

РАЗВИТИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВЫСОКИМ СКОРОСТНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ, В ИЗУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ И ВЕЩЕСТВА ВНЕЗЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А. А. Максимова, И. В. Аленькина, М. В. Горюнов, М. В. Ушаков, Е. В. Петрова,
Е. Г. Новиков, В. А. Семёнкин, М. И. Оштрах

*Кафедра экспериментальной физики, Физико-технологический институт, Уральский
Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург,
Россия*

Представлен краткий обзор основных результатов научной группы по изучению различных железосодержащих объектов живой и неживой природы методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением и другими комплементарными методами, позволяющими всесторонне исследовать биологические молекулы, их фармацевтически важные аналоги и другие фармацевтические препараты, наночастицы и наноструктурные материалы, микрокристаллы вещества внеземного происхождения, а также по развитию методологии мессбауэровской спектроскопии.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия; параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe ; гемоглобин; ферритин и его фармацевтические аналоги; витамины и пищевые добавки; наноразмерные и наноструктурные материалы; вещество внеземного происхождения.

1. Введение

Энергия сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe , составляющая порядка 10^{-8} – 10^{-9} эВ, весьма чувствительна к электрическим и магнитным полям, создаваемым на ядре ^{57}Fe окружающими электронами и ядрами. Поскольку изменения в локальном окружении ионов железа могут приводить к изменениям свойств и функциональности железосодержащих объектов, будь то микрокристалл, наночастица или биомолекула, диагностика структурных особенностей в данных объектах на микро- и наноразмерном уровнях очень важна. Для живых систем это может быть необходимо для понимания структурно-функциональной взаимосвязи и роли электронной структуры ионов железа в биомолекулах, в их природном многообразии для одного типа биомолекул и структурных изменений при молекулярной патологии. Для железосодержащих наноструктурных материалов, используемых в различных областях техники (наноструктурные сплавы, наночастицы ферритов и пр.) и медицины (магнитные жидкости, фармацевтические препараты), получение информации о связи особенностей локальной структуры и параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe может позволить не только лучше понять физические свойства и эффективность наноматериалов, но и осуществить направленный синтез наноструктур с заданными свойствами. Для микро- и

наноразмерных кристаллов вещества внеземного происхождения, например метеоритов, выявление столь тонких отличий может дать полезную информацию об особенностях формирования вещества в экстремальных условиях космического пространства, обусловивших его свойства, отличные от земных аналогов, и, возможно, о путях создания материалов с близкими свойствами в земных условиях.

Одним из наиболее эффективных методов изучения сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в железосодержащих системах живой и неживой природы является мессбауэровская спектроскопия, основанная на явлении ядерного γ -резонанса, открытого немецким физиком Рудольфом Мессбауэром в 1958 г. на ядрах ^{191}Ir . За это открытие Р. Мессбауэр получил Нобелевскую премию по физике в 1961 г., а само явление получило название «эффект Мессбауэра». Вскоре на основе этого эффекта были разработаны методы измерения мессбауэровских спектров, которые позволили непосредственно в спектрах γ -лучей наблюдать сверхтонкие расщепления ядерных уровней. Детальное описание сути эффекта Мессбауэра и мессбауэровской спектроскопии можно найти в специальной литературе, например, в [1–7]. Используя этот метод в сочетании с традиционными методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, магнитометрии, электронного парамагнитного или ферромагнитного резонанса, трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения, рамановской спектроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и др., можно достаточно точно изучать особенности микро- и наноразмерных железосодержащих кристаллов метеоритов и выявлять изменения в параметрах сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в них, а также обнаруживать малые отличия этих параметров в железосодержащих белках с различной молекулярной структурой, в норме и при злокачественных заболеваниях системы крови, выявлять особенности архитектуры наночастиц различного происхождения, включая наночастицы, разрабатываемые для фармацевтических целей, магнитных жидкостей и для технических задач. Принципиальной особенностью и новизной этих исследований стало проведение основных измерений мессбауэровских спектров в диапазоне температур 295–90 К с высоким скоростным разрешением, т. е. с максимально возможной на данный момент дискретизацией опорного сигнала скорости, задаваемой цифроаналоговым преобразователем системы доплеровской модуляции спектрометра, а именно – 2^{12} или 4096 шагов. Это позволяет измерять мессбауэровские спектры с такой же дискретизацией, что почти на порядок точнее, чем в обычных спектрометрах, использующих дискретизацию опорного сигнала скорости 2^9 или 2^8 (512 или 256 шагов). Принципиальное отличие мессбауэровских спектров, измеренных с высоким и низким скоростным разрешением, а также извлекаемой из них информации легко можно увидеть из сравнения спектров одинаковых объектов (см. раздел 4). Особенности мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, ее возможности и некоторые сравнения приведены в [8, 9]. В последнее время в некоторых лабораториях мира также стали измеряться мессбауэровские спектры с более высоким скоростным разрешением, чем в обычных спектрометрах, а именно с дискретизацией 2^{10} и 2^{11} (1024 и 2048 шагов). Однако эти спектрометры на данный момент не могут достичь точности используемых нами спектрометров СМ-2201. В настоящей работе кратко рассматриваются основные результаты, полученные научной группой за последние десять лет.

2. Биомедицинское применение мессбауэровской спектроскопии

Достижения биомедицинского применения мессбауэровской спектроскопии в целом были рассмотрены в различных обзорах (например, [10–19]). Использование

мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением позволило с большей точностью выявлять изменения в параметрах сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe , отражающих малые структурные изменения в биомолекулах и их аналогах, что существенно повысило возможности применения метода в биомедицинских исследованиях [20–25]. Основные исследования научной группы в этом направлении были нацелены на изучение гемоглобинов с различной молекулярной структурой, ферритина и его фармацевтических аналогов, а также железосодержащих витаминов и пищевых добавок.

2.1. Гемоглобины с различной молекулярной структурой

Гемоглобины являются переносчиками молекулярного кислорода в живых организмах. Структура гемоглобина млекопитающих представляет собой тетрамер из четырех белковых субъединиц (двух α - и двух β -субъединиц), каждая из которых связана с железопорфириновым комплексом – гемом (рис. 1а). Ион Fe(II) обратимо связывает молекулу O_2 , и гемоглобин переходит из деокси-формы в окси-форму. При этом ион железа изменяет лишь спиновое состояние $\text{Fe(II, S=2)} \leftrightarrow \text{Fe(II, S=0)}$, что приводит к изменению конформации макромолекулы белка. В растениях содержатся леггемоглобины – мономерные белки, которые схожи с β -субъединицами тетрамеров (рис. 1б). Поскольку в природе имеется большое разнообразие гемоглобинов, отличающихся аминокислотной последовательностью белка и функциями (сродством к кислороду), представляет интерес изучение связи особенностей локального окружения иона Fe(II) и параметров мессбауэровских спектров для различных гемоглобинов. Такие исследования для трех тетрамерных гемоглобинов человека, кролика и свиньи, полученных из Гематологического научного центра Минздравсоцразвития (Москва), и двух мономерных леггемоглобинов сои и люпина, синтезированных методом геной инженерии индийскими коллегами, были проведены в [26–31].

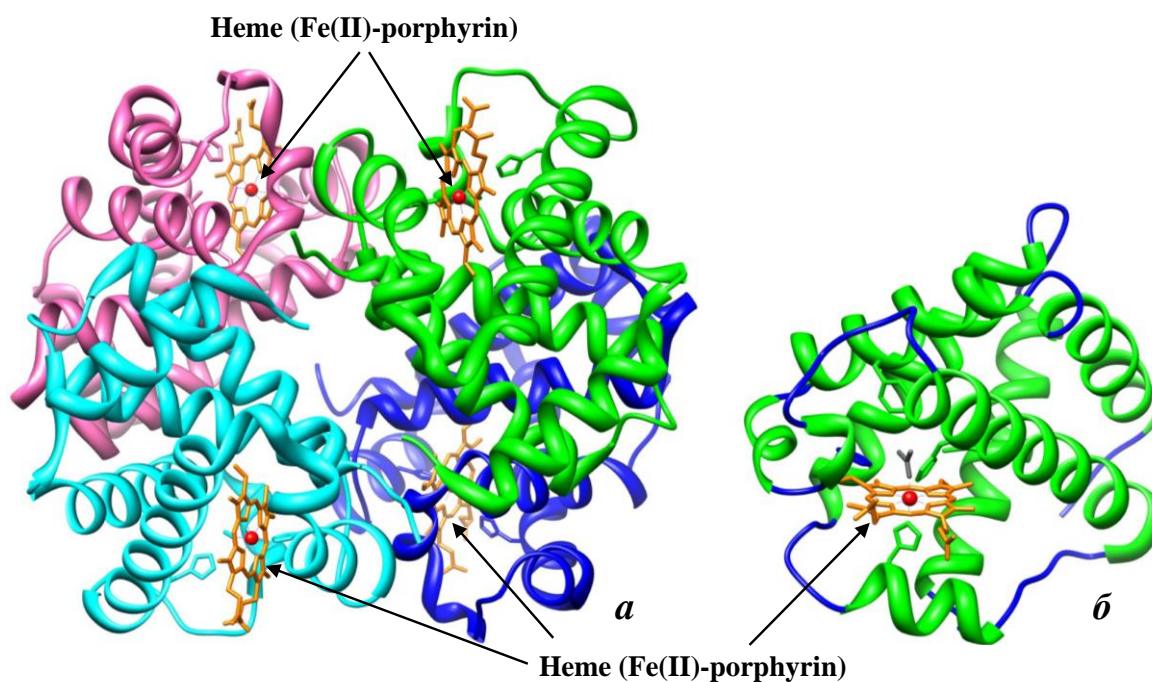


Рис. 1. Структуры тетрамерного гемоглобина кролика (а) и мономерного леггемоглобина а сои (б). Структуры взяты из Protein Data Bank (PDB): PDB коды 2RAO (а) и 1BIN (б)

Мессбауэровские спектры оксигемоглобина человека и кролика, измеренные при 90 К, показаны на рис. 2. Спектры тетрамерных гемоглобинов были

аппроксимированы двумя квадрупольными дублетами, связанными с ядрами ^{57}Fe в α - и β -субъединицах.

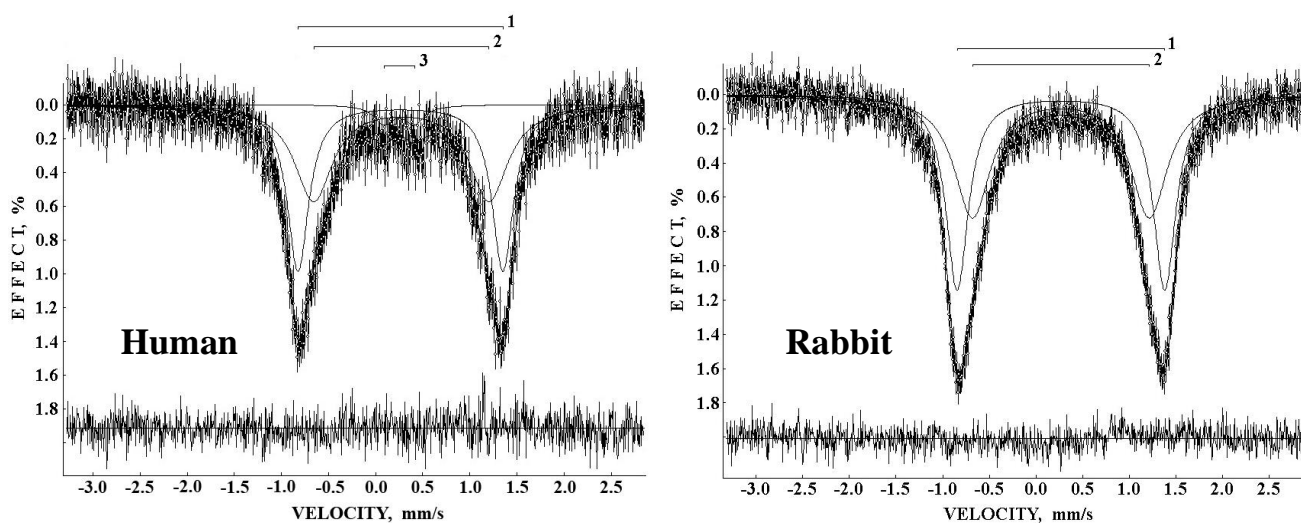


Рис. 2. Мессбауэровские спектры оксигемоглобинов человека и кролика. 1 – α -субъединицы, 2 – β -субъединицы, 3 – примесь карбоксигемоглобина. Дифференциальные спектры приведены снизу. $T = 90 \text{ K}$

Полученные небольшие отличия параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe (квадрупольное расщепление ΔE_Q и изомерный сдвиг δ) коррелируют с малыми отличиями в локальном окружении (стереохимии) ионов Fe(II) в α - и β -субъединицах трех гемоглобинов (рис. 3).

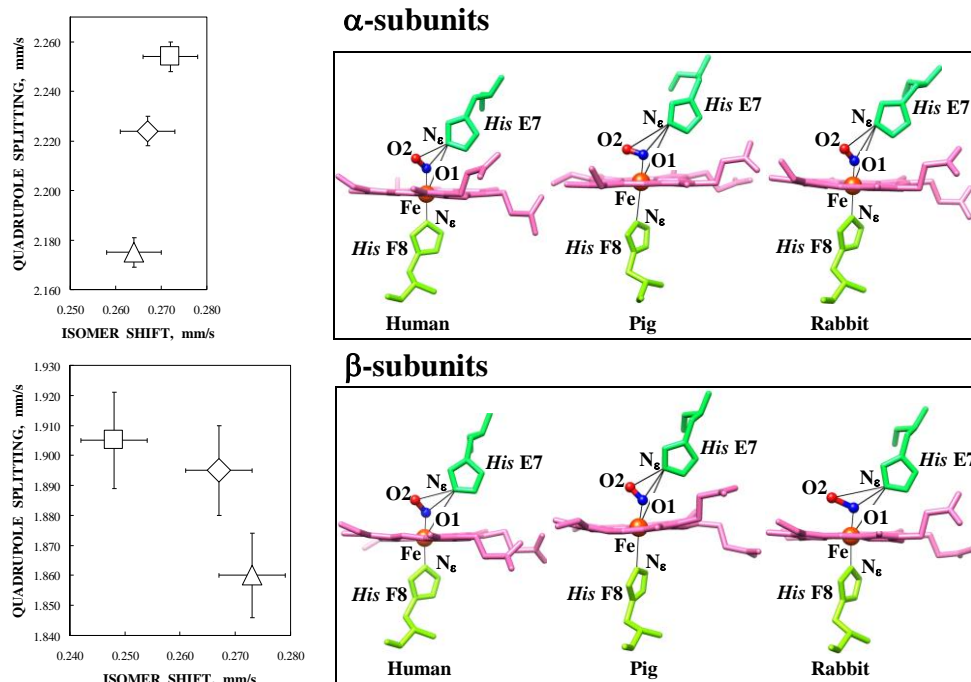


Рис. 3. Корреляция отличий параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe и локального окружения ионов Fe(II) в α - и β -субъединицах оксигемоглобинов человека (Δ), кролика (\diamond) и свиньи (\square)

Для мономерного леггемоглобина *a* сои следовало ожидать, что в мессбауэровском спектре будет один квадрупольный дублет, в отличие от спектров тетрамерных белков. Однако мессбауэровский спектр леггемоглобина *a* сои,

измеренный при 90 К, был также аппроксимирован двумя квадрупольными дублетами с несколько отличающимися параметрами сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe (рис. 4), которые были связаны с двумя конформационными состояниями белка в области гема (рис. 5).

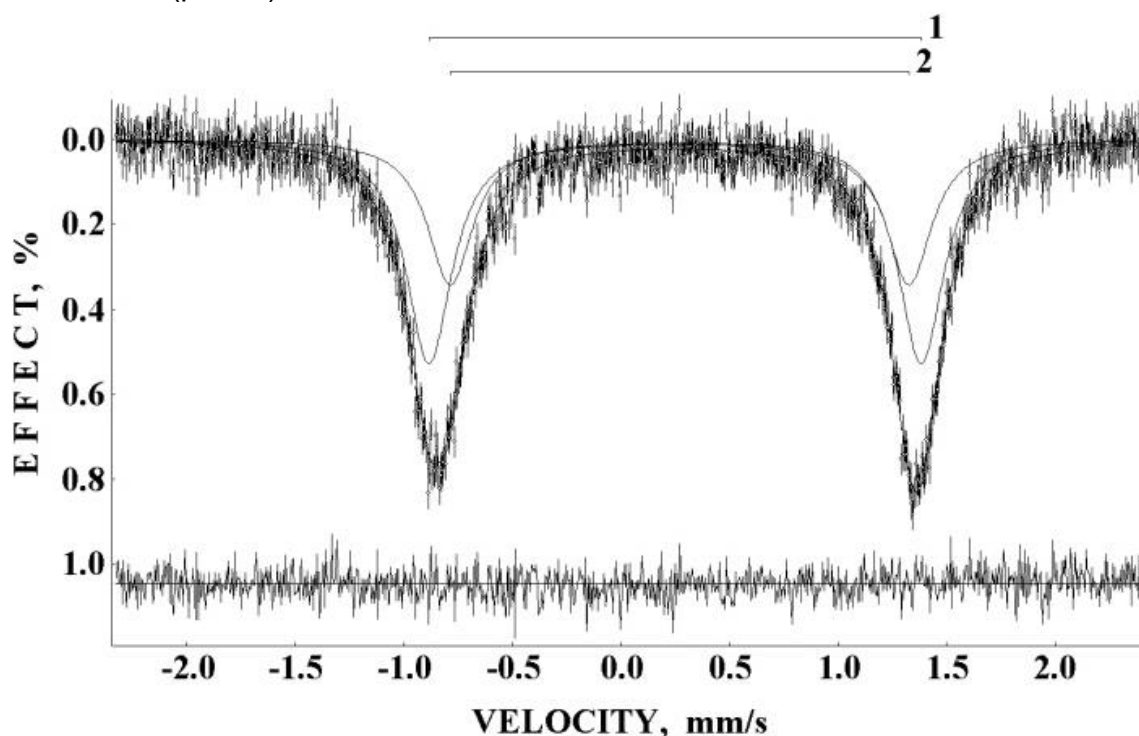


Рис. 4. Мессбауэровский спектр леггемоглобина а сои в окси-форме. 1 – конформационное состояние 1; 2 – конформационное состояние 2. Дифференциальный спектр приведен снизу. T = 90 K

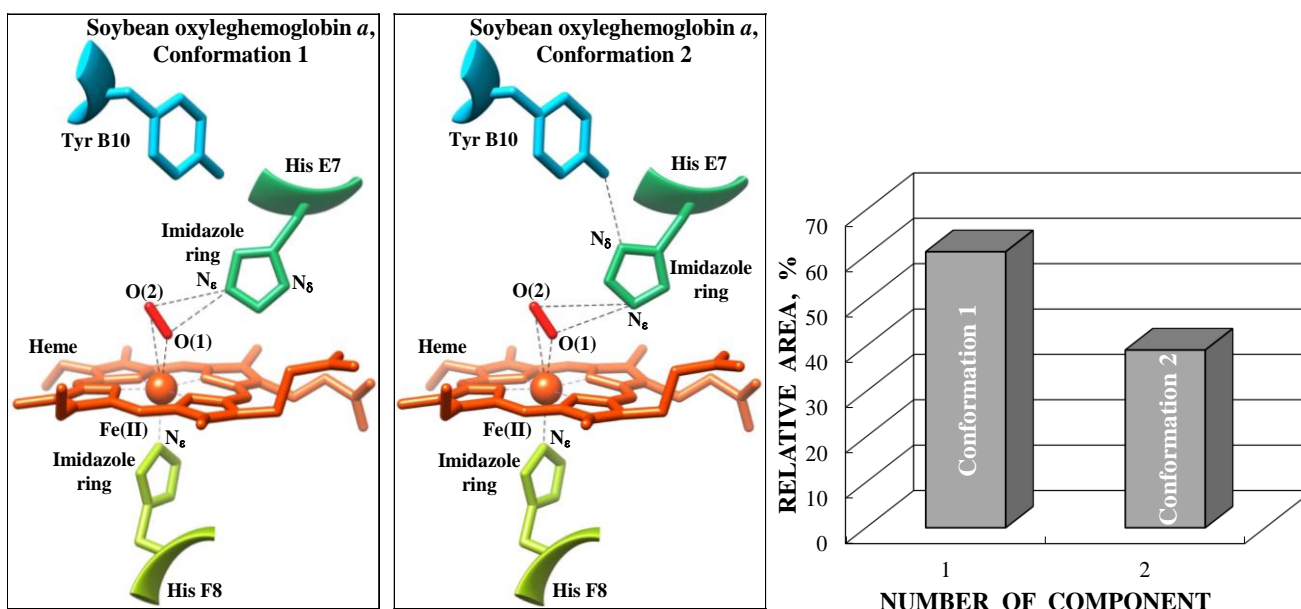


Рис. 5. Отличие структуры локального окружения в области гема леггемоглобина а сои в окси-форме для конформаций 1 и 2 и их вероятность, оцененная по относительным площадям компонент мессбауэровских спектров

2.2. Ферритин и его фармацевтически важные аналоги

Ферритин выполняет в живых системах функцию депо железа, необходимого для биосинтеза железосодержащих белков и ферментов. Ферритин – это

макромолекула размером ~12 нм, обычно состоящая из 24 белковых субъединиц, окружающих внутреннюю полость размером около 8 нм (рис. 6), в которой формируется наноразмерное «железное ядро» из ферригидрита (приблизительная формула $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). В ферритине человека обычно содержится до 2 500 атомов железа при максимальной вместимости полости до 4 500 атомов железа. В первичной структуре субъединиц и структуре самого белка имеются отличия для ферритинов как синтезированных в разных органах одного организма, так и синтезированных в разных организмах. Ферритин, помимо депо железа, выполняет функции защиты организма от токсичного действия ионов железа: в случае их избытка в организме синтезируются молекулы белка, которые депонируют ионы железа в нетоксичной для организма форме. Однако, кроме избытка железа, бывают ситуации, когда есть дефицит железа, приводящий к серьезным заболеваниям. Для лечения железодефицитной анемии были разработаны препараты, являющиеся аналогами ферритина – железо-полисахаридные комплексы. Они представляют собой оболочку из полисахарида (декстрана, декстрина, полимальтозы и др.), внутри которой находится наноразмерное «железное ядро» в форме акагенина ($\beta\text{-FeOOH}$) или ферригидрита. Как для ферритинов, так и для их аналогов нет ясности в структуре «железных ядер». Существуют различные модели упаковки (монокристалл, поликристалл, свернутая лента и т. п.) и структуры «железного ядра» (монофазная, полифазная, core-shell, доменная и др.), которые отражают различные экспериментальные результаты исследований ферритина и его аналогов. Поэтому изучению структуры наноразмерных «железных ядер» в ферритине печени человека и его аналогов – препаратов Ferrum Lek, Maltofer® и Ferrifol® – был посвящен ряд работ [32–41], в которых метод мессбауэровской спектроскопии был основным.

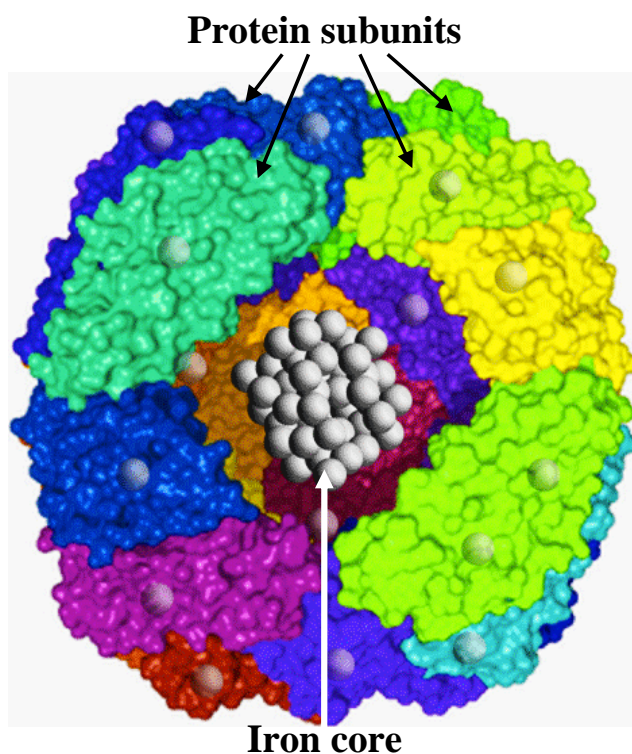


Рис. 6. Структура макромолекулы ферритина

Мессбауэровские спектры ферритина печени человека и его фармацевтических аналогов – препаратов Ferrum Lek, Maltofer® и Ferrifol® – были измерены в температурном диапазоне 295–90 К. Спектры, измеренные при 295 К, приведены на рис. 7. Для наиболее адекватной аппроксимации этих спектров был

разработан подход, основанный на предположении гетерогенной структуры наноразмерного «железного ядра». Наилучшая аппроксимация всех спектров была проведена суперпозицией пяти квадрупольных дублетов с одинаковой шириной линий, варьируемой при аппроксимации. Компоненты спектров были связаны с областями/слоями «железных ядер», отличающимися плотностью упаковки FeOOH: дублет 1 с меньшим квадрупольным расщеплением был соотнесен с областью/слоем с наиболее плотной упаковкой, а дублет 5 с наибольшим квадрупольным расщеплением был отнесен к области/слою с наименее плотной упаковкой.

