

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
ДОСТУПНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРРИГИДРИТА НА ПРОЦЕСС
ЖЕЛЕЗОРЕДУКЦИИ *Geoalkalibacter ferrihydriticus*»

Выполнил студент

405 группы:

Гонтарев Иван Юрьевич

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. БИОГЕННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)	5
1.1 Диссимиляторные железо-восстанавливающие бактерии и их роль в формировании железосодержащих минералов.....	5
1.2. Структура и свойства железосодержащих минералов	6
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	12
2.1. Сущность эффекта Мессбауэра.....	12
2.2. Основные параметры мессбауэровского спектра.....	14
2.3. Мессбауэровский спектрометр.....	15
2.4. Обработка спектров.....	16
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА БАКТЕРИАЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЕРРИГИДРИТА БАКТЕРИЕЙ <i>Geoalkalibacter</i> <i>ferrihydriticus</i>	18
3.1 Мессбауэровские исследования контрольного образца ферригидрита ..	19
3.2 Мессбауэровские исследования (при T = 300 К) преобразования синтезированного ферригидрита в результате роста бактерии <i>G.ferrihydriticus</i>	22
3.3 Мессбауэровские исследования (при T = 4.2 К) преобразования синтезированного ферригидрита в результате роста бактерии <i>G.ferrihydriticus</i>	25
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	32
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	33

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес представляет понимание и, в конечном счете, прогнозирование вторичного минерального образования при микробной трансформации минералов железа в окружающей среде. Это позволяет лучше понять эволюцию окислительно-восстановительных условий на протяжении всей истории Земли [1], взаимосвязь биогеохимических циклов [2, 2], и судьбу загрязняющих веществ в почвах и осадочных отложениях [4].

В 1980-х годах была открыта новая физиологическая группа микроорганизмов — диссимиляторные железо-восстанавливающие бактерии (железоредукторы). Интерес к данным микроорганизмам вызван их способностью восстанавливать оксиды и гидроксиды железа. Бактерии переносят электроны с органических или неорганических субстратов, которые выступают в качестве донора электронов, на трехвалентные атомы железа, являющиеся акцепторами электронов в данном окислительно-восстановительном процессе. В результате этого процесса железоредуцирующие бактерии получают энергию для жизнедеятельности и роста [5-7]. Микробное восстановление минералов железа(III) и вторичное минеральное преобразование лежат в основе многих циклов биогеохимических элементов и контролируют судьбу загрязнителей и питательных веществ в окружающей среде [8-10].

Во многих случаях идентичность добываемых минералов является ключевым свойством, определяющим окислительно-восстановительную активность и сорбционную способность твердых тел. Однако формирование минералов в процессе восстановления железа непосредственно зависит от целого ряда физико-химических параметров, включая термодинамические и кинетические свойства реакционной системы, физические и биологические параметры [11, 12], а также конструкцию экспериментальной установки [13-15]. В частности, результат восстановительного процесса зависит также от доступной для преобразования площади поверхности минерала, участвующего в данном процессе.

Исследование процессов железоредукции бактерией *G. Ferrihydriticus*, проведенное ранее, показало, что процесс биоминерализации существенным образом зависит от соотношения между исходной концентрацией синтезированного ферригидрита и числом бактериальных клеток [16].

Целью экспериментов являлась проверка этого утверждения путем исследования методами мессбауэровской спектроскопии влияния доступной площади поверхности ферригидрита на процесс железоредукции бактерией *G. Ferrihydriticus*. Это, в свою очередь, позволяло изменять число доступных молекул ферригидрита, приходящихся на бактериальную клетку. Кроме того, было исследовано влияние времени роста на формирующиеся фазы.

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

1.1 Диссимиляторные железо-восстанавливающие бактерии и их роль в формировании железосодержащих минералов

Диссимиляторные железо-восстанавливающие бактерии (железо-редукторы) могут использовать плохо растворимые оксиды и гидроксиды железа(III) в качестве акцептора электронов для «дыхания»; в качестве донора электронов могут выступать органические (например, спирты) и неорганические (например, H_2) субстраты [6]. Для осуществления такого окислительно-восстановительного процесса требуются механизмы внеклеточного переноса электронов. Электроны могут быть перенесены бактериями к Fe(III) через непосредственный контакт с минеральной поверхностью [17], через эндогенные электронные шаттлы [18], произведенные бактериями, через проводящие пилы [19, 20], или через естественные редокс-активные органические смеси, такие как гуминовые вещества [21], некоторые виды серы или биоуголь [22]. Общим для всех описанных путей переноса электронов является то, что короткие расстояния между клетками железоредукторов и минералами способствуют эффективному переносу электронов.

Среди многообразия доноров и акцепторов электронов, из которых микробы развили способность получать энергию, широко используются железосодержащие минералы благодаря их обилию в различных средах [23]. За последние три десятилетия использование культуральных подходов в сочетании с более поздним и все более широким использованием культурально-независимых молекулярных методов показало, что железо-восстанавливающие микроорганизмы процветают в очень разнообразных средах [24, 25]. Они встречаются от циркум-нейтральных до кислых (например, в кислых шахтных или кислых породных дренажах) вод или осадков, от морских до пресноводных отложений, от гидроморфных почв до ризосфер, от морского дна до глубинной биосферы, а также в местах антропогенного воздействия [26]. Таким образом, они адаптированы к широкому диапазону pH,

температуры, концентрации основных элементов и микроэлементов (даже токсичных). Кроме того, пространственное распределение таких микробиологических метаболитов в основном определяется концентрацией кислорода O_2 в среде, то есть окислительно-восстановительным потенциалом. Одним из следствий этого является разнообразие минералов железа, образующихся в результате жизнедеятельности и роста железо-восстанавливающих бактерий.

Так как причиной разнообразия образованных минералов является зависимость от условий роста микроорганизмов, важно рассмотреть их классификацию на экофизиологические группы [27]. По температуре роста микроорганизмы делятся на психрофилы ($0\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), мезофилы ($20\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) и термофилы ($40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также экстремальные термофилы ($70\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) и гипертермофилы ($90\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). 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 делят на аэробов, которые нуждаются в кислороде для дыхания, и анаэробов, которые в кислороде не нуждаются (аэротолерантные) или чувствительны к его токсическому действию (облигатные).

1.2. Структура и свойства железосодержащих минералов

Ферригидрит – это плохо кристаллизованный гидроксид железа, широко распространенный в почвах, осадочных отложениях и поверхностных водах [28]. Этот минерал существует в наноразмерной форме почти во всех живых организмах, и предполагается, что он образует неорганическое ядро ферритина, белка-накопителя железа, который играет ключевую роль в контроле уровня железа в растениях, животных и микробах [29]. Ферригидрит является биодоступным минералом, а значит, он может выступать в качестве акцептора электронов для железо-восстанавливающих бактерий.

Номинальной формулой для ферригидрита, принятой Международной минералогической ассоциацией в 1973 году [30], является химическая формула

$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Однако в действительности число связей ОН и содержание молекул воды в минерале может изменяться под действием структурных дефектов.

Плохая кристалличность образцов ферригидрита проявляется в наличии характерных двух или шести плохо разрешенных, уширенных максимумов, наблюдаемых на рентгеновской дифрактограмме данного минерала (рис. 1). В соответствии с этим, ферригидрит в спектроскопии классифицируют как «двухлинейчатый» или «шестилинейчатый» в зависимости от количества пиков на диаграмме. Авторами статьи [31] было показано, что «двухлинейчатый» ферригидрит является ферримангнетиком, а «шестилинейчатый» – антиферромагнетиком.

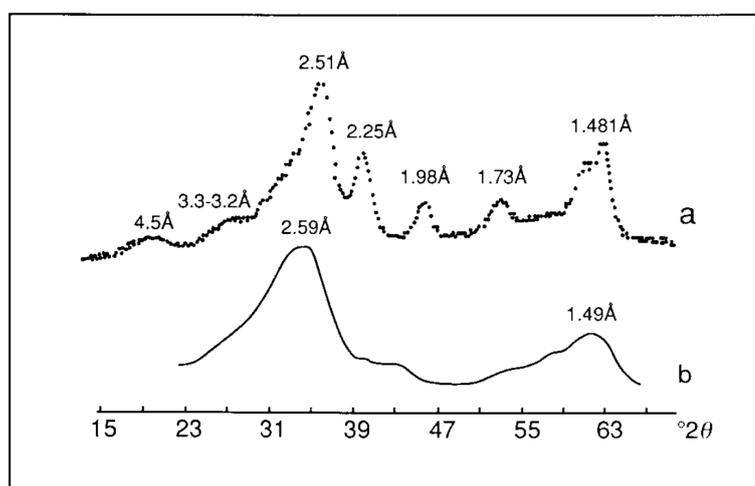


Рисунок 1. Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы для а) шестилинейчатого и б) двухлинейчатого ферригидрита. Излучение $\text{Cu-K}\alpha$ [32].

Уже около трех десятилетий структура синтезированного ферригидрита активно изучается многими учеными с использованием многих спектроскопических методов, включая мессбаэровскую спектроскопию [31, 33-35], XANES [36, 28], EXAFS [36, 37] и PDF рассеяние [38, 39]. Исследования ферригидрита привели к созданию двух конкурирующих структурных моделей. В рамках одной модели трехвалентные атомы железа в тетраэдрических позициях являются важным структурным компонентом, а в рамках другой модели трехвалентные атомы железа присутствуют только в октаэдрических позициях. Хотя структурная модель ферригидрита, содержащая

атомы Fe^{3+} в тетраэдрической позиции была впервые предложена в 1988 году, наиболее убедительные доказательства наличия атомов Fe^{3+} в тетраэдрической позиции в ферригидрите получены в исследовании 2007 года [38]. В этом исследовании авторы предложили однодоменную модель для ферригидрита, которая содержит как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции трехвалентных атомов железа. Эта модель была разработана путем вычисления парной функции распределения (PDF), полученной из прямого Фурье преобразования данных полного рентгеновского рассеяния на синхротроне.

Авторы исследования утверждают, что структура ферригидрита с размерами доменов от 2 до 6 нм может быть приемлемо описана однодоменной моделью с гексагональной пространственной группой $R\bar{3}m$ и элементарной ячейкой со средними размерами $a \approx 5,95 \text{ \AA}$ и $c \approx 9,06 \text{ \AA}$ (рис. 2), а идеальная форма этой структуры состоит из 20% FeO_4 тетраэдров и 80% FeO_6 октаэдров.

