ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА» ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА МЕТОДАМИ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ»

Выполнил студент 405 группы: Ермолаев Никита Артемович

подпись студента

Научные руководители: кандидат физико-математических наук, доцент Чистякова Наталия Игоревна

подпись научного руководителя

аспирант, ведущий инженер Антонова Ангелина Владимировна

подпись научного руководителя

Допущена к защите Заведующий кафедрой общей физики профессор А.М. Салецкий

подпись зав. кафедрой

Москва 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)	5
1.2 Структура минералов «зеленая ржавчина»	6
1.3 Механизмы формирования структуры минералов «зеленая ржавчина»	7
1.4 Образование смешанно-валентных железосодержащих минералов в результате микробиологической активности1	2
1.5 Механизмы биокоррозии в водных растворах14	4
1.6 Магнитные свойства GR, на примере магнитных свойств $GR(CO_3^{2-})$ и $GR(CO_3^{2-})^*$	6
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА1	7
2.1 Сущность эффекта Мёссбауэра1	7
2.2 Мёссбауэровский спектрометр1	8
2.3 Основные параметры мёссбауэровского спектра1	9
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОЛОКИ	1
3.1. Исследования исходной металлической проволоки2	1
3.2 Изучение влияния минеральной среды бактерии <i>G. ferrihydriticus</i> на металлическую проволоку2	4
3.3 Изучение преобразования металлической проволоки бактерией G. ferrihydriticus	5
3.4 Обсуждение результатов	0
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	4
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	5

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время считается, что 21 век – век новых технологий. Однако это только от части правда, ведь огромное количество ресурсов направлено на усовершенствование существующих технологий, материалов и практик. Создание новых материалов занимает куда большее количество времени и ресурсов, чем хотелось бы, поэтому для эффективного существования параллельно созданию новых идет усовершенствование уже существующих материалов. Чтобы в действительности улучшить материал, нужно знать абсолютно все факторы, способные повлиять на материал, в мельчайших деталях знать все процессы, меняющие любые свойства рассматриваемого материала, все конфигурации и состояния, которые может принимать материал. В данной работе рассматриваются железосодержащие материалы, а именно коррозия железосодержащих материалов. Коррозия (или ржавление) железа – процесс, встречающийся повсеместно, и не до конца изученный. Часто коррозия железосодержащих материалов таких как, сталь и чугун, представляет собой большие проблемы и может повлечь за собой неожиданные финансовые издержки. Подробное изучение процесса коррозии позволит избежать проблем с её неожиданным появлением в будущем. Как известно коррозия бывает двух типов – абиогенная и биогенная. Абиогенная коррозия – коррозия, вызванная химическими или электрохимическими процессами. Причиной возникновения биогенной коррозии, как следует из названия, является жизнедеятельность микроорганизмов, в частности бактерий.

Актуальность изучения биогенной коррозии железосодержащих материалов является очевидной – бактерии, способные трансформировать железо, встречаются повсеместно, как и само железо и железосодержащие материалы. Эти материалы крайне часто используются человечеством, к примеру: из чугуна делают трубы городского водоснабжения, а из стали делают большое количество укрепительных конструкций. Все это при повреждении коррозией может вызвать большие убытки и использование непредсказуемого

3

количества других ресурсов, брошенных на решение проблем, вызванных коррозией. Однако, помимо изучения самого процесса коррозии стоит обратить внимание на продукты коррозии, так как они могут представлять большую ценность как для общего понимания процессов, происходящих на планете (таких как цикл железа на Земле), так и использования в качестве абсорбирующих веществ для очистки от вредных загрязнителей [1].

Настоящая работа посвящена исследованию железосодержащих фаз, формирующихся в процессе анаэробного окисления металлического железа бактерией *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531). В работе исследовались образцы металлической проволоки, полученные в результате роста бактерии, и осадки, выпавшие в результате трансформации проволоки, полученные после трех пересевов культуры. Обнаружение и идентификация железосодержащих фаз проводилось методами мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ГЛАВА 1. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИ-ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)

Железо (Fe) является одним из самых распространённых элементов на нашей планете – оно является четвертым самым распространённым элементом в земной коре (концентрацией по массе равна 5,6%) и вторым самым распространённым металлом на земле после алюминия [2]. Fe можно найти почти во всех водных и земных средах на планете. Железо часто связывается с О и/или OH и образует оксиды, гидроксиды или окси-гидроксиды. Fe преимущественно встречается в виде оксидов Fe(III), это особенно заметно вблизи поверхности земной коры из-за наличия кислорода. Стоит заметить, что при подходящих окислительно-восстановительных условиях в водных или земных средах оксиды Fe(III) могут выступать в качестве акцепторов электронов для микробиологического дыхания [3], что приводит к образованию соединений, таких как оксигидроксиды железа, часто называемые «зеленая ржавчина» (далее GR).

Характерной отличительной чертой GR является насыщенный сине-зеленый окрас (рис. 1). Соединения GR в гидроморфном глее были впервые обнаружены в 1977 году в образцах почв, взятых из леса Фужер в Британии, Франция [5]. Авторы обнаружили одно из соединений GR – GR(CO₃²⁻), в котором



Рис. 1 Фотография почв, содержащих соединение GR (фужерит, формула), обладающее сине-зеленым оттенком. [8].

соотношение трехвалентных атомов железа ко всем атомам железа в соединении равно 1/3. Это соединение было названо фужерит в честь места, в котором оно было впервые найдено.

Соединения GR можно встретить в разных экологических средах и при различных геохимических условиях [6,7,8]. Также смешанновалентные минералы можно обнаружить как продукт коррозии материалов, сделанных человеком. Однако из-за высокой реактивной способности и низкого уровня стабильности обнаружение GR в естественных условиях крайне редки [8].

1.2 Структура минералов «зеленая ржавчина»

GR обладают как катионами Fe³⁺, так и Fe²⁺ – это делает их смешанновалентными железосодержащими соединениями. Соединения GR обладают сложной слоистой структурой и относятся к так называемой анионной глине – группе двойных слоистых гидроксильных минералов. Общую формулу GR можно записать в следующем виде:

 $[Fe^{2+}(1-R)Fe^{3+}R(OH)_2]^{R+} \cdot [(R/n)A^{n-} \cdot mH_2O]^{R-}$ [8], где

А – анионы, *R –* параметр стехиометрии, обычно принимающий значения [1/4,1/3] (подробнее будет рассмотрен позже).

Структура, в частности двумерный порядок в слое катионов железа, и состав соединений GR зависят от природы анионов, находящихся в прослойках. Авторы статьи [9] разбили семейство GR на две группы, основываясь на данных, полученных с помощью рентгенофазового анализа: GR1 с ромбоэдрической элементарной ячейкой и GR2 с гексагональной элементарной ячейкой. В таблице 1 представлены параметры элементарных ячеек, полученные с помощью методов рентгенофазового анализа.

