

УДК 535-34:538.915

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДИК И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. Л. В. Гуда¹, А. Н. Кравцова^{1, *}, А. А. Гуда¹,
С. П. Кубрин², М. И. Мазурицкий³, А. В. Солдатов¹

¹Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

³Физический факультет, Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: akravtsova@sfnu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2018 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 19.02.2019 г.

Проведено комплексное исследование обыкновенных хондритов Markovka (петрологический тип Н4), Polujamki (тип Н4), Jiddat Al Harasis 055 (тип L4-5). Элементный и фазовый состав, а также состояния железа и никеля в хондритах изучены с использованием следующих методов: микрорентгенофлуоресцентного анализа, мессбауэровской спектроскопии и анализа спектров поглощения синхротронного излучения рентгеновского диапазона. При помощи микрорентгенофлуоресцентного анализа определен элементный состав, получены карты распределения элементов в образцах метеоритов. Мессбауэровская спектроскопия железосодержащих фаз показала, что исследуемые хондриты состоят (в основном) из оливина и гематита с небольшим количеством пироксена и гематита; в образцах хондритов Markovka и Polujamki также наблюдается незначительное количество троилита и камасита. На основе анализа спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES-спектроскопия поглощения) за *K*-краями железа и никеля выполнены оценки зарядового состояния *3d*-металлов в хондритах. Установлено, что большинство атомов Ni в исследуемых метеоритах находятся в зарядовом состоянии 2+, а Fe имеет среднее зарядовое состояние +2.4, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Проведен анализ инфракрасных спектров хондритов. Полученные данные важны с точки зрения накопления статистических данных об обыкновенных хондритах и для дальнейшего понимания процессов их формирования.

Ключевые слова: метеориты, обыкновенные хондриты, элементный и фазовый состав, зарядовое состояние железа и никеля, микрорентгенофлуоресцентный анализ, элементное картирование, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, XANES.

DOI: 10.1134/S1028096019110086

ВВЕДЕНИЕ

Главным источником информации о ранних стадиях эволюции Солнечной системы являются метеориты. Наибольшую часть среди всех метеоритов составляют обыкновенные хондриты. Исследования метеоритов широко распространены, однако их комплексные исследования распределения элементов и фаз, в том числе на микромасштабном уровне, довольно редки.

Неразрушающей спектральной методикой, обычно используемой для анализа элементного состава метеоритов, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [1]. Например, в статье

[2] сообщается о разработке библиотеки РФА-спектров, посвященной метеоритам. Поскольку образцы метеоритов являются негомогенными, значительный интерес также представляет построение карт распределения элементов в образцах метеоритов [3], например, на основе микрорентгенофлуоресцентного анализа (микроРФА) [4]. При исследовании метеоритов, в том числе обыкновенных хондритов, весьма популярна мессбауэровская спектроскопия (например, [5–9]). Данный метод используется для определения железосодержащих фаз в метеоритах, а также оценки зарядового состояния железа. Инфракрасная (ИК) спектроскопия применяется для исследования

метеоритов значительно реже [10–14]. Главным образом на основе ИК-спектроскопии исследуется нерастворимое органическое вещество, выделенное из метеоритов [10, 11]. Также ИК-анализ может быть использован для изучения изменений в метеоритах, вызванных ударным воздействием [12, 13].

В последнее время все больший интерес представляют исследования вещества метеоритов на основе спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS – X-ray absorption spectroscopy) [15, 16]. XAS-спектроскопия является одним из уникальных методов для исследований атомной и электронной структуры объектов (поскольку является локальным, элемент-селективным методом) и может быть применена для исследования материалов без дальнего порядка в расположении атомов, в том числе для исследования аморфных участков метеоритов.

Тонкая структура спектра рентгеновского поглощения включает ближнюю тонкую структуру спектра рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near-edge structure) и протяженную тонкую структуру спектров рентгеновского поглощения (EXAFS – Extended X-ray absorption near-edge structure). Спектроскопия EXAFS позволяет определять координационные числа и межатомные расстояния вокруг избранного поглощающего типа атомов. Тогда как спектроскопия XANES [17] дает полную информацию о трехмерной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов (длины связей, углы связей) с высокой точностью, а также позволяет анализировать особенности электронной подсистемы, в частности, проводить оценку зарядового состояния $3d$ -металлов в метеоритах на основе анализа химического сдвига спектров рентгеновского поглощения и анализа предкраевой особенности.

XAS-спектроскопия недавно была успешно применена для исследования атомной и электронной структуры геологических материалов [18–24]. Однако рентгеновская спектроскопия до сих пор недостаточно широко применяется в космохимии из-за сложности интерпретации данных и малой доступности уникальных экспериментальных установок для проведения измерений (синхротронных центров третьего поколения). В большей части работ анализируются спектры рентгеновского поглощения метеоритов за K -краями углерода или азота [25–28], реже – за K -краем железа [29–34]. Наиболее изученными на основе XANES-спектроскопии являются углистые хондриты [34, 35]. Обыкновенные хондриты, хотя и представляют наибольшую часть среди всех метеоритов, исследованы мало [36, 37], особенно рентгеноспектральными методами [38].

Цель настоящей работы заключается в комплексном исследовании серии обыкновенных

хондритов, таких как Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055.

