УЛК 537.624.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА РАКОВИН ФОРАМИНИФЕР СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА

© 2024 г. Е.С. Сергиенко¹, С.Ю. Янсон¹, К.Г. Гареев², *, П.В. Харитонский³, А.Ю. Ралин⁴, Т.С. Шейдаев², Е.А. Сетров²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет", Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)", Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук", Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Дальневосточный федеральный университет", Владивосток, Россия

*E-mail: kggareev@etu.ru
Поступила в редакцию 15.11.2023
После доработки 22.11.2023
Принята к публикации 28.12.2023

Исследованы состав и магнитные свойства фораминифер из донных осадков Срединно-Атлантического хребта и их искусственных аналогов, полученных методом гидротермального синтеза. Наличие магнитного гистерезиса и теоретическое моделирование гистерезисных характеристик позволило предположить присутствие зерен нестехиометричного магнетита в одно- и малодоменном состоянии.

DOI: 10.31857/S0367676524040127, EDN: QHTEHM

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач разработки новых функциональных материалов, содержащих магнитные наночастицы, является получение материалов без токсичных составляющих и с использованием "зеленых" технологий [1]. Биогенные кальцитовые каркасы обладают рядом преимуществ перед искусственно полученными аналогами, включая лучшие механические свойства, возможность биодеградации, биосовместимость, управляемость свойств и другие [2,3], что обусловливает актуальность изучения процессов биоминерализации на каркасах микроорганизмов и моллюсков. Подобные объекты являются аналогами костного материала человека [4], а внедрение в кальцитовую матрицу различных примесей, содержащих металлы, значительно меняют их свойства и расширяют область применения. Например, делают их пригодными для использования в качестве пигментов в красках, в адресной доставке лекарств [5] и тканевой инженерии [6]. Их повышенная пористость также является важным фактором в оптических применениях [7].

Раковины фораминифер представляют собой биогенные структуры на основе пористых микро-

частиц карбоната кальция. Магнитные частицы образуются в фораминиферах в ходе процессов их минерального замещения [8], в этом случае микрочастицы карбоната кальция могут управляться внешним магнитным полем. Также магнитные структуры на остове фораминифер могут возникать при формировании железосодержащих биогенных конкреций на поверхности минеральных скелетов [9]. К настоящему времени работ, посвященных фораминиферам, содержащим магнитные включения, мало, поэтому магнитные свойства таких объектов слабо изучены. Кроме вышесказанного, изучение магнитных свойств объектов биогенного происхождения дает важную информацию при решении задач магнитной гранулометрии [10].

Карбонатные остатки планктонных и бентосных микроорганизмов широко распространены в Атлантическом океане. Образцы осадков голоцена и верхнего плейстоцена, содержащих микробиоту (в основном бентосные и планктонные фораминиферы и кокколиты) были отобраны на НИС "Профессор Логачев", в ходе проведения исследований ФГУНПП "Полярная морская

геологоразведочная экспедиция" на российском разведочном регионе Срединно-Атлантического хребта. Этот район характеризуется повсеместным распространением реликтовых и активных гидротермальных построек. Под влиянием гидротермальных флюидов сообщества микроорганизмов аккумулируют химические элементы в карбонатных раковинах. Происходят изменения в составе и структуре скелетов фораминифер вплоть до полного их замещения и исчезновения [11, 12]. Планктонные фораминиферы подвержены более интенсивным изменениям благодаря значительной большей пористости раковин, большей сорбционной емкости и растворимости [13]. Во многих работах показано, что в условиях гидротермальной активности раковины фораминифер активно аккумулируют металлы Fe, Cu, Co, Cr, Ni, Ag. Отмечается, что по раковинам микроорганизмов развиваются оксигидроксиды железа, в частности гетит и железомарганцевые образования, которые представлены мелкими изометричными скоплениями на поверхности раковин [14].

Целью настоящей работы являлось исслелование состава и магнитных свойств железосодержащих образований, расположенных внутри и на поверхности раковин планктонных фораминифер видов Globigerinoides ruber, Globigerinoides conglobatus, Globigerinoides sacculifer, Globigerinoides tenellus, Orbulina universa, Globorotalia inflate, Globorotalia truncatulinoides и Globorotalia menardii из биогенных карбонатных донных осадков гидротермально активных районов Срединно-Атлантического хребта. Для сравнительного анализа был осуществлен синтез железосодержащих образований на раковинах фораминифер Orbulina universa и изучены их свойства. Также было проведено теоретическое моделирование гистерезисных характеристик исследуемых образцов.

