

Резюмета на научните трудове

приложени към кандидатурата за професор на доц. д-р Максим Иванов Боянов

1. J.L. Goff, Y. Wang, **M.I. Boyanov**, Q. Yu, K.M. Kemner, J.B. Fein, N. Yee, "Tellurite Adsorption onto Bacterial Surfaces", *Environ.Sci.Tech.* 55,15, 10378-10386 (2021) DOI: 10.1021/acs.est.1c01001

Телурът е нововъзникващ замърсител и неговата химическа трансформация в околната среда е силно повлияна от микробните взаимодействия. В това изследване ние изследвахме адсорбцията на телурит [Te(IV), TeO₃²⁻] върху обикновената почвена бактерия *Bacillus subtilis*. Бяха проведени експерименти с блокиране на тиол, за да се изследва ролята на сулфхидрилните места на клетъчната повърхност в свързването на Te(IV) и беше проведена рентгенова абсорбционна спектроскопия (EXAFS), за да се определи химическата спецификация на адсорбирания Te(IV). Данните показват, че Te(IV) реагира със сулфхидрилни функционални групи в извънклетъчните полимерни вещества (EPS), произведени от *B. subtilis*. При свързване със сулфхидрилни места в EPS, Te(IV) се променя от Te-O връзки към Te-S координация. Допълнителна характеристика на *B. subtilis* EPS показва, че съдържа богати на тиол протеини. Отстраняването на протеиновия EPS драстично намалява адсорбцията на Te (IV) и концентрациите на сулфхидрилните повърхностни места. Тези резултати показват, че сулфхидрил-съдържащите протеини в EPS играят ключова роля в адсорбцията на Te(IV) върху бактериални повърхности.

2. L. Zhang, Y. Chen, Q. Xia, K.M. Kemner, Y. Shen, E.J. O'Loughlin, Z. Pan, Q. Wang, Z. Wang, Y. Huang, H. Dong, **M.I. Boyanov**. "Combined Effects of Fe(III)-bearing Clay Minerals and Organic Ligands on U(VI) Bioreduction and U(IV) Speciation". *Environ.Sci.Technol.* 55, 9, 5929–5938 (2021). doi.org/10.1021/acs.est.0c08645

Редукцията на U(VI) до U(IV) драстично намалява неговата разтворимост и е предложена като метод за отстраняване на замърсяването с уран. Все още обаче много не се знае за кинетиката, механизмите и продуктите на биоредукция на U(VI) в сложни системи. В това проучване бяха проведени експерименти за биоредукция на U(VI) с щам *Shewanella putrefaciens* CN32 в присъствието на глинести минерали и два органични лиганда, цитрат и EDTA. В реактори с U и Fe(III)-глинести минерали скоростта на биоредукция на U(VI) се повишава поради наличието на лиганди, вероятно защото разтворимите Fe³⁺- и Fe²⁺-лигандни комплекси служат като електронни совалки. В присъствието на цитрат биоредуцираният U(IV) образува разтворим U(IV)-цитратен комплекс в експерименти с богати или бедни на Fe глинести минерали. В присъствието на EDTA U(IV) се появява като разтворим U(IV)-EDTA комплекс в експерименти с беден на Fe монтморилонит. Въпреки това, U(IV) остава свързан с твърдата фаза в богатите на Fe експерименти с нетронит чрез образуването на троен U(IV)-EDTA-повърхностен комплекс, както се предполага от анализа на EXAFS. Нашето проучване показва, че органичните лиганди и глините, съдържащи Fe (III), могат значително да повлияят на микробната редукция на U (VI) и стабилността на получената U (IV) фаза.

3. B. Ham, J-S. Kwon, **M.I. Boyanov**, E.J. O'Loughlin, K.M. Kemner, M-J. Kwon, "Geochemical and microbial characteristics of seepage water and mineral precipitates in a radwaste disposal facility affected by seawater intrusion and high alkalinity", *Journal of Environmental Management* 285, 112087 (2021)

Изграждането на подземно съоръжение може драстично да промени качеството, посоката на потока и нивото на подземните води. Може също така да повлияе на подповърхностния микробен състав и активност. Качеството на подпочвените води беше наблюдавано в продължение на осем години в два наблюдателни кладенеца близо до подземно съоръжение за отпадъци на източното крайбрежие на Южна Корея. Резултатите показват драстични увеличения на разтворените йони като O₂, Na, Ca, Mg и SO₄ по време на строителството на съоръжението. Бяха събрани проби от просмукваща се вода от силозите и тунелите и утайки, отложени по пътя на потока на просмукващата вода, за да се определи въздействието вътре в съоръжението за погребване. Рентгенов анализ (прахова рентгенова дифракция (pXRD) и рентгенова абсорбционна фина структура (XAFS)) бяха използвани за характеризиране на минералните утайки. Съставът на микробната общност се определя чрез 16S rRNA гено секвениране. Съставът на просмучената вода е два вида: Ca-Cl и Ca-Na-HCO₃. Съотношението на Cl и δ¹⁸O показва, че просмучената вода от тип Ca-Cl е повлияна от подпочвените води, смесени с морска вода, вариращи от 2,7% до 15,1%. Различни сулфат-редуциращи бактерии бяха идентифицирани в Ca-Cl тип просмукваща вода, показваща относително високо съдържание на сулфат от проникване на морска вода. Проби от просмукваща се вода тип Ca-Na-HCO₃ имаха изключително високо рН (>10) и изобилие от Hydrogenophaga. Утайките, наблюдавани по пътя на потока на просмучената вода, включват калцит, ферихидрит, зелена ръжда и сидерит, в зависимост от химическия състав на просмучената вода и микробната активност. Това проучване предполага, че изграждането на подземни структури създава различни, локализирани геохимични условия (напр. висока алкалност, висока соленост и кислородни условия), които могат да повлияят на микробните общности. Тези биогеохимични промени могат да имат нежелани широкомащабни въздействия като запушване на водна помпа. Разбирането на процеса и дългосрочното наблюдение са от съществено значение за оценка на безопасността на подземните съоръжения.

