

Мессбауэровское исследование температурных превращений в бактериальном ферригидрите

© С.В. Столяр^{1,2}, О.А. Баюков^{1,2}, В.П. Ладыгина³, Р.С. Исаков^{1,2}, Л.А. Ищенко^{1,2},
В.Ю. Яковчук^{1,2}, К.Г. Добрецов⁴, А.И. Поздняков², О.Е. Пиксина¹

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма при Президиуме КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

⁴ Негосударственное учреждение здравоохранения „Дорожная клиническая больница
на станции Красноярск ОАО „РЖД“,
Красноярск, Россия

E-mail: rauf@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2010 г.

В окончательной редакции 15 июня 2010 г.)

Представлены результаты исследований наночастиц ферригидрита, образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов, методами мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализов. В бактериальном ферригидрате обнаружены три позиции трехвалентного железа, имеющие определенные неперекрывающиеся диапазоны значений квадрупольных расщеплений: $QS\{Fe^{3+}(1)\} = 0.49-0.83$ mm/s, $QS\{Fe^{3+}(2)\} = 0.84-1.10$ mm/s, $QS\{Fe^{3+}(3)\} = 1.25-1.73$ mm/s. Экспериментально показано, что позиции $Fe^{3+}(3)$ являются центрами зарождения фазы гематита в процессе термообработки.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., а также при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-04-98038-р_сибирь_a).

1. Введение

Повышенное внимание к исследованию магнитных наночастиц в настоящее время обусловлено их уникальными физическими характеристиками и широким спектром возможного применения [1]. Известные технологии синтеза магнитных наночастиц в подавляющем числе случаев основаны на физических и физико-химических методах обработки исходных материалов (реагентов и веществ). Закономерности синтеза частиц в клетках животных, растений и микроорганизмов имеют принципиальные различия. Это дает основание предполагать, что нанокристаллиты биогенного происхождения могут иметь специфичные или уникальные характеристики, которые будут весьма ценными для практического использования при получении различных наноматериалов. В настоящее время ферригидрит (являющийся минеральным ядром белка ферритина) производится в незначительных количествах как реагент для научных исследований [2].

Ферригидрит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ относится к антиферромагнетикам с температурой магнитного упорядочения выше комнатной ($T_N = 340$ К). Магнитные моменты ионов Fe^{3+} , находящиеся на поверхности частицы, оказываются нескомпенсированными и формируют „паразитный“ интегральный магнитный момент отдельной частицы. Ориентационная диффузия магнитного момента наноча-

стицы под действием термофлуктуационного поля, сопоставимого с полем магнитной анизотропии, обуславливает суперпарамагнетизм наночастиц ферригидрита [3]. Кристаллическая решетка ферригидрита в результате внешних воздействий трансформируется в стехиометрические соединения [4].

В ферригидрите (и дефектных гидроокисях) смешиваются два типа анионных упаковок. При образовании элемента кубической упаковки, в которой анионные плоскости располагаются в последовательности *ABCABC*, ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении, формируя двухслойное железо $Fe(2)$ — два соседних слоя октаэдров заняты железом. При образовании элемента гексагональной упаковки, в которой анионные плоскости располагаются в последовательности *ABAB (ACAC)*, формируется однослойное железо $Fe(1)$ — один слой октаэдров, занятых железом, и слой пустых октаэдров. При произвольном чередовании последовательностей из кубических гексагональных слоев, что зависит от условий синтеза, может реализовываться произвольное соотношение заселенностей позиций $Fe(1)$ и $Fe(2)$, чаще всего $Fe(1)$ и $Fe(2)$ заселены в соотношении 1:2. Для „идеальных“ ферригидритов различают два предельных случая кристаллических структур: *2LFh* — магнетоподобная (кубическая) структура с постоянной $a = 8.4$ Å и *6LFh* (гексагональная) структура с параметрами $a = 5.08$ Å, $c = 9.4$ Å [5].

