
ФІЗИКА ҐРУНТІВ

УДК 631.41

В. Ф. Бабанин¹, Ю. М. Горовой¹, А. А. Залуцкий¹, П. А. Иванов¹,
Л. О. Карпачевский², С. А. Шоба²

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ

¹Ярославский государственный технический университет, Россия

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

С помощью мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений (T=80 или 300 К) изучены живые вещества (от тканей животных до растений, насекомых и микроорганизмов), конкреции, почвы и илистые фракции из них. Для идентификации минеральных форм соединений железа дополнительно использовали температурные воздействия от 100 до 500 °С и более рентгеновскую дифрактометрию, для образцов отожженных при 500 °С. Основываясь на явлении суперпарамагнетизма, возможностях методов исследования установлено, что железо в живом веществе представлено гидроксидом железа в виде наноразмерных ядер глобулярного белка – ферритина с размером кластеров < 10 нм.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, магнетометрия, ферритин, ферригидрит, наноразмерные кластеры, удельная магнитная восприимчивость, намагниченность насыщения, диагностика.

В. Ф. Бабанин¹, Ю. М. Горовой¹, О. О. Залуцкий¹, П. А. Иванов¹,
Л. О. Карпачевский², С. О. Шоба²

¹Ярославський державний технічний університет, Росія

²Московський державний університет ім. М. В. Ломоносова, Росія

ПОХОЖДЕНИЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТОК ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА В ҐРУНТАХ

За допомогою мессбауерівської спектроскопії та магнітних вимірювань (T=80 або 300 К) досліджені живі речовини (від тканин тварин до рослин, комах та мікроорганізмів), конкреції, ґрунти та мулисті фракції з них. Для ідентифікації мінеральних форм сполук заліза додатково використовували температурні впливи від 100 до 500 °С та більше рентгенівську дифрактометрію, для зразків, спалених при 500 °С. Базуючись на явищі супермагнітизму, можливостях методів дослідження виявлено, що залізо в живій речовині представлено гідроксидом заліза в вигляді нанорозмірних ядер глобулярного білку – ферітину з розміром кластерів < 10 нм.

Ключові слова: мессбауерівська спектроскопія, магнетометрія, ферітин, ферігідрит, нанорозмірні кластери, питома магнітна сприйнятливність, намагніченість насичення, діагностика.

V. F. Babanin¹, U. M. Gorovoy¹, A. A. Zalutskiy¹, P. A. Ivanov¹,
L. O. Karpachevskiy², S. A. Shoba²

¹Yaroslavl State Technical University, Russia

²M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ORIGIN OF NANODIMENSION FRACTIONS OF IRON HYDROXIDES IN SOILS

Being based on Vernadsky–Polynov's concept about circulation of chemical elements in the nature, and also on unique properties of an element of iron attempt to track change of a condition of connections of iron in a circulation link is made: live substance – secondary minerals of soils. For this

purpose with the help Mossbauer spectroscopy and magnetic measurements some live substances (animals and plants), concretions, soils and slime fractions of soils are studied. Measurements were carried out in the range of temperatures from 80K to 300K. For the identification of mineralogical forms of iron compounds used some processing of samples (firing and hydrothermal processing). Being based on the superparamagnetism phenomenon, possibilities magnetic measurements and nuclear resonance scale it has been established that iron in live substance can be presented of the iron hydroxide a kind nano dimension nuclei of globelike protein – ferritin in a superparamagnetic state. The sizes of particles hydroxide in live substance do not exceed 10 nanometers.

Key words: moessbauer spectroscopy, magnetometry, ferritin, ferrihydrite, nano dimension clusters, magnetic susceptibility, saturation magnetization, diagnostics.

Ещё в начале XX века основоположник наук о Земле В. И. Вернадский и геохимик-почвовед Б. Б. Польшов показали, что химические элементы в ландшафте совершают круговорот, в ходе которого они вначале из разрушающихся минералов в виде органоминеральных соединений усваиваются живыми организмами, а после отмирания последних поступают в почву и вновь минерализуются (Перельман 1975). В связи с концепцией В. И. Вернадского и Б. Б. Польшова о круговороте химических элементов в ландшафте была поставлена задача: на примере одного из распространенных в природе элементов – железе определить и сравнить формы соединений в живом веществе и в почвенных объектах. Применение традиционных в минералогии методов дифракции рентгеновских лучей и электронов для живого вещества невозможно из-за низкого содержания железа. Содержание валового железа в растениях, например, редко превышает 0,1–0,5 г на килограмм сухого вещества. Поэтому, чтобы использовать дифрактометрические методы для диагностики железистых минералов, необходимо провести их выделение или обогащение, что приведёт к нарушению естественного состояния диагностируемого соединения.

В почве или во фракциях элементарных почвенных частиц идентификация минералов железа дифрактометрическими методами так же затруднена из-за их сложного состава и сопутствующих артефактов. Тем не менее, установление связей состояния атомов железа, особенностей структуры соединений железа с условиями их образования – актуальная задача почвоведения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследованы почвы и их илистые фракции (описание которых дано в работах В. Ф. Бабанина (1986), Л. О. Карпачевского и др. (1972) и в таблице 1), а также воздушно-сухие образцы некоторых живых веществ от растений и микроорганизмов до тканей органов птиц и животных (табл. 2).

