

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.6;547.67;543.429.22

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ Fe_3O_4 С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2018 г. А. И. Кокорин^{1,*}, Л. С. Кулябко², Е. Н. Дегтярев^{1,3}, А. Л. Коварский³,
С. В. Пацаева⁴, Г. И. Джардималиева^{2,5}, А. А. Юрищева², К. А. Кыдралиева²

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва

²Московский авиационный институт

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук, Москва

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

⁵Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка

*E-mail: alex-kokorin@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.08.2017

Синтезированы и охарактеризованы нанокристаллические композитные материалы на основе магнетита Fe_3O_4 и гуминовых кислот (ГК). Их изучение методами ЭПР, флуоресцентной спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показало, что поверхность наночастиц магнетита плотно покрыта макромолекулами ГК, причем эффективный размер ядра Fe_3O_4 уменьшается с увеличением соотношения ГК: Fe_3O_4 . Методом ЭПР установлено, что строение ферромагнитных наночастиц магнетита меняется при увеличении содержания ГК. Данные ИК- и флуоресцентной спектроскопии свидетельствуют об активном участии карбоксильных и гидроксильных групп ГК при адсорбции последних на поверхности Fe_3O_4 . Рассмотрены основные типы взаимодействия Fe_3O_4 и ГК, предложена схема возможных химических реакций.

Ключевые слова: нанокompозиты, магнетит, гуминовые кислоты, электронная микроскопия, акустическая спектрометрия, ЭПР, флуоресценция.

DOI: 10.7868/S0207401X18020127

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе наночастиц магнетита Fe_3O_4 и различных макромолекул проявляют специфические физические, химические и биомедицинские свойства, связанные с возможностью управлять их сорбцией и перемещением или выделением с помощью внешнего магнитного поля [1–7]. Такие композиты потенциально могут быть использованы в разных областях — от магнитной сепарации вредных токсичных технических отходов [8] до приготовления полимерных суспензий для биологии и медицины [9, 10]. Было установлено, что наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные полимерными молекулами, активно адсорбируют радиоактивные ионы U(IV) и U(VI) [11] и такие высокотоксичные ионы, как As(III) , As(V) , Cr(VI) [12–15], Cr(III) , Mn(II) , Zn(II) [16] и Ce(IV) [17], из сточных и сбросовых вод.

В последние годы для синтеза подобных систем на основе магнетита были изучены многие синтетические полимеры и биомacroмолекулы в качестве функциональных покрытий

(оболочек) наночастиц Fe_3O_4 , например хитозан, крахмал, альбумин, полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт и различные полиоксамины [18–21]. Среди биомacroмолекул следует отметить декстран, часто используемый в качестве такого покрытия вследствие своей биосовместимости, нетоксичности и легкой биodeградации [22, 23]. Было показано, что частицы магнетита с гидрофильными органическими полимерами, декстранами, значительно улучшают характеристики железосодержащих композитов для депонирования и доставки лекарств и устойчивости коллоидов, что весьма важно для разработки оптимальных стратегий при синтезе новых композитов медицинского применения [24–26].

Наночастицы Fe_3O_4 , функционализованные гуминовыми кислотами (ГК), могут стать альтернативой используемым в настоящее время адсорбентам для высокоэффективного извлечения ионов переходных металлов из сточных и сильно загрязненных вод [27, 28]. Было показано, что ионы Pb^{2+} извлекаются путем адсорбции на наночастицах Fe_3O_4 , покрытых оболочкой из ГК [28].

На аналогичных адсорбентах, с высокими кинетическими характеристиками, концентрируются ионы UO₂²⁺ [11]. Продемонстрирована высокая сорбционная емкость материала (~0.1 г UO₂²⁺/г частиц образца) с быстрым поглощением уранил-ионов (равновесие устанавливалось менее чем за 10 мин). Наночастицы Fe₃O₄–ГК способны извлекать более 95% ионов U(IV) и Zn(II) и более 80% Cr(III) и Mn(II) из сточных вод [11]. Не было проблем с экстракцией UO₂²⁺, даже когда суммарная концентрация сопутствующих ионов в 100 раз превышала содержание уранила. Регенерация частиц Fe₃O₄–ГК, сорбирующих ионы тяжелых металлов, в воде протекает очень быстро [28].

