

ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА НА ЦЕОЛИТОВОЙ МАТРИЦЕ

Л.М. Кондратьева, Е.М. Голубева*

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680063, Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65, Россия

** Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, 680063, Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65, Россия*

Приведены результаты двухгодичного эксперимента по исследованию процессов, происходящих на различных биогеохимических барьерах с участием железомарганцевых бактерий. Анализ образцов экспериментальных загрузок проводили на электронном микроскопе (EVO-40HV, Carl Zeiss), а также на рентгеновском дифрактометре (Rigaku MiniFlexII). Показано, что в искусственных условиях на природных цеолитах при наличии железосодержащих подземных вод и биомассы железомарганцевых бактерий возможно формирование биоминерала гетита.

Биогеохимические процессы, биоминералообразование, гетит, цеолит, железомарганцевые бактерии.

FORMATION OF IRON MINERALS ON ZEOLITE MATRIX

L.M. Kondratyeva and E.M. Golubeva

We present results of a two-year research experiment on the processes involving iron–manganese bacteria at different biogeochemical barriers. Analysis of experimental samples was carried out on a scanning electron microscope (EVO-40HV, Carl Zeiss) and an X-ray diffractometer (Rigaku MiniFlexII). It is shown that goethite can form in vitro in the presence of iron-containing groundwater and iron–manganese bacteria.

Biogeochemical processes, biomineralization, goethite, zeolite, iron–manganese bacteria

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования взаимодействия подземных вод с горными породами показали, что для системы вода—порода характерно равновесно-неравновесное состояние, при котором изменяется состав воды и формируется вторичный минеральный комплекс [Шварцев и др., 2007]. Однако в генезисе рудообразования необходимо учитывать не только физико-химические процессы, но и роль живого вещества. Подавляющее большинство предыдущих исследований природных минералов было сосредоточено на петрологической и геохимической характеристиках. Важная информация получена при учете микробиологических процессов в древних и современных отложениях. Установлено, что некоторые наноразмерные структуры пород похожи на окаменелые бактерии [Cosmidis et al., 2013].

В исследованиях [Bogush et al., 2013] на примере озерных сапропелей показана активная трансформация ОВ с образованием органоминеральных комплексов и биогенных кристаллов. Установлена существенная роль биогенного фактора в образовании минералов в системе торфяных болот [Бобров и др., 2011]. Образование вивианита — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ — на дне водоемов связывают с вовлечением железа и фосфора в процессы седиментации и активностью микроорганизмов [Cosmidis et al., 2014].

Формирование биоминералов происходит в результате жизнедеятельности микроорганизмов, которые изменяют структуру материнской породы. Образование минералов в органической матрице происходит двумя путями. В первом случае минеральная фаза развивается в окружающей среде из насыщенного раствора, содержащего необходимые ионы, а живые организмы участвуют в локализации минерального осадка. При биологически контролируемой минерализации минеральная фаза развивается под непосредственным и постоянным воздействием организма. При этом минеральный осадок не только локализуется, но и получает уникальные кристаллические свойства, которые обычно не развиваются при осаждении из насыщенного раствора ионов. Форма, размер и ориентация кристаллов зависят от присутствующих органических веществ (биоморф) и находятся под контролем бактериальных клеток [Вотяков и др., 2007; Cosmidis и др., 2013].

На примере биогенного минералообразования золота показано, что микроорганизмы, наряду с физико-химическими факторами воздействия, служат биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации металлов [Куимова, Моисеенко, 2006].

Наиболее распространенным в земной коре является окисленное железо в трехвалентном состоянии, находящееся в нерастворимой форме. Существует гипотеза, что железо и фосфор значительно пов-

лияли на биологическую продуктивность древних водных экосистем и были ключевыми регуляторами изменения климата в масштабах геологического времени [Cosmidis et al., 2014]. Биогеохимический цикл железа неразрывно связан с органическими веществами. Присутствие и устойчивость Fe (II) или Fe (III) в комплексах с растворимыми органическими веществами определяют подвижность и биологическую доступность Fe в наземных и водных экосистемах [Bhattacharyya et al., 2013].

В настоящее время проводятся исследования по изучению распространения железа в эпиконтинентальных и океанических осадках разного возраста для определения его происхождения (космического или земного) и выявления связей с метаморфизмом пород, вулканической активностью и жизнедеятельностью бактерий [Лукин, 2006; Печерский и др., 2013а,б].

Оксиды железа и железосодержащие глинистые минералы, которые широко распространены в почвах и отложениях, используются в метаболизме Fe (III)-редуцирующих бактерий [Kostka et al., 2002; Zachara et al., 2002; Kappler, Straub, 2005]. Локальная аккумуляция нерастворимых форм железа в природных системах может свидетельствовать о микробиологической активности [Потехина, 2006]. Окисление Fe (II) бактериями приводит к образованию минералов Fe (III) с различной кристаллической решеткой [Larese-Casanova et al., 2010]. Большую роль в образовании железосодержащих минералов играют присутствующие соли. Например, окисление Fe (II) в присутствии NaCl, CaCl₂, MgCl₂ приводит к образованию псевдолипидокроцита (γ -FeOOH). Однако, если в среде содержится As (V), доминирующим продуктом является гидроксид железа [Van Genuchten et al., 2014].

Факторы, контролирующие формирование биоминералов, до сих пор недостаточно изучены. На примере бактерий *Shewanella putrefaciens* CN32 было показано, что лимитирующими факторами редукции железа могут выступать арсенаты, фосфаты, силикаты, цитраты, гуминовые вещества и экстрацеллюлярные полимеры [O'Loughlin et al., 2010]. На осаждение Fe (III) влияет сочетание абиотических и биотических процессов, которые приводят к образованию низкокristаллических гидроксидов, ферригидритов, гетита, лепидокрокита, магнетита и так называемых минералов green rust и Fe (III)-фосфаты (табл. 1).

