

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

Мёссбауэровские исследования биогенных наночастиц оксидов  
железа

Дипломная работа  
Студента 605 группы  
Ракова И.И.

Научный руководитель:

/Н. И. Чистякова/

доцент

Допущен к защите «    » декабря 2013 г.

Зав. кафедрой общей физики

/А.М. Салецкий/

профессор

МОСКВА – 2013г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. БАКТЕРИИ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА (по данным литературы)</b> .....	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1. Условия роста бактерии и приготовления образцов</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2. Катушки Гельмгольца</b> .....	<b>13</b>
<b>2.3. Мессбауэровский спектрометр</b> .....	<b>15</b>
<b>2.4. Азотный криостат</b> .....	<b>16</b>
<b>2.5. Калибровка</b> .....	<b>18</b>
<b>2.6. Мессбауэровский спектр и его параметры</b> .....	<b>19</b>
<b>2.6.1. Основные параметры мессбауэровского спектра</b> .....	<b>19</b>
<b>2.6.2. Релаксационные параметры мессбауэровского спектра (модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации)</b> .....	<b>21</b>
<b>2.7. Обработка мессбауэровских спектров</b> .....	<b>23</b>
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. Синтезированный ферригидрит</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2. Мессбауэровские исследования образцов первой серии</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3. Мессбауэровские исследования образцов второй серии</b> .....	<b>34</b>
<b>ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	<b>39</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>40</b>

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении всего периода существования жизни на Земле, бактерии играли важную роль, принимая участие в круговороте веществ в природе. Любые органические соединения и большая часть неорганических подвержены изменениям благодаря бактериям. Являясь старейшими организмами на планете (появились более 3,5 млрд. лет назад), бактерии создали живую оболочку Земли и по сей день участвуют в процессе переработки органических и неорганических веществ, продукты распада которых являются основой существования жизни на планете [1].

За прошедшее время было открыто и изучено огромное количество микроорганизмов, отличающихся по функциям, свойствам, местам обитания, условиям культивирования и т.д. Одной из физиологических групп бактерий являются диссимиляторные железовосстанавливающие микроорганизмы (железоредукторы), открытые в 1980 году [2]. Эти бактерии получают энергию за счет переноса электронов с исходного продукта на атомы железа. Многочисленные исследования данных микроорганизмов обнаружили их существование практически в каждой экосистеме (почва, морские и пресноводные водоемы). Одним из представителей данного сообщества является бактерия *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z - 0531) [3].

Большое внимание к железоредукторам вызвано идеей о возможном участии этой группы микроорганизмов в образовании магнетита докембрийских железистых кварцитов – железорудной формации, являющейся основным источником мировых запасов железа. Магнетит и сидерит – типичные рудные минералы этих пород, однако способ их образования до сих пор вызывает много споров [4]. В этой связи особенно интересной среди диссимиляторных железоредукторов представляется группа термофильных железоредукторов, поскольку для большинства железистых кварцитов поступление, по крайней мере, части железа предполагается за счет гидротермальных процессов [5].

При изучении процесса восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  штаммом Z-0531 было замечено влияние внешнего магнитного поля на процесс железоредукции. Поскольку существуют некоторые аномальные зоны на Земле, в которых интенсивность магнитного поля существенно отличается от среднего значения по всей поверхности [6], то возникает вопрос о возможном влиянии магнитного поля на процесс железоредукции.

Одним из интересующих нас вопросов было изучение влияния магнитного поля, характерного для областей магнитных аномалий, на процесс железоредукции, который мог осуществляться в процессе формирования железорудных формаций.

В результате роста диссимиляторных бактерий в лабораторных условиях формируются наночастицы магнетита, который является материалом, находящим широкое применение в медицине и биологии, используются при диагностике и терапии. Их основным преимуществом является отсутствие токсичности, биосовместимость, биологическое разложение и особые магнитные свойства (суперпарамагнитное состояние, высокая намагниченность), что позволяет воздействовать на них внешним магнитным полем.

Целью данной работы было исследование возможного влияния магнитного поля на рост наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных в процессе бактериального синтеза в постоянном внешнем магнитном поле.

# ГЛАВА 1. БАКТЕРИИ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА (по данным литературы)

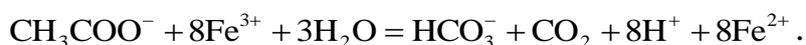
Взаимодействие между микроорганизмами и минералами является сложным динамическим процессом, который создавал геосферу планеты с самого её появления. Работы доктора Беверидж [7, 8, 9] в области металло-микробных и минерально-микробных взаимодействий были одними из первых и создали основу для дальнейших исследований взаимодействий между микроорганизмами и минералами. В его работах изучались механизмы взаимодействия клеток с их непосредственным окружением в нано и микро масштабах.

В 1988 году Дерек Ловли открыл новую физиологическую группу микроорганизмов, получивших название диссимильаторные *железоредактирующие микроорганизмы* или *железоредактиоры* [10]. Эти организмы получают энергию, восстанавливая оксиды и гидроксиды трехвалентного железа, окисляя при этом как органические (ацетат), так и неорганические (водород) субстраты [11]. В статье [12] описывается диссимильаторное восстановление ферментативного железа, окисленного серой железа, окисленного водородом железа, железа, окисленного органическими кислотами, и железа, окисленного ароматическими соединениями. Во всех типах бактериального восстановления железа используются различные типы бактерий-железоредактиоров. В результате проведенных исследований было выяснено, что степень окисления и морфология полученных минералов сильно зависит от условий роста бактерий, уровня pH и условий роста.

Магнетит, оксид  $Fe_3O_4$ , со смешанной валентностью  $Fe^{2+ - 3+}$ , имеющий структуру кубической обратной шпинели с анионами кислорода, сформированными гранцентрированной кубической решеткой, плотно связанными с железом (катионы), расположенным на промежуточных тетраэдрических и октаэдрических позициях [13], является одним из самых

распространенных полезных ископаемых на Земле. Чаще всего находится в почве и различных отложениях [14]. Многочисленные эксперименты показали, что геохимические параметры, такие как природа оксида железа, концентрация растворенного  $\text{Fe}^{2+}$ , содержание в оксиде железа и физико-химические характеристики среды могут влиять на последующую минерализацию магнетита [15, 16].

В работах [12, 17, 18] авторы показывают возможность внеклеточного, диссимиляторного образования магнетита путем прямого восстановления с помощью железоредуцирующих бактерий. В работах [12, 18] исследование внеклеточного образования магнетита ведется при использовании мессбауэровской спектроскопии, а в работе [17] авторы ставят перед собой задачу методами мессбауэровской спектроскопии исследовать кинетику образования биогенных минералов железа термофильными железоредуцирующими бактериями, а также изучить физико-химические факторы, влияющие на этот процесс. В результате проделанной работы авторами было обнаружено, что магнетит образуется в процессе роста железоредуцирующей бактерии, и увеличение парциального давления  $\text{CO}_2$  приводит к увеличению содержания сидерита в качестве конечного восстановленного продукта. В анаэробном сообществе главными продуктами первичных анаэробов являются водород и ацетат. Полное разложение органического вещества зависит от удаления этих продуктов вторичными анаэробами, использующими внешние акцепторы электронов. Если водород используется широким кругом вторичных анаэробов, то ацетат доступен меньшему числу и возможно даже его накопление. Исследования Д. Ловли [19] доказали, что восстановление железа представляет энергетически выгодную реакцию для окисления ацетата. Реакция восстановления железа  $\text{Fe}^{3+}$  :



Восстановление атомов железа при помощи железоредукторов существенно зависит от условий культивации. Следовательно, необходимо сгруппировать микроорганизмы по физическим и физико-химическим факторам, которые определяют места обитания той или иной группы. По температуре роста бактерии делятся на *психофилы* (рост в пределах от 0 до 20°C), *мезофилы* (20 - 45°C) и *термофилы* (более 45°C). По отношению к pH выделяются следующие физиологические группы: *нейтрофилы* (развиваются при нейтральном pH в диапазоне от 5 до 9, главным образом в области pH 6-8), *ацидофилы* (pH от 2 до 6) и *алкалофилы* (pH более 8.5 с предельным значением, равным 11). Также микроорганизмы разделяются на физиологические группы по отношению к кислороду: *аэробы* нуждаются в кислороде для дыхания в отличие от *анаэробов* [20].

В настоящей работе объектами исследования железоредукции являлись твердые фазы, полученный в процессе роста анаэробной, диссимиляторной, алкалофильной бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z - 0531) во внешнем магнитном поле и в его отсутствие. Бактерия выделена из донных осадков слабо минерализованного содового озера Хадын, расположенного в республике Тыва. Для роста штамма необходимы следующие условия: pH в диапазоне 7,8-10, с оптимальным значением в 8,6 и температура в диапазоне 18-39°C, с оптимальным значением в 35°C [19].

В последнее время использование магнитного поля при синтезе частиц становится все более перспективным, поскольку оно позволяет повлиять на изменение кристаллической структуры, размер частиц, морфологию и величину магнитного отклика образца. В эксперименте [21] наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетита) с средним размером 56 нм были получены методом осаждения в магнитном поле величиной 1500-2000 Гс. Синтезирование образца при наличии магнитного поля повышает намагниченность насыщения наночастиц за счет увеличения размера самих частиц и упорядочивания кристаллической структуры. Все предыдущие работы по синтезированию наночастиц мегнетита были выполнены в более высоких

магнитных полях и все фазовые превращения при синтезе в магнитном поле не были изучены до конца.

В ходе работы [22], исследователи синтезировали наночастицы магнетита методом окислительного соосаждения в магнитном поле с диапазоном 0-220 Гс. В результате эксперимента было выяснено, что присутствие слабого магнитного поля при синтезе может вызвать фазовое превращение из FeOОН в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Так же была выявлена морфологическая связь: при синтезировании образца в магнитном поле, размер и форма частиц отличалась от частиц образцов, полученных без влияния магнитного поля.

Магнитное поле Земли, его напряжённость, наклонение и склонение постоянно изменялись в течение всей истории планеты. Причинами возникновения таких инверсий могут следующие механизмы: изменение активности и неустойчивость процессов в земном ядре, падение астероидов, эволюция системы Земля – Луна, эволюция Земли в составе Солнечной системы [23]. Периоды этих изменений самые различные: минуты, сутки (суточные вариации), сотни лет (вековые вариации), вариации основного спектра (период от 300 до 20 тыс. лет). Самое сильное изменение магнитного поля – это его инверсия, смена полярности с прямой на обратную (и наоборот). На протяжении геологической истории это происходило неоднократно. Только за последние 4.5 млн. лет сменились четыре эпохи: Брюнеса, Матуямы, Гаусса и Гильберта [24]. Внутри них при более детальном исследовании были обнаружены более краткие смены полярности.