В перечень объектов нами включены и живые вещества, являющиеся предметом изучения неорганической биохимии и магнетохимии предположительно содержащие ферритин (Неорганическая химия, 1978; Карпачевский, 1972). Ферритин – глобулярный белок, широко распространённый в живом и растительном мире, содержащий в своем составе до 4500 атомов железа в виде антиферромагнитного гидроксида. Этот гидроксид железа по данным электронной микроскопии высокого разрешения представляет собой непроницаемую для электронов наночастицу диаметром 5–7 нм. Ферритин является моделью природного суперпарамагнетика (Kilcoyne, 1995), его параметры мы будем использовать для идентификации наночастиц ферригидрита в препаратах. Установлено, например, что в организме человека этот белок играет роль накопителя трехвалентного железа в нетоксичной форме, пригодной для восстановления потерь крови или, если его содержание недостаточно, в кроветворных органах.

Ядра молекул ферритина представляют собой антиферромагнитный гидроксид с удельной магнитной восприимчивостью $\chi=32,5 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Мёссбауэровские параметры ферритина следующие: изомерный сдвиг – $\delta=0,65 \pm 0,05$ мм/с (относительно нитропруссиды натрия), квадрупольное расщепление – $\Delta=0,71 \pm 0,05$ мм/с, эффективное магнитное поле на резонансном ядре ⁵⁷Fe, определенное при T<10K – $H_{\text{эфф}}=47,3 \pm 1,0$ Тл.

Таблица 1

Средние параметры спектров ЯГР живого вещества (ИС,δ приведен относительно нитропруссид натрия)

Объект	Изомерный сдвиг (ИС,δ), мм/с	Квадрупольное расщепление (КР, Δ), мм/с	Величина эффекта, %	Литературный источник
Растения (20 образцов), 293 К	0,52 ± 0,08	0,65 ± 0,08	менее 1	*
Растительные остатки сильноразложившиеся, гор А ₀ средне-подзолистой почвы над липо-ельником мшистым, 80 К	0,70 ± 0,08	широкий синглет	0,8	(,8,12)
Гуминовая кислота, 293 К	0,64 ± 0,05	0,47 ± 0,05	5,2	(6)
Фульвокислота высокой очистки, 293 К	0,62 ± 0,05	0,54 ± 0,05	0,3	(6)
Конкреции из разных почв России, 293 К	0,65 ± 0,08	0,67 ± 0,05	5,6	(1, 6, 7)
Ферритин, 295 и 77 К средние значения	0,49 ± 0,05	0,74 ± 0,04	3,5	(14)
Ферритин	0,49 ± 0,03	0,66 ± 0,05	4,0	*
Илистые фракции почв, средние значения	0,66 ± 0,02	0,63 ± 0,04	5 ÷ 10	(6,11,12)
Конкреции почв Московской обл.	0,62 - 0,64	0,51 - 0,75	5 ÷ 40	*

*Неопубликованные данные авторов.

Примечание к таблицам: в таблицах 1 и 2 перечислены живые вещества, которые после «отмирания» попадают в почву, и как показано ниже участвуют в образовании вторичных минералов почв.

Такой выбор образцов для изучения можно обосновать следующими факторами: доступность растений и препаратов из почв, живых организмов, насекомых и других объектов; возможность накопления статистических данных при многократных измерениях исходных препаратов и обработанных различными способами.

Таблица 2

Магнитные свойства живого вещества и почв

Объекты	Воздушно-сухие образцы		Гидротермальная обработка до 50 часов		Отжиг на воздухе, 450-500°С, до 1,5 часов		Магнитная фракция из озоженных препаратов	
	$\chi_{\infty}, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	$\sigma_s, 10^{-3} \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$\chi_{\infty}, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	$\sigma_s, 10^{-3} \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$\chi_{\infty}, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	$\sigma_s, 10^{-3} \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	$\chi_{\infty}, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	$\sigma_s, 10^{-3} \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ферритин	+0,18	2,59	-	-	49,2	203	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Печень коровы	-0,48	0,59	-0,29	2,10	1,22	11,07	673	2210
Печень курицы	-0,49	0,46	-0,95	1,77	3,27	122,5	-	-
Ткань мышц, коровы	-0,10	3,62	-	-	14,4	258	-	-
Желток яиц кур.	-0,66	0,41	-0,46	0,63	3,1	72,9	-	-
Осы	-0,27	1,81	-	-	-	-	-	-
Колорадский жук	-0,16	134	-	-	2,03	15,9	766	16540
Муравьи	-0,37	3,30	-	-	-	-	-	-
Слепни	-0,32	2,02	-	-	4,63	15,22	-	-
Мотыльки	-0,55	3,02	-	-	3,49	2635	-	-
Seliberia stell.	-0,44	14,9	-	-	-	-	-	-
Arthrobacter Globif	-0,35	9,3	-	-	-	-	-	-
Proteus vulgaris	-0,20	3,7	-	-	-	-	-	-
Bacillus cereus	-5,1	8,7	-	-	-	-	-	-
Творог	-0,62	0,67	-0,63	0,89	-	-	-	-
Мята	-0,15	1,10	-0,17	3,87	5,44	8,1	968	20000
Сельдерей	-0,48	1,13	-0,37	1,94	3,08	5,1	890	12300
Дуб, осенние листья	-0,20	1,93	-	-	-	-	-	-
Дуб, весенние листья	-0,35	1,41	-	-	-	-	-	-
Дуб, кора молодых побегов	-0,23	0,69	-	-	-	-	-	-
Крапива	-0,34	2,05	-	-	2,36	23,24	1093	25970
Ива, лист	-0,19	2,55	-	-	3,16	10,8	114	20090
Почва дерново-подзол., Апах	2,1	12,9	-	-	-	-	-	-
Бурая почва А1 < 1мкм.	11,23	27,8	-	-	-	-	-	-
Почва дерново-подзолистая А1 < 1мкм.	2,89	30,4	-	-	-	-	-	-
Руда болотная	19	24	-	-	-	-	-	-

«-» – не определялось

И, наконец, самое главное – деятельность живых веществ мы рассматриваем как один из механизмов образования вторичных минералов, в том числе и биоминералов (Неорганическая химия, 1978; Перельман, 1975), обладающих рядом особенностей структуры и свойств.

