



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Красимира Христова Чакърова-Янкова

**ДВЕ ПРИЛОЖЕНИЯ НА МЪОСБАУЕРОВАТА
СПЕКТРОСКОПИЯ КАТО ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ МЕТОД
ВЪВ ФИЗИКАТА НА КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ**

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация
за получаване на образователната и научна степен
„доктор“

Научен консултант:
доц. д-р Венцислав Русанов Янков

София
2014 г.

Дисертационният труд съдържа 191 страници, 94 фигури и 7 таблици. Цитирани са 163 литературни източника. Резултатите са отразени в 7 публикации като 6 от тях са отпечатани. Дисертантът е приет в самостоятелна форма на обучение на докторанти със заповед № РД20-852 от 04.07.2013 година. Научните изследвания свързани с дисертационния труд са проведени основно в две лаборатории: Лаборатория по Експериментална ядрена физика, катедра Атомна физика, Физически факултет на Софийски Университет с ръководител доц. д-р Венцислав Русанов Янков и лаборатория по Мьосбауерова спектроскопия, Физически институт, Университет Любек с ръководител проф. д-р Алфред Хавер Траутвайн. Дисертационният труд е обсъден и одобрен за защита от катедрения съвет на катедра Атомна физика, Физически факултет, Софийски Университет с протокол №335 от 03.04.2014 година.

Със заповед № от .2014 година на Ректора на Софийския Университет защитата ще се проведе пред научно жури в състав:

1. проф. дфзн Румен Ценов
2. проф. дхн Иван Митов
3. проф. дхн Тодор Пеев
4. доц. д-р Людмил Цанков
5. доц. д-р Серафим Николов

Защитата на дисертационната работа ще се състои на .2014 година от часа в зала А315 на Физическия факултет, Софийски Университет, София, бул. Джеймс Баучер № 5. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на Физическия факултет, София, бул. Джеймс Баучер № 5, сграда А.

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Увод.....	2
2. Цели и задачи на дисертационния труд.....	5
3. Структура на обзорната част.....	6
3.1. Параметри на Мьосбауеровите спектри.....	6
3.2. Мьосбауерови параметри на железни оксиди и хидрооксиди.....	9
4. Астрономична теория на климата и слънчева активност.....	12
4.1. Елементи на астрономичната теория на климата.....	12
4.2. Слънчева активност.....	14
5. Експериментални методи.....	16
6. Експериментални резултати и дискусии.....	19
6.1. Приложение на Мьосбауеровата спектроскопия за изследване на океански, дълбоководни Fe-Mn седименти. Палеоклиматичен аспект.[A1, A2, A4, A6].....	19
6.1.1. Дългопериодични палеоклиматични промени. Астрономична причина и възможен геоложки запис [A1].....	20
6.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].....	25
6.1.3. Върху възможността слоести хидротермални кори да бъдат използвани като индикатори на локални или глобални палеоклиматични промени в околната среда [A4].....	28
6.1.4. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [A6].....	33
6.2. Мьосбауерови изследвания на желязосъдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици. [A3, A5, A7].....	42
6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [A3].....	44
6.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшиви банкнотни пигменти [A5].....	56
6.2.3. Мьосбауерови, рентгенофлуоресцентни и XANES измервания със синхротронно лъчение на хартията и пигментите на фалшиви доларови банкноти [A7].....	59
Приложения.....	64
Научни приноси.....	64
Цитирана литература.....	65
Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията.....	68
Благодарности	

1. Увод.

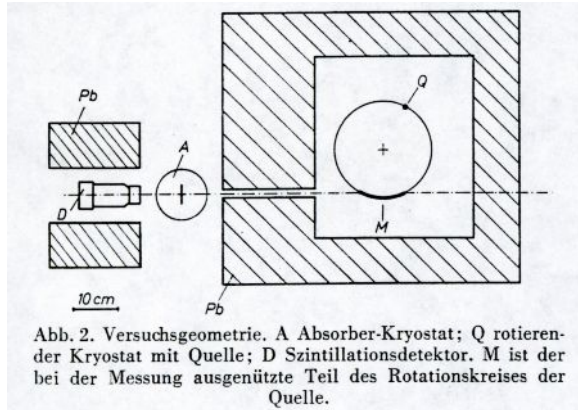
Нов метод с разнообразни възможности за изучаване влиянието на кристалната структура на твърдото тяло и електронната обвивка на атомите върху ядрените преходи (и по-конкретно върху енергията на гама-квантите) възниква след откритата от Рудолф Мьосбауер (Mössbauer) през 1958 година резонансна ядрена флуоресценция – 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 [1–3]. 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 редуцираната 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) [4]. Атомните ядра, както атомите са типични примери за квантови микросистеми. Налице са всички основания да се очаква, че за гама-лъчи излъчвани и поглъщани от ядрата също 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 тази причина дълго време се е считало, че ядрен гама-резонанс не може да бъде наблюдаван [5].

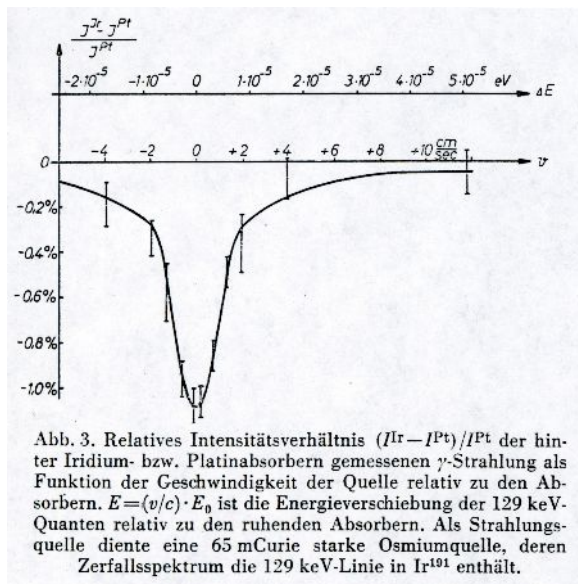
В хода на докторантските изследванията по поглъщане на гама-лъчението с енергия 129 keV от източника ^{191}Ir са получени доказателства за съществуването на тясна линия с ширина равна на естествената. Тази линия не е отместена за сметка на откат и лежи точно при резонансната енергия E_0 . Линията също 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 [5].

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. Идеята е чрез доплерова промяна на енергията на лъчението от ^{191}Ir 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. 1.2. Движение на източника спрямо поглъщателя с относителна скорост само от ± 2 cm/s е достатъчно за пълното разрушаване на резонансните условия.

1. Увод.



Фиг. 1.1. Факсимиле на Фиг. 1. от оригиналната работа на Мьосбауер [2]. Същата фигура, този път като Фиг. 2. е публикувана и в [3]. Фиг. 2. Геометрия на експеримента. A 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. 1.2. Факсимиле на Фиг. 2. от оригиналната работа на Мьосбауер [2]. Същата фигура, този път като Фиг. 3. е публикувана и в [3]. Фиг. 3. Относителен интензитет $(I^{Ir} - I^{Pt})/I^{Pt}$ на преминалото през иридиев респективно платинен погълтител 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 ^{191}Os с активност 65 mCi, чийто спектър след разпадането му до ^{191}Ir съдържа линията 129 keV (превода мой, К. Ч.).

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 Хофшадтер (Hofstadter) за фундаменталните му изследвания върху разсейването на електрони от атомни ядра и откриване на нуклонната структура, е удостоен с Нобелова награда по физика [6], Фиг. 1.3.



Фиг. 1.3. 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. Увод.

Ядреният гама-резонанс засега е най-тесният резонанс, известен в природата. При енергия на лъчението до около $E = 100 \text{ keV}$ може да бъде измерена естествената ширина на линията, която типично е около $\Gamma = 10^{-8} \text{ eV}$, а често и по-малка. Това открива нови възможности за наблюдаване на много малки енергийни изменения, като точността на тяхното измерване 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, ^{57}Fe , 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 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” [7], “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 спектрометричните 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 [8]. 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 [9]. 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 [9].

Моето включване в тематиката по Мьосбауерова спектроскопия съвпада със завършването ми на Физическия факултет на СУ “Св. Климент Охридски” през 1982

1. Увод.

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 Чакърв, 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.

2. Цели на дисертационната работа.

Дисертационният труд преследва две основни цели свързани с приложни аспекти на Мьосбауеровата спектроскопия като изследователски метод във Физиката на твърдото тяло:

1. Изследване на желязо съдържащи дълбоководни, океански, дънни седименти с Мьосбауерова спектроскопия и в комбинация с други методи изследване на тяхната слоестата структура, с цел свързването и с климатични изменения или изменения в околната среда в далечното или по-близо минало. Налагане на тези седименти като важен палеоклиматичен индикатор.

2. Изследване на желязо съдържащи пигменти използвани при отпечатването на важни парични единици или при тяхното фалшифициране с цел доказване на големите криминалогични възможности на Мьосбауеровата спектроскопия и в комбинация с други методи включването и в съдебното разследване, не само в обсъждания екзотичен случай, но и например в изящните изкуства, археологията, автомобилно- и самолетостроенето.

3. Структура на обзорната част.

3.1. Параметри на Мьосбауеровите спектри.

Основният изследователски метод, прилаган в настоящата дисертация, е ефектът на Мьосбауер и базираната на него Мьосбауерова спектроскопия. По тази причина в обзорната част първо са обсъдени всички основни параметри на Мьосбауеровите спектри. За написването и са използвани обзорните части на редица монографии, книги и обзори [10–35], които са достъпни в библиотеката на Лабораторията по Експериментална ядрена физика, Физически факултет на Софийски Университет, катедра Атомна физика.

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) $\Gamma \cdot \tau = \hbar / 2$, ($\hbar = h / 2\pi = 1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, \hbar е редуцираната константа на Планк h). Енергийният спектър на лъчението, излъчвано при ядрените преходи, има лоренцов профил и се описва с формулата на Брайт-Вигнер (Breit-Wigner). 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 при ^{57}Fe експерименталната линия е с лоренцова форма и ширина $2\Gamma_N = 0.194 \text{ mm/s}$. 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 дебелината на абсорбера. Обикновено измерените експериментални ширини са в интервала $0.25 \div 0.30 \text{ mm/s}$. Редица процеси водят при реалните проби до много големи разширения. Например 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.

Вероятност за безоткатно поглъщане. Не всички процеси на поглъщане на гама-квантите са резонансни. Вероятностите за безоткатно поглъщане при железните оксиди и хидрооксиди дори при стайна температура са високи $0.6 \div 0.7$, при ниски температури (4.2 K) са по-големи от 0.9 . Малкият размер на частиците и дефектите в кристалната структура водят до намаляване на вероятността за безоткатно поглъщане.

Изомерно отместване. Изомерното отместване е произведение от ядрения параметър относително изменение на ядрения радиус при преход от основно във възбудено състояние, $\Delta R / R = -1.4 \cdot 10^{-3}$, т. е. във възбудено състояние зарядовия радиус на ядрото намалява и разликата от електронните плътности в размера на ядрото абсорбер и източник, която във формулата е дадена в големи скоби

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

Освен това при съединенията на Fe^{2+} (конфигурация $3d^6$) и Fe^{3+} (конфигурация $3d^5$) силно се проявява 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 $-0.25 \div -0.1 \text{ mm/s}$, съединения на тривалентното желязо $0.1 \div 0.5$

3. Структура на обзорната част. 3.1. Параметри на Мьосбауеровите спектри.

mm/s и съединения на двувалентното желязо 1.2 ÷ 1.5 mm/s. Следователно изомерното отместване дава ценна информация за природата на химическата връзка.

Квадруполно разцепване. Стойността на квадруполното разцепване също е произведение от ядрения квадруполен момент eQ , който за случая на ^{57}Fe е различен от нула само за възбуденото състояние, 0.16 b и градиента на електричното поле създавано от атомните електрони и решетъчните йони. Разстоянието между линиите на квадруполния дублет е

$$\Delta = \Delta E_Q = \pm \frac{1}{2} eQV_{zz}.$$

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

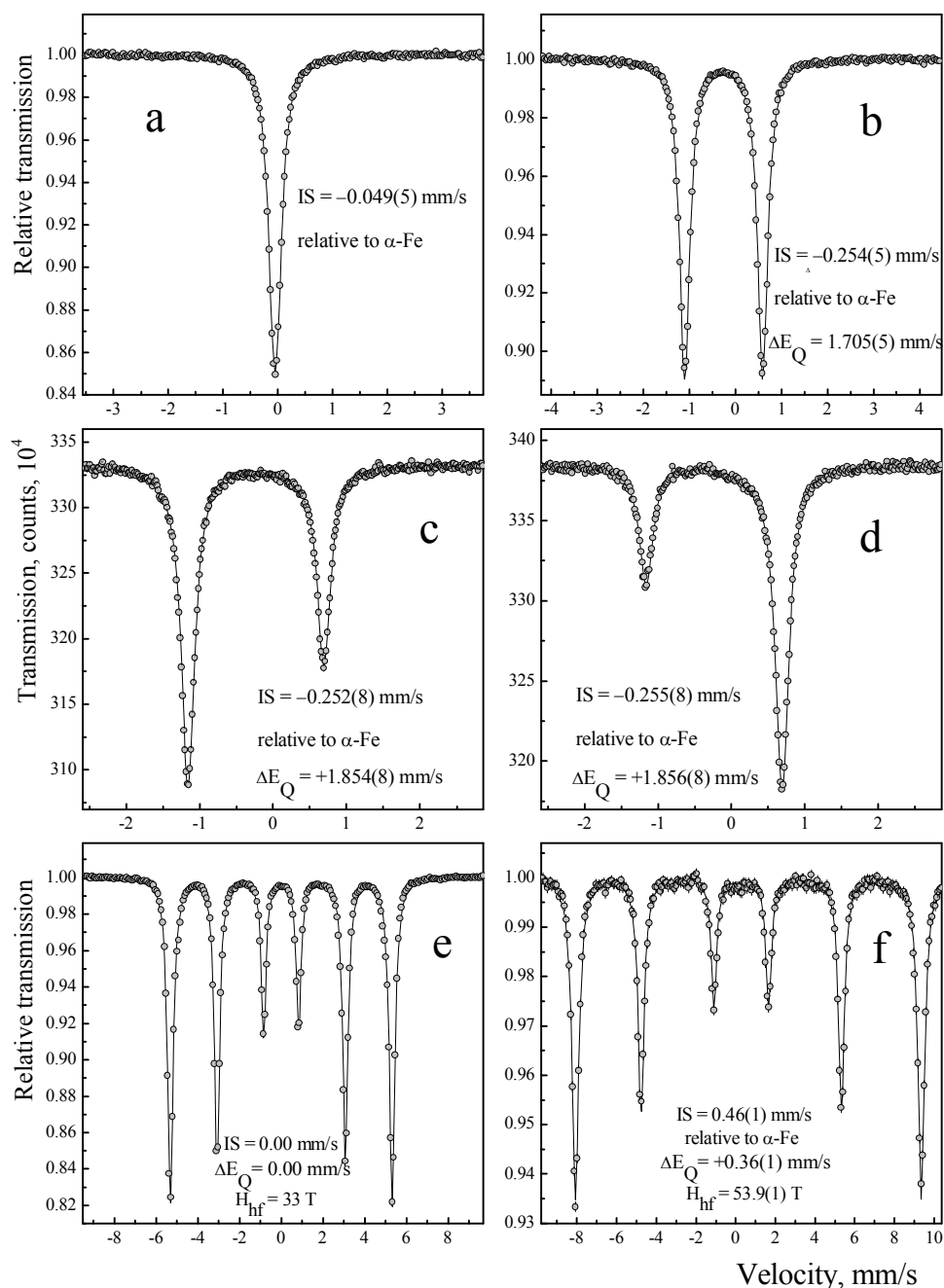
Магнитно ядро, зееманово разцепване. Възниква когато ядрото в съответното енергийно състояние има различен от нула магнитен момент μ и в мястото на ядрото има наличие на магнитно поле с индукция B . Полето възниква като следствие от взаимодействието на атомни електрони от незапълнени слоеве с електрони от по-дълбоко 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

$$W_\mu = -\frac{\mu}{I} mB = -g\mu_N mB,$$

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 ^{57}Fe 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. Типичните стойности на индукцията на магнитните полета в съдържащите Fe^{2+} съединения варират в границите 21 ÷ 25 T, при Fe^{3+} стойностите са в интервала 45 ÷ 55 T.

В края на тази част от нашата база данни са представени, Фиг. 3.1. прости Мьосбауерови спектри показващи синглетен, Фиг. 3.1. а, дублетен спектър от поликристална проба, Фиг. 3.1. б, дублетни спектри от монокристални срезове, Фиг. 3.1. с и д, секстетен спектър, Фиг. 3.1. е и секстетен спектър с квадруполно взаимодействие, Фиг. 3.1. ф.



Фиг. 3.1. (a) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. (b) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. (c) Мьосбауеров спектър получен от монокристален а-срез на $(CN_3H_6)_2[Fe(CN)_5NO]$ с дебелина $330(5) \mu m$. (d) Мьосбауеров спектър получен от монокристален с-срез на $(CN_3H_6)_2[Fe(CN)_5NO]$ с дебелина $165(5) \mu m$. (e) Мьосбауеров спектър получен от $\alpha\text{-Fe}$ фолио с дебелина $25 \mu m$. (f) Мьосбауеров спектър на поликристална проба от $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ измерена при 130 K .

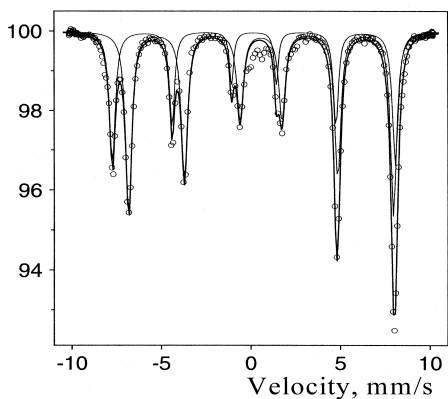
3.2. Мьосбауерови параметри на железни оксиди и хидрооксиди.

В тази част на дисертацията са описани практически всички оксиди и хидрооксиди на желязото, някои от 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 Мьосбауеровите параметри. Като основен източник при написването на този раздел е използван [36].

Особено важен за нас е магнетита, Fe_3O_4 наречен така заради магнитните му свойства. 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. Други шестнадесет, тривалентни йона заемат октаедричните позиции [Y]. Понякога позициите заети от тривалентни йони се означава с В, а тези с двувалентни йони с А, като например $(\text{A})[\text{AB}]\text{O}_4$ 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, $(\text{B})[\text{AB}]\text{O}_4$ или $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$.

За стехиометричния магнетит е изпълнено отношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.5$. Магнетитите много често са нестехиометрични. Ваканциите обикновено заемат В позициите и се означават по следния начин $(\text{Fe})[\text{Fe}_{2-x}\square_x]\text{O}_4$. Катионната субституция е също много често наблюдавано явление в магнетита. Обикновено заместващите атоми се враждат в В позициите поради нейния 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, $T_C = 850$ К. Тетраедричните и октаедрични позиции определят двете магнитни подрешетки, които са свързани антипаралелно $(\text{Fe}^{3+}\downarrow)[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\uparrow]\text{O}_4$, 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 $\text{Fe}^{2.5+}$. Делокализираният електрон е причина за високата електрическа проводимост на магнетита. При 118 К настъпва фазов преход известен 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.



Фиг. 3.2. 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. 3.2. За А позицията Мьосбауеровите

3. Структура на обзорната част. 3.2. Мьосбауерови параметри на железни оксиди и хидрооксиди.

параметри при стайна температура са: $IS = 0.26 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.02 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 49.2 \text{ T}$. За В позицията стойностите са: $IS = 0.67 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.0 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 46.0 \text{ T}$. Прави впечатление стойността на изомерното отместване, която лежи по средата между типичните стойности за Fe^{3+} и Fe^{2+} и е доказателство за смесеното валентно състояние $Fe^{2.5+}$ на атомите от В позицията.

