

УДК 535-34

## РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НА ИСТОЧНИКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. А. Н. Кравцова\*

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

*\*e-mail: akravitsova@sfedu.ru*

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) является новым высокоэффективным неразрушающим методом диагностики локальной атомной и электронной структуры материалов, в том числе не обладающих дальним порядком в расположении атомов. В частности, спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) позволяет проводить идентификацию материалов, оценивать зарядовые состояния атомов, определять параметры полной локальной 3D-структуры вокруг поглощающего типа атомов с высокой степенью точности, вплоть до 1 пм для длин связей и нескольких градусов для углов связей. В настоящем обзоре описано современное состояние и возможности спектроскопии XAS и, в частности, спектроскопии XANES для исследования земных и внеземных природных материалов. Современные синхротронные центры позволяют проводить регистрацию спектров XAS изучаемых материалов с высоким энергетическим и временным разрешением, с микро- и нано-фокусировкой, измерять спектры в реальных условиях, например, непосредственно в процессе приложения высоких давлений и температур. Подобные широкие возможности делают спектроскопию рентгеновского поглощения действительно уникальным высокоэффективным инструментом диагностики геологических материалов.

**Ключевые слова:** спектроскопия рентгеновского поглощения, XANES-спектроскопия, синхротронное излучение, локальная атомная и электронная структура, геологические материалы, тектиты и импактные стекла, метеориты.

**DOI:** 10.31857/S1028096020020119

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из уникальных современных высокоэффективных методов исследования материалов в конденсированном состоянии является спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS – X-ray absorption spectroscopy) [1–5]. Спектроскопия XAS позволяет с высокой точностью определять параметры локальной атомной структуры и особенности электронной подсистемы изучаемых материалов. Данный метод исследования является локальным, элементселективным и обладает преимуществами перед другими методами анализа структуры материалов, например, рентгеновской дифракцией (XRD), поскольку не требует дальнего порядка в расположении атомов и применим, в том числе, при низкой концентрации (~1%) исследуемого типа атомов в образце. Крайне важным моментом также является неразрушающий характер спектроскопии рентгеновского поглощения. Перечисленные преимуще-

ства особенно ценны при изучении геологических материалов, поскольку спектроскопия XAS может быть применена, в том числе, для диагностики атомной и электронной структуры природных стекол, импактных горных пород, минералов с дефектными/примесными атомами, микро- и наноразмерных включений в минералах и внеземных природных объектах, например, метеоритах. Однако, несмотря на ряд очевидных преимуществ, спектроскопия рентгеновского поглощения до сих пор применяется не достаточно широко для исследования геологических материалов из-за недостаточного количества информации о возможностях данного метода, относительной сложности интерпретации экспериментальных данных и ограниченной доступности уникальных экспериментальных установок для проведения измерений (синхротронных центров третьего поколения). Цель настоящей работы заключается в том, чтобы познакомить научное сообщество с физическими основами рентгенов-

ской спектроскопии поглощения, ее разновидностями и уникальными возможностями, дать обзор современного состояния применения метода для исследования земных и внеземных природных материалов.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом, часть излучения поглощается. Для количественного описания процессов рентгеновского поглощения используется такое понятие, как коэффициент рентгеновского поглощения  $\mu$ . Коэффициент рентгеновского поглощения  $\mu$  описывает уменьшение интенсивности рентгеновского пучка с глубиной образца  $x$  [2, 3, 6]:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность рентгеновского излучения, падающего на образец,  $I_x$  – интенсивность рентгеновского излучения на глубине  $x$ .

В процессе взаимодействия с веществом рентгеновского излучения при энергии кванта, равной минимальной энергии, необходимой для удаления электрона из определенной электронной оболочки (энергия ионизации уровня), коэффициент поглощения испытывает резкий скачок – наблюдается край поглощения. Каждый край поглощения связан с присутствием в веществе определенного типа атомов и с квантово-механическим переходом электрона с низких энергетических уровней атома на свободные или незаполненные непрерывные уровни. Энергии краев поглощения являются характерными для определенного типа атомов, поглощающего рентгеновское излучение, и соответствует энергиям связи электронов на  $K$ ,  $L$ ,  $M$  и т.д. оболочках поглощающего атома. Что касается систематики краев поглощения, они обозначаются в порядке возрастания энергии –  $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $M_1$  и т.д., что соответствует возбуждению электрона с  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s$  и т.д. орбиталей (состояний). Так, “ $K$ -край” означает, что в результате электронного перехода произошла ионизация самого внутреннего уровня  $1s$ . Систематика спектров рентгеновского поглощения представлена, например, на рис. 4.3 монографии [7]. Возбужденный электрон называют фотоэлектроном, он обладает достаточной кинетической энергией и может свободно перемещаться в веществе и рассеиваться на окружающих атомах.

При исследовании материалов интерес представляет анализ тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (XAFS – X-ray absorption fine structure), к которой относят осциллирующий характер коэффициента поглощения рентгеновского излучения при энергиях выше края поглощения. Тонкая структура спектра рентгеновского поглощения является результатом интерференции, выходящей из поглощающего атома фотоэлектронной волны с волнами, рассеян-

ными на атомах, окружающих поглощающий атом. XAFS условно может быть поделена на две области, соответствующие различному поведению фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния. Данные области именуется ближней или околопороговой тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (XANES – X-ray absorption near-edge structure) и протяженной или дальней тонкой структурой спектра рентгеновского поглощения (EXAFS – extended X-ray absorption fine structure). Область EXAFS соответствует области спектра рентгеновского поглощения от  $\sim 30$ – $50$  до  $\sim 1000$  эВ за краем поглощения, в формировании данной области основной вклад вносят процессы однократного рассеяния фотоэлектрона на окружающих атомах. Поэтому, анализируя спектры EXAFS, можно получать детальную информацию о координационных числах и длинах связей в ближайшем окружении поглощающего типа атомов, но не об углах связей. Гораздо более интересна область XANES, охватывающая области спектра до  $\sim 30$ – $50$  эВ за краем поглощения, в формировании данной области преимущественный вклад вносят процессы многократного рассеяния фотоэлектрона. Поэтому, анализируя спектры XANES, можно получать уникальную информацию о полной геометрии исследуемых материалов – трехмерной локальной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов, включая как длины связей, так и углы связей [8]. Но способ выделения структурной информации из анализа области XANES не прямой, и поэтому, в связи со сложностью интерпретации спектров XANES, до недавнего времени спектроскопия EXAFS была более распространена в процессе исследования материалов. Однако достигнутые в последние десятилетия успехи теоретических методик анализа спектров XANES [9, 10] способствовали возрастанию выбора данного метода при исследовании структуры материалов. Современное состояние экспериментального оборудования для регистрации спектров XANES и теоретических методов их анализа позволяет выделять информацию о локальной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов с высочайшей точностью – вплоть до 1 пикометра для длин связей и нескольких градусов для углов связей. Помимо атомной структуры спектроскопия XANES позволяет исследовать особенности электронной подсистемы изучаемых материалов, в частности, анализировать плотности незаполненных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости, а также оценивать зарядовые состояния атомов.

История спектроскопии рентгеновского поглощения как метода анализа структуры материалов начинается с 1970-х гг. прошлого столетия после опубликования пионерской работы Сэйерса, Стерна и Литла [11], в которой было показано,

что интерференционная структура спектра EXAFS может быть использована для получения количественной информации о локальной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов. Однако лабораторные спектрометры, вследствие малой интенсивности рентгеновского излучения, не обеспечивают регистрации рентгеновских спектров поглощения с высоким разрешением и, как следствие, не всегда позволяют получать на основе их анализа структурную информацию об исследуемых материалах с необходимой точностью. Свое истинное развитие спектроскопия XAS получила благодаря созданию и широкому распространению высокоинтенсивных источников синхротронного излучения [12], позволяющих регистрировать спектры рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением. В России измерение спектров XAS возможно провести, например, на линии структурного материаловедения [13] НИЦ “Курчатовский институт” (г. Москва). Мощными Европейскими центрами синхротронного излучения являются ESRF (г. Гренобль, Франция), DESY (г. Гамбург, Германия), BESSY (г. Берлин, Германия), SLS (г. Филлеген, Швейцария), Diamond (Оксфордшир, Великобритания), ELETTRA (г. Триест, Италия), SOLEIL (г. Париж, Франция), MAX IV (г. Лунд, Швеция), ALBA (г. Барселона, Испания). При регистрации традиционных спектров рентгеновского поглощения в синхротронных центрах диаметр рентгеновского пучка на образце обычно составляет от десятых миллиметра до нескольких миллиметров, давая, таким образом, интегральный сигнал из данной области образца. Однако в последнее время, в связи с конструированием в ряде передовых синхротронных центров специализированных станций, произошел прорыв в исследовании сложных материалов, и стало возможным проведение эксперимента по регистрации спектров рентгеновского поглощения не только с высоким энергетическим, но и с высоким пространственным разрешением, т.е. с микро-, и даже нано-фокусировкой. Например, станция сканирующей рентгеновской микроскопии (SXM) линии ID21 [14] Европейского центра синхротронных исследований (ESRF) позволяет проводить точечный микро-XANES анализ, при этом излучение может быть сфокусировано до пятна на образце вплоть до  $0.3 \text{ мкм (вер.)} \times 0.7 \text{ мкм (гор.)}$  [14], позволяя выделять, таким образом, структурную информацию из данной малой пространственной области, что особенно важно в области наук о земле, например, при исследовании неоднородных минералов.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние и возможности рентгеноспектральных методик на источниках синхротронного излучения, при этом особое внимание сфокусировано на спектроскопии XANES и ее возможностях

применительно к исследованию земных и внеземных природных материалов.

### ИНФОРМАЦИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ВЫДЕЛЯЕМАЯ ИЗ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

#### *Идентификация материалов и метод “отпечатка пальца”*

Традиционно, в области наук о земле, рентгеновская спектроскопия поглощения может применяться для идентификации материалов на основе метода “отпечатка пальца” [15]. Спектр рентгеновского поглощения определяется локальной атомной структурой и электронным строением образца и является уникальной характеристикой исследуемого материала. Подобно тому, как можно установить личность человека по его отпечатку пальца, сравнивая его с отпечатками пальцев, имеющимися в базе данных, можно провести идентификацию неизвестного материала путем сопоставления его спектра рентгеновского поглощения со спектрами хорошо известных веществ – образцов сравнения. Другими словами, метод “отпечатка пальца” позволяет проводить идентификацию материала путем сопоставления его экспериментального спектра рентгеновского поглощения с экспериментальными спектрами образцов сравнения с хорошо известной локальной атомной структурой. При отсутствии образцов сравнения, и вследствие этого невозможности зарегистрировать спектры их рентгеновского поглощения, можно провести идентификацию материала путем сопоставления его экспериментального спектра с теоретическими спектрами, вычисленными для нескольких структурных моделей.

