Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

> Физико-технологический институт Кафедра экспериментальной физики

> > На правах рукописи

Максимова Алевтина Андреевна

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ В НЕДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ И ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ МЕТЕОРИТАХ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

### Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук Оштрах Михаил Иосифович

Екатеринбург – 2019

### оглавление

ВВЕДЕНИЕ
1 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ КАМЕННЫХ И
ЖЕЛЕЗОКАМЕННЫХ МЕТЕОРИТОВ 15
1.1 Общие сведения о каменных и железокаменных метеоритах 15
1.2 Особенности структуры железосодержащих кристаллов каменных и
железокаменных метеоритов 20
1.3 Магнитные свойства железосодержащих кристаллов каменных и
железокаменных метеоритов по данным магнитометрии
1.4 Мессбауэровская спектроскопия железосодержащих кристаллов
каменных и железокаменных метеоритов и их некоторых природных и
синтетических аналогов
1.5 Постановка задачи исследования
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
2.1 Подготовка образцов для исследования 70
2.2 Методы исследования образцов73
2.2.1 Оптическая микроскопия
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная
спектроскопия73
2.2.3 Рентгеновский фазовый анализ 74
2.2.4 Измерение магнитных свойств75
2.2.5 Мессбауэровская спектроскопия75
2.3 Выводы
3 УЧЕТ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ТРОИЛИТА ПРИ АНАЛИЗЕ
МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ МЕТЕОРИТОВ
3.1 Мессбауэровская спектроскопия троилита, выделенного из метеорита
Сихотэ-Алинь IIAB
3.1.1 Характеризация троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь,
методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской
дифракции и магнитных измерений

3.1.2 Аппроксимация мессбауэровского спектра троилита, выделенного из
метеорита Сихотэ-Алинь, и интерпретация результатов 87
3.2 Сравнение физических параметров компоненты троилита в
мессбауэровских спектрах некоторых обыкновенных хондритов при ее
аппроксимации с помощью полного статического Гамильтониана
3.3 Аппроксимация мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов с
помощью симуляции полного статического Гамильтониана для описания
компоненты троилита 101
3.4 Влияние симуляции полного статического Гамильтониана при описании
компоненты троилита на параметры мессбауэровских спектров
обыкновенных хондритов108
3.5 Выводы116
4 ПАРАМЕТРЫ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЯДЕР <sup>57</sup> Fe И ОСОБЕННОСТИ
МИКРОСТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ
КАМЕННЫХ И ЖЕЛЕЗОКАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ 117
4.1 Особенности морфологии и химического состава железосодержащих
кристаллов в некоторых каменных и железокаменных метеоритах 117
4.2 Структура и фазовый состав исследуемых фрагментов каменных и
железокаменных метеоритов135
4.3 Магнитные свойства исследуемых фрагментов каменных и
железокаменных метеоритов145
4.4 Мессбауэровская спектроскопия и параметры сверхтонкой структуры
ядер <sup>57</sup> Fe исследуемых фрагментов каменных и железокаменных
метеоритов
4.5 Особенности микроструктуры и параметры сверхтонкой структуры ядер
<sup>57</sup> Fe в железосодержащих кристаллах коры плавления некоторых каменных
метеоритов
4.6 Выводы
5 КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ
НЕДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ И ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ
МЕТЕОРИТОВ 192
5.1 Оценка заселенностей ионами $Fe^{2+}$ и $Mg^{2+}$ позиций M1 и M2 в оливине,
ортопироксене и клинопироксене недифференцированных и

дифференцированных метеоритов по данным рентгеновской дифракции и
мессбауэровской спектроскопии192
5.2 Оценки значений коэффициентов распределения и температур
равновесного катионного упорядочения в кристаллах оливина и
ортопироксена недифференцированных и дифференцированных метеоритов
на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской
спектроскопии
5.3 Оценка заселенностей ионами Fe <sup>2+</sup> позиций М1 и М2 в кристаллах
силикатных фаз в коре плавления и температуры их нагрева
5.4 Выводы
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 216
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### введение

#### Актуальность темы исследования

Метеориты, как объекты происхождения, внеземного достигшие поверхности Земли, являются одними из главных носителей информации о процессах формирования вещества Солнечной системы и последующих его трансформациях в астероидах И протопланетах. Вещество метеоритов формировалось в экстремальных условиях космического вакуума, низких медленного охлаждения, термических, температур, ударных И иных экстремальных воздействий. Поэтому структура кристаллов метеоритного вещества может иметь отличия от земных аналогов. Железосодержащие кристаллы, входящие в состав метеоритов, их структура и физические свойства содержат важную информацию, необходимую для понимания физико-химических процессов, протекавших в протопланетном облаке на стадии формирования Солнечной системы, а также при последующей эволюции вещества В пространстве. С другой стороны, изучение особенностей космическом микроструктуры вещества внеземного происхождения может быть полезно для создания земных аналогов кристаллов метеоритов с новыми свойствами.

Наличие ядер <sup>57</sup>Fe в железосодержащих кристаллах метеоритов позволяет успешно применять мессбауэровскую спектроскопию для их исследования. Это наиболее чувствительный ядерный резонансный метод, точность настройки в резонанс которого составляет 10<sup>-13</sup>. Данный метод используется в исследовании метеоритов более полувека. Однако применение мессбауэровской уже спектроскопии с высоким скоростным разрешением (дискретизация опорного цифро-аналоговым сигнала скорости, формируемого преобразователем, составляет 2<sup>12</sup>, что почти на порядок превышает дискретизацию опорного сигнала скорости большинства используемых спектрометров) позволило существенно повысить качество измерений спектров метеоритов и получить информацию, которую ранее невозможно было извлечь из спектров, измеренных с низким скоростным разрешением. Данные мессбауэровской спектроскопии могут быть успешно дополнены результатами исследований вещества метеоритов такими методами, как оптическая и сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия и магнитные измерения. Сочетание разных методов и согласие полученных результатов существенно повышают надежность исследования.

#### Степень разработанности темы исследования

Применение мессбауэровской спектроскопии в изучении микрокристаллов фаз метеоритов проводится в целом уже почти 55 лет. Эти исследования проводились и продолжают проводиться в странах Латинской Америки (Бразилия, Аргентина, Чили, Перу), США, Австралии, Польше, Словакии, Чехии, Индии, Султанате Оман и других странах. При исследовании каменных метеоритов основное внимание уделялось анализу фазового состава вещества метеоритов, процессов земного выветривания (окисления железосодержащих фаз до соединений Fe<sup>3+</sup> в земных условиях) и реже – изучению выделенных кристаллов железосодержащих фаз из вещества метеоритов. Также проводились попытки классификации некоторых типов метеоритов (обыкновенных хондритов) на основе данных мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры большинства метеоритов имеют сложный суперпозиционный вид, поскольку вещество содержит кристаллы таких железосодержащих фаз, как оливин (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ортопироксен (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, клинопироксен (Fe, Mg, Ca)SiO<sub>3</sub>, сплав Fe-Ni-Co, троилит FeS, хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ильменит FeTiO<sub>3</sub>, а также продукты окисления некоторых из этих фаз в случае земного выветривания. Во всех этих работах авторы не выявляли в мессбауэровских спектрах компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 кристаллов оливина, ортопироксена и клинопироксена, а также компоненты хромита, герцинита и ильменита, что не позволяло получить полную картину фазового состава метеоритов и более точно оценить параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe для компонент спектров. Впервые компоненты спектров, относящиеся к ядрам <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2

6

кристаллов оливина и ортопироксена, были выявлены при аппроксимации мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов, измеренных с высоким скоростным разрешением. В настоящей работе измерение мессбауэровских спектров каменных метеоритов с высоким скоростным разрешением и их аппроксимация по новой модели позволили выявить компоненты спектров, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 не только в кристаллах оливина и ортопироксена, но и клинопироксена, а также в кристаллах хромита, герцинита и ильменита. Также известны исследования искусственно синтезированных силикатных кристаллов, в которых авторы проводили сравнение как собственных результатов, полученных методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции, так и результатов мессбауэровской спектроскопии в сравнении с данными других авторов по рентгеновской дифракции. В этих работах авторам не всегда удавалось получить согласие результатов двух методов. Однако для метеоритов такие сравнения вовсе абсолютном большинстве проводились, поскольку В исследований не обыкновенных хондритов авторы не выявляли в мессбауэровских спектрах компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M1 в оливине, ортопироксене и клинопироксене. В настоящей же работе удалось получить согласие оценок заселенностей этих позиций ионами Fe<sup>2+</sup> на основе данных двух независимых методов. Кора плавления метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии ранее не исследовалась.

#### Цель работы

Изучение связи мессбауэровских параметров и особенностей фазового состава и микроструктуры железосодержащих кристаллов недифференцированных и дифференцированных метеоритов.

#### Задачи работы

1. Характеризация вещества недифференцированных и дифференцированных метеоритов методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, получение информации о морфологии и химическом составе исследуемых

7

метеоритов.

2. Оценка фазового состава метеоритов, параметров элементарной ячейки кристаллов оливина, ортопироксена и клинопироксена и заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах этих силикатных фаз методом рентгеновской дифракции.

3. Определение магнитных свойств исследуемых метеоритов методами измерения зависимостей кривых намагничивания от температуры и от поля.

4. Измерение мессбауэровских спектров вещества недифференцированных и дифференцированных метеоритов, а также их коры плавления с высоким скоростным разрешением при комнатной температуре, аппроксимация спектров наилучшим образом, и идентификация полученных компонент спектров по параметрам сверхтонкой структуры.

5. Анализ фазового состава исследуемых метеоритов, сравнение параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe для одинаковых железосодержащих кристаллов в различных метеоритах, оценка соотношений заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций М1 и М2 в кристаллах оливина, ортопироксена и клинопироксена и сравнение их с аналогичными оценками, полученными из данных рентгеновской дифракции.

6. Оценка температур равновесного катионного упорядочения для ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, оценка возможности использования параметров мессбауэровских спектров для систематизации обыкновенных хондритов, относящихся к группам H, L и LL.

#### Научная новизна

Впервые проведены измерения мессбауэровских спектров с высоким скоростным разрешением обыкновенных хондритов LL группы, говардита и каменной части нового фрагмента палласита, а также обыкновенных хондритов групп H и L, которые ранее не исследовались методом мессбауэровской спектроскопии.

Впервые проведено исследование методом мессбауэровской спектроскопии коры плавления метеоритов и обнаружено наличие в коре плавления

обыкновенных хондритов магнезиоферрита вместо предполагавшегося ранее магнетита.

Разработан и апробирован упрощенный метод аппроксимации многокомпонентных мессбауэровских спектров метеоритов на основе симуляции полного статического Гамильтониана, необходимого для корректной аппроксимации компоненты троилита, и позволяющий выявлять такие минорные фазы, как клинопироксен, хромит, герцинит и ильменит.

Показано сходство и отличие параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в кристаллах одинаковых фаз недифференцированных и дифференцированных метеоритов; отличия параметров связаны с отличиями в микроструктуре локального окружения ядер <sup>57</sup>Fe, в частности, для кристаллов силикатных фаз – в различном содержании ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и в отличии заселенностей структурно неэквивалентных позиций M1 и M2 ионами  $Fe^{2+}$ .

В мессбауэровских спектрах исследуемых метеоритов выявлены компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях М1 и М2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене; получены оценки соотношений заселенностей этих позиций ионами Fe<sup>2+</sup> на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Получены оценки температур равновесного катионного упорядочения ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> по позициям M1 и M2 в оливине и ортопироксене исследованных метеоритов на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Развит и дополнен подход к систематизации обыкновенных хондритов групп H, L и LL на основе данных мессбауэровской спектроскопии.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

На примере исследования целого ряда метеоритов показано, что применение мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением позволяет выявить компоненты спектров, связанные с микроструктурными особенностями железосодержащих кристаллов метеоритов, в том числе компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях

М1 и М2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене, что недавно было использовано другими исследователями при аппроксимации их мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов (см. Sato, W. Nakagawa M., Shirai N., Ebihara M. // Hyperfine Interactions. – 2018. – V. 239. – № 13.).

Разработан новый упрощенный аппроксимации подход для многокомпонентных мессбауэровских спектров метеоритов, позволяющий описывать компоненту троилита с помощью симуляции полного статического Гамильтониана и более точно (по сравнению с аппроксимацией методом приближения первого порядка) определять параметры таких минорных компонент спектров, как клинопироксен, хромит, герцинит, ильменит, а также фазы  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co).

Апробирован метод оценок соотношения заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене исследуемых метеоритов по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии; показана возможность оценки температуры равновесного катионного упорядочения ионов  $Fe^{2+}$  и Mg<sup>2+</sup> по позициям M1 и M2 в оливине и ортопироксене на основе данных двух методов.

Предложено дальнейшее развитие подхода к систематизации обыкновенных хондритов по группам H, L и LL на основе параметров мессбауэровских спектров.

Результаты исследования получены в рамках выполнения госбюджетной темы «Спектроскопия микро- и наноразмерных материалов и биообъектов» (№ 2014/236, 2014–2016 гг.), гранта РФФИ № 16-32-00151 мол\_а «Параметры сверхтонкой структуры ядер 57-Fe и особенности микроструктуры железосодержащих кристаллов в метеоритах» (2016–2017 гг.), госбюджетной темы «Диагностика структурных особенностей локального окружения ядер Fe-57 в микро- и наноразмерных системах живой и неживой природы методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением» (№ 3.1959.2017/ПЧ, 2017–2019 гг.).

#### Методология и методы

выбраны Для исследования две группы метеоритов: недифференцированные (обыкновенные хондриты групп H, L и LL) и дифференцированные (палласит и говардит), которые отличаются по условиям формирования и дальнейшей эволюции. Эти метеориты были охарактеризованы методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией для оценки морфологии и химического состава. Для оценки фазового состава метеоритов, определения параметров элементарной ячейки кристаллов оливина, ортопироксена и клинопироксена и заселенности ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах этих силикатных фаз использован метод рентгеновской дифракции. Исследование магнитных свойств проведено кривых метеоритов методами измерения намагничивания OT температуры и от поля с использованием SQUID магнитометра для выявления фазовых переходов в веществе, магнитного момента насыщения, а также наличия гистерезиса. Измерение мессбауэровских спектров вещества недифференцированных и дифференцированных метеоритов и их коры плавления с высоким скоростным разрешением проведено при комнатной температуре на спектрометре СМ-2201. Разработан новый упрощенный метод симуляции полного статического Гамильтониана при аппроксимации многокомпонентных мессбауэровских спектров, содержащих компоненту троилита. Идентификация полученных компонент спектров осуществлена по параметрам сверхтонкой структуры. Сопоставление комплементарных результатов, полученных разными методами, использовано для оценки достоверности результатов.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Градиент электрического поля и сверхтонкое магнитное поле на ядре  ${}^{57}$ Fe, а также инварианты S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> отличаются для кристаллов троилита в метеоритах Сихотэ-Алинь, Farmington L5, Царев L5-1 и двух фрагментах обыкновенного хондрита Челябинск LL5.

2. Параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в кристаллах одинаковых фаз отличаются для разных метеоритов вследствие различий в структуре

11

локального окружения, в частности, отличия соотношения катионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в силикатных кристаллах и заселенностей позиций M1 и M2 ионами Fe<sup>2+</sup>.

3. Соотношения заселенностей катионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене для разных метеоритов изменяются в пределах: 1.12–1.58, 0.13–0.59 и 0.52–4.78, соответственно, а температуры равновесного катионного упорядочения варьируются в пределах 418–1180 К для оливина и 720–1248 К для ортопироксена.

4. Формирование коры плавления обыкновенных хондритов и говардита Sariçiçek сопровождается уменьшением магнитного момента насыщения, содержания сплава Fe-Ni-Co и силикатных кристаллов, а также образованием в коре плавления обыкновенных хондритов магнезиоферрита.

#### Степень достоверности полученных в работе результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Качеством используемых экспериментальных установок, позволяющих проводить прецизионные измерения.

2. Качеством аппроксимации: (i) результатов рентгеновской дифракции с помощью полнопрофильного анализа по Ритвельду и (ii) мессбауэровских спектров по программам UNIVEM-MS и MossWinn.

3. Согласием результатов, полученных разными методами, такими как энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновская дифракция, магнитные измерения и мессбауэровская спектроскопия.

4. Согласием результатов оценки отношения заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> структурно неэквивалентных позиций M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене различных метеоритов, полученных на основе данных двух независимых методов: рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

#### Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания ФТИ (Россия, Екатеринбург, 2014), XIII XIV Международных конференциях «Мессбауэровская И спектроскопия и ее применения» (Россия, Суздаль, 2014; Россия, Казань, 2016), International Conferences «Mössbauer Spectroscopy in Materials Science» (Czech Republic, Hlohovec u Břeclavi, 2014; Slovakia, Liptovský Ján, 2016), The 32<sup>nd</sup>, 33<sup>rd</sup>, 34<sup>th</sup> European Congresses on Molecular Spectroscopy (Germany, Düsseldorf, 2014; Hungary, Szeged, 2016; Portugal, Coimbra, 2018), The 77th, 79th, 80th, 81th, 82nd Annual Meetings of the Meteoritical Society (Morocco, Casablanca, 2014; Germany, Berlin, 2016; USA, Santa Fe, 2017; Россия, Москва, 2018, Japan, Sapporo, 2019), Joint International Conference on Hyperfine Interactions and Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions (Australia, Canberra, 2014), I and II Workshops on the Modern Analytical Methods Applied to Earth and Planetary Sciences (Hungary, Sopron, 2014; Hungary, Budapest, 2017), III и V Международных конференциях «Метеориты, астероиды, кометы» (Россия, Миасс, 2015; Россия, Екатеринбург, 2017), XXXIX, XL and XLI Colloquium Spectroscopicum Internationale (Portugal, Figueira da Foz, 2015; Italy, Pisa, 2017, Mexico, Mexico City, 2019), 8th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (Italy, Rome, 2015), International Conferences on the Applications of the Mössbauer Effect (Germany, Hamburg, 2015; Россия, Санкт-Петербург, 2017, PR China, Dalian, 2019), II, III and IV International Turkish Congresses on Molecular Spectroscopy (Turkey, Antalya, 2015, Turkey, Bodrum, 2017, Turkey, Kusadasi, 2019), 2<sup>nd</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> Mediterranean Conferences on the Applications of the Mössbauer Effect (Croatia, Cavtat, 2016; Croatia, Zadar, 2018; France, Montpellier, 2019), International Conferences on Hyperfine Interactions and their Applications (Belgium, Leuven, 2016; India, Goa, 2019), XVI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (Chile, Santiago, 2018), Всероссийских молодежных научных конференциях «Минералы: строение, свойства, (Россия, исследования» Екатеринбург, 2014, Россия, методы Екатеринбург, 2016, Россия, Екатеринбург, 2018).

#### Личный вклад автора

Формулирование цели и задач исследования, выбор изучаемых объектов и методов исследования проведены автором совместно с научным руководителем

д.ф.-м.н. М.И. Оштрахом. Автором подготовлены образцы для исследования, проведено планирование и проведение экспериментов. Автором проведены исследования образцов: (1) методом оптической микроскопии (при участии к.ф.м.н. Е.В. Петровой), (2) методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией совместно с Г.А. Яковлевым, к.т.н. М.С. Карабаналовым, профессором Cs. Szabo и Z. Bendő, (3) методом рентгеновской дифракции совместно с к.ф.-м.н. А.В. Чукиным. Долговременные измерения мессбауэровских спектров образцов метеоритов проводились автором при участии д.ф.-м.н. М.И. Оштраха, к.ф.-м.н. В.А. Семенкина, Е.Г. Новикова, М.В. Горюнова, к.ф.-м.н. М.В. Ушакова. Аппроксимация мессбауэровских спектров по **UNIVEM-MS** автором программе проведена самостоятельно, анализ И интерпретация полученных результатов – совместно с научным руководителем. Магнитные измерения проводил Prof. I. Felner с последующим обсуждением результатов с автором и М.И. Оштрахом. Аппроксимацию мессбауэровских спектров по программе MossWinn проводил Dr. Z. Klencsár с последующим обсуждением результатов с автором, М.И. Оштрахом и Prof. E. Kuzmann. Обсуждение отдельных результатов исследования проводилось автором и М.И. Оштрахом с Е.В. Петровой, В.И. Гроховским, Р. Jenniskens, Т. Kohout, Е. Kuzmann, Z. Klencsár и Z. Homonnay. Обобщение результатов, формулирование положений выполнены выводов И защищаемых совместно с научным руководителем.

#### Публикации

Основные результаты опубликованы в 73 работах, в том числе 22 статьи, индексированные в базах данных Scopus и Web of Science и входящие в список ВАК, 46 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях и 5 статей в других изданиях.

## 1 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ КАМЕННЫХ И ЖЕЛЕЗОКАМЕННЫХ МЕТЕОРИТОВ

Вопросы формирования Солнечной системы многие годы привлекают внимание исследователей всего мира. Метеориты, как часть вещества Солнечной системы, которая достигла поверхности Земли, являются самым легкодоступным материалом, несущим в себе информацию об особенностях формирования вещества в космических условиях. Низкие температуры, медленное охлаждение, ударные события и другие экстремальные факторы определяют особенности структуры и состава метеоритов. Исследование микроструктуры и состава различных типов метеоритов позволяет получить новые данные о физикохимических процессах зарождения и эволюции Солнечной системы, а также получить информацию, которая может быть полезна для создания материалов с новыми свойствами.

#### 1.1 Общие сведения о каменных и железокаменных метеоритах

Классификация метеоритов в значительной степени основана на их минералогических и петрологических характеристиках, а также химическом составе [1]. Классификация метеоритов постоянно совершенствуется и уточняется в связи с появлением более прецизионного и сложного оборудования для исследования вещества метеоритов, а также с увеличением количества найденных и собранных фрагментов метеоритов [2]. К настоящему времени есть несколько вариантов классификации метеоритов. Например, метеориты классифицируются как каменные (содержат до 30% сплава Fe-Ni-Co), железокаменные (в основном состоят

из сплава Fe-Ni-Co). Более современной является классификация метеоритов как недифференцированных и дифференцированных (рисунок 1.1) [1]. Дифференцированные метеориты происходят из родительских тел, которые претерпели значительное фракционирование химических элементов. Некоторые из них состоят практически из сплава Fe-Ni-Co (железные метеориты), другие содержат значительную долю сплава Fe-Ni-Co (железокаменные метеориты), а могут и вообще не содержать сплав Fe-Ni-Co (некоторые ахондриты). Тем не менее, далее для простоты будет использоваться деление метеоритов на каменные, железокаменные и железные, а также недифференцированные и дифференцированные метеориты.



Рисунок 1.1 – Классификация метеоритов и деление их по классам, кланам и группам. Обозначения: URE – уреилиты, ACA – акапулькоиты, LOD – лодраниты, ANG – ангриты, AUB – обриты, BRA – брашиниты, WIN – винонаиты, HED – говардиты – эвкриты – диогениты, MES – мезосидериты, MG PAL – палласиты основной группы, ES PAL – палласиты Eagle Station, PP PAL – пироксеносодержащие палласиты, SHE – шерготтиты, NAK – наклиты, CHA – шассиньиты, OPX – ортопироксениты [1].

Во всех метеоритах в разных количествах присутствуют следующие железосодержащие фазы: оливин (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ортопироксен (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, клинопироксен (Fe, Mg, Ca)SiO<sub>3</sub>, сплав Fe-Ni-Co, троилит FeS, хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ильменит FeTiO<sub>3</sub>, шрейберзит (Fe, Ni)<sub>3</sub>P, добреелит FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и другие [3], а также фазы, содержащие Fe<sup>3+</sup>, образующиеся при формировании коры плавления и земном выветривании (окислении) метеоритов (например, магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггемит γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксигидроокиси железа и др.). Метеориты из разных групп отличаются содержанием этих фаз.

Наиболее часто встречающимися метеоритами являются каменные, которые составляют более 92 % всего упавшего на Землю метеоритного вещества. По структуре каменные метеориты делятся на хондриты и ахондриты. Хондриты характеризуются наличием хондр (сферических или эллиптических образований преимущественно силикатного состава, средние диаметры которых варьируются от ~150 µм до ~900 µм, а общий диапазон изменений диаметров составляет ~0.25 µм – ~5 см [4]) и возрастами, близкими к возрасту Солнечной системы, так как их формирование происходило фактически одновременно [5]. Различия В содержании Si, Mg, Fe, Al и других элементов позволяют разделить хондриты на три химические группы: углистые, обыкновенные и энстатитовые хондриты [6]. Энстатитовые хондриты отличаются очень малым содержанием Fe или его отсутствием в силикатных фазах, железо в этом типе хондритов находится в основном в сплаве Fe-Ni-Co. Практически весь пироксен в них представлен в виде энстатита Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Углистые хондриты не содержат или содержат в малых количествах сплав Fe-Ni-Co и подразделяются на несколько типов на основе различий в содержании углерода. Содержание магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, графита и некоторых органических соединений обусловливает темную окраску углистых хондритов. Обыкновенные хондриты являются самыми распространенными и составляют около 80 % падений хондритов. Они содержат значительное количество (до 19 вес. %) сплава Fe-Ni-Co, а также силикатных фаз [6, 7]. Содержание химических элементов (кроме летучих) в них близко к солнечному составу. Обыкновенные хондриты делятся на три группы в зависимости от содержания в них железа: Н (содержат 15–19 вес. % сплава Fe-Ni-Co и 25–32 вес. % общего железа), L (содержат 4–10 вес. % сплава Fe-Ni-Co и 20–24 вес. % общего железа) и LL (содержат 1–3 вес. % сплава Fe-Ni-Co и 18–22 вес. % общего железа). Ахондриты характеризуются отсутствием хондр и малым содержанием либо отсутствием сплава Fe-Ni-Co.

Значительный интерес ученых к дифференцированным метеоритам обусловлен историей их происхождения. В то время, как структура и состав хондритов отражают историю аккреции вещества в протопланетном облаке и при образовании планетезималей, дифференцированные метеориты несут информацию о процессах, протекавших в родительских телах (астероидах или протопланетах) метеоритов и повлиявших на структуру метеоритного вещества. Вещество дифференцированных метеоритов подверглось термическому метаморфизму в родительских телах, в результате которого происходило плавление вещества метеоритов с последующей дифференциацией: расплав Fe-Ni-Co концентрировался в центре астероида или протопланеты, формируя металлическое ядро. Окружающая это ядро мантия из силикатных фаз могла быть свободной от сплава Fe-Ni-Co или содержать его остаточное количество. После медленного охлаждения в родительском теле происходила кристаллизация дифференцированного вещества. Ахондриты, как продукт такой дифференциации и последующего столкновения с другими космическими телами, представляют ряд от почти мономинеральных оливиновых или пироксеновых фрагментов с фазами, чьи структуры и химический состав сходны с фазами, входящими в состав земных и лунных базальтов, до фрагментов сплава Fe-Ni-Co [8, 9]. Среди ахондритов можно выделить группу метеоритов говардиты-эвкриты-диогениты (HED), родительским телом которых рассматривается астероид (4) Vesta [10, 11, 12]. Основными фазами этих метеоритов, как и поверхности астероида (4) Vesta, являются различные пироксены [10, 13, 14]. Железокаменные метеориты включают в себя две группы: мезосидериты и палласиты. Эти две группы формирования. метеоритов отличаются происхождением историей И

Мезосидериты представляют собой смесь различного количества зерен сплава Fe-Ni-Co с силикатными фазами. Палласиты содержат ~65 вес. % силикатных фаз (преимущественно, оливина (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>),  $\sim$ 30 вес. % сплава Fe-Ni-Co и  $\sim$ 5 вес. % троилита FeS, хромита FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, низкокальциевого пироксена и шрейберзита (Fe, Ni)<sub>3</sub>P [3]. Современная модель формирования палласитов описывает их образование как результат столкновения дифференцированного тела, состоящего из затвердевшего металлического ядра с расплавленным металлом на его поверхности и мантии из оливина, с другим космическим объектом (рисунок 1.2). В результате такого столкновения может произойти разрушение этого тела. В этом случае наружный расплавленный слой металлического ядра смешивается с обломками мантии из оливина. После медленного остывания этой смеси образуются палласиты: сплав Fe-Ni-Co образует матрицу, которая связывает фрагменты каменной части [2]. Аккреции оставшейся коры мантии И затвердевшего ядра не происходит [15, 16]. Поэтому освободившееся после дифференцированного родительского тела (см. разрушения рисунок 1.2) металлическое ядро или его фрагменты могут в последствии стать железными Большинство железных метеоритов метеоритами. отличаются наличием видманштеттеновой структуры, которая является результатом формирования α-Fe(Ni, Co) фазы в исходной у-Fe(Ni, Co) фазе при медленном охлаждении [17].



Рисунок 1.2 – Модель формирования палласитов [16].

# 1.2 Особенности структуры железосодержащих кристаллов каменных и железокаменных метеоритов

Каменные и железокаменные метеориты состоят из кристаллов различных железосодержащих фаз, таких как оливин (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ортопироксен (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, клинопироксен (Fe, Mg, Ca)SiO<sub>3</sub>, сплав Fe-Ni-Co, троилит FeS, хромит  $FeCr_2O_4$ , ильменит  $FeTiO_3$  и некоторых других. Оливин имеет орторомбическую структуру (пространственная группа *Pbnm*) с параметрами элементарной ячейки в диапазонах a=4.8238(11)-4.8259(5) Å, b=10.4906(28)-10.4912(12) Å, c=6.0858(65)-Å 6.0950(10) [18]. Структура ортопироксена орторомбическая также (пространственная группа *Pbca*) с параметрами элементарной ячейки в диапазонах *a*=18.278(4)–18.396(4) Å, *b*=8.863(2)–9.006(2) Å, *c*=5.201(1)–5.237(1) Å [19]. Структура клинопироксена моноклинная, пространственная группа C2/c, параметры элементарной ячейки варьируются в пределах a=9.719(2)-9.819(4) Å, b=8.838(2)-9.078(4) Å, c=5.238(2)-5.287(1)Å, β=105.61(1)−106.05(2)° в зависимости от состава [20, 21]. В оливине, ортопироксене и клинопироксене ионы Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> занимают с разной вероятностью две структурно неэквивалентные октаэдрические позиции, обозначаемые M1 и M2 [21-29] (рисунок 1.3).

В минералогическом представлении оливин, ортопироксен и клинопироксен для упрощения химического анализа рассматриваются как твердые растворы фаялита Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fa) и форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Fo) для оливина, ферросилита Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Fs) и энстатита Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (En) для ортопироксена и диопсида CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Di) и геденбергита CaFe<sup>2+</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Hd) для клинопироксена. В природе распределение ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> по позициям M1 и M2 зависит от содержания этих катионов и термической предыстории кристаллов силикатных фаз, определяющей диффузию разных катионов между позициями M1 и M2.



Рисунок 1.3 – Структура позиций М1 и М2 в: а – оливине [23], б – ортопироксене [25], в – клинопироксене [24].

Различия в кристаллографическом окружении двух позиций и отличия ионных радиусов металлов приводят к различному распределению этих ионов между позициями М1 и М2. Например, в оливине позиции М1 чуть больше позиций M2, поэтому ионы Fe<sup>2+</sup>, имеющие больший ионный радиус, чем ионы Mg<sup>2+</sup> (r(Fe<sup>2+</sup>)=0.78 Å, r(Mg<sup>2+</sup>)=0.72 Å) предпочтительнее занимают позиции M1 [23, 24]. В ортопироксене катионам  $Fe^{2+}$  выгоднее занимать чуть большие и более искаженные позиции M2, в то время как катионы Mg<sup>2+</sup> предпочтительнее занимают позиции M1 [27, 28]. Ca<sup>2+</sup> имеет самый большой ионный радиус (r(Ca<sup>2+</sup>)=1.04 Å), в результате чего катионы Ca<sup>2+</sup> занимают позиции M2 в клинопироксене вместо катионов Fe<sup>2+</sup>. Поэтому в клинопироксенах с высоким содержанием кальция доля ионов железа в позициях М1 может быть больше, чем в позициях M2. Практически одинаковые значения ионных радиусов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> позволяют им с одинаковой вероятностью занимать любую позицию. Однако, для ионов Fe<sup>2+</sup> энергетически выгоднее занять более искаженные позиции M2 (при отсутствии или недостатке кальция в клинопироксене). Это предпочтение не является абсолютным и количество ионов  $Fe^{2+}$ , распределенное по позициям M1 и М2 зависит от общего состава силикатных кристаллов, температуры и давления при образовании, скорости охлаждения и последующего метаморфизма [21, 28].

Заселенность катионами Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> двух кристаллографически неэквивалентных позиций M1 и M2 в оливинах, ортопироксенах и

клинопироксенах связана с термической историей данных силикатных минералов. При высоких температурах наблюдается равновесное катионное упорядочение, при котором коэффициент диффузии каждого катиона между позициями M1 и M2 обеспечивает одинаковую заселенность этих позиций. При понижении температуры коэффициенты диффузии уменьшаются, и катионы начинают занимать энергетически более выгодные позиции. В результате охлаждения силикатных фаз распределение по этим позициям ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , имеющих разные коэффициенты диффузии, оказывается различным. Если оливин и ортопироксен не подвергались повторному нагреву или другим воздействиям в космосе, влияющим на распределение ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, то с помощью термодинамических подходов можно рассчитать значения коэффициентов распределения (K<sub>D</sub>) ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 и получить оценки температур равновесного катионного упорядочения (T<sub>eq</sub>) для позиций M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена. Коэффициент К<sub>D</sub> рассчитывается по формуле (1.1) [22, 27]:

$$K_{\rm D} = \frac{X_{\rm Fe}^{\rm M1} \times X_{\rm Mg}^{\rm M2}}{X_{\rm Fe}^{\rm M2} \times X_{\rm Mg}^{\rm M1}}$$
(1.1)

где  $X_{Fe}^{M1}$  – молярная доля ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M1,  $X_{Mg}^{M1}$  – молярная доля ионов Mg<sup>2+</sup> в позициях M1,  $X_{Fe}^{M2}$  – молярная доля ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M2,  $X_{Mg}^{M2}$  – молярная доля ионов Mg<sup>2+</sup> в позициях M2. К настоящему времени имеется несколько подходов к выведению эмпирических формул для расчета T<sub>eq</sub> по значениям K<sub>D</sub>. В настоящей работе для оценки значений T<sub>eq</sub> будут использованы формулы (1.2) и (1.3) для оливина [30] и ортопироксена [27], соответственно:

$$-\Delta G = R \times T_{eq} \times \ln K_{D}, \qquad (1.2)$$

$$\ln K_{\rm D} = 0.391 - \frac{2205}{T_{\rm eq}},\tag{1.3}$$

где ∆G – энергия Гиббса (∆G=220935 Дж для оливина из [30]) и R – газовая постоянная (R=8.31 Дж·К<sup>-1</sup>·моль).

Сплав Fe-Ni-Co в метеоритах представлен такими фазами, как α-Fe(Ni, Co),

 $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -FeNi. В каменных метеоритах зерна сплава Fe-Ni-Co могут состоять как из одной фазы, так и из смеси разных фаз. Основные металлические фазы – это  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) (камасит) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) (тэнит) [3]. Фаза  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) имеет объемно-центрированную кубическую решетку и содержит до ~7.5 ат. % Ni. Фаза  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) имеет гранецентрированную кубическую решетку и содержит от ~26 до ~48 ат. % Ni. Фаза  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) (мартенсит) имеет объемноцентрированную кубическую решетку с небольшим искажением и образуется в результате распада фазы  $\gamma$ -Fe(Ni, Co), эта фаза содержит от ~10 до ~25 ат. % Ni [17]. Фаза  $\gamma$ -FeNi (тетратэнит) содержит ~50 ат. % Fe и ~50 ат. % Ni. Для формирования тетратэнита требуются медленные скорости охлаждения расплава [31]. На рисунке 1.4 в качестве примера приведены изображения микроструктуры сплавов Fe-Ni-Co в обыкновенных хондритах Царев L5 и Agen H5.



Рисунок 1.4 – Изображения микроструктуры сплавов Fe-Ni-Co в обыкновенных хондритах Царев L5 (*a*) и Agen H5 (*б*), полученные методом сканирующей электронной микроскопии [32].

Сульфид железа FeS (троилит) – крайний член группы пирротинов с химической формулой FeS для стехиометрического и Fe<sub>1-x</sub>S для нестехиометрического состава. Троилит входит в состав различных метеоритов и является редким минералом, встречающимся в составе земных пород. При

комнатной температуре кристаллическая структура троилита FeS гексагональная (*P***5**2*c*) с параметрами элементарной ячейки в диапазонах *a*=5.9650(2)–5.9660(4) Å и *c*=11.7570(5)–11.7650(8) Å [33, 34]. При нагреве до T≈413 К структура троилита переходит в орторомбическую (тип MnP, пространственная группа *Pnma*), а при температурах выше T≈463 К FeS имеет гексагональную структуру NiAs-типа (пространственная группа *P6<sub>3</sub>/mmc*) (рисунок 1.5) [34–39].



Рисунок 1.5 – Структуры троилита: *а* – NiAs-типа при Т≥463 К, *б* – MnP-типа при 413 К≤T<463 К, *в* – гексагональная структура троилита при T<413 К [39].

Ильменит FeTiO<sub>3</sub> имеет катионно-упорядоченную гексагональную структуру NiAs-типа. Катионы Fe<sup>2+</sup> и Ti<sup>4+</sup> располагаются в чередующихся вдоль гексагональной оси [001] слоях A и B, соответственно (рисунок 1.6). Ильменит часто встречается в магматических горных породах, метеоритах, а также в лунном грунте [40, 41]. Параметры элементарной ячейки ильменита из горного района Хиллиндейл в Квазулу-Натале (Южная Африка), исследованного в работе [42], а также синтетических образцов ильменита в [40] варьируются в пределах a=5.0831(5)-5.0922(5) Å и c=13.9982(9)-14.0923(2) Å.



Рисунок 1.6 – Часть кристаллической структуры ильменита [41].

Хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, добреелит FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и магнезиохромит Fe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которые могут встречаться в метеоритах, имеют структуру шпинели (пространственная группа *Fd3m*) с общей формулой AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, где двухвалентные ионы Fe<sup>2+</sup> или Mg<sup>2+</sup> занимают тетраэдрические позиции (A), а трехвалентные ионы Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> или Fe<sup>3+</sup> занимают октаэдрические позиции (B) (рисунок 1.7) [43]. Далее приводятся данные о структуре тех шпинелей, которые были выявлены в исследованных в настоящей работе метеоритах.



Рисунок 1.7 – Часть кристаллической структуры шпинели, показывающая плотноупакованные атомы кислорода ( $^{\circ}$ ), тетраэдрические ( $^{\circ}$ ) и октаэдрические ( $^{\bullet}$ ) позиции для атомов металлов [43].

Хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является нормальной шпинелью с ионами Fe<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях и ионами Cr<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях. Атомы кислорода связаны с тремя катионами, находящихся в позициях В и одним катионом, находящимся в позиции А. Параметры элементарной ячейки хромитов, исследуемых в работе [44] варьируются в диапазоне a=8.2405(5)-8.2912(3) Å. В работе [45] синтетические кристаллы хромита имеют размеры от 50 до 300 мкм с параметром элементарной ячейки, варьируемым от a=8.3781(2) Å до a=8.4040(11) Å в зависимости от состава. На рисунке 1.8 изображены фотографии синтезированных кристаллов хромита, полученные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. В магнезиохромите Fe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> параметр решетки варьируется в зависимости от содержания магния (*x*). Например, в работе [46] в синтетических магнезиохромитах при изменении *x* от 0.93 до 0.06 параметр *a* варьировался от 8.3352(1) до 8.3739(2) Å.



Рисунок 1.8 – Фотографии синтетических кристаллов хромита, полученные методами оптической (а) и сканирующей электронной микроскопии (б) [45].

Герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, как и хромит, является нормальной шпинелью с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях A и ионами Al<sup>3+</sup> в позициях B. Значение параметра элементарной ячейки герцинита, полученного в результате синтеза в работе [47], составляет a=8.1320(9) Å. Магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеет структуру инверсной шпинели с параметром элементарной ячейки, варьируемым от a=8.323(2) Å до a=8.394(1) Å в

зависимости от способа синтеза [48, 49]. Катионы  $Mg^{2+}$  и Fe<sup>3+</sup> могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции с различной вероятностью: ( $Mg_{1-}$  <sub>*x*</sub>Fe<sub>*x*</sub>)<sub>A</sub>[ $Mg_xFe_{2-x}$ ]<sub>B</sub>O<sub>4</sub>, где *x* – это степень инверсии, определяемая как доля позиций A, занятых катионами Fe<sup>3+</sup> [50].

# 1.3 Магнитные свойства железосодержащих кристаллов каменных и железокаменных метеоритов по данным магнитометрии

Основными ферромагнитными фазами в метеоритах являются различные фазы сплава Fe-Ni-Co. Так как содержание Ni в различных фазах сплава Fe-Ni-Co варьируется, температура, при которой в этих фазах происходят магнитные фазовые переходы (температура Кюри), отличается. В работах по исследованию магнитных свойств метеоритов [51, 52, 53] и синтетических сплавов Fe-Ni [54–56] авторы указывают, что для фазы α-Fe(Ni, Co) (содержание Ni до ~7.5 ат. %) магнитный фазовый переход происходит в диапазоне T<sub>C</sub>=740-780 °C в зависимости от концентрации Ni. В  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) фазе с концентрацией Ni ~10–25 ат. % магнитный фазовый переход происходит в более низком температурном интервале T<sub>C</sub>≈460–660 °C [54]. Для фазы γ-Fe(Ni, Co) с содержанием 51.4 ат. % Ni температура Кюри составляет ~530 °C, для у-Fe(Ni, Co) с содержанием 45.6 ат. % Ni T<sub>C</sub>≈450 °C, а для  $\gamma$ -FeNi T<sub>C</sub>≈525–550 °C (см. рисунок 1.9). Необходимо отметить, что фаза у-Fe(Ni, Co) с содержанием ~29-33 ат. % Ni (по результатам исследований в работе [55]), ~25.8-28.1 ат. % Ni (по результатам исследований в работе [52]) и ~22-28 ат. % Ni (по результатам исследований в работе [56]) находится в парамагнитном состоянии при комнатной температуре.

