономическую и экологическую характеристику выявленных видов. Давыдов Д.А. по проекту РФФ (21-14-00029) выполнял уточняющую идентификацию отдельных культур (21) цианобактерий с использованием молекулярных методов. В тексте статьи соответствующие пояснения приведены.

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФ; размер до 3 Мб в формате pdf)

10

2.1. Авторы публикации

Указываются в порядке, приведенном в публикации в формате Фамилия И.О., Фамилия2 И2.О2., ...

на русском языке: Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Гуржий В.В., Русаков А.В., Власов Д.Ю.

на английском языке: Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Rusakov A.V., Vlasov D.Yu.

WoS Researcher ID (при наличии): <https://publons.com/researcher/J-7246-2013>

Scopus AuthorID (при наличии): <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorid=6701732844>

ORCID (при наличии): <https://orcid.org/0000-0002-7725-2041>

В состав авторов публикации входит аспирант(ы) (интерн, ординатор, адъюнкт) очной формы обучения:
нет

2.2. Название публикации

Oxalate formation by *Aspergillus niger* on manganese ore minerals

2.3. Год публикации

2022

2.4. Ключевые слова

fungal biomineralization, *Aspergillus niger*, manganese oxidation, todorokite, kutnohorite, falottaite, lindbergite, whewellite, weddellite

2.5. Вид публикации

статья

2.6. Название издания (для монографий также указываются название издательства, город)

American Mineralogist

ISSN (при наличии): 0003-004X

e-ISSN (при наличии): ---

ISBN (при наличии): ---

Издание входит в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition, JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных <http://www.scimagojr.com/>):

да

2.7. Выходные данные публикации (номер, том, выпуск, страницы, реквизиты документа о регистрации исключительных прав)

Месяц и год публикации: ---

Адрес полнотекстовой электронной версии публикации (URL) в открытом источнике (при наличии):

2.8. DOI (при наличии)

<https://doi.org/10.2138/am-2021-7651>

Accession Number WoS (при наличии): ---

Scopus EID (при наличии): ---

2.9. Принята в печать (указывается в случае официального принятия к публикации в последующих изданиях, положительного решения о регистрации исключительных прав)

Для принятых к публикации материалов п. 2.7 не заполняется.

да

Письмо из редакции или издательства с извещением об официальном принятии рукописи к публикации: скачать

В формате pdf, до 3 Мб, в том числе электронное письмо.

2.10. Издание индексируется базой данных Web of Science Core Collection

да

2.11. Импакт-фактор издания

По JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, для Scopus – CiteScore (при отсутствии индексирования в Web of Science Core Collection).

3.003

2.12. Издание индексируется базой данных Scopus

да

2.13. Издание индексируется базой данных РИНЦ

да

2.14. Публикация аффилирована с организацией:

да

2.15. В публикации:

В качестве источника финансирования исследования указан грант Российского научного фонда:

да

Указаны иные источники финансирования (в том числе указаны несколько грантов Российского научного фонда), помимо данного гранта Российского научного фонда:

нет

2.16. Файл с текстом публикации

(для материалов в открытом доступе можно не размещать; для монографий представляются отдельные страницы с выходными данными и информацией о поддержке РФФИ; размер до 3 Мб в формате pdf)

скачать

Подпись руководителя проекта _____/О.В. Франк-Каменецкая/

Итоговый отчет о выполнении проекта
№ 19-17-00141
«Современное минералообразование при участии микроорганизмов»

(представляется в последний год практической реализации проекта вместе с отчетом о выполнении проекта)

5.1. Заявленный в проекте план работы на весь срок выполнения проекта, предлагаемые методы и подходы (в соответствии с исходной заявкой на участие в конкурсе)

Проект базируется на широком комплексном междисциплинарном подходе к исследованию процессов взаимодействия живого и неживого вещества в биосфере и опирается на опыт многолетнего научного сотрудничества специалистов Института наук о Земле и биологов СПбГУ. Его реализация предполагает активное использование уникального оборудования 7 ресурсных центров СПбГУ.

Исследование современного минералообразования при участии микроорганизмов (микроскопических грибов, органотрофных бактерий и цианобактерий), предполагается провести на природных и модельных системах с использованием широкого комплекса современных методов наук о Земле и биологии. Моделирование процессов кристаллизации биоминералов, синтез их биомиметических аналогов будет производиться с применением оригинальных методов и подходов, разработанных авторами в процессе работы по грантам РФФИ 13-05-00815-а, РФФИ 16-05-00986 -а (Sturm et al., 2015; Rusakov et al., 2016; Sazanova et al., 2015, 2016).

В ходе полевых работ будет произведен сбор образцов биообрастаний (различных типов биопленок и лишайников) с поверхности горных пород и минералов различного состава: карбонатов, фосфатов, силикатов (Кольский полуостров, республика Карелия, Урал, Хакасия и др.). Сбор цианобактериальных пленок планируется проводить в водной среде в местах современного травертиногенеза (Ленинградская область). Выбор биообрастаний будет производиться с учетом их роли в процессах биогенного минералообразования, определяемой изученной предварительно метаболической активностью микроорганизмов. Выбор подстилающего каменного субстрата – с учетом его растворимости под действием микробных метаболитов, оцененной предварительно по данным модельных экспериментов. Для диагностики видового состава микроорганизмов в биопленках будут применяться специализированные атласы. Для диагностики микроскопических грибов дополнительно будет производиться отбор проб методом отпечатков с поверхности камня на питательную среду и методом смыва (мазка) с поверхности биопленки с последующим посевом на питательную среду. В качестве питательных сред планируется применять агаризованную среду Чапека-Докса и картофельно-глюкозный агар.

Для проведения биохимических исследований будет использована мощная гибридная аналитическая техника, позволяющая получить информацию о составе большинства метаболитов микроорганизмов. Это системы газовой и высокоэффективной хроматографии с масс-селективным детектированием (GC-MS и LC-MS). При выполнении проекта будет применяться метаболомный профайлинг – методологический подход, позволяющий получить максимально полную информацию о метаболитах объекта, так и целевой анализ конкретных веществ. Основным методом будет биохимический анализ малых молекул на базе GC-MS: газовая хроматография-масс-спектрометрия триметилсилильных производных Agilent Maestro и Agilent 5860-5975.

Эксперименты по изучению морфогенеза биоминералов, образующихся при участии грибов и бактерий, последовательности их образования и преобразования, будут проведены в лаборатории микологии биологического факультета СПбГУ. Образцы горных пород и минералов для искусственного заселения (инокуляции) каменного субстрата будут получены из минералогических музеев Санкт-Петербурга (СПбГУ, ВСЕГИИ, Горный университет). Для инокуляции образцов горных пород и минералов (блоков/кусочков размером ~1x1x0,5 см) будут использоваться коллекционные штаммы микроорганизмов, выделенные из воздушной среды в различных экологических условиях. Опыты будут проводиться как с культурами отдельных видов, так и с сообществами микроорганизмов (микромикеты + бактерии).

Выбор тест-культур будет основываться на полученных ранее данных по встречаемости микроорганизмов на поверхности камня в природных условиях, а также литературных сведениях об их роли в выветривании горных пород. Опыты планируется проводить с использованием питательной среды Чапека-Докса в двух вариантах: во влажной камере и в жидкой среде. Во влажной камере условия биоминерализации приближены к природным, но процесс идет очень медленно. В жидкой среде кристаллизация происходит существенно быстрее, чем в природе, но зато такие эксперименты позволяют воспроизвести этот процесс на более поздних этапах. Таким образом, используемый нами подход позволяет проанализировать закономерности биогенной кристаллизации на различных временных стадиях и

при этом существенно сокращает время эксперимента.

Для корректной интерпретации полученных в модельных экспериментах результатов – выявления факторов контролирующих фазовый состав продуктов биомиметических синтезов и морфологию образующихся кристаллов, дополнительно на кафедре кристаллографии Института Наук о Земле СПбГУ будут проведены синтезы абиогенных аналогов биомиметических минералов в более простых системах, из растворов с контролируемым химическим составом.

Кристаллизацию оксалатов и карбонатов кальция планируется проводить методом осаждения из водных растворов (объемом 0,5 и 0.25 л) путем сливания определенных количеств растворов оксалата натрия (NaC_2O_4) или карбоната натрия (Na_2CO_3) и/или гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) с раствором хлорида кальция (CaCl_2) в различных диапазонах значений pH, величину которого регулировать малыми добавками растворов едкого натра или соляной кислоты, с первоначальным перемешиванием раствора и последующей его выдержкой при комнатной температуре (22-25°C) в течение от 5 до 35 суток до полного выпадения осадка. Вариации исходных значений pH растворов варьировать от 1.5 до 9.5 при синтезах оксалатов кальция и от 7.5 до 11.5 при синтезах карбонатов кальция. Полученный осадок отфильтровывать, промывать дистиллированной водой и высушивать на воздухе при комнатной температуре. При синтезах оксалатов кальция в качестве дополнительных компонентов в исходный раствор добавлять различные количества растворов хлорида калия, сульфата магния, нитрата стронция, хлорида железа и гидрофосфата калия, а также различных органических кислот, выделяемых микромицетами – лимонной, янтарной, фумаровой и яблочной. При синтезах карбонатов кальция в качестве дополнительного компонента в исходный раствор планируется добавлять различные количества раствора хлорида магния (MgCl_2).

В ходе всех экспериментов планируется контролировать изменения pH среды.

Поиск биоминералов в природных и синтезированных биопленках, предварительную диагностику кристаллических индивидов предполагается проводить методами световой и сканирующей электронной микроскопии по симметрии и характерной морфологии с использованием специальных атласов (Goldschmidt, 1918; Дэна и др., 1953; Зузук, 2003) и др. литературных источников. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии планируется проводить с контролем локального элементного состава и применять также при изучении стратиграфии поверхностного слоя подстилающих горных пород. На поздних этапах экспериментов и при наличии достаточно большого количества кристаллов в биопленке диагностику кристаллического вещества осуществлять методами порошковой рентгенографии. Идентификацию фаз проводить с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2011). Для изучения кристаллохимии природных и синтезированных кристаллов (анализ нестехиометрии составов, анализ ионных замещений, выявление изоморфных и изодиморфных рядов) привлекать методы монокристалльной и порошковой рентгенографии, для определения фазового состава отдельных зерен и кристаллитов – методы спектроскопии комбинационного рассеяния.

Создание научных основ новых биотехнологий детоксикации тяжелых металлов (биоремедиации) планируется осуществить по результатам модельных экспериментов с участием отобранных в ходе исследований перспективных штаммов микромицетов - активных продуцентов щавелевой кислоты. Эффективность штамма предполагается оценивать по совокупности показателей: интенсивность оксалатной кристаллизации, устойчивость штамма к неблагоприятным воздействиям окружающей среды, скорость его роста и формирования биопленки. Эксперименты будут проводиться в различных трофических условиях и различных условиях минерального питания. Будут выявлены ответные стрессовые реакции на действие металлов, так и физиологические механизмы адаптации к существованию в среде с их высоким содержанием.

Усовершенствование биотехнологий ингибирования коррозии карбонатных материалов памятников и конструкций планируется осуществить по результатам модельных экспериментов с отобранными в ходе исследований перспективными штаммами бактерий (органотрофных и цианобактерий), под действием которых на поверхности каменного субстрата образуется защитная корка из глобул вторичного кальцита и других модификаций карбоната кальция. Эффективность штамма будет оценена по следующей совокупности показателей: интенсивность образования карбонатной корки, ее однородность и плотность; нетребовательность штамма к условиям культивирования, его жизнеспособность в меняющихся условиях окружающей среды. Специальные эксперименты будут проведены на трещеноватых поверхностях для оценки способности штаммов бактерий к залечиванию микротрещин, которая будет определяться с применением методов электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Общий план работы на весь срок выполнения проекта

1. Подготовка обзора литературы по современному минералообразованию при участии микроорганизмов (2019).
2. Изучение метаболитов микробного сообщества, инициирующих процесс биогенной кристаллизации на поверхности горных пород и минералов в воздушной и водной среде (2019-2020).
3. Сбор и исследование комплексом методов образцов биообрастаний (различных типов биопленок и лишайников) на

поверхности горных пород и минералов различного состава в наземной среде (Кольский полуостров, Республика Карелия, Урал, Хакасия и др.) (2019-2020).

4. Сбор и исследование комплексом методов образцов цианобактериальных пленок в водной среде в местах современного травертиногенеза (Ленинградская область и др.) (2019).
5. Обобщение результатов исследования полевого материала. Выявление типоморфных признаков, включая таксономический состав биологических наслоений, связанных с биокристаллизацией (2020-2021).
6. Проведение биомиметических синтезов по получению аналогов биоминералов при участии отдельных микроорганизмов и их ассоциаций (2019-2021).
7. Проведение экспериментов по влиянию химизма среды кристаллизации на биогенное минералообразование (2019-2021).
8. Изучение комплексом инструментальных методов продуктов синтеза (2019-2021).
9. Обобщение результатов модельных экспериментов; выявление последовательности и морфогенетических закономерностей биогенного минералообразования в изученных системах (2019-2021).
10. Обобщение результатов модельных экспериментов и полевых наблюдений; анализ нестехиометрии, ионных замещений, наличия изоморфных и изодиморфных рядов в оксалатах и других биоминералах (2020-2021).
11. Проведение экспериментов по подбору штаммов микроскопических грибов, перспективных для разработки биотехнологий детоксикации тяжелых металлов (2019- 2020).
12. Проведение экспериментов по подбору штаммов органотрофных бактерий и цианобактерий, перспективных для усовершенствования биотехнологий ингибирования коррозии памятников и конструкций из карбонатных пород (2020-2021).
13. Обобщение результатов экспериментов по подбору штаммов микроорганизмов для разработки и усовершенствования биотехнологий. Подготовка предложения по разработке и усовершенствованию биотехнологий. (2021).
14. Написание статей (2019-2021).

Ожидаемые результаты

1. Характеристика метаболитов микробного сообщества, инициирующих процесс биогенной кристаллизации на поверхности горных пород и минералов в воздушной и водной среде.
2. Последовательность и морфогенетические закономерности биогенного минералообразования под действием микроскопических грибов, бактерий и лишайников в различных экосистемах и средах, в том числе в биопленках на поверхности различных горных пород и минералов.
3. Влияние совместного воздействия устойчивых ассоциаций микроорганизмов на биогенное минералообразование.
4. Влияние химизма среды кристаллизации, в том числе содержания питательных веществ, на биогенное минералообразование.

5. Нестехиометрия, ионные замещения, наличие изоморфных и изодиморфных рядов в оксалатах и других биоминералах.

6. Типоморфные признаки, включая таксономический состав биологических наслоений, связанных с биокристаллизацией.

7. Научные основы новых и усовершенствованных долговременных, воспроизводимых, экологически чистых биотехнологий детоксикации тяжелых металлов в различных средах (биоремедиация) и ингибирования коррозии карбонатных материалов памятников и конструкций, находящихся на открытом воздухе.

В результате выполнения проекта будут изучены закономерности современного минералообразования при участии микроорганизмов (микроскопических грибов, бактерий и лишайников) в наземной и водной средах; создана научная основа для разработки и усовершенствования биотехнологий, направленных на улучшение состояния окружающей среды и сохранение материалов памятников и конструкций, находящихся на открытом воздухе.

5.2. Содержание фактически проделанной работы, полученные результаты (за все годы, не более 10 стр.)

1. Подготовка обзора литературы по современному минералообразованию при участии микроорганизмов

Подготовлена обзорная статья по современному минералообразованию при участии микроорганизмов: Dmitry Vlasov, Olga Frank-Kamenetskaya, Marina Zelenskaya, Katerina Sazanova, Aleksei Rusakov, Alina Izatulina «The use of *Aspergillus niger* in modeling of modern mineral formation in lithobiotic systems». Обзор опубликован в книге «*Aspergillus niger*:

2. Изучение метаболитов микробного сообщества, инициирующих процесс биогенной кристаллизации на поверхности горных пород и минералов в воздушной и водной среде (2019-2020).

Исследование метаболитов микробного сообщества, инициирующих процесс биогенной минерализации, проводили в следующих системах:

Монокультуры и ассоциации грибов (*Aspergillus niger*, *Penicillium* sp., *Penicillium chrysogenum*), органотрофных бактерий (*Bacillus subtilis*) и цианобактерий *Gloeocapsa* sp. и *Calothrix* sp.) на жидкой питательной среде Чапека. В данном эксперименте определяли содержание органических кислот и метаболитный состав биомассы микроорганизмов.

Монокультуры и ассоциации грибов и органотрофных бактерий (*Aspergillus niger*+ *B. subtilis* и *P. chrysogenum* + *B. subtilis*) на жидкой питательной среде Чапека с различными концентрациями глюкозы (1, 10 и 30 г/л) с добавлением фрагмента мрамора. Определяли содержание ЭПС и органических кислот в среде.

