

С 3426

20/8

Л-377

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-14-2927



Л.К. Левский , Ю.М. Останевич, С.Б. Томилов

ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА СОСТОЯНИЙ ЖЕЛЕЗА
В КАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1966

P-14-2827

Л.К. Левский^{х)}, Ю.М. Останевич, С.Б. Томилон^{хх)}

ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА СОСТОЯНИЙ ЖЕЛЕЗА
В КАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

Направлено в "Геохимия"

х) Всесоюзный геологический институт

хх) Химический факультет Ленинградского государственного университета

4531/1, нр.

Для определения минералогического и химического составов каменных метеоритов обычно производится разделение вещества метеоритов на металлическую, силикатную и сульфидную фазы с последующим анализом соединений железа в каждой из фаз. Сложная схема анализа не всегда приводит к однозначным результатам. В связи с этим несомненный интерес представляет изучение возможностей анализа с применением эффекта Мёссбауэра. Первой работой в указанном направлении является исследование Е.А. Шпренкель-Зегель и С.С. Ханна^{/1/}, в которой в нескольких каменных метеоритах обнаружены мёссбауровские спектры оливина, ортопироксена, Fe-Ni сплава и троилита, а также указаны их примерные соотношения.

Целью настоящей работы является изучение мёссбауэровских характеристик четырех хондритов из коллекции Комитета по метеоритам АН СССР. Минералогическое описание и химический анализ исследованных метеоритов ("Саратов", "Жовтневый хутор", "Кунашак" и "Еленовка") можно найти в сб. "Метеориты СССР"^{/2/}.

Э к с п е р и м е н т

Измерения были выполнены в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ на установке с синусоидальным режимом движения. Источником служил Co^{57} в матрице хрома, детектором γ -квантов - пропорциональный аргоновый счетчик. Все измерения выполнены при комнатной температуре. Поглотители были приготовлены из растертого в порошок вещества метеорита (20 мг/см²), смешанного с небольшим количеством MgO. Положения наблюдавшихся линий, их интенсивности и ширины на половине высоты вычислялись на электронной вычислительной машине М-20. Химические сдвиги приведены к источнику Co^{57} в нержавеющей стали.

Мёссбауэровские спектры всех изученных метеоритов в общих чертах совпадают. Поэтому мы приводим спектр только одного из них ("Кунашак") на рис. 1а. Из рисунка видно, что спектр представляет собой суперпозицию по крайней мере трех простых

спектров, в одном из которых имеется квадрупольное расщепление (железо в составе силикатов), а в двух других – магнитное расщепление (железо в троилите и Fe – Ni сплаве). Спектральные линии двух последних фаз плохо разрешены.

Так как Fe – Ni сплав, в отличие от силикатов и троилита, ферромагнитен, его можно выделить из системы путем магнитной сепарации. Спектр магнитной фракции метеорита "Кунашак" представлен на рис. 1б. Пики 4 и 8 принадлежат силикату, который оказался в магнитной фракции в результате неполного разделения. Как видно из рисунка, ферромагнитная компонента метеорита дает "чистый" спектр. Это позволяет считать, что она представлена одним соединением (Fe – Ni сплав). На рис. 1в изображена центральная часть спектра неферромагнитной фракции метеорита "Жовтневый хутор". Сульфидная фаза антиферромагнита и ее вклад в центральные линии спектра весьма мал. Два дублета, видимых на рисунке, следует приписать силикатным соединениям железа.

Идентификация минералов, входящих в состав метеоритов, производилась нами сопоставлением характеристик спектров чистых минералов со спектрами метеоритов.

Обсуждение результатов

1. Силикатная фаза

Из железосодержащих силикатов в метеоритах могут содержаться только оливин и ромбический пироксен. К группе оливина относятся силикаты типа $A_2^{++} [SiO_4]$, где А в основном Mg и Fe. Крайние члены ряда – форстерит $Mg_2[SiO_4]$ и фаялит $Fe [SiO_4]$ как и весь ряд, кристаллизуются в ромбической сингонии. Ромбические пироксены имеют формулу $(Mg, Fe)_2 [Si_2 O_6]$. Магниевый пироксен называется эстатином, а железистый – ферросилитом^{/3/}.