В метеоритах кроме сплава Fe-Ni-Co магнитными свойствами при комнатной температуре обладает троилит. Обменное взаимодействие между атомами железа в соседних слоях, связанных немагнитными атомами серы,

обеспечивает антиферромагнитное поведение троилита ниже температуры Нееля, которая составляет ~588 К [57–59]. Нестехиометрический троилит Fe<sub>1-x</sub>S (при 0<x<0.15) становится парамагнитным уже при температуре выше комнатной [59]. Силикатные фазы – оливин, ортопироксен, клинопироксен – проявляют магнитные свойства при низких температурах. Магнитный фазовый переход из разупорядоченного (парамагнитного) в упорядоченное антиферромагнитное состояние в этих фазах происходит при температурах ниже 77 К [60]. Температура Нееля для синтетического оливина, определенная в работе [61], составляет ~65 К. Температура Нееля для синтетического ортопироксена составляет 38±1 К, при этом с уменьшением содержания железа в (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub> температура Нееля снижается до 11 К±1 К (см. работу [62] и ссылки в ней). Для клинопироксенов температура Нееля варьируется от T<sub>N</sub>=27 К±1 К до T<sub>N</sub>=38 К±1 К в зависимости от содержания Fe<sup>2+</sup> (см. работы [62–64] и ссылки в них).



Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма сплава Fe-Ni [53].

Хромит, магнезиохромит, герцинит и магнезиоферрит являются ферримагнетиками [65-68]. Температура Кюри хромита составляет ~70 К [65]. Исследование хромита в работе [66] показало, что при ~66 К происходит магнитный фазовый переход, и хромит при повышении температуры из ферримагнитного состояния переходит в парамагнитное. В этой работе авторы представили результаты магнитных измерений при низких температурах тридцати трех обыкновенных хондритов. Магнитный переход, наблюдаемый в температурном диапазоне 40–80 К (среднее ~66 К), авторы объясняют магнитным фазовым переходом в хромите. Такой разброс в значениях Т<sub>с</sub> авторы работы [66] объясняют следующим образом. Типичный химический состав хромитов, встречающихся в обыкновенных хондритах групп H, L и LL, – это 1.56 ат. % Cr, 1.00 at. % Fe, 0.21 at. % Al, 0.10 at. % Mg, 0.06 at. % Ti, 0.02 at. % V, 0.02 at. % Mn, а также Si, Zn и др. (<0.01 ат. % каждого). Однако, в разных метеоритах состав варьируется в зависимости от степени замещения катионами Al, Mg и других примесных элементов. Эти различия в химическом составе приводят к наблюдаемым различиям в значениях T<sub>c</sub>. В работе [67] по исследованию обыкновенного хондрита Челябинск LL5 приведена кривая зависимости остаточной намагниченности насыщения от температуры. Явный пик при температуре ~75 К и резкое увеличение остаточной намагниченности в области температур ниже 75 К авторы также связывают с фазовым переходом II рода в хромите, указывая, что ниже 75 К хромит становится ферримагнитным.

В работе [49] по исследованию синтетических образцов магнезиоферрита, отличающихся способом синтеза и параметром инверсии, полученные значения температуры Кюри оказались  $T_C=715\pm3$  К,  $T_C=753\pm3$  К и  $T_C=730\pm3$  К. В работе [68] температура магнитного фазового перехода синтетического магнезиоферрита, мессбауэровской определенная на основе данных спектроскопии, имеет значение T<sub>C</sub>=673±5 К. Магнезиохромит и герцинит являются ферримагнетиками с температурой Кюри ~15-25 К [66].

Ильменит является антиферромагнетиком с температурой Нееля ~55-58 К

[60, 40]. Магнитные моменты ионов  $Fe^{2+}$  параллельны внутри одной плоскости и антипараллельны между соседними плоскостями. Относительно низкая температура Нееля обусловлена слабым обменным взаимодействием слоев  $Fe^{2+}$ , которые разделены одним слоем титана и двумя слоями кислорода [40]. По данным исследований синтетических кристаллов  $FeTiO_3$  в работе [69] оказалось, что при низких температурах (ниже температуры Нееля) ильменит ведет себя как неидеальный антиферромагнетик вследствие того, что магнитные моменты атомов при этих температурах коллинеарны, но при этом отклонены от оси [001] на угол 2°.

В работе [31] по исследованию магнитных свойств 91 обыкновенного хондрита и 19 метеоритов из группы говардиты-эвкриты-диогениты отмечается, что намагниченность насыщения варьируется от 2.24×10<sup>-2</sup> Am<sup>2</sup>/кг до 9.42×10<sup>-1</sup> Am<sup>2</sup>/кг для обыкновенных хондритов и от 3.38×10<sup>-4</sup> Am<sup>2</sup>/кг до 2.76×10<sup>-2</sup> Am<sup>2</sup>/кг для HED метеоритов. В работе [70] намагниченность насыщения железокаменных метеоритов варьируется в диапазоне 56.7–219 Am<sup>2</sup>/кг.

# 1.4 Мессбауэровская спектроскопия железосодержащих кристаллов каменных и железокаменных метеоритов и их некоторых природных и синтетических аналогов

Мессбауэровская спектроскопия, позволяющая наблюдать сверхтонкие расщепления ядерных уровней <sup>57</sup>Fe в спектре γ-лучей, является уникальным инструментом в исследовании железосодержащих фаз различных объектов. Энергия сверхтонких взаимодействий ядра <sup>57</sup>Fe с окружающими его электрическими и магнитными полями составляет ~10<sup>-8</sup>–10<sup>-9</sup> эВ. Поэтому эти взаимодействия оказываются весьма чувствительными к изменению этих полей на ядре <sup>57</sup>Fe, обусловленному даже незначительными вариациями структуры

локального окружения. Наличие ядер <sup>57</sup>Fe в основных железосодержащих кристаллах метеоритов позволяет использовать мессбауэровскую спектроскопию особенностей для исследования взаимосвязи микроструктурных В железосодержащих кристаллах и параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe. Выявление отличий в локальном окружении ионов железа в кристаллах метеоритов и их фазовом составе может быть полезно для понимания процессов формирования вещества в космическом пространстве. Кроме того, относительная площадь компоненты спектра пропорциональна произведению числа ядер <sup>57</sup>Fe в соответствующей фазе на вероятность эффекта Мессбауэра (f-фактор) для этой фазы. Если предположить, что *f*-фактор для различных фаз одинаков, то возможно грубо оценить относительное содержание Fe в различных фазах (содержание изотопа <sup>57</sup>Fe в естественной смеси изотопов железа составляет 2.19 %).

Изучение микрокристаллов различных железосодержащих фаз метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии проводится уже более пятидесяти лет в лабораториях Австралии, Аргентины, Бельгии, Бразилии, Великобритании, Индии, Омана, Перу, Польши, России, Словакии, США, Чехии, Японии и других Задачами этих исследований являются выявление стран. основных железосодержащих фаз метеоритов и определение относительного содержания этих фаз, анализ процессов земного выветривания метеоритов и оценка земного возраста обыкновенных хондритов, оценка катионного упорядочения В силикатных фазах, а также попытки классификации обыкновенных хондритов из групп H, L и LL на основе мессбауэровских параметров. Некоторыми авторами проводилось изучение выделенных кристаллов железосодержащих фаз из вещества метеоритов.

Результаты исследований обыкновенных хондритов методом мессбауэровской спектроскопии за последние 30 лет опубликованы в работах [26, 34, 39, 71–159] (в обзорах [160–169] проведено обсуждение результатов некоторых из указанных работ). Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов имеют сложный многокомпонентный вид, так как этот тип метеоритов содержит в своем составе кристаллы таких железосодержащих фаз, как оливин,

31

пироксен, троилит, сплав Fe-Ni-Co, а также возможные продукты окисления. Именно с этими фазами авторы работ [26, 34, 39, 71–159] связывают выявленные компоненты спектров. Мессбауэровские спектры некоторых метеоритов из H, L и LL групп из работ [79, 96, 98, 101, 144] показаны на рисунке 1.10. Мессбауэровские параметры спектров этих и некоторых других обыкновенных хондритов приведены в таблице 1.1. Если предположить, что вероятность эффекта Мессбауэра для ядер <sup>57</sup>Fe в кристаллах различных фаз обыкновенных хондритов одинакова, то по относительным площадям соответствующих компонент мессбауэровских спектров можно грубо оценить относительное содержание ионов Ha 1.11 железа этих кристаллах. рисунке приведены В гистограммы относительных площадей компонент некоторых мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов, на основании которых можно грубо оценить отличия в относительном содержании ионов железа в кристаллах одинаковых фаз в различных обыкновенных хондритах.

Необходимо отметить, что в большинстве ранее опубликованных работ по исследованию метеоритов использовались мессбауэровские спектрометры с низким скоростным разрешением (дискретизация скоростной шкалы не более чем 29, т.е. 512 шагов скорости). В этом случае очень сложно выявить компоненты спектров, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и М2 кристаллов оливина и пироксена, хотя в мессбауэровских спектрах выделенных или синтетических кристаллов силикатов эти компоненты легко выявляются (см. далее). В работах [114–116, 122, 135, 154] были начаты исследования обыкновенных хондритов на мессбауэровском спектрометрическом комплексе с высоким скоростным разрешением (дискретизация скоростной шкалы 2<sup>12</sup>, т.е. 4096 шагов скорости). В этих спектрах авторам удалось выявить компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и М2 кристаллов оливина и пироксена, а также компоненты, связанные с разными фазами сплава Fe-Ni-Co. На рисунке 1.12а, б показаны мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Mount Tazerzait L5 и Richardton H5 из работы [122], а параметры спектров приведены в таблице 1.2. Эти результаты стимулировали попытки выявления

32

компонент мессбауэровских спектров, соответствующих позициям М1 и М2 в кристаллах силикатов, измеренных с низким скоростным разрешением [99, 103, 148]. Мессбауэровские спектры метеоритов из этих работ показаны на рисунке 1.12в, г, д, е, а параметры спектров приведены в таблице 1.2.



Рисунок 1.10 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов, измеренные при T=295 K: a – Carancas H4-5 [79]; б – Košice H5 [98]; в – Didwana-Rajod H5 [144]; г – San Juan 013 L4 [101], д – Shisr 176 L6 [96]; е – Mount Tazerzait L5 [96]. Параметры компонент мессбауэровских спектров приведены в таблице 1.1.

Название метеорита	Тип	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔE <sub>Q</sub> /2ε, мм/с	H <sub>eff</sub> , T	A, %	Компонента	Источ- ник		
Carancas	H4-5		0.01	0.00	33.8	16	α-Fe(Ni, Co)/	[79]		
							γ-Fe(Ni, Co)			
			0.75	-0.07	31.5	15	Троилит			
			1.16	2.97	_	41	Оливин			
			1.15	2.14	_	28	Пироксен			
Košice	H5	0.39	$0.01 \pm 0.04$	$-0.01\pm0.04$	33.6±0.5	29±1	α-Fe(Ni, Co)	[98]		
		0.30	$0.75 \pm 0.04$	$-0.16\pm0.04$	31.3±0.5	12±1	Троилит			
		0.32	$1.14 \pm 0.04$	$2.95 \pm 0.04$	_	36±1	Оливин			
		0.30	$1.14 \pm 0.04$	$2.09 \pm 0.04$	_	18±1	Пироксен			
		0.49	$0.40 \pm 0.04$	$0.73 \pm 0.04$	_	5±1	Fe <sup>3+</sup>			
Didwana-	H5		0.00	0.00	33.7±0.2	22±1	α-Fe(Ni, Co)	[144]		
Rajod			$0.86 \pm 0.02$	0.17±0.02	31.4±0.2	23±1	Троилит			
5			$1.15 \pm 0.02$	$2.95 \pm 0.02$		31±1	Оливин			
			$1.11 \pm 0.02$	2.11±0.02		24±1	Пироксен			
San Juan 013	L4		0.00	0.00		4.2	FeNi	[101]		
			0.76	0.95		13.4	Троилит			
			1.19	3.00		40.4	Оливин			
			1.21	2.14		27.5	Пироксен			
			0.36	0.77		14.6	Fe <sup>3+</sup>			
Mount	L5	$0.36 \pm 0.04$	0.00	0.00	33.6±0.5	6.9±1	α-Fe(Ni, Co)	[96]		
Tazerzait		$0.15 \pm 0.02$	$0.76 \pm 0.02$	$0.95 \pm 0.02$	30.9±0.5	14.7±1	Троилит			
		$0.18 \pm 0.02$	$1.14 \pm 0.02$	$2.94 \pm 0.02$		49.4±1	Оливин			
		$0.19 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$	$2.08 \pm 0.02$		25.2±1	Пироксен			
		$0.28 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.02$	$0.73 \pm 0.02$		3.8±1	Fe <sup>3+</sup>			
Soltmany	L6	$0.22 \pm 0.02$	0.00	0.00	33.5±0.5	4.5±1	α-Fe(Ni, Co)	[96]		
		$0.14 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.02$	$1.00\pm0.02$	30.9±0.5	10.0±1	Троилит			
		$0.17 \pm 0.02$	$1.14 \pm 0.02$	$2.94 \pm 0.02$		59.5±1	Оливин			
		$0.17 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$	2.11±0.02		26.0±1	Пироксен			
Shisr 176	L6	$0.33 \pm 0.05$	0.00	0.00	33.7±0.5	4.0±1	α-Fe(Ni, Co)	[96]		
		$0.15 \pm 0.02$	$0.76 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.05$	31.0±0.5	7.4±1	Троилит			
		$0.17 \pm 0.02$	$1.14 \pm 0.02$	$2.95 \pm 0.02$		64.7±1	Оливин			
		$0.18 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$	2.12±0.02		22.3±1	Пироксен			
		$0.14 \pm 0.02$	$0.45 \pm 0.03$	$0.60 \pm 0.05$		1.5±1	Fe <sup>3+</sup>			
Chelyabinsk	LL5	0.17±0.02	0.00	0.00	37.2±0.5	1±1	Fe-Ni-Co	[93]		
		$0.14 \pm 0.02$	$0.75 \pm 0.02$	$0.91 \pm 0.02$	30.9±0.5	11±1	Троилит			
		$0.18 \pm 0.02$	1.14±0.02	2.10±0.02		61±1	Оливин			
		$0.17 \pm 0.02$	$1.14\pm0.02$	$2.94 \pm 0.02$		24±1	Пироксен			
		$0.15 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.02$	$0.62 \pm 0.02$		3±1	Fe <sup>3+</sup>			
<sup>1</sup> Здесь и далее в других таблицах мессбауэровских параметров указаны ошибки										

Таблица 1.1 – Параметры компонент мессбауэровских спектров некоторых обыкновенных хондритов H, L и LL групп<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Здесь и далее в других таблицах мессбауэровских параметров указаны ошиби которые взяты из приведенных источников.



Рисунок 1.11 – Сравнение относительных площадей компонент мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов из таблицы 1.1. Обозначения: Fe-Ni (□) – сплав Fe-Ni-Co, Ox (■) – продукты окисления, Tr (■) – троилит, Ol (■) – оливин, Py (■) – пироксен. Данные из работ [79, 93, 96, 98, 101, 144].

Сравнение оценок мессбауэровских параметров для компонент спектров, связываемых с позициями M1 и M2 в кристаллах силикатов, полученные в работе [99], существенно отличаются от аналогичных данных, приведенных в таблице 1.2. В частности, соотношение относительных площадей компонент спектров, связываемых авторами с ядрами  $^{57}$ Fe в позициях M1 и M2 в оливине и пироксене (рисунок 1.13), не соответствует известным данным о вероятности заселения этих позиций ионами Fe<sup>2+</sup> (см. п. 1.2). Вероятно, спектры, измеренные в 256 каналов, не могут быть корректно аппроксимированы с учетом компонент, относящихся к позициям M1 и M2 в силикатах. Это связано с тем, что малое количество точек спектра, попадающих на линию поглощения, не позволяет выявить особенности

формы линий поглощения для более корректной аппроксимации спектров, измеренных с низким скоростным разрешением. Это хорошо видно из сравнения мессбауэровских спектров одинаковых метеоритов, например, Mount Tazerzait L5 и Челябинск LL5, измеренных с низким и высоким скоростным разрешением (см. спектры на рисунках 1.10г и 1.12а и спектры метеорита Челябинск LL5 (рисунок 1.14)). Кроме того, при исследовании метеорита Rumanova в [99] авторы предполагают наличие ильменита с относительной площадью его компоненты порядка 30 %. Но приведенные параметры этой компоненты не соответствуют параметрам сверхтонкой структуры для ильменита (см. далее). Скорее всего эта компонента соответствует одной из полиморфных форм FeOOH в парамагнитном состоянии.

В работе [148] авторам удалось выявить компоненты мессбауэровских спектров фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5, связанные с позициями M1 и M2 только в оливине. Однако эти измерения проводились в геометрии рассеяния, что дополнительно к низкому скоростному разрешению ухудшает возможности выявления особенностей формы линий поглощения, связанных с суперпозиционным характером спектра. Спектры метеоритов Miller Range 07710 L4 и Yamato 790272 H4, измеренные в 512 каналов, были аппроксимированы по модели, учитывающей компоненты спектров, относящихся к позициям M1 и M2 в кристаллах силикатных фаз, намного лучше [103]. Эти параметры схожи с результатами аппроксимации мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов, измеренных с высоким скоростным разрешением и конвертированных в 1024 канала, в работе [135]. Как видно из рисунка 1.13, заселенности ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в силикатах, оцененные из соотношения относительных площадей компонент спектров в работах [103] и [135], оказались близки.

36


Рисунок 1.12 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов, измеренных при комнатной температуре: а – Mount Tazerzait L5 [135], Richardton H5 [135], в – Rumanova H5 [99], г – Челябинск LL5 (светлая литология) [148]; д – Miller Range 07710 L4 [103], е – Yamato 790272 H4 [103].

Таблица 1.2 – Мессбауэровские параметры обыкновенных хондритов, измеренных в работах [99, 103, 135, 148]

Название Блига Влига АБо/20 ин/о На	Т А 9/ Компоненто Источ
метеорита 1, мм/с 0, мм/с ДЕQ/28, мм/с Пе	, Г А, 70 Компонента ник
Mount $0.290^2$ $0.103\pm0.014$ $-0.541\pm0.014$ $34.20$	E0.05 1.79 Fe–Ni (1) [135]
Tazerzait $0.300^3$ $0.146\pm0.014$ $0.146\pm0.014$ $34.74$	=0.05 3.94 Fe–Ni (2)
$L5^1$ 0.345 <sup>2</sup> 0.762±0.014 -0.219±0.014 31.13	$\pm 0.05   13.08 $ FeS (3)
$0.270^{3}$ $1.189\pm0.014$ $3.016\pm0.014$	27.81 Оливин M1 (4)
$0.270^{3}$ $1.159\pm0.014$ $2.830\pm0.014$	22.04 Оливин M2 (5)
$0.370^2$ $1.260\pm0.014$ $2.479\pm0.014$	7.30 Пироксен M1 (6)
$0.280^2$ $1.181\pm0.014$ $2.065\pm0.014$	19.35 Пироксен M2 (7)
$0.472^2$ $0.188\pm0.014$ $1.088\pm0.014$ -	4.70 $Fe^{3+}(8)$
Richardton 0.429±0.029 0.035±0.014 -0.051±0.014 33.66	=0.05 11.03 [Fe–Ni (1) [135]
$H5^1$ 0.323±0.029 0.770±0.014 -0.188±0.014 31.35	=0.05 14.71 FeS (2)
$0.270^2$ $1.182\pm0.014$ $3.021\pm0.014$	22.74 Оливин М1 (3)
$0.270^2$ $1.149\pm0.014$ $2.869\pm0.014$	14.65 Оливин M2 (4)
0.280±0.029 1.240±0.014 2.483±0.014	3.54 Пироксен М1 (5)
0.293±0.029 1.178±0.014 2.086±0.014	29.05 Пироксен M2 (6)
0.559±0.029 0.296±0.014 0.872±0.014	4.28 $Fe^{3+}(7)$
Rumanova 0.23±0.04 0.14±0.04 48.7±0	0.5 11±1 Маггемит [99]
H5 $-0.05\pm0.04$ $-0.04\pm0.04$ 33.0±0	$1.5  16\pm 1 \qquad \alpha$ -Fe(Ni, Co)
0.81±0.04 – 29.6±0	0.5 11±1 Троилит
1.15±0.04 3.02±0.04	4±1 Оливин М1
1.08±0.04 2.83±0.04	14±1 Оливин М2
1.08±0.04 2.29±0.04	5±1 Пироксен М1
1.03±0.04 1.95±0.04	1±1 Пироксен М2
0.35±0.04 0.57±0.04	$7\pm1$ Fe <sup>3+</sup>
$0.37 \pm 0.04$ $0.84 \pm 0.04$	30±1 Ильменит
Челябинск – 0.00 0.00 32.5±	).8 9±2 Fe–Ni [148]
LL5 – 0.76±0.02 –0.17±0.02 31.3±0	).8  14±2 FeS
(светлая 0.34±0.02 1.16±0.02 3.04±0.02 –	25±2 Оливин М1
литология) 0.34±0.02  1.13±0.02   2.83±0.02  -	26±2 Оливин М2
0.46±0.02 1.14±0.02 2.11±0.02 –	25±2 Пироксен
Челябинск – 0.00 0.00 33.4±	).8 13±2 Fe–Ni [148]
LL5 (черная– 0.74±0.02 –0.16±0.02 31.1±0	$1.8 9 \pm 2$ FeS
литология, 0.34±0.02  1.16±0.02   3.04±0.02	28±2 Оливин М1
ударный 0.34±0.02 1.13±0.02 2.85±0.02 –	30±2 Оливин М2
расплав) 0.54±0.02 1.14±0.02 2.11±0.02 –	20±2 Пироксен
Miller $0.30^2$ $0.09\pm0.01$ $-0.07\pm0.02$ $33.1\pm0$	0.1 2.1±0.2 Fe–Ni [103]
Range $0.33\pm0.05$ $0.75\pm0.01$ $-0.14\pm0.02$ $31.1\pm0.02$	0.1 23.0±0.6 FeS
$07710 L4  0.30^2  1.14 \pm 0.01  3.02 \pm 0.01 -$	20.3±0.7 Оливин М1
0.34±0.01 1.13±0.01 2.80±0.01 –	21.8±0.8 Оливин М2
$0.30^2$ $1.10\pm0.01$ $2.29\pm0.03$ –	5.0±0.7 Пироксен М1
$0.30^2$ $1.11\pm0.01$ $2.06\pm0.01$ –	11.3±0.7 Пироксен М2
$0.44 \pm 0.01$ $0.44 \pm 0.01$ $0.57 \pm 0.01$	$16.4\pm0.3$ Fe <sup>3+</sup>
Yamato 0.54±0.03 -0.02±0.01 0.10±0.02 33.2±	).1 8.9±1.2 Fe–Ni [103]
790272 H4 0.32±0.05 0.76±0.02 -0.13±0.04 31.1±	$14.9\pm0.7$ FeS
$0.30\pm0.03$ $1.14\pm0.01$ $3.02\pm0.04$	15±8 Оливин М1
$0.35\pm0.03$ $1.13\pm0.01$ $2.84\pm0.06$	16±8 Оливин М2
$0.30^2$ $1.05\pm0.01$ $2.39\pm0.02$	3.6±0.6 Пироксен М1
$0.30^2$ $1.10\pm0.01$ $2.09\pm0.06$	13.1±1.6 Пироксен М2

<sup>1</sup> Номера компонент спектров, указанные в скобках, соответствуют номерам компонент на рисунке 1.12a, б. <sup>2</sup> Параметр на границе варьирования. <sup>3</sup> Фиксированный параметр.



Рисунок 1.13 – Сравнение относительных долей <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и М2 в оливине и пироксене обыкновенных хондритов: 1 – Rumanova H5 [99], 2 – Челябинск LL5 (светлая литология) [148]; 3 –Челябинск LL5 (черная литология, ударный расплав) [148], 4 – Miller Range 07710 L4 [103], 5 – Yamato 790272 H4

[103], 6 – Mount Tazerzait L5 [135], 7 – Richardton H5 [135]. Результаты, не соответствующие известным данным по соотношению долей Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в силикатных фазах, отмечены синим и зеленым цветами.



Рисунок 1.14 – Мессбауэровские спектры обыкновенного хондрита Челябинск LL5, измеренные с низким скоростным разрешением в [93] (а) и с высоким скоростным разрешением в [116], дифференциальный спектр приведен под мессбауэровским спектром (б). Номерами обозначены компоненты спектра, соответствующие фазам: 1 – сплав Fe-Ni-Co, 2 – троилит, 3 – оливин M1, 4 – оливин M2, 5 – пироксен M1, 6 – пироксен M2. Т=295 К.

39

Несмотря на то, что в спектрах обыкновенных хондритов, измеренных с высоким скоростным разрешением, выявлены минорные компоненты, связанные с различными фазами сплава Fe-Ni-Co и позициями M1 и M2 в силикатах, не удалось удовлетворительно аппроксимировать компоненту троилита. На рисунке 1.15 представлены мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Mount Tazerzait L5 и Челябинск LL5, на дифференциальных спектрах которых видны ошибки, обусловленные некорректным описанием компоненты троилита. Для более корректного описания этой компоненты требуется использование полного статического Гамильтониана [36, 109].



Рисунок 1.15 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Mount Tazerzait L5 [161] (a) и Челябинск LL5 [116] (б), измеренные с высоким скоростным разрешением при T=295 К. Номерами обозначены компоненты спектров, соответствующие фазам: a: 1 – α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co), 2 – α-Fe(Ni, Co), 3 – троилит, 4 – оливин M1, 5 – оливин M2, 6 – пироксен M1, 7 – пироксен M2, 8 – соединение Fe<sup>3+</sup>; 6: 1 – сплав Fe-Ni-Co, 2 – троилит, 3 – оливин M1, 4 – оливин M2, 5 – пироксен M1, 6 – пироксен M2. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами, на них пунктирными линиями отмечены ошибки, являющиеся результатом некорректной аппроксимации компоненты троилита.

Исследования метеоритов из группы говардиты-эвкриты-диогениты методом мессбауэровской спектроскопии проводились в работах [97, 170–178].

Во всех этих работах мессбауэровские спектры метеоритов представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, связанных с кристаллографически неэквивалентными позициями М1 и М2 в пироксене (рисунок 1.16). Компонента с большим значением квадрупольного расщепления была связана с менее искаженными позициями М1. Как уже упоминалось выше, катионам  $Fe^{2+}$  выгоднее занимать чуть большие и более искаженные позиции М2 в ортопироксене. Вследствие этого относительная площадь компоненты, связанной с позициями М1. Помимо двух квадрупольных дублетов, связанных с позициями М1 и М2 в пироксене, в работе [172] присутствует третья компонента, которую авторы связывают с  $Fe^{3+}$ . Параметры мессбауэровских спектров некоторых HED метеоритов из этих работ представлены в таблице 1.3.



Рисунок 1.16 – Мессбауэровские спектры: а – эвкрита Piplia Kalan [177] и б – говардита Lohawat [172], измеренные при T=295 К.

В работе [97] в мессбауэровском спектре говардита Кароеta отношение относительных площадей компонент спектров, относящихся к позияциям М1 и М2 в ортопироксене, не соответствуют известным данным, полученных для синтетических и природных ортопироксенов (см. далее). В работах [173] и [178] в мессбауэровских спектрах диогенитов ALH77256, Tatahouine, Bilanga и

Ibbenbüren выявлен только один квадрупольный дублет, связанный с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M2. Авторы этих работ указывают на то, что такая особенность присуща именно диогенитам. Однако это неверное предположение, так как известны работы, в которых оценивались заселенности ионами  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  позиций M1 и M2 в ортопироксенах различных диогенитов методом рентгеновской дифракции (XRD) (см., например, [179]).

Таблица 1.3 – Мессбауэровские параметры некоторых метеоритов из группы говардиты-эвкриты-диогениты

Название и тип	Γιναία	S xxx/a		A 0/	Kananana	Источ-
метеорита	1, MM/C	0, MM/C	$\Delta E_Q, MM/C$	A, 70	компонента	ник
Kapoeta (говардит)		1.14	2.26	41.1	$Fe^{2+}$ (M1)	[97]
		1.13	1.95	58.9	$Fe^{2+}(M2)$	
Piplia Kalan (эвкрит)	0.44	1.13±0.02	2.40±0.02	22	$Fe^{2+}$ (M1)	[172]
образец 1	0.34	$1.08 \pm 0.02$	$1.94 \pm 0.02$	73	$Fe^{2+}(M2)$	
•	0.32	$0.26 \pm 0.02$	$0.93 \pm 0.02$	5	$\mathrm{Fe}^{3+}$	
Piplia Kalan (эвкрит)	0.32	1.12±0.02	2.39±0.02	27	$Fe^{2+}$ (M1)	[172]
образец 2	0.37	$1.09 \pm 0.02$	$1.92 \pm 0.02$	68	$Fe^{2+}(M2)$	
	0.27	$0.26 \pm 0.02$	$1.05 \pm 0.02$	5	$\mathrm{Fe}^{3+}$	
Lohawat (говардит)	0.45	1.22±0.02	2.52±0.02	27	$Fe^{2+}$ (M1)	[172]
образец 1	0.33	$1.18\pm0.02$	$2.03 \pm 0.02$	73	$Fe^{2+}(M2)$	
Lohawat (говардит)	0.44	1.19±0.02	2.54±0.02	26	$Fe^{2+}$ (M1)	[172]
образец 2	0.34	1.16±0.02	$2.03 \pm 0.02$	74	$Fe^{2+}$ (M2)	
ALH77256		1.10±0.01	2.10±0.01	100	$Fe^{2+}$ (M2)	[173]
(диогенит)					~ /	
Tatahouine		1.11±0.01	2.12±0.01	100	$Fe^{2+}$ (M2)	[173]
(диогенит)					~ /	
Bilanga (диогенит)		1.11±0.01	2.11±0.01	100	$Fe^{2+}$ (M2)	[173]
Lohawat (говардит)	$0.44 \pm 0.02$	1.17±0.02	2.46±0.02	23±2	$Fe^{2+}$ (M1)	[176]
	$0.43 \pm 0.02$	1.15±0.02	$2.04 \pm 0.02$	77±2	$Fe^{2+}(M2)$	
Ibbenbüren	$0.30 \pm 0.01$	1.11±0.01	2.10±0.01	100	$Fe^{2+}$ (M2)	[178]
(диогенит)					× ,	
Kapoeta (говардит)	$0.29 \pm 0.02$	1.18±0.02	2.56±0.05	20±4	$Fe^{2+}$ (M1)	[175]
light region	$0.29 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$	$2.06 \pm 0.05$	80±4	$Fe^{2+}(M2)$	
Kapoeta (говардит)	$0.28 \pm 0.02$	1.18±0.02	$2.50\pm0.05$	21±4	$Fe^{2+}(M1)$	[175]
dark region	$0.28 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$	$2.05 \pm 0.05$	79±4	$Fe^{2+}(M2)$	

В работах [180, 181] представлены результаты исследования извлеченных из палласитов основной группы (PMG) Омолон и Сеймчан оливинов методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением. Мессбауэровские спектры оливина, извлеченного из палласитов Омолон и Сеймчан, показаны на рисунке 1.17, а полученные оценки параметров приведены

в таблице 1.4. Эти спектры имеют вид дублета с асимметричными по интенсивности пиками. Авторы аппроксимировали эти спектры суперпозицией трех (в случае Сеймчана) и четырех (в случае Омолона) квадрупольных дублетов. По два квадрупольных дублета были связаны с позициями M1 и M2 в оливине. Третий дублет был связан с неизвестной компонентой (X). Авторами было предположено, что эта неизвестная компонента связана с искаженными позициями M1 в оливине на основе полученных более реалистичных значений температур равновесного катионного упорядочения. Четвертая компонента в спектре оливина из Омолона была связана с Fe<sup>3+</sup>. В недавней работе [182] выполнены предварительные исследования для дальнейшего расчета оценок распределения катионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в оливине, извлеченном из палласитов основной группы Imilac, Quijingue, Brenham и Krasnojarsk. Мессбауэровские спектры оливинов из всех палласитов были аппроксимированы двумя дублетами, связанными с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2.



Рисунок 1.17 – Измеренные с высоким скоростным разрешением мессбауэровские спектры оливинов, извлеченных из палласитов Омолон (а) и Сеймчан (б). На вставках показаны результаты аппроксимации без компоненты 3. Т=295 К [181]. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q$ , MM/c	A, %	Компонента <sup>1</sup>
Оливин из Омолона	$0.252 \pm 0.004$	$1.156\pm0.002$	$3.020 \pm 0.002$	51	M1 (1)
	$0.312 \pm 0.004$	$1.117 \pm 0.002$	2.849±0.015	43	M2(2)
	$0.253 \pm 0.025$	$1.007 \pm 0.010$	3.108±0.022	5	X(3)
	$0.266 \pm 0.046$	$0.389 \pm 0.018$	$0.570 \pm 0.034$	1	$Fe^{3+}(4)$
Оливин из Сеймчана	$0.252 \pm 0.004$	1.158±0.002	3.058±0.002	50	M1 (1)
	$0.269 \pm 0.004$	$1.137 \pm 0.002$	$2.876 \pm 0.002$	45	M2(2)
	$0.292 \pm 0.029$	$0.952 \pm 0.010$	3.032±0.010	5	X(3)
<sup>1</sup> Номера компонел компонент на рисунке 1	нт спектров, .17.	указанные в	скобках, сс	ответст	вуют номерам

Таблица 1.4 – Мессбауэровские параметры оливинов, извлеченных из палласитов Омолон и Сеймчан [181]

собой Кора плавления метеоритов представляет стекловидный затвердевший расплав, возникающий в результате сгорания поверхности метеорита при прохождении атмосферы Земли на большой скорости с последующим быстрым охлаждением. К тому времени, когда каменный метеорит достигает Земли, его кора плавления состоит из трех зон: (1) стекловидный наружный слой из расплавленных силикатных фаз, содержащий магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (шпинель, образующаяся при окислении железа вследствие сгорания сплава Fe-Ni-Co), (2) средний слой, состоящий из частично расплавленных силикатных фаз, и (3) внутренний слой, содержащий нерасплавленные силикатные фазы и быстро затвердевшие металл-сульфидные срастания [3, 183, 184]. После того, как метеорит достигает поверхности Земли, он становится объектом земного выветривания (окисления железосодержащих фаз при взаимодействии с водой и агрессивными средами). результате которого образуются другими В дополнительные фазы. Исследования продуктов земного выветривания методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, рентгеновской дифракции, а также мессбауэровской спектроскопии, выполненные в работах [71, 81, 82, 84, 85, 87-89, 92, 98, 105-107, 128, 133, 136, 141, 159, 185-188], показали, что в результате процессов окисления различных метеоритов образуются гетит α-FeOOH, ферригидрит 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O, акагенит β-FeOOH, лепидокрокит  $\gamma$ -FeOOH, гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

В работе [189] проведен обзор результатов различных исследований

продуктов земного выветривания в обыкновенных хондритах. Отмечено, что среди всех железосодержащих фаз сплав Fe-Ni-Co быстрее всех подвергается земному выветриванию, при этом  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фаза окисляется медленнее, чем  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) фаза. Троилит более устойчив к окислению, чем сплав Fe-Ni-Co, в то время как силикатные фазы являются самыми устойчивыми к земному выветриванию. В работах [81, 82] исследованы обыкновенные хондриты из групп H, L и LL, которые были недавними падениями, а также находками в пустыне Сахара (Африка), регионах Nullarbor (Австралия) и Roosevelt County (Нью-Мексико, США). В мессбауэровских спектрах окисленных обыкновенных хондритов обнаружены квадрупольные дублеты, которые были связаны с такими парамагнитными фазами, как ферригидрит, лепидокрокит, гетит и акагенит, и магнитные секстеты, связанные с такими магнитоупорядоченными фазами, как магнетит и маггемит. На рисунке 1.18 показаны мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Rumanova H5 из [98], Kinclaven-001 L5 из [88], Cocklebiddy H5 из [81] и Acfer 074 L6 из [82] с указанием выявленных фаз и продуктов земного выветривания. В работах указывается, что отношение парамагнитных соединений Fe<sup>3+</sup> к магнитоупорядоченным соединениям Fe<sup>3+</sup> варьируется в широком диапазоне в различных метеоритах. В работе [132] с помощью мессбауэровской спектроскопии определялось количество окисленной фазы в процессе выветривания обыкновенных хондритов из L группы (находки в «горячих» пустынях), а также обыкновенных хондритов из L и H групп, найденных в регионе Allan Hills в Антарктиде. Количество окисленной фазы оценивалось по относительной площади компоненты, соответствующей соединению Fe<sup>3+</sup> и варьировалось от 0 до 65.8 % в образцах обыкновенных хондритов, найденных в «горячих» пустынях и от 2.0 до 37.7 % в образцах метеоритов, найденных в Антарктиде.



Рисунок 1.18 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов: а – Cocklebiddy H5 [81]; б – Acfer 074 L6 [82], в – San Juan 025 H5 [101]; г – Cobija H6 [105].

В работах [74, 107] были проведены эксперименты, моделирующие процессы земного выветривания метеоритов. Авторы [74] провели исследование земного выветривания образцов обыкновенного хондрита Allegan H5 методом мессбауэровской спектроскопии. На рисунке 1.19 показаны измеренные при T=298 К мессбауэровские спектры образцов исходного (неокисленного) метеорита Allegan H5 и после экспериментального окисления. Выявленные компоненты спектров исходного и окисленного образцов метеорита были связаны со сплавом Fe-Ni-Co, троилитом, оливином и пироксеном. Дополнительные магнитные секстеты 1, 2 и 3 в мессбауэровском спектре окисленного образца

46

были соотнесены с маггемитом и магнетитом, а квадрупольный дублет – с парамагнитным соединением Fe<sup>3+</sup>.



Рисунок 1.19 – Мессбауэровские спектры, измеренные при T=298 К: а – неокисленного образца обыкновенного хондрита Allegan H5; б – образца обыкновенного хондрита Allegan H5 после 170 дней нахождения в условиях окисления [74].

Мессбауэровский спектр экспериментально окисленного обыкновенного хондрита Allegan H5, измеренный при 77 К, показан на рисунке 1.20. Выявленные компоненты были связаны с троилитом (магнитный секстет с  $H_{eff}$ =327 кЭ), оливином и пироксеном (квадрупольные дублеты с  $\Delta E_Q$ =3.28 мм/с и  $\Delta E_Q$ =2.22 мм/с, соответственно). Третий квадрупольный дублет был сопоставлен с парамагнитным соединением Fe<sup>3+</sup> и может указывать на наличие окисленных фаз, таких как ферригидрит или лепидокрокит, которые остаются парамагнитными при 77 К (отметим, что для ферригидрита это возможно в случае микро- или наноразмерных частиц).



Рисунок 1.20 – Мессбауэровский спектр образца обыкновенного хондрита Allegan Н5 после 170 дней нахождения в условиях окисления, измеренный при T=77 К [74].

Главное отличие спектров, измеренных при Т=77 К, от спектров, измеренных при T=298 К, заключается в большем вкладе магнитоупорядоченных фаз соединений Fe<sup>3+</sup>. Уменьшение относительной площади компоненты, связанной с парамагнитной фазой соединений Fe<sup>3+</sup> и увеличение вклада магнитоупорядоченных фаз соединений Fe<sup>3+</sup> при измерении при T=77 К указывает на то, что в этих соединениях происходит магнитный фазовый переход. Два магнитных секстета с H<sub>eff</sub>=524 кЭ и H<sub>eff</sub>=495 кЭ были связаны с маггемитом и гетитом, три магнитных секстета с H<sub>eff</sub>=471 кЭ, H<sub>eff</sub>=470 кЭ и H<sub>eff</sub>=430 кЭ - с [74] акагенитом. Авторы считают, что акагенит становится магнитоупорядоченным при 77 К и имеет значения сверхтонкого поля в диапазоне H<sub>eff</sub>=470-480 кЭ при этой температуре, хотя известно, что для массивного акагенита T<sub>N</sub>=299 К [190]. В работе [74] также представлены результаты исследования продуктов земного выветривания метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии. Некоторые мессбауэровские параметры метеоритах, компонент спектров, связанных с продуктами окисления в представлены в таблице 1.5.