Монокультуры *Synechococcus* sp, *Lyngbya aeruginosa* f. minor, *Stigonema hormoides* и *Oscillatoria formosa* на среде BG-11 и на среде с BG-11 добавлением высоких концентраций солей CaCl_2 и NaHCO_3 (290 мМ и 0.4 мМ, соответственно). Определяли содержание ЭПС, состав продуктов метаболизма организмов в среде и в биомассе.

Монокультуры *Aspergillus niger* на среде Чапека с сидеритом или пирроотином. Анализировали состав метаболитов в мицелии *A. niger*, состав органических кислот, концентрации железа и марганца в культуральной жидкости.

Определение содержания ЭПС выполнено по методике (Savadogo et al., 2004). Культуральную жидкость центрифугировали при 4000 об / мин в течение 10 мин. Собранный супернатант смешивали с равным объемом холодного этанола и инкубировали при 4 ° С в течение 24 часов. Затем центрифугировали при 2500 об / мин в течение 20 мин. Полученный осадок ресуспендировали в дистиллированной воде вместе с равным объемом ледяного этанола. Далее раствор снова центрифугировали при 2500 об / мин в течение 20 мин. Полученный конечный осадок сушили при 60 ° С и взвешивали.

Для анализа органических кислот культуральную жидкость подкисляли HCl для растворения солей оксалата кальция, а затем пропускали через катионообменную смолу, выпаривали на роторном испарителе (при 400С) и растворяли сухой остаток в пиридине. Далее получали ТМС-производные соединений. Анализ был выполнен на методе ГХ-МС на Газо-жидкостном хроматографе Maestro instrument (Interlab, Russia) с масс-селективным детектором Agilent 5975 В.

Для проведения метаболомного анализа биомассу организмов экстрагировали метанолом, полученный экстракт выпаривали, выполняли дериватизацию соединений и анализировали методом ГХ-МС (описанном выше). Концентрацию железа и марганца в культуральной жидкости определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICP-AES-9000.

3. Сбор и исследование комплексом методов образцов биообрастаний (различных типов биопленок и лишайников) на поверхности горных пород и минералов различного состава в наземной среде (Кольский полуостров, Республика Карелия, Урал, Хакасия и др.) (2019-2020).

Собраны образцы биообрастаний с преобладанием накипных лишайников с различных горных пород и руд с большим содержанием Ca, Cu, Fe, Mg, Ni.

Кольский п-ов: апатит-нефелиновая руда (Хибинский массив), пегматиты щелочных ультраосновных пород (пегматит 60 (67.518548, 32.350509), отвалы Ловозерского рудника (67.859930, 34.427351), граниты и гранитные пегматиты месторождения Куру-Ваара (67.622089, 31.490873), эклогиты (пролив Широкая Салма; 67.518548, 32.350509), нориты (рудное тело Нюд-II; 67.886867, 32.901741), карбонатиты (Ковдорское месторождения, Мурманская область, Кольский п-ов).

Карелия: белый и красный мрамор – Белогорское месторождение (Кондопожский район, вблизи дер. Белая гора); сульфидная медная руда – месторождение Воронов Бор (Медвежьегорский район, между железнодорожными станциями Пергуба и Предмедгорский), железная руда – Койкарское железорудное месторождение (Кондопожский район, вблизи поселка Гирвас), хлоритовый сланец – золоторудное месторождение Новые Пески (Пряжский район, вблизи ж/д станции Новые Пески), горшечный камень (месторождение «Каллиев-Муренваара» на юго-восточном берегу оз.Сегозера, Медвежьегорский р-н); серпентинит (массив Хюрсюля, Суоярвский район);

Музей-заповедник «Томская писаница» (Кемеровская область): сланцеватый карбонатный песчаник.

Камчатка (район вулкана Толбачик): базальтовые вулканические породы, продукты фумарольной активности.

Урал: тальк-магнезит (Шабровское месторождение, Свердловская область), ультраосновные породы (Дунитовое

платиноидное месторождение, Свердловская область), силикатные никелевые руды, (Ново-Черемшанское месторождение, Уфалейский район, Челябинская обл.; Еловское месторождение (Серовский рудный район, Северный Урал) карбонатные медные руды (Меднорудянский месторождение; сульфидное медное месторождение Конжаковско-Серебрянского массива (Иювское плато и гора Серебрянский камень, Свердловская обл.). Памятники исторических Некрополей СПб (биообрастания с преобладанием грибов и водорослей, мхов, лишайников), молодые почвы: гранит, мрамор известняк. Всего собрано 357 образцов (40 образцов – 2019, 139 образцов – 2020, 178 образцов – 2021 год), детально исследовано 120 образцов.

Для диагностики найденных кристаллов и определения их элементного состава были использованы следующие методы: оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (SEM), энерго-дисперсионная рентгеновская (EDX) – спектроскопия). Видовой состав лишайников на различных минералах и горных породах определяли с использованием классического подхода, основанного на прямом микроскопировании проб и идентификации микроорганизмов по совокупности морфологических признаков. Определение лишайников проводили с применением специализированных определителей и атласов.

4. Сбор и исследование комплексом методов образцов цианобактериальных пленок в водной среде в местах современного травертиногенеза (Ленинградская область и др.)

Цианобактериальные пленки были собраны в местах современного травертиногенеза (Ленинградская обл.) и с карбонатного песчаника в Музее-заповеднике «Томская писаница. Видовой состав цианобактерий определяли с использованием двух методических подходов. Первый из них – классический, основан на прямом микроскопировании проб и идентификации микроорганизмов по совокупности морфологических признаков. Этот подход в отчетный период использовали для идентификации цианобактерий и водорослей в водной системе, питающей фонтаны Петродворца. Определение цианобактерий и водорослей проводили с применением специализированных определителей и атласов, а верификацию видов осуществляли в соответствии с современной номенклатурой с использованием электронной базы данных AlgaeBase (algaebase.org). Всего исследовано 50 проб. Второй подход, основанный на использовании молекулярно-генетических методов исследования (метагеномный анализ) использовали для получения максимально полной картины биоразнообразия микроорганизмов по наиболее стабильным генетическим маркерам. Метагеномный анализ был проведен для 6 проб биопленок из типовых местообитаний в районах современного травертинообразования. Основные группы микроорганизмов были выявлены на основании секвенирования гена 16S рРНК. При этом для каждой таксономической группы были применены модификации данного метода, основанные на подборе специфичных праймеров. Молекулярно-генетические исследования были проведены на базе ресурсного центра «Развитие клеточных и молекулярных технологий СПбГУ», а также ООО «Бигль».

5. Обобщение результатов исследования полевого материала. Выявление типоморфных признаков, включая таксономический состав биологических наслоений, связанных с биокристаллизацией

Основная задача обобщения результатов полевых исследований: восстановить условия образования биоминералов. Для ее решения: 1) выявляли общие особенности морфологии кристаллов найденных в биопленках, проводили их сравнение с опубликованными «полевыми» данными и данными экспериментов, проведенных при участии живых организмов; 2) изучали минеральный и элементный состав подстилающего минерального субстрата и элементный состав найденных кристаллов оксалатов. При изучении биоминерализации на Камчатке оценивали изменение элементного состава в шлифе в направлении порода – биопленка. Так как кристаллы оксалатов не возможно найти без привлечения микроскопии, в качестве типоморфных признаков при их поиске в полевых условиях можно использовать только видовой состав лишайников. Поэтому еще одна важная задача при обобщении результатов исследования полевого материала: оценить частоту встречаемости оксалатов в лишайниках разного видового состава и выявить виды, в которых найти оксалаты наиболее вероятно. Для ее решения: 1) идентифицировали видовой состав лишайников во всех пробах, где были найдены оксалаты; 2) обобщили имеющиеся на эту тему литературные данные (для оксалатов Ca опубликовали в журнале Minerals (2019), для оксалатов Cu – в Scientific Reports (2021))

6. Проведение биомиметических синтезов по получению аналогов биоминералов при участии отдельных

микроорганизмов и их ассоциаций.

При участии грибов

Микромицеты. Синтезы при участии грибов *Aspergillus niger* (получение оксалатов железа, меди, кальция, марганца, магния, кобальта на пирротина, сидерите, тальк-хлоритовом сланце, различных мраморах, тодороките, кутногорите, малахите, азурите, гематите, апатит- нефелиновой руде, гидроксил- и фторапатите, а также фоссилизованных зубных тканях животных и Со-содержащем спрессованном порошке синтетического гидроксилапатита) и *Penicillium chrysogenum* (получение оксалатов и карбоната кальция на однородном мраморе) проводили в жидкой питательной среде Чапека-Докса. Исходное значение pH среды - 5,5. Время культивирования – от 2 до 30 суток.

Макромицеты. Синтезы при участии ксилотрофных грибов *Serpula himantoides* (1368), *Serpula lacrymans* (1192), *Antrodia xantha* (1029), *Coniophora puteana* (1370) проводили в жидкой питательной глюкозо-пептонной среде. В среду помещали фрагменты минеральных субстратов: белого однородного кальцитового мрамора, карбоната свинца церуссита, карбоната магния магнезита, карбоната железа сидерита, карбоната меди малахита, сульфида железа пирротина, оксида марганца пиролюзита, а также апатит-нефелиновой руды и кристалла фторапатита. Исходное значение pH среды - 5,5. Время культивирования – от 21 до 30 суток.

При участии бактерий

Органотрофные бактерий. Синтезы по получению карбонатов и оксалатов под действием бактерий рода *Bacillus* (*Bacillus subtilis* и *Bacillus simplex*) с применением питательной среды Чапека-Докса проводили в условиях, отличающихся по степени олиготрофности (в жидкой среде и влажной камере) на поверхности белого однородного кальцитового мрамора. Концентрация глюкозы в среде Чапека-Докса составляла 1, 5, 10 и 30 г / л. Инокуляцию проводили суспензией бактериальных клеток. Количество бактериальных клеток в 1 мл исходной суспензии составило 10⁸. Длительность культивирования составляла: 14, 21, 30, 60 дней. В качестве контроля использовали среду Чапека-Докса с фрагментом мрамора без добавления микроорганизмов. Для экспериментов во влажной камере использовали ту же суспензию клеток микроорганизмов на основе жидкой среды Чапека-Докса, содержащую 30 г/л глюкозы. Суспензию клеток микроорганизмов (0,1 мл) наносили на поверхность мраморного блока. Влажность поддерживали, периодически (раз в две недели) добавляя стерильную дистиллированную воды на дно чашки Петри. Таким образом, экспериментальные условия моделировали рост бактерий на карбонатном субстрате при высокой влажности и минимальном количестве питательных веществ. Период культивирования для различных мраморных блоков составлял от 21 до 90 дней.

Тионовые бактерии. Проведены синтезы по получению на карбонатных породах гипса и других сульфатов под действием тионовых бактерий, выделенных в накопительные культуры из гипсовых корок на карбонатных породах (статуарный итальянский мрамор, рускеальский мрамор, путиловский известняк) памятников Музейных некрополей Санкт-Петербурга. Эксперименты проводили в жидкой селективной питательной среде Бейеринка (для тионовых бактерий), pH среды – 9,2-9,4. Фрагменты белого статуарного мрамора и рускеальского мрамора, пудоожского и путиловского известняка, а также карбонат кальция в виде порошка помещали на дно стерильных чашек Петри, добавляли жидкую среду Бейеринка, после этого добавляли суспензию бактериальных клеток (накопительная культура из гипсовых корок). Опыт проводили, при температуре 22 С0. Контролем служила среда Бейеринка с добавлением в нее мрамора или карбоната кальция в виде мела, но без добавления бактерий. Продолжительность опытов составляла от 30 до 60 суток.

Цианобактерии. Для синтезов использовали штаммы цианобактерий, полученные из международной коллекции "CALU", которая поддерживается в ресурсном центре «Культивирование микроорганизмов» в СПбГУ, самостоятельно выделенные чистые культуры из проб с поверхности мрамора (памятник Лазаревой в Музейном Некрополе 18 века Санкт-Петербурга) и собранные в местах современного травертинообразования в ручьях Ревкузи и Фабричный (Ленинградская область). Все синтезы проводили при комнатной температуре (+ 25° С). В качестве жидкой питательной среды использовали среду 6 Громова. Исходное значение pH среды было равно 7.

Эксперименты по моделированию кристаллизации карбонатов кальция при участии цианобактерий проводили в четырех вариантах:

- 1) В жидкой питательной среде 6 Громова (сходное значение pH среды = 7) при участии цианобактерий (*Phormidium* sp.), входящих в состав природного сообщества, выделенного с мраморного памятника Лазаревой в Музейном Некрополе 18 века Санкт-Петербурга, экспозиция 6 месяцев (1 синтез). При участии 14 коллекционных штаммов цианобактерий: *Synechococcus* sp., *Lyngbya aeruginosocoeulca* f. minor, *Phormidium subfuscum*, *Phormidium favosum*, *Phormidium Pinevich*, *Stigonema hormoides*, *Gloetrichia echinulate*, *Oscillatoria formosa*, *Leptolyngbya* sp. *Pseudanabaena* sp., *Nostoc* sp., str. *Averina*, и еще трёх, полученных из коллекции CALU (Collection of Algae of Leningrad University) экспозиция 6 месяцев.
- 2) В среде Громова 6 теми же штаммами с добавлением кусочка мрамора (экспозиция 9 месяцев).

3) В условиях минерализованной воды (содовые озера), для имитации условий использована жидкая питательная среда «S»: NaHCO_3 – 16.8 г/л; KCl – 1 г/л; NaNO_3 – 2.5 г/л; K_2SO_4 – 1 г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.02 г/л; CaCl_2 – 0.04 г/л; FeSO_4 – 0.01 г/л; K_2HPO_4 – 0.2 г/л; Na ЭДТА – 0.08 г/л. В среде «S» при участии монокультур коллекционных штаммов цианобактерий, указанных выше. Экспозиция 1 месяц (14 синтезов).

4) В воде из ручьев Ривкузи и Фабричный при участии цианобактерий, входящих в состав природных сообществ, обитающих в местах современного травертиногенеза (*Chroococcus* sp., *Geitlerinema* sp., *Gloeocapsa* sp., *Leptolyngbya* sp., *Lyngbya calcaea*, *Phormidium breve*, *Phormidium* sp., *Pseudanabaena* sp., *Rivularia* sp.), экспозиция 6 месяцев, исходное значение pH среды 8,7 – 8,9 (4 синтеза).

5) Монокультуры *Synechococcus* sp, *Lyngbya aeruginosocerulea* f. minor, *Stigonema hormoides* и *Oscillatoria formosa* на среде BG-11 и на среде с BG-11 добавлением высоких концентраций солей CaCl_2 и NaHCO_3 (290 mM и 0.4 mM, соответственно). Экспозиция 1 месяц (8 синтезов).

Синтезы проводили в жидких питательных средах: BG-11 (NaNO_3 - 1г/л; K_2HPO_4 - 0,04 г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,075 г/л; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0,05 г/л; Na_2CO_3 - 0,02 г/л; Na ЭДТА (ТрилонБ) 0,001 г/л; $\text{Fe}^{3+}/\text{NH}_4^+$ -цитрат (коричневый, 16-19% Fe) – 0,006 г/л, лимонная кислота – 0,006 г/л, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,00022 г/л; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,00181 г/л; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,00008 г/л; H_3BO_3 – 0,00286 г/л; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,0004г/л; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,00005г/л) и в модифицированной BG-11 с добавлением высоких концентраций солей CaCl_2 и NaHCO_3 (290 mM и 0.4 mM, соответственно); были использованы штаммы из коллекции живых культур микроорганизмов, хранящейся в СПбГУ Collection of Algae of Leningrad University (CALU): *Synechococcus* sp (CALU 535), *Lyngbya aeruginosocerulea* f. minor (CALU 557), *Stigonema hormoides* (CALU 1407) и *Oscillatoria formosa* (CALU 660). исходное значение pH среды - 7. Параллельно были поставлены контрольные эксперименты без добавления цианобактерий. Биомасса и сформировавшийся осадок были отобраны в стерильные чашки Петри для дальнейшей сушки, приготовлены микроскопические препараты между предметными и покровными стеклами, далее они высушивались при комнатной температуре в течение месяца.

При участии ассоциаций грибов и бактерий

Органотрофные бактерии и грибы. Проведено моделирование отдельных этапов оксалат-карбонатного цикла в сообществах грибов и бактерий. Синтезы проводили с использованием следующих ассоциаций *Penicillium chrysogenum* и бактерий *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* и бактерий *Bacillus subtilis*, а также микромицетами *Penicillium* spp. с бактериями *Bacillus simplex* и *Bacillus subtilis* на поверхности однородного кальцитового мрамора в жидкой питательной среде Чапека-Докса (при переменном содержании глюкозы 1, 5, 10 и 30 г/л) и в условиях дефицита питательных веществ во влажной камере. В экспериментах с жидкой средой мраморные блоки помещали на дно чашек Петри и добавляли 15 мл жидкой среды Чапека-Докса так, чтобы поверхность блоков была покрыта и добавляли суспензию бактериальных клеток и спор грибов. Для экспериментов во влажной камере использовали суспензию клеток микроорганизмов на основе жидкой среды Чапека-Докса, содержащую 30 г/л глюкозы. Суспензию клеток микроорганизмов (0,1 мл) наносили на поверхность мраморного блока. Длительность культивирования составляла: 7,14, 21, 30, 60 и 90 дней.

