

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра общей физики

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ,
ОБРАЗОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ АЛКАЛОФИЛЬНОЙ
ЖЕЛЕЗОРЕДУКЦИИ

Дипломная работа
студента 6 курса
Шапкина А.А.

Научный руководитель:

доцент

/Н.И. Чистякова/

Допущена к защите « » декабря 2011 г.

Зав. кафедрой общей физики

профессор

/А.М. Салецкий/

МОСКВА – 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ДИССИМИЛЯТОРНЫЕ ЖЕЛЕЗОРЕДУЦИРУЮЩИЕ БАКТЕРИИ И ИХ РОЛЬ В БИОГЕННОМ ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ).....	5
1.1 Диссимиляторные железоредуцирующие бактерии. Мёссбауэровские исследования.....	5
1.2 Мёссбауэровские исследования малых частиц маггемита, магнетита и ферригидрита.....	7
1.3 Аллюмосиликаты.....	9
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	11
2.1 Условия синтеза исследуемых образцов и способы их приготовления.....	11
2.2 Мёссбауэровский спектрометр и дополнительное оборудование.....	12
2.3 Мёсбауэровский спектр и его параметры.....	13
2.4 Обработка мёссбауэровских спектров.....	14
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	16
3.1. Исследование процесса восстановления синтезированного ферригидрита бактерией <i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i> (штамм Z-0531).....	16
3.1.1 Влияние среды для культивирования бактериальной культуры на синтезированный ферригидрит.....	16
3.1.2 Низкотемпературные мессбауэровские исследования природного сидерита Fe(CO ₃).....	17
3.1.3 Исследования влияния соединения антрахинон-2, 6-дисульфонат на процесс железоредукции бактерией <i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i> (штамм Z-0531).....	18
3.1.4 Исследования процесса железоредукции бинарной культурой <i>Anaerobacillus</i> <i>alkalilacustris</i> (штамм Z-0521) и <i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i> (штамм Z-0531)....	24
3.2 Исследование процесса железоредукции бинарной культурой <i>Clostridium</i> <i>alkalicellulosi</i> (штамм Z-7026) и <i>Geoalkalibacter ferrihydriticus</i> (штамм Z-0531).....	29
3.2.1 Исследование процесса восстановления атомов Fe ³⁺ бинарной культурой <i>C. alkalicellulosi</i> (штамм Z-7026) и <i>G. ferrihydriticus</i> (штамм Z-0531) в структуре природного биотита.....	29
3.2.2 Исследование процесса восстановления атомов Fe ³⁺ бинарной культурой <i>C. alkalicellulosi</i> (штамм Z-7026) и <i>G. ferrihydriticus</i> (штамм Z-0531) в структуре природного глауконита.....	32
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	35
ЛИТЕРАТУРА.....	38
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	43

ВВЕДЕНИЕ

В век новых технологий ученые стали все больше обращать внимание на биологические способы получения энергии и новых материалов. Как известно, для проведения большинства реакций по искусственному синтезу необходимы катализаторы, которые либо являются очень дорогими, либо высокотоксичны. В то же время микробиологический синтез может быть проведен в условиях, близких к природным, с использованием легкодоступных соединений. В 1980-х была открыта новая физиологическая группа микроорганизмов – *диссимильаторные железовосстанавливающие микроорганизмы* (далее железоредукторы) [1,2]. Данные микроорганизмы в результате переноса электронов с субстратов на атомы железа получают энергию, и этот факт положил начало активным исследованиям возможностей микробиологического синтеза.

Предположительно, микроорганизмы этой группы принимали участие в преобразовании соединений окисного железа в магнетит в докембрийских период, поэтому принимаются активные попытки найти аналоги этих геологических процессов в современном цикле железа. Другой сферой применения данных бактерий являются возобновляемые источники энергии. Существуют топливные элементы, механизм которых основан на микробиологическом синтезе. В качестве акцептора электронов можно использовать один из электродов в топливном элементе. В результате роста бактерий выделяется атомарный водород, который в дальнейшем можно использовать в качестве топлива.

За последнее время открыто большое количество диссимильаторных железовосстанавливающих бактерий. Многие из них оказались филогенетически и фенотипически близки, что позволило выделить новое семейство *Geobacteriaceae*. Представители этого семейства встречаются практически во всех экологических нишах, а в некоторых, например, в подземных экосистемах преобладают, формируя однородное сообщество микроорганизмов. Также железовосстанавливающие микроорганизмы этого и других семейств широко распространены в почвах, морских и пресноводных водоемах, термальных площадках. Известные на сегодняшний день железоредуцирующие бактерии занимают практически все возможные экологические ниши. Большинство данных микроорганизмов относится к мезофильным и нейтрофильным организмам, но также известны ацидофильные, алкалофильные и психрофильные представители этой группы. Способность к восстановлению железа оказалась широко распространенной в микробном мире и выявлена у ряда

микроорганизмов других физиологических групп таких как нитрат- и сульфатовосстанавливающих бактерий.

Наиболее информативным методом для исследования процессов микробиологического восстановления нерастворимых форм железа является метод мёссбауэровской спектроскопии. Данный метод позволяет провести качественный и количественный фазовые анализы. Обладая рекордной разрешающей способностью, метод мёссбауэровской спектроскопии дает информацию о характере ближайшего окружения, химических связях и природе магнитного упорядочения, структурном, валентном и спиновом состояниях атомов железа.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных изменений, происходящих в синтезированном ферригидрите, железосодержащих гидрослюдах биотите и глауконите, подвергшихся воздействию, анаэробных алкалофильных железовосстанавливающих бактерий, выделенных из естественных мест обитания, и способных к восстановлению атомов Fe^{3+} в твердых фазах, методом мессбауэровской спектроскопии.

ГЛАВА 1. ДИССИМИЛЯТОРНЫЕ ЖЕЛЕЗОРЕДУЦИРУЮЩИЕ БАКТЕРИИ И ИХ РОЛЬ В БИОГЕННОМ ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА (ПО ДАННЫМ ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Диссимиляторные железоредуцирующие бактерии. Мёссбауэровские исследования.

Из всех металлов, которые участвуют в биологических процессах, железо выделяется по разнообразию физиологических и биохимических функций, выполняемых организмами при его использовании. Предполагается, что организмы так широко и разнообразно используют железо в процессе жизнедеятельности не только из-за химических особенностей этого элемента, но, прежде всего, из-за распространенности и повсеместной доступности этого элемента на Земле [3].

В 1980-х была открыта новая физиологическая группа микроорганизмов – *диссимиляторные железоредуцирующие микроорганизмы* (далее железоредукторы). Данные микроорганизмы используют атомы Fe^{3+} в качестве внешнего акцептора электронов. В работе [1] авторы дают описание железоредуктора, использующего водород в качестве донора электронов, а в работе [2] – в качестве донора электронов выступает ацетат. Железоредукторы осуществляют процесс восстановления железа вне клетки и используют его для получения энергии и синтеза АТФ. Эти микроорганизмы получают энергию, восстанавливая оксиды и гидроксиды трехвалентного железа, а также растворимые формы железа, окисляя при этом как органические (например, ацетат, лактат, формиат и т.д.), так и неорганические (водород) субстраты. [4]. Микроорганизмы, способные к диссимиляторному восстановлению неорганических акцепторов электронов, являются звеном биогеохимического цикла углерода в разнообразных экосистемах, причем большинство развивается в умеренных температурах [5].

Восстановление атомов железа с помощью диссимиляторных железоредуцирующих организмов сильно зависит от условий роста. Одной из наиболее изученных диссимиляторных железоредуцирующих бактерий является *Shewanella putrefaciens*. Эксперименты по восстановлению железа этой бактерией проводились как с биогенными, так и с абиогенными соединениями. Результаты мессбауэровских исследований показали, что, наряду с магнетитом (Fe_3O_4) [6,7,8], в биоредуцированных образцах присутствует сидерит ($FeCO_3$) и вивианит ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$). Показано, что степень восстановления и природа образованных минералов сильно зависят от уровня pH, состава раствора и условий роста самих бактерий. Например, увеличение

парциального давления CO_2 приводит к увеличению содержания сидерита в качестве конечного восстановленного продукта [8]. Также было обнаружено, что аэробно выращенные бактерии восстанавливают больше магнетита, чем анаэробно выращенные [9], и что частицы являются суперпарамагнитными со средним размером частиц $\langle d \rangle = 13$ нм [10]. Формирования новых фаз состоит из двух основных процессов: в результате микробного восстановления Fe(III) образуются атомы Fe^{2+} , параллельно идет процесс окисления органических веществ (в случае сидерита – до углекислоты [11,12]).

Необходимо заметить, что в лабораторных условиях хорошо раскристаллизованные оксиды и гидроксиды Fe(III) практически не восстанавливаются, по сравнению со плохо раскристаллизованными. Тем самым можно говорить о том, что процесс железоредукции может быть осуществлен в лабораторных условиях лишь для соединений, относящихся к аморфным (плохо раскристаллизованным) [13]. Одним из широко используемых в лабораториях соединений для изучения процесса железоредукции является плохо раскристаллизованный синтезированный ферригидрит (СФ). СФ мало растворим в воде, однако процесс восстановления протекает даже в щелочных условиях [14]. Фазы, возникающие в процессе микробного восстановления плохо раскристаллизованного СФ, слабо доступны для дальнейшего микробиологического восстановления. Однако биогенный магнетит может вторично преобразовываться в сидерит [15]. В процессе восстановления биотрансформация идет вследствие фазовой нестабильности СФ как при окислении, так и при восстановлении. Факторами формирования различных фаз могут быть: соотношение донор/акцептор электронов, состав среды роста и другие, определяющие кинетику процесса и термодинамику конечного состояния. В случае высокого содержания СФ в процессе микробного восстановления происходит формирование смеси, содержащей атомы трехвалентного железа: гематит, гетит, лепидокрокит и более раскристаллизованный СФ. В случае малого отношения донор/акцептор электронов формируется двухкомпонентная система, содержащая магнитоупорядоченную (малоразмерные частицы гетита) и парамагнитную (лепидокрокит) фазы. В случае высокого содержания доноров электронов формируется магнетит с небольшим содержанием более кристаллизованного СФ. Присутствие в среде группы PO_4^{3-} и H_4SiO_4 препятствует кристаллизации СФ в гетит и гематит. Присутствие Co(II) в среде способствует формированию магнетита, а присутствие Ni(II) приводит к тому, что СФ уже не используется в качестве акцептора электронов [15].

В дипломной работе изучались минералы, полученные в результате роста бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531). Данная бактерия была выделена из донных осадков слабо минерализованного содового озера Хадын (республика Тыва). *G. ferrihydriticus* является алкалофильной бактерией (рН роста 7.8-10.0, оптимум 8.6), способной восстанавливать аморфный гидроксид Fe(III), антрахинон-2,6-дисульфонат (синтетический аналог гуминовых кислот), Mn(VI) и S⁰, окисляя ацетат [16]. Для изучения процессов восстановления бинарными культурами, изучался совместный рост *G. ferrihydriticus* с *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521) в одном случае, в другом – с *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026). Бактерия *A. alkalilacustris* была выделена из донных осадков слабо минерализованного содового озера Хадын (республика Тыва). Данный микроорганизм является мезофильным diaзотрофным представителем алкалофильного сообщества (рН 8.5-10.7, оптимум рН 9.6-9.7). Бактерия *A. alkalilacustris* относится к строгим анаэробам, способным сбраживать углеводы, в результате чего образуется ацетат, формиат, лактат, сукцинат и этанол [17]. Бактерия *C. alkalicellulosi*, выделенная из содового озера Верхнее Белое (Бурятия) с рН 10.2 и содержанием солей до 24 г/л, относится к анаэробным спорообразующим diaзотрофным алкалофильным разлагающим целлюлозу микроорганизмам. Данная бактерия (рН 8.0-10.2, оптимум роста рН 9.0) является строгим анаэробом с бродильным обменом, для которого целлюлоза служит субстратом роста и который способен сбраживать растительные и водорослевые остатки. Продуктами брожения целлюлозы являются лактат, этанол, ацетат, водород и формиат. Этот штамм не относится к железоредуцирующим организмам [18].

1.2 Мёссбауэровские исследования малых частиц маггемита, магнетита и ферригидрита

Магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ-Fe₂O₃) имеют структуру обращенной шпинели. Решетка шпинели состоит из двух неэквивалентные подрешеток: тетраэдрической (А) и октаэдрической (В). В случае магнетита в А-подрешетке находятся только атомы Fe³⁺ в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, в то время как в В-подрешетке – атомы Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрическом окружении кислорода. Однако маггемит в отличие от магнетита имеет дефектную структуру – в В-подрешетке находятся только атомы Fe³⁺ [19].

В спектре хорошо раскристаллизованного магнетита, измеренном при комнатной температуре, наблюдается только два зеемановских секстетов, один из которых соответствует атомам железа в А-подрешетке, второй атомам железа в В-

подрешетке (со степенью окисления ≈ 2.5 из-за механизма Вервея). В спектре хорошо раскристаллизованного маггемита, измеренном при комнатной температуре, также наблюдается два секстета с параметрами, близкими к параметрам спектра магнетита. Поэтому различить магнетит и маггемит практически невозможно при комнатной температуре. Спектры плохо раскристаллизованных магнетита и маггемита, измеренные при комнатной температуре, имеют релаксационный характер, что также осложняет процесс идентификации фаз [20,21]. Для определения состава магнитоупорядоченной фазы необходимо проводить низкотемпературные измерения.

Для расшифровки мессбауэровских спектров малых частиц магнетита и маггемита авторами предлагались различные модели обработки, обусловленные разными размерами частиц и степенью кристаллизации. Так спектры магнетита со средним размером частиц $\langle d \rangle = 9$ нм, измеренные при $T = 4.3$ К, представляют собой суперпозицию шести парциальных спектров, один из которых соответствует атомам железа в А-подрешетке и пять – атомам железа в В-подрешетке, причем три из них соответствуют атомам Fe^{2+} . Дополнительные неэквивалентные позиции возникают из-за искажения кристаллической решетки [22]. Спектры маггемита ($\langle d \rangle = 4.6$ нм), измеренные при $T = 4.2$ К, представляют собой суперпозицию двух парциальных спектров, которые соответствуют атомам железа Fe^{3+} в А- и В-подрешетках [23].

Гидроксид железа Fe(III), или ферригидрит ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) классифицируется по степени кристаллизации: ферригидрит с двумя («двухлинейчатый») и шестью («шестилинейчатый») линиями в рентгеновской дифрактограмме («six lines» и «two lines»). Появление двух или шести линий обусловлено либо размером частицы, либо степенью кристаллизации [24]. Малые частицы ферригидрита являются суперпарамагнитными. Температура блокировки растет с увеличением размера частицы от 10 до 20 К, и значение сверхтонкого магнитного поля чрезвычайно сильно зависит от размера частиц и уменьшается с уменьшением их размера [25]. Вопрос о катионном распределении в ферригидрите остается открытым. Анализ XAFS спектров оксидов и гидроксидов железа, проведенный авторами в [26], позволил сделать вывод о том, что в ферригидрите кроме октаэдрических позиций железа существуют и тетраэдрические позиции. Однако, по мнению авторов [26], тетраэдрическое окружение атомов железа может возникать только на поверхности, причем, относительное содержание атомов в таких позициях не превышает 10%. Авторами же работы [27] делается утверждение о том, что относительное содержание железа в тетраэдрических позициях около 20%. Анализ мессбауэровских спектров, измеренных при температуре $T=4.2$ К и во внешнем магнитном поле $B_{ext}=0; 3; 6; 9$ Тл, приложенном параллельно

направлению пролета γ -квантов, в работе [28] показал, что двухлинейчатый ферригидрит является ферромагнетиком, в то время как шестилинейчатый – антиферромагнетик. Кроме того, авторы делают предположение о том, что атомы железа находятся только в октаэдрическом окружении кислорода, так как отсутствует асимметрия линий в спектрах с нулевым внешнем полем.