Представленные данные показывают, что такие нанокompозитные системы могут быть весьма актуальны для практического использования в различных областях, и для совершенствования этих систем следует более детально исследовать физико-химические свойства последних, например для применения их в качестве контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии, в магнитоуправляемой лекарственной химиотерапии, для диагностического и гипертермического воздействия на опухоли, в качестве магнитных сорбентов для выделения ионов металлов, для очистки вод от загрязняющих веществ. В большинстве случаев наночастицы магнетита используются в виде суспензии, которая должна проявлять седиментационную и агрегативную устойчивость.

Цель данного исследования – выявление особенностей изменения строения и свойств наночастиц магнетита при функционализации их поверхности гуминовыми кислотами – природными супрамолекулярными комплексами при различных соотношениях Fe₃O₄/ГК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы магнетита получали, согласно [29], методом химического соосаждения водных растворов хлоридов Fe (II) и Fe (III) в щелочном растворе NH₄OH при 40 °С. Образец гуминовых кислот (табл. 1) получен в Н⁺-форме из гумата натрия (компания “Биомир”, леонардит Солнцевского месторождения, Сахалин). Низкое атомное соотношение Н/С указывает на высокое содержание

ароматических структур в указанном препарате, что характерно для ГК угля [30]. Композиционные материалы на основе магнетита и гуминовых кислот с различным содержанием компонентов Fe₃O₄/ГК, равным 80:20 (Fe₃O₄/ГК20), 50:50 (Fe₃O₄/ГК50) и 20:80 (Fe₃O₄/ГК80) мас.%, получали по методике, описанной в работе [27].

Для визуализации размеров и структуры наночастиц использовали сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55VP-32-49. Электронно-микроскопические снимки получены при ускоряющем напряжении 5–10 кВ и увеличении до 150000×. Образцы предварительно прикрепляли к держателям с помощью проводящего скотча, и напыляли тонкий слой золота.

Оценку гидродинамических размеров частиц и распределение по размерам проводили по спектрам поглощения ультразвука на электроакустическом спектрометре DT–1200 (Dispersion Technology Inc.). Диапазон частот измерения составлял 1–100 МГц.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона Bruker EMX-8 при 77 и 298 К в кварцевых ампулах диаметром 3.0 мм. Для точной градуировки магнитного поля использовали стандартный образец MgO, содержащий ионы Mn²⁺. Количество парамагнитных центров (ПЦ) в образцах определяли методом двойного интегрирования спектров и их сравнением со стандартом – спектром монокристалла CuCl₂ · 2H₂O с известным числом спинов.

Спектры испускания флуоресценции регистрировали с шагом в 1 нм на флуориметре Solar CM2203 в стандартных кварцевых кюветах для флуориметрии при возбуждении на длинах волн 270, 310 и 355 нм. Расчет квантового выхода флуоресценции проводили методом эталонного соединения, примененного ранее для проб природной воды и коммерческих гуминовых препаратов. В качестве эталонного соединения использовали водный раствор сульфата хинина, поскольку по форме спектральной линии и положению максимума флуоресценции он близок к ГК. Квантовый выход флуоресценции сульфата хинина равен 0.546 в 0.05 М растворе H₂SO₄. Так как для проб ГК и растворов FeCl₃ оптическая плотность

Таблица 1. Элементный и функциональный групповой состав гуминовых кислот в пересчете на беззольную безводную пробу

Содержание, мас.%				Атомное соотношение		Зольность, %	Кислотность, ммоль/г	
С	Н	N	О	Н/С	О/С		COOH	–ОН
63.93	4.07	1.17	30.50	0.76	0.36	7.14	4.14	1.30

растворов в области измерения спектров флуоресценции была более 0.1, то проводилась коррекция спектров флуоресценции с учетом поглощения на длине волны возбуждения и в диапазоне длин волн регистрации спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены образцы нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$, синтезированные методом химического соосаждения FeCl_2 и FeCl_3 в матрице гуминовых кислот с различным исходным соотношением компонентов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$, равным 20:80, 50:50, 80:20 мас.%, серо-коричневого цвета разной интенсивности. Исходный магнетит, полученный этим же методом, представлял собой гель черного цвета, превращающийся в магнитный порошок черно-коричневого цвета после высушивания.