Цианобактерии, органотрофные бактерии и грибы. Синтезы карбонатов проводили в смешанных культурах цианобактерий с микромицетами (*Cladosporium* sp., *Penicillium* sp.) и органотрофными бактериями *Bacillus subtilis*. Штамм цианобактерии (CALU 794 *Calothrix elenkinii*) был получен из международной коллекции CALU, которая поддерживается в ресурсном центре «Культивирование микроорганизмов» в СПбГУ. Культивирование проводили в жидкой питательной среде Громова (№ 6) с добавлением глюкозы 1%. И кусочков каменного субстрата (гранита-рапакиви и мрамора); экспонировали в течение месяца. Затем часть синтезов продолжили в жидкой среде, а вторая часть была перенесена во влажную камеру и экспонировалась еще в течение месяца. Все синтезы выполняли в трех повторностях.

Всего за период выполнения проекта проведено 592 синтеза.

7. Проведение экспериментов по влиянию химизма среды кристаллизации на биогенное минералообразование

Эксперименты по влиянию химизма среды на оксалатообразованием проводили методом осаждения из водных растворов объемом 500 мл. Регулировку pH исходного раствора проводили, добавляя малые количества растворов гидроксида натрия или соляной кислоты. После осаждения кристаллического осадка его фильтровали, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Водорастворимые фазы высушивали без промывки водой.

Образование оксалатов кальция в средах, содержащих примеси, типичные для биопленок (70 синтезов)

Кристаллизацию оксалатов кальция проводили при различных соотношениях ионов кальция и оксалат ионов при pH 4-8

из растворов, содержащих различные неорганические и органические ионы, характерные для среды биопленок на поверхности каменных памятников и зданий в городской среде (одновалентные катионы Na^+ , K^+ (в виде хлоридов), многовалентные катионы Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} (в виде основных хлоридов и нитратов), а также анионы – сульфат-ионы (SO_4^{2-}), фосфат-ионы (PO_4^{3-}), карбонат-ионы (CO_3^{2-}), и анионы органических кислот (лимонной ($\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$), фумаровой ($\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_4$), яблочной ($\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_5$) и янтарной ($\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$)), выделяемые микроскопическими грибами). Концентрации одновалентных катионов варьировали от 30 до 740 ммоль/л, многовалентных катионов – от 0,04 до 2,0 ммоль/л, сульфат – ионов – 2,0, фосфат-ионов – 3,0 и карбонат-ионов – 5,0 ммоль/л. Содержания органических кислот (от 0.08 до 2.0 ммоль/л) были близки к концентрациям, обусловленным кислотообразующей активностью микроорганизмов.

Образование оксалатов в системе $\text{Ca-Sr-C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ (50 синтезов)

Кристаллизацию твердых растворов $(\text{Ca,Sr})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2$) проводили из смеси растворов CaCl_2 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ при исходных pH растворов от 4,5 до 6,5 в течение 7 суток. Соотношение катионов стронция и кальция в растворах варьировали от 0 до 100% с шагом в 5%, при этом сумма катионов составляла 7,5 ммоль, а суммарная концентрация катионов превышала концентрацию оксалат-ионов в 5 раз. С целью получения кристаллов преимущественно двуводных (Ca,Sr) -оксалатов добавляли в раствор цитрат-ионы (до 6,4 ммоль), что согласно полученным ранее результатам способствует стабилизации образования двуводного оксалата кальция (уэделлита). Отдельно проводили серию синтезов для получения кристаллов для монокристалльного исследования: в течение 10-20 суток при комнатной температуре (22-25°C) и температуре 55°C в диапазоне значений pH растворов от 1,5 до 8,5. Исходное отношение концентрации катионов стронция и концентрации оксалат-ионов было близко к 1:1 (стехиометрическое соотношение), при этом соотношение катионов кальция и стронция в растворах варьировало от 0 до ~ 20% с шагом ~ в 1%.

Оксалатообразование в системе $\text{Cu}^{2+}\text{-C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ (40 синтезов)

Оксалаты меди синтезировали при комнатной температуре (23-25°C) путем добавления в дистиллированную воду растворов основных компонентов - хлорида меди и оксалата натрия или щавелевой кислоты. Соотношения исходных концентраций катионов меди и оксалат-ионов составляло 1:1, 4:1 или 1:4, величину pH раствора варьировали от 2,0 до 10,0 (продолжительность выдержки растворов составляла от 7 до 45 суток).

Оксалатообразование в системе $\text{Me}^{2+}\text{-C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$) (~ 250 синтезов)

Твердые растворы группы гумбольдтина синтезировали при добавлении основных компонентов: MgCl_2 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), MnCl_2 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), FeSO_4 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или их смесей в раствор оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) при комнатной температуре (23-25°C) и величине pH растворов 4,01-9,47 в течение 7-36 суток. Исходные соотношения концентраций катионов в растворах $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ и $\text{Mg}/(\text{Mn}+\text{Mg})$ изменяли от 0 до 100% концентрации Me^{2+} с шагом в 10% (иногда 5%). Оксалаты магния-марганца были синтезированы при трех различных исходных соотношениях суммарной концентрации магния-марганца и концентрации оксалат-ионов в растворе - 4:1, 1:1 и 1:4. Оксалаты железа-магния и железа-марганца были синтезированы при соотношениях суммарной концентрации катионов и концентрации оксалат-ионов 1:1 (стехиометрическое соотношение). Также были проведены синтезы аналогичных рядов оксалатов магния-марганца, железа-магния и железа-марганца с добавлением в исходный раствор цитрат-ионов в количестве 2,0 ммоль/л (в этих синтезах начальные величины pH растворов в диапазоне 5.5-6.5 достигались малыми добавками раствора едкого натра). Лимонная кислота использовалась для моделирования кристаллизации в присутствии микроорганизмов, которые, как известно, являются продуцентами целого ряда органических кислот, том числе щавелевой и лимонной. Кроме синтезов было проведено термодинамическое моделирование перечисленных выше систем с помощью построения диаграмм областей преобладания в программе HYDRA & MEDUSA

Карбонатообразование в системе $\text{Me}^{2+}\text{-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) (~ 170 синтезов)

Кристаллизацию карбонатов кальция проводили методом осаждения из водных растворов путем добавления растворов хлорида кальция (CaCl_2) и карбоната (Na_2CO_3) и/или гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) с первоначальным перемешиванием раствора и последующей его выдержкой в течение от 7 до 160 суток при температуре ~25°C или ~ 3°C до полного выпадения осадка. Вариации исходных значений pH растворов составляли от 7.5 до 11.5. В качестве дополнительного компонента в исходный раствор хлорида кальция добавляли хлорид магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Количество дополнительных катионов магния варьировало от 0 до 30 ммоль.

8. Изучение комплексом инструментальных методов продуктов синтеза

Продукты синтеза модельных экспериментов были изучены на оборудовании Научного парка СПбГУ широким комплексом инструментальных методов: оптическая микроскопия (моно- и стереомикроскопы Leica с цифровым фото модулем), сканирующая электронная микроскопия (Tescan MIRA3 LMU и Jeol JCM-5000 Neoscope, ZeissSupra 40MP, TM 3000 (HITACHI, Япония) с приставкой OXFORD EDXS), порошковая рентгенография (дифрактометры Bruker "D2 Phaser", Rigaku «MiniFlex II», RigakuUltima IV, исследовательский комплекс Rigaku «R-AXIS RAPID»), монокристалльный рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Rigaku Oxford Diffraction XtaLab Synergy, оснащенный 2D гибридным детектором отраженных рентгеновских лучей HyPix-6000, BrukerSmartApex II, BrukerKappaApex II Duo), рамановская спектроскопия (Рамановский спектрометр HoribaJobin-YvonLabRam HR800), гранулометрический анализ (Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Mastersizer 3000), ИК-спектроскопия (Bruker «Vertex 70» с приставкой для регистрации ИК-спектров газов). Для предварительной диагностики синтезированных кристаллических индивидов по симметрии и характерной морфологии применяли оптическую микроскопию и специальные атласы (Goldschmidt, 1918; Дэна и др., 1953; Зузук, 2003). Диагностику продуктов модельных экспериментов осуществляли методами порошковой рентгенографии и локальной рамановской спектроскопии с привлечением электронной микроскопии с контролем локального элементного состава. Изучение морфологии кристаллических индивидов и оценку их размеров проводили методами световой и сканирующей электронной микроскопии. Для изучения кристаллохимии (анализ ионных замещений и нестехиометрии составов, выявление изоморфных и изодиморфных рядов), а также фазовых превращений синтезированных кристаллов использовали методы монокристалльной и порошковой рентгенографии. Элементный состав продуктов синтеза определяли методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЕДХ), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС и рентгенфлуорисцентной спектроскопии. Используемые биологические методы исследования описаны выше в разделах 3,4.

9. Обобщение результатов модельных экспериментов; выявление последовательности и морфогенетических закономерностей биогенного минералообразования в изученных системах

Обобщение результатов модельных экспериментов делали на основе исследования продуктов синтеза и подстилающего субстрата комплексом методов (см. раздел 8). Анализировали фазовый состав продуктов синтеза, последовательность образования фаз, морфологию кристаллов, связи между элементным составом образовавшихся кристаллов и подложки.

10. Обобщение результатов модельных экспериментов и полевых наблюдений; анализ нестехиометрии, ионных замещений, наличия изоморфных и изодиморфных рядов в оксалатах и других биоминералах

Совместное обобщение результатов модельных экспериментов и полевых наблюдений делали на основе исследования продуктов синтеза, кристаллов найденных в биопленках и подстилающей горной породы комплексом методов (см. раздел 8). Анализировали фазовый состав продуктов синтеза и кристаллов в биопленках, последовательность образования фаз в эксперименте, проводили сравнение морфологии природных и синтетических кристаллов, анализировали связи между элементным составом образовавшихся кристаллов и подложки. Такой подход позволял проанализировать морфогенетические закономерности образования биоминералов в изученных системах и выявить факторы, контролирующие их взаимодействие.

11. Проведение экспериментов по подбору штаммов микроскопических грибов, перспективных для разработки биотехнологий детоксикации тяжелых металлов (2019- 2020).

Для первичного скрининга устойчивости микромицетов к тяжелым металлам и способности образовывать оксалаты металлов использовали следующие культуры микромицетов: *Aspergillus niger* Ch 4/07, *Alternaria* sp., *Aureobasidium pullulans*, *Cladosporium cladosporioides*, *Ulocladium* sp., *Penicillium citrinum* L4/07, *Penicillium* sp. 1, *Penicillium* sp. 7, *Penicillium* sp. 8, *Penicillium simplicissimum* IVA-224. Для дальнейшего исследования были выбраны виды *Aspergillus niger*, *Alternaria* sp. и *P. chrysogenum*. Грибы данных видов были отобраны благодаря их относительно высокой устойчивости к тяжелым металлам, а также потенциально различным механизмам адаптации к их воздействию. Для культивирования грибов использовали среду Чапека-Докса. Металлы добавляли в среду в виде сульфатов в концентрациях 2 мМоль для Zn и 0.5 мМоль для Cu. В состав сред входили: NaNO₃ – 35 мМоль, KH₂PO₄ – 7.3 – мМоль, KCl – 6.75 – мМоль, MgSO₄·7H₂O – 2.03 мМоль, FeSO₄·7H₂O – 53 мкМоль. Выбранные концентрации подавляли рост

микромикетов на 30-35%. Концентрации металлов и исследуемые виды были подобраны таким образом, чтобы изменения скорости роста под влиянием металлов было одинаково. Контролем служил вариант без добавления металлов. В процессе опыта оценивали скорость роста (накопление биомассы), образование органических кислот в среде, анализ продуктов метаболизма в мицелии и продукты кристаллизации. Органические кислоты и состав метаболитов мицелия анализировали по методике описанной выше (пункт 2). Продукты кристаллизации исследовали с помощью методов световой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым анализом на микроскопах Tescan MIRA3 LMU и Jeol JCM-5000. Фазовый состав осадков был определен методом рентгенофазового анализа на приборах Bruker «D2 Phaser» (5–60° 2 θ , CuK α -излучение с длиной волны $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$, параметры рентгеновской трубки 30кВ/10мА) при комнатной температуре. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных ICDD PDF-2.

12. Проведение экспериментов по подбору штаммов органотрофных бактерий и цианобактерий, перспективных для усовершенствования биотехнологий ингибирования коррозии памятников и конструкций из карбонатных пород

Выбор штаммов органотрофных бактерий для заживления трещин и снижения пористости мрамора и других карбонатных материалов осуществляли, ориентируясь на их способность продуцировать карбонат кальция (кальцит). Для определения этой способности проводили специальные эксперименты. Использовали среду В4, ранее предложенную рядом авторов для получения под действием бактерий карбоната кальция (кальцита). Состав среды В4: 4 г дрожжевого экстракта, 10 г – глюкозы, 2,5 г – ацетата кальция, 15 г агар-агар на 1 л дистиллированной воды. Для жидкой среды В4 использовали такой же состав компонентов. На этапе 2020 года проводили эксперименты с различными штаммами органотрофных бактерий в агаризованной среде. Всего было исследовано 37 изолятов бактерий, выделенных с различных субстратов (поврежденный камень: известняк мрамор, гранит, бетон со следами биодеструкции). Из их числа были отобраны наиболее перспективные штаммы: *Bacillus subtilis*, *B. thuringiensis*, *B. simplex*, а также вновь выделенные бактериальные изоляты. На этапе 2021 года были проведены эксперименты по образованию вторичного кальцита на поверхности мрамора в жидкой среде В4 под действием наиболее перспективных восьми штаммов бактерий, отобранных в ходе экспериментов в 2020 году: В чашки Петри помещали кусочки мрамора, добавляли питательную среду и суспензию бактериальных клеток. Культивирование микроорганизмов (от 20 до 50 суток) проводили при температуре + 27 ° С. При анализе результатов эксперимента использовали световую и сканирующую электронную микроскопию. Учитывали заполняемость микротрещин на поверхности мрамора кристаллами вторичного кальцита, скорость образования вторичной кальцитовой корки, а также ее толщину и однородность. Наиболее перспективными для дальнейшей работы оказались: *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus* и *Bacillus simplex*. Было проведено 32 синтеза.

13. Обобщение результатов экспериментов по подбору штаммов микроорганизмов для разработки и усовершенствования биотехнологий. Подготовка предложения по разработке усовершенствованию биотехнологий (2021).

Результаты экспериментов по подбору штаммов проанализированы по показателям биохимической (продукция органических кислот и ЭПС) и ростовой активности, способности к детоксикация тяжелых металлов, образованию карбонатов и оксалатов на подстилающих субстратах, адаптационного потенциала. Рассмотрены возможности использования наиболее перспективных штаммов микроорганизмов в биотехнологиях и природоподобных технологиях.

14. Написание статей (2019-2021).

Опубликованы или приняты к печати 24 статьи (WOS, Scopus, РИНЦ)

Все планируемые работы выполнены полностью:

да

5.3. Основные результаты выполнения проекта (не более 10 стр.)

1. Характеристика метаболитов микробного сообщества, инициирующей процесс биогенной кристаллизации на поверхности горных пород и минералов в воздушной и водной среде.

Среди всех исследованных видов микроорганизмов из различных таксономических групп *Aspergillus niger* и грибы

рода *Penicillium* являются основными продуцентами органических кислот, а бактерии *Bacillus subtilis* – продуцентами ЭПС. В отличие от *Aspergillus niger*, монокультуры *P. chrysogenum* обладают способностью образовывать ЭПС при концентрации глюкозы в среде 10 г/л и более, что способствует образованию вторичного кальцита в этих культурах. В составе продуктов метаболизма цианобактерий доминируют сахара, выполняющие средообразующую функцию. В процессе формирования устойчивого сообщества состав метаболитов микроорганизмов меняется по сравнению с монокультурами и, по-видимому, усиливает функционирование адаптивных механизмов грибов, органотрофных бактерий и цианобактерий. Культивирование *Aspergillus niger* на среде Чапека с сидеритом или пирротинном показало, что пирротин в большей степени способствовал продукции органических кислот грибом и переходу железа в растворимую форму, а сидерит подавлял продукция яблочной, янтарной и лимонной кислот, но и стимулировал процессы пластического обмена.

2. Последовательность и морфогенетические закономерности биогенного минералообразования под действием микроскопических грибов, бактерий и лишайников в различных экосистемах и средах, в том числе в биопленках на поверхности различных горных пород и минералов.

