На правах рукописи

Шапкин Алексей Андреевич

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА АНАЭРОБНЫМИ ДИССИМИЛЯТОРНЫМИ БАКТЕРИЯМИ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Москва- 2014

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, доцент Чистякова Наталия Игоревна

Официальные оппоненты:

Черепанов Валерий Михайлович, доктор физико-математических наук, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", ведущий научный сотрудник

Седых Вера Дмитриевна, кандидат физико-математических наук, Институт физики твердого тела РАН, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова

Защита состоится «2» октября 2014 г в <u>15</u> час. <u>30</u> мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2, физический факультет, Южная физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27)

Автореферат разослан 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

2

Актуальность темы.

Одной из важнейших задач современной физики является исследование свойств наноматериалов, полученных в результате микробиологического синтеза. Как известно, для проведения большинства реакций по искусственному синтезу необходимы катализаторы. 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 – *диссимиляторные железовосстанавливающие микроорганизмы* [1]. Данные микроорганизмы получают энергию в результате переноса электронов с субстратов на атомы железа, что приводит к формированию новых минеральных фаз. Этот факт положил начало активным исследованиям возможностей микробиологического синтеза [2].

Предположительно, диссимиляторные железовосстанавливающие микроорганизмы принимали участие в преобразовании соединений окисного железа в магнетит в докембрийский период [3], поэтому предпринимаются активные попытки найти аналоги этих геохимических процессов в современном цикле железа. Другой сферой применения данных бактерий являются возобновляемые источники энергии. Существуют топливные элементы. механизм работы которых основан на микробиологическом синтезе. В качестве акцептора электронов используется один из электродов в топливном элементе. При этом в результате роста бактерий выделяется атомарный водород, который в дальнейшем можно использовать в качестве топлива. В качестве продуктов биосинтеза также появляются наночастицы минералов. Так как процесс бактериального преобразования протекает в органической среде, данные частицы покрыты органической оболочкой и могут быть использованы в качестве носителей для точечной доставки лекарств [4]. Кроме того, за счет большой химической активности, такие наночастицы могут использоваться для удаления ионов тяжелых металлов из почвы и водоемов [5,6,7].

За последнее время открыто большое число различных диссимиляторных железовосстанавливающих бактерий. Они встречаются практически во всех экологических нишах, а в некоторых, например, в подземных экосистемах, преобладают, формируя однородное сообщество микроорганизмов. Железовосстанавливающие микроорганизмы этого и других семейств широко распространены также в почвах, морских и пресноводных водоемах, термальных площадках. Большинство данных микроорганизмов относится к мезофильным ($T_{ont} = 20 - 25 \text{ C}^{\circ}$) и нейтрофильным (pH 6–8)

организмам, но также известны ацидофильные (pH 6 и ниже), алкалофильные (pH 8.5 и выше) и психрофильные ($T_{ont} = 0 - 20 \text{ C}^{\circ}$) представители этой группы [8]. Способность к восстановлению железа оказалась широко распространенной в микробном мире и была выявлена у ряда микроорганизмов других физиологических групп таких как нитрат- и сульфатвосстанавливающих бактерий.

Цель работы.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов преобразования синтезированного ферригидрита, железосодержащих биотита и глауконита, подвергшихся воздействию анаэробных железовосстанавливающих бактерий, выделенных из естественных мест их обитания. В соответствии с поставленной целью, в работе решались следующие основные задачи.

- 1. Исследовать влияние концентрации ферригидрита в исходном растворе на продукты его преобразования бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531).
- Исследовать влияние концентрации антрахинона-2, 6-дисульфоната в минеральной среде роста на продукты преобразования ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531).
- 3. Установить характер влияния объема минеральной среды, доступного бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) для преобразования, на формирование новых фаз.
- 4. Исследовать кинетику процессов преобразования ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и бактерией *Thermincola ferriacetica* (штамм Z-0001).
- 5. Идентифицировать продукты преобразования ферригидрита при совместном росте бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521).
- 6. Идентифицировать продукты преобразования природных глауконита и биотита при совместном росте бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026).

Методы и методология исследования.

Основным методом исследования являлся метод мессбауэровской спектроскопии, который позволяет получить ценную информацию о зарядовом и структурном состояниях атомов железа. Измерения осуществлялись в широком диапазоне температуре (от 4.2 К до 300 К) и во внешних магнитных полях. Анализ мессбауэровских данных проводился с

привлечением современных методов обработки спектров, использующих специальные математические алгоритмы (описание влияния суперпарамагнитной релаксации на форму линии спектра). Для идентификации фазового и элементного состава привлекались данные рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопия. Для определения содержания двухвалентных атомов железа использовался химический метод с применением феррозина.

Достоверность.

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов обусловлена воспроизводимостью результатов, адекватностью использованных физических и биологических представлений при решении поставленных задач и соответствием полученных в работе результатов известным экспериментальным данным.

Научная новизна.

Научная новизна работы определяется, в первую очередь, выбором ранее неизученных объектов исследования (твердых фаз, полученных в процессе роста диссимиляторных бактерии *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и бактерии *Thermincola ferriacetica* (штамм Z-0001), а также бинарных культур *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521) и *Geoalkalibacter ferrihydriticus* и *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026)), а также использованием современных методов обработки и анализа мессбауэровских данных, существенно расширяющих экспериментальные возможности мессбауэровской спектроскопии, что позволило впервые получить ряд важных результатов.

- Установлено, что минеральными осадками продуктов восстановления синтезированного ферригидрита бактерией *G. ferrihydriticus* и бактерией *T. ferriacetica* являются сидерит и смесь нестехиометрического магнетита и маггемита.
- Показано, что уменьшение концентрации ферригидрита в среде роста бактерии G. ferrihydriticus приводит к уменьшению размера частиц формирующейся смеси нестехиометрического магнетита и маггемита, а также к увеличению относительного содержания сидерита.
- 3. Продемонстрировано, что изменение объема минеральной среды, доступной бактерии *G. ferrihydriticus* для преобразования, приводит либо к уменьшению, либо к увеличению размера формирующихся частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита в зависимости от концентрации ферригидрита, что обусловлено различным количеством бактериальных клеток, приходящихся на единицу поверхности частиц восстанавливаемого бактерией минерала.