Например, в работе [16] проведена идентификация граната, отобранного из магнетит-гранатовых россыпей современных отложений Таманского полуострова. Для реконструкции геологических процессов в земной коре и верхней мантии активно изучаются минералы, структура и состав которых выступают в роли индикаторов термодинамических параметров среды минералообразования. К числу таких минералов принадлежат и гранаты, представляющие собой группу минералов, связанных изоморфными замещениями, с общей формулой  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , где  $A = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Y^{2+}$ ,  $B = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}$ . Предварительный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) выявил наличие в исследуемом образце граната из россыпей Таманского полуострова значительного количества железа. Поэтому на следующем этапе был зарегистрирован XANES спектр за  $K$ -краем железа изучаемого образца. Сопоставление экс-

периментального FeK-XANES спектра исследуемого образца граната с теоретическими спектрами, вычисленными для железосодержащих минералов изоморфных рядов граната: альмандина –  $\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  и андрадита –  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$ , показало, что исследуемый гранат из современных россыпей Таманского полуострова содержит в своем составе в основном альмандиновый компонент.

При проведении анализа на основе метода “отпечатка пальца” актуальным моментом является наличие высококачественной экспериментальной библиотеки спектров стандартов (образцов сравнения) для идентификации материала, а также точного количественного определения фракций компонентов в сложных смесях с использованием спектроскопии рентгеновского поглощения. В связи с этим, важными являются работы, посвященные накоплению спектров рентгеновского поглощения для набора стандартов для анализа материалов того или иного класса.

Спектроскопия рентгеновского поглощения и метод “отпечатка пальца” применяется при анализе таких сложных природных систем, как почвы и отложения. При этом важность имеет идентификация конкретного минерального или аморфного вещества в гетерогенной системе. В работе [17] представлены зарегистрированные FeK-XANES спектры для 27 распространенных Fe-содержащих эталонных соединений, включая сульфиды, карбонаты, фосфаты, оксиды, оксигидроксиды и филлосиликаты. Проанализирована эффективность методик XANES и EXAFS для идентификации конкретного железосодержащего минерала (или класса минералов) в почвах или отложениях. Также в работе [17] независимо из анализа спектров XANES и EXAFS были получены калибровочные кривые для смесей сульфидного и несульфидного (филлосиликат-оксидного) компонентов железа бинарных и тройных минеральных смесей (при 5% общего содержания Fe) в кварцевой матрице для имитации природных отложений.

В работе [18] были зарегистрированы и проанализированы MgK-XANES спектры для набора Mg-содержащих геологических материалов, таких как силикатные и карбонатные минералы, отложения и породы. Было показано, что тонкая структура спектров XANES различных Mg-содержащих модельных соединений значительно отличается, давая возможность использования метода “отпечатка пальца” для различных форм Mg, входящих в состав геологических материалов. В исследовании [19] авторы представляют рентгеновские спектры поглощения за  $\text{BaL}_3$ -краем для набора карбонатов бария (витерит, алстонит, баритокальцит), гидроксидов и сульфата(VI) бария, Ba-содержащих органических соединений для даль-

нейшего использования в качестве структурных стандартов при анализе биоминералов, таких как целестит, арагонит и кальцит. Na K-XANES спектры для широкого набора минералов и стекол с различной структурой, окружением и координацией натрия зарегистрированы и подробно проанализированы в [20]. Показано, что анализ NaK-XANES спектров является эффективным инструментом для определения координации Na в важных минералах и стеклах. Спектры XANES кристаллических образцов сравнения используются как “отпечатки пальцев” при интерпретации NaK-XANES спектров силикатных и боратных стекол. При необходимости, спектры XANES за FeK-краем некоторых модельных Fe-содержащих соединений можно найти, например, в [21].

#### *Оценка зарядового состояния*

Как уже говорилось выше, рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области может быть применена для изучения электронного строения геологических материалов, в частности, для анализа плотностей электронных состояний вблизи дна зоны проводимости исследуемых соединений [22, 23]. Но наиболее частым применением спектроскопии XANES при изучении земных и внеземных природных материалов является оценка зарядового состояния изучаемого типа атомов. Определение зарядового состояния атомов на основе спектроскопии XANES возможно провести путем анализа точного положения края рентгеновского поглощения (анализируется так называемый химический сдвиг). При взаимодействии с веществом рентгеновского излучения происходит ионизация глубокого внутреннего уровня. На спектре рентгеновского поглощения при этом можно видеть, что коэффициент поглощения испытывает резкий скачок – наблюдается край поглощения. Энергии краев спектров рентгеновского поглощения имеют строго определенные значения, являясь уникальной характеристикой материалов. Если зарядовое состояние атома в материале меняется, энергия края рентгеновского поглощения изменяется вследствие того, что изменяется эффективный заряд на атоме, и происходит сдвиг энергии внутренних уровней. Данный эффект и используется для оценки неизвестного зарядового состояния атомов. Путем сопоставления положения края поглощения в исследуемом материале (с неизвестным зарядовым состоянием интересующего химического элемента) и в образцах сравнения (с хорошо известными зарядовыми состояниями исследуемого типа атомов), можно оценить искомое зарядовое состояние интересующего элемента. Так, недавно вышеописанный метод был успешно применен для установления зарядового состояния лантанидов в лантанидсодержащих силикатах [24, 25], пер-

спективных с точки зрения определения природных условий минералообразования. Однако оценка зарядового состояния атомов по положению края поглощения в некоторых случаях может привести к неправильным выводам. Например, в [26] было показано, что поскольку положение  $K$ -края рентгеновского поглощения железа определяется структурой материала, в результате положение края может быть различным для одинакового зарядового состояния атомов. Аналогичная ситуация наблюдалась также при анализе  $CrK$ -XANES спектров (рис. 1 в работе [27]).

Поэтому достаточное количество работ было посвящено поиску методов выделения информации о зарядовом состоянии химических элементов в геологических материалах и их сравнительному анализу. Особый интерес исследователей привлекал вопрос об определении зарядового состояния Fe в природных материалах. Железо является одним из наиболее распространенных элементов на Земле, проявляющих переменную степень окисления, встречаясь в минералах и расплавах как в  $Fe^{2+}$ , так и в  $Fe^{3+}$  состояниях. Соотношение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в геологических образцах может использоваться в качестве индикатора окислительно-восстановительных условий (или летучести кислорода,  $fO_2$ ), при которых образуется минерал или расплав. Поэтому оценка соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в природных материалах играет особую важность.

Было найдено, что для оценки различных видов геологических материалов эффективным является метод анализа предкраевой особенности. Значимой с точки зрения оценки зарядового состояния железа на основе анализа предкраевой особенности спектров XANES является пионерская работа Вилке (Wilke) и др. [21]. В работе [21] было проведено измерение  $FeK$ -XANES спектров для ряда  $Fe^{2+}$ - и  $Fe^{3+}$ -содержащих кристаллических модельных соединений с целью поиска корреляции предкраевой особенности спектра с зарядовым состоянием и локальной координацией атомов железа. Модельные соединения включали 30 природных минералов и синтетических соединений с координацией железа в диапазоне от 4 до 12 атомов O для  $Fe^{2+}$ , и от 4 до 6 атомов O для  $Fe^{3+}$ . Оказалось, что наиболее полезными характеристиками предкраевой особенности  $FeK$ -XANES спектров для определения зарядового состояния и координационных чисел железа оказались положение центроида предкрая и его интегральная интенсивность. Разница между позициями центроидов для  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  составляет  $1.4 \pm 0.1$  эВ.

Таким образом, было показано, что положение предкраевой особенности может быть использовано для оценки среднего зарядового состояния железа в исследуемых материалах. Наименьшая нормированная высота предкрая и

интегральная интенсивность предкрая наблюдались для наиболее centrosимметричных позиций железа. Изучение предкраевых особенностей спектров рентгеновского поглощения механических смесей фаз, содержащих различные пропорции  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , позволило предположить, что положение и интенсивность предкраевой особенности для этих смесей могут изменяться совершенно нелинейно со средним зарядовым состоянием железа. Однако, в зависимости от координации  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , наблюдаются отчетливые зависимости положения предкраевой особенности от интенсивности предкрая. Таким образом, при условии, что есть реперные соединения с известной геометрией узла (координацией железа) для каждого зарядового состояния железа,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , анализ корреляции между положением центроида и интегральной интенсивностью предкраевой особенности спектров XANES позволяет оценить неизвестное зарядовое состояние железа в исследуемом образце. Другими словами, 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 изучаемых материалах. Так, в работе [21] метод анализа предкраевой особенности спектров рентгеновского поглощения был использован для оценки соотношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в 12 минералах (магнетит, везувианит, франклинит, родонит и т.д.), содержащих переменные/неизвестные значения  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Анализу зарядового состояния Fe и построению на основе анализа спектров XANES калибровочных кривых для определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в различных типах природных материалов были посвящены ряд работ профессора Бэрри (Berry) и др. [28–31]. При этом в своих работах Бэрри (Berry) и др. с целью определения зарядового состояния железа оценивали различные параметры спектра рентгеновского поглощения, связанные с предкраевой особенностью, краем поглощения и, в ряде случаев, с посткраевыми особенностями. Так, в работе [28] построены калибровочные кривые, полученные на основе анализа различных альтернативных параметров спектра XANES (предкраевая особенность, край поглощения), для оценки зарядового состояния железа в силикатных стеклах. Показано, что энергия центроида  $1s \rightarrow 3d$  предкраевой особенности линейно коррелирует с зарядовым состоянием. При этом было показано, что на все использованные методы калибровки потенциально влияет окружение и координация железа. Поэтому, не желательно ис-

пользовать минералы в качестве образцов сравнения при оценке зарядового состояния силикатных стекол. Тем не менее, в работе было показано, что значения соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в силикатных стеклах могут быть выделены из спектров XANES с точностью, сравнимой с данными Мессбауэровской спектроскопией, путем использования эмпирических калибровочных кривых, полученных с использованием композиционно подобных стандартов. Подобные, композиционно подобранные стандарты были использованы для оценки зарядового состояния железа во включениях расплавов [29].