При добавлении ферригидрита в водный раствор атомы железа образуют связи с молекулами воды на его поверхности. Причем молекула H_2O может быть связана только с одним атомом железа в отличие от атома кислорода, который может быть связан с несколькими атомами железа. Таким образом, позиции атомов железа на поверхности и в массиве образца становятся неэквивалентными. Из-за этого происходит модификация поверхности ферригидрита в растворах [29].

1.3 Аллюминосиликаты

Глауконит – богатая Fe^{3+} диоктаэдрическая слюда с тетраэдрическим Al (или Fe^{3+}). В общем виде усредненная идеализированная формула глауконита имеет вид: $K(R_{1.33}^{3+}R_{0.67}^{2+})(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$. Октаэдрическая сетка образована октаэдрами, связанными боковыми ребрами. В каждом октаэдре четыре вершины, представленные атомами кислорода, являются общими с вершинами примыкающих сверху и снизу тетраэдров, тогда как две другие заняты OH-группами. В зависимости от взаимного расположения OH-групп различают транс- и цис-октаэдры. В транс-октаэдрах OH-группы занимают вершины, связанные телесной диагональю, в цис-октаэдрах пара OH-групп расположена в вершинах, образованных общими боковыми ребрами. Из-за электростатического отталкивания катионов октаэдрической сетки, как правило, искажены, причем характер этих искажений зависит от способа распределения октаэдрических катионов по доступным транс- и цис-позициям. Каждый тетраэдр имеет три общие вершины со смежными тетраэдрами, а четвертой вершиной связан с октаэдрической сеткой [30].

Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в структуре глауконита представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe^{2+} и Fe^{3+} , со сдвигами мессбауэровской линии $\delta = 0.8 \div 1.5$ мм/с и $\delta = 0.2 \div 0.55$ мм/с соответственно. Однако, в спектре может наблюдаться секстет соответствующий магнитоупорядоченной фазы, которую можно идентифицировать как титаномаггемит [31]. Мессбауэровские параметры сильно зависят от происхождения глауконита. Наблюдается увеличение (уменьшение) относительного содержания железа при

уменьшении (увеличении) относительного содержания Al_2O_3 и SiO_2 , что можно объяснить тем, что глауконит сохраняет химические свойства биотита: повышенное содержание железа и магния и низкое содержание кремния. В глауконите наблюдаются транс- и цис-позиции для атомов Fe^{3+} и только цис-позиция для Fe^{2+} . Значения квадрупольного расщепления сильно различаются для атомов Fe^{3+} в различных позициях из-за деформаций [32]. Однако, согласно рентгеновской и электронной дифрактометрии и EXAFS спектроскопии, только цис-позиции заняты катионами [33]. Присутствие в спектре более одного дублета вызвано не тем, что заняты обе позиции, а такими факторами, как заряд и тип окружающих катионов и распределением Al и Si в тетраэдрах.

Биотит – $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, богатая Fe^{2+} слюда, близка к структуре глауконита, так как в природе биотит в результате окисления переходит в глауконит [34]. Появление в спектре биотита парциального спектра с параметрами $\delta = 0.07$ мм/с и $\epsilon = 0.12$ мм/с, которые соответствуют атомам Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении кислорода, можно объяснить замещением атомов Al^{3+} атомами Fe^{3+} [35]. Однако было показано, что в структуре биотита наблюдается текстура, из-за этого соотношения интенсивностей отличаются от единицы [36].

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Условия синтеза исследуемых образцов и способы их приготовления

Данная работа проводилась совместно с лабораторией реликтовых микробных сообществ Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН (ИНМИ РАН), и все задачи, связанные с подготовкой микробиологических проб, синтезом и приготовлением твердых фаз, проводились сотрудниками этой лаборатории.

Для синтеза образцов в опыте по влиянию антрахинон-2, 6-дисульфоната (хинон) в среду для культивирования бактерии *G. ferrihydriticus* добавлялся хинон в различных концентрациях. Данная среда содержит (г/л): NaCl (1.0); Na₂CO₃ (3.0); NaHCO₃ (10.0); KH₂PO₄ (0.2); MgCl₂×6H₂O (0.1); KCl (0.2); NH₄Cl (0.5); ацетат (1.5), pH 8.6.

Для синтеза образцов в случае бинарной культуры *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) опыты проводили на оптимальной для обоих микроорганизмов анаэробной среде следующего состава (г/л): KH₂PO₄ (0.2); MgCl₂ (0.1); NH₄Cl (0.5); KCl (0.2); NaCl (4.0); Na₂CO₃ (3.0); NaHCO₃ (10.0); дрожжевой экстракт (0.1); антрахинон-2,6-дисульфонат (0.1); цистеин (0.3); раствор микроэлементов по Кевбрину [37]. После стерилизации pH среды был равен 9.5.

Для синтеза образцов в случае бинарной культуры *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026) и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531, среда для культивирования *G. ferrihydriticus*) в анаэробно приготовленную минеральную среду добавлялись природный глауконит или биотит и ацетат CH₃COO⁻ (2 г/л). А также в среду добавляли дополнительный акцептор в виде концентрированного раствора антрахинона-2,6-дисульфоната (хинона).

Синтезированный ферригидрит Fe(OH)₃ (СФ) был получен в результате титрования FeCl₃ 10%-ным раствором NaOH. Во всех экспериментах растворы минеральных сред, содержащих бактериальные культуры, разливали во флаконы (анаэробно под током 100% N₂). Далее инокулированные флаконы инкубировали при температуре 35°C.

Приготовление образцов к анализу. Во избежание окисления полученных осадков для минимизации их контакта с атмосферой при вскрытии флаконов их содержимое центрифугировали при 5000 об/мин. Затем надосадочную жидкость сливали, а стаканы помещали в эксикатор с CaCl₂. Из эксикатора откачивали воздух

вакуумным насосом и заполняли N_2 . Образцы сушили в вакууме в термостате при $37^\circ C$. Высушенные таким образом осадки не теряли своих первоначальных свойств и не подвергались окислению.

Для проведения мёссбауэровских исследований частицы продуктов метаболизма бактерий растирались в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. Далее спирт испарялся, и образцы представляли собой однородный порошок. Для измерения при комнатной температуре полученные таким способом образцы были спрессованы в парафиновые таблетки с целью уменьшения окисления в процессе измерения. В случае низкотемпературных измерений нельзя использовать парафиновые таблетки, поскольку при данных условиях парафин начинает разрушаться. Поэтому использовались плексигласовые бюксы, а в случае измерений при температурах в сильных магнитных полях образец был спрессован и завернут в фольгу. Толщина образцов выбиралась таким образом, чтобы, с одной стороны, величина видимого эффекта была достаточной для успешного проведения мёссбауэровских измерений, а с другой – чтобы на экспериментальный мессбауэровский спектр практически не влиял так называемый "эффект насыщения" [см., например, 38,39].

2.2 Мёссбауэровский спектрометр и дополнительное оборудование

Измерения мёссбауэровских спектров образцов проводились на спектрометре МС-1101Э в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений в диапазоне температур $4.8 \div 300$ К. Временная зависимость доплеровской скорости имеет «треугольную» форму. Анализатор спектрометра регистрировал спектр, соответствующий восходящей и нисходящей части «треугольника», в 1024 каналах. В качестве источника γ -квантов использовался источник ^{57}Co в матрице Rh. В качестве калибровочного образца применялся эталонный образец металлического α -Fe.

Для проведения эксперимента при низких температурах использовались следующие измерительные комплексы:

- 1) Азотный криостат – малогабаритный криогенный комплекс ($78 \div 360$ К), пр-во ВНИИФТРИ
- 2) Гелиевый криостат – SHI-850-5 ($4.5 \div 500$ К), пр-во JANIS RESEARCH

2.3 Мёсбауэровский спектр и его параметры

Понятие локальной неоднородности является одним из основных при рассмотрении свойств атомов и характеристик атомного окружения. Под локальной неоднородностью понимают изменение от позиции к позиции свойств и состояния атомов одного сорта. Свойства атомов зависят в основном от его окружения. Локальную неоднородность можно классифицировать по причине ее возникновения, т.е. по характеристикам атомного окружения: топологические характеристики (характеристики пространственного расположения окружающих позицию атомов); композиционные характеристики окружения – число и расположение атомов разного сорта по позициям; физические характеристики окружения – спин, орбитальный и магнитный моменты атома, электронная конфигурация.

Сверхтонкими параметрами мёсбауэровского спектра ядер ^{57}Fe , характеризующими локальную неоднородность сверхтонких взаимодействий, являются сдвиг мёсбауэровской линии δ , квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры ε и эффективное магнитное поле $\mathbf{H}_\text{н}$. Сдвиг мёсбауэровской линии δ является параметром электрического монопольного сверхтонкого взаимодействия и представляет собой сумму изомерного δ_I и температурного δ_T сдвигов: $\delta = \delta_\text{I} + \delta_\text{T}$. Температурный сдвиг δ_T обусловлен эффектом Доплера, возникающим благодаря тепловому движению ядер. Изомерный сдвиг δ_I определяется различием электронной плотности в области расположения ядра. Электронная плотность на ядре непосредственно связана с электронной конфигурацией атома. Измерения изомерных химических 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. Сдвиг мёсбауэровской линии δ определяется в основном ближайшим атомным окружением. Этот параметр чувствителен к топологическим и композиционным неоднородностям.

Квадрупольное смещение ε компонент мёсбауэровской линии определяется электрическим квадрупольным взаимодействием. Квадрупольное смещение возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле, частично снимающем вырождение по магнитному квантовому числу m_J . В общем случае в твердых телах градиент электрического поля в области расположения ядра возникает из-за локализованных зарядов ионных остовов окружающих атомов; электронов проводимости; валентных электронов мёсбауэровского атома. Квадрупольное смещение ε компонент сверхтонкой структуры дает информацию о симметрии

ближайшего окружения мёссбауэровских ядер, о числе неэквивалентных позиций, об электронной конфигурации и валентности атомов. Параметр ε чувствителен к топологической и композиционной локальным неоднородностям.

Эффективное магнитное поле в области расположения ядра Hn характеризует магнитное дипольное взаимодействие. Его появление на ядре определяется как самим атомом, так и его окружением. Данные о величине эффективного магнитного поля в области расположения ядра Hn позволяют получить информацию об особенностях магнитной, электрической и атомной структур исследуемых соединений [см., например, 40].

2.4 Обработка мёссбауэровских спектров

Для обработки спектров использовалась программа SpectrRelax, входящая в состав программного комплекса MsTools, которая позволяет восстанавливать несколько независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров, а так же проводить модельную расшифровку [40,41,42].

Модельная расшифровка спектра. Огибающая мёссбауэровского спектра в программе задается в виде суперпозиции любого количества парциальных спектров из доступного набора моделей. В качестве варьируемых параметров моделей используются величины, имеющие непосредственный физический смысл: площадь спектра, сверхтонкое магнитное поле, площади и ширины компонента спектра, сдвиг мёссбауэровской линии, квадрупольное смещение компонент спектра, скорости релаксации. В основе метода лежит минимизация функционала

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(\frac{F_j - f(x_j, b)}{S_j} \right)^2 = \sum_{j=1}^n w_j (F_j - f(x_j, b))^2, \quad (1)$$

где $\{F_j\}$ ($j = 1, \dots, n$; n – число экспериментальных точек) – набор экспериментальных значений физической величины F ; $f(x_j, b)$ – теоретическое значение величины F , которое соответствует значению аргумента x_j , и согласно выбранной модели определяется $b \equiv \{b_k\}$ (2) ($k = 1, \dots, m$; m – полное число параметров); s_j – стандартное отклонение и $w_j \equiv \frac{1}{s_j^2}$ (3) – «вес» экспериментальной величины F_j . Поиск

оптимальных значений параметров модели осуществляется в соответствии с критерием максимального правдоподобия (критерий χ^2) методом Левенберга – Марквардта. [42]

Восстановление функций распределения. В основу метода положен так называемый обобщенный метод регуляризации – минимизация функционала χ^2 вида:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(\frac{N_j - \left(N_\infty - \text{const} \sum_{s=1}^S \sum_{k=1}^{r_s} D_{jk}^s P_k^s \right)}{\Delta N_j} \right)^2 + \sum_{s=1}^S u^s \sum_{k=1}^{r_s} \left(\frac{\sum_{l=1}^{r_s} T_{kl}^s P_l^s}{\sigma_k^s} \right)^2 + \sum_{s=1}^S w^s \sum_{k=1}^{r_s} \left(\frac{P_k^s - P_k^s}{\sigma_k^s} \right)^2 \quad (4)$$

Здесь:

- $\{N_j\}$ – исходный экспериментальный спектр ($j = 1, \dots, n$; n – число экспериментальных точек);
- $\{\Delta N_j\}$ – стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;
- $\{P_k^s\}$ – искомая функция распределения параметров для s -го ядра ($k = 1, \dots, r_s$; r_s -размерность s -ой функции распределения; $s=1, \dots, S$, S – число реставрируемых распределений);
- $\{D_{jk}^s\}$ – матрица, описывающая для s -ого ядра парциальный спектр, который соответствует k -ому набору параметров δ , ε , \mathbf{H}_n и $\delta\Gamma$;
- $\{T_{kl}^s\}$ – матрица конечных разностей, определяемая степенью производной, по которой осуществляется процесс регуляризации;
- $\{P_k^s\}$ – предполагаемое в соответствии с априорно имеющейся информацией распределение параметров, в области которого осуществляется поиск функции распределения;
- u^s, w^s – параметры регуляризации для s -ой функции распределения;
- $\{\sigma_k^s\}$ – "жесткость" регуляризации в точках представления функции распределения, имеющая смысл стандартного отклонения.

Программа позволяет осуществить поиск возможных линейных корреляций между параметрами спектра в рамках каждого из распределений. Это обстоятельство особенно важно при обработке мессбауэровских спектров сложных объектов [40].

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Исследование процесса восстановления синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531).

3.1.1 Влияние среды для культивирования бактериальной культуры на синтезированный ферригидрит.

Для изучения влияния минеральных сред на синтезированный ферригидрит (СФ), СФ был добавлен в среду для культивирования бактерии *G. ferrihydriticus*. Методами рентгеновской дифрактометрии было показано ранее, что СФ представляет

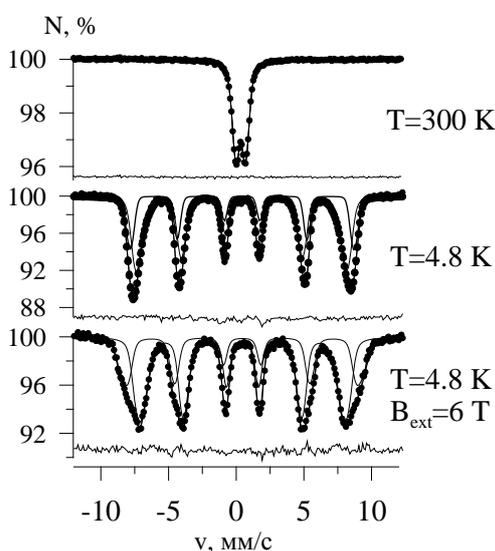


Рисунок 1 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре СФ, измеренные при различных температурах: $T = 300\text{ K}$, $T = 4.8\text{ K}$, $T = 4.8\text{ K}$ и $B_{\text{ext}} = 6\text{ T}$, ориентированное перпендикулярно направлению пролета γ -квантов.