Микроорганизмы определяют динамику геохимического цикла железа и особенности накопления этого рудообразующего элемента [Захарова, 2007]. Наблюдаемое разнообразие железосодержащих минералов может быть результатом различных механизмов энзиматического окисления Fe (II), особенностей взаимодействия бактериальной клетки и соединений железа, а также обуславливается геохимическими условиями среды [Hallberg, Ferris, 2004]. Экспериментально показано, что магнетит может быть продуктом диссимиляторной редукции Fe (III), в которой принимают участие иммобилизованные бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1, способные синтезировать экстрацеллюлярные полимеры [Coker et al., 2012].

В подземной гидросфере восстановление Fe (III) до Fe (II) может происходить биологическим или химическим путем. При окислении органических веществ (ОВ) железоредуцирующими бактериями, Fe (III) служит терминальным акцептором электронов [Bonneville et al., 2004]. Взаимодействию бактериальных клеток с оксидами железа в последнее время уделяется много внимания в связи с всесторонним изучением механизмов образования вторичных биоминералов. Термин «биоминерал» означает не только механизм его образования при участии живой клетки, но и его специфический состав — наличие минеральной и органической компонент. Многие биоминералы представляют собой агрегаты кристаллов, разделенных органической матрицей [Киселева, 2007]. Известна способность биоминералов накапливать и сохранять примеси микроэлементов, воздействию которых подвергается организм [Вотяков и др., 2007].

Таблица 1. Некоторые железосодержащие минералы и их формулы

Название минерала	Формула	Тип минерала	Источник
Гетит	FeOOH + H ₂ O	Гидроксид	[Miot et al., 2009b; Hohmann et al., 2010]
Вивианит	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8 H ₂ O	Фосфаты	[Miot et al., 2009a]
Ферригидрит	2,5Fe ₂ O ₃ ·2FeOOH·2,6H ₂ O	Смесь гидроксидов и оксидов	[Lack et al., 2002; Kennedy et al., 2003]
Лепидокрокит	FeOOH, с примесью MnO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO, MgO	Гидроксид	[Kappler, Newman, 2004]
Магнетит	FeO·Fe ₂ O ₃ с примесью MnO, Al ₂ O ₃ , ZnO, Cr ₂ O ₃ , MgO	Оксиды железа	[Chaudhuri et al., 2001]
Сидерит	FeCO ₃	Карбонаты	[Шварцев и др., 2007]
Green rust	Fe(II)–Fe(III)-гидроксиды	Гидроксиды	[Chaudhuri et al., 2001; Croal et al., 2004]

Получены убедительные экспериментальные данные с привлечением современных методов (рентгеновская дифрактометрия, конфокальная электронная микроскопия), подтверждающие важную роль бактериальных клеток в образовании таких минералов, как магнетит, гетит и сидерит [Fredrickson et al., 2003; Salas et al., 2010]. Доказано, что механизмы образования кристаллических железосодержащих минералов зависят от количества бактериальных клеток и характера образования бактериальных агрегатов. Новые данные в области биогеохимии минералообразования приближают нас к всестороннему пониманию факторов формирования полезных ископаемых при участии плотных бактериальных суспензий [Zegeye et al., 2010]. Авторы считают, что электронное сканирование структуры бактериоминеральных агрегатов имеет важное значение для понимания механизмов образования биопленок и биоминералов.

Основная задача наших исследований состояла в сравнительном анализе способности различных микробных сообществ осуществлять переход железа из растворенного состояния в нерастворенную форму. Для сравнения были использованы: бактериобентос р. Амур, гранулы препарата фирмы «Arcadis» с иммобилизованными железомарганцевыми бактериями (ЖМБ) и биомасса ЖМБ, выделенных из подземных вод Тунгусского месторождения в Приамурье.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для экспериментального моделирования были использованы делительные воронки емкостью 250 мл (прототип «колонки Виноградского»), которые были заполнены различными природными и искусственными субстратами: песок ($d = 1$ мм); цеолит ($d = 3$ мм) Чугуевского месторождения, промытый водой и прокаленный в сушильном шкафу при 110 °С; донные отложения из р. Амур, представленные песком и мелкой галькой ($ДО_{ж}$). Для стимулирования биогеохимических процессов были использованы препарат фирмы «Arcadis» («черный песок» — ЧпАр) в виде гранул ($d = 2—3$ мм) и биомасса ЖМБ из накопительной культуры, которая была получена при культивировании инокулята из подземных вод Тунгусского месторождения в жидкой среде Бромфильда со стальной проволокой в качестве источника железа.

Было заложено 9 экспериментальных колонок, в которых моделировали разные варианты биогеохимических барьеров из различных сочетаний минеральных загрузок (рис. 1, 2). Для заполнения порового пространства загрузочного материала использовали два варианта растворов. В колонки № 1, 2, 6 и 7 заливали раствор $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + MnSO_4 \cdot 5H_2O$; в колонки № 4, 5, 8 и 9 — раствор $FeSO_4 \cdot 7H_2O + MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Содержание Fe и Mn в приготовленных растворах составляло 3 и 1 мг/л. Длительность эксперимента составляла 2 года при комнатной температуре ($20—23$ °С) и условиях естественного чередования режима освещенности.

В завершение эксперимента через колонки было пропущено по 1 л стерильной дистиллированной воды. Содержание общего железа и марганца в промывных водах определяли методом ICP масс-спектрометрии. Исследование образцов загрузок проводили на электронном микроскопе (EVO-40HV, Carl Zeiss). Для обеспечения необходимой электронной проводимости осуществляли напыление тонким слоем платины. Изображения различных структур получали в режиме вторичных электронов. Для определения элементного состава использовали кремний-дрейфовый рентгеновский детектор X-MAX 80 мм².