Таблица 1 Параметры элементарных ячеек трех типов GR, полученные с помощью рентгенофазового анализа [8]

Тип GR	$GR(SO_4^{2-})$	$GR(CO_3^{2-})$	$GR(Cl^{-})$
формула пространственная гр	Fe(II) ₄ Fe(III) ₂ (OH) ₁₂ SO ₄ -8H ₂ O уппа <u>P3m1</u> 5 5524	$Fe(II)_4Fe(III)_2(OH)_{12}CO_3\cdot 3H_2O$ $R\overline{3}m$ 3.1759	$Fe(II)_{3}Fe(III)(OH)_{8}CI \sim 1.5H_{2}O$ $R\overline{3}m$ 3.19
$c (Å) d_0 (Å)$	11.011	22.7123 ⁵ 7.57	23.85 7.95

Двумерные или сферические ионы (CO₃²⁻, Br⁻, Cl⁻) относятся к группе GR1, а трехмерные анионы (сульфаты, селены) – к GR2.

Каждая группа GR характеризуется определенной «последовательностью заполнения», которая показывает порядок «укладки» слоев в структуре минерала

(см. рис. 2). У GR2 «последовательность заполнения» выглядит следующим образом: *AcBij*..., где *A*, *B* – слои гидроксогрупп OH⁻, *c* – слой катионов железа, а *i*, *j* – прослойки анионов и молекул воды. У GR1 – *AcBi*...[10].



Рис. 2 Последовательность заполнения у различных соединений GR [10].

Различия между структурой соединений GR1 И GR2 типа легко продемонстрировать, если сравнить GR(CO₃²⁻) и GR(SO₄²⁻). Как можно заметить из рис. 2 различие между соединениями заключается в том, что у $GR(CO_3^{2-})$ слои катионов железа разделены одной анионной прослойкой, а у $GR(SO_4^{2-})$ слои катионов разделены двумя анионными прослойками.

ий Одной из важнейших характеристик GR является стехиометрия соединения. Стехиометрия характеризуется величиной $R = Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+}).$

Стехиометрию соединения легко позволяет определить метод мёссбауэровской спектроскопии [11].

1.3 Механизмы формирования структуры минералов «зеленая ржавчина»

Процесс формирования GR происходит в результате заполнения вакансий в структуре Fe(OH)₂, описываемой следующей последовательностью заполнения: $A, c, B, \bullet, A...,$ где A, B – слои гидроксогрупп, а c – слой катионов железа, • – вакантные места, предусмотренные структурой [12].

Расстояние ОН[–]–ОН[–] в пределах одного слоя равно 0,362 нм. Сами ионы ОН[–] расположены в вершинах октаэдров, в центре которых расположены атомы железа. Катионы железа образуют гексагональный слой, в котором расстояние между двумя соседними атомами железа 0,362 нм [10].

Анионы угольной кислоты могут занимать вакантные места описанной выше структуры. CO₃^{2–} – плоский ион, представляющий собой равносторонний



Рис. 3 3D модель аниона угольной кислоты. Красными шарами обозначены атомы кислорода, черный шар - атом углерода

треугольник, В вершинах которого находятся атомы кислорода, а в центре – атом углерода (см. рис.3). Сторона этого равностороннего треугольника меньше расстояния между соседними ионами ОН-, это позволяет одному аниону угольной кислоты без труда занимать 3 вакантных места в гексагональной прослойке, так как размер аниона меньше, чем размер вакантной области. Это означает, что на три

места в гексагональной решетке приходится заряд -2. Анионы угольной кислоты могут занимать целиком анионную прослойку. Отрицательный заряд анионов компенсируется зарядом катионов трёхвалентного железа в структуре GR. Каждый ион Fe³⁺ привносит в структуру заряд +1, поэтому чтобы компенсировать заряд от одного аниона угольной кислоты на два места из трех должны прийти катионы Fe³⁺. Из этого следует, что гидроксикарбонатов железа максимальное значения параметра стехиометрии равно 2/3. При неполной заполненности анионной прослойки: (1) появляются свободные места, на которые могут встать молекулы воды, и (2) уменьшается количество ионов Fe³⁺: каждый раз, когда становится на один ион меньше, 2 иона Fe³⁺ должны быть заменены двумя ионами Fe²⁺.

Критически важно заметить, что малый размер иона CO_3^{2-} позволяет избежать сильных сил электростатического отталкивания, которые могут мешать ионами занимать соседние позиции в структуре ионной прослойки. Именно в силу этих причин у соединения GR1(Cl) ионы Cl⁻, размер которых соответствует ровно одному вакантному месту в структуре прослойки, не могут стоять на соседних позициях. Это приводит к тому, что максимальное значение параметра стехиометрии, которое может достигаться в соединениях GR1(Cl⁻), равно 1/3 [10]. Подробная схема слоев представлена на рис. 4.



Рис. 4 Структура различных слоев $GR(CO_3^{2-})$ с R = 2/3 и $GR(CI^-)$ с R = 1/3: (a) – анионная прослойка с анионами CO_3^{2-} ; (б) – прилежащий слой катионов железа; (в) – суперпозиция анионной прослойки (а) и следующей прослойки (г) (так как центры ионов совпадают, желтые треугольники, которыми отмечены анионы анионной прослойки (г) смещены в сторону); (д) – результат наложения друг на друга слоев (a, б); (e) - результат наложения друг на друга слоев (a, б, г); (ж) – анионная прослойка с ионами Cl⁻; (з) – прилежащий слой катионов железа; (к) – следующая ионная прослойка; (л) – результат наложения слоев (ж, з, к); (м) – следующий слой катионов железа; (н) – результат наложения слоев (з, к, м) [10].

Как уже было замечено существует большое количество соединений типа GR, самое стабильное их них всех – гидроксикарбонат железа GR(CO₃²⁻)

 $(Fe^{II}_{4}Fe^{III}_{2}(OH)_{12}CO_{3} \cdot 3H_{2}O)$, именуемый фужерит [12]. Вследствие своей устойчивости по сравнению с остальными соединениями GR именно фужерит обнаруживается чаще всего в гидроморфных почвах. GR(CO₃²⁻) обладает характерным голубо-зеленым оттенком (см. рис.1), но при окислении это соединение приобретает охристый цвет [11]. Кроме того, при определенных условиях фужерит обладает уникальной способностью трансформироваться в $GR(CO_{3}^{2-})^{*}$ оксигидроксикарбонаты различные железа _ соединения, описывающиеся формулой $Fe^{2+}_{6(1-R)}Fe^{3+}_{6R}O_{12}H_{2(7-3R)}CO_3$, где R, в отличие от гидроксикарбонатов железа, может принимать все значения – [0,1]. Это процесс Процесс оксигидроксикарбонатов называется депротонизация. синтеза заключается в окислении фужерита. Стехиометрия *R* оксигидроксикарбоната зависит от длительности процесса окисления – чтобы получить GR(CO₃²⁻)* с R = 1 путем окисления на воздухе требуется примерно 1 день [12].