МЕТОДЫ

Для идентификации петрографической структуры и фазового состава образцов была выполнена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Эти исследования проводились на системе со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D (FEI, Netherlands) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX, USA) и настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе ТМ 3000 (НІТАСНІ. Japan). Магнитометрические эксперименты заключались в измерениях петель гистерезиса в максимальном поле 7 Тл при 295 К и кривых разрушения остаточной намагниченности, полученной в поле 5 Тл с помощью установки MPMS3 (Quantum Design, USA) в режиме вибрационного магнитометра с логарифмическим инкрементом поля. Чувствительность магнитометра составляет $1 \cdot 10^{-11} \ \text{A} \cdot \text{m}^2$ при отсутствии внешнего поля, что позволяет измерять слабомагнитные образцы, представляющие собой немагнитную матрицу с малым содержанием ферримагнитных примесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [15] исследовались состав и магнитные свойства фораминифер Globigerinoides ruber и Globigerinoides sacculifer, визуально представленных сферулами черного цвета с блестящей поверхностью. Электронно-микроскопические исследования и РСМА показали, что поверхность раковин сложена силикатами магния - серпентином и тальком, вероятно образуя псевдоморфозы облекания. Анализ на глубине 10 мкм, полученный с помощью ионного травления, показал наличие кальция. Это можно объяснить тем, что внутренние части остались незамещенными. На поверхности раковин наблюдались скелетные агрегаты кристаллитов оксидов железа. По морфологическим и магнитогранулометрическим данным эти оксиды в основном представлены зернами магнетита, близкими по размерам к однодоменным.

Описание исследуемых в настоящей работе образцов приведено в табл. 1. Визуально раковины фораминифер с железосодержащими образованиями можно разделить на два типа (рис. 1):

- 1) светлоокрашенные полупрозрачные раковины, сквозь тонкую поверхность которых просвечивают темноокрашенные корки, выстилающие полностью или частично внутреннюю поверхность (образцы F_1 и F_2);
- 2) светлоокрашенные раковины, на поверхности которых нарастают микрокристаллические (а возможно и аморфные) минеральные агрегаты в виде корок и скоплений черного цвета (образцы F_{s1} , F_{s2} и F_{s3}).

По данным РСМА (табл. 2) раковины фораминифер имеют преимущественно карбонатный (кальцитовый) состав. Они могут быть как неизмененными, хорошей сохранности, так и затронутые процессами перекристаллизации с укрупнением зерен кальцита, или замещения опалом. Корки и наросты отмечаются и на внешней, и на внутренней поверхностях раковин. При этом внутренние корки раковин первого типа состоят из оксидов (гидроксидов) железа, в то время как наросты и корки на раковинах второго типа обнаруживают наличие в их составе железа и марганца. Вероятно, это скрытокристаллические агрегаты оксидов и гидроксидов железа и марганца. Кроме оксидов встречается и пирит в виде отдельных агрегатов, иногда фрамбоидов.

Кроме того, с целью сравнительного анализа был синтезирован образец F_{art} , представляющий

Таблица 1. Описание исследуемых образцов.

Образец	Описание				
F_1	Порошковый препарат из истертых раковин видов Globorotalia				
F_2	Порошковый препарат из истертых раковин вида Orbulina universa				
F_{s1}	Одиночная раковина вида Globorotalia menardi				
F_{s2}	Одиночная раковина вида Orbulina universa				
F_{s3}	Одиночная раковина вида Globigerinoides conglobatus				
F _{art}	Порошковый препарат из истертых раковин вида Orbulina universa после гидротермального осаждения				

