

А. С. ДОЛОбОВСКАЯ, В. И. РЕМИЗОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В АЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГЕТЕРОТРОФНОЙ МИКРОФЛОРОЙ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 IX 1971)

Наиболее интенсивные превращения и перемещения химических элементов в биосфере осуществляются микроорганизмами⁽³⁾. Роль их в процессах выветривания первичных алюмосиликатов освещена достаточно подробно^(2, 6, 7), значение же геохимической деятельности микрофлоры в превращении глинистых минералов рассматривается только в отдельных работах^(4, 9).

Устойчивость глинистых минералов в гипергенных условиях, в связи с адсорбцией разнообразных органических веществ и проявлениями жизнедеятельности адсорбированных микроорганизмов, определяется характером процессов на поверхности раздела твердое тело — жидкость в зоне непосредственного контакта минералов и бактериальных клеток. В настоящей работе сделана попытка оценить устойчивость и характер превращений глинистых минералов при взаимодействии с естественным сообществом микроорганизмов, разлагающих автохтонное органическое вещество в аэробных условиях.

Исследовались почти мономинеральные каолин из Просняновского месторождения и крымский кил, представленные соответственно каолинитом и монтмориллонитом.

Т а б л и ц а 1

Влияние минеральных носителей на физиологическую активность микрофлоры

Содерж. Н _о бц в растворе, мг/д	Сутки аэрации, в кот. достигалось данное содерж. Н _о бц				NNO ₃ —/NNO ₄ ⁺			
	а	б	в	г	а	б	в	г
50	1	4	3	2	6	8	9	1
150	20	25	21	18	7	40	17	2
210	40	38	35	32	8	76	26	3
230	—	40	37	33	—	92	31	5
260	—	—	40	36	—	—	38	7
350	—	—	—	40	—	—	—	10

П р и м е ч а н и е. а — активный ил без носителя, б — с Al₂O₃, в — с каолинитом, г — с монтмориллонитом.

В качестве естественного сообщества гетеротрофных микроорганизмов использовался так называемый активный ил из сооружений биологической очистки*, представленный микроорганизмами, широко распространенными в почвах и илистых грунтах рек и водоемов озерного типа⁽⁸⁾. Использование микробиоценоза активного ила позволило приблизить условия культивирования к условиям деятельности микроорганизмов в природной обстановке.

* В инженерной практике активным илом называют зооглейные скопления гетеротрофных микроорганизмов.

В замкнутой системе аэрировались в течение 40 суток образцы активного ила и исследуемого минерала с концентрацией по сухому веществу соответственно 7 и 3 г на 1 л питательного раствора.

Поскольку условия существования микроорганизмов активного ила без введения минералов и при добавке последних существенно различаются, в качестве контрольного опыта, наряду с аэрацией без добавок, проводилось аэрирование активного ила с нейтральным носителем, в виде оказавшейся нерастворимой в условиях эксперимента рентгеноаморфной окиси алюминия с размером зерен менее 0,01 мм.

При проведении опыта через определенные промежутки времени в растворе общепринятыми методами определялось содержание минеральных компонентов и различных форм азота. Физиологическая активность микроорганизмов оценивалась по содержанию минеральных форм азота в растворе и по соотношению нитратного и аммонийного азота — конечных продуктов процесса нитрификации и аммонификации.

Характер изменения структуры кристаллической решетки минералов и соотношений минеральных фаз в осадке изучался рентгеновским методом. Анализ проводился на дифрактометре УРС-50 ИМ с Fe-анодом обычными методами. Исследовался осадок суспензии в целом (фракция с размером частиц < 0,01 мм) и отмученная из общего образца фракция с размером частиц < 0,005 мм. Все опыты проводились при нормальном давлении и комнатной температуре, pH суспензии изменялось мало и колебалось в пределах от 6,4 до 5,8.

В контрольном опыте осадок был в основном рентгеноаморфным с примесью высокодисперсного кварца. Микробиологическая деструкция и гумификация органического вещества в условиях опыта не приводила к образованию кристаллических структур типа глинистых минералов. В условиях слабокислой реакции среды наблюдалось уменьшение концентрации высокодисперсного кварца, что регистрировалось по резкому уменьшению интенсивности рефлекса

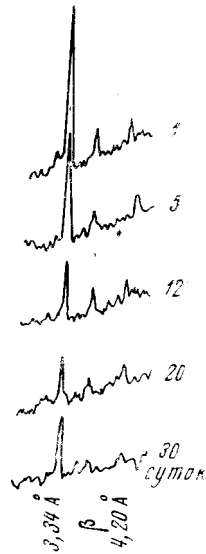


Рис. 1. Изменение основного дифракционного пика кварца при аэрации активного ила

Таблица 2

Содержание обменного аммония в опыте с различными минеральными носителями

Носитель	Емкость катионного обмена, мг-экв на 100 г	NH ₄ ⁺ обменный, % емкости обмена		
		1 сутки	20 суток	40 суток
Al ₂ O ₃	2,1	0,0	0,0	0,0
Каолинит	10,2	20,0	100,0	26,7
Монтмориллонит	120,0	36,3	68,9	38,0

101 с d 3,345 Å (рис. 1). В отличие от опытов с чистыми культурами на средах с достаточным количеством фосфора (1), растворение и превращение в рентгеноаморфную форму значительной части высокодисперсного кварца в наших опытах носило физиологический характер и не зависело от pH среды.