На рис. 5 представлена эволюция мёссбауэровского спектра образца, подвергшегося процессу депротонизации с использованием H_2O_2 и распределение значения квадрупольного расщепления для спектров пяти образцов с разными параметрами стехиометрии: изначальный образец с R = 0,33, образцы с $R \sim 0,5;0,63;0,78$ и образец с R = 1.



Рис. 5 Эволюция мёссбауэровских спектров и распределение значения квадрупольного расщепления для спектров соединений при окислении с использованием перекиси водорода [11].

Мёссбауэровский спектр изначального образца обработан в модели, включающей три квадрупольных дублета – два квадрупольных дублета (D1, D2) соответствуют ионам Fe²⁺ в структуре фужерита, а D3 – ионам Fe³⁺; относительная интенсивность D3 равна 33%. Парциальный дублет D4 относится

к трехвалентным

нтным атома железа,



Рис. 6 Изменение относительной интенсивности квадрупольных дублетов при окислении GR [11].

, которые образовались в результате депротонизации соединения. В процессе депротонизации гидроксикарбоната железа ионы ОН⁻ в вершинах октаэдров заменяются ионами O₂²⁻. Рис. 6 наглядно демонстрирует зависимость относительной интенсивности квадрупольных дублетов от показателя стехиометрии.

Из представленной зависимости можно сделать вывод, что происходит окисление Fe²⁺ в Fe³⁺.

Дифрактограммы для пяти образцов с разными параметрами стехиометрии представлены на рис. 7. Легко заметить, что все линии, характерные для



Рис. 7 Эволюция рентгенофазовых дифрактрограмм образца GR, подвергшегося окислению. (*a*) – дифрактограммы для всех образцов в одном масштабе интенсивностей (*b*) – дифрактограммы для образцов с R = 0.83;1 в бо́льшем масштабе интенсивностей.[11].

GR(CO₃²⁻), присутствуют для всех образцов. Однако, наблюдается небольшое смещение всех линий в сторону бо́льших углов, линии стали шире и не такими интенсивными. Эти изменения можно объяснить искажением октаэдров из-за замены ионов OH⁻ ионами O₂⁻ в некоторых вершинах октаэдров [11].

1.4 Образование смешанно-валентных железосодержащих минералов в результате микробиологической активности

На ранней Земле атмосфера была аноксигенной и железо было гораздо более доступно в различных формах, чем в настоящее время. Такие условия привели к эволюции микроорганизмов, которые использовали железо в качестве донора электронов для окисления ионов Fe²⁺ или в качестве акцептора Fe³⁺. электронов восстановления ионов Стоит отметить, ДЛЯ что микробиологические механизмы минерализации железа занимают ключевые позиции в цикле железа на планете. На протяжении веков в результате микробиологических преобразований образовывались железосодержащие соединения, которые являлись некими биологическими маркерами, по которым можно было судить о характере присутствующей жизни на планете в разные периоды времени. Однако, сложно обнаружить соединения GR, образовавшиеся давно, как они быстро преобразовываются В более стабильные так железосодержащие фазы [8].

Практически во всех средах на Земле происходит микробиологическое восстановление Fe^{3+} . Этот процесс происходит с помощью окисления органических веществ (или водорода), которые выступают в качестве донора электронов, и восстановления Fe^{3+} – конечного акцептора электронов. На сегодняшний день больше всего информации доступно о бактериях *Geobacter sp.*, *Swanella sp.* и *Desulfuromonas acetoxidans* [13,14]. Ацетаты (соли и эфиры уксусной кислоты), лактаты (соли молочной кислоты), ароматические соединения, водород (при нейтральной pH) и т.д. – все это способны использовать бактерии в качестве донора электронов для трансформаций железа [15]. Существуют слабо растворимые железосодержащие минералы, примерами которых являются плохо кристаллизованные оксиды и гидроксиды Fe(III). Из-за слабой растворимости этих минералов перенос электронов подразумевает непосредственный контакт между клетками бактерий и молекул минерала. Существует несколько предположений о механизмах переноса электронов (рис. 8), среди них: перенос электронов с помощью растворенных или

12

твердотельных электронных «шаттлов»; прямой контакт с клеткой бактерии; использование микробиологических нанопроводов; испускание хелатирующих агентов; использование окислительно-восстановительных кофакторов (многоступенчатое электронное «перепрыгивание») [16].



Рис. 8 Различные способы передачи электронов между клетками бактерий и минералом железа [16].

бактерии способны получать энергию за счет Железоокисляющие переноса электронов при окислении Fe²⁺ в Fe³⁺. В условиях с низкой концентрацией кислорода и при нейтральных рН молекулярный кислород может выступать в качестве конечного акцептора электронов для окисления Fe²⁺. Микроаэрофильными бактериями железоокисляющими называются микроорганизмы, катализирующие этот процесс и использующие Fe²⁺ в качестве донора электронов [17]. Фотоавтотрофные бактерии используют свет в качестве источника энергии и переносят электроны от Fe²⁺ к молекулам углекислого газа. Для нитраторедуцирующих бактерий соединения, содержащие двухвалентные атомы железа, являются источником энергии, которая приобретается в результате переноса электронов, а полученные ресурсы идут на восстановление нитратов, являющихся конечными акцепторами электронов.

13

Важным видом железоокисляющих бактерий являются анаэробные нитраторедуцирующих бактерии, обнаруженные в почвах, морских и пресных водных средах. Микробиологическое окисление Fe²⁺ и восстановление нитратов приводит к образованию N₂, N₂O, NO и минералов Fe(III).

Ещё одним важным видом бактерий, способных образовывать GR, являются фототрофные железоокисляющие бактерии. Для фототрофных бактерий, выпадение в осадок плохо кристаллизованных оксидов и гидроксидов Fe(III) было обнаружено как в морских водных средах, так и в пресных [8].

К сожалению, на сегодняшний момент не было подробных исследований минералов, образовавшихся в результате биологической активности в естественных условиях, от части, потому что пока не предоставляется точно разделить интересующие минералы от минералов, образование которых никак не связано с микробиологической активностью. Однако, ожидается, что свойства соединений, образовавшихся в результате взаимодействий с бактериями, будут сильно отличаться от полученных другими путями. Взаимодействие с органическим материалом может стабилизировать и сохранить соединения в большой степени, чем происходит при других условиях [18]. Также было обнаружено, что минералы, образовавшиеся благодаря бактериям, обладают большим содержанием Fe(II) по сравнению с синтезированными веществами [19].

