

PACS numbers: 61.05.Qr, 75.50.Gg, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 87.61.Bj, 87.80.Lg, 87.64.M-

Магнитные нити из наночастиц магнетита и их свойства по данным ферромагнитного резонанса

Н. А. Дудченко, А. Б. Брик, В. Л. Карбовский*, Н. Н. Багмут, Ю. В. Карданец

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 34,
03680, ГСП, Киев, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульвар Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Разработана технология приготовления магнитных нитей из наночастиц магнетита в агарозном геле с помощью магнитного поля. Созданы образцы магнитных нитей и «неупорядоченные» образцы в диапазоне концентраций наномагнетита 0,5–0,0025 мг/мл. С помощью метода оптической микроскопии показано, что в образцах магнитных нитей длина нитей намного превышает их ширину, а в «неупорядоченных» образцах образуются агрегаты наночастиц меньшего размера. С помощью метода ФМР показано, что образцы магнитных нитей являются анизотропными. При ориентации магнитных нитей вдоль поля спектрометра регистрируется довольно узкий спектр ФМР, который сильно уширяется при повороте магнитных нитей перпендикулярно полю спектрометра. Форма и положение спектров магнитных нитей, расположенных перпендикулярно полю спектрометра, близка к форме и положению спектров «неупорядоченных» образцов. Спектры магнитных нитей имеют максимум линии поглощения в более низких полях, чем спектры «неупорядоченных» образцов.

Розроблено технологію приготування магнетних ниток з наночастинок магнетиту в агарозному гелі за допомогою магнетного поля. Створено зразки магнетних ниток і «невпорядковані» зразки в діапазоні концентрацій наномагнетиту 0,5–0,0025 мг/мл. За допомогою методи оптичної мікроскопії показано, що в зразках магнетних ниток довжина ниток набагато перевищує їх ширину, а в «невпорядкованих» зразках утворюються агрегати наночастинок меншого розміру. За допомогою методи ФМР показано, що зразки магнетних ниток є анізотропними. При орієнтації магнетних ниток уздовж поля спектрометра реєструється досить вузький спектр ФМР, який сильно розширюється при повороті магнетних ниток перпендикулярно полю спектрометра. Форма і положення спектрів магнетних

ниток, розташованих перпендикулярно полю спектрометра, близька до форми і положення спектрів «непорядкованих» зразків. Спектри магнетних ниток мають максимум лінії поглинання в нижчих полях, аніж спектри «непорядкованих» зразків.

Technology is developed to fabricate magnetic threads made of magnetite nanoparticles in agarose gel, using magnetic field. Samples of magnetic threads and 'disordered' samples are fabricated in the range of nanomagnetite concentrations 0.5–0.0025 mg/ml. As shown, using optical microscopy, in the samples of magnetic threads, the length of thread considerably exceeds its width, while the aggregates of nanoparticles of less size appear in 'disordered' samples. As shown by means of FMR, the samples of magnetic threads are anisotropic. Narrow enough FMR spectra are registered by orientation of magnetic threads parallel to the spectrometer magnetic field, while the orientation of magnetic threads perpendicular to the spectrometer magnetic field leads to a strong broadening of the spectra. The form and position of spectra of magnetic threads oriented perpendicular to the spectrometer magnetic field are similar to the form and position of spectra of 'disordered' samples. The maximum of absorption line of the spectra of magnetic threads lies in low fields, whereas maximum of absorption line of the spectra of 'disordered' samples lies in higher fields.

Ключевые слова: наномагнетит, ферромагнитный резонанс, магнитные нити.

(Получено 28 марта 2012 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Интерес к исследованиям свойств наномагнетита обусловлен его большими потенциальными возможностями для решения широкого круга материаловедческих, минералогических, биологических и медицинских задач. Магнетит один из распространённых породообразующих минералов, в то же время, магнетит является биоминералом, формирующимся в результате жизнедеятельности биологических организмов. После открытия в 1975 г. [1] магнитотактических бактерий, которые синтезируют биомагнетит, началось интенсивное исследование свойств этого биоминерала и его роли в функционировании биологических тканей. Одной из характерных особенностей магнитотактических бактерий является наличие упорядоченных наночастиц магнетита в форме магнитных нитей.