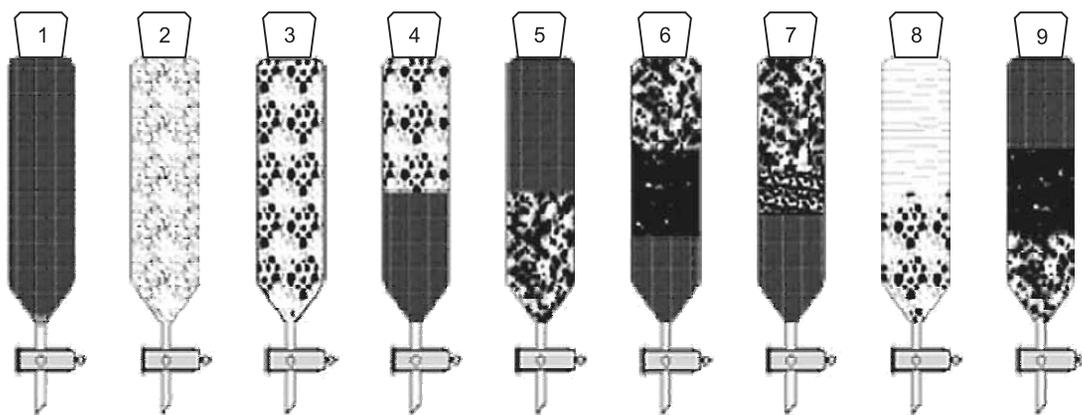


Рис. 1. Схема заполнения колонок.

1 — песок, 2 — прокаленные донные отложения ($ДО_{с}$), 3 — донные отложения ($ДО_{ж}$), 4 — $1/2$ $ДО_{ж}$ + $1/2$ песок, 5 — $1/2$ песок + $1/2$ цеолит, 6 — $1/3$ цеолит + $1/3$ черный песок (ЧпАр) + $1/3$ песок, 7 — $1/3$ цеолит + $1/3$ биомасса (ЖМБ) + $1/3$ песок, 8 — $1/2$ вода + $1/2$ $ДО_{ж}$, 9 — $1/3$ песок + $1/3$ ЧпАр + $1/3$ цеолит.

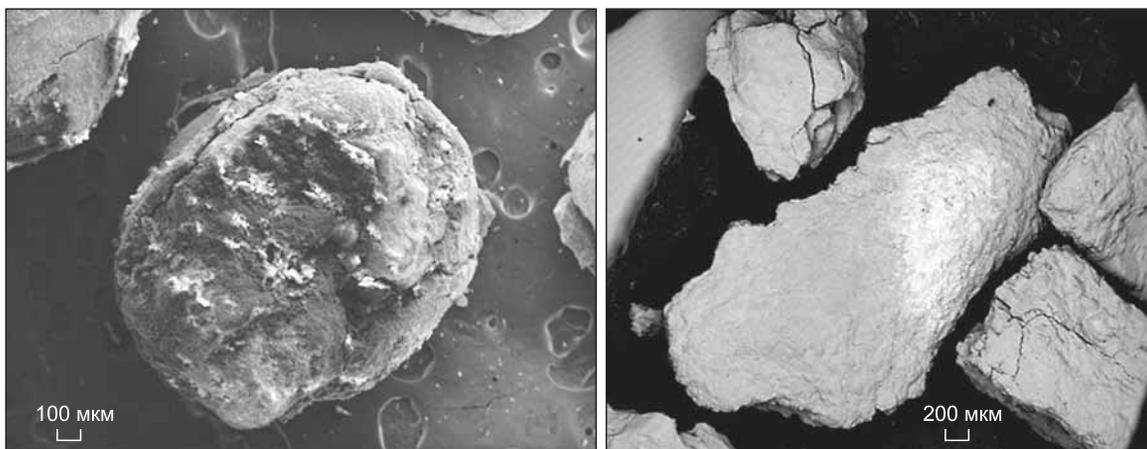


Рис. 2. Исходное состояние загрузочного материала: частицы препарата «Arcadis» (слева) и частицы цеолита (справа).

Исследование кристаллической структуры биоминерала, образовавшегося в ходе эксперимента, проводили методом рентгеноструктурного анализа с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlexII. Идентификация кристаллических фаз, содержащихся в образце, проведена с использованием программы PDXL Qualitative Analysis (качественный анализ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Через 2 года в промывных водах из порового пространства колонки № 7 общая численность гетеротрофных бактерий и других функциональных групп бактерий (железомарганцевых и сульфатредуцирующих) была минимальной. Максимальная численность микробного населения была установлена в колонке № 4, в которой в качестве загрузки использовали песок и донные отложения р. Амур с развивающимися бентосными микроорганизмами. Следует отметить, что на первом этапе эксперимента через 10 сут численность микроорганизмов в промывных водах в колонке № 7 также была минимальной по сравнению с другими колонками. Это можно объяснить бактериальной адгезией железомарганцевых бактерий на частицах цеолита или началом формирования биопленки.

