СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ" ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Красимира Христова Чакърова-Янкова

ДВЕ ПРИЛОЖЕНИЯ НА МЬОСБАУЕРОВАТА СПЕКТРОСКОПИЯ КАТО ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ МЕТОД ВЪВ ФИЗИКАТА НА КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ

ДИСЕРТАЦИЯ

за получаване на образователната и научна степен "доктор"

Професионално направление: 4.1. Физически науки Научна специалност: 01.03.04 Ядрена физика

Научен консултант: доц. д-р Венцислав Русанов Янков

> София 2014 г.

Съдържание

СЪДЪРЖАНИЕ

Съдържание	1
1. Увод	3
1.1. Откритието на Мьосбауер	3
1.1.1. От докторантура към Нобелова награда	4
1.1.2. Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия в България	13
2. Основи на Мьосбауеровата спектроскопия	16
2.1. Параметри на Мьосбауеровите спектри	16
2.1.1. Ширина на Мьосбауеровата линия	16
2.1.2. Вероятност за безоткатно поглъщане	19
2.1.3. Изомерно отместване	22
2.1.4. Квадруполно разцепване	26
2.1.5. Магнитно разцепване	32
2.1.6. Комбинирано магнитно и квадруполно разцепване	35
2.2. Мьосбауерови параметри на железни оксиди и хидрооксиди	40
2.2.1. Магнетит Fe_3O_4	40
2.2.2. Магхемит γ -Fe ₂ O ₃	43
2.2.3. Xematut α -Fe ₂ O ₃	44
2.2.4. Вюстит FeO	46
2.2.5. I botut α -FeOOH	47
2.2.6. Лепидокрокит γ -FeOOH	49
2.2.7. AKAFCHUT P-FEOOH	50
2.2.8. Фероксихит о-геоон	51
2.2.9. Φ = P_{10}	52
2.2.10. Dephanut $re(On)_3 \cdot nn_2 O$ 2.2.11. $F_2(OH)$	33 52
2.2.11. $FC(OD)_2$	55 54
	55
5. Астрономична теория на климата и слънчева активност	55
5.1. Елементи на астрономичната теория на климата	33 60
	60
4. Експериментални методи	02 (2
4.1. Мьосбауерови спектрометри	62
4.2. Източници	60
4.5. Детектори	08 60
4.4. Калиоровки	09 70
4.5. Аосороери	70
4.0. Криостати 4.7. Гоомотриции условия	74 74
4.7.1 сомстрични условия 4.8. Компострия обработка на Миосбауаровита спактри	76
4.0. Помпютърна обработка на мърсоаусровите спектри. 4.9. Лоуги експерименто пни методи	70
5 Emonony course and population is anonyour	20 20
5. Експериментални резултати и дискусии	80
5.1. Приложение на Мьосоауеровата спектроскопия за изследване на	
океански, дълооководни ге-мп седименти. Палеоклиматичен аспект.[А1,	00
	80
5.1.1. дългопериодични палеоклиматични промени. Астрономична причина и разможен роскожки запис [А1]	Q /
възможен геоложки запис [A1] 5.1.2 Мирабриорови изаналодиния на малорията за нарастрана на Ба Ма	04
5.1.2. мьюсоаусрови изследвания на условията за нарастване на ге-ип	

1

Съдържание

конкреции като нови палеоклиматични индикатори [А2]	93
5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани	
като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната	98
среда [А4]	70
5.1.4. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да	
бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6]	111
5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани	127
при отпечатването на истински и фалшиви парични единици. [А3, А5, А7]	121
5.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността	
на доларови банкнотни пигменти [А3]	132
5.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фал-	
шиви банкнотни пигменти [А5]	153
5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхро-	
тронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7]	163
Приложение 1 Схематично представяне на формирането и трансфор-	
мациите на основните железни оксиди и хидрооксиди	174
Приложение 2 Рентгенови дифракционни данни за някои железни оксиди	
и хидрооксиди	175
Приложение 3 Мьосбауерови параметри на възникващите в природата	
Fe ³⁺ оксиди и хидрооксиди (sensu lato)	176
Приложение 4 Метол на плошите за опрелеляне на концентрацията на	
желязото	177
Благоларности	179
Наушин приноси	180
Паучни приноси	100
цитирана литература	181
Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията	189
Декларация за оригиналност на научните резултати	191

1.1. Откритието на Мьосбауер.

1. Увод

1.1. Откритието на Мьосбауер.

Нов метод с разнообразни възможности за изучаване влиянието на кристалната структура на твърдото тяло и електронната обвивка на атомите върху ядрените преходи (и по-конкретно върху енергията на гама-квантите) възниква след откритата от Рудолф Мьосбауер (Mössbauer) през 1958 година резонансна ядрена флуоресценция – излъчване, поглъщане и разсейване на гама-квантите без откат, т. е. без предаване на част от енергията на ядрения преход под формата на откатна енергия на излъчващото или поглъщащото ядро. Това явление, наречено ефект на Мьосбауер, е в основата на нов вид спектроскопия – гама-резонансна спектроскопия, характеризираща се с рекордно висока разделителна способност. Ефектът на Мьосбауер се откроява достатъчно силно на фона на други нерезонансни процеси на поглъщане и разсейване на гама-квантите в тези случаи, когато излъчващите и поглъщащи гама-кванти атомни ядра са локализирани вследствие на физически или химически взаимодействия в малък пространствен обем, линейните размери на които в посока на излъчването са по-малки от редуци-раната дължина на вълната на гама-кванта, $\Delta x \leq \lambda$, $\lambda = \lambda/2\pi$.

Гама-резонансната флуоресценция е аналогична на оптичната флуоресценция т. е. на резонансно поглъщане и разсейване на видимата светлина. Предсказана от лорд Релей (Rayleigh) тя е открита през 1904 година от Ууд (Wood) [1]. Атомните ядра, както атомите и молекулите, са типични примери за квантови микросистеми. Налице са всички основания да се очаква, че за гама-лъчи излъчвани и поглъщани от ядрата също

1.1. Откритието на Мьосбауер.

ще се наблюдава резонансна флуоресценция. Основната причина, която възпрепятства наблюдението на ядрената гама-резонансна флуоресценция е значително по-голямата енергия на гама-квантите, $10^4 \div 10^5$ eV в сравнение с енергията на оптичните фотони $1 \div 10$ eV. По-нататък в изложението ще следваме вълнуващия разказ на самия Рудолф Мьосбауер за развитието на нещата [2], Нобеловата му лекция [3] и трите публикации с оригиналните резултати по наблюдаването на ядрената резонансна флуоресценция, днес по-извесна като ефект на Мьосбауер или Мьосбауерова спектроскопия [4–6].

1.1.1. От докторантура към Нобелова награда.

Още през 1929 година Кун (Kuhn) [7] обръща внимание на приликите и разликите между оптичната и ядрената резонансна флуоресценция. Наличието на две енергийни нива, основно с енергия E_g и възбудено с енергия E_e и преход между тях с излъчване на квант с енергия E_0 , безкрайно време на живот и нулева ширина на линията за основното състояние, средно време на живот τ и ширина на линията $\Gamma = \hbar/\tau$, където $\hbar = h/2\pi$ – е редуцираната константа на Планк (Planck), за възбуденото състояние са аналогични характеристики при описанието на явленията. При двата процеса излъчващите или поглъщащи атоми, съответно ядра получават енергия под формата на откат, $E_R = E_0^2/2Mc^2$, където М е атомната маса, а *с* скоростта на светлината. Линиите на излъчване и поглъщане са разделени от енергиен интервал $2E_R$. При двата процеса атомите съответно техните ядра са в непрекъснато движение с максуелово разпределение по скорости. Произволният ъгъл между посоката на излъчване и вектора на скоростта води до силно доплерово разширение на линиите E_D .



Фиг. 1.1.1. Зависимост на откатната енергия E_R и доплеровото разширение E_D от енергията на лъчението. T = 300 K, A = 100 ати. Естествената ширина на линията Γ отговаря на време на живот на възбуденото състояние, $\tau = 10^{-8}$ s.

Както показва Фиг. 1.1.1. в оптичната област $E_D >> E_R$ и припокриването на линията на излъчване и поглъщане е практически пълно. При това E_D е почти на порядък по-голямо от типичните ширини на линиите на възбудените атомни състояния. По такъв начин при оптичната флуоресценция откатните процеси не водят до нарушаване на условието за резонанс. Единствено интензитетът в максимума намалява заради уширяването на линиите. При гама-преходите в ядрото поради много по-високата енергия се оказва, че $E_R >> \Gamma$, а E_R и E_D са приблизително от един и същ порядък. Линиите на излъчване и поглъщане са силно енергийно раздалечени и много силно разширени. Малкото припокриване на двете разпределения прави вероятноста за поглъщане изчезващо малка. След цитираната работа на Кун двадесет години не се случва нищо ново.

През 1951 година Мун (Moon) [8] за първи път наблюдава ядрена резонансна флуоресценция. Лъчението е с енергия 411 keV и се излъчва от източника ¹⁹⁸Hg при разпадането му до ¹⁹⁸Au. Източникът е монтиран на ултрацентруфуга и се движи с много висока периферна скорост 670 m/s. Линейният Доплеров еффект води до частично компенсиране на енергетичните загуби между източника и абсорбера възникващи при откатните процеси. При тези експерименти сечението за разсейване нараства около 10⁴ пъти, когато се създадат по-благоприятни условия за наблюдаване на резонансно поглъщане. Друг метод за наблюдаване на ядрена резонансна флуоресценция е предложен от Малмфорст (Malmforst) [9]. Нагряването на източника и абсорбера води до увеличаване на E_D , съответно увеличаване на припокриването на двете енергийни разпределения и до увеличаване на сечението за резонансно поглъщане. Обзор върху експериментите от тези два типа е направен от Малмфорст [9]. В покъсни експерименти е използвана енергията на откат от предшестващо радиоактивно разпадане за компенсиране на отката получен при излъчването на гама-кванта.

Изследванията на Мьосбауер в областта на ядрената резонансна флуоресценция започват през 1953 година когато той е дипломант. Неговият ръководител проф. Майер-Лайбниц (Maier-Leibniz) му предлага тема за дипломна работа, която да прерасне в тема на докторска дисертация свързана с термичния метод на Малмфорс приложен при нови изотопи. Дипломната работа е завършена през март 1955 година. През този период са изработени дванадесет пропорционални детектори с около 5 % ефективност за регистрация на лъчението 129 keV излъчвано от ¹⁹¹Os при разпадането

5

К. Чакърова-Янкова, Дисертация, 1. Увод

1.1.1. От докторантура към Нобелова награда.

му до ¹⁹¹Ir. За целите на експеримента е избрано гама лъчението на ¹⁹¹Ir поради сравнително ниската енергия, която го прави подходящо за експерименти по термичния метод, изотопа се предлага в английския каталог "Harwell", средното време на живот на нивото 129 keV не е било известно и неговото определяне е можело да бъде сериозен дисертационен принос. Няколко репринта са му предоставени от ръководителя: работата на Мун [7]; теоретичната работа на Лемб (Lamb) [10], в която се показва, че при определени условия при поглъщането на бавни неутрони в кристали може да се наблюдава линия на поглъщане с естествена ширина, която по-късно Мьосбауер използва за теоретичното обяснение на своите резултати; както и теоретична работа на Щайнведер (Steinweder) и Иенсен (Jensen) [11], в която математически се доказва, базирано на статията на Лемб [10], че получаването на такава линия, по-късно експериментално ще бъде доказано от Мьосбауер.

През май 1955 година Мьосбауер започва работа в Макс Планк институт за медицински изследвания в Хайделберг. Още в началото той прави няколко съществени подобрения, които се оказват решаващи. Пропорционалните броячи са заменени със сцинтилационни детектори с кристал от NaI(Tl), който има практически 100 % ефективност за регистрация на гама-кванти с енергия 129 keV. Направени са подобрения в електрониката и детекторната система, които позволяват провеждане на измервания с относителна грешка приблизително 0.01 %, Фиг. 1.1.2.

Съществуването на практически военно правителство в годините след края на Втората световна война и много бюрократични ограничения на контактите с Англия силно затрудняват работата. Само определени институти са имали разрешения за писмени контакти. За да ускори нещата Мьосбауер пише директно и поръчва необходимия източник, което е било по това време противозаконно. Английска млада дама му помага да заобиколи някои ограничения и да получи необходимия радиоактивен източник. Мьосбауер разказва, "че по това време не е било естествено да се очаква, че английска дама ще помогне на беден немски докторант", но той получава подкрепа, без която не би успял [2]. Решаваща за успеха в експерименталната работа по търсенето на ядрена резонансна флуоресценция се оказва промяната на температурния интервал. Предложението на Майер-Лайбниц е да се работи при високи температури както това прави Малмфорст. Мьосбауер решава да проведе нискотемпературни измервания. При ниски температури (до температурата на кипени

6

на течния азот), поради намаляване на припокриването, поглъщането ще намалява, но като разликово изменение ефектът ще е почти със същата сила както при повишаване на темпе-ратурата.



Фиг. 1.1.2. Факсимиле на Фиг. 2. от оригиналната работа на Мьосбауер [4], в която се описва експерименталната установка. Фиг. 2. Геометрия на експеримента. А абсорбер поставен в криостат; Р криостат с радиоактивен източник; D детектор: NaI(Tl) кристал (22 mm висок, 40 mm диаметър) и фотоумножител; К - колиматор (отвор с диаметър 18 mm); А и Р са поставени на стойки монтирани на тежък статив (превода мой, К. Ч.).

Ако приемем, че ядрото притежава импулс p_n непосредствено преди процеса на излъчване, тогава енергията на гама-кванта E_{γ} се определя от равенството

$$E_{\gamma} = E_0 - \frac{p_{\gamma}^2}{2M} + \frac{p_{\gamma}p_n}{M} = E_0 - E_R + E_D.$$
(1.1.1)

В израза E_0 и E_R са познатите ни вече точна енергия на прехода и откатна енергия за неподвижно ядро, p_{γ} е импулса на гама-кванта, а величината E_D отчита изменението на енергията на частицата вследствие ефект на Доплер (Doppler) от първи порядък за движещото се ядро. В реалния случай на газ, когато движението на атомите е хаотично, т. е. импулсите имат различни посоки и големини p_n , E_D води до т. н. температурно или доплерово разширение, а самата линия вече има гаусова форма.

За случая на ¹⁹¹ Ir с енергия на прехода 129 keV ситуацията е представена на Фиг. 1.1.3. Енергийната разлика между линията на източника и поглътителя е $2E_R$ като и двете линии са много силно разширени при стайна температура. Разширението води до значително припокриване, което определя резонансната флуоресценция. При ниска температура поради стесняване на разпределенията припокриването намалява, което би следвало да доведе до намаляване на поглъщането. Съществуването на тясната линия показана като делта функция на Фиг. 1.1.3. още не е било известно.



Фиг. 1.1.3. Факсимиле на Фиг. 1. от оригиналната работа на Мьосбауер [4]. Фиг. 1. Позиция и форма на емисионната и абсорбционната линии на прехода 129 keV в ¹⁹¹Ir при температура T = 88 K, и време на живот $\tau = 10^{-10}$ s. Нулата на енергийната скала не е показана. Произволни единици по ординатата. Височина на линията при $E = E_0$ (резонансната енергия) е намалена 150 пъти (превода мой, К. Ч.).



Fig. 8 b. Der Wirkungsquerschnitt ör i für die Kernresonanzabsorption in Ir¹⁹¹ als Funktion der Temperatur der Quelle, für eine Absorbertemperatur von 88° K. Meßpunkte: ______ theoretischer Verlauf für ein quadratisch mit der Frequenz r ansteigendes Schwingungsspektrum (Debye-Spektrum); theoretischer Verlauf für eine mit r³ proportionale Frequenzverkultung, die bei der gleichen Grenzfrequenz abgeschnitten wurde, d.h. die gleiche Debye-Temperatur besitzt. Die Debye-Temperaturen der transversalen und der longitudinalen Komponenten wurden gleichgesetzt Фиг. 1.1.4. Факсимиле на Фиг. 8 а и Фиг. 8 б от оригиналната работа на Мьосбауер [4]. Фиг. 8 а. Относителен интензитет $(I^{Ir} - I^{Pt})/I^{Pt}$ на преминалото през иридиев съответно платинен поглътител гама лъчение с енергия 129 keV като функция на температурата на източника. Температурата на абсорбера е постоянна и равна на 88 К. Фиг. 8 б. Сечение σ_{ra} за ядрена резонансна абсорбция в ¹⁹¹Ir като функция на температурата на източника. Температурата на абсорбера е постоянна и равна на 88 К. • експериментални данни със статистическа грешка; теоретична крива при квад-

ратична зависимост на нарастване на спектъра на трептенията (Дебаевски спектър) от честотата v; ----- теоретична крива за случая на кубична v³ зависимост на честотното разпределение при една и съща гранична честота, което означава равни Дебаеви температури. Дебаевите температури на напречната и надлъжна компоненти са приети за равни (превода мой, К. Ч.).

Оригинално е решението за провеждане на измерванията. В криостата има два метални абсорбера: иридиев и платинен, които последователно могат да се поставят в гама-снопа. Елементите са съседни в периодичната система и следователно масовият им коефициент на поглъщане, μ_e за процеси свързани с електронната обвивка не се различава силно. Процесите на ядрено резонансно поглъщане обаче са възможни само в ядрата на иридия. Вместо очакваното намаление на поглъщането, при ниски температури Мьосбаер наблюдава съществено повишение на абсорбцията в иридия спряма тази в платината. Оригиналните резултати са представени на Фиг. 1.1.4. Откритието е направено, но физическо обяснение още не е намерено. За обяснението на съществуването на неотместена за сметка на откат и доплерово неуширена резонансна линия Мьосбауер се обръща към работата на Лемб [10].

Описанието включва най-общо разглеждане на атоми, респективно ядра свързани в кристална решетка. В най-простия модел на твърдото тяло атомите извършват трептения около равновесното си положение подобно на едномерен хармоничен осцилатор. Описанието е по-точно, ако се приеме, че тези трептения представляват суперпозиция от нормални колебания с определено спектрално разпределение. Колективните движения на атомите в кристалната решетка, в класическо приближение, се представят чрез разпространяващи се в тялото "вълни на отместване на атомите". Квантовомеханичното обяснение доразвива идеята в корпускулярен аспект като разпространението на вълната се разглежда като движение на фонони – квазичастици, кванти на елементарно възбуждане на трептения в твърдото тялото. За решетки с повече от един вид атоми в елементарната клетка трептенията се разделят на различаващи се по своите характеристики акустичен и оптичен клон.

В такъв случай всяка кристална решетка се представя чрез набор от честоти $\{\omega_s\}_{s=1}^{3N}$, където N е броят на атомите в нея. А всяко нейно състояние се отличава с енергия $\varepsilon\{\alpha_s\} = \sum_{s=1}^{3N} \left(\alpha_s + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s$. Множеството $\{\alpha_s\}_{s=1}^{3N}$ показва числото на фононите, на които се приписва енергия $\hbar \omega_s$.

В теорията на Лемб-Мьосбауер вероятността за преминаване на системата ядрорешетка-гама-квант от състояние $|A\alpha_s p\rangle$ в състояние $\langle B\beta_s |$ (*p* е импулсът на гамакванта) е пропорционална на величината

$$\omega(\{\alpha_s\}, p) = \sum_{\{\beta_s\}} \frac{\left| \langle B\beta_s | H' | A\alpha_s p \rangle \right|^2}{\left| E - E_0 + \varepsilon \{\alpha_s\} - \varepsilon \{\beta_s\} \right|^2 + \Gamma^2 / 4}, \qquad (1.1.2)$$

Н' е хамилтонианът на прехода.

При разглеждане на състояние на топлинно равновесие в кристала, на което съответства различен набор от числа $\{\alpha_s\}$ с вероятност $g(\{\alpha_s\})$, с усредняване по началните състояния, вероятността за поглъщане на гама-квант с енергия E = pc добива следния вид

$$\omega(E) = \sum_{\{\alpha_s\}} g(\{\alpha_s\}) \omega(\{\alpha_s\}, p).$$
(1.1.3)

Ядрените сили значително се отличават от междуатомните по своята големина и затова могат да се приемат за независими. Това дава възможност вълновата функция на системата да се представя като произведение от две – едната зависи от ядрените координати на нуклоните, а другата описва движението на ядрото като цяло. Така матричните елементи от (1.1.2) се разделят на два множителя, от които единият е постоянна величина за дадения гама-преход, H'' е ядрения хамилтониан

$$\langle B\beta_s | H' | A\alpha_s p \rangle = C \langle \psi_B(r_n) | H'' | \psi_A(r_n) \rangle \times \langle \beta_s | e^{iku} | \alpha_s \rangle.$$
(1.1.4)

След усредняване на матричните елементи по началните състояния при температура *Т* вероятността за поглъщане добива вида

$$\omega(E) = \sum_{\{\beta_s\}\neq\{\alpha_s\}} \frac{\left|\overline{\langle \beta_s | e^{iku} | \alpha_s \rangle}\right|^2}{\left(E - E_0 + \varepsilon \{\alpha_s\} - \varepsilon \{\beta_s\}\right)^2 + \Gamma^2 / 4} + \frac{\left|\overline{\langle \alpha_s | e^{iku} | \alpha_s \rangle}\right|^2}{\left(E - E_0\right)^2 + \Gamma^2 / 4}.$$
(1.1.5)

Вторият член показва ясно, че спектърът би следвало да съдържа тясна линия с максимум при енергия E_0 и естествена ширина Γ , която се свързва с гама-преходи, при които решетъчното състояние α_s не се променя. Първият член описва процеси с промяна на решетъчните състояния, свързани с унищожение или възбуждане на фонони.

Поради това, че пълната вероятност за преход спрямо крайните състояния е единица, относителната вероятност за безоткатно поглъщане е

$$f' = \overline{\left| \left\langle \alpha_s \left| e^{iku} \left| \alpha_s \right\rangle \right|^2} \right|^2}, \qquad (1.1.6)$$

10

където u е функция, описваща отклонението на ядрото от равновесното му положение, а k е вълновият вектор на гама-кванта. Прието е с f' да се означава вероятността за поглъщане, а с f вероятността за излъчване, която се определя също от (1.1.6).

На оригиналните експериментални резултати е дадено теоретично обяснение. В спектъра от Фиг. 1.1.3. съществува тясна линия с ширина равна на естествената. Тази линия не е отместена за сметка на откат и лежи точно при резонансната енергия E_0 . Линията също не е доплерово уширена. Тя определя процесите на безоткатно резонансно поглъщане и нейният интензитет расте с понижаване на температурата за сметка на потискане на откатните процеси. Като цяло това води до намаляването на интензитета на преминалото лъчение, което е основния експериментален факт наблюдаван от Мьосбауер. За хората, които не могат да проумеят напълно квантовомеханичното обяснение Мьосбауер дава класически пример, които обяснява ефекта. Ако човек в лодка хвърли камък, голямата част от енергията ще получи камъка, но и лодката ще получи своя дял. Ако това става през зимата и лодката е замръзнала в езерото тя няма да помръдне, няма да получи кинетична енергия под формата на откат, а цялата енергия при този безоткатен процес ще получи камъкът.

След публикуването на работата [4] Мьосбауер изпраща репринти на Мун и Мецгер (Metzger), които той нарича "папите" в областта на експериментите с доплерово отместване [2]. Препрочитайки отново своята първа публикация той открива обаче, че не е провел решаващият експеримент свързан с наблюдаването на резонансната линия с естествена ширина. Движение на източника стрямо поглътителя с относителна скорост само от няколко сантиметра в секунда трябва да нарушава условието за резонанс. Мьосбауер започва подготовка за подобни експерименти в Хайделберг, но постоянно се опасява, че конкуренцията може да го изпревари с един такъв решаващ експеримент. Публикацията [4] е написана на немски език и Мун отива при колегата си Пайълс (Peierls), немски емигрант, които работи в съседната стая с молба за мнение. Пайълс е на мнение, че нещата са погрешни и Мун не провежда експерименти. Мецгер обаче по произход е швайцарец и говори немски език. Той отговаря на Мьосбауер като му обръща внимание на дребна грешка свързана с болцмановия фактор 1/2kT, но паралелно подготовя и експерименти.

В надпревара с конкурентите и в постоянен страх, че може да бъде изпреварен в решаващия експеримент от тях, Мьосбауер бързо подготвя установката показана на Фиг. 1.1.5. Идеята е чрез доплерова промяна на енергията на лъчението от ¹⁹¹Ir с енергия 129 keV да се нарушат условията за резонанс, с което ще бъде доказано съществуването на тясна резонансна линия с естествена ширина. С тази установка е получен и първият Мьосбауеров спектър показан на Фиг. 1.1.6. Движение на източника спрямо поглътителя с относителна скорост само от ± 2 cm/s е достатъчно за пълното разрушаване на резонансните условия.



Abb. 2. Versuchsgeometrie. A Absorber-Kryostat; Q rotierender Kryostat mit Quelle; D Szintillationsdetektor. M ist der bei der Messung ausgenützte Teil des Rotationskreises der Ouelle.



Abb. 3. Relatives Intensitatsverhältnis $(I^{IT} - I^{Pt})/I^{Pt}$ der hinter Iridium- bzw. Platinabsorbern gemessenen y-Strahlung als Funktion der Geschwindigkeit der Quelle relativ zu den Absorbern. $E = (v/c) \cdot E_0$ ist die Energieverschiebung der 129 keV-Quanten relativ zu den ruhenden Absorbern. Als Strahlungsquelle diente eine 65 mCurie starke Osmiumquelle, deren Zerfallsspektrum die 129 keV-Linie in Ir¹⁹¹ enthält.

Фиг. 1.1.5. Факсимиле на Фиг. 1. от оригиналната работа на Мьосбауер [5]. Същата фигура, този път като Фиг. 2. е публикувана и в [6]. Фиг. 2. Геометрия на експеримента. А абсорбер в криостат; Q криостат с въртящ се източник; D сцинтилационен детектор; M използваната при измерването част от въртящия се източник (превода мой, К. Ч.).

Фиг. 1.1.6. Факсимиле на Фиг. 2. от оригиналната работа на Мьосбауер [5]. Същата фигура, този път като Фиг. 3. е публикувана и в [6].

Фиг. 3. Относителен интензитет $(I^{Ir} - I^{Pt})/I^{Pt}$ на преминалото през иридиев респективно платинен поглътител гама лъчение като функция на скоростта на източника спрямо абсорбера. $E = (v/c)E_0$ е енергийното отместване на 129 keV гама-кванти спрямо абсорбер в покой. Източникът е ¹⁹¹Os с активност 65 mCi, чийто спектър след разпадането му до ¹⁹¹Ir съдържа линията 129 keV (превода мой, К. Ч.).

Отново за да се печели време и максимално бързо да се публикува първия доплеров експеримент е избрано списанието Naturwissenschaften, което излиза много бързо, но публикува на немски език. Въпреки езиковата бариера, за една седмица след

излизането на броя, Мьосбауер получава 260 запитвания за репринти, което явно показва важността на публикацията [5]. Още един път обобщени с резултатите от [4] последните измервания отново на немски език са публикувани в [6].

През следващите години Мьосбауер специализира в Калифорнийския технологичен институт. През 1961 година за неговите изследвания засягащи резонансната абсорбция на гама-кванти и за откриването в тази връзка на ефект носещ неговото име, заедно с Хофщадтер (Hofstadter) за фундаменталните му изследвания върху разсейването на електрони от атомни ядра и откриване на нуклонната структура, е удостоен с Нобелова награда по физика.



Фиг. 1.1.7. Рудолф Людвиг Мьосбауер (*31.01.1929-†14.09.2011). Фотографията вероятно е направена малко преди или след получаването на Нобеловата награда по физика. Церемонията по връчването на премията и Нобеловата лекция са се състояли на 11.12.1961 година.

1.1.2. Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия в България.

Ядреният гама-резонанс засега е най-тесният резонанс, известен в природата. При енергия на лъчението до около E = 100 keV може да бъде измерена естествената ширина на линията, която типично е около $\Gamma = 10^{-8}$ eV, а често и по-малка. Това открива нови възможности за наблюдаване на много малки енергийни изменения, като точността на тяхното определяне достига $\Gamma/E = 10^{-13}$. Тази много висока точност предполага някои фундаментални физически аспекти на приложение на ефекта на Мьосбауер.

Не по-малко интересен за практиката се оказва и недеструктивният метод на Мьосбауеровата спектроскопия. Откриването на ефект на Мьосбауер в изотопа на желязото, ⁵⁷Fe, с отчитане на факта, че то е важен технологичен и биологически активен елемент с висока концентрация в природата, нареди Мьосбауеровата спектроскопия сред водещите модерни спектроскопски методи. Въпреки, че явлението ефект на Мьосбауер е ядренофизичен феномен, приложението на Мьосбауеровата

1.1.2. Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия в България.

спектроскопия в много съвременни области на науката е изключително широко. Приложенията извън ядрената физика са многобройни и най-общо може да се отнесат към следните големи дялове на науката: физика на твърдото тяло, химия, биология, металургия, минералогия, геология, има и много екзотични аспекти на приложение. Както шеговито отбелязва проф. дфзн Тодор Русков в монографичната си книга "Ефект на Мьосбауер" [12], "В днешно време от 1967 година, тотално настъпление на Мьосбауеровия ефект в редица клонове на науката и практиката и дори там, където не е необходимо". Една допълнителна характеристика на метода, която го прави много разпространен, е сравнително простата и достъпна апаратура, необходима за провеждането на спектроскопските изследвания. Както отбелязахме, ефектът е ядренофизичен, което налага работа с радиоактивни източници. При провеждането на конкретни изследвания източникът трябва да се движи с малки, но добре известни скорости – особеност, която не присъства в никоя друга спектроскопия. Това усложнява нещата, но от друга страна стандартни електронни блокове, познати от ядрената електроника и при други ядренофизични експерименти, са достатъчни, за да се детектира и спектрометрира Мьосбауеровото лъчение.

Сравнително простата апаратура, която е по възможностите на българските университети и изследователски институти, комбинирана с възможността за получаване на нови, а в редица случаи и уникални резултати, е била бързо осъзната. Две водещи групи се формират – в Софийския университет, Физически факултет, катедра Атомна физика под ръководството на проф. дфзн Цветан Бончев и в БАН, Института за ядрени изследвания и ядрена енергетика под ръководството на проф. дфзн Тодор Русков. В последствие и в други университети и институти започват да работят групи по Мьосбауерова спектроскопия. В Софийския университет се преподава като изборен курс Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия. Отпечатани са записки на лекциите към курса [13]. Една пълна представа за развитието на тематиката, както и за основните постигнати резултати, заедно с много пълна библиография, включваща над хиляда публикации с участието на български учени, може да се намери в библиографичната монография на проф. дхн Тодор Пеев [14]. В Mössbauer Century Club, в който се включват имената на учени с над 100 публикации свързани с ефекта на Мьосбауер, България е представена от проф. дхн Иван Митов с 153 работи към 2007 година. Тук би трябвало да фигурира и името на проф. дфзн Цветан Бончев с 132 публикации [14]. Своеобразен вододел, свързан с рязка смяна на

14

1.1.2. Ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия в България.

тематиката на катедра Атомна физика, е 1986 година и Чернобилската авария, след която много малко членове на катедрата продължават да се занимават с Мьосбауерови спектроскопични изследвания, а като основно направление се очертава радиоекологичната тематика.

Моето включване в тематиката по Мьосбауерова спектроскопия съвпада със завършването ми на Физическия факултет на СУ "Св. Климент Охридски" през 1982 година и изготвянето на дипломната ми работа. Основната тематика по това време в катедра Атомна физика беше свързана с ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия. Не беше без значение и тематиката на моя баща, покойният доц. д-р Христо Чакъров, който активно прилагаше Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод в научната си работа по механохимия. През следващите години макар и инцидентно съм се включвала в научни изследвания, които поддържаха интереса ми към Мьосбауеровата спектроскопия. Съществена роля изиграха и научните интереси на съпруга ми доц. д-р Венцислав Русанов Янков, с който в съавторство имам редица публикации. Неговите ежегодни посещения в последните почти двадесет години като гост учен и гост професор в Мьосбауеровата лабораторията на проф. д-р Алфред Траутвайн (Trautwein), Университет Любек, Германия отвориха нови възможности и за мен ежегодно в рамките на един, два месеца да участвам в научни Мьосбауерови спектрометрични изследвания. Осем непрекъснато работещи Мьосбауерови спектрометъра, както И уникалните възможности за измервания при ниски и свръхниски до 0.3 К температури и силни до 7 Т магнитни полета създадоха възможност за бързо натрупване на значителен експериментален материал. Обработката, обобщаването, интерпретацията, както и публикуването на големи серии от измервания с мое участие, в които Мьосбауеровата спектроскопия в комбинация с други изследователски методи се използва за изследване на редица явления ме окуражиха да обобщя някои от тях в настоящата дисертация.

С частична финансова подкрепа от страна на Организационните комитети, на редица международни конференции имах отличната възможност да представя и популяризирам научните резултати от изследванията, свързани с настоящата дисертация с постерни и устни доклади, като поканен лектор, а също и да установя контакти с водещи чуждестранни учени, специалисти по ефект на Мьосбауер и Мьосбауерова спектроскопия.

15

2. Основи на Мьосбауеровата спектроскопия

Основният изследователски метод, прилаган в настоящата дисертация, е ефектът на Мьосбауер и базираната на него Мьосбауерова спектроскопия. Настоящата част има обзорен характер и включва обсъждане на всички основни параметри на Мьосбауеровите спектри. За написването на тази част са използвани обзорните части на редица монографии, книги и обзори [15–40], които са достъпни в библиотеката на Лабораторията по Експериментална ядрена физика, Физически факултет на Софийски Университет, катедра Атомна физика. Тези литературни източници по-нататък няма да бъдат постоянно цитирани в текста.

2.1. Параметри на Мьосбауеровите спектри.

2.1.1. Ширина на Мьосбауеровата линия.

Възбудените ядрени състояния не се характеризират с точно определена стойност на енергията. Тази неопределеност се дефинира като ширина Γ на нивото и е свързана със средното му време на живот τ посредством съотношението за неопределеност на Хайзенберг (Heisenberg) $\Gamma.\tau = \hbar/2$, ($\hbar = h/2\pi = 1.0546.10^{-34}$ Js, \hbar е редуцираната константа на Планк). За основните състояния поради това, че τ клони към безкрайност, ширината е нула, $\Gamma = 0$.

Енергийният спектър на лъчението, излъчвано при ядрените преходи, има лоренцов профил и се описва с формулата на Брайт-Вигнер (Breit-Wigner):

$$I(E) = I_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4},$$
(2.1.1)

където E_0 е енергията, съответстваща на максимума на разпределението I_0 . За линията на излъчване е характерно, че ширината и на половината височина е равна на Γ . При отсъствие на конкуриращи процеси ширината на линията е сума от ширините на нивата, между които се осъществява преходът, $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_g$. В частния случай, когато нисколежащото състояние е основното състояние, Γ е точно ширината на възбуденото ниво и се нарича естествена ширина на линията. Често в литературата, за да се отличава от други парциални ширини, се означава и като Γ_N .

Енергийното разпределение на електромагнитното лъчение, което е способно да възбуди ядрото-поглътител се нарича гама-линия на поглъщане. То се описва със същата формула, а ширината на линията се определя отново от ширините на крайното и началното състояние. В такъв случай, реално за да се наблюдава поглъщане на излъченото лъчение, е необходимо линиите на излъчване и поглъщане да се препокриват значително. Типични за атомните ядра участващи в процеси на резонансна флуоресценция са времена на живот от порядъка на $\tau = 10^{-7} \div 10^{-8} s$, което отговаря на ширини на линиите $\Gamma = 10^{-8} \div 10^{-7}$ eV. Типичните Мьосбауерови преходи са ниско-енергетични с енергия на прехода $E_0 = 10^4 \div 10^5$ eV. За отношението (Γ/E_0) се получават стойности в интервала $10^{-12} \div 10^{-13}$, което прави ядрения гама резонанс най-тесния известен до сега резонанс в природата.

На атомните ядра се приписва физическата характеристика сечение за резонансно поглъщане, което има размер на площ и дава представа за вероятността γ -квантът да бъде погълнат резонансно (при условието, ядрото се приема за неподвижно и безкрайно тежко). Сечението зависи от енергията и в околност на резонансната енергия $E = E_0$ се описва по подобен начин на (2.1.1) посредством формулата

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4}, \qquad (2.1.2)$$

където Γ е ширината на получаващото се възбудено състояние. Максималното резонансно сечение за поглъщане σ_0 е чисто ядрена характеристика и се изразява чрез

редуцираната дължина на вълната на γ -кванта $\lambda = \lambda / 2\pi$, спиновете на възбуденото и основното състояние I_e , I_g и коефициента на вътрешна конверсия на нивото α

$$\sigma_0 = 2\pi \lambda_0^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{(1 + \alpha)}.$$
(2.1.3)

Множителят $1/(1+\alpha) = \Gamma_{\gamma}/\Gamma$ дава вероятноста преходът от възбудено в основно състояние да се извърши чрез излъчване на γ -квант, а не по конкуриращия начин чрез вътрешна конверсия. Величината Γ_{γ} се нарича парциална радиационна ширина на възбуденото състояние. За резонансния 14.4 keV преход в ⁵⁷Fe, σ_0 има стойност $2.569 \cdot 10^{-18}$ cm².

На практика в Мьосбауеровия експеримент се измерва така наречената експериментална ширина на линията Γ_{exp} . Линията на източника с ширина Γ_S сканира линията на абсорбера Γ_A , като тези линии само в идеалния случай са с ширини равни на естествената Γ_N . В този идеален случай експерименталната линия е с лоренцова форма и ширина $2\Gamma_N$. Обикновено поради самопоглъщане в източника и някои отклонения от идеалната кристална структура линиите са с 5–10 % уширение. Експерименталната ширина на линията зависи също от безразмерната ефективна дебелина на абсорбера t_A . За описанието на това разширение широко се прилагат две формули получени от Висшер (Visscher) [41], които добре апроксимират зависимостта

$$\Gamma_{\exp} = \left(\Gamma_S + \Gamma_A\right) \begin{cases} 1 + 0.135t_A & , & t_A \le 4\\ 1 + 0.145t_A - 0.0025t_A^2 & , & 4 \le t_A \le 10 \end{cases}$$
(2.1.4)

$$t_A = n_A a \sigma_0 f'_{LM} \Gamma_N / \Gamma_A,$$

където n_A - брой железни ядра на единица площ, a = 2.14 % е концентрацията на Мьосбауеровия изотоп, например ⁵⁷Fe в естествената изотопна смес, а f'_{LM} е по-пълно означение на вероятността за безоткатно поглъщане, известна още като фактор на Лемб-Мьосбауер. Броят на железните ядра лесно се получава от $n_A = N_A d\rho/M$, където N_A е числото на Авогадро (Avogadro), d- дебелината на пробата, ρ -плътността и M- молекулярната маса. Предложени са и други нелинейни апроксимации включващи по-високи степени на ефективната дебелина, които също добре работят в интервала $0 \le t_A \le 10$ [42, 43]. Измерването на разширението като

функция на дебелината на абсорбера, при отсъствие на други източници на разширение, позволява да се определи факторът на Лемб-Мьосбауер в конкретни съединения и ядрената характеристика τ .

Редица процеси водят при реалните проби до много големи разширения. Например дифузията на атоми и молекули в твърдото тяло и особено във вискозни течности, малкият размер на частиците, който под 10 nm започва да оказва силно влияние, релаксационни процеси, дефектни кристални структури и др. могат да увеличат ширината в пъти и да направят профила на линията асиметричен.

Интерференционни явления между процеса на ядрена резонансна абсорбция и други кохерентни процеси на взаимодействие с атомните електрони, например релейевско разсейване, водят до сложен нелоренцов профил на линията и теоретично са изследвани в [44–46]. Тези процеси са несъществени при леки ядра, ниски концентрации на Мьосбауеровия изотоп, ниски енергии на Мьосбауеровия преход и магнитни диполни преходи М1, какъвто е случая с ⁵⁷Fe. При електрични диполни преходи Е1 в тежки ядра отклоненията са съществени и са били експериментално наблюдавани [47].

2.1.2. Вероятност за безоткатно поглъщане.

За получаването на f и f' в явен вид е необходимо да се използват модели за приближено описание на твърдото тяло. Един опростен такъв е моделът на Айнщайн (Einstein), в който се предполага, че всички трептения се извършват с една и съща честота ω_E . Въвежда се характеристична температура на Айнщайн θ_E , определена от равенството $k\theta_E = \hbar\omega_E$, k е константата на Болцман (Boltzmann). Вероятността за безфононен преход се дава с израза

$$f = \exp\left(-\frac{E_R}{k\theta_E}\right). \tag{2.1.5}$$

За наблюдаването на ядрената резонансна флуоресценция от съществено значение е големината на откатната енергия E_R . Условието $E_R \ll k\theta_E$ е необходимо, и се определя от енергията на прехода и масата на излъчващото или поглъщащо ядро. Това условие ограничава силно броя на елементите, при които процеса може да бъде наблюдаван.

2.1.2. Вероятност за безоткатно поглъщане.

Макар да не описва достатъчно добре реални фононни спектри, моделът на Дебай (Debye) има значително по-голям успех при обяснението на голям брой явления. Той се отнася за кристали с едноатомна кубична решетка, в които фононният спектър е непрекъснат с ненулеви стойности в интервала от 0 до максимална честота ω_D

$$\rho(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad , \quad 0 \le \omega \le \omega_D \,,$$

$$\rho(\omega) = 0 \quad , \qquad \omega > \omega_D \,.$$
(2.1.6)

Точният вид на нормираната плътност на състоянията $\rho(\omega)$ се определя от броя на степените на свобода за *N* на брой атома, $\int \rho(\omega) d\omega = 3N$. В този модел относителната интензивност на Мьосбауеровата линия с естествена ширина е функция от характеристичната дебайева температура $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$

$$f' = e^{-2W} , \quad \text{където} \quad 2W = \frac{6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right\} . \tag{2.1.7}$$

Факторът 2*W* с точност до множителя $2\sin^2(\theta/2)$ е познат от кохерентното разсейване на рентгенови лъчи и е наричан фактор на Дебай-Валер (Debye-Waler). В Мьосбауеровата спектроскопия по-известен като фактор на Лемб-Мьосбауер. При високи и ниски температури се използват следните апроксимации

$$2W = \frac{3E_R}{2k\theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \right], \qquad T < \theta_D / 2, \ T \to 0, \qquad (2.1.8)$$
$$2W = \frac{6E_R T}{k\theta_D^2}, \qquad T > \theta_D / 2, \ T \to \infty.$$

По модела на Айнщайн се получава

$$2W = \frac{E_R}{2k\theta_E}, \qquad T < \theta_E/2, \ T \to 0, \qquad (2.1.9)$$
$$2W = \frac{2E_RT}{k\theta_E^2}, \qquad T > \theta_E/2, \ T \to \infty.$$

В тях, освен влиянието на откатната енергия, се отчита увеличението на фактора на Лемб-Мьосбауер с понижаване на температурата.

2.1.2. Вероятност за безоткатно поглъщане.

В общия случай за атоми извършващи хармонични трептения (силите в решетката зависят само от положенията на атомите, но не и от техните скорости) е показано, че е валидно равенството

$$f' = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2),$$
 (2.1.10)

където $\langle x^2 \rangle$ е средноквадратичното отместване на ядрото по посоката на излъчване, а $\lambda = \lambda/2\pi$ е редуцираната дължина на вълната на гама-кванта. При тези условия е в сила правилото на Липкин (Lipkin) за общата предадена на решетката енергия при многократни процеси на излъчване или поглъщане

$$\sum_{\{\beta_s\}} \left[\varepsilon \{\beta_s\} - \varepsilon \{\alpha_s\} \right] \omega(\{\beta_s\}, \{\alpha_s\}) = R.$$
(2.1.11)

В израза $\varepsilon\{\beta_s\}$ и $\varepsilon\{\alpha_s\}$ са вътрешните енергии на кристала в крайно и начално състояние, $\omega(\{\beta_s\},\{\alpha_s\})$ – вероятността за преход. Потвърждава се за пореден път зависимостта на f' от откатната енергия R.

Факторът на Лемб-Мьосбауер е параметър, който се определя трудно. В трансмисионните експерименти задачата в крайна сметка се свежда до прецизно определяне на безразмерната ефективна дебелина на пробата t_A , от която при извесни стойности за другите параметри се определя f'_{LM} . Една възможност е вече обсъжданото разширение на експерименталната линия при нарастването на дебелината на поглътителя. Други две възможности са свързани с измерването на Мьосбауеровия ефект $\varepsilon(v)$ и площта на линията *S*.

Мьосбауеровият ефект експериментално се определя сравнително просто. Той е $\varepsilon(v) = [N(\infty) - N(v)]/N(\infty)$ при $N(\infty)$ и N(v)- скорост на броене при големи скорости на източника, $v = \infty$, което означава практически отсъствие на резонансно поглъщане и при скорост v, в която имаме максимално поглъщане. Големината на максималното поглъщане е изчислена от Мьосбауер и Видеман (Wiedemann) [39]

$$\varepsilon(v) = const[1 - \exp(-t_A/2)I_0(t_A/2)], \qquad (2.1.12)$$

където $I_0(t_A/2)$ е модифицирана беселева функция от нулев порядък. За площта на линията след интегриране на (2.2.12) по скоростта *v* се получава

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(v) dv = \frac{\Gamma_N}{2} \pi t_A \exp(-t_A/2) [I_0(t_A/2) + I_1(t_A/2)], \qquad (2.1.13)$$

21

2.1.2. Вероятност за безоткатно поглъщане.

където $I_1(t_A/2)$ е модифицирана беселева функция от първи порядък. Последният метод се счита за по-надежден, понеже площта под контура на резонансната линия се запазва дори когато има разширение на линията или други геометрични фактори, които водят до намаляване на ефекта и уширяване на линията. Не всички гама-кванти в снопа са резонансни, което налага в отделно измерване прецизно да се определи фона или да се определи така нареченото качество на снопа – брой резонансни гама-кванти към общ брой гама-кванти. Приема се, че вероятността за безоткатно излъчване е равна на вероятността за безоткатно поглъщане f = f'.

2.1.3. Изомерно отместване.