4. Y. Dong, R. Sanford, **M. Boyanov**, K. Kemner, T. Flynn, E. O'Loughlin, S. George, K. Fouke. B. Fouke. "Controls on Iron Reduction and Biomineralization over Broad Environmental Conditions as Suggested by the Firmicutes *Orenia metallireducens* Strain Z6", *Environ.Sci.Tech* 54, 10128-10140 (2020)

Редукцията на минералите от железен оксид е повсеместен биогеохимичен процес, който протича в широк диапазон от геохимични условия и се задвижва от разнообразен набор от микроорганизми. Този процес води до образуването на различни железни вторични минерали, много от които са силно реактивни с органични и метални замърсители и следователно са важни за разбирането на тяхната съдба и транспорт в околната среда. Тук разглеждаме образуването на вторични железни минерали в широк диапазон от условия на околната среда от *Orenia metallireducens* щам Z6, член на Firmicutes, способен да редуцира метални оксиди. Тествахме 19 различни геохимични условия с различно рН (6,5-8,5), температура (22-50 °C), соленост (2-20%

NaCl), наличност на аниони (фосфат и сулфат), наличност на електронна совалка (антрахинон-2,6 - дисулфонат (AQDS)) и минералогия на железен железен оксид [2-редов ферихидрит $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, лепидокроцит ($\gamma\text{-FeOOH}$), гьотит ($\alpha\text{-FeOOH}$), хематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4)] . В тези експерименти скоростта ($k_{\text{int}} - 0,186$ до $1,702 \text{ mmol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{ден}^{-1}$) и величината (между 6,3-83,7% от първоначалното $\text{Fe}(\text{III})$ е намалено) на редукция на желязото от *O. metallireducens* се различава значително. Използвайки техники за абсорбция и разсейване на рентгенови лъчи, ние наблюдавахме, че сидеритът (FeCO_3), вивианитът $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]$ и зелената ръжда са най-честите образувани вторични минерали, докато $\text{Fe}(\text{OH})_2$, хематитът и ферихидритът са образувани при ограничени условия условия. За разлика от предишните открития, не можахме да припишем разпределението и относителното изобилие на тези биогенни минерали само на скоростта или величината на микробното производство на $\text{Fe}(\text{II})$. Вместо това открихме точка на бифуркация въз основа на степента, до която $\text{Fe}(\text{II})$ сорбира към останалите $\text{Fe}(\text{III})$ минерали, което беше критично при определяне на реакциите на разтваряне/повторно утаяване, довели до образуването на вторични минерали.

5. J. Dickson, N.A. Conroy, B.A. Powell, J.C. Seaman, **M.I. Boyanov**, K.M. Kemner, D.I. Kaplan, "Surfactant-modified siliceous zeolite Y for pertechnetate remediation". *Chemical Engineering Journal* 402, 126268 (2020)

Отделянето на пертехнетат (99TcO_4^-) от замърсени подземни води и потоци от ядрени отпадъци остава техническо предизвикателство за дългосрочното управление на изпусканията на 99TcO_4^- в околната среда. Тук силициевият зеолитен минерал (Faujasite) е модифициран с катионно повърхностноактивно вещество (хексадецилтриметиламониев бромид – HDTMA) и впоследствие използван за отделяне на TcO_4^- от киселинен воден разтвор, съдържащ конкурентни йони. Първичните и модифицирани зеолитни фази се характеризират с рентгенова дифракция, рентгенова абсорбционна спектроскопия (XAS), сорбционни изотерми, зета потенциал и BET измерване на повърхностната площ. Измереният сорбционен капацитет на модифицираните зеолитни фази е 337 mg/g , което е в добро съответствие с моделираните оценки, 357 mg/g . Моделите на Langmuir и моделите от псевдо-втори ред описват адекватно сорбцията на TcO_4^- върху модифицираните зеолитни фази. Кинетичните данни предполагат, че течната дифузия и вътречастичната дифузия са ограничаващите скоростта стъпки, управляващи сорбцията на TcO_4^- . Термодинамичните данни показват, че адсорбцията на TcO_4^- е спонтанна и екзотермична. Анализите на данните от XAS спектрите разкриха, че ReO_4^- , химичен аналог на TcO_4^- , е свързан с модифицираната(ите) зеолитна(и) фаза(и) като вътрешносферен комплекс на ReO_4^- и няма доказателства за редуцирана форма на $\text{Re}(\text{IV})$.). Модифицираният зеолит има бърза сорбционна кинетика, значителен сорбционен капацитет и стабилна производителност на поглъщане в киселинни условия ($\text{pH} 3\text{-}5$) и в присъствието на високи концентрации на конкуриращи се аниони. Освен това, важен атрибут на тази технология за възстановяване е, че тя изолира окислената форма на Tc (TcO_4^-), която съществува естествено в повечето повърхностни среди и потоци от отпадъци, и осигурява ефективна алтернатива на съществуващите технологии за редуциращо утаяване, които имат ограничено дълго време термин приложения за околната среда.

6. Crawford B., Strobbia P., Wang H-N., Zentella-Gomez R., **Boyanov M.I.**, Pei Z-M., Sun T-P., Kemner K. M., Vo-Dingh T. "Plasmonic Nanoprobes for in Vivo Multimodal Sensing and Bioimaging of MicroRNA within Plants", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (8) 7743–7754 (2019)

Мониторингът на генната експресия в цели растения е от решаващо значение за много приложения, вариращи от растителна биология до селскостопански биотехнологии и разработване на биогорива; обаче, понастоящем не съществува метод за in vivo мониторинг на геномни цели в растителни системи, без да се изисква екстракция на проба. Тук докладваме уникален мултимодален метод, базиран на плазмонични нанопроби, способни на in vivo изобразяване и биосензиране на микроРНК биотаргети в цели листа на растението чрез интегриране на три различни и допълващи се техники: повърхностно усилено раманово разсейване (SERS), рентгенова флуоресценция (XRF) и плазмонично подобрена двуфотонна луминесценция (TPL). Разработеният метод използва плазмонични нанозвезди, които не само осигуряват голямо усиление на рамановия сигнал, но също така позволяват локализиране и количествено определяне чрез XRF и плазмонично подобрен TPL, благодарение на съдържанието на злато и високото напречно сечение на двуфотонна луминесценция. Нашият метод използва обратни молекулярни сентинелни нанопроби за SERS биоизобразяване на микроРНК в листата на *Arabidopsis thaliana*, за да осигури динамична SERS карта на открити микроРНК мишени, като същевременно количествено определя концентрациите на нанопроби с помощта на XRF и TPL. Беше наблюдавано, че нанопробите заемат междуклетъчните пространства при инфилтрация в тъканите на листата. Този доклад полага основата за използването на плазмонични нанопроби за in vivo функционално изобразяване на биотаргети от нуклеинови киселини в цели растения, инструмент, който ще революционизира биоинженерните изследвания, като позволи изследването на тези биотаргети с непостижима досега пространствена и времева разделителна способност, 200 μm и 30 min, съответно.

