

УДК 549.731.13.057 : 544.178

**В.П. Іваницький¹, О.М. Пономаренко¹, О.Б. Брик¹,
Н.О. Дудченко¹, Е.В. Польшин², В.В. Овсієнко¹, Я.В. Редько³**

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: pom.igmr@gmail.com; abrik@voliacable.com;
ndudchenko@nas.gov.ua; Agat2006@ukr.net

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 36
E-mail: polshin@imp.kiev.ua

³ Київський національний університет технологій та дизайну
01601, м. Київ-11, Україна, вул. Немировича-Данченка, 2
E-mail: yanet82@mail.ru

КІНЕТИКА "СТАРІННЯ" СИНТЕТИЧНИХ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ЗА ДАНИМИ МЕССБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

За допомогою методів мессбауерівської спектроскопії та магнітних вимірів вивчено кінетику "старіння" магніто-впорядкованих наночастинок, синтезованих нами методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту, під час їх зберігання в умовах природного середовища протягом 1817 діб. Діагностовано фазовий склад синтезованого зразка і простежено його зміни протягом фіксованих термінів зберігання. Панівною фазою в складі синтезованих частинок, внесок поглинання якої в сумарний мессбауерівський спектр (МС) складає 89 %, є магнетит — феримагнетик і головний носій магнетизму. Внесок компонентів домішкових фаз у сумарний МС зразка складають: маггеміт — 4 %, гетит — 7 %. Значення намагніченості насичення вихідного зразка з наведеним вище співвідношенням фаз становить 55 А·м²/кг. Аналіз МС зразків, що зазнали впливу середовища впродовж 1817 діб, вказує на зменшення в них внеску магнетиту з 89 до 70 % та збільшення внесків маггеміту з 4 до 20 % і гетиту з 7 до 12 %. Тобто "старіння" наночастинок проявляється як процес фазових перетворень у часі, і супроводжується зменшенням концентрації магнетиту і збільшенням маггеміту та гетиту. Збільшення концентрації маггеміту пояснюється окисненням магнетиту. Джерелами окиснення магнетиту можуть слугувати окиснювачі середовища, надлишкові іони кисню, ОН-групи та хімічно зв'язана вода, присутність яких у наночастинках пов'язується з їх синтезом методом осадження. Вони ведуть до порушення стехіометрії іонної конфігурації частинок мінералу. Утворення гетиту в складі наночастинок, ймовірно, пов'язано з проміжними стадіями їх синтезу в присутності водних розчинів. Деяке збільшення концентрації гетиту в процесі зберігання наночастинок може бути пояснено трансформацією магнетиту чи маггеміту, які з ним співіснують. Можливості такої трансформації та схеми їх реалізації в деяких експериментальних умовах описано в цитованій літературі. Найбільш суттєві зміни концентрації складових фаз наночастинок відбуваються в інтервалі їх зберігання до 1360 діб, після чого процеси фазових перетворень наночастинок виходять "на насичення". Зміни у співвідношенні фаз вихідного і кінцевого, витриманого протягом 1817 діб, зразків спричиняють зменшення значення намагніченості насичення до 41 А·м²/кг. Результати можуть бути використані для інтерпретації фазових перетворень і оцінки їх інтенсивності під час довгострокового зберігання дрібнодисперсних залізних руд, а також для удосконалення методів синтезу магнітоупорядкованих наночастинок оксидів та гідроксидів заліза, які є аналогами біогенного магнетиту.

Ключові слова: синтетичні магнітоупорядковані наночастинок, мессбауерівська спектроскопія, намагніченість насичення, фазові перетворення, магнетит, маггеміт, гетит.

© В.П. ІВАНИЦЬКИЙ, О.М. ПОНОМАРЕНКО,
О.Б. БРИК, Н.О. ДУДЧЕНКО, Е.В. ПОЛЬШИН,
В.В. ОВСІЄНКО, Я.В. РЕДЬКО, 2016

Вступ. Синтетичні магнітовпорядковані нанорозмірні оксиди та гідроксиди заліза, які є аналогами біогенного магнетиту, що міститься в тканинах мозку [1, 4, 11], застосовуються також для різних медико-біологічних цілей, а саме: для виготовлення колоїдних носіїв для доставки лікувальних препаратів у магнітному полі [10, 12], застосування їх як допоміжних речовин лікувальних препаратів [8], аплікаційних матеріалів і сорбентів на їх основі [7] тощо. Аналогами біогенного магнетиту можуть бути наночастинки магнітовпорядкованих мінералів оксидів та гідроксидів заліза розміром менше 100 нм з вузьким профілем розподілу їх за розміром та високим рівнем намагніченості. Останній параметр залежить від низки фізико-хімічних характеристик: розмір наночастинок, їх фазовий склад (передовсім наявності феримагнітних фаз), порушення стехіометрії іонних конфігурацій складових фаз (надлишкового вмісту кисню, ОН-груп та хімічно зв'язаної води). Питання про стійкість фізико-хімічних параметрів синтетичних наночастинок розглянуто нами на прикладі п'яти зразків, синтезованих за різними технологіями і витриманих за кімнатних умов протягом 2,5 років (одна часова точка) [2, 5]. Серед залізовмісних фаз цих