собой рентгеноаморфное вещество. С целью изучения влияния среды на СФ были проведены мёссбауэровские исследования. На Рис.1 представлены мёссбауэровские спектры образцов, полученных в результате взаимодействия СФ со средой для культивирования бактерии. Мёссбауэровские спектры образцов, измеренные при комнатной температуре, представляют собой дублеты со средними значениями сдвига мессбауэровской линии $\langle\delta\rangle = 0.37 \pm 0.01\text{ мм/с}$ и квадрупольного расщепления $\langle\Delta\rangle = 0.72 \pm 0.01\text{ мм/с}$. Мёссбауэровские спектры этих же образцов при температуре $T = 4.2\text{ K}$ имеют вид ассиметричных секстетов со средними значениями $\langle\delta\rangle = 0.46 \pm 0.02\text{ мм/с}$, $\langle\varepsilon\rangle = 0.00 \pm 0.01\text{ мм/с}$, $\langle H\rangle = 490 \pm 20\text{ кЭ}$ и с широкими спектральными линиями. При измерении мессбауэровских спектров в сильных магнитных полях ($B_{\text{ext}} = 6\text{ T}$ было ориентированно перпендикулярно направлению пролета γ -квантов, температура измерения $T = 4.8\text{ K}$) наблюдалось слабое расщепление внешних линий секстета. Для обработки спектров образа использовалась модель, состоящая из двух распределений сверхтонкого магнитного поля области расположения ядра. Анализ параметров спектров показал, что два распределения сверхтонкого магнитного поля соответствуют двум неэквивалентным позициям атомов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрическом (относительное содержание 65%) и тетраэдрическом (относительное содержание 35%) окружениях атомов кислорода [43].

Отношение площадей первой и второй линий секстетов приблизительно равно $I_1/I_2 = 0.71$, в то время как это отношение должно составлять $I_1/I_2 = 1.33$. Различия между сверхтонким и эффективным магнитными полями приблизительно равно $\Delta H = 15$ кЭ, и моменты ориентируются вдоль внешнего поля в виде пространственных конусов. Следовательно, как и в работе [44], в магнитном поле магнитную структуру исследуемого образца, полученного в результате взаимодействия СФ со средой культивации бактерий, можно представить в виде совокупности магнитных моментов, ориентированных по полю и против поля в пределах двух пространственных конусов. В случае отсутствия внешнего поля магнитные моменты распределены случайным образом. По-видимому, магнитная структура СФ представляет собой либо сперомагнетик, либо случайным образом ориентированные ферромагнитные кластеры. В сперомагнетиках в отсутствие внешнего поля существует равномерное распределение магнитных моментов, и отсутствует какая-либо регулярная картина локального упорядочения за пределами ближайших соседей [45].

3.1.2 Низкотемпературные мессбауэровские исследования природного сидерита $\text{Fe}(\text{CO}_3)$

Исследования, проводившиеся нами ранее, показали, что в процессе железоредукции при определенных условиях формируется сидерит $\text{Fe}(\text{CO}_3)$. Поэтому дополнительно были измерены мессбауэровские спектры природного сидерита при

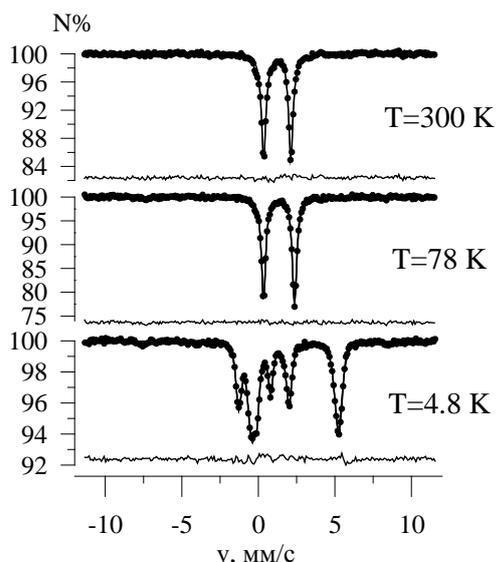


Рисунок 2 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре природного сидерита, измеренные при различных температурах: $T = 300$ К, $T = 78$ К, $T = 4.8$ К

низких температурах (Рис. 2). Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в структуре природного сидерита, измеренные при различных температурах, представлены в таб. №1. При температуре $T = 78$ К образец находится в парамагнитном состоянии, но при $T = 4.8$ К, наблюдается антиферромагнитное упорядочение (температура Нееля $T_N = 38$ К [46]).

Таблица 1 Параметры мессбауэровских спектров природного сидерита, измеренных при $T = 300$ К, $T = 78$ К и $T = 4.8$ К

T, К	δ , мм/с	$\Delta=2\varepsilon$, мм/с	Hn, кЭ
300	1.23 ± 0.011	1.77 ± 0.01	—
78	1.35 ± 0.01	2.03 ± 0.01	—
4.8	1.38 ± 0.01	2.03 ± 0.01	175 ± 1

3.1.3 Исследования влияния соединения антрахинон-2, 6-дисульфат на процесс железоредукции бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531)

В среду для культивирования бактерии *G. ferrihydriticus*, добавлялся антрахинон-2, 6-дисульфат (хинон), выполнявший функцию переносчика электронов. Концентрация хинона менялась в пределах $0 \div 1$ г/л. Концентрация СФ – $n_{\text{Fe(III)}} = 100$ мМ

3.1.3.1. Исследования процесса старения образцов

Ранее были проведены исследования по изучению влияния концентрации хинона на процесс восстановления СФ бактерией *G. ferrihydriticus*. В результате была определен диапазон концентраций хинона $n_q = 0.5 \div 0.8$ г/л, при котором наблюдалась фазовая нестабильность состава образцов, полученных в результате железоредукции. Для этого диапазона концентрации наблюдалось скачкообразное изменение интенсивности парциальных спектров, соответствующих различным фазам. С целью проведения дополнительных низкотемпературных мессбауэровских исследований образцов, синтезированных в области этой концентрации хинона, необходимо было проанализировать состояние этих образцов, полученных двумя годами ранее. Для этого были повторно измерены спектры этих образцов при комнатной температуре (см. Приложение, Рис. П1 и Рис. П2).

Вид мессбауэровских спектров исходного СФ, который находился в среде без бактерий, не изменился со временем. Так же, все спектры, кроме спектров образцов, полученных при концентрации хинона $n_q = 0.5 \div 0.7$ г/л, практически остались без

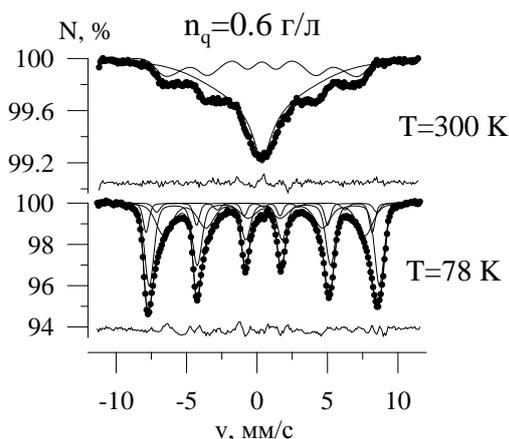


Рисунок 3 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при содержании хинона 0.6 г/л, измеренные при $T = 300$ К и $T = 78$ К

изменений. Для измененных спектров также наблюдается скачкообразное изменение интенсивностей парциальных спектров, соответствующих различным фазам. Все спектры образцов, измеренные при комнатной температуре, являются спектрами релаксационного типа (Рис. 3).

Проведенный анализ показал, что спектры всех образцов из области фазовой нестабильности отличаются от спектров исходных образцов. Таким образом, эти образцы со временем претерпели изменения, по-видимому, связанные с окислительно-восстановительными процессами. Поэтому

использовать их для дальнейших низкотемпературных мессбауэровских исследований было нецелесообразным.

3.1.3.2. Исследования образцов из области фазовой нестабильности

Была синтезирована новая серия образцов со значениями концентрации хинона $n_q = 0 \div 0.7$ г/л (для $n_q = 0.6$ г/л два образца) и концентрацией СФ $n_{Fe(III)} = 100$ мМ. Измерения при низких температурах и в сильных магнитных полях позволили более

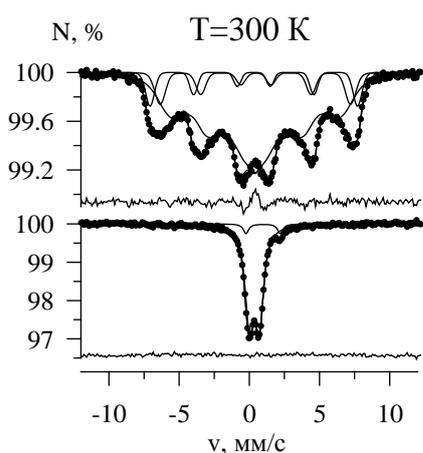


Рисунок 4 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при содержании хинона 0.6 г/л, измеренные при $T = 300$ К: а – образец №1, б – образец №2

детально изучить влияние концентрации хинона на процесс железоредукции. Спектры двух образцов, полученных при концентрации $n_q = 0.6$ г/л измеренные при комнатной температуре, существенно различны (Рис. 4).

(б) Для образца №1 сформированную магнитоупорядоченную фазу уже можно наблюдать при комнатной температуре в отличие от образца №2, для которого спектр, измеренный при комнатной температуре, представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов. По-видимому, это связано с различным размером частиц

магнитоупорядоченной фазы в этих образцах. Кроме того, во втором образце в спектре появляется квадрупольный дублет, соответствующий атомам Fe^{2+} в структуре сидерита, в то время как формирование сидерита не наблюдалось для первого образца. Однако низкотемпературные исследования и измерения в магнитном поле не позволили достоверно определить относительное содержание сформированной магнитоупорядоченной фазы во втором образце. Таким образом, и для новой серии образцов концентрации хинона $n_q = 0.6$ г/л соответствует области нестабильного фазообразования.

Сравнение спектров образца, полученного при концентрации хинона $n_q = 0.7$ г/л, измеренных при комнатной и низких температурах, позволяет сделать вывод о релаксационном характере спектра, измеренного при комнатной температуре. Спектр, полученный при $T = 78$ К, представляет собой ассиметричный секстет с сильно уширенными линиями. Анализ спектров, измеренных при $T = 4.2$ К и при $T = 4.2$ К во внешнем поле $B_{ext} = 6$ Т, показал что атомы железа в магнитоупорядоченной фазе

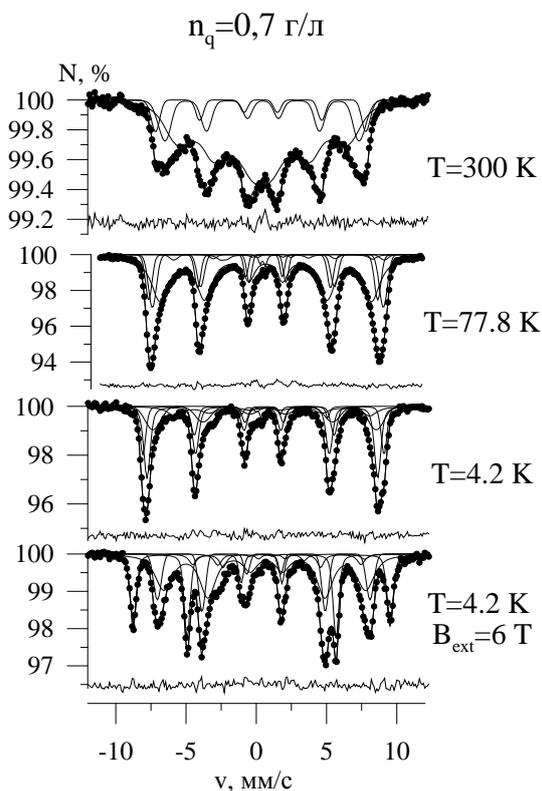


Рисунок 5 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при содержании хинона 0.7 г/л, измеренные при $T = 300$ К, $T = 78$ К, $T = 4.2$ К, $T = 4.2$ К и внешнем поле $B_{\text{ext}} = 6$ Т, приложенным перпендикулярно направлению пролета γ -квантов.

подтвердили, что магнитоупорядоченная фаза представляет собой смесь нестехиометрического магнетита и маггемита.

занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции (Рис. 5). Так же присутствует парциальный спектр, соответствующий атомам Fe^{2+} . Отношение площадей первой и второй линий секстета приблизительно равно 1.1, в то время как при ориентации магнитных моментов перпендикулярно направлению пролета γ -квантов, это отношение должно составлять 1.33 [40]. Различия между сверхтонким и эффективным магнитными полями приблизительно равно $\Delta H = 60$ кЭ для нескольких парциальных спектров и меньше этой величины для одного парциального спектра. Кроме того наблюдается уширение спектральных линий. На основе этих данных можно сказать, что магнитные моменты атомов железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях почти антипараллельны. Проведенные низкотемпературные изменения

3.1.3.3 Исследования влияния хинона на процесс железоредукции

Мёссбауэровские спектры образцов, измеренные при $T = 300$ К, имеют релаксационные вид (Рис. 6). Для обработки спектров была подобрана модель, представляющая собой три парциальных спектра, два из которых описываются

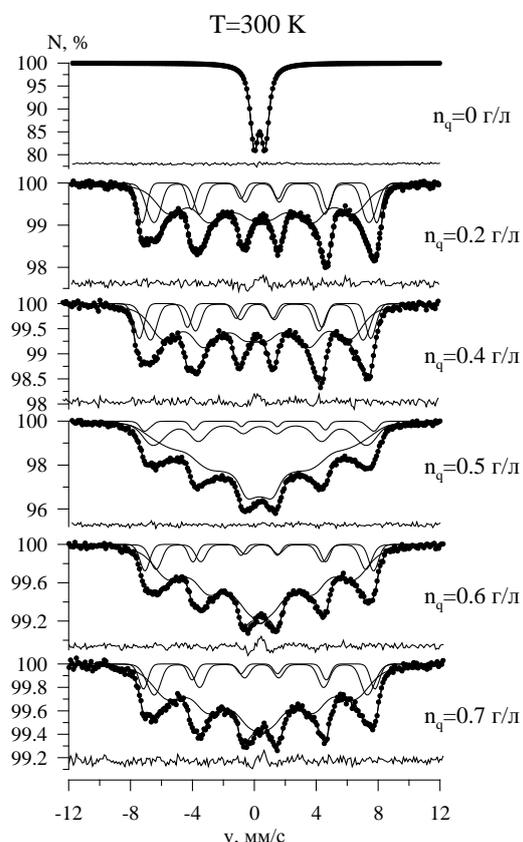


Рисунок 6 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при содержании хинона $n_q = 0 \div 0.7$ г/л, измеренные при $T = 300$ К

распределениями сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра, и релаксационного спектра, обрабатываемого в модели двухуровневой магнитной релаксации в том приближении, что частицы изолированы и имеют одинаковый размер. При $n_q > 0.5$ г/л релаксационный характер мёссбауэровских спектров образцов становится более выраженным, что обусловлено увеличением относительного содержания суперпарамагнитных частиц. При этом уменьшается среднее по распределению значение сверхтонкого поля релаксационной компоненты для всех образцов, а значения квадрупольного смещения и сдвига мёссбауэровской линии в пределах ошибок совпадают (за исключением спектра образца, синтезированного при концентрации хинона $n_q = 0.5$ г/л) (Табл. 2).

Таблица 2 Параметры парциальных спектров, соответствующих релаксационной компоненте, и средние значения размеров частиц магнитоупорядоченной фазы.

n_q , г/л	I, %	H_{max} , кЭ	$\langle H \rangle$, кЭ	δ , мм/с	ϵ , мм/с	τ , $\text{с}^{-1} \cdot 10^{-10}$	$\langle d \rangle$, нм
0.2	61.2 ± 1.6	372 ± 5	317 ± 19	0.43 ± 0.01	0.01 ± 0.01	222 ± 18	11.0 ± 3.3
0.4	65.8 ± 1.5	377 ± 3	331 ± 16	0.44 ± 0.01	0.01 ± 0.01	233 ± 6	11.0 ± 1.8
0.5	73 ± 3	323 ± 11	240 ± 19	0.34 ± 0.01	0.00 ± 0.01	1258 ± 10	12.7 ± 1.2
0.6	79.3 ± 1.3	363 ± 5	277 ± 12	0.42 ± 0.01	0.02 ± 0.01	237 ± 5	11.0 ± 1.7
0.7	76.1 ± 1.9	375 ± 6	292 ± 18	0.42 ± 0.01	0.03 ± 0.01	233 ± 5	11.0 ± 1.7

Для оценки размеров суперпарамагнитных частиц, было сделано предположение, что магнитоупорядоченная фаза представляет собой только магнетит, и частицы имеют сферическую форму. Значение константы анизотропии

$K = 1,87 \cdot 10^5$ эрг/см³ и $\tau_0 = 10^{-9}$ с было взято из работы [47], в которой проводились исследования наночастиц магнетита. Для оценки размеров частиц использовалась известная формула

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad (5)$$

где V – объем частицы [см., например 48]. Из формулы (5) была получена формула для значения объема частицы

$$V = \frac{kT}{K} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right). \quad (6)$$

В приближении, что частица является сферической, из формулы (6) следует

$$d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{kT}{K} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)}, \quad (7)$$

где d – диаметр частицы. Используя формулу (7), была проведена оценка среднего размера частиц – $\langle d \rangle = 11.3 \pm 1.9$ нм.