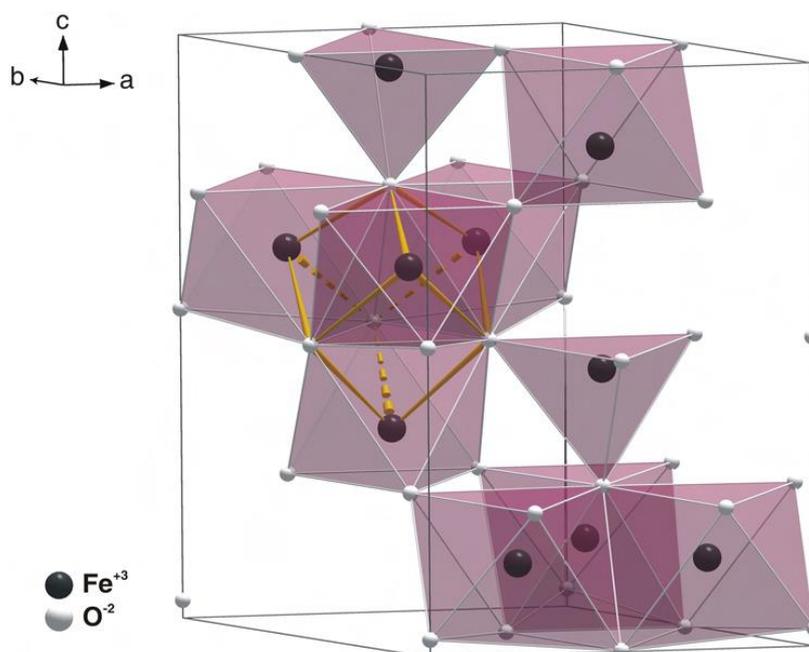


Рисунок 2 Визуализация атомов железа в октаэдрических и тетраэдрических позициях в структуре ферригидрита [38].

Позже они немного пересмотрели свою структурную модель [39], но общая предложенная структура содержит 13 трехвалентных атомов железа, из которых 12 находятся в октаэдрических позициях, и один – в тетраэдрической позиции. Исследования с помощью XANES [36] и EXAFS [36, 37] в целом

поддерживают модель, предложенную Michel et al., с некоторыми разногласиями по количеству трехвалентных атомов железа в тетраэдрической позиции, присутствующих в структуре.

Основные результаты исследований магнитных свойств ферригидрита указывают на кластерную структуру с антиферромагнитным упорядочением и небольшим некомпенсированным магнитным моментом [35], который возникает, как и ожидается для суперпарамагнитных частиц, из-за дефектов на поверхности или в объеме частицы и/или из-за непарных поверхностных магнитных моментов частицы [40]. Результирующий магнитный момент частицы изменяется между различными пространственными ориентациями с характерным временем τ , зависящим от температуры и объема частицы. В рамках модели Нееля [41] вероятность изменения направления магнитного момента частицы представляет собой процесс, который активируется термически и описывается формулой $\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$, где E_a – энергетический барьер, разделяющий два энергетических минимума между состояниями намагниченности (вверх и вниз), а k_B – постоянная Больцмана.

Температура блокировки T_B ферригидрита зависит от размера частиц и увеличивается от ≈ 10 до 20 К с увеличением размера частицы [35]. При температуре большей температуры блокировки за счет быстрой релаксации магнитных моментов частиц их суммарный момент усредняется до нуля, поэтому полученный мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в структуре ферригидрита представляет собой дублет парамагнитного типа. При температуре гораздо ниже температуры блокировки магнитный момент частицы «замораживается», то есть время релаксации τ становится меньше времени измерения (времени пролета мессбауэровского гамма кванта), и в данном случае мессбауэровский спектр ферригидрита будет представлять собой зеемановский секстет.

Нередко в результате биотрансформаций минералов железа(III) образуются такие минералы, как сидерит и магнетит.

Сидерит – это желтовато-коричневый минерал, состоящий из карбоната железа FeCO_3 . Он обычно встречается в осадочных железных рудах и является ценным железным минералом, так как он на 48% состоит из железа и не содержит серы или фосфора [42]. Его кристаллическая структура относится к гексагональной системе и имеет ромбоэдрическую форму. Как член семейства кальцитов, сидерит имеет пространственную группу $R\bar{3}c$ с двумя молекулярно-формульными единицами на единицу ячейки, как показано на рисунке 3.

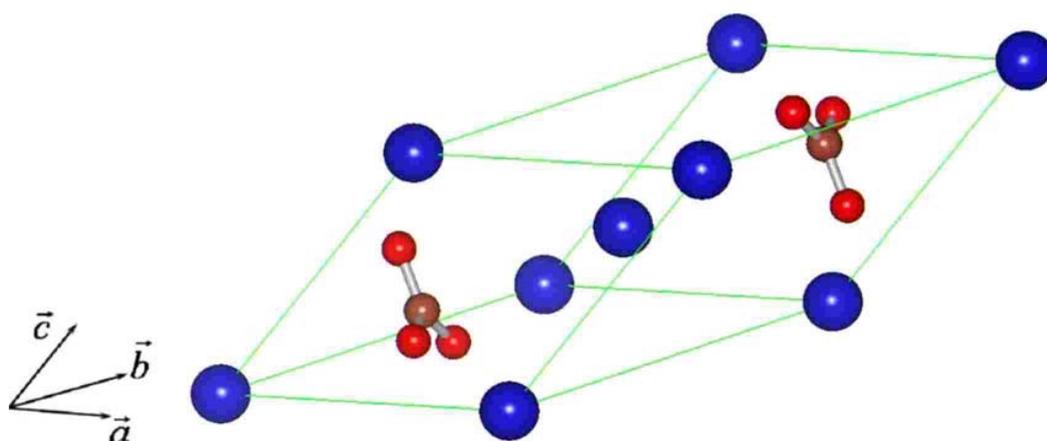


Рисунок 3 Изображение элементарной ячейки сидерита: синий – катионы Fe^{2+} , красный и рыжий – анионы $(\text{CO}_3)^{2-}$ [42].

При комнатной температуре мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в структуре сидерита является типичным для соли Fe(II) и представляет собой парамагнитный дублет [43]. Ниже температуры Нееля ($\sim 39\text{K}$) преобладающее обменное взаимодействие в сидерите – антиферромагнитное, однако сидерит является также одним из немногих минералов, способных проявлять себя как метамагнетик [44, 45]. Метамагнитными называются такие антиферромагнитные кристаллы, которые претерпевают переход непосредственно к ферромагнитному состоянию в магнитных полях напряженностью выше 5–10 кЭ, приложенных параллельно оси спинового упорядочения.

Магнетит – оксид железа Fe_3O_4 , встречающийся в магматических, метаморфических и осадочных горных породах, он также является одной из составляющих железной руды. При температуре выше температуры Вервея

(~ 120 K) магнетит имеет кубическую структуру (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с характерным параметром решетки $a \sim 8,397$ Å. Кубическая кристаллическая решетка шпинели формируется анионами кислорода O^{2-} , в междоузлиях которых размещаются катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 4). При этом они могут быть окружены либо четырьмя анионами O^{2-} – так называемые тетраэдрические или А-позиции, либо шестью анионами O^{2-} – октаэдрические или В-позиции.

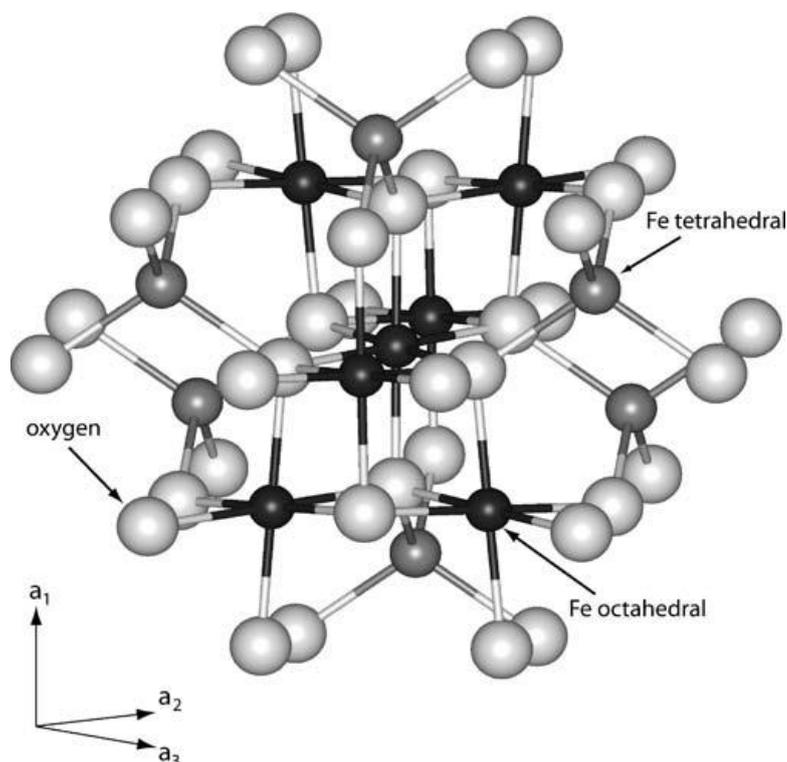


Рисунок 4 Визуализация атомов железа в октаэдрических (черные) и тетраэдрических (темно-серые) позициях и атомов кислорода (светло-серые) в структуре магнетита [46].

Магнетит обладает кристаллической структурой обращенной шпинели: $(Fe^{3+})^A [Fe^{2+} Fe^{3+}]^B O_4$. Согласно такой структуре, в В-позициях находится в два раза больше катионов железа, чем в А-позициях, причем в В-позициях одна половина катионов железа имеет степень окисления $2+$, а другая – $3+$. В А-позициях находятся только катионы Fe^{3+} [47]. При температуре ниже температуры Вервея происходит переход от кубической структуры к триклинной [48].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Сущность эффекта Мессбауэра

Эффект Мессбауэра – явление резонансного испускания, поглощения или рассеяния γ - квантов ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу.

Для мессбауэровских переходов характерны очень узкие линии испускания и поглощения γ -лучей, обладающие естественной шириной $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$, где Γ – неопределенность энергии, τ – среднее время жизни ядра в возбужденном состоянии.

Рассмотрим процесс испускания γ -кванта свободным покоящимся ядром массой m и энергией перехода E_0 (рис. 5). В соответствии с законами сохранения импульса и энергии системы при испускании γ -кванта ядро приобретает импульс $P = p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}$.

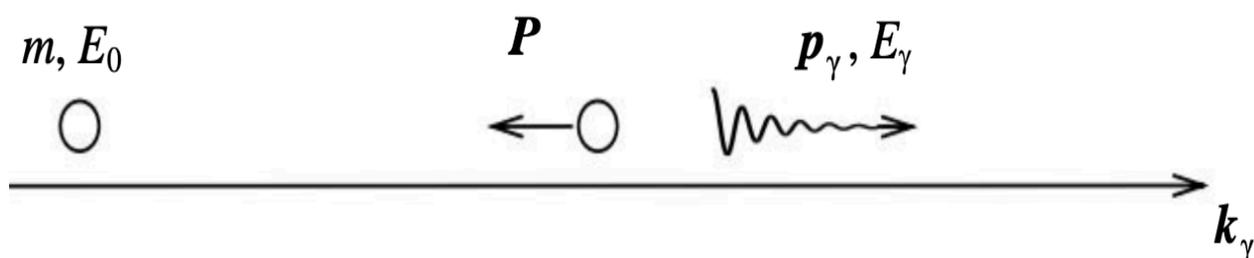


Рисунок 5 Схематическое изображение процесса испускания γ -кванта свободным покоящимся ядром [49].