зразків в індивідуальних кількостях були установлені магнетит (панівна фаза), маггеміт і гетит (домішкові фази). Було показано, що "старіння" наночастинок відбувається шляхом окиснення магнетиту і утворення за рахунок цього самостійної фази — маггеміту. Джерелами окиснення магнетиту можуть слугувати окиснювачі середовища, а також надлишкові іони кисню, ОН-групи та хімічно зв'язана вода, поява яких у складі наночастинок є результатом їх синтезу методом осадження.

Мета роботи — вивчення кінетики "старіння" магнітовпорядкованих наночастинок одного зі зразків, досліджуваних у [2, 5], за його довгострокового зберігання в природних умовах.

Зразок, методи його синтезу та дослідження. Зразок синтезували методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту. Для цього змішували 1400 мл деаерованої бідистильованої води та по 200 мл розчинів 1,5 М КОН, 2 М KNO_3 і 1 М $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Температуру реакційної суміші швидко піднімали до 90 °С та інкубували суміш за цієї температури упродовж 2,5 год. Отримані наночастинки магнетиту промивали тричі розчином 0,05 М КОН. До суспензії магнетиту в 0,05 М КОН додавали 100 мл 2 % 3-амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН та

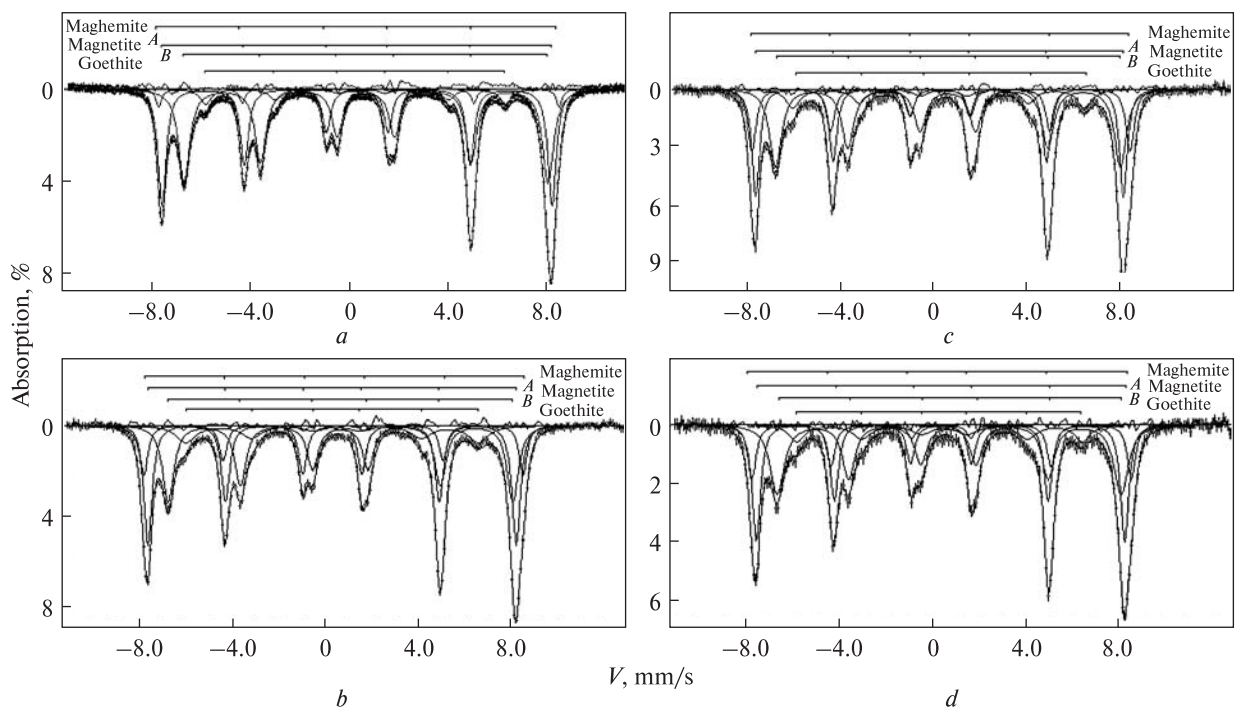


Рис. 1. МС зразка у процесі різних термінів його зберігання (днів) у природних умовах: *a* — 0, *b* — 930, *c* — 1360, *d* — 1817