Для определения относительного содержания атомов двухвалентного железа были измерены спектры при температуре $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле

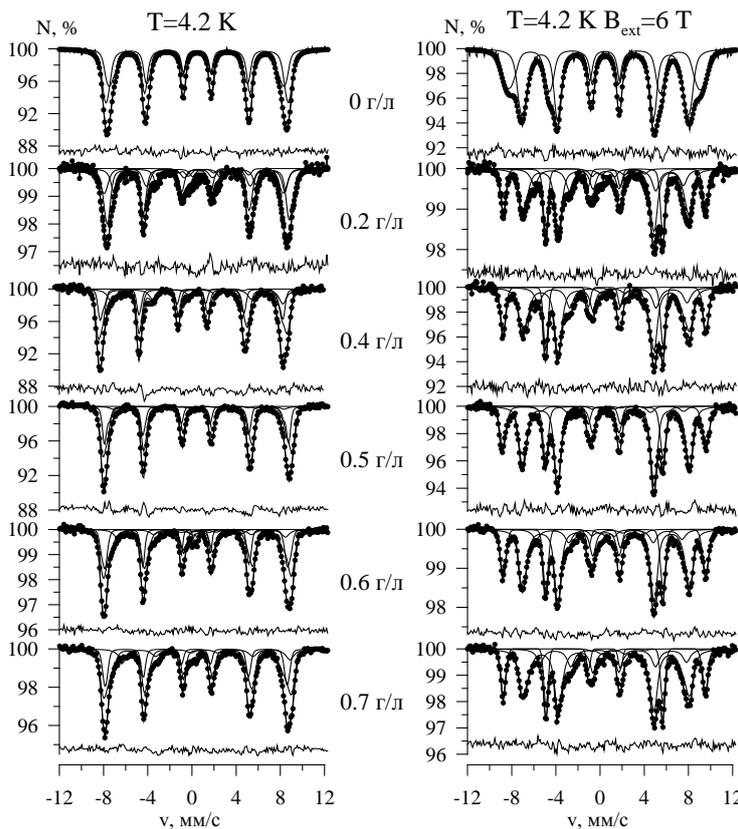


Рисунок 7 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при содержании хинона $n_q = 0 \div 0.7$ г/, измеренные при $T = 300$ К, $T = 78$ К, $T = 4.2$ К, $T = 4.2$ К и внешнем поле $B_{\text{ext}} = 6$ Т, приложенным перпендикулярно направлению пролета γ -квантов.

В результате обработки были получены

$B_{\text{ext}} = 6$ Т, ориентированном перпендикулярно направлению пролета γ -квантов, а так же в отсутствие внешнего поля (Рис. 7). Для обработки спектров использовались одновременное восстановление двух распределений сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра атомов Fe^{3+} и модельная расшифровка двух зеемановских секстетов, соответствующих атомам Fe^{2+} . В первую очередь проводилась обработка спектров, измененных в присутствии внешнего магнитного поля, так как спектры имеют хорошо разрешенные спектральные относительные интенсивности

парциальных спектров, значения сдвигов мёссбауэровской линии и сверхтонких полей, которые уже использовались для обработки спектров, измеренных во внешнем поле $V_{\text{ext}} = 0$ Т (см. Приложение Табл.П1). Как было показано нами ранее, парциальный спектр с параметрами $\delta = 1.3$ мм/с, $\epsilon = 1.01$ мм/с, $H = 170$ кЭ соответствует атомам железа в структуре сидерита. Парциальный спектр с параметрами $\langle\delta\rangle = 0.38 \pm 0.07$ мм/с, $\langle H\rangle = 507 \pm 16$ кЭ соответствует атомам Fe^{3+} в А-позиции, а парциальные спектры с параметрами $\langle\delta\rangle = 0.51 \pm 0.05$ мм/с, $\langle H\rangle = 524 \pm 9$ кЭ и $\langle\delta\rangle = 1.03 \pm 0.05$ мм/с, $\langle H\rangle = 477 \pm 10$ кЭ – атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} в В-позиции магнетита соответственно [22]. Относительное содержание атомов Fe^{2+} в структурах сидерита и магнетита практически не изменяется с ростом концентрации хинона.

3.1.4 Исследования процесса железоредукции бинарной культурой *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531)

С целью изучения возможности железоредукции бинарной культурой *A. alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531) были проведены мессбауэровские исследования минералов, полученных в результате бактериального синтеза. Были подготовлены две серии образцов, полученных при росте бактерии в среде культивации с добавлением СФ с начальной концентрацией $n_{\text{Fe(III)}} = 100$ мМ (серия А) и $n_{\text{Fe(III)}} = 10$ мМ (серия Б). В качестве субстрата, необходимого для бактерии *A. alkalilacustris*, в среду культивирования добавлялся сахароспирт – маннит. Данная бактерия осуществляла сбраживание маннита, в результате чего образовывались ацетат, формиат, лактат, сукцинат и этанол. В составе бинарной культуры бактерия *G. ferrihydriticus* окисляла формиат и этанол. А также, вопреки предыдущим исследованиям, наблюдалось накопление ацетата. Тогда как в чистой культуре с добавлением СФ данная бактерия способна к окислению других продуктов сбраживания маннита [37]. Каждая серия содержала образцы, полученные в результате роста бинарной культуры в течение 7 дней и 21 дня. С целью подтверждения воспроизводимости результатов для обоих времен инкубации для каждой серии (серия А, серия Б) было синтезировано по два образца. В качестве контрольных проб использовались образцы, полученные в результате роста бактерии *A. alkalilacustris* в среде культивирования с добавлением СФ. Мессбауэровские исследования образцов проводились в интервале температур 300 ± 4.8 К.

3.1.4.1 Исследования процесса железоредукции бинарной культурой *A. alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531). Серия А

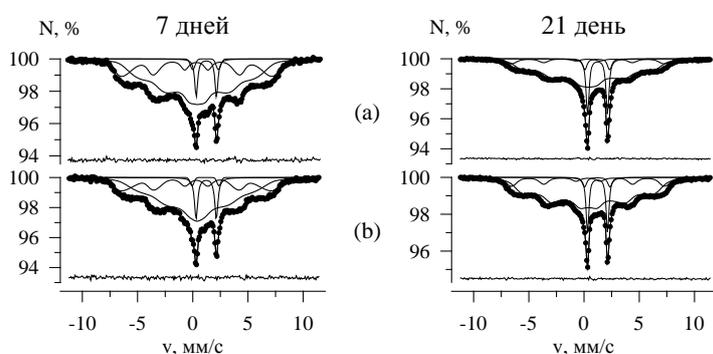


Рисунок 8 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* при содержании СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 100$ мМ, измеренные при $T = 300$ К для двух времен инкубации: а – опыт 1, б – опыт 2.

Мессбауэровские спектры образцов с исходной концентрацией синтетического ферригидрита $n_{\text{Fe(III)}} = 100$ мМ для различных времен инкубации, измеренные при $T = 300$ К (Рис. 8), имеют релаксационный вид, что является характерным для суперпарамагнитных частиц.

Для обработки спектров была подобрана модель, представляющая собой четыре парциальных спектра, один из которых (секстет) описывается распределением сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра, а два других описываются с помощью модельной расшифровки квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe^{2+} , и релаксационного спектра. Для обработки релаксационного спектра была выбрана модель двухуровневой магнитной релаксации в том приближении, что частицы изолированы и имеют одинаковый размер. Спектры образцов, полученные для одного и того же времени инкубации, практически не отличаются друг от друга. Поэтому низкотемпературные исследования проводились только для одного из двух образцов. Один из парциальных спектров с параметрами $\delta = 1.22 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta = 1.83 \pm 0.01$ мм/с соответствует атомам Fe^{2+} в структуре сидерита, другой, с параметрами $\delta = 1.15 \pm 0.02$ мм/с, $\Delta = 2.44 \pm 0.06$ мм/с, соответствует атомам Fe^{2+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода (НФ).

Для идентификации магнитоупорядоченной фазы был измерен спектр при температуре $T = 4.8$ К одного из образцов, полученного в результате инкубации в течение 21 дня (Рис. 9). Для обработки спектра

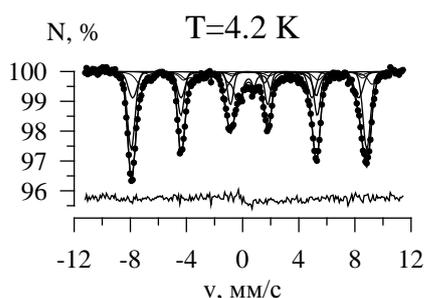


Рисунок 9 Мессбауэровские спектр ядер ^{57}Fe в структуре минерала, полученного в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* при содержании СФ $n_{Fe(III)} = 100$ мМ, измеренный при $T = 4.8$ К.

использовалась модельная расшифровка шести зеемановских секстетов, соответствующих атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} . В соответствии с [22] параметры первых пяти компонент близки к параметрам парциальных спектров, соответствующих атома железа в структуре магнетита. Анализ результатов обработки мессбауэровских спектров показал, что относительное содержание атомов двухвалентного железа в магнитоупорядоченной фазе более 10% (Табл. 3).

Таблица 3 Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре минерала, полученного в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris*. $T = 4.8$ К

№	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H, кЭ	RI, %
1	0.35 ± 0.02	0.02 ± 0.01	484 ± 2	11 ± 1
2	0.40 ± 0.02	-0.05 ± 0.02	518 ± 1	25 ± 4
3	0.52 ± 0.02	0.09 ± 0.02	524 ± 1	36 ± 4
4	0.98 ± 0.04	-0.48 ± 0.04	439 ± 3	4.1 ± 0.5
5	1.17 ± 0.04	0.90 ± 0.04	395 ± 4	6.2 ± 0.6
6	1.38 ± 0.01	1.02 ± 0.01	176 ± 1	17.2 ± 0.5

Для двух образцов, полученных при различных временах инкубации, были измерены спектры в диапазоне температур $T = 300 \div 78$ К (Рис. 10). Температурная зависимость парциальных спектров, соответствующих магнитоупорядоченной фазе, характерна как для малых частиц магнетита, так и маггемита. Поэтому магнитоупорядоченная фаза, образующаяся в результате роста бинарной культуры, идентифицируется как смесь нестехиометрического магнетита и маггемита. Относительная интенсивность парциального спектра, соответствующего релаксационной компоненте, отличается на 10% для различных времен инкубации.

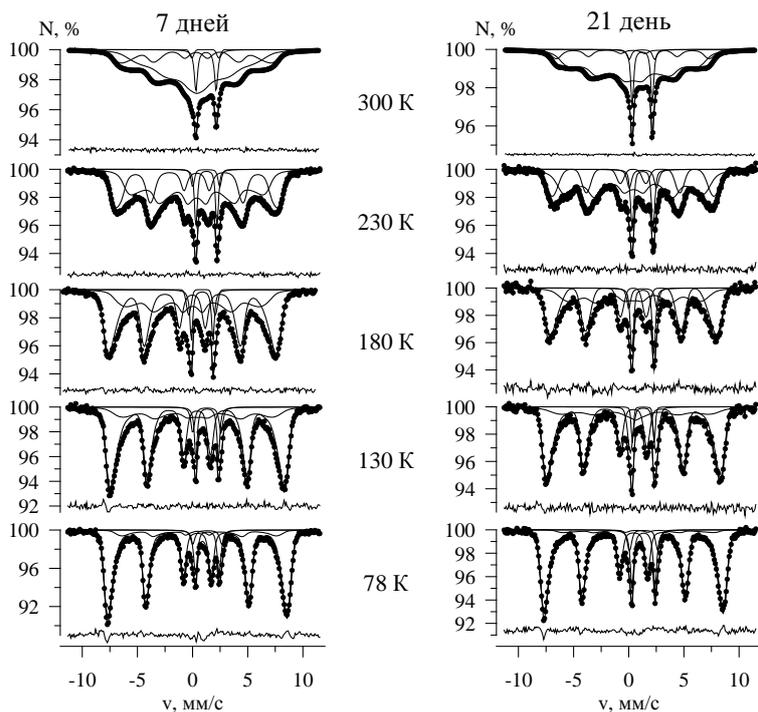


Рисунок 10 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* при содержании СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 100$ мМ, измеренные при $T = 300 \div 78$ К для двух времен инкубации.

представляет собой магнетит – $\langle d \rangle = 11.9 \pm 4.2$ нм (7 дней) и $\langle d \rangle = 12.1 \pm 3.9$ нм ($t_{\text{инк}} = 21$ день).

Увеличение времени инкубации в три раза приводит к незначительному увеличению относительного содержания суперпарамагнитных частиц.

Параметры парциального спектра, описывающего релаксационную компоненту для времени инкубации $t_{\text{инк}} = 7, 21$ день, имеют время релаксации $\tau = 53 \pm 9$ нс и $\tau = 63 \pm 17$ нс соответственно (при $T = 300$ К). Используя формулу (7), был оценен средний диаметр частиц, в предположении, что магнитоупорядоченная фаза пред-

3.1.4.2 Исследования процесса железоредукции бинарной культурой *A. alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531). Серия Б

Мёссбауэровские спектры образцов с исходным содержанием СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 10$ мМ для различных времен инкубации, измеренные при $T = 300$ К, представлены на Рис. 11. Для обработки спектров была подобрана модель, представляющая собой три парциальных спектра, которые описываются модельной расшифровкой квадрупольных

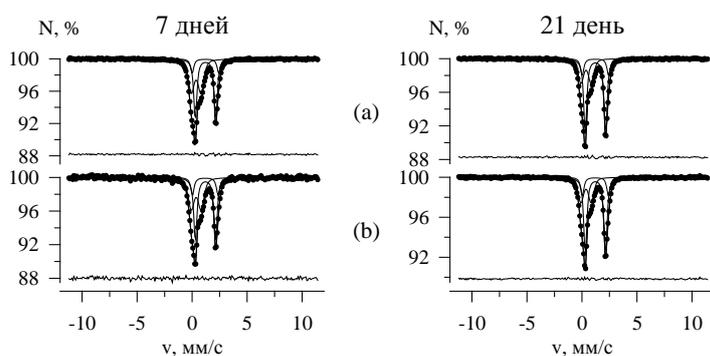


Рисунок 11 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* при содержании СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 10$ мМ, измеренные при $T = 300$ К для двух времен инкубации: а – опыт 1, б – опыт 2

атомам Fe^{2+} в структуре сидерита, другой, с параметрами $\delta = 1.20 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta = 2.23 \pm 0.02$ мм/с, соответствует атомом Fe^{2+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода (НФ).