По данным электронной микроскопии, образец магнетита представляет собой ассоциаты, состоящие из наночастиц Fe_3O_4 размером $\sim 20\text{--}30$ нм (рис. 1а, б). При модификации магнетита ГК меняется структура образующихся агрегатов: незначительно изменяются размеры наночастиц

магнетита (рис. 1в, г). Так как гуминовые кислоты имеют дендритоподобное строение [31] и объемный характер сорбции соединений железа, то можно предположить, что наночастицы Fe_3O_4 расположены в матрице ГК дискретно и стабилизированы за счет электростатического взаимодействия ионов железа поверхности наночастиц Fe_3O_4 с ионами кислорода карбоксильных групп и $-\text{OH}$ -группами ГК в объеме супрамолекул гуминовых кислот.

По данным ультразвуковой спектроскопии, формирующиеся нанокompозиты имеют меньший размер частиц по сравнению с коллоидными частицами магнетита (табл. 2). Это указывает на меньшее содержание воды в нанокompозите

Таблица 2. Средние гидродинамические размеры $\langle d \rangle$ частиц по данным ультразвуковой спектроскопии

Образец	$\langle d \rangle \pm 12$, нм
Fe_3O_4	184
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}20$	157
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}50$	122
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}80$	106

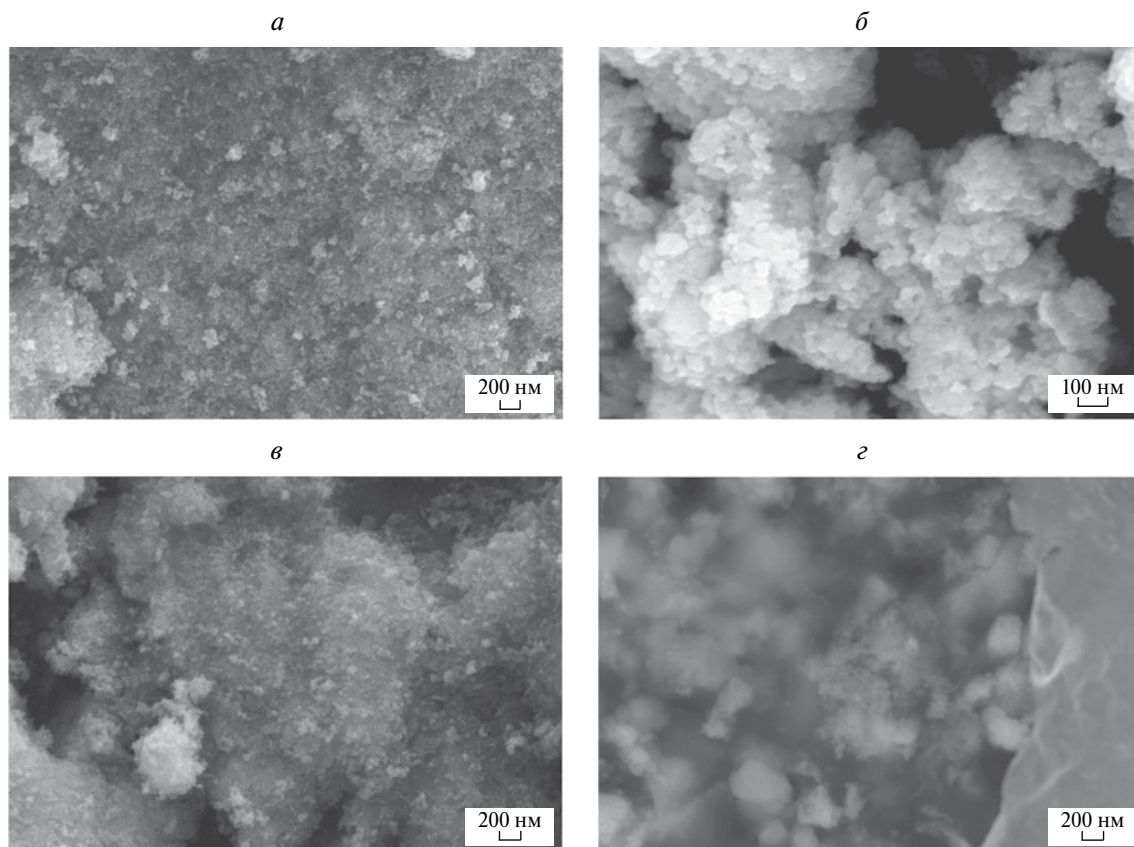


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки: Fe_3O_4 (а, б), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}50$ (в) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}50$ (г). Усиление: $\times 50000$ (а, в, г) и $\times 150000$ (б).