Пълната енергия на електростатичното взаимодействие на зарядя на ядрото *eZ* с обкръжаващите го електрични заряди може да се запише като

$$W_E = \int \rho(x_1, x_2, x_3) V(x_1, x_2, x_3) dv, \qquad (2.1.14)$$

където $\rho(x_1, x_2, x_3)$ - е плътността на ядрения заряд в точка с координати x_1, x_2, x_3 , $V(x_1, x_2, x_3)$ - потенциала създаван в точката x_1, x_2, x_3 от всички обкръжаващи ядрото електрични заряди. Началото на координатната система съвпада с центъра на симетрия на ядрения заряд, а интегрирането се извършва по обема зает от него, понеже вън от ядрото $\rho(x_1, x_2, x_3) = 0$.

Така пълната енергия на ядрото във вещество се отличава от пълната енергия на "голо" ядро с величината W_E . Понеже размерът на ядрото е много по-малък от характеристичните разстояния между ядрата, електроните или йоните в твърдото тяло, потенциала $V(x_1, x_2, x_3)$ може да бъде разложен в ред по степените на x_1, x_2, x_3 около точката $x_1 = x_2 = x_3 = 0$

$$V(x_1, x_2, x_3) = V(0, 0, 0) + \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}}\right)_0 x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2}\right)_0 x_{\alpha}^2 + \dots$$
(2.1.15)

В този израз направлението на координатните оси е избрано така, че смесените производни да са равни на нула

$$\sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 x_{\alpha} x_{\beta} = 0.$$
(2.1.16)

Отчитайки, че $\int \rho(x_1, x_2, x_3) dv = eZ$ след заместване в (2.1.14) се получава

$$W_{E} = eZV(0,0,0) + \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}}\right)_{0} \int \rho(x_{1},x_{2},x_{3}) x_{\alpha} dv + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\partial^{2} V}{\partial x_{\alpha}^{2}}\right)_{0} \int \rho(x_{1},x_{2},x_{3}) x_{\alpha}^{2} dv + \dots$$
(2.1.17)

Първият член в израза (2.1.17) представлява енергията на електростатичното взаимодействие на електроните и йоните с "точково" ядро със заряд eZ. При резонансното излъчване или поглъщане на гама-кванти ще разглеждаме преход между две ядрени състояния или ще се интересуваме от разликата $W_{E_e} - W_{E_g}$. Понеже величините eZ и V(0,0,0) за възбуденото E_e и основно E_g енергетично ниво са еднакви, при разглеждането на разликата $W_{E_e} - W_{E_g}$ първият член във формулата (2.1.17) може да не се отчита. Интеграли от вида $\int \rho(x_1, x_2, x_3) x_{\alpha} dv$ в израза (2.1.17) са равни на нула, понеже се приема, че ядрото не притежава статичен електричен диполен момент. Следователно отпада и втория член на израза (2.1.17). Членовете на реда след третия също трябва да са равни на нула от съобръжение за пространствена и времева инвариантност на ядрените сили. Остава единствено третия член, който ще означим с

$$W'_{E} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\partial^{2} V}{\partial x_{\alpha}^{2}} \right)_{0} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) x_{\alpha}^{2} dv , \qquad (2.1.18)$$

където $(\partial^2 V / \partial x_{\alpha}^2)_0$ - компонента на градиента на електричното поле по посока на x_{α} в точката $x_{\alpha} = 0$. С въвеждане на означенията $(\partial^2 V / \partial x_{\alpha}^2)_0 = V_{\alpha\alpha}$ и $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ изразът (2.1.18) може да се запише във вида

$$W'_{E} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) \left(x_{\alpha}^{2} - \frac{r^{2}}{3} \right) dv + \frac{1}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) r^{2} dv.$$
(2.1.19)

От електростатиката $\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 4\pi\sigma$, където σ - външния по отношение на ядрото

заряд концентриран в точката $x_{\alpha} = 0$. Или

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 4\pi \, e \left| \psi(0) \right|^2 \tag{2.1.20}$$

където $e|\psi(0)|^2$ е плътността на вероятността електрона да се намира в точка $x_1 = x_2 = x_3 = 0$.

Замествайки израза (2.1.20) във формула (2.1.19) окончателно получаваме

$$W'_{E} = \frac{2}{3}\pi e |\psi(0)|^{2} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) r^{2} dv + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) \left(x_{\alpha}^{2} - \frac{r^{2}}{3} \right) dv. \qquad (2.1.21)$$

Първият член в израза (2.1.21) W'_i характеризира взаимодействието на ядрения заряд с проникващите в размера на ядрото електронни облаци и обуславя така нареченото изомерно или химическо отместване на енергийните ядрени състояния. Вторият член W'_q описва взаимодействието на квадруполния момент на ядрото с нехомогенното електрично поле в точката $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ и обуславя така наречените квадруполни отмествания на енергийните ядрени състояния и свързаните с това квадруполни разцепвания на нивата на две или повече поднива.

В следствие от кулоновото взаимодействие на положителния ядрен заряд с отрицателния заряд на проникващите в ядрото електрони енергията на основното и възбуденото ядрено ниво в сравнение с енергийните нива на точково ядро с аналогично електронно обкръжение се променя с

$$W'_{i} = \frac{2}{3}\pi e |\psi(0)|^{2} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) r^{2} dv. \qquad (2.1.22)$$

Енергията на излъченият от ядрото гама-квант E_{γ_s} при прехода между възбуденото и основното състояние е

$$E_{\gamma_s} = \left(E_e + W'_{i_e}\right) - \left(E_g + W'_{i_g}\right) = E_0 + \frac{2\pi e^2 Z}{3} \left|\psi(0)\right|_s^2 \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g\right], \qquad (2.1.23)$$

където E_0 е енергията на ядрения преход в свободно ядро при отсъствие на взаимодействие с обкръжаващите го полета, E_e и E_g са енергиите на възбуденото и основно ядрени състояния, $e|\psi(0)|_s^2$ - електронната плътност в ядрото на източника.

Средноквадратичните радиуси $< r^2 >$ във формула (2.1.23) се дават с израза

$$< r^{2} >= \frac{\int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) r^{2} dv}{\int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) dv}.$$
 (2.1.24)

За енергията на ядрения преход в ядрото на поглътителя може да се напише израз аналогичен на (2.1.23)

$$E_{\gamma_a} = E_0 + \frac{2\pi e^2 Z}{3} |\psi(0)|_a^2 \Big[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \Big].$$
(2.1.25)

Ако $|\psi(0)|_{s}^{2} \neq |\psi(0)|_{a}^{2}$ и $< r^{2} >_{e} \neq < r^{2} >_{g}$ то $E_{\gamma_{s}} \neq E_{\gamma_{a}}$

$$E_{\gamma_a} - E_{\gamma_s} = \delta = \frac{2\pi e^2 Z}{3} \Big[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \Big] \Big[|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \Big].$$
(2.1.26)

Величината δ се нарича изомерно или химическо отместване на спектралната линия на поглътителя спрямо даден източник на излъчване. В чуждестранната литература за този Мьосбауеров параметър често се използва и означението IS от Isomer Shift. Стойността му е пропорционална на произведението от разликата на средноквадратичните зарядови радиуси на ядрото във възбудено и основно състояние и разликата от електронните плътности в размера на ядрото абсорбер и източник.

Ако предположим, че плътността на ядрения заряд $\rho(x_1, x_2, x_3)$ в ядро със зарядов радиус *R* е постоянна то

$$\rho = \frac{3Ze}{4\pi R^3} \quad , \quad \langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho r^2 dv}{\int \rho \, dv} = \frac{3}{5} R^2 \,, \tag{2.1.27}$$

тогава

$$\delta = \frac{2\pi}{5} e^2 Z \Delta R^2 \left\{ \left| \psi(0) \right|_a^2 - \left| \psi(0) \right|_s^2 \right\},$$
(2.1.28)

където

$$\Delta R^2 = R_e^2 - R_g^2 \,. \tag{2.1.29}$$



Фиг. 2.1.1. Възникване на изомерно отместване δ или IS (rope). Електрично монополно взаимодействие между ядрения заряд и електроните проникващи в ядрото отмества ядрените нива в източника и абсорбера по различен начин ако химическите съединения са различни. Разликата в енергиите се нарича изомерно или химическо отместване. (долу) За да няма снемане на израждането по проекциите на спина Мьосбауеровото ядро трябва да се намира в сферично симетрично обкръжение. В този случай Мьосбауеровият спектър е синглет. Адаптирано от [15].

Полагайки $\Delta R^2 \approx 2R\Delta R$ окончателно получаваме, Фиг. 2.1.1.,

IS =
$$\delta = \frac{4\pi}{5} e^2 Z \Delta R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \right\}.$$
 (2.1.30)

С отчетени релативистки поправки различна от нула плътност в размера на ядрото имат не само *s* но и $p_{1/2}$ електроните, като приносът на последните е много по-малък. Ако се използват нерелативистки вълнови функции във формула (2.1.30) трябва да се въведе допълнителен множител $S'_{(Z)}$, например при ⁵⁷Fe неговата стойност е около 1.3.

Друг много важен ефект, който трябва да се отчита, е взаимното екраниране на електроните. За случая на ⁵⁷Fe величината $\Delta R/R = -1.4 \cdot 10^{-3}$, т. е. при преход от основно в първо възбудено състояние зарядовия радиус на ядрото намалява. Освен това при съединенията на Fe²⁺ (конфигурация $3d^6$) и Fe³⁺ (конфигурация $3d^5$) силно се проявявя ефекта на екраниране на 4s-електронната плътност от 3d-електроните. Оформят се три характерни области за стойностите на изомерните отмествания (спрямо α -Fe): железни комплекси $-0.25 \div -0.1$ mm/s, съединения на тривалентното желязо $1.2 \div 1.5$ mm/s.

В кристалната решетка атомите трептят около равновесното си положение с много висока честата, $\sim 10^{13}$ Hz. При средни времена на живот 10^{-8} s, поради усредняване на скоростта, доплеровия ефект от първи порядък не води до отместване на линията. Средноквадратичната скорост обаче не е нула и в следствие от доплеров ефект от $\delta_D = -\left(\overline{v^2}/2c^2\right)E_0.$ линията възниква отместване на втори порядък Средноквадратичната скорост $\overline{v^2}$ зависи от температурата, по тази причина отместването често се нарича в литературата температурно червено отместване. С повишаване на температурата линията се отмества към по-ниските енергии, но отместването е малко. За температурна разлика от 200 K то обикновено е $60 \div 80 \ \mu m/s$, което е по-малко от естествената ширина на линията.

2.1.4. Квадруполно разцепване.

Както вече беше споменато вторият член във формула (2.1.21) описва отместването на ядреното ниво причинено от взаймодействие на електрическия квадруполен момент на ядрото с градиента на електричното поле

$$W'_{q} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(x_{1}, x_{2}, x_{3}) \left(x_{\alpha}^{2} - \frac{r^{2}}{3} \right) dv.$$
(2.1.31)

Той е различен от нула ако са изпълнени

$$\int \rho(x_1, x_2, x_3) \left(x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv \neq 0 \qquad \text{if } V_{\alpha\alpha} \neq const.$$
(2.1.32)

Квадруполното взаимодействие не се наблюдава ако ядрото има сферична симетрия и нулев квадруполен момент или електричното поле е сферичносиметрично и $V_{11} = V_{22} = V_{33}$.

От електростатиката е извесно, че ако $e|\psi(0)|^2$ е плътността на електронния заряд в точка с координати $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ то

$$\sum_{\alpha=1}^{3} V_{\alpha\alpha} = 4\pi \, e |\psi(0)|^2 \,. \tag{2.1.33}$$

Принос в градиента на електричното поле имат само електронните обвивки не притежаващи сферична симетрия както и решетъчните йони. За случая на аксиално симетрично поле $V_{11} = V_{22} \neq V_{33} \equiv eq$ и смяна на променливите $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ израза (2.1.31) може да се запише като

$$W'_{q} = \frac{1}{4} V_{zz} \int \rho(x, y, z) (3z^{2} - r^{2}) dv.$$
(2.1.34)

Може да се покаже [39], че

$$\int \rho(x, y, z)(3z^2 - r^2)dv = eQ\frac{3m^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)},$$
(2.1.35)

тук I е ядрения спин, а m проекциите му върху остта на квантуване z.

Отклонението на формата на ядрото от сферичната се описва с неговия квадруполен момент *eQ*. Асиметрията на електричното поле се задава с градиента на електричното поле (EFG) по посока на z-оста (където z е избрано като направлението с максимален градиент), то е отрицателната втора производна на потенциала $EFG = V_{zz} = -\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. От (2.1.35) и (2.1.34) окончателно получаваме

$$W'_{q} = \frac{1}{4} V_{zz} e Q \frac{3m^{2} - I(I+1)}{3I^{2} - I(I+1)}.$$
(2.1.36)

Проекцията на ядрения спин I по оста z може да взема 2I + 1 стойности, но израждането не се снема напълно понеже

$$W'_{q}(+m) = W'_{q}(-m).$$
(2.1.37)

Например за често срещания случай с преход от I = 3/2 на I = 1/2 и магнитен диполен преход M1 се наблюдават две линии на квадруполния дублет раздалечени на разтояние стойността на квадруполното разцепване, Фиг. 2.1.2.,

$$\Delta = \Delta E_{Q} = \pm \frac{1}{2} e Q V_{zz} \,. \tag{2.1.38}$$

В публикациите често се използват и означенията ΔE_Q и QS от Quadrupole Splitting. Експериментално измеряемата величина е произведението eQV_{zz} , наричано в литературата константа на квадруполната връзка. Трябва да се отбележи, че навсякъде



Фиг. 2.1.2. Възникване на квадруполно разцепване Δ или ΔE_Q (горе). Електрично квадруполно взаимодействие между ядрения квадруполен момент и градиента на електричното поле води до разцепване на възбуденото ниво на две поднива. Разликата в енергиите им се нарича квадруполно разцепване. (долу) За да има градиент на електричното поле железният атом трябва да е несферично симетрично обкръжен. В този случай Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет. Адаптирано от [15].

е е абсолютната стойност на заряда на електрона т. е. положителна величина, което създава в практиката някои проблеми при дискусията на знака на градиента на електричното поле и V_{zz} . Причина за това е факта, че градиентът на електричното поле е безшпуров тензор, 3x3 от втори ранг, на който само главните компоненти са от значение

$$EFG = - \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} .$$
 (2.2.39)

Отрицателният знак идва от дефиницията на електричното поле като отрицателен градиент от потенциала V. Така EFG би бил положителен ако V и V_{zz} са отрицателни или имаме излишък на отрицателен заряд по посока на z-оста. Често в литературата обаче *eq* или максималната компонента V_{zz} се отъждествяват с EFG. Тогава те са положителни, ако по z-оста има излишък на положителен заряд [48]. Тази конвенция е приета и в дисертацията.

Квадруполният момент на ядрото ⁵⁷Fe е положителен и ако градиента също е с положителен знак дясната линия разположена при по-висока енергия принадлежи на прехода $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ и често се бележи с π -преход. Лявата линия е от прехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$, σ -преход. При отрицателен знак на градиента на електричното поле линиите си сменят местата. За да се определи знака на градиента трябва да се определи коя от линиите е π и коя σ . Това е възможно ако се работи с монокристални поглътители и е известна ориентацията на градиента спрямо кристалографските оси. Направените разглеждания са валидни за случая на аксиалносиметрично поле. Компонентите на тензора са избрани така че $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$, за случая на аксиална симетрия $|V_{yy}| = |V_{xx}|$ и параметъра на асиметрия $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$ е равен на нула.

В случай, че $\eta \neq 0$ проекцията на спина на ядрото не е добро квантово число. Поднивата нямат определени стойности за *m* и състоянието им представлява суперпозиция от състояния с различни проекции на спина. За намиране на поправките към енергията се използва теорията на пертурбациите. За ⁵⁷Fe енергетичната разлика между центровете на линиите при наблюдаван квадруполен дублет в този по-сложен случай е

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \,. \tag{2.1.40}$$

Важен за практиката е въпроса за относителната интензивност на линиите на квадруполния дублет. За лъчение с тип и мултиполност М1, каквито са повечето Мьосбауерови преходи и в часност резонансният преход в ⁵⁷Fe, в случай на аксиално симетрично поле $\eta = 0$, ъгловите зависимости имат вида

$$\beta_{\pm 3/2 \to \pm 1/2} = \frac{3}{2} \left(1 + \cos^2 \theta \right) \qquad \text{if} \qquad \beta_{\pm 1/2 \to \pm 1/2} = \frac{\left(5 - 3\cos^2 \theta \right)}{2}, \tag{2.1.41}$$

където θ е ъгълът между вълновия вектор на гама-кванта *k* и оста на симетрия на градиента на електричното поле. За отношението на интензитетите се получава

$$\frac{I_{\pm 3/2 \to \pm 1/2}}{I_{\pm 1/2 \to \pm 1/2}} = \frac{1 + \cos\theta}{2/3 + \sin^2\theta}.$$
(2.1.42)

По-важни са три частни случая:

- 1. $\frac{I_{\pm 3/2 \to \pm 1/2}}{I_{\pm 1/2 \to \pm 1/2}} = \frac{3}{1}$, $\theta = 0$ 2. $\frac{I_{\pm 3/2 \to \pm 1/2}}{I_{\pm 1/2 \to \pm 1/2}} = \frac{3}{5}$, $\theta = \pi/2$ (1.1.43)
- 3. $\frac{I_{\pm 3/2 \to \pm 1/2}}{I_{\pm 1/2 \to \pm 1/2}} = 1$, $\theta = 54^{\circ}44'$ наречен "магически" ъгъл.

В случай че $\eta \neq 0$ в общите изрази за интензитетите се появява зависимост и от азимуталния ъгъл φ .

При работа с монокристални поглътители, в зависимост от тяхната ориентация спрямо гама-снопа, в експерименталния спектър се наблюдават различни относителни интензитети на компонентите на квадруполния дублет. Когато пробата е поликристална, спектърът е сума от линии на случайно ориентирани монокристални частици. Численият израз се получава като се извърши пространствено интегриране на изразите, зависещи от θ и евентуално от φ . При липса на зависимост на вероятността за безоткатно поглъщане f' от направлението, усредняването по двете компоненти води до еднакъв интензитет на линиите.

До сега при дискусията на относителните интензивности на компонентите на спектъра в случай на електрическо квадруполно свръхфино взаимодействие предполагахме изотропни поликристални проби и изотропно средноквадратично отклонение на ядрата от равновесното им положение. Това означава, че вероятността за безоткатна абсорбция или f'_{LM} факторът на Лемб-Мьосбауер е изотропен и има една и съща стойност по трите главни оси в монокристала. За кубични кристални решетки това е изпълнено винаги, но с понижаване на кристалната симетрия средно-квадратичните отклонения в различните кристалографски направления може да се различават съществено. Анизотропията на фактора на Лемб-Мьосбауер води до

изменение на относителните интензивности на линиите даже в случай на съвършено изотропни поликристални поглътители. Асиметрия в интензитета на линиите на квадруполния дублет за първи път е наблюдавана в спектрите на някои органични калаени съединения. В литературата явлението е широко известно и винаги се представя и означава като ефект на Голданский (Гольданский)-Карягин [38].

Градиента на електричното поле се създава както от атомните електрони, V_{zz}^{val} така и от обкръжаващите железния атом решетъчни йони, V_{zz}^{lat} . В свободния атом запълнените обвивки не създават градиент защото са сферично симетрични. Незапълнените също не създават градиент (например един *p*-електрон), при отсъствие на вътрешно кристални полета, защото нивото е изродено по енергии и електрона е разпределен с равни вероятности по трите поднива, което отново води до сферична симетрия. Ако атомът се намира във външно нехомогенно електрично поле израждането се снема, което води до промяна в заселването на поднивата и възникване на електронен (често наричан и валентен) градиент на електричното поле. За пълното описание на възникващия градиент на електричното поле трябва да се въведат още екраниращия фактор, *R* и антиекраниращия фактор, γ_{∞} на Щернхаймер (Sternheimer) [49, 50]. Резултантният градиент, който възниква се дава с

$$V_{zz} = (1 - R)V_{zz}^{val} + (1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{lat}.$$
(1.1.44)

Екраниращият ефект е свързан с факта, че несферичносиметричното обкръжение създавано от *p*- или *d*-електроните поляризира изградените електронни слоеве и индуцира градиент в противоположна посока. Стойността на множителя (1-R) за случая на ⁵⁷Fe е около 0.8. Антиекраниращия ефект е свързан отново с поляризационни ефекти предизвикани от решетъчните йони. Той обаче води до нарастване на градиента защото факторът на антиекраниране γ_{∞} има голяма отрицателна стойност, около –10. Като цяло обаче за ⁵⁷Fe е изпълнено $(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{lat} << (1-R)V_{zz}^{3d}$. Трябва да се добави, че валентният принос е силно температурно зависим, докато решетъчния не зависи от температурата, а това може да се установи експериментално.

Горните особености позволяват качествено да се обяснят стойностите на квадруполните разцепвания наблюдавани в Fe^{3+} и Fe^{2+} съединения. Конфигурацията $3d^5$ в тривалентните съединения на желязото е със запълнен на половина 3d слой, който е сферично симетричен и не създава градиент на електричното поле. Определящ

за тези съединения е членът $(1 - \gamma_{\infty})V_{zz}^{lat}$, който води до сравнително малки $0.3 \div 0.7$ mm/s, чиято стойност в широк температурен интервал почти не зависи от температурата. При двувалентните съединения с конфигурация $3d^6$, определящ е приносът от $(1-R)V_{zz}^{3d}$, който възниква от шестия 3d-електрон. Квадруполните разцепвания са много големи $2 \div 3$ mm/s и силно температурно зависими, като с понижаване на температурата стойностите нарастват.

2.1.5. Магнитно разцепване.

Магнитното ядрено, зееманово разцепване възниква когато ядрото в съответното енергийно състояние има различен от нула магнитен момент μ и в мястото на ядрото има наличие на магнитно поле с индукция *B*. Полето възниква като следствие от взаимодействието на атомни електрони от незапълнени слоеве с електрони от подълбоко разположените и запълнени слоеве, от обменни взаимодействия с други атоми в кристала, както и ако е приложено външно магнитно поле. Енергията на ядрените състояния се променя с

$$W_{\mu} = -\frac{\mu}{I}mB = -g\mu_{N}mB, \qquad (2.1.45)$$

където $g = \mu/I\mu_N$, g - ядреното жиромагнитно отношение, μ_N - ядреният магнетон на Бор (Bohr). Нивото се разцепва на 2I + 1 на брой еквидистантни поднива с определена проекция на спина *m* по оста на квантуване, която се явява посоката на магнитното поле.

За случая на ⁵⁷Fe възбуденото състояние със спин $I_e = 3/2$ се разцепва на четири поднива, а основното със спин $I_g = 1/2$ на две поднива. Магнитните моменти в единици ядрени магнетони са съответно $\mu_e = -0.155$ и $\mu_g = +0.0903$. Правилото за отбор $\Delta m = 0, \pm 1$ определят шест възможни прехода, Фиг. 2.1.3.

Ако има наличие на магнитно разцепване както в източника така и в поглътителя, Мьосбауеровият спектър, получен на принципа на доплеровата модулация, представлява сложна конволюция от шестте линии на източника с шестте линии на абсорбера. Допълнително ако химическата природа на източника и поглътителя е една и съща възниква и много силна линия при нулева скорост когато се оказва, че всички

2.1.5. Магнитно разцепване.

линии са в резонанс. Работата с източници показващи зееманов секстетен спектър разбира се има своите плюсове, но като цяло спектъра се усложнява много, което затруднява неговата интерпретация. За рутинни Мьосбауерови изследвания обикновено източникът е със синглетна линия. Така разстоянията между центровете на линиите 1 и 2, 2 и 3, 4 и 5 и 5 и 6 са равни и съответстват на отместването на поднивата във възбуденото състояние $\Delta E_{M,e}$. За разцепването в основно състояние, $\Delta E_{M,g}$ може да се съди по дистацията между линии 2 и 4 и 3 и 5. Линиите се номерират като правило от ляво на дясно или от отрицателни към положителни скорости.



Фиг. 2.1.3. Възникване на магнитно, зееманово разцепване (горе). Магнитно диполно взаимодействие между ядрения магнитен момент и магнитното поле в мястото на ядрото води до разцепване на възбуденото и основното състояние, като израждането по магнитно квантово число се снема напълно. (долу) В този случай Мьосбауеровият спектър е зееманов секстет. Адаптирано от [15].

2.1.5. Магнитно разцепване.

Шест линии се наблюдават ако $|\mu_e| \neq |\mu_g|$, което на практика е почти винаги изпълнено. При малко вероятния случай $|\mu_e| = |\mu_g|$ броят на линиите зависи от знака. При противоположни знаци спектърът би съдържал пет линии, а при еднакви само три.

Ако магнитното поле е вътрешно кристално и при измерванията се работи с монокристали между него и гама-снопа има зададен ъгъл θ . Ъгловото разпределение на излъчените или погълнати гама-кванти за случая на магнитен диполен М1 преход $(3/2, m_e) \rightarrow (1/2, m_g)$ се описва с израза [51]

$$\beta_{1/2, m_g}^{3/2, m_e}(\theta) = \langle 3/21/2 m_e m_g | 3/21/21 \Delta m \rangle^2 \{ 1 + 1/4 (3\Delta m^2 - 2)(3\cos^2 \theta - 1) \}, \quad (2.1.46)$$

където $\langle 3/2 1/2 m_e m_g | 3/2 1/2 1 \Delta m \rangle$ - нормираните коефициенти на Вигнер (Wigner), които за случая $\Delta m = 1, 0, -1$ имат следните стойности

$$\langle 3/2 \, 1/2 \, m_e \, m_g \, \big| 3/2 \, 1/2 \, 1 \pm 1 \rangle = 1$$

$$\langle 3/2 \, 1/2 \, m_e \, m_g \, \big| 3/2 \, 1/2 \, 1 \, 0 \rangle = (2/3)^{1/2} \quad . \tag{2.1.47}$$

$$\langle 3/2 \, 1/2 \, m_e \, m_g \, \big| 3/2 \, 1/2 \, 1 \mp 1 \rangle = (1/3)^{1/2}$$

От изразите (2.1.46) и (2.1.47) се получават относителните интензивности на линиите в спектъра

$$\beta_{1/2,1/2}^{3/2,3/2} : \beta_{1/2,1/2}^{3/2,1/2} : \beta_{1/2,-1/2}^{3/2,-1/2} : \beta_{1/2,-1/2}^{3/2,-1/2} : \beta_{1/2,-1/2}^{3/2,-3/2} = = 3/4(1 + \cos^2\theta) : \sin^2\theta : 1/4(1 + \cos^2\theta) : 1/4(1 + \cos^2\theta) : \sin^2\theta : 3/4(1 + \cos^2\theta) = = 3 : Z : 1 : 1 : Z : 3,$$
(2.1.48)

при $Z = 4/(1 + 2 \operatorname{ctg}^2 \theta)$.

От (2.1.48) следва, че извън зависимостта от θ отношението на интензивностите на преходите $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ и $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$ е постоянно и равно на 3. Величината Z характеризираща относителната интензивност на прехода $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ е функция от ъгъла θ и приема стойности $0 \le Z \le 4$.

Таблица 2.1.1. Интензитети на компонентите от зеемановия секстетен спектър за ⁵⁷Fe.



2.1.5. Магнитно разцепване.

$3/2 \rightarrow 1/2$	-1	$3/4(1+\cos^2\theta)$	2	2	2
$-3/2 \rightarrow 1/2$	+1		5	5	5
$1/2 \rightarrow 1/2$	0	$\sin^2 \theta$	0	Λ	n
$-1/2 \rightarrow -1/2$	0		0	4	2
$-1/2 \rightarrow 1/2$	+1	$1/4(1+\cos^2\theta)$	1	1	1
$1/2 \rightarrow -1/2$	-1		1	1	

Ако се работи с поликристални вещества, магнитното поле е както преди вътрешнокристално, а Лемб-Мьосбауеровия фактор изотропен след усредняване по ъгъла θ се получава $\overline{Z} = 2$, а за относителните интензивности

$$\beta_{1/2,1/2}^{3/2,3/2}:\beta_{1/2,1/2}^{3/2,1/2}:\beta_{1/2,-1/2}^{3/2,1/2}:\beta_{1/2,1/2}^{3/2,-1/2}:\beta_{1/2,-1/2}^{3/2,-1/2}:\beta_{1/2,-1/2}^{3/2,-3/2}=3:2:1:1:2:3 \quad (2.1.49)$$

Ако е приложено външно магнитно поле паралелно на гама-снопа, $\theta = 0$ тогава Z = 0. В случай че полето е перпендикулярно на гама-снопа $\theta = \pi/2$, Z = 4. Случаите са обобщени в Таблица 2.1.1.

Магнитното поле в мястото на ядрото H_{hf} е резултатното поле от действието на три основни терма. Орбиталният терм е свързан с орбиталното движение на електроните, спин-диполния терм отчита приноса на собствения магнитен момент на електрона. С най-голям принос е контактното взаимодействие на Ферми (Fermi), което отчита различната плътност на *s*-електроните в ядрото. За случая на ⁵⁷Fe 3*d*-електроните с несдвоени спинове взаимодействат по различен начин с 1*s*- и 2*s*-електроните с различна проекция на спина, което води до различни електронни плътности $\rho \uparrow (0)$ и $\rho \downarrow (0)$ в мястото на ядрото [52, 53]. Ако се приложи външно магнитно поле H_{app} , ефективното поле в мястото на желязното ядро е равно на векторната сума на вътрешнокристалното и приложеното поле $H_{eff} = H_{hf} + H_{app}$.

Пресмятането на свръхфините магнитни полета се оказва много сложна теоретична задача, понеже те се явяват разликовата част от големи по стойност и различни по знак приноси. Стойността на магнитното поле в α -Fe пресметната от Уотсън (Watson) и Фриман (Freeman) [52, 53] например е –30 Т, която е по-малка от очакваната и измерената –33 Т. При прилагане на външно магнитно поле тя намалява, с което е доказан отрицателния и знак [54]. Типичните стойности на индукцията на магнитните полета в съдържащите Fe²⁺ съединения варират в границите 21÷25 T,
2.1.5. Магнитно разцепване.

при Fe³⁺ стойностите са в интервала $45 \div 55$ T. Тук трябва да отбележим, че често в литературата, а и в някои наши публикации, се говори за интензитет на магнитното поле като се използва означението H, а неговата стойност се привежда в единици Тесла, T, която е единица за индукция на магнитното поле. Подобно смесване е некоректно, а единицата T не бива да се използва за интензитет на магнитното поле освен ако изрично не е направена уговорката, че магнитната проницаемост на средата е единица.

2.1.6. Комбинирано магнитно и квадруполно разцепване.

При комбинирано квадруполно и магнитно взаимодействие спектърът става несиметричен относно центъра си. Тук се сумират приносите от взаимодействието на магнитния момент на ядрото с магнитното поле и взаимодействието на квадруполния момент с градиента на електричното поле. Като правило първото взаимодействие предизвиква значително по-големи енергийни отмествания от второто. Ако оста на симетрия на аксиалносиметричния тензор на градиента на електричното поле V_{zz} сключва ъгъл φ с посоката на индукцията на магнитното поле *B* за случая на ⁵⁷Fe енергийните промени за нивото със спин $I_e = 3/2$ се дават с израза

$$W_{\mu,Q} = -(\mu_e / I_e) m_I B + (-1)^{|m_I| + 1/2} \left(\frac{e^2}{4}\right) V_{zz} Q \cdot 1/2 (3\cos^2 \varphi - 1).$$
(2.1.50)



Фиг. 2.1.4. Възникване на комбинирано магнитно, зееманово и електрично квадруполно свръхфино разцепване (ляво). Магнитно диполно взаимодействие между ядрения магнитен момент и магнитното поле в мястото на ядрото и допълнително отместване на поднивата свързано с взаимодействието на квадруполния момент на ядрото с градиента на електричното поле води до разцепване на възбуденото и основното състояние, като израждането по магнитно квантово число се снема напълно. (дясно) При комбинирано квадруполно и магнитно взаимодействие секстетният спектър става несиметричен относно центъра си. Адаптирано от [15].

Поради нулевия квадруполен момент на основното състояние неговото разцепване остава същото както при чисто магнитно разцепване, Фиг. 2.1.4. При комбинираното взаимодействие в зависимост от знака на градиента на електричното поле линиите на секстета се разместват както следва. При положителен градиент на електричното поле линии 1 и 6 се отместват допълнително надясно с половината от стойността на квадруполното разцепване. Линии 2, 3, 4 и 5 се отместват наляво със същата стойност. Разстоянието между линиите 5 и 6 става по-голямо от това между линиите 1 и 2. Скоростната разлика е $|\Delta v_{6-5}| - |\Delta v_{2-1}| = 2\Delta E_Q$, което позволява да се определи не само квадруполното разцепване, но и неговия знак. Ако градиента на електричното поле е отрицателен всички енергийни промени са в противоположната посока. Тогава $|\Delta v_{2-1}| > |\Delta v_{6-5}|$. Разглеждането на по-общите случай със зависимост от параметъра на

асиметрия $\eta \neq 0$ в комбинация с посоката на магнитното поле спрямо главната оста на градиента на електричното поле води до значително по-сложни изрази за енергийните отмествания. Тези случаи са описани в специалната литература, например в [38]. Въпросът за относителните интензитети в случай, че електричното и магнитно поле са статични вече беше разгледан при чисто магнитното разцепване и остава без промяна. При флуктуиращи или осцилиращи полета в процеси от релаксационен тип, бавна, средна или бърза спин-спинова или спин-решетъчна релаксация, вида на спектъра, относителните интензивности и формата на линиите се променят драстично. Тези особености детайлно са изследвани и описани например в монографията на Моруп (Mørup) [24].

В края на тази част искаме да приведем няколко примера с реални Мьосбауерови спектри от нашата база данни. На Фиг. 2.1.5. а е приведен спектъра на поликристална проба от K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O. В този комплекс железният атом е с шесткратно октаедрично обкръжение, което е сферичносиметрично. Градиент на електричното поле отсъства и по тази причина Мьосбауеровият спектър е синглет. На Фиг. 2.1.5. b е приведен спектъра на поликристална проба от Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O. В този железен комплекс една CN-група е заменена с NO-група, което е причина за нарушаване на сферичносиметричното обкръжение и възникване на градиент на електричното поле. Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет със значително квадруполно разцепване. На Фиг. 2.1.5. с е приведен спектъра получен от монокристален а-срез на (CN₃H₆)₂[Fe(CN)₅NO] с дебелина 330(5) μ m. В този случай градиента на електричното поле и направлението на гама-снопа са перпендикулярни и както беше обяснено на страница 30 очакваното отношение на интензитетите на дясната към лявата линия е 3:5.



Фиг. 2.1.5. (а) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от $K_4[Fe(CN)_6]$ · $3H_2O$. (b) Мьосбауеров спектъра на поликристална проба от $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ · $2H_2O$. (c) Мьосбауеров спектър получен от монокристален а-срез на $(CN_3H_6)_2[Fe(CN)_5NO]$ с дебелина 330(5) µm. (d) Мьосбауеров спектър получен от монокристален с-срез на $(CN_3H_6)_2[Fe(CN)_5NO]$ с дебелина 165(5) µm. (e) Мьосбауеров спектър получен от α-Fe фолио с дебелина 25 µm. (f) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от α-Fe₂O₃ измерена при 130 К. Обясненията в текста.

На Фиг. 2.1.5. d е приведен спектъра получен от монокристален с-срез на (CN₃H₆)₂[Fe(CN)₅NO] с дебелина 165(5) µm. В този случай градиента на електричното поле и направлението на гама-снопа са практически успоредни и както беше обяснено на страница 30 очакваното отношение на интензитетите на дясната към лявата линия е 3:1. На Фиг. 2.1.5. е е приведен Мьосбауеров спектър получен от α-Fe фолио с дебелина 25 µm. Материалът е с феромагнитни свойства и спектърът е зееманов секстет със шест еквидистантни линии. Именно този материал и неговия спектър е най-често използвания в практиката калибровъчен стандарт по скорости. Външно магнитно поле не е приложено и материалът не е намагнитен. Както следва от Таблица 2.1.1. на страница 34 за относителните интензитети на линиите на секстета се очаква приблизително отношението 3:2:1:1:2:3. На Фиг. 2.1.5. f е приведен Мьосбауеровия спектър на поликристална проба от α-Fe₂O₃. Измерването е проведено при 130 К (т. е. под температурата на прехода на Морин (Morin), 265 К). При тази температура материалът е с антиферомагнитни свойства и спектърът е зееманов секстет със шест нееквидистантни линии. Разстоянието между линиите 5 и 6 е по-голямо от това между линиите 1 и 2, което позволява, както беше обяснено на страница 37, да се направи заключение за положителен знак на градиента на електричното поле, както и да се определи квадруполното разцепване.

2.2.1. Магнетит $Fe_3O_4.$

2.2. Мьосбауерови параметри на железни оксиди и хидрооксиди.

В този раздел ще опишем някои избрани оксиди и хидрооксиди на желязото, които по-късно се срещат при обсъждането на оригиналните резултати. Разгледани са също така някои структурни, магнитни, оптични или други свойства на материалите, които оказват влияние на Мьосбаеровите параметри. Изложението не претендира за пълно описание на химическите свойства на железните оксиди и хидрооксиди, както и на техните минерални форми. Тук по-скоро се обсъждат основните неща, които биха облекчили интерпретацията на оригиналните резултати. Като основен източник при написването на този раздел е използван [55].

2.2.1. Магнетит Fe₃O₄.

Главните особености в структурата на магнетита, Fe₃O₄ (наречен така заради магнитните му свойства) са установени още през 1915 година. Може да се каже, че той е сред първите минерали, чиято кристална структура е изследвана с помощта на дифракция на рентгеново лъчение. Структурата му се определя като обърната шпинелна структура. В нормалните шпинелни структури с формула XY_2O_4 осем, двувалентни, метални йона заемат тетраедричните (X) позиции. При означаване често атомите в тази позиция се заграждат с обикновени скоби. Други шестнадесет, тривалентни йона заемат октаедричните позиции [Y], които са два пъти повече и при означаване често се заграждат в квадратни скоби. Понякога позициите заети от тривалентни йони се означава с В, а тези с двувалентни йони с А, като например (A)[AB]O₄ представя един шпинел, при който в октаедричната позиция се намират и двувалентни йони. Магнетитът се отличава от нормалните шпинели по това, че тривалентни йони заемат тетраедричните позиции, а октаедричните са заети наполовина от дву- и тривалентни железни йони, (B)[AB]O₄. Пълната формула добива вида (Fe³⁺)[Fe²⁺Fe³⁺]O₄.

Елементарната клетка съдържа осем молекули Fe_3O_4 и е кубична стеноцентрирана с параметър на решетката а = 8.39 Å. Фиг. 2.2.1. представя елементи от сложната магнетитова структура по три различни начина. Осемте тетраедрични позиции, шестнадесетте октаерични и 32 O^2 -йона могат да се представят по-нагледно чрез осемте октанта на кубичната стеноцентрирана решетка. Октантите съдържат, както е 2.2.1. Магнетит Fe₃O₄.

показано на Фиг. 2.2.2. в ляво, алтернативно редуващи се структурни единици AO_4 и B_4O_4 . Връзките между A и B позициите осъществяват 32 O^{2-} йона. Елементарната клетка съдържа $(A_8)[B_{16}]O_{32}$ атома като по върховете и средите на стените са разположени A атоми, както показва дясната част на Фиг. 2.2.2.



Фиг. 2.2.1. Структура на магнетита. (а) Представена с полиедри като алтернанивно редуващи се слоеве изградени само от октаедри и тетраедро-октаедрични слоеве, свързани в равнината [111]. (b) Модел на елементарната клетка, маркирана с пунктирана линия. (c) Атомен модел на тетраедричните и октаедрични позиции.

За стехиометричния магнетит е изпълнено отношението Fe²⁺/Fe³⁺=0.5. Магнетитите много често са нестехиометрични. Ваканциите обикновено заемат В позициите и се означават по следния начин (Fe)[Fe_{2-x}□_x]O₄. Катионната субституция е също много често наблюдавано явление в магнетита. Обикновено заместващите атоми се вграждат в В позициите поради техния по-голям обем. Типични заместители са Al, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Ca, Ge.

Магнетитът притежава феримагнитни свойства при стайна температура и температура на Кюри, $T_{\rm C} = 850$ К. Тетраедричните и октаедрични позиции определят двете магнитни подрешетки, които са свързани антипаралелно (Fe³⁺↓)[Fe²⁺Fe³⁺↑]O₄, но имат различен спин и магнитен момент, което е и причината за възникването на феримагнитните свойства. При стайна температура двата атома в В позицията постоянно обменят един електрон, така че практически може да се говори за два атома във валентно състояние Fe^{2.5+}. Делокализираният електрон е причина за високата

2.2.1. Магнетит Fe₃O₄.

електрическа проводимост на магнетита. При 118 К настъпва фазов преход известен



Фиг. 2.2.2. Структура на магнетита. (ляво) Представена с осем октанта заети от алтернативно редуващи се AO_4 и B_4O_4 структурни единици. Тридесет и два O^{2-} йона осъществяват връзките между тетраедричните A и октаедричните B позиции. (дясно) Модел на кубичната стеноцентрирана елементарна клетка (A_8) [$B_{16}O_{32}$]. За опростяване на фигурата не са показани всички структурни единици.

като преход на Вервей (Verwey). При тази температура магнетитът слабо променя кристалната си структура, но поради подтискане на електронната делокализация силно се намалява проводимостта му. Ваканциите и заместванията на железни атоми в В позицията с други парамагнитни атоми понижават температурата на Вервей. Размерът на магнетитовите частици също влияе силно върху магнитните свойства. Магнетитови частици с размер по-малък от 6 nm са суперпарамагнитни при стайна температура.



Фиг. 2.2.3. Мьосбауеров спектър на магнетит получен при стайна температура. Спектърът е компютърно обработен чрез напасване на два секстета по един за А и В позицията. Интензитета на преминалото лъчение е нормиран на 100 %.

Поради бързия електронен обмен в В позицията, Мьосбауеровият спектър на магнетита е съставен само от два субспектъра, Фиг. 2.2.3. За А позицията Мьосбауеровите параметри при стайна температура са: IS = 0.26 mm/s, $\Delta E_Q = -0.02$ mm/s и H_{hf} = 49.2 T. За В позицията стойностите са: IS = 0.67 mm/s, $\Delta E_Q = 0.0$ mm/s и H_{hf} = 46.0 T. Прави впечатление стойността на изомерното отместване, която лежи по средата между типичните стойности за Fe³⁺ и Fe²⁺ и е доказателство за смесеното валентно състояние Fe^{2.5+} на атомите от В позицията. Малкият размер на частиците води до намаляване на ефективното магнитно поле в размера на желязното ядро.

2.2.1. Магнетит Fe₃O₄.

Субституцията, например с Al атоми Fe_{3-x}Al_xO₄, също намалява интензитета на магнитното поле по формулата H_{hf(x)} = 49.2-2.7x T.

Естествените и синтетичните магнетити обикновено са с октаедричен хабитус, порядко с ромбододекаедричен, Фиг. 2.2.4. Равнината на двойникуване е (111). Магнетитовите кристали са черни на цвят. Важен за индустрията пигмент.



Фиг. 2.2.4. (ляво) Кристални форми на магнетит (а) и (с) октаедрични, (b) ромбододекаедрични (по Костов). (дясно) Октаедрични магнетитови кристали хидротермално получени при 250° С.



2.2.2. Магхемит ү-Fe₂O₃.

Магхемитът (**ма**гнетит-**хем**атит) има структура подобна на магнетита. Основната разлика е че всички (или почти всички) железни атоми са в тривалентно състояние. Окисляването на Fe^{2+} до Fe^{3+} се компенсира от наличието на катионни ваканции. Елементарната клекта е кубична с параметър а = 8.34 Å. Ваканциите са преимуществено разположени в В позициите, но това зависи силно от изходния материал за получаването на магхемита и размера на кристалитите. Реалните проби често се представят като поредица от магнетит/магхемитови твърди разтвори. Подреждането на ваканциите и възникването на свръхструктури понижава симетрията от кубична до тетрагонална с параметри а = 8.33 Å и с = 25.01 Å. Комерсиалният магхемит, като този използван за производство на записващи устройства, също има тетрагонална структура, но както вече отбелязахме, кристалната структура много силно зависи от начина на получаване на магхемита.

Магхемитът е феримагнетик при стайна температура. Измерването на температурата на Кюри е практически невъзможно защото над 713 К той се превръща в хематит. Счита се че $T_{\rm C}$ лежи между 820 и 980 К. Магнитната структура включва две подрешетки свързани с железните атоми от А и В позициите. Магнитните моменти на

2.2.2. Магхемит γ -Fe₂O₃.

двете подрешетки са антипаралелни, но различни в зависимост от количеството и положението на ваканциите. Частиците с размер по-голям от 10 nm са с магнитноподредена структура при стайна температура, докато по-малките са суперпарамагнитни. Формирането на агрегати от малки суперпарамагнитни частици може да доведе до магнитно взаимодействие и подреждане на магнитните моменти на отделните частици. Явлението е наречено суперферомагнетизъм.

При стайна температура Мьосбауеровият спектър на магхемита е секстет с широки линии показващи съществуването на повече от една нееквивалентни позиции заети от железни атоми. Мьосбауеровите параметри са: IS = 0.32 mm/s, $\Delta E_Q = 0.02$ mm/s и H_{hf} = $45 \div 52$ T. При 4.2 K спектърът се състои от два припокриващи се секстета с изомерни отмествания 0.40 и 0.48 mm/s, нулево квадруполно разцепване и магнитни свръхфини полета от 50.2 и 51.7 T. Видът на спектърът и стойностите на параметрите зависят от количеството и наредбата на ваканциите в кристалната структура. Двата секстета с структура.

Магхемитът се получава обикновено от други железни оксиди при твърдотелни трансформации. По тази причина хабитусът на кристалите е различен и често е адаптация на хабитуса на изходния за синтеза железен оксид. Магхемитът на цвят е тъмно кафяв. Важен за индустрията пигмент.

2.2.3. Хематит α-Fe₂O₃.

Хематитът (името на минералът е свързано с цвета му, от гръцки - кръв) притежава хексагонална структура с параметри а = 5.034 Å и с = 13.752 Å и шест молекули Fe₂O₃ в елементарната клетка. Той също може да бъде индексиран и като ромбоедричен с две формулни единици в елементарната клетка и параметри а = 5.427 Å и α = 55.3°. Структурата се представя като хексагонално плътноопаковани кислородни слоеве свързани по направлението [001]. Две трети от местата между слоевете за заети от Fe³⁺ както е показано на Фиг. 2.2.5. а и b.

