

**Мёссбауэровская спектроскопия соединений железа в природных наносистемах
(на примерах почвенно-минеральных систем Земли и некоторых грунтов Марса)**

А.А. Залуцкий, Н.А. Седьмов, Р.Н. Кузьмин*

**Ярославский Государственный Технический Университет,
Ярославль, Россия**

**(*) Физический факультет,
Московский Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**



zalutskii@mail.ru



Scientific groups



Lomonosov State University

- ***Physics Department***

Professor Kuzmin R.N.

- ***Soils Department***

Doctor of biology

Ivanov A.V.



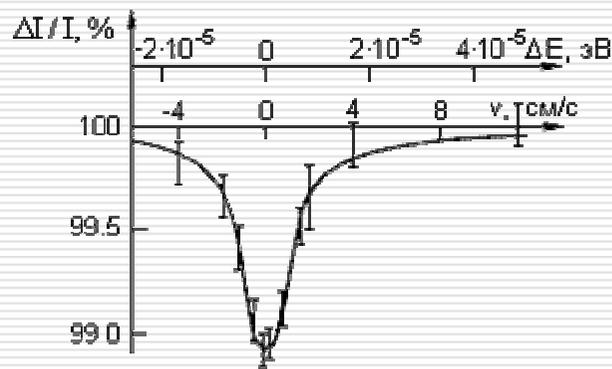
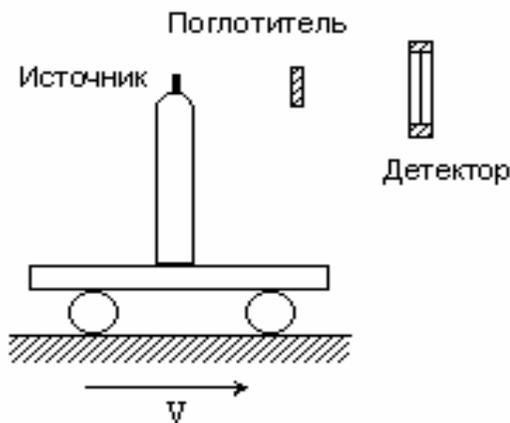
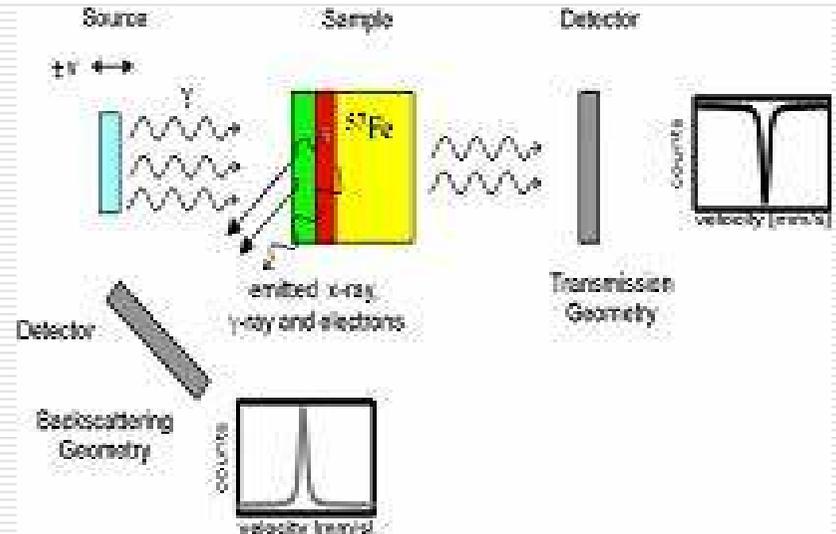
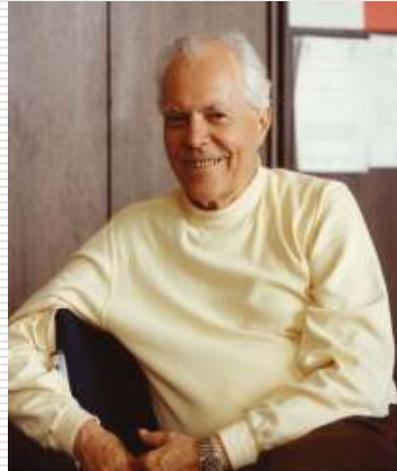
Yaroslavl Technical State University

- **Machine-building faculty**

Professor Babanin V.F.

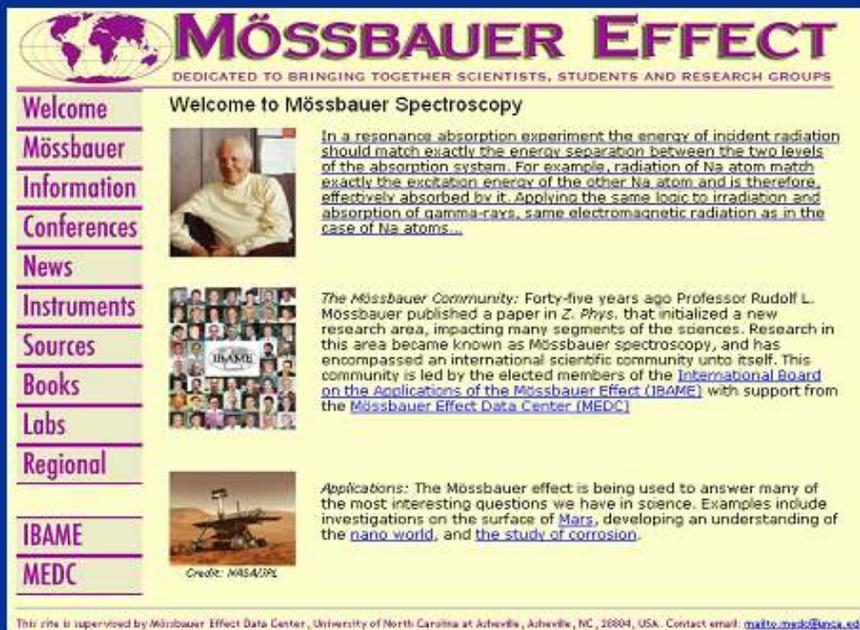
MOSSBAUER Effect

Rudolf Mossbauer (Germany, 1958)



Информация по мёссбауэровской спектроскопии

Web Sites



MÖSSBAUER EFFECT
DEDICATED TO BRINGING TOGETHER SCIENTISTS, STUDENTS AND RESEARCH GROUPS

Welcome to Mössbauer Spectroscopy

In a resonance absorption experiment the energy of incident radiation should match exactly the energy separation between the two levels of the absorption system. For example, radiation of Na atom match exactly the excitation energy of the other Na atom and is therefore, effectively absorbed by it. Applying the same logic to irradiation and absorption of gamma-rays, same electromagnetic radiation as in the case of Na atoms...

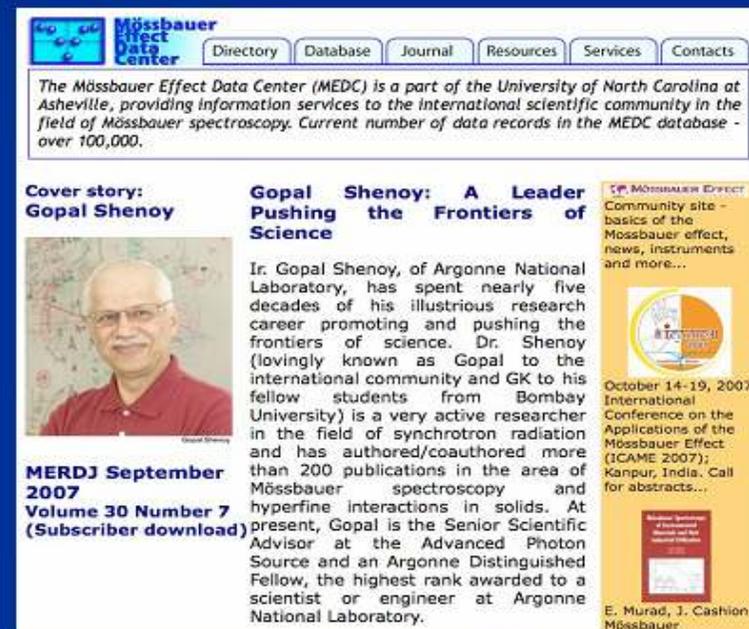
The Mössbauer Community: Forty-five years ago Professor Rudolf L. Mossbauer published a paper in *Z. Phys.* that initialized a new research area, impacting many segments of the sciences. Research in this area became known as Mössbauer spectroscopy, and has encompassed an international scientific community unto itself. This community is led by the elected members of the [International Board on the Applications of the Mössbauer Effect \(IBAME\)](#) with support from the [Mössbauer Effect Data Center \(MEDC\)](#)

Applications: The Mössbauer effect is being used to answer many of the most interesting questions we have in science. Examples include investigations on the surface of [Mars](#), developing an understanding of the [nano world](#), and [the study of corrosion](#).

Credit: NASA/JPL

This site is supervised by Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina at Asheville, Asheville, NC, 28804, USA. Contact email: mef@msoi.unca.edu

www.mossbauer.org



Mössbauer Effect Data Center
Directory Database Journal Resources Services Contacts

The Mössbauer Effect Data Center (MEDC) is a part of the University of North Carolina at Asheville, providing information services to the international scientific community in the field of Mössbauer spectroscopy. Current number of data records in the MEDC database - over 100,000.

Cover story: Gopal Shenoy

Gopal Shenoy: A Leader Pushing the Frontiers of Science

Mr. Gopal Shenoy, of Argonne National Laboratory, has spent nearly five decades of his illustrious research career promoting and pushing the frontiers of science. Dr. Shenoy (lovingly known as Gopal to his fellow students from Bombay University) is a very active researcher in the field of synchrotron radiation and has authored/coauthored more than 200 publications in the area of Mössbauer spectroscopy and hyperfine interactions in solids. At present, Gopal is the Senior Scientific Advisor at the Advanced Photon Source and an Argonne Distinguished Fellow, the highest rank awarded to a scientist or engineer at Argonne National Laboratory.

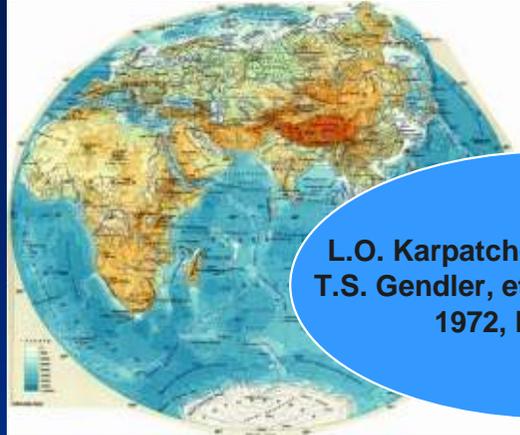
MERDJ September 2007
Volume 30 Number 7
(Subscriber download)

October 14-19, 2007
International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2007); Kanpur, India. Call for abstracts...