Fig. 1. MS of the sample during various fixed terms of storage (days) at ambient conditions: *a* — 0, *b* — 930, *c* — 1360, *d* — 1817

інкубували отриману суміш за температури 90 °С упродовж 2,5 год за слабкої ультразвукової обробки, а потім залишали в термостаті впродовж ночі. Отриманий продукт ретельно промивали водою за слабкої ультразвукової обробки. Зразок зберігали в еппендорфівській пробірці.

Методом дослідження обрали мессбауерівську (ядерну гама-резонансну) спектроскопію на ядрах ^{57}Fe , з допомогою якої ідентифіковано фазовий склад синтезованих зразків, диференційовано внесок кожної фази у загальний вміст заліза в сполуці; визначено валентний стан, координацію і внутрішні магнітні поля на ядрах катіонів заліза в кожній із фаз, що співіснують.

Мессбауерівські спектри (МС) отримано на установці постійних прискорень із використанням джерела $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ за кімнатної температури експозиції зразків. Обробку спектрів виконано за методом найменших квадратів у

програмі *Univem2*. Інтенсивності ліній поглинання в кожному секстеті магнітного розщеплення попарно 1—6, 2—5 і 3—4, а півширини всіх шести ліній прирівнювались. Ізомерні зсуви наведено відносно $\alpha\text{-Fe}$.

Визначення намагніченості насичення виконано на магнітометрі з сенсором Хола, що призначений для вимірювання параметрів петлі гістерезису.

Експериментальні результати та їх обговорення. МС синтезованого зразка та деяких його різновидів, які різний час зберігали в природних умовах, показано на рис. 1, а їхні параметри наведено в таблиці. Діагностику фаз та інтерпретацію секстетів, виділених у процесі апроксимації сумарних спектрів, виконали на основі порівняння отриманих для них параметрів із відомими параметрами для оксидів і гідроксидів заліза [6].

МС синтезованого зразка (рис. 1, а) апроксимований сумою чотирьох секстетів, належ-

Зміна параметрів МС нанодисперсних частинок з біоадаптованим покриттям в процесі їх "старіння"
Change of MS parameters of nanodispersed particles with bioadapted coating during "aging"

Номер з/п	t , дб	Фаза	Позиція (іон)	$H_{\text{вн}}$, кЕ	IЗ	КР	Г	S , %	S_A/S_B	χ^2
					мм/с					
1	0	Магнетит Маггеміт Гетит	$A(\text{Fe}^{3+})$	490	0,29	0,01	0,40	40	0,816	1,342
			$B(\text{Fe}^{2,5+})$	458	0,65	-0,01	0,54	49		
			(Fe^{3+})	503	0,34	-0,03	0,27	4		
			(Fe^{3+})	377	0,35	0,25	0,55	7		
2	930	Магнетит Маггеміт Гетит	$A(\text{Fe}^{3+})$	490	0,29	0,01	0,43	37	0,974	2,915
			$B(\text{Fe}^{2,5+})$	458	0,65	0,00	0,59	38		
			(Fe^{3+})	504	0,34	-0,02	0,40	13		
			(Fe^{3+})	389	0,38	0,18	1,01	12		
3	1303	Магнетит Маггеміт Гетит	$A(\text{Fe}^{3+})$	488	0,30	0,02	0,42	32	0,842	2,709
			$B(\text{Fe}^{2,5+})$	456	0,64	0,00	0,59	38		
			(Fe^{3+})	502	0,33	-0,05	0,40	18		
			(Fe^{3+})	382	0,35	0,20	0,85	12		
4	1360	Магнетит Маггеміт Гетит	$A(\text{Fe}^{3+})$	489	0,29	0,01	0,39	30	0,750	1,873
			$B(\text{Fe}^{2,5+})$	459	0,64	-0,01	0,62	40		
			(Fe^{3+})	503	0,33	-0,03	0,42	20		
			(Fe^{3+})	387	0,36	0,22	0,75	10		
5	1817	Магнетит Маггеміт Гетит	$A(\text{Fe}^{3+})$	488	0,31	-0,02	0,42	32	0,842	1,342
			$B(\text{Fe}^{2,5+})$	456	0,64	0,02	0,64	38		
			(Fe^{3+})	503	0,32	0,03	0,42	20		
			(Fe^{3+})	380	0,36	0,22	0,81	10		

Примітка. $H_{\text{вн}}$ — внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза; ІЗ — ізомерний зсув відносно α -заліза; КР — квадрупольне розщеплення; Г — півширина ліній поглинання; S — відносна площа компоненти. Похибка вимірів $H_{\text{вн}}$ — ± 5 кЕ; ІЗ, КР, Г — $\pm 0,03$ мм/с, S — ± 10 %.