Елементарната клетка може да бъде аранжирана и чрез Fe(O)₆ октаедри както е показано на Фиг. 2.2.5. с и d. Важна особеност на кристалната структура е съществуването на O₃-Fe-O₃-Fe-O₃ триплетни структури, Фиг. 2.2.5. е, определящи магнитните свойства на хематита.

2.2.3. Хематит α -Fe₂O₃.

Хематитът е парамагнитен над температурата на Кюри, $T_{\rm C}$ = 955 К. При стайна температура е слаб феромагнетик, а под 260 К (фазов преход на Морин) е антиферомагнитен. Частици с размери по-малки от 8 nm показват суперпарамагнитна релаксация при стайна температура.



Фиг. 2.2.5. Структура на хематита. Обясненията в текста.

Над температурата на Морин Κ $T_{\rm M}$ = 260 спиновете на железните атоми ca антиферомагнитно свър-зани И лежат в базовата равнина. Двете магнитни подрешетки обаче не са антипаралелни. точно Много малък ъгъл от 0.1° между тях е причината за възникването на слаби феримагнитни свойства. Под

температурата на Морин спиновете на двете решетки променят ориентацията си сключвайки ъгъл от 7° с с-оста. Спиновете са точно антипаралелни и магнитните свойства антиферомагнитни. Особеностите в магнитните свойства на хематита са обобщени на Фиг. 2.2.6.

Магнитните свойства зависят също много силно от кристалните свойства, размера на частиците и заместването на железните атоми с други немагнитни атоми. Тези ефекти не са независими и е много трудно да бъдат разделени. Замествания от Al, лоша кристалност или малък размер на частиците могат да понижат много силно, до < 10 K, температурата на Морин. За частици под 20 nm преходът на Морин е силно подтиснат и в широк температурен интервал едновременно съществуват фери- и антиферо-



магнитни фази въпреки хомогенността на пробата.

Фиг. 2.2.6. Температурна зависимост на магнитните свойства на хематита. За температурата на Морин е прието $T_M \approx$

2.2.3. Хематит α -Fe₂O₃.

265 К. рт - парамагнетик, wfm - слаб феромагнетик, afm - антиферомагнетик. Показани са симулирани Мьосбауерови спектри. В_{hf} е индукцията на маг-нитното поле. Адаптирано от Мурад (Murad) според [55].

При стайна температура Мьосбауеровият спектър на хематита е секстет с нормални ширини на линиите, който слабо зависи от заместването с Al или влиянието на размера на частиците. Мьосбауеровите параметри са: IS = 0.37 mm/s, $\Delta E_Q = -0.197$ mm/s и H_{hf} = 51.7 Т. Под температурата на Морин силно се променя само квадруполното разцепване и при 4.2 К Мьосбауеровите параметри са: IS = 0.49 mm/s, $\Delta E_Q = +0.41$ mm/s и H_{hf} = 54.2 T.



Фиг. 2.2.7. (от ляво на дясно) Хематитови кристали с формата на тънка плочка и хексагонален хабитос, ромбоедричен хабитос, хидротермално получен хематит.

Хематитовите кристали показват ромбоедричен хабитос или имат формата на тънки обли, хексагонални или неправилни плочки, Фиг. 2.2.7. Хабитусът на кристалите зависи много силно от условията при които те се получават. Хематитът на цвят е тъмно червен. Важен за индустрията пигмент.

2.2.4. Вюстит FeO.

Вюститът е кръстен на името на известния германски металург Вюст (Wüst). Като стехиометричен материал FeO не съществува при нормални условия. Стабилна



: C

нестехиометрична фаза Fe_{1-x}O (с 1-х в интервала от 0.83 до 0.95) съществува при висока температура и налягане. При бързо охлаждане нестехиометричната форма може да бъде получена като метастабилна фаза при стайна температура.

Фиг. 2.2.8. Структура на вюстит представена с октаедри (a) и (b) атомен модел на елементарната клетка.

Вюститът притежава структура на дефектен NaCl, Фиг. 2.2.8. Тя може да бъде представена и като две взаимно проникващи стеноцентрирани кубични структури на Fe²⁺ и O²⁻. Кубичната елементарна клетка съдържа четири формулни единици, като в зависимост от броя на ваканциите параметъра на решетката варира от 4.28 до 4.31 Å. Различни структурни изследвания показват, че ваканциите не са статистически разпределени в структурата, а формират кластери. Малки количества от Cr, Mn, Mg, Ca, Si или Al могат да бъдат включени като примеси. Вюститът е антиферомагнетик с температура на Неел $T_{\rm N} = 203 \div 211$ K. Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с параметри при стайна температура IS = 0.95 mm/s и $\Delta E_{\rm Q} = 0.44$ mm/s. Основният хабитус е кубичен, но често се формират и неправилни кристали със заоблени форми. На цвят е черен.

2.2.5. Гьотит α-FeOOH.

Гьотитът е кръстен на името на известния германски поет Гьоте (Geuthe). Притежава орторомбична елементарна клетка с параметри: a = 4.608 Å, b = 9.956 Å, c = 3.021 Å и четири формулни единици на елементарна клетка. Гьотитната структура може да се представи като хексагонални плътноопоковани равнини от O²⁻- и OH⁻-йони свързани по направлението [100] с Fe³⁺ заемащи половината от октаедричните кухини между слоевете, Фиг. 2.2.9. а-с. 2.2.5. Гьотит α-FeOOH.



Фиг. 2.2.9. Структура на гьотита. (а) Хексагонално плътноопаковани аниони И разпределение на катионите В октаедричните позиции, проекция по (001), елементарната клетка е очертана; (b) Проекция по (100) с очертана елементарна клетка и аранжирани октаедри; (с) Поглед по направлението [100]. Пунктираните кръгчета представят железните атоми в следващия слой; (d) Октаедрични двойни вериги, водородните атоми също са показани; (е) Атомен модел на елементарната клетка, водородните атоми също са показани; (f) Проекция на атомната структура върху [100]. Черните И празни кръгчета отбелязват аниони и железни катиони в различни слоеве.

Железните йони са подредени в двойни редици разделени от двойни редици незаети места. Всеки железен йон е обграден от три O²⁻- и три OH⁻-йона и формира FeO₃(OH)₃ октоедър, като структурата обикновено се описва с тях. Двойни вериги от октаедри ориентирани по направлението [001] се редуват с двойни вериги от ваканции, в структурата изглеждащи като тунели, Фиг. 2.2.9. d. Рентгенодифракционните изследвания показват често разширение само на някои рефлекси, което показва съществуването на специфичен вид неподреденост в гьотита. Голямо количество от железните атоми (до една трета) могат да бъдат изоморфно заместени от Al или други атоми. Това заместване както и размера на частиците водят до промяна на кристалните и магнитни свойства на гьотита. Добре кристализиралият гьотит е антиферомагнетик с температура на Неел, $T_N = 400$ К. Промяната на магнитните характеристики, максималната стойност на свръхфиното магнитно поле и разпределението му по стойности са демонстрирани на Фиг. 2.2.10.

2.2.5. Гьотит а-FeOOH.



2.2.10. Мьосбауерови Фиг. спектри получени при стайна температура от гьотитови проби (a) от до (d)все показващи по-лоши кристални Разпределението свойства. на магнитното поле по стойности също е Наблюлава показано. ce явно разширение на Мьосбауеровите линии и магнитните разпределения, както и асиметризация. Максималната стойност свръхфиното магнитно на поле намалява значително.

При стайна температура Мьосбауеровият спектър на гьотита е секстет с уширени и асиметрични линии, които силно зависят от заместването с Al, размера на частиците, количеството и вида на дефектите. Мьосбауеровите параметри са: IS = 0.37 mm/s, $\Delta E_Q = -0.26 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 38.2 \text{ T}$. Частиците с размери 15-20 nm показват суперпарамагнетизъм при стайна температура, а по-малките от 8 nm са суперпарамагнитни до 77 K.

Въпреки че гьотита показва разнообразни кристални форми основният хабитос е с иглести кристалити, Фиг. 2.2.11. Гьотитът е един от термодинамично най-стабилните железни хидрооксиди, краен член на различни трансформации, което го прави много разпространен в природата. Големите кристални агрегати са тъмно кафяви до черни на цвят, но във финодисперсна форма е жълт, важен за индустрията пигмент.



Фиг. 2.2.11. Кристални форми на гьотит и електронномикроскопска снимка на иглест гьотитов микрокристал.

2.2.6. Лепидокрокит ү-FeOOH.

2.2.6. Лепидокрокит ү-FeOOH.

Лепидокрокит (от гръцки lepidos \equiv люспест и krokoeis \equiv минзухарено жълто оцветен) е много често срещан в природата минерал. Продукт също на корозионните процеси. Лепидокрокита е минерал със слоеста структура. Орторомбичната елементарна клетка съдържа четири формулни единици и има параметри: a = 3.88 Å, b = 12.54 Å и c = 3.07 Å.



Фиг. 2.2.12. Структура на лепидокрокит. (a, b) Кубично плътно опаковани аниони проектирани съответно (001).(100)октаедричното върху обкръжение и елементарната клетка са очертани; (с) Проектирани по направлението (001), пунктираните кръгчета железните представят атоми в следващия слой; (d) Двойни вериги от октаедри, водородните атоми също са представени; (е) Атомен модел на елементарната клетка, водородните атоми също са представени; (f) Атомна структура проектирана върху [110].

Както гьотита и акагенита, лепидокрокита съдържа двойни вериги

от Fe(O,OH)₆ октаедри разположени паралелно на с-оста, които се редуват с две вериги от вакантни октаедри, Фиг. 2.2.12. d. Водородни връзки осъществяват слоестата структура, Фиг. 2.2.12. е. Голямо количество от железните атоми могат да бъдат изоморфно заместени от Al или други атоми.



Фиг. 2.2.13. Кристална форма на лепидокрокит.

Лепидокрокита притежава антиферомагнитни свойства и температура на Неел, $T_{\rm N}$ = 77 К. При стайна температура Мьосбауеровия спектър е квадруполен дублет с параметри: IS = 0.37 mm/s, $\Delta E_{\rm Q}$ = 0.53 mm/s. До температурата на кипене на

течния азот магнитно разцепване не се наблюдава. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър

2.2.6. Лепидокрокит ү-FeOOH.

е зееманов секстет с параметри: IS = 0.47 mm/s, $\Delta E_Q = 0.02$ mm/s и H_{hf} = 45.8 T. Често кристализира под формата на плочки, Фиг. 2.2.13. На цвят е жълт, често оранжев също от светло до тъмно кафяв. Важен за индустрията пигмент.

2.2.7. Акагенит β-FeOOH.

Названието на акагенита идва от Akagenaté име на мина в Япония. Последните дифракционни изследвания показаха, че структурата на акагенита не е тетрагонална както се считаше, а моноклинна с параметри: a = 10.60 Å, b = 3.039 Å, c = 10.513 Å и $\beta = 90.24^{\circ}$.



Фиг. 2.2.14. Структура на акагенит по непубликувани данни на Станйек (Stanjek). (а) Аранжировка на двойни вериги от октаедри и тунели заети от хлорни йони. (b) Атомен модел на елементарната клетка.

Акагенита се различава от всички други железни оксиди и хидрооксиди по обемно центрираната кубична решетка в която са разположени анионите, Фиг. 2.2.14. Структурата се състои от двойни вериги от октаедри и тунели ориентирани по посока на b-оста. Структурните изследвания показват, че октаедрите са два типа и имат леко различаващи се размери и деформация. Последните възникват поради различното свързването в двойните вериги по ръбове и ъгли на октаедрите. Структурата на акагенита се стабилизира от СГ-йони, които заемат около две трети от местата в тунелите. Сулфатни йони могат също да заемат позициите на хлора. Новооткрития минерал се нарича швертманит на името на един от авторите на използваната за написването на тази част монография [55], Швертман (Schwertmann).

Акагенитът проявявя антиферомагнитни свойства и температура на Неел, $T_{\rm N} = 290$ К. При стайна температура Мьосбауеровия спектър е квадруполен дублет с параметри: IS = 0.38 mm/s, $\Delta E_{\rm Q} = 0.55$ mm/s. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър е сложен, три зееманови секстета с параметри: IS = 0.49 mm/s, $\Delta E_{\rm Q} = -0.02$, -0.24 и -0.81 mm/s и H_{hf} = 48.9, 47.8 и 47.3 Т. Акагенитът е сравнително рядък минерал. В природата се образува 2.2.7. Акагенит β-FeOOH.

при наличие на хлор във водите на горещи минерални извори. На цвят е жълт до оранжев.

2.2.8. Фероксихит б-FeOOH.

Този оксихидроокис в синтетичната си форма има хексагонална елементарна клетка с параметри: a = 2.94 Å и c = 4.49 Å. В природата се среща формата δ[']- FeOOH наречена от Чукров (Chukhrov) фероксихит, Фиг. 2.2.15. Тя също е хексагонална с леко различаващи се параметри от тези на синтетичния и съдържа две формулни единици на елементарна клетка докато синтетичния материал съдържа само една. Фероксихита е просто лошо кристалноподредена форма на синтетичния материал δ-FeOOH.



Фиг. 2.2.15. Структура на фероксихит по непубликувани данни на Станйек. (а) Хексагонално плътно опаковани анионни слоеве с катиони разпределени в междините. (b) Слоеве от свързани по ръба октаедри.

Фероксихитът е феримагнитен материал. Мьосбауеровият му спектър при стайна температура е квадруполен дублет с параметри: IS = 0.36 mm/s, $\Delta E_Q = 0.69$ mm/s. При 4.2 K е сложен зееманов секстет с параметри: IS = 0.48 mm/s, $\Delta E_Q = 0.17$ и 0.07 mm/s и $H_{hf} = 53$ и 50.8 T. На цвят е червено, светло до тъмно кафяв.

2.2.9. Ферихидрит Fe₅HO₈·4H₂O.

Както синтетичните така и естествените ферихидрити са с лош кристален порядък. Известни са две "лошо" подредени форми наречени по броя на линиите, които се наблюдават в рентгенограмите: 2-линии (0.25 и 0.15 nm) и 6-линии (допълнително 0.221, 0.196, 0.172 и 0.148 nm). Двете форми се получават при различни условия и



трансформиране на 2линии формата към поподредени форми при стареене не е наблюдавано.

52

1.3.1. Някои железни окиси и хидроокиси. 1.3.1.8. Ферихидрит Fe₅HO₈·4H₂O.

Фиг. 2.2.16. (а) Основна тетрамерна единица пред-ложена за 2-линии фери-хидрит. (b) Проекция по-казваща двете основни Fe-Fe дистанции наблюдавани в дифрактограмите.

За структурата на ферихидрита се знае малко. Предполага се съществуването на малки кохерентно разсейващи области съставени от четири Fe(O,OH)₆ октаедъра. Дистанциите между железните атоми, Фиг. 2.2.16. определят двата основни широки дифракционни максимума, 0.26 и 0.15 nm, които се наблюдават в дифрактограмите.



Фиг. 2.2.17. Мьосбауерови спектри получени при 4.2 К от 6- и 2-линии ферихидритни форми. Разпределенията на свръхфиното магнитно поле В_{hf} по стойности са различни.

При стайна температура Мьосбауеровия спектър е квадруполен дублет с параметри: IS = 0.35 mm/s, $\Delta E_Q = 0.71$ mm/s и много широки линии. До температурата на кипене на течния азот магнитно разцепване не се наблюдава. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър е зееманов секстет с параметри: IS = 0.49 mm/s, $\Delta E_Q = -0.02 \div -0.1$ mm/s и H_{hf} = 46.5 ÷ 50.0 T, Фиг. 2.2.17. Много широките линии подсказват съществуването на разпределение по стойностите на свръхфините параметри. На цвят е червено, светло до тъмно кафяв.

2.2.12. Силикатни и други желязосъдържащи минерали.

2.2.10. Берналит Fe(OH)₃·nH₂O.



Берналитът е кръстен на името на известния английски кристалофизик Бернал (Bernal). Кристалната структура е орторомбична с параметри: a = 7.544 Å, b = 7.56 Å и c = 7.558 Å и включва осем формулни единици на елементарна клетка, Фиг. 2.2.18.

Фиг. 2.2.18. Структура на берналит по непубликувани данни на Станйек. (а) Модел с октаедри и очертана елементарна клетка. (b) Атомен модел на елементарната клетка.

Берналитът е много рядък минерал. Мьос-

бауеровият му спектър при стайна температура е

зееманов секстет с параметри: IS = 0.36 mm/s, $\Delta E_Q = 0.01$ mm/s и H_{hf} \cong 43 T. На цвят е зеленикав.

2.2.11. Fe(OH)₂.

Този железен хидооксид е с хексагонална структура и параметри a = 3.258 Å, и c = 4.605 Å. Мьосбауеровият му спектър при стайна температура е квадруполен дублет с параметри: IS = 1.05 mm/s, $\Delta E_Q = 2.98$ mm/s. В чист вид е бял на цвят, практически не се среща в природата. В това съединение Fe²⁺ лесно се окислява до Fe³⁺. В природата рядко се среща и минерала амакинит със състав (Fe, Mg, Mn)(OH)₂.

Схематично представяне на формирането и трансформациите на основните железни оксиди и хидрооксиди е направено в Приложение 1. Информация и прахови рентгенодифракционни данни за структурите на основните железни оксиди и хидрооксиди са обобщени в Приложение 2. Мьосбауеровите параметри на Fe³⁺ оксиди и хидрооксиди (sensu lato)са обобщени още веднъж в Приложение 3.

2.2.12. Силикатни и други желязосъдържащи минерали.

Пироксените са голяма група минерали образуващи земната кора. Тук са изброени някои от ортопироксените в ред на намаляване на магнезиевата концентрация и нарастване на желязната. Енстатитът Mg₂Si₂O₆, е скалообразуващ минерал на Земята с

2.2.12. Силикатни и други желязосъдържащи минерали.

най-високо съдържание на магнезий. Бронзит (Mg,Fe)SiO₃, хиперстен (Mg,Fe)SiO₃ и ортоферосилит FeSiO₃ са други минерални разновидности, като последната практически не съдържа магнезий. Клинопироксените са с моноклинна кристална структура. Групата включва минералите: диопсит CaMg(SiO₃)₂, хеденбергит CaFeSi₂O₆, аугит (Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆ и пигеонит (Mg,Fe,Al)(Mg,Fe)Si₂O₆.

При съдържание на желязо до 23 % в Мьосбауеровия спектър на пироксените се наблюдава един квадруполен дублет, $\Delta E_Q = 2.11$ mm/s и изомерно отместване IS = 1.14 mm/s, което е характерно за шесторна координация на желязото. При високи съдържания на Fe се получават вече две видими компоненти: $\Delta E_Q = 1.91$ mm/s и 2.46 mm/s. При пироксените дългите силикатни вериги са свързани помежду си посредством ивици от катиони, сред които е и желязото. Съществуват две позиции с шесторно обкръжение М1 и М2, втората от които е по-силно деформирана и нейното заселване се увеличава с повишаването на концентрацията на Fe²⁺йоните.

Втората голяма група е на оливина (Mg,Fe)₂SiO₄. Тя включва серия от твърди разтвори на форстерит крайния член, който съдържа само магнезий и файалит, другия краен член, който съдържа само желязо. Оливинът е основен минерал формиращ земната мантия на по-голяма дълбочина.

Серия Мьосбауерови изследвания на оливини при стайна температура са показали дублет с квадруполно разцепване в интервала $\Delta E_Q = 2.80 \div 3.04$ mm/s и изомерно отместване IS = 1.18 mm/s.

Фелдшпатът с неговите две основни групи: плагиоклас и ортоклас е основен минерал формиращ земната кора. Високи концентрации на желязо се наблюдават и във всички глинести минерали. Много разпространени в природата са и железния карбонат FeCO₃ под формата на минерала сидерит, както и железния сулфид FeS₂ в двете си минерални форми пирит и марканзит.

3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

3. Астрономична теория на климата и слънчева активност

За написването на тази част са използвани няколко монографии [56–60], както и обзорните статии [61–65]. Астрономичната теория за климатичните промени и свързаните с тях ледникови епохи са разгледани детайлно в монографията на Джон и Катерине Имбри (Imbrie) [56], която е основния литературен и библиографски източник. За проблемите около периодичностите в слънчевата активност като основен източник е използван [60]. Тези литературни източници по-нататък няма да бъдат постоянно цитирани в текста. Изложението в тази част засяга само някои от найважните особености и ще бъде от полза при интерпретацията на оригиналните резултати от приложението на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване в палеоклиматичен аспект на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти.

3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

Както всички велики теории: теорията на Дарвин (Darwin) за произхода на видовете, на Вегенер (Wegener) за движението на континентите и др., така и астрономичната теория за климатичните изменения на сръбския астроном, математик и инженер Милутин Миланкович (Milankovitch) много трудно се е наложила в научната общественост. Съществуват редица геологически доказателства за минали драматични климатични промени наричани ледникови епохи. Следи от ледникова активност на километри разстояние от съществуващи ледници, Фиг. 3.1.1., отлагания на морени,

К. Чакърова-Янкова, Дисертация, З. Астрономична теория на климата и слънчева активност

3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

льосови отлагания, коралови тераси свързани понякога с до 180 m промени на морското равнище и др. показват, че климата на миналото квазипериодично е преминавал през топли и студени епохи.



Фиг. 3.1.1. Гравюра публикувана от Агасиз (Agassiz) през 1840 година, илюстрираща полирани скали в околностите на Нюшател, Швайцария. Мястото се намира на много километри от съществуващ ледник и се разглежда като доказателство за експанзията на ледника по време на ледниковите епохи. Адаптирано от [56].

В старата астрономична теория за ледниковите епохи предложена от любителя естествоизпитател Джон Крол (Croll) са използвани изчисления на Льоверие (Leverrier) и Лаплас (Laplace) за вековите изменения в параметрите на земната орбита. Три от параметрите са определящи за климата: прецесията на земната ос (означава се по сложен математически начин като $\Delta(e \sin \Pi)$) с период около 21 ka, изменението на наклона на земната ос ε с период около 41 ka и ексцентрицитета *e* на орбитата с период около 100 ka. Според Крол определящо за възникването на ледниковите епохи е разстоянието между Земята и Слънцето измерено на 21 Декември (зимно слънцестоене) Фиг. 3.1.2. Когато неговите промени са с достатъчна амплитуда възникват оледявания редуващи се в северното и южното полукалбо през около единадесет хиляди години. Такива времеви интервали се определят като ледникови епохи. Когато промените не са с достатъчна амплитуда да инициират оледявания



Фиг. 3.1.2. Илюстрация от старата астрономична теория на Крол за настъпването на ледни-ковите епохи. Обясне-нията в текста. Адапти-рано от [56]. 3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

възникват междуледникови епохи с топъл климат, В тази теория определящи се оказват ексцентрицитета на земната орбита и прецесията на земната ос. Въпреки че в пресмятанията на Льоверие е имало данни за изменението на наклона на земната ос той не е разглеждан като климатично определящ фактор. Теорията на Крол е отхвърлена след доказването на несъвпадение на ледниковите и междуледниковите епохи по време с експериментално установените. Например според Фиг. 3.1.2. за последните 80 ка е характерен топъл климатичен интервал. Еднозначно е установено обаче, че по това време е имало ледникова епоха, а стапянето на ледниковият щит е станало много бързо едва преди около 18 ка.



Фиг. 3.1.3. Параметри на земната орбита имащи определящо значение за климата: А. Прецесия на земната ос (означава се по сложен математически начин като $\Delta(e \sin \Pi)$) със среден период около 21 ka. Води до изменение на разстоянието от Земята до Слънцето и променя положението на точките на пролетно и есенно равноденствие, както и точките на настъпването на лятното и зимно слънцестоене. В момента зимното слънцестоене приблизително съвпада с перихелия. Променя също и продължителността на годишните сезони; В. Изменение на наклона на земната ос ε от 21.5° до 24.5° (в момента 23°27') със среден период около 41 ka. Води до промени в сезонността; С. Изменение на ексцентрицитета е на земната орбитата от почти 0.0 до около 0.07 (в момента 0.16) със среден период около 100 ka. Води до изменение на разстоянието от Земята до Слънцето. Закръглянето на периодите, както мини-малните и максималните стойности на вариациите при различните често различават, автори ce но несъществено. Те са средни стойности от множество термове с различни периоди, амплитуди и фази.

Изчисленията за вековите вариации на параметрите на земната орбита, Фиг. 3.1.3., са повтаряни многократно като постоянно са подобрявани изчислителните процедури

3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

и уточнявани параметрите на орбитите и масите на планетите от Слънчевата система. По-съществени са приносите на Мишкович (Miskovitch), 1930-1941 г., чиито данни Миланкович използва при разработването на своята теория, ван Вурком (van Woerkom), 1950-1953 г., Шараф и Будникова, 1967-1969, Вернекар, (Vernekar), 1972, Берже, 1976-1988 (Berger). Въпреки твърдението, че данните са валидни за продължителни интервали от време (правени са изчисления до 30 Ма назад), поради не особено прецизно определяне на фазите и натрупване на грешки, валидността на тези редове е сигурна само за последния милион максимум два милиона години, Фиг. 3.1.4. Прецизен анализ за валидността на данните от редовете проведен от Берже и Лутр (Loutre) през 1991 година потвърди тези опасения. Нови изчисления на последните автори, по нова методика, които са валидни за последните 5 Ма, се предоставят свободно при поискване от тях.



Фиг. 3.1.4. Нови данни за измененията в параметрите на земната орбита за последния един милион години. Три от параметрите са определящи за климата: прецесията на земната ос, изменението на наклона на земната ос и ексцентрицитета на земната орбитата. Сумарният ефект е съществена промяна в интензитета на слънчевото греене в по-високите северни ширини. В резултат от това настъпват квазипериодични промени на климата с основен период около 100 ka определени от промените на ексцентрицитета, които са модулирани и с по-късите периодичности от 41 ka и 21 ka свързани с вариации на наклона на земната ос и нейната прецесия.



3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.

Фиг. 3.1.5. Оригинални резултати на Миланкович от 1938 година за интензитета на лятното слънчево греене пресметнат за различни северни ширини (15°, 45°, 75° NL). Според теорията за настъпване на ледниковите епохи решаващо е натрупването на лед във високите северни ширини. Маркирани са и четири ледникови епохи според европейската номенклатура (Вюрм, Рис, Миндел, Гюнц) както и техни подстадии, за настъпването на които има надеждни доказателства. Адаптирано от [56].

В модерната астрономична теория за климатичните изменения разработена от Миланкович за настъпване на ледниковите епохи решаващо е натрупването на лед във високите северни ширини, Фиг. 3.1.5. В северното полукълбо има много повече конти-

нентална повърхност в сравнение с южното. Върху тази площ при продължително намаляване на слънчевото греене се натрупва лед под формата на огромен ледников щит, Фиг. 3.1.6. Съвпадението на континента Антарктида с южния географски полюс също има силен климатичен ефект и е довело да формиране на леден щит, но неговото въздействие върху климата е постоянно и слабо се влияе от вариациите на параметрите на земната орбита. Миланкович правилно обяснява времето на настъпване на четири ледникови епохи според европейската номенклатура (Вюрм, Рис, Миндел, Гюнц) както и техни подстадии, което се приема за потвърждение на теорията. К. Чакърова-Янкова, Дисертация, 3. Астрономична теория на климата и слънчева активност

3.1. Елементи на астрономичната теория на климата.



Фиг. 3.1.6. Земята по време на последната ледникова епоха. Възстановката направена e ОТ (Sotiropoulos) Сотиропоулос И базира на данни предоставени от Дентън (Denton), както и други членове проекта на CLIMAP. Адаптирано от [56].

3.2. Слънчева активност.

3.2. Слънчева активност.

Изменението на броя на слънчевите петна е било установено през 1843 г. от немския аптекар и любител астроном Швабе (Schwabe), който днес се смята за първооткривател на слънчевата цикличност. През 1855 г. Волф (Wolf) става директор на астрономичната обсерватория в Цюрих и предлага специален индекс за определяне на относителния брой на петната W = k(10g + f), където f е броят на петната, g е броят на групите петна, а k - коефициент, отразяващ качествата на телескопа, на атмосферата и индивидуалните особености на наблюдателя. Благодарение на регулярните наблюдения на Слънцето това фундаментално свойство на слънчевата активност периодичността, получава потвърждение за своя основен цикъл от 11.1 години, като от цикъл до цикъл периода и амплитудата варират значително, Фиг. 3.2.1.



Фиг. 3.2.1. Данни за слънчевата активност през последните около 400 години. До около 1750 година са представени реконструирани данни. След 1750 година са представени измервателни данни за индекса на Волф. Добре се проследяват 11, 22 и 90 годишните цикличности на слънчевата активност, както и някои от продължителните минимуми, от които най-известен е този на Маундер (Maunder). Черната линия представя изгладени данни за слънчевата активност получени с пълзящо средно.

Днес редът на ежемесечните стойности на числото на Волф обхваща период от повече от 250 години. Този индекс се определя регулярно в Цюрих от 1849 г, но Волф е възстановил неговите средномесечни стойности от 1749 г., а средногодишните от около 1700 г. За епохите на минимумите и максимумите на 11-годишния цикъл има данни още от началото на XVI век. Изследването на значително по-дълги периоди се провежда по материали за явления, които по един или друг начин са свързани с петно-образователната активност - дебелина на дървесните годишни пръстени, съдържание

3.2. Слънчева активност.

на радиоактивен въглерод ¹⁴C, дебелина на утаечните натрупвания, хроники, в които са записани свидетелства за необикновени явления: суша, полярни сияния, наблюдения на големи петна с невъоръжено око. Друг фактор свързан със слънчевата активност е слънчевия вятър, поток от електрони и протони, чиито интензитет корелира с индекса на Волф. При други индекси като броят на най-големите петна и броят на най-големите и ярки калциеви флокули максимумът настъпва с 1-2 години по-късно от максимума в числото на Волф. Някои индекси, имат поведение, противоположно на това на числото на Волф. Времето на техния максимум съвпада с минимума в броя на петната. Такива са, например, броят на полярните факли, броят на полярните шапки.

Съществуват и други периодичности в слънчевата активност. С удвоена продължителност от 22 години е цикълът на Хейл (Hale), при който двойките слънчеви петна променят магнитната си полярност. Някои автори говорят за слаба периодичност в слънчевата активност с продължителност 44 години. Период с около 90 годишна периодичност наречен цикъл на Глайсберг (Gleissberg) може да се проследи на Фиг. 3.2.1. Той силно модулира амплитудата на 11 годишния цикъл. Забелязва се тенденция, че всеки по-дълъг период е с удвоената продължителност на предходния.

Съществуват и квазипериодични отслабвания в слънчевата активност, при които за дълги периоди от време например от 1645 до 1715 година се наблюдават минимален брой петна. За този минимум известен още като Маундеров минимум или Малка ледникова епоха има редица исторически данни показващи, че промените в слънчевата активност са довели и до климатични изменения. Подобни на Маундеровия минимум са минимумите на Спьорер (Spörer), Волф и Орт (Oort), квазипериодични през около 240 години. Надеждно е установен и цикълът на Халщат (Hallstatt) с по-дълъг период от около 2300 години. Неговото съществуване се обяснява с факта, че Слънцето не се върти около геометричния си център, а се движи около центъра на масата на Слънчевата система.

Въпреки, че вариациите в слънчевото греене в следствие на слънчевата активност са само около 0.3 ÷ 0.5 % счита се, че те могат да имат забележим климатичен ефект. Тази връзка както и климатичните изменения предизвикани от орбиталните вариации обаче не са общоприети.

61

4. Експериментални методи

4.1. Мьосбауерови спектрометри.

Най-широко разпространената система за движение на Мьосбауеровия източник е подобна на тази използвана в динамичните високоговорители. Две монтирани неподвижно върху метална ос бобини наречени двигателна и датчикова се движат в хомогенно магнитно поле създадено от два силни постоянни магнита. Усилената разлика между референтния сигнал (пропорционален на скоростта) подаден на двигателната бобина и индуцирания в датчиковата бобина сигнал се прибавя към сигнала подаван на двигателната бобина Отрицателната обратна връзка минимизира разликовият сигнал така че отклонението от референтния сигнал може да бъде поддържано много малко, от порядъка на 1 ‰. Тази част на Мьосбауеровият спектрометър е най-специфичната и го отличава от всички други спектроскопични техники. Схематично системата за движение на източника и блок-схема на електромагнитен доплеров модулатор, използващ система с отрицателна обратна връзка са представени на Фиг. 4.1.1. според [12].

В зависимост от формата на референтния сигнал източника може да бъде движен с постоянно ускорение, постоянна скорост, синусоидално или по по-сложен начин. В съвременните спектрометри обикновено движението е симетрично с постоянно ускорение и линейно изменение на скоростта в интервал от -v до +v и обратно. Цялостна блок-схема на Мьосбауеров спектрометър е представена на Фиг. 4.1.2.

62



Фиг. 4.1.2. Цялостна блок-схема на Мьосбауеров спектрометър. MS – Мьосбауеров спектрометър, MDS – Мьосбауерова система за движение на източника, S – източник, C – криостат в който е монтирана изследваната пробата, D – детектор, HV – източник на високо напрежение, PA – предусилвател, MA – главен усилвател, SCA – едноканален анализатор с дискриминатор, MCA – многоканален анализатор и компютърна система за натрупване, съхраняване и обработка на данните. Горе вляво е показан схематично закона за движение на източника, в случая с постоянно ускорение. Вдясно непрегънат и необработен Мьосбауеров спектър. Вижда се силно изкривяване на фона поради геометрични ефекти.

Използваната ядрена електроника: източници на високи напрежения, предусилватели, усилватели, дискриминатори и др. блокове са подобни на използваните в експерименталната ядрена физика електронни устройства. Електронните блокове са комплектовани обикновено в крейтове от системата NIM или CAMAC.

За натрупването на Мьосбауеровите спектри се използват многоканални анализатори работещи в мултискелерен режим. Броят на каналите е различен и зависи от целите на изследването, но рядко надхвърля 1024 канала. Периодът на референтния сигнал се разделя на броя канали, така всеки канал съответстващ на скоростен интервал *v*+*dv* в рамките на един цикъл остава отворен около 80÷150 µs в зависимост от избрания бой канали. При максимум на референтния сигнал се дава старт на отварянето на каналите започващо от канал № 1. Втори сигнал отговарящ за напредването на каналите с намаляването на скоростта алтернативно затваря канал № N и отваря канал № N+1. Един пример за натрупаните данни и следващите обработки на спектъра са представени на Фиг. 4.1.3. Идейното решение на събирането, съхраняването и обработката на спектралната информация може да бъде осъществено и по други начини.



Фиг. 4.1.3. (а) Мьосбауеров непрегънат спектър. Наблюдава се силно отклонение от линейната форма на фона дължащо се на геометрични ефекти. (b) Прегънат, нормиран и необработен Мьосбауеров спектър. Практически напълно се компенсира нелинейността на фона. (c) Мьосбауеровият спектър е обработен с програмата VINDA и представен като суперпозиция от три квадруполни дублета.



Фиг. 4.1.4. (а) Мьосбауеров спектър получен при движение на източника в посока с отдалечаване от пробата, 1000 канален, означаван като група 1. (b) Мьосбауеров спектър получен при движение на източника в посока към пробата, 1000 канален, означаван като група 2. Наблюдава се слабо отклонение от линейната форма на фона дължащо се на геометрични ефекти. За разлика от набрания на Фиг. 4.1.3. (а) спектър, в този случай групите са разделени и втората група не е огледален образ на първата, защото във втората група отварянето на каналите започва от последния към първия. (с) Сумарен спектър получен от поканалното сумиране на групи 1 и 2. (d) Четирикратно компресиран спектър до 250 канала.

По представеният на Фиг. 4.1.3. начин работят спектрометрите в Мьосбауеровата лаборатория на проф. Траутвайн, Институт по физика на Университета в Любек където са получени около половината от Мьосбауеровите спектри представени в настоящата дисертация, предимно изследвания при ниски температури. На Фиг. 4.1.4. е представен начина на набиране и съхраняване на Мьосбауеровите спектри в лабораторията по Експериментална ядрена физика на Физически факултет на Софийския Университет, където се използва комерсиален унгарски Мьосбауеров спектрометър NZ-640/2.

При Мьосбауерови спектроскопични изследвания може да се работи в две геометрии, на преминаване и на разсейване. Изборът на геометрия е продиктуван от редица съображения, а също и от целите на експеримента. Като правило

трансмисионната геометрия е по-често прилаганата в практиката. В нашите изследвания всички Мьосбауерови спектри са набрани в геометрия на преминаване.

4.2. Източници.

Използваните източници за Мьосбауерови изследвания на желязо са комерсиални и преди се произвеждаха от фирмата Amersham Ltd. В последно време като основен производител се налага Cylotron Ltd. Материнският изотоп, от който се приготвя източника е ⁵⁷Co. Последният се произвежда при облъчване в циклотрон на желязна мишена по реакцията ⁵⁶Fe(*d*, *n*)⁵⁷Co. Материнският изотоп е с период на полуразпадане 271 d.



Фиг. 4.2.1. Най-разпространената форма на 57 Со източник използван за целите на Мьосбауеровата спектроскопия. Източникът е с метален корпус и може да бъде охлажда до 4.2 К. Адаптирано от каталога на Cyclotron Ltd, Obninsk.

Радиоактивният материал се отлага електролитно от разтвор на 57 CoCl₂ върху различни подложки: Rh, Cr, Pd, Cu или Pt. Изисква се количеството на примесите от 56 Co, 58 Co и 60 Co да са минимални. Дебелината на фолиата е 6÷12 µm. Диаметърът на активната повърхност обикновено е 5÷15 mm. При нагряване на фолиото (във вакуум или водородна среда) до температури близки до температурата на топене на материала на подложката се осъществява дифузия на кобалта в материала на подложката. Желателно е постигането на едно хомогенно разпределение на радиоактивния изотоп по дълбочината на подложката. Източникът трябва да има ширина на линията близка до естествената 0.097 mm/s или разширена, но не повече от 0.11 mm/s. Вероятността за безоткатно излъчване или още известна като *f*-фактор, или фактор на Лемб-Мьосбауер трябва да е максимално висока. За качествените източници тя е 0.70÷0.75 при стайна температурата на кипене на течния хелий, което увеличава *f*-фактора практически до единица. За изследвания при стайна температура източника може да е изготвен и попросто, чрез капсуловане в плексиглас (полиметил метакрилат). Производството на

4.2. Източници.

източниците за Мьосбауерови спектроскопични изследвания включва много тънкости, които при производството на обикновен радиоактивен източник, не е необходимо да се спазват. Много от подробностите не са извести в детайли и представляват фирмени тайни.



⁵⁷Fe Mössbauer Isotope Properties

Фиг. 4.2.2. Обобщени според Mössbauer Effect Data Centre характеристики на Мьосбауеровия изотоп ⁵⁷Fe и някои други данни полезни при спектроскопичните изследвания.

4.2. Източници.

Ha Φиг. 4.2.2. са обобщени според Mössbauer Effect Data Centre всички характеристики на Мьосбауеровия изотоп ⁵⁷Fe, необходими при спектроскопичните изследвания. Показана е схемата на радиоактивно разпадане на материнския изотоп ⁵⁷Co (също и на ⁵⁷Mn). Относителните стойности на изомерните отмествания на желязото в различните матрици спрямо приетото за стандарт α-Fe. Абсолютно измерените скорости на позициите на шестте линии на секстета на α-Fe, което е прието и за калибровъчен стандарт. Обобщени са всички ядрени характеристики не само за прехода 14.4 keV, но и за прехода 122.1 keV, който много рядко се използва за целите на Мьосбауеровата спектроскопия. Представени са данни за изомерното отместване и квадруполното разцепване на йонните Fe²⁺ и Fe³⁺ съединения, на ковалентните Fe(II) и Fe(III) комплекси на желязото, както и за екзотичните по-високи валентни състояния Fe(IV), Fe(V) и Fe(VI) на желязото, които са обект на повишен научен интерес в последните години.

4.3. Детектори.

Като правило Мьосбауеровите преходи са със сравнително ниска енергия. В разглеждания пример с ⁵⁷Fe енергията е само 14.4 keV. Това налага някои допълнителни изисквания към детекторите използвани за дедектиране на гамаквантите от Мьосбауеровия преход. В Таблица 4.3.1 са обобщени детекторите, които може да се използват както и техните най-важни характеристики.

Детектор	Разделителна способност	Ефективност	Максимална скорост на броене	Приблизителна цена
Пропорционален брояч	2-4 keV при 14 keV	80 % при 14 keV	50 kHz	200 USD
Сцинтилационен NaI(Tl)	8-10 keV при 60 keV	100 % при 60 keV	100-200 kHz	1500 USD
Si(Li)	под 400 при 10 keV	100 % при 10 keV	10-40 kHz	5000 USD
Ge(Li), HP Ge	под 600 eV при 100 keV	80-100 %	10-40 kHz	10000 USD
Si PIN	под 200 ev при 10 keV	100 % при 10 keV	10-40 kHz	5000 USD

Таблица 4.3.1. Основни характеристики на детекторите използвани в Мьосбауеровите спектроскопски изследвания. Адаптирано от [15].
4.3. Детектори.

В нашата експериментална работа използвахме основно пропорционални броячи напълнени с газова смес от аргон/метан (90/10 %), Фиг. 4.3.1. и сцинтилационна техника с много тънки (0.1 mm) сцинтилатори от NaI(Tl). Задължително детекторите са с тънки берилиеви прозорци или прозорци от алуминизиран майлар, които поглъщат слабо Мьосбаеровото лъчение с енергия 14.4 keV. Ефективността им е много висока и практически достига максимума от 100 %.



Фиг. 4.3.1. Амплитуден спектър на Мьосбауеровата линия 14.4 keV получен с пропорционален детектор аргон/метан (90/10 %). Пробата е поставена в криостат при съответните температури. Лъчението преминава допълнително и през четирите криостатни прозореца от алуминизиран майлар. Вляво се наблюдава малък принос от Fe, K_{α} линията с енергия 6.4 keV. Вдясно приносът е от Rh, K_{α} характеристичното рентгеново лъчение с енергия 20.2 keV.

На разположение в лабораторията е Si PIN детектор на фирмата AMPTEK Inc, комплектован с нужната електроника. Детекторът е с много висока разделителна способност по енергии (180 eV за линията 14.4 keV), но с малка активна повърхност 13 mm², което го прави незаменим при изследване на проби със сравнително малки размери. Детекторът беше използван и за рентгенофлуоресцентен анализ.

4.4. Калибровки.

За абсолютна калибровка на спектрометрите по скорости се използват оптични методи. Преброяването на муаровите ивици, които се получават от наслагването на образа на дифракционна решетка монтирана на подвижната система със самата решетка, позволява при известна константа на решетката да се определи абсолютната скорост за всеки един от каналите. Същата възможност дава и система със интерферометър на Майкелсън (Michelson) и лазер. Тук на подвижната система е монтирано огледало. Делителна призма насочва лъчи към неподвижното и подвижното огледало. След отражението лъчите се събират. Преброяват се интерференчните максимуми, и при известна дължина на вълната на лазерното лъчение, за всеки канал може да се пресметне абсолютната скорост. Въпреки, че два от

4.4. Калибровки.

използваните от нас спектрометри имаха калибровъчна система с Майкелсонов интерферометър тя не беше използвана.

Широко прилагана в практиката е калибровката със стандарти. В последно време се налага използването на α-Fe фолио с дебелина 20÷25 µm. Както е показано на Фиг. 4.2.2. скоростните позиции на шестте линии са известни с много висока точност. Ако се работи в по-широк скоростен интервал ($\pm 10 \div 12$ mm/s), който е и най-широкия използван при Мьосбауерови спектроскопични изследвания на желязо, ще се наблюдават и шестте линии, което позволява прецизно калибриране с шест точки. Спектърът на α-Fe фолио вече беше показан при обсъждането на магнитното свръхфино разцепване и Фиг. 2.1.5. е на страница 38. Ако се работи в по-тесни скоростни интервали, калибровката се провежда само по вътрешните четири, а при много тесни интервали само по най-вътрешните две линии. В близкото минало, а и сега някои изследователи използват като калибровъчен стандарт поликристален или монокристален b-срез от натриев нитропрусид $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ като поглътител. Този материал е много добре характеризиран в [66, 67] където е измерено квадруполно разцепване, ΔE_Q = +1.7034 mm/s и изомерно отместване спрямо стандарта α -Fe, IS = -0.256 mm/s. Спектърът на Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O вече беше показан при обсъждането на квадруполното свръхфино разцепване и фигура Фиг. 2.1.5. b на страница 38. Поради малката стойност на квадруполното разцепване като стандарт натриевият нитропрусид е подходящ за калибриране на скоростни обхвати до около ± 4 mm/s.

4.5. Абсорбери.

Избирането на оптимална дебелина на Мьосбауеровия поглътител е труден момент в експерименталната работа. Основно оптималната дебелина зависи от три фактора: да се постигне максимален Мьосбауеров ефект, оптимално отслабване на снопа в следствие на поглъщане основно чрез фотоефект и оптимално разширяване на линията. С нарастването на ефективната дебелина на пробата Мьосбауеровият ефект ε нараства. На пръв поглед увеличаването на дебелината на поглътителя изглежда изгодно. Това противоречи обаче на факта, че скоростта на броене или интензитета I/I_0 намалява експоненциално с нарастването на дебелината *d* заради поглъщането на гама-квантите основно в следствие от взаимодействието чрез фотоефект

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\mu}d\right) \tag{4.5.1}$$

4.5. Абсорбери.

при

$$\overline{\mu} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{n} \mu_i M_i$$
(4.5.2)

където M_i е атомното тегло на *i*-тия атом в молекула с молекулно тегло M, μ_i е масовият коефициент на абсорбция на *i*-тия атом за енергията на Мьосбауеровия преход. Масовите коефициенти на абсорбция за всички елементи в широк енергетичен интервал са табулирани например в [68]. Допълнително ширината на експерименталната Мьосбауерова линия ще нараства с нарастването на ефективната дебелина приблизително като $\Gamma_{exp} = 2\Gamma_N(1+0.135t)$, което води до намаляване на разделителната способност.