Ранее в ферригидрите [6], синтезированном бактериями *Klebsiella oxytoca*, методом мессбауэровской спектроскопии обнаружены до четырех неэквивалентных позиций ионов железа с одинаковыми величинами изомерных химических сдвигов и различными квадрупольными расщеплениями: $QS(Fe(2)) \sim 0.5$ мм/с и $QS(Fe(1)) \sim 1$ мм/с, а также позиции с большой степенью искажения $QS(Fe) \sim 1.5-1.8$ мм/с. Установлено, что заселенности позиций зависят от времени и условий культивирования микроорганизмов (равная заселенность позиций Fe(1) и Fe(2) была обнаружена впервые). Причиной возникновения двух неэквивалентных позиций в ферригидрите является формирование двойных и одиночных слоев ионов железа, разделенных пустыми координационными октаэдрами. Ионы Fe^{3+} двойных слоев окружены слабо искаженными лигандными октаэдрами, а железо одиночных слоев — более искаженными октаэдрами. Природа возникновения сильно искаженных позиций ионов Fe в наночастицах ферригидрита оставалась неясной. В настоящей работе приведены результаты исследования трансформации кристаллической структуры наночастиц ферригидрита, синтезированных микроорганизмами, в процессе термообработки. Цель работы — выяснение природы сильно искаженных позиций ионов Fe, а также определение фазового состава, возникающего в результате термоотжига исследуемых наночастиц.

2. Экспериментальная процедура и результаты

Культивирование микроорганизмов осуществлялось в течение двух недель после засева в жидкую питательную среду [6]. Полученная биомасса центрифугировалась и высушивалась при температуре 40°C. Термоотжиг образцов осуществлялся в муфельной печи при температурах 300–700°C в течение 7 h. Химический состав определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа, фазовый состав — методом рентгенофазного анализа ($\lambda = 1.54178$ Å). Мессбауэровские измерения проведены с источником $Co^{57}(Cr)$, имеющим ширину линии на полувысоте 0.24 мм/с, на поглотителе из порошка

Таблица 1. Содержание химических элементов в бактериальном ферригидрите

Элемент	$T = 20^\circ C$	$T = 300^\circ C$	$T = 700^\circ C$
O	60.5343	54.1077	48.148
C	16.5057	11.1661	5.6675
P	8.4520	12.0230	16.4718
Fe	9.198	14.3076	17.666
Ca	2.9274	4.4187	6.9768
K	1.6764	2.6153	4.1485
Cl	0.3269	0.6095	—
Другие элементы	0.3793	0.7521	0.9214

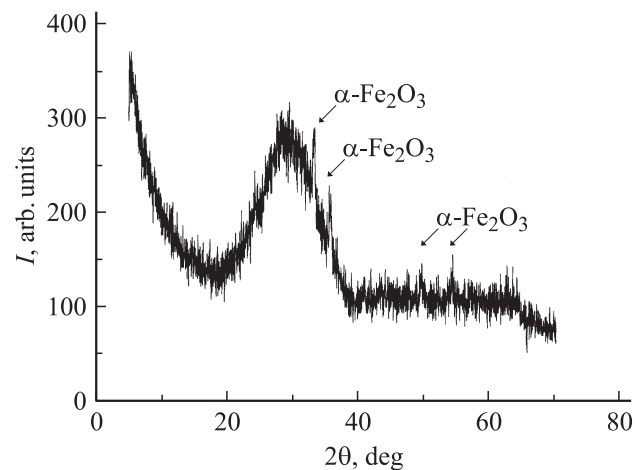


Рис. 1. Дифрактограмма образца, отожженного при 500°C.

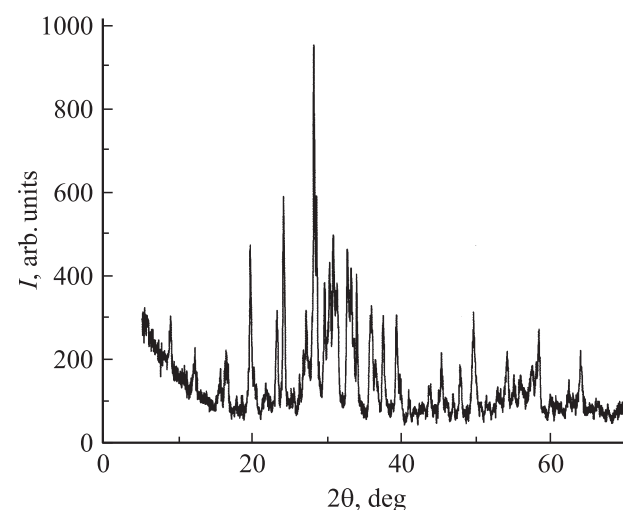


Рис. 2. Дифрактограмма образца, отожженного при 700°C.