Цеолиты выступали в качестве эффективной матрицы для сложных биогеохимических процессов, в которых одновременно сочетались сорбция ионов железа и бактериальная адгезия. В результате модельных экспериментов [Кондратьева и др., 2012] установлено, что высокая численность сульфатредуцирующих и денитрифицирующих бактерий (индикаторы доминирования анаэробных процессов) наблюдалась в промывных поровых водах в колонке № 6, где в качестве субстратов использовали цеолит, препарат «Arcadis» и песок. Однако в колонках № 4 и 6 использованные загрузки находились в рыхлом состоянии. На рис. 3 представлены электронные изображения и энергодисперсионные спектры, характеризующие состав использованного гранулированного препарата «Arcadis» с иммобилизованными железомарганцевыми бактериями. Адсорбция химических элементов на первой стадии эксперимента была обусловлена губчатым строением частиц препарата.

Широкий набор химических элементов был обнаружен в локусах, похожих на бактериальные клетки (см. рис. 3, слева). В этих палочковидных образованиях преобладали сера и кальций, тогда как в окружающем их рыхлом матриксе железо, марганец и алюминий. Встречались также крупные кристаллы правильной формы с параллельными гранями (см. рис. 3, справа). Вклад железа и марганца в их состав был незначительным (0.22 % и 0.77 % атомного веса соответственно). Кроме углерода и кислорода основную долю составляли сера (6.75 %) и кальций (5.23 %). Элементный анализ гладкой поверхности цеолита (рис. 4) был представлен следующим составом (% атомного веса): С — 28.94; О — 54.82; Na — 0.30; Al — 2.11; Si — 12.21; Cl — 0.09; K — 1.31; Fe — 0.22. Зернистый фон по элементному составу мало отличался, кроме некоторого увеличения содержания железа в мелких зернистых структурах до 0.48 % при отсутствии в них натрия и хлора. Вполне вероятно, что это зерна гидроксидов железа. Поверхность препарата «Arcadis» была интенсивно структурирована ярко выраженной бактериальной адгезией.

На биогеохимическом барьере между цеолитом и песком при участии ЖМБ сформировалось плотное, ярко-охристое, кристаллическое образование на весь диаметр колонки, которое с трудом разби-

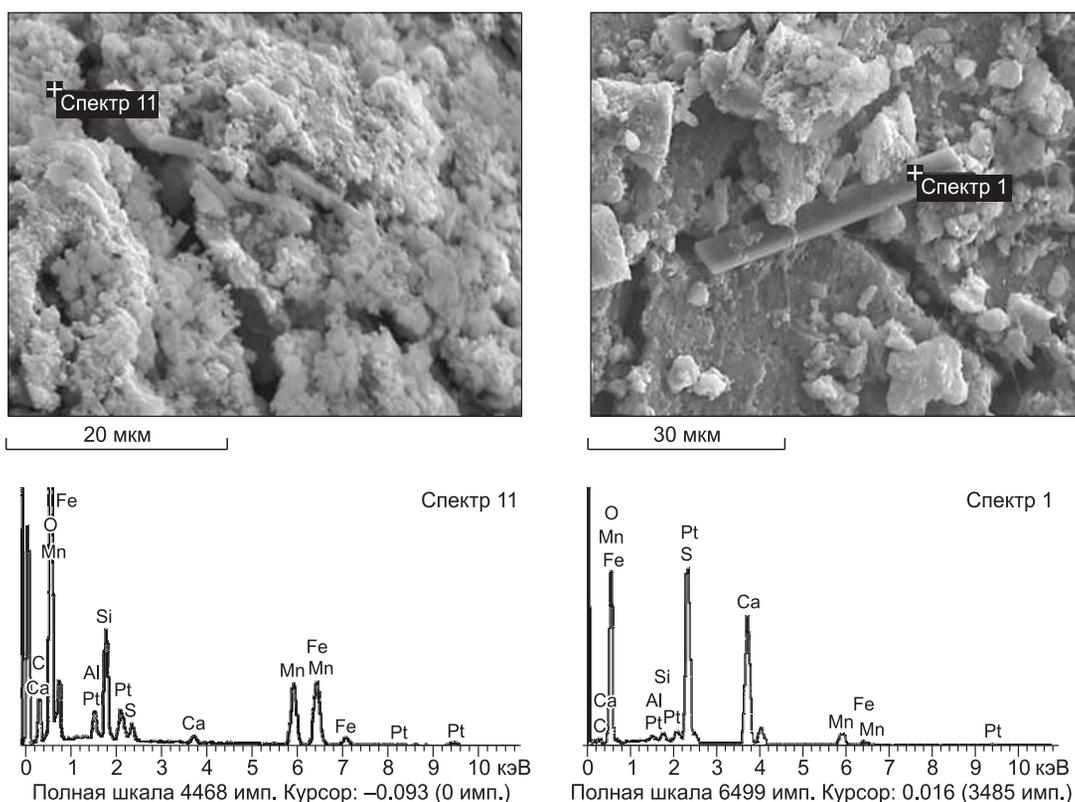


Рис. 3. Электронное изображение различных участков поверхности частиц препарата «Arcadis» из колонки № 6.

лось на части. В других колонках такого эффекта не наблюдали. В результате электронной микроскопии препаратов было установлено существенное преобразование элементного состава поверхности цеолита при участии биопленок бактерий, которые способствовали образованию нерастворимых гидратов оксида железа. На электронной фотографии (рис. 5) хорошо различимы отдельные глобулы и трубчатые структуры. Они имеют сходство с инкрустированными железом «чехлами», в которые обычно заключены клетки хемогетеротрофных бактерий родов *Leptothrix* и *Sphaerotilus*. После их отмирания этот «чехол» может составлять основу для образования биоминералов железа и железомарганцевых конкреций.

Проведенный сравнительный анализ элементного состава различных фрагментов кристаллических образований из колонки № 7 показал, что максимальное содержание железа было характерно для остатков бактериальных «чехлов» (табл. 2). Элементный состав кристаллических структур существенно отличался от состава цеолита из верхнего неспрессованного слоя, где происходила только химическая сорбция ионов железа.

