

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
«МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОГЕННЫХ
ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ФЕРРИГИДРИТА И СИДЕРИТА»

Выполнила студентка

405 группы:

Грачева Мария Александровна

подпись студента

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, доцент

Чистякова Наталия Игоревна

подпись научного руководителя

Допущена к защите «__» _____ 2017 г.

Заведующий кафедрой общей физики
профессор А.М. Салецкий

подпись зав. кафедрой

Москва

2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. БИОГЕННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ).....	5
1.1. Диссимиляторные железоредукторы и их роль в формировании железосодержащих минералов.....	5
1.2. Особенности структуры железосодержащих минералов	6
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	9
2.1. Условия синтеза исследуемых образцов и способы их приготовления ..	9
2.2. Мессбауэровская спектроскопия.....	11
2.2.1. Параметры мессбауэровского спектра	11
2.2.2. Обработка спектров.....	14
2.2.3. Релаксационные процессы.....	14
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ФЕРРИГИДРИТА ПРИ РОСТЕ <i>FUCHSIELLA FERRIREDCENS</i>	16
3.1. Исследование процессов железоредукции при росте <i>F. ferrireducens</i> в присутствии синтезированного ферригидрита и этанола	16
3.2. Исследование процессов железоредукции при росте <i>F. ferrireducens</i> в присутствии синтезированного ферригидрита и ацетата	20
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ СИДЕРИТА, ПОДВЕРГШЕГОСЯ ВОЗДЕЙСТВИЮ АНАЭРОБНЫХ ЖЕЛЕЗОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ.....	24
4.1. Исследование фазового состава контрольных образцов сидерита.....	24
4.2. Исследование биогенных трансформаций сидерита при росте <i>F. alkaliacetigena</i> и <i>F. ferrireducens</i>	25
4.3. Исследование биогенных трансформаций сидерита при росте накопительной культуры из осадков термального источника Солнечный..	27
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	30
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	31

ВВЕДЕНИЕ

Из всех металлов, которые различные организмы используют в процессе своей жизнедеятельности, железо выделяется разнообразием физиологических и биохимических функций. Оно является незаменимым компонентом многих клеточных соединений и участником многочисленных физиологических процессов. Предполагается, что это связано не только с химическими особенностями железа, но, прежде всего, с его распространенностью и доступностью на Земле. В 1980-х годах была открыта новая физиологическая группа микроорганизмов, получивших название диссимиляторные железоредуцирующие микроорганизмы или железоредукторы. Эти микроорганизмы способны в анаэробных условиях получать энергию для жизнедеятельности за счет реакции восстановления различных соединений окисного железа, используя его в качестве акцептора электронов [1]. При этом степень восстановления окисного железа и состав сформировавшихся минеральных фаз сильно зависят от физико-химических условий роста культуры [2]. Исследование минералов, образованных в результате роста диссимиляторных железоредукторов, важно для воссоздания картины преобразований соединений железа в докембрийский период [3] и для поиска аналогов этих процессов в современном биогеохимическом цикле железа.

Особый интерес к этой группе микроорганизмов вызван тем, что в лабораторных условиях при восстановлении железоредукторами атомов железа в структуре синтезированного ферригидрита и некоторых других железосодержащих минералов обнаружено формирование наноразмерных частиц магнетита [4 - 6]. Изучение свойств наноматериалов, полученных в результате микробиологического синтеза, в наши дни является одной из наиболее актуальных областей исследования. За счет своей большой химической активности такие наночастицы могут использоваться для удаления ионов тяжелых металлов из почв и водоемов [7 - 9]. Кроме того, магнитные наноматериалы, полученные подобным способом, обладают

такими свойствами, как биосовместимость, низкая токсичность и химическая стабильность, что расширяет их области применения от магнито-электроники до биомедицины [10].

Целью настоящей работы являлось исследование процессов преобразования синтезированного ферригидрита и сидерита, подвергшихся воздействию анаэробных железовосстанавливающих микроорганизмов, выделенных из естественных мест их обитания. В соответствии с поставленной задачей проведены мессбауэровские исследования минералов, образованных:

- 1) при росте алкалофильной диссимиляторной железоредуцирующей бактерии *Fuchsiella ferrireducens* (штамм Z-7101^T) в присутствии синтезированного ферригидрита (СФ);
- 2) при росте алкалофильных диссимиляторных железоредуцирующих бактерий *Fuchsiella alkaliacetigena* (штамм Z-7100^T) и *Fuchsiella ferrireducens* (штамм Z-7101^T) в присутствии сидерита;
- 3) в процессе последовательных пересевов термофильной накопительной культуры, полученной из осадков термального источника Солнечный (кальдера Узон, Камчатка), в присутствии сидерита.

ГЛАВА 1. БИОГЕННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Диссимиляторные железоредукторы и их роль в формировании железосодержащих минералов

Открытие в 1980-х диссимиляторных железовосстанавливающих микроорганизмов легло в основу множества исследований [11]. Железоредукторы осуществляют внеклеточный процесс восстановления соединений окисного железа, используя его в качестве акцептора электронов. В качестве донора электрона для этой окислительно-восстановительной реакции микроорганизмы могут использовать органические (спирты, кислоты, пептиды) и неорганические (молекулярный водород) субстраты [1], [12]. Этот процесс некоторые авторы называют «железным» дыханием [13], так как в результате него микроорганизмы получают энергию и синтезируют АТФ.

За последнее время открыто большое число различных видов диссимиляторных железовосстанавливающих микроорганизмов. Последние исследования показали, что диссимиляторные железоредукторы широко распространены практически во всех экологических нишах, а в некоторых, например, в подземных экосистемах, являются преобладающими, формируя однородное микробиологическое сообщество [1], [14]. Деятельность этих микроорганизмов имеет большое экологическое значение, так как она влияет на водный и геохимический состав сред их обитания. Степень восстановления и природа образованных минералов сильно зависят от условий роста микроорганизмов. Поэтому важно рассмотреть классификацию микроорганизмов на экофизиологические группы. По температуре роста микроорганизмы делятся на психрофилы ($T = 0-20^{\circ}\text{C}$), мезофилы ($T = 20-45^{\circ}\text{C}$) и термофилы ($T > 45^{\circ}\text{C}$). По отношению к pH выделяются следующие физиологические группы: ацидофилы ($\text{pH} < 6$), нейтрофилы ($5 < \text{pH} < 9$, главным образом $6 < \text{pH} < 8$) и алкалофилы

($\text{pH} > 8.5$). Также по отношению к кислороду микроорганизмы делятся на аэробов, которые нуждаются в кислороде для дыхания, и анаэробов, способных существовать в отсутствие кислорода [15].

В данной работе изучались минералы, полученные в результате роста мезофильных алкалофильных анаэробных диссимиляторных железоредуцирующих бактерий *Fuchsiella alkaliacetigena* и *Fuchsiella ferrireducens*, а также нейтрофильной термофильной накопительной культуры, полученной из осадков термального источника Солнечный.

Возможность восстановления аморфных и плохо раскристаллизованных окислов железа железоредукторами в щелочной среде, примером которой могут служить содовые озера, из которых были выделены бактерии рода *Fuchsiella*, ставилась под сомнение по причине малой подвижности Fe(III) в подобных условиях [16]. Однако этот процесс был установлен в содовых озерах с разной минерализацией [17] и в качестве прямого доказательства были выделены и описаны алкалофильные анаэробные бактерии, относящиеся к разным таксономическим группам, способные восстанавливать синтезированный ферригидрит в присутствии различных доноров электронов [18 – 21].

1.2. Особенности структуры железосодержащих минералов

В данной работе изучались процессы биогенных преобразований атомов железа в структурах синтезированного ферригидрита и сидерита. Для исследования данных железосодержащих минералов широко используются методы мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Ферригидрит является биодоступным гидроксидом Fe(III), который активно используется железоредукторами в качестве акцептора электронов. Наиболее употребляемой для ферригидрита является номинальная формула $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Однако гидроксид Fe(III) может содержать большее число молекул воды, которые не вошли в структуру кристалла. В спектроскопии ферригидрит, как правило, классифицируют в зависимости от количества

линий в рентгеновской дифрактограмме: ферригидрит с двумя линиями («двухлинейчатый») и с шестью («шестилинейчатый»). Такое отличие обусловлено размером частицы или степенью кристаллизации [22]. Вопрос о катионном распределении в ферригидрите в наши дни остается открытым. Однако анализ XAFS спектров гидроксидов железа, проведенный в работе [23], позволил сделать предположение, что в ферригидрите кроме октаэдрических позиций железа существуют и тетраэдрические позиции. С другой стороны, существует предположение [24], что октаэдрические позиции атомов железа находятся внутри объема ферригидрита, а тетраэдрическое окружение атомов железа может возникать только на поверхности, причем относительное содержание атомов в таких позициях не превышает 10% от общего числа атомов железа в кристалле (рис. 1). Как правило, восстановление трехвалентных атомов железа в структуре ферригидрита железоредуцирующими микроорганизмами ведет к формированию магнитоупорядоченной фазы, которая является смесью магнетита и маггемита [4].