нитропруссиды натрия. Толщина исследуемых образцов составляла 5–10 мг/см² по естественному содержанию железа, при которой интенсивности линий спектра линейно связаны с содержанием железа в фазе.

В табл. 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа. Изменение химического состава анализируемых порошков обусловлено наличием органической составляющей, которая в результате термообработки выгорает.

Рентгенограммы исходного и отожженного при $T = 300^\circ C$ образца описывались широкой линией, характерной для аморфного состояния, центрированной при $2\theta \approx 30^\circ$. На рис. 1 представлена рентгенограмма образца, отожженного при $T = 500^\circ C$. Обнаруженные отражения свидетельствуют об образовании фазы гематита $\alpha-Fe_2O_3$. При $T = 700^\circ C$ произошла кристаллизация. На рис. 2 представлена рентгенограмма образца, отожженного при $T = 700^\circ C$. Кроме отражений $\alpha-Fe_2O_3$

Таблица 2. Мессбауэровские параметры высушенной биомассы после термоотжига

Температура отжига °C	IS ±0.005 mm/s	QS ±0.02 mm/s	W ±0.02 mm/s	S ±0.03	Позиция
20	0.395	0.49	0.35	0.45	Fe(2)
	0.388	0.88	0.33	0.36	Fe(1)
	0.377	1.25	0.35	0.19	Fe(3)
300	0.389	0.83	0.40	0.36	Fe(2)
	0.389	1.10	0.40	0.36	Fe(1)
	0.38	1.54	0.42	0.17	Fe(3)
	1.145	1.82	0.35	0.04	Fe ²⁺
	0.991	2.60	0.25	0.04	Fe ²⁺
	0.986	3.10	0.33	0.04	Fe ²⁺
	0.374	0.51	0.31	0.10	Fe(2)
400	0.371	0.84	0.40	0.38	Fe(1)
	0.358	1.26	0.41	0.37	Fe(3)
	0.352	1.73	0.40	0.13	Fe(3)
	1.30	2.21	0.20	0.02	Fe ²⁺
	0.383	0.64	0.40	0.23	Fe(2)
	0.371	1.10	0.45	0.34	Fe(1)
	0.352	1.62	0.52	0.23	Fe(3)
500	1.031	2.76	0.53	0.03	Fe ²⁺
	0.395	0.64	0.49	0.45	Fe(2)
	0.392	1.12	0.38	0.24	Fe(1)
	0.416	1.63	0.28	0.13	Fe(3)
	0.367	-0.42	0.15-0.61	0.18	α-Fe ₂ O ₃
700					

Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно α-Fe. QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии, S — долевая заселенность позиции.