Таблица 4 Параметры парциальных спектров, соответствующих атомом Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* для двух времен инкубации. $T = 300$ К

t, дней	δ_1 , мм/с	Δ_1 , мм/с	RI_1 , %	δ_2 , мм/с	Δ_2 , мм/с	RI_2 , %	δ_3 , мм/с	Δ_3 , мм/с	RI_3 , %
7	0.37 ± 0.01	0.89 ± 0.01	37.8 ± 1.2	1.22 ± 0.01	1.84 ± 0.01	48.5 ± 1.4	1.20 ± 0.01	2.23 ± 0.02	13.7 ± 1.0
21	0.38 ± 0.01	0.99 ± 0.01	31.0 ± 0.6	1.23 ± 0.01	1.85 ± 0.02	56.3 ± 0.7	1.22 ± 0.01	2.20 ± 0.02	12.7 ± 0.4

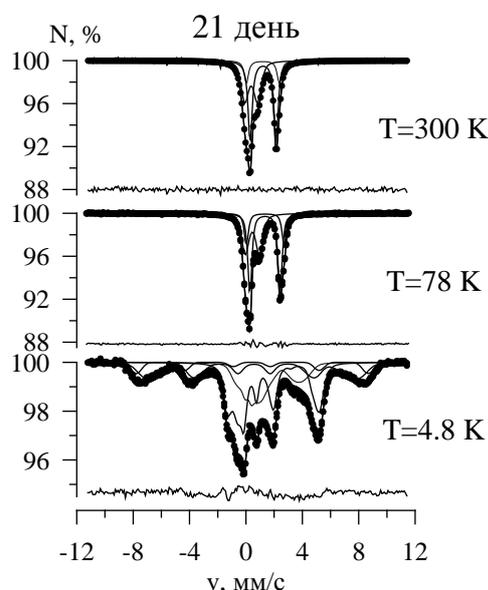


Рисунок 12 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* при содержании СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 10$ мМ, измеренные при $T = 300 \div 4.8$ К

дублетов, соответствующих атомом Fe^{3+} и Fe^{2+} . Для одного времени инкубации спектры двух образцов практически не отличаются, поэтому дальнейшие исследования проводились только для одного образца. Один из парциальных спектров с параметрами $\delta = 1.22 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta = 1.84 \pm 0.01$ мм/с

Параметры парциального спектра, соответствующего атомом Fe^{3+} , $\delta = 0.37 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta = 0.89 \pm 0.01$ мм/с отличаются от параметров СФ $\delta = 0.37 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta = 0.72 \pm 0.01$ мм/с. Предположительно фазу, содержащую атомом Fe^{3+} , можно идентифицировать как лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) [49]. Наблюдается незначительное увеличение относительного содержания атомом с увеличением времени инкубации в три раза (Табл. 4).

Для изучения НФ были проведены низкотемпературные измерения (Рис. 12). Мёссбауэровский спектр, измеренный при $T = 78$ К, так же как и спектр, измеренный при $T = 300$ К,

представляет собой суперпозицию парциальных спектров, описываемых модельной расшифровкой квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} . Параметры спектров не отличаются, за исключением значения сдвига мессбауэровской линии, обусловленного температурным сдвигом. Для обработки спектра, измеренного при $T = 4.8 \text{ K}$, использовалось восстановление четырех распределений сверхтонких магнитных полей, соответствующих атомам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Параметры одного из парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} , соответствуют сверхтонким параметрам ядер ^{57}Fe в структуре сидерита, в то время как другой можно соотнести со сверхтонкими параметрами ядер ^{57}Fe в структуре НФ. Можно сделать вывод, что НФ обладает магнитным упорядочением при низких температурах. Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} , отличаются от параметров для СФ.

3.1.4.3 Сравнение образцов и контрольных проб

Было проведено сравнение мессбауэровских спектров образцов, полученных в результате роста бинарной культуры *A. alkalilacustris* и *G. ferrihydriticus* при различных концентрациях СФ, между собой и с контрольными образцами (Рис. 13). В спектрах

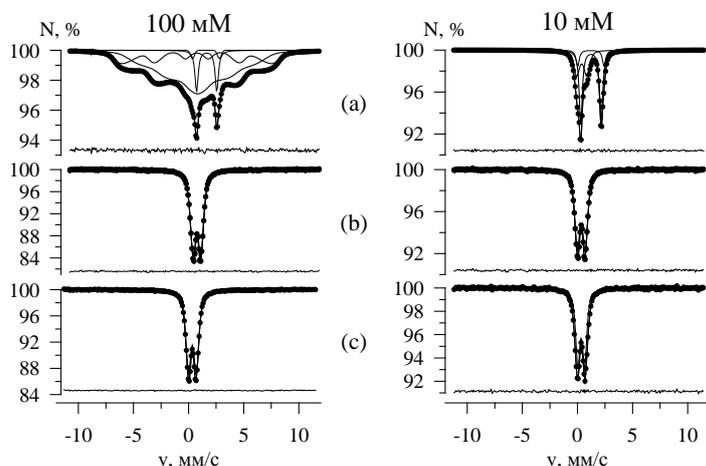


Рисунок 13 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, измеренные при $T = 300 \text{ K}$: а–опыт, б–контроль среды, с добавлением ацетата, с–рост бактерии *A. alkalilacustris* в среде культивации с добавлением СФ.

образцов, с исходным содержанием СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 100 \text{ mM}$ наблюдается релаксационная компонента в отличие от образцов с содержанием СФ $n_{\text{Fe(III)}} = 10 \text{ mM}$. Это означает, что при избытке СФ формируется магнитоупорядоченная фаза. Из анализа спектров (б) можно сделать вывод, что ацетат не влияет на СФ. Анализ спектров (с) позволяет подтвердить тот факт, что

A. alkalilacustris не является железоредуцирующей бактерией.

3.2 Исследование процесса железоредукции бинарной культурой *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026) и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531)

Целью данных исследований являлось изучение возможности восстановления атомов Fe^{3+} в структуре природных биотита и глауконита бинарной культурой и *C. alkalicellulosi* (штамм Z-7026) и *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531). Для проведения измерения мессбауэровских спектров были подготовлены образцы, полученные при росте бактерии в среде культивации с добавлением биотита или глауконита в качестве акцептора электронов. В среду культивации добавлялась микроцеллюлоза (МЦ) в качестве субстрата, необходимого для роста бактерии *C. alkalicellulosi*. Данная бактерия осуществляла сбраживание МЦ, в результате чего образовывались ацетат (АЦ), формиат, лактат, водород и этанол. Продукты сбраживания МЦ являлись субстратом роста бактерии *G. ferrihydriticus* [50].

Были получены образцы в результате роста бинарной культуры (БК), роста бактерии *C. alkalicellulosi* с добавлением в среду культивирования микроцеллюлозы (Z-7026+МЦ), роста бактерии *G. ferrihydriticus* с добавлением в среду культивирования микроцеллюлозы (Z-0531+МЦ) и ацетата (Z-0531+АЦ), при добавлении в среду культивирования природных биотита или глауконита. Кроме того в качестве контроля (К) были получены образцы путем добавления биотита или глауконита в среду культивирования бинарной культуры. С целью подтверждения воспроизводимости результатов было синтезировано две серии образцов. Мессбауэровские исследования образцов проводились в интервале температур $T = 300 \pm 4.8$ К.

3.2.1 Исследование процесса восстановления атомов Fe^{3+} бинарной культурой *C. alkalicellulosi* (штамм Z-7026) и *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531) в структуре природного биотита

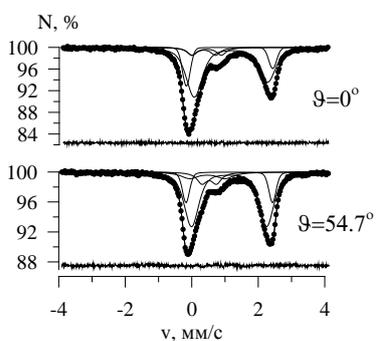


Рисунок 14 Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре природного биотита, снятые при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 54.7^\circ$

Мессбауэровские спектры природного биотита, измеренные при $T = 300$ К и двух различных углах между направлением пролета γ -квантов и нормали к плоскости образца, представлены на Рис. 14. В спектре, измеренном при $\theta = 0^\circ$, наблюдается значительная асимметрия линий парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} , которая пропадает в спектре, измеренном при $\theta = 54.7^\circ$. Поскольку относительные интенсивности спектральных

линий этих парциальных спектров не равны между собой, то можно утверждать наличие текстуры в образцах.

Спектр природного биотита хорошо описывается четырьмя парциальными спектрами с параметрами: $\delta_1 = 0.36 \pm 0.05$ мм/с, $\Delta_1 = 0.66 \pm 0.05$ мм/с; $\delta_2 = 0.57 \pm 0.02$ мм/с, $\Delta_2 = 0.64 \pm 0.02$ мм/с; $\delta_3 = 1.12 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta_3 = 2.18 \pm 0.01$ мм/с; $\delta_4 = 1.12 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta_4 = 2.59 \pm 0.01$ мм/с.

Мёссбауэровские спектры образцов двух серий, измеренные при $T = 300$ К, представлены в Приложении Рис. ПЗ. Для обработки спектров с помощью модельной расшифровки была подобрана модель, представляющая собой пять парциальных спектров: четыре квадрупольных дублета, соответствующие атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} , и один зеемановский секстет, соответствующий магнитоупорядоченной фазе (МУФ). Спектры образцов из двух серий практически не отличаются, поэтому дальнейшие исследования проводились только для одной серии образцов.

С целью более точного определения относительного содержания сформировавшейся фазы, мёссбауэровские спектры были измерены при $T = 78$ К (Рис. 15). Для обработки спектров использовалась модель, аналогичная обработки

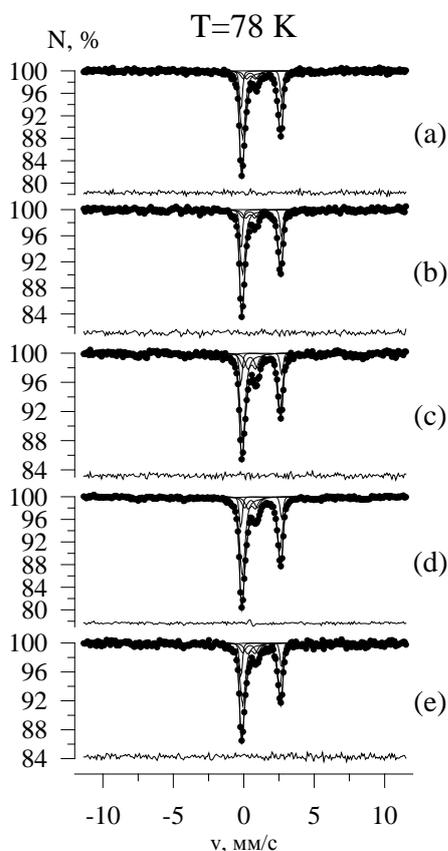


Рисунок 15 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, снятые при $T = 78$ К: а – К, б – Z-7026+МЦ, в – Z-0531+АЦ, д – Z-0531+МЦ, е – БК.

спектров, измеренных при $T = 300$ К. Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} , практически не изменяются от образца к образцу, в отличие от параметров парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} . Это можно объяснить тем, что бактерия влияет на валентное состояние только атомов Fe^{3+} . Параметры спектров образцов К и Z-7026+МЦ практически не отличаются друг от друга. Таким образом, присутствие только бактерии *C. alkalicellulosi* в среде культивирования почти не оказывает влияния на исходный биотит, и данная бактерия не является железоредуцирующей. Наблюдение формирования магнитоупорядоченной фазы в образце Z-0531+МЦ можно объяснить тем, что микроцеллюлоза повышает ферментативную активность бактерии *G. ferrihydriticus*. Так как наблюдается увеличение относительного содержания атомов Fe^{3+} , можно предположить, что в процессе роста идут внутренние окислительные процессы (см.

Приложение Рис. П4). Средние значения параметров парциального спектра, соответствующего магнитоупорядоченной фазе, для всех образцов составляют $\langle \delta \rangle = 0.44 \pm 0.04$ мм/с, $\langle \varepsilon \rangle = 0.02 \pm 0.04$ мм/с, $\langle H \rangle = 493 \pm 3$ кЭ.

Для индентификации магнитоупорядоченной фазы были измерены спектры образцов при $T = 4.8$ К (Рис.16). Для обработки спектров использовались одновременное восстановление двух распределений сверхтонкого магнитного поля в

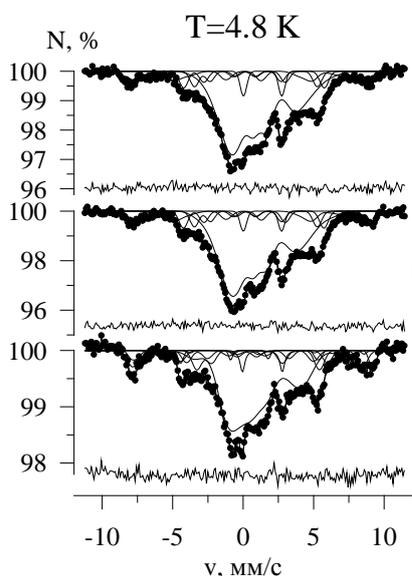


Рисунок 16 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, измеренные при $T = 4.8$ К: а – К, б – Z-7026+МЦ, с – БК.

области расположения ядра атомов Fe^{3+} , модельная расшифровка двух зеемановских секстетов и квадрупольного дублета, соответствующих атомам Fe^{2+} , и два зеемановских секстета, соответствующих атомам железа в магнитоупорядоченной фазе. Измерения показали, что спектры образцов К и Z-7026+МЦ не отличаются. Обработка и анализ спектров показали, что в структуре магнитоупорядоченной фазы находятся атомы Fe^{2+} . Анализ спектров показал, что магнитоупорядоченная фаза представляет собой смесь нестехиометрического магнетита и маггемита.

Таблица 5 Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре минерала, полученного в случае К, Z-7026+МЦ, Z-0531+АЦ, Z-0531+МЦ, БК. $T = 78$ К

Образец	δ_1 , мм/с	Δ_1 , мм/с	δ_2 , мм/с	Δ_2 , мм/с	δ_3 , мм/с	Δ_3 , мм/с	δ_4 , мм/с	Δ_4 , мм/с
К	0.46 ± 0.04	0.97 ± 0.04	0.52 ± 0.02	0.63 ± 0.01	1.24 ± 0.01	2.62 ± 0.01	1.25 ± 0.01	2.89 ± 0.01
Z-7026+МЦ	0.5 ± 0.4	1.0 ± 0.4	0.46 ± 0.02	0.64 ± 0.02	1.24 ± 0.04	2.63 ± 0.05	1.25 ± 0.01	2.88 ± 0.01
Z-0531+АЦ	0.52 ± 0.01	0.92 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.52 ± 0.01	1.24 ± 0.01	2.66 ± 0.01	1.24 ± 0.01	2.91 ± 0.01
Z-0531+МЦ	0.46 ± 0.03	1.00 ± 0.03	0.57 ± 0.01	0.54 ± 0.01	1.25 ± 0.01	2.65 ± 0.01	1.24 ± 0.01	2.90 ± 0.01
БК	0.5 ± 0.4	1.1 ± 0.4	0.53 ± 0.02	0.55 ± 0.01	1.24 ± 0.07	2.63 ± 0.07	1.24 ± 0.01	2.87 ± 0.01

3.2.2 Исследование процесса восстановления атомов Fe^{3+} бинарной культурой *C. alkalicellulosi* (штамм Z-7026) и *G. ferrihydriticus* (штамм Z-0531) в структуре природного глауконита

В природных условиях в силу окисления биотит переходит в глауконит и наследует его свойства и структуру. Мёссбауэровские спектры природного глауконита,

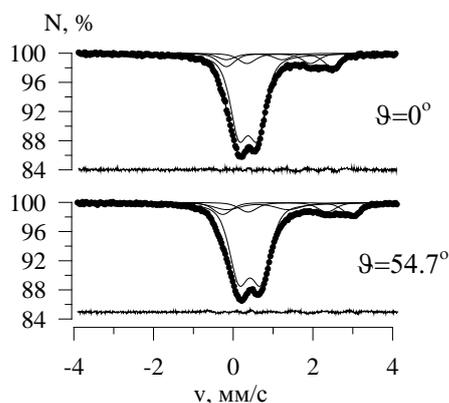


Рисунок 17 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре природного глауконита, измеренные при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 54.7^\circ$

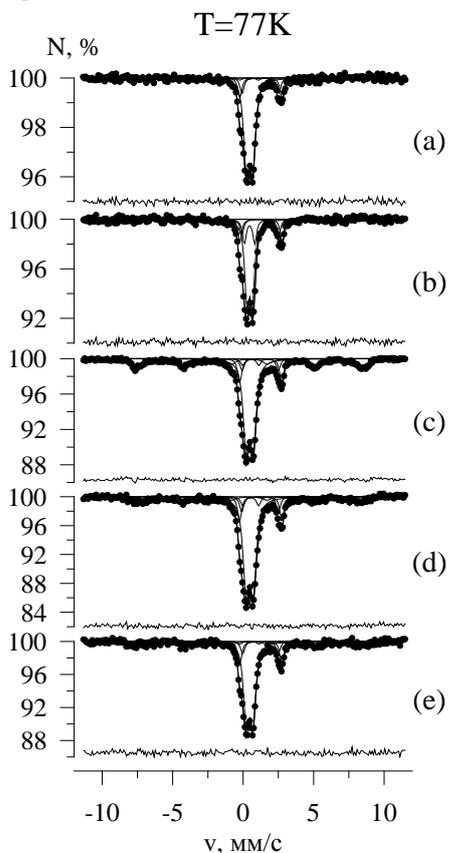


Рисунок 18 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, снятые при $T = 78 K$: а – К, б – Z-7026+МЦ, с – Z-0531+АЦ, д – Z-0531+МЦ, е – БК.