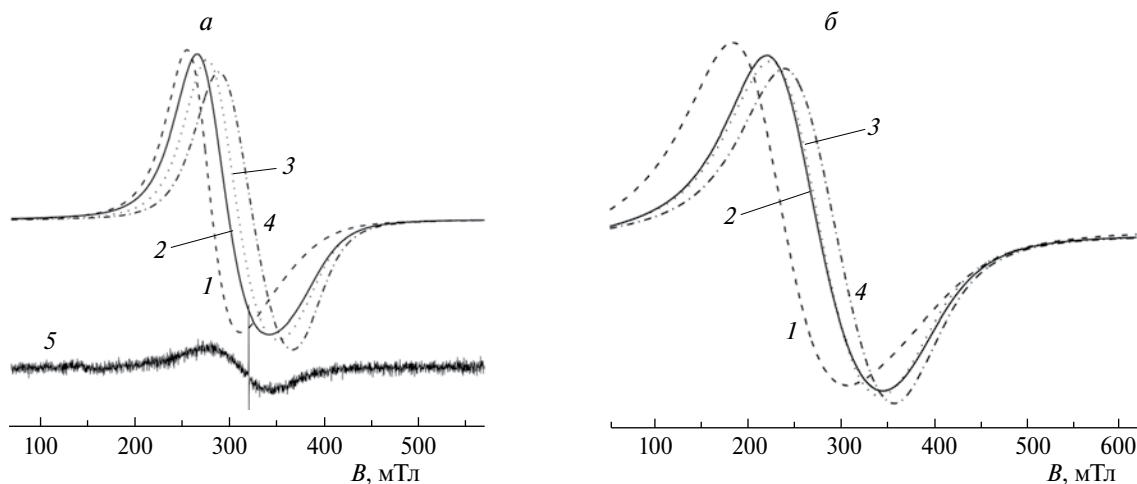


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов Fe₃O₄ (1), Fe₃O₄/ГК20 (2), Fe₃O₄/ГК50 (3) и Fe₃O₄/ГК80 (4) при 298 (а) и 77 К (б).

и согласуется с гидрофобной природой ГК. Кроме того, сами макромолекулы ГК предотвращают агрегацию наночастиц магнетита. Это влияние заметно возрастает при повышении содержания ГК в композите, что согласуется с данными работы [32].

Метод ЭПР широко применяется для исследования ферромагнитных систем на основе Fe₃O₄ [33–35]. Типичные спектры ЭПР изученных железосодержащих композитов при 298 и 77 К представлены на рис. 2. Все спектры представляют собой широкие асимметричные линии, характерные для неоднородно уширенных спектров с неразрешенной анизотропией g -тензора, причем электронные спины ионов Fe(III) связаны

сильным ферромагнитным взаимодействием [36, 37]. Парамагнитные центры находятся и в объеме наночастиц Fe₃O₄, и на их поверхности. Общее количество этих ПЦ в образцах точно определить сложно, но оценки, сделанные методом двойного интегрирования спектров ЭПР, приведенных на рис. 2, и их сравнение с двойным интегралом спектра ЭПР стандарта (монокристалл CuCl₂ · 2H₂O с известным числом спинов) показали, что основная часть ионов железа находится в парамагнитном состоянии Fe³⁺. Подчеркнем, что это лишь оценка, так как спектры ЭПР ферромагнетиков очень широкие и их интегрирование неточно на краях линий, особенно в низких полях. Кроме того, нам точно неизвестно, между