Калибровочные кривые на основе анализа данных XANES спектроскопии для оценки зарядового состояния железа в мантийных гранатах были построены в работе [30]. Был осуществлен синтез твердых растворов различных серий гранатов, в которых соотношение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  было оценено на основе Мессбауэровской спектроскопии и систематически варьировался от 0 до 1. Поиск корреляции между особенностями спектров поглощения и зарядовым состоянием железа в синтезированных образцах показал, что предкраевая особенность спектров XANES, которая обычно используется для анализа зарядового состояния геологических материалов [21], в случае гранатов практически не чувствительна к изменению  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Для гранатов, наилучшим параметром предсказания зарядового состоянием явилось положение края рентгеновского поглощения в точке, в которой нормализованная интенсивность достигает значения 0.9. Также, в случае мантийных гранатов было найдено, что  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  сильно коррелирует с соотношением интенсивностей посткраевых особенностей при энергиях 7138.4 и 7161.7 эВ. Спектроскопия XANES за K-краем железа использовалась для построения высокоточных калибровочных кривых для определения соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в натуральных базальтовых и реолитовых стеклах [31].

Таким образом, можно заключить, что спектроскопия XANES позволяет выделять информацию о зарядовом состоянии исследуемых элементов в геологических материалах с высокой точностью, однако требует правильного выбора композиционно подобранных стандартов и аккуратности при получении и анализе данных. Точность оценки зарядового состояния по спектрам XANES не уступает точности получения данных на основе Мессбауэровской спектроскопии. Однако высокая скорость регистрации спектров рентгеновского поглощения в современных синхротронных центрах, относительная простота подготовки образцов к измерениям являются несомненными преимуществами метода. Еще одним большим преимуществом метода является возможность, как уже говорилось выше, исполь-

зования микрофокусировки рентгеновского пучка, доступной на ряде линий передовых синхротронных центров, и, таким образом, возможность последовательной оценки зарядового состояния в малых пространственных областях и получения карт распределения зарядового состояния интересующего химического элемента в исследуемом образце.

#### *Определение параметров локальной атомной структуры*

На основе анализа спектров рентгеновского поглощения возможно определение не только особенностей локального электронного строения, но и параметров локальной атомной структуры. Спектроскопия EXAFS, как обсуждалось выше, дает информацию о координационных числах и длинах связей вокруг поглощающего типа атомов; она относительно проста в процессе интерпретации данных. Тогда как спектроскопия XANES более информативна для целей выделения информации об атомном строении, поскольку позволяет оценивать не только координационные числа и длины связей, но и углы связей, а значит получать информацию о полной 3D геометрии вокруг определенного, поглощающего типа атомов. Также спектроскопия XANES полезна при определении атомных позиций и локальной структуры вокруг дефектных позиций и примесных атомов в геологических материалах. Однако, следует заметить, что процесс выделения структурной информации из экспериментальных спектров XANES не прямой, относительно сложный и требует проведения компьютерного моделирования структуры и теоретического анализа спектров рентгеновского поглощения. Таким образом, порядок анализа экспериментальных спектров XANES с целью определения параметров структуры вокруг исследуемого типа атомов следующий. На первом этапе строятся вероятные модели структуры. Зачастую, также на данном этапе проводится оптимизация построенных структурных моделей на основе теории функционала плотности (DFT – density functional theory) [32–34]. Оптимизация структуры может быть выполнена, например, на основе DFT с использованием программных годов ADF [35], BAND или подхода DFT в приближении псевдопотенциалов в программном коде VASP [36, 37]. Для полученных структурных моделей осуществляется расчет теоретических спектров XANES. Вычисление спектров XANES, в зависимости от особенностей структуры исследуемого соединения, можно выполнить, например, на основе метода полного многократного рассеяния в рамках muffin-tin приближения для формы потенциала, реализованного в программном коде FEFF9 [38, 39], на основе полнопотенциального метода конечных

разностей FDMNES [40, 41] и других программных кодов. Далее, путем сопоставления экспериментального спектра с теоретическими спектрами, рассчитанными для структурных моделей, делаются выводы о вероятности той или иной структурной модели. Параметры структуры наиболее вероятной структурной модели в дальнейшем могут уточняться. Значительно облегчить, упростить и убыстрить процесс выделения информации из спектров XANES помог недавно предложенный передовой подход к процессу выделения количественной информации из спектров XANES. Суть данного подхода заключается в том, что относительно малые изменения структурных параметров не меняют форму спектров XANES значительно, и поэтому для вычислений можно использовать схемы интерполяции спектров как функций структурных параметров [42]. Данный метод многомерной интерполяции спектров XANES как функции структурных параметров нашел реализацию в программном коде FitIt [43], и позволил существенно сократить трудоемкость вычислений в процессе определения параметров локальной атомной структуры материалов.

Недавно, на основе спектроскопии рентгеновского поглощения XANES была проанализирована локальная атомная структура вокруг позиций титана в Ti-содержащем форстерите. Форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ) является конечным членом группы оливина ( $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ ), и может включать в себя некоторые микроэлементы, среди которых и титан. Оливин – минерал, широко распространенный в Земной мантии. Было показано, что группы OH связываются с атомами Ti в верхней мантии, поэтому определение позиций титана являлось важным для понимания процессов накопления воды в оливине и земной мантии, в целом. На основе DFT с использованием программного кода SIESTA [44] было осуществлено моделирование возможных структурных моделей Ti-содержащего форстерита [45]. Далее, на основе полнопотенциального метода конечных разностей (код FDMNES) был проведен расчет спектров рентгеновского поглощения за  $K$ -краем титана для следующих структурных моделей: Ti в позиции замещения атомов Si; Ti в позиции замещения атомов Mg; 50% атомов Ti находятся в позициях замещения атомов Si и 50% атомов Ti находятся в позициях замещения атомов Mg. Путем сопоставления экспериментального TiK-XANES спектра с теоретическими спектрами, вычисленными для структурных моделей, было установлено, что наиболее вероятной моделью структуры Ti-содержащего форстерита является модель замещения атомами титана позиций кремния [46].

В работах [47, 48] проведено исследование локальной атомной структуры вокруг позиций Ti хибоните ( $CaAl_{12}O_{19}$ ) – минерале, найденном в

богатых Ca и Al включениях хондритовых метеоритов. Обсуждался [48] возможный потенциал Ti-содержащего хибонита для оценки летучести кислорода  $fO_2$ . Хибонит имеет сложную структуру, в которой Ca – 12-ти координированный, а Al распределен по пяти M позициям [47, 48]. На основе совместного анализа данных компьютерного моделирования и спектроскопии XANES было сделано заключение, что при малых концентрациях Ti наиболее вероятна модель структуры, при которой Ti находится на пяти координированных M2 позициях, тогда как модель кластеризованного Ti на шести координированных M4 позициях является наиболее вероятной моделью структуры Ti-содержащего хибонита при высокой концентрации титана.

Однако, несмотря на большие возможности и высокую точность выделения структурной информации (вплоть до 1 пм для длин связей материалов без дальнего порядка в атомном упорядочении), которые дает спектроскопия XANES, для целей анализа атомной структуры вокруг примесных атомов и дефектных позиций в геологических материалах она используется все еще не достаточно широко по сравнению с задачами исследования электронной подсистемы материалов.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК

### *Современные рентгеноспектральные методики исследования геологических материалов*

Современное состояние исследований геологических материалов идет по пути совершенствования существующих методик выделения информации о геологических материалах, так и по пути развития новых рентгеноспектральных методов исследования.

Как уже подчеркивалось выше, в последнее время произошел прорыв в возможностях исследования неоднородных материалов, обусловленный вводом в строй ряда специализированных станций в некоторых передовых синхротронных центрах, в которых стало возможным проведение эксперимента на основе рентгеновских методик, таких как XRD, рентгенофлуоресцентный анализ (XRF), XANES и EXAFS с микро-, и даже нанофокусировкой [49], то есть, методик с *высоким пространственным разрешением*. Проведение исследований на основе рентгеновских методик с микро- и нано-фокусировкой позволяет выделять информацию из малой пространственной области, что особенно важно в случае исследования неоднородных минералов. В последнее время появляется все большее число работ, в которых авторы для исследования геологических материа-

лов выбирают метод рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней к краю области с микро-фокусировкой – микро-XANES [50–60]. Значительное число исследований на основе микро-XANES [52, 53] выполняется на станции сканирующей рентгеновской микроскопии (SXM) линии ID21 синхротронного центра ESRF (г. Гренобль, Франция), дающей возможность фокусировки рентгеновского пятна на образце вплоть до пятна размером 0.3 мкм (вер.) × 0.7 мкм (гор.). Например, в работе [52] на основе спектроскопии XANES изучалось окружение серы и железа в природных соединениях – сульфидах, сульфатах и силикатных базальтовых стеклах, предположительно имеющих различные зарядовые состояния серы и железа. Размер включений натуральных стекол, находящихся в вулканических минералах, находится в диапазоне размеров от нескольких микрометров до нескольких десятых микрометров, что сделало необходимым использование метода микро-XANES для проведения исследований. На линии ID21 синхротронного центра ESRF были проведены измерения микро-XANES спектров за K-краями железа и серы стеклянных включений оливина. Комбинируя высокое энергетическое и пространственное разрешение, в работе была продемонстрирована способность микро-XANES производить количественное определение валентных состояний серы и железа. Во включениях базальтового стекла, содержащихся в зернах оливина, были идентифицированы зарядовые состояния серы S<sup>2-</sup>, S<sup>4-</sup>, и, возможно, S<sup>6-</sup>. Был предложен метод для калибровки доли Fe<sup>3+</sup> в базальтовых стеклах, для которых соотношение Fe<sup>3+</sup>/ΣFe варьируется от 0.05 до 0.48. Как уже обсуждалось выше, в геологических образцах определение соотношения Fe<sup>3+</sup>/ΣFe представляет особый интерес, поскольку оно может использоваться, например, в качестве индикатора летучести кислорода (fO<sub>2</sub>), при которой образовался минерал. В связи с этим, в работе [49] исследовалось зарядовое состояние Fe в зонированных монокристаллах граната и омфациита. В качестве метода исследования был выбран метод микро-XANES, измерения осуществлялись на линии ID22 синхротронного центра ESRF, при этом размер рентгеновского пятна на образце составлял 1.7 мкм × 5.3 мкм. Для граната содержание Fe<sup>3+</sup> было определено с пространственным разрешением путем анализа предкраевой особенности и энергетического положения края рентгеновского поглощения при ~0.9 нормализованной интенсивности. Было показано, что второй подход к определению зарядового состояния обеспечивает наилучшие результаты при исследовании малых пространственных вариаций зарядового состояния железа в гранате. Так, проведенный с высоким пространственным разрешением точ-

ный количественный анализ вариации Fe<sup>3+</sup>/ΣFe в одном из зонированных микрокристаллов граната показал, что соотношение Fe<sup>3+</sup>/ΣFe постепенно меняется от 0.00 у края микрокристалла граната до 0.09 в центре микрокристалла граната. В случае некубических микрокристаллов омфациита было обсуждено влияние поляризации рентгеновского пучка на особенности микро-XANES спектров. Таким образом, при исследовании сложных образцов, использование методики микро-XANES является необходимостью, обеспечивая беспрецедентный уровень описания в гетерогенных геологических материалах. Обосновано применение методики микро-XANES также при исследовании образцов метеоритов, которые также не являются однородными (например, [61, 62]).