В работе применены следующие методы исследования почв и живого вещества:

1) Мессбауэровская спектроскопия (МС) на Fe^{57} , как спектроскопия с относительно высокой разрешающей способностью (Белозерский, 1977; Суздалев, 1988). Изменения спектров проводили в геометрии пропускания в режиме постоянных ускорений и в температурном диапазоне 80–300 К.

2) Магнитные измерения (МИ) выполнены с помощью одного из самых чувствительных методов по отношению к железу методом Фарадея (Бабанин, 1986).

Мессбауэровские и магнитные параметры вещества, не нарушенного в химическом отношении, дают уникальную возможность иметь наиболее достоверную информацию о состоянии атомов железа в любом объекте. Важным обстоятельством является тот факт, что живые вещества и, в том числе растения и животные организмы, в сухом виде на 50 % и более состоят из белков и других железосодержащих соединений. Особое внимание к железу, кроме указанных причин можно объяснить тем, что оно в различных формах соединений связано с физико-химическими свойствами почв и используется как диагностический показатель (Зонн, 1982). Отметим ряд его уникальных особенностей.

Во-первых, железо – самый распространенный в природе элемент магнитофор. Его содержание на порядки превышает содержание других элементов магнитофоров. Кларк железа равен 4,65; у других магнитофоров, например, у никеля он равен $6 \cdot 10^{-3}$. Поэтому железо – единственный элемент в почве, отвечающий за её магнетизм.

Во-вторых, изотоп ^{57}Fe содержится во всех соединениях железа и является мессбауэровским элементом, что позволяет наблюдать эффект Мессбауэра (синонимы – ЯГР, ядерный гамма резонанс) на природных объектах. Для ЯГР все другие элементы, кроме ^{57}Fe , «невидимы» и практически не являются помехой при снятии спектров.

Наибольшая эффективность этих методов наблюдается при изучении наночастиц оксидов и гидроксидов железа в суперпарамагнитном состоянии в виде микропримесей, рассеянных по большому объему исследуемых объектов. Следует отметить также высокую информативность совместного применения МС и МИ при изучении вещества систем наночастиц в суперпарамагнитном состоянии. Используя явление суперпарамагнетизма можно получить информацию, недоступную для других методов. Способы извлечения необходимых сведений подробно рассмотрены в обзорах (Неорганическая химия, 1978; Суздалев, 1972, 1988). Для анализа системы суперпарамагнитных частиц в указанных работах применялась дорогостоящая криогенная техника и хладагент, что затрудняет проведение исследований на массовом количестве образцов. Для выхода из сложившейся ситуации была предпринята попытка разработки упрощенных методов. Основные понятия суперпарамагнетизма, история изучения и способы получения порошков наночастиц подробно рассмотрены в указанных работах. Суперпарамагнетизм – квазипарамагнитное состояние вещества, в виде системы наночастиц магнитоупорядоченных магнетиков, слабозаимодействующих между собой. Такая система частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов с суммарным магнитным моментом $= V \cdot \vec{\sigma}_s$ частицы (V , $\vec{\sigma}_s$ – её объём и намагниченность насыщения единицы объёма соответственно). Явление суперпарамагнетизма обусловлено своеобразными флуктуациями направления вектора, при этом его «блуждание» может происходить по многим пространственным ориентациям, соответствующим относительным минимумам свободной энергии (оси легкого намагничивания), разделенным потенциальными барьерами (E_0). Движение вектора \vec{M} может быть математически описано двумя моделями: дискретной (скачкообразный переход) и непрерывной (Могур, 1981). В рамках первой модели для совокупности частиц, имеющих одинаковый объём V , существует конечная вероятность того, что вектор намагниченности спонтанно изменит своё направление. Величиной, показывающей, насколько быстро протекает этот процесс, является время суперпарамагнитной релаксации (τ_r), которое задаётся уравнением

$$\tau_r = \tau_0 \exp(E_0/kT) = \tau_0 \exp(K \cdot V/kT) \quad (1)$$

В формуле (1) выражение для потенциального барьера (E_0) заменено формулой $K \cdot V$ для случая одноосной анизотропии, где K – константа анизотропии, представляющая собой индивидуальную характеристику изучаемого вещества. Параметр τ_0 в (1) является постоянной величиной в пределах 10^9 – 10^{12} с (Вонсовский, 1971). Можно наблюдать ситуацию, когда в достаточно мелких частицах при не слишком низких температурах время τ_r окажется одного порядка с характеристическим временем измерения τ_m применяемого метода. Условие равенства $\tau_m = \tau_r$ и формула (1) позволяют ввести температуру блокирования