- 4. Установлено, что увеличение концентрации антрахинона-2, 6-дисульфоната в среде роста бактерии *G. ferrihydriticus* приводит к уменьшению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита от 12 нм до 6 нм.
- 5. Показано, что увеличение времени культивации бактерии *G. ferrihydriticus* от 1 месяца до 30 месяцев приводит к увеличению степени стехиометрии формирующихся частиц магнетита в смеси с маггемитом, а увеличение времени культивации бактерии *T. ferriacetica* от 24 ч до 247 ч приводит к увеличению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита.
- Показано, что совместный рост бактерий G. ferrihydriticus и A. alkalilacustris при концентрации ферригидрита n_{Fe(III)} = 10 мМ приводит к формированию сидерита и гидрооксикарбоната железа; при n_{Fe(III)} = 100мМ – к формированию смеси нестехиометрического магнетита и маггемита с размером частиц ~ 10 нм, а также сидерита.
- 7. Продемонстрировано, что восстановление трехвалентных атомов железа в структуре природных глауконита и биотита бактерией *G. ferrihydriticus* приводит к образованию магнитоупорядоченной фазы, которая является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита.
- 8. Установлено, что при совместном росте бинарной культуры G. ferrihydriticus и C. alkalicellulosi в среде, содержащей природный глауконит, относительное содержание формирующейся магнитоупорядоченной фазы больше, чем в случае роста монокультуры G. ferrihydriticus.

Научная и практическая значимость.

Полученные в диссертационной работе результаты мессбауэровских исследований продуктов преобразования синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) при различных концентрациях ферригидрита и антрахинона-2, 6-дисульфоната и кинетики процессов преобразования ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (Z-0531) и бактерией *Thermincola ferriacetica* (Z-0001) имеют существенное значение для понимания механизма образования сидерита и магнетита в естественных условиях.

Изучение продуктов преобразования синтезированного ферригидрита при совместном росте бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521), а также природных глауконита и биотита при совместном росте *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026) имеют важное значение для решения фундаментальных задач геохимии, связанных

с моделированием процессов формирования железосодержащих минералов, протекавших в докембрийскую эпоху.

Предложен механизм формирования магнитных наночастиц разного размера, образующихся в результате биогенного преобразования ферригидрита. Данный механизм может быть использован при создании наночастиц заданного размера для применения в экологии и медицине.

Основные положения, выносимые на защиту.

- 1. Минеральным осадком продукта преобразования бактерией *G. ferrihydriticus* являются сидерит и смесь нестехиометрического магнетита и маггемита, в структуре которой магнитные моменты имеют неколлинеарную ориентацию.
- Уменьшение концентрации ферригидрита приводит к уменьшению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита, а также к увеличению относительного содержания сидерита.
- 3. Изменение объема минеральной среды, доступной бактерии *G. ferrihydriticus* для преобразования, приводит либо к уменьшению, либо к увеличению размера формирующихся частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита в зависимости от концентрации ферригидрита, что обусловлено различным количеством бактериальных клеток, приходящихся на единицу поверхности частиц восстанавливаемого бактерией минерала.
- 4. Увеличение концентрации хинона в среде роста бактерии *G. ferrihydriticus* приводит к уменьшению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита от 12 нм до 6 нм.
- 5. Увеличение времени культивации бактерии *G. ferrihydriticus* от 1 месяца до 30 месяцев приводит к увеличению степени стехиометрии формирующихся частиц магнетита в смеси с маггемитом.
- 6. В результате восстановления атомов железа в структуре ферригидрита бактерией *T. ferriacetica* формируются сидерит и смесь нестехиометрического магнетита и маггемита. При этом увеличение времени культивации от 24 ч до 247 ч приводит к увеличению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита.
- Совместный рост бактерий G. ferrihydriticus и A. alkalilacustris при концентрации ферригидрита n_{Fe(III)} = 10 мМ приводит к формированию сидерита и гидрооксикарбоната железа; при n_{Fe(III)} = 100мМ – к формированию смеси нестехиометрического магнетита и маггемита с размером частиц ~ 10 нм, а также сидерита.

- Восстановление трехвалентных атомов железа в структуре природных глауконита и биотита бактерией *G. ferrihydriticus* приводит к образованию магнитоупорядоченной фазы, которая является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита.
- 9. При совместном росте бинарной культуры *G. ferrihydriticus* и *C. alkalicellulosi* в среде, содержащей природный глауконит, относительное содержание формирующейся магнитоупорядоченной фазы больше, чем в случае роста монокультуры *G. ferrihydriticus*.

Личный вклад диссертанта.

Диссертанту принадлежит основная роль в выполнении мессбауэровских измерений и моделировании мессбауэровских спектров совместно с Чистяковой Н.И. и Русаковым В.С. Автор принимал участие (совместно с Киселевой Т.Ю.) в проведение рентгенофазового анализа на кафедре физики твердого тела МГУ имени М.В.Ломоносова. На всех этапах исследовательской работы диссертант участвовал в постановке задач, проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов. Совместно с научным руководителем были подготовлены научные статьи.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы следующих докладывались на международных конференциях: International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. Vienna, Austria (19-24 July, 2009); Mössbauer Spectroscopy in Materials Science, Liptovský Jýn, Slovakia (31 January – 5 February, 2010); 3rd Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, CERN/Geneva, Switzerland (13-17 September, 2010); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2010», Москва, ΜΓУ имени M.В.Ломоносова (12 – 15 апреля 2010); International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Kobe, Japan (25-30 September 2011); Moscow International Symposium of Magnetism, Moscow, Russia (21-25 August, 2011); Mössbauer Spectroscopy in Materials Science, Olomouc, Czech Republic (11-15 June, 2012); XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения», Суздаль, Россия (6-10 октября, 2012); International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect, Opatija, Croatia (1-6 September, 2013).

Публикации.

Полученные в диссертационной работе результаты были опубликованы в 20 печатных работах, 7 из которых – статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК (приведены в конце автореферата).