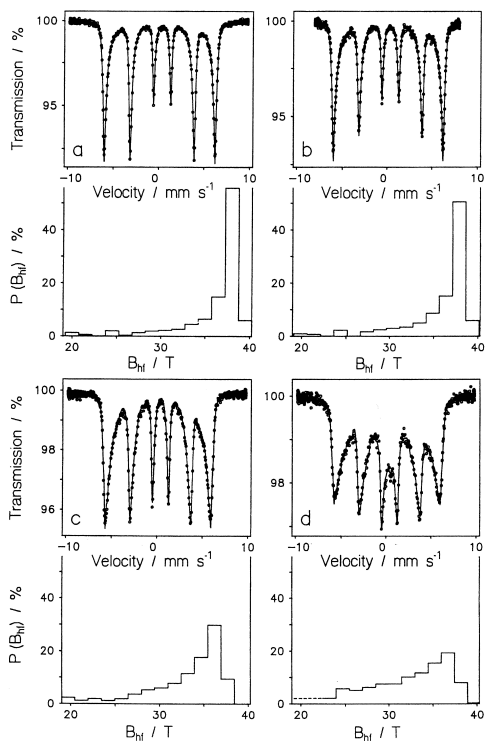
Друг важен железен оксид е магхемитът, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магнетит-хематит) имащ структура подобна на магнетита. Основната разлика е че всички (или почти всички) железни атоми са в тривалентно състояние. Окисляването на Fe^{2+} до Fe^{3+} се компенсира от наличието на катионни ваканции. Магхемитът е феримагнетик при стайна температура. 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: $IS = 0.32 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.02 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 45 \div 52 \text{ T}$.

Краен продукт от окисляването се явява железният оксид хематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Над температурата на Морин (Morin), $T_M = 260 \text{ K}$ спиновете на железните атоми са свързани антиферромагнитно. Двете магнитни подрешетки обаче не са точно антипаралелни. 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 антиферромагнитни. Частици с размери по-малки от 8 nm показват суперпарамагнитна релаксация при стайна температура. При стайна температура Мьосбауеровият спектър на хематита е секстет с нормални ширини на линиите. Мьосбауеровите параметри са: $IS = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.20 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 51.7 \text{ T}$. Под температурата на Морин силно се променя само квадруполното разцепване и при 4.2 K Мьосбауеровите параметри са: $IS = 0.49 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = +0.41 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 54.2 \text{ T}$.

От железните хидрооксиди на първо място ще споменем гьотита, $\alpha\text{-FeOOH}$, който е кръстен на името на известния германски поет Гьоте (Geuthe). Рентгенодифракционните изследвания показват често разширение само на някои рефлексии, 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 кристализираният гьотит е антиферромагнетик с температура на Неел, $T_N = 400 \text{ K}$. Промяната на магнитните характеристики, максималната стойност на свръхфиното магнитно поле и разпределението му по стойности са демонстрирани на Фиг. 3.3. 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: $IS = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.26 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 38.2 \text{ T}$. Частиците с размери $15\text{-}20 \text{ nm}$ показват суперпарамагнетизъм при стайна температура, а по-малките от 8 nm са суперпарамагнитни до 77 K .

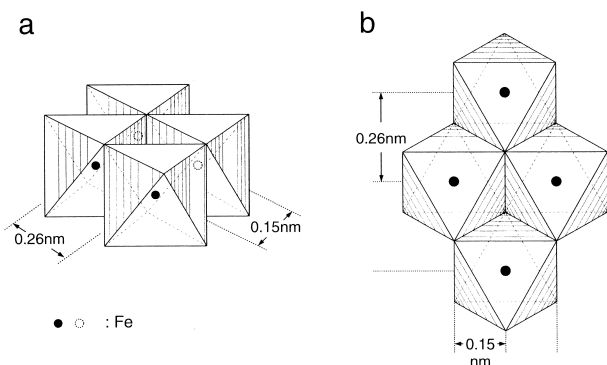
Лепидокрокитът, $\gamma\text{-FeOOH}$ е много често срещан в природата железен хидрооксид. Продукт също на корозионните процеси. Лепидокрокита притежава антиферромагнитни свойства и температура на Неел, $T_N = 77 \text{ K}$. При стайна температура Мьосбауеровия спектър е квадруполен дублет с параметри: $IS = 0.37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm/s}$. До температурата на кипене на течния азот магнитно разцепване не се наблюдава. При 4.2 K

Мьосбауеровият спектър е земанов секстет с параметри: $IS = 0.47 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.02 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 45.8 \text{ T}$.



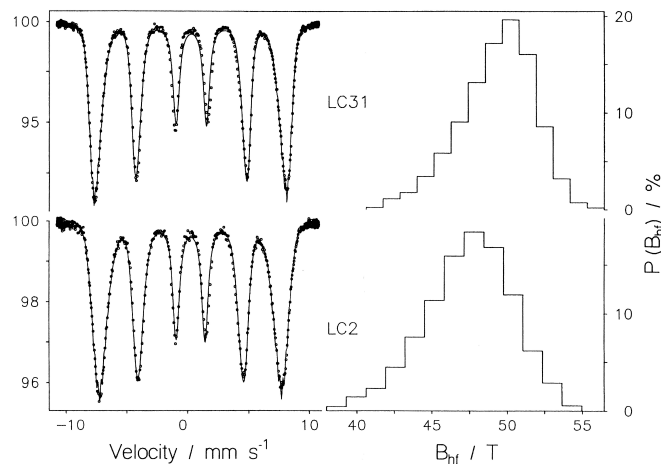
Фиг. 3.3. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от гьотитови проби от (a) до (d) показващи все по-лоши кристални свойства. Разпределението на магнитното поле по стойности също е показано. Наблюдава се явно разширение на Мьосбауеровите линии и магнитните разпределения, както и асиметризация. Максималната стойност на свръхфиното магнитно поле намалява значително.

Ферихидритът, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ както синтетичен така и естествен винаги е с лош кристален порядък. Известни са две “лошо” подредени форми наречени по броя на линиите, които се наблюдават в рентенограмите: 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 2-линии формата към по-подредени форми при стареене не е наблюдавано.



Фиг. 3.4. (a) Основна тетрамерна единица предложена за 2-линии ферихидрит. (b) Проекция показваща 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 $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ октаедъра. Дистанциите между железните атоми, Фиг. 3.4. определят двата основни широки дифракционни максимума, 0.26 и 0.15 nm, които се наблюдават в дифрактограмите.



Фиг. 3.5. Мьосбауерови спектри получени при 4.2 К от 6- и 2-линии ферихидритни форми. Разпределенията на свръхфиното магнитно поле B_{hf} по стойности са различни.

При стайна температура Мьосбауеровият спектър е квадруполен дублет с параметри: $IS = 0.35 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.71 \text{ mm/s}$ 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: $IS = 0.49 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.02 \div -0.1 \text{ mm/s}$ и $H_{hf} = 46.5 \div 50.0 \text{ T}$, Фиг. 3.5. Много широките линии подсказват съществуването на разпределение по стойностите на свръхфините параметри.

4. Астрономична теория на климата и слънчева активност.

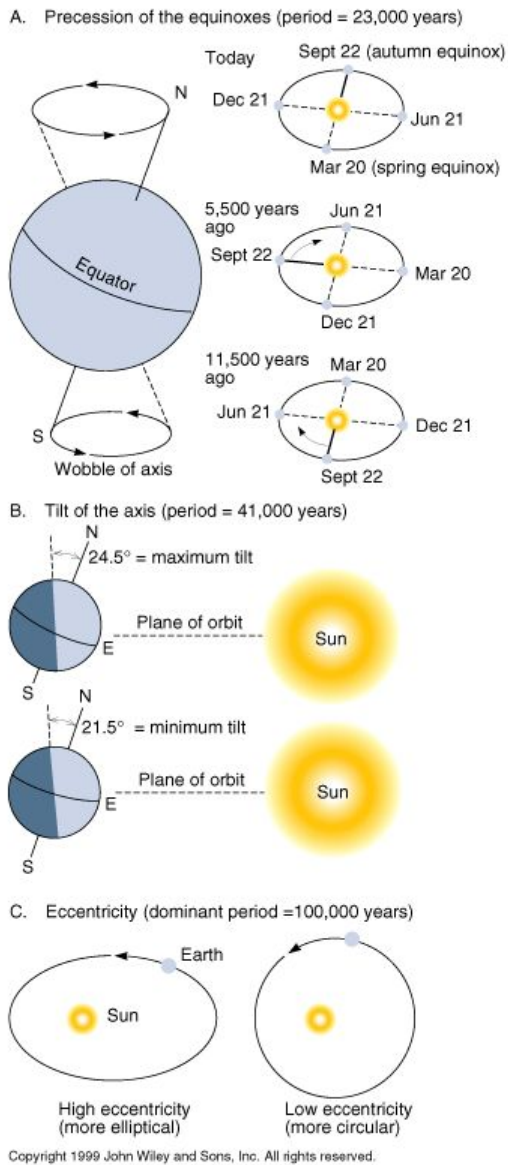
Астрономичната теория за климатичните промени и свързаните с тях ледникови епохи са разгледани детайлно в монографията на Джон и Катерине Имбри (Imbrie) [37], която е основния литературен и библиографски източник. За проблемите около периодичностите в слънчевата активност като основен източник е използван [38]. Изложението в тази част засяга само някои от най-важните 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.

4.1. 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, отлагания на морени, 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.

Три от параметрите на земната орбита 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, Фиг. 4.1.

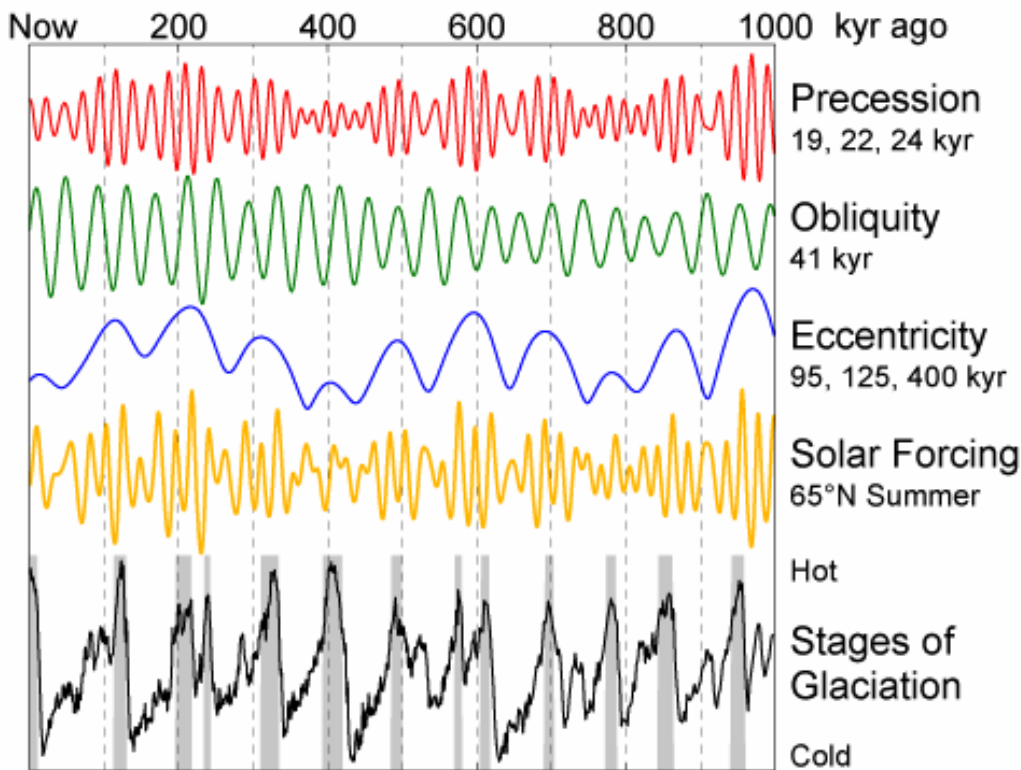
4.1. Елементи на астрономичната теория на климата.



Фиг. 4.1. 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 $23^\circ 27'$) със среден период около 41 ka. Води до промени в сезонността; С. Изменение на ексцентрицитата e 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 минималните и максималните стойности на вариациите при различните автори често се различават, 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. 4.2., са повтаряни многократно като постоянно са подобрявани изчислителните процедури 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 (Berger), 1976-1988. 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. Прецизен анализ за валидността на данните от редовете проведен от Берже и Лутр (Loutre) през 1991 година потвърди тези опасения.

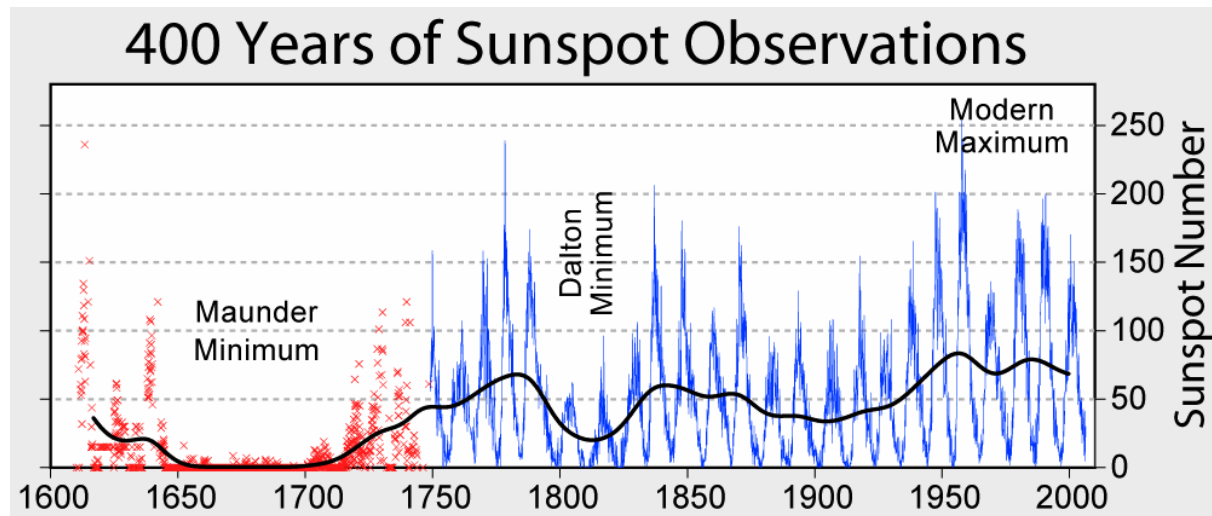
Нови изчисления на последните автори, по нова методика, които са валидни за последните 5 Ма, се предоставят свободно при поискване от тях [39].



Фиг. 4.2. 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.

4.2. 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 первооткривател 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. 4.3.



Фиг. 4.3. 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.

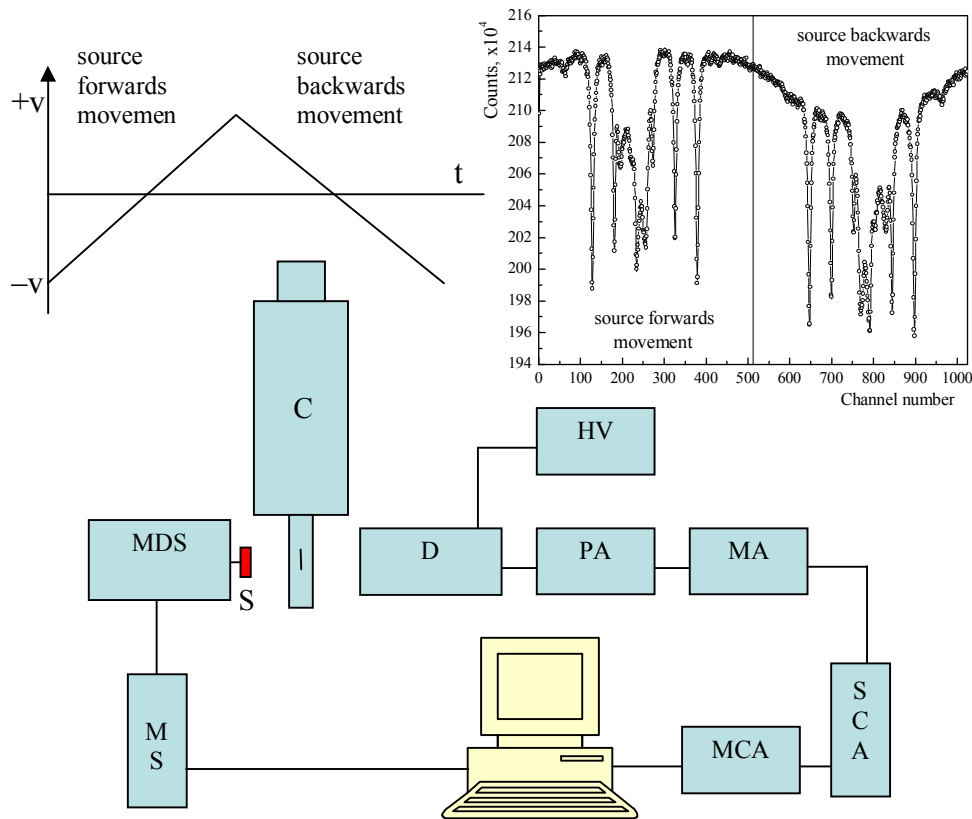
Съществуват и други периодичности в слънчевата активност. С удвоена продължителност от 22 години е цикълът на Хейл (Hale), при който двойките слънчеви петна променят магнитната си полярност. Някои автори говорят за слаба периодичност в слънчевата активност с продължителност 44 години. Период с около 90 годишна периодичност наречен цикъл на Глайсберг (Gleissberg) може да се проследи на Фиг. 4.3. Той силно модулира амплитудата на 11 годишния цикъл. Забелязва се тенденция, че всеки по-дълъг период е с удвоената продължителност на предходния.

Наблюдават се 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 Спърорер (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 $0.3 \div 0.5 \%$ счита се, че те могат да имат забележим климатичен ефект. Тази връзка както и климатичните изменения предизвикани от орбиталните вариации обаче не са общоприети.

5. Експериментални методи.

Основният експериментален метод в настоящата дисертация е Мьосбауеровата спектроскопия и естествено той е обсъден в детайли. Разглежданията започват с цялостната блок-схема на Мьосбауеров спектрометър представена на Фиг. 5.1.

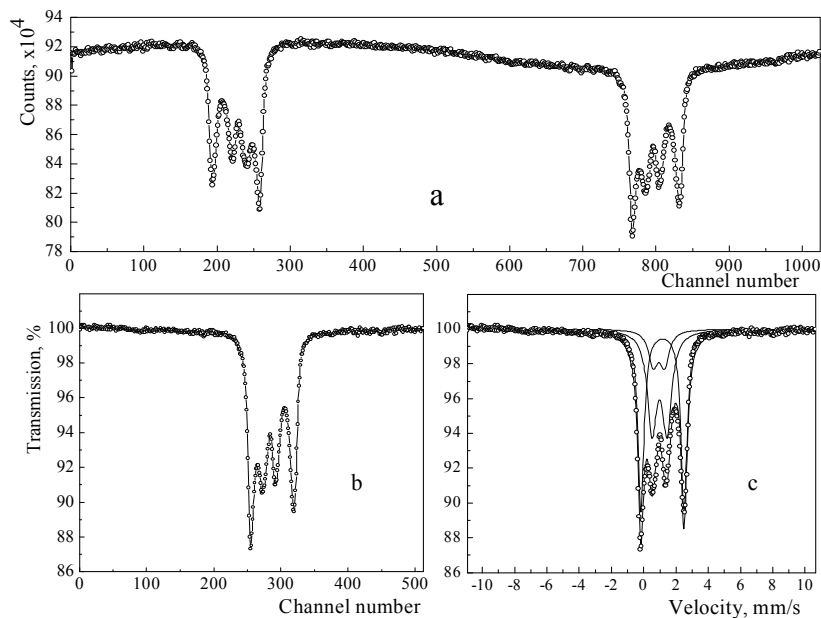


Фиг. 5.1. Цялостна блок-схема на Мьосбауеров спектрометър. MS – Мьосбауеров спектрометър, MDS – Мьосбауерова система за движение на източника, S – източник, C – криостат в който е монтирана изследваната проба, D – детектор, HV – източник на високо напрежение, PA – предусилвател, MA – главен усилвател, SCA – едноканален анализатор с дискриминатор, MCA – многоканален анализатор и компютърна система за натрупване, съхраняване и обработка на данните. Горевляво 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 кейтове от системата NIM или САМАС.

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 $80 \div 150 \mu s$ 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. 5.2. Идейното решение на събирането, съхраняването и обработката на спектралната информация може да бъде осъществено и по други начини.