Крайне важным для наук о Земле является возможность использования спектроскопии рентгеновского поглощения в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в ходе протекания реальных процессов. *In situ* регистрация спектров дает возможность исследования изменений в электронном строении и атомной структуре материалов, например, непосредственно при приложениях высоких температур и давлений. Так, в работе [63] геофизически важные системы, такие как Fe-содержащие оксиды и силикаты, включая (Mg<sub>0.88</sub>, Fe<sub>0.12</sub>)SiO<sub>3</sub>, (Mg<sub>0.86</sub>, Fe<sub>0.14</sub>)(Si<sub>0.98</sub>, Al<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> перовскиты и (Mg<sub>0.80</sub>, Fe<sub>0.20</sub>) ферропериклаз, были изучены на основе анализа FeK-XANES спектров при комнатной температуре непосредственно в процессе приложения высоких давлений вплоть до 85 ГПа. В работе [64] на основе рентгеновской спектроскопии поглощения изучена структура гидратированного иона La<sup>3+</sup> в водном растворе при изменении температуры от 25 до 300°C и давлений вплоть до 1600 бар. В [65] описана конструкция печи, разработанной для регистрации спектров XANES при контролируемой летучести кислорода и температуре вплоть до 1773 К; печь была применена для определения зарядового состояния Sr в базальтовых силикатных расплавах. Важными геохимическими индикаторами процессов, протекающих в глубине Земли, выступают такие элементы, как, например, Zr и Hf. Водные флюиды играют важную роль в переносе тепла и вещества в этих системах. Однако концентрации и комплексобразование Zr и Hf в этих флюидах в условиях высокого давления и температуры, в основном, неизвестны. В работе [66] *in situ* при высоких давлениях и температурах были получены ZrK-XANES и Hf L<sub>3</sub>-XANES спектры высокого разрешения водных флюидов с целью определения особенной строения и координации атомов Zr и Hf в данных системах.

В ряде работ (например, [67, 68]) для исследования геологических материалов методики *in situ*



регистрации спектров использовались в сочетании с методикой микро-XANES. Оценка соотношения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в магмах до извержения остается интересной задачей. Для решения этой задачи на основе микро-XANES спектроскопии при высокой температуре были оценены зарядовые состояния железа в пералкалиновых риолитовых стеклах/расплавах [67], при этом эксперимент проводился при температурах от 800 до 20°C. Железо является также основным водным растворенным веществом в различных гидротермальных условиях, однако вопросы, касающиеся растворимости и видообразования железа в гидротермальных условиях остаются дискуссионными. В [68] на основе *in situ* гидротермальных экспериментов с применением ячейки с алмазными наковальнями и использования методик микро-XRF, микро-XANES и Рамановской спектроскопии при гидротермальных температурах и давлениях были изучены растворимость и видообразование железа во флюидах, буферизованных различными минеральными комплексами.

Еще одной особенностью спектроскопии рентгеновского поглощения с применением синхротронных источников последнего поколения является возможность проведения *in situ* экспериментов с высоким *временным разрешением*, вплоть до ~100 пс. Данные возможности метода, однако, более важны не в области наук о Земле, а при исследовании структурных изменений в ходе различных быстрых процессов, например, в ходе протекания химических реакций. А современные рентгеновские лазеры на свободных электронах (XFEL – X-ray free electron laser), в частности, Европейский XFEL [69] дает возможность изучать быстрые процессы с *временным разрешением* вплоть до ~100 фс.

Современные синхротронные установки мегакласса позволяют проводить регистрацию спектров рентгеновского поглощения с *высоким энергетическим разрешением*. Важно регистрировать спектры рентгеновского поглощения XANES с высоким энергетическим разрешением в предкраевой области спектра для качественного анализа зарядовых состояний атомов [70]. Особенно важно высокое энергетическое разрешение при регистрации спектров тяжелых элементов. Вследствие высоких значений ширин остовных уровней тяжелых химических элементов, спектры рентгеновского поглощения, зарегистрированные традиционными методами, например, методом полного электронного выхода (TEY – total electron yield), оказываются уширенными, практически лишенными выраженных спектральных особенностей, и таким образом, не информативными с точки зрения выделения из них структурной информации. Доступный в современных синхротронных центрах метод регистрации спектров рентгеновского поглощения XAS в режиме

флуоресцентного детектирования с высоким энергетическим разрешением – HERFD (High energy resolution fluorescence detection X-ray absorption near-edge structure) [71, 72] позволяет выйти за пределы ограничений, связанных с большим значением ширин остовных уровней тяжелых элементов, регистрировать более детализованную тонкую структуру спектров рентгеновского поглощения, а значит, выделять более точную информацию о локальной структуре вокруг тяжелых элементов в исследуемых материалах. Исследование геологических материалов на основе спектроскопии XAS в режиме флуоресцентного детектирования с высоким энергетическим разрешением (HERFD) описано, например, в [73–75]. Так, в [75] локальная атомная и электронная структуры железа в высокотемпературных гидротермальных флюидах изучены на основе спектроскопии HERFD-XAS в сочетании с *ab initio* расчетами методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

Традиционно рентгеновская спектроскопия поглощения и рентгеновская эмиссионная спектроскопия рассматривались как независимые процессы, что было связано с экспериментальными ограничениями, позволяющими регистрировать данные спектры только отдельно. Техническое совершенствование установок синхротронных центров привело к развитию новой разновидности рентгеновской спектроскопии – резонансному неупругому рассеянию рентгеновских лучей – RIXS (Resonant inelastic X-ray scattering) [76, 77], в которой рентгеновское поглощение и рентгеновская эмиссия сочетаются в двухфотонном процессе. Резонансное неупругое рентгеновское рассеяние, в процессе которого остовную вакансию заполняет электрон из валентной зоны, также называют резонансной рентгеновской эмиссией. Спектроскопию RIXS возможно использовать для изучения дисперсии энергетических зон в кристаллах, электронной структуры, оценки ширины запрещенной зоны в материалах. При использовании варьируемого по энергии первичного синхротронного излучения, появляется возможность разделения особенностей эмиссионных спектров, связанных с различными неэквивалентными атомами одного химического элемента. Все большее распространение получает метод построения двумерных карт RIXS, в которых энергия падающего на образец рентгеновского излучения откладывается по горизонтальной оси, а разница энергий между поглощенным и излученным фотонами (перенос энергии) – по вертикальной. Регистрация двумерных карт RIXS, также, как и HERFD-XAS спектров возможна, например, на ондуляторной линии ID26 синхротронного центра ESRF. Измерения спектров XAS и RIXS в области мягкого рентгена возможно осуществить на линии ID32 [78] ESRF.

Метод RIXS получает все большее распространение в науках о материалах, но в области наук о Земле спектроскопия RIXS применяется менее широко [79]. Известно, что мышьяк является токсичным элементом, присутствующим в различных загрязненных поверхностных средах. В природных средах знание о его химическом видеобразовании и зарядовом состоянии имеет решающее значение для понимания его мобильности, биодоступности и токсичности для экосистем. В работе [79] локальное окружение As в сульфидных минералах исследуется с помощью спектроскопий RIXS, HERFD-XANES и расчетов спектров XANES из первых принципов. Показано, что положение максимума флуоресценции на карте RIXS может использоваться в качестве “отпечатка пальца” локального окружения As.

Одной из разновидностей метода рентгеновской спектроскопии поглощения, интенсивно развивающейся в настоящее время, является спектроскопия рентгеновского магнитного дихроизма (XMCD – X-ray magnetic circular dichroism) [80, 81]. Суть данного метода заключается в измерении разницы в поглощении лево- и правополяризованных рентгеновских лучей образцом. Спектроскопия XMCD применяется для исследования магнитных материалов, позволяя изучать магнитную структуру веществ. Благодаря правилам сумм [80, 81] из спектров XMCD можно относительно легко выделить количественную информацию о распределении орбитального и спинового моментов на атомах. Для целей минералогии обсуждались возможности спектроскопии XMCD для получения количественной информации о занятости позиций в ферри- и ферромагнитных минералах [82–85]. Применение спектроскопии XMCD для исследования занятости позиций катионов в шпинелевых ферритах докладывалось в работах [82–85].

Наряду с появлением и развитием новых рентгеноспектральных методик совершенствуются и способы выделения информации о локальной атомной и электронной структуре методами традиционной рентгеновской спектроскопии поглощения. Поскольку природные земные и внеземные объекты, как правило, представляют собой сложные системы, зачастую состоящие из нескольких фаз, в том числе и аморфных, анализ подобных сложных и многокомпонентных систем зачастую требует одновременного взаимодополняющего анализа спектральных данных различного диапазона, включающих предкрай, область XANES и EXAFS. Необходимость использования взаимодополняющих методик для исследования электронной структуры, в частности, зарядового состояния атомов в сложных геологических соединениях была недавно продемонстрирована в работах [86–89].

В работе [86] описан новый микромасштабный оксидометр для базальтовых стекол Солнечной системы, основанный на анализе спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) ванадия. Ванадий уникален среди многочисленных элементов в кремнистых материалах тем, что он потенциально может встречаться в природе в четырех валентных состояниях:  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ . Следовательно, окислительно-восстановительная система ванадия может эффективно использоваться как надежный оксидометр. То есть, в работе предлагается оценивать летучесть кислорода  $fO_2$  на основе анализа зарядового состояния ванадия. Метод основан на анализе интенсивности предкраевой особенности микро-XANES спектров. Были зарегистрированы микро VK-XANES и EXAFS спектры. Далее были построены калибровочные кривые зависимости  $fO_2$  от интенсивности предкраевой особенности спектра XANES для стандартов синтетических стекол, полученных при известных  $fO_2$  и температуре. Данные кривые были использованы для оценки  $fO_2$  в лунных, марсианских и земных стеклах.