измеренные при $T = 300 K$ и двух различных углах между направлением пролета γ -квантов и нормали к плоскости образца, представлены на рис. 17. Согласно литературным данным [30], в образцах глауконита наблюдается текстура. Спектр исследуемого нами природного глауконита, измеренный при $\theta = 54.7^\circ$, практически не отличается от спектра, измеренного при $\theta = 0^\circ$.

Поскольку относительные интенсивности спектральных линий парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} , практически равны между собой, то можно утверждать о том, что образцы природного глауконита являются слаботекстурированными. Поэтому дальнейшая обработка проводилась в предположении, что интенсивности этих линий одинаковы. Данный спектр хорошо описывается четырьмя парциальными спектрами с параметрами:

(a) $\delta_1 = 0.36 \pm 0.013$ мм/с, $\Delta_1 = 0.47 \pm 0.01$ мм/с;
 (b) $\delta_2 = 0.49 \pm 0.04$ мм/с, $\Delta_2 = 1.37 \pm 0.06$ мм/с;
 (c) $\delta_3 = 1.16 \pm 0.02$ мм/с, $\Delta_3 = 1.73 \pm 0.03$ мм/с;
 (d) $\delta_4 = 1.15 \pm 0.01$ мм/с, $\Delta_4 = 2.74 \pm 0.02$ мм/с.

Мёссбауэровские спектры образцов двух серий, измеренные при $T = 300 K$, представлены в Приложении Рис. П5. Для обработки спектров была использована модель, аналогичная модели, которая была предложена для обработки спектров, полученных в результате роста бактерий в среде,

содержащей природный биотит. Спектры образцов из двух серий практически не отличаются, поэтому дальнейшие исследования проводились только для одной серии образцов.

Таблица 6 Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре минерала, полученного в случае К, Z-7026+МЦ, Z-0531+АЦ, Z-0531+МЦ, БК. Т = 78 К

Образец	δ_1 , мм/с	Δ_1 , мм/с	δ_2 , мм/с	Δ_2 , мм/с	δ_3 , мм/с	Δ_3 , мм/с	δ_4 , мм/с	Δ_4 , мм/с
К	0.46± 0.01	0.35± 0.01	0.45± 0.01	0.67± 0.03	1.23± 0.02	2.67± 0.02	1.27± 0.01	3.05± 0.02
Z-7026 +МЦ	0.46± 0.01	0.35± 0.01	0.45± 0.02	0.70± 0.01	1.20± 0.01	2.64± 0.01	1.27± 0.01	2.99± 0.02
Z-0531 +АЦ	0.46± 0.01	0.41± 0.01	0.43± 0.01	0.76± 0.02	1.24± 0.01	2.67± 0.03	1.26± 0.01	3.04± 0.01
Z-0531 +МЦ	0.46± 0.01	0.40± 0.01	0.46± 0.01	0.77± 0.03	1.24± 0.01	2.61± 0.02	1.26± 0.01	3.02± 0.01
БК	0.46± 0.02	0.43± 0.01	0.45± 0.01	0.83± 0.01	1.26± 0.01	2.61± 0.02	1.26± 0.01	3.02± 0.01

С целью более точного определения относительного содержания сформировавшейся фазы, были измерены мёссбауэровские спектры при Т = 78 К (Рис.18). Для обработки спектров использовалась модель, аналогичная обработке спектров, измеренных при Т = 300 К. Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} , практически не изменяются от образца к образцу, в отличие от параметров парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{3+} (Табл. 6). Это можно объяснить аналогично процессу восстановления атомов Fe^{3+} в структуре биотита. Параметры спектров образцов К и Z-7026+МЦ практически не отличаются по соотношению относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих атомам Fe^{2+} и Fe^{3+} и значениям сверхтонких параметров, то есть присутствие только штамма Z-7026 в среде культивирования почти не оказывает влияния на природный глауконит (см. Приложение Рис. П6). Средние значения параметров парциального спектра, который соответствует магнитоупорядоченной фазе, для всех образцов составляют $\langle\delta\rangle = 0.44\pm 0.02$ мм/с, $\langle\varepsilon\rangle = 0.01\pm 0.02$ мм/с, $\langle H\rangle = 495\pm 2$ кЭ.

Для идентификации магнитоупорядоченной фазы были измерены спектры образцов при Т = 4.8 К (Рис. 19). Для обработки низкотемпературных спектров использовалась модель, аналогичная модели, предложенной для обработки

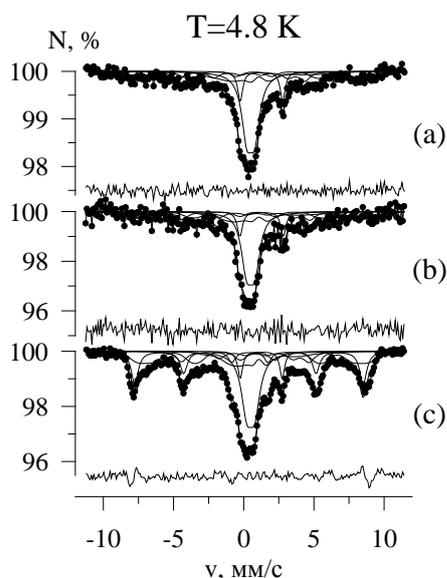


Рисунок 19 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, снятые при $T = 4.8 \text{ K}$: а – К, б – Z-7026+МЦ, с – БК.

низкотемпературных спектров образцов, полученных в результате восстановления атомов Fe^{3+} в структуре биотита. Измерения показали, что спектры образцов К и Z-7026+МЦ практически не отличаются. Обработка спектров показала, что в структуре магнитоупорядоченной фазы содержатся атомы Fe^{2+} . Анализ спектров показал, что магнитоупорядоченная фаза представляет собой смесь нестехиометрического магнетита и маггемита.

Сравнение спектров образцов, полученных в результате роста бактерий в среде культивации с добавлением природных биотита и глауконита, показало, что процесс восстановления в структуре биотита идет менее интенсивно, чем в структуре глауконита (Рис. 20). Скорее всего, это происходит из-за того, что в природном глауконите относительное содержание атомов Fe^{3+} существенно выше, чем в природном биотите, как во всем образце, так и на поверхности. Следовательно, атомы железа Fe^{3+} являются более доступными для бактериального восстановления в случае глауконита. В тоже время, присутствие глауконита или биотита в среде культивации приводит к формированию одной и той же магнитоупорядоченной фазы – смеси нестехиометрического магнетита и маггемита.

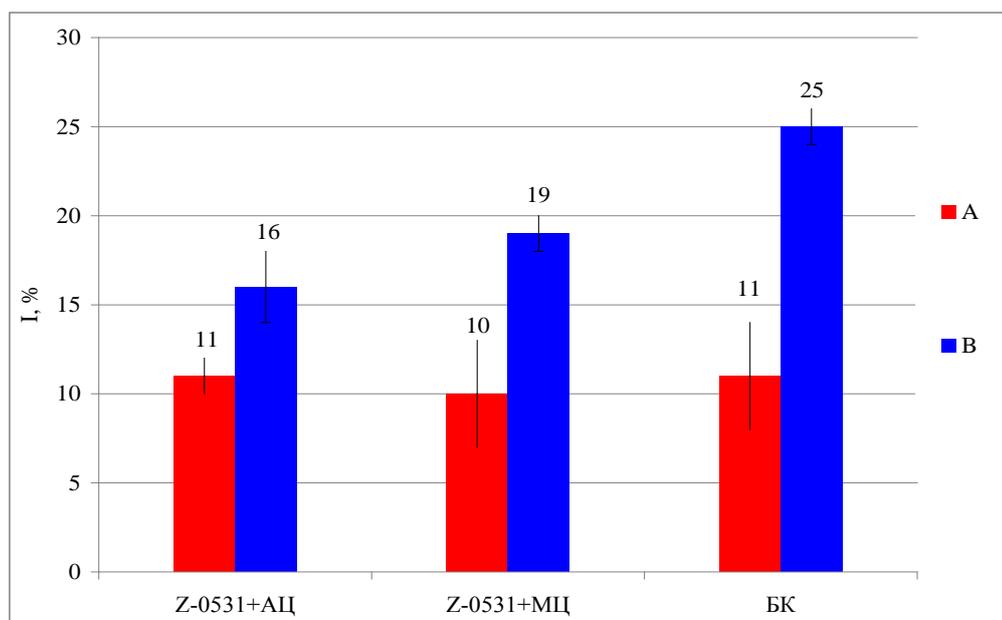


Рисунок 20 Гистограмма относительного содержания МУФ в образцах, полученных в результате роста бактерий в среде культивирования с добавлением природного биотита (А) или природного глауконита (В).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Впервые проведены мессбауэровские исследования образцов, полученных в результате роста бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) при различном содержании антрахинона-2,6-дисульфоната (хинона) в исходном растворе, а также при совместном росте бактерии *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521) или *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026). В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Синтезированный ферригидрит представляет собой либо сперомагнетик, либо совокупность случайным образом ориентированных ферримагнитных кластеров.
2. Присутствие хинона в среде культивирования бактерии *G. ferrihydriticus* способствует ее росту и оказывает влияние на продукты восстановления СФ. Область концентраций хинона 0.5÷0.7 г/л является областью нестабильного фазообразования, для которой процесс биоминерализации становится чувствительным к флуктуациям числа клеток бактерии *G. ferrihydriticus*.
3. Увеличение концентрации хинона в среде культивации *G. ferrihydriticus* приводит к увеличению относительного содержания магнитоупорядоченной фазы, в структуре которой магнитные моменты атомов железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры почти антипараллельны.
4. В процессе роста как чистой культуры *G. ferrihydriticus*, так и бинарной *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* происходит формирование магнитоупорядоченной фазы, которая является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита со средним размером частиц ~ 10 нм, а также формируется сидерит.
5. В случае совместного роста бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* увеличение содержания синтезированного ферригидрита приводит к уменьшению относительного содержания сидерита и к появлению магнитоупорядоченной фазы; увеличение времени инкубации бактерий практически не влияет на процесс восстановления железа.
6. Обнаружен процесс восстановления атомов Fe^{3+} в структурах природных глауконита и биотита бактерией *G. ferrihydriticus* с образованием магнитоупорядоченной фазы, которая является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита.
7. Совместный рост бактерий *G. ferrihydriticus* и *C. alkalicellulosi* приводит к более интенсивному восстановлению Fe^{3+} в глауконите.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ

1. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, K.A. Nazarova, A.A. Shapkin, D.G. Zavarzina, T.N. Zhilina. Mössbauer study of formation iron oxides and carbonate by dissimilatory alkaliphilic bacterium. // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Vienna, Austria, July 19-24, 2009, Programme and Abstracts. H. Müller Editor. Vienna University of Technology, p.179 (2009).
2. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, K.A. Nazarova, A.A. Shapkin, T.N. Zhilina, D.G. Zavarzina, A. Lančok, J. Kohout. Investigations of Iron Minerals Formed by Dissimilatory Alkaliphilic Bacterium with ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy. Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2010 (MSMS '10). Liptovský Jýn, Slovakia, January 31–February 5, 2010. Book of Abstracts with Programme.P. 30.
3. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, MA.A. Shapkin, T.N. Zhilina, D.G. Zavarzina. Reduction of Amorphous Fe(III)-hydroxide by Binary Microbial Culture, Mössbauer study. 3rd Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions. September 13-17, 2010. CERN/Geneva, Switzerland. Book of abstract. PS3-7-120.
4. Шапкин А.А. Мессбауэровские исследования процессов бактериального восстановления Fe(III). Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» [Электронный ресурс]. Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 12 – 15 апреля 2010 г.
5. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Shapkin A.A., Zavarzina D.G., and Zhilina T.N. Mössbauer study of iron reduction process in glauconite and biotite by dissimilatory alkaliphilic bacterium. Programme and Abstracts. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. 25-30 September 2011, Kobe, Japan. P.213.
6. Chistyakova N.I, Rusakov V.S., Shapkin A.A., Pigalev P.A., Kazakov A.P., Zhilina T.N., Zavarzina D.G., Lančok A., Kohout J, Greneche J.-M. Mössbauer and magnetic study of solid phases formed by dissimilatory iron-reducing bacteria. Book of Abstracts. Moscow International Symposium of Magnetism. August 21-25, 2011, Moscow. P. 769 – 770.
7. Zavarzina D. G., Savenko A. V., Chistyakova N. I., Shapkin A. A., Zhilina T. N. and Zavarzin D.A. Release of silica from micas by alkaliphilic anaerobes. Goldschmidt Conference Abstracts. August 14-19, 2011, Prague, Czech Republic. Mineralogical Magazine, Vol. 75 (3), p. 2244, (2011).

Статьи.

1. Чистякова Н.И., Русаков В.С., Назарова К.А. Шапкин А.А., Жилина Т. Н., Заварзина Д.Г. Исследования процессов образования минералов железа диссимиляторной алкалофильной бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* методами мёссбауэровской спектроскопии. Известия РАН. Серия физическая, 2010, том 74, № 3, с. 433 – 437.
2. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, K.A. Nazarova, A.A. Shapkin, T.N. Zhilina and D.G. Zavarzina. Mössbauer study of formation iron oxides and carbonate by dissimilatory alkaliphilic bacterium. Journal of Physics: Conference Series **217** (2010) 012055.
3. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, K.A. Nazarova, A.A. Shapkin, T.N. Zhilina, D.G. Zavarzina, A. Lančok, J. Kohout. Investigations of Iron Minerals Formed by Dissimilatory Alkaliphilic Bacterium with ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy. AIP Conf. Proc. 1258, pp. 68 – 74 (2010).
4. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, A.A. Shapkin, T.N. Zhilina, D.G. Zavarzina. Reduction of amorphous Fe(III)-hydroxide by binary microbial culture, a Mössbauer study. Hyperfine interact, 197 pp. 325 – 330
5. Заварзина Д.Г., Кевбрин В.В., Жилина Т.Н., Чистякова Н.И., Шапкин А.А., Заварзин Г.А. Восстановление синтезированного ферригидрита бинарной анаэробной культурой *Anaerobacillus alkalilacustris* и *Geocalcalibacter Feffihydriticus* при росте на манните, рН 9.5. Микробиология, т. 80, №6, с. 1 – 16 (2011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашов В.В., Заварзин Г.А. Анаэробное восстановление окисного железа водородной бактерией. *Микробиология* Т.48 с. 635-639 (1980).
2. 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* V. 330, pp. 252-254 (1987).
3. Ehrenreich A. and Widdel F.. Phototrophic oxidation of ferrous minerals - a new aspect in the redox microbiology of iron. *Microbial Mats*, p. 396 – 402. (1994).
4. D R. Lovley. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. *Microbiological Reviews*, p. 159-287 (1991).
5. А.И. Слободкин, Д.Г. Заварзина, Т.Г. Соколова, Е.А Бонч-Осмоловская. Диссимиляторное восстановление неорганических акцепторов электронов термофильными аэробными прокариотами. *Микробиология*, том 68, №5, с 600 – 622 (1999).
6. Zoe Gibbs-Eggar, Bob Jude, Janusz Dominik, Jean-Luc Loizeau, Frank Oldfield. Possible evidence for dissimilatory bacterial magnetite dominating the magnetic properties of recent lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, V. 168, pp. 1 – 6 (1999).
7. N.H.C. Sparks, S. Mann, D.A. Bazylinski, D.R. Loveley, H.W. Jannasch, R.B. Frankel. Structure and morphology of magnetite anaerobically-produced by a marine magnetotactic bacterium and a dissimilatory iron-reducing bacterium. *Earth and Planetary Science Letters*, V. 98, pp. 14 – 22 (1990).
8. N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, D.G. Zavarzina, S.V. Kozerenko. Formation of the Magnetoordering Phase by Termophilic Fe(III)-Reducing Bacteria: A Mossbauer Study. *The Physics of Metals and Metallography*, V.92, Suppl.1, pp. S138 – S142 (2001).
9. Hailiang Dong, James K. Fredrickson, David W. Kennedy, John M. Zachara, Ravi K. Kukkadapu, Tullis C. Onstott. Mineral transformation associated with the microbial reduction of magnetite. *Chemical Geology* V. 169, pp. 299 – 318 (2000).
10. Li Y.L. Pfiffner S.M., Dyar M.D., Konhauser K., Vali H., Cole D.R., Phelps T.J. Degeneration of biogenic superparamagnetic magnetite. *Geobiology*, V.7, pp. 25 – 34 (2009).
11. Coleman M.L., Hedrick D.B., Lovley D.R., White D.C., Kenneth Pye. Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria. *Nature*, V. 361, pp. 436 – 438 (1993).
12. Lovley, D.R., Phillips, E.J.P. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, V. 51, pp. 683 – 689 (1986).