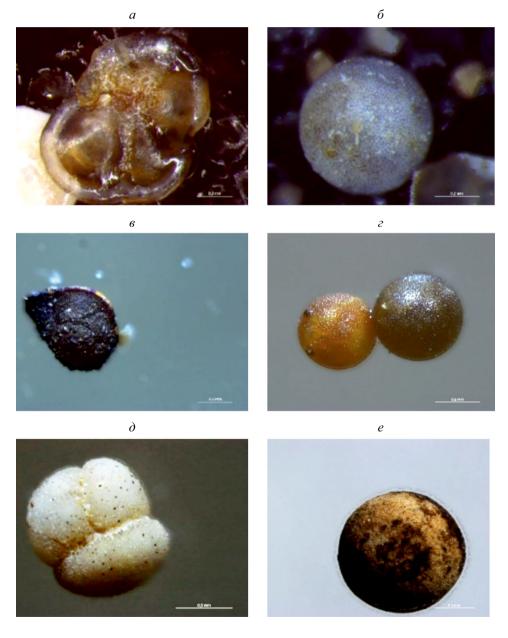


Рис. 1. Оптические изображения образцов фораминифер: F_1 — Globorotalia menardii (a), F_2 — Orbulina universa (b), F_{s1} — Globorotalia menardii (b), F_{s2} — Orbulina universa (c), F_{s3} — Globigerinoides conglobatus (d), F_{art} — Orbulina universa (e).

собой порошковый препарат, состоящий из истертых раковин вида Orbulina universa, исходно не содержавших заметных внутренних и внешних темных включений. При этом была предпринята попытка экспериментально воспроизвести условия образования железосодержащих фаз на раковинах фораминифер [16–19]. Для этого был проведен гидротермальный синтез наночастиц оксидов железа в водной суспензии фораминифер: к 14 мл дистиллированной воды при непрерывном перемешивании добавляли навеску "чистых" незамещенных кальцитовых раковин массой 100 мг. Затем в полученной суспензии растворяли 0.001 моль FeSO₄·7H₂O (ч., АО "ЛенРеактив", Россия) и 0.002 моль Fe(NO₃)₃.9H₂O (х.ч., РеактивТорг, Россия). После чего проводилось соосажление гилроксилов железа (II) и (III) 25% раствором аммиака до выпадения темно-зеленого осадка (pH = 12). Полученную реакционную смесь переносили в тефлоновую ячейку стального автоклава объемом 15 мл. Автоклав герметично закрывали и проводили изотермическую выдержку его содержимого при 180°C, давлении 100 МПа в течение 4 часов. Далее фораминиферы с наночастицами оксидов железа на поверхности извлекали из автоклава, несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C до постоянного веса.

Для более точной идентификации минералов железа в данной работе изучались магнитные свойства железосодержащих раковин. На рис. 2 представлены петли гистерезиса образцов, по которым определялись значения намагниченности насыщения $M_{\rm rs}$, остаточной намагниченности насыщения 00 остаточной силы 01 и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности 02. Измерения проводились как на порошках, представляющих собой растертые раковины фораминифер одного типа замещения, так и на одиночных раковинах. В последнем случае измеряемые величины магнитного момента могли быть близки к пределу чувствительности магнитометра $(10^{-9}-10^{-10}\,\mathrm{A\cdot m^2})$.

В табл. 3 приведены массы и параметры магнитного гистерезиса исследуемых образцов. Согласно данным магнитной гранулометрии [10] значения отношений $M_{\rm rs}/M_{\rm s}$ и $H_{\rm cr}/H_{\rm c}$ для всех образцов фораминифер указывают на то, что в них содержится значительное количество достаточно крупных одно- и малодоменных (псевдооднодоменных) частиц, а в искусственном образце $F_{\rm art}$ должно присутствовать большое количество более мелких (суперпарамагнитных) частиц.

Используя приближение логнормального распределения частиц по объему [20, 21], можно рассчитать наиболее вероятные характерные размеры частиц в различных магнитных состояниях [22]. Плотность вероятности логнормального распределения записывается как

Таблица 2. Содержание химических элементов в железосодержащих образованиях образцов разных типов по данным PCMA, масс. % (без учета углерода)

Элемент	F_1	F_{s2}	F _{art}
О	O 36.32		30.83
Mg	2.96	3.07	_
Al	3.97	3.74	1.17
Si	3.88	5.01	1.69
P	_	1.77	5.57
S	_	_	0.79
K	0.39	_	_
Ca	13.22	10.11	20.57
Ti	0.47	_	_
Mn	_	19.12	_
Fe	38.79	26.61	39.38

$$\varphi(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left(\ln(x/\alpha)\right)^2}{2\sigma^2}\right),\tag{1}$$

где $x = v/v_{\rm p}$ — отношение объема частицы к среднему объему, σ — стандартное отклонение и α — среднее значение соответствующего распределения Гаvcca.