Биоминерализация на шлаковых конусах вулкана Толбачик

На примере Камчатки проанализированы факторы и механизмы микробной биоминерализации в экстремальных условиях (по материалам экспедиции 2019 г). Показано, что процессы биоминерализации, которые мы впервые исследовали на шлаковых конусах вулкана Толбачик, вносят значительный вклад в биологическое выветривание вулканических пород. Оксалатная минерализация была обнаружена в 7 видах лишайников, что соответствует ~ 30% от всех видов, найденных нами, и ~ 2% от всех видов описанных в данном регионе. Оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит) и меди (мулуит) были найдены только на шлаковых конусах, возраст которых более 1000 лет. Чем старше шлаковый конус, тем больше на нем видов лишайников и тем больше выделяемой ими щавелевой кислоты. Признаков карбонатной биоминерализации под влиянием цианобактерий в районе Толбачека не обнаружено, что можно объяснить ингибирующим действием кислой кристаллизационной среды. Были найдены кристаллы гипса, связанные с цианобактериями. Мы проанализировали вклад метаболизма лишайников, подстилающей базальтовой породы и окружающей среды в оксалатную биоминерализацию и обнаружили, что на границе подстилающая порода-биопленка, содержание основных элементов базальтов (например, кремния), резко уменьшается, а содержание таких элементов, как Ca, Cu и Pb резко возрастает. В результате Ca и Cu концентрируются в апотециях лишайников в виде оксалатных минералов, а свинец взаимодействует с кристаллами этих минералов (интенсивнее с оксалатами кальция), либо замещая двухвалентные катионы, либо адсорбируясь на их гранях. Отсутствие в биопленках оксалатов железа, магния и других металлов, присутствующих в подстилающей породе, указывает на то, что физико-химические условия кристаллизационной среды в биопленках с преобладанием лишайников неблагоприятны для их образования. Результаты исследований приняты к печати в Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences "XIII Meeting of the Russian Mineralogical Society "Mineralogy in the Entire Space of this World: Problems of Developing a National Mineral Resources Base and Sustainable Management of Mineral Resources", 2021. По материалам подготовлена статья.

Образование оксалатов меди под действием грибов и лишайников

Обобщены результаты по образованию оксалатов меди в природе. Оксалат меди мулуит впервые обнаружен нами в накипном лишайнике *Lecidea inops* на поверхности выветрелой халькопиритовой руды на месторождении Воронов Бор (Центральная Карелия). Согласно литературным данным лишайник *Lecidea inops* является активным продуцентом щавелевой кислоты и вероятность образования в нем оксалатов достаточно высока. Видовое разнообразие лишайников на медной руде месторождения Воронов Бор невелико, что можно объяснить токсичностью двухвалентной меди. Морфология исследуемых кристаллов мулуита, подобна описанной для кристаллов мулуита в биопленках на поверхности медных руд других месторождений (обычно в ассоциации с различными вторичными минералами меди). Мулуит представлен мелкими пластинчатыми кристаллами (часто в виде сростков) с закругленными краями, что указывает на интенсивное, возможно, периодическое растворение. Эта характерная особенность облика кристаллов оксалатов, образующихся в биопленках, является следствием присутствия в лишайниках внутриталломных растворов и периодически происходящих процессов де- и гидратации – естественных процессов, зависящих от изменений погоды (особенно объема осадков) и суточных ритмов влажности и температуры. Присутствие в внутриталломном растворе органических кислот, выделяемых микроскопическими грибами, активизирует процесс растворения. Результаты синтеза мулуита под действием гриба *A. niger* показали, что присутствие железа в среде ингибирует его образование. Кристаллизация под действием гриба найденного в природе оксалата Cu и Na, (минерала уитлеита)

происходит из-за присутствия в среде оксалат-ионов (обеспечиваемых метаболизмом грибов), ионов меди (поступающих из никележелезного субстрата) и ионов натрия (присутствующих в питательной среде Чапека). Редкие находки уиллеита в природе связаны с тем, что он хорошо растворим в воде. Вероятно, этим можно объяснить редкую встречаемость и других оксалатов меди (минералов мидлебакита, фьеммеита и антипинита). Кроме того редкую встречаемость уиллеита и антипинита можно объяснить нетипичными для пород и минералов ассоциациями элементов (Cu + Na и Cu + Na + K), которые должны находиться в окружающей среде во время их образования. Полученные результаты и анализ литературных данных позволяют заключить, что мулуит и другие оксалаты меди являются биоминералами, образующимися в природе в результате реакций продуктов метаболизма живых организмов (лишайников, грибов, птиц, животных и др.) с ассоциированными породами и минералами. По результатам исследования принята к печати статья в Scientific Reports. «Copper oxalate formation by lichens and fungi» DOI: 10.1038/s41598-021-03600.

Оксалаты кальция на поверхности апатит-нефелиновой руды (Кольский п-ов, Россия)

Нами впервые обнаружены оксалаты кальция в талломах лишайников на поверхности апатит-нефелиновых пород Юго-Восточного и Юго-Западного титанит-апатитовых рудных полей Хибинского щелочно-щелочного массива (Кольский полуостров, Северо-Запад Россия). Проанализировано влияние неорганических и органических компонентов среды кристаллизации на фазовый состав и морфологию оксалатов. Фазовый состав и морфология кристаллов оксалатов кальция, обнаруженных в слоевищах лишайников на фторапатитовой подстилающей породе практически такие же, как у кристаллов оксалатов кальция в биопленках на карбонатных породах. Небольшие различия проявляются в морфологии уэдделлита. Кристаллы уэдделлита на апатитовой руде характеризуются дипирамидально-призматической, а не дипирамидальной, как на мраморе, морфологией и на них видны следы расщепления (на мраморе расщепления кристаллов не видно). Известно, что стабилизации уэдделлита на апатитовой руде и развитию граней призмы способствует примесь стронция, которая присутствует в апатитовой руде. Ионы стронция, выщелачиваясь из подстилающей породы могут замещать ионы кальция в оксалате и избирательно адсорбироваться на гранях призмы. Тот же эффект может дать присутствие в среде кристаллизации лимонной кислоты. Только моногидрат оксалата кальция уэвеллит кристаллизуется на поверхности апатитовой руды в эксперименте. Это различие с биопленками указывает на то, что среди комплекса факторов, контролирующих закономерности образования биогенных оксалатов, одна из основных ролей принадлежит метаболической активности организмов литобионтного сообщества, существенно отличающейся от активности отдельных микроорганизмов. Результаты опубликованы в журнале Minerals «Calcium Oxalates in Lichens on Surface of Apatite-Nepheline Ore (Kola Peninsula, Russia)»

Образование оксалатов Ca и Mn под действием гриба *Aspergillus niger* на минералах марганцевых руд

На основе результатов модельных экспериментов 2019 года выявлены закономерности образования оксалатов марганца под действием *A.niger* на подстилающих субстратах, содержащих катионы переменной валентности. Кристаллизация оксалатов под действием гриба изучена *in vitro*. на двух Mn, Ca-содержащих минералах марганцевых руд: оксиде тодороките (Na_{0.36}, Ca_{0.09}, K_{0.06}, Sr_{0.03}, Ba_{0.02})_{0.56} (Mn_{5.53}, Mg_{0.47})_{0.12} · 3-4H₂O и карбонате кутногорита (Ca_{0.77}, Mn_{0.23}) (Mn_{0.74}, Fe_{0.14}, Mg_{0.11}) (CO₃). Тодорокит - один из основных минералов Fe-Mn - конкреций, которые накапливаются на дне океанов, является одним из основных компонентов марганцевых руд. Карбонат кутногорит встречается в более бедных марганцевых рудах осадочного происхождения. Результаты модельного эксперимента выявили более интенсивное выщелачивание ионов Ca (по сравнению с ионами Mn), что приводит к более ранней (по сравнению с оксалатами марганца линдбергитом MnC₂O₄·2H₂O и фаллотаитом MnC₂O₄·3H₂O) кристаллизации оксалатов кальция (преимущественно уэвеллита). Кристаллизация оксалатов марганца на поверхности кутногорита происходит в более кислой (по сравнению с тодорокитом) среде через образование микогенных Mn, Ca-содержащих оксидов, близких по составу и структуре тодорокиту. Возможность структурной эволюции оксалатов марганца, вызванной процессами гидратации и дегидратации, которые ответственны за изменение соотношения линдбергит / фаллотаит обусловлена структурным родством двухводного и трехводного оксалатов марганца. Аморфизация фаллотаита в интервале температур 70-80 °C свидетельствует о том, что образование линдбергита при дегидратации фаллотаита может происходить через аморфный прекурсор. По результатам исследования опубликована статья в American Mineralogist «Oxalate formation by *Aspergillus niger* on manganese ore minerals» DOI: <https://doi.org/10.2138/am-2021-7651>.

Образование оксалата железа гумбольдтина под действием гриба *Aspergillus niger*

Эксперименты с участием гриба *A. niger* показали, что двухводный оксалат железа гумбольдтин может образовываться под действием, обитающих на Fe-содержащих субстратах микроскопических грибов. Гумбольдтин был получен на карбонате двухвалентного железа сидерите $Fe_{0.81-0.88}Mg_{0.08-0.12}Mn_{0.04-0.07}CO_3$ и сульфиде пирротине $Fe_{1.04-1.22}S_{1.66-2.02}$. в значительной степени замещённом плохо окристаллизованными оксидами и гидроксидами железа (валентность железа выше двух). На выветрелой пирротиновой породе, образование гумбольдтина начинается раньше, чем на сидерите, но кристаллизация идет медленнее. Более раннее образование гумбольдтина на пирротине (по сравнению с сидеритом) указывает на то, что процессы биовыщелачивания и кристаллизации на этих субстратах существенно различаются. На уровне гипотезы (по аналогии с тем, что мы наблюдали при моделировании образования под действием *A. niger* оксалатов марганца), это можно объяснить тем, что кристаллизация гумбольдтина идет через сложные окислительно-восстановительные процессы (от Fe^{2+} до Fe^{3+} и наоборот), которые зависят от степени окисления ионов железа в минеральном субстрате и от pH среды кристаллизации. Более медленная кристаллизация гумбольдтина на пирротине по сравнению с сидеритом, связана с его меньшей растворимостью и со значительной разницей в метаболомном профиле *A. niger* на этих субстратах, в первую очередь с количеством выделяемых кислот и их соотношением. Образование на сидерите одноводного оксалата кальция узеллита, можно объяснить присутствием в подстилающей породе в небольшом количестве монтмориллонита, а возможно и вкраплениями других Са-содержащих минералов (например, кальцита), определение которых было за пределами возможностей рентгенофазового анализа. То, что оксалат кальция появляется на сидерите раньше гумбольдтина еще раз подтверждает, уже описанную нами закономерность: более легкое по сравнению с другими катионами биовыщелачивания ионов кальция под действием грибов. Отличия в изменении pH кристаллизационного раствора также связано с интенсивностью биовыщелачивания, а также с метаболизмом гриба на разных субстратах. Наблюдаемые в эксперименте удлиненные кристаллы гумбольдтина с хорошо развитыми гранями призмы, параллельными оси удлинения подобны кристаллам гумбольдтина, найденным в природе. При этом природные кристаллы гумбольдтина характеризуются слегка округлыми ребрами, что типично для кристаллов, образующихся в биопленках с преобладанием лишайников. Примеси, поступающие в среду кристаллизации из подстилающих горных пород, существенно влияют на морфологию кристаллов гумбольдтина и их сростков. Содержащие магний незначительно удлиненные кристаллы гумбольдтина, ограненные двумя призмами, по-разному ориентированными относительно оси удлинения, близки по морфологии двухводному оксалату магния глушинскому. Сферолитоподобные сростки кристаллов гумбольдтина на сидерите типичны для изоструктурного гумбольдтину двухводного оксалата марганца линбергита, полученного под действием *A. niger*.

Результаты проведенных полевых и лабораторных исследования микробной биоминерализации показали, что Метаболизм ассоциаций микроорганизмов существенно отличается от метаболизма отдельных видов, не подчиняется правилу аддитивности и существенно влияет на процессы оксалатообразования в биопленках. Поэтому результаты проведенного модельного эксперимента не позволяют однозначно ответить на вопрос: может ли гумбольдтин образовываться в биопленках, содержащих грибы и лишайники, на железо-содержащих породах. Мы провели детальный поиск оксалатов железа в биопленках с преобладанием лишайников на железных рудах Кольского полуострова (Пирротиновое месторождение, гора Ловчорр, Хибины) и Карелии (Койкарское железорудное месторождение.). Оксалатов железа найти не удалось. В слоевище лишайника на поверхности пирротиновой породы была обнаружена инкрустация гифа микобионта микрогранулами гидроксида железа гетита. На том же месторождении гетит был также обнаружен в лишайниках *Bellemeria alpina* и *Lecidea lapicida*. Образование оксида трехвалентного железа на гифах лишайника, вероятно, связано с легкостью окисления двухвалентного железа на воздухе. Возможно микробное окисление или окисление на воздухе $Fe(II)$ до $Fe(III)$ с последующим гидролизом и осаждением оксидов железа.

По результатам исследования принята у публикации статья в журнале *Crystals* «Iron oxalate humboldtine crystallization by fungus *Aspergillus niger*»

Оксалатообразование под действием ксилотрофных грибов на каменных субстратах

Разработка биотехнологий по утилизации растительных и других трудно разлагаемых отходов с использованием ксилотрофных грибов является одной из актуальных задач современной науки. Для того, чтобы расширить возможности их применения мы изучили взаимодействие четырех видов ксилотрофных грибов (*Serpula himantoides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* и *Coniophora puteana*) с различными каменными субстратами: кальцитовым мрамором, карбонатами свинца (церусситом), магния (магнезитом), железа (сидеритом) и меди (малахитом), а также с сульфидом железа (пирротин), оксидом марганца (пирролюзитом), апатит-нефелиновой рудой и кристаллом фторапатита. Оксалаты металлов под действием ксилотрофных грибов были получены на всех субстратах на 21 и 30 сутки эксперимента. Их морфология подобна морфологии оксалатов, полученным на соответствующих субстратах под

действием *A.niger*

Карбонатообразование под действием цианобактерий

Места современно травертиногенеза (водоводная система Петергофских фонтанов, Ленинградская обл.)

На основании натуральных и модельных экспериментов установлено существенное влияние цианобактерий 15 видов (*Calothrix* sp., *Gloeocapsa* sp., *Synechococcus* sp., *Lyngbya aeruginosocerulea* f. *minor*, *Phormidium favosum*, *Phormidium Pinevich*, *Pseudanabaena* sp. *Nostoc* sp., str. *Averina*., *Gloetrichia echinulate*, *Leptolyngbya* sp. и *Pseudanabaena* sp., *Phormidium subfuscum*, *Stigonema hormoides*, *Gloetrichia echinulate*, *Oscillatoria formosa* и *Leptolyngbya* sp., *Oscillatoria formosa*) на карбонатообразование. Обнаружены глобулы, иголки и веретенообразные сростки кристаллов карбонатов размером до 15 мкм (в среднем 0.5-1.0 мкм) в трихомах и на чехлах цианобактерий. Установленные с помощью микроскопии различия в морфологии новообразованных карбонатов, указывают на формирование как кальцита, так и арагонита под действием цианобактерий. Для ряда образцов показано, что со временем биопленка с доминированием цианобактерий заметно увеличивается в толщине и приобретает слоистую структуру. При этом накопление карбонатов наблюдается как на поверхности, так и в толще биопленки.

Результаты исследования опубликованы в журнале *Minerals* «Cyanobacterial Communities of Carbonate Sediments and Biomineralization in Peterhof Fountains' Water Supply System, Russia

Музей-заповедник «Томская писаница»

На сланцеватых карбонатных песчаниках памятника наскального искусства «Томская писаница» выявлены места разрастания биопленок с доминированием цианобактерий, которые были приурочены к местам образования карбонатных натеков (наслоений) в зонах повышенного увлажнения. Исследования кальцифицированных цианобактериальных наслоений (корок) показали, что они сформированы нитевидными и коккоидными формами цианобактерий и покрыты характерными кристаллами кальцита. Локально в поверхностном слое сохранились только чехлы цианобактерий, окруженные кальцитом. В ходе культивирования в лабораторных условиях установлено, что цианобактериальная биопленка имеет устойчивую тенденцию к росту и аккумуляции кальцита. Со временем (культивирование в течение 2-х лет) биопленка с доминированием цианобактерий заметно увеличилась в толщине и приобрела слоистую структуру. При этом накопление кальцита наблюдается как на поверхности, так и в толще биопленки.