Развитие методики оценки  $fO_2$  для базальтовых стекол по зарядовому состоянию ванадия, определенному на основе анализа микро-XANES спектров, нашло отражение в работе [87]. Опубликованные ранее калибровочные кривые для базальтовых стекол [86] в первую очередь связывали зарядовое состояние ванадия или летучесть кислорода с предкраевой особенностью VK-XANES спектров. Однако предыдущая модель [86] не использовала информацию, содержащуюся во всем спектре XANES, которая также может дать информацию о химическом состоянии ванадия в зависимости от  $fO_2$ . В работе [87] предложен многофакторный анализ, имеющий значительные перспективы для разработки калибровочных моделей, в котором используется полный диапазон спектров XANES. Предложены новые калибровочные модели для непосредственного прогнозирования равновесного значения  $fO_2$  в базальтовых стеклах, разработанные с использованием метода Лассо (Lasso – least absolute shrinkage and selection operator) для оценивания коэффициентов линейной регрессионной модели. Полученные калибровочные кривые были протестированы на наборе натуральных стекол из базальтового хребта в середине океана и вулкана Килауэа.

Таким образом, желательна комбинация анализа предкраевой особенности [86] и всего спектра XANES [87] для достоверного определения зарядового состояния ванадия в базальтовых стеклах.

В работе [88] представлен многомерный анализ синхротронных микро-XANES спектров для определения зарядового состояния железа в ам-

фиболах. Амфиболы – ленточные силикаты и алюмосиликаты, их кристаллическая структура допускает разнообразные изоморфные замещения, выделяется множество минералов, по составу занимающих промежуточное положение между главными представителями семейства. Разработан калибровочный набор, основанный на анализе спектров рентгеновского поглощения с микрофокусировкой монокристаллов амфиболов с поляризацией рентгеновского пучка вдоль основных оптических направлений ( $X, Y, Z$ ). В работе использовались семь различных методов для предсказания доли  $Fe^{3+}$ : (1) положение центра нормализованной предкраевой особенности, (2) энергия основного края поглощения, (3) соотношение спектральных интенсивностей при двух энергиях, (4) наклон первой производной, (5 и 6) метод частичных наименьших квадратов с переменным и постоянным числом компонентов и (7) метод Лассо. Последние три сложных метода многомерного анализа для прогнозирования  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  показали значительные улучшения в точности по сравнению с первыми упомянутыми методами. Многовариантные подходы демонстрируют, что для амфиболов область главного края спектра рентгеновского поглощения и область EXAFS содержат важные особенности для прогнозирования зарядового состояния железа.

В работе [89] показано, что использование всей области спектра рентгеновского поглощения, от предкрая до области EXAFS в сочетании с методами многомерного анализа обеспечивает более точные результаты в оценке зарядового состояния железа в силикатных стеклах. Применение метода Лассо для оценивания коэффициентов линейной регрессионной модели приводит к точности определения доли  $Fe^{3+}$  порядка  $\pm 3,6\%$  в случае использования полной спектральной области. Данный метод может использоваться для широкого спектра составов стекол.

Описанные выше примеры [86–89] продемонстрировали желательность комбинации и одновременного анализа трех областей спектра рентгеновского поглощения (предкрай, область XANES и область EXAFS) для количественного анализа в сложных природных материалах.

Современные синхротронные центры позволяют проводить регистрацию спектров рентгеновского поглощения исследуемых материалов с высоким энергетическим и временным разрешением, с микро- и нано-фокусировкой, с различной поляризацией рентгеновского пучка, измерять спектры в реальных условиях, например, непосредственно в процессе приложения высоких давлений и температур. Подобные широкие возможности, комбинация ряда спектральных методик с целью выделения более полной информации делает рентгеновскую спектроскопию

поглощения действительно уникальным высокоэффективным инструментом исследования геологических материалов.

*Применение рентгеновской спектроскопии поглощения для исследования некоторых классов природных материалов*

Как уже говорилось выше, рентгеновская спектроскопия поглощения, являясь локальным, неразрушающим, элементселективным методом, хорошо подходит для исследования систем без дальнего порядка в расположении атомов, а также неоднородных многокомпонентных систем. В настоящем разделе рассмотрим современное состояние исследований на основе рентгеновской спектроскопии поглощения таких сложных классов природных материалов, как тектиты, импактиты и метеориты.

Интересным классом геологических объектов, вызывающим значительный интерес исследователей, являются горные породы ударного генезиса – тектиты и импактиты.

Тектиты – природные силикатные стекла, которые разбросаны на протяженных полях, простирающихся на тысячи квадратных километров [90]. Выделяют четыре главных поля рассеяния тектитов: средневропейское, австралоазиатское, североамериканское и Берег слоновой кости. Тектиты отличаются от других натуральных природных стекол по форме, петрографии и химии. По форме и структуре среди тектитов выделяют брызгоподобные (брызги), фланцевые (пуговичные) и слоистые формы (так называемые типы Муонг-Нонг, названные в честь города Муонг Нонг в Лаосе, где они были впервые описаны). Размеры тела тектитов могут варьироваться от нескольких десятков сантиметров до миллиметров или менее (микротектиты). Микротектиты имеют форму, подобную тектитам в форме брызг, но их размер составляет менее 1 миллиметра. Тектиты являются относительно гомогенными, их состав сходен с составом верхних пород земной коры. Среди особенностей химического состава тектитов – значительное количество диоксида кремния (68–82%), высокое содержание оксида алюминия, низкое содержание воды, микрополости, заполненные смесью таких газов, как углекислый газ, водород, метан, благородные газы. Принято считать, что тектиты образуются в результате высокоскоростных выбросов расплавов на ранних стадиях формирования ударных кратеров [91], возникших в результате крупных ударно-взрывных соударений астероидов с Землей. С другой стороны, было высказано предположение, что крупные воздушные всплески, вызванные внеземными телами, такими как кометы и астероиды, могут объяснить образование поля

тектитов в Индокитае в отсутствии ассоциированного ударного кратера [92].

Одной из особенностей кратерообразующих процессов является также образование импактных стекол или импактитов вследствие плавления целевых пород после ударного взаимодействия. Импактиты имеют более сложную историю их формирования и являются результатом плавления различных типов горных пород, расположенных на различных глубинах в Земной коре.

Как уже было сказано, различные типы тектитов и импактных стекол образуются из различных типов целевых пород и при различных условиях. Известно, что на структуру стекол (например, на координационное число катионов) значительное влияние оказывают такие параметры окружающей среды, как давление ( $P$ ) и температура ( $T$ ), существовавшие во время процесса формирования стекол [93–96]. Ранее широко исследовалась взаимосвязь между условиями формирования и локальной атомной структурой вокруг позиций алюминия и титана в натуральных стеклах [97–100]. Железо также является достаточно распространенным элементом в составе натуральных стекол, который также может быть потенциально полезным в качестве “зонда” для получения информации об условиях формирования ( $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$ ) тектитов и импактитов. Так, в работе [101] обсуждалось, что окислительно-восстановительное состояние железа в расплавах зависит от  $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$  и состава расплава. Влияние параметров  $P$ – $T$ – $fO_2$  на соотношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в ударных расплавах обсуждалось в работе [102]. Таким образом, определение зарядового состояния железа в тектитах и импактных стеклах важно с точки зрения последующей оценки условий их формирования и определения взаимосвязи между различными породами.

Зарядовое же состояние различных химических элементов в геологических материалах, как уже обсуждалось выше, может быть эффективно оценено на основе анализа спектров рентгеновского поглощения. В ряде работ спектроскопия рентгеновского поглощения была применена для оценки зарядового состояния и особенностей локальной структуры вокруг позиций алюминия [100], кальция [103], титана [104, 105] и циркония [106] в тектитах и природных стеклах. Ряд работ был, в том числе, посвящен исследованию зарядового состояния и локальной атомной структуры вокруг позиций железа в различных типах тектитов и импактных стекол [90, 107–115].

Так, в работе [107] на основе совместного анализа предкраевой особенности FeK-XANES спектров и FeK-EXAFS данных определены зарядовые состояния, координационные числа (число ближайших соседей) железа, а также средние межатомные расстояния Fe–O для трех тектитов

(молдавит и два австралоазиатских тектита) и некоторых ударных стекол. Было показано, что среднее зарядовое состояние железа для тектитов близко к  $2+$ , для импактных стекол варьируется в более широком диапазоне; среднее координационное число для тектитов близко к 4.5, для различных типов импактных стекол варьируется в интервале от 4 до 6. На основе анализа FeK-XANES спектров были оценены зарядовые состояния и координационные числа железа в ливийском пустынном стекле – загадочном типе стекол, встречающемся в Ливийской пустыне в западном Египте, и был сделан вывод, ливийское пустынное стекло является импактным стеклом, а не тектитоподобным стеклом [108]. Особенности локальной атомной и электронной структуры железа в импактных стеклах мелово-третичной границы (Гаити) исследовались на основе спектроскопии XANES в работах [109, 110]. В [111] спектроскопия рентгеновского поглощения была применена для установления зарядового состояния и координации железа шести тектитов, принадлежащих североамериканскому полю тектитов (четыре бедиасита и два георгианита), а также тектита из проекта глубоководного бурения 612, также принадлежащего североамериканскому полю. Зарядовые состояния железа в силикатных стеклах, образовавшихся во время первого взрыва атомной бомбы на испытательном полигоне Тринити (Нью-Мексико), а также тектиты Котд’Ивуара также были проанализированы методом XANES спектроскопии [112]. Локальная атомная и электронная структура железа в широком ряде тектитов (индошинит, филиппинит, австралит, бедиасит, молдавит) из шести полей тектитов, а также ряда импактных и неимпактных стекол была исследована на основе спектроскопий XANES и EXAFS [113]; при этом зарядовые состояния железа были определены как на основе анализа предкраевой особенности спектров XANES, так и на основе оценки положения края рентгеновского поглощения. Авторы работы [113] также опубликовали калибровочную кривую для анализа доли  $Fe^{3+}/\Sigma Fe(x)$  по положению края поглощения Fe K-XANES спектра ( $y$ ), которая может быть задана уравнением  $y = 4.084x + 7117.299$ . Как уже говорилось выше, интерес также представляет исследование микротектитов, размер которых составляет менее 1 мм. Рентгеноспектральная оценка зарядового состояния железа микротектитов Антарктиды австралоазиатского поля была проведена в [114], было показано, что доля  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  в исследованных образцах менее 0.1 и сопоставима с таковой для большинства тектитов и микротектитов австралоазиатского поля. В то же время, на основе анализа спектров рентгеновского поглощения было установлено, что микротектиты североамериканского поля тектитов демонстрируют отношение  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} +$

+ Fe<sup>3+</sup>), широко варьирующееся в пределах от 0.02 до 0.61 [115], и, следовательно, являются более окисленными, чем тектиты. Импактные стекла из ударного кратера Жаманшин (Казахстан) – иргизиты, кислые и основные жаманшиниты – были недавно исследованы на основе методов XANES и EXAFS [90]. Зарядовое состояние Fe в исследуемых иргизитах было оценено как ~+2.2, в кислом жаманшините – около +2.3. Наибольшее зарядовое состояние Fe наблюдалось для образцов основных жаманшинитов – +2.3, +2.6, +2.8.