1.5 Механизмы биокоррозии в водных растворах

Соединения GR были обнаружены в качестве продуктов коррозии стальных верфей в бухтах большого количества морских акваториях. В начале 1900 годов Европейское Сообщество Угля и Стали систематизировало случаи подобной коррозии на основе первого исследования гавани Boulogne sur Mer (Франция). В этой гавани верфи были построены на сваях, обшитых пластинами из углеродистой стали (толщиной 1 см) и заполненными гравием и камнями. Сваи были рассчитаны на 50 лет, однако спустя всего через 15 лет на сваях были обнаружены большие дыры, скрытые под коркой из песка, ракушек, грязи и ржавчины (толщиной 10 см). Все найденные дыры находились на уровне самого низкого прилива – на этом уровне бескислородные условия, которые объясняют микробиологическое преобразование железа. Во всех случаях образования соединений типа GR как продуктов коррозии железосодержащих минералов имел место цикл окислительных и восстановительных условий. Вначале из-за присутствия растворенного кислорода в воде железо окисляется, и образуется обычная ржавчина, чаще всего состоящая из различных гидроксидов FeOOH – образование соединений обуславливается химическим составом воды [7]. Принимая во внимание порядок предпочтения ионов прослойки заменять друг друга (CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻), автор статьи [20] установил, что образование GR(CO₃²⁻) преобладает в пресных водах, где ионы CO₃²⁻ превалируют, а образование GR(SO₄²⁻) превалирует в морских водоемах.

поверхности минерала Ha железа появляется биопленка, которая перекрывает доступ кислорода бактериям, находящимся между поверхностью материала и биопленкой. В отсутствии кислорода бактерии могут развиваться с помощью органического материала из биопленки, также они переходят на дыхание с использованием катионов Fe³⁺, которые образовались в результате простого окисления стальных листов при контакте с водой до образования биопленки. В результате «дыхания» бактерии образуются катионы Fe²⁺, а Fe^{3+} катионы выступают акцепторов В качестве электронов. Bce вышеперечисленное приводит к тому, что часть биопленки, играющей роль защитного слоя, отслаивается и, на её месте образуется соединения, содержащие двух- и трёхвалентные атомы железа, – скорее всего соединения типа GR, ионные прослойки которых зависят от состава воды [7].

Стоит заметить, что микробиологическая вызванная коррозия является процессом, который нуждается в циклическом повторении условий, удовлетворяющих восстановлению и окислению. Наличие смешанно-валентных минералов является доказательством произошедшей биокоррозии. На рис. 9 представлена условная схема, описывающая биокоррозию в водных растворах.

15



Рис. 9 Схема биокоррозии коррозии в водных растворах [7]

1.6 Магнитные свойства GR, на примере магнитных свойств $GR(CO_3^{2-})$ и $GR(CO_3^{2-})^*$

Магнитные свойства соединений GR легко определить, если мёссбауэровской спектроскопии. методами Для воспользоваться ЭТОГО измеряются мёссбауэровские спектры GR(CO₃²⁻) при разных температурах. Мёссбауэровский спектр фужерита при температуре 1,4 К состоит из одного зеемановского секстета, соответствующего ионам Fe³⁺, и одного октета, соответствующего двухвалентные ионы железа в структуре соединения. Это указывает на то, что все магнитные моменты в структуре фужерита полностью упорядочены при температуре 1,4 К. Спектр фужерита при 12 К состоит из двух квадрупольных дублетов, что указывает на то, что при 12 К фужерит является парамагнетиком. Мёссбауэровские спектры в диапазоне температур 1,4–12 К состоят из двух зеемановских секстетов и двух квадрупольных дублетов, что демонстрирует тот факт, что не все магнитных моментов в структуре фужерита упорядочены.

Анализ зависимостей ZFC/FC от температуры позволил установить, что у фужерита имеется две температуры магнитного упорядочения: 5,2 К и 7 К для Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно. Магнитный момент двухвалентных атомов железа в структуре равен 4 μ_B , а у атомов Fe^{3+} – чуть больше 6 μ_B , таким образом, фужерит является ферримагнетиком [12].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Сущность эффекта Мёссбауэра

В 1958 году немецкий ученый Рудольф Мёссбауэр открыл эффект Мёссбауэра. Открытие этого эффекта – настоящий революционный прорыв, суливший большое количество применений. Через после этого немецкий ученый удостоился Нобелевской премии за свое открытие, а через два года с помощью эффекта Мёссбауэра было подтверждено красное смещение в гравитационном поле – первый тест Общей Теории Относительности, предложенной Альбертом Эйнштейном.

Эффект Мёссбауэра – это явление резонансного поглощения или испускания у-квантов ядрами в твердом теле без энергии отдачи ядра. По известным законом сохранения импульса и энергии испускание или поглощение у-квантов ядром меняет импульс и энергию ядра. Если импульс у-квантов был равен $p = \frac{E_{\gamma}}{c}$, где E_{γ} – энергия γ -кванта, то мы можем найти импульс, который приобрело ядро, и его так называемую энергию отдачи $R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$, где E_o – энергия перехода, который претерпело ядро. Из-за того, что в твердом теле атомы связаны в кристаллическую решетку, при появлении у ядра энергии отдачи ядра, она передается всей решетке. Однако, энергия отдачи может пойти и на изменение внутренней энергии образца. Произошедшее изменение внутренней энергии должно быть кратным $\hbar\omega$, где ω – циклическая частота γ кванта. Для эффекта Мёссбауэра характерны очень узкие линии испускания и поглощения у-квантов, обладающие естественной шириной и энергией, равной соответствующей энергии перехода. Именно по этим линиям и ведутся исследования с помощью эффекта Мёссбауэра. Малая ширина этих линий (10⁻¹⁰ эВ) позволяет использовать эффект для измерения малых изменений энергией үквантов, связанных с изменениями с ядром.

2.2 Мёссбауэровский спектрометр

На рис. 10 представлена схема характерного измерительного прибора – мёссбауэровского спектрометра.



Рис. 10 Схема мёссбауэровского спектрометра

- S источник ү-квантов мёссбауэровского перехода (мёссбауэровский источник)
- А поглотитель (в геометрии рассеяния рассеиватель), как правило исследуемый образец. Исследуемый образец, содержащий материнский ядра, может выступать в качестве источника. В этом случае поглотитель – эталонный образец.

Составные части мёссбауэровского спектрометра и их функции:

- вибратор обеспечение заданной формы временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя (обратная связь с ЭВМ);
- детектор детектирование актов резонансного поглощения (рассеяния, испускания) γ-квантов или испускания электронов конверсии (вторичных рентгеновских квантов) и формирование электрических импульсов;
- анализатор дискриминация, сортировка и накопление электрических импульсов;
- ЭВМ сбор информации и управление электронными блоками мессбауэровского спектрометра.

2.3 Основные параметры мёссбауэровского спектра

Мёссбауэровский спектр – зависимость числа электрических импульсов N_i, сформированных в течение строго заданного интервала времени (интенсивности счета импульсов), от доплеровской скорости v_i движения источника относительно поглотителя – N_i (i – номер канала).

Локальная неоднородность – изменение от позиции к позиции свойств и состояний атомов одного сорта. С помощью понятия локальной неоднородности описываются свойства атомов и их окружения. Локальная неоднородность может появиться из-за: изменения физического состояния (спин, орбитальной и магнитный моменты ядра, электронная конфигурация) атомов окружения, изменения геометрии расположения атомов окружения, изменения количества атомов окружения. Важнейшими типами взаимодействий атомного ядра с внеядерными полями являются электрическое монопольное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия.