Продукты окисления	Химическая формула	δ, мм/с	ΔЕQ, мм/с	Н, кЭ	Т, К
Лепидокрокит	γ-FeOOH	0204	05.08		298,
Ферригидрит	5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×9H <sub>2</sub> O	0.3-0.4	0.3–0.8		77
Гетит (микро- и наночастицы)	α-FeOOH	0.3–0.4	0.5–0.8	_	
Акагенит	β-FeOOH				
Гетит	α-FeOOH	_	—	383	298
Маггемит	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	—	491	
Manuatur	EarO	_	—	491	
Магнетит	Г <b>С</b> 3 <b>О</b> 4	_	_	458	
Гетит	α-FeOOH	_	_	495	
Маггемит	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	516	
Manzan	E. O	_	_	503	
Магнетит	гe3O4	_	_	480	77
		_	_	462	
Акагенит	β-FeOOH	_	_	460	
		_	_	426	

Таблица 1.5 – Мессбауэровские параметры продуктов окисления в метеоритах, подвергшихся земному выветриванию [74]

В работах [36, 57, 90, 191, 192] представлены результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии троилита, извлеченного из различных метеоритов. При аппроксимации спектров троилита в этих работах был использован полный статический Гамильтониан. ПСГ применяется в тех случаях, энергии квадрупольного и магнитного дипольного взаимодействий когда оказываются сравнимы. Использование полного статического Гамильтониана позволяет учитывать углы между вектором сверхтонкого магнитного поля и компонентами тензора градиента электрического поля (ГЭП) (рисунок 1.21). В этом случае помимо параметров  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$ ,  $H_{eff}$ ,  $\Gamma$ , A определяются оценки значений главной компоненты тензора ГЭП Vzz, параметр асимметрии η (η=(Vxx-Vyy)/Vzz, где  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  – компоненты тензора ГЭП,  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ , а  $0 \leq \eta \leq 1$ ), полярный угол β и азимутальный угол α вектора сверхтонкого магнитного поля в собственной системе координат тензора ГЭП, а в работах [193, 194] дополнительно предложено использовать инварианты S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> для расчетов с использованием полного статического Гамильтониана. Положения и интенсивности линий в мессбауэровских спектрах могут быть явно заданы инвариантами S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>, полученными из компонент тензора ГЭП V и вектора индукции сверхтонкого

$$S_0 = a \sqrt{TrV^2} , \qquad (1.4)$$

$$S_1 = am^T Vm, \qquad (1.5)$$

$$S_2 = a \sqrt{m^T V^2 m}, \qquad (1.6)$$

где a=eQc/E<sub>γ</sub> – постоянная пропорциональности между компонентами тензора ГЭП и инвариантами, Q – ядерный квадрупольный момент, е – элементарный заряд, с – скорость света, Е<sub>γ</sub> – энергия между основным и возбужденным состояниями ядра (≈14.4 кэВ). В формуле (1.4):  $TrV^{2} = V_{11}^{2} + V_{22}^{2} + V_{33}^{2} + 2(V_{12}V_{21} + V_{13}V_{31} + V_{23}V_{32}), \quad m = \vec{B}/\left|\vec{B}\right| \quad \text{является} \quad \text{единичным}$ вектором, параллельным  $\vec{B}$ . Инварианты S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> (или TrV<sup>2</sup>, m<sup>T</sup>Vm и m<sup>T</sup>V<sup>2</sup>m) имеют физический смысл. В формуле (1.4)  $6^{-1/2}S_0$  эквивалентно  $aV_{zz}(1+\eta^2/3)^{1/2}/2$  и составляет кратное  $\sqrt{6}$  абсолютное значение квадрупольного расщепления (в случае, когда сверхтонкое магнитное поле равно нулю). Параметр асимметрии η определяется диагональными компонентами тензора ГЭП (формула приведена выше). Инвариант S<sub>1</sub> может быть как положительным, так и отрицательным, поскольку компонента тензора ГЭП может быть как сонаправлена, так и противоположно направлена вектору сверхтонкого магнитного поля. Если вектор В ориентирован случайным образом в системе главных осей тензора ГЭП, то среднее значение m<sup>T</sup>Vm равно нулю. Если нет, то инвариант S<sub>1</sub> пропорционален сдвигу 2, 3, 4 и 5 линий поглощения по отношению к 1 и 6 линиям в секстете, то есть квадрупольному сдвигу, вызванному комбинированным сверхтонким взаимодействием в приближении первого порядка. Инвариант S<sub>2</sub> пропорционален  $V_{zz}^{2}$ , поскольку его величина изменяется в пределах  $V_{zz}^{2}(1-\eta)^{2}/4 \le m^{T}V^{2}m \le V_{zz}^{2}$ . Более детально физический смысл инвариантов описан в работе [194]. Метод инвариантов был использован в программе MossWinn [195], что позволяет аппроксимировать компоненты мессбауэровских спектров с учетом полного статического Гамильтониана.



Рисунок 1.21 – Вектор индукции сверхтонкого магнитного поля B<sub>hf</sub> в собственной системе координат тензора ГЭП [196].

В работе [90] параметры сверхтонкой структуры троилитов, извлеченных из обыкновенных хондритов Baszkówka L5 и Mount Tazerzait L5, оказались  $\delta$ =0.76±0.01 мм/с,  $\Delta E_Q$ =1.03±0.02 мм/с,  $H_{eff}$ =30.9±0.1 T,  $\beta$ =61.4±0.1° и  $\delta$ =0.78±0.02 мм/с,  $\Delta E_Q$ =1.05±0.05 мм/с,  $H_{eff}$ =31.3±0.1 T,  $\beta$ =61.3±1.0°, соответственно. Исследования образцов синтетического сульфида железа с дефицитом катионов железа Fe<sub>1-x</sub>S методом мессбауэровской спектроскопии показали, что значения сверхтонкого магнитного поля  $H_{eff}$  для образцов с 0.004≤x≤0.042, 0.054≤x≤0.079 и 0.106≤x≤0.143 увеличиваются с уменьшением x [37, 197]. В работе [197] параметры компонент мессбауэровского спектра синтетического Fe<sub>0.92</sub>S оказались 299 кЭ (компонента спектра, связанная с позициями, находящимися в плоскости с вакансиями железа), 259 кЭ и 231 кЭ (компоненты спектра, связанные с позициями, находящимися в плоскости без вакансий железа).

В работе по исследованию углистых хондритов Axtell CV3 и Allende CV3 [198] мессбауэровский спектр метеорита Allende CV3 содержит компоненту, которую авторы связали с ильменитом. Компонента представляет собой квадрупольный дублет с изомерным сдвигом δ=1.15 мм/с, квадрупольным

расщеплением  $\Delta E_Q = 0.75$  мм/с и шириной линии  $\Gamma = 0.31$  мм/с. В работе [69] синтезированные кристаллы FeTiO<sub>3</sub> исследовались методом мессбауэровской спектроскопии при температурах выше температуры Нееля (~58 K). 12 мессбауэровских спектров были измерены в температурном диапазоне T=77–280 К. Каждый спектр был аппроксимирован одним симметричным квадрупольным дублетом, указывающим на отсутствие какой-либо текстуры образца (рисунок 1.22). Мессбауэровские параметры для выбранных температур оказались следующими:  $\delta = 1.20 \pm 0.01$  мм/с,  $\Delta E_Q = 1.06 \pm 0.01$  мм/с,  $\Gamma = 0.40 \pm 0.01$  мм/с (при T=77 K) и  $\delta = 1.10 \pm 0.01$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0.71 \pm 0.01$  мм/с,  $\Gamma = 0.39 \pm 0.01$  мм/с (при T=280 K).



Рисунок 1.22 – Мессбауэровский спектр синтетического ильменита, измеренный при T=280 К [69].

Поскольку в мессбауэровских спектрах ранее исследованных цельных образцов каменных и железокаменных метеоритов не были выявлены хромит, герцинит, магнезиоферрит и магнезиохромит, ниже приводятся результаты исследований природных и синтетических аналогов данных железосодержащих соединений. Кроме того, приводятся примеры исследований синтетических и природных оливинов, ортопироксенов и клинопироксенов методом мессбауэровской спектроскопии и полученные в результате этих исследований мессбауэровские параметры компонент спектров, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в этих силикатных фазах.

В работах [18, 22–24, 199, 200] проведены исследования природного оливина и его синтетических аналогов методом мессбауэровской спектроскопии. В этих работах исследуемые образцы оливинов отличаются содержанием  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Мессбауэровские спектры синтетических оливинов с составами  $Fo_{40}$  и  $Fo_{80}$ , измеренные при T=293 K в [24], показаны на рисунке 1.23. Мессбауэровские спектры оливинов  $Fo_{40}$  и  $Fo_{80}$  аппроксимированы двумя квадрупольными дублетами, связанными с ядрами <sup>57</sup>Fe в неэквивалентных позициях M1 и M2. Дополнительный квадрупольный дублет в мессбауэровском спектре образца оливина  $Fo_{80}$  был связан с соединением  $Fe^{3+}$ . Мессбауэровские параметры синтетического оливина, исследованного в этой работе, а также некоторых образцов природных и синтетических оливинов из работ [18, 24, 199], приведены в таблице 1.6.



Рисунок 1.23 – Мессбауэровские спектры образцов синтетических оливинов (Fo<sub>40</sub> и Fo<sub>80</sub>), измеренные при T=293 К [24].

В работе [24] авторы получили значения  $\Delta E_Q$  для ядер <sup>57</sup>Fe в позициях M1 оливинов Fo<sub>40</sub> и Fo<sub>80</sub> больше, чем для позиций M2. Однако в работах [18] и [191] значения  $\Delta E_Q$  компонент, соотнесенных с позициями M2 больше, чем значения  $\Delta E_Q$  компонент, ассоциированных с позициями M1 в оливине. При этом относительные площади компонент спектров, связанных с позициями M1 в оливине больше, чем относительные площади компонент, связанных с позициями M2. Это обусловлено тем, что ионам Fe<sup>2+</sup> энергетически более выгодно занимать позиции M1 (см. п. 1.1). В работе [199] представлены результаты измерений мессбауэровских спектров (при T=300 °C) образцов оливина  $(Mg_{0.5}Fe_{0.5})_2SiO_4$  (Fa<sub>50</sub>), синтезированных при температурах от 500 до 800 °C. Оцененные в данной работе значения  $K_D$  увеличивались в зависимости от температуры от 1.21 при 500 °C до 1.48 при 750 °C.

Таблица 1.6 – Мессбауэровские параметры синтезированных и природных образцов оливина

Оливин	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q$ , MM/c	A, %	Компонента	Источник
Природный (Fa <sub>26.8</sub> )	$0.30\pm0.02$	$0.94 \pm 0.02$	1.98±0.02	51±2	$Fe^{2+}(M1)$	[18]
	$0.27 \pm 0.02$	$0.99 \pm 0.02$	$2.36 \pm 0.02$	41±2	$Fe^{2+}$ (M2)	
	$0.34 \pm 0.04$	0.23±0.04	$0.70 \pm 0.04$	8±2	$Fe^{3+}$ (M2)	
Синтетический	0.31±0.02	$0.87 \pm 0.02$	2.01±0.02	56±2	$Fe^{2+}(M1)$	[18]
$(Mg_{0.5}Fe_{0.5})_2SiO_4$	$0.23 \pm 0.02$	$0.93 \pm 0.02$	$2.40\pm0.02$	43±2	$Fe^{2+}$ (M2)	
(Fa <sub>50</sub> )					<b>`</b>	
Синтетический	0.28	0.92	2.15	52.4±1	$Fe^{2+}(M1)$	[199]
$(Mg_{0.5}Fe_{0.5})_2SiO_4$	0.26	0.98	2.55	47.6±1	$Fe^{2+}$ (M2)	
(Fa <sub>50</sub> )						
Синтетический	$0.27 \pm 0.02$	1.20±0.02	3.07±0.02	54.2±5	$Fe^{2+}$ (M1)	[24]
$(Mg_{0.4}Fe_{0.6})_2SiO_4$	$0.27 \pm 0.02$	$1.18\pm0.02$	$2.84 \pm 0.02$	45.8±5	$Fe^{2+}$ (M2)	
(Fo <sub>40</sub> )						
Синтетический	0.25±0.02	1.14±0.02	3.15±0.02	48.1±5	$Fe^{2+}(M1)$	[24]
$(Mg_{0.8}Fe_{0.2})_2SiO_4$	$0.25 \pm 0.02$	$1.14\pm0.02$	$2.92 \pm 0.02$	34.7±5	$Fe^{2+}$ (M2)	
$(Fo_{80})$	$0.38 \pm 0.02$	$0.08 \pm 0.02$	$0.59 \pm 0.02$	17.2±5	$Fe^{3+}$ (M2)	

Результаты исследований природного ортопироксена и его синтетических аналогов методом мессбауэровской спектроскопии представлены в работах [26, 27, 201–204] Мессбауэровские спектры ортопироксенов в этих работах аппроксимированы суперпозицией квадрупольных дублетов, двух соответствующих позициям М1 и М2 в этих кристаллах. В [201] измерены мессбауэровские спектры ортопироксенов, которые были синтезированы при T=900-1000 °C и охлаждены до комнатной температуры в течение 2-10 минут. ортопироксена варьировались от En97 5Fs2 5 до Составы образцов Fs100. Мессбауэровский спектр образца ортопироксена En<sub>50</sub>Fs<sub>50</sub> показан на рисунке 1.24, а мессбауэровские параметры компонент этого спектра, а также спектра образца ортопироксена состава En<sub>75</sub>Fs<sub>25</sub> приведены в таблице 1.7. Синтетические образцы Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (x=0; 1; 1.6), отличающиеся температурой и временем отжига, были

мессбауэровской спектроскопии исследованы методом рентгеновской И дифракции в работе [203]. Полученные параметры компонент мессбауэровских спектров различных образцов синтетического ортопироксена, варьировались от  $\delta$ =1.289±0.006 мм/с до  $\delta$ =1.322±0.006 мм/с и от  $\Delta E_0$ =3.061±0.006 мм/с до  $\Delta E_0$ =3.181±0.006 мм/с для позиций М1 и от  $\delta$ =1.277±0.002 мм/с до  $\delta$ =1.282±0.002 мм/с и от  $\Delta E_0 = 2.021 \pm 0.002$  мм/с до  $\Delta E_0 = 2.151 \pm 0.002$  мм/с для позиций M2. Следует отметить, что приведенная авторами точность оценок параметров и ошибка в третьем знаке при измерении спектров на 512 каналов как на прямом (от -V до +V), так и на обратном (от +V до -V) изменении сигнала скорости с последующим усреднением результатов независимой аппроксимации «левого» и «правого» спектров выглядят сомнительно. Значения заселенности ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2, а также значения коэффициентов распределения K<sub>D</sub>, оцененные на основе данных мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции для разных образцов, оказались близки. Так, например, для образцов ортопироксенов, не подвергнутых нагреву, значения К<sub>D</sub>, рассчитанные на основе результатов мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции, соответственно, составили: 0.185(9) и 0.180(4) для x=1.6, 0.282(8) и 0.285(2) для 0.503(7) и 0.502(1) для x=0. В [204] представлены *x*=1. результаты мессбауэровских измерений в температурном диапазоне 17-490 К двух образцов природных ортопироксенов (Fe<sub>0.05</sub>Mg<sub>1.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Si<sub>1.96</sub>O<sub>6.00</sub> и Fe<sub>0.27</sub>Mg<sub>1.65</sub>Al<sub>0.03</sub>Si<sub>2.02</sub>O<sub>6.00</sub>). Мессбауэровские параметры компонент спектров ортопироксенов, исследуемых в этой работе, а также параметры компонент спектра ортопироксена Mg<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>SiO<sub>3</sub> из работы [202], измеренных при Т=300 К, представлены в таблице 1.7. Из данных таблицы видно, что компоненты с большими  $\Delta E_0$  и меньшими относительными площадями были связаны с позициями М1 в ортопироксене. Повторим, это обусловлено тем, что в ортопироксене катионам Fe<sup>2+</sup> выгоднее занимать чуть большие и более искаженные позиции M2, в то время как катионы Mg<sup>2+</sup> предпочтительнее занимают позиции М1 [27, 28] (см. п. 1.1).



Рисунок 1.24 – Мессбауэровский спектр ортопироксена с составом Fs<sub>50</sub>En<sub>50</sub>, измеренный при T=295 К [201].

Таблица	1.7	—	Мессбауэровские	параметры	природных	И	синтезированных
образцов	ортс	пи	роксена				

Ортопироксен	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q$ , MM/C	A, %	Компонента	Источник
Синтетический	0.29	1.17±0.02	$2.49\pm0.02$	25.7±0.3	$Fe^{2+}(M1)$	[201]
$Fs_{50}En_{50}$ ,	0.29	$1.15\pm0.02$	$2.05 \pm 0.02$	74.3±0.3	$Fe^{2+}$ (M2)	
отожженный при						
T=980 °C						
Синтетический	0.28	1.17±0.02	$2.48\pm0.02$	19.0±0.3	$Fe^{2+}(M1)$	[201]
Fs25En75,	0.28	$1.15\pm0.02$	$2.10\pm0.02$	81.0±0.3	$Fe^{2+}$ (M2)	
отожженный при						
T=960–1000 °C						
Синтетический	$0.38 \pm 0.01$	$1.179 \pm 0.002$	$2.51\pm0.01$	20±1	$Fe^{2+}(M1)$	[202]
Mg <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> SiO <sub>3</sub>	$0.38 \pm 0.01$	$1.147 \pm 0.002$	$2.22 \pm 0.02$	80±1	$Fe^{2+}$ (M2)	
Природный	$0.31 \pm 0.01$	$1.130 \pm 0.005$	$2.59 \pm 0.01$	10	$Fe^{2+}(M1)$	[204]
Fe0.05Mg1.95Al0.05	$0.26 \pm 0.01$	$1.138 \pm 0.005$	$2.12\pm0.01$	90	$Fe^{2+}$ (M2)	
Si <sub>1.96</sub> O <sub>6.00</sub>						
Природный	$0.47 \pm 0.01$	$1.078 \pm 0.005$	$2.51\pm0.01$	5	$Fe^{2+}(M1)$	[204]
Fe <sub>0.27</sub> Mg <sub>1.65</sub> Al <sub>0.03</sub>	$0.29 \pm 0.01$	$1.143 \pm 0.005$	$2.10\pm0.01$	95	$Fe^{2+}$ (M2)	
Si <sub>2.02</sub> O <sub>6.00</sub>						

Исследования методом мессбауэровской спектроскопии природных клинопироксенов и их синтетических аналогов с различным содержанием Fe, Mg и Ca проведены в работах [28–29, 205–207]. В [29] и [205] представлены результаты измерений мессбауэровских спектров (при разных температурах) синтетических клинопироксенов с низким содержанием кальция и различным содержанием железа. Мессбауэровские спектры клинопироксенов из этих работ

были аппроксимированы двумя квадрупольными дублетами, которые были связаны с ионами Fe<sup>2+</sup> в менее искаженных октаэдрических позициях М1 и ионами Fe<sup>2+</sup> в более искаженных октаэдрических позициях M2. Мессбауэровские параметры выявленных компонент спектров некоторых образцов клинопироксена из этих работ приведены в таблице 1.8. В работах [21, 28] представлены результаты изучения синтетических клинопироксенов, отличающихся содержанием Fe, Mg и Ca. Интересно отметить, что мессбауэровские спектры образцов клинопироксенов с низким содержанием кальция были аппроксимированы двумя квадрупольными дублетами, связанными с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2, как и в работах [29, 205], в то время как в мессбауэровских результате спектрах высококальциевых клинопироксенов В наилучшей аппроксимации были выявлены три квадрупольных дублета (рисунок 1.25). В [28] один из этих дублетов авторы соотнесли с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях M1, а два оставшихся дублета – с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях M2. Наличие двух квадрупольных дублетов, связанных с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях M2, авторы объясняют тем, что в высококальциевых клинопироксенах позиции M2 могут больше искажаться в результате присутствия ионов кальция в этих позициях. Второй причиной, по мнению авторов, может быть наличие в исследуемых образцах двух пироксенов, имеющих небольшие отличия в геометрии позиций M2. В отличие от [28] в работе [21] один квадрупольный дублет был связан с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях M2 и два квадрупольных дублета с ионами Fe<sup>2+</sup> в позициях M1. Аппроксимация тремя дублетами указывает на то, что в этих образцах клинопироксенов присутствуют отличия в локальном микроокружении ионов  $Fe^{2+}$ . Одно из них, по мнению авторов, по структуре подобно микроокружению ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 в геденбергите  $CaFe^{2+}Si_2O_6$ , а второе и третье подобно микроокружению ионов  $Fe^{2+}$ в позициях M1 и M2 в клиноферросилите Fe<sup>2+</sup>SiO<sub>3</sub>. Мессбауэровские параметры выявленных компонент спектров некоторых низкокальциевых И высококальциевых клинопироксенов из этих работ приведены в таблице 1.8. В работах [206, 207] исследованы образцы природного железосодержащего диопсида (CaFeMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) методом мессбауэровской спектроскопии при

температурах 4.2-800 К. Содержание Fe<sup>2+</sup> в образцах диопсида 1, 2 и 3 из работы [206] составляет 0.01, 0.06 и 0.30, соответственно. Мессбауэровские спектры всех исследуемых образцов представляют собой суперпозицию квадрупольных дублетов, ассоциированных с Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 и соединением Fe<sup>3+</sup>. Мессбауэровские параметры компонент спектров природных клинопироксенов из этих работ приведены в таблице 1.8. Необходимо отметить, что ДЛЯ высококальциевого клинопироксена относительное содержание Fe<sup>2+</sup> должно быть выше в позициях M1, поскольку позиции M2 заняты катионами Ca<sup>2+</sup> (см. п. 1.1). Поэтому в мессбауэровских спектрах высококальциевого клинопироксена относительная площадь компонент, ассоциированных с позициями М1, должна быть больше, чем для компонент, связанных с позициями М2. Однако в рассмотренных выше работах в ряде случаев высококальциевого клинопироксена относительная площадь компонент, соотнесенных с позициями М1, оказывалась меньше, чем для компонент, связанных с позициями M2 [28], в то время как в работах [21, 206] относительные площади компонент спектров соответствуют заселенностям позиций M1 и M2 ионами Fe<sup>2+</sup>. С другой стороны, оказалось, что в вышеуказанных исследованиях клинопироксена в одних работах значения  $\Delta E_0$ для ядер <sup>57</sup>Fe в позициях M1 больше, чем для позиций M2, а в других – наоборот (см. таблицу 1.8). Поэтому в настоящее время сложно объяснить причины отличий в описанных результатах, можно лишь еще раз подчеркнуть, что в мессбауэровских спектрах низкокальциевых клинопироксенов относительные площади компонент, связанных с позициями М1, должны быть меньше, чем для компонент, ассоциированных с позициями М2, а в спектрах высококальциевых клинопироксенов – наоборот.



Рисунок 1.25 – Мессбауэровские спектры образцов синтетических

клинопироксенов, представляющих собой твердые растворы энстатита (En) MgSiO<sub>3</sub>, ферросилита (Fs) FeSiO<sub>3</sub> и волластонита (Wo) Ca<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>):  $a - En_{79}Fs_{19}Wo_2$ ,  $\delta - En_{23}Fs_{70}Wo_8$ ,  $B - En_{46}Fs_9Wo_{45}$  [28].

Таблица 1.8 – Мессбауэровские параметры синтезированных образцов клинопироксена

Клинопироксен	Г мм/с	δ мм/с	AEo MM/C	Δ %	Компо-	Источ-
Клипопирокеен	1, MM/C	0, MM/C		11, 70	нента	ник
Синтетический	$0.274 \pm 0.005$	1.299±0.005	$3.133 \pm 0.010$		$Fe^{2+}$ (M1)	[29]
низкокальциевый	$0.237 \pm 0.005$	$1.263 \pm 0.005$	$2.099 \pm 0.010$		$Fe^{2+}$ (M2)	
$(X_{Fe}=0.597)$					, , ,	
при T=81 Ќ						
Синтетический	$0.297 \pm 0.010$	$1.185 \pm 0.005$	$2.676 \pm 0.010$	32.9±2	$Fe^{2+}$ (M1)	[205]
низкокальциевый	$0.259 \pm 0.010$	1.157±0.005	2.057±0.010	67.1±2	$Fe^{2+}$ (M2)	
$(X_{Fe}=0.469)$					~ /	
при Т=295 К						
Синтетический	0.27	1.19±0.02	2.23±0.05	35±4	$Fe^{2+}(M1)$	[28]
высококальциевый	0.12	$1.18\pm0.02$	$2.66 \pm 0.02$	33±4	$Fe^{2+}$ (M1)	
$Hd_{50}Fs_{50}$	0.12	$1.10\pm0.01$	1.77±0.01	32±2	$Fe^{2+}(M2)$	
при Т=295 К					× ,	
Синтетический	0.30	1.19±0.02	2.59±0.02	21.1±1	$Fe^{2+}(M1)$	[28]
низкокальциевый	0.33	$1.15\pm0.02$	$2.06\pm0.02$	78.9±1	$Fe^{2+}$ (M2)	
$En_{79}Fs_{19}Wo_2$					· · /	
при T=295 К						

Клинопироксон	Г мм/с	8 MM/c	AFo MM/C	A 0/2	Компо-	Источ-
Клинопирокссп	<b>1</b> , <b>MIM</b> /C	<b>0</b> , <b>MM</b> /C	$\Delta E_Q$ , MM/C	A, 70	нента	ник
Синтетический	0.37	$1.19\pm0.02$	$2.49\pm0.02$	44.3±1	$Fe^{2+}(M1)$	[28]
низкокальциевый	0.31	1.13±0.02	$1.93 \pm 0.02$	55.7±1	$Fe^{2+}$ (M2)	
$En_{23}Fs_{70}Wo_8$						
при Т=295 К						
Синтетический	0.30	$1.18\pm0.02$	$2.63 \pm 0.02$	19.2±1	$Fe^{2+}(M1)$	[28]
высококальциевый	0.28	$1.17 \pm 0.02$	2.13±0.02	25.7±1	$Fe^{2+}$ (M2)	
En <sub>46</sub> Fs <sub>9</sub> Wo <sub>45</sub>	0.34	$1.15\pm0.02$	$1.84 \pm 0.02$	55.1±1	$Fe^{2+}$ (M2)	
при Т=295 К						
Природный	0.31±0.02	$1.16\pm0.01$	$1.87 \pm 0.02$	68±2	$Fe^{2+}(M1)$	[206]
диопсид 1	$0.31 \pm 0.02$	$1.15\pm0.01$	$2.14\pm0.02$	23±2	$Fe^{2+}$ (M2)	
при Т=300 К	$0.77 \pm 0.02$	$0.30 \pm 0.05$	$0.55^{1}$	10±2	Fe <sup>3+</sup>	
Природный	$0.29 \pm 0.02$	$1.16\pm0.01$	1.87±0.02	74±2	$Fe^{2+}(M1)$	[206]
диопсид 2	$0.29 \pm 0.02$	$1.14\pm0.01$	2.13±0.02	15±2	$Fe^{2+}$ (M2)	
при Т=300 К	$0.66 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.05$	$0.55^{1}$	11±2	Fe <sup>3+</sup>	
Природный	$0.35 \pm 0.02$	$1.17 \pm 0.01$	$1.96 \pm 0.02$	69±2	$Fe^{2+}(M1)$	[206]
диопсид 3	$0.35 \pm 0.02$	$1.09 \pm 0.01$	$2.50\pm0.02$	10±2	$Fe^{2+}$ (M2)	
при Т=300 К	$0.51 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.05$	$0.55^{1}$	21±2	Fe <sup>3+</sup>	
Природный	0.32	1.19	1.88	66	$\mathrm{Fe}^{2+}$	[207]
диопсид	0.77	0.36	0.60	34	Fe <sup>3+</sup>	
при Т=295 К						
<sup>1</sup> Фиксированны	ій параметр.					

Таблица 1.8 – Продолжение.

В работе [46] исследованы синтезированные монокристаллы хромита методом мессбауэровской спектроскопии при T=295 К. Мессбауэровский спектр FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, аппроксимированный квадрупольным дублетом со значениями δ=0.92 мм/с,  $\Delta E_0 = 0.06$  мм/с и  $\Gamma = 0.25$  мм/с, показан на рисунке 1.26. В работе [208] значение  $\Delta E_Q$  для мессбауэровского спектра синтезированного хромита составило 0.15(3) мм/с. В отличие от [46] спектр чистого FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, измеренный при комнатной температуре в [209], был аппроксимирован одним синглетом с δ=0.92 мм/с и Г=0.69 мм/с. В работе [45] мессбауэровский спектр синтезированного хромита также имеет вид синглета с параметрами б=0.93 мм/с и Г=0.28 мм/с. Следует отметить, что аппроксимация мессбауэровского спектра хромита, имеющего вид синглета, квадрупольным дублетом с величиной квадрупольного расщепления существенно меньшей, чем ширина линии спектра, является сомнительной. Поэтому наиболее корректной следует рассматривать аппроксимацию одним синглетом. Мессбауэровский спектр герцинита имеет вид квадрупольного дублета. В работе [43] мессбауэровский спектр синтетического герцинита имеет параметры δ=0.91 мм/с, ΔE<sub>Q</sub>=1.57 мм/с и Г=0.75 мм/с.



Рисунок 1.26 – Мессбауэровский спектр синтетического хромита, измеренный при T=295 К [46].

При комнатной температуре мессбауэровский спектр магнезиоферрита состоит из двух магнитных секстетов, связанных с <sup>57</sup>Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Из результатов работ [48, 49, 68] по исследованию синтетических образцов магнезиоферрита видно, что параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe, находящихся в позициях А и В в этой шпинели, немного отличаются. Так, в работе [68] значения изомерного сдвига и сверхтонкого магнитного поля компоненты, связанной с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях A в MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> меньше, чем значения  $\delta$  и H<sub>eff</sub> компоненты, связанной с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях В. Мессбауэровский спектр наноструктурного магнезиоферрита, исследованного в работе [210], был аппроксимирован тремя секстетами и одним парамагнитным дублетом. Один секстет связан с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях А, два секстета с параметрами  $\delta$ =0.37 мм/с и H<sub>eff</sub>=44.0 T,  $\delta$ =0.45 мм/с и H<sub>eff</sub>=39.9 T связаны с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях В, а квадрупольный дублет связан с наночастицами магнезиоферрита в суперпарамагнитном состоянии. Мессбауэровские параметры магнезиоферритов, исследованных в вышеописанных работах, представлены в таблице 1.9, из которой видно, что характер отличий параметров для позиций А и В у разных исследователей оказался неодинаковым.

Образец	Г,	δ, мм/с	$\Delta E_Q/2\epsilon$ ,	Н, кЭ	Компонента	Источ-
	мм/с		мм/с			ник
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.70	0.09	0.04	464	$Fe^{3+}(A)$	[68]
	0.46	0.18	0.08	496	$Fe^{3+}(B)$	
MgFe₂O₄, образец №1		0.22		432	$Fe^{3+}(A)$	[48]
		0.19		466	$Fe^{3+}(B)$	
MgFe2O4, образец №2		0.44		452	$Fe^{3+}(A)$	[48]
		0.17		483	$Fe^{3+}(B)$	
Наночастицы MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0.29	-0.005	468	$Fe^{3+}(A)$	[210]
_		0.37	0.00	440	$Fe^{3+}(B)$	
		0.45	-0.015	399	$Fe^{3+}(B)$	
		0.37	0.99	_	Частицы в	
					суперпарамагнит-	
					ном состоянии	
$(Mg_{1-x}Fe_x)^A[Mg_xFe_{2-x}]^BO_4$		$0.38 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.03$	511±3	$Fe^{3+}(A)$	[49]
$(x=0.80\pm0.01)$		$0.31 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.03$	490±3	$Fe^{3+}(B)$	
$(Mg_{1-x}Fe_x)^A[Mg_xFe_{2-x}]^BO_4$		$0.32 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.03$	482±3	$Fe^{3+}(A)$	[49]
$(x=0.92\pm0.01)$		$0.27 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.03$	503±3	$Fe^{3+}$ (B)	_
$(Mg_{1-x}Fe_x)^A[Mg_xFe_{2-x}]^BO_4$		$0.34 \pm 0.03$	$0.00 \pm 0.03$	505±3	$Fe^{3+}(A)$	[49]
$(x=0.85\pm0.01)$		$0.30 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.03$	477±3	$Fe^{3+}$ (B)	

Таблица 1.9 – Мессбауэровские параметры магнезиоферрита

Измерения мессбауэровских образцов спектров синтетических магнезиохромита с различным содержанием  $Fe^{2+}$  и Mg проведены в работе [46]. Эти спектры были аппроксимированы квадрупольным дублетом с б=0.91-0.92 мм/с, который был связан с Fe<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях.  $\Delta E_0$  имеют малые значения, но попытки авторов аппроксимировать спектры синглетом были менее успешными. В спектрах образцов с малым содержанием  $Fe^{2+}$  (0.022(7) и 0.067(6)) был выявлен дополнительный дублет с параметрами  $\delta$ =0.33 мм/с и  $\Delta E_0$ =0.37 мм/с и соотнесен с присутствием Fe<sup>3+</sup>. Полученные в работе [46] мессбауэровские параметры различных образцов синтетического магнезиохромита, приведены в таблице 1.10. Мессбауэровский спектр Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, измеренный при T=293 К в работе [208], был также аппроксимирован одним дублетом с ∆Ео≈0.15 мм/с. Следует отметить, аппроксимация мессбауэровского спектра что магнезиохромита, имеющего вид синглета, квадрупольным дублетом с величиной квадрупольного расщепления существенно меньшей, чем ширина линии спектра, является сомнительной, также как и для случая хромита. Поэтому наиболее корректной будет аппроксимация таких спектров одним синглетом.

Содержание Fe <sup>2+</sup> в образце	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q$ , MM/c	A, %	Компонента
0.022(7)	0.23	0.92	0.09	81.9	Fe <sup>2+</sup>
	0.27	0.33	0.37	18.1	Fe <sup>3+</sup>
0.067(6)	0.23	0.91	0.09	96.9	Fe <sup>2+</sup>
	0.27	0.33	0.37	3.1	Fe <sup>3+</sup>
0.204(17)	0.26	0.91	0.13	100	Fe <sup>2+</sup>
0.326(6)	0.26	0.92	0.15	100	Fe <sup>2+</sup>
0.324(15)	0.28	0.91	0.15	100	Fe <sup>2+</sup>
0.645(9)	0.28	0.92	0.16	100	Fe <sup>2+</sup>
0.764(10)	0.29	0.92	0.15	100	Fe <sup>2+</sup>
0.871(12)	0.28	0.92	0.13	100	Fe <sup>2+</sup>
0.909(10)	0.28	0.92	0.10	100	Fe <sup>2+</sup>
1.000(9)	0.25	0.92	0.06	100	Fe <sup>2+</sup>

Таблица 1.10 – Мессбауэровские параметры образцов синтетического магнезихромита, отличающихся химическим составом [46]

Одним из принципов разделения обыкновенных хондритов на группы Н, L и LL являются доля фаялита и отношение металлического железа к общему (Fe<sup>0</sup>/Fe) (см. рисунок 1.27) [6]. Этот и другие подходы к классификации обыкновенных хондритов основаны на содержании железа в них. Это позволяет рассматривать возможности использования параметров мессбауэровских спектров для классификации обыкновенных хондритов. В работах [106, 135, 146, 147] проведены попытки классификации обыкновенных хондритов на основе мессбауэровских параметров (относительных площадей) выявленных компонент спектров. Так, например, в работе [146] показано, что на графике корреляции относительных площадей компонент спектров металлических и силикатных фаз (рисунок 1.28а) обыкновенные хондриты из группы Н занимают область 1, в то время как обыкновенные хондриты из групп L и LL сгруппированы в области 3. При этом есть область 2, в которую попадают как H, так и L хондриты. При корреляции относительных площадей компонент рассмотрении спектров, связанных с оливином и пироксеном, авторы работы [146] выявили две области, в которые попадают Н и L+LL хондриты (рисунок 1.28б). Однако эти области перекрываются, а L и LL хондриты невозможно разделить.



Рисунок 1.27 – Классификация обыкновенных хондритов, основанная на корреляции доли фаялита и соотношении Fe<sup>0</sup>/Fe. Обозначения: а – обыкновенный хондрит Albareto L/LL4, k – обыкновенный хондрит Knyahinya L/LL5 [6].



Рисунок 1.28 – Классификация обыкновенных хондритов на основе корреляции относительных площадей компонент мессбауэровских спектров: а – металлической фазы и силикатных фаз, б – пироксена и оливина [146].

В работе [135] проведены попытки классификации одиннадцати обыкновенных хондритов на основе относительных площадей компонент мессбауэровских спектров, связанных с позициями М1 и М2 в оливине и пироксене, а также сплавом Fe-Ni-Co и соединением Fe<sup>3+</sup>. Классификации с использованием относительных площадей некоторых компонент спектров из этой

работы показаны на рисунке 1.29. Однако в этих работах не исследованы обыкновенные хондриты из LL группы, что не позволяет оценить полноту такого подхода.



Рисунок 1.29 – Подходы к классификации обыкновенных хондритов на основе корреляции относительных площадей компонент мессбауэровских спектров: а – позиции М1 и М2 в оливине, б – пироксена и оливина, в – металлических фаз + окислов железа и оливина, г – пироксена и оливина; △ – обыкновенные хондриты группы H, ◇ – обыкновенные хондриты группы L, □ – обыкновенный хондрит

группы L с полностью окисленным металлом; на рисунке в эти символы обозначают учет только относительной площади компонент металлической фазы,

символы ▲, ◆, ■ обозначают учет суммарной относительной площади компонент металлической фазы и Fe<sup>3+</sup> [135].

В работе [95] обыкновенный хондрит Lynch-001 на основе подходов к классификации обыкновенных хондритов из работ [106, 146, 147] был отнесен авторами к группе L хондритов с помощью относительных площадей компонент спектров, связанных с металлическими и силикатными фазами (см. рисунок 1.30). Следует отметить, что подход к классификации обыкновенных хондритов, рассмотренный в работе [106], также имеет недостатки, связанные с тем, что в графическом представлении есть области, в которые попадают обыкновенные хондриты H и L групп.



Рисунок 1.30 – Классификация обыкновенных хондритов на основе корреляции относительных площадей компонент мессбауэровских спектров: металлических и неметаллических фаз (слева), металлических и силикатных фаз (справа) [95].

## 1.5 Постановка задачи исследования

К настоящему времени накоплен большой опыт изучения различных метеоритов, в том числе каменных и железокаменных, методом мессбауэровской спектроскопии. Среди наиболее важных результатов этих исследований можно выделить определение основных железосодержащих кристаллов в метеоритах, параметры сверхтонкой структуры их мессбауэровских спектров, выявление продуктов окисления железосодержащих кристаллов в процессе земного выветривания и попытки классификации обыкновенных хондритов на основе большой мессбауэровских параметров. Кроме того, накоплен опыт В исследовании методом мессбауэровской спектроскопии синтетических аналогов некоторых железосодержащих кристаллов метеоритов. Это позволило выявить компоненты спектров, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 в оливинах, ортопироксенах и клинопироксенах, а также оценить заселенности этих позиций ионами Fe<sup>2+</sup> и температуру катионного упорядочения. Исследования троилита И ряда пирротинов позволили проанализировать связь сверхтонкого магнитного поля на ядре <sup>57</sup>Fe и дефицита а также показали необходимость использования полного ионов железа, статического Гамильтониана при аппроксимации мессбауэровского спектра троилита. Вместе с тем, было показано, что увеличение скоростного разрешения в мессбауэровском спектрометре и спектре существенно повышает качество измерения сложных спектров метеоритов и достоверность их аппроксимации. В частности, это позволяет в спектрах массивных образцов обыкновенных хондритов выявлять компоненты, соответствующие ядрам <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в силикатных кристаллах, а также различным фазам сплава Fe-Ni-Co. Однако, даже в первых мессбауэровских спектрах обыкновенных хондритов, измеренных с высоким скоростным разрешением, не проводилась аппроксимация компоненты троилита с учетом полного статического Гамильтониана и не выявлялись такие минорные компоненты, как клинопироксен, хромит, герцинит и ильменит.

Наконец, предложенные способы классификации обыкновенных хондритов на основе параметров мессбауэровских спектров не позволяют однозначно разделить области H, L и LL хондритов. Также следует отметить, что, несмотря на большое количество исследований метеоритов, подвергшихся земному выветриванию, не было проведено исследований коры плавления метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии. Что касается HED метеоритов, то они еще не исследовались методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, что может позволить выявить в этих спектрах компоненты, которые ранее не обнаруживались.

На основании вышеприведенного анализа целью данной работы является изучение связи мессбауэровских параметров и особенностей фазового состава и микроструктуры железосодержащих кристаллов недифференцированных и дифференцированных метеоритов. Задачами исследования являются:

 – характеризация вещества недифференцированных и дифференцированных метеоритов методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, получение информации о морфологии и химическом составе исследуемых метеоритов;

 – оценка фазового состава метеоритов, параметров элементарной ячейки кристаллов оливина, ортопироксена и клинопироксена и заселенностей ионами
Fe<sup>2+</sup> позиций М1 и М2 в кристаллах этих силикатных фаз методом рентгеновской дифракции;

– определение магнитных свойств исследуемых метеоритов методами измерения зависимостей кривых намагничивания от температуры и от поля;

– измерение мессбауэровских спектров вещества недифференцированных и дифференцированных метеоритов, а также их коры плавления с высоким скоростным разрешением при комнатной температуре, аппроксимация спектров наилучшим образом, и идентификация полученных компонент спектров по параметрам сверхтонкой структуры;

– анализ фазового состава исследуемых метеоритов, сравнение параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe для одинаковых железосодержащих кристаллов

в различных метеоритах, оценка соотношений заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах оливина, ортопироксена и клинопироксена и сравнение их с аналогичными оценками, полученными из данных рентгеновской дифракции;

– оценка температур равновесного катионного упорядочения для ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, оценка возможности использования параметров мессбауэровских спектров для систематизации обыкновенных хондритов, относящихся к группам H, L и LL.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 2.1 Подготовка образцов для исследования

Фрагменты обыкновенных хондритов Челябинск LL5 (5 фрагментов с различными литологиями), Аннама H5, Озерки L6, Gandom Beryan 008 H5, Царев L5-2, палласита Сеймчан РМG и железного метеорита Сихотэ-Алинь IIAB были получены из коллекции Метеоритной экспедиции Уральского федерального (УрФУ). Исследуемые фрагменты обыкновенного хондрита университета Челябинск LL5 были обозначены следующим образом: No 1 и No 1a со светлой литологией, No 2 и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями, No 3 с черной литологией. Фрагменты обыкновенных хондритов Bjurböle L/LL4, Northwest Africa (NWA) 6286 LL6, NWA 7857 LL6, Bursa L6, Kemer L4 и говардита Sariçiçek были получены от коллег из Финляндии, Венгрии и Турции. Дополнительно были использованы полученные ранее в работах [114, 115, 122, 135, 154, 211] результаты для обыкновенных хондритов Оханск H4, Richardton H5, Венгерово H5, Звонков H6, Capatoв L4, Farmington L5, Mbale L5/6, Mount Tazerzait L5, Царев L5-1, Кунашак L6 (следует отметить, что здесь и выше указаны два разных фрагмента метеорита Царев L5, обозначенные 1 и 2, в работе также заново с лучшим качеством измерены образцы хондритов Farmington L5 и Царев L5-1). Фотографии фрагментов некоторых исследованных метеоритов приведены на рисунке 2.1. Некоторые данные об этих метеоритах приведены в таблице 2.1.

Следует подчеркнуть, что обыкновенные хондриты относятся к недифференцированным метеоритам, в то время как палласиты и ахондриты относятся к дифференцированным метеоритам в соответствии с классификацией [1] (см. п.1.1).



Рисунок 2.1 – Фотографии фрагментов некоторых метеоритов, исследуемых в данной работе.

Фрагменты исследуемых метеоритов были распилены с помощью станка МАРС. Затем их поверхности были отшлифованы и отполированы на полировальном станке с помощью алмазных паст для приготовления аншлифов (при участии к.ф.-м.н. Е.В. Петровой, Физико-технологический институт, УрФУ). Шлифовка и полировка обыкновенных хондритов Bursa L6, NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 проведена вручную из-за малости их размеров. Поскольку вещество метеорита Bjurböle L/LL4 оказалось очень хрупким для изготовления аншлифа вещество метеорита было пропитано эпоксидной смолой. Для исследования с помощью оптической и электронной микроскопии метеоритов использовались их аншлифы. Затем с поверхности аншлифов каменных метеоритов был механически получен порошок для исследований методами рентгеновской дифракции, магнитных измерений И мессбауэровской спектроскопии. Из железокаменного метеорита Сеймчан РМG для этих же исследований механически извлекалась каменная часть в виде порошка. Фрагменты сплава Fe-Ni-Co, попавшие в этот порошок из матрицы, были удалены с помощью магнита. Железный метеорит Сихотэ-Алинь IIAB был использован для извлечения троилита, который был найден в матрице сплава Fe-Ni-Co в виде массивного включения (рисунок 2.2). Троилит был механически извлечен из матрицы и измельчен в порошок для дальнейших исследований методами рентгеновской дифракции, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии.