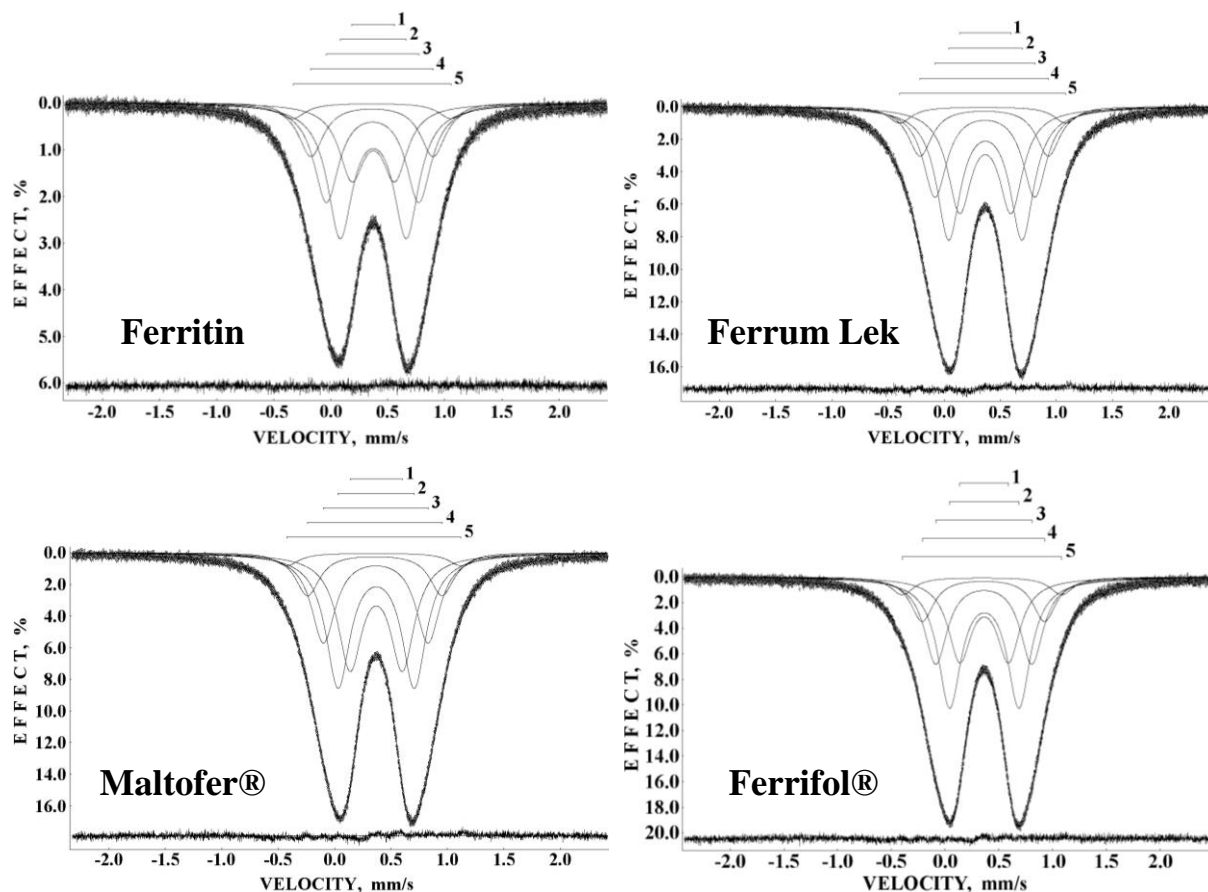


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ферритина и его фармацевтических аналогов – препаратов Ferrum Lek, Maltofer® и Ferrifol® – измеренные при 295 К. Указанные компоненты 1–5 – результат наилучшей аппроксимации. Дифференциальные спектры приведены снизу

В результате измерений были получены температурные зависимости мессбауэровских параметров для ферритина и препаратов Ferrum Lek, Maltofer® и Ferrifol®. Одним из наиболее интересных результатов было обнаружение аномального поведения температурной зависимости ширины линий компонент спектров, приведенной на рис. 8. Видно, что для всех образцов наблюдается аномальный рост ширины линий в диапазоне температур 150–130 К. Проверка показала, что такое поведение ширины линии не связано с замедлением релаксации магнитного момента ядра ^{57}Fe или влиянием вибрации криостата и частиц порошка образцов, а является результатом внутренних процессов в «железных ядрах». Кроме этого, аномальное поведение температурных зависимостей было обнаружено для изомерного сдвига и квадрупольного расщепления компонент спектров, для величины резонансного эффекта. Также с понижением температуры выявлено изменение относительных площадей компонент спектров 1–5, которое показано на примере препарата Ferrifol® (рис. 9).

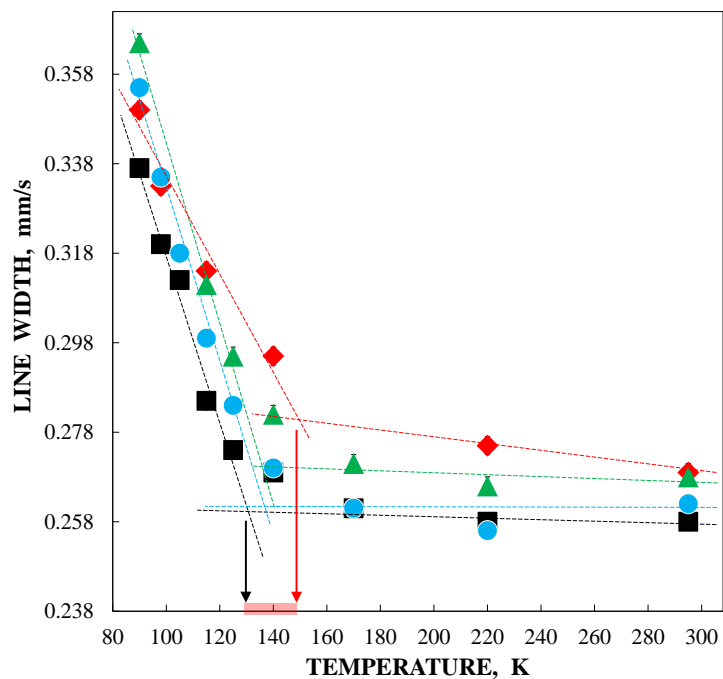


Рис. 8. Аномальное поведение температурной зависимости ширины линий мессбауэровских спектров ферритина (♦) и препаратов: Ferrum Lek (■), Maltofer® (▲) и Ferrifol® (●). Пунктирные линии показывают изменение наклона линейных аппроксимаций температурных зависимостей ширины линий, стрелками указана область температур, при которых начинается аномальное уширение линий

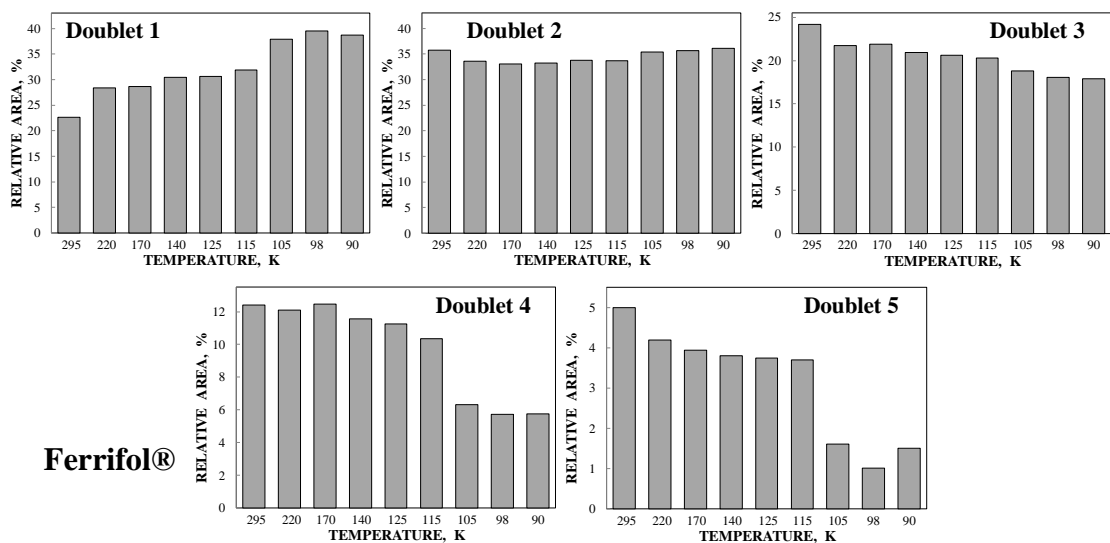


Рис. 9. Температурные зависимости относительных площадей компонент мессбауэровских спектров 1–5 препарата Ferrifol®

Оказалось, что относительные площади компоненты 1 с наименьшим квадрупольным расщеплением с уменьшением температуры растут, а относительные площади компонент 3, 4 и 5 с наибольшими значениями квадрупольного расщепления уменьшаются. Поэтому было предположено, что в наноразмерных «железных ядрах» ферритина и его аналогов происходит низкотемпературный структурный переход с увеличением областей с более высокой плотностью упаковки FeOОН, который схематично представлен на рис. 10.

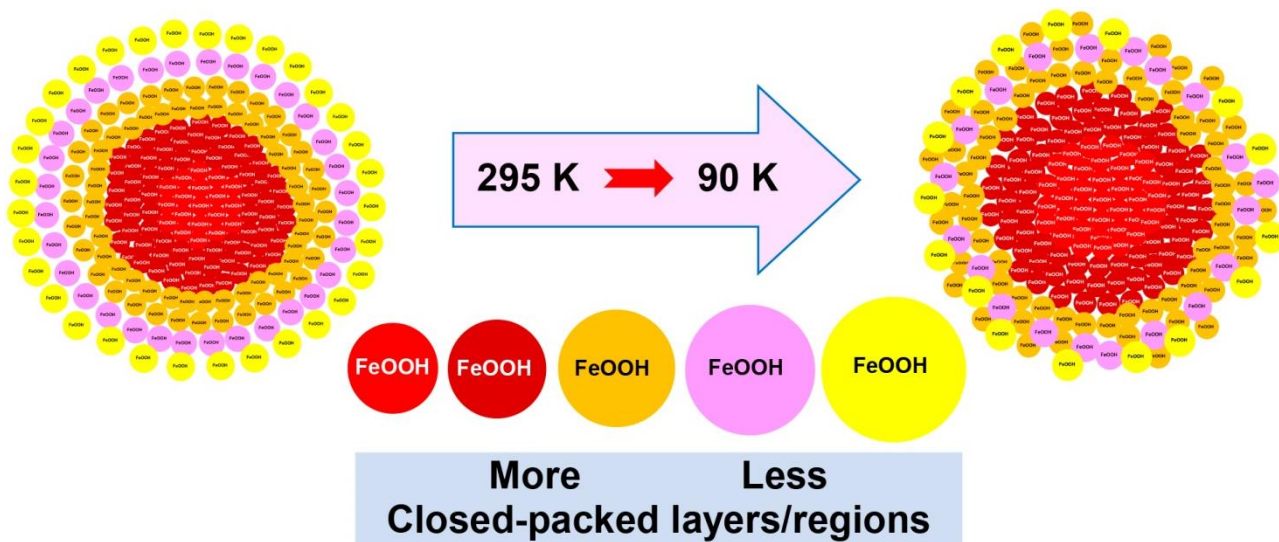


Рис. 10. Схематичное представление низкотемпературного структурного перехода в наноразмерных «железных ядрах» ферритина и его аналогов

Для проверки предположения о гетерогенной структуре наноразмерных «железных ядер» ферритина и его аналогов были получены их изображения на трансмиссионном электронном микроскопе высокого разрешения. Изображения «железных ядер» ферритина и препарата Ferrifol® показаны для примера на рис. 11. Видно, что межатомные расстояния в слоях «железных ядер» варьируются от 2,2 до 2,7 нм, что свидетельствует о гетерогенности слоев/областей в «железных ядрах».

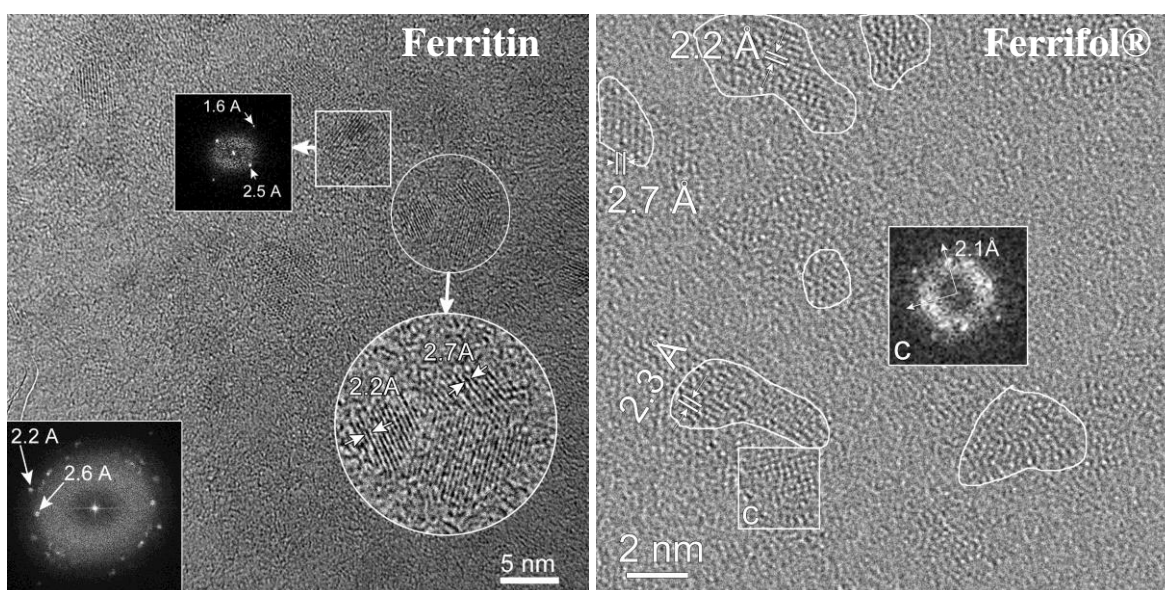


Рис. 11. Изображения наноразмерных «железных ядер» ферритина и препарата Ferrifol® с указанием межатомных расстояний

2.3. Ткани печени и селезенки при гемобластозах

Ткани печени и селезенки содержат большое количество ферритина. Поэтому их можно исследовать методом мессбауэровской спектроскопии. В работах [42–47] ряд образцов тканей печени и селезенки здоровых людей и больных гемобластозами (злокачественными заболеваниями системы крови) был исследован этим методом. Для изучения были получены следующие образцы тканей больных из

Областной клинической больницы № 1 (Екатеринбург): селезенка – острый миелолейкоз AML (Ch), лимфома мантийной зоны MCL (N, G), лимфома маргинальной зоны MZL (De, Do, P) и первичный миелофиброз PMF (B) – здесь и далее в скобках указаны одна или две первые буквы фамилии больного; печень – AML (Ch) и MCL (N). Образцы тканей селезенки и печени здоровых людей обозначены NOR (1) и NOR (2) соответственно. Образцы тканей были лиофильно высушены и приготовлены в виде мелкодисперсного порошка. Мессбауэровские спектры некоторых образцов тканей селезенки приведены на рис. 12.

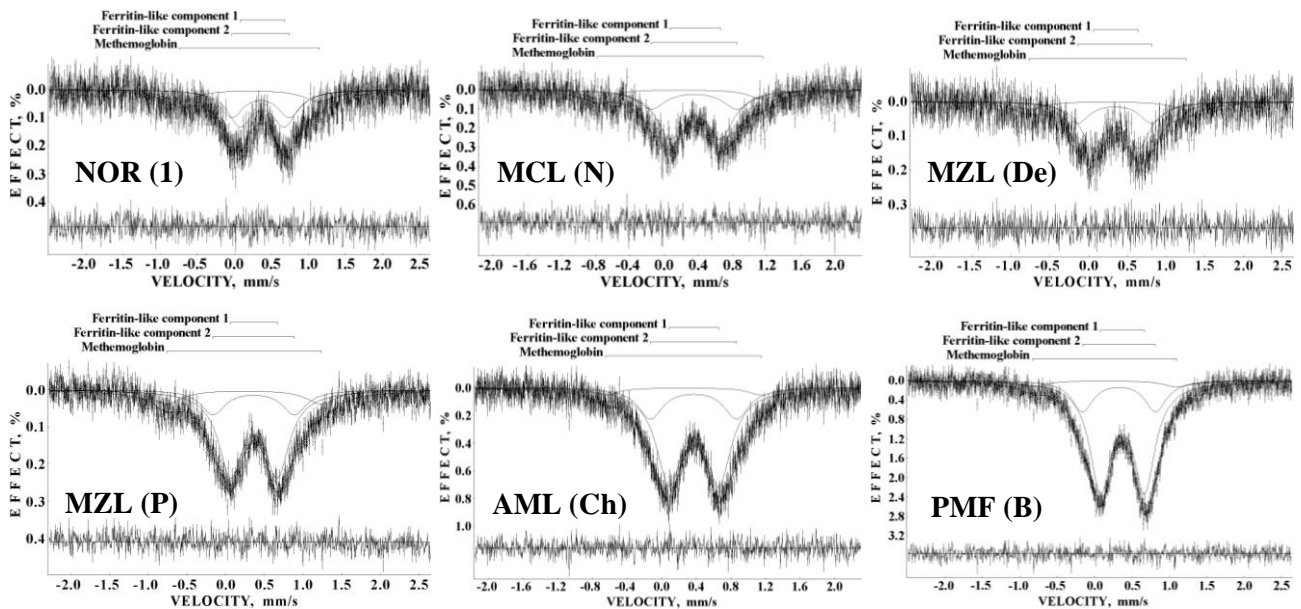


Рис. 12. Мессбауэровские спектры тканей селезенки здорового человека и больных гемобластозами. Дифференциальные спектры приведены снизу. $T = 295 \text{ K}$

Поскольку содержание железа в тканях много меньше, чем в выделенном ферритине, величина эффекта существенно меньше (ср. с рис. 7). Поэтому эти спектры были аппроксимированы по упрощенной гетерогенной модели двумя квадрупольно расщепленными дублетами, отнесенными к ферритино-подобным компонентам 1 и 2. Кроме этого, в спектрах наблюдается остаточное присутствие гемоглобина в мет-форме. Мессбауэровские спектры тканей печени приведены на рис. 13. Эти спектры были аппроксимированы по той же модели, однако в тканях печени больных метгемоглобин не выявлялся. По величине квадрупольного расщепления компоненты 1 и 2 были отнесены к более и менее плотно упакованным областям «железных ядер» ферритина в тканях селезенки и печени. Более того, в некоторых случаях были выявлены небольшие отличия в параметрах сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в этих областях для тканей здоровых и больных людей (рис. 14).

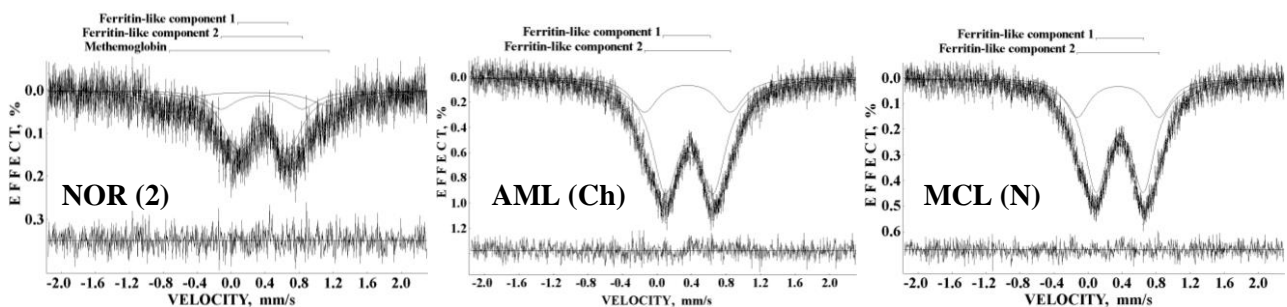


Рис. 13. Мессбауэровские спектры тканей печени здорового человека и больных гемобластозами. Дифференциальные спектры приведены снизу. $T = 295 \text{ K}$

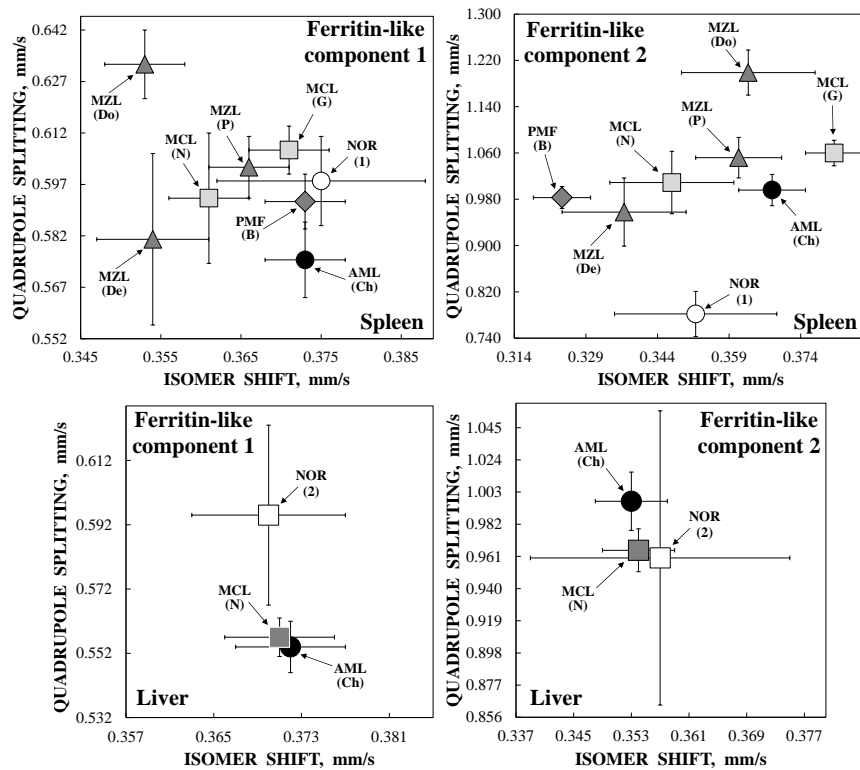


Рис. 14. Небольшие отличия в параметрах сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe для ферритино-подобных компонент 1 и 2 в мессбауэровских спектрах тканей селезенки и печени здоровых людей и больных гемобластозами

Наиболее интересным оказалось отличие в содержании железа в тканях селезенки и печени здоровых людей и больных гемобластозами, оцененное из данных мессбауэровской спектроскопии (площадь компонент в спектрах пропорциональна произведению вероятности эффекта Мессбауэра на число резонансных ядер). Сравнение нормированных по весу каждого образца площадей спектров тканей селезенки и печени здоровых и больных гемобластозами людей показано на рис. 15. Оказалось, что в тканях селезенки и печени ряда больных содержание железа существенно больше, чем в исследованных тканях здоровых людей.

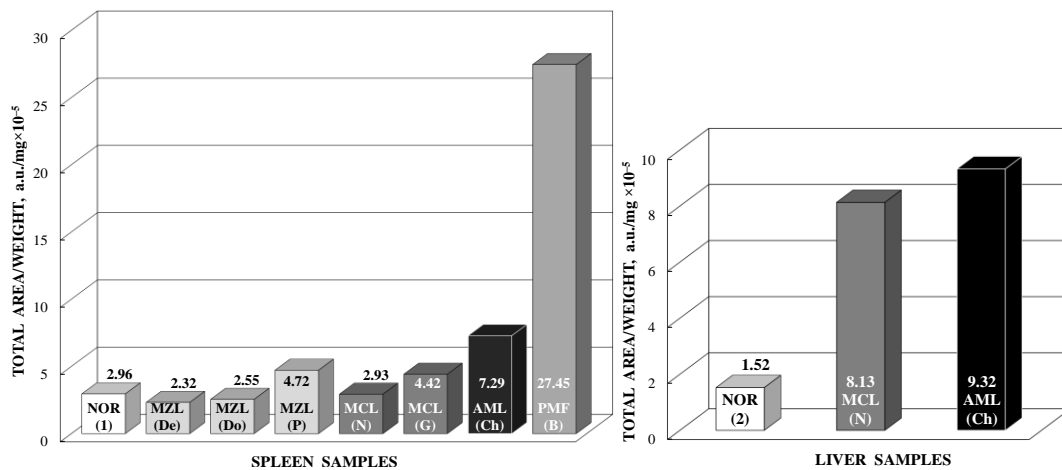


Рис. 15. Сравнение нормированных на вес образца площадей мессбауэровских спектров тканей селезенки и печени здоровых и больных гемобластозами людей

Более того, в рамках гетерогенной модели «железного ядра» можно оценить долю ионов железа, содержащуюся в областях с более и менее плотной упаковкой FeOON (рис. 16). Для тканей селезенки наблюдается несколько большее содержание ионов железа в более плотно упакованных областях «железных ядер» у больных гемобластозами, в то время как для тканей печени таких отличий не выявлено на данном количестве исследованных образцов.