Электростатическое взаимодействие между ядром конечного размера и его окружением приводит к смещению энергетических уровней. Обозначим плотность электронов $|\Psi(0)|^2$ в области расположения ядра, тогда сдвиг происходит на величину

$$\Delta E = \frac{2}{3}\pi Z e^2 < r^2 > |\Psi(0)|^2$$

Изомерный сдвиг мёссбауэровской линии происходит из-за того, что (1) размеры ядер в основном и возбужденном состоянии отличаются и (2) электронная плотность в области расположении ядра при переходе от поглотителя к источнику меняется. Изомерный сдвиг мёссбауэровской линии равен:

$$\delta = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gr}^2) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2)$$

Сдвиг мёссбауэровской линии в основном определяется ближайшим атомным окружением. Информация об изменении электронной плотности определяется по изменению значения сдвига мёссбауэровской линии.

Квадрупольное смещение *є* – физическая величина, определяющаяся электрическим квадрупольным взаимодействием – взаимодействием между квадрупольным моментом ядра и градиентом электрического поля, создаваемым другими зарядами в структуре кристалла. Квадрупольное смещение равно:

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

где *eq* – градиент электрического поля, *Q* – квадрупольный момент ядра, *η* – параметр асимметрии.

Магнитное дипольное взаимодействие наблюдается в магнитоупорядоченных веществах – веществах, в которых на ядра действует сильное внешнее магнитное поле (Н ~ 10⁵Э). Магнитное дипольное взаимодействие вызывает расщепление основного и возбужденного состояний, в результате чего в спектре поглощения проявляется несколько линий, число которых соответствует числу возможных переходов между магнитными подуровнями этих состояний.

Локально неоднородная система или ЛНС – система, в которой присутствует локальная неоднородность. В ЛНС присутствует большое количество мёссбауэровских ядер, находящихся в неэквивалентных позициях и обладающих различными свойствами. Спектры подобных образцов являются суперпозицией некоторого количества парциальных спектров, из которых можно извлечь информацию о фазовом составе, об особенностях кристаллической, электронной и магнитной структур каждой из фаз.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ АНАЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОЛОКИ

Цель этой работы _ исследование железосодержащих фаз, формирующихся в процессе анаэробного окисления металлического железа бактерией G. ferrihydriticus (штамм Z-0531). Объектами исследования были образцы металлической проволоки, полученные в результате роста бактерии, и осадки, выпавшие в результате трансформации проволоки, полученные после трех пересевов культуры. Обнаружение и идентификация железосодержащих фаз проводились методами мессбауэровской спектроскопии и сканирующей (СЭМ), были электронной микроскопии кроме того, проведены рентгенофазовый анализ и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

3.1. Исследования исходной металлической проволоки

С целью изучения твердых железосодержащих фаз, являющихся продуктами биотрансформации металлической проволоки, необходимо было исследовать исходную металлическую проволоку.

Для идентификации структуры был проведен рентгенофазовый анализ исходного образца металлической проволоки (рис. 11). Рентгеновские кафедре физики твердого исследования выполнены на тела. Анализ дифрактограммы показал, что исследуемый образец представляет собой металлическое железо (α-Fe), также было рассчитано значение параметра решетки $a = 2,881 \pm 0,005$ Å. Полученное значение несколько больше значения aдля структуры α-Fe, которое по данным литературы [21] составляет 2.8665 Å. Увеличение параметра решетки может свидетельствовать об образовании твердого раствора α-Fe и металла.



Рис. 11 (а) Дифрактограмма образца проволоки, (б) - изображение образца проволоки, полученное с помощью СЭМ.

Для определения металла, входящего в состав твердого раствора, образец проволоки был исследован с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 12). По результатам было обнаружено, что примесным металлом является марганец (Mn). Таким образом, исследуемый образец представляет собой твердый раствор α-Fe и Mn – Fe_{1-x}Mn_x.



Рис. 12 Спектр флуоресценции образца проволоки.

Мессбауэровский спектр исходной металлической проволоки был получен при комнатной температуре. Для обработки этого спектра (рис. 13) была использована модель, состоящая из двух зеемановских секстетов S1 (на рисунке отмечен светло голубым) и S2 (на рисунке отмечен темно-синим).



Рис. 13 Мёссбауэровский спектр образца исходной проволоки, полученный при комнатной температуре.

Параметры секстета S1 (относительная интенсивность $I_1 = 87.1 \pm 0.8\%$) соответствуют параметрам мессбауэровского спектра ядер ⁵⁷Fe в структуре металлического железа (α -Fe). Относительная интенсивность второго секстета (S2) составляет $I_2 = 12.9 \pm 0.8\%$. Параметры парциальных спектров представлены в таблице 1.

Таблица 2 Параметры мёссбауэровского спектра образца исходной металлической проволоки

Парц. спектр	<i>I</i> , %	δ, мм/с	ε, мм/с	Hn, кЭ	Г, мм/с
S 1	12.9±0.8	-0.012±0.010	0.001±0.005	306.0±0.5	0.35±0.02
S2	87.1±0.8	0.002±0.001	0.002±0.001	330.0±0.1	0.29±0.01

Поскольку исследуемая металлическая проволока является твердым раствором α-Fe и Mn, наличие двух секстетов в мессбауэровском спектре различной относительной интенсивности можно объяснить различным ближайшим окружением атомов железа в структуре данного раствора. Параметры S1 соответствуют параметрам атомов железа, в ближайшем окружении которых отсутствуют атомы примеси. Параметры S2 соответствуют параметрам атомов железа, в ближайшем окружении которых отсутствуют атомы примеси. Параметры S2 соответствуют параметрам атомов железа, в ближайшем окружении которых находится один атом марганца. Вероятность такого события определяется с помощью

биномиального распределения. Используя значение относительной интенсивности I_2 и биномиальное распределение, можно оценить концентрацию Для примесных атомов В растворе. данного случая она составила приблизительно 2.0±0.1%. Следовательно, химическая формула твердого раствора может быть записана в нашем случае, как Fe_{0.98}Mn_{0.02}.

Таким образом, исследуемая металлическая проволока представляет собой твердый раствор Fe_{0.98}Mn_{0.02}, степень окисления атомов железа в этом растворе равна нулю. Это дает возможность использовать проволоку для роста железоокисляющих бактерий.