На некоторых частицах цеолита, с охристым налетом, при микроскопировании были обнаружены глобулы, но содержание железа в них было значительно ниже. Следует обратить внимание на различие

Таблица 2. Элементный состав структурированных кристаллических образований в контактной зоне цеолит—песок в колонке № 7

Спектр фрагментов	Атомный вес элементов, %							
	C	O	Al	Si	S	Fe	Ca	H
Спектр 1, чехол	17.56	66.69	0.31	0.99	—	14.45	—	—
Спектр 2, чехол	12.98	47.41	0.47	1.25	—	37.89	—	—
Спектр 3, чехол	11.43	63.09	0.94	3.07	0.91	20.38	—	—
Спектр 7, фон	17.05	67.19	0.69	2.61	0.68	11.60	0.09	—
Глобулы	12.25	69.57	3.39	9.75	—	4.08	0.34	—
Цеолит	10.87	72.52	1.05	15.18	—	0.11	0.06	—
Гетит	—	6.76	—	—	—	62.86	—	3.38

элементного состава для представленных спектров. Так, спектры 3 и 7 отличаются от спектров 1 и 2 присутствием серы. Это может быть показателем не только концентрирования гидроксидов железа, но и последующим образованием биогенного сульфида железа. Такие процессы могут осуществляться только комплексными микробными сообществами, состоящими из железоредуцирующих и сульфатредуцирующих бактерий [Bongoua-Devisme et al., 2013].

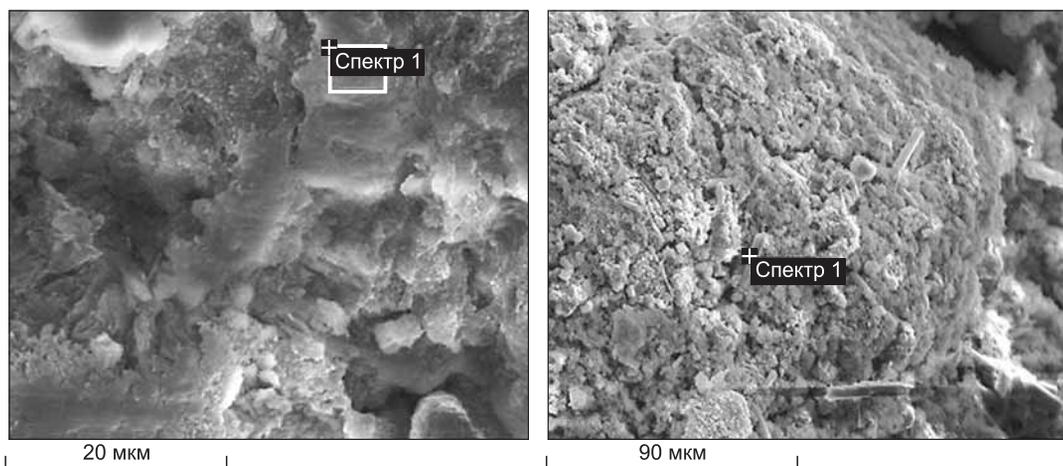


Рис. 4. Поверхность частицы цеолита без видимых изменений из верхнего слоя колонки 7 (слева) и частица препарата «Arcadis» (справа) из колонки 6 в конце эксперимента.