7. Q. Yu, **M.I. Boyanov**, J. Liu, K. M. Kemner, J. Fein. "Adsorption of selenite onto *Bacillus subtilis*: the overlooked role of cell envelope sulfhydryl sites in the microbial conversion of Se(IV)", *Environ.Sci.Tech* 52, 18, 10400-10407 (2018)

Микробните дейности играят централна роля в глобалния цикъл на селен. Микроорганизмите могат да редуцират, метилират и асимилират Se, като контролират транспорта и съдбата на Se в околната среда. Въпреки това, механизмите, контролиращи тези микробни дейности, все още са слабо разбрани. По-специално, не е известно как отрицателно заредените Se(IV) и Se(VI) оксианиони, които доминират във водните Se спецификации в оксидиращи среди, се свързват с отрицателно заредени микробни клетъчни повърхности, за да станат бионалични. Тук показваме, че адсорбцията на селенит върху бактериални клетки на *Bacillus subtilis* се контролира от сулфхидрилни места на клетъчната обвивка. Веднъж адсорбиран върху бактериите, селенитът се редуцира и образува редуцирани органо-Se съединения (напр. R1S-Se-SR2). Тъй като сулфхидрилните места присъстват в клетъчните обвивки на широк спектър от бактериални видове, сулфхидрил-контролираната адсорбция на селенит вероятно

представлява общ механизъм, възприет от бактериите, за да направи селенита бионаличен. Следователно, сулфхидрилното свързване на селенит вероятно се случва в широк диапазон от окислени Se-носещи среди и тъй като е последвано от микробно превръщане на селенит в други видове Se, процесът представлява решаваща стъпка в глобалния цикъл на Se.

8. S. Yan, **M.I. Boyanov**, B. Mishra, K.M. Kemner, E.J. O'Loughlin. "U^{VI} Reduction by Biogenic and Abiotic Hydroxycarbonate Green Rusts: Kinetics and Mechanism" *Environ.Sci.Tech.* 52 (2018) 4601–4609

Зелените ръжди (GRs) са редокс активни Fe^{II}-Fe^{III} минерали, които се образуват в околната среда чрез различни биотични и абиотични процеси. Въпреки че както биогенните (BioGR), така и абиотичните (ChemGR) GRs са показали, че намаляват UVI, динамиката на трансформациите и спецификацията и стабилността на получените UIV фази са слабо разбрани. Използвахме карбонатна екстракция и XAFS спектроскопия, за да изследваме продуктите от UVI редукция от BioGR и ChemGR. Резултатите показват, че и двата GR могат бързо да премахнат UVI от синтетични подземни води чрез редуциране до UIV. Първоначалните продукти в системата ChemGR са UIV-карбонатни комплекси, свързани с твърди частици, които постепенно се трансформират в нанокристален уранинит с течение на времето, което води до намаляване на дела на карбонатно екстрахируемия U от ~95% до ~10%. Обратно, твърдофазните UIV атоми в системата BioGR остават относително екстрахируеми, неуранинитови UIV видове за същия период на реакция. Наличието на калций и карбонат в подпочвените води значително увеличава възможността за извличане на UIV в системата BioGR. Тези данни предоставят нови прозрения за трансформациите на U при аноксични условия в подпочвените води, които съдържат калций и карбонат, и имат големи последици за прогнозиране на стабилността на уран в редокс динамични среди и проектиране на подходи за възстановяване на замърсени с уран подземни води.

9. M.-J.Kwon, **M.I.Boyanov**, J.-S. Yang, S.Lee, Y.-H.Hwang, J.-Y. Lee, B. Mishra, K.M.Kemner, "Transformation of zinc-concentrate in surface and subsurface environments: Implications for assessing zinc mobility/toxicity and choosing an optimal remediation strategy", *Environmental Pollution*, 226 (2017) 346-355.

Замърсяването с цинк в повърхностни и подповърхностни среди е сериозна заплаха за екосистемите и общественото здраве, така че разбирането на неговата съдба и транспорт е от решаващо значение за оценка на риска за околната среда и за разработване на стратегии за възстановяване. Геохимичните и минералогичните характеристики на замърсените седименти в близост до маршрут за транспортиране на Zn руда в Южна Корея бяха изследвани с помощта на различни аналитични техники (последователна екстракция, XRF, XRD, SEM и XAFS). Резултатите показват, че цинковият концентрат (ZnS), внесен от чужбина, е бил директно разпръснат в крайпътните и околните райони, включително оризови почви, и впоследствие е

преместен в подпочвата в резултат на физическо и химическо изветряне. Zn минералите, идентифицирани в замърсените места, включват цинков сулфид, цинков карбонат и O-координирани цинкови минерали. Цинковият концентрат се трансформира главно в O-координиран цинк, както и цинкови видове, свързани с Fe/Mn оксиди, както се потвърждава от XAFS и последователна екстракция. За целите на разработването на процес за възстановяване на промиване на почвата, замърсените проби бяха екстрахирани с разредени киселини (0,1 и 1,0 N). Ефективността на екстракцията се увеличава в реда на $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl}$, както и с повишен дял на O-координиран Zn и намален дял на ZnS в утайката. Това проучване демонстрира, че задълбоченото разбиране на спецификацията на метала и минералогията на замърсените седименти е от съществено значение за проследяване на източника на токсични метали и за разработване на оптимална стратегия за възстановяване с помощта на промиване на почвата.

10. M.I.Boyanov, D.E.Latta,M.M.Scherer, E.J.O'Loughlin, K.M.Kemner, "Surface area effects on the reduction of U^{VI} in the presence of synthetic montmorillonite", *Chemical Geology*, 464 (2017) 110-117