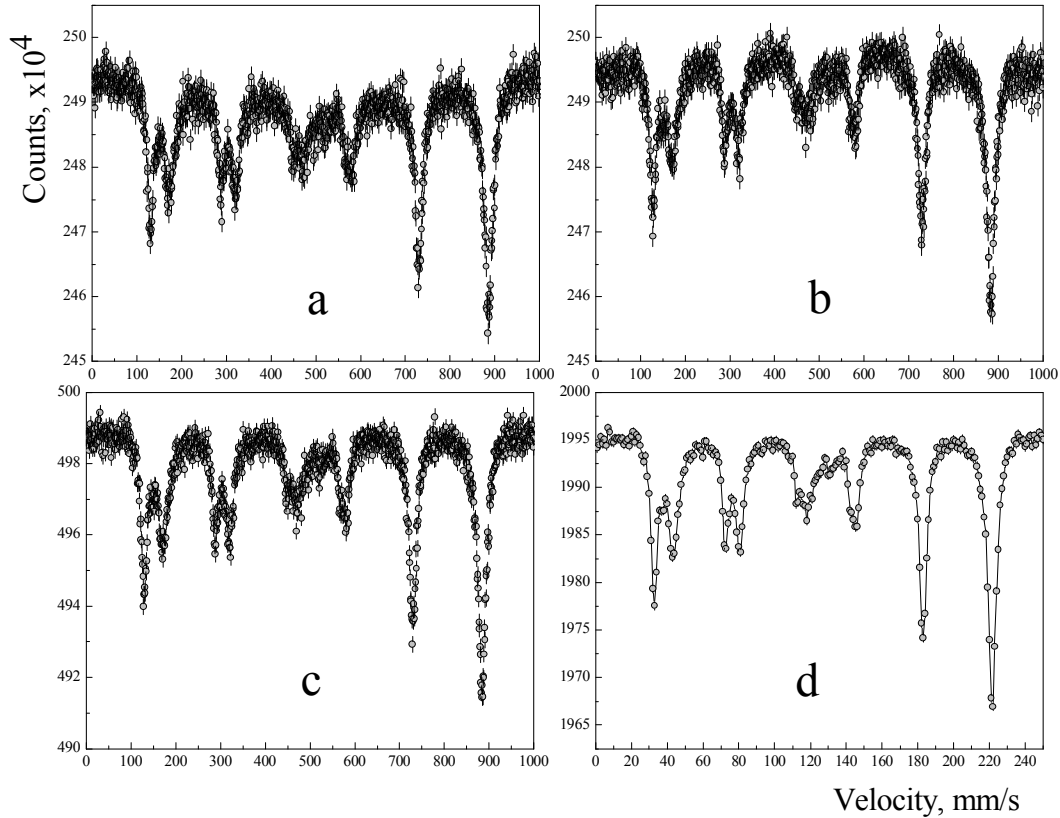
Фиг. 5.2. (а) Мьосбауеров непрегънат спектър. Наблюдава се силно отклонение от линейната форма на фона дължащо се на геометрични ефекти. (б) Прегънат, нормиран и необработен Мьосбауеров спектър. Практически напълно се компенсира нелинейността на фона. (с) Мьосбауеровият спектър е обработен с програмата VINDA и представен като суперпозиция от три квадруполни дублета.

По представеният на Фиг. 5.2. 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. 5.3. 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.

В експерименталната част последователно в детайли са обсъдени редица особености свързани не само с Мьосбауеровите спектрометри, но също и с използваните специфични Мьосбауерови източници, детектори за регистриране на гама-квантите от Мьосбауеровия преход, калибровката на спектрометрите по скорости, подготовката на

5. Експериментални методи.

абсорбери (проби) за трансмисионна Мьосбауерова спектроскопия, използваните криостати за нискотемпературни измервания, някои от които са уникални, геометричните условия, при които се провеждат измерванията и компютърните програми използвани за обработка на експерименталните спектри. В края на тази част са обсъдени накратко и другите използвани експериментални методи.



Фиг. 5.3. (а) Мьосбауеров спектър получен при движение на източника в посока с отдалечаване от пробата, 1000 канален, означаван като група 1. (б) 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. 5.2. (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.

6. Експериментални резултати и дискусии.

Оригиналните експериментални резултати и дискусии в дисертацията 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 приложения 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.

6.1. 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-Mn седименти в двете си основни форми, конкреции и кори са открити при първата експедиция 1872–1876 година на изследователския кораб Челинджър (RV Challenger) [40–41]. 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. 6.1.1. са показани някои от изследваните дълбоководни, океански конкреции.



Фиг. 6.1.1. Фотографии на някои от изследваните Fe-Mn конкреции. Най-големите образци имат диаметър до около 10 см. 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 [43, 44] 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. Главната желязосъдържаща компонента се приема дори за

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

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. При тези условия идентификацията на желязната компонента е трудно и както отбелязва Мурад (Murad) [45] необходимо е провеждането на Мьосбауерова спектроскопия при температурата на кипене на течния хелий 4.2 К или дори по-ниска. Всички Мьосбауерови изследвания 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. Важно е да се отбележи присъствието и на Fe²⁺ съдържащи минерали като сидерит, FeCO₃ [46].

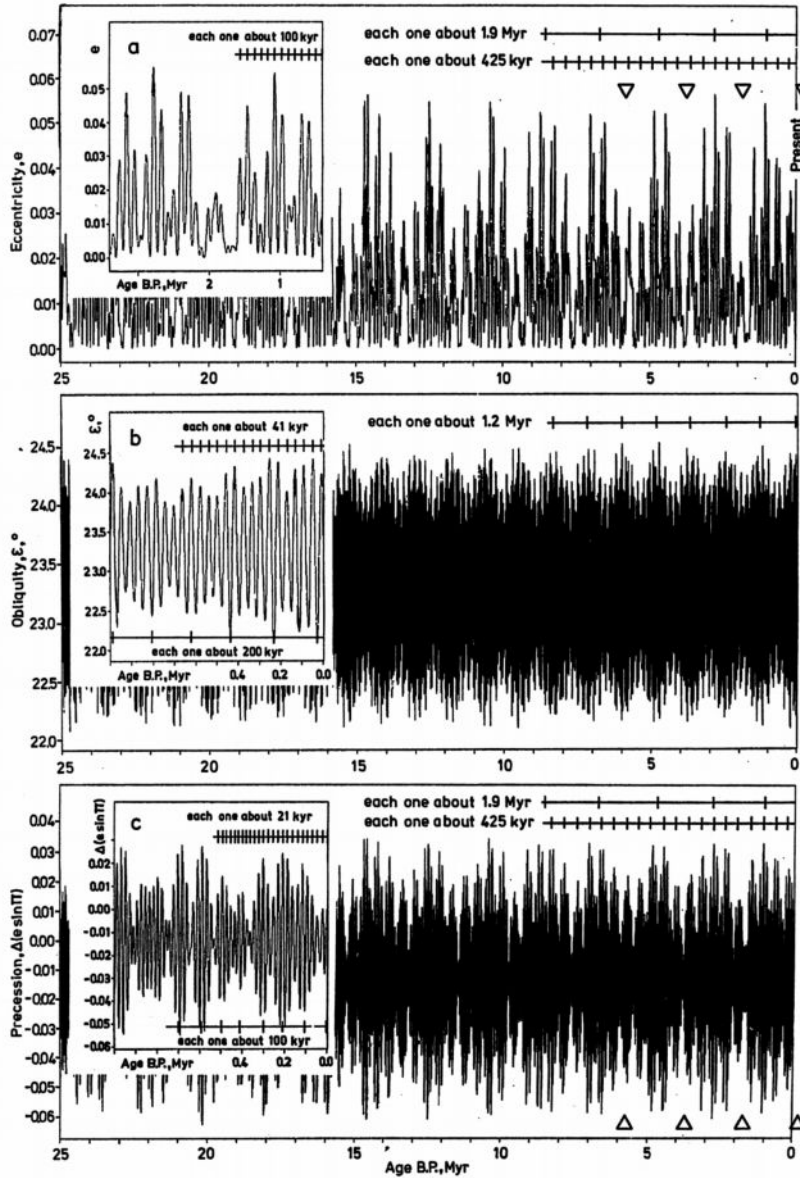
Изследвания с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 К показват, че основната желязосъдържаща компонента трябва да се определи като наподобяваща на ферихидрид, Fe₃HO₈·4H₂O [45]. Както вече обсъдихме на страници 11-12 този минерал е с много лоши кристални свойства, като са известни две форми с две и шест широки дифракционни линии. 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 антиферромагнитни [47]. 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.

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

В хода на изследванията и подготовката за публикуване на работа [46] 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 свързва с квазипериодични глобални климатични промени или отделни геологически събития довели до драматични климатични изменения.

За периоди по-къси от 10⁶ а всички астрономични пресмятания са единодушни, обзор на тези резултати може да бъде намерен в [37]. 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. Първи Шараф и Будникова [48, 49] 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 техните пресмятания в [A1], които действително водят до резултати сходни с резултатите от пресмятанията и на други автори. Всички дискутирани периодичности могат да бъдат проследени на Фиг. 6.1.2., която представя резултатите от повторението на пресмятанията на Шараф и Будникова [48, 49, A1].

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



Фиг. 6.1.2. Данни за вариациите на елементите на земната орбита за последните 15 Ма ВР според [48, 49]. (а) ексцентрицитета e , (б) наклона ε 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 увеличение. Проследени са вариации на елементите на земната орбита с периодичности около 21, 41, 100, 200, 425 ka и 1.2 и 1.9 Ма. Четири епохи характеризирани се с пониски стойности на ексцентрицитета са маркирани на фигурата с триъгълници.

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 намерят 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

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

установено, че старите астрономични пресмятания не са валидни назад в миналото за толкова големи времеви интервали [39].

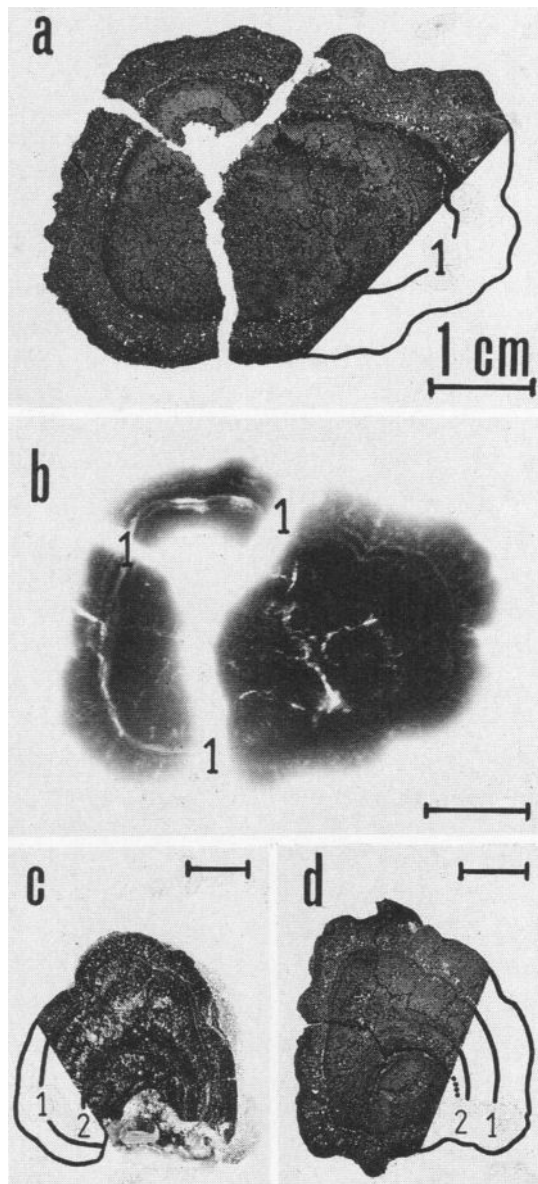
Оказва се че ексцентрицитетът е големия „диригент“ на палеоклиматичните изменения [37]. Детайлното изследване на Хейс (Hays), Имбри (Imbrie) и Шекълтън (Shackleton) и данните публикуваните в [50] недвусмислено потвърждават дотогава емпиричното свързване на настъпващите ледникови епохи с времевите интервали, в които ексцентрицитетът има ниска, близка до нула стойност. Вревата диаграма на ексцентрицитетните изменения от Фиг. 6.1.2. а показва редуването на епохи, в които ексцентрицитетът има високи стойности с епохи в които неговите стойности са няколко пъти по-ниски. Продължителността е около 1.9 Ма. Това особено добре се вижда на Фиг. 6.1.2 а в показания увеличен начален интервал за времето 1.6–2.2 Ма ВР. Ексцентрицитетните 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 [51, 52] 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 микрослоеви, 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.

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. Химическия и минералогичен 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. Всички тези фактори са климатичночувствителни. Наши оптични и рентгенови снимки представени на Фиг. 6.1.3. а и б 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 [42] и не е свързана с палеоклиматичните изменения. На Фиг. 6.1.3 с и d са приведени оптични фотографии на две конкреции от различни океани показващи много подобна морфология и слоеста структура. Голямата 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. 6.1.3. граници 1 и 2 могат да бъдат отнесени към палеоклиматичните 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. Пресметнатата средна скорост на нарастване е около 5 mm/Ма, която е типична за хидрогенетичните конкреции [42]. Това потвърждава нашето предпо-

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

ложение, че границите между слоевете в конкрециевата слоеста структура са отражение на 1.9 Ма палеоклиматичната периодичност.

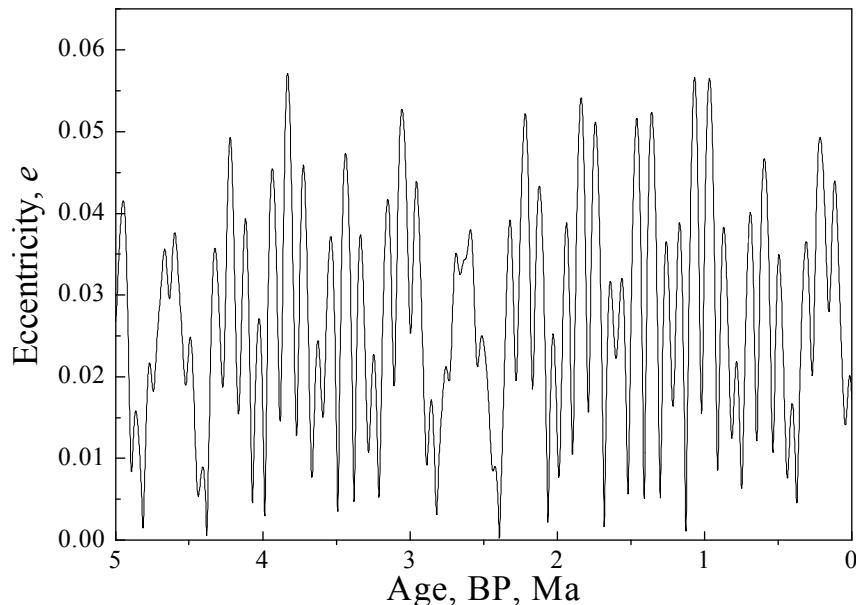


Фиг. 6.1.3. (а) Оптична и (b) рентгенова снимка (позитиви) получени от тънък срез на конкреция от Индийския океан, района на Централната равнина, (с) полиран срез на конкреция от Тихия океан, района Кларион-Клипертон, (d) тънък срез на конкреция от Индийския океан, района на Централната равнина. Две резки граници между слоеве в структурата на конкрециите са маркирани с 1 и 2.

За нещастие старите астрономични пресмятания са валидни само за последните 1.5 Ма. Както отбелязахме вече прецизен анализ за валидността на данните от редовете проведен от Берже и Лутр [39] през 1991 година потвърди тези опасения. Причините за 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

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

грешките при по-големите възрасти отклоненията да са много големи. Стига се до там, че където трябва да има минимума 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 [39]. По тяхно мнение те са валидни за последните 5 Ма.



Фиг. 6.1.4. Данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита според последните пресмятания по нова методика на Берже и Лутр [39]. Счита се, че данните са валидни за интервал от 5 Ма BP.

Ако се сравнят резултатите от Фиг. 6.1.2. а и Фиг. 6.1.4. 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 ka напълно изчезва, остава само периодичността 425 ka, 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. Тази хипотетична връзка е по-прецизно проверена в [A6].

След като нашата работа [A1] беше изпратена за печат в *Naturwissenschaften* ние получихме авторско копие от публикацията на Хейн (Hein) и съавтори [53]. 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 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 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

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

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.

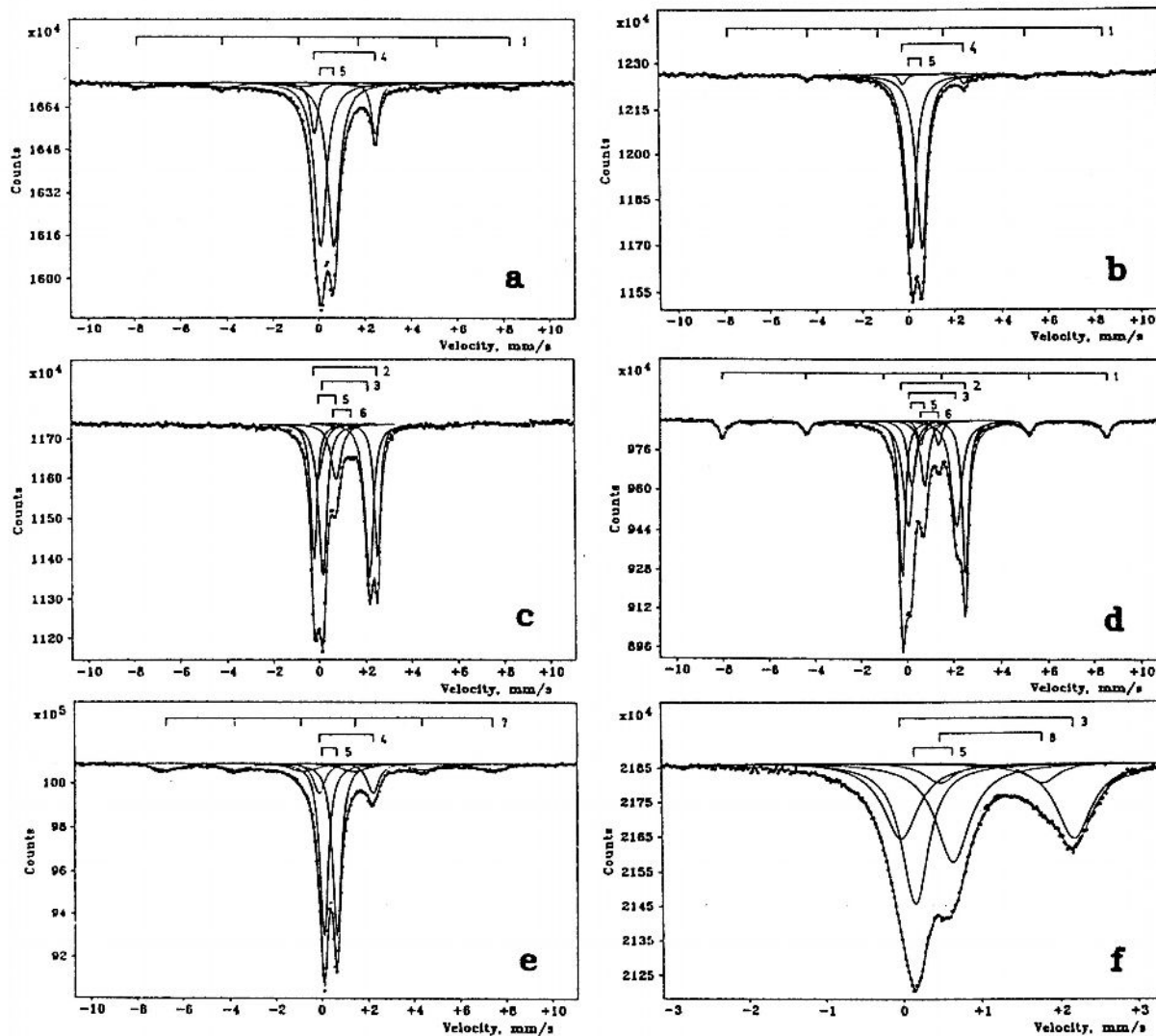
6.1.2. Мъосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

В работа [A2] са проведени някои Мъосбауерови изследвания с цел получаване на нова палеоклиматична информация основно свързана с условията за формиране и скоростите на нарастване на седиментите. 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 Мъосбауерова спектроскопия да бъде изследвано разпределението на желязо съдържащите 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. 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. За да се изследват само желязо съдържащите минерали в силикатната компонента на основния скален материал, базалтови проби бяха химически обработени първо със смес от $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1:1) и след това с $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (1:1).