13. Lovley D.R., Phillips E. J. P. Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the freshwater tidal Potomac river. *Applied and environmental microbiology* pp.751 – 757 (1986).
14. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Nazarova K.A., Shapkin A.A., Zhilina T.N. and Zavarzina D.G. Investigation of Iron Mineral Formation by Dissimilatory Alcalophilic Bacterium *Geoalkalibacter Ferrihydriticus* Using Mössbauer Spectroscopy. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 74, No. 3, pp. 402–406 (2010).
15. John M. Zachara et. all. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria. *Geomicrobiology Journal* Volume 19, Issue 2, pp. 179-207 (2002).
16. Zavarzina D. G., Kolganova T. V., Boulygina E. S., Kostrikin N.A., Tourova T. P., and Zhilina T. N. *Geoalkalibacter ferrihydriticus* gen. nov. sp. nov., the first alkaliphilic representative of the family *Geobacteraceae*, isolated from a soda lake. *Microbiology*, Vol. 75, No. 6, pp. 673 – 682 (2006).
17. Zavarzina D. G., Tourova T. P., Kolganova T. V., Boulygina E. S. and Zhilina T. N. Description of *Anaerobacillus alkalilacustre* gen. nov., sp. nov.—Strictly Anaerobic Diazotrophic Bacillus Isolated from Soda Lake and Transfer of *Bacillus arseniciselenatis*, *Bacillus macyae*, and *Bacillus alkalidiazotrophicus* to *anaerobacillus* as the New Combinations *A. Arseniciselenatis* comb. nov., *A. macyae* comb. nov., and *A. alkalidiazotrophicus* comb. nov. *Microbiology* Vol. 78 No. 6 pp.723 – 731 (2009).
18. Жилина Т.Н., Кевбрин В.В., Турова Т.П., Лысенко А.М., Кострикина Н.А., Заварзин Г.А. *Clostridium Alkalicellulosi* sp. nov. – облигатно алкалофильный целлюлозолитик из содового озера прибайкалья. *Микробиология*, Т. 74, №5, с. 642 – 653 (2005).
19. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1, «Мир» (1976).
20. G.M. da Costa and et. all. Mossbauer studies of magnetite and Al-substituted maghemites. *Hyperfine Interactions*, V. 117, pp. 207 – 243 (1998).
21. Goya G.F., Berquo T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal Of Applied Physics*, V. 94, No.5 pp.3520 – 3528 (2003).
22. Dézsi I., Fetzter Cs., Gombkötő Á., Szűcs I, Gubicza J., Ungár T. Phase transition in nanomagnetite. *Journal of applied physics*, V. 103 (2008).
23. Tronc E., Ezzir A., Cherkaoui R., Chanéac C., Noguès M., Kachkachi H., Fiorani D., Testa A.M., Grenèche J.M., Jolivet J.P. Surface-related properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Jour. of Magnetism and Magnetic Materials* 221 pp.63 – 79 (2000).

24. Jambor J.L., Dutrizac J.E. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem. Rev.*, V. 98, pp.2549 – 2585 (1998).
25. Duarte E.L., Itri R., Lima E. Jr., Baptista M.S., Berquo T.S. Large magnetic anisotropy in ferrihydrite nanoparticles synthesized from reverse micelles. *Nanotechnology*, V. 17, pp. 5549 – 5555 (2006).
26. Zhao J., Huggins F.E., Feng Z., Huffman G.P. Ferrihydrite surface structure and its effects on phase transformation. *Clay and Clay mineral*. Vol.42 № 3, pp. 737 – 746 (1994).
27. Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science (N.Y.)*, V.316, Issue 5832, pp. 1726 – 1729 (2007).
28. Pankhurst Q.A., Pollard R.J. Structural and magnetic properties of ferrihydrite. *Clay and Clay mineral*. Vol.40 № 3, pp. 268 – 272 (1992).
29. Manceau A., Gates W.P. Surface structural model for ferrihydrite. *Clay and Clay mineral*. Vol.45 № 3, pp. 448 – 460 (1997).
30. Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А., Дайняк Л.Г., Ципурский С.И., Смоляр Б.Б., Букин А.М., Салынь А.И. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Труды института геологии и геофизики, Выпуск 802 (1993).
31. Y. Minai, Y. Nakamura, and T. Tominaga, C. W. Porg and A. B. Watts (eds.). A Mossbauer Study of Oceanic Sediments from Site 612, Deep Sea Drilling Project, Leg 95". "Init. Rept. of Deep Sea Drilling Project, Vol. 95", U. S. Govt. Printing Office, Washington, p.641 (1987).
32. A Mössbauer study of evolution of glauconite from chinese seas. Ali Abdelilah, Hsia Yuanfu, Liu Rongchuan, Zhang Jinrong, Duan Weimin, Chen Lirong. *Spectroscopy Letters*, vol. 34, issue 6, pp. 701 – 708 (2010).
33. Drits V.A., McCarty D., Zviagina B.B.: Crystal-chemical factors responsible for the distribution of octahedral cations over trans- and cis-sites in dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 54, No 2, pp. 131 – 152 (2006).
34. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. Москва, 388 с. (1967).
35. M.D. Dyar. Mössbauer spectra of biotite from metapelites. *American Mineralogist*, V. 75, pp. 656 – 666 (1990).

36. S. Chakraborty, F. Bardelli, M. Mullet, J.-M. Greneche, S. Varma, J.-J. Ehrhardt, D. Banerjee, L. Charlet. Spectroscopic studies of arsenic retention onto biotite. *Chemical Geology* pp. 83 – 92 (2011).
37. Заварзина Д.Г., Кевбрин В.В., Жилина Т.Н., Чистякова Н.И., Шапкин А.А., Заварзин Г.А. Восстановление синтезированного ферригидрита бинарной анаэробной культурой *Anaerobacillus Alkalilacustris* и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* при росте на маните, рН 9.5. *Микробиология*, том 80, №6, с. 1 – 16 (2011).
38. Русаков В.С. Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Институт ядерной физики республики Казахстан. (2001).
39. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. Московский университет. (1985).
40. Русаков В.С. Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие. М.:Физический факультет МГУ, 292с. (2011).
41. Rusakov V.S., Chistyakova N.I. Mossbauer Program Complex MStools - LAKAME'92, Buenos Aires, Argentina, № 7 – 3 (1992).
42. Мацнев М.Е., Русаков В.С. Программа модельной расшифровки мессбауэровских спектров – SpectrRelax. Mössbauer spectroscopy and its applications. Тезисы докладов с. 181 (2009).
43. Reiff W.M. Mixed Oxidation States and Averaged Electronic Environments in Iron Compounds. In: Mössbauer Effect Methodology. V.8. Ed. By I.J. Gruverman, C.W. Seidel. N.Y. – L. Plenum Press (1973).
44. Чистякова Н.И., Русаков В.С., Заварзина Д.Г., Гренеш Ж.-М. Исследования кинетики процесса бактериального синтеза минералов железа методами мессбауэровской спектроскопии. *Известия РАН. Серия физическая*, Т. 71, №9, с. 1325 – 1329 (2007).
45. Херд К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах. *Успехи физических наук*, Т. 142. Вып. 2. с. 331 – 335 (1984).
46. Forester D.W., Koon N.C. Mossbauer Investigation of Metamagnetic FeCO₃. *Journal of Applied Physics*, V. 40, No.3 pp.1316 – 1317 (1969).
47. Lima E. Jr., Brandl A.L., Arelaro A.D., Goya G.F. Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of applied physics*, V. 99 (2006).
48. Mørup S., Frandsen C., Børder F., Klausen S.N., Lefmann K., Lindgård P.-A., Hansen M.F. Magnetic properties of nanoparticles of antiferromagnetic materials. *Hyperfine interactions* 144/145, pp. 347 – 357 (2002).

- 49.** Oh Sei J., Cook D.C. and Townsend H.E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interact.* vol.112, pp. 59 – 65 (1998).
- 50.** Zavarzina D. G., Savenko A. V., Chistyakova N. I., Shapkin A. A., Zhilina T. N. and Zavarzin D.A. Release of silica from micas by alkaliphilic anaerobes. *Goldschmidt Conference Abstracts.* August 14-19, 2011, Prague, Czech Republic. *Mineralogical Magazine*, Vol. 75 (3), p. 2244 (2011).

ПРИЛОЖЕНИЕ

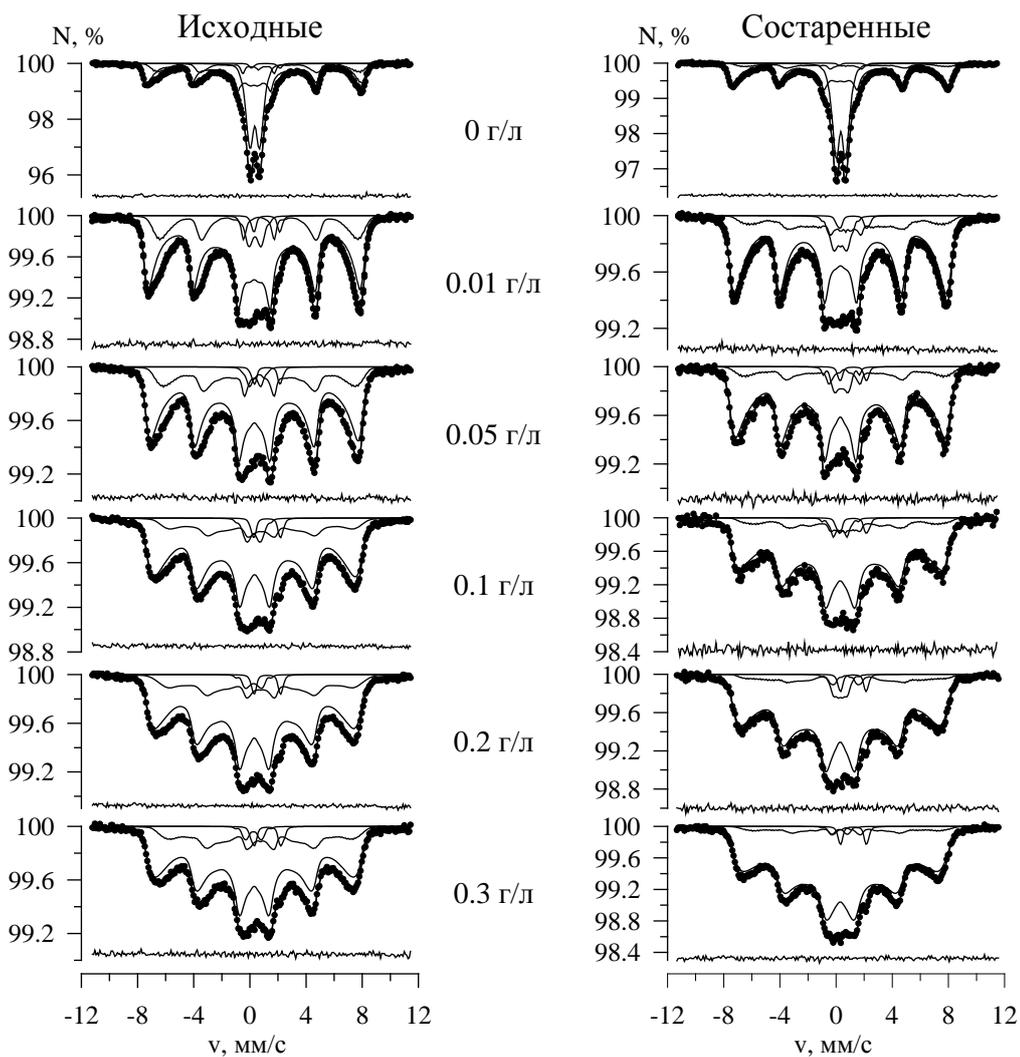


Рисунок П1 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при концентрации хинона $n_q=0\div 0.3$ г/л для исходных и состаренных образцов.

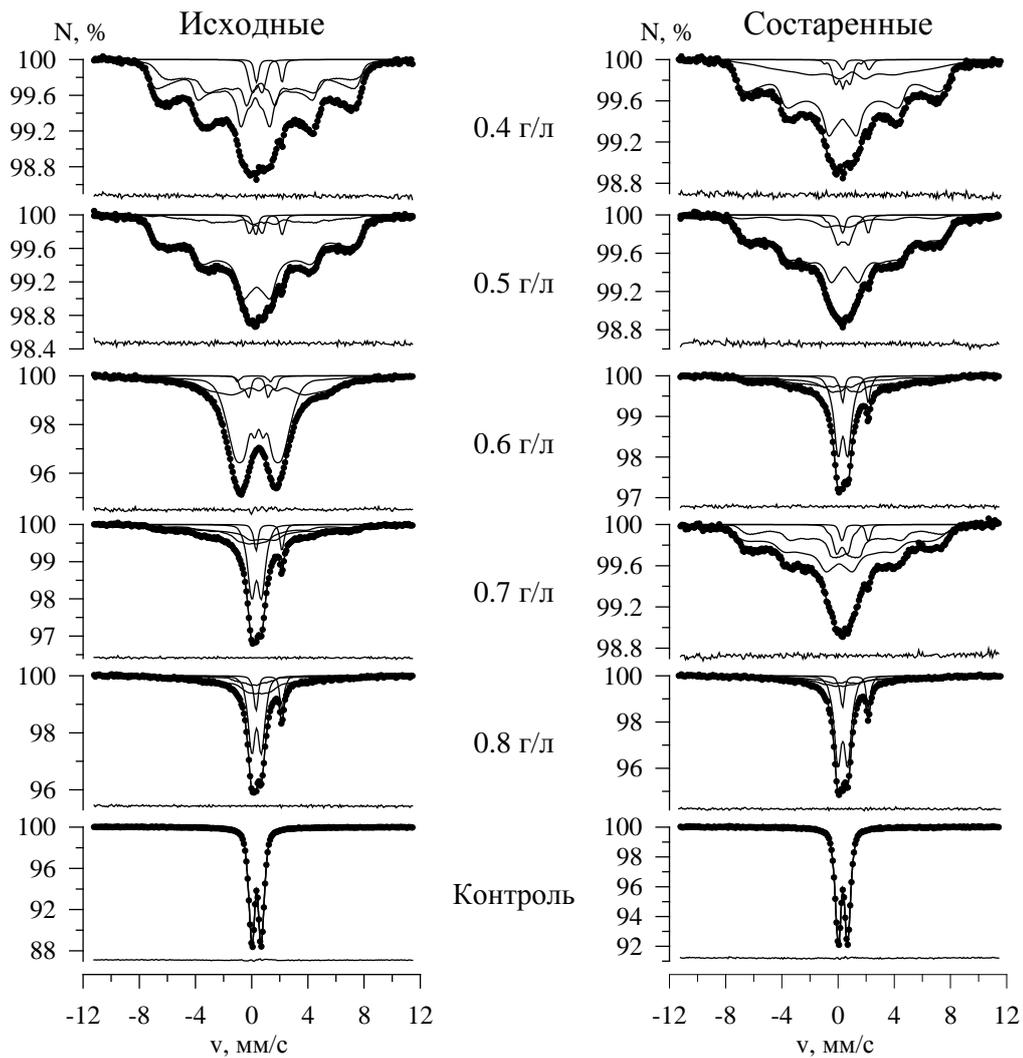


Рисунок П2 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерии *G. ferrihydriticus* при концентрации хинона $n_q=0.4\div 0.8$ г/л и СФ в абиотических условиях (Контроль) для исходных и состаренных образцов.

