

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТЕОРИТОВ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВЫСОКИМ СКОРОСТНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Е. В. Петрова, М. И. Оштрах, В. И. Гроховский, К. А. Уймина, В. А. Семенкин

Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, evgeniya_zh@mail.ru

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe является информативным методом исследования метеоритов, поскольку Fe входит в состав их основных минералов. Мессбауэровские спектры содержат информацию о сверхтонких взаимодействиях ядер ^{57}Fe в железосодержащих объектах, электронной и магнитной структуре атомов Fe и структуре их локального окружения в минеральных фазах внеземного происхождения. Основными железосодержащими минералами метеоритов являются силикатные кристаллы – оливины $(\text{Fe}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4$ и пироксены $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}) \text{SiO}_3$, кристаллы сульфида железа (троилит) FeS, металлические кристаллы камасита $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ и тэнита $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$, а также окислы и оксигидроокиси железа (гетит, акагениит, ферригидрит, магнетит, маггемит, гематит и др.).

Исследования метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии начались с 1964 г. [Sprenkel-Segel, Hanna, 1964]. С тех пор этот метод широко используется для изучения вещества метеоритов, например, для анализа новых и давно упавших метеоритов, продуктов их коррозии в земной атмосфере, для классификации вещества обыкновенных хондритов по химическим группам, для определения концентрации Ni в кристаллах камасита, для оценки термической и ударной истории метеоритов и земного возраста хондритов [Zang et al., 1994; Bland et al., 1995; Bland et al., 1997; Bland et al., 1998; Bland et al., 1998; Grandjean et al., 1998; Bahgart et al., 2000; Verma et al., 2002; Verma et al., 2003; Hochleitner, et al., 2004; Гроховский и др., 2005; Zhiganova et al., 2005].

Дальнейшее развитие мессбауэровской спектроскопии и создание спектрометра CM-2201 с высоким скоростным разрешением (4096 каналов) позволило повысить качество измерения спектров и их аппроксимации. Под термином «высокое скоростное разрешение» понимается то, что система доплеровской модуляции спектрометра позволяет делать шаг приращения скорости существенно меньше, чем в обычных спектрометрах с разрешением на 512 или 256 каналов. При этом реализуется более точная настройка в резонанс и более точное описание резонансной линии спектра. Кроме того, при измерении спектров с высоким скоростным разрешением уменьшается экспериментальная ошибка при определении параметров сверхтонкой структуры, а также улучшается аппроксимация многокомпонентных спектров.

Измерения мессбауэровских спектров образцов метеоритов проводились на автоматизированном прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе, созданном на базе спектрометра CM-2201 и модернизированного криостата с движущимся поглотителем [Семенкин и др., 2010]. На примере сравнения мессбауэровских спектров некоторых метеоритов, измеренных с высоким и низким скоростным разрешением, показано преимущество увеличения скоростного разрешения в спектре. Так, мессбауэровский спектр обыкновенного хондрита Farmington L5, измеренный при комнатной температуре на 4096 каналов, был представлен на 256, 512, 1024 и 2048 каналов путем последовательного суммирования по 16, 8, 4 и 2 соседним каналам, соответственно. Аппроксимация спектров хондрита Farmington L5 с разным представлением (фактически с разным скоростным разрешением) одной и той же моделью приводит к разным результатам (рис. 1). При этом лишь аппроксимация спектров, представленных на 1024 и 2048 каналов, позволяет описать реальную структуру железосодержащих кристаллов хондрита