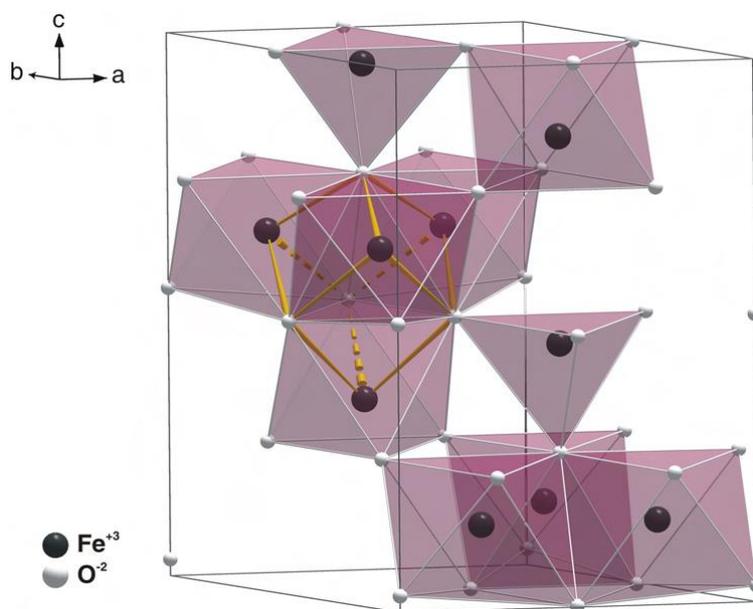


Рисунок 1 Визуализация атомов Fe в октаэдрических и тетраэдрических позициях в структуре ферригидрита [24]

Сидерит (FeCO_3) в гидротермальных месторождениях образуется при сравнительно невысоких температурах, что объясняет интерес к

исследованию его трансформаций при воздействии мезофильных микроорганизмов. Его кристаллическая структура аналогична структуре кальцита. В центрах и вершинах граней ромбоэдра находятся ионы железа Fe^{2+} , а в центре ромбоэдра ионы $(\text{CO}_3)^{2-}$. Оба сорта ионов располагаются как в гранецентрированных решетках (рис. 2). Сидерит, как карбонат закиси железа, может образовываться лишь в восстановительных условиях [25]. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в структуре сидерита представляет собой один квадрупольный дублет, что является типичным для соли Fe(II) [26].

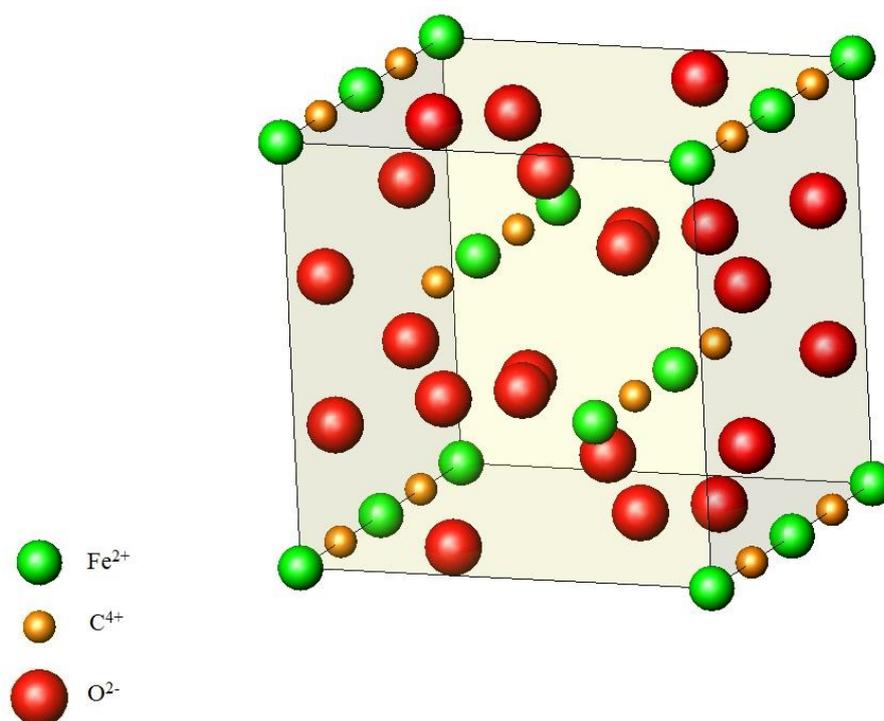


Рисунок 2 Визуализация структуры сидерита FeCO_3

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Условия синтеза исследуемых образцов и способы их приготовления

Род *Fuchsiella* был назван в честь профессора Георга Фукса. Все представители этого рода бактерий являются анаэробными и алкалофильными (рН = 8.5 - 10.5). Недавно впервые описанные *Fuchsiella alkaliacetigena* (штамм Z-7100^T) [27] и *Fuchsiella ferrireducens* (штамм Z-7101^T) [28] были выделены из донных осадков содового озера Танатар III (Алтай, Россия). Их клетки представлены подвижными спорообразующими грамотрицательными палочками (рис. 3).

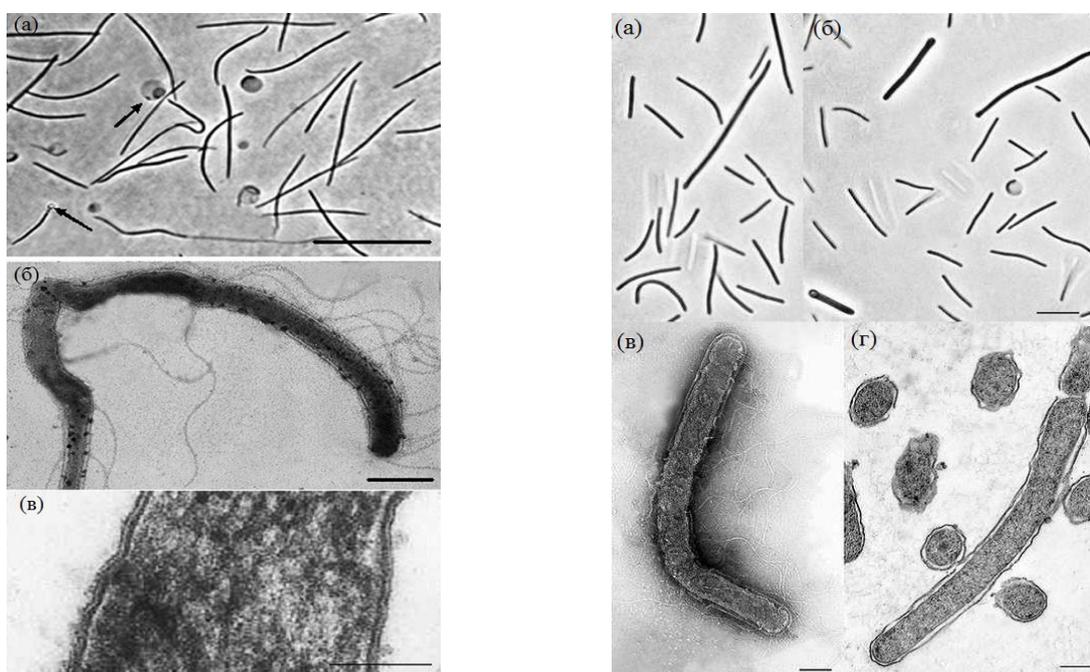


Рисунок 3 Морфология *Fuchsiella alkaliacetigena* (слева): (а) масштаб шкалы – 10 мкм, (б) масштаб шкалы – 0.5 мкм, (в) масштаб шкалы – 0.1 мкм [27]; морфология *Fuchsiella ferrireducens* (справа): (а), (б) масштаб шкалы – 10 мкм, (в) масштаб шкалы – 0.5 мкм, (г) масштаб шкалы – 1 мкм [28]

На примере *F. ferrireducens* впервые удалось показать способность гомоацетогенных бактерий осуществлять обратный процесс окисления ацетата за счет восстановления СФ [28]. *F. ferrireducens* является пока единственно известной алкалофильной гомоацетогенной и железоредуцирующей бактерией, способной к росту с молекулярным

водородом, как донором электронов, и развивающейся в насыщенной по карбонатам среде.

В первой серии в минеральную среду для культивирования бактерии *F. ferrireducens* в качестве акцептора электронов был добавлен синтезированный ферригидрит (СФ), полученный титрованием раствора $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 10%-ным раствором NaOH . В качестве донора электронов использовали этанол (50 мМ) или ацетат (20 мМ). В первом случае количество СФ в пересчете на Fe(III) составляло 90 мМ, во втором – 45 мМ. Опыты проводили в двух повторностях. В качестве контроля использовали абиогенные образцы, полученные в результате контакта СФ со стерильной минеральной средой.

Для исследования процессов преобразования сидерита бактериями рода *Fuchsiella* были синтезированы четыре образца: оба вида бактерий, *F. alkaliacetigena* и *F. ferrireducens*, росли в присутствии витаминов и в присутствии этанола в минеральной среде для культивирования. В качестве железосодержащего минерала в среду был добавлен сидерит гидротермального происхождения (Бакальское месторождение, Урал).