Параметры мёссбауэровских спектров оливина, ромбического пироксена и силикатной фазы метеоритов приведены в таблице 1. Как показано в работе^{/4/}, химический сдвиг и ионность связи в железосиликатных системах практически не изменяются в широкой области концентрации железа. Из таблицы 1 видно также, что ионность связи –Fe–O–Si в пределах ошибок не меняется даже при переходе от соединений со структурной группой SiO_4^{4-} к соединениям со структурной группой $Si_2O_6^{4-}$ (только в фаялите химический сдвиг немного больше, чем в других оливинах). Неизменность типа связи указывает на то, что вариация квадрупольного расщепления вызывается изменением поля кристалла. В первом приближении изменение поля кристалла в каждом ряду зависит от изменения соотношения осей элементарной ячейки. Отношения $a : b : c$ равны

для форстерита	0,80 : 1,71 : 1,00
для фаялита	0,79 : 1,71 : 1,00
для эстатина	3,53 : 1,70 : 1,00
для ферросилита	3,51 : 1,72 : 1,00

Очевидно, что изменение квадрупольного расщепления в каждом из этих рядов также маловероятно, но различные квадрупольные расщепления в обоих рядах – вполне естественный результат, связанный как с изменением формы элементарной ячейки, так и с заменой анионной группы. Таким образом, для силикатной фазы метеоритов мёссбауровская спектроскопия позволяет уверенно разделить компоненты, относящиеся к рядам фаялита – оливинка и ферросилита – эстатина. Определить отношение магния и железа в каждом из рядов с помощью этого метода, по-видимому, нельзя. Для окончательного выяснения последней возможности необходимо подробно исследовать каждый ряд, что, однако, выходит за рамки данной работы.

2. Сульфидная фаза

Сульфид железа обычно присутствует в метеоритах в виде троилита $Fe_{100}S$. Хотя сульфид железа относится к соединениям переменного состава, в метеоритах отклонения от стехиометрического состава незначительны. В мёссбауровских спектрах метеоритов отчетливо выделяются только две линии сульфида из шести, обусловленных магнитным расщеплением. Остальные линии перекрываются с линиями силикатной и металлической фаз. Поэтому идентификация сульфида железа в метеорите производилась по этим двум линиям.

В таблице 2 приведены наши результаты для сульфидной фазы хондритов и синтетических сульфидов и данные работ^{1,8/}. Из таблицы видно, что если в метеоритах "Саратов", "Елановка" и "Кунашак" в пределах ошибок сульфидная фаза может быть идентифицирована с чистым троилитом, то в метеорите "Жовтневый хутор" сульфидной фазе по величине внутреннего магнитного поля соответствует состав $FeS_{1,018 \pm 0,006}$.

Таким образом, для анализа сульфидной фазы мёссбауровская спектроскопия, на наш взгляд, является весьма эффективным методом.

3. Ферромагнитная фаза

Ферромагнитная фаза метеоритов обычно содержит либо чистое железо, либо сплав железа с никелем и незначительным количеством кобальта. Сплавы железа с никелем были изучены методом эффекта Мёссбауэра в работе^{17/}, где было показано, что магнитное поле сложным образом зависит от состава сплава. Поле увеличивается на 3% с увеличением концентрации никеля до 20 ат.%, а затем уменьшается. Параметры мёссбауровских спектров ферромагнитной фазы и чистого железа приведены в таблице 3. Как видно

из таблицы, различия в спектрах метеоритов незначительны. Из анализов, приведенных в работе ^{/2/}, известно, что отношение Fe:Ni в магнитной фазе метеоритов "Саратов" и "Кунашак" равно 1:0,13 и 1:0,17, соответственно. Это значит, что мы можем воспользоваться восходящей ветвью кривой $H_{эфф}$ - состав сплава, приведенный в работе ^{/7/} для калибровки состава сплава из мёссбауровских данных. В результате мы получим для метеорита "Саратов" $Fe_{100} Ni_7$ и для метеорита "Кунашак" $Fe_{100} Ni_9$. Расхождение наших результатов с данными химического анализа может быть связано с целым рядом причин и для уверенного заключения необходим химический анализ использованных нами образцов. Тем не менее, можно считать, что мёссбауэровский метод из-за неоднозначной зависимости внутреннего поля от состава не позволяет проводить количественный анализ ферромагнитной фазы.