На Фиг. 6.1.5. са представени Мъосбауерови 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 Мъосбауерови параметри са обобщени в Таблица 6.1.1. На Фиг. 6.1.5. 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 конкрециевни проби от същия регион в [46]. Би могло да се направи заключението, че карбонатните и глинестите седименти се явяват задължителна структурна компонента изграждаща Fe-Mn конкреции. На Фиг. 6.1.5. c и d са представени Мъосбауерови спектри получени от скален материал габро и долерит. Тук се идентифицират квадруполните дублети M1 и M2 типични за минералите пироксен и оливин, минерала илменит FeTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ както и различни Fe^{3+} -съдържащи минерални компоненти. Експерименталните ширини на линиите са около 0.3 mm/s, които са типични за едрокристални и добре кристализирани скални материали. Най-широко разпространените скални материали са базалтовите субстрати, които обикновено са много стари, не твърди, изветрели материали чиито рентгено-дифракционни изследвания показват финодисперска структура и също голяма по количество рентгеноаморфна част. Типичен Мъосбауеров спектър е представен на Фиг. 6.1.5. e. Ширините на линиите на квадруполния дублет 4 на базалтовия материал са големи 0.6 mm/s, което е указание за нееквивалентно обкръжение на желязните атоми в M1 и M2 позициите на пироксена или за смес от лошо кристален пироксен и оливин.

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



Фиг. 6.1.5. Мьосбауерови спектри на дънни седименти от Тихия океан, района Клариян-Клипертон. Всички спектри са получени при стайна температура. (a) светли глинести седименти; (b) тъмни глинести седименти; (c) габро; (d) долерит; (e) базалт; (f) само желязо съдържащата силикатна компонента извлечена от базалтовите проби.

Няколко пулверизирани базалтови проби бяха обработени по химически път, така че желязните оксиди и хидрооксиди да бъдат напълно отстранени. На Фиг. 6.1.5 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 и изследвана в [46]. В конкрециите допълнително със значителен интензитет се наблюдава и M1 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. 6.1.5. c и d.

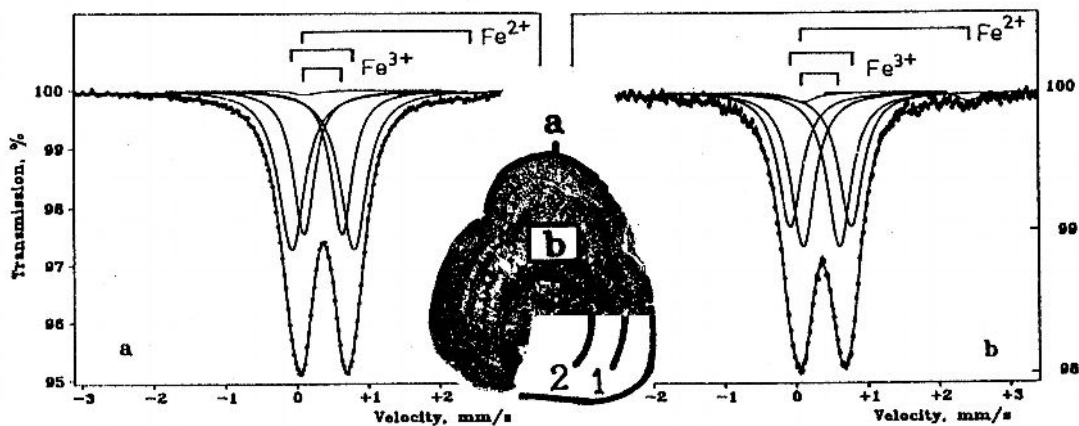
6.1.2. Мьосбауерови изследвания на условията за нарастване на Fe-Mn конкреции като нови палеоклиматични индикатори [A2].

Таблица 6.1.1. Стойности на Мьосбауеровите параметри на субспектрите от 1 до 8 маркирани на Фиг. 6.1.5.

Parameter → Subspectra ↓	IS [mm/s]	QS [mm/s]	H _{eff} [kOe]	Remarks
1	0.358(3)	-0.138(5)	514(1)	α-Fe ₃ O ₃
2	1.137(2)	2.725(2)	–	Пироксен M1, Оливин
3	1.116(2)	2.060(2)	–	Пироксен M2
4	1.058(3)	2.304(6)	–	M1+M2, 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, 10⁴ Oe = 1 T.

На Фиг. 6.1.6. 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 брой дублети към експерименталния спектър [45]. Подобни обработки ще бъдат представени при други проби.



Фиг. 6.1.6. Мьосбауерови спектри на желязо съдържащите минерални компоненти в Fe-Mn конкреции. Спектрите са получени при стайна температура. Местата от които са взети пробите : (a) 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.

Квадруполните дублети с широки линии са типични за лошо кристалните или рентгеноаморфни FeOOH·xH₂O и подобните на ферихидрит фази. За по-прецизното

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

идентифициране на желязо съдържащите компоненти са необходими нискотемпературни измервания при 4.2 K, 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 желязни минерали с δ -MnO₂, като смесването може да е и на молекулярно ниво.

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. 6.1.6. а дава ефект $\varepsilon = 5\%$ докато от вътрешния слой, Фиг. 6.1.6. б, той е само $\varepsilon = 2\%$. Може да се направи заключението, че концентрацията на желязо съдържащите 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 (CaCO₃, FeCO₃) и рудната компонента може силно да варира в слоевете, а вероятната причина за това може да са палеоклиматичните промени.

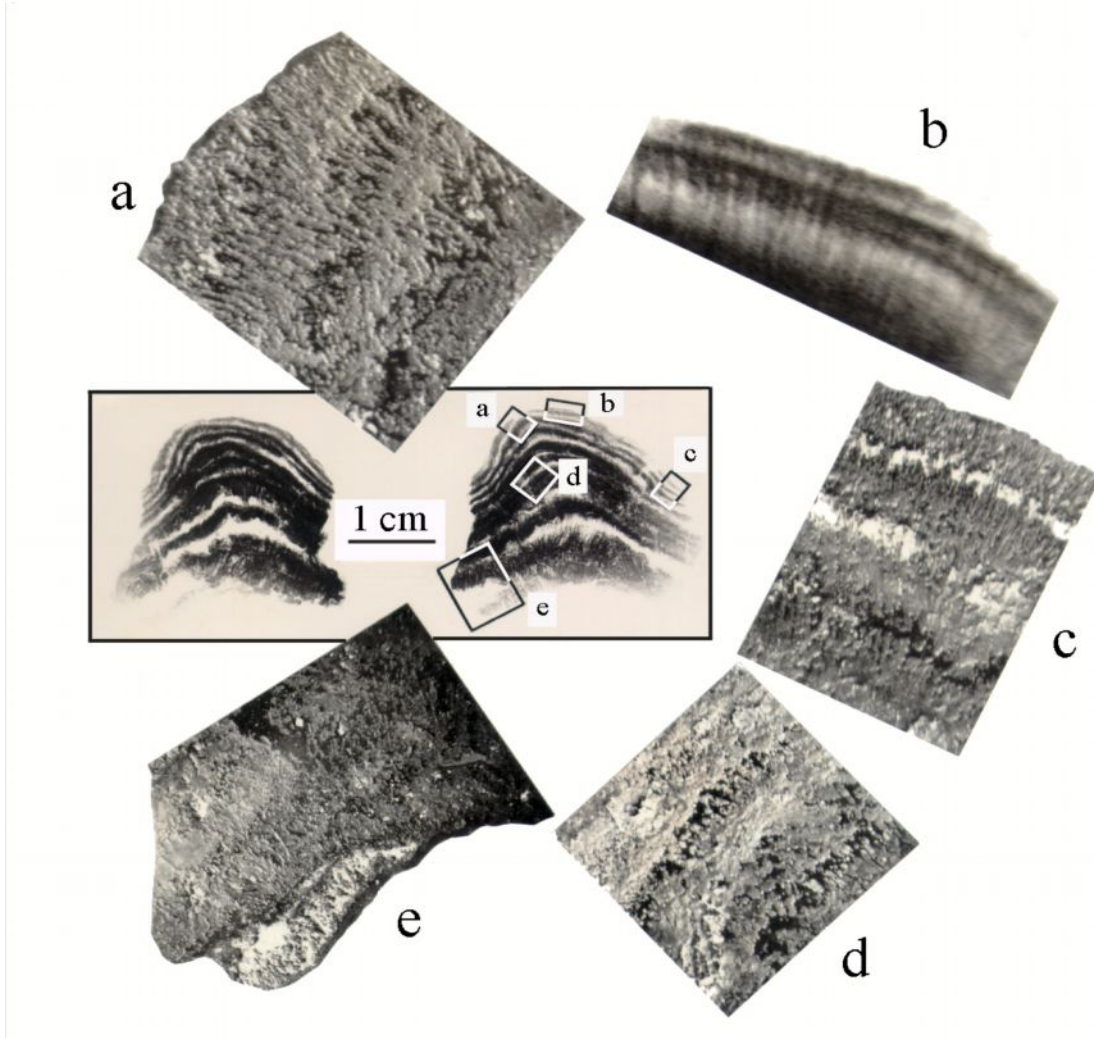
Изследването на скалния материал и проби от Fe-Mn конкреции от един и същ регион налагат заключението, че силикатната компонента в конкрециите е преотложен силикатен материал продукт от изветрянето на подводни скали от региона където се формират самите конкреции. Концентрацията на силикати, карбонати и желязно манганови съединения в различните слоеве се различава много силно. Ние сме на мнение, че процесите на подводно изветряне, биопроодуктивността 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 ka, 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 желязо съдържащи съединения във външния слой. По време на ледниковите епохи доминантни са подводните нискотемпературни процеси на изветряне (халмиролиза) и по-високата биопроодуктивност на океана. Това определя по-високата концентрация на силикати и карбонати във вътрешния слой, в който ние измерваме по-малки концентрации на желязни оксиди и хидрооксиди. Така концентрацията, вида и кристалността на отложените минерални компоненти всъщност представлява един запис на дълго-периодичните климатични изменения в миналото. Тези изменения могат да се изследват с Мьосбауерова спектроскопия при анализ с едномилметров стъпка или по-малка на Fe-Mn конкреции и кори.

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

В работа [A4] са описани изследванията на две слоести хидротермални проби съставени практически от чист манганов диоксид. Търсени са връзки от регионален или по-глобален тип между тяхната слоеста структура и измененията настъпвали в околната среда. Тези 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

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

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 структура от редуващи се много плътни, металоподобни и порьозни слоеве [54]. Резултатите от морфологичното изследване са представени на Фиг. 6.1.7.



Фиг. 6.1.7. 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). Срезове 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 първия 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 фотографии на плътните слоеве

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

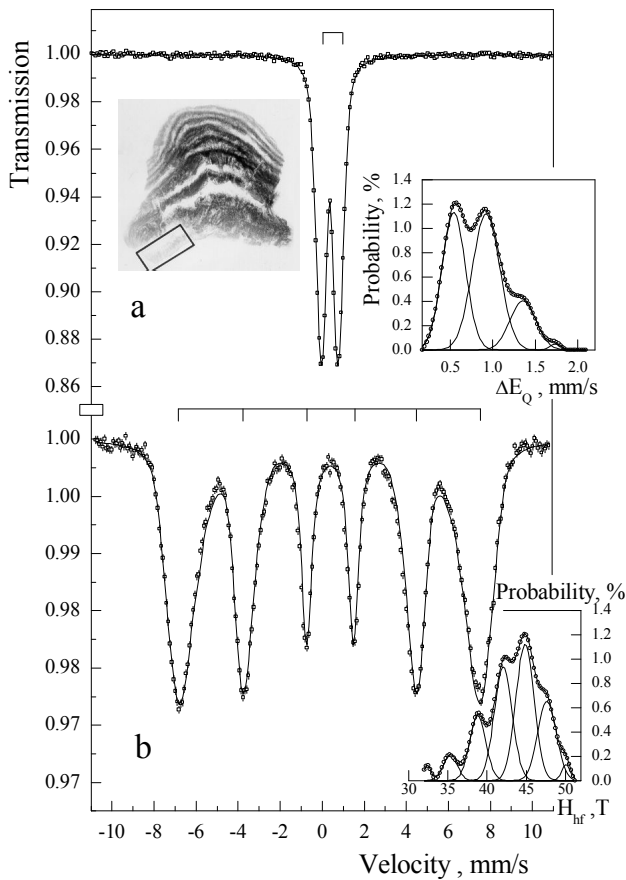
изглеждат като субметални плътни слоеве. Въпреки че на рентгеновата топографска снимка слой е плътен, на самата повърхност оптичната фотография позволява да се наблюдават поръзни и нехомогенни области. (e) оптична фотография на последния слой от манганов оксид, преходен слой със смесена структура и богатия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

Наблюдаваната слоеста структура е практически еднаква, включва осем слоя и е характерна за целия обем на пробата. Рентгенодифракционното изследване позволява идентифицирането на три основни манганови минерала: δ - MnO_2 (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.

Рентгенофлуоресцентни спектри показват, че всички плътни слоеве съдържат практически чист MnO_2 с примеси от микроелементите Mg, K, Si, Cl, и Ca. В поръзният слой концентрацията на Si е съизмерима с тази на Mn. 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. Поръзните слоеве 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 поръзните слоеве. Присъствието и на влакнест тодорокит само в поръзните слоеве е допълнително доказателство за различни условия на формиране на слоевете.

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 хидрооксиди. Неговият Мьосбауеров спектър получен при 77 K е квадруполен дублет с широки линии типичен за железните хидрооксиди и суперпарамагнитни системи от желязо съдържащи частици с нанометрични размери, Фиг. 6.1.8. При 4.2 K Мьосбауеровият спектър е магнитен земанов секстет с широки и асиметрични линии, което затруднява неговата интерпретация. Вероятно има три съединения, с които може да се обясни наблюдавания спектър. Оранжево оцветения лепидокрокит, γ - $FeOOH$, е често срещан в природата минерал. 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. Друго съединение, което е възможно да присъства е ферихидрита. Минерал с лоша кристална структура, рентгеноаморфен, финодисперсен железен хидрооксид.

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



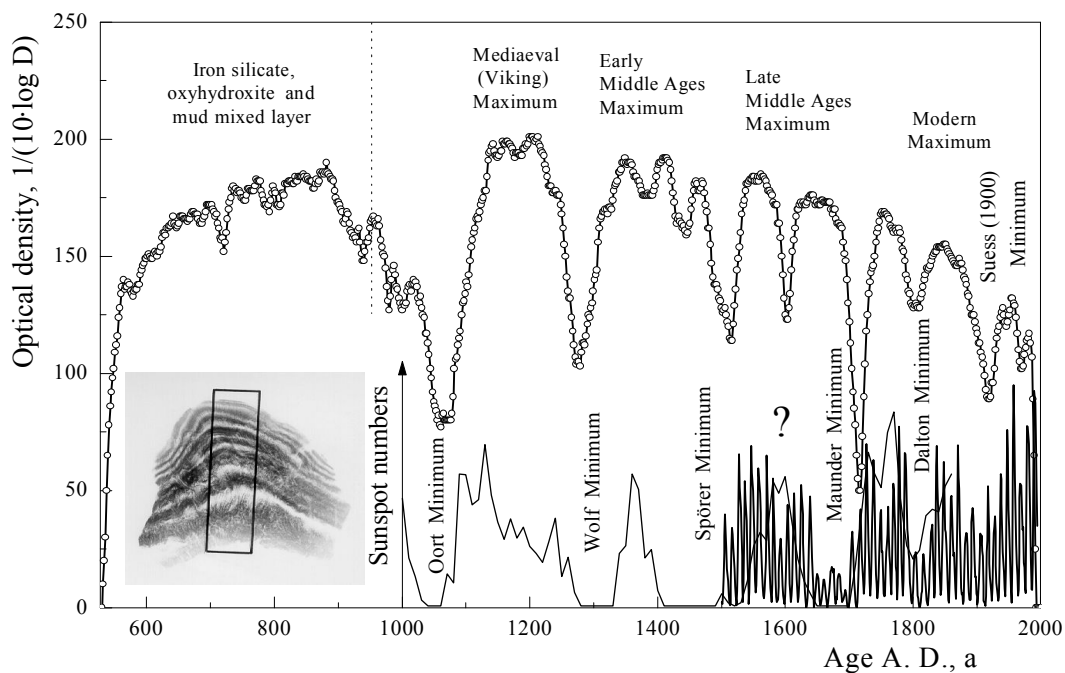
Фиг. 6.1.8. Мьосбауерови спектри получени от богатия на желязо жълт до оранжев слой маркиран на фотографията с правоъгълник. (а) при 77 К. Допълнително е представено разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър квадруполно разцепване ΔE_Q . (b) при 4.2 К спектърът е земанов секстет с широки и асиметрични линии. Допълнително е представено разпределението по стойности на свръхфиния Мьосбауеров параметър индукция на вътрешнокристалното поле H_{hf} .

На Фиг. 6.1.9. са представени резултатите от денситометричното сканиране на негатива получено с много малка стъпка (30 μm) и сравнително дълъг процеп (6 mm). Корелацията на Co концентрация със скоростта на нарастване е използвана от Хейн (Hein) [54] като метод за определяне на възрастта на мангановооксидната кора. Като резултат от това датиране е установено, 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.

В долната част на Фиг. 6.1.9. с тънка непрекъсната линия е представен най-дългия ред известен като ред на Шове (Shove) [55] на броя на слънчевите петна, който 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, свързан със смяна на магнитната полярност (закон на Хейл) за полярността на двойките слънчеви петна не може да бъде добре проследен. Периодът на Глайсберг с продължителност около 100 години, който възниква след 1700 година, се наблюдава много добре. Той модулира

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

амплитудата на 11 годишния цикъл. Между 1650 и 1715 година се наблюдава времеви интервал с необичайно ниска слънчева активност известен под името Маундеров минимум [56]. От Стувър (Stuiver) и Куай (Quay) [57] 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. 6.1.9 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, Волф, Шпърер, 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.



Фиг. 6.1.9. Резултати от денситометричното сканиране на негатива от рентгено-топографското 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 [55] като най-дългата известна серия от данни характеризираща слънчевата активност. Дебелата непрекъсната линия представя реконструкцията на слънчевата активност между 1000 и 1900 AD [57]. Тя е получена при изследването на измененията в концентрацията на ^{14}C 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.

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

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. Вариациите на интензитета на слънчевия вятър корелират с вариациите на интензитета на слънчевото греене [38]. По наше мнение с тях може да се обясни наблюдаваната връзка между слоестата структура на хидротермалните манганово 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. 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 изследвания на добре датирани стратиграфски манганови оксидни депозити с хидротермален произход.