Описанные выше исследования [90, 107–115], основанные на анализе спектров рентгеновского поглощения, показали, что железо в тектитах из различных полей тектитов имеет зарядовое состояние, примерно равное Fe<sup>2+</sup>, распределяясь по четырех и пяти координированным позициям, тогда как в импактных стеклах железо охватывает более широкий диапазон значений зарядовых состояний, от Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>, и координационных чисел от 4 до 6. Стоит отметить, что значения зарядовых состояний железа, полученных на основе анализа спектров рентгеновского поглощения XANES, согласуются со значениями соотношения Fe<sup>3+</sup>/ΣFe в тектитах и импактитах из различных полей тектитов, полученных различными (не рентгеноспектральными) методами и обобщенными в работе [102]. Так, согласно [102], соотношение Fe<sup>3+</sup>/ΣFe в тектитах варьируется в пределах, примерно равных 0.02–0.12 (рис. 1 в [102]), что значительно ниже, чем у их родительских пород (>0.2–0.25), в то время как соотношение Fe<sup>3+</sup>/ΣFe в импактных стеклах значительно выше (рис. 2 в [102]), чем в тектитах. В целом, проведенные исследования [107–115] по изучению роли железа в тектитах и импактитах показали, что рентгеновская спектроскопия поглощения, в частности, спектроскопия XANES является эффективным методом определения особенностей локальной электронной и атомной структуры в материалах без дальнего порядка в атомном расположении – в природных стеклах. Но есть и ряд дискуссионных моментов. Например, исследование ряда тектитов (молдавиты, австралиты, филиппиниты, индошиниты), проведенное на основе Мессбауэровской спектроскопии [116], позволило оценить, что соотношение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> в данных образцах лежит в пределах 0.05–0.15, и Fe распределено по пяти и шести координированным позициям, что, однако, не согласуется с данными, полученными в работе [113] на основе спектроскопии XAS для тектитов (австралит, молдавит, индошинит, филиппинит, бедиасит), в которой было показано, что Fe распределено по четырем и пяти координированным позициям. Поэтому систематическое исследование роли железа, его зарядового состояния и локального окружения в широком ряде тектитов и импактных стекол,

охватывающем все их разнообразие, все еще остается актуальным вопросом.

Другим интересным классом внеземных природных объектов являются метеориты. Они являются важнейшим источником информации о ранних стадиях эволюции Солнечной системы. Являясь переносчиком космической звездной пыли, метеориты также потенциально полезны не только при исследовании межпланетного вещества Солнечной системы, но также и комет, и вещества, принесенного из других звездных систем. Для характеристики различных классов метеоритов широко применяется ряд методик. Так, например, для анализа элементного состава метеоритов используется XRF [117] или микро-XRF анализ [118]; строятся карты распределения элементов в исследуемых образцах [119]. Для определения железосодержащих фаз в метеоритах и оценки зарядового состояния железа применяется Мессбауэровская спектроскопия [120, 121]. Фазовый анализ выполняется на основе XRD [122, 123] или микро-XRD [124]. Реже используется ИК-спектроскопия для исследования неразтворимого органического вещества, выделенного из метеоритов [125], а также для оценки изменений в метеоритах, обусловленных ударным воздействием [126]. Обзор современных неразрушающих методов, применяемых для исследования внеземных тел, приведен в [127]. При этом исследовались различные типы метеоритов, такие, например, как обыкновенные хондриты [128, 129], ахондриты [130], углистые хондриты [131, 132], марсианские и лунные метеориты [133, 134]. В последнее время появляются работы, в которых для исследования метеоритов применяется, в том числе, спектроскопия рентгеновского поглощения. Являясь локальным, неразрушающим, элемент-селективным методом исследования, рентгеновская спектроскопия поглощения хорошо подходит для исследования локальной атомной и электронной структуры аморфных участков метеоритов, а также для анализа органических включений метеоритов. С целью изучения метеоритов регистрировались, например, спектры рентгеновского поглощения за *K*-краями Ca [135], Ti [135], Fe [135–140], *L*-краями 3*d*-переходных металлов, таких как Fe, Si, V, Cr, Mn, Cu [141–143], Os [144]. В ряде работ анализируются спектры рентгеновского поглощения за *K*-краями легких элементов, таких как C [145–148], S [149–151] N [148].

Поскольку образцы метеоритов являются химически негомогенными материалами, при проведении исследований метеоритов именно использование методик рентгеновской спектроскопии поглощения с микрофокусировкой рентгеновского пучка (см., например, [151–153]) дает преимущество в определении особенностей электронной или атомной структуры.

Анализ органической компоненты матрицы возможен на основе анализа спектров рентгеновского поглощения на краях легких элементов, таких, например, как С, N, O [145–148, 151, 154]. Например, в работе [151] выполнен анализ сходства и различия органического вещества частиц кометы 81P/Wild2, собранных космическим аппаратом NASA Stardust, межпланетных пылевых частиц и углистых метеоритов. Сравнение проводилось путем анализа спектров XANES углерода, зарегистрированных с помощью сканирующего просвечивающего рентгеновского микроскопа (SXTM – Scanning X-ray transmission microscope) Национального синхротронного источника света – NSLS (США). Анализировались C-XANES спектры семи частиц вещества, выделенного из пяти различных треков кометы 81P/Wild2, в сравнении со спектрами базы данных из тридцати четырех межпланетных пылевых частиц (МПЧ) и нескольких углистых метеоритов. Было показано, что C-XANES спектры и распределение по размерам углеродистого вещества в частицах кометы 81P/Wild2 не идентичны спектрам МПЧ или метеоритов, но C-XANES спектры частиц кометы более схожи со спектрами МПЧ, чем углистых метеоритов. Частицы кометы 81P/Wild2, МПЧ и метеоритов содержат аморфный углерод, но спектры частиц кометы 81P/Wild2 содержат компоненты, которые являются в значительно большей степени алифатическими, чем МПЧ или метеоритная органика.

Интерес при исследовании метеоритов вызывает зарядовое состояние железа, так как на его значение влияют физико-химические процессы формирования метеоритов (термический метаморфизм, гидратация). Известно, что в недавно сформированных метеоритах железо может существовать в форме  $Fe^0$  в Fe-Ni-металле,  $Fe^{2+}$  в силикатах и сульфидах и  $Fe^{3+}$  в филлосиликатах и магнетите. При окислении, с течением времени,  $Fe^0$  и  $Fe^{2+}$  трансформируется в богатые  $Fe^{3+}$  кристаллические фазы [49]. Зарядовое состояние железа в метеоритах на основе анализа спектров рентгеновского поглощения железа исследовалось в работах [135–140].

Так, авторы работы [138] докладывают о применении спектроскопии XANES за FeK-краем для оценки соотношения  $Fe^{3+}/Fe^{total}$  в 90 хондритах, принадлежащих к шести различным видам. FeK-XANES спектры также были зарегистрированы для 10 земных образцов с хорошо известным зарядовым состоянием, используемых в качестве образцов сравнения.

Оценка зарядового состояния железа в обычном хондрите Jiddat Al Harasis055 на основе анализа предкраевой особенности и положения края рентгеновского поглощения представлена в работе [140].

В работе [135] с помощью спектроскопий XANES и EXAFS за CaK-, TiK- и FeK-краями исследовалась локальная атомная структура, а также особенности электронного строения коры плавления метеоритов. Кора плавления метеоритов является следствием плавления из-за экстремально высокой температуры и большого градиента температур при входе метеорита в атмосферу. Проведенное исследование [135] показало, что кора плавления метеоритов имеет уникальную локальную структуру, и локальная структура коры метеоритов отличается от таковой в тектитах. Обнаруженное высокое значение соотношения  $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  в коре метеоритов указывает на то, что коры плавления метеоритов формируются при атмосферных окислительных условиях. Сделано заключение, что корки плавления метеоритов имеют уникальную локальную структуру вследствие того, что они подверглись воздействию чрезвычайно высокой температуры и короткому времени закалки. В работе [135] было показано, что спектроскопия рентгеновского поглощения является эффективным методом, позволяющим различить коры плавления метеоритов и природные стекла.

В работе [136] был изучен марсианский метеорит Northwest Africa (NWA) 8114, дающий возможность исследовать термическую историю марсианского реголита и изучить приповерхностные процессы и существовавшие условия окружающей среды вблизи ударного кратера на Марсе. Внимание в работе уделялось исследованию зерен пироксенов и оксидов железа на основе ряда методик, в том числе просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, XRF, XRD, микро-XANES спектроскопии. Анализ FeK-XANES спектров с микрофокусировкой рентгеновского пучка выявил процессы окисления и значение соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  вплоть до 25%. В дополнение к точечным измерениям, были получены карты FeK-XANES для нескольких областей, чтобы визуально продемонстрировать изменение зарядового состояния железа. В работе был сделан вывод о преобразовании фрагментов, которые были преимущественно пироксеновыми, при высокой температуре, до оксида железа и K-содержащего стекловидного полевого шпата с пористой текстурой.

Обзор работ, в которых спектроскопия XANES применялась для исследования структурных особенностей метеоритов, также можно найти в работе [8].