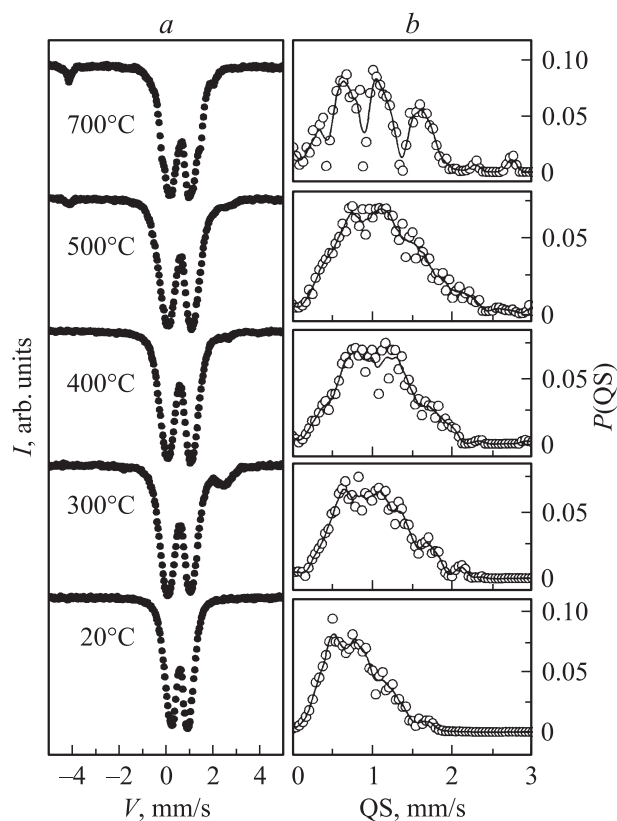


Рис. 3. Мессбауэровские спектры (a) и вероятности квадрупольного расщепления (b) высушенной биомассы, отожженной при различных температурах.

данная рентгенограмма характеризуется набором отражений неидентифицированных кристаллических фаз.

Мессбауэровские спектры исходного и термообработанных образцов (рис. 3, a) представляют собой сумму нескольких квадрупольных дублетов и зеемановского секстета. Расшифровка спектров проведена в два этапа. На первом этапе на основе экспериментальных спектров определялись распределения вероятностей квадрупольных расщеплений при подгонке общего изомерного химического сдвига, а также распределения вероятностей сверхтонких полей при подгонке общих изомерного сдвига и квадрупольного сдвига. Полученные результаты представлены на рис. 3, b.

Максимумы и особенности на получаемых зависимостях вероятностей означают присутствие в исследуемом веществе возможных неэквивалентных позиций и состояний ионов железа. Поскольку при нахождении вероятностей использован один общий для группы дублетов изомерный химический сдвиг, часть особенностей на получаемых зависимостях может оказаться ложной. Наблюдаемые особенности использованы для построения модельного спектра. На втором этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры. В процессе подгонки компоненты ложных позиций стремятся к нулю. Кроме того, из-за кристаллографических соображений, которые станут ясными при последующем обсуждении, мы ограничились тремя явными неэквивалентными позициями. Результаты расшифровки спектров сведены в табл. 2.

Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что железо находится в трех состояниях Fe(1), Fe(2), Fe(3), причем вне зависимости от температуры отжига квадрупольные расщепления трех позиций трехвалентного железа в бактериальном ферригидрите принимают вполне определенные неперекрывающиеся диапазоны значений, а именно $QS\{Fe^{3+}(2)\} = 0.84-1.10$ mm/s, $QS\{Fe^{3+}(1)\} = 0.49-0.83$ mm/s, $QS\{Fe^{3+}(3)\} = 1.25-1.73$ mm/s. Таким образом, величины квадрупольных расщеплений могут выступать как характеристики принадлежности ионов железа к конкретной позиции. При отжиге 300°C появляется двухвалентное железо с характерным изомерным сдвигом ~ 1 mm/s. Восстановлению подвержены все три позиции ионов Fe, обнаруженные в свежеприготовленных образцах, о чем свидетельствует количество обнаруженных позиций ионов Fe^{2+} и величины квадрупольных расщеплений: $QS\{Fe^{2+}(1)\} = 2.32-2.68$ mm/s, $QS\{Fe^{2+}(2)\} = 1.60-2.15$ mm/s, $QS\{Fe^{2+}(3)\} = 2.8-3.09$ mm/s. Процесс восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ обусловлен наличием углерода. Дальнейший отжиг приводил к процессам окисления. В образце, отожженном при 700°C , наблюдается зеемановское расщепление. Фазой, характеризующейся секстетом при комнатной температуре, является фаза гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с характерными для него параметрами сверхтонкой структуры: $IS = 0.367$ mm/s, $H = 507$ kOe и $QS = -0.42$ mm/s.