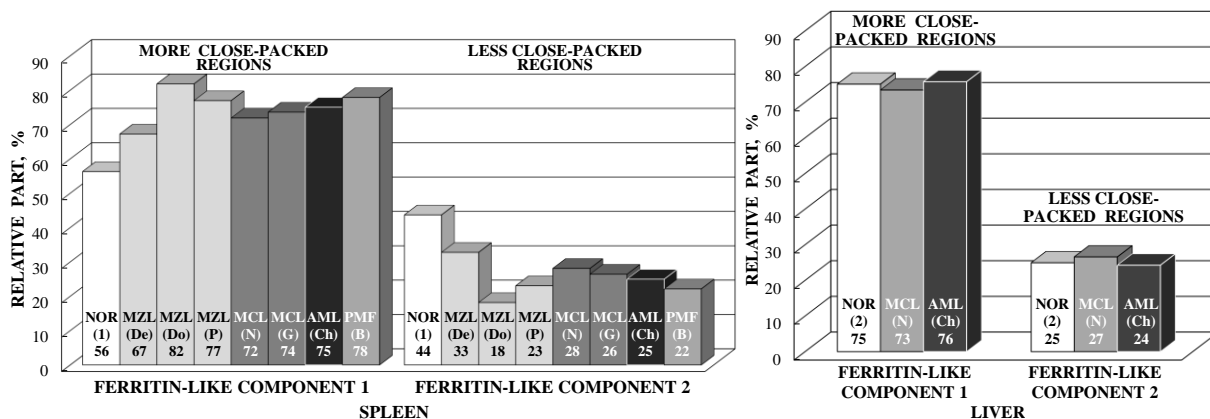


Рис. 16. Сравнение относительного содержания ионов железа в более и менее плотно упакованных областях «железного ядра» ферритина в тканях селезенки и печени здоровых и больных гемобластозами людей по данным мессбауэровской спектроскопии

2.4. Железосодержащие витамины и пищевые добавки

Железосодержащие витамины и пищевые добавки используются для поддержания нормального уровня железа в организме, а также для лечения железодефицитных анемий. Эти витамины и пищевые добавки в основном содержат железо в форме фумарата ($\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$), сульфата (FeSO_4) и некоторых других соединений железа. Эти соли содержат Fe^{2+} , которое лучше усваивается в желудочно-кишечном тракте, чем соли Fe^{3+} . Поэтому мессбауэровская спектроскопия была использована для анализа состояния иона железа в различных витаминах и пищевых добавках как в свежих, так и с истекшим сроком годности, а также для анализа параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в одинаковых соединениях, но производимых разными фармацевтическими компаниями [48–50].

Проведено сравнительное исследование следующих витаминов и пищевых добавок: Elevit (Rottendorf Pharma GmbH, Germany), Vitrum (Unifarm, Inc., USA), Children's Multi Vitamin (Target Corporation Minneapolis, USA), Multi For Her (Nature Made Nutritional Products, USA) и Multitabs (Ferrosan A/S, Denmark), содержащих $\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$; и Sorbifer Durules (Egis, Hungary), Hemofer® (Glaxo-SmithKline Medicines S.A., Poland), Falvit® (Jelfa, Poland) и Vitaryl (Jelfa, Poland), содержащих FeSO_4 . Примеры мессбауэровских спектров витаминов Elevit и Sorbifer Durules, измеренных при $T = 295 \text{ K}$ с высоким скоростным разрешением, приведены на рис. 17.

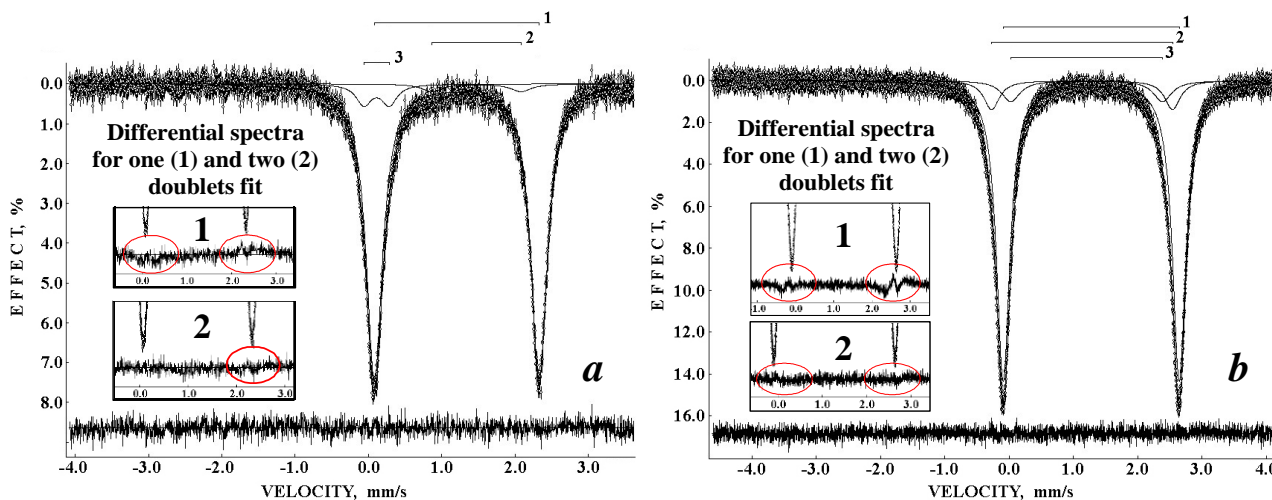


Рис. 17. Мессбауэровские спектры витаминов Elevit (a) и Sorbifer Durules (b), содержащих фумарат и сульфат железа соответственно. Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации спектров. Дифференциальные спектры приведены снизу. На вставках показаны ошибки на дифференциальных спектрах при аппроксимации меньшим числом компонент. T = 295 K

Оказалось, что при наилучшей аппроксимации в Мессбауэровских спектрах исследованных витаминов и пищевых добавок выявляется больше компонент, которые могут быть связаны с примесями соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} , помимо основной компоненты (1), относящейся к фумарату или сульфату железа. По относительным площадям выявленных компонент получены отличия в составе железосодержащих компонент в исследованных витаминах и пищевых добавках, представленные на рис. 18. Наличие соединений Fe^{3+} при приготовлении фумарата железа не должно превышать 2 %, в то время как для некоторых витаминов оно достигало 7 %. Природа примеси соединений Fe^{2+} в витаминах с фумаратом железа не ясна. Возможно, это результат нестойкости фумарата либо образование иного соединения Fe^{2+} при производстве фумарата. Для витаминов с сульфатом железа наличие соединения Fe^{3+} было выявлено лишь для витамина Falvit®. Однако все витамины содержали примерно одинаковое количество двух соединений Fe^{2+} (менее 10 % каждого). Возможно, это связано с разной степенью гидратации $FeSO_4$ при его приготовлении.

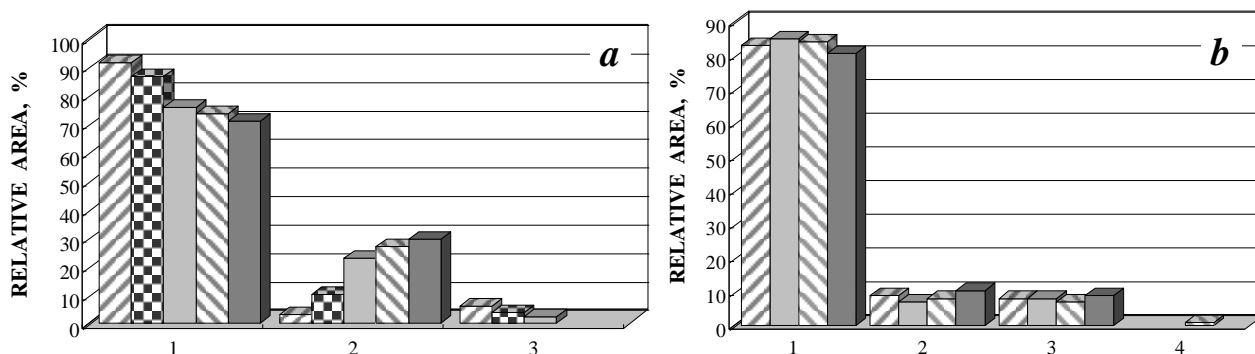


Рис. 18. Гистограммы относительных площадей выявленных компонент в спектрах витаминов и пищевых добавок, содержащих фумарат железа (a) и сульфат железа (b).
 a: – Elevit, – Vitrum, – Children's Multi Vitamin, – Multi For Her и – Multitabs; указанные номера соответствуют следующим компонентам в мессбауэровских спектрах: 1 – фумарат железа, 2 – соединение Fe^{2+} и 3 – соединение Fe^{3+} .
 b: – Sorbifer Durules, – Hemofer®, – Falvit® и – Vitalar; указанные номера соответствуют следующим компонентам в мессбауэровских спектрах: 1 – сульфат железа, 2 – соединение Fe^{2+} , 3 – соединение Fe^{2+} и 4 – соединение Fe^{3+}

Сравнение параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe для фумарата железа и сульфата железа в исследованных витаминах и пищевых добавках показало некоторые небольшие отличия, приведенные на рис. 19. Подобное изменение изомерного сдвига и квадрупольного расщепления для изоструктурных соединений, например, $\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_4$, может указывать на изменение σ - и π -связей Fe^{2+} в фумарате железа, связанное с какими-то тонкими отличиями в структуре молекулы, которое может быть обусловлено разными условиями приготовления самого фумарата железа и витаминов, его содержащих. Изменение изомерного сдвига и квадрупольного расщепления для FeSO_4 может быть связано с разной степенью гидратации сульфата при его приготовлении.

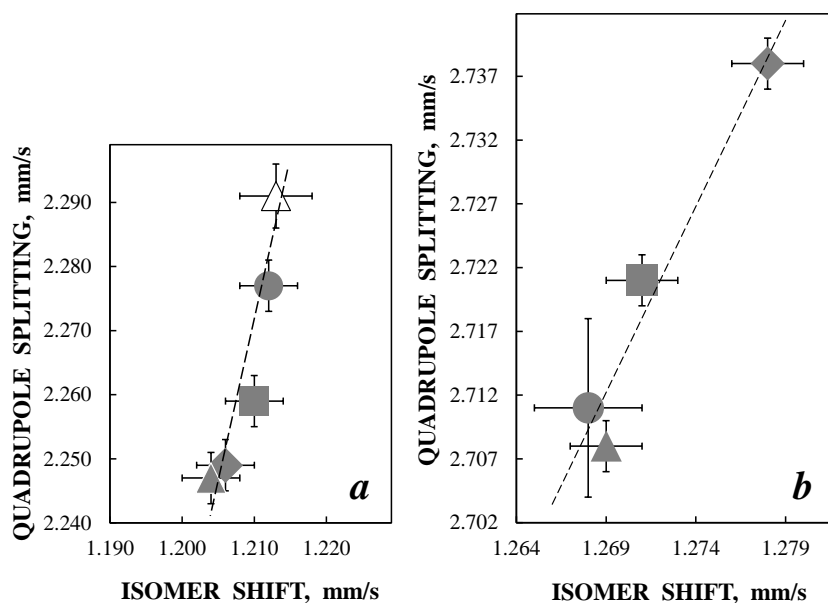


Рис. 19. Отличие параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe для фумарата железа (а) и сульфата железа (b) в витаминах и пищевых добавках, произведенных разными фармацевтическими компаниями. a: Elevit (◆), Vitrum (■), Children's Multi Vitamin (▲), Multi For Her (●) и Multitabs (△); b: Sorbifer Durules (◆), Hemofer® (■), Falvit® (▲) and Vitaral (●). Пунктиром показаны линии тренда

Анализ влияния старения на соединения железа был проведен для образца препарата Ascofer® (Espafa, Kraków, Poland), содержащего глюконат железа ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{FeO}_{14}$). Были исследованы исходный глюконат железа, свежий препарат Ascofer® и два образца с истекшим сроком годности (в 2006 и в 2004 г.). Мессбауэровские спектры свежего препарата Ascofer® и с истекшим в 2004 г. сроком годности приведены на рис. 20. Все мессбауэровские спектры имеют схожий вид, как на рис. 20. В них выявляются четыре квадрупольно расщепленных дублета, три из которых (1–3) имеют параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe , характерные для соединений Fe^{2+} , а дублет 4 – для соединений Fe^{3+} . Основная компонента 1 связывается с глюконатом железа, остальные компоненты могут являться примесями, образовавшимися при его приготовлении. Интересно отметить, что соотношение относительных площадей компонент спектров изменяется со временем, что показано на рис. 21.

Полученные результаты свидетельствуют о некоторой нестабильности глюконата железа как в чистом виде, так и в препарате Ascofer®. Со временем происходит уменьшение доли компонент 2 и 4 и увеличение содержания основной компоненты 1.

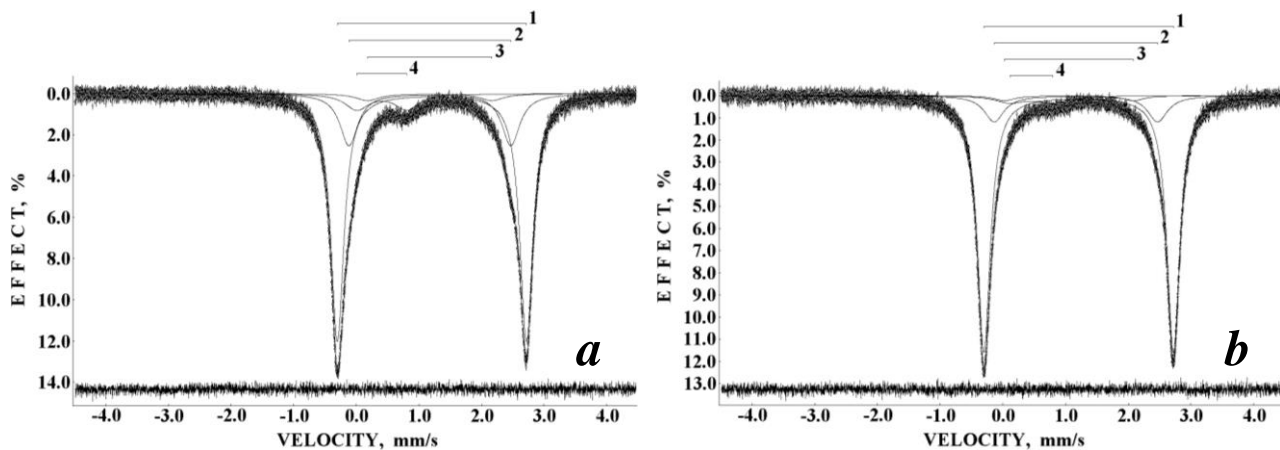


Рис. 20. Мессбауэровские спектры препарата Ascofer®: свежего на момент измерения (а) и с истекшим в 2004 г. сроком годности (b). Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации. Дифференциальные спектры приведены снизу. T = 295 К

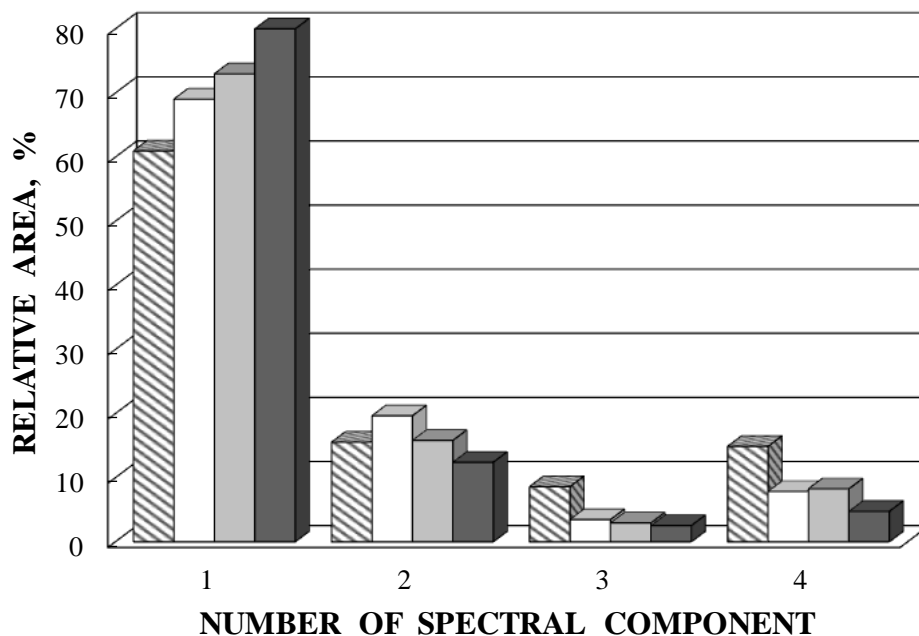


Рис. 21. Изменение относительных площадей компонент мессбауэровских спектров глюконата железа (▨) и препаратов Ascofer®: с не истекшим сроком годности на момент измерения (□), со сроком годности, истекшим в 2006 г. (■) и в 2004 г. (■). 1, 2, 3 и 4 – компоненты спектров, соответствующие компонентам, указанным на рис. 20

Проведенные исследования показали, что контроль за состоянием соединений железа в витаминах и пищевых добавках может быть полезен для оценки качества железосодержащих витаминов и пищевых добавок, а также для анализа влияния старения препаратов (истечение срока годности) на соединения железа в них.

3. Наночастицы и наноструктурные материалы

Наноразмерные объекты представляют большой интерес для изучения и создания новых материалов. Наночастицы вещества обладают уникальными магнитными свойствами в сравнении с их массивными аналогами. Это связано с размерным эффектом и влиянием поверхности наночастиц. Наночастицы

используются в биомедицинских исследованиях и для технических целей более 40 лет. Тем не менее особенности структуры и свойств наночастиц, определяющие широкий спектр их применения, до сих пор являются предметом исследований физики конденсированного состояния.

3.1. Наночастицы, разрабатываемые для магнитных жидкостей

Наночастицы магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, разрабатываемые для магнитных жидкостей, были предоставлены бразильскими коллегами для исследования методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением (см. работы [51–57]). Изучались исходные наночастицы магнетита и диспергированные в масле копаибы $\text{CO-Fe}_3\text{O}_4$, которое является биосовместимым и может быть использовано в качестве носителя для магнитной жидкости, а также исходные наночастицы маггемита и покрытые различными оболочками, например, димеркаптосукциновой кислотой ($\text{DMSA, HO}_2\text{CCH(SH)CH(SH)CO}_2\text{H}$) – $\text{DMSA-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Покрытие наночастиц различными оболочками используется для уменьшения взаимодействия между наночастицами, придания им новых магнитных свойств, функционализации их поверхности и других целей. Для примера на рис. 22 приведены результаты анализа наночастиц магнетита с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения.

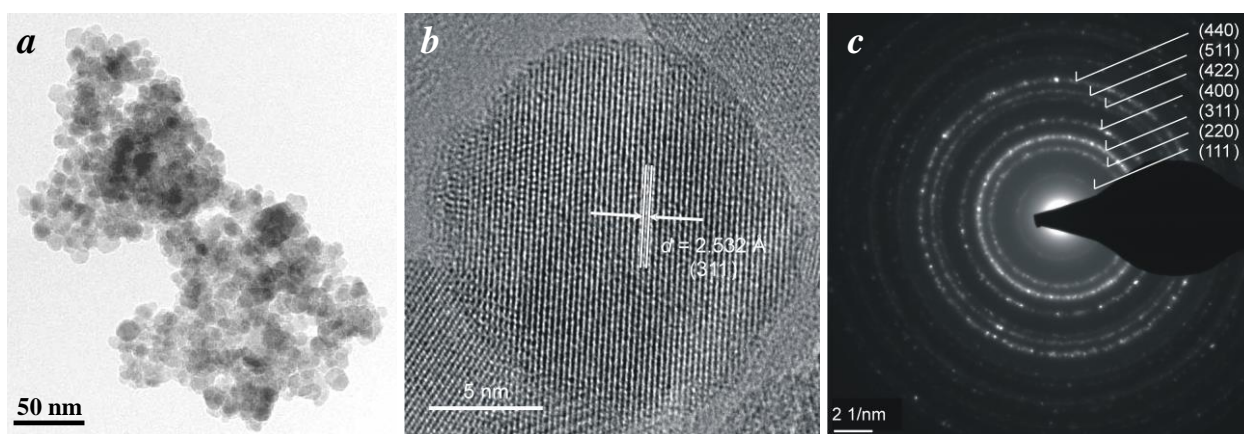


Рис. 22. Микрофотографии наночастиц магнетита (а, b) и селективной области электронной дифракции (с), полученные на трансмиссионном электронном микроскопе высокого разрешения

Мессбауэровские спектры исходных наночастиц магнетита и диспергированных в масле копаибы, измеренные при $T = 295$ и 90 К, показаны на рис. 23. Поскольку эти спектры не удалось удовлетворительно аппроксимировать в рамках известных физических моделей (например, наличия тетраэдрической и октаэдрической подрешеток в магнетите, core-shell и др.), было предположено наличие сложной архитектуры наночастиц. В этом случае мессбауэровские спектры, измеренные с высоким скоростным разрешением, могут нести информацию о вкладах разных областей/слоев наночастиц. Поэтому спектры были аппроксимированы пятнадцатью магнитными секстетам и одним квадрупольным дублетом. Гистограммы относительных площадей магнитных компонент приведены на рис. 24.