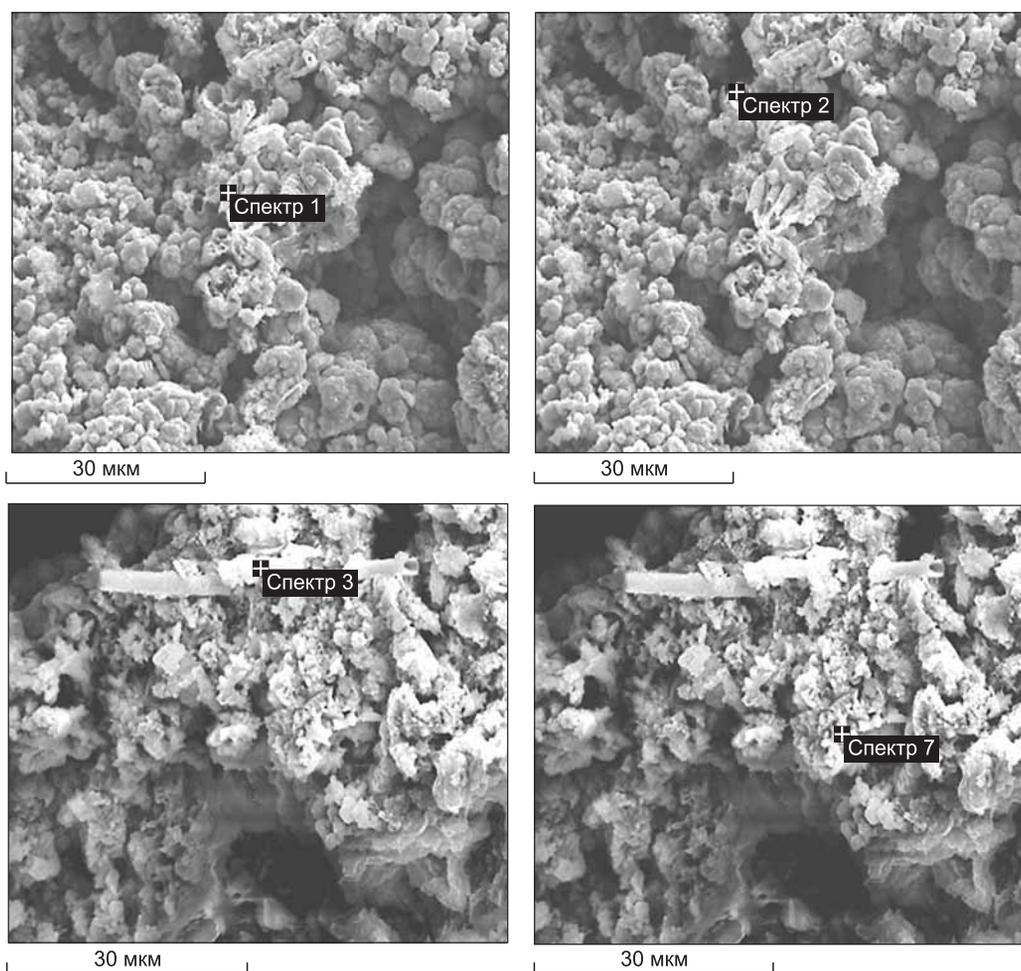


Рис. 5. Электронное изображение различных участков кристаллических образований из колонки № 7.

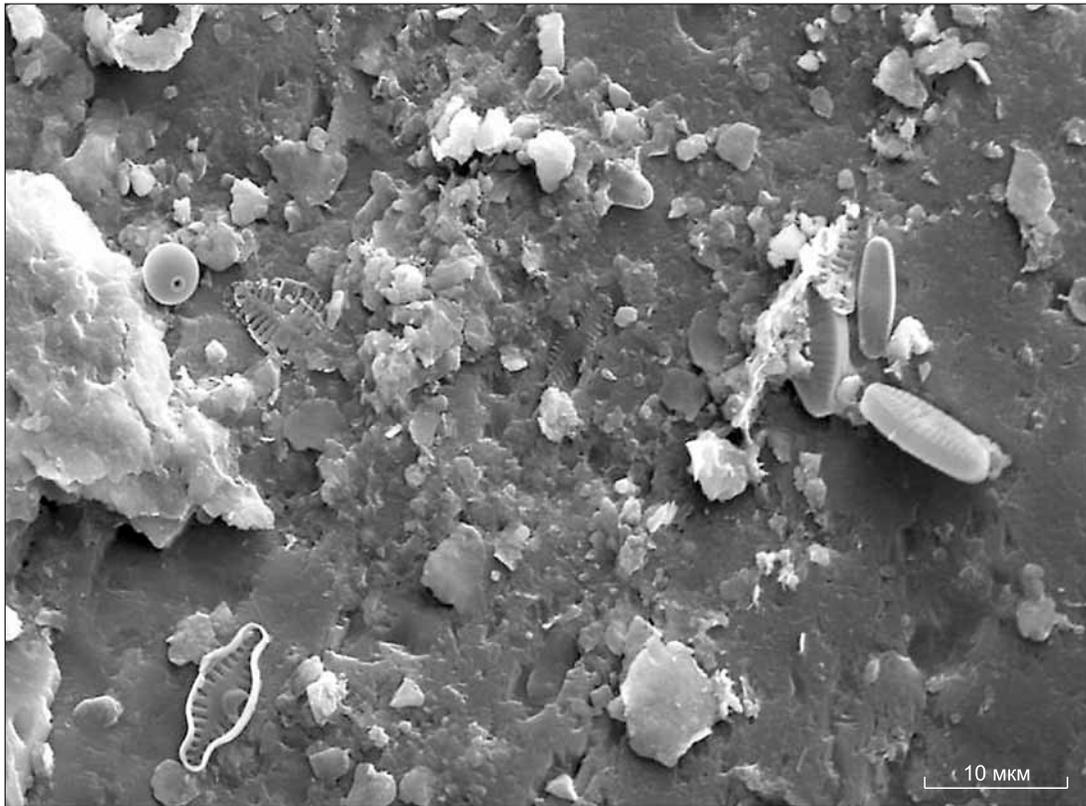
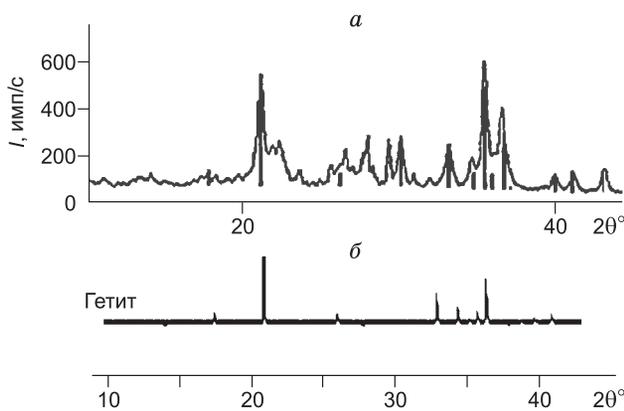


Рис. 6. Электронное изображение поверхности частицы цеолита, отобранной в колонке 4 из контактной зоны с донными отложениями.

Химический анализ промывных вод из колонки № 7 на первом этапе эксперимента (10 сут) и спустя 2 года показал значительное снижение содержания растворимых ионов: концентрация железа снизилась в 1900 раз, а марганца — в 450 раз.

Первые этапы формирования биоминералов связаны с образованием наногетерогенных сфероидов, имеющих неплотную структуру в виде сгустков различной степени уплотнения. Так, известны случаи обнаружения сульфидов железа в залежах угля, которые представлены как отдельными микрозернами, так и фрамбоидами — глобулами размером 10—20 мкм агрегатно-микросталлического строения [Рождествина, Сорокин, 2010]. Аналогичные структуры были обнаружены нами в колонке № 7 в переходной зоне между цеолитами и песком при участии биомассы железомарганцевых бактерий.