Хондрит Markovka (Марковка) (петрологический тип H4) был обнаружен в 1967 году вблизи села Марковка, Российская Федерация ($52^{\circ}24' N$, $79^{\circ}48' E$) [39]. Хондрит Polujamki (Полуямки) (тип H4) найден около села Михайловское, Российская Федерация ($52^{\circ}6' N$, $79^{\circ}42' E$). Jiddat Al Harasis 055, хондрит L4–L5 петрологического типа, обнаружен в Омане ($19^{\circ}39.31' N$, $56^{\circ}41.758' E$) в 2004 г. [41]. Комплексная диагностика хондритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 включает в себя элементный анализ и картирование на микромасштабном уровне, определение железосодержащих фаз, а также анализ спектров поглощения синхротронного излучения рентгеновского диапазона (спектров XANES) с оценкой зарядового состояния $3d$ -металлов (железо и никель). Для определения элементного состава и микрокартирования в работе используется микроРФА. Анализ железосодержащих фаз хондритов осуществляется на основе мессбауэровской спектроскопии. Зарядовое состояние железа в исследуемых метеоритах определяется из совместного анализа мессбауэровских спектров и спектров рентгеновского поглощения за K -краем железа. Зарядовое состояние никеля оценивается на основе анализа спектров рентгеновского поглощения за K -краем никеля. В дополнение к рентгеновским методикам и мессбауэровской спектроскопии в работе также получены ИК-спектры хондритов. Комплексная диагностика метеоритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 важна с точки зрения накопления информации о химическом составе и структуре обыкновенных хондритов. Накопление статистических данных о различных метеоритах, их исследование на микромасштабном уровне, является актуальной задачей и позволит в будущем более корректно оценивать процессы, происходившие на стадии формирования протопланетного диска, в том числе коагуляцию и дифференциацию межзвездного вещества в ранней Солнечной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что образцы метеоритов являются негомогенными, поэтому для анализа элементного состава и построения карт распределения элементов в хондритах использовался микроРФА. МикроРФА выполнен на микрофлуоресцентном спектрометре M4 TORNADO (Bruker) с пространственным разрешением 25 мкм. При исследовании образцов пластин режим работы рентгеновской трубки был следующий: $U = 50$ кВ, $I = 600$ мкА. Рабочий вакуум камеры образца (20 мбар) дает возможность проводить микроРФА химических элементов, начиная с Na. Срезы образцов хондритов были отполированы алмазным

порошком, после чего было проведено картирование областей размером 10×10 мм. Отдельно были измерены спектры рентгеновской флуоресценции для трех точек с большим временем накопления статистики.

Мессбауэровские спектры были зарегистрированы на спектрометре MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости источника относительно поглотителя. В качестве источника использовался ^{57}Co в матрице Rh. Измерения были выполнены в диапазоне температур 15–300 К в гелиевом криостате замкнутого цикла CCS-850 (Janis Research). Модельная расшифровка и анализ мессбауэровских спектров осуществлялись с помощью программы SpectrRelax [42]. Изомерные химические сдвиги определялись относительно металлического α -Fe.

ИК-спектры были получены при комнатной температуре на воздухе с использованием Фурье-спектрометра Vertex70 (Bruker). Измерения проводились в режиме отражения с использованием приставки нарушенного полного отражения (ATR) с алмазным кристаллом.

Спектры рентгеновского поглощения XAS за K -краями железа и никеля хондритов и образцов сравнения (оксиды FeO , α - Fe_2O_3 , металлический Ni) измерены на линии BM31 Европейского центра синхротронных исследований – ESRF (г. Гренобль, Франция). Спектры зарегистрированы в режиме “на прохождение” при непрерывном сканировании с использованием двухкристального монохроматора Si (111) в диапазоне энергий от 6.5 до 8.5 кэВ, что заняло примерно 20 мин на спектр. С целью калибровки спектр фольги железа измерялся одновременно с регистрацией спектра каждого исследуемого образца с использованием третьей ионизационной камеры. Все спектры были обработаны (вычтен фон, проведена нормализация) с использованием программного обеспечения Demeter Athena [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было выполнено исследование элементного состава образцов хондритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 с использованием микроРФА-анализа. Во всех образцах были найдены такие химические элементы как Fe, Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni; дополнительно в хондрите Markovka был обнаружен K, а в Polujamki – P и As. Поскольку образцы метеоритов являются химически негомогенными материалами, использование микроРФА позволило получить карты распределения химических элементов, обнаруженных на поверхности образцов. Для фокусировки первичного излучения в микрофлуоресцентном спектрометре M4 TORNADO

используется поликапиллярная линза, которая фокусирует в заданную точку поверхности исследуемого образца излучение рентгеновской трубки в пятно диаметром 25 мкм. Идентификация и анализ различных компонентов (фаз P1, P2...) негомогенного образца осуществлялись с использованием стандартного матобеспечения спектрометра (метод “Area”) на основе измерений интенсивностей флуоресценции, полученных от различных точек исследуемой поверхности. В этом методе точки со сходным химическим составом объединяются в компоненты. Площади отдельных компонентов зависят от выбранной чувствительности, которая является параметром метода “Area”.

На рис. 1 представлены результаты элементного картирования хондрита Markovka, аналогичные карты распределения элементов были получены и для других исследуемых образцов (Polujamki и Jiddat Al Harasis 055). Концентрации химических элементов определялись методом фундаментальных параметров с использованием стандартного математического обеспечения спектрометра. В процессе анализа данных элементного картирования было найдено, что исследуемые хондриты содержат несколько компонентов. Компоненты определяют области на поверхности исследуемых образцов, в которых методом картирования обнаружены близкие по концентрациям совокупности химических элементов. Концентрации химических элементов в различных наблюдаемых на основе микроРФА компонентах (P1, P2, P3, P4, P5) хондрита Markovka приведены в табл. 1.

Сравнительное распределение элементов Fe, Ni, Mg, Si, Ca, Al на микроРФА-картах для трех изучаемых образцов приведено на рис. 2. Можно четко наблюдать различные области образцов, отличающиеся концентрацией основных химических элементов Fe, Mg, Ni, Si, входящих в состав хондритов. Кроме того, в образцах Markovka и Jiddat Al Harasis 055 были найдены области, содержащие Ca и Al, которые, возможно, указывают на наличие обогащенных Ca, Al включений хондритовых метеоритов. Некоторые компоненты образцов содержат значительное количество серы, также в хондрите Markovka существуют области, обогащенные S, K, Cr, в Polujamki – Ca, S, P, Cr, в Jiddat Al Harasis 055 – S и Cr.

