

И. А. Массалимов (д.т.н., проф.)^{1,2}, Р. Р. Ильясова (к.х.н., доц.)¹,
А. Г. Мустафин (д.х.н., проф., зав. каф.)¹

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ И МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

¹ Башкирский государственный университет, кафедра физической химии и химической экологии,
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: ilyasova_R@mail.ru

² Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений
Академии наук Республики Башкортостан,
лаборатория переработки минеральных ресурсов
450029, Уфа, ул. Ульяновых, 65; e-mail: ismail_mass@mail.ru

I. A. Massalimov^{1,2}, R. R. Ilyasova¹, A. G. Mustafin¹

COMPARISON OF PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES AND MECHANICALLY ACTIVATED MICRON PARTICLES OF IRON (III) OXIDES

¹ Bashkir State University

32, Zaki Validi Str., 450074, Ufa, Russia; e-mail: ilyasova_R@mail.ru

² Scientific Research Technological Institute of Herbicides and Plant Growth Regulators
of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan,
65, Ulyanovkyh Str., 450029, Ufa, Russia; e-mail: ismail_mass@mail.ru

Исследовано влияние способов активации материалов на основе оксида железа (III) на их сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II) и биологические свойства. Установлено, что в результате интенсивной механической многократной обработки на центробежной мельнице Alpine Z-160 исходного оксида железа (III) наблюдается механическая активация микрочастиц вещества с существенными значениями микродеформаций и избыточной энтальпии, размер частиц исходного образца и полученного в результате механической активации образца Fe_2O_3 составил 5 мкм. С помощью реакции химического осаждения получены наночастицы гидратированного оксида железа в форме гетита FeOOH с размером частиц 22 нм. Сравнительный анализ исходного образца оксида железа (III), частиц механически активированного образца по сорбционной активности по отношению к ионам меди (II) показал значения степени извлечения около 56% в обоих случаях. В то же время степень извлечения ионов меди (II) наночастицами гетита составила 96%. Установлено, что все виды дисперсных частиц оксида железа (III) проявляют биологическую активность в определенном интервале концентраций и дают максимальный прирост биомассы в интервале 100–500 %. Для частиц исходного микронного Fe_2O_3 максимальный эффект роста биомассы равный 50% относительно контрольного дос-

The influence of activation methods of materials based on iron (III) oxide on its sorption properties with respect to copper (II) ions and biological properties has been investigated. It was found that as a result of intensive mechanical repeated processing of the initial iron (III) oxide at the Alpine Z-160 centrifugal mill, mechanical activation of microparticles of a substance with significant values of microdeformations and excess enthalpy was observed, the particle size of the initial sample and the resulting mechanical activation of the Fe_2O_3 sample was 5 microns. Using a chemical precipitation reaction, nanoparticles of hydrated iron oxide $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the form of FeOOH goethite with a particle size of 22 nm were obtained. Comparative analysis of the initial sample of iron (III) oxide, particles of the mechanically activated sample by sorption activity with respect to copper (II) ions showed values of the degree of extraction of about 56% in both cases. At the same time, the degree of extraction of copper (II) ions by goethite nanoparticles was 96%. It has been established that all types of dispersed iron (III) oxide particles are active in a certain concentration range and give a maximum increase in biomass in the range of 100–500 %. For the particles of the initial micron hematite, the maximum effect of biomass growth equal to 50% relative to the control is achieved for a concentration of 500 mg/l. At

Дата поступления 01.07.22

тигается при его концентрации 500 мг/л. В тоже время для механически активированного образца Fe_2O_3 максимальный прирост биомассы наблюдается при 120% при концентрации в пять раз меньшей. Это означает, что активированные частицы оксида железа (III) при содержании в смеси в пять раз меньшей, обеспечивают необходимое количество молекул Fe_2O_3 на поверхности зерна. Для наногетита FeOOH максимальная величина прироста биомассы, равная 150%, достигается при концентрации вещества 100 мг/г, эти значения обеспечиваются высокой удельной поверхностью, что в свою очередь проявляется в виде активности наночастиц вещества. Таким образом, активные формы оксида железа (III) можно получать либо уменьшая размеры частиц исходного вещества до наноразмеров, либо механически активируя микронные частицы, что позволяет использовать обе формы в качестве эффективных сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов и для предпосевной обработки семян растений.

Ключевые слова: механическая активация частиц; оксид железа (III); размер частиц; сорбция; степень дисперсности.

Известно, что свойства материалов во многом зависят от размеров их частиц. При этом увеличение удельной поверхности вещества способствует увеличению поверхностной активности, более интенсивному протеканию химических реакций, физико-химических процессов и увеличивает биологическую активность. Фактор удельной поверхности в последнее время вышел на передний план в научных исследованиях в связи с развитием нанотехнологий. Все больше внимания уделяется методам получения высокодисперсных частиц и использованию для различных практических приложений в науке и промышленности их необычных свойств: повышенной химической, каталитической, биологической активностью ¹.

Такое свойство частиц, как активность, можно изменять различными способами, в частности, с помощью механической активации в различных измельчающих устройствах, таких, как дезинтегратор, вибрационные, планетарные, центробежные мельницы и др. Механическая активация твердых тел вызывает большой интерес, поскольку структурные и энергетические изменения существенно влияют на свойства механически активированных материалов ².

Другим способом активации частиц вещества является изменение его удельной поверхности, например, в результате проведения химического синтеза высокодисперсных частиц.

Интересной задачей является сравнение физико-химических и биологических свойств одного и того же вещества как в виде наночастиц, так и в активированном микронном состоянии.

the same time, for a mechanically activated sample, the maximum increase in biomass is observed at 120% at a concentration five times lower. This means that activated hematite particles at concentrations five times lower provide the required number of hematite molecules on the grain surface. For nanogetite, the maximum biomass gain of 150% is achieved at a concentration of 100 mg/g, these values are provided by the high specific surface area of the nanoparticles of the substance. Thus, it is shown that the active forms of iron (III) oxide can be obtained either by reducing the particle size to nanoscale, or by mechanically activating micron particles, which makes it possible to use both forms in practical applications as effective sorbents and for processing for pre-sowing treatment.

Key words: degree of dispersion; iron oxide (III); mechanical activation of particles; particle size; sorption.

Во время механической активации свободная энергия материала в виде частиц увеличивается за счет роста как поверхностной свободной энергии, так и энергии объемной деформации. Согласно ³ реакционная способность системы зависит от избыточной энтальпии:

$$\Delta H_{\text{мех}} = H_m^* - H_m, \quad (1)$$

где H_m^* – свободная энтальпия механически обработанного дисперсного вещества;

H_m – свободная энтальпия того же вещества в исходном основном состоянии при температуре T .

Важнейшая термодинамическая величина – избыточная свободная энтальпия ΔH является основной количественной термодинамической характеристикой таких систем, как твердые вещества с дефектами, и являются движущей силой химических процессов твердофазного синтеза и растворения в различных средах. Величину $\Delta H_{\text{мех}}$ можно определить, проводя измерения на дериватографе или дифференциальном сканирующем калориметре.

Одним из химических соединений, привлекающих пристальное внимание ученых и технологов с точки зрения использования в дисперсном состоянии является оксид железа (III). Данное вещество в связи с его доступностью, экономичностью и относительно невысокой токсичностью представляет возможность использования его дисперсных частиц для решения широкого круга задач: очистки сточных вод, применения в качестве пигментов, биосенсоров, средств доставки лекарственных препаратов и др. Вещество обладает

значительной термической и механической устойчивостью, относительно мало подвержено влиянию влаги и углекислого газа воздуха. Интересен оксид железа (III) с точки зрения биогенных свойств входящего в его состав иона железа (III), являющегося незаменимым микроэлементом, играющем важную роль в таких метаболических процессах в живых организмах, как синтез ДНК, дыхание и фотосинтез.

Изучению влияния размера частиц иона железа (III) на его физико-химические и биологические свойства посвящено большое количество публикаций. В данной работе впервые предлагается экспериментальное сравнение сорбционных и биологических свойств дисперсных микронных частиц оксида железа (III) в форме гематита Fe_2O_3 в активированном состоянии и наночастиц вещества в форме гетита – гидратированного оксида железа (III) FeOON .

Материалы и методы исследования

Для изучения свойств микронных частиц гематита использовался оксид железа (III) в форме гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – красно-коричневый порошок с массовой долей основного вещества 98.7%, производства фирмы «ООО ХимПартнеры», г. Москва. Гематит микронного размера был получен механическим измельчением исходного вещества заводского изготовления. Наночастицы гетита были получены с помощью реакции химического осаждения.

Обработка гематита с целью получения микрочастиц проводилась в центробежной мельнице Alpine Z-160 многократной обработкой пропусканием через рабочую камеру мельницы так же, как и в ⁴, максимальная скорость соударений, реализуемая на этой мельнице, составляла 300 м/с.

Размеры частиц измеряли с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALT 7101, позволяющего измерять распределение частиц по размерам в жидкой среде каждые 5 с в интервале от 10 нм до 300 мкм в режиме реального времени.

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) были измерены кривые нагревания на дериватографе Q-1500 исходного и механически обработанных образцов. Для измерения на дериватографе использовались образцы массой 200 мг, измерения проводились в интервале температур от 25 до 1000 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Ultima IV Rigaku с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Основными экспериментальными данными были углы дифракции и интегральная ширина линий. В расчетах размеров бло-

ков (области когерентного рассеяния) и микродеформаций использовалась хорошо известная общая формула ⁵:

$$\beta(2\theta) = \lambda / (D_{\text{окр}} \cdot \cos\theta) + 4\epsilon \tan\theta, \quad (2)$$

где θ – угол дифракции;

λ – длина рентгеновской волны;

$D_{\text{окр}}$ – средний размер блока, или область когерентного рассеяния;

ϵ – микродеформация;

$\beta(2\theta)$ – ширина собственного дифракционного профиля.

В работе использовалась программа количественного фазового анализа (PHAN%), представляющая собой усеченный метод Ритвельда без уточнения координат атомов в кристаллической решетке фаз ⁶. Экспериментальный спектр описывается суммой полиномиального фона и теоретических спектров фаз с весами, равными их объемным долям. В ходе расчета производилось уточнение периодов решетки и параметров тонкой кристаллической структуры (размер областей когерентного рассеяния и величина среднеквадратичной микродеформации), учитывалась геометрия съемки и различные юстировочные параметры.

Синтез образцов наночастиц гидратированного оксида железа (III) в форме гетита FeOON проводился по методике ⁷.

Сорбционные характеристики различных форм оксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) определяли по методике ⁷.

Биологическую активность различных форм оксида железа (III) определяли обработкой им зерен пшеницы сорта «Жница» с последующим проращиванием их в чашках Петри так же, как и в ⁸. В каждую чашку Петри было положено по 15 семян, а в каждом эксперименте было использовано 12 чашек Петри. Дисперсии частиц изучаемого вещества были разлиты по чашкам Петри и выдерживались трое суток при 25 °С. Через трое суток выдержки в термостате семена вынимали из термостата и проводилось измерение линейкой величины побегов и корешков.

Результаты и их обсуждение

Измерение распределения частиц гематита по размерам показало, что для исходного образца размеры лежат в диапазоне от 1.0 до 30 мкм со средним размером частиц, равным 5 мкм, интенсивное механическое воздействие в течение 10 обработок не приводит какому-либо заметному измельчению.

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) показал, что рентгенограммы всех образцов идентифици-

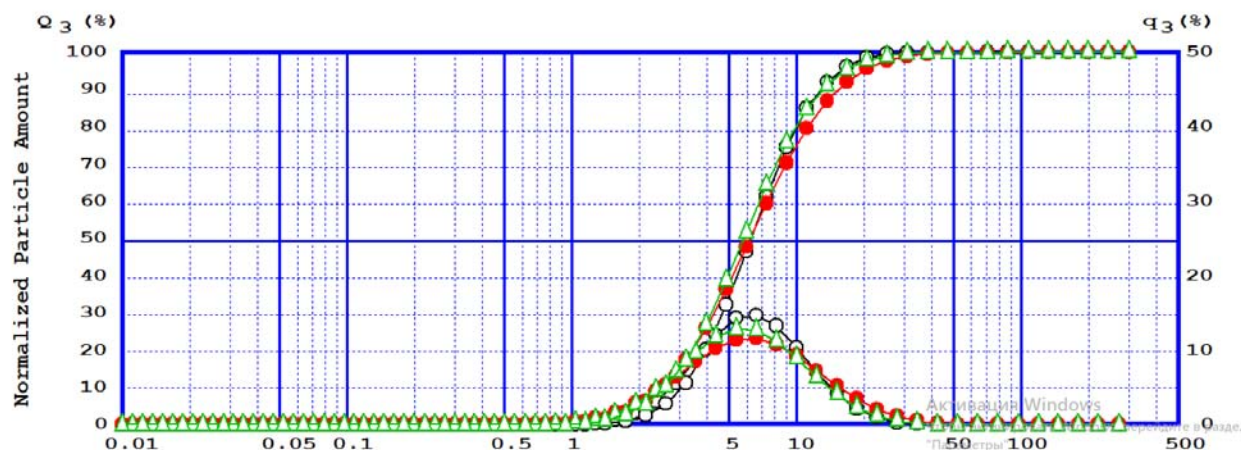


Рис. 1. Зависимость интегрального и дифференциального распределения частиц исходного и механически обработанных образцов гематита: ○ – исходный; — пятикратно обработанный; — десятикратно обработанный

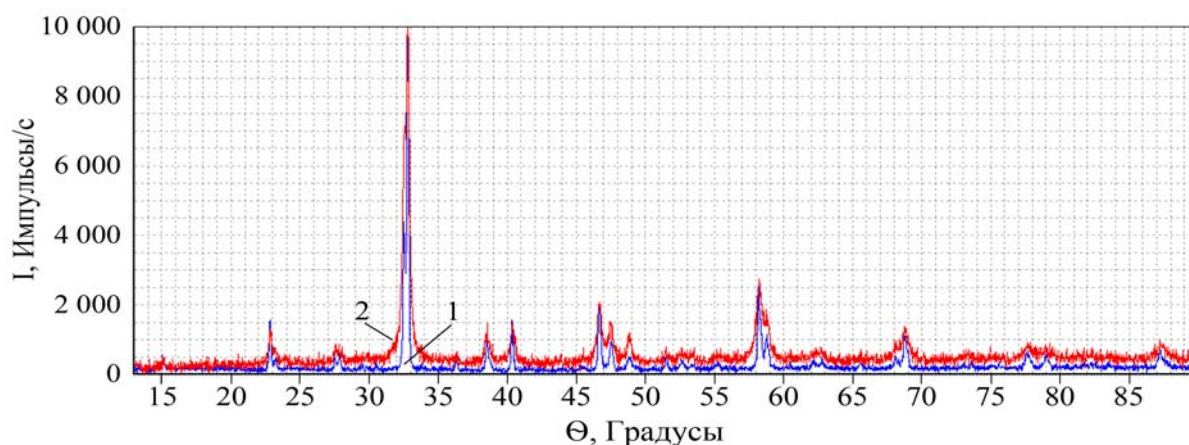


Рис. 2. Рентгенограммы: 1 – исходного образца; 2 – 10-кратно обработанного образца гематита

руются как рентгенограммы гематита. В процессе механической обработки на рентгенограммах всех образцов наблюдается изменение в виде уширения линий, что свидетельствует о появлении дефектов структуры в процессе механической обработки. Таким образом, хотя уменьшения размеров частиц в процессе механической обработки не наблюдается, тем не менее, кристаллическая структура частиц гематита искажается, появляются дефекты структуры.

Образование дефектов структуры и уширение линий свидетельствует о появлении микродеформаций, значения которых растут практически линейно с ростом кратности обработки (рис. 3а). Если построить зависимость величины микродеформаций от кратности обработки, мы получим практически линейную зависимость последних от продолжительности обработки (рис. 3б) с достоверной вероятностью $p = 0.97$ и максимальным значением $\varepsilon = 0.37\%$. На рис. 3б представлена зависимость среднего размера блока от кратности обработки, из которой видно, что размер блока

уменьшается на первых 4-х обработках, затем остается неизменным.

Для того, чтобы выяснить влияние уширения линий и появления микродеформаций на аккумуляцию энергии частицами гематита, были выполнены измерения кривых дифференциального термического анализа. На рис. 4 изображена зависимость кривых ДТА (а) и ΔH (б) образцов Fe_2O_3 , обработанных в центробежной мельнице от кратности обработки. Отчетливый экзотермический пик в диапазоне температур от 290 до 410 °С с максимумом 350 °С наблюдается для исходного образца, что, вероятно, связано с технологией приготовления порошка.

Механическая обработка приводит к увеличению интенсивности экзотермического теплового эффекта и смещению положения максимума и температуры завершения эффекта в сторону высоких температур. Последующие обработки приводят к увеличению интенсивности экзотермического пика, несмотря на то, что при обработке в центробежной мельнице измельчения не наблюдается.

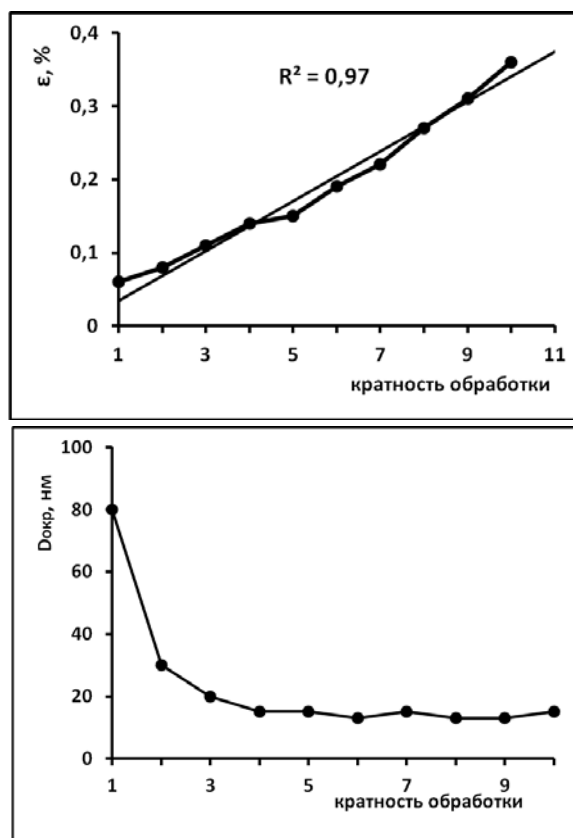


Рис. 3. Зависимость микродеформаций и размер блоков от кратности обработки гематита

Измерение с помощью ДТА указывает на наличие экзотермического пика для исходного образца, величина пика растет на протяжении всех 10 обработок максимальное значение составляет 49 кДж/моль.

Таким образом, несмотря на отсутствие измельчения (уменьшения размеров частиц), частицы получают энергию механического удара, и часть этой энергии аккумулируется в дефектах кристаллической решетки, что фиксируется на кривых ДТА (рис. 4а). Экзотермические пики расположены в температурном интервале от 290 до 590 °С. Измерение площадей пиков под кривыми ДТА и сравнение их с площадью теплового пика для эталонного вещества позволили получить значения избыточной энтальпии в энергетических единицах (кДж/моль), максимальное значение которой получено для образца с десятикратной обработкой и равно $\Delta H_{\text{мех}} = 49$ кДж/моль. Если построить зависимость величины ΔH от кратности обработки, мы получим практически линейную зависимость аккумулированной энергии от продолжительности обработки (рис. 4б) с максимальным значением $\Delta H = 49$ кДж/моль и с доверительной вероятностью $P = 0.96$.

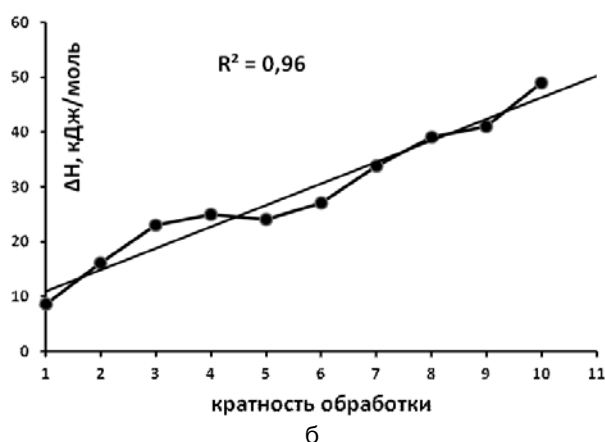
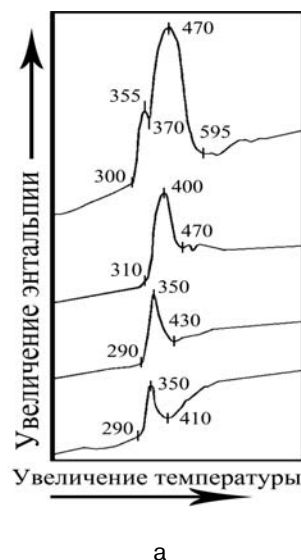


Рис. 4. Зависимость кривых ДТА (а) и зависимость ΔH образцов Fe_2O_3 обработанных в центробежной мельнице в зависимости от кратности обработки. Цифры на рисунке означают температуру начала и конца теплового эффекта

На рис. 5 изображено интегральное и дифференциальное распределение частиц наночастиц гематита по размерам, размер частиц вещества лежит в диапазоне от 10 до 50 нм со средним размером частиц 22 нм. Рентгенофазовый анализ порошка показал, что он кристаллизуется в фазе гематита FeOOH (рис. 6), причем узкие и отчетливо выраженные линии на рентгенограмме свидетельствуют о совершенстве его кристаллической решетки.

На рис. 7 приведена сорбционная способность образцов микронного гематита – неактивированного, механически активированного, наноразмерного по отношению к ионам меди (II).

Из рис. 7 видно, что сорбционная способность микронного гематита неактивированного (5 мкм) и механически активированного (5 мкм акт) составляет 56%.

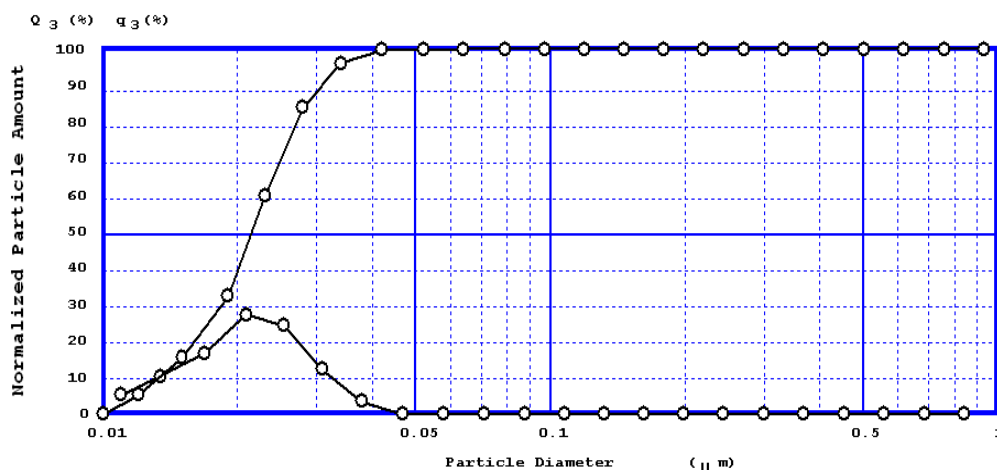


Рис. 5. Интегральное и дифференциальное распределение частиц наночастиц гетита FeOOH по размерам

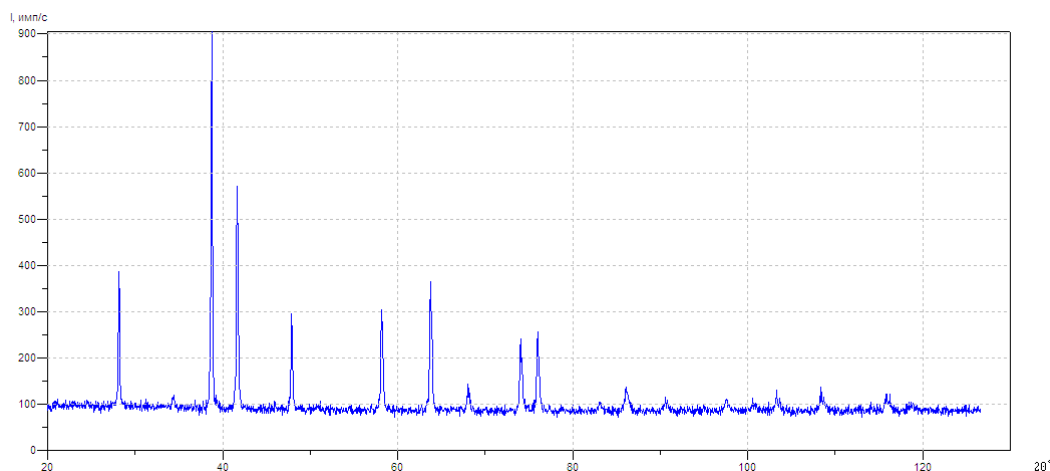


Рис. 6. Рентгенограмма наночастиц гетита

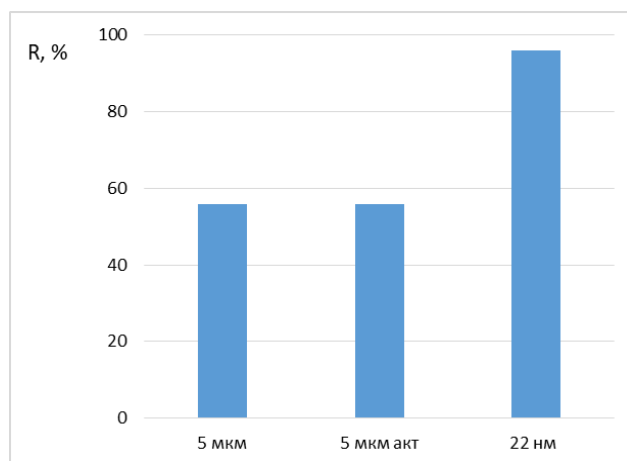


Рис. 7. Зависимость сорбционной способности по значению степени извлечения R (%) для микронных образцов оксида железа (III) размером 5 мкм исходного (на графике обозначены «5мкм») и активированного (на графике обозначены «5 мкм акт»), а также наночастиц размером 22 нм (на графике обозначены «22 нм»)

Одинаковую сорбционную способность этих образцов можно объяснить одинаковыми размерами и соответственно одной и той же величиной удельной поверхности. В тоже время сорбцион-

ная способность наноразмерного гематита (22 нм) с размером частиц 22 нм по отношению к ионам меди (II) значительно выше и составляет 96%, данный факт также объясняется высокой удельной поверхностью исследуемого образца.

Биологическую активность образцов порошков микро- и нанooksида железа (III) изучали путем измерения биомассы (сумма масс побегов и корешков проращиваемых семян) в водной среде с различной концентрацией микро- и наночастиц оксида железа (III). Эксперименты показали, что в интервале содержаний в смеси от 100 до 1000 мг/л вещества наблюдается рост биомассы относительно образцов выдерживаемых в чистой воде под воздействием и микронных, и наноразмерных частиц исследуемого вещества. На рис. 8 приведены максимальные значения прироста биомассы, выявленные в результате обработки разных образцов. Установлено, что для микронного исходного образца гематита максимальный прирост биомассы, равный 50%, фиксируется при его содержании 500 мг/л. А для механически активированного гематита максимальный прирост биомассы, равный 120%, наблюдается при содержании вещества

100 мг/л. То есть, максимальный прирост биомассы для механически активированного образца наблюдается при содержании изучаемого вещества в пять раз меньше, чем для необработанного образца. Но максимальный прирост биомассы, равный 150%, наблюдается в случае использования наночастиц гетита при содержании вещества 100 мг/л.

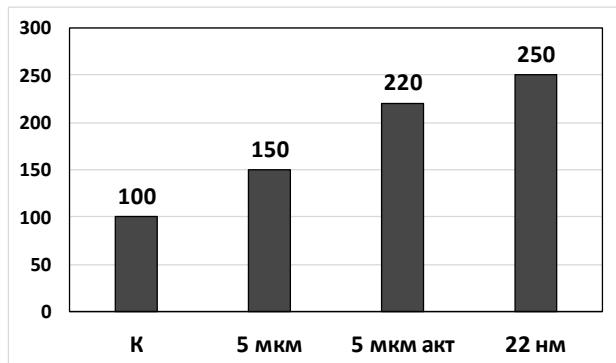


Рис. 8. Изменение (%) массы проростков пшеницы для разных образцов выдержанных: *К* – контроль в воде; *5 мкм* – в дисперсии, содержащей микронные частицы исходного образца гематита в концентрации 500 мг/л; *5 мкм акт* – в дисперсии содержащей микронные частицы активированного образца гематита в концентрации 100 мг/л; *22 нм* – в дисперсии, содержащей наноразмерные частицы гематита в концентрации 100 мг/л

Как видно из рис. 4, во всех случаях после обработки в центробежной мельнице на кривых ДТА появляется экзотермические пики, указывающие на аккумуляцию кристаллической решетки энергии механического удара. В тоже время, уменьшения размеров частиц, то есть, собственно измельчения, не наблюдается (рис. 1), а энергия механического удара расходуется на деформацию кристаллической решетки и образование ее дефектов. Сопоставление величин $\Delta H_{\text{мех}}$, накопленных на отдельных этапах механической обработки, позволяет сравнить энергии, аккумулярованные кристаллом, и, тем самым, оценить эффективность работы мельницы. Аккумулярованная энергия заключается в дефектах структуры вещества, что проявляется на рентгенограммах уширением линий (рис. 2). Кроме того, сравнение $\Delta H_{\text{мех}}$ с тепловыми эффектами процессов разложения, плавления, структурных переходов, позволяет оценить глубину энергетических преобразований, вызванных механической обработкой. Для гематита максимальная энергия, достигнутая в результате механической обработки, составляет $\Delta H_{\text{мех}} = 49$ кДж/моль, что можно сравнить с теплотой плавления, равной $\Delta H_{\text{плав}} = 87$ кДж/моль¹⁰, то есть аккумулярованная энергия $\Delta H_{\text{мех}} = 49$ кДж/моль составляет 56% от энергии плавления. Для гематита характерно поглощение значительного количества энергии в процессе многочасово-

го измельчения в вибрационной, планетарной и барабанной мельницах, при этом достигается значение микродеформаций в диапазоне 0.39–0.44 % и аккумулярованной энергии в диапазоне 72–80 кДж/моль соответственно⁹. В тоже время для наночастиц гетита, полученного химическим осаждением, характерно образование кристаллической структуры макроскопического образца.

Сорбционные свойства дисперсных частиц определяются в основном, их удельной поверхностью и поэтому микронные частицы с одним и тем же размером частиц и одинаковой удельной поверхностью проявляют одну и ту же сорбционную способность (рис. 7), равную 56% по отношению к ионам меди (II). Наличие аккумулярованной энергии $\Delta H_{\text{мех}}$ не влияет на сорбционную способность вещества. В то же время наноразмерные частицы гетита с размером частиц 22 нм, благодаря высокой удельной поверхности, проявляют высокую сорбционную эффективность по отношению к ионам меди (II).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом: в результате обработки перед посадкой микро и наночастицы оксида железа (III) покрывают поверхность зерна и рост биомассы пропорционален числу молекул иона железа (III), перешедших в зерно. В результате выдерживания в водном растворе зерно набухает и осуществляется плавный переход ионов железа (III) в растительные ткани, ионы железа (III) поглощаются растением и дают прирост биомассы в результате активации биохимических процессов в тканях растений. Частицы диаметром 5 мкм с содержанием в смеси 500 мг вещества на литр воды обеспечивают рост биомассы на 50% больший, чем в воде (контрольный образец). В тоже время механически активированные частицы того же размера 5 мкм при содержании 100 мг вещества на литр воды дают возможность вырасти биомассе до 120%. Этому способствует энергия $\Delta H_{\text{мех}}$, заключенная в механически активированных частицах гематита, что дает возможность ионам железа (III) легче переходить из частицы в зерно в месте соприкосновения, поэтому при меньших концентрациях дисперсии осуществляется больший эффект. Для наночастиц гетита максимальный рост биомассы составляет 150% при содержании вещества 100 мг на литр воды, что обеспечивается малыми размерами частиц гетита. Таким образом, и механическая активация и использование частиц гетита малых размеров приводит к увеличению роста биомассы.

Следует отметить, что как в ранее опубликованных работах^{11–14}, так и в данной статье показано, что микро- и наночастицы оксида железа (III) во всех исследуемых интервалах содержаний ве-

щества в смеси стимулировали в разной степени развитие корневой системы и побегов растений: подбор оптимальных содержаний различных

форм иона железа (III) позволяет достичь на ранних стадиях роста пшеницы благоприятных условий и соответственно высоких урожаев.

Литература

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 350 с.
3. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
4. Массалимов И.А. Изменение структурных характеристик неорганических материалов с различным типом химической связи в процессе механической обработки // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43, №12. – С.1521-1529.
5. Иверонова В.И., Ревкевич Г.Н. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: МГУ, 1978. – 278 с.
6. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // *Acta Crystallogr.* – 1967. – V.22. – Pp.151-152.
7. Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Мусавирова Л.Р., Самсонов М. Р. Мустафин А. Г. Применение микрометровых частиц гематита и нанодисперсного гетита в качестве сорбента тяжелых металлов // ЖПХ. – 2014. – Т.87, №10. – С.705-713.
8. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkibayev M., Uralbekov B. Assessment of antifungal activity of micronized and nanosized elemental sulfur // *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*. – 2016. – V.16, №4. – Pp.652-662.
9. Pourghahramani P., Palson B., Forssberg E. Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills // *Int. J. Miner. Process.* – 2008. – V.87, №3-4. – Pp.73-82.
10. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of elements and oxides. – Washington: U.S. Dept. Interior. Bur. Mines. Bull, 1982. – 509 p.
11. Hassan Feizi, Parviz Rezvani Moghaddam, Nasser Shahtahmassebiand Amir Fotovat Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth // *Annual Review & Research in Biology*. – 2013. – V.3, №4. – С.752-761.
12. Кудрявцева Е.А., Анилова Л.В., Кузьмин С.Н., Шарыгина М.В. Влияние различных форм железа на прорастание семян *triticum aestivum* L. // Вестник ОГУ. Ботаника и экология растений. – 2013. – №6, вып.155. – С.46-48.
13. Коваленко Л.В. Биологически активные нанопорошки железа. Фолманис. – М.: Наука, 2006. – 124 с.
14. Ручкин С.В., Иванищев В.В. Биологически активные нанопорошки железа // Известия ТулГУ. Естественные науки. – 2019. – Вып.2. – С.31-39.

References

1. Sergeev G.B. *Nanokhimiya* [Nanotechnology]. Moscow, MSU Publ., 2003, 288 p.
2. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskiye metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, 350 p.
3. Heinicke G. *Tribokhimiya* [Tribotechnology]. Moscow, Mir Publ., 1987, 584 p.
4. Massalimov I.A. *Izmeneniye strukturnykh kharakteristik neorganicheskikh materialov s razlichnym tipom khimicheskoy svyazi v protsesse mekhanicheskoy obrabotki* [Changes in the structural characteristics of inorganic materials with different types of chemical bonds during mechanical processing]. *Inorganic materials*, 2007, vol.43, no.12, pp.1521-1529.
5. Iveronova V.I., Revkevich G.N. *Teoriya rasseyaniya rentgenovskikh luchey* [Theory of X-ray scattering]. Moscow, MSU Publ., 1978, 278 p.
6. Rietveld H.M. [Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement]. *Acta Crystallogr.*, 1967, vol.22, pp.151-152.
7. Massalimov I.A., Il'yasova R.R., Musavirova L.R., Samsonov M.R., Mustafin A.G. [Use of Micrometer Hematite Particles And Nanodispersed Goethite As Sorbent For Heavy Metals]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol.87, no.10, pp.1456-1463.
8. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkibayev M., Uralbekov B. [Assessment of antifungal activity of micronized and nanosized elemental sulfur]. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 2016, vol.16, №4, pp.652-662.
9. Pourghahramani P., Palson B., Forssberg E. [Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills]. *Int. J. Miner. Process.*, 2008, vol.87, no.3-4, pp.73-82.
10. Pankratz L.B. [Thermodynamic properties of elements and oxides]. Washington, U.S. Dept. Interior. Bur. Mines. Bull, 1982, 509 p.
11. Hassan Feizi, Parviz Rezvani Moghaddam, Nasser Shahtahmassebiand Amir Fotovat. [Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth]. *Annual Review & Research in Biology*, 2013, vol.3, no.4, pp.752-761.
12. Kudryavtseva E.A., Anilova L.V., Kuzmin S.N., Sharygina M.V. *Vliyaniye razlichnykh form zheleza na prorastaniye semyan triticum aestivum L.* [The influence of various forms of iron on the germination of seeds of *triticum aestivum* L.]. *Vestnik OGU. Botanika i ekologiya rasteniy* [Bulletin of OSU. Botany and ecology of plants], 2013, no.6, is.155, pp.46-48.
13. Kovalenko L.V. *Biologicheski aktivnyye nanoporoshki zheleza. Folmanis* [Biologically active iron nanopowders. Folmanis]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 124 p.
14. Ruchkin S.V., Ivanishchev V.V. *Biologicheski aktivnyye nanoporoshki zheleza* [Biologically active iron nanopowders]. *Izvestiya TulGU. Yestestvennyye nauki* [Proceedings of the Tula State University. Natural Sciences], 2019, is.2, pp.31-39.