В целом, анализ работ [8, 135–154] позволяет заключить, что спектроскопия рентгеновского поглощения, в частности, спектроскопии XANES и микро-XANES, является ценным, эффективным методом исследования особенностей локальной электронной и атомной структуры ме-

теоритов, связанных с условиями их образования, хотя и применяется в настоящее время еще недостаточно широко. Также, поскольку метеориты представляют собой сложные образования, исследователи, как правило, комбинируют метод спектроскопии рентгеновского поглощения с другими методами, такими, например, как XRF, микро-XRF, XRD, ИК, Мессбауэровская спектроскопии, для наиболее полной и всесторонней характеристики образцов метеоритов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что рентгеновская спектроскопия поглощения, в частности, рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области (XANES) является неразрушающим, элементселективным, локальным методом исследования материалов без дальнего порядка в расположении атомов. На основе спектроскопии XANES возможно определение зарядового состояния атомов, особенностей локальной 3D-атомной структуры вокруг поглощающего типа атомов с высокой степенью точности, вплоть до 1 пм для длин связей и нескольких градусов для углов связей. Использование синхротронного излучения позволяет измерять спектры рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением, с микро- и нано-фокусировкой рентгеновского пучка, осуществлять регистрацию спектров в реальных условиях, например, непосредственно в процессе приложения к образцу высоких давлений и температур. Подобные широкие возможности, высокая точность в получении структурной информации делают спектроскопию рентгеновского поглощения действительно уникальным высокоэффективным инструментом диагностики локальной электронной и атомной структуры земных и внеземных природных объектов, в том числе минералов с дефектными/примесными атомами, микро- и наноразмерными включениями, природных стекол, импактных горных пород, метеоритов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Обзор подготовлен в рамках выполнения государственного задания № 16.3871.2017/4.6 при финансовой поддержке Минобрнауки России. Автор выражает благодарность коллегам — Л.В. Гуда, А.А. Гуда, А.В. Солдатову, Д.Д. Бадюкову, Э. Берри (А. Вергу), А.Л. Тригубу, М.И. Мазурицкому, С.П. Кубрину, Г.Э. Яловега, Ю.В. Попову за сотрудничество в области исследований земных и внеземных природных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мазалов Л.Н.* Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 329 с.
2. *Никифоров И.Я.* Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2011. 480 с.
3. *Schnorr C.S., Ridgway M.C.* X-ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors. Heidelberg, 2015. 361 p.
4. *van Bokhoven J., Lamberti C.* X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy. Theory and Applications. UK: Willey, 2016. 890 p.
5. XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces / Eds. Iwasawa Y., Asakura K., Tada M. Switzerland: Springer, 2017. 545 p.
6. *Rehr J.J., Albers R.C.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. № 4. P. 621.
7. *Мазалова В.Л., Кравцова А.Н., Солдатов А.В.* Нанокластеры: рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование. Москва: Физматлит, 2012. 184 с.
8. *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>
9. *Smolentsev G., Soldatov A.* // J. Synchrotron Radiat. 2006. V. 13. P. 19. <https://doi.org/10.1107/S0909049505038975>
10. *Smolentsev G., Soldatov A.V.* FitIt: new software to extract structural information on the basis of XANES fitting // Comput. Matter. Sci. 2007. V. 39. № 3. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.08.007>
11. *Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W.* // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. № 18. P. 1204.
12. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества. Москва: Физматлит, 2007. 672 с.
13. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
14. *Cotte M., Pouyet E., Salome M. et al.* The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials. // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32. P. 477. <https://doi.org/10.1039/c6ja00356g>
15. *Солдатов А.В.* // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. С. S111.
16. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов и др.* // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 6. С. 962. <https://doi.org/10.7868/S0030403413120179>
17. *O'Day P.A., Rivera Jr. N., Root R., Carroll S.A.* // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 572. <https://doi.org/10.2138/am-2004-0412>
18. *Yoshimura T., Tamenori Y., Iwasaki N. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2013. V. 20. № 5. P. 734. <https://doi.org/10.1107/S0909049513016099>
19. *Finch A.A., Allison N., Steaggles H. et al.* Ba XAFS in Ba-rich standard minerals and the potential for determining Ba structural state in calcium carbonate // Chem. Geol. 2010. V. 270. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.015>

20. *Neuville D., Cormier L., Flank A.-M. et al.* // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 809.  
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0809>
21. *Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al.* // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 714.  
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-61>
22. *Kravtsova A.N., Stekhin I.E., Soldatov A.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 134109.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134109>
23. *Soldatov A.V., Kravtsova A.N., Fleet M.E., Harmer S.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 7545.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/031>
24. *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/S003040341511015>
25. *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>
26. *Piquer C., Laguna-Marco M.A., Roca A.G. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 1332.  
<https://doi.org/10.1021/jp4104992>
27. *Farges F.* // Phys. Chem. Minerals. 2009. V. 36. P. 463–481.  
<https://doi.org/10.1007/s00269-009-0293-3>
28. *Berry A.J., O'Neill H.St.C., Jayasuriya K.D. et al.* // Am. Mineral. 2003. V. 88. P. 967.  
<https://doi.org/10.2138/am-2003-0704>
29. *Berry A.J., Danyushevsky L.V., O'Neill H.St.C. et al.* // Nature. 2008. V. 455. P. 961.  
<https://doi.org/10.1038/nature07377>
30. *Berry A.J., Yaxley G.M., Woodland A.B., Foran G.J.* // Chem. Geol. 2010. V. 278. P. 31.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.08.019>
31. *Cottrell E., Kelley K.A., Lanzirotti A., Fischer R.A.* // Chem. Geol. 2009. V. 268. P. 167.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008>
32. *Parr R.G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. USA, New-York: Oxford University Press, 1989. 352 p.
33. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory / Ed. J.M. Seminario.* Amsterdam: Elsevier, 1996. 835 p.
34. *Modern Density Functional Chemistry. A Tool for Chemistry / Ed. Politzer P., Macsic Z.B.* Elsevier, 1995. 424 p.
35. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* Chemistry with ADF. // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. P. 931.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
36. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.  
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
37. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
38. *Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 5503.  
<https://doi.org/10.1039/B926434E>
39. *Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P. et al.* // Comptes Rendus Physique. 2009. V. 10. № 6. P. 548.  
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2008.08.004>
40. *Bunau O., Joly Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 345501.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/345501>
41. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 4512.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>
42. *Smolentsev G., Soldatov A.* // J. Synchrotron Radiat. 2006. V. 13. P. 19.  
<https://doi.org/10.1107/S0909049505038975>
43. *Smolentsev G., Soldatov A.V.* // Comp. Matter. Science. 2006. V. 39. № 3. P. 569.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.08.007>
44. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
45. *Berry A.J., Walker A.M., Hermann J. et al.* // Chem. Geol. 2007. V. 242. P. 176. .  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.03.010>
46. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Берри А.Дж.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 6. С. 980.
47. *Kravtsova A.N., Soldatov A.V., Walker A.M., Berry A.J.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. 012089.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012089>
48. *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>
49. *Mino L., Borfecchia E., Segura-Ruiz J. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 025007.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.025007>
50. *Mino L., Borfecchia E., Chiara Groppo C. et al.* // Catal. Today. 2014. V. 229. P. 72.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.002>
51. *Dyar M.D., Breves E.A., Gunter M.E. et al.* // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 1171.  
<https://doi.org/10.2138/am-2016-5556>
52. *Bonnin-Mosbah M., Metrich N., Susini J. et al.* // *Spectrochim. Acta B.* 2002. V. 57. P. 711.  
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00407-4)
53. *Métrich N., Susini J., Foy E. et al.* // *Chem. Geol.* 2006. V. 231. № 4. P. 350.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.001>
54. *Dyar M.D., Breves E.A., Emerson E. et al.* // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 1726.  
<https://doi.org/10.2138/am.2012.4107>
55. *Dyar M.D., Delaney J.S., Sutton S.R., Schaefer M.W.* // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 1361.  
<https://doi.org/10.2138/am-1998-11-1227>
56. *Dyar M.D., Lowe E.W., Guidotti C.V., Delaney J.S.* // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 514.  
<https://doi.org/10.2138/am-2002-0414>
57. *Schmid R., Wilke M., Oberhansli R. et al.* // *Lithos.* 2003. V. 70. P. 381.  
[https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(03\)00107-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(03)00107-5)
58. *Castro J.M., Cottrell E., Tuffen H. et al.* // *Chem. Geol.* 2009. V. 268. P. 272.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.006>
59. *Munoz M., de Andrade V., Vidal O. et al.* // *Geochem. Geophys.* 2006. V. 7. N. 11. Q11020.  
<https://doi.org/10.1029/2006GC001381>



60. Cottrell E., Kelley K.A., Lanzirotti A., Fischer R.A. // Chem. Geol. 2009. V. 268. P. 167.  
https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008
61. 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
62. Sutton S.R., Goodrich C.A., Wirick S. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 204. P. 313.  
https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.036
63. Narygina O., Mattesini M., Kantor I. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 174115.  
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.174115
64. Anderson A.J., Jayanetti S., Mayanovic R.A. et al. // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 262.
65. Berry A.J., Shelley J.M.G., Foran G.J. et al. // J. Synchrotron Rad. 2003. V. 10. P. 332.  
https://doi.org/10.1107/s0909049503007556
66. Wilke M., Jahn S., Schmidt C. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 430. P. 012122.  
https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012122
67. Métrich N., Susini J., Foy E., Farges F. et al. // Chem. Geol. 2006. V. 231. P. 350.  
https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.001
68. Scholten L., Schmidt C., Lecumberri-Sanchez P. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2019. V. 252. P. 126.  
https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.001
69. https://www.xfel.eu/
70. Galoisy L., Calas G., Arrio M.A. // Chem. Geol. 2001. V. 174. P. 307.  
https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00322-3
71. Hämäläinen K., Siddons D.P., Hastings J.B., Ber-  
man L.E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 2850.  
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2850
72. Safonova O.V., Tromp M., van Bokhoven J.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 33. P. 16162.  
doi.org/10.1021/jp063416t
73. Dublet G., Juillot F., Brest J., Noël et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 217. № 15. P. 1.  
https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.010
74. Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 191. P. 58.  
https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.015
75. Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O. et al. // Chem. Geol. 2017. V. 471. P. 52.  
https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.010
76. Glatzel P., Bergmann U. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 65.  
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.011
77. Glatzel P., Marcin Sikora M., Smolentsev G., Fernan-  
dez-Garcia M. // Catal. Today. 2009. V. 145. P. 294.  
https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.049
78. Brookes N.B., Yakhou-Harris F., Kummer K. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2018. V. 903. P. 175.  
https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.07.001
79. Le Pape P., Blanchard M., Juhin A. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. № 12. P. 2070.  
https://doi.org/10.1039/C8JA00272J
80. Funk T., Deb A., George S.J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 3.  
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.017
81. Stöhr J. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 470.  
https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00407-2
82. Patrick R.A.D., van der Laan G., Henderson C.M.B. et al. // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. P. 1095.  
https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-1095
83. Pearce C.I., Henderson C.M.B., Patrick R.A.D. et al. // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 880.  
https://doi.org/10.2138/am.2006.2048
84. Coker V.S., Pearce C.I., Lang C. et al. // Eur. J. Mineral. 2007. V. 19. P. 707.  
https://doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-1758
85. Miedema P.S., de Groot F.M.F. // J. Electron Spec-  
trosc. 2013. V. 187. P. 32.  
https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.03.005
86. Sutton S.R., Karner J., Papike J. et al. // Geochim. Cos-  
mochim. Acta. 2005. V. 69. № 9. P. 2333.  
https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.013
87. Lanzirotti A., Dyar M.D., Sutton S. et al. // Am. Mineral. 2018. V. 103. № 8. P. 1282.  
https://doi.org/10.2138/am-2018-6319
88. Dyar M.D., Breves E.A., Gunter M.E. et al. // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 1171.  
https://doi.org/10.2138/am-2016-5556
89. Dyar M.D., McCanta M., Breves E. et al. // Am. Mineral. 2016. V. 101. № 3. P. 744.  
https://doi.org/10.2138/am-2016-5555
90. Kravtsova A.N., Guda L.V., Guda A.A. et al. // Rad. Phys. Chem. In press.  
https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.01
91. Artemieva N. In: Catastrophic Events Caused by Cos-  
mic Objects. Berlin: Springer, 2008. P. 267.  
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6452-4\_8
92. Wasson J.T. // Astrobiology. 2003. V. 3. P. 163.  
https://doi.org/10.1089/153110703321632499
93. Mysen B., Neuville D. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 325.  
https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00290-3
94. Paris E., Dingwell D., Seifert F. et al. // Phys. Chem. Miner. 1994. V. 21. P. 520.  
https://doi.org/10.1007/BF00203925
95. Stebbins J.F., McMillan P. // Am. Mineral. 1989. V. 74. P. 965.
96. Yarger J.L., Diefenbacher J., Smith K.H. et al. // Sci-  
ence. 1995. V. 270. P. 1964.  
https://doi.org/10.1126/science.270.5244.1964
97. Farges F., Brown G.E., Rehr J.J. // Geochim. Cosmo-  
chim. Acta. 1996. V. 60. P. 3023.  
https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00144-5
98. Farges F., Brown G.E., Navrotsky A., Rehr J.J. // Geo-  
chim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 3039.  
https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00145-7
99. Farges F., Brown G.E., Navrotsky A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 3055.  
https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00146-9
100. Giuli G., Pratesi G., Corazza M., Cipriani C. // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 1172.  
https://doi.org/10.2138/am-2000-8-908
101. Moretti R., Ottonello G. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 323. P. 111.  
https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00297-7