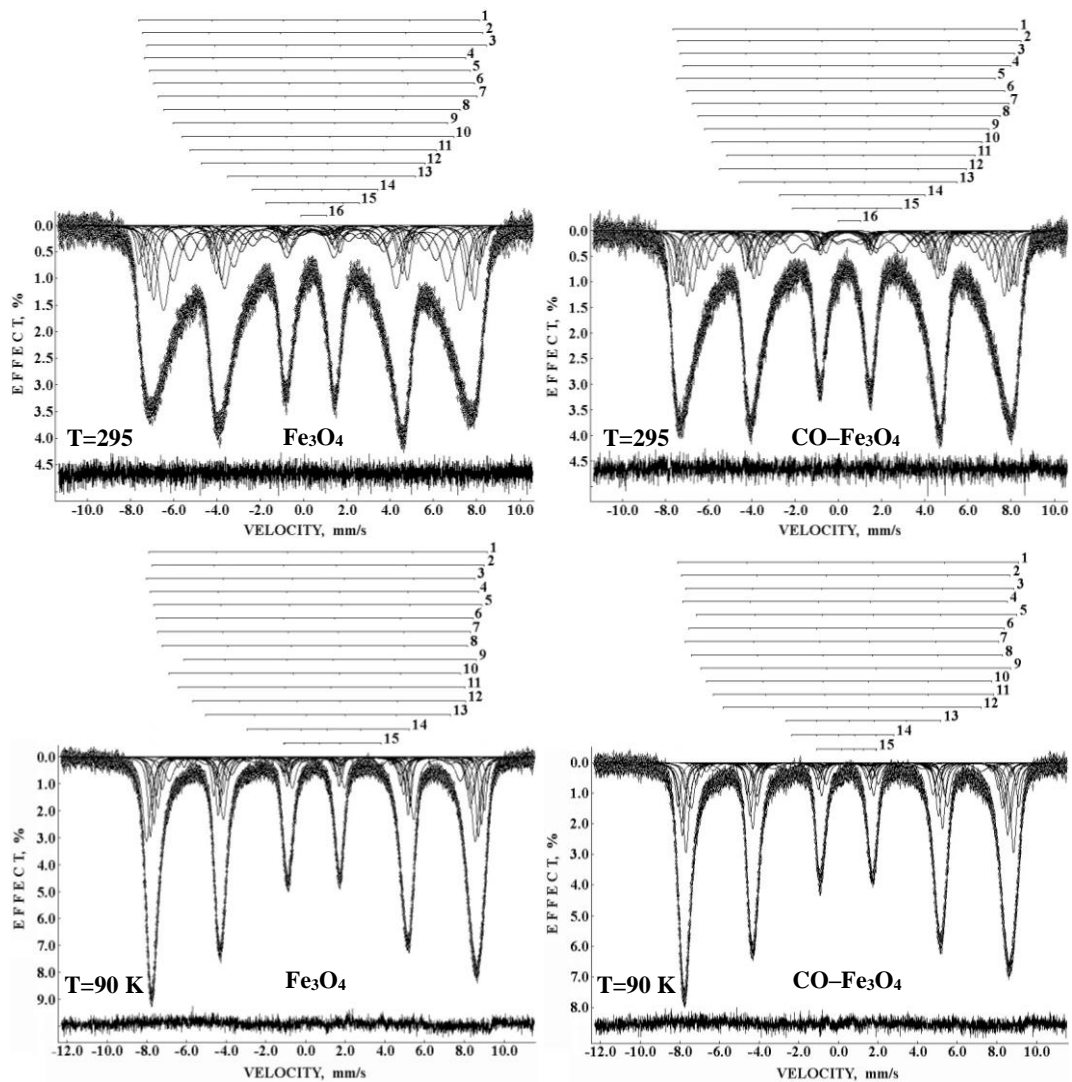


Рис. 23. Мессбауэровские спектры исходных наночастиц магнетита и диспергированных в масле копаибы, измеренные при $T = 295$ и 90 К. Указанные компоненты являются результатом аппроксимации спектров в модели гетерогенной структуры наночастиц. Дифференциальные спектры приведены снизу

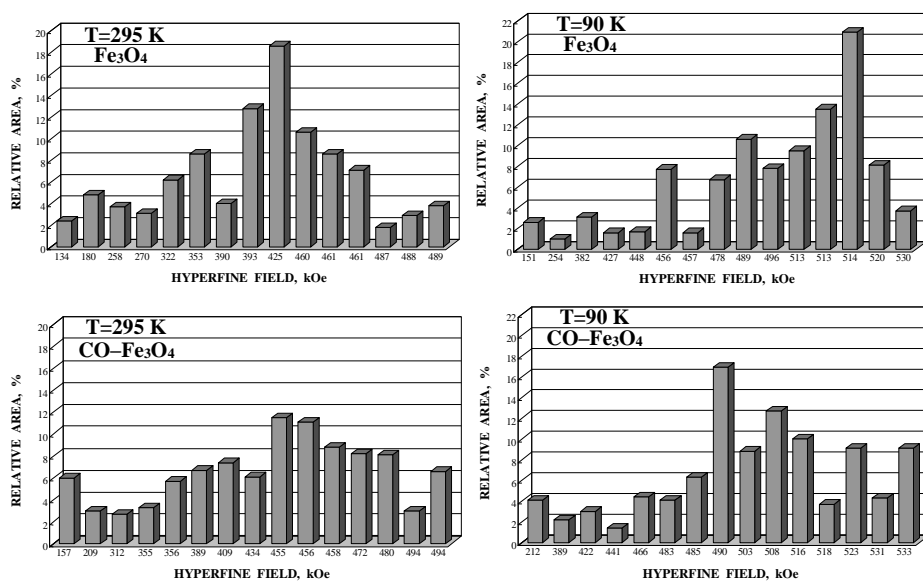


Рис. 24. Отличие гистограмм относительных площадей магнитных секстетов мессбауэровских спектров исходных наночастиц магнетита и диспергированных в масле копаибы при $T = 295$ и 90 К

Выявленные отличия еще не имеют достаточного физического обоснования, кроме предположения о сложной архитектуре наночастиц, возможного влияния отличий в локальной нестехиометрии, наличия тетраэдрической и октаэдрической подрешеток в магнетите и других факторов. Тем не менее выявлены отличия в параметрах мессбауэровских спектров исходных наночастиц магнетита и диспергированных в масле копаибы. Такое отличие связывается с наличием в масле копаибы полярных молекул кауриновой кислоты, которые взаимодействуют с электронной подсистемой поверхностного слоя наночастиц магнетита, что приводит к изменению магнитных свойств наночастиц.

Аналогичные исследования исходных наночастиц магнетита и с оболочками из DMSA или цитрата показали, что мессбауэровские спектры, измеренные с высоким скоростным разрешением, не аппроксимируются в рамках известных физических моделей. Наилучшая аппроксимация спектров достигается в предположении сложной архитектуры наночастиц с наличием большого числа областей/слоев, которые вносят свой вклад в результирующий спектр. Также было показано влияние оболочки на изменение магнитных свойств, прежде всего за счет уменьшения межчастичного взаимодействия наночастиц магнетита. Кроме того, взаимодействие полярных молекул оболочки с поверхностью наночастиц магнетита приводит к изменению их магнитных свойств.

3.2. Наночастицы никелевого феррита

Наночастицы никелевого феррита NiFe_2O_4 широко используются в различных областях техники. Никелевый феррит – это инверсная шпинель, в которой катионы металлов занимают 8 тетраэдрических (A) и 16 октаэдрических (B) позиций в кубической решетке. Катионы Fe^{3+} занимают позиции A и B, а катионы Ni^{2+} – только позиции B. Наночастицы никелевого феррита были предоставлены индийскими и словацкими коллегами для исследования методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением (см. [56, 58–61]). В частности, результаты изучения двух типов наночастиц NiFe_2O_4 , полученных двумя несколько отличающимися способами, имеющих разные размеры (~25 и ~35 нм) и обозначенных соответственно NA и NB, приводятся ниже.

Мессбауэровские спектры образцов NA и NB, измеренные при комнатной температуре, приведены на рис. 25. Эти спектры были аппроксимированы по известной для ферритов физической модели суперпозиции двух магнитных секстетов, относящихся к ядрам ^{57}Fe в позициях A и B. По дифференциальным спектрам видно, что данная физическая модель не позволяет корректно аппроксимировать эти спектры.

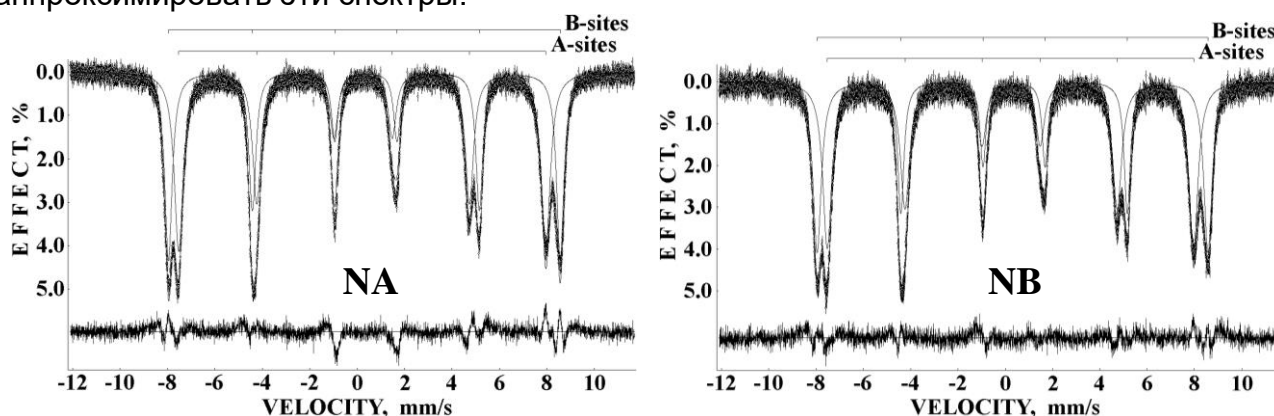


Рис. 25. Мессбауэровские спектры никелевого феррита (образцы NA и NB), аппроксимированные по физической модели структуры ферритов. Дифференциальные спектры приведены снизу

Поэтому был проведен анализ структуры локального окружения катионов Fe^{3+} в позициях А и В (Fe_A^{3+} и Fe_B^{3+}) на основании данных химического анализа и кристаллографических данных образцов NA и NB. В результате было получено, что вблизи каждой из позиций А или В (в радиусе сферы 3,5 Å) имеется разное количество катионов Ni^{2+} с разной вероятностью заселяющих узлы решетки. Отличие вероятностей заселения катионов Ni^{2+} локального окружения катионов Fe^{3+} в позициях А и В в образцах NA и NB показано на рис. 26. Поэтому следует ожидать, что для ядер ^{57}Fe в различном локальном окружении параметры сверхтонкой структуры будут отличаться. На этом основании мессбауэровские спектры образцов NA и NB были намного лучше аппроксимированы суперпозицией десяти магнитных секстетов, которые были отнесены к различным локальным окружениям позиций А и В (рис. 27).

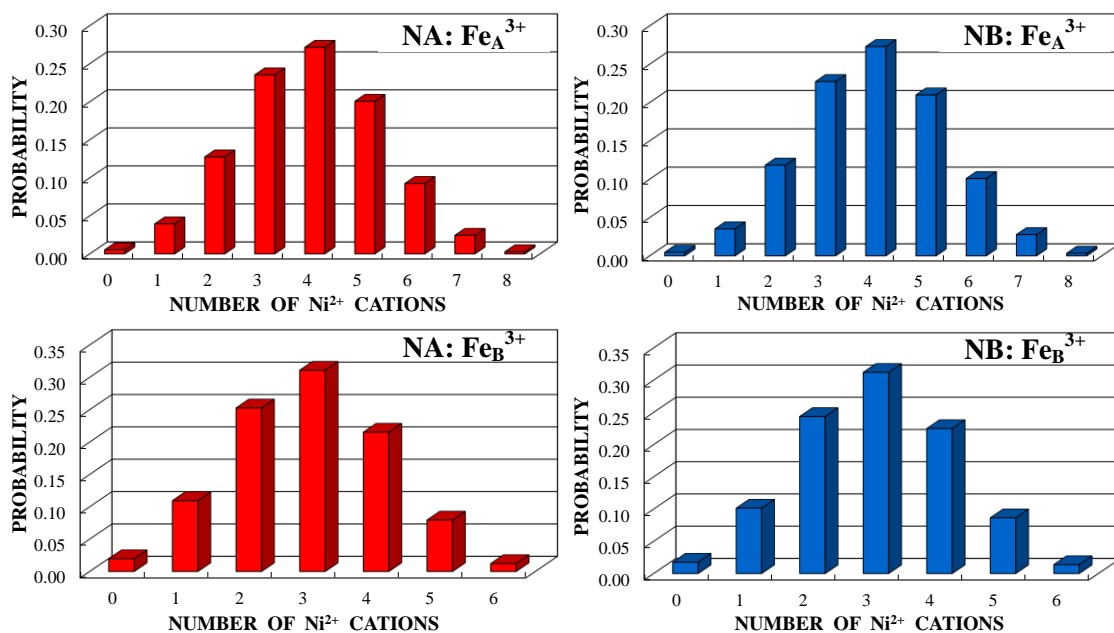


Рис. 26. Отличие вероятностей нахождения катионов Ni^{2+} в локальном окружении катионов Fe^{3+} в позициях А и В в образцах NA и NB

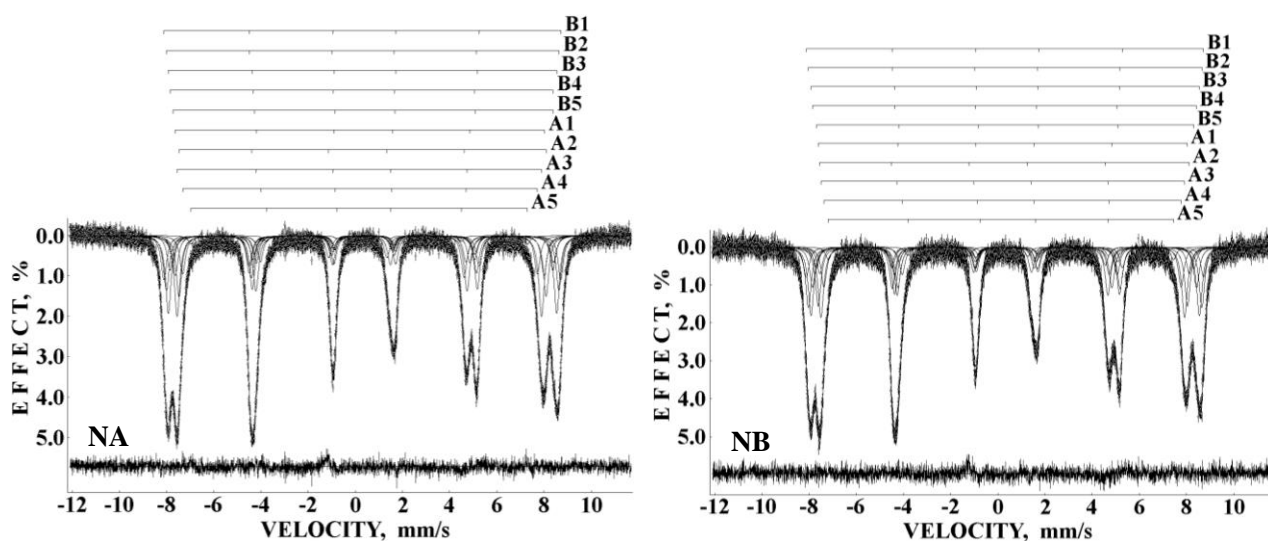


Рис. 27. Мессбауэровские спектры никелевого феррита (образцы NA и NB), аппроксимированные по новой физической модели. Дифференциальные спектры приведены снизу

Если сопоставить относительные площади компонент магнитных секстетов в порядке уменьшения величины магнитного сверхтонкого поля и значимые вероятности ($\geq 0,5$) нахождения определенного числа катионов Ni^{2+} в локальном окружении катионов Fe^{3+} в позициях А и В в образцах NA и NB, то можно предположить, что каждому магнитному секстету соответствует определенное количество катионов Ni^{2+} в локальном окружении ядер ^{57}Fe (рис. 28).

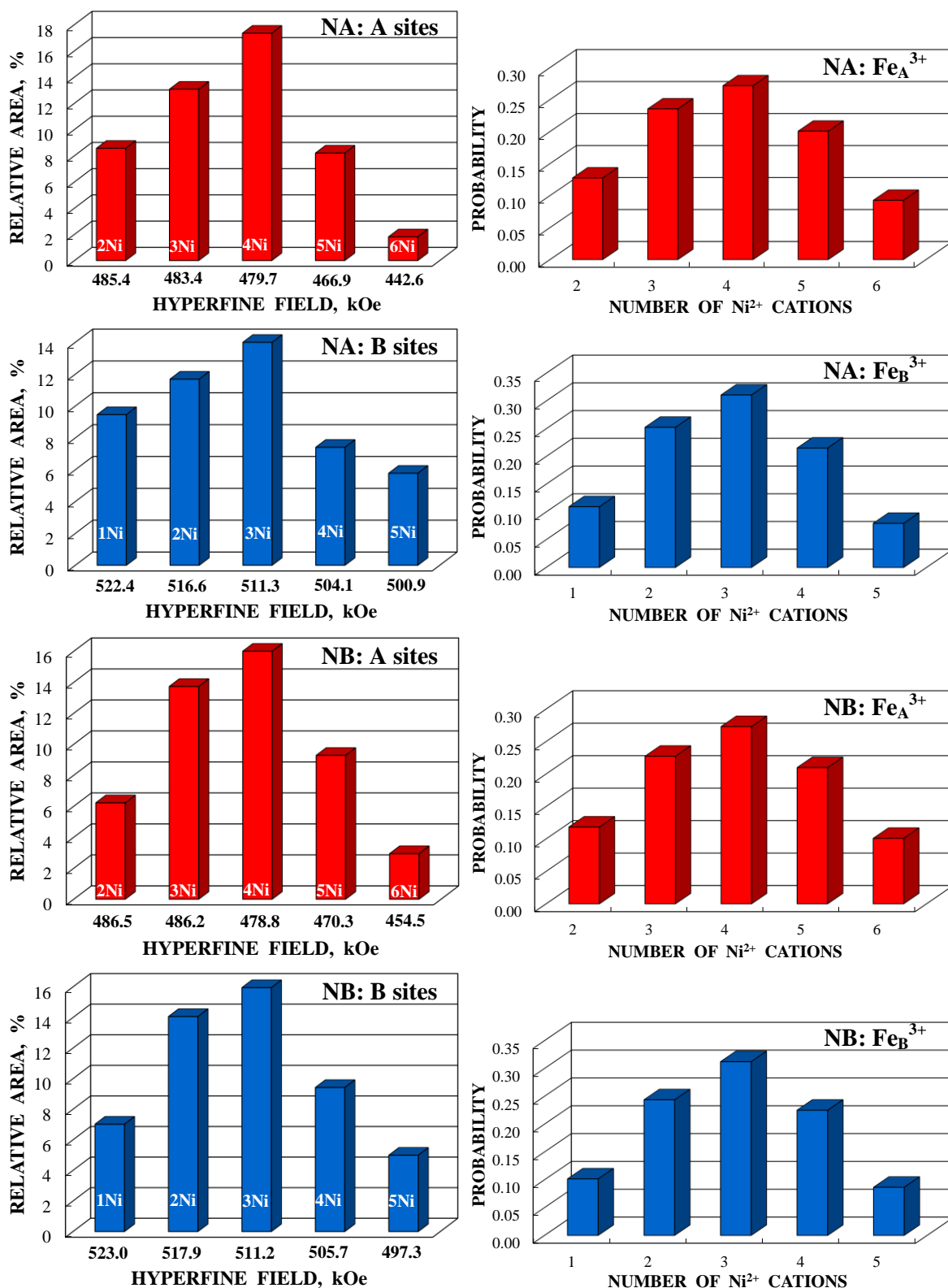


Рис. 28. Сравнение гистограмм относительных площадей компонент мессбауэровских спектров никелевого феррита (образцы NA и NB), отнесенных к ядрам ^{57}Fe в позициях А и В, и значимых вероятностей заселения локального окружения катионов Fe^{3+} в позициях А и В катионами Ni^{2+}

Таким образом, в случае наночастиц никелевого феррита предложена физическая модель аппроксимации мессбауэровских спектров большим числом магнитных секстетов, обусловленным вариацией катионов Ni^{2+} в локальном окружении ядер ^{57}Fe в позициях А и В, в то время как для наночастиц магнетита и маггемита пока это сделать не удалось.

3.3. Наноструктурные сплавы FINEMET

Наноструктурные сплавы типа FINEMET с мультифазной структурой широко применяются в технике благодаря своим мягким магнитным свойствам и высокой магнитной проницаемости, большой намагниченности и низкой коэрцитивной силе. Два образца сплава FINEMET с составом $Fe_{73.5}Si_{15.5}Nb_3B_7Cu_1$, приготовленные венгерскими коллегами, с низкой и высокой относительной проницаемостью ($\mu_{r,1} = 34500$ и $\mu_{r,2} = 190000$), обозначенные F1 и F2 соответственно, были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением [62, 63]. Изображения поверхности сплавов, полученные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 29), показывают наличие наноразмерных кристаллов в матрице сплава с разными размерами для F1 и F2.

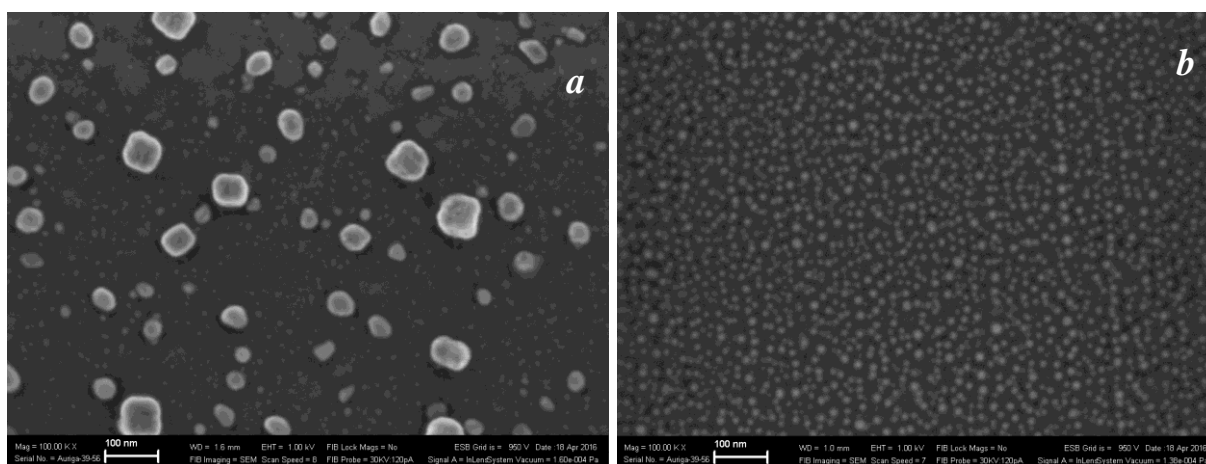


Рис. 29. Изображения поверхности сплавов F1 (a) и F2 (b), полученные на сканирующем электронном микроскопе

Измерение мессбауэровских спектров сплавов FINEMET (F1 и F2) с высоким скоростным разрешением позволило не только выявить отличия в этих сплавах, но и разработать новую модель для их аппроксимации, учитывающую особенности локального окружения ядер ^{57}Fe в различных фазах, таких как Fe-Si и DO_3 (для второй фазы имеется несколько вариантов локального окружения ядер ^{57}Fe в позициях А, имеющих от 4 до 8 ближайших соседей – атомов Fe в позициях D, и ядер ^{57}Fe в позициях D, имеющих 8 ближайших соседей – атомов Fe в позициях А). Учитывая разные вклады от различных локальных окружений, которые могут быть пропорциональны относительным площадям соответствующих компонент мессбауэровских спектров, была проведена аппроксимация обоих спектров и получены удовлетворительные результаты, позволяющие лучше понять особенности локального окружения ядер ^{57}Fe в сложном сплаве FINEMET (рис. 30).

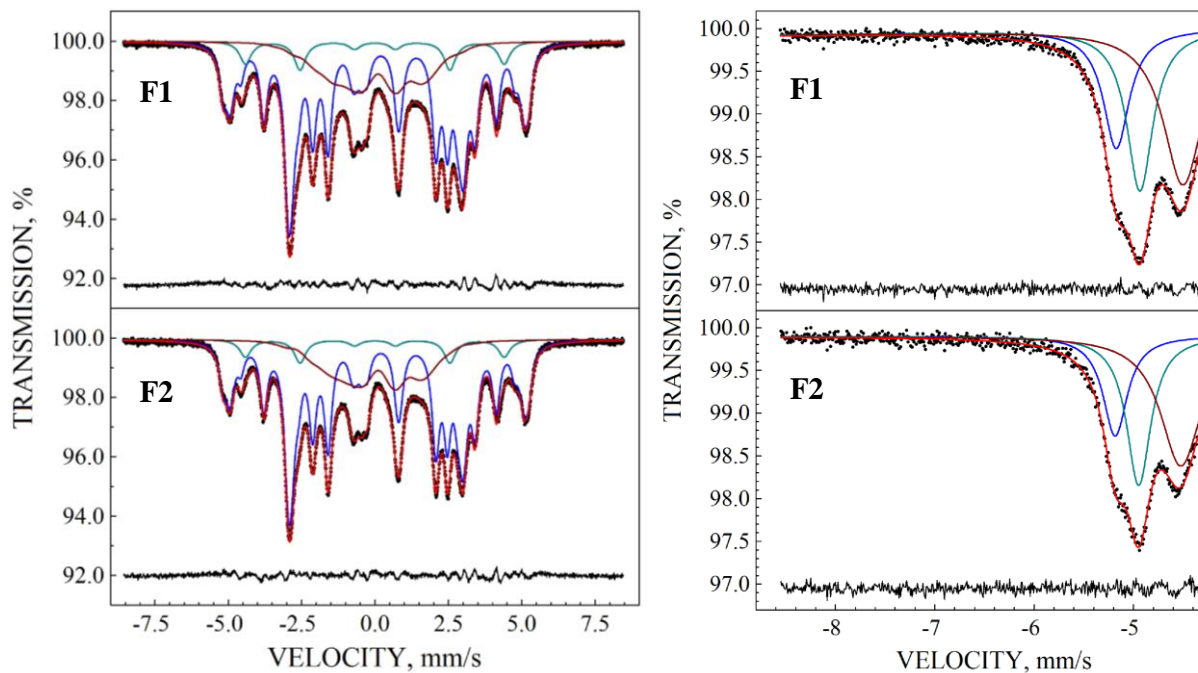


Рис. 30. Слева мессбауэровские спектры сплава FINEMET, образцы F1 и F2, аппроксимированные с учетом большего числа локальных отличий в окружении ядер ^{57}Fe , чем в ранее проведенных исследованиях. Справа увеличенная часть этих спектров с пиками поглощения в наиболее отрицательной области скорости с результатами аппроксимации по новой модели. Дифференциальные спектры приведены снизу

4. Мессбауэровская спектроскопия вещества метеоритов

Метеориты являются важным источником информации о формировании и эволюции Солнечной системы. По химическому составу их можно разделить на каменные, железокаменные и железные. Среди различных классификаций метеоритов также используется разделение на недифференцированные, т. е. наиболее примитивные метеориты, являющиеся ровесниками Солнечной системы, и дифференцированные, произошедшие из родительских тел (астероидов и протопланет), в которых произошла термическая дифференциация вещества. Все метеориты содержат железосодержащие кристаллы различных фаз, таких как оливин $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, ортопироксен $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$, низкокальциевый и высококальциевый клинопироксен $(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_3$, троилит FeS и нестехиометрический троилит (пиротит) Fe_{1-x}S , сплав Fe-Ni-Co , хромит FeCr_2O_4 , герцинит FeAl_2O_4 , ильменит FeTiO_3 , шрейберзит и микроразмерный рабдит $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$, добреелит FeS_2O_4 и др. Сплав Fe-Ni-Co в зависимости от содержания Ni может состоять из следующих фаз: $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$, $\alpha_2\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$, $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ и $\gamma\text{-FeNi}$. Исследование вещества различных метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением проведено, в частности, в работах [64–95]. Рассмотрим некоторые примеры этих исследований.