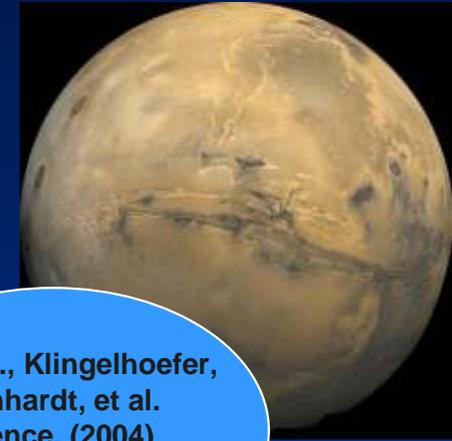
E. Murad, J. Cashion, Mössbauer

www.unca.edu/medc

The research of Terrestrial Group planets



L.O. Karpatchevkii, V.F. Babanin,
T.S. Gendler, et. al. Pochvovedenie,
1972, № 10, p.110



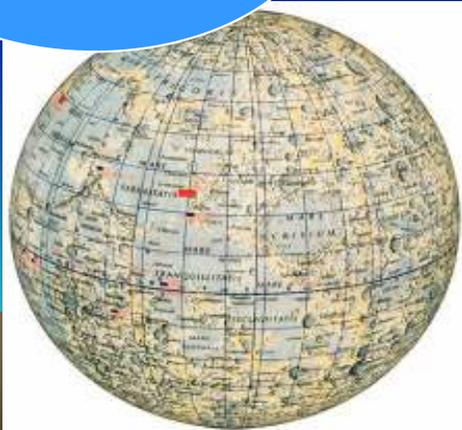
Morris R., Klingelhofer,
Bernhardt, et al.
Science. (2004)
305, Issue 5685, 833

Moon

MS

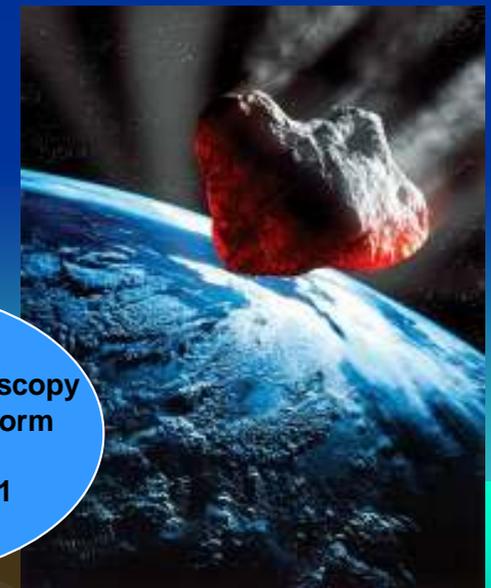
Mars

Malysheva T.V.
Effect Mossbauer
in geochemistry
and cosmochemistry.
1975 "Nauka". 168



Meteorites

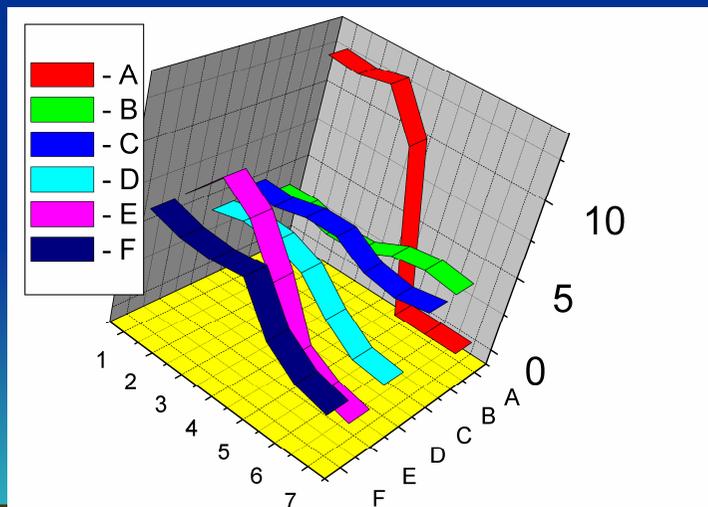
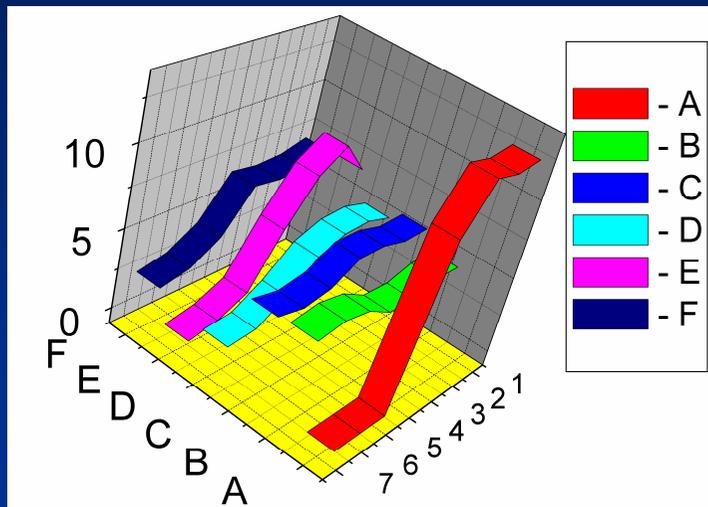
V.S.Rusakov
Mossbauer spectroscopy
of locally non-uniform
systems.
2000 Almaty. 431



Первые публикации применения мёссбауэровской спектроскопии к почвенно-минеральным системам



The different methods of iron phase analysis in soil horizons



A – Magnetite (магнетит)

B – Fine-dispersated ferric oxides
(мелкодисперсные оксиды железа)

C – Soil goethite
(почвенный гётит)

(A, B, C – Mossbauer spectroscopy
Мёссбауэровская спектроскопия)

D, E – Magnetic method
(магнитный метод)

F – Chemical findings
(химический анализ)

Фазовый анализ соединений железа в
почвенных горизонтах различными методами

История МС Марса [1]

- Работы по МС для исследования планет в ИКИ РАН были начаты в 1989 г. в рамках проекта «МАРС; 94/96» в кооперации с несколькими институтами: Институтом атомной энергии (ИАЭ), МИФИ, Физико-энергетическим институтом (ФЭИ), Белорусским государственным университетом (БГУ). Был определен облик прибора для установки на марсоходе и изготовлен его лабораторный макет, начата разработка специальных радиоактивных источников космического применения.
- В 1990, 1991 гг. к работам присоединился Технический университет в Дармштадте (ФРГ), в котором при участии ИКИ РАН был создан летный образец мессбауэровского спектрометра. Однако сокращение программы проекта «МАРС;94/96» заставило искать другие возможности применения этого прибора.
- Мессбауэровский спектрометр МИМОС II был включен в состав комплекса «Атена» на марсоходах «Спирит» и «Оппортьюнити», совершивших посадку на Марс в начале 2004 г., вместе с другими научными приборами — рентгеновским спектрометром, панорамной камерой, микроскопом и другими приборами. Кроме того, аналогичный прибор был установлен на посадочном аппарате ЕКА «Бигль 2», посадка которого завершилась неудачей.

[1]

96 Миниатюризованный мессбауэровский спектрометр для анализа...

УДК 520.662

МИНИАТЮРИЗОВАННЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ
СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АНАЛИЗА МИНЕРАЛОГИИ ЖЕЛЕЗА
НА ПОВЕРХНОСТИ МАРСА

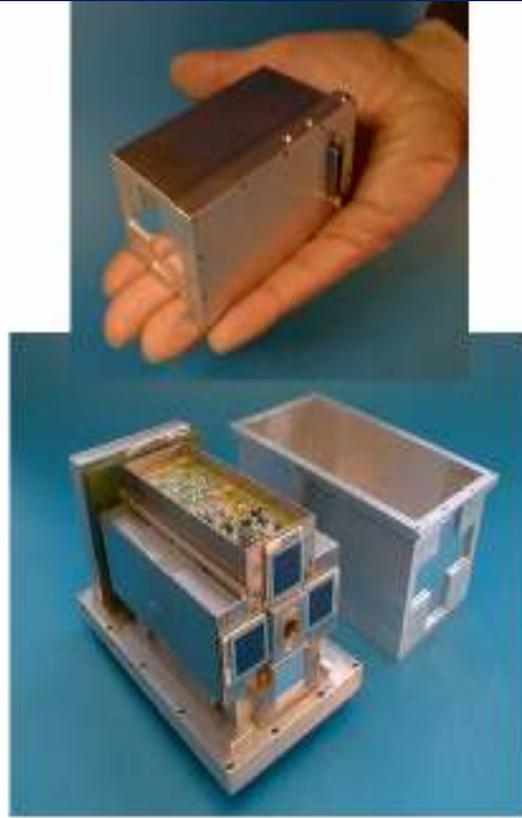
Г. Книгельхофер¹, Е.Н. Екимова¹, Б.В. Зубов¹, В.М. Локсин¹,
О.Ф. Прилуцкий¹, Б. Берндорф², Д.С. Родионов¹, К. Шредер²

¹ Институт космических исследований РАН, Россия, Москва

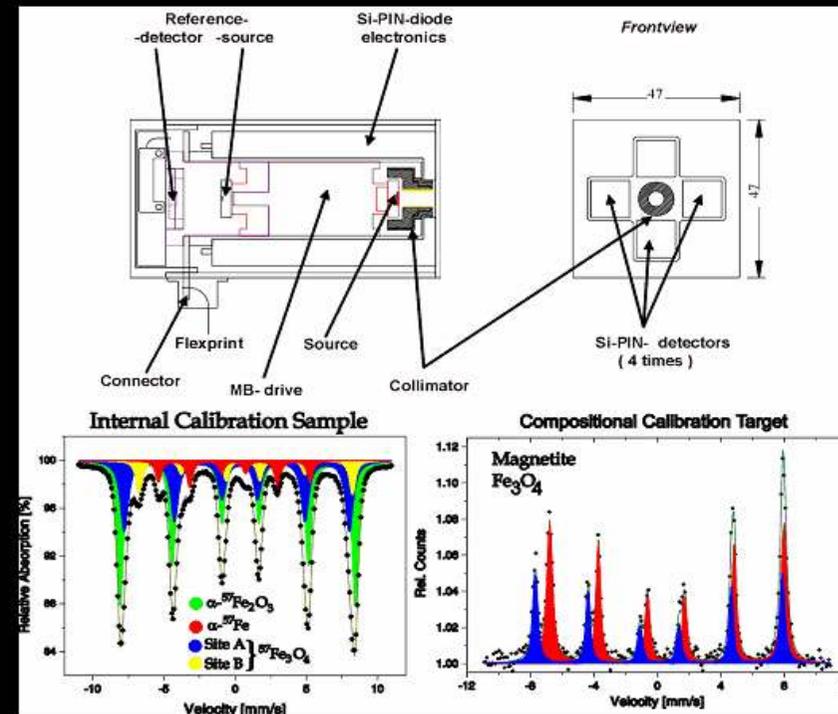
² Институт неорганической и аналитической химии, Университет
Йоханса Гутенберга, Майнц, Германия

Мёссбаэровский спектрометр MIMOS II [1]