4. Возможности количественного анализа

Для определения относительного содержания рассмотренных фаз необходимо определить площади, занимаемые спектром каждой фазой, и вероятности эффекта Мёссбауэра для каждой фазы. Основная трудность при выполнении количественного анализа связана с тем, что для каждой из фаз эти вероятности не известны и могут зависеть от химического состава фазы. В связи с этим для каждого конкретного образца необходимо выполнить серию измерений мёссбауэровских спектров с образцами различных толщин. Ввиду трудоемкости этих измерений они нами не выполнены. Для иллюстрации важности таких измерений мы приводим в таблице 4 отношения площадей мёссбауэровских спектров, соответствующих разным фазам, и данные химического анализа ^{/2/} (площади определены для образца, не подвергавшегося магнитной сепарации). Наблюдаемые расхождения связаны как с тем, что мы не учитывали различие вероятностей эффекта Мёссбауэра в разных фазах, так и с тем, что мы не смогли достаточно хорошо измельчить металлическую ферромагнитную фазу. Наличие в ней крупных зерен также может существенно исказить соотношение наблюдаемых площадей.

Тем не менее, на наш взгляд, при соответствующем развитии методики (например, калибровкой площадей эталонными образцами из чистых соединений) эффект Мёссбауэра позволит производить не только качественный, но и количественный анализ метеоритов.

В заключение авторы пользуются возможностью искренне поблагодарить Е.Л. Кринова за предоставление образцов метеоритов и проф. А.Н. Мурина за постоянный интерес к работе.

Таблица I.

минералы и метеориты	химический сдвиг, мм/сек	квадрупольное расщепление, мм/сек	ширина линий, мм/сек	литература
оливин	$1,23 \pm 0,07$	$2,98 \pm 0,14$		I
оливин	$1,25 \pm 0,01$	$3,04 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,04$	5
фаялит	$1,29 \pm 0,01$	$3,01 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	4
Жовтневый хутор, оливин	$1,26 \pm 0,02$	$2,93 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,04$	
Кунашак, оливин	$1,24 \pm 0,02$	$2,92 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,04$	
Саратов, оливин	$1,20 \pm 0,03$	$2,99 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,06$	
Еленовка, оливин	$1,26 \pm 0,03$	$2,88 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,06$	
ортопироксен	$1,23 \pm 0,07$	$2,12 \pm 0,14$	-	I
бронзит	$1,25 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,03$	5
Жовтневый хутор, пироксен	$1,26 \pm 0,04$	$2,07 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,06$	
Кунашак, пироксен	$1,24 \pm 0,05$	$2,26 \pm 0,09$	$0,70 \pm 0,09$	
Саратов, пироксен	$1,44 \pm 0,06$	$2,22 \pm 0,10$	$0,76 \pm 0,05$	
Еленовка, пироксен	$1,28 \pm 0,03$	$2,40 \pm 0,06$	$0,76 \pm 0,05$	

Таблица 2.

соединение	положения двух внешних пиков, мм/сек	химический сдвиг мм/сек	квадрупольное расщепление мм/сек	внутреннее магнитное поле кило- эрстед	лите- ратура
	-	0,75	-0,16	308	6
	-	0,91	+0,10	276	
	-	0,86	+0,14	275	
	-4,47 +5,50	0,83±0,07	20,14±0,06	312±10	
	24,22 +5,81±0,01	0,87±0,01	-0,13±0,02	320±4	
	-4,10±0,01 +5,65±0,01	0,85±0,01	-0,15±0,02	305±2	
	-3,57±0,02 +5,28±0,02	0,81±0,02	+0,08±0,03	277±2	
Саратов	-4,28±0,05 +5,83±0,02			316±5	
Еленовка	-4,27±0,06 +5,80±0,04			314±5	
Кунашак	-4,21±0,03 +5,78±0,02			312±2	
Жовтневый хутор	-4,02±0,07 +5,66±0,03			302±5	

Таблица 3.

соединение	химический сдвиг мм/сек	квадрупольное расщепление мм/сек	внутреннее магнитное поле килоэрстед
металличес- кое железо	0,12±0,01	0±0,02	333±2
Саратов	0,11±0,02	0±0,04	337±2
Еленовка	0,11±0,02	0±0,04	337±2
Кунашак	0,12±0,02	0±0,04	338±2
Жовтневый хутор	0,09±0,02	0±0,04	339±2

Таблица 4.