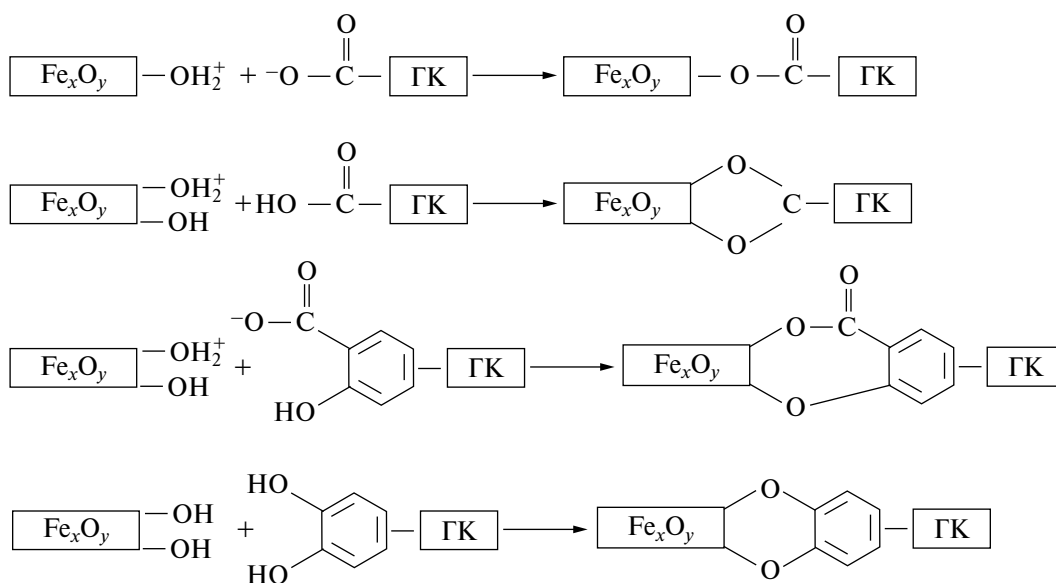


Рис. 3. Возможные типы взаимодействия оксидов железа с ГК. Часть схемы из работы [41] адаптирована для нашей системы.

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР изученных образцов

Образец	298 К		77 К	
	$\Delta B \pm 4$, мТл	$B_0 \pm 3$, мТл	$\Delta B \pm 5$, мТл	$B_0 \pm 3$, мТл
Fe_3O_4	84.2	256.5	134	234
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК20}$	85.5	288.7	125.5	2653
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК50}$	79.2	299.3	120	277.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК80}$	82.95	315.6	117.5	291.6

Примечание: значения B_0 определяли для точки максимума интегрального спектра ЭПР.

какими электронными уровнями иона Fe^{3+} происходят спиновые переходы, так как он содержит пять неспаренных электронов ($S = 5/2$) и его ядерный спин равен $I_{\text{Fe}} = 5/2$. Тем не менее можно утверждать, что практически все ионы железа вносят вклад в спектры ЭПР.

Из рис. 2 видно, что по мере увеличения доли ГК в композите, положение максимума интегрального спектра ЭПР образцов (B_0) сдвигается в более высокие поля, в то время как ширина линий (ΔB) изменяется довольно незначительно при увеличении количества ГК в композите. Величина обоих параметров зависит от температуры регистрации спектров (табл. 3). Подобные спектры ЭПР наблюдали для многих ферромагнитных систем неорганической природы, содержащих различные органические молекулы или макромолекулы, включая биополимеры [33–35, 38–40]. Повышение температуры от 77 до 298 К приводит к значительному сужению линии ЭПР на 40–50 мТл и заметному сдвигу линии ЭПР (значение B_0) в область более высоких магнитных полей (рис. 2а, б, табл. 3). Такие температурные изменения параметров ΔB и B_0 согласуются с известными литературными данными для ферромагнитных систем. Из сравнения спектров 2 и 5 на рис. 2а наглядно видно, что с поверхности наночастиц композита смывается в водный раствор менее 1% исходных ионов железа: интегрирование спектров, с учетом параметров регистрации обоих спектров и соотношения сигнал: шум, дает оценку $\sim 0.1\%$ Fe(III) от исходного содержания железа в магнетите.