$$T_0 = (K \cdot V) / k \cdot \ln(\tau_m / \tau_0), \quad (2)$$

а также при аналогичном условии и заданной температуре – критический объём блокирования V_0 . Смысл этих параметров состоит в том, что при данной температуре измерений частица с объёмом меньшим, чем критический находится в суперпарамагнитном состоянии, а частица, объём которой больше критического, является магнитоупорядоченной. Заметим, что один и тот же объект, находящийся в высокодисперсном состоянии, в разных методах исследований может проявлять себя как суперпарамагнетик, и как вещество со стабильным магнетизмом в зависимости от характеристического времени измерения τ_m . При проведении статических магнитных измерений оно составляет величину порядка нескольких секунд, а в ЯГР $\tau_m \approx 10^8$ с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных по содержанию валового железа в разных почвах показал, что значительная часть железа сосредоточена в илистой фракции. В иллювиальных горизонтах доля илистого железа возрастает до 60–90 % от валового, заметно уменьшаясь в элювиальных горизонтах до 19 % (Карпачевский, 1972). Преобладание высокодисперсных форм железистых минералов подтверждается фактом уменьшения удельной поверхности при обработке фракций ЭПЧ вытяжкой Мера-Джексона. В случае удаления лишь железистых пленок удельная поверхность должна была бы, увеличиться. Уменьшение же удельной поверхности в данных экспериментах связано с растворением именно тонкодисперсных частиц, в том числе и соединений железа. Из мессбауэровских данных, полученных в лаборатории ФТТ кафедры физики ЯГТУ для почвенных конкреций (рис. 1А, спектр 2), илистых фракций почв (спектр 3, температура съемки 80К), растений (спектр 1), следует, что железо в них находится, в основном, в трехвалентном виде в октаэдрической координации (Карпачевский, 1972; Суздалев, 1988). Мессбауэровские спектры представлены дублетом с усредненными параметрами: $\delta = 0,60 \pm 0,08$ мм/с и $\Delta = 0,71 \pm 0,08$ мм/с. (табл. 1). Дублеты с такими параметрами могут принадлежать изоморфному железу в алюмосиликатах, железу в составе железоорганических комплексов и гидроксидов в виде ядер ферритина (Неорганическая химия, 1978; Суздалев, 1988).

В соответствии с формулами (1) и (2) идентификация конкретного вещества может быть осуществлена двумя способами. Первый – снижение температуры съемки образца до появления первых признаков СТС. У суперпарамагнетика при $T < T_0$ проявляется секстет (рис. 1Б, кривая при $T < 50$ К). Из этих спектров определяем два параметра: $T_0 = 50$ К (второй спектр снизу) и $H_{\text{эфф}}$ – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe (Иванов, 2003; Неорганическая химия, 1978). По параметрам сверхтонкой структуры (СТС): КР, ИС, $H_{\text{эфф}}$ проводится идентификация минерала, из которого состоит суперпарамагнитная частица.

Существует ещё одна возможность перевода суперпарамагнетика в магнитоупорядоченное состояние: увеличение энергии взаимодействия магнитного момента суперпарамагнитной частицы с внешним магнитным полем. Если изменять напряженность внешнего магнитного поля, то в этом скалярном произведении будут изменяться оба параметра одновременно: наложенное поле H и магнитный момент частицы. При достижении некоторого критического значения наложенного магнитного поля (внешнего) $H_{\text{кр}}$ в частице наблюдается полевой фазовый переход

(Род, 2007) «парамагнетизм–индуцированный суперпарамагнетизм» при этом возрастает $M \cdot H$ и увеличивается τ_r в соответствии с соотношением:

$$\tau_r = \tau_0 \cdot \exp \left\{ \frac{KV + MH}{kT} \right\} \quad (3)$$

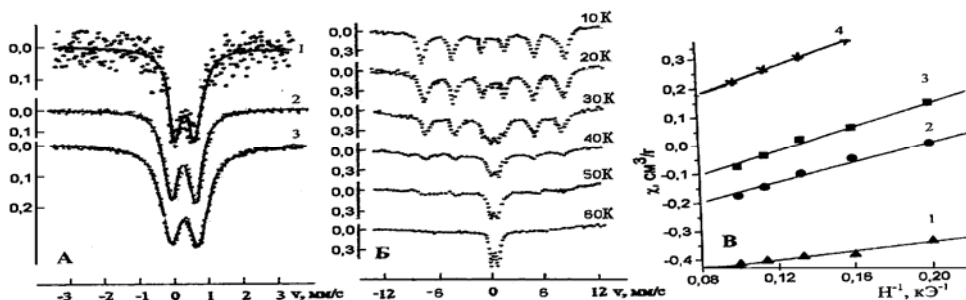


Рис. 1. Спектры ЯГР и зависимости удельной магнитной восприимчивости вещества от обратной напряженности наложенного магнитного поля.

1А – спектры ядерного гамма резонанса: кривая 1 – усредненный спектр растений и живых веществ, приведенных в таб. 1 и 2 при 295 К; спектры ферритина кривая 2 – 295 К; 3 – 80 К.

1Б – динамика изменения спектра ЯГР глобулярного белка из печени лошади в зависимости от температуры образца в криостате спектрометра в диапазоне 295 ÷ 10К.

По спектрам хорошо прослеживается изменение степени упорядочения магнитного момента актиферромагнитной мицеллы молекул. Охлаждение белка от комнатной температуры вплоть до 50 К не приводит к упорядочению моментов при 50 К скачком устанавливается упорядочение – проявляются свойства массивного ферромагнетика, при 10 К все вещество магнитно упорядочено. Из рисунка видно, что при 50 К наступает магнитное упорядочение лишь у части гидроксидных частиц в центре спектра остаётся дублет. Т.е. ядра мицелл имеют какое-то распределение по размерам; из площадей под спектрами можно получить функцию распределение частиц по размерам. Дублет в спектрах 3, 4, 5 снизу порожден частью ядер молекул, у которых температура блокирования ниже 30 К.