4.1. Каменные метеориты

Среди всех известных метеоритов, упавших на Землю, обыкновенные хондриты (каменные метеориты) составляют около 80 %. Их возраст насчитывает почти 4,5 млрд лет, они формировались одновременно с Солнечной системой. Обыкновенные хондриты по содержанию в них железа делятся на три группы: H (High, высокое содержание общего железа), L (Low, низкое содержание общего железа) и LL (Low iron, Low metal, низкое содержание общего железа и низкое содержание сплава Fe-Ni-Co). В качестве примера рассмотрим метеорит Озерки L6

(6 – это петрологический тип), который упал 21 июня 2018 г. в Липецкой области Российской Федерации. Фрагменты метеорита вскоре после падения были найдены Метеоритной экспедицией УрФУ, один из которых был передан для изучения методом мессбауэровской спектроскопии. Этот фрагмент (рис. 31) был покрыт корой плавления, которая образуется при пролете метеорита через атмосферу Земли на большой скорости.

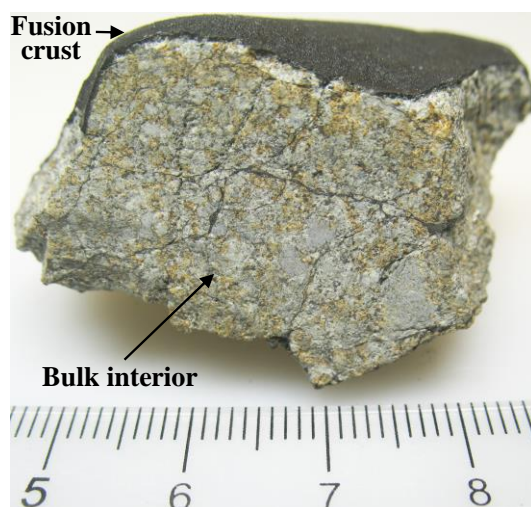


Рис. 31. Фрагмент метеорита Озерки L6 с указанием внутренней области и коры плавления

Анализ аншлифа фрагмента метеорита Озерки L6 на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной спектроскопией позволил выявить основные железосодержащие фазы и их химический состав, показанные на рис. 32. Были обнаружены зерна сплава Fe-Ni-Co, в которых выявлены различные фазы, такие как α -Fe(Ni, Co), α_2 -Fe(Ni, Co) и γ -Fe(Ni, Co), включая зерна γ -Fe(Ni, Co) фазы с содержанием Ni в пределах 29–33 ат % (такой состав характерен для парамагнитного состояния γ -фазы), троилит, хромит, в котором третьими по содержанию после атомов Cr и Fe были атомы Al, что свидетельствует о присутствии герцинита.

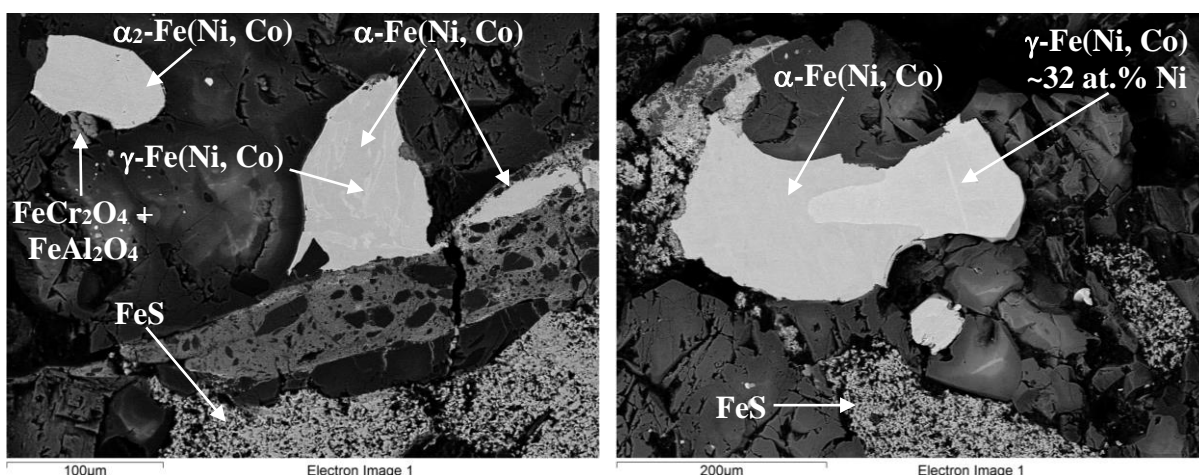


Рис. 32. Микрофотографии аншлифа фрагмента метеорита Озерки L6 и выявленные минорные железосодержащие фазы

Мессбауэровские спектры образцов внутреннего вещества и коры плавления фрагмента метеорита Озерки L6, измеренные при комнатной температуре с высоким скоростным разрешением, показаны на рис. 33.

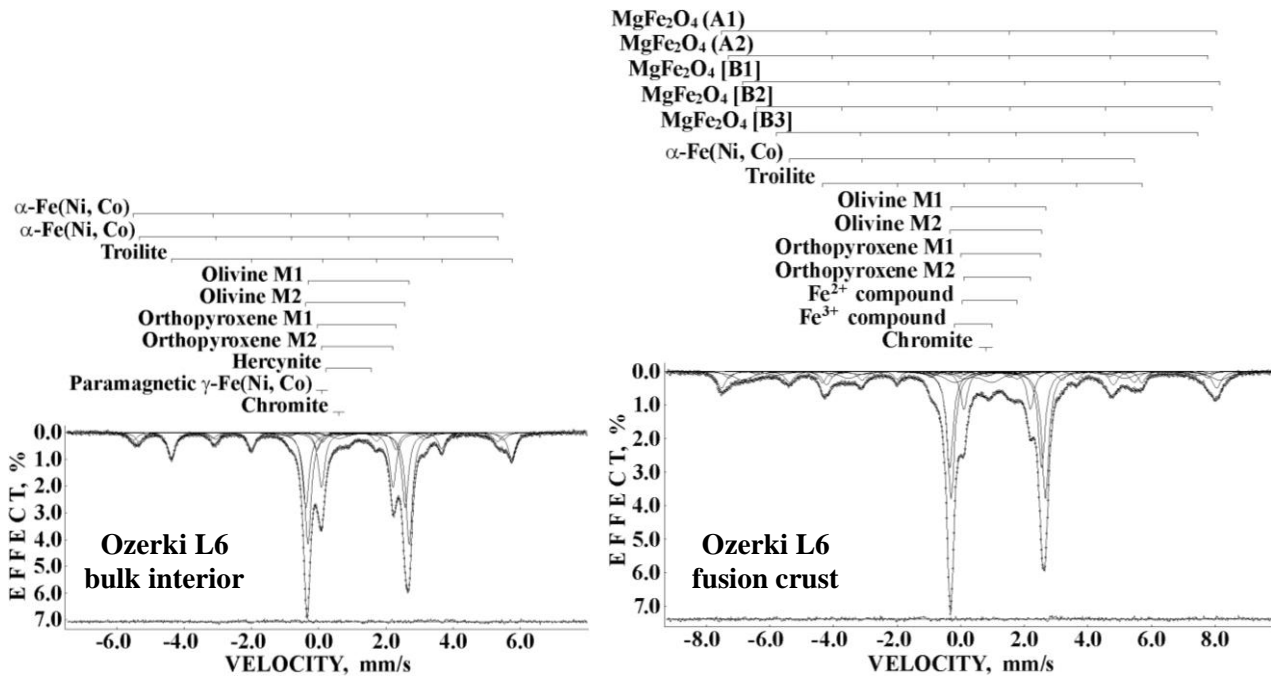


Рис. 33. Мессбауэровские спектры внутреннего вещества и коры плавления фрагмента метеорита Озерки L6. Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации спектров. Дифференциальные спектры приведены снизу. $T = 295 \text{ K}$

В результате наилучшей аппроксимации спектра внутренней области метеорита Озерки L6 выявлены две пары квадрупольно расщепленных дублетов, связанные с ядрами ^{57}Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 в оливине и ортопироксене, три магнитных секстета, связанные с $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фазой и троилитом, а также минорные компоненты, обусловленные присутствием герцинита (квадрупольный дублет), хромита (парамагнитный синглет) и парамагнитной фазы $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ (синглет). В мессбауэровском спектре коры плавления метеорита Озерки L6 обнаружено большее число компонент. Прежде всего это связано с формированием магнезиоферрита, шпинели MgFe_2O_4 , в которой так же, как и для никелевого феррита, рассмотренного выше, в локальном окружении ядра ^{57}Fe как в позициях А, так и в позициях В имеется распределение с соответствующей вероятностью разного числа катионов Mg^{2+} , приводящее к нескольким магнитным секстетам, связываемым с позициями А и В. Магнезиоферрит образуется в результате сгорания зерен сплава Fe-Ni-Co и силикатных кристаллов (оливина и ортопироксена), содержащих Mg^{2+} и Fe^{2+} . В коре плавления также выявлены неидентифицированные квадрупольные дублеты, соответствующие соединениям Fe^{2+} и Fe^{3+} . Остальные компоненты – оливин, ортопироксен, троилит, $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фаза и хромит.

Используя значения относительных площадей компонент спектров, которые в грубом приближении соответствуют доле железа в соответствующих фазах, можно сравнить содержание железа в различных фазах разных метеоритов (рис. 34). Кроме этого, оказалось, что параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в одних и тех же фазах, но в разных метеоритах могут быть одинаковыми или отличаться за пределами ошибки. Это видно на примере параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в позициях M1 и M2 в оливине разных обыкновенных хондритов (рис. 35). Наблюдаемые отличия могут быть связаны с условиями формирования оливинов в разных метеоритах, с содержанием катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} и их распределением между позициями M1 и M2. Последнее связано с термической историей оливина. По заселенности позиций M1 и M2 катионами Fe^{2+} в оливине и ортопироксене можно оценить температуру равновесного катионного упорядочения T_{eq} .

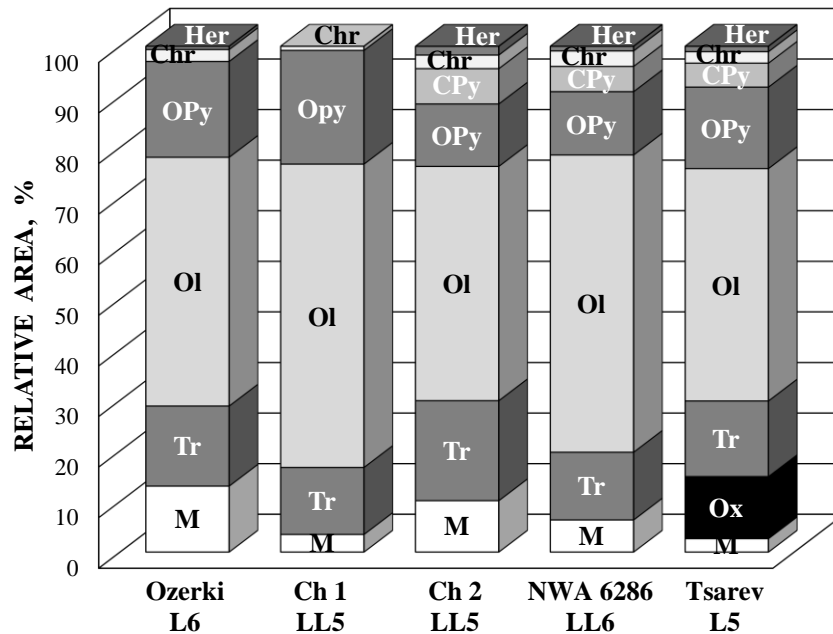


Рис. 34. Сравнение относительных площадей компонент мессбауэровских спектров (относительное содержание железа в соответствующих фазах) некоторых обыкновенных хондритов: Озерки L6, Ch 1 LL5 и Ch 2 LL5 – фрагменты № 1 и № 2 метеорита Челябинск LL5, NWA – Northwest Africa 6286 LL6 и Царев L5; **М** – сплав Fe-Ni-Co (все фазы), **Оx** – окисленное железо, **Tr** – троилит, **OI** – оливин, **OPy** – ортопироксен, **CPy** – клинопироксен, **Chr** – хромит, **Her** – герцинит

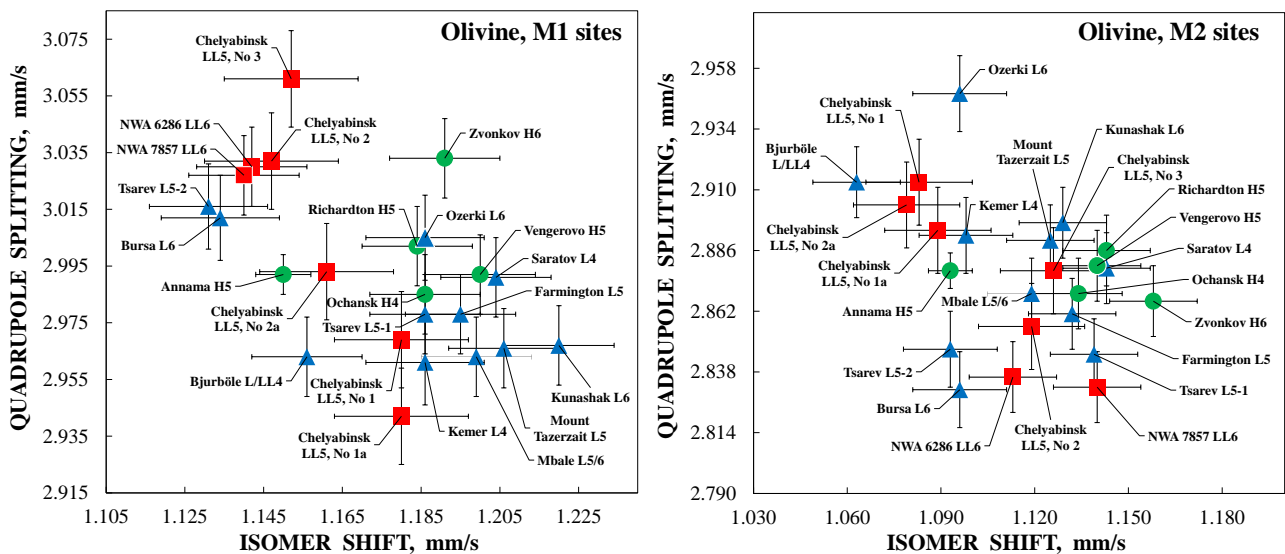


Рис. 35. Параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в позициях M1 и M2 в оливине различных обыкновенных хондритов (● – H хондриты, ■ – L хондриты и ▲ – LL хондриты)

Проведенные оценки показали, что T_{eq} для оливина и ортопироксена внутренней области обыкновенного хондрита Озерки L6 составляет 479 K и 1202 K соответственно. Проведенные аналогичным образом оценки температуры «замораживания» катионного обмена в оливине и ортопироксене при быстром остывании коры плавления составили 927 K и 962 K соответственно.

Другим примером является говардит Sariçiçek, который входит в группу дифференцированных каменных метеоритов: говардиты-эвкриты-диогениты, родительским телом которых считается астероид 4 Vesta (рис. 36). Метеорит Sariçiçek упал 2 сентября 2015 г. в провинции Bingöl, Турция. Один из найденных фрагментов (рис. 36) был передан нам турецкими коллегами для исследования.

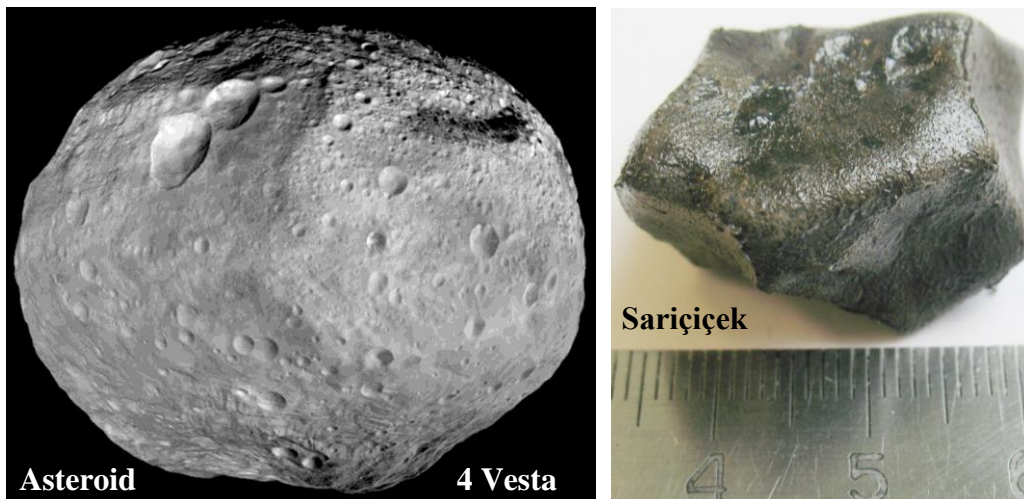


Рис. 36. Астероид 4 Vesta (Dawn mission, NASA, источник: NASA/JPL-Caltech/UCAL/MPS/DLR/IDA) и фрагмент говардита Sariçiçek, покрыт корой плавления

В отличие от обычных хондритов, говардиты не содержат оливин, они в основном состоят из ортопироксена и клинопироксена. Мессбауэровские спектры внутренней области и коры плавления говардита Sariçiçek, измеренные с высоким скоростным разрешением при комнатной температуре, приведены на рис. 37.

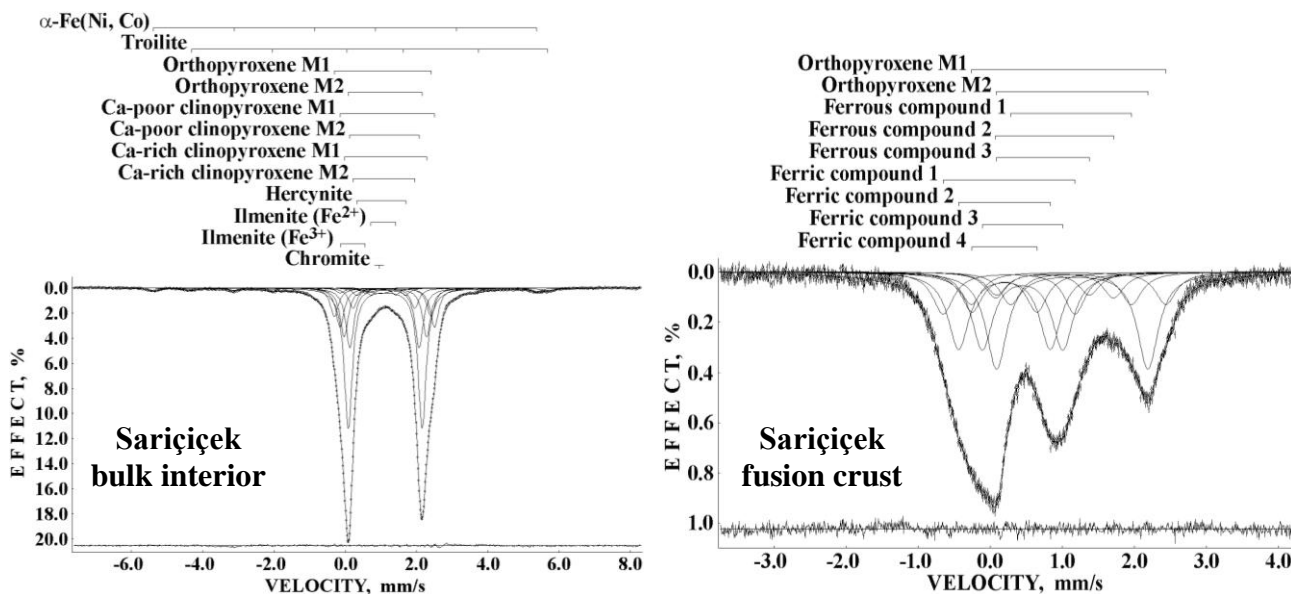


Рис. 37. Мессбауэровские спектры внутренней области и коры плавления говардита Sariçiçek. Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации спектров. Дифференциальные спектры приведены снизу. $T = 295 \text{ K}$

Наилучшая аппроксимация мессбауэровского спектра внутренней области метеорита Sariçiçek выявила два магнитных секстета, связанных с остатками $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фазы и троилита (после дифференциации вещества), три пары квадрупольных дублетов, отнесенных к ядрам ^{57}Fe в позициях M1 и M2 ортопироксена, низкокальциевого и высококальциевого клинопироксена, два квадрупольных дублета, отнесенных к ильмениту с катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также один квадрупольный дублет и один парамагнитный синглет, связанные с герцинитом и хромитом соответственно. В мессбауэровском спектре коры плавления идентифицированы два квадрупольных дублета, связанных с ядрами ^{57}Fe в позициях M1 и M2 ортопироксена, остальные семь квадрупольных дублетов пока не связаны с конкретными соединениями, но параметры трех дублетов соответствуют

соединениям Fe^{2+} , а остальных четырех дублетов – соединениям Fe^{3+} . Величина температуры равновесного катионного упорядочения для ортопироксена в говардите Sariçiçek составила 878 К, а температура «замораживания» катионного обмена при быстром охлаждении коры плавления – 1 177 К.

4.2. Железокаменные метеориты

Железокаменные метеориты – это дифференцированные метеориты, которые образовались после дифференциации вещества в астероидах или протопланетах при последующем разрушении родительского тела в космосе и смешении расплавленного металла (Fe-Ni-Co) и осколков мантии в основном из оливина с последующим медленным остыванием. При этом высвободившееся твердое ядро из сплава Fe-Ni-Co может стать железным метеоритом. Железокаменные метеориты делятся на палласиты и мезосидериты. Рассмотрим результаты изучения метеорита Сеймчан, относящегося к основной группе палласитов PMG, первые фрагменты которого впервые были найдены в 1967 г. в Магаданской области Российской Федерации. В 2012 г. Метеоритная экспедиция УрФУ нашла новые фрагменты метеорита Сеймчан PMG, один из которых был использован для исследования методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением (рис. 38).

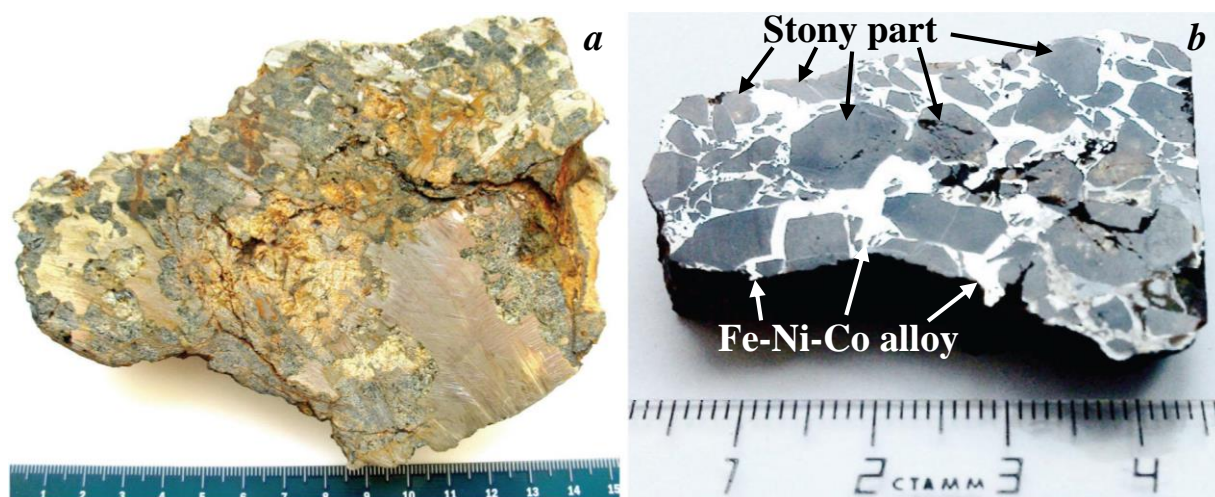


Рис. 38. Фрагмент метеорита Сеймчан PMG (a) и его аншлиф (b)

Вид аншлифа показывает, что для данного типа метеоритов возможно разделение каменной части и металлической матрицы для удобства исследования. Поэтому были приготовлены два образца для мессбауэровской спектроскопии. Анализ аншлифа метеорита Сеймчан PMG на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной спектроскопией (рис. 39) показал наличие основных железосодержащих фаз: $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$, $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$, оливин, троилит, хромит, в котором третьим по содержанию после Cr и Fe металлом был Mg, что указывает на присутствие магнезиохромита ($\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$), а также выявил структуры плессита $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})/\alpha_2\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})+\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$.