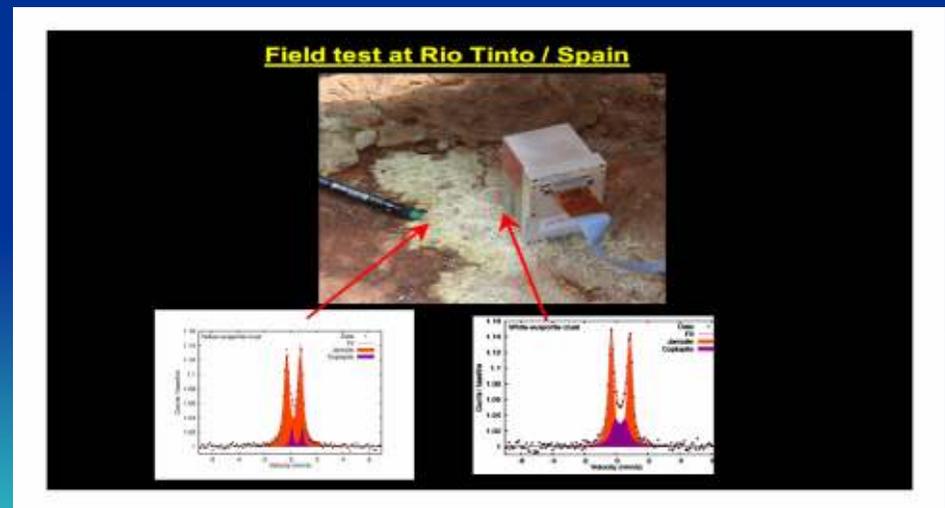
- Weight (~ 400 g)
- Power (~ 3 W)
- Size (5x5x9) cm³
- Backscattering
- Internal calibration



Scheme of Sensor Head



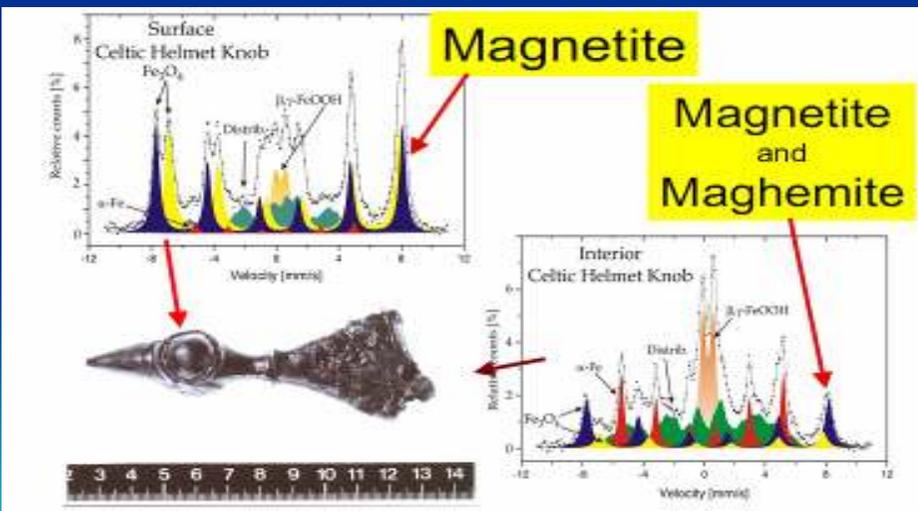
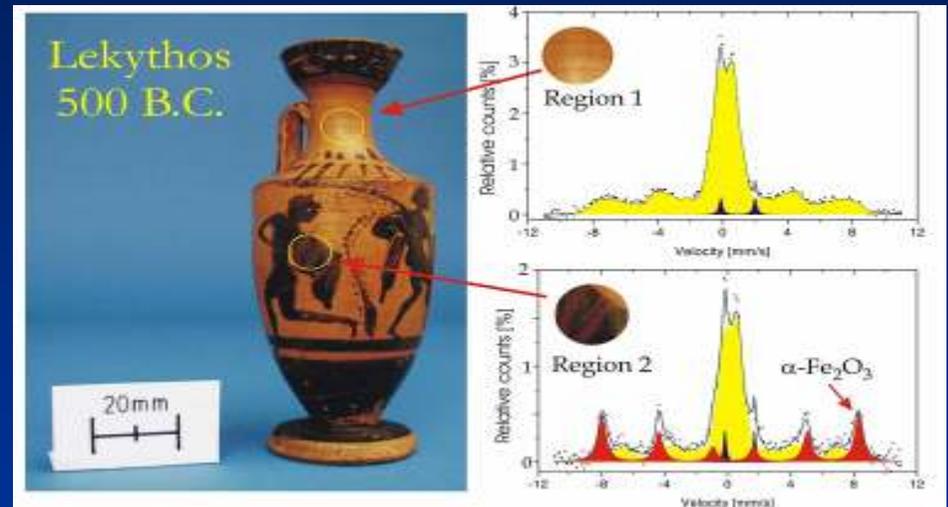
Применение МИМОС II в полевых условиях (Земля) [1]



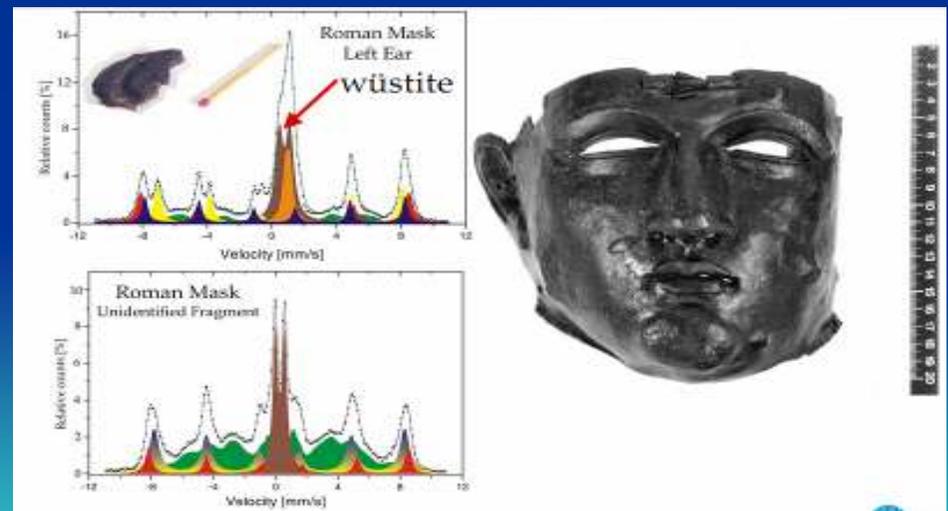
Применение МИМОС II в археологии [1]



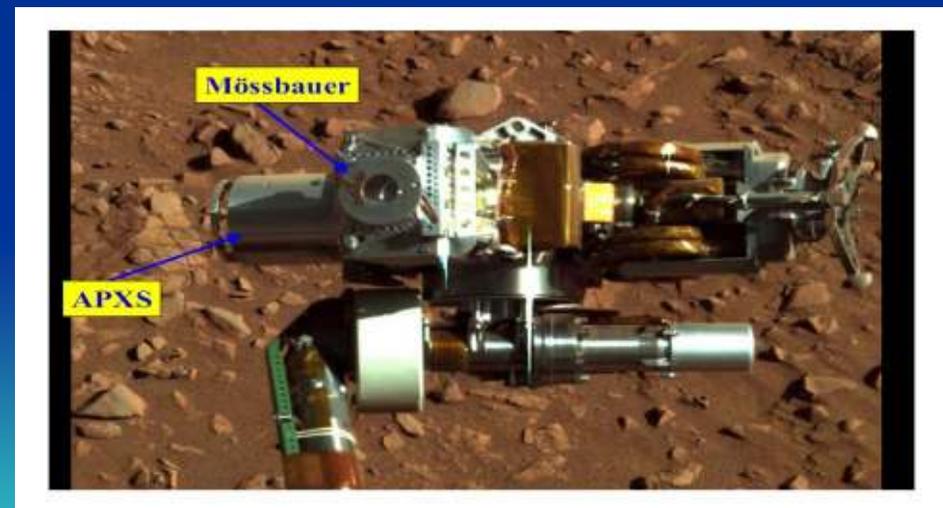
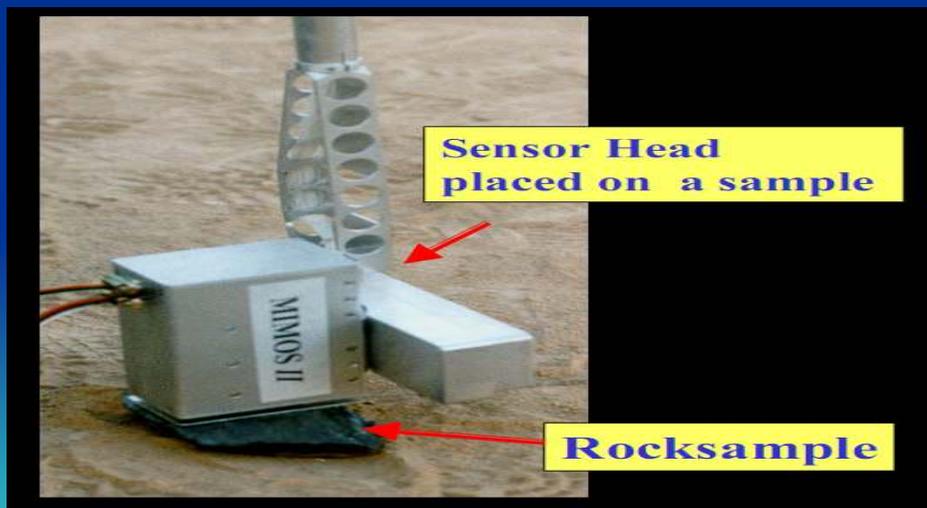
CSIRO. Selected Applications of MIMOS II in Archaeology



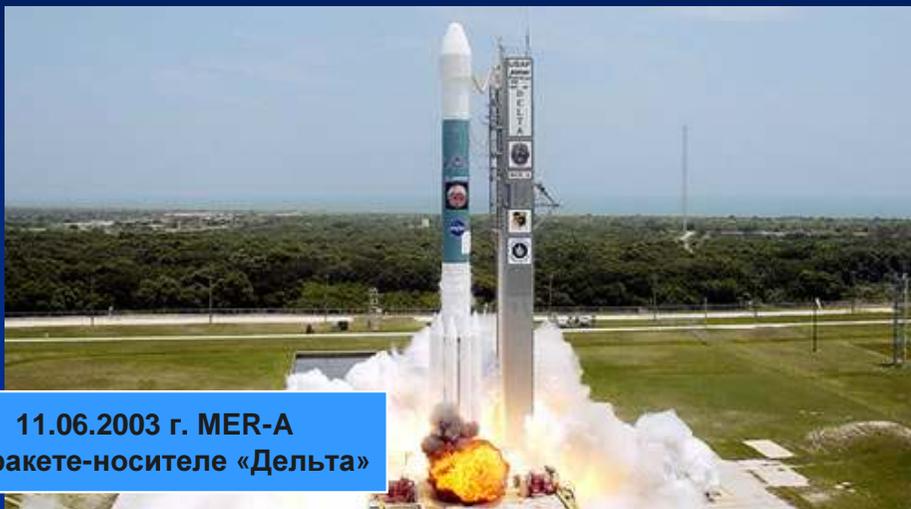
Magnetite
Magnetite and Maghemite



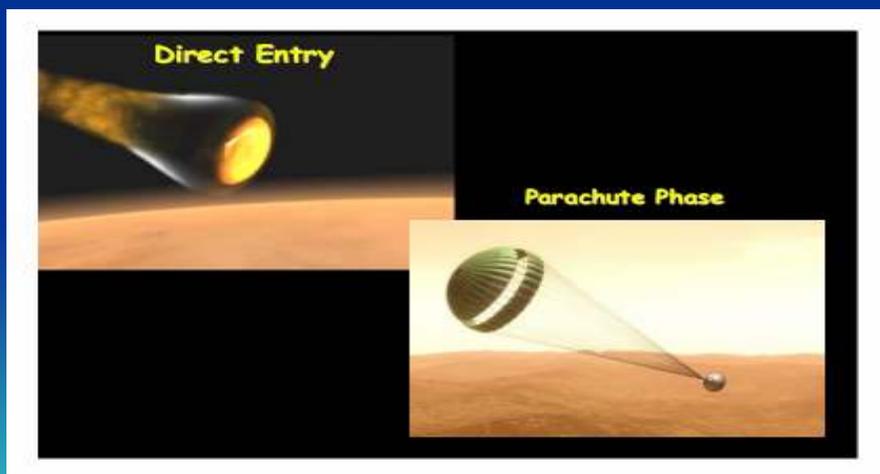
Марсианские роботы (m = 174 кг; 800 000 000 \$)