Одним из методов, позволяющим получать важную информацию о свойствах наномагнетита, является метод ферромагнитного резонанса (ФМР) [2]. В магнитном материале магнитная анизотропия и взаимодействия между частицами вносят вклад в общую энергию частиц и, таким образом, изменяют резонансную частоту образца. Поэтому, метод ФМР может быть использован для исследований

этих параметров. ФМР может быть использован для измерений эффективного магнитного поля внутри образца, включая вклад, как магнитной анизотропии, так и магнитостатических взаимодействий между индивидуальными частицами в поликристаллических образцах.

В литературе описано много технологий получения магнитных нитей, которые состоят из наночастиц магнетита. Авторы [3] описывают метод приготовления упорядоченных нитеобразных структур на поверхности аморфного углерода. В работе [4] создавали нитеобразные структуры, которые состояли из десятков наночастиц магнетита, во время гидротермального синтеза при 200°C и в присутствии магнитного поля с индукцией 180 мТл. Авторы утверждают, что полученные структуры проявляют большую намагниченность насыщения, чем неупорядоченные наночастицы магнетита, синтезированные в отсутствие внешнего магнитного поля. Авторы [5] описывают технологию приготовления нитеобразных структур при низких температурах и в присутствии различных магнитных полей. При этом было показано, что с повышением индукции магнитного поля, увеличивается интенсивность сигналов магнитного резонанса для таких образцов. Для создания нитеобразных структур, подобных структурам магнитных цепочек в составе магнитотактических бактерий, исследователи [6] синтезировали наноконпозиты магнетит/хитозан в присутствии внешнего магнитного поля. Таким образом, были получены цепочечные структуры, подобные магнетитовым цепочкам в магнитотактических бактериях. Вместе с тем, несмотря на большое количество исследований, технологии создания магнитных структур, подобных структурам, которые содержатся в живых организмах, а также свойства таких структур, изучены недостаточно.

Целью наших исследований было создание с помощью внешнего магнитного поля искусственных магнитных нитей, состоящих из наночастиц магнетита, и исследование свойства этих нитей методом ФМР. Наиболее важной задачей наших исследований было определение зависимости параметров созданных магнитных нитей от характеристик исходной суспензии синтетического наномагнетита в агарозе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Создание синтетического наномагнетита

Для создания образца синтетического наномагнетита использовали такие материалы: вода бидистиллированная, гидроксид калия КОН, нитрат калия KNO_3 (все — «Химлаборреактив»); сульфат железа (II) семиводный $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 3-аминопропилтриэтоксисилан

(все — Sigma-Aldrich). Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Образец получали по следующей технологии: смешивали 1400 мл бидистиллированной воды, 200 мл 1,5 М раствора КОН и 200 мл 2 М раствора KNO_3 в реакционном сосуде и добавляли 200 мл 1 М раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Температуру раствора доводили до 90°C и выдерживали при этой температуре в течение 2,5 часов. После этого, полученные нанокристаллы магнетита промывали трижды 0,05 М раствором КОН, используя магнитную сепарацию. Затем, к полученной суспензии нанокристаллов магнетита в 0,05 М растворе КОН при слабой ультразвуковой обработке добавляли 100 мл 2% раствора 3-аминопропилтриэтоксисилана (силан) в 0,05 М КОН, и продолжали ультразвуковую обработку в течение 10 мин. Сосуд помещали в термостат и выдерживали при температуре 90°C в течение 2 часов, а потом оставляли в термостате до следующего дня. После этого, полученный образец промывали небольшими количествами 0,05 М КОН (3 раза) и спирта (2 раза). Полученный образец наномангнетита высушивали в лиофильной сушке.

В данном случае покрытие наночастиц магнетита силаном использовали для образования защитного покрытия на поверхности наночастиц, которое защищает поверхность наночастиц от окисления и фазового превращения магнетит-маггемит.

Характеристики синтезированного образца: намагниченность насыщения $81 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, размер кристаллов — 50 нм, фазовый состав — магнетит.

2.2. Создание магнитных нитей

Разработана технология приготовления суспензий наномангнетита и созданы магнитные нити с такими концентрациями магнетита в агарозном геле: 0,5 мг/мл, 0,25 мг/мл, 0,1 мг/мл, 0,05 мг/мл, 0,025 мг/мл, 0,01 мг/мл, 0,005 мг/мл, 0,0025 мг/мл.