Следует отметить, что значительное увеличение параметра B_0 при обеих температурах (более чем на 50 мТл) и некоторое уменьшение ширины линии ΔB в спектре ЭПР (примерно на 15 мТл при 77 К) с ростом доли ГК в композите указывают на структурные изменения, происходящие в системе. Действительно, результаты, полученные методом ЭПР, хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии: о факте возникновения связей между ионами железа и хиноидными и бензоидными фрагментами ГК

свидетельствуют появление соответствующих линий в ИК-спектрах [11] и данные флуоресцентного анализа (см. ниже) [40]. При полном насыщении связей $\text{Fe(III)}-\text{COO}^-$ ионы железа поверхности наночастиц начинают взаимодействовать с аминогруппами гетероциклических фрагментов ГК, на что указывает появление пиков в области 2300 и 3000–3400 см^{-1} . В результате такого взаимодействия незначительная, менее 1%, часть ионов Fe(III) и их кластеров в виде $\text{Fe(III)}-\text{ГК}$ может переходить в водный раствор при инкубации в нем композита (см. рис. 2а).

Предполагаемые типы комплексов ГК с оксидами железа, приведенные на рис. 3, иллюстрируют большое число возможных форм таких компонентов и типов взаимодействия для гуминовых кислот, полученных из угля. Вероятно, функциональные группы ГК занимают все доступные для координации места на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , т.е. последние “обволакиваются” полианионной, “дендритоподобной” структурой ГК.

При изучении спектров флуоресценции нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК50}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК80}$ (рис. 4) наблюдается тушение флуоресценции ГК, происходит коротковолновый сдвиг максимума поглощения аналогично наблюдаемому при добавлении соли FeCl_3 к раствору ГК. Это указывает на взаимодействие функциональных групп ГК с ионами Fe^{3+} , подобное взаимодействию ГК и Fe^{3+} в растворе при соотношении $[\text{ГК}] : [\text{Fe}^{3+}] \geq 95:5$ [41]. Квантовый выход флуоресценции для суспензии нанокompозита в воде с различным содержанием ГК изменяется почти в два раза (табл. 4).

Дополнительное подтверждение влияния адсорбции ГК на поверхности наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ на их размеры следует из результатов рентгенофазового анализа [11]. Показано, что адсорбция все большего количества ГК на ферромагнитное ядро Fe_3O_4 приводит к уменьшению среднего размера $\langle d \rangle$ наночастиц Fe_3O_4 с 9.2 до 5.7 нм. При таком уменьшении $\langle d \rangle$ должна измениться морфология наночастиц. Кроме того, часть ионов Fe(III) может переходить