3. Обсуждение результатов

Нейтроннографические [5] и рентгеновские [4] исследования показали, что ферригидрит представляет собой чередующиеся по c -оси слои двойных и одиночных слоев железа. Все атомы железа располагаются в координационных лигандных октаэдрах. Слои октаэдров, занятых железом, отделены друг от друга слоями пустых октаэдров. В одиночном слое октаэдры соседних атомов железа связаны ребрами. В двойном слое октаэдры железа также связаны ребрами как вдоль оси, так и поперек. Но октаэдры пустых слоев связаны с занятыми октаэдрами и одиночного и двойного слоя гранями. Такое послойное распределение железа приводит к относительно малому искажению октаэдров двойного слоя (эти позиции обозначаем Fe(2)) и большому — для октаэдров одиночного слоя (эти позиции обозначаем Fe(1)).

При чередовании числа двойных и одиночных слоев железа в ферригидрите в соотношении 1:1 получим отношение заселенностей позиций Fe(2) и Fe(1) 2:1, что обычно наблюдается в минеральных ферригидритах [7] и ферригидритах органического происхождения [8].

Теперь обсудим происхождение позиций Fe(3) с сильным локальным искажением. При выходе катиона железа из занятого слоя в пустой он оказывается в октаэдре, связанном гранью с занятым октаэдром соседнего слоя. Известно, например, из структуры гематита [9], что при формировании пары гранью связанных октаэдров

катионы железа стремятся оттолкнуться друг от друга, покидая центры октаэдров. В результате такого смещения локальная симметрия на катионах резко понижается, приводя к большому наблюдаемому квадрупольному расщеплению. Таким образом, разумно предположить, что позиции Fe(3) возникают при выходе железа в межслойные позиции. В этом случае возникает пара занятых октаэдров, связанных гранью, и атомы железа этой пары относятся к Fe(3).

В свежеприготовленных образцах отношение заселенностей двойных и одиночных слоев Fe отклоняется от соотношения 2:1 в сторону выравнивания заселенностей этих слоев. Кроме того, присутствует около 20% железа, занимающего межслойные позиции Fe(3). При нагревании до 400°C уменьшается доля железа, занимающего двойные слои октаэдров Fe(2), и увеличивается доля железа, занимающего гранью связанные октаэдры Fe(3). Доля железа, занимающего одиночные слои Fe(1), практически не изменяется (табл. 2). Изомерный химический сдвиг уменьшается для всех позиций. Таким образом, при нагревании ферригидрита происходит распад двойных слоев железа с выходом железа в межслойные позиции, в результате чего образуются связанные гранью октаэдрические или гематитоподобные позиции. На рис. 4 представлена зависимость заселенностей позиций ионов Fe в ферригидрите от температуры отжига. Заселенность одиночных слоев Fe(1) не испытывает существенных изменений, поскольку возрастание количества одиночных слоев при распаде двойных слоев компенсируется их уменьшением при образовании гематитоподобных позиций. При рентгенофазовом анализе отражения гематита регистрировались на отожженных образцах после 500°C . Последнее свидетельствует о том, что сформированные наночастицы гематита при температуре отжига $T = 500^\circ\text{C}$ находятся в суперпарамагнитном состоянии ($d < 18$ nm), а дальнейшая термообработка приводит к увеличению размера частиц гематита.

После термообработки при 700°C в мессбауэровском спектре появляется зеемановский секстет, параметры сверхтонкой структуры которого совпадают

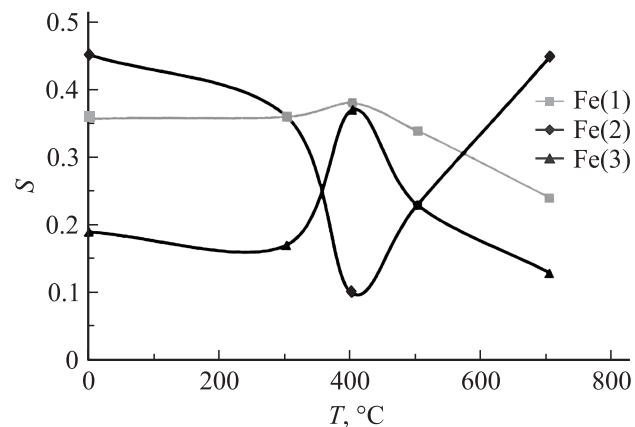


Рис. 4. Долевая заселенность позиций ионов Fe^{3+} ферригидрита в зависимости от температуры отжига.