3. Влияние совместного воздействия устойчивых ассоциаций микроорганизмов на биогенное минералообразование

Результаты экспериментов по моделированию ассоциаций грибов *A. niger* и *P. chrysogenum* и бактерий *B. subtilis* показали, что состав продуктов метаболизма, определяющий кристаллизационные процессы в системе, зависит как от видовых особенностей микроорганизмов, так и от трофического фактора. Преимущественное образование оксалата или карбоната кальция определяется составом содержанием органических кислот (в первую очередь, содержанием щавелевой кислоты) и внеклеточным полимерным веществом (ЭПС), выделяемых грибами и бактериями. В ассоциациях *P. chrysogenum* и *B. subtilis* имело место синергетическое накопление ЭПС, обуславливающее процессы кристаллизации карбоната кальция, в то время как в совместной культуре *A. niger* и *B. subtilis* гиперпродукция щавелевой кислоты грибом подавляла рост бактерий и образование ими ЭПС, что приводило к кристаллизации оксалатов кальция. В ассоциациях *A. niger* и *B. subtilis* именно концентрация глюкозы определяла преимущественную кристаллизацию вторичного кальцита или оксалата кальция. В олиготрофных условиях (1 г/л глюкозы) преобладала биосинтетическая деятельность бактерий, что приводило к накоплению в среде ЭПС и отложению вторичного кальцита. При концентрации глюкозы более 10 г/л накапливалась преимущественно щавелевая кислота за счет активности *A. niger* и образовывался оксалат кальция. В ассоциациях *P. chrysogenum* и *B. subtilis* оба организма при глюкозы в среде 10 г/л и более обладали способностью образовывать ЭПС, что приводило к осаждению карбоната кальция в этих системах. Увеличение концентрации глюкозы способствовало как накоплению в среде ЭПС, так и щавелевой кислоты, что приводило к совместной кристаллизации оксалатов и карбонатов кальция. При высокой концентрации глюкозы (30 г/л) кроме щавелевой кислоты в среде накапливались лимонная, яблочная, глюконовая, янтарная и фумаровая кислоты, влияние которых на pH сред и, соответственно, на процессы биоминерализации приводили к стабилизации двуводного оксалата кальция уэдделлита.

Проведенные инструментальные исследования новообразований в ассоциациях цианобактерий с грибами и бактериями методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), комбинированной с энерго-дисперсионным микроанализом выявили различные формы минеральных образований, содержащих кальций. Выявлено замещение клеток *Calothrix elenkinii* кальцитом, формирование минерализованных чехлов. Также отмечены гантелевидные

кристаллы (30-40 мкм), характерные для арагонита, только в жидкой среде в ассоциациях со следующим составом: *Calothrix elenkinii* + *Penicillium* sp., *Calothrix elenkinii* + *Bacillus subtilis*; *Calothrix elenkinii* + *Penicillium* sp., *Calothrix elenkinii* + *Cladosporium* sp. В экспериментах во влажной камере отмечается формирование минерализованных чехлов и мелких глобул размером 0,5-1 мкм. Также во влажной камере на поверхности мрамора в ассоциации (*Calothrix elenkinii* + *Penicillium* sp. + *Cladosporium* sp. + *Bacillus subtilis*) выявлены формы кристаллов характерные для оксалатов. Полученные результаты частично опубликованы в журнале *Crystals* «Carbonate and Oxalate Crystallization by Interaction of Calcite Marble with *Bacillus subtilis* and *Bacillus subtilis*–*Aspergillus niger* Association»

4. Влияние химизма среды кристаллизации, в том числе содержания питательных веществ на биогенное минералообразование.

Образование оксалатов кальция

В результате проведенных синтезов было установлено, что метастабильный уэдделлит может кристаллизоваться в поле стабильности уэвеллита в присутствии малых количества органических кислот, выделяемых микромицетами (лимонной, яблочной, янтарной и фумаровой). В присутствии лимонной кислоты образуется практически монофазный уэдделлит (в виде мелких кристаллов дипирамидальной формы). При добавлении в среду дополнительно яблочной, янтарной или фумаровой кислот (по-отдельности или совместно) количество образующегося уэдделлита значительно уменьшается, а размер его кристаллов существенно возрастает. Присутствие в среде кристаллизации кроме цитрат-ионов одновременно целого ряда типичных для биопленок неорганических примесей приводит к образованию также практически монофазных образцов уэдделлита, состоящих из очень мелких плохо ограненных практически изометричных кристаллов. Добавление тех же неорганических примесей к цитрат-ионам каждой по отдельности или попарно приводит к уменьшению количества кристаллизующегося уэдделлита относительно уэвеллита (особенно в присутствии фосфат-ионов, карбонат-ионов или катионов стронция) с одновременным увеличением размеров кристаллов уэдделлита. Присутствие в среде ионов стронция (в том числе совместно с фосфат-ионами), карбонат-ионов, катионов магния и сульфат-ионов, а также катионов калия (только в значительном количестве) способствует появлению в огранке дипирамидальных кристаллов уэдделлита граней тетрагональной призмы.

Результаты исследований опубликованы в журнале *Molecules* «Biofilm Medium Chemistry and Calcium Oxalate Morphogenesis»

Оксалатообразование в системе Cu^{2+} - C_2O_4 - H_2O

Основной образующейся фазой в данной системе является наиболее распространенный в природе оксалат меди (мулуит) $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в виде мелкокристаллического осадка голубого цвета (рН - от 2,0 до 6,0, соотношение катионов меди и оксалат-ионов 4:1). При рН раствора 7,0-8,0 кроме мулуита образуется карбонат натрия-меди. При соотношении катионов меди и оксалат-ионов 1:4 мулуит образуется только в области рН растворов от 2,0 до 4,0. При больших рН растворов (вплоть до 7,0-7,5) мулуит не образуется, а при значительно более высоких концентрациях основных компонентов образуются темно-синие прозрачные игольчатые водорастворимые кристаллы (размером до 10 мм в длину и до 0,5 мм в толщину), уитлеита ($\text{CuNa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При рН растворов от 8,0 до 10,0 образуются различные карбонаты натрия и меди. Образование кристаллов мулуита в природных образцах определяется соотношением концентраций катионов меди и оксалат-ионов в среде кристаллизации, рН растворов.

Оксалатообразование в системе Me^{2+} - C_2O_4 - H_2O (Me^{2+} = Fe, Mg, Mn)

Проведено многостороннее изучение синтетических аналогов минералов группы гумбольдина (глушинскита, линдбергита и гумбольтина). Результаты термодинамического моделирования совпадают с результатами фазового состава, показывают области сосуществования отдельных фаз при соотношении катионов примерно 0,4, а также присутствие поля устойчивости водной формы оксалата железа в системах Fe – Mg, Mn – C_2O_4 – H_2O . Также по данным фазового анализа зафиксированы безводный и трехводный оксалат марганца. Проведенные исследования показывают, что морфология синтезированных кристаллов меняется при изменении концентрации катионов. Для всех рассмотренных рядов для кристаллов с соотношением катионов 0,4 - 0,8 характерны расщепленные сростки. Например, в ряду глушенскит – линдбергит из растворов со стехиометрическим соотношением катионов и оксалат-ионов (1:1) кристаллизуются: при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0,1$ линдбергит в виде удлинённых уплощённых кристаллов или, чаще, их двойниковых сростков размером до 300 мкм., при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = \leq 0,40$ образуются пластинчатые сдвойникованные кристаллы линдбергита со множеством отщепленных пластинчатых субиндивидов, при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \approx 0,4 - 0,6$ образуются сферолиты пластинчатых сростков линдбергита и глушенскита, при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = 0,8$ образуются удлинённые изометрические кристаллы глушенскита, покрытые крупными угловатыми ровными ступенями, при $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \approx 0,85$ образуются кристаллы глушенскита псевдооктаэдрического габитуса различного размера (до 50-100 мкм).

Влияние питательных веществ рассмотрено в пункте 3 ожидаемых результатов.

5. Нестехиометрия, ионные замещения, наличие изоморфных и изодиморфных рядов в оксалатах и других биоминералах.

Система Ca-Sr -C2O4- H2O.

Впервые экспериментально доказано существование двух серий твердых растворов: изоморфной $(Ca,Sr)[C_2O_4] \cdot (2.5-x)H_2O$ (sp.gr. I4/m) и изодиморфной $Ca[C_2O_4] \cdot H_2O$ (sp.gr. P21/c) - $Sr[C_2O_4] \cdot H_2O$ (sp.gr. P $\bar{1}$). Триклинная симметрия моногидрата оксалата стронция подтверждена методом монокристалльного структурного анализа на основании уточнения кристаллической структуры биомиметического кристалла, синтезированного на поверхности мрамора при участии гриба *A.niger*. При близком содержании ионов стронция и кальция в растворе разница между содержанием стронция в растворе и кристаллах оксалатов максимальна (в уэвеллите больше, чем в уэдделлите). На более трудное вхождение стронция в уэвеллит по сравнению с уэдделлитом указывает диссимметризация уэвеллита, проявляющаяся при $Sr/(Ca+Sr) \geq 13\%$. Кристаллизация уэвеллита в виде сферолитов, а уэдделлита в виде отдельных хорошо ограненных кристаллов, свидетельствует о более быстром росте уэвеллита в условиях более высокого пересыщения раствора. Уточнение кристаллической структуры серии синтетических уэдделлитов ($Sr / Ca + Sr = 0, 15, 30, 42, 68$ и 100% в растворе) методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа показало, что содержание стронция в кристалле всегда меньше, чем в растворе и что увеличение содержания стронция в кристалле сопровождается увеличением в нем содержания цеолитной воды. Когда более крупный катион стронция входит в позицию кальция межатомное расстояние (Ca, Sr) -O увеличивается с 2,452 до 2,584 Å. При этом параметры и объем тетрагональной элементарной ячейки также увеличиваются: $a -$ с 12,313 до 12,799 Å, $c -$ с 7,354 до 7,534 Å, $V -$ с 1114,9 до 1234,2 Å³. До содержания стронция $\sim 0,40$ арфу увеличение параметров и объема элементарной ячейки происходит не только за счет изменения заселенности позиции кальция, но и за счет увеличения содержания цеолитовой воды (\sim до 0,30 арфу). При дальнейшем увеличении содержания стронция количество цеолитной воды практически не меняется, и дальнейшие изменения элементарной ячейки происходят только за счет вхождения стронция.

Результаты исследований опубликованы в журнале Crystals «Synthesis and characterization of $(Ca,Sr)[C_2O_4] \cdot nH_2O$ solid solutions: variations of phase composition, crystal morphologies and in ionic substitutions»

Система Cu -C2O4- H2O.

Впервые проведено определение кристаллической структуры мулуита методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Исследуемый кристалл был синтезирован при комнатной температуре, $Cu:C_2O_4 = 4:1$, $pH = 5,0-4,7$. Результаты исследования показали ромбическую симметрию (пр.гр. сим. $R\bar{3}m$). Параметры элементарной ячейки; $a = 5.601(3)$, $b = 5.415(1)$, $c = 2.555(1)$ Å; $V = 77.50(6)$ Å³; $Z = 1$. Кристаллическая структура мулуита основана на Cu-центрированных тетрагональных дипирамидах, связанных оксалатными группами в бесконечные цепочки через пару противоположных экваториальных рёбер. Образование координационных полиэдров атомов Cu, где длина связи Cu-O в экваториальной плоскости = 1.850(3) Å, а для апикальных атомов оно существенно возрастает до 2.563(5) Å, становится возможным благодаря эффекту Яна-Теллера. В кристаллической структуре мулуита наблюдается разупорядочение позиций Cu и оксалатных групп. Архитектура структуры, которая не допускает образование больших полостей или каналов, способных вместить молекулы H₂O, свидетельствует в пользу безводной модификации мулуита $Cu(C_2O_4)$. Вода, обнаруженная в структуре мулуита в предыдущих исследованиях, вероятно, является сорбционной, что подтверждается методом ИК-спектроскопии.

Твердые растворы $(Fe,Mg,Mn)C_2O_4 \cdot 2H_2O$ со структурой гумбольдтина.

Увеличение соотношения катионов в растворе во всех трех рядах (Fe-Mg, Mg-Mn, Fe-Mn) сопровождается их увеличением в осадке. При этом параметры элементарной ячейки меняются не монотонно, для графиков характерен перегиб в интервале 0.3-0.5. Для твёрдых растворов глушинскит-линдбергит, синтезированных при стехиометрическом и нестехиометрическом соотношении катионов и оксалат-ионов без лимонной кислоты, на графиках «раствор – кристалл»

наблюдается перегиб при $Mn/(Mg+Mn) = 0.40$. В интервале 0.40 – 1 рост содержания марганца происходит значительно быстрее. Для твёрдых растворов, синтезированных с лимонной кислотой, соотношение катионов в твёрдом веществе меняется единообразно на всём концентрационном интервале. Область сосуществования линдбергита и глушинскита характеризуется соотношением $Mn/(Mg+Mn) = 0.25 - 0.50$, но значительно сужается при наличии в синтезе лимонной

кислоты. Направленность изменения параметров элементарной ячейки растворов ((Mg, Mn) $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), синтезированных при различных условиях, одинакова: параметр b – увеличивается, а параметры a , c и β уменьшаются по мере увеличения соотношения $\text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn})$. Увеличение параметра b хорошо объясняется растяжением вдоль $[010]$ цепочек, состоящих из чередующихся (Mg, Mn)- октаэдров и оксалат- ионов. Уменьшение остальных параметров (a , c и β) можно связать с укорочением или даже разрывом вследствие этого водородных связей между цепочками, которые практически лежат в плоскости (010) . Во всех сериях параметры a , c и β практически не меняются при соотношении $\text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) = 0 - 0.35$. Начиная с соотношения $0.40 \leq \text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0.50$ параметры элементарной ячейки монотонно убывают (a , c , β) либо возрастают (b). При соотношении $0.25 \leq \text{Mn}/(\text{Mg}+\text{Mn}) \leq 0.50$ на графиках зависимости параметров от содержания Mn в растворе наблюдается перегиб либо разрыв. На уровне гипотезы можно предположить, что этот перегиб связан с эффектом Яна Теллера, который приводит к существенному искажению октаэдров. Для объяснения этого эффекта был синтезирован монокристалл глушинскита для рентгеноструктурного исследования. Результаты исследований приняты к печати в Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences "XIII Meeting of the Russian Mineralogical Society "Mineralogy in the Entire Space of this Word: Problems of Developing a National Mineral Resources Base and Sustainable Management of Mineral Resources", 2021.

Системы Me^{2+} -Ca- CO_3 - H_2O (Me= Mg, Ni, Cu, Co).

Результаты модельных экспериментов показали возможность получения монофазных образцов кальцита, арагонита и моногидрокарбоната (МГК) в системах Me^{2+} -Ca- CO_3 - H_2O (Me= Mg, Ni, Cu, Co). Возможность получения МГК в присутствии двухвалентных катионов никеля и меди установлена впервые. Показано влияние времени кристаллизации, температуры, отношения Ca/ CO_3 , отношения Me^{2+} /Ca и pH на фазовый состав и морфологию продуктов синтеза. Получена фазовая диаграмма для МНС, кальцита, арагонита и дипингита в зависимости от pH и концентрации Mg в растворе. Во всех системах с двухвалентными катионами Me^{2+} -Ca- CO_3 - H_2O наблюдается одинаковая зависимость: кальцит является самой стабильной фазой при комнатной температуре и умеренных pH, в то время как моногидрокарбонат стабилен при пониженных температурах и повышенных значениях pH. Показано что МГК может быть стабильным в сухих условиях до двух лет и что время кристаллизации важно для преобразования аморфного карбоната кальция в МГК. Впервые на основе регулярного изменения параметров элементарной ячейки доказана возможность вхождения магния в структуру МГК, при этом отсутствие единой зависимости параметров элементарной ячейки синтетических аналогов МГК от отношения Me^{2+} /Ca в растворе и друг от друга (a/c) может указывать на сложный механизм вхождения двухвалентных катионов в структуру МГК, затрагивающих одновременно содержания воды и метрику витых колонок. Полученные параметры элементарной ячейки для кальцита, подтверждают вхождение магния и кобальта в кристаллическую структуру кальцита и указывают на отсутствие изоморфизма относительно катионов никеля и меди. Изучена серия монофазных образцов арагонита, исследование которых показало, что катионы Me^{2+} не входят в кристаллическую структуру арагонита.

Результаты исследования частично опубликованы в журнале American Mineralogist «Effect of magnesium on monohydrocalcite formation and unit-cell parameters» DOI: <https://doi.org/10.2138/am-2021-7673>

6. Типоморфные признаки, включая таксономический состав биологических наслоений, связанных с биокристаллизацией.

БИОПЛЕНКИ С ПРЕОБЛАДАНИЕМ ЛИШАЙНИКОВ

Морфология кристаллов оксалатов.