При моделировании рассматриваются четыре диапазона размеров зерен, соответствующие разным магнитным состояниям: суперпарамагнитные (SP), однодоменные (SD), псевдооднодоменные (PSD) и многодоменные (MD) частицы с соответствующими размерами 0–25, 25–40, 40–100 и 100–500 нм (см., например, [23–26]). Под PSD мы подразумеваем частицы с вихревыми структурами и небольшим количеством доменов, а вкладом многодоменных частиц в гистерезисные характеристики пренебрегаем.

Введем относительные количества частиц, соответствующие указанным выше магнитным состояниям: $n_{\rm sp},\,n_{\rm sd},\,n_{\rm psd}$ и $n_{\rm md}.$ Относительное количество частиц каждой группы:

$$n = \int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) dx / \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \varphi(x) dx, \qquad (2)$$

где x_1 и x_2 — нижняя и верхняя границы диапазона объемов данной группы частиц соответственно, x_{\min} (d=0) и x_{\max} (d=500 нм) — минимальный и максимальный относительные объемы частиц соответственно, причем $x_2 \le x_{\max}$.

В работе [22] учитывалось, что в образцах содержатся SP частицы, заблокированные магнитостатическим взаимодействием, которые могут давать вклад не только в намагниченность насыщения, но и в остаточную намагниченность образца. Поэтому

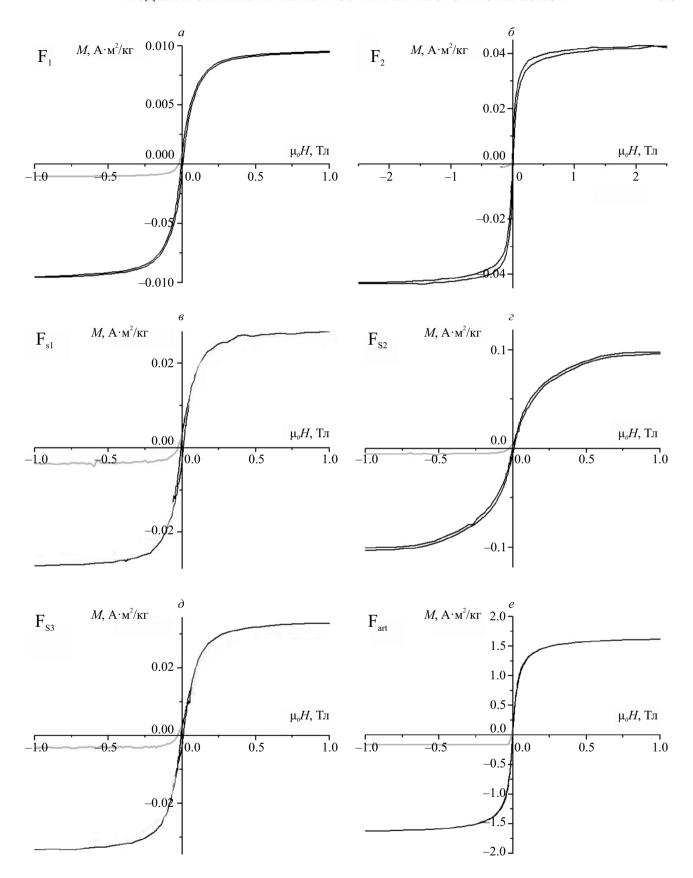


Рис. 2. Петли гистерезиса в поле меньше 1 Тл и кривые размагничивания обратным полем: образец F_1 (*a*), F_2 (*б*), F_{s1} (*в*), F_{s2} (*г*), F_{s3} (*д*), F_{art} (*e*). Значения намагниченности насыщения, полученные в поле 7 Тл, приведены в табл. 3.