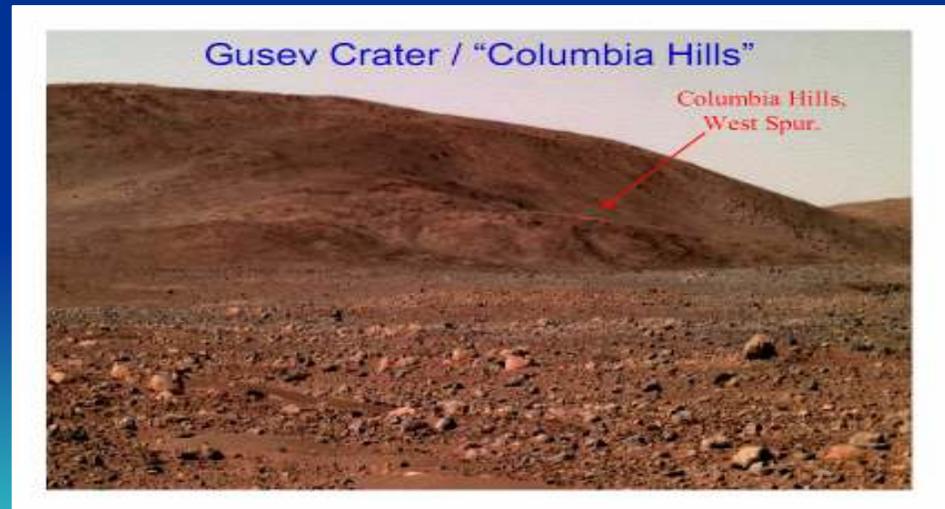
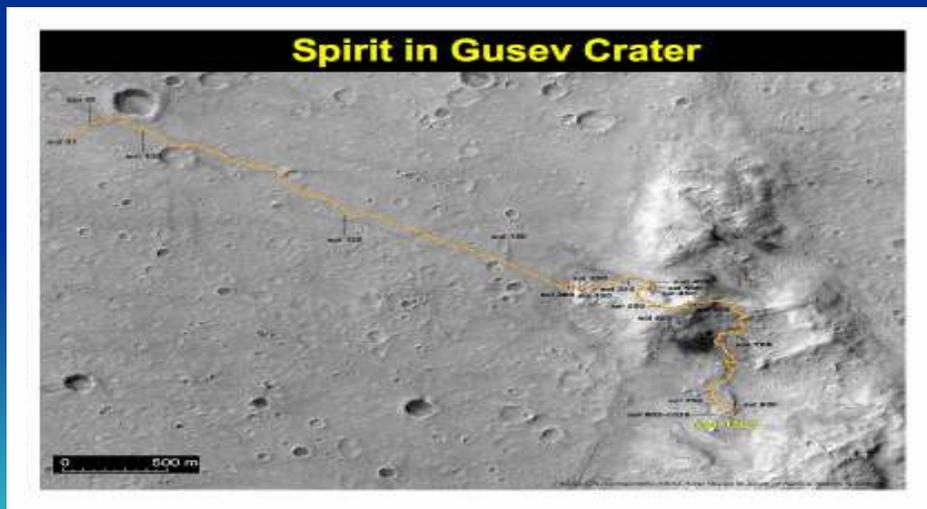
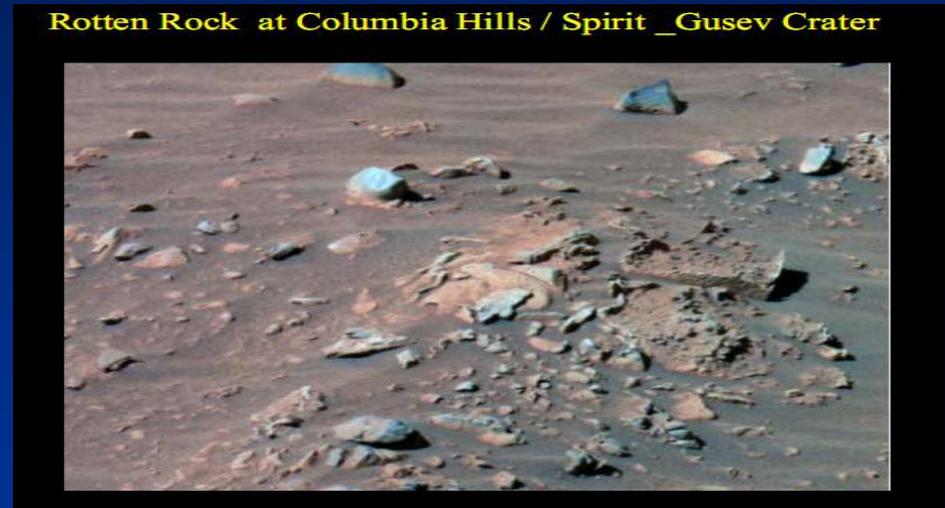
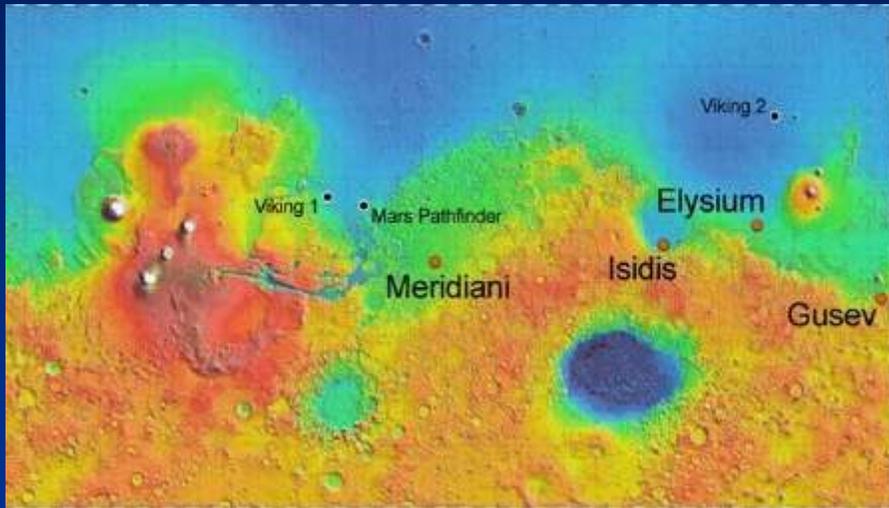
Mars Exploration Rovers MER-A (Spirit) and MER-B (Opportunity)



11.06.2003 г. MER-A
на ракете-носителе «Дельта»



1. Spirit – Gusev crater (кратер Гусева) 14,57 ю. ш. 175,48 в. д.



Trajectory of movement MER-A

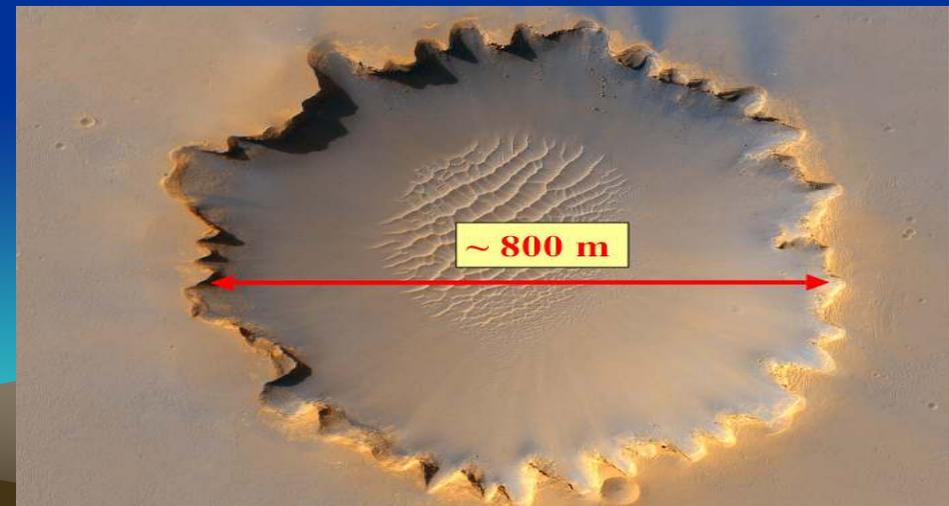
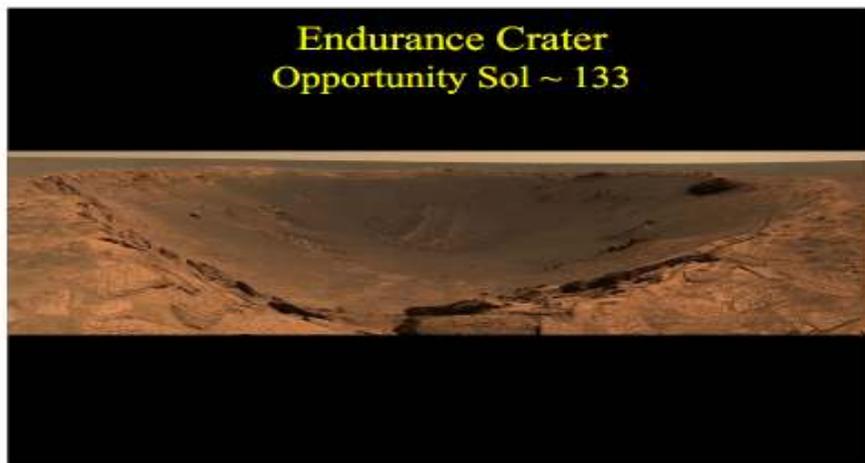
2. Opportunity – Meridiani Planum (Полуденная равнина) 1,95 ю. ш. 5,53 з. д.