1В – зависимость удельной магнитной восприимчивости живого вещества (высушенного при 105 °С) от обратной величины внешнего магнитного поля при 295 К. Прямая 1 – печень млекопитающего животного; 2 – клюква; 3 – петрушка; 4 – ферритин, выделенный из образца 1. Тангенс угла наклона прямых дает величину намагниченности насыщения σ_s .

Индукцирование суперпарамагнетизма происходит по ряду причин:

1) при размерах кластеров в несколько нанометров на их поверхности оказывается значительная доля атомов от общего числа в частице, до 60% и более;

2) координационное число поверхностных атомов отлично от координационного числа атомов в середине частицы. Вследствие этого магнитное состояние атомов поверхности и центральной части различаются. На магнитные свойства частиц большое влияние оказывает толщина поверхностного «рыхлого» слоя;

3) из отмеченного следует, что обменная энергия поверхностных атомов меньше, чем у атомов в центре частицы; поверхностные атомы легче подвергаются температурному разупорядочению и поэтому дают меньший вклад в магнитный момент наночастицы, чем сердцевинные атомы. При наложении сильного магнитного поля $H > 0,2-0,5$ Тл (рис. 1В), возрастает намагниченность внутри доменов и у поверхностных атомов. В результате растет магнитный момент всей частицы (M). Дезориентирующее действие теплового движения гасится ориентирующим действием сильного внешнего поля: некоторые антипараллельно направленные спины будут переориентироваться в направлении поля; в этом и состоит у наночастиц парапроцесс или «индуцированный суперпарамагнетизм». При выключении внешнего поля парамагнетизм восстанавливается, т.е. магнитный

момент частицы и спины поверхностных атомов включаются в тепловое движение. Намагниченность насыщения (σ_s) в СТС-спектрах ЯГР вещества исчезают.

Чтобы было возможно проведение исследования свойств суперпарамагнетика образец, состоящий из наночастиц, должен удовлетворять некоторым требованиям: во-первых, отдельные частицы должны быть изолированы между собой в электрическом и магнитном отношениях (как у частиц ферригидрита – глобулярного белка ферритина) и во-вторых, образец должен иметь большую массу (масса не менее 0,1 г). Удовлетворение этих требований одновременно для синтетического образца часто технически труднодостижимо. Для природных носителей суперпарамагнетиков (растения, ткани животных), которым посвящена наша работа, эта задача выполнима.

Как уже было отмечено, цель нашего исследования состоит в доказательстве того, что все живые вещества содержат железо, в основном, в виде ядер железонакопительного белка ферритина (Неорганическая химия, 1978). Этот глобулярный белок с размером сферул 12 нм имеет семинанометровую полость, содержащую наночастицу антиферромагнитного ферригидрита. Наночастицы этого белка удовлетворяют приведенным требованиям (Неорганическая химия, 1978; Суздалев, 1988):

1) размер железистого ядра глобулы «калиброван» под размер полости в белке около 7 нм;

2) стенки полости представляют собой магнитный «изолятор», из-за малого содержания железа глобулы разобщены органической матрицей;

3) образец может быть практически любым по массе (0,1 и более).

По указанным причинам ферритин действительно является прекрасной моделью суперпарамагнетика (Неорганическая химия, 1978; Kilcoyne, 1995).

В работах (Неорганическая химия, 1978; Kilcoyne, 1995; Leslic-Pelecky, 1996) показано, как используя явление суперпарамагнетизма и формулы (Бабанин, 1973, 1983, 2007) на основании результатов магнитометрии, ЯГР, электронной микроскопии высокого разрешения можно получить полную информацию о наночастицах в веществе, необходимую не только для понимания процессов не только в почвоведении, но и в экологии растений, животных и человека.

В связи с поставленной целью нам необходимо привести достаточные признаки сходства суперпарамагнитных частиц живого вещества, и частиц илистой фракции почв, с ферритином (необходимые признаки, напомним, установлены (Бабанин, 2007; Иванов, 2003; Неорганическая химия, 1978) выше с помощью ЯГР) (рис. 1А, 1Б). Вначале найдем черты сходства ферритина и соединений в составе растений и некоторых живых веществ. Попытаемся понять, почему и в какой форме железо накапливается в растениях в виде нанокластеров, а потом перенесем результаты на консументы растений – животных, насекомых, а также на илистую фракцию почв.