Для синтеза магнитных нитей с концентрацией 0,5 мг/мл, необходима суспензия магнетита, покрытого силаном с концентрацией 10 мг/мл и 1% раствор агарозы. К агарозе, массой 0,1 г, добавляли 10 мл бидистиллированной воды, и сосуд помещали на водяную баню (90°C) до полного растворения агарозы. Параллельно этому, суспензию магнетита, покрытого силаном, с концентрацией 10 мг/мл, обрабатывали ультразвуком (ультразвуковой диспергатор UP 200 S) на протяжении 5–7 мин. К раствору агарозы добавляли 0,5 мл суспензии магнетита, покрытого силаном, с концентрацией 10 мг/мл, и снова подвергали смесь ультразвуковой обработке на протяжении 5 мин. После этого, смесь, объёмом 0,5 мл переносили в зазор электромагнита на стеклянную подложку, нагретую до $T = 65^\circ\text{C}$, и включали магнитное поле ($B = 450 \text{ мТл}$). Через 20 ми-

нут, выключали нагреватель и оставляли смесь до полного высушивания в магнитном поле. После полного высушивания, выключали магнитное поле и получали образцы магнитных нитей для дальнейшего исследования.

Образцы с концентрациями 0,25 мг/мл, 0,1 мг/мл, 0,05 мг/мл, 0,025 мг/мл, 0,01 мг/мл, 0,005 мг/мл, 0,0025 мг/мл получали таким же образом, изменяя концентрацию исходной суспензии магнетита, покрытого силаном: 5 мг/мл, 2 мг/мл, 1 мг/мл, 0,5 мг/мл, 0,2 мг/мл, 0,1 мг/мл, 0,05 мг/мл соответственно.

Также, были созданы «неупорядоченные» образцы (так называемые, образцы сравнения) по той же технологии и с такими же концентрациями, но без наложения магнитного поля.

2.3. Оптическая микроскопия

Изображения магнитных нитей и неупорядоченных образцов были получены с помощью оптического микроскопа Nikon ECLIPSE LV100POL при увеличениях 200, 400 и 1000 крат. В данной работе наиболее подробно описаны изображения, полученные при увеличении 400 крат, поскольку они являются оптимальными для визуального восприятия.

2.4. Ферромагнитный резонанс

Магнитные свойства образцов природного и синтетического магнетита исследовали методом ферромагнитного резонанса. Спектры ферромагнитного резонанса регистрировали на спектрометре электронного парамагнитного резонанса, работающего в трёхсантимет-

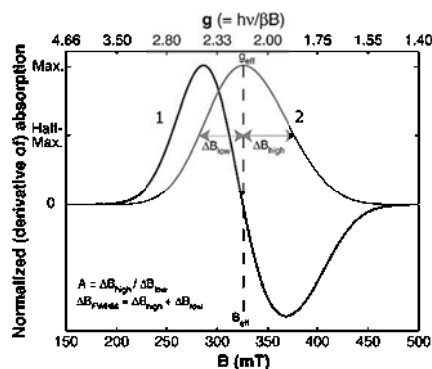


Рис. 1. Модельный ФМР-спектр не взаимодействующего равноразмерного магнетита. 1 — производная первообразной линии поглощения; 2 — первообразная линия поглощения (адаптировано из работы [7]).

ровом диапазоне длин волн (ERS-231, Германия, РЭ-1306, Россия).

Для описания характеристик спектров исследуемых образцов использовали следующие эмпирические параметры [7]: g_{eff} — эффективный фактор спектроскопического расщепления (g -фактор), соответствующий максимуму линии поглощения $g_{\text{eff}} = h\nu/(\beta B_{\text{eff}})$, где B_{eff} — значение магнитного поля, соответствующее максимуму поглощения; h — постоянная Планка; ν — частота спектрометра; β — магнетон Бора (рис. 1).

Коэффициент асимметрии определяется как $A = \Delta B_{\text{high}}/\Delta B_{\text{low}}$, где $\Delta B_{\text{high}} = B_{\text{high}} - B_{\text{eff}}$, $\Delta B_{\text{low}} = B_{\text{eff}} - B_{\text{low}}$, а B_{high} и B_{low} — поля на половине максимума поглощения низкопольной и высокопольной части кривой поглощения, соответственно. Полная ширина на половине максимума, ΔB_{FWHM} определяется как $\Delta B_{FWHM} = \Delta B_{\text{high}} + \Delta B_{\text{low}}$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Оптическая микроскопия

На рисунке 2 приведены оптические фотографии неупорядоченных образцов магнетита в агарозном геле.