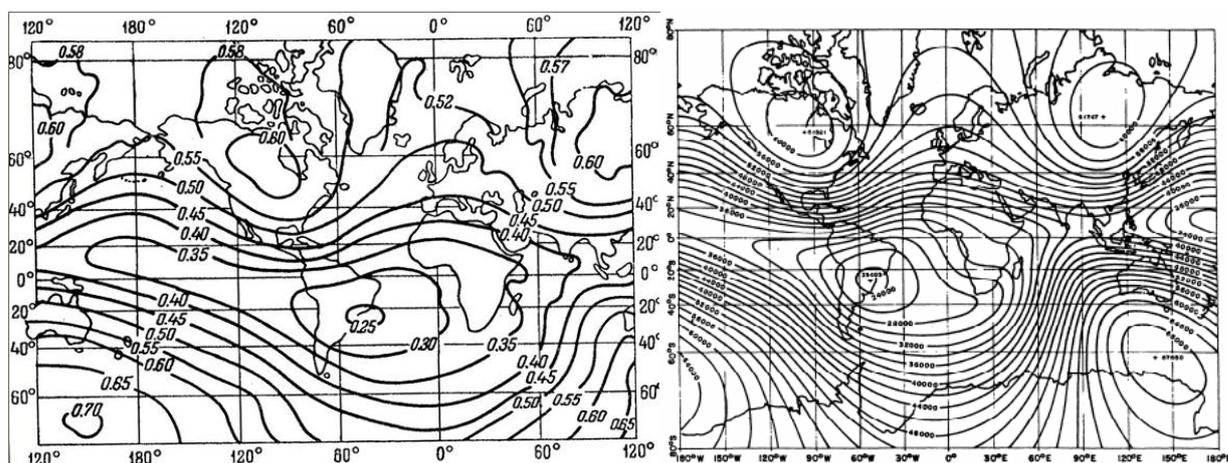


Рис.1. Модуль интенсивности (в нТл) геомагнитного поля (1945 и 1986 годы)

Рис.1 дает общее представление о морфологии геомагнитного поля. Можно видеть, что поле имеет более сложную структуру, нежели диполь. Кроме северного и южного магнитных полюсов хорошо различимы четыре аномальных участка – два в северном и два в южном полушариях [6, 25, 26, 27]. Мировые аномалии – отклонения от эквивалентного диполя до 20% напряженности отдельных областей с характерными размерами до 10 000 км. Примеры аномалий: Бразильская, Канадская, Сибирская, Антарктическая. В ходе вековых вариаций мировые аномалии смещаются, распадаются и возникают вновь. На низких широтах имеется западный дрейф по долготе со скоростью  $0,2^\circ$  в год. В этих участках значения интенсивности магнитного поля отличаются от нормального поля Земли ( $\approx 0,5$  эрстед). Причем, в Канадской ( $\approx 0,61$  эрстед), ( $\approx 0,62$  эрстед) и Антарктической ( $\approx 0,67$  эрстеда) аномалиях величина магнитного поля больше, а в Бразильской ( $\approx 0,23$ ) – меньше [23, 28, 29]. Помимо мировых аномалий, имеется много локальных (Магнитогорская, Курская, Гренландская, аномалия в районе горы Кирунавара в Швеции, связанная с залежами магнетита, Криворожская), в пределах которых напряженность поля значительно превышает нормальную, но из-за малых размеров локальные аномалии не сказываются на глобальном распределении поля [30]. Они обусловлены намагниченностью горных пород в верхнем слое Земли, слагающих земную кору и расположенных близко к поверхности. Одна из самых сильных – Курская магнитная аномалия.

Величина индукции магнитного поля достигает значения  $B \approx 200$  мкТл (2 эрстеда). Расположение на поверхности Земли неоднородностей магнитного поля позволяет производить разведку полезных ископаемых. Легче всего таким образом обнаруживать большие залежи магнитных руд, но поскольку бассейны ферромагнитных пород зачастую связаны с месторождениями других полезных ископаемых, магнитная разведка применяется для поиска нефти, угля и полиметаллических руд [31].

В процессе железоредукции происходит формирование наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$ , которые широко применяются в различных сферах медицины. Частицы имеют малый размерный диапазон и могут варьироваться в пределах 10 – 50 нм. Возможность влияния на размер образующихся наночастиц магнетита представляет большой практический интерес. Так, авторы работы [32] показали, что можно контролировать размер наночастиц магнетита, полученных в результате роста бактерии *Geobacter sulfurreducens*, путем регулирования общей биомассы, введенной в начале процесса. По данным работы [33], магнитные наночастицы нашли широкое применение в диагностике. Благодаря своим малым размерам они могут связываться непосредственно с биомолекулой или клеткой, что позволяет значительно увеличить порог чувствительности анализа, выявляя присутствие нескольких молекул или клеток в образце. Наличие магнитных свойств обеспечивает легкость детекции, выделения и концентрирования интересующих биообъектов. Магнитные свойства наночастиц лежат в основе создания методов выделения и очистки нуклеиновых кислот и белков. Так, полиэтиленмодифицированные частицы  $Fe_3O_4$  были успешно использованы для выделения плазмидной ДНК [34]. Основными направлениями использования магнитных наночастиц в медицине можно назвать диагностику и инструменты исследований (маркеры биомолекул, биосепарация, биосенсоры), направленное терапевтическое воздействие (целевая доставка молекул) и разработку биологических тканей. Так же в

работе [35] показано положительное влияние магнитных наночастиц на нормализацию нарушенных характеристик крови.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Условия роста бактерии и приготовления образцов

Образцы, полученные в процессе восстановления синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z - 0531), были синтезированы в лаборатории реликтовых микробных сообществ Института микробиологии им. С.Н.Виноградского (ИНМИ РАН). Синтезированный ферригидрит (СФ) был получен в результате титрования  $\text{FeCl}_3$  10%-ным раствором  $\text{NaOH}$ . так, чтобы конечное количество СФ в пересчете на  $\text{Fe(III)}$  в литре среды составляло 90 ммоль. Бактерия *Geoalkalibacter ferrihydriticus* выделена из донных осадков слабо минерализованного содового озера Хадын, которое расположено в республике Тыва. Условия роста бактерии составляют рН в диапазоне 7,8–10,0 с оптимумом в 8,6 и температура в диапазоне 18–39°C с оптимумом в 35°C [3] (Рис. 2). Среда для культивации бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* состоит из следующих компонентов (г/л):  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0.2),  $\text{MgCl}_2$  (0.1),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.5),  $\text{KCl}$  (0.2),  $\text{NaCl}$  (1.0),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3.0),  $\text{NaHCO}_3$  (10.0), дрожжевой экстракт (0.1), ацетат (1.0), раствор микроэлементов по Кевбрину (1мл/л). В результате, после стерилизации, кислотность полученной среды была равна 9.5 [3].

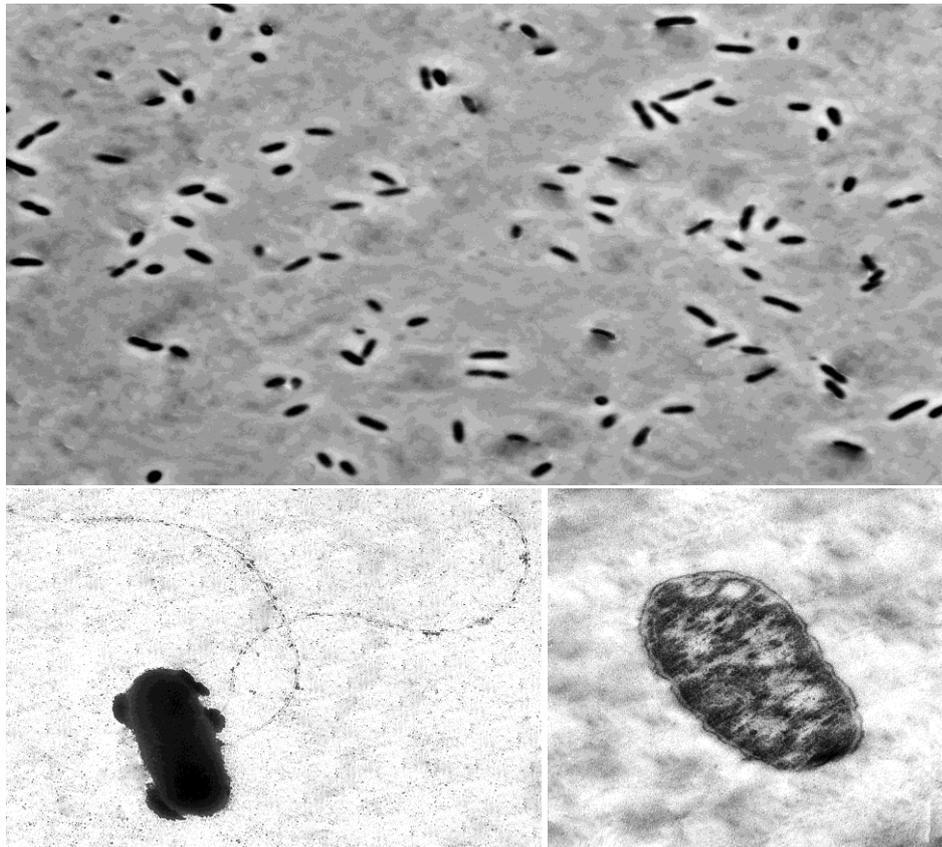


Рис. 2. *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z – 0531)

В данной работе, рост бактерии проходил в постоянном магнитном поле. Было синтезировано две серии образцов. В случае синтеза первой серии величина поля была равна 1.5 Э, что соответствует среднему значению напряженности магнитного поля в зоне магнитных аномалий, во второй серии величина поля была увеличена до 13.2 Э, для наблюдения за возможным влиянием магнитного поля на размер наночастиц минералов железа, образующихся в процессе роста бактерии.

Для исключения контакта полученных образцов с окружающей средой и их окисления при вскрытии флаконов их содержимое центрифугировали при 5000об/мин. Потом удаляли надосадочную жидкость, а стаканы помещали в эксикатор с  $\text{CaCl}_2$ , откуда откачивали воздух и заполняли  $\text{N}_2$ . Образцы сушили в вакууме в термостате при температуре 37 °С. Высушенные образцы при этом не теряли своих первоначальных свойств и не подвергались окислению.

Для проведения мессбауэровских измерений, частицы, являющиеся твердой фазой продуктов роста бактерии, растирались до порошкового состояния. Далее, для измерений при комнатной температуре и при температуре кипения жидкого азота, образец помещался в плексигласовые кюветы. Толщина образца подбирается таким образом, чтобы, с одной стороны, величина наблюдаемого эффекта была достаточной для проведения измерений, а с другой – чтобы так называемый «эффект насыщения» не влиял на экспериментальный мессбауэровский спектр [36].

## 2.2. Катушки Гельмгольца

Для создания постоянного магнитного поля, которое необходимо в проводящемся исследовании, были сделаны катушки Гельмгольца, принцип работы которых и отличие от простых соленоидов заключается в следующем:

- в идеальном случае они представляют собой два одинаковых кольцевых витка, соединенных между собой последовательно и расположенных на расстоянии радиуса витка друг от друга;
- катушки Гельмгольца используются для получения практически однородного магнитного поля, сосредоточенного в центре системы (Рис. 3).

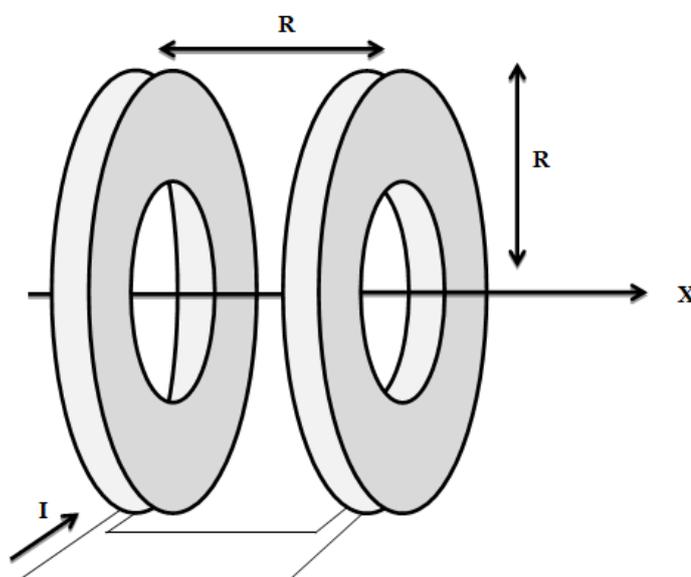


Рис.3. Схематическое изображение катушек Гельмгольца

Для расчета всех необходимых параметров данной системы воспользуемся законом Био-Савара-Лапласа [37] для получения суммарного модуля индукции магнитного поля:

$$B = \frac{\mu_0 2\pi I^2 R}{4\pi(R^2+x^2)^{3/2}};$$

$$B = \frac{\mu_0 I^2 R}{2(R^2+x^2)^{3/2}}.$$

Катушки состоят из  $n$  витков, следовательно, общий ток, проходящий через них равен  $nI$ . Тогда:

$$B = \frac{\mu_0 nI^2 R}{2(R^2+x^2)^{3/2}};$$

Принимая во внимание, что расстояние по оси от катушки до центра  $x = R/2$ , а так же, что в системе имеется две катушки, получаем искомую формулу:

$$B = \frac{2\mu_0 nI^2 R}{2(R^2+(R/2)^2)^{3/2}} \quad \rightarrow \quad B = \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{\mu_0 nI}{R}.$$

Для изготовления катушки использовалась пластиковая бобина катушки из-под лески, а в качестве соединений – пластиковые стержни. На каждую из сторон катушки намотано 160 витков медной проволоки сечением 0,3 мм. Меняя ток, подаваемый в систему, можно менять получаемое поле в достаточно широких пределах. Все численные значения подбирались исходя из оптимального соотношения сопротивления и нагрева обмотки. Калибровка каждой из катушек проводилась непосредственно перед началом эксперимента, в лаборатории Института микробиологии им. С.Н.Виноградского, и заключалась в подключении и настройке установки, выставлении необходимых параметров тока и напряжения, а так же проверке величины напряженности магнитного поля в центре каждой катушки.