Note. $H_{\text{вн}}$ — inner magnetic field on iron nuclei; ІЗ — isomeric shift relatively to α -iron; КР — quadruple splitting; Г — half-width of the absorption lines; S — relative area of component. Accuracy: $H_{\text{вн}}$ — ± 5 кЕ; ІЗ, КР, Г — ± 0.03 mm/s, S — ± 10 %.

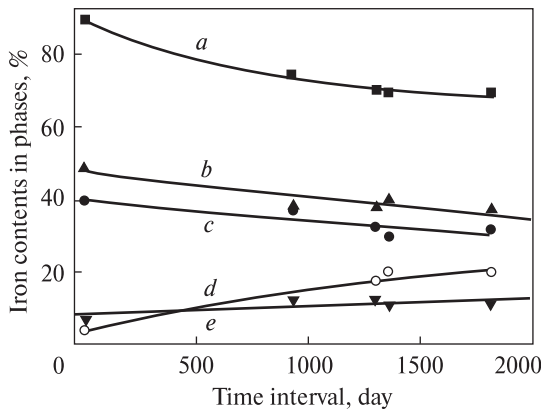
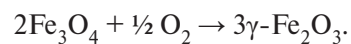


Рис. 2. Залежність вмісту заліза у фазах магнітовпорядкованих наночастинок, що співіснують, від терміну їх зберігання: *a* — сумарний внесок магнетиту; *b* і *c* — внески окта- і тетраедричних позицій магнетиту, відповідно; *d* — маггеміту; *e* — гетиту

Fig. 2. The dependence of iron content in coexisting phases of magnetically ordered nanoparticles on storage duration: *a* — total magnetite content; *b* and *c* — content of octahedral and tetrahedral position in magnetite, correspondingly; *d* — maghemite content; *e* — goethite content

ність яких у відповідності зі значенням їх параметрів (див. таблицю) відомим параметрам мінералів оксидів і гідроксидів заліза [6], пов'язана з поглинанням гама-квантів на ядрах катіонів заліза в структурах магнетиту, маггеміту і гетиту. При цьому для магнетиту виділено два різноінтенсивні секстети, один з яких з більшим значенням $H_{\text{вн}}$ приписаний нами поглинанню іонами Fe^{3+} в тетраедричних (*A*) позиціях, а з меншими $H_{\text{вн}}$ — сумарному поглинанню іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , охоплених у рівних кількостях електронним обміном в октаедричних (*B*) позиціях його структури. У відповідності до співвідношення *A*- і *B*-позицій у структурі та рівності ефектів резонансного поглинання для різновалентних іонів заліза в нееквівалентних позиціях відношення площ секстету *A* до *B* для стехіометричного магнетиту $S(A)/S(B) = 0,5$. Окиснення Fe^{2+} або ж його ізоморфне заміщення у *B*-позиціях спричиняє виключення із електронного обміну Fe^{3+} і збільшення за рахунок цього внеску секстету *A* в сумарну площу МС, тобто $S(A)/S(B) > 0,5$. Цей параметр характеризує ступінь відхилення структури магнетиту від стехіометрії складу. У МС магнетитів, синтезованих із чистих сполук заліза, головним чинником збільшення відношення $S(A)/S(B)$ є окиснення заліза. За значного окиснення магнетиту можливе утворення маггеміту як мінеральної домішки.

Магнетит як феромагнетик і головний носій магнетизму є панівною фазою, внесок поглинання якої в сумарний спектр складає 89 %. Значення відношення $S(A)/S(B) = 0,816$ для магнетиту вихідного зразка вказує на високий рівень окиснення заліза в його октаедричній підґратці і наявність у його складі надлишкових відносно стехіометричного рівня іонів Fe^{3+} . Окиснення заліза в октаедричній підґратці магнетиту стимулює утворення маггеміту — мінералу з кубічною шпінельною структурою, подібною до магнетиту. Наявність маггеміту в синтезованому зразку і збільшення його вмісту в збережених зразках може бути пояснено окисненням магнетиту за схемою:

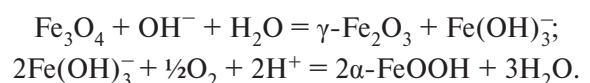


Джерелами окиснення магнетиту можуть слугувати надлишкові іони кисню, ОН-групи та хімічно зв'язана вода, присутність яких у наночастинках пов'язується з їх синтезом методом осадження, і які ведуть до порушення стехіометрії іонної конфігурації частинок мінералу. Нанесення на розвинуту поверхню наночастинок біоадаптованих покриттів не виключає можливості дифузії окиснювачів з атмосфери.