По фотографиям неупорядоченных образцов наномagnetита в

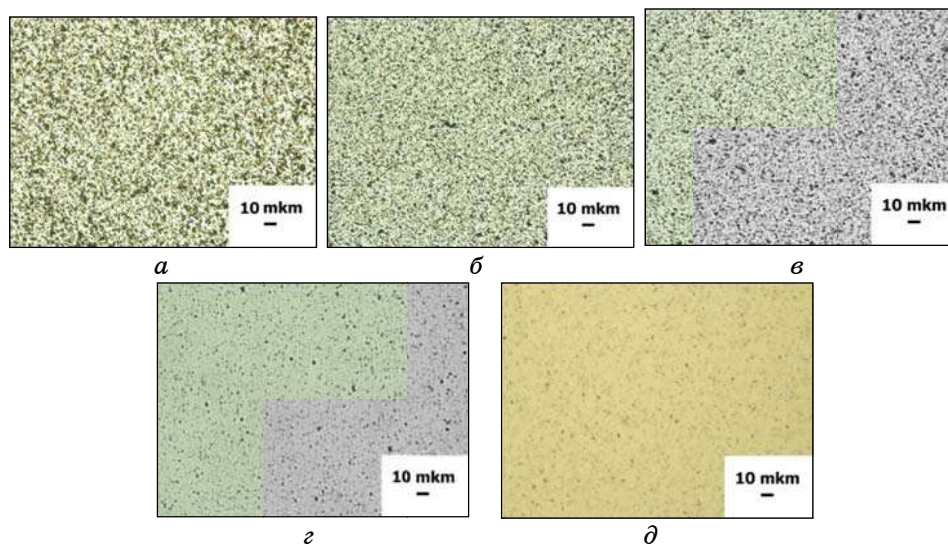


Рис. 2. Фотографии неупорядоченных образцов с разными концентрациями магнетита: *a* — 0,5 мг/мл; *б* — 0,25 мг/мл; *в* — 0,1 мг/мл; *г* — 0,05 мг/мл; *д* — 0,025 мг/мл. Увеличение 400 крат. При увеличении в 400 крат не удаётся увидеть агломераты наночастиц в неупорядоченном образце с концентрацией магнетита менее 0,01 мг/мл.

агарозе видно, что после диспергирования наномангнетита в агарозном геле и высушивания образца в отсутствии магнитного поля происходит образование агломератов наномангнетита. Размер агломератов зависит от концентрации наномангнетита в агарозном геле: чем выше концентрация, тем больше агломератов можно наблюдать на фотографиях и тем больше размер агломератов.

Для образцов с концентрациями менее 0,01 мг/мл невозможно зарегистрировать оптические фотографии при увеличении 400 крат. При увеличении 1000 крат можно регистрировать фотографии неупорядоченных образцов вплоть до концентрации 0,0025 мг/мл, но из-за большого увеличения такие фотографии являются нерезкими и их регистрация затруднена.

На рисунке 3 приведены оптические фотографии «магнитных нитей» в агарозном геле.