Има редица теоретични опити да се реши задачата [12, 15], която става много трудна поради противоречивите изисквания. Полуемпирично се е наложило изискването за около $2 \div 6 \text{ mg/cm}^2$ желязо [15]. При избирането на повърхностната плътност на пробата трябва да се правят някои компромиси особено когато матрицата, в която е включено желязото съдържа тежки елементи. В този случай може да се наложи намаляване на повърхностната плътност. Едно добре работещо емпирично правило, наложено от практиката е, че при оптимална дебелина на пробата гама снопа трябва да намали интензитета си около *е*-пъти.

Приготвянето на абсорберите в някои случаи може да бъде много трудна задача. Такъв е случаят когато от масивни метални проби трябва да се изреже, изтъни и полира поглътител с дебелина около 20 ÷ 25 µm. Трудни са и подготовките на тънки срезове 100 ÷ 500 µm от монокристални проби, които при рязането обикновено трябва да бъдат ориентирани и по определен начин. Ако материалът е чуплив или има равнини на цепимост перпендикулярни на равнината на среза, подготовката на поглътителя без залепяне върху подложка е практически невъзможно. Подложката разбира се трябва да абсорбира слабо лъчението 14.4 keV. Затова обикновено се избира плексиглас с дебелина до 1 mm.

Най-проста е подготовката на прахови, поликристални проби като поглътители. Необходимото количество вещество се притиска между две панички (кювети) от плексиглас с тънки около 0.5 mm дъна. Ако веществото е малко за по равномерното му разпределение то се смесва с пълнител, обикновено поливинил алкохол. Някои групи изготвят таблетки като смесват изследваното вещество с поливинил алкохол. Сместа

4.5. Абсорбери.

се хомогенизира в малка вибрационна мелница и след това се пресова. При този метод пробата се унищожава, но при площи на кюветите $1 \div 2 \text{ cm}^2$ обикновено изследваното количество е $50 \div 100 \text{ mg}$ и при наличие на количество това не е проблем.

4.6. Криостати.

Температурно зависимите измервания се провеждат много често за целите на Мьосбауеровия експеримент. Тези измервания дават допълнителна ценна информация за изследвания материал: динамика на кристалната решетка, наличие на структурни и магнитни фазови преходи, суперпарамагнетизъм и др... За тази цел се използват криостати и пещи като се покрива температурния интервал от температурата на кипене на течния хелий 4.2 К, или дори по-ниски, до температурата на топене на материала.

При нашите изследвания се наложи провеждане на голям брой нискотемпературни изследвания при температурата на кипене на течния азот 77 К, на течния хелий 4.2 К и най-ниската 0.3 К. За първата серия от измервания при 77 К беше използван криостат с постоянен поток. Конструкцията на този тип криостати е сравнително проста. Върху голям дюаров съд, в нашия случай 200 l, който за целите на изследването може да бъде пълнен както с течен азот така и с течен хелий, могат да се монтират два криостата от този тип. Пробата е монтирана на дълъг 50 ст прободържател завършващ с медна основа, която се намира в механичен контакт с топлообменник. В непосредствена близост до пробата е монтиран малък съпротивителен нагревател. Тръбата в която се намира прободържателя се изпълва след въвеждане на пробата с контактен, инертен газ азот или хелий. Тази част на криостата с прободържателя и топлообменника е също в дюаров съд и е вакуумно изолирана от околната среда. Във външната и вътрешната стена на дюаровия съд има четири прозореца от алуминизиран майлър, през които преминава Мьосбауеровото лъчение. Малка мембранна помпа изпомпва постоянно студени пари от големия дюаров съд през топлообменника. Постоянен поток от няколко кубични сантиметра в секунда студен газ е достатъчен, след време (около един час) температурата да се понижи до 77 К. Потокът може да се регулира чрез иглен вентил в широки граници. Поддържането на температури между 77 К и стайна температура се постига чрез едновременно охлаждане и контролируемо нагряване на долната част на прободържателя, а така и на контактния газ в околопробното пространство. Два калибрирани температурни датчика, термосъпротивления Pt 100 Ω и

72

4.6. Криостати.

блок за контрол и стабилизиране на температурата поддържат зададената температура в границите ± 0.2 К.



Фиг. 4.6.1. Схематично представяне на хелиев криостат със свръхпроводящ магнит за трансмисионни Мьосбауерови измервания. Магнитното поле е паралелно на гама лъча. Подобно е и устройството на криостатите без магнит, което силно намалява разстоянието между източника и детектора. Обяснения в текста. Адаптирано от [15].

На Фиг. 4.6.1. е показан криостат със свръхпроводящ магнит за Мьосбауерови изследвания при 4.2 К. Геометрията е трансмисионна и магнитното поле е паралелно на гама лъча, но конструктивно е възможно прилагането и на външно магнитно поле перпендикулярно на снопа. Външният резервоар се пълни с течен азот (LN₂) и служи само за топлинна изолация на вътрешния, който е пълен с течен хелий (LHe). Свръхпроводящият магнит също е охладен до 4.2 К и обикновено създава магнитно поле с индукция до 7 Т. През иглен вентил и тънка капилярна тръбичка постоянно се доставя хелиева течно газова смес в долната част на пробното пространство, което осигурява константна температура от 4.2 К. Ако се изпомпват хелиевите пари от големия резервоар температурата може да се понижи до 1.3 К. Подобна е и конструкцията на хелиевите криостати без магнит, като при тях разстоянието от източника до детектора е значително по-късо. В някои криостати от типа "баня"

4.6. Криостати.

пробното пространство е потопено направо в хелиевия резервоар. Тогава гама снопа преминава през слой от течен хелий с дебелина около 1 ст.

Най-сложна е конструкцията на криостатите работещи при 0.3 К. При тях има още един криостатен елемент, който допълнително се въвежда в пробното пространство. Това е криостат работещ по затворен цикъл със стабилния хелиев изотоп ³Не. В затворения цикъл е свързана и адсорбционна помпа с активен въглен и 1.3 К обем (около 10 cm³), който се пълни с течен хелий от основния резервоар и се изпомпва от отделна вакуумна система. След постигане на 1.3 К през серпантината в топлообменника се пропуска за втечняване ³Не. Течният ³Не се събира в малък резервоар непосредствено под обема с температура 1.3 К. Върху последния резервоар е монтирана и изследваната проба. За времето през което се втечнява газа ³Не (около 30 min) адсорпционната помпа, която се намира на около 40 cm по-високо, се поддържа от малък нагревател при температура около 60 К. При тази температура активният въглен не адсорбира ³Не парите. След получаването на около 8 cm^3 течен ³Не нагряването на адсорпционната помпа се спира и тя бързо се охлажда с хелиеви пари от основния резервоар до 4.2 К. Поради адсорбцията на хелиевите пари над вече охладения до 1.3 К течен ³Не само за няколко минути температурата се понижава до 0.3 К. Тази температура остава константна около 38 h, докато се изпари всичкия течен ³Не. Ако измерването трябва да продължи по-дълго отново се повтаря процедурата по втечняването на ³Не. Работата с последните криостати задължително изисква екип от двама или трима души. Всички използвани от нас криостати и електроника за температурен контрол и стабилизация са на фирмата Oxford Instruments.

4.7. Геометрични условия.

При трансмисионни измервания в геометрия на пропускане изпълняването на някои геометрични условия е особено важно. Има в общи линии три пречещи геометрични ефекта. Поради неточковите размери на източника, пробата и детектора условието за резонанс за гама кванти излъчени под малък ъгъл θ спрямо оста на системата, но все още имащи възможност да попаднат в детектора, се изпълнява не при доплерова модулация и скорост v, а при по-висока скорост. Само гама квантите, които се движат по оста са модулирани с енергетична поправка $\frac{v}{c}E_0$, за другите

4.7. Геометрични условия.

промяната в енергията е по-малка $\frac{v}{c}E_0\cos\theta$ и за да се постигне резонанс при същите условия източника трябва да се движи с по-голяма скорост. Ефектът е известен още под името косинусов ефект и при малки разстояния източник, проба, детектор респективно големи ъгли θ може да доведе до силно разширение и деформиране на линиите. От друга страна ако двойната амплитуда на трептене на източника (обикновено около 0.5 mm) е под 1 % от разстоянието източник - детектор (обикновено 10÷20 cm) влиянието от движението на източника и свързания с него косинусов ефект може да се пренебрегне [12, 15]. При нашите измервания последното условие е винаги изпълнено.

Нека означим разстоянието между източника и детектора в равновесно положение с L. В тази точка отместването от равновесното положение е нула, а източника се движи с максимални скорости $\pm v_m$. При други скорости v, респективно отмествания, включително до максималното $\pm x_m$, при което скоростта е нула, разстоянието източник - детектор при правия и обратен ход на източника респективно ще намалява или нараства. Изменя се малко и пространствения ъгъл, под който източника вижда детектора. Тези два геометрични ефекта водят до промяна на скоростта на броене на детектора N_v при различните скорости. Практически винаги е изпълнено условието $x_m \langle \langle L.$ Лесно се показва [13], че скоростта на броене зависи квадратично от скоростта, което води до параболично изкривяване на фона. За двата скоростни обхвата фона е изпъкнал или вдлъбнат, както се вижда на Фиг. 4.1.3 и 4.1.4. Максималното относително отклонение $\Delta N/N$ на базовата линия от правата е $\Delta N / N \approx 2 x_m / L$. Това отклонение е обикновено под 1 % и при огледално прегъване на спектъра се компенсира напълно, Фиг. 4.1.3. и 4.1.4. Параболичното отклонение на базовата линия се описва със сравнително прост известен закон и неговото отчитане при пълна обработка на Мьосбауеровите спектри не създава особени проблеми [13].

Броят импулси в различните канали зависи и от това, че в единият ход левите канали винаги се измерват преди десните, а за другият ход е обратното. При прегъване и сумиране този дрейф на броя импулси се компенсира. Ефектът е забележим само при старите спектрометри с асиметрично движение, където винаги единият край на спектъра се получава в сканирането по скорости преди другия. Ако Мьосбауеровият ефект е слаб, времето за набиране дълго и ако периода на полуразпадане на изотопа е 4.7. Геометрични условия.

малък фонът е линейно намаляващ. При нашите изследвания този параметър също беше определян, но линейният дрейф и ефектът свързан с него е по-малък от статистическата грешка и не беше отчитан.

4.8. Компютърна обработка на Мьосбауеровите спектри.

Както при всички други спектроскопични методи възниква въпроса за прецизната обработка на спектрите и по-точното определяне на позициите, ширините и площите на линиите в Мьосбауеровия спектър, и в крайна сметка, по-прецизното определяне на Мьосбауеровите параметри. В случаите на припокриващи се линии, сложни спектри със свръхфини разцепвания и голям брой на линиите, често над двадесет, прецизна обработка "на ръка" не е възможна. Допълнителното отчитането на геометрични ефекти, разширения на линиите при дебели абсорбери, магнитни или електрични релаксационни явления, които разширяват много спектралните линии и предизвикват асиметрия, могат да направят обработката на спектрите обикновено се използват програми работещи по метода на най-малките квадрати. При тези процедури се минимизира стойността на параметъра χ^2 описващ разликата между експерименталната стойност в дадена точка Y_i^{exp} и съответната теоретична стойност Y_i^{theo}

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma_{i}^{2}} \left(Y_{i}^{theo} - Y_{i}^{exp} \right)^{2} = Minimum$$
(4.8.1)

 $\sigma_i^2 = Y_i^{exp}$ е средноквадратичната грешка на броя импулси в *i*-тия канал на многоканалния спектър съответстващ на скорости v + dv. В най-простия случай Y_i^{theo} е сума от *k* некорелиращи лоренцови линии с различни позиции, интензитети и ширини

$$Y_i^{theo} = Y_{base \ line}^{theo} - \sum_{j=1}^k \frac{\left(\frac{\Gamma_k}{2}\right)^2}{\left(E_k - \frac{\nu_i}{c}E_0\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_k}{2}\right)^2}$$
(4.8.2)

където *Y*^{theo}_{baseline} е броя импулси далече от резонансното поглъщане. Различни минимизиращи процедури са използвани в конкретните компютърни програми. Ние използвахме при обработката на спектрите основно три програми. Програмата MOSSFIT е разработена от колегите д-р В. Ангелов и д-р Л. Цанков и представлява усъвършенствана версия на вече съществуваща програма. Програмата обработва и

4.8. Компютърна обработка на Мьосбауеровите спектри.

представа експерименталния Мьосбауеров спектър като суперпозиция от лоренцови линии с различни позиции, ширини и интензитети. Съществен недостатък е отсъствието на възможност за обработка на сложни спектри с разпределение на свръхфините параметри по стойности. Програмата NORMOS е комерсиален продукт разработен от д-р Бранд (Brand) [69, 70]. Програмата VINDA е разработена от д-р Х. Гунлаугсон (Gunnlaugsson) и се разпространява свободно без заплащане. Последните две програми имат много големи възможности за обработка на сложни Мьосбауерови спектри с разпределение на сфръхфините параметри по стойности или с използване на спинхамилтониановия формализъм.

За определяне от Мьосбауеровите спектри на желязната концентрация в пробите беше приложен "площния метод" на Хафемайстер (Hafemeister) и Брукс Шера (Brooks Shera) [71]. Методът е подробно описан в Приложение 3.

4.9. Други експериментални методи.

След Мьосбауеровите изследвания втори по обем са рентгенофлуоресцентните изследвания и изследванията със сканиращ електронен микроскоп. Методът на Energy Dispersive Analysis of X-rays (EDAX) беше прилаган практически във всичките му разновидности. Най-често беше прилаган варианта със сканиращ електронен микроскоп, при който възбуждането на характеристичното рентгеново лъчение става с ускорения до 20 keV електронен лъч на сканиращ електронен микроскоп с микроанализатор JEOL Superprobe 733 със Si(Li) детектор на фирмата ORTEC 7986-РЗО. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_a е 165 eV. Активно беше използван и втори трансмисионен електронен микроскоп Philips EM 420-Т работещ при ускоряващо напрежение 120 kV. Микроскопът разполага с EDAX система и гониометър позволяващ накланяне до ±60° и завъртане на прободържателя на 360° спрямо електронния лъч. Може да се проведат електронно дифракционни изследвания, Selected Area Electron Diffraction (SAED), от отделни монокристални фази с микрометрични размери. Идентификацията се извършва с референтни проби от кристалографската база данни на NBS с програмата EMCAT/EMFIT. За някои проби желязната концентрация, разпределението на желязото а също и елементния състав бяха прецизно изследвани с помощта на рентгено-флуоресцентен анализ (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF analysis) с използване на сканиращ електронен микроскоп с микроанализатор LYRA I XMU и 4.9. Други експериментални методи.

детектор Quantity 455, X-Flash 5010300 на фирмата BRUKER. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_{α} е 127 eV. При тези изследвания се анализираха както обекти имащи субмикронни размери така и повърхности с площ до около 100 μ m².

Големи серии от рентгенофлуоресцентни изследвания бяха проведена на линия L, една от многото експериментални линии на Хамбургския електронен синхротрон (DESY). Измерванията са проведени в рамките на два международни HasyLab проекта. За възбуждане на характеристичното рентгеново лъчение на пробата (както пигменти така и Fe-Mn седименти) се използва интензивен лъч от синхротронно лъчение с енергия 20 keV, колимиран до размери 0.5х0.5 mm. Експерименталната линия разполага и с микрофокусна установка, но нейното използване не беше необходимо. Получаваните спектри са с изключително високо качество, практически безфонови, с много висока статистика, която се постига за кратко време (около 15 min), висока разделителна способност по енергии (за стандартната линия Mn, K_a 165 eV) и ефективност осигурена от планарен НР Ge детектор. Получени бяха и двумерни разпределения на концентрацията на някои химични елементи. Установката позволява и изследвания на фината структура на К-ръба на 3d елементите, в нашия случай Fe. Методът е известен с името X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). Двоен кристалдифракционен монохроматор отделя от "белия" синхротронен лъч, моноенергетичен сноп с ширина 0.5 eV или по-малка. Неговият интензитет се измерва преди и след пробата с йонизационни камери. Сканират се около 100 eV преди К-ръба и още няколко стотин eV след него. Позицията на К-ръба и неговата формата са чувствителни към валентното състояние на 3d елемента и координационното му обкръжение.

Някои предварителни EDXRF изследвания изобщо за присъствие на желязо в пробите, на които предстои Мьосбауерово спектроскопично изследване, бяха проведени с домашен EDXRF спектрометър с изотопно възбуждане на характеристичното рентгеново лъчение. Възбуждането се осъществява с 60 keV гама линията на изотопа ²⁴¹Am с активност около 10 mCi. Регистрацията на излъченото от пробата характеристично рентгеново лъчение се осъществява под ъгъл от 90° спрямо възбуждащото лъчение с XR-100T/CR Si PIN детектор на фирмата Amtek Inc. Разделителната способност на детектора по енергии за стандартната линия Mn, K_α e 180 eV.

78

4.9. Други експериментални методи.

Всички Fe-Mn седименти бяха изследвани с рентгенова топография. От седиментите се приготвя тънък плоскопаралелен срез с дебелина около 3 mm. Срезът се полира от двете страни. За неговото фотографиране беше използвана установката ROTAFLEX RU-200, която представлява мощен (12 kW при максимално ускоряващо напрежение 60 kV и максимален ток 200 mA) генератор на рентгенови лъчи. При фотографиране с рентгенови лъчи обикновено се работи в "по-мек" режим, 40 kV и 20 mA. Анодът е въртящ се, водноохлаждаем, сменяем (ние използвахме сребърен) диск. Катодът е волфрамова нажежаема спирала с размери 1x10 mm. Приблизително с тези размери е и площта от която се генерира рентгеновото лъчение. Погледната странично под малък ъгъл (в нашия случай около 10°) и голямо разстояние (в нашия случай 104 cm) тя изглежда като квадратче с приблизителни размери 1x1 mm, което позволява фокусът да бъде разглеждан като точков. Лъчението преминава през процеп с регулируема ширина, с нашият случай 10 mm. Пробата е монтирана между две майларови фолия в Ланг (Lang) камера с диаметър 15 cm, а на 1 cm зад нея е касетата с рентгеновия филм. Ланг камерата се движи перпендикулярно на снопа. Камерата позволява движения на пробата в още две равнини, но за нашите цели те не бяха използвани. Експозицията зависи от всички обсъдени по-горе параметри и броя на сканиранията. При нашите изследвания качествени негативи се получаваха при експозиции от 15 минути до няколко часа в зависимост от условията.

Малка по обем поредица от рентгенодифракционни изследвания на минераложките проби беше проведена на дифрактометър DRON 2.0 използващ рентгенова тръба и филтрираната характеристична линия на анода Со, K_α. По-детайлни изследвания не се налагаха защото пробите бяха предварително характеризирани от други изследователи, които ни предоставиха уникалните образци.

5.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект [A1, A2, A4, A6].

5. Експериментални резултати и дискусия

Оригиналните експериментални резултати и дискусии в глава 5 са разделени в две големи групи засягащи палеоклиматичните аспекти на приложение на Мьосбауеровата спектроскопия при изследването на Fe-Mn седименти и Мьосбауеровите изследвания на пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици. Двете приложение имат рутинен елемент свързан с изследването на железни оксиди и хидрооксиди с Мьосбауерова спектроскопия, но нетрадиционния, може да се каже екзотичен аспект, на приложение на ефекта на Мьосбауер също е представен много силно понеже за подобни изследвания, особено при пигменти на парични единици, Мьосбауерова спектроскопия не е прилагана досега.

5.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект [A1, A2, A4, A6].

Изключително широката разпространеност в реки, езера, морета и океани на Fe-Mn седименти, голямата мощност на тези депозити, не докрай изяснената теория на тяхното формиране както и възможността за индустриалното им използване в металодобивната индустрия като рудна суровина, превръща тези геологически формации в обекти на интензивни научни изследвания. Океанските, дълбоководни Fe-

5.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект [A1, A2, A4, A6].

Мп седименти в двете си основни форми, конкреции и кори са открити при първата експедиция 1872–1876 година на изследователския кораб Челинджър (RV Challenger) [72–74]. Известно е обаче, че езерните конкреции са познати векове по-рано и дори добивани в Швеция и Канада като руда за металургични процеси. На Фиг. 5.1.1. са показани някои от изследваните дълбоководни, океански конкреции.



Фиг. 5.1.1. Фотографии на някои от изследваните Fe-Мп конкреции. Найголемите образци имат диаметър до около 10 ст. Горе в средата се наблюдава един интересен случай на формиране на конкреция около зъб на акула. Зъбът почистен и заснет при по-голямо увеличение.

Тези седименти включват в състава си основно манганови оксиди, железни оксиди и хидрооксиди, както и различни силикати и карбонати. Още първите измервания с Мьосбауерова спектроскопия [75, 76] показват, че методът е перспективен за тяхното изследване. Обикновено железните и мангановите минерали са с дефектна кристална структура. В рентгеновите дифрактограми се наблюдават само няколко много широки дифракционни линии [77] (виж също Приложение 2 на страница 175). Главната желязосъдържаща компонента се приема дори за рентгеноаморфна. В Fe-Mn седименти основния манганов минерал δ-MnO₂ (вернадит) и хидратирания железен хидрооксид FeOOH·xH2O формират епитаксиално сраснати слоеве, като смесването вероятно достига и до молекулярно ниво [78]. При тези условия идентификацията на желязната компонента е трудно и както отбелязва Мурад [79] необходимо е провеждането на Мьосбауерова спектроскопия при температурата на кипене на течния хелий 4.2 К или дори по-ниска. Всички Мьосбауерови изследвания [75, 76, 80, 81] на Fe-Mn конкреции от различни региони потвърждават в техния състав наличието както на едрозърнест така и на финодисперсен, суперпарамагнитен α-FeOOH както и финодисперсни γ -FeOOH, FeOOH·xH₂O (или Fe(OH)₃), α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Един пример за

5.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект [A1, A2, A4, A6].

вида на Мьосбауеровия спектър на конкреции от Тихия и Индийския океан е показан на Фиг. 5.1.2. Важно е да се отбележи присъствието и на Fe²⁺ съдържащи минерали като сидерит, FeCO₃ [81].

Изследвания с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К показват, че основната желязосъдържаща компонента трябва да се определи като наподобяваща на ферихидрид, $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ [79, 82, 83]. Както вече обсъдихме в обзорната част (страница 52–53) този минерал е с много лоши кристални свойства, като са известни две форми с две и шест широки дифракционни линии (виж Приложение 2 на страница 175). При изследване с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К и приложено външно магнитно поле с индукция до 9 Т магнитните свойства на първата фаза са определени като феримагнитни а на втората като антиферомагнитни [83]. Частиците са с нанометрични размери, при стайна температура са в суперпарамагнитно състояние, което изисква за характеризирането на тези минерални компоненти измерванията да се провеждат действително при 4.2 К или при по-ниски температури.



Фиг. 5.1.2. Мьосбауерови спектри на конкрециеви проби от: (а) Индийски океан, района на Централната равнина; (b) Тихия океан, района Кларион-Клипертон; (c) Тихоокеанската кон-крециева проба от Фиг. 5.1.2 b след разтваряне на биогенетичната карбонатна компонента с разредена CH₃COOH. Всички спектри са получени при стайна температура. Адаптирано от [81].

В [81] е изследвано и разпределението на желязото в силикатната компонента. Комбинацията на Мьосбауерова спектроскопия и рентгеноструктурно изследване 5.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект [A1, A2, A4, A6].

позволява да се направи заключението, че Fe^{2+} дублетите в Мьосбауеровия спектър са от кристалографски нееквивалентните, октаедрични позиции М1 и М2 в пироксен (Ca, Mg, Fe)SiO₃. Рентгеноструктурно е показано практическото отсъствие на оливин (Mg, Fe)₂SiO₄. От разпределението на Ca, Mg и Fe йоните в нееквивалентните М1 и M2 позиции може да се получи информация за термичната история на скалата [84]. Калциевите йони заемат преимуществено M2 позицията докато Mg²⁺ и Fe²⁺ се разпределят в М1 и M2 позициите по различен начин.



Фиг. 5.1.3. (а) Мьосбауеров спектър на силикатната конкрециева компонента получена след разтварянето на цялата желязна и манганова минерализация с разредена H₂SO₄ и СООНСООН. Спектърът е получен при стайна температура. (b) Резултати от рентгеноструктурното изследване на същия материал. Адаптирано от [81].

При континенталните пироксени, които по правило са охладени бавно, Fe^{2+} йоните заемат преимуществено M2 позицията. При бързо охлаждане от температури над 800° С пироксени, Mg^{2+} и Fe^{2+} йоните формират метастабилно разпределение в двете позиции. В случая от Фиг. 5.1.3. а площите на дублетите са в отношение M1 : M2 = 0.45 : 0.55. Еднозначно може да се направи заключението, че силикатната компонента включена в състава на конкрециите е получена от подводни, вулканични, магматични потоци, които са били много бързо охладени в океанската вода. Финодисперсният

5.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект [A1, A2, A4, A6].

силикатен материал, преотложен в конкрециите, вероятно се получава при нискотемпературните процеси на изветряне, наречени халмиролиза, на океанското дъно. Продуктите изграждащи желязно мангановата минерализация в конкрециите вероятно са получени при континентални процеси на изветряне и ерозия. Все по-често като допълнителен източник се отбелязва и приносът на подводната океанска хидротермална активност. В [81] е адаптиран и методът на Майзел (Meisel) [85] развит за количествено определяне на желязо съдържащите фази в корозионни продукти. За случая на конкреции може да се определи количествено с добра точност тегловните концентраци на основните компоненти, например ферихидрид и сидерит.

5.1.1. Дългопериодични палеоклиматични промени. Астрономична причина и възможен геоложки запис [A1].

В хода на изследванията и подготовката за публикуване на работа [81] Русанов и съавтори обръщат внимание на съществуваща слоеста структура в изследваните Fe-Mn седименти, тогава само под формата на конкреции. Изказано е предположението, че тази структура отразява промени в условията на формиране и нарастване на конкрециите свързани с палеоклиматични промени, промени в процесите на ерозия и изветряне както на суша така и под вода както и промени в палеоокеанската циркулация. Желязно мангановите седименти в двете си основни форми – конкреции и кори тогава не са били наложени като палеоклиматичен индикатор. Те и сега въпреки интензивните изследвания не са широко приети и използвани като палеоклиматични индикатори, но все по-често тяхната структура се свързава с квазипериодични глобални климатични промени или отделни геологически събития довели до драматични климатични изменения.

Миланкович е формулирал астрономичната теория за ледниковите епохи за да обясни главните климатични промени чието настъпване е надеждно установено в късния Плеистоцен (последните около 0.5 Ма) [86]. Вековите изменения на елементите на земната орбита и тяхното влияние върху интензитета на слънчевото греене в геоложкото минало са пресмятани многократно от различни автори [87–92]. Според астрономичната теория слънчевото греене варира квазипериодично следвайки геометричните изменения на земната орбита, което е било критично за климата в миналото.

84

За периоди по-къси от 10^6 а всички астрономични пресмятания са единодушни, обзор на тези резултати може да бъде намерен в [63]. Наблюдавани са климатични промени с периоди около 21, 41 и 100 ka, които са много близки и съвпадат по време с периодични изменения в елементите на земната орбита [56–58, 61, 93–95]. Първи Шараф и Будникова [88, 89] съобщават за още два по-дълги периода: 425 ka свързан с изменения на ексцентрицитета и 200 ka свързан с изменение на наклона на земната ос. Ние повторихме трите последни пресмятанията от [88–91], които действително водят до сходни резултати. Всички дискутирани периодичности могат да бъдат проследени на Фиг. 5.1.4., която представя резултатите от повторението на пресмятанията на Шараф и Будникова [88, 89].



Фиг. 5.1.4. Данни за вариациите на елементите на земната орбита за последните 15 Ма ВР според [88, 89]. (a) ексцентрицитета е. (b)наклона є на земната ос, (с) прецесионен индекс $\Delta(e \sin \Pi)$ получен след изваждане на неговата стойност за юни 1950 AD. В лявата част на фигурата началният времеви интервал е представен още един път с по-голямо увели-чение. Проследени вариации ca на елементите на земната орбита с периодичности около 21, 41, 100, 200, 425 ка и 1.2 и 1.9 Ма. Четири епохи характеризиращи се с пониски стойности на ексцентрицитета са маркирани на фигурата с триъгълници.

Съществуването на периодичности с продължителност над 1 Ма е дискусионно. Натъкваме се на противоречия при проследяването на малкото съобщения за дълги периоди в работите по астрономичните пресмятания. Например Шараф и Будникова отбелязват един ексцентрицитетен период с продължителност 1.2÷1.3 Ма [88, 89], но при анализа на техните данни, които са представени и на Фиг. 5.1.4., период с продължителност 1.2 Ма може да се свърже с данните за наклона на земната ос, Фиг. 5.1.4. b. Ексцентрицитетни термове (периодичности) от 1.3, 2.0 и 3.5 Ма са докладвани в работата на Берже [96]. В [97] е направен един опит да се потвърди очакването, че всеки терм в серийното разложение по термове при решаването на астрономичната задача от Берже може да бъде идентифициран и като палеоклиматичен период. В този аспект трябва да се направят три важни коментара:

1. Трябва да се прави определена разлика между дълъг терм в серийното разложение и дълъг период в изменението на параметър на земната орбита. Тук много показателен е примера с наклона на земната ос. В серийното разложение на Берже [96] за този елемент на земната орбита няма дълъг терм, но в данните за вариациите на наклона на земната ос лесно се проследява дълъг 1.2 Ма период свързан с вековите изменения на наклона на оста, Фиг. 5.1.4. b.

2. Възможно е някои ексцентрицитетни термове в разложението да са с толкова малка амплитуда, че да не могат да бъдат идентифицирани в палеоклиматични, геоложки записи като климатични периоди.

3. Не само ексцентрицитетните термове (периоди), но и дългите периоди свързани с вариациите на наклона на земната ос са били от значение за климата на миналото.

Някои статистически обработки на данните за смущенията и силата на вековите измененията на параметрите на земната орбита показват, че два периода с продължителност по-голяма от 1 Ма могат да се окажат съществени за климата в геологическото минало на Земята. Първият от тях се свързва с изменения в ексцентрицитета на орбитата и е с продължителност около 1.9 Ма, а вторият с продължителност около 1.2 Ма трябва да се отнесе към изменения в наклона на земната ос. Доказателства за такива дълги периодичности трудно могат да се намеря в съществуващите геоложки записи на климатичните изменения. Причините за това са много: рядко редовете имат продължителност на записа по-голяма от необходимите около 4 – 6 Ма за да бъдат потвърдени дискутираните периоди, реконструкции и

датирания практически отсъстват или данните за възрастите са с много големи грешки и накрая в по-ново време беше установено, че старите астрономични пресмятания [87–92] не са валидни назад в миналото за толкова големи времеви интервали.

Оказва се че ексцентрицитета е големия "диригент" на палеоклиматичните изменения [61, 94, 95]. Детайлното изследване на Хейс (Hays), Имбри (Imbrie) и Шекълтън (Sheckleton) и данните публикуваните в [94] недвусмислено потвърждават дотогава емпиричното свързване на настъпващите ледникови епохи с времевите интервали, в които ексцентрицитета има ниска, близка до нула стойност. Времевата диаграма на ексцентрицитетните изменения от Фиг. 5.1.4. а показва редуването на епохи, в които ексцентрицитета има високи стойности с епохи в които неговите стойности са наколко пъти по-ниски. Продължителността е около 1.9 Ма. Това особено добре се вижда на Фиг. 5.1.4. а в показания увеличен начален интервал за времето 1.6 – 2.2 Ма ВР. Есксцентрицитетните периодичности от 1.9 Ма както всички други ексцентрицитетни изменения може би също са били от значение за климатичната история. Съществени климатични изменения могат да се очакват в интервалите: 1.6 – 2.2, 3.2 – 4.2, 5.5 – 6.0 Ма ВР и т.н., както и в следващите 0.0 – 0.5 Ма.

Въпросът е има ли данни, които биха могли да потвърдят тези периодичности и ако да къде би могло да бъде намерен такъв геоложки палеоклиматичен запис? Според [98, 99] растежа на Fe-Mn кори силно се влияе от палеоклимата. Границите между субзони в тяхната структура представляват запис на някои глобални палеоклиматични събития. Авторите отбелязват, че отделни субзони са изградени от макро и микрослоеве, но не ги датират и отнасят към палеоклиматични периодични изменения. Много е вероятно тази специфична текстура да е свързана с 1.9 Ма палеоклиматичните изменения.

През Неогена (последните 20 Ма) Келер (Keller) и Барон (Barron) [100] определят десет квазипериодични океанографски климатични епизода с характерна интензивна дънна водна активност (хиатоси). В [101] Майер (Mayer) привежда данни, в които ние виждаме директно потвърждение на съществуването на 1.9 Ма палеоклиматичната периодичност. Карбонатната концентрация в настоящето е силно занижена и може би ще продължи да бъде ниска и през следващите 200 ка. Във времевите интервали 1.5 - 2.0 и 3.0 - 4.0 Ма ВР тя отново е била ниска. Ако приемем и добре известното отместване δ^{13} С в СаСО₃ от Тихия океан датирано около 6.2 Ма ВР [102] можем да

87

заключим, че палеоклиматична периодичност с период 1.9 Ма съществува и причината за нея е астрономична. Първите три периода, които са отнесени към епохи с ниска стойност на ексцентрицитета са маркирани на Фиг. 5.1.4. а и с с триъгълници.

Дълбоководните океански Fe-Mn конкреции са по наше мнение най-подходящите обекти за потвърждаването на дългопериодичните климатични изменения. Хидрогенетичните конкреции ръстът много бавно, като материала за тяхното нарастване представлява утаяващи се от океанската вода неорганични колоидни частици изградени от хидратирани метални оксиди [103]. Химическия и минераложки състав, скоростта на нарастване и структурата на Fe-Mn седименти се определя от атмосферната и океанска циркулация и течения, биологическата активност на океана, положението в дълбочина на лизоклина определящ разтварянето на карбонатните седименти, потоците от различни компоненти с микроконцентрации в океанската вода както и много други фактори [99]. Всички тези фактори са климатичночувствителни. Конкрециите, които ние изследвахме, са съставени основно от δ -MnO₂ (вернадит) и рентгеноаморфни FeOOH·xH₂O с неособено точно дефиниран химически състав. Присъстват също Al-Fe-силикати, кварц, плагиоклас, слюда, каолинит, пироксен и значителни количества от биогенни карбонати. Трета група минерали, които понякога присъстват, са в много малки концентрации. Както е показано в [81] и допълнително ще бъде доказано от нови наши изследвания силикатния материал е продукт на подводно изветряне на вулканични субстрати. Биогенните карбонати също са с океански произход, но повечето манганови и железни оксиди и хидроксиди са продукти на континентални ерозийни процеси [74]. Следователно процесите на подводно изветряне, океанската биопродуктивност, която силно зависи от климата и континенталните ледникови процеси на ерозия, които са особено активни през ледниковите епохи могат да модулират вътрешната структура на конкрециите. Има много качествени фотографии на конкрециеви срезове показващи слоестата структура [74, 104, 105]. Наши оптични и рентгенови снимки представени на Фиг. 5.1.5. а и в показват, че границата маркирана с 1 и съседните слоеве се различават по плътност, химически и минералогичен състав. Тази структура въпреки че е добре позната и описана се свързва с диагенетични промени [74] и не е свързвана с палеоклиматичните изменения. На Фиг. 5.1.5. с и d са приведени оптични фотографии на две конкреции от различни океани показващи много подобна морфология и слоеста структура. Голямата

5.1.1. Дългопериодични палеоклиматични промени. Астрономична причина и възможен геоложки запис [A1].

прилика в тяхната слоеста структура ни кара да пренебрегнем диагенетичните промени, които протичат при тяхното формиране като причина за възникването на вътрешната структура. Маркираните на Фиг. 5.1.5. граници 1 и 2 могат да бъдат отнесени към палео-климатичните изменения причинени от ниския ексцентрицитет на земната орбита в интервалите 1.6 – 2.2 и 3.2 – 4.2 Ма. В такъв случай формирането на тези конкреции е започнало преди около 5 Ма. Пресметната средна скорост на нарастване е около 5 mm/Ma, която е типична за хидрогенетичните конкреции [74, 105, 106–108]. Това потвърждава нашето предположение, че границите между слоевете в конкрециевата слоеста структура са отражение на 1.9 Ма палеоклиматичната периодичност.



Фиг. 5.1.5. (а) Оптична и (b) рентгенова снимка (позитиви) получени от тънък срез на конкреция от Индийския океан, района на Централната равнина, (c) полиран срез на конкреция от Тихия океан, района Кларион-Клипертон, (d) тънък срез на конкреция от Индийския океан, района на Централната равнина. Две резки граници между слоеве в структурата на конкрециите са маркирани с 1 и 2.

За нещастие всички астрономични пресмятания [86–92] са валидни само за последните 1.5 Ма. Както отбелязахме вече в обзорната част прецизен анализ за валидността на данните от редовете проведен от Берже и Лутр [109] през 1991 година потвърди тези опасения. Един пример показващ разходимостта на данните и различните числени стойности при различните автори още за първия милион години е показан на Фиг. 5.1.6.



Фиг. 5.1.6. Дългопериодични вариации на ексцентрицитета на земната орбита за последния един милион години. Плътната крива представя резултати от пресмятанията на Берже [110], точкуваната крива резултатите на Шараф-Будникова-Вернекер [90] и кривата с тирета резултатите на Миланкович-Мишкович-Льоверие [111]. Адаптирано от [63].

Причините за тези различия не са само в различаващите се математически процедури по пресмятанията. През годините постоянно се е подобрявала точността, с която са били определяни параметрите на орбитите на планетите от Слънчевата система както и техните маси. При решаването на астрономичната задача и серийното разложение по термове обаче амплитудите и периодите на отделните термове се определят с добра точност за разлика от фазите. Големите неопределености, с които са определени фазите, е причина поради натрупване на грешките при по-големите възрасти отклоненията да са много големи. Стига се до там, че кадето трябва да има минимуми има максимуми, променя се цялостния вид на кривите. По съвършено нова методика Берже и Лутр проведоха нови изчисления на стойностите на параметрите на

земната орбита [109]. По тяхно мнение те са валидни за последните 5 Ма. Един пример с ексцентрицитета е показан на Фиг. 5.1.7.



Фиг. 5.1.7. Данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита според последните пресмятания по нова методика на Берже и Лутр [109]. Счита се, че данните са валидни за интервал от 5 Ма ВР.

Ако се сравнят резултатите от Фиг. 5.1.7. и Фиг. 5.1.4. а за ексцентрицитета се вижда, че времевите интервали, които преди, въз основа на старите изчисления определихме като специфични и може би важни за климата в миналото 1.6 - 2.2 и 3.2 - 4 Ма при новите изчисления се наблюдават при 2.4 - 2.9 и 4.4 - 4.9 Ма. Освен това в двата интервала ексцентрицитетната цикличност с продължителност 100 ка почти напълно изчезва, остава само периодичността 425 ка, което както ще видим по-късно ще се окаже от съществено значение. Възможно е времевите интервали обсъждани в нашата работа [A1] и тук, а и при много други автори ползващи старите астрономични данни, да се окажат несигурни. Наблюдаваните в конкрециите граници 1 и 2 може би са формирани както показват новите изчисления във времевите интервали 2.4 - 2.9 и 4.4 - 4.9 Ма. За да бъде проверена тази хипотетична връзка е желателно границите данни от [109].

Ако дискугираните граници бъдат потвърдени се разкриват нови възможности за други изследвания. Понеже някои конкреции и особено кори имат много малки скорости на нарастване [74, 105-108] те представляват палеоклиматични записи с много голяма продължителност и могат да бъдат използвани за тестване на хипотезата на Уолдстед (Woldstedt) [112]. Според нея през последните 10 – 12 Ма са възникнали климатични осцилации с нарастваща амплитуда. През останалото време на Кайнозойската ера (последните 55 Ма) земната климатична машина е работила по постабилен начин и климата е бил топъл. Проверката на връзката между слоестата структура на конкрециите и климатичния период с продължителност 1.9 Ма може много да опрости определянето на скоростта на нарастване на конкрециите и тяхното датиране. С преброяване на слоевете в структура, както при дървесните годишни пръстени, лесно може да се определи възрастта на конкрецията. Тук разбира се не трябва да се забравя, че всеки "възрастов пръстен" в конкрециевата структура се е формирал 1.9 Ма или 1.2 Ма. Както е известно доминиращия климатичен период при дълбоководните карбонатни седименти от различните океани може да бъде различен [63]. Поради отсъствие на прецизни датировки ние не знаем точно, кой орбитален параметър играе важната роля и определя структурните особености на изследваните конкреции. Използването на конкрециевата структура като метод за датиране изисква допълнителни изследвания. Желателно е датирането на голям брой конкреции от различни океани, например с използване на отношението на изотопите 87 Sr/ 86 Sr или по метода за датиране ¹⁰Ве. Именно поради липса на добре датирани проби връзката между дългопериодичните, палеоклиматични промени и конкрециевата слоеста структура в нашата първа работа [А1] остана хипотетична.

След като нашата работа [A1] беше изпратена за печат в Naturwissenschaften ние получихме авторско копие от публикацията на Хейн (Hein) и съавтори [113]. Тази работа проверява съществуването на дългопериодични, палеоклиматични вариации и факта, че Fe-Mn седименти могат да бъдат добри палеоклиматични индикатори. В датирани по метода на стронциевото отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, Fe-Mn кори авторите наблюдават периодичности с продължителност 1.1, 1.8 и 3.6 Ма, които са свързани с дълги периоди в изменението на ексцентрицитета на земната орбита. Добавената нота в коректурата на нашата работа [A1] обяснява по друг начин периодичността 1.1 Ма, като я свързва с 1.2 Ма периода на изменение на наклона на земната ос, а

периодичността 3.6 Ма просто като втора хармонична на ексцентрицитетния период 1.8 Ма, който според нас е малко по-дълъг 1.9 Ма.

5.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

Приемаме, че теорията на Миланкович за вековите изменения на елементите на земната орбита и тяхното влияние върху интензитета на слънчевото греене е било от съществено значение за климатичните изменения в миналото. Тази астрономична теория за възникването на ледникови епохи дава много добро обяснение на климатични осцилации със сравнително къси периоди около 21, 41 и 100 ka. Както отбелязахме в обзорната част периодичностите са наблюдавани при изследването на дълбоководни карбонатни седименти и това се приема като потвърждение на астрономичната климатична теория на Миланкович. В работа [A1] ние обсъдихме два нови по-дълги периода: 1.9 и 1.2 Ма, които съответно се свързват с векови изменения на ексцентрицитета на земната орбита и наклона на земната ос. Предлагат се хидрогенетичните Fe-Mn седименти (конкреции и кори) като един много подходящ палеоклиматичен индикатор, който със своята слоеста структура предоставя един добър запис на обсъжданите дългопериодични, палеоклиматични изменения. Хидрогенетичните Fe-Mn конкреции и кори нарастват много бавно в различните океани само с 2 – 3 mm/Ма и следователно климатичния запис обхваща вероятно от няколко милиона години до няколко десетки милиона години. В нашата работа [A2] са проведени някои Мьосбауерови изследвания на подобни обекти с цел получаване на нова палеоклиматична информация основно свързана с условията за формиране и скоростите на нарастване на този тип седименти. Изследвани са скални проби, карбонатни и глинести седименти и Fe-Mn конкреции с цел да се докаже, че тяхната слоеста структура реално е била модулирана от протичащи палеоклиматични изменения. Предложено е с Мьосбауерова спектроскопия да бъде изследвано разпределение то на желязосъдържащите съединения в Fe-Mn конкреции със стъпка един милиметър, а ако е възможно и по-малка.

Пробите избрани за това изследвани са от Тихия океан, района Кларион-Клипертон с координати 8°32' N географска ширина и 155°23' W географска дължина.

93

5.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

Този район се изследва много интензивно като от американски така и от руски изследователски експедиции. Пробовзимането е проведено с драга от дълбочина около 5000 m. Пробите могат да се разделят в три основни групи: 1. Подводни скални материали като габро, долерит и др. като най-разпространения сред тях скален материал са базалтовите скали; 2. Карбонатни и глинести седименти; 3. Fe-Mn конкреции.

Мьосбауеровите спектри са получени със спектрометър работещ в режим на постоянно ускорение и геометрия на преминаване. Използван беше сравнително силен източник 57 Co[Rh] с активност около 40 mCi. За калибровка на спектрометъра по скорости беше използвано α-Fe фолио с дебелина 25 µm и изомерните отмествания са приведени спрямо този стандарт при стайна температура. Пробите бяха подготвени под формата на таблетки с повърхностна плътност при конкрециите около 75 mg/cm² и 200 mg/cm² при пробите по-богати на силикатен материал. Мьосбауерови спектри бяха получени при стайна температура и при температурата на кипене на течния азот. Спектрите са обработени и представени като суперпозиция от Лоренцови линии с програмата MOSSP.

За да се изследват само желязосъдържащите минерали в силикатната компонента на основния скален материал, базалтови проби бяха химически обработени първо със смес от HNO₃+H₂C₂O₄ (1:1) и след това с H₂SO₄+ H₂O₂ (1:1).

На Фиг. 5.1.8. са представени Мьосбауерови спектри на някои от основните скални и седиментни проби взети от една и съща дълбочина на района Кларион-Клипертон. Спектрите са доста сложни и идентифицираните субспектри са номерирани на фигурата, а техните Мьосбауерови параметри са обобщени в Таблица 5.1.1. На Фиг. 5.1.8. а и b са представени спектрите на светли и тъмни глинести седименти, които са основния материал покриващ абисалните плочи на дълбочина 4 – 5 km и средата, в която се формират и нарастват конкрециите. Спектрите са много близки до тези получени от конкрециеви проби от същия регион в [81]. Би могло да се направи заключението, че карбонатните и глинестите седименти се явяват задължителна структурна компонента изграждаща Fe-Mn конкреции. На Фиг. 5.1.8. с и d са представени Мьосбауерови спектри получени от скален материал габро и долерит. За интерпретацията на подобни спектри много полезна се оказа монографията [12] и макар и стар обзора [114], в които са представени резултати от Мьосбауерови

5.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

изследвания на практически всички основни типове скали. Тук се идентифицират квадруполните дублети М1 и М2 типични за минералите пироксен и оливин, минерала илменит FeTiO₃, α-Fe₂O₃ както и различни Fe³⁺-съдържащи минерални компоненти. Експерименталните ширини на линиите са около 0.3 mm/s, които са типични за добре кристализирали едрокристални И скални материали. Най-широко разпространените скални материали са базалтовите субстрати, които обикновено са твърди, изветрели материали чиито рентгенодифракционни много стари, не изследвания показват финодисперска структура и също голяма по количество рентгеноаморфна част. Типичен Мьосбауеров спектър е представен на Фиг. 5.1.8. е. Ширините на линиите на квадруполния дублет 4 на базалтовия материал са големи 0.6 mm/s, което е указание за нееквивалентно обкръжение на железните атоми в M1 и M2 позициите на пироксена или за смес от лошо кристален пироксен и оливин.