Образец	<i>m</i> , мг	$\mu_0 H_{ m c}$, мТл	$\mu_0 H_{\rm cr}$, мТл	$M_{\rm s}$, А·м 2 /кг	$M_{\rm rs}$, А·м ² /кг	$H_{\rm cr}/H_{\rm c}$	$M_{\rm rs}/M_{\rm s}$
F_1	10.59	4.7	25.0	0.010	0.0006	5.3	0.060
F_2	10.63	6.0	35.0	0.043	0.0014	5.8	0.033
F_{s1}	0.10	9.0	30.0	0.027	0.0040	3.3	0.148
F_{s2}	0.10	7.0	20.0	0.090	0.0040	2.9	0.044
F_{s3}	0.08	1.0	32.0	0.033	0.0032	2.0	0.097
F_{art}	2.89	0.15	7.0	1.700	0.0120	46.7	0.007

Таблица 3. Параметры магнитного гистерезиса образцов фораминифер

Таблица 4. Доли объемной концентрации ферримагнитных частиц в соответствующих магнитных состояниях, $d_{\rm mean}$ — средний размер ферримагнитных частиц в образце

nbSP,	C_{nbsp}	C _{bsp}	C_{sd}	C_{psd}	C _{md}	d _{mean} ,
1	0.01	0.04	0.11	0.46	0.38	36
10	0.10	0.24	0.31	0.35	0.00	19
25	0.25	0.20	0.22	0.33	0.00	7

можно выделить две группы SP частиц: nbSP — незаблокированные (истинные) суперпарамагнитные частицы (0—15 нм) и bSP — заблокированные суперпарамагнитные частицы (15—25 нм) (см., например, [27]).

Для дальнейшего моделирования были выбраны три распределения по размерам частиц (табл. 4), первое из которых использовалось для образцов с малым содержанием nbSP частиц (порядка 1%), а два других для образца F_{art} , который, согласно магнитной гранулометрии, явно содержит значительно большее количество nbSP частиц.

Относительное количество nbSP частиц находится по формуле (2) при $x_1=0,\,x_2=x_{\rm bsp}$ (объем, соответствующий размеру блокирования, в нашем случае $d_{\rm bsp}=15$ нм). Тогда относительный средний объем nbSP частиц равен:

$$x_{\text{nbsp}} = \int_{0}^{x_{\text{bsp}}} x \varphi(x) dx.$$
 (3)

Аналогично можно рассчитать относительные средние объемы остальных частиц в различных магнитных состояниях. В этом случае средние объем и размер ферримагнитных частиц в образце можно рассчитать по формулам:

$$v_{\text{mean}} = v_{\text{p}} (n_{\text{nbsp}} x_{\text{nbsp}} + n_{\text{bsp}} x_{\text{bsp}} + n_{\text{sd}} x_{\text{sd}} + n_{\text{psd}} x_{\text{psd}} + n_{\text{md}} x_{\text{md}}),$$

$$d_{\text{mean}} = (6v_{\text{mean}}/\pi)^{1/3}.$$
(4)

Тогда доля объемной концентрации незаблокированных ферримагнитных частиц в образце

$$C_{\rm nbsp} = n_{\rm nbsp} \frac{v_{\rm nbsp}}{v_{\rm mean}}, \; {\rm гдe} \; v_{\rm nbsp} = v_{\rm p} x_{\rm nbsp}.$$
 (5)

Наилучшие результаты для различных $C_{\rm nbsp}$ (согласующиеся с экспериментальными значениями $M_{\rm rs},\,M_{\rm s},\,H_{\rm cr},\,H_{\rm c}$) были получены при использовании характерных размеров ферримагнитных частиц $d_{\rm p}=40$ нм (образцы фораминифер) и 15 нм (образец ${\rm F_{art}}$) и соответствующих объемах сферической частицы $v_{\rm p}=(\pi/6)\cdot d_{\rm p}^{\ 3}$.

При дальнейших вычислениях применялась модель однодоменных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью (модель ОДЭН), учитывающая магнитостатическое взаимодействие между ферримагнитными частицами [28—30].