Благодарность.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю кандидату физикоматематических наук, доценту Н.И. Чистякова за предложенную интересную тему исследований, постановку задачи, помощь и внимательное отношение на всех этапах работы над диссертацией. Автор благодарит доктора физико-математических наук, профессора В.С. Русакова за обсуждение результатов и ценные советы. Автор благодарит сотрудников Института Микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН кандидата геологоминералогических наук Заварзину Д.Г. и доктора биологических наук Жилину Т.Н. за предоставленные образцы и обсуждение результатов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. В заключительных параграфах каждой из глав посвященных результатам диссертационной работы, формулируются краткие итоги. Объем диссертации составляет 126 страниц, включая 47 рисунков, 26 таблиц и список цитируемой литературы из 109 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведены методы исследования, обозначена достоверность полученных результатов, показана научная и практическая ценность проведенных исследований.

В первой главе дается обзор литературы, отражающей современное состояние проблем исследований бактериального преобразования железосодержащих минералов анаэробными диссимиляторными бактериями. Содержится информация о влиянии условий роста (температуры, pH, состава среды роста и др.) на процессы биоминерализации. Представлены данные о структурном и зарядовом состоянии атомов железа в некоторых железосодержащих минералах. В главе проанализированы работы, в которых были представлены результаты мессбауэровских, магнитных и рентгеновских

исследований биогенных минералов железа. В результате проведенного анализа в последнем параграфе главы сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена условиям синтеза и приготовления образцов и методам их В исследования. соответствии с тематикой работы были выбраны железовосстанавливающие бактерии Geoalkalibacter ferrihydriticus (штамм Z-0531) [9] и не восстанавливающие атомы железа бактерии Anaerobacillus alkalilacustris (штамм Z-0521) [10] и Clostridium alkalicellulosi (штамм Z-7026) [11], относящиеся к мезофильному и алкалофильному бактериальному сообществу, и железовосстанавливающая бактерия Thermincola ferriacetica (Z-0001) [12], относящаяся к термофильному и нейтрофильному бактериальному сообществу. Для подтверждения воспроизводимости результатов использовался метод повтороностей, то есть для каждого эксперимента было синтезировано по два образца (за исключением опытов по изучению кинетики процессов восстановления атомов железа, а также влияния спирта и ацетона на продукты биовосстановления). Для исследования влияния концентрации синтезированного ферригидрита или антрахинона-2, 6-дисульфоната в среде роста G. ferrihydriticus на продукты бактериального преобразования концентрации менялись в диапазоне $n_{Fe(III)} = 5 \div 150 \text{ мM}$ и $n_q = 0 \div 1 \text{ г/л}$, соответственно. Для выявления влияния объема минеральной среды, доступной для биовосстановления, была синтезирована серия образцов при различных ориентациях сосудов: горизонтальном, дном вниз и дном вверх, для трех концентраций n_{Fe(III)} = 10;45;100 мМ. В случае исследования кинетики процесса преобразования синтезированного ферригидрита бактериями G. ferrihydriticus или *T. ferriacetica* время культивации менялось $t = 5 \div 150$ мес. и $t = 24 \div 247$ ч., соответственно. добавлялись к продуктам преобразования Ацетон и спирт синтезированного ферригидрита ($n_{\text{Fe(III)}} = 100 \text{ MM}$) бактерии G. ferrihydriticus с целью изучения их влияния на частицы магнитоупорядоченной фазы.

Для изучения преобразования синтезированного ферригидрита бинарной культурой *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* были выбраны две концентрации ферригидрита $n_{Fe(III)} = 10;100$ мМ, при этом в среду роста добавлялся маннит. Маннит является субстратом роста для бактерии *A. alkalilacustris*, продукты его биоразложения являются донором электронов для бактерии *G. ferrihydriticus*. Для исследования бактериального восстановления атомов железа в структуре природных глауконита или биотита бактерией *G. ferrihydriticus* и бинарной культурой *G. ferrihydriticus* и *C. alkalicellulosi* в среду культивации бактерий в обоих случаях добавлялась микроцеллюлоза, в случае монокультуры – ацетат. Бактерия *C. Alkalicellulosi* сбраживает микроцеллюлозу, и продукты данного процесса являются донорами электронов для

G. ferrihydriticus. Полученные минеральные осадки высушивались в атмосфере азота. Затем образцы измельчались в яшмовой ступке под слоем этилового спирта в целях предотвращения окисления. Полученный мелкодисперсный порошок пересыпался в плексигласовые бюксы, а для измерения во внешних магнитных полях образцы заворачивались в фольгу.

Основным методом исследования являлся метод мессбауэровской спектроскопии. Измерения мёссбауэровских спектров образцов проводились на спектрометре MC-1101Э в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений в диапазоне температур $4.8\div300$ К. Измерение мессбауэровских спектров при низких температурах и во внешних магнитных полях, ориентированных перпендикулярно направлению пролета γ -квантов, проводились в Карловом университете (Прага, Чешская республика). В качестве источника γ -квантов использовался мессбауэровский источник ⁵⁷Со в матрице Rh, калибровка проводилась с помощью эталонного образца α -Fe. Анализ мессбауэровских спектров проводился с помощью программы SpectrRelax [13].

биопреобразования B результате ферригидрита формируются частицы магнетита магнитоупорядоченной являющейся фазы, смесью И маггемита. Мессбауэровские спектры малых частиц оксидов железа (d < 30 нм) при комнатной температуре являются спектрам суперпарамагнитного типа. Для обработки этих спектров использовалась модель, состоящая из трех парциальных спектров в приближении многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [14]: первый соответствует атомам Fe³⁺ в третраэдрическом окружении кислорода, второй – атомам Fe³⁺ в октаэдрическом окружении кислорода, третий – атомам Fe^{2.5+} в октаэдрическом окружении. Используя значения минимизируемого параметра а, связанного с энергией магнитной анизотропии (1), где К – эффективная константа магнитной анизотропии, V – объем частицы, Т – температура. Эффективную константу магнитной анизотропии К можно представить в виде суммы константы, соответствующей атомам в объеме частицы – К_и, и константы соответствующей атомам на поверхности – K₅ (где d – диаметр частицы) (10) [15]. Следовательно, перепишем выражение (1) с учетом (2) в виде (3).

$$\alpha = \frac{KV}{k_{b}T} \tag{1}$$

$$K = K_V + \frac{6}{d}K_S,\tag{2}$$

Таким образом, зная тангенс угла наклона прямой $\alpha(1/T)$ и решая графически уравнение (4), можно провести оценку размера частиц с учетом вклада магнитной анизотропии от поверхностных атомов в энергию частицы.