В других вариантах эксперимента такого ярко выраженного кристаллообразования не обнаружено, хотя встречались бактериальные клетки с высоким содержанием железа. Например, в колонке № 4 присутствовали многочисленные структурированные образования в виде глобул различного размера и представители бактериобентоса. В течение эксперимента в этой колонке с освещенной стороны наблюдалось развитие водорослей, которые могли поставлять органическое вещество для развития гетеротрофных бактерий. На рис. 6 представлено электронное изображение диатомовых водорослей на разных стадиях развития, включая остатки кремниевого скелета. Однако в присутствии диатомовых водорослей и сопутствующего гетеротрофного сообщества микроорганизмов концентрирования железа и образования биоминералов не установлено.



На рис. 6 представлено электронное изображение диатомовых водорослей на разных стадиях развития, включая остатки кремниевого скелета. Однако в присутствии диатомовых водорослей и сопутствующего гетеротрофного сообщества микроорганизмов концентрирования железа и образования биоминералов не установлено.

Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма образовавшегося биоминерала (а) и эталонная дифрактограмма гетита (б).

Можно предположить, что только в колонке № 7 при внесении инокулята железомарганцевых бактерий на поверхности частиц цеолита, которые выполняли функцию матрицы для адгезии бактериальных клеток, происходили биогеохимические процессы образования железосодержащих биоминералов. Согласно данным [Шварцев и др., 2007], по мере увеличения времени взаимодействия воды с горными породами первыми формируются гидроксиды железа и марганца. При активном развитии восстановительных условий и участии достаточного количества сульфатредуцирующих бактерий складываются предпосылки для образования биогенного сульфида железа [Gramp et al., 2010].

По данным рентгеновской дифракции, полученные кристаллические образования из колонки № 7 содержали в основной своей массе гетит. Это наглядно представлено на рис. 7 при сравнении полученной дифрактограммы с эталонной рентгенограммой гетита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что формирование вторичных минералов, предшественников полезных ископаемых, возможно при активизации биогеохимических процессов на природной минеральной матрице при наличии железосодержащих подземных вод. Ведущую роль в таких процессах играют микробные комплексы, осуществляющие донорно-акцепторные связи между ионами железа и бактериальной клеткой. При участии биомассы железомарганцевых бактерий на загрузке из природного цеолита был образован железосодержащий кристаллический минерал — гетит. Дальнейшие исследования в этом направлении связаны с поиском условий, которые могут ускорять/замедлять кристаллизацию образующихся гетерогенных структур, и новых подходов для управляемого образования искусственных биоминералов с новыми свойствами.

Авторы выражают глубокую признательность своим коллегам В.С. Комаровой, Д.В. Авдееву и А.Ю. Лушниковой за оказанную помощь при электронном микрокопировании образцов, проведении элементного анализа промывных вод методом ICP-MS и идентификацию вторичного минерала методом рентгеновской дифрактометрии.

ЛИТЕРАТУРА

Бобров В.А., Богущ А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н. Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // ДАН, 2011, т. 439, № 6, с. 784—788.

Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Розанов А.Ю., Чередниченко Н.В., Ушатинская Г.Т. Микроэлементный масс-спектрометрический микроанализ в исследованиях биоминеральных образований // Литосфера, 2007, № 1, с. 123—137.

Захарова Ю.Р. Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец в донных осадках озера Байкал: Автореф. дис. ... к.б.н. Владивосток, 2007, 21 с.

Киселева Д.В. Особенности состава, структуры и свойств ряда фосфатных и карбонатных биоминеральных образований: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Екатеринбург, 2007, 28 с.

Кондратьева Л.М., Морозова О.Ю., Андреева Д.В., Стукова О.Ю., Голубева Е.М. Микробиологический фактор миграции железа на искусственных биогеохимических барьерах // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами (Материалы Всероссийской конференции). Томск, Изд-во НТЛ, 2012, с. 321—324.

Куимова Н.Г., Моисеенко В.Г. Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте // Литосфера, 2006, № 3, с. 83—95.

Лукин А.Е. Самородные металлы и карбиды — показатели состава глубинных геосфер // Геофизический журнал, 2006, № 4, с. 17—46.

Печерский Д.М., Гильманова Д.М., Иванов Е.В., Кузьмин М.И., Марков Г.П., Нургалиев Д.К., Цельмович В.А. Самородное железо в осадках озера Байкал (скважина BDP-98): результаты термоманнитного анализа // Геология и геофизика, 2013а, т. 54 (9), с. 1336—1347.

Печерский Д.М., Гильманова Д.М., Казанский А.Ю., Кривоногов С.К., Нургалиев Д.К., Цельмович В.А. Самородное железо в четвертичных отложениях Дархатской впадины, Северная Монголия // Геология и геофизика, 2013б, т. 54 (12), с. 1923—1941.

Потехина Ж.С. Метаболизм Fe(III) восстанавливающих бактерий. Тольятти, ИЭВБ РАН, 2006, 225 с.

Рождествина В.И., Сорокин А.П. Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Ерковецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология, 2010, т. 29, № 6, с. 26—38.

Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А., Дутова Е.М., Кондратьева И.Е., Копылова Ю.Г., Лепокурова О.Е. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—горная порода. Т. 2. Система вода—порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007, 389 с.

Bhattacharyya A., Stavitski E., Dvorak J., Martinez C.E. Redox interactions between Fe and cysteine: spectroscopic studies and multiplet calculation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 2, № 1, p. 89—100.

Bogush A.A., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bobrov V.A., Tikhova V.D., Kondratyeva L.M., Kuzmina A.E., Maltsev A.E. Diagenetic transformation of sapropel from Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia) // *Proc. Earth Planet. Sci.*, 2013, v. 7, p. 81—84.