На фотографиях упорядоченных образцов чётко видны образо-

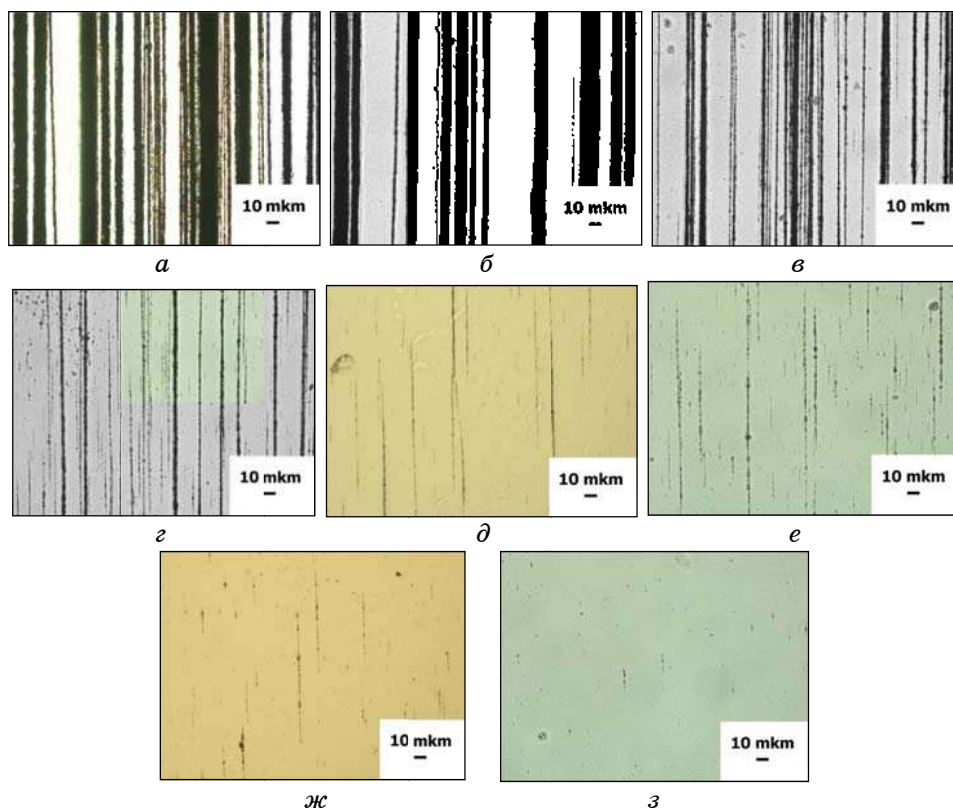


Рис. 3. Фотографии «магнитных нитей» с разными концентрациями магнетита: *a* — 0,5 мг/мл; *б* — 0,25 мг/мл; *в* — 0,1 мг/мл; *г* — 0,05 мг/мл; *д* — 0,025 мг/мл; *е* — 0,01 мг/мл, *ж* — 0,005 мг/мл, *з* — 0,0025 мг/мл.

вавшиеся в магнитном поле «магнитные нити». Следует отметить, что с понижением концентрации наномангнетита толщина и длина «нитей» уменьшаются. В таблице 1 приведены размеры агрегатов неупорядоченных образцов и «магнитных нитей».

Ширина магнитных нитей превышает размер агрегатов при одинаковой концентрации магнетита в образце. Показано, что при концентрации 0,5 мг/мл толщина магнитных нитей равна в среднем 10 мкм, а длина на порядки превышает толщину, а при концентрации 0,0025 мг/мл толщина магнитных нитей равна приблизительно 0,7 мкм, а длина — приблизительно 15 мкм.

Рассмотрим образование агрегатов наночастиц без наложения магнитного поля. В этом случае, на процессы формирования агрегатов наночастиц магнетита действуют такие факторы: взаимодействие магнитных моментов расположенных рядом наночастиц, вязкость геля (которая зависит от степени разведения агарозы) и температура раствора агарозы, которая влияет на подвижность наночастиц. При этом чем выше температура раствора, тем меньше вязкость раствора и тем больше скорость движения наночастиц под влиянием взаимодействия магнитных моментов расположенных рядом наночастиц. В результате, увеличивается скорость образования агрегатов и их размер. На размер агрегатов влияет также концентрация наночастиц в растворе агарозы. А именно, при большей

ТАБЛИЦА 1. Ширина магнитных нитей (1–8) и диаметр агрегатов наночастиц (1*–8*) при разной концентрации наномангнетита в образце.

№ образца	Концентрация, мг/мл	Магнитное поле	Размеры, мкм
1	0,5	+	15–3
2	0,25	+	11–3
3	0,1	+	6–1
4	0,05	+	5–1
5	0,025	+	2–1
6	0,01	+	около 1
7	0,005	+	около 1
8	0,0025	+	около 1
1*	0,5	—	5–2
2*	0,25	—	4–2
3*	0,1	—	4–1
4*	0,05	—	3–1
5*	0,025	—	2–1
6*	0,01	—	около 1
7*	0,005	—	около 1
8*	0,0025	—	около 1

концентрации наночастиц в растворе, расстояние между частицами меньше, соответственно взаимодействие магнитных моментов расположенных рядом частиц больше, что приводит к образованию больших по размеру агрегатов.