На следующем этапе исследования были определены железосодержащие минеральные фазы в метеоритах Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 на основе анализа мессбауэровских спектров, измеренных при различных температурах. На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры образца хондрита Markovka, полученные при комнатной температуре и при температуре 15 К. Параметры мессбауэровских спектров приведе-

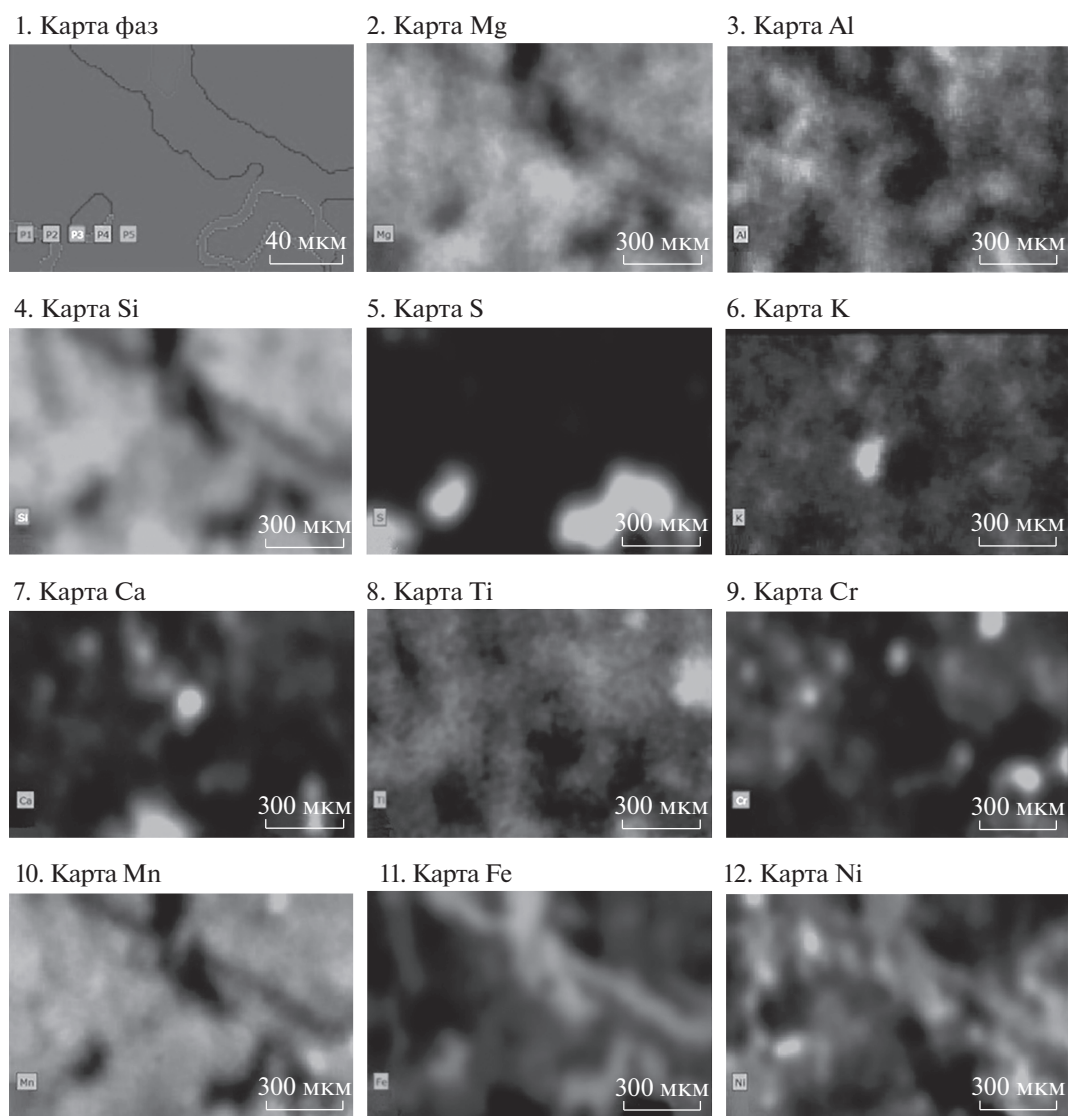


Рис. 1. Элементное картирование хондрита Markovka, выполненное на основе микроРФА анализа. Показаны области образца с различным содержанием химических элементов (1), а также карты распределения (2–12) Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni.

ны в табл. 2. Мессбауэровские спектры состоят из 3 дублетов и 4 секстетов. Величины изомерных сдвигов δ дублетов $D1$ и $D2$ примерно равны и соответствуют ионам Fe^{2+} [44]. Величины квадрату-

рных расщеплений Δ дублетов $D1$ и $D2$ заметно различаются и совпадают со значениями Δ , наблюдаемыми для дублетов Fe^{2+} в оливинах и пироксенах соответственно [45–48]. Дублет $D3$

Таблица 1. Содержание элементов в отдельных компонентах полированной поверхности метеорита Markovka согласно данным микроРФА

Компоненты	Fe	Mg	Si	Ni	S	Al	Ca	Mn	Cr	Ti	K
P1	35.49	23.29	33.41	2.21	0.91	1.53	1.78	0.54	0.60	0.11	0.12
P2	59.48	14.31	18.00	4.32	0.57	0.88	1.83	0.22	0.30	0.04	0.06
P3	50.91	10.88	13.35	2.99	19.63	0.85	0.78	0.17	0.32	0.04	0.08
P4	42.40	17.70	22.42	3.23	10.36	1.33	1.56	0.34	0.50	0.06	0.10
P5	82.79	2.66	6.87	5.93	0.25	0.54	0.76	0.01	0.12	0.02	0.05