5.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

Фиг. 5.1.8. Мьосбауерови спектри на дънни седименти от Тихия океан, района Кларион-Клипертон. Всички спектри са получени при стайна температура. (а) светли глинести седименти; (b) тъмни глинести седименти; (c) габро; (d) долерит; (e) базалт; (f) само зелязосъдържащата силикатна компонента извлечена от базалтовите проби.

Таблица 5.1.1. Стойности на Мьосбауеровите параметри на субспектрите от 1 до 8 маркирани на Фиг. 5.1.8.

Parameter \rightarrow	IS	QS	H _{eff}	Remarks
Subspectra ↓	[mm/s]	[mm/s]	[kOe]	
1	0.358(3)	-0.138(5)	514(1)	α-Fe ₃ O ₃
2	1.137(2)	2.725(2)	_	Пироксен М1, Оливин
3	1.116(2)	2.060(2)	_	Пироксен М2
4	1.058(3)	2.304(6)	_	М1+М2, глинести минерали
5	0.381(2)	0.550(2)	_	Fe ³⁺
6	0.983(4)	0.758(6)	—	Илменит
7	0.303(10)	0.004(4)	437(1)	Fe ³⁺ магнитно подредена
8	1.14(2)	1.30(3)	_	Fe ²⁺ в силикати

Забележка: Тук и в [A2] за квадруполното разцепване ΔE_Q е прието означението QS, а за индукцията на свръхфиното магнитно поле H_{hf} означението H_{eff}, като стойностите са приведени в kOe, 10^4 Oe = 1 T.

Няколко пулверизирани базалтови проби бяха обработени по химически път, така че железните оксиди и хидрооксиди да бъдат напълно отстранени. На Фиг. 5.1.8. f е представен Мьосбауеровия спектър получен от останалата чиста и богата на желязо силикатна компонента. Полученият спектър е много сходен с този на желязо съдържащата силикатна компонента извлечена от конкрециите, представена на Фиг. 5.1.3. и изследвана в [81]. В конкрециите допълнително със значителен интензитет се наблюдава и М1 дублетът. Налага се заключението, че в конкрециите силикатната компонента е получена не само от подводното изветряне на базалтови субстрати, но и на други скални материали богати на пироксен и оливин, Фиг. 5.1.8. с и d.

На Фиг. 5.1.9. са представени два Мьосбауерови спектъра, получени в по-тесен скоростен интервал, на проби от Fe-Mn конкреции типични за региона. Конкрециите имат добре изразена слоеста структура. Пробите са взети от двата различни и типични за структурата слоя. Към квадруполния дублет в средата на спектъра са напасвани два дублета за да се опише по-добре експерименталния спектър показващ уширени линии с нелоренцова форма. Една по-прецизна обработка на подобни спектри включва разпределение на квадруполното разцепване по стойности и напасването на голям брои дублети към експерименталния спектър [115]. Подобни обработки ще бъдат представени при други проби. Квадруполните дублети с широки линии са типични за

5.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

лошо кристалните или рентгеноамарфни FeOOH·xH₂O и подобните на ферихидрид фази. За по-прецизното идентифициране на желязо съдържащите компоненти са необходими нискотемпературни измервания при 4.2 К, а дори и при по-ниски температури. Може да се направи само заключението, че в Fe-Mn седименти основната рудна компонента представлява смес на горните железни минерали с δ -MnO₂, като смесването може да е и на молекулярно ниво.



Фиг. 5.1.9. Мьосбауерови спектри на желязосъдържащите минерални компоненти в Fe-Мп конкреции. Спектрите са получени при стайна температура. Местата от които са взети пробите : (а) повърхността и (b) между слоевете са маркирани на фотографията. Две резки граници в слоестата структура вероятно свързани с климатични промени в миналото са маркирани с 1 и 2.

За пробите от двата типични слоя измерените стойности на изомерното отместване IS и квадруполното разцепване ΔE_Q не се различават съществено. Площите на линиите или Мьосбауеровия ефект ε за двата слоя обаче се различават съществено до около три пъти. При едно и също количество на изследваната проба повърхностния слой, Фиг. 5.1.9. а дава ефект $\varepsilon = 5$ % докато от вътрешния слой, Фиг. 5.1.9. b, той е само $\varepsilon = 2$ %. Може да се направи заключението, че концентрацията на желязосъдържащите компоненти в тези два слоя се различава около 2.5 пъти. Това потвърждава, че разпределението на силикатите (кварц, плагиоклас, слюда, пироксен и други минерали, които понякога присъстват), карбонатите (СаСО₃, FeCO₃) и рудната компонента може силно да варира в слоевете, а вероятната причина за това може да са палео-климатичните промени.

Изследването на скалния материал и проби от Fe-Mn конкреции от един и същ регион налагат заключението, че силикатната компонента в конкрециите е преотложен

5.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

силикатен материал продукт от изветрянето на подводни скали от региона където се формират самите конкреции. Концентрацията на силикати, карбонати и желязноманганови съединения в различните слоеве се различава много силно. Ние сме на мнение, че процесите на подводно изветряне, биопродуктивността на океана, която е важна за карбонатната компонента и процесите на континентална ерозия, които са отговорни за количествата на рудната компонента силно зависят от климата, протичат по различен начин през ледниковите епохи и времевите интервали с топъл климат и следователно могат да модулират вътрешната структура на конкрециите. Ако вземем за пример само последните 20 ка, в които климата след стапянето на ледниковия щит е топъл доминираща би следвало да е континенталната ерозия. Това рефлектира в една по-висока концентрация на желязосъдържащи съединения във външния слой. По време на ледниковите епохи доминантни са подводните нискотемпературни процеси на изветряне (халмиролиза) и по-високата биопродуктивност на океана. Това определя по-високата концентрация на силикати и карбонати във вътрешния слой, в който ние измерваме по-малки концентрации на железни оксиди и хидрооксиди. Така концентрацията, вида и кристалността на отложените минерални компоненти всъщност представлява един запис на дългопериодичните климатични изменения в миналото. Тези изменения могат да се изследват с Мьосбауерова спектроскопия при анализ с едномилиметрова стъпка или по-малка на Fe-Mn конкреции и кори.

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].

Въпреки, че дълбоководните желязноманганови седименти са открити преди около 150 години тяхното интензивно изследване започва едва през последните десетилетия. Натрупани са вече, за различни региони с висока концентрация на Fe-Mn конкреции и кори, богати бази научноизследователски данни. Добре са известни доминиращите минерали, геохимията, процеса на формиране, текстурата и скоростта на нарастване на седиментите, както и възможността за тяхното добиване и използване като рудна компонента [72–74]. От друга страна Fe-Mn кори и конкреции се разглеждат като стратиграфски минераложки разрези, които по време на тяхното формиране са записали палеоокеанографските, палеоклиматичните и геоложки условия в околната 5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

среда на океанското дъно [113]. Известни са три основни групи Fe-Mn седименти формиращи се при различни океанографски и геоложки условия, за които са характерни различни скорости на нарастване.

Първата голяма група е тази на хидрогенетичните кори и конкреции, при формирането, на които всичкия минераложки материал е отложен директно от океанската вода. Този материал е много малко като количество, представлява финодисперсни, често с нанометрични размери, частици имащи различен минераложки състав и произход. Скоростта на нарастване на тези седименти, както може да се очаква, е много малка 1 – 5 mm/Ma [98, 99, 106, 107]. Тяхната история на формиране покрива много дълги времеви интервали от 20 – 30 Ма. В тяхната слоеста структура и подструктура са записани глобални палеоклиматични събития от четвъртичния и късния третичен период [98, 113]. По тази причина хидрогенитичните кори и конкреции могат да се разглеждат като подходящ палеоклиматичен индикатор за климатични изменения с периоди между 1 и 2 Ма [А1, 113].

Втората голяма група от желязноманганови седименти е групата на така наречените диагенетични конкреции, които ръстът по-бързо 10 – 50 mm/Ma. При тези скорости на нарастване и диаметри до 10 cm, те обикновено покриват времеви интервали не по-дълги от 2 Ma. Тези обекти също показват слоеста структура и биха могли да се използват като палеоклиматични индикатори [A1]. За времевите интервали до 2 Ma обаче съществуват други ралеоклиматични индикатори, като например записите в дънни карбонатни седименти [61], които позволяват историята на климата да се изследва в огромни детайли. В този аспект диагенетичните Fe-Mn конкреции не могат да бъдат конкурент и в нашите изследвания те не бяха включени като перспективен палеоклиматичен индикатор.

Последната група от Fe-Mn седименти нараства в условията на хидротермално отлагане. Тяхната скорост на нарастване достига до хиляди милиметри за един милион години. При тези много високи скорости на нарастване те дават информация само за последните 1000 – 2000 години. Хидротермалните кори се откриват обикновено във вулканични региони и места с висока хидротермална активност. Върху океанското дъно тези места се свързват и обикновено са разположени от двете страни на така наречените оси на раздалечаване (spreading axis), за които винаги е характерна висока геоложка, сеизмична и хидротермална активност. Хидротермалните кори имат слоеста

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

структура от редуващи се много плътни, металоподобни и порьозни слоеве [116]. В тази част ще опишем изследвания на две слоести хидротермални проби съставени практически от чист манганов диоксид. Ще бъдат търсени връзки от регионален или по-глобален тип между тяхната слоеста структура и измененията настъпвали в околната среда.

5.1.3.1. Описание на пробите и експериментални методи за тяхното изследване.

За това изследване бяха избрани две проби предоставени ни от Геоложката служба на Съединените щати, отделът по Морска геология на Тихия океан. Първата проба означена като L3-84-S (84-D1) е хидротелмална проба взета от Валу Фа задна дъга на оста на раздалечаване, зад островната верига Тонга в южната част на Тихия океан. Пробата е взета през 1984 година с драга от изследователския кораб "S. P. Lee". Пробовзимането е извършено с координати: географска ширина 22°17.62′ – 22°19.93′ S, географска дължина 176° 39.31′ – 176°38.48′ W и океанска дълбочина 2063 – 1965 m. Пробата е подробно описана и характеризирана в работата на Хейн и съавтори [116]. Втората проба означена като ТТ 192 (D20) е също с хидротелмален произход и е взета от активната Марианска дъга в западната част на Тихия океан. Пробата е взета през 1985 година с драга от изследователския кораб "Т. Thomson". Пробовзимането е извършено с координати: географска ширина 20°36.71′ – 20°36.96′ N, географска дължина 144° 39.17′ – 144°38.49′ Е и океанска дълбочина 1640 – 1510 m. Пробата е подробно описана и характеризирана в работата на Хейн и съавтори [117]. Пробите с тегло съответно 16 и 10 д бяха залети в двукомпонентно лепило и след неговото втвърдяване разрязани по равнини успоредни на посоката на нарастване на пластини с дебелина около 3 mm. По една пластина от всяка проба беше допълнително полирана и използвана по-късно за оптични изследвания на текстурата и слоестата структура в геометрия на отражение. Останалите пластини бяха просто шлайфани до плоскопаралена форма и дебелина около 2 mm. Проведени са детайлни изследвания на пробите с цел установяване на техния химически и минералогичен състав и изследване на тяхната слоеста структура. Приложени бяха методите на рентгеновата топография, рентгеновата дифракция, рентгенофлуоресцентния анализ и Мьосбауеровата спектроскопия.

5.1.3.2. Експериментални резултати и дискусия.

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].

Двете изследвани хидротермални кори имат различна слоеста структура. В проба D20 се наблюдават само три дебели около 1 mm слоя формирани върху четвърти подебел слой. Пробата 84-D1 има по-сложна структура, която включва три тънки повърхностни слоя формирани върху поредица от по-дебели слоеве. Слоестата структура на проба D20 вероятно съдържа само трите повърхностни слоя наблюдавани в пробата 84-D1. В работа [A4] са представени резултати само от детайлното изследвания на слоестата структура на проба 84-D1.



Фиг. 5.1.10. Резултати от морфологичното изследване на мангановия оскиден депозит 84-D1. Всички фотографии са позитиви. Рентгенови топографски образи (в средата и в ляво) получени от два паралелни среза (от двете страни на кората). Срезовете са паралелни на посоката на нарастване. (а) оптична фотография на влакнеста структура на отложените минерали наблюдавана в горните три плътни и порьозни слоеве, (b) част от рентгеновия топографски образ при 10 пъти по-голямо увеличение показващ първия и втори плътен слой заедно в първия порьозен слой. В първият порьозен слой много добре се наблюдава влакнестата структура, която частично преминава и в първия плътен слой. Първият плътен слой включва три по-тънки подслоя. (с) оптична фотография включваща четири плътни и три порьозни слоя. (d) не винаги оптичните

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

фотографии на плътните слоеве изглеждат като субметални плътни слоеве. Въпреки че на рентгеновата топографска снимка слоят е плътен, на самата повърхност оптичната фотография позволява да се наблюдават порьозни и нехомогенни области. (е) оптична фотография на последния слой от манганов оксид, преходен слой със смесена структура и богатия на железни хидрооксиди смесени със силикати и глини слой с жълт до оранжев цвят (последния е светъл на фотографията).

На Фиг. 5.1.10. (в средата и в ляво) са представени рентгенови снимки получени от два паралелни среза направени от двете страни на хидротермалната проба 84-D1. Наблюдаваната слоеста структура е практически еднаква, включва осем слоя и е характерна за целия обем на пробата. Някои специфични места на слоестата структура са показани с повече детайли на Фиг. 5.1.10. от а до е. Влакнестата структура на отложените минерали е характерна за цялата кора, но най-вече за повърхностните слоеве, Фиг. 5.1.10. а. На Фиг. 5.1.10. b с по-голямо увеличение е представена избрана част от последния плътен и под него порьозен слой. Влакнестата структура на порьозния слой се вижда много добре. Тя преминава частично и в плътния слой, който от своя страна притежава субструктура включваща три много тънки слоя. Слоестата структура от рентгеновите снимки не може винаги да се проследи на оптичните фотографии, Фиг. 5.1.10. с и d. Оптичната фотография дава информация за повърхностния слой, но не и за плътността на слоевете и тяхното разположение в дълбочина. Основата върху която е формиран хидротермалната кора има сложен състав и включва смес от манганови окиси, железни хидрооксиди и глинести минерали, Фиг. 5.1.10 е.

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].



Фиг. 5.1.11. Резултати от рентгенодифракционното изследване на плътните и порьозни слоеве на проба 84-D1. Идентифицирани са три манганови минерала. На фотографията е указано с квадрат мястото на пробовзимането.

Рентгенодифракционното изследване, Фиг. 5.1.11. на плътните и порьозни слоеве позволява идинтифицирането на три основни манганови минерала: δ-MnO₂ (вернадит) с два рефлекса при 2.4 и 1.4 Å, бирнезит при около 7.3 и 3.6 Å и тодорокит, който дава само слаб рефлекс при 10.3 Å. Рентгеноаморфно хало центрирано около 3.9 Å дава указание, че и двата слоя съдържат големи количества аморфни силикати с вулканичен произход.

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].



Фиг. 5.1.12. (ляво) Рентгенофлуоресцентни спектри в нискоенергетичния диапазон получени от маркираните на фотографията места. (а) в първия плътен слой и (b) в следващия порьозен слой. Всички плътни слоеве съдържат практически чист MnO_2 с примеси от микроелементите Mg, K, Si, Cl, и Ca. В порьозният слой концентрацията на Si е съизмерима с тази на Mn; (дясно) Резултати от рентгенофлуоресцентен анализ с използване на синхротронно лъчение за възбуждане на характеристичното лъчение. Концентрацията на някои елементи е представена като функция на дълбочината измерена от повърхността на кората. Площа на характеристичната (обикновено K_α линя) коригирана с фона е използвана като аналитичен сигнал. (с) разпределение на главния елемент Mn. (d) Разпределение на главния микроелемент Mo. (e) Разпределение на реткоземния елемент Се. Двумерно сканиране на концентрацията на Се получено от площ 3х7 mm. Стрелката маркира единичното сканиране (e).

Рентгенофлуоресцентния анализ показва, че плътните и порьозни слоеве имат различен елементен състав, Фиг. 5.1.12. ляво. Механизмът на израстване на хидротермалните кори не е добре изучен и ние спекулативно свързваме двата типа слоеве с два различни начина на формиране определени от различната активност на хидротермалния източник. Плътните с почти метални свойства слоеве може би са формирани при чести, бързи импулси на хидротермалния източник. Пренаситени, горещи водни разтвори идващи от дълбочина бързо се охлаждат в студената дънна вода. Разтворените в тях компоненти веднага кристализират като манганови оксидни наночастици, които при отлагането си формират плътните слоеве. Порьозните слоеве
5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].

са формирани по време на ниска хидротермална активност. Вероятно хидротермалните разтвори в този случай идват от по-малка дълбочина, не са толкова горещи и основно разтварят вулканични скали. Това предположение се потвърждава от измерените високи концентрации на Si, K и Ca в порьозните слоеве. Присъствието и на влакнест тодорокит само в порьозните слоеве е допълнително доказателство за различни условия на формиране на слоевете.



Фиг. 5.1.13. Мьосбауерови спектри получени от богатия на желязо жълт до оранжев слой маркиран на фотографията с правоъгълник. (а) при 77 К. Допълнително e представено разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър квадруполно разцеп-(b) 4.2 ване ΔE_0 . при Κ спектърът е зееманов секстет с широки и асиметрични линии представено Допълнително e разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър индукция на вътрешнокристалното поле H_{hf}.

Мьосбауеровите изследвания на слоевете от манганов оксид показват, че концентрацията на желязо е под нивото на уверено детектиране. Само в първия, жълт до оранжев на цвят слой, върху който е започнало израстването се съдържат богати на желязо утаечни минерали смесени с железни хидроокисди. Неговият Мьосбауеров спектър получен при 77 К е квадруполен дублет с широки линии типичен за железните хидрооксиди и суперпарамагнитни системи от желязо съдържащи частици с нанометрични размери. Разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър квадруполно разцепване ΔE_Q от Фиг. 5.1.13. ясно показва три стойности центрирани около 0.55, 0.94 и 1.38 mm/s. Изомерното отместване IS = 0.39 mm/s е

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

типично за Fe³⁺ оксиди и хидрооксиди. При 4.2 К Мьосбауеровият спектър е магнитно разцепен секстет с широки и асиметрични линии, което затруднява неговата интерпрекация. Мьосбауеровите параметри са IS = 0.49 mm/s и практически нулево квадруполно разцепване $\Delta E_0 = -0.02$ mm/s. Разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър Н_{hf} е сложно с няколко добре определени максимума между 40 и 50 Т. Вероятно има три съединения, с които може да се обясни наблюдавания спектър. Оранжево оцветения лепидокрокит, у-FeOOH, е често срещан в природата минерал. Квадруполното разцепване при 77 К е 0.57 mm/s. Мьосбауеровите параметри при 4.2 K са IS = 0.47 mm/s, $\Delta E_0 = 0.02$ mm/s и H_{hf} = 45.8 T. Всички Мьосбауерови параметри използвани за интерпретацията на спектрите са сравнени с тези от обзора на Мурат и Джонстон (Johnston) [115] и монографията на Корнел и Швертман [55]. Акагенита β-FeOOH е вторият възможен минерал, който рядко се образува в природата. Възниква в богати на хлор среди като например горещи извори. Неговото формиране следователно е много вероятно в условията на богатите на хлор хидротермални извори с океанска вода изобилстващи в районите свързани с оста на раздалечаване на океанските дънни плочи. При средно ниски температури (магнитно подреждане при 135 К) са наблюдавани две стойности на квадруполното разцепване ΔE_Q , 0.55 и 0.95 mm/s. При 4.2 К спектърът е много сложен, но основната компонента е с параметри IS = 0.49 mm/s и $\Delta E_0 = -0.02$ mm/s. Друго съединение, което е възможно да присъства е ферихидрита. Минерал с лоша кристална структура, рентгеноаморфен, финодисперсен железен хидрооксид. Температурата при която се наблюдава магнитно подредена структура лежи между 45 и 10 К или дори по-ниско. Мьосбауеровият спектър е с широки и асиметрични линии и може да бъде обработен само с разпределение по стойности на свръхфиния параметер магнитно поле, H_{hf}. При 4.2 К Мьосбауеровите параметри са IS = 0.49 mm/s, $\Delta E_Q = -0.02$ mm/s и H_{hf} = 40 ÷ 50 T. Вероятно и трите хидрооксида присъстват в този слой смесени с някои силикати и утаечни минерали. Доминиращият железен хидрооксид е γ-FeOOH, който определя и жълтия до оранжев цвят на слоя. За да бъде разкрит потенциала на хидротермалните кори като среда, която може да запише палеоокеанографски или други изменения в околната среда химическия състав на полирани тънки срезове беше определен със субмилиметрова стъпка. Резултатите са представени на вече обсъжданата Фиг. 5.1.12. с, d и е. На Фиг. 5.1.12. с е представена концентрацията на главния елемент Mn като

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

функция от дълбочината измерена от повърхността на кората. Концентрацията на главния микроелемент Мо корелира с концентрацията на мангана, Фиг. 5.1.12. d. Концентрацията на други микроелементи, например Si пък е в антикорелация с тази на мангана. Някои микроелементи като Се, Фиг. 5.1.12. е имат концентрации, които частично са в антикорелация (дълбочина 0 – 7 mm), но след това между 10 и 22 mm концентацията им се понижава практически до нивото на откриваемост. Двумерното сканиране на цериевата концентрация от Фиг. 5.1.12. е показва, че специфичните особености характерни за отделното сканиране се повтаря и в съседни сканове. Резултатите от изследването на концентрацията на отделни елементи по дълбочина може да се използва за палеоокеанографски цели. Съществува риска да се детектират някои особености свързани с порьозността, размера на отделни минерални зърна или други особености, които не са специфични за слоя като цяло, които после да бъдат интерпретирани като палеокеанографски особености. Анализите от Фиг. 5.1.12. показват, че за плътните слоеве е характерна висока концентрация на по-тежкия елемент Mn, което допълнително повишава абсорбцията на рентгеновото лъчение при заснемането. За порьозните слоеве обратно по-висока е концентрацията на лекия елемент Si, което на свой ред намалява отслабването на рентгеновото лъчение. Този ефект е причината за получаването на негативи с висок контраст при рентгеновите топографски изследвания. На Фиг. 5.1.14. са представени резултатите от денситометричното сканиране на негатива получено с много малка стъпка (30 µm) и сравнително дълъг процеп (6 mm). Корелацията на Со концентрация със скоростта на нарастване е използвана от Хейн [116] като метод за определяне на възрастта на мангановооксидната кора. Като резултат от това датиране е намерено, че слоестата структура вероятно представя около 1000 годишен запис на хидротермалната активност. Ако на границата между жълтата богата на желязо силикатна основа, която съдържа също железен хидрооксид и утаечни минерали и най-дълбоко разположения плътен слой от манганов оксид се припише възраст 1000 години, тогава би могло да се определи възрастта на всички слоеве. В хода на това изследване беше забелязана една впечатляваща особеност, слоестата структура показва някои периодичности типични за измененията в слънчевата активност.

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].



Фиг. 5.1.14. Резултати от денситометричното сканиране на негатива от рентгенотопографското изследване. Допълнително на фотографията е показано с правоъгълник, приблизително площта, където е проведено сканирането. За сравнение с тънка непрекъсната линия е даден реда на Шове [118] като най-дългата известна серия от данни характеризираща слънчевата активност. Дебелата непрекъсната линия представя реконструкцията на слънчевата активност между 1000 и 1900 AD [119]. Тя е получена при изследването на измененията в концентрацията на ¹⁴С в атмосферата (по-точно в дървесни годишни пръстени) в следствие на ефекта на екраниране на космичното лъчение от променливия интензитет на слънчевия вятър. Главните интервали на необичайно ниска и висока слънчева активност са индексирани с техните названия.

В долната част на Фиг. 5.1.14. с тънка непрекъсната линия е представен най-дългия ред известен като ред на Шове (Shove) [118] на броя на слънчевите петна, които директно се свързва със слънчевата активност. Откроява се главният период с продължителност около 11 години. Два пъти по-дългият период с продължителност около 22 години, свързван със смяна на магнитната полярност (закон на Хейл) за полярността на двойките слънчеви петна не маже да бъде добре проследен. Периодът на Глайсберг с продължителност около 100 години, който възниква след 1700 година, се наблюдава много добре. Той модулира амплитудата на 11 годишния цикъл. Между 1650 и 1715 година се наблюдава времеви интервал с необичайно ниска слънчева активност известен под името Маундеров минимум [119]. От Стуивър (Stuiver) и Куай

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

(Quay) [120] е направена една много интересна реконструкция на броя на слънчевите петна, която точно съвпада с изследвания времеви интервал обхващащ последното хилядолетие. Тези резултати представени на Фиг. 5.1.14. с плътна непрекъсната линия показват, че Маундеровия минимум е само последния от поредица подобни минимуми в слънчевата активност. Други минимуми с пълно отсъствие на слънчеви петна са тези на Оорт (Oort), Волф, Шпьорер (Spörer), малък епизод с намаление около 1600 година, минимума на Далтон (Dalton) и около 1900 година минимума на Зюс (Suess). Всички минимуми се наблюдават в слоестата структура на отложения манганов оксид. Наблюдават се и добре изразени максимуми в слънчевата активност като средновековен, викингов максимум, ранно средновековен, късно средновековен и модерен максимум. Може да се направи сравнение и с по-новите данни за слънчевата активност [121, 122] основаващи се на концентрацията на космогенния изотоп ¹⁰Ве в полярния лед за интервала между 850 година и настоящето, както и основаващи се на дендрохронологични измервания на концентрацията на космогенния изотоп ¹⁴С за подълъг времеви интервал. Тези редове дават информация за промените в слънчевата активност, като се наблюдава много добро съвпадение на основните минимуми и максимуми с наблюдаваните от нас промени.

Неочакван факт е наблюдавана корелация между слоестата структура на хидротермалните депозити от манганов оксид и квазипериодичните вариации в слънчевата активност. Пресметнатият коефициент на корелация между двата времеви реда е висок, 0.91 и само Маундеровия минимум не съвпада съвсем точно със съответния минимум наблюдаван в оптичното сканиране на негатива от Фиг. 5.1.14. Едно обяснение за това несъвпадение може да бъде приетата за целия времеви интервал константната скорост на нарастване. Вариациите в интензитета на слънчевия вятър корелират с вариациите в интензитета на слънчевото греене [65]. По наше мнение с тях може да се обясни наблюдаваната връзка между слоестата структура на хидротермалните манганови оксидни депозити и слънчевата активност. Като йонизиран газ слънчевият вятър "носи" със себе си "замразено" магнитно поле на големи разстояния от Слънцето. Вариациите на интензитета на това поле в близост до Земята са причина за редица явления като индуцирани йоносферни токове, свиване и разтягане на земната магнитосфера, магнитни бури, които в крайна сметка променят интензитета на земното магнитно поле. Изследвания на геомагнитната активност

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].

(например *<aa>* индекса се прилага като ред със сто годишна продължителност характеризиращ земната магнитна активност) показват, че земното магнитно поле търпи въздействие и забележими промени, които са в корелация със слънчевите цикли [123]. Механизмът на десипация на енергията достигането до течното земно ядро, активирането на топлинни аномалии на границата ядро-мантия са напълно неизвестни. Може да се твърди, че в крайна сметка се променя средата около геологически активната ос на раздалечаване. Сеизмичният и хидротермален отклик променя условията, при които се формират и нарастват мангановите оксидни седименти, а следователно и тяхната структура. Определено трябва да се каже, че това спекулативно обяснение се нуждае от нови количествени резултати и допълнителни изследвания на добре датирани хидротермални депозити.



Фиг. 5.1.15. Оригинални резултати от денситометричното сканиране на негатива от рентгенотопографското изследване (плътната линия). Резултати синтезирани с използването само на основните честотни ленти (40 – 44, 46 – 50, 54 – 58 65 – 75, 90 – 110 и 200 – 280 години) получени при спектралния анализ на реда (точковата линия). Стрелката маркира период с продължителност около 2000 – 2400 години, от който се наблюдава само първата половена.

Спектрален анализ на експерименталните резултати от денситограмата показа следните периодичности: 42, 48, 56, 65 – 75, 90 – 100 и 200 – 280 години. Последните два периода определено трябва да се отнесат към циклите на слънчевата активност.

5.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [А4].

Някои от наблюдаваните периоди вероятно трябва да се свържат със собствени периоди на активност на оста на раздалечаване [60]. Хипотетичният период на слънчевата активност с продължителност 44 години не се счита за надеждно потвърден. Ако този период съществува всички цикли на слънчева активност (11, 22, 44(?), 90 - 100, 200 - 250) могат да се представят като една поредица с удвояване на про-дължителността на основния 11 годишен цикъл. Подобно поведение с удвояване на честотите (периодите), наричано бифоркация е характерно за нелинейните системи Проведохме и обратно синтезиране само с основните наблюдавани [124]. периодичности: 40 - 44, 46 - 50, 54 - 58, 65 - 75, 90 - 100 и 200 - 280 години за да демонстрираме, че никой от наблюдаваните периоди не е артифакт от приложената спектрална процедура. Резултата е представен на Фиг. 5.1.15. с точкова линия. Всички особености от оригиналния ред се повтарят в синтезираната крива, освен един много дълъг период около 2000 – 2400 години известен като период на Халлстат (Hallstatt), които е маркиран на Фиг. 5.1.15. със стрелка. За този период не може да се получи информация от експериментален ред с продължителност само от около 1000 години. Възникването на цикличност с продължителност 2400 години се обяснява с движението на геометричния център на слънцето около масовият център на слънчевата система [125].

5.1.3.3. Някои основни заключения.

Като основно заключение от това изследване се налага опита да се привлече вниманието на широк кръг от специалисти към стратиграфските хидротермални манганови оксидни депозити и да се оцени потенциалът на тези седименти като носители на информация за палеоокеанографските и геологически активности или други промени в околната среда свързани със сеизмичните и хидротермални активности на оста на раздалечаване на дънните океански плочи. Изследванията на слоестата структура на стратиграфските хидротермални депозити показва за последните около 1000 години корелация със слънчевата активност и по-специално с интензитета на слънчевия вятър. Подобни слънчево земни връзки не са добре изучени и доказани. Необходими са понататъшни нови изследвания на слоестата структура на добре датирани стратиграфски манганови оксидни депозити с цел да се получи повече информация за собствените периодичности и активности на осите на раздалечаване, около които тези депозити обикновено се формират.

111

5.1.4. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [A6].

Вече отбелязахме съществуването на диагенетичните Fe-Mn конкреции и факта, че те нарастват със скорост до 50 mm/Ma. При средни размери на конкрециите 5 – 10 cm те покриват времеви интервал от максимум два милиона години. Съществуват редица други геологически формации, като например дълбоководните океански карбонатни седименти или ледените шапки в Гренландия и Антарктика, които са записали в своята слоеста структура палеоклиматичните събития от Плеистоцена [56, 57]. Тези полео-климатични записи имат много висока разделителна способност по време. В тях са наблюдавани и потвърдени всички по-къси периодичности, които бяха обсъдени в обзорната част 3.1. По тази причина диагенетичните Fe-Mn конкреции не могат да конкурират други вече добре изучени палеоклиматични записи и не бяха включени в нашите изследвания.

Според астрономичната климатична теория на Миланкович [61, 63, 86] обаче остават две много дълги периодичности, първата свързана с ексцентрицитета на земната орбита е и продължителност от около 1.9 Ма и втора свързана с наклона на земната ос є с периодичност около 1.2 Ма. Тези изменения на елементите на земната орбита по механизма на Миланкович също изменят сезонното разпределение на слънчевото греене по географските ширини и както по-късите периодичности могат да предизвикат изменения в климата. Както се отбелязва в нашата работа [А1] първите дългопериодични, орбитално индуцирани, климатични вариации трябва да са възникнали през Плиоцена и бяха свързани с границата 1 наблюдавана в желязно манганови конкреции от Индийския океан. Практически по същото време в датирани по метода на отношението на стронциевите изотопи ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr желязно манганови кори Хейн и съавтори наблюдават добре изразени структурни вариации с периоди 1.1 и 1.8 Ма, които могат да бъдат обяснени с палеоклиматични изменения [113]. Според авторите измененията са свързани с климатични промени предизвикани от изменения на параметрите на земната орбита и по-специално могат да се свържат с ексцентрицитетните периоди 3.47, 2.04, и 1.31 Ма пресметнати от Берже [96]. Добавената в коректурата на нашата работа [А1] нота обяснява по друг начин периодичността 1.1 Ма, като я свързва с 1.2 Ма периода на изменение на наклона на

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].

земната ос, а периодичността 3.6 Ма просто като втора хармонична на ексцентрицитетния период 1.8 Ма, който според нас е малко по-дълъг 1.9 Ма. Тези обяснения остават дискусионни, понеже в работата на Хейн и съавтори не е посочена неопределеността на наблюдаваните периодичности, която по наше мнение е наймалко ± 0.1 Ма.

Сега е общоприето, че скоростите на нарастване на хидрогенетичните желязно манганови конкреции и кори е много ниска: 2 – 3 mm/Ma за Индийския океан и вероятно 5 – 10 mm/Ma за Тихия океан [74, 98, 105, 106, 108, 126]. Противоположното становище, че скоростта на нарастване е голяма и хидрогенетичните геоложки формации са млади също е обсъждано в литературата [104, 127], но не е общоприето. Процеси на рекристализация, промени след отлагането (диагенетични промени), дифузията и обмена на изотопи с океанската вода биха могли при датирането да доведат до по-малки възрасти и следователно до по-големи скорости на нарастване. Някои автори, например в [128] твърдят, че радиометричните методи не са приложими при датирането на Fe-Mn седименти.

В нашата работа [A6] желязосъдържащите минерали в дълбоководните Fe-Mn седименти (конкреции и кори) бяха изследвани с Мьосбауерова спектроскопия при ниски температури 77, 4.2 и 0.3 К. Получени бяха нови рентгенови топографски образи от седиментите. Основната цел беше еднозначното свързване на наблюдаваните граници в слоестата структура на Fe-Mn конкреции и кори от Тихия и Индийския океан с астрономичните данни за вариациите на параметрите на земната орбита и свързаните с тях палеоклиматични промени. По този начин става възможно извличането на възрасти за границите в слоестата структура и определяне на скоростите на нарастване на седиментите без да се използват скъпите и несигурни в този случай изотопни радиометрични методи за датиране.

5.1.4.1. Описание на пробите и експериментални методи за тяхното изследване.

Обект на изследването станаха три Fe-Mn конкреции взети с драга теглена по подводната планина Пали в територията на Федералните щати на Микронезия и две парчета кори, първото от хребета Карин около остров Джонстън и второ от атола Уилън в района на Маршаловите острови. Конкрециите и корите са от подводни планини и за тях е известно, че преимуществено нарастват по хидрогенетичен начин за разлика от формиращите се на абисалните плочи, които нарастват по хидрогенетичен и

частично по диагенетичен начин. Всички седименти са взети с драга от подводна дълбочина между 2000 и 2400 m. Пробите ни бяха любезно предоставени от д-р Хейн, Геоложка служба на Съединените щати, отдела за Тихия океан. Възрасти и скорости на нарастване за Fe-Mn кори взети от същите региони са определени в [99]. По метода на изотопното отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr измерените скорости на формиране са до около 5.4 mm/Ma. Трите хидрогенетични конкреции от Индийския океан са от района на Централната равнина, извлечени са с драга от подводна дълбочина 2000 – 2500 m от Руска експедиция.

Мьосбауеровите спектри на пробите са получени със стандартна електродинамична система за движение на източника с постоянно ускорение в геометрия на преминаване. Радиоактивните източници, с които са проведени измерванията са ⁵⁷Co[Rh] с активности между 10 и 40 mCi. Във всички случаи пропорционални броячи, напълнени със смес от аргон и метан 90/10 %, бяха използвани за регистриране на у-квантите с енергия 14.4 keV от Мьосбауеровия преход. Мьосбауеровият спектрометър беше калибриран по скорости с помоща на стандартно α-Fe с дебелина 25 µm. Всички изомерни отмествания IS са приведени спрямо стандарта α -Fe при стайна температура. Пробите са измерени в три различни криостата на фирмата Oxford Instruments. При 77 К измерванията са проведени в криостат с постоянен поток от азотни пари. Измерванията при 4.2 К са проведени в хелиев криостат от типа "баня". При найниската температура 0.3 К измерванията са проведени със специален криостат HeliOX работещ в крайното стъпало със затворен ³Не цикъл. Минераложките проби са подготвени под формата на таблетки с една и съща повърхностна плътност от 100 mg/cm². Всички спектри са обработени и представени като суперпозиция от Лоренцови линии. За случая на спектри с много широки и асиметрични линии, с цел по-добро напасване на профила на линиите, беше използвано разпределения на магнитното свръхфино поле Н_{hf} по стойности. Компютърните обработки на спектрите са проведени със софтуерния пакет VINDА.

Получени бяха нови рентгенови топографски образи от всички проби като се използваше Ланг камера за фотографиране на големи до 15 ст образци. Рентгеновият източник е установката ROTAFLEX RU-200, която представлява мощен генератор на рентгеново лъчение с водоохлаждаем, въртящ се сребърен анод работеща в "по-мек" режим, ускоряващо напрежение 40 kV и аноден ток 20 mA. Фотографират се около 3

mm дебели срезове изрязани в посока успоредна на посоката на нарастване, като времето за експозиция на рентгеновия филм до получаването на качествен, контрастен негатив е около 15 min. Както вече обсъдихме в експерименталната част фокусът може да бъде приет практически за точков, f = 0.5 mm, дистанцията между него и пробата е голяма, l = 1000 mm, дистанцията между пробата и филма е m = 10 mm, което осигурява постигането на една много висока разделителна способност R = m.f/l = 5 µm.

5.1.4.2. Експериментални резултати и дискусия.

Минераложкият състав на желязномангановите седименти е доста сложен. Основните минерали са δ -MnO₂ (вернадит) and Fe₅HO₈·4H₂O (ферихидрит). В обзорната част беше направен коментара, че тези две минерални компоненти формират епитаксиално нарастващи структури, като смесването може би е дори на молекулярно ниво. Често присъства и α -FeOOH (гьотит), както и други минерали като кварц, плагиоклас, карбонатни флоурапатити, калцит и аморфни силикати [126].

В [А6] ние изследвахме и характеризирахме желязосъдържащите компоненти в Fe-Мп седименти с Мьосбауерова спектроскопия при ниски и свръхниски температури. Мьосбауеровите параметри и концентрацията на двете главни компоненти гьотит и ферихидрит бяха измервани като пробовзимането се провеждаше със стъпка 1 mm. Един пример с хидрогенетична Fe-Mn конкреция от Тихия океан е представен на Фиг. 5.1.16. Минералът гьотит притежава дефектна кристална структура. Мьосбауеровият спектър при 77 К е секстет с широки и асиметрични линии. Допълнително към това обяснение може да се добави, че тази форма на линиите подсказва финодисперсни размери на гьотитовите частици, като най-малките от тях вероятно са наноразмерни. Измерените Мьосбауерови параметри са: изомерно отместване IS = 0.52(1) mm/s (тук и по-нататък неопределеността при измерването в последния знак е дадена в скоби), квадруполно отместване $\Delta E_{Q} = e^2 Q V_{zz}/2$, където e, Q и V_{zz} са съответно елементарния електричен заряд, ядрения електричен квадруполен момент и главната компонента на градиента на електричното поле $\Delta E_{0} = -0.25(1)$ mm/s, магнитното свръхфино поле е разпределено по стойности, като с най-голяма вероятност се наблюдава H_{hf} = 48.2(1) Т. При 77 К Мьосбауеровият спектър на ферихидрита е квадруполен дублет с параметри IS = 0.51(1) mm/s и ΔE_0 = 0.73(1) mm/s. Всички определени стойности на Мьосбауеровите параметри са в съответствие с привежданите от други автори, например от Корнел и Швертман [55] и Мурад и Джонстън [115].



Фиг. 5.1.16. Двадесет и седем Мьосбауерови спектъра получени при температура 77 К и стъпка от 1 mm, като дълбочината се измерва от повърхността на Fe-Mn конкреция към нейното ядро. Главните идентифицирани желязосъдържащи компоненти са α -FeOOH (гьотит) and Fe₃HO₈·4H₂O (ферихидрит), разпределени в пет слоя. Оптична фотография показваща структурата на изследваната конкреция.

Интензитета на гьотитовия секстет от Фиг. 5.1.16. в слой 2 е по-малък от този в слой 4. Концентрациите на гьотит обаче се оказват практически равни. Това се обяснява с факта, че в слой 2 гьотитът частичто е в суперпараматнитно състояние и Мьосбауеровия му спектър е квадруполен дублет, който по параметри практически съвпада с този на ферихидрита. Очакваният интензитет на ферихидритния дублет на Фиг. 5.1.16. е показан с хоризонтална линия. Може да се направи заключението, че диаметърът на немалка част от гьотитовите частици в слой 2, проявяващи супурпарамагнитни свойства е < 8 nm [55]. За да подкрепим това обяснение с факти, избрани проби от слоевете в конкрецията бяха измерени още веднъж при 4.2 К. При температурата на кипене на течния хелий, Фиг. 5.1.17 ферихидритният спектър е магнитно разцепен зееманов секстет (блокираща температура < 20 K) с широки и асиметрични линии. Мьосбауеровият спектър беше обработен с разпределение по

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].

стойности на свръхфиното магнитно поле в размера на ядрото. Получените разпределения също са показани на Фиг. 5.1.17. Определените при този анализ Мьосбауерови параметри са: IS = 0.50(1) mm/s, $\Delta E_Q = -0.02(1)$ mm/s и пиковата стойност в разпределението на свръхфиното магнитно поле H_{hf} = 44.6(1) Т. Разпределението е с ширина около 9 Т, като при около 31 T се забелязва и втори много по-слаб пик. Гьотитовите Мьосбауерови параметри са: IS = 0.51(1) mm/s, $\Delta E_Q = -0.22(1)$ mm/s, и H_{hf} = 49.0(1) Т. Ще обърнем внимание само на резултатите за слой 2, дълбочина 5 mm от повърхността на конкрецията. Въпреки ниската температура значителна част от гьотита и ферихидрита остават в суперпарамагнитно състояние. Това е ясно доказателство, че диаметърът на много частици е само няколко нанометра.



Фиг. 5.1.17. Мьосбауерови спектри на проби от Fe-Mn конкреция показана на Фиг. 5.1.16. Указана е дълбочината от повърхността в милиметри. Всички спектри са получени при 4.2 К и позволяват както качествено така и количествено определяне на желязо съдържащите минерали.

При температури ≤ 4.2 К вероятностите за безоткатно поглъщане (фактор на Лемб-Мьосбауер) за всички желязо съдържащи съединения се повишават до $f_{\rm LM} > 0.9$ така площите на отделните субспектри стават пропорционални на концентрацията на съответните минерали. Концентрациите на гьотит в двете форми, добре кристализирал и супурпарамагнитен са по-високи в слоеве 4 и 2, Фиг. 5.1.16, които според

астрономичните данни съответстват на по-студени времеви интервали. Известно е че диагенетични процеси протичащи след отлагането на минералите могат да предизвикат промени към по-добра кристалност на гьотита [55]. При съпоставяне с астрономичните данни ще се окаже, че слоят 4 е около 1.2 Ма години по-възрастен от слой 2. С известна доза спекулация може да се твърди, че вероятни диагенетични промени в него са довели до по-добра кристалност и отсъствие на суперпарамагнитна компонента. Друго тривиално обяснение е че в слой 4 просто е бил отложен гьотит с малко по-големи размери на частиците.

Ферихидритът и ферихидритоподобни желязноманганови минерализации са били вече обект на много изследвания с Мьосбауерова спектроскопия [55, 79, 82, 83]. Както споменахме в своята работа [79] Мурад отбелязва, че добро характеризиране на лошокристални минерали от различен тип с Мьосбауерова спектроскопия е възможно само ако измерванията се провеждат при 4.2 К или при по-ниски температури. Панкурст (Pankhurst) и Полард (Pollard) при изследване с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К прибягват и до прилагане на външно магнитно поле с индукция до 9 Т за да определят магнитните свойства на фазата с две дифракционни линии като феримагнитна, а свойствата на фазата с шест дифракционни линии като антиферомагнитна [83]. Частиците са с нанометрични размери и при стайна температура са в суперпарамагнитно състояние.

В нашата работа [A6] проби от двата основни слоя, които при 4.2 К са характеризирани като съдържащи чист ферихидрит и смес от гьотит и ферихидрит бяха измерени още един път при 0.3 К, Фиг. 5.1.18. При тази много ниска температура ферихидрита продължава да показва секстетен Мьосбауеров спектър с широки линии. Мьосбауеровите параметри са: IS = 0.52(1) mm/s, $\Delta E_Q = -0.01(1)$ mm/s, и магнитно свръхфино поле, чиято пикова стойност е H_{hf} = 46.3(1) Т. Разпределението от Фиг. 1.5. 18. а е с ширина около 6.7 Т. Мьосбауеровите параметри на гьотита са: IS = 0.50(1) mm/s, $\Delta E_Q = -0.22(1)$ mm/s и H_{hf} = 49.6(1) Т.



Фиг. 5.1.18. Мьосбауерови спектри на двата основни слоя на дълбоководните Fe-Mn конкреции получени при 0.3 К. (а) слой съдържащ само ферихидрит и (b) слой съдържащ смес от ферихидрит и гьотит. Приведено е и разпределението на свръхфиното магнитно поле по стойности получено при обработката на ферихидритния спектър.

Глобалните климатични изменения са предизвиквали драстични изменения в околната среда като формирането на гигантски ледени щитове върху континентите, силно понижение на нивото на световния океан, възникването на нова континетална повърхност, затваряне на протоци и възникване на връзки между острови и континенти, които сега не съществуват, нова океанска и ветрова циркулация, силни процеси на ерозия и изветряне на континентите и океанското дъно [56, 61]. Общоприето е мнението, че плътните и порьозни слоеве (последните известни и под името хиатуси) в структурата на Fe-Mn дълбоководни седименти имат първичен произход и най-общо са свързани с промени в активността на океанската дънна водна циркулация. Хиатусите в дънните седименти се приемат като най-добрия индикатор за повишена дънна активност. Големи климатични промени са възниквали в Плиоцена и Плеистоцена като те корелират с изменения в палеоокеанската циркулация. В крайна сметка промените рефлектират и в условията на формиране и нарастване на Fe-Mn дълбоководни седименти [97, 98, 105, 113, 129, A1]. Присъствието на желязосъдържащи минерали в дълбоководните седименти налага Мьосбауеровата спектроскопия

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].