В накопительной культуре из термального источника Солнечный преобладают бактерии (54,3%), однако из них 7% относятся к «неклассифицированным бактериям» в соответствии с GenBank. Самыми распространенными бактериальными типами являются Proteobacteria (5%) и Firmicutes (5%). Археи составляют 29% культуры, но ни один конкретный род не является преобладающим [29]. Рост культуры, как и в предыдущей серии, производился в присутствии гидротермального сидерита.

Исследуемые образцы были синтезированы и подготовлены сотрудниками лаборатории реликтовых микробных сообществ Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН кандидатом геолого-минералогических наук Д.Г. Заварзиной и доктором биологических наук Т.Н. Жилиной. Образцы твердых фаз, полученные после роста микроорганизмов, 3 раза промывали ацетоном и досушивали в

эксикаторе в атмосфере 100% N₂. До анализа высушенные образцы хранились в запаянных стеклянных ампулах под вакуумом.

2.2. Мессбауэровская спектроскопия

В настоящей работе изучались процессы преобразования железосодержащих минералов, подвергшихся воздействию диссимилиаторных микроорганизмов, методами мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом исследования структур вещества, находящегося в конденсированном состоянии. Благодаря своей рекордной относительной разрешающей способности мессбауэровская спектроскопия активно используется в физике, химии, геологии, минералогии, почвоведении, биологии и медицине.

Мессбауэровские исследования проводили с использованием источника ⁵⁷Со в матрице Rh на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Измерения при температуре $T = 82$ К проводились в малогабаритном криогенном комплексе производства ВНИИФТРИ. Точность стабилизации температуры криогенного комплекса составляет ± 0.1 К.

2.2.1. Параметры мессбауэровского спектра

Измеряемая в мессбауэровской спектроскопии энергия сверхтонкого взаимодействия всегда определяется произведением двух величин: некоторой характеристикой ядра и характеристикой электромагнитного поля в области расположения ядра или окружения ядра, создающего поле [30]. При рассмотрении эффекта Мессбауэра предполагается, что структура электромагнитного поля не меняется в процессе γ -перехода. В таком случае важнейшими видами сверхтонкого взаимодействия атомного ядра с его окружением являются электрическое монопольное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия.

Если существует ненулевая плотность электронов $|\Psi(0)|^2$ в области расположения ядра, то электростатическое взаимодействие ядра конечных размеров с его окружением вызывает сдвиг ядерных энергетических уровней:

$$\Delta E = \frac{2\pi Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2}{5}.$$

Поскольку ядра в различных энергетических состояниях имеют различные размеры, при переходе от источника к поглотителю меняется электронная плотность в области расположения ядра. Следовательно, эта поправка приводит к изменению энергии γ -переходов, так называемому, изомерному сдвигу мессбауэровской линии.

$$\delta_I = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{5} \pi Ze^2 (R_{\text{ex}}^2 - R_{\text{gr}}^2) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2)$$

Электронная плотность в области расположения ядра непосредственно связана с электронной конфигурацией атома, которому принадлежит ядро. Поэтому измерения изомерных сдвигов позволяют получить ценную информацию об изменении в характере химических связей или в электронной и кристаллической структуре исследуемых соединений.

Следующим членом разложения по мультиполям электростатического взаимодействия ядра с окружением является квадрупольный член. Квадрупольная структура определяется электрическим взаимодействием квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля, создаваемого в области ядра окружающими зарядами. Это приводит к снятию вырождения ядерного уровня по абсолютной величине проекции полного момента и появлению квадрупольного смещения компонент в мессбауэровском спектре.

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Градиент электрического поля в области расположения ядра непосредственно связан с состоянием электронной оболочки атома,

кристаллической симметрией и характером химических связей, поэтому квадрупольное смещение ε компонент сверхтонкой структуры дает информацию о симметрии ближайшего окружения ядра, электронной конфигурации, валентности и числе неэквивалентных позиций атомов.

Магнитное дипольное взаимодействие возникает вследствие взаимодействия ядерного магнитного дипольного момента с эффективным магнитным полем в области расположения ядра. Магнитное дипольное взаимодействие снимает вырождение ядерного энергетического уровня по магнитному квантовому числу. Это приводит к расщеплению основного и возбужденного состояний, в результате чего в мессбауэровском спектре проявляются несколько линий, число которых соответствует числу возможных переходов между магнитными подуровнями этих состояний. Эффективное магнитное поле в области расположения ядра состоит из нескольких вкладов, соответствующих различным механизмам сверхтонких магнитных взаимодействий. Анализ величины эффективного магнитного поля позволяет получить информацию об особенностях магнитной, электрической и атомной структур исследуемых соединений.

Еще одним параметром мессбауэровского спектра являются относительные интенсивности переходов между соответствующими подуровнями основного (gr) и возбужденного (ex) состояний. Они определяются квадратом модуля соответствующих матричных элементов оператора \hat{H} взаимодействия ядра с полем излучения:

$$I_{ex \rightarrow gr} = |\langle \Psi_{ex} | \hat{H} | \Psi_{gr} \rangle|^2.$$

Эти интенсивности зависят от угла ϑ между волновым вектором γ -кванта \mathbf{k}_γ и осью квантования Z , направленной вдоль поля. При магнитном дипольном излучении (или поглощении) M1 с уровня $J = 3/2$ на уровень $J = 1/2$ (ядра ^{57}Fe) в случае аксиально-симметричного поля ($\eta = 0$) угловое распределение интенсивностей имеет вид:

$$I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2} = b(1 + \cos^2 \vartheta),$$

$$I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2} = b\left(\frac{5}{3} - \cos^2 \vartheta\right),$$

где $b = const$. Тогда отношение интенсивностей перехода, а, следовательно, и компонент квадрупольного дублета, будет равно:

$$k(\vartheta) = \frac{I_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}}{I_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}} = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \vartheta} = \frac{2 - \sin^2 \vartheta}{\frac{2}{3} + \sin^2 \vartheta}.$$

Видно, что существует характерный («хитрый») угол $\vartheta_0 = 54.74^\circ$, при котором $k(\vartheta_0) = 1$. Таким образом, компоненты квадрупольного дублета, снятого так, что нормаль к поверхности образца составляет «хитрый угол» с направлением пролета γ -квантов, равны.

2.2.2. Обработка спектров

Для обработки экспериментальных спектров использовалась программа SpectrRelax, которая позволяет восстанавливать несколько независимых распределений сверхтонких параметров парциальных спектров, а также проводить модельную расшифровку спектра [31]. Задача расшифровки мессбауэровских спектров связана с поиском физических параметров, которые однозначно определяют огибающую спектра. В программе SpectrRelax осуществляется поиск оптимальных значений параметров спектра, соответствующих выбранной модели, путем минимизации составного функционала χ^2 с помощью алгоритма Левенберга-Марквардта (LMA). В качестве варьируемых параметров моделей используются величины, имеющие непосредственный физический смысл: сдвиг мессбауэровской линии, квадрупольное смещение компонент, сверхтонкое магнитное поле, площадь спектра, площади и ширины компонент спектра, скорости релаксации.

2.2.3. Релаксационные процессы

Суперпарамагнетизм наблюдается в очень мелких частицах вещества, являющегося магнитно упорядоченным в крупнокристаллическом состоянии. Внешнее магнитное поле способствует упорядочиванию магнитных моментов однодоменных суперпарамагнитных частиц, а тепловое движение

напротив стремится дезориентировать их. Для изменения направления вектору однодоменной намагниченности требуется преодолеть энергетический барьер, величина которого пропорциональна объему частицы V . Уменьшение объема частиц освобождает магнитные моменты и позволяет намагниченности однодоменной частицы флуктуировать от одного направления к другому. Существует конечная вероятность того, что вектор намагниченности спонтанно изменит свое направление. Величиной, характеризующей переход из одного состояния в другое, является время суперпарамагнитной релаксации $\tau \sim e^{\frac{2KV}{k_B T}}$, где K – константа магнитной анизотропии, а k_B – постоянная Больцмана [32]. Применительно к мессбауэровским спектрам наличие суперпарамагнитной релаксации может привести к значительному изменению структуры магнитного сверхтонкого расщепления: если τ меньше характерного времени измерения в мессбауэровском эксперименте t_M , то будет наблюдаться дублет с уширенными линиями, если $\tau > t_M$ – секстет. При $\tau \sim t_M$ будет наблюдаться суперпозиция секстета и дублета с уширенными линиями.

Обработка мессбауэровских спектров проводилась в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [33]. В этой модели используются дополнительные параметры, отвечающие за релаксацию:

$$\alpha = \frac{KV}{k_B T}, \quad h = \frac{HM}{2KV},$$

где H – величина внешнего магнитного поля, M – величина магнитного момента частицы. Данная формула позволяет по зависимости параметра α от обратной температуры оценить объем и, следовательно, размер суперпарамагнитных частиц.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ФЕРРИГИДРИТА ПРИ РОСТЕ *FUCHSIELLA FERRIREDUCTENS*

3.1. Исследование процессов железоредукции при росте *F. ferrireducens* в присутствии синтезированного ферригидрита и этанола

В результате роста *F. ferrireducens* с этанолом в качестве донора электронов наблюдалось постепенное восстановление СФ, фиксирующееся по потемнению осадка, содержащего 90 мМ Fe(III). По окончании роста бактерии (через 10 дней после засева) были проведены мессбауэровские исследования двух опытных образцов и контрольного абиогенного образца, полученного в результате контакта СФ со стерильной минеральной средой. Мессбауэровский спектр контрольного образца, измеренный при комнатной температуре, (рис. 4 (а)) является спектром парамагнитного типа и не отличается от спектра исходного СФ. Низкотемпературные измерения, проводимые ранее в работе [34], показали наличие двух неэквивалентных позиций атомов железа в структуре СФ, поэтому для обработки этого спектра была использована модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов с одинаковыми ширинами линий.