Таблица 2.1 – Некоторые данные об исследованных образцах метеоритов из Meteoritical Bulletin 1967, 1968, 1981, 2000, 2011, 2012, 2013, 2015, 2016, 2018 гг. и [211]

Название метеорита	Находка/падение	<b>Fa, мол. %</b>	Fs, мол. %	Степень ударного метаморфизма S/ Степень земного выветривания W						
Каменные метеориты (обыкновенные хондриты)										
Челябинск LL5	Падение 15.02.2013	27.9±0.36	22.8±0.79	S4/W0						
Аннама Н5	Падение 19.04.2014	18.6±0.3	16.6±0.2	S2/W0						
Озерки L6	Падение 21.06.2018	25.6±0.3	21.4±0.2	S5/W0						
Bjurböle L/LL4	Падение 1899 г.	_	_	_						
Northwest Africa 6286	Находка 18.12.2010	29.9–31.4	23.9–25.4;	S2/W0						
LL6			8.7–12.4							
Northwest Africa 7857	Находка 03.05.2013	29.4	24.2	S4/W1						
LL0	TT 1046									
Bursa L6	Падение 1946 г.	_	_							
Gandom Beryan 008 H5	Находка 05.01.2017	$18.42 \pm 0.45$	$16.31\pm0.52$	S2/W3-4						
Kemer L4	Падение 03.03.2008	23–25	8-22	S4–5/W0						
Царев L5	Падение 06.12.1922	24.3±1	$20.3\pm0.7$	—						
	Каменные метео	риты (говар	одит)							
Sariçiçek	Падение 02.09.2015	—	50±18	S3/W0-1						
			28±6							
Железокаменные метеориты (палласит)										
Сеймчан PMG	Находка 06.1967	0.11	_	_						
	Железный	і метеорит								
Сихотэ-Алинь IIAB	Падение 1947 г.	_	_	—						

Кроме этого, у фрагментов метеоритов Челябинск LL5 No 1a и No 2a, Kemer L4, Озерки L6 и Sariçiçek, у которых сохранился тонкий слой коры плавления, механическим путем были получены ее образцы в виде порошка. Затем эти
образцы были использованы для проведения рентгеновской дифракции, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии.



Рисунок 2.2 – Включение троилита в железном метеорите Сихотэ-Алинь IIAB

### 2.2 Методы исследования образцов

### 2.2.1 Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия аншлифов исследуемых образцов была проведена на оптическом инвертированном микроскопе Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) в Уральском федеральном университете. Изображения были получены в неполяризованном свете с увеличением 50х–1000х.

## 2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) с энергодисперсионной спектроскопией (EDS) образцов фрагментов каменных и железокаменного

Г.А. метеоритов была проведена совместно с Яковлевым (Физикотехнологический институт, УрФУ) на электронном микроскопе ΣIGMA VP (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 461 пА с приставкой для EDS Xmax (Oxford Instruments), совместно с к.т.н. М.С. Карабаналовым (Институт новых материалов и технологий, УрФУ) на электронном микроскопе Auriga CrossBeam (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 200 мкА с приставкой для EDS X-max 80 (Oxford Instruments), а также совместно с профессором Cs. Szabo и Z. Bendő на микроскопе AMRAY 1830 с ускоряющим напряжением 20 кВ и токе 1 нА, с диаметром фокусированного электронного пучка ~50-100 нм, с приставкой EDAX PV9800 EDS в Eötvös Loránd University (Budapest, Hungary). На поверхность аншлифов каменных метеоритов напылялся слой углерода для обеспечения проводимости при исследовании на сканирующих электронных микроскопах.

#### 2.2.3 Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ образцов фрагментов каменных метеоритов, а также извлеченных каменной части палласита Сеймчан и троилита из метеорита Сихотэ-Алинь был проведен совместно с к.ф.-м.н. А.В. Чукиным (Физикотехнологический институт, УрФУ). Рентгеновская дифракция образцов измерялась на двух рентгеновских дифрактометрах: XRD-7000 (Shimadzu) и PANalytical X'Pert PRO MPD. Измерения на дифрактометре XRD–7000 (Shimadzu) проводились при напряжении 40 кВ и токе 30 мА в характеристическом излучении CuK<sub>α</sub> с использованием монохроматора на вторичном пучке. Измерения на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD проводились при напряжении 40 кВ и токе 30 мА с излучением CuK<sub>a</sub> и кремниевым монохроматором на вторичном пучке. Диапазоны сканирования И шаг

сканирования для разных образцов отличались, они будут приведены далее вместе с результатами измерений. Фазовый состав определялся методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения X'Pert Hight Score Plus (Panalytical) и картотеки баз данных ICDD PDF-2.

#### 2.2.4 Измерение магнитных свойств

Измерение магнитных свойств образцов фрагментов каменных метеоритов в форме порошка, а также извлеченной каменной части палласита Сеймчан и троилита из метеорита Сихотэ-Алинь было проведено совместно с профессором I. Felner на SQUID магнитометре MPMS-5S (Quantum Design) в Racah Institute of (Jerusalem, Physics, The Hebrew University Israel). Дифференциальная чувствительность магнетометра составила 10-7 эме. До измерения каждой кривой ZFC (zero-field-cooled – охлаждение в нулевом поле) магнетометр настраивался таким образом, чтобы значение поля было действительно нулевым. Образцы весом 6-14 мг помещались в желатиновые капсулы и измерялись в диапазоне температур от 5 до 300 К при различных значениях магнитного поля. После охлаждения образцов до необходимой температуры включалось магнитное поле для измерения кривых намагничивания. Кривые FC (field-cooled – охлаждение в поле) измерялись при нагревании. Также проводились измерения при постоянной температуре в переменном магнитном поле в диапазоне от 0 до 16 кЭ.

#### 2.2.5 Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры были измерены на автоматизированном

прецизионном мессбауэровском спектрометрическом комплексе с высоким скоростным разрешением, созданном на базе спектрометра СМ-2201 (совместная Уральского политехнического института (в настоящее время разработка Уральский федеральный университет) Института И аналитического приборостроения РАН). В системе доплеровской модуляции этого спектрометра пилообразной используется опорный сигнал скорости формы, который формируется цифроаналоговым преобразователем с дискретизацией 2<sup>12</sup> (с использованием 4096 шагов опорного сигнала скорости), что обеспечивает на порядок меньший шаг приращения энергии доплеровской модуляции гаммаквантов, чем в обычных спектрометрах. Это позволяет осуществлять более точную настройку в резонанс и получать большее число точек на линиях поглощения (последнее позволяет проводить более детальное описание спектра при аппроксимации). Подробное описание характеристик мессбауэровского спектрометрического комплекса и его преимуществ приведено в [212-215]. Измерения проводились в геометрии пропускания с движущимся поглотителем (данная геометрия исключает параболическое искажение базовой линии спектра и вклад в спектр от ядер <sup>57</sup>Fe в бериллиевом окне криостата и/или детектора). В качестве источников мессбауэровского излучения использовался <sup>57</sup>Со в матрице родия активностью ~(1.8–1.0)×10<sup>9</sup> Бк (Ritverc GmbH, Санкт-Петербург). Характерные спектры излучения источника приведены на рисунке 2.3.

измерения мессбауэровских спектров порошки подготовленных Для образцов были наклеены на не содержащую железо алюминиевую фольгу с ~6–10  $M\Gamma$  Fe/см<sup>2</sup>, диапазоне что толщиной поглотителей В позволяет аппроксимировать мессбауэровские спектры линиями лоренцевой формы. Все спектры образцов каменных и железокаменных метеоритов измерялись при 4096 комнатной температуре В каналов памяти анализатора, затем конвертировались в 1024 канала путем последовательного сложения по четырем соседним каналам для увеличения соотношения сигнал/шум для наименее спектров. Мессбауэровские спектры интенсивных компонент троилита

измерялись при 295 и 90 К в 4096 каналов с использованием модифицированного криостата с движущимся поглотителем (разработка НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону).



Рисунок 2.3 – Амплитудные спектры источника <sup>57</sup>Co(Rh) активностью ~1.8×10<sup>9</sup> Бк: а – без фильтра, б – с фильтром из Al фольги толщиной 0.2 мм.

Bce спектры были аппроксимированы по программе UNIVEM-MS (разработка НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону) методом наименьших квадратов с использованием линии лоренцевой формы. Для каждого спектра определялись следующие параметры: изомерный сдвиг, б, квадрупольное расщепление,  $\Delta E_0$ , квадрупольный сдвиг для магнитнорасщепленных компонент,  $\varepsilon$ ,  $2\varepsilon = \Delta E_0$ , сверхтонкое магнитное поле,  $H_{eff}$ , ширина линии, Γ, относительная площадь компонент, А и статистический критерий χ<sup>2</sup>. Дополнительно некоторые спектры аппроксимировались по программе MossWinn [195, 216]. В основном данная программа использовалась для описания

спектра/компоненты троилита с помощью полного статического Гамильтониана. Помимо вышеуказанных параметров программа MossWinn позволяла оценивать такие параметры, как V<sub>zz</sub>, инварианты S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> и угол β.

Для калибровки скоростной шкалы и контроля системы доплеровской модуляции спектрометра использовались эталонные поглотители – фольга α-Fe толщиной 7 мкм и нитропруссид натрия (SNP) толщиной 5 мг Fe/см<sup>2</sup> для больших скоростных диапазонов, соответственно. Измерения эталонных И малых поглотителей показали, что линии их спектров имели лоренцевую форму (рисунок 2.4). Значения ширин первой и шестой, второй и пятой, третьей и линий α-Fe четвертой спектра эталонного поглотителя составили: Г<sub>1.6</sub>=0.238±0.008 мм/с, Г<sub>2.5</sub>=0.232±0.008 мм/с и Г<sub>3.4</sub>=0.223±0.008 мм/с при измерении спектра в 4096 каналов. Для спектра нитропруссида натрия Г=0.220±0.004 мм/с.



Рисунок 2.4 – Мессбауэровские спектры эталонных поглотителей: a – α-Fe (7 µm), б – SNP (5 мг Fe/см<sup>2</sup>), измеренные с высоким скоростным разрешением (4096 каналов) на спектрометре CM-2201. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

При оценке мессбауэровских параметров учитывались два типа ошибок: инструментальные и расчетные. Инструментальная (систематическая) ошибка для каждой точки спектра составляет ±0.5 канала по шкале скоростей, для оценок значений параметров сверхтонкой структуры инструментальная

(систематическая) ошибка составляет  $\pm 1$  канал в единицах скорости [214]. После сравнения расчетной и инструментальной (систематической) ошибок для оценок параметров приводилось наибольшее значение ошибки. Относительная ошибка в определении относительной площади обычно не превышала 10 %. Критериями качества аппроксимации были дифференциальный спектр,  $\chi^2$  и физический смысл параметров. Все изомерные сдвиги приводятся относительно  $\alpha$ -Fe при 295 K.

#### 2.3 Выводы

1. Для проведения исследований в настоящей работе были получены образцы каменных метеоритов Аннама H5, Gandom Beryan 008 H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6, Bjurböle L/LL4, Челябинск LL5 (5 фрагментов с различной литологией), Northwest Africa 6286 LL6, Northwest Africa 7857 LL6 и Sariçiçek, а также образцы выделенного троилита из метеорита Сихотэ-Алинь IIAB и каменной части из палласита Сеймчан РМG.

2. Для характеризации указанных образцов были выбраны следующие методы исследования: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, рентгеновский фазовый анализ и магнитные измерения, которые позволяют получить информацию о морфологии, химическом составе, кристаллической структуре и магнитных свойствах исследуемых образцов.

3. Основным методом исследования образцов метеоритов, выделенного троилита и каменной части палласита является мессбауэровская спектроскопия. Для проведения всех измерений был выбран автоматизированный прецизионный мессбауэровский спектрометрический комплекс с высоким скоростным разрешением, который по своим характеристикам системы движения не имеет аналогов в мире и позволяет измерять мессбауэровские спектры с качеством,

существенно превосходящим возможности других спектрометров. Использование тонких эталонных поглотителей показало стабильность скоростной шкалы спектрометра и лоренцевую форму линий поглощения.

4. Описанная в этой главе методика подготовки вещества каменных и железокаменных метеоритов, а также выделенного троилита из метеорита Сихотэ-Алинь IIAB и каменной части из палласита Сеймчан РМG и проведения экспериментальных исследований позволяет получить достоверную информацию об исследуемых образцах.

# 3 УЧЕТ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ТРОИЛИТА ПРИ АНАЛИЗЕ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ МЕТЕОРИТОВ

Как известно, мессбауэровские спектры троилита могут быть корректно аппроксимированы с использованием полного статического Гамильтониана, который учитывает сравнимость энергий квадрупольного И магнитного дипольного взаимодействий ядра <sup>57</sup>Fe (см. п. 1.4 и [35, 57, 90, 109, 191–194]). Такое взаимодействие в FeS обусловлено особенностями его структуры. Однако в большинстве исследований обыкновенных хондритов методом мессбауэровской была спектроскопии компонента троилита аппроксимирована лишь c использованием Гамильтониана в приближении первого порядка (ППП), т.е. для случая комбинированного сверхтонкого взаимодействия, при котором энергия квадрупольного взаимодействия существенно меньше энергии магнитного дипольного взаимодействия (см., например, [94, 140, 148, 150]). При такой аппроксимации мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов, измеренных с высоким скоростным разрешением, на дифференциальных спектрах видны ошибки, обусловленные некорректностью такой аппроксимации (см. рисунок 1.15 и [122, 160]). Тем не менее, ранее в [135] было показано, что оценки величины сверхтонкого магнитного поля ДЛЯ компоненты троилита ИЗ разных обыкновенных хондритов немного отличаются. Поэтому были проведены следующие исследования: 1) изучение особенностей троилита, выделенного из железного метеорита Сихотэ-Алинь, и в составе некоторых обыкновенных хондритов; 2) аппроксимация мессбауэровских спектров выделенного троилита и обыкновенных хондритов с использованием полного статического Гамильтониана и его симуляции; 3) оценка влияния использования полного Гамильтониана и его симуляции при аппроксимации компоненты троилита в мессбауэровских спектрах обыкновенных хондритов на параметры других компонент спектров [217-223].

### 3.1 Мессбауэровская спектроскопия троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь IIAB

# 3.1.1 Характеризация троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и магнитных измерений

Сканирующая электронная микроскопия И энергодисперсионная спектроскопия образца троилита, выделенного из железного метеорита Сихотэ-Алинь, были проведены на электронном микроскопе  $\Sigma$ IGMA VP (Carl Zeiss) с приставкой для EDS X-max (Oxford Instruments). Изображения включения троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, полученные методом SEM с различным увеличением, показаны на рисунке 3.1a, б. Спектр излучения характеристического рентгеновского троилита, полученный использованием приставки для EDS, приведен на рисунке 3.1в. На основе SEM. результатов полученных для нескольких точек В различных микрокристаллах троилита, был рассчитан средний химический состав: ~45 ат. % S, ~54 ат. % Fe и ~1 ат. % Cr. Присутствие ~1 ат. % Cr может быть связано с добреелита в небольшом количестве в троилите. Измерение наличием рентгеновской дифракции троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, проводилось на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD в диапазоне углов  $2\Theta$ 17–90° с шагом сканирования  $0.013^\circ$  и временем шага 300 с. Для минимизации эффекта различного размера кристаллических зерен, а также эффекта текстуры образец вращался в горизонтальной плоскости со скоростью 1 оборот за 8 секунд. Рентгеновская дифрактограмма троилита, выделенного из метеорита Сихотэрисунке 3.2. Анализ дифрактограммы Алинь, показана на методом полнопрофильного анализа Ритвельда показал наличие ~93 вес. % FeS и ~7 вес. %

FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Параметры элементарной ячейки троилита оказались a=b=5.9696(8) Å, c=11.7157(6) Å, а пространственная группа определена как  $P\overline{6}2c$ . Элементарная ячейка троилита приведена на рисунке 3.3.



Рисунок 3.1 – Изображения троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, полученные методом SEM с различным увеличением (а, б) и спектр характеристического рентгеновского излучения троилита (в).

Известно, что FeS может иметь дефицит катионов железа в своей кристаллической решетке. Это приводит к искажению структуры и влияет на значения параметров элементарной ячейки [36]. Экспериментальные данные для природного троилита и для синтетических образцов  $Fe_{1-x}S$  в диапазоне  $0.004 \le x \le 0.143$  были получены в работах [36, 37]. Зависимость параметров ячейки *а* и *с* как функции *x* в Fe<sub>1-x</sub>S оказалась почти линейной для малых значений *x* [36].



Рисунок 3.2 – Рентгеновская дифрактограмма троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь. Указанные индексы Миллера плоскостей дифракции соответствуют троилиту (прямой шрифт) и добреелиту (наклонный шрифт).



Рисунок 3.3 – Структура элементарной ячейки троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь.

Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{102}$  (определяемого по положению дифракционного пика плоскости дифракции (102)) от *x*, полученная в

работе [36], также оказалась линейной. Однако данные в этой работе были получены для структуры типа NiAs. Межплоскостному расстоянию  $d_{102}$  в структуре типа NiAs соответствует межплоскостное расстояние  $d_{114}$  в структуре троилита. Поэтому данные из работы [36] совместно с А.В. Чукиным были пересчитаны для решетки троилита, и на основе новых данных была получена зависимость связи расстояния  $d_{114}$  от x для троилита, которая приведена на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Линейная зависимость межплоскостного расстояния *d*<sub>114</sub> от *x*, полученная на основе данных из работы [36], и оценка начального значения *x* для троилита из метеорита Сихотэ-Алинь (показана пунктирными линиями). ◆ – данные из работы [36], ▲ – значение для троилита из метеорита Сихотэ-Алинь, полученное в настоящей работе (см. [217]).

Полученные значения параметров кристаллической решетки *а* и *с* были использованы для определения значения  $d_{114}$ , которое получилось равным 2.0899(3) Å для троилита из метеорита Сихотэ-Алинь. По формуле зависимости межплоскостного расстояния  $d_{114}$  от *х* для троилита из метеорита Сихотэ-Алинь (см. рисунок 3.4) для  $d_{114}$ =2.0899(3) Å было рассчитано значение *x*=0.0148. Кроме того, с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда была проведена аппроксимация рентгеновской дифрактограммы с варьированием заселенности

железа, в результате которой было получено значение *x*=0.0145, которое хорошо согласуется с вышеприведенным значением, полученным с использованием данных [36].

Кривые намагничивания в отсутствии магнитного поля и при H=110Э троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, показаны на рисунке 3.5а. На обеих кривых наблюдаются особенности при T=168(2) К и T=74 К. Как упоминалось в п.1.3, при комнатной температуре стехиометрический троилит проявляет антиферромагнитные свойства и переходит в парамагнитное состояние при T<sub>N</sub>=600 К, в то время как нестехиометрический троилит становится парамагнитным при температуре выше комнатной. Таким образом, пик и переходы на кривых намагничивания не могут быть связаны с переходами в троилите. С другой стороны, исследования добреелита FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> методами мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений показали, что FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> является ферримагнетиком с температурой Кюри ~177 К [224]. Поэтому переход на кривых намагничивания ZFC и FC при T=168 К на рисунке 3.5а связан с магнитным фазовым переходом в добреелите, который присутствует во включении троилита в количестве 7 вес. % по данным XRD. Пик на кривой намагничивания FC при T=74 K, возможно, связан с частичной переориентацией ферримагнитной структуры добреелита. Изотермические зависимости магнитного момента при T=5, 150 и 300 К, измеренные до 15 кЭ, показаны на рисунке 3.56. Видно, что насыщение магнитного момента не достигается даже при T=300 К (выше температуры фазового перехода добреелита при T=168 K). Кривая М(H) при T=300 К может быть описана следующим образом:  $M(H)=M_S+(\chi_A+\chi_P)H$ , где M<sub>S</sub> – спонтанная намагниченность (~0.74 эме/г) и ( $\chi_A + \chi_P$ )H – линейный вклад от антиферромагнитной FeS компоненты И парамагнитной внутренней восприимчивости FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (выше 168 К). Петля магнитного гистерезиса, полученная при T=300 К и показанная на рисунке 3.5в, с коэрцитивной силой H<sub>C</sub>=150 Э указывает на присутствие магнитомягкого ферромагнитного вещества при комнатной температуре.



Рисунок 3.5 – Зависимости магнитного момента для образца троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь: а – кривые намагничивания в отсутствии магнитного поля и при H=110 Э, б – изотермические зависимости магнитного момента при T=5, 150 и 300 К, в – петля магнитного гистерезиса при T=300 К.

## 3.1.2 Аппроксимация мессбауэровского спектра троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, и интерпретация результатов

Мессбауэровские спектры выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь троилита, измеренные в 4096 каналов при T=295 К и T=90 К, показаны на рисунке 3.6. Величина статистического набора в спектре, измеренном при T=295 К, составила  $1.1 \times 10^6$  имп/канал, а отношение сигнал/шум – 122, в то время как

величина статистического набора в спектре, измеренном при Т=90 К, была 9.8×10<sup>5</sup> имп/канал, а отношение сигнал/шум – 153. Анализ мессбауэровских Z. Klencsár спектров проводился совместно С (Budapest, Hungary) c использованием программы MossWinn в два этапа. На первом этапе была применена аппроксимация, включающая два предположения: 1) индивидуальные пики поглощения имеют лоренцевую форму (поскольку линии мессбауэровского спектра эталонного поглотителя α-Fe имеют лоренцевую форму; для образцов с толщиной, не превышающей 10 мг Fe/см<sup>2</sup>, линии мессбауэровского спектра уширяются, но сохраняют лоренцевую форму (см. [215]); 2) спектр может представлять собой суперпозицию нескольких компонент, характеризующих ядра <sup>57</sup>Fe в различных окружениях. На основе этих предположений была поставлена задача – извлечь главную компоненту спектра, связанную со стехиометрическим троилитом, а затем отдельно аппроксимировать эту компоненту с использованием полного статического Гамильтониана и получить ее мессбауэровские параметры. Было предположено, что компонента стехиометрического троилита состоит из восьми лоренцевых синглетов с отличающимися положениями и амплитудами, но с попарно равными ширинами для первой и шестой, второй и пятой, третьей и четвертой линий в обычном секстете и двух дополнительных седьмой и восьмой линий малой интенсивности. Положение этих дополнительных линий малой интенсивности (возникающих из-за смешивания ядерных подуровней <sup>57</sup>Fe в результате электрического квадрупольного взаимодействия) может быть оценено заранее путем грубой подгонки к форме спектра, определяемой полным статическим Гамильтонианом. При 295 К эти линии проявляются при скоростях -0.70 мм/с и 2.06 мм/с и в целом составляют лишь 0.53 % от площади компоненты стехиометрического троилита. Небольшой пик при ~0.65 мм/с в спектре троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, был аппроксимирован синглетом и связан с FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Неучтенные компоненты спектра, которые, очевидно, обусловлены присутствием нестехиометрического были троилита, аппроксимированы с помощью безмодельного метода – восстановления функции

распределения сверхтонкого магнитного поля P(B<sub>hf</sub>), рассчитанной для 90 различных значений сверхтонкого магнитного поля с одинаковым шагом в диапазоне 0-32 Тл. Предполагалось, что для этих компонент секстета существует линейная корреляция между сверхтонким магнитным полем, изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением (которое здесь равно 2є). Аналогично был аппроксимирован спектр, измеренный при 90 К, с той лишь разницей, что ввиду фазового перехода добреелита при Т=168 К (см. рисунок 3.5) вместо спектра синглетной формы должен присутствовать магнитный секстет FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Однако, поскольку доля добреелита в образце выделенного троилита была очень мала, то после фазового перехода в добреелите интенсивность пиков магнитного секстета оказалась меньше, чем шум. Поэтому выявить этот секстет оказалось невозможным. Как видно из рисунка 3.6, на первом этапе удалось достичь хорошей аппроксимации спектров со значениями приведенного χ<sup>2</sup>=1.047 (для 295 К) и χ<sup>2</sup>=1.157 (для 90 К). Полученные пики в функциях распределения сверхтонкого магнитного поля в диапазоне 29-33 Т и соответствующие значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления (2) были связаны с минорными компонентами, обусловленными областями нестехиометрического троилита Fe<sub>1-x</sub>S (см. [36]). Основные компоненты спектров, связываемые со стехиометрическим троилитом (~78.3(2) % и ~80.0(1) % от общей площади спектров при 295 К и 90 К, соответственно), были получены путем вычитания из экспериментального спектра рассчитанных компонент добреелита (при Т=295 К) и нестехиометрического троилита  $Fe_{1-x}S$ .

На втором этапе анализа использовались полученные мессбауэровские спектры стехиометрического троилита, которые соответствовали октету линий, положения и интенсивности которых были рассчитаны путем прямой диагонализации Гамильтониана, учитывающего комбинированное сверхтонкое взаимодействие. В процессе аппроксимации значение параметра асимметрии ГЭП было фиксировано ( $\eta$ =0.3), чтобы уменьшить неопределенность в оценке параметров V<sub>zz</sub>,  $\beta$ , и  $\alpha$ , а также для возможности сравнения результатов с ранее

полученными в работе [109]. Оцененные мессбауэровские параметры приведены в таблице 3.1. Для сравнения мессбауэровские спектры троилита были аппроксимированы методом приближения первого порядка с варьируемой интенсивностью второй и пятой линий спектра, которые показаны на рисунке 3.7, а параметры компонент приведены в таблице 3.1. По виду дифференциальных спектров на рисунке 3.7 явно видна необходимость использования полного статического Гамильтониана при аппроксимации мессбауэровского спектра троилита.



Рисунок 3.6 – Мессбауэровские спектры троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, измеренные при T=295 К и T=90 К в 4096 каналов, с приведением дифференциальных спектров (увеличены в 4 раза) (слева) и соответствующие им распределения сверхтонкого магнитного поля P(B<sub>hf</sub>) для компонент нестехиометрического троилита (справа).



Рисунок 3.7 – Сравнение аппроксимаций компоненты мессбауэровского спектра стехиометрического троилита при 90 и 295 К с использованием полного статического Гамильтониана (ПСГ) и методом приближения первого порядка (ППП). Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe, полученные в результате аппроксимации применением ПСГ компоненты, с для связанной co стехиометрическим троилитом, оказались близки к параметрам, полученным в работе [35] для троилита из железного метеорита Cape York (Agpalilik) IIIAB: при T=295 К ΔE<sub>0</sub>=-0.85 мм/с, если β=47°, и ΔE<sub>0</sub>=0.85 мм/с, если β=57°; при T=77 К  $\Delta E_0 = -0.96$  мм/с, если  $\beta = 49^{\circ}$  и  $\Delta E_0 = 0.96$  мм/с, если  $\beta = 57^{\circ}$ . Однако значение квадрупольного расщепления, полученное в настоящей работе (см. таблицу 3.1), отличается от результатов, полученных для обыкновенного хондрита Jilin H5 в работе [109]: при T=295 К ΔE<sub>0</sub>=--(0.75-0.79) мм/с и β=48°, и при T=78 К ΔE<sub>0</sub>=--(0.73–0.78) мм/с и β=48°. Отличия могли быть вызваны различным влиянием на структуру стехиометрического троилита дефицита железа (т.е. величины х и

91

распределения вакансий в решетке  $Fe_{1-x}S$ ) на параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в локальном окружении железа в FeS.

Таблица 3.1 – Мессбауэровские параметры компоненты стехиометрического троилита, полученные в результате аппроксимации двумя методами: с использованием полного статического Гамильтониана (ПСГ) и приближения первого порядка (ППП). I<sub>2,5</sub>/I<sub>3,4</sub> – отношение интенсивностей второй и пятой линий к третьей и четвертой линиям в секстете, аппроксимируемом по методу ППП. В скобках указаны стандартные отклонения. Если стандартное отклонение оказывалось незначительным по сравнению с инструментальной (систематической) ошибкой, то указано значение последней

Температура	90 K		295	5 К
Метод анализа	ПСГ	ППП	ПСГ	ППП
$\chi_n^2$	5.31	71.93	2.12	20.47
δ, мм/с	0.890	0.891	0.766	0.767
$\rm B_{hf}, T$	32.6	33.0	31.0	31.3
$V_{zz}, 10^{21} \times B/M^2$	-5.54(3)		-5.02(4)	
η	0.3		0.3	
β, °	46.46(13)	—	45.6(3)	—
α, °	47(1)		51.1(2.1)	
I <sub>2,5</sub> /I <sub>3,4</sub>	_	1.80	—	1.75
Г, мм/с	0.272	0.313	0.259	0.293
$\Delta E_Q$ , мм/с	-0.935(4)	—	-0.85(1)	_
2ε, мм/с		-0.18	—	-0.17
S <sub>0.</sub> мм/с	2.29(1)	—	2.08(2)	_
S <sub>1</sub> , мм/с	-0.38(1)		-0.36(2)	
S <sub>2</sub> , мм/с	1.46(1)	—	1.34(2)	—

3.2 Сравнение физических параметров компоненты троилита в мессбауэровских спектрах некоторых обыкновенных хондритов при ее аппроксимации с помощью полного статического Гамильтониана

Далее, после исследования выделенного троилита, мы провели изучение троилита в веществе некоторых обыкновенных хондритов, из которых выделение чистого троилита в необходимом количестве фактически невозможно. Были измерены мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Farmington L5, Царев L5-1 при T=295 К в 4096 каналов и использован спектр метеорита Челябинск LL5 (фрагмент No 1), измеренный при 295 К в работе [116], (см. рисунок 3.8) [218, 219]. Для увеличения соотношения сигнал/шум для наименее интенсивных компонент в измеренных спектрах обыкновенных хондритов спектры метеоритов Farmington L5 и Царев L5-1 были конвертированы в 2048 каналов, а спектр метеорита Челябинск LL5 – в 1024 канала путем последовательного сложения по двум И четырем соседним каналам, соответственно. Величина статистического набора составила: для метеорита Farmington L5 ~2.9×10<sup>6</sup> имп/канал, для метеорита Царев L5-1 ~2.2×10<sup>6</sup> имп/канал и для метеорита Челябинск LL5 ~6.8×10<sup>6</sup> имп/канал, а соотношение сигнал/шум – 220, 131 и 333, соответственно. Мессбауэровские спектры сначала были аппроксимированы по программе UNIVEM-MS методом наименьших квадратов с использованием приближения первого порядка для описания магнитных компонент (рисунок 3.8а, б, в). Параметры мессбауэровских спектров этих метеоритов, аппроксимированных данным методом, приведены в таблице 3.2. Необходимо отметить, что количество компонент в мессбауэровских спектрах различных метеоритов отличалось. В спектре метеорита Челябинск LL5 в отличие от спектров метеоритов Farmington L5 и Царев L5-1 отсутствовала компонента, связанная с соединением Fe<sup>3+</sup>, а относительная площадь компоненты, связанной со сплавом Fe-Ni-Co, была значительно меньше, чем для метеоритов группы L. Отсутствие компоненты, связанной с соединением Fe<sup>3+</sup>, в обыкновенном хондрите Челябинск LL5 обусловлено тем, что фрагменты этого метеорита были собраны и исследованы сразу же после падения, что исключило процессы земного выветривания. В спектрах метеоритов Царев L5-1 и Челябинск LL5 было выявлено по одной компоненте, связанной со сплавом Fe-Ni-Co, а в метеорите Farmington L5 таких компонент оказалось две. Наличие двух компонент связано с различием в концентрации Ni в различных зернах сплава Fe-Ni-Co (α- и γ-фазы). По четыре квадрупольных дублета в спектрах всех метеоритов были связаны с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и М2 в оливине и пироксене.



Рисунок 3.8 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Farmington L5 (а, г), Царев L5-1 (б, д) и Челябинск LL5 (в, е), аппроксимированные по программам UNIVEM-MS (а–в) и MossWinn (г–е). Мессбауэровский спектр метеорита Челябинск LL5 (в) адаптирован из работы [116]. Т=295 К. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами, ошибки в аппроксимации компоненты троилита для спектров а–в выделены пунктирными линиями.

Полученные значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления для этих компонент в различных спектрах были одинаковы или имели лишь небольшие отличия, в то время как относительные площади этих компонент в различных метеоритах отличались. Эти отличия могут указывать на некоторые структурные различия или небольшие изменения в содержании железа в силикатных фазах, которые могут быть связаны с процессами формирования пироксена В ЭТИХ метеоритах. Мессбауэровские параметры оливина И компоненты, связанной с троилитом, показали, что значения H<sub>eff</sub> для обыкновенных хондритов Царев L5-1 и Челябинск LL5 одинаковые, в то время как для метеорита Farmington L5 величина H<sub>eff</sub> оказалась меньше (см. таблицу 3.2). Однако хорошо видно на рисунке 3.8а, б, в, что на дифференциальных спектрах присутствуют отклонения от линейной формы (выделены пунктирными линиями), указывающие на то, что магнитный секстет, связанный с троилитом, описан некорректно. Поэтому мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов L5-1 Челябинск LL5 Farmington L5. Царев И были дополнительно аппроксимированы по программе MossWinn, позволяющей использовать полный статический Гамильтониан. Параметры сверхтонкой структуры (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление), полученные в результате аппроксимации методом приближения первого порядка для компонент, связанных с оливином и пироксеном, были зафиксированы для того, чтобы исключить их корреляцию с параметрами сверхтонкой структуры троилита. Также для каждого обыкновенного хондрита был зафиксирован параметр асимметрии η=0.3. Это значение оказалось самым оптимальным для описания компоненты троилита в образцах метеорита Jilin в работе [109] и для троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь (п. 3.1.2). Подобным образом значения полярного и азимутального углов сверхтонкого магнитного поля в собственной системе координат тензора ГЭП были зафиксированы: β=45.3°, α=53.7°. Эти значения оказались самыми оптимальными (в сочетании с  $\eta=0.3$ ) для описания троилита, извлеченного из железного метеорита Сихотэ-Алинь [217]. Результаты этой аппроксимации

95

представлены на рисунке 3.8г, д, е. Вид дифференциальных спектров оказался значительно лучше, чем в случае аппроксимации методом приближения первого порядка. Это указывает на то, что использование полного статического Гамильтониана необходимо для корректного описания компоненты троилита.

Таблица 3.2 – Мессбауэровские параметры обыкновенных хондритов Farmington L5, Царев L5-1 и Челябинск LL5, полученные при аппроксимации по программе UNIVEM-MS с использованием приближения первого порядка<sup>1)</sup>

Метеорит	$\Gamma^{2}$ , MM/c	δ, мм/с	$\Delta E_Q/2ε$ мм/с	H <sub>eff</sub> , кЭ	A, %	Компонента <sup>3)</sup>
Farmington	$0.302 \pm 0.014$	$0.169 \pm 0.007$	$0.103 \pm 0.007$	343.3±0.2	8.75	Fe(Ni, Co) (1)
L5	$0.343 \pm 0.014$	$-0.097 \pm 0.007$	$-0.073 \pm 0.007$	337.8±0.2	6.43	Fe(Ni, Co) (2)
	$0.359 \pm 0.014$	$0.741 \pm 0.007$	$-0.238 \pm 0.007$	307.7±0.2	14.98	FeS (3)
	$0.273 \pm 0.014$	$1.202 \pm 0.007$	$2.954 \pm 0.007$	_	24.45	Оливин M1 (4)
	$0.286 \pm 0.014$	$1.109 \pm 0.007$	$2.879 \pm 0.007$	_	19.42	Оливин М2 (5)
	$0.233 \pm 0.014$	$1.339 \pm 0.007$	$2.831 \pm 0.007$	_	2.71	Пироксен M1 (6)
	$0.333 \pm 0.014$	$1.164 \pm 0.007$	$2.081 \pm 0.007$	_	20.89	Пироксен M2 (7)
	0.3764)	$0.515 \pm 0.012$	$0.725 \pm 0.023$	_	2.38	$Fe^{3+}(8)$
Царев L5-1	$0.408 \pm 0.019$	$0.117 \pm 0.009$	$0.088 \pm 0.011$	348.5±0.3	6.28	Fe(Ni, Co) (1)
· •	$0.334 \pm 0.018$	$0.738 \pm 0.009$	$-0.185 \pm 0.009$	311.3±0.3	15.89	FeS (2)
	$0.233 \pm 0.018$	$1.195 \pm 0.009$	$2.973 \pm 0.009$	_	21.44	Оливин М1 (3)
	$0.246 \pm 0.018$	$1.125 \pm 0.009$	$2.912 \pm 0.009$	_	17.61	Оливин М2 (4)
	$0.268^{4)}$	$1.316 \pm 0.018$	2.435±0.015	_	5.84	Пироксен M1 (5)
	$0.275 \pm 0.018$	$1.157 \pm 0.009$	2.113±0.009	_	20.84	Пироксен M2 (6)
	$0.468 \pm 0.018$	$0.243 \pm 0.009$	$0.897 \pm 0.009$	_	12.10	$Fe^{3+}(7)$
Челябинск	0.233±0.032	0.272±0.016	$-0.162 \pm 0.016$	348.2±0.5	1.71	Fe(Ni, Co) (1)
$LL5^{5)}$	$0.278 \pm 0.032$	$0.768 \pm 0.016$	-0.191±0.016	311.9±0.5	12.72	FeS (2)
	0.241±0.032	$1.214 \pm 0.016$	$2.940 \pm 0.016$	_	32.68	Оливин М1 (3)
	$0.233 \pm 0.032$	$1.108 \pm 0.016$	2.903±0.016	_	24.85	Оливин М2 (4)
	$0.283 \pm 0.032$	$1.177 \pm 0.016$	$2.064 \pm 0.016$	_	19.20	Пироксен M2 (5)
	$0.450 \pm 0.032$	$1.229 \pm 0.016$	$2.525 \pm 0.018$	_	8.83	Пироксен М1 (6)

<sup>1</sup> В спектрах выявлены компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 оливина и пироксена, детальное обсуждение которых будет приведено в главе 4.

<sup>2</sup> Ширины первой и шестой линий для секстетов.

<sup>3</sup> Номера в скобках соответствуют указанным компонентам на рисунке 3.8а, б, в.

<sup>4</sup> Фиксированный параметр.

<sup>5</sup> Данные взяты из работы [116].

Мессбауэровские параметры компоненты троилита спектров фрагментов обыкновенных хондритов, полученные с использованием программы MossWinn, приведены в таблице 3.3. Различия в их значениях для троилита в различных метеоритах оказались менее выражены при данной аппроксимации, хотя для троилита в метеорите Farmington L5 величина H<sub>eff</sub> меньше (за пределами ошибки),

чем  $H_{eff}$  для троилита в метеоритах Царев L5-1 и Челябинск LL5. Однако величины  $H_{eff}$  для троилита в метеоритах Царев L5-1 и Челябинск LL5 оказались одинаковыми. В то же время, абсолютное значение  $V_{zz}$ , главной компоненты тензора ГЭП, для троилита в метеорите Farmington L5 оказалось большим, чем для троилита в метеоритах Царев L5-1 и Челябинск LL5, для которых эти значения оказались одинаковыми в пределах ошибки. Отличия в значениях  $H_{eff}$  и  $V_{zz}$  могут отражать небольшие вариации в структуре троилита, обусловленные отличиями в процессах его формирования в различных метеоритах.

Таблица 3.3 – Мессбауэровские параметры троилита в метеоритах Farmington L5, Царев L5-1 и Челябинск LL5, полученные при аппроксимации по программе MossWinn с использованием полного статического Гамильтониана

	Троилит в метеоритах				
Параметр	Farmington L5	Царев L5-1	Челябинск LL5		
A, %	14	15	13		
δ, мм/с	$0.768 \pm 0.007$	0.766±0.009	0.766±0.016		
Н <sub>еff</sub> , кЭ	308.6±0.2	310.4±0.3	309.8±0.5		
$V_{zz}, 10^{21} \times B/M^2$	$-4.85 \pm 0.03$	$-4.68 \pm 0.05$	$-4.66 \pm 0.04$		
η	0.31	0.31	0.31		
β, °	45.3 <sup>1</sup>	45.3 <sup>1</sup>	45.3 <sup>1</sup>		
α, °	53.7 <sup>1</sup>	53.71	53.71		
Г, мм/с	0.30±0.02	0.26±0.02	0.25±0.03		
ΔЕ <sub>Q</sub> , мм/с	$-0.82 \pm 0.01$	$-0.79\pm0.01$	$-0.79 \pm 0.02$		
<i>S</i> <sub>0.</sub> мм/с	2.01±0.01	$1.94{\pm}0.02$	1.93±0.02		
<i>S</i> <sub>1</sub> , мм/с	$-0.355 \pm 0.002$	$-0.342 \pm 0.003$	$-0.340\pm0.003$		
<i>S</i> <sub>2</sub> , мм/с	1.31±0.01	1.26±0.01	1.25±0.01		
 <sup>1</sup> Фиксированный параметр.					

Однако аппроксимация мессбауэровских спектров метеоритов Farmington L5, Царев L5-1 и Челябинск LL5 с использованием полного статического Гамильтониана для описания компоненты троилита при свободном варьировании всех параметров не дала положительных результатов в виду отсутствия сходимости процедуры минимизации из-за многокомпонентности спектров с большим числом минорных компонент, а также большого числа варьируемых параметров.

Далее были проведены измерения мессбауэровских спектров (описание методики измерений будет приведено в главе 4) четырех фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различной литологией (No 1, измерение проведено заново, No 1a, No 2, No 3) [220, 221]. В этих спектрах удалось выявить дополнительные минорные компоненты, связанные с хромитом и парамагнитной  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазой. Попытка аппроксимации этих спектров по программе MossWinn со свободным варьированием параметров и использованием ПСГ (фиксировались параметры  $\eta$ =0.3,  $\alpha$ =49°) для компоненты троилита показала, что только для двух спектров (No 1a и No 2) удалось достичь сходимости. На рисунке 3.9 показаны мессбауэровские спектры этих фрагментов, аппроксимированные по программе MossWinn.