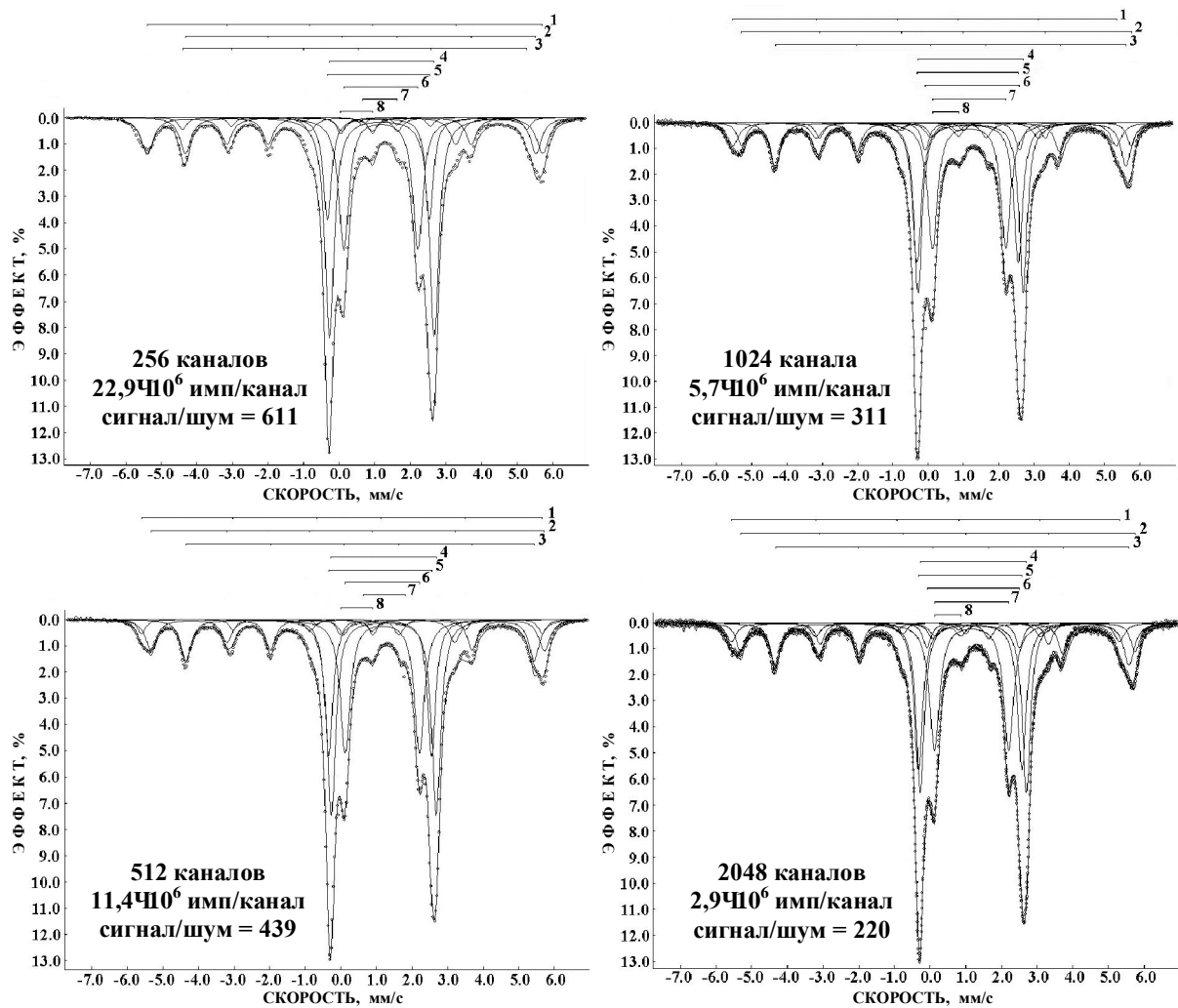


Рис. 1. Мессбауэровские спектры хондрита Farmington L5, представленные на 256, 512, 1024 и 2048 каналов. Для спектров, представленных на 1024 и 2048 каналов: 1, 2 – секстеты, описывающие металл, 3 – компонента, связанная с троилитом, 4, 5, 6 и 7 – дублеты, связанные с ядрами ^{57}Fe в структурно-неэквивалентных позициях в оливине (4, 5) и пироксене (6, 7), 8 – дублет, соответствующий соединению Fe^{3+} . $T = 295 \text{ K}$.