Trajectory of movement MER-B

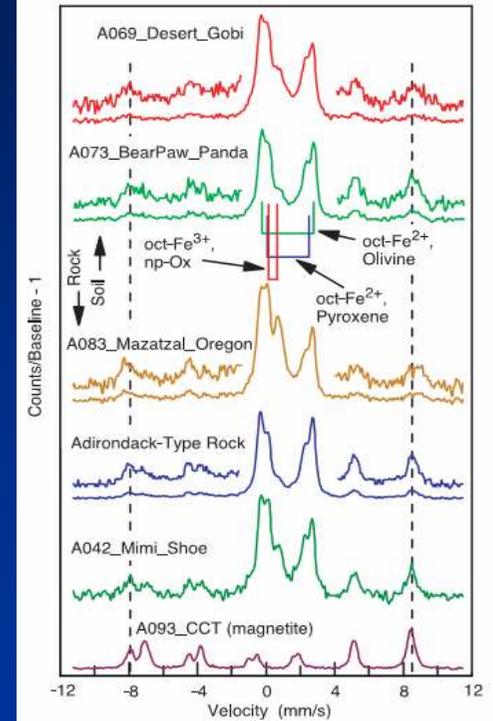
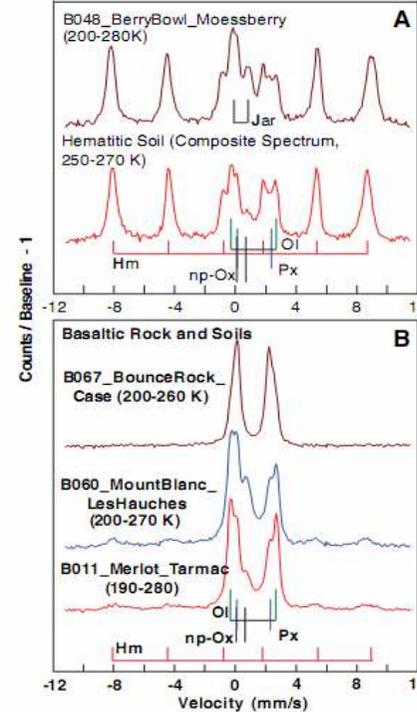
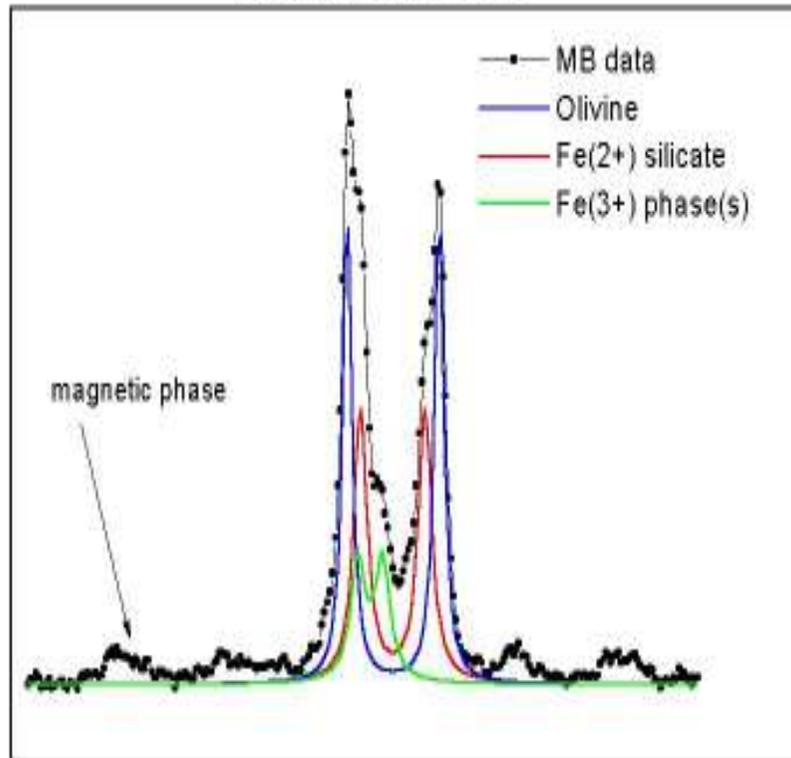


The Victoria Crater



The first spectrum of inverse diverting

Mössbauer spectrum on Martian soil.
Meridiani Planum, Sol 11.



Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer
G. Klingelhöfer, et al.
Science 306, 1740 (2004);

Mineralogy at Gusev Crater from the Mössbauer Spectrometer on the Spirit Rover
R. V. Morris, et al.
Science 305, 833 (2004);

The first spectrum of return dispersion
(Марсоход «Оппортьюнити»)



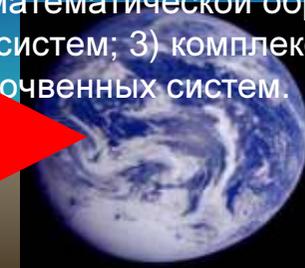
<http://www.mtholyoke.edu/courses/mdyar/database/>

Предпосылки для сравнительного анализа почв Земли и грунтов Марса с помощью МС

MER- Statistics (10.October 2008)

Spirit, Gusev-krater	Opportunity, Meridiani Planum
<ul style="list-style-type: none">• 1697 Sols (initial goal: 90 Sols)• ~7 km traveled (initial goal: 600 m)• 161 sets of spectra of rocks and soil targets (initial goal: 1 rock, 1 soil target, 1 extra)• ~ 6 Half-life periods of the Co-sources since the landing	<ul style="list-style-type: none">• 1674 Sols (initial goal: 90 Sols)• ~11 km traveled (initial goal: 600 m)• 139 sets of spectra of rocks and soil targets (initial goal: 1 rock, 1 soil target, 1 extra)• ~ 6 Half-life periods of the Co-sources since the landing

1. За 50 лет после открытия эффекта МС от пробных (единичных) исследований различных почвенно-минеральных объектов пришла к систематическому изучению фундаментальных вопросов почвоведения.
2. Нами на протяжении двух с половиной десятков лет (1980–2005) были изучены объекты различных почвенно-биоклиматических поясов (полярный, бореальный, тропический и т.д.) и различного генезиса (подзолистые, лесные, пеплово-вулканические, погребенные почвы, глубоководные глины Тихого и Индийского океанов).
3. Было получено и проанализировано более 5000 экспериментальных спектров.
4. В мёссбауэровском эксперименте были разработаны подходы специально для почвоведения : 1) методика “магнитного обогащения” (ММО) для анализа почвенных образцов, в которых магнетит “не виден” с помощью МС; 2) методические особенности в математической обработке спектров для почвенных систем; 3) комплексный подход в исследовании почвенных систем.



Проблема № 1: Вода на Марсе



**Endurance Crater
(Кратер Выносливости)**



**1.04.2005
(April Fools' joke)**

The Hematite - Goethite System

Краснозёмы Западной Грузии (Опытная станция ВНИИЧиСК в Анасеули)

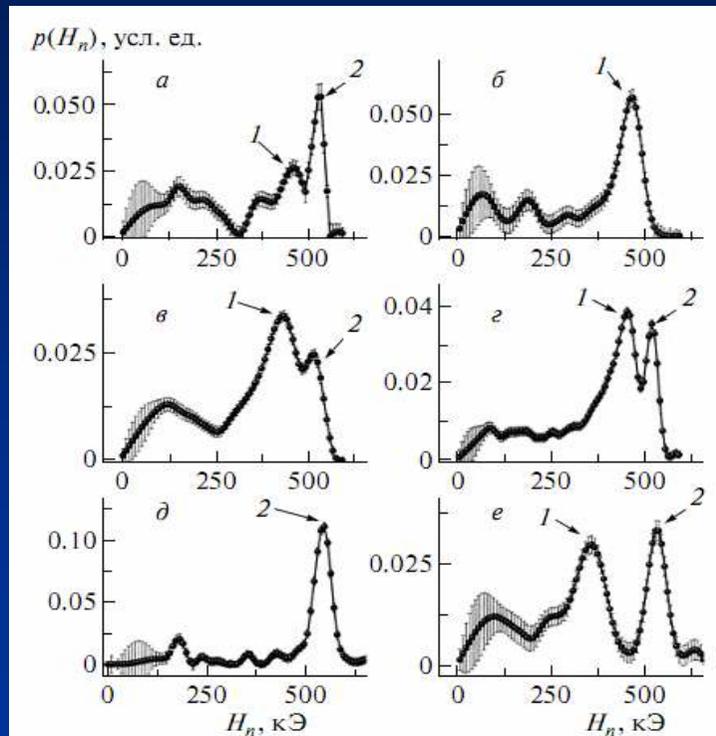


Рис. 2. Результат реставрации функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ на ядрах ^{57}Fe в системе гетит-гематит для некоторых почв Земли и грунтов Марса: красноземные почвы Кавказа (а – горизонт А(0–20 см), в – горизонт С(150–160 см)); илистые фракции той же почвы (б – горизонт А(0–20 см), г – горизонт С(150–160 см)); д – грунт из Полуденной равнины; е – грунт из кратера Гусева. Для всех объектов: 1 – $\alpha\text{-FeOOH}$; 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $T = 240\text{--}250$ К.



Грунт из Полуденной равнины и кратера Гусева



The comparing analysis of Earth- Mars System

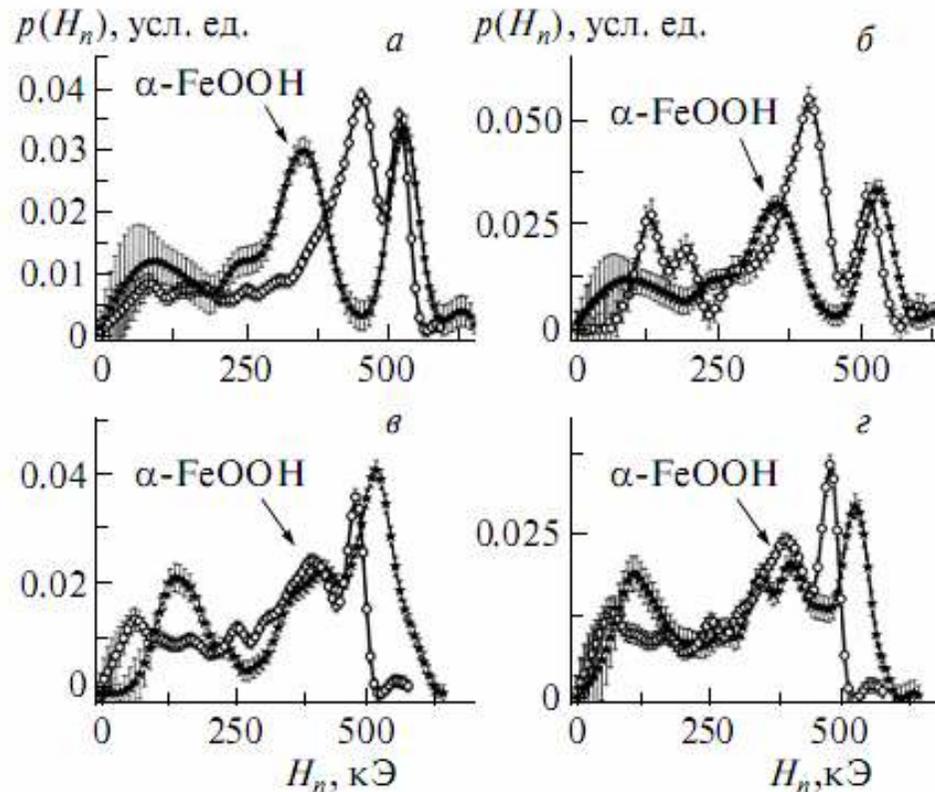
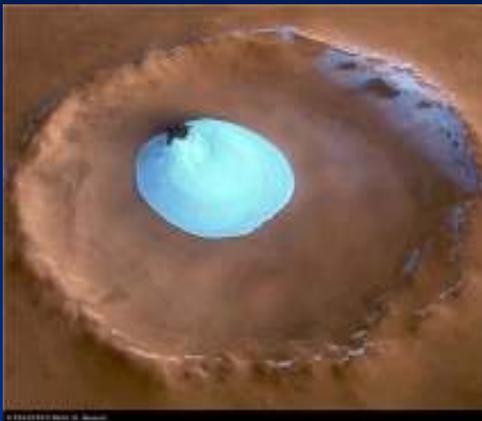
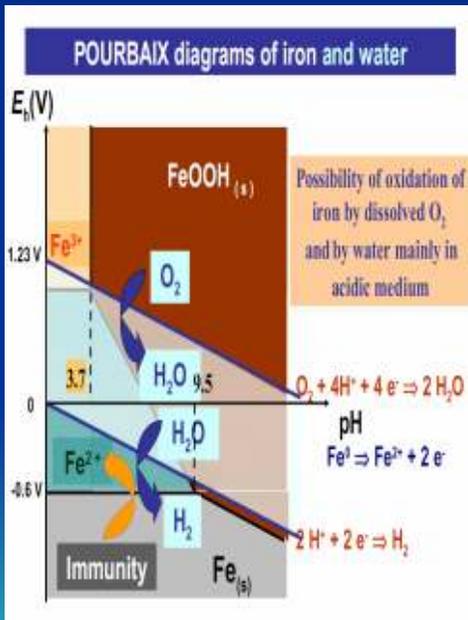
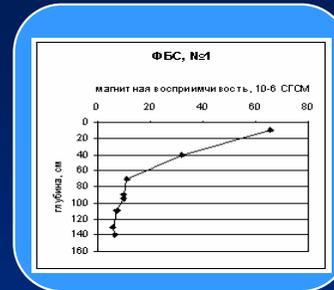


Рис. 3. Сравнительный мёсбауэровский анализ грунтов Марса (★) и почвенно-минеральных систем Земли (○) по результатам реставрации функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ на ядрах ^{57}Fe : а, б – природные почвы различного генезиса и гранулометрического состава; в, г – модельная система раствор–минерал; $T = 240\text{--}250\text{ К}$.