3.2 Изучение влияния минеральной среды бактерии *G. ferrihydriticus* на металлическую проволоку

Для изучения абиогенных факторов (влияние минеральной среды на образец металлической проволоки) металлическая проволока помещалась В минеральную анаэробную среду бактерии G. ferrihydriticus, содержащую (Γ/π): NaCl (1.0); Na₂CO₃ (3.0); NaHCO₃ (10.0); KH₂PO₄ (0.2); MgCl₂*6H₂O (0.1); KCl (0.2); NH₄Cl (0.5). В результате взаимодействия проволоки и минеральной среды образования осадка обнаружено не было. Мёссбауэровский спектр исходного образца проволоки после его взаимодействия со средой был измерен при комнатной температуре (рис. 14). Спектр был обработан в модели, содержащей два зеемановских секстета, относящихся к атомам железа в структуре α-Fe, и два парциальных дублета (D1 и D2), которые соответствуют сформировавшимся фазам. Значения параметров дублета D1 близки к параметрам двухвалентных атомов железа в структуре сидерита (FeCO₃) [22]. Однако, новая образовавшаяся фаза может быть также не до конца сформированным минералом GR в силу близости параметров парциальных спектров, соответствующих атомам Fe²⁺ в структуре сидерита и GR [6]. Параметры дублета D2 характерны для трехвалентных атомов железа в структуре сформировавшейся фазы. Параметры квадрупольных дублетов D1 и D2 представлены в таблице 2. Суммарная относительная парциальных спектров, соответствующих интенсивность

сформировавшимся фазам, составила 8.0±0.9%. Наличие двух- и трехвалентных атомов железа в образце указывает на то, что исходная проволока подверглась трансформации, вызванной химической коррозией (абиогенным процессом).



Рис. 14 Мёссбауэровский спектр контрольного образца проволоки после его взаимодействия с минеральной средой.

Таблица 3 Параметры мёссбауэровского спектра сформировавшейся фазы

Парц. спектр	I (%)	δ, мм/с	ε, мм/c
D1	5.8 ± 0.5	1.218±0.009	0.986±0.009
D2	2.2 ± 0.8	0.271±0.021	0.535±0.027

3.3 Изучение преобразования металлической проволоки бактерией G. ferrihydriticus

В работе были исследованы продукты биотрансформации металлической проволоки в результате трех пересевов культуры *G. ferrihydriticus*. Через промежуток времени, достаточный для взаимодействия бактерии и проволоки, бактерии извлекались путем центрифугирования, а затем помещались на идентичный новый образец металлической проволоки, находящийся в минеральной среде – такой процесс является пересевом культуры. В результате активности бактерий были получены образцы выпавшего осадка с проволоки и образцы самой проволоки, претерпевшей трансформацию. Всего было сделано три пересева бактериальной культуры, в результате чего получено шесть образцов (три образца проволоки и три образца выпавшего осадка). Мёссбауэровские исследования всех образцов проведены при комнатной температуре (рис. 15,17,19).

Обработка мессбауэровских спектров проводилась в модели, состоящей из двух зеемановских секстетов, параметры которых соответствуют параметрам атомов железа в структуре Fe_{0.98}Mn_{0.02}, и двух квадрупольных дублетов (D1 и D2, окрашены в оттенки зеленого), соответствующих трех- и двухвалентным атомам железа в структуре образовавшейся новой фазы. В процессе обработки спектров образцов проволоки и осадка было обнаружено, что одна из резонансных линий квадрупольного дублета, параметры которого соответствуют двухвалентным атомам железа, практически совпадает по положению с одной из линий парциального спектра, соответствующего атомам Fe(III). Благодаря SpectrRelax [23], позволяющей вычислять возможностям программы И проводить оценку ошибок произвольных аналитических выражений сверхтонких параметров, для обработки спектров использовалось следующее условие: $\varepsilon_1 - \delta_1 = \varepsilon_2 - \delta_2$ (ε_i – квадрупольное расщепление, δ_i – изомерный сдвиг).

Полученные значения сверхтонких параметров парциальных спектров D1 и D2 близки к значениям сверхтонких параметров соединений типа GR [6]. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров двух- и трёхвалентных атомов железа в структуре GR в спектре образцов проволоки после микробиологической активности и в спектрах образцов осадков представлены в табл. 4, 5,6

Изображения СЭМ (см. рис. 16,18,20) также подтверждают трансформацию металлической проволоки.



Рис. 15 Мёссбауэровские спектры образцов трансформированной проволоки (а) и образца выпавшего осадка (б) в результате первого пересева. Измерения проводились при комнатной температуре.

Таблица 4 Значения параметров парциальных дублетов, соответствующих GR, образованной в образцах проволоки и осадков в результате первого пересева, относительные интенсивности дублетов

Образец	Парц. спектр	<i>I</i> , %	δ, мм/с	ε, м м/с
Трансформ.	D1	4,2±0,7	1,17±0,06	1,24±0,06
проволока	D2	1,8±0,4	0,33±0,07	0,41±0,06
Осалок	D1	15,0±1,2	1,14±0,02	1,20±0,02
ougon	D2	49,2±1,2	0,35±0,02	0,41±0,06



Рис. 16 Картины СЭМ образца трансформированной проволоки (слева) и образца осадка (справа), полученных в результате первого пересева.



Рис. 17 Мёссбауэровские спектры образцов трансформированной проволоки (а) и образца выпавшего осадка (б) в результате второго пересева. Измерения проводились при комнатной температуре.

Таблица 5 Значения параметров парциальных дублетов, соответствующих GR, образованной в образцах проволоки и осадков в результате второго пересева, относительные интенсивности дублетов

Образец	Парц. спектр	I, %	δ, мм/с	ε, мм/с
Трансформ.	D1	3,7±0,6	1,17±0,02	1,29±0,02
проволока	D2	2,9±0,6	0,28±0,03	0,39±0,03
Осадок	D1	15,9±1,2	$1,14\pm0,02$	1,20±0,02
	D2	49,5±1,4	0,35±0,01	0,39±0,03



Рис. 18 Картины СЭМ образца трансформированной проволоки (слева) и образца осадка (справа), полученных в результате второго пересева.



Рис. 19 Мёссбауэровские спектры образцов трансформированной проволоки (а) и образца выпавшего осадка (б) в результате третьего пересева. Измерения проводились при комнатной температуре.

Таблица 6 Значения параметров парциальных дублетов, соответствующих GR, образованной в образцах проволоки и осадков в результате третьего пересева, относительные интенсивности дублетов

Образец	Парц. спектр	<i>I</i> , %	δ, мм/с	ε, мм/c
Трансформ.	D1	1,9±0,5	1,16±0,04	1,27±0,04
проволока	D2	4,0±0,5	0,30±0,03	0,41±0,02
Осалок	D1	$14,7\pm1,1$	1,16±0,02	1,24±0,02
oougok	D2	51,5±1,2	0,35±0,04	0,41±0,02



Рис. 20 Картины СЭМ образца трансформированной проволоки, полученного в результате третьего пересева.

3.4 Обсуждение результатов

В результате каждого проведенного эксперимента были идентифицированы новые фазы, определено их относительное содержание. Было установлено, что в результате жизнедеятельности бактерии *G. ferrihydriticus* наблюдается образование зеленой ржавчины (GR). С использованием относительных интенсивностей дублетов, относящиеся к трех- и двухвалентным ионам железа в структуре GR были рассчитаны параметры стехиометрии R (см. Главу 1 пункт 1.2) для трех пересевов.