Используя модель ОДЭН, в приближении среднего поля можно учесть влияние магнитостатического взаимодействия и получить функции распределения случайных полей для любых объемных концентраций ферримагнетика [31]. Далее, используя экспериментальные значения намагниченностей ($M_{\rm s}, M_{\rm rs}$) и коэрцитивных сил ($H_{\rm c}, H_{\rm cr}$), можно рассчитать эффективные спонтанные намагниченности частиц: по насыщению $I_{\rm s}$ еff и по остаточной намагниченности насыщения $I_{\rm rs}$ еff. Введение эффективных спонтанных намагниченностей позволяет оценить влияние неоднородности магнитного момента в объеме частицы, которая определяется образованием доменных и вихревых структур, а также возможной химической неоднородностью [32—34].

Для нахождения намагниченностей $I_{\rm s~eff}$ и $I_{\rm rs~eff}$ была решена обратная задача согласования теоретических значений этих намагниченностей с экспериментальными данными. В расчетах использовали безразмерную намагниченность ζ и объемную концентрацию $C_{\rm f}$ ферримагнитных частиц, участвующих в ее образовании:

$$\xi = \frac{M}{C_{\rm f}I_{\rm eff}}, \ C_{\rm f} = N \frac{v_{\rm mean}}{V_{\rm s}}. \tag{6}$$

Таблица 5. Объемные концентрации ферримагнетика в образцах $C_{\rm f}$ и соответствующие эффективные спонтанные намагниченности по остаточной намагниченности $I_{\rm rs~eff}$. Для всех образцов эффективная спонтанная намагниченность насыщения $I_{\rm s~eff} = 450 \cdot 10^3~{\rm A/m}$

Образец	nbSP, %	$C_{\rm f},~10^{-3}$	$I_{ m rs~eff}$, к $A/{ m M}$
F_1	1	0.01	236
F_2	1	0.05	140
F_{s1}	1	0.03	365
F_{s2}	1	0.11	94
F_{s3}	1	0.02	146
	10	1.74	168
F_{art}	25	1.74	201

Здесь M означает $M_{\rm s}$ или $M_{\rm rs}$, N — число частиц со средним объемом $v_{\rm mean}$ и концентрацией $C_{\rm f}$ в образце объемом $V_{\rm s}$. Величина намагниченности системы одноосных ферримагнитных частиц, случайно распределенных в цилиндрическом объеме, определяется с помощью модифицированного метода моментов и разложения в ряд Грама—Шарлье [31, 35].

Как указывалось выше, взаимодействие приводит к блокированию магнитных моментов части SP частиц, которые вносят вклад в остаточную намагниченность [35]. Тогда экспериментальные значения $M_{\rm s}$ и $M_{\rm rs}$ согласовываются с результатами расчетов по модели ОДЭН:

$$M_{\rm s} = C_{\rm f} I_{\rm s \, eff}, \, M_{\rm rs} = C_{\rm f} (1 - C_{\rm nbsp} - C_{\rm md}) I_{\rm rs \, eff}. \, (7)$$

При моделировании использовали значение спонтанной намагниченности магнетита с учетом возможной нестехиометричности $I_s = 450 \cdot 10^3 \, \text{A/m}$ [36]. Результаты приведены в табл. 5.

Для образцов фораминифер наилучшее согласие с экспериментальными данными получилось при доле истинных суперпарамагнитных частиц (nbSP) в ферримагнитной фракции не более 1%. При этом объемная концентрация ферримагнетика (нестехиометричный магнетит) в образцах невелика и находится в диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} , а эффективная спонтанная намагниченность $I_{\rm rs\ eff}$ составляет порядка $100-350\ {\rm kA/m}$. Судя по среднему размеру зерен ($36\ {\rm hm}$) и величине $I_{\rm rs\ eff}$, можно предположить, что магнитные свойства образцов фораминифер в основном определяют одно- и малодоменные частицы, близкие по составу к магнетиту.

Ферримагнитная фракция искусственного образца $F_{\rm art}$, полученного гидротермальным синтезом магнетитовых зерен на скелетах фораминифер, содержит большую долю nbSP частиц. С учетом магнитогранулометрических отношений (см.

табл. 3) моделирование проводилось для значений долей 10 и 25% и среднего размера зерна 19 и 7 нм соответственно. При значительно большей концентрации ферримагнетика (порядка 10^{-3}) эффективная спонтанная намагниченность $I_{\rm rs\ eff}$ имеет тот же порядок величины, что и для образцов фораминифер.