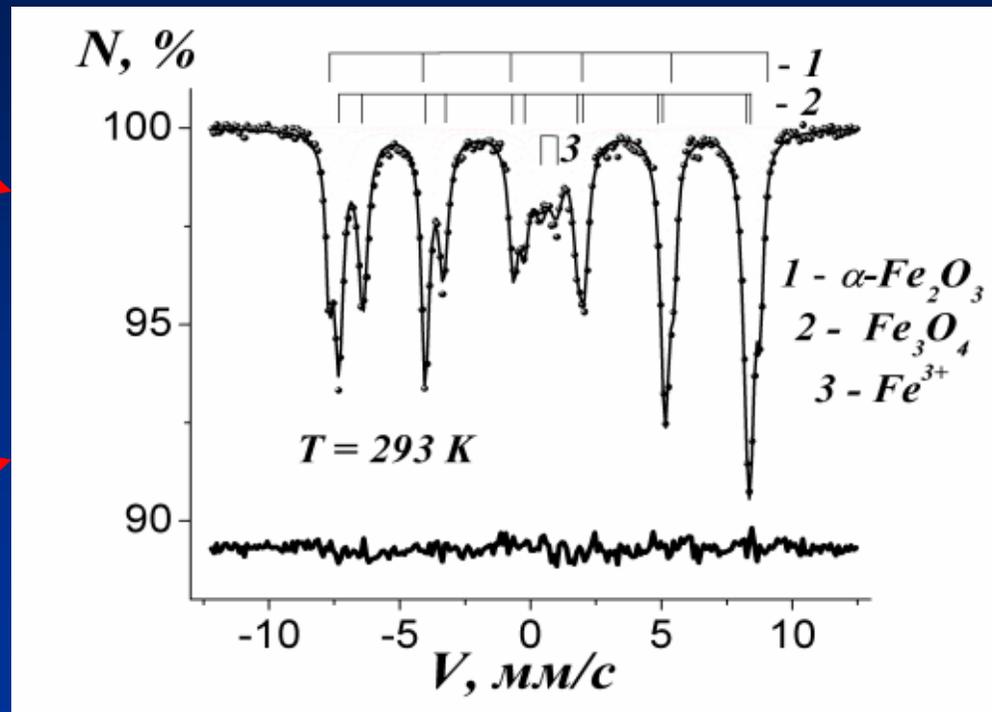
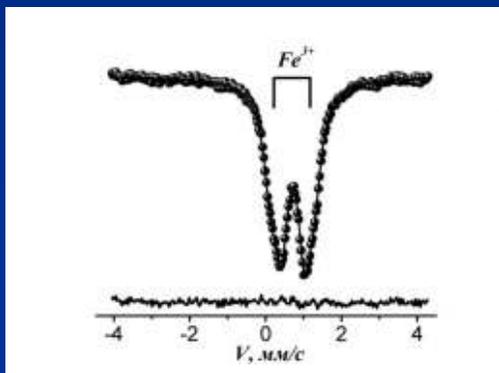
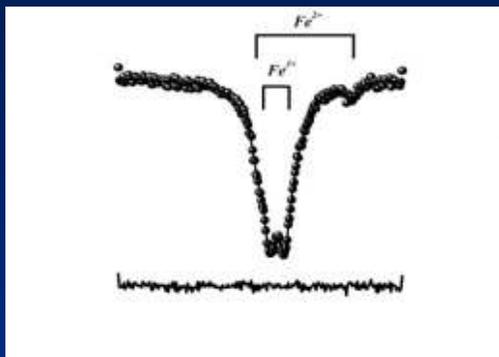


Проблема № 2: Повышенные магнитные свойства верхних горизонтов почв Земли





Метод Магнитного Обогащения



Типичные мёссбауэровские спектры исходных почв

1987

ГЕОХИМИЯ

№ 19

УДК 523.181 : 631.48

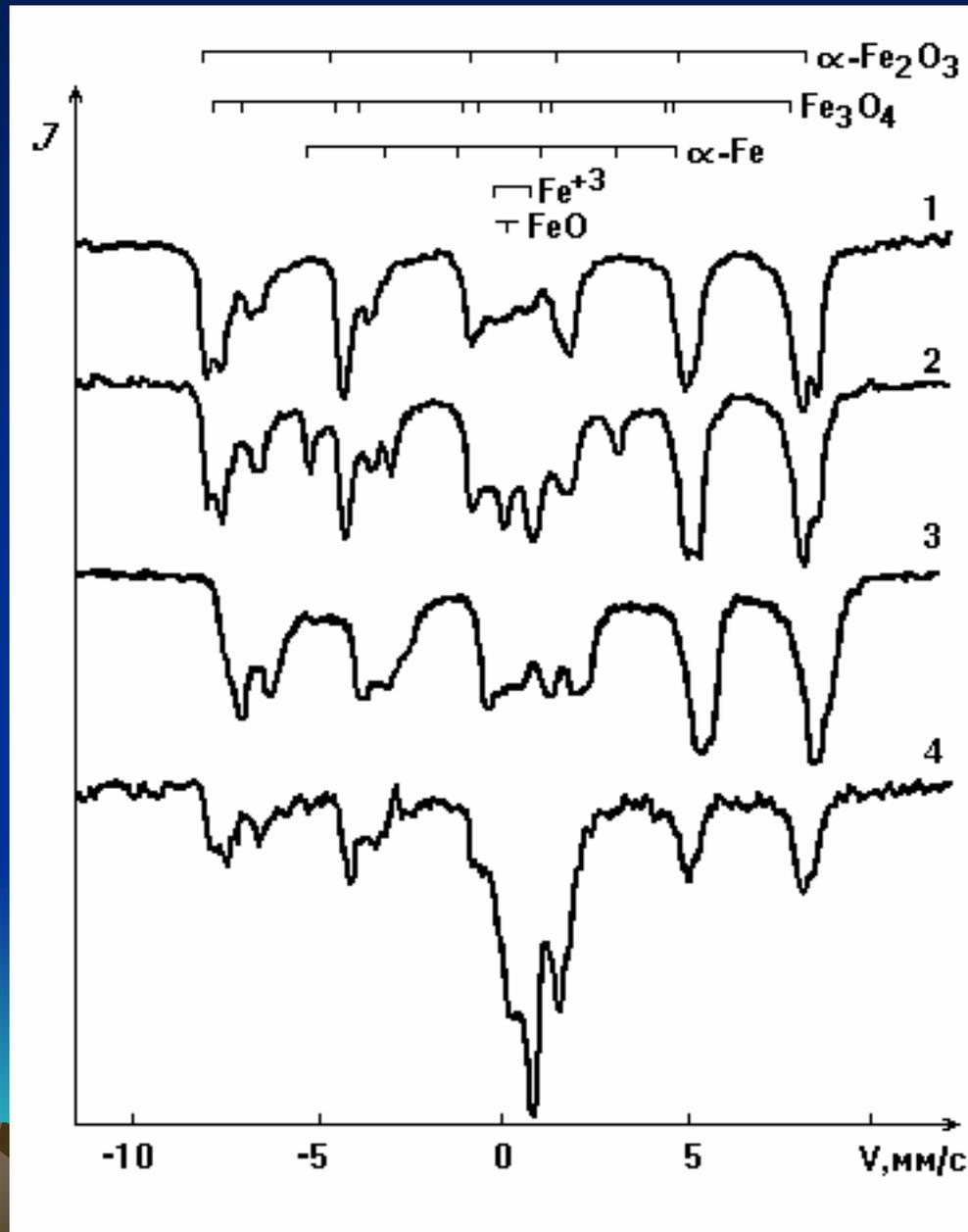
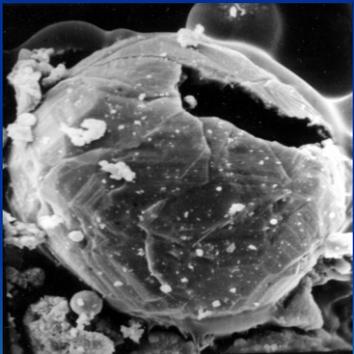
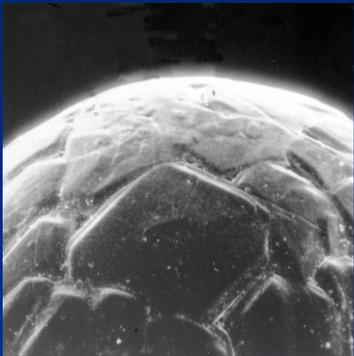
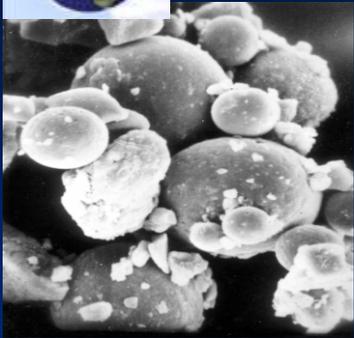
МОРФОЛОГИЯ И МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
СИЛЬНОМАГНИТНЫХ СФЕРУЛ ИЗ ПОЧВ
ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

БАБАНИН В. Ф., ИВАНОВ А. В., КУТКИН И. А., СЕДЬМОВ Н. А.

Изучены магнитные свойства, состав соединений железа и морфология частиц магнитных минералов из почв и атмосферных осадков. Обнаружено, что повышенная магнитная восприимчивость гумусовых горизонтов почв связана с присутствием сильномагнитных сферических частиц, размером от долей до сотен и более микрометров. В состав частиц входят гематит, оксимагнетит, α-железо и высокодисперсные гидроксиды железа в суперпарамагнитном состоянии. Поступление сферул в почву с атмосферными осадками составляет $1,6 \cdot 10^7$ — $6,1 \cdot 10^8$ т в год по данным трехлетних наблюдений. Попадая в почву, сферулы подвергаются воздействию процессов, характерных для данной почвенно-географической зоны и формирующих ее магнитный профиль.