Энергия, уносимая γ -квантом, будет меньше энергии ядерного перехода на величину энергии отдачи $R \equiv E_0 - E_\gamma = \frac{E_0^2}{2mc^2}$. Потеря энергии на отдачу излучающего ядра приводит к смещению линии испускания (поглощения) в сторону меньших (больших) энергий на величину R (рис. 6). Резонансное поглощение может иметь место только в том случае, когда энергия отдачи ядра R меньше ширины ядерного уровня.

При учете теплового движения линии испускания и поглощения γ -кванта уширены и смещены на R .

Линия испускания Линия поглощения

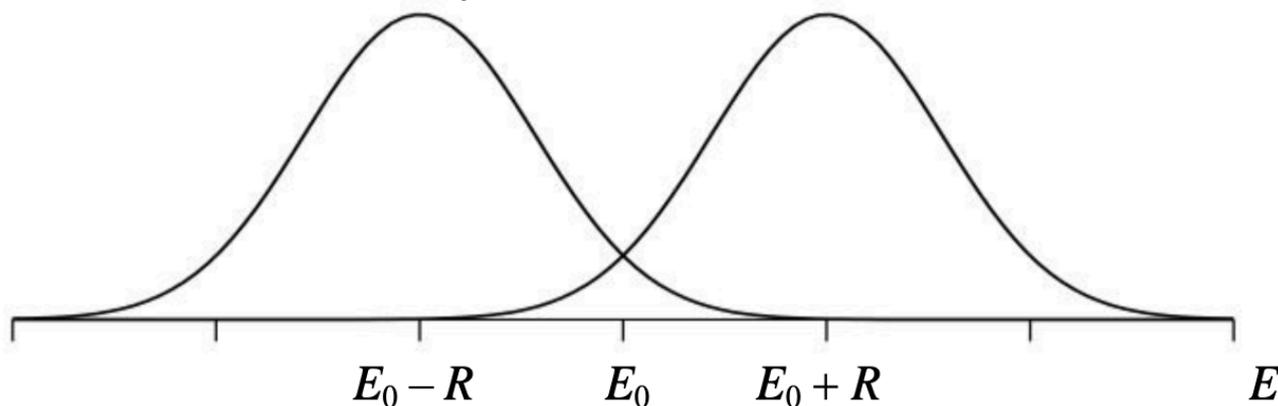


Рисунок 6 Уширенные линии испускания и поглощения γ -квантов свободными движущимися ядрами [49].

В твердом теле энергия отдачи идет на изменение энергии трансляционного движения твердого тела как целого и на изменение его внутренней энергии. Внутренняя энергия твердого тела может изменяться только на дискретную величину, кратную $\hbar\omega$. В процессе испускания и поглощения γ -квантов ядрами, связанными в твердых телах, возможна ситуация, при которой энергии отдачи R недостаточно для изменения внутреннего состояния тела.

Доля (вероятность) процессов испускания γ -квантов, происходящих без возбуждения решетки f , называемая также коэффициентом Мессбауэра, равна $f = 1 - \frac{R}{\hbar\omega}$. В гармоническом приближении теории колебаний твердого тела $f = e^{-2W}$, где $2W = \frac{\langle u^2 \rangle}{\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2}$, u – смещение ядра в направлении вылета γ -кванта.

Вероятность эффекта Мессбауэра возрастает по мере уменьшения температуры вещества и уменьшения энергии E_0 γ -перехода.

Мессбауэровское ядро является зондом, находящемся в твердом теле, с помощью которого можно изучать динамические свойства, структурное, валентное и зарядовое состояния мессбауэровского атома, а также фазовый состав, особенности атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур исследуемого вещества. Мессбауэровская спектроскопия благодаря своей рекордно высокой относительной разрешающей способности по энергии (до 10^{-22}) дает возможность наблюдать сверхтонкую структуру γ -линий,

вызванную взаимодействием ядра с внеядерными электрическим и магнитными полями.

2.2. Основные параметры мессбауэровского спектра

Сверхтонкие взаимодействия приводят к сдвигу и расщеплению энергетических уровней основного и возбужденного состояний ядра. В результате этого мессбауэровский спектр в общем случае состоит из многих компонент, положения и относительные интенсивности которых определяются сверхтонкими взаимодействиями. При рассмотрении эффекта Мессбауэра предполагается, что структура электромагнитного поля не меняется в процессе γ -перехода. В таком случае важнейшими типами сверхтонкого взаимодействия атомного ядра с его окружением являются электрическое монопольное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия.

Электростатическое взаимодействие ядра конечных размеров с его окружением вызывает сдвиг ядерных энергетических уровней, если существует ненулевая плотность электронов $|\Psi(0)|^2$ в области расположения ядра, на величину $\Delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \langle r^2 \rangle |\Psi(0)|^2$.

Так как в основном и в возбужденном состояниях размеры ядра значительно отличаются, а при переходе от источника к поглотителю в общем случае меняется электронная плотность в области расположения ядра, то будет наблюдаться так называемый изомерный (или химический) сдвиг мессбауэровской линии δ_I , который в единицах доплеровской скорости равен:

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

где R — эффективный радиус ядра.

Электронная плотность в области расположения ядра непосредственно связана с электронной конфигурацией его атома, поэтому измерения изомерных сдвигов для различных химических элементов позволяют получить информацию об изменении электронной плотности на ядре, отражающем изменения в характере химической связи или в электронной структуре системы.

Квадрупольное смещение ε компонент мессбауэровской линии определяется электрическим квадрупольным взаимодействием, которое обусловлено взаимодействием квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым другими зарядами кристалла.

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

Этот член приводит не к сдвигу ядерных уровней, как в случае изомерного сдвига, а к их расщеплению - то есть к снятию $(2I + 1)$ -кратного вырождения по абсолютной величине проекции полного момента ядра.

Так как градиент электрического поля в области расположения ядра непосредственно связан с состоянием электронной оболочки атома, кристаллической симметрией и характером химических связей, квадрупольное смещение ε компонент сверхтонкой структуры дает информацию о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер, об их электронной конфигурации, валентности и числе неэквивалентных позиций атомов.

Магнитная сверхтонкая структура возникает вследствие взаимодействия дипольного магнитного момента ядра с эффективным магнитным полем на ядре, создаваемым электронами собственного атома. Магнитное дипольное взаимодействие полностью снимает вырождение ядерного энергетического уровня по магнитному квантовому числу, что приводит к расщеплению основного и возбужденных состояний, и в результате чего в мессбауэровском спектре проявляются несколько линий, число которых соответствует числу разрешенных правилами отбора переходов между магнитными подуровнями этих состояний.

2.3. Мессбауэровский спектрометр

На рисунке 7 представлена функциональная схема мессбауэровского спектрометра в наиболее часто используемой геометрии – геометрии пропускания (поглощения, рассеяния).

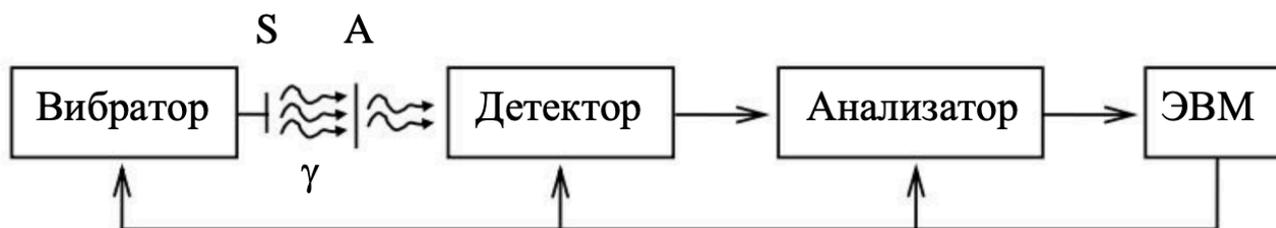


Рисунок 7 Функциональная схема мессбауэровского спектрометра [49].

Составные части мессбауэровского 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.

Сам мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности счета электрических импульсов N_i , сформированных за строго заданный промежуток времени, от доплеровской скорости v_i движения источника относительно поглотителя (i - номер канала). Скорость счета в детекторе будет падать каждый раз, когда сообщаемая источнику доплеровская скорость приводит к совпадению энергии γ -квантов, испускаемых источником, с энергией, поглощаемой ядрами поглотителя.

2.4. Обработка спектров

Для обработки экспериментальных спектров использовалась программа SpectrRelax [50], которая позволяет восстанавливать несколько независимых распределений сверхтонких параметров парциальных спектров, а также проводить модельную расшифровку спектра. Задача расшифровки

мессбауэровских спектров связана с поиском физических параметров, которыми определяется форма огибающей спектра. Нахождение оптимальных значений параметров спектра, соответствующих выбранной модели, решается с помощью минимизации составного функционала χ^2 .

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА БАКТЕРИАЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЕРРИГИДРИТА БАКТЕРИЕЙ *Geoalkalibacter ferrihydriticus*

Целью данной работы являлась демонстрация влияния доступной площади поверхности ферригидрита на процесс железоредукции бактерией *G. ferrihydriticus*. Также было исследовано влияние времени роста бактерии на формирующиеся фазы.

Для проведения исследований был синтезирован ферригидрит и затем добавлен в количестве 50 мМ в минеральную среду алкалофильной диссимилияторной бактерии *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531) (рис. 8). Данная бактерия является анаэробной и способна восстанавливать аморфный гидроксид Fe(III), антрахинон-2,6-дисульфонат (синтетический аналог гуминовых кислот), Mn(VI) и S⁰, окисляя ацетат [7].