Железо при потреблении растениями, как и все элементы их питания, находится в почвенном растворе, и в виде раствора же транспортируется к месту биосинтеза органического вещества. Клетки поглощают все ионы, содержащиеся в окружающей среде (Петербургский, 1971). При высоких внешних концентрациях клетки переполняются ненужными катионами и вынуждены их депонировать, т.к. выводной системы у них нет, как у всех животных, птиц. В водной фазе депонирование железа может происходить только в виде гидроксидов. Требование минимизации поверхностной энергии и объема частиц гидроксида будут выполнены только при условии плотной упорядоченной упаковки атомов железа, т.е. при условии кристаллизации. Этот вывод согласуется с данными о магнитном упорядочении железа в составе растений, насекомых, микроорганизмов и животных – σ_s (табл. 2). Из приведенных результатов видно, что все вещества обладают намагниченностью насыщения σ_s , это и свидетельствует о том, что железистые фазы веществ окристаллизованы и магнитно упорядочены. Это свойство присуще веществам, в которых атомы железа связаны обменным взаимодействием. При планировании эксперимента с измерением магнитных свойств методом Фарадея мы полагали, что в состав живых веществ входят диа-, пара-, и магнитоупорядоченные вещества. Простой физический смысл имеет рассмотрение

удельной магнитной восприимчивости, как суммы $\chi = \chi_{\infty} + \chi_f$, где χ_{∞} – не зависящий от напряженности магнитного поля H вклад, величина которого определяется совокупностью диа- и парамагнитных веществ (Бабанин, 1973); $\chi_f = \chi_f(H)$ – вклад, обусловленный магнитоупорядоченными соединениями.

При малом содержании в веществе магнитоупорядоченной составляющей χ имеет вид суммы: $\chi = \chi_{\infty} + \sigma_s/H$, где σ_s намагниченность насыщения, H – магнитное поле, в которое помещен образец (Вонсовский, 1971; Морозов, 2006). По зависимости $\chi = \chi(1/H)$ видим, что эта функция линейна в достаточно большом диапазоне полей H (рис. 1В). Из графика методом экстраполяции к нулю получаем χ_{∞} (отрезок, отсекаемый на оси ординат), а по величине тангенса угла наклона прямой находим σ_s , значения этих параметров для живых веществ (табл. 2). Из результатов видно, что для многих образцов χ_{∞} отрицательна, т.е. сами вещества диамагнитны. По наклону графика можно судить, что исследованные объекты имеют в своем составе магнитоупорядоченные соединения железа. Для определения причин $\chi_{\infty} < 0$ и диагностики состояния, атомов железа при котором $\sigma_s > 0$ проанализируем результаты, представленные в (табл. 1, 2 и на рис. 1А, 1В).

В литературе описаны живые вещества, содержащие в очень малых количествах биогенные ферригидрит (Неорганическая химия, 1978; Суздаев, 1988) и другие гидроксиды. Магнитоупорядоченные минералы в магнитных измерениях проявляют себя через $\sigma_s > 0$. По этому показателю ферригидрит и магнетит в сильно разбавленном состоянии практически неразличимы. Намагниченность насыщения образца, содержащего ничтожные количества магнетита, и образца со значительными количествами ферригидрита могут иметь одинаковые значения σ_s . Следовательно, для совершения выбора для растений и живых веществ (магнетит или ферригидрид) нужен специфический методический подход. Идентификация многих продуктов биоминерализации железа рентгеноструктурным и другими дифракционными методами практически не возможна. Для решения возникшей задачи воспользуемся сведениями из химии твердого тела о превращениях магнетита и гидроксидов железа в результате нагревания (Иванов, 2003; Плачинда, 1972). Магнетит после нагревания вплоть до 500 °С и последующего охлаждения практически не меняет своих магнитных свойств. Нагревание гидроксидов на воздухе приводит к их обезвоживанию, если $t > 100$ °С и более. Конечным продуктом дегидратации всех разновидностей гидроксида трехвалентного железа α , β , γ , δ -FeOOH является гематит α -Fe₂O₃ (Плачинда, 1972). Гидроксиды железа при комнатной температуре – это парамагнетики или антиферромагнетики, гематит также антиферромагнетик при температуре ниже температуры Морина $T_m = 263$ К, а при $T > T_m$ гематит – слабый ферримагнетик. Поэтому нагрев, сопровождаемый переходом гидроксид → гематит, должен приводить к небольшому возрастанию σ_s . Этот факт мы использовали для идентификации минерала, ответственного за σ_s , препаратов живого вещества. С этой целью проводили их гидротермическую обработку при температуре 105 ÷ 120 °С в течение 5 ÷ 50 часов или ступенчатые прокалывание от 100 °С и выше. Таким путём, мы установили, что все живые вещества и ил почвы, содержат ферригидрит, переходящий при топочимической реакции (во время нагревания) в ферримагнитный гематит.

Прокалывание в муфельной печи проводили двумя способами (причина такого подхода объяснена в (Бабанин, 1988):

- 1) на всех ступенях 150, 200, 250 °С и т.д. одна и та же проба вещества – он именуется как последовательное прокалывание (или отжиг);
- 2) параллельное прокалывание – на каждой ступени нагревается новая проба одного и того же вещества (табл. 2 и рис. 2).

По окончании прокалывания двух пробных растений – лавровый лист и сельдерей определяли плотный остаток в каждой точке нагрева. Плотный остаток определён с целью рассеяния убеждения скептиков в том, что рост χ_{∞} обусловлен не сторанием органического вещества и как следствие обогащения проб железом, а топочимическим превращением FeOOH → Fe₂O₃. Таким образом, мы установили, что магнитоупорядоченное соединение живого вещества представляет собой ферритиноподобный гидроксид трехвалентного высокоспинового железа.

На начальном участке $150 \div 250$ °С (рис. 2) идет слабое испарение летучих компонентов органического вещества, σ_s при этом выросла от $1,8 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/Г до $30,2 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/Г (увеличение более 15 раз), количество плотного остатка уменьшилось всего лишь в 3 раза, а χ_∞ даже поменяла знак. Т.е. мы наблюдаем топохимическую реакцию: переход антиферромагнетик – ферримангнетик, а не только испарение летучего органического вещества. Нагревание свежих образцов при температурах >300 °С ведет к интенсивному увеличению σ_s до $280 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/Г и более (табл. 2), что сопровождается превращением гидроксида в магнетит (Бабанин, 1988).