Магнетит почвенного происхождения

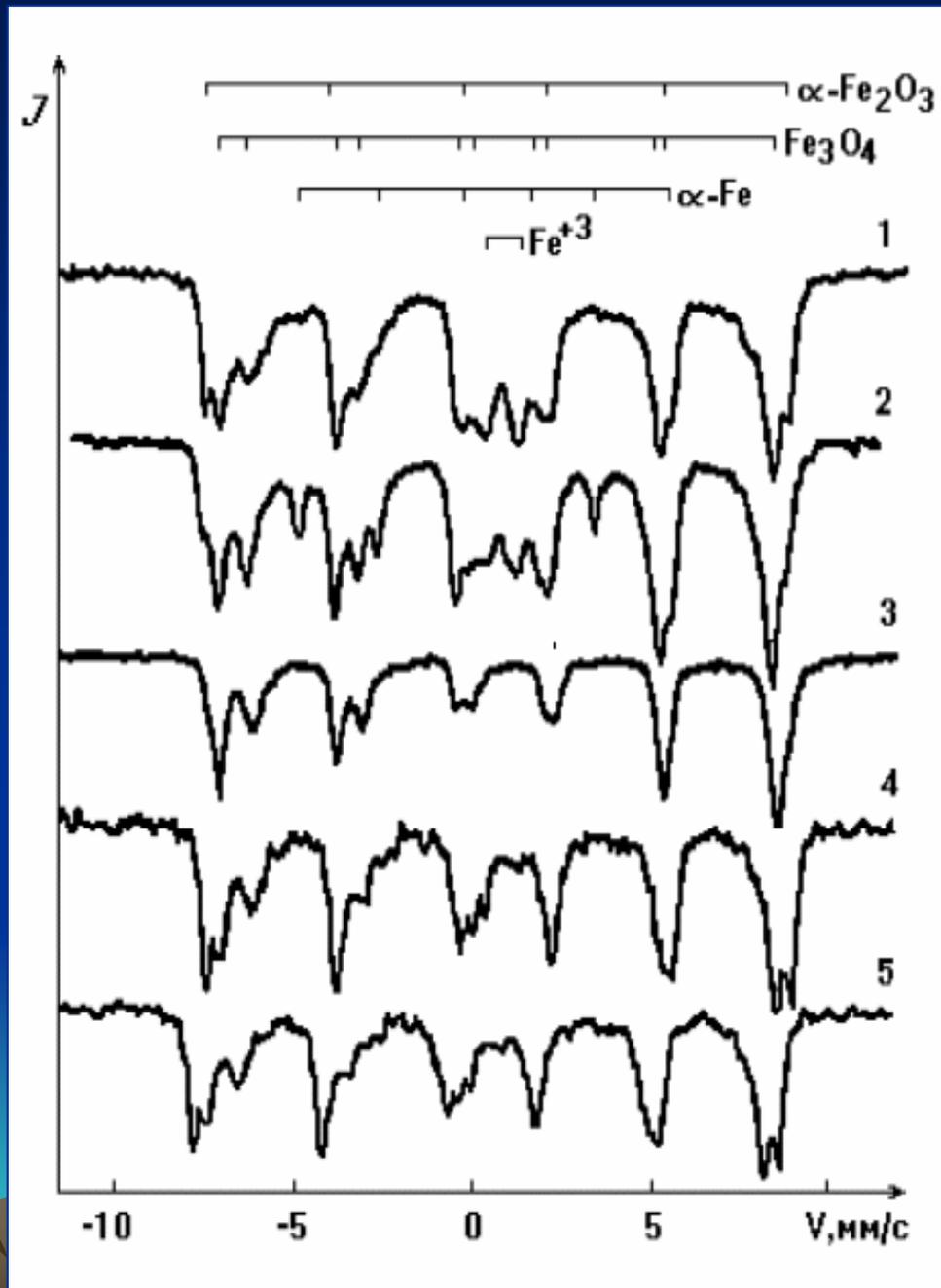
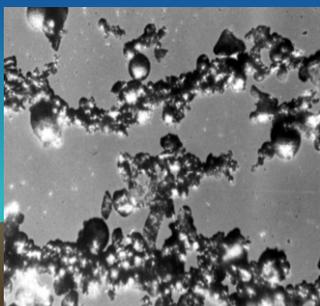
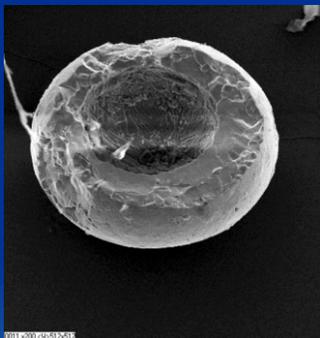
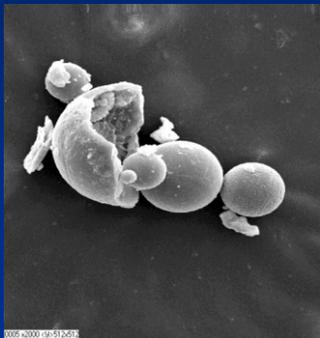
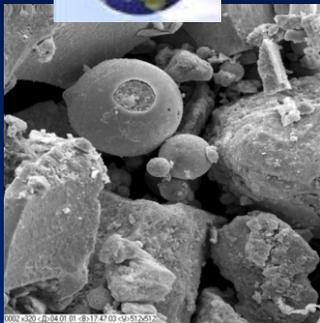


Мёссбауэровские спектры магнитных фракций из почв

- 1 – Chernozem (Yaroslavl region)
(Черново-подзолистая, Ярославская область)
- 2 – The moss cover on surface of sandy career
(моховой покров на поверхности песчаного карьера)
- 3 – Chernozem (Kursk)
(курский чернозём)
- 4 – почва солоди
(Джаныбек)



Техногенные сферические частицы



Мёссбауэровские спектры магнитных фракций техногенного происхождения

1 – snow (January 1985, January 2005)

снег (январь 1985, январь 2005)

2 – a car air cleaner (воздухоочиститель автомобиля)

3 – premises dust (пыль жилого помещения, 2003 г)

4 – a dust waste from welding works (пылевые отходы от сварочных работ)

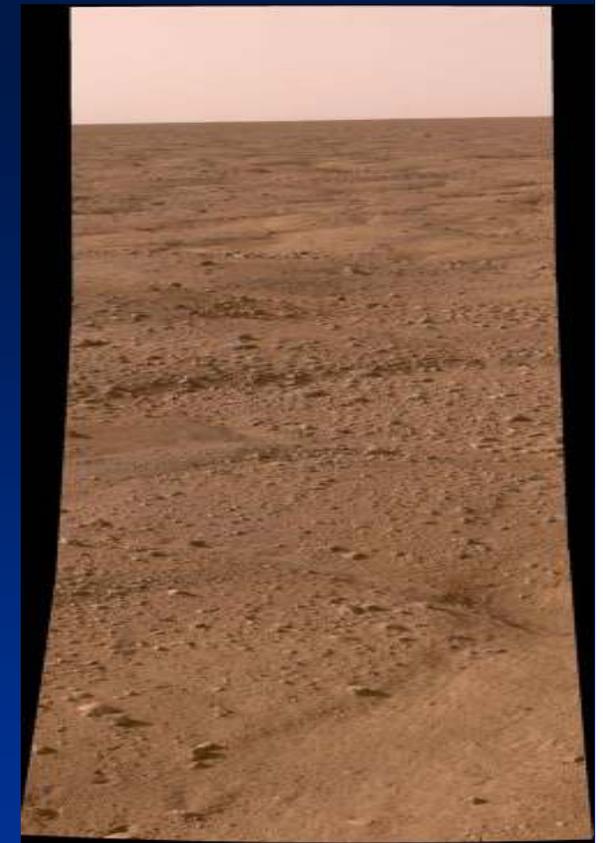
5 – ashes from thermal power station (зола теплоэлектростанции ТЭЦ)



Mossbauer analysis of magnetic fraction (Earth) Мёссбауэровский анализ магнитных фракций (Земля) (предварительный анализ)

Geographical position (Географическое положение)	$I(B)/I(A)$
Алювий ручья, р. Индигирка (Якутия)	0,699
Magnetic sand (Магнитный песок, г. Поти)	1,973
Kursk chernozem (Курский чернозём)	0,951
Fresh deposit (Свежий нанос, р. Теберда)	2,000
(Торф Микулинского межледниковья, глубина 16 м)	1,136
Peat horizon of a modern riding bog (depth 0,6) (Торфяной горизонт современного верхового болота, глубина 0,6 м)	0,000
Ground adjournment of Pacific ocean (depth 5700) (Донные отложения Тихого океана, глубина 5700 м)	0,668