като един много перспективен метод за детайлно изследване на тяхната структура, както и възможното и свързване с квазипериодичните климатични изменения.

Ние приемаме, че измененията в минераложкия състав и слоестата структура на конкрециите може да се обясни с дългопериодичните вариации на ексцентрицитета e (1.9 Ma) и наклона на земната ос ε (1.2 Ma). Ако петте слоя в конкрецията на Фиг. 5.1.16. бъдат отнесени към 2.5 периода на наклона на земната ос всеки по 1.2 Ма то формирането на тази конкреция трябва да е започнало преди около 3 Ma BP. При една средна дебелина на Fe-Mn минерализация от 27 mm се оказва че средната скорост на нарастване е 9.0(2) mm/Ma. Тази оценка на скоростта на формиране е типична за хидрогенетични конкрециите от различни райони на Тихия океан.

Границите между слоевете в слоестата структура на Fe-Mn конкреции трябва да се свържат с астрономичните данни на Берже и Лутр [109] и Берже и съавтори [130], които са единствените валидни за по-дълъг (до 5 Ма ВР) времеви интервал. На Фиг. 5.1.19. а са показани астрономичните данни за вариациите на наклона на земната ос. Три епохи със силни осцилации между 22° и 24.5° са разделени от две епохи с не толкова високи изменения. Промените са бавни и всяка една епоха продължава около 0.5 – 0.6 Ма. Според съпрузите Имбрие [56] времевите интервали, в които наклона на земната ос осцилира с по-високи амплитуди трябва да се разглеждат като по-топли от интервалите, в които осцилациите са с по-малка амплитуда. Конкрецията от Фиг. 5.1.19. е формирана около ядро със значителен размер, изградено от желязо съдържащи жълти глини. Вероятно процеса на формиране на тази конкреция е започнал преди около 2.4 Ма ВР понеже рязката граница 1 [A1] не се наблюдава в структурата. През последните 2.4 Ма се наблюдават само два пълни периода във вариациите на наклона на земната ос, което маже би е причината за формирането на пет подслоя с приблизително равни дебелини в повърхностния слой на конкрецията, Фиг. 5.1.19. b и с. Ако възрастта на слоя е 2.4 Ма и дебелината му е 5.5 mm пресметнатата скорост на нарастване е 2.3(1) mm/Ma, която е типична скорост на формиране на конкреции от Индийския океан. По-студените интервали (маркирани с бели кръгчета) и по-топлите (маркирани с четни кръгчета) също са в много добро съответствие с астрономичните данни. В горната дясна част конкрецията от Фиг. 5.1.19. b има вътрешна структура съставена от пет подслоя, а в горната лява част подслоевете са само три. Конкрецията е с неправилна форма и вероятно не е била

периодично завъртана в слоя от глинести седименти покриващ океанското дъно където тя се е формира. Отсъствието на тези два подслоя показва, че конкрецията вероятно не е променяла положението през последния един милион години. Този резултат за пореден път потвърждава заключението на фон Щакелберг (von Stackelberg), че за целите на палеоклиматичните изследвания оптимални се оказват само сферичните, хидрогенетични конкреции, които имат само един не много голям по размери център на формиране [131].



Фиг. 5.1.19. (а) Данни за вариациите на наклона на земната ос според Берже и Лутр [109] валидни за последните 5 Ма ВР; (b) Рентгенов топографски образ (позитив) на дебел около 3 mm срез на конкреция от Индийския океан. Маркирани са пет тънки слоя чието формиране е започнало вероятно след границата 1; (с) Избрана част показваща тези пет слоя при по-голямо увеличение. По-студените и по-топлите интервали са маркирани съответно с бели и черни кръгове.

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].

На Фиг. 5.1.20. а са представени данните за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита. Приблизително на всеки 100 ka ексцентрицитета взима стойност около нулата и както това вече е надеждно доказано при изследване на дънни карбонатни седименти и вариациите на изотопното отношение ${}^{18}O/{}^{16}O$ през късния Преистоцен са настъпвали ледникови епохи с формирането на огромни ледени щитове в северното полукълбо [56, 61, 94]. Преди около 2.6 Ма ВР обаче в ексцентрицитетните вариации се забелязва интересна особеност. Практически напълно изчезва доминантната периодичност на ексцентрицитетните изменения с продължителност 100 ka, а се наблюдава периодичност с продължителност около 425 ka. След ексцентрицитетния минимум при 2.8 Ma BP (ледникова епоха) ексцентрицитета запазва сравнително високи стойности за около 400 ka, което трябва да съответства на глобално силно и продължително затопляне последвано от нов силен и вероятно малко по-дълъг ледников период при около 2.4 Ma BP, когато ексцентрицитета на земната орбита отново взима нулева стойност. Ако конкрециите наистина нарастват много бавно, само 2 - 3 mm/Ma, тогава климатични изменения свързани с по-високи честоти и известни периодичности от 21, 41 и 100 ка не биха могли да бъдат записани в тяхната слоеста структура. Някои единични климатични събития като обсъжданите две ледникови епохи разделени от около 400 ka дълъг по-топъл интервал обаче биха могли да бъдат записани в конкрециевата слоеста структура. Това предполага, че в Fe-Mn конкреции по-рано наблюдаваната граница 1 [А1] трябва да се наблюдава като слой с добре изразена структура включваща два подслоя. Двата подслоя трябва да се свържат със студените климатични интервали. Те трябва да имат порьозна структура, с висока концентрация на биогенни карбонати и ниска концентрация на Fe-Mn минерализация.

За публикуването на нашата работа [А6], ние получихме нови рентгенови топографски образи с много добра разделителна способност. Благодарение на високата разделителна способност границата 1 беше действително наблюдавана и потвърдена като съставена от два подслоя, Фиг. 5.1.20. с и d. Това потвърждава нашата интерпретация, че тя всъщност е запис на две ледникови епохи, които вероятно са продължили малко по-дълго от познатите за Четвъртичния период ледникови епизоди разделени от дълъг, топъл климатичен интервал. Възрасти за ледниковите епохи може да бъдат извлечени от астрономичните данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита ако тези резки граници бъдат отнесени към времената когато

121

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].

ексцентрицитета е имал минимални стойности около нулата. Според астрономичните данни от Фиг. 5.1.20. а времевият интервал между двете ледникови епохи е около 425 ka. Двойната граница има средна ширина около 0.9 mm и пресметнатата скорост на нарастване на конкрециите е около 2.1(1) mm/Ma, която е типична за конкреции от Индийския океан и практически е същата както определената за конкрецията от Фиг. 5.1.19. b и с. За сравнение в тринадесет датирани по метода ¹⁰Ве проби от конкреции са определени скорости на формиране между 1.5 and 3.5 mm/Ma [105]. Границата 1 лежи 5.2 mm под повърхността на конкрецията, Фиг. 5.1.20. с. Би могло да се пресметне, че топлият климатичен интервал е на възраст около 2.6(1) Ma, което е в много добро съответствие с определената от астрономичните данни възраст от 2.65 Ma BP.



Фиг. 5.1.20. (а) Данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита според Берже и Лутр [109] валидни за последните 5 Ма ВР. Стрелката маркира възраст, която може да се свърже с наблюдаваната в конкрециите граница 1; (b) Рентгенов топографски образ (позитив) на около 3 mm дебели срезове на конкреции от Индийския океан. Рязка двойна граница в конкрециевата структура е указана със стрелки. Границата не е непрекъснато двойна, понеже тънките подслоеве не винаги са

паралелни един на друг; (с) Избрана част показваща границата 1 при по-голямо увеличение.

Около два и половина милиона години назад в миналото по време на първия дълъг период в ексцентрицитетните вариации за дълъг около 450 ka времеви интервал се наблюдава практически пълно изчезване на доминантния 100 ka ексцентрицитетен период. Двойната граница записана в слоестата структура на конкреции от Индийския океан показва, че когато 100 ka ексцентрицитетната периодичност отсъства климатичната система следва следващата доминантна 425 ka ексцентрицитетна периодичност. Резултатът е в подкрепа на мнението, че главният "диригент" на климатичните изменения е ексцентрицитета на земната орбита [94]. През този дълъг времеви интервал вместо пет ледникови епохи се наблюдават само две разделени от дълъг топъл климатичен интервал. Потвърждава се и извода, че вариациите на елементите на земната орбита и тяхното влияние върху слънчевото греене и климата са били важен фактор променящ условията на нарастване и в крайна сметка са довели до формирането на специфичната слоеста структура на конкрециите.

На това място искаме да споменем важните за модерната метеорология и климатология разработки на Логенц (Lorenz) публикувани в [132-136]. В тези работи се обсъжда изобщо възможността и валидността на дългосрочните метеорологични прогнози за времето и съществуването на фундаментални ограничения, които правят подобни климатични прогнози (не само в бъдещето, но и в миналото) невъзможни. Глобалната климатична система е определена като нелинейна система, която осцилира хаотично и непредсказуемо между две състояния характеризиращи се съответно с потопъл и по-студен климат [124]. От друга страна някои външни фактори като астрономичния механизъм на Миланкович могат да тригерират климатичната система и да създават условия за вариации по предсказуем квазипериодичен принудителен начин. Между добре познатите къси периодичности на Миланкович са тези на ексцентрицитета e, 425 ka (силна) и 100 ka (много силна), на наклона на земната ос є, 200 ка (много слаба) и 41 ка (силна) и на прецесията на пролетната равноденствената точка $\Delta(e.\sin \Pi)$, с периоди 19/23 ka (силна). Тези периодичности обаче са много къси и между тях не може да бъде намерена двойка, която би могла да обясни наблюдаваните структурни особености в конкрециите от Фиг. 5.1.19. и 5.1.20.

Изследването на други климатични индикатори като дълбокоокеанските, дънни карбонатни седименти показва, че спектралните разпределения извлечени от числените

123

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].

редове са с различна форма. Характеристичните честоти на основните климатични периоди и техните интензитети силно зависят от географските координати (по-общо от океана) където е извършено пробовзимането и климатичния параметър, който се анализира. Например местата в южното полукълбо от Индийския океан показват доминираща периодичност от около 100 ka (ексцентрицитетен период), докато за северния Атлантически океан и Тихия океан главният период е около 23 ka (прецесионен период) [62]. Следователно и слоестата структура на Fe-Mn конкреции от различните океани може да бъде различна. Изглежда, че граница от вида на обсъжданата двойна граница 1 е типична независимо от локацията само за конкреции от Индийския океан. Например и други автори са наблюдавали рязката двойна граница 1 в конкреции доставени от Индийския океан, експедицията OSIRIS I, след като желязно мангановата минерализация е била разтворена с разредени киселини [104].



Фиг. 5.1.21. Мьосбауерови спектри от избрани дълбочини на желязно манганова кора. Спектрите са получени при 4.2 К и позволяват както качествено така и количествено определяне на желязосъдържащите минерали. Вертикалните линии маркират две глобални геологически събития, които са довели до климатични промени: издигането

5.1.4. Върху възможността дълбоко океански хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [A6].

на Панамския провлак и началото на модерната дънна водна циркулация (около 6.4 Ма ВР) и формирането на антарктическия леден щит между 13 – 18 Ма ВР.

Според Сегл (Segl) и съавтори [98, 105], Тивари (Tiwari) [97], Инграм (Ingram) и съавтори [99], Хейн и съавтори [113] растежът на желязно мангановите кори също много силно е повлиян от палеоклиматичните условия. На Фиг. 5.1.21. са представени спектри получени при 4.2 К от избрани слоеве наблюдавани в желязно манганова кора. Индексираните желязосъдържащи минерали са същите както наблюдаваните в желязно мангановите конкреции. Много е вероятно тези желязно манганови седименти и тяхната текстурна специфика също да е свързана с 1.9 и 1.2 Ма палеоклиматичните изменения. В този случай ние сме отбелязали с вертикални линии само две глобални геоложки събития, които са оказали влияние на климата: издигането на Панамския провлак, затварящ връзката между Тихия и Атлантическия океан и началото на модерната дънна, водна циркулация около 6.4 Ма ВР и заледяване то на континента Антарктида протекло между 18 и 13 Ма ВР. Тези времеви маркери също могат да служат за бързо предварително самодатиране на желязно мангановите корите и определяне на скоростите на тяхното нарастване.

5.1.4.3. Някои основни заключения.

Проведени са детайлни Мьосбауерови спектрометрични изследвания при ниски температури (77, 4.2 и 0.3 К) на желязо съдържащите съединения в дълбоководни желязно манганови седименти, конкреции и кори. Определени са Мьосбауеровите параметри и концентрациите на двете лошокристални, минерални компоненти, гьотит и ферихидрит. Мьосбауеровите изследвания и рентгеновите топографски образи на тънки срезове от конкреции и кори показват специфична слоеста структура, която може да се свърже с две дългопериодични климатични изменения от 1.9 Ма на ексцентри-цитета e, на земната орбита и 1.2 Ма на наклона ε , на земната ос. Тихоокеанските конкреции показват широки слоеве свързвани с по-топли или постудени епохи причинени от периодичността 1.2 Ма, с която се изменя наклона на земната ос. Рязка двойна граница 1 беше наблюдавана в конкреции от Индийския океан, като пробовзиманията са извършени на три различни места. Границата 1 както и другите структурни особености могат да се открият лесно с невъоръжено око даже и в неполирани срезове. Възрастта на граница 1 в структурата на желязно мангановите конкреции от Индийския океан лесно може да се определи ако тя бъде свързана с

астрономичните данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита. Определената възраст при това самодатиране е около 2.6 Ма ВР и по прост начин позволява да се определи и скоростта на нарастване на тези геоложки обекти без да се прилагат скъпите изотопни, радиометрични методи за датиране. Някои глобални геоложки събития като например издигането на Панамския провлак и началото на модерната дънна, водна циркулация, около 6.4 Ма ВР, също са оставили следи и са записани в структурата на желязно мангановите кори. Тези времеви маркери също могат да се използват за бързо и сигурно самодатиране. 5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [А3, А5, А7].

5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [А3, А5, А7].

През 1991 година от Русанов и съавтори [137] са проведени първите измервания на парични пигменти с Мьосбауерова спектроскопия. Авторите са били инициирани от забавната и в същото време сериозна книга на Уолкър (Walker) [138] и популярната статия на Макай (Mackay) [139], които обсъждат въпроса, защо доларовите банкноти се привличат от силни постоянни магнити. В тази първа работа [137] е показано, че двата основни пигмента, черен и зелен са желязосъдържащи съединения и че дори от единична доларова банкнота може да се получи качествен Мьосбауеров спектър, Фиг. 5.2.1.

Преди да пристъпим към детайлен анализ на пигментите искаме да отбележим, че железни оксиди, хидрооксиди и съединения широко се използват като пигменти в индустрията [55]. В същото време има много малко директни Мьосбауерови изследвания на железни пигменти. Изброяването им започва и свършва с работата на Кейш (Keisch), който детайлно изследва с Мьосбауерова спектроскопия желязосъдържащи пигменти използвани в изящните изкуства [140]. В монографията [26] работата на Кейш се определя като едно от екзотичните приложения на Мьосбауеровата спектроскопия. Обръща се внимание на спецификите при великите майстори, които са толкова големи, че създават възможност Мьосбауеровата спектроскопия да се използва като метод за доказване на автентичността на творби или пък тяхното фалшифициране.

5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [А3, А5, А7].

Мастила и бои интензивно са изследвани с рьонтгенофлуоресцентен анализ. Достатъчно е да споменем роботата на Куско (Kusko) и съавтори [141], в която е изследвана оригинална библия отпечатана от Гутенберг (Gutenberg), и работата на Франкел (Frankel) и съавтори [142], в която са изследвани платна на великите майстори. Работите разкриват съответно оригинални страни, техники и секрети на първото книгопечатане и дават информация за елементния състав на боите използвани от Гоген (Gauguin).



Фиг. 5.2.1. Част от Мьосбауеровия спектрометър с пачка от 10 еднодоларови банкноти неподвижно закрепени между системата за движение на Мьосбауеровия източник (вляво) и сцинтилационния детектор (вдясно); Трите Мьосбауерови спектъра са получени както следва (горе) от ревера на Вашингтон, заради нанесеното по-голямото количество черна боя. Върху обратната страна в този участък е нанесено сравнително малко количество зелена боя. Мьосбауеров спектър (долу) получен от участък покрит само със зелена боя и (средата) Мьосбауеров спектър получен от хартията в участък без черна и зелена боя. Спектрите са публикувани в [137]. Снимки Б. Андреев, фотодизайн М. Маринов.

5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [А3, А5, А7].

По-задълбочено свойствата на пигменти използвани при отпечатването на важни парични единици са изследвани в [143]. Обект на изследването са истински 1, 5, и 100 USD и 10, 20, 50 и 100 (стар и нов купюр) DM банкноти. С помоща на банковите експерти Т. Мадолев и Л. Халачева тогава от Българската външнотърговска банка е станало възможно и изследването на "висококачествени" фалшиви 100 USD банкноти.

Специален интерес представлява сравняването на Мьосбауеровите спектри на единични истински и фалшиви банкноти. Най-често се фалшифицира банкнотата от 100 USD, като някои фалшификати са с "изключително високо качество". Измерени са били три подобни фалшификата, и спектрите им са били сравнени с тези на истински банкноти отпечатани в същата година. На Фиг. 5.2.2. е показан един пример. Банкнотите са подходящо прегънати и навити, както е показано на фигурата. Лъчението от Мьосбауеровия източник преминава през 56 слоя боя (черна и зелена), което позволява дори от единична банкнота да се получи качествен спектър. На фигурата върху снимка на банкнотата е показан приблизително районът от който се получава Мьосбауеровия спектър. В него сравнително голяма площ е покрита с боя, но както ще покажат количествените оценки абсолютната концентрация на желязо не е висока. Мьосбауеровите спектри на фалшивата банкнота от Фиг. 5.2.2. а и истинската от Фиг. 5.2.2. b се различават съществено. Измерените Мьосбауерови параметри за истински и фалшиви банкноти са обобщени в Таблица 5.2.1.

Може да се направи заключението, че и в двете банкноти черният пигмент е от магнетитов тип. Отношението на площите на двата секстета I_B/I_A се различава съществено. Относителният интензитет на секстета В във фалшивите банкноти е два пъти по-голям от този на истинските. Това показва, че отношението на количествата магнетит и магхемит в двата пигмента е различно. Допълнително ширината на експерименталните линии на В секстета във фалшивите банкноти е значително по-голяма от тази на истинските, което може да се обясни с по-високо съдържание на примесни атоми и ваканции в В позициите на магнетита. Електронномикроскопски наблюдения показват, че във фалшивите банкноти повърхностната плътност на Са съдържащи частици варира силно, а магнетитовите частици имат по-големи размери от тези в истинските банкноти. Това доказва не само различия в характеристиките на пигмента, но и различия в технологията на получаването им. Като цяло количеството

5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [АЗ, А5, А7].

на желязосъдържащите пигменти в боите на фалшификатите е по-малко. Останалите



Фиг. 5.2.2. (а) Мьосбауеров спектър на фалшива 100 USD банкнота; (b) Мьосбауеров спектър на истинска 100 USD банкнота отпечатана през същата година. За получаването на спектрите банкнотите са подходящо прегънати и навити както е показано. Районът от който приблизително се получава спектъра е маркиран върху фотографията на фалшивата банкнота. Стрелките маркират перфорацията направена при унищожаването на фалшификата. Адаптирано от [143].

Таблица 5.2.1. Обобшени данни за Мьосбауеровите параметри на пигментите от истински и фалшиви 100 USD банкноти. IS - изомерно отместване спрямо източника ⁵⁷Co[Pd]; ΔE_Q – квадруполно разцепване; Гехр – експериментална ширина на първата линията на секстета или дублета; H_{eff} – ефективно магнитно поле в размера на желязното ядро; І_В/І_А – отношение на площите на първите линии на А и В секстетите на магнетит, Fe₃O₄. Неопределеностите за IS, ΔE_Q , и Γ_{exp} са ±0.01 mm/s, а за $H_{eff} \pm 1$ кОе. Адаптирано от [143].

100 USD		IS	ΔE_Q	Γ_{exp}	$\mathrm{H}_{\mathrm{eff}}$	
проби	Спектър	[mm/s]	[mm/s]	[mm/s]	[kOe]	$I_{\rm B}/I_{\rm A}$
	Черна боя					
Фалшиви	Fe ₃ O ₄ , A	0.12	0.00	0.46	489	1.08±0.02
	Fe ₃ O ₄ , B	0.49	0.00	0.64	458	
	Зелена боя	0.17	0.81	0.52	_	
	Черна боя					
Истински	Fe ₃ O ₄ , A	0.15	0.00	0.52	493	0.54±0.02
	Fe ₃ O ₄ , B	0.50	0.01	0.51	458	
	Зелена боя	0.20	-0.28	0.56	375	

5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [А3, А5, А7].

Забележка: Тук за индукцията на свръхфиното магнитно поле H_{hf} е прието означението H_{eff} , като стойностите са приведени в kOe, 10^4 Oe = 1 T. За да се получи стойността на IS спрямо стандарта α -Fe към табличните стойности за IS трябва да се прибави 0.17 mm/s. Мьосбауерови параметри на черния пигмент в истинските и фалшивите банкноти не се

различават съществено. Спектрите от Фиг. 5.2.2. и Таблица 5.2.1. показват съвършено различни резултати за зеленият пигмент. В истинските банкноти Мьосбауеровия му спектър е секстет, а във фалшивите симетричен квадруполен дублет.



Фиг. 5.2.3. (а) Рентгенофлуоресцентен спектър на зелената боя; (b) Мьосбауеров спектър на зелената боя, получен от пачка с 10 еднодоларови банкноти в район без покритие от черна боя. Адаптирано от [143].

На Фиг. 5.2.3. b е показан Мьосбауеров спектър получен от район покрит само със зелена боя [143]. Магнитната компонента в спектъра е със сложен състав. Само за да се опише сложната форма на линиите при компютърната обработка е прието че Fe³⁺ йоните се

намират в три нееквивалентини обкръжения определящи три секстета с различни Мьосбауерови параметри. Още по-прецизно спектърът може да се обработи с използване на разпределение. Асиметричният дублет в центъра на спектъра се свързва с Fe^{3+} съдържащо парамагнитно съединение. Възможна е и друга интерпретация, при която секстетът и дублетът се разглеждат като части на суперпарамагнитен релаксационен Мьосбауеров спектър [24]. Подобни спектри са наблюдавани при голям брой пигменти, за които е характерен малък размер на частиците [140]. Частиците трябва да са със субмикронни размери и обикновено имат нормално-логаритмично разпределение по размери. По-големите от тях имат магнитен, секстетен спектър, а тези с по-малък размер са в суперпарамагнитно състояние и Мьосбауеровият им спектър е квадруполен дублет. Асиметричното разширение на линиите към по-малките стойности на Зеемановите разцепвания (вътрешната страна на линиите) се обяснява 5.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [А3, А5, А7].

също много добре с разпределение на частиците по размери [24]. Формата на спектъра в случай на суперпарамагнитна релаксация е температурно зависима, което може да се провери с Мьосбауерова спектроскопия при ниски температури. В изследвания случай изомерните отмествания на секстета и квадруполния дублет се различават, което показва, че двата субспектъра не са от един и същи материал.

Рьонтгенофлуоресцентният анализ на зелената боя показва, че елементния състав е същия както при черната боя. Концентрациите на елементите Fe и Ca в двата пигмента се различават силно. Като примесни елементи отново присъстват Na, K, Cl, Al, Si, S, Mn, и Cu. Други автори използвайки изотопно възбуждане на характеристичния рьонтгенов спектър детектират допълнително и примеси от Pb, Br, Sr, и Zr [144].

Измервания на хартията в места непокрити с боя, показват че тя не съдържа желязо дори и в малки концентрации. При рентгенофлуоресцентните измервания се наблюдава много силна линия на Ті, която се свързва с титан вайс, ТіО₂ пълнител, използван при производството на висококачествена хартия. Наблюдават се също слаби линии на елементите Na, K, Ca, Al, Si, S и Cl. Детектирането на Al и Si се обяснява лесно с присъствието и на малки количества каолин, Al₂Si₂O₅(OH)₄, който също се използва като пълнител при производството на хартия. Присъствието на тези елементи може да се обясни, както показват електронномикроскопските изследвания, и с наличието на малки частици от Al₂O₃ и SiO₂ под формата на прахови, повърхностни замърсявания. Присъствието на Na и Cl а също на K и Ca също се обяснява с повърхностни замърсявания. Банкнотите са от дълго време в обръщение и върху повърхността, от човешката пот, се отлага NaCl. Със сканиращ електронен микроскоп ние наблюдавахме микрокристали с диаметър няколко микрометра включващи само химичните елементи Na и Cl с примеси от K и Ca. Технологични обработки на хартията с неорганични и органични химикали обяснява присъствието и на малки количества К и S.

5.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [АЗ].

Обърнахме особено внимание на работата [143], която се явява много важна за провеждането на следващата поредица от измервания. В [143] също са характеризирани двата основни пигмента и е показано, че от единични банкноти може

да се получат качествени Мьосбауерови спектри. Показани са и различията между Мьосбауеровите спектри на истински и фалшиви банкноти, Фиг. 5.2.2. и Таблица 5.2.1. Проблемът за идентифицирането на фалшификати се оказва много по-сложен. Наистина разликите между Мьосбауеровите спектри на истински и фалшиви банкноти са големи, но сериозното изследване изисква да се провери стабилността на свойствата на пигментите използвани при отпечатването на истинските банкноти. Сигурна идентификация на фалшивите банкноти е възможна само ако са изпълнени следните две условия: 1. Пигментите в истинските банкноти не стареят и имат стабилни свойства еднакви при всички емисии; 2. Пигментите във фалшивите банкноти имат Мьос-бауерови спектри различни от тези на истинските. При пигментите използвани за специални цели стабилността на свойствата е задължителна. Тя е и първата пречка към възпроизвеждането им при фалшифициране на банкноти. Известен факт е че Бюрото за гравиране и отпечатване на доларовите банкноти във Вашингтон (Bureau of Engraving and Printing, BEP, Washington DC) е оторизирало различни производители на пигменти и различни федерални банки да произвеждат боите и да отпечатват доларови банкноти [145], което може да бъде причина за наблюдаване на различия в свойствата им, особено когато за тяхното изследване се използва високочувствителен метод като Мьосбауерова спектроскопия.

Основната цел на нашата работа [A3] е с помощта на Мьосбауеровата спектроскопия да се проведе един тест на стабилността и свойствата на пигментите използвани при отпечатването на банкноти от 100 USD емитирани от различни банки през различни години. Проведено е и едно по-детайлно изследване на свойствата на зеления пигмент чийто химически състав в изследването [143] не е бил изяснен докрай. Две групи от "висококачествени" фалшификати също бяха тествани с Мьосбауерова спектроскопия а получените Мьосбауерови параметри сравнени с тези на истинските банкноти. Фалшивите банкноти са от новия и стария купюр (старият е все още в обръщение) и имат различни номера и година на емисия. Надеждното идентифициране на разлики и прилики ще позволи да се отхвърли или потвърди предположението че източника на разпространение на фалшификатите е един и същ.

5.2.1.1. Описание на пробите и експериментални методи за тяхното изследване.

133

Измерените истински 100 USD банкноти бяха избирани по случаен начин. От голямо количество банкноти от определена емисия бяха подбирани определен брой като единственото изискване беше банкнотите да не са много силно износени или захабени. Беше направено само едно изключение за банкнота, която е емитирана през 1934 година, все още е в обръщение и беше много добре запазена. Подобни банкноти са наистина редки и дори имат нумизматична стойност. Така за теста бяха избрани 54 истински банкноти разпределени по години на емисията както следва: 1934, 1 банкнота; 1963, 2 банкноти; 1969, 2; 1974, 2; 1977, 3; 1981, 3; 1985, 4; 1988, 4; 1990, 32; 1993, 2 и емитирани от различни федерални банки. Искаме да отбележим по-голямата извадка от 32 банкноти емисия 1990 година. Целта беше да се провери дали тогава тази нова емисия има по-стабилни свойства на пигментите в сравнение с параметрите на цялата извадка. Резултатите от изследването на истинските банкноти бяха сравнени с тези получени от десет "висококачествени" фалшификата, които ни бяха любезно предоставени за целите на изследването от офиса на Bulbank Ltd, в София. Фалшификатите имаха различни номера и години на емисия, но банковите експерти предполагаха, че източникът им на разпространение е един и същ. На това място ще направим една уговорка, която е в сила и за другите публикации, които ще се обсъждат. По понятни причини някои много тънки разлики между истинските и фалшивите банкноти, както и някои измерени спектрални стойности от особена важност няма да се обсъждат в текста в големи подробности.

Мьосбауеровата спектроскопия е проведена в геометрия на преминаване със стандартен Мьосбауеров спектрометър работещ в режим с постоянно ускорение. Използван е източник ⁵⁷Co[Rh] с активност около 30 mCi. Мьосбауеровата линия от прехода 14.4 keV се дедектира с тънък 0.1 mm сцинтилационен кристал от NaI(Tl). Използването на силен източник е задължително поради ниските концетрации на желязото. От друга страна отношението сигнал/шум в прозореца на диференциалния дискриминатор трябва да е по-добро от 5/1 ако се цели получаването на качествени спектри от единична банкнота. Банкнотите се прегъваха и навиваха както е описано в [143] и показано на Фиг. 5.2.2. Обикновено време за набиране от около един ден е достатъчно за получаването на спектър с добра статистика. Набирането на спектри със статистика около $2 \cdot 10^7$ Imp/ch (при 240 канални спектри) продължаваше няколко дни. За калибровка на спектрометъра по скорости беше използвано α -Fe фолио с дебелина

25 µm. Изомерните отмествания са приведени спрямо този стандарт при стайна температура. Всички спектри са компютърно обработени и представени като сума от невзаимодействащи си синглетни лоренцови линии. За тази цел беше използвана програмата MOSSFIT работеща по метода на най-малките квадрати. Допълнителна информация за съдържанието на желязо в изследвания пигмент и елементния състав на боята беше получена с рьонтгенофлуоресцентен анализ. От повърхността на банкнотата бяха откъснати, без видимо банкнотата да бъде повредена, малки (около $100 \ \mu m^2$) частици хартия покрити с боя. Пробите бяха изследвани със сканиращ електронен микроскоп JEOL Superprobe 733 и детектор Si(Li) Ortec 7986-P30.

5.2.1.2. Експериментални резултати и дискусия на свойствата на пигменти използвани при отпечатването на истински доларови банкноти.

Още първите измервания дадоха изненадващи резултати. На Фиг. 5.2.4. са показани три силно различаващи се спектри получени от истински 100 US банкноти. В трите банкноти черният пигмент е от магнетитов тип и притежава стабилни свойства. Интензитетите на двата секстета са в отношение $I_B/I_A \cong 1:2$, понеже както по-рано беше показано пигмента е смес от γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ [143]. Външният секстет е сума от Мьосбауеровите спектри на γ -Fe₂O₃ и спектъра на А позицията в обърнатата шпинелна структура на магнетита. Вътрешният секстет принадлежи на железните йони от В позицията на магнетита, Fe₃O₄. Възможна е още една интерпретация, просто магнетита е нестехиометричен.



Фиг. 5.2.4. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от единични истински 100 USD банкноти. Секстетът с най-малко магнитно, зееманово разцепване, който се свързва със зеления пигмент показва различни интензитети от практически нулев интензитет (а), до много висок интензитет (с).

Зеленият пигмент е представен с два субспектъра: зееманов секстет с широки и леко асиметрични линии и симетричен квадруполен дублет на Fe³⁺-съдържащо съединение. В различните банкноти интензитетите на тези субспектри варират много силно. Секстетният субспектър на зелената боя е със най-силно променящ се интензитет от практически нула, Фиг. 5.2.4. а до субспектъра с най-голям интензитет, Фиг. 5.2.4. с в Мьосбауеровия спектър. За нас беше много изненадващо да установим, че зеленият пигмент показва толкова нестабилни свойства. Вероятно ако той бъде изследван с друг не толкова чувствителен метод неговата нестабилност нямаше да се прояви така силно. Поради високата чувствителност на Мьосбауеровата спектроскопия става възможно детектирането дори и най-фините промени в свойствата и резултатите от Фиг. 5.2.4. са добър пример за това. Наблюдаваната нестабилност в свойствата на зеления пигмент за пореден път показва нуждата от по-прецизното му изследване и определяне на химическия му състав и свойства.

Зеленият пигмент на една много силно повредена и извадена от обръщение 1 USD банкнота беше остърган заедно с голямо количество хартиена вата, пресован като таблетка и подготвен за измерване при ниска температура. Фиг. 5.2.5. показва двата спектъра получени при стайна температура и при температурата на кипене на течния

азот, 77 К. Повърхностите на банкнотата бяха много силно повредени и замърсени. Поради триенето в съседните банкноти върху зеления пигмент беше пренесено малко количество от черния пигмент на съседните банкноти. Спектърът получен при стайна температура показва със значителен интензитет секстета и дублета на зеления пигмент, но също и със забележим интензитет двата секстета на магнетита от черната боя. Спектърът получен при 77 К, Фиг. 5.2.5. b дава много ценна информация. При тази температура трите секстета се редуцират видимо до един, а дублетният субспектър в средата остава практически непроменен.

Добре известно е, че при температурата на Вервей, $T_V \cong 120$ К, магнетита претърпява фазов преход. Над тази температура Fe³⁺-йоните от А позицията определят външният секстет на Мьосбауеровия спектър. Между двата йона Fe²⁺ и Fe³⁺ намиращи се в В позицията протича бърз електронен обмен. Като резултат от него желязното ядро показва Мьосбауеров спектър типичен за смесеното валентно състояние Fe^{2.5+}. Именно то се свързва с наблюдавания втори, вътрешен секстет в Мьосбауеровия спектър на магнетита. Под температурата на Вервей електронната делокализация е силно подтисната. При тези условия Мьосбауеровия спектър на магнетита трябва да бъде по-сложен и вероятно да включва три секстета, по един за всяко валентно и кристалографско състояние. Мьосбауеровите параметри на тези три субспектъра при указаната температура са много близки. Визуално се наблюдава само един секстет. Интерпретацията и компютърната обработка на спектъра с три силно припокриващи се секстета е проблематична и несигурна [55]. Всъщност кристалографската и магнитна структура на магнетита е много по-сложна.





С помощта на Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К и силно външно магнитно поле с индукция 14 Т е установено, че може да се наблюдават най-малко шест, а може би и до десет секстета. Причина за този голям брой секстети са леко различаващите се обкръжения от първите съседи в В позициите на добре кристализиралия магнетит [146, 147]. За прахови микрокристални проби с нанометрични размери, ако не е приложено силно външно магнитно поле при 77 К, редуцирането на субспектрите за A и В позициите до един е сигурно доказателство, че фазовия преход на Вервей е протекъл. Нарастването на нестехиометричността и заместването на железни атоми с други немагнитни атоми води до понижение на температурата на прехода T_V . С намаляването на размера на магнетитовите частици е наблюдавано повишение на температурата на фазовия преход, T_V [55]. Резултатите от Фиг. 5.2.5. за пореден път показват, че черният пигмент е от магнетитов тип. Много вероятно е магнетита в черната боя да е стехиометричен. Понеже за стехиометричния магнетит отношението на интензитетите I_B/I_A = 2, а експериментално измереното отношение е I_B/I_A \cong 0.59, би могло да се пресметне (приемайки равни вероятности за безоткатно поглъщане), че черният

пигмент е смес от практически равни количества у-Fe₂O₃ и Fe₃O₄. За стехиометричният магнетит прехода на Вервей настъпва при около 120 К, температура по-висока от тази при която е проведено измерването. При температурата на кипене на течния азот за магнетита се наблюдава само един секстет с широки линии и Мьосбауерови параметри: изомерно отместване IS = 0.567(5) mm/s, практически нулево квадруполно разцепване $\Delta E_0 = -0.01(1)$ mm/s и свръхфино магнитно поле $H_{hf} = 501(1)$ kOe, Фиг. 5.2.5. b. Свойствата на зеления пигмент са необикновени. При 77 К Мьосбауеровите параметри са IS = 0.467(5) mm/s, което с около 0.1 mm/s повече от стойността при стайна температура (Доплеров ефект от втори порядък или температурно изомерно отместване), $\Delta E_0 = -0.254(5)$ mm/s остава непроменено между стайна и азотна температура, и свръхфино магнитно поле $H_{hf} = 500(1)$ kOe. Експерименталните ширини на линиите намаляват от около 0.45 mm/s при стайна температура до типичната стойност от 0.30 mm/s при температурата на кипене на течния азот. Голямата отрицателна стойност (на Фиг. 5.2.5. а и b разстоянието между петата и шестата линия е по-малко от разстоянието между първата и втората линия) на квадруполното разцепване и значителното изменение на свръхфиното магнитно поле от 375(1) kOe при стайна температура до 500(1) kOe при 77 К показват, че този пигмент не може да бъде идентифициран като добре известните ни железни оксиди магнетит, гьотит, хематит или други. Това е друго магнитно подредено Fe³⁺-съдържащо съединение, характеризиращо се само с един вид магнитна позиция в кристалната структура и имащо температура на магнитно подреждане по-висока от стайна, но не и много висока за да може да се обясни сравнително ниската стойност на свръхфиното магнитно поле измерена при стайна температура.

Мьосбауеровият спектър на зеления пигмент (секстет и дублет) не може да се обясни като резултат от суперпарамагнитна релаксация. Дублетният спектър наблюдаван при стайна температура, Фиг. 5.2.5. а остава абсолютно непроменен при температурата на кипене на течния азот, Фиг. 5.2.5. b. Това изключва обяснението с релаксационни ефекти протичащи между дублетния и секстетния Мьосбауеров спектър. В случаите на суперпарамагнитна релаксация формата на спектъра и относителните интензитети на дублета и секстета зависят много силно от температурата при която е проведено измерването [24]. Както вече беше дискутирано в [143] двата субспектъра имат различни изомерни отмествания IS и квадруполни

139
разцепвания ΔE_Q , което показва, че те трябва да бъдат отнесени към две различни фази. Вероятно дублетния спектър е на краен, стехиометричен, високо субституиран шпинел, получаващ се паралелно с магнитно подредената компонента. Съдържанието на немагнитни атоми във висока концентрация е причина в тази фаза да не се наблюдава ядрен Зееманов ефект и разцепване, а Мьосбауеровият спектър остава квадруполен дублет. От рентгенофлуоресцентните изследвания проведени в [143], може да се направи заключението, че заместващите атоми са Al (в A позицията) и Ca, Mn, и Cu (в В позицията). Високата концентрация на Ca се свързва с присъствието на CaSO₄, който е продукт от калцинирането на изходната смес от железен сулфат и вероятно съединението Ca(OH)₂. Присъствието на силна линия на Ti не е свързано с изоморфното заместване. Съединението TiO₂ се използва широко като пълнител при производството на висококачествена хартия. Другите детектирани микроелементи са просто отложени повърхностни замърсявания.

5.2.1.3. Експериментални резултати и дискусия на свойствата на пигменти използвани при отпечатването на фалшиви доларови банкноти.

Първо искаме да отбележим, че различните фалшиви доларови банкноти имат силно различаващо се качество. Обект на нашето изследване са само фалшиви банкноти отличаващи се с много "високо качество", отпечатани с желязо съдържащи пигменти подобни на тези, с които са отпечатани истинските банкноти. Един пример е представен на Фиг. 5.2.6. На Фиг. 5.2.6. а е представен Мьосбауеров спектър получен от 100 USD банкнота нов купюр, който е обект на често фалшифициране. Двата пигмента са желязо съдържащи, като черният е много близък по свойства до този на истинските банкноти. Банкнотата от Фиг. 5.2.6. b е отпечатана с въглеродна черна боя, която е с минимално количество Fe^{3+} -съдържащо съединение, даващо само 0.05 % Мьосбауеров ефект. По тази причина такива банкноти не са обект на настоящото изследване. Освен това "ниско качествените" фалшификати се разпознават лесно дори от неспециалисти.



Фиг. 5.2.6. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от фалшиви 100 USD банкноти: (a) "високо качествен" фалшификат отпечатан с желязо съдържащи пигменти; (b) фалшификат отпечатан с проста въглеродна черна боя.

На Фиг. 5.2.7. са представени резултатите от изследването на три фалшиви банкноти, за които се знае, че са от един и същ източник. Изненадващо е, но пигментите на три фалшиви банкноти от 100 USD с различни номера и година на емисия притежават по добра стабилност в свойствата на пигментите от тази на истинските банкноти (сравни Фиг. 5.2.7. и Фиг. 5.2.4.). Мьосбауеровите резултати от Фиг. 5.2.7. по още един независим начин потвърждават твърдението за общ източник на фалшификатите. Резултатите за една от фалшивите банкноти представени на Фиг. 5.2.7. и Фиг. 5.2.8. вече беше сравнен с резултат от изследването на истинска банкнота в [143]. Останалите фалшиви банкноти показват приблизително същите разлики. В същото време нестабилността в свойствата на зеления пигмент е причина получените спектри от някои истински банкноти да са много близки до тези на фалшивите (сравни Фиг. 5.2.4. а с Фиг. 5.2.6. а и Фиг. 5.2.7.). По тази причина Мьосбауеровите параметри на фалшивите банкноти след едно комплексно изследване трябва да се сравняват с осреднените параметрите на голямата група от изследвани истински банкноти. Таблично всички данни от измерванията са обобщени в Таблица 5.2.2.

141



Фиг. 5.2.7. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от три фалшиви 100 USD банкноти (стар купюр). За тях е известно, че идват от един и същ източник, показват практически еднакви спектри въпреки, че имат различни номера и година на емесия.



Таблица 5.2.2. Мьосбауерови параметри от спектрите на истински и фалшиви 100 USD банкноти. Изомерно отместване IS спрямо α -Fe при стайна температура; Квадруполно разцепване ΔE_Q (разстояние между линиите); свръхфино магнитно поле H_{hf} в мястото на желязното ядро; експериментални ширини на линиите Γ_1 и Γ_2 на лявата и дясната линия на дублета, за случая на секстет ширина на първата линия Γ_1 е приета да е равна на ширината на шестата линия Γ_6 ; относителен интензитет на субспектъра I_{rel}. За истинските банкноти е дадена средната стойност на параметъра (първи ред), максималната неопределеност получена при единично измерване (втори ред), и средно квадратичното отклонение σ на разпределението (трети ред). За случая на фалшиви банкноти поради по-малкия брой измервания е дадена само средната стойност на параметъра (първи ред) и максималната неопределеност получена при единично измерване средната стойност на параметъра (първи ред).

Parameter→	IS	ΔE_Q	$\mathbf{H}_{\mathbf{h}\mathbf{f}}$	$\Gamma_{1,}\Gamma_{2}$	I _{rel}		
				or $\Gamma_1 = \Gamma_6$		Remarks	
Sample ↓	[mm/s]	[mm/s]	[kOe]	[mm/s]	[%]		
Fe ₃ O ₄ , A-site	mean 0.294	-0.015	492.7	0.43	40.6	Observed in all ge-	
γ-Fe ₂ O ₃	error 0.003	0.005	0.3	0.01	2.5	nuine and forgery	
Genuine	σ 0.012	0.007	1.6	0.04	7.2	banknotes.	
Forgery	mean 0.280	-0.011	490.5	0.38	40.8		
0,5	error 0.004	0.007	0.5	0.10	2.5		
Fe ₃ O ₄ , B-site	mean 0.667	-0.016	459.0	0.45	24.1	Observed in all ge-	
Genuine	error 0.005	0.010	0.6	0.02	2.0	nuine and forgery	
	σ 0.011	0.020	1.1	0.07	9.4	banknotes.	
Forgery	mean 0 657	0.006	459.7	0.63	51.1		
rorgery	error 0.006	0.000	0.6	0.02	2.0		
Green dye	mean 0.371	-0.281	377.1	0.48	38.6	Not observed in 8	
Sextet	error 0.004	0.007	0.4	0.02	2.0	out of 54 genuine	
Genuine	σ 0.007	0.007	2.8	0.05	9.2	banknotes.	
Forgery	Not ob						
Green dye	mean 0.15	0.54		0.34/0.52	7.0	Observed in 19 out	
Doublet	error 0.05	0.08		0.08/0.09	0.5	of 54 genuine bank-	
Genuine	σ 0.09	0.10		0.10/0.09	4.7	notes as asymmetric	
Faraam	mean 0.30	0.75		0 57/0 54	8.1	Observed in all for-	
Forgery	error 0.05	0.75		0.08/0.09	0.1	gery hanknotes as	
	0.03	0.00		0.00/0.07	0.5	symmetric doublet.	

Забележка: Тук индукцията на свръхфиното магнитно поле H_{hf} е приведена в kOe, 10^4 Oe = 1 T.

5.2.1.4. Динамика на параметрите на пигментите използвани при отпечатването на истински доларови банкноти.

Анализът за динамиката на параметрите на пигментите използвани при отпечатването на истинските банкноти ще започнем с черния пигмент. Оказва се, че главният пигмент в черната боя е магнетит Fe₃O₄. Имено този феримагнитен железен оксид прави доларите "магнитни". Магнетитът е модерен пигмент, който все по-често се използва или в смес с обикновени въглеродни черни пигменти или чист при производството на бои. Обикновено магнетитът е частично окислен [140].

Както отбелязахме в обзорната част спектъра на магнетита се състои от 12 линии обединени в секстетите A и B, както често се означават. Измерените Мьосбауерови параметри съвпадат добре с тези получени от други автори за магнетита [55]. Интензитета на двата секстета I_A и I_B не отговаря на известния за стехиометричен магнетит. В обърнатата шпинелна структура на магнетита железните атоми са разпределени между тетраедричните A и октаедричните B позиции в отношение 1 : 2. Точната формула на стехиометричния магненит е $(Fe_1^{3+})_A [Fe_1^{2+}Fe_1^{3+}]_B O_4$, откъдето следва, че отношението I_B/I_A = 2. В нашия случай това отношение се различава силно от теоретичното, което може да се обясни с различни причини: (1) наличие на ваканции локализирани основно в В позициите, т. н. чист нестехиометричен магнетит, (2) заместване на железни атоми (от В позицията) с други атоми, т. н. изоморфно субституиран магнетит, (3) малък размер на частиците, наночастици и (4) по сложен химичен състав на пигмента като смес от Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃.