11

$$\alpha = \frac{\pi}{6k_6} \left(K_V d^3 + 6d^2 K_S \right)_T^1 = \beta \frac{1}{T},\tag{3}$$

где

$$\beta = \frac{\pi}{6k_{\rm f}} (K_{\rm V} d^3 + 6d^2 K_{\rm S}). \tag{4}$$

Рентгендифракционные исследования образцов проводились на дифрактометре Empyrean Panalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга-Брентано (θ -2 θ сканирования), $\lambda_{k\alpha}(Cu) = 1.5406$. Обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью программы HighScore и структурной базы данных JSPDS PDF4. Из значений ширин дифракционных максимумов по формуле Дебая-Шерера была проведена оценка области когерентного рассеяния.

Третья глава содержит результаты исследования процессов преобразования синтезированного ферригидрита и природных глауконита и биотита железовосстанавливающими бактериями.

В первом параграфе отражены результаты преобразования синтезированного ферригидрита монокультурой *G. ferrihydriticus* и монокультурой *T. ferriacetica*.

Так как рассматривались бактериальные преобразования синтезированного ферригидрита, то были проведены мессбауэровские исследования образца, содержащего синтезированный ферригидрит после взаимодействия со средами культивации бактерии G. ferrihydriticus и бактерии T. ferriacetica. Измерения, проведенные при низких температурах и в сильных внешних магнитных полях, показали, что в структуре ферригидрита атомы железа занимают две неэквивалентные позиции, причем магнитные моменты атомов в этих позициях направлены в разные стороны. Соотношение содержания атомов в этих позициях ~ 2:1. Во внешнем магнитном поле магнитные моменты ориентированы в виде пространственных конусов вдоль поля с углами раствора ~55° и ~45°. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что данные образцы относятся к так называемым двухлинейчатым ферригидритам. Поэтому, на основе мессбауэровских и рентгеновских данных можно утверждать, что данные образцы являются слабыми ферримагнетиками. При комнатной температуре спектры данных образцов представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов вследствие влияния суперпарамагнитной релаксации. Измерения во внешнем магнитном поле с индукцией $B_{\text{ext}} = 1.03$ Тл при T = 300 К или при температуре T = 81 К не привели к изменению формы линии спектра.

Мессбауэровские исследования образцов, полученных в результате преобразования ферригидрита (при его различной концентрации) бактерией *G. ferrihydriticus* показали, что

при всех концентрациях формируется сидерит. Однако при низких концентрациях $(n_{\text{Fe(III)}} \leq 30 \text{ мM})$ относительное содержание атомов железа в его структуре ~ 11 %, а при высоких концентрациях ($n_{Fe(III)} \ge 70 \text{ мM}$) – ~ 2 %. Анализ спектров образцов, полученных концентрациях показал, при высоких ферригидрита, что размер частиц магнитоупорядоченной фазы увеличивается при увеличении концентраций от 11.5±0.5 нм до 14.3±0.5 нм. При низких концентрациях ферригидрита спектр представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe³⁺, и одного квадрупольного дублета, соответствующего Fe²⁺ в структуре сидерита. Особый интерес представляет область концентраций ферригидрита 30 < n_{Fe(III)} < 70 Мм, в которой наблюдается нестабильное фазообразование (Рис. 1). Наблюдается сильное изменение формы линии спектра, и спектр переходит от спектра парамагнитного типа к спектру суперпарамагнитного типа.



Рисунок 1. Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* при различной концентрации Fe(III) в среде культивации, измеренные при T = 300 К. Повторность 1 – А, Повторность 2 – Б.

Для объяснения появления области нестабильного фазообразования был предложен механизм бактериального преобразования ферригидрита. Пусть на одну частицу гидроксида воздействует одна бактерия (Рис. 2). Воздействие идет на локальную область частицы, и при этом протекает процесс диффузии электронов. Идет процесс дегидратации и начинается локальное формирование структуры шпинели (5) [16].

$$2Fe^{3+}OOH + Fe^{2+} + 2OH^{-} = Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4 + 2H_2O$$
(5)

Когда примерно одна третья часть трехвалентных атомов железа восстановилась до двухвалентного состояния, начинают восстанавливаться атомы железа на поверхности. Кинетика этих процессов зависит от физико-химических условий минеральный среды, например pH среды, соотношения бикарбонатного буфера и др. Так как процесс непосредственно бактериального восстановления протекает в локальной области, и в растворе есть другие частицы (на каждую из которых также локально воздействует одна бактерия), то может протекать процесс объединения частиц, то есть увеличения линейных размеров сформированных частиц.



Рисунок 2. Трансформация частиц гидроксида железа при восстановлении Fe³⁺ до Fe²⁺. (низкая концентрация электронов).

Другой предельный случай данного процесса – вся поверхность частицы подвержена воздействию бактерий, то есть на одну частицу приходятся несколько бактерий (Рис. 3). Аналогично происходят диффузия электронов в структуру и восстановление атомов Fe³⁺. В отличие от первого случая, процесс воздействия идет на всей поверхности, следовательно, отсутствуют области свободные от прямого бактериального воздействия. Это приводит к тому, что формируются частицы, ядро которых состоит из оксида железа, а поверхностным слоем являются соединения железа, зависящие от состава минеральной среды. Например, в случае использования бикарбонатного буфера этим соединением являются карбонад железа.



Рисунок 3. Трансформация частиц гидроксида железа при восстановлении Fe³⁺ до Fe²⁺. (высокая концентрация электронов).

