

# ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ОЛИВИНАХ ИЗ ПАЛЛАСИТОВ ОМОЛОН И СЕЙМЧАН ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВЫСОКИМ СКОРОСТНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

*Е. В. Петрова, М. И. Оштрах, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, evgeniya\_zh@mail.ru*

Минерал оливин  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$  часто встречается в составе вещества внеземного происхождения. Этот минерал интересен тем, что в его структуре имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые обозначаются М1 и М2. По распределению катионов по этим позициям можно оценить температуру равновесного катионного упорядочения ( $T_{\text{eq}}$ ), которая важна для анализа термической предыстории внеземного вещества. Ранее нами была показана возможность оценки температуры катионного упорядочения в оливинах обыкновенных хондритов по данным мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением [Grokhovsky et al., 2009; Oshtrakh et al., 2008a, b]. Поэтому в настоящей работе проведено изучение выделенных кристаллов оливина из палласитов Омолон и Сеймчан методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением для оценки температуры катионного упорядочения.

Образцы оливина извлекались из металлической основы метеоритов Омолон и Сеймчан механическим путем. Полученные зерна оливина измельчались в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Магнитом проведено удаление частиц металла из образца. Затем порошок оливина наклеивался клеем БФ-6 на подложку из алюминия, очищенного от железа. Эффективная толщина образцов составляла  $10 \text{ мг Fe/cm}^2$ . Измерения проводились на автоматизированном прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе с высоким скоростным разрешением [Oshtrakh et al., 2009; Семенкин и др., 2010] при комнатной температуре с регистрацией спектров в 4096 каналов. Мессбауэровские спектры были аппроксимированы методом наименьших квадратов с использованием линий лоренцевой формы по программе UNIVEM-MS (НИИ Физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону). Получены оценки мессбауэровских параметров: ширины линии  $\Gamma$ , квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$ , изомерного сдвига  $\delta$ , относительной площади  $S$ , а также статистического критерия  $\chi^2$ . Критериями качества аппроксимации спектров служили физический смысл параметров, дифференциальный спектр и величина  $\chi^2$ . Значение стандартного отклонения ( $\sigma$ ) величины  $\chi^2$  для спектров, измеренных на 4096 каналов, составляет 0.022. Изомерные сдвиги приводятся относительно  $\alpha\text{-Fe}$  при 295 К.

Мессбауэровские спектры образцов оливинов из метеоритов Омолон и Сеймчан приведены на рисунке 1. В результате аппроксимации спектров с использованием различных моделей были получены следующие результаты. Для мессбауэровского спектра оливина из палласита Омолон величина  $\chi^2$  меняется следующим образом: 1.541 (аппроксимация одним квадрупольным дублетом, стандартное отклонение  $\chi^2$  составляет  $24.5 \sigma$ ), 1.078 (аппроксимация двумя квадрупольными дублетами, стандартное отклонение  $\chi^2$  составляет  $3.5 \sigma$ ), 1.067 (аппроксимация тремя квадрупольными дублетами, стандартное отклонение  $\chi^2$  составляет  $3.0 \sigma$ ) и 0.975 (аппроксимация четырьмя квадрупольными дублетами, стандартное отклонение  $\chi^2$  составляет  $1.1 \sigma$ ). Это указывает на то, что наилучшая аппроксимация данного спектра проведена с использованием суперпозиции четырех квадрупольных дублетов. Вид дифференциального спектра на рисунке 1а также свидетельствует о наилучшей аппроксимации спектра этой моделью. Аналогичным