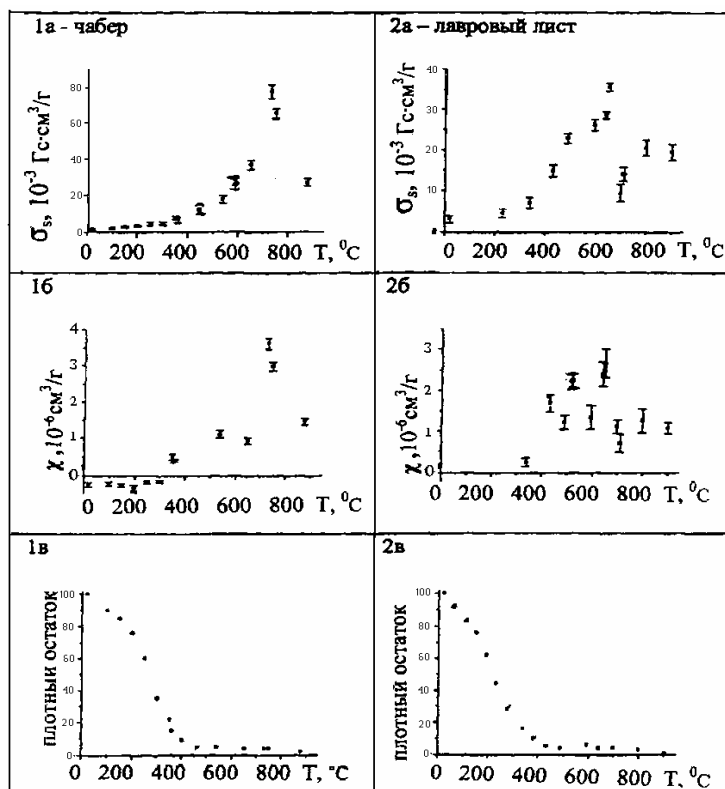


Рис. 2. Графики зависимости магнитных свойств и доли плотного остатка чабреца и лаврового листа при последовательном отжиге:

- 1а, 2а – удельная намагниченность насыщения;
- 1б, 2б – удельная магнитная восприимчивость растений от температуры при последовательном отжиге;
- 1в, 2в – зависимость содержания плотного остатка от температуры (в % от массы сухого растения)

Как уже отмечалось, мёссбауэровские спектры исходных образцов (табл. 2) при комнатной температуре представляют собой парамагнитный дублет (рис. 1А, табл. 1). Сверхтонкая структура (СТС) спектров в пределах чувствительности эксперимента ЯГР не наблюдается, что указывает на отсутствие в образце магнитоупорядоченной составляющей (Бабанин, 1988; Суздаев, 1988) или на её малое количество (СТС имеет интенсивность соизмеримую с фоном). На первый взгляд, кажется, что получены противоречивые или даже взаимоисключающие данные о состоянии ионов железа в одном и том же веществе: по данным ЯГР отсутствие, а по результатам магнитометрии наличие магнитного упорядочения в веществе и в то же время регистрируется отрицательная магнитная восприимчивость. Но это кажущееся противоречие. Экспериментальные результаты как раз и дают в этом случае ценную информацию о суперпарамагнитном компоненте нативного образца (в веществе в

целом). Приведем возможное объяснение диамагнетизма железосодержащего живого вещества при наличии в нем высокоспиновых ионов железа и магнитного упорядочения, а также отсутствие СТС в спектрах ЯГР.

В природе распространены органические комплексы Fe(III) характеризующиеся сильным обменным взаимодействием спинов атомов Fe, которое приводит к антиферромагнитному спариванию магнитных моментов ионов железа (Суздаев, 1988). Уменьшение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$, приходящегося на один атом железа, как раз и объясняется антиферромагнитным упорядочением спинов атомов железа, возникающим при спин-спиновом взаимодействии ионов со спином 5/2, например в ди- или тетрамерах. Например, в линейных кластерах в виде димера Fe(III)-O-Fe(III), где два иона антиферромагнитно спарены. Таким образом, антиферромагнитное спаривание высокоспиновых атомов железа автоматически уменьшает их вклад в χ_p и, следовательно, увеличивает долю χ_d в составе суммы $\chi_{\infty} = \chi_p + \chi_d$, что в итоге и создает отрицательную χ_{∞} . Кроме того, в состав живого вещества, входит глобулярный белок ферритин (Kilcoyne, 1995) (что мы и пытаемся доказать); поэтому нужно будет учесть, что ядро ферритина содержит до 4500 атомов Fe(III), упакованных в кристаллическую решетку антиферромагнитного ферригидрита ($2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Это также ведет к «расходу» парамагнитных атомов Fe(III) и уменьшению их вклада в парамагнитную компоненту удельной магнитной восприимчивости χ_p и χ_f и, следовательно – к увеличению отрицательной части χ_{∞} .

ВЫВОДЫ

1. Спектры ЯГР живого вещества, ферритина, илстых фракций, почв, конкреций, латеритов, полученные при температуре около 290 К, содержат дублет с параметрами, близкими к значениям δ и Δ ферритина. Их χ_{∞} и σ_s так же лежат в близких областях значений. Эти факты дают возможность утверждать, что железо в живых веществах представлено одним и тем же или подобным соединением в суперпарамагнитном состоянии, а именно ферригидритом – самым распространенным в биосфере гидроксидом железа.