Для найденных в лишайниках кристаллов оксалатов кальция и меди характерны неровные поверхности граней и округлые ребра, что указывает на интенсивное, возможно, периодическое, растворение в результате воздействия внутриталломных растворов и характерных для лишайников циклов дегидратации / регидратации.. Присутствие во внутриталломном растворе органических кислот, выделяемых лишайниками и всегда присутствующими в них микроскопическими грибами, делает процесс растворения еще более активным. Морфология кристаллов оксалатов в биопленках, обычно, существенно отличается от морфологии кристаллов, полученных на тех же горных породах под действием гриба в лабораторных условиях. В условиях эксперимента часто в результате расщепления образуются регулярные сростания (в виде стопок или сферолитоподобные), которые в природе отсутствуют. Это позволяет заключить, что ионное пересыщение растворов и скорость роста кристаллов оксалатов в биопленках не так высоки, как в условиях эксперимента.

Видовой состав лишайников.

Оксалаты кальция и меди были найдены в талломах лишайников на поверхности различных горных пород и минералов. Всего было идентифицировано 24 вида лишайников, из них в следующих 19 видах впервые: *Farnoldia jurana* и *Polysporina simplex* (апатит-нефелиновая порода, Кольский п-в), *Gyalecta jenensis* (тивдийский мрамор, Карелия), *Porpidia soledizodes*, *Porpidia macrocarpa* f. *nigrocruenta*, *Porpidia macrocarpa* f. *macrocarpa* (железная руда, Карелия), *Diploschistes gypsaceus*, *Lecanora salina*, *Lecanora* cf. *umbrina* (силикатные породы Юго-Запад Норвегии), *Psylolechia leprosa*, *Sarcogyne hypophaea*, *Rinodina gennarii*, *Ochrolechia subplicans*, *Acarospora squamulosa* (базальтовая вулканическая породы, Камчатка), *Aspicilia cinerea*, *Porpidia crustulata*, *Acarospora glaucocarpa* (талк-хлоритовый сланец, Карелия), *Lecanora dispersa*, *Lecidella stigmatea* (талк-карбонатная и оливин-пироксеновая породы, Урал).

Ранее, согласно литературным данным, оксалаты были обнаружены в 51 виде лишайников, заселяющих различные горные породы и минералы. Из них только 5 видов лишайников, из найденных нами: *Lecanora polytropa*, *Lecidea inops*, *Acarospora cervina*, *Protoparmeliospis muralis* и *Aspicilia* cf. *Contorta* попадают в этот список. Список видов лишайников в которых могут быть найдены оксалаты, расширился за счет наших исследований до 60 видов.

Известно, что видовой состав лишайников зависит от условий окружающей среды и состава подстилающей горной породы. Подавляющее большинство видов лишайников, в которых были описаны оксалаты, являются обитателями Са-содержащих карбонатных пород (таких, как мрамор, известняк, доломит и др.). Наши результаты позволяют говорить о том, что оксалаты кальция образуются в слоевищах лишайников на любых Са-содержащих минералах (силикатах, фосфатах и др.) .

Среди лишайников, устойчивых к загрязнению воздуха, активным продуцентом щавелевой кислоты является лишайник *Lecanora polytropa*, в котором мы нашли одновременно оксалаты кальция и меди с примесью свинца на шлаковых конусах вулкана Толбачик. Этот же лишайник был найден на Кольском полуострове в городе Апатиты. В нем мы впервые нашли оксалаты кальция (до этого находили только оксалат меди мулуит.). Еще один лишайник *Lecidea inops* – один из немногих видов, который способен расти в токсичных условиях на медь-содержащих субстратах. Нами в этом лишайнике на сульфидной медной руде месторождения Воронов Бор (Карелия) был обнаружен оксалат меди мулуит. Большинство находок мулуита на медь содержащих субстратах приурочено к этому лишайнику. Вероятность найти оксалаты в лишайниках увеличивается, если искать лишайники, в которых уже были встречены оксалаты. С осторожностью, связанной с отсутствием надежных статистических данных, можно предположить, что вероятность находки оксалатов в лишайниках *Lecanora polytropa* и *Lecidea inops* достаточно высока.

Обзор видов лишайников, в которых были встречены оксалаты Са и Си, представлен в статьях в *Minerals* «Calcium Oxalates in Lichens on Surface of Apatite-Nepheline Ore (Kola Peninsula, Russia)» и *Scientific Reports* «Copper oxalate formation by lichens and fungi»

ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ

Места современного травертиногенеза (Ленинградская обл).

На основании натуральных и модельных экспериментов установлено существенное влияние следующих цианобактерий (15 видов) на карбонатообразование: *Calothrix* sp., *Gloeocapsa* sp., *Synechococcus* sp., *Lyngbya aeruginosocerulea* f. *minor*, *Phormidium favosum*, *Phormidium Pinevich*, *Pseudanabaena* sp. *Nostoc* sp., str. *Averina*., *Gloetrichia echinulate*, *Leptolyngbya* sp. и *Pseudanabaena* sp., *Phormidium subfuscum*, *Stigonema hormoides*, *Gloetrichia echinulate*, *Oscillatoria formosa* и *Leptolyngbya* sp., *Oscillatoria formosa*.

7. Научные основы новых и усовершенствованных долговременных, воспроизводимых, экологически чистых биотехнологий детоксикации тяжелых металлов в различных средах (биоремедиация) и ингибирования коррозии карбонатных материалов памятников и конструкций, находящихся на открытом воздухе.

Прикладное значение полученных за отчетный период результатов заключается в подборе микроорганизмов, перспективных для применения в биотехнологиях и синтезе биоинспирированных материалов с полезными свойствами. За отчетный период была показана перспективность использования в биотехнологиях бактериально-грибной ассоциации *P. chrysogenum* и *V. subtilis* и ксилотрофных грибов (*Serpula himantioides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* и *Coniophora puteana*.), проведен биоинспирированный синтез двуводного оксалата кобальта, который обладает магнитными свойствами и может быть использован для извлечения кобальта из отходов производства кобальтовых покрытий и др. материалов. Эксперименты по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии грибов показали, что образование нерастворимых оксалатов металлов за счет гиперпродукции щавелевой кислоты не является единственной адаптивной реакцией грибов на избыточное содержание металлов в

среде. Биохимические особенности грибов, связанные с их адаптацией токсигенным воздействиям, способствуют детоксикации тяжелых металлов в определенных условиях, что обязательно надо учитывать в биотехнологиях по детоксикации тяжелых металлов в окружающей среде при участии грибов. Эксперименты по изучению воздействия на мрамор бактерий *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus* и *Bacillus simplex* позволили продвинуться в разработке технологий по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом. Результаты проведенных экспериментов показали, что в биотехнологиях с использованием *B. subtilis*, а также других бактерий, продуцирующих оксалат, время кристаллизации, а также толщину карбонатной корки можно контролировать путем изменения количества глюкозы в среде. В то же время необходимо принять меры для предотвращения загрязнения мраморной поверхности различными микробами, переносимыми по воздуху. Как показывает наш опыт, регулярный плановый уход, связанный с химической очисткой поверхности мраморных памятников, позволяет существенно снизить количество микроорганизмов (в первую очередь микроскопических грибов) на поверхности породы. После такой очистки можно использовать «полезные» бактерии для восстановления поверхности памятника с учетом конкретных параметров среды кристаллизации.

Полученные за отчетный период результаты способствуют созданию научной основы для разработки экологически безопасных экономичных и эффективных биотехнологий.

Все запланированные научные результаты достигнуты:

да

5.4. Описание выполненных работ и полученных научных результатов (в том числе степень выполнения проекта) для публикации на сайте РНФ

на русском языке (до 3 страниц текста, также указываются ссылки на информационные ресурсы в сети Интернет (url-адреса), посвященные проекту)

На природных и модельных системах с использованием оборудования Научного парка СПбГУ проведено изучение современного минералообразования при участии микроорганизмов (микроскопических грибов, органотрофных и тионовых бактерий, цианобактерий, лишайников и микробных ассоциаций). Изучение морфогенетических закономерностей биоминерализации и факторов, контролирующих этот процесс, проводили с применением комплексного оригинального подхода, предполагающего получение генетической информации на основе совместной интерпретации результатов полевых наблюдений и моделирования, которое проводили в двух вариантах: 1. При участии монокультур грибов и бактерий, а также их ассоциаций, варьируя питательность среды биоминерализации; 2. В модельных системах определенного состава, позволяющего выявить закономерности влияния органических и неорганических компонент биообрастаний на биоминерализацию. Предварительно в условиях эксперимента производили отбор штаммов микроорганизмов, исследуя их метаболизм Биоминералы и их синтетические аналоги были исследованы с использованием широкого комплекса методов, включающего оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), порошковую рентгенографию, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, Рамановскую спектроскопию, ИК-спектроскопию, энерго-дисперсионную рентгеновскую (EDX) – спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и рентгенфлюорисцентную спектроскопию, а также современные биологические методы и подходы. Во время отчетного периода были проведены экспедиции на Кольский п-ов, в Карелию, на Урал, на Камчатку, и в Музей-заповедник Томская писаница (Кемеровская область) во время которых с учетом типоморфных признаков, выявленных при предыдущих исследованиях, были собраны образцы биообрастаний с преобладанием накипных лишайников с горных пород и руд, обогащенных Ca, Mg, Fe, Cu, Ni. На Кольском полуострове образцы биопленок с преобладанием накипных лишайников были отобраны с апатит-нефелиновой и железной руд; в Карелии – с халькопиритовой медной и железной руд, доломитизированных мраморов, горшечного камня и серпентинита; на Урале – с тальк-магнезитовой породы, ультраосновных пород, силикатных никелевых руд, сульфидных и карбонатных медных руд; на Камчатке – с базальтовых вулканических пород и продуктов фумарольной активности; а в Музее – заповеднике «Томская писаница» основными критериями для отбора биообрастаний (цианобактериальных матов и биопленок с преобладанием накипных лишайников) была степень выветрелости подстилающего карбонатного песчаника. Кроме того, были собраны образцы цианобактериальных пленок в местах современного травертинообразования (водоводная система Петергофских фонтанов, Ленинградская область) и образцы биообрастаний (с преобладанием грибов и водорослей, мхов, лишайников), а также молодые почвы с поверхности памятников из различных типов камня в Исторических некрополях Санкт-Петербурга. Проведена молекулярно-генетическая идентификация штаммов микроорганизмов (лишайников, грибов, органотрофных бактерий, цианобактерий, а также микробных природных сообществ), как классическим способом, основанном на прямом микроскопировании проб. (таким путем исследовали все собранные биообрастания), так и молекулярно-генетическим

методом. В рамках исследования функциональной роли микробных метаболитов в оксалат-карбонатном цикле изучен метаболизм микроорганизмов, каждый из которых способен выделять как щавелевую кислоту, так и экстраполимерное вещество (EPS), контролирующее карбонатную биоминерализацию (микромицетов *Aspergillus Niger* и *Penicillium chrysogenum* и ассоциаций *A. Niger / P. chrysogenum* и бактерии *Bacillus subtilis*). Продолжено моделирование оксалатной кристаллизации на поверхности различных минеральных субстратов при участии микромицетов и макромицетов (ксилотрофных грибов), карбонатной биоминерализации при участии цианобактерий и сульфатизации карбонатных пород под действием тионовых бактерий. Особое внимание было уделено изучению влияния трофического фактора на биоминерализацию под действием бактерии *B. subtilis* и ассоциаций *A. Niger / P. chrysogenum* и бактерии *B. subtilis*, выявлению условий (pH, содержание щавелевой кислоты и EPS), при которых оксалатная кристаллизация меняется на карбонатную и *vice versa*, а также, биоминерализации на субстратах, содержащих элементы переменной валентности (Mn, Fe). Для расширения и обобщения накопленных знаний по влиянию химизма среды биопленок на биоминерализацию, а также морфологию и кристаллохимию биоминералов были проведены синтезы аналогов встречающихся в биопленках оксалатов кальция и меди, твердых растворов (Fe, Mg, Mn) $C_2O_4 \cdot 2H_2O$ со структурой гумбольдтина и карбонатных фаз (кальцита, моногидрокарбоната и арагонита) с различным содержанием катионов Me^{2+} : Co, Cu, Ni. С целью создания научной основы новых биотехнологий по биоремедиации окружающей среды и сохранению объектов из природных и синтетических карбонатных материалов в условиях промышленных мегаполисов в отчетный период были проведены эксперименты по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии грибов и по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом.

Результаты исследования полевых материалов расширили список видовых составов лишайников, выделяющих щавелевую кислоту и участвующих в биоминерализации и показали, что для найденных в лишайниках кристаллов оксалатов кальция и меди характерны неровные поверхности граней и округлые ребра, что указывает на интенсивное, возможно, периодическое, растворение в результате воздействия внутриталомных растворов и характерных для лишайников циклов дегидратации / регидратации. Присутствие во внутриталомном растворе органических кислот, выделяемых лишайниками и всегда присутствующими в них микроскопическими грибами, делает процесс растворения еще более активным. Морфология кристаллов оксалатов в биопленках, обычно, существенно отличается от морфологии кристаллов, полученных на тех же горных породах под действием гриба в лабораторных условиях. В условиях эксперимента часто в результате расщепления образуются регулярные срастания (в виде стопок или сферолитоподобные), которые в природе отсутствуют. Это позволяет заключить, что ионное пересыщение растворов и скорость роста кристаллов оксалатов в биопленках не так высоки, как в условиях эксперимента.

Обобщение результатов исследования полевых материалов, собранных на шлаковых конусах вулкана Толбачик, позволило установить, что оксалаты образуются только в биопленках на шлаковых конусах, возраст которых более 1000 лет. Чем старше шлаковый конус, тем больше на нем видов лишайников и тем больше, соответственно, выделяемой ими щавелевой кислоты. Кроме того, на Камчатке было обнаружено, что на границе подстилающая порода-биопленка, содержание основных элементов базальтов (например, кремния), резко уменьшается, а содержание таких элементов, как Ca, Cu и Pb резко возрастает. В результате этого кальций и медь концентрируются в апотециях лишайников в виде оксалатных минералов, а свинец взаимодействует с кристаллами этих минералов (интенсивнее с оксалатами кальция), либо замещая двухвалентные катионы, либо адсорбируясь на их гранях. Отсутствие в биопленках оксалатов железа, магния и других металлов, присутствующих в подстилающей базальтовой породе указывает на то, что физико-химические условия кристаллизационной среды в биопленках с преобладанием лишайников неблагоприятны для их образования.

Результаты изучения биоминерализации в биопленках на породах, обогащенных магнием (тальк-хлоритовый сланец, доломитизированный мрамор и др.) показали, что даже, если содержание магния в подстилающей горной породе (и вероятнее всего, и в среде) превосходит содержание кальция, кристаллизуются оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит). Магний присутствующий в среде взаимодействует с оксалатами кальция, либо замещая в них частично кальций, либо избирательно адсорбируясь на гранях растущих кристаллов (часто эти процессы идут параллельно), что сказывается на их морфологии (например, приводит к замедлению роста и увеличению размеров грани призмы уэдделлита).

Впервые детально прослежены (на примере Mn и Fe) закономерности образования оксалатов металлов переменной валентности.

Установлено, что образование оксалатов марганца (двуводного линбергита и трехводного фаллотаита) на поверхности минералов марганцевых руд (тодорокита и кутногорита) и железа (на поверхности сидерита и пирротина) происходит путем сложных окислительно-восстановительных реакций (Me^{2+} в $Mn^{3+}, 4+$ и *vice versa*), которые зависят от валентного состояния иона Me в подстилающем субстрате и pH среды кристаллизации.

Более низкая растворимость кутногорита по сравнению с тодорокитом замедляет кристаллизацию оксалатов марганца,

которая осуществляется в более кислой среде через образование микогенного Mn, Ca- оксида, который по составу и структуре близок к тодорокиту. Соотношение линбергита и фаллотаита контролируется процессами гидратации и дегидратации, осуществление которых облегчается подобием кристаллических структур линбергита и фаллотаита. Аморфизация фаллотаита при 70 – 80 °С позволяет предположить, что образование линбергита при дегидратации фаллотаита происходит через аморфную фазу близкого состава.

Выполненный за отчетный период в условиях эксперимента анализ влияния состава и свойств подстилающих Fe-содержащих субстратов (сидерита и пирротина) на образование оксалата железа гумбольдтина под действием *A. Niger* подтвердил, что процессы биовыщелачивания и кристаллизации на этих субстратах подобны описанным выше для оксалатов марганца, образующихся под действием *A. Niger* на минералах марганцевых руд и, по-видимому, являются общими для оксалатов всех переходных металлов. Кроме того, было установлено, что примеси поступающие в среду кристаллизации из подстилающих горных пород, существенно влияют на морфологию кристаллов гумбольдтина и их сростков, что указывает на адсорбционный механизм их взаимодействия с кристаллизующимся оксалатом железа. С помощью метагеномного анализа и модельных экспериментов было выявлено, что далеко не все гипсовые корки на поверхности памятников Санкт-Петербурга из мрамора и известняка содержат тионовые бактерии. Однако, получение в ряде экспериментов на карбонатных породах под действием сообществ микроорганизмов, выделенных из гипсовой корки, сульфатов кальция (бассанита в 2020 и гипса в 2021), говорит о том, что тионовые бактерии в корках встречаются и могут играть существенную роль в образовании обогащенной гипсом патины (одной из самых опасных болезней уникальных мраморных памятников Санкт-Петербурга). Кроме того, путем моделирования было установлено, что вместе с гипсом под действием присутствующих в пленках бактерий образуется вторичный кальцит, что ранее никогда не отмечали. Вероятно, присутствие кальцита отвечает на вопрос – почему образующаяся на поверхности Петербургских памятников патина является хорошо сцементированной коркой.