Soils on Mars



**Physical
weathering**

**Физическое
выветривание**

**Chemical
Weathering**

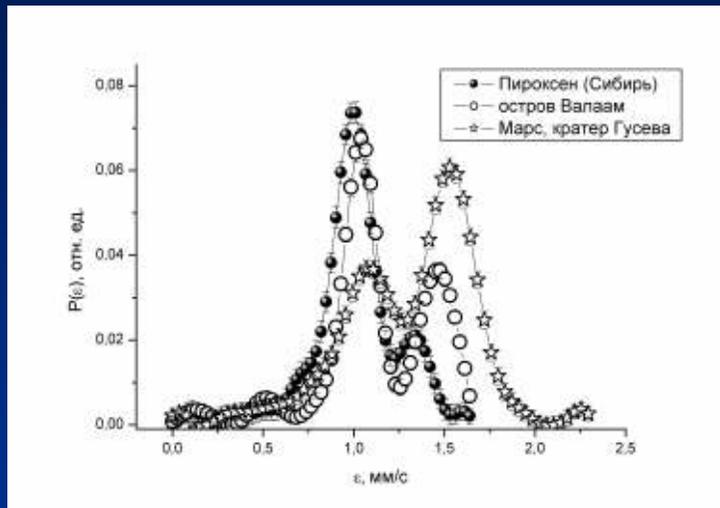
**Химическое
выветривание**

**Cosmic
factor**

**Космический
фактор**

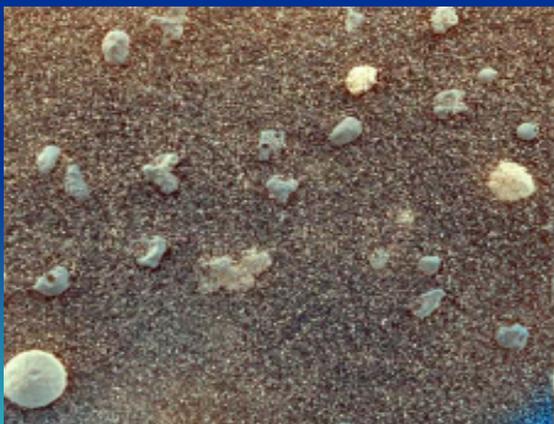
Грунты Марса

The future research



**Mossbauer spectroscopy of
nonmagnetic phase of iron**

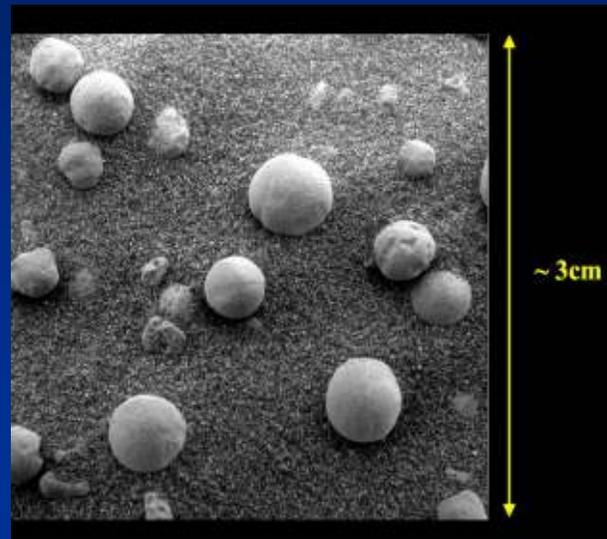
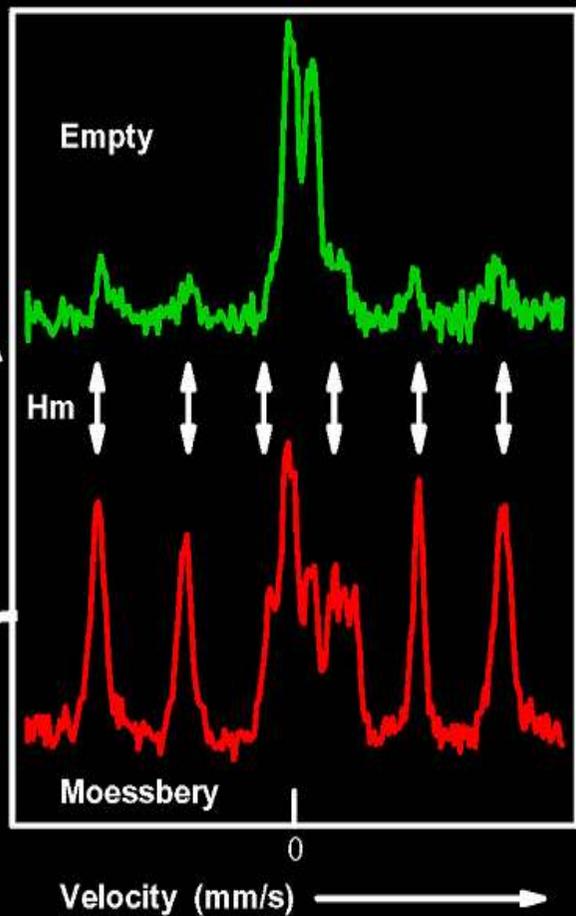
Meteorite on Mars



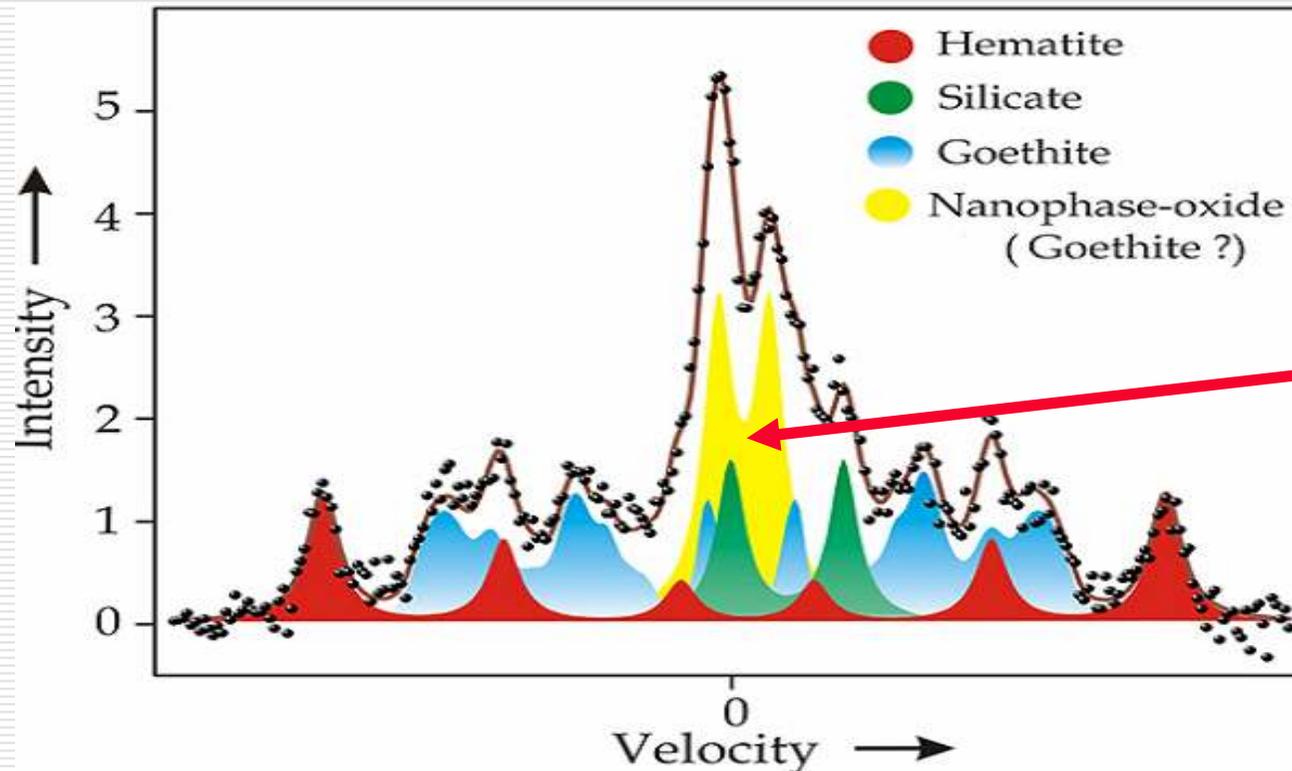
Martian "balls" (???)

Марсианские сферулы

Blueberries are enriched in hematite (no goethite)



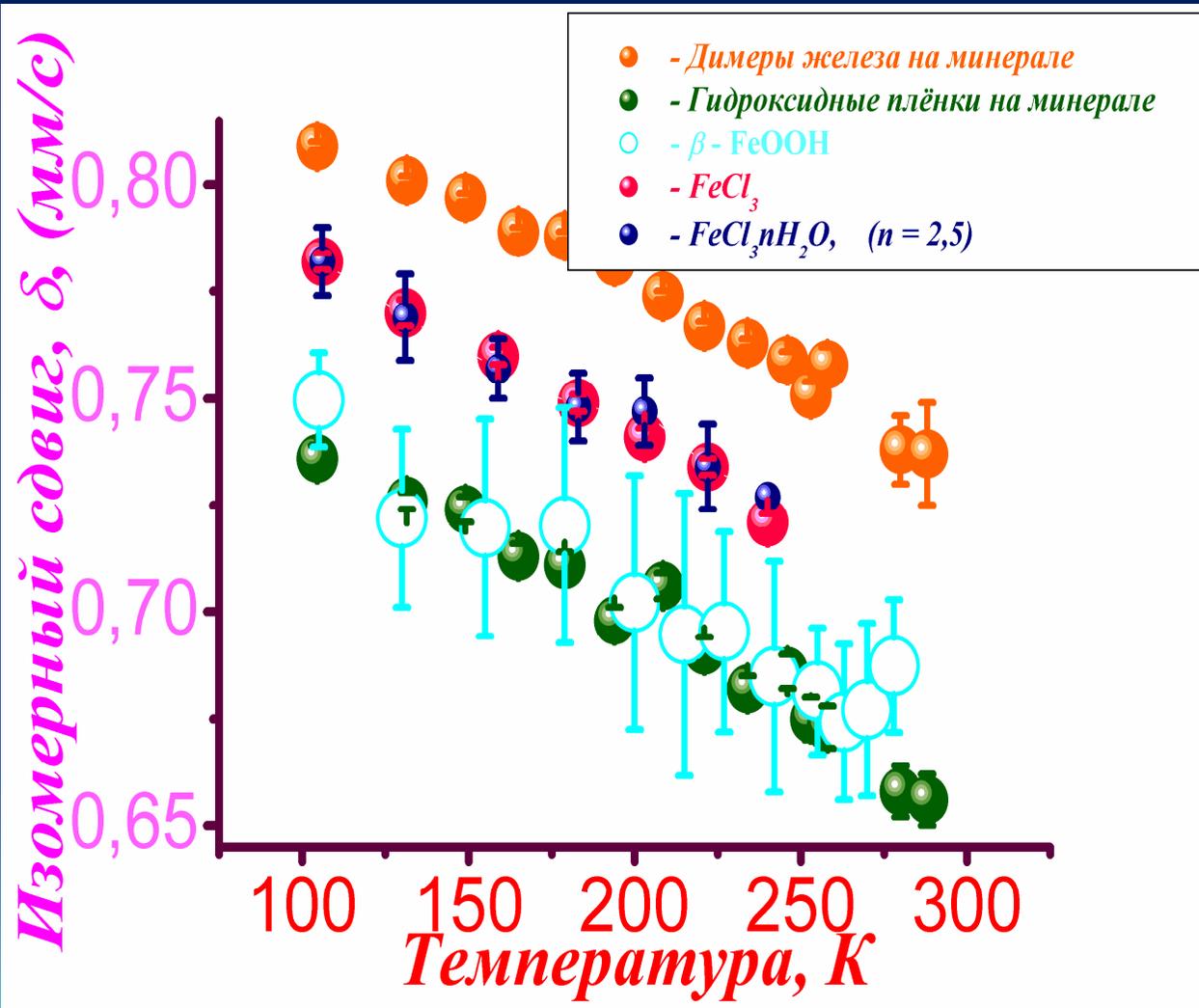
Проблема № 3: Диагностика мёссбауэровского «дублета»



The Colloquium "50 Years After – the Mössbauer Effect Today and in the Future"
(9-10 October 2008 at the Technische Universität München)
G. Klingelhöfer: «Mineralogy on the Mars and Future Missions With MIMOS II»



Наша идея: использовать динамические параметры мёссбауэровских спектров



УДК 539.211:539.166.2:549.623.9

© А. А. ЗАЛУЦКИЙ, * Р. Н. КУЗЬМИН, ** Д. Э. ПУХОВ*

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА
В СИСТЕМЕ FeCl_3 — $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — МОНТМОРИЛЛОНИТ.
К 50-летию открытия эффекта Мёссбауэра**

A. A. ZALUTSKII, R. N. KUZMIN, D. E. PUKHOV. STUDY OF THE IRON COMPOUNDS
IN THE FeCl_3 — $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — MONTMORILLONITE SYSTEM.
To the 50th anniversary of discovery of the Moessbauer effect

*Ярославский государственный технический университет, кафедра физики,
150023, Ярославль, Московский проспект, 88; e-mail: Zalutskii@mail.ru

** Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, кафедра физики твёрдого тела,
119992, Москва, Воробьёвы горы

Mossbauer spectroscopy was used to study hyperfine interactions in four system (FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, solution and Fe-exchanged form of mineral) at various humidities ($P/P_0 = 0.0$ — 1.0) and at the temperature range 90—290K. The parameters of Mossbauer spectra of iron complexes at the pH levels 1.5—2.5 were analyzed and compared with ones for the mineral absorbed iron and changing in time solution products. The quantitative estimations for the size distribution are received. The detailed analysis of NGR-spectra evolution allow to locate exchange iron positions in the layer silicates. These conclusions about localization of exchange iron prove to be true in experiments with cultivation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* at presense of the clay mineral.

**Thank you
for your attention!**