с параметрами массивного гематита: $IS = 0.367 \text{ mm/s}$, $H = 507 \text{ kOe}$, $QS = -0.42 \text{ mm/s}$. Появление зеемановского секстета в спектре при комнатной температуре свидетельствует о том, что в материале присутствуют кристаллиты гематита с размерами более 18 nm [10]. Заселенность этой фазы составляет $\sim 18\%$ от общего содержания железа. Здесь же регистрируются позиции $Fe(3)$, которые составляют 13% . Вероятно, что данные позиции характеризуют наночастицы гематита в суперпарамагнитном состоянии, т.е. параметры сверхтонкой структуры для позиции $Fe^{3+}(3)$ можно считать характеристиками наноразмерного суперпарамагнитного состояния гематита: $IS = 0.34-0.36 \text{ mm/s}$ и $QS = 1.6-1.9 \text{ mm/s}$.

После отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ в материале сохраняются позиции ионов железа $Fe(2)$, $Fe(1)$. Заселенности данных позиций соотносятся как $2:1$, что характерно для природных ферригидритов. Таким образом, в результате термообработки наночастицы ферригидрита становятся более дефектными — увеличивается количество позиций $Fe(3)$, которые являются зародышами при формировании фазы гематита. Полного превращения ферригидрит \rightarrow гематит не происходит. Конечными продуктами разложения дефектного ферригидрита в результате термообработки являются более „стехиометричный“ ферригидрит и фаза гематита.

4. Заключение

Исследование бактериального ферригидрита показало, что бактерии *Klebsiella oxytoca* способны накапливать железо в составе ферригидрита, состоящего из двояных и одиночных слоев ионов железа. Катионы этих слоев $Fe(1)$ и $Fe(2)$ располагаются в координационных октаэдрах, которые связаны ребрами с соседними занятыми октаэдрами. Позиции $Fe(3)$ следует считать дефектами для структуры ферригидрита, поскольку они образуются при выходе железа в слой пустых октаэдров. Октаэдры этих позиций, связанные гранями с октаэдрами занятых железом соседних слоев, приобретают сильное искажение. Связанные гранью пары искаженных октаэдров характерны для структуры гематита, поэтому позиции $Fe(3)$ логично считать гематитоподобными. Параметры сверхтонкой структуры для позиции $Fe(3)$ следует рассматривать как характеристики наноразмерного суперпарамагнитного состояния гематита: $IS = 0.34-0.36 \text{ mm/s}$ и $QS = 1.6-1.9 \text{ mm/s}$.

Список литературы

- [1] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna. J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 182 (2003).
- [2] I. Oshtrakh, O.B. Milder, V.A. Semionkin, P.G. Prokopenko, A.B. Livshits, A.A. Kozlov, A.I. Pikulev, Z. Naturforsch. **57A**, 566 (2002).

- [3] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, Д.А. Балаев. Л.А. Ищенко, М. Балашою. ФТТ **52**, 277 (2010).
- [4] Ф.В. Чухров, Б.Б. Звягина, А.И. Горшков, Л.П. Ермилова, В.В. Балашова. Изв. АН СССР. Сер. геол. **4**, 23 (1973).
- [5] E. Jansen, A. Kyek, W. Schafer, U. Schwertmann. Appl. Phys. **74**, 1004 (2002).
- [6] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, Е.А. Денисова, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, А.П. Пузырь, П.П. Пустошилов, Л.А. Чеканова, М.А. Битехтина. Материаловедение **7**, 34 (2006).
- [7] M.L. Wade, D.C. Agresti, T.J. Wdowiak. J. Geophys. Res. **104**, 8489 (1999).
- [8] M.I. Oshtrakh, O.B. Milder, V.A. Semionkin, L.I. Malakheeva, P.G. Prokopenko. J. Radioanalytic. Nucl. Chem. **3**, 671 (2006).
- [9] R.Z. Blacke, R.E. Hessevick, T. Zoltai, L.W. Finger. Am. Mineral. **51**, 123 (1996).
- [10] И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.