Катионен дефицит в В позицията и изоморфно заместване водещи до наблюдаваното отношение I_B/I_A винаги са свързани с изменения във формата и силно разширение на линиите на В секстета. Има известно разширение на линиите, Таблица 5.2.1. и 5.2.2., но то не е голямо и не може да се обясни с причините (1) и (2). Причината (3) също е малко вероятна защото отношението I_B/I_A силно се отличава от 2 само ако частиците са с много малки размери $d \le 20$ nm. Най-вероятната причина, която определя вида на магнетитовия спектър е смес от два железни оксида Fe_3O_4 и γ -Fe₂O₃. Известно е че Мьосбауеровият секстет на магхемита γ -Fe₂O₃ идеално съвпада с A секстета на магнетита [148]. Често технологичната процедура по производството на желязо съдържащи пигменти представлява калциниране на FeSO₄ с други материали като Ca(OH)₂, при което се получава Fe₂O₃ и CaSO₄ [140]. Вероятно черният пигмент е синтезиран по подобен начин като е получена смес от Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ и CaSO₄. Това обяснява много добре и наличието на висока концентрация на Ca и S в пигментите

детектирана с рьонтгенофлуоресцентен анализ [143]. Едно друго много по-просто и приемливо обяснение е че магнетита просто е нестехиометричен, Fe_{3-δ}O₄.

Както показва Вервей магнетитът претърпява фазов преход при ниски температури, за стехиометричен магнетит $T_V = 120$ К. При прехода на Вервей магнетита слабо променя кристалната си структура, но силно се променят проводимостта му и вида на Мьосбауеровия спектър [149]. Температурата на прехода се понижава с нарастването на нестехиометричността [150] и нараства с намаляването на размера на частиците [149, 151]. Както ще покажем по-късно нестехиометричността δ на магнетита Fe_{3- δ}O₄ в черната доларова боя може да се определи с Мьосбауерови изследвания при ниски температури. Подобни изследвания със смес от извънземен (метеоритен) магнетит и магхемит са проведени от Мадсен (Madsen) и сътрудници [152].

На Фиг. 5.2.9. са показани резултатите от тестването на черния пигмент. Спектърът от А позицията на магнетита (и γ -Fe₂O₃) се наблюдава във всички спектри. По тази причина се оказва много важно намирането на Мьосбауеров параметър, по който може да се различат истинските от фалшивите банкноти. За нещастие главните Мьосбауерови параметри на А секстета: изомерно отместване IS, квадруполно разцепване ΔE_Q , и свръхфино магнитно поле в размера на желязното ядро H_{hf} в истинските и фалшивите банкноти се оказват много близки, Фиг. 5.2.9. а. Вижда се, че само три черни точки, които представят фалшиви банкноти и по трите параметъра са добре отделени от компактното разпределение на истинските банкноти. Те се отделят на разстояние от останалите много пъти по-голямо от неопределеността, с която са измерени параметрите. Седем фалшификата имат параметри съвпадащи с тези на истинските банкноти, а параметрите на три от тях са съвпадащи с параметрите на извадката от емисията 1990.

От Фиг. 5.2.9. а става ясно, че изследваните банкнотите емисия 1990, чиито брой е 32 имат съществено по-малка дисперсия на разпределението на параметрите и формират по-компактна група, границата на която на фигурата е маркирана със зелена линия. В тази област попадат само около една трета от всички други тествани банкноти. Почти е сигурно, че при емисията от 1990 година (а може би и при другите по-късни емисии) са взети допълнителни мерки за подобряване на стабилността в

145

свойствата на пигментите. Числените стойности за параметрите на разпределенията са обобщени за всички параметри в Таблица 5.2.2.



Фиг. 5.2.9. Разпределение на измерените банкноти в координатна система с оси трите основните Мьосбауерови параметри: изомерно отместване IS, квадруполно разцепване ΔE_Q и свръхфино магнитно поле H_{hf}. (а) за А позицията в магнетита и магхемита; (b) за В позицията в магнетита. Границата на извадката от банкноти емисия 1990 година е маркирана със зелена линия. Червени точки – истински 100 USD банкноти емисии между 1934 и 1993 (без емисията от 1990), зелени точки – истински 100 USD банкноти емисия 1990 година, черни точки – фалшиви 100 USD банкноти стар купюр, сини точки – фалшиви 100 USD банкноти нов купюр.

Вторият секстет на магнетита (от В позицията) също се наблюдава във всички изследвани банкноти, Фиг. 5.2.9. b. Както в естествените така и в синтетичните магнетити В позицията показва по-нестабилни параметри в сравнение с А позицията. Този факт има просто обяснение свързано с по-големия обем на октаедричната В позиция, която по тази причина се заема по-често от заместващите желязото чужди атоми [140]. Основните Мьосбауерови параметри: експериментални ширини на линиите, изомерно отместване, квадруполно разцепване и свръхфино магнитно поле в мястото на желязното ядро варират по-силно. Резултатите от Фиг. 5.2.9. b показват, че тези параметри не могат да се използват за откриване на фалшификати поради тяхната по-голяма дисперсия. Отново параметрите на извадката от банкноти емисия 1990 имат по-малка дисперсия. Наистина има и някои разлики в Мьосбауеровите параметри за А и В магнетитните позициите на фалшивите и истинските банкноти. Данните от Таблица 5.2.2. за експерименталните ширини на линиите (само за В позицията) се

различават съществено за фалшификатите, $\Gamma_{exp} = 0.63(2)$ mm/s и за истинските банкноти, $\Gamma_{exp} = 0.45(2)$ mm/s. Отношението I_B/I_A също е силно различаващо се, 0.59(3) за истинските банкноти и 1.25(3) за фалшификатите. Следователно последните два параметъра успешно биха могли да се използват за идентифициране на фалшификати.



Фиг. 5.2.10. Разпределение на измерените истински банкноти в координатна система с оси трите основните Мьосбауерови параметри: изомерно отместване IS, квадруполно разцепване ΔE_Q и свръхфино магнитно поле H_{hf} . (а) за секстета на зелената боя. При осем от истинските и при всичките десет фалшиви банкноти не се наблюдава секстет от зелената боя; (b) Разпределение на измерените банкноти, за които от зелената боя се наблюдава само квадруполен дублет в координатна система с оси трите основните Мьосбауерови параметри: изомерно отместване IS, квадруполно разцепване на дублета банкноти на система с оси трите основните Мьосбауерови параметри: изомерно отместване IS, квадруполно разцепване на дублета ΔE_Q и свръхфино магнитно поле H_{hf} за А позицията на магнетита. Червени точки – истински 100 USD банкноти емисии между 1934 и 1993 (без емисията от 1990), зелени точки – истински 100 USD банкноти емисия 1990 година, черни точки – фалшиви 100 USD банкноти стар купюр, сини точки – фалшиви 100 USD банкноти нов купюр.

Както вече отбелязахме секстетът свързан със зеления пигмент не беше наблюдаван във всички изследвани истински банкноти. На Фиг. 5.2.10. а са представени резултатите от измерените банкноти, в които той беше наблюдаван. Числените стойности отново трябва да се търсят в Таблица 5.2.2. Този секстет не беше наблюдаван в нито една от изследваните фалшиви банкноти, но неговото отсъствие за нещастие не може да се разглежда като категорично условие за класификация на банкнотата към групата на фалшификатите. На Фиг. 5.2.10. b са показани Мьосбауеровите параметри на квадруполния дублет на осем истински (секстетен спектър от зелената боя не се наблюдава) и десет фалшиви банкноти. На практика ситуацията с истинските банкноти е много по-сложна. В осем от тях секстет свързан

със зелената боя не беше наблюдаван. В една от тези банкноти (на Фиг. 5.2.10. b маркирана с червено кръгче), от зелената боя не беше наблюдаван нито секстет нито дублет. В 34 истински банкноти не беше наблюдаван дублетен спектър от зелената боя, но секстетен спектър присъства. В дванадесет истински банкноти освен секстетния спектър от зелената боя се наблюдава и дублетен спектър, чиито интензитет варира силно. Става ясно, че еднозначно идентифициране на фалшификати е възможно само при комплексно изследване на Мьосбауеровия спектър, т. е. когато се разгледат всички свойства на пигментите. Резултатите от Фиг. 5.2.10. показват, че автентичността на дадена банкнота може да се определи само след изследване на параметрите на квадруполния дублет. Квадруполният дублет наблюдаван във фалшификатите има Мьосбауерови параметри съществено различни от тези на истинските банкноти. Данните от Таблица 5.2.2. показват, че дублета от истинските банкноти е с изомерно отместване IS = 0.15(1) mm/s, докато при фалшификатите то е IS = 0.30(1) mm/s. Стойностите на квадруполното разцепване също са различни. Допълнително трябва да се отбележи, че квадруполният дублет на фалшификатите е симетричен и двете линии имат равни ширини докато при истинските банкноти дублетът е асиметричен и дясната линия е разширена забележимо (виж числените стойности в Таблица 5.2.2.). Така само когато целият Мьосбауеров спектър е анализиран може да се стигне до заключение дали дадена банкнотата е фалшива или не. Банкнотата в чийто Мьосбауеров спектър не беше наблюдаван нито секстет нито дублет от зелената боя (вероятно техните интензитети са под прага на откриваемост) също се отличава от групата на фалшивите банкноти, Фиг. 5.2.10. b. Ние насочихме вниманието на банковите експерти към тази банкнота и тя беше допълнително тествана с други методи. Тяхното заключение беше еднозначно. Без никакво съмнение банкнотата е автентична. Като обща констатация се налага заключение, че зеленият пигмент има крайно нестабилни свойства, които лесно се откриват с високата чувствителност на Мьосбауеровата спектроскопия.

Нестабилността в свойствата на зеления пигмент ни накара да потърсим по-сложна комбинация от параметри, които биха позволили еднозначното разделяне на групата на истинските банкноти от групата на фалшификатите. Един пример е даден на Фиг. 5.2.11. За първите две координатни оси бяха избрани отношението на площите на първите линии на секстетите от В и А позициите на магнетита I_B/I_A и отношението на площите на площите на тървите линии на секстета на зелената боя и на секстета от А позицията на

магнетита I_G/I_A . Третата координатна ос е отношението на експерименталните ширини на първите линии на секстетите на В и А позициите в магнетита Γ_B/Γ_A . Тези отношения са най-подходящи за класификация на банкнотите понеже показват най-големи дисперсии на разпределенията.



Фиг. 5.2.11. Разпределение на Мьосбауеровите параметри на всички измерени банкноти в координатна система с оси отношенията на Мьосбауерови параметри показали най-големи дисперсии на разпределенията: отношението на площите на първите линии на секстетите от В и А позициите на магнетита I_B/I_A ; отношение на площите на първите линии на секстета на зелената боя и на секстета от А позицията на магнетита I_G/I_A ; и отношението на експерименталните ширини на първите линии на секстетите в магнетита Γ_B/Γ_A . Червените точки - истински 100 USD емисии между 1934 и 1993 (без емисията от 1990), зелени точки - истински 100 USD емисия от 1990, със зелена линия е маркирана границата на извадката емисия 1990. Черни точки - фалшиви 100 USD банкноти стар купюр и сини точки - фалшиви 100 USD банкноти нов купюр. Случай на истинска и фалшива банкнота с много близки параметри е маркиран с червена линия.

Резултатите от Фиг. 5.2.11. показват, че повечето от истинските банкноти надеждно се отделят от групата на фалшификатите. За извадката от банкноти емисия

1990 разделянето е пълно и по трите компоненти. Възникващите проблеми отново са свързани с истински банкноти, които не показват секстетен спектър от зелената боя. Осем точки представящи тези банкноти лежат в хоризонталната равнина, а три от тях са в опасна близост до групата на фалшивите банкноти. Искаме да отбележим обаче, че нито една от тези три банкноти не е вече обсъжданата проблематична банкнота от Фиг. 5.2.10. b, която не показва нито секстет нито дублет от зелената боя. Резултатът за пореден път показва голямата нестабилност в свойствата на зеления пигмент и необходимостта от сравняването на всички Мьосбауерови параметри при проверката на фалшификатите. На Фиг. 5.2.12. са показани Мьосбауеровите спектри получени при стайна температура от двете банкноти маркирани с червено кръгче на Фиг. 5.2.11. Техните параметри I_B/I_A , I_G/I_A , Γ_B/Γ_A са практически съвпадащи. Ако обаче внимателно се сравнят спектралните параметри и особено ширините на линиите на В секстетите и симетрията и асиметрията на квадруполните дублети в центъра може еднозначно да се направи заключението, че спектърът от Фиг. 5.2.12. а е получен от истинска банкнота, а този от Фиг. 5.2.12. b от фалшива. Резултатите от Фиг. 5.2.11. потвърждават подобрената стабилност в свойствата на зеления пигмент за емисията 1990 година, а може би и за всички други по-късни емисии. Тази подобрена стабилност позволява лесна и сигурна проверка на автентичността на дадена банкнота.



Фиг. 5.2.12. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от двете банкноти маркирани с червено кръгче на Фиг. 5.2.11. Банкнотите имат практически съвпадащи параметри. (а) истинска банкнота, (b) фалшива банк-нота.

Наблюдаваната нестабилност в свойствата на зеления пигмент не може да се обясни със стареене на банкнотите. Най-старата тествана банкнота е емисия 1934 година, но тя показва Мьосбауеров спектър със секстет от зелената боя (спектъра е показан на Фиг. 5.2.4. b), докато в банкнота емисия 1981 година (спектъра е показан на Фиг. 5.2.12. а) секстетен спектър от зелената боя отсъства. Отсъствието на секстет от зелената боя беше наблюдавано също и в банкноти емисия 1963, 1969 и 1985 година. Следователно нестабилността в свойствата на зеления пигмент не е свързана със стареене, а просто с условията, при които е произведен пигмента и неговия химически състав. Най-вероятно зеленият пигмент произведен от различни производители [145] е бил синтезиран например при различни температури, а малки температурни разлики могат да доведат до съществени различия в свойствата на пигментите. На Фиг. 5.2.13. са представени резултати потвърждаващи това мнение. Проба от зелен и черен пигмент остъргана заедно с голямо количество хартиена вата от една еднодоларова банкнота, която е извадена от циркулация беше загрята на въздух в кварцова кювета. При около 260° С пробата се самозапали и в следствие от самонагряване изгоря достигайки температура около 450° С. Други топлинни обработки не бяха провеждани.



Фиг. 5.2.13. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от хартиена вата остъргана заедно с зеления и черен пигмент от една извадена от циркулация 1 USD банкнота. (а) преди нагряването и (b) след нагряване и горене при около 450° С.

Мьосбауеровите спектри от Фиг. 5.2.13. а и b получени преди и след термичната обработка ни позволяват да направим следните заключения: 1. Въпреки сръвнително късото време за нагряване до 450° С, предизвиканите промени в свойствата на черния пигмент са съществени. Част от магнетита се окислява до магхемит. Това лесно се доказва по голямата промяна в отношението на интензитетите на двата секстета. Ако в началото отношението I_B/I_A е било 0.57(1), Фиг. 5.2.13. а, след термичната обработка стойността му е 0.32(1), Фиг. 5.2.13. b; 2. Втора много съществена промяна е свързана с пълното трансформиране на секстета на зелената боя в квадруполен дублет. Резултатът за пореден път показва, че свойствата и вида на Мьосбауеровия спектър на зеления пигмент са много чувствителни към термичните условия. Причита за нестабилността в неговите свойства вероятно са различините термични условия, при които той е бил синтезиран от различните производители; 3. След нагряването Мьосбауеровите параметри на квадруполния дублет са IS = 0.35(1) mm/s и $\Delta E_Q = 0.90(1)$ mm/s и дублета е симетричен. Имено такъв симетричен дублет с подобни Мьосбауерови параметри беше наблюдаван при фалшивите банкноти. Това е много

силен аргумент, че фалшификаторите не са следвали точните термични условия при производството на зеления пигмент и са го синтезирали при по-високи температури.

Проведените Мьосбауерови тестове на свойствата и стабилността на пигментите използвани при отпечатването на 100 USD банкноти и сравняването на техните параметри с тези на измерените при изследването на "високо качествени" фалшификати ни позволяват да направим някои по-общи заключения:

- Доларовите пигменти (черен и зелен) проявяват свойства типични за желязо съдържащите шпинелни структури. Черният пигмент беше определен от нас като смес от стехиометричен магнетит и магхемит. Видът на Мьосбауеровия спектър може да бъде обяснен обаче и с простото допускане, че магнетитът е нестехиометричен и частично окислен до магхемит. Зеленият пигмент е друг Fe³⁺ съдържащ материал, за който е характерна една магнитна позиция заета от железните йони. Неговият химичен състав, кристална структура и магнитни свойства не са изяснени докрай.
- 2. Ако приемем обяснението, че черният пигмент е смес от два железни оксида (Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃) както сместа, така и от друга страна стехиометричността на магнетита е с много висока стабилност. Впечатляващо е, но зеленият пигмент в "зелените пари", които без съмнение са между най-стабилните валути в света проявява изключително нестабилни свойства. Зеленият пигмент има сложен Мьосбауеров спектър, който включва зееманов секстет с асиметрични линии и асиметричен квадруполен дублет. Интензитетите на двата субспектъра варират силно и в някои случаи вида на Мьосбауеровия спектър получен от истински банкноти визуално се доближава до този получен от "високо качествени" фалшификати.
- 3. Въпреки голямата нестабилност в свойствата на зеления пигмент сравняването на всички Мьосбауерови параметри на спектрите на истинските банкноти с тези на фалшивите банкноти позволява да се идентифицират еднозначно фалшификатите. Използването на прости критерии като присъствие или отсъствие на зееманов секстет от зелената боя не позволява еднозначно идентифициране на фалшификати, понеже в 8 от 54 тествани истински банкноти както и във всичките десет фалшификата не беше наблюдаван секстет от зелената боя.
- 4. Десетте фалшиви банкноти въпреки различните номера и година на емисия (тествани са пет 100 USD банкноти стар купюр и пет 100 USD банкноти нов купюр),

показват практически едни и същи Мьосбауерови параметри и по наше мнение източникът им е един и същ. Има наистина някои много фини разлики в свойствата на пигментите използвани при отпечатването на 100 USD банкноти от стария и новия купюр, но както споменахме те няма да се обсъждат тук.

- 5. Тестваните 32 истински банкноти емисия 1990 година определено притежават повисока стабилност в свойствата на използваните пигменти. Изглежда, че за тази емисия, а може би и за всички следващи са взети допълнителни мерки и е подобрена стабилността в свойствата на използваните пигменти. Извадката от банкноти емисия 1990 е по-добре обособена и разделена от останалите, което позволява недвусмис-лена идентификация.
- 6. Стабилността на пигментите относно стареене e висока. Разликите в Мьосбауеровите спектри получени от различни истински банкноти не може да се обясни със стареене. При загряване или изгаряне на банкнотите се наблюдава съществена промяна в техния Мьосбауеров спектър. Най-силно се променя спектъра на зеления пигмент. Това изследване наложи и важното заключение, че нестабилността в свойствата на пигментите е следствие от леко различаващите се термични условия, при които различните производители са синтезирали пигментите. Някои разлики в елементния състав също не може да се изключат. Вероятно по същите причини и фалшификаторите са синтезирали пигменти, чиито Мьосбауерови спектри много силно се различават от тези на истинските.
- 7. Няма никакво съмнение, че Мьосбауеровата спектроскопия е един много полезен метод изобщо за изследване на стабилността и свойствата на желязо съдържащи пигменти. При печатането на нови валути (например EURO банкноти) си заслужава въвеждането и на един нов Мьосбауеров контрол на свойствата на пигментите ако те са също желязо съдържащи съединения. Подобен контрол също може да се прилага при производството на други важни пигменти и пълнители използвани като антикорозионни съставки в бои за автомобилната индустрия и самолетостроенето. Големите възможности на Мьосбауеровата спектроскопия за контрол на желязо съдържащи пигменти и бои използвани от художниците вече беше демонстрирана в работата на Кейш [140].

Малко след като нашата работа [А3] беше изпратена за печат, банковият експерт Т. Мадолев ни обърна внимание, че са засечени голямо количество нови фалшификати на

50 USD банкнота нов купюр. Ние веднага предприехме някои начални измервания. Оказа се че черният пигмент отново е от магнетитов тип и отношението на интензитетите на двата секстета е $I_B/I_A \cong 1.2$ както при фалшивите 100 USD банкноти. В Мьосбауеровия спектър на зеленият пигмент не се наблюдава зееманов секстет. Има и други насочващи подробности, които показват, че ако не фалшификатите то поне боите вероятно идват от един и същ източник. Резултатите от изследването на три фалшификата от този тип са публикувани в нашата следваща работа [A5].

5.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшиви банкнотни пигменти [А5].

След широкомащабното фалшифициране на британската валута в Германия по време на Втората световна война през последните десетилетия главния обект за фалшифициране беше и си остава американския долар. Банкнотата от 100 USD (Federal Reserve Notes, FRN) е сред най-често фалшифицираните. Тези "много високо качествени" фалшификати, които често са наричани "супер стотачки" или "супер долари" са отпечатани на Джиори преси по интаглио метода с използването на желязо съдържащи пигменти, които по свойства са доста близки до използваните от Бюрото за гравиране и отпечатване на доларовите банкноти във Вашингтон [153]. Доларовото цветно оформление е сравнително просто и включва два основни пигмента: магнетитова черна боя и на обратната страна друг желязо съдържащ зелен пигмент. Това просто цветово оформление е вероятно основната причина за непрекъснато повтарящите се опити за фалшифициране на доларовите банкноти.



Фиг. 5.2.14. Типични Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от истински 100 USD банкноти (а) показват, че използваните два пигмента са магнетитова черна боя и хромова зелена боя. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от "високо качествени" фалшиви 100 USD банкноти (b) отпечатани с желязо съдържащи пигменти и фалшиви 100 USD банкноти (с) отпечатани с обикновена въглеродна черна боя. Фигурата е адаптирана и разширена с разрешение списанието ОТ Applied Spectro-scopy [A3].

За да се избегнат бъдещи проблеми ВЕР пуска в обръщение през 1996 година и след това колосално количество 100 USD доларови банкноти с нов дизайн. Въведени са нови подобрени мерки за сигурност в хартията като метална нишка, цветни влакна, воден знак и др. Решено е да се заменят колкото е възможно по-бързо стария дизайн на 100 USD банкнота и другите купюри емисии до 1993 година с новия дизайн [154]. Въпреки, че новият дизайн е доста по-съвършен и той веднага беше фалшифициран. Някои автори и търговски фирми твърдят, че техните апарати могат да детектират магнитните свойства на много малка площ от банкнотата. Например твърди се че може да бъде детектиран магнетизма на точката в буквата i в подписа на американски долари [155] и че това може да се използва като тест за автентичност на банкнотата при приемането и от касовия апарат. Някои "високо качествени" фалшификати обаче са отпечатани с магнетитова, Fe₃O₄ черна боя и с желязо съдържаща зелена боя на обратната страна на банкнотата и по тази причина преминават през магнитния тест.

В [А5] ние представяме някои от старите резултати за да покажем отново разликата между истинските и фалшивите пигменти, Фиг. 5.2.14. а и b. Разбира се има много некачествени фалшификати, отпечатани с обикновена въглеродна черна боя, (С

+ Ca₃(PO₄)₂) като този показан на Фиг. 5.2.14. с. Тези банкноти не са обект на нашите изследвания понеже се различават съществено от истинските, което ги прави лесни за откриване. В нашата работа [A5] сме обобщили данните за Мьосбауеровите параметри на пигментите използвани да отпечатването на истински и фалшиви доларови банкноти. Изследвани са ново появилите се фалшификати на 50 USD банкнота нов купюр. Проведохме и някои първи измервания на пигменти използвани за отпечатването на в ЕURO банкнотите.

5.2.2.1. Описание на пробите и експериментални методи за тяхното изследване.

В заключителния доклад на Мьосбауеровата конференция в Китай, 1991, проф. Гонзер (Gonser) обсъжда работата на Русанов и съавтори [137] и изследването на магнетитовия пигмент, Fe₃O₄ на еднодоларовите банкноти, като едно екзотично приложение на Мьосбауеровата спектроскопия, което в крайна сметка позволява да се каже дали банкнотата е истинска или фалшива [156]. Всъщност това цитиране беше причината да започнем изследването на голям брой истински и фалшиви банкноти от 100 USD с две експериментални техники: Мьосбауерова спектроскопия и рентгенофлуоресцентен анализ (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence analysis, EDXRF analysis). Резултатите вече бяха описани в раздел 5.2.1. и публикувани в [A3]. Появиха се обаче нови предизвикателства под формата на "високо качествени" фалшификати на 50 USD банкнота. Някои от тях бяха изследвани с Мьосбауерова спектроскопия по същия начин както е описано в раздел 5.2.1.2 на дисертацията. За определяне на желязната концентрация в банкнотните пигменти от техния Мьосбауеров спектър беше приложен "Метода на площите" предложен от Хафемайстер и Брукс Шера [71], който поподробно е описан и в Приложение 4.

За да се потвърди изобщо присъствието на желязо в пигментите преди провеждането на Мьосбауеровото изследване в лабораторията по Експериментална ядрена физика беше комплектован малък EDXRF спектрометър. Източник ²⁴¹Am, който излъчва интензивна линия с енергия 60 keV беше използван за възбуждане на характеристичното рентгеново лъчение на пигментите, което се регистрира с рентгенов



Фиг. 5.2.15. Калибровка на EDXRF спектрометъра С източник ²⁴¹Ат на фирмата Amersham, който възбужда характеристичното рентгеново лъчение на сменяеми мишени от Cu, Rb, Mo, Ag и Ва. Енергетичната калибровка е проведена по наблюдаваните интензивни К_а линии. Схематично е представена и геометрията на разсейване при измерването на банкноти.

XR-100T/CR Si PIN детектор на фирмата Amtek Inc. Спектрометърът беше калибриран по енергии с източник ²⁴¹Am на фирмата Amersham със сменяеми мишени от Cu, Rb, Mo, Ag и Ba по наблюдаваните интензивни K_{α} линии, Фиг. 5.2.15. Допълнително желязната концентрация и елементния състав бяха по-прецизно измерени с EDXRF анализатор на сканиращ електронен микроскоп JEOL Superprobe 733 със Si(Li) детектор Ortec 7986-P30.

5.2.2.2. Експериментални резултати и дискусия.

Многократно вече отбелязвахме, че редица важни парични единици са отпечатани с бои съдържащи големи количества желязо [137, 143, А3]. Фалшифицирането изисква да се възпроизведат свойствата на пигментите. При важни пигменти използвани за специфични цели възпроизводството на свойствата трябва да бъде максимално затруднено. Нашите систематични изследвания на истински банкноти от различни емисии показаха, че свойствата на черния пигмент (като смес от два железни оксида - магнетит Fe₃O₄ и магхемит γ -Fe₂O₃) или стехиометричността на магнетита са стабилни и неизменящи се с времето. Интензитетите на субспектрите на зеления пигмент като зееманов секстет и квадруполен дублет, Фиг. 5.2.4. варират много силно от практически нулев интензитет до доминантен субспектър [А3]. Големите вариации в химическия състав на зеления пигмент са смущаващи и трудни за обяснение. В публикацията на Хал (Hall) и Чамблис (Chambliss) [157], зеленият пигмент е индексиран като Pigment green 15, известен също под името хромово зелено PbSO₄·xPbCrO₄·yFe₄[Fe(CN)₆]. Авторите твърдят обаче, че ВЕР е провеждало много

експерименти и замени на зеления пигмент. По здравословни причини съдържащия олово, PbSO₄ пигмент е бил заменен с друг. Оловният хромен оксид, който може би частично е субституиран с желязо (той вероятно дава секстетния субспектър), е бил зелено, Cr₂O₃ утаено заменен с химически чисто хромово върху ВаSO₄. Нискокачественото и светлинно нестабилно желязно синьо под формата на Пруско синьо, Fe₄[Fe(CN)₆] (квадруполния дублет в спектъра) е било заменено с друг пигмент, които не съдържа желязо, но е стабилен под действие на светлина. Тези съществени промени в химическия състав са причината, поради която понякога зеемановия секстетен субспектър или квадруполния дублет, а понякога и двата отсъстват от Мьосбауеровия спектър. В много случаи, както показахме в нашата работа [А3], Мьосбауеровия спектър на истински банкноти е визуално близък до този на фалшификатите.



Фиг. 5.2.16. (горе) Мьосбауеров спектър получен при стайна температура от единична фалшива 50 USD банкнота; (среда) Фотография на 50 USD фалшива банкнота нов купюр, от която е получен спектъра; (долу) Разпределение на Мьосбауеровите параметри на всички измерени банкноти в координатна система с оси отношенията на Мьосбауерови параметри показали най-големи дисперсии на разпределенията: отношението на площите на първите линии на секстетите от В и А позициите на магнетита I_B/I_A; отношение на площите на първите линии на секстета на зелената боя и на секстета от А позицията на магнетита I_G/I_A; и отношението на експерименталните ширини на първите линии на секстетите на В и А позициите в магнетита $\Gamma_{\rm B}/\Gamma_{\rm A}$. Червените точки - истински 100 USD емисии между 1934 и 1993 (без емисията от 1990), зелени точки истински 100 USD емисия от 1990, със зелена линия е маркирана границата на извадката емисия 1990. Черни точки - фалшиви 100 USD банкноти стар купюр, сини точки - фалшиви 100 USD банкноти нов купюр. Цианови точки фалшиви 50 USD банкноти нов купюр. Случай на истинска и фалшива банкнота с много близки параметри е маркиран с червена линия.

Нестабилността в свойствата на зеления пигмент е най-вероятната причина за фалшифицирането на новата банкнота от 50 USD. През последните десет години този "висококачествен" фалшификат се разпространи широко. Банковите експерти

съобщават също за друг широко разпространен "висококачествен" фалшификат на новата 20 USD банкнота. В нашата работа [А5] ние представяме и дискутираме Мьосбауерови спектри на "новия" 50 USD фалшификат. Черният пигмент отново е от магнетитов тип с отношение I_B/I_A ≅ 1.2 много близко до това на фалшивите 100 USD банкноти. Мьосбауеровият спектър на зеления пигмент не съдържа зееманов секстет (Фиг. 5.2.16. горе), а като цяло спектърът е подобен на този от Фиг. 5.2.14. b. Обобщени резултати за всички измерени 54 истински и 13 фалшиви банкноти са представени на Фиг. 5.2.16. долу. Налагат се няколко важни заключения: (1) Както вече многократно споменавахме свойствата на зеления пигмент са нестабилни. Разпределенията на параметрите са с голяма дисперсия (червените и зелени точки на Фиг. 5.2.16.) и параметрите на осем от измерените истински банкноти лежат в хоризонталната равнина, което означава нулев интензитет на зеемановия секстет на зелената боя. Три от тях са с параметри много близки до тези на фалшификатите, а за една от тях параметрите практически съвпадат с тези на фалшификатите; (2) Емисията от 1990 (може би и другите след нея) има по-добре съвпадащи и по-стабилни свойства на зеления пигмент. Това показва, че за тази емисия (зелените точки на Фиг. 5.2.16.) са взети допълнителни мерки за подобряване на стабилността в свойствата на пигментите; (3) Всички фалшиви банкноти (пет 100 USD банкноти стар купюр, пет 100 USD банкноти нов купюр и три 50 USD банкноти нов купюр) са силно групирани и показват параметри лежащи в интервалите: $1.0 \le I_B/I_A \le 1.3$, $1.4 \le \Gamma_B/\Gamma_A \le 1.9$ и $I_G/I_A = 0$. Стойностите на главните Мьосбауерови параметри са обобщени подобно на Таблица 5.2.2. още един път в Таблица 5.2.3. Някои параметри като експерименталната ширина на линията, Γ_{exp} на магнетитовия В секстет и неговия относителен интензитет, I_{rel}, отсъствието на секстета на зелената боя, който никога не се наблюдава във фалшификатите и новите стойности на дублета на зелената боя (всичките приведени удебелени в Таблица 5.2.3.) позволяват еднозначно отделяне на фалшифицираните банкноти от оригиналните. От друга страна измерените параметри на фалшификатите: 100 USD пет стари купюри, пет 100 USD и три 50 USD нови купюри са с много близки стойности, което ги групира силно на тримерната Фиг. 5.2.16. долу.

За пресмятането на железните концентрации е използван "Метода на площите" предложен от Хафемайстер и Брукс Шера [71], (виж също Приложение 4). За истински-

Таблица 5.2.3. Стойности на главните Мьосбауерови параметри от измерените спектри на всички истински и фалшиви 100 USD банкноти, както и на измерените нови 50 USD банкноти. Изомерно отместване IS спрямо α -Fe при стайна температура; квадруполно разцепване ΔE_Q (разстоянието между линиите); свръхфино магнитно поле H_{hf} в мястото на желязното ядро; експериментална ширина на линията Γ_{exp} за първата линия на секстета или дублета и парциален интензитет на субспектъра I_{rel}. В скоби е приведена неопределеността на последната цифра. В осем от 54 измервани истински 100 USD банкноти не беше наблюдаван секстет от зелената боя. Само в 19 спектъра на истински 100 USD банкноти беше наблюдаван дублет на зелената боя. Средните стойности за субспектрите са пресметнати съответно на база 46 и 19 измервания, което е причина сумата от I_{rel} за истинските 100 USD банкноти да надхвърли 100 %. Всички параметри на фалшивите банкноти, които се различават извън рамките на неопределеността от стойностите на параметрите измерени за истинските банкноти са дадени в таблицата удебелено.

Parameters→	IS	ΔE _Q	H _{hf}	Γ _{exp}	I _{rel}
Banknotes↓	[mm/s]	[mm/s]	[T]	[mm/s]	[%]
Authentic 100 USD Black dye, Magnetite A sites Black dye, Magnetite B sites Green dye, sextet Green dye, doublet	0.294(3) 0.667(5) 0.371(5) 0.15(5)	-0.015(5) -0.016(9) -0.281(7) 0.54(8)	49.3(3) 45.9(6) 37.7(4) –	$\begin{array}{c} 0.43(1) \\ 0.45(2) \\ 0.48(2) \\ 0.43(3) \end{array}$	41(2) 24(2) 39(2) 7(1)
Counterfeited 100 USD old bill	0.28(1)	0.00(1)	49.0(5)	0.38(1)	41(2)
Black dye, Magnetite A sites	0.65(1)	0.00(1)	45.9(8)	0.66(2)	49(2)
Black dye, Magnetite B sites	Not	Not	Not	Not	Not
Green dye, sextet	observed	observed	observed	observed	observed
Green dye, doublet	0.33(1)	0.79(1)	-	0.55(3)	10(1)
Counterfeited 100 USD new bill	0.28(1)	-0.02(1)	49.1(5)	0.35(1)	40(2)
Black dye, Magnetite A sites	0.66(1)	0.01(1)	46.1(8)	0.60(2)	54(2)
Black dye, Magnetite B sites	Not	Not	Not	Not	Not
Green dye, sextet	observed	0bserved	observed	observed	observed
Green dye, doublet	0.26(1)	0.72(1)	-	0.59(3)	6(1)
Counterfeited 50 USD new bill Black dye, Magnetite A sites Black dye, Magnetite B sites Green dye, sextet Green dye, doublet	0.27(1) 0.67(1) Not observed 0.25(1)	-0.03(1) 0.03(1) Not 0bserved 0.74(1)	49.0(5) 46.0(6) Not observed	0.36(1) 0.60(2) Not observed 0.57(3)	43(2) 51(2) Not observed 6(1)

те банкноти бяха измерени концентрации вариращи до към 10 μg/mm², типично 5 – 6 μg/mm². Приблизително същите стойности са били измерени от други автори и по EDXRF метода [157]. Измерените концентрации във фалшивите банкноти са два до три пъти по-ниски. Концентрациите са усреднени и полуколичествени защото измерваната и пролъчвана с γ-снопа повърхност е по-голяма и неравномерно покрита с боя.



Фиг. 5.2.17. Рентгенофлуоресцентен спектър получен от 5 EURO банкнота. На фотографията на банкнотата с кръг е маркирана приблизително площта, от която е получен спектъра. Показан е и фоновият спектър получен без банкнотата.

Концентрацията на желязо и други химически елементи в състава на EURO банкнотните пигменти беше измерена с описания в раздел 5.2.2.1. и Фиг. 5.2.15. EDXRF спектрометър. Тази установка е създадена с цел провеждане на сравнително бърз полуколичествен елементен анализ на проби с неизвестен произход. Това позволява доказване на наличието на желязо, ориентировъчно определяне на неговото количество и концентрацията на други елементи, което е важно за определяне на оптималната дебелина при провеждането на Мьосбауеровите спектрометрични изследвания. Железни концентрации бяха измерени във всички EURO банкноти, найвисоката е измерена в банкноти от 5 EURO (Фиг. 5.2.17.), два пъти по-ниска в банкноти от 50 EURO и четири пъти по-ниска в банкноти от 20 и 100 EURO. Са и Ті са два други елемента, които винаги присъстват. Всички други характеристични линии са артефакти, които могат да се обяснят с: източника ²⁴¹Ат има опаковка (Ni), месингов контейнер (Cu, Zn), оловна защита (Pb), виждат се някои характеристични рентгенови линии на Am, на дъщерния продукт от алфа-радиоактивното разпадане Np, от сребърния защитен слой изпарен върху активната площ на америциевия източник, или от конструкционни материали на рентгеновия детектор и охлаждащия елемент на Пелтие (Peltier), върху който е монтиран Si PIN детектора (Sn, Sb, Te) [158].



Фиг. 5.2.18. Рентгенофлуорессцентни спектри получени от 5 и 100 EURO банкноти с помощта на EDXRF анализатора на сканиращ електронен микроскоп. С бяло кръгче е отбелязана приблизително мястото, от което е извършено пробовзимането.

Втора поредица от измервания по метода EDXRF беше проведена с използването на сканиращ електронен микроскоп JEOL Superprobe 733 с вграден Si(Li) рентгенов детектор на фирмата Ortec 7986-P30. Потвърден беше вече обсъдения елементен състав. Той се свързва с химическите съединения добавени в хартията като избелващи агенти и пълнители Ti_2O , CaCO₃, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, и някои продукти на калцинирането, CaSO₄ или утаяването, BaSO₄. Измерванията потвърждават сравнително висока концентрация на желязо в 5 EURO банкнотите, ниска концентрация в 10 и 50 EURO банкнотите и практически нулева концентрация в 100 EURO банкнотите. Един пример с резултатите от измерването на 100 и 5 EURO банкноти е представен на Фиг. 5.2.18.

Допълнителна поредица от Мьосбауерови измервания беше проведена с EURO банкноти, Фиг. 5.2.19. Само банкнотите от 5 и 50 EURO показват малки количества желязо под химическата форма на магнетит, Fe₃O₄ и α -Fe. Железните концентрации са много ниски, 0.36 и 0.09 µg/mm² съответно за 5 и 50 EURO банкноти. В 10, 20 и 100 EURO банкноти с Мьосбауерова спектроскопия не бяха детектирани дори и следови концентрации на желязо. Пигментите използвани при отпечатването на тези банкноти с а химически чисти съединения с много ниски концентрации на желязо. Банкноти обаче са надеждно защитени по други начини, които правят фалшифицирането трудно. Това са сложната цветова гама и техника на отпечатване, водни и холографски знаци, осигурителна метална нишка, луминисциращи площи и др. Правят впечатление различните резултати от рентгенофлуоресцентните и Мьосбауеровите анализи за наличието на желязо. Това обаче лесно може да се обясни с различните места на провеждане на анализите, избирани в сложната цветна гама на EURO банкнотите.



Фиг. 5.2.19. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от истински банкноти 5, 10, 20, 50 и 100 EURO.

5.2.3.3. Някои основни заключения.

Мьосбауеровата спектроскопия е използвана като аналитичен, безразрушаващ и информативен метод за анализ на автентичността на парични единици не само за това, което твърди де Ваард (de Waard) в обзора си [159] "някои изобретателни хора се забавляват с това и предлагат начин и път на Мьосбауеровите специалисти да правят пари". Мьосбауеровите параметри на пигментите използвани при отпечатването на 13 различни фалшиви банкноти, отпечатани в различни години са много близки. Ние разглеждаме това като доказателство, че боите може да имат един и същ източник на разпространение. Ако това не е така може да се твърди, че те са произведени по един и същ начин с използването на едни и същи съставки и технология. Наблюдавана е изненадващо висока нестабилност в свойствата на зеления пигмент използван при отпечатването на истинските банкноти. Основната обща характеристика на тези пигменти е, че са зелени на цвят. Хал и Чамблис [157] обясняват това с много промени в химическия състав на зеления пигмент, което ние потвърждаваме тук и с Мьосбауерови анализи. Мьосбауеровите изследвания са много чувствителни и позволяват наблюдаването на разлики в химическия състав на пигменти и позволяват наблюдаването на разлики в химическия състав на пигментите дори на

молекулярно ниво. Методът може да бъде използван за качествен контрол на свойствата на произвежданите пигменти, техният състав и стабилност, както и за проследяване на измененията, които настъпват при стареене и в процеса на обръщение на банкнотите. Той може да се прилага в криминологията и съдебното дирене за експертизи и доказване на автентичност или фалшифициране. В следващата част ще опишем нова поредица от измервания със синхротронно лъчение проведена с установката за рентгенофлуоресцентен анализ в DESY Hamburg, HASYLAB, експериментална линия L [160]. Рентгенофлуоресцентните изследвания със синхротронно възбуждане позволяват провеждането на многоелементен анализ при много ниско ниво на откриваемост, което може да даде отговор на някои въпроси свързани с печатането и разпространението на фалшивите доларови банкноти. Търси се и допълнително потвърждаване на "криминологичните" възможности на Мьосбауеровата спектроскопия. Честото използване на желязо съдържащи пигменти, железни оксиди, карбонатни и фосфатни съединения като пълнители и антикорозионни съставки разширява възможните приложения на Мьосбауеровата спектроскопия от този тип и в областта на изящните изкуства, археологията, автомобилостроенето и самолетната индустрия [26].

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

В нова серия от измервания включващи EDXRF анализи, в които възбуждането се осъществява с монохроматизирано синхротронно лъчение, бяха изследвани фалшиви банкноти като сигнала се получава от микроповърхност покрита само с един цвят боя или чиста хартия. Проведени бяха допълнително и изследвания по метода X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), при който се анализира вида и формата на Кръба на поглъщане. Този анализ също е чувствителен към валентното състояние и координационното число на 3d-преходните елементи (в нашия случай Fe). Тези методи се явяват допълващи към Мьосбауеровото спектрометрично изследване и резултатите са интерпретирани паралелно. Една от основните задачи е да се демонстрират възможностите за Мьосбауеровата спектроскопия като метод, който е приложим и в криминологията, а също така и в комбинация с други изследователски методи да

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

намерим нови доказателства за това имат ли фалшификатите един и същ източник на разпространение и да открием особености при тяхното печатане.

Големите възможности на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на желязо съдържащи пигментни материали използвани в изящните изкуства вече са демонстрирани в работата на Кейш [140]. Много пигменти в боите (черна, сива, кафява, червена, жълта, зелена, синя и др.) са железни съединения. Черният цвят е един от основните цветове при отпечатването на доларовите банкноти и ние естествено акцентираме върху него. Няколко комерсиални магнетитови черни бой произведени от различни фирми и използвани в изящните изкуства са изследвани по същата схема с цел да се покаже неповторимостта в свойствата на този пигмент и наистина големите криминологични възможности на Мьосбауеровите изследвания.

Резултатите са обобщени и изпратени за публикуване в списание, чиято тематика е свързана силно с криминологията [A7]. По тази причина ние се отказваме в тази работа от детайлното описание на Мьосбауеровите, а също така и други резултати. Основно се акцентира върху криминологичните възможности. Във въведението на работа [A7] е препечатана отново Фиг. 5.2.16., която преди това е отпечатана в работа [A5]. Тази фигура обобщава всички налични Мьосбауерови резултати и може да се използва като база за сравнение при изследването на нови фалшификати.

5.2.3.1. Експериментални методи за изследване на пробите.

Мьосбауеровите спектри отново са получени в трансмисионна геометрия със стандартен спектрометър работещ в режим с постоянно ускорение. Източникът е 57 Co[Rh] с активност около 25 mCi. Мьосбауеровото лъчение от прехода с енергия 14.4 keV се регистрира с пропорционален детектор напълнен със смес от Ar/Methane (90/10 %). Първоначално спектрометърът беше калибриран по скорости с 25 µm дебело α -Fe фолио. Всички стойности на изомерното отместване са приведени спрямо стандарта α -Fe при стайна температура. Бяха проведени и нискотемпературни измервания при 130 и 77 K в криостат с течен азот на фирмата Oxford Instruments, работещ с постоянен поток от азотни пари. Спектрите са обработени компютърно с програмния пакет VINDA.

Експерименталната установка на линията L в DESY, HASYLAB, Hamburg беше използвана за провеждане на XANES и EDXRF изследванията, при които

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

възбуждането на атомите се осъществява с монохроматизирано синхротронно лъчение. Напрупва-щият пръстен DORIS III работи при енергия 4.5 GeV и ток от 70-120 mA. За енергетичната монохроматизация се използва двоен Si(111) кристалдифрактометър. Измерванията са проведени в разсейвателна геометрия. Монохроматичният сноп с енергия 20 keV и размери 0.5х0.5 mm попада върху пробата под ъгъл от 45°. Излъченото флуоресцентно лъчение се детектира под ъгъл от 90° спрямо първични сноп от полупроводников НР Ge детектор с висока разделителна способност по енергии. XANES спектрите бяха измерени от 7050 eV до 7250 eV около Fe K-ръба на абсорбция, като във важната област преди ръба на поглъщане (7105-7120 eV) енергетичната стъпка беше намалена с цел подобряване на разделителната способност. Времето за провеждане на едно сканиране беше около 30 min. Получените спектри бяха нормализирани за да се изследва формата и структурата на областта преди ръба на поглъщане. Пресметнатите параметри са "обща интегрирана площ" (сума от интегрираните площи на всички компоненти) и центроид (средни претеглени площи на позициите на всяка компонента). Следвайки резултатите и диаграмата на Уилке (Wilke) и съавтори [161] и Петит (Petit) и съавтори [162] и техните означения ^[4]Fe(II), ^[6]Fe(II), ^[4]Fe(III) и ^[6]Fe(III) за Fe²⁺ и Fe³⁺ в тетраедрична и октаедрична координация от пресметнатите параметри беше определено отношението Fe^{3+}/Fe^{2+} .