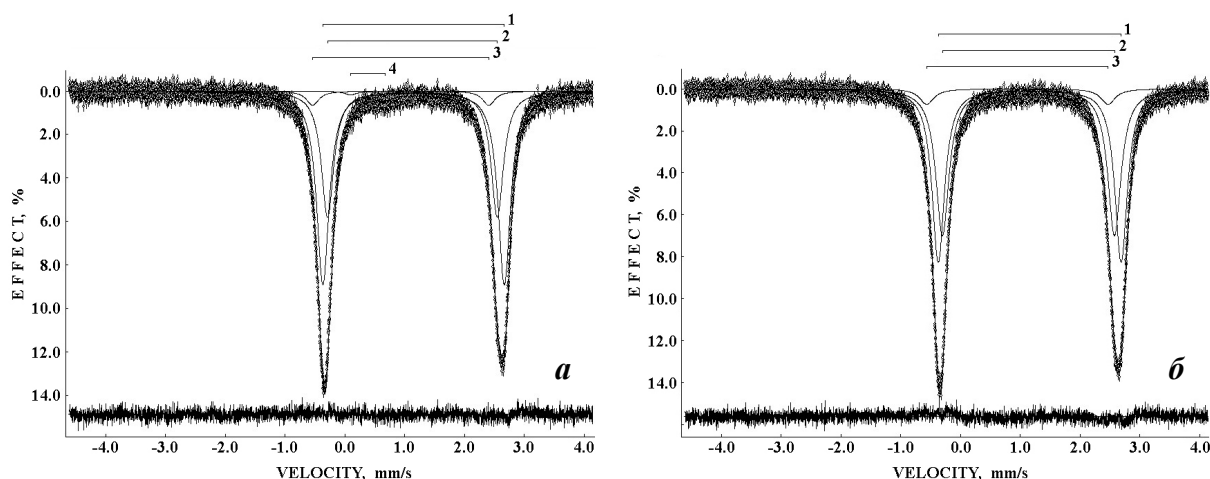


Рис. 1. Мессбауэровские спектры кристаллов оливина из палласитов Омолон (а) и Сеймчан (б).  $T = 295$  К. Показанные компоненты – результат наилучшей аппроксимации спектров.

Таблица 1

Мессбауэровские параметры оливинов из палласитов Омолон и Сеймчан

Образец	$\Gamma$ , мм/с	$\delta$ , мм/с	$\Delta E_Q$ , мм/с	S, %	Компонента*
Оливин из Омолона	$0.252 \pm 0.004$	$1.156 \pm 0.002$	$3.020 \pm 0.002$	51	M1 (1)
	$0.312 \pm 0.004$	$1.117 \pm 0.002$	$2.849 \pm 0.015$	43	M2 (2)
	$0.253 \pm 0.025$	$1.007 \pm 0.010$	$3.108 \pm 0.022$	5	Fe <sup>2+</sup> (3)
	$0.266 \pm 0.046$	$0.389 \pm 0.018$	$0.570 \pm 0.034$	1	Fe <sup>3+</sup> (4)
Оливин из Сеймчана	$0.252 \pm 0.004$	$1.158 \pm 0.002$	$3.058 \pm 0.002$	50	M1 (1)
	$0.269 \pm 0.004$	$1.137 \pm 0.002$	$2.876 \pm 0.002$	45	M2 (2)
	$0.292 \pm 0.029$	$0.952 \pm 0.010$	$3.032 \pm 0.010$	5	Fe <sup>2+</sup> (3)

Примечание. \*В скобках указаны номера соответствующих компонент на рис. 1.

образом проводилась аппроксимация мессбауэровского спектра оливина из палласита Сеймчан, однако наилучшей моделью оказалась суперпозиция трех квадрупольных дублетов. Оценки параметров мессбауэровских спектров, полученные в результате наилучшей аппроксимации, приведены в таблице 1.

В мессбауэровском спектре оливина из палласита Омолон выявлена компонента 4, отсутствующая в спектре оливина из метеорита Сеймчан, параметры которой соответствуют соединению Fe<sup>3+</sup>. Очевидно, в этом образце оказалось небольшое количество соединения Fe<sup>3+</sup>. Компоненты 1–3 спектров оливинов из Омолона и Сеймчана имеют соответственно близкие параметры, соответствующие соединениям Fe<sup>2+</sup>. Основываясь на результатах предыдущих исследований оливинов в обычных хондритах [Oshtrakh et al., 2008a, b], компоненты 1 и 2 в мессбауэровских спектрах оливинов из палласитов Омолон и Сеймчан можно связать с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2, соответственно. Однако, в отличие от обычных хондритов в спектрах оливинов из палласитов Омолон и Сеймчан выявлена дополнительная компонента 3, параметры сверхтонкой структуры которой близки к параметрам компонент M1 и M2.