Таблица П1 Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам Fe³⁺ и Fe²⁺ в позициях магнитоупорядоченной фазы, измеренные при T = 4.2 К

n_q , Г/Л	I_1 , %	δ_{1max} , мм/с	$\langle \delta_1 \rangle$, мм/с	ϵ_1 , мм/с	H_{1max} , кЭ	$\langle H_1 \rangle$, кЭ	I_2 , %	δ_{2max} , мм/с	$\langle \delta_2 \rangle$, мм/с	ϵ_2 , мм/с	H_{2max} , кЭ	$\langle H_2 \rangle$, кЭ	I_3 , %	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H , кЭ
0	54.8± 4	0.48 ±0.01	-	-0.01± 0.01	514± 9	510± 60	45.2± 4.0	0.44± 0.01	-	-0.03± 0.01	493± 8	484± 60	-	-	-	-
0.2	59.9± 4.0	0.48± 0.01	0.49± 0.05	0.10± 0.01	507± 3	514± 50	25.1± 3.4	0.37± 0.01	0.37± 0.07	-0.22± 0.02	499± 16	503± 100	20.7± 1.8	0.98± 0.02	-0.31± 0.01	481± 1
0.4	53.7± 1.1	0.52± 0.01	0.50± 0.01	-0.02± 0.01	531± 1	521± 13	25.5± 0.9	0.38± 0.02	0.37± 0.02	0.38± 0.01	513± 2	506± 24	19.8± 0.9	1.12± 0.01	-0.20± 0.01	480± 0.1
0.5	61.9± 0.8	0.52± 0.01	0.51 ±0.01	-0.03± 0.01	531± 1	522± 10	32.9± 0.8	0.38± 0.01	0.38± 0.01	0.03± 0.01	518± 1	510± 17	4.2± 0.2	0.96± 0.05	-0.36± 0.05	480± 1
0.6	56.9± 1.9	0.54± 0.01	0.53± 0.02	-0.05± 0.01	530± 2	516± 21	29.1± 1.2	0.36± 0.01	0.37± 0.02	0.01± 0.01	509± 4	516± 29	9.2± 1.8	0.9	-0.07± 0.04	473± 1
0.7	59.3± 1.6	0.54± 0.01	0.52± 0.02	-0.04± 0.01	530± 2	511± 17	24.0± 1.2	0.37± 0.01	0.38± 0.03	0.01± 0.01	510± 3	511± 34	14.3± 1.4	1.20	0.08± 0.03	471± 1

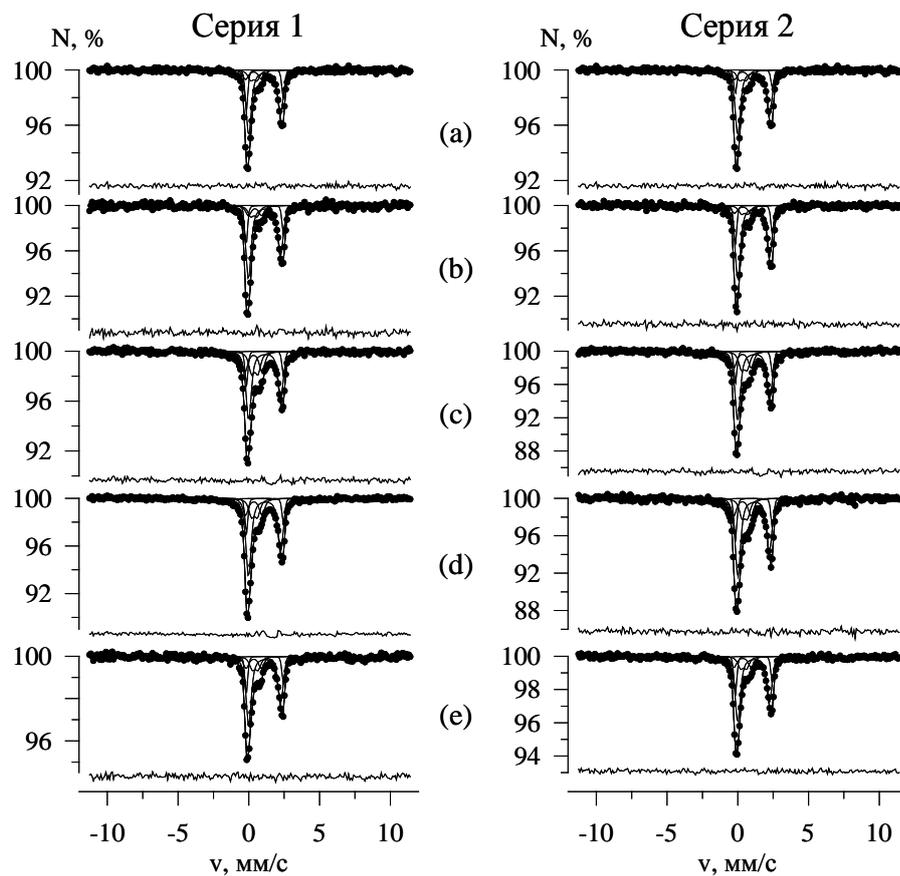


Рисунок ПЗ Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, измеренные при $T = 300\text{ K}$ (биотит): а – К, б – Z-7026+МЦ, с – Z-0531+АЦ, d – Z-0531+МЦ, е – БК.

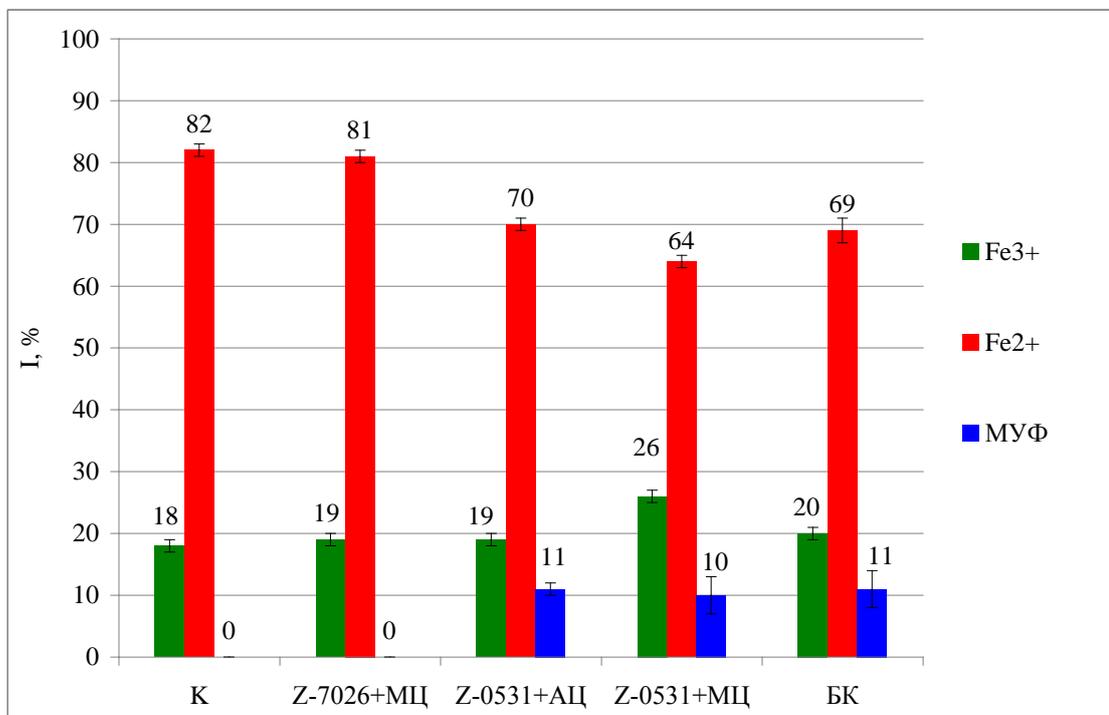


Рисунок П4 Гистограмма относительного содержания атомов Fe^{3+} , Fe^{2+} и МУФ в образцах, полученных в случае К, Z-7026+МЦ, Z-0531+АЦ, Z-0531+МЦ, БК (биотит).

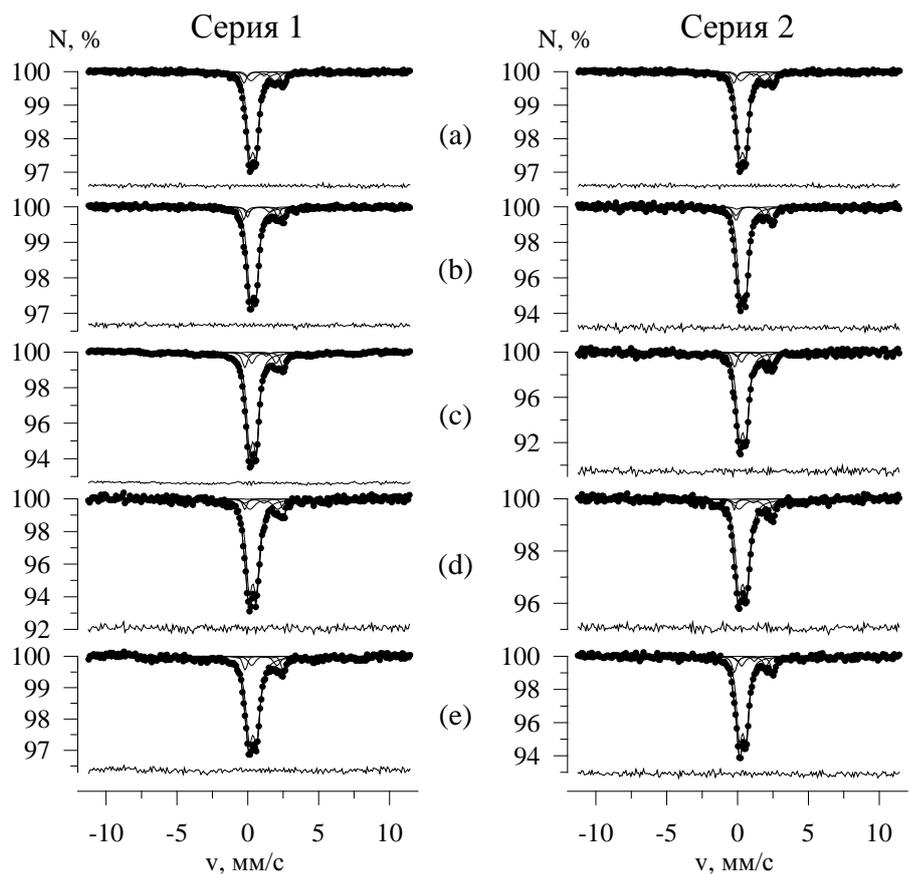


Рисунок П5 Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в структуре минералов, снятые при $T = 300\text{ K}$ (глауконит): а – К, б – Z-7026+МЦ, с – Z-0531+АЦ, d – Z-0531+МЦ, е – БК.

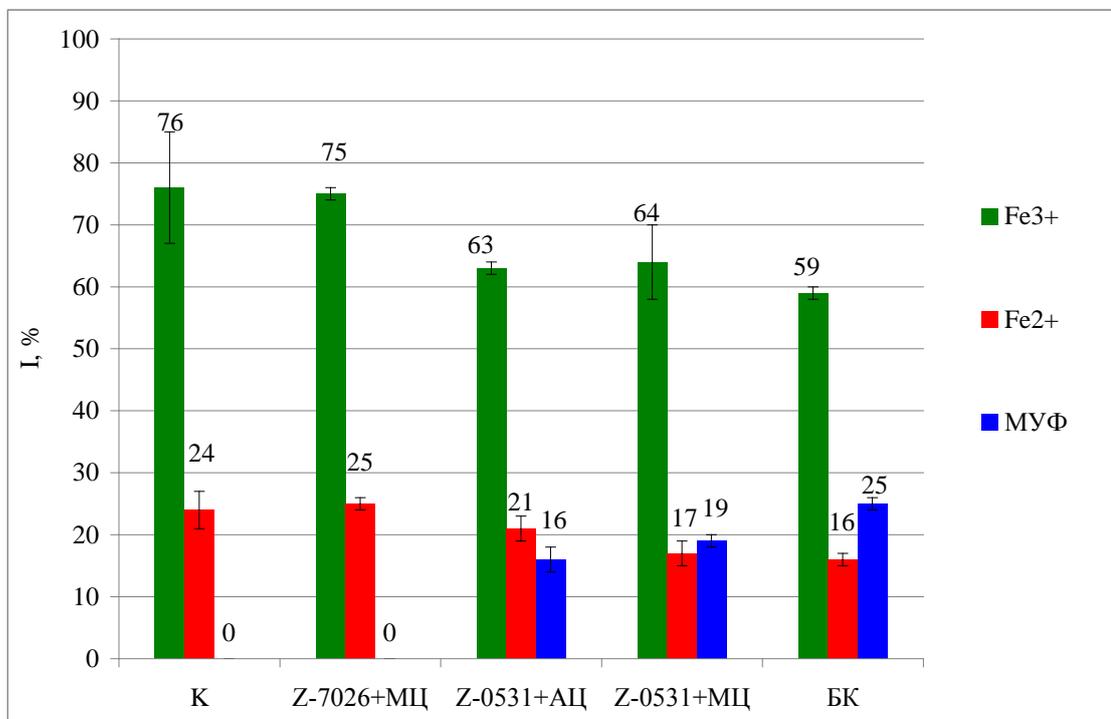


Рисунок П6 Гистограмма относительного содержания атомов Fe^{3+} , Fe^{2+} и МУФ в образцах, полученных в случае К, Z - 7026+МЦ, Z - 0531+АЦ, Z - 0531+МЦ, БК (глауконит).

В заключение хотелось бы выразить глубочайшую благодарность моему научному руководителю, кандидату физ.-мат. наук доценту Наталии Игоревне Чистяковой за поддержку и теплое отношение в течение всего периода моего обучения, а также за возможность развивать столь интересную тему и помощь на всех этапах работы над курсовыми работами и дипломом.

Хочу выразить глубокую благодарность и признательность доктору физ.-мат. наук профессору Вячеславу Серафимовичу Русакову за помощь в подготовке курсовых и дипломной работ и за поддержку с его стороны в течение всего периода моей работы в возглавляемой им научной группе.

Хочу поблагодарить научных сотрудников Института микробиологии РАН доктор биологических наук Жилину Татьяну Николаевну и кандидата геолого-минералогических наук Дарью Георгиевну Заварзину за предоставление экспериментального материала, а также консультации в процессе выполнения курсовых и дипломной работ.

А также поблагодарить Губайдулину Татьяну Валиевну и Гапочку Алексея Михайловича за их дружескую поддержку в течение все периода моего обучения в лаборатории.