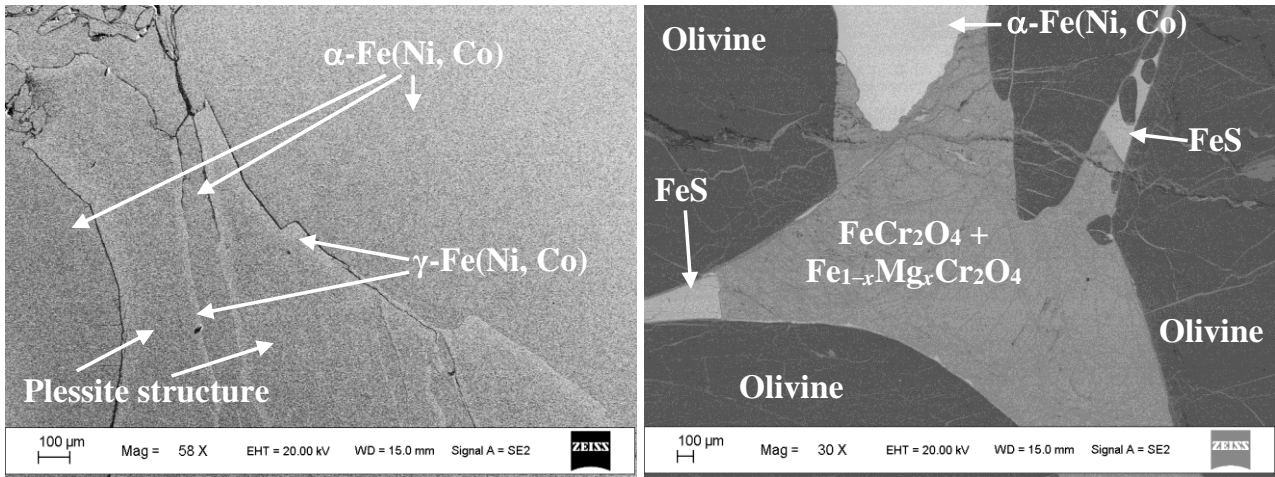


Рис. 39. Микрофотографии металлической матрицы (слева) и каменной части (справа) аншлифа метеорита Сеймчан PMG. Указаны некоторые фазы, определенные с помощью энергодисперсионной спектроскопии

Мессбауэровские спектры образцов металлической матрицы и каменной части фрагмента метеорита Сеймчан PMG, измеренные при комнатной температуре с высоким скоростным разрешением, показаны на рис. 40.

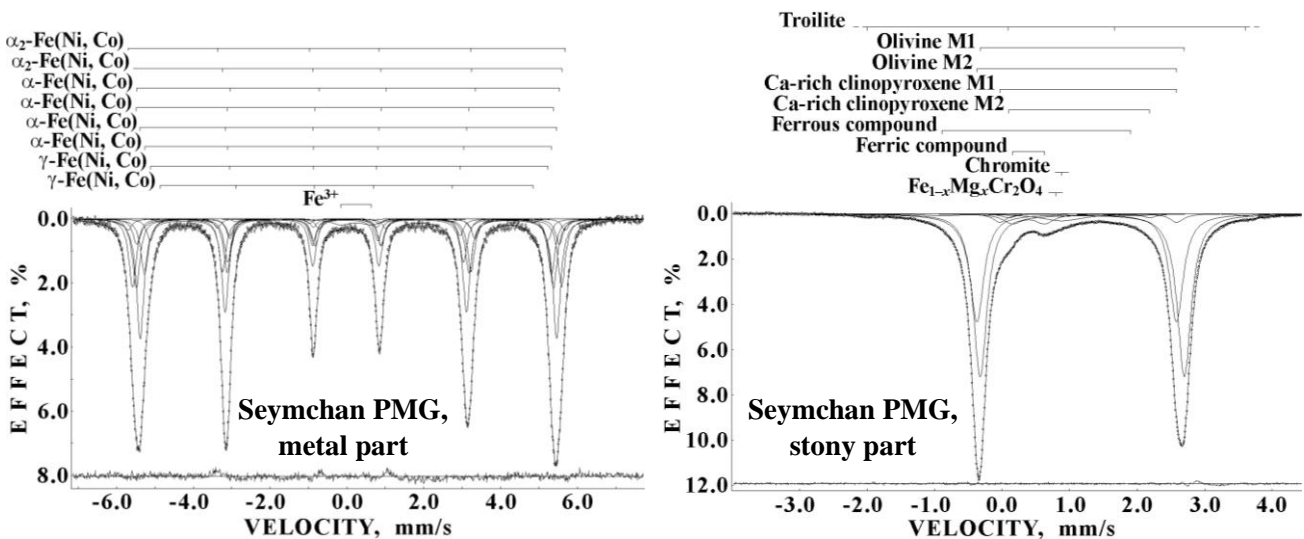


Рис. 40. Мессбауэровские спектры металлической матрицы (слева) и каменной части (справа) метеорита Сеймчан PMG. Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации. Дифференциальные спектры приведены снизу. $T = 295 \text{ K}$

Наилучшая аппроксимация спектров показала следующее. Металлическая матрица содержит компоненты, относящиеся к $\alpha_2\text{-Fe(Ni, Co)}$, $\alpha\text{-Fe(Ni, Co)}$ и $\gamma\text{-Fe(Ni, Co)}$ фазам, а также к соединению Fe^{3+} , образовавшемуся в результате окисления железа в матрице. Наличие нескольких магнитных секстетов, относящихся к одной фазе, объясняется неоднородностью концентрации Ni в этих фазах. Каменная часть палласита Сеймчан содержит оливин и не содержит ортопироксен, в отличие от говардита Sariçişek, в котором есть ортопироксен и нет оливина, хотя оба метеорита относятся к дифференцированным. Выявленные компоненты в мессбауэровском спектре метеорита Сеймчан PMG соответствуют малому содержанию троилита (магнитный секстет), оливину (позициям M1 и M2), высококальциевому клинопироксену (позиции M1 и M2), хромиту и магнезиохромиту (обе компоненты – парамагнитные синглеты). Также выявлены еще два квадрупольных дублета,

параметры которых соответствуют соединениям Fe^{2+} и Fe^{3+} . Оцененная температура равновесного катионного упорядочения Fe^{2+} и Mg^{2+} в оливине палласита Сеймчан составила 744 К.

4.3. Железные метеориты

Железные метеориты представляют собой в основном сплав Fe-Ni-Co, в котором могут быть включения шрейберзита и рабдита, троилита, добреелита и других неметаллических фаз. В качестве примера приведем сравнительное исследование пяти железных метеоритов с различной структурой: Сихотэ-Алинь IIAB, Анюйский IIAB, Алискерово IIIE-an, Стерлитамак IIIAB и Дронино ung (римскими цифрами и латинскими буквами указаны обозначения в соответствии с классификацией железных метеоритов). Микрофотографии аншлифов этих метеоритов, полученные на оптическом микроскопе, показаны на рис. 41. В метеоритах Сихотэ-Алинь IIAB и Анюйский IIAB присутствует $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фаза и рабдиты, в то время как в метеоритах Алискерово IIIE-an и Стерлитамак IIIAB содержатся в основном $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ и $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фазы. В метеорите Дронино ung сложная дуплекс структура из $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ и $\alpha_2\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фаз. Мессбауэровские спектры метеоритов Сихотэ-Алинь IIAB, Анюйский IIAB, Алискерово IIIE-an, Стерлитамак IIIAB и Дронино ung в сравнении с эталонным поглотителем – фольгой $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 7 мкм, измеренные с высоким скоростным разрешением при комнатной температуре, приведены на рис. 42. В отличие от спектра $\alpha\text{-Fe}$, имеющего вид симметричного магнитного секстета, спектры метеоритов представляют собой асимметричные секстеты, указывающие на их суперпозиционный характер.

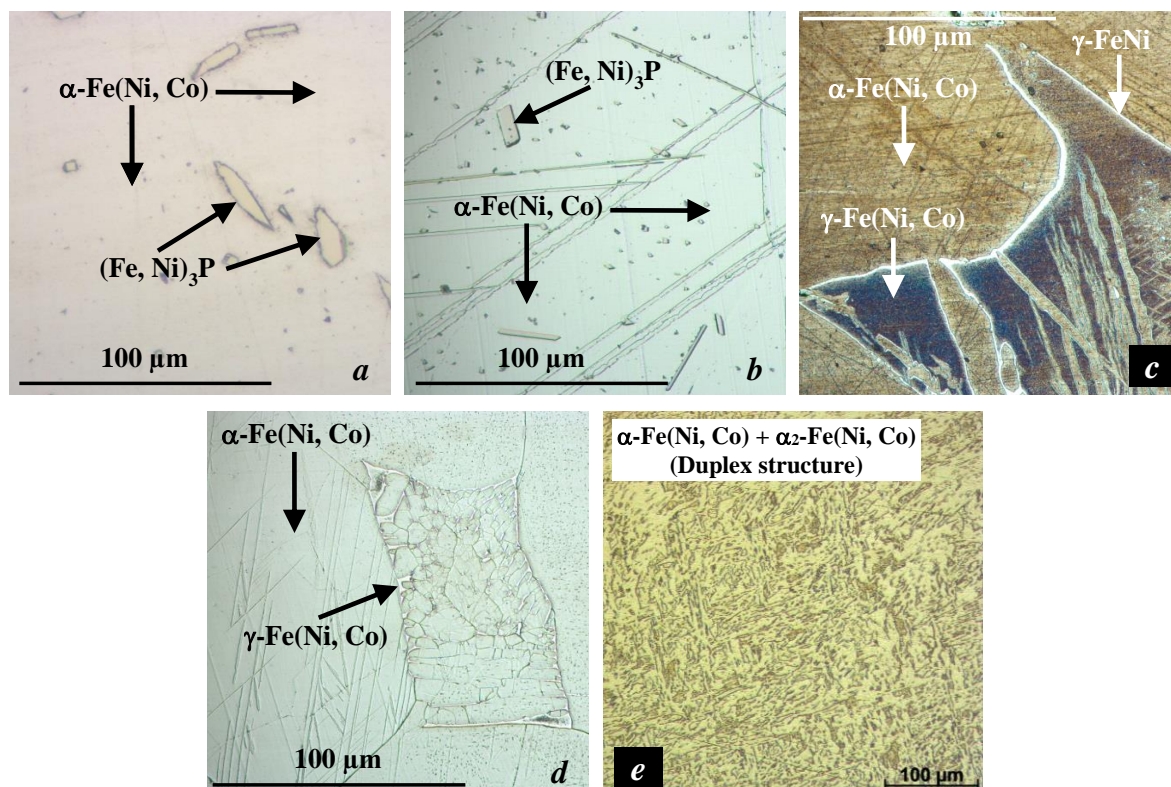


Рис. 41. Микрофотографии аншлифов железных метеоритов Сихотэ-Алинь IIAB (a), Анюйский IIAB (b), Алискерово IIIE-an (c), Стерлитамак IIIAB (d) и Дронино ung (e). Указаны выявленные фазы в метеоритах

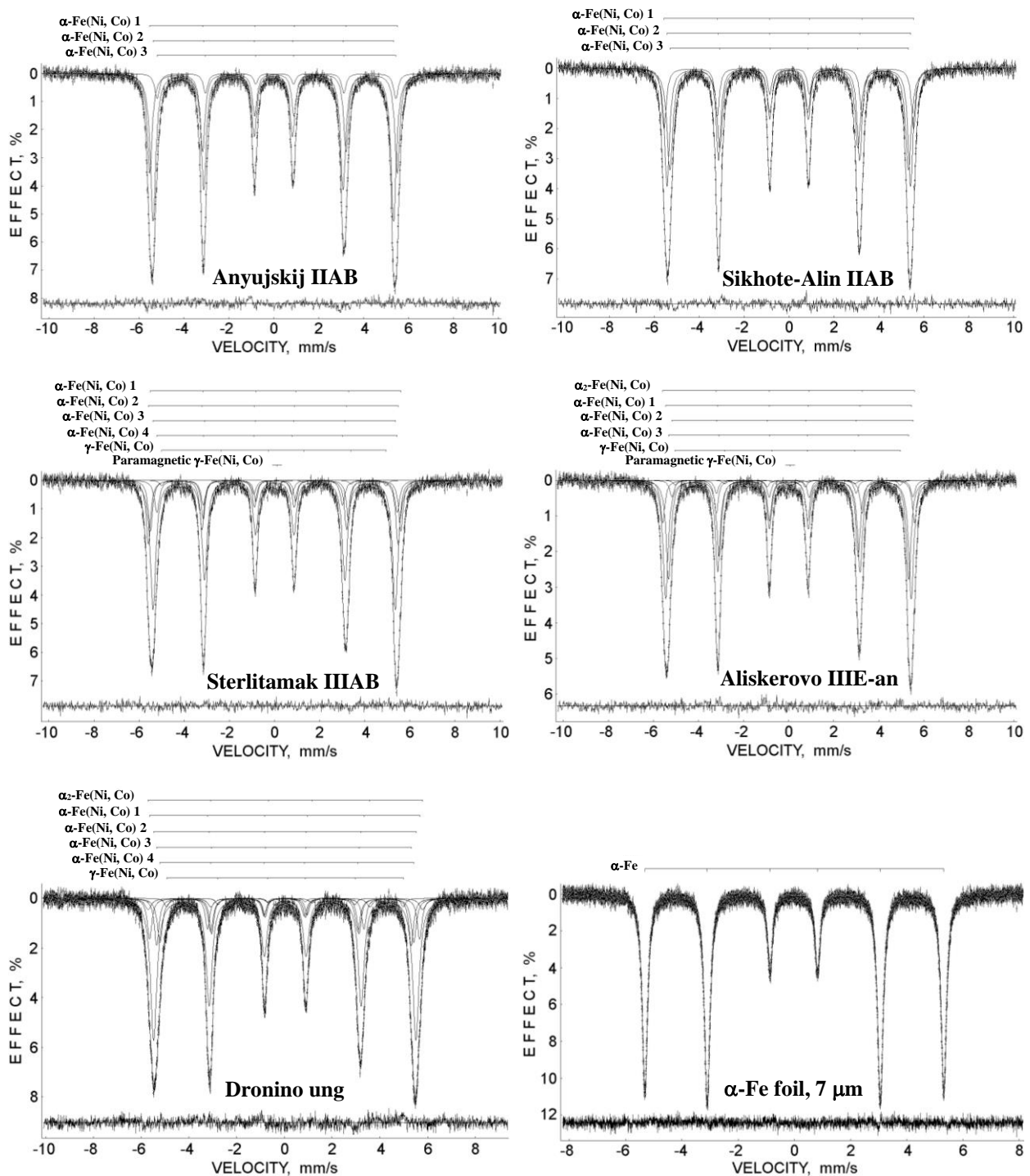


Рис. 42. Мессбауэровские спектры железных метеоритов Сихотэ-Алинь IIAB, Анюйский IIAB, Стерлитамак IIIAB, Алискерово IIIE-an и Дронино unq и фольги α -Fe. Указанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации. Дифференциальные спектры приведены снизу.
T = 295 K

Мессбауэровские спектры железных метеоритов Сихотэ-Алинь IIAB и Анюйский IIAB были аппроксимированы наилучшим образом тремя магнитными секстетам, связанными с α -Fe(Ni, Co) фазой. Спектры метеоритов Стерлитамак IIIAB и Алискерово IIIE-an были аппроксимированы пятью магнитными секстетам и одним парамагнитным синглетом. В первом случае параметры компонент соответствуют α -Fe(Ni, Co) и γ -Fe(Ni, Co) фазам, а во втором – α_2 -Fe(Ni, Co), α -Fe(Ni, Co) и γ -Fe(Ni, Co) фазам. Выявленные γ -Fe(Ni, Co) фазы находятся в магнитном и парамагнитном состоянии. В мессбауэровском спектре метеорита Дронино unq выявлено шесть магнитных секстетов, параметры которых соответствуют α_2 -Fe(Ni, Co), α -Fe(Ni, Co) и γ -Fe(Ni, Co) фазам. Полученные результаты указывают на

особенности сплавов Fe-Ni-Co внеземного происхождения, обусловленные их фазовым составом, формировавшимся в условиях крайне медленного охлаждения в космосе.

5. Методологическое развитие мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением

Методические особенности мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением изложены в работах [8, 9]. Преимущество данного метода в сравнении с обычным (с регистрацией спектров не более чем в 512 каналов) можно увидеть из сравнения спектров одинаковых образцов, измеренных с низким и высоким скоростным разрешением (рис. 43 и 44). Видно, что увеличение числа точек в спектре в результате увеличения дискретизации опорного сигнала скорости (скоростного разрешения) позволяет провести более точное измерение спектра, выявить особенности формы линий, которые при низком скоростном разрешении не обнаруживаются, и аппроксимировать спектр более реалистичным набором компонент в спектре.

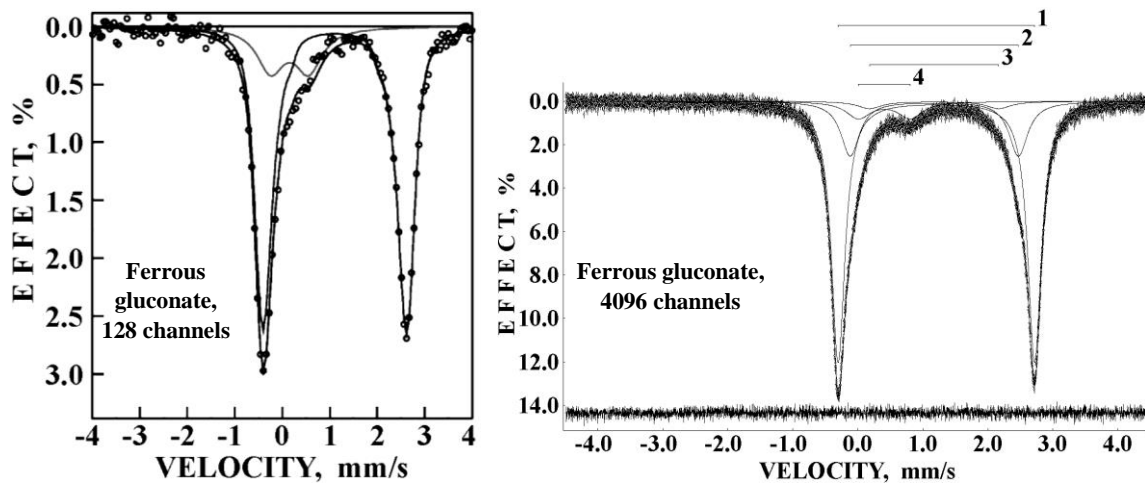


Рис. 43. Сравнение мессбауэровских спектров глюконата железа, измеренных с низким скоростным разрешением (128 каналов) из работы [96] и с высоким скоростным разрешением (измерение в 4 096 каналах), и результатов их аппроксимации. T = 295 K

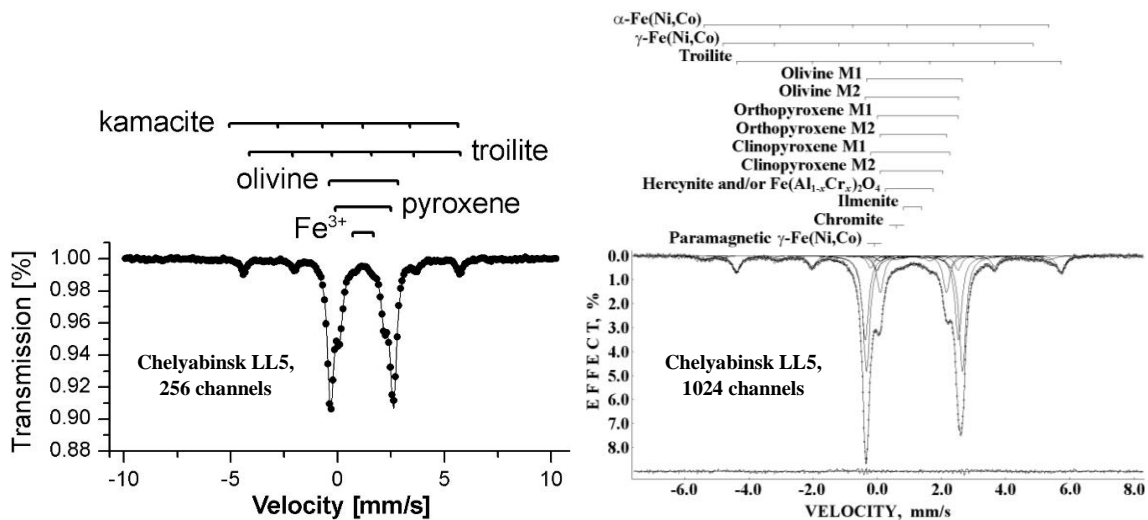


Рис. 44. Сравнение мессбауэровских спектров глюконата железа, измеренных с низким скоростным разрешением (256 каналов) из работы [97] и с высоким скоростным разрешением (измерение в 4 096 каналах, представление в 1 024 канала), и результатов их аппроксимации. T = 295 K

Однако увеличение дискретизации опорного сигнала скорости системы доплеровской модуляции, реализованное в спектрометре CM-2201, который используется в настоящей работе, повышает чувствительность спектрометра к различным отклонениям от линейности скоростного сигнала и другим ошибкам. Поэтому было предложено использовать эталонные поглотители: фольгу α -Fe толщиной 7 мкм, нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (SNP) и феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ толщиной 5 мг Fe/cm² для контроля системы движения. Было показано, что спектры эталонных поглотителей имеют лоренцевую форму в случае с настроенной системой движения. Поэтому отклонение формы линий от лоренцевой будет индикатором того, что система движения спектрометра расстроилась (рис. 45). Также можно оценивать нелинейность сигнала скорости с помощью α -Fe в большом скоростном диапазоне и с помощью двух поглотителей SNP+ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – в малом скоростном диапазоне.

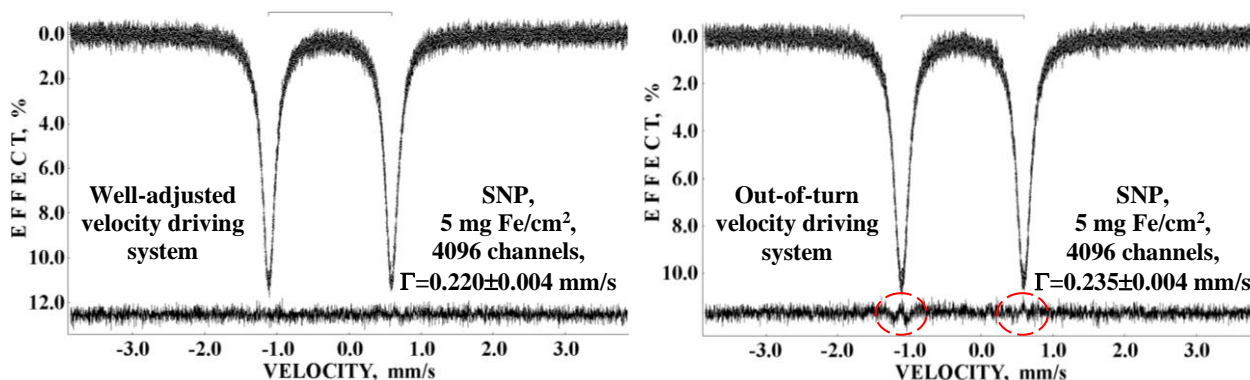


Рис. 45. Сравнение формы линий мессбауэровских спектров нитропруссида натрия для хорошо настроенной системы движения и для случая отклонения системы движения от заданных параметров настройки. Дифференциальные спектры приведены снизу, ошибки отмечены пунктиром

Кроме этого, необходимо отметить, что спектрометры CM-2201 были выпущены в ограниченном количестве в конце 1980-х гг., в настоящее время эти спектрометры не производятся. Поэтому возникла необходимость разработки и создания нового спектрометра с высоким скоростным разрешением, в котором были бы учтены те недостатки, которые были выявлены за время эксплуатации спектрометров CM-2201. Такие работы уже начались. Так, разработан новый блок для системы регистрации резонансного γ -излучения – двухуровневый мессбауэровский блок накопления [98], который должен существенно повысить качество регистрации мессбауэровских спектров в новом спектрометре. Также следует отметить, что был создан современный комплекс программного обеспечения, позволяющий управлять экспериментальным мессбауэровским спектрометром (накапливать спектры) и десктопное приложение для предварительной обработки и просмотра мессбауэровских спектров [99]. Часть наших разработок (библиотеки и модули программного обеспечения) в области контроля и управления оборудованием доступны в виде проектов с открытым исходным кодом [100]. Работы по разработке и созданию нового мессбауэровского спектрометра с высоким скоростным разрешением продолжаются.

6. Выводы

Рассмотренные в настоящем обзоре результаты исследований научной группой различных железосодержащих объектов живой и неживой природы методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением

наглядно показывают преимущества данного метода по сравнению с обычной мессбауэровской спектроскопией с меньшей дискретизацией опорного сигнала скорости системы движения. В результате измеряются спектры с более высоким качеством, точностью и чувствительностью к особенностям формы линий резонансного поглощения. Последнее позволяет выявлять новые компоненты в мессбауэровских спектрах, которые не могут быть обнаружены в обычных спектрах, и получать более детальное представление об изучаемых объектах. Поэтому применение мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением в изучении различных железосодержащих объектов, например, биологических (гемоглобины, ферритины, ткани печени и селезенки), фармацевтических (аналоги ферритина, витамины и пищевые добавки), наноразмерных и наноструктурных материалов (наночастицы оксидов железа для магнитных жидкостей и медицинских задач, ферриты железа и сплавы типа FINEMET для технических целей) и микрокристаллов вещества внеземного происхождения (различные фазы в железных, железокремнистых и кремнистых метеоритах) показало более сложную микроструктуру изучаемых объектов, чем представлялось ранее из измерений спектров с низким скоростным разрешением. Все это демонстрирует новые возможности в более точном изучении различных железосодержащих наноразмерных, наноструктурных и микроструктурных объектов живой и неживой природы с целью выявления взаимосвязи особенностей их локальной структуры и функции с изменениями параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe .

Следует отметить, что за время подготовки данного материала к печати были продолжены исследования по ранее рассмотренным и новым направлениям, результаты которых были недавно опубликованы и не вошли в настоящий обзор. В частности, продолжено исследование наноразмерных «железных ядер» в ферритине и его фармацевтических аналогах [101], проведен анализ состояния железа в витаминах и пищевых добавках с истекшим сроком годности [102], исследован магнитноструктурный фазовый переход в соединениях $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ [103], изучено локальное окружение ядер ^{57}Fe в наночастицах MgFe_2O_4 [104], продолжено исследование наноструктурного сплава FINEMET, подвергнутого облучению тяжелыми ионами [105], подготовлен обзор собственных результатов изучения наноразмерных и наноструктурных железосодержащих объектов живой и неживой природы методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением [106], продолжено изучение различных метеоритов [107] и подготовлен обзор в двух частях по результатам исследований вещества внеземного происхождения методом мессбауэровской спектроскопии [108, 109], начато изучение импактитов – продуктов ударного взаимодействия метеоритов с земной поверхностью [110, 111] и продолжены работы по развитию методологии мессбауэровской спектроскопии [112].

7. Благодарности

Авторы признательны своим коллегам за многолетнее плодотворное сотрудничество: проф., к. т. н. В. И. Гроховскому, к. ф.-м. н. А. В. Чукину, к. т. н. М. С. Карабоналову, к. ф.-м. н. М. Ю. Ларионову и Г. А. Яковлеву (Уральский федеральный университет, Екатеринбург), к. б. н. А. Л. Берковскому (Гематологический научный центр Минздравсоцразвития, Москва), к. м. н. А. В. Виноградову и к. м. н. Т. С. Константиновой (Областная клиническая больница № 1, Екатеринбург), проф., д. х. н. А. А. Камневу (Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов), к. г.-м. н. Д. А. Замятину (Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург), Dr. A. Kumar

(University of Buffalo, Buffalo, NY, USA), Prof. E. Kuzmann, Prof. Z. Homonnay, Á. Szabó, Dr. G. Varga и Dr. Z. Dankházi (Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary), Dr. Z. Klencsár и Dr. V. K. Kis (Centre for Energy Research, Budapest, Hungary), Prof. D. L. Nady и Dr. L. K. Varga (Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary), Prof. I. Felner (The Hebrew University, Jerusalem, Israel), Prof. P. C. Morais (Universidade de Brasília, Brasília, Brazil), Dr. V. Šepelák (Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany), Dr. B. Senthilkumar и Dr. R. Kalai Selvan (Bharathiar University, Coimbatore, India), Prof. S. M. Dubiel (AGH University of Science & Technology, Kraków, Poland), Dr. B. A. Nogueira и Prof. R. Fausto (University of Coimbra, Coimbra, Portugal), Dr. P. Jenniskens (SETI Institute, Mountain View, CA, USA), Dr. O. Unsalan (Ege University, Izmir, Turkey), Dr. M. Yesiltas (Kirkklareli University, Kirkklareli, Turkey), Dr. M. Gritsevich (Finnish Geospatial Research Institute, Masala, Finland), Dr. T. Kohout (University of Helsinki, Helsinki, Finland).

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № FEUZ-2020-0060 и № FEUZ-2023-0013, а также программа развития УрФУ «Приоритет 2030». Исследования по данному направлению проводятся в рамках Соглашений о сотрудничестве между УрФУ и Eötvös Loránd University (Budapest, Hungary), УрФУ и University of Delhi South Campus (New Delhi, India), УрФУ и University of Coimbra (Coimbra, Portugal), УрФУ и Palacký University (Olomouc, Czech Republic).

8. Список литературы

1. *Frauenfelder, H.* The Mössbauer Effect. A Review – with a Collection of Reprints / H. Frauenfelder. – New York : W.A. Benjamin. – 1962. – P. 1–356.
2. *Wertheim, G. K.* The Mössbauer Effect, Principles and Applications / G. K. Wertheim. – New York : Academic Press. – 1964. – P. 1–116.
3. *Goldanskii, V. I.* Eds. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy / V. I. Goldanskii, R. H. Herber. – New York and London : Academic Press. – 1968. – P. 1–701.
4. *Greenwood, N. N.* Mössbauer Spectroscopy / N. N. Greenwood, T. C. Gibb. – London : Chapman and Hall. – 1971. – P. 1–659.
5. *Gibb, T. C.* Principles of Mössbauer Spectroscopy / T. C. Gibb // Springer-Science+Business Media, B. V. – 1976. – P. 1–254.
6. *Vertes, A.* Mössbauer spectroscopy / A. Vertes, L. Korecz, K. Burger. – Budapest : Academia Kiada. – 1979. – P. 1–432.
7. *Gutlich, P.* Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry / P. Gutlich, E. Bill, A. Trautwein // Fundamentals and Applications, Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, New York, Germany. – 2011. – P. 1–569.
8. *Oshtrakh, M. I.* Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: advances in biomedical, pharmaceutical, cosmochemical and nanotechnological research / I. M. Oshtrakh, V. A. Semionkin // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. – 2013, Vol. 100. – P. 78–87.
9. *Oshtrakh, M. I.* Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: principles and applications / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin // In Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2016”, Tuček J., Miglierini M., Eds.; AIP Conference Proceedings. AIP Publishing: Melville, New York. – 2016. – 1781, 020019.

10. Минц, Р. И. Изучение патологических состояний организма методом ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии / Р. И. Минц, М. И. Оштрах // Арх. патологии. – 1986. – Т. 48, № 11. – С. 82–87.
11. Oshtrakh, M. I. Biomedical applications of the Mössbauer effect / M. I. Oshtrakh // *Hyperfine Interact.* – 1991. – V. 66. – P. 127–140.
12. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy of iron containing biomolecules and model compounds in biomedical research / M. I. Oshtrakh // *J. Mol. Struct.* – 1999. – Vol. 480–481. – P. 109–120.
13. Oshtrakh, M. I. Study of the relationship of small variations of the molecular structure and the iron state in iron containing proteins by Mössbauer spectroscopy: biomedical approach / M. I. Oshtrakh // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2004. – Vol. 60. – P. 217–234.
14. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy: application in biomedical research / M. I. Oshtrakh // *Hyperfine Interact.* – 2005. – Vol. 165. – P. 313–320.
15. Oshtrakh, M. I. Biomedical applications of Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2006. – Vol. 269. – P. 407–415.
16. Mössbauer Spectroscopy in Biological and Biomedical Research / A. A. Kamnev, K. Kovács, I. V. Alenkina [et al.]. In: V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, T. Nishida, editors // *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*. First Edition, John Wiley & Sons, Inc. – 2013. – P. 272–291.
17. Kamnev, A. A. Sample treatment in Mössbauer spectroscopy for protein-related analyses: Nondestructive possibilities to look inside metal-containing biosystems / A. A. Kamnev, A. V. Tugarova // *Talanta.* – 2017. – Vol. 174. – P. 819–837.
18. Oshtrakh, M. I. Applications of Mössbauer spectroscopy in biomedical research / M. I. Oshtrakh // *Cell Biochem. Biophys.* – 2019. – Vol. 77. – P. 15–32.
19. Kamnev, A. A. Bioanalytical applications of Mössbauer spectroscopy / A. A. Kamnev, A. V. Tugarova // *Russ. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 90. – P. 1415–1453.
20. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: new possibilities in biomedical research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2009. – Vol. 924–926. – P. 20–26.
21. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: an increase of analytical possibilities in biomedical research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2009. – Vol. 281. – P. 63–67.
22. Возможности мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением в изучении малых изменений параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в железосодержащих белках / М. И. Оштрах, В. А. Семенкин, О. Б. Мильдер [и др.] // *Изв. РАН. Сер. физическая.* – 2010. – Т. 74, № 3. – С. 466–470.
23. Biomedical application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: revealing of small variations / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.] // *Spectroscopy.* – 2010. – Vol. 24. – P. 593–599.
24. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the study of iron-containing proteins and model compounds / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, O. B. Milder [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2011. – Vol. 79. – P. 777–783.
25. The ^{57}Fe hyperfine interactions in the life sciences: application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the study of iron-containing biomolecules and pharmaceutical compounds / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – Vol. 309. – P. 317–332.

26. ^{57}Fe quadrupole splitting and isomer shift in various oxyhemoglobins: study using Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. L. Berkovsky, A. Kumar [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2010. – Vol. 197. – P. 301–307.
27. Heme iron state in various oxyhemoglobins probed using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. L. Berkovsky, A. Kumar [et al.] // *BioMetals.* – 2011. – Vol. 24. – P. 501–512.
28. Characterization of monomeric soybean leghemoglobin using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. Kumar, I. V. Alenkina [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 431–438.
29. Hyperfine interactions in soybean and lupin oxy-leghemoglobins studied using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. Kumar, I. V. Alenkina, A. P. Zakharova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2015. – Vol. 230. – P. 131–139.
30. Анализ особенностей мессбауэровских спектров соевого леггемоглобина а в окси- и дезокси-формах во взаимосвязи со структурой белка / А. Кумар, А. П. Захарова, И. В. Аленькина [и др.]. // *Изв. РАН. Сер. физическая.* – 2015. – Т. 79, № 8. – С. 1172–1177.
31. *Alenkina, I. V.* Comparative analysis of the heme iron electronic structure and stereochemistry in tetrameric rabbit hemoglobin and monomeric soybean leghemoglobin a using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / I. V. Alenkina, A. Kumar, A. L. Berkovsky // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2018. – Vol. 191. – P. 547–557.
32. Structural variations of the iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutically important models: a comparative study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, S. M. Dubiel [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol. 993. – P. 287–291.
33. Comparative study of the iron cores in human liver ferritin, its pharmaceutical models and ferritin in chicken liver and spleen tissues using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / I. V. Alenkina, M. I. Oshtrakh, Yu. V. Klepova [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2013. – Vol. 100. – P. 88–93.
34. Сравнительное исследование наноразмерных «железных ядер» в ферритине печени человека и его фармацевтически важных моделях – препаратах Мальтофер® и Феррум Лек, методом мессбауэровской спектроскопии / И. В. Аленькина, М. И. Оштрах, В. А. Семенкин [и др.]. // *Известия РАН. Сер. физическая.* – 2013. – Т. 77, № 6. – С. 818–823.
35. Anomalous Mössbauer line broadening for nanosized hydrous ferric oxide cores in ferritin and its pharmaceutical analogue Ferrum Lek in the temperature range 295–90 K / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, E. Kuzmann [et al.] // *J. Nanopart. – Res.* 2014. – Vol. 16. – P. 2363.
36. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance studies of human liver ferritin, Ferrum Lek and Maltofer® / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. Kuzmann [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2014. – Vol. 130. – P. 24–36.
37. Evaluation of the Debye temperature for iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutical analogue, Ferrum Lek, using Mössbauer spectroscopy / S. M. Dubiel, J. Cieślak, I. V. Alenkina [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2014. – Vol. 140. – P. 89–93.
38. *Oshtrakh, M. I.* The ^{57}Fe hyperfine interactions in human liver ferritin and its iron-polymaltose analogues: the heterogeneous iron core model / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, V. A. Semionkin // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237,145.
39. Different ^{57}Fe microenvironments in the nanosized iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutical analogues on the basis of temperature dependent Mössbauer

- spectroscopy / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, Z. Klencsár [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. – 2017. – Vol. 172. – P. 14–24.
40. Characterization of the iron core in Ferrifol®, a pharmaceutical analogue of ferritin, using Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements / I. V. Alenkina, I. Felner, E. Kuzmann [et al.] // J. Mol. Struct. – 2019. – Vol. 1183. – P. 281–286.
 41. Structural and magnetic study of the iron cores in iron(III)-polymaltose pharmaceutical ferritin analogue Ferrifol® / I. V. Alenkina, Kis V. Kovacs, I. Felner [et al.] // J. Inorg. Biochem. – 2020. – Vol. 213, 1112020.
 42. Mössbauer spectroscopy of the iron cores in human liver ferritin, ferritin in normal human spleen and ferritin in spleen from patient with primary myelofibrosis: preliminary results of comparative analysis / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // Biometals. – 2013. – Vol. 26. – P. 229–239.
 43. Differences of the ^{57}Fe hyperfine parameters in both oxyhemoglobin and spleen from normal human and patient with primary myelofibrosis / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // Hyperfine Interact. – 2013. – Vol. 222. – P. 55–60.
 44. The ^{57}Fe hyperfine interactions in iron storage proteins in liver and spleen tissues from normal human and two patients with mantle cell lymphoma and acute myeloid leukemia: a Mössbauer effect study / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // Hyperfine Interact. – 2015. – Vol. 230. – P. 123–130.
 45. *Felner, I.* Peculiar magnetic observations in pathological human liver / I. Felner, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov // J. Mag. Mag. Mat. – 2016. – Vol. 399. – P. 118–122.
 46. Spleen tissues from patients with lymphoma: magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov, T. S. Konstantinova [et al.] // Hyperfine Interact. – 2018. – Vol. 239(5).
 47. The iron state in spleen and liver tissues from patients with hematological malignancies studied using magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy. Cell Biochem / I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov, I. Felner [et al.] // Biophys. – 2019. – Vol. 77. – P. 33–46.
 48. Study of vitamins and dietary supplements containing ferrous fumarate and ferrous sulfate using Mössbauer spectroscopy. In: Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2010” / M. I. Oshtrakh, E. G. Novikov, S. M. Dubiel [et al.] // M. Miglierini, AIP Conference Proceedings, Melville, New York. – 2010. – Vol. 1258. – P. 75–81.
 49. Variations of ^{57}Fe hyperfine parameters in medicaments containing ferrous fumarate and ferrous sulfate / M. I. Oshtrakh, E. G. Novikov, S. M. Dubiel [et al.] // Hyperfine Interact. – 2010. – Vol. 197. – P. 287–294.
 50. Comparative study of Ascofer® and ferrous gluconate using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. G. Novikov, S. M. Dubiel [et al.] // Hyperfine Interact. – 2014. – Vol. 226. – P. 451–457.
 51. Magnetic fluid: comparative study of nanosized Fe_3O_4 and Fe_3O_4 suspended in Copaiba oil using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. F. R. Rodriguez, V. A. Semionkin [et al.] // J. Phys.: Conf. Series. – 2010. – Vol. 217, 012018.
 52. Comparative study of iron oxide nanoparticles as prepared and dispersed in Copaiba oil using Mössbauer spectroscopy with low and high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. Šepelák, A. F. R. Rodriguez [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. – 2013. – Vol. 100. – P. 94–100.
 53. Magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil: study using magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, A. S. Semenova [et al.] // Hyperfine Interact. – 2013. – Vol. 219. – P. 19–24.

54. Study of maghemite nanoparticles as prepared and coated with DMSA using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, V. A. Semionkin [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 123–130.
55. Study of iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, V. Šepelák [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2016. – Vol. 152. – P. 666–679.
56. Magnetic properties of iron oxide-based nanoparticles: study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution and magnetization measurements / M. V. Ushakov, M. I. Oshtrakh, I. Felner [et al.] // *J. Mag. Mag. Mat.* – 2017. – Vol. 431. – P. 46–48.
57. Effect of iron oxide nanoparticles functionalization by citrate analyzed using Mössbauer spectroscopy / M. V. Ushakov, M. H. Sousa, P. C. Morais [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2020. – Vol. 241(27).
58. Iron environment non-equivalence in both octahedral and tetrahedral sites in NiFe₂O₄ nanoparticles: study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. In: *Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2012”* / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, B. Senthilkumar [et al.] // *AIP Conference Proceedings, Melville, New York.* – 2012. – Vol. 1489. – P. 115–122.
59. Study of NiFe₂O₄ nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, B. Senthilkumar [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2013. – Vol. 219 – P. 7–12.
60. Oshtrakh M.I. Mössbauer spectroscopy of NiFe₂O₄ nanoparticles: the effect of Ni²⁺ in the Fe³⁺ local microenvironment in both tetrahedral and octahedral sites / M. V. Ushakov, B. Senthilkumar, R. Kalai Selvan [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 202. – P. 159–168.
61. The milling effect on nickel ferrite particles studied using magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / M. V. Ushakov, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2018. – Vol. 239(4).
62. Mössbauer study of FINEMET with different permeability / E. Kuzmann, S. Stichleutner, A. Sápi [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2013. – Vol. 219. – P. 63–67.
63. Annealed FINEMET ribbons: structure and magnetic anisotropy as revealed by the high velocity resolution Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, V. A. Semionkin [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 180. – P. 66–74.
64. Zhiganova, E. V. Study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: identification of M1 and M2 sites in silicate phases / E. V. Zhiganova, V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh // *Phys. Stat. Sol. a.* – 2007. – Vol. 204. – P. 1185–1191.
65. Determination of quadrupole splitting for ⁵⁷Fe in M1 and M2 sites of both olivine and pyroxene in ordinary chondrites using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2007. – Vol. 177. – P. 65–71.
66. Study of hyperfine interactions in carbonaceous chondrite Isheyev (CH/CB) using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, K. A. Uymina [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2007. – Vol. 177. – P. 73–79.
67. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением в исследовании метеоритов / В. И. Гроховский, Е. В. Жиганова, М. Ю. Ларионов [и др.] // *Физика металлов и металловедение.* – 2008. Т. 105, № 2. – С. 189–200.
68. Petrova, E. V. Hyperfine interactions in metal extracted from ordinary chondrite Tsarev L5: a study using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh, Grokhovsky V. I. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 1790–1795.

69. *Oshtrakh, M. I.* A study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high-velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Meteoritics & Planetary Sci.* – 2008. – Vol. 43. – P. 941–958.
70. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution in the study of iron-bearing minerals in meteorites / V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova [et al.] // *Eur. J. Mineral.* – 2009. – Vol. 21. – P. 51–63.
71. Iron-nickel alloy from iron meteorite Chinga studied using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, N. V. Abramova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2009. – Vol. 190. – P. 135–142.
72. ⁵⁷Fe hyperfine interactions in M1 and M2 sites of olivine from Omolon meteorite: study using Mössbauer spectroscopy / D. G. Patrusheva, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2010. – Vol. 197. – P. 295–300.
73. Temperature dependent high velocity resolution Mössbauer spectroscopic study of iron nickel phosphide microcrystals (rhabdites) extracted from Sikhote-Alin iron meteorite / M. I. Oshtrakh, M. Yu. Larionov, V. I. Grokhovsky [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2011. – Vol. 509. – P. 1781–1784.
74. Study of rhabdite (iron nickel phosphide) microcrystals extracted from Sikhote-Alin iron meteorite by magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, M. Yu. Larionov, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 130. – P. 373–380.
75. Study of visually different areas in the Chinga iron meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Goryunov, V. I. Grokhovsky // *Hyperfine Interact.* – 2013. – Vol. 219. – P. 25–31.
76. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution applied for the study of meteoritic iron-bearing minerals / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, E. V. Petrova [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2013. – Vol. 1044. – P. 268–278.
77. Characterization of a Chelyabinsk LL5 meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 559–564.
78. Comparative study of Aliskerovo, Anyujskij, Sikhote-Alin and Sterlitamak iron meteorites using Mössbauer spectroscopy / M. V. Goryunov, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237(15).
79. Re-examination of Dronino iron meteorite and its weathering products using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, G. A. Yakovlev, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237(42).
80. Iron sulfide (troilite) inclusion extracted from Sikhote-Alin iron meteorite: composition, structure and magnetic properties / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 174. – P. 100–111.
81. Iron meteorites and their weathering products: Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution of the iron-bearing minerals / M. V. Goryunov, G. A. Yakovlev, A. V. Chukin [et al.] // *Eur. J. Mineral.* – 2016. – Vol. 28. – P. 601–610.
82. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2017. – Vol. 172. – P. 65–76.
83. Определение заселенности ионами Fe²⁺ позиций M1 и M2 в силикатах метеорита Челябинск LL5 методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии / А. А. Максимова, А. В. Чукин, В. А. Семенкин [и др.] // *Изв. РАН. Сер. физическая.* – 2017. – Т. 81(7). – С. 933–938.

84. Annama H chondrite – mineralogy, physical properties, cosmic ray exposure, and parent body history / T. Kohout, J. Haloda, P. Halodová [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2017. – Vol. 52. – P. 1525–1541.
85. Characterization of Northwest Africa 6286 and 7857 ordinary chondrites using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2018. – Vol. 192. – P. 275–284.
86. Study of metallic Fe-Ni-Co alloy and stony part isolated from Seymchan meteorite using X-ray diffraction, magnetization measurement and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol. 1174. – P. 112–121.
87. Spinels in meteorites: observation using Mössbauer spectroscopy // A. A. Maksimova, A. V. Chukin, I. Felner [et al.] // *Minerals.* – 2019. 9(1): 42.
88. *Maksimova, A. A.* Ordinary chondrites: what can we learn using Mössbauer spectroscopy? / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // *J. Mol. Struct.* – 2019. – Vol. 1186. – P. 104–117.
89. Variability of Chelyabinsk meteoroid stones studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2019. – Vol. 219. – P. 206–224.
90. Characterization of the matrix and fusion crust of the recent meteorite fall Ozerki L6 / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2020. – Vol. 55. – P. 231–244.
91. The interior and the fusion crust in Sariçiçek howardite: study using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, O. Unsalan, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2020. – Vol. 228. – P. 117819.
92. Fe²⁺ partitioning between the M1 and M2 sites in silicate crystals in some stony and stony-iron meteorites studied using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2020. – Vol. 1216. – P. 128391.
93. Characterization of Kemer L4 meteorite using Raman spectroscopy, X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2020. – Vol. 242. – P. 118723.
94. Study of Bursa L6 ordinary chondrite by X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2020. – Vol. 55. – P. 2780–2793.
95. Bjurböle L/LL4 ordinary chondrite properties studied by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2021. – Vol. 248. – P. 119196.
96. *Dubiel, S. M.* Effect of time and storing conditions on iron forms in ferrous gluconate and Ascofer® / S. M. Dubiel, J. Cieslak, R. Gozdyra // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol. 991. – P. 171–177.
97. *Szlachta, K.* Mössbauer comparative studies of the Soltmany (L6), Chelyabinsk (LL5) and Grzempach (H5) meteorites / K. Szlachta, M. Woźniak, J. Gałązka-Friedman // *Acta Soc. Meteor. Pol.* – 2014. – Vol. 5. – P. 115–120 (in Polish).
98. *Ушаков, М. В., Ушаков В. А., Семенкин В. А., Новиков Е. Г.* Двухуровневый мессбауэровский блок накопления. Патент RU 202685, 2021.

99. SpectrumViewer 2.0.1: [Электронный ресурс]. – URL: <https://community.chocolatey.org/packages/spectrumviewer>
100. MossbauerLab: [Электронный ресурс]. – URL: <https://github.com/MossbauerLab>.
101. Unusual temperature dependencies of Mössbauer parameters of the nanosized iron cores in ferritin and its pharmaceutical analogues / I. V. Alenkina, E. Kuzmann, I. Felner [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2021. – Vol. 242(9).
102. Testing of the iron state in outdated pharmaceuticals using Mössbauer spectroscopy / D. V. Belyaev, V. S. Moskvitin, I. V. Alenkina [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2021. – Vol. 242(39).
103. On the nature of the magnetostructural phase transition in $Ce(Fe_{1-x}Si_x)_2$ / S. P. Naumov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2022. – Vol. 893. – P. 162198.
104. X-ray diffraction, magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy of $MgFe_2O_4$ nanoparticles / M. V. Ushakov, V. D. Nithya, N. Rajeesh Kumar [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2022. – Vol. 912. – P. 165125.
105. Change in magnetic anisotropy at the surface and in the bulk of FINEMET induced by swift heavy ion irradiation / E. Kuzmann, S. Stichleitner, L. Machala [et al.] // *Nanomaterials.* – 2022. – Vol. 12: 1962.
106. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the studies of nanomaterials / I. V. Alenkina, M. V. Ushakov, P. C. Morais [et al.] // *Nanomaterials.* – 2022. – Vol. 12(21):3748.
107. *Oshtrakh, M. I.* Comparison of the ^{57}Fe hyperfine parameters for iron-bearing phases in some undifferentiated and differentiated meteorites / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova // *Hyperfine Interact.* – 2021. – Vol. 242(16).
108. *Maksimova, A. A.* Applications of Mössbauer spectroscopy in meteoritical and planetary science, Part I: undifferentiated meteorites / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // *Minerals.* – 2021. – Vol. 11(612).
109. *Maksimova, A. A.* Applications of Mössbauer spectroscopy in meteoritical and planetary science, Part II: differentiated meteorites, Moon and Mars / A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, M. I. Oshtrakh // *Minerals.* – 2021. – Vol. 11(614).
110. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of impactite from Jänisjärvi astrobleme / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, D. A. Zamyatin [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2021. – Vol. 242(18).
111. Impact melt rock from Jänisjärvi astrobleme: study of the iron-bearing phases using Raman spectroscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, D. A. Zamiatina, D. A. Zamyatin [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2022. – Vol. 57. – P. 912–925.
112. *Oshtrakh, M. I.* Testing of the velocity driving system in Mössbauer spectrometers using reference absorbers / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin // *Hyperfine Interact.* – 2021. – Vol. 242(28).

Сведения об авторах:

Максимова Алевтина Андреевна, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник Института геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого УрО РАН, старший научный сотрудник кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия. Эл. почта: alia55@bk.ru.

Аленькина Ирина Владимировна, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия.

Горюнов Михаил Викторович, научный сотрудник кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия.

Ушаков Михаил Вячеславович, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия.

Петрова Евгения Викторовна, к. ф.-м. н., доцент кафедры физических методов и приборов контроля качества ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия.

Новиков Евгений Геннадьевич, ведущий инженер Института физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, инженер-исследователь кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия.

Семёнкин Владимир Алексеевич, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, соавтор разработки мессбауэровского спектрометра СМ-2201, Екатеринбург, Россия.

Оштрах Михаил Иосифович, д. ф.-м. н., главный научный сотрудник кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, Екатеринбург, Россия.

DEVELOPMENT OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY WITH A HIGH VELOCITY RESOLUTION AND ITS APPLICATION IN BIOMEDICAL RESEARCH, IN THE STUDY OF NANOSIZED AND NANOSTRUCTURED SYSTEMS AND EXTRATERRESTRIAL MATTER

A. A. Maksimova, I. V. Alenkina, M. V. Goryunov, M. V. Ushakov, E. V. Petrova,
E. N. Novikov, V. A. Semionkin, M. I. Oshtrakh

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

A brief review presents the main results obtained by research group on the study of various iron-containing living and abiotic objects by Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution as well as by other complimentary techniques, permitted much deeper investigation of biological molecules, their pharmaceutical analogues and othe pharmaceutical products, nanoparticles and nanostructural materials, microcrystals of extraterrestrial matter as well as on the development of Mössbauer spectroscopy methodology.

Key words: Mössbauer spectroscopy; parameters of the ^{57}Fe hyperfine structure; hemoglobin; ferritin and its pharmaceutical analogues; vitamins and dietary supplements; nanosized and nanostructured materials; extraterrestrial matter.

References

1. *Frauenfelder, H.* The Mössbauer Effect. A Review – with a Collection of Reprints / H. Frauenfelder. – New York : W.A. Benjamin. – 1962. – P. 1–356.
2. *Wertheim, G. K.* The Mössbauer Effect, Principles and Applications / G. K. Wertheim. – New York : Academic Press. – 1964. – P. 1–116.
3. *Goldanskii, V. I.* Eds. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy / V. I. Goldanskii, R. H. Herber. – New York and London : Academic Press. – 1968. – P. 1–701.
4. *Greenwood, N. N.* Mössbauer Spectroscopy / N. N. Greenwood, T. C. Gibb. – London : Chapman and Hall. – 1971. – P. 1–659.
5. *Gibb, T. C.* Principles of Mössbauer Spectroscopy / T. C. Glibb // Springer-Science+Business Media, B. V. – 1976. – P. 1–254.
6. *Vertes, A.* Mössbauer spectroscopy / A. Vertes, L. Korecz, K. Burger. – Budapest : Academia Kiada. – 1979. – P. 1–432.
7. *Gutlich, P.* Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry / P. Gutlich, E. Bill, A. Trautwein // Fundamentals and Applications, Springer: Heidelberg, Dordrecht, London, New York, Germany. – 2011. – P. 1–569.
8. *Oshtrakh, M. I.* Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: advances in biomedical, pharmaceutical, cosmochemical and nanotechnological research /

- I. M. Oshtrakh, V. A. Semionkin // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. – 2013, Vol. 100. – P. 78–87.
9. *Oshtrakh, M. I.* Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: principles and applications / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin // In Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2016”, Tuček J., Miglierini M., Eds.; AIP Conference Proceedings. AIP Publishing: Melville, New York. – 2016. – 1781, 020019.
 10. *Mints, R. I.* Study of pathologic conditions of the body by the technic of nuclear gamma-resonance (Mössbauer) spectroscopy / R. I. Mints, M. I. Oshtrakh // *Arkh. Patol.* – 1986. – Vol. 48, № 11. – P. 82–87.
 11. *Oshtrakh, M. I.* Biomedical applications of the Mössbauer effect / M. I. Oshtrakh // *Hyperfine Interact.* – 1991. – V. 66. – P. 127–140.
 12. *Oshtrakh, M. I.* Mössbauer spectroscopy of iron containing biomolecules and model compounds in biomedical research / M. I. Oshtrakh // *J. Mol. Struct.* – 1999. – Vol. 480–481. – P. 109–120.
 13. *Oshtrakh, M. I.* Study of the relationship of small variations of the molecular structure and the iron state in iron containing proteins by Mössbauer spectroscopy: biomedical approach / M. I. Oshtrakh // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 60. – P. 217–234.
 14. *Oshtrakh, M. I.* Mössbauer spectroscopy: application in biomedical research / M. I. Oshtrakh // *Hyperfine Interact.* – 2005. – Vol. 165. – P. 313–320.
 15. *Oshtrakh, M. I.* Biomedical applications of Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2006. – Vol. 269. – P. 407–415.
 16. Mössbauer Spectroscopy in Biological and Biomedical Research / A. A. Kamnev, K. Kovács, I. V. Alenkina [et al.]. In: V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, T. Nishida, editors // *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*. First Edition, John Wiley & Sons, Inc. – 2013. – P. 272–291.
 17. *Kamnev, A. A.* Sample treatment in Mössbauer spectroscopy for protein-related analyses: Nondestructive possibilities to look inside metal-containing biosystems / A. A. Kamnev, A. V. Tugarova // *Talanta*. – 2017. – Vol. 174. – P. 819–837.
 18. *Oshtrakh, M. I.* Applications of Mössbauer spectroscopy in biomedical research / M. I. Oshtrakh // *Cell Biochem. Biophys.* – 2019. – Vol. 77. – P. 15–32.
 19. *Kamnev, A. A.* Bioanalytical applications of Mössbauer spectroscopy / A. A. Kamnev, A. V. Tugarova // *Russ. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 90. – P. 1415–1453.
 20. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: new possibilities in biomedical research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2009. – Vol. 924–926. – P. 20–26.
 21. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: an increase of analytical possibilities in biomedical research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2009. – Vol. 281. – P. 63–67.
 22. Possibilities of mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in studying small variations in ^{57}Fe hyperfine parameters of iron-containing proteins / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.]. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2010. – Vol. 74, № 3. – P. 466–470.
 23. Biomedical application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: revealing of small variations / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder [et al.] // *Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 24. – P. 593–599.

24. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the study of iron-containing proteins and model compounds / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, O. B. Milder [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 79. – P. 777–783.
25. The ^{57}Fe hyperfine interactions in the life sciences: application of Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the study of iron-containing biomolecules and pharmaceutical compounds / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – Vol. 309. – P. 317–332.
26. ^{57}Fe quadrupole splitting and isomer shift in various oxyhemoglobins: study using Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. L. Berkovsky, A. Kumar [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2010. – Vol. 197. – P. 301–307.
27. Heme iron state in various oxyhemoglobins probed using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. L. Berkovsky, A. Kumar [et al.] // *BioMetals*. – 2011. – Vol. 24. – P. 501–512.
28. Characterization of monomeric soybean leghemoglobin using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. Kumar, I. V. Alenkina [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 431–438.
29. Hyperfine interactions in soybean and lupin oxy-leghemoglobins studied using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. Kumar, I. V. Alenkina, A. P. Zakharova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2015. – Vol. 230. – P. 131–139.
30. *Kumar, A.* Analysis of the features of the Mossbauer spectra of soy leghemoglobin A in oxy- and deoxy-forms in relation to the protein structure / A. Kumar, A. P. Zakharova, I. V. Alenkina [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2015. – Vol. 79, № 8. – P. 1172–1177.
31. *Alenkina, I. V.* Comparative analysis of the heme iron electronic structure and stereochemistry in tetrameric rabbit hemoglobin and monomeric soybean leghemoglobin a using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / I. V. Alenkina, A. Kumar, A. L. Berkovsky // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 191. – P. 547–557.
32. Structural variations of the iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutically important models: a comparative study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, S. M. Dubiel [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2011. – Vol. 993. – P. 287–291.
33. Comparative study of the iron cores in human liver ferritin, its pharmaceutical models and ferritin in chicken liver and spleen tissues using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / I. V. Alenkina, M. I. Oshtrakh, Yu. V. Klepova [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 100. – P. 88–93.
34. *Alenkina, I. V.* Comparative study of nanosized iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutically important models maltofer® and ferrum lek using mössbauer spectroscopy / I. V. Alenkina, M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin [et al.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2013. – Vol. 77, № 6. – P. 818–823.
35. Anomalous Mössbauer line broadening for nanosized hydrous ferric oxide cores in ferritin and its pharmaceutical analogue Ferrum Lek in the temperature range 295–90 K / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, E. Kuzmann [et al.] // *J. Nanopart. – Res.* 2014. – Vol. 16. – P. 2363.
36. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance studies of human liver ferritin, Ferrum Lek and Maltofer® / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. Kuzmann [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 130. – P. 24–36.

37. Evaluation of the Debye temperature for iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutical analogue, Ferrum Lek, using Mössbauer spectroscopy / S. M. Dubiel, J. Cieślak, I. V. Alenkina [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2014. – Vol. 140. – P. 89–93.
38. *Oshtrakh, M. I.* The ^{57}Fe hyperfine interactions in human liver ferritin and its iron-polymaltose analogues: the heterogeneous iron core model / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, V. A. Semionkin // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237,145.
39. Different ^{57}Fe microenvironments in the nanosized iron cores in human liver ferritin and its pharmaceutical analogues on the basis of temperature dependent Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, Z. Klencsár [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2017. – Vol. 172. – P. 14–24.
40. Characterization of the iron core in Ferrifol®, a pharmaceutical analogue of ferritin, using Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements / I. V. Alenkina, I. Felner, E. Kuzmann [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2019. – Vol.1183. – P. 281–286.
41. Structural and magnetic study of the iron cores in iron(III)-polymaltose pharmaceutical ferritin analogue Ferrifol® / I. V. Alenkina, Kis V. Kovacs, I. Felner [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2020. – Vol. 213, 1112020.
42. Mössbauer spectroscopy of the iron cores in human liver ferritin, ferritin in normal human spleen and ferritin in spleen from patient with primary myelofibrosis: preliminary results of comparative analysis / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // *Biometals.* – 2013. – Vol. 26. – P. 229–239.
43. Differences of the ^{57}Fe hyperfine parameters in both oxyhemoglobin and spleen from normal human and patient with primary myelofibrosis / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2013. – Vol. 222. – P. 55–60.
44. The ^{57}Fe hyperfine interactions in iron storage proteins in liver and spleen tissues from normal human and two patients with mantle cell lymphoma and acute myeloid leukemia: a Mössbauer effect study / M. I. Oshtrakh, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2015. – Vol. 230. – P. 123–130.
45. *Felner, I.* Peculiar magnetic observations in pathological human liver / I. Felner, I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov // *J. Mag. Mag. Mat.* – 2016. – Vol. 399. – P. 118–122.
46. Spleen tissues from patients with lymphoma: magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov, T. S. Konstantinova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2018. – Vol. 239(5).
47. The iron state in spleen and liver tissues from patients with hematological malignancies studied using magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy. *Cell Biochem* / I. V. Alenkina, A. V. Vinogradov, I. Felner [et al.] // *Biophys.* – 2019. – Vol. 77. – P. 33–46.
48. Study of vitamins and dietary supplements containing ferrous fumarate and ferrous sulfate using Mössbauer spectroscopy. In: *Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2010”* / M. I. Oshtrakh, E. G. Novikov, S. M. Dubiel [et al.] // M. Miglierini, AIP Conference Proceedings, Melville, New York. – 2010. – Vol. 1258. – P. 75–81.
49. Variations of ^{57}Fe hyperfine parameters in medicaments containing ferrous fumarate and ferrous sulfate / M. I. Oshtrakh, E. G. Novikov, S. M. Dubiel [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2010. – Vol. 197. – P. 287–294.
50. Comparative study of Ascofer® and ferrous gluconate using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. G. Novikov, S. M. Dubiel [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 451–457.
51. Magnetic fluid: comparative study of nanosized Fe_3O_4 and Fe_3O_4 suspended in Copaiba oil using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. F. R. Rodriguez, V. A. Semionkin [et al.] // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2010. – Vol. 217.

52. Comparative study of iron oxide nanoparticles as prepared and dispersed in Copaiba oil using Mössbauer spectroscopy with low and high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. Šepelák, A. F. R. Rodriguez [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. – 2013. – Vol. 100. – P. 94–100.
53. Magnetite nanoparticles as-prepared and dispersed in Copaiba oil: study using magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, A. S. Semenova [et al.] // Hyperfine Interact. – 2013. – Vol. 219. – P. 19–24.
54. Study of maghemite nanoparticles as prepared and coated with DMSA using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, V. A. Semionkin [et al.] // Hyperfine Interact. – 2014. – Vol. 226. – P. 123–130.
55. Study of iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, V. Šepelák [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. – 2016. – Vol. 152. – P. 666–679.
56. Magnetic properties of iron oxide-based nanoparticles: study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution and magnetization measurements / M. V. Ushakov, M. I. Oshtrakh, I. Felner [et al.] // J. Mag. Mag. Mat. – 2017. – Vol. 431. – P. 46–48.
57. Effect of iron oxide nanoparticles functionalization by citrate analyzed using Mössbauer spectroscopy / M. V. Ushakov, M. H. Sousa, P. C. Morais [et al.] // Hyperfine Interact. – 2020. – Vol. 241(27).
58. Iron environment non-equivalence in both octahedral and tetrahedral sites in NiFe₂O₄ nanoparticles: study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. In: Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2012” / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, B. Senthilkumar [et al.] // AIP Conference Proceedings, Melville, New York. – 2012. – Vol. 1489. – P. 115–122.
59. Study of NiFe₂O₄ nanoparticles using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, B. Senthilkumar [et al.] // Hyperfine Interact. – 2013. – Vol. 219 – P. 7–12.
60. Oshtrakh M.I. Mössbauer spectroscopy of NiFe₂O₄ nanoparticles: the effect of Ni²⁺ in the Fe³⁺ local microenvironment in both tetrahedral and octahedral sites / M. V. Ushakov, B. Senthilkumar, R. Kalai Selvan [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 202. – P. 159–168.
61. The milling effect on nickel ferrite particles studied using magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / M. V. Ushakov, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin [et al.] // Hyperfine Interact. – 2018. – Vol. 239(4).
62. Mössbauer study of FINEMET with different permeability / E. Kuzmann, S. Stichleutner, A. Sápi [et al.] // Hyperfine Interact. – 2013. – Vol. 219. – P. 63–67.
63. Annealed FINEMET ribbons: structure and magnetic anisotropy as revealed by the high velocity resolution Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, V. A. Semionkin [et al.] // Mat. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 180. – P. 66–74.
64. Zhiganova, E. V. Study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: identification of M1 and M2 sites in silicate phases / E. V. Zhiganova, V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh // Phys. Stat. Sol. a. – 2007. – Vol. 204. – P. 1185–1191.
65. Determination of quadrupole splitting for ⁵⁷Fe in M1 and M2 sites of both olivine and pyroxene in ordinary chondrites using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky [et al.] // Hyperfine Interact. – 2007. – Vol. 177. – P. 65–71.

66. Study of hyperfine interactions in carbonaceous chondrite Isheyev (CH/CB) using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, K. A. Uymina [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2007. – Vol. 177. – P. 73–79.
67. *Grokhovsky, V. I.* Mössbauer spectroscopy with high speed resolution in the study of meteorites / V. I. Grokhovsky, E. V. Zhiganova, M. Yu. Larionov [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. Vol. 105, № 2. – P. 189–200.
68. *Petrova, E. V.* Hyperfine interactions in metal extracted from ordinary chondrite Tsarev L5: a study using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh, Grokhovsky V. I. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 1790–1795.
69. *Oshtrakh, M. I.* A study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high-velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Meteoritics & Planetary Sci.* – 2008. – Vol. 43. – P. 941–958.
70. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution in the study of iron-bearing minerals in meteorites / V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova [et al.] // *Eur. J. Mineral.* – 2009. – Vol. 21. – P. 51–63.
71. Iron-nickel alloy from iron meteorite Chinga studied using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, N. V. Abramova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2009. – Vol. 190. – P. 135–142.
72. ^{57}Fe hyperfine interactions in M1 and M2 sites of olivine from Omolon meteorite: study using Mössbauer spectroscopy / D. G. Patrusheva, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2010. – Vol. 197. – P. 295–300.
73. Temperature dependent high velocity resolution Mössbauer spectroscopic study of iron nickel phosphide microcrystals (rhabdites) extracted from Sikhote-Alin iron meteorite / M. I. Oshtrakh, M. Yu. Larionov, V. I. Grokhovsky [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2011. – Vol. 509. – P. 1781–1784.
74. Study of rhabdite (iron nickel phosphide) microcrystals extracted from Sikhote-Alin iron meteorite by magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, M. Yu. Larionov, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 130. – P. 373–380.
75. Study of visually different areas in the Chinga iron meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, M. V. Goryunov, V. I. Grokhovsky // *Hyperfine Interact.* – 2013. – Vol. 219. – P. 25–31.
76. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution applied for the study of meteoritic iron-bearing minerals / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, E. V. Petrova [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2013. – Vol. 1044. – P. 268–278.
77. Characterization of a Chelyabinsk LL5 meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 559–564.
78. Comparative study of Aliskerovo, Anyujskij, Sikhote-Alin and Sterlitamak iron meteorites using Mössbauer spectroscopy / M. V. Goryunov, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237(15).
79. Re-examination of Dronino iron meteorite and its weathering products using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, G. A. Yakovlev, V. I. Grokhovsky [et al.] // *Hyperfine Interact.* – 2016. – Vol. 237(42).
80. Iron sulfide (troilite) inclusion extracted from Sikhote-Alin iron meteorite: composition, structure and magnetic properties / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 174. – P. 100–111.

81. Iron meteorites and their weathering products: Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution of the iron-bearing minerals / M. V. Goryunov, G. A. Yakovlev, A. V. Chukin [et al.] // *Eur. J. Mineral.* – 2016. – Vol. 28. – P. 601–610.
82. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2017. – Vol. 172. – P. 65–76.
83. *Maksimova, A. A.* The Fe²⁺ occupancies in the silicates M1 and M2 sites in chelyabinsk LL5 meteorite determined using xrd and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, V. A. Semionkin [et al.] // *Изв. РАН, Сер. физ.* – 2017. – Vol. 81(7). – P. 933–938.
84. Annama H chondrite – mineralogy, physical properties, cosmic ray exposure, and parent body history / T. Kohout, J. Haloda, P. Halodová [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2017. – Vol. 52. – P. 1525–1541.
85. Characterization of Northwest Africa 6286 and 7857 ordinary chondrites using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2018. – Vol. 192. – P. 275–284.
86. Study of metallic Fe-Ni-Co alloy and stony part isolated from Seymchan meteorite using X-ray diffraction, magnetization measurement and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol. 1174. – P. 112–121.
87. Spinel in meteorites: observation using Mössbauer spectroscopy // A. A. Maksimova, A. V. Chukin, I. Felner [et al.] // *Minerals.* – 2019. 9(1): 42.
88. *Maksimova, A. A.* Ordinary chondrites: what can we learn using Mössbauer spectroscopy? / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // *J. Mol. Struct.* – 2019. – Vol. 1186. – P. 104–117.
89. *Variability* of Chelyabinsk meteoroid stones studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2019. – Vol. 219. – P. 206–224.
90. Characterization of the matrix and fusion crust of the recent meteorite fall Ozerki L6 / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2020. – Vol. 55. – P. 231–244.
91. The interior and the fusion crust in Sariçiçek howardite: study using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, O. Unsalan, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2020. – Vol. 228. – P. 117819.
92. Fe²⁺ partitioning between the M1 and M2 sites in silicate crystals in some stony and stony-iron meteorites studied using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2020. – Vol. 1216. – P. 128391.
93. Characterization of Kemer L4 meteorite using Raman spectroscopy, X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy.* – 2020. – Vol. 242. – P. 118723.
94. Study of Bursa L6 ordinary chondrite by X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // *Meteorit. & Planet. Sci.* – 2020. – Vol. 55. – P. 2780–2793.
95. Bjurböle L/LL4 ordinary chondrite properties studied by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy A. A. Maksimova,

- E. V. Petrova, A. V. Chukin [et al.] // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. – 2021. – Vol. 248. – P. 119196.
96. *Dubiel, S. M.* Effect of time and storing conditions on iron forms in ferrous gluconate and Ascofer® / S. M. Dubiel, J. Cieslak, R. Gozdyra // J. Mol. Struct. – 2011. – Vol. 991. – P. 171–177.
97. *Szlachta, K.* Mössbauer comparative studies of the Sołtmany (L6), Chelyabinsk (LL5) and Grzempach (H5) meteorites / K. Szlachta, M. Woźniak, J. Gałązka-Friedman // Acta Soc. Metheor. Pol. – 2014. – Vol. 5. – P. 115–120 (in Polish).
98. *Ushakov, M. V.* Ushakov V. A., Semionkin V. A., Novikov E. G. Two-level Mössbauer accumulation unit. Patent RU 202685, 2021.
99. SpectrumViewer 2.0.1: [Electronic resource]. URL: <https://community.chocolatey.org/packages/spectrumviewer>
100. MossbauerLab: [Electronic resource]. URL: <https://github.com/MossbauerLab>.
101. Unusual temperature dependencies of Mössbauer parameters of the nanosized iron cores in ferritin and its pharmaceutical analogues / I. V. Alenkina, E. Kuzmann, I. Felner [et al.] // Hyperfine Interact. – 2021. – Vol. 242(9).
102. Testing of the iron state in outdated pharmaceuticals using Mössbauer spectroscopy / D. V. Belyaev, V. S. Moskvitin, I. V. Alenkina [et al.] // Hyperfine Interact. – 2021. – Vol. 242(39).
103. On the nature of the magnetostructural phase transition in $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ / S. P. Naumov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev [et al.] // J. Alloys Comp. – 2022. – Vol. 893. – P. 162198.
104. X-ray diffraction, magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy of MgFe_2O_4 nanoparticles / M. V. Ushakov, V. D. Nithya, N. Rajeesh Kumar [et al.] // J. Alloys Comp. – 2022. – Vol. 912. – P. 165125.
105. Change in magnetic anisotropy at the surface and in the bulk of FINEMET induced by swift heavy ion irradiation / E. Kuzmann, S. Stichleutner, L. Machala [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12: 1962.
106. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution in the studies of nanomaterials / I. V. Alenkina, M. V. Ushakov, P. C. Morais [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12(21):3748.
107. *Oshtrakh, M. I.* Comparison of the ^{57}Fe hyperfine parameters for iron-bearing phases in some undifferentiated and differentiated meteorites / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova // Hyperfine Interact. – 2021. – Vol. 242(16).
108. *Maksimova, A. A.* Applications of Mössbauer spectroscopy in meteoritical and planetary science, Part I: undifferentiated meteorites / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // Minerals. – 2021. – Vol. 11(612).
109. *Maksimova, A. A.* Applications of Mössbauer spectroscopy in meteoritical and planetary science, Part II: differentiated meteorites, Moon and Mars / A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, M. I. Oshtrakh // Minerals. – 2021. – Vol. 11(614).
110. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of impactite from Jänisjärvi astrobleme / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, D. A. Zamyatin [et al.] // Hyperfine Interact. – 2021. – Vol. 242(18).
111. Impact melt rock from Jänisjärvi astrobleme: study of the iron-bearing phases using Raman spectroscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, D. A. Zamiatina, D. A. Zamyatin [et al.] // Meteorit. & Planet. Sci. – 2022. – Vol. 57. – P. 912–925.

112. *Oshtrakh, M. I.* Testing of the velocity driving system in Mössbauer spectrometers using reference absorbers / *M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin* // *Hyperfine Interact.* – 2021. – Vol. 242(28).