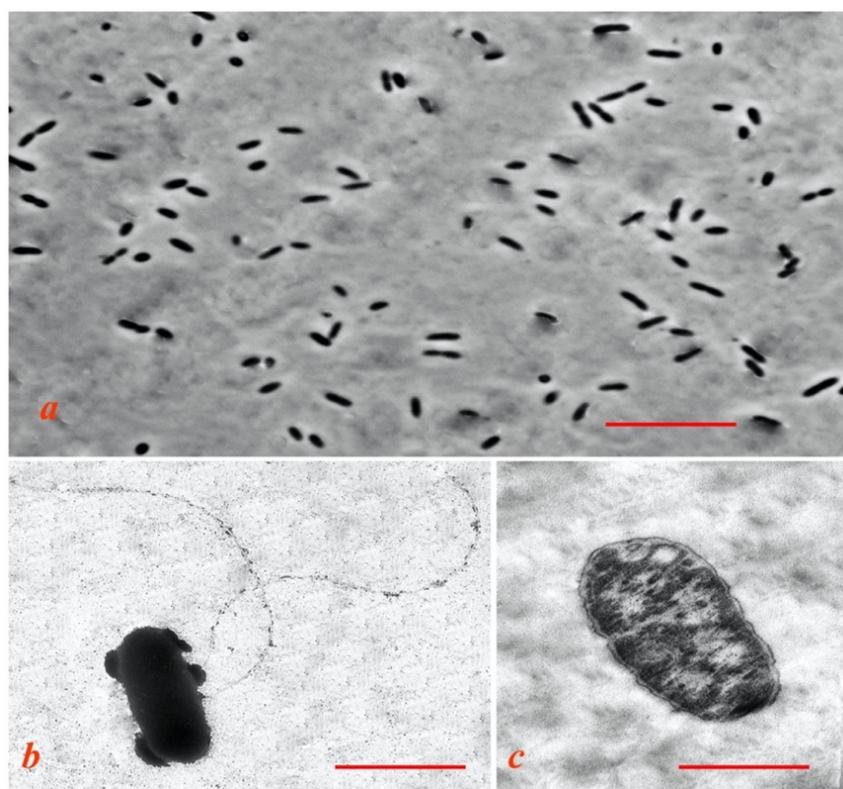


Рисунок 8 *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531)

а) фотография, сделанная с помощью оптического микроскопа, масштаб шкалы – 10 мкм б) изображение клетки с боковыми жгутиками, масштаб шкалы – 1.0 мкм в) изображение продольного среза клетки, масштаб шкалы – 0.5 мкм, полученные при помощи электронной микроскопии [7].

Различные площади поверхности минерала $S_1 < S_2 < S_3$, доступной бактерии, были достигнуты различной ориентацией сосудов с минеральной средой, бактерией и синтезированным ферригидритом (СФ) (рис. 9). При такой ориентации сосудов величина доступной бактерии площади S_3 существенно отличается от площадей S_1 и S_2 .



$S_1 < S_2 < S_3$

Рисунок 9 Изображение ориентации сосудов с минеральной средой, бактериями и синтезированным ферригидритом (СФ).

Мёссбауэровские исследования были проведены при комнатной температуре и при температуре $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл, приложенном перпендикулярно пролету γ -квантов¹. В работе были исследованы две серии образцов: первая серия была получена после 24 дней роста бактерии *G. Ferrihydriticus* в минеральной среде, содержащей 50 мМ СФ, а вторая – спустя 124 дня. Для анализа процесса восстановления СФ также были проведены измерения мессбауэровских спектров контрольного образца (образца СФ, взаимодействовавшего с минеральной средой в отсутствие бактерии *G. Ferrihydriticus*).

3.1 Мессбауэровские исследования контрольного образца ферригидрита

¹ Измерения мессбауэровских спектров выполнены на факультете математики и физики Карлова университета в Праге

Измеренный при комнатной температуре мессбауэровский спектр контрольного образца представлен на рисунке 10.

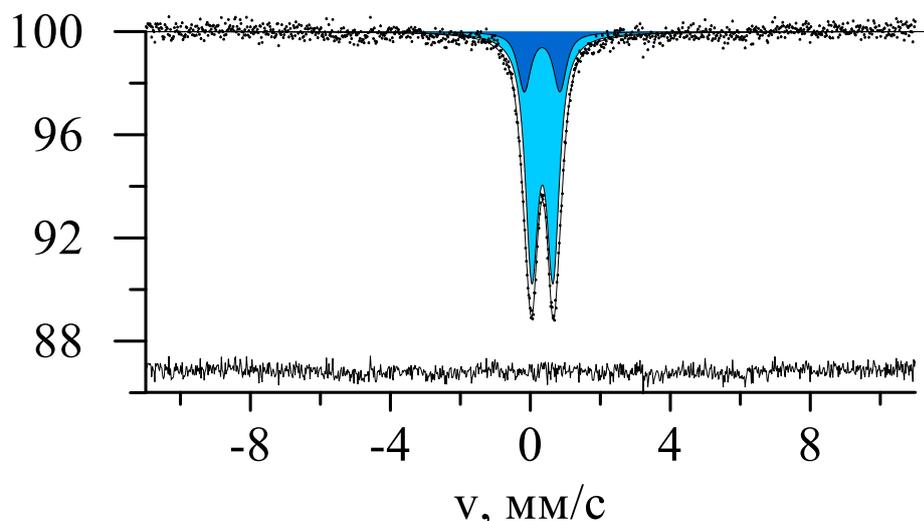


Рисунок 10 Мессбауэровский спектр контрольного образца СФ при $T = 300$ К.

Для обработки данного спектра была использована модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов (D_1 и D_2) с одинаковыми ширинами линий. Выбор такой модели обусловлен предположением о наличии двух неэквивалентных позиций атомов железа в структуре СФ [51]. В таблице 1 представлены параметры мессбауэровского спектра контрольного образца, полученного при комнатной температуре.

Таблица 1 Параметры парциальных спектров контрольного образца ($T = 300$ К)

Парц. спектр	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\varepsilon, \text{мм/с}$	$\Gamma, \text{мм/с}$
D_1	79.7 ± 2.0	0.344 ± 0.001	0.303 ± 0.003	0.440
D_2	20.3 ± 2.0	0.336 ± 0.005	0.509 ± 0.015	0.440

Мессбауэровский спектр контрольного образца, измеренный при температуре $T = 4.2$ К (рис. 11), является симметричным и содержит шесть резонансных линий [11].

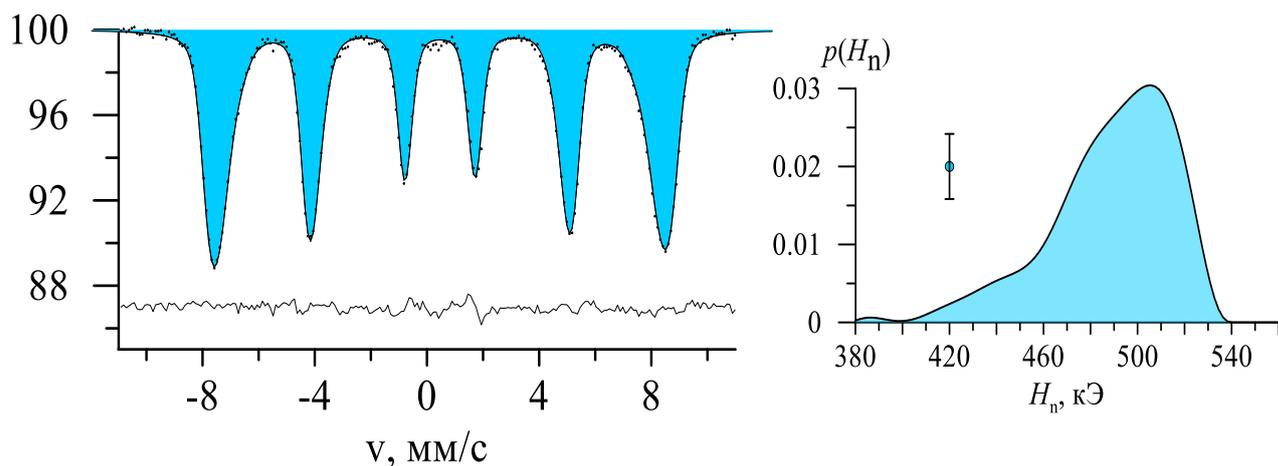


Рисунок 11 Мессбауэровский спектр (слева) контрольного образца СФ при $T = 4.2$ К и распределение сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра железа (справа) [11].

Обработка данного спектра проводилась с помощью восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра ^{57}Fe с линейной корреляцией между сдвигом мессбауэровской линии, квадрупольным смещением и полем.

Параметры распределения представлены в таблице 2. Значение сдвига мессбауэровской линии соответствует трехвалентным атомам железа в октаэдрическом кислородном окружении.

Таблица 2 Параметры парциального спектра контрольного образца ($T = 4.2$ К)

$\langle \delta \rangle$, мм/с	δ_{max} , мм/с	$\langle \varepsilon \rangle$, мм/с	ε_{max} , мм/с	$\langle H_n \rangle$, кЭ	$H_n \text{ max}$, кЭ
0.456 ± 0.002	0.467 ± 0.004	-0.010 ± 0.001	-0.005 ± 0.004	489 ± 1	506 ± 3

Мессбауэровский спектр контрольного образца, измеренный при температуре при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл, приложенном перпендикулярно пролету γ -квантов (рис. 12), имеет шесть резонансных уширенных линий [52].

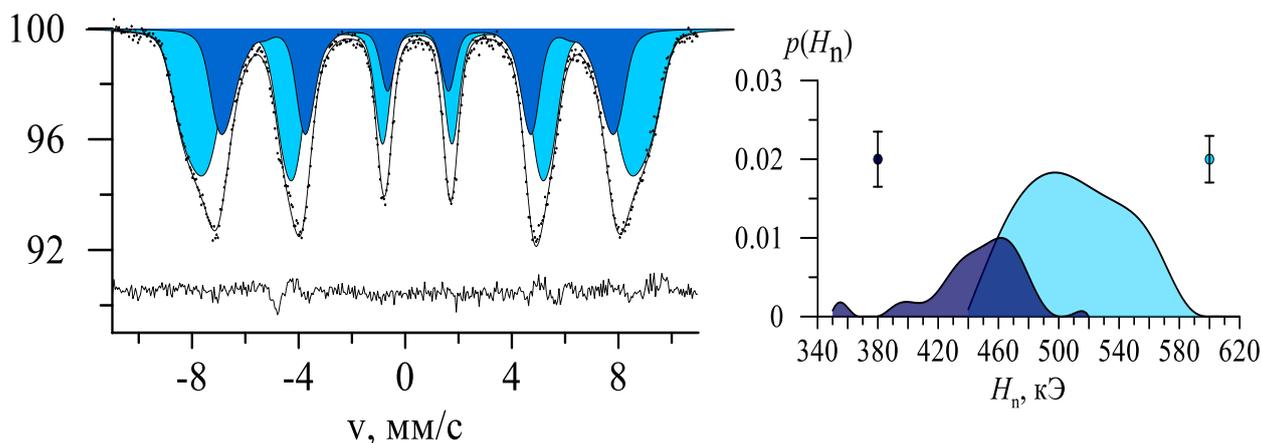


Рисунок 12 Мессбауэровский спектр (слева) контрольного образца СФ при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле ($B = 6$ Тл) и распределение сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра железа (справа) [52].

Согласно предположению, что структура СФ содержит две неэквивалентные магнитные подрешетки, обработка данного спектра проводилась с помощью независимого восстановления двух распределений сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра (S_{D1} и S_{D2}). Параметры парциальных спектров представлены в таблице 3.