При введении минерального носителя условия жизнедеятельности микрофлоры активного ила несколько менялись, что сказывалось на ее физиологической активности, которая снижалась на время, необходимое

для адаптации к новым условиям существования. В наших опытах время адаптации аммонификаторов сокращалось, а нитрификаторов — увеличивалось по мере роста дисперсности и гидрофильности введенного носителя от Al_2O_3 к монтмориллониту. Величина общей деструкции азотсодержащих веществ за весь период эксперимента была тем больше, чем больше сорбционная емкость носителя в отношении катионов и различных органических веществ, и достигала она наибольшего значения в опыте с монтмориллонитом (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 3

Растворение глинистых минералов за 40 суток аэрации с активным илом

Окисел	Концентр. в констр. варианте, мг/л	Вынос в раствор, мг/л	
		из каолинита	из монтмориллонита
SiO_2	3,6	4,5	4,2
Al_2O_3	3,2	15,5	16,1
Fe_2O_3	18,8	—	10,6
CaO	277,5	—	—35,0
MgO	234,8	3,6	—18,0
K_2O	72,4	—	—6,1
Na_2O	242,1	—	49,3
Σ	852,4	23,6	79,9

Развитие нитрифицирующих бактерий стимулировалось окисью алюминия и несколько меньше каолинитом. Стимулирующее влияние монтмориллонита отмечалось только в конце эксперимента, когда началось потребление NH_4^+ , поглощенного минералом в обменной форме (см. табл. 2).

Способность каолинита и монтмориллонита к обменному закреплению образующегося NH_4^+ обуславливает локальное подщелачивание среды в результате присутствия избытка NH_4^+ , образующегося при интенсивной аммонификации белков.

Это приводит к тому, что алюминий связывается в одноводную гидроокись (бемит). Железо связывается в форме сидерита избытком CO_2 , выделяющегося при дыхании микроорганизмов. Доказательством этого служило появление после 1-х суток аэрации на дифрактограммах каолинита и монтмориллонита резко выраженных пиков с d 6,18 Å (бемит) и 2,774 Å (сидерит). Наличие этих новообразований подтвердилось также данными инфракрасной спектроскопии. К 20-м суткам количество этих новообразованных фаз уменьшалось, и на 40-х они полностью отсутствовали. Исчезновение из осадков гидроокислов алюминия и карбоната железа обусловлено переходом в раствор R_2O_3 . В контрольном опыте и опыте с введением Al_2O_3 подобный эффект не наблюдался.

В результате взаимодействия гетеротрофной микрофлоры и глинистых пород происходят изменения исходного материала. В течение первых дней опыта во всех случаях наблюдалось заметное снижение содержания кварца, что может быть связано с растворением наиболее дисперсной его фракции.

Постепенное уменьшение дифракционных максимумов каолинита с индексами 001 и расширения 111 и 021 на дифрактограммах образцов в целом и исчезновение минерала во фракциях $< 0,005$ мм с 20 по 40 сутки свидетельствуют о медленном снижении его концентрации. Растворение происходило в основном за счет самых тонких фракций.

При аэрации активного ила с монтмориллонитом четко выраженных дифракционных отклонений не наблюдалось. Характерно только некоторое расширение базальных рефлексов с индексами 001, которое может быть объяснено фиксацией обменных NH_4^+ и K^+ и адсорбцией глицерина, образующегося в качестве промежуточного продукта при деструкции липоидов. Сорбция глинистыми минералами высокополимерных продуктов метаболизма микроорганизмов типа гуминовых кислот не сопровождалась дифракционными отклонениями, что хорошо согласуется с данными других авторов ⁽¹⁰⁾.

Под влиянием микроорганизмов за 40 суток аэрации в раствор переходило 0,6% каолинита и около 3% монтмориллонита (см. табл. 3). В случае каолинита в раствор переходили в основном структурообразу-

ющие компоненты, а вынос из монтмориллонита был представлен преимущественно Na_2O , поступления которого связаны с насыщением минерала обменным аммонием. Отмечалось также поглощение калия монтмориллонитом. К концу опыта при исходном содержании аммония около 60 мг-экв на 100 г потребление его нитрифицирующими бактериями сопровождалось поглощением кальция и магния в количествах, не эквивалентных потребленному NH_4^+ .

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. В. Аристовская, Р. С. Кутузова, Почвоведение, № 12 (1968).
² Т. В. Аристовская, А. Ю. Драган и др., Почвоведение, № 9 (1969). ³ В. И. Вернадский, Химическое строение биосферы Земли и ее окружения, «Наука», 1965. ⁴ А. П. Виноградов, Е. А. Бойченко, ДАН, 37, в. 4 (1942). ⁵ И. И. Гинзбург, Кора выветривания, в. 1 (1952). ⁶ М. А. Глазовская, Изв. АН КазССР, № 86, сер. почвенная, в. 6 (1950). ⁷ А. Н. Илялетдинов, Биологическая мобилизация минеральных соединений, Алма-Ата, 1966. ⁸ Ц. П. Роговская, Биохимический метод очистки производственных сточных вод, М., 1967. ⁹ H. W. Scharpenseel, Zs. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 114, № 3 (1966). ¹⁰ S. A. Visser, A. A. Theisen, A. Mehlich, Soil Sci., 100, № 4 (1965).