В случае, когда количество клеток в среде, приходящееся на одну частицу попадает в промежуточные, относительно рассмотренных ранее, значения, возникающие

флуктуации могут вызывать нестабильное фазообразование. Для подтверждения такого механизма появления области фазовой нестабильности была синтезирована серия образцов при различных объемах минеральной среды, доступного для биовосстановления, $V_1 < V_2 < V_3$. В случае образцов, полученных для концентрации $n_{Fe(III)} = 10 \text{ мM}$, при увеличении объема среды, доступного для биовосстановления, относительное содержание сидерита в образцах уменьшается. Измерение спектров образцов для всех значений объемов во внешнем магнитном поле при комнатной температуре не привело к изменению формы линии спектра, который является суперпозицией трех квадрупольных дублетов – двух, соответствующих атомам Fe³⁺, и одного – Fe²⁺. Измерения мессбауэровских спектров образцов, полученных при концентрации n_{Fe(III)} = 100 мМ, показали, что увеличение объема от V₁ к V₃ приводит к уменьшению размера частиц. Кроме того. уменьшается относительная интенсивность компоненты спектра. соответствующая атомам Fe^{2.5+}, то есть уменьшается степень стехиометрии формирующихся частиц магнетита. Рентгенофазовый анализ также показал, что при увеличении объема степень стехиометрии, а также размер области когерентного рассеяния (т.е. размер частиц) уменьшаются (Табл. 1).

Таблица 1. Интенсивности парциальных спектров, соответствующих атомам $Fe^{2.5+}$ в структуре минерала, полученного в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus*, измеренные при T = 300 K. ($n_{Fe(III)} = 100$ мМ) и оценки размера частиц с использованием значений параметров мессбауэровского спектра и ширин дифракционных максимумов.

Объем	<i>RC</i> _{Fe2.5+} , %	<i>d</i> , nm	d, nm (XRD)
V_1	20.3±1.7	12.2±0.2	12.3±1.5
V_2	15.2±12.5	6.0±0.3	-
V_3	-	-	2.8±1.5

Мессбауэровские спектры образцов, полученных при концентрации $n_{\text{Fe(III)}} = 45 \text{ мM}$, измеренные при комнатной температуре, являются, как и в случае $n_{\text{Fe(III)}} = 10 \text{ мM}$, суперпозицией трех квадрупольных дублетов, при этом относительное содержание сидерита меньше – ~ 1 %. Измерение спектров во внешнем магнитном поле приводит к появлению суперпарамагнитной компоненты спектра (Рис. 4). Такое поведение спектра связано с увеличением магнитного момента формирующихся частиц магнитоупорядоченной фазы, а, следовательно, и размера частиц, что объясняется в рамках предложенного механизма.

Мессбауэровские исследования влияния дополнительного акцептора электронов антрахинона-2, 6-дисульфоната (хинон) на продукты бактериального преобразования при комнатной температуре показали, что при увеличении его концентрации наблюдается изменение формы линии спектра. Анализ параметров спектра показал, что происходит уменьшение размера частиц (Рис. 5). Хинон является синтетическим аналогом гуминовых веществ, которые могут связываться с атомами железа на поверхности магнетита. Поэтому хинон не дает частицам объединяться, что приводит к тому, что формируются частицы меньшего размера.



Рисунок 4. Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe в структуре минералов, полученных в процессе роста бактерий *G. ferrihydriticus* при различных объемах, доступных для биовосстановления (A - V₁, Б - V₃), измеренные при T = 300 K и во внешнем магнитном поле $B_{\text{ext}} = 1.03$ Tл. ($n_{\text{Fe(III)}} = 45$ мМ).

Для идентификации магнитоупорядоченной фазы были проведены мессбауэровские измерения в сильном магнитном поле (до 6 Тл) при низкой температуре (4.2 К). Анализ данных спектров показал, что магнитоупорядоченная фаза является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита, причем содержание атомов Fe^{2+} в этой фазе ~ 30%. Другими словами, формируются частицы магнетита с соотношением $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ близким к теоретическому значению – 2:1.



Рисунок 5. Зависимость размера частиц магнитоупорядоченной фазы от концентрации хинона в среде роста. А – повторность 1, Б – повторность 2.

Изучение влияния спирта и ацетона на продукты бактериального восстановления синтезированного ферригидрита ($n_{Fe(III)} = 100 \text{ мM}$) проводилось с помощью методов мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Анализ спектров, измеренных в широком диапазоне температур, позволил более точно провести оценку размера частиц (Рис. 6). Добавление спирта и ацетона к продуктам восстановления

синтезированного ферригидрита приводит к незначительному уменьшению формирующихся частиц магнетита: 11.4±0.5 нм – в случае образца без добавления спирта или ацентона, 10.8±0.5 нм – в случае добавления ацетона, и 11.2±0.5 нм – в случае добавления спирта. Форма линий спектров образца без добавления спирта или ацетона отличается от форм линий с добавлением. Это может быть связано с тем, что спирт и ацетон убирают молекулы воды с поверхности частиц, что приводит к уменьшению взаимодествия между ними.



Рисунок 6. Зависимость параметра *α* от обратной температуры для спектров образцов (слева); оценка размера частиц формирующейся магнитоупорядоченной фазы (справа): а – без добавления спирта или ацетона; б – с добавлением спирта; в – с добавлением ацетона.

Мессбауэровские исследования кинетики процессов преобразования синтезированного ферригидрита ($n_{Fe(III)} = 90$ мМ) бактерией *G. ferrihydriticus* показали, что увеличение времени культивации от 1 месяца до 30 месяцев приводит к тому, что увеличивается относительное содержание сидерита и атомов железа Fe^{2.5+} в структуре магнетита. Данное поведение может быть объяснено в рамках предложенного механизма бактериального преобразования ферригидрита.

Исследования кинетики процесса преобразования ферригидрита ($n_{\text{Fe(III)}} = 90 \text{ мM}$) бактерией *T. ferriacetica* показали, что увеличение времени культивации приводит к уменьшению относительной интенсивности парамагнитной компоненты спектра и увеличению интенсивности суперпарамагнитной, при этом содержание сидерита практически не изменялось (Рис. 7). Размер частиц магнитоупорядоченной фазы возрастал от 3.8 ± 0.8 нм до 10.1 ± 0.5 нм с увеличением времени культивации бактерии от 24 ч до 247 ч.