На рис. 21 представлена зависимость суммарного параметра стехиометрии *R_{summ}* от номера пересева. Линия тренда добавлена для наглядности. Суммарный параметр стехиометрии – параметр, показывающий долю трёхвалентных ионов железа в образце осадка и образце трансформированной проволоки. Он был рассчитан по следующей формуле:

$$R_{summ} = (I_{\pi p3+} + I_{oc3+})/(I_{\pi p3+} + I_{oc3+} + I_{\pi p2+} + I_{oc2+}),$$

где I_{npi+} – относительная интенсивность квадрупольного дублета, соответствующего двух/трехвалентным ионам железа в спектре образца проволоки, I_{oci+} – относительная интенсивность квадрупольного дублета, соответствующего двух/трехвалентным ионам железа в спектре образца осадка. В таблице 7 представлены рассчитанные значения суммарного параметра стехиометрии образцов, полученных в результате всех пересевов.



Рис. 21 Зависимость суммарного параметра стехиометрии от номера пересева.

Таблица 7 Значения суммарного параметра стехиометрии для всех пересевов

Пересев	1	2	3
R summ	0,73±0,03	0,73±0,03	$0,77{\pm}0,03$

С целью получения энергии для жизнедеятельности бактерия окисляет исходную металлическую проволоку, находящуюся в минеральной среде. В результате окисления металлической проволоки появляются двухвалентные и трёхвалентных ионы железа.

Идентификация сформировавшихся соединений GR представляет большую сложность. Как было замечено ранее, большинство мёссбауэровских обрабатываются в модели, спектров образцов GR включающей три квадрупольных дублета, два из которых соответствуют двухвалентным ионам железа (дополнительный дублет введен для описания двухвалентных ионов железа, для которых расстояние между ионами Fe²⁺ и анионами из прослойки мало. Исключением из этого правила являются соединения GR2(SO₄²⁻) – для их описания требуется только один квадрупольный дублет для двухвалентных атомов железа. Образование $GR2(SO_4^{2-})$ в нашем случае не ожидается, так как в составе минеральной среды бактерии, содержащей (Γ/π): NaCl (1.0); Na₂CO₃ (3.0); NaHCO₃ (10.0); KH₂PO₄ (0.2); MgCl₂*6H₂O (0.1); KCl (0.2); NH₄Cl (0.5) – нет соединений, имеющих в своём составе анионов серной кислоты. Основываясь только на химическом составе минеральной среды, можно сделать вывод, что если сформировавшаяся фаза в действительности является соединением GR, то GR1(Cl⁻), GR1(CO₃²⁻), GR(CO₃²⁻)^{*}. Ранее упомянутая может быть это приоритетная последовательности анионов в прослойке (см. пункт 1.1) и концентрации рассматриваемых ионов указывают на то, что вероятнее всего образуется $GR(CO_3^{2-})$ или $GR(CO_3^{2-})^*$.

В нашем случае мёссбауэровские спектры образцов, полученных в результате пересевов, были обработаны в модели, включающей лишь два квадрупольных дублета. Малая относительная интенсивность квадрупольных дублетов не позволили различить два близких по параметрам дублета, соответствующих атомам Fe^{2+} с разным ближайшим окружением в структуре GR. Небольшие отличия параметров квадрупольных дублетов соединения GR от соответствующих значений, взятых из литературы, связаны с тем, что параметры квадрупольного дублета соответствуют совокупности параметров двух квадрупольных дублетов, соответствующих атомам железа с разным ближайшим окружением в структуре GR.

Параметр стехиометрии, рассчитанный в результате анализа мёссбауэровских спектров, позволяет идентифицировать сформировавшееся соединения GR. Как известно, у соединений GR(Cl⁻) максимальное значение, которое может принимать R = 0,33; максимальное значение для GR(CO₃²⁻) и GR(CO₃²⁻)^{*} – 2/3 и 1 соответственно.

На основе полученных значений суммарного параметра стехиометрии было выдвинута версия о том, какое именно соединение GR было сформировано: в результате первого пересева был образован оксигидроксикарбонат $GR(CO_3^{2-})^*$ с $R_1 = 0.73 \pm 0.03$, который в результате биологической активности был окислен до $GR(CO_3^{2-})^*$ с $R_3 = 0.77 \pm 0.03$.

На представленных изображениях СЭМ образцов трансформированной проволоки (см. рис. 16, 18, 20) наглядно видно образование тонких гексагональных пластин – отличительная черта соединений GR [8]. На изображении СЭМ образцов осадка (см. рис. 8, 10, 12) также наблюдаются гексагональные пластины. На изображении СЭМ исходного образца (см. рис. 11б) проволоки не было зафиксировано подобных наростов.

В настоящей работе была подтверждена способность бактерии *G. ferrihydriticus* к окислению железа. Стоит заметить, что в рамках данной работы было обнаружено, что минеральная среда бактерии также способна окислять железо, однако, не в таком масштабе, как в случае бактериального анаэробного окисления. Необходимо отметить, что при химическом (абиогенном) окислении не наблюдается образование осадка, а выявляются лишь изменения в самой металлической проволоке. В присутствии бактерии окисление происходит интенсивное окисление металлического железа с

32

образованием осадка. Кроме того, установлено, что окислительные способности бактерии *G. ferrihydriticus* не угасают от пересева к пересеву.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe с привлечением методов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, а также сканирующей электронной микроскопии проведены исследования анаэробного окисления металлического железа бактерией *G. ferrihydriticus*. С этой целью изучены образцы металлической проволоки после взаимодействия с минеральной средой бактерии; образцы металлической проволоки, проволоки, в процессе роста бактерии, и образцы осадков, выпавших в минеральную среду в процессе разрушения проволоки. В результате проведенных исследований установлено следующее.