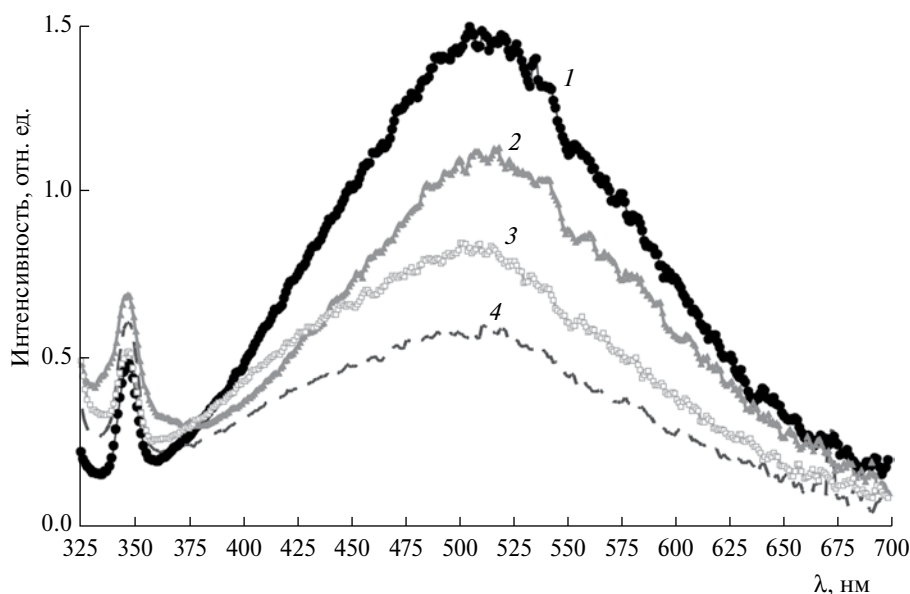


Рис. 4. Спектры флуоресценции суспензии нанокompозита Fe₃O₄/ГК с различным содержанием ГК (1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 70%, 4 – 50%) при возбуждении на длине волны $\lambda = 310$ нм.

Таблица 4. Квантовый выход флуоресценции для суспензии нанокompозита Fe₃O₄/ГК в воде при возбуждении на разных длинах волн

Образец	Квантовый выход флуоресценции, %		
	270 нм	310 нм	355 нм
ГК	1.89	1.76	1.27
Fe ₃ O ₄ /ГК80	1.20	1.08	0.88
Fe ₃ O ₄ /ГК70	1.25	0.92	0.70
Fe ₃ O ₄ /ГК50	1.46	1.32	0.94

с поверхности ферромагнетика в слой ГК в виде металлокомплексов или кластеров и даже переходить в раствор при погружении образцов в водную среду. На это указывает спектр 5 на рис. 2а. Для более полной и детальной характеристики наблюдаемых изменений необходимы дополнительные исследования методом ЭПР в широком интервале температур, а также методом мессбауэровской спектроскопии, которые будут проведены в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы ферромагнитные нанокристаллические композитные материалы на основе магнетита Fe₃O₄ и гуминовых кислот. Их изучение методами ЭПР, флуоресцентной спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показало, что поверхность наночастиц магнетита

покрыта супрамолекулами ГК, причем эффективный размер ядра Fe₃O₄ уменьшается при увеличении соотношения ГК: Fe₃O₄. Методом ЭПР установлено, что строение ферромагнитных наночастиц магнетита монотонно меняется при увеличении содержания ГК. Данные ИК- и флуоресцентной спектроскопии указывают на активное участие карбоксильных и гидроксильных групп ГК при адсорбции последних на поверхности Fe₃O₄. Рассмотрены возможные типы взаимодействия ГК с Fe₃O₄ и предложена схема возможных химических реакций на поверхности. Дальнейшее детальное исследование строения и свойств композитов Fe₃O₄/ГК будет проведено с использованием методов ЭПР, рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии.

Авторы благодарны Центру магнитной спектроскопии ИБХФ РАН, на приборах которого зарегистрированы спектры ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 16-53-00136-Бел-а, № 17-43-500631).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan J.J., Armes S.P., Takabayashi Y. et al. // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 26. P. 10989.
2. Laurent S., Forge D., Port M. et al. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 6. P. 2064.
3. Hood M.A., Mari M., Muñoz-Espí R. // *Materials*. 2014. V. 7. P. 4057.