Внески компонентів домішкових фаз у сумарний МС зразка складають, %: маггеміт — 4, гетит — 7. Значення намагніченості насичення вихідного зразка із наведеним вище співвідношенням фаз становить $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Утворення гетиту в складі наночастинок, ймовірно, пов'язано з проміжними стадіями їх синтезу в присутності водних розчинів. Велика півширина ліній поглинання (Γ) гетиту в усіх МС свідчить про високий ступінь обводнення їх структур. Зростання Γ секстетів гетиту у витриманих зразках, ймовірно, може бути пов'язано з адсорбцією води з навколишнього середовища.

Гетит (гідрогетит) є широко поширеною стійкою складовою фазою синтезованих наночастинок [5]. Гетит є одним із стабільних мінералів у природних осадових утвореннях [3]. Деяке збільшення концентрації гетиту в зразку в процесі його зберігання може бути пояснено трансформацією магнетиту чи маггеміту, які з ним співіснують. Можливості такої трансформації в лужних умовах описано в літературі [9]. Такі перетворення можуть бути представлені схемою:



Деяка кількість заново утвореного за цією схемою маггеміту може перетворюватись у гетит.

Аналіз МС зразків, що зазнали впливу середовища впродовж ~5 років (1817 діб), вказує на зменшення в них внеску магнетиту з 89 до 70 % та збільшення внесків маггеміту з 4 до 20 % і гетиту з 7 до 12 % (рис. 2). Видно, що найбільш суттєві зміни концентрацій складових фаз наночастинок відбуваються в часовому інтервалі їх зберігання до 1360 діб.

Зростання в складі наночастинок концентрації гетиту як мінералу з антиферомагнітною структурою, призводить до зниження намагніченості насичення наночастинок. Наведені вище зміни в співвідношенні фаз вихідного і кінцевого, витриманого протягом 1817 діб, зразків призводять до зменшення значення намагніченості насичення до $41 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, тобто на 14 одиниць менше, ніж у вихідному зразку.

Висновки. За допомогою мессбауерівської спектроскопії вивчено кінетику "старіння" магнітовпорядкованих наночастинок, синтезованих нами за методом гідротермічного осадження в атмосфері азоту, за їх зберігання упродовж 1817 діб в природних умовах. Діагностовано фазовий склад синтезованого зразка і простежено його зміни протягом фіксованого терміну зберігання зразка. Як панівну фазу зразка ідентифіковано магнетит — мінерал із феромагнітною структурою, який визначає головний внесок у рівень намагніченості насичення зразка. Внесок секстетів поглинання різновалентних іонів заліза в структурі магнетиту в площу сумарного МС складає 89 %. Як домішкові фази діагностовано маггеміт і гетит, внески компонентів яких у сумарний МС дорівнюють 4 % і 7 % відповідно. Наявність маггеміту в синтезованому зразку і збільшення його вмісту в зразках, що довго зберігались за природних умов, може бути пояснено окисненням магнетиту.

Джерелами окиснення магнетиту можуть слугувати окиснювачі середовища, а також надлишкові іони кисню, ОН-групи та хімічно зв'язана вода, присутність яких у наночастин-

ках пов'язується з їх синтезом за методом гідротермічного осадження і які спричиняють до порушення стехіометрії іонної конфігурації частинок мінералу.

Значення намагніченості насичення вихідного зразка із наведеним вище співвідношенням фаз становить $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

"Старіння" наночастинок ми визначаємо як процес фазових перетворень у часі, який проявляється в зменшенні концентрацій магнетиту і збільшенні маггеміту та гетиту в їхньому складі.

Аналіз МС зразків, що зазнали впливу середовища впродовж 1817 діб, вказує на зменшення в них вмісту магнетиту з 89 до 70 % та збільшення вмісту маггеміту з 4 до 20 % і гетиту з 7 до 12 %. Найбільш суттєві зміни концентрації складових фаз наночастинок відбуваються в інтервалі їх зберігання до 1360 діб.

Збільшення концентрації гетиту в зразку в процесі його зберігання може бути пояснено трансформацією магнетиту чи маггеміту, що співіснують з ним.

Перетворення магнетиту в маггеміт — мінерал з такою ж як у магнетиту феромагнітною структурою — мало впливає на магнітні властивості витриманих синтезованих наночастинок.

