

УДК 550.4, 543.427.4, 548.732, 621.384.665, 552.6

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МИКРОАНАЛИЗА НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ<sup>#</sup>

© 2019 г. Ф. А. Дарьин<sup>1, \*</sup>, Я. В. Ракшун<sup>1</sup>, Д. С. Сороколетов<sup>1</sup>, А. В. Дарьин<sup>2</sup>,  
С. В. Рашенко<sup>2, 3</sup>, В. В. Шарыгин<sup>2, 4</sup>, Р. А. Сенин<sup>5</sup>, А. А. Гогин<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера  
Сибирского отделения Российской академии науки, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии науки, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Новосибирский национальный исследовательский государственный университет”, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

<sup>5</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр  
“Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: F.A.Darin@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

После доработки 20.06.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Методом сканирующего рентгенофлуоресцентного микроанализа на источнике синхротронного излучения исследованы области двух образцов Челябинского метеорита. Получены пространственные распределения концентраций ряда химических элементов и определены закономерности в локализации германия и меди. Исследованы наиболее выраженные межэлементные корреляционные зависимости, выдвинуты предположения о связи локализации германия и меди с конкретными минералами.

DOI: 10.1134/S0367676519110073

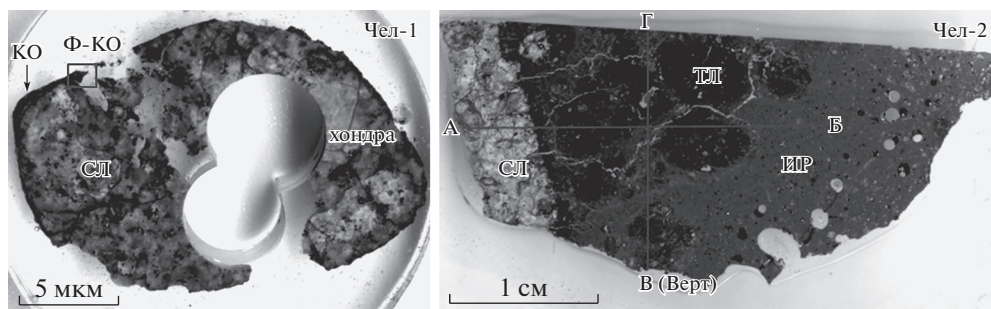
### ВВЕДЕНИЕ

Использование концентраций и корреляционных зависимостей элементов-маркеров эффективно для классификации объектов космического происхождения. Характерными геохимическими индикаторами являются германий и галлий [1–5]. Германий в земной коре содержится в силикатных минералах в количестве до нескольких частей на миллион (ppm). В метеоритах содержание Ge в сотни ppm встречается довольно часто [1]. В хондритах средние значения варьируют от 7.6 ppm [2] до 10.6 ppm [3]. В железокремнистых метеоритах обогащение в железной фазе в 10–70 раз выше, чем в силикатной, и может достигать десятков ppm. В железных метеоритах содержание Ge колеблется от <0.1 ppm до нескольких сотен и даже тысяч ppm [4]. Текущая класси-

фикация железных метеоритов основывается на значениях отношений концентраций Ge/Ni и Ga/Ni, причем германий является “вероятно, самым полезным микроэлементом для классификации железных метеоритов” [5].

В представленной работе исследованы образцы метеорита “Челябинск” с различной литологией. Падение этого метеорита наблюдалось 15 февраля 2013 г. и он был классифицирован как обыкновенный хондрит LL5 (S4–6, W0) [6–16]. Группа LL является наиболее окисленной среди обыкновенных хондритов, что выражается в небольшом (~2 об. %) содержании металлической фазы [17], которая при этом максимально обогащена германием (до 308 ppm) [18]. Последнее является следствием зависимости коэффициента распределения германия между силикатной и металлической фазами от фугитивности кислорода [19], позволяющей реконструировать окислительно-восстановительные условия в родительских телах метеоритов. В работе

<sup>#</sup> Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на международной конференции по генерации и использованию синхротронного излучения “SFR-2018”.



**Рис. 1.** Образцы метеорита Челябинск, использованные для исследований. Условные обозначения: СЛ – светлая литология; ТЛ – темная литология; ИР – импактный расплав; КО – кора оплавления. Квадрат (“Ф\_КО”) и линии (“Гориз” и “Верт”) указывают на участок двумерного элементного картирования и профиля одномерного элементного картирования с использованием метода РФА-СИ.