метеорит	оливин : пиро- ксен	наши данные	
		наши данные	данные ра- боты /2/
Жовтневый хутор	1,3 : 1	1 : 1,0 : 2,9	
Кунашак	1,7 : 1	1 : 0,6 : 4,4	1;2,6:2,9
Еленовка	0,5 : 1	1 : 0,3 : 3,7	
Саратов	0,3 : 1	1 : 2,0 : 5,6	1: x :2,7

Л и т е р а т у р а

1. E.L. Sprenkel-Segel, S.S. Hanna.
Мёссбауэровский анализ железа в каменных метеоритах.
Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1913 (1964).
2. А.Н. Заварицкий, Л.Г. Квола. Метеориты СССР, изд. АН СССР, Москва, 1952 г.
3. У.А. Дир, Р.А. Хаук, Дж. Зусман. Породообразующие минералы, изд. МИР, Москва, 1965.
4. А.А. Белюстин, Ю.М. Останевич, А.М. Писаревский, С.Б. Томялов, У. Бай-ши, Л. Чер. Эффект Мёссбауэра в щелочножелезосиликатных стеклах, ФТТ, 7, № 5, 1447/1965 г.
5. M. De Coster, H. Pollak, S. Amelick:
Изучение мёссбауэровского поглощения в железосодержащих силикатах.
Phys. Stat. Sol., 3, 283 (1963).
6. K. Ono, A. Ito, E. Hirahara.
Мёссбауэровское изучение сверхтонкого поля, квадрупольного расщепления и изомерного сдвига Fe^{57} в $FeS_{1.03}$ - $FeS_{1.06}$ - $FeS_{1.07}$. J. Phys. Soc. Jap. 17, 1615 (1962).
7. C.E. Jonson, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw, P.E. Madsen.
Сверхтонкое поле и атомный момент железа в ферромагнитных сплавах.
Phys. Rev. Lett., 6, 450 (1961).

Рукопись поступила в издательский отдел
13 сентября 1966 г.

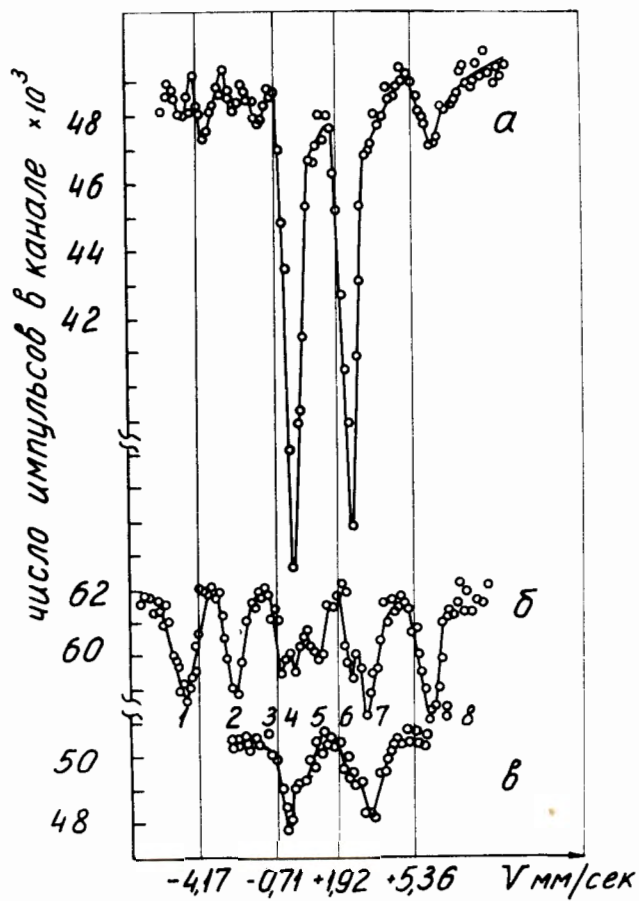


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры поглощения: а) метеорита "Кунашак", б) магнитной фракции метеорита "Кунашак", в) неферромагнитной фракции метеорита "Жовтневый хутор" (центральная часть).