Bongoua-Devisme A.J., Cebron A., Kassin R.E., Yoro G.R., Mustin C., Berthelin J. Microbial communities involved in Fe reduction and mobility during soil organic matter (SOM) mineralization in two contrasted paddy soils // *Geomicrobiology J.*, 2013, v. 30, № 4, p. 347—361.

Bonneville S., Van Cappellen P., Behrends T. Microbial reduction of iron (III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability // *Chem. Geol.*, 2004, v. 212, № 1—2, p. 255—268.

Chaudhuri S.K., Lack J.G., Goates J.D. Biogenic magnetite formation through anaerobic biooxidation of Fe (II) // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2001, v. 67, № 6, p. 2844—2848.

Coker V.S., Byrne J.M., Telling N.D., Van der Laan G., Lloyd J.R., Hitchcock A.P., Wang J., Patrick R.A. Characterisation of the dissimilatory reduction of Fe(III)-oxyhydroxide at the microbe-mineral interface: the application of STXM-XMCD // *Geobiology*, 2012, v. 10, № 4, p. 347—354.

Cosmidis J., Benzerara K., Menguy N., Arning E. Microscopy evidence of bacterial microfossils in phosphorite crusts of the Peruvian shelf: implication for phosphogenesis mechanisms // *Chem. Geol.*, 2013, v. 359, p. 10—22.

Cosmidis J., Benzerara K., Morin G., Busigny V., Lebeau O., Jézéquel D., Noël V., Dublet G., Othmane G. Biomineralization of iron-phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central, France) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 126, № 1, p. 78—96.

Croal L.R., Johnson C.M., Beard B.L., Newman D.K. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 6, p. 1227—1242.

Fredrickson J.K., Kota S., Kukkadapu R.K., Liu C., Zachara J.M. Influence of electron donor/acceptor concentrations on hydrous ferric oxide (HFO) bioreduction // *Biodegradation*, 2003, v. 14, № 2, p. 91—103.

Gramp J.P., Bigham J.M., Jones F.S., Tuovinen O.H. Formation of Fe-sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria // *J. Hazardous Materials*, 2010, v. 175, № 1—3, p. 1062—1067.

Hallberg R., Ferris F.G. Biomineralization by *Gallionella* // *Geomicrobiol. J.*, 2004, v. 21, p. 325—330.

Hohmann C., Winkler E., Morin G., Kappler A. Anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria show As resistance and co-precipitate As during Fe(III) mineral precipitation // *Environ. Sci. Technol.*, 2010, v. 44, № 1, p. 94—101.

Kappler A., Newman D.K. Formation of Fe(III)-minerals by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 6, p. 1217—1226.

Kappler A., Straub K.L. Geomicrobiological cycling of iron // *Rev. Miner. Geochem.*, 2005, v. 59, № 1, p. 85—108.

Kennedy C.B., Martinez R.E., Scott S.D., Ferris F.G. Surface chemistry and reactivity of bacteriogenic iron oxides from Axial volcano, Juan de Fuca ridge, north-east Pacific Ocean // *Geobiology*, 2003, v. 1, № 1, p. 59—69.

Kostka J., Dalton D., Skelton H., Dollhopf S., Stucki J. Growth of iron(III)-reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of oxidized iron forms // *Appl. Environ. Microb.*, 2002, v. 68, № 12, p. 6256—6262.

Lack J.G., Chaudhuri S.K., Chakraborty R., Achenbach L.A., Coates J.D. Anaerobic biooxidation of Fe(II) by *Dechlorosoma suillum* // *Microb. Ecol.*, 2002, v. 43, № 4, p. 424—431.

Larese-Casanova P., Haderlein S.B., Kappler A. Biomineralization of lepidocrocite and goethite by nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing bacteria: effect of pH, bicarbonate, phosphate, and humic acids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, № 13, p. 3721—3734.

Miot J., Benzerara K., Morin G., Bernard S., Beyssac O., Larquet E., Ona-Nguema G., Kappler A., Guyot F. Transformation of vivianite by anaerobic nitrate-reducing iron-oxidizing bacteria // *Geobiology*, 2009a, v. 7, № 3, p. 373—384.

Miot J., Benzerara K., Obst M., Kappler A., Hegler F., Schaedler S., Bouchez C., Guyot F., Morin G. Extracellular iron biomineralization by photoautotrophic iron-oxidizing bacteria // *Appl. Environ. Microb.*, 2009b, v. 75, № 17, p. 5586—5591.

O'Loughlin E.J., Gorski C.A., Scherer M.M., Boyanov M.I., Kemner K.M. Effects of oxyanions, natural organic matter, and bacterial cell numbers on the bioreduction of lepidocrocite (γ -FeOOH) and the formation of secondary mineralization products // *Environ. Sci. Technol.*, 2010, v. 44, № 12, p. 4570—4576.

Salas E.C., Berelson W.M., Hammond D.E., Kampf A.R., Nealson K.H. The impact of bacterial strain on the products of dissimilatory iron reduction // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, № 2, p. 547—583.

Van Genuchten C.M., Pena J., Amorose S.E., Gadgil A.J. Structure of Fe(III) precipitates generated by the electrolytic dissolution of Fe(0) in the presence of groundwater ions // *Geochem. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 127, p. 285—304.

Zachara J., Kukkadapu R., Fredrickson J., Gorby Y. and Smith S. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (dmrb) // *Geomicrob. J.*, 2002, v. 19, № 2, p. 179—207.

Zegeye A., Mustin C., Jorand P. Bacterial and iron oxide aggregates mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite // *Geobiology*, 2010, v. 8, № 3, p. 209—222.

*Рекомендована к печати 24 января 2014 г.
Г.Н. Аношным*

*Поступила в редакцию
19 июля 2013 г.*