Для подтверждения наличия двухвалентных атомов железа в составе магнитоупорядоченной фазы были проведены мессбауэровские измерения при T = 4.8 К для образцов, полученных для времен культивации бактерии 24 ч и 247 ч. Было установлено, что при времени 24 ч в образцах содержится смесь ферригидрита и нестехиометрического магнетита и маггемита, а при времени 247 ч в образцах содержится только смесь нестехиометрического магнетита и маггемита.



Рисунок 7. Зависимость относительного содержания фаз в образцах в зависимости от времени культивации бактерии: FH – синтезированный ферригидрит, М – магнитоупорядоченная фаза, S – сидерит.

Во втором параграфе отражены результаты преобразования синтезированного ферригидрита бинарной культурой *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* и природных глауконита и биотита бинарной культурой *G. ferrihydriticus* и *C. Alkalicellulosi*.

Мессбауэровские спектры образцов, полученные в результате преобразования ферригидрита ($n_{\text{Fe(III)}} = 10 \text{ MM}$) бинарной культурой для двух времен культивации (7 и 21 день) являются спектрами парамагнитного типа. Увеличение времени культивации не приводит к значительному изменению формы линии спектра. Мессбауэровские спектры, являются измеренные при комнатной температуре, суперпозицией четырех квадрупольных дублетов, два из которых соответствует атомам Fe³⁺, а два других – атомам Fe^{2+} . Параметры одного из квадрупольных дублетов соответствуют атомам Fe^{2+} в структуре сидерита. Параметры второго квадрупольного дублета, соответствующего атомам Fe²⁺, близки к параметрам сидерита, однако значение квадрупольного расщепления больше. Параметры квадрупольных дублетов, соответствующих атомам Fe³⁺ отличаются от параметров, соответствующих атомам железа в структуре ферригидрита. Для идентификации сформированных фаз были проведены измерения при T = 4.8 K, которые показали, что в результате бактериального преобразования формируются три новых фазы: сидерит, гидрооксикарбонат и нестехиометричный магнетит (Рис. 8). Наличие гидрооксикарбоната в образцах было подтверждено методами ИКспектрометрии.

Мессбауэровские спектры образцов, полученных в результате преобразования ферригидрита ($n_{\rm Fe(III)} = 100$ мМ) бинарной культурой для двух времен культивации (7 и 21 день) являются суперпозицией трех зеемановских секстетов и одного квадрупольного дублета. Параметры квадрупольного дублета соответствуют атомам Fe²⁺ в структуре



Рисунок 8 Мессбауэровский спектр ⁵⁷Fe ялер В структуре минерала, полученного процессе роста В бактерий *G. ferrihydriticus* И A. alkalilacustris при содержании Fe(III) $n_{\text{Fe(III)}}=10 \text{ мM}$, измеренные при T = 4.8 K для времени культивации – 21 день.

сидерита. Измерение спектров при T = 4.8 К (Рис.

9) позволило идентифицировать магнитоупорядоченную как фазу смесь магнетита нестехиометрического (содержание атомов Fe²⁺ ~ 18 %) и маггемита. Для оценки размера частиц были проведены мессбауэровские измерения в диапазоне температур $T = 81 \div 300$ K, которые показали, что размеры частиц не при увеличении времени изменяются культивации от 7 дней $(11.7 \pm 0.5 \text{ нм})$ до 21 дня $(12.0 \pm 0.5 \text{ нм})$. Кроме того, наблюдается слабое увеличение относительного содержания сидерита в образцах от 11.9 ± 0.5 % до 16.9 ± 0.7 %, что

также объясняется в рамках предложенного механизма.



Рисунок 9 Мессбауэровский спектр ⁵⁷Fе в структуре минерала, ядер полученного процессе роста В бактерий *G. ferrihydriticus* A. alkalilacustris при содержании измеренный Fe(III) $n_{\text{Fe(III)}} = 100 \text{ MM},$ при *T* = 4.8 K.

Спектры ядер ⁵⁷Fe в структуре природных глауконита и биотита является суперпозицией четырех квадрупольных дублетов, два ИЗ которых соответствуют атомам Fe^{3+} , а два других Fe^{2+} . Наличие четырех неэквивалентных позиций связано с наличием транс- и цисоктаэдров, которые обусловлены ориентацией ОН-групп. В случае роста бактерии *G. ferrihydriticus* наблюдалось формирование магнитоупорядоченной фазы, поэтому модель анализа спектра состояла ДЛЯ из четырех квадрупольных дублетов и одного зеемановского

секстета, соответствующего формирующейся фазе. С целью более точного определения относительного содержания формирующейся фазы, мёссбауэровские спектры были измерены при T = 81 К.

В случае бактериального роста в среде с добавлением природного глауконита, параметры парциального спектра, соответствующего атомам железа в структуре этой фазы, $\partial = 0.44 \pm 0.02$ мм/с, $e = 0.01 \pm 0.02$ мм/с, $H_n = 495 \pm 2$ кЭ, соответствуют атомам Fe³⁺. При этом, в случае бинарной культуры *G. ferrihydriticus* и *C. Alkalicellulosi*, наблюдается формирование наибольшего количества магнитоупорядоченной фазы – $RC = 24.2 \pm 0.8$ %; В сравнении с ростом монокультуры *G. ferrihydriticus* с добавлением в среду культивации ацетата относительное содержание формирующейся магнитоупорядоченной фазы в образцах меньше – $RC = 16.2\pm1.9$ %. Однако, добавление микроцеллюлозы (в отсутствии ацетата) в среду роста монокультуры также приводит к формированию этой фазы ($RC = 18.7\pm1.2$ %). Это может быть обусловлено повышением ферментативной активности монокультуры. Низкотемпературные измерения (T = 4.8 K) позволили идентифицировать формирующуюся магнитоупорядоченную фазе, (Puc. 10). Параметры парциальных спектров, соответствующих этой фазе, $RC = 18.5\pm2.7$ %, $\partial = 0.40\pm0.01$ мм/с, $\langle e \rangle = -0.013\pm0.011$ мм/с, $H_n = 512\pm1$ кЭ, $RC = 4.4\pm2.4$ %, $\partial = 0.95\pm0.05$ мм/с, $\langle e \rangle = 0.15\pm0.04$ мм/с, $H_n = 494\pm3$ кЭ, близки к параметрам для атомов железа Fe³⁺ и Fe²⁺ в структурах магнетита и для атомов Fe³⁺ в структуре маггемита с замещениями титаном и алюминием [17, 18].