Проверка проводилась измерителем напряженности магнитного поля АТТ – 8701, предназначенным для измерения параметров постоянных и переменных (с частотой от 40Гц до 10кГц) магнитных полей. Датчик, который непосредственно фиксирует изменения магнитного поля, является одноосевым и обладает большей чувствительностью, нежели традиционные сенсоры на эффекте Холла. Основные характеристики:

- Диапазон измерений:  $-3000\text{МГц} - 3000\text{МГц}$  ( $-300\text{мкТл}$  до  $300\text{мкТл}$ );
- Разрешение:  $0.1\text{МГц}/0.01\text{мкТл}$ ,  $1\text{МГц}/0.1\text{мкТл}$ ;
- Погрешность измерений:  $\pm(2\%+2\text{МГц})$ ;
- Частота опроса: один раз в секунду.

### 2.3. Мессбауэровский спектрометр

Функциональная схема наблюдения эффекта Мёссбауэра изображена на рис.3.

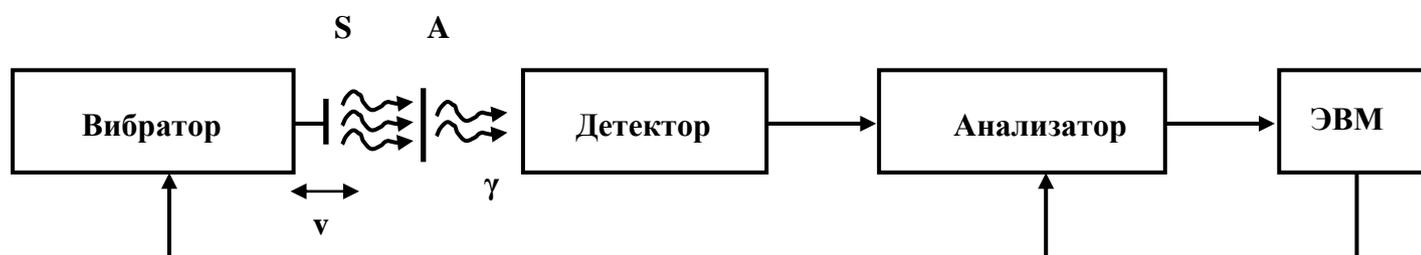


Рис.4. Блок–схема мёссбауэровского спектрометра

S – источник  $\gamma$ -квантов мёссбауэровского перехода (мёссбауэровский источник);

A – поглотитель (в геометрии рассеивания – рассеиватель), в данной работе - исследуемый образец [38];

Вибратор – обеспечивает заданную форму временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя;

Детектор – регистрирует каждое резонансное поглощение (испускание). В результате регистрации формируется временная последовательность электрических импульсов, которые соответствуют различным доплеровским скоростям в соответствии с законом изменения скорости источника относительно поглотителя.

Анализатор – преобразует изменения электрических импульсов, а так же сортирует и накапливает их;

Источник  $\gamma$ -лучей должен обладать определенными свойствами: иметь большой период полураспада материнского ядра (в случае распада которого рождается ядро резонансного изотопа в возбужденном состоянии), энергия мессбауэровского перехода должна быть относительно малой (чтобы энергия отдачи не превысила энергию, необходимую для смещения атома и узла кристаллической решетки). Для мессбауэровской спектроскопии сплавов железа этим требованиям удовлетворяет материнский для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  изотоп  $^{57}\text{Co}$  с периодом полураспада 270 дней. Обычно применяют источники активностью  $1 \div 100$  мКи. В данной работе в качестве мессбауэровского изотопа применялся  $^{57}\text{Fe}$ , с энергией мессбауэровского перехода в 14.4 кэВ.

Гамма-излучение источника S проходит через свинцовый коллиматор (на рисунке не показан), попадает на поглотитель А – исследуемое вещество. Детектор (например, сцинтилляционный кристалл с фотоумножителем или пропорциональный счётчик) регистрирует поток гамма-квантов, интенсивность которого определяется как обычным нерезонансным, так и резонансным поглощением. Настройка на резонанс и его расстройка достигаются путём соответствующего подбора величины и знака доплеровской скорости  $V$  источника, которая задается модулятором. Многоканальный анализатор импульсов даёт возможность отдельно регистрировать импульсы при различных значениях скорости  $V$ . Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость числа импульсов  $N$ , зарегистрированных в течение строго задаваемого времени, от доплеровской скорости  $V_i$  ( $i$  – номер точки) [39].

#### **2.4. Азотный криостат**

При низкотемпературных исследованиях в данной работе применялся малогабаритный криогенный комплекс, предназначенный для проведения мессбауэровских измерений в диапазоне температур от 80 до 300 К, точность

стабилизации температуры составляет  $\pm 0.1$  К. Конструкция криостата позволяет предельно просто производить замену образцов, а подключение термоконтроллера не требует развакуумирования и разбора криостата. Еще одним существенным плюсом данного криогенного комплекса является отсутствие внешних коммуникаций, в отличие от проточных систем. Конструкция криостата позволяет надежно зафиксировать его между источником мессбауэровских гамма-квантов и детектором и минимизирует вибрации от кипения хладагента.

Внешний вид азотного криостата представлен рис.5.



Рис.5. Азотный криостат

Технические характеристики азотного криостата, рабочие температуры:

– (80 – 300) К при использовании в качестве хладагента жидкого азота;

Время работы при однократной заливке жидким азотом при температуре в диапазоне (80 – 82) К – не менее 7 часов;

– Точность стабилизации температуры в диапазоне (80 – 82) К – не хуже  $\pm 0,1$  К.

## 2.5. Калибровка мессбауэровского спектра

Для того чтобы на основании полученных спектров сделать выводы о строении образца, нужно сопоставить каналам спектра соответствующие доплеровские скорости, что позволит найти величину сдвига и/или расщепления ядерных уровней в атомах  $^{57}\text{Fe}$ . Для этого используется спектр эталонного образца металлического  $\alpha\text{-Fe}$ , для которого эти величины уже были измерены с большой точностью.

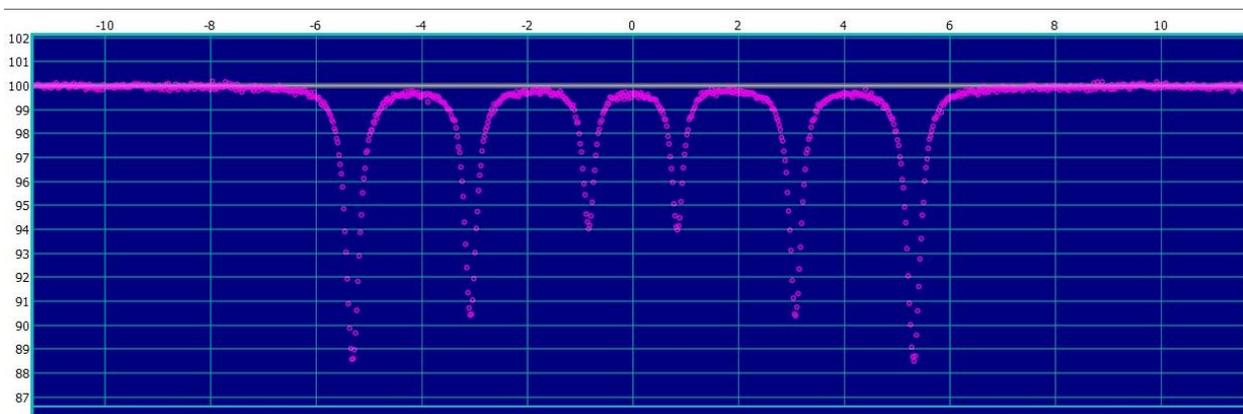


Рис. 6. Мессбауэровский спектр эталонного образца  $\alpha\text{-Fe}$

Для того чтобы извлечь из спектра полезную информацию необходимо определить его основные параметры, а именно сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольное смещение  $\epsilon$  и сверхтонкое магнитное поле  $H_n$ . Эти параметры определяются из формы спектра, который представляет собой зависимость интенсивности от относительной скорости источника  $\gamma$ -квантов и приемника [39].

## 2.6. Мёссбауэровский спектр и его параметры

### 2.6.1. Основные параметры мёссбауэровского спектра

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, в какой – либо состоянии 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 мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$ , характеризующими локальную неоднородность сверхтонких взаимодействий, являются: сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$ , квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры  $\varepsilon$  и эффективное магнитное поле  $\vec{H}_n$ .

Сдвиг мессбауэровской линии  $\delta$  является параметром электрического монопольного сверхтонкого взаимодействия и представляет собой сумму изомерного  $\delta_I$  и температурного  $\delta_T$  сдвигов:  $\delta = \delta_I + \delta_T$ . 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, в какой – либо состоянии 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.

Температурный сдвиг  $\delta_T$  обусловлен эффектом Доплера, возникающим благодаря тепловому движению ядер.

Изомерный сдвиг  $\delta_I$  определяется различием электронной плотности в области расположения ядра для источника  $e|\psi_s(0)|^2$  и поглотителя  $e|\psi_a(0)|^2$ :

$$\delta_I = \alpha (|\psi_s(0)|^2 - |\psi_a(0)|^2),$$

$\alpha$  – калибровочная константа связи.

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 мессбауэровской линии  $\delta$  определяется в основном ближайшим атомным окружением. Этот параметр чувствителен к топологическим и композиционным неоднородностям.

Квадрупольное смещение  $\varepsilon$  компонент мессбауэровской линии определяется электрическое квадрупольное взаимодействие. Квадрупольное смещение возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле, частично снимающим 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 мессбауэровского атома.

Квадрупольное смещение  $\varepsilon$  компонент сверхтонкой структуры дает информацию о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер, о

числе неэквивалентных позиций, об электронной конфигурации и валентности атомов. Параметр  $\varepsilon$  чувствителен к топологической и композиционной локальной неоднородностям.

Эффективное магнитное поле в области расположения ядра  $\vec{H}_n$  характеризует магнитное дипольное взаимодействие. Его появление на ядре определяется как самим атомом, так и его окружением. Поле  $\vec{H}_n$  можно записать в виде:  $\vec{H}_n = \vec{H}_{Fermi} + \vec{H}_L + \vec{H}_S + \vec{H}_{dip} + \vec{H}_c + \vec{H}_{Lor} + \vec{H}_{dem}$ . Основными вкладками являются:  $\vec{H}_{Fermi}$  – поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми локализованных на атоме  $s$  электронов с ядром,  $\vec{H}_L$ ,  $\vec{H}_S$  – поля, создаваемые орбитальным моментом  $\vec{L}$  и спином  $\vec{S}$  электронной оболочки данного атома,  $\vec{H}_{dip}$  – вклад от диполь – дипольного взаимодействия ядра с окружающими атомами,  $\vec{H}_c$  – вклад от контактного взаимодействия электронов проводимости с ядром,  $\vec{H}_{Lor}$ ,  $\vec{H}_{dem}$  – лоренцевское и размагничивающие поля [38, 39].

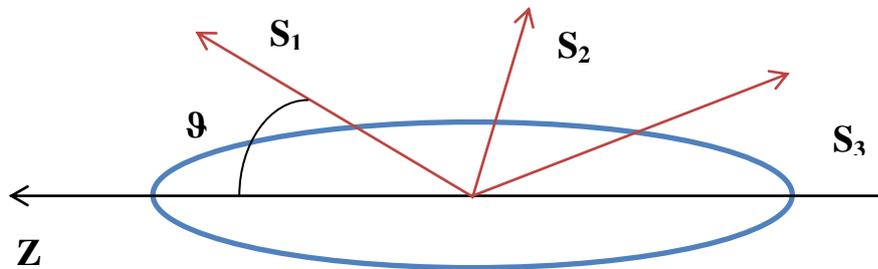
Данные о величине эффективного магнитного поля в области расположения ядра  $\vec{H}_n$  позволяют получить информацию об особенностях магнитной, электрической и атомной структурах исследуемых соединений.