5.2.3.2. Мьосбауерови изследвания на пигменти използвани в изящните изкуства.

Това изследване проведено с черни бой използвани в изящните изкуства показва колко са големи криминологичните възможностите на Мьосбауеровата спектроскопия. В известен смисъл то е закъсняло и може би е трябвало да бъде проведено като първо. Изследвахме три черни маслени бой използвани в изящните изкуства. Боите са произведени от различни фирми и са избрани случайно. Получените при стайна температура Мьосбауерови спектри, Фиг. 5.2.20. са типични за магнетит и са обработени с два секстета по един за тетраедрично координираните А места и октаедричните В места. Наблюдават се малки разлики в Мьосбауеровите параметри изомерно отместване IS, квадруполно разцепване ΔE_Q и зееманово свръхфино магнитно поле H_{hf}, които няма да бъдат обсъждани. Големи разлики се наблюдават в стойностите на експерименталните ширини на линиите Γ_{exp} на двата секстета и техните относителни интензитети I_A and I_B. Например на спектърът от Фиг. 5.2.20.

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [A7].

 $\cong 62(1)$ % и I_B $\cong 38(1)$ % докато за този от Фиг. 5.2.20 b относителните интензитети са обърнати I_A $\cong 40(1)$ % и I_B $\cong 60(1)$ %. Спектрите са получени от проби с приблизително една и съща повърхностна плътност на боята от около 100 mg/cm². Оценките по площите на линиите на субспектрите A и B показват обаче силно различаващи се концентрации на магнетит. Например за спектрите от Фиг. 5.2.20. b и с концентрациите се различават осем пъти.



Фиг. 5.2.20. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от магнетитови пигменти използвани в изящните изкуства, произведени от различни фирми: (a) Araartcolours, Classic, Made in Bulgaria; (b) Schmincke, Norma, Finest artists'oilcolour, Made in Germany; (c) SOLO Goya by C. Kreul, Made in Germany.

Нова серия от измервания при ниски температури беше проведена само с първите две бои. Както отбелязахме в обзорната част за едрокристален магнетит фазовият преход на Вервей настъпва при около 120 К. Над тази температура Fe^{3+} йоните в А позицията определят външния секстет в Мьосбауеровия спектър. За двата Fe^{3+} и Fe^{2+} йони в В позицията е характерен бърз електронен обмен водещ до смесена валентна конфигурация $Fe^{2.5+}$ определяща вътрешния секстет. Под температурата на Вервей електроните са локализирани и следователно Мьосбауеровия спектър при тези температури трябва да се състои от три секстета по един за всяко валентно състояние и кристалографска позиция. Оказва се обаче, че техните Мьосбауерови параметри са много близки и визуално в спектъра се наблюдава само един секстет с широки и асиметрични линии [55]. Измерванията проведени при 130 К (Фиг. 5.2.21. а и b)

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

показват, че и двете проби частично са претърпели фазов преход на Вервей. Това неочаквано поведение може да се обясни с: (1) малък размер на магнетитовите частици в интервала от няколко десетки нанометри, (2) по-висока нестехиометричност на магнетита и (3) частично заместване на железни атоми от В позицията с други немагнитни атоми [55]. Двете измервания при 77 К (Фиг. 5.2.21. с и d) показват, че при тази температура и двете магнетитови проби са претърпели напълно фазов преход на Вервей. Асиметричните линии са компютърно обработени с два секстета, по един за А и В позицията. Доброто отношение сигнал/шум за спектъра от Фиг. 5.2.21. d ни позволи допълнително да идентифицираме в пробата и наличието на малки количества хематит, α-Fe₂O₃.



Фиг. 5.2.21. Мьосбаерови спектри получени при 130 К (а и b), допълнително са показани и резултатите от XANES изследванията проведени при стайна температура и спектрите получени при 77 К (с и d) от двете черни бои, чиито спектри при стайна температура са показани на Фиг. 5.2.20. а и b.

На Фиг. 5.2.21. а и b допълнително са показани резултатите от XANES изследванията на черните бой, чиито Мьосбауерови спектри при стайна температура са показани на Фиг. 5.2.20. а и b. С прилагането на диаграмата на Уилке и съавтори [161, 162] анализирахме приноса на ^[6]Fe(III), ^[4]Fe(III), и ^[6]Fe(II) в структурата преди ръба на поглъщане. Пресметнатите общи интегрални площи от 0.180(5) и 0.244(5) (Фиг. 5.2.21. а и b) и центроидите на компонентите потвърждават смесена тетра- и октаедрична

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

координация. Тези резултати са в съответствие с вече обсъдените Мьосбауеровите резултати за заетостта на тетраедрично А и октаедрично координираните В позиции.

Друг пример за големи разлики в свойствата на пигменти използвани в изящните изкуства е представен на Фиг. 5.2.22. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от различни бой с различен нюанс на сивото използвани в изящните изкуства, но произведени от една и съща фирма включват в състава си съвършено различни желязо съдържащи съединения. Боята с топло сив цвят от Фиг. 5.2.2. а съдържа хематит, α -Fe₂O₃, докато студеното сиво от Фиг. 5.2.22. b съдържа смес от магнетит, Fe₃O₄ и гьотит, α -FeOOH. Боята черна слонова кост от Фиг. 5.2.22. с съдържа овъглени животински кости (обикновено въглеродно черно C + Ca₃(PO₄)₂) с много ниски концентрации на Fe³⁺-съдържащи съединения.



Фиг. 5.2.22. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от три различни нюанса на сиви бои произведени от една и съща фирма Schmincke, Norma Finest Farbe, artists'oil-colour, Made in Germany: (горе) топло сиво, (в средата) студено сиво и (долу) черно слонова кост. Прибавените пигментни компоненти по данни на производителя са дадени на немски език.

5.2.3.3. Мьосбауерови и XANES изследвания на фалшиви доларови пигменти.

Обобщените данни от Фиг. 5.2.16. показват, че магнетитовият пигмент има стабилни свойства за големи групи от истински или фалшиви доларови банкноти. Мьосбауеровите и XANES изследванията от тази част (Фиг. 5.2.20 – 23.) потвърждават, че както магнетитовите така и другите желязо съдържащи пигменти с

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

различен произход притежават различни и много специфични свойства, които са конкретния производител. Например "високо качествените" характерни за фалшификати са отпечатани с магнетитов черен пигмент, който обаче е съвършено различен от магнетитовия пигмент използван в черната боя при отпечатването на истинските доларови банкноти. Зеленият пигмент в USD банкноти съдържа също желязо, но в неговия химически състав бяха наблюдавани големи вариации от С.І. Pigment Green 15 (също известен като Chrome Green PbSO₄·xPbCrO₄·yFe₄[Fe(CN)₆]) до практически химически чист Cr₂O₃ [A3, A5, 157]. Изненадващо всички фалшиви банкноти (пет 100 USD банкноти стар купюр, пет 100 USD банкноти нов купюр, и три 50 USD банкноти нов купюр) с различен сериен номер и различна година на отпечатване имат приблизително едно и също отношение Fe³⁺/Fe²⁺ и са групирани близко една до друга в област с параметри $1.0 \le I_B/I_A \le 1.3$, $1.4 \le \Gamma_B/\Gamma_A \le 1.9$ и $I_G/I_A = 0$ (Фиг. 5.2.16.). Този факт ни кара да направим заключението, че вероятно обсъжданите фалшиви банкноти имат общ източник на разпространение.



5.2.23. Фиг. (ляво) Мьосбауеров спектър получен от единична фалшива 100 USD банкнота стар купюр и фотография на банкнотата, от която е получен спектъра. (дясно) XANES спектри на К-ръб железния на поглъщане (горе) OT район покрит само с черна боя (долу) от район покрит само със зелена боя.

На Фиг. 5.2.23. са представени резултатите от Мьосбауеровото и XANES изследване на единична фалшива 100 USD банкнота стар купюр. Идентифицирани са тетраедрично координирано Fe^{3+} и октаедрично $Fe^{2.5+}$ в магнетитовия пигмент на черната боя и октаедрично координирано Fe^{3+} вероятно от пигмента хромно зелено съдържащо октаедричен $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Общата интегрирана площ за черния пигмент е 0.280(5), което според диаграмата на Уилке и съавтори [161, 162] отговаря на

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

доминиращо тетраедрично координирано желязо. При зеления пигмент общата интегрирана площ е 0.095(5), която е типична за октаедрично координирани железни атоми.

5.2.3.4. Рентгенофлуоресцентни изследвания на фалшива доларова хартия.

Банковите експерти [163] често ни обръщаха внимание, че хартията използвана при отпечатването на фалшивите USD банкноти трябва да бъде по-подробно изследвана. Мьосбауеровата спектроскопия обаче не е подходящия метод за нейното изследване поради много ниското съдържание на желязо в тази специална хартия [137, 143]. Нова възможност разкриват EDXRF анализите със синхротронно възбуждане на характеристичното рентгеново лъчение. Те са много бързи имат високо качество, висока статистика и разделителна способност по енергии и са практически безфонови. Във фалшивата доларова хартия Са и Ті се идентифицират като главни елементи влизащи в състава на пълнители или избелващи компоненти вероятно под формата на съединенията TiO₂ и CaCO₃. Допълнително идентифицираме изоморфни микропримеси от Sr, Y, Zr и Nb, химически елементи от пети период на Менделеевата таблица, Фиг. 5.2.24. Хартията използвана при фалшифицирането на стария купур на 100 USD банкноти съдържа като избелващ агент и пълнител основно TiO₂ (Fig. 5.2.24. а), което е типично за производството на висококачествената хартия. Не може да се изключи присъствието и на малки количества избелваща компонента от ZnO₂ (известен също с техническото си име цинково бяло, Zinkweiss) включен допълнително в пълнителя. Наблюдаваната сравнително висока концентрация на Fe беше неочаквана и може да се обясни вероятно с повърхностно замърсяване на банкнотите с пигмент от черната боя при тяхното триене една в друга. Всички други елементи имат много ниски концентрации. Хартията на фалшивите 100 USD банкноти нов купюр и новия купюр на 50 USD банкноти съдържа смес от TiO₂ и CaCO₃ в специфични отношения, Фиг. 5.2.24. b и с. На Фиг. 5.2.24. d е представен резултата от изследването на хартията използвана при отпечатването на прости фалшификати без желязо съдържащи бои. Тук с високо съдържание е само Са. Във всяка отделна група хартия се съдържат специфични елементи в ниски и следови концентрации, които най-вероятно са включени като примеси в състава на TiO₂. Във втората група присъстват Sr и Zr, Фиг. 5.2.24. b. В третата група присъстват Y, Zr и Nb, Фиг. 5.2.24. с. В последната група,

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [A7].

Фиг. 5.2.24. d, хартията съдържа химически чисти TiO₂ и CaCO₃ практически без примеси. При отпечатването на тази група от фалшификати е използвана просто ксероксна хартия. Във всички EDXRF спектри се детектират микро примеси от Cu и Zn. Тези сигнали обаче са артефакт и вероятно идват от голямото количество месингови конструкционни елементи на експерименталната установка.



Фиг. 5.2.24. Рентгенофлуоресанализи на центни хартия използвана при отпечатването различни групи фалшиви на Фотографията USD банкноти. показва проби от банкнотата с диаметър 6 mm взети с обикновен перфо-ратор. Квадратчетата маркират изследваните площи 0.5х0.5 mm покрити само един вид боя (черна или зелена) или само хартия. Обясненията в текста.

Хартията или повърхности покрити само с един вид боя (черна или зелена) притежават специфичен елементен състав, който е еднакъв за всяка група от фалшиви банкноти. На Фиг. 5.2.25. са показани спектри получени от празна хартия използвана при отпечатването на три различни фалшиви банкноти от 50 USD нов купюр, които принадлежат към една група фалшификати. Спектрите са получени от една и съща площ 0.5х0.5 mm и са набирани едно и също време, 15 min. Изненадващо е, че три случайно избрани фалшиви 50 USD банкноти нов купюр дават практически един и същ спектър. Наистина има малки разлики в интензитетите на линиите, но спектрите не са нормирани, а и малки различия в количествата на пълнителя и избелващата компонента също са възможни. Резултатите от Фиг. 5.2.23. и Фиг. 5.2.24. ни карат да

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [A7].

направим заключението, че за фалшифициране на всеки отделен купюр е използвано ново руло хартия със специфичен състав на микро примесите.



Фиг. 5.2.25. EDXRF анализи на празна хартия използвана при отпечатването на три случайно избрани фалшиви банкноти от 50 USD нов купюр.

5.2.3.5. Някои основни заключения.

EDXRF, XANES и Мьосбауеровите изследвания на хартията и пигментите използвани при отпечатването на фалшиви доларови банкноти, а също така и на някои пигменти използвани в изящните изкуства ни позволяват да направим заключението, че тази комбинация от изследователски методи може да бъде много успешно прилагана в криминологията при изследване на фалшиви банкноти. Измерените параметри на хартията и пигментите са толкова специфични, че се явяват като "пръстови отпечатъци", които еднозначно позволяват да се идентифицират фалшификати и подправки. Рентгенофлуоресцентният многоелементен анализ на микро примеси със сигурност показва, че трите случайно избрани банкноти от 50 USD нов купюр идват от един и същи източник.

Резултатите от EDXRF анализите на празна хартия, черен и зелен пигмент показват, че за фалшифициране на всеки отделен купюр е използвано ново руло хартия със специфичен състав на микро примесите. Само в случая на фалшивите банкноти от 100

5.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [А7].

USD стар купюр, обаче е използвана високо качествена хартия. При печатането на фалшивите банкноти от 100 и 50 USD нов купюр качеството на хартията е по-ниско, в някои случаи е използвана обикновена ксероксна хартия.

Мьосбауеровите изследвания на пигментите използвани при отпечатването на тринадесет фалшиви банкноти от различни стари и нови купюри показват, че пигментите имат изненадващо стабилни и еднакви характеристики. Това е един допълнителен аргумент, че ако не фалшификатите, то като минимум боите (пигментите) имат общ източник или са били синтезирани с едни и същи компоненти и по една и съща технология. Възможно е наблюдаваните специфики в свойствата на фалшифицираните доларови пигменти да са типични само за региона на югоизточна Европа, понеже фалшивите банкноти съща събрани имено там.
Схематично представяне на формирането и трансформациите на основните железни оксиди и хидрооксиди.

Приложение 1. Схематично представяне на формирането и трансформациите на основните железни оксиди и хидрооксиди според [55]: R. M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH, Weinheim (1996).



Рентгенови дифракционни данни за някои железни оксиди и хидрооксиди.

Приложение 2. Рентгенови дифракционни данни за някои железни оксиди и хидрооксиди според базата данни на Joint Committee on Powder Diffraction Standards (например 29-713 Goethite). Виж също [55]: R. M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH, Weinheim (1996). Данните за фероксихит и швертманит са публикувани както следва:

¹ J. M. Bigham, L. Carlson and E. Murad, Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulfate from Pyhäsalmi, Finland, and other localitites, Min. Mag. **58**, 641-648 (1994).

² L. Carlson and U. Schwertmann, Natural occurrence of feroxyhite (δ'-FeOOH). Clays Clay Min. **28**, 272-280 (1980).



Мьосбауерови параметри на възникващите в природата Fe³⁺ оксиди и хидрооксиди (sensu lato).

Приложение 3. Мьосбауерови параметри на възникващите в природата Fe^{3+} оксиди и хидрооксиди (sensu lato). Данните са обобщени според [16] Е. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Kluwer Academic (2004) и [55] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996).

Mineral Composition Occurrence	Structure Space Group	Magnetic Properties T _N , T _C [K]	Room Temperature			4.2 K	
			IS(Fe) ¹ [mm/s]	QS² [mm/s]	H _{hf} [T]	QS [mm/s]	H _{hf} [T]
Magnetite Fe ₃ O ₄ common	inverse spinel Fd3m	fim 850	(A)0.26 [B]0.67	$ \leq 0.02 \\ \leq 0.02 $	49.2 46.1	0.00 1.18 ÷ -0.79	50.6 36-52
Maghemite γ-Fe ₂ O ₃ common	disordered Spinel Fd3m/P422	fim ~950	0.23 0.35	$\leq 0.02 \\ \leq 0.02 $	50.0 50.0	$\leq 0.02 \\ \leq 0.02 $	52.0 53.0
Hematite α -Fe ₂ O ₃ very common	corundum R3c	afm/wfm 260/955	0.37	-0.20	51.8	-0.20 0.41	53.5 54.2
Goethite α-FeOOH very common	diaspore Pnma	afm 400	0.37	-0.26	38.0	-0.25	50.6
Lepidocrocite γ-FeOOH common	boehmite Bbmm	afm 77	0.37	0.53	_	0.02	45.8
Akaganéite β-FeOOH very rare	hollandite I2/m	afm 299	0.38 0.37	0.55 0.95	_	-0.81 -0.24 -0.02	47.3 47.8 48.9
Feroxyhite δ'-FeOOH very rare	disordered CdI ₂ P3m1	fim 450	0.37	-0.06	41	~0.0 ~0.0	53 52
Ferrihydrite Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O common	disordered corundum amorphous	spm 115 →25	0.35 0.35	0.62 0.78	_ _	-0.07 -0.02	50 47
Bernalite Fe(OH) ₃ extremely rare	disordered ReO ₃ Immm	wfm 427	0.38	≤ 0.01	41.5	≤ 0.01	56.2

¹Изомерните отмествания са приведени спрямо стандарта α-Fe при стайна температура.

²Квадруполното разцепване QS е приведено като пълното разстоянието между линиите на дублета.

Съкращения: fim - феримагнетик, afm - антиферомагнетик, wfm - слаб феромагнетик, spm - сперомагнетик.

Метод на площите за определяне на концентрацията на желязото.

Приложение 4. Площта на абсорбционите линии в Мьосбауеровия спектър е често използвана за определяне на вероятността за безоткатно поглъщане f' или f'_{LM} -фактора на Лемб-Мьосбауер. Ако последният е известен при решаването на обратната задача, може да се определи количеството на желязото в пробата. Методът е известен като "Метод на площите" и е предложен от Хафемайстер и Брукс Шера. 0 D. W. Hafemeiter, E. Brooks Shera, Nucl. Instr. Meth. **41**, 133 (1966).

Площта на линията се дава с равенството

$$A = \frac{\pi}{2} f \Gamma L(t) , \quad t = n\sigma_0 f' , \qquad (\Pi 4.1)$$

където: t – ефективната дебелина, n – броят атоми от Мьосбауеровия изотоп на единица площ [at/cm²], Γ – естествената ширина на линията, σ_0 – максималното сечение за резонансна абсорбция $2.569 \cdot 10^{-18}$ cm², f и f' са съответно вероятностите за безоткатно излъчване и поглъщане, L(t) е функция на ефективната дебелина t, която е числено пресметната и табулирана в 0:

$$L(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} (2n-3)!! t^n}{n! (2n-2)!!}$$

Функцията L(t) е представена графично на Фиг. П4.1.



Фиг. П4.1. Графично представяне на функцията L(t).

Експериментално измерената площ на спектър с *i* на брой линии се дава с

$$A = \frac{\pi}{2} \sum_{j=1}^{i} \Gamma_{j_{\exp}} p_{j_{\exp}} , \qquad (\Pi 4.2)$$

177

Метод на площите за определяне на концентрацията на желязото.

където $\Gamma_{j_{exp}}$ е експериментална ширина на *j*-тата линия [mm/s], а $p_{j_{exp}}$ – нормирания на единица експериментален интензитет на *j*-тата линия.

От приравняване на (П4.1) и (П4.2) получаваме

$$L(t) = \frac{\sum_{j=1}^{l} \Gamma_{j_{\exp}} p_{j_{\exp}}}{f\Gamma}$$

Сумата в числителя е експериментално определяната величина. Вероятността за безоткатно излъчване f е известна от сертификата на източника и за комерсиалните източници обикновено варира от 0.70 до 0.75. Естествената ширина на линията е $\Gamma = 0.097$ mm/s. При известна стойност на функцията L(t) от Фиг. П4.1 се получава оценка за големината на ефективната дебелина t, а по формулата

$$n = \frac{t}{\sigma_0 f'}, \ \sigma_0 = 2.569 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2, \ f' = 0.7$$

се определя повърхностната плътност в брой атоми ⁵⁷ Fe на квадратен сантиметър. При известна площ на пробата и концентрация на Мьосбауеровия изотоп от 2.18 % може да се определи общият брой на железните атоми в изследваната проба. При определяне на желязната концентрация във въздуха е необходимо да се знае и количеството изпомпен през филтъра въздух, което се определя от дебита на помпата и времето на изпомпване и обикновено е добре известно, както и общото тегло на филтъра. При известно атомно тегло на железния атом $M_{Fe} = 55.847$ ати може да се премине към удобната за тези изследвания единица за концентрацията на желязо във въздух µg/m³. При определяне на желязната концентрация в пигменти трябва да се знае изследваната изследваната изследваната концентрация в пигменти трябва да се знае изследваната изследваната концентрация в пигменти трябва да се знае изследваната изследваната концентрация в пигменти трябва да се знае изследваната площ на банкнотата, от която е получен Мьосбауеровия спектър. Удобната за тези изследвания единица за концентрацията на желязото е µg/mm².

Благодарности.

Благодарности

Изказвам благодарност на моя научен консултант доц. д-р Венцислав Русанов Янков за неоценимата помощ при провеждането на Мьосбауеровите измервания, обработката на спектрите и тяхната интерпретация, както и за проявеното разбиране и търпение.

Искам специално да благодаря на проф. д-р. Алфред Хавер Траутвайн за възможността голям брой проби да бъдат измерени при ниски и свръх ниски температури в Мьосбауеровата лаборатория, Университет Любек. Благодаря му за куража, който ми даде да представя като поканен лектор Моьсбауеровите резултати на конференции и да оформя настоящата дисертация.

Много колеги, без да изброявам имена защото рискувам да пропусна някои, ми помогнаха с материали, полезен съвет или дискусия. Благодаря Ви!

Посвещавам настоящата дисертация на моя баща доц. д-р Христо Господинов Чакъров, който ни напусна така рано.

Научни приноси.

Научни приноси

1. Хидротермалните слоести манганово оксидни седименти за потвърдени като индикатори на промени в местата на тяхното формиране свързани със сеизмичната, геологическа и хидротермална активност на океанското дъно. Записът обикновено покрива късия, но изключително интересен времеви интервал обхващаш последните около 1000 години. Изказана е хипотезата, че структурните промени са свързани със слънчевата активност, интензитета на слънчевия вятър и неговото магнитно поле, което влияе на земния магнетизъм и по неизяснен още начин като краен ефект променя геологическата, сеизмична и хидротермална активност на оста на раздалечаване.

2. Доказана е връзката между слоестата структура на хидрогенетичните желязно манганови конкреции и кори и палеоклиматичните изменения с много дълги периоди на ексцентрицитета *е* на земната орбита, 1.9 Ма и наклона *є* на земната ос, 1.2 Ма.

3. Показано е, че възрасти за границите между слоевете могат да бъдат извлечени от астрономичните данни за вековите вариации на параметрите на земната орбита. По този начин се създава възможност са самодатиране и определяне на скоростите на нарастване на тези седименти без да се използват скъпите изотопни радиометрични методи за датиране.

4. Мьосбауеровата спектроскопия в комбинация с други методи е наложена като успешен метод за установяване на парични фалшификати. В този пример е доказано, че ако не фалшификатите то поне боите имат общ произход и източник на разпростронение. За отпечатването на всеки нов купюр е използвано различно руло хартия.

5. Доказаните големи криминологични възможности на Мьосбауеровата спектроскопия като метод в съдебното разследване с лекота могат да се приложат и да бъдат разширени не само в екзотичния пример с фалшифицирането на важни парични единици, но и например в изящните изкуства, автомобило- и самолетостроенето.

- 1. R. W. Wood, Amer. Acad. 11, 396 (1904).
- 2. R. Mössbauer, Hyperfine Interact. 126, 1 (2000).
- 3. R. Mössbauer. The Nobel Prize in Physics 1961, From *Nobel Lectures, Physics 1942-*1962, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- 4. R. Mössbauer, Z. Phys. 151, 124 (1958).
- 5. R. Mössbauer, Naturwissenschaften 45, 538 (1958).
- 6. R. Mössbauer, Z. Naturforsch. A 14, 211 (1959).
- 7. P. B. Moon, Proc. Phys. Soc. 64, 76 (1951).
- 8. K. G. Malmforst, Ark. Fys. 6, 49 (1952).
- 9. K. G. Malmforst, *Alpha-, Beta- and Gamma Spectroscopy*, edited by Kai Siegbahn, North Holland Publishing Company, Amsterdam, vol. 3, 1281 (1965).
- 10. W. E. Lamb Jr., Phys. Rev. 55, 190 (1939).
- 11. H. Steinwedel, J. H. Jensen, Z. Naturforsch. A 2, 125 (1947).
- 12. Т. Русков, Ефект на Мьосбауер, Наука и изкуство, София (1975).
- 13. Б. Манушев, *Ефект на Мьосбауер*, Университетско издателство "Св. Климент Охридски", София (1993).
- 14. Т. Пеев, 50 години ефект на Мьосбауер в България, ХЕРОН ПРЕС, София (2007).
- 15. Ph. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2011).
- 16. E. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Kluwer Academic (2004).
- 17. J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, Z. Li, eds., *Mössbauer Mineral Handbook*, MEDC (1998).
- G. J. Long, ed., Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 2 (Modern Inorganic Chemistry Series), Plenum (1989).
- 19. G. J. Long, J. G. Stevens, eds., "Industrial applications of the Mössbauer Effect", Plenum Press, New York (1986).
- 20. D. P. E. Dickson, F. J. Berry, eds., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press (1986).
- 21. T. E. Cranshaw, B. W. Dale, G. O. Longworth, C. E. Johnson, eds., *Mössbauer Spectroscopy and its Applications*, Cambridge University Press (1985).

- 22. R. H. Herber, ed., Chemical Mössbauer Spectroscopy, Plenum (1984).
- 23. G. J. Long, ed., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Modern Inorganic Chemistry Series), Plenum (1984).
- 24. S. Mørup, "Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy" Polyteknisk Forlag, Lyngby, Denmark (1981).
- J. G. Stevens, G. K. Shenoy, "Mössbauer spectroscopy and its chemical applications" Advances in Chemistry Series, vol. 194, American Chemical Society, Washington DC (1981).
- 26. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Effect* (Topics in Current Physics Series; 25), Springer-Verlag (1981).
- 27. D. Barb, "Grundlagen und Anwendungen der Mössbauer Spektroskopie" (in German) Akademie-Verlag, Berlin, GDR (1980).
- 28. R. L. Cohen, ed., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 2, Academic Press (1980).
- 29. A. Vértes, L. Korecz, K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry Series; 5), Elsevier Scientific (1979).
- 30. P. Gütlich, A. Trautwein, R. F. Link, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Inorganic Chemistry Concepts Series; 3), Springer-Verlag (1978).
- 31. G. K. Shenoy, F. E. Wagner, eds., Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland (1978).
- 32. R. L. Cohen, ed., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 1, Academic Press (1976).
- T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy* (Studies in Chemical Physics Series), Wiley (1976).
- 34. V. G. Bhide, *Mossbauer Effect and its Applications* Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. New Delhi (1976).
- 35. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy* (Topics in Applied Physics; 5), Springer-Verlag (1975).
- 36. L. May, ed., An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, Plenum (1971).
- 37. Spinel, V.S., (1969): "Gamma-ray resonance in crystals" (in Russian) Nauka, Moskow
- V. I. Gol'danskii, R. H. Herber, eds., *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press (1968).
- 39. H. Wegener, "Der Mössbauer Effect und seine Anwendung" (in German) Bibliographisches Institut AG, Mannheim, Germany (1965).

- 40. H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect: A Review with a Collection of Reprints* (Frontiers in Physics Series), W. A. Benjamin (1962).
- 41. H. Frauenfelder, D. E. Nagle, R. D. Teylor, D. R. F. Cochran and W. M. Visscher, Phys. Rev. 126, 1065 (1962).
- 42. S. Margulis, J. R. Ehrman, Nucl. Instr. Meth. 12, 131 (1961).
- 43. J. Heberle, Nucl. Instr. Meth. 58, 90 (1968).
- 44. C. Sauer, E. Matthias, R. L. Mössbauer, Phys. Rev. Lett. 21, 961 (1968).
- 45. J. P. Hannon, G. T. Trammell, Phys. Rev. 186, 306 (1969).
- 46. G. T. Trammell, J. P. Hannon, Phys. Rev. 180, 337 (1969).
- 47. F. E. Wagner, B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, H. Schaller, R. Felscher, H. Spieler, Phys. Rev. Lett. 28, 530 (1972).
- 48. R. V. Parish, NMR, NQR, EPR, and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry. Ellis Horwood, New York (1990).
- 49. R. Sternheimer, Phys. Rev., 80, 102 (1950).
- 50. R. Sternheimer, H. M. Foley, Phys. Rev., 102, 731 (1956).
- 51. L. W. Fagg, S. S. Hanna, Rev. Mod. Phys. 31, 711 (1951).
- 52. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
- 53. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. 131, 2566 (1963).
- 54. S. S. Hanna, J. Heberle, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Lett. 4, 513 (1960).
- 55. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996).
- 56. J. Imbre, K. Imbrie, *Ice ages : Solving the mystery*, Harvard University Press, Cambridge (1986).
- 57. R. S. Bradley, *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*, Second Edition, Academic Press International Geophysics Series, Volume 64 (1999).
- 58. А. С. Монин, Ю. А. Шишков, История климата. Гидрометеоиздат, Л. (1979).
- 59. А. С. Монин, Солнечный цикл. Гидрометеоиздат, Л. (1980).
- 60. Ю. Р. Ривин, Цинлы Земли и Солнца. Наука, М. (1989).
- J. Imbrie, J. D. Hays, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, J. J. Morley, N. G. Pisias,
 W. L. Prell, N. J. Shackleton, In: *Milankovich and climate*, Part 1, (A. L. Berger, J. Jmbrie, J. Hays, G. Kukla, B. Salzman, Eds.), Reider, Dordrecht (1984).
- 62. A. Berger, Quaternary International 2, 1 (1989).

- 63. A. Berger, Rev. Geophys., 26, 624 (1988).
- 64. W. H. Berger, G. Weber, Naturwissenschaften 79, 541 (1992).
- 65. P. V. Foukal, Scientific American, February, 26 (1990).
- 66. R. M. Hously, R. W. Grant, U. Gonser, Phys. Rev. 178, 514 (1969).
- 67. R. W. Grant, R. M. Hously, U. Gonser, Phys. Rev. 178, 523 (1969).
- E. Storm, E. Gilbert, H. Israel, *Gamma-Ray Absorption Coefficients for Elements 1 through 100*, Los Alamos Scientific Laboratory LA-2237, University of California, New Mexico (1958).
- 69. R. A. Brand, NORMOS-90 Mössbauer Fit. Progr. Pack., Duisburg, Germany (1994).
- 70. R. A. Brand, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 28, 417 (1987).
- 71. D. W. Hafemeiter, E. Brooks Shera, Nucl. Instr. Meth. 41, 133 (1966).
- 72. J. L. Mero, *The mineral resources of the sea*, Oceanography Series 1, Elsevier, Amsterdam (1965).
- 73. G. P. Glasby, *Marine manganese deposits*, Elsevier Oceanography Series 15, Elsevier, Amsterdam (1977).
- 74. D. S. Cronan, Underwater minerals (in Russian) Academic Press, London (1982).
- 75. H. M. Gager, Nature, 220, 1021 (1968).
- 76. C. E. Johnson, G. P. Glasby, Nature, 222, 376 (1969).
- 77. J. Oswald, Geol. Mag., 121, 483 (1984).
- 78. R. G. Burns, Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 95 (1976).
- 79. E. Murad, Hyperfine. Interact., 47-48, 33 (1989).
- 80. A. Z. Hrynkiewicz, B. D. Sawicka, J. A. Sawicki, Phys. stat. sol. (a), 3, 1039 (1970).
- V. Rusanov, V. Angelov, V. Jordanov, S. Ormandjiev, Phys. Chem. Minerals, 18, 517 (1992).
- 82. E. Murad, U. Schwertmann, Amer. Mineral. 73, 1395 (1988).
- 83. Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, Clays and Clay Minerals 40, 268 (1992).
- S. S. Hafner, Mössbauer spectroscopy in lunar geology and mineralogy. In U. Gonser, ed., Mössbauer Spectroscopy, Springer, Berlin (1975), pp. 167-199.
- 85. W. Meisel, The 5th international conference on Mössbauer spectroscopy, Proceedings, Part
 1 Bratislava, Czechoslovakia, 1973, Czechoslovak Atomic Energy Commission Nuclear Information Center, Praha, 200 (1975).
- M. Milankovich, In *Handbuch der Klimatologie*, Bd. 1, Allgemeine Klimalehre, Tail A (W. Köppen, R. Geiger, Hrsg.) Borntraeger, Berlin (1930).

- 87. A. J. J. van Woerkom, In *Climatic change*, (H. Shapley, ed.), Harvard University Press, Cambridge (1953).
- 88. Ш. Г. Шараф, Н. А. Будникова, Бюл. Инст. Теор. Астрон., XI, 231 (1967).
- 89. Ш. Г. Шараф, Н. А. Будникова, Труд. Инст. Теор. Астрон., XIV, 48 (1969).
- 90. A. D. Vernekar, Meteorol. Monogr., 12, 1 (1972).
- 91. A. L. Berger, Astron. Astrophys., 51, 127 (1976).
- 92. A. L. Berger, Quat. Res. 9, 139 (1978).
- W. S. Brocker, D. L. Thurber, J. Goddard, T. L. Ku, R. K. Matthews, K. J. Mesolella, Science, 159, 297 (1968).
- 94. J. D. Hays, J. Imbrie, N. Shackleton, Science, 194, 1121 (1976).
- 95. W. S. Broecker, G. H. Denton, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2465 (1989).
- 96. A. L. Berge, Nature, 269, 44 (1977).
- 97. R. K. Tiwari, Nature, 327, 219 (1987).
- 98. M. Segl., A. Mangini, G. Bonani, H. J. Hofmann, M. Nessi, M. Suter, W. Wölfli, G. Friedrich, W. L. Plüger, A. Wiechowski, J. Beer, Nature, 309, 540 (1984).
- 99. B. L. Ingram, J. R. Hein, G. L. Farmer, Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 1709 (1990).
- 100. G. Keller, J. A. Barron, Paleoceanography, 2, 697 (1987).
- 101. L. A. Mayer, Nature, 352, 148 (1991).
- 102. Jr. L. D. Keigwin, N. J. Shackleton, Nature, 248, 613 (1980).
- 103. P. Halbach, Geol. Rdsch., 75, 235 (1986).
- 104. C. Lalou, E. Brichet, Mineral. Deposita, 11, 267 (1976).
- 105. M. Segl., A. Mangini, G. Bonani, H. J. Hofmann, E. Morenzoni, M. Nessi, M. Suter, W. Wölfli, Nucl. Instr. Meth., B5, 359 (1984).
- 106. T. L. Ku, In *Marine manganese deposits*, (G. P. Glasby, ed.) Elsevier, Amsterdam (1977).
- 107. T. L. Ku, M. Kusakabe, D. E. Nelson, J. R. Southon, R. G. Korteling, J. Vogel, I. Nowikow, Nature, 299, 240 1982.
- 108. P. Holbach, M. Segl, D. Ruteanus, A. Mangini, Nature, 304, 716 (1983).
- 109. A. L. Berge, M. F. Loutre, Quat. Sci. Rev., 10, 297 (1991).
- A. Berge, Numerical values of the elements of the Earth's orbit from 5,000,000 YBP to 1,000,000 YAP, Inst. d'Astron. et de Géophys. G. Lemaître, Univ. Catholique, Louvainla-Neuve, Belgium (1978).

- 111. M. M. Milankovitch, Kanon der Erdbestralung, R. Serbian Acad. Spec. Publ. 132, Sect. Math. Nat. Sci., 33 (1941).
- 112. P. Woldstedt, Das Eiszeitalter, Bd. 1, Enke, Stuttgart (1954).
- 113. J. R. Hein, W. A. Bohrson, M. S. Schulz, M. Noble, D. A. Clague, Paleoceanography, 7, 63 (1992).
- 114. C. L. Herzenberg, Möss. Eff. Meth., v. 5, 209 (1970).
- 115. E. Murad, J. H. Johnson, In *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, Vol. 2q Edited by G. J. Long, Plenum Press, New York (1987), pp. 507-582.
- 116. J. Hein, M. S. Schulz, J. Kang, Marine mining, 9, 305 (1990).
- 117. J. Hein, C. L. Fleishman, L. A. Morgenson, S. H. Bloomer, R. J. Stern, Submarine ferromanganese deposits from the Mariana and volcano volcanic arcs, West Pacific. United State Department of Interior Geological Survey, Open File Report, 87-281 (1987).
- 118. D. J. Shove, Preface In: Shove, D. J. (Ed.), Sunspot cycles, Hutchinson Ross, Stroudsburg, Pennsylvania (1983), pp. 1-28.
- 119. J. Eddy, Science, 192, 1189 (1976).
- 120. M. Stuiver, P. D. Quay, Science, 207, 11 (1980).
- 121. I. G. Usoskin, S. K. Solanki, M. Schüssler, K. Mursula, K. Alanko, Phys. Rev. Lett. 91, 211101-1 (2003).
- 122. S. K. Solanki, I. G. Usoskin, B. Kromer, M. Schüssler, J. Beer, Nature, 431, 1084 (2004).
- 123. M. Lockwood, R. Stamper, M. N. Wild, Nature 399, 437 (1999).
- 124. Ст. Панчев, *Теория на хаоса*, Академично издателство "Проф. Марин Дринов", София (1996).
- 125. I. Charvátová, Annales Geophysicae, 18, 399 (2000).
- 126. J. R. Hein, L. A. Morgenson, D. A. Clague, R. A. Koski, Cobalt-rich ferromanganese crusts from the exclusive economic zone of the United States and nodules from the Oceanic Pacific. In: Scholl, D.W., Grantz, A., Vedder J. G., (Ed.) Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series, Volume 6, Geology and resource potential of the continental margin of Western North America and adjacent ocean basins – Beaufort sea to Baja California. Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Houstan, 753-771 (1987).

- 127. C. Lalou, E. Brichet, P. Bonte, Some new data on the genesis of manganese nodules. In: Geology and geochemistry of manganese, Valume III, Akadémiai Kiado, Budapest, 31-90 (1976).
- 128. S. Roy, S. Dasgupta, S. Mukhopadhyay, M. Fukuoka, Marine Geology, 92, 269 (1990).
- 129. G. P. Glasby, 1986. Geo-Marine Letters. 5, 247 (1986).
- 130. A. Berger, M. F. Loutre, J. Laskar, Science, 255, 560 (1992).
- 131. U. von Stackelberg, Growth history of manganese nodules and crusts of the Peru Basin. In: K. Nicholson, J. R. Hein, B. Bühn, S. Dasgupta, (Ed.), Manganese mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits, Geological Society Special Publication No.119, 153-176 (1997).
- 132. E. N. Lorenz, Meteorological Monographs 8, 1 (1968).
- 133. E. N. Lorenz, Journal of Applied Meteorology 9, 325 (1970).
- 134. E. N. Lorenz, Climatic predictability. GARP Publishing Series No 16, 132-136 (1975).
- 135. E. N. Lorenz, Tellus A 42, 378 (1990).
- 136. E. N. Lorenz, Nature 353, 241 (1991).
- 137. V. Rusanov, V. Angelov, V. Jordanov, S. Ormandjiev, Nature, 353, 241 (1991).
- 138. J. Walker, The Flying Circus of Physics, Wiley, New York (1977).
- 139. R. S. Mackay, Am. J. Phys. 28, 678 (1960).
- 140. B. Keisch, J. Phys. Colloq. (Paris) 35, C6-151 (1974).
- 141. B. H. Kusko, T. A. Cahill, R. A. Eldred, R. N. Schwab, Nucl. Instr. Meth. B3, 689 (1984).
- 142. R. Frankel, Isotop. Radiat. Technol. 8, 65 (1970).
- 143. V. Rusanov, V. Angelov, Ts. Tsacheva, S. Ormandjiev, Nucl. Instrum. Meth. B73, 417 (1993).
- 144. R. Woldseth, X-ray energy spectrometry, Kevex Corp., Birlingame (1973).
- 145. R. G. Stone, Department of the Treasury, Bureau of Engraving and Printing, personal communication (1993).
- 146. J. M. Zuo, J. C. H. Spence, W. Petuskey, Phys. Rev. B42, 8451 (1990).
- 147. S. J. Harker, R. J. Pollard, Nucl. Instr. Meth. B76, 61 (1993).
- 148. R. J. Pollard, Hyperfine Interact. 41, 509 (1988).
- 149. И. П. Суздалев, *Динамические еффекты в гамма-резонансной спектроскопий*, Атомиздат, Москва (1979).

- 150. R. Aragón, J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, D. J. Buttrey, R. J. Rasmussen, J. M. Honig, J. Appl. Phys. 57, 3221 (1985).
- 151. J. R. Krupijanskii, I. P. Suzdalev, Sov. Phys. JETP, 67, 736 (1974).
- 152. M. B. Madsen, S. Mørup, J. M. Knudsen, Hyperfine Interact. 50, 659 (1989).
- 153. G. Hessler, *Comprehensive Catalog of US Paper Money*, BNR Press, Port Clinton, Ohio (1997).
- 154. C. R. Chambliss, *US Paper Money Guide and Handbook*, Port Clinton, Ohio: BNR Press (1999).
- 155. C. E. Johnson, J. Phys. D; Appl. Phys. 29, 2266 (1996).
- 156. U. Gonser, Hyperfine Interact. 71, 1543 (1992).
- 157. G. S. Hall, C. R. Chambliss, Applied Spectroscopy, 58, 1334 (2004).
- 158. AMTEK Inc. catalogs or www.amptec.com for complete specifications.
- 159. H. de Waard, Hyperfine Interact. 68, 143 (1991).
- 160. M. Haller, A. Knöchel, Journal of Trace and Microprobe Techniques, 14, 461 (1996).
- 161. M. Wilke, F. Farges, P-E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin, Am. Mineral., 86, 714 (2001).
- 162. P-E. Petit, F. Farges, M. Wilke, V. A. Solé, J. Synchrotron Rad., 8, 952 (2001).
- 163. Т. Мадолев, частно съобщение (2007).

Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията

Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията

A1. V. Rusanov, V. Angelov, <u>K. Chakarova</u>, and G. Ajdanlijsky, *Long-period (over 10⁶ Years) Paleoclimatic Variations: Astronomical Cause and Possible Geologic Record*, Naturwissenschaften, **80**, 170-172 (1993).

A2. V. Rusanov, <u>K. Chakarova</u>, and V. Angelov, *Mössbauer Study of the Growth Conditions of Fe-Mn Sediments as New Paleoclimatic Records*, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, ICAME-95, Italian Physical Society, Il Nuovo Cimento, 50, 801-804 (1996).

Представена с постерен доклад на International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, ICAME-95, Mössbauer Studies of Fe-Mn Sediments as new paleoclimatic records, September 10-16, Rimini, Italy, Program, 10-D.20, 27.

A3. V. Rusanov, <u>K. Chakarova</u>, and T. Madolev, *Mössbauer Spectroscopy Investigation of the Properties and Stability of Dollar Bank Note Pigments*, Applied Spectroscopy, **56**, 1228-1236 (2002).

Представена частично с постерен доклад на Sixth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Mössbauer Measurements on Dollar and Euro Money Pigments, June 7-11.2006, Seeheim, Germany, Program and abstract, P68-P69.

A4. V. Rusanov, <u>K. Chakarova</u>, and A. X. Trautwein, *On the Possibility to use Stratabound Hydrothermal Crusts as Indicators for Local or Global Changes in the Environment*, Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, **70**, 285-292 (2008).

Представена с устен доклад на International Symposium on Recent Observations and Simulations of the Sun-Earth System, ISROSES, On the Possibility to use Stratabound Hydrothermal Crusts as Indicators for Local or Global Changes in the Environment. September 17-22.2006, Varna, Bulgaria, Abstract Book 35.

A5. V. Rusanov, <u>K. Chakarova</u>, H. Winkler, and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements of Authentic and Counterfeited Banknote Pigments*, Dyes and Pigments, **81**, 254-258 (2009).

Представена с постерен доклад на Sixth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Mössbauer Measurements on Dollar and Euro Money Pigments, June 7-11.2006, Seeheim, Germany, Program and abstract, P68-P69.

A6. <u>K. Chakarova</u>, V. Rusanov, and A. X. Trautwein, *Study of Deep Sea Fe-Mn Sediments* and the Possibility to use these Formations as Paleoclimatic Indicator, Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, **99**, 143-149 (2013).

Представена с постерен доклад на Seventh Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Mössbauer Study of Deep Sea Fe-Mn Sediments and the Possibility to use these Formations as Paleoclimatic Indicator, June 13-17.2011, Frankfurt, Germany, Program and abstract, P-65, 200-201.

Представена с устен доклад на International Symposium on Recent Observations of the Sun-Earth System, ISROSES II, Study of Deep Sea Fe-Mn Sediments and the Possibility to use these Formations as Paleoclimatic Indicator, September 11-16.2011, Borovets, Bulgaria, Abstract Book, 11.

A7. <u>K. Chakarova</u>, V. Rusanov, S. Georgiev, L. H. Böttger, K. Appel, and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements with Excitation by Synchrotron Radiation*

Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията

of Authentic and Counterfeited Banknote Pigments, Journal of Forensic Sciences, submitted for publication.

Представена с устен доклад на Seventh Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Mössbauer, X-ray fluorescence and XANES measurements: Example for an application in forensic study, June 13-17.2011, Frankfurt, Germany, Program and abstract, I-15, 64.

Декларация за оригиналност на научните резултати.

ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ

Долуподписаната Красимира Христова Чакърова-Янкова декларирам, че представените в настоящата дисертация научни резултати са оригинални и не са заимствани или копирани от публикации на други автори. Резултатите са публикувани в международни научни списания и представени на международни научни конференции с постерни или устни доклади в съавторство според приведения на страници 189 и 190 списък.

27.03.2014 г. София Подпис:..... (Красимира Христова Чакърова-Янкова)