Рисунок 10. Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe в структуре минералов, полученных в результате взаимодействия глауконита: со средой культивации (верхний) и с бинарной культурой (нижний) (T = 4.8 K).

В случае бактериального роста в среде с добавлением природного глауконита, параметры парциального спектра, соответствующего атомам железа в структуре этой фазы – $\partial = 0.44 \pm 0.04$ мм/с, $\langle e \rangle = 0.02 \pm 0.04$ мм/с, $H_n = 493 \pm 3$ кЭ, соответствуют атомам Fe³⁺. В случае роста бинарной культуры *G. ferrihydriticus* и *C. alkalicellulosi* или монокультуры *G. ferrihydriticus* с добавлением в среду культивации микроцеллюлозы, наблюдается формирование магнитоупорядоченной фазы с практически одинаковым относительным содержанием – $RC = 9.5 \pm 1.0$ %. В сравнении с ростом монокультуры с

добавлением в среду культивации ацетата относительное содержание формирующейся магнитоупорядоченной фазы выше – *RC* = 12.1±0.7 %.

Низкотемпературные измерения (T = 4.8 K)позволили идентифицировать формирующуюся магнитоупорядоченную фазу (Рис. 11). Поскольку относительное содержание магнитоупорядоченной фазы достаточно мало, для обработки была взята разность между двумя спектрами образцов: биотита в среде роста и биотита после преобразования бинарной культурой (Рис. 11). Для полученного разностного спектра было восстановлено распределение сверхтонкого магнитного поля В области расположения ядра ⁵⁷Fe. В результате были определены следующие параметры мессбауэровского спектра: $\partial = 0.49 \pm 0.11$ мм/с, $e = -0.004 \pm 0.054$ мм/с, $H_n = 512 \pm 11$ кЭ. Эти параметры, как и в случае глауконита, близки к параметрам спектра атомов железа в маггемите или магнетите с возможным замещением атомами алюминия или титана.



Рисунок 11. Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe в структуре минералов, полученных в результате взаимодействия биотита: со средой культивации (а) и с бинарной культурой (б) (слева); разность между спектрами (а) и (б) и распределение сверхтонкого магнитного поля в области расположения ядра ⁵⁷Fe (слева) (T = 4.8 K).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Впервые методами мессбауэровской спектроскопии исследованы продукты преобразования синтезированного ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) при различной концентрации ферригидрита и антрахинона-2,6дисульфоната (хинона) в минеральной среде роста, а также кинетика процессов преобразования ферригидрита бактерией *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (Z-0531) и бактерией *Thermincola ferriacetica* (Z-0001). В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Минеральным осадком продукта преобразования бактерией *G. ferrihydriticus* являются сидерит и смесь нестехиометрического магнетита и маггемита, в структуре которой магнитные моменты имеют неколлинеарную ориентацию.

2. Уменьшение концентрации ферригидрита приводит к уменьшению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита, а также к увеличению относительного содержания сидерита.

3. Изменение объема минеральной среды, доступного бактерии *G. ferrihydriticus* для преобразования, приводит либо к уменьшению, либо к увеличению размера формирующихся частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита в зависимости от концентрации ферригидрита, что обусловлено различным количеством бактериальных клеток, приходящихся на единицу поверхности частиц восстанавливаемого бактерией минерала.

4. Увеличение концентрации хинона в среде роста бактерии *G. ferrihydriticus* приводит к уменьшению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита от 12 нм до 6 нм.

5. Увеличение времени культивации бактерии *G. ferrihydriticus* от 1 месяца до 30 месяцев приводит к увеличению степени стехиометрии формирующихся частиц магнетита в смеси с маггемитом.

6. В результате восстановления атомов железа в структурах ферригидрита бактерией *T. ferriacetica* формируются сидерит и смесь нестехиометрического магнетита и маггемита. При этом увеличение времени культивации от 24 ч до 247 ч приводит к увеличению размера частиц смеси нестехиометрического магнетита и маггемита.

Впервые проведены мессбауэровские исследования продуктов преобразования синтезированного ферригидрита при совместном росте бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Anaerobacillus alkalilacustris* (штамм Z-0521), а также природных глауконита и биотита при совместном росте бактерий *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (штамм Z-0531) и *Clostridium alkalicellulosi* (штамм Z-7026). В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Совместный рост бактерий *G. ferrihydriticus* и *A. alkalilacustris* при концентрации ферригидрита $n_{Fe(III)} = 10$ мМ приводит к формированию сидерита и гидрооксикарбоната железа; при $n_{Fe(III)} = 100$ мМ – к формированию смеси нестехиометрического магнетита и маггемита с размером частиц ~ 10 нм, а также сидерита.

22

2. Восстановление трехвалентных атомов железа в структурах природных глауконита и биотита бактерией *G. ferrihydriticus* приводит к образованию магнитоупорядоченной фазы, которая является смесью нестехиометрического магнетита и маггемита.

3. При совместном росте бинарной культуры *G. ferrihydriticus* и *C. alkalicellulosi* в среде, содержащей природный глауконит, относительное содержание формирующейся магнитоупорядоченной фазы больше, чем в случае роста монокультуры *G. ferrihydriticus*.