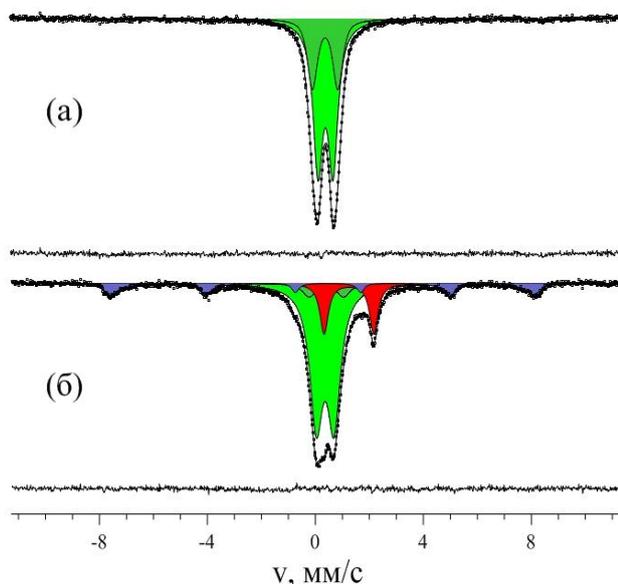


Рисунок 4 Мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 300$ К, контрольного образца исходного СФ (а); опытного образца, полученного в результате роста *F. ferrireducens* в присутствии СФ и этанола (б)

Мессбауэровские спектры опытных образцов обеих повторностей, измеренные при комнатной температуре показали их идентичность друг другу (таблица 1). На рис. 4 (б) представлен спектр одного из этих образцов (повторность 1). Для обработки была выбрана модель, состоящая из трех квадрупольных дублетов (D_1 , D_2 , D_3) и одного зеемановского секстета в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации (S_1).

Таблица 1 Параметры парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам железа в структуре минеральных фаз, полученных в результате роста *F. ferrireducens* с добавлением этанола, измеренные при $T = 300$ К.

	δ , мм/с	ε , мм/с	H , кЭ	I , %
Опытный образец				
Повторность 1				
D_1	0.35 ± 0.01	0.33 ± 0.03	-	64.2 ± 1.0
D_2	0.39 ± 0.01	0.64 ± 0.03	-	6.4 ± 1.0
D_3	1.23 ± 0.02	0.92 ± 0.02	-	15.8 ± 0.2
S_1	0.36 ± 0.01	-0.09 ± 0.01	497 ± 1	13.6 ± 0.3
Повторность 2				
D_1	0.35 ± 0.01	0.33 ± 0.01	-	62.4 ± 2.6
D_2	0.40 ± 0.12	0.64 ± 0.02	-	2.6 ± 4.0
D_3	1.25 ± 0.01	0.92 ± 0.01	-	13.5 ± 0.8
S_1	0.35 ± 0.02	-0.07 ± 0.02	508 ± 4	21.5 ± 1.2
Состаренный образец				
D_1	0.34 ± 0.01	0.32 ± 0.01	-	65.0 ± 1.8
D_2	0.32 ± 0.01	0.56 ± 0.02	-	16.5 ± 1.8
D_3	1.21 ± 0.01	0.97 ± 0.01	-	7.2 ± 0.3
S_1	0.37 ± 0.01	-0.09 ± 0.01	500 ± 1	11.4 ± 0.3

Мессбауэровские параметры дублетов D_1 и D_2 соответствуют атомам Fe^{3+} . Эти дублеты могут относиться, как к исходному СФ, так и к суперпарамагнитным частицам магнитоупорядоченной фазы. Параметры дублета D_3 соответствуют атомам Fe^{2+} в структуре сидерита $FeCO_3$. Параметры секстета S_1 могут соответствовать атомам Fe^{3+} как в структуре гематита ($\alpha-Fe_2O_3$), так и в структуре маггемита ($\gamma-Fe_2O_3$).

Для более точного определения магнитоупорядоченной фазы, содержащей атомы Fe^{3+} , были проведены мессбауэровские исследования

этого образца при температуре $T = 82$ К. Так как параметры спектров образцов для двух повторностей практически не отличаются, то низкотемпературные измерения проводились только для одного образца из серии (повторность 1). Поскольку эти измерения проводились через несколько месяцев после комнатных исследований, спектр исследуемого образца был повторно измерен при комнатной температуре (рис. 5 (а)). Анализ параметров спектра показал, что произошло незначительное увеличение (около 8%) относительного содержания трехвалентных атомов железа за счет окисления атомов Fe^{2+} в структуре сидерита (таблица 1). Стоит отметить, что биогенный сидерит в данном случае демонстрирует способность к окислению на воздухе, в отличие от природного сидерита.

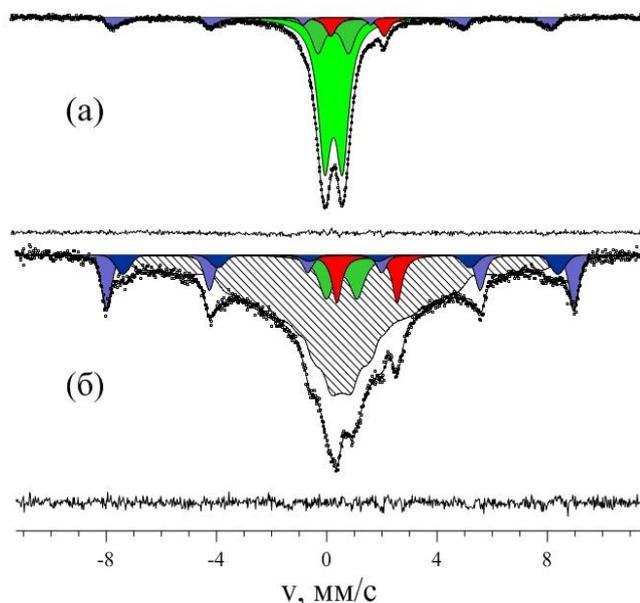


Рисунок 5 Мессбауэровские спектры состаренного опытного образца, полученного в результате роста *F. ferrireducens* в присутствии СФ и этанола, измеренные при $T = 300$ К (а); при $T = 82$ К (б)

Спектр опытного образца при температуре $T = 82$ К (рис. 5 (б)) имеет ярко выраженный релаксационный характер. Для обработки этого спектра была использована модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов (D_2 и D_3), двух зеемановских секстетов (S_1 и S_2) и распределения сверхтонкого магнитного поля в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации (S_d). Квадрупольный дублет D_2 соответствует атомам Fe^{3+} и может, как и в

случае комнатных измерений, относиться как к исходному СФ, так и к суперпарамагнитным частицам магнитоупорядоченной фазы. Дублет D_3 соответствует атомам Fe^{2+} в структуре сидерита. При уменьшении температуры измерения до $T = 82$ К интенсивность дублета D_2 значительно уменьшается. При этой температуре отсутствует дублет D_1 , однако наблюдается появление секстетов S_2 и S_d (таблица 2). Такие изменения в спектре обусловлены суперпарамагнитным поведением частиц магнитоупорядоченной фазы. Параметры секстета S_1 соответствуют атомам Fe^{3+} в структуре гематита, а S_2 – маггемита [35]. Оба парциальных спектра соответствуют крупным частицам магнитоупорядоченной фазы. Атомам железа в структуре наночастиц маггемита и гематита соответствует секстет S_d с относительной интенсивностью $\sim 70\%$. По параметру ($\alpha = 0.99 \pm 0.23$) была проведена оценка размера наночастиц магнитоупорядоченной фазы согласно процедуре, описанной в Гл.2 пункте 2.2.3. Для расчетов использовалось значение константы магнитной анизотропии для наноразмерных частиц гематита $K = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^4$ Дж/м³ [36]. По полученным данным было рассчитано, что примерный радиус сформировавшихся частиц $r \sim 3$ нм.

Таблица 2 Параметры парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам железа в структуре минеральных фаз, полученных в процессе роста *F. ferrireducens* с добавлением этанола, измеренные при $T = 82$ К.