Таблица 3 Параметры парциальных спектров контрольного образца ($T = 4.2$ К) во внешнем магнитном поле ($B = 6$ Тл)

Парц. спектр	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\varepsilon, \text{мм/с}$	$\langle H_n \rangle, \text{кЭ}$	$H_{n \text{ max}}, \text{кЭ}$	$\Gamma, \text{мм/с}$
S_{D1}	34.5 ± 5.0	0.472 ± 0.004	-0.009 ± 0.003	447 ± 5	462 ± 6	0.59 ± 0.02
S_{D2}	65.5 ± 5.0	0.451 ± 0.003	-0.002 ± 0.002	511 ± 3	499 ± 10	0.61 ± 0.01

Согласно приведенным выше таблицам, значение сверхтонкого магнитного поля для атомов железа при приложении внешнего магнитного поля в одной позиции увеличилось, а в другой уменьшилось. Это означает, что магнитные моменты атомов железа в этих позициях ориентированы в противоположных направлениях и подтверждает тот факт, что структура СФ содержит две неэквивалентные магнитные подрешетки.

3.2 Мессбауэровские исследования (при $T = 300$ К) преобразования синтезированного ферригидрита в результате роста бактерии *G.ferrihydriticus*

Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры образцов обеих серий, полученных в результате роста бактерии *G.ferrihydriticus*

в различно ориентированных в пространстве сосудах, содержащих минеральную среду с концентрацией СФ 50 мМ, представлены на рисунке 13.

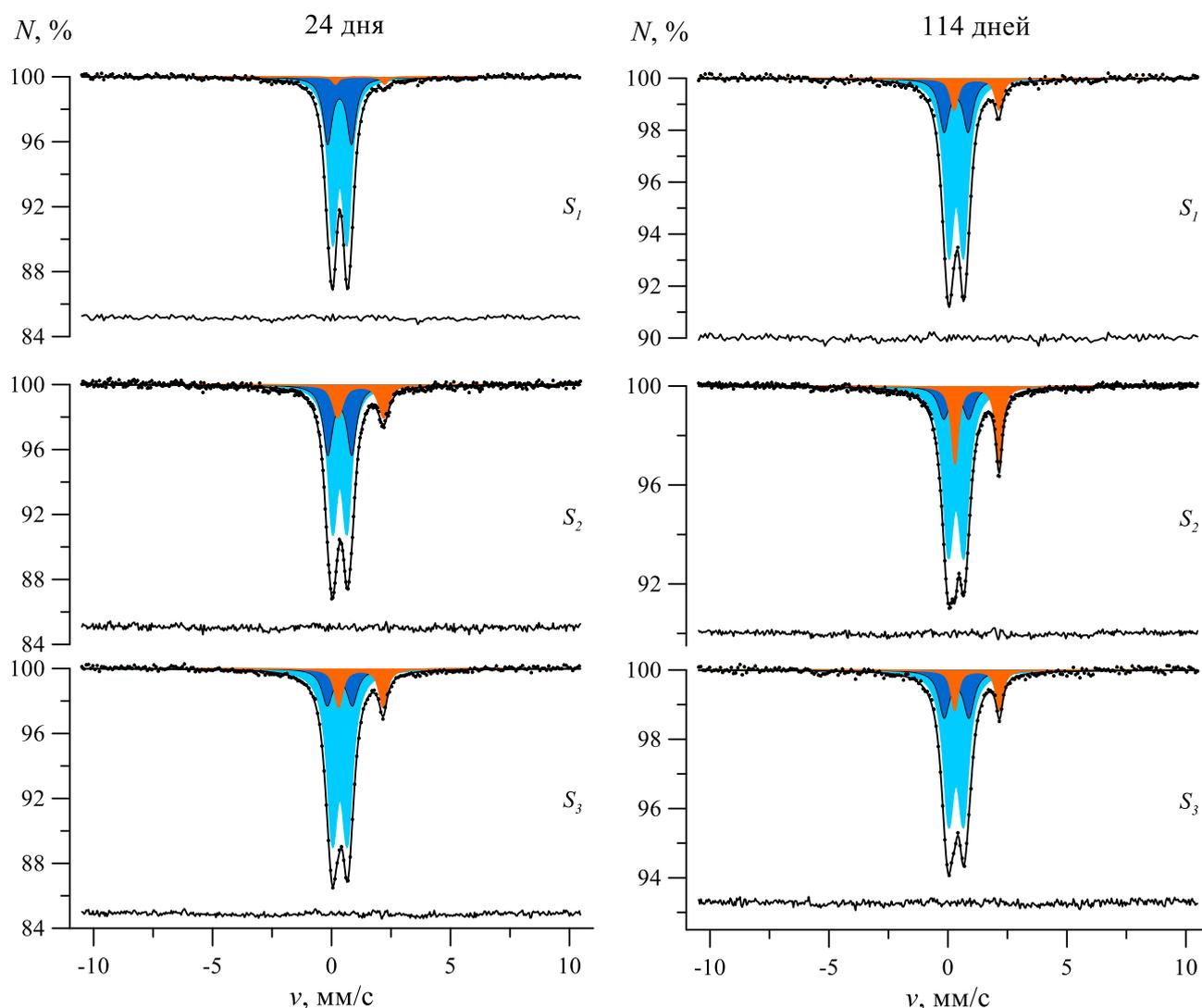


Рисунок 13 Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры образцов, полученных в результате роста *G. ferrihydriticus* в течение 24 и 114 дней при различных площадях поверхности ферригидрита, доступных для бактериального восстановления.

Обработка данных спектров проводилась в модели, состоящей из трех квадрупольных дублетов. Параметры парциальных спектров представлены в таблице 4. Параметры двух квадрупольных дублетов (D_1 и D_2) соответствуют трехвалентным атомам железа. Третий парциальный спектр (D_3) соответствует двухвалентным атомам железа в структуре новой сформированной фазы – сидерита.

Таблица 4 Параметры парциальных спектров обеих серий, измеренных при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$)

Серия	Площадь	Парц. Спектр	$I, \%$	$\delta, \text{ мм/с}$	$\varepsilon, \text{ мм/с}$	$\Gamma, \text{ мм/с}$
1	S1	D ₁	68.3±1.6	0.349±0.001	0.299±0.003	0.45±0.01
		D ₂	29.6±1.6	0.339±0.002	0.500±0.006	0.45±0.01
		D ₃	2.1±0.4	1.200±0.020	1.030±0.020	0.28±0.06
	S2	D ₁	56.8±2.3	0.346±0.002	0.300±0.006	0.48±0.01
		D ₂	29.2±2.1	0.347±0.004	0.500±0.010	0.48±0.01
		D ₃	14.0±0.7	1.230±0.010	0.970±0.010	0.48±0.01
	S3	D ₁	70.6±2.3	0.351±0.001	0.314±0.005	0.54±0.01
		D ₂	16.3±2.1	0.345±0.005	0.526±0.014	0.54±0.01
		D ₃	13.1±0.4	1.233±0.004	0.936±0.004	0.40±0.02
2	S1	D ₁	68.0±3.0	0.347±0.002	0.306±0.006	0.50±0.01
		D ₂	22.2±2.9	0.344±0.005	0.503±0.014	0.50±0.01
		D ₃	9.9±0.6	1.202±0.006	0.936±0.006	0.36±0.02
	S2	D ₁	65.5±3.0	0.340±0.001	0.325±0.006	0.54±0.01
		D ₂	13.7±2.9	0.347±0.006	0.522±0.021	0.54±0.01
		D ₃	20.8±0.4	1.222±0.002	0.929±0.002	0.33±0.01
	S3	D ₁	65.8±4.0	0.343±0.002	0.314±0.008	0.54±0.01
		D ₂	22.0±3.4	0.361±0.006	0.519±0.018	0.54±0.01
		D ₃	12.2±0.6	1.224±0.005	0.939±0.005	0.34±0.02

При сравнении спектров образцов первой серии для площадей S1 и S2, наблюдается увеличение относительной интенсивности парциального спектра, соответствующего двухвалентным атомам железа в структуре сидерита. При этом, для данных площадей (S1, S2) относительное содержание сидерита также возрастает при увеличении времени роста (от 24 к 114 дням) бактерии в минеральной среде. Однако при увеличении площади доступной поверхности до площади S3, которая гораздо больше площадей S1 и S2, наблюдается незначительное изменение относительного содержания сидерита для меньшего времени роста бактерии (24 дня) и его уменьшение для большего времени роста (114 дней) (рис. 14).

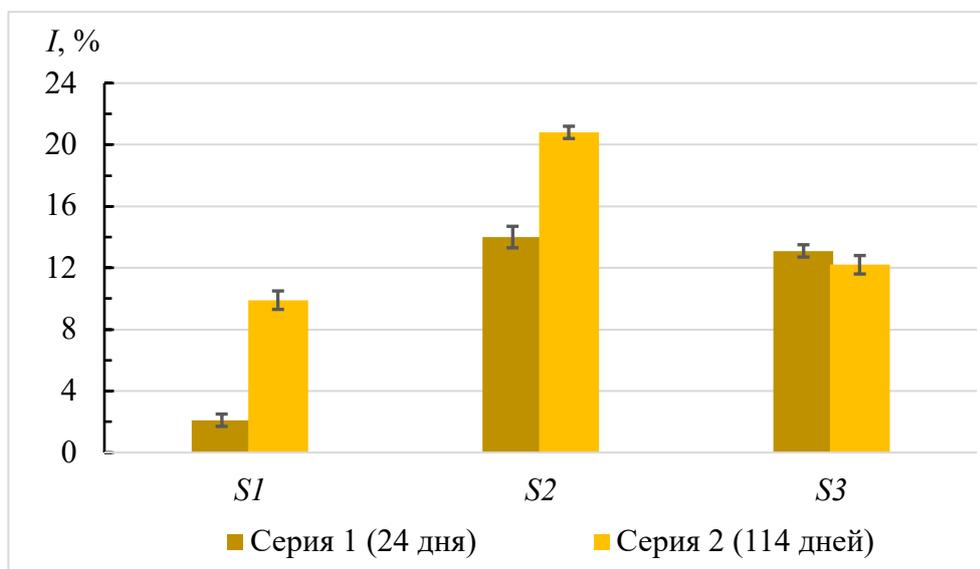


Рисунок 14 Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров, соответствующих сидериту, от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для двух серий ($T = 300$ К).

Сравнивая значения ширины мессбауэровской линии парциальных спектров, соответствующих ферригидриту, в контрольном образце и опытных образцах, можно заметить, что эти значения больше для спектров опытных образцов. Этот факт и ранее проведенные исследования биотрансформаций ферригидрита бактерией *G.ferrihydriticus* указывают на то, что может происходить образование малых частиц смеси магнетита и маггемита [11, 12, 53]. Для проверки данного факта были проведены низкотемпературные исследования.

3.3 Мессбауэровские исследования (при $T = 4.2$ К) преобразования синтезированного ферригидрита в результате роста бактерии *G.ferrihydriticus*

Измеренные при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл мессбауэровские спектры образцов обеих серий, полученных в результате роста бактерии *G.ferrihydriticus* в различно ориентированных в пространстве сосудах, содержащих минеральную среду с концентрацией СФ 50 мМ, представлены на рисунке 15.