[20] была показана возможность оценки гелиоцентрического расстояния родительских тел на основании соотношения изотопов германия в минералах обыкновенных хондритов.

Учитывая важность германия как космохимического индикатора условий формирования метеоритного вещества, особую актуальность приобретает задача выявления обогащенных германием фаз в обыкновенных хондритах. В данной работе продемонстрированы перспективы использования для этого рентгенофлуоресцентного микроанализа на источнике синхротронного излучения (метод микро-РФА-СИ).

Основной задачей исследования было определение характера локализации примесных химических элементов, таких как медь (содержание – до единиц процентов) и германий (концентрация до тысячи ppm и даже выше). Также планировалось провести поиск и анализ наиболее выраженных корреляционных зависимостей между этими элементами и минеральным составом.

## ОБРАЗЦЫ

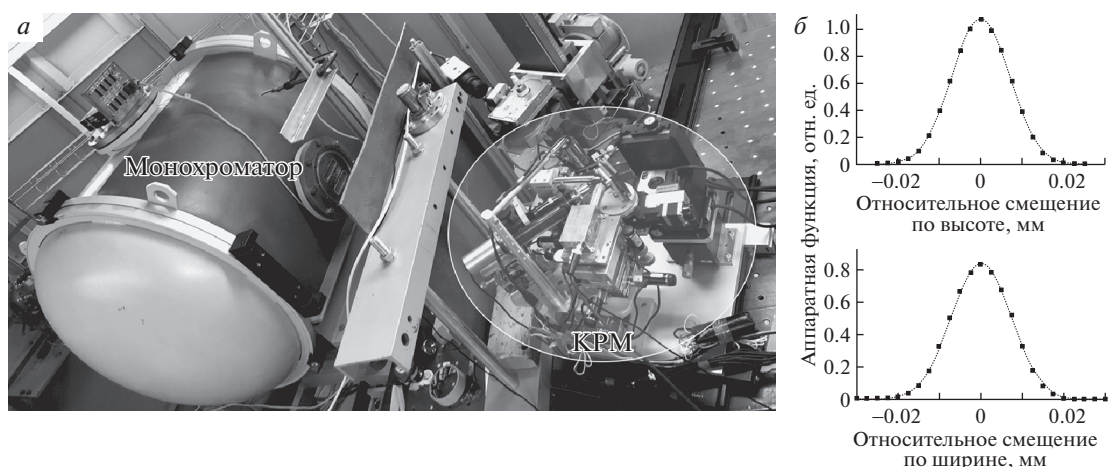
Для исследований были подготовлены два образца Челябинского метеорита (рис. 1а, 1б), помещенные в эпоксидную смолу и затем отполированные. Образец Чел-1 (фрагмент метеоритного дождя в районе п. Депутатский – п. Березняки, Еткульский район) представлен светлым литологическим типом и содержит фрагмент коры поверхностного оплавления. Образец Чел-2 (фрагмент от главного тела метеорита) представляет собой комбинацию трех литологических типов (ударная бречья).

## АППАРАТУРА

Модуль КРМ (“конфокальный рентгеновский микроскоп”), разработанный и собранный в ЦКП “СЦСТИ” (Новосибирск, ИЯФ СО РАН) [21], был установлен для выполнения экспериментов

по одно- и двумерному элементному картированию на станции “РТ-МТ” (рис. 2) специализированного источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” (НИЦ “Курчатовский Институт”). Данная станция оборудована однокристалльным монохроматором Si (111) с энергетическим диапазоном 5–40 кэВ [22]. Модуль КРМ позволяет проводить одно-, дву- и трехмерное элементное картирование образцов (сканирующий и конфокальный микро-РФА-СИ) с максимально возможным диапазоном 25 мм по каждой из трех координат и минимально возможным шагом в 0.1 мкм [23, 24]. Модуль был настроен на энергию 13.1 кэВ, достаточную для возбуждения флуоресценции от интересующих нас химических элементов (Ni, Ge, Fe, Cu и др.). Юстировка, в которую входила точная выставка положения модуля и прецизионная настройка положения и углов фокусирующей поликапиллярной оптики по трем линейным и двум угловым координатам, проводилась на вольфрамовой проволоке шириной 10 мкм. Аппаратные функции КРМ, показаны на рис. 2б. Размер фокусного пятна рентгеновской линзы после юстировки ее положения составил около 15 × 15 мкм по двум координатам (при выставленной апертуре излучения, падающего на входную часть линзы, в 800 × 900 мкм). Также был настроен оптический микроскоп, расположенный в составе модуля и необходимый для контроля положения точки фокуса поликапиллярной оптики относительно исследуемого образца.