Рисунок 3.9 – Мессбауэровские спектры фрагментов No 1a (a) и No 2 (б) метеорита Челябинск LL5, аппроксимированные по программе MossWinn с использованием ПСГ для компоненты троилита (на вставках приведены фрагменты спектров, аппроксимированных по программе UNIVEM-MS с использованием ППП). Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

По виду дифференциальных спектров видно, что качество аппроксимации спектров существенно улучшилось. В таблице 3.4 приведено сравнение мессбауэровских параметров всех компонент, полученных при аппроксимации мессбауэровского спектра фрагмента No 2 метеорита Челябинск LL5 по

программам UNIVEM-MS (без использования ПСГ для компоненты троилита) и MossWinn (с использованием ПСГ для компоненты троилита).

Таблица 3.4 – Сравнение параметров мессбауэровского спектра обыкновенного хондрита Челябинск LL5 (фрагмент No 2), полученных в результате различной аппроксимации компоненты троилита (ППП – приближение первого порядка, ПСГ – полный статический Гамильтониан<sup>1)</sup>)

Метод	Г, мм/с	δ, <b>MM</b> /c <sup>2)</sup>	$\Delta E_Q/2\epsilon$ , MM/ $c^2$	Heff, K32)	A, %	Компонента
ППП	0.261±0.034	$0.125 \pm 0.017$	$0.108 \pm 0.017$	$350.8 \pm 0.5$	4.15	as Es(Ni Co)
ПСГ	$0.230^{3}$	$-0.015\pm0.017$	$-0.048 \pm 0.019$	$348.3 \pm 0.5$	1.46	$\alpha_2$ -re(m, Co)
ППП	0.338±0.035	$0.118 \pm 0.017$	$0.014 \pm 0.017$	322.1±0.7	2.87	a Ea(Ni Ca)
ПСГ	$0.321 \pm 0.034$	0.009±0.017	$-0.017 \pm 0.017$	334.8±0.5	3.77	$\alpha$ -re(NI, CO)
ППП	0.233±0.034	$-0.018 \pm 0.017$	$0.529 \pm 0.017$	$294.2 \pm 0.5$	2.15	$r E_{\alpha}(\mathbf{N}; C_{\alpha})$
ПСГ	$0.527 \pm 0.063$	$-0.027 \pm 0.017$	$0.136 \pm 0.031$	308.8±0.5	3.50	$\gamma$ -Fe(INI, CO)
ППП	$0.307 \pm 0.034$	0.745±0.017	$-0.161\pm0.017$	312.6±0.5	19.96	Τ
ПСГ	$0.257 \pm 0.034$	$0.747 {\pm} 0.017$	$-0.812 \pm 0.017$	311.4±0.5	19.81	гроилит
ППП	0.233±0.034	$1.178 \pm 0.017$	$2.976 \pm 0.017$	_	24.94	Олирии М1
ПСГ	$0.230^{3}$	$1.178 \pm 0.017$	$2.973 \pm 0.017$	_	24.61	Оливин МП
ΠΠΠ	0.233±0.034	$1.086 \pm 0.017$	$2.917 \pm 0.017$	—	21.83	Опирин М2
ПСГ	$0.230^{3}$	$1.084 \pm 0.017$	$2.916 \pm 0.017$	_	21.91	
ΠΠΠ	$0.388 \pm 0.034$	$1.113 \pm 0.017$	$2.121 \pm 0.017$	—	19.87	Пироксен М2
ПСГ	$0.343 \pm 0.034$	$1.125\pm0.017$	$2.097 \pm 0.017$	—	17.17	
ΠΠΠ	$0.233 \pm 0.034$	$1.146 \pm 0.017$	$2.612 \pm 0.021$	—	1.63	Пироксен М1
ПСГ	$0.230^{3}$	$1.263 \pm 0.017$	2.340±0.019	—	2.39	
ППП	$0.233 \pm 0.034$	$0.115 \pm 0.017$	—	—	1.24	γ-Fe(Ni, Co)
ПСГ	$0.269 \pm 0.034$	$-0.149 \pm 0.017$	_	—	1.35	парамагнитная
ΠΠΠ	$0.481 \pm 0.048$	$0.780 \pm 0.017$	_	_	1.36	Vacura
ПСГ	$1.579 \pm 0.171$	0.956±0.041	_	—	4.02	лромит

<sup>1</sup> При аппроксимации с использованием ПСГ фиксировались параметры η=0.3, α=49° в соответствии с результатами исследования троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь (п. 3.1.2).

<sup>2</sup> Цветами выделены параметры минорных компонент, которые отличаются для двух аппроксимаций.

<sup>3</sup> Фиксированный параметр.

В результате аппроксимации компоненты троилита в мессбауэровских спектрах обыкновенных хондритов Farmington L5, Царев L5-1 и фрагментов метеорита Челябинск LL5, а также троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, с использованием полного статического Гамильтониана получены отличия в величинах  $V_{zz}$ ,  $H_{eff}$  и инвариантов S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> для некоторых метеоритов (таблица 3.5). Эти отличия могут быть обусловлены чувствительностью параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe к структурным отличиям в троилите в этих метеоритах. В свою очередь, эти структурные отличия могут быть связаны с возможным отличием в дефиците железа и с разной термической историей этих метеоритов.

Таблица 3.5 – Сравнение параметров мессбауэровских спектров троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, и в обыкновенных хондритах Farmington L5, Царев L5-1 и фрагментах метеорита Челябинск LL5, полученных в результате аппроксимации с помощью полного статического Гамильтониана

Троилит в метеоритах	H <sub>eff</sub> , кЭ	$\begin{array}{c} V_{zz}, \\ 10^{21} \times B/m^2 \end{array}$	S <sub>0</sub> , мм/с	S <sub>1</sub> , мм/с	S <sub>2</sub> , мм/с
Сихотэ-Алинь	310.0±0.6	$-5.02\pm0.04$	$2.08\pm0.02$	$-0.36\pm0.02$	$1.34\pm0.02$
Farmington L5	308.6±0.5	$-4.85\pm0.03$	2.01±0.01	$-0.355 \pm 0.002$	$1.31\pm0.01$
Царев L5-1	310.4±0.5	$-4.68\pm0.05$	$1.94 \pm 0.02$	$-0.342 \pm 0.003$	$1.26\pm0.01$
Челябинск LL5 (No 1)	309.8±0.5	$-4.66\pm0.04$	$1.93 \pm 0.02$	$-0.340\pm0.003$	1.25±0.01
Челябинск LL5 (No 1a)	311.5±0.5	$-5.13\pm0.04$	2.12±0.02	$-0.263 \pm 0.005$	1.33±0.01
Челябинск LL5 (No 2)	311.4±0.5	$-4.81 \pm 0.04$	$1.99 \pm 0.02$	$-0.296\pm0.005$	$1.26\pm0.01$

Из таблицы 3.4 видно, что для основных компонент спектров, относящихся к позициям M1 и M2 в оливине и M2 в пироксене, параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe и относительные площади этих компонент фактически не меняются в пределах ошибки для двух методов аппроксимации. В то же время ряд параметров минорных компонент спектров, относящихся к позициям M1 в пироксене, хромиту, фазам сплава Fe-Ni-Co, изменяется за пределами ошибки при использовании ПСГ для аппроксимации компоненты троилита (см. выделенные цветом значения параметров в таблице 3.4). Из этого следует, что для корректной аппроксимации мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов и получения достоверных параметров минорных компонент необходимо использовать ПСГ. Однако, как было упомянуто выше, такую аппроксимацию мессбауэровских спектров обыкновенных для нескольких спектров.

## 3.3 Аппроксимация мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов с помощью симуляции полного статического Гамильтониана для описания компоненты троилита

В удовлетворительной связи С невозможностью аппроксимации большинства измеренных мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов с использованием ПСГ был разработан упрощенный метод аппроксимации с симуляцией ПСГ [222, 223]. Этот метод (в дальнейшем будет обозначаться 3Дсимуляция или симуляция ПСГ) заключается в описании компоненты троилита суперпозицией трех компонент в форме симметричных дублетов с разными интенсивностями и расстояниями между пиками вместо одного секстета (проиллюстрируем это на примере спектров троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, и фрагмента No 1a метеорита Челябинск LL5 на рисунке 3.10). В этом случае первая и шестая линии секстета троилита будут описываться дублетом с максимальной интенсивностью и расстоянием между пиками (дублет 1). Поскольку первый пик секстета троилита редко перекрывается другими минорными компонентами в спектрах обыкновенных хондритов, интенсивность и ширину линии дублета 1 можно оценить в рамках обычной аппроксимации компонент спектров. Аналогично оценивается интенсивность и ширина линий дублета 2, который описывает вторую и пятую линии секстета троилита. Дублет 3 должен описывать третью и четвертую линии секстета троилита. Поскольку третья линия секстета перекрывается с линиями других компонент в спектрах обыкновенных хондритов, то ее положение сложно определить. В то же время, четвертая линия секстета троилита хорошо видна в спектрах обыкновенных хондритов, несмотря на небольшое перекрытие с линиями других компонент. С другой стороны, в спектре выделенного троилита третья и четвертая линии секстета хорошо видны, следовательно, при аппроксимации секстета выделенного троилита дублетами 1, 2 и 3 можно оценить начальные параметры для дублета 3, в дальнейшем можно будет использовать для которые аппроксимации

компоненты троилита в спектрах обыкновенных хондритов. Если использовать соотношение относительных площадей линий в секстете (3:2:1:1:2:3), то можно подогнать относительную площадь дублета 3, как равную 1/3 от площади дублета 1 и затем фиксировать это соотношение площадей. Ширины линий для этих трех дублетов можно задать на основании оценки ширины для дублета 1, полученной при свободном варьировании. Затем, фиксируя ширины линий для трех дублетов и расстояние между пиками дублета 3, а также контролируя соотношение площадей дублетов 3 и 1 равным 1/3, можно аппроксимировать мессбауэровский спектр обыкновенного хондрита, варьируя остальные параметры дублетов (расстояние между пиками дублетов 1 и 2, положение центра тяжести всех дублетов и интенсивности дублетов 1 и 2), а также варьируя параметры других компонент спектров. В результате можно получить удовлетворительную аппроксимацию, при которой пики секстета троилита будут корректно описаны (см. дифференциальный спектр на рисунке 3.10б). Наши оценки показывают, что расстояние между пиками дублета 3 находятся в пределах 1.5-1.7 мм/с. Эти значения использовались в качестве начальных параметров для дублета 3 при аппроксимации мессбауэровских спектров различных обыкновенных хондритов с использованием симуляции полного статического Гамильтониана при описании компоненты троилита. Величину сверхтонкого магнитного поля в этом случае можно грубо оценить как расстояние между пиками дублета 1 в кЭ, а величину изомерного сдвига можно грубо оценить как средневзвешенное значение центров тяжести трех дублетов. Однако в этом случае нельзя оценить величину квадрупольного сдвига для компоненты троилита. Несмотря на то, что величины H<sub>eff</sub> и δ в этом случае оцениваются лишь грубо, при такой аппроксимации мессбауэровских спектров различных обыкновенных хондритов можно проводить сравнение этих параметров для троилита в различных метеоритах. В результате такого подхода оценки мессбауэровских параметров для минорных компонент в спектрах обыкновенных хондритов будут получены более корректно.



Рисунок 3.10 – Упрощенный метод симуляции полного статического Гамильтониана при аппроксимации секстета троилита с помощью дублетов 1, 2 и 3 в мессбауэровских спектрах: а – троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь (также показаны минорные компоненты нестехиометрического троилита Fe<sub>1-x</sub>S и добреелита), б – фрагмента No 1a метеорита Челябинск LL5 (компоненты спектра будут обсуждены в главе 4). Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Для проверки этого метода было проведено сравнение аппроксимаций мессбауэровских спектров двух фрагментов No 1a и No 2 обыкновенного хондрита Челябинск LL5, выполненных по программам UNIVEM-MS (без использования ПСГ для компоненты троилита и с применением 3Д-симуляции для этой компоненты) и MossWinn (с использованием ПСГ для компоненты троилита) [222, 223]. На рисунке 3.11. показан мессбауэровский спектр фрагмента No 1a метеорита Челябинск LL5, аппроксимированный тремя вышеуказанными методами. Полученные в результате различных аппроксимаций параметры компонент мессбауэровского спектра этого фрагмента приведены в таблице 3.6.

103



Рисунок 3.11 – Мессбауэровский спектр фрагмента No 1a метеорита Челябинск LL5 с тремя методами аппроксимации компоненты троилита: а – приближение первого порядка (стрелками и пунктирными линиями на дифференциальном спектре показаны ошибки в результате некорректной аппроксимации компоненты троилита), б – 3Д-симуляция, в – использование полного статического Гамильтониана. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами [222].

Ha рисунке 3.11a при описании компоненты троилита методом приближения первого порядка видны отклонения от линейной формы дифференциального спектра, а значение  $\chi^2$  очень велико ( $\chi^2$ =4.476), в то время как использование полного статического Гамильтониана и применение 3Д-симуляции приводит к существенному улучшению качества обработки спектра ( $\chi^2=1.193$  для 3Д-симуляции и  $\chi^2$ =1.092 для ПСГ) и изменению вида дифференциальных спектров. Сравнение мессбауэровских параметров спектра фрагмента No 1a метеорита Челябинск LL5 в результате различных подходов к аппроксимации показывает, что значения параметров компонент, связанных с основными фазами оливином и пироксеном, не зависят от метода аппроксимации и остаются одинаковыми в пределах ошибки во всех трех случаях. Параметры компонент, связанных с фазами сплава Fe-Ni-Co, полученные методами ПСГ и 3Д-симуляции, оказались, в основном, одинаковыми в пределах ошибки, в то время как параметры тех же компонент, полученные методом ППП, отличались. Параметры парамагнитных синглетов, связанных с γ-Fe(Ni, Co) и хромитом, оказались слегка различными для всех трех методов аппроксимации, что может быть результатом различных ограничений (фиксированный параметр или свободное варьирование), использованных для аппроксимации этих компонент. Следует отметить, что значения Н<sub>eff</sub>, полученные для компоненты троилита тремя методами, оказались различными.

Таблица 3.6 – Сравнение мессбауэровских параметров обыкновенного хондрита Челябинск LL5 (фрагмента No 1a), полученные в результате различной аппроксимации компоненты, связанной с троилитом (ППП – приближение первого порядка, 3Д-симуляция – симуляция полного статического Гамильтониана, ПСГ – с учетом полного статического Гамильтониана).

Параметр	Аппроксим	Компонента <sup>1)</sup>		
	ППП	3Д-симуляция	ПСГ	
Г, мм/с	0.273±0.034	0.323±0.076	$0.243 \pm 0.040$	
δ, мм/с	$0.116 \pm 0.017$	$-0.020\pm0.017$	$-0.020\pm0.017$	
2ε, мм/с	$0.077 \pm 0.017$	$-0.017 \pm 0.028$	<u>-0.010±0.018</u>	$\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) (1)
H <sub>eff</sub> , кЭ	$352.3 \pm 0.5$	<mark>344.8±2.4</mark>	<mark>345.7±0.5</mark>	
A <sup>2)</sup> , %	4.09	1.93	1.84	
Г, мм/с	$0.233 \pm 0.034$	$0.362 \pm 0.053$	$0.330 \pm 0.979$	
δ, мм/с	$0.039 \pm 0.017$	$0.008 \pm 0.017$	$-0.009\pm0.017$	
2ε, мм/с	$0.034{\pm}0.017$	$-0.039 \pm 0.017$	$0.004 \pm 0.017$	$\alpha$ -Fe(Ni, Co) (2)
H <sub>eff</sub> , кЭ	$328.7 \pm 0.6$	332.9±1.7	333.3±0.5	
A <sup>2)</sup> , %	1.68	3.61	3.09	
Г, мм/с	$0.233 {\pm} 0.034$	$0.350{\pm}0.097$	$0.330 \pm 2.68$	
δ, мм/с	$0.083 {\pm} 0.017$	$-0.184{\pm}0.017$	$-0.095 \pm 0.017$	
2ε, мм/с	$0.376 \pm 0.017$	$0.292 \pm 0.065$	$0.046 \pm 0.038$	γ-Fe(Ni, Co) (3)
H <sub>eff</sub> , кЭ	$294.1 \pm 0.6$	<mark>307.9±2.1</mark>	<mark>306.1±0.5</mark>	
A <sup>2)</sup> , %	1.93	1.07	1.48	

параметр	Аппроксим	Компонента <sup>1)</sup>		
	ППП	3Д-симуляция	ПСГ	
Г, мм/с	0.321±0.034	0.267±0.034	0.261±0.034	
δ, мм/с	0.733±0.017	$0.737^{3}$	0.735±0.017	
2ε, мм/с	$-0.150\pm0.017$	_	$-0.864 \pm 0.017$	Троилит (4)
H <sub>eff</sub> , кЭ	313.2±0.5	315.7±0.5	311.5±0.5	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
$A^{2}, \%$	18.51	18.74	18.76	
Г, мм/с	0.233±0.034	0.233±0.034	0.233±0.034	
δ, мм/с	$1.184 \pm 0.017$	$1.184 \pm 0.017$	$1.182 \pm 0.017$	$O_{\text{TUDUU}} M1(5)$
$\Delta E_{Q}$ , MM/c	2.937±0.017	2.934±0.017	2.934±0.017	ОЛИВИН $M1(3)$
A <sup>2</sup> ), %	28.12	29.13	29.41	
Г, мм/с	0.233±0.034	0.233±0.034	0.233±0.034	
δ, мм/с	$1.086 \pm 0.017$	$1.085 \pm 0.017$	$1.085 \pm 0.017$	$O_{\text{TUDUU}} M2 (6)$
$\Delta E_Q$ , MM/c	2.885±0.017	$2.886 \pm 0.017$	$2.884 \pm 0.017$	ОЛИВИН $M2(0)$
A <sup>2)</sup> , %	24.88	25.00	24.70	
Г, мм/с	0.233±0.034	$0.233 \pm 0.034$	$0.233 \pm 0.034$	
δ, мм/с	$1.282 \pm 0.023$	$1.240 \pm 0.017$	$1.263 \pm 0.017$	$\Pi_{\text{HPORCEH}} M1(7)$
<b>∆Е</b> <sub>Q</sub> , мм/с	$2.282 \pm 0.035$	2.331±0.024	$2.282 \pm 0.035$	
A <sup>2)</sup> , %	1.24	1.39	1.35	
Г, мм/с	$0.306 \pm 0.034$	$0.275 \pm 0.034$	$0.283 \pm 0.034$	
δ, мм/с	$1.142 \pm 0.017$	$1.148 \pm 0.017$	$1.141 \pm 0.017$	$\Pi_{\mu\nu}$
<b>ΔЕ</b> <sub>Q</sub> , мм/с	$2.064 \pm 0.017$	$2.051 \pm 0.017$	$2.062 \pm 0.017$	Пироксен М2 (6)
A <sup>2)</sup> , %	17.28	15.86	16.01	
Г, мм/с	0.411±0.046	$0.376^{4)}$	$0.431 \pm 0.046$	v Fe(Ni Co)
δ, мм/с	$-0.088 \pm 0.042$	$-0.014 \pm 0.027$	$0.045 \pm 0.028$	$\gamma^{-1}\mathcal{O}(101, \mathbb{C}0)$
A <sup>2)</sup> , %	1.62	1.24	1.63	Парамагнитная (9)
Г, мм/с	0.3764)	$0.769 \pm 0.103$	$0.950 \pm 0.980$	
δ, мм/с	$0.806 \pm 0.018$	$0.814 \pm 0.029$	0.909±0.036	Хромит (10)
A <sup>2)</sup> , %	0.65	1.46	1.73	
χ <sup>2</sup>	4.476	1.193	1.092	

Таблица 3.6 – Продолжение.

<sup>1</sup> Номера в скобках соответствуют номерам компонент спектра, показанного на рисунке 3.11.

<sup>2</sup> Относительная инструментальная ошибка не превышала 10%, значения А приведены с точностью до 2 цифр после запятой, чтобы суммарная относительная площадь была 100%.

<sup>3</sup> Ошибка не определялась.

<sup>4</sup> Фиксированный параметр.

Мессбауэровский спектр фрагмента No 2 метеорита Челябинск LL5, аппроксимированный с использованием 3Д-симуляции, показан на рисунке 3.12. Мессбауэровские параметры компонент спектра этого фрагмента приведены в таблице 3.7. Необходимо отметить, что аппроксимация спектра фрагмента No 2 метеорита Челябинск LL5 методом 3Д-симуляции позволила выявить большее число компонент, чем в случае аппроксимаций методами ППП и ПСГ. Дополнительные выявленные компоненты были связаны с позициями M1 и M2 в клинопироксене и с герцинитом. Сравнение параметров сверхтонкой структуры компонент, полученных в результате аппроксимации ЗД-симуляцией и методами ППП и ПСГ, показали, что, как и в случае фрагмента No 1, значения для основных компонент, связанных с оливином и ортопироксеном, близки, а значения параметров компонент, связанных с разными фазами сплава Fe-Ni-Co и хромитом, отличаются.



Рисунок 3.12 – Мессбауэровский спектр фрагмента No 2 метеорита Челябинск LL5, аппроксимированный с использованием 3Д-симуляции полного статического Гамильтониана.

Таблица 3.7 – Мессбауэровские параметры фрагмента No 2 обыкновенного хондрита Челябинск LL5, полученные в результате аппроксимации компоненты троилита 3Д-симуляцией полного статического Гамильтониана

Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕ <sub>Q</sub> , мм/с	H <sub>eff</sub> , кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>
$0.240 \pm 0.087$	$-0.096 \pm 0.025$	$-0.220\pm0.050$	341.2±1.3	0.85	$\alpha_2$ -Fe(Ni,Co) (1)
$0.467 \pm 0.033$	$0.024 \pm 0.017$	$-0.003 \pm 0.021$	336.5±0.5	6.41	$\alpha$ -Fe(Ni,Co)(2)
$0.372 \pm 0.033$	$-0.029 \pm 0.017$	$0.155 \pm 0.029$	$304.6 \pm 1.0$	2.30	$\gamma$ -Fe(Ni,Co) (3)
$0.262 \pm 0.033$	$0.756 \pm 0.017$	Не определено	315.1±0.5	19.77	Троилит (4)
$0.238 \pm 0.033$	$1.147 \pm 0.017$	$3.03\hat{2}\pm0.017$	—	25.04	Оливин M1 (5)
$0.238 \pm 0.033$	$1.119\pm0.017$	$2.856 \pm 0.017$	—	21.28	Оливин М2 (6)
$0.238 \pm 0.033$	$1.003 \pm 0.017$	$2.563 \pm 0.030$	—	2.45	Ортопироксен М1 (7)
$0.238 \pm 0.033$	$1.125 \pm 0.017$	$2.089 \pm 0.017$	_	9.89	Ортопироксен М2 (8)
$0.238 \pm 0.033$	$1.199 \pm 0.017$	$2.516 \pm 0.017$	—	4.57	Клинопироксен (M1) (9)
$0.238 \pm 0.033$	$1.011 \pm 0.017$	$2.049 \pm 0.017$	_	2.41	Клинопироксен (М2) (10)
$0.238 \pm 0.033$	0.997±0.017	$1.480 \pm 0.017$	_	1.73	Герцинит (11)
$0.776 \pm 0.017$	0.777±0.017	_	_	2.69	Хромит (12)
$0.233 \pm 0.017$	$-0.191\pm0.043$	—	—	0.60	γ-Fe(Ni, Čo)
					парамагнитная (13)

<sup>1</sup> Относительная инструментальная ошибка не превышала 10%, значения А приведены с точностью до 2 цифр после запятой, чтобы суммарная относительная площадь была 100%.

<sup>2</sup> Номера в скобках соответствуют номерам компонент спектра на рисунке 3.12.

## 3.4 Влияние симуляции полного статического Гамильтониана при описании компоненты троилита на параметры мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов

Новый подход при описании компоненты троилита суперпозицией трех дублетов был применен при аппроксимации ранее измеренных спектров обыкновенных хондритов Оханск H4, Richardton H5, Венгерово H5, Звонков H6, Саратов L4, Farmington L5, Mbale L5/6, Mount Tazerzait L5, Царев L5-1 и Кунашак L6 [225–228]. На рисунке 3.13 показаны мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Оханск H4 и Mbale L5/6, аппроксимированные методом приближения первого порядка и с помощью 3Д-симуляции полного статического Гамильтониана.


Рисунок 3.13 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Оханск H4 (а, в) и Mbale L5/6 (б, г), аппроксимированные методом приближения первого порядка (а, б) (спектры из работы [211] представлены с дифференциальными спектрами) и с использованием симуляции полного статического Гамильтониана (в, г) (см. [226]). Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Мессбауэровские параметры этих и других вышеуказанных обыкновенных хондритов, полученные в результате двух аппроксимаций, приведены в таблицах 3.8 и 3.9. Из этих таблиц видно, что при аппроксимации с помощью 3Дсимуляции значения  $\chi^2$  существенно уменьшались по сравнению со значениями  $\chi^2$ , полученными при аппроксимации методом ППП. Более того, при аппроксимации методом 3Д-симуляции мессбауэровского спектра метеорита Оханск Н4 были выявлены дополнительные компоненты, связанные с  $\alpha_2$ -Fe(Ni,Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni,Co) фазами, которые ранее не удалось выявить при

109

аппроксимации методом ППП. Значения  $\Delta E_Q$  для компонент, связанных с позициями M2 в оливине, позициями M1 в пироксене, соединением Fe<sup>3+</sup>, а также значения  $\delta$  для компонент, относящихся к позициям M1 в пироксене и соединению Fe<sup>3+</sup>, и H<sub>eff</sub> для компонент троилита в этом метеорите отличались для двух аппроксимаций. В спектре метеорита Mbale L5/6 дополнительная компонента, выявленная в результате 3Д-симуляции, была ассоциирована с  $\gamma$ -Fe(Ni,Co) фазой. Значения  $\Delta E_Q$  для всех компонент, кроме компонент, связанных с позициями M2 в пироксене, и  $\delta$  для компонент, связанных с  $\alpha_2$ -Fe(Ni,Co) фазой, позициями M2 в оливине и M1 в пироксене отличались для двух методов аппроксимаций. Также отличия в параметрах и числе компонент были выявлены и для мессбауэровских спектров других обыкновенных хондритов (см. таблицы 3.8 и 3.9).

Таблица 3.8 – Мессбауэровские параметры железосодержащих фаз в обыкновенных хондритах из группы Н, полученные в результате аппроксимации методом приближения первого порядка в [211] и ЗД-симуляции полного статического Гамильтониана в [226]

Метод аппроксимации	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	Heff, кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>
Ox	канск H4, χ <sup>2</sup> -	=4.933 (ППП)	, χ <sup>2</sup> =2.365 (3Д-сі	имуляция	), σ=0.04	14
ППП	-	—	—	_	_	—
3Д-симуляция	0.315±0.028	0.141±0.019	$-0.448 \pm 0.041$	343.8±1.5	0.97	$\alpha_2$ -Fe(Ni,Co) (1)
ППП	$0.442 \pm 0.029$	0.020±0.014	$-0.059 \pm 0.014$	334.6±0.5	10.72	$\alpha$ -Fe(Ni,Co) (1)
3Д-симуляция	$0.315 \pm 0.028$	$0.015 \pm 0.014$	$-0.070\pm0.014$	334.9±0.5	7.09	$\alpha$ -Fe(Ni,Co) (2)
ППП	-	—	—	_	_	—
3Д-симуляция	$0.315 \pm 0.028$	-0.190±0.014	0.136±0.020	313.8±0.6	2.14	$\gamma$ -Fe(Ni,Co) (3)
ППП	$0.349 \pm 0.029$	0.763±0.014	$-0.180\pm0.014$	311.4±0.5	17.39	Троилит (2)
3Д-симуляция	$0.331 \pm 0.028$	$0.752 \pm 0.014$	Не определено	312.6±0.5	18.14	Троилит (4)
ППП	$0.275 \pm 0.029$	$1.178 \pm 0.014$	3.000±0.014	_	24.83	Оливин М1 (3)
3Д-симуляция	$0.293 \pm 0.028$	$1.186 \pm 0.01$	2.985±0.014	_	23.14	Оливин М1 (5)
ППП	$0.270^{3}$	$1.144 \pm 0.014$	2.834±0.014	_	15.84	Оливин М2 (4)
3Д-симуляция	$0.293 {\pm} 0.028$	$1.134 \pm 0.014$	2.869±0.014	_	20.20	Оливин М2 (6)
ΠΠΠ	$0.306 \pm 0.029$	$1.218 \pm 0.014$	$2.502 \pm 0.014$	_	3.53	Пироксен M1 (5)
3Д-симуляция	$0.293 {\pm} 0.028$	1.259±0.018	2.293±0.014	_	1.69	Пироксен М1 (7)
ППП	$0.292 \pm 0.029$	1.167±0.014	2.077±0.014	_	25.34	Пироксен М2 (6)
3Д-симуляция	$0.293 {\pm} 0.028$	$1.164 \pm 0.014$	$2.082 \pm 0.014$	_	24.91	Пироксен M2 (8)
ППП	$0.600^{3)}$	0.205±0.014	1.250±0.014	_	2.35	$Fe^{3+}(7)$
3Д-симуляция	0.326 <sup>4)</sup>	$0.486 \pm 0.022$	$0.714 \pm 0.043$	_	1.71	$Fe^{3+}(9)$

Метод аппроксимации	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	Heff, кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>	
Richardton H5, χ <sup>2</sup> =5.803 (ППП), χ <sup>2</sup> =3.180 (3Д-симуляция), σ=0.044							
ППП	_	_	_	_	_	_	
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.029 \pm 0.014$	-0.122±0.019	342.8±0.6	2.87	$\alpha_2$ -Fe(Ni,Co)	
ΠΠΠ	$0.429 \pm 0.029$	0.035±0.014	-0.051±0.014	336.6±0.5	11.03	α-Fe(Ni,Co)	
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.019 \pm 0.014$	$-0.010\pm0.014$	336.1±1.1	3.97	α-Fe(Ni,Co)	
ППП	_	_	_	_	_	_	
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.033 \pm 0.014$	$-0.095 \pm 0.017$	327.7±0.7	2.48	α-Fe(Ni,Co)	
ППП	$0.323 \pm 0.029$	$0.770 \pm 0.014$	$-0.188 \pm 0.014$	313.5±0.5	14.71	Троилит	
3Д-симуляция	$0.311 \pm 0.028$	$0.758 \pm 0.014$	Не определено	314.6±0.5	15.89	Троилит	
ППП	$0.270^{3}$	$1.182 \pm 0.014$	3.021±0.014	_	22.74	Оливин М1	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.184 \pm 0.014$	3.002±0.014	_	24.65	Оливин М1	
ΠΠΠ	0.270 <sup>3)</sup>	$1.149 \pm 0.014$	2.869±0.014	_	14.65	Оливин М2	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.143 \pm 0.014$	$2.886 \pm 0.014$	_	15.24	Оливин М2	
ППП	$0.280 \pm 0.029$	$1.240 \pm 0.014$	2.483±0.014	_	3.54	Пироксен М1	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.260 \pm 0.014$	$2.324 \pm 0.014$	_	2.94	Пироксен М1	
ППП	$0.293 \pm 0.029$	$1.178 \pm 0.014$	2.086±0.014	-	29.05	Пироксен М2	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.176 \pm 0.014$	$2.084 \pm 0.014$	_	28.05	Пироксен М2	
ППП	$0.559 \pm 0.029$	$0.296 \pm 0.014$	$0.872 \pm 0.014$	_	4.28	Fe <sup>3+</sup>	
3Д-симуляция	$0.440^{4)}$	$0.347 \pm 0.028$	0.733±0.017	_	3.91	Fe <sup>3+</sup>	
Вен	герово Н5, х	<sup>2</sup> =3.704 (ППП	I), χ <sup>2</sup> =1.734 (3Д-	симуляци	ія), <b>σ=0</b>	.044	
ППП	—	—	—	-	—	as Fe(Ni Co)	
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.031 \pm 0.014$	$-0.097 \pm 0.014$	342.3±0.8	4.52	$\alpha_2$ -re(ini,C0)	
ППП	$0.406 \pm 0.029$	$0.023 \pm 0.014$	$-0.043 \pm 0.014$	336.5±0.5	14.77	α-Fe(Ni,Co)	
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.021 \pm 0.014$	$-0.038 \pm 0.014$	334.4±0.5	7.24	α-Fe(Ni,Co)	
ППП	—	—	—	-	—	-	
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$-0.134 \pm 0.014$	0.226±0.023	319.9±0.8	2.09	γ-Fe(Ni,Co)	
ППП	$0.332 \pm 0.029$	$0.776 \pm 0.014$	-0.179±0.014	312.6±0.5	15.11	Троилит	
3Д-симуляция	$0.320 \pm 0.028$	$0.763 \pm 0.014$	Не определено	313.8±0.5	15.82	Троилит	
ППП	$0.270^{3}$	$1.208 \pm 0.014$	2.983±0.014	-	23.41	Оливин М1	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$1.200 \pm 0.014$	2.992±0.014	_	23.84	Оливин М1	
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.130 \pm 0.014$	2.899±0.014	-	16.91	Оливин М2	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$1.140 \pm 0.014$	2.880±0.014	_	17.79	Оливин М2	
ППП	0.283±0.029	$1.197 \pm 0.014$	$2.544 \pm 0.014$	-	2.67	Пироксен М1	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$1.287 \pm 0.014$	2.305±0.014	_	2.55	Пироксен М1	
ППП	0.295±0.029	$1.170 \pm 0.014$	$2.083 \pm 0.014$	-	22.16	Пироксен М2	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$1.168 \pm 0.014$	2.082±0.014	-	21.03	Пироксен М2	
ППП	$0.455 \pm 0.029$	$0.436 \pm 0.014$	$0.708 \pm 0.014$	_	4.98	Fe <sup>3+</sup>	
3Д-симуляция	$0.444^{4)}$	$0.402 \pm 0.014$	$0.764 \pm 0.024$	-	5.11	Fe <sup>3+</sup>	

Таблица 3.8 – Продолжение.

Метод аппроксимации	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	Heff, кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>
Зво	онков H6, χ <sup>2</sup>	=7.431 (ППП)	, χ <sup>2</sup> =1.930 (3Д-с	имуляция	ι), <b>σ=0.0</b>	44
ППП	_	_	—	_	_	—
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.036 \pm 0.014$	$-0.066 \pm 0.014$	342.4±0.5	7.11	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)
ΠΠΠ	$0.405 \pm 0.029$	$0.032 \pm 0.014$	$-0.033 \pm 0.014$	337.0±0.5	17.60	α-Fe(Ni,Co)
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.031 \pm 0.014$	$-0.022 \pm 0.014$	333.1±0.5	8.02	α-Fe(Ni,Co)
ΠΠΠ	_	_	_	_	_	_
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	-0.099±0.014	0.251±0.022	320.4±0.8	1.68	γ-Fe(Ni,Co)
ППП	$0.305 \pm 0.029$	$0.778 \pm 0.014$	$-0.181\pm0.014$	314.0±0.5	15.80	Троилит
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$0.765 \pm 0.014$	Не определено	315.1±0.5	16.40	Троилит
ППП	0.271±0.029	$1.214 \pm 0.014$	2.988±0.014	_	22.61	Оливин М1
3Д-симуляция	$0.272 \pm 0.028$	$1.191 \pm 0.014$	3.033±0.014	_	22.82	Оливин М1
ППП	$0.272 \pm 0.029$	$1.129 \pm 0.014$	2.931±0.014	_	17.19	Оливин М2
3Д-симуляция	$0.272 \pm 0.028$	$1.158 \pm 0.014$	$2.866 \pm 0.014$	_	17.94	Оливин М2
ППП	$0.387 \pm 0.029$	$1.166 \pm 0.014$	2.478±0.014	_	4.82	Пироксен М1
3Д-симуляция	$0.272 \pm 0.028$	$1.237 \pm 0.014$	2.389±0.014	_	3.34	Пироксен М1
ΠΠΠ	$0.288 \pm 0.029$	1.176±0.014	2.085±0.014	_	18.86	Пироксен М2
3Д-симуляция	$0.272 \pm 0.028$	$1.178 \pm 0.014$	$2.080 \pm 0.014$	_	19.17	Пироксен М2
ППП	$0.528 \pm 0.029$	0.491±0.014	$0.704 \pm 0.014$	_	3.12	Fe <sup>3+</sup>
3Д-симуляция	$0.575^{4)}$	$0.396 \pm 0.024$	$0.788 \pm 0.044$	_	3.53	Fe <sup>3+</sup>
						•

Таблица 3.8 – Продолжение.

<sup>1</sup> Относительная инструментальная ошибка не превышала 10%, значения А приведены с точностью до 2 цифр после запятой, чтобы суммарная относительная площадь была 100%. <sup>2</sup> Номера в скобках соответствуют номерам компонент спектров на рисунке 3.13а, в. <sup>3</sup> Фиксированный параметр.

<sup>4</sup> Параметр на границе варьирования.

Таблица 3.9 – Мессбауэровские параметры железосодержащих фаз в обыкновенных хондритах из группы L, полученные в результате аппроксимаций методом приближения первого порядка [211] и 3Д-симуляции [226]

Метод аппроксимации	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	H <sub>eff</sub> , кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>	
Саратов L4, $\chi^2$ =3.576 (ППП), $\chi^2$ =2.279 (3Д-симуляция), $\sigma$ =0.044							
ППП	—	_	_	—	-	_	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$0.045 \pm 0.016$	$-0.264 \pm 0.040$	343.9±1.7	0.99	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)	
ППП	$0.491 \pm 0.029$	0.031±0.014	$-0.057 \pm 0.014$	335.6±0.5	7.71	α-Fe(Ni,Co)	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$0.021 \pm 0.014$	$-0.112\pm0.014$	335.8±0.6	3.17	α-Fe(Ni,Co)	
ΠΠΠ	—	_	—	_	-	_	
3Д-симуляция	$0.282 \pm 0.028$	$0.074 \pm 0.014$	$-0.183 \pm 0.014$	317.8±0.5	2.42	γ-Fe(Ni,Co)	
ΠΠΠ	$0.337 \pm 0.029$	$0.779 \pm 0.014$	$-0.182 \pm 0.014$	313.5±0.5	12.29	Троилит	
3Д-симуляция	$0.344 \pm 0.028$	$0.762 \pm 0.014$	Не определено	314.6±0.5	14.05	Троилит	
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.193 \pm 0.014$	$3.022 \pm 0.014$	_	29.67	Оливин М1	
3Д-симуляция	$0.288 {\pm} 0.028$	$1.204 \pm 0.014$	2.991±0.014	_	29.32	Оливин М1	
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.158 \pm 0.014$	$2.840 \pm 0.014$	_	21.97	Оливин М2	
3Д-симуляция	$0.288 \pm 0.028$	$1.143 \pm 0.014$	2.879±0.014	—	23.16	Оливин М2	
ΠΠΠ	$0.326 \pm 0.029$	$1.207 \pm 0.014$	2.491±0.014	_	3.80	Пироксен М1	
3Д-симуляция	$0.288 {\pm} 0.028$	$1.300 \pm 0.014$	$2.344 \pm 0.014$	_	1.93	Пироксен М1	
ΠΠΠ	$0.274 \pm 0.029$	$1.173 \pm 0.014$	$2.080 \pm 0.014$	_	17.96	Пироксен М2	
3Д-симуляция	$0.288 \pm 0.028$	$1.174 \pm 0.014$	$2.084 \pm 0.014$	—	18.54	Пироксен М2	
ΠΠΠ	$0.473 \pm 0.029$	$0.454 \pm 0.014$	$0.642 \pm 0.014$	_	6.60	Fe <sup>3+</sup>	
3Д-симуляция	$0.447^{3}$	$0.433 \pm 0.014$	$0.701 \pm 0.014$	—	6.42	Fe <sup>3+</sup>	
Mount	t Tazerzait L	5, χ²=5.574 (Π	ΠΠ), $\chi^2$ =3.100 (3	3Д-симуля	ация), σ	=0.044	
ΠΠΠ	$0.300^{3)}$	$0.146 \pm 0.014$	$0.146 \pm 0.014$	347.4±0.5	3.94	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)	
3Д-симуляция	$0.294 \pm 0.028$	0.110±0.014	$-0.349 \pm 0.028$	348.7±1.0	0.95	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)	
ΠΠΠ	$0.290^{3}$	$0.103 \pm 0.014$	$-0.541\pm0.014$	342.0±0.5	1.79	α-Fe(Ni,Co)	
3Д-симуляция	$0.294 \pm 0.028$	$0.038 \pm 0.014$	$-0.079 \pm 0.014$	340.4±0.5	3.07	α-Fe(Ni,Co)	
ΠΠΠ	—	_	_	—	_	v-Fe(Ni Co)	
3Д-симуляция	$0.294 \pm 0.028$	$-0.151\pm0.014$	0.267±0.014	324.0±0.5	1.77	y-1 C(141,CO)	
ΠΠΠ	$0.345 \pm 0.029$	$0.762 \pm 0.014$	$-0.219\pm0.014$	311.3±0.5	13.08	Троилит	
3Д-симуляция	$0.301 \pm 0.028$	0.767±0.014	Не определено	314.3±0.5	13.35	Троилит	
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.189 \pm 0.014$	$3.016 \pm 0.014$	—	27.81	Оливин М1	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.206 \pm 0.014$	$2.966 \pm 0.014$	—	30.05	Оливин М1	
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	1.159±0.014	$2.830 \pm 0.014$	—	22.04	Оливин М2	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.125 \pm 0.014$	$2.890 \pm 0.014$	—	22.47	Оливин М2	
ΠΠΠ	$0.370 \pm 0.029$	$1.260 \pm 0.014$	2.479±0.014	—	7.30	Пироксен М1	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.319 \pm 0.014$	$2.360 \pm 0.014$	—	3.48	Пироксен М1	
ППП	$0.280 \pm 0.029$	$1.181 \pm 0.014$	$2.065 \pm 0.014$	-	19.35	Пироксен М2	
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$1.177 \pm 0.014$	2.077±0.014	-	19.91	Пироксен М2	
ППП	$0.472 \pm 0.029$	$0.188 \pm 0.014$	$0.088 \pm 0.014$	-	4.70	Fe <sup>3+</sup>	
3Д-симуляция	$0.523 {\pm} 0.028$	0.316±0.014	0.877±0.015	_	4.94	Fe <sup>3+</sup>	

Метод аппроксимации	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	Heff, кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>
Царев L5-1, х <sup>2</sup> =5.789 (ППП), х <sup>2</sup> =2.842 (3Д-симуляция), <b>σ</b> =0.044						
ППП	$0.347 \pm 0.029$	0.129±0.014	$-0.032 \pm 0.014$	351.3±0.5	3.54	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)
3Д-симуляция	$0.304 \pm 0.028$	$0.153 \pm 0.020$	0.221±0.035	342.2±0.9	1.41	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)
ППП	_	—	—	_	_	—
3Д-симуляция	$0.304 \pm 0.028$	$0.033 \pm 0.014$	$-0.225 \pm 0.019$	339.0±0.5	2.70	α-Fe(Ni,Co)
ППП	0.351±0.029	$0.028 \pm 0.014$	$-0.077 \pm 0.014$	333.0 <sup>3)</sup>	2.49	α-Fe(Ni,Co)
3Д-симуляция	$0.304 \pm 0.028$	$-0.013 \pm 0.021$	$0.118 \pm 0.051$	336.8±1.2	1.13	α-Fe(Ni,Co)
ППП	$0.338 \pm 0.029$	$0.763 \pm 0.014$	$-0.202 \pm 0.014$	310.0±0.5	16.99	Троилит
3Д-симуляция	$0.308 \pm 0.028$	$0.759 \pm 0.014$	Не определено	312.0±0.5	16.48	Троилит
ΠΠΠ	0.270 <sup>3)</sup>	$1.180 \pm 0.014$	3.007±0.014	_	23.89	Оливин М1
3Д-симуляция	$0.293 \pm 0.028$	$1.186 \pm 0.014$	2.978±0.014	—	26.25	Оливин М1
ППП	0.270 <sup>3)</sup>	$1.150 \pm 0.014$	$2.819 \pm 0.014$	_	19.00	Оливин М2
3Д-симуляция	$0.293 \pm 0.028$	$1.139 \pm 0.014$	2.845±0.014	—	20.31	Оливин М2
ППП	$0.443 \pm 0.029$	$1.241 \pm 0.014$	$2.308 \pm 0.014$	_	6.25	Пироксен М1
3Д-симуляция	$0.293 \pm 0.028$	$1.192 \pm 0.014$	$2.494 \pm 0.022$	_	1.70	Пироксен М1
ППП	$0.274 \pm 0.029$	1.174±0.014	2.048±0.014	_	16.73	Пироксен М2
3Д-симуляция	$0.293 \pm 0.028$	$1.175 \pm 0.014$	$2.057 \pm 0.014$	_	19.39	Пироксен М2
ППП	$0.472 \pm 0.029$	0.376±0.014	0.754±0.014	_	11.11	Fe <sup>3+</sup>
3Д-симуляция	0.355 <sup>4)</sup>	$0.398 \pm 0.014$	$0.561 \pm 0.014$	_	6.58	Fe <sup>3+</sup>
ППП	_	_	_	_	_	Fe <sup>3+</sup>
3Д-симуляция	0.3564)	$0.482 \pm 0.014$	$0.833 \pm 0.014$	_	4.07	Fe <sup>3+</sup>
Far	mington L5, g	χ <sup>2</sup> =6.764 (ПП	П), χ²=3.543 (3Д	-симуляц	ия), σ=0	.044
ППП	$0.286 \pm 0.029$	$0.180 \pm 0.014$	0.115±0.014	343.1±0.5	6.51	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)
3Д-симуляция	$0.314 \pm 0.028$	$0.051 \pm 0.014$	$-0.113\pm0.014$	346.1±0.5	5.41	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)
ППП	$0.385 \pm 0.029$	$-0.059 \pm 0.014$	$-0.083 \pm 0.014$	337.6±0.5	8.71	α-Fe(Ni,Co)
3Д-симуляция	$0.314 \pm 0.028$	$0.033 \pm 0.014$	$-0.028 \pm 0.014$	334.4±0.5	6.97	α-Fe(Ni,Co)
ППП	_	—	—	_	_	—
3Д-симуляция	$0.314 \pm 0.028$	$-0.127 \pm 0.014$	$-0.292 \pm 0.014$	323.2±0.5	3.15	γ-Fe(Ni,Co)
ППП	$0.348 \pm 0.029$	$0.748 \pm 0.014$	$-0.217 \pm 0.014$	308.7±0.5	14.84	Троилит
3Д-симуляция	$0.311 \pm 0.028$	$0.768 \pm 0.014$	Не определено	312.6±0.5	14.84	Троилит
ППП	0.270 <sup>3)</sup>	$1.207 \pm 0.014$	$2.982 \pm 0.014$	_	22.64	Оливин М1
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	1.195±0.014	2.978±0.014	—	27.16	Оливин М1
ППП	$0.303 \pm 0.029$	$1.119\pm0.014$	$2.876 \pm 0.014$	_	20.80	Оливин М2
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$1.132 \pm 0.014$	2.861±0.014	_	18.53	Оливин М2
ППП	0.270 <sup>3)</sup>	$1.256 \pm 0.014$	$2.672 \pm 0.014$	_	3.63	Пироксен М1
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$1.208 \pm 0.014$	$2.520 \pm 0.014$	_	2.78	Пироксен М1
ППП	0.337±0.029	$1.165 \pm 0.014$	2.078±0.014	_	20.66	Пироксен М2
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	1.163±0.014	$2.069 \pm 0.014$	_	18.63	Пироксен М2
ППП	0.3424)	0.499±0.014	0.730 <sup>a</sup>	_	2.22	Fe <sup>3+</sup>
3Д-симуляция	0.3254)	$0.523 \pm 0.014$	$0.679 \pm 0.014$	_	2.53	Fe <sup>3+</sup>

Таблица 3.9 – Продолжение.