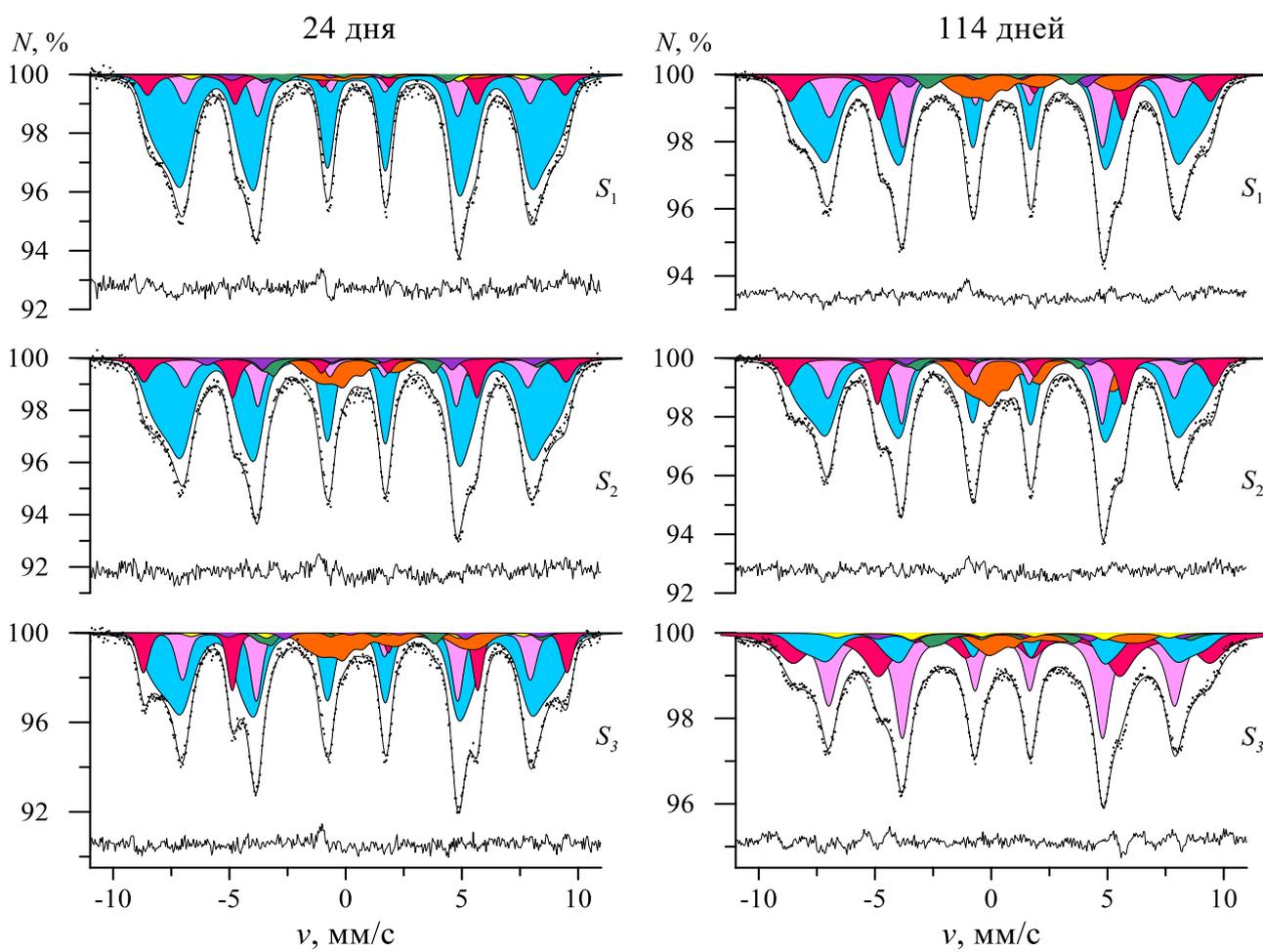


Рисунок 15 Измеренные при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл мессбауэровские спектры образцов, полученных в результате роста *G. ferrihydriticus* в течение 24 и 114 дней при различных площадях поверхности ферригидрита, доступных для бактериального восстановления.

Обработка данных спектров проводилась методом модельной расшифровки парциальных спектров пятью зеемановскими секстетам $S_1 - S_5$ одновременно с восстановлением распределения сверхтонких параметров в рамках модели полного Гамильтона сверхтонких комбинированных (электрическое квадрупольное и магнитное дипольное) взаимодействий. Кроме того, в модель был добавлен парциальный спектр, восстановленный из модели для экспериментального спектра контрольного образца СФ.

Мессбауэровские параметры пяти секстетов $S_1 - S_5$ (таблица 5) соответствуют атомам железа в структуре магнетита и маггемита: секстет S_1 соответствует атомам Fe^{3+} в тетраэдрической позиции, два секстета S_2 и S_3 – атомам Fe^{3+} в октаэдрических позициях и два секстета S_4 и S_5 – атомам Fe^{2+} в октаэдрических позициях. Полученные в работе параметры хорошо

согласуются с параметрами парциальных спектров атомов железа в структуре магнетита в литературе [54].

Таблица 5 Параметры парциальных спектров обеих серий, соответствующие атомам железа в структуре магнетита и маггемита при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл, полученной в результате роста бактерии *G.ferrihydriticus* в среде, содержащей 50 мМ СФ.

Серия 1					
Площадь	Парц. Спектр	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\varepsilon, \text{мм/с}$	$H_n, \text{кЭ}$
S1	S ₁	9.4±0.9	0.45±0.01	0.004	556.9±1.4
	S ₂	10.9±0.2	0.51±0.01	-0.013	461.1±1.3
	S ₃	1.9±0.9	0.62±0.02	-0.112	443.16±1.2
	S ₄	2.2±0.1	1.08±0.07	0.68±0.06	413.0±0.2
	S ₅	2.0±0.4	1.69±0.08	0.81±0.07	377.0±0.1
S2	S ₁	10.8±1.0	0.40±0.01	0.004	563.1±1.2
	S ₂	13.1±0.2	0.48±0.01	-0.013	457.3±1.1
	S ₃	0.1±1.2	0.62±0.02	-0.112	443.16±1.2
	S ₄	3.2±0.1	0.79±0.06	0.28±0.06	436.18±0.7
	S ₅	4.1±0.4	1.34±0.05	0.99±0.05	367.5±3.2
S3	S ₁	12.1±0.7	0.41±0.01	0.004	565.±0.5
	S ₂	16.1±0.1	0.48±0.01	-0.013	464.0±0.5
	S ₃	0.1±0.1	0.62±0.02	-0.112	443.16±1.2
	S ₄	1.5±0.1	1.47±0.07	0.21±0.07	416.8±0.9
	S ₅	2.6±0.2	1.34±0.05	1.02±0.04	376.2±3.5
Серия 2					
Площадь	Парц. Спектр	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\varepsilon, \text{мм/с}$	$H_n, \text{кЭ}$
S1	S ₁	14.2±0.8	0.41±0.01	-0.02±0.01	560.7±0.8
	S ₂	19.7±0.2	0.47±0.01	-0.03±0.01	459.7±0.6
	S ₃	0.1±0.6	0.62±0.02	-0.112	443.16±1.2
	S ₄	3.3±0.1	0.92±0.04	0.63±0.04	408.5±0.1
	S ₅	2.7±0.2	1.64±0.04	1.32±0.04	334.8±0.1
S2	S ₁	12.9±0.8	0.43±0.01	0.004	568.1±0.7
	S ₂	18.3±0.2	0.45±0.01	-0.013	462.2±0.5
	S ₃	0.1±0.6	0.62±0.02	-0.112	443.16±1.2
	S ₄	1.9±0.1	0.87±0.08	0.56±0.07	422.2±0.1
	S ₅	2.9±0.3	1.29±0.06	0.96±0.06	369.3±0.1
S3	S ₁	28.0±0.9	0.39±0.01	0.05±0.01	556.0±0.1
	S ₂	39.2±0.5	0.46±0.01	-0.013	461.5±0.5
	S ₃	2.7±1.0	0.62±0.02	-0.112	443.16±1.2
	S ₄	3.1±0.1	1.05±0.06	0.60±0.06	406.1±0.1
	S ₅	4.0±0.3	1.82±0.04	1.39±0.04	332.0±0.1

Стоит отметить, что в спектрах образцов, полученных при комнатной температуре, не наблюдалось зеемановских секстетов, однако при $T = 4.2$ К удалось расшифровать парциальные спектры, соответствующие атомам железа в структуре магнетита и маггемита. Значит, парциальные дублеты D_1 и D_2 в спектрах, полученных при комнатной температуре, соответствуют не только фазе феррегидрита, но и фазе, содержащей малые частицы магнетита и маггемита. Такое поведение при различных температурах вызвано суперпарамагнитной природой данных частиц. Можно сделать вывод, что размер сформированных частиц магнетита и маггемита не более 5 нм [55-57].

Рассчитанные значения среднего сдвига мессбауэровской линии для парциальных спектров $S_1 - S_5$, соответствующих смеси малых частиц магнетита и маггемита, представлены на рисунке 16. Из зависимости рассчитанного среднего сдвига от доступной площади поверхности видно, что значение среднего сдвига уменьшается при увеличении доступной поверхности. Кроме того, значения всех средних сдвигов, рассчитанных для спектров второй серии, меньше значений, рассчитанных для первой серии. Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением времени роста бактерии происходит окисление частиц магнетита с образованием маггемита.

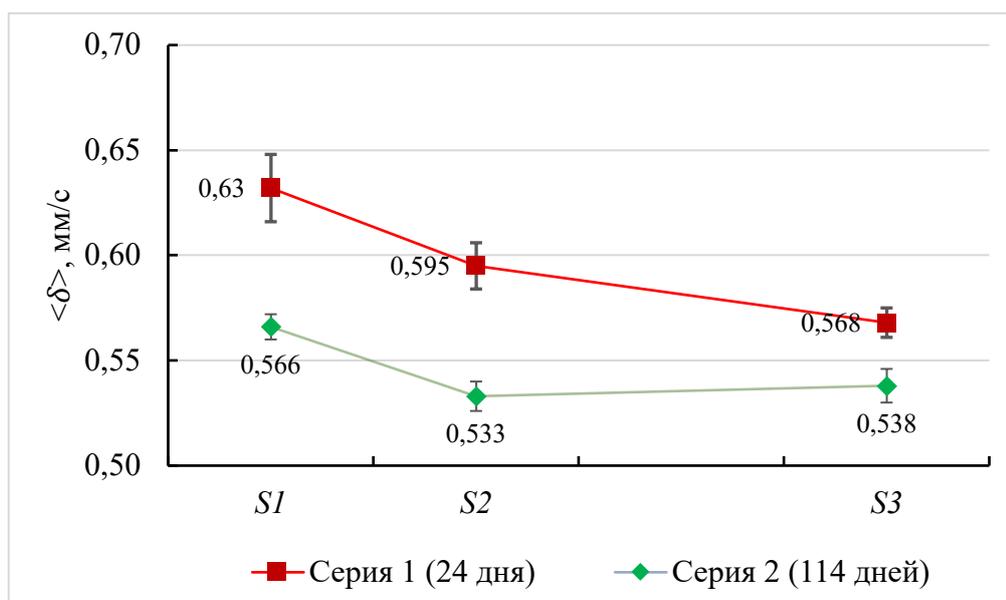


Рисунок 16 Зависимость среднего сдвига мессбауэровской линии парциальных спектров $S_1 - S_5$ от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для двух серий.