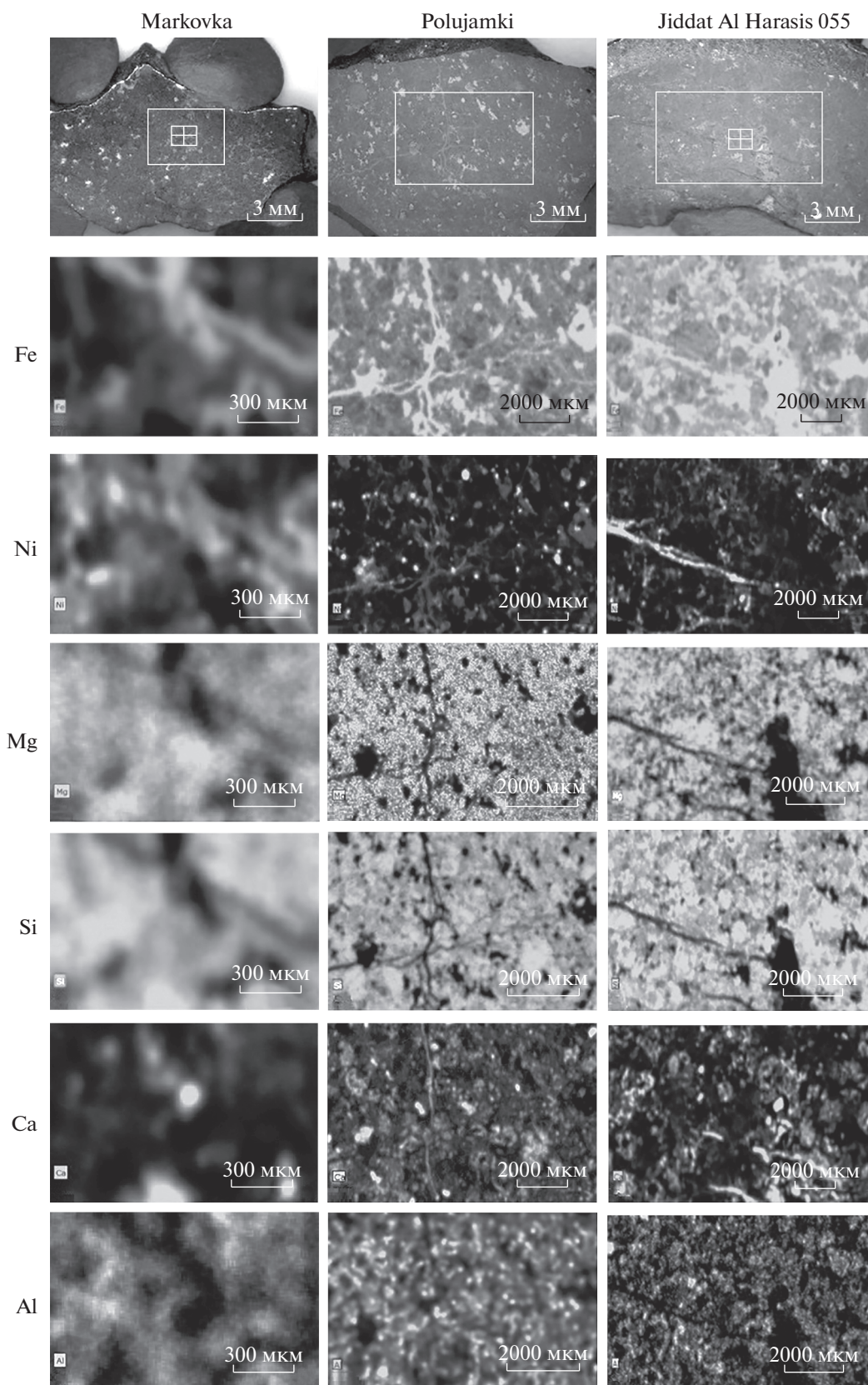


Рис. 2. Фотографии исследуемых образцов хондритов Markovka, Polujamki, Jiddat Al Harasis 055 (*верхний ряд изображений*). А также картирование элементов Fe, Ni, Mg, Si, Ca, Al метеоритов Markovka, Polujamki, Jiddat Al Harasis 055, выполненное на основе микроРФА.

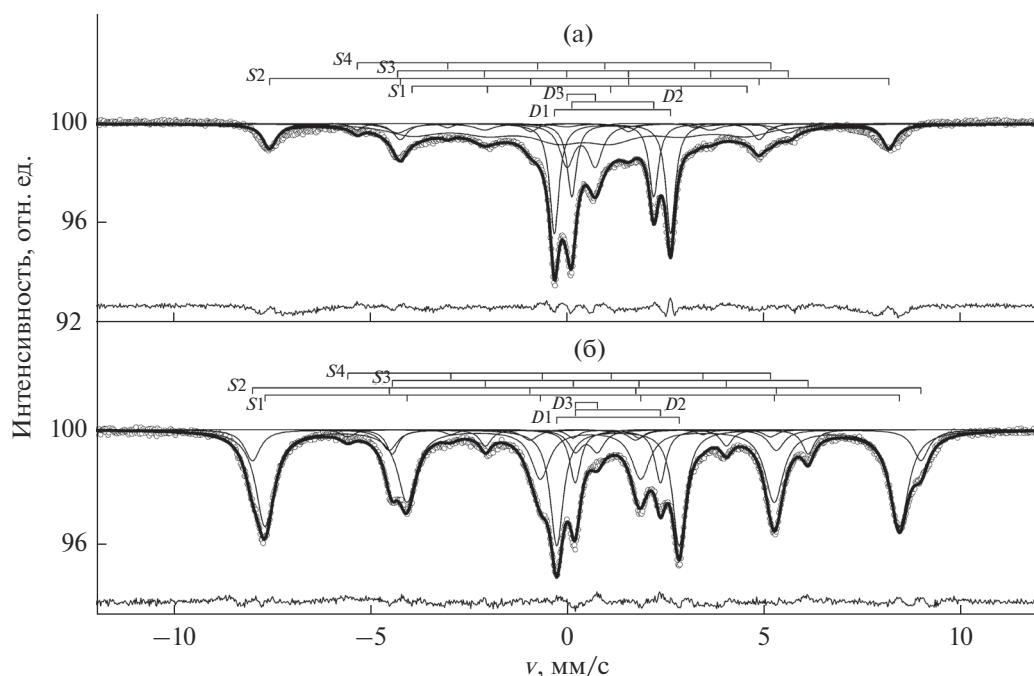


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образца хондрита Markovka, измеренные при комнатной температуре (а) и 15 К (б). Для каждого спектра приведена подгонка линий, количественный анализ подгонки представлен в табл. 2.

обладает величиной δ , соответствующей ионам Fe^{3+} [44]. Величина Δ и уширенные линии дублета $D3$ характерны для ионов Fe^{3+} в оксидах и гидроксидах железа в суперпарамагнитном состоянии [49]. Суперпарамагнетизм возникает в данных соединениях в случае, если размеры их кристаллитов меньше 200 нм. Если размер частиц достаточно мал, то суперпарамагнетизм приводит к схлопыванию зеемановской структуры компонент мессбауэровского спектра в дублет или синглет [50]. Понижение температуры приводит к уменьшению влияния суперпарамагнетизма на структуру мессбауэровского спектра [49]. При температуре 15 К величина Δ дублета $D3$ понижается. Кроме того, значительно уменьшается его площадь, при этом площадь секстета $S1$ — возрастает. Секстет $S1$ обладает δ , соответствующей ионам Fe^{3+} [44], и низкой величиной сверхтонкого магнитного поля (H). При понижении температуры величина H секстета $S1$ возрастает, а ширина линий значительно уменьшается. Вероятно, секстет $S1$ соответствует ионам Fe^{3+} в наночастицах гетита [51, 52]. Поскольку рост площади секстета $S1$ при понижении температуры происходит за счет уменьшения площади дублета $D3$, то обе эти компоненты соответствуют наночастицам гетита с распределением по среднему размеру частиц. Параметры секстета $S2$ близки к параметрам, наблюдаемым для мессбауэровского спектра наночастиц гематита [50]. Низкое значение H секстета $S2$ при комнатной температуре обусловлено влиянием су-