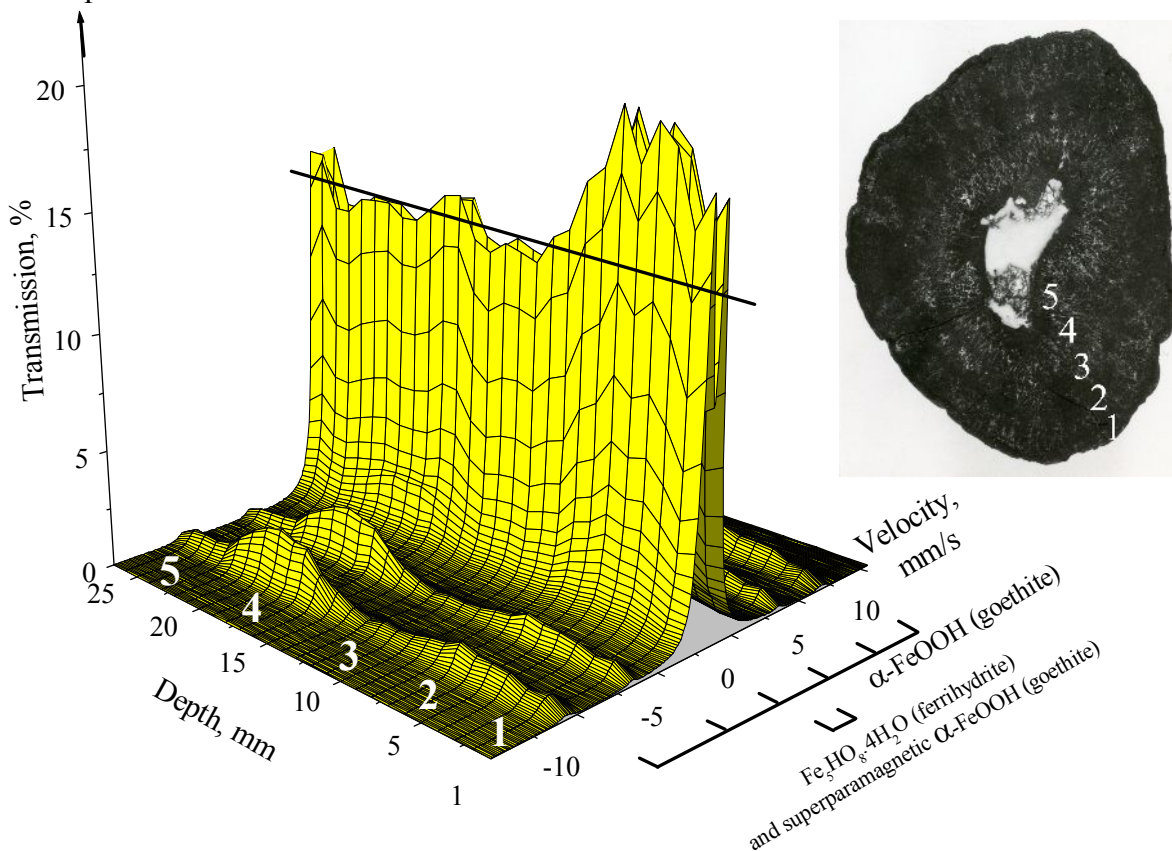
6.1.4. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [A6].

Втората голяма група включва диагенетичните Fe-Mn конкреции, които нарастват бързо със скорост до 50 mm/Ма. 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 Плейстоцена [37]. Тези полеоклиматични записи имат много висока разделителна способност по време. В тях са наблюдавани и потвърдени всички по-къси климатични периодичности. 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 обаче остават две много дълги периодичности, първата свързана с ексцентрицитета на земната орбита e и продължителност от около 1.9 Ма и втора свързана с наклона на земната ос ε 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 [A1] 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. Сега е общоприето, че скоростите на нарастване на хидрогенетичните желязно манганови конкреции и кори е много ниска: 2–3 mm/Ма за Индийския океан и вероятно 5–10 mm/Ма за Тихия океан [42, 51].

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

В нашата работа [A6] желязо съдържащите минерали в дълбоководните Fe-Mn седименти (конкреции и кори) бяха изследвани с Мьосбауерова спектроскопия при ниски температури 77, 4.2 и 0.3 K. 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.



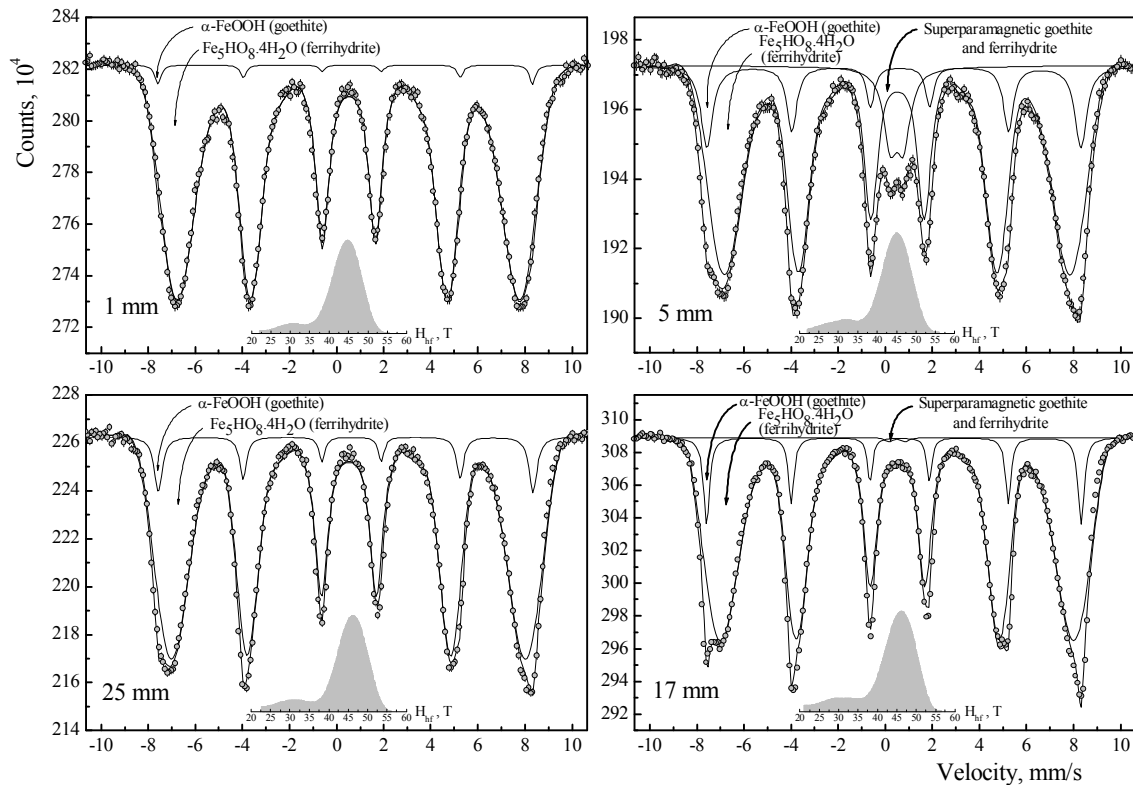
Фиг. 6.1.10. Двадесет и седем Мьосбауерови спектъра получени при температура 77 K и стъпка от 1 mm, като дълбочината се измерва от повърхността на Fe-Mn конкреция към нейното ядро. Главните идентифицирани желязосъдържащи компоненти са α -FeOOH (гьотит) and $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ферихидрит), разпределени в пет слоя. Оптична фотография показваща структурата на изследваната конкреция.

Минераложкият състав на желязно мангановите седименти както вече отбелязахме е доста сложен. Основните минерали са δ - MnO_2 (вернадит) and $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ферихидрит). Често присъства и α -FeOOH (гьотит), както и други минерали като кварц, плагиоклас, карбонатни флоурапатити, калцит и аморфни силикати. В [A6] ние изследвахме и характеризирахме желязо съдържащите компоненти в Fe-Mn седименти с Мьосбауерова спектроскопия при ниски и свръх ниски температури. Мьосбауеровите параметри и

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

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. 6.1.10. Минералът гьотит притежава дефектна кристална структура. Мьосбауеровият спектър при 77 K 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.

Интензитета на гьотитовия секстет от Фиг. 6.1.10. 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 частично е в суперпарамагнитно състояние и Мьосбауеровия му спектър е квадруполен дублет, който по параметри практически съвпада с този на ферихидрита. Очакваният интензитет на ферихидритния дублет на Фиг. 6.1.10. е показан с хоризонтална линия. Може да се направи заключението, че диаметърът на значителна част от гьотитовите частици в слой 2, проявяващи суперпарамагнитни свойства е < 8 nm [36].



Фиг. 6.1.11. Мьосбауерови спектри на проби от Fe-Mn конкреция показана на Фиг. 6.1.10. Указана е дълбочината от повърхността в милиметри. Всички спектри са получени при 4.2 K и позволяват както качествено така и количествено определяне на желязо съдържащите минерали.

За да подкрепим това обяснение с факти, избрани проби от слоевете в конкрецията бяха измерени още веднъж при 4.2 K. При температурата на кипене на течния хелий, Фиг.

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

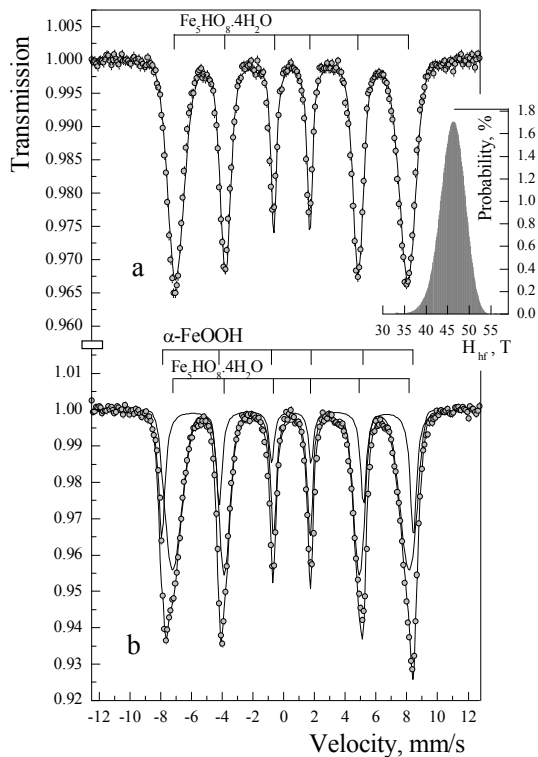
6.1.11. ферихидритният спектър е магнитно разцепен зеemanов секстет (блокираща температура < 20 K) с широки и асиметрични линии. Мьосбауеровият спектър беше обработен с разпределение по стойности на свръхфиното магнитно поле в размера на ядрото. Получените разпределения също са показани на Фиг. 6.1.11. 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 $H_{hf} = 44.6(1)$ T. Разпределението е с ширина около 9 T, 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 $H_{hf} = 49.0(1)$ T. 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.

При температури ≤ 4.2 K вероятностите за безоткатно поглъщане (фактор на Лемб-Мьосбауер) за всички желязо съдържащи съединения се повишават до $f_{LM} > 0.9$ така площите на отделните субспектри стават пропорционални на концентрацията на съответните минерали. Концентрациите на гьотит в двете форми, добре кристализирал и суперпарамагнитен са по-високи в слоеве 4 и 2, Фиг. 6.1.11, 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 [36]. При съпоставяне с астрономичните данни ще се окаже, че слой 4 е около 1.2 Ma години по-възрастен от слой 2. С известна доза спекулация може да се твърди, че вероятни диагенетични промени в него са довели да 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 желязно манганови минерализации са били вече обект на много изследвания с Мьосбауерова спектроскопия [36, 45, 57, 58]. Както вече споменахме в своята работа [45] Мурад отбелязва, че добро характеризиране на лошокристални минерали от различен тип с Мьосбауерова спектроскопия е възможно само ако измерванията се провеждат при 4.2 K или при по-ниски температури. Панкурст (Pankhurst) и Полард (Pollard) при изследване с Мьосбауерова спектроскопия при 4.2 K прибавят и до прилагане на външно магнитно поле с индукция до 9 T за да определят магнитните свойства на фазата с две дифракционни линии като феримагнитна, а свойствата на фазата с шест дифракционни линии като антиферромагнитна [58]. 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 K са характеризирани като съдържащи чист ферихидрит и смес от гьотит и ферихидрит бяха измерени още един път при 0.3 K, Фиг. 6.1.12. 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 $H_{hf} = 46.3(1)$ T. Разпределението от Фиг. 6.1.12. а е с ширина около 6.7 T. Мьосбауеровите параметри на гьотита са: $IS = 0.50(1)$ mm/s, $\Delta E_Q = -0.22(1)$ mm/s и $H_{hf} = 49.6(1)$ T.

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



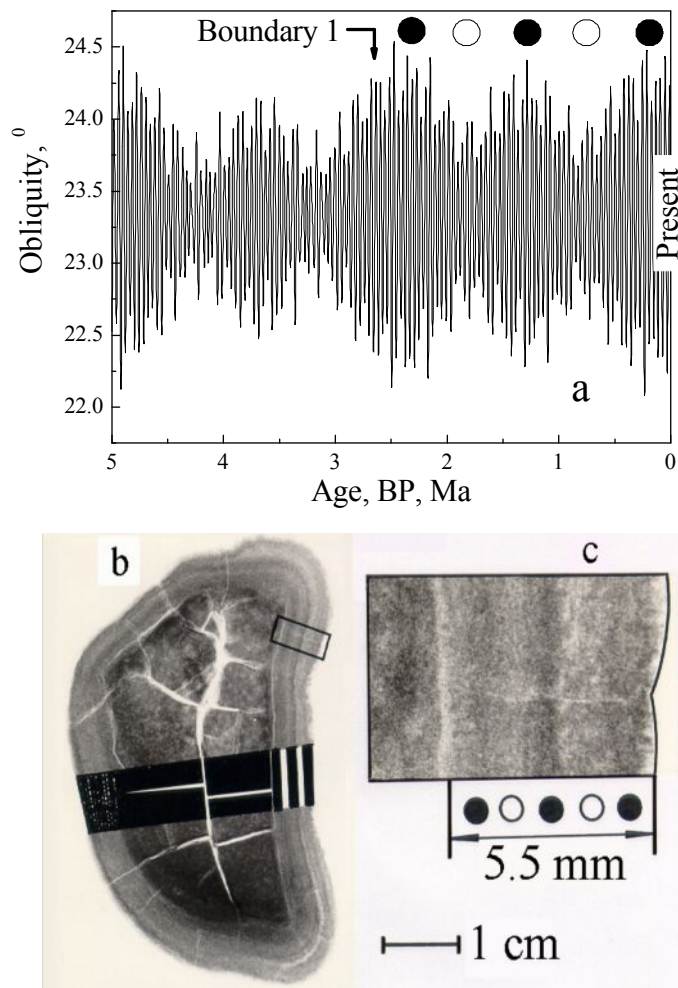
Фиг. 6.1.12. Мьосбауерови спектри на двата основни слоя на дълбоководните Fe-Mn конкреции получени при 0.3 К. (a) слой съдържащ само ферихидрит и (b) слой съдържащ смес от ферихидрит и гьотит. Приведено е и разпределението на свръхфиното магнитно поле по стойности получено при обработката на ферихидритния 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 континентална 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 [37]. 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 ралеоокеанската циркулация. В крайна сметка промените рефлектират и в условията на формиране и нарастване на Fe-Mn дълбоководни седименти [46, 51, 53, A1]. Присъствието на желязо съдържащи минерали в дълбоководните седименти налага Мьосбауеровата спектроскопия 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. 6.1.10. бъдат отнесени към 2.5 периода на наклона на земната ос всеки по 1.2 Ma 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)

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

mm/Ма. Тази оценка на скоростта на формиране е типична за хидрогенетични конкреции от различни райони на Тихия океан.



Фиг. 6.1.13. (а) Данни за вариациите на наклона на земната ос според Берже и Лутр [39] валидни за последните 5 Ма ВР; (b) Рентгенов топографски образ (позитив) на дебелина около 3 mm срез на конкреция от Индийския океан. Маркирани са пет тънки слоя чието формиране е започнало вероятно след границата 1; (c) Избрана част показваща тези пет слоя при по-голямо увеличение. По-студените и по-топлите интервали са маркирани съответно с бели и черни кръгове.

Границите между слоевете в слоестата структура на Fe-Mn конкреции трябва да се свържат с астрономичните данни на Берже и Лутр [39], които са единствените валидни за по-дълъг (до 5 Ма ВР) времеви интервал. На Фиг. 6.1.13. 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 [37] времеви интервали, в които наклона на земната ос осцилира с по-високи амплитуди трябва да се

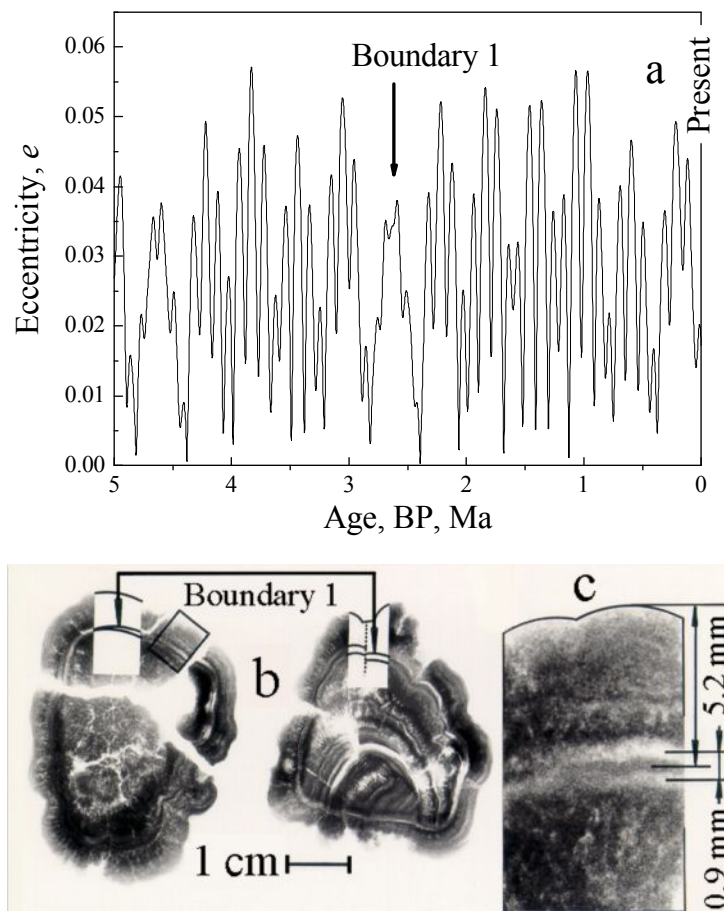
6.1.4. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [A6].

разглеждат като по-топли от интервалите, в които осцилациите са с по-малка амплитуда. Конкрецията от Фиг. 6.1.13. 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 може би е причината за формирането на пет подслоя с приблизително равни дебелини в повърхностния слой на конкрецията, Фиг. 6.1.13. b и c. 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. 6.1.13. b има вътрешна структура съставена от пет подслоя, а в горната лява част подслоеве 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 [59].

На Фиг. 6.1.14. а са представени данните за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита. Приблизително на всеки 100 ka ексцентрицитета взема стойност около нулата и както това вече е надеждно доказано при изследване на дънни карбонатни седименти и вариациите на изотопното отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ през късния Преистоцен са настъпвали ледникови епохи с формирането на огромни ледени щитове в северното полукуълбо [37, 50]. 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 Ма ВР (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 Ма ВР, когато ексцентрицитета на земната орбита отново взема 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 ka 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 [A1] 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 поръозна структура, с висока концентрация на биогенни карбонати и ниска концентрация на Fe-Mn минерализация.

6.1.4. Върху възможността дълбоководни, хидрогенетични Fe-Mn депозити да бъдат използвани като индикатори на глобални палеоклиматични промени [А6].



Фиг. 6.1.14. (а) Данни за вариациите на ексцентрицитета на земната орбита според Берже и Лутр [39] 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 подслое не винаги са паралелни един на друг; (c) Избрана част показваща границата 1 при по-голямо увеличение.

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. 6.1.14. 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 ексцентрицитета е имал минимални стойности около

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

нулата. Според астрономичните данни от Фиг. 6.1.14. а времеви 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/Ма, която е типична за конкреции от Индийския океан и практически е същата както определената за конкрецията от Фиг. 6.1.13. б и с. За сравнение в тринадесет датирани по метода ¹⁰Be проби от конкреции са определени скорости на формиране между 1.5 and 3.5 mm/Ма [51]. Границата 1 лежи 5.2 mm под повърхността на конкрецията, Фиг. 6.1.14. с. Би могло да се пресметне, че топлият климатичен интервал е на възраст около 2.6(1) Ма, която е в много добро съответствие с определената от астрономичните данни възраст от 2.65 Ма BP.

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 [50]. 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), в които 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 по-топъл и по-студен климат [60]. 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.

Изследването на други климатични индикатори като дълбокоокеанските, дънни карбонатни седименти показва, че спектралните разпределения извлечени от числените 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 полукуълбо 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) [61]. 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

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

Индийския океан, експедицията OSIRIS I, след като желязно мангановата минерализация е била разтворена с разредени киселини [62].

Проведени бяха и Мьосбауерови изследвания при 4.2 К на проби от слоестата структура наблюдавана в желязно манганови кори. Индексиранияте желязо съдържащи 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 по-важни са 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.