Параметры распределения в рамках полного Гамильтониана сверхтонких комбинированных взаимодействий соответствуют двухвалентным атомам железа в структуре сидерита и приведены в таблице 6.

Таблица 6 Параметры распределения Гамильтона в области расположения ядра железа в структуре сидерита для обеих серий при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл, полученного в результате роста бактерии *G.ferrihydriticus* в среде, содержащей 50 мМ СФ.

Серия 1					
Площадь	I , %	$\langle\delta\rangle$, мм/с	$\langle e^2qQ\rangle$, мм/с	$\langle H_n\rangle$, кЭ	$H_{n \max}$, кЭ
S1	2.3±0.1	1.36±0.01	4.05±0.01	185.3±0.1	203±12
S2	9.6±0.2	1.36±0.01	4.05±0.01	185.3±0.1	203±3
S3	10.4±0.1	1.36±0.01	4.05±0.01	185.3±0.1	203±3
Серия 2					
S1	8.5±0.1	1.36±0.01	4.05±0.01	185.3±0.1	203±3
S2	15.2±0.1	1.42±0.02	4.05±0.01	170.8±0.9	186±2
S3	6.3±0.1	2.22±0.02	3.13±0.03	185.5±0.1	203±4

В модель был добавлен парциальный спектр, восстановленный из модели для экспериментального спектра (см. рис. 12) контрольного образца СФ, с целью избежать корреляций близких мессбауэровских параметров, соответствующих трехвалентным атомам железа в структуре ферригидрита и магнетита.

Анализ спектров показал, что при относительно небольшом увеличении площади поверхности (от S1 к S2), доступной бактерии *G.ferrihydriticus* для восстановления, наблюдается увеличение относительной интенсивности парциального спектра, соответствующего двухвалентным атомам железа в структуре сидерита. При этом, для данных площадей (S1, S2) относительное содержание сидерита также возрастает при увеличении времени роста (от 24 к 114 дням) бактерии в минеральной среде. Однако при увеличении площади доступной поверхности до площади S3, которая гораздо больше площадей S1 и S2, наблюдается незначительное изменение относительного содержания сидерита для меньшего времени роста бактерии (24 дня) и его уменьшение для большего времени роста (114 дней) (рис. 17). Данные результаты, полученные

при анализе спектров, измеренных при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл, находятся в прямом соответствии с результатами, полученными при анализе спектров, измеренных при $T = 300$ К.

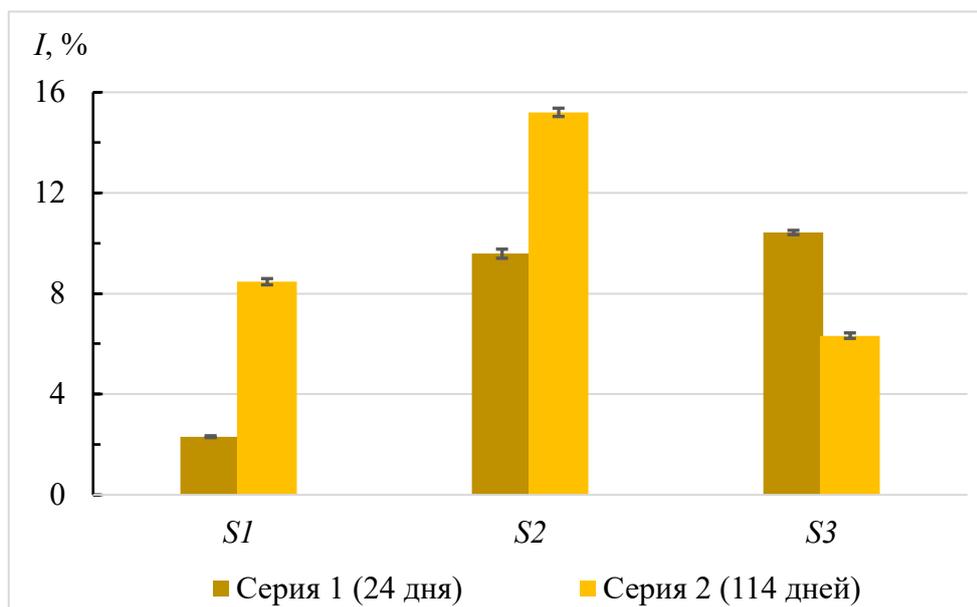


Рисунок 17 Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров, соответствующих сидериту, от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для двух серий ($T = 4.2$ К, $B = 6$ Тл).

Анализ спектров, измеренных при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле, также показал, что в результате роста бактерии *G. ferrihydriticus* в присутствии СФ в минеральной среде формируется фаза, содержащая малые частицы смеси магнетита и маггемита.

При меньшем времени роста бактерии (24 дня) по мере увеличения доступной площади поверхности наблюдается преобразование ферригидрита с увеличением относительного содержания смеси частиц магнетита и маггемита в образце (рис. 18). Причем, при относительно большом изменении доступной площади (от $S2$ к $S3$), количественное изменение преобразованной фазы ферригидрита сравнительно мало. Это говорит о том, что при малом времени роста бактерии увеличение доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита практически не способствует процессу восстановления.

При большем времени роста бактерии (114 дней) для каждой площади наблюдается более активный, чем в первой серии, процесс восстановления. Во

второй серии для каждой площади увеличивается относительное содержание малых частиц смеси магнетита и маггемита в образцах (рис. 19). Для площади S3 наблюдается резкое увеличение относительного содержания смеси частиц магнетита и маггемита в образце и значительное уменьшение содержания сидерита. Такое поведение может быть обусловлено тем, что в процессе роста бактерия *G. ferrihydriticus* способна преобразовывать не только ферригидрит, но и сидерит в смесь частиц магнетита и маггемита [53].

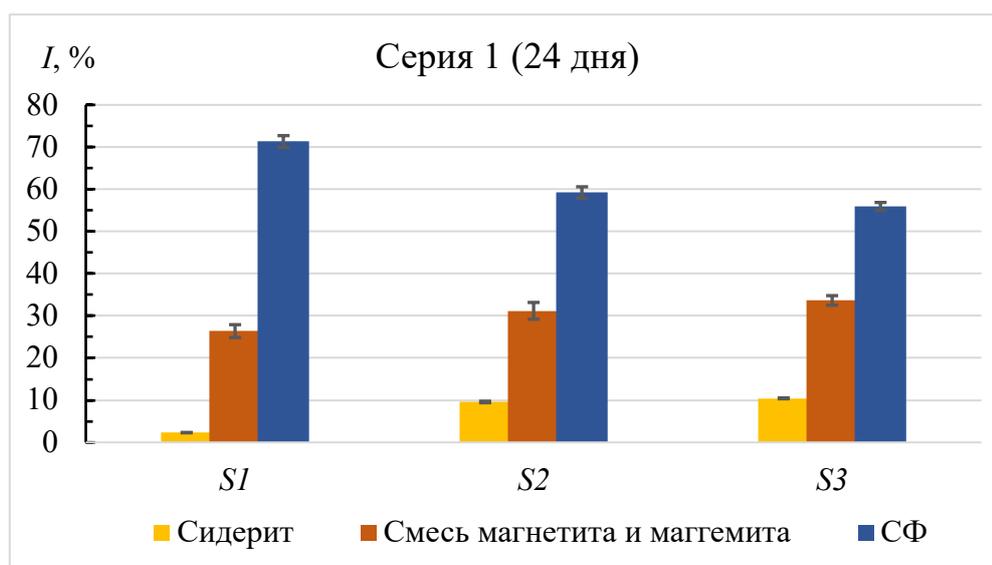


Рисунок 18 Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для первой серии ($T = 4.2$ К, $B = 6$ Тл).