перпарамагнетизма. Величина δ секстета $S3$ соответствует ионам Fe^{2+} , а величины квадрупольного смещения и сверхтонкого магнитного поля близки к значениям, наблюдаемым на мессбауэровских спектрах троилита [45–48]. Секстет $S4$ обладает величиной δ в металлическом состоянии. Параметры секстета $S4$ примерно равны параметрам секстета, соответствующего камаситу [45–48]. Площади компонент мессбауэровских спектров примерно равны концентрации ионов Fe^{3+} в соответствующих фазах. Таким образом, образец хондрита Markovka состоит из следующих железосодержащих фаз: оливин (19%), пироксен (7%), гетит (52%), гематит (12%), троилит (7%) и камасит (4%).

Аналогичный анализ мессбауэровских спектров был также осуществлен для образцов Polujamki и Jiddat Al Harasis 055. В табл. 3 приведены полученные содержания железосодержащих фаз образцов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055. Можно видеть, что все исследуемые образцы состоят главным образом из оливина и гетита с небольшим содержанием пироксена и гематита. Помимо этого, в хондритах Markovka и Polujamki также было обнаружено небольшое количество троилита и камасита.

Далее были оценены зарядовые состояния железа и никеля в исследуемых хондритах.

Зарядовое состояние железа является важным параметром при исследовании метеоритов, поскольку на его значение влияют физико-хими-

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров образца метеорита Markovka. δ – изомерный сдвиг, ϵ – квадрупольное смещение зеемановских секстетов, Δ – квадрупольное расщепление парамагнитных компонент, H – сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , A – площадь компонент, G – ширина линий спектра

T , К	Компонента	$\delta \pm 0.01$, мм/с	$\epsilon/\Delta \pm 0.01$, мм/с	$H \pm 1$, кЭ	$A \pm 1$, %	$G \pm 0.01$, мм/с	Фаза
300	D1	1.14	3.45		20	0.29	Оливин
	D2	1.15	2.08		13	0.29	Пироксен
	D3	0.35	0.72		11	0.44	Гетит
	S1	0.37	-0.06	264	33	1.56	Гетит
	S2	0.36	-0.01	488	13	0.41	Гематит
	S3	0.71	-0.06	308	7	0.62	Троилит
	S4	0.00	-0.09	336	3	0.34	Камасит
15	D1	1.28	3.10		19	0.40	Оливин
	D2	1.28	2.16		7	0.34	Пироксен
	D3	0.48	0.56		4	0.42	Гетит
	S1	0.48	-0.11	500	48	0.56	Гетит
	S2	0.46	0.05	527	12	0.48	Гематит
	S3	0.91	-0.07	328	7	0.36	Троилит
	S4	0.01	-0.28	343	3	0.41	Камасит

Таблица 3. Железосодержащие фазы образцов хондритов Markovka, Polujamki, Jiddat Al Harasis 055, определенные на основе мессбауэровской спектроскопии (приведены концентрации относительно железа)

Фаза	Концентрация, %		
	Jiddat Al Harasis 055	Markovka	Polujamki
Гетит (α -FeOOH)	35	49	42
Оливин	34	19	22
Гематит (α -Fe ₂ O ₃)	18	12	15
Пироксен	13	10	10
Троилит (FeS)	–	7	7
Камасит (сплав Fe–Ni)	–	3	4

ческие процессы формирования метеоритов (в частности, термический метаморфизм и гидратация). Железо в недавно сформированных метеоритах может существовать в виде Fe⁰ в Fe–Ni-металле, Fe²⁺ в силикатах и сульфидах и Fe³⁺ в филлосиликатах и магнетите. С течением времени при окислении железо Fe⁰ и Fe²⁺ трансформируется в обогащенные Fe³⁺ кристаллические фазы [33, 53]. Зарядовое состояние железа в хондритах Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 в настоящей работе оценено на основе совместного анализа мессбауэровских спектров и спектров рентгеновского поглощения XANES за K-краем железа. Зарядовое состояние никеля определено на основе анализа XANES спектров за Ni K-краем.

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии (табл. 3) среднее зарядовое состояние железа в образце хондрита Jiddat Al Harasis 055 равно

+2.5, а в образцах хондритов Markovka и Polujamki – +2.6.

Спектры XANES за K-краем железа изучаемых метеоритов представлены на рис. 4. Определение зарядового состояния железа с помощью спектроскопии XANES было выполнено на основе нескольких методов. Во-первых, анализировались точные положения краев рентгеновского поглощения хондритов (химический сдвиг). При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом происходит ионизация глубокого внутреннего уровня. Энергии краев спектров XANES имеют строго определенные значения и являются уникальной характеристикой материалов. При изменении зарядового состояния атома в материале энергия края рентгеновского поглощения изменяется вследствие того, что изменяется эффективный заряд на атоме, и происходит сдвиг энергии внутренних уровней. Данный эффект может

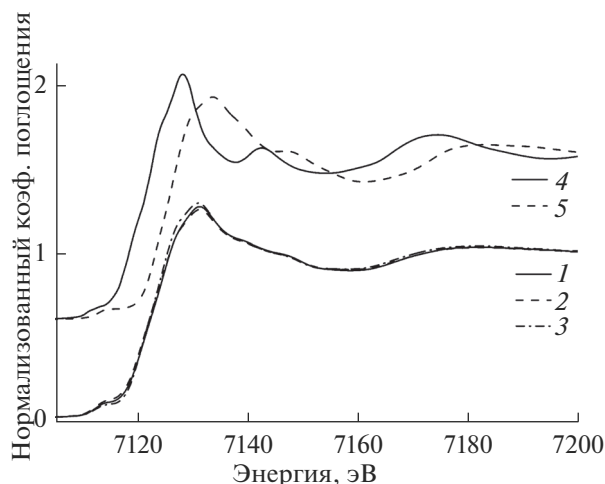


Рис. 4. Сопоставление Fe *K*-XANES спектров хондритов Markovka (1), Polujamki (2), Jiddat Al Harasis 055 (3) с соответствующими спектрами образцов сравнения – Fe²⁺O (4) и α-Fe₂³⁺O₃ (5).