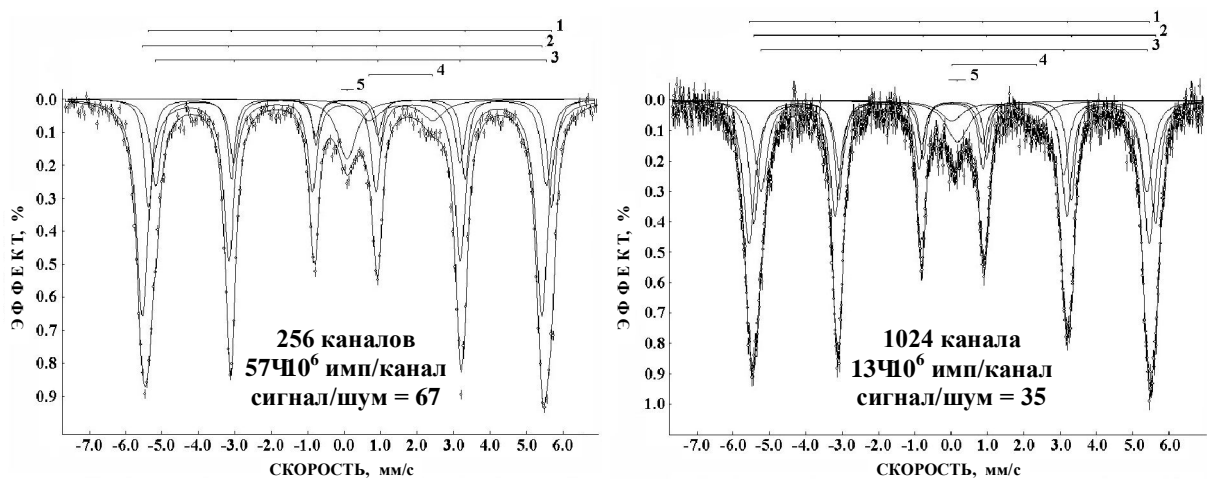


Рис. 2. Мессбауэровские спектры металлических частиц из хондрита Царев L5, представленные на 256 и 1024 канала. 1, 2 и 3 – секстеты, связанные с камаситом с различной концентрацией Ni, 4 – дублет, связанный с остаточной силикатной фазой, 5 – синглет, соответствующий тэниту. $T = 295 \text{ K}$.

Farmington L5. Для металлических кристаллов, выделенных из обыкновенного хондрита

Царев L5, представленных на 256 и 1024 канала, результаты аппроксимации по одной модели также оказались различны (рис. 2). При этом аппроксимация спектра в представлении на 1024 канала хорошо согласуется с данными, полученными из металлографии хондрита Царев L5 [Grokhovsky et al., 2009]. Из этих примеров видно, что большая величина статистического набора и лучшее соотношение сигнал/шум в спектрах с низким скоростным разрешением не могут «компенсировать» большее число точек в спектрах с высоким скоростным разрешением при их аппроксимации.

Сравнение наилучшей аппроксимации сложных мессбауэровских спектров, измеренных с низким и высоким скоростным разрешением, наглядно демонстрирует возможности мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, позволяющей выявить большее число компонент. Например, сравнение результатов аппроксимации мессбауэровских спектров железного метеорита Чинге (рис. 3), продуктов его земной коррозии (рис. 4), а также железного метеорита Дронино (рис. 5), измеренных на 512 и 4096 каналов, свидетельствует о большем числе компонент в спектрах с высоким скоростным разрешением при наилучшей аппроксимации [Гроховский и др., 2005; Oshtrakh et al., 2008; Oshtrakh et al., 2009]. В частности, спектр железного метеорита Чинге, измеренный на 4096 каналов с достаточным набором статистики, представляет собой асимметричный секстет. Его наилучшая аппроксимация проведена суперпозицией 6 магнитных секстетов. При этом детальное изучение метеорита Чинге методом SEM показало сложный фазовый состав метеорита, который согласуется с параметрами 6 секстетов.

Мессбауэровские спектры поверхностной и внутренней областей углистого хондрита Ишеево CH/CB, измеренные на 4096 каналов и представленные на 1024 канала, были аппроксимированы 4 магнитными секстетами, которые были соотнесены с мартенситом, камаситом с различным содержанием Ni и неупорядоченным тэнитом. Также было выявлено окисление поверхностной области метеорита, которое начиналось с окисления железа в камасите [Гроховский и др., 2008].