Зростання в складі наночастинок концентрації гетиту, як мінералу з антиферомагнітною структурою, призводить до зниження намагніченості насичення наночастинок. Наведені вище зміни в співвідношенні фаз вихідного і витриманого протягом 1817 діб зразків ведуть до зменшення значення намагніченості насичення до $41 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Зафіксовані зміни фазового складу і магнітних властивостей синтезованих нами магнітовпорядкованих наночастинок можуть бути використані для інтерпретації фазових перетворень і оцінки їх інтенсивності під час довгострокового зберігання дрібнодисперсних залізних руд, а також для удосконалення методів синтезу (біоадаптованих покриттів) магнітовпорядкованих наночастинок оксидів та гідроксидів заліза, що є аналогами біогенного магнетиту.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомagnetизме* : Пер. с англ. / Под ред. Дж. Киршвинка, Д. Джонса, Б. Мак-Фаддена. — М. : Мир, 1989. — Т. 2. — 525 с.
2. Брик А.Б., Иваницкий В.П., Дудченко Н.А., Польшин Э.В., Редько Я.В. Об устойчивости во времени состояния железа в биоадаптированных магнитоупорядоченных наночастицах оксидов железа // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения

- и эволюции структуры : Материалы минерал. сем. с междунар. участием (Сыктывкар, 4—7 июня 2012 г.). — Сыктывкар : Геопринт, 2012. — С. 23—24. — [Электрон. ресурс]. — Режим доступа : http://www.spsl.nsc.ru/fulltext/konfe/Minkrist_2012.pdf
3. Грибов С.К., Долотов А.В. Оценка временной устойчивости гетита в условиях земной поверхности // Материалы V Всерос. молодеж. научн. конф. "Минералы: строение, свойства, методы исследования", к 100-тию со дня рожд. Л.Н. Овчинникова (Екатеринбург, 14—17 окт., 2013 г.). — Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2013. — С. 46—48. — [Электрон. ресурс]. — Режим доступа : http://www.igg.uran.ru/sites/default/files/v_vserossiyskaya_molodezhnaya_nauchnaya_konferenciya_mineraly-2013.pdf
 4. Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Польшин Е.В., Калініченко О.А. Особливості кристалохімічного стану катіонів заліза в синтетичних магнітопорядкованих наночастинках оксидів і гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 5—12.
 5. Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Польшин Е.В., Редько Я.В. Зміна фазового складу синтетичних магнітопорядкованих наночастинок оксидів і гідроксидів заліза з різними покриттями за даними месбауерівської спектроскопії // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2013. — **11**, № 1. — С. 109—118.
 6. Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. Властивості природних, синтетичних та біогенних оксидів та гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії. — К. : Наук. думка, 2013. — 159 с.
 7. Симорот М.І., Швець Т.М., Денис Р.О., Кризіна П.С., Кушевська Н.Ф. Експериментальний аналіз впливу нового біологічно активного середника "Фероцелю" на перебіг ранового процесу в умовах інфікованої рани // НДУ удосконалення лікарів МОЗ України. — 1997. — С. 48. — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу : <http://www.ukrreferat.com/index.php?referat=67332&pg=19>
 8. *Технология и стандартизация лекарств* / Под ред. В.П. Георгиевского, Ф.А. Конева. — Харьков : РИРЕГ, 1996. — 784 с.
 9. He Y.T., Traina S.J. Transformation of magnetite to goethite under alkaline pH conditions // *Clay Miner.* — 2007. — **42**, No 1. — P. 13—19.
 10. Kreuter J. Nanoparticles as adjuvants for vaccines // *J. Pharm. Biotechnol.* — 1995. — **6**. — P. 463—472.
 11. Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O., Ponomarenko O.M., Karbovskiy V.I., Ivanitskiy V.P., Razumov O.M. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // *Mineral. Journ. (Ukraine)*. — 2010. — **32**, No 1. — P. 5—13.
 12. Tibbe A.G., de Grooth B.G., Greve J., Liberti P.A., Dolan G.J., Terstappen L.W. Optical tracking and detection of immunomagnetically selected and aligned cells // *Nat. Biotechnol.* — 1999. — **17**(12). — P. 1210—1213.