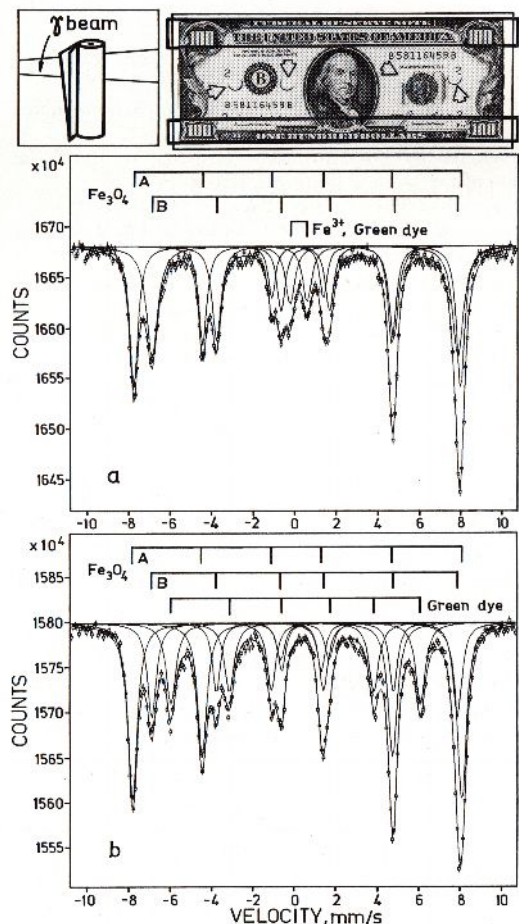
6.2. Мьосбауерови изследвания на желязо съдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [A3, A5, A7].

През 1991 година от Русанов и съавтори [63] 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) [64] и популярната статия на Макай (Maskay) [65], които обсъждат въпроса, защо долларите банкноти се привличат от силни постоянни магнити. В тази първа работа [63] е показано, че двата основни пигмента, черен и зелен са желязо съдържащи съединения и че хартията използвана за отпечатването на истински банкноти не съдържа желязо.

Преди да пристъпим към детайлен анализ на пигментите искаме да отбележим, че железни оксиди, хидрооксиди и съединения широко се използват като пигменти в индустрията [36]. 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 желязо съдържащи пигменти използвани в изящните изкуства [66]. В монографията [21] 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. Мастила и бои интензивно са изследвани с ръонтгенофлуоресцентен анализ. Достатъчно е да споменем работата на Куско (Kusko) и съавтори [67], в която е изследвана оригинална Библия отпечатана от Гутенберг (Gutenberg), и работата на Франкел (Frankel) и съавтори [68], 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).

По-задълбочено свойствата на пигменти използвани при отпечатването на важни парични единици са изследвани в [69]. Обект на изследването са истински 1, 5, и 100 USD и 10, 20, 50 и 100 (стар и нов купюр) DM банкноти. С помощта на банковите експерти Т. Мадолев и Л. Халачева тогава от Българската външнотърговска банка е станало възможно и изследването на “висококачествени” фалшиви 100 USD банкноти.

6.2. Мьосбауерови изследвания на желязо съдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [A3, A5, A7].



Фиг. 6.2.1. (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 [69].

Таблица 6.2.1. Обобщени данни за Мьосбауеровите параметри на пигментите от истински и фалшиви 100 USD банкноти. IS – изомерно отместване спрямо източника $^{57}\text{Co}[\text{Pd}]$; ΔE_Q – квадруполно разцепване; Γ_{exp} – експериментална ширина на първата линията на секстета или дублета; H_{eff} – ефективно магнитно поле в размера на желязното ядро; I_B/I_A – отношение на площите на първите линии на A и B секстетите на магнетит, Fe_3O_4 . Неопределеностите за IS, ΔE_Q , и Γ_{exp} са ± 0.01 mm/s, а за H_{eff} ± 1 kOe. Адаптирано от [69].

100 USD проби	Спектър	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Γ_{exp} [mm/s]	H_{eff} [kOe]	I_B/I_A
Фалшиви	Черна боя					
	Fe_3O_4 , A	0.12	0.00	0.46	489	1.08±0.02
	Fe_3O_4 , B	0.49	0.00	0.64	458	
Зелена боя	0.17	0.81	0.52	–		
Истински	Черна боя					
	Fe_3O_4 , A	0.15	0.00	0.52	493	0.54±0.02
	Fe_3O_4 , B	0.50	0.01	0.51	458	
Зелена боя	0.20	-0.28	0.56	375		

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 $\alpha\text{-Fe}$ към табличните стойности за IS трябва да се прибави 0.17 mm/s.

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

6.2. Мъосбауерови изследвания на желязо съдържащи пигменти използвани при отпечатването на истински и фалшиви парични единици [A3, A5, A7].

отпечатани в същата година. На Фиг. 6.2.1. е показан един пример. Банкнотите са подходящо прегънати и навити, както е показано на фигурата. Лъчението от Мъосбауеровия 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 Мъосбауеровия спектър. В него сравнително голяма площ е покрита с боя, но както ще покажат количествените оценки абсолютната концентрация на желязо не е висока. Мъосбауеровите спектри на фалшивата банкнота от Фиг. 6.2.1. а и истинската от Фиг. 6.2.1. б се различават съществено. Измерените Мъосбауерови параметри за истински и фалшиви банкноти са обобщени в Таблица 6.2.1.

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. 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. Спектрите от Фиг. 6.2.1. и Таблица 6.2.1. показват съвършено различни резултати за зеленият пигмент. В истинските банкноти Мъосбауеровия му спектър е секстет, а във фалшивите симетричен квадруполен дублет.

6.2.1. Мъосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [A3].

Обърнахме особено внимание на работата [69], която се явява много важна за провеждането на следващата поредица от измервания. В [69] също са характеризирани двата основни пигмента и е показано, че от единични банкноти може да се получат качествени Мъосбауерови спектри. Проблемът за идентифицирането на фалшификати се оказва много по-сложен. Наистина разликите между Мъосбауеровите 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 Мъосбауерови 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 гравирание 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 [70], което може да бъде причина за наблюдаване на различия в свойствата им, особено когато за тяхното изследване се използва високочувствителен метод като Мъосбауерова спектроскопия.

Основната цел на нашата работа [A3] е с помощта на Мъосбауеровата 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

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

чийто химически състав в изследването [69] 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.

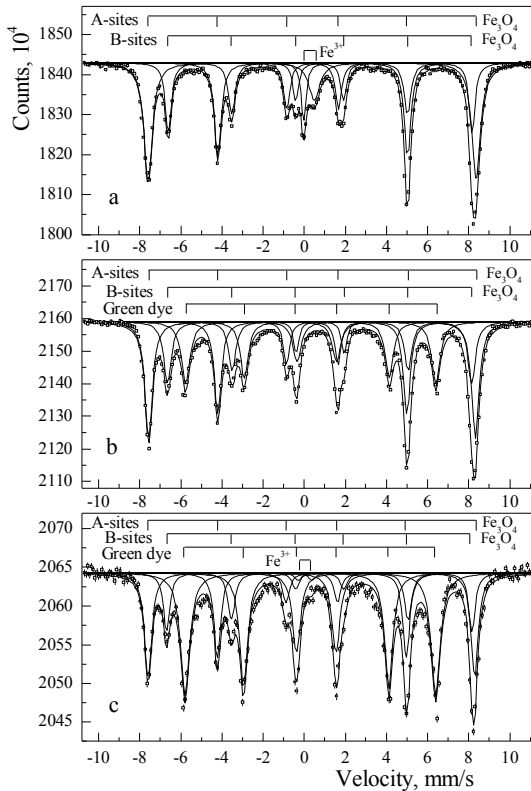
Измерените истински 100 USD банкноти бяха избрани по случаен начин. От голямо количество банкноти от определена емисия бяха подбирани определен брой като единственото изискване беше банкнотите да не са много силно износени или захабени. Беше направено само едно изключение за банкнота, която е емитирана 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 Vulbank 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.

Още първите измервания дадоха изненадващи резултати. На Фиг. 6.2.2. 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 [69]. Външният секстет е сума от Мьосбауеровите спектри на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и спектъра на А позицията в обърнатата шпинелна структура на магнетита. Вътрешният секстет принадлежи на железните йони от В позицията на магнетита, Fe_3O_4 . Възможна е още една интерпретация, просто магнетита е нестехиометричен.

Зеленият пигмент е представен с два субспектъра: зееманов секстет с широки и леко асиметрични линии и симетричен квадруполен дублет на Fe^{3+} -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. 6.2.2. а до субспектъра с най-голям интензитет, Фиг. 6.2.2. 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. 6.2.2. са добър пример за това. Наблюдаваната нестабилност в свойствата на зеления пигмент за пореден път

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

показва нуждата от по-прецизното му изследване и определяне на химическия му състав и свойства.



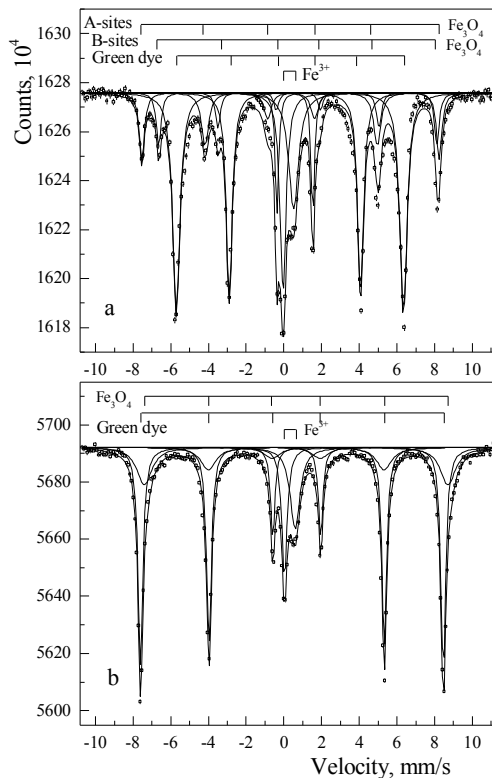
Фиг. 6.2.2. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от единични истински 100 USD банкноти. Секстетът с най-малко магнитно, зееманово разцепване, който се свързва със зеления пигмент показва различни интензитети от практически нулев интензитет (а), до много висок интензитет (с).

Зеленият пигмент 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. 6.2.3. 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, Фиг. 6.2.3. а 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. 6.2.3. б 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 Fe^{3+} -йоните от А позицията определят външният секстет на Мьосбауеровия спектър. Между двата йона Fe^{2+} и Fe^{3+} 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

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [A3].

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 [36].



Фиг. 6.2.3. Мьосбауеров спектър (а) получен при стайна температура от хартиена вата остъргана заедно със зеления пигмент от една извадена от обръщение 1 USD банкнота. Спектър (b) на същата проба получен при 77 К.

За прахови микрокристални проби с нанометрични размери, ако не е приложено силно външно магнитно поле при 77 К, редуцирането на субспектрите за А 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 понижаване на температурата на прехода T_V . С намаляването на размера на магнетитовите частици е наблюдавано повишаване на температурата на фазовия преход, T_V [36]. Резултатите от Фиг. 6.2.3. 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 $I_B/I_A \cong 0.59(2)$, би могло да се пресметне (приемайки равни вероятности за безоткатно поглъщане), че черният пигмент е смес от практически равни количества $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . За стехиометричния 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 $\Delta E_Q = -0.01(1)$ mm/s и свръхфино магнитно

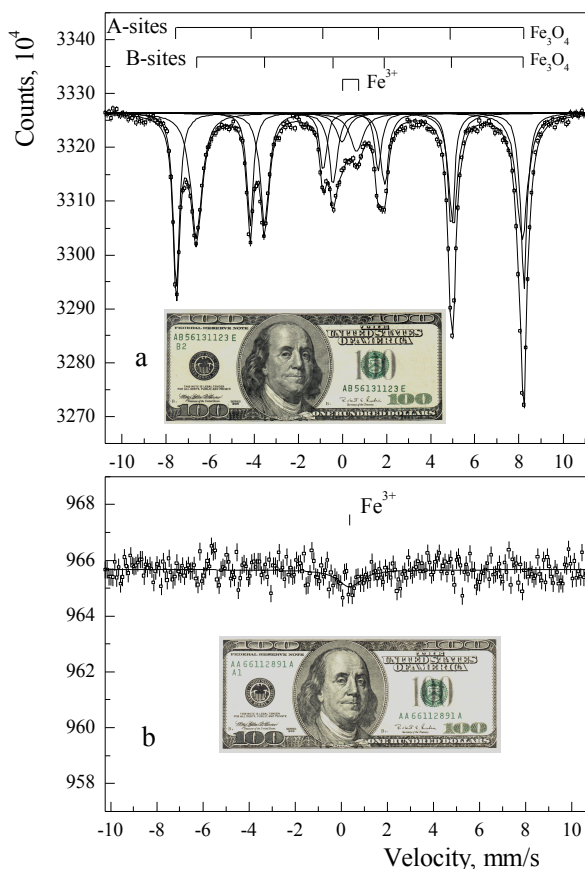
6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

поле $H_{hf} = 501(1)$ kOe, Фиг. 6.2.3. b. Свойствата на зеления пигмент са необикновени. При 77 K Мьосбауеровите параметри са $IS = 0.467(5)$ mm/s, което е около 0.1 mm/s повече от стойността при стайна температура (Доплеров ефект от втори порядък или температурно изомерно отместване), $\Delta E_Q = -0.254(5)$ 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(3) mm/s при стайна температура до типичната стойност от 0.30(3) mm/s при температурата на кипене на течния азот. Голямата отрицателна стойност (на Фиг. 6.2.3. a 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 K 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 Fe^{3+} -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. В непубликувани измервания на доларови пигменти Гютлих (Gütlich) идентифицира зеления пигмент като α -FeOOH [71]. Аргументите за това са високата отрицателна стойност на квадруполното разцепване както при стайна така и при ниска температура и наблюдаваната силна промяна в индукцията на магнитното поле.

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. 6.2.3. a остава абсолютно непроменен при температурата на кипене на течния азот, Фиг. 6.2.3. 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 [19]. Както вече беше дискутирано в [69] двата субспектъра имат различни изомерни отмествания IS и квадруполни разцепвания ΔE_Q , което показва, че те трябва да бъдат отнесени към две различни фази. Вероятно дублетният 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 Зеemanов ефект и разцепване, а Мьосбауеровият спектър остава квадруполен дублет, Фиг. 6.2.3.

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. 6.2.4. На Фиг. 6.2.4. a 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. 6.2.4. b е отпечатана с въглеродна черна боя, която е с минимално количество Fe^{3+} -съдържащо съединение, даващо само 0.05(3) % Мьосбауеров ефект. По тази причина такива банкноти не са обект на настоящото изследване. Освен това “ниско качествените” фалшификати се разпознават лесно дори от неспециалисти.

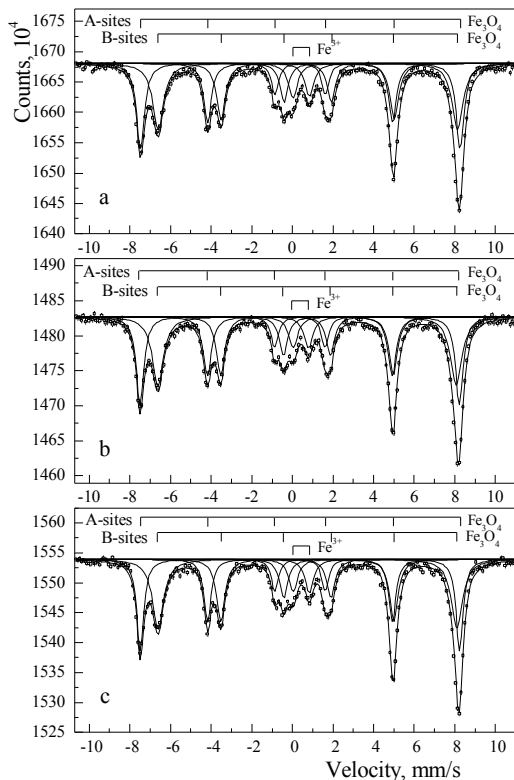
6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].



Фиг. 6.2.4. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от фалшиви 100 USD банкноти: (а) “високо качествен” фалшификат отпечатан с желязо съдържащи пигменти; (б) фалшификат отпечатан с проста въглеродна черна боя.

На Фиг. 6.2.5. са представени резултатите от изследването на три фалшиви банкноти, Фиг. 6.2.6., 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. 6.2.2. и Фиг. 6.2.5.). Мьосбауеровите резултати от Фиг. 6.2.5. по още един независим начин потвърждават твърдението за общ източник на фалшификатите. Резултатите за една от фалшивите банкноти представени на Фиг. 6.2.5. вече беше сравнен с резултат от изследването на истинска банкнота, Фиг. 6.2.1. в [69]. 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. 6.2.2. а с Фиг. 6.2.4. а и Фиг. 6.2.5.). 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 6.2.2.

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].



Фиг. 6.2.5. 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 емисия.



Фиг. 6.2.6. Фотографии на трите фалшификата от Фиг. 6.2.5. изследвани с Мьосбауерова спектроскопия. Добре се вижда перфорацията направена при унищожаването на фалшификатите.

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

Таблица 6.2.2. 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 (втори ред).

Parameter→ Sample ↓	IS [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	H_{hf} [kOe]	Γ_1, Γ_2 or $\Gamma_1 = \Gamma_6$ [mm/s]	I_{rel} [%]	Remarks
Fe ₃ O ₄ , A-site γ -Fe ₂ O ₃ Genuine	mean 0.294	-0.015	492.7	0.43	40.6	Observed in all genuine and forgery banknotes.
	error 0.003	0.005	0.3	0.01	2.5	
Genuine	σ 0.012	0.007	1.6	0.04	7.2	
Forgery	mean 0.280	-0.011	490.5	0.38	40.8	
	error 0.004	0.007	0.5	0.10	2.5	
Fe ₃ O ₄ , B-site Genuine	mean 0.667	-0.016	459.0	0.45	24.1	Observed in all genuine and forgery banknotes.
	error 0.005	0.010	0.6	0.02	2.0	
Genuine	σ 0.011	0.020	1.1	0.07	9.4	
Forgery	mean 0.657	0.006	459.7	0.63	51.1	
	error 0.006	0.010	0.6	0.02	2.0	
Green dye Sextet Genuine	mean 0.371	-0.281	377.1	0.48	38.6	Not observed in 8 out of 54 genuine banknotes.
	error 0.004	0.007	0.4	0.02	2.0	
Genuine	σ 0.007	0.007	2.8	0.05	9.2	
Not observed in any of the forgery banknotes.						
Green dye Doublet Genuine	mean 0.15	0.54	—	0.34/0.52	7.0	Observed in 19 out of 54 genuine banknotes as asymmetric doublet.
	error 0.05	0.08		0.08/0.09	0.5	
Genuine	σ 0.09	0.10		0.10/0.09	4.7	
Forgery	mean 0.30	0.75	—	0.57/0.54	8.1	Observed in all forgery banknotes as symmetric doublet.
	error 0.05	0.08		0.08/0.09	0.5	

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

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

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

обикновени въглеродни черни пигменти или чист при производството на бои. Обикновено магнетитът е частично окислен [66].

Както отбелязахме в обзорната част спектъра на магнетита се състои от 12 линии обединени в секстетите А и В, както често се означават. Измерените Мьосбауерови параметри съвпадат добре с тези получени от други автори за магнетита [36]. 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 А и октаедричните В позиции в отношение 1 : 2. Точната формула на стехиометричния магнетит е $(Fe_1^{3+})_A[Fe_1^{2+}Fe_1^{3+}]_BO_4$, 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 вакансии 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 Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$.