Исследование методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь рабдита и шрейберзита при различных температурах, позволило выявить в их спектрах 6 магнитных секстетов, соответствующих ядрам ^{57}Fe в трех кристаллографически неэквивалентных позициях M1, M2 и M3 [Grokhovsky et al., 2009].

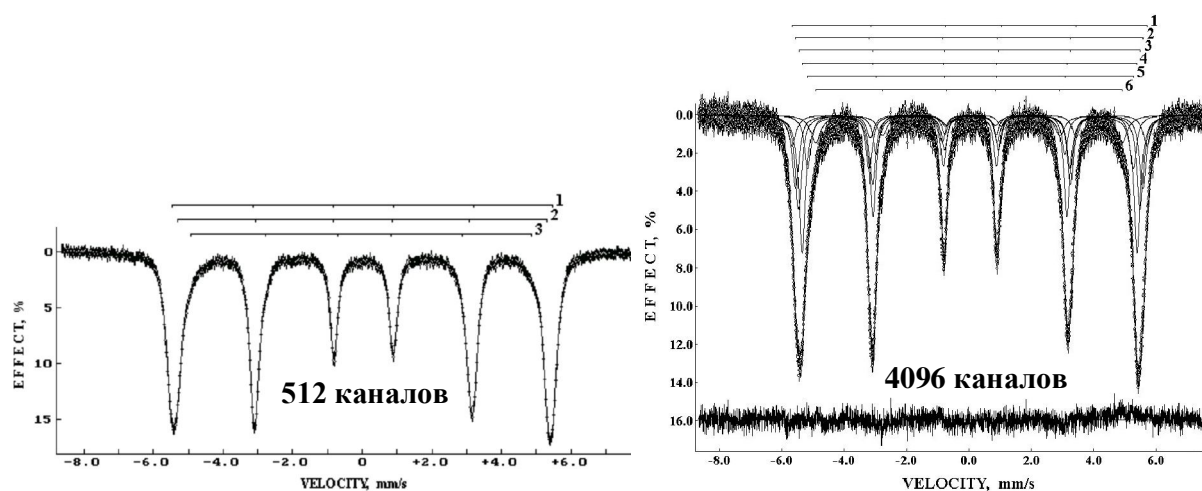


Рис. 3. Отличие наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров метеорита Чинге, измеренных с низким и высоким скоростным разрешением. $T = 295 \text{ K}$.