- Металлическая проволока до взаимодействия с минеральной средой и G. ferrihydriticus представляет собой твердый раствор Fe_{0.98}Mn_{0.02} со структурой α-Fe, степень окисления атомов железа в котором равна нулю.
- В результате взаимодействия металлической проволоки с минеральной средой наблюдается ее трансформация, не приводящая к образованию осадка. Химическое абиогенное окисление атомов железа в структуре твердого раствора приводит к формированию около 8 ат. % Fe новых минеральных фаз (оксида, сидерита, или гидроксида железа,), содержащих трех- и двухвалентные атомы Fe.
- Рост бактерии в присутствии металлической проволоки приводит к ее трансформации с образованием осадка. В составе преобразованной проволоки наблюдается формирование слоистого гидроксида железа – «зеленая ржавчина» (GR).
- В составе осадке, образованного в процессе роста бактерии, помимо твердого раствора на основе α-Fe, для всех трех пересевов более 65% составляет слоистый гидроксид железа – «зеленая ржавчина» (GR), в структуре которого присутствуют двух- и трехвалентные атомы железа.
- От пересева к пересеву окислительные способности бактерии *G. ferrihydriticus* не угасают.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Bhave C., Shejwalkar S. A review on the synthesis and applications of green rust for environmental pollutant remediation //International Journal of Environmental Science and Technology. – 2018. – T. 15. – №. 6. – C. 1243-1248.
- Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table //Geochimica et cosmochimica acta. 1964. T. 28. №. 8. С. 1273-1285.
- Zavarzina D. G. et al. Geoalkalibacter ferrihydriticus gen. nov. sp. nov., the first alkaliphilic representative of the family Geobacteraceae, isolated from a soda lake //Microbiology. 2006. T. 75. №. 6. C. 673-682.
- Génin J. M. R. et al. Fougerite and FeII–III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe (OH)(2+ x) //Solid State Sciences. 2005. T. 7. №. 5. C. 545-572.
- Trolard F. et al. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies //Geochimica et Cosmochimica Acta.
 - 1997. - T. 61. - №. 5. - C. 1107-1111.
- Génin J. M. R. et al. Mössbauerite; polytypes in Tatkul Lake (Russia) marls and evidence in a Murray River reservoir (Australia) //Hyperfine Interactions. – 2018. – T. 239. – №. 1. – C. 24.
- Génin J. M. R., Refait P., Abdelmoula M. Green rusts and their relationship to iron corrosion; a key role in microbially influenced corrosion //Industrial Applications of the Mössbauer Effect. – Springer, Dordrecht, 2002. – C. 119-131.
- Usman M. et al. Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals //Chemical reviews. – 2018. – T. 118. – №. 7. – C. 3251-3304.

- Bernal J. D., Dasgupta D. R., Mackay A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships //Clay Minerals Bulletin. – 1959. – T. 4. – №. 21. – C. 15-30.
- 10.Génin J. M. R., Ruby C. Anion and cation distributions in Fe (II–III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate,...); the "fougerite" mineral //Solid state sciences. 2004. T. 6. №. 7. C. 705-718.
- 11.Génin J. M. R. et al. Structure and occurrences of green rust≫ related new minerals of the fougérite≫ group, trébeurdenite and mössbauerite, belonging to the hydrotalcite≫ supergroup; how Mössbauer spectroscopy helps XRD //Hyperfine Interactions. 2014. T. 226. №. 1-3. C. 459-482.
- 12.Rusch B. et al. Ferrimagnetic properties in FeII–III (oxy) hydroxycarbonate green rusts //Solid State Sciences. 2008. T. 10. №. 1. C. 40-49.
- 13.Caccavo F. et al. Geobacter sulfurreducens sp. nov., a hydrogen-and acetateoxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism //Appl. Environ. Microbiol. – 1994. – T. 60. – №. 10. – C. 3752-3759.
- 14.Roden E. E., Lovley D. R. Dissimilatory Fe (III) reduction by the marine microorganism Desulfuromonas acetoxidans //Appl. Environ. Microbiol. 1993. T. 59. №. 3. C. 734-742.
- 15.Lovley D. R., Phillips E. J. P., Lonergan D. J. Hydrogen and formate oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese by Alteromonas putrefaciens //Appl. Environ. Microbiol. – 1989. – T. 55. – №. 3. – C. 700-706.
- 16.Melton E. D. et al. The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle //Nature Reviews Microbiology. 2014. T. 12. №. 12. C. 797-808.
- 17.Emerson D. Biogeochemistry and microbiology of microaerobic Fe (II) oxidation. 2012.
- 18.O'Loughlin E. J. et al. Effects of oxyanions, natural organic matter, and bacterial cell numbers on the bioreduction of lepidocrocite (γ -FeOOH) and the formation

of secondary mineralization products //Environmental Science & Technology. – 2010. – T. 44. – №. 12. – C. 4570-4576.

- 19.Coker V. S. et al. Cation site occupancy of biogenic magnetite compared to polygenic ferrite spinels determined by X-ray magnetic circular dichroism //European Journal of Mineralogy. – 2007. – T. 19. – №. 5. – C. 707-716.
- 20.Christiansen B. C. et al. Identification of green rust in groundwater //Environmental Science & Technology. – 2009. – T. 43. – №. 10. – C. 3436-3441.
- 21. Wyckoff R.W.G. (1963) Crystal Structures, 1, 15-16
- 22.Antonova A. et al. Mössbauer and EPR study of ferrihydrite and siderite biotransformations by a syntrophic culture of alkaliphilic bacteria //Journal of Molecular Structure. – 2020. – T. 1206. – C. 127606.
- 23.Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2012. – T. 1489. – No. 1. – C. 178-185.

В заключении настоящей работы хочу выразить свою безмерную благодарность Наталии Игоревне Чистяковой, моему научному руководителю, за чуткое руководство на всех этапах работы, заботу, внимание, готовность выслушать и помочь советом.

Выражаю глубокую благодарность доктору физико-математических наук профессору Вячеславу Серафимовичу Русакову за ценные наставления и оказанную помощь в выполнении настоящей дипломной работы.

Отдельно хочу описать свою признательность Ангелине Владимировне Антоновой за исполинское терпение, скрупулёзность, помощь и заботу, оказанную мне. Ни малейшего сомнения, что настоящая работа не была бы такой без оказанной поддержки со стороны Ангелины Владимировны.

Благодарю кандидата геологоминералогических наук, сотрудника Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН, Дарью Георгиевну Заварзину за предоставленные образцы.

СПИСОК ПЕЧАТНЫХ РАБОТ ЕРМОЛАЕВА НИКИТЫ АРТЕМОВИЧА ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

2020 Распределение бактериохлорофилла по глубине в озере Трехцветном в разные сезоны 2019 г

Емельянцев Павел Сергеевич, Воронов Дмитрий Анатольевич, Ермолаев Никита Артемович, Жильцова Анна Александровна, Краснова Елена Дмитриевна, Рымарь Валерия Всеволодовна, Харитонов Дмитрий Андреевич, Пацаева Светлана Викторовна

в сборнике <u>Труды VIII Международной научно-практической конференции</u> «Морские исследования и образование (MARESEDU-2019)» Том II (III): [сборник], место издания ООО «ПолиПРЕСС» Тверь, том 2, с. 424-427

2019 <u>Investigations of siderite, magnetite and ferrihydrite transformations by</u> syntrophic culture

Antonova A., Chistyakova N., Gracheva M., Ermolaev N., Koksharov Yu, Rusakov V., Zavarzina D., J-M Greneche

в сборнике <u>5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer</u> <u>Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy</u>, место издания Institut Charles Gerhardt, CNRS, University de Montpellier, France Montpellier, France, тезисы, с. 107-107

2019 <u>Мессбауэровские исследования оксигидроксикарбонатов железа,</u> образовавшихся в результате биогенного преобразования железосодержащих соединений

Ермолаев Н.А., Грачева М.А., Трифонова В.К., Антонова А.В.

в сборнике <u>XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и</u> молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2019". Секция "Физика". Сборник тезисов, место издания Москва, Физический факультет МГУ, том 3, тезисы, с. 876-876