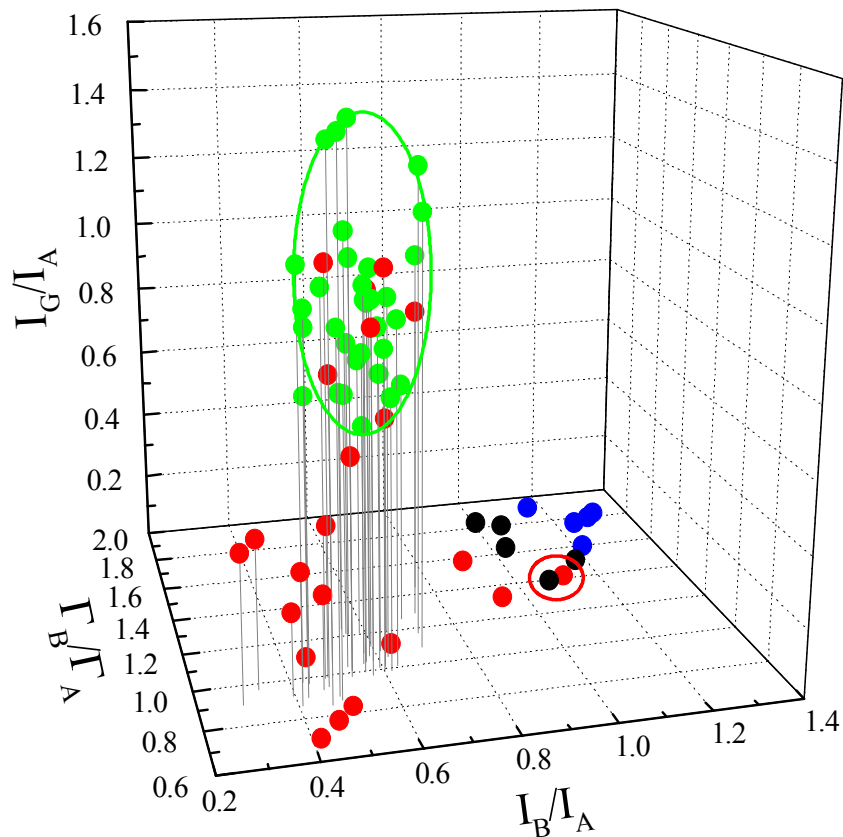
Катионен дефицит в В позицията и изоморфно заместване водещи до наблюдаваното отношение I_B/I_A винаги са свързани с изменения във формата и силно разширение на линиите на В секстета. Има известно разширение на линиите, Таблица 6.2.1. и 6.2.2., но то не е голямо и не може да се обясни с причините (1) 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 $d \leq 20$ nm. Най-вероятната причина, която определя вида на магнетитовия спектър е смес от два железни оксида Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$. Известно е че Мьосбауеровият секстет на магнетита $\gamma-Fe_2O_3$ идеално съвпада с А секстета на магнетита [36]. Често технологичната процедура по производството на желязо съдържащи пигменти представлява калциниране на $FeSO_4$ с други материали като $Ca(OH)_2$, при което се получава Fe_2O_3 и $CaSO_4$ [36]. Вероятно черният пигмент е синтезиран по подобен начин като е получена смес от Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ и $CaSO_4$. Това обяснява много добре и наличието на висока концентрация на Са и S в пигментите детектирана с рьонтгенофлуоресцентен анализ [69]. Едно друго много по-просто и приемливо обяснение е че магнетита просто е нестехиометричен, $Fe_{3-x}O_4$.

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. 6.2.7. 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 първите линии на секстета на зелената боя и на секстета от А позицията на магнетита I_C/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.

Резултатите от Фиг. 6.2.7. 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 представляващи тези банкноти лежат в хоризонталната равнина, а три от тях са в опасна близост до групата

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

на фалшивите банкноти. Искаме да отбележим обаче, че нито една от тези три банкноти не е вече обсъжданата проблематична банкнота от Фиг. 6.2.1. а, 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.

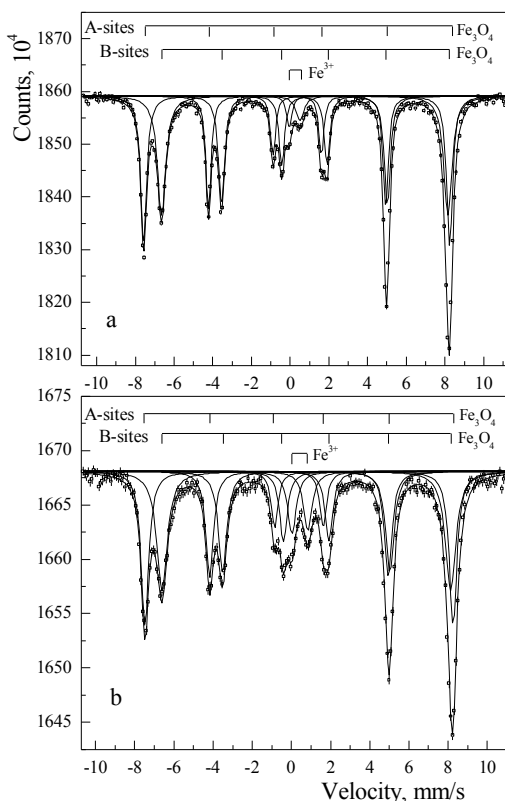


Фиг. 6.2.7. Разпределение на Мьосбауеровите параметри на всички измерени банкноти в координатна система с оси отношенията на Мьосбауерови параметри показали най-големи дисперсии на разпределенията: отношението на площите на първите линии на секстетите от В и А позициите на магнетита I_B/I_A ; отношение 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 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.

На Фиг. 6.2.8. са показани Мьосбауеровите спектри получени при стайна температура от двете банкноти маркирани с червено кръгче на Фиг. 6.2.7. Техните параметри I_B/I_A ,

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

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. 6.2.8. а е получен от истинска банкнота, а този от Фиг. 6.2.8. б от фалшива. Резултатите от Фиг. 6.2.7. 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.



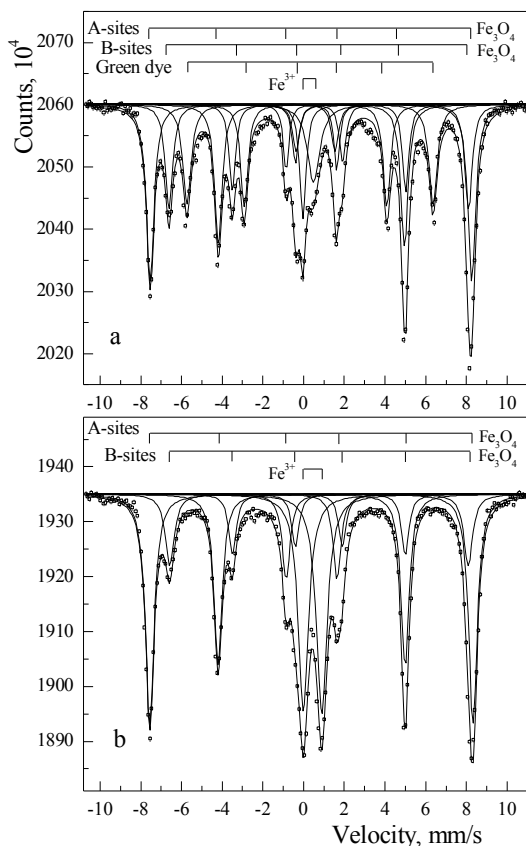
Фиг. 6.2.8. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от двете банкноти маркирани с червено кръгче на Фиг. 6.2.7. Банкнотите имат практически съвпадащи параметри. (а) истинска банкнота, (б) фалшива банкнота.

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. 6.2.2. б), докато в банкнота емисия 1981 година (спектъра е показан на Фиг. 6.2.8. 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 [70] е бил синтезиран например при различни температури, а малки температурни разлики могат да доведат до съществени различия в свойствата на пигментите. На Фиг. 6.2.9. са представени резултати потвърждаващи това мнение. Проба от зелен и черен пигмент остъргана заедно с голямо количество хартиена вата от една еднотоларова банкнота, която е извадена от циркулация

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [А3].

беше загрята на въздух в кварцова кювета. При около 260° С пробата се samozапали и в следствие от самонагриване изгоря достигайки температура около 450° С. Други топлинни обработки не бяха провеждани.

Мьосбауеровите спектри от Фиг. 6.2.9. а и б получени преди и след термичната обработка ни позволяват да направим следните заключения: 1. Въпреки сръвнително късото време за нагриване 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. 6.2.9. а, след термичната обработка стойността му е 0.32(1), Фиг. 6.2.9. б; 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. Причината за нестабилността в неговите свойства вероятно са различните термични условия, при които той е бил синтезиран от различните производители; 3. След нагриването 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.



Фиг. 6.2.9. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от хартиена вата остъргана заедно с зеления и черен пигмент от една извадена от циркуляция 1 USD банкнота. (а) преди нагриването и (б) след нагриване и горене при около 450° С.

6.2.1. Мьосбауерови спектроскопски изследвания на свойствата и стабилността на доларови банкнотни пигменти [A3].

Малко след като нашата работа [A3] беше изпратена за печат, банковият експерт Т. Мадолев [72] 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 $I_B/I_A \cong 1.1$ както при фалшивите 100 USD банкноти. В Мьосбауеровия спектър на зеленият пигмент не се наблюдава земанов 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].

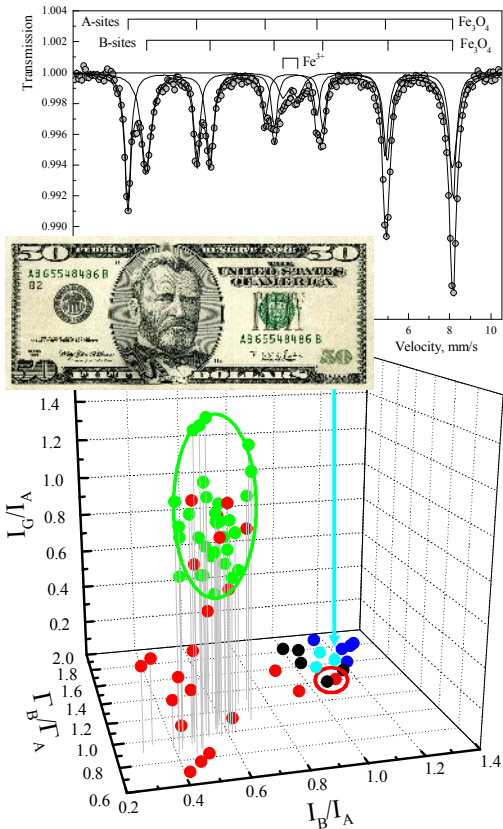
6.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшиви банкнотни пигменти [A5].

В заключителния доклад на Мьосбауеровата конференция в Китай, 1991, проф. Гонзер (Gonser) обсъжда работата на Русанов и съавтори [63] и изследването на магнетитовия пигмент, Fe_3O_4 на едnodоларовите банкноти, като едно екзотично приложение на Мьосбауеровата спектроскопия, което в крайна сметка позволява да се каже дали банкнотата е истинска или фалшива [73]. 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 обсъдени 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 и останалите фалшификати на 100 USD банкноти стар и нов купюр. За определяне на желязната концентрация в банкнотните пигменти от техния Мьосбауеров спектър беше приложен “Метода на площите” предложен от Хафемайстер (Hafemeiter) и Брукс Шера (Brooks Shera) [74].

Нашите систематични изследвания на истински банкноти от различни емисии показаха, че свойствата на черния пигмент (като смес от два желязни оксида - магнетит Fe_3O_4 и магхемит $\gamma-Fe_2O_3$) или стехиометричността на магнетита са стабилни и неизменящи се с времето. Интензитетите на субспектрите на зеления пигмент като земанов секстет и квадруполен дублет, Фиг. 6.2.2. варират много силно от практически нулев интензитет до доминантен субспектр [A3]. Големите вариации в химическия състав на зеления пигмент са смущаващи и трудни за обяснение. В публикацията на Хал (Hall) и Чамблис (Chambliss) [75], зеленият пигмент е индексирен като Pigment green 15, известен също под името хромово зелено $PbSO_4 \cdot xPbCrO_4 \cdot yFe_4[Fe(CN)_6]$. Авторите твърдят обаче, че ВЕР е провеждало много експерименти и замени на зеления пигмент. По здравословни причини съдържащия олово, $PbSO_4$ пигмент е бил заменен с друг. Оловният хромен оксид, който може би частично е субституиран с желязо (той вероятно дава секстетния субспектр), е бил заменен с химически чисто хромово зелено, Cr_2O_3 утаено върху $BaSO_4$. Нискокачественото и светлинно нестабилно желязно синьо под формата на Прусско синьо, $Fe_4[Fe(CN)_6]$ (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 земановия секстетен субспектр или квадруполния дублет, а понякога и двата отсъстват от Мьосбауеровия спектър. В

6.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшиви банкнотни пигменти [A5].

много случаи, както показахме в нашата работа [A3], Мьосбауеровия спектър на истински банкноти е визуално близък до този на фалшификатите.



Фиг. 6.2.10. (горе) Мьосбауеров спектър получен при стайна температура от единична фалшива 50 USD банкнота; (срета) 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 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, 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.

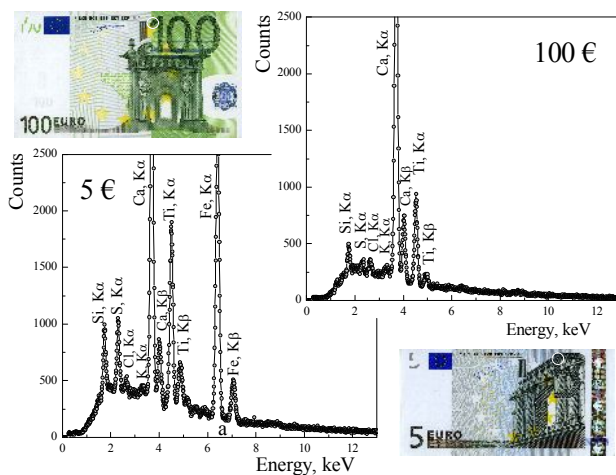
Нестабилността в свойствата на зеления пигмент е най-вероятната причина за фалшифицирането на новата банкнота от 50 USD. През последните десет години този “висококачествен” фалшификат се разпространи широко. Банковите експерти съобщават също за друг широко разпространен “висококачествен” фалшификат на новата 20 USD банкнота. В нашата работа [A5] ние представяме и дискутираме Мьосбауерови спектри на “новия” 50 USD фалшификат. Черният пигмент отново е от магнетитов тип с отношение $I_B/I_A \cong 1.1$ много близко до това на фалшивите 100 USD банкноти. Мьосбауеровият спектър на зеления пигмент не съдържа зеemanов секстет (Фиг. 6.2.10. горе), а като цяло спектърът е подобен на този от Фиг. 6.2.4. а. Обобщени резултати за всички измерени 54 истински и 13 фалшиви банкноти са представени на Фиг. 6.2.10. 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. 6.2.10.) и параметрите на осем от измерените истински банкноти лежат в хоризонталната равнина, което означава нулев интензитет на зеemanовия 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

6.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшиви банкотни пигменти [A5].

зеления пигмент. Това показва, че за тази емисия (зелените точки на Фиг. 6.2.10.) 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: $1.0 \leq I_B/I_A \leq 1.3$, $1.4 \leq \Gamma_B/\Gamma_A \leq 1.9$ и $I_G/I_A = 0$. Стойностите на главните Мьосбауерови параметри са обобщени подробно на Таблица 6.2.2. 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 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. 6.2.10. долу.

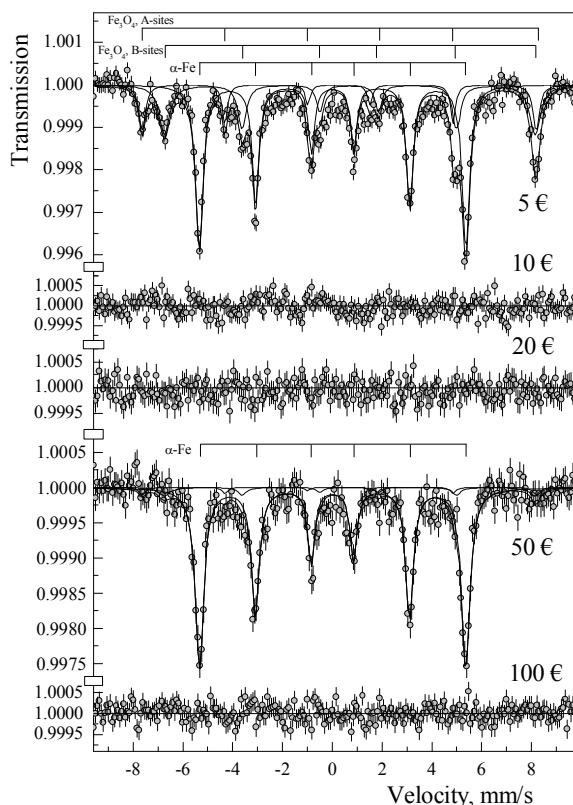
За пресмятането на желязните концентрации е използван “Метода на площите” предложен от Хафемайстер и Брукс Шера [74]. За истинските банкноти бяха измерени концентрации вариращи до към $10 \mu\text{g}/\text{mm}^2$, типично $5 - 6 \mu\text{g}/\text{mm}^2$. Приблизително същите стойности са били измерени от други автори и по EDXRF метода [75]. Измерените концентрации във фалшивите банкноти са два до три пъти по-ниски. Концентрациите са усреднени и полуколичествени защото измерваната и пролъчвана с гама-снопа повърхност е по-голяма и неравномерно покрита с боя.

Концентрацията на желязо и други химически елементи в състава на EURO банкнотните пигменти беше измерена по метода EDXRF със сканиращ електронен микроскоп JEOL Superprobe 733 и вграден Si(Li) рентгенов детектор на фирмата Ortec 7986-P30. Елементният състав се свързва с химическите съединения добавени в хартията като избелващи агенти и пълнители Ti_2O , CaCO_3 , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, и някои продукти на калцинирането, CaSO_4 или утаяването, BaSO_4 . 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. 6.2.11.



Фиг. 6.2.11. Рентгенофлуоресцентни спектри получени от 5 и 100 EURO банкноти с помощта на EDXRF анализатора на сканиращ електронен микроскоп. С бяло кръгче е отбелязано приблизително мястото, от което е извършено пробовзимането.

6.2.2. Мьосбауерови и рентгенофлуоресцентни измервания на истински и фалшиви банкотни пигменти [A5].



Фиг. 6.2.12. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от истински банкноти 5, 10, 20, 50 и 100 EURO.

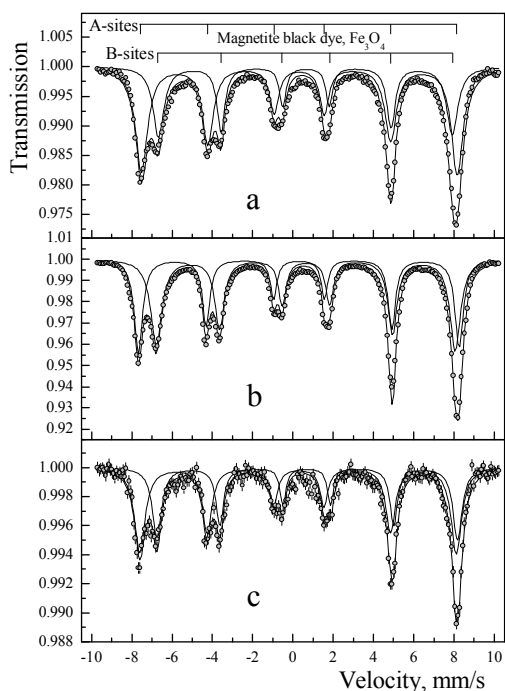
Допълнителна поредица от Мьосбауерови измервания беше проведена с EURO банкноти, Фиг. 6.2.12. Само банкнотите от 5 и 50 EURO показват малки количества желязо под химическата форма на магнетит, Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$. Железните концентрации са много ниски, 0.36 и $0.09 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ съответно 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 са химически чисти съединения с много ниски концентрации на желязо. Банкнотите 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 за провеждане на анализите, избирани в сложната цветна гама на EURO банкнотите.

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

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

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

Near Edge Structure (XANES), при който се анализира вида и формата на К-ръба 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 намерим нови доказателства за това имат ли фалшификатите един и същ източник на разпространение и да открием особености при тяхното печатане. Резултатите са обобщени и изпратени за публикуване в списание, чиято тематика е свързана силно с криминологията [A7].



Фиг. 6.2.13. 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' oil-colour, Made in Germany; (c) SOLO Goya by C. Kreul, Made in Germany.

