

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Антонова Ангелина Владимировна

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ
ЖЕЛЕЗА И СУРЬМЫ, ПРЕОБРАЗОВАННЫХ
АНАЭРОБНЫМИ ЭКСТРЕМОФИЛЬНЫМИ
МИКРООРГАНИЗМАМИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент Н.И. Чистякова

Москва – 2021

Введение.....	4
Глава 1. Биогенные преобразования минералов железа и сурьмы (по данным литературы) в анаэробных условиях.....	11
1.1. Микроорганизмы, участвующие в трансформации минералов железа	11
1.2. Микроорганизмы, участвующие в трансформации минералов сурьмы	19
1.3. Особенности структуры и физических свойств минералов железа и сурьмы.....	21
1.3.1. Минералы железа.....	21
1.3.2. Минералы сурьмы.....	31
Глава 2. Образцы и методика экспериментов.....	34
2.1. Исследуемые минералы и способы их приготовления.....	34
2.1.1. Синтез исходных минералов.....	34
2.1.2. Исследуемые культуры анаэробных микроорганизмов и условия экспериментов.....	35
2.2. Используемые методы исследования минералов.....	37
2.2.1. Метод мессбауэровской спектроскопии.....	38
2.2.1.1. Параметры мессбауэровского спектра.....	38
2.2.1.2. Мессбауэровский спектрометр и дополнительное оборудование.....	45
2.2.1.3. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров.....	49
2.2.2. Ядерное резонансное рассеяние вперед.....	52
2.2.3. Порошковая рентгеновская дифракция.....	56
2.2.4. Рамановская спектроскопия.....	57
2.2.5. Спектроскопия электронного магнитного резонанса.....	57
Глава 3. Исследования минералов, преобразованных анаэробными экстремофильными микроорганизмами.....	59
3.1. Исследования синтезированного магнетита.....	59
3.2. Оценка относительного содержания магнетита и маггемита в образцах, полученных в результате преобразования синтезированного ферригидрита бактерией <i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i>	69
3.3. Мессбауэровские исследования процессов преобразования минералов железа бактерией <i>Fuchsiella ferrireducens</i>	73
3.3.1. Трансформация синтезированного ферригидрита.....	73
3.3.2. Трансформация синтезированного магнетита.....	77

3.3.3. Трансформация гидротермального сидерита	80
3.4. Исследования процессов преобразования минералов железа синтрофной культурой бактерий <i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i> и <i>Candidatus</i> “ <i>Contubernalis alkalaceticum</i> ”	83
3.4.1. Эксперимент с синтезированным ферригидритом.....	83
3.4.2. Эксперимент с синтезированным магнетитом	89
3.4.3. Эксперимент с гидротермальным сидеритом.....	100
3.5. Сравнительные исследования сидеритов абиогенного и биогенного происхождений.....	105
3.5.1. Сидериты гидротермального и осадочного происхождений	105
3.5.2. Сидериты, сформированные в результате преобразования ферригидрита микроорганизмами.....	111
3.6. Исследование преобразований синтезированного смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы гипертермофильной археей <i>Pyrobaculum sp</i>	117
Заключение. Основные результаты и выводы	125
Публикации автора по теме диссертации	127
Список литературы	131

Введение

Актуальность темы

Изучение преобразований минералов микроорганизмами вносит весомый вклад в фундаментальные знания об их жизнедеятельности и формировании минералов на Земле. Повсеместное и массовое отложение в Архее-Протерозое железистых кварцитов, осадочных руд, в которых сконцентрированы основные запасы железа и в образовании которых принимали активное участие микроорганизмы, позволяет говорить о ведущей роли биогеохимического цикла железа на протяжении существенной части истории Земли. Основными минералами железа, составляющими рудный парагенезис железистых кварцитов, являются магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3) и сидерит (FeCO_3). Все эти минералы, наряду со слабокристаллическим минералом ферригидритом ($\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), активно вовлечены в процессы хемосинтеза [1, 2, 3]. Способность к хемосинтезу – получению энергии за счет окислительно-восстановительных реакций с участием переменновалентных элементов, например, Fe и Sb, входящих в структуру минералов – является важнейшей метаболической особенностью некоторых микроорганизмов. Микроорганизмы, не способные развиваться в присутствии кислорода и выделенные из экстремальных экологических ниш, то есть местообитаний, с отличными от нормальных для дневной поверхности Земли параметрами T , pH и/или солености, называют экстремофильными анаэробами. Они хорошо адаптированы к условиям окружающей среды и широко распространены на Земле в наземных и морских гидротермах, соленых лагунах и озерах, кислых источниках, содовых озерах. В частности, к экстремофильным анаэробам относят термофилов, способных расти при температурах от 45 до 110–121°C [4], и алкалофилов, способных развиваться при высоких значениях pH (pH > 8) [5]. Изучение таких микроорганизмов позволит составить представление о биогенных процессах на древних материках и подтвердить или опровергнуть гипотезу о роли экстремофилов как центра возникновения наземной биоты [6, 7, 8]. К важным прикладным

аспектам, связанным со способностью экстремофильных микроорганизмов к биотрансформациям, относятся биоремедиационные технологии очистки окружающей среды [9], биоэнергетика [10] и способность замедлять процессы коррозии [11]. Часто в процессе биогенных преобразований образуются магнитные наночастицы [12, 13]. Полученные в результате биогенных трансформаций магнитные наноматериалы применяются в медицине, например, для целевой доставки лекарств, как контрастное вещество для магниторезонансной томографии [14].

Физические методы исследования играют важную роль для изучения биогеохимических процессов. Исследования физико-химических свойств исходных, подвергшихся биотрансформациям, и конечных минералов позволяют получить информацию о типе и кинетике преобразования. Такие методы как рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, ядерное резонансное рассеяние вперед, электронный парамагнитный резонанс применяются для анализа минералов. Важным методом исследования минералов железа и сурьмы, полученных в результате биогенных трансформаций, является метод мёссбауэровской спектроскопии. Он позволяет получить информацию локального характера (структурное, валентное, зарядовое и спиновое состояния мёссбауэровских атомов). Метод мёссбауэровской спектроскопии дает возможность определить относительное содержание атомов железа или атомов сурьмы в различных фазах, что бывает необходимо в случае малого количества исследуемой фазы по отношению к общему количеству образца.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось исследование процессов преобразования минералов, содержащих переменновалентные элементы (синтезированные ферригидрит, магнетит, природный гидротермальный сидерит, смешанновалентный (III/V) оксид сурьмы), подвергшихся воздействию следующих анаэробных экстремофильных микроорганизмов:

- алкалофильной бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus*

- алкалофильной бактерии *Fuchsiella ferrireducens*
- синтрофной культуры алкалофильных бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus “Contubernalis alkalaceticum”*
- гипертермофильной археи *Pyrobaculum arsenaticum*

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие основные задачи.

1. Исследовать преобразования ферригидрита, магнетита, сидерита бактерией *Fuchsiella ferrireducens*. Зафиксировать образование и установить состав новых минеральных фаз, сформированных в результате биогенных преобразований.
2. Установить кинетику процессов преобразования синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и синтрофной культурой бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus “Contubernalis alkalaceticum”*
3. Изучить преобразования гидротермального сидерита синтрофной культурой бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus “Contubernalis alkalaceticum”*
4. Установить влияние исходного количества магнетита на состав и относительное содержание сформированных железосодержащих фаз, полученных в результате преобразований этого минерала синтрофной культурой бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus “Contubernalis alkalaceticum”*.
5. Установить характерные особенности структуры и свойства сидерита, сформированного в процессе преобразования ферригидрита анаэробными экстремофильными бактериями.
6. Изучить преобразования смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы под воздействием гипертермофильной археи *Pyrobaculum arsenaticum*.

Исследования проводилось методами мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{121}Sb с привлечением данных рентгенофазового анализа, ядерного резонансного рассеяния вперед, сканирующей электронной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса и рамановской спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты преобразования ферригидрита, магнетита и сидерита анаэробной алкалофильной бактерией *Fuchsiella ferrireducens*.
2. Влияние времени инкубации на состав и относительное содержание железосодержащих фаз, сформированных в процессе преобразования синтезированного ферригидрита анаэробной алкалофильной бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и синтрофной культурой анаэробных алкалофильных бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"*.
3. Результаты преобразования гидротермального сидерита синтрофной культурой анаэробных алкалофильных бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"*.
4. Влияние исходного количества синтезированного магнетита и времени инкубации синтрофной культуры анаэробных алкалофильных бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"* на состав и относительное содержание формирующихся минеральных фаз.
5. Результат сравнения сидеритов, сформированных в результате преобразования синтезированного ферригидрита анаэробными алкалофильными железоредуцирующими бактериями, с природными сидеритами гидротермального и осадочного происхождения.
6. Результат преобразования смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы гипертермофильной археей *Pyrobaculum sp.* штамм 2319х2.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется в первую очередь выбором ранее неизученных процессов биотрансформации минералов и объектов исследования – продуктов преобразования ферригидрита, магнетита, сидерита и оксида сурьмы новыми анаэробными экстремофильными микроорганизмами: *Fuchsiella ferrireducens*, *Geoalkalibacter ferrihydriticus*, *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"*, *Pyrobaculum arsenaticum*. Впервые

для таких образцов проведены мессбауэровские исследования. Предложена модель обработки измеренных ниже температуры блокировки мессбауэровских спектров образцов, представляющих смесь наночастиц магнетита и маггемита. Данная модель позволяет оценить трудноразличимое соотношение фаз магнетита и маггемита в образце.

В результате проведенных исследований впервые получен ряд важных результатов:

1. Зафиксировано образование и установлен состав новых минеральных фаз, сформированных в результате преобразования синтезированных ферригидрита, магнетита и природного гидротермального сидерита бактерией *Fuchsiella ferrireducens*.
2. Установлено влияние времени инкубации чистой культуры *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и синтрофной культуры *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"* на состав и относительное содержание, сформированных железосодержащих минеральных фаз, полученных в результате преобразований синтезированного ферригидрита.
3. Зафиксировано образование и установлен состав новых минеральных фаз, сформированных в результате преобразования гидротермального сидерита синтрофной культурой бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"*.
4. Установлено влияние исходного количества магнетита на состав и относительное содержание, сформированных железосодержащих минеральных фаз, полученных в результате преобразований этого минерала синтрофной культурой бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"*.
5. Установлены характерные особенности структуры и свойств сидерита, сформированного в процессе преобразования синтезированного ферригидрита анаэробными экстремофильными бактериями.
6. Зафиксировано восстановление атомов сурьмы (V) в смешанновалентном (III/V) оксиде сурьмы под влиянием гипертермофильной археи *Pyrobaculum arsenaticum*.

Научная и практическая значимость

Полученные в работе данные о типе и кинетике биотрансформаций минералов железа анаэробными экстремофильными микроорганизмами дополняют информацию о механизмах биогеохимических трансформаций минералов, происходящих в естественных условиях донных отложений содовых озер, которые возможно являлись очагами первоначального формирования континентальных микробных сообществ Протерозоя. Результаты изучения продуктов преобразования минералов железа в результате роста микроорганизмов расширяют представления о возможных биогенных процессах, происходящих на Земле в Архее-Протерозое.

Полученные данные о формировании частиц магнетита позволяют предложить способ биогенного создания магнитных проводящих микро- и наночастиц, использующий различные экстремофильные микроорганизмы и их минеральные среды.

Установленный процесс восстановления токсичных оксидов сурьмы гипертермофильной археей *Pyrobaculum arsenaticum* открывает перспективы для дальнейшего изучения такого процесса и возможного применения его при разработке методов очистки почв и подземных вод.

Достоверность и обоснованность

Результаты, представленные в работе, были получены на современном оборудовании. Обработка и анализ мессбауэровских данных проводились с использованием современной программы SpectrRelax, которая в существенной степени расширяет возможности мессбауэровской спектроскопии. Достоверность и обоснованность представленных результатов обусловлена хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных. Они хорошо согласуются с данными, полученными другими методами. Результаты, изложенные в диссертационной работе, многократно докладывались на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 7 научных конференциях: XIV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Казань, Россия, 2016); 2nd Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect MECAME 2016, (Cavtat, Croatia 2016); XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017" (Москва, Россия, 2017); International conference on the applications of the Mossbauer effect ICAME 2017 (Санкт Петербург, Россия, 2017); Mossbauer Spectroscopy in Materials Science (Prague, Czech Republic, 2018); XV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Сочи, Россия, 2018); 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy (Монпелье, Франция, 2019).

Публикации

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, SCOPUS, RSCI, и в 12 тезисах докладов на конференциях.

Личный вклад

Автором совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследований. Все изложенные в диссертационной работе основные результаты исследований преобразованных и новообразованных минералов получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автор непосредственно участвовал в обсуждениях полученных данных, подготовке научных докладов и статей по результатам исследований.

Глава 1. Биогенные преобразования минералов железа и сурьмы (по данным литературы) в анаэробных условиях

1.1. Микроорганизмы, участвующие в трансформации минералов железа

Древнейших микроорганизмов, обитающих на Земле и имеющих примитивное строение клетки, но превосходящих эукариотические организмы по своим метаболическим возможностям, называют прокариотами. В царство прокариот входят два домена – бактерии и археи, которые сильно отличаются друг от друга строением клетки. За последнее время открыто множество бактерий и архей, способных к преобразованию минералов за счет процессов окисления или восстановления ионов металлов, входящих в их структуру. Биогенное преобразование минералов микроорганизмами (биоминерализация) – совокупность биогеохимических процессов, в ходе которых прокариоты образуют минералы. Установлено свыше шестидесяти минералов, образованных в результате биоминерализации [15]. Трансформация минералов может проходить как биологически опосредованно, прежде всего, за счет выделения микроорганизмами в окружающую среду метаболитов, так и при прямом воздействии микроорганизмов. Существует два основных механизма данного процесса: *а)* биологически контролируемая минерализация (БКМ) и *б)* биологически индуцированная (стимулированная) минерализация (БИМ) [16]. Главным отличием БКМ, является то, что минералы формируются внутриклеточно, и бактерия оказывает полный контроль над всеми этапами зарождения и роста минерала. Поэтому, полученные в процессе БКМ минералы хорошо раскристаллизованы, все частицы чаще всего одного размера и со стойкой морфологией [17]. Самым распространенным и широко известным примером БКМ является образование магнетосом, состоящих из магнетита (Fe_3O_4) или грейгита (Fe_3S_4) магнетотактическими бактериями. Однако стоит отметить, что вклад БКМ в биогеохимические циклы переменновалентных элементов относительно невелик.

Главное отличие БИМ заключается во внеклеточном протекании процесса, поэтому структура и свойства минералов сильно зависят от физико-химических условий (рН, рО₂, рСО₂, Eh, температура) в которых протекает данный процесс. БИМ чаще всего протекает в анаэробных средах или в зоне оксиклина – на границе анаэробной и аэробной зон, и является результатом процессов хемосинтеза [18]. В таких условиях прокариоты используют минеральные (нерастворимые) формы соединений металлов переменной валентности в качестве акцепторов или доноров электронов.

Способность микроорганизмов к железоредукции, – восстановлению Fe(III) в анаэробных условиях впервые была показана Балашовой и Заварзиным в 1979 году. В работе [19] бактерия *Pseudomonas sp.* восстанавливала гидроксид железа, используя водород в качестве восстановителя или донора электронов. Позднее появились работы Lovley [20, 21], в которых в качестве донора электронов использовались органические соединения, такие как ацетат (натриевая соль уксусной кислоты). Интенсивные исследования биохимических аспектов этого процесса, позволили выделить три основных механизма внеклеточного транспорта электронов от клетки к нерастворимому субстрату – минералу [22]:

I) механизм, связанный с участием функциональных комплексов — с-цитохромов, образующих электрон-транспортные цепи, по которым осуществляется перенос электронов от восстановленных хинонов в цитоплазматической мембране на редокс-белки, связанные с наружной клеточной мембраной, и затем на внеклеточные субстраты, в том числе минералы. Реализация такого механизма возможна на расстояниях порядка 15–20 Å;

II) второй механизм связан с синтезом растворимых низкомолекулярных редокс-переносчиков – флавинов, поставляемых клеткой во внешнюю среду. Предполагается, что восстановление переносчиков протекает на с-цитохромах, расположенных на внешней стороне наружной клеточной мембраны. Поэтому в отсутствие с-цитохромов восстановление

нерастворимых субстратов флавинами практически не протекает. В присутствии микромолярных концентраций флавинов скорость переноса электронов возрастает в 10 раз. Наиболее исследован этот механизм у бактерии *S. oneidensis* MR-1;

III) третий механизм, связан с образованием электропроводящих пилей у бактерий. Пили – электропроводящие выросты (длина 10 – 20 мкм), которые образуются при росте бактерии с ферригидритом, вносят основной вклад в транспорт электронов к нерастворимым акцепторам. Пили обладают проводимостью металлического типа, которая растет при снижении температуры. Пили обеспечивают транспорт электронов на расстояние до 1 см. Такой механизм реализуется для бактерий рода *Geobacter*, а также у представителей других родов железоредукторов.

Способность к диссимиляционной (энергодающей) железоредукции наиболее изучена для бактерий, относящихся к родам *Geobacter* и *Shewanella*. Представители этих родов в основном относятся к мезофильным ($T_{\text{опт}} = 20 - 28 \text{ C}^\circ$), нейтрофильным (pH 6 – 8) бактериям.

Shewanella oneidensis – грамотрицательная γ -протеобактерия, выделенная из осадков озера Онейд в штате Нью Йорк, США в 1988 году. Бактерия способна использовать ацетат, лактат, пируват и некоторые аминокислоты для хемосинтеза, восстанавливая нитрат (NO_3^-), нитрит (NO_2^-), сульфит (SO_3^{2-}), тиосульфат ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), ионы Fe^{3+} или Mn^{4+} . Установлено, что *S. oneidensis* способна восстанавливать ионы Fe^{3+} в структуре ферригидрита с образованием магнетита. Сформированный таким способом магнетит плохо раскристаллизован со средним размером частиц 40-50 нм [23]. В работах [24, 25] установлено влияние различных доноров электронов и исходного количества ферригидрита на состав и относительное содержание минеральных фаз, сформированных в процессе трансформации ферригидрита бактерией *S. oneidensis*. В работе [26] установлено влияние геометрических аспектов, то есть ориентации сосудов для культивирования, на скорость восстановления, состав и количество новых сформированных минеральных фаз бактерией

Shewanella oneidensis. Количественный анализ общего Fe(II) через 8 дней инкубации показал, что степень восстановления ферригидрита в горизонтальных пробирках была выше на 31–51% по сравнению с вертикальными пробирками с той же концентрацией ферригидрита.

Исследования процесса биотрансформации ферригидрита бактерией *Shewanella putrefaciens* показали, что в результате трансформации ферригидрита формируются магнетит, гетит [27, 28] и зеленая ржавчина (green rust). Исследования кинетики роста бактерии *S. putrefaciens* показали, что сначала происходит превращение ферригидрита в гетит, а затем формируется магнетит и незначительное количество зеленой ржавчины [29].

Geobacter sulfurreducens – грамотрицательная металл- и серовосстанавливающая протеобактерия. *G. sulfurreducens* была впервые выделена из неглубокой канавы, покрытой разлившимся бензином в Нормане, Оклахома, США, из образцов, взятых на поверхности загрязненной канавы [30]. Род *Geobacter* был открыт доктором Lovley в 1987 году [31]. *G. sulfurreducens* способна анаэробно окислять ацетат до CO₂ и воды с использованием различных акцепторов электронов, включая ионы металлов и элементарную серу [32].

Авторами статьи [33] показано, что в процессе преобразования ферригидрита бактерией *G. sulfurreducens* сначала формируется гетит, затем смесь гетита и магнетита, и наконец магнетит. Авторы [34] показали, что можно контролировать размер частиц магнетита (в диапазоне 10–50 нм), формирующихся в процессе восстановления бактерией *G. sulfurreducens*. С помощью такого метода возможно контролировать производство ряда различных биоминералов, включая гетит и сидерит.

Близким родственником *G. sulfurreducens* является *Geobacter metallireducens*. В результате роста данной бактерии на ферригидрите сначала образуется зеленая ржавчина, затем магнетит и небольшое количество гетита [35]. Авторами работы получены однодоменные частицы магнетита в результате роста *G. Metallireducens* в среде с низким содержанием CO₂ [36].

Установление способности микроорганизмов к образованию минералов в результате диссимиляционного процесса железоредукции в анаэробных условиях подтолкнуло ученых установить критические параметры (например, температура или значения pH) физико-химических условий, при которых такой процесс еще происходит.

Впервые участие термофильных микроорганизмов (термофилов) в процессе восстановления ионов Fe^{3+} при температуре 70°C было продемонстрировано в 1976 году для *Sulfolobus acidocaldarius* [37]. Интенсивные исследования термофильных микроорганизмов, способных к железоредукции, начались в середине 90-х годов XX века [38, 39, 40, 41, 42]. К настоящему моменту микроорганизмы, способные к диссимиляционному восстановлению Fe(III), обнаружены практически во всех известных типах термальных экосистем, включая наземные и морские гидротермы, а также подземные геотермально нагреваемые воды и осадочные породы. Хотя к настоящему времени доступна информация о полных геномах многих диссимиляционных железоредукторов, информация о биохимических механизмах восстановления Fe(III) термофильными прокариотами все еще носит характер отдельных сообщений.

В работе Заварзиной и др. [43] показано, что термофильная бактерия *Thermincola ferriacetica* способна восстанавливать Fe(III). При восстановлении ферригидрита бактерией *T. ferriacetica* образуются магнетит (Fe_3O_4) и сидерит (FeCO_3) [44, 45]. Внеклеточные кристаллы магнетита, образованные в разных условиях, имеют размер от 0.01 до 40 мкм [38, 46, 47]. В работах [38, 48] установлено, что ряд факторов, таких как pH, парциальное давление CO_2 , концентрация Fe^{2+} , количество исходного ферригидрита и наличие инертного органического вещества влияют на соотношение формирующихся фаз – магнетита и сидерита. В условиях высокого парциального давления углекислоты и недостатка гидрооркиси железа, а также в присутствии агара, образуется сидерит [49]. Авторы работы [50] исследовали способность к

процессу железоредукции гипертермофильных бактерий *Hyperthermus* sp. Ro04 (pH 7-8) и *Pyrodictium* sp. Su06 (pH5) при температуре культивации 90-92°C. Методами мессбауэровской спектроскопии установлено, что в результате роста данных микроорганизмов в присутствии синтезированного ферригидрита формируются частицы магнетита ($d < 12$ нм).

О железоредукции осуществляемой алкалофильными микроорганизмами (алкалофилами) в щелочных условиях известно немного. Выделенные из содовых озёр США *Bacillus arseniselenatis* и *Bacillus* sp. могут восстанавливать Fe(III) при pH около 9.0 [51, 52]. Бактерия '*Alkaliphilus metalliredigens*', растущая при pH 7.5-10.5 и солёности до 8% NaCl, способна восстанавливать растворимые формы Fe(III) [53]. В водоносных горизонтах с солёностью около 250 г/л зафиксировано восстановление Fe(III), однако, микроорганизмы, осуществляющие этот процесс, не выделены [54].

Алкалофилы активно изучаются Заварзиной Д.Г., например, выделенная из содового озера Хадын (Тува) бактерия *Geoalkalibacter ferrihydriticus* растёт при pH 7.8-10.0. Данная бактерия способна восстанавливать ферригидрит и растворимые формы Fe(III), используя ацетат в качестве субстрата [55]. Установлено, что в результате восстановления синтезированного ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus* формируются сидерит и смесь магнетита и маггемита [56, 57]. Однако, относительное содержание каждой фазы отдельно (магнетита и маггемита) не было установлено. Кроме того, установлено влияние дополнительных органических веществ, присутствующих в минеральной среде, и времени роста данной бактерии на процесс железоредукции [58, 59, 57].

Заварзиной Д.Г. также установлено [60], что *G. ferrihydriticus* может осуществлять процесс карбонатзависимого анаэробного окисления железа. В таком процессе Fe^{2+} , входящие в структуру минералов, выступают как доноры электронов, а карбонат, входящий в состав среды для алкалофильных бактерий – в качестве акцептора электронов. Продуктом восстановления карбонатов в этом случае является ацетат.

В настоящее время растет интерес научного сообщества к изучению процессов совместного роста микроорганизмов, способных к окислению и восстановлению минералов. Последние исследования показали, что в осадочных средах микроорганизмы, способные к внеклеточному электронному транспорту, вероятно, способствуют протеканию электрических токов через проводящие минералы, таким образом связывая пространственно-разделенные биогеохимические окислительно-восстановительные процессы [61, 62, 63, 64]. В микробных сообществах этот путь, по-видимому, допускает взаимно выгодный метаболизм выраженный в межвидовом переносе электронов [65].

Межвидовые окислительно-восстановительные взаимодействия играют фундаментальную роль в процессе преобразования органического вещества и способствуют его полному превращению в CO_2 и CH_4 [66]. Некоторые микроорганизмы разлагают сложные органические вещества до простых продуктов брожения, например, таких как водород. Эти низкомолекулярные продукты являются субстратами и переносчиками для образования метана и углекислого газа, например, синтрофными бактериями. Под *синтрофными* взаимодействиям микроорганизмов понимают совместный рост двух или более видов микроорганизмов в среде, содержащей вещества, недоступные в качестве субстратов роста каждому виду микроорганизмов в отдельности. Происходит взаимозависимое использование субстратов синтрофными микроорганизмами, когда один вид потребляет как субстрат продукт обмена другого, и происходит совместный рост. Стоит отметить, что существуют *факультативные* и *облигатные* синтрофные взаимодействия бактерий и архей. В первом случае синтрофные бактерии способны самостоятельно разлагать некоторые субстраты. В облигатных синтрофных сообществах бактерии и археи в одиночку не способны разлагать специфические органические вещества, а только совместно.

Межвидовые окислительно-восстановительные реакции осуществляются с помощью двух типов межвидового переноса электронов.

Опосредованный межвидовой перенос электронов (ПЕТ) через водород в синтрофных ассоциациях был открыт более 50 лет назад [67]. С тех пор он интенсивно изучается [68, 69, 70]. Водород и формиат являются основными переносчиками электронов между синтрофными партнерами в процессе ПЕТ. Наиболее изученными членами синтрофных ассоциаций, использующих водород, являются метаногены. Однако использование водорода для межвидового переноса в синтрофных ассоциациях также было продемонстрировано для гидрогенотрофных сульфат- или железоредуцирующих бактерий [71, 72, 73]. О прямом межвидовом переносе электронов (DIET) впервые сообщалось при совместном культивировании железоредуцирующих бактерий *Geobacter Metallireducens* и *Geobacter surreducens* [74]. В процессе DIET участвуют микроорганизмы, восстанавливающие Fe(III) или окисляющие Fe(II), а сам процесс реализуется 1) с помощью цитохромов *c* – типа; 2) электропроводящих пилей, осуществляющих биологические электрические связи [75]; 3) с использованием проводящих материалов, например, магнетита в качестве абиотической связи [63]. Известно, что pH, влияет на термодинамику и кинетику окислительно-восстановительных реакций, и на метаболизм микроорганизмов. В частности, с увеличением pH увеличивается доступная энергия реакций синтрофного окисления [76, 77]. Однако, несмотря на интенсивные исследования процессов ПЕТ и DIET в нейтральных условиях, информация об этом типе взаимодействия микроорганизмов в щелочной среде (например, содовых озерах) очень ограничена. К настоящему времени описаны две алкалофильные ацетатоокисляющие синтрофные ассоциации, выделенные из содовых озер [78, 79], и в обеих идентифицированы бактерии семейства *Syntrophomonadaceae*. *Candidatus* «Contubernalis alkalaceticum» окисляет ацетат, этанол и некоторые другие органические соединения в совместных культурах с гидрогенотрофными (водородоокисляющими) сульфатредуцирующими бактериями рода *Desulfonatronum* [78, 80], в то время как *Candidatus* «Syntrophonatronum acetioxidans» окисляет только ацетат в

ассоциации с гидрогенотрофным партнером рода *Desulfonatrosospira* [79]. *C. «C. alkalaceticum»* и *C. «S. acetioxidans»* являются облигатными синтрофами, и все попытки выделить их в чистых культурах не увенчались успехом. В 2016 году Сорокин и др. [81] описали три новых рода облигатных синтрофов порядка *Syntrophomonadales*, способных окислять линейные жирные кислоты в ассоциации с алкалофильными метаногенами рода *Methanocalculus* или алкалофильными сероредуцирующими микроорганизмами. Было показано, что микроорганизм *C. «C. alkalaceticum»* участвует в синтрофной ассоциации с различными партнерами по утилизации водорода [81]. За последнее десятилетие было выделено несколько алкалофильных диссимиляционных железоредуцирующих бактерий, способных восстанавливать синтезированный ферригидрит [60]. Среди них было показано, что *Geoalkalibacter ferrihydriticus* не только восстанавливает Fe (III), но и окисляет Fe (II) при анаэробной биотрансформации железосодержащих слюд [55, 60]. Электрохимические и хроноамперометрические исследования показали, что *G. ferrihydriticus* обладает разнообразными путями анодного дыхания [82] и может осуществлять прямой перенос электронов на большие расстояния через прикрепленные к электродам биопленки в микробном топливном элементе без растворимых электронных челноков [83, 84]. Для *G. ferrihydriticus* также показана способность окислять водород в качестве донора электронов [85].

1.2. Микроорганизмы, участвующие в трансформации минералов сурьмы

В последние годы растет интерес к исследованиям биологических процессов утилизации загрязняющих веществ (токсичных соединений, тяжелых ионов) из почв и водоемов [86, 87]. Такие методы часто оказываются рентабельны с экономической точки зрения [88, 89].

Сурьма – токсичный металлоид пятнадцатой группы. Несмотря на то, что содержание сурьмы в земной коре относительно невелико (0.2–0.5 частей на миллион), она широко используется в промышленности. Сурьма используется в качестве катализатора в производстве пластмасс, особенно при

производстве полиэтилентерефталата [90, 91, 92], в металлургии, в автомобильных тормозных колодках, в качестве анодов в литий-ионных аккумуляторах [93], в полупроводниковой промышленности и как антипирен при производстве полимерных смол и текстиля [94, 95]. Это важный компонент в стеклах $Sb_2O_3-B_2O_3$, улучшающий нелинейно-оптические свойства [96, 97, 98].

Из-за широкого применения в производстве соединения сурьмы являются основными загрязнителями [99], оказывающими отрицательное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [100, 101, 102, 103]. Соединения сурьмы легко достигают почв [104] и водных систем [88, 89, 105] и даже обнаружены в арктических льдах [106].

В перечисленных выше производствах используются соединения сурьмы часто в виде оксидов (Sb_2O_3 и Sb_2O_5). Соединения трехвалентной сурьмы обычно считаются более токсичными, чем соединения пятивалентной сурьмы [107, 108]. Однако утилизация $Sb(III)$ осуществляется легче, чем утилизация соединений $Sb(V)$, так как уже разработаны различные способы [109, 110, 111, 112, 113], основанные на лучшем растворении и реакционной способности Sb_2O_3 по сравнению с Sb_2O_5 , который является стабильным и плохо растворимым [99, 114, 115].

Интерес к биоутилизации сурьмы возрос, после того, как было продемонстрировано, что микроорганизмы могут расти, используя энергию, полученную в результате восстановления антимоноата в сочетании с окислением органических соединений [116, 117, 118] или водорода [119]. Однако мало что известно о механизмах биологически опосредованных окислительно-восстановительных превращений Sb , отчасти из-за отсутствия чувствительной и воспроизводимой методологии определения валентного состояния ионов сурьмы. Большинство химических методов позволяют изучать растворенные формы соединений сурьмы [116, 117, 119], а не твердые формы. Методы EXAFS/XANES использовались для определения химического состава образцов загрязненной почвы, в которых присутствовали

соединения сурьмы в следовых количествах [104, 120]. Однако использованные методы позволили получить лишь качественную информацию о присутствии Sb(V) и Sb(III) в анализируемых образцах.

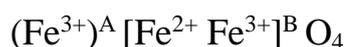
1.3. Особенности структуры и физических свойств минералов железа и сурьмы

В результате процесса биоминерализации часто образуются или подвергаются преобразованию различные минералы железа и сурьмы.

1.3.1. Минералы железа

Магнетит (Fe_3O_4) – часто встречающийся оксид железа, обнаруженный в магматических, метаморфических и осадочных горных породах [121]. Этот минерал может быть сформирован как в результате БИМ, так и БКМ [16]. В клетках магнетотактических бактерий формируется небольшое количество (~20) частиц магнетита кубической формы с линейным размером 20-50 нм [122, 123]. Установлено, что количество клеток бактерий рода *Geobacter* и *Shewanella* влияет на скорость процесса восстановления ионов железа в структуре ферригидрита и на размер (12-50 нм) формирующихся частиц магнетита [23, 34]. Занг и др. установили, что время роста термофильной бактерии TOR-39 влияет на размер (12-60 нм) формирующихся частиц магнетита [46].

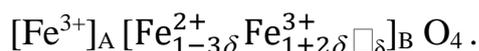
Магнетит имеет кубическую структуру с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ [124, 125]. Характерный параметр решетки $a \sim 8.397 \text{ \AA}$ [125, 126, 127]. Установлено, что магнетит обладает кристаллической структурой так называемой обращенной шпинели:



Согласно этой структуре, в *A*-позициях размещаются только катионы (Fe^{3+}), которые окружены четырьмя анионами O^{2-} (тетраэдрические позиции) [128, 129]. В *B*-позициях размещается в два раза больше катионов железа, чем в *A*-позициях, при этом половина катионов железа имеют степень окисления 2+ [Fe^{2+}], а другая половина – 3+ [Fe^{3+}]. Катионы железа в *B*-позициях окружены шестью анионами O^{2-} (октаэдрические позиции) рис. (1).

При температуре выше температуры Вервея ($T_v \sim 120$ К) [125, 130] в магнетите происходит быстрый обмен электронов между соседними атомами в парах ($\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$), находящихся в октаэдрическом окружении. Таким образом такие ионы Fe ведут себя как два иона $\text{Fe}^{2.5+}$. Магнетит ферримагнетик с температурой Кюри $T_c = 860$ К [130]. Минерал обладает кубической анизотропией с $[1, 1, 1]$ и $[1, 0, 0]$ направлениями осей легчайшего и трудного намагничивания соответственно [131]. При комнатной температуре константа магнитокристаллической анизотропии в первом порядке отрицательна $K_1 = -1.35 \cdot 10^5$ эрг/см³ и меняет знак при температуре на несколько градусов выше температуры Вервея. При охлаждении ниже T_v , происходит понижение симметрии, что приводит к изменению анизотропии $[0,0,1]$ вдоль оси легчайшего намагничивания [132]. При низких температурах магнетит обладает моноклинной структурой с пространственной группой $P2/c$, элементарной ячейкой $a/\sqrt{2} \times a/\sqrt{2} \times 2a$ [125, 130].

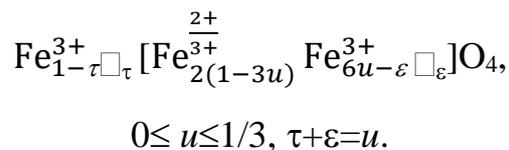
Магнетиту свойственна нестехиометричность – отклонение от стехиометрии, дефектность структуры [133]. Обнаружено, что вакансии в магнетите расположены хаотично преимущественно в В-позициях и химическая формула записывается [126]:



Однако, существуют данные об упорядочении вакансий в В-позициях, а также наличие вакансий в А-позициях [134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142]. В предельном случае, когда магнетит полностью окислен ($\delta=1/3$), он известен как маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Стехиометрия магнетита влияет на химические и физические свойства частиц этого минерала, такие как значение коэрцитивной силы, абсорбционную способность, окислительно-восстановительный потенциал, кристаллическую структуру [126].

В статье [143] приведены результаты исследований стехиометрии частиц размером 250 нм твердого раствора магнетит–маггемит $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В предположении о равных концентрациях ионов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} и быстром обмене

электронами между этими парами авторы предложили описать катионы и распределение вакансий формулой:



Данная формула применялась авторами статьи [143] при интерпретации мессбауэровских спектров образцов нестехиометричного магнетита со значениями параметра u в диапазоне от 0 до 0.33, измеренных при комнатной температуре. Для обработки данных спектров использовалась модель, состоящая из двух секстетов. Один секстет возникает из суперпозиции вкладов Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+} (S_1), а второй – Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} (S_2). Несоответствие экспериментальных и теоретических значений отношения относительных интенсивностей $I(Fe_B) / I(Fe_A)$ наблюдается уже для значения параметра нестехиометрии $u = 0.07$, которое возрастало с ростом u . Можно сделать вывод, что выбранная авторами модель плохо описывает мессбауэровские спектры твердого раствора магнетит–маггемит. Модель не учитывает тот факт, что с увеличением числа вакансий значения параметров парциальных спектров, соответствующих ионам Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} , становятся существенно разными. Это связано с тем, что скачок электрона между ионами $Fe_B^{2+} - Fe_B^{3+}$ происходит со временем перескока $> 10^{-8}$ с или вообще не происходит.

Авторами также были измерены спектры образцов $u = 0.12$ и 0.165 в присутствии внешнего магнитного поля $B = 2.0$ Тл, приложенного перпендикулярно пролету γ -квантов, при температуре 294 К. Оба спектра были обработаны моделью, состоящей из трех секстетов S_1, S_2, S_3 , соответствующих $Fe_A^{3+}, Fe_B^{3+}, Fe_B^{2+/3+}$ соответственно. Значения параметра стехиометрии, рассчитанные в результате анализа мессбауэровских спектров, плохо согласуются с данными, полученными методом рентгеновской дифракции. Кроме того, в спектре, измеренном в присутствии внешнего магнитного поля, образца $u = 0.165$ значение интенсивности вклада от $Fe_B^{2+/3+}$ меньше, чем это значение, полученное для спектра в отсутствие внешнего

магнитного поля [143]. Этот факт свидетельствует о несогласованности двух выбранных моделей.

Исследования мессбауэровских спектров наночастиц магнетита разного размера показали, что характерной особенностью магнетита при комнатной температуре является постепенный переход от многодоменной структуры к суперпарамагнитному состоянию при уменьшении размеров частиц. Значения температуры $T = 107$ К, 45 К являются температурами блокировки для частиц размером 10 нм и 5 нм соответственно. Температуры Вервея и блокировки, а также коэрцитивная сила уменьшаются с уменьшением размеров частиц [132].

В работе [144] сообщается об исследованиях частиц магнетита Fe_3O_4 разного размера $d = 5.3, 10.6, 11.9$ нм и крупного кристалла. Для обработки измеренных при комнатной температуре мессбауэровских спектров крупных частиц магнетита авторы использовали модель, состоящую из двух зеемановских секстетов, соответствующих атомам железа в B и A -подрешетках. Такая модель не может быть использована для мелких частиц диаметром 10.6 нм и меньше, так как они являются суперпарамагнитными. При комнатной температуре из-за быстрой релаксации магнитного момента мессбауэровский спектр таких частиц представляет дублет парамагнитного типа. Для изучения таких частиц были получены мессбауэровские спектры во внешнем магнитном поле (3.8, 10 кГ). Стоит отметить, что в случае частиц с диаметром 5.3 нм приложение внешнего магнитного поля 10 кГ не позволило хорошо разрешить два секстета. Анализ измеренных при комнатной температуре спектров исследуемых образцов показал, что значение сдвига мессбауэровской линии парциального спектра, соответствующего атомам железа в A -позициях в структуре магнетита, увеличивается при уменьшении размера частиц, а значение сдвига для парциального спектра, соответствующего атомам железа в B -позициях, уменьшается при уменьшении размера частиц. Значение среднего сдвига мессбауэровской линии всего спектра уменьшается, при уменьшении размера частиц магнетита. Мессбауэровские исследования при низких температурах позволили

установить температуры блокировки 150 К и 60 К для частиц размером 10.6 и 5.3 нм соответственно.

Авторами статьи [126] были синтезированы образцы нестехиометричного магнетита с параметром нестехиометрии x в диапазоне от 0 до 0.50 и размером частиц ≈ 20 нм. Для определения нестехиометрии магнетита методом мессбауэровской спектроскопии были проведены исследования при температуре 140 К. Была выбрана такая температура, поскольку она достаточно низкая, чтобы минимизировать суперпарамагнитные эффекты наночастиц и в то же время достаточно высокая (>120 К), чтобы избежать сложностей, возникающих в результате перехода Вервея. Для обработки спектров использовалась модель, состоящая из двух зеемановских секстетов. Один парциальный спектр соответствовал атомам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, а второй – атомам $Fe^{2.5+}$.

Параметр нестехиометрии рассчитывали по формуле $x = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{0.5 Fe_{oct}^{2.5+}}{0.5 Fe_{oct}^{2.5+} + Fe_{oct,tet}^{3+}}$. Полученные значения параметра нестехиометрии хорошо коррелируют со значениями, полученными методами кислотного растворения и рентгеновской дифракции, также использованными в данной работе. Авторами статьи установлено, что значение параметра решетки уменьшается, при увеличении нестехиометрии частиц магнетита.

Сидерит $FeCO_3$ – это железосодержащий карбонат, широко распространенный на Земле. Наряду кальцитом ($CaCO_3$) и магнезитом ($MgCO_3$), он является одним из основных карбонатов в коре и верхней мантии, а также в осадочных породах [145]. Сидерит встречается в осадочных железных рудах, метаморфических породах и гидротермальных металлических жилах [146]. Сидерит гидротермального происхождения встречается в виде самостоятельных мономинеральных сидеритовых жил или в виде сателлитов в жилах полиметаллических руд [147]. В осадочных породах конкреции, линзы и прослой сидерита образуются в ходе диагенетических и катагенетических преобразований органического вещества [148, 149].

Сидерит также является минералом, который образуется в результате жизнедеятельности железоредуцирующих прокариот [24, 150, 151, 152, 153, 85, 59]. Количество и скорость осаждения сидерита при росте микроорганизмов зависит от таких параметров, как состав газовой фазы, pH, химический состав среды, температура и время инкубации [44, 154]. Было показано, что виды бактерий оказывают сильное влияние на морфологию метаболически индуцированного сидерита. Например, глобулы сидерита образуются в результате восстановления ферригидрита представителями рода *Thermoanaerobacter*, отдельные ромбоэдрические кристаллы – *Geobacter*, а дискообразные – *Shewanella* [155].

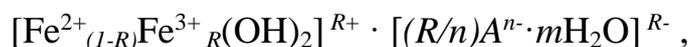
Сидерит имеет ромбическую решетку типа кальцита. Пространственная группа $R\bar{3}c$, гексагональная сингония. Характерные размеры кристаллической решетки $a = 4.6916(4)$, $c = 15.3796(16)$ [156]. Измеренный при комнатной температуре мессбауэровский спектр ^{57}Fe сидерита представляет собой один квадрупольный дублет, типичный для соли Fe^{2+} [157, 158]. Сидерит является парамагнетиком выше температуры Нееля, которая составляет 39 К. Согласно измерениям магнитной восприимчивости [159, 160] и нейтронографии [161] ниже этой температуры сидерит является антиферромагнетиком [162]. Упорядоченные магнитные моменты ионов Fe^{2+} расположены в ферромагнитных слоях перпендикулярно оси c (в гексагональном представлении) с антиферромагнитной связью между соседними слоями. В основном магнитном состоянии каждый ион Fe^{2+} окружен шестью соседями Fe^{2+} с антипараллельным направлением спинов, и преобладающим магнитным взаимодействием является антиферромагнитный суперобмен $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{2+}$ [163]. В работе [164] показано, что сидерит при температуре ниже 20 К при приложении внешнего поля 10 Тл обладает свойствами ферромагнетика. Авторы [162] обнаружили отклонение на ~10% интенсивностей 2-й и 5-й линий от изотропного случая и доказали отсутствие эффекта Гольданского-Корягина для случая антиферромагнитной фазы сидерита.

В работе [165] проведены мессбауэровские исследования монокристалла сидерита и поликристаллического образца сидерита во внешнем магнитном поле 80 кГ, приложенном перпендикулярно направлению спинов одноосного антиферромагнетика (перпендикулярно оси z и направлению пролета гамма-квантов) при 4.2 К. Рассчитан угол отклонения спинов $7.1^\circ \pm 0.4$ от оси третьего порядка (оси c). Данные могут быть описаны в рамках теории поля лигандов 5D-состояния Fe^{2+} , включая обменное взаимодействие, пропорциональное ожидаемому значению спина S . Обменное взаимодействие является анизотропным ($J_{\perp} \approx 3J_{\parallel}$). Эффекты ковалентности очень малы. Влияние эффектов ковалентности на оператор орбитального момента и сверхтонкие константы порядка 1%. В работах [166, 167] определен знак и рассчитаны вклады ($H_{orb}=+583\text{кЭ}$, $H_{dip}=+87\text{кЭ}$, $H_F=-500\text{кЭ}$, $H_{exp}=+170\text{кЭ}$) в эффективное магнитное поле на ядре для атомов железа в структуре сидерита в антиферромагнитной фазе.

Зеленая ржавчина (ЗР) – общее название минералов, содержащих катионы железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) и различные анионы. Минералы этой группы широко распространены в природе в зоне гипергенеза, однако стоит отметить, что они обладают высокой реакционной способностью и менее стабильны, по сравнению с природным минералом магнетитом, который также содержит ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} [168]. Минералы ЗР можно обнаружить как продукт коррозии железных и стальных материалов [169, 170, 171]. Кроме того, установлено, что соединения ЗР образуются в результате восстановления лепидокрокита бактерией *Shewanella putrfaciens* [172, 173]. Позже было установлено, что ЗР также образуется в результате биотрансформации магнетита бактерией *Shewanella putrfaciens* [174]. Авторами статьи [175] показано, что в результате жизнедеятельности миксотрофной бактерии *Acidovorax* sp. в присутствии ацетата, растворенного $Fe(II)$ и нитрата в минеральной среде формируется гетит. Позже было установлено, что формирование гетита происходит через промежуточную фазу, которой является ЗР [176]. Авторами статей [177, 178] также было установлено, что

зеленая ржавчина выступает в качестве промежуточной фазы при формировании магнетита микроорганизмами *Klebsiella mobilis* и *Acidovorax* sp.

Соединения ЗР обладают сложной слоистой структурой. Общую формулу ЗР можно записать в следующем виде:



где A – анионы, R – параметр стехиометрии, обычно принимающий значения (0.25-0.33). В качестве анионов могут выступать а) одновалентные анионы (например Br^- , Cl^- , F^-), б) двухвалентные (например CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), в) органические анионы (например HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$). Структура и состав минералов зеленой ржавчины зависят от природы интеркаляционных анионов [168]. Автор статьи [179] классифицировал соединения зеленой ржавчины по группам, основываясь на данных рентгеновской дифракции: к первой группе он отнес соединения зеленой ржавчины с ромбоэдрической кристаллической решеткой, а ко второй – с гексагональной. Плоские и сферические анионы, характерные для ЗР первой группы, образуют три повторяющихся слоя, а трехмерные анионы, характерные для ЗР второй группы, образуют два повторяющихся слоя (Рисунок 1). Межплоскостные расстояния вдоль оси c для этих двух групп различны и составляют 7-8 Å и 10-11 Å для групп I и II соответственно. В случае группы II слои ОН-групп разделены межслоевыми плоскостями, которые состоят из анионов и молекул воды, такое упорядочение можно записать $\text{AcBij} \dots$, где A и B обозначают ОН-группы, c катионы Fe , а i и j межслоевые плоскости. В случае группы I три слоя повторяются AcB , BaC , CbA , образуя ромбоэдрическую структуру [180]. Стоит отметить, что для этой группы характерно расположение молекул воды вертикально над ионами OH^- смежных слоев ОН-групп. Автор статьи [181] предложил другую последовательность укладки слоев для группы I – $\text{AcBiBaCjCbAkA} \dots$, где A – C , a – c , i – k обозначают OH^- слои, слои катионов железа и интеркалированные слои соответственно.

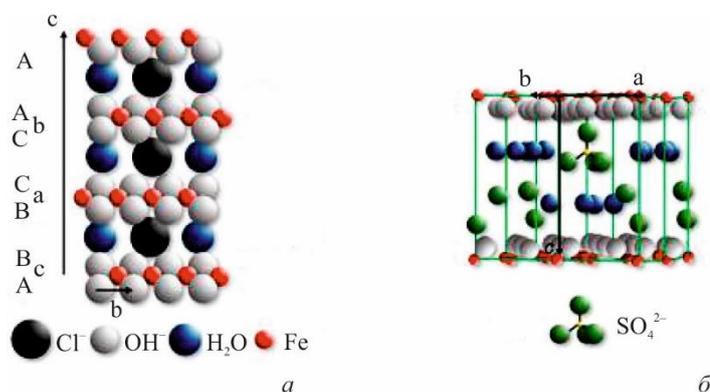
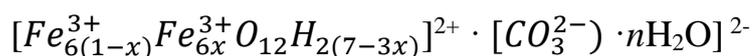


Рисунок 1. Кристаллическая структура зеленой ржавчины, *a* – тип-I, *б* – тип-II [168].

Автор статьи [182] показал, что для соединений типа ЗР наблюдается порядок предпочтения входящих в структуру ионов ($CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$). Вероятно, поэтому минералы ЗР (CO_3^{2-}) или оксигидрокарбонаты железа больше распространены в природе и лучше изучены [183]. Общая формула оксигидрокарбонатов железа



Среди минералов оксигидрокарбонатов железа выделяют такие минералы как фужерит $Fe^{2+}_4Fe^{3+}_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$, требеурденит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}_4O_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 3H_2O$, и мёссбауэрит $Fe_6^{3+}O_4(OH)_8[CO_3] \cdot 3H_2O$. В основе классификации оксигидрокарбонатов железа лежит параметр x , так называемый параметр стехиометрии:

$$x = [Fe^{3+}] / [Fe_{total}],$$

где $[Fe^{3+}]$ – количество трехвалентных атомов железа, а $[Fe_{total}]$ – общее количество атомов железа в соединении. Для вышеописанных соединений параметр стехиометрии равен 1/3, 2/3, 1. В случае фужерита при $x=1/3$ ионы Fe^{3+} окружены шестью ионами Fe^{2+} , в случае требеурденита при $x=2/3$ ионы Fe^{2+} окружены шестью ионами Fe^{3+} , в случае мессбаурита при $x=1$ присутствуют только ионы Fe^{3+} [184, 185].

Мессбауэровская спектроскопия позволяет достоверно оценивать параметр стехиометрии соединений зеленой ржавчины из отношения площади парциальных спектров, параметры которых соответствуют двух и трёх валентным атомам железа в структуре минералов зеленой ржавчины. Авторы

статьи [184] исследовали фужерит методами мессбауэровской спектроскопии. Также был исследован фужерит подвергавшийся окислению ионами NO^{3-} . Мессбауэровские спектры образцов фужерита и были получены при комнатной температуре. Для обработки спектров использовалась модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов, где дублет D_1 соответствуют ионам Fe^{2+} , а D_2 – ионам Fe^{3+} в структуре фужерита. В статье [184] приведены мессбауэровские исследования минералов ЗР с разными значениями параметра стехиометрии и различными анионами в структуре. Для обработки спектров при температуре $T = 78$ К использовалась модель, состоящая из трех квадрупольных дублетов: два квадрупольных дублета (D_1, D_2) соответствуют ионам Fe^{2+} , а D_3 – ионам Fe^{3+} в структуре ЗР. В статье [185] описано исследование образцов, полученных в результате окисления синтезированного фужерита. Мессбауэровские спектры образцов ЗР с различными параметрами стехиометрии были измерены при температуре 78 К. Для обработки данных спектров использовалась модель, состоящая из четырех квадрупольных дублетов: два дублета (D_1, D_2) соответствуют ионам Fe^{2+} , и два дублета (D_3, D_4) – ионам Fe^{3+} в структуре ЗР.

В статье [186] описаны магнитные свойства оксигидрокарбонатов железа. Установлено, что магнитные моменты ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре ЗР антипараллельны. Фужерит является ферромагнетиком с температурами упорядочения 5.2 К (для ионов Fe^{2+}) и 7 К (для ионов Fe^{3+}). Мессбаурит является ферромагнетиком, температура магнитного упорядочения 70 К. Обработка измеренного при температуре 1.4 К мессбауэровского спектра фужерита проводилось методом модельной расшифровки парциальных спектров (октет $H = 130$ кЭ, $\Delta = -3$ мм/с), одновременно с восстановлением распределения сверхтонкого магнитного поля на ядре ($H \in [350-580$ кЭ]). Для обработки измеренного при температуре 4 К мессбауэровского спектра мессбаурита использовалось восстановление распределения сверхтонкого магнитного поля на ядре ($H \in [400-500$ кЭ]).

1.3.2. Минералы сурьмы

Оксид сурьмы (V) (Sb_2O_5) имеет кристаллическую решётку с пространственной группой $C2/c$, относящуюся к моноклинной сингонии. Эти данные были получены в результате структурного анализа и представлены в статье [187]. Позднее [188] были проведены мессбауэровские исследования. Для обработки полученного мессбауэровского спектра авторами была предложена модель, учитывающая квадрупольное взаимодействие. Были получены следующие сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра Sb_2O_5 : $\delta = 0.06 \pm 0.05$ мм/с, $e^2qQ = -3.80 \pm 0.15$ мм/с. Также в статье представлены Рамановские исследования. Характерные рамановские линии для спектра Sb_2O_5 : 119, 227, 289, 442, 496, 601 см^{-1} . В последующих мессбауэровских исследованиях [189] не выявлено квадрупольного взаимодействия ядер сурьмы для Sb_2O_5 . Это было достоверно подтверждено методом ядерного рассеяния вперед в статье [190]. NFS-спектр представляет собой экспоненциальный распад без признаков сверхтонкого расщепления.

Оксид сурьмы (III) (Sb_2O_3) имеет две кристаллические модификации α - Sb_2O_3 и β - Sb_2O_3 . α - Sb_2O_3 (сенармонтит) имеет кристаллическую решетку с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, принадлежащую кубической сингонии. Это стабильная модификация оксида, существующая при температурах ниже 570°C. β - Sb_2O_3 (валентинит) имеет кристаллическую решетку с пространственной группой $R\bar{3}cn$, принадлежащую ромбической сингонии. Валентинит обнаруживается при температурах выше 606°C. Рамановская спектроскопия позволяет различить эти две модификации оксида сурьмы (III). Расчет колебательных спектров α - Sb_2O_3 и β - Sb_2O_3 и экспериментальные спектры приведены в статье [191]. Характерные линии в Рамановском спектре α - Sb_2O_3 расположены на частотах 92, 127, 198, 263, 367, 383, 460 см^{-1} (Nd-лазер, $\lambda=1064$ нм); β - Sb_2O_3 – 82, 110, 145, 190, 221, 263, 299, 447, 504, 598, 686 см^{-1} (Ar-лазер, $\lambda=488$ нм). Эти данные хорошо коррелируют с данными [192]. Подробное исследование динамики решёток этих оксидов изучены в

работе [190]. Кроме того, в работе также получены сверхтонкие параметры для ионов сурьмы в структуре α -Sb₂O₃ и β -Sb₂O₃ методами мессбауэровской спектроскопии и ядерного резонансного рассеяния вперед (Таблица 1). Мессбауэровские исследования в диапазоне температур позволили оценить зависимость фактора Лэмба–Мессбауэра от температуры для данных оксидов (Рисунок 2).

Таблица 1. Сверхтонкие параметры спектров α -Sb₂O₃ и β -Sb₂O₃. Значение изомерного сдвига представлено относительно CaSnO₃; Тонкий образец (15 мг/см²) – *t*, толстый (40 мг/см²) – *T* [190].

Образец	Метод	<i>T</i> , К	δ , мм/с	e^2qQ , мм/с	η	Γ , мм/с
α -Sb ₂ O ₃	MC	90	-11.6(1)	18.8(7)	0	3.1(1)
	NFS	35	-	17.2(2)	0	-
β -Sb ₂ O ₃	MC	90 ^{<i>t</i>}	-11.8(1)	19.7(4)	0.49(5)	2.9(1)
	MC	90 ^{<i>T</i>}	-11.7(1)	19.6(1)	0.34(3)	3.08(3)
	NFS	35	-	19.9(2)	0.14(3)/0.5(2)	-

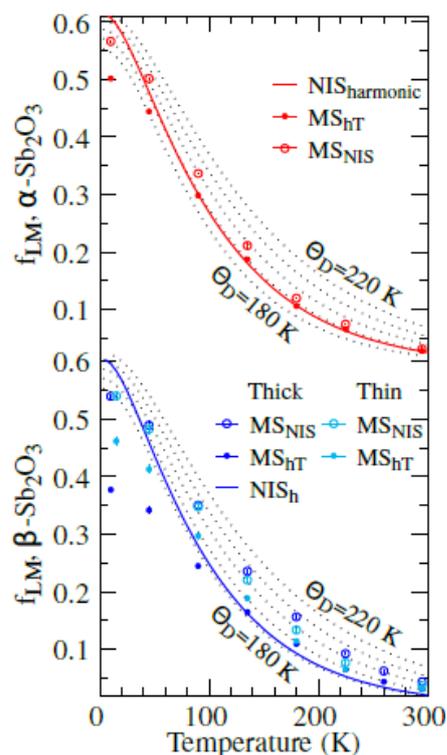


Рисунок 2. Зависимость фактора Лэмба–Мессбауэра от температуры для α -Sb₂O₃ и β -Sb₂O₃ [190].

Кроме чистых оксидов, также существует смешанный оксид Sb₂O₄ [193]. α -Sb₂O₄ (сервантит) имеет кристаллическую решетку с пространственной группой $Pna2(1)$, принадлежащую орторомбической сингонии.

Колебательные частоты (43, 69, 78, 140, 200, 263, 403, 467 cm^{-1}) были получены в работе [192]. Сверхтонкие параметры получены в работе [194]. В данной статье авторы получили равные значения площадей парциальных спектров, соответствующих Sb(III) ($\delta_{121\text{SnO}_2} = -14.36 \pm 0.06$ мм/с, $e^2qQ = 16.4 \pm 0.6$ мм/с) и Sb(V) ($\delta_{121\text{SnO}_2} = 0.61 \pm 0.03$ мм/с, $e^2qQ = -6.1 \pm 1.0$ мм/с), в спектре $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, который состоит из равного количества ионов Sb(III) и Sb(V). Таким образом, авторы статьи предположили, что значения фактора Лэмба-Мессбауэра f_{LM} одинаковы для обоих ионов при температуре 100 К.

Из представленных в главе 1 данных следует, что до сих пор остается много вопросов, связанных с биотрансформацией различных минералов экстремофильными микроорганизмами. Для термофильных и алкалофильных микроорганизмов, развивающихся в анаэробных щелочных условиях, остается целый ряд неизученных вопросов, связанных с влиянием количества и состава исходных минеральных фаз, а также физико-химических параметров среды и времени инкубации на свойства образующихся биологически индуцированных минералов: минералогию, кристаллографию, размер синтезированных частиц. Недостаточно изученной остается задача исследования процессов биотрансформации минералов железа в результате роста не только чистых культур, но также синтрофных культур микроорганизмов, что приближает исследователей к пониманию процессов межвидового взаимодействия, характерного для микробных сообществ. Возможность восстановления смешанно-валентного оксида сурьмы микроорганизмами ранее не исследовалась.

Глава 2. Образцы и методика экспериментов

2.1. Исследуемые минералы и способы их приготовления

2.1.1. Синтез исходных минералов

Синтез исходных минералов проводился сотрудниками Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН к.г.-м.н. Д.Г. Заварзиной, д.б.н. Т.Н. Жилиной.

Синтезированный магнетит. Для проведения запланированных исследований в лабораторных условиях эквивалентные количества водных солей сульфата двух- и трехвалентного железа титровались 10% раствором NaOH до pH 8.5, затем осадок трехкратно декантировали дистиллированной водой. $Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 8NaOH = Fe_3O_4 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$.

Синтезированный ферригидрит получали следующим образом: в дистиллированной воде растворяли $FeCl_3 \times 6H_2O$ и затем титровали 10% раствором NaOH при непрерывном перемешивании при 200 об/мин до pH 8.5 при комнатной температуре. $FeCl_3 \times 6H_2O + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl + 6H_2O$

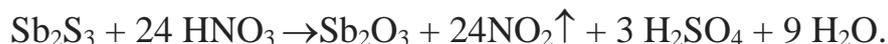
Гидротермальный сидерит. Отобранные кристаллы сидерита Бакальского месторождения (РФ1) (Урал, Россия) были любезно предоставлены профессором геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д.г.-м.н. А.Ю. Бычковым из его собственной коллекции.

Осадочный сидерит. Конкреции сидерита из старооскольских морских отложений (D₃) (Воронежское Высокие, Павловск, Россия), были любезно предоставлены с.н.с. к.б.н. Т.В. Алексеевой [195].

Синтезированный оксид сурьмы был получен сотрудником лаборатории метаболизма экстремофильных прокариот института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН м.н.с. И.М. Елизаровым. Оксид сурьмы синтезировали добавлением небольших порций порошка сульфида Sb (III) непосредственно в горячую концентрированную азотную кислоту в соответствии с двумя формально конкурирующими реакциями, демонстрирующими разную кинетику:



и



Полученный оксид сурьмы промывали несколько раз дистиллированной водой с использованием системы вакуумной фильтрации, пока pH фильтрата не достигал 6.0. Полученный *de novo* синтезированный оксид сурьмы (III/V) сушили при 110 °С. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированный образец состоял из смеси α -Sb₂O₃, Sb₂O₅ и α -Sb₂O₄.

2.1.2. Исследуемые культуры анаэробных микроорганизмов и условия экспериментов

Образцы минеральных фаз, полученных в результате экспериментов по биотрансформации минералов железа и сурьмы анаэробными экстремофильными прокариотами, были предоставлены сотрудниками Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН с.н.с., к.г.-м.н. Д.Г. Заварзиной, в.н.с., д.б.н. Т.Н. Жилиной, м.н.с. И.М. Елизаровым, с.н.с., к.б.н. С.Н. Гаврилов, г.н.с., к.б.н. И.В. Кубланов.

Анаэробная алкалофильная диссимиляционная железоредуцирующая бактерия *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) [55] была выделены из содового озера Хадын ($T = 35^\circ\text{C}$, pH 9.5), Тува, Россия. Минеральная среда имела следующий состав (г/л): KН₂РO₄, 0.2; MgCl₂, 0.1; NH₄Cl, 0.5; KCl, 0.2; дрожжевой экстракт, 0.1; ацетат натрия, 2; Волин в следовых количествах. В минеральную среду добавляли этанол 20 мМ и ферригидрит ($n_{\text{Fe(III)}} = 50 \text{ мМ}$). Среду (pH 9.5) анаэробно разливали в стеклянные флаконы, уплотненные резиновыми пробками и алюминиевым крышками на 50 мл под потоком N₂ (100 v/v), а затем стерилизовали при 120 °С.

Анаэробная алкалофильная бактерия *Fuchsiella ferrireducens* (штамм Z-7101^T), относящаяся к группе гомоацетогенных бактерий, была выделена из донных осадков высокоминерализованного содового озера Танатары VI ($T = 35^\circ\text{C}$, pH 9.5–10.0) Танатарской группы (Алтай, Россия). Минеральная

среда, оптимальная для развития *F. ferrireducens*, имела следующий состав (г/л): KH_2PO_4 , 0.2; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1; NH_4Cl , 0.5; KCl , 0.2; NaCl , 95; Na_2CO_3 , 100; NaHCO_3 , 15; дрожжевой экстракт (Difco), 0.05, [196]. В минеральную среду добавляли этанол 50 мМ и ферригидрит ($n_{\text{Fe(III)}} = 90$ мМ). Среду (рН 9.5) анаэробно разливали в стеклянные флаконы, уплотненные резиновыми пробками и алюминиевым крышками на 50 мл под потоком N_2 (100 v/v), а затем стерилизовали при 120 °С.

Candidatus “Contubernalis alkalaceticum” [197] облигатно синтрофная алкалофильная бактерия, способная окислять ацетат, этанол в присутствии партнера, который удаляет водород. Эту функцию в экспериментах осуществляла бактерия *G. ferrihydriticus*. Эксперименты проводились в анаэробной среде [85], оптимальной для обоих микроорганизмов (г/л): KH_2PO_4 , 0.2; MgCl_2 , 0.1; NH_4Cl , 0.5; KCl , 0.2; NaCl , 4.0; Na_2CO_3 , 3.0; NaHCO_3 , 10.0; дрожжевой экстракт, 0.1; антрахинон дисульфонат, 0.1; раствор микроэлементов 1 мл/л. В минеральную среду в разных экспериментах добавляли этанол 25 мМ, ферригидрит ($n_{\text{Fe(III)}} = 75$ мМ) или магнетит ($n_{\text{Fe(II)}} = 5, 10, 25$ мМ) или гидротермальный сидерит ($n_{\text{Fe(II)}} = 25$ мМ). Среду (рН 9.5) анаэробно разливали в стеклянные флаконы, уплотненные резиновыми пробками и алюминиевым крышками на 50 мл под потоком N_2 (100 v/v), а затем стерилизовали при 120 °С.

Засеянные и стерильные флаконы, используемые в качестве абиогенных контролей, инкубировали при температуре 37 °С разное время, в течение которого происходило преобразование исходных минералов микроорганизмами. После окончания экспериментов образцы минеральной твердой фазы отделяли от супернатанта центрифугированием при 200 г в течение 5 мин и трижды промывали ацетоном с центрифугированием и сушили в потоке N_2 (100 v/v), затем собирали в стеклянные ампулы, которые запаивали под вакуумом, чтобы избежать окисления при хранении.

Pyrobaculum sp. штамм 2319x2 был выделен из накопительной культуры с синтезированным ферригидритом и ксиланом, полученной *in situ* на

геотермальном пляже острова Кунашир (Южные Курилы, Россия) [198]. Микроорганизм оптимально растет при 92 °С за счет брожения или анаэробного дыхания и может использовать большое количество различных акцепторов электронов, таких как селенат, арсенат, сера, ферригидрит, магнетит и смешанный оксид сурьмы (III/V). Для экспериментов использовали оптимальную среду следующего состава (г/л): KCl – 0.33, NH₄Cl – 0.33, CaCl₂ – 0.167, KН₂PO₄ – 0.33, MES гидрат (10 мМ MES буферный раствор, pH 6.1-6.2) – 1.95, ксилан (beechwood, Sigma) – 1, дрожжевой экстракт – 0.1; раствор витаминов по Волину – 1 мл; раствор микроэлементов по Кевбрину – 1 мл [199, 200]. Порошок оксида сурьмы добавляли во флаконы до общей концентрации сурьмы 4 мМ. Среду разливали в стеклянные бутылки объемом 100 мл и 500 мл под током N₂ (100 v/v) и доводили pH до 6.1-6.2 с помощью 10% раствора NaOH, а затем автоклавировали при 120°С. Культивирование проводили при 92°С в течении 96 часов.

2.2. Используемые методы исследования минералов

Исследуемые в данной работе образцы твердых фаз, полученные в результате роста микроорганизмов, являются многофазными. Каждая в отдельности фаза представляет собой минерал, структура которого зачастую оказывается дефектной. Для таких веществ характерна локальная неоднородность — изменение от позиции к позиции состояния и свойств атомов одного сорта. Локальная неоднородность непосредственно связана с состоянием и свойствами атома в той или иной позиции, которые определяются в первую очередь атомным окружением, его характеристиками. Метод мёссбауэровской спектроскопии является одним из наиболее эффективных методов, позволяющих получить информацию локального характера (структурное, зарядовое, спиновое состояния мёссбауэровских атомов). Этот метод дает возможность определить относительное содержание атомов железа или сурьмы в различных фазах, в том числе в случае малого количества исследуемой фазы по отношению к общему количеству образца.

Для подробной характеристики образцов совместно с методом мессбауэровской спектроскопии применяют другие методы. Для установления кристаллической структуры и идентификации неизвестных фаз применяют метод порошковой рентгеновской дифракции. В некоторых случаях (например, в случае рентгеноаморфности веществ) полезной для определения фазового состава оказывается рамановская спектроскопия. Для исследования свойств магнитных наноматериалов применяется спектроскопия электронного магнитного резонанса.

2.2.1. Метод мессбауэровской спектроскопии

Метод мессбауэровской спектроскопии основан на эффекте Мессбауэра и используется для исследования сверхтонких взаимодействий, вызванных взаимодействием ядра с внеядерными электрическим и магнитным полями. Метод требует определенного ядерного перехода, который наблюдается для более чем 99 изотопов 45 элементов. В данной работе использовались два изотопа: ^{57}Fe и ^{121}Sb .

2.2.1.1 Параметры мессбауэровского спектра

Сверхтонкие взаимодействия ядра с его окружением приводят к сдвигу и расщеплению энергетических уровней основного и возбужденного состояний ядра. Важнейшими типами взаимодействий атомного ядра с внеядерными полями является электрическое монопольное (изомерный сдвиг), электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия [201, 202].

Электростатическое взаимодействие ядра конечных размеров с его окружением вызывает сдвиг ядерных энергетических уровней пропорциональный плотности электронов $|\Psi(0)|^2$ в области расположения ядра. Так как при переходе от источника (s) к поглотителю (a) в общем случае меняется электронная плотность в области расположения ядра, то будет наблюдаться изомерный (или химический) сдвиг мессбауэровской линии, который равен:

$$\delta = C \cdot (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2),$$

где C – константа, определяемая параметрами ядерного перехода.

Измерения изомерных сдвигов для различных химических соединений позволяют получить информацию об изменении электронной плотности на ядре, отражающем изменения в характере химической связи или в электронной структуре системы. Этот параметр чувствителен к топологическим и композиционным неоднородностям. В данной работе изомерный сдвиг позволяет определять валентность атомов сурьмы и различать катионы Sb^{3+} и Sb^{5+} , и атомов железа – Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Электрическое квадрупольное взаимодействие возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле. В данной работе рассматривается случай аксиально-симметричного градиента электрического поля (ГЭП). В таком случае гамильтониан квадрупольного взаимодействия записывается:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2),$$

где I – полный момент ядра, \hat{I} – оператор полного количества движения (спина) ядра, \hat{I}_z – оператор проекции момента, $e^2 q Q$ – константа сверхтонкого квадрупольного взаимодействия (eQ – квадрупольный момент ядра, eq – градиент электрического поля).

Квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению ядерных уровней. Энергия смещения подуровней определяется собственными значениями гамильтониана

$$E_{I,m_I} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)]$$

где m_I – магнитное квантовое число для ядра.

Для перехода на ядрах ^{57}Fe основное состояние ($I = 1/2$) остается не расщепленным, а возбужденное состояние ($I = 3/2$) расщепляется на два подуровня с энергиями:

$$E_{3/2,\pm 1/2} = -\frac{e^2 q Q}{4},$$

$$E_{3/2, \pm 3/2} = + \frac{e^2 q Q}{4}.$$

В результате в мессбауэровском спектре возникает две линии, компоненты которой отвечают γ -переходам между расщепленными подуровнями (Рисунок 3).

Для перехода на ядрах ^{121}Sb основное состояние ($I = 5/2$) расщепляется на три подуровня с энергиями

$$E_{5/2, \pm 1/2} = - \frac{e^2 q Q_{5/2}}{5},$$

$$E_{5/2, \pm 3/2} = - \frac{e^2 q Q_{5/2}}{20},$$

$$E_{5/2, \pm 5/2} = \frac{e^2 q Q_{5/2}}{4},$$

а возбужденное состояние ($I = 7/2$) расщепляется на четыре подуровня с энергиями:

$$E_{7/2, \pm 1/2} = - \frac{5e^2 q Q_{7/2}}{28},$$

$$E_{7/2, \pm 3/2} = - \frac{3e^2 q Q_{7/2}}{28},$$

$$E_{7/2, \pm 5/2} = \frac{e^2 q Q_{7/2}}{28},$$

$$E_{7/2, \pm 7/2} = \frac{e^2 q Q_{7/2}}{4}.$$

В этом случае в мессбауэровском спектре возникает восемь линий которые отвечают разрешенным правилами отбора γ -переходам между расщепленными подуровнями (Рисунок 3).

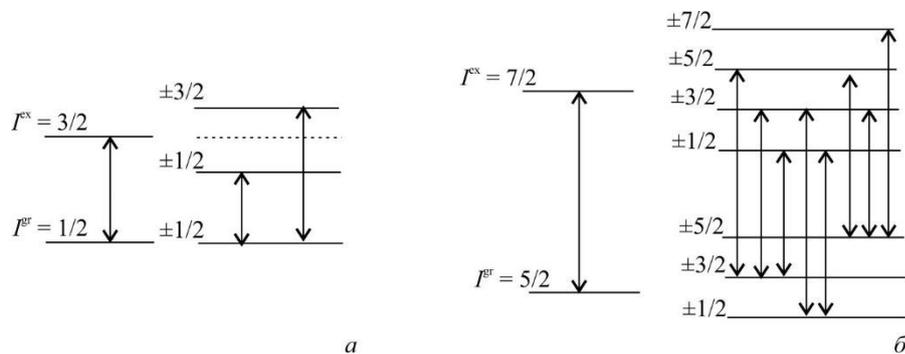


Рисунок 3. Расщепление ядерных уровней и межуровневые переходы для ядер а) ^{57}Fe и б) ^{121}Sb .

Относительная интенсивность γ -линии $I_{m_I^{ex}, m_I^{gr}}$ для чистого излучения с угловым моментом L и магнитным квантовым числом M , испускаемого в направлении k , при переходе ядра из возбужденного состояния в I^{ex}, m_I^{ex} основное состояние I^{gr}, m_I^{gr} определяется матричным элементом:

$$I_{m_I^{ex}, m_I^{gr}} = \left| \left\langle \Psi_{I^{ex}, m_I^{ex}} \left| \hat{H}(A) \right| \Psi_{I^{gr}, m_I^{gr}} \right\rangle \right|^2,$$

где $\hat{H}(A)$ – оператор взаимодействия ядра с полем излучения, A – вектор-потенциал электромагнитной волны.

Относительная интенсивность γ -линий для перехода с уровня $I = 3/2$ на уровень $I = 1/2$ (^{57}Fe) определяется:

$$I_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}}(\theta) = \frac{3}{8} \cdot (1 + \cos^2 \theta),$$

$$I_{\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}}(\theta) = \frac{3}{8} \cdot \left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta \right),$$

где θ – угол между волновым вектором и главной осью тензора ГЭП.

Относительная интенсивность γ -линий для перехода с уровня $I = 7/2$ на уровень $I = 5/2$ (^{121}Sb) задается как:

$$I_{\pm\frac{7}{2}, \pm\frac{5}{2}}(\theta) = \frac{1}{4} \cdot \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

$$I_{\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{5}{2}}(\theta) = \frac{1}{14} \cdot \frac{3}{2} \sin^2 \theta,$$

$$I_{\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}}(\theta) = \frac{5}{28} \cdot \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

$$I_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}}(\theta) = \frac{1}{84} \cdot \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

$$I_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}}(\theta) = \frac{5}{42} \cdot \frac{3}{2} \sin^2 \theta,$$

$$I_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}}(\theta) = \frac{5}{42} \cdot \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

$$I_{\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}}(\theta) = \frac{1}{28} \cdot \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

$$I_{\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}}(\theta) = \frac{1}{7} \cdot \frac{3}{2} \sin^2 \theta + \frac{1}{14} \cdot \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta).$$

В случае поликристаллического образца собственные оси тензора ГЭП распределены в пространстве хаотически (равновероятно). Для расчета

интенсивностей переходов проводят усреднение по телесному углу. В случае перехода на ядрах ^{57}Fe наблюдается квадрупольный дублет с одинаковыми интенсивностями линий (Рисунок 4). Расстояние между линиями называется квадрупольное расщепление $\Delta = 2\varepsilon = \frac{e^2qQ}{2}$, где ε – квадрупольное смещение. В случае перехода на ядрах ^{121}Sb наблюдается октет (Рисунок 5), определяемый константами квадрупольного расщепления $e^2qQ_{5/2}$ и $e^2qQ_{7/2}$.

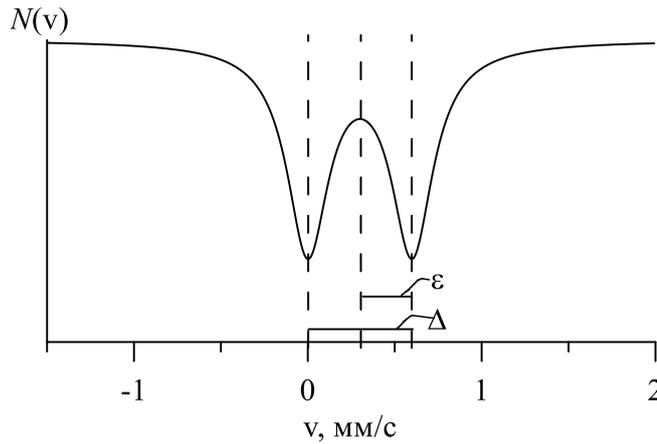


Рисунок 4. Квадрупольный дублет в мессбауэровском спектре ядер ^{57}Fe ; Δ – квадрупольное расщепление, ε – квадрупольное смещение.

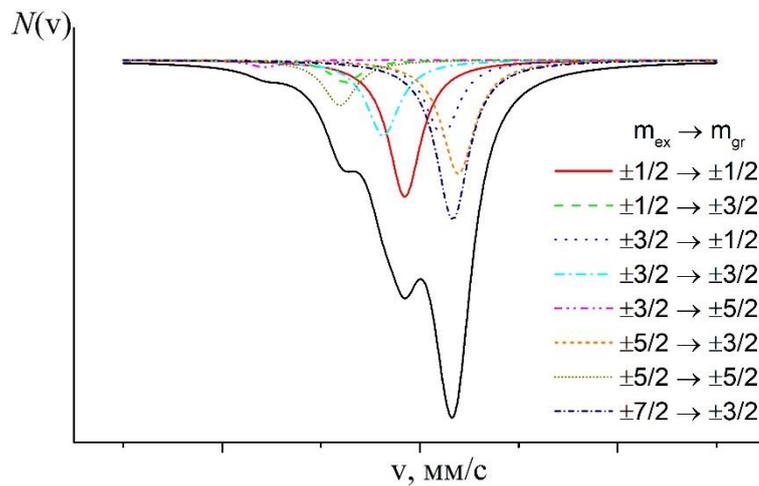


Рисунок 5. Квадрупольный октет в мессбауэровском спектре ядер ^{121}Sb .

Гамильтониан сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с внешним магнитным по отношению к нему полем:

$$\hat{H}_m = -g\mu_n \hat{I}_z \hat{H}_n,$$

где g – g -фактор ядра, μ_n – ядерный магнетон, \hat{H}_n – оператор внешнего по отношению к ядру поля. Собственные значения, определяющие дополнительную энергию ядра во внешнем магнитном поле, равны:

$$E_m = -g\mu_n m_I H_n$$

где m_I – магнитное квантовое число, $g\mu_n H_n$ – константа сверхтонкого магнитного дипольного взаимодействия. Магнитное дипольное взаимодействие полностью снимает вырождение ядерного энергетического уровня по квантовому числу m_I . Уровень расщепляется на $2I+1$ эквидистантных подуровня, разделенных интервалом $\Delta E_m = -g\mu_n H_n$ (Рисунок 6). Возможные переходы определяются правилом отбора: $\Delta m = M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$, где M – магнитное квантовое число и L – угловой момент излучения.

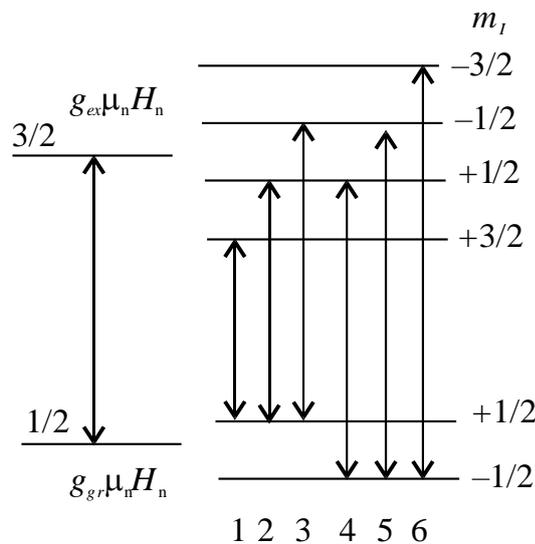


Рисунок 6. Магнитное расщепление ядерных уровней и межуровневые переходы для ядер ^{57}Fe .

В случае сверхтонкого магнитного дипольного взаимодействия на ядрах ^{57}Fe мессбауэровский спектр представляет собой зеемановский секстет с попарно равными интенсивностями линий (Рисунок 7).

Относительные интенсивности линий соотносятся как $I_{\pm\frac{3}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}}(\theta) : I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}}(\theta) : I_{\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}}(\theta) = 3(1 + \cos^2 \theta) : 4(1 - \cos^2 \theta) : (1 + \cos^2 \theta)$, где θ – угол между направлением пролета γ -квантов и направлением магнитного поля на ядре. В случае поликристаллического образца с

хаотическим распределением направлениа магнитных моментов интенсивности линий соотносятся как 3:2:1:1:2:3.

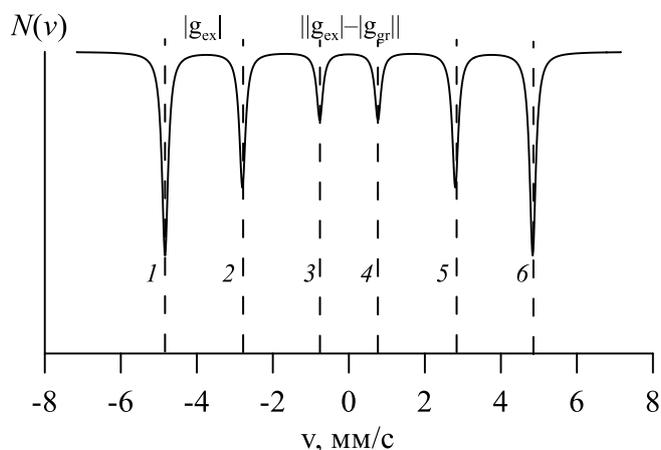


Рисунок 7. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe при наличии магнитного дипольного взаимодействия. Нумерация линий на рисунке согласуется с нумерацией переходов на Рисунок 6.

Гамильтониан комбинированного сверхтонкого взаимодействия, учитывающий магнитное дипольное и аксиально-симметричное электрическое квадрупольное взаимодействия равен

$$\hat{H}_{comb} = -g\mu_n \hat{I}_z H_n + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2]$$

Для спина $I = 3/2$ и случая, когда энергия магнитного взаимодействия существенно больше энергии электрического квадрупольного взаимодействия ($|\mu_n H_n| \gg |e^2 q Q|$) собственные значения гамильтониана сверхтонкого взаимодействия будут равны

$$E_{comb} = E_m + E_Q = -g_{ex}\mu_n m_l H_n + \frac{e^2 q Q}{4} \left(m_l^2 - \frac{5}{4} \right) \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2},$$

где α – угол между направлением ГЭП и магнитного поля на ядре.

В этом случае наряду с магнитным расщеплением возникает квадрупольное смещение энергетических уровней (Рисунок 8). Соответствующее смещение компонент мессбауэровского спектра

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}$$

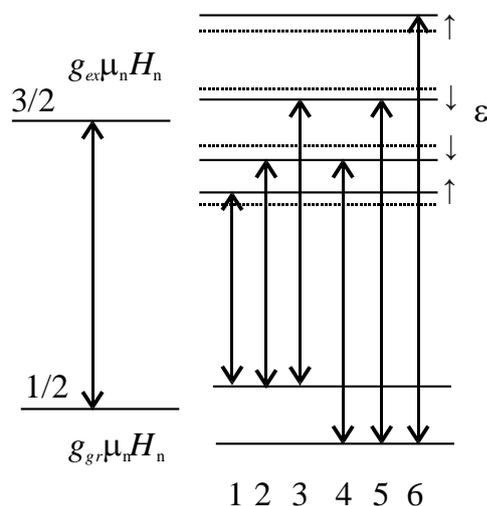


Рисунок 8. Схема ядерных уровней при комбинированном сверхтонком взаимодействии $|\mu_n H_n| \gg |e^2 q Q|$.

Мессбауэровский спектр представляет собой зеемановский секстет, у которого компоненты смещаются на одну и ту же величину квадрупольного смещения $|\epsilon|$ (Рисунок 9). При этом внешняя пара компонент смещается в одну сторону, а две внутренние пары компонент – в противоположную сторону оси доплеровских скоростей.

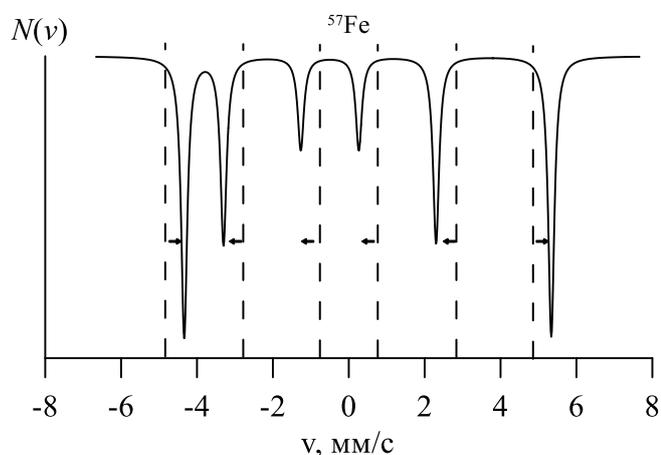


Рисунок 9. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe при комбинированном сверхтонком взаимодействии в случае $|\mu_n H_n| \gg |e^2 q Q|$.

2.2.1.2. Мессбауэровский спектрометр и дополнительное оборудование

Для проведения мессбауэровских исследований частицы, полученные в результате биогенных преобразований, растирались в яшмовой ступке с добавлением этилового спирта. После испарения спирта образцы представляли собой однородный порошок. Полученный порошок помещался

в плексигласовые боксы. В ряде случаев с целью уменьшения окисления образцов в процессе измерений был добавлен воск (Hoechst Wachs C₃₈H₇₆N₂O₂). Далее полученная смесь спрессовывалась в таблетки. Толщина образцов подбиралась таким образом, что величина видимого эффекта была максимальной, а "эффект насыщения" не оказывал влияния на экспериментальный мессбауэровский спектр.

Функциональная схема мессбауэровского спектрометра показана на Рисунок 10.

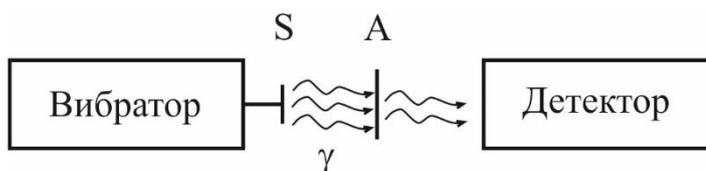


Рисунок 10. Упрощенная схема мессбауэровского спектрометра.

Она включает в себя двигающийся мессбауэровский источник (S), исследуемый образец (A) и детектор, регистрирующий количество прошедших γ -квантов как функцию скорости источника. Полученный мессбауэровский спектр несет информацию о локальном окружении атомов исследуемых изотопов.

В данной работе мессбауэровские спектры образцов были получены на спектрометре MS-1104Em и спектрометре производства WissEl в конфигурации: Mossbauer Drive Unit MRG-500, MVT-100, Proportional Counter LND-45431, Proportional Counter Preamplifier PEA-6, High-Voltage Supply HVS-2, CMCA-550) (Рисунок 11). Спектрометры работали в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений. Временная зависимость доплеровской скорости движения источника относительно исследуемого поглотителя имела «треугольную» форму. Спектры регистрировались анализатором в 1024 или 512 канала. В качестве источника γ -квантов использовался изотоп ⁵⁷Co в матрице Rh.

Для измерений мессбауэровских спектров при температурах в диапазоне от 78 – 220 К использовался малогабаритный криогенный комплекс, произведенный в ЦМИИ ВНИИФТРИ.

Мессбауэровские измерения при температуре $T = 5.5$ К проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла (JANIS RESEARCH серия SHI-850-5). Система замкнутого цикла не расходует газообразный гелий, переводя его в жидкое состояние. Гелиевый криостат позволяет проводить эксперименты в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Гелиевый криостат показан на Рисунок 12.

Мессбауэровские измерения при температуре $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Т, направленном перпендикулярно пролету γ -квантов, проводились с использованием проточного гелиевого криостата со сверхпроводящими магнитами (JANIS RESEARCH, модель 12CNDT-6T) (Рисунок 13) в Карловом университете (Прага, Чешская республика).



Рисунок 11. Фотографии мессбауэровских спектрометров *а)* MS-1104Em, *б)* производства WissEl.



Рисунок 12. Фотография гелиевого криостата SHI-850-5 совместно со спектрометром MS-1104Em.

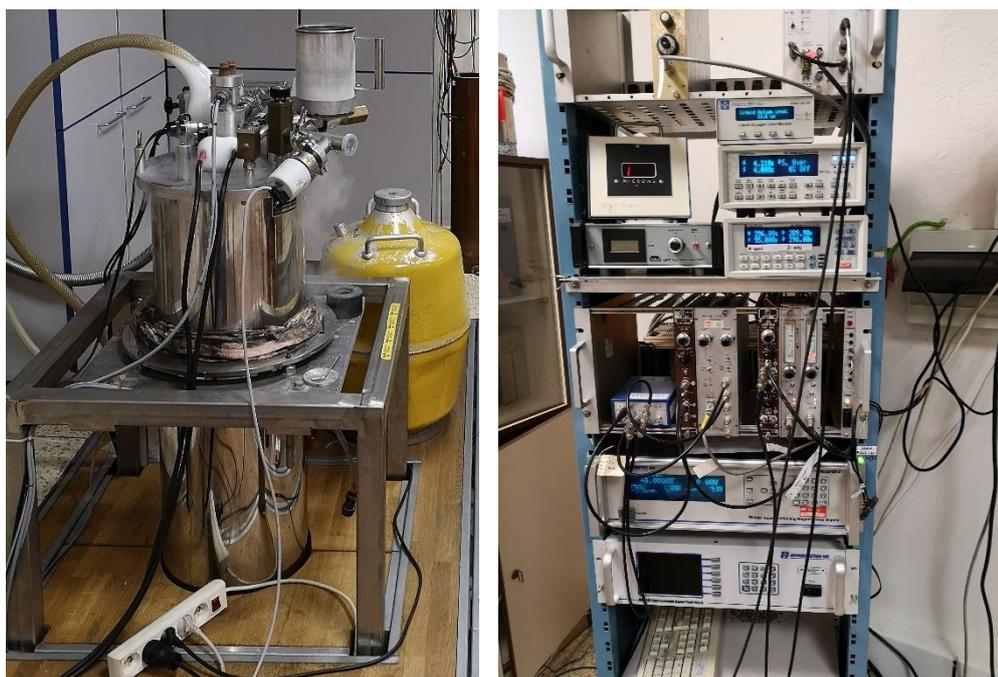


Рисунок 13. Фотография гелиевого криостата 12CNDT-6Т совместно с блоками управления температурой и магнитным полем.

Мессбауэровские исследования на ядрах ^{121}Sb были проведены д.х.н. Фабричным П.Б., д.х.н. Афанасовым М.И., к.х.н. Короленко М.В. Мессбауэровские спектры были получены на установке электродинамического типа, работающей в режиме постоянного ускорения.

Источником излучения служил $\text{Ca}^{121*}\text{SnO}_3$ с активностью 0.32 мКи. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb регистрировались с использованием пика вылета 8.5 кэВ от резонансных γ -квантов с энергией 37.2 кэВ в тонком сцинтилляторе $\text{NaI}(\text{Tl})$. Калибровка скорости проводилась при комнатной температуре с использованием поглотителя α -Fe и источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Во время измерений и источник, и образец находились в криостате при $T = 100 \text{ K}$ [203].

2.2.1.3. Методы обработки и анализа мессбауэровских спектров

Обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проводилась с помощью программы SpectrRelax [204]. Это программа позволяет проводить модельную расшифровку спектров и восстанавливать распределения сверхтонких параметров спектров. Уникальная совокупность возможностей программы SpectrRelax существенно расширяет экспериментальные возможности мессбауэровской спектроскопии, что позволило получить ряд важных результатов. В данной работе использовались такие возможности программы, как

- одновременное применение различных методов обработки и анализа;
- использование различных моделей (модель Гамильтона и модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации);
- вычисление и оценка ошибок варьируемых параметров и произвольных аналитических выражений этих параметров;
- фиксация и ограничение значений параметров моделей, наложение пропорциональных связей между параметрами и пользовательскими аналитическими выражениями;
- введение варьируемых параметров и сложных связей между параметрами различных парциальных спектров, установление границ области изменения варьируемых параметров.

Для описания формы резонансной линии спектров использовалась функция псевдо-Фойгта $W_{PV}(v)=(1-\alpha)W_L(v)+\alpha W_G(v)$, где $W_L(v)\sim\frac{1}{1+x^2}$ – функция Лоренца, $W_G(v)\sim\exp(-\frac{v-v_k^2}{\Gamma_k/2}\cdot\ln 2)$ – функция Гаусса, α – коэффициент смещения ($0\leq\alpha\leq 1$) [205]. Выбор данной функции обусловлен наиболее близкой формой линии к реальной форме резонансной линии в полученных экспериментальных спектрах. Основными факторами в выборе такой формы являлись неоднородность ядер как в матрице источника, так и в окружении поглощающих мессбауэровских ядер в исследуемых веществах.

Целью модельной расшифровки полученных мессбауэровских спектров является нахождение оптимальных значений физических параметров $\{a_i\}$, однозначно определяющих огибающую спектра. В качестве варьируемых параметров для парциальных спектров использовались величины, имеющие непосредственный физический смысл: относительная интенсивность парциальных спектров (I), сдвиг мессбауэровской линии (δ), квадрупольное смещение компонент спектра (ϵ), сверхтонкое магнитное поле (H_n), ширины резонансных линий (Γ). Поиск оптимальных значений параметров модели осуществляется в соответствии с критерием χ^2 методом Левенберга – Марквардта.

В данной работе для обработки мессбауэровских спектров суперпарамагнитных частиц (наноразмерных частиц магнетита) использовалась модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [206]. Выбор такой модели обусловлен тем, что она позволила описать все особенности спектров релаксационного типа. Данная модель не ограничена двумя z -проекциями спина частицы, как в двухуровневой модели парамагнитной релаксации. Число проекций спина на ось легчайшего намагничивания задается количеством состояний как $2S + 1$. В данной релаксационной модели варировались такие параметры, как [204]: сдвиг мессбауэровской линии (δ), квадрупольное смещение (ϵ), сверхтонкое магнитное поле (H_n), ширина резонансной мессбауэровской линии (Γ),

параметр, описывающий скорость релаксации ($\ln(R)$), релаксационный параметр, определяющий отношение энергии анизотропии к тепловой энергии ($\alpha = \frac{K_a V}{kT}$, где K_a – константа анизотропии, V – объем частицы, k – константа Больцмана, T – температура в градусах Кельвина). Рассчитанный в процессе обработки спектров релаксационный параметр α позволяет оценить диаметр частиц, в предположении их сферичности (см. п.3.3.3) [154].

В настоящей работе некоторые спектры обработаны в модели Гамильтона, в которой предполагается произвольное комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие. В этом случае полный гамильтониан взаимодействия представляется в виде [207]:

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M,$$

где

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2)],$$

$$\hat{H}_M = -g\mu_N H_n [\hat{I}_z \cos\theta + \frac{1}{2}(\hat{I}_+ e^{-i\varphi} - \hat{I}_- e^{i\varphi}) \sin\theta].$$

В формулах: I – спин ядра, \hat{I} – оператор полного спина, \hat{I}_z – оператор проекции спина, \hat{I}_+ и \hat{I}_- – лестничные операторы спина, g – гиромагнитное отношение, μ_N – ядерный магнетон, H_n – напряженность сверхтонкого магнитного поля, Q – электрический квадрупольный момент ядра, e – заряд протона, V_{zz} – наибольшая по модулю главная компонента тензора градиента электрического поля, η – параметр асимметрии, θ и φ – полярный и азимутальный углы, задающие направление сверхтонкого магнитного поля в главных осях тензора градиента электрического поля. В общем случае ядерных переходов между основным со спином $1/2$ и возбужденным со спином $3/2$ состояниями, модели Гамильтона в мессбауэровском спектре соответствуют восемь резонансных линий (октет Гамильтона).

2.2.2. Ядерное резонансное рассеяние вперед

Ядерное резонансное рассеяние вперед с помощью синхротронного излучения является временным аналогом мессбауэровской спектроскопии и используется для исследования сверхтонких взаимодействий. Преимущества данного метода связаны со свойствами синхротронного излучения, а именно, с малыми угловым и линейным размером синхротронного пучка. Поэтому метод может эффективно применяться для изучения образцов малого размера.

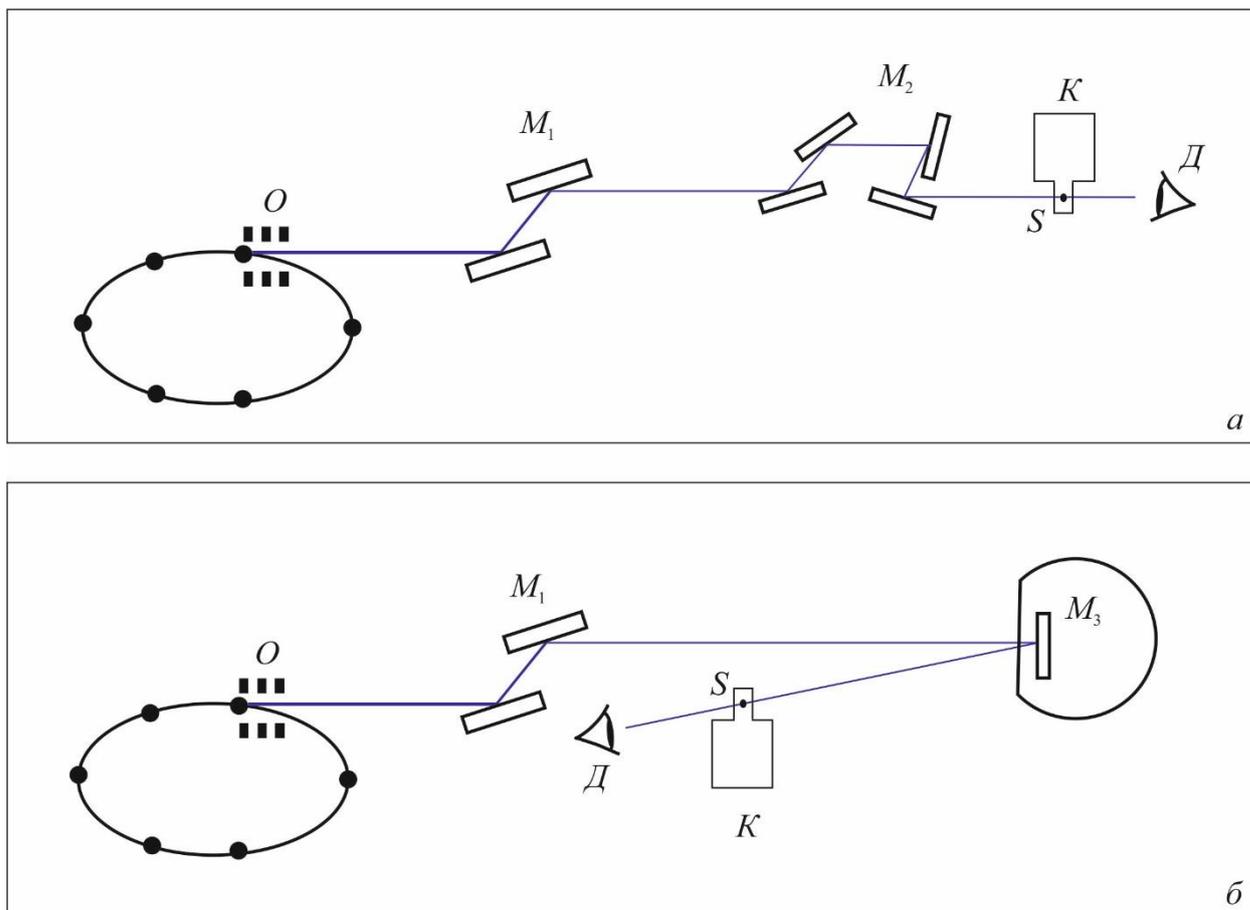


Рисунок 14. Типичная схема синхротронной станции ядерного резонансного рассеяния. O – ондулятор, M_1 – монохроматор на охлаждаемых кристаллах, M_2 – монохроматор высокого разрешения с четырьмя кристаллами кремния, M_3 – монохроматор обратного рассеяния на монокристалле сапфира, K – криостат, S – образец, D – детектор.

Типичная схема синхротронной станции ядерного резонансного рассеяния приведена на Рисунок 14. Источником синхротронного излучения (СИ) является ондулятор, установленный в электронном накопителе-синхротроне и генерирующий короткий (100 пс) электромагнитный импульс с определенной длиной волны. Излучение от ондулятора с энергетической

шириной ~ 50 эВ проходит две стадии монохроматизации с помощью монохроматора на охлаждаемых кристаллах и монохроматора высокого разрешения до энергетической ширины ~ 1 мэВ. В качестве монохроматора высокого разрешения используется монохроматор с четырьмя кристаллами кремния в отражениях высокого индекса для энергий мессбауэровских переходов ниже 30 кэВ. Для более высоких энергий переходов, в частности для перехода на ^{121}Sb используется монохроматор обратного рассеяния на монокристалле сапфира [208]. Монохроматическое излучение попадает на образец и приводит к коллективному переходу мессбауэровских ядер в возбужденное состояние. Обратный переход в основное состояние происходит с временной задержкой и приводит к переизлучению (рассеянию) в направлении вперед. Это излучение регистрируется с помощью детекторов на базе лавинных фотодиодов с временным разрешением ~ 1 нс как зависимость от времени после прихода СИ импульса. Измеренный таким образом временной спектр дает информацию о сверхтонком расщеплении мессбауэровского перехода.

Взаимосвязь энергетического и временного представления ядерного резонансного рассеяния определяется Фурье-преобразованием амплитуды рассеяния. Если известна энергетическая зависимость амплитуды резонансно рассеянного излучения $f(\omega)$, тогда при условии, что возбуждение резонансной системы происходит мгновенно (случай СИ), зависящая от времени амплитуда процесса переизлучения $f(t)$ задается выражением:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) e^{-i\omega t} d\omega.$$

Для случая одиночной резонансной линии рассеяния на ядре амплитуда рассеяния $f(\omega)$ определяется как

$$f(\omega) \sim - \frac{1}{\left(\omega - \omega_0 + \frac{i\Gamma_0}{2\hbar}\right)}$$

где ω_0 – резонансная частота, Γ_0 – естественная ширина возбужденного уровня. Интеграл для $f(t)$ вычисляется аналитически

$$f(t) \sim \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_0 + \frac{i\Gamma_0}{2\hbar}} d\omega = -ie^{-i\omega_0 t - \frac{\Gamma_0}{2\hbar} t}$$

Соответственно, временная зависимость интенсивности ядерного резонансного рассеяния вперед задается выражением:

$$I(t) = |f(t)|^2 \sim e^{-t/\tau_0}$$

где $\tau_0 = \hbar/\Gamma_0$ является средним временем жизни возбужденного состояния [209] (Рисунок 15).

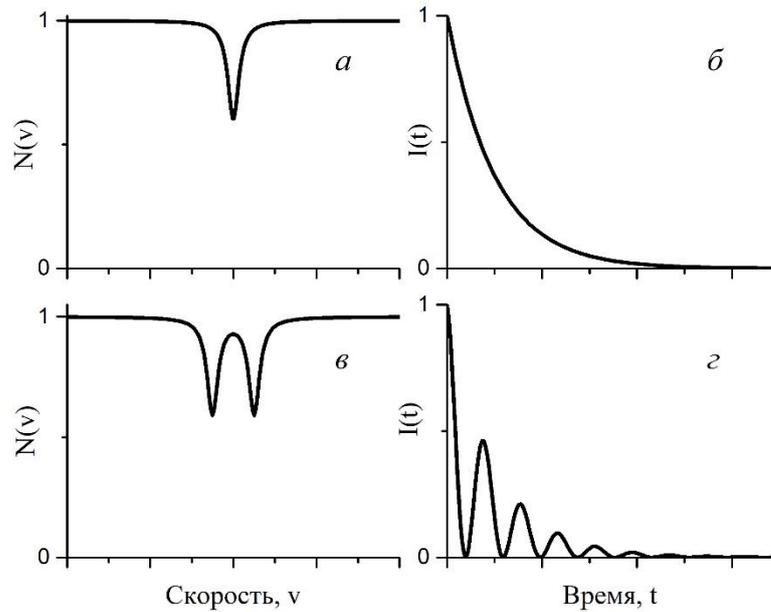


Рисунок 15. Энергетическая (а, в) и временная (б, г) зависимости интенсивности ядерного резонансного рассеяния вперед для случая синглета (а, б) и квадрупольного дублета (в, г).

Если рассеяние происходит когерентно на двух сверхтонких подуровнях с энергиями переходов $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ и одинаковой амплитудой

$$f(\omega) \sim \frac{1/2}{\left(\omega - \omega_1 + \frac{i\Gamma_0}{2\hbar}\right)} + \frac{1/2}{\left(\omega - \omega_2 + \frac{i\Gamma_0}{2\hbar}\right)}$$

то во временном спектре рассеяния возникают биения с периодом обратно пропорциональным разности частот (рис.12)

$$I(t) = |f(t)|^2 \sim e^{-t/\tau_0} \{1 + \cos((\omega_1 - \omega_2)t)\}.$$

Такие биения называют квантовыми биениями. Две частоты 1 и 2 в рассеянном излучении могут быть следствием квадрупольного расщепления уровней. В

случае расщепления на большее число сверхтонких подуровней картина квантовых биений становится сложной, поскольку происходит интерференция всех частот между собой.

В данной работе метод ядерного резонансного рассеяния вперед был использован для изучения парциальных вкладов оксидов сурьмы с помощью мессбауэровского перехода на ядрах ^{121}Sb . На Рисунок 16 приведены примеры временных спектров для оксидов сурьмы Sb_2O_3 и Sb_2O_5 , а также для смешанно-валентного оксида Sb_2O_4 .

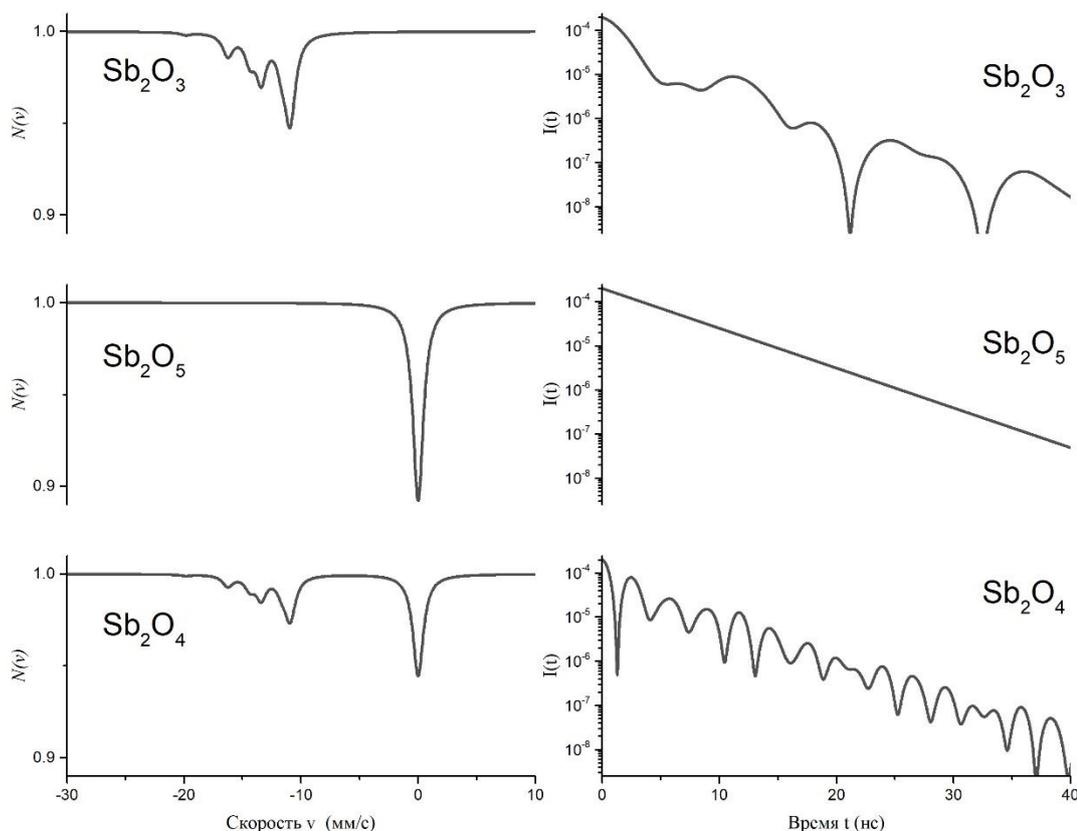


Рисунок 16. Модельные энергетические (слева) и временные (справа) спектры для оксидов сурьмы Sb_2O_3 и Sb_2O_5 , и смешанно-валентного оксида Sb_2O_4 .

Измерения спектров ядерного резонансного рассеяния вперед на станции P01 [210], синхротронного источника PETRA III, DESY в Гамбурге с использованием монохроматора обратного рассеяния (Рисунок 17) настроенного на энергию перехода на ядрах ^{121}Sb , 37.1 кэВ. Измерения проводились под руководством сотрудников станции P01. Образцы помещались в криостат, измерения проводились при температуре $T = 100$ К. Время измерения каждого спектра составляло примерно 1.5 ч. Обработка

полученных спектров проводилась с использованием программного пакета MOTIF [211].

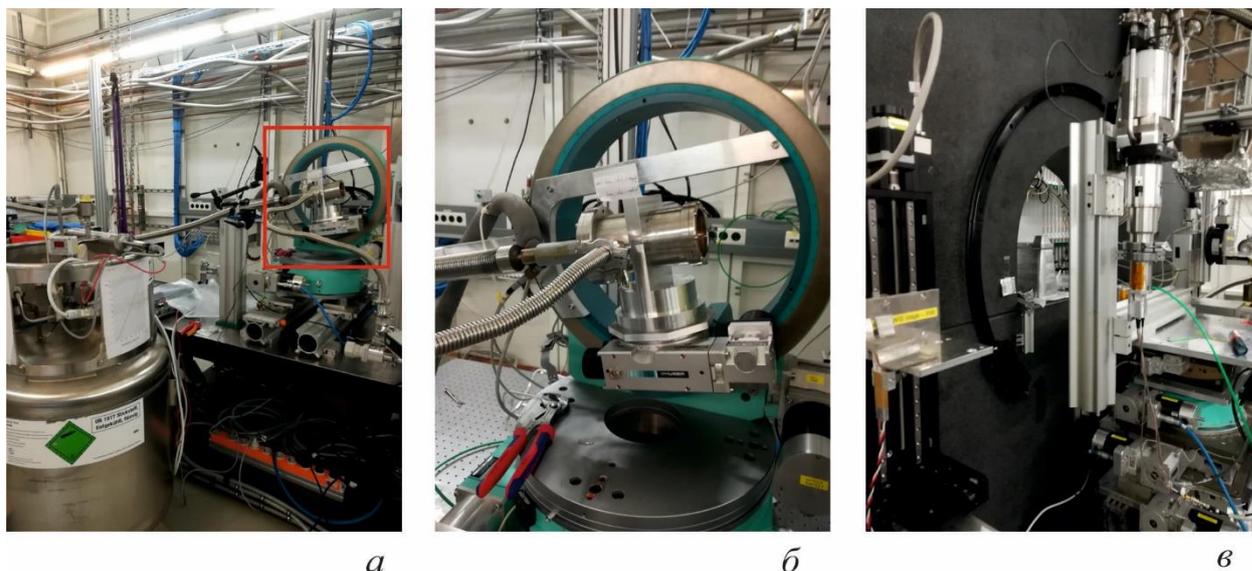


Рисунок 17. Станция P01 DESY, *а*) вид на монохроматор обратного рассеяния на монокристалле сапфира (выделен красным прямоугольником, *б*) монохроматор обратного рассеяния, *в*) гелиевый криостат.

2.2.3. Порошковая рентгеновская дифракция

В работе использовался метод порошковой рентгеновской дифракции. Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла дифракция 2θ . Геометрия, параметры и интенсивность пиков дают информацию об элементарной ячейке кристалла и функции распределения электронной плотности внутри кристалла.

Дифрактограммы измерялись на дифрактометре PANalytical Empyrean с использованием медного анода ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, рабочие режимы $I = 40 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ кВ}$) в геометрии Брегга-Брентано с использованием двухкоординатного детектора Pixel3D и системы варьируемых щелей. Фазовый анализ дифрактограмм проводился с помощью программного обеспечения HighScore Plus (PANalytical) с применением кристаллографической базы данных ICSD PDF2.

Измерения проводились на кафедре физики твердого тела под руководством д.ф.-м.н. Киселевой Т.Ю.

2.2.4. Рамановская спектроскопия

Комбинационное рассеяние света — процесс взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, то есть неупругое рассеяние света на квантовой системе (атомоме, молекуле, кристалле), сопровождающееся изменением частоты света. Это явление лежит в основе спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии).

Для получения рамановских спектров использовался сканирующий конфокальный лазерный рамановский микроспектрометр DXR (Thermo Scientific Corporation). Длина волны возбуждения 780 нм, спектральное разрешение 5 см^{-1} , диапазон измерения $34\text{--}600 \text{ см}^{-1}$. Излучение фокусировалось объективом Olympus LMPlan FLN 50X/0.75BD. Диаметр перетяжки лазерного пучка на образце составляет около 1 мкм, средняя мощность лазерного излучения на образце 5 мВ. Время записи спектра составляло 600 с. Спектры регистрировались при комнатной температуре. Для каждого образца произвольно выбирали пять точек и записывались спектры. В дальнейшем эти спектры складывались.

Измерения проводились на кафедре общей физики и волновых процессов под руководством к.ф.-м.н. Брандта Н.Н.

2.2.5. Спектроскопия электронного магнитного резонанса

Эффективным методом для изучения магнитных свойств нанообъектов на основе железа является спектроскопия электронного магнитного резонанса. Метод электронного магнитного резонанса включает в себя такие методы как: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ферромагнитный резонанс и др.

Измерения спектров ЭПР проводились при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона с частотой 9.12 ГГц, сопряжённом с персональным компьютером. Спектры записывались с использованием модуляционной частоты 100 кГц, амплитуды модуляции 10 Э, микроволновой мощности 10 мВт, шириной развертки магнитного поля 4 кЭ. Образцы в виде

мелкодисперсных порошков на дне узкой (диаметр 4 мм) кварцевой ампулы помещались в центр прямоугольного резонатора с модой TE_{102} .

Для проверки ненулевой остаточной намагниченности образцов проводилась регистрация гистерезиса микроволнового поглощения в нулевом магнитном поле. Изменение состояния образца в процессе измерений можно разделить на 4 этапа. На первом этапе образец полем спектрометра намагничивается до максимальной значения намагниченности M_{max} , направленной вдоль поля спектрометра. На втором этапе внешнее магнитное поле уменьшается до нуля, при этом образец сохраняет намагниченность M_R , направленной также как M_{max} . На третьем этапе образец поворачивается в нулевом внешнем поле на 180^0 , при этом вектор намагниченности изменяет направление на противоположное M_{max} . На четвертом этапе магнитное поля спектрометра увеличивается до значения, обеспечивающего, как и на первом этапе, намагниченность M_{max} , и затем уменьшается до нуля, при котором намагниченность M_R вновь сонаправлена с M_{max} . Таким образом, на четвертом этапе регистрация микроволнового поглощения в начале и в конце сканирования производится при различном направлении вектора остаточной намагниченности образца. Поэтому величина сигнала микроволнового поглощения в нулевом поле будет различным в начале и в конце сканирования [212].

Измерения проводились на кафедре общей физики д.ф.м.н. Кокшаровым Ю.А.

Глава 3. Исследования минералов, преобразованных анаэробными экстремофильными микроорганизмами

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{121}Sb с привлечением данных рентгенофазового анализа, ядерного резонансного рассеяния вперед, сканирующей электронной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса и рамановской спектроскопии проведены исследования минеральных фаз, полученных в результате преобразования анаэробными экстремофильными микроорганизмами синтезированных ферригидрита, магнетита, смешанновалентного оксида сурьмы и природного гидротермального сидерита. Мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe проводились при комнатной температуре ($\sim 295\text{ K}$). В ряде случаев спектры были измерены при низких температурах в диапазоне до $T = 4.2\text{ K}$, а также в присутствии внешнего магнитного поля $B = 6\text{ T}$. Такие исследования требовались для получения информации о релаксационных явлениях и оценки размера частиц. Мессбауэровские исследования на ядрах ^{121}Sb проводились при $T = 100\text{ K}$. Выбор такой температуры измерений обусловлен низкой величиной Лэмба-Мессбауэра фактора на ядрах ^{121}Sb при комнатной температуре.

3.1. Исследования синтезированного магнетита

В данной работе исследовались преобразования микроорганизмами синтезированного магнетита, который был получен для проведения экспериментов (см. раздел 2.1.1). В первую очередь необходимо было провести исследования исходного синтезированного минерала.

Образец синтезированного магнетита был исследован методом рентгеновской дифракции. В результате анализа дифрактограммы (Рисунок 18 *a*) был определен размер элементарной ячейки $a = 8.356(5)\text{ \AA}$. Полученное значение параметра a оказалось меньше, чем значение $a = 8.39\text{ \AA}$ для элементарной ячейки магнетита, сообщаемое в литературе [125]. Вероятно, такое уменьшение параметра элементарной ячейки связано с тем, что

исследуемый синтезированный магнетит является нетехиометрическим [126, 127]. Оценка области когерентного рассеяния по формуле Дебая-Шерера позволила рассчитать средний размер частиц $d = 17 \pm 3$ нм. На изображение СЭМ видно, что наночастицы синтезированного магнетита образуют агломераты (Рисунок 18 б).

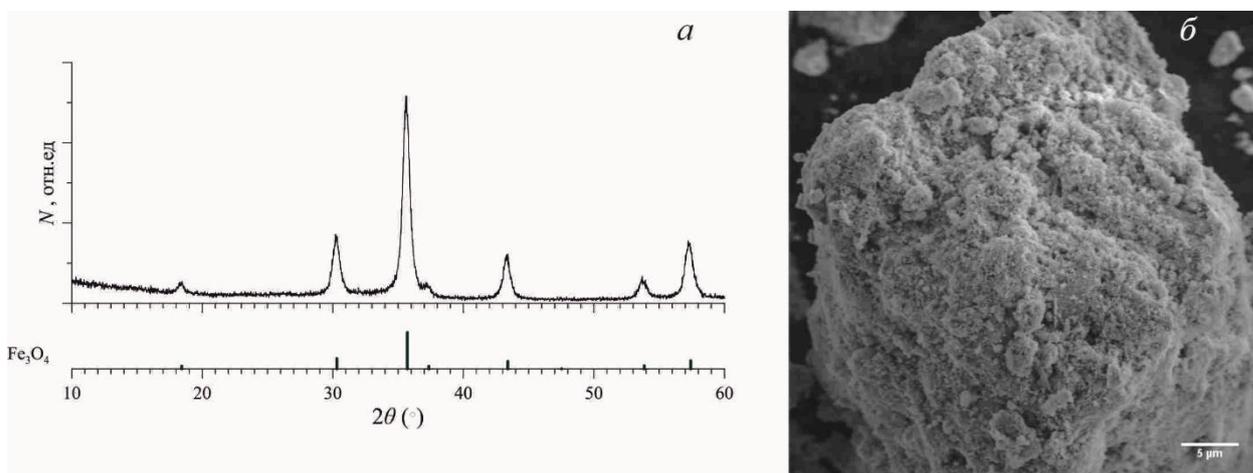
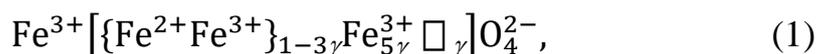


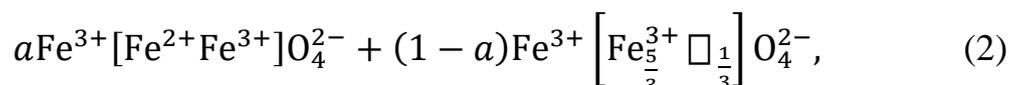
Рисунок 18. а) Дифрактограмма образца б) изображение СЭМ образца синтезированного магнетита.

Поскольку исследуемый образец является нетехиометрическим магнетитом $Fe_{3-\gamma}O_4$, его можно рассматривать как твердый раствор магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$. Химическая формула твердого раствор магнетита и маггемита записывается как [213, 214, 215]



где \square – вакансии, γ – параметр заселенности, лежащий в пределах $0 \leq \gamma \leq \frac{1}{3}$.

При $\gamma = 0$ формула соответствует чистому магнетиту Fe_3O_4 , а при $\gamma = \frac{1}{3}$ – чистому маггемиту $\gamma-Fe_2O_3$. Также нетехиометрический магнетит можно рассматривать как смесь фаз магнетита и маггемита. Тогда химическую формулу можно записать как:



где a – молярная концентрация магнетита $0 \leq a \leq 1$. При $a = 1$ формула соответствует чистому магнетиту Fe_3O_4 , а при $a = 0$ – чистому маггемиту $\gamma-$

Fe₂O₃. В данной работе полученный синтезированный образец оксида железа рассматривается как смесь фаз магнетита и маггемита.

Мессбауэровский спектр исследуемого образца синтезированного магнетита был измерен при комнатной температуре (Рисунок 19). Данный спектр имеет релаксационный вид, поэтому обработка спектра проводилась в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [206]. Для обработки и анализа данного спектра использовалась модель [214, 215], в которой трем состояниям атомов железа в магнетите Fe_A³⁺, Fe_B³⁺, Fe_B^{2.5+} соответствуют три зеемановских секстета S₁, S₂, S₃ соответственно. Особенность используемой модели заключается в используемом методе соотношения интенсивностей: в соответствии с химическими формулами (1) и (2) отношение интенсивностей парциальных спектров, соответствующих трем состояниям атомов Fe, имеет вид:

$$\frac{I(S_2)}{I(S_1)} = \frac{f_B n(S_2)}{f_A n(S_1)} = \frac{f_B}{f_A} \cdot \frac{5(1-a)}{3},$$

$$\frac{I(S_3)}{I(S_1)} = \frac{f_B n(S_3)}{f_A n(S_1)} = \frac{f_B}{f_A} \cdot 2a.$$

где f_A и f_B – вероятности эффекта Мессбауэра для атомов Fe в тетраэдрической (A) и октаэдрической позиции (B) соответственно. Значение отношения $f_B/f_A = 0.94 \pm 0.02$ [216]. Параметр заселенности a в модели варьировался в пределах от 0 до 1.

Попытки обработать спектр тремя секстетами не привели к успеху. Это связано с тем, что исследуемый образец представляет собой наночастицы магнетита разного размера. Было сделано предположение о двуимодальном распределении размера частиц, что оказалось достаточным, для описания спектра. В соответствии с предположением в модель были добавлены еще три парциальных спектра S₄, S₅, S₆, соответствующие меньшим частицам магнетита. Используемая для модельной расшифровки спектра модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, учитывает релаксационный параметр *alpha* – пропорциональный размеру частиц [154]. Установлено, что для секстетов S₄, S₅, S₆ релаксационный параметр *alpha* был на порядок

меньше этого параметра для секстетов S_1 , S_2 , S_3 . Полученные в результате обработки спектра параметры парциальных спектров приведены в Таблица 2. Таким образом, анализ спектров не позволил установить форму распределения размера частиц в образце, но позволил установить средний размер частиц 19 ± 1 нм и 12 ± 1 нм в предположении двумодального распределения.

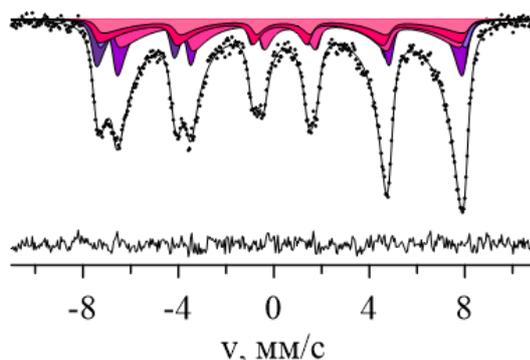


Рисунок 19. Измеренный при комнатной температуре мессбауэровский спектр образца синтезированного магнетита.

Таблица 2. Параметры парциальных спектров мессбауэровского спектра синтезированного магнетита, измеренного при комнатной температуре.

Парциальный спектр	I , %	δ , мм/с	ε , мм/с	H , кЭ	$alpha$	Γ , мм/с
S_1	16.4 ± 1.6	0.261 ± 0.015	0.003 ± 0.011	481.2 ± 1.1	11.9 ± 1.2	0.390 ± 0.021
S_2	9.8 ± 0.1	0.388 ± 0.027	-0.006 ± 0.016	479.3 ± 1.5		$= \Gamma_1$
S_3	19.1 ± 0.1	0.666 ± 0.007	-0.002 ± 0.006	452.2 ± 0.7		$= \Gamma_1$
S_4	19.8 ± 1.6	$= \delta_1$	$= \varepsilon_1$	$= H_1$	3.3 ± 0.3	$= \Gamma_1$
S_5	11.8 ± 0.1	$= \delta_2$	$= \varepsilon_2$	$= H_2$		$= \Gamma_1$
S_6	22.9 ± 0.1	$= \delta_3$	$= \varepsilon_3$	$= H_3$		$= \Gamma_1$

Поскольку исследуемый образец представляет собой смесь фаз магнетита и маггемита, то важной задачей являлась оценка относительного содержания маггемита в образце. Используемая модель обработки спектра нестехиометрического магнетита позволила определить параметр a . Для нахождения связи этого параметра с долей атомов Fe, находящихся в форме магнетита Fe_3O_4 и в форме маггемита $\gamma-Fe_2O_3$, введем α и β соответственно:

$$\alpha \equiv \frac{n_{\text{Fe}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{n_{\text{Fe}}},$$

$$\beta \equiv \frac{n_{\text{Fe}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)}{n_{\text{Fe}}}.$$

Здесь: n_{Fe} – полное число атомов Fe, находящихся в твердом растворе или смеси фаз; $n_{\text{Fe}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ – число атомов Fe, находящихся в форме магнетита Fe_3O_4 ; $n_{\text{Fe}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ – число атомов Fe, находящихся в форме маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом доли атомов железа α и β связаны параметром a :

$$\alpha_a = \frac{9a}{8+a}, \quad (3)$$

$$\beta_a = 1 - \alpha = \frac{8(1-a)}{8+a}. \quad (4)$$

Полученное в процессе обработки спектра исследуемого образца синтезированного магнетита значение параметра заселенности a позволило оценить долю атомов Fe, находящихся в структуре маггемита $\beta_a = 0.355 \pm 0.015$.

Доля атомов Fe, находящихся в структуре маггемита также была рассчитана с использованием экспериментальной зависимости среднего значения сдвига мессбауэровской линии от параметра заселенности

$$\beta_\delta = 1 - \alpha_\delta = 1 - \frac{\bar{\delta} - \delta_0}{m}. \quad (5)$$

где $\delta_0 = 0.3206(22)$ мм/с и $m = 0.2136(76)$ мм/с [213]. Рассчитав значение среднего сдвига мессбауэровской линии для спектра исследуемого образца $\bar{\delta} = 0.458 \pm 0.002$ мм/с, и принимая во внимание экспериментальную зависимость (5), была рассчитана доля атомов Fe в структуре маггемита $\beta_\delta = 0.352 \pm 0.008$.

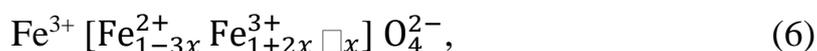
Рассчитанные двумя способами значения доли атомов железа в структуре маггемита близки друг к другу. Данные значения рассчитывались двумя независимыми методами. Это позволяет сделать вывод, что предложенная в настоящей работе модель обработки спектра наночастиц разного размера нестехиометрического магнетита (или смеси магнетита и

маггемита), может быть использована для определения относительного содержания магнетита и маггемита в образце.

При комнатной температуре мессбауэровский спектр исследуемого образца имеет релаксационный вид. Кроме того, при комнатной температуре в магнетите наблюдается Вerveевский механизм, что не позволяет наблюдать в спектре парциальный спектр, параметры которого соответствуют Fe^{2+} ионам железа в структуре магнетита.

Для более детального анализа образца были измерены спектры при температуре $T = 4.2$ К и при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Т, направленном перпендикулярно пролету γ -квантов. Выбранная температура измерений ниже температуры блокировки $T_{Б} = 107$ К [132] и температуры Вerveя $T_{V} = 120$ К исследуемых магнетита и маггемита [125, 130]. К настоящему времени для обработки низкотемпературных спектров магнетита нет устоявшейся модели. В литературе представлены модели, состоящие из четырех и более парциальных спектров [144, 217, 218, 219, 220].

При рассмотрении нестехиометрического магнетита ниже перехода Вerveя химическую формулу удобнее представить в следующем виде [134]:



здесь x – общее количество вакансий в структуре шпинели (параметр заселенности), лежащий в пределах $0 \leq x \leq 1/3$. При $x = \frac{1}{3}$ формула соответствует маггемиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при $x = 0$ – магнетиту Fe_3O_4 . Параметр заселенности x можно выразить через параметр a , входящий в формулу (2):

$$x = \frac{1-a}{3}. \quad (7)$$

В данном случае доля атомов Fe, находящихся в структуре маггемита в смеси магнетит/маггемит, может быть выражена через x и записана как

$$\beta_x = 1 - \alpha = 1 - \frac{9 \cdot (1-3x)}{8 + (1-3x)}. \quad (8)$$

В данной работе, опираясь на данные работ [218, 219, 220], для обработки низкотемпературных спектров магнетита использовалась модель, состоящая из пяти секстетов $S_1 - S_5$, соответствующих ионам железа в

структуре магнетита. Секстет S_1 соответствует атомам Fe^{3+} в тетраэдрической позиции, два секстета S_2 и S_3 соответствуют атомам Fe^{3+} в октаэдрических позициях, а два секстета S_4 и S_5 соответствуют атомам Fe^{2+} в октаэдрических позициях. Модельная расшифровка проводилась с использованием зеемановских секстетов со стандартным набором параметров. В соответствии с химической формулой (6) отношение интенсивностей парциальных спектров, соответствующих различным состояниям атомов Fe, имеет вид:

$$I_2 = (1 + 2x)I_1 - I_3,$$

$$I_4 = (1 - 3x)I_1 - I_5.$$

Такие выражения для соотношений интенсивностей были добавлены в модель. Относительные интенсивности I_1, I_3, I_5 – варьировались. Параметр заселенности x варьировался от 0 до 1/3. Отношение вероятности эффекта Мессбауэра для атомов Fe в тетраэдрической (А) и октаэдрической позиции (В) составит 0.99 ± 0.01 при температуре $T = 4.2$ К [216], и не учитывалось в данной модели.

Мёссбауэровский спектр образца синтезированного магнетита, был измерен при $T = 4.2$ К в присутствии внешнего магнитного поля, приложенного перпендикулярно пролету γ -квантов (Рисунок 20). Сверхтонкие параметры спектра представлены в Таблица 3. Эффективное магнитное поле в области расположения ядра для атома железа, находящегося в А-подрешетке, является суммой сверхтонкого и внешнего магнитных полей и разностью этих полей для В-подрешетки. Таким образом, внешнее магнитное поле “расщепляет” компоненты спектра и позволяет достоверно определить количество атомов железа в А и В-подрешетках. Мессбауэровский спектр исследуемого образца, измеренный при $T = 4.2$ К, в остутствии внешнего магнитного поля оказывается неинформативным (Рисунок 20, Таблица 3), так как параметры всех парциальных спектров сильно коррелируют друг с другом. Это не позволяет достоверно определить параметр заселенности.

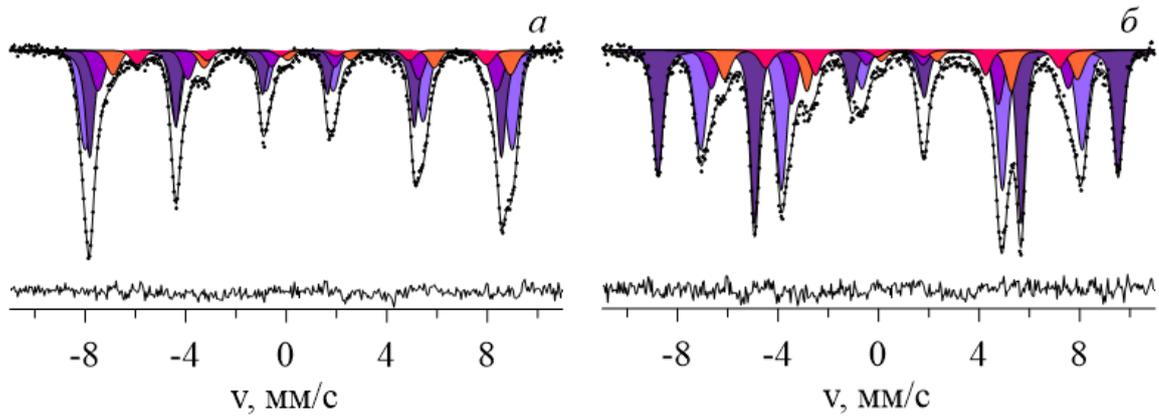


Рисунок 20. Мессбауэровские спектры образца синтезированного магнетита, измеренные при температуре а) $T = 4.2$ К и б) $T = 4.2$ К и во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл, приложенном перпендикулярно пролету гамма-квантов.

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров образца синтезированного магнетита. Спектры измерены при температуре $T = 4.2$ К и при температуре $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Т, приложенном перпендикулярно пролету гамма-квантов.

Условия измерений	Парц. спектр	I , %	δ , мм/с	ε , мм/с	H , кЭ	Γ , мм/с
$T = 4.2$ К	S_1	35.4 ± 0.4	0.371 ± 0.002	0.005 ± 0.002	567.6 ± 0.2	0.468 ± 0.010
	S_2	34.5 ± 0.4	0.519 ± 0.004	-0.011 ± 0.003	470.5 ± 0.5	0.579 ± 0.014
	S_3	13.5 ± 0.7	0.547 ± 0.011	-0.099 ± 0.009	440.1 ± 1.2	$= \Gamma_2$
	S_4	10.3 ± 0.2	1.048 ± 0.014	-0.163 ± 0.013	435.4 ± 1.1	$= \Gamma_2$
	S_5	6.3 ± 0.4	1.108 ± 0.019	0.234 ± 0.018	362.4 ± 1.6	$= \Gamma_2$
$T = 4.2$ К, $B = 6$ Т	S_1	35.8 ± 0.4	0.359 ± 0.005	0.010 ± 0.003	507.7 ± 0.3	0.433 ± 0.011
	S_2	35.7 ± 0.4	0.509 ± 0.005	-0.016 ± 0.005	526.6 ± 0.6	0.620 ± 0.016
	S_3	14.5 ± 0.7	0.556 ± 0.013	-0.118 ± 0.009	491.5 ± 1.4	$= \Gamma_2$
	S_4	8.8 ± 0.1	1.158 ± 0.020	-0.148 ± 0.018	490.2 ± 1.8	$= \Gamma_2$
	S_5	5.2 ± 0.4	0.948 ± 0.023	0.234	430.5 ± 1.8	$= \Gamma_2$

Полученное в процессе обработки низкотемпературных спектров значение параметра заселенности x позволило оценить долю атомов Fe, находящихся в структуре маггемита β_x (см. формулу 8). Доля атомов Fe, находящихся в структуре маггемита β_δ была рассчитана также другим

способом, используя полученное в процессе обработки значение среднего сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$ и экспериментальную зависимость

$$\beta_{\delta} = 1 - \alpha_{\delta} = 1 - \frac{\bar{\delta} - \delta_2(1 - (\frac{T}{T_0})^2) - \delta_0(\frac{T}{T_0})^2}{(\delta_2 - \delta_1)(1 - (\frac{T}{T_0})^2) + m(\frac{T}{T_0})^2}, \quad (9)$$

где $T = 4.2$ К, $T = 295$ К, $(\frac{T}{T_0})^2 = 0.0002$, $\delta_0 = 0.3206(22)$ мм/с, $\delta_1 = 0.647(02)$ мм/с, $\delta_2 = 0.435(02)$ мм/с, $m = 0.2136(76)$ мм/с [213].

Оба значения β_x , β_{δ} , рассчитанные для спектра, измеренного при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле, больше этих значений, рассчитанных для спектра, полученного при комнатной температуре. Значение β_x больше значения β_{δ} . Следует учитывать, что значение доли атомов железа, рассчитанное для спектров, измеренных при $T = 4.2$ К, имеет большую ошибку порядка 10%.

Таблица 4. Значения параметров, рассчитанные для полученных при различных условиях мессбауэровских спектров образца синтезированного оксида железа. Значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a , доли атомов железа в структуре маггемита: β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига (см. формулу 9), β_x – рассчитано, используя формулу (8).

Условия измерений	a , параметр заселенности	$\bar{\delta}$, мм/с	β_x	β_{δ}
RT	0.62±0.02	0.46±0.02	0.36±0.02	0.35±0.02
$T = 4.2$ К, $B = 6$ Т	0.47±0.02	0.56±0.02	0.50±0.02	0.40±0.02

Таким образом, исследуемый образец представляет собой смесь магнетита и маггемита со средним размером частиц ($d \sim 17 \pm 3$ нм).

Возможность оценить содержание маггемита оказывается важной при исследовании преобразований синтезированного нестехиометрического магнетита микоорганизмами. Стоит отметить, что мессбауэровский спектр частиц размером менее 5 нм смеси магнетита и маггемита имеет вид парамагнитного дублета при комнатной температуре. Параметры такого

спектра близки к параметрам атомов железа в структуре ферригидрита. В случае многофазных образцов, содержащих как магнетит, так и ферригидрит анализ спектров при комнатной температуре сильно затруднен.

В данной работе предложена модель обработки измеренных ниже температуры блокировки мессбауэровских спектров образцов, представляющих смесь наночастиц магнетита и маггемита, которая позволяет оценить относительное содержание маггемита в смеси магнетита и маггемита.

3.2. Оценка относительного содержания магнетита и маггемита в образцах, полученных в результате преобразования синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus*

Исследование процесса биотрансформации синтезированного ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus*, проведенное ранее [57], показало, что в результате такого процесса формируются новые минеральные фазы: сидерит и смесь частиц магнетита и маггемита. Целью данного эксперимента являлась оценка количества магнетита и маггемита сформированного бактерией *G. ferrihydriticus* на 24 день (E_1) и на 114 день (E_2) инкубации в среде, содержащей ферригидрит ($n_{\text{Fe(III)}} = 50 \text{ мМ}$).

Мёссбауэровские исследования образцов E_1 и E_2 проводились при комнатной температуре (Рисунок 21). Для обработки полученных спектров использовалась модель, состоящая из трех квадрупольных дублетов D_1, D_2, D_3 . Значения сверхтонких параметров парциальных спектров D_1 и D_2 , полученные в результате модельной расшифровки, могут соответствовать параметрам парциальных спектров Fe^{3+} как в структуре ферригидрита, так и в структуре малых частиц магнетита (Таблица 5). Параметры третьего парциального спектра D_3 соответствуют параметрам спектра Fe^{2+} в структуре сидерита. Относительная интенсивность этого дублета больше для спектра образца E_2 , чем для спектра образца E_1 . Мёссбауэровские исследования при комнатной температуре позволили установить, что в процессе восстановления ионов железа в структуре ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus* формируется сидерит, относительное содержание которого увеличивается с увеличением времени инкубации.

В более ранних исследованиях было установлено, что в результате трансформации ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus* происходит образование мелких суперпарамагнитных частиц смеси магнетита и маггемита [59, 221]. Для проверки наличия суперпарамагнитных частиц в образцах были проведены низкотемпературные исследования.

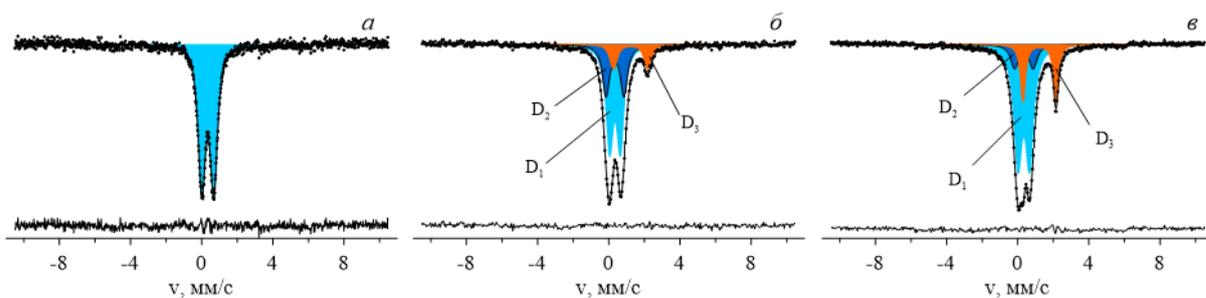


Рисунок 21. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры контрольного образца – *a* и опытных образцов (*б*) E_1 и (*в*) E_2 , полученных в результате преобразований ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus*.

Таблица 5. Параметры мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, контрольного образца и образцов E_1 и E_2 , полученных в результате преобразований ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus*.

Образец	Парц. спектр	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\varepsilon, \text{мм/с}$	$\Gamma, \text{мм/с}$
контроль	D_1	100	0.343 ± 0.001	0.338 ± 0.001	0.49 ± 0.01
E_1	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	0.49 ± 0.01
E_2	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

Мёссбауэровские спектры образцов E_1 и E_2 , измерялись при температуре $T = 4.2 \text{ К}$ во внешнем магнитном поле $B = 6 \text{ Т}$, приложенном перпендикулярно пролету γ -квантов (Рисунок 22). 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. Параметры пяти секстетов $S_1 - S_5$ соответствуют параметрам парциальных спектров, соответствующих ионам железа в структуре магнетита (подробнее описано в п.3.1.). Параметры распределения соответствуют двухвалентным атомам железа в структуре сидерита. Кроме

того, в модель был добавлен парциальный спектр (Fh), восстановленный из модели для экспериментального спектра контрольного образца ферригидрита [221].

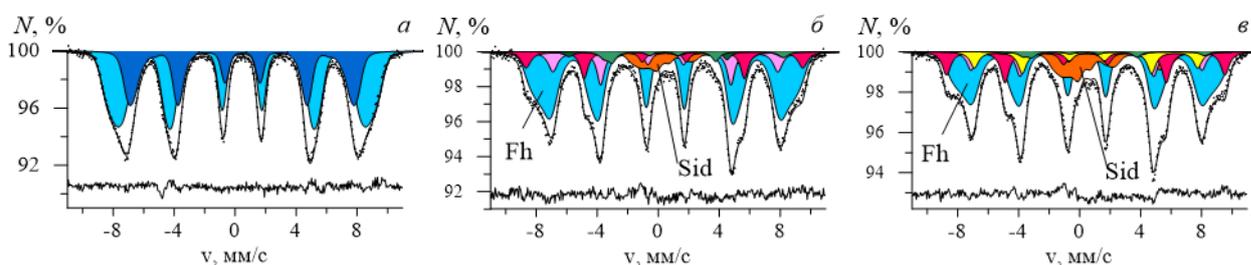


Рисунок 22. Измеренные при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле ($B = 6$ Т), приложенном перпендикулярно пролету γ -квантов мессбауэровские спектры контрольного образца – а и опытных образцов (б) E_1 и (в) E_2 , полученных в результате преобразований ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus*.

В спектрах образцов, полученных при комнатной температуре, не наблюдалось присутствие зеемановских секстетов, соответствующих атомам железа в структуре магнетита и маггемита. Однако анализ спектра при $T = 4.2$ К позволил выявить наличие парциальных спектров, относящихся к смеси частиц магнетита и маггемита. Такое поведение при различных температурах вызвано суперпарамагнитной природой данных частиц. Мессбауэровский анализ позволил установить, что размер сформированных частиц магнетита и маггемита не превышает 5 нм [144, 222, 223]. Таким образом, парциальные спектры D_1 и D_2 в спектрах, полученных при комнатной температуре, соответствуют не только ферригидриту, но и фазе, содержащей малые частицы смеси магнетита и маггемита.

В результате обработки спектров для секстетов S_1 – S_5 рассчитаны значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a . Кроме того, доля атомов железа в структуре маггемита рассчитана двумя способами: $\beta_{\bar{\delta}}$ – используя значение среднего сдвига, β_a – используя значение параметра заселенности (Таблица 6). Поскольку для спектра образца E_1 значение $\bar{\delta}$ больше, чем для спектра образца E_2 , можно утверждать, что в образце E_1 содержится больше магнетита, чем в образце E_2 . Рассчитанные значения доли атомов железа в структуре маггемита оказались меньше для образца E_1 , что

свидетельствует об увеличении относительного содержания маггемита к 114 дню инкубации бактерии.

Таблица 6. Значения параметров, рассчитанные для мессбауэровских спектров образцов E_1 и E_2 . Значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a , доли атомов железа в структуре маггемита: β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига, β_a – рассчитано, используя значение параметра заселенности

Образец	a	$\bar{\delta}$, мм/с	β_{δ}	β_a
E1	0.12 ± 0.02	0.59 ± 0.01	0.24 ± 0.07	0.32 ± 0.07
E2	0.27 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.69 ± 0.04	0.71 ± 0.03

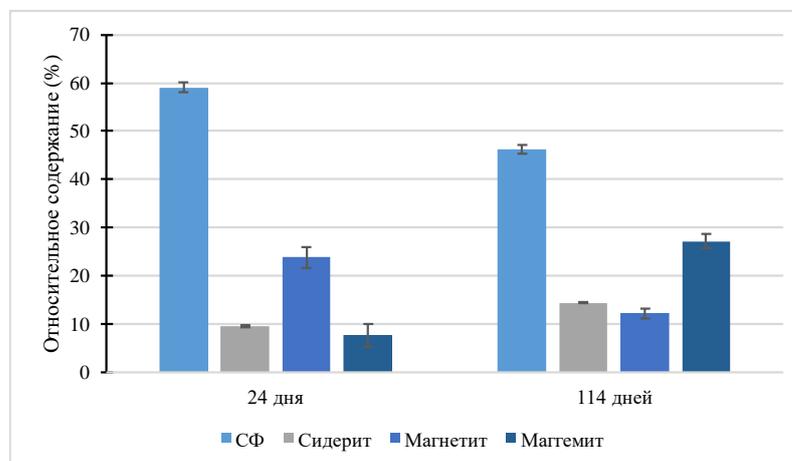


Рисунок 23. Диаграмма относительного содержания фаз в образцах, полученных на 24 и 114 день биотрансформации ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus*.

Анализ низкотемпературных мессбауэровских спектров позволил рассчитать относительного содержания различных фаз в исследуемых образцах (Рисунок 23). Из диаграммы видно, что количество исходного ферригидрита уменьшается, а содержание вновь образованного сидерита и смеси магнетита и маггемита увеличивается. Однако $46.3 \pm 0.9\%$ исходного ферригидрита остается непреобразованным даже через 114 дней инкубации бактерии. Более того, со временем увеличивается относительное содержание маггемита. Вероятно, это не связано с жизнедеятельностью бактерии, а обусловлено внешними факторами.

3.3. Мессбауэровские исследования процессов преобразования минералов железа бактерией *Fuchsiella ferrireducens*

Целью экспериментов было исследование новообразованных железосодержащих фаз, полученных в результате трансформаций синтезированного ферригидрита, магнетита или природного гидротермального сидерита бактерией *Fuchsiella ferrireducens* (штамм Z-7101^T) в присутствии этанола, добавленного в качестве донора электронов. Данные минералы были выбраны поскольку, в структуре синтезированного ферригидрита содержатся только атомы Fe³⁺, в структуре синтезированного магнетита – атомы Fe³⁺ и Fe²⁺ и в структуре сидерита – атомы Fe²⁺. Следовательно, ферригидрит может выступать в качестве акцептора электронов в окислительно-восстановительных реакциях, осуществляемых *F. ferrireducens*; магнетит – в качестве акцептора и(или) донора; сидерит – в качестве донора. Таким образом, целью биологического эксперимента было выяснить способность исследуемой бактерии осуществлять восстановление и/или окисление минералов железа в анаэробных условиях.

Исследуемый микроорганизм, относится к группе гомоацетогенных бактерий. В присутствии карбонатов в качестве акцепторов и этанола в качестве донора электронов в минеральной среде ацетат (CH₃COOH) является единственным продуктом жизнедеятельности таких бактерий.

3.3.1. Трансформация синтезированного ферригидрита

Целью биологического эксперимента было выяснить способность *F. ferrireducens* диссимиляционной железоредукции синтезированного ферригидрита ($n_{\text{Fe(III)}} = 90 \text{ мМ}$) за счет окисления этанола (50 мМ), т.е. ферригидрит выступал в качестве акцептора электронов, а этанол – в качестве донора. Инкубацию стерильных и опытных образцов проводили в течении 10 дней при $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$.

Мессбауэровские исследования контрольного абиогенного образца, и опытных образцов двух повторностей, были проведены при комнатной

температуре. Анализ мессбауэровского спектра контрольного образца показал, что солевой состав среды не приводит к трансформации минерала. Мессбауэровские спектры опытных образцов обеих повторностей оказались идентичны друг другу (Рисунок 24). Для обработки спектров была выбрана модель, состоящая из трех дублетов (D_1 , D_2 , D_3) и одного зеемановского секстета в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации (S). Параметры парциальных спектров представлены в Таблица 7.

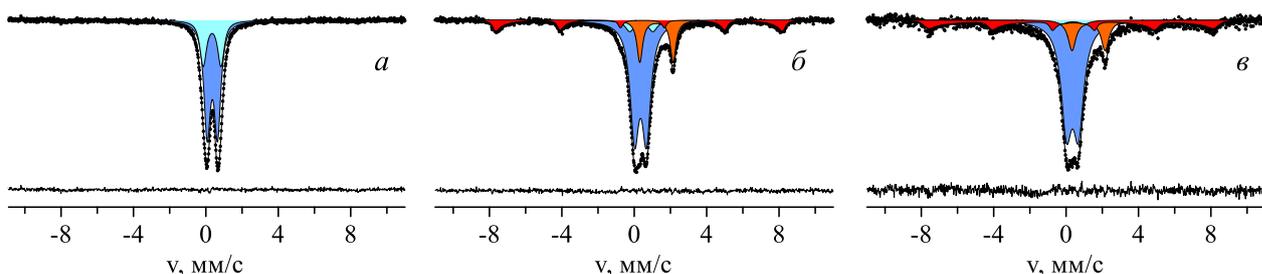


Рисунок 24. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов *a*) контрольного образца; образцов *б*) первой повторности, *в*) второй повторности, полученных в результате роста бактерии *F. ferrireducens* с этанолом, как донором электронов.

Таблица 7. Параметры мессбауэровских спектров, измеренных при $T = 300$ К, контрольного и опытных образцов, полученных в процессе роста бактерии *F. ferrireducens* с этанолом, как донором электронов

Образец	Парц. спектр	I , %	δ , мм/с	ε , мм/с	H , кЭ	Γ , мм/с
Конт роль	D_1	71.0 ± 1.0	0.358 ± 0.001	0.285 ± 0.002		0.436 ± 0.004
	D_2	29.0 ± 1.0	0.344 ± 0.001	0.491 ± 0.004		$=\Gamma_{D1}$
Оп.1	D_1	64.2 ± 1.0	0.347 ± 0.001	0.326 ± 0.003		0.587 ± 0.007
	D_2	6.4 ± 1.0	0.391 ± 0.009	0.639 ± 0.029		$=\Gamma_{D1}$
	D_3	15.8 ± 0.3	1.228 ± 0.002	0.920 ± 0.002		0.377 ± 0.007
	S	13.6 ± 0.3	0.358 ± 0.004	-0.094 ± 0.004	497 ± 1	0.250^*
Оп.2	D_1	62.8 ± 4.0	0.355 ± 0.003	0.329 ± 0.007		0.716 ± 0.030
	D_2	2.2 ± 4.0	0.391 ± 0.009	0.639 ± 0.029		$=\Gamma_{D1}$
	D_3	13.5 ± 0.8	1.242 ± 0.006	0.913 ± 0.006		0.517 ± 0.032
	S	21.4 ± 1.2	0.345 ± 0.017	-0.065 ± 0.017	508 ± 4	0.250^*

* фиксированные значения

Мессбауэровские параметры дублетов D_1 и D_2 соответствуют трехвалентным атомам железа. Эти парциальные спектры могут относиться, как к исходному ферригидриту, так и к суперпарамагнитным частицам магнитоупорядоченной фазы. Параметры дублета D_3 соответствуют

параметрам спектра двухвалентных атомов железа в структуре сидерита FeCO_3 . Секстет S может соответствовать трехвалентным атомам железа как в структуре гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и в структуре маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для проверки присутствия суперпарамагнитных частиц в образце были проведены мессбауэровские исследования этого образца при температуре $T = 82$ К. Поскольку эти измерения проводились через несколько месяцев после исследований при комнатной температуре, спектр исследуемого образца был повторно измерен при комнатной температуре (Рисунок 25 а). Анализ параметров спектра показал, что произошло незначительное увеличение (около 6%) относительного содержания трехвалентных атомов железа за счет окисления атомов Fe^{2+} в структуре сидерита (Таблица 8). Сформированный в процессе роста бактерии сидерит демонстрирует способность к окислению на воздухе, в отличие от природного сидерита. Спектр данного образца при температуре $T = 82$ К (Рисунок 25 б) имеет ярко выраженный релаксационный вид. Для обработки этого спектра была использована модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов (D_1 и D_3), двух зеемановских секстетов (S_1 и S_2) и распределения сверхтонкого магнитного поля в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации (S_d). Квадрупольный дублет D_1 соответствует трехвалентным атомам железа и может, как и в случае комнатных измерений, относиться к исходному ферригидриту или к суперпарамагнитным частицам магнитоупорядоченной фазы. Дублет D_3 также соответствует двухвалентным атомам железа в структуре сидерита. При уменьшении температуры измерения до $T = 82$ К интенсивность дублета D_1 значительно уменьшается. При этой температуре отсутствует дублет D_2 , однако наблюдается появление секстетов S_2 и S_d (Рисунок 25 б, Таблица 8). Такие изменения в спектре обусловлены суперпарамагнитным поведением частиц магнитоупорядоченной фазы. Параметры секстета S_1 соответствуют атомам железа в структуре гематита, а S_2 – маггемита [157]. Оба парциальных спектра соответствуют крупным (более 100 нм) частицам магнитоупорядоченной

фазы. Атомам железа в структуре более мелких частиц маггемита и гематита соответствует секстет S_d с относительной интенсивностью $\sim 70\%$.

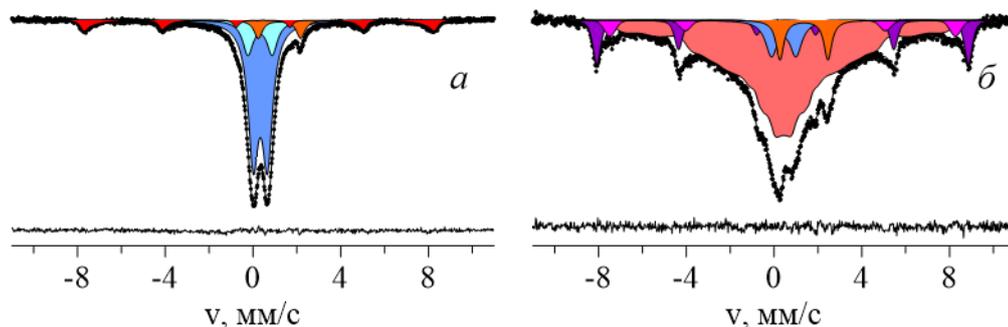


Рисунок 25. Измеренные а) при комнатной температуре, б) при $T = 82$ К мессбауэровские спектры состаренного образца, полученного в результате роста бактерии *F. ferrireducens* в присутствии этанола.

Таблица 8. Параметры мессбауэровских спектров, измеренных при $T=300$ К и $T = 82$ К, состаренного образца, полученных в процессе роста бактерии с добавлением ацетата

Условия Изменений	Парц. спектр	I , %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H , кЭ	Γ , мм/с
$T = 300$ К	D_1	65.0 ± 1.8	0.336 ± 0.002	0.323 ± 0.005		0.576 ± 0.007
	D_2	16.5 ± 1.8	0.322 ± 0.003	0.555 ± 0.020		$=\Gamma_{D_1}$
	D_3	7.2 ± 0.3	1.208 ± 0.005	0.966 ± 0.004		0.460 ± 0.018
	S	11.3 ± 0.3	0.369 ± 0.004	-0.090 ± 0.004	501 ± 1	0.250^*
$T = 82$ К	D_1	7.5 ± 0.8	0.438 ± 0.007	0.559 ± 0.007		0.658 ± 0.005
	D_3	5.7 ± 0.3	1.360 ± 0.005	1.092 ± 0.006		0.431 ± 0.016
	S_1	11.2 ± 0.6	0.471 ± 0.003	-0.082 ± 0.003	525 ± 1	0.431 ± 0.011
	S_2	4.9 ± 1.0	0.455 ± 0.009	-0.062 ± 0.009	489 ± 2	0.623 ± 0.040
	$S[d]$	70.7 ± 1.1	0.435 ± 0.009	-0.004 ± 0.009	$322 \pm 15^{**}$	0.194^*

* фиксированные значения

** указано среднее значение для распределения

Проведенные исследования позволили установить, что алкалофильная бактерия *F. ferrireducens* способна осуществлять диссимиляционную железоредукцию синетзированного ферригидрита, путем окисления этанола, в результате чего происходит восстановление атомов Fe^{3+} в структуре исходного минерала. Вследствие этого процесса формируется сидерит и магнитоупорядоченная фаза, содержащая трехвалентные атомы железа. Сформировавшаяся магнитоупорядоченная фаза является смесью крупных (более 100 нм) и более мелких частиц гематита и маггемита. По-видимому, в

процессе роста бактерии происходило восстановление атомов Fe^{3+} в структуре исходного ферригидрита с образованием смеси сидерита и магнетита, который в дальнейшем окислялся с образованием гематита или маггемита.

3.3.2. Трансформация синтезированного магнетита

Целью биологического эксперимента было выяснить способность *F. ferrireducens* использовать магнетит в энергодающей реакции хемосинтеза. Для исследования процессов преобразования магнетита бактерией *F. ferrireducens* в минеральную среду были добавлены синтезированный магнетит ($n_{\text{Fe(III)}} = 45 \text{ мМ}$) и этанол (50 мМ). Магнетит содержит как атомы Fe^{2+} , так и атомы Fe^{3+} , таким образом в данном эксперименте он может выступать и в качестве донора, и в качестве акцептора электронов. Этанол, как и в предыдущих случаях, являлся альтернативным магнетиту донором электронов. Альтернативным магнетиту акцептором электронов в эксперименте выступал карбонат, входящий в состав среды (см. пункт 2.1.2).

Методом мессбауэровской спектроскопии был исследован контрольный абиогенный образец (*K*) и образцы двух повторностей (O_1, O_2), полученные в результате роста бактерии. Контрольный и опытный образцы были повторно исследованы спустя 14 месяцев (K_c, O_{1c}) после хранения на воздухе с целью исследования устойчивости образцов к воздействию кислорода.

Полученные при комнатной температуре мессбауэровские спектры контрольного и опытных образцов были обработаны в модели, состоящей из шести зеемановских секстетов и квадрупольного дублета рис.23 *a – в*. Три зеемановских секстета (S_1, S_2, S_3) соответствуют частицам смеси магнетита/маггемита, а три других парциальных спектра (S_5, S_6, S_7) – меньшим частицам этой смеси (см.п.3.1). Квадрупольный дублет (D_1), добавленный в модель обработки, может соответствовать атомам Fe^{3+} как в структуре ферригидрита, так и в структуре малых частиц смеси магнетита и маггемита.

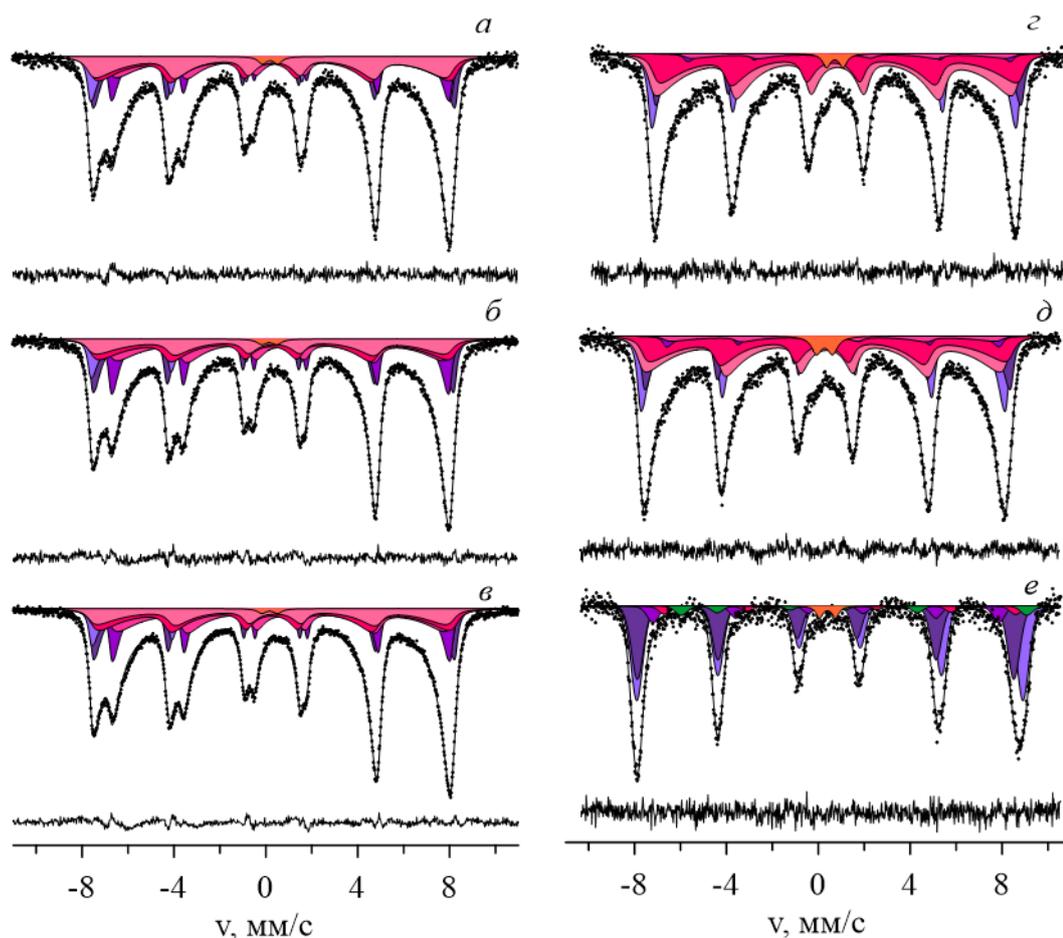


Рисунок 26. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры образцов а) K , б-в) O_1 , O_2 , г) K_c и д) O_{1c} ; е) мессбауэровский спектр, измеренный при $T = 82$ К, образца O_{1c} .

Для всех спектров были рассчитаны значения среднего сдвига мессбауэровской линии, параметр заселенности a и доля атомов Fe, находящихся в структуре маггемита, двумя способами: β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига, β_a – рассчитано, используя значение параметра заселенности (таблица 9). Рассчитанные разными способами значения β_a и β_{δ} близки друг к другу для всех спектров. Анализ результатов обработки показал, что значения среднего сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$, а также параметра заселенности больше для спектров опытных образцов, чем для спектра контрольного образца. Относительное содержание маггемита уменьшается в случае опытных образцов. Следовательно, можно сделать вывод, что происходит восстановление атомов железа Fe^{3+} до состояния Fe^{2+} .

Таблица 9. Значения параметров, рассчитанные для мессбауэровских спектров контрольного и опытных образцов. Значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a , доля атомов железа в структуре маггемита β_{δ} , β_a (β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига, β_a – рассчитано, используя значение параметра заселенности)

Образец	$\bar{\delta}$, мм/с	a	β_a	β_{δ}
К	0.426±0.002	0.443±0.005	0.528±0.006	0.505±0.010
O ₂	0.443±0.002	0.533±0.005	0.436±0.003	0.428±0.006
O ₁	0.442±0.002	0.534±0.003	0.438±0.005	0.432±0.008
K _c	0.366±0.002	0.081±0.005	0.910±0.006	0.788±0.008
O _{1c}	0.358±0.002	0.104±0.006	0.884±0.007	0.825±0.008

Данные образцы были исследованы спустя 14 месяцев хранения на воздухе. Визуально можно заметить (Рисунок 26 *г-д*), что в спектрах состаренных образцов пропала линия, характерная ионам Fe^{2.5+} в октаэдрической позиции. Анализ спектров показал, что увеличилась доля атомов железа в структуре маггемита (Таблица 9). Это свидетельствует о том, что в процессе хранения на воздухе в этих образцах произошло окисление атомов железа Fe²⁺ в структуре магнетита с образованием маггемита.

Для установления парамагнитной фазы, соответствующей дублету D_1 , был измерен спектр опытного образца (O_{1c}) при $T = 81$ К (Рисунок 26 *е*). Такая температура находится ниже температуры блокировки для наночастиц магнетита и маггемита [132]. Это означает, что если данный парциальный спектр соответствует малым частицам магнетита и маггемита, то при $T = 81$ К будет наблюдаться магнитное расщепление. Так как в спектре, измеренном при $T = 81$ К, присутствует парамагнитный дублет ($I = 2.08 \pm 0.02\%$) с параметрами, соответствующими трехвалентным атомам железа ($\delta = 0.40 \pm 0.01$ мм / с и $\epsilon = 0.35 \pm 0.01$ мм / с), можно заключить, что ферригидрит присутствует в образце.

Мессбауэровские исследования преобразований магнетита показали лишь минимальные изменения ($\sim 7 \pm 1 \%$), за счет восстановления атомов железа в структуре маггемита и ферригидрита, присутствовавших в качестве примеси в исходном магнетите. Магнетит является стабильной фазой в условиях экспериментов (низкий Eh и высокий pH) [224]. Это означает, что как его восстановление, так и его окисление термодинамически невыгодно. Наблюдаемый в процессе эксперимента рост *F. ferrireducens* был обусловлен присутствием в среде карбонатов, которые она использовала в качестве акцепторов электронов, осуществляя типичную для гомоацетогенных бактерий реакцию восстановления карбонатов, за счет окисления этанола, приводящее к образованию ацетата.

3.3.3. Трансформация гидротермального сидерита

Целью биологического эксперимента было исследование возможности окисления *F. ferrireducens* двухвалентных ионов железа, входящих в состав природного гидротермального сидерита (200 мг) в присутствии этанола (50 мМ), как альтернативного донора. Акцептором являлся карбонат, присутствующий в среде (см. пункт 2.1.2).

Исследования контрольного образца сидерита в стерильной среде, инкубированной в условиях эксперимента не выявили изменений в структуре данного минерала, равно как и образования новых минеральных фаз (Рисунок 27 а). Анализ спектра показал, что компоненты квадрупольного дублета имеют неодинаковые интенсивности ($I_2/I_1 = 1.06 \pm 0.01$), что вероятно связано с текстурированностью образца [225]. Для проверки данного предположения был получен спектр данного образца, для которого нормаль к поверхности составляла характерный угол $\theta = 54.74^\circ$ с направлением пролета γ -квантов (Рисунок 27 б). Анализ спектра показал, что, действительно, произошло изменение в соотношении интенсивностей компонент в спектре. В данном случае интересующее нас соотношение оказалось равно единице. Таким образом, можно утверждать, что асимметрия линий вызвана эффектом

текстурированности образца. Значения сверхтонких параметров ($\delta = 1.23 \pm 0.01$ мм / с, $\varepsilon = 0.89 \pm 0.01$ мм / с) характерны для значений параметров атомов железа в структуре сидерита [157, 158, 167].

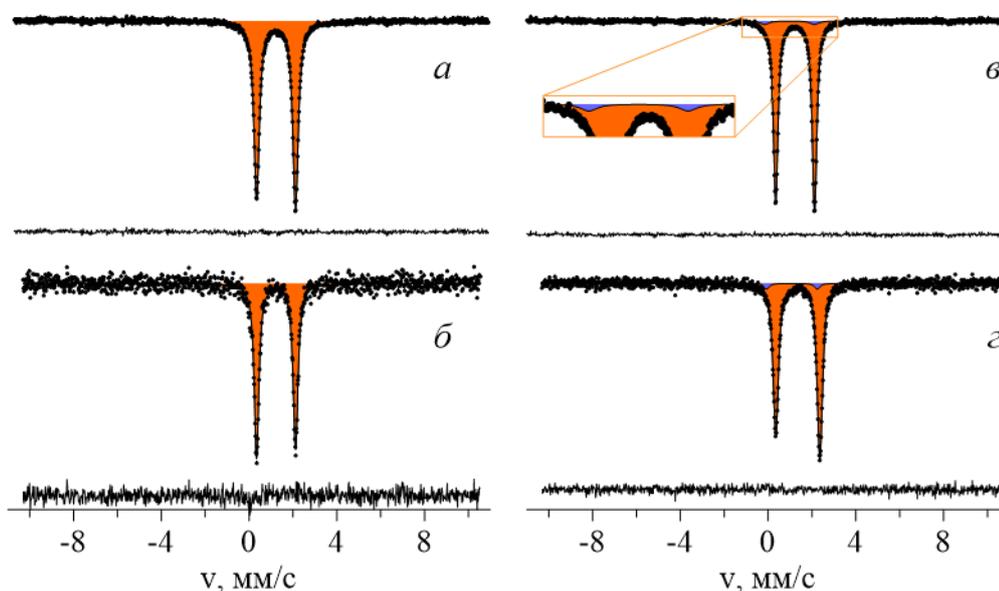


Рисунок 27. Мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 295$ К, *а* – контрольного образца, *б* – контрольного образца, для которого нормаль к поверхности составляла угол $\theta = 54.74^\circ$ с направлением пролета γ -квантов, *в* – опытного образца, полученного в результате роста бактерии *F. ferrireducens* в присутствии этанола; *г* – мессбауэровский спектр опытного образца, измеренный при $T = 82$ К.

Во время роста бактерий в присутствии этанола сидерит изменял свой цвет от светло-коричневого до темно-серого, что являлось косвенным свидетельством его трансформации под воздействием бактерии. На Рисунок 27 *в* представлен мессбауэровский спектр опытного образца. Данный спектр был обработан в модели, состоящей из двух квадрупольных дублетов (D_1 , D_2). Параметры дублета D_1 , включая отношение интенсивностей, аналогичны параметрам Fe^{2+} в структуре сидерита контрольного образца. Второй квадрупольный дублет D_2 соответствует атомам Fe^{2+} в структуре новой фазы, образовавшейся в процессе роста бактерии. Сверхтонкие параметры парциального спектра D_2 ($\delta = 0.978 \pm 0.032$ мм/с, $\varepsilon = 1.132 \pm 0.032$ мм/с) близки к параметрам атомов железа в структуре сидерита. Для более детального исследования был измерен мессбауэровский спектр опытного образца при температуре $T = 82$ К (Рисунок 27 *г*). Как и ожидалось, эти измерения не

показали существенных изменений в спектре. Стоит отметить, что в контрольном и экспериментальных образцах не было обнаружено парциальных спектров, с параметрами характерными для катионов Fe^{3+} .

В данном эксперименте карбонат был единственным акцептором электронов для *Fuchsiella ferrireducens*, а сидерит и этанол могли быть использованы в качестве донора электронов. Видимые изменения окраски сидеритового осадка и анализ мессбауэровских спектров опытных образцов позволяют сделать вывод, что произошла некоторая биогенная трансформация исходного гидротермального сидерита. Небольшое количество ($I = 3.4 \pm 0.7\%$) новой образованной фазы позволяет утверждать, что в данном случае этанол был основным донором электронов, хотя преобразования сидерита все же имели место и были связаны с жизнедеятельностью бактерии. Мессбауэровские исследования выявили, что новообразованная фаза, содержала только атомы Fe^{2+} . Вероятно, это связано с тем, что во время роста бактерии сидерит сначала окислялся, но затем эта новая фаза превращалась в другую, структура которой близка к сидериту.

3.4. Исследования процессов преобразования минералов железа синтрофной культурой бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus “Contubernalis alkalaceticum”*

Целью биологических экспериментов являлась демонстрация возможности синтрофного роста алкалафильных бактерий: *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Candidatus “Contubernalis alkalaceticum”* [78] на минералах железа, в которых железо присутствовало в различных степенях окисления: Fe^{3+} – ферригидрит (раздел 3.3.1), Fe^{3+} , Fe^{2+} – магнетит (раздел 3.3.2); Fe^{2+} – природный гидротермальный сидерит (раздел 3.3.3) с этанолом в качестве субстрата для *C. “C. alkalaceticum”*. *C. “C. alkalaceticum”* – облигатно синтрофная бактерия, не способная расти в отсутствие партнера, осуществляющего окисление водорода, образующегося при сбраживании этанола. Эту функцию в эксперименте осуществляла железоредуцирующая бактерия *Geoalkalibacter ferrihydriticus*, способная к использованию водорода в качестве донора электронов, а синтезированный ферригидрит в качестве акцептора электронов. Также было исследовано влияние времени инкубации на трансформацию минералов и формирование новых минеральных фаз.

3.4.1. Эксперимент с синтезированным ферригидритом

В данном эксперименте проверялась возможность синтрофного роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *C. “C. alkalaceticum”*. В качестве акцептора электронов для *G. ferrihydriticus* использовался синтезированный ферригидрит (СФ), а этанол (20 мМ) мог использоваться *C. “C. alkalaceticum”* в качестве субстрата, а также служить донором электронов для *G. ferrihydriticus*. Были исследованы образцы, полученные на 5-й день (E_1) и 34-й день (E_2) инкубации бактерий. Мессбауэровские спектры контрольного абиогенного образца и опытных образцов измеряли при комнатной температуре, при $T = 82 \text{ K}$ и 5.5 K .

Мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре приведены на Рисунок 28. Значения сверхтонких параметров, полученные при расшифровке спектров, представлены в Таблица 10. Для обработки спектра

контрольного образца (Рисунок 28 а) использовалась модель, состоящая из одного квадрупольного дублета. Для обработки спектра опытного образца E_1 в модель был добавлен еще один дублет (Рисунок 28 б). Параметры этого дублета соответствуют атомам Fe^{2+} в структуре сидерита [157, 158, 167]. Для обработки спектра образца E_2 , использовалась модель, состоящая из четырех дублетов (Рисунок 28 в), парциальный спектр D_1 соответствует атомам Fe^{3+} в структуре ферригидрита, D_2 соответствует атомам Fe^{2+} в структуре сидерита. Сравнение спектров экспериментальных образцов показало, что относительный вклад дублета D_2 увеличился для спектра образца E_2 , полученного при более длительном времени культивирования бактерий. Три других парциальных спектра имеют параметры, близкие к мессбауэровским параметрам атомов Fe в структуре оксигидрокарбоната железа (зеленой ржавчины) – минерала, содержащего атомы Fe^{2+} и Fe^{3+} [226]. Значения параметров дублета D_3 соответствуют атомам Fe^{3+} , а D_4, D_5 – атомам Fe^{2+} в структуре кристалла зеленой ржавчины.

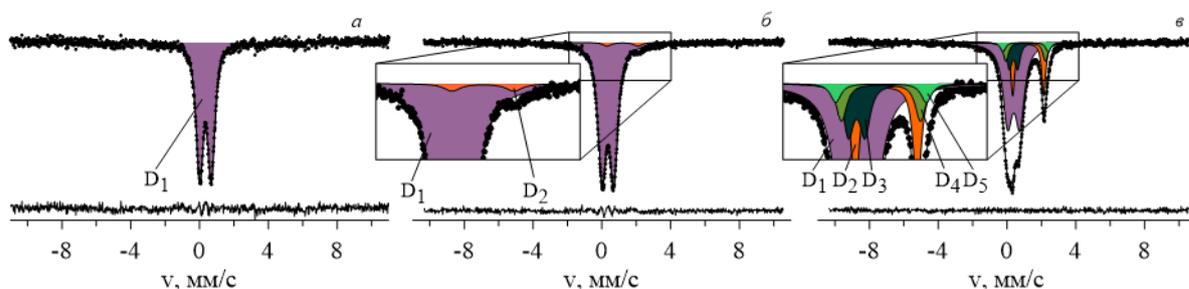


Рисунок 28. Мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре: (а) контрольного абиогенного образца СФ; опытных образцов, полученных на (б) 5-й день; (в) 34-й день инкубации синтрофной культуры на СФ.

Важно отметить, что значения сдвига мессбауэровской линии и ширины линии дублета D_1 в спектрах опытных образцов больше соответствующих значений в спектре контрольного образца. Это может быть связано с тем, что в процессе трансформации ферригидрита бактериями образовалась новая фаза, состоящая из суперпарамагнитных частиц смеси магнетита и маггемита. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров, соответствующих этой фазе и фазе ферригидрита, очень близки друг к другу при комнатной

температуре. Ранее [57] формирование малых частиц смеси магнетита и маггемита было обнаружено в аналогичных экспериментах при росте бактерии в присутствии ферригидрита.

Таблица 10. Параметры измеренных при комнатной температуре мессбауэровских спектров контрольного образца и опытных образцов, полученных на 5-й и 34-й дни инкубации синтрофной культуры на СФ

Образец	Парц. спектр	I , %	δ , мм/с	ε , мм/с	Γ , мм/с
контроль	D_1	100	0.343 ± 0.001	0.338 ± 0.001	0.497 ± 0.004
E_1	D_1	96.8 ± 0.6	0.351 ± 0.001	0.340 ± 0.002	0.574 ± 0.003
	D_2	3.2 ± 0.6	1.185 ± 0.040	1.054 ± 0.040	$=\Gamma_{D_1}$
E_2	D_1	59.5 ± 4.0	0.390 ± 0.010	0.354 ± 0.022	0.664 ± 0.015
	D_2	17.8 ± 2.1	1.231 ± 0.003	0.901 ± 0.004	0.281 ± 0.011
	D_3	10.6 ± 4.0	0.373 ± 0.013	0.238 ± 0.012	0.361 ± 0.034
	D_4	8.0 ± 2.1	1.080 ± 0.015	1.149 ± 0.023	$=\Gamma_{D_3}$
	D_5	4.0 ± 1.1	$=\delta_{D_4}$	1.316 ± 0.032	$=\Gamma_{D_3}$

Для проверки предположения о формировании суперпарамагнитных частиц и получения более подробной информации об образцах были проведены мессбауэровские исследования при низких температурах.

Мессбауэровские спектры экспериментальных образцов, полученные при $T = 82$ К, представлены на Рисунок 29. В отличие от спектров, измеренных при комнатной температуре, в обоих спектрах опытных образцов (E_1 , E_2), измеренных при 82 К, можно видеть появление секстета релаксационного типа. Значения сверхтонких параметров этого секстета (S) (Таблица 11), соответствуют смеси малых частицы магнетита и маггемита. Размер этих сформированных частиц, рассчитанный при анализе мессбауэровских спектров, составляет не более 3 нм. Примечательно, что относительное количество малых частиц уменьшилось вдвое в образце, полученном на 34-й день инкубации бактерий. Парциальные спектры D_3 , D_4 , D_5 можно интерпретировать так же, как для спектров, полученных при комнатной температуре. Относительные интенсивности ($I_{D_3} = 8.8 \pm 1.1\%$, суммарная относительная интенсивность дублетов D_4 и D_5 равна $16.3 \pm 1.7\%$) и значения параметров этих парциальных спектров хорошо совпадают со значениями,

полученными в исследованиях при комнатной температуре, и литературными данными [227].

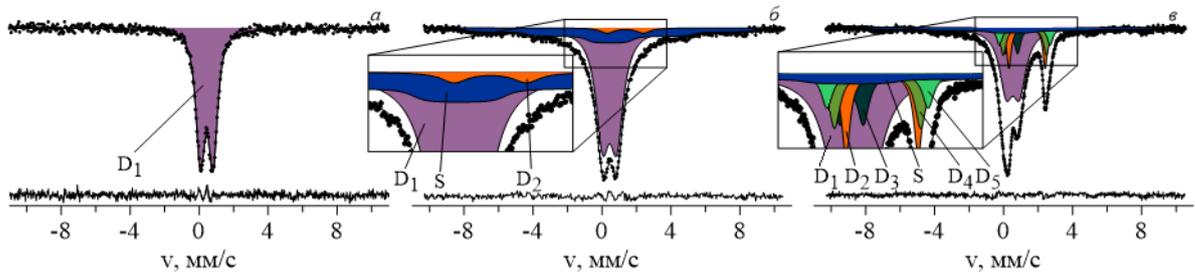


Рисунок 29. Мессбауэровские спектры, измеренные при температуре $T = 82$ К: (а) контрольного абиогенного образца СФ; опытных образцов, полученных на (б) 5-й день; (в) 34-й день инкубации синтрофной культуры на СФ.

Таблица 11. Параметры измеренных при температуре $T = 82$ К мессбауэровских спектров контрольного образца и опытных образцов, полученных на 5-й и 34-й дни инкубации синтрофной культуры на СФ

Образец	Парц. спектр	I , %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H , кЭ	Γ , мм/с
контроль	D_1	100	0.438 ± 0.002	0.363 ± 0.001	–	0.629 ± 0.004
E1	D_1	66.9 ± 1.1	0.444 ± 0.002	0.408 ± 0.002	–	0.937 ± 0.008
	D_2	3.3 ± 0.4	1.355^*	1.048^*	–	$=\Gamma_{D_1}$
	S	29.8 ± 1.2	0.454 ± 0.040	0.000^*	512.8 ± 6.0	0.680 ± 0.140
E2	D_1	49.7 ± 1.5	0.531 ± 0.005	0.382 ± 0.008	–	0.937^*
	D_2	11.6 ± 1.9	1.355 ± 0.005	1.048 ± 0.005	–	0.308 ± 0.015
	D_3	8.8 ± 1.1	0.474 ± 0.020	0.339 ± 0.020	–	0.393 ± 0.021
	D_4	10.0 ± 1.7	1.225 ± 0.004	1.249 ± 0.016	–	$=\Gamma_{D_3}$
	D_5	6.3 ± 0.6	$=\delta_{D_4}$	1.468 ± 0.012	–	$=\Gamma_{D_3}$
	S	13.6 ± 0.8	0.454^*	0.000^*	512.8^*	0.680^*

* фиксированные значения параметров.

На Рисунок 30 приведены мессбауэровские спектры образцов, измеренные при $T = 5.5$ К. При этой температуре все мультиплеты в спектрах претерпевают магнитное сверхтонкое расщепление. Это усложняет модельную расшифровку из-за необходимости использования распределения сверхтонких параметров и решения полного гамильтониана, учитывающего комбинированное электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия.

Спектр контрольного образца был обработан в рамках модели полного гамильтониана с одновременным восстановлением распределения сверхтонких параметров $S_1[d]$ (Рисунок 30 а). Асимметрия линий в спектре

обусловлена присутствием ионов железа как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях [228]. Спектр E_1 обрабатывался в рамках модели состоящей из одного распределения $S_1[d]$ и двух зеемановских секстетов S_2 и S (Рисунок 30 б), соответствующих сидериту и наночастицам соответственно. Важно, что для мелких частиц магнетита и маггемита при температуре $T = 5.5$ К не наблюдается релаксации магнитного момента, так как значение температуры блокировки таких частиц $T_B = 45$ К [132]. Поэтому для обработки спектров использовался стандартный зеемановский секстет, в отличие от модели для спектров, полученных при $T = 82$ К.

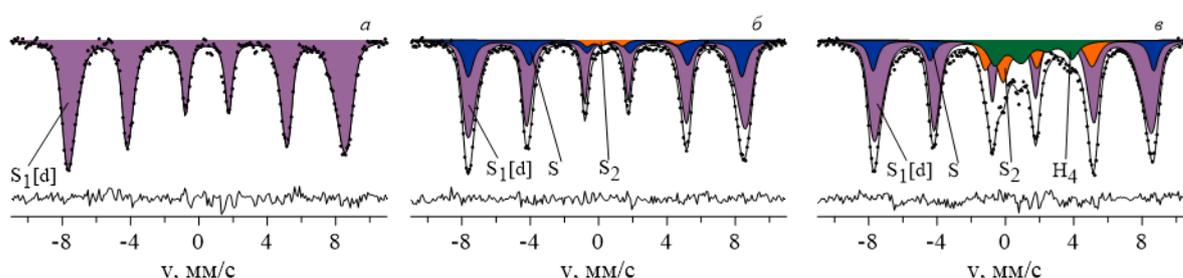


Рисунок 30. Мессбауэровские спектры, измеренные при температуре $T = 5.5$ К: (а) контрольного абиогенного образца СФ; опытных образцов, полученных на (б) 5-й день; (в) 34-й день инкубации синтрофной культуры на СФ.

В спектрах экспериментальных образцов был определен только один парциальный спектр, соответствующий магнитоупорядоченной фазе (смесь магнетита и маггемита). Параметры парциального спектра (S) близки к параметрам маггемита. Вероятно, это связано с малым размером частиц (~ 3 нм), и существенным окислением магнетита на поверхности частиц [229] [230]. Секстет S_2 соответствует атомам железа в структуре сидерита. Относительное содержание магнитоупорядоченной фазы уменьшилось вдвое в образце, полученном на 34-й день инкубации бактерий, что хорошо коррелирует с исследованиями при температуре 82 К. Для улучшения качества обработки спектра E_2 в модель был добавлен гамильтониан H_4 с параметрами, показанными в **Ошибка! Неверная ссылка закладки.**, соответствующими атомам железа в структуре кристалла зеленой ржавчины (Рисунок 30 в). Качество спектра не позволяет различить все линии октета, однако

полученные параметры хорошо согласуются с литературными данными [186]. Значение относительного содержания атомов Fe^{2+} в структуре кристалла зеленой ржавчины не противоречит исследованиям при более высоких температурах.

Таблица 12. Параметры измеренных при температуре $T = 5.5$ К мессбауэровских спектров контрольного образца и опытных образцов, полученных на 5-й и 34-й дни инкубации синтрофной культуры на СФ

Образец	Парц. спектр	I , %	δ^{**} , мм/с	ε^{**} , мм/с	H^{**} , кЭ	Γ , мм/с
Контроль	S ₁ [d]	100	0.458±0.005	-0.019±0.005	494.6±0.2	0.453±0.019
E ₁	S ₁ [d]	72.42±0.32	0.460 ±0.006	0.003±0.008	494.6±0.3	0.392±0.014
	S ₂	2.91±0.43	1.380*	1.018*	175.0*	0.757*
	S	24.67±0.11	0.475±0.022	0.100±0.024	496.4±0.9	0.725±0.040
E ₂	S ₁ [d]	59.54±0.50	0.461±0.008	-0.034±0.008	494.6±0.1	0.453±0.022
	S ₂	15.30±2.50	1.382±0.020	1.061±0.023	162.7±2.2	0.921±0.078
	S	13.12±0.11	0.408±0.030	0.060±0.031	509.1±1.3	0.614±0.052
	H ₄	12.10±2.50	1.274±0.038	-0.532±0.062	108.3±7.8	= Γ_{S_2}

* фиксированные значения параметров.

**В случае парциального спектра S₁[d] в таблице приведены средние значения δ , ε и H .

Зависимости относительных вкладов парциальных спектров различных фаз от времени инкубации бактерий показаны на Рисунок 31, где представлены результаты исследований при всех температурах исследований (комнатная температура, $T = 82$ К и $T = 5.5$ К).

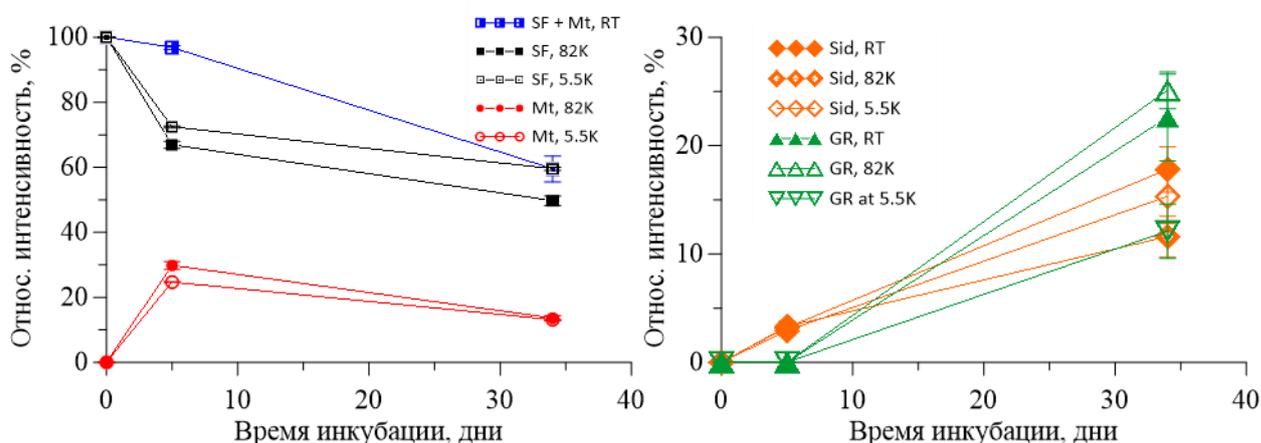


Рисунок 31. Зависимость относительных интенсивностей парциальных спектров различных фаз от времени инкубации. Экспериментальные точки соединены для наглядности. SF – синтезированный ферригидрит; Sid – сидерит; Mt – магнетит; GR – зеленая ржавчина.

В первые дни эксперимента в основном происходит образование магнетита, в результате преобразования СФ. При увеличении времени роста бактерий начинают образовываться сидерит и зеленая ржавчина, в то время как количество магнетита уменьшается. Это можно объяснить двумя одинаково вероятными процессами: *G. ferrihydriticus* может восстанавливать магнетит либо путем окисления этанола в ацетат, либо с помощью электронов, вырабатываемых *C. «C. alkalaceticum»* в процессе прямого межвидового переноса электронов через частицы магнетита или проводящие пилы. Таким образом, рост синтрофной культуры приводит к сложной трансформации ферригидрита с образованием смеси мелких частиц магнетита и маггемита, сидерита и оксигидрокарбоната железа (Рисунок 32).

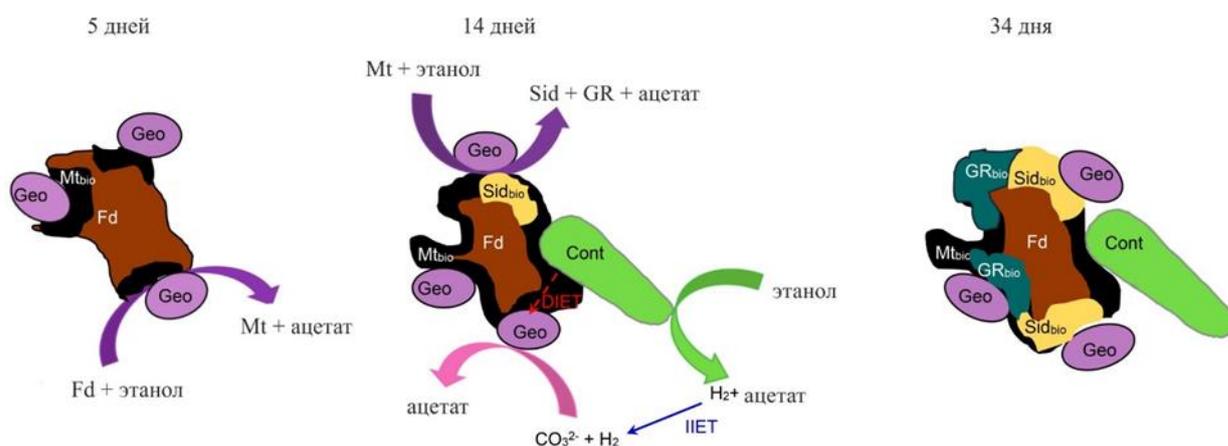


Рисунок 32. Схематическое изображение межвидовых взаимодействий в синтрофной культуре бактерий *C. «C. alkalaceticum»* и *G. ferrihydriticus* растущих на ферригидрите. Geo – *G. ferrihydriticus*; Cont – *C. «C. alkalaceticum»*; Fd – синтезированный ферригидрит; Sid_{bio} – биогенный сидерит; Mt_{bio} – биогенный магнетит; GR_{bio} – биогенная зеленая ржавчина; ПЕТ – косвенный межвидовой перенос электронов; DIET – прямой межвидовой перенос электронов, большие стрелки – химические реакции, обеспечиваемые исследуемыми микроорганизмами; пунктирная стрелка – предполагаемые механизмы DIET между синтрофическими партнерами.

3.4.2. Эксперимент с синтезированным магнетитом

Целью данного эксперимента было установить влияние исходного количества магнетита и времени инкубации на степень его преобразования бактериями и формирование, в ходе данного процесса, новых минеральных фаз. Для этого были исследованы контрольные образцы и опытные образцы,

полученные в результате роста бактерий в присутствии этанола и различных исходных количеств синтезированного магнетита ($n_{\text{Fe(II)}} = 5, 10, 25 \text{ мМ}$) в минеральной среде. Анализ опытных образцов проводили на 29, 64 и 94 день инкубации синтрофной культуры. Мессбауэровские исследования магнетита, синтезированного в лабораторных условиях согласно методике (см. раздел 2.1.1) показали, что он представляет частицы разного размера смеси магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (см. Гл.3. п.3.1.).

Результаты опыта с исходным количеством магнетита $n_{\text{Fe(II)}} = 5 \text{ мМ}$.

Мессбауэровские исследования контрольного образца для серии проводились при комнатной температуре. Спектр был обработан в модели (см.п.3.1.), состоящей из трех зеемановских секстетов (Рисунок 33 а). В результате обработки спектра было рассчитано значение среднего сдвига мессбауэровской линии $\bar{\delta}$, а используемая модель позволила рассчитать параметр заселенности a и долю атомов железа в структуре маггемита – β . Доля атомов железа рассчитывалась двумя способами: 1) $\beta_{\bar{\delta}}$ – используя полученное значение среднего сдвига 2) β_a – используя рассчитанное значение параметра заселенности. Значения перечисленных параметров, рассчитанных для спектра контрольного образца, приведены в таблице 13.

Методом мессбауэровской спектроскопии были исследованы опытные образцы, полученные в результате инкубации синтрофной культуры в течении 29 и 64 дней в присутствии 5 мМ магнетита, содержащихся в магнетите. Спектры опытных образцов (Рисунок 33 б, в) были обработаны в той же модели, что и спектр контрольного образца. Анализ спектров контрольного и опытных образцов показал, что в спектрах опытных образцов не происходит существенного изменения параметров парциальных спектров S_1, S_2, S_3 , в том числе значений среднего сдвига мессбауэровской линии. Однако в их спектрах наблюдается появление квадрупольного дублета D_1 (на рисунке отмечен оранжевым). Его параметры соответствуют двухвалентным атомам железа в структуре сидерита. Относительная интенсивность этого парциального

спектра увеличивается на $1.5 \pm 0.5 \%$ в спектре образца, полученного на 64 день инкубации.

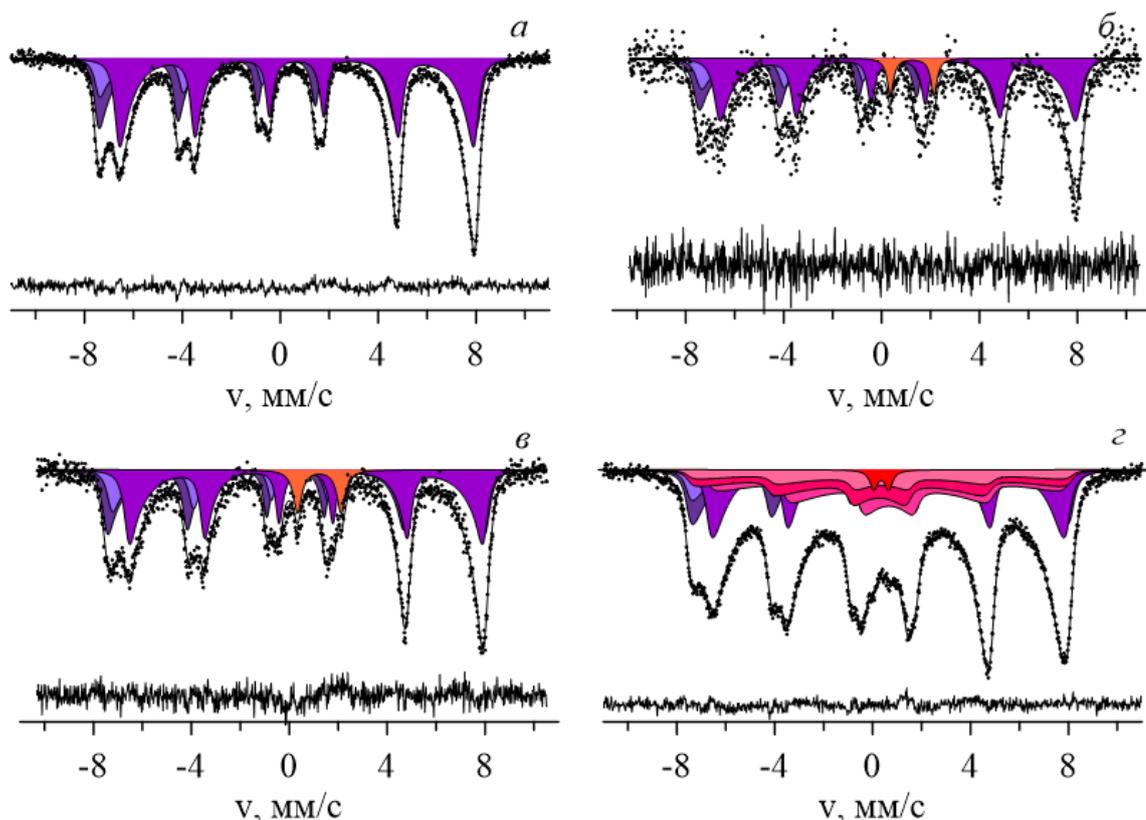


Рисунок 33. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры *а)* контрольного образца и опытных образцов, полученных в результате роста синтрофных бактерий в присутствии 5 мМ Fe(II), содержащихся в магнетите, отобранные на *б)* 29 день *в)* 64 день, *з)* 94 день.

Таблица 13. Значения параметров, рассчитанные для мессбауэровских спектров опытных образцов, полученных в результате роста синтрофных бактерий в присутствии 5 мМ Fe(II), содержащихся в магнетите. Значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a , доли атомов железа в структуре маггемита: β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига, β_a – рассчитано, используя значение параметра заселенности

Образец	$\bar{\delta}$, мм/с	a	β_{δ}	β_a
Контроль	0.465 ± 0.001	0.648 ± 0.005	0.323 ± 0.006	0.326 ± 0.005
29 дней	0.458 ± 0.007	0.620 ± 0.032	0.356 ± 0.032	0.352 ± 0.031
64 дня	0.461 ± 0.003	0.590 ± 0.013	0.342 ± 0.014	0.382 ± 0.013
94 дня	0.457 ± 0.001	0.640 ± 0.008	0.363 ± 0.004	0.334 ± 0.008

В спектре опытного образца, полученного на 94 день, наблюдается появление трех секстетов S_4 , S_5 , S_6 релаксационного типа и одного квадрупольного дублета с малой интенсивностью. Секстеты S_4 , S_5 , S_6 соответствуют малым частицам смеси магнетита/маггемита. Параметры дублета D_2 (на рисунке отмечен красным) характерны для атомов Fe^{3+} , вероятно это частицы смеси магнетита/маггемита размером менее 5 нм [144, 222, 223]. В спектре данного образца отсутствует парциальный спектр, соответствующий сидериту.

Результаты опыта с исходным количеством магнетита $n_{Fe(II)} = 10$ мМ

Для серии $n_{Fe(II)} = 10$ мМ также были исследованы контрольный и опытные образцы, полученные в результате инкубации синтрофной культуры в течении 24, 64, и 94 дней. Измеренный при комнатной температуре, мессбауэровский спектр контрольного образца, был обработан в модели, состоящей из трех зеемановских секстетов (Рисунок 34 а). Спектр опытного образца в присутствии магнетита в среде, полученный на 24 день инкубации, обрабатывался в рамках модели, аналогично контрольному образцу (Рисунок 34 б). При сравнении спектров контрольного образца и опытного образца не наблюдается существенных изменений в параметрах парциальных спектров S_1 , S_2 , S_3 . Однако, как и в случае $n_{Fe(II)} = 5$ мМ, в спектре опытного образца появляется квадрупольный дублет, параметры которого соответствуют параметрам спектра атомов железа в структуре сидерита. В спектре (Рисунок 34 в) опытного образца, полученного на 64 день инкубации, кроме квадрупольного дублета, соответствующего сидериту, также наблюдается появление трех секстетов S_4 , S_5 , S_6 релаксационного типа, которые соответствуют малым частицам смеси магнетита/маггемита. Анализ данного спектра показал, что значение среднего сдвига мессбауэровской линии уменьшается на 0.030 ± 0.002 мм/с (Таблица 14) по сравнению со значениями данного параметра для спектров контрольного образца и образца, полученного

на начальном этапе роста. Это свидетельствует об окислении атомов железа в структуре магнетита и увеличении количества маггемита в образце.

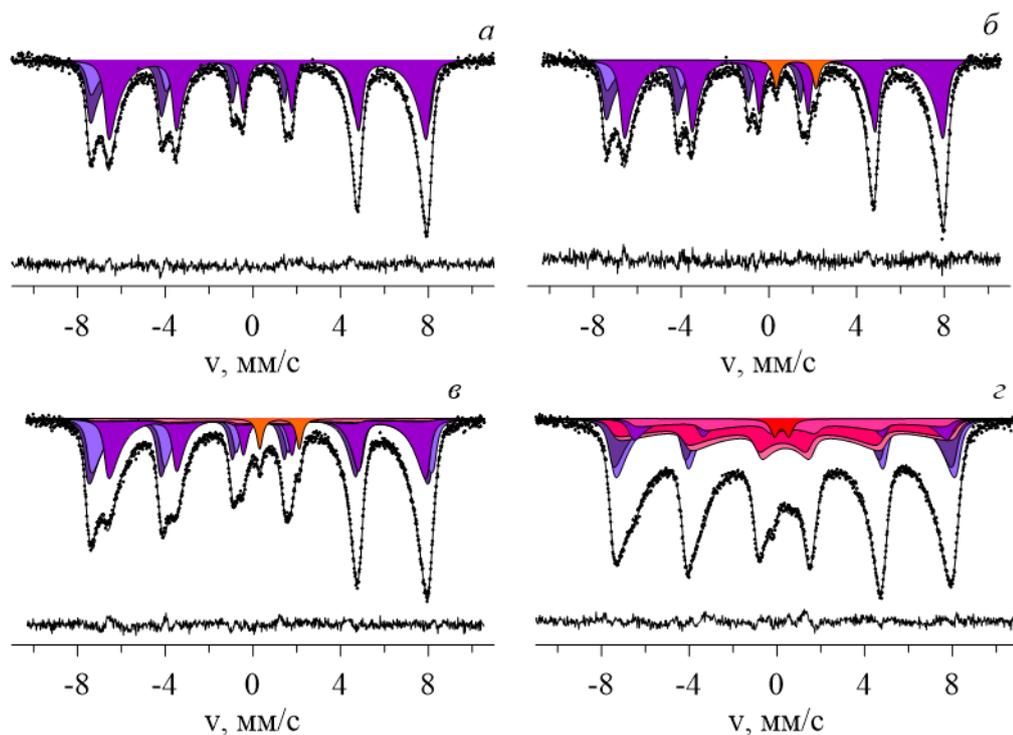


Рисунок 34. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры *а)* контрольного образца и опытных образцов, полученных в результате роста синтрофной культуры в присутствии 10 мМ Fe(II), содержащихся в магнетите, на *б)* 29 день *в)* 64 день *г)* 94 день.

Таблица 14. Значения параметров, рассчитанные для мессбауэровских спектров опытных образцов, полученных в результате роста синтрофной культуры в присутствии 10 мМ Fe(II), содержащихся в магнетите. Значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a , доли атомов железа в структуре маггемита: β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига, β_a – рассчитано, используя значение параметра заселенности

Образец	Повторность	$\bar{\delta}$, мм/с	a	β_{δ}	β_a
контроль		0.465 ± 0.001	0.648 ± 0.005	0.323 ± 0.006	0.326 ± 0.005
29 дней	I	0.469 ± 0.002	0.633 ± 0.009	0.303 ± 0.009	0.340 ± 0.009
	II	0.472 ± 0.002	0.679 ± 0.007	0.293 ± 0.008	0.296 ± 0.007
64 дня	I	0.437 ± 0.001	0.469 ± 0.005	0.454 ± 0.004	0.501 ± 0.005
	II	0.440 ± 0.001	0.484 ± 0.006	0.438 ± 0.005	0.486 ± 0.006
94 дня		0.388 ± 0.001	0.226 ± 0.006	0.6841 ± 0.0032	0.753 ± 0.006

Анализ спектра (Рисунок 34 з) образца, полученного на 94 день инкубации показал, что относительная интенсивность секстетов релаксационного типа увеличивается на 37.4 ± 0.7 %. Значение среднего сдвига уменьшается еще на 0.050 ± 0.002 мм/с (Таблица 14), что означает, что процесс окисления продолжается. Кроме того, появляется квадрупольный дублет, параметры которого характерны для атомов Fe^{3+} . Вероятно, этот дублет парамагнитного типа соответствует частицам смеси магнетита/маггемита размером менее 5 нм. Стоит отметить, что парциальный спектр, соответствующий сидериту, в данном спектре не наблюдается.

Результаты опыта с исходным количеством магнетита $n_{\text{Fe(II)}} = 25$ мМ

Для серии $n_{\text{Fe(II)}} = 25$ мМ были исследованы контрольный и опытные образцы, полученные в результате инкубации культуры в течении 24, 64, и 94 дней. Мессбауэровские исследования контрольного образца были проведены при комнатной температуре. Стоит отметить, что визуально спектр данного контрольного образца значительно отличается от спектров контрольных образцов для предыдущих серий. Вероятно, это связано с тем, что в образце присутствует большее количество более мелких частиц смеси магнетита/маггемита по сравнению с предыдущими сериями. Поэтому для обработки данного спектра была выбрана модель, состоящая из шести зеемановских секстетов (Рисунок 35 а), три из которых (S_1, S_2, S_3) соответствуют большим частицам, а три других парциальных спектра (S_5, S_6, S_7) – меньшим частицам смеси магнетита/маггемита. Спектр опытного образца, полученный на 24 день инкубации синтрофной культуры, обрабатывался в рамках модели аналогичной для спектра контрольного образца (Рисунок 35 б). При сравнении спектров контрольного образца и опытного образца не наблюдается существенных изменений в параметрах спектров.

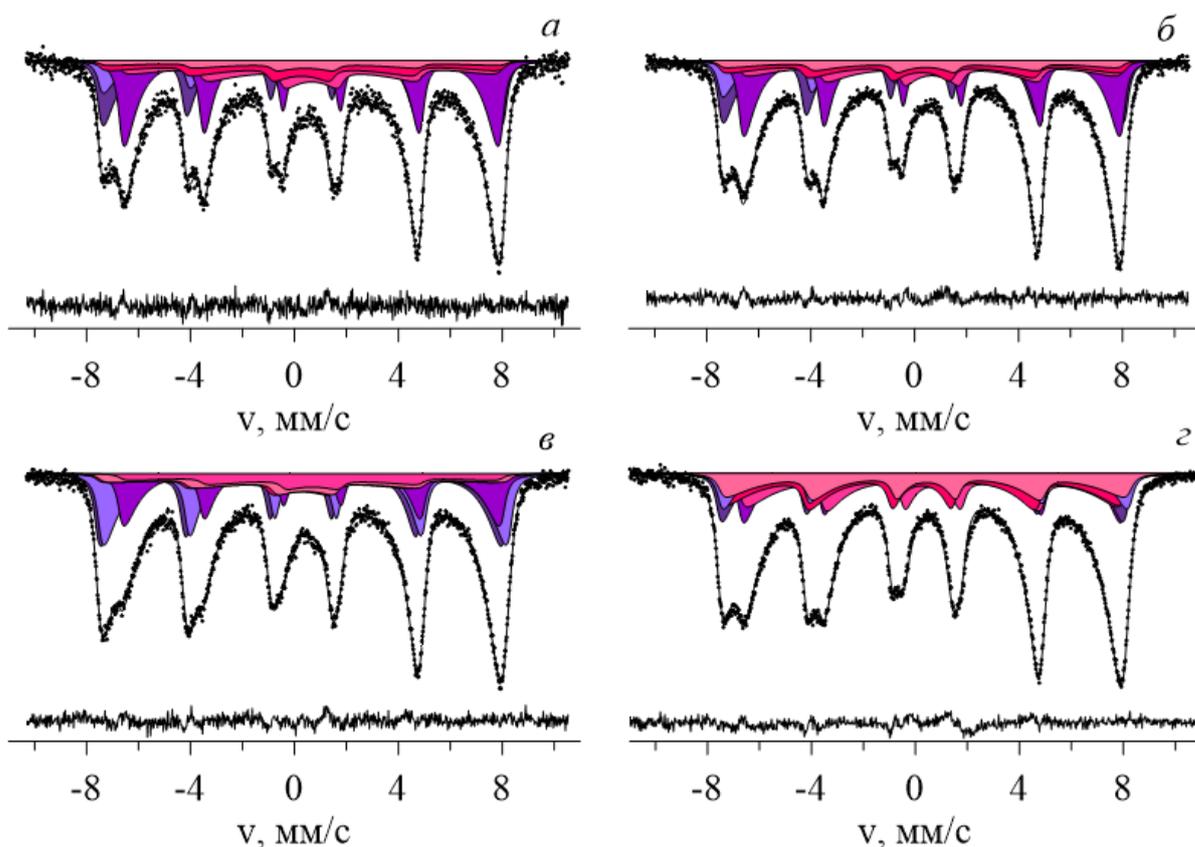


Рисунок 35. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры *a*) контрольного образца и опытных образцов, полученных в результате роста синтрофных бактерий в присутствии 25 мМ Fe(II), содержащихся в магнетите на *б*) 29 день *в*) 64 день *з*) 94 день.

Таблица 15. Значения параметров, рассчитанные для мессбауэровских спектров опытных образцов, полученных в результате роста синтрофных бактерий в присутствии 25 мМ Fe(II), содержащихся в магнетите. Значения среднего сдвига $\bar{\delta}$, параметра заселенности a , доли атомов железа в структуре маггемита: β_{δ} – рассчитано, используя значение среднего сдвига, β_a – рассчитано, используя значение параметра заселенности

Образец	Повторность	$\bar{\delta}$, мм/с	a	β_{δ}	β_a
контроль		0.471±0.001	0.679±0.009	0.297±0.006	0.296±0.009
29 дней	I	0.461±0.001	0.626±0.006	0.345±0.004	0.346±0.005
	II	0.464±0.001	0.605±0.007	0.328±0.005	0.368±0.007
64 дня	I	0.432±0.001	0.346±0.008	0.477±0.006	0.627±0.008
	II	0.420±0.001	0.370±0.006	0.533±0.005	0.602±0.007
94 дня		0.433±0.001	0.528±0.006	0.428±0.003	0.443±0.006

Анализ спектра образца, полученного на 64 день инкубации культуры, показал, что значение среднего сдвига мессбауэровской линии уменьшается на 0.030 ± 0.002 мм/с (Таблица 15), по сравнению со значениями данного параметра для спектров контрольного образца и образца, полученного на 24 день инкубации. Уменьшение среднего сдвига связано с окислением образца на 64 день инкубации. Анализ спектра образца, полученного на 94 день инкубации показал, что суммарная относительная интенсивность секстетов релаксационного типа увеличивается не менее, чем на 10%. Значение среднего сдвига близко к данному значению для спектра образца, полученного на 64 день инкубации.

Дополнительные исследования

Присутствие сидерита в образцах, полученных в серии $n_{\text{Fe(II)}} = 10$ мМ, и его отсутствие в образцах для серии $n_{\text{Fe(II)}} = 25$ мМ было также подтверждено рентгенофазовым анализом (Рисунок 36).

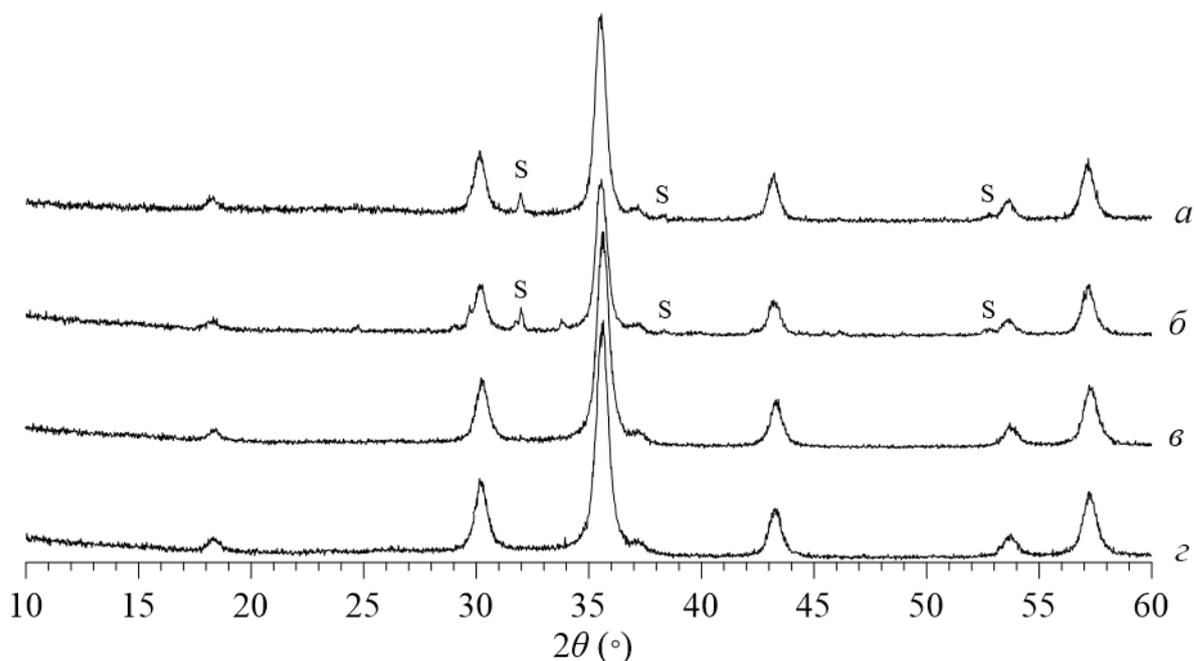


Рисунок 36. Дифрактограммы опытных образцов, полученных на 29 и 64 дни роста синтрофной культуры для серии $n_{\text{Fe(II)}} = 10$ мМ (а, б) и $n_{\text{Fe(II)}} = 25$ мМ (в, г).

Мессбауэровские спектры образцов для серий $n_{\text{Fe(II)}} = 10$ и 25 мМ, полученных на 64 день инкубации синтрофной культуры, были измерены при

температурах 220 К и 150 К (Рисунок 37). Эти спектры были обработаны в той же модели, что и спектры данных образцов, измеренные при комнатной температуре. Модель состояла из трех парциальных спектров S1, S2, S3 соответствующих большим частицам смеси магнетита/маггемита, а еще три парциальных спектра S5, S6, S7, соответствующих меньшим частицам. В используемой модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации присутствует релаксационный параметр $\alpha = \frac{KV}{k_B T}$, где K – константа магнитной анизотропии, V – объём частицы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура измерений [154]. Зависимости релаксационного параметра α (α_1 для S1, S2, S3 и α_2 для S5, S6, S7) от обратной температуры и рассчитанные коэффициенты наклона приведены на Рисунок 38. Эти данные позволили оценить примерный размер частиц в образцах: для серии 10 мМ – 9 нм и 18.5 нм, 25 мМ – 8.5 нм и 17 нм (Рисунок 39). Полученные значения хорошо согласующиеся с таковыми, полученными из рентгеновского анализа.

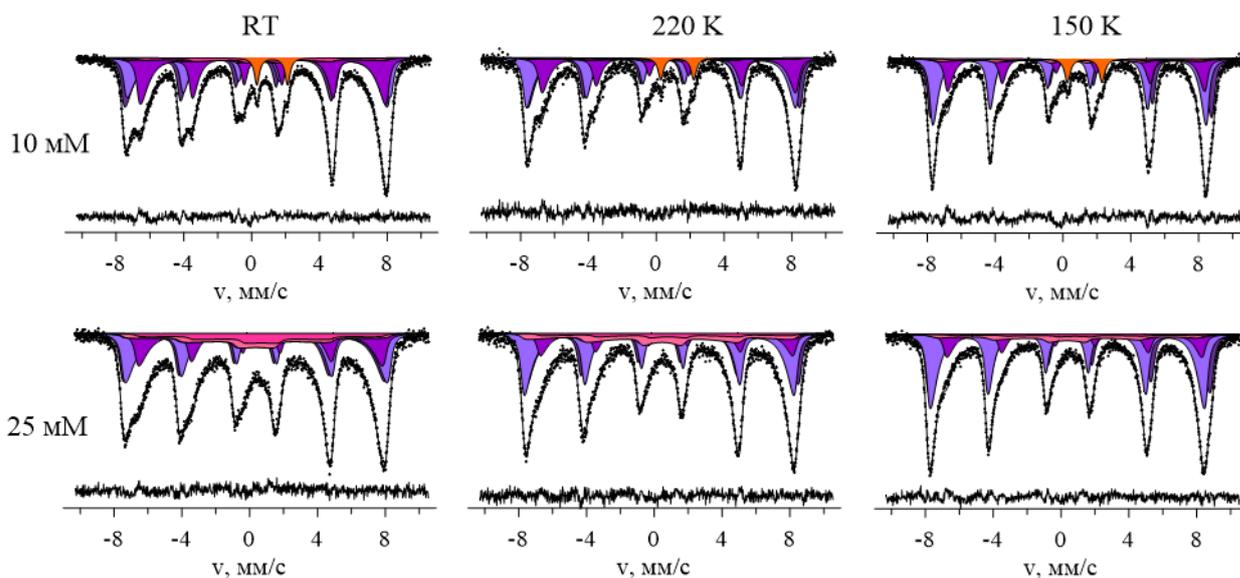


Рисунок 37. Измеренные при комнатной температуре, и температурах 220 К и 150 К мессбауэровские спектры образца полученного на 64 день инкубации синтрофной культуры для концентраций 10 мМ (верхняя строка) и 25 мМ (нижняя строка).

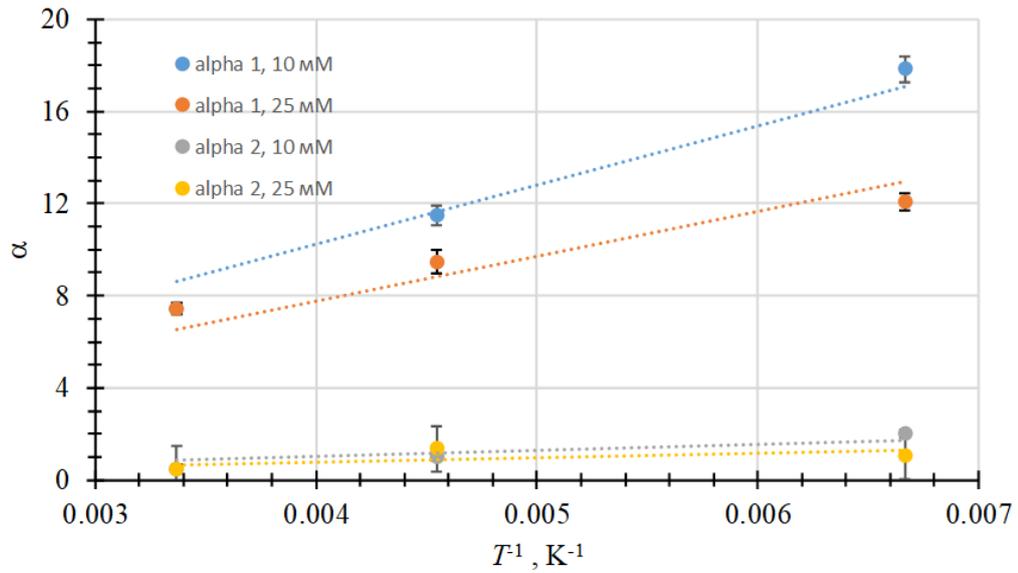


Рисунок 38. Зависимость параметра α от обратной температуры для спектров опытных образцов, полученных на 64 день инкубации синтрофной культуры для концентраций $n_{Fe(II)} = 10$ мМ и 25 мМ.

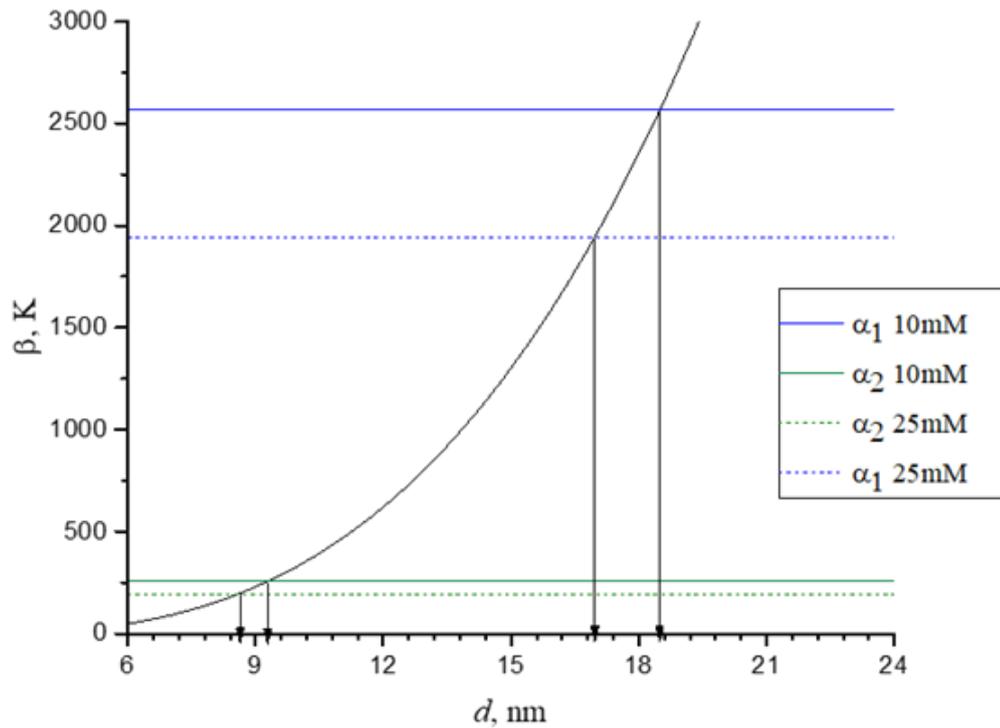


Рисунок 39. Оценка размера частиц для образцов, полученных на 64 день инкубации синтрофной культуры для концентраций $n_{Fe(II)} = 10$ мМ и 25 мМ.

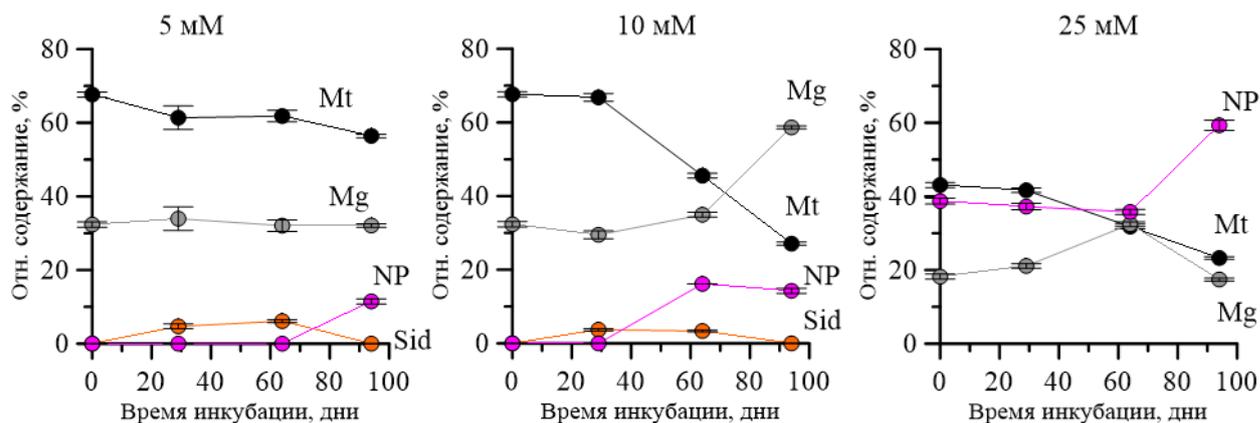


Рисунок 40. Зависимости относительных содержаний фаз в образцах от времени культивации. Экспериментальные точки соединены линиями для наглядности. Mt – магнетит, Mg – маггемит, Sid – сидерит, NP – мелкие частицы смеси магнетита/маггемита.

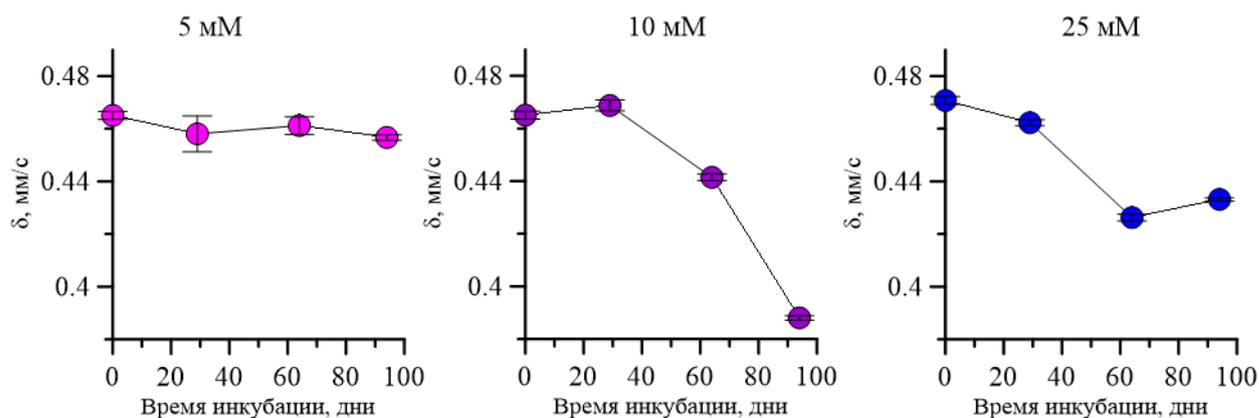


Рисунок 41. Зависимости значений среднего сдвига мессбауэровской линии от времени культивации.

Таким образом, в результате преобразований синтезированного магнетита синтрофной культурой алкалофильных анаэробных бактерий *Candidatus* “Contubernalis alkalaceticum” и *G. ferrihydriticus* в присутствии этанола происходит несколько последовательных процессов (Рисунок 40). На начальном этапе роста бактерий зафиксировано восстановление атомов железа в структуре исходного магнетита с образованием новой фазы – сидерита (Рисунок 40). В ходе последующей инкубации происходит окисление атомов железа в структуре исходного минерала (Рисунок 41) и образование мелких частиц смеси магнетита и маггемита (не более 10 нм). В литературе существует устоявшаяся теория о том, что частицы магнетита состоят из ядра – преимущественно магнетита и оболочки, которая в большей степени подвергается окислению, – маггемита [127, 229, 231]. Следовательно, при

уменьшении размера частиц увеличивается доля вклада окисленной поверхности, по сравнению с ядром частицы. В нашем случае можно говорить о том, что в образцах инкубированных 94 дня присутствует большее количество маггемита, так как в данных образцах наблюдается большее количество мелких частиц (не более 10 нм), что отражается на соотношении Fe(II)/Fe(III) в сторону окисления. В случае наибольшей концентрации $n_{\text{Fe(II)}} = 25 \text{ мМ}$ синтезированного магнетита на начальных этапах роста бактерий сидерит не был обнаружен, хотя процесс образования мелких частиц смеси магнетита/маггемита и окисление исходного минерала при продолжительном инкубировании был идентичен во всех трех сериях. Отсутствие сидерита в серии с максимальным количеством магнетита, скорее всего, связано с тем, что относительное содержание образовавшегося сидерита по отношению к общему количеству образца в этом случае было мало, что не позволило детектировать его методом мессбауэровской спектроскопии. Такие преобразования магнетита вероятно связаны с тем, что магнетит не используется как акцептор или донор электронов, но является проводником для межвидового переноса электронов при синтрофном росте бактерий.

3.4.3. Эксперимент с гидротермальным сидеритом

Согласно недавним исследованиям *G. ferrihydriticus* может анаэробно расти в присутствии соединений, содержащих двухвалентные атомы железа, в качестве донора электронов [60]. В данном эксперименте в качестве доноров электронов для *G. ferrihydriticus* выступали этанол и двухвалентные атомы железа, содержащиеся в природном гидротермальном сидерите. В то время как карбонат, использовался в качестве акцептора электронов.

Исследования контрольного образца сидерита в стерильной среде, инкубированной в условиях эксперимента не выявили изменений в структуре данного минерала, равно как и образования новых минеральных фаз (Рисунок 42 а). Значения мессбауэровских параметров дублета ($\delta = 1.23 \pm 0.01 \text{ мм / с}$, $\varepsilon = 0.89 \pm 0.01 \text{ мм / с}$) характерны для значений параметров атомов железа в структуре сидерита. Анализ спектра показал, что компоненты квадрупольного

дублета имеют неодинаковые интенсивности ($I_2/I_1 = 1.06 \pm 0.01$), что, как и в описанном в пункте 3.2.3 случае, связано с текстурированностью образца (Рисунок 42 б).

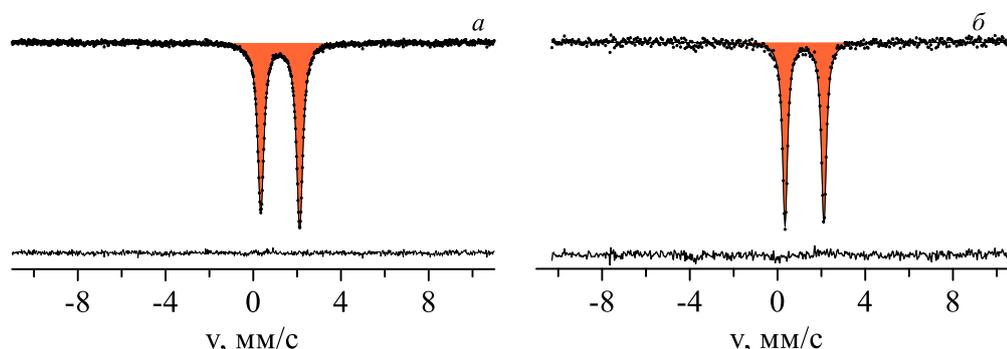


Рисунок 42. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры контрольного образца (а) в стандартном расположении источник-поглотитель (б) поглотитель располагался под углом $\theta = 54.74^\circ$ к направлению пролета гамма-квантов.

В мессбауэровском спектре (Рисунок 43) опытного образца, полученного в результате роста бактерий, обнаружено присутствие двух новых дублетов, в сравнении со спектром контрольного образца. Мессбауэровские параметры этих дублетов D_2 : $\delta = 1.10 \pm 0.01$ мм/с, $\varepsilon = 1.25 \pm 0.04$ мм/с, D_3 : $\delta = 0.41 \pm 0.03$ мм/с, $\varepsilon = 0.21 \pm 0.04$ мм/с), соответствуют параметрам парциальных спектров атомов железа в структуре зеленой ржавчины (минералу, содержащему атомы Fe^{2+} и Fe^{3+}) [226]. Относительная интенсивность парциальных спектров $D_2 D_3$, соответствующих новообразованной фазе, составляет $10.3 \pm 2.4\%$. Относительная интенсивность парциального спектра, соответствующего атомам Fe^{3+} , составляет $3.5 \pm 1.2\%$. Таким образом, с помощью метода мессбауэровской спектроскопии удалось показать, что рост синтрофной культуры приводит к окислению исходного гидротермального сидерита и образованию зеленой ржавчины.

Преыдушие исследования [57] показали, что в процессе роста *G. ferrihydriticus* образуются частицы магнетита и маггемита. Чтобы проверить возможность образования небольшого количества частиц магнитоупорядоченной фазы, был измерен мессбауэровский спектр

исследуемого опытного образца с большой эффективной толщиной. Анализ мессбауэровского спектра (Рисунок 44) показал наличие двух дублетов, соответствующих ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в кристаллической структуре зеленой ржавчины, и секстета релаксационного типа (S), соответствующего атомам железа в частицах магнитоупорядоченной фазы. Мессбауэровские параметры секстета близки к параметрам спектра ядер железа в структурах магнетита и маггемита. Однако, относительная интенсивность этого парциального спектра мала для точной идентификации.

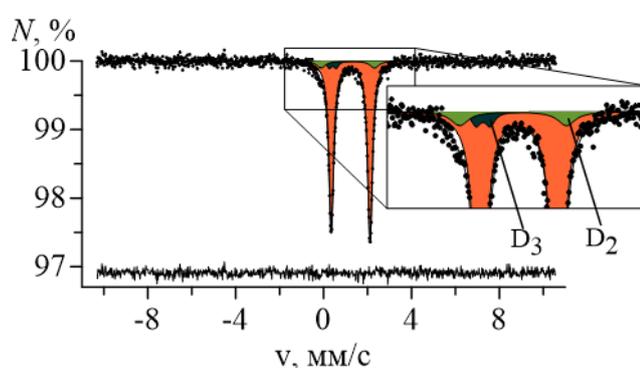


Рисунок 43. Мессбауэровский спектр опытного образца, полученный в результате роста бактерий.

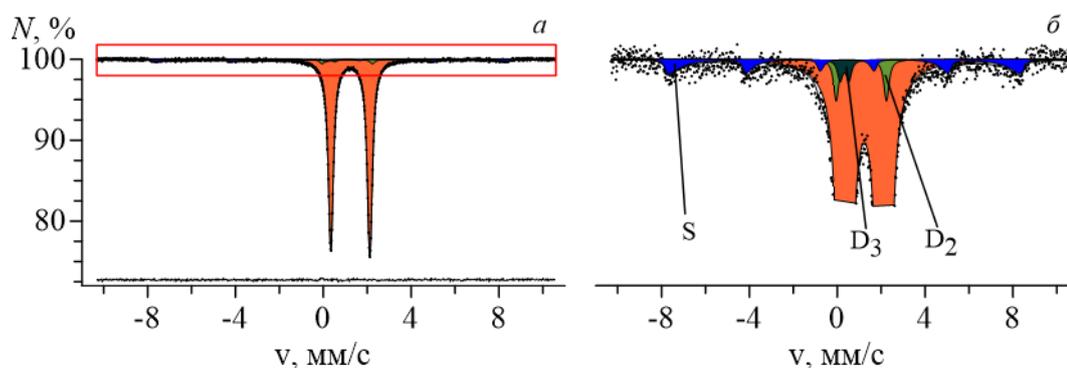


Рисунок 44. Мессбауэровский спектр опытного образца с большой эффективной толщиной – *a*; часть спектра, отмеченная красным прямоугольником (растянутая вертикально) – *б* ($T = 295$ К).

Для проверки образования небольшого количества смеси частиц магнетита и маггемита были проведены ЭПР исследования контрольного и опытного образцов сидерита. Интенсивность спектра контрольного образца значительно меньше интенсивности спектра опытного образца, полученного в результате роста бактерий (Рисунок 45 *a*). В спектре можно выделить две

области: область вблизи $g = 2$ и низкополевую, для которой характерна широкая компонента вблизи $g \approx 3.4$.

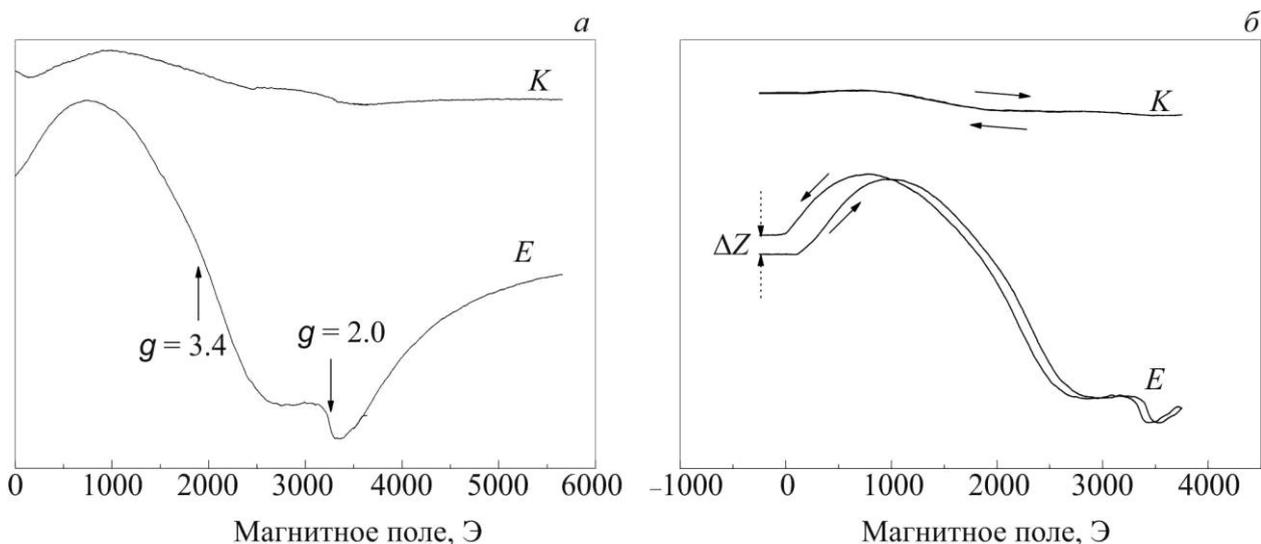


Рисунок 45. *а)* Спектры контрольного (*К*) и опытного (*Е*) образцов представляющие собой сигнал ЭПР, делённый на массу образца. *б)* Спектры гистерезиса микроволнового поглощения образцов *К*, *Е*. Стрелки указывают направление сканирования магнитного поля.

Сидерит содержит только двухвалентные атомы железа. Ионы двухвалентного железа не показывают заметного сигнала ЭПР при комнатной температуре из-за сильного спин-решеточного взаимодействия [232]. Это объясняет слабый сигнал ЭПР в контрольном образце. Для ионов трехвалентного железа заметный сигнал ЭПР характерен даже при комнатной температуре, значение g -фактора для этого сигнала варьируется от 2 до 4 в зависимости от особенностей локального кристаллического окружения [233]. Внешние факторы могут приводить также к появлению магнитоупорядоченных фаз (маггемита и/или магнетита), для которых характерны сильные сигналы электронного магнитного резонанса, регистрируемые на спектрометрах ЭПР примерно в тех же магнитных полях (и при соответствующих значениях g -фактора), что и парамагнитные сигналы от Fe^{3+} [234]. Парамагнитные и магнитоупорядоченные фазы можно отличить по остаточной намагниченности, которая отсутствует у парамагнетиков и типична для ферро- и ферримагнетиков [235].

Для проверки возможного содержания в образцах ферримагнитных фаз (магнетита или маггемита) был исследован гистерезис микроволнового поглощения в нулевом поле (Рисунок 45 б). Параметр ΔZ характеризует величину гистерезиса в нулевом магнитном поле [212]. Он пропорционален остаточной намагниченности и производной сигнала ЭПР при нулевом внешнем поле. Отсутствие гистерезиса наблюдается в спектре контрольного образца, в то время как спектр опытного образца представляет заметный гистерезис (Рисунок 45 б). Это указывает на наличие частиц смеси магнетита и маггемита в образце, полученном в результате роста бактерий, и их отсутствие в контрольном образце.

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия показала, что 10.3 ± 2.4 ат.% Fe, содержащегося в сидерите, окисляется *G. ferrihydriticus*, с использованием карбоната, как донора электронов.

3.5. Сравнительные исследования сидеритов abiогенного и биогенного происхождения

Интерес к исследованию сидеритов различного происхождения, в том числе и биогенного, обусловлен важностью решения задачи о возможном участии бактерий в образовании осадочных отложений железа. В рамках этой проблемы было проведено сравнительное исследование сидеритов, образованных в результате гидротермальных, осадочных и микробиологических процессов с целью установления возможной характерной особенности, позволяющей идентифицировать биогенный сидерит. Для характеристики образцов использовались методы мессбауэровской спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

3.5.1. Сидериты гидротермального и осадочного происхождения

Образцы природных (гидротермального и осадочного) сидеритов были исследованы методом рентгеновской дифракции (Рисунок 46). В результате обработки дифрактограммы гидротермального сидерита получены размеры элементарной ячейки $a = 4.6980 (5) \text{ \AA}$, $c = 15.4037 (5) \text{ \AA}$. Примечательно, что на дифрактограмме гидротермального сидерита у всех пиков есть малоинтенсивные пики-спутники, которые немного смещены влево (Рисунок 46). Эти пики-спутники могут быть связаны с примесной фазой, кристаллическая структура которой также относится к гексагональной сингонии, размеры элементарной ячейки $a = 4.7212 (5) \text{ \AA}$, $c = 15.3623 (5) \text{ \AA}$. Примесной фазой вероятно является родохрозит MnCO_3 согласно полученным параметрам и данным [236]. Размеры элементарной ячейки для кристаллов осадочного сидерита равны $a = 4.6926 (6) \text{ \AA}$, $c = 15.3854 (5) \text{ \AA}$. В результате анализа дифрактограмм гидротермального и осадочного сидеритов были рассчитаны размеры области когерентного рассеяния по Вильяму-Холлу основной фазы, которые в обоих случаях составили ~ 200 нм. Существенных

различий в кристаллических структурах гидротермального и осадочного сидерита нет.

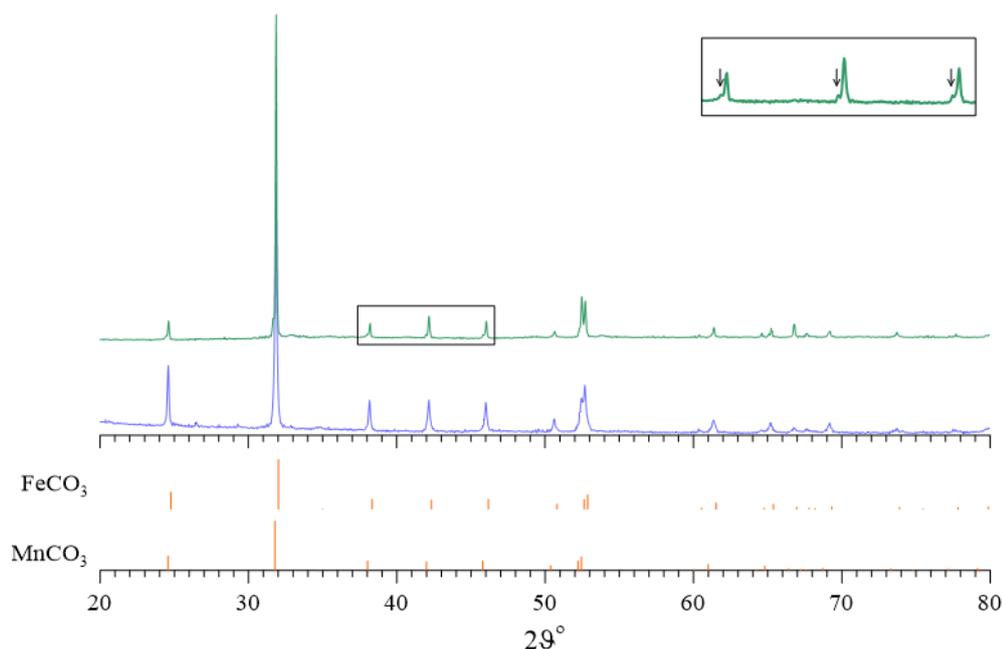


Рисунок 46. Дифрактограммы образцов гидротермального сидерита (зеленая линия) и осадочного (синяя линия). На врезке показана часть дифрактограммы, и стрелками обозначены пики-спутники.

Методом СЭМ проведены исследования образцов природных сидеритов. На изображениях СЭМ частиц гидротермального сидерита (Рисунок 47 а-б) видны фрагменты кристаллов сидерита (размер частиц колеблется в пределах 10–100 мкм), которые разломлены преимущественно по спайности ромбоэдра. На изображениях СЭМ видно, что частицы осадочного сидерита (Рисунок 47 в-г) представляют собой оолиты или сферолиты (линейный размер ~ 25 мкм) или комковатые агрегаты, образованные ксеноморфными зернами. Подобные формы частиц сидерита были описаны в работе [237]. Наблюдается также присутствие более мелких частиц (линейный размер ~ 0.3 мкм). Размеры частиц, полученные методом СЭМ, больше, чем те, которые получены с помощью рентгеновской дифракции. Это может быть связано с тем фактом, что метод рентгеновской дифракции показывает линейные размеры области с абсолютным кристаллическим порядком.

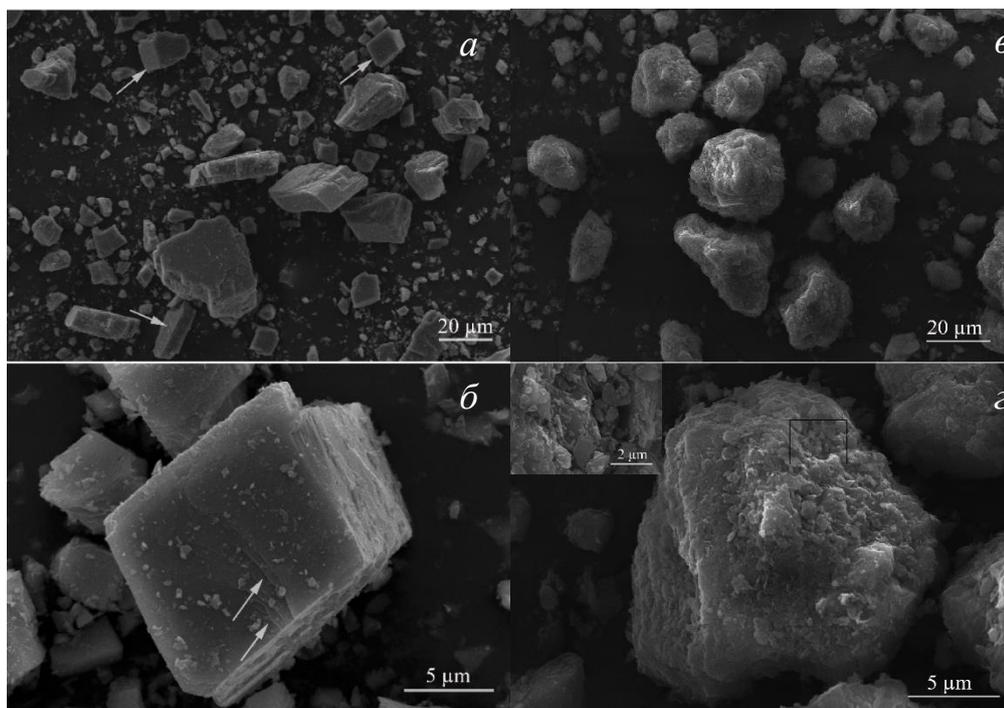


Рисунок 47. Изображения СЭМ частиц сидерита *a-б)* гидротермального и *в-г)* осадочного происхождения.

Мессбауэровский спектр, измеренный при комнатной температуре, образца гидротермального сидерита показан на Рисунок 48 *a*. Визуально спектр представляет собой квадрупольный дублет, характерный для парамагнетиков. Хорошо заметно, что резонансные линии дублета имеют неравную интенсивность ($I_2/I_1 = 1.08 \pm 0.01$). Это связано с тем, что исследуемый поликристаллический образец является текстурированным (спонтанно ориентированным) [238]. Для обработки этого спектра использовалась модель, состоящая из одного квадрупольного дублета со сверхтонкими параметрами $\delta = 1.23 \pm 0.01$ мм/с и $\epsilon = 0.89 \pm 0.01$ мм / с. Такие значения сверхтонких параметров характерны для ионов двухвалентного железа в структуре сидерита [157, 158].

Мессбауэровский спектр образца осадочного сидерита был измерен при комнатной температуре (Рисунок 48 *б*). Полученные в результате обработки значения параметров этого спектра ($I_2 / I_1 = 1.06 \pm 0.01$; $\delta = 1.23 \pm 0.01$ мм/с и $\epsilon = 0.89 \pm 0.01$ мм/с) аналогичны значениям параметров, полученным для спектра гидротермального сидерита.

Для обработки данных спектров также проводилось восстановление распределения сверхтонких параметров. Распределение квадрупольного смещения для ионов Fe^{2+} в структуре гидротермального и осадочного сидерита представлены на Рисунок 48. Средние значения сверхтонких параметров, полученных из распределений, не отличаются для спектров гидротермального и осадочного сидерита (Таблица 16).

Таблица 16. Средние значения сверхтонких параметров распределений. $\bar{\delta}$ – сдвиг мессбауэровской линии, $\bar{\varepsilon}$ – квадрупольное смещение, I – относительная интенсивность, FWHM – ширина на полувысоте для распределения квадрупольного смещения

Образец	$\bar{\delta}$, мм/с	$\bar{\varepsilon}$, мм/с	I , %	FWHM
Гидрот.	1.228 ± 0.001	0.893 ± 0.002	82.3 ± 0.7	0.112
Осадоч.	1.228 ± 0.001	0.907 ± 0.002	96.5 ± 0.5	0.128

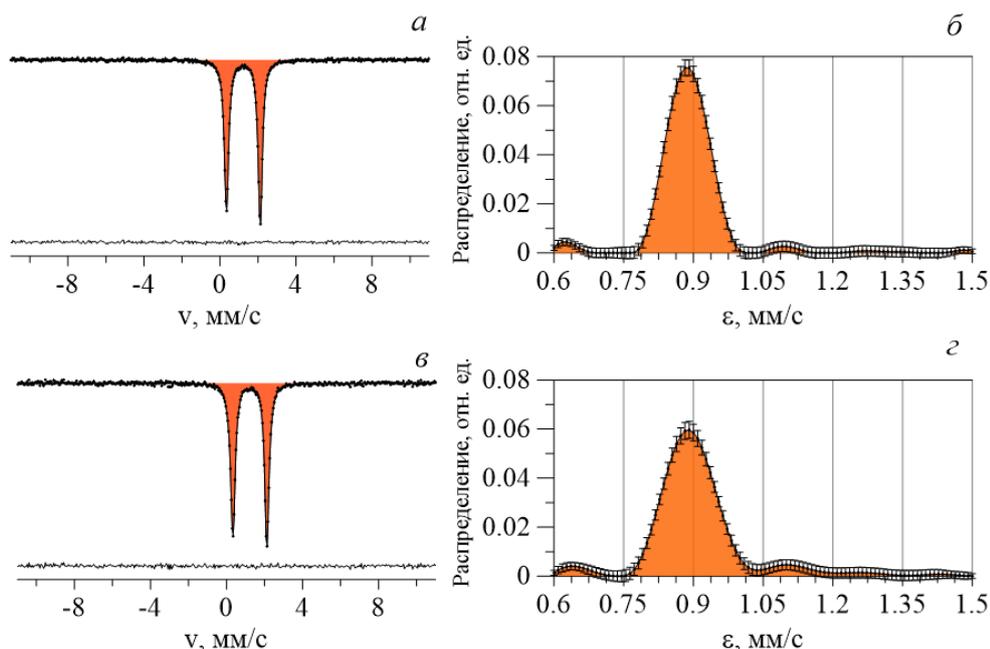


Рисунок 48. Мессбауэровские спектры образцов (а) гидротермального и (v) осадочного сидеритов и распределения квадрупольного смещения, соответствующие катионам Fe^{2+} (б, z).

Сидерит является антиферромагнетиком при температурах ниже ~ 38 К [239]. На Рисунок 49 а, z представлены мессбауэровские спектры образцов гидротермального и осадочного сидерита, измеренные при температуре $T = 4.2$ К. При этой температуре энергия магнитного дипольного взаимодействия сравнима с энергией электрического квадрупольного

взаимодействия ($|\mu_n H_n| \approx |e^2 q Q|$). Визуально спектры представляют собой шесть резонансных линий (стоит обратить внимание, что порядок первой и второй резонансных линий в спектрах изменен). Для обработки этих спектров использовалось восстановление распределения сверхтонких параметров в рамках модели полного гамильтониана, учитывающего комбинированное (электрическое квадрупольное и магнитное дипольное) сверхтонкие взаимодействия. Значения сверхтонких параметров, полученных из распределений, представлены в Таблица 17.

Таблица 17. Средние значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров гидротермального и осадочного сидеритов. $\bar{\delta}$ – сдвиг мессбауэровской линии, \bar{H}_n – сверхтонкое магнитное поле, $e^2 q \bar{Q}$ – константа квадрупольного взаимодействия, $\bar{\vartheta}$, $\bar{\varphi}$ – полярный и азимутальный углы задающие направление сверхтонкого магнитного поля в главных осях тензора градиента электрического поля, $\bar{\eta}$ – параметр асимметрии.

Образец	Условия измерений	$\bar{\delta}$, мм/с	$e^2 q \bar{Q}$, мм/с	\bar{H}_n , кЭ	$\bar{\vartheta}$	$\bar{\varphi}$	$\bar{\eta}$
Гидротермальный	4.2 К	1.36±0.01	4.05±0.01	180.5±0.4	2.5±0.50	0 – fixed	0.04±0.04
	4.2 К, 60 кЭ	1.36±0.01	4.09±0.01	185.9±0.3*	10.9±0.3	-2.35±0.33	0.13±0.01
Осадочный	4.2 К	1.36±0.01	4.10±0.01	174.8±0.4	-2.0±0.8	0 – fixed	-0.08±0.02
	4.2 К, 60кЭ	1.36±0.01	4.11±0.01	180.3±0.3*	10.2±0.4	-28.4±0.4	0.12±0.03

*В случае измерений во внешнем магнитном поле представлено значение эффективного магнитного поля.

Сильное уширение всех резонансных линий наблюдалось в мессбауэровских спектрах этих образцов, измеренных при температуре $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле ($B = 6$ Тл), приложенном перпендикулярно направлению пролета гама-квантов (Рисунок 49 б, д). В этом случае ширина распределения эффективного поля сравнима с 2×60 кЭ. Заметных изменений магнитной структуры не произошло. Приложенное поле было меньше того, которое могло вызвать ферромагнитное поведение сидерита [164]. Распределения сверхтонких и эффективных полей для всех спектров показаны на Рисунок 49 в, е. Средние значения параметров, полученные из распределений представлены в Таблица 17. Приложение внешнего магнитного поля не привело к изменению значений изомерного

сдвига и константы квадрупольного взаимодействия. Кроме того, средние значения сверхтонкого поля близки к средним значениям эффективного поля для этих спектров. Однако средние значения сверхтонкого поля несколько различаются (~ 5 кЭ) для спектров гидротермального и осадочного сидеритов. Значения сверхтонких параметры хорошо коррелируют с значениями, представленными в литературе [239, 240, 165].

Таким образом, хотя морфология кристаллов гидротермального и осадочного сидерита различается, анализ мессбауэровских спектров не показал существенных различий в сверхтонких параметрах, соответствующих атомам железа в структурах сидерита разного происхождения (гидротермального и осадочного).

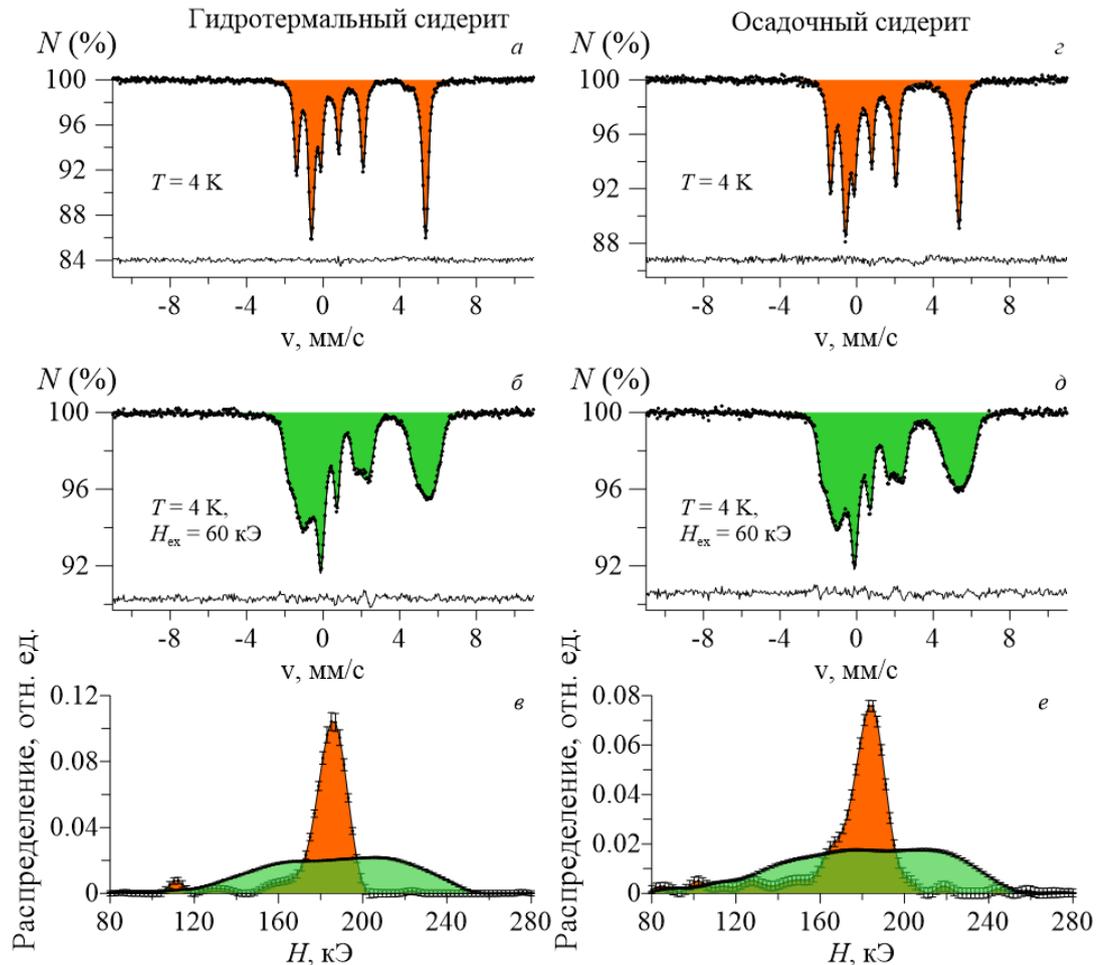


Рисунок 49. Мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 4.2$ К в отсутствии и в присутствии внешнего магнитного поля $B = 6$ Т приложенного перпендикулярно пролету γ -квантов (а-б) гидротермального и (з-д) осадочного сидерита. Распределения сверхтонкого и эффективного полей, восстановленные для спектров гидротермального (в) и осадочного сидерита (е).

3.5.2. Сидериты, сформированные в результате преобразования ферригидрита микроорганизмами

В качестве образцов биогенного сидерита образцы сидерита, сформированные в результате преобразования синтезированного ферригидрита (СФ) микроорганизмами в различных физико-химических условиях (Таблица 18).

Таблица 18. Физико-химические условия, при которых происходило формирование биогенных сидеритов и обозначения образцов.

Бактерия	Образец	T, °C	pH	Минерализация, г/л	Газовая фаза, v/v	Содержание СФ, mM	Отн. содерж. сидерита, %	Относ. содерж. Fe(II), %
<i>Thermincola ferriacetica</i>	N ₁	60	6.8	5	80/20 (N ₂ /CO ₂)	45	27.4±0.7	35.2±0.7
	N ₂				100 (CO ₂)	90	34.1±1.8	49.2±1.8
<i>Fuchsiella ferrireducens</i>	N ₃	37	9.5	170	100 (N ₂)	45	28.1±1.0	34.1±1.0
<i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i> and <i>Anaerobacillus alkalilacustris</i>	N ₄	37	9.5	20	100 (N ₂)	10	47.1±0.5	58.2±0.5

Мессбауэровский спектр образца N₁, полученного в результате роста термофильной бактерии *T. ferriacetica* [48] в присутствии СФ, представлен на Рисунок 50. Этот спектр был обработан двумя квадрупольными дублетами, соответствующими трех- и двухвалентным ионам железа в структурах ферригидрита и сидерита соответственно. На Рисунок 50 (отмечено красным овалом) на разностной линии наблюдаются систематические отклонения. Отмечено, что значения квадрупольного смещения ($\epsilon = 0.95 \pm 0.02$ мм/с) и ширины линии ($\Gamma = 0.42 \pm 0.01$ мм/с) больше, чем полученные для спектров абиогенных сидеритов.

Обработка данного спектра также проводилась методом модельной расшифровки парциальных спектров, одновременно с восстановлением распределения квадрупольного смещения для ионов Fe²⁺ (Рисунок 51 а-б, таблица 21). Ширина полученного распределения оказалась вдвое больше по сравнению с таковой для спектров природных сидеритов (Таблица 19). Вероятно, это связано с высокой степенью локальной неоднородности

ближайшего окружения атомов железа в кристаллической структуре мелких частиц биогенно сформированного сидерита. Кроме того, в распределении наблюдается широкое «плечо». Вероятно, это связано с образованием другой фазы, содержащей двухвалентные ионы железа. Аналогичные особенности наблюдаются для распределений, полученных при анализе мессбауэровских спектров минералов, образованных алкалофильными железоредуцирующими бактериями *F. ferrireducens* (N₃) и совместной культурой *A. alkalilacustris* и *G. ferrihydriticus* (N₄) [59] при их росте в присутствии ферригидрита (Рисунок 51 в – з, Таблица 19).

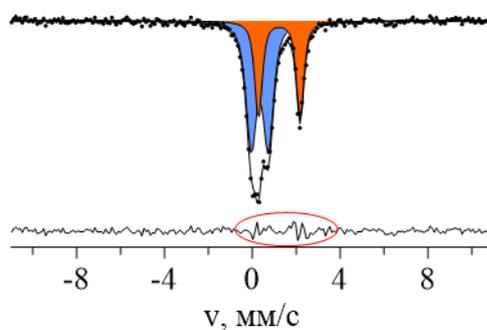


Рисунок 50. Измеренный при комнатной температуре мессбауэровский спектр образца N₁, полученного в результате роста термофильной бактерии *T. ferriacetica* в присутствии СФ.

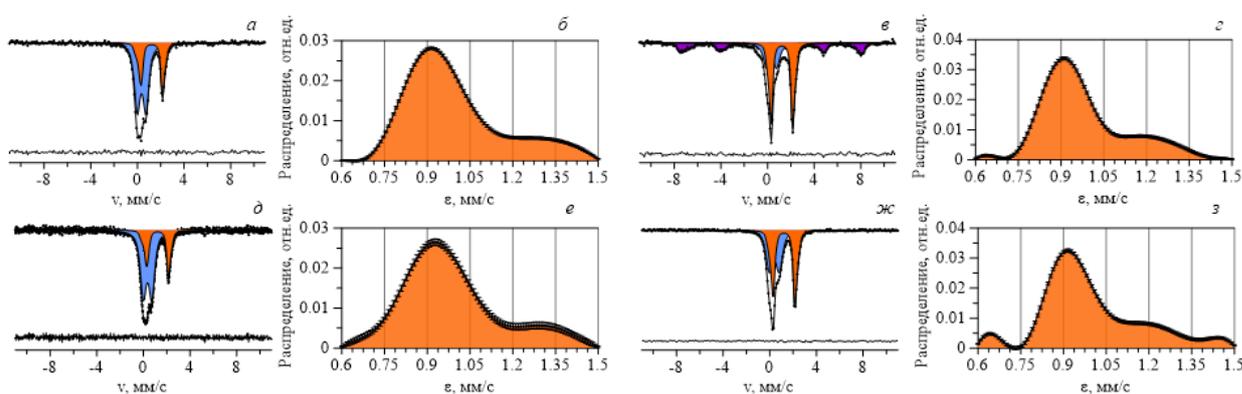


Рисунок 51. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры образцов а) N₁ в) N₂ д) N₃ ж) N₄ и (б, з, е, з) полученные в результате обработки распределения квадрупольного смещения, соответствующие ионам Fe²⁺.

Таблица 19. Средние значения сверхтонких параметров распределений. $\bar{\delta}$ – сдвиг мессбауэровской линии, $\bar{\epsilon}$ – квадрупольное смещение, I – относительная интенсивность, FWHM – ширина на полувысоте для распределения квадрупольного смещения

Образец	$\bar{\delta}$, мм/с	$\bar{\epsilon}$, мм/с	I , %	FWHM
Гиротерм.	1.228±0.001	0.893±0.002	82.3±0.7	0.112
Осадоч.	1.228±0.001	0.907±0.002	96.5±0.5	0.128
N1	1.213±0.005	0.997±0.006	33.0±0.5	0.258
N2	1.228±0.002	0.980±0.003	45.6±0.7	0.202
N3	1.205±0.004	0.988±0.005	30.8±0.4	0.273
N4	1.215±0.002	0.996±0.002	52.8±0.3	0.196

Спектры данных образцов также были обработаны в рамках модельной расшифровки несколькими квадрупольными дублетами (Рисунок 52). В этом случае параметры квадрупольных дублетов D_1 и D_2 соответствуют параметрам спектра для ионов Fe^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении в высокоспиновом состоянии (Таблица 20). Стоит отметить, что значения сдвига мессбауэровской линии дублетов D_1 и D_2 примерно равны, однако значение квадрупольного сдвига в случае D_2 больше, чем в случае D_1 . Значения сверхтонких параметров этих парциальных спектров позволяют сделать вывод, что дублет D_1 , по-видимому, относится к сидериту, а дублет D_2 – к другой фазе, содержащей двухвалентные ионы железа. В работе [59] дополнительные исследования с помощью инфрокрасной спектроскопии показали, что в образце, полученном при совместном росте *A. alkalilacustris* и *G. ferrihydriticus*, присутствует карбонат железа с ОН-группами. Эта минеральная фаза была идентифицирована как зеленая ржавчина. Таким образом, можно предположить, что широкое «плечо» в распределениях и дублет D_2 , вероятно соответствуют двухвалентным ионам железа в структуре минерала зеленая ржавчина.

Изображения СЭМ сидеритов, полученных в результате роста бактерий, показаны на Рисунок 53. В процессе роста бактерии *T. ferriacetica* образуются кристаллы сидерита ромбоэдрической формы (Рисунок 53 а-в). Эти кристаллы имеют четкие края, а их линейный размер ~ 7-10 мкм. В результате роста

бактерии *F. ferrireducens* образуются кристаллы сидерита с нечеткими краями (Рисунок 53 г - е). Линейный размер частиц ~ 7-10 мкм, как и в предыдущем случае. При совместном росте бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* формируются кристаллы сидерита, представляющие собой глобулы размером от 2 до 5 мкм (Рисунок 53 г, з), состоящие из ромбоэдрических наноразмерных кристаллов (Рисунок 53 ж). Таким образом, для сидеритов, образованных бактериями, характерны иная морфология кристаллов и меньший размер частиц по сравнению с природными сидеритами.

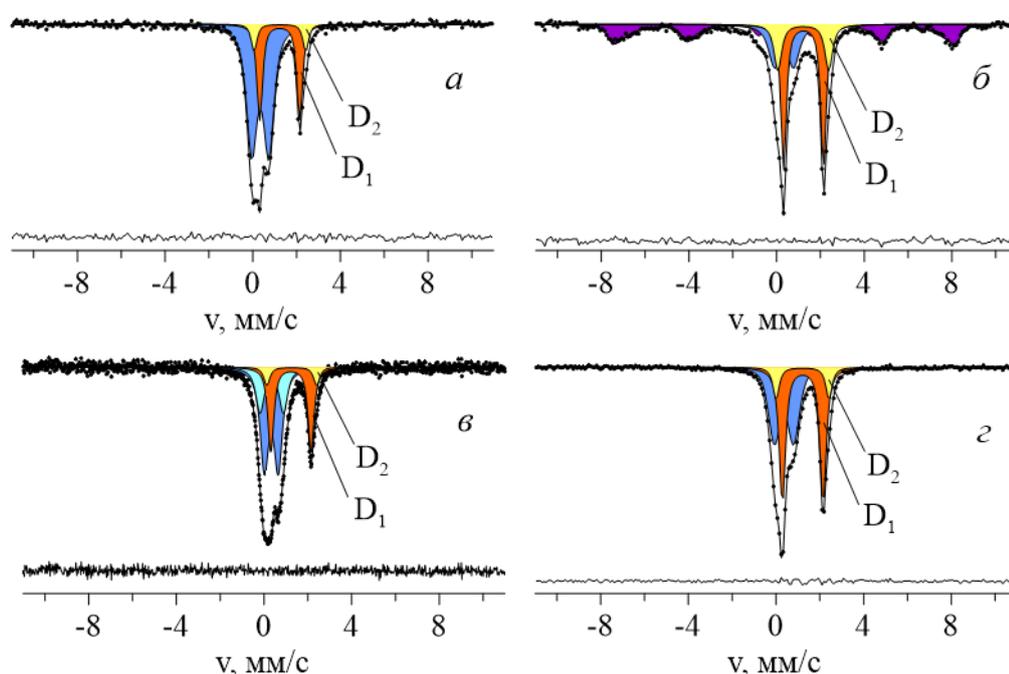


Рисунок 52. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры образцов а) N1, б) N2, в) N3 г) N4.

Таблица 20. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров, соответствующих ионам Fe^{2+}

Образец	Парц. спектр	δ , мм/с	ϵ , мм/с	I , %
N ₁	D ₁	1.23±0.01	0.91±0.02	27.4±0.7
	D ₂	1.24±0.01	1.18±0.02	7.8±0.5
N ₂	D ₁	1.23±0.01	0.91±0.02	34.1±1.8
	D ₂	1.22±0.01	1.16±0.02	15.1±1.9
N ₃	D ₁	1.22±0.01	0.92±0.01	28.1±1.0
	D ₂	1.26±0.02	1.14±0.02	6.0±0.8
N ₄	D ₁	1.22±0.01	0.92±0.01	47.1±0.5
	D ₂	1.21±0.01	1.20±0.01	11.1±0.3

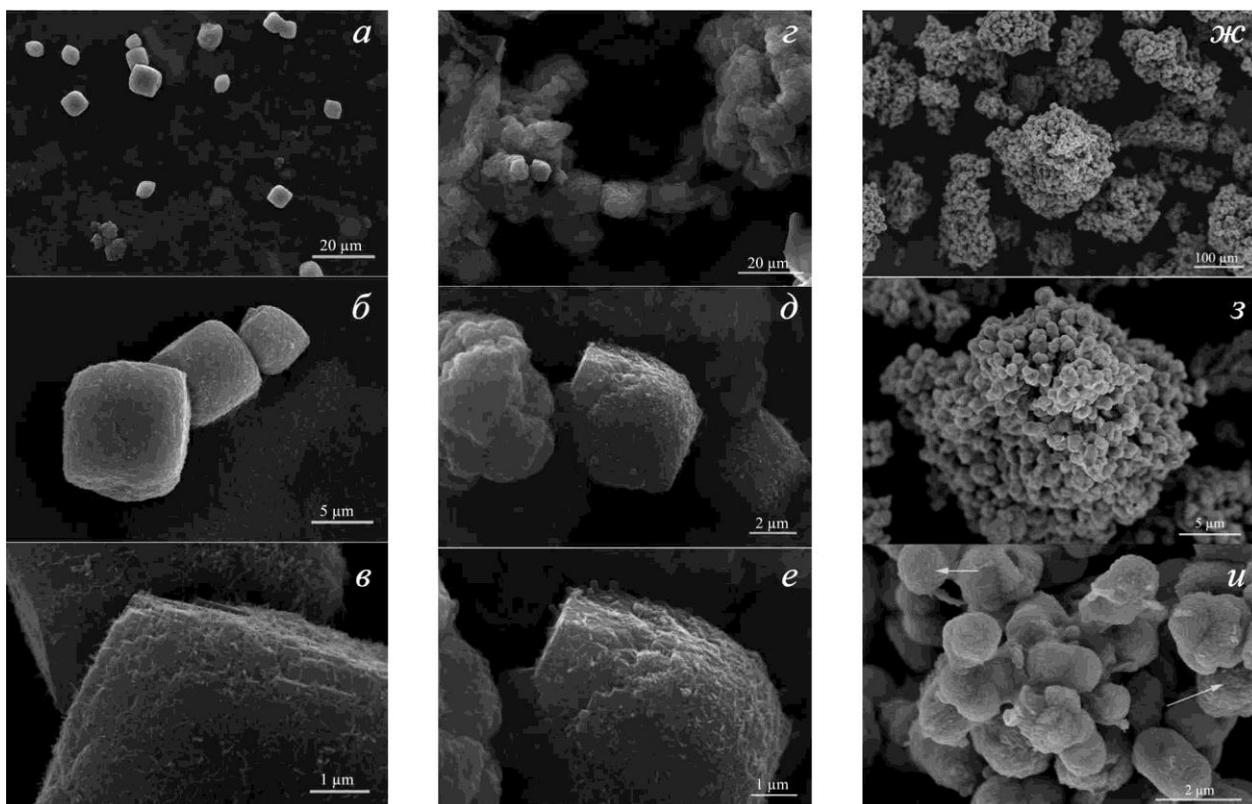


Рисунок 53. Изображения СЭМ частиц сидерита, сформированных в результате роста бактерий *a-в*) *T. ferriacetica* (N₁), *г-е*) *F. ferrireducens* (N₃) *ж-и*) совместного роста *A. alkalilacustris* и *G. ferrihydriticus* (N₄).

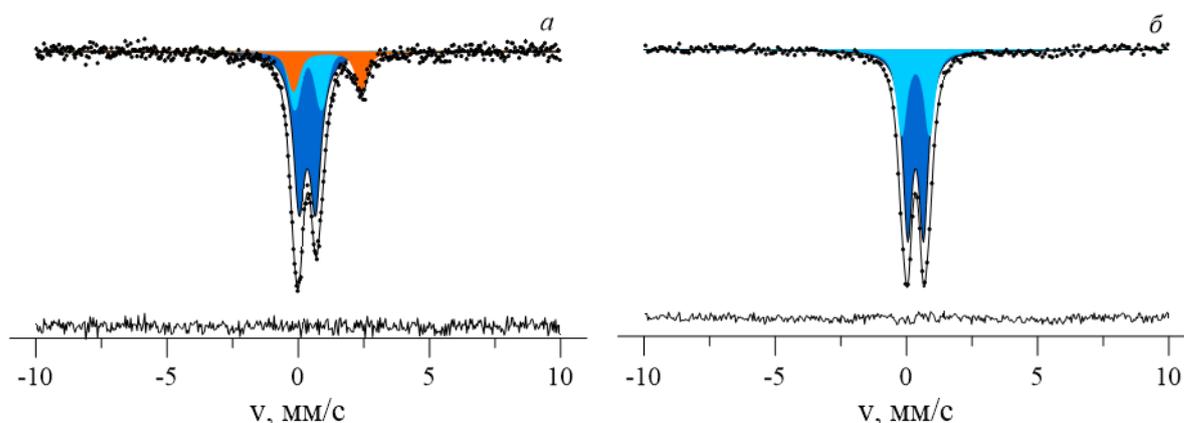


Рисунок 54. Измеренные при комнатной температуре мессбауэровские спектры образца, полученного в результате роста бактерии *G. ferrihydriticus* в присутствии ферригидрита (*a*) и после хранения на воздухе (*б*).

Сидерит, образованный в результате роста бактерии *F. ferrireducens*, при хранении на воздухе в течении 21 месяца быстро окисляется (см.п. 3.2.3), в отличие от природных сидеритов. Такое же поведение сидерита наблюдалось в исследованиях сидерита, образованного в результате роста бактерии *G. ferrihydriticus* в присутствии СФ. Мёссбауэровский анализ показал, что ~ 16% сидерита образовалось в результате роста бактерии (Рисунок 54 *a*).

Спустя год мессбауэровские исследования этого образца не выявили присутствия сидерита в образце (Рисунок 54 б). Таким образом, при хранении образца происходит окисление на воздухе сидерита.

Сравнительное исследование природных сидеритов (гидротермальных и осадочных) и биогенных сидеритов было выполнено методами мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Анализ изображений СЭМ показал, что у всех исследуемых кристаллов сидерита различная морфология, что связано с различными условиями их формирования. Для сидерита, сформированного в восстановления ферригидрита бактериями характерен меньший размер частиц по сравнению с частицами абиогенного сидерита. Мессбауэровская спектроскопия не выявила существенных различий в сверхтонких параметрах, полученных для спектров гидротермального и осадочного сидеритов. Однако, установлено, что образцы абиогенных сидеритов текстурированы (спонтанно ориентированными). Сверхтонкие параметры биогенных сидеритов близки к параметрам, полученным для спектров абиогенных сидеритов. Ширина распределения квадрупольного смещения для спектров сидеритов, образующихся в процессе роста бактерий в различных физико-химических условиях, вдвое больше, чем ширина такого распределения для спектров исследованных абиогенных сидеритов. Это можно объяснить высокой степенью локальной неоднородности ближайшего окружения атомов железа в кристаллической структуре биогенных сидеритов по сравнению с кристаллической структурой сидеритов гидротермального и осадочного происхождения. Такая особенность может быть использована для идентификации биогенного сидерита, но не для интерпретации физико-химических условий его образования. Кроме того, обнаружено, что сидерит, сформированный в результате роста бактерий нестабилен и подвержен окислению при хранении на воздухе. Это открытие может объяснить отсутствие биогенного сидерита в природных образцах.

3.6. Исследование преобразований синтезированного смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы гипертермофильной археей *Pyrobaculum sp*

Исследования преобразований смешанновалентного оксида сурьмы (III/V), индуцированных ростом гипертермофильной археей *Pyrobaculum sp.* штамм 2319x2, проводились тремя различными методами: мессбауэровская спектроскопия, ядерное резонансное рассеяние вперед (NFS) и рамановская спектроскопия. Проведено сравнение эффективности этих методов с целью определения количественного соотношения Sb (III) и Sb(V) в образцах.

В данном эксперименте исследуемый микроорганизм использовал оксид сурьмы в качестве акцептора электронов, а в качестве донора электронов и источника углерода – ксилан и дрожжевой экстракт.

Мессбауэровские спектры образца исходного синтезированного смешанновалентного оксида Sb (III/V) (I_1), контрольных образцов (C_1 , C_2), и экспериментальных образцов ($E_1 - E_3$), полученных в результате роста микроорганизма, представлены на Рисунок 55. Значения сдвига мессбауэровской линии указаны относительно $Ca^{121*}SnO_3$. Обработка спектров учитывала переход $M1 I_g = 5/2 \rightarrow I_e = 7/2$ для ядер ^{121}Sb и отношение ядерных квадрупольных моментов основного и возбужденного состояний, равным 0.75 [241, 242]. Для обработки спектров использовалась модель, состоящая из двух парциальных спектров, соответствующих Sb_2O_3 (H_1) и Sb_2O_5 (S_1). H_1 – мультиплет, учитывающий сверхтонкое электрическое квадрупольное взаимодействие для случая оксиально-симметричного поля. Последнее условие предполагается благодаря наличию трехосевой симметрии атомов Sb в структуре Sb_2O_3 [243, 244]. Парциальный спектр S_1 является синглетом [189, 190]. Сверхтонкие параметры, полученные при обработке спектров, представлены в Таблица 21. Значения сдвига мессбауэровской линии и константы квадрупольного взаимодействия для ионов сурьмы в структурах Sb_2O_3 и Sb_2O_5 , полученные в данной работе, хорошо согласуются с данными, полученными в работах [100, 244, 245, 246, 247, 248].

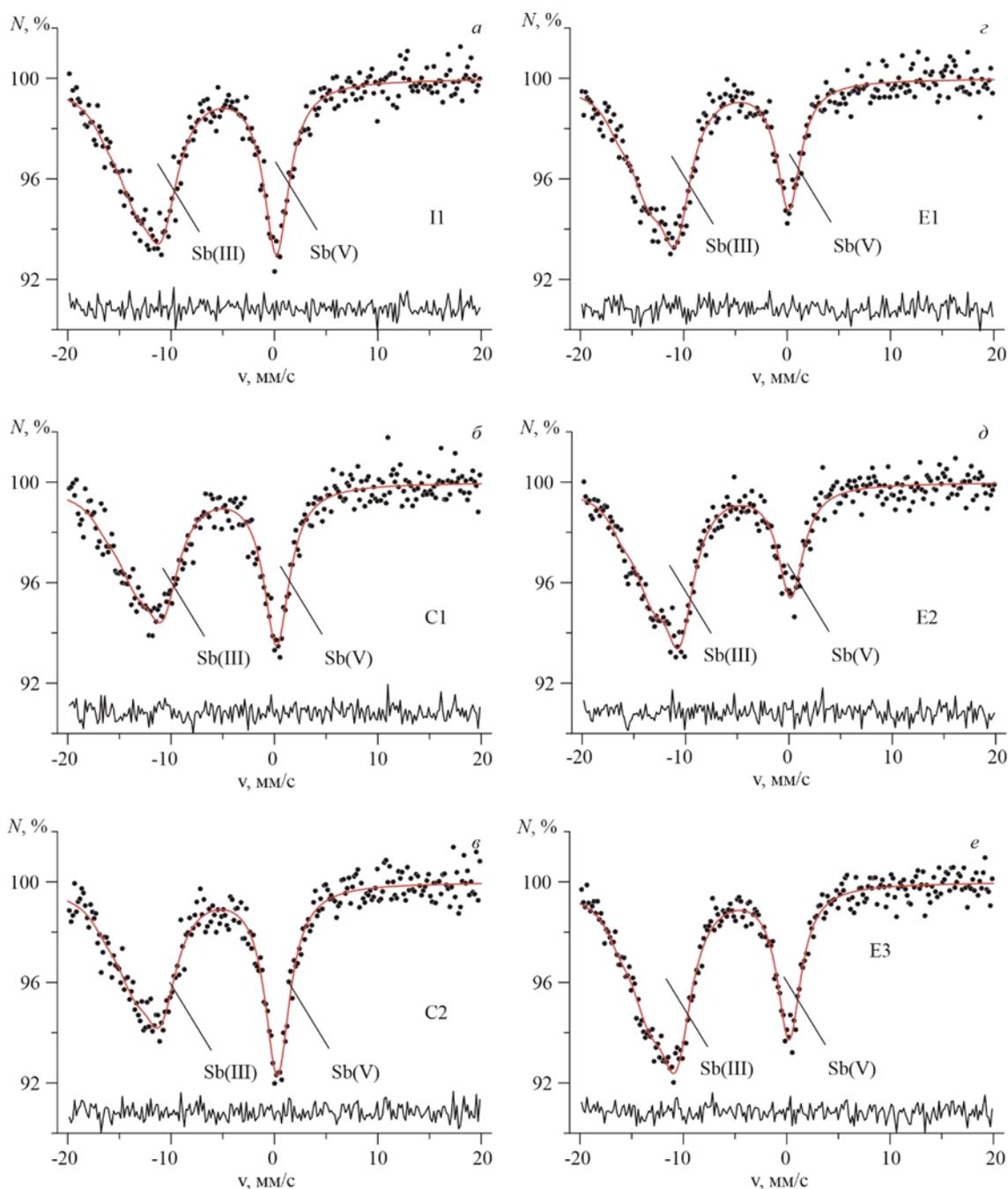


Рисунок 55. Измеренные при температуре $T = 100$ К мессбауэровские спектры (а) исходного синтезированного смешанновалентного оксида сурьмы (III/V) (б–в) контрольных образцов (C_1 , C_2) (з–е) экспериментальных образцов (E_1 , E_2 , E_3), полученных в результате роста гипертермофильного микроорганизма.

Относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих ионам Sb^{3+} и Sb^{5+} в структурах Sb_2O_3 и Sb_2O_5 , представленные на Рисунок 56, были получены с высокой точностью $\sim 1\%$, что позволило провести тщательный анализ окислительно-восстановительного превращения. Относительное содержание Sb_2O_5 увеличивается от $35.5 \pm 1.1\%$ в исходном синтезированном соединении (I_1) до

39.4±1.2% в контрольных образцах С₁ и С₂. Такое небольшое окисление контрольных образцов может происходить вовремя автоклавирования. Относительное содержание Sb₂O₅ в экспериментальных образцах Е₁, Е₂, Е₃ составляет около 28.4±1.2%, что на 11.0±1.2% меньше, чем в контрольных образцах С₁ и С₂. Это указывает на то, что *Pyrobaculum sp.* осуществляет восстановление пятивалентных ионов сурьмы до трехвалентного состояния.

Таблица 21. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров и спектров ядерного резонансного рассеяния вперед, измеренные при температуре $T = 100$ К. Сдвиг мессбауэровской линии Sb (III) для спектров ядерного резонансного рассеяния вперед представлен относительно сдвига мессбауэровской линии Sb (V), который зафиксирован как 0

Обра зец	Sb(III)				Sb(V)		
	δ_1 (мм/с)	$e^2qQ_{5/2}$ (мм/с)	Γ_1 (мм/с)	I (%)	δ_2 (мм/с)	Γ_2 (мм/с)	I (%)
П1	-12.49±0.08	18.32±1.05	3.90±0.25	64.5±1.1	0.19±0.04	2.98±0.14	35.5±1.1
С1	-12.43±0.09	19.08±1.07	3.8±0.28	62.0±1.2	0.21±0.04	3.01±0.15	38.0±1.2
С2	-12.59±0.09	18.66±1.18	3.82±0.28	59.3±1.2	0.28±0.04	2.92±0.13	40.7±1.2
Е1	-12.41±0.07	19.36±0.88	3.51±0.20	71.9±1.2	0.15±0.05	2.77±0.17	28.1±1.2
Е2	-12.24±0.07	19.68±0.79	3.34±0.18	72.3±1.3	0.17±0.06	2.98±0.20	27.7±1.3
Е3	-12.31±0.06	19.16±0.66	3.56±0.16	70.7±0.9	0.23±0.04	2.79±0.12	29.3±0.9
С2 (NFS)	-11.5±0.1	20.5±0.3	2.6±0.2	48.0±4.0	0	2.27±0.02	52.0±4.0
Е2 (NFS)	-11.52±0.05	19.3±0.1	2.4±0.1	61.7±2.5	0	2.27±0.02	38.3±2.5

Для образцов С₂ и Е₂ были измерены спектры NFS. Масса каждого образца, использованного в этом исследовании, составляла ~ 5 мг, тогда как для мессбауэровских исследований масса образцов составляла приблизительно 50 – 100 мг. На Рисунок 57 показаны спектры NFS образцов С₂ и Е₂. Обработка спектров выполнялась в той же модели, что и для мессбауэровских исследований. Полученные значения сверхтонких параметров представлены в Таблица 21 и в целом согласуются с параметрами, полученными при обработке мессбауэровских спектров. Относительная интенсивность парциального спектра, соответствующего ионам Sb⁵⁺ в структуре Sb₂O₅, уменьшается с 52±4% до 38.3±2.5% при сравнении спектров контрольного (С₂) и экспериментального (Е₂) образцов. Относительное

содержание Sb_2O_5 и Sb_2O_3 в исследуемых образцах имеет ту же тенденцию к изменению, что и в мессбауэровских исследованиях. Однако стоит заметить, что наблюдается существенная разница в относительном содержании Sb_2O_5 и Sb_2O_3 в исследуемых образцах, рассчитанном методом мессбауэровской спектроскопии и методом ядерного резонансного рассеяния вперед. Так относительное содержание Sb_2O_5 в образцах C_2 и E_2 , измеренное с помощью мессбауэровской спектроскопии, равно $39.4 \pm 1.2\%$ и $28.4 \pm 1.2\%$ соответственно, в то время как при измерении методом NFS были получены значения $51.7 \pm 4.0\%$ и $38.3 \pm 2.5\%$. Это различие может быть связано со значительной зависимостью параметров парциальных спектров от модели обработки в случае метода NFS. Отношение Sb_2O_5/Sb_2O_3 в спектрах NFS соответствует характерному контрасту интерференционной картины во временной области из-за суперпозиции энергий линий поглощения. На этот контраст также влияют другие факторы, такие как толщина образца или временное разрешение детектора. Однако, если предположить, что влияние этих дополнительных факторов одинаково для всех спектров, оно не должно сказываться на разности рассчитанных интенсивностей для каждой компоненты спектров контрольного и опытного образцов. Таким образом, обнаруженное методом ядерного резонансного рассеяния вперед уменьшение относительного содержания Sb_2O_5 на $13.4 \pm 4.0\%$ в экспериментальном образце E_2 по сравнению с таковым в образце C_2 , вполне согласуется с уменьшением на $11.0 \pm 1.2\%$, полученным методом мессбауэровской спектроскопии.

Соотношение мессбауэровских парциальных спектров в случае тонкого образца отражает соотношение количества Sb_2O_5/Sb_2O_3 только в том случае, если оба рассматриваемых соединения сурьмы характеризуются одинаковыми значениями фактора Лэмба-Мёссбауэра (f_{LM}), причем площадь каждого парциального спектра пропорциональна содержанию соответствующего соединения сурьмы и его f_{LM} . Для измеренного при температуре 78 К мессбауэровского спектра образца Sb_2O_4 авторы статьи [194] наблюдали равные площади парциальных спектров, соответствующих ионам

Sb(III) и Sb(V). Известно, что данный оксид содержит одинаковое количество трех и пяти валентных атомов сурьмы в структуре, что указывает на близкие значения f_{LM} , соответствующих ионам Sb(III) и Sb(V) в структуре Sb_2O_4 . Соответственно, в настоящей работе было сделано предположение, что значения f_{LM} примерно одинаковы для изучаемых оксидов. Однако стоит отметить, что в случае бинарного оксида металла $AgSb_3O_7$ для Sb(III) были зарегистрированы гораздо меньшие значения f_{LM} по сравнению с Sb(V) [249]. Во всяком случае, чтобы прояснить этот момент, необходимы дальнейшие исследования оксида Sb_2O_5 методом ядерного неупругого рассеяния, которое непосредственно позволит определить фактор Лэмба-Мессбауэра. Такие измерения уже проводились для Sb_2O_3 [190]. Кроме того, было бы интересно провести исследования окислительно восстановительных преобразований бактерией оксида, содержащего только Sb (V), чтобы сравнить способность бактерии к биовосстановлению смешанновалентного оксида сурьмы (III/II) и Sb_2O_5 .

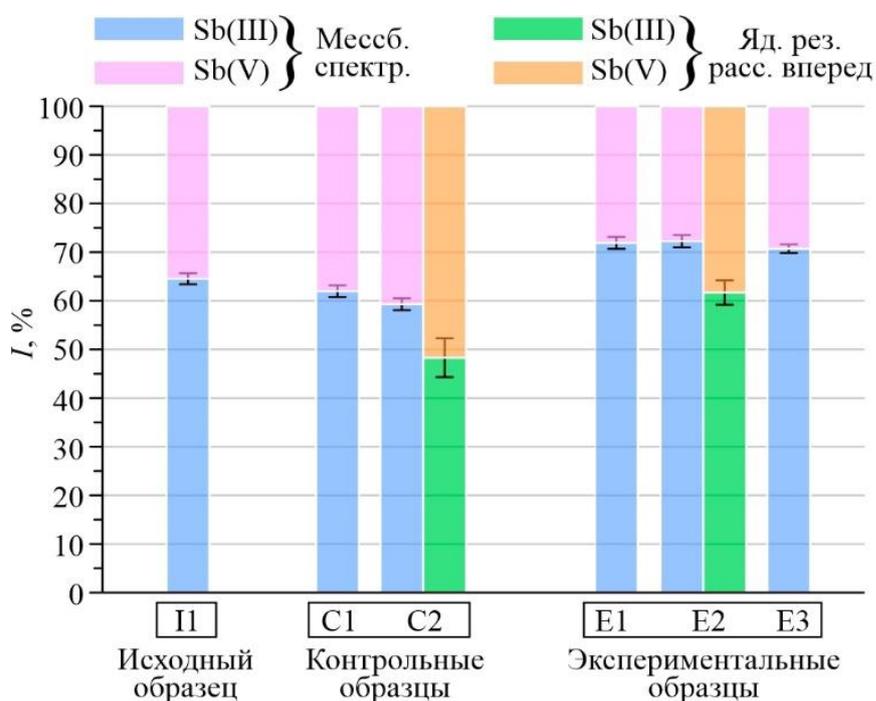


Рисунок 56. Полученные в результате обработки мессбауэровских спектров относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующие ионам Sb^{5+} (розовый) и ионам Sb^{3+} (голубой) в образцах I₁, C₁, C₂, E₁, E₂, E₃. Полученные в результате обработки спектров NFS относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующие ионам Sb^{5+} (оранжевый) и ионам Sb^{3+} (зеленый) в образцов C₂ и E₂.

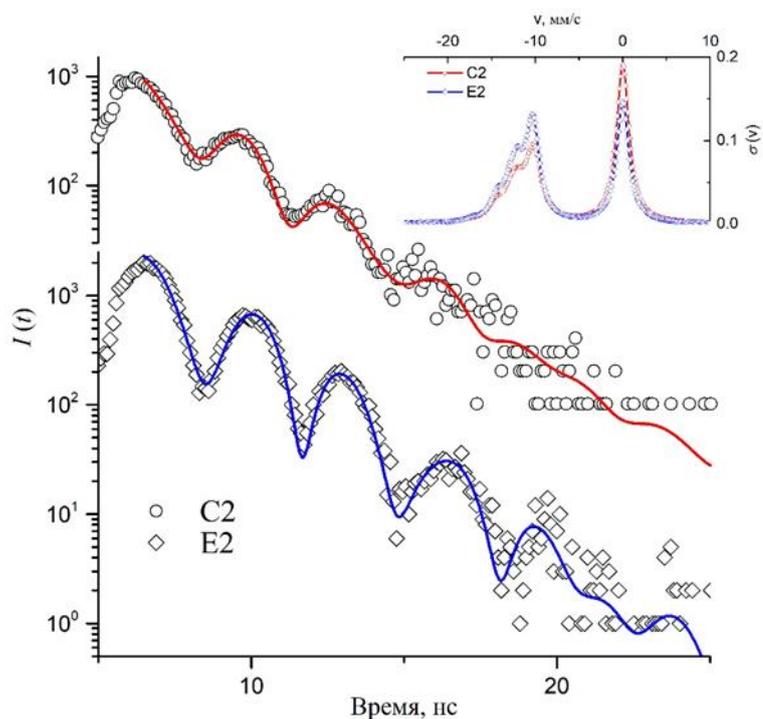


Рисунок 57. Спектры ядерного резонансного рассеяния контрольного образца (C_2) и экспериментального образца (E_2). На вставке показаны результаты моделирования мёссбауэровского сечения рассеяния в соответствии с параметрами, полученными при обработке.

Рамановские спектры контрольного образца (C_2) и экспериментального образца (E_2) представлены на Рисунок 58. Данные спектры представляют набор линий, типичных для рамановских спектров α - Sb_2O_3 [191, 192, 250, 251, 252], Sb_2O_5 [188], α - Sb_2O_4 [192, 253]. Такой же фазовый состав был подтвержден методом рентгеновской дифракции. Линия на 150 см^{-1} в спектрах обоих образцов может соответствовать спектру сурьмы (Sb) [254]. Сравнивая спектры контрольного и экспериментального образцов, можно заметить, что интенсивности пиков 190 и 255 см^{-1} увеличиваются в спектре E_2 [255]. Более того, в спектре E_2 появились новые слабые пики на $119, 374, 452\text{ см}^{-1}$. Все вышеперечисленные пики являются характерными пиками рамановского спектра α - Sb_2O_3 [191, 192, 250]. Эти факты могут быть связаны с увеличением содержания α - Sb_2O_3 , вызванным ростом микроорганизма. Таким образом, рамановская спектроскопия подтверждает изменение соотношения Sb (III/V) в контрольных и экспериментальных образцах, обнаруженную с помощью мессбауэровской спектроскопии и ядерного резонансного рассеяния вперед.

Количественная информация о содержании Sb(III) и Sb(V) в образцах не была получена с помощью рамановской спектроскопии. Однако данный метод позволил установить отсутствие примесей в образцах.

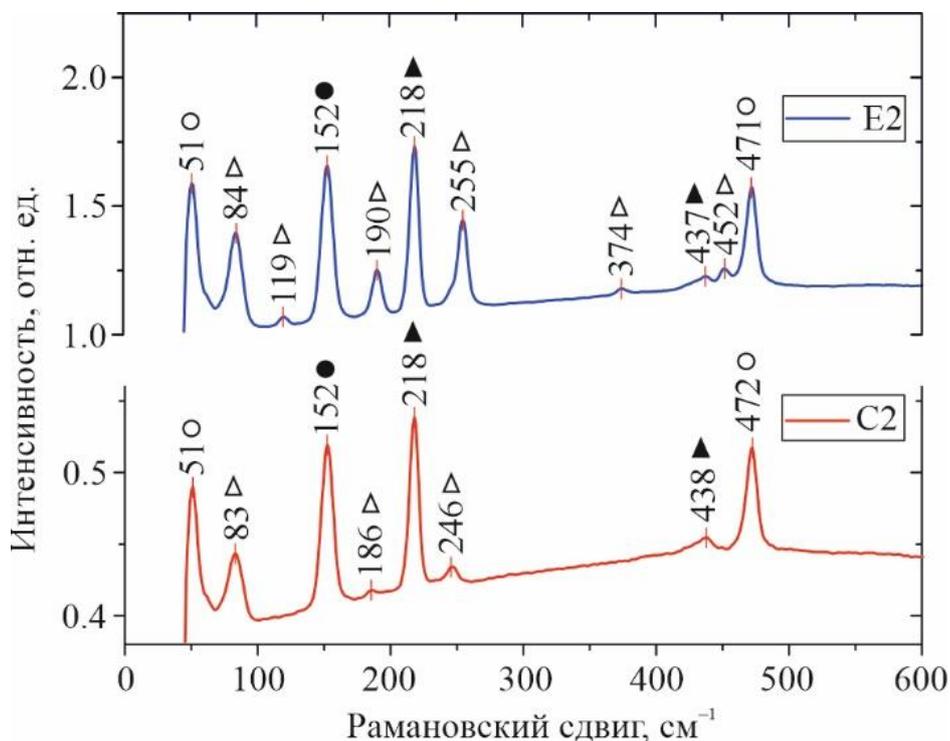


Рисунок 58. Рамановские спектры контрольного (C2) и экспериментального образца (E2). Δ – α - Sb_2O_3 , \blacktriangle – Sb_2O_5 , \bullet – Sb, \circ – Sb_2O_4 .

Мёссбауэровская спектроскопия, ядерное рассеяние вперед и спектроскопия комбинационного рассеяния были применены для исследования окислительно-восстановительных процессов в смешанновалентном оксиде сурьмы (III/V), индуцированных гипертермофильной археей *Pyrobaculum* sp. штамм 2319x2. Все три метода показали, что в результате роста данного микроорганизма происходит восстановление пентавалентных ионов сурьмы. Метод мессбауэровской спектроскопии с высокой точностью позволил установить, что восстанавливается $11.0 \pm 1.2\%$ исходного оксида. Аналогичный результат получен методом ядерного резонансного рассеяния вперед. Хотя этот метод позволил получить количественно менее точную информацию о восстановлении Sb(V), для проведения исследований потребовалось в 10–20 раз меньшее количество образца и существенно меньшее время измерений.

Это может быть важно в случае биологических экспериментов, в которых количество образцов ограничено из-за токсичности сурьмы для микроорганизмов. В отличие от первых двух методов рамановская спектроскопия не позволила количественно оценить относительный вклад Sb(III) и Sb(V). Однако наблюдаемое увеличение интенсивности пиков в рамановском спектре оксида сурьмы смешанной валентности, инкубированного с гипертермофильным микроорганизмом, соответствующее α -Sb₂O₃, подтверждает биологически обусловленное восстановление Sb(V). Таким образом, окислительно-восстановительное преобразование смешанно-валентного оксида сурьмы (III/V) в присутствии археи рода *Pyrobaculum* было установлено тремя различными методами. Учитывая, что каждый из них имеет свои преимущества (точность, чувствительность, информативность), в совокупности они позволяют установить биоиндуцированные окислительно-восстановительные преобразования соединений сурьмы, вызывающие загрязнение окружающей среды и влияющие на здоровье населения.

Заключение. Основные результаты и выводы

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{121}Sb с привлечением данных рентгенофазового анализа, электронного парамагнитного резонанса, сканирующей электронной микроскопии, ядерного резонансного рассеяния вперед и рамановской спектроскопии исследованы процессы преобразования минералов железа и сурьмы анаэробными экстремофильными микроорганизмами. Установлено следующее.

1. Относительное содержание магнетита и маггемита, сформированных в процессе преобразования синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus*, зависит от времени ее инкубации.

2. В результате роста алкалофильной бактерии *Fuchsiella ferrireducens* в присутствии этанола наблюдается

- формирование сидерита, гематита и маггемита в процессе преобразования синтезированного ферригидрита;
- отсутствие новых сформированных фаз при наличии синтезированного магнетита в минеральной среде;
- образование новой фазы, содержащей атомы Fe^{2+} , являющейся сидеритом с высокой степенью локальной неоднородности, полученным в результате преобразования гидротермального сидерита.

3. В результате роста синтрофной культуры алкалофильных бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Candidatus "Contubernalis alkalaceticum"* при добавлении этанола показано, что

- время инкубации синтрофной культуры влияет на состав и относительное содержание железосодержащих минеральных фаз, сформированных в процессе преобразования синтезированного ферригидрита (в течение 5 дней инкубации формируются небольшое количество фазы, содержащей атомы Fe^{2+} и малые частицы (менее 10 нм) смеси магнетита и маггемита, относительное содержание которой к 34 дням инкубации синтрофной культуры уменьшается, при этом наблюдается формирование сидерита и оксигидрооксикарбоната железа);

- преобразование гидротермального сидерита синтрофной культурой приводит к формированию оксигидрооксикарбоната железа и смеси частиц магнетита и маггемита;
- на состав и относительное содержание сформированных железосодержащих фаз, полученных в процессе преобразования синтезированного магнетита, влияют его исходное количество $n_{\text{Fe(II)}} = 5, 10, 25$ мМ и время инкубации синтрофной культуры:
 - в случае $n_{\text{Fe(II)}} = 5, 10$ мМ на начальном этапе наблюдается формирование сидерита, с увеличением времени роста образуются мелкие частицы (размером не более 10 нм) смеси магнетита и маггемита;
 - в случае $n_{\text{Fe(II)}} = 25$ мМ сидерит не формируется, а на 94 день инкубации наблюдается образование мелких частиц магнетита и маггемита.

4. Сидерит, сформированный в результате преобразования синтезированного ферригидрита анаэробными экстремофильными бактериями, в отличие от сидеритов гидротермального и осадочного происхождения, обладает высокой степенью локальной неоднородности ближайшего окружения атомов железа в кристаллической структуре, и подвержен окислению при хранении на воздухе.

5. Рост гипертермофильной археи *Pyrobaculum sp.* штамм 2319x2 в присутствии смешанновалентного оксида сурьмы (III/V) приводит к восстановлению 11.0 ± 1.2 ат. % Sb^{5+} до Sb^{3+} .

Таким образом, в щелочных анаэробных условиях исследованные алкалофильные бактерии используют минерал ферригидрит как акцептор электронов для реакции анаэробного восстановления, а минерал сидерит как донор электронов для реакции анаэробного окисления. Магнетит является основным продуктом восстановления ферригидрита и окисления сидерита. Являясь термодинамически устойчивой минеральной фазой в условиях проведенных экспериментов, магнетит не используется как акцептор или донор электронов, но в случае синтрофных взаимодействий служит минералом-посредником, способствующим межвидовому переносу электронов.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

A1. Н.И. Чистякова, А.В. Антонова, М.А. Грачева, А.А. Шапкин, Д.Г. Заварзина, Т.Н. Жилина, В.С. Русаков / Мессбауэровские исследования процессов восстановления синтезированного ферригидрита алкалофильной железоредуцирующей бактерией *Fuchsiella Ferrireducens*. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Т.81. – № 7. – С.988–993. DOI: 10.7868/S0367676517070043, IF 0.546 (РИНЦ), (вклад автора 0.5)

A2. Gracheva M.A., Chistyakova, N.I., Antonova, A.V., Rusakov, V.S., Zhilina, T.N., Zavarzina, D.G., Mössbauer study of iron minerals transformations by *Fuchsiella ferrireducens* //Hyperfine Interactions. – 2017. – Т. 238. – №.1. – С. 84. DOI10.1007/s10751-017-1460-4, IF 0.209 (Web of Science), (вклад автора 0.4)

A3. Zavarzina D.G., Gavrilov S.N., Chistyakova N.I., Antonova A.V., Gracheva M.A., Merkel A.Yu., Perevalova A.A., Chernov M.S, Zhilina T.N., Bychkov A.Yu., Bonch-Osmolovskaya E.A. Syntrophic growth of alkaliphilic anaerobes controlled by ferric and ferrous minerals transformation coupled to acetogenesis // ISME Journal. – 2020. – Т. 14. – №. 2. – С. 425-436. DOI: 10.1038/s41396-019-0527-4, IF 10.302 (Web of Science), (вклад автора 0.2)

A4. Antonova A., Chistyakova N., Gracheva M., Rusakov V., Koksharov Y., Zhilina T., & Zavarzina D. 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. DOI:10.1016/j.molstruc.2019.127606, IF 3.196 (Web of Science), (вклад автора 0.6)

A5. Chistyakova N., Antonova A., Elizarov I., Fabritchnyi P., Afanasov M., Korolenko M., ... & Rusakov V. Mössbauer, Nuclear Forward Scattering, and Raman Spectroscopic Approaches in the Investigation of Bioinduced Transformations of Mixed-Valence Antimony Oxide //The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Т. 125. – №. 1. – С. 139-145. DOI:10.1021/acs.jpca.0c08865, IF 2.6 (Web of Science), (вклад автора 0.6)

Тезисы докладов конференций:

А6. Чистякова Н.И., Грачева М.А., Антонова А.В., Шапкин А.А., Заварзина Д.Г., Жилина Т.Н., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования процессов восстановления атомов железа в ферригидрите алколофильной бактерией // Материалы докладов XIV Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения". Казань, Россия – 2016 – С.158

А7. Чистякова Н.И., Шапкин А.А., Антонова А.В., Медвецкая И.Ю., Пчелина Д.И., Грачева М.А., Киселева Т.Ю., Жилина Т.Н., Гаврилов С.Н., Заварзина Д.Г., Русаков В.С. Биогенные преобразования железосодержащих минералов в щелочных условиях // Материалы докладов XIV Международной конференции "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения". Казань, Россия – 2016 – С.152

А8. Chistyakova N.I., Shapkin A.A., Antonova A.V., Gracheva M.A., Pchelina D.I., Kiseleva T.Yu, Zavarzina D.G., Zhilina T.N., Gavrillov S.N., Rusakov V.S. Mössbauer Spectroscopy in Microbial Transformations of Iron-Containing Minerals // Book of abstracts 2nd Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (MECAME 2016), Cavtat, Croatia – 2016 – С.7

А9. Антонова А. Мессбауэровские исследования биогенных преобразований магнетита и ферригидрита // Сборник: XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2017". Секция "Физика". ISBN 978-5-8279-0125-9. Москва, Россия – 2017 – С.662-663

А10. Антонова А.В., Чистякова Н.И., Грачева М.А., Заварзина Д.Г., Жилина Т.Н., Русаков В.С. Study of Iron Compounds Transformations by Syntrophic Culture: *Contubernalis Alkalaceticum* and *Geoalkalibacter Ferrihydriticus* // Сборник тезисов: International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect – ICAME 2017. Conference Programme and Book of Abstracts, Санкт-Петербург, Россия – 2017 – С.258

A11. Чистякова Н.И., Грачева М.А., Антонова А.В., Русаков В.С., Заварзина Д.Г., Жилина Т.Н. Mössbauer Study of Iron Minerals Transformations by Species of the Genus *Fuchsiella* Сборник тезисов: International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME 2017. Conference Programme and Book of Abstracts Санкт-Петербург, Россия – 2017 – С.266

A12. Антонова А.В., Чистякова Н.И., Грачева М.А., Пчелина Д.И., Заварзина Д.Г., Жилина Т.Н., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования преобразований магнетита, сидерита, ферригидрита в результате синтрофного роста *Contubernalis alkalaceticum* и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* // Сборник: XV International Conference Mossbauer Spectroscopy and Applications. Book of Abstracts. Сочи, Россия – 2018 – С.141

A13. Чистякова Н.И., Антонова А.В., Грачева М.А., Жилина Т.Н., Заварзина Д.Г., Гаврилов С.Н., Воронина Е.В., Чумаков А.И., Киселева Т.Ю., Русаков В.С. Спектроскопические методы в решении задач микробиологического синтеза железосодержащих минералов // Сборник: XV International Conference Mossbauer Spectroscopy and Applications. Book of Abstracts. Сочи, Россия – 2018 – С.138

A14. Antonova A.V., Chistyakova N.I., Gracheva M.A., Rusakov V.S., Zavarzina D.G., Zhilina T.N. Investigations of iron compounds transformations by syntrophic culture // Mossbauer Spectroscopy in Materials Science 2018. Book of Abstracts. Prague, Czech Republic – 2018 – С.33

A15. Chistyakova N.I., Antonova A.V., Gracheva M.A., Pchelina D.I., Kiseleva T.Yu, Zavarzina D.G., Zhilina T.N., Gavrillov S.N., Voronina E.V., Chumakov A.I., Rusakov V.S. Mossbauer spectroscopy in microbial transformation of iron-containing minerals in alkaline conditions // Mossbauer Spectroscopy in Materials Science 2018. Book of Abstracts. Prague, Czech Republic – 2018 – С.19

A16. Antonova A., Chistyakova N., Gracheva M., Ermolaev N., Koksharov Yu, Rusakov V., Zavarzina D., J-M Greneche Investigations of siderite, magnetite and ferrihydrite transformations by syntrophic culture // 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect and 41st Workshop of the

French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy. Montpellier, France – 2019 –
C.107

A17. Chistyakova N.I., Gracheva M.A., Antonova A.V., Gontarev I.Yu,
Zavarzina D.G., Cesnek M., Kubániová D., Kohout J., Kmječ T., Rusakov V.S. The
influence of ferrihydrite quantity accessible for bacterium on biotransformation //
5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect and 41st
Workshop of the French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy. Montpellier,
France – 2019 – C.143

Список литературы

- [1] Bekker A. et al. Iron formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry // *Treatise on geochemistry*. – Elsevier, 2014. – Т. 12. – С. 561-628..
- [2] Klein C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins // *American Mineralogist*. – 2005. – Т. 90. – №. 10. – С. 1473-1499..
- [3] Koehler I., Konhauser K., Kappler A. Role of microorganisms in banded iron formations // *Geomicrobiology: molecular and environmental perspective*. – Springer, Dordrecht, 2010. – С. 309-324..
- [4] Бонч-Осмоловская Е. А. Термофильные микроорганизмы: общий взгляд // *Труды Института микробиологии им. С.Н. Виноградского*. — Т. 16. — Наука Москва, 2011. — С. 5–14..
- [5] Заварзин Г. А. Алкалофильное микробное сообщество // *Алкалофильные микробные сообщества* // *Труды ИНМИ*. – 2007. – Т. 1. – С. 58-87..
- [6] Gold T. The deep, hot biosphere // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1992. – Т. 89. – №. 13. – С. 6045-6049..
- [7] Заварзин Г. А. Алкалофильное микробное сообщество как аналог наземной биоты протерозоя // *В сб. Эволюция биосферы и биоразнообразия*. К. – 2006. – С. 97-119..
- [8] Заварзин Г. А. Эпиконтинентальные содовые водоемы как предполагаемые реликтовые биотопы формирования наземной биоты // *Микробиология*. – 1993. – Т. 62. – №. 5. – С. 789-800..
- [9] Kunapuli U., Lueders T., Meckenstock R. U. The use of stable isotope probing to identify key iron-reducing microorganisms involved in anaerobic benzene degradation // *The ISME journal*. – 2007. – Т. 1. – №. 7. – С. 643-653..
- [10] Bond D. R., Lovley D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes // *Applied and environmental microbiology*. – 2003. – Т. 69. – №. 3. – С. 1548-1555..

- [11] Dubiel M. et al. Microbial iron respiration can protect steel from corrosion //Applied and environmental microbiology. – 2002. – Т. 68. – №. 3. – С. 1440-1445..
- [12] Заварзина Д.Г. Железоредукторы содовых озер—реликты «железного века»? //Природа. – 2013. – №. 9. – С. 59-67..
- [13] Райхер Ю.Л. и др. Магнитные свойства биоминеральных наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxytoca* //Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – №. 2. – С. 277-284..
- [14] Cao S. W. et al. Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃: preparation and potential application in drug delivery //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Т. 112. – №. 6. – С. 1851-1856..
- [15] Weiner S., Dove P. M. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect //Reviews in mineralogy and geochemistry. – 2003. – Т. 54. – №. 1. – С. 1-29..
- [16] Bazylnski D. A., Frankel R. B., Konhauser K. O. Modes of biomineralization of magnetite by microbes //Geomicrobiology Journal. – 2007. – Т. 24. – №. 6. – С. 465-475..
- [17] Bazylnski D. A., Frankel R. B. Biologically controlled mineralization in prokaryotes //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2003. – Т. 54. – №. 1. – С. 217-247.
- [18] Frankel R. B., Bazylnski D. A. Biologically induced mineralization by bacteria //Reviews in mineralogy and geochemistry. – 2003. – Т. 54. – №. 1. – С. 95-114..
- [19] Balashova V. V., Zavarzin G. A. Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria //Mikrobiologiya. – 1979. – Т. 48. – №. 5. – С. 773-778..
- [20] Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L.Jr., Phillips E.J.P. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism //Nature. – 1987. – Т. 330. – №. 6145. – С. 252..
- [21] Lovley D. R., Phillips E. J. P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese //Applied and environmental microbiology. – 1988. – Т. 54. – №. 6. – С. 1472-1480..

- [22] 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.3.
- [23] Perez-Gonzalez T. et al. Magnetite biomineralization induced by *Shewanella oneidensis* //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – Т. 74. – №. 3. – С. 967-979..
- [24] Piepenbrock A. et al. Dependence of microbial magnetite formation on humic substance and ferrihydrite concentrations //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – Т. 75. – №. 22. – С. 6844-6858..
- [25] Zachara J. M. et al. The mineralogic transformation of ferrihydrite induced by heterogeneous reaction with bio-reduced anthraquinone disulfonate (AQDS) and the role of phosphate //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – Т. 75. – №. 21. – С. 6330-6349..
- [26] 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, Fe²⁺ and Fe minerals //Geomicrobiology Journal. – 2015. – Т. 32. – №. 10. –
- [27] Benner S. G. et al. Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions //Environmental Science & Technology. – 2002. – Т. 36. – №. 8. – С. 1705-1711..
- [28] Shimizu M. et al. Dissimilatory reduction and transformation of ferrihydrite-humic acid coprecipitates //Environmental science & technology. – 2013. – Т. 47. – №. 23. – С. 13375-13384..
- [29] Hansel C. M. et al. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – Т. 67. – №. 16. – С. 2977-2992..
- [30] Caccavo F. et al. *Geobacter sulfurreducens* sp. nov., a hydrogen- and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism //Applied and environmental microbiology. – 1994. – Т. 60. – №. 10. – С. 3752-3759..
- [31] Poddar S., Khurana S. *Geobacter*: the electric microbe! Efficient microbial fuel cells to generate clean, cheap electricity //Indian journal of microbiology. – 2011. – Т. 51. – №. 2. – С. 240.

- [32] Methe B. A. et al. Genome of *Geobacter sulfurreducens*: metal reduction in subsurface environments // *Science*. – 2003. – Т. 302. – №. 5652. – С. 1967-1969..
- [33] Coker V. S. et al. Time-resolved synchrotron powder X-ray diffraction study of magnetite formation by the Fe (III)-reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens* // *American Mineralogist*. – 2008. – Т. 93. – №. 4. – С. 540-547..
- [34] Byrne J. M. et al. Control of nanoparticle size, reactivity and magnetic properties during the bioproduction of magnetite by *Geobacter sulfurreducens* // *Nanotechnology*. – 2011. – Т. 22. – №. 45. – С. 455709..
- [35] Li Y. L., Zhu S. Y., Deng K. Mössbauer hyperfine parameters of iron species in the course of *Geobacter*-mediated magnetite mineralization // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2011. – Т. 38. – №. 9. – С. 701-708..
- [36] Vali H. et al. Formation of tabular single-domain magnetite induced by *Geobacter metallireducens* GS-15 // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2004. – Т. 101. – №. 46. – С. 16121-16126..
- [37] Brock T. D., Gustafson J. Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria // *Applied and environmental microbiology*. – 1976. – Т. 32. – №. 4. – С. 567-571..
- [38] Слободкин А.И. и др. Образование магнетита термофильными анаэробными микроорганизмами // *Доклады РАН*. – 1995 – Т.345. – №5. С.694-697..
- [39] Boone D. R. et al. *Bacillus infernus* sp. nov., an Fe (III)- and Mn (IV)-reducing anaerobe from the deep terrestrial subsurface // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. – 1995. – Т. 45. – №. 3. – С. 441-448..
- [40] Slobodkin A. et al. *Thermoterrabacterium ferrireducens* gen. nov., sp. nov., a thermophilic anaerobic dissimilatory Fe (III)-reducing bacterium from a continental hot spring // *IJSEM* – 1997. – Т. 47. – №. 2. – С. 541-547..
- [41] Slobodkin A. I., Wiegel J. Fe (III) as an electron acceptor for H₂ oxidation in thermophilic anaerobic enrichment cultures from geothermal areas // *Extremophiles*. – 1997. – Т. 1. – №. 2. – С. 106-109..
- [42] Greene A. C., Patel B. K. C., Sheehy A. J. *Deferribacter thermophilus* gen. nov., sp. nov., a novel thermophilic manganese- and iron-reducing bacterium

- isolated from a petroleum reservoir //IJSEM– 1997. – Т. 47. – №. 2. – С. 505-509 .
- [43] Zavarzina D. G. et al. *Thermincola ferriacetica* sp. nov., a new anaerobic, thermophilic, facultatively chemolithoautotrophic bacterium capable of dissimilatory Fe (III) reduction //Extremophiles. – 2007. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-7..
- [44] Chistyakova N. I., Rusakov V. S., Zavarzina D. G. Mössbauer investigation of biologically-induced mineralization processes //Hyperfine Interactions (C). – Springer, Dordrecht, 2002. – С. 397-400..
- [45] Chistyakova N. I. et al. Mössbauer study of magnetite formation by iron-and sulfate-reducing bacteria //Hyperfine interactions. – 2004. – Т. 156. – №. 1. – С. 411-415..
- [46] Zhang C. et al. Formation of single-domain magnetite by a thermophilic bacterium //American mineralogist. – 1998. – Т. 83. – №. 11-12_Part_2. – С. 1409-1418..
- [47] Roh Y. et al. Isolation and characterization of metal-reducing Thermoanaerobacter strains from deep subsurface environments of the Piceance Basin, Colorado //Applied and Environmental Microbiology. – 2002. – Т. 68. – №. 12. – С. 6013-6020..
- [48] Chistyakova N. I., Zavarzina D. G., Rusakov V. S. Mossbauer Investigation of Kinetics and Conditions of Iron Mineral Formation by Thermophilic Iron-Reducing Bacteria //BRAS. Physics – 2003. – Т. 67. – №. 9. – С. 1493-1498..
- [49] Заварзина Д. Г. Образование магнетита и сидерита термофильными железоредуцирующими бактериями //Палеонтологический журнал. – 2004. – №. 6. – С. 3-8..
- [50] Jennifer Lin T. et al. Magnetite formation from ferrihydrite by hyperthermophilic archaea from Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge hydrothermal vent chimneys //Geobiology. – 2014. – Т. 12. – №. 3. – С. 200-211..
- [51] Blum J. S. et al. *Bacillus arsenicoselenatis*, sp. nov., and *Bacillus selenitireducens*, sp. nov.: two haloalkaliphiles from Mono Lake, California that respire oxyanions of selenium and arsenic //Archives of microbiology. – 1998. – Т. 171. – №. 1. – С. 19-3.

- [52] Pollock J. et al. Alkaline iron (III) reduction by a novel alkaliphilic, halotolerant, *Bacillus* sp. isolated from salt flat sediments of Soap Lake // *Applied microbiology and biotechnology*. – 2007. – Т. 77. – №. 4. – С. 927-934..
- [53] Ye Q. et al. Alkaline anaerobic respiration: isolation and characterization of a novel alkaliphilic and metal-reducing bacterium // *Applied and environmental microbiology*. – 2004. – Т. 70. – №. 9. – С. 5595-5602..
- [54] Nevin K. P., Finneran K. T., Lovley D. R. Microorganisms associated with uranium bioremediation in a high-salinity subsurface sediment // *Applied and environmental microbiology*. – 2003. – Т. 69. – №. 6. – С. 3672-3675..
- [55] 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..
- [56] 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..
- [57] 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..
- [58] Чистякова Н. И. и др. Исследования процессов образования минералов железа диссимиляторной алкалофильной бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* методами мёссбауэровской спектроскопии // *ИРАН. Серия физическая*. – 2010. – Т. 74– №. 3. – С. 433-437.
- [59] 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..
- [60] Zavarzina D. G. et al. Oxidative biotransformation of biotite and glauconite by alkaliphilic anaerobes: the effect of Fe oxidation on the weathering of phyllosilicates // *Chemical Geology*. – 2016. – Т. 439. – С. 98-109..
- [61] Byrne J. M. et al. Redox cycling of Fe (II) and Fe (III) in magnetite by *Fe*-metabolizing bacteria // *Science*. – 2015. – Т. 347. – №. 6229. – С. 1473-1476..
- [62] Aulenta F. et al. Conductive magnetite nanoparticles accelerate the microbial reductive dechlorination of trichloroethene by promoting

- interspecies electron transfer processes //ChemSusChem. – 2013. – T. 6. – №. 3. – C. 433-436..
- [63] Kato S., Hashimoto K., Watanabe K. Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – T. 109. – №. 25. – C. 10042-10046..
- [64] Kato S., Hashimoto K., Watanabe K. Iron-oxide minerals affect extracellular electron-transfer paths of *Geobacter* spp //Microbes and environments. – 2013. – C. ME12161..
- [65] Nielsen L. P. et al. Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment //Nature. – 2010. – T. 463. – №. 7284. – C. 1071-1074..
- [66] Schink B. Synergistic interactions in the microbial world //Antonie Van Leeuwenhoek. – 2002. – T. 81. – №. 1. – C. 257-261..
- [67] Bryant M. P. et al. *Methanobacillus omelianskii*, a symbiotic association of two species of bacteria //Archiv für Mikrobiologie. – 1967. – T. 59. – №. 1. – C. 20-31..
- [68] Stams A. J. M. et al. Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities //Environmental microbiology. – 2006. – T. 8. – №. 3. – C. 371-382..
- [69] Morris B. E. L. et al. Microbial syntrophy: interaction for the common good //FEMS microbiology reviews. – 2013. – T. 37. – №. 3. – C. 384-406..
- [70] Kouzuma A., Kato S., Watanabe K. Microbial interspecies interactions: recent findings in syntrophic consortia //Frontiers in microbiology. – 2015. – T. 6. – C. 477..
- [71] Stams A. J. M., Elferink S. O., Westermann P. Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria //Biomethanation I. – 2003. – C. 31-56..
- [72] Stams A. J. M. et al. Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors //Water Science and Technology. – 2005. – T. 52. – №. 1-2. – C. 13-20..
- [73] Lovley D. R. Syntrophy goes electric: direct interspecies electron transfer //Annual review of microbiology. – 2017. – T. 71. – C. 643-664..

- [74] Summers Z. M. et al. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria //Science. – 2010. – T. 330. – №. 6009. – C. 1413-1415..
- [75] Rotaru A. E. et al. A new model for electron flow during anaerobic digestion: direct interspecies electron transfer to Methanosaeta for the reduction of carbon dioxide to methane //Energy & Environmental Science. – 2014. – T. 7. – №. 1. – C. 408-415..
- [76] Jin Q., Kirk M. F. pH as a primary control in environmental microbiology: 1. thermodynamic perspective //Frontiers in Environmental Science. – 2018. – T. 6. – C. 21..
- [77] Jin Q., Kirk M. F. pH as a primary control in environmental microbiology: 2. kinetic perspective //Frontiers in Environmental Science. – 2018. – T. 6. – C. 101..
- [78] Zhilina T. N. et al. “Candidatus Contubernalis alkalaceticum,” an obligately syntrophic alkaliphilic bacterium capable of anaerobic acetate oxidation in a coculture with Desulfonatronum cooperativum //Microbiology. – 2005. – T. 74. – №. 6. – C. 695-70.
- [79] Sorokin D. Y. et al. Sulfate-dependent acetate oxidation under extremely natron-alkaline conditions by syntrophic associations from hypersaline soda lakes //Microbiology. – 2014. – T. 160. – №. 4. – C. 723-732..
- [80] Zhilina T. N. et al. Desulfonatronum cooperativum sp. nov., a novel hydrogenotrophic, alkaliphilic, sulfate-reducing bacterium, from a syntrophic culture growing on acetate //IJSEM. – 2005. – T. – 55. – №. 3. – C. 1001-1006.
- [81] Sorokin D. Y. et al. Syntrophic associations from hypersaline soda lakes converting organic acids and alcohols to methane at extremely haloalkaline conditions //Environmental microbiology. – 2016. – T. 18. – №. 9. – C. 3189-3202..
- [82] Yoho R. A. et al. Anode biofilms of Geoalkalibacter ferrihydriticus exhibit electrochemical signatures of multiple electron transport pathways //Langmuir. – 2015. – T. 31. – №. 45. – C. 12552-12559..
- [83] Badalamenti J. P., Krajmalnik-Brown R., Torres C. I. Generation of high current densities by pure cultures of anode-respiring Geoalkalibacter spp. under alkaline and saline conditions in microbial electrochemical cells //MBio. – 2013. – T. 4. – №. 3. – C..

- [84] Badalamenti J. P. et al. Genomes of *Geoalkalibacter ferrihydriticus* Z-0531T and *Geoalkalibacter subterraneus* Red1T, two haloalkaliphilic metal-reducing Deltaproteobacteria //Genome announcements. – 2015. – T. 3. – №. 2. – C. e00039-15..
- [85] Zavarzina D. G. et al. Reduction of synthetic ferrihydrite by a binary anaerobic culture of *Anaerobacillus alkalilacustris* and *Geoalkalibacter ferrihydriticus* grown on mannitol at pH 9.5 //Microbiology. – 2011. – T. 80. – №. 6. – C. 743-757..
- [86] Roane T. M., Pepper I. L., Gentry T. J. Microorganisms and metal pollutants //Environmental microbiology. – Academic Press, 2015. – C. 415-439..
- [87] Wu Y., Li T., Yang L. Mechanisms of removing pollutants from aqueous solutions by microorganisms and their aggregates: a review //Bioresource technology. – 2012. – T. 107. – C. 10-18..
- [88] Sun W. et al. Remediation of antimony-rich mine waters: assessment of antimony removal and shifts in the microbial community of an onsite field-scale bioreactor //Environmental Pollution. – 2016. – T. 215. – C. 213-222..
- [89] Filella M., Belzile N., Lett M. C. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions //Earth-Science Reviews. – 2007. – T. 80. – №. 3-4. – C. 195-217..
- [90] Kokkalas D. E., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P. Effect of the Sb₂O₃ catalyst on the solid-state postpolycondensation of poly (ethylene terephthalate) //Journal of applied polymer science. – 1995. – T. 55. – №. 5. – C. 787-791..
- [91] Youk J. H., Kambour R. P., MacKnight W. J. Polymerization of ethylene terephthalate cyclic oligomers with antimony trioxide //Macromolecules. – 2000. – T. 33. – №. 10. – C. 3594-3599..
- [92] Duh B. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly (ethylene terephthalate) //Polymer. – 2002. – T. 43. – №. 11. – C. 3147-3154..
- [93] Bryngelsson H. et al. Electrodeposited Sb and Sb/Sb₂O₃ nanoparticle coatings as anode materials for Li-ion batteries //Chemistry of materials. – 2007. – T. 19. – №. 5. – C. 1170-1180..

- [94] Li F. et al. Preparation and fire retardancy of antimony oxide nanoparticles/mica composition //Journal of composite materials. – 2007. – T. 41. – №. 12. – C. 1487-1497..
- [95] Naidu B. S. et al. Photoluminescence and Raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in Sb₂O₃ //Chemical Physics Letters. – 2009. – T. 474. – №. 1-3. – C. 180-184..
- [96] Hall D. W. et al. Nonlinear optical susceptibilities of high-index glasses //Applied Physics Letters. – 1989. – T. 54. – №. 14. – C. 1293-1295..
- [97] Chagraoui A. et al. Glasses formation, characterization, and crystal-structure determination in the Bi₂O₃–Sb₂O₃–TeO₂ system prepared in an air //Journal of materials science. – 2011. – T. 46. – №. 16. – C. 5439-5446..
- [98] Petkova P. et al. Visible and far-infrared spectroscopic studies of Co-doped (80–x) Sb₂O₃–20Na₂O–xWO₃ glasses //Physica Scripta. – 2012. – T. 2012. – №. T149. – C. 014057..
- [99] Biver M., Shotykh W. Stibiconite (Sb₃O₆OH), senarmontite (Sb₂O₃) and valentinite (Sb₂O₃): Dissolution rates at pH 2–11 and isoelectric points //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – T. 109. – C. 268-279..
- [100] Li J. et al. Antimony contamination, consequences and removal techniques: a review //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2018. – T. 156. – C. 125-134..
- [101] Sundar S., Chakravarty J. Antimony toxicity //International journal of environmental research and public health. – 2010. – T. 7. – №. 12. – C. 4267-4277..
- [102] De Boeck M., Kirsch-Volders M., Lison D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity //Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. – 2003. – T. 533. – №. 1-2. – C. 135-152..
- [103] Guidelines for drinking-water quality: World Health Organization, Library Cataloguing-in-Publication Data Guidelines for drinking-water quality-4th edition, 2011, pp 314–315..
- [104] Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions //Environmental Science & Technology. – 2006. – T. 40. – №. 23. – C. 7270-7276..

- [105] Ashley P. M. et al. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand //Journal of Geochemical Exploration. – 2003. – T. 77. – №. 1. – C. 1-14..
- [106] Krachler M. et al. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada //Journal of Environmental Monitoring. – 2005. – T. 7. – №. 12. – C. 1169-1176..
- [107] Oorts K. et al. Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil //Environmental science & technology. – 2008. – T. 42. – №. 12. – C. 4378-4383..
- [108] Ariza J. L. G. et al. Stability of chemical species in environmental matrices //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2000. – T. 19. – №. 2-3. – C. 200-209..
- [109] Saleh T. A., Sari A., Tuzen M. Effective adsorption of antimony (III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent //Chemical Engineering Journal. – 2017. – T. 307. – C. 230-238..
- [110] Leng Y. et al. Removal of antimony (III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent //Chemical Engineering Journal. – 2012. – T. 211. – C. 406-411..
- [111] Xu W. et al. The mechanism of antimony (III) removal and its reactions on the surfaces of Fe–Mn binary oxide //Journal of colloid and interface science. – 2011. – T. 363. – №. 1. – C. 320-326..
- [112] Salam M. A., Mohamed R. M. Removal of antimony (III) by multi-walled carbon nanotubes from model solution and environmental samples //Chemical Engineering Research and Design. – 2013. – T. 91. – №. 7. – C. 1352-1360..
- [113] Khorasani S., Khundkar M. H. Separation of antimony (III) by ion-exchange //Analytica Chimica Acta. – 1996. – T. 25. – №. 1. – C. 292-293..
- [114] Vink B. W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams //Chemical geology. – 1996. – T. 130. – №. 1-2. – C. 21-30..

- [115] Roper A. J., Williams P. A., Filella M. Secondary antimony minerals: phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone //Geochemistry. – 2012. – T. 72. – C. 9-14..
- [116] Abin C. A., Hollibaugh J. T. Dissimilatory antimonate reduction and production of antimony trioxide microcrystals by a novel microorganism //Environmental science & technology. – 2014. – T. 48. – №. 1. – C. 681-688..
- [117] Nguyen V. K., Lee J. U. Isolation and characterization of antimony-reducing bacteria from sediments collected in the vicinity of an antimony factory //Geomicrobiology Journal. – 2014. – T. 31. – №. 10. – C. 855-861..
- [118] Kulp T. R. et al. Microbiological reduction of Sb (V) in anoxic freshwater sediments //Environmental science & technology. – 2014. – T. 48. – №. 1. – C. 218-226..
- [119] Lai C. Y. et al. Autotrophic antimonate bio-reduction using hydrogen as the electron donor //Water research. – 2016. – T. 88. – C. 467-474..
- [120] Takaoka M. et al. Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure //Analytical Sciences. – 2005. – T. 21. – №. 7. – C. 769-773..
- [121] Grant F. S. Aeromagnetism, geology and ore environments, I. Magnetite in igneous, sedimentary and metamorphic rocks: an overview //Geoexploration. – 1985. – T. 23. – №. 3. – C. 303-333..
- [122] Mann S., Frankel R. B., Blakemore R. P. Structure, morphology and crystal growth of bacterial magnetite //Nature. – 1984. – T. 310. – №. 5976. – C. 405-407..
- [123] Arakaki A. et al. Formation of magnetite by bacteria and its application //Journal of the Royal Society interface. – 2008. – T. 5. – №. 26. – C. 977-999..
- [124] Doriguetto A. C. et al. Characterization of a natural magnetite //Physics and Chemistry of Minerals. – 2003. – T. 30. – №. 5. – C. 249-255..
- [125] Wright J. P., Attfield J. P., Radaelli P. G. Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition //Physical Review B. – 2002. – T. 66. – №. 21. – C. 214422..
- [126] Gorski C. A., Scherer M. M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder

X-ray diffraction: A critical review //American Mineralogist. – 2010. – Т. 95. – №. 7. – С. 1017-1026..

- [127] Cervellino A. et al. Lattice parameters and site occupancy factors of magnetite–maghemite core–shell nanoparticles. A critical study //Journal of Applied Crystallography. – 2014. – Т. 47. – №. 5. – С. 1755-1761..
- [128] Белов К. П., Белов К. П., аномалии магнитных свойств магнетита Fe₃O₄ Р. Загадки магнетита //Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №. 4. – С. 71-76..
- [129] Coker V. S. et al. Formation of magnetic minerals by non-magnetotactic prokaryotes //Magnetoreception and magnetosomes in bacteria. – 2006. – С. 275-300..
- [130] Piekarczyk P., Parlinski K., Oleś A. M. Mechanism of the Verwey transition in magnetite //Physical review letters. – 2006. – Т. 97. – №. 15. – С. 156402..
- [131] McNab T. K., Fox R. A., Boyle A. J. F. Some magnetic properties of magnetite (Fe₃O₄) microcrystals //Journal of Applied Physics. – 1968. – Т. 39. – №. 12. – С. 5703-5711..
- [132] Goya G. F. et al. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 94. – №. 5. – С. 3520-3528..
- [133] Cormack A. N. A perfect lattice approach to nonstoichiometry //Solid State Ionics. – 1983. – Т. 8. – №. 3. – С. 187-192..
- [134] Annersten H., Hafner S. S. Vacancy distribution in synthetic spinels of the series Fe₃O₄–γ-Fe₂O₃ //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1973. – Т. 137. – №. 5-6. – С. 321-340..
- [135] Tronc E., Jolivet J. P., Massart R. Defect spinel structure in iron oxide colloids //Materials Research Bulletin. – 1982. – Т. 17. – №. 11. – С. 1365-1369..
- [136] Goss C. J. Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the system Fe₃O₄–γ-Fe₂O₃, and their relationship to structure //Physics and Chemistry of Minerals. – 1988. – Т. 16. – №. 2. – С. 164-171..
- [137] Da Costa G. M., De Grave E., Vandenberghe R. E. Mössbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites //Hyperfine Interactions. – 1998. – Т. 117. – №. 1. – С. 207-243..

- [138] Da Costa G. M. et al. Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite //Clays and Clay Minerals. – 1995. – Т. 43. – №. 6. – С. 656-668..
- [139] Shmakov A. N. et al. Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃: Synchrotron X-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies //Journal of Applied Crystallography. – 1995. – Т. 28. – №. 2. – С. 141-145..
- [140] Jørgensen J. E. et al. Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study //Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Т. 180. – №. 1. – С. 180-185..
- [141] Grau-Crespo R. et al. Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Т. 22. – №. 25. – С. 255401..
- [142] Kronmüller H., Walz F. Magnetic after-effects in Fe₃O₄ and vacancy-doped magnetite //Philosophical Magazine B. – 1980. – Т. 42. – №. 3. – С. 433-452..
- [143] Schmidbauer E., Keller M. Magnetic hysteresis properties, Mössbauer spectra and structural data of spherical 250 nm particles of solid solutions Fe₃O₄– γ -Fe₂O₃ //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2006. – Т. 297. – №. 2. – С. 107-117..
- [144] 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..
- [145] Cerantola V. et al. High-pressure spectroscopic study of siderite (FeCO₃) with a focus on spin crossover //American Mineralogist. – 2015. – Т. 100. – №. 11-12. – С. 2670-2681..
- [146] Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г., Общая минералогия, издание: Академия, Москва, 2008 г..
- [147] И.В. Куделина, Н.П. Галянина, Т.В. Леонтьева, Общая геология, ; Оренбургский гос.ун-т.- Оренбург: ОГУ, 2016. .
- [148] Mozley P. S. Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite //Geology. – 1989. – Т. 17. – №. 8. – С. 704-706..

- [149] Kholodov V. N., Butuzova G. Y. Problems of siderite formation and iron ore Epochs: Communication 1. Types of siderite-bearing iron ore deposits //Lithology and Mineral Resources. – 2004. – T. 39. – №. 5. – C. 389-411..
- [150] Lovley D. R. Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction //Iron biominerals. – Springer, Boston, MA, 1991. – C. 151-166..
- [151] Markovski C. et al. Abiotic versus biotic iron mineral transformation studied by a miniaturized backscattering Mössbauer spectrometer (MIMOS II), X-ray diffraction and Raman spectroscopy //Icarus. – 2017. – T. 296. – C. 49-58..
- [152] Fredrickson J. K. et al. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – T. 62. – №. 19-20. – C. 3239-3257..
- [153] Kukkadapu R. K. et al. Ferrous hydroxy carbonate is a stable transformation product of biogenic magnetite //American Mineralogist. – 2005. – T. 90. – №. 2-3. – C. 510-515..
- [154] Shapkin A. A. et al. Mössbauer Study of Microbial Synthesis of Iron-Containing Nanoparticles //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – T. 233. – C. 766-770..
- [155] Roh Y. et al. Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization: magnetite and siderite formation //Clays and Clay Minerals. – 2003. – T. 51. – №. 1. – C. 83-95..
- [156] Effenberger H. et al. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates//ZKCM. – 1981. – T. 156. – №. 1-4. – C. 233-244.
- [157] Stevens J. G. et al. Mössbauer mineral handbook. Asheville, NC, USA: Mössbauer Effect Data Center, The University of North Carolina. – 2005..
- [158] 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..
- [159] Jacobs I. S. Metamagnetism of siderite (FeCO₃) //Journal of Applied Physics. – 1963. – T. 34. – №. 4. – C. 1106-1107..

- [160] Bizette H. Experimental state of the question of antiferromagnetism // J. phys. radium. - 1951. - T. 12. - №. 3. - C. 161-169..
- [161] Alikhanov R. A. Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetism of the carbonates of manganese and iron //Soviet Physics JETP-USSR. – 1959. – T. 9. – №. 6. – C. 1204-1208..
- [162] D. Nagy, K. Kulcsar, H. Spiering, R. Zimmerman. On the anisotropy of the recoilless fraction in FeCO₃ at 4.2 K. //Journal de Physique Colloques. – 1974. – T. 35 (C6). – C. 385..
- [163] Golosova N. O. et al. Magnetic and structural properties of FeCO₃ at high pressures //Physical Review B. – 2017. – T. 96. – №. 13. – C. 134405..
- [164] Forester D. W., Koon N. C. Mössbauer investigation of metamagnetic FeCO₃ //Journal of Applied Physics. – 1969. – T. 40. – №. 3. – C. 1316-1317..
- [165] Spiering H., Nagy D. L., Zimmermann R. The ligand field at the Fe (II) ion in siderite //Chemical Physics. – 1976. – T. 18. – №. 3-4. – C. 243-250..
- [166] Okiji A., Kanamori J. Theoretical Analysis of the Mössbauer Data in Some Fe²⁺ Compounds //Journal of the Physical Society of Japan. – 1964. – T. 19. – №. 6. – C. 908-915..
- [167] Ôno K., Ito A. Mössbauer study of magnetic properties in ferrous compounds //Journal of the Physical Society of Japan. – 1964. – T. 19. – №. 6. – C. 899-907..
- [168] 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..
- [169] Genin J. M. et al. Mössbauer study of the kinetics of simulated corrosion process of iron in chlorinated aqueous solution around RT: the hyperfine structure of ferrous hydroxides and green rust //Hyperfine Interactions. – 1986. – T. 29. – №. 1. – C. 1355.
- [170] Drissi S. H. et al. The preparation and thermodynamic properties of Fe (II)□ Fe (III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media //Corrosion science. – 1995. – T. 37. – №. 12. – C. 2025-2041..

- [171] Refait P. et al. Green rusts in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel //Comptes Rendus Geoscience. – 2006. – T. 338. – №. 6-7. – C. 476-487..
- [172] Ona-Nguema G. et al. Microbial reduction of lepidocrocite γ -FeOOH by *Shewanella putrefaciens*; the formation of green rust //Industrial Applications of the Mössbauer Effect. – Springer, Dordrecht, 2002. – C. 231-237..
- [173] O'Loughlin E. J. et al. Green rust formation from the bioreduction of γ -FeOOH (lepidocrocite): Comparison of several *Shewanella* species //Geomicrobiology Journal. – 2007. – T. 24. – №. 3-4. – C. 211-230..
- [174] Etique M., Jorand F. P. A., Ruby C. Magnetite as a precursor for green rust through the hydrogenotrophic activity of the iron-reducing bacteria *Shewanella putrefaciens* //Geobiology. – 2016. – T. 14. – №. 3. – C. 237-254..
- [175] Kappler A., Schink B., Newman D. K. Fe (III) mineral formation and cell encrustation by the nitrate-dependent Fe (II)-oxidizer strain BoFeN1 //Geobiology. – 2005. – T. 3. – №. 4. – C. 235-245..
- [176] Pantke C. et al. Green rust formation during Fe (II) oxidation by the nitrate-reducing *Acidovorax* sp. strain BoFeN1 //Environmental science & technology. – 2012. – T. 46. – №. 3. – C. 1439-1446..
- [177] Etique M. et al. Abiotic process for Fe (II) oxidation and green rust mineralization driven by a heterotrophic nitrate reducing bacteria (*Klebsiella mobilis*) //Environmental science & technology. – 2014. – T. 48. – №. 7. – C. 3742-3751..
- [178] Crowe S. A. et al. Photoferrotrophs thrive in an Archean Ocean analogue //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2008. – T. 105. – №. 41. – C. 15938-15943..
- [179] Bernal J. D., Dasgupta D. R., Mackay A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships //Clay miner. bull. – 1959. – T. 4. – №. 21. – C. 15..
- [180] Simon L. et al. Structure of the Fe (II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis //Solid State Sciences. – 2003. – T. 5. – №. 2. – C. 327-334..

- [181] Génin J. M. R. et al. Structure and stability of the Fe (II)–Fe (III) green rust “fougerite” mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions //Applied geochemistry. – 2001. – T. 16. – №. 5. – C. 559-570..
- [182] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds //Clays and Clay minerals. – 1983. – T. 31. – №. 4. – C. 305-311..
- [183] Christiansen B. C. et al. Identification of green rust in groundwater //Environmental Science & Technology. – 2009. – T. 43. – №. 10. – C. 3436-3441..
- [184] 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. 1-12..
- [185] 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 //Hyp. Int. – 2014. – T. 226. – №. 1. – C. 459-482..
- [186] Rusch B. et al. Ferrimagnetic properties in FeII–III (oxy) hydroxycarbonate green rusts //Solid State Sciences. – 2008. – T. 10. – №. 1. – C. 40-49..
- [187] Jansen M. Die kristallstruktur von antimon (V)-oxid //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1979. – T. 35. – №. 3. – C. 539-542..
- [188] Jansen M., Pebler J., Dehnicke K. Beiträge zum 121Sb-Mößbauer-Effekt. VI. 121Sb-Mößbauer-Spektrum und Schwingungsspektrum von Sb2O5 //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1982. – T. 495. – №. 1. – C. 120-126..
- [189] Bryukhanov V. A. et al. Isomer chemical shifts of the Moessbauer gamma line in isoelectronic antimony compounds. – Inst. of Nuclear Physics, Moscow. Moscow State Univ., 1967..
- [190] Jafari A. et al. Phonon Spectroscopy in Antimony and Tellurium Oxides //The Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – T. 124. – №. 39. – C. 7869-7880..
- [191] Voit E. I., Panasenko A. E., Zemnukhova L. A. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony (III) oxide //Journal of Structural Chemistry. – 2009. – T. 50. – №. 1. – C. 60-66..

- [192] Cody C. A., DiCarlo L., Darlington R. K. Vibrational and thermal study of antimony oxides //Inorganic Chemistry. – 1979. – Т. 18. – №. 6. – С. 1572-1576..
- [193] Shavinsky B. M., Levchenko L. M., Mitkin V. N. Obtaining hydrated antimony pentoxide for the sorption of cesium and strontium ions //Chemistry for Sustainable Development. – 2010. – Т. 18. – №. 6. – С. 663-667..
- [194] Long G. G., Stevens J. G., Bowen L. H. 121Sb Mössbauer spectra of antimony oxides //Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. – 1969. – Т. 5. – №. 10. – С. 799-804..
- [195] Alekseeva T. et al. Characteristics of Early Earth's Critical Zone Based on Middle—Late Devonian Paleosol Properties (Voronezh High, Russia) //Clays and clay minerals. – 2016. – Т. 64. – №. 5. – С. 677-694..
- [196] Zhilina T. N. et al. Fuchsiella ferrireducens sp. nov., a novel haloalkaliphilic, lithoautotrophic homoacetogen capable of iron reduction, and emendation of the description of the genus Fuchsiella //IJSEM – 2015. – Т. 65. – №. Pt_8. – С. 2432-2440.
- [197] Zavarzina D. G. et al. Description of Anaerobacillus alkalilacustre gen. nov., sp. nov. //Microbiology. – 2009. – Т. 78. – №. 6. – С. 723-731..
- [198] Gavrillov S. N. et al. Isolation and characterization of the first xylanolytic hyperthermophilic euryarchaeon Thermococcus sp. strain 2319x1 and its unusual multidomain glycosidase //Frontiers in microbiology. – 2016. – Т. 7. – С. 552..
- [199] Wolin E. A., Wolin M. J., Wolfe R. S. Formation of methane by bacterial extracts //Journal of Biological Chemistry. – 1963. – Т. 238. – №. 8. – С. 2882-2886..
- [200] Kevbrin V. V., Zavarzin G. A. The effect of sulfur compounds on growth of halophilic homoacetic bacterium Acetohalobium arabaticum //Mikrobiologiâ (Moskva, 1932). – 1992. – Т. 61. – №. 5. – С. 812-817..
- [201] Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. М.:Физический факультет МГУ, 2011..
- [202] Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – Наука,, 1969..
- [203] М. В. Короленко, П. Б. Фабричный, М. И. Афанасов и др., «Применение мессбауэровской спектроскопии на ядрах 121Sb для

разграничения влияния модифицирующих добавок хрома и сурьмы на фотокаталитическую активность порошков анатаза TiO₂,» //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – №. 7. – С. 924-927..

- [204] Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2012. – Т. 1489. – №. 1. – С. 178-185..
- [205] Николаев В. И., Русаков В.С. Мёссбауэровские исследования ферритов //М. Издательство МГУ. – 1985.. .
- [206] Jones D.H., Srivastava K.K.P. Many-state relaxation model for the Mossbauerspectra of superparamagnets //Physical Review B. – 1986. – Т. 34. – №. 11.– С.7542..
- [207] Voyer C. J., Ryan D. H. A complete solution to the Mössbauer problem, all in one place //Hyperfine interactions. – 2006. – Т. 170. – №. 1-3. – С. 91-104...
- [208] Alexeev P. et al. The sapphire backscattering monochromator at the Dynamics beamline P01 of PETRA III //Hyperfine interactions. – 2016. – Т. 237. – №. 1. – С. 59..
- [209] Андреева М.А., Ядерно-резонансная спектроскопия конденсированных сред. Часть 2. Мёссбауэровские исследования на синхротронном излучении. Физический факультет МГУ, Москва 2019, ISBN 978-5-8279-0181-5..
- [210] Wille H. C. et al. Nuclear resonant scattering at PETRA III: Brilliant opportunities for nano–and extreme condition science //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – Т. 217. – №. 1. – С. 012008..
- [211] Shvyd'ko Y. V. MOTIF: Evaluation of time spectra for nuclear forward scattering //Hyperfine Interactions. – 2000. – Т. 125. – №. 1. – С. 173-188..
- [212] Koksharov Y. A. et al. Hysteresis of low-field microwave absorption in polycrystals of ferromagnetics //Biofizika. – 1999. – Т. 44. – №. 6. – С. 999-1000..
- [213] Fock J. et al. On the ‘centre of gravity’ method for measuring the composition of magnetite/maghemite mixtures, or the stoichiometry of magnetite-maghemite solid solutions //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. –Т. 50. – №. 26. – С. 265005..

- [214] Fadeev M. et al. Iron oxide@ gold nanoparticles: Synthesis, properties and potential use as anode materials for lithium-ion batteries //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – T. 603. – C. 125178..
- [215] Korolkov I. V. et al. Carboranes immobilization on Fe₃O₄ nanocomposites for targeted delivery //Materials Today Communications. – 2020. – T. 24. – C. 101247..
- [216] Sawatzky G. A., Van Der Woude F., Morrish A. H. Recoilless-fraction ratios for Fe 57 in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet //Physical Review. – 1969. – T. 183. – №. 2. – C. 383..
- [217] Dézsi I. et al. Phase transition in nanomagnetite //Journal of applied physics. – 2008. – T. 103. – №. 10. – C. 104312..
- [218] Hargrove R. S., Kündig W. Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition //Solid State Communications. – 1970. – T. 8. – №. 5. – C. 303-308..
- [219] Srivastava C. M., Shringi S. N., Babu M. V. Mössbauer study of the low-temperature phase of magnetite //physica status solidi (a). – 1981. – T. 65. – №. 2. – C. 731-735..
- [220] Berry F. J., Skinner S., Thomas M. F. Mössbauer spectroscopic examination of a single crystal of //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – T. 10. – №. 1. – C. 215..
- [221] 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. – T. 190. – C. 721-724..
- [222] Tronc E. et al. Surface-related properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – T. 221. – №. 1-2. – C. 63-79..
- [223] 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. – T. 111. – №. 50. – C. 18577-18584..
- [224] Gay P. Garrels and (CL) Christ. Solutions, minerals and equilibria. New York //Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society. – 1966. – T. 35. – №. 275. – C. 1024-1025..

- [225] Nagy D. L., Erlangen D. I., Budapest U. G. Saarbrücken, Mössbauer studies of FeCO₃ (siderite), *News Jahrb //Mineral. Monatsh.* – 1975. – T. 3. – C. 101-114..
- [226] Génin J. M. R., Renard A., Ruby C. Fougèrite Fe II– III oxyhydroxycarbonate in environmental chemistry and nitrate reduction //ICAME 2007. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. – C. 913-919..
- [227] Génin J. M. R. et al. Redox topotactic reactions in Fe II– III (oxy) hydroxycarbonate new minerals related to fougèrite in gleysols: “trébeurdenite and mössbauerite” //Hyperfine interactions. – 2012. – T. 204. – №. 1. – C. 71-81..
- [228] 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. – C. 55-63..
- [229] Daou T. J. et al. Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles //Chemistry of Materials. – 2008. – T. 20. – №. 18. – C. 5869-5875..
- [230] Santoyo Salazar J. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10– 40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties //Chemistry of materials. – 2011. – T. 23. – №. 6. – C. 1379-1386..
- [231] Krycka K. L. et al. Core-shell magnetic morphology of structurally uniform magnetite nanoparticles //Physical review letters. – 2010. – T. 104. – №. 20. – C. 207203..
- [232] Al'Tshuler S. A., Kozyrev B. M. Electron paramagnetic resonance. – Academic Press, 2013..
- [233] Komusiński J., Stoch L., Dubiel S. M. Application of electron paramagnetic resonance and Mössbauer spectroscopy in the investigation of kaolinite-group minerals //Clays and Clay Minerals. – 1981. – T. 29. – №. 1. – C. 23-30..
- [234] Kind J. et al. Rock magnetic techniques complemented by ferromagnetic resonance spectroscopy to analyse a sediment record //Geophysical Journal International. – 2012. – T. 191. – №. 1. – C. 51-63..

- [235] Coey J. M. D., Ghose S. Magnetic phase transitions in silicate minerals //Structural and magnetic phase transitions in minerals. – Springer, New York, NY, 1988. – C. 162-184..
- [236] Haney E. B. et al. Neutralization potential determination of siderite (FeCO₃) using selected oxidants //Journal of environmental quality. – 2006. – T. 35. – №. 3. – C. 871-879..
- [237] Pye K. SEM analysis of siderite cements in intertidal marsh sediments, Norfolk, England //Marine Geology. – 1984. – T. 56. – №. 1-4. – C. 1-12..
- [238] Nagy D. L. et al. Magnetic field induced texture in mössbauer absorbers //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1975. – T. 36. – №. 7-8. – C. 759-767..
- [239] Nagy D. L. et al. On the anisotropy of the recoilless fraction in FeCO₃ at 4.2 K //Le Journal de Physique Colloques. – 1974. – T. 35. – №. C6. – C. C6-385-C6-387..
- [240] Ok H. N. Relaxation effects in antiferromagnetic ferrous carbonate //Physical Review. – 1969. – T. 185. – №. 2. – C. 472..
- [241] National Nuclear Data Center. <https://www.nndc.bnl.gov/>.
- [242] Mossbauer Effect Data Center <http://www.medc.dicp.ac.cn/Resources-isotopes/Resource-Sb.php>.
- [243] Hamilton W. D. Electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy. – 1975. – C. 86-87,106.
- [244] Ruby S. L. et al. Quadrupole Interaction in Sb 121 by Mössbauer Techniques //Physical Review. – 1966. – T. 148. – №. 1. – C. 176..
- [245] Stewart DJ et al. Pyrochlores. VII. The oxides of antimony: an X-ray and Mössbauer study // Canadian Journal of Chemistry. - 1972. - T. 50. - №. 5. - C. 690-700..
- [246] Grzeta B. et al. Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mossbauer spectroscopy //J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – T. 63. – №. 5. – C. 765-772..
- [247] Caldaru M. et al. Redox processes in Sb-containing mixed oxides used in oxidation catalysis: I. Tin dioxide assisted antimony oxidation in solid state //Applied Catalysis A: General. – 2001. – T. 209. – №. 1-2. – C. 383-390..

- [248] Lippens P. E. Mössbauer isomer shifts of crystalline antimony compounds //Solid state communications. – 2000. – T. 113. – №. 7. – C. 399-403..
- [249] Alexeev, P. Nuclear Resonance Scattering Study of Iridates, Iridium and Antimony Based Pyrochlores, PhD Thesis, University of Hamburg, 2017..
- [250] Panasenko A. E. et al. Phase composition of antimony (III) oxide samples of different origin //Inorganic Materials. – 2009. – T. 45. – №. 4. – C. 402-408..
- [251] Mestl G. et al. Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – T. 98. – №. 44. – C. 11276-11282..
- [252] Nalin M. et al. Structural organization and thermal properties of the Sb₂O₃-SbPO₄ glass system //Journal of Materials Chemistry. – 2004. – T. 14. – №. 23. – C. 3398-3405..
- [253] Gilliam S. J. et al. A theoretical and experimental study of Sb₄O₆: vibrational analysis, infrared, and Raman spectra //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2004. – T. 60. – №. 1-2. – C. 425-434.
- [254] Makreski P. et al. Laser-induced transformation of stibnite (Sb₂S₃) and other structurally related salts //Vibrational Spectroscopy. – 2013. – T. 68. – C. 177-182..
- [255] Vidal-Fuentes P. et al. Multiwavelength excitation Raman scattering study of Sb₂Se₃ compound: fundamental vibrational properties and secondary phases detection //2D Materials. – 2019. – T. 6. – №. 4. – C. 045054..

Благодарности

Выражаю свою безмерную благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю Чистяковой Наталии Игоревне за интересную поставленную задачу, за переданный опыт, за чуткое руководство, заботу и помощь на всех этапах написания диссертации и работы в лаборатории.

Выражаю глубокую благодарность профессору Русакову Вячеславу Серафимовичу за воспитание выверенного и четкого научного подхода, за переданный опыт, за полезную критику к работе.

Выражаю свою глубокую благодарность Заварзиной Дарье Георгиевне за предоставленные образцы, за плодотворное обсуждение полученных результатов, за ценные советы при написании совместных научных статей, за замечания к тексту диссертации.

Благодарю сотрудников Института микробиологии им. С.Н. Виноградского ФИЦ Биотехнологии РАН в.н.с., д.б.н. Т.Н. Жилину, м.н.с. И.М. Елизарова, с.н.с., к.б.н. С.Н. Гаврилова, г.н.с., к.б.н. И.В. Кубланова за предоставленные образцы, за плодотворное обсуждение научных результатов, за ценные советы при написании совместных научных статей.

Благодарю д.ф.-м.н. Киселеву Т.Ю., к.ф.-м.н. Брандта Н.Н. д.ф.-м.н. Кокшарова Ю.А., д.х.н. Фабричного П.Б., д.х.н. Афанасового М.И., к.х.н. Короленко М.В. за возможность проведения измерений, за плодотворное обсуждение результатов и ценные советы при написании совместных научных статей.