Результаты экспериментов с грибом *Penicillium chrysogenum* и ассоциациями *A. Niger/P. chrysogenum* и *B. subtilis* показали, что метаболизм ассоциаций микроорганизмов существенно отличается от метаболизма отдельных видов, не подчиняется правилу аддитивности и существенно влияет на процессы оксалотообразования в биопленках. Динамика кристаллизационных процессов и последовательность кристаллизации оксалатов и карбоната кальция зависят от интенсивности выделения микроорганизмами органических кислот и ЭПС, соотношение которых влияют на pH среды кристаллизации. Показано, что метаболизм *P. chrysogenum* и ассоциаций *A. Niger/P. chrysogenum* и *B. Subtilis* в зависимости от содержания глюкозы в среде способствует как оксалатной так и карбонатной биоминерализации, что указывает на возможность существенного вклада грибов и бактерий в оксалат-карбонатный цикл. В совместной культуре *P. chrysogenum* и *B. Subtilis* активность образования ЭПС значительно выше и осаждение карбоната кальция начинается при меньших содержаниях глюкозы. Определены трофические условия подавления оксалатной/карбонатной кристаллизации при взаимодействии кальцитового мрамора с этими микроорганизмами, что открывает новые возможности для их использования в биотехнологиях по залечиванию трещин на мраморе. Модельные эксперименты по получению аналогов биогенных минералов методом осаждения из водных растворов позволили уточнить закономерности влияния химизма среды на образование и морфологию оксалатов меди, изоструктурных минералов группы гумбольдтина (гумбольдтина, глушинскита и линбергита), а также карбонатов кальция (кальцита, моногидрокальцита и арагонита). Отработаны методы направленного синтеза оксалатов в системе $Cu^{2+} - C_2O_4 - H_2O$: (мулуита, уитлиита и ряда оксалатов меди и натрия, не имеющих пока минеральных аналогов). Впервые методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура синтетического мулуита, которая принципиально отличается от существовавших структурных моделей отсутствием больших полостей или каналов, способных вместить молекулы воды. Показано, что присутствующая в мулуите вода может быть сорбционной. На основании детального анализа изменений параметров элементарной ячейки и морфологии кристаллов в ряду глушинскит – линдбергит, с привлечением результатов термодинамического моделирования, предложена модель взаимодействия примесных катионов с образующимися кристаллами глушинскита и линдбергита при разных соотношениях Mg/Mn в растворе. Уточнены пределы ионных замещений. Выявлены условия получения монофазных образцов кальцита, арагонита и моногидрокальцита в системах $Me^{2+} - Ca - CO_3 - H_2O$ ($Me^{2+} = Ni, Cu, Co$). Показано, что арагонит и моногидрокальцит образуются в узких интервалах значений соотношения Me^{2+}/Ca (Co/Ca – от 0.09 до 0.12, Ni/Ca – от 0.95 до 1.05, Cu/Ca – от 0.85 до 0.95). На основании изменения параметров элементарной ячейки показана возможность вхождения кобальта, никеля и меди в моногидрокальцит и кобальта в кальцит.

Прикладное значение полученных за отчетный период результатов заключается в подборе микроорганизмов, перспективных для применения в биотехнологиях и синтезе биоинспирированных материалов с полезными свойствами. Показана перспективность использования в биотехнологиях бактериально-грибных ассоциации *A. Niger/P. chrysogenum* и *B. subtilis*, а также ксилатрофных грибов (*Serpula himantioides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* и *Coniophora puteana*), проведен биоинспирированный синтез двуводного оксалата кобальта, который

обладает магнитными свойствами и может быть использован для извлечения кобальта из отходов производства кобальтовых покрытий и др. материалов. Эксперименты по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии грибов показали, что образование нерастворимых оксалатов металлов за счет гиперпродукции щавелевой кислоты не является единственной адаптивной реакцией грибов на избыточное содержание металлов в среде. Биохимические особенности грибов, связанные с их адаптацией токсигенным воздействиям, способствуют детоксикации тяжелых металлов в определенных условиях, что обязательно надо учитывать в биотехнологиях по детоксикации тяжелых металлов в окружающей среде при участии грибов. Эксперименты по изучению воздействия на мрамор бактерий *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus* и *Bacillus simplex* позволили продвинуться в разработке технологий по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом. Результаты проведенных экспериментов показали, что в биотехнологиях с использованием *B. subtilis*, а также других бактерий, продуцирующих оксалат, время кристаллизации, а также толщину карбонатной корки можно контролировать путем изменения количества глюкозы в среде. В то же время необходимо принять меры для предотвращения загрязнения мраморной поверхности различными микробами, переносимыми по воздуху., в первую очередь, грибами. Как показывает наш опыт, регулярный плановый уход, связанный с химической очисткой поверхности мраморных памятников, позволяет существенно снизить количество микроорганизмов на поверхности породы. После такой очистки можно использовать «полезные» бактерии для восстановления поверхности памятника с учетом конкретных параметров среды кристаллизации.

В целом, полученные за отчетный период результаты существенно расширяют наши представления о вкладе микроорганизмов биопленок (грибов, бактерий, лишайников) в современное минералообразование и способствуют созданию научной основы для разработки экологически безопасных экономичных и эффективных биотехнологий.

на английском языке

Investigation of modern mineral formation by microorganisms (microscopic fungi, organotrophic and thionic bacteria, cyanobacteria, lichens and microbial associations) on natural and model systems was performed with usage of SPbU Research Park equipment. Investigation of morphogenetic patterns of biomineralization and its controlling factors was performed with complexed original approach assuming obtaining genetical information by combined interpretation of field observation and modelling results. Modelling was performed in two ways: 1. Involving monocultures of fungi and bacteria as well as their associations, varying nutrient content of biomineralization media; 2. In modelling systems of certain composition allowing to reveal patterns of influence of organic and inorganic components of biofouling on biomineralization. Preliminary the selection of strains and research of metabolism were performed. Biominerals and their synthetic analogues were investigated by a wide set of methods including optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (PXRD), single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy, IR-spectroscopy, energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, chromatography - mass spectrometry (GC-MS), mass-spectrometry with inductively coupled plasma, X-ray fluorescent spectroscopy as well as modern biological methods and approaches.

Through the reporting period the expeditions to the Kola peninsula, Karelia, Urals, the Kamchatka peninsula and Tomskaya pisanitsa (Kemerovo region) museum-preserve were carried out and samples of biofilms with predominance of crustose lichens were collected from different rocks and rocks (preferably enriched with Ca, Mg Fe, Cu, Ni) with account of typomorphic features revealed in previous researches. On the Kola peninsula samples of biofilms with predominance of crustose lichens were collected from apatite-nepheline and iron ores; in Karelia – from chalcopyrite copper and iron ores, dolomitized marbles, “pot stone” and serpentinite; on Urals – from talc-magnesite rock, ultrabasic rocks, silicate nickel ores, sulfide and carbonate copper ores; in Kamchatka – from basalt volcanic rocks and products of fumarole activity; in Tomskaya pisanitsa museum-preserve the key criteria for selection of biofouling (cyanobacterial mats and biofilms with crustose lichens predominance) was the degree of weathering of underlying carbonate sandstone. Additionally, samples of cyanobacterial films were taken from places of modern travertine formation (Leningrad reg.) and samples of biofouling (with predominance of fungi, alga, mosses, lichens) as well as young soils from monuments from different rocks in historical necropolises of St.Petersburg. The molecular genetic identification of strains (cyanobacteria, fungi, organotrophic bacteria and microbial nature communities) were performed by classical method based on microscopic examination of samples (all collected biofouling were investigated with this method) as well as molecular genetic method. In order to research functional role of microbial metabolites in oxalate-carbonate cycle the metabolism of microorganisms, each of which is able to excrete oxalic acid as well as extracellular polymeric substance (EPS) which controls carbonate mineralization (*Aspergillus Niger* and *Penicillium chrysogenum* micromycetes, *A. Niger* /*P. chrysogenum* and *Bacillus subtilis* bacteria). The modelling of oxalate crystallization on different mineral substrates involving micro- and macromycetes (xylotrophic fungi), carbonate biomineralization involving cyanobacteria and sulfatization of carbonate rocks under thionic bacteria activity was continued. A special attention was given to investigation of trophic factor influence on biomineralization under *B.Subtilis*, *P. Chrysogenum* and association *A. Niger*/*P. chrysogenum* + *B. subtilis* activity, revealing the conditions (pH, oxalic acid and EPS concentration)

at which oxalate crystallization gives way to carbonate and vice versa as well as biomineralization substrates containing elements with variable valence (Mn, Fe). In order to expand and generalize accumulated knowledge on influence of medium chemistry of biofilms on biomineralization as well as morphology and crystal chemistry of biominerals we performed additional syntheses of analogues of found in biofilms calcium and copper oxalates, solid solutions (Fe, Mg, Mn) $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with humboldtine crystal structure and carbonate phases (calcite, monohydrocalcite, aragonite) with different composition of cations Me^{2+} : Co, Cu, Ni. With an aim of creation of scientific basis of new biotechnologies on environment bioremediation and preserving of nature and synthetic carbonate materials in industrial megapolises in the reporting period experiments on researching biochemical aspects of detoxication of heavy metals involving fungi and crack repairing and lowering the porosity of limestone and marble by bacterial calcite were performed.

Results of field materials investigation have widened the list of species composition of lichens excreting oxalic acid and participating in biomineralization. Jagged faces and rounded edges are characteristic for calcium and copper oxalates found in lichens which indicates intensive (perhaps, periodic) dissolution as the result of the activity of inter-thalli solution and typical for lichens cycles of dehydration/rehydration. Dissolution process becomes even more active by presence in inter-thalli solution of organic acids that always contain microscopic fungi as well.

Morphology of oxalate crystals in biofilms usually greatly differs from morphology of crystals obtained on the same rocks under fungi activity in laboratory conditions. As the result of splitting regular accretions (stacks or spherulites) are formed in the experiment, but not found in nature. This allows to conclude that ionic oversaturation and crystal growth velocity in biofilms is not as high as in the experiment.

Generalization of the results obtained by investigating field materials from slag cones of Tolbachik volcano allowed to find out that oxalates are formed only in biofilms of slag cones that are older than 1000 years. The older slag cone is, the more species of lichens are present on it and the more oxalic acid is excreted. Moreover, in Kamchatka it was found that concentration of main elements of basalts (like Si) sharply drops and concentration of elements like Ca, Cu and Pb sharply increases on the border underlying rock – biofilm. As the result, calcium and copper concentrate in apothecia of lichens forming oxalate minerals and lead interacts with crystals of these minerals (more intensively with calcium oxalates) by replacing bivalent cations or getting adsorbed on crystal faces. Oxalates of iron, magnesium and other metals of underlying basalt rock are not present in biofilms which points at unfavorable physicochemical conditions of crystallization medium in biofilms with predomination of lichens.

Investigation of biomineralization in biofilms on Mg-enriched rocks (talc-chlorite shale, dolomitized marble, etc.) point that calcium oxalates (whewellite and weddellite) crystallize even if concentration of magnesium greatly exceeds calcium concentration in the rock (and, highly likely, in the medium). Magnesium interacts with calcium oxalates by partially replacing calcium or getting selectively adsorbed on faces of growing crystals (often these processes are going together), which influences their morphology (for example, slower the growth and increase prism face of weddellite). For the first time (on Mn and Fe examples) the regularities of formation of oxalates of variable valence metals were traced in details. It has been established that manganese oxalates (dihydrate lindbergite and trihydrate falottaite) on manganese ores minerals (todorokite and kutnohorite) and iron oxalates (on siderite and pyrrhotite) formation goes with complexed redox reactions ($\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+}, 4+$ and vice versa) depending on valence state of metal ion in underlying substrate and pH of crystallization medium.

Lower solubility of kutnohorite compared to todorokite slows oxalate crystallization which goes in more acidic conditions through formation mycogenic Mn, Ca-oxide which is close to todorokite in composition and structure. Lindbergite and falottaite ratio is controlled by hydration and dehydration processes which are eased by similarity of lindbergite and falottaite crystal structures. Amorphization of falottaite at 70 – 80 °C allows to assume that formation of lindbergite at falottaite dehydration occurs through amorphous phase of similar composition.

Analysis of influence of composition and properties of underlying Fe-containing substrates (siderite and pyrrhotite) on Fe-oxalate humboldtine under *A. Niger* activity performed in the reporting period allowed to establish that processes of bioleaching and crystallization on these substrates are alike those that we have described earlier for manganese oxalates forming under *A. Niger* activity on minerals of Mn ores which differ by density and valence of Mn ions, and probably are same for oxalates of all transition metals. Besides, it was found that impurities entering crystallization medium from underlying rocks significantly influence morphology of humboldtine crystals and their accretions which points on adsorption mechanism of their interaction with crystallizing iron oxalate.

By metagenome analysis and modelling experiments it was found that far from all gypsum crusts on St. Petersburg limestone and marble monuments contain thionic bacteria. However, obtaining of calcium sulfates (bassanite in 2020 and gypsum in 2021) on carbonate rocks under activity of microorganism communities extracted from gypsum crust indicates that thionic bacteria occur in crusts and can play significant role in the formation of gypsum-enriched patina (one of the most dangerous diseases of unique marble monuments of St. Petersburg). Besides, by modelling it was established that secondary calcite is formed along with gypsum under activity of bacteria in films, which has never been pointed out before. Probably,

presence of calcite answers the question why the patina on St. Petersburg monuments is well-cemented crust. Results of experiments with fungi *Penicillium chrysogenum* and associations *A. Niger/P. chrysogenum* and *B. subtilis* have shown that metabolism of associations of microorganisms significantly differs from metabolism of individual species, doesn't follow rule of additivity and significantly influences processes of oxalate formation and biofilms. Dynamic of crystallization processes and sequence of crystallization depend on intensity of excreting organic acids and EPS by microorganisms, while their ratio is controlled by pH. As it was shown, metabolism of *P. chrysogenum* and association *A. Niger/P. chrysogenum* and *B. subtilis* contributes both oxalate and carbonate crystallization depending on glucose concentration in the medium, which points on the possibility of significant contribution of fungi and bacteria in oxalate-carbonate cycle. In association *P. chrysogenum* and *B. subtilis* the activity of EPS formation is significantly higher and precipitation of calcium carbonate starts at lower concentrations of glucose. Trophic conditions of suppression of oxalate/carbonate crystallization during the interaction of calcite marble with these microorganisms were defined, which opens new possibilities in applying them in biotechnologies of curing cracks in marble.

Modelling experiments on acquiring analogues of biogenic minerals by precipitation from water solutions have allowed regularities of influence of medium chemism on formation and morphology of calcium and copper oxalates, solid solutions of humboldtine group (humboldtine, glushinskite, lindbergite), as well as calcium carbonates (calcite, monohydrocalcite, aragonite). The methods of directed synthesis of oxalates in $\text{Cu}^{2+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (moolooite, wheatleyite and other oxalates of copper and sodium without mineral analogues) were worked out. For the first time by single-crystal X-ray analysis the crystal structure of synthetic moolooite was defined and, as it was shown, the water in moolooite can be sorptional since the crystal structure doesn't contain large channels or caverns able to contain water which is the principal difference from previous structural models.

Based on detailed analysis of unit cell parameters variations, thermodynamic modelling and crystal morphology in glushinskite – lindbergite solid solutions the model of interaction between impurity cations with forming crystals of glushinskite and lindbergite at different Mg/Mn ratios was proposed. The limits of ionic substitutions were refined. The conditions for obtaining monophasic samples of calcite, aragonite and monohydrocalcite in systems $\text{Me}^{2+} - \text{Ca} - \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$) were revealed. Aragonite and monohydrocalcite are formed in narrow intervals of Me/Ca ($\text{Co}/\text{Ca}=0.09 - 0.12$, $\text{Ni}/\text{Ca}=0.95 - 1.05$, $\text{Cu}/\text{Ca}=0.85-0.95$). Based on unit cells parameters variations we have shown the possibility of cobalt, nickel and copper entering into monohydrocalcite and cobalt – into calcite.