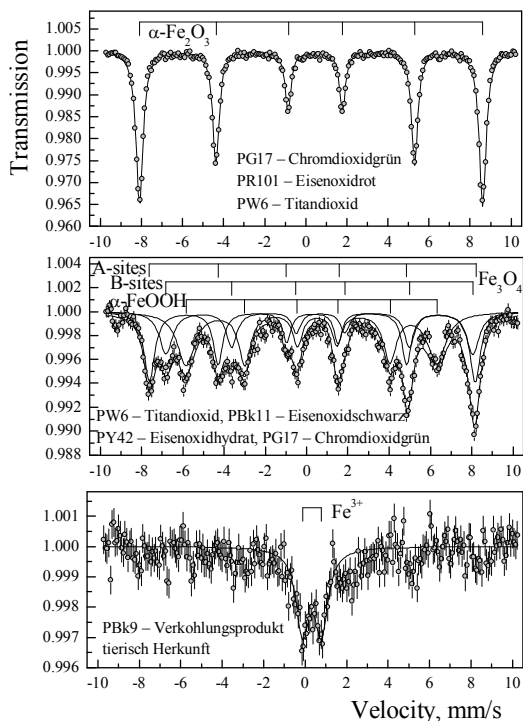
Изследване проведено с черни бой използвани в изящните изкуства показва колко са големи криминологичните възможности на Мьосбауеровата спектроскопия. В известен смисъл то е закъсняло и може би е трябвало да бъде проведено като първо. Изследвахме три черни маслени бой използвани в изящните изкуства. Боите са произведени от различни фирми и са избрани случайно. Получените при стайна температура Мьосбауерови спектри, Фиг. 6.2.13. 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 земаново 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 спектъра от Фиг. 6.2.13. а $I_A \cong 62(1)\%$ и $I_B \cong 38(1)\%$ докато за този от Фиг. 6.2.13. b относителните

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

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/cm^2 . Оценките по площите на линиите на субспектрите А и В показват обаче силно различаващи се концентрации на магнетит. Например за спектрите от Фиг. 6.2.13. b и c концентрациите се различават осем пъти.

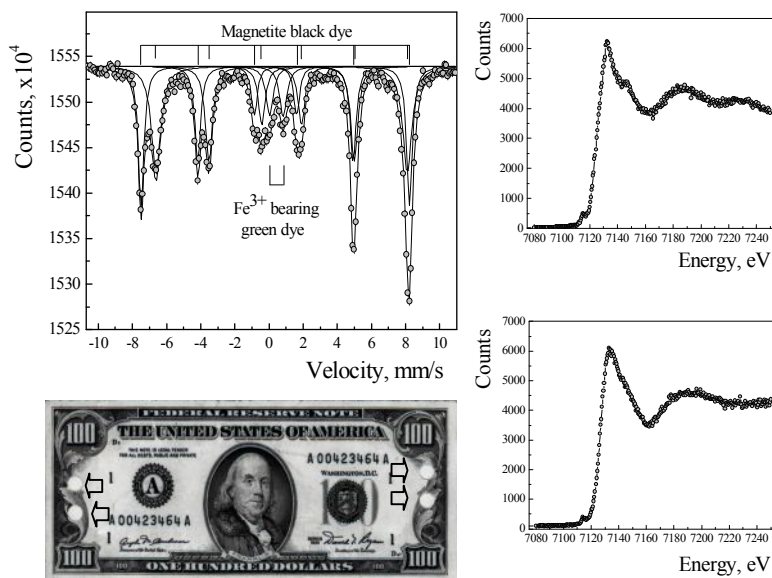
Нова серия от измервания при ниски температури беше проведена само с първите две бои. Измерванията проведени при 130 К показват, че и двете проби частично са претърпели фазов преход на Вервей. Това неочаквано поведение може да се обясни с: (1) малък размер на магнетитовите частици в интервала от няколко десетки нанометри, (2) по-висока нестехиометричност на магнетита и (3) частично заместване на железни атоми от В позицията с други немагнитни атоми [36]. Двете измервания при 77 К показват, че при тази температура и двете магнетитови проби са претърпели напълно фазов преход на Вервей.

Друг пример за големи разлики в свойствата на пигменти използвани в изящните изкуства е представен на Фиг. 6.2.14. 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. 6.2.14. а съдържа хематит, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, докато студеното сиво от Фиг. 6.2.14. б съдържа смес от магнетит, Fe_3O_4 и гьотит, $\alpha\text{-FeOOH}$. Боята черна слонова кост от Фиг. 6.2.14. с съдържа овъглени животински кости (обикновено въглеродно черно $\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) с много ниски концентрации на Fe^{3+} -съдържащи съединения.



Фиг. 6.2.14. Мьосбауерови спектри получени при стайна температура от три различни нюанса на сиви бои произведени от една и съща фирма Schmincke, Norma Farbe, Finest 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.

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



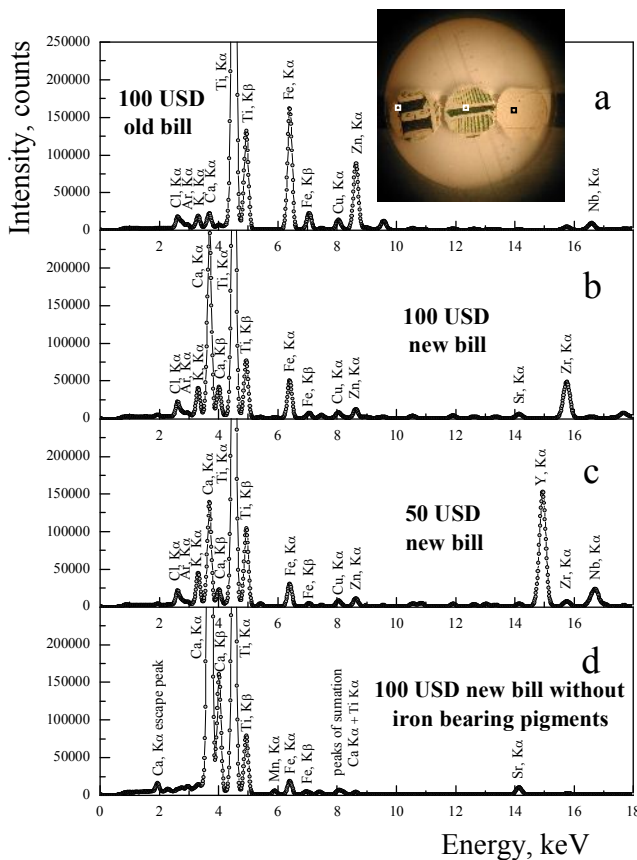
Фиг. 6.2.15. (ляво) Мьосбауеров спектър получен от единична фалшива 100 USD банкнота стар купюр и фотография на банкнотата, от която е получен спектъра. (дясно) XANES спектри на желязния К-ръб на поглъщане (горе) от район покрит само с черна боя (долу) от район покрит само със зелена боя.

На Фиг. 6.2.15. са представени резултатите от Мьосбауеровото и XANES изследване на единична фалшива 100 USD банкнота стар купюр. Идентифицирани са тетраедрично координирано Fe^{3+} и октаедрично $\text{Fe}^{2.5+}$ в магнетитовия пигмент на черната боя и октаедрично координирано Fe^{3+} вероятно от пигмента хромно зелено съдържащо октаедричен $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Общата интегрирана XANES площ за черния пигмент е 0.280(5), което според диаграмата на Уилке (Wilke) [76] отговаря на доминиращо тетраедрично координирано желязо. При зеления пигмент общата интегрирана площ е 0.095(5), която е типична за октаедрично координирани желязни атоми.

Банковите експерти [77] 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 [63, 69]. Нова възможност разкриват EDXRF анализите на хартията 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 Тi се идентифицират като главни елементи влизаци в състава на пълнители или избелващи компоненти вероятно под формата на съединенията TiO_2 и CaCO_3 . Допълнително идентифицираме изоморфни микропримеси от Sr, Y, Zr и Nb, химически елементи от пети период на Менделеевата таблица, Фиг. 6.2.16. Хартията използвана при фалшифицирането на стария купюр на 100 USD банкноти съдържа като избелващ агент и пълнител основно TiO_2 (Fig. 6.2.16. a), което е типично за производството на висококачествената хартия. Не може да се изключи присъствието и на малки количества избелваща компонента от ZnO_2 (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

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

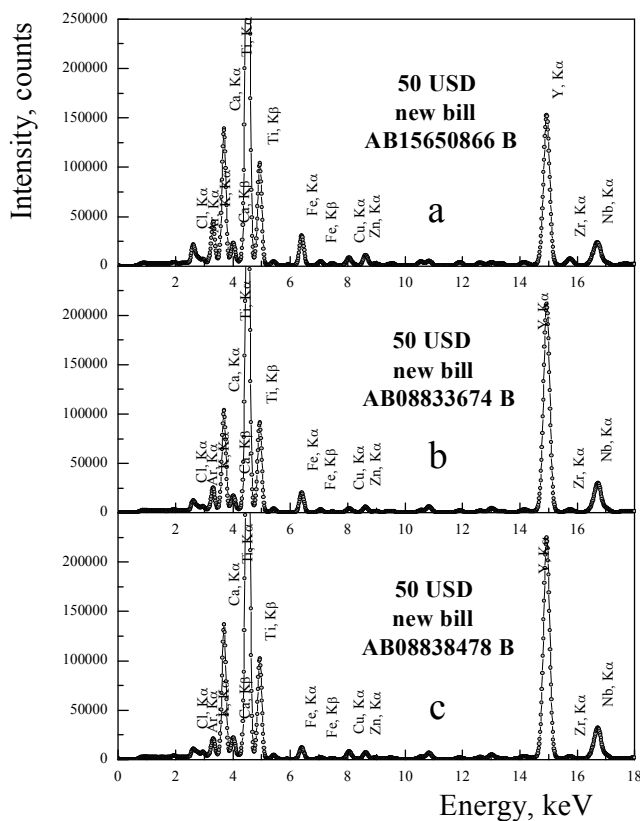
банкноти нов купюр и новия купюр на 50 USD банкноти съдържа смес от TiO_2 и $CaCO_3$ в специфични отношения, Фиг. 6.2.16. b и c. На Фиг. 6.2.16. d е представен резултата от изследването на хартията използвана при отпечатването на прости фалшификати без желязо съдържащи бои. Тук с високо съдържание е само Ca. Във всяка отделна група хартия се съдържат специфични елементи в ниски и следови концентрации, които най-вероятно са включени като примеси в състава на TiO_2 . Във втората група присъстват Sr и Zr, Фиг. 6.2.16. b. В третата група присъстват Y, Zr и Nb, Фиг. 6.2.16. c. В последната група, Фиг. 6.2.16. d, хартията съдържа химически чисти TiO_2 и $CaCO_3$ 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. 6.2.16. Рентгенофлуоресцентни анализи на хартия използвана при отпечатването на различни групи фалшиви USD банкноти. Фотографията показва проби от банкнотата с диаметър 6 mm взети с обикновен перфоратор. Квадратчетата маркират изследваните площи 0.5x0.5 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. 6.2.17. 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 0.5x0.5 mm и са набрани 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. 6.2.16. и Фиг. 6.2.17. ни карат да направим заключението, че за фалшифициране на всеки отделен купюр е използвано ново руло хартия със специфичен състав на микро примесите.



Фиг. 6.2.17. EDXRF анализи на празна хартия използвана при отпечатването на три случайно избрани фалшиви банкноти от 50 USD нов купюр.

Приложения.

Дисертацията съдържа четири приложения: 1. Схематично представяне на формирането и трансформациите на основните железни оксиди и хидрооксиди; 2. Рентгенови дифракционни данни за някои железни оксиди и хидрооксиди; 3. Мьосбауерови параметри на възникващите в природата Fe^{3+} оксиди и хидрооксиди (*sensu lato*); 4. Метод на площите за определяне на концентрацията на желязото.

Научни приноси.

1. Хидротермалните слоеви манганово оксидни седименти са 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 обхващащ 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.

Цитирана литература.

2. Доказана е връзката между слоестата структура на хидрогенетичните желязно манганови конкреции и кори и палеоклиматичните изменения с много дълги периоди на ексцентрицитета e на земната орбита, 1.9 Ма и наклона ϵ 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 за 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 разпространение. 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, археологията, автомобилно- и самолетостроенето.

Цитирана литература.

1. R. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 (1958).
2. R. Mössbauer, Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
3. R. Mössbauer, Z. Naturforsch. A **14**, 211 (1959).
4. R. W. Wood, Amer. Acad. **11**, 396 (1904).
5. R. Mössbauer, Hyperfine Interact. **126**, 1 (2000).
6. R. Mössbauer. The Nobel Prize in Physics 1961, From *Nobel Lectures, Physics 1942-1962*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1964).
7. Т. Русков, *Ефект на Мьосбауер*, Наука и изкуство, София (1975).
8. Б. Манушев, *Ефект на Мьосбауер*, Университетско издателство "Св. Климент Охридски", София (1993).
9. Т. Пеев, *50 години ефект на Мьосбауер в България*, ХЕРОН ПРЕС, София (2007).
10. Ph. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2011).
11. E. Murad, J. Cashion, *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*, Kluwer Academic (2004).
12. J. G. Stevens, A. M. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, Z. Li, eds., *Mössbauer Mineral Handbook*, MEDC (1998).
13. G. J. Long, ed., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 2* (Modern Inorganic Chemistry Series), Plenum (1989).
14. G. J. Long, J. G. Stevens, eds., *Industrial applications of the Mössbauer Effect*, Plenum Press, New York (1986).
15. D. P. E. Dickson, F. J. Berry, eds., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press (1986).
16. T. E. Cranshaw, B. W. Dale, G. O. Longworth, C. E. Johnson, eds., *Mössbauer Spectroscopy and its Applications*, Cambridge University Press (1985).
17. R. H. Herber, ed., *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, Plenum (1984).
18. G. J. Long, ed., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Modern Inorganic Chemistry Series), Plenum (1984).

19. S. Mørup, *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy*, Polyteknisk Forlag, Lyngby, Denmark (1981).
20. J. G. Stevens, G. K. Shenoy, *Mössbauer spectroscopy and its chemical applications*, Advances in Chemistry Series, vol. 194, American Chemical Society, Washington DC (1981).
21. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy II: The Exotic Side of the Effect* (Topics in Current Physics Series; 25), Springer-Verlag (1981).
22. D. Barb, *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauer Spektroskopie*, (in German) Akademie-Verlag, Berlin, GDR (1980).
23. R. L. Cohen, ed., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 2, Academic Press (1980).
24. A. Vértes, L. Korecz, K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy*, (Studies in Physical and Theoretical Chemistry Series; 5), Elsevier Scientific (1979).
25. Ph. Gütlich, A. Trautwein, R. F. Link, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, (Inorganic Chemistry Concepts Series; 3), Springer-Verlag (1978).
26. G. K. Shenoy, F. E. Wagner, eds., *Mössbauer Isomer Shifts*, North-Holland (1978).
27. R. L. Cohen, ed., *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Vol. 1, Academic Press (1976).
28. T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, (Studies in Chemical Physics Series), Wiley (1976).
29. V. G. Bhide, *Mössbauer Effect and its Applications*, Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. New Delhi (1976).
30. U. Gonser, ed., *Mössbauer Spectroscopy*, (Topics in Applied Physics; 5), Springer-Verlag (1975).
31. L. May, ed., *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum (1971).
32. V. S. Spinel, *Gamma-ray resonance in crystals*, (in Russian) Nauka, Moskow (1969).
33. V. I. Gol'danskii, R. H. Herber, eds., *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press (1968).
34. H. Wegener, *Der Mössbauer Effect und seine Anwendung*, (in German) Bibliographisches Institut AG, Mannheim, Germany (1965).
35. H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect: A Review - with a Collection of Reprints*, (Frontiers in Physics Series), W. A. Benjamin (1962).
36. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim (1996).
37. J. Imbre, K. Imbrie, *Ice ages : Solving the mystery*, Harvard University Press, Cambridge (1986).
38. Ю. Р. Ривин, *Цинлы Земли и Солнца*, Наука, М. (1989).
39. A. L. Berge, M. F. Loutre, *Quat. Sci. Rev.* **10**, 297 (1991).
40. J. L. Mero, *The mineral resources of the sea*, Oceanography Series 1, Elsevier, Amsterdam (1965).
41. G. P. Glasby, *Marine manganese deposits*, Elsevier Oceanography Series 15, Elsevier, Amsterdam (1977).
42. D. S. Cronan, *Underwater minerals*, (in Russian) Academic Press, London (1982).
43. H. M. Gager, *Nature* **220**, 1021 (1968).
44. C. E. Johnson, G. P. Glasby, *Nature* **222**, 376 (1969).
45. E. Murad, *Hyperfine Interact.* **47-48**, 33 (1989).
46. V. Rusanov, V. Angelov, V. Jordanov, S. Ormandjiev, *Phys. Chem. Minerals* **18**, 517 (1992).
47. Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, *Clays and Clay Minerals* **40**, 268 (1992).

48. Ш. Г. Шараф, Н. А. Будникова, Бюл. Инст. Теор. Астрон. **XI**, 231 (1967).
49. Ш. Г. Шараф, Н. А. Будникова, Труд. Инст. Теор. Астрон. **XIV**, 48 (1969).
50. J. D. Hays, J. Imbrie, N. Shackleton, *Science* **194**, 1121 (1976).
51. 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).
52. B. L. Ingram, J. R. Hein, G. L. Farmer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1709 (1990).
53. J. R. Hein, W. A. Bohrsen, M. S. Schulz, M. Noble, D. A. Clague, *Paleoceanography* **7**, 63 (1992).
54. J. Hein, M. S. Schulz, J. Kang, *Marine mining* **9**, 305 (1990).
55. D. J. Shove, Preface In: Shove, D. J. ed., *Sunspot cycles*, Hutchinson Ross, Stroudsburg, Pennsylvania (1983), pp. 1-28.
56. J. Eddy, *Science* **192**, 1189 (1976).
57. E. Murad, U. Schwertmann, *Amer. Mineral.* **73**, 1395 (1988).
58. Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, *Clays and Clay Minerals* **40**, 268 (1992).
59. 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).
60. Ст. Панчев, *Теория на хаоса*, Академично издателство “Проф. Марин Дринов”, София (1996).
61. A. Berger, *Quaternary International* **2**, 1 (1989).
62. C. Lalou, E. Bricquet, *Mineral. Deposita* **11**, 267 (1976).
63. V. Rusanov, V. Angelov, V. Jordanov, S. Ormandjiev, *Nature* **353**, 241 (1991).
64. J. Walker, *The Flying Circus of Physics*, Wiley, New York (1977).
65. R. S. Mackay, *Am. J. Phys.* **28**, 678 (1960).
66. B. Keisch, *J. Phys. Colloq. (Paris)* **35**, C6-151 (1974).
67. B. H. Kusko, T. A. Cahill, R. A. Eldred, R. N. Schwab, *Nucl. Instr. Meth.* **B3**, 689 (1984).
68. R. Frankel, *Isotop. Radiat. Technol.* **8**, 65 (1970).
69. V. Rusanov, V. Angelov, Ts. Tsacheva, S. Ormandjiev, *Nucl. Instrum. Meth.* **B73**, 417 (1993).
70. R. G. Stone, Department of the Treasury, Bureau of Engraving and Printing, personal communication (1993).
71. Ph. Gütllich, personal communication (2011).
72. Т. Мадолев, частно съобщение (2001).
73. U. Gonser, *Hyperfine Interact.* **71**, 1543 (1992).
74. D. W. Hafemeiter, E. Brooks Shera, *Nucl. Instr. Meth.* **41**, 133 (1966).
75. G. S. Hall, C. R. Chambliss, *Applied Spectroscopy* **58**, 1334 (2004).
76. M. Wilke, F. Farges, P-E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin, *Am. Mineral.* **86**, 714 (2001).
77. Т. Мадолев, частно съобщение (2007).

Публикации и доклади на автора във връзка с дисертацията.

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

A2. V. Rusanov, **K. Chakarova**, 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, **K. Chakarova**, 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, **K. Chakarova**, 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, **K. Chakarova**, 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. **K. Chakarova**, 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. **K. Chakarova**, V. Rusanov, S. Georgiev, L. H. Böttger, K. Appel, and A. X. Trautwein, *Mössbauer and X-ray Fluorescence Measurements with Excitation by Synchrotron Radiation 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.

Благодарности.

Благодарности

Изказвам благодарност на моя научен консултант доц. д-р Венцислав Русанов Янков за неограничената 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 Мьосбауеровите 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 Чакърв, който ни напусна така рано.