### **2.6.2. Релаксационные параметры мёссбауэровского спектра (модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации)**

Суперпарамагнитной называется ферромагнитная частица, размер которой меньше некоторого критического значения, в силу чего она становится однодоменной, то есть все её магнитные моменты ориентированы вдоль одно и того же направления (частица становится равномерно намагниченной по всему объему), а эффективный момент равен сумме магнитных моментов входящих в неё атомов и может случайным образом менять своё направление под влиянием температуры. При отсутствии

внешнего магнитного поля намагниченность такой частицы равно нулю [40, 41].

Однодоменная ферромагнитная частица с одноосной анизотропией, обычно имеет два устойчивых стационарных положения магнитного момента, разделенных потенциальным барьером, но если частицы достаточно малы (меньше вышеупомянутого критического значения), то направление намагниченности может претерпеть изменение в силу тепловых флуктуаций при преодолении потенциального барьера[42]. Время, за которое происходит переход между двумя устойчиво-ориентированными состояниями  $S_1$  и  $S_2$  магнитных моментов, называется *временем релаксации*.



Полная энергия однодоменной ферромагнитной частицы рассчитывается по формуле [43].

$$E = -KV\cos^2\vartheta - HM_s\cos\vartheta$$

Где часть  $(-KV\cos^2\vartheta)$  отвечает за магнитную анизотропию, а часть  $(HM_s\cos\vartheta)$  – за внешнее магнитное поле.

$Z$  – ось легкого намагничивания;

$K$  – константа магнитной анизотропии;

$V$  – объем частицы;

$H$  – внешнее магнитное поле;

$M_s$  – магнитный момент частицы.

Авторы работы [44] выяснили, что намагниченность однодоменных частиц зависит от температуры. При низких температурах магнитный момент находится в фиксированном состоянии вдоль своей оси легкого намагничивания, и находится в этом состоянии, пока тепловая энергия не

возрастет настолько, чтобы позволить ему колебаться вдоль этой самой оси. Эти колебания не начнутся, пока тепловая энергия не достигнет значения, при котором магнитный момент может поворачивается на  $180^\circ$ . При этой температуре и выше, частица становится суперпарамагнитной.

Обработка мёссбауэровских спектров проводилась в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, разработанной в работах [45, 46]. В случае обработки релаксационных мессбауэровских спектров, используются дополнительные релаксационные параметры:

$$\alpha = \frac{KV}{k_B T}$$

$$h = \frac{BM_s}{2KV}$$

где  $K$  - константа магнитной анизотропии,  $V$  – объем частицы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $B$  – величина внешнего магнитного поля,  $M_s$  – величина магнитного момента частицы. Кроме того, через  $\Omega$  обозначим частоту релаксации. Для обработки спектров используется параметр  $\ln\Omega$ .

## 2.7. Обработка мессбауэровских спектров

Для обработки спектров использовалась программа SpectrRelax, входящая в состав программного комплекса MsTools, которая позволяет восстанавливать несколько независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами (максимально возможное их число - пять).

В основу метода положен так называемый обобщенный метод регуляризации - минимизация функционала  $\chi^2$  вида:

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

Здесь:

$\{N_j\}$  - исходный экспериментальный спектр ( $j = \overline{1, n}$ ,  $n$  - число экспериментальных точек);

$\{S_j\}$  - стандартные отклонения статистических ошибок в спектре;

$\{p_k^s\}$  - искомая функция распределения параметров для  $s$ -го ядра ( $k = \overline{1, r^s}$ ;  $r^s$  - размерность  $s$ -ой функции распределения;  $S = \overline{1, S}$ ;  $S$  - число реставрируемых распределений);

$\{D_{jk}^s\}$  - матрица, описывающая для  $s$ -ого ядра парциальный спектр, который соответствует  $k$ -ому набору параметров  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $N_n$  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;

$u^2, w^2$  - 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 [39].

Программа SpectrRelax дает возможность осуществлять обработку мессбауэровских спектров в рамках модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Эксперимент состоял из двух серий. Исследуемые образцы были получены в результате восстановления синтезированного ферригидрита бактерией (СФ) *Geoalkalibacter ferrihydriticus*, рост бактерии проходил в различных внешних постоянных магнитных полях. В первой серии эксперимента значение постоянного внешнего магнитного поля было максимально приближено к значению поля в области магнитных аномалий (1.5Э), для проверки теории о возможном влиянии магнитного поля на процесс железоредукции в области рудных бассейнов. Во второй части исследования значение магнитного поля было максимально возможным для данной конфигурации системы катушек Гельмгольца и равнялось 13.2 Э. В случае второй серии нами проводилась проверка возможного влияния внешнего магнитного поля на процесс синтеза суперпарамагнитных частиц оксидов железа.

### 3.1. Синтезированный ферригидрит

Ферригидрит, номинальная формула которого  $5\text{Fe}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , как правило, классифицируют в зависимости от количества линий в рентгеновской дифрактограмме: — двухлинейчатый ферригидрит (– two-line ferrihydrite) и — шестилинейчатый ферригидрит (– six-line ferrihydrite). Размеры частиц ферригидрита малы. Так, в соответствии с работой [47] размер частиц составляет 5 нм, а в работе [48] – около 3 нм. Принято считать, что атомы железа в ферригидрите находятся в октаэдрическом окружении. Также существует предположение, что октаэдрические позиции атомов железа находятся внутри объема ферригидрита, а позиции атомов железа вблизи поверхности минерала имеют тетраэдрическое окружение [49].

Наличие тетраэдрических позиций атомов железа в ферригидрите является причиной серьезных споров. Согласно [50] атомы железа в

ферригидрите находятся исключительно в октаэдрическом окружении, однако в [51] присутствие тетраэдрических позиций для атомов железа не исключается. Согласно [52], идеальная структура ферригидрита содержит 20 % атомов железа в тетраэдрическом и 80 % в октаэдрическом окружениях [53].

В данной работе проводились исследования восстановления СФ диссимилиаторной железоредуцирующей бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus*. Ранее нами был исследован ферригидрит, содержащийся в минеральной среде роста этой бактерии [54]. Были проведены мёссбауэровские исследования ферригидрита, при комнатной температуре, при  $T = 4.2 \text{ K}$  во внешнем магнитном поле 6 Т, ориентированном перпендикулярно направлению полета  $\gamma$ -квантов, а так же в отсутствие внешнего магнитного поля (рис. 7).

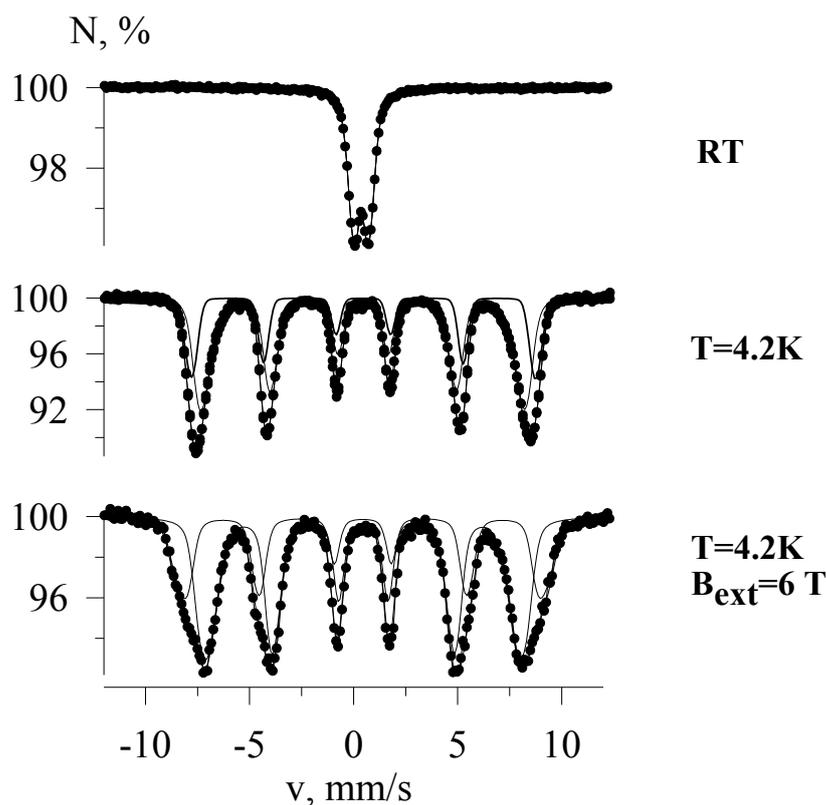


Рис.7. Мёссбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в структуре СФ.

При анализе параметров спектров было выяснено, что два распределения сверхтонкого магнитного поля соответствуют двум неэквивалентным позициям атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенных в октаэдрическом и тетраэдрическом

окружении атомов кислорода [55]. Разница между сверхтонким и эффективным полями составляет 15 кЭ, а ориентация моментов вдоль внешнего магнитного поля имеет вид пространственных конусов. Значит, магнитная структура СФ при дальнейшем рассмотрении мессбауэровских спектров в магнитном поле, может быть представлена как суперпозиция магнитных моментов, ориентированных по полю или против него. В отсутствии внешнего магнитного поля, магнитные моменты ориентированы в пространстве хаотично.

Рентгеноструктурный анализ исследуемого ферригидрита, проведенный с. н. с., к. ф.-м. н. Кисилёвой Т.Ю. на кафедре твердого тела на дифрактометре Empyrean Panalytical в геометрии Брэгга - Brentano, показал, что он является двухлинейчатым ферригидритом (в рентгенограмме наблюдаются две спектральные линии). Размер частиц мал и не превышает 7 нм.

### **3.2. Мессбауэровские исследования образцов первой серии.**

В первой серии было получено 6 образцов в твердой фазе, представляющих собой результат восстановления ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (Табл.1). Рост бактерии осуществлялся как в присутствии постоянного внешнего магнитного поля  $H_{\text{ext}} = 1.5 \text{ Э}$ , так и в отсутствии поля. Как видно из таблицы 1, рост образцов №3 и №4, а так же контрольного образца №6 проходил в постоянно внешнем магнитном поле. Для минимизации ошибки эксперимента в одинаковых условиях синтезировалось по два образца (рост во внешнем поле №3 и №4, в отсутствии поля – №1 и №2). Кроме того, были получены контрольные образцы, представляющие собой исходный СФ, помещенный в минеральную среду роста бактерии, в отсутствие бактериальной культуры, как во внешнем магнитном поле, так и без него. Время роста бактерий в лаборатории составило одну неделю.

**Таб.1** Образцы серии I.

Номер образца	Номер спектра/температурные условия	Описание образца
№1	13231/(RT) 13232/(81K)	Рост бактерии в отсутствие внешнего магнитного поля (1)
№2	13235/(RT) 13236/(81K)	Рост бактерии в отсутствие внешнего магнитного поля (2)
№3	13229/(RT) 13230/(81K)	Рост бактерии во внешнем магнитном поле 1.5 Э (1)
№4	13233/(RT) 13234/(81K)	Рост бактерии во внешнем магнитном поле 1.5 Э (2)
№5	13239/(RT) 13240/(81K)	Контрольный образец без бактерии, в отсутствие внешнего магнитного поля (1)
№6	13237/(RT) 13238/(81K)	Контрольный образец без бактерии, во внешнем магнитном поле (2)

Мёссбауэровские исследования проводились для каждого из образцов при комнатной температуре и при температуре  $T = 81$  К. Мёссбауэровские спектры данных образцов представлены на рис.8 и 9.