	δ , мм/с	ε , мм/с	H , кЭ	I , %
D_2	0.44 ± 0.01	0.56 ± 0.01	-	7.5 ± 0.8
D_3	1.36 ± 0.01	1.09 ± 0.01	-	5.7 ± 0.3
S_1	0.47 ± 0.01	-0.08 ± 0.01	525.5 ± 0.3	11.2 ± 0.6
S_2	0.46 ± 0.01	-0.06 ± 0.01	488.7 ± 1.2	4.9 ± 1.0
S_d	0.44 ± 0.01	-0.00 ± 0.01	321 ± 15	70.7 ± 1.1

Исследования показали, что в процессе роста *F. ferrireducens* с добавлением этанола в среду происходит восстановление атомов Fe^{3+} в структуре СФ. В процессе восстановления наблюдается формирование сидерита и магнитоупорядоченной фазы, содержащей трехвалентные атомы

железа. Сформировавшаяся магнитоупорядоченная фаза является смесью крупных (более 100 нм) и наноразмерных частиц гематита и маггемита. По-видимому, в процессе роста бактерии происходит восстановление атомов Fe^{3+} в структуре ферригидрита с образованием смеси сидерита и магнетита, который в дальнейшем окисляется с образованием гематита или маггемита.

3.2. Исследование процессов железоредукции при росте *F. ferrireducens* в присутствии синтезированного ферригидрита и ацетата

Как и в случае роста с добавлением этанолом в минеральную среду, восстановление СФ бактерией *F. ferrireducens* в присутствии ацетата в качестве донора электронов (20 мМ) фиксировалось постепенным почернением осадка. Количество СФ в пересчете на Fe(III) составляло 45 мМ. Были проведены мессбауэровские исследования двух опытных образцов, полученных в результате роста *F. ferrireducens*, и контрольного абиогенного образца (рис. 6 (а)).

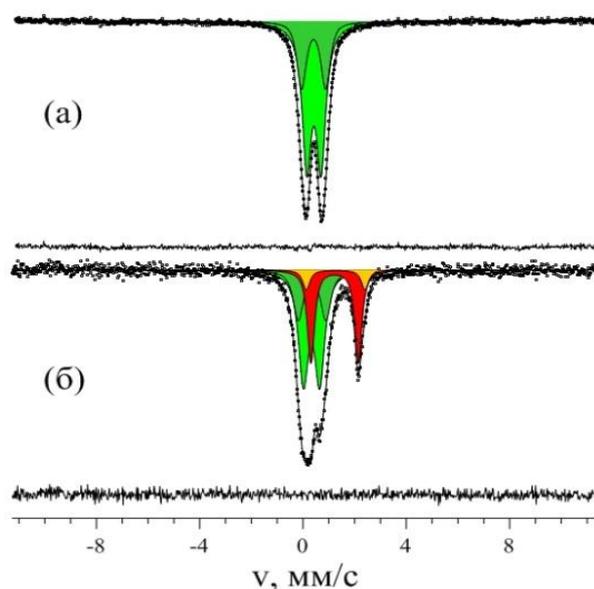


Рисунок 6 Мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 300$ К, контрольного образца исходного СФ (а); опытного образца, полученного в результате роста *F. ferrireducens* в присутствии СФ и ацетата (б)

Мессбауэровский спектр контрольного образца не отличается от спектра исходного СФ. Мессбауэровские спектры образцов обеих повторностей идентичны друг другу (таблица 3). На рис. 6 (б) представлен спектр одного

из этих образцов (повторность 1). Для обработки спектра была подобрана модель, представляющая собой четыре парциальных спектра, которые описываются модельной расшифровкой квадрупольными дублетами, соответствующими атомам Fe^{3+} (два парциальных спектра) и Fe^{2+} (два парциальных спектра). Параметры парциальных спектров представлены в таблице 3.

Таблица 3 Параметры парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам железа в структуре минеральных фаз, полученных в процессе роста *F. ferrireducens* с добавлением ацетата, измеренные при $T = 300$ К.

	δ , мм/с	ϵ , мм/с	I , %
Опытный образец			
Повторность 1			
D ₁	0.33±0.01	0.32±0.01	45.3±2.3
D ₂	0.35±0.01	0.53±0.01	20.6±2.4
D ₃	1.23±0.01	0.92±0.01	28.1±1.0
D ₄	1.26±0.02	1.14±0.02	6.0±0.8
Повторность 2			
D ₁	0.34±0.01	0.30±0.01	52.0±0.7
D ₂	0.37±0.01	0.53±0.01	13.6±0.1
D ₃	1.22±0.01	0.92±0.01	31.0±1.0
D ₄	1.23±0.05	1.18±0.05	3.4±0.7
Состаренный опытный образец			
D ₁	0.34±0.01	0.35±0.01	54.6±1.1
D ₂	0.34±0.01	0.64±0.02	16.1±1.1
D ₃	1.23±0.01	0.92±0.01	23.3±1.2
D ₄	1.24±0.01	1.08±0.02	6.0±1.2

Мессбауэровские параметры дублетов D₁ и D₂ соответствуют атомам Fe^{3+} и, как и в предыдущем случае, могут относиться как к исходному СФ, так и к суперпарамагнитным частицам магнитоупорядоченной фазы. Параметры парциального спектра D₃ соответствуют атомам Fe^{2+} в структуре сидерита, сформировавшегося в результате роста бактерии. Также наблюдается формирование еще одной фазы, содержащей атомы Fe^{2+} , которой соответствуют параметры дублета D₄. Вероятно, она представляет собой плохо раскристаллизованный сидерит.

С целью проверить наличие малых частиц в образце был также измерен спектр при температуре $T = 82$ К. Эти измерения, как и в предыдущей серии, проводились через несколько месяцев после комнатных исследований, поэтому спектр для повторности 1 был повторно измерен при комнатной температуре (рис. 7 (а)). Анализ параметров спектра показал, что в данной серии также произошло незначительное увеличение (примерно на 5%) относительного содержания трехвалентных атомов железа из-за окисления атомов Fe^{2+} в структуре сидерите (таблица 3).

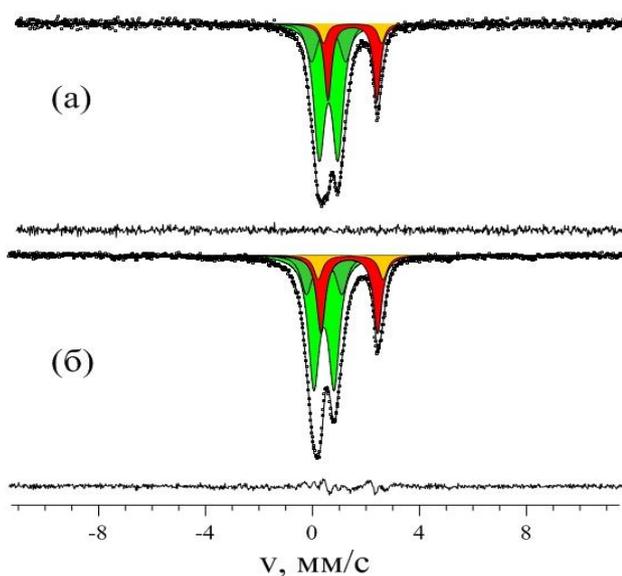


Рисунок 7 Мессбауэровские спектры состаренного опытного образца, полученного в результате роста *F. ferrireducens* в присутствии СФ и ацетата, измеренные при $T = 300$ К (а); при $T = 82$ К (б)

Для обработки низкотемпературного спектра (рис. 7 (б)) была использована модель, состоящая из четырех квадрупольных дублетов (D_1 , D_2 , D_3 , D_4). Для улучшения качества обработки в модель был добавлен зеемановский секстет (S_1). В таблице 4 представлены параметры парциальных спектров. Параметры квадрупольных дублетов D_1 и D_2 соответствуют атомам Fe^{3+} в структуре СФ. Аналогично модели, описанной выше, параметры дублетов D_3 и D_4 соответствуют атомам Fe^{2+} в структурах сидерита и плохо раскристаллизованного сидерита, сформировавшихся в результате роста бактерии. Параметры секстета S_1 соответствуют атомам Fe^{3+}

в структуре малых частиц магнитоупорядоченной фазы. Относительная интенсивность этого парциального спектра менее 3%. Эта фаза может соответствовать трехвалентным атомам железа в структуре малых частиц магнетита или маггемита, однако вероятнее, образование этой фазы было вызвано окислением образца, а не жизнедеятельностью бактерий.

Таблица 4 Параметры парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам железа в структуре минеральных фаз, полученных в процессе роста *F. ferrireducens* с добавлением ацетата, измеренные при $T = 82$ К.

	δ , мм/с	ε , мм/с	H , кЭ	I , %
D ₁	0.43±0.01	0.38±0.01	-	49.7±0.6
D ₂	0.44±0.01	0.66±0.01	-	15.2±0.6
D ₃	1.38±0.01	1.06±0.01	-	25.1±0.8
D ₄	1.43±0.01	1.22±0.01	-	7.8±0.8
S ₁	0.44±0.02	-0.014±0.023	478.5±1.5	2.2±0.4

Исследования показали, что в процессе роста *Fuchsiella ferrireducens* в присутствии ацетата в среде происходит восстановление атомов Fe³⁺ в структуре СФ. Вследствие этого процесса в исследуемом образце формируются сидерит и плохо раскристаллизованный сидерит.