Редокс трансформациите, които влияят на мобилността в околната среда на метални или радионуклидни замърсители, обикновено се извършват в присъствието на минерални или биологични повърхности. Адсорбцията може да промени спецификацията и свободната енергия на разтворен йон и по този начин може да промени появата, скоростта или продуктите на окислително-възстановителните реакции спрямо тези, които се очакват в хомогенен разтвор. Тук изследвахме ефекта на SYn-1, редокс-неактивен синтетичен монтоморилонит глинен минерал, върху редуцирането на UVI от дихидроантрахинон-2,6 дисулфонат (AH2QDS, редуцирана форма на разтворима електронна совалка AQDS). Променяхме съотношението повърхност:U в околонеутрален разтвор на бикарбонат и измервахме валентността и атомната координация на U в твърдите вещества, използвайки рентгенова абсорбционна спектроскопия (XANES и EXAFS). Спектрите показват, че UIV е преобладаващият продукт както в присъствието, така и в отсъствието на глинестия минерал, което показва, че адсорбцията на UVI към местата на повърхността на глинестия минерал не влияе върху способността му да бъде намалена от AH2QDS. При отсъствието на глинестия минерал и при съотношения повърхност:U от ниски до междинни преобладаващият UIV продукт беше наночастици уранинит, UO₂. При най-високото тествано съотношение повърхност:U (100 g/L глинен минерал и 50 μM U) наблюдаваме намаляване на дела на уранинит до 50%, като оставащият UIV присъства като адсорбирани, не-уранинитни видове. Тези резултати са подобни на предишни открития с магнетит и рутил, където адсорбираният UIV е преобладаващият вид под специфично повърхностно покритие и U в повече от това покритие се утаява като уранинит. Праговото покритие, определено тук за глинестия минерал SYn-1, е 10-100 пъти по-ниско от това, определено за магнетит и рутил, което предполага, че глинестите минерални повърхности може да са по-малко важни от металните оксиди за стабилизиране на неуранинитови UIV видове в естествени седименти.

11. Y. Dong, R. Sanford, **M. Boyanov**, K. Kemner, T. Flynn, E. O'Loughlin, R. Locke, J. Weber, S. Egan, R. Mackie, I. Cann, B. Fouke. "Orenia metallireducens sp. nov. Strain Z6, a novel metal-reducing member of the phylum *Firmicutes* from the deep subsurface" *Applied and Environmental Microbiology*, 82, 21 (2016) 6440-6453

Нова халофилна и металоредуцираща бактерия, *Orenia metallireducens* щам Z6, беше изолирана от солена подземна вода, извлечена от сондаж с дълбочина 2,02 km в басейна на Илинойс, Илинойс. Този организъм споделя 96% сходство на 16S rRNA ген с *Orenia marismortui*, но демонстрира физиологични свойства, неизвестни преди за този род. В допълнение към проявяването на ферментативен метаболизъм, типичен за рода *Orenia*, щамът Z6 редуцира различни метални оксиди [Fe(III), Mn(IV), Co(III) и Cr(VI)], използвайки H₂ като донор на електрони. Щам Z6 активно редуцира ферихидрита в широк диапазон на рН (6 до 9,6), соленост (0,4 до 3,5M NaCl) и температура (20 до 60°C). При рН 6,5 щамът Z6 също редуцира повече кристални желязни оксиди, като лепидокроцит (-FeOOH), гьотит (-FeOOH) и хематит (-Fe₂O₃). Анализът на фината структура на абсорбция на рентгенови лъчи (XAFS) след редукция на Fe(III) от щам Z6 разкри спектри от желязни вторични минерални фази в съответствие с утаяването на вивианит [Fe₃(PO₄)₂] и сидерит (FeCO₃). Проектът на генома, сглобен за щам Z6, е с размер 3,47 Mb и съдържа 3269 гени, кодиращи протеини. За разлика от добре разбраните редуциращи желязо видове *Shewanella* и *Geobacter*, на този организъм липсват цитохроми от с-тип за типична редукция на Fe(III). Щам Z6 представлява първия бактериален вид в рода *Orenia* (разред Halanaerobiales), за който се съобщава, че намалява минералите от желязо и други метални оксиди. Този микроб разширява както филогенетичните, така и физиологичните обхвати на редуциращите желязо микроорганизми, за които е известно, че обитават дълбоките подземни повърхности, и предлага нови механизми за микробно намаляване на желязото. Тези разлики от други *Orenia* spp. подкрепят определянето на щам Z6 като нов вид, *Orenia metallireducens* sp. nov.

12. M.-J. Kwon, S. Leeb, G. Leec, B. Hama, **M. I. Boyanov**, K. Kemner, E. O'Loughlin, J.-S. Yang. "Geochemical Characteristics and Microbial Community Compositions in Toxic Metal-rich Sediments Contaminated from Au-Ag Mine Tailings", *J. Hazardous Materials* 296 (2015) 147–157

Ефектите от екстремни геохимични условия върху състава на микробната общност бяха изследвани с помощта на два различни набора от седиментни проби, събрани в близост до изветрелите минни отпадъци. Един набор (SCH) показва изключителни геохимични характеристики: As (6,7-11,5%), Pb (1,5-2,1%), Zn (0,1-0,2%) и рН (3,1-3,5). Другият набор (SCL) съдържа As (0,3-1,2%), Pb (0,02-0,22%) и Zn (0,01-0,02%) при рН 2,5-3,1. Бактериалните общности в SCL са ясно различни от тези в SCH, което предполага, че екстремните геохимични условия са засегнали разпространението на микробната общност дори в малък пространствен мащаб. Клоновете, идентифицирани в SCL, са тясно свързани с ацидофилни бактерии в рамките на таксоните *Acidobacterium* (18%), *Acidomicrobinea* (14%) и *Leptospirillum* (10%).

Повечето клонове в SCH са тясно свързани с *Methylobacterium* (79%) и *Ralstonia* (19%), като и двете са добре известни устойчиви на метали бактерии. Въпреки че общият As беше изключително висок, над 95% от него беше под формата на скородит ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Извличащият се с киселина As беше само ~ 118 и ~ 14 ppm съответно в SCH и SCL, за които не е известно, че са токсични за бактериите. Междувременно екстрахируемите с киселина Pb и Zn в SCH бяха над концентрациите, токсични за бактериите. Тъй като As присъства в окислена и стабилна форма, вероятно е Pb и/или Zn, освободени от утайката, да са основно отговорни за разликите в структурата на микробната общност.