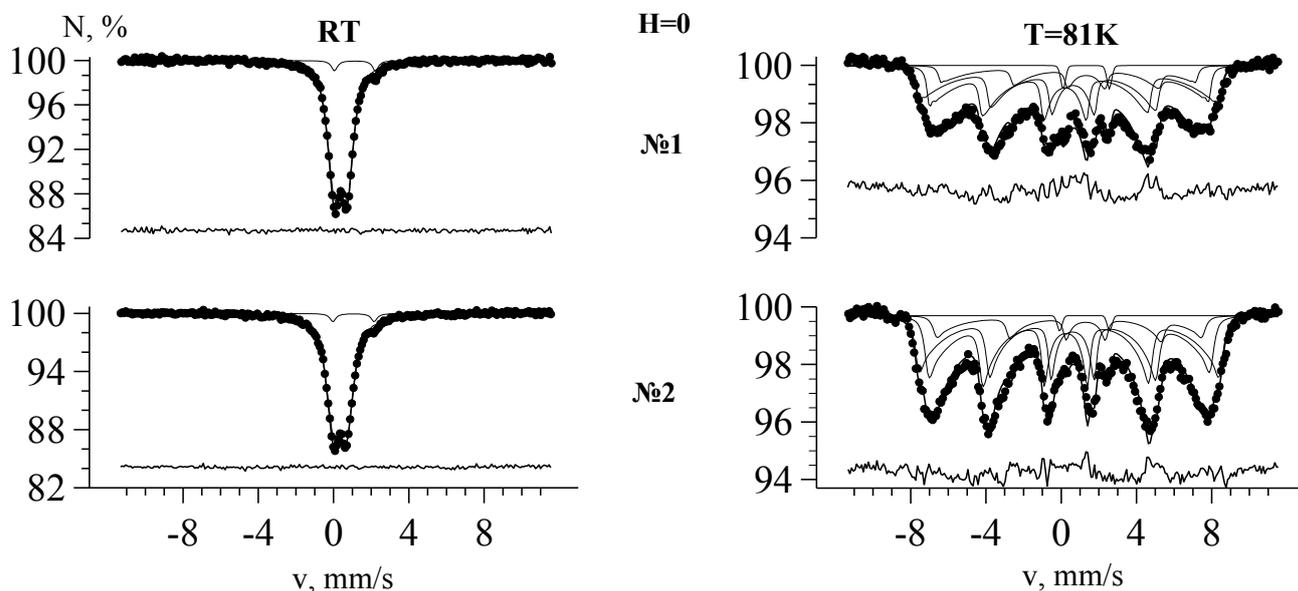


Рис.8. Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе образцов первой серии №1 и №2, полученных в процессе роста бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* в отсутствие постоянного внешнего магнитного поля, при комнатной температуре и  $T = 81$  К

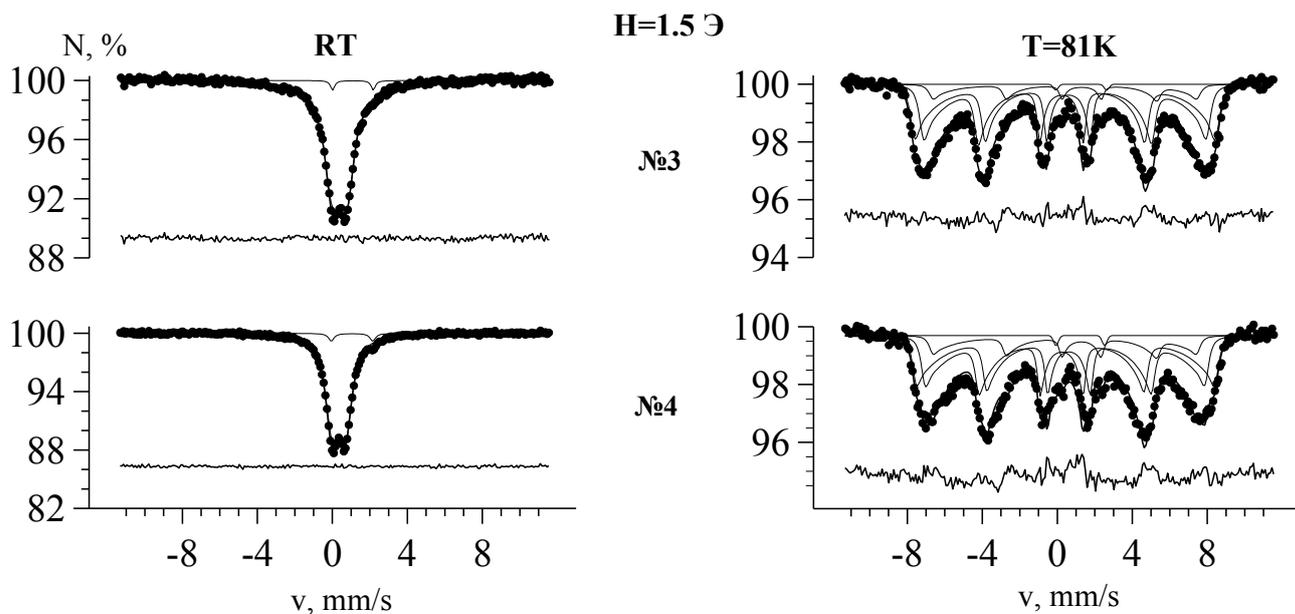


Рис.9. Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе образцов первой серии №3 и №4, полученных в процессе роста бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* в постоянном внешнем магнитном поле  $H = 1.5 \text{ Э}$  при комнатной температуре и  $T = 81 \text{ К}$

На рис. 10 представлены так же мёссбауэровские спектры контрольных образцов.

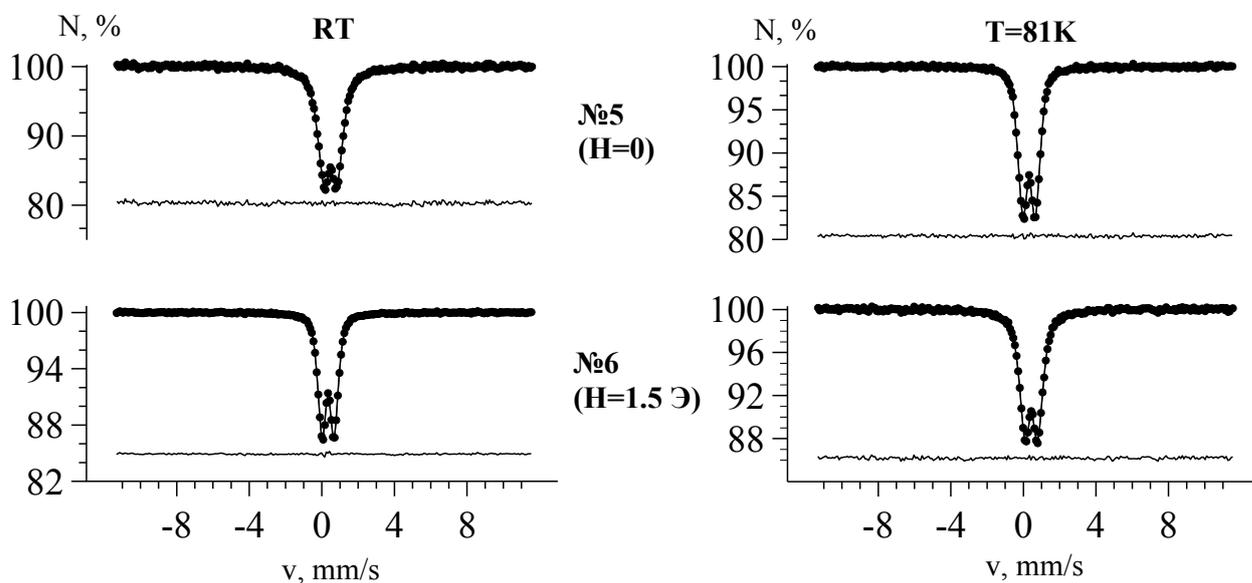


Рис.10. Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе контрольных образцов первой серии №5 и №6, полученных при комнатной температуре и  $T = 81 \text{ К}$

Мёссбауэровские спектры образцов, полученных в процессе роста бактерии, измеренные как при комнатной температуре, так и при  $T = 81 \text{ К}$ ,

имеют релаксационные вид (Рис. 8 и 9). Спектры образцов, измеренные при комнатной температуре, являются спектрами парамагнитного типа. Поскольку, при понижении температуры до 81 К, наблюдается трансформирование дублета, характерного для атомов  $Fe^{3+}$ , в релаксационный зеемановский секстет с уширенными спектральными линиями, можно утверждать, что частицы синтезированного образца находятся в суперпарамагнитном состоянии. Обработка этих спектров проводилась путем модельной расшифровки квадрупольного дублета, соответствующего атомам  $Fe^{2+}$ , а так же путем восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра для описания квадрупольного дублета, соответствующего атомам  $Fe^{3+}$  в структуре наночастиц оксидов железа (рис.11, 12).

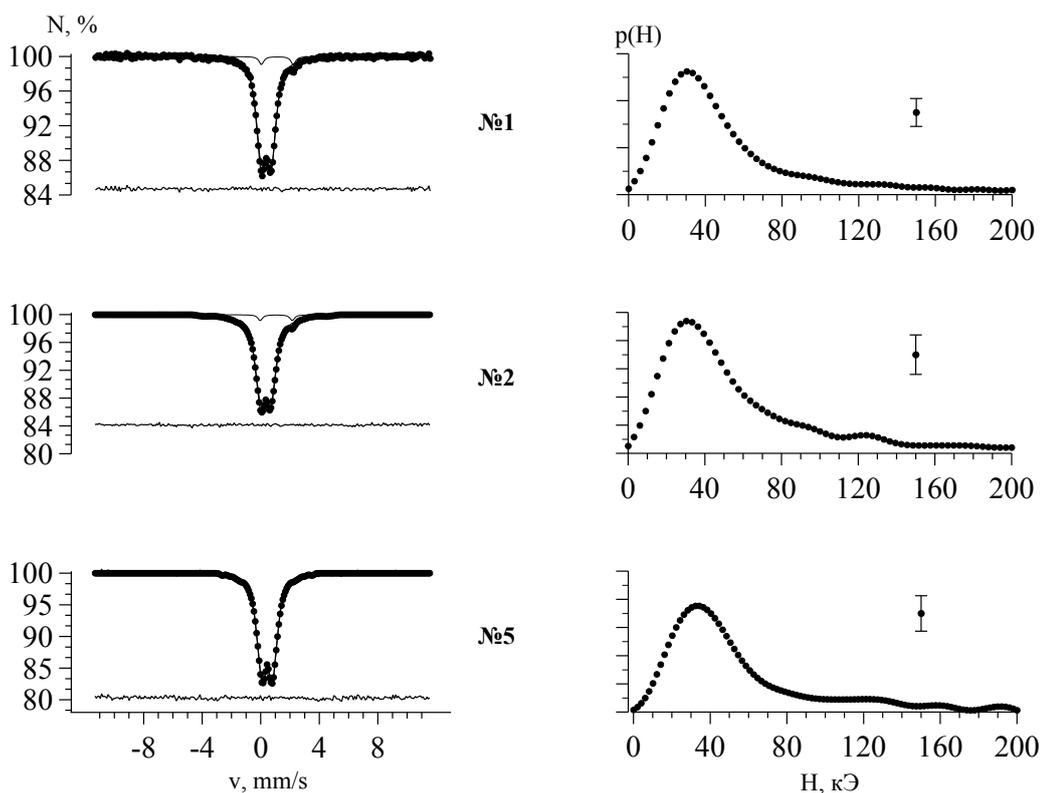


Рис.11. Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе контрольных образцов первой серии №1 и №2 и контрольного образца №5, полученных при комнатной температуре, и соответствующие распределения сверхтонкого поля в области расположения ядра

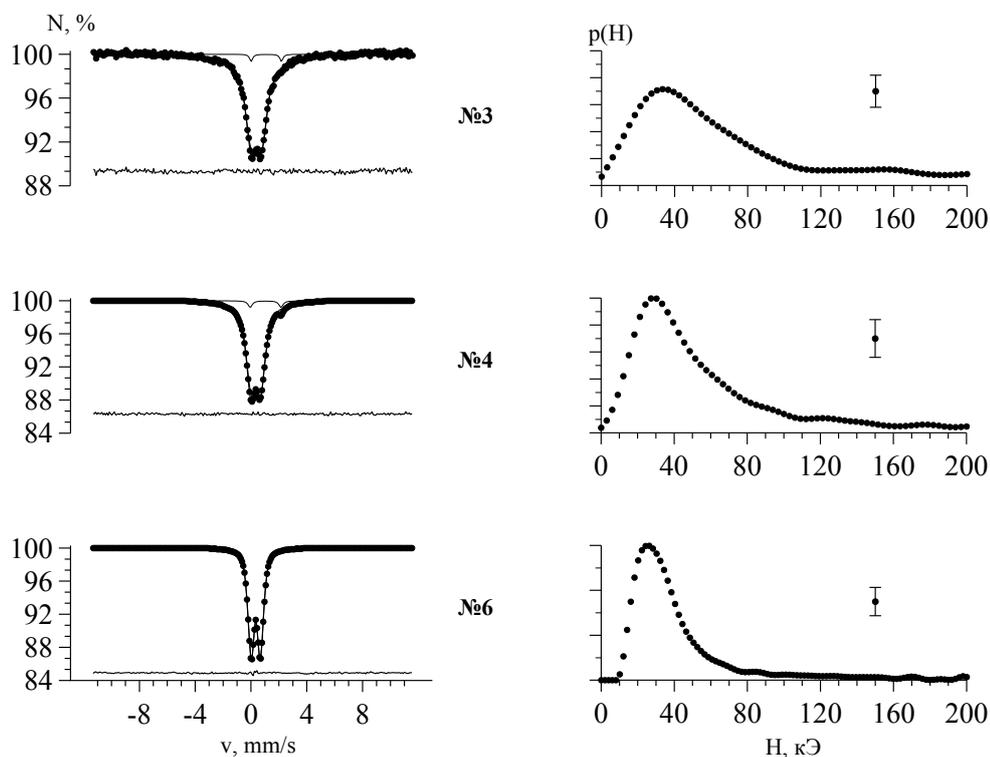


Рис.12. Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе контрольных образцов первой серии №3 и №4 и контрольного образца №6, полученных при комнатной температуре, и соответствующие распределения сверхтонкого поля в области расположения ядра.

