

ЭКОЛОГИЯ

СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЖИВОМ ВЕЩЕСТВЕ

В.Ф. Бабанин¹, А.А. Залуцкий¹, Н.В. Михалева²,
Д.Э. Пухов¹, Г.Г. Омелянюк³

¹ Ярославский государственный технический университет
Московский пр., 98, Ярославль, Россия, 150023

² Российский федеральный центр судебной экспертизы при Минюсте России
Хохловский пер., д. 13/2, Москва, Россия, 109028

³ Экологический факультет
Российский университет дружбы народов
Подольское ш., 8/5, Москва, Россия, 113093

Совместное применение методов мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений позволило определить формы и магнитный характер соединений железа в образцах бактериального, животного и растительного происхождения.

Ключевые слова: Мессбауэровская спектроскопия, магнитные свойства, суперпарамагнетик, кластеры, наночастицы, живое вещество.

Под живым веществом, следуя В.В. Вернадскому и Б.Б. Полюнову, мы подразумеваем вещества, под действием которых происходит миграция химических элементов на земной поверхности и в биосфере в целом или в среде. Живое вещество чутко реагирует на изменения условий, в которых оно живет и развивается [7].

Железо, как незаменимый биометалл, играет важную роль в природе целом [1; 9; 10; 12; 13] и в почве в частности [15—17]. В растениях оно участвует в анаболических процессах, например, в синтезе хлорофилла. У животных оно транспортируется от железозапасающих органов к кроветворным [1]. Железо выполняет каталитические функции, входя в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Белки (их более 2000) имеют в качестве активного центра железо в виде отдельного атома, либо в виде кластеров — димеров, три-, тетрамеров или мицелл [4]. По виду функции выделяют белки, участвующие в транспорте и фиксации кислорода, а также в переносе (сидерофоры) и накоплении атомов железа (ферритин). Структурная организация белков и их функции связаны, в свою очередь, с электронными свойствами атомов железа [1; 4]. По-

этому перед исследователями роли железа в жизненно важных процессах всего живого стоят следующие задачи:

- установление спиновой структуры хелатного узла и изучение влияния структуры белка и окружения на электронное состояние атома железа;
- установление (для хелатообразующих белков) строения и размеров кластеров;
- изучение стадий транспорта и накопления железа.

Объекты и методы исследования. Объектами наших исследований были живые вещества растений, микроорганизмов, насекомых, тканей птиц и животных. Выбор объектов можно обосновать следующими причинами:

- доступность растительных, животных и других объектов, возможность накопления статистических данных при многократных измерениях исходных препаратов и обработанных различными способами;
- относительная дороговизна процедуры выделения, например, из растений чистых комплексов типа оксидаз и других молекул;
- дороговизна и часто неадекватность синтезированных моделей природным комплексам.

В этой работе использованы широкоприменяемые в магнетохимии методы: ядерный гамма-резонанс (синонимы мессбауровская спектроскопия, ЯГРС, ЯГР на ^{57}Fe) и магнитометрия методом Фарадея. Принципы работы и интерпретация методов подробно описаны в [2; 3; 8].

Основные достоинства этих методов:

- возможность измерения спектров ЯГР и магнитных параметров живого железосодержащего вещества, не нарушенного в химическом отношении;
- селективность методов на железо.

Для исследования электронного строения органических комплексов лишь в принципе применимы все существующие спектральные методы от ЭПР и ИК до ЯГРС. Однако на практике встает ряд проблем. Самая сложная — сильное разбавление атомов железа в органической матрице. Содержание этого элемента находится в среднем в пределах 0,1—0,2 г на 1 кг сухого вещества. ЯГРС на ^{57}Fe и магнитометрия в ряду перечисленных методов оказываются в наиболее выгодном положении, например, для установления спиновой структуры атомов железа, определяющей функциональную роль железа и белка в целом. С помощью ЯГРС мы регистрируем только атомы ^{57}Fe , другие элементы не являются помехой. ЯГРС и метод Фарадея, который «видит» все изотопы железа, оказываются взаимодополняющими и уменьшают число проблем, вызванных незначительным содержанием железа в растениях.

Целью нашей работы было получение информации о состоянии атомов не в мономолекулярных соединениях, выделенных из растений или в модельных комплексах, а в живом веществе в целом.

Получение мессбауровских и магнитных данных живого вещества, не нарушенного в химическом отношении, дает возможность иметь наиболее достоверную информацию о состоянии железа в любом биологическом объекте. Важным

обстоятельством является то, что живые вещества, в том числе растения и животные организмы, в сухом виде на 50% и более состоят из белков и железосодержащих комплексов. Под состоянием железа будем понимать валентность, спиновую конфигурацию атомов в кластерах или железосодержащих центральных ядрах молекул.

Основные результаты. Связь магнитных параметров с особенностями структуры и функциональными свойствами даже чистых соединений, выделенных из живого вещества и модельных мономолекулярных веществ, в большинстве случаев сложна и часто трудно поддается интерпретации [1—4].

Детальное истолкование магнитных данных по живому веществу практически труднодостижимо (табл.). Однако эти данные информативны прежде всего в двух аспектах. Во-первых, они дают возможность искать феноменологические закономерности магнетизма живого вещества и качественно оценивать влияние различных воздействий на препараты, например, отжига или гидротермальной обработки; во-вторых, позволяют диагностировать наличие в растениях магнитоупорядоченных соединений, а также относить их к конкретному типу магнетиков.

Таблица

Удельная магнитная восприимчивость (χ^∞) и намагниченность насыщения исходных объектов и подвергнутых различной термической обработке (σ_s)

Вид обработки	Воздушно-сухие препараты		Гидротермальная обработка или нагрев свыше 100 °С в течение одного часа		Отжиг на воздухе, 450—500 °С, 1,5 ч		Магнитная фракция из отожженных препаратов	
	$\chi_\infty 10^{-6}$ см ³ /г	$\sigma_s, 10^{-3}$ Гс·см ³ /г	$\chi_\infty 10^{-6}$ см ³ /г	$\sigma_s, 10^{-3}$ Гс·см ³ /г	$\chi_\infty 10^{-6}$ см ³ /г	$\sigma_s, 10^{-3}$ Гс·см ³ /г	$\chi_\infty 10^{-6}$ см ³ /г	$\sigma_s, 10^{-3}$ Гс·см ³ /г
Живое вещество								
Аир, корень	-0,27	0,82	-0,36	1,41	—	—	—	—
Боярышник, лист	-0,19	0,98	-0,22	1,32	—	—	—	—
Береза, лист	-0,04	1,39	-0,24	1,42	3,08	50,08	—	12,3
Банан	-0,43	0,77	—	—	3,49	53,06	—	—
Дудник, лист	-0,30	0,39	-0,45	1,34	—	—	—	—
Желток	-0,52	0,13	-0,38	0,49	—	—	—	—
Зверобой, лист	-0,29	0,79	-0,46	1,35	—	—	—	—
Ива, лист	-0,27	1,36	-0,31	1,86	—	—	—	20,10
Колорадский жук	-0,16	1,34	—	—	5,44	80,1	—	2,02
Крапива, лист	-0,34	2,05	—	—	0,81	12,8	—	22,300
Лапчатка, лист	-0,31	0,23	-0,39	0,68	—	—	—	—
Мята перечная, лист	-0,25	1,10	-0,22	2,00	5,44	81	—	18,6
Мотыльки	-0,55	3,02	—	—	—	—	—	—
Мясо (говядина)	-0,10	3,62	—	—	14,4	258	—	—
Слепни	-0,32	2,02	—	—	4,63	15,22	—	—
Осот полевой	—	—	-0,23	0,67	—	—	—	—
Печень	-0,48	0,59	-0,29	1,10	1,22	11,07	—	—
Сельдерей, лист	-0,28	1,13	-0,42	1,67	—	—	—	12,30

Измерения магнитных свойств живого вещества методом Фарадея [5; 6] показали, что в случае вещества с малым содержанием железа в растениях или тканях насекомых и животных удельная магнитная восприимчивость χ может быть представлена как сумма: $\chi = \sum c_i \chi_i$, где c_i — массовая доля i -го компонента,

χ_i — его магнитная восприимчивость. Можно условно выделить три вклада в величину удельной магнитной восприимчивости (χ) вещества:

1) диамагнитный вклад в магнитную восприимчивость $\chi_d = \sum C_{di} \chi_{di}$, где суммирование ведется по всем диамагнитным составляющим образца;

2) χ_p — аналогичная сумма вкладов всех парамагнитных составляющих;

3) χ_f — вклад, связанный с наличием магнитоупорядоченных компонентов.

Таким образом, $\chi = \chi_d + \chi_p + \chi_f$. Простой физический смысл имеет рассмотрение восприимчивости как суммы $\chi = \chi_\infty + \chi_f$, где χ_∞ — не зависящий от напряженности магнитного поля H вклад, величина которого определяется совокупностью диа- и парамагнитных составляющих вещества [3]; $\chi_f = \chi_f(H)$ — вклад, обусловленный магнитоупорядоченными соединениями. При малом содержании магнитоупорядоченной составляющей χ имеет вид суммы $\chi = \chi_\infty + \sigma_{si}/H$, где σ_{si} — намагниченность насыщения i -го компонента, H — магнитное поле, в которое помещен образец.

По зависимости $\chi = \chi(1/H)$ в достаточно большом диапазоне видим, что эта функция линейна (рис. 1). Из графика методом экстраполяции получаем χ_∞ (отрезок, отсекаемый на оси ординат), а по величине тангенса угла наклона прямой находим σ_s , значения этих параметров для живого вещества приведены в табл. 1. Из результатов видно, что χ_∞ отрицательна, т.е. вещества диамагнитны, а по наклону графика можно судить, что исследованные объекты имеют в своем составе магнитоупорядоченные соединения железа; их удельная намагниченность насыщения σ_s достигает значений $(1,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$ (Гс · см³)/г. Мессбауэровские спектры тех же объектов при комнатной температуре представляют собой парамагнитный дублет с усредненными параметрами: изомерного сдвига (δ) = $0,58 \pm 0,06$ мм/с, квадрупольного расщепления (Δ) = $0,63 \pm 0,06$ мм/с (рис. 2). Эти значения δ и Δ соответствуют Fe(III) в высокоспиновом состоянии с $S^x = 5/2$ [8]. Сверхтонкая структура (СТС) спектров в пределах погрешности эксперимента ЯГР не наблюдается, что указывает на отсутствие в образце магнитоупорядоченной составляющей [4; 8].

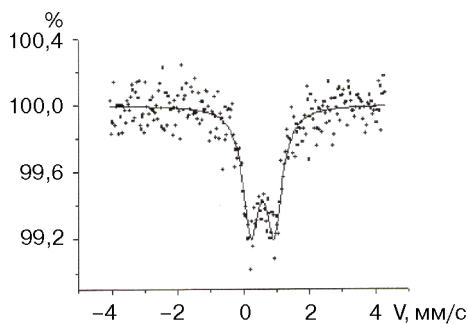


Рис. 1. Спектр ЯГР календулы при 300 К в отсутствие внешнего магнитного поля (магнитное поле Земли недостаточно для расщепления энергетических уровней ядер ⁵⁷Fe)

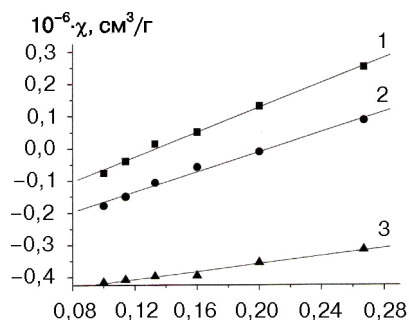


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости живого вещества на примере чабреца (1), клюквы (2), печени крупного рогатого скота (3). Температура измерений 300 К

На первый взгляд кажется, что получены противоречивые или даже взаимоисключающие данные о состоянии ионов железа в одном и том же веществе (см. табл., рис. 1, 2): по данным ЯГР отсутствие, а по результатам магнитометрии наличие магнитного упорядочения в веществе. Но это не так, противоречивые экспериментальные результаты как раз и дают в этом случае разносторонние сведения о состоянии атомов железа в одном и том же веществе в целом. Приведем вначале возможное объяснение диамагнетизма железосодержащего живого вещества при наличии в нем высокоспиновых ионов железа, а затем условия появления СТС в спектрах ЯГРС [1; 4; 8].

В природе распространены органические комплексы Fe(III), характеризующиеся сильным обменным взаимодействием, магнитных моментов атома Fe, приводящем к антиферромагнитному спариванию ионов железа [2; 4]. Уменьшение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$, приходящегося на один атом железа, как раз и объясняется антиферромагнитным упорядочением спинов атомов железа, возникающим при спин-спиновом взаимодействии ионов со спином $5/2$, например в ди- или тетраметрах, т.е. в линейных кластерах, например, в виде димера Fe(III)–O–Fe(III), где два иона антиферромагнитно спарены [4]. Таким образом, антиферромагнитное спаривание высокоспиновых атомов железа автоматически уменьшает их вклад в χ_p и, следовательно, увеличивает долю χ_d в составе $\chi_\infty = \chi_p + \chi_d$, что в итоге и создает более отрицательную χ_∞ (см. табл.). Кроме того, в состав живого вещества входит глобулярный белок ферритин [1; 4], поэтому нужно будет учесть, что ядро ферритина содержит до 4500 атомов Fe(III), упакованных в кристаллическую решетку антиферромагнитного ферригидрита $(2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \text{Fe OOH}$. Это также ведет к «расходу» парамагнитных атомов Fe(III) и уменьшению их вклада в компоненту удельной магнитной восприимчивости χ_p и, следовательно, к увеличению отрицательной части χ_∞ .

Спектры ЯГР живого вещества, ферритина, полученные при температуре около 290 К, представляют собой дублет со значениям, близкими δ и Δ живого вещества (рис. 1, 3). Их магнитные параметры χ_∞ и σ_s лежат в близких областях значений (см. табл.). Эти факты дают возможность утверждать, что железо в живых веществах представлено одним и тем же соединением, а именно ферригидритом — самым распространенным в биосфере гидроксидом железа.

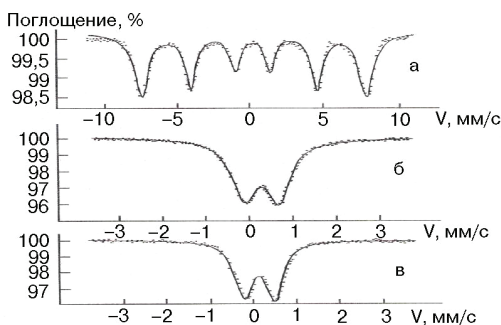


Рис. 3. Спектры ядерного гамма-резонанса ферритина [1] при разных температурах:

а — 80 К; б — 77 К; в — 300 К

Зануление магнитного поля на ядре ^{57}Fe , т.е. отсутствие СТС происходит при условии $KV \leq kT$. В этом соотношении слева стоит энергия анизотропии частицы (где K — константа анизотропии, V — объем частицы), справа — энергия теплового движения частицы (где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура) [2; 3]. При обратном направлении знака неравенства $KV > kT$ сверхтонкая структура ферромагнетика в спектре ЯГР восстанавливается.

Отсутствие СТС в спектрах ЯГР живого вещества может быть объяснено двумя причинами:

1) недостаточным количеством магнитоупорядоченного вещества, поэтому интенсивность СТС ниже погрешности измерения метода ЯГРС;

2) частицы гидроксида находятся в супермагнитном состоянии.

Суперпарамагнетизм — квазипарамагнитное поведение веществ, включающих наноразмерные ферро- или ферримагнитные частицы, слабо взаимодействующие друг с другом. Направление намагниченности этих частиц из-за тепловых флуктуаций быстро изменяется, в результате чего магнитное поле на ядре ^{57}Fe обращается в ноль и СТС в спектрах ЯГР исчезает.

Таким образом, перевод вещества, состоящего из наночастиц ферритидрита, можно осуществить изменением значений KV и kT (из парамагнитного или суперпарамагнитного состояния в магнитоупорядоченное или из магнитоупорядоченного в парамагнитное). Такой перевод можно осуществлять двояко: изменением KV при неизменной температуре или изменением температуры при постоянном значении KV (см. рис. 3). При высоких температурах в спектре наблюдается лишь квадрупольный дублет (см. рис. 1, 3б, в) значения его δ и Δ приведены выше. При понижении температуры в спектре появляется СТС. При температуре ~ 40 К спектр представляет собой суперпозицию дублета и секстета. Ниже 10 К в спектре присутствует только магнитная СТС (см. рис. 3а). Этот результат ЯГР объясняет свойства глобул феррититина на основе явления суперпарамагнетизма, когда магнитный момент всего ядра частицы, которая находится в магнитоупорядоченном состоянии, флуктуирует как единое целое. Понижение температуры приводит к восстановлению магнитного порядка внутри наночастиц, в результате чего и возникает СТС. Таким образом, исходя из полученных результатов (см. табл. и рис. 1) можно заключить, что к известным экспериментальным критериям суперпарамагнетизма, основанным на температурно-полевых измерениях намагниченности вещества [11], можно добавить менее затратный способ диагностики суперпарамагнетизма. В чем заключается существо подхода? Этот критерий базируется на совместных результатах, полученных при комнатной температуре методами ЯГР и магнитометрии. После получения спектров ЯГР спектр не содержит СТС и представляет собой парамагнитный дублет, характерный для ионов железа со спином $5/2$. Этот дублет может быть обусловлен магниторазбавленными ионами Fe(III) или наночастицами, находящимися в супермагнитном состоянии [8]. Для выбора конкретного варианта из двух предполагаемых мы провели полевые измерения χ и построили графики зависимости χ от $1/H$ (см. рис. 2). В результате установили, что при значении наложенного магнитного поля, превышающего не-

которую величину $H_{кр}$, наблюдается линейная зависимость χ ($1/H$), что свидетельствует (как и СТС в спектрах ЯГР) о восстановлении магнитного порядка внутри наноразмерных частиц [3]. В результате этого в них осуществлен переход наночастиц соединений железа из парамагнитного состояния в состояние индуцированного суперпарамагнетизма.

В литературе [11; 13] описаны живые вещества, содержащие биогенный магнетит. Роль включений оксидов и гидроксидов железа в живых организмах до конца не ясна. Существует несколько гипотез о том, что эти включения используются для депонирования железа, для магнитотаксиса или откладывается при патологических процессах внутри организмов. Не вдаваясь в выяснение цели накопления оксидов и гидроксидов железа в живых организмах, остановимся лишь на возможности различения биогенных магнетита и гидроксидов типа ферригидрита; т.е. на возможности идентификации продуктов биоминерализации железа. В макроспических телах эта задача решается просто с помощью широко распространенных методов. Однако они практически не применимы из-за содержания железа и равномерности распределения этих микровключений по живому веществу. Приемы концентрирования соединений требуют нарушения естественного состояния атомов железа и часто приводят к растворению микро- или наночастиц, которые мы выделяем из общей массы, чтобы идентифицировать минералы. Для решения возникшей проблемы воспользуемся сведениями из физико-химии твердого тела о превращениях магнетита и гидроксидов железа после нагревания. Магнетит после нагревания вплоть до 500 °С и охлаждения практически не теряет своих магнитных свойств: восприимчивости и σ_s . Нагревание гидроксидов на воздухе, напротив приводит к их обезвоживанию, если $t > 100$ °С. Конечным продуктом дегидратации всех разновидностей гидроксида трехвалентного железа при температуре выше 100 °С является гематит α -Fe₂O₃. Гидроксиды железа — это парамагнетики или антиферромагнетики; гематит также антиферромагнетик при температуре ниже температуры Морина $T_M = 263$ К, а при $T > T_M$ гематит — слабый ферромагнетик. Поэтому отжиг, сопровождаемый переходом гидроксида в гематит, должен приводить к росту σ_s . Этот факт мы использовали для идентификации минерала, ответственного за σ_s , во многих препаратах. Для этого проводили гидротермальную обработку при температуре 120 °С в течение 5—50 часов и ступенчатый отжиг от 100 до 800 °С.

Отжиг проводили двумя способами:

- 1) на всех ступенях 150, 200, 250 °С и т.д. используется одна и та же проба — он именуется как последовательный отжиг (рис. 4);
- 2) параллельный отжиг — на каждой ступени отжигается новый препарат одного и того же вещества. Результаты представлены в табл. и рис. 2; 4.

По окончании отжига определяли плотный остаток в каждой точке отжига (см. рис. 4, 1в и 2в). Плотный остаток определен с целью рассеяния убеждения скептиков в том, что рост χ_∞ обусловлен не сгоранием органического вещества, а топохимическим превращением $Fe\ OOH \rightarrow Fe_2O_3$.

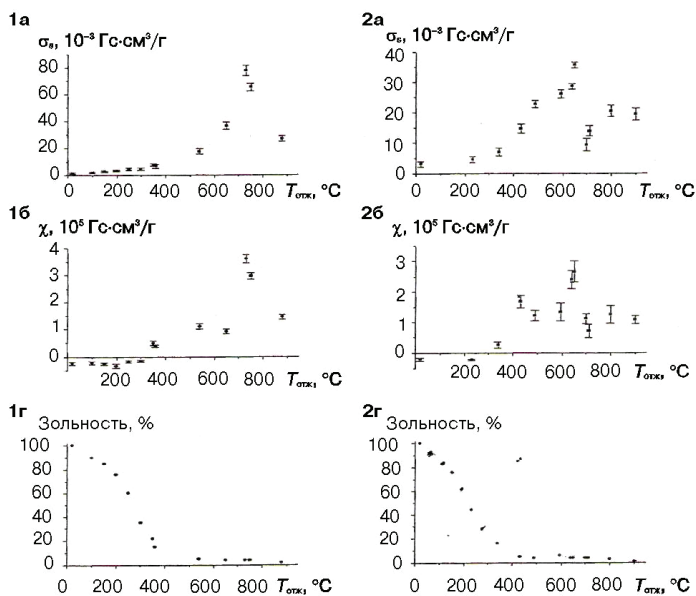


Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности насыщения σ_s , удельной магнитной восприимчивости χ и массы плотного остатка от температуры отжига растений:

1 — чабрец; 2 — лавровый лист

На начальном участке 150—250 °С (пока еще при слабом испарении летучих компонент органического вещества) σ_s выросла от $1,83 \cdot 10^{-3}$ Гс · см³/г до $30,21 \cdot 10^{-3}$ Гс · см³/г, количество плотного остатка уменьшилось всего лишь в 3 раза, а χ_∞ поменяла знак, т.е. мы наблюдаем топохимическую реакцию с переходом антиферромагнетик — ферримагнетик. Отжиг свежих образцов при температурах > 300 °С ведет к интенсивному увеличению σ_s до $80 \cdot 10^{-3}$ Гс · см³/г (см. рис. 4).

Основные выводы

1. Железо в живых веществах находится в основном в виде трехвалентных ионов в высокоспиновом состоянии $S = \frac{5}{2}$ в шестерной координации.

2. Значительная часть железа представлена суперпарамагнитными частицами гидроксида железа, который при обезвоживании при $t > 100$ °С трансформируется в слабый ферримагнетик α Fe₂O₃. Нагрев до 450—700 °С сопровождается образованием магнетита.

3. Учитывая многократное поступление живого вещества в почвы за три миллиарда лет существования жизни на Земле [7], а также данные по ЯГРС почв [15; 16] можно утверждать, что железо почв внесено живым веществом.

4. Последовательный отжиг живого вещества приводит лишь к незначительному росту χ_∞ и σ_s . Этот результат получен и ранее [15], причины этого явления до сих пор не объяснены.

5. Определение содержания различных форм железа, в которых оно присутствует в живом веществе, дает дополнительные сведения для контроля окружающей среды, а также для экспертизы синтетических и природных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неорганическая биохимия / Ред. Г.М. Эйхгорн. — М.: Мир, 1978. — Т. 1.
- [2] Карлин Р. Магнетохимия. — М.: Мир, 1989.
- [3] Ракитин Ю.В., Калинин В.Г. Введение в магнетохимию. — М.: Наука, 1980.
- [4] Суздалев И.П. Гамма-резонансная спектроскопия белков и модельных соединений. — М.: Наука, 1988.
- [5] Бабанин В.Ф., Пухов Д.Э. и др. Магнетохимическая диагностика наночастиц гидроксидов железа в биологических объектах // Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — Вып. 9. — С. 130—132.
- [6] Бабанин В.Ф., Пухов Д.Э. Изучение магнитных свойств растений // Вестник ЯГТУ. — 1999. — Вып. 2. — С. 197—200.
- [7] Перельман А.И. Геохимия ландшафта. — М.: Высшая школа, 1975.
- [8] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Ред. В.И. Гольданский, Р.Г. Габер. — М.: Мир, 1970.
- [9] Тимирязев К.А. Жизнь растения. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- [10] Петербургский А.В. Агрохимия и физиология питания растений. — М.: Россельхозиздат, 1988.
- [11] Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. Magnetic properties of nanostructured materials // Chem. Mater. — 1996. — 8. — №8. — P. 1770—1783.
- [12] Dobson P.P., Grassi Schultheiss // J. Blochem. Mol. Biol. Biophys. — 1998. — 1. — P. 247.
- [13] Биогенный магнетит и магниторецепция / Ред. Дж. Киршвинк, Д. Джонс, Б. Мак-Фадден. В 2 тт. — М.: Мир, 1989.
- [14] Карпачевский Л.О., Бабанин В.Ф. и др. Диагностика железистых почв при помощи мессбауэровской спектроскопии // Почвоведение. — 1972. — № 10. — С. 110—120.
- [15] Бабанин В.Ф. и др. Магнетизм почв. — М.-Ярославль, 1995.
- [16] Thorsten Scheel, Ludwig Haumaier et al. Properties of organic matter precipitated from acidic forest soil solutions // Organic Geochemistry. — 2008. — Vol. 39. — Issue 10.
- [17] Hanesh M., Scholger R. The influence of soil type on the magnetic susceptibility measured throughout soil profiles // Geophys. J. Int. — 2005. — 161. — P. 50—56.

STATE OF IRON IN A LIVING SUBSTANCE

V.F. Babanin¹, A.A. Zalutskii¹, N.V. Mikhaleva²,
D.E. Pukhov¹, G.G. Omeljanuk²

¹ Yaroslavl state technical university

Moskowskii pr., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

² Russian Federal Center of Forensic Science of the Ministry of Justice of Russia

Khokhlovsky side str., 13 build. 2, Moscow, Russia, 109028

³ Faculty of Ecology. Russian Peoples' Friendship University

Podolskoye schosse, 8/5, Moscow, Russia, 113095

Joint application of methods of mossbauer spectroscopy and magnetic measurings has allowed to determine shapes and magnetic character of iron compounds in samples of bacterial, animal and vegetable genesis.

Key words: mossbauer spectroscopy, magnetik properties, superparamagnetic, clusters, nanoparticles, living substance.