Так как все исследованные образцы фораминифер содержали внутренние темные пленки, можно предположить, что в них магнетит имеет биогенное происхождение, средний размер зерен близок к границе однодоменности порядка 40 нм [10]. Для искусственного образца скелеты фораминифер не содержат внутренних темных пленок, а частицы магнетита, синтезированные на поверхности, имеют больший разброс по размерам, включая значительное количество суперпарамагнитных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен состав и магнитные свойств железосодержащих образований, расположенных внутри и на поверхности раковин фораминифер из биогенных карбонатных донных осадков гидротермально активных районов Срединно-Атлантического хребта, а также искусственных образований, полученных методом гидротермального синтеза.

Раковины фораминифер были представлены двумя типами: преимущественно содержащие внутренние темноокрашенные корки или внешние микрокристаллические корки и скопления черного цвета. Кроме значительного содержания углерода, кислорода, кальция и железа в наростах на раковинах второго типа также обнаруживается большое количество марганца.

Измеренные параметры магнитного гистерезиса подтверждают наличие заметной ферримагнитной составляющей и, согласно данным магнитной гранулометрии, позволяют предположить преобладание в образцах фораминифер одно- и малодоменных частиц, а в случае искусственных образцов — более мелких суперпарамагнитных частиц.

Проведенное теоретическое моделирование гистерезисных характеристик исследуемых образцов позволило оценить состав и объемные концентрации ферримагнетика (нестехиометричный магнетит), дающего основной вклад в остаточную намагниченность. При этом объемная концентрация ферримагнетика в образцах невелика ($10^{-5}-10^{-4}$), а эффективная спонтанная намагниченность составляет порядка $100-350~{\rm kA/m}$, что существенно больше, чем у гидроксидов железа, но меньше, чем у чистого магнетита. Скорее всего, это объясняется химической и магнитной неоднородностью зерен, средний размер которых порядка $40~{\rm hm}$.

Ферримагнитная фракция искусственных образцов содержит большую долю суперпарамагнитных

частиц. Моделирование показало, что эффективная спонтанная намагниченность имеет тот же порядок величины, что и для образцов фораминифер, но концентрация ферримагнетика существенно выше, а средний размер зерен меньше (порядка 10—20 нм).

Авторы признательны И. Г. Добрецовой, минералогу ООО "ПМГЭ", за предоставленные для исследования пробы, А. Н. Бугрову, доценту кафедры физической химии СПбГЭТУ "ЛЭТИ", за проведение гидротермальной обработки раковин фораминифер.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПб-ГУ: "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники"; "Геомодель"; "Ресурсный центр микроскопии и микроанализа"; "Рентгенодифракционные методы исследования"; "Центр инновационных технологий композиционных наноматериалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maliszewska I., Kocek D., Wanarska E. // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2020. V. 56. No. 6. P. 244.
- 2. Shi R.J., Lang J.Q., Wang T., Zhou N., Ma M.G. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2022. No. 10. Art. No 937266
- 3. *Magnabosco G., Hauzer H., Fermani S. et al.* // Mater Horizons. 2019. No. 6. P. 1862.
- 4. Takano H., Manabe E., Hirano M., Okazaki M. // Appl. Biochem. Biotech. 1993. No. 40. P. 239.
- Moheimani N.R., Web J.P., Borowitzka M.A. // Algal Res. 2012. No. 1. P. 120.
- 6. *Titelboim D., Sadekov A., Blumenfeld M. et al.* // Ecol. Indic. 2021. V. 120. Art. No. 106931.
- 7. *Dorozhkin S.V.* // Biomatter. 2011. No. 1. P. 3.
- 8. *Pawlowski J., Majewski W. //* J. Foraminifer Res. 2011. V. 41. No. 1. P. 3.
- 9. *Yang H., Peng X., Gooday A.J. et al.* // Geochem. Persp. Lett. 2022. No. 21. P. 23.
- 10. *Kirshvink J.L.* Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism. N.Y.: Plenum Press, 1985. 287 p.
- 11. *Габлина И.Ф., Демина Л.Л., Дмитренко О.Б. и др. //* Океанология. 2011. Т. 51. № 3. С. 505.
- 12. *Габлина И.Ф.*, *Дмитренко О.Б.*, *Хусид Т.А.*, *Либина Н.В.* // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 6. С. 592.
- 13. *Хусид Т.А.*, *Оськина Н.С.*, *Лукашина Н.П. и др.* // Стратиграфия. Геол. корр. 2018. Т. 26. № 1. С. 115.

- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Попова Е.А. и др. // Литология и полезн. ископ. 2021. № 2. С. 101.
- 15. Sergienko E., Janson S., Kharitonskii P. et al. // In: Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems. Chapter 9. Cham: Springer, 2023.
- Pierre S., Gysi A.P., Monecke T. // Geofluids. 2018.
 V. 2018. Art. No. 1389379.
- Kennedy C.B., Scott S.D., Ferris F.G. // Geomicrobiol. J. 2003. V. 20. No. 3, P. 199.
- 18. *Ding K., Seyfried W.E. Jr., Zhang Z. et al.* // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 237. No. 1–2. P. 167.
- Agarwal D.K., Palayil J.K. // Sci. Reports. 2022. V. 12.
 No. 1. Art. No. 6811.
- 20. *Olin M., Anttila T., Dal Maso M.* // Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 7067.
- 21. Fujihara A., Tanimoto S., Yamamoto H., Ohtsuki T. // J. Phys. Soc. Japan. 2018. V. 87. Art. No. 034001.
- 22. *Kharitonskii P., Bobrov N., Gareev K. et al.* // J. Magn. Magn. Mat. 2022. V. 553. Art. No. 169279.
- 23. Dunlop D.J. // J. Geophys. Res. 1973. V. 78 P. 1780.
- 24. Butler R.F., Banerjee S.K. // J. Geophys. Res. 1975. V. 80. P. 4049.
- 25. *Moskowitz B., Banerjee S.K.* // IEEE Trans. Magn. 1979. V. 15. No. 5. P. 1241.
- Nagy L., Williams W., Tauxe L., Muxworthy A.R. // Geochem. Geophys. Geosyst. 2019. V. 20. No. 6. P. 2907.
- 27. Kharitonskii P.V., Gareev K.G., Ionin S.A. et al. // J. Magn. 2015. V. 20. P. 221.
- 28. Харитонский П.В. //ФТТ. 1997. Т. 39. № 1. С. 185.
- 29. *Kharitonskii P., Kirillova S., Gareev K. et al.* // IEEE Trans. Magn. 2020. V. 56. Art. No. 7200209.
- 30. *Харитонский П.В., Костеров А.А., Гурылев А.К. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1527; *Kharitonskii P.V., Kosterov A.A., Gurylev A.K. et al.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. P. 1691.
- 31. Альмиев А.С., Ралин А.Ю., Харитонский П.В. // ФММ. 1994. Т. 78. № 1. С. 28.
- 32. Roberts A.P., Almeida T.P., Church N.S. et al. // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2017. V. 122. P. 9534.
- 33. Starowicz M., Starowicz P., Żukrowski J. et al. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 7167.
- 34. *Roberts A.P., Tauxe L., Heslop D. et al.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2018. V. 123. P. 2618.
- 35. Kharitonskii P., Zolotov N., Kirillova S. et al. // Chin. J. Phys. 2022. V. 78. P. 271.
- 36. *Dunlop D.J.*, *Özdemir Ö*. Rock magnetism: fundamentals and frontiers. Cambidge, UK: Cambridge University Press, 1997. 573 p.

Modeling of magnetic hysteresis parameters in foraminiferal shells of the Mid-Atlantic Ridge

E. S. Sergienko¹, S. Yu. Janson¹, K. G. Gareev^{2, *}, P. V. Kharitonskii³, A. Yu. Ralin⁴, T. S. Sheidaev², E. A. Setrov²

¹Saint Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia ²Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197022 Russia ³Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia ⁴Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia *e-mail: kggareev@etu.ru

The composition and magnetic properties of foraminifers from bottom sediments of the Mid-Atlantic Ridge and their artificial analogues obtained by hydrothermal synthesis have been studied. The presence of magnetic hysteresis and theoretical modeling of hysteresis characteristics made it possible to assume the presence of grains of nonstoichiometric magnetite in single and low-domain states.