13. D. E. Latta, M. I. Boyanov, K. M. Kemner, E. O'Loughlin, M. Scherer. "Reaction of U(VI) with green rusts: Effect of interlayer anion", *Current Inorganic Chemistry* 5, 156-168 (2015)

Зелените ръжди са широко признати като важна метастабилна междинна фаза в Fe биогеохимичния цикъл и Fe металната корозия и са силни редуктори, способни да намалят широк спектър от замърсители. Тук изследваме ефекта на междинния слой анион върху реакцията на зелени ръжди с шествалентен уран (U(VI)). Ние реагираме на три синтетични зелени ръжди, включително карбонатна, сулфатна и хлоридна зелена ръжда, както и пироаурит, редокс-неактивен Mg(II)-Fe(III) структурен аналог на карбонатна зелена ръжда с U(VI). По-голямата част от U(VI) (> 80%) се отстранява от разтвора за около час при pH 8,0 в 0,1 M N-Tris(хидроксиметил)метил-3-аминопропансулфонова киселина (TAPS) буфер. Подобна кинетика на поглъщане на U(VI) от зелени ръжди и пироаурит предполага, че наблюдаваната кинетика на поглъщане отразява по-скоро етап на адсорбция, отколкото редукция на U(VI) от структурния Fe(II) в зелените ръжди. Рентгеновата абсорбционна спектроскопия (XAS) на твърдите частици от зелена ръжда показва значително намаляване на U(VI) до U(IV) и за трите зелени ръжди, като се наблюдава пълно намаление за сулфатната и хлоридната зелена ръжда и различни степени на редукция (34 до 100%), наблюдавани за карбонатна зелена ръжда в зависимост от условията на разтвора. Не се наблюдава редукция на U(VI) в присъствието на пироаурит, в съответствие с отсъствието на Fe(II) в структурата на пироаурит. Намаленото количество на редукция на U(VI), наблюдавано за карбонатна зелена ръжда в TAPS буфер, може да се дължи на модификация на редокс свойствата на U(VI) или зелена ръжда чрез комплексообразуване с TAPS буфер. Резултатите от XAS показват, че U(VI) е редуциран до U(IV) и присъства като мономерен тип U(IV) вид в присъствието на TAPS буфер. В дейонизирана вода обаче карбонатната зелена ръжда редуцира U(VI) до наночастици UO_2 . Зелените ръжди могат да бъдат важна фаза в съдбата и транспортирането на U(VI) в замърсената земна повърхност или при условия, при които се образува върху корозиращи U-образни контейнери за отпадъци.

14. J.-K. Choe, M.I. Boyanov, J. Liu, K. Kemner, C. Werth, T. Strathmann, "X-ray spectroscopic characterization of immobilized rhenium species in hydrated rhenium-

palladium bimetallic catalysts used for perchlorate water treatment“, *J.Phys.Chem.C*, 118(22), 11666-11676 (2014)

Рениево-паладиеви катализатори с въглеродна подложка (Re-Pd/C) ефективно трансформират водния перхлорат, широко разпространен замърсител на питейната вода, чрез химическа редукция, използвайки водород като донор на електрони при околна температура и налягане. Предишна работа показва, че активността и стабилността на катализатора са силно зависими от състава на разтвора и съдържанието на Re в катализатора. Това изследване свързва тези параметри с промените в спецификацията и молекулярната структура на Re, имобилизиран върху катализатора. Използвайки техники за рентгеново характеризиране, ние показваме, че Re е имобилизиран като ReVII при условия на кислороден разтвор, но се трансформира в смес от редуцирани, O-координирани видове Re при условия на редуциращ разтвор, предизвикани от разпръскване на H₂. При условия на кислороден разтвор анализът на разширената рентгенова абсорбция на фина структура (EXAFS) показва, че имобилизираният вид ReVII е неразличим от разтворения тетраедричен перренатен (ReO₄⁻) анион, което предполага адсорбция на външната сфера към повърхността на катализатора. При условия на редуциращ разтвор бяха идентифицирани два вида Re. При ниско Re натоварване (≤ 1 wt%), мономерните ReI видове се образуват в пряк контакт с Pd нанокластери. С повишено Re натоварване, видообразуването постепенно се измества към оксидни ReV клъстери. Идентифицираните Re структури поддържат ревизиран механизъм за каталитична редукция на ClO₄⁻, включващ реакции на пренос на кислородни атоми между оксидираните видове с нечетна валентност и оксианион (етапи на окисление Re) и атомни водородни видове (етапи на редукция на Re), образувани от Pd-катализирана дисоциация на H₂.

15. D. E. Latta, B. Mishra, R.E. Cook, K. M. Kemner, **M. I. Boyanov**, “Stable U(IV) complexes form at high-affinity mineral surface sites”, *Environ.Sci.Tech.*, 48 (3), 1683–1691 (2014)

Уранът (U) представлява значителна опасност от замърсяване на почвите, седиментите и подпочвените води поради широкото му използване за производство на енергия. Въпреки напредъка в моделирането на рисковете от този токсичен и радиоактивен елемент, липсата на информация за механизмите, контролиращи транспорта на U, възпрепятства по-нататъшни подобрения, особено в редуциращи среди, където UIV преобладава. Тук установяваме, че минералните повърхности могат да стабилизират по-голямата част от U като адсорбирани UIV видове след намаляване на UVI. Използвайки рентгенова абсорбционна спектроскопия и анализ на електронно изображение, откриваме, че при ниско повърхностно натоварване UIV образува комплекси във вътрешната сфера с два метални оксида, TiO₂ (рутил) и Fe₃O₄ (магнетит) (при $<1,3$ U nm⁻² и $<0,037$ U nm⁻², съответно). Уранинитната (UO₂) форма на UIV преобладава само при по-високо повърхностно натоварване. Комплексите UIV -TiO₂ остават стабилни най-малко 12 месеца, а комплексите UIV -Fe₃O₄ остават стабилни най-малко 4 месеца при аноксични условия. Адсорбираният UIV е резултат от UVI редукция от FeII или от

редуцирана електронна совалка AH2QDS, което предполага, че както абиотичните, така и биотичните редукционни пътища могат да произведат стабилни UIV -минерални комплекси в подземните повърхности. Наблюдаваният контрол на места с минерална повърхност с висок афинитет върху спецификацията на UIV помага да се обясни наличието на неуранинитов UIV в седиментите и има важни последици за моделирането на UIV транспорта.