	1							
Метод аппроксимации	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	H <sub>eff</sub> , кЭ	A <sup>1)</sup> , %	Компонента <sup>2)</sup>		
Μ	Mbale L5/6 χ <sup>2</sup> =12.698 (ППП), χ <sup>2</sup> =4.700 (3Д-симуляция), σ=0.044							
ППП	0.270 <sup>3)</sup>	0.143±0.014	-0.036±0.014	352.4±0.5	3.04	$\alpha_2$ -Fe(Ni,Co) (1)		
3Д-симуляция	$0.290 \pm 0.028$	$0.041 \pm 0.014$	$-0.279\pm0.025$	343.6±0.8	1.16	$\alpha_2$ -Fe(Ni,Co) (1)		
ΠΠΠ	$0.330 \pm 0.029$	0.024±0.014	$-0.003\pm0.014$	331.4±0.5	3.38	$\alpha$ -Fe(Ni,Co) (2)		
3Д-симуляция	$0.290 \pm 0.028$	$0.039 \pm 0.014$	$-0.038 \pm 0.014$	339.3±0.5	3.02	$\alpha$ -Fe(Ni,Co) (2)		
ΠΠΠ	_	_	—	_	_	_		
3Д-симуляция	$0.290 {\pm} 0.028$	$-0.144 \pm 0.014$	$0.288 \pm 0.014$	325.8±0.5	2.20	$\gamma$ -Fe(Ni,Co) (3)		
ΠΠΠ	$0.326 \pm 0.029$	$0.762 \pm 0.014$	$-0.198 \pm 0.014$	310.9±0.5	14.75	Троилит (3)		
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$0.759 \pm 0.014$	Не определено	313.2±0.5	14.91	Троилит (4)		
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.185 \pm 0.014$	3.014±0.014	-	27.97	Оливин M1 (4)		
3Д-симуляция	$0.284 \pm 0.028$	1.199±0.014	2.963±0.014	—	31.29	Оливин M1 (5)		
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.149 \pm 0.014$	2.832±0.014	-	23.89	Оливин М2 (5)		
3Д-симуляция	$0.284 \pm 0.028$	$1.119 \pm 0.014$	2.869±0.014	—	21.83	Оливин М2 (6)		
ΠΠΠ	$0.270 \pm 0.029$	1.191±0.014	2.544±0.014	_	3.00	Пироксен М1 (6)		
3Д-симуляция	$0.284 \pm 0.028$	1.257±0.014	2.504±0.014	—	2.44	Пироксен М1 (7)		
ΠΠΠ	$0.305 \pm 0.029$	$1.163 \pm 0.014$	$2.080 \pm 0.014$	-	19.56	Пироксен M2 (7)		
3Д-симуляция	$0.284 \pm 0.028$	1.166±0.014	2.075±0.014	—	18.36	Пироксен M2 (8)		
ΠΠΠ	$0.435 \pm 0.029$	$0.457 \pm 0.014$	$0.614 \pm 0.014$	-	4.41	$Fe^{3+}(8)$		
3Д-симуляция	0.4314)	$0.463 \pm 0.014$	0.643±0.014	—	4.80	$Fe^{3+}(9)$		
Ку	нашак L6, <mark></mark>	<sup>2</sup> =2.915 (ППП	l), χ <sup>2</sup> =1.917 (3Д-	симуляци	я), σ=0.	044		
ΠΠΠ	$0.273 \pm 0.029$	$0.185 \pm 0.014$	$0.102 \pm 0.014$	346.2±0.5	4.87	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)		
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.055 \pm 0.014$	-0.111±0.014	348.9±0.6	3.17	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)		
ΠΠΠ	$0.317 \pm 0.029$	$-0.066 \pm 0.014$	$-0.090\pm0.014$	341.0±0.5	4.21	α-Fe(Ni,Co)		
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$0.042 \pm 0.014$	$-0.027 \pm 0.014$	337.3±0.5	4.42	α-Fe(Ni,Co)		
ΠΠΠ	—	—	—	—	—	—		
3Д-симуляция	$0.300 \pm 0.028$	$-0.123\pm0.014$	0.303±0.021	325.4±0.7	1.86	γ-Fe(Ni,Co)		
ΠΠΠ	$0.332 \pm 0.029$	$0.759 \pm 0.014$	$-0.223\pm0.014$	311.6±0.5	10.56	Троилит		
3Д-симуляция	$0.286 \pm 0.028$	$0.770 \pm 0.014$	Не определено	315.4±0.5	10.39	Троилит		
ΠΠΠ	$0.271 \pm 0.029$	$1.195 \pm 0.014$	3.023±0.014	-	32.66	Оливин М1		
3Д-симуляция	$0.275 \pm 0.028$	$1.220 \pm 0.014$	2.967±0.014	_	33.24	Оливин М1		
ΠΠΠ	$0.270^{3}$	$1.162 \pm 0.014$	2.836±0.014	-	27.18	Оливин М2		
3Д-симуляция	$0.275 \pm 0.028$	$1.129 \pm 0.014$	2.897±0.014	_	27.21	Оливин М2		
ΠΠΠ	$0.299 \pm 0.029$	$1.221 \pm 0.014$	2.485±0.014	-	3.27	Пироксен М1		
3Д-симуляция	$0.275 \pm 0.028$	$1.241 \pm 0.014$	2.405±0.014	-	2.94	Пироксен М1		
ППП	0.291±0.029	$1.182 \pm 0.014$	$2.070 \pm 0.014$	-	15.89	Пироксен М2		
3Д-симуляция	$0.275 \pm 0.028$	$1.181 \pm 0.014$	2.065±0.014	-	15.06	Пироксен М2		
ППП	$0.293 \pm 0.029$	$0.471 \pm 0.014$	$0.644 \pm 0.014$	-	1.37	Fe <sup>3+</sup>		
3Д-симуляция	$0.360^{4)}$	$0.480 \pm 0.028$	$0.658 \pm 0.053$	_	1.71	Fe <sup>3+</sup>		

Таблица 3.9 – Продолжение.

<sup>1</sup> Относительная инструментальная ошибка не превышала 10%, значения А приведены с точностью до 2 цифр после запятой, чтобы суммарная относительная площадь была 100%.

<sup>2</sup> Номера в скобках соответствуют номерам компонент спектра на рисунке 3.13 б, г.

<sup>3</sup> Фиксированный параметр.

<sup>4</sup> Параметр на границе варьирования.

## 3.5 Выводы

1. Исследованы кристаллы троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, и в обыкновенных хондритах Farmington L5, Царев L5-1 и фрагментах метеорита Челябинск LL5 методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением. Аппроксимация компоненты троилита в спектрах проведена с использованием полного статического Гамильтониана, что существенно улучшило качество аппроксимации по сравнению с описанием этой компоненты методом приближения первого порядка.

2. Обнаружены небольшие отличия параметров сверхтонкой структуры ядер  $^{57}$ Fe, таких как градиент электрического поля, сверхтонкое магнитное поле и инварианты S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> для кристаллов троилита в метеоритах Сихотэ-Алинь, Farmington L5, Царев L5-1 и трех фрагментах обыкновенного хондрита Челябинск LL5, которые могут отражать структурные отличия в троилите в этих метеоритах. Эти структурные отличия могут быть связаны с возможным отличием в дефиците железа в кристаллах троилита и с разной термической историей исследованных метеоритов.

3. Разработан метод аппроксимации многокомпонентных мессбауэровских образцов обыкновенных спектров массивных хондритов С упрощенным троилита, симулирующим полный статический описанием компоненты Гамильтониан в случаях невозможности аппроксимации этих мессбауэровских спектров с использованием полного статического Гамильтониана.

4. Проведено сравнение результатов аппроксимаций мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов (измеренных с высоким скоростным разрешением как ранее, так и в настоящей работе) с описанием компоненты троилита методами приближения первого порядка и симуляции полного статического Гамильтониана. Достигнуто существенное улучшение качества аппроксимации спектров при использовании нового метода, в ранее измеренных спектрах выявлены новые компоненты и получены более корректные мессбауэровские параметры, особенно для минорных компонент спектров.

## 4 ПАРАМЕТРЫ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЯДЕР <sup>57</sup>Fe И ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ КАМЕННЫХ И ЖЕЛЕЗОКАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ

## 4.1 Особенности морфологии и химического состава железосодержащих кристаллов в некоторых каменных и железокаменных метеоритах

Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов Н группы Аннама H5 и Gandom Beryan 008 H5, полученные методами оптической и электронной сканирующей микроскопии, показаны на рисунке 4.1. В обоих метеоритах видны зерна сплава Fe-Ni-Co, а также включения троилита и хромита в матрице из микрокристаллов силикатных фаз. Количество зерен сплава Fe-Ni-Co в метеорите Аннама Н5 значительно превышает количество металлических зерен в метеорите Gandom Beryan 008 H5. В отличие от обыкновенного хондрита Аннама H5, который был найден сразу после падения и еще не подвергся окислению, метеорит Gandom Beryan 008 H5 содержит большое количество соединений трехвалентного железа, являющихся результатом окисления железосодержащих фаз вследствие длительного пребывания в земных условиях. Сплав Fe-Ni-Co представлен  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -FeNi фазами в обоих метеоритах, в то время как α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co) фаза выявлена только в метеорите Аннама H5 [229-233]. Химический анализ включений хромита методом EDS показал наличие ~2-3 ат. % Al в метеорите Аннама H5 и ~4 ат. % Al в метеорите Gandom Beryan 008 H5, что указывает на возможное присутствие микрокристаллов герцинита FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (отметим, что в работе [3] в метеоритах герцинит был обнаружен с Мд как шпинель (Fe, Mg)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и/или смешанной шпинели типа Fe(Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с малым содержанием Cr (далее в тексте и на рисунках для простоты будет указан только герцинит FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Данные химического анализа по содержанию атомов металлов

в различных фазах сплава Fe-Ni-Co, а также включениях хромита в метеоритах Аннама H5 и Gandom Beryan 008 H5 приведены в таблице 4.1.



Рисунок 4.1 – Микрофотографии аншлифов метеоритов Аннама H5 (а, б) и Gandom Beryan 008 H5 (в, г), полученные методами оптической (а, в) и электронной сканирующей микроскопии (б, г).

Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов Kemer L4 и Царев L5-2, полученные методами оптической и электронной сканирующей микроскопии, показаны на рисунке 4.2. В обоих метеоритах основными являются силикатные фазы, представленные, главным образом, кристаллами оливина и пироксенов. Включения троилита, хромита, а также сплава Fe-Ni-Co в матрице из силикатных фаз наблюдаются как в виде отдельных зерен, так и в виде ассоциаций. По данным химического анализа в этих метеоритах присутствуют

кристаллы железосодержащих силикатных фаз (оливина, ортопироксена и клинопироксена), троилита и сплава Fe-Ni-Co, представленного  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазами [234, 235]. Включения хромита содержат  $\sim 3-4$  ат. % Al и  $\sim 3-4$  ат. % Mg (в метеорите Царев L5-2) и  $\sim 2.5$  ат. % Al и  $\sim 1-3.5$  ат. % Mg (в метеорите Царев L5-2) и  $\sim 2.5$  ат. % Al и  $\sim 1-3.5$  ат. % Mg (в метеорите Kemer L4), что указывает на наличие микрокристаллов герцинита и/или магнезиохромита/магнезиоферрита в метеорите Царев L5-2 и герцинита в метеорите Kemer L4. Данные химического анализа минорных железосодержащих фаз в обыкновенных хондритах Kemer L4 и Царев L5-2 представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Усредненные диапазоны содержания атомов металлов в некоторых минорных железосодержащих фазах в обыкновенных хондритах группы H, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии

Минориад фаза	Содержание атомов металлов (ат. %)				
типорная фаза	Аннама Н5	Gandom Beryan 008 H5			
α-Fe(Ni, Co)					
Fe	92.7–96.0	92.4–94.4			
Ni	3.6-6.8	5.6-6.5			
Со	0.0–1.1	0.0–1.1			
a2-Fe(Ni, Co)					
Fe	90.4	—			
Ni	8.9	—			
Со	0.7	—			
γ-Fe(Ni, Co)					
Fe	48.8-60.3	72.5; 46.0–46.7			
Ni	39.1–51.3	26.6; 46.7–54.0			
Со	0.0 - 0.6	0.9; 0.0			
γ-Fe(Ni, Co) парамагнитная					
Fe	61.3–68.7	69.2–70.4			
Ni	31.3–33.4	29.6–30.8			
Со	0.0 - 0.4	0.0			
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
Fe	6.4–10.0	13.0			
Cr	12.6–17.3	23.7			
Al	2.7–3.1	4.0			
Ti	0.4 - 0.5	0.6			
Mg	1.4–2.2	2.0			



Рисунок 4.2 – Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов Kemer L4 (а, в) и Царев L5-2 (б, г), полученные методами оптической (а, б) и электронной сканирующей микроскопии (в, г).

Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов Озерки L6, Bursa L6 Bjurböle L/LL4, полученные методами оптической и электронной И сканирующей микроскопии, показаны на рисунке 4.3. В метеорите Озерки L6 сплав Fe-Ni-Co состоит из  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -FeNi фаз. Включения хромита обнаружены во всех метеоритах, при этом концентрация Аl в хромите возрастала от 2.9 ат. % в метеорите Озерки L6 до 4.2 ат. % в Bjurböle L/LL4. Кроме этого, в метеоритах Bursa L6 и Bjurböle L/LL4 был выявлен Данные содержанию ильменит. по атомов металлов В некоторых железосодержащих минорных фазах обыкновенных хондритов Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L/LL4, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии, представлены в таблице 4.2.



Рисунок 4.3 – Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов Озерки L6 (а, б), Bursa L6 (в, г) и Bjurböle L/LL4 (д, е), полученные методами оптической (а, в) и сканирующей электронной микроскопии (б, г, д, е).

Предварительные исследования фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5 показали, что они имеют различные литологии (см. [236–238]). В

121

фрагментах No 1 и No 1a со светлой литологией преобладают светлоокрашенные зерна силикатных фаз с небольшим количеством темноокрашенных фаз (рисунок 4.4) [239]. Для фрагментов No 2 и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями характерно наличие светлых кластеров, расположенных в темной матрице. Фрагмент No 3 с черной литологией полностью состоит из темной матрицы с высоким содержанием мелких пор.

Таблица 4.2 – Усредненные диапазоны содержания атомов металлов в некоторых минорных железосодержащих фазах в обыкновенных хондритах группы L, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии

Muuonuog	Содержание атомов металлов (ат. %)				
минорная фязя	Kemer L4	Царев L5-2	Озерки L6	Bursa L6	Bjurböle
					L/LL4
α-Fe(Ni, Co)					
Fe	92.1–95.7	_	92.2–95.3	91.8–95.4	91.6–96.5
Ni	3.9–7.4	_	2.8 - 6.0	3.3–6.8	2.1-6.7
Со	0.2–1.1	_	1.6–3.0	0.9–1.7	0.9–3.7
α <sub>2</sub> -Fe(Ni, Co)					
Fe	85.2	85.9-86.4	74.6-86.2	79.9–81.7	88.6–90.1
Ni	14.2	12.5–13.1	12.0-23.8	17.0–19.0	8.0–9.6
Со	0.6	1.0-1.1	1.8 - 2.5	1.0 - 1.4	1.7–1.9
γ-Fe(Ni, Co)					
Fe	45.7–58.7	—	49.5–63.7;	69.5–72.2;	69.5–71.9;
			69.4–71.4	44.1–65.4	46.2-65.9
Ni	41.1–54.0	_	27.2–28.2;	27.8–28.9;	27.1–29.4;
			34.9-49.4	34.6-55.3	34.1-53.1
Со	0.1–0.3	_	0.5 - 2.4	0.0-1.6;	0.0-1.1;
				0.0-1.0	0.0–1.3
γ-Fe(Ni, Co)					
парамагнитная					
Fe	69.3–70.2	—	66.0–69.4	—	65.0–70.4
Ni	29.4-30.5	—	29.0-33.1	—	29.6-34.0
Со	0.2–0.6	—	1.4–1.9	—	0.0–1.2
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
Fe	10.0–12.5	10.3-12.0	9.3–9.8	11.3–14.4	11.3–16.4
Cr	17.7–21.9	20.7-21.6	15.6–17.4	21.9-25.0	19.5–28.9
Al	2.2-2.7	2.2-3.3	2.9 - 3.0	3.4–3.9	2.7–4.3
Ti	0.4–0.7	0.8–1.3	0.8 - 1.0	0.5 - 1.0	0.5-1.0
Mg	1.0-3.7	2.7–3.8	1.3 - 1.6	1.5 - 2.7	1.3–2.4
FeTiO <sub>3</sub>					
Fe	-	—	—	17.3–17.7	16.7–18.9
Ti	—	—	—	19.7–20.0	18.0-22.6
Mg	—	—	_	2.9–3.1	2.3–2.4



Рисунок 4.4 – Фрагменты обыкновенного хондрита Челябинск LL5 с различной литологией, выбранные для исследования: No 1 (а) и No 1a (б) со светлой литологией, No 2 (в) и No 2a (г) со смешанными светлой и темной литологиями, No 3 (д) с черной литологией.

Микрофотографии аншлифов фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различными литологиями, полученные с помощью оптического микроскопа, показаны на рисунке 4.5. Анализ морфологии этих аншлифов продемонстрировал наличие включений троилита и зерен сплава Fe-Ni-Co, расположенных в матрице из оливина и пироксенов, во всех фрагментах метеорита Челябинск LL5 [220, 221, 239–242]. Кристаллы троилита наблюдались в виде изолированных зерен, а также ассоциированные со сплавом Fe-Ni-Co и внутри зерен этого сплава. Сплав Fe-Ni-Co состоит из  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фаз, а также содержит плессит  $\alpha$ -Fe(Ni, Co)/ $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co)+ $\gamma$ -Fe(Ni, Co). Кроме того, во всех фрагментах обнаружено небольшое количество включений хромита как индивидуальных, так и ассоциированных с частицами троилита и сплавом Fe-Ni-Co [239–242, 243, 244].



Рисунок 4.5 – Микрофотографии аншлифов фрагментов метеорита Челябинск LL5, полученные методом оптической микроскопии, с указанием железосодержащих фаз: No 1 (а) и No 1a (б) со светлой литологией, No 2 (в) и No 2a (г, д) со смешанными светлой и темной литологиями (пунктирной линией показана граница между светлой и темной литологиями) и No 3 с черной литологией (е).

Изображения фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различными литологиями, полученные методом электронной сканирующей микроскопии, показаны на рисунке 4.6. Химический анализ показал, что во всех фрагментах сплав Fe-Ni-Co содержит фазы α-Fe(Ni, Co), γ-Fe(Ni, Co) и γ-FeNi. Однако α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co) фаза встречается только в фрагментах со смешанными светлой и темной литологиями и с черной литологией, в то время как в фрагментах No 1 и No 1a со светлой литологией этой фазы не обнаружено. Включения троилита содержат ~50-52 ат. % S и ~50-48 ат. % Fe во всех фрагментах метеорита Челябинск LL5. Ударно-расплавленные прожилки сплава Fe-Ni-Co и троилита были выявлены только в фрагменте No 3 с черной литологией. Содержание алюминия в хромите варьируется от 2.4 до 3.9 ат. % в различных фрагментах метеорита Челябинск LL5, что может указывать на наличие герцинита. Включение ильменита было обнаружено только в фрагменте No 2a метеорита Челябинск LL5 со смешанными светлой и темной литологиями [239, 245-248]. Содержание атомов металлов в некоторых минорных железосодержащих фазах в различных фрагментах метеорита Челябинск LL5, полученное методом EDS, приведено в таблице 4.3.

Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6, полученные методами оптической микроскопии и SEM, показаны на рисунке 4.7. Для обоих метеоритов характерна морфология, типичная для обыкновенных хондритов. Зерна сплава Fe-Ni-Co, включения троилита и хромита располагаются в матрице из силикатных фаз. Содержание атомов металлов в минорных фазах этих обыкновенных хондритов, полученное методом EDS, представлено в таблице 4.4.



Рисунок 4.6 – Микрофотографии фрагментов метеорита Челябинск LL5, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, с указанием железосодержащих фаз: No 1 (a, б) и No 1a (в, г) со светлой литологией, No 2 (д, е) и No 2a (ж, з, и) со смешанными светлой и темной литологиями и No 3 (к, л, м) с черной литологией.

Таблица 4.3 – Усредненные диапазоны содержания атомов металлов в некоторых минорных железосодержащих фазах в фрагментах обыкновенного хондрита Челябинск LL5 с различными литологиями, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии

Минорная	Содержание атомов металлов в фрагментах метеорита Челяби					
фаза	No 1	No 1a	No 2	No 2a	No 3	
α-Fe(Ni, Co)						
Fe	92.0–93.2	91.6–93.8	89.8–98.1	95.2–96.4	89.3–93.1	
Ni	3.6–5.4	4.0-5.4	1.2-6.7	3.7–4.8	4.2–5.9	
Co	2.5-3.3	2.1-3.1	0.0-3.9	_	2.2-2.8	
α <sub>2</sub> -Fe(Ni, Co)						
Fe	—	—	75.0-83.7	75.9-83.7	74.4-89.3	
Ni	—	—	15.2–23.3	15.2-22.6	8.2–24.6	
Со	—	_	0.0 - 2.7	0.0 - 2.7	1.0–2.6	
γ-Fe(Ni, Co)						
Fe	57.1–65.6	73.0;	70.1–71.0;	73.7;	70.6–72.7;	
		54.4–64.3	54.2-63.5	55.1–64.7	62.8–64.5	
Ni	34.4–42.9	27.0;	27.4–28.6;	26.3;	25.9–28.4;	
~		34.4-44.2	35.0-44.3	35.3–44.9	34.6–36.3	
Co	—	0.00;	1.3–1.7;	—	1.0–1.4;	
		0.8–1.6	1.4–1.5	_	0.8–1.3	
γ-Fe(Ni, Co)						
парамагнитная						
Fe	66.6-70.2	65.5-69.2	65.1-69.5	66.8-70.6	65.7-67.4	
N1	29.8–33.4	30.8-33.7	29.2-33.9	29.4-33.2	31./-33.5	
	—	0.9–1.0	0.9–1.5	—	0.8–0.9	
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12.5	12.2	12.1	167	11.0	
Fe Cr	12.3	15.2	13.1	10.7	20.1	
	20.5	21.2	21.0	21.9	20.1	
	3.0	5.5 1.0	5.9	2.4	5./	
	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	
FoTiO	1./	1.5	1.3	2.1	1.5	
Ferros Fe				21.3		
		_	_	18.0	_	
Mg		_	_	1.2	_	

Из таблицы видно, что в этих метеоритах сплав Fe-Ni-Co содержит  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -FeNi фазы, причем содержание Fe, Ni и Co в этих фазах имеет близкие значения. Необходимо отметить, что в обыкновенных хондритах NWA 6286 и NWA 7857 LL6 были обнаружены включения  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) фазы, находящиеся внутри зерен  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазы [249–254]. Содержание Al в обнаруженных включениях хромита в этих метеоритах варьировалось в диапазоне ~3–5 ат. %. Содержание Fe и S в троилите NWA 6286 LL6 оказалось

~38–51 ат. % и ~49–62 ат. %, соответственно, а в троилите NWA 7857 LL6 – ~43– 48 ат. % и ~52–57 ат. %, соответственно. Это указывает на наличие небольшого дефицита железа, а также на возможное присутствие нестехиометрического троилита Fe<sub>1-x</sub>S с разной степенью нестехиометрии. Кроме того, в этих метеоритах было обнаружено небольшое количество высококальциевого клинопироксена.



Рисунок 4.7 – Микрофотографии аншлифов обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 (а, в) и NWA 7857 LL6 (б, г), полученные методами оптической (а, б) и сканирующей электронной микроскопии (в, г).

Таблица 4.4 – Усредненные диапазоны содержания атомов металлов в некоторых минорных железосодержащих фазах в обыкновенных хондритах группы LL, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии

Muuonuog dooo	Содержание атомов металлов (ат. %)				
минорная фаза	NWA 6286 LL6	NWA 7857 LL6			
α-Fe(Ni, Co)					
Fe	88.4–92.5	90.2–94.5			
Ni	2.3–5.6	1.7–5.4			
Co	4.3–9.3	3.5–6.9			
α <sub>2</sub> -Fe(Ni, Co)					
Fe	79.9–85.1	83.4			
Ni	10.3–16.0	12.8			
Со	4.2–4.6	3.8			
γ-Fe(Ni, Co)					
Fe	69.2; 48.0–64.4	45.4–64.5			
Ni	28.2; 34.2–51.2	34.1–53.8			
Со	2.6; 0.9–2.4	0.0–2.1			
γ-Fe(Ni, Co) парамагнитная					
Fe	63.9–66.2	64.0–67.4			
Ni	32.5–33.9	30.2–33.8			
Со	1.0–2.2	1.3–2.4			
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
Fe	12.2–13.5	10.2–16.1			
Cr	19.9–21.6	17.5–28.4			
Al	3.1–3.8	3.3–4.9			
Ti	0.9–1.6	0.3–1.1			
Mg	1.5–1.9	1.2–2.0			
Клинопироксен					
Fe	2.1	1.1			
Mg	8.5	9.1			
Ca	9.6	5.6			

Ha 4.8 микрофотографии рисунке аншлифов показаны дифференцированных метеоритов палласита Сеймчан РМG (каменной части) и Saricicek, полученные методами оптической говардита И сканирующей электронной микроскопии. Каменная часть палласита Сеймчан состоит из оливина, микрокристаллов троилита и хромита. Кроме того, было обнаружено небольшое количество микрокристаллов шрейберзита. По данным химического анализа хромит помимо Cr и Fe содержит ~5-6 ат. % Mg, в то время как в вышеупомянутых обыкновенных хондритах в качестве третьего по содержанию металла был выявлен Al (лишь для метеорита Царев L5-2 было обнаружено одинаковое содержание Al и Mg). Присутствие в хромите Mg в качестве третьего

по содержанию металла может указывать на наличие шпинелей типа Fe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> или магнезиоферрита MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Также были выявлены окислы железа [255–257]. Диапазоны содержания атомов металлов в некоторых минорных фазах палласита Сеймчан PMG по данным химического анализа приведены в таблице 4.5.

В говардите Sariçiçek (рисунок 4.8в, г) сплав Fe-Ni-Co, встречающийся в виде зерен различной формы и представлен  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Со) фазами. Интересно отметить, что зерен α-Fe(Ni, Co) фазы оказалось значительно больше, чем зерен остальных фаз сплава Fe-Ni-Co [258-260]. Диапазоны содержания Fe, Ni и Co по данным химического анализа в этих фазах приведены в таблице 4.5. Оказалось, что содержание Ni в зернах α-Fe(Ni, Co) фазы варьировалось от ~4 до ~7 ат. %. Некоторые зерна содержали ~8-9 ат. % Ni, что может указывать на наличие α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co) фазы. Интересно отметить, что в некоторых зернах α-фазы наблюдалось необычно низкое (от ~0 до ~3 ат. %) содержание Ni. В одной части аншлифа наблюдались прожилки сплава Fe-Ni-Co. Эти прожилки содержали α-фазу, в которой также Ni вообще отсутствовал, либо его содержание было очень мало (оценка проведена методом EDS путем сравнения химического состава как матрицы без прожилок сплава Fe-Ni-Co, так и с прожилками сплава Fe-Ni-Co). Троилит присутствует в виде индивидуальных включений, а также в ассоциациях с зернами сплава Fe-Ni-Co. Химический анализ методом EDS показал, что троилит содержит 50 ат. % Fe и 50 ат. % S. Однако в некоторых случаях наблюдался небольшой дефицит атомов железа: 48 ат. % Fe и 52 ат. % S. Химический анализ включений хромита показал, что помимо основных атомов металлов Fe и Cr, присутствует ~3-5 ат. % Al. Такое содержание алюминия может указывать на возможное присутствие герцинита. Также были включения ильменита. Кроме того, было обнаружено выявлены зерно, содержащее ~95–96 ат. % Cu, ~3 ат. % Fe, ~1 ат. % Ni.



Рисунок 4.8 – Микрофотографии аншлифов палласита РМG (а, б) и говардита Sariçiçek (в, г), полученные методами оптической (а, в) и электронной сканирующей микроскопии (б, г).

Данные химического анализа, полученные методом EDS и представленные в таблицах 4.1–4.5, показывают, что содержание атомов металлов в разных фазах сплава Fe-Ni-Co в различных метеоритах варьируется в различных диапазонах. Кроме того, в обыкновенных хондритах Gandom Beryan 008 H5, Bjurböle L/LL4 и в фрагментах No 1 и No 1a метеорита Челябинск LL5 не была обнаружена α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co) фаза. В обыкновенном хондрите Bursa L6 и говардите Sariçiçek не выявлена у-Fe(Ni, Co) фаза с содержанием Ni ~29-33 ат. %, что указывает на отсутствие парамагнитного состояния этой фазы (см. п. 1.3). Кроме в сплаве Fe-Ni-Co в различных метеоритах, концентрационных отличий наблюдается изменение содержания атомов металлов в пределах одной фазы (α-

131

Fe(Ni, Co) или  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазы) как в одном зерне, так и в разных зернах в одном метеорите. В качестве примера на рисунках 4.9 и 4.10 показаны полученные методом SEM микрофотографии зерен сплава Fe-Ni-Co, содержащие  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазы, в обыкновенных хондритах Аннама H5, Bursa L6, NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 с указанием относительных концентраций Fe, Ni и Co вдоль выбранных линий (A–A, Б–Б, В–В, Г–Г и Д–Д) [251, 252]. Содержание атомов металлов вдоль линии Б–Б в  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазе метеорита Bursa L6 варьируется от ~59.4 ат. % Fe и ~40.6 ат. % Ni до ~49.8 ат. % Fe и ~50.2 ат. % Ni. В зерне из  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) фазы в метеорите Bursa L6 содержание атомов металлов вдоль линии B–B варьируется от ~95.4 ат. % Fe, ~3.5 ат. % Ni и ~1.2 ат. % Co до ~93.2 ат. % Fe, ~6.0 ат. % Ni и ~0.9 ат. % Co.

Таблица 4.5 – Усредненные диапазоны содержания атомов металлов в некоторых минорных железосодержащих фазах в дифференцированных метеоритах, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии

Минорная фаза	Содержание атомов металлов (ат. %)			
типорная фаза	Сеймчан РМС	Sariçiçek		
α-Fe(Ni, Co)				
Fe	—	91.1–99.3		
Ni	—	0.0-8.0		
Со	—	0.1–1.6		
a2-Fe(Ni, Co)				
Fe	—	90.6–92.4		
Ni	—	7.6–9.5		
Со	—	0.5–0.8		
γ-Fe(Ni, Co)				
Fe	—	52.7-62.6		
Ni	—	37.4–47.3		
Со	—	1.0		
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
Fe	9.1–13.8	7.3–10.7		
Cr	24.9–28.6	12.1–14.8		
Al	0.5–1.1	2.8–4.5		
Ti	0.0	0.1–1.9		
Mg	4.6–6.1	0.4–2.0		
FeTiO <sub>3</sub>				
Fe	—	15.3–17.3		
Ti	_	14.7–18.5		
Mg	_	1.0–1.2		



Рисунок 4.9 – Изображения некоторых зерен сплава Fe-Ni-Co в метеоритах Аннама H5 и Bursa L6, полученные на сканирующем электронном микроскопе, и изменения относительных концентраций Fe, Ni и Co в этих зернах вдоль выбранных линий A–A, Б–Б, В–В по данным EDS.



Рисунок 4.10 – Изображения некоторых зерен сплава Fe-Ni-Co в метеоритах Kemer L4, NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6, полученные на сканирующем электронном микроскопе, и изменения относительных концентраций Fe, Ni и Co в этих зернах вдоль выбранных линий Г–Г, Д–Д, Е–Е по данным EDS.

## 4.2 Структура и фазовый состав исследуемых фрагментов каменных и железокаменных метеоритов

Измерения рентгеновской дифракции обыкновенных хондритов Аннама Н5, Gandom Beryan 008 H5, Kemer L4, Царев L5-2, Bjurböle L-LL4, Челябинск LL5 проводились на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), а обыкновенных хондритов Bursa L6, NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6, палласита Сеймчан РМG и говардита Sariçiçek – на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD. Измерения XRD метеоритов Аннама H5 и Gandom Beryan 008 H5 проводились в диапазонах сканирования по углу 20: 13-85° с шагом сканирования 0.05° и временем на один шаг 7 секунд и 13.5-80° с шагом сканирования 0.03° и временем на один шаг 10 секунд, соответственно. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для этих метеоритов, показаны на рисунке 4.11. Анализ рентгеновских дифрактограмм полнопрофильным методом Ритвельда показал наличие в обоих метеоритах таких фаз, как оливин, ортопироксен, анортит CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, троилит, клинопироксен, хромит, герцинит, α-Fe(Ni, Co) и γ-Fe(Ni, Co) фазы. Дополнительно в метеорите Gandom Beryan 008 H5 были выявлены гетит и гематит, которые являются результатом земного выветривания (окисления железосодержащих фаз метеорита). Содержание фаз, определенных в метеоритах Аннама H5 и Gandom Beryan 008 H5 методом XRD, приведено в таблице 4.6. Необходимо отметить, что в этих метеоритах оно различно, например, содержание сплава Fe-Ni-Co в метеорите Аннама Н5 оказалось намного больше (10.3 вес. %), чем в метеорите Gandom Beryan 008 H5 (0.4 вес. %), в котором большая часть сплава Fe-Ni-Co, очевидно, окислилась. Также можно отметить, что содержание клинопироксена в метеорите Аннама H5 оказалось почти в 5 раз меньше, чем в метеорите Gandom Beryan 008 H5 [229–233].



Рисунок 4.11 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные для обыкновенных хондритов Аннама H5 и Gandom Beryan 008 H5. Обозначения: *Ol* – оливин, *OPy* – ортопироксен, *CPy* – клинопироксен, *An* – анортит, *Tr* – троилит, *Ch* – хромит, α – α-Fe(Ni, Co), γ – γ-Fe(Ni, Co), *Hc* – герцинит, *Gt* – гетит, *He* – гематит.

Таблица 4.6 – Фазовый состав обыкновенных хондритов группы H, определенный методом XRD

Фязя	Содержание фазы (вес. %)				
± usu	Аннама Н5	Gandom Beryan 008 H5			
Оливин	38.6	37.2			
Ортопироксен	36.6	32.1			
Клинопироксен	1.4	6.9			
Анортит	4.7	7.6			
Троилит	5.6	3.6			
Хромит	2.7	4.6			
$\alpha$ -Fe(Ni, Co)	9.0	0.1			
γ-Fe(Ni, Co)	1.3	0.3			
Герцинит	0.2	0.5			
Гетит	_	5.9			
Гематит	_	1.2			

Диапазоны сканирования по углу 20 при измерении рентгеновской дифракции метеоритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6 и Bjurböle L-LL4 составили 13–86°, 12–80°, 13.5–86° и 14–100°, соответственно. Шаг сканирования всех перечисленных метеоритов, кроме Bjurböle L-LL4, составил 0.03°, а метеорита Bjurböle L-LL4 – 0.05°. Время на один шаг для метеоритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6 и Bjurböle L-LL4 было выбрано 10 секунд. Измерение XRD метеорита Bursa L6 проводилось с поверхности аншлифа в диапазоне

сканирования по углу 20 12-85° с шагом сканирования 0.013° и временем на один шаг 300 с. Для устранения эффектов текстуры этот образец во время измерения вращался в горизонтальной плоскости со скоростью 1 оборот за 4 секунды. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для обыкновенных хондритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, показаны на рисунке 4.12. Анализ рентгеновских дифрактограмм перечисленных метеоритов показал, что все они содержат оливин, ортопироксен, анортит, троилит, клинопироксен, хромит, α-Fe(Ni, Co) и γ-Fe(Ni, Co) фазы и герцинит [234, 235]. Кроме того, в дифрактограммах метеоритов Kemer L4 и Царев L5-2 присутствуют рефлексы, соответствующие соединениям  $Fe^{3+}$ , таким как: (1) ферригидрит (0.5 вес. %) в метеорите Kemer L4 и (2) маггемит (1.8 вес. %) и гетит (0.4 вес. %) в метеорите Царев L5-2 [235]. Необходимо отметить, что во всех этих обыкновенных хондритах за исключением метеорита Bursa L6 клинопироксен является высококальциевым. Фаза, соответствующая хлорапатиту Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, выявлена только в метеорите Озерки L6. Фазовый состав в весовых % обыкновенных хондритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, полученный методом XRD, приведен в таблице 4.7.

Измерения рентгеновской дифракции фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5 c различными литологиями проводились В диапазоне сканирования по углу 20 14-80° с шагом сканирования 0.03° и временем на один шаг 10 с. Рентгеновские дифрактограммы, полученные для 5 фрагментов метеорита Челябинск LL5, показаны на рисунке 4.13. Во всех фрагментах такие метеорита были выявлены фазы, ортопироксен как оливин, И клинопироксен, анортит, троилит, хромит,  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазы [243, 248, 250, 261]. Герцинит был обнаружен во всех фрагментах за исключением фрагмента No 1. Ильменит был выявлен только в фрагменте No 2a [245, 248], что согласуется с данными, полученными методом SEM с EDS. Содержание выявленных фаз в весовых % во всех фрагментах обыкновенного хондрита Челябинск LL5 приведено в таблице 4.8.