Параметры мессбауэровских парциальных спектров ( $I$  – относительная интенсивность парциального спектра,  $\delta$  – сдвиг мессбауэровской линии,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление,  $H_{max}$  – максимальное значение сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра,  $\delta_{max}$  – максимальное значение сдвига мессбауэровской линии,  $\epsilon_{max}$  – максимальное значение квадрупольного расщепления), каждого из образцов при комнатной температуре представлены в Табл. 2. Как видно из таблицы, параметры парциальных спектров различных образцов практически не отличаются друг от друга. Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам  $Fe^{2+}$ , характерны для мессбауэровских спектров ядер  $^{57}Fe$  в структуре сидерита  $FeCO_3$ . Относительное содержание сидерита во всех образцах примерно одинаковое, и варьируется в пределах 3 – 5 %.

**Таб.2** Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в структуре синтезированного минерала при комнатной температуре.

Образец	$B_{ext}$ , Э	$I_1$ , %	$I_2$ , %	$\delta_{max}$ , мм/с	$\varepsilon_{max}$ , мм/с	$H_{max}$ , кЭ	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с
№1	0	95.5±0.8	4.5±0.8	0.342	0.007	29.71±0.60	1.04± 0.02	2.17± 0.04
№2	0	96.4±0.8	3.6±0.8	0.346	0.004	29.45±0.80	1.05± 0.02	2.19± 0.04
№3	1.5	97.5±0.8	2.5±0.8	0.347	0.009	32.66±1.00	1.05± 0.02	2.17± 0.04
№4	1.5	96.2±0.7	3.8±0.7	0.347	0.004	25.63±0.80	1.04± 0.02	2.20± 0.04

Мёссбауэровские спектры образцов, измеренные при  $T = 81$  К, представляют собой релаксационные зеемановские секстеты с уширенными спектральными линиями. Заметно увеличение относительной интенсивности парциальных спектров магнитоупорядоченного типа по сравнению с исследованиями, проводившимися при комнатной температуре. Этот факт позволяет говорить о наличии суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов атомов железа вдоль оси легкого намагничивания.

Для обработки данных спектров была использована следующая модель: квадрупольный дублет, соответствующий атомам  $Fe^{2+}$  в структуре сидерита и три релаксационных зеемановских секстета (модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации). Проведенные ранее мессбауэровские исследования твердых фаз, полученных при росте бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* при различных температурах, а так же во внешнем магнитном поле, показали, что в процессе восстановления ферригидрита образуется минерал, представляющий собой смесь нестехиометричного магнетита и маггемита [54]. Следовательно, в модели обработки мессбауэровского спектра, соответствующего наночастицам оксидов железа, один секстет соответствует атомам  $Fe^{3+}$  в октаэдрической позиции маггемита, второй

секстет соответствует атомам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях структур маггемита и магнетита, а третий секстет соответствует атомам  $\text{Fe}^{2.5+}$  в октаэдрической структуре магнетита. Параметры парциальных мессбауэровских спектров представлены в Табл.3.

**Таб.3.** Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в структуре синтезированного минерала при  $T = 81\text{K}$ .

Образец	№1	№2	№3	№4
$V_{\text{ext}}, \text{Э}$	0	0	1.5	1.5
$\delta_1, \text{мм/с}$	$0.470 \pm 0.006$	$0.458 \pm 0.005$	$0.456 \pm 0.005$	$0.444 \pm 0.006$
$\varepsilon_1, \text{мм/с}$	$0.247 \pm 0.004$	$0.217 \pm 0.004$	$0.211 \pm 0.004$	$0.222 \pm 0.005$
$\delta_2, \text{мм/с}$	$0.402 \pm 0.006$	$0.384 \pm 0.005$	$0.401 \pm 0.005$	$0.392 \pm 0.006$
$\varepsilon_2, \text{мм/с}$	$0.247 \pm 0.004$	$0.217 \pm 0.004$	$0.211 \pm 0.004$	$0.222 \pm 0.005$
$\delta_3, \text{мм/с}$	$0.87 \pm 0.01$	$0.85 \pm 0.01$	$0.87 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.01$
$\varepsilon_3, \text{мм/с}$	$0.48 \pm 0.01$	$0.43 \pm 0.01$	$0.44 \pm 0.01$	$0.44 \pm 0.01$
$\delta_4, \text{мм/с}$	$1.34 \pm 0.01$	$1.23 \pm 0.01$	$1.29 \pm 0.04$	$1.21 \pm 0.03$
$\Delta_4, \text{мм/с}$	$2.45 \pm 0.02$	$2.65 \pm 0.03$	$2.71 \pm 0.01$	$2.58 \pm 0.06$
$I_1, \%$	$43.1 \pm 0.7$	$44.1 \pm 0.6$	$44.6 \pm 0.6$	$42.7 \pm 0.8$
$I_2, \%$	$38.5 \pm 0.8$	$40.3 \pm 0.7$	$43.9 \pm 0.7$	$41.9 \pm 0.9$
$I_3, \%$	$16.8 \pm 0.6$	$14.7 \pm 0.6$	$11.1 \pm 0.6$	$14.7 \pm 0.8$
$I_4, \%$	$1.57 \pm 0.30$	$0.83 \pm 0.28$	$0.41 \pm 0.30$	$0.6 \pm 0.3$
$H_1, \text{кЭ}$	$479.1 \pm 0.6$	$488.2 \pm 0.7$	$494.1 \pm 0.8$	$487.9 \pm 0.9$
$H_2, \text{кЭ}$	$478.5 \pm 0.7$	$488.7 \pm 0.7$	$494.1 \pm 0.8$	$486.0 \pm 0.9$
$H_3, \text{кЭ}$	$421.6 \pm 1.3$	$445.8 \pm 1.4$	$447.4 \pm 1.8$	$444.7 \pm 1.8$
$\alpha$	$2.31 \pm 0.02$	$3.04 \pm 0.03$	$3.49 \pm 0.04$	$2.90 \pm 0.04$
$d, \text{нм}$	$7.4 \pm 0.1$	$7.9 \pm 0.1$	$8.3 \pm 0.1$	$7.8 \pm 0.1$
$\Omega, \text{МГц}$	$0.011 \pm 0.004$	$0.084 \pm 0.013$	$0.118 \pm 0.018$	$0.077 \pm 0.015$

В результате обработки низкотемпературных спектров, был получен релаксационный параметр  $\alpha$ , который позволил провести оценку характерного размера наночастиц оксидов железа. Размер частиц составил  $\sim 7.9$  нм. Частота релаксации равна  $\sim 0.07$  МГц, что соответствует низкочастотной релаксации.

Анализ спектров контрольных образцов (рис.10) показал, что в отсутствие бактериальных клеток не происходит восстановление СФ. Спектры контрольных образцов как при комнатной температуре, так и при  $T = 81$  К, идентичны спектрам исходного ферригидрита при тех же температурах.

Анализ мёссбауэровских спектров и их параметров не выявил влияния постоянного внешнего магнитного поля  $H_{\text{ext}} = 1.5 \text{ Э}$  на размер наночастиц оксидов железа.

### 3.3. Мёссбауэровские исследования образцов второй серии.

Во второй серии было получено 4 образца в твердой фазе, представляющих собой результат жизнедеятельности бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (Табл.4). Рост бактерии также осуществлялся как в присутствии постоянного внешнего магнитного поля  $H_{\text{ext}} = 13.2 \text{ Э}$ , так и в отсутствии поля. Как видно из таблицы 4, рост образцов №3 и №4, проходил в постоянном внешнем магнитном поле. Для минимизации ошибки эксперимента в одинаковых условиях синтезировалось по два образца (рост во внешнем поле №3 и №4, в отсутствии поля – №1 и №2). Время роста бактерий в лаборатории составило 1 неделю.

**Таб.4.** Образцы серии II.

Номер образца	Номер спектра/температурные условия	Образец
№1	13289/(RT) 13306/(81K)	Рост бактерии в отсутствие внешнего магнитного поля (1)
№2	13295/(RT) 13301/(81K)	Рост бактерии в отсутствие внешнего магнитного поля (2)
№3	13293/(RT) 13305/(81K)	Рост бактерии во внешнем магнитном поле 13.2 Э (1)
№4	13299/(RT) 13304/(81K)	Рост бактерии во внешнем магнитном поле 13.2 Э (2)

Мёссбауэровские исследования проводились для каждого из образцов при комнатной температуре и при температуре  $T = 81 \text{ К}$ . Мёссбауэровские спектры данных образцов представлены на рис. 13 и 14.

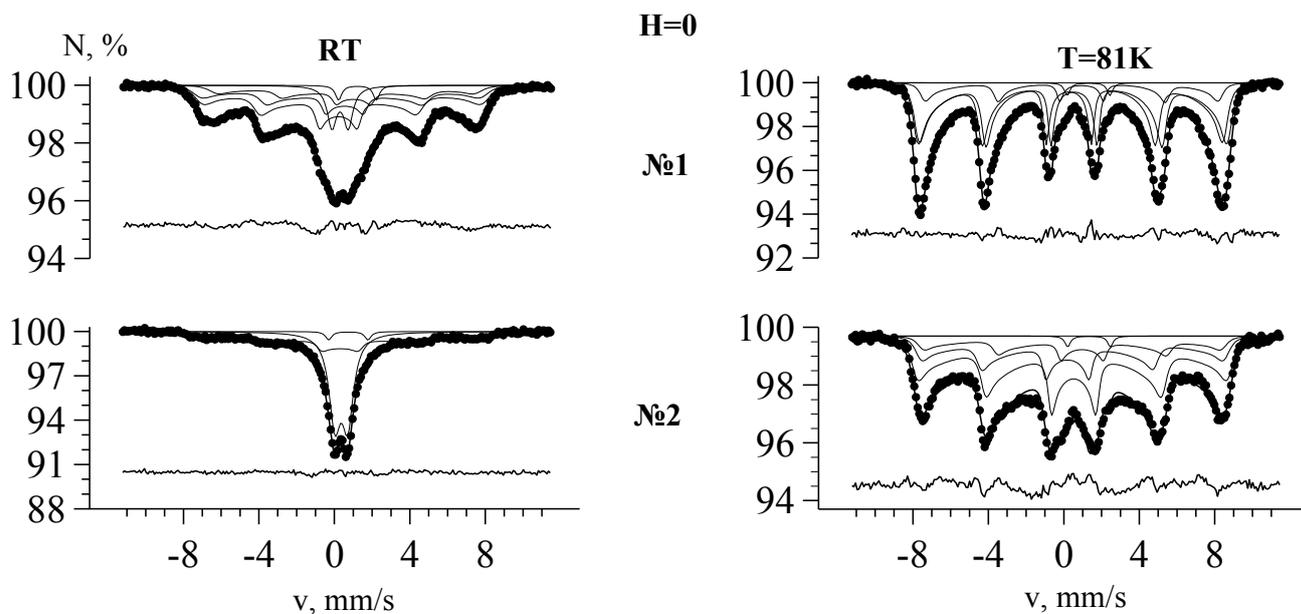


Рис.13. Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе образцов второй серии №1 и №2, полученных в процессе роста бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* в отсутствие постоянного внешнего магнитного поля, при комнатной температуре и  $T = 81K$ .