The applied value of results obtained during the reporting period lies in selection of perspective microorganisms for application in biotechnologies and synthesis of bioinspired materials with useful properties. During the reporting period perspective of using bacteria-fungal association *A. Niger/P. chrysogenum* and *B. subtilis* and xylophilic fungi (*Serpula himantioides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* and *Coniophora puteana*) in biotechnologies was shown; the bioinspired synthesis of Co^{2+} oxalate, which bears magnetic properties and can be used to extract cobalt from wastes of production of cobalt films and other materials, was carried out. Experiments on investigation of biochemical aspects of heavy metals detoxication involving fungi have shown that formation of insoluble metal oxalates by hyper-production of oxalic acid isn't the only adaptive reaction of fungi on excessive concentration of metals in medium. Biochemical peculiarities of fungi related to their adaption to toxigenic interactions contribute to detoxication of heavy metals in certain conditions which is to be taken into account in biotechnologies on detoxication of heavy metals in environment involving fungi. Experiments on investigation of influence of bacteria *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus* and *Bacillus simplex* on marble have allowed to progress in development of technologies on curing cracks and lowering porosity of limestone and marble with bacterial calcite. Results of the experiments carried out show the possibility to control time of crystallization and thickness of carbonate crust by varying the amount of glucose in medium in biotechnologies with usage of *B. subtilis* and other oxalate-producing bacteria. The same time measures to prevent pollution of marble surface by airborne microbes are to be taken. As our experience shows, regular care related to chemical cleaning of marble monuments allows to significantly reduce the number of microorganisms (primarily, microscopic fungi) on the rock surface. After such cleaning "useful" bacteria can be applied to restore the monument surface with specific crystallization medium parameters taken into account. Altogether, the results obtained during the reporting period significantly broaden our views on impact of biofilm microorganisms (fungi, bacteria, lichens) on modern mineral formation and contribute to creation of a scientific basis for the development of environmentally friendly, economical and efficient biotechnologies.

5.5. Перечень публикаций по проекту за весь срок выполнения проекта (заполняется автоматически на основании форм 2о)

1. Бобир С.Ю., Зеленская М.С., Власов Д.Ю., Нестеров Е.М. (Bobir S.Yu., Zelenskaya M.S., Vlasov D.Yu., Nesterov E.M.)

Мониторинг микобиоты каменных памятников музейных некрополей Санкт-Петербурга Проблемы региональной экологии (2019 г.)

-
2. Бобир С.Ю., Зеленская М.С., Гуленко В.М., Власов Д.Ю. (Bobir S.Yu., Zelenskaya M.S., Gulenko V.M., Vlasov D.Yu.) **Влияние защитных мероприятий на микобиоту мраморных памятников в городской среде (на примере музейных некрополей Санкт-Петербурга)** Экология урбанизированных территорий (2019 г.)
-
3. Зеленская М.С., Русаков А.В., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю., Изатулина А.Р., Кузьмина М.А. (Marina Zelenskaya, Aleksei Rusakov, Olga Frank-Kamenetskaya, Dmitry Vlasov, Alina Izatulina, Mariya Kuz'mina) **CRYSTALLIZATION OF CALCIUM OXALATE HYDRATES BY INTERACTION OF APATITES AND FOSSILIZED TOOTH TISSUE WITH FUNGUS ASPERGILLUS NIGER** Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature, Lecture Notes in Earth System Sciences, Springer Nature Switzerland AG O. V. Frank-Kamenetskaya et al. (eds.), Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature, Lecture Notes in Earth System Sciences, pp.581-603. https://doi.org/10.1007/978-3-030-21614-6_31 (2019 г.)
-
4. Русаков А.В., Кузьмина М.А., Изатулина А.Р., Франк-Каменецкая О.В. (Aleksei Rusakov, Mariya Kuz'mina, Alina Izatulina, Olga Frank-Kamenetskaya) **Synthesis and characterization of (Ca,Sr)[C₂O₄] \cdot nH₂O solid solutions: variations of phase composition, crystal morphologies and in ionic substitutions** Crystals Crystals 2019, 9, 654 <https://doi.org/10.3390/cryst9120654> (2019 г.)
-
5. Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю., Рытикова В.В., Парфенов В.А., Мануртдинова В.В., Зеленская М.С. (O. Frank-Kamenetskaya, D. Vlasov, V. Rytikova, V. Parfenov, V. Manurtdinova, and M. Zelenskaya) **Monitoring of the State of St. Petersburg Stone Monuments and the Strategy of Their Preservation** ICAM 2019, Springer Nature Switzerland AG ICAM 2019, pp. 479–482. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0> https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0_118 (2019 г.)
-
6. Франк-Каменецкая О.В., Иванюк Г.Ю., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Калашников А.О., Власов Д.Ю., Полянская Е.И. (Olga V. Frank-Kamenetskaya, Gregory Yu. Ivanyuk, Marina S. Zelenskaya, Alina R. Izatulina, Andrey O. Kalashnikov, Dmitry Yu. Vlasov and Evgeniya I. Polyanskaya) **Calcium Oxalates in Lichens on Surface of Apatite-Nepheline Ore (Kola Peninsula, Russia)** Minerals 9(11), 656 <https://doi.org/10.3390/min9110656> (2019 г.)
-
7. Сазанова К.В., Власов Д.Ю. (Sazanova K.V., Vlasov D.Yu.) **ИЗМЕНЕНИЕ АЦИДОФИЦИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ШТАММОВ ASPERGILLUS NIGER (TIEGH.) ПРИ АДАПТАЦИИ К СТРЕССУ** Микология и фитопатология (2020 г.)
-
8. Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Сазанова К.В., Русаков А.В., Изатулина А.Р. (Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Sazanova K.V., Rusakov A.V., Izatulina A.R.) **THE USE OF ASPERGILLUS NIGER IN MODELING OF MODERN MINERAL FORMATION IN LITHOBIOTIC SYSTEMS** Aspergillus niger: Pathogenicity, Cultivation and Uses, Nova Science Publishers, NY, USA 1-122 (2020 г.)
-
9. Изатулина А.Р., Франк-Каменецкая О.В., Гуржий В.В., Зеленская М.С., Кузьмина М.А. (A.R. Izatulina, O.V. Frank-Kamenetskaya, V.V. Gurzhiy, M.S. Zelenskaya, M.A. Kuz'mina) **CRYSTAL CHEMISTRY OF NATURAL AND SYNTHETIC OXALATES OF HUMBOLDTINE GROUP** Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, Springer Nature Switzerland AG, Cham. Switzerland (2020 г.)
-
10. Сазанова К. В., Зеленская М. С., Бобир С. Ю., Власов Д. Ю. (Sazanova K.V., Zelenskaya M.S., Bobir S.Yu., D. Yu. Vlasova) **Micromycetes in the Biofilms on Stone Monuments of Saint Petersburg** Микология и фитопатология том 54, № 5, с. 329–339 <https://doi.org/10.31857/S0026364820050104> (2020 г.)
-
11. Сазанова К.В., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Власов А.Д., Русаков А.В., Петрова М.А. (Katerina V. Sazanova (nee Barinova), Olga V. Frank-Kamenetskaya, Dmitry Yu. Vlasov, Marina S. Zelenskaya, Alexey D. Vlasov, Aleksei V. Rusakov and Maya A. Petrova) **Carbonate and Oxalate Crystallization by Interaction of Calcite Marble with Bacillus subtilis and Bacillus subtilis–Aspergillus niger Association** Crystals 10, 756 <https://doi.org/10.3390/cryst10090756> (2020 г.)
-
12. Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. (Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu) **MICROBIAL BIOMINERALIZATION : MORPHOGENETIC AND CRYSTAL CHEMICAL PATTERNS** Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, Springer Nature Switzerland AG, Cham. Switzerland (2020 г.)
-
13. Чернышова И.А., Верещагин О.С., Зеленская М.С., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая, О.В. Гимельбрант Д.Е. (Chernyshova I.A., Vereshchagin O.S., Zelenskaya M.S., Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V., Himelbrant D.E.) **CALCIUM AND CUPRUM OXALATES IN BIO-FILMS ON THE SURFACE OF THE CINDER CONES OF TOLBACHIK VOLCANO** Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, Springer Nature Switzerland AG, Cham. Switzerland (2020 г.)
-
14. Верещагин О.С., Франк-Каменецкая О.В., Кузьмина М.А., Чернышева И.А., Шиловских В.В. (Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Kuz'mina M.A., Chernyshova I.A., Shilovskikh V.V.) **Effect of magnesium on monohydrocalcite formation and unit cell parameters** American Mineralogist <https://doi.org/10.2138/am-2021-7673> (2021 г.)
-
15. Власов Д.Ю., Щигорец С.Б., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Родина О.А., Степанчикова И.С. (Vlasov D.Yu., Shchigorets S.B., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Rodina O.A., Stepanchikova I.S.) **Биообрастание памятника наскального искусства**

Томская писаница: основные биодеструкторы, влияние на состояние камня Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы. Материалы международной конференции. Кемерово, изд-во КРИПКиПРО 12-21 (2021 г.)

16. Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. (Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D. Yu.) **Iron oxalate humboldtine crystallization by fungus *Aspergillus niger*** Crystals (2021 г.)

17. Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В. (Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vlasov D. Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.) **Образование гипсовых корок на мраморе и известняке (на примере Санкт-Петербурга)** Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников в городской среде. Сборник научных трудов V научно-практической конференции "Музей под открытым небом". СПб, МедиаКомфорт 35-38 (2021 г.)

18. Родина О.А., Верещагин О.С., Власов Д.Ю., Зеленская М.С., Панкин Д.В., Митрофанов Н.В., Никитин М.Ю., Васильева К.Ю., Франк-Каменецкая О.В. (Rodina O.A., Vereshchagin O.S., Vlasov D. Yu., Zelenskaya M.S., Pankin D.V., Mitrofanov N.V., Nikitin M. Yu., Vasileva K. Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.) **Cyanobacterial Communities of Carbonate Sediments and Biomineralization in Peterhof Fountains' Water Supply System, Russia** Minerals 11(11), 1199 <https://doi.org/10.3390/min11111199> (2021 г.)

19. Родина О.А., Сазанова К.В., Власов Д.Ю. (Rodina O.A., Sazanova K.V., Vlasov D. Yu.) **Сравнительная характеристика метаболитов в биопленках различного состава с участием цианобактерий** ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ АЛЬГОЛОГИИ 2(26) [https://doi.org/10.33624/2311-0147-2021-2\(26\)-16-23](https://doi.org/10.33624/2311-0147-2021-2(26)-16-23) (2021 г.)

20. Русаков А.В., Кузьмина М.А., Франк-Каменецкая О.В. (Rusakov A., Kuzmina M., Frank-Kamenetskaya O.) **Biofilm Medium Chemistry and Calcium Oxalate Morphogenesis** Molecules 26(16), 5030 <https://doi.org/10.3390/molecules26165030> (2021 г.)

21. Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Верещагин О.С., Власов Д.Ю., Гимельбрант Д.Е., Панкин Д.В. (Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vereshchagin O.S., Vlasov D. Yu., Himelbrant D.E., Pankin D.V.) **COPPER OXALATE FORMATION BY LICHENS AND FUNGI** Scientific Reports <https://doi.org/10.1038/s41598-021-03600-5> (2021 г.)

22. Щигорец С.Б., Власов Д.Ю. (Shchigorets S.B., Vlasov D. Yu.) **Оценка сохранности петроглифов Музея-заповедника "Томская писаница"** Древнее искусство в контексте культурно-исторических процессов Евразии: к 300-летию научного открытия Томской писаницы. Материалы международной конференции. Кемерово, изд-во КРИПКиПРО 110-114 (2021 г.)

23. Родина О.А., Давыдов Д.А., Власов Д.Ю. (Rodina O., Davydov D., Vlasov D.) **LITHOBIOTIC CYANOBACTERIA DIVERSITY OF KARELIAN ISTHMUS** Biological Communications (2022 г.)

24. Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Изатулина А.Р., Гуржий В.В., Русаков А.В., Власов Д.Ю. (Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Rusakov A.V., Vlasov D. Yu.) **Oxalate formation by *Aspergillus niger* on manganese ore minerals** American Mineralogist <https://doi.org/10.2138/am-2021-7651> (2022 г.)

5.6. Возникли исключительные права на результаты интеллектуальной деятельности (РИД), созданные при выполнении проекта:

Нет

5.7. Публикационные показатели реализации проекта

(нарастающим итогом, данные формируются автоматически)

Показатели публикационной активности приводятся в отношении публикаций, имеющих соответствующую ссылку на поддержку Российского научного фонда.

Плановые значения указываются только для показателей, предусмотренных соглашением.

Показатели	Единица измерения	2019 г.		2019-2020 г.		2019-2021 г.	
		план	факт	план	факт	план	факт
Количество публикаций по проекту членов научного коллектива в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) или «Скопус» (SCOPUS)	Ед.	3	5	7	13	12	22
в том числе в изданиях, входящих в первый квартиль (Q1) по импакт-фактору JCR Science Edition или JCR Social Sciences Edition, по SJR (принадлежность издания к Q1 в Scopus определяется по базе данных http://www.scimagojr.com/)	Ед.		0		1		4
Число цитирований публикаций по проекту членов научного коллектива в научных журналах, индексируемых в международной базе данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) в отчетном году	Ед.		0		10		21

5.8. Научным коллективом опубликовано с указанием на получение финансовой поддержки от Фонда по направлению научного исследования не менее 12 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science Core Collection) или «Скопус» (Scopus):

да

Сведения о публикациях требуют корректировки (в том числе имеется дублирование)

нет

5.9. Возможность практического использования результатов проекта в экономике и социальной сфере (при наличии, в том числе формирование научных и технологических заделов, обеспечивающих экономический рост и социальное развитие Российской Федерации, создание новой или усовершенствование производимой продукции (товаров, работ, услуг), создание новых или усовершенствование применяемых технологий)

Прикладное значение полученных за отчетный период результатов заключается в подборе микроорганизмов, перспективных для применения в биотехнологиях и синтезе биоинспирированных материалов с полезными свойствами. За отчетный период была показана перспективность использования в биотехнологиях бактериально-грибных ассоциации *A.Niger/P. chrysogenum* и *B. subtilis*, а также ксилатрофных грибов (*Serpula himantioides*, *Serpula lacrymans*, *Antrodia xantha* и *Coniophora puteana*), проведен биоинспирированный синтез двухвалентного оксалата кобальта, который обладает магнитными свойствами и может быть использован для извлечения кобальта из отходов производства кобальтовых покрытий и др. материалов. Эксперименты по изучению биохимических аспектов детоксикации тяжелых металлов при участии грибов показали, что образование нерастворимых оксалатов металлов за счет гиперпродукции щавелевой кислоты не является единственной адаптивной реакцией грибов на избыточное содержание металлов в среде. Биохимические особенности грибов, связанные с их адаптацией токсигенным воздействиям, способствуют детоксикации тяжелых металлов в определенных условиях, что обязательно надо учитывать в биотехнологиях по детоксикации тяжелых металлов в окружающей среде при участии грибов. Эксперименты по изучению воздействия на мрамор бактерий *Brevibacterium oidinum*, *Bacillus flexus* и *Bacillus simplex* позволили продвинуться в разработке технологий по залечиванию трещин и снижению пористости известняка и мрамора бактериальным кальцитом. Результаты проведенных экспериментов показали, что в биотехнологиях с использованием *B. subtilis*, а также других бактерий, продуцирующих оксалат, время кристаллизации, а также толщину карбонатной корки можно контролировать путем изменения количества глюкозы в среде. В то же время необходимо принимать меры для предотвращения загрязнения мраморной поверхности различными микробами, переносимыми по воздуху. Как показывает наш опыт, регулярный плановый уход, связанный с химической очисткой поверхности мраморных памятников, позволяет существенно снизить количество микроорганизмов (в первую очередь

микроскопических грибов) на поверхности породы. После такой очистки можно использовать «полезные» бактерии для восстановления поверхности памятника с учетом конкретных параметров среды кристаллизации.

В целом, полученные за отчетный период результаты способствуют созданию научной основы для разработки экологически безопасных экономичных и эффективных биотехнологий.

Настоящим подтверждаю:

- самостоятельность и авторство текста отчета о выполнении проекта;
- при обнародовании результатов, полученных в рамках поддержанного РНФ проекта, научный коллектив ссылаясь на получение финансовой поддержки проекта от РНФ и на организацию, на базе которой выполнялось исследование;
- согласие с опубликованием РНФ сведений из итогового отчета о выполнении проекта, в том числе в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»;
- проект не имел других источников финансирования;
- проект не являлся аналогичным***** по содержанию проекту, одновременно финансируемому из других источников.

***** Проекты, аналогичные по целям, задачам, объектам, предметам и методам исследований, а также ожидаемым результатам. Экспертиза на совпадение проводится экспертным советом Фонда.

Подпись руководителя проекта _____/О.В. Франк-Каменецкая/

Изменения в составе участников

Верещагин Олег Сергеевич

Власов Дмитрий Юрьевич

Изатулина Алина Ростамовна

Штурм Елена Владимировна [Исключен](#)