Надійшла 10.03.2016

REFERENCES

1. Kirshvink, Dj., Djons, D. and Мак-Fadden, B. (eds) (1989), *Biogenny magnetit i magnitoretseptiya. Novoye o biomagnetizme*, Transl. with engl., Vol. 2, Mir, Moscow, 525 p.
2. Brik, A.B., Ivanitskiy, V.P., Dudchenko, N.O., Polshin, E.V. and Red'ko, Ya.V. (2012), *Materialy mineral. sem. s mezhdunar. uchastijem, Syktyvkar, 4-7 iyunja 2012*, Heoprint, Syktyvkar, RU, pp. 23-24, available at: http://www.spsl.nsc.ru/fulltext/konfe/Minkrist_2012.pdf
3. Hribov, S.K. and Dolotov, A.V. (2013), *Materialy V Vsjeros. molodjozh. nauch. konf. Mineraly: strojenije, svojstva, metody issledovanija, Jekaterinburg, 14-17 oct., 2013*, Jekaterinburg, RU, pp. 46-48, available at: http://www.igg.uran.ru/sites/default/files/v_vserossiyskaya_molodezhnaya_nauchnaya_konferenciya_mineraly-2013.pdf
4. Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Polshin, E.V. and Kalinichenko, O.A. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 33 No 3, pp. 5-12.
5. Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Polshin, E.V. and Red'ko, Ya.V. (2013), *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologiyi*, Kyiv, Ukraine, Vol. 11 No 1, pp. 109-118.
6. Ponomarenko, O.M., Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B. and Dudchenko, N.O. (2013), *Vlasytyvosty pryrodnykh, sintetichnykh ta biogennykh oksydiv i gidroksydiv zaliza za danymy mesbauerovs'koy spektroskopiy*, Nauk. dumka, Kiev, 159 p.
7. Simorot, M.I., Shvets, T.M., Denis, R.O., Krizina, P.S. and Kushevs'ka, N.F. (1997), *NDU udoskonalennja likariv MOZ Ukraine*, Kyiv, p. 48, available at: <http://www.ukrreferat.com/index.php?referat=67332&pg=19>
8. Heorgijevskiy, V.P. and Konjev, F.A. (eds) (1996), *Teknologija i standartizatsija lekarstv*, RIREH, Khar'kov, Ukraine, 784 p.
9. He, Y.T. and Traina, S.J. (2007), *Clay Miner.*, Vol. 42 No 1, pp. 13-19.
10. Kreuter, J. (1995), *J. Pharm. Biotechnol.*, Vol. 6, pp. 463-472.
11. Shpak, A.P., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Ponomarenko, O.M., Karbovskiy, V.I., Ivanitskiy, V.P. and Razumov, O.M. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 32 No 1, pp. 5-13.
12. Tibbe, A.G., de Grooth, B.G., Greve, J., Liberti, P.A., Dolan, G.J. and Terstappen, L.W. (1999), *Nat. Biotechnol.*, Vol. 17 (12), pp. 1210-1213.

Received 10.03.2016

В.П. Іваницький¹, А.Н. Пономаренко¹, А.Б. Брик¹,
Н.А. Дудченко¹, Э.В. Польшин², В.В. Овсиенко¹, Я.В. Редько³

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудообразовання
ім. Н.П. Семененко НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: pom.igmr@gmail.com; abrik@voliacable.com;
ndudchenko@nas.gov.ua; Agat2006@ukr.net

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 36
E-mail: Polshin@imp.kiev.ua

³ Київський національний університет технологій і дизайну
01601, МПС г. Київ-11, Україна, ул. Немировича-Данченко, 2
E-mail: yanet82@mail.ru

КИНЕТИКА "СТАРЕНИЯ" СИНТЕТИЧЕСКИХ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЧЕК ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С помощью методов мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений изучена кинетика "старения" магнитоупорядоченных наночастичек, синтезированных нами методом гидротермического осаждения в атмосфере азота, при их хранении в условиях окружающей среды на протяжении 1817 сут. Диагностировано фазовый состав синтезированного образца, прослежено его изменение при фиксированных сроках хранения. Доминирующей фазой в составе синтезированных частичек, вклад поглощения которой в суммарный мессбауэровский спектр (МС) составляет 89 %, представлен магнетит — ферримагнетик и главный носитель магнетизма. Вклады компонентов примесных фаз в МС образца составляют: магемит — 4 %, гетит — 7 %. Значения намагниченности насыщения исходного образца с приведенным выше соотношением фаз составляет $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Анализ МС образцов, которые испытали влияние окружающей среды на протяжении 1817 сут, показывает уменьшение в них вклада магнетита с 89 до 70 %, а также увеличение вкладов магемита с 4 до 20 % и гетита с 7,0 до 12 %. То есть "старение" наночастиц проявляется как процесс фазовых превращений во времени, который сопровождается уменьшением в их составе концентрации магнетита и увеличением магемита и гетита. Увеличение концентрации магемита объясняется окислением магнетита. Источниками окисления магнетита могут служить окислители окружающей среды, избыточные ионы кислорода, ОН-группы и химически связанная вода, присутствие которых в наночастицах связывается с их синтезом методом осаждения и которые ведут к нарушению стехиометрии ионной конфигурации частичек минерала. Образование гетита в составе наночастичек, вероятно, связано с промежуточными стадиями их синтеза в присутствии водных растворов. Некоторое увеличение концентрации гетита в процессе хранения наночастичек может быть объяснено трансформацией сосуществующих с ним магнетита или магемита. Возможности такой трансформации и схемы их реализации в некоторых экспериментальных условиях описаны в цитированной литературе. Наиболее существенные изменения концентраций составных фаз наночастичек осуществляются в часовом интервале их сохранения до 1360 сут, после чего процессы фазовых превращений наночастичек выходят "на насыщение". Изменение соотношения фаз исходного и конечного, выдержанного на протяжении 1817 сут, образцов ведут к уменьшению значения намагниченности насыщения до $41 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Результаты могут быть использованы для интерпретации фазовых превращений и оценки их интенсивности при долговременном сохранении мелкодисперсных железных руд, а также для совершенствования методов синтеза магнитоупорядоченных наночастичек оксидов и гидроксидов железа, которые служат аналогами биогенного магнетита.