Цитируемая литература:

- Балашов В.В., Заварзин Г.А. Анаэробное восстановление окисного железа водородной бактерией //Микробиология. – 1979. – Т. 48. – №. 5 – С. 773.
- Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L.Jr., Phillips E.J.P. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism //Nature. 1987. T. 330. №. 6145. C. 252.
- Konhauser K.O., Hamade T., Raiswell R., Morris R.C., Ferris F.G., Southam G., Canfield D.E. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? //Geology. 2002. T. 30. №. 12. C. 1079.
- Neuberger T., Schopf B., Hofmann H., Hofmann M., Rechenberg B. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – T. 293. – №. 1. – C. 483.
- Madden A.S., Swindle A.L., Beazley M.J., Moon J., Ravel B., Phelps T.J. Long-term solid phase fate of co-precipitated U(VI)-Fe(III) following biological iron reduction by *Thermoanaerobacter* //American Mineralogist. – 2012. – T. 97. – №. 10. – C. 1641.
- Veeramani H., Alessi D.S., Suvorova E.I., Lezama-Pacheco J.S., Stubbs J.E., Sharp J.O., Dippon U., Kappler A., Bargar J.R., Bemier-Latmani R. Products of abiotic U(VI) reduction by biogenic magnetite and vivianite //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – T. 75. – №. 9. – C. 2512.
- Cutting R.S., Coker V.S., Telling N.D., Kimber R.L., Pearce C.I., Ellis B.L., Lawson R.L., Lann G., Pattrick A., Vaughan D.J., Arenholz E., Lloyd J.R. Optimizing Cr(VI) and Tc(VIII) remediation through nanoscale biomineral Engineering //Envirom. Sci. Technol. – 2010. – T. 44. – №. 7. – C. 2577.
- Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию: учебное пособие. М.: книжный дом «Университет». – 2001.– 256с.
- Zavarzina D.G., Kolganova T.V., Boulygina E.S., Kostrikina N.A., Tourova T. P., Zhilina T.N. *Geoalkalibacter ferrihydriticus* gen. nov. sp. nov., the first alkalaphilic representive of the family *Geobacteracea*, isolated from a soda lake //Microbiology. – 2006 – T. 75. – №. 6. – C. 673.

- 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. 2009 T. 78. №. 6. C. 723.
- Жилина Т.Н., Кевбрин В.В., Турова Т.П., Лысенко А.М., Кострикина Н.А., Заварзин Г.А. *Clostridium Alkalicellulosi sp. nov.* – обигатно алкалофильный целлюлозолитик из содового озера прибайкалья //Микробиология. – 2005 – Т. 74. – №. 5. – С. 642.
- 12. Zavarzina D.G., Sokolova T.G., Tourova T.P., Chernyh N.A., Kostrikina N.A., Bonch-Osmolovskaya E.A. Thermincola ferriacetica sp. nov., a new anaerobic, thermophilic, facultatively chemolithoautotrophic bacterium capable of dissimilatory Fe (III) reduction //Extremophiles. 2007. T. 11. № 1. C. 1.
- Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting //MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE-2012: Proceedings of the International Conference MSMS-12. – AIP Publishing, 2012. – T. 1489. – №. 1. – C. 178.
- 14. Jones D.H., Srivastava K.K.P. Many-state relaxation model for the Mossbauer spectra of superparamangnets //Physical Review B. 1986. T. 34. №. 11. C. 7542.
- Bodker F., Morup S., Linderoth S. Surface effects in metallic iron nanoparticles //Physical Review Letters. – 2007. – T. 72. – №. 2. – C. 282.
- 16. Tronc E., Belleville P., Jolivet J.-P., Livage J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption //Langmuir. 1992 T. 8. №. 1. C. 313.
- 17. Da Costa G.M., De Grave E., Vandenberghe R.E. Mossbauer studies of magnetite and Alsubstituted maghemites //Hyperfine Interactions. – 1998 – T. 117. – №. 1-4. – C. 207.
- Ballet O., Coey J.M.D. Magnetic properties of sheet silicates; 2:1 Layer minerals //Phys. Chem. Minerals. – 1982 – T. 8. – №. 5. – C. 218.
- Minai Y., Nakamura Y., Tominaga T., Porg C.W., Watts A.B. A Mossbauer Study of Oceanic Sediments from Site 612, Deep Sea Drilling Project, Leg 951 //Earthquake chemistry: collectrd papers. – 1988 – T. 1. – C. 359.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

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. – Т. 74. – №. 3. – С. 433.

2. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Nazarova K.A., Shapkin A.A., Zhilina T.N., Zavarzina D.G. Mössbauer study of formation of iron oxides and carbonate by dissimilatory alkaliphilic bacterium //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – T. 217. – N_{\odot} . 1. – C. 012055.

3. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Nazarova K.A., Shapkin A.A., Zhilina T.N., Zavarzina D.G., Lančok A., Kohout J. Investigations of iron minerals formed by dissimilatory alkaliphilic bacterium with 57Fe Mössbauer spectroscopy //MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE—2010. – AIP Publishing, 2010. – T. 1258. – №. 1. – C. 68.

4. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Shapkin A.A., Zhilina T.N., Zavarzina D.G. Reduction of amorphous Fe (III)-hydroxide by binary microbial culture, a Mössbauer study //Hyperfine Interactions. – 2010. – T. 197. – №. 1-3. – C. 325.

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 Geoalkalibacter ferrihydriticus при росте на манните, pH 9.5 //Микробиология. – 2011. – Т. 80. – №. 6. – С. 731.

6. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Shapkin A.A., Zavarzina D.G., Zhilina T.N. Mössbauer study of dissimilatory reduction of iron contained in glauconite by alkaliphilic bacteria //Hyperfine Interactions. – 2012. – T. 208. – N_{2} . 1-3. – C. 85.

 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. – 2012. – T. 190. – C. 721.

8. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Shapkin A.A., Starokurov Yu.V., Kazakov A.P., Zavarzina D. G., Zhilina T.N., Lancok A. Kohout J. Mössbauer study of biogenic formation processes of iron minerals //MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE-2012: Proceedings of the International Conference MSMS-12. – AIP Publishing, 2012. – T. 1489. – N_{\odot} . 1. – C. 95.

9. Шапкин А.А., Чистякова Н.И., Русаков В.С., Жилина Т.Н., Заварзина Д.Г. Мёссбауэровские исследования процесса бактериального восстановления железа в природных биотите и глауконите //Известия РАН, Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – №. 6. – С. 812.