Рисунок 4.12 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные для обыкновенных хондритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4.
Обозначения: *Ol* – оливин, *OPy* – ортопироксен, *CPy* – клинопироксен, *An* – анортит, *Tr* – троилит, *Ch* – хромит, α – α-Fe(Ni, Co), γ – γ-Fe(Ni, Co), *Hc* – герцинит, *Cha* – хлорапатит, *Fh* – ферригидрит.

138

Фязя	Содержание фазы (вес. %)					
¥asa	Kemer L4	Царев L5-2	Озерки L6	Bursa L6	Bjurböle L-LL4	
Оливин	53.2	43.1	50.6	41.4	47.5	
Ортопироксен	22.6	28.6	23.0	25.6	26.2	
Клинопироксен	6.7	6.2	3.3	3.7	6.9	
Анортит	7.3	9.7	14.4	13.3	13.9	
Троилит	3.8	7.2	4.5	5.2	2.4	
Хромит	0.6	1.7	1.5	5.2	1.8	
α-Fe(Ni, Co)	4.4	0.2	1.8	4.4	0.5	
γ-Fe(Ni, Co)	0.7	0.4	0.4	0.6	0.7	
Герцинит	0.2	0.7	0.3	0.6	0.1	
Хлорапатит	_	_	0.2	—	_	
Соединение Fe <sup>3+</sup>	0.5	2.2	—	_	_	

Таблица 4.7 – Фазовый состав обыкновенных хондритов группы L, определенный методом XRD



Рисунок 4.13 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные для 5 фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различными литологиями, представленные в диапазоне 2Θ 20–49°. Обозначения: *Ol* – оливин, *OPy* – ортопироксен, *CPy* – клинопироксен, *An* – анортит, *Tr* – троилит, *Ch* – хромит, *α* – α-Fe(Ni, Co), *γ* – γ- Fe(Ni, Co), *Hc* – герцинит, *Il* – ильменит.

Фара	Содержание фазы (вес. %)						
Фаза	No 1	No 1a	No 2	No 2a	No 3		
Оливин	56.0	50.6	48.6	55.8	52.0		
Ортопироксен	25.9	24.8	25.2	25.8	21.2		
Клинопироксен	3.9	5.5	6.9	5.9	6.2		
Анортит	9.0	8.2	8.2	6.1	10.7		
Троилит	4.1	6.7	6.2	3.7	6.3		
Хромит	0.5	1.5	1.5	0.6	1.8		
α-Fe(Ni, Co)	0.4	1.4	1.8	1.0	0.6		
γ-Fe(Ni, Co)	0.2	0.9	0.8	0.7	0.7		
Герцинит	—	0.4	0.8	0.3	0.5		
Ильменит	_	_	_	0.1	—		

Таблица 4.8 – Фазовый состав фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5 с различной литологией, определенный методом XRD

Измерения XRD обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 были проведены с поверхности аншлифов в диапазоне 2 $\Theta$  10–90° с шагом сканирования 0.013° и временем на один шаг 300 секунд. Для устранения эффектов текстуры образцы во время измерения вращались в горизонтальной плоскости со скоростью 1 оборот за 4 секунды. Рентгеновские дифрактограммы обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 показаны на рисунке 4.14. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал присутствие микрокристаллов таких фаз, как оливин, ортопироксен, анортит, троилит, клинопироксен, хромит,  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и герцинит в обоих метеоритах (см. таблицу 4.9) [249–252].

Измерение рентгеновской дифракции каменной части палласита Сеймчан РМG проводилось в диапазоне 2Θ 12–100° с шагом сканирования 0.026° и временем на один шаг 500 с. Для устранения эффектов текстуры образец во время измерения вращался в горизонтальной плоскости со скоростью 1 оборот за 4 секунды. Измерение XRD говардита Sariçiçek проводилось при комнатной температуре в 2Θ диапазоне 10–110° с шагом сканирования 0.026° и временем шага 200 секунд. Рентгеновские дифрактограммы каменной части палласита Сеймчан РМG и говардита Sariçiçek показаны на рисунке 4.15.



Рисунок 4.14 – Рентгеновские дифрактограммы обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6. Обозначения: *Ol* – оливин, *OPy* – ортопироксен, *CPy* – клинопироксен, *An* – анортит, *Tr* – троилит, *Ch* – хромит,  $\alpha$  –  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$  –  $\gamma$ -Fe(Ni, Co), *Hc* – герцинит.

Таблица	4.9	—	Фазовый	состав	обыкновенных	хондритов	группы	LL,
определе	нный	мет	одом XRD					

Фаза	Содержание фазы (вес. %)			
¥asa	NWA 6286 LL6	NWA 7857 LL6		
Оливин	57.3	59.2		
Ортопироксен	18.9	19.9		
Клинопироксен	3.7	3.6		
Анортит	11.8	9.4		
Троилит	4.8	3.6		
Хромит	1.7	1.7		
α-Fe(Ni, Co)	0.2	1.8		
γ-Fe(Ni, Co)	1.2	0.5		
Герцинит	0.4	0.3		

дифрактограмм Анализ рентгеновских полнопрофильным методом Ритвельда показал, что каменная часть палласита Сеймчан PMG состоит из оливина, клинопироксена, троилита, хромита и магнезиохромита, в то время как в другом дифференцированном метеорите Sariçiçek присутствуют три основные фазы: анортит, ортопироксен и клинопироксен [255–257]. Следует отметить, что в говардите Sariçiçek оливин не был обнаружен, а клинопироксен присутствует в высококальциевый (пространственная группа C2/c) ДВVХ формах \_ И низкокальциевый (пространственная группа P2<sub>1</sub>/c). Кроме основных фаз В Sariçiçek обнаружены пять фаз, присутствующих говардите В меньшем

141

количестве: ильменит, троилит, хромит, герцинит и α-Fe(Ni, Co) фаза [258–260]. Содержание фаз, определенных в дифференцированных метеоритах Сеймчан PMG и Sariçiçek методом XRD, приведено в таблице 4.10.



Рисунок 4.15 – Рентгеновские дифрактограммы каменной части палласита Сеймчан РМG и говардита Sariçiçek. Обозначения: *Ol* – оливин, *OPy* – ортопироксен, *CPy* – клинопироксен, *CPy1* – низкокальциевый клинопироксен, *CPy2* – высококальциевый клинопироксен, *An* – анортит, *Tr* – троилит, *Ch* – хромит, α – α-Fe(Ni, Co), *Hc* – герцинит, *MCh* – магнезиохромит.

Фаза	Содержание фазы (вес. %)				
Фаза	Сеймчан РМС	Sariçiçek			
Оливин	95.5	_			
Ортопироксен	_	37.6			
Клинопироксен	2.3	12.3			
(высококальциевый)					
Клинопироксен	_	23.9			
(низкокальциевый)					
Анортит	_	22.9			
Троилит	0.3	0.6			
Хромит	1.1	1.1			
Магнезиохромит	0.8	_			
α-Fe(Ni, Co)	_	0.2			
Герцинит	_	0.4			
Ильменит	_	1.0			

Таблица 4.10 – Фазовый состав дифференцированных метеоритов, определенный методом XRD

Результаты фазового анализа, проведенного методом XRD, показывают, что содержание одинаковых фаз в разных метеоритах отличается, так же как в некоторых случаях отличается фазовый состав (например, фазовый состав каменной части метеорита Сеймчан РМG, говардита Saricicek и обыкновенных хондритов). Кроме того, оказалось, что в некоторых метеоритах присутствует низкокальциевый клинопироксен (Gandom Beryan 008 H5 и Bursa L6), в то время как в большинстве метеоритов присутствует высококальциевый клинопироксен (Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bjurböle L-LL4, NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6, PMG). В Sariçiçek Сеймчан говардите присутствуют оба типа клинопироксена, а в фрагментах обыкновенного хондрита Челябинск LL5 наблюдается вариация содержания кальция в высококальциевом клинопироксене.

Методом полнопрофильного Ритвельда были анализа определены параметры элементарной ячейки для оливина, ортопироксена и клинопироксена во всех метеоритах. Результаты представлены в таблице 4.11. Из таблицы видно, что параметры элементарной ячейки кристаллов оливина и ортопироксена в некоторых метеоритах отличаются за пределами ошибки. Параметры элементарной ячейки кристаллов высококальциевых И низкокальциевых клинопироксенов оказались, соответственно, одинаковыми для тех метеоритов, в которых они были выявлены (однако для двух типов клинопироксенов эти параметры отличаются).

Таблица 4.11 – Параметры элементарной ячейки для оливина, ортопироксена и клинопироксена в метеоритах, полученные на основе данных рентгеновской дифракции

Mataonutu	Параметры элементарной ячейки				
метеориты	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, °	
	Оливин	ĺ			
Аннама Н5	10.2476(9)	6.0026(7)	4.7671(5)	—	
Gandom Beryan 008 H5	10.2480(9)	6.0032(7)	4.7665(5)	_	
Kemer L4	10.268(4)	6.009(4)	4.772(3)	_	
Царев L5-2	10.2669(7)	6.0090(6)	4.7709(6)	_	
Озерки L6	10.271(3)	6.012(3)	4.772(2)	_	
Bursa L6	10.275(7)	6.011(5)	4.774(5)	—	

а, Å         b, Å         c, Å         β, °           Оливин           Вjurböle L-LL4         10.2744(5)         6.0125(4)         4.7736(4)         –           Челябинск LL5 No 1         10.280(3)         6.016(3)         4.775(2)         –			
Оливин           Вjurböle L-LL4         10.2744(5)         6.0125(4)         4.7736(4)         –           Челябинск LL5 No 1         10.280(3)         6.016(3)         4.775(2)         –			
Bjurböle L-LL410.2744(5)6.0125(4)4.7736(4)-Челябинск LL5 No 110.280(3)6.016(3)4.775(2)-			
Челябинск LL5 No 1 10.280(3) 6.016(3) 4.775(2) –			
Челябинск LL5 No 1a $10.281(3)$ $6.014(2)$ $4.775(2)$ –			
Челябинск LL5 No 2 10.277(2) 6.012(2) 4.773(2) –			
Челябинск LL5 No 2a 10.282(3) 6.016(3) 4.776(3) –			
Челябинск LL5 No 3 10.278(3) 6.014(2) 4.775(2) –			
NWA 6286 LL6 10.278(4) 6.014(3) 4.773(2) –			
NWA 7857 LL6 10.282(6) 6.016(4) 4.775(2) –			
Сеймчан РМС 10.2317(8) 5.9965(7) 4.7636(5) –			
Ортопироксен			
Аннама Н5 18.2746(8) 8.8493(7) 5.2044(7) —			
Gandom Bervan 008 H5 18.263(6) 8.853(5) 5.203(4) -			
Kemer L4 $18.280(6)$ $8.862(5)$ $5.199(5)$ -			
Царев L5-2 18.289(5) 8.868(4) 5.204(4) –			
Озерки L6 $18.276(4)$ $8.867(3)$ $5.207(3)$ –			
Bursa L6 18.286(9) 8.872(5) 5.203(5) -			
Biurböle L-LL4 $18.2819(9)$ $8.8691(7)$ $5.1960(7)$ –			
Челябинск LL5 No 1 18.290(4) 8.871(3) 5.209(3) –			
Челябинск LL5 No 1a 18.293(3) 8.880(2) 5.195(2) –			
Челябинск LL5 No 2 18.278(4) 8.859(3) 5.215(3) –			
Челябинск LL5 No 2a 18.286(3) 8.878(3) 5.210(3) –			
Челябинск LL5 No 3 18.285(3) 8.870(2) 5.218(3) –			
NWA 6286 LL6 18.277(3) 8.879(3) 5.207(2) -			
NWA 7857 LL6 18.277(4) 8.880(4) 5.208(3) -			
Saricicek 18.295(6) 8.887(6) 5.206(5) –			
Сеймчан РМС – – – –			
Высококальниевый клинопироксен			
Kemer L4 9.76(5) 8.89(4) 5.28(3) 106.25			
Царев L5-2 9.74(3) 8.92(3) 5.25(2) 106.5(1)			
Озерки L6 9.75(5) 8.90(4) 5.28(4) 106.1			
Bjurböle L-LL4 9.763(9) 8.898(9) 5.259(8) 106.2			
Челябинск LL5 No 1 9.76(2) 8.92(2) 5.26(2) 106.1			
Челябинск LL5 No 1a $9.75(2)$ $8.97(3)$ $5.24(3)$ 105.8			
Челябинск LL5 No 2 9.75(2) 8.92(2) 5.25(1) 106.4			
Челябинск LL5 No 2a 9.75(3) 8.94(2) 5.27(2) 106.1			
Челябинск LL5 No 3 9.77(3) 8.93(3) 5.7(2) 106.0			
NWA 6286 LL6 9.75(4) 8.93(3) 5.25(2) 106.4(1)			
NWA 7857 LL6 9.74(4) 8.90(3) 5.27(2) 106.2(1)			
Сеймчан РМС 9.745(5) 8.943(6) 5.236(6) 106.3			
Saricicek 9.754(9) 8.935(9) 5.262(7) 106.2(1)			
Низкокальшиевый клинопироксен			
Gandom Bervan 008 H5 9.63(5) 8.98(4) 5.19(4) 108.5			
Bursa L6 9.655(9) 8.902(9) 5.199(7) 108.55			
Saricicek 9.683(6) 8.964(6) 5.222(5) 108.63			

Таблица 4.11 – Продолжение.

\_
## 4.3 Магнитные свойства исследуемых фрагментов каменных и железокаменных метеоритов

Кривые намагничивания ZFC/FC образцов обыкновенных хондритов Аннама H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, полученные в отсутствии поля и при Н=0.05-1 кЭ (в зависимости от образца), показаны на рисунке 4.16. Поведение кривых ZFC/FC свидетельствует о том, что для метеоритов Аннама H5, Kemer L4, Озерки L6 и Bjurböle L-LL4 температура блокирования выше 300 К, в то время как для метеоритов Царев L5-2 и Bursa L6 температура блокирования оказалась в диапазоне 250–270 К. Для всех метеоритов на кривых ZFC/FC имеются особенности в области температур ~45-60 К, которые указывают на магнитный фазовый переход в хромите (см. п. 1.3 и [66]). Особенности на кривых ZFC/FC в области 15-25 К для метеоритов Озерки L6 и Bursa L6 соответствуют магнитному фазовому переходу в герцините (см. п. 1.3 и [66, 262–264]), что может быть подтверждением присутствия микрокристаллов герцинита в хромите, предположенного по данным химического анализа методом EDS (см. таблицу 4.2) и соответствующего результатам XRD (см. таблицу 4.7) [229, 230, 234, 235]. Природа особенностей на кривых ZFC/FC при температурах выше 120 К, наблюдаемых для метеоритов Аннама H5, Kemer L4, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, пока не ясна.

Изотермические кривые намагничивания образцов обыкновенных хондритов Аннама H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, измеренные при температурах 5 К и 295 К, показаны на рисунке 4.17. Изотермическая кривая намагничивания метеорита Аннама H5 сначала линейно возрастает до 2 кЭ, а затем выходит на насыщение. Величина М(H) может быть представлена суммой вкладов ферромагнитной и парамагнитной компонент и описана формулой (4.1):

$$M(H) = M_s + \chi_p H, \qquad (4.1)$$



Рисунок 4.16 – Зависимости намагничивания от температуры обыкновенных хондритов Аннама H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4 в отсутствии магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC).

где  $M_s$  – магнитный момент насыщения,  $\chi_p H$  – линейный вклад от парамагнитной компоненты,  $\chi_p$  – магнитная восприимчивость парамагнитной компоненты.

Величина магнитного момента насыщения для метеорита Аннама Н5 составила 38.9 эме/г. Наблюдается небольшой гистерезис с параметрами: остаточная намагниченность M<sub>rs</sub>=0.48 эме/г и коэрцитивная сила H<sub>C</sub>=16 Э, которые соответствуют различным магнитным фазам сплава Fe-Ni-Co. Величина М<sub>S</sub> для метеорита Kemer L4 составила 33.9 эме/г, гистерезис отсутствует. Значения намагничивания на кривой M(H) при T=5 К для метеорита Царев L5-2 увеличиваются при возрастании прикладываемого магнитного поля. При этом насыщение не достигается даже при 45 кЭ. Однако при больших магнитных полях обе зависимости М(H) линейны. Поскольку образец метеорита Царев L5-2 содержит различные ферромагнитные и антиферромагнитные компоненты, невозможно проанализировать кривую M(H). Однако можно предположить, что при высоких температурах в основном присутствуют антиферромагнитные фазы, что согласуется с данными XRD о присутствии гетита (см. п. 4.2). Магнитный момент насыщения, измеренный при T=5 К, составил 51.1 эме/г для метеорита Озерки L6, 16 эме/г для метеорита Bursa L6 и 7 эме/г для метеорита Bjurböle L-LL4. В работе [31] по исследованию магнитных свойств метеоритов были получены значения M<sub>S</sub> для 91 обыкновенного хондрита из групп H, L и LL. Из полученных в этой работе данных видно, что M<sub>S</sub> варьируется в пределах ~22-52 эме/г для обыкновенных хондритов группы Н, ~8-33 эме/г для обыкновенных хондритов группы L и ~0.5-23 эме/г для обыкновенных хондритов группы LL. полученные М<sub>8</sub> исследованных настояшей Олнако значения В работе обыкновенных хондритов не всегда согласуются с данными работы [31]: так, величина M<sub>S</sub> для метеорита Озерки L6 соответствует максимальному значению M<sub>S</sub> для обыкновенных хондритов группы Н в [31].



Рисунок 4.17 – Изотермические кривые намагничивания обыкновенных хондритов Аннама H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, полученные при T=5 K, T=295 K и при T=326 K.

Кривые намагничивания ZFC/FC обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 в отсутствии магнитного поля и при H=250 Э, а также изотермические кривые намагничивания при T=5 К показаны на рисунке 4.18.

Кривые намагничивания обоих метеоритов схожи и указывают на присутствие трех магнитных фаз: ферромагнитной, ферримагнитной и парамагнитной, что согласуется с данными химического анализа по фазовому составу, полученному методами SEM с EDS. Тот факт, что не происходит слияния кривых ZFC и FC при высоких температурах указывает на присутствие ферромагнитных фаз с магнитным фазовым переходом выше комнатной температуры. Пики на кривых ZFC, соответствующие температуре ~60 К, как и в предыдущих случаях, вероятно, связаны с магнитным фазовым переходом В хромите. Низкотемпературные области обеих кривых характерны для парамагнитных фаз и описываются законом Кюри-Вейса (4.2):

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta), \qquad (4.2)$$

где  $M/H(T) = \chi(T)$ ,  $\chi_0$  – часть восприимчивости  $\chi$ , которая не зависит от температуры, С – постоянная Кюри и Θ – температура Кюри-Вейса. Параметры парамагнитной компоненты, полученные из кривых ZFC для метеоритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 следующие:  $\chi_0 = 9 \times 10^{-4}$  и  $2 \times 10^{-3}$  эме/г Э,  $C = 2.25 \times 10^{-3}$  и 2.85×10<sup>-3</sup> эме К/г Э и  $\Theta$  =-4.9(2) и -3.7(2) К, соответственно. Значения  $\chi_0$  и *С* для NWA 6286 LL6 оказались несколько меньше, чем для NWA 7857 LL6, что указывает на большую долю парамагнитной фазы в метеорите NWA 6286 LL6. Однако близкие значения температур Кюри-Вейса свидетельствуют об одинаковом содержании парамагнитных компонент в обоих метеоритах. Изотермические кривые метеоритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6, полученные при T=5 К, непрерывно возрастают при увеличении магнитного поля до 40 кЭ. Зависимость М(Н) описывается формулой (4.1). Величина магнитного момента насыщения для метеоритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6 отличается: 5.4 эме/г и 8.8 эме/г, соответственно. Большее значение M<sub>S</sub> в метеорите NWA 7857 LL6 свидетельствует о большем содержании ферромагнитной И ферримагнитной фаз в этом метеорите и согласуется с данными XRD о большем содержании сплава Fe-Ni-Co в NWA 7857 LL6 (см. таблицу 4.9) [251, 252, 254, 265].



Рисунок 4.18 – Зависимости намагничивания от температуры и магнитного поля обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6.

Кривые намагничивания ZFC/FC и изотермические кривые намагничивания при 5 и 295 К каменной части палласита Сеймчан РМG показаны на рисунке 4.19 (а, б). Особенность на кривых ZFC/FC при T=56 К, вероятнее всего, также обусловлена магнитным фазовым переходом в хромите, который присутствует в каменной части метеорита Сеймчан РМG. Из рисунка 4.196 видно, что кривая M(T) уменьшается с температурой и описывается законом Кюри-Вейса. Параметры парамагнитной компоненты, полученные из кривой ZFC, следующие: C=-0.0034(1) эме К/г Э и  $\Theta=-4.7(1)$  К [255, 257].

Кривые намагничивания ZFC/FC и изотермическая кривая намагничивания при T=5 К говардита Sariçiçek показаны на рисунке 4.19 (в, г). Вид кривых ZFC и FC в диапазоне температур 5–300 К характеризует преимущественно парамагнитное состояние вещества говардита. В области температур 40–45 К на

кривых ZFC/FC наблюдается небольшая особенность, которая может быть связана с магнитным фазовым переходом в хромите. Разветвление кривых ZFC и FC ниже ~122 К (температура блокировки), возможно, связано с небольшим вкладом от фазы, в которой магнитное упорядочение может проявляться ниже этой температуры. Кривая ZFC в диапазоне от 5 до 300 К имеет характерный вид, обусловленный вкладом парамагнитной компоненты, который описывается законом Кюри-Вейса (формула (4.2)). Параметры парамагнитной компоненты, полученные из кривой ZFC, следующие:  $\chi_0 = 2.6 \times 10^{-4}$  эме/г Э, C = 0.010(3) эме К/г Э и  $\Theta = -7.6(1)$  К. Относительно высокое значение  $\chi_0$  означает, что присутствует независящая от температуры ферромагнитная фаза. Так как в веществе метеорита Sariçiçek содержится большое число парамагнитных фаз, сделать какую-либо оценку на основе значения величины С невозможно. Однако отрицательное значение величины  $\Theta$  указывает на присутствие антиферромагнитной фазы в этом метеорите. Кривая M(H), измеренная при T=5 K, полностью подтверждает данное предположение: она сначала увеличивается линейно до 20-25 кЭ, а затем имеет тенденцию к насыщению. Вид кривой точно указывает на присутствие смеси магнитной и парамагнитной компонент. Эта кривая может быть описана формулой (4.1), значение M<sub>s</sub>=12.5 эме/г.

## 4.4 Мессбауэровская спектроскопия и параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe исследуемых фрагментов каменных и железокаменных метеоритов

Мессбауэровский спектр обыкновенного хондрита Аннама H5, измеренный при комнатной температуре и аппроксимированный с использованием симуляции полного статического Гамильтониана для компоненты троилита (далее все спектры будут аппроксимированы в рамках этого подхода), показан на рисунке 4.20. В результате наилучшей аппроксимации было выявлено 15 компонент, 8 из



Рисунок 4.19 – Кривые намагничивания дифференцированных метеоритов Сеймчан РМG (а, в) и Sariçiçek (б, г) в отсутствии магнитного поля и при H=1 кЭ и H=250 Э (а, б) и изотермические кривые намагничивания при T=5 К и T=295 К

(В, Г).

которых (7 магнитных секстетов и 1 парамагнитный синглет) были связаны со сплавом Fe-Ni-Co ( $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазами), один магнитный секстет был ассоциирован с троилитом, по два квадрупольных дублета были связаны с ядрами <sup>57</sup>Fe в неэквивалентных позициях M1 и M2 в оливине и ортопироксене, а оставшиеся минорные компоненты были соотнесены с герцинитом и хромитом, что согласуется с данными рентгеновской дифракции и SEM с EDS (см. п. 4.1, п. 4.2) [229, 230]. Параметры компонент спектра метеорита Аннама H5 приведены в таблице 4.12. Следует отметить, что в мессбауэровском спектре обыкновенного хондрита Аннама H5 не удалось выявить компоненты, относящиеся к ядрам <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в клинопироксене в виду очень

малого его содержания (1.4 вес. % по данным XRD, см. таблицу 4.6). С другой стороны, была выявлена очень большая суммарная доля (~53 %) компонент, связанных со сплавом Fe-Ni-Co, по сравнению с другими обыкновенными хондритами из группы H (см. таблицу 3.7).

Мессбауэроский спектр обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008 H5 (в отличие от метеорита Аннама Н5 этот хондрит имеет степень земного выветривания (окисления) 3-4), измеренный при T=295 К, показан на рисунке 4.20. Спектр этого метеорита содержит 7 магнитных секстетов, 7 квадрупольных дублетов и 1 парамагнитный синглет [231-233]. Параметры этих компонент представлены в таблице 4.12. Магнитный секстет с самым большим значением сверхтонкого магнитного поля ~501 кЭ был связан с гематитом α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (параметры сверхтонкой структуры соответствуют данным [190, 263]). Два магнитных секстета с параметрами δ=~0.24 мм/с, H<sub>eff</sub>=~491 кЭ и δ=~0.67 мм/с, Н<sub>eff</sub>=~460 кЭ были ассоциированы с ядрами <sup>57</sup>Fe в тетраэдрических (А) и октаэдрических (B) позициях в магнетите Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (см. п. 1.4). Магнитные секстеты с H<sub>eff</sub>=~324 кЭ и H<sub>eff</sub>=~303 кЭ были связаны с фазой α-Fe(Ni, Co) и троилитом, соответственно. Два магнитных секстета с параметрами б=~0.17 мм/с, H<sub>eff</sub>=~477 кЭ и δ=~0.29 мм/с, H<sub>eff</sub>=~421 кЭ не удалось связать с конкретными фазами, однако, подобные (с несколько большими значениями) параметры δ и H<sub>eff</sub> были получены для маггемита ү-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [184, 266]. Если эти магнитные секстеты связаны с маггемитом, то, возможно, частицы маггемита имеют малые размеры с небольшими вариациями. По два квадрупольных дублета были связаны с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в оливине и ортопироксене. Один квадрупольный дублет имеет параметры сверхтонкой структуры, соответствующие соединению Fe<sup>2+</sup>. Эти параметры близки к параметрам герцинита, поэтому этот квадрупольный дублет может соответствовать FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (его присутствие было показано SEM с EDS и XRD, см. п. 4.1 и п. 4.2). Параметры еще двух квадрупольных дублетов оказались близки к парамагнитным оксигидроксидам железа FeOOH (см. таблицу 1.5 п. 1.4). Они могут соответствовать наночастицам гетита или частицам акагенита,

ферригидрита и лепидокрокита (температура Нееля гетита ~400 К, в то время как остальные оксигидроксиды железа имеют темперутуру Нееля 295 К и ниже). Значение  $\delta$ =~1.24 мм/с парамагнитного синглета немного больше, чем в исследованных ранее хромитах (см. п. 1.4). Однако обнаружение включений хромита в метеорите Gandom Beryan 008 Н5 методами SEM с EDS и XRD (см. таблицы 4.1 и 4.6), позволяет ассоциировать этот синглет с хромитом с небольшой модификацией (также возможно, что это результат двух типов хромита, выявленных при классификации метеорита, как показано в *Meteoritical Bulletin*, 106, 2018). Следует отметить, что оказалось невозможным выявить компоненты мессбауэровского спектра, связанные с позициями M1 и M2 в клинопироксене, хотя его доля по данным XRD составила 6.9 вес. % (см. таблицу 4.6), вследствие очень сильного перекрытия различных компонент в этой области мессбауэровского спектра. Общая относительная площадь компонент спектра обыкновенного хондрита Gandom Beryan 008 Н5, связанных с соединениями Fe<sup>3+</sup>, оказалась ~48 %, что демонстрирует высокую степень окисления этого метеорита.



Рисунок 4.20 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Аннама H5 и Gandom Beryan 008 H5, измеренные при T=295 К. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, измеренные при T=295 К, показаны на рисунке 4.21. В мессбауэровских спектрах обыкновенных хондритов Kemer L4 и Bjurböle L-LL4 были выявлены магнитные секстеты, соответствующие α-Fe(Ni, Со) и γ-Fe(Ni, Co) фазам и стехиометрическому троилиту, квадрупольные дублеты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и М2 в оливине, ортопироксене клинопироксене, а также с герцинитом и парамагнитный синглет, И соответсвующий хромиту. Кроме того, в мессбауэровском спектре обыкновенного хондрита Kemer L4 выявлена компонента с параметрами, соответствующими соединению Fe<sup>3+</sup>, а в метеорите Bjurböle L-LL4 – парамагнитной  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазе. Мессбауэровский спектр метеорита Царев L5-2 содержит компоненты, связанные с α-Fe(Ni, Co) и γ-Fe(Ni, Co) фазами, с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене, со стехиометрическим и нестехиометрическим троилитом, с хромитом и, возможно, с герцинитом, а также с соединением  $Fe^{3+}$ , образовавшимся вследствие земного выветривания метеорита [234, 235].

Необходимо отметить, что выявленные компоненты спектра в фрагменте Царев L5-2 отличаются от компонент, выявленных ранее в другом фрагменте (1) этого метеорита (см. таблицу 3.8, [135, 226]). Так, например, общая относительная площадь всех фаз сплава Fe-Ni-Co составила ~2 % (в фрагменте 2) и ~5.5 % (в ранее исследованном фрагменте 1), а относительная площадь компоненты троилита ~10.2% (в фрагменте 2) и 16.5% (в фрагменте 1). Кроме того, в спектре фрагмента метеорита Царев L5-2 были выявлены компоненты, связанные с нестехиометрическим троилитом, хромитом и герцинитом, которые не были выявлены ранее, а также компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и M2 в ортопироксене и клинопироксене, в то время как ранее были выявлены только компоненты, связанные с позициями М1 и М2 в ортопироксене.



Рисунок 4.21 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов Kemer L5, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4, измеренные при T=295 К. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

результате наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров В обыкновенных хондритов Озерки L6 и Bursa L6 выявлены компоненты, которые были ассоциированы с α-Fe(Ni, Co) и парамагнитной γ-Fe(Ni, Co) фазами, стехиометрическим троилитом, ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в оливине и ортопироксене, а также с хромитом и герцинитом. В мессбауэровском спектре метеорита Bursa L6 дополнительно были выявлены компоненты, соответствующие  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) γ-Fe(Ni, Co) И фазам, a также нестехиометрическому троилиту. Следует что отметить, количество клинопироксена (~3.5 вес. % по данным XRD, см. таблицу 4.7) в образцах метеоритов Озерки L6 и Bursa L6 оказалось недостаточным для выявления компонент спектров, связанных с этой силикатной фазой, поскольку эти компоненты с малой интенсивностью перекрываются с компонентами спектра ортопироксена большей интенсивности. Параметры компонент мессбауровских спектров обыкновенных хондритов Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6 и Bjurböle L-LL4 приведены в таблице 4.12.

Мессбауэровские спектры пяти фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различными литологиями, измеренные при T=295 К, показаны на рисунке 4.22. В результате наилучшей аппроксимации спектров были выявлены 8 компонент для фрагмента No 1 со светлой литологией, по 13 компонент для фрагментов No 2 и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями и по 14 компонент для фрагментов No 1a со светлой литологией и No 3 с черной литологией [239, 267]. Компоненты спектров, связанные с оливином, ортопироксеном И клинопироксеном, были аппроксимированы двумя квадрупольными дублетами, соответствующими ядрам <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в этих силикатных фазах. Выявить компоненты, связанные с клинопироксеном в фрагменте No 1 оказалось невозможным, так как он содержал всего 3.9 вес. % клинопироксена по данным XRD (таблица 4.8). По тем же причинам не удалось выявить компоненты клинопироксена в мессбауэровских спектрах метеоритов Озерки L6 и Bursa L6 (см. выше). Магнитные секстеты в спектрах фрагментов метеорита Челябинск

LL5 были связаны с различными магнитными фазами сплава Fe-Ni-Co (α-Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co)), а также со стехиометрическим И нестехиометрическим троилитом. Парамагнитный синглет, связанный с хромитом, был выявлен в спектрах всех фрагментов метеорита Челябинск LL5, а парамагнитный синглет с параметрами, близкими к ү-Fe(Ni, Co) фазе в парамагнитном состоянии, был обнаружен во всех фрагментах за исключением фрагмента No 1 [239, 246–250, 267–271]. Кроме того, в мессбауэровских спектрах фрагментов No 1a, No 2, No 2a и No 3 была выявлена минорная компонента, параметры сверхтонкой структуры которой оказались близки к параметрам герцинита [246–248]. В мессбауэровском спектре фрагмента No 2a был обнаружен дополнительный квадрупольный дублет, параметры сверхтонкой структуры которого оказались близки к параметрам ильменита (см. п. 1.4) [245, 248]. Этот результат хорошо согласуется с данными SEM с EDS и XRD (см. таблицы 4.3 и 4.8). Мессбауэровские параметры спектров фрагментов компонент обыкновенного хондрита Челябинск LL5 с различной литологией приведены в таблице 4.12.

Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6, измеренные при комнатной температуре, показаны на рисунке 4.23. В мессбауэровских спектрах обоих метеоритов выявлены компоненты, связанные с ядрами  ${}^{57}$ Fe в позициях M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене, а также с троилитом, хромитом и герцинитом. Мессбауэровский спектр метеорита NWA 6286 LL6 содержит два магнитных секстета, ассоциированных с α-Fe(Ni, Со) фазой и стехиометрическим троилитом и четыре магнитных секстета, два из которых связаны с у-Fe(Ni, Co) фазой, а два – с нестехиометрическим троилитом, в то время как мессбауэровский спектр метеорита NWA 7857 LL6 содержит два магнитных секстета, ассоциированных с α-Fe(Ni, Co) фазой и три магнитных с  $\gamma$ -Fe(Ni, секстета, связанных Co) фазой, стехиометрическим И нестехиометрическим троилитом [250-252, 265, 267]. Отличия в содержании нестехиометрического троилита, возможно, связано с различной термической



Рисунок 4.22 – Мессбауэровские спектры фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5, измеренные при T=295 К. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

историей метеоритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6, так как дефицит железа в троилите может быть результатом тепловых эффектов [37]. В спектре метеорита NWA 7857 LL6 отсутствует компонента, связанная с γ-Fe(Ni, Co) фазой в парамагнитном состоянии.



Рисунок 4.23 – Мессбауэровские спектры обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6 и NWA 7857 LL6, измеренные при T=295 К. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Мессбауэровский спектр каменной части палласита Сеймчан РМG, измеренный при T=295 К в малом скоростном диапазоне, показан на рисунке 4.24а. Этот спектр содержит два основных асимметричных пика и несколько минорных компонент. В результате наилучшей аппроксимации было выявлено 8 квадрупольных дублетов и 2 парамагнитных синглета [255–257]. Их параметры приведены в таблице 4.12. Четыре квадрупольных дублета были ассоциированы с кристаллографически неэквивалентными позициями М1 и М2 в оливине и Параметры сверхтонкой дублета клинопироксене. структуры восьмого соответствуют соединению Fe<sup>3+</sup>. Мы предполагаем, что это соединение может быть обусловлено окислением части ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M2 в оливине, поскольку окисление ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M2 начинается раньше, чем в позициях М1 [18]. Значение изомерного сдвига парамагнитного синглета близко к

значению б для хромита [43, 45, 46]. Эти результаты согласуются с мессбаэровскими параметрами, полученными для обыкновенных хондритов (таблица 4.12). Кроме того, был выявлен очень узкий минорный синглет, который был связан с Fe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, мессбауэровский спектр которого при комнатной температуре имеет вид синглета даже при x=0.5 (см. п. 1.4). Параметры сверхтонкой структуры для одного из квадрупольных дублетов имеют слишком большое значение  $\Delta E_0 = 5.601$  мм/с, не имеющее физического смысла. Однако положения линий поглощения этой компоненты очень близки к положениям второй и пятой линий в магнитном секстете троилита. Схожая проблема выявлена для квадрупольного дублета со значением  $\Delta E_0 = 1.574$  мм/с, положения линий которого близки к положениям третьей и четвертой линий секстета троилита. Таким образом, линии этих «квадрупольных дублетов» могут быть частью магнитного секстета троилита, которые видны в спектре, измеренном в малом скоростном диапазоне. Квадрупольный дублет с параметрами б=0.507 мм/с и соответствует параметрам  $\Delta E_0 = 2.788$ мм/с сверхтонкой структуры лля соединения Fe<sup>2+</sup>. Однако, положения линий этой компоненты близки к положениям третьей и четвертой линиям магнитного секстета магнезиоферрита (см. п. 1.4). Поскольку в малом скоростном диапазоне невозможно выявить магнитные секстеты, мессбауэровский спектр каменной части палласита Сеймчан РМС был дополнительно измерен в большом скоростном диапазоне. Этот спектр показан на рисунке 4.246. Мессбауэровский спектр был аппроксимирован одним магнитным секстетом, шестью квадрупольными дублетами, связанными с позициями M1 и M2 в оливине и клинопироксене, Fe<sup>3+</sup> в позициях M2 в оливине и соединением  $Fe^{2+}$ , а также одним синглетом, связанным с хромитом. Параметры магнитного секстета  $H_{eff}=312\pm1$ кЭ, δ=0.752±0.021 мм/с соответствуют параметрам магнитного секстета троилита. Однако, магнитный секстет, связанный с магнезиоферритом, не был обнаружен. Поэтому указанный выше квадрупольный дублет был связан с неизвестным соединением Fe<sup>2+</sup>.



Рисунок 4.24 – Мессбауэровские спектры каменной части палласита Сеймчан РМG, измеренные при T=295 К в малом (а) и в большом (б) скоростных диапазонах. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

Мессбауэровский спектр говардита Sariçiçek, измеренный при T=295 К, показан на рисунке 4.25. В результате наилучшей аппроксимации в спектре этого метеорита были выявлены два небольших по интенсивности магнитных секстета с параметрами, близкими к α-Fe(Ni, Co) фазе и троилиту. Ширина линии компоненты троилита оказалась больше, чем в спектрах обыкновенных хондритах, в которых значение Г было в диапазоне ~0.25-0.35 мм/с. Можно предположить, что в данном случае присутствует смесь нестехиометрического троилита с очень небольшими вариациями в дефиците железа, которые не приводят к значительному уменьшению в значениях сверхтонкого магнитного поля, но являются причиной уширения огибающей линии для компоненты троилита. Таким образом, эта компонента была указана как троилит с составом FeS+Fe<sub>1-x</sub>S. Восемь квадрупольных дублетов имеют параметры, соответствующие соединениям Fe<sup>2+</sup>. Три пары из этих квадрупольных дублетов с самыми большими значениями квадрупольного расщепления были связаны с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в ортопироксене и двумя типами клинопироксена, так как параметры сверхтонкой структуры этих компонент соответствуют параметрам силикатных

наблюдаемых в мессбауэровских спектрах обыкновенных хондритов фаз, (таблица 4.12). Основываясь на данных анализа рентгеновской дифрактограммы говардита Sariçiçek, выявивших наличие низкокальциевого и высококальциевого клинопироксена в дополнение к ортопироксену, было предположено, что по две пары квадрупольных дублетов связаны с этими типами клинопироксена. Парамагнитный синглет был связан с хромитом на основе результатов, полученных для обыкновенных хондритов. Параметры сверхтонкой структуры трех минорных квадрупольных дублетов были связаны с герцинитом (см. [43]) и ионами Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в ильмените [69, 198]. Следует отметить, что в работе [272] было показано, что в ильмените могут происходить процессы перескока электрона  $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$ . Поэтому в мессбауэровском спектре могут наблюдаться два квадрупольных дублета, соответствующих ильмениту с ионами Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Данные мессбауэровской спектроскопии о наличии герцинита и ильменита в образце согласуются с результатами SEM с EDS и XRD (см. таблицы 4.5 и 4.10).



Рисунок 4.25 – Мессбауэровский спектр говардита Sariçiçek, измеренный при T=295 К. Дифференциальный спектр приведен под мессбауэровским спектром.