Ключевые слова: синтетические магнитоупорядоченные наночастички, мессбауэровская спектроскопия, намагниченность насыщения, фазовые превращения, магнетит, магемит, гетит.

V.P. Ivanitskiy¹, O.M. Ponomarenko¹, A.B. Brik¹,
N.O. Dudchenko¹, E.V. Polshin², V.V. Ovsienko¹, Ya.V. Red'ko³

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: pom.igmr@gmail.com; abrik@voliacable.com;
ndudchenko@nas.gov.ua; Agat2006@ukr.net

² G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine
36, Acad. Vernadsky Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: Polshin@imp.kiev.ua

³ Kyiv National University of Technologies and Design
2, Nemirovicha-Danchenko Str., Kyiv-11, Ukraine, 01601
E-mail: yanet82@mail.ru

KINETICS OF "AGING" OF SYNTHETIC MAGNETICALLY ORDERED NANOPARTICLES OF IRON OXIDES BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY DATA

Kinetics of "aging" of magnetically ordered nanoparticles, synthesized by the method of hydrothermal precipitation in nitrogen atmosphere, during their storage at ambient conditions for 1817 days, was investigated by the methods of Mossbauer spectroscopy and magnetometry. Phase composition of freshly synthesized sample and its changes during the fixed terms of storage were determined. The main phase of the synthesized nanoparticles, with contribution to absorption of total Mossbauer spectra (MS) of 89 %, was magnetite — ferrimagnetic material and the main carrier of magnetism. The contributions of impurity phases components to MS of the sample are: maghemite — 4 %, goethite — 7 %. Saturation magnetization of initial sample with above mentioned phase ratio was $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. The analysis of MS of the samples, which were under the influence of environment during 1817 days, shows a decrease of magnetite contribution from 89 to 70 %, as well as increase of contributions of maghemite from 4 to 20 % and goethite from 7 to 12 %. Thus, "aging" of nanoparticles occurs as the process of phase transformations with time, which is accompanied by decreasing of magnetite concentration and increasing of maghemite and goethite concentrations in the sample. The increase of maghemite concentration may be explained by magnetite oxidation. The sources of magnetite oxidation could be oxidizers of the environment, excess of oxygen ions, hydroxyl groups of chemically bound water, which presence in nanoparticles could be associated with its synthesis by precipitation method and which could lead to disturbances of stoichiometry of ion configuration of mineral particles. Formation of goethite in nanoparticles composition is, probably, associated with intermediate stages of synthesis in the presence of aqueous solutions. Some increase of goethite concentration during storage of nanoparticles could be explained by transformation of coexisting magnetite and maghemite. Possibilities of such transformation and patterns of their realization in certain experimental conditions are described in the cited literature. The most significant changes of concentrations of phase components of nanoparticles occur during their storage up to 1360 days. After that, the processes of phase transformations get to saturation. Changes of the ratio of initial and final (after storage during 1817 days) samples lead to the decrease of saturation magnetisation of the sample to $41 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. Obtained results could be used for interpretation of phase transformations and evaluation of their intensity during long-term storage of finely dispersed iron ores, as well as for creation of methods of synthesis of magnetically ordered nanoparticles of iron oxides and hydroxides, which are analogues of biogenic magnetite.

Keywords: synthetic magnetically ordered nanoparticles, Mossbauer spectroscopy, saturation magnetization, phase transformation, magnetite, maghemite, goethite.