16. D. B. Watson, W-M. Wu, T. Mehlhorn, G. Tang, J. Earles, K. Lowe, T. M. Gihring, G. Zhang, F. Zhang, J. Phillips, **M. Boyanov**, B. Spalding, C. Schadt, K. M. Kemner, C. S. Criddle, P. M. Jardine, S. C. Brooks, "In situ Bioremediation of Uranium with Emulsified Vegetable Oil as the Electron Donor", *Environ. Sci. Technol.*, 47 (12), 6440–6448 (2013)

Полеви тест с еднократно инжектиране на емулгирано растително масло (EVO) беше проведен в силно пропусклив чакълест слой в замърсената с уран подземна повърхност, съдържаща (mM) U, 0,0055; Ca, 2,98; NO₃⁻, 0.11; HCO₃⁻, 5.07; и SO₄²⁻, 1.23. Сравнението на миграцията и разпределението на бромид и EVO показва, че по-голямата част от инжектирания EVO се задържа в подземния слой. Нитратите, уранът и сулфатите бяха последователно отстранени от подземните води в рамките на 1-2 седмици, придружени от повишаване на концентрацията на ацетат, Mn, Fe и метан. Поради бавното освобождаване и разграждането на задържаното EVO с времето, редукционните условия бяха поддържани за приблизително една година и ежедневното изхвърляне на U към рецептор за повърхностни води, разположен приблизително на 50 m от инжекционните кладенци, намаля с 80% в рамките на 100 дни. Общото изхвърляне на U беше намалено с 50% за периода от една година. Редукцията на U(VI) до U(IV) се потвърждава чрез синхротронен анализ на възстановени твърди вещества от водоносен хоризонт. Оксидантите (напр. разтворен кислород, нитрати), протичащи от надстройката, изглежда повторно окисляват и мобилизират урана след изчерпването на EVO, както се вижда от преходно повишаване на концентрацията на U над надстройката и стойностите преди инжектирането и след това се стабилизира. Инжектирането на EVO може да поддържа биоредукция/имобилизация на уран в Ca и водоносен хоризонт, съдържащ бикарбонат, със сезонно инжектиране за ефективно намаляване на изхвърлянето на U.

17. X. Rui, M-J. Kwon, E.J.O'Loughlin, S-D. Cheatam, J. Fein, B. Bunker, K. Kemner, **M. I. Boyanov**, "Bioreduction of hydrogen uranyl phosphate: mechanisms and U(IV) products", *Environ. Sci. Technol.*, 47 (11), 5668–5678 (2013)

Подвижността на уран (U) в подповърхностни среди се контролира от взаимосвързани реакции на адсорбция, редокс и реакции на утаяване. Предишна работа демонстрира образуването на кристали на водороден уранил фосфат (съкратено HUP) с нанометров размер върху клетъчните стени на *Bacillus subtilis*, не-UVI-редуцираща, грам-положителна бактерия. Настоящото проучване изследва редуцирането на този биогенен, свързан с клетката HUP минерал от три дисимилиращи металоредуциращи бактерии: *Anaeromyxobacter dehalogenans* щам K, *Geobacter sulfurreducens* щам PCA и *Shewanella putrefaciens* щам CN-32, и го сравнява с биоредуцирането на абиотично образувани и свободно суспендиран HUP с по-голям размер

на частиците. Спецификацията на уран в твърдата фаза беше проследена в продължение на 10- до 20-дневен реакционен период чрез рентгенова абсорбционна спектроскопия с фина структура (XANES и EXAFS) и показва различна степен на намаляване на UVI до UIV. Степента на намаляване на същата маса на HUP до UIV е постоянно по-голяма с биогенния, отколкото с абиотичния материал при същите експериментални условия. По-голяма степен на редукция на HUP се наблюдава в присъствието на бикарбонат в разтвор, докато намалена степен на редукция на HUP се наблюдава при добавяне на разтворен фосфат. Тези резултати показват, че степента на намаляване на UVI се контролира чрез разтваряне на HUP фазата, което предполага, че редуциращите метали бактерии пренасят електрони към разтворените или бактериално адсорбирани UVI видове, образувани след разтварянето на HUP, а не към UVI в твърда фаза в HUP минерал. Интересното е, че биоредуцираните атоми на UIV не са незабавно координирани с други атоми на UIV (както в уранинит, UO_2), но са подобни по структура на видовете UIV с фосфатни комплекси, открити в ningyoite $[CaU(PO_4)_2 \cdot H_2O]$. Това показва силен контрол от фосфат на спецификацията на биоредуциран UIV, изразено като инхибиране на типичното образуване на уранинит при условия без фосфати.

18. R.S. Renslow, J.T. Babauta, A. Dohnalkova, **M.I. Boyanov**, K.M. Kemner, P.D. Majors, J.K. Fredrickson, H. Beyenal, "Metabolic spatial variability in electrode-respiring *Geobacter sulfurreducens* biofilms", *Energy Environ. Sci.*, 6, 1827-1836 (2013)

В това проучване ние количествено определихме профилите на донора на електрони и структурата на биофилма в дишащи електроди биофилми на *Geobacter sulfurreducens*, за да отговорим на ограничаващите стъпки в процесите на пренос на електрони. Използвайки електрохимичен ЯМР реактор за биофилм, ние количествено определихме скоростта на трансфер на електрони и профилите на дълбочината на ацетата и порьозността. Клетките близо до върха на биофилмите консумират ацетат и са метаболитно активни; въпреки това, концентрацията на ацетат намалява до под откриваемостта в рамките на 100 микрона от върха на биофилмите. Освен това, порьозността в биофилмите падна под 10% близо до повърхността на електрода, което изостря изключването на ацетат от долните области. Плътната матрица на биофилма в зоната с изчерпване на ацетат действаше като електрически проводник за преминаване на електрони, генерирани в горната част на биофилма, към електрода. За да проверим разпределението на клетъчната метаболитна активност, използвахме уран като редокс-активна сонда за локализиране на активността на пренос на електрони и рентгенова абсорбционна спектроскопия за определяне на степента на окисление на урана. Клетките близо до горната част на биофилма намаляват UVI по-активно от клетките близо до основата. TEM изображения с висока разделителна способност показват непокътнати, здрави клетки близо до горната част и плазмолизирани клетки близо до основата. Противно на моделите, предложени в литературата, които предполагат, че клетките, които са най-близо до повърхността на електрода, са най-метаболитно активни поради пониско съпротивление на трансфер на електрони, нашите резултати показват, че електрическото съпротивление през биофилма не ограничава трансфера на електрони на

дълги разстояния. Клетките далеч от електрода могат да дишат през метаболитно неактивни клетки, като се възползват от тяхната извънклетъчна инфраструктура за трансфер на електрони, произведен по време на първоначалното образуване на биофилм.