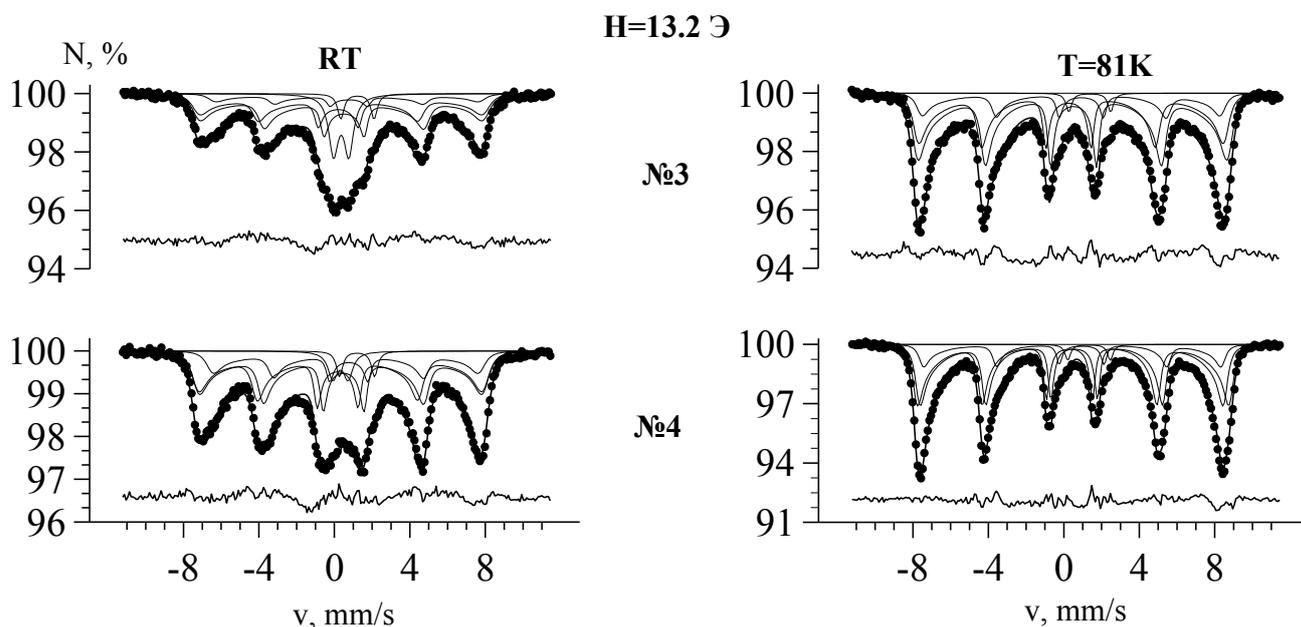


Рис.14 Мёссбауэровские спектры ядер  $Fe^{57}$  в твердой фазе образцов первой серии №3 и №4, полученных в процессе роста бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* в постоянном внешнем магнитном поле 13.2 Э, при комнатной температуре и  $T = 81K$ .

Мёссбауэровские спектры образцов, полученных в процессе роста бактерии, измеренные как при комнатной температуре, так и при  $T = 81 K$ ,

имеют релаксационные вид (Рис. 13 и 14). В отличие от первой серии образцов, в мессбауэровских спектрах второй серии уже при комнатной температуре мы наблюдаем появление релаксационных зеемановских секстетов с уширенными спектральными линиями. Это, по-видимому, связано с более крупным размером суперпарамагнитных частиц, полученных в процессе железоредукции.

При обработке данных спектров была использована модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов и трёх релаксационных зеемановских секстетов (модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации). Один квадрупольный дублет соответствует позициям атомов  $\text{Fe}^{2+}$  в структуре сидерита, другой – описывает суперпарамагнитные частицы магнитоупорядоченной фазы. Как и в первой серии, в модели обработки мессбауэровского спектра один секстет соответствует атомам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической позиции маггемита, второй секстет соответствует атомам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях структур маггемита и магнетита, а третий секстет соответствует атомам  $\text{Fe}^{2.5+}$  в октаэдрической структуре магнетита. Параметры мессбауэровских парциальных спектров ( $\delta$  – сдвиг мессбауэровской линии,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление,  $H$  – значение сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра,  $\varepsilon$  – значение квадрупольного расщепления,  $I$  – относительная интенсивность парциального спектра), каждого из образцов при комнатной температуре представлены в Табл. 5. Как видно из таблицы, параметры парциальных спектров различных образцов при комнатной температуре практически не отличаются друг от друга.

**Таб.5.** Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в структуре синтезированного минерала при комнатной температуре.

Образец	№1	№2	№3	№4
$B_{ext}, \text{Э}$	0	0	1.5	1.5
$\delta_1, \text{мм/с}$	$0.27 \pm 0.03$	$0.355 \pm 0.002$	$0.23 \pm 0.09$	$0.24 \pm 0.09$
$\varepsilon_1, \text{мм/с}$	$0.16 \pm 0.04$	$0.02 \pm 0.01$	$0.07 \pm 0.08$	$0.07 \pm 0.09$
$\delta_2, \text{мм/с}$	$0.39 \pm 0.05$	-	$0.39 \pm 0.07$	$0.40 \pm 0.09$
$\varepsilon_2, \text{мм/с}$	$0.10 \pm 0.04$	-	$0.07 \pm 0.08$	$0.07 \pm 0.09$
$\delta_3, \text{мм/с}$	$0.74 \pm 0.02$	-	$0.66 \pm 0.05$	$0.67 \pm 0.01$
$\varepsilon_3, \text{мм/с}$	$0.17 \pm 0.02$	-	$0.03 \pm 0.03$	$0.07 \pm 0.01$
$\delta_4, \text{мм/с}$	1.180	$0.76 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.01$	$1.19 \pm 0.01$
$\Delta_4, \text{мм/с}$	$1.77 \pm 0.01$	$2.23 \pm 0.04$	$1.74 \pm 0.02$	$1.85 \pm 0.01$
$\delta_5, \text{мм/с}$	$0.284 \pm 0.005$	$0.355 \pm 0.002$	$0.315 \pm 0.006$	0.315
$\Delta_5, \text{мм/с}$	$0.85 \pm 0.01$	$0.694 \pm 0.005$	$0.81 \pm 0.01$	0.812
$I_1, \%$	$42.7 \pm 2.4$	$43.0 \pm 0.8$	$31.8 \pm 3.1$	$36.1 \pm 1.1$
$I_2, \%$	$30.6 \pm 2.6$	-	$39.9 \pm 3.2$	$38.3 \pm 1.5$
$I_3, \%$	$15.1 \pm 1.2$	-	$11.7 \pm 1.9$	$18.8 \pm 1.1$
$I_4, \%$	$2.6 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.7$	$3.8 \pm 0.4$	$2.6 \pm 0.2$
$I_5, \%$	$8.9 \pm 0.4$	$54.8 \pm 1.1$	$12.9 \pm 0.6$	$4.2 \pm 0.4$
$H_1, \text{кЭ}$	$496.6 \pm 1.6$	$495.9 \pm 2.4$	$496.0 \pm 2.2$	$495.2 \pm 1.1$
$H_2, \text{кЭ}$	$496.6 \pm 1.6$	-	$496.6 \pm 2.2$	$494.1 \pm 1.2$
$H_3, \text{кЭ}$	$460.7 \pm 3.2$	-	$464.10 \pm 5$	$464 \pm 2$
$\alpha$	$0.98 \pm 0.02$	0.44	$1.88 \pm 0.04$	$2.32 \pm 0.02$
$d, \text{нм}$	$8.3 \pm 0.1$	6.4	$10.4 \pm 0.1$	$11.1 \pm 0.1$
$\Omega, \text{МГц}$	$0.63 \pm 0.06$	$0.02 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.06$	$0.46 \pm 0.03$

При низкотемпературных исследованиях ( $T = 81 \text{ K}$ ), мёссбауэровские спектры образцов представляют собой релаксационные зеемановские секстеты с уширенными спектральными линиями. Как и в первой серии, заметно увеличение относительной интенсивности парциальных спектров магнитоупорядоченного типа по сравнению с исследованиями, проводившимися при комнатной температуре. Этот факт позволяет говорить о наличии суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов атомов железа вдоль оси легкого намагничивания. Для обработки данных спектров была использована такая же модель, как и для обработки спектров, полученных при комнатной температуре. Параметры парциальных мёссбауэровских спектров представлены в Табл.6.

**Таб.6** Параметры парциальных спектров, соответствующих атомам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в структуре минерала при  $T = 81$  К.

Образец	№1	№2	№3	№4
$B_{ext}, \text{Э}$	0	0	1.5	1.5
$\delta_1, \text{мм/с}$	$0.340 \pm 0.003$	$0.32 \pm 0.04$	$0.33 \pm 0.01$	$0.316 \pm 0.005$
$\varepsilon_1, \text{мм/с}$	$0.059 \pm 0.004$	$0.13 \pm 0.04$	$0.07 \pm 0.01$	$0.022 \pm 0.004$
$\delta_2, \text{мм/с}$	$0.521 \pm 0.004$	$0.48 \pm 0.01$	$0.506 \pm 0.008$	$0.550 \pm 0.005$
$\varepsilon_2, \text{мм/с}$	0.038	$0.03 \pm 0.01$	$0.024 \pm 0.008$	$0.008 \pm 0.003$
$\delta_3, \text{мм/с}$	$0.697 \pm 0.009$	$0.70 \pm 0.05$	$0.67 \pm 0.01$	$0.690 \pm 0.008$
$\varepsilon_3, \text{мм/с}$	0.266	$0.26 \pm 0.05$	$0.27 \pm 0.01$	$0.249 \pm 0.008$
$\delta_4, \text{мм/с}$	$1.32 \pm 0.01$	1.327	$1.39 \pm 0.01$	$1.32 \pm 0.01$
$\Delta_4, \text{мм/с}$	$2.26 \pm 0.02$	2.26	$2.21 \pm 0.02$	$2.25 \pm 0.02$
$\delta_5, \text{мм/с}$	0.379	0.379	0.379	0.379
$\Delta_5, \text{мм/с}$	1.042	1.042	1.042	1.042
$I_1, \%$	$42.2 \pm 0.8$	$29.2 \pm 1.7$	$35.2 \pm 1.3$	$41.4 \pm 1.0$
$I_2, \%$	$43.8 \pm 0.9$	$53.5 \pm 1.7$	$47.4 \pm 1.2$	$41.6 \pm 0.9$
$I_3, \%$	$12.7 \pm 0.4$	$16.4 \pm 0.9$	$15.6 \pm 0.6$	$15.0 \pm 0.4$
$I_4, \%$	$1.3 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.1$	$2.03 \pm 0.16$
$I_5, \%$	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_1, \text{кЭ}$	$516.1 \pm 0.5$	$519.43 \pm 1.40$	$521.5 \pm 0.7$	$515.6 \pm 0.4$
$H_2, \text{кЭ}$	$525.3 \pm 0.4$	$532.1 \pm 0.9$	$528.7 \pm 0.7$	$520.9 \pm 0.6$
$H_3, \text{кЭ}$	$498.7 \pm 0.9$	$511 \pm 2$	$510 \pm 1$	$501.9 \pm 0.8$
$\alpha_1$	$3.78 \pm 0.02$	$1.59 \pm 0.01$	$3.44 \pm 0.02$	$4.74 \pm 0.04$
$d, \text{нм}$	$8.3 \pm 0.1$	$6.4 \pm 0.1$	$8.3 \pm 0.1$	$9.2 \pm 0.1$
$\Omega, \text{МГц}$	$0.22 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$

В результате обработки низкотемпературных спектров, был получен релаксационный параметр  $\alpha$ , который позволил провести оценку характерного размера наночастиц оксидов железа. Размер частиц составил  $\sim 8.6$  нм. Частота релаксации при  $T = 81$  К равна  $\sim 0.22$  МГц, что соответствует низкочастотной релаксации.