Таблица 4.12 – Мессбауэровские параметры основных железосодержащих фаз в дифференцированных и недифференцированных метеоритах

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	H <sub>eff</sub> , кЭ	А, % Компонента		
Недифференцированные метеориты							
		Обыкновенн	ые хондриты і	группы Н			
Аннама Н5	0.233±0.014	$-0.164 \pm 0.009$	0.420±0.018	356.2±0.7	$0.69 \alpha_2$ -Fe(Ni,Co)		
	$0.257 \pm 0.014$	$0.022 \pm 0.007$	$-0.012 \pm 0.007$	345.5±0.5	$10.23 \alpha_2$ -Fe(Ni,Co)		
	$0.236 \pm 0.014$	0.015±0.007	$0.012 \pm 0.007$	338.2±0.5	17.06 α-Fe(Ni,Co)		
	$0.233 \pm 0.014$	$0.004 \pm 0.007$	$0.015 \pm 0.007$	330.4±0.5	15.09 α-Fe(Ni,Co)		
	$0.233 \pm 0.014$	$0.055 \pm 0.007$	$0.140 \pm 0.009$	328.0±0.5	4.50 α-Fe(Ni,Co)		
	$0.233 \pm 0.014$	$0.044 \pm 0.007$	$0.131 \pm 0.013$	315.6±0.6	1.07 γ-Fe(Ni,Co)		
	$0.401 \pm 0.021$	$0.061 \pm 0.008$	0.606±0.015	283.9±0.7	2.05 γ-FeNi		
	$0.275 \pm 0.014$	$0.762 \pm 0.007$	Не определено	313.8±0.5	11.42 Троилит		
	$0.260 \pm 0.014$	$1.150\pm0.007$	$2.992 \pm 0.007$	_	12.51 Оливин М1		
	$0.260 \pm 0.014$	$1.093 \pm 0.007$	$2.878 \pm 0.007$	_	8.84 Оливин M2		
	$0.260 \pm 0.014$	$1.139 \pm 0.007$	$2.200 \pm 0.014$	_	1.97 Ортопироксен М1		
	$0.260 \pm 0.014$	$1.121 \pm 0.007$	$2.069 \pm 0.007$	_	8.72 Ортопироксен M2		
	$0.260 \pm 0.014$	$0.852 \pm 0.007$	$1.465 \pm 0.007$	—	0.87 Герцинит		
	$0.307 \pm 0.014$	$-0.068 \pm 0.007$	—	_	2.61 γ-Fe(Ni, Co) <sub>пар.</sub>		
	$0.498 \pm 0.014$	$0.748 \pm 0.007$	—	—	2.35 Хромит		
Gandom	$0.534 \pm 0.050$	0.311±0.025	$-0.055\pm0.032$	501.1±1.2	$6.90 \alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)		
Beryan 008 H5	$0.534 \pm 0.050$	0.239±0.025	0.116±0.025	490.6±0.6	$12.68 \operatorname{Fe_3O_4}(B)$		
	$0.534 \pm 0.050$	0.174±0.034	$0.243 \pm 0.025$	$477.4 \pm 2.8$	2.55 Fe <sup>3+</sup> – I (неизв.)		
	$0.534 \pm 0.050$	0.671±0.025	-0.711±0.035	$460.0 \pm 1.5$	$4.32 \operatorname{Fe_3O_4}(A)$		
	$0.534 \pm 0.050$	0.288±0.025	$0.076 \pm 0.033$	421.2±1.4	4.27 Fe <sup>3+</sup> – II (неизв.)		
	$0.534 \pm 0.050$	$-0.053 \pm 0.025$	-0.336±0.029	323.6±1.3	5.89 α-Fe(Ni, Co)		
	$0.534 \pm 0.050$	$0.792 \pm 0.025$	$0.029 \pm 0.029$	$302.6 \pm 0.6$	12.82 Троилит		
	$0.328 \pm 0.050$	$1.144 \pm 0.025$	$2.987 \pm 0.025$	_	10.18 Оливин М1		
	$0.328 \pm 0.050$	$1.155 \pm 0.025$	$2.970 \pm 0.025$	—	9.13 Оливин M2		
	$0.328 \pm 0.050$	$1.130\pm0.026$	$2.213 \pm 0.025$	—	1.79 Ортопироксен М1		
	$0.328 \pm 0.050$	$1.140\pm0.025$	2.127±0.025	—	8.40 Ортопироксен М2		
	$0.328 \pm 0.050$	$0.778 \pm 0.025$	$1.854 \pm 0.027$	—	1.84 Fe <sup>2+</sup> (Герцинит?)		
	$0.328 \pm 0.050$	$0.286 \pm 0.025$	$1.207 \pm 0.025$	—	4.63 FeOOH (II)		
	$0.328 \pm 0.050$	$0.369 \pm 0.025$	$0.566 \pm 0.025$	—	12.40 FeOOH (I)		
	$0.639 \pm 0.067$	$1.242\pm0.034$	_	_	2.21 Хромит (?)		
		Обыкновенн	ые хондриты	группы L			
Kemer L4	$0.296 \pm 0.030$	$0.013 \pm 0.015$	$-0.037\pm0.015$	$341.4\pm0.5$	9.66 $\alpha$ -Fe(N <sub>1</sub> , Co)		
	$0.296 \pm 0.030$	$0.01/\pm0.015$	$-0.013\pm0.015$	332.1±0.5	$10.90 \alpha$ -Fe(N <sub>1</sub> , Co)		
	$0.354 \pm 0.042$	$-0.169\pm0.015$	$0.203\pm0.031$	310.0±0.9	$1.72 \gamma$ -Fe(N1, Co)		
	$0.32/\pm0.030$	$0.763 \pm 0.015$	Не определено	$313.4\pm0.5$	15.01 Гроилит		
	$0.251\pm0.030$	1.186±0.015	2.961±0.015	_	24.42 Оливин М1		
	$0.251 \pm 0.030$	1.098±0.015	2.892±0.015	—	15.77 Оливин M2		
	$0.251\pm0.030$	$1.152\pm0.018$	$2.346\pm0.015$	_	1.3/Ортопироксен М1		
	$0.251\pm0.030$	1.151±0.015	2.089±0.015	-	10.60 Ортопироксен М2		
	$0.251\pm0.030$	0.982±0.016	2.215±0.034	_	1.30 Клинопироксен М1		
	$0.251\pm0.030$	$1.004\pm0.052$	$2.121\pm0.118$	—	0.43 Клинопироксен M2		
	$0.251\pm0.030$	$0.855\pm0.039$	$1.645 \pm 0.106$	—	0.65 1 ерцинит		
	$0.442\pm0.030$	0.406±0.015	0.696±0.019	—	/.03 Fe <sup></sup>		
	0.444±0.07/9	$1.361\pm0.027$	—	-	0.54 Хромит		

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕq/2ε, мм/с	Heff, KƏ	A, %	Компонента	
Обыкновенные хондриты группы L							
Царев L5-2	0.2541)	$-0.013 \pm 0.015$	$-0.029\pm0.024$	340.0±0.8	0.85	α-Fe(Ni, Co)	
	0.387±0.053	$-0.237 \pm 0.020$	$0.216 \pm 0.042$	307.6±1.0	1.19	γ-Fe(Ni, Co)	
	0.292±0.030	0.739±0.015	Не определено	313.5±0.5	10.73	Троилит	
	0.752±0.035	$0.673 \pm 0.015$	$0.088 \pm 0.023$	278.8±0.9	5.06	$Fe_{1-x}S$	
	$0.246 \pm 0.030$	1.131±0.015	3.016±0.015	_	26.92	Оливин М1	
	0.246±0.030	1.093±0.015	2.847±0.015	_	18.92	Оливин М2	
	$0.246 \pm 0.030$	$1.224 \pm 0.015$	2.543±0.023	_	2.64	Ортопироксен М1	
	0.246±0.030	1.116±0.015	2.079±0.015	_	13.46	Ортопироксен М2	
	$0.246 \pm 0.030$	$1.039 \pm 0.015$	2.435±0.015	_	2.84	Клинопироксен М1	
	$0.246 \pm 0.030$	0.997±0.015	$2.058 \pm 0.022$	—	1.91	Клинопироксен М2	
	$0.246 \pm 0.030$	0.843±0.015	$1.414 \pm 0.018$	—	1.04	Герцинит	
	$0.452 \pm 0.030$	0.335±0.015	$0.577 \pm 0.015$	_	12.16	Соединение Fe <sup>3+</sup>	
	$0.568 \pm 0.030$	0.909±0.015	_	_	2.28	Хромит	
Озерки L6	$0.296 \pm 0.030$	$0.018 \pm 0.015$	$-0.060\pm0.015$	341.5±0.5	5.10	α-Fe(Ni, Co)	
	$0.296 \pm 0.030$	$0.014 \pm 0.015$	$-0.039\pm0.015$	331.0±0.5	6.26	α-Fe(Ni, Co)	
	$0.275 \pm 0.030$	$0.774 \pm 0.015$	Не определено	314.4±0.5	15.83	Троилит	
	$0.234 \pm 0.030$	$1.186 \pm 0.015$	3.005±0.015	—	29.35	Оливин М1	
	$0.234 \pm 0.030$	$1.096 \pm 0.015$	2.948±0.015	_	19.83	Оливин М2	
	$0.234 \pm 0.030$	$1.129 \pm 0.015$	2.331±0.015	_	4.53	Ортопироксен М1	
	$0.234 \pm 0.030$	$1.148 \pm 0.015$	2.120±0.015	_	14.42	Ортопироксен М2	
	$0.234 \pm 0.030$	$0.900 \pm 0.018$	1.347±0.037	_	0.66	Герцинит	
	$0.689 \pm 0.060$	$0.598 \pm 0.022$	_	_	2.35	Хромит	
	0.2961)	$0.102 \pm 0.015$	_	—	1.68	γ-Fe(Ni, Co) <sub>пар.</sub>	
Bursa L6	$0.258 \pm 0.030$	$0.010 \pm 0.015$	$-0.041\pm0.015$	348.1±0.5	2.92	α <sub>2</sub> -Fe(Ni, Co)	
	$0.258 \pm 0.030$	$0.006 \pm 0.015$	$0.006 \pm 0.015$	341.5±0.5	7.68	α-Fe(Ni, Co)	
	$0.258 \pm 0.030$	$0.007 \pm 0.015$	$0.020 \pm 0.015$	334.9±0.5	11.15	α-Fe(Ni, Co)	
	$0.258 \pm 0.030$	$-0.001\pm0.015$	$0.066 \pm 0.015$	327.5±0.5	4.91	α-Fe(Ni, Co)	
	$0.258 \pm 0.030$	$-0.125\pm0.015$	$0.063 \pm 0.015$	$302.9\pm0.5$	1.16	γ-Fe(Ni, Co)	
	$0.404 \pm 0.036$	$0.688 \pm 0.015$	$0.052 \pm 0.027$	$283.3\pm1.0$	1.57	$Fe_{1-x}S$	
	$0.304 \pm 0.030$	0.784±0.015	0.640±0.017	242.5±0.6	1.06	$Fe_{1-x}S$	
	$0.268 \pm 0.030$	$0.753 \pm 0.015$	Не определено	$314.1\pm0.5$	13.60	Троилит	
	$0.246 \pm 0.030$	$1.134\pm0.015$	$3.012\pm0.015$	_	19.95	Оливин М1	
	$0.246 \pm 0.030$	1.096±0.015	2.831±0.015	—	14.55	Оливин М2	
	$0.246 \pm 0.030$	1.066±0.015	2.289±0.015	—	4.78	Ортопироксен М1	
	$0.246 \pm 0.030$	1.109±0.015	2.042±0.015	—	8.17	Ортопироксен М2	
	$0.246 \pm 0.030$	$0.825\pm0.015$	$1.502\pm0.015$	—	0.89	I ерцинит	
	$0.541\pm0.030$	$0.703\pm0.015$	_	_	5.05	хромит	
D' 1"1 I	0.258	$0.045\pm0.015$		-	2.55	$\gamma$ -Fe(N1, CO) <sub>IIap.</sub>	
Bjurbole L-	$0.403 \pm 0.028$	$0.015\pm0.014$	$0.006\pm0.014$	$33/.4\pm0.5$	2.70	$\alpha$ -Fe(N1, Co)	
LL4	$0.403\pm0.028$	$0.06/\pm0.014$	$0.550\pm0.026$	$28/.0\pm0.9$	1./2	$\gamma$ -Fe(N1, CO)	
	$0.233\pm0.028$	$0.701\pm0.014$		$514.7\pm0.5$	9.33	Гроилит	
	$0.234\pm0.028$	$1.130\pm0.014$	$2.903\pm0.014$	_	30.33	Оливин М1	
	$0.234\pm0.028$	$1.003\pm0.014$ $1.212\pm0.014$	$2.913\pm0.014$ 2.472±0.014	_	24.33	ОЛИВИН М2	
	$0.234\pm0.028$	$1.212\pm0.014$	$2.4/3\pm0.014$	_	4.38	Ортопироксен М1	
	$0.234\pm0.028$	$1.118\pm0.014$	$2.060\pm0.014$	_	10.09		
	$0.234\pm0.028$	$0.984\pm0.014$	$2.401\pm0.014$	_	5.44	клинопироксен M1	
	$0.234\pm0.028$	$1.123\pm0.014$	$1.909\pm0.019$ 1.501 $\pm0.047$	_	1.10	Клинопироксен M2	
	$0.234\pm0.028$	$0.023\pm0.023$	1.321±0.04/	_	0.01	г срцинит Хромит	
	$0.490\pm0.028$ 0.212±0.028	$0.090\pm0.014$	_	_	2.39	лромит v Fa(Ni Ca)	
	U.313±U.U28	0.124±0.014	_	—	2.70	$\gamma$ -re(INI, CO) <sub>nap.</sub>	

Таблица 4.12 – Продолжение.

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q/2\epsilon$ , MM/c	Heff, KЭ	A, % l	Компонента	
Обыкновенные хондриты группы LL							
Челябинск	0.341 <sup>1)</sup>	0.005±0.017	$-0.043\pm0.019$	339.7±0.7	1.98 0	α-Fe(Ni,Co)	
LL5 No 1 co	0.341 <sup>1)</sup>	$-0.156 \pm 0.017$	0.158±0.032	308.6±0.9	1.50	y-Fe(Ni,Co)	
светлой	0.258±0.033	0.765±0.017	Не определено	314.9±0.5	13.25	Гроилит	
литологией	0.264±0.033	$1.180\pm0.017$	$2.969 \pm 0.017$	_	34.29	Оливин М1	
	0.264±0.033	$1.083 \pm 0.017$	2.913±0.017	_	25.68	Оливин М2	
	0.264±0.033	$1.219\pm0.017$	2.523±0.017	_	3.66	Ортопироксен М1	
	0.264±0.033	$1.132 \pm 0.017$	2.091±0.017	_	18.82	Ортопироксен М2	
	$0.640 \pm 0.081$	$0.756^{1)}$	_	_	0.83	Хромит	
Челябинск	0.233±0.048	$-0.003 \pm 0.017$	$-0.008 \pm 0.018$	345.3±0.9	1.54 0	α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)	
LL5 No 1a	0.361±0.035	0.015±0.017	0.021±0.017	334.0±1.0	3.51 0	α-Fe(Ni,Co)	
(светлая	0.236±0.068	$-0.102 \pm 0.018$	$0.005 \pm 0.036$	302.3±1.3	0.80	y-Fe(Ni,Co)	
литология)	0.251±0.033	0.755±0.017	Не определено	315.9±0.5	17.84	Гроилит	
,	$0.614 \pm 0.079$	0.346±0.033	0.900±0.052	268.3±2.2	2.691	$Fe_{1-x}S$	
	0.234±0.033	$1.180\pm0.017$	2.942±0.017	_	28.20	Оливин М1	
	0.234±0.033	$1.089 \pm 0.017$	$2.894 \pm 0.017$	_	23.36	Оливин М2	
	$0.234 \pm 0.033$	$1.002 \pm 0.017$	$2.470 \pm 0.017$	_	3.43	Ортопироксен М1	
	$0.234 \pm 0.033$	$1.137 \pm 0.017$	$2.042 \pm 0.017$	_	10.27	Ортопироксен М2	
	$0.234 \pm 0.033$	$1.240\pm0.017$	$2.424 \pm 0.017$	_	3.821	Клинопироксен М1	
	$0.234 \pm 0.033$	$1.175 \pm 0.017$	$1.721\pm0.039$	_	0.801	Клинопироксен М2	
	$0.234 \pm 0.033$	0.883±0.027	$1.499 \pm 0.469$	_	0.721	Герцинит	
	$0.776 \pm 0.107$	0.855±0.026	_	_	1.63	Хромит	
	0.233±0.042	$-0.048\pm0.017$	_	_	1.39	v-Fe(Ni, Co) <sub>πan</sub>	
Челябинск	0.240±0.087	$-0.096 \pm 0.025$	$-0.220\pm0.050$	341.2±1.3	0.85 0	$\alpha_2$ -Fe(Ni.Co)	
LL5 No 2	0.467±0.033	0.024±0.017	$-0.003\pm0.021$	336.5±0.5	6.41	α-Fe(Ni.Co)	
(смешанные	$0.372 \pm 0.033$	$-0.029\pm0.017$	0.155±0.029	304.6±1.0	2.30	v-Fe(Ni.Co)	
светлая и	$0.262 \pm 0.033$	$0.756 \pm 0.017$	Не определено	315.1±0.5	19.77	Гроилит	
темная	0.238±0.033	$1.147 \pm 0.017$	$3.032 \pm 0.017$	_	25.04	Оливин М1	
литологии)	0.238±0.033	$1.119\pm0.017$	$2.856 \pm 0.017$	_	21.28	Оливин М2	
,	0.238±0.033	$1.003 \pm 0.017$	$2.563 \pm 0.030$	_	2.45	Ортопироксен М1	
	0.238±0.033	$1.125 \pm 0.017$	2.089±0.017	_	9.89	Ортопироксен М2	
	0.238±0.033	1.199±0.017	2.516±0.017	_	4.57	Клинопироксен М1	
	0.238±0.033	$1.011 \pm 0.017$	$2.049 \pm 0.017$	_	2.411	Клинопироксен М2	
	0.238±0.033	0.997±0.017	$1.480\pm0.017$	_	1.73	Герцинит	
	0.776±0.017	0.777±0.017	_	_	2.69	Хромит	
	0.233±0.017	$-0.191\pm0.043$	_	_	0.60	γ-Fe(Ni, Co) <sub>πan</sub>	
Челябинск	0.441±0.033	0.029±0.017	$-0.109\pm0.017$	333.8±0.6	4.53	$\alpha$ -Fe(Ni.Co)	
LL5 No 2a	$0.339 \pm 0.033$	$-0.201\pm0.017$	$0.442 \pm 0.034$	299.9±1.1	1.78	v-Fe(Ni.Co)	
(смешанные	0.307±0.033	$0.751 \pm 0.017$	Не определено	314.1±0.5	11.44	Гроилит	
светлая и	$0.250 \pm 0.033$	$1.161 \pm 0.017$	$2.993 \pm 0.017$	_	33.93 (	Оливин М1	
темная	$0.250\pm0.033$	$1.079\pm0.017$	$2.904 \pm 0.017$	_	24.71	Опивин М2	
литологии)	$0.250\pm0.033$	$1.257 \pm 0.017$	$2.525\pm0.025$	_	4.33	Ортопироксен М1	
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	$0.250\pm0.033$	$1.125\pm0.017$	$2.061\pm0.048$	_	10.76	Ортопироксен М2	
	$0.250\pm0.033$	$1.030\pm0.017$	$2.471\pm0.017$	_	3.61	Клинопироксен М1	
	$0.250\pm0.033$	$1.068\pm0.017$	$1.943\pm0.033$	_	1,561	Клинопироксен М?	
	$0.250\pm0.033$	$0.997 \pm 0.022$	$1.486\pm0.047$	_	0.691	Гериинит	
	$0.250\pm0.033$	$1.099\pm0.017$	$0.559\pm0.029$	_	0.82	Ильменит	
	$0.492\pm0.105$	$0.589\pm0.029$	_	_	1.18	Хромит	
	$0.233 \pm 0.070$	$-0.085\pm0.017$	_	_	0.66	y-Fe(Ni, Co) <sub>nan</sub>	

Таблица 4.12 – Продолжение.

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q/2\epsilon$ , MM/c	Heff, кЭ	А, % Компонента		
Обыкновенные хондриты группы LL							
Челябинск	0.233±0.097	$-0.004 \pm 0.017$	0.024±0.049	342.0±1.4	0.79 α <sub>2</sub> -Fe(Ni,Co)		
LL5 No 3	$0.399 \pm 0.084$	$-0.008 \pm 0.018$	-0.366±0.106	340.0±1.5	1.77 α-Fe(Ni,Co)		
(темная	$0.374 \pm 0.038$	$-0.205 \pm 0.017$	$0.025 \pm 0.025$	314.5±0.8	2.36 γ-Fe(Ni,Co)		
литология)	$0.295 \pm 0.033$	0.750±0.017	Не определено	313.4±0.5	14.60 Троилит		
	$0.476^{1)}$	0.794±0.017	0.241±0.023	281.0±1.1	$3.87 Fe_{1-x}S$		
	$0.234 \pm 0.033$	1.152±0.017	3.061±0.017	—	29.38 Оливин М1		
	$0.234 \pm 0.033$	1.126±0.017	2.878±0.017	_	25.07 Оливин М2		
	$0.234 \pm 0.033$	$1.009 \pm 0.017$	2.568±0.017	_	2.74 Ортопироксен М1		
	$0.234 \pm 0.033$	1.131±0.017	2.102±0.017	_	9.15 Ортопироксен М2		
	$0.234 \pm 0.033$	$1.198 \pm 0.017$	2.533±0.017	_	3.84 Клинопироксен М1		
	$0.234 \pm 0.033$	$1.148 \pm 0.017$		_	1.65 Клинопироксен М2		
	$0.234 \pm 0.033$	$1.099 \pm 0.017$	1.831±0.022	_	0.78 Герцинит		
	$0.776 \pm 0.033$	0.813±0.017	$1.371 \pm 0.021$	—	2.51 Хромит		
	$0.285^{1)}$	0.018±0.017	_	_	1.50 γ-Fe(Ni, Co) <sub>πap.</sub>		
NWA 6286	$0.240 \pm 0.022$	0.288±0.014	$-0.241\pm0.018$	347.9±0.6	$0.98 \alpha_2$ -Fe(Ni, Co) <sup>2)</sup>		
LL6	$0.401 \pm 0.032$	$-0.154 \pm 0.014$	$0.086 \pm 0.021$	304.6±0.6	1.75 γ-Fe(Ni, Co)		
	$0.346 \pm 0.029$	$-0.086 \pm 0.014$	$0.376 \pm 0.020$	293.8±0.5	1.88 γ-Fe(Ni, Co)		
	$0.315 \pm 0.028$	$0.748 \pm 0.014$	Не определено	312.7±0.5	9.13 Троилит		
	$0.358 \pm 0.028$	$0.654 \pm 0.014$	0.047±0.022	282.9±0.6	$1.80  \mathrm{Fe}_{1-x} \mathrm{S}$		
	$0.475 \pm 0.030$	$0.824 \pm 0.014$	0.439±0.019	272.5±0.7	2.46 $\operatorname{Fe}_{1-x}S$		
	$0.235 \pm 0.028$	$1.142 \pm 0.014$	3.030±0.014	—	31.92 Оливин М1		
	$0.235 \pm 0.028$	$1.115\pm0.014$	2.836±0.014	_	26.85 Оливин М2		
	$0.235 \pm 0.028$	$1.246 \pm 0.014$	2.349±0.014	—	2.61 Ортопироксен М1		
	$0.235 \pm 0.028$	1.139±0.014	2.050±0.014	_	9.90 Ортопироксен М2		
	$0.235 \pm 0.028$	$1.053 \pm 0.014$	2.405±0.014	_	2.83 Клинопироксен М1		
	$0.235 \pm 0.028$	$1.008 \pm 0.014$	2.115±0.014	_	2.17 Клинопироксен М2		
	$0.235 \pm 0.028$	$0.987 \pm 0.014$	$1.434 \pm 0.014$	_	0.92 Герцинит		
	$0.700 \pm 0.028$	0.776±0.014	_	_	3.06 Хромит		
	$0.248 \pm 0.028$	0.035±0.014	_	_	1.74 γ-Fe(Ni, Co) <sub>πap.</sub>		
NWA 7857	$0.306 \pm 0.031$	$-0.032 \pm 0.014$	$-0.113\pm0.014$	338.3±0.5	1.85 α-Fe(Ni, Co)		
LL6	$0.466 \pm 0.051$	0.234±0.016	$-0.027 \pm 0.019$	335.4±0.8	2.75 α-Fe(Ni, Co)		
	$0.490 \pm 0.060$	$-0.009 \pm 0.018$	$0.410 \pm 0.036$	293.1±1.2	1.89 γ-Fe(Ni, Co)		
	$0.291 \pm 0.028$	$0.750\pm0.014$	Не определено	313.8±0.5	9.76 Троилит		
	$0.509 \pm 0.051$	0.698±0.017	$0.343 \pm 0.028$	262.4±1.3	$2.02 \operatorname{Fe}_{1-x} S$		
	$0.237 \pm 0.028$	$1.140\pm0.014$	3.027±0.014	_	33.17 Оливин М1		
	$0.237 \pm 0.028$	1.113±0.014	2.832±0.014	_	27.08 Оливин М2		
	$0.237 \pm 0.028$	$1.218 \pm 0.014$	2.448±0.014	_	3.27 Ортопироксен М1		
	$0.237 \pm 0.028$	$1.120\pm0.014$	2.057±0.014	_	9.53 Ортопироксен М2		
	$0.237 \pm 0.028$	1.058±0.014	2.393±0.014	_	3.06 Клинопироксен М1		
	$0.237 \pm 0.028$	1.097±0.014	$1.774 \pm 0.014$	-	1.26 Клинопироксен М2		
	$0.237 \pm 0.028$	0.903±0.014	$1.544 \pm 0.015$	-	1.37 Герцинит		
	$0.776^{1)}$	0.681±0.014	_	_	2.97 Хромит		

Таблица 4.12 – Продолжение.

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	ΔЕQ/2ε, мм/с	Heff, KЭ	А, % Компонента			
Дифференцированные метеориты								
Каменная	0.319±0.016	0.804±0.009	5.601±0.017	_	0.76 2 <sup>ой</sup> и 5 <sup>ый</sup> пики			
часть из					секстета троилита			
палласита	0.319±0.016	$0.878 \pm 0.034$	$1.574^{1)}$	_	0.33 3 <sup>й</sup> и 4 <sup>ый</sup> пики			
Сеймчан РМС					секстета троилита			
	$0.246 \pm 0.016$	$1.188 \pm 0.008$	$3.024 \pm 0.008$	_	51.54 Оливин М1			
	$0.246 \pm 0.016$	$1.106 \pm 0.008$	$2.955 \pm 0.008$	_	34.20 Оливин M2			
	0.246±0.016	$1.278 \pm 0.008$	$2.620 \pm 0.008$	_	2.72 Клинопироксен М1			
	$0.246 \pm 0.016$	$1.141 \pm 0.008$	2.087±0.014	_	1.26 Клинопироксен М2			
	$0.328 \pm 0.016$	$0.392 \pm 0.008$	$0.476 \pm 0.008$	_	3.96 Соединение Fe <sup>3+</sup>			
	$0.587 \pm 0.052$	0.507±0.015	$2.788 \pm 0.025$	_	1.62 Соединение Fe <sup>2+</sup>			
	$0.776 \pm 0.016$	$0.886 \pm 0.009$	—	_	3.44 Хромит			
	0.213±0.016	$0.796 \pm 0.021$	—	_	$0.17   Fe_{1-x}Mg_xCr_2O_4 (?)  $			
Sariçiçek	$0.374 \pm 0.031$	$-0.002 \pm 0.016$	$-0.006\pm0.016$	333.8±0.5	2.51 α-Fe(Ni,Co)			
говардит	$0.519 \pm 0.031$	$0.763 \pm 0.016$	$-0.155 \pm 0.018$	310.1±0.6	2.36 Троилит			
_	$0.277 \pm 0.031$	$1.053 \pm 0.016$	2.708±0.016	_	7.44 Ортопироксен М1			
	0.277±0.031	$1.124 \pm 0.016$	$2.070 \pm 0.016$	_	36.64 Ортопироксен М2			
	$0.277 \pm 0.031$	$1.183 \pm 0.016$	2.650±0.016	_	10.25 Низкокальциевый			
					клинопироксен М1			
	0.277±0.031	$1.104 \pm 0.016$	$1.942 \pm 0.016$	_	15.60 Низкокальциевый			
					клинопироксен М2			
	$0.277 \pm 0.031$	$1.129 \pm 0.016$	2.311±0.016	_	12.77 Высококальциевый			
					клинопироксен М1			
	$0.277 \pm 0.031$	$1.086 \pm 0.016$	1.729±0.016	_	5.32 Высококальциевый			
					клинопироксен М2			
	0.277±0.031	$1.012 \pm 0.016$	1.363±0.016	_	1.95 Герцинит			
	0.277±0.031	$1.072 \pm 0.016$	0.701±0.016	_	1.80 Ильменит Fe <sup>2+</sup>			
	0.277±0.031	$0.210 \pm 0.016$	$0.689 \pm 0.020$	_	1.27 Ильменит Fe <sup>3+</sup>			
	0.776±0.031	$0.953 \pm 0.022$	—	_	2.10 Хромит			
<sup>1</sup> Фиксированный параметр.								
<sup>2</sup> Вероятно, здесь смесь $\alpha$ -Fe(Ni,Co) и $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co), суммарная доля которых очень мала.								

Таблица 4.12 – Продолжение.

Если предположить, что вероятность эффекта Мессбауэра для ядер <sup>57</sup>Fe в различных кристаллах (фазах) метеоритов одинакова, то по относительным площадям соответствующих компонент мессбауэровских спектров можно грубо оценить относительное содержание ионов железа в этих кристаллах (фазах). На рисунке 4.26 приведены гистограммы относительных площадей компонент мессбауэровских спектров исследуемых в работе метеоритов, на основании которых можно грубо оценить отличия в относительном содержании ионов железа в одинаковых кристаллах (фазах) в различных метеоритах.



Рисунок 4.26 – Гистограммы относительных площадей компонент мессбауэровских спектров исследуемых недифференцированных и дифференцированных метеоритов. Обозначения: GB 008 H5 – Gandom Beryan 008 H5, Fe-Ni – сплав Fe-Ni-Co, Fe(3+) – соединения Fe<sup>3+</sup> (продукты окисления в результате земного выветривания), Tr – троилит, Ol – оливин, OPy – ортопироксен, CPy – клинопироксен, Ch – хромит, Hc – герцинит, Fe(2+) – соединения Fe<sup>2+</sup>, Il – ильменит, MCh – магнезиохромит.

Сравнение параметров сверхтонкой структуры компонент мессбауэровских спектров дифференцированных и недифференцированных метеоритов (как исследованных в данной работе, так и аппроксимированных по новой модели ранее измеренных спектров обыкновенных хондритов), связанных с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях М1 и М2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене этих метеоритов, показывает небольшие отличия параметров [226, 260] (см. рисунок 4.27). Диапазоны изменения параметров сверхтонкой структуры для исследованных дифференцированных и недифференцированных метеоритов оказались следующие: (1) для ядер <sup>57</sup>Fe в оливине –  $\delta$ =1.131÷1.220 мм/с и  $\Delta E_0$ =2.942÷3.061 мм/с (в позициях М1) и  $\delta$ =1.063÷1.158 мм/с и

 $\Delta E_Q$ =2.831÷2.970 мм/с (в позициях M2), (2) для ядер <sup>57</sup>Fe в ортопироксене –  $\delta$ =1.002÷1.319 мм/с и  $\Delta E_Q$ =2.200÷2.708 мм/с (в позициях M1) и  $\delta$ =1.109÷1.181 мм/с и  $\Delta E_Q$ =2.042÷2.127 мм/с (в позициях M2), (3) для ядер <sup>57</sup>Fe в клинопироксене –  $\delta$ =0.982÷1.278 мм/с и  $\Delta E_Q$ =2.215÷2.650 мм/с (в позициях M1) и  $\delta$ =0.997÷1.175 мм/с и  $\Delta E_Q$ =1.721÷2.121 мм/с (в позициях M2). Небольшие отличия параметров силикатных фаз, выходящие за пределы ошибки, для исследованных метеоритов могут быть связаны с отличиями в локальном микроокружении ядер <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2, что, в свою очередь, может быть обусловлено небольшими отличиями в содержании Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в силикатных кристаллах и в заселенностях ими позиций M1 и M2, а также различными ударными и термическими воздействиями в космическом пространстве.

Сравнение параметров сверхтонкой структуры компонент, связанных с  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазами в фрагментах дифференцированных и недифференцированных метеоритов приведено на рисунке 4.28. Диапазоны отличий параметров этих компонент спектров составили:  $\delta$ =-0.164÷0.288 мм/с и H<sub>eff</sub>=341÷356 кЭ для  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) фазы,  $\delta$ =-0.053÷0.234 мм/с и H<sub>eff</sub>=323÷342 кЭ для  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) фазы,  $\delta$ =-0.237÷0.074 мм/с и H<sub>eff</sub>=283÷328 кЭ для  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) фазы. Ранее были получены результаты для сплавов Fe-Ni-Co из разных метеоритов, также свидетельствующие о вариабельности параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в следующих диапазонах: (1)  $\delta$ =0.005÷0.050 мм/с и H<sub>eff</sub>=333÷349 кЭ для  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и (2)  $\delta$ =0.012÷0.040 мм/с и H<sub>eff</sub>=297÷333 кЭ для  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) [70, 109, 273].

Сравнение параметров сверхтонкой структуры, связанных с компонентой троилита спектров исследуемых метеоритов, приведено на рисунке 4.29. Значения изомерного сдвига и сверхтонкого магнитного поля для этой компоненты варьировались в пределах:  $\delta$ =0.739÷0.792 мм/с и H<sub>eff</sub>=302÷316 кЭ. Существенно меньшее значение H<sub>eff</sub> для компоненты троилита в спектре метеорита Gandom Beryan 008 H5 по сравнению с другими обыкновенными хондритами, возможно, связано с тем, что в этом метеорите, имеющем высокую степень окисления,



Рисунок 4.27 – Сравнение параметров сверхтонкой структуры компонент мессбауэровских спектров дифференцированных и недифференцированных метеоритов, связанных с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене.

железо троилита также подверглось окислению, приводящему к увеличению его дефицита в кристаллах троилита.



Рисунок 4.28 – Сравнение параметров сверхтонкой структуры компонент мессбауэровских спектров дифференцированных и недифференцированных метеоритов, связанных с α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co) (a), α-Fe(Ni, Co) (б) и γ-Fe(Ni, Co) (в) фазами.



Рисунок 4.29 – Сравнение параметров сверхтонкой структуры компоненты мессбауэровских спектров дифференцированных и недифференцированных метеоритов, связанной с троилитом.

## 4.5 Особенности микроструктуры и параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в железосодержащих кристаллах коры плавления некоторых каменных метеоритов

Кора плавления метеоритов, как было указано в п.1.4, образуется в результате сгорания и плавления вещества поверхности метеорита при прохождении атмосферы Земли на большой скорости с очень быстрым охлаждением после точки задержки, т.е. точки траектории полета метеороида, в которой скорость вхождения в атмосферу уменьшается до нуля, а далее падение происходит лишь под действием силы тяжести. Фотографии коры плавления обыкновенных хондритов Кетег L4, Озерки L6, фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5 No 1a со светлой литологией и No 2a со смешанными

светлой и темной литологиями, а также говардита Sariçiçek показаны на рисунке 4.30. Для этих метеоритов толщина коры плавления оказалась ~1-1.5 мм, что позволило получить необходимое количество вещества для исследования методами SEM с EDS, XRD, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии, в то время как для остальных исследованных метеоритов толщина коры плавления была существенно меньше, либо вообще отсутствовала. По данным [3, 183] кора плавления метеоритов состоит из трех слоев: стекловидный наружный слой из расплавленных силикатных фаз, содержащий магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, средний слой, состоящий из частично расплавленных силикатных фаз, и внутренний слой, содержащий нерасплавленные силикатные фазы и металлсульфидные срастания. Микрофотографии коры плавления метеорита Озерки L6, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показаны на рисунке 4.31. Видно, что кора состоит из стекловидной поверхности, второго (среднего) и третьего (внутреннего) слоев с расположенными в последних двух ассоциаций включений троилита и зерен сплава Fe-Ni-Co, а также хромита. Во внутреннем слое содержится много металл-сульфидных прожилок (см. рисунок 4.31а), которые образовались в результате очень быстрого затвердевания расплава троилита и Fe-Ni-Co, заполнившего микротрещины в матрице (см. [3]). В наблюдались фракталоподобные стекловидной поверхности дендритные кристаллы (см. рисунок 4.31г, д), которые указывают на быстрое затвердевание расплавленного вещества в коре. Анализ методом EDS показал, что (1) дендритные кристаллы содержат силикатные фазы, подобные пироксену, с более высоким содержанием Fe (~5-10 ат. %) и меньшим содержанием Mg (~10-6 ат. %), (2) включения хромита содержат ~3 ат. % Аl как третьего по содержанию металла после Cr и Fe, что указывает на возможное присутствие герцинита в кристаллах хромита, (3) троилит содержит ~55-52 ат. % S и ~45-48 ат. % Fe, (4) зерна сплава Fe-Ni-Co состоят из α-Fe(Ni, Co) фазы с содержанием Ni и Co ~3 ат. % и 2 ат. %, соответственно, и  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co) фазы с содержанием Ni и Co ~14 ат. % и 2-2.5 ат. %, соответственно.



Рисунок 4.30 – Фотографии коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4 (а), Озерки L6 (б) и фрагментов метеорита Челябинск LL5 No 1a со светлой литологией (в) и 2a со смешанными светлой и темной литологиями (г), а также говардита Sariçiçek (д, е).

Микрофотографии коры плавления метеорита Sariçiçek, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показаны на рисунке 4.32. На разных сторонах фрагмента наблюдались морфологические отличия в коре плавления. С одной стороны фрагмента метеорита кора представляет собой стекловидную переплавленную силикатную матрицу с пустотами (бывшими пузырьками) (см. рисунок 4.32а). С другой стороны фрагмента – стекловидную кору с проникновением расплавленных силикатных фаз в трещины во внутреннем веществе (см. рисунок 4.32б). Химический анализ обнаруженных включений хромита в коре плавления говардита Sariçiçek методом EDS указывает на наличие ~3.5–4.5 ат. % Al, что предполагает присутствие микрокристаллов герцинита в хромите.



Рисунок 4.31 – Микрофотографии коры плавления обыкновенного хондрита Озерки L6, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.



Рисунок 4.32 – Микрофотографии коры плавления говардита Sariçiçek, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

Измерение рентгеновской дифракции коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4, Озерки L6 и Челябинск LL5 (фрагментов No 1a со светлой литологией и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями) проводилось на дифрактометре XRD–7000 (Shimadzu). Диапазон сканирования по углу 2 $\Theta$  коры плавления метеоритов Kemer L4 и Озерки L6 составил 12–86°, а фрагментов метеорита Челябинск LL5 – 20–100°. Для этих измерений шаг сканирования был 0.03°, время на один шаг – 10 секунд. Измерение рентгеновской дифракции коры плавления говардита Sariçiçek проводилось на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD при комнатной температуре в 2 $\Theta$  диапазоне 15–100° с шагом сканирования 0.026° и временем на один шаг 200 секунд. Рентгеновские дифрактограммы коры плавления вышеперечисленных метеоритов показаны на рисунке 4.33.

Анализ рентгеновских дифрактограмм двух фрагментов метеорита Челябинск LL5 выявил в обоих фрагментах такие фазы, как оливин, ортопироксен, троилит и магнезиоферрит с различным содержанием этих фаз в двух фрагментах [274–276]. В обыкновенном хондрите Озерки L6 были обнаружены рефлексы, соответствующие оливину, ортопироксену, низкокальциевому клинопироксену, анортиту, троилиту,  $\alpha$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -Fe(Ni,

Со) фазам, хромиту, герциниту и магнезиоферриту. Анализ дифрактограммы обыкновенного хондрита Kemer L4 выявил такие фазы, как оливин, ортопироксен, анортит, троилит, герцинит и магнезиоферрит. На дифрактограмме коры плавления метеорита Sariçiçek выявляются слабые рефлексы ортопироксена на фоне гало, характерного для аморфных (стеклообразных) фаз. Фазовый состав микрокристаллических структур коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4, Озерки L6, Челябинск LL5 (фрагменты No 1a со светлой литологией и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями), а также говардита Sariçiçek, полученный методом XRD, приведен в таблице 4.13.



Рисунок 4.33 – Рентегновские дифрактограммы обыкновенных хондритов Kemer L4, Озерки L6, Челябинск LL5 (фрагментов No 1a со светлой литологией и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями) и говардита Sariçiçek.
Обозначения: *Ol* – оливин, *OPy* – ортопироксен, *CPy* – клинопироксен, *An* – анортит, *Tr* – троилит, *Ch* – хромит, α – α-Fe(Ni, Co), γ – γ-Fe(Ni, Co), *Hc* – герцинит, *Mf* – магнезиоферрит, *Fh* – ферригидрит.

Таблица 4.13 – Фазовый состав микрокристаллических структур коры плавления недифференцированных и дифференцированных метеоритов, полученный методом XRD

	Содержание фазы (вес. %)							
Фаза	Kemer L4	Озерки L6	Челябинск LL5 No 1a	Челябинск LL5 No 2a	Sariçiçek			
Оливин	59.8	58.8	56	62	—			
Ортопироксен	13.2	14.8	22	20	1001)			
Клинопироксен	4.9	1.6	—	—	—			
(высококальциевый)								
Анортит	4.6	7.6	—	—	—			
Троилит	1.3	2.0	8	7.5	—			
Хромит	0.4	0.5	—	—	—			
α-Fe(Ni, Co)	2.8	1.0	—	_	_			
γ-Fe(Ni, Co)	_	0.2	—	_	_			
Герцинит	0.2	0.4	—	_	—			
Магнезиоферрит	12.3	13.1	8	3	_			
Соединение Fe <sup>3+</sup>	0.4	—	—	—	—			
<sup>1</sup> В рентгенограмме из-за аморфного гало невозможно выявить другие фазы.								

Необходимо отметить, что в коре плавления обыкновенных хондритов наличие магнезиоферрита было выявлено с помощью XRD только в одном случае (см. [3]), а именно в коре плавления метеорита Саратов L4 в работе [277]. В остальных случаях в коре плавления обыкновенных хондритов предполагалось образование магнетита [3].

Магнитные измерения были проведены для коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4 и Озерки L6 и говардита Sariçiçek. Кривые намагничивания ZFC/FC показаны на рисунке 4.34. Вещество коры плавления метеорита Озерки L6 содержит несколько магнитных и парамагнитных фаз с различным содержанием, при этом парамагнитная фаза присутствует в большем количестве, чем ферромагнитная. На это указывает рост кривой намагничивания ZFC при T<12 К. В случае метеорита Kemer L4 наблюдается обратная ситуация – спад кривой ZFC при T<40 К, что указывает на присутствие большего количества ферромагнитной фазы, чем парамагнитной. Особенности вблизи T=40–50 К, наблюдаемые на кривых ZFC коры плавления метеоритов Kemer L4, Озерки L6 и Sariçiçek, связаны с магнитным фазовым переходом в хромите [66] также, как и в

случае с внутренним веществом этих метеоритов (рисунки 4.16 и 4.19). Особенность вблизи T=21 K, наблюдаемая на кривой ZFC коры плавления обыкновенного хондрита Озерки L6, связана с магнитным фазовым переходом в герцините [66, 262–264], также, как и в случае с внутренним веществом этого метеорита (рисунок 4.16). Кривые ZFC и FC коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4 и Озерки L6 и говардита Sariçiçek не сливаются при комнатной температуре, что указывает на то, что магнитный переход для ферромагнитных компонент происходит при более высокой температуре, чем 295 К. При T>50 К кривая ZFC коры плавления говардита Sariçiçek описывается законом Кюри-Вейса (см. формулу (4.2)) с параметрами для парамагнитной компоненты:  $\chi_0$ =4.3×10<sup>-4</sup> эме/г Э, *C*=0.002(2) эме К/г Э и Θ=25.7(2) К. Полученное значение  $\chi_0$  очень близко к значениям  $\chi_0$  для магнитных фаз. Вклад от парамагнитных компонент оказался в 5 раз меньше, чем для внутреннего вещества метеорита Sariçiçek. Полученное значение Θ указывает на присутствие в коре плавления ферромