

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию Антоновой Ангелины Владимировны
на тему: «Мессбауэровские исследования минералов железа и сурьмы,
преобразованных анаэробными экстремофильными микроорганизмами»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»

Исследование биогенных преобразований минералов железа является одной из актуальных задач современной науки. На протяжении существенной части истории Земли происходило повсеместное и массовое отложение железистых кварцитов — пород, в которых чередуются тонкие кремнистые (SiO_2) и рудные слои, содержащие такие минералы, как магнетит и сидерит. Полученные в работе А.В.Антоновой данные о формировании минералов магнетита и сидерита микроорганизмами дополняют информацию о важных механизмах биогеохимических процессов, протекавших на Земле. К важным прикладным аспектам, связанным со способностью микроорганизмов получать энергию в процессе окислительно-восстановительных реакций с участием минералов железа и сурьмы, относят биоремедиационные технологии очистки окружающей среды и способность замедлять процессы коррозии. В процессе биогенных преобразований при определенных условиях образуются магнитные наночастицы. Поэтому такие процессы, не требующие катализаторов и протекающие с использованием легкодоступных соединений, активно изучаются для возможного применения при синтезе, например, наночастиц магнетита, которые в свою очередь имеют широкое применение в медицине, например, для целевой доставки лекарств, как контрастное вещество для магниторезонансной томографии, а также в технологиях утилизации загрязнителей водоемов и сточных вод.

Диссертационная работа Антоновой А.В. как раз и посвящена такой актуальной и практически значимой задаче: в ней изучены преобразования

ферригидрита, магнетита и сидерита, а также смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы анаэробными экстремофильными микроорганизмами. Проанализировано влияние времени инкубации и количества исходного минерала на состав и относительное содержание сформированных минеральных фаз. В работе показано, что метод мессбауэровской спектроскопии очень эффективен при исследовании локальной структуры, валентного, зарядового и спинового состояний атомов железа и сурьмы в минералах, преобразованных микроорганизмами.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с основными результатами и выводами, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертации – 154 стр., включая 58 рисунков, 21 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 255 наименований.

В первой главе представлен подробный и интересный анализ литературных данных о преобразованиях минералов микроорганизмами. Описаны механизмы биогенных преобразований минералов наиболее изученными нейтрофильными бактериями, малоизученными алкалофильными и термофильными бактериями, а также межвидовыми взаимодействиями бактерий. Приведены данные о физико-химических свойствах и особенностях структуры минералов, содержащих активно вовлеченные в процессы биотрансформации ионы Fe или Sb.

Во второй главе описаны исследуемые образцы, методика синтеза исходных минералов и условия биологических экспериментов. Дана краткая характеристика исследуемых микроорганизмов. Представлено описание использованных методов исследования и оборудования. Особое внимание уделено мессбауэровской спектроскопии: подробно описаны методы обработки мессбауэровских спектров и их анализа. Для расшифровки сложной сверхтонкой структуры спектров Антонова А.В. привлекает современный комплекс программ SpectrRelax. Сюда входят модельная расшифровка набором парциальных спектров, возможность решать задачу

восстановления распределения параметров спектра. При необходимости учитывать релаксационные особенности спектров используется многоуровневая модель суперпарамагнитной релаксации, описывающая процесс релаксации между различными проекциями спина частицы на ось легчайшего намагничивания. При создании моделей обработки Антоновой А.В. вводились варьируемые параметры и сложные связи между параметрами различных парциальных спектров, устанавливались границы области изменения варьируемых параметров. Это очень сложная задача, требующая грамотного создания и применения нужных моделей для расшифровки сложных спектров. Диссертант Антонова А.В. в полной мере владеет этим аппаратом.

Третья глава посвящена мессбауэровским исследованиям, проведенным в широкой области температур (от 4.2 К до 295 К), минералов (ферригидрит, магнетит, природный гидротермальный сидерит, смешанновалентный (III/V) оксид сурьмы), подвергшихся воздействию анаэробных экстремофильных микроорганизмов. Поскольку полученные экспериментальные спектры сложные, необходимо было оптимально выбрать методы их обработки с учетом особенностей спектров, специфики структур и локального окружения переменновалентных атомов. Проведена тщательная обработка и анализ спектров в том числе релаксационного типа. Наиболее оригинальным здесь выглядит предложенная модель обработки измеренных ниже температуры блокировки мессбауэровских спектров образцов, представляющих смесь наночастиц магнетита и маггемита. Данная модель позволила оценить трудноразличимое соотношение фаз магнетита и маггемита в наноразмерных образцах.

На основании результатов обработки данных, полученных в работе, определены состав и относительное содержание новообразованных железосодержащих фаз, полученных в результате структурных преобразований ферригидрита, магнетита и сидерита. Установлена кинетика процессов биопреобразования и влияние исходного количества минерала на

состав и относительное содержание формирующихся железосодержащих фаз. Установлены характерные особенности структуры и свойств биогенного сидерита. Зафиксированы преобразования смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы микроорганизмами.

В разделе «Заключение» сформулированы основные результаты и выводы работы. В качестве наиболее важных новых научных результатов, с моей точки зрения, следует отметить следующие.

1. Исследованы преобразования ферригидрита, магнетита, сидерита и смешанновалентного оксида сурьмы анаэробными экстремофильными микроорганизмами (*F. ferrireducens*, *G. ferrihydriticus*, *C. "C. alkalaceticum"*, *P. arsenaticum*). Зафиксировано образование и установлен состав новых минеральных фаз, сформированных в результате таких биогенных преобразований.
2. Установлена кинетика процессов преобразования ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus* и синтрофной культурой бактерий.
3. Установлено влияние исходного количества магнетита на процесс его преобразования синтрофной культурой бактерий.
4. Установлены характерные особенности структуры и свойства сидерита, сформированного в процессе преобразования ферригидрита анаэробными экстремофильными бактериями.

Большим достоинством работы является применение мессбауэровской спектроскопии, как в традиционной форме, так и с привлечением ее временного аналога — ядерного резонансного рассеяния вперед с использованием синхротронного излучения. Это позволило исследовать ближайшее атомное окружение катионов железа и сурьмы, валентное и спиновое состояние атомов железа и сурьмы, получить информацию о фазовом составе и локальной структуре. В диссертационной работе Антоновой А.В. обоснована и экспериментально доказана эффективность применения мессбауэровской спектроскопии для изучения минералов железа и сурьмы, подвергшихся преобразованиям микроорганизмами. Достоверность полученных автором экспериментальных мессбауэровских

данных подтверждается их хорошей корреляций с данными полученными другими методами, также использованными в работе. Это позволило корректно и однозначно интерпретировать полученные результаты.

Как и любая большая работа, диссертация Ангелины Владимировны Антоновой не лишена недостатков. Основные из них следующие.

1. В тексте диссертации не приведены иллюстрации структур магнетита, маггемита, сидерита и ферригидрита, которые упростили бы понимание изучаемых трансформаций минералов..

2. В разделе 3.2 приведена таблица параметров мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре и отсутствует таблица параметров, измеренных при температуре 4.2 К. Однако на основе этих данных проводят расчеты таких параметров, как значения среднего сдвига, параметра заселенности, доли атомов железа в структуре магнетита и маггемита, на основании анализа которых делается вывод о кинетике преобразования ферригидрита. Это обстоятельство затрудняет понимание представленной информации.

3. В пункте 3.4.2 приводятся результаты исследования влияния исходного количества магнетита на состав и относительное содержание сформированных железосодержащих фаз, полученных в результате преобразований этого минерала синтрофной культурой, и рассматриваются 3 различных количества исходного магнетита. Было бы полезным провести сравнительный анализ влияния исследуемых концентраций.

4. В пункте 3.6 приведены мессбауэровские спектры, измеренные при $T = 100\text{K}$ смешанновалентного оксида сурьмы, но не обоснован выбор для проведения исследования именно этой температуры.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации в целом. Прделана огромная работа и получен большой объём ценной информации.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния» (по физико-

математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения.

Таким образом, соискатель Антонова Ангелина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник кафедры физики твердого тела физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
профессор, доктор физико-математических наук

Новакова Алла Андреевна

Контактные данные:

тел.: +74959391226, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.07– физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, МГУ имени М.В.Ломоносова,
Физический факультет, кафедра физики твердого тела тел.: +74959391226;
e-mail: r. ~ ~

Подпись главного научного сотрудника Новаковой А.А.
удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета Физическ
Профессор /Е