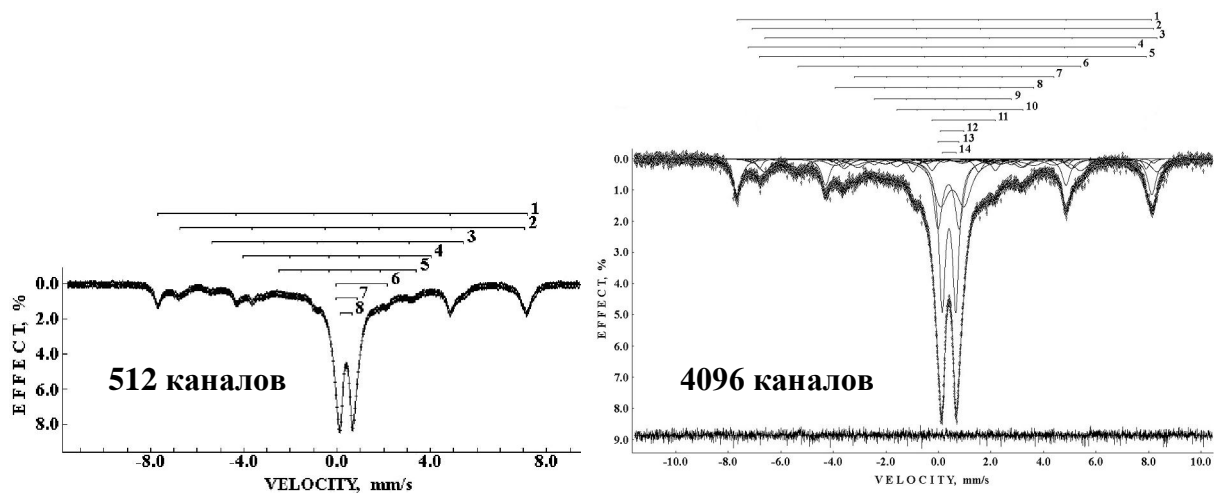


Рис. 4. Отличие наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров продуктов земной коррозии метеорита Чинге, измеренных с низким и высоким скоростным разрешением. $T = 295 \text{ K}$.

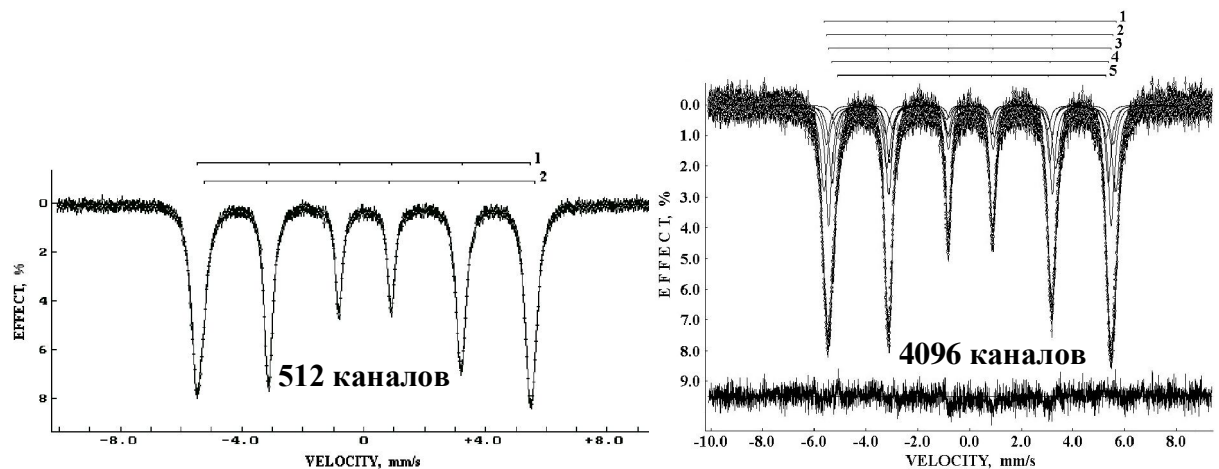


Рис. 5. Отличие наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров метеорита Дронино, измеренных с низким и высоким скоростным разрешением. $T = 295 \text{ K}$.

Таким образом, применение мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением впервые позволило:

1. Получить распределение ионов Fe^{2+} по структурно-неэквивалентным позициям M1 и M2 в оливинах и пироксенах 11 обыкновенных хондритов, а также оценки коэффициентов катионного упорядочения по позициям M1 и M2 в оливинах и пироксенах цельных метеоритов и температур равновесного упорядочения в них при отсутствии повторного нагрева.
2. Выявить малые отличия параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в одинаковых железосодержащих кристаллах (оливине, пироксене, металле и троилите соответственно) разных обыкновенных хондритов, которые являются следствием вариаций в структуре и химическом составе этих кристаллов.
3. Выявить три ферромагнитных и одну парамагнитную фазы сплава Fe–Ni–Co в мессбауэровском спектре металлических частиц, выделенных из вещества обыкновенного хондрита Царев L5, что согласуется с данными металлографии.
4. Оценить фазовый состав металла углистого хондрита Ишеево CH/CB, а также особенности процессов его окисления.
5. Выявить сложный фазовый состав металла в железных метеоритах Дронино и Чинге.
6. Выявить компоненты в спектрах шрейберзита и рабдита из метеорита Сихотэ-

Алинь, которые можно связать с ядрами ^{57}Fe в структурно-неэквивалентных позициях М1, М2 и М3 в фосфидах.