Относительное содержание сидерита в случае первой серии (около 15 %) меньше, чем во второй серии (34 %). Кроме того, во второй серии не наблюдается формирование магнитоупорядоченной фазы, что полностью согласуется с нашими предыдущими исследованиями, показавшими, преимущественное образование сидерита в случае низкого исходного содержания СФ [37]. Тем не менее, в вышеописанных опытах, относительное содержание сидерита оказалось существенно выше по сравнению с результатами, полученными в опытах по преобразованию разных количеств СФ диссимильной железоредуцирующей бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus*, которое составляло ~ 2%. Скорее всего, решающим фактором в образовании больших количеств сидерита в случае *Fuchsiella ferrireducens*, является более высокая суммарная концентрация карбонатов в минеральной среде - 90 г/л против 13 г/л в случае *Geoalkalibacter ferrihydriticus*.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ СИДЕРИТА, ПОДВЕРГШЕГОСЯ ВОЗДЕЙСТВИЮ АНАЭРОБНЫХ ЖЕЛЕЗОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ

4.1. Исследование фазового состава контрольных образцов сидерита

Для исследования процессов биогенного преобразования сидерита необходимо было сначала провести исследования зарядовых состояний атомов железа в его структуре после взаимодействия со стерильной минеральной средой. На рис. 8 слева представлен мессбауэровский спектр контрольного абиогенного образца, полученного после взаимодействия исходного гидротермального сидерита со средой культивации в отсутствие микроорганизмов.

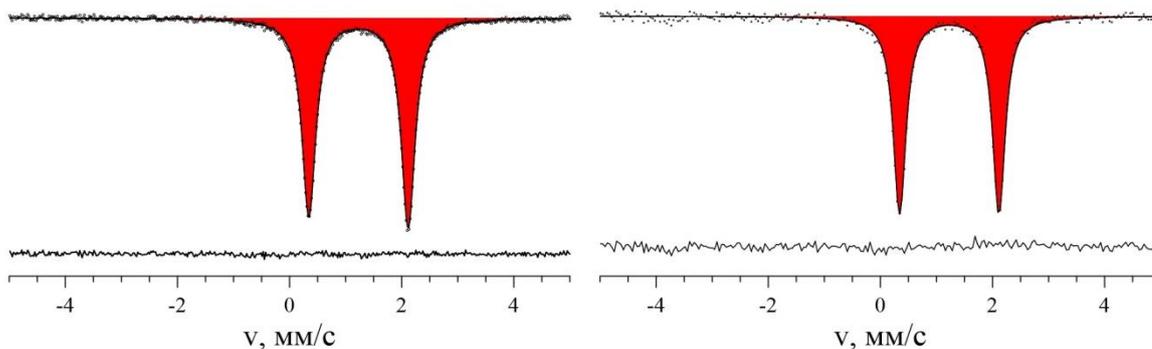


Рисунок 8 Мессбауэровские спектры образца исходного гидротермального сидерита, измеренные при $T = 300$ К и $\vartheta = 0^\circ$ (слева); $\vartheta = 54.74^\circ$ (справа)

Видно, что компоненты квадрупольного дублета имеют неравные интенсивности ($I_2/I_1 = 1.06 \pm 0.01$). Было выдвинуто предположение, что это может быть связано с тем, что исследуемый поликристаллический образец является текстурированным (самопроизвольно ориентированным). Для устранения этого эффекта был снят мессбауэровский спектр контрольного образца в такой геометрии, что нормаль к поверхности образца составляла «хитрый угол» ($\vartheta = 54.74^\circ$) с направлением пролета γ -квантов. Полученный спектр представлен на рис. 8 справа. Для его обработки была использована модель, состоящая из одного квадрупольного дублета с

компонентами равной интенсивности и мессбауэровскими параметрами ($\delta = 1.23$ мм/с и $\varepsilon = 0.89$ мм/с), характерными для атомов Fe^{2+} в структуре сидерита [26].

4.2. Исследование биогенных трансформаций сидерита при росте *F. alkaliacetigena* и *F. ferrireducens*

Природа образованных минералов сильно зависит от уровня pH, состава раствора и условий роста бактерий. В настоящей работе были исследованы образцы, полученные в результате отдельного роста двух видов бактерий рода *Fuchsiella*: *F. alkaliacetigena* и *F. ferrireducens*. Для каждого вида были исследованы два образца: бактерии росли в присутствии только витаминов и с добавлением этанола в среду культивации. Мессбауэровские спектры всех четырех образцов представлены на рис. 9.

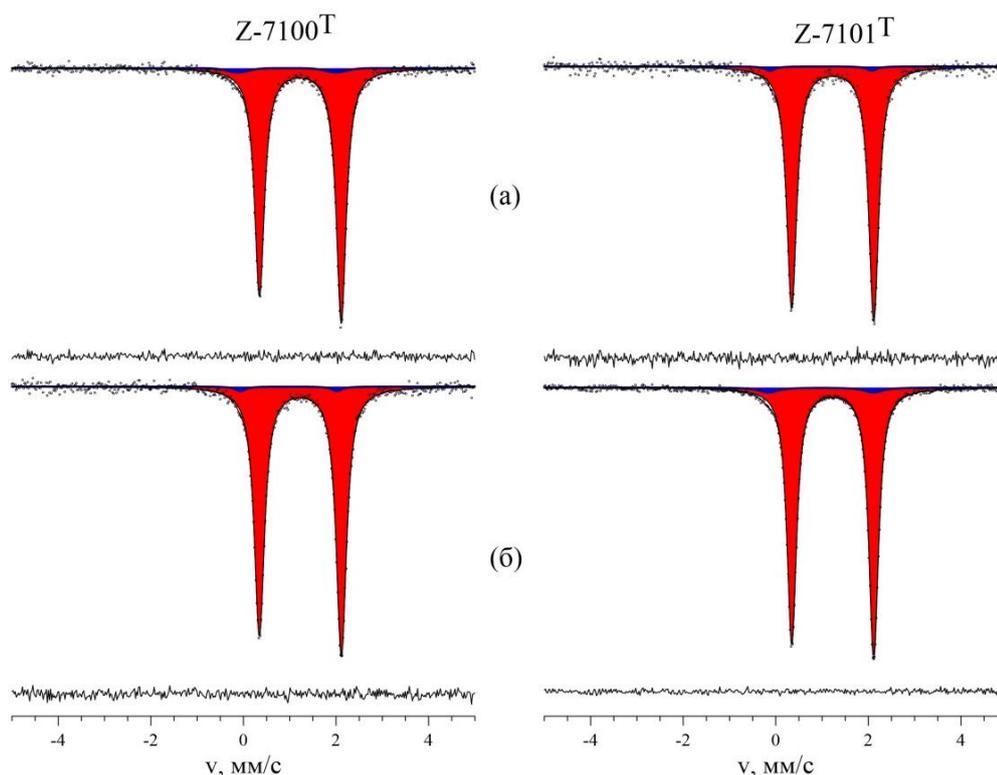


Рисунок 9 Мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 300$ К, образцов, полученных в результате роста *F. alkaliacetigena* штамм Z-7100^T (слева) и *F. ferrireducens* штамм Z-7101^T (справа) в присутствии витаминов (а) и в присутствии этанола (б)

Для обработки спектров была подобрана модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов. Параметры дублета D_1 соответствуют атомам Fe^{2+}

в структуре исходного гидротермального сидерита. Параметры дублета D_2 также соответствуют атомам Fe^{2+} , но отличаются от параметров парциальных спектров, соответствующих атомам железа в структуре сидерита. Следовательно, можно сделать вывод о том, что данный парциальный спектр относится к атомам Fe^{2+} в структуре новой формирующейся фазы. Анализ спектров показал, что параметры парциального спектра D_2 для всех образцов близки, т.е. во всех четырех образцах происходит формирование одной и той же фазы. Относительная концентрация новой фазы в образцах колеблется в диапазоне 1.7 – 3.4%. Так как измерения показали, что мессбауэровские параметры всех спектров исследуемой серии близки, дальнейшие исследования проводились только для одного образца, параметры парциальных спектров которого приведены в таблице 5.

Таблица 5 Параметры парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} в структуре минеральных фаз, полученных в результате роста *F. ferrireducens* в присутствии этанола и сидерита в среде.

	δ , мм/с	ε , мм/с	I , %
D_1	1.229±0.001	0.885±0.001	96.6±0.7
D_2	0.98±0.03	1.13±0.03	3.4±0.7

В данной серии, как и для контрольного образца, наблюдается неравенство относительных интенсивностей компонент парциального спектра D_1 , связанное предположительно с текстурой образца. Для устранения этого эффекта был снят мессбауэровский спектр под «хитрым углом» (рис. 10). Для обработки этого спектра была использована модель, аналогичная выше описанной. Отношение интенсивностей компонент квадрупольного дублета D_1 , измеренное в данной геометрии, равно $I_2/I_1 = 1$, из чего можно сделать вывод, что неравенство интенсивностей действительно было связано с текстурой исследуемого образца. Параметры D_2 ($\delta = 1.30 \pm 0.03$ мм/с, $\varepsilon = 1.24 \pm 0.03$ мм/с, $I = 4.5 \pm 0.9$ %) отличаются от параметров спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} в структуре сидерита:

значения изомерных сдвигов близки, в то время как значение квадрупольного расщепления больше этого значения для характерного спектра сидерита [26]. Вероятно, образовавшаяся фаза представляет собой плохо раскристаллизованный сидерит.