Все выбранные области после микро-РФА-СИ были исследованы методом электронной микроскопии. Для этого был использован сканирующий микроскоп MIRA 3 LMU (TESCAN Ltd.) с энергодисперсионным спектрометром в ИГМ СО РАН. В отличие от метода микро-РФА-СИ сканирующая микроскопия позволяет анализировать только приповерхностный слой препарата (<1 мкм) и предел обнаружения значительно выше (более 1000 ppm), что не позволяет определять микроэлементы, такие как германий. Однако данный



**Рис 2.** *a* – Внешний вид станции “РТ-МТ” с установленным модулем КРМ; *б* – аппаратная функция КРМ после юстировки: сверху – ее зависимость по высоте; снизу – по ширине. Точками обозначены экспериментальные значения, линией – их аппроксимация наиболее подходящей гауссовой зависимостью.

способ позволяет с достаточной точностью определять минералообразующие элементы с концентрацией выше 0.1–0.3 мас. %, что дает возможность определения состава минералов с повышенным содержанием германия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Одномерное элементное картирование на установке КРМ*

Было проведено два одномерных элементных картирования для образца Чел-2 на установке КРМ. Шаг сканирования составлял 20 мкм, время набора сигнала в каждой позиции – 30 с. Полученные флуоресцентные сигналы были нормированы на пики комптоновского рассеяния.

### *Двумерное элементное картирование на установке КРМ*

Было проведено двумерное элементное картирование для образца Чел-1 на установке КРМ. Шаг картирования составлял 20 мкм, время набора сигнала в каждой позиции – 30 с. Полученные флуоресцентные сигналы были нормированы на пик комптоновского рассеяния. В результате были получены распределения химических элементов в области “Ф\_КО” (рис. 1).

### *Электронная микроскопия*

Данные, полученные с помощью электронного микроскопа (BSE), и результаты микрозондового элементного анализа позволяют сделать выводы о минеральном составе областей с повышенными содержаниями германия. Эти области связаны с присутствием Fe–Ni-минералов: с металлическими фазами (камасит, мартенсит – высо-

коникелиевый камасит с 15–20 мас. % Ni, плессит, тэнит, тетратенит), реже с троилитом, пентландитом и хизлеудитом в зависимости от литологического типа. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [6–16]. Отметим, что размер зерен минералов в этих областях сопоставим с глубиной проникновения синхротронного излучения (она составляет около 100 мкм), что свидетельствует о представительности исследований элементного состава методом микроРФА-СИ (и обоснованности выводов о связях элементов с конкретными минералами).

## ОБСУЖДЕНИЕ

### *Анализ корреляционных связей в элементном и минеральном составах*

Анализ результатов одномерных профилей сканирования и двумерного картирования показывает, что концентрации германия и никеля, а также меди, связаны функциональной зависимостью, похожей на линейную. Для детального исследования был выбран набор данных, которые соответствуют различным позициям в профилях “Гориз.” и “Верт.” образца Чел-2, и отобрали из них значения, которые были бы заведомо больше уровня статистической погрешности.

Коэффициенты корреляции составляют для профиля “Гориз” для пары Ni–Ge – 0.67, для пары Cu–Ge – 0.47, для пары Ni–Cu – 0.79, тогда как для профиля “Верт” для пары Ni–Ge – 0.65, для пары Cu–Ge – 0.57, для пары Ni–Cu – 0.85. После построения соответствующих диаграмм рассеяния можно сделать вывод, что корреляционные поля косвенно указывают на возможное наличие линейных связей между относительными концентрациями этих элементов. Анализируемые данные

достаточно хорошо могут быть описаны линейными зависимостями  $Ni/Ge = 450(0.7-1.5)$ ,  $Cu/Ge = 4(0.7-1.5)$ ,  $Ni/Cu = 900$ .

Комбинация высокий Ni – высокий Ge скорее всего указывает на локальное распределение металл-сульфидных ассоциаций: в светлой литологии – это исходные камасит + тэнит + троилит ± тетраэтит ± пентландит ± медь; в темной литологии – это ассоциации, заполняющие трещины (троилит + тэнит), + исходные; в импактном расплаве – одиночные глобулы (касасит + тэнит + троилит или мартенсит + тэнит + троилит); в коре оплавления – глобулы разного состава [6–16]. Возможно, что концентратором германия является минерал, не имеющий максимальное относительное содержание никеля (соответствующее максимуму значения Ni/Fe). Такими возможными кандидатами являются троилит (Ni-пирротин) и самородная медь, однако последний минерал весьма редко встречается в металл-сульфидных ассоциациях метеорита Челябинск [8].