19. C. Dimkra, J. McLean, D. Latta, E. Manangon, D. Britt, W. Johnson, **M. Boyanov**, A. Anderson, "CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat", *Journal of Nanoparticle Research*, 14:1125-1139 (2012)

Съобщава се, че наночастиците от метален оксид (NP) влияят върху растежа на растенията в хидропонни системи. Това проучване описва въздействието на търговски CuO (50 nm) и ZnO (100 nm) NP върху пшеница (*Triticum aestivum*), отглеждана в твърда матрица, пясък. NP съдържат както метални, така и неметални примеси в различна степен. Оценка на динамичното разсейване на светлината и атомно-силовата микроскопия (AFM) потвърди агрегацията на NPs до субмикронни размери. AFM показва трансформация на ZnO NP от първоначални ромбоидни форми във вода до удължени пръчки във водната фаза на пясъчната матрица. Разтварянето на металите се извършва в пясъка при подобни скорости от CuO или ZnO NPs като техните насипни еквиваленти. Допълването на пясъка с 500 mg Cu и Zn/kg пясък от NPs значително ($p = 0.05$) намалява растежа на корените, но само CuO NPs нарушават растежа на издънките; намаляването на растежа беше по-малко с масовите изменения. Разтворената Cu от CuO NPs допринесе за тяхната фитотоксичност, но освобождаването на Zn не отчита промените в растежа на растенията. Биоакмулиране на Cu, главно като CuO и Cu(I)-серни комплекси, и Zn като Zn-фосфат беше открито в издънките на растения, заразени с NP. Общите нива на Cu и Zn в издънките са сходни, независимо дали са използвани NP или насипни материали. Оксидативният стрес в третирани с NP растения се доказва чрез повишена липидна пероксидация и окислен глутатион в корените и намалено съдържание на хлорофил в издънките; в корените присъстват по-високи активности на пероксидаза и каталаза. Тези констатации корелират с NPs, причиняващи повишено производство на реактивни кислородни видове. Натрупването на Cu и Zn от NP в ядливи растения има значение за хранителната верига.

20. B. Ahmed, B. Cao, B. Mishra, **M. Boyanov**, K. Kemner, J. Fredrickson, H. Beyenal, "Immobilization of U(VI) from oxic groundwater by Hanford 300 Area sediments and effects of Columbia River water", *Water Research*, 46(13): 3989-3998 (2012)

Обектът Hanford 300 Area (300A) на Министерството на енергетиката на САЩ изпитва периодични хидрологични влияния от близката река Колумбия в резултат на промяна на нивото на реката, което причинява промени в надморската височина на подземните води, посоката на потока и химичния състав на водата. Важен въпрос е степента, до която смесването на водата от река Колумбия и подпочвените води влияе върху спецификацията и мобилността на урана (U). В това проучване ние проектирахме експерименти за имитиране на взаимодействията между U,

кислородни подземни води или вода от река Колумбия и 300A седименти в подповърхностната среда на Hanford 300A. Целите бяха да се изследват механизмите на: 1) Имобилизация на U в 300A седименти при насипни кислородни условия и 2) Ремобилизация на U от U-имобилизирани 300A седименти, изложени на кислородна вода от река Колумбия. Първоначално 300A седименти в колонни реактори бяха захранвани с U(VI)-съдържаща кислородна 1) синтетична подземна вода (SGW), 2) органично изменена SGW (OA-SGW) и 3) дейонизирана (DI) вода за обездвижване на U. След това седиментите бяха изложени на окислена вода от река Колумбия за изследвания за ремобилизация на U. Резултатите разкриват, че U е имобилизиран от 300A седименти предимно чрез редукция (80-85%), когато колонният реактор е захранван с кислороден OA-SGW. Въпреки това, U беше имобилизиран от 300A седименти чрез адсорбция (100%), когато колонните реактори бяха захранвани с кислородна SGW или DI вода. Редуцираният U в седиментите 300A, захранвани с OA-SGW, е относително устойчив на ремобилизация от кислородна вода от река Колумбия. Oxidation of Columbia River water leads to remobilization of U (~7%) through desorption and the majority of U, which remains in the 300A, is stored in OA-SGW (~93%), in the form of nanoscale uranyl species. These results reveal that: 1) reductive immobilization of U through stimulation of OA-SGW in local 300A sedimentary microorganisms can be ineffective in the relatively oxidized subsurface environment at Hanford 300A and 2) the influx of water from the Columbia River, desorption can be a primary process, leading to remobilization of U from OA-SGW-stimulated 300A sediments in the subsurface environment at Hanford 300A.

21. H.-B. Jung, M. Boyanov, H. Konishi, B. Mishra, K. Kemner, E. Roden, H. Xu, "Redox Behavior of Uranium at the Nanoporous Aluminum Oxide-Water Interface: Implication for Uranium Remediation", *Environ. Sci. Technol* 46(13):7301-7309, (2012)

Експериментите за сорбция-десорбция показват, че мезопорестият и нанопорестият алуминиев оксид има значително по-висок химичен афинитет към U(VI) в сравнение с ненанопорестия алфа-алуминиев оксид. По-конкретно, по-голямата част (около 80-90%) U(VI), предварително сорбиран в мезопорест и нанопорест двуалуминиев оксид, не може да се освободи чрез продължителна (2 седмици) екстракция с 50 mM NaHCO₃. Степента на редукция на U(VI), предварително сорбирана до алуминиеви оксиди, беше полуколичествено оценена чрез сравняване на процентите на уран, десорбиран от анокисен натриев бикарбонат между AN2DS-реагирани и нереагирани контролни проби. Рентгеновата абсорбционна спектроскопия потвърди, че U(VI), предварително сорбиран до ненанопорест алуминиев оксид, се редуцира бързо и напълно до наночастиков уранинит от AN2DS, докато редукцията на U(VI), предварително сорбиран до нанопорест алуминиев оксид, е бавна и непълна (0±5% редукция след 1 седмица). Наблюдаваното редокс поведение на U, зависимо от размера на нанопорите, има важни последици при разработването на ефективни техники за възстановяване на замърсяването с подповърхностен уран, тъй като ефективността на биоремедиацията *in situ* зависи от това колко ефективно и бързо U(VI), свързан със седимента или почвата, може да бъде преобразуван в неподвижна фаза.