быть использован для оценки неизвестного зарядового состояния атомов. Сравнивая положение края поглощения в исследуемом образце (с неизвестным зарядовым состоянием интересующего химического элемента) и в образцах сравнения (с хорошо известными зарядовыми состояниями исследуемого типа атомов), можно определить искомое зарядовое состояние элемента. Недавно описанный метод был успешно применен, например, для оценки зарядового состояния лантанидов в лантанидсодержащих силикатах [20, 21], перспективных с точки зрения определения природных условий минералообразования. В настоящем исследовании для оценки зарядового состояния Fe производилось сопоставление краев поглощения XANES-спектров за *K*-краем метеоритов (с неизвестным зарядовым состоянием железа) и образцов сравнения (с известным зарядовым состоянием железа) – FeO с зарядовым состоянием железа 2+, α-Fe₂³⁺O₃ с зарядовым состоянием железа 3+. Положение краев поглощения определялось в точках, где нормированный коэффициент поглощения принимает значения 0.4 и 0.6 (эти значения являются эмпирическими, два значения были выбраны для целей усреднения).

Во-вторых, зарядовые состояния железа были оценены на основе анализа предкраевой особенности Fe *K*-XANES-спектров на основе метода, описанного в работе [53]. В данном методе анализируется корреляция интенсивности предкраевой особенности Fe *K*-XANES-спектра и энергии центра предкрая. Сопоставляя положения на графике зависимости интенсивности предкрая от энергии предкрая для исследуемых материалов

(с неизвестными зарядовыми состояниями и координационными числами Fe) и образцов сравнения (с хорошо известными зарядовыми состояниями и координационными числами Fe), можно делать выводы об искомых зарядовых состояниях и координационных числах железа в исследуемых образцах. Данный метод, например, недавно был успешно применен для анализа зарядовых состояний железа в ряде импактных стекол из кратера Жаманшин [54].

Далее были получены усредненные зарядовые состояния железа, определенные на основе двух описанных выше методов. Было установлено, что среднее зарядовое состояние железа в объеме исследуемых образцов хондритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 равно 2.4+, что, в целом, согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Незначительные различия в оценках зарядового состояния железа методами мессбауэровской спектроскопии и спектроскопии XANES могут объясняться тем фактом, что разрешение мессбауэровского спектрометра MS1104Em не позволяет различить Fe²⁺ в позиции М3 оливина и пироксена.

На рис. 5 показана увеличенная область предкраевой особенности Fe *K*-XANES-спектров. Можно видеть, что интенсивность предкраевой особенности Fe *K*-XANES спектра метеорита Polujamki выше по сравнению с предкраевой особенностью образцов метеоритов Markovka и Jiddat Al Harasis 055. Тогда как известно, что интенсивность предкраевой особенности Fe *K*-XANES спектров зависит от координации железа (например, [55]). Поэтому большая интенсивность предкраевой особенности спектра XANES хондрита Polujamki отражает более низкое координационное число железа и большее искажение от октаэдрической симметрии в этом образце по сравнению с образцами хондритов Markovka и Jiddat Al Harasis 055.

XANES-спектры за *K*-краем никеля хондритов Markovka, Polujamki, Jiddat Al Harasis 055, а также спектры образцов сравнения: металлического никеля Ni⁰ и оксида никеля Ni²⁺O представлены на рис. 6. Из рис. 6 видно, что в исследуемых хондритах количество металлического Ni мало, а большая часть атомов никеля находится в состоянии Ni²⁺.

Дополнительно к исследованиям на основе рентгеновских методик и мессбауэровской спектроскопии для хондритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 также были получены ИК-спектры (рис. 7). Ударные деформации играют важную роль во многих метеоритах и помогают восстановить их геологическую историю. В то же время известно, что ИК-спектры метеоритов чувствительны к разупорядочению, вызванному ударом [12]. В случае пироксенов и оли-

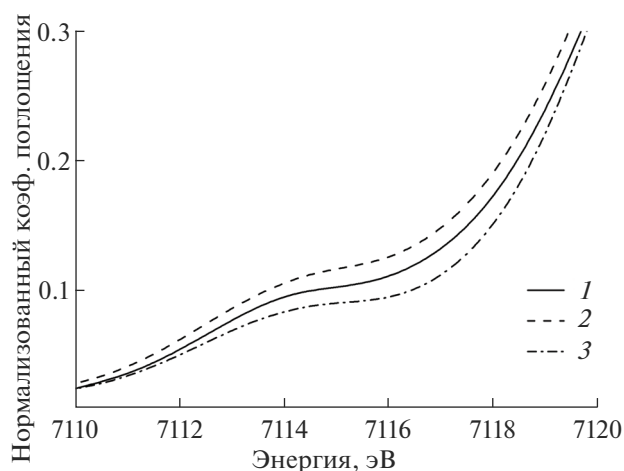


Рис. 5. Предкраевая особенность Fe K-XANES спектров хондритов Markovka (1), Polujamki (2) и Jiddat Al Harasis 055 (3).

винов, подвергшихся удару, происходит хорошо известное уширение и смещение пиков, превышающее уровень, который мог бы быть вызван только химическими изменениями (табл. 3 в [12]). Кроме того, из-за ударного эффекта иногда образуются смешанные минеральные структуры, главным образом, полевые шпаты, вместе с пироксеном. В случае исследуемых хондритов Markovka, Polujamki и Jiddat Al Harasis 055 из рис. 7 можно видеть, что они подверглись сильной ударной деформации. Так, характерная полоса поглощения $852\text{--}864\text{ см}^{-1}$ оказалась сдвинута более чем на 13 см^{-1} , в то время как полоса на 1055 см^{-1} сдвинута на 3 см^{-1} относительно природных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведено комплексное исследование хондритов Markovka (петрологический тип H4), Polujamki (тип H4), Jiddat Al Harasis 055 (тип L4-5) на основе рентгеновских методик и мессбауэровской спектроскопии, а также ИК-спектроскопии. Элементный состав хондритов определен при использовании микроРФА, получены карты распределения элементов в изучаемых образцах. Анализ Fe-содержащих фаз метеоритов изучен с помощью мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что все исследуемые метеориты состоят из оливина и гетита с небольшим количеством пироксена и гематита. Небольшое содержание фаз троилита и камасита наблюдалось также для хондритов Markovka и Polujamki. Зарядовые состояния Fe в изучаемых хондритах оценены на основе совместного анализа данных мессбауэровской спектроскопии и спектров XANES за K-краем железа. Согласно