102. *Lukanin O.A., Kadik A.A.* // *Geochem. Int.* 2007. V. 45. P. 857.  
<https://doi.org/10.1134/S0016702907090029>
103. *Tobase T., Wang L., Yoshiasa A. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 430. P. 012070.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012070>
104. *Wang L., Yoshiasa A., Okubeb M., Takeda T.* // *J. Synchrotron Rad.* 2011. V. 18. P. 885.  
<https://doi.org/10.1107/S0909049511036326>
105. *Wang L., Yoshiasa A., Okube M. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 430. P. 012121.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012121>
106. *Tobase T., Yoshiasa A., Wang L. et al.* // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 1.  
<https://doi.org/10.2465/jmps.140317>
107. *Giuli G., Pratesi G., Cipriani C., Paris E.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 24. P. 4347.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01030-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01030-X)
108. *Giuli G., Paris E., Pratesi G. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2003. V. 38. № 8. P. 1181.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2003.tb00306.x>
109. *Giuli G., Eeckhout S.G., Paris E. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2005. V. 40. № 11. P. 1575.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00132.x>
110. *Giuli G., Eeckhout S.G., Koeberl C. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2008. V. 43. № 5. P. 981.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb01093.x>
111. *Giuli G., Eeckhout S.G., Cicconi M.R. et al.* In: *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution IV. Geol. Soc. Spec. Pap.* 2010. V. 465. P. 645.  
[https://doi.org/10.1130/2010.2465\(31\)](https://doi.org/10.1130/2010.2465(31))
112. *Giuli G., Pratesi G., Eeckhout S.G. et al.* In: *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution IV. Geol. Soc. Spec. Pap.* 2010. V. 465. P. 653.  
[https://doi.org/10.1130/2010.2465\(32\)](https://doi.org/10.1130/2010.2465(32))
113. *Wang L., Yoshiasa A., Okube M. et al.* // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2013. V. 108. P. 288.  
<https://doi.org/10.2465/jmps.130212>
114. *Giuli G., Cicconi M.R., Eeckhout S.G. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2014. V. 49. № 4. P. 696.  
<https://doi.org/10.1111/maps.12283>
115. *Giuli G., Cicconi M.R., Eeckhout S.G. et al.* // *Am. Mineral.* 2013. V. 98. P. 1930.  
<https://doi.org/10.2138/am.2013.4505>
116. *Volovetsky M.V., Rusakov V.S., Chistyakova N.I., Lukanin O.A.* // *Hyperfine Interact.* 2008. V. 186. P. 83.  
<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9859-6>
117. *Daviau K.C., Mayne R.G., Ehlmann A.J.* An XRF Study of Meteorites. 43rd Lunar Planet. Sci. Conf. 2012. LPI Contribution № 1659. id. 1306.
118. *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>
119. *Haschke M., Rossek U., Tagle R., Waldschläger U.* // *Adv. X-Ray Anal.* 2012. V. 55. P. 286.
120. *Elewa N.N., Cadogan J.M.* // *Hyperfine Interact.* 2017. V. 238. P. 4.  
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1350-1>
121. *Sato W., Nakagawa M., Shirai N., Ebihara M.* // *Hyperfine Interact.* 2018. V. 239. P. 13.  
<https://doi.org/10.1007/s10751-018-1489-z>
122. *Dunn T.L., Cressey G., McSween Jr. H.Y., McCoy T.J.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2010. V. 45. № 1. P. 123.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.01011.x>
123. *Dunn T.L., McSween H.Y., Jr., McCoy T.J., Cressey G.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2010. V. 45. № 1. P. 135.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.01012.x>
124. *Izawa M.R.M., Fkemming R.L., Banerjee N.R., McCausland P.J.A.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2011. V. 46. № 5. P. 638.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01180.x>
125. *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>
126. *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>
127. *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>
128. *Maksimova A.A., Oshtrakh M.I.* // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1186. № 15. P. 104.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.024>
129. *Xue Y., Li C.-H., Qi Y., Zhang C. et al.* // *Acta Geochimica.* 2018. V. 37. № 4. P. 501.  
<https://doi.org/10.1007/s11631-018-0279-2>
130. *Goodrich C.A., Kita N.T., Yin Q.-Z. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 203. P. 381.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.021>
131. *Tripathi R.P., Dixit A., Bhandari N.* // *Curr. Sci.* 2018. V. 114. № 1. P. 214.  
<https://doi.org/10.18520/cs/v114/i01/214-217>
132. *Bland P.A., Cressey G., Menzies O.N.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2004. V. 39. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2004.tb00046.x>
133. *Nascimento-Dias B.L.D., Galante D., Oliveira D., Anjos M.* // *Int. J. Astrobiol.* 2019. V. 18. № 1. P. 73.  
<https://doi.org/10.1017/S1473550418000022>
134. *Martin D.J.P., Pernet-Fisher J.F., Joy K.H. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2017. V. 52. № 6. P. 1103.  
<https://doi.org/10.1111/maps.12860>
135. *Tobase T., Yoshiasa A., Hiratoko T. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 712. № 1. P. 012095.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012095>
136. *MacArthur J.L., Bridges J.C., Hicks L.J. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 246. 1. P. 267.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.026>
137. *Sutton S., Alexander C.M.O., Bryant A. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 211. P. 115.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.021>
138. *Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G. et al.* // 45th LPSC. 2014. LPI Contribution № 1777. Abstract 1941
139. *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>
140. *Гуда Л.В., Кравцова А.Н., Кубрин С.П. и др.* // *Журн. структ. химии.* 2018. Т. 59. № 8. С. 1921.  
<https://doi.org/10.26902/JSC20180814>

141. *Elmaleh A., Bourdelle F., Caste F. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 158. P. 162.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.007>
142. *Schofield P.F., Smith A.D., Scholl A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 277–278. P. 31.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.02.006>
143. *Le Guillou C., Changela H.G., Brearley A.J.* // *Earth Planet. Sc. Lett.* 2015. V. 420. P. 162.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>
144. *Takahashi Y., Uruga T., Tanida H. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 558. P. 332.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.043>
145. *Kebukawa Y., Zolensky M.E., Nagao K. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 196. P. 74.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.024>
146. *Kebukawa Y., Zolensky M.E., Kilcoyne A.L.D. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2014. V. 49. № 11. P. 2095.  
<https://doi.org/10.1111/maps.12312>
147. *Yabuta H., Alexander C.M.O., Fogel M.L. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2010. V. 45. № 9. P. 1446.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01117.x>
148. *De Gregorio B.T., Stroud R.M., Cody G.D. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2011. V. 46. № 9. P. 1376.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01237.x>
149. *Bose M., Root R.A., Pizzarello S.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2017. V. 52. P. 546.  
<https://doi.org/10.1111/maps.12811>
150. *Orthous-Daunay F.-R., Quirico E., Lemelle L. et al.* // *Earth Planet. Sc. Lett.* 2010. V. 300. № 3–4. P. 321.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.012>
151. *Wirick S., Flynn G.J., Keller L.P. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2009. V. 44. № 10. P. 1611.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01194.x>
152. *Sutton S.R., Goodrich C.A., Wirick S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 204. P. 313.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.036>
153. *Treiman A.H., Dyar M.D., McCanta M. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. E04002.  
<https://doi.org/10.1029/2006JE002777>
154. *Remusat L., Piani L., Bernard S.* // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 435. P. 36.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.12.009>

## Synchrotron-Based X-Ray Absorption Spectroscopy as a Method of Investigation of Geological Materials

A. N. Kravtsova\*

*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*\*e-mail: akravtsova@sfsedu.ru*

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a modern effective non-destructive method of diagnostics of local atomic and electronic structure of materials including those without long-range order in the atomic arrangement. In particular, X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy allows to perform material identification, estimation of oxygen states of atoms and determination of parameters of a full 3D local atomic geometry around an absorbing type of atoms with a high accuracy, up to 1 pm for bond lengths and several degrees for bond angles. This review presents the current state and abilities of XAS spectroscopy and, in particular, XANES spectroscopy for investigation of terrestrial and extraterrestrial materials. Modern synchrotron facilities allow the XAS spectra of the studied materials to be recorded with high energy and time resolution, with micro- and nano-focusing, in real conditions, for example, directly during the applying high pressures and temperatures. Such broad possibilities make X-ray spectroscopy a really unique highly effective tool for diagnostics of geological materials.

**Keywords:** X-ray absorption spectroscopy, XANES spectroscopy, synchrotron radiation, local atomic and electronic structure, geological materials, tektites and impact glasses, meteorites.