2. Суперпарамагнитный дигидроксид, содержащийся в илстой фракции, может образоваться и чисто химическим путем.

3. Предлагаемая методика диагностики наноразмерного ферригидрита с применением ЯГРС и магнетометрии не требует дорогостоящей криогенной техники с использованием жидкого гелия и другого специфического оборудования и средств.

* * *

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы по проекту № 09-04-011076а.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабанин В. Ф.** Возможности ядерного гамма-резонанса при исследовании почв / В. Ф. Бабанин // Почвоведение. – 1983. – № 10. – С. 107-119.
- Бабанин В. Ф.** О применении магнитной восприимчивости в диагностике форм железа в почвах / В. Ф. Бабанин // Почвоведение. – 1973. – № 7. – С. 154-160.
- Бабанин В. Ф.** Природа наночастиц оксидов железа в составе вторичных минералов почв / В. Ф. Бабанин, Л. М. Бакулин, В. В. Морозов и др. // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 46, вып. 9. – С. 116-118.
- Бабанин В. Ф.** Сравнительный анализ состояния соединений железа по данным мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений / В. Ф. Бабанин, А. В. Иванов, В. В. Морозов и др. // Почвоведение. – 1988. – № 8. – С. 933-941.
- Бабанин В. Ф.** Теоретический и экспериментальный критерии суперпарамагнетизма природных и синтетических оксидов / В. Ф. Бабанин, С. З. Калаева, Н. В. Михалева и др. // Сб. трудов XXII Междунар. научной конф. Математические методы в технике и технологиях. – Псков, 2009. – С. 165-167.
- Бабанин В. Ф.** Формы соединений железа в твёрдой фазе почв / В. Ф. Бабанин : Дис. д-ра биол. наук. – М., 1986. – 305 с.
- Белозерский Г. Н.** Изучение явления суперпарамагнетизма методом ЯГР / Г. Н. Белозерский, Ю. Т. Павлюхин // ФТТ. – 1977. – Т. 19, вып. 5. – С. 1279-1287.

- Вишнякова Е. А.** Мёссбауэровские исследования железосодержащих лекарственных средств / Е. А. Вишнякова : Автореф. дис. к.ф.-м.н. – М., 1995. – 16 с.
- Вонсовский С. В.** Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М. : Наука, 1971. – 1032 с.
- Зонн С. В.** Железо в почвах / С. В. Зонн. – М. : Наука, 1982. – 207 с.
- Иванов А. В.** Магнитное и валентное состояние железа в твердой фазе почв / А. В. Иванов: Автореф. дис. д-ра биол. наук. – М., 2003. – 41 с.
- Карпачевский Л. О.** Диагностика железистых минералов почв при помощи мёссбауэровской спектроскопии / Л. О. Карпачевский, В. Ф. Бабанин, Т. С. Гендлер и др. // Почвоведение. – 1972. – № 10. – С. 110-120.
- Морозов В. В.** Изоморфные замещения и другие магнитоминералогические особенности соединений железа в зоне гипергенеза / В. В. Морозов : Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. – М., 2006. – 41 с.
- Неорганическая химия** / Ред. Г. М. Эйхгорн. – М. : Мир, 1978. – № 1. – 711 с.
- Перельман А. И.** Геохимия ландшафта / А. И. Перельман. – М. : Высш. шк., 1975. – 342 с.
- Петербургский А. В.** Агрохимия и физиология питания растений / А. В. Петербургский. – М. : Россельхозиздат, 1971. – 334 с.
- Плачинда А. С.** Исследование перехода феррогеля $\gamma\text{-FeOOH}$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в гидротермальных условиях методом гамма-резонансной спектроскопии / А. С. Плачинда, В. М. Чертов, И. П. Суздаев и др. // ТЭХ. – 1974. – № 4. – С. 545-548.
- Род И. А.** Исследование магнитных свойств суперпарамагнетика в области точки Кюри / И. А. Род : Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2007. – 18 с.
- Суздаев И. П.** Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений / И. П. Суздаев. – М. : Наука, 1988. – 262 с.
- Суздаев И. П.** О суперпарамагнетизме ультрамалых частиц антиферромагнетиков / И. П. Суздаев // ФТТ. – 1970. – Т. 12, № 4. – С. 988-990.
- Тимирязев К. А.** Жизнь растения / К. А. Тимирязев // Изд. АН СССР. – М., 1962. – 290 с.
- Химические применения мессбауэровской спектроскопии** / Под ред. В. И. Гольданского. – М. : Мир, 1978. – 502 с.
- Allen F. D., Piere T. G., St. Street R.** Magnetic interaction in native horse spleen ferritine hellow the superparamagnetic blocing temperature // J. Magn. Magn. Mater. – 1988. – P. 1459-1460.
- Kilcoyne S. H., Cywinsky R.** Ferritine: a model superparamagnet // J. Magnet. Magnetic Mater. – 1995. – P. 1466-1467.
- Leslic-Pelecky D. L., Rieke R. D.** Magnetic properties of nanostructured materials // Chem. Mater. – 1996. – № 8. – P. 1770-1783.
- Morup S.** Paramagnetic and superparamagnetic relaxation phenomena studies by Mossbauer spectroscopy. – Polyteknist Forlag, Jingby, 1981. – 260 p.

Надійшла до редколегії 10.01.11