Анализ мёссбауэровских спектров и их параметров не выявил влияния постоянного внешнего магнитного поля  $H_{ext} = 13.2$  Э на размер наночастиц оксидов железа. Однако, наблюдение за процессом восстановления ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* показало, что во второй серии эксперимента ( $H_{ext} = 13.2$  Э) кинетика процесса железоредукции была различна в присутствии и отсутствии магнитного поля. В магнитном поле процесс роста штамма происходил быстрее.

## ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Создан комплект катушек Гельмгольца, с помощью которых осуществлен биогенный синтез наночастиц оксидов железа в постоянных магнитных полях  $H_{\text{ext}} = 1.5 \text{ Э}$  и  $H_{\text{ext}} = 13.2 \text{ Э}$ .

Проведены мёссбауэровские исследования двух серий образцов наночастиц оксидов железа, полученных в процессе восстановления синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) в присутствии и в отсутствии постоянного внешнего магнитного поля. В результате проведенных исследований установлено следующее.

1) При восстановлении синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* формируются мелкие частицы оксидов железа, являющиеся смесью магнетита и маггемита, которые проявляют суперпарамагнитные свойства, и сидерита.

2) Размер синтезированных наночастиц оксидов железа в процессе роста бактерии составил  $\sim 7 - 9 \text{ нм}$ .

3) Относительное содержание сидерита, формирующегося в процессе бактериального синтеза, примерно одинаково для обеих серий образцов и составляет  $\sim 3 - 5 \text{ ат.}\% \text{ Fe}$ .

4) Частота суперпарамагнитной релаксации при  $T = 81 \text{ К}$ , определенная с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, составляет  $\sim 0.2 \text{ МГц}$ .

5) Не выявлено влияние постоянных внешних магнитных полей  $H_{\text{ext}} = 1.5 \text{ Э}$  и  $H_{\text{ext}} = 13.2 \text{ Э}$  в процессе биогенного синтеза на размер синтезированных наночастиц оксидов железа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев М.В., Минеева Л.А. Микробиология – М. издательство МГУ, 2004 – 6 стр.
2. В.В. Балашов, Г.А. Заварзин – Анаэробное восстановление окисного железа водородной бактерией // Микробиология Т.48 (1980) с. 635-639.
3. Zavarzina D. G., Kolganova T. V., Boulygina E. S., Kostrikina 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).
4. Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев: Наукова думка, 1975. 287 с. Beveridge T.J. The expanding interdisciplinary nature of environmental microbiology. *Environmental Microbiology* 4, (2002), 3–4.
5. Холодов В.Н., Бутузова Г.Ю. // Литология и полезные ископаемые. 2001. Т. 4. С. 339.
6. Alexandrescu M., Gibert D., Hulot G., Le Moul J.-L., Saracco G. Worldwide wavelet analysis of geomagnetic jerks. *J. Geoph. Res.* 1996. V. 101. N. B10. P. 21975-21994. Lovley D.R. Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction // *Iron Biomaterials*, 1990, p. 151-166.
7. Beveridge T.J. The expanding interdisciplinary nature of environmental microbiology. *Environmental Microbiology* 4, (2002), 3–4.
8. Beveridge T.J., Meloche JD, Fyfe WS, Murray RGE (1983) Diagenesis of metals chemically complexed to bacteria: laboratory formation of metal phosphates, sulfides, and organic condensates in artificial sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 45, 1094–1108.

9. Susanne Douglas , Terry J. Beveridge, Mineral formation by bacteria in natural microbial communities, FEMS Microbiology Ecology 26 (1998) 79-88
10. Lovley D.R. Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction // Iron Biomaterials, 1990, p. 151-166.
11. Н.И.Чистякова, В.С.Русаков, К.А.Назарова, А.А.Шапкин, Т.Н.Жилина, Д.Г.Заварзина Исследование процессов образования минералов железа диссимиляторной алкофильной бактерией *Geoalkalibakter Ferrihydriticus* методами мессбауровской спектроскопии, 2010 г.
12. N.H.C. Sparks, S. Mann, D.A. Bazylinski, D.R. Lovley, 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. 1990. V. 98. p.14-22.
13. Thapa, D., Palkar, V.R., Kurup, M.B., & Malik, S.K. (2004). Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. Materials Letters, 58, 2692-2694.
14. Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (1996) The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 573 p. VCH, Weinheim, Germany.
15. Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N.W., and Li, S.-M. (1998) Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 3239–3257.
16. Zegeye, A., Mustin, C., and Jorand, F. (2010) Bacterial and iron aggregates mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite. Geobiology, 8, 209–222.
17. D.R. Lovley, R.T. Anderson – Influence of dissimilatory metal reduction on fate of organic and metal contaminants in the subsurface // Hydrogeology Journal 8 (2000) pp. 77-88.

18. Myers C.R. & Nealson K.H. Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as sole electron acceptor. // Science. (1988) 240: p. 1319-1321.
19. Derek R. Lovely, John D. Coates, Elizabeth L. Blunt-Hurris, Elizabeth J. P. Phillips, Joan C. Woodward, Humic substances as electron acceptors for microbial respiration, Letters to nature (445-448), 1996.
20. Г.А. Заварзин, Н.Н. Колотилова – Введение в природоведческую микробиологию: Учебное пособие — М.:Книжный дом «Университет», 2001 — 256 с.
21. Hong, R. Y., Pan, T. T., Han, Y. P., Li, H. Z., Ding, J., & Han, S. J. (2007). Magnetic field synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of ferrofluids. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, 37–47.
22. Dawei Hu, YanminWanga, Qi Song, Weakly magnetic field-assisted synthesis of magnetite nano-particles in oxidative co-precipitation, Particuology 7 (2009) 363-367.
23. Петрова Г.Н., Циклические изменения магнитного поля Земли // Физика Земли. – 2002. - №5- с.5-14.
24. С. С. Цыганков, О возможном механизме генерации и инверсии геомагнитного поля, Физическая мезомеханика 12 3(2009) 101-112.
25. Ботвиновский В.В. Моделирование генератора главного магнитного поля Земли с помощью магнитных диполей и токовых контуров. Дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н., Новосибирск 2000.
26. Головков В.П., Коломийцева Г.И., Коняшенко Л.П., Семенова Г.М., Каталог среднегодовых значений элементов геомагнитного поля на мировой сети магнитных обсерваторий. Выпуски XVI-XXX. 1983-1997. м.: измиран.
27. Alldridge, L.R., Stearns C.O. Dipole model of the sources of the Earth's magnetic field. J.Geophys. Res. 1969. V. 74. P. 6583-6593.

28. Воробьёв А.А. Физические условия залегания и свойства глубинного вещества: Высокие электрические поля в земных недрах. Томск: Издательство ТГУ, 1975.
29. Шемякин Е.И., Цыганков С.С. Изменения магнитного поля Земли: причины и возможные последствия // Вестник российской академии наук, 2009, том 79, № 11, с. 1000–1011.
30. Монин А.С. «История Земли»-Ленинград:Наука, 1977.
31. В.К. Хмелевской, Ю.И. Горбачев, А.В. Калинин, М.Г. Попов, Н.И. Селиверстов, В.А. Шевнин, Геофизические методы исследований, Учебное пособие для геологических специальностей вузов, Петропавловск-Камчатский: изд-во КГПУ, 2004, с.87 – 112.
32. J M Byrne, N D Telling, V S Coker, R A D Patrick, G van der Laan, E Arenholz, F Tuna and J R Lloyd, Control of nanoparticle size, reactivity and magnetic properties during the bioproduction of magnetite by *Geobacter sulfurreducens*, IopScience, 2011.
33. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В., Использование магнитных наночастиц в биомедицине, Бюллетень сибирской медицины, № 2, 2008
34. Chiang C.-L., Sung C.-S., Wu T.-F. et al. Application of superparamagnetic nanoparticles in purification of plasmid DNA from bacterial cells // J. of Chromatography B. 2005. V. 822. P. 54—60
35. А.Г. Гущин, С.В. Полулях, Н.А. Мурашова, С.З. Калаева, А.Н. Ершова, Влияние наночастиц магнетита на гемореологические показатели, Ярославский педагогический вестник – 2011 – № 1 – Том III (Естественные науки)
36. В.С. Русаков – Физические основы мёссбауэровской спектроскопии // Институт ядерной физики республики Казахстан (2001)
37. А.Н. Матвеев, Электричество и магнетизм, Москва, «Высшая школа», 1983, 66 – 71 с.
38. В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина, Специальный физический практикум: Мёссбауэровская спектроскопия, М.: ООП Физ. фак.-та МГУ, 2009.

39. В.С. Русаков, Учебное пособие, Основы мёссбауэровской спектроскопии, Москва, Физический факультет МГУ, 2011.
40. С.Р.Bean, J.D.Livingston, Superparamagnetism, J. Appl. Phys. 30, S120, (1959).
41. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений – Москва, Издательство московского университета, 1967, 228 - 231с.
42. L. Neel, Ann. Geophys. 5 (1949), 99.
43. Morup S, Dumesic JA and Topsoe H 1980 *Applications of Mossbauer Spectroscopy* vol 2 (New York: Academic).
44. J. van Lierop and D. H. Ryan, Mossbauer spectra of single-domain fine particle systems described using a multiple-level relaxation model for superparamagnets, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 63, 064406
45. D. H. Jones and K. K. P. Srivastava, Many-state relaxation model for the Mossbauer spectra of superparamagnets, physical review b, volume 34, number 11, 1 December, 1986.
46. K. K. P. Srivastava, The theory of superparamagnetic relaxation: Mossbauer study, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 549–560.
47. Morten B. Madsen, Steen Morup, magnetic properties of ferrihydrite, Hyperfine Interactions 27, 329-332, 1986.
48. Thelma S Berqu'о, Jasmine J Erbs, Anna Lindquist, R Lee Penn and Subir K Banerjee Effects of magnetic interactions in antiferromagnetic ferrihydrite particles J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 176005 J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 176005 (8pp).
49. J.L. Jambor, J.E. Dutrizac – Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide // Chem. Rev. 98 (1998) pp. 2549 2585.
50. Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard – Structural and Magnetic Properties of Ferrihydrite // Clays and Clay Minerals V.40 (1992) pp. 268-272.

51. J. Zhao, F. E. Huggins, Z. Feng, G. P. Huffman – Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation // *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42, No. 6 (1994), pp. 737-746.
52. F.M. Michel, L. Ehm, S.M. Antao, P. L. Lee, P.J. Chupas, G. Liu, D.R. Strongin, M.A.A. Schoonen, B.L. Phillips, J.B. Parise – The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material // *Science* 316 (2007), 1726.
53. A. Manceau – Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real space modelling of high-energy X-ray diffraction data // *Clay Minerals* v. 44 (2009), pp. 19-34.
54. 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., Grenèche J.M. Mössbauer and Magnetic Study of Solid Phases Formed by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. // *Solid State Phenomena*, v. 190, p. 721-724 (2012).
55. 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).

В заключение, я хотел бы выразить глубочайшую благодарность и признательность моему научному руководителю, кандидату физико-математических наук доценту Наталии Игоревне Чистяковой за безграничное терпение, поддержку и понимание в течение всего периода моего обучения, а также за предложенную интересную тему исследований и помощь на протяжении всего периода обучения, включая курсовые и дипломную работы.

Хочу выразить глубокую благодарность доктору физико-математических наук профессору Вячеславу Серафимовичу Русакову за поддержку и помощь в течение всего периода моего обучения в лаборатории.

Хочу поблагодарить научных сотрудников института микробиологии РАН и кандидата геолого-минералогических наук Дарью Георгиевну Заварзину за предоставление экспериментального материала.

А также хотел бы отдельно поблагодарить Шапкина Алексея Андреевича за помощь и отзывчивость во время всей моей работы в составе научной группы.

Благодарю за теплый приём и дружелюбную атмосферу всех сотрудников научной группы «Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем» кафедры общей физики физического факультета МГУ.

Отдельно хочу выразить благодарность старшему научному сотруднику кафедры общей физики, к. ф.-м. н. Червякову Анатолию Васильевичу за помощь в создании катушек Гельмгольца.