На процесс упорядочения наночастиц магнетита в магнитном поле и на формирование магнитных нитей влияют такие факторы: взаимодействие магнитных моментов наночастиц между собой; степень разведения агарозы, и, соответственно, вязкость раствора агарозы; температура агарозного геля, при которой происходит формирование магнитных нитей. При наложении магнитного поля, кроме вышеназванных процессов, происходит взаимодействие частиц с внешним магнитным полем. Это взаимодействие стимулирует выстраивание магнитных моментов (и, соответственно, наночастиц) относительно внешнего магнитного поля. Поскольку использовавшиеся наночастицы магнетита (размером 50 нм) являются однодоменными (минимальный размер однодоменности для сферических частиц магнетита составляет более 100 нм, а в суперпарамагнитное состояние наночастицы переходят при размерах менее 30 нм), то поворот магнитного момента наночастицы приводит к повороту наночастицы. Таким образом, наложение магнитного поля приводит к выстраиванию магнитных наночастиц относительно магнитного поля способом «голова–хвост» и образованию магнитных нитей.

3.2. ФМР магнитных нитей

Созданные образцы магнитных нитей и «неупорядоченные» образцы наномагнетита исследовали методом ФМР. Исходя из того, что «неупорядоченные» образцы изотропны, то регистрацию спектров ФМР выполняли в одном, произвольно выбранном положении по отношению к магнитному полю спектрометра.

Образцы магнитных нитей исследовали в диапазоне углов φ от 0° до 180° с шагом 10° (φ — угол между осью линейных агрегатов и направлением магнитного поля спектрометра). Спектры ФМР магнитных нитей довольно узкие, по сравнению со спектрами «неупорядоченных» образцов (рис. 4).

При повороте образца магнитных нитей в диапазоне углов φ от 0° до 180° происходит сдвиг спектров в высокие поля и уширение спектров (рис. 5).

Параметры спектров ФМР исследуемых образцов представлены в табл. 2. Спектры ФМР образцов с концентрациями 0,005 и 0,0025 мг/мл корректно обработать чрезвычайно сложно, поэтому в таблице 2 не приводятся данные для этих двух концентраций.

ФМР-спектры образцов магнитных нитей проявляют такую закономерность: эффективный g -фактор спектров всех образцов мак-

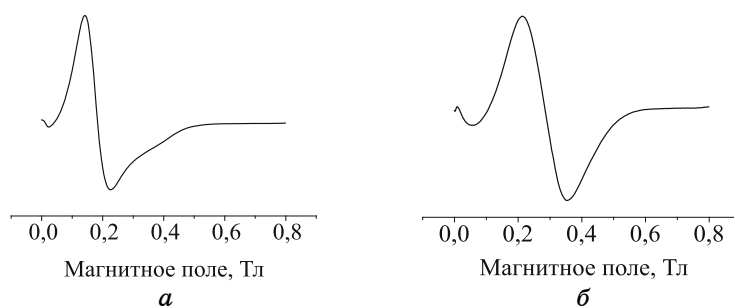


Рис. 4. Спектры ФМР образца с концентрацией 0,5 мг/мл: *а* — магнитных нитей; *б* — «неупорядоченного» образца.

симален при значениях угла φ 0 и 180° , а минимален при значениях угла $\varphi = 90^\circ$. Значения поля максимального поглощения (B_{eff}) спектров всех образцов минимально при значении угла φ 0° , растёт при увеличении угла φ до 90° , а затем падает при увеличении угла φ до 180° . Эффективный g -фактор спектров «неупорядоченных» образцов имеет значение ниже (2,33–2,47), чем g -фактор спектров магнитных нитей при значениях угла $\varphi = 0^\circ$ (2,75–4,57). Значение поля максимального поглощения (B_{eff}) спектров «неупорядоченных» образцов выше (283–300 мТл), чем для спектров магнитных нитей при значениях угла $\varphi = 0^\circ$ (177–254 мТл). Из экспериментальных данных видно, что интегральная интенсивность спектров магнитных нитей, а также «неупорядоченных» образцов, уменьшается с уменьшением количества наночастиц магнетита в образце.

Параметр ΔB_{FWHM} для образцов магнитных нитей, зарегистрированных в положении $\varphi = 0^\circ$, лежит в диапазоне 153–250 мТл. Этот же параметр, измеренный для «неупорядоченных» образцов, лежит в диапазоне 115–195 мТл. Отметим, что в работе [7], приведены значения параметра ΔB_{FWHM} для образцов синтетического наномаг-