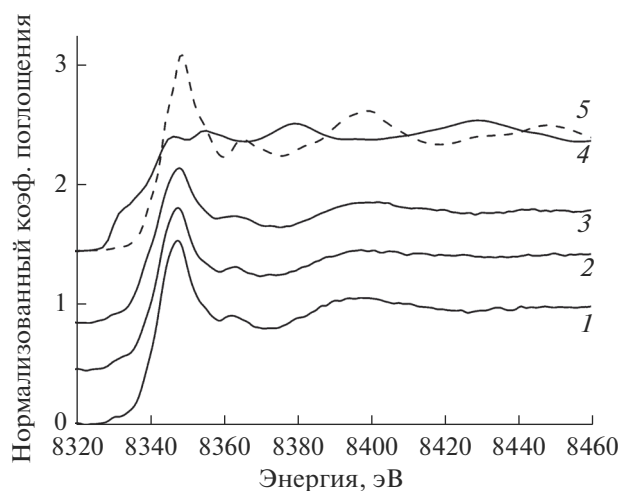


Рис. 6. Ni K-XANES спектры хондритов Markovka (1), Polujamki (2), Jiddat Al Harasis 055 (3) и образцов сравнения – металлического Ni (4) и оксида никеля NiO (5, пунктирная линия).

данным мессбауэровской спектроскопии среднее зарядовое состояние Fe в метеоритах Markovka и Polujamki равно $+2.6$, а в метеорите Jiddat Al Harasis 055 – $+2.5$. Согласно анализу спектров XANES за K-краем Fe, среднее зарядовое состояние железа во всех исследуемых образцах хондритов оценено, как $+2.4$, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Анализ спектров XANES за K-краем никеля позволил установить, что большинство атомов Ni в исследуемых метеоритах находятся в зарядовом состоянии $2+$. На основе анализа ИК-спектров найдено, что изучаемые хондриты подверглись сильной ударной деформации. Полученные данные внесут вклад в накопление статистической информации о химическом составе и структуре обыкновенных

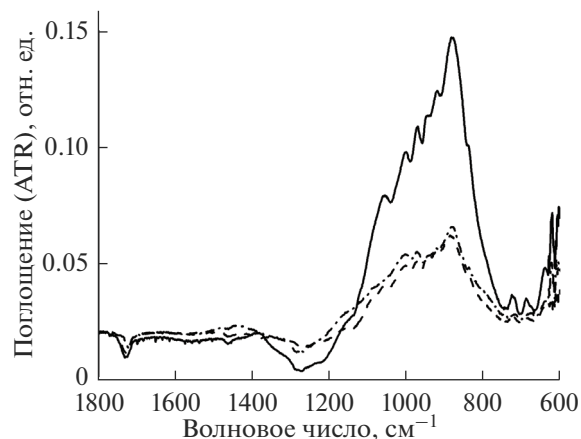


Рис. 7. ИК-спектры образцов метеоритов Markovka (сплошная линия), Polujamki (пунктирная линия) и Jiddat Al Harasis (штрих-пунктирная линия), снятые в отражении (ATR).

хондритов, а также могут быть полезны для дальнейшей оценки процессов, происходивших на стадии формирования протопланетного диска, в том числе коагуляции и дифференциации межзвездного вещества в ранней Солнечной системе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке грантом Министерства образования и науки Российской Федерации, проектная часть Госзадания № 16.3871.2017/4.6. Авторы выражают благодарность А.А. Терещенко за помощь в регистрации ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aramendia J., Gomez-Nubla L., Castro K. et al.* // Trends Anal. Chem. 2018. V. 98. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.018>
2. *Daviau K.C., Mayne R.G., Ehlmann A.J.* // 43rd Lunar Planet. Sci. Conf. 2012. LPI Contribution № 1659. Id. 1306.
3. *Torre-Fdez I., Aramendia J., Gomez-Nubla L. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2018. V. 410. P. 7477. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1363-5>
4. *Haschke M., Rossek U., Tagle R., Waldschläger U.* // Adv X-Ray Anal. 2012. V. 55. P. 286.
5. *Cadogan J.M., Rebbouh L., Mills J.V.J., Bland P.A.* // Hyperfine Interact. 2013. V. 222. Suppl 2. P. S91. <https://doi.org/10.1007/s10751-012-0644-1>
6. *Maksimova A.A., Oshtrakh M.I., Petrova E.V. et al.* // Hyperfine Interact. 2016. V. 237. P. 134. <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1344-z>
7. *Elewa N.N., Cadogan J.M.* // Hyperfine Interact. 2017. V. 238. P. 4. <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1350-1>
8. *Elewa N.N., Cobas R., Cadogan J.M.* // Hyperfine Interact. 2016. V. 237. P. 107. <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1315-4>
9. *Sato W., Nakagawa M., Shirai N., Ebihara M.* // Hyperfine Interact. 2018. V. 239. P. 13. <https://doi.org/10.1007/s10751-018-1489-z>
10. *Kebukawa Y., Alexander C. M.O'D., Cody G.D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 3530. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.037>
11. *Alexander C.M.O'D., Cody G.D., Kebukawa Y. et al.* // Meteorit. Planet. Sci. 2014. V. 49. № 4. P. 503. <https://doi.org/10.1111/maps.12282>
12. *Kereszturi A., Gyollai I., Kereszty Zc. et al.* // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2017. V. 173. P. 637. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.10.012>
13. *Gyollai I., Kereszturi Á, Kereszty Z. et al.* // Centr. Eur. Geol. 2017. V. 60/2. P. 173. <https://doi.org/10.1556/24.60.2017.007>
14. *Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Varela M.E.* // Astrophys. J. Lett. 2018. V. 856. P. L9. <https://doi.org/10.3847/2041-8213/aab433>
15. *Bunker G.* Introduction to XAFS: a Practical Guide to X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Cambridge University Press, 2011.
16. *van Bokhoven J., Lamberti C.* X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy. Theory and Applications. UK: Willey, 2016.
17. *Кравцова А.Н., Гуда Л.В., Положенцев О.Е. и др.* // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 7. С. 1749. <https://doi.org/10.26902/JSC20180725>
18. *Berry A.J., Schofield P.F., Kravtsova A.N. et al.* // Chem. Geol. 2017. V. 466. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.031>
19. *Kravtsova A.N., Soldatov A.V., Walker A.M., Berry A.J.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. P. 012089. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012089>
20. *Kravtsova A.N., Guda A.A., Goettlicher J. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. P. 012096. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012096>
21. *Кравцова А.Н., Гуда А.А., Солдатов А.В. и др.* // Опт. и спектр. 2015. Т. 119. № 6. С. 975. <https://doi.org/10.7868/S003040341511015X>
22. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. и др.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 6. С. 962. <https://doi.org/10.7868/S0030403413120179>
23. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Берри А.Дж.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 6. С. 992.
24. *Rodina I.S., Kravtsova A.N., Soldatov M.A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 190. P. 012181. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012181>
25. *Kebukawa Y., Zolensky M.E., Kilcoyne A.L.D. et al.* // Meteorit. Planet. Sci. 2014. V. 49. P. 2095. <https://doi.org/10.1111/maps.12312>
26. *Kebukawa Y., Zolensky M.E., Fries M. et al.* // 47th Lunar Planet. Sci. Conf. 2016. LPI Contribution № 1903. P. 1802.
27. *Wirick S., Flynn G.J., Jacobsen C., Keller L.P.* // 37th Lunar Planet. Sci. Conf. 2006. Abstract № 1124.
28. *Yabuta H., Amari S., Matsuda J. et al.* // 41st Lunar Planet. Sci. Conf. 2010. LPI Contribution № 1533. P. 1202.
29. *le Formal F.L., Guijarro N., Bourée W.S. et al.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 3448. <https://doi.org/10.1039/C6EE02375D>
30. *Bose M., Root R.A., Pizzarello S.* // Meteorit. Planet. Sci. 2017. V. 52. P. 546. <https://doi.org/10.1111/maps.12811>
31. *Takenouchi A., Mikouchi T.* // 79th Annual Meeting of the Meteoritical Society. 2016. LPI Contribution № 1921. Id. 6135.
32. *King A.J., Schofield P.F., Mosselmans J.F.W., Russell S.S.* // 77th Annual Meeting of the Meteoritical Society. 2014. LPI Contribution № 1800. Id. 5251.
33. *Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G. et al.* // 45th Lunar Planet. Sci. Conf. 2014. LPI Contribution № 1777. Id. 1941.
34. *Orthous-Daunay F.-R., Quirico E., Lemelle L. et al.* // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 300. P. 321. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.012>
35. *Beck P., De Andrade V., Orthous-Daunay F.-R. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 99. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.041>
36. *Ali A., Nasir S.J., Jabeen I. et al.* // Meteorit. Planet. Sci. 2017. V. 52. P. 1991. <https://doi.org/10.1111/maps.12903>