Оценка температуры катионного упорядочения исследуемых оливинов была проведена по аналогии с проведенными ранее оценками  $T_{eq}$  для обычных хондритов [Oshtrakh et al., 2008a]. В предположении близости вероятности эффекта Мессбауэра для ядер <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 оценки относительных площадей этих компонент спектров пропорциональны содержанию ионов Fe<sup>2+</sup> в этих позициях. Используя формулы для коэффициента катионного упорядочения  $K_D$

$$K_D = \frac{r \cdot (r + 1 - 2X_{Fa})}{1 + r - 2r \cdot X_{Fa}}, \quad (1)$$

где  $r = S_{M1}/S_{M2}$ ,  $S_{M1}$  – относительная площадь компоненты M1,  $S_{M2}$  – относительная площадь компоненты M2,  $X_{Fa}$  – молярная доля  $Fe^{2+}$  (Fa – фаялитная составляющая оливинов из Омолон и Сеймчана известна) и для свободной энергии Гиббса

$$-\Delta G = R \cdot T_{eq} \cdot \ln K_D, \quad (2)$$

$\Delta G = 20935$  Дж для оливина,  $R = 8.31$  Дж/(К мол), оценку  $K_D$  и  $T_{eq}$  проводили следующим образом. Сначала мы использовали только оценки площадей компонент спектров, соответствующих ядрами  $^{57}Fe$  в позициях M1 и M2 (табл. 2). Оказалось, что оценки  $T_{eq}$  существенно завышены. Поэтому было предположено, что компонента 3 связана не примесью, а с возможным искажением структуры локального окружения небольшой доли позиций M1 или M2. В этом случае в расчетах  $S_{M1}$  и  $S_{M2}$  определяли как сумму относительных площадей компонент спектров:  $S_1+S_3$  и  $S_2+S_3$ , соответственно. Результаты приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что если предположить, что компонента 3 связана с искажением части позиций M2, то оценки температур катионного упорядочения имеют нереалистичные значения. Напротив, если предположить, что компонента 3 обусловлена искажением части позиций M1, то расчетные оценки температур катионного упорядочения оказываются более реалистичными. Поэтому мы предполагаем, что компонента 3 в наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров оливинов из палласитов Омолон и Сеймчан может свидетельствовать о наличии изменений в локальном окружении некоторых позиций M1. Температура катионного упорядочения для оливина из Омолон в этом случае составляет 743 К, для оливина из Сеймчана – 1118 К.

Таблица 2

**Оценки температур катионного упорядочения оливинов из палласитов Омолон и Сеймчан**

Палласит	Fa	$S_{M1}$ , %	$S_{M2}$ , %	$K_D$	$T_{eq}$ , К
Омолон, $S_{M1} = S_1$ , $S_{M2} = S_2$	0.12	53.56	46.44	1.18	1549
Омолон, $S_{M1} = S_1+S_3$ , $S_{M2} = S_2$		57.39	42.61	1.40	742
Омолон, $S_{M1} = S_1$ , $S_{M2} = S_2+S_3$		49.88	50.12	0.99	-46028
Сеймчан, $S_{M1} = S_1$ , $S_{M2} = S_2$	0.11	52.52	47.48	1.12	2215
Сеймчан, $S_{M1} = S_1+S_3$ , $S_{M2} = S_2$		54.98	45.02	1.25	1118
Сеймчан, $S_{M1} = S_1$ , $S_{M2} = S_2+S_3$		50.26	48.94	1.03	8396

Работа выполнена при частичной поддержке гранта ФЦП Кадров № P1154 НК-605Р.

### Литература

- Семенкин В. А., Оштрак М. И., Мильдер О. Б., Новиков Е. Г. Изв. РАН, сер. Физическая, 74, 475 (2010).
- Grokhovsky V. I., Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Larionov M. Yu., Uymina K. A., Semionkin V. A. // Eur. J. Mineral. 21, 51 (2009).
- Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. Meteoritics & Planetary Sci. 43, 941 (2008).
- Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. // Hyperfine Interact. 186, 61 (2008).
- Oshtrakh M. I., Semionkin V. A., Milder O. B., Novikov E. G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 281, 63 (2009).