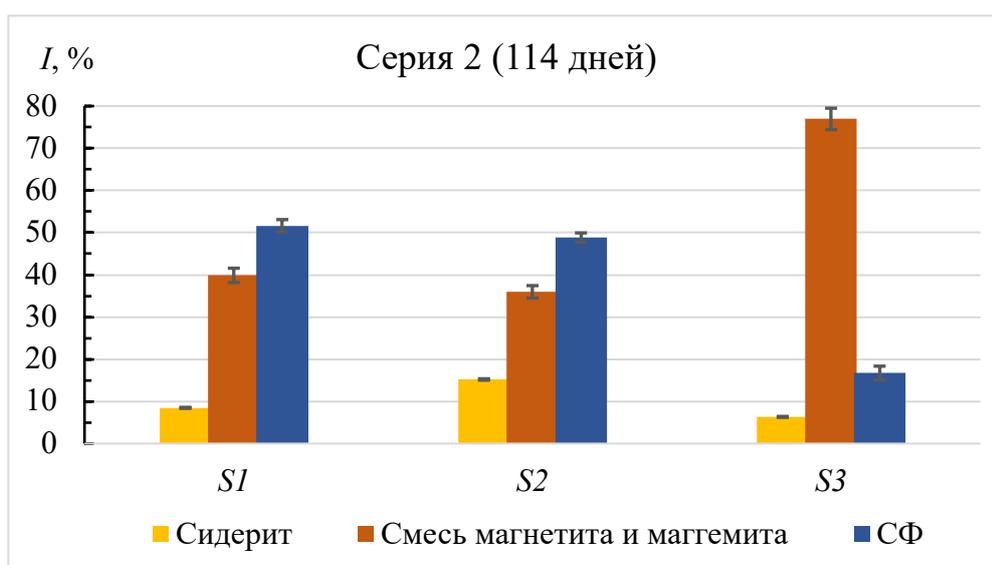


Рисунок 19 Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для второй серии ($T = 4.2$ К, $B = 6$ Тл).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены мессбауэровские исследования продуктов преобразования синтезированного ферригидрита железо-восстанавливающей бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) при концентрации ферригидрита 50 мМ в минеральной среде. В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. В результате роста бактерии формируются новые железосодержащие фазы – сидерит и смесь наночастиц магнетита и маггемита (< 5 нм).
2. Площадь поверхности ферригидрита, доступная для биовосстановления, влияет на относительное количество твердых минеральных фаз, формирующихся в результате преобразования ферригидрита в процессе роста бактерии. При увеличении доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита увеличивается относительное содержание новых формирующихся фаз.
3. При увеличении доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита в образованной смеси магнетит/маггемит происходит уменьшение относительного содержания магнетита за счет его окисления до маггемита. Причем увеличение времени роста бактерии приводит к большему окислению магнетита.
4. Возрастание времени роста бактерии приводит к увеличению количества преобразованного бактерией ферригидрита для каждой доступной площади поверхности минерала (S1, S2, S3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendall B. et al. The global iron cycle //Fundamentals of Geobiology. – 2012. – Т. 1. – С. 65-92.
2. Raiswell R., Canfield D. E. The iron biogeochemical cycle past and present //Geochemical perspectives. – 2012. – Т. 1. – №. 1. – С. 1-2.
3. Lalonde K. et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron //Nature. – 2012. – Т. 483. – №. 7388. – С. 198-200.
4. Benzerara K. et al. Significance, mechanisms and environmental implications of microbial biomineralization //Comptes Rendus Geoscience. – 2011. – Т. 343. – №. 2-3. – С. 160-167.
5. Lovley D. R. Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction //Iron biominerals. – Springer, Boston, MA, 1991. – С. 151-166.
6. Lovley D. R., Holmes D. E., Nevin K. P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction //Advances in microbial physiology. – 2004. – Т. 49. – №. 2. – С. 219-286.
7. 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. – Т. 75. – №. 6. – С. 673-682.
8. Borch T. et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics //Environmental science & technology. – 2010. – Т. 44. – №. 1. – С. 15-23.
9. Muehe E. M. et al. Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil //Environmental science & technology. – 2013. – Т. 47. – №. 23. – С. 13430-13439.
10. Muehe E. M. et al. Fate of Cd during microbial Fe(III) mineral reduction by a novel and Cd-tolerant Geobacter species //Environmental science & technology. – 2013. – Т. 47. – №. 24. – С. 14099-14109.
11. Chistyakova N. I. et al. Iron minerals formed by dissimilatory iron-and sulfur reducing bacteria studied by Mössbauer spectrometry //ICAME 2007. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. – С. 55-63.

12. Chistyakova N. I. et al. Investigations of iron minerals formed by dissimilatory alkaliphilic bacterium with ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2010. – Т. 1258. – №. 1. – С. 68-74.
13. Zachara J. M. et al. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB) //Geomicrobiology Journal. – 2002. – Т. 19. – №. 2. – С. 179-207.
14. Zachara J. M. et al. Bacterial reduction of crystalline Fe^{3+} oxides in single phase suspensions and subsurface materials //American mineralogist. – 1998. – Т. 83. – №. 11. – С. 1426-1443.
15. Dippon U. et al. Secondary mineral formation during ferrihydrite reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 depends on incubation vessel orientation and resulting gradients of cells, Fe^{2+} and Fe minerals //Geomicrobiology Journal. – 2015. – Т. 32. – №. 10. – С. 878-889.
16. Chistyakova N. I. et al. Mössbauer study of formation of iron oxides and carbonate by dissimilatory alkaliphilic bacterium //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – Т. 217. – №. 1. – С. 012055.
17. Lovley D. R., Phillips E. J. P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese //Appl. Environ. Microbiol. – 1988. – Т. 54. – №. 6. – С. 1472-1480.
18. Lies D. P. et al. *Shewanella oneidensis* MR-1 uses overlapping pathways for iron reduction at a distance and by direct contact under conditions relevant for biofilms //Appl. Environ. Microbiol. – 2005. – Т. 71. – №. 8. – С. 4414-4426.
19. Lovley D. R., Malvankar N. S. Seeing is believing: novel imaging techniques help clarify microbial nanowire structure and function //Environmental microbiology. – 2015. – Т. 17. – №. 7. – С. 2209-2215.
20. Тихонова Т.В., Попов В.О. Структурные и функциональные исследования мультигемовых цитохромов с, вовлеченных в экстраклеточный транспорт электронов в процессах диссимиляторной бактериальной металлоредукции //Успехи биологической химии. – 2014. –Т.54. – С.349-348.

21. Lovley D. R. et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration //Nature. – 1996. – Т. 382. – №. 6590. – С. 445-448.
22. Kappler A. et al. Biochar as an electron shuttle between bacteria and Fe(III) minerals //Environmental Science & Technology Letters. – 2014. – Т. 1. – №. 8. – С. 339-344.
23. Bird L. J., Bonnefoy V., Newman D. K. Bioenergetic challenges of microbial iron metabolisms //Trends in microbiology. – 2011. – Т. 19. – №. 7. – С. 330-340.
24. Konhauser K. O., Kappler A., Roden E. E. Iron in microbial metabolisms //Elements. – 2011. – Т. 7. – №. 2. – С. 89-93.
25. Roden E. E. Microbial iron-redox cycling in subsurface environments. – 2012.
26. Miot J., Etique M. Formation and transformation of iron-bearing minerals by iron(II)-oxidizing and iron(III)-reducing bacteria //Iron Oxides. – 2016. – С. 53-98.
27. Г.А. Заварзин, Н.Н. Колотилова, Введение в природоведческую микробиологию: Учебное пособие - Москва, Книжный дом «Университет», 2001. – С. 105-111.
28. Peak D., Regier T. Direct observation of tetrahedrally coordinated Fe(III) in ferrihydrite //Environmental science & technology. – 2012. – Т. 46. – №. 6. – С. 3163-3168.
29. Lewin A., Moore G. R., Le Brun N. E. Formation of protein-coated iron minerals //Dalton transactions. – 2005. – №. 22. – С. 3597-3610.
30. Chukhov F. V. et al. Ferrihydrite //International Geology Review. – 1974. – Т. 16. – №. 10. – С. 1131-1143.
31. Pankhurst Q. A., Pollard R. J. Structural and magnetic properties of ferrihydrite //Clays and Clay Minerals. – 1992. – Т. 40. – №. 3. – С. 268-272.
32. Drits V. A. et al. Structural model for ferrihydrite //Clay Minerals. – 1993. – Т. 28. – №. 2. – С. 185-207.
33. Murad E., Schwertmann U. The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides //American Mineralogist. – 1980. – Т. 65. – №. 9-10. – С. 1044-1049.
34. Murad E. The Mössbauer spectrum of “well”-crystallized ferrihydrite //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1988. – Т. 74. – №. 2. – С. 153-157.

35. Duarte E. L. et al. Large magnetic anisotropy in ferrihydrite nanoparticles synthesized from reverse micelles //Nanotechnology. – 2006. – T. 17. – №. 22. – C. 5549.
36. Mikutta C. X-ray absorption spectroscopy study on the effect of hydroxybenzoic acids on the formation and structure of ferrihydrite //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – T. 75. – №. 18. – C. 5122-5139.
37. Maillot F. et al. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III) //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – T. 75. – №. 10. – C. 2708-2720.
38. Michel F. M. et al. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material //Science. – 2007. – T. 316. – №. 5832. – C. 1726-1729.
39. Michel F. M. et al. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010. – T. 107. – №. 7. – C. 2787-2792.
40. Néel L. Superposition De L'antiferromagnetisme Et Du Superparamagnetisme Dans Un Grain Très Fin //COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES. – 1961. – T. 253. – №. 1. – C. 9-&.
41. Néel L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites //Ann. géophys. – 1949. – T. 5. – C. 99-136.
42. Shi H. et al. First-principles calculations of the electronic structure and pressure-induced magnetic transition in siderite FeCO_3 //Physical Review B. – 2008. – T. 78. – №. 15. – C. 155119.
43. Takashima Y., Ohashi S. The Mössbauer spectra of various natural minerals //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. – T. 41. – №. 1. – C. 88-93.
44. Jacobs I. S. Metamagnetism of siderite (FeCO_3) //Journal of Applied Physics. – 1963. – T. 34. – №. 4. – C. 1106-1107.
45. Forester D. W., Koon N. C. Mössbauer investigation of metamagnetic FeCO_3 //Journal of Applied Physics. – 1969. – T. 40. – №. 3. – C. 1316-1317.
46. Pattrick R. A. D. et al. Cation site occupancy in spinel ferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism: developing a method for mineralogists //European Journal of Mineralogy. – 2002. – T. 14. – №. 6. – C. 1095-1102.

47. Белов К. П., Белов К. П. Загадки магнетита //Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №. 4. – С. 71-76.
48. Medrano C. et al. Domains in the low-temperature phase of magnetite from synchrotron-radiation x-ray topographs //Physical Review B. – 1999. – Т. 59. – №. 2. – С. 1185.
49. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. М.:Физический факультет МГУ, 2011.
50. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2012. – Т. 1489. – №. 1. – С. 178-185.
51. Chistyakova N. I. et al. Mössbauer and magnetic study of solid phases formed by dissimilatory iron-reducing bacteria //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2012. – Т. 190. – С. 721-724.
52. Chistyakova N. I. et al. Mössbauer study of biogenic formation processes of iron minerals //AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics, 2012. – Т. 1489. – №. 1. – С. 95-106.
53. 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. – Т. 1206. – С. 127606.
54. Dézsi I. et al. Phase transition in nanomagnetite //Journal of applied physics. – 2008. – Т. 103. – №. 10. – С. 104312.
55. Tronc E. et al. Surface-related properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – Т. 221. – №. 1-2. – С. 63-79.
56. Johnson C. E. et al. Mössbauer studies of stoichiometry of Fe₃O₄: characterization of nanoparticles for biomedical applications //Hyperfine Interactions. – 2016. – Т. 237. – №. 1. – С. 27.
57. Roca A. G. et al. Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111. – №. 50. – С. 18577-18584.

Участие в международных конференциях:

1. 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy
2. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019"

Тезисы докладов:

1. The influence of ferrihydrite quantity accessible for bacterium on biotransformation / N. I. Chistyakova, M. A. Gracheva, A. V. Antonova et al. // 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy. — Institut Charles Gerhardt, CNRS, University de Montpellier, France Montpellier, France, 2019. — P. 143–143.
2. Гонтарев И. Ю., Грачева М. А., Антонова А. В. Мессбауэровские исследования влияния площади поверхности ферригидрита на процесс железоредукции // XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов-2019. Секция Физика. Сборник тезисов. — Т. 3. — Москва, Физический факультет МГУ, 2019. — С. 865–866.

Ответственный исполнитель гранта РФФИ № 18-32-00349 под руководством Антоновой А.В. по теме «Мессбауэровские исследования минералов, преобразованных экстремофильными микроорганизмами»

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

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

Отдельно хочу поблагодарить аспиранта Ангелину Владимировну Антонову за помощь в измерении и обработке спектров, за поддержку на всех этапах научной и учебной деятельности и, конечно, за ее терпение и участие.

Благодарю сотрудника Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН: кандидата геолого-минералогических наук Дарью Георгиевну Заварзину за предоставленные образцы исследования и научные консультации, а также за плодотворное сотрудничество.