22. D. Latta, M. Boyanov, K. Kemner, E. O'Loughlin, M. Scherer, "Abiotic reduction of uranium by Fe(II) in soil", *Applied Geochemistry*, 27, 8, 1512-1524 (2012)

Доказано е, че структурният Fe(II) намалява няколко окислени замърсители на околната среда, включително NO₃, хлорирани разтворители, Cr(VI) и U(VI). Проучванията, изследващи намаляването на U(VI) от почви и седименти, обаче предполагат, че абиотичната редукция на U(VI) от Fe(II) не е значителна и че е необходима директна ензимна редукция на U(VI) от металоредуциращи бактерии за U(VI) имобилизация като U(IV). Тук са представени доказателства за абиотична редукция и обездвижване на U(VI) от структурен Fe(II) в редоксиморфна почва, събрана от извор на хълм в Айова. Окисляването на Fe(II) в почвата след реакция с U(VI) беше демонстрирано чрез Mössbauer спектроскопия и редукция на U(VI) от пастьоризираната почва с помощта на U LIII edge рентгенова абсорбционна спектроскопия (XAS). XAS показва, че както редуцираният U(IV), така и окисленият U(VI) или U(V) присъстват след взаимодействието на U(VI) с почвата, съдържаща Fe(II). Данните от EXAFS показват наличието на неуранинитова U(IV) фаза и доказателства за наличието на окислена U(V) или U(VI) фракция като неуранилов вид. Наблюдава се малко намаление на U(VI) от почвата, която е била изложена на въздух и е настъпило окисление на Fe(II) до гъотит. Характеристиката на почвата въз основа на химически екстракции, Mössbauer спектроскопия и Fe K-edge XAS показва, че по-голямата част от Fe(II) в почвата е структурна по природа, съществуваща в глинести минерали и вероятно във фаза, подобна на зелена ръжда. Тези данни предоставят убедителни доказателства за абиотична редукция на U(VI) от структурно Fe(II) от почвата близо до богатите на Fe окисно-анокисни граници в естествена среда. Работата подчертава потенциала за абиотично намаляване на U(VI) от Fe(II) в редуцирани, богати на Fe среди.

23. J.-H. Lee, J. Fredrickson, X. Lin, R. Kukkadapu, M. Boyanov, K. Kemner, D. Kennedy, B. Bjornstad, A. Konopka, D. Moore, C. Resch, J. Phillips. "Microbial Reductive Transformation of Phyllosilicate Fe(III) and U(VI) in Fluvial Subsurface Sediments". *Environ. Sci. Technol.*, 46, 3721–3730 (2012)

Микробната редукция на Fe(III) и U(VI) е изследвана в плитки водоносни седименти, събрани от подповърхностни наводнения близо до Hanford Reach на река Колумбия в щата Вашингтон. Увеличаване на 0,5 N HCl-екстрахируемо Fe(II) се наблюдава в инкубираните седименти и 57Fe Mössbauer спектроскопия разкри, че Fe(III), свързано с филосиликати и пироксен, се редуцира до Fe(II). Водните концентрации на уран (VI) намаляват в подповърхностните седименти, инкубирани в съдържащи сулфат синтетични подпочвени води, като скоростта и степента са по-големи в седименти, коригирани с органичен въглерод. Рентгенова абсорбционна спектроскопия на биоредуцирани седименти показва, че 67-77% от U сигнала е U(VI), вероятно като адсорбиран вид, свързан с нова или модифицирана реактивна минерална фаза. Филотипове в рамките на *Deltaproteobacteria* са по-често срещани в утайки на Ханфорд, инкубирани с U(VI), отколкото без и в инкубации без U(VI), членовете на *Clostridiales* са доминиращи със сулфат-редуциращи филотипове, по-често срещани в сулфатно-изменените утайки. Тези резултати демонстрират

потенциала за анаеробна редукция на филосиликат Fe(III) и сулфат в утайки от неограничен водоносен хоризонт на Ханфорд и биотрансформации, включващи редукция и адсорбция, водещи до понижени водни концентрации на U.

24. H. Nguyen, B. Cao, B. Mishra, **M. Boyanov**, K. Kemner, J. Fredrickson, H. Beyenal, "Microscale geochemical gradients in Hanford 300 Area sediment biofilms and influence of uranium", *Water Research*, 46, 227-234 (2012)

Наличието и значението на микросредите в подземния слой на замърсените места бяха предложени от предишни геохимични изследвания. Въпреки това не е докладвано пряко количествено характеризиране на геохимичните микросреда. Ние количествено характеризирахме микромащабни геохимични градиенти (разтворен кислород (DO), H₂, pH и редокс потенциал) в биофилми на подповърхностни седименти Hanford 300A. Нашите резултати разкриха значителни разлики в геохимичните параметри в границата на седиментния биофилм/вода в присъствието и отсъствието на U(VI) при кислородни и аноксични условия. Докато pH беше относително постоянно в седиментния биофилм, редокс потенциалът и концентрациите на DO и H₂ бяха хетерогенни в микромащаба (<500e1000 nm). Открихме микросреда с високи нива на DO (горещи точки на DO), когато седиментният биофилм беше изложен на U (VI). От друга страна, открихме горещи точки (високи концентрации) на H₂ при аноксични условия както в присъствието, така и в отсъствието на U(VI). Наличието на аноксична микросреда вътре в седиментните биофилми предполага, че редуцирането на U(VI) протича при насипни оксични условия. За да тестваме това, ние работихме с нашия реактор за биофилм при наситени с въздух условия в присъствието на U(VI) и характеризирахме спецификацията на U в седиментния биофилм. Рентгеновата абсорбционна спектроскопия на U LIII-ръба (XANES и EXAFS) показва, че 80-85% от U е във валентно състояние на U(IV).

25. M. Boyanov, K. Fletcher, M.-J. Kwon, X. Rui, E. O'Loughlin, F. Löffler., K. Kemner. "Solution and Microbial Controls on the Formation of Reduced U(IV) Species", *Environ. Sci. Technol.* 45, 8336-8344 (2011)

Скорошни проучвания за биоредукция на UVI съобщават за образуването на UIV видове, които нямат координацията U=O₂=U на уранините. За да се определят контролите върху образуването на такива неуранинитови видове UIV, настоящата работа изследва намаляването на UVI с карбонатни комплекси от: 1) пет грам-положителни щама *Desulfitobacterium*, 2) грам-отрицателните бактерии *Anaeromyxobacter dehalogenans* 2CP-C и *Shewanella putrefaciens* CN32 и 3) химически редуциран 9,10-антрахидроксидон-2,6-дисулфонат (AH2QDS). Освен това бяха изследвани ефектите на 0,3 mM разтворен фосфат върху образуването на UIV видове. Анализът на фината структура на разширената рентгенова абсорбция (EXAFS) показва, че добавянето на фосфат причинява образуването на неуранинитни, фосфатни комплекси UIV видове, независимо от биологичния или абиотичния начин на намаляване на UVI. В среда без фосфати, намаляването на

UVI от *Desulfitobacterium* spp. и от AH2QDS доведоха до не-уранинитни, UIV видове с карбонатен комплекс, докато редукция от *A. dehalogenans* или *S. putrefaciens* даде наночастици уранинит. Тези открития предполагат, че Грам-положителните щамове *Desulfitobacterium* и Грам-отрицателните видове *A. dehalogenans* и *S. putrefaciens* използват различни механизми за намаляване на UIV.