4. *Tong R., Wang Y., Yang G. et al.* // Afr. J. Chem. 2015. V. 68. P. 99.
5. *Tai M.F., Lai C.W., Abdul-Hamid S.B.* // J. Nanomater. 2016. V. 2016. P. 1; doi:10.1155/2016/8612505.
6. *Chertok B., David A.E., Yang V.C.* // J. Controlled Release. 2011. V. 155. № 3. P. 393.
7. *Leitgeb M., Knez Ž., Vasić K.* Micro and nanotechnologies for biotechnology / Ed. Stanciu S.G. Rijeka: InTech. Publ., 2016; doi: 10.5772/63129.
8. *Gervald A.Y., Gritskova I.A., Prokopov N.I.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 3. P. 219.
9. *Ngomsik A., Bee A., Draye M., Cote G., Cabuil V.* // C.R. Chim. 2005. V. 8. № 6. P. 963.
10. *Szekeress M., Illés E., Janko C. et al.* // J. Nanomed. Nanotechnol. 2015. V. 5. P. 252.
11. *Kydralievа K.A., Dzhardimalievа G.I., Yurishchevа A.A. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2016. V. 26. № 5. P. 1212.
12. *Singer D.M., Chatman S.M., Ilton E.S. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 7. P. 3821.
13. *Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W. et al.* // Science. 2006. V. 314. P. 964.
14. *Zhong L.-Sh., Hu J.-S., Liang H.-P. et al.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 18. P. 2426.
15. *Bujiňáková Z., Turianicová E., Baláž P.* // Acta Montanistica Slovaca. 2012. V. 17. № 2. P. 137.
16. *Meena A.H., Arai Y.* // Geochem. Transact. 2016. V. 17. № 1. P. 1.
17. *Ahmed I.M., Gamal R., Helal A.A. et al.* // Particul. Sci. Technol. 2016. V. 2016. P. 1; doi: 10.1080/02726351.2016.1192572.
18. *Bar-Shir A., Avram L., Yariv-Shoushan S. et al.* // NMR Biomed. 2014. V. 27. P. 774.
19. *Saikia C., Hussain A., Ramteke A. et al.* // Starch-Stärke. 2014. V. 66. № 7. P. 760.
20. *Lacava L.M., Lacava Z.G.M., Da Silva M.F. et al.* // Biophys. J. 2001. V. 80. P. 2483.
21. *Zhang Y., Kohler N., Zhang M.* // Biomaterials. 2002. V. 23. № 7. P. 1553.
22. *Gamarra L.F., Brito G.E.S., Pontuschka W.M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 439.
23. *Berry C.C., Wells S., Charles S., Curtis A.S.G.* // Biomaterials. 2003. V. 24. № 25. P. 4551.
24. *Bai H., Liu Z., Sun D.D.* // Sep. Purif. Technol. 2011. V. 81. P. 392.
25. *Hradil J., Pisarev A., Babič M., Horák D.* // China Particuology. 2007. V. 5. № 1. P. 162.
26. *Remya N.S., Syama S., Sabareeswaran A. et al.* // Intern. J. Pharm. 2016. V. 511. № 1. P. 586.
27. *Pomogailo A.D., Kydralievа K.A., Zaripovа A.A. et al.* // Macromol. Sympos. 2011. V. 304. P. 18.
28. *Yurishchevа A.A., Kydralievа K.A., Zaripovа A.A. et al.* // J. Biol. Phys. Chem. 2013. V. 13. № 2. P. 61.
29. *Юрищева А.А., Фетусов Г.П., Джардималиева Г.И. и др.* // ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛОВ. 2011. № 8. С. 27.
30. *Lawson G.J., Stewart D.* // Humic substances II. Search of structure / Eds. Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L. et al. Chichester: John Wiley&Sons, 1989.
31. *Stevenson F.J.* Humic Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley&Sons, 1994.
32. *Ills E., Tombacz E.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 295. № 1. P. 115.
33. *Noginova N., Chen F., Weaver T. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. № 24. P. 246208.
34. *Watanabe S., Akutagawa S., Sawada K. et al.* // Mater. Trans. 2009. V. 50. P. 2187.
35. *Yurtaeva S.V., Efimov V.N., Yafarova G.G. et al.* // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. P. 555.
36. Ferromagnetic resonance – theory and applications / Ed. *Yaln O.* Rijeka: InTech. Publ., 2013.
37. *Noginov M.M., Noginova N., Amponsah O. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 18. P. 2228.
38. *Guskos N., Zolnierkiewicz G., Typek J. et al.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. V. 23. P. 113.
39. *Guskos N., Typek J., Zolnierkiewicz G. et al.* // Mater. Sci. Pol. 2006. V. 24. P. 983.
40. *Burikov S., Dolenko T., Gorbunova N. et al.* // Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment / Eds. Xu J., Wu J., He Y. Dordrecht: Zhejiang Univ. Press & Springer Science Business Media, 2013. P. 799.
41. *Gu B., Schmitt J., Chen Z. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1994. V. 28. № 1. P. 38.