37. Yokoyama T., Misawa K., Okano O. et al. // Earth Planet. Sci. Lett. 2017. V. 458. P. 233.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.037>
38. Wirick S., Flynn G.J., Sutton S., Zolensky M.E. // 45th Lunar Planet. Sci. Conf. 2014. LPI Contribution № 1777. Id. 1940.
39. Миханов А.Н., Котельникова Н.Д. // Метеоритика. 1988. Т. 47. С. 20.
40. Кирова О.А., Дьяконова М.И., Харитонова В.Я. // Метеоритика. 1975. Т. 34. С. 57.
41. Russell S.S., Folco L., Grady M.M. et al. // Meteorit. Planet. Sci. V. 39. № 8. Supplement, P. A215.
42. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
43. Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Radiat. 2005. V. 12. P. 537.
<https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
44. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90001-0)
45. Abdu Y.A., Ericsson T. // Meteorit. Planet. Sci. 1997. V. 32. P. 373.
46. Dos Santos E., Gattacceca J., Rochette P. et al. // Phys. Earth Planet. Inter. 2015. V. 242. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2015.01.004>
47. Paliwal B.S., Tripathi R.P., Verma H.C. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 2000. V. 35. P. 639.
48. Gismelseed A.M., Abdu Y.A., Shaddad M.H. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 2014. V. 49. P. 1485.
49. Bedanta S., Kleemann W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 013001.
50. Kündig W., Bömmel H. // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 327.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.327>
51. Bocquet S., Pollard R.J., Cashion J.D. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 11657.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.11657>
52. Schwertmann U., Cambier P., Murad E. // Clays Clay Miner. 1985. V. 33. P. 369.
53. Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al. // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 714.
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
54. Kravtsova A.N., Guda L.V., Guda A.A. et al. // Radiat. Phys. Chem. (in press).
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.017>
55. Giuli G., Eeckhout S.G., Paris E. et al. // Meteorit. Planet. Sci. 2005. V. 40. P. 1575.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00132.x>

Complex Investigation of Some Ordinary Chondrites Based on X-Ray Methods and Mössbauer Spectroscopy

L. V. Guda, A. N. Kravtsova, A. A. Guda, S. P. Kubrin, M. I. Mazuritskiy, A. V. Soldatov

A complex investigation of ordinary chondrites Markovka (H4 petrological type), Polujamki (H4 type) and Jiddat Al Harasis 055 (L4-5 type) has been performed. The element and phase compositions, as well as the oxidation states of iron and nickel in the chondrites have been studied by micro X-ray fluorescence analysis (micro-XRF), Mössbauer spectroscopy and synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy. The analysis of the element composition has been carried out on the basis of micro-XRF, and maps of the elements distribution in the meteorites have been obtained. Mössbauer spectroscopy of iron-containing phases has shown that the chondrites under study consist mainly of olivine and goethite with a small amount of pyroxene and hematite. In Markovka and Polujamki samples a small amount of troilite and kamacite was also observed. X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra at the Fe and Ni *K*-edges were used to estimate oxidation states of 3*d* metals in the chondrites. It has been established that the most of nickel atoms in the meteorites are in the Ni²⁺ state, while iron has an average oxidation state of +2.4 which is in agreement with the data obtained by Mössbauer spectroscopy. Infrared spectra analysis of the chondrites has been performed. The obtained data are important from the point of view of the accumulation of statistical data on ordinary chondrites and for the further understanding of the processes of their formation.

Keywords: meteorites, ordinary chondrites, element and phase composition, iron and nickel oxidation state, micro XRF analysis, element mapping, Mössbauer spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, XANES.