Литература

Гроховский В. И., Оштрах М. И., Мильдер О. Б., Семенкин В. А. Мессбауэровское исследование железных метеоритов и продуктов их коррозии // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. С. 1522–1528.

Гроховский В. И., Жиганова Е. В., Ларионов М. Ю., Уймина К. А., Оштрах М. И. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением в исследовании метеоритов // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. С. 189–200.

Семенкин В. А., Оштрах М. И., Мильдер О. Б., Новиков Е. Г. Мессбауэровский спектрометрический комплекс с высоким скоростным разрешением для биомедицинских исследований // Известия РАН, сер. Физическая, 2010. Т. 74. С. 475–479.

Sprenkel-Segel E. L., Hanna S. S. Mossbauer Analysis of Iron-Stone Meteorites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. P. 1913–1931.

Hochleitner R., Fehr K. T., Simon G., Pohl J., Schmidbauer E. / Mineralogy and ^{57}Fe Mossbauer Spectroscopy of Opaque Phases in the Neuschwanstein EL6 Chondrite // Met. & Planet. Sci. 2004. V. 39. P. 1643–1648.

Verma H. C., Rawat A., Paliwal B. S., Tripathi R. P. Mossbauer Spectroscopic Studies of an Oxidized Ordinary Chondrite Fallen at Itawa-Bhopji, India // Hyperfine Interact. 2002. V. 142. P. 643–652.

Verma H. C., Jee K., Tripathi R. P. Systematics of Mossbauer Absorption Areas in Ordinary Chondrites and Applications to a Newly Fallen Meteorite in Jodhpur, India // Met. & Planet. Sci. 2003. V. 38. P. 963–967.

Grandjean F., Long G. J., Hautot D., Whitney D. L. A Mossbauer Spectral Study of the Jilin Meteorite // Hyperfine Interact. 1998. V. 116. P. 105–115.

Zang Y., Stevens J. G., Li Y., Li Z. Mossbauer Study of the Jilin and Xinyang Meteorites // Hyperfine Interact. 1994. V. 91. P. 547–550.

Bland P. A., Kelley S. P., Berry F. J., Cadogan J. M., Pilinger C. T. Artificial Weathering of the Ordinary Chondrite Allegan: Implications for the Presence of Cl^- as a Structural Component in Akaganeite // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 1187–1197.

Bland P. A., Berry F. J., Pilinger C. T. Rapid Weathering in Holbrook: An Iron-57 Mossbauer Spectroscopy Study // Met. & Planet. Sci. 1998. V. 33. P. 127–129.

Bland P. A., Sexton A. S., Jull A. J. T., Bevan A. W. R., Berry F. J., Thornley D. M., Astin T. R., Britt D. T., Pilinger C. T. Climate and Rock Weathering: A Study of Terrestrial Age Dated Ordinary Chondritic Meteorites from Hot Desert Regions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 3169–3184.

Bahgart A. A., Ahmed M. A., Barakat A. A., Ramadan T. M. Mossbauer Study of El-Bahrain Meteorite // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 245. P. 615–618.

Grokhovsky V. I., Oshtrakh M. I., Zhignova E. V., Larionov M. Yu., Uymina K. A., Semionkin V. A. Mossbauer Spectroscopy with High Velocity Resolution in the Study of Iron Bearing Minerals in Meteorites // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 51–63.

Oshtrakh M. I., Grokhovsky V. I., Petrova E. V., Larionov M. Yu., Uymina K. A., Semionkin V. A., Abramova N. V. Study of Meteorites Using Mossbauer Spectroscopy with High Velocity Resolution / In: Proceedings of the International Conference «Mossbauer Spectroscopy in Materials Science 2008», Eds. M. Mashlan, R. Zboril, AIP Conference Proceedings, Melville, New York. 2008. Vol. 1070. P. 131–139.

Oshtrakh M. I., Semionkin V. A., Grokhovsky V. I., Milder O. B., Novikov E. G. Mossbauer Spectroscopy with High Velocity Resolution: New Possibilities of Chemical Analysis in Material Science and Biomedical Research. // J. Radioanal. Nucl. Chem., 2009. V. 279. P. 833–846.