### ВЫВОДЫ

Метод микро-РФА-СИ обладает пределами обнаружения, достаточными для исследования распределения германия и других редких элементов в образцах внеземного происхождения. Он позволяет существенно дополнить исследования локального минерального и элементного состава метеоритов, выполненные с помощью электронных микрозондов, определяя абсолютные концентрации микроэлементов, таких как германий, на уровне в десятки ppm и менее.

Было получено пространственное распределение германия и меди в выбранных областях двух образцов Челябинского метеорита, отмечен неоднородный характер локализации этих элементов. Выявлены и количественно исследованы наиболее выраженные корреляционные связи этих элементов между собой и с минеральным составом, предложены объяснения ряда закономерностей в них.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИЯФ СО РАН и ИГМ СО РАН при поддержке программ Президиума РАН (№ 0330-2018-0031) с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/НЛСЭ ИЯФ СО РАН, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012) и УНУ: “КИСИ-Курчатов”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernstein L.R.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. V. 49. № 11. P. 2409.

2. *Shima M.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 4. P. 517.

3. *Onishi H.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1956. V. 29. № 6. P. 686.

4. *Wasson J.T.* // *Science.* 1966. V. 153. № 3739. P. 976.

5. *Scott E.R.D., Wasson J.T.* // *Rev. Geophys.* 1975. V. 13. № 4. P. 527.

6. *Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А. и др.* // *Геохимия.* 2013. № 7. С. 580.

7. *Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V. et al.* // *Science.* 2013. V. 342. № 6162. P. 1069.

8. *Анфилогов В.Н., Белозуб Е.В., Блинов И.А. и др.* // *Литосфера.* 2013. № 3. С. 118.

9. *Берзин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В.* // *Литосфера.* 2013. № 3. С. 106.

10. *Sharygin V.V., Timina T.Yu., Karmanov N.S. et al.* // *Mineral. Mag.* 2013. V. 77. № 5. P. 2189.

11. *Шарыгин В.В., Карманов Н.С., Подгорных Н.М., Томиленко А.А.* // *Мат. Всеросс. научн. конф. “Метеорит Челябинск – год на Земле”.* (Челябинск, 2014). С. 637.

12. *Шарыгин В.В., Тиминова Т.Ю., Карманов Н.С. и др.* // *Мат. Всеросс. научн. конф. “Метеорит Челябинск – год на Земле”.* (Челябинск, 2014). С. 654.

13. *Sharygin V.V., Grokhovsky V.I., Yakovlev G.A.* // *Meteorit. Planetary Sci.* 2015. V. 50. № S11. P. 5274.

14. *Шарыгин В.В., Яковлев Г.А., Карманов Н.С. и др.* // *Мат. Всеросс. конф. “Онтогенез, филогения, система минералогии”.* (Миасс, 2015). С. 205.

15. *Sharygin V.V., Karmanov N.S., Podgornykh N.M.* *Meteorit. Planetary Sci.* V. 51. № S11 P. A567.

16. *Andronikov A.V., Andronikova I.E., Hill D.H.* // *Planetary Space Sci.* 2015. V. 118. P. 54.

17. *Krot A.N., Keil K., Scott E.R.D. et al.* // *Meteorites and cosmochemical processes.* Ed. Davis A.M. V. 1. *Treatise on geochemistry.* Second edition. Oxford: Elsevier, 2014. P. 1.

18. *Chou C.L., Cohen A.J.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. P. 315.

19. *Schmitt W., Palme H., Wänke H.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 173.

20. *Florin G., Luais B., Rushmer T. et al.* // 81st Ann. Meeting of the meteoritical society. (Moscow, 2018). Art. № 2067.

21. *Сороколетов Д.С., Ракшун Я.В., Дарьин Ф.А.* // *Автометрия.* 2015. № 3. С. 94.

22. *Сенин Р.А., Хлебников А.С., Вязовецкова А.Е. и др.* // *Кристаллография.* 2013. Т. 58. № 3. С. 510; *Senin R.A., khlebnikov A.S., Vyazovetskova A.E. et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2013. V. 58. № 3. С. 517.

23. *Sorokoletov D.S., Rakshun Ya.V., Voytovich E.P., Darin F.A.* // *Phys. Proc.* 2016. V. 84. P. 295.

24. *Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Ракшун Я.В. и др.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2018. № 2. С. 34–38.