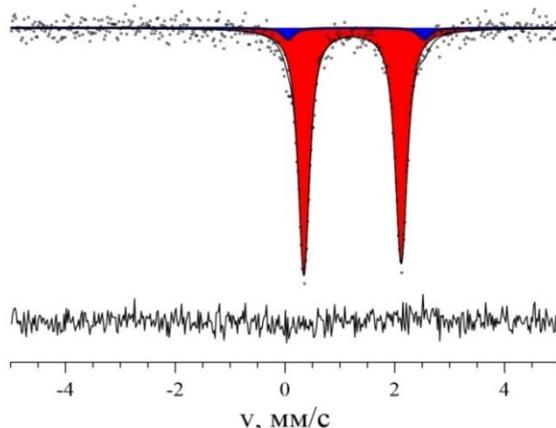


Рисунок 10 Мессбауэровский спектр, измеренный при $\vartheta = 54.74^\circ$ и $T = 300$ К, образца, полученного в результате роста *F. ferrireducens* в присутствии этанола и сидерита в среде

4.3. Исследование биогенных трансформаций сидерита при росте накопительной культуры из осадков термального источника Солнечный

В работе были исследованы два образца гидротермального сидерита, полученные после взаимодействия с термофильной накопительной культурой, выделенной из осадков термального источника Солнечный (кальдера Узон, Камчатка). Первый опытный образец получен после III пересева накопительной культуры (рис. 11 (а)), второй – после V пересева (рис. 11 (б)).

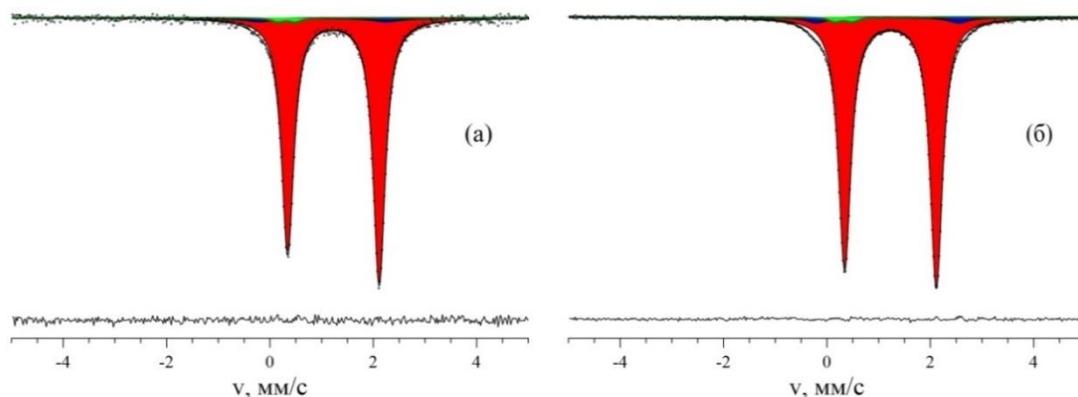


Рисунок 11 Мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 300$ К, опытных образцов, полученных в результате роста III пересева (а) и V пересева (б) накопительной культуры в присутствии сидерита

В обоих образцах, по сравнению с контрольным, спектр которого представлен на рис. 8 выше, наблюдается появление парциального спектра D_2 , соответствующего формирующейся новой фазе, содержащей атомы Fe^{2+} . Кроме того, в спектрах наблюдается появление еще одного квадрупольного дублета D_3 , параметры которого соответствуют атомам Fe^{3+} . Относительная интенсивность этого дублета мала (порядка 1,5 % в обоих пересевах).

Параметры образовавшихся квадрупольных дублетов D_2 и D_3 представлены в таблице 6 и позволяют сделать ряд предположений. Во-первых, вероятно, в обоих пересевах происходит формирование одной и той же фазы, т.е. продукты химических и микробиологических реакций для данной культуры не зависят от пересева. Во-вторых, мессбауэровские параметры атомов железа, соответствующих квадрупольным дублетам D_2 и D_3 , близки к параметрам атомов железа в структуре недавно описанного оксигидрокарбоната Fe^{II-III} (карбонатной зеленой ржавчины) [38].

Таблица 6 Параметры парциальных мессбауэровских спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} в структуре минерала, образовавшегося в процессе роста накопительной культуры, измеренные при $T = 300$ К.

	δ , мм/с	ε , мм/с	I , %
III пересев			
D_2	1.02 ± 0.06	1.23 ± 0.06	3.11 ± 0.02
D_3	0.32	0.17	1.56 ± 0.01
V пересев			
D_2	1.17 ± 0.02	1.38 ± 0.02	3.3 ± 0.2
D_3	0.31	0.36	1.63 ± 0.01

Гидросоли зеленой ржавчины относятся к семейству двухслойных гидроксидов и в общем случае состоят из слоев октаэдров $Fe(OH)_6$, в которых часть Fe^{2+} заменена Fe^{3+} . Суммарный нейтральный заряд слоя компенсируется межслойными анионами такими как, например, хлор (Cl^-), сульфат (SO_4^{2-}) или карбонат (CO_3^{2-}) [39]. Оксигидрокарбонат Fe^{II-III} характеризуется формулой $[Fe_{6(1-x)}^{II}Fe_{6x}^{III}O_{12}H_{2(7-3x)}]^{2+} \cdot [CO_3^{2-} \cdot 3H_2O]^{2-}$,

где параметр $x = \frac{N(\text{Fe}^{\text{III}})}{N(\text{Fe}^{\text{II}})+N(\text{Fe}^{\text{III}})}$ колеблется в интервале $\left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right]$, что совпадает с полученными результатами.

Анализ параметров показал, что спектры, полученные в результате III и V пересевов, практически не отличаются, поэтому дальнейшие исследования проводились только для одного образца. В данной серии, как и в предыдущей, наблюдается неравенство интенсивностей компонент парциального спектра D_1 . Для устранения этого эффекта для образца, полученного в результате роста V пересева накопительной культуры, был снят мессбауэровский спектр под «хитрым углом» (рис. 12). Параметры образовавшихся квадрупольных дублетов D_2 ($\delta = 1.22 \pm 0.06$ мм/с, $\varepsilon = 1.34 \pm 0.08$ мм/с, $I = 5.3 \pm 2.1$ %) и D_3 ($\delta = 0.31$ мм/с, $\varepsilon = 0.23 \pm 0.03$ мм/с, $I = 5.1 \pm 0.8$ %) подтверждают предположение об образовании в образце в ходе роста микроорганизмов оксигидроксикарбоната $\text{Fe}^{\text{II-III}}$. Параметр $x = \frac{N(\text{Fe}^{\text{III}})}{N(\text{Fe}^{\text{II}})+N(\text{Fe}^{\text{III}})}$ в представленной обработке равен $\frac{1}{2}$, что совпадает с результатами других авторов [38, 39].

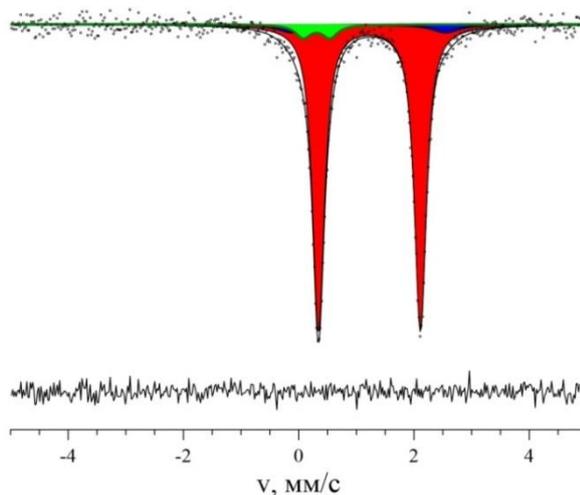


Рисунок 12 Мессбауэровский спектр, измеренный при $\vartheta = 54.74^\circ$ и $T = 300$ К, образца, полученного в результате роста V пересева накопительной культуры в присутствии сидерита

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии исследованы продукты преобразования синтезированного ферригидрита (СФ) бактерией *Fuchsiella ferrireducens*. В результате установлено следующее:

1. При бактериальном восстановлении атомов Fe^{3+} в структуре СФ в присутствии этанола образуется как сидерит, так и магнитоупорядоченная фаза, которая является смесью гематита и маггемита. При этом помимо крупных (более ~100 нм) частиц гематита и маггемита наблюдается образование магнитных наночастиц, демонстрирующих суперпарамагнитное поведение.
2. В процессе роста бактерии в присутствии ацетата происходит восстановление атомов Fe^{3+} в структуре СФ с образованием сидерита. При этом магнитоупорядоченная фаза образуется в следовых количествах.
3. Количество образованного сидерита определяется в большей степени исходным количеством СФ, чем типом донора электронов, что полностью согласуется с полученными ранее результатами.

Методами мессбауэровской спектроскопии исследованы продукты преобразования сидерита бактериями *Fuchsiella alkaliacetigena*, *Fuchsiella ferrireducens* и накопительной культурой из осадков термального источника Солнечный. В результате установлено следующее:

4. При росте бактерий рода *Fuchsiella* в присутствии сидерита наблюдается формирование новой фазы, содержащей двухвалентные атомы железа. Добавление этанола в среду культивации не приводит к значительным изменениям состава образующихся твердых фаз.
5. В процессе роста накопительной культуры в присутствии сидерита во всех пересевах наблюдается образование оксигидрокарбоната Fe^{II-III} (карбонатной зеленой ржавчины), относительное содержание которого остается постоянным для всех пересевов культуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction // *Advances in Microbial Physiology*, 2004, 49, P. 219.
2. John M. Zachara, James K. Fredrickson, Shu-Mei Li et al. Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and subsurface materials // *American Mineralogist*, 1998, 83, P. 1426.
3. Konhauser K.O., Hamade T., Raiswell R. et al. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? // *Geology*, 2002, 30, № 12, P. 1079.
4. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, A.A. Shapkin et al. Investigations of Iron Minerals Formed by Dissimilatory Alkaliphilic Bacterium with ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy. // *AIP Conf. Proc.* 2010, 1258, P. 68.
5. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, A.A. Shapkin et al. Mössbauer study of biogenic formation processes of iron minerals // *Journal of Physics: Conference Series* 2012, 1489, P. 95.
6. Заварзина Д.Г. // *Природа*, 2013, 9, P. 59.
7. Madden A.S., Swindle A.L., Beazley M.J., Moon J., Ravel B., Phelps T. J. Longterm solid phase fate of co-precipitated U(VI)-Fe(III) following biological iron reduction by *Thermoanaerobacter* // *American Mineralogist*, 2012, 97, №.10, P. 1641.
8. Veeramani H., Alessi D.S., Suvorova E.I., Lezama-Pacheco J.S., Stubbs J.E., Sharp J.O., Dippon U., Kappler A., Bargar J.R., Bemier-Latmani R. Products of abiotic U(VI) reduction by biogenic magnetite and vivianite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75, №. 9, P. 2512.
9. Cutting R.S., Coker V.S., Telling N.D., Kimber R.L., Pearce C.I., Ellis B.L., Lawson R.L., Lann G., Patrick A., Vaughan D.J., Arenholz E., Lloyd J.R. Optimizing Cr(VI) and Tc(VIII) remediation through nanoscale biomineral Engineering // *Environ. Sci. Technol*, 2010, 44, №. 7, P. 2577.
10. Debasish Sarkar, Madhuri Mandal, and Kalyan Mandal Domain controlled magnetic and electric properties of variable sized magnetite nano-hollow sphere // *J. Appl. Phys.*, 2012, 112, №6, P. 064318.
11. Lovley D.R., Kashefi K., Vargas M., Tor J.M., Blunt-Harris E.L. Reduction of humic substances and Fe(III) by hyperthermophilic microorganisms // *Chemical Geology*, 2000, 169, №. 3, P. 289.
12. Балашова В.В., Заварзин Г.А. Анаэробное восстановление окисного железа водородной бактерией // *Микробиология*, 1979, 48, № 5. С. 773.
13. А.Н. Нетрусов, И. Б. Котова, *Микробиология - Москва, Издательский центр «Академия»*, 2007

14. Slobodkin A.I. Thermophilic microbial metal reduction // *Microbiology*, 2005, 74, P. 501.
15. Г.А. Заварзин, Н.Н. Колотилова, Введение в природоведческую микробиологию: Учебное пособие - Москва, Книжный дом «Университет», 2001.
16. Ye Q., Roh Y., Carroll S.L., Blair B., et al. Alkaline anaerobic respiration: isolation and characterization of a novel alkaliphilic and metal-reducing bacterium // *Arch Microbiol*, 2004, 70, P. 5595.
17. Zavarzina D. G., Kolganova T.V. et. al. *Geoalkalibacter ferrihydriticus* gen. nov. sp. nov., the First Alkaliphilic Representative of the Family *Geobacteraceae*, Isolated from a Soda Lake // *Microbiology*, 2006, 75, P. 673.
18. Gorlenko V., Tsapin A., Namsaraev Z. et al. *Anaerobranca californiensis* sp. nov., an anaerobic, alkalithermophilic, fermentative bacterium isolated from a hot spring on Mono Lake // *IJSEM*, 2004, 54, P. 739.
19. Pollock J.P., Weber K.A., Lack J. et al. Alkaline iron(III) reduction by a novel alkaliphilic, halotolerant, *Bacillus* sp. isolated from salt .at sediments of Soap Lake // *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, 77, P. 927.
20. Zhilina T.N., Zavarzina D.G., Kolganova T.V., et al. *Alkaliphilus peptidofermantans* sp. nov., a new alkaliphilic bacterial soda lake isolate capable of peptide fermentation and Fe(III) reduction // *Microbiology*, 2009, 78(4), P.445.
21. Zhilina T.N., Zavarzina D.G., Osipov G.A., et al. *Natronincola ferrireducens* sp. nov., and *Natronincola peptidovorans* sp. nov., new anaerobic alkaliphilic peptolytic iron-reducing bacteria isolated from soda lakes // *Microbiology*, 2009, 78(4), P.455.
22. Jambor J.L., Dutrizac J.E. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide // *Chem. Rev.*, 1998, 98, №. 7, P. 2549.
23. Zhao J., Huggins F.E., Feng Z., Huffman G.P. Ferrihydrite surface structure and its effects on phase transformation // *Clay and Clay mineral.*, 1994, 42, №. 6, P. 737.
24. Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material // *Science*, 2007, 316, №. 5832, P. 1726.
25. Бетехтин А.Г. "Курс минералогии" - Государственное Издательство геологической литературы, Москва, 1951
26. Takashima Y., Ohashi S., The Mössbauer spectra of Various Natural Minerals // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968, 41, P. 88.
27. Tatyana N. Zhilina, Daria G. Zavarzina, Angela N. Panteleeva, et al. *Fuchsiella alkaliacetigena* gen. nov., sp. nov., an alkaliphilic,

- lithoautotrophic homoacetogen from a soda lake // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2012, 62, P. 1666.
28. Zhilina T.N., Zavarzina D.G., Detkova E.N. et al. *Fuchsiella ferrireducens* sp. nov., a novel haloalkaliphilic, lithoautotrophic homoacetogen capable of iron reduction, and emendation of the description of the genus *Fuchsiella* // *IJSEM*, 2015, 65, P. 2432.
29. P. Menzel, S. R. Gudbergsdóttir, A. G. Rike et al. Comparative Metagenomics of Eight Geographically Remote Terrestrial Hot Springs // *Microb Ecol.* 2015, Aug, 70(2), P. 411.
30. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие - Москва Физический факультет МГУ, 2011.
31. M.E. Matsnev and V.S. Rusakov. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting AIP Conference Proceedings, 1489 (2012), P. 178.
32. П.Б. Фабричный, К.В. Похолок, Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов - Москва, 2012.
33. K. K. P. Srivastava, The theory of superparamagnetic relaxation: Mossbauer study // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15, P. 549.
34. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Shapkin A.A. et al. Mössbauer and Magnetic Study of Solid Phases Formed by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria // *Solid State Phenomena*, 2012, 190, P. 721.
35. John G. Stevens, Airat M. Khasanov, J. W. Miller et al. Mössbauer Mineral Handbook // Mössbauer Effect Data Center, 2005.
36. M. Perović, A. Mraković, M. Tadić, D. Marković, V. Spasojević, Synthesis and magnetic properties of hematite nanoparticles // *ICAME 2009*.
37. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, K.A. Nazarova et al. Mössbauer study of formation iron oxides and carbonate by dissimilatory alkaliphilic bacterium. // *Journal of Physics: Conference Series* 2010, 217, P. 012055.
38. J.-M. R. Génin, A. Renard, Ch. Ruby, Fougerite $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ oxyhydroxycarbonate in environmental chemistry and nitrate reduction // *ICAME*, 2007, P. 913.
39. Rene´ A. Wiesli, Brian L. Beard, Clark M. Johnson, Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and green rust in abiotic systems // *Chemical Geology*, 211, 2004, P. 343.

В заключении хочу выразить глубокую благодарность своему научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту кафедры общей физики Наталии Игоревне Чистяковой за постановку интересной задачи, чуткое руководство и поддержку на всех этапах написания работы.

Также хочу поблагодарить доктора физико-математических наук профессора Вячеслава Серафимовича Русакова за ценные замечания, поддержку и постоянный стимул к научной деятельности в течение всего периода моей работы в возглавляемой им научной группе.

Благодарю своего рецензента, доктора физико-математических наук, доцента кафедры физики твердого тела Алексея Павловича Орешко за конструктивную критику и рекомендации.

Я хочу выразить признательность аспиранту кафедры общей физики Сергею Андреевичу Ярославцеву за консультации и помощь при снятии и обработке мессбауэровских спектров.

Хочу поблагодарить сотрудников Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН: кандидата геолого-минералогических наук Дарью Георгиевну Заварзину и доктора биологических наук Татьяну Николаевну Жилину за предоставленные образцы и научные консультации, в том числе в нерабочее время.