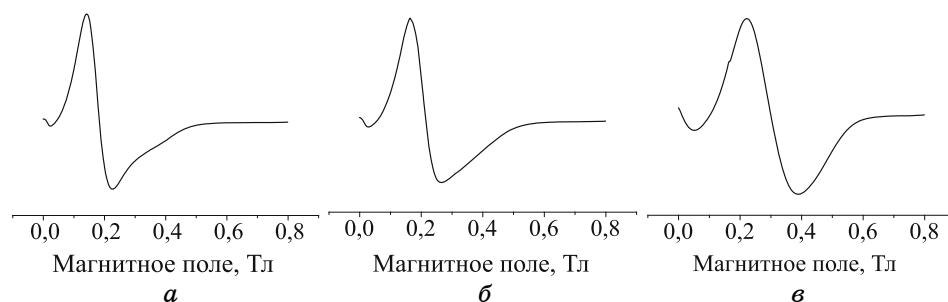


Рис. 5. Спектры ФМР образца магнитных нитей с концентрацией 0,5 мг/мл, зарегистрированные при углах $\varphi = 0^\circ$ (*а*), $\varphi = 40^\circ$ (*б*) и $\varphi = 90^\circ$ (*в*).

ТАБЛИЦА 2. Параметры спектров ФМР образцов магнитных нитей и «неупорядоченных» образцов наночастиц магнетита, где I — нормированный двойной интеграл спектра.

Концентрация, г/л	φ , град	g_{eff}	B_{eff} , мТл	ΔB_{FWHM} , мТл	I , отн. ед.
0,5	—	2,47	283	195	1796
	0	4,57	183	153	2456
	40	3,25	216	175	2524
	90	2,33	300	219	2403
0,25	—	2,43	288	184	1176
	0	3,80	184	155	2052
	40	3,42	205	170	2109
	90	2,24	313	239	2014
0,1	—	2,43	288	172	456
	0	3,97	177	213	926
	40	3,15	222	186	1070
	90	2,39	292	344	1059
0,05	—	2,43	288	175	228
	0	3,07	228	189	196
	40	3,15	222	186	206
	90	2,27	308	186	194
0,025	—	2,33	300	149	138
	0	2,75	255	234	111
	40	2,45	286	209	118
	90	2,16	323	159	98
0,01	—	2,43	288	115	—
	0	3,37	208	250	80
	40	2,54	275	194	52
	90	2,05	341	219	57

нетита, которые находятся в диапазоне 200–300 мТл.

Таким образом, образцы магнитных нитей, созданных по разработанной нами технологии, имеют более узкие спектры, чем спектры, «неупорядоченных» образцов наночастиц магнетита. Кроме того, спектры ФМР созданных нами магнитных нитей по значению эффективного g -фактора и ширине сигналов близки к спектрам ФМР магнитотактических бактерий [7, 8].

4. ВЫВОДЫ

Разработана технология создания магнитных нитей с помощью

магнитного поля (450 мТл), позволяющая получать образцы магнитных нитей, а также «неупорядоченные» образцы наномagnetита в диапазоне концентраций наномagnetита 0,5–0,0025 мг/мл. С помощью метода оптической микроскопии показано, что толщина созданных магнитных нитей составляет от нескольких до 1 мкм, в зависимости от исходной концентрации наномagnetита в растворе. Показано, что спектры ФМР образцов магнитных нитей, а также «неупорядоченных» образцов довольно узкие (153–250 мТл и 115–195 соответственно). Образцы магнитных нитей являются анизотропными, а их спектры имеют максимум линии поглощения в более низких полях (\cong 200 мТл), чем спектры «неупорядоченных» образцов (\cong 300 мТл).

Полученные результаты являются важными для понимания процессов биологической минерализации наномagnetита, а также для создания синтетических аналогов этого биоминерала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают благодарность Центру коллективного пользования «ЭПР-спектроскопия» при Институте сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины.

Работа выполнена в рамках проекта 7/11-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Blakemore, *Science*, **19**: 377 (1975).
2. R. E. Kopp, C. Z. Nash, A. Kobayashi et al., *J. Geophys. Res.*, **111**: B12S25 (2006).
3. Y. Liu and Q. Chen, *Nanotechnology*, **19**, No. 47: 5603 (2008).
4. M. Wu, Y. Xiong, Y. Jia et al., *Chem. Phys. Lett.*, **401**, Nos. 4–6: 374 (2005).
5. Y. Zhang, L. Sun, Y. Fu et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**, No. 19: 8152 (2009).
6. B. Li, D. Jia, Y. Zhou et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **306**, No. 2: 223 (2006).
7. R. E. Kopp, B. P. Weiss, A. C. Maloof et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **247**: 10 (2006).
8. B. P. Weiss, S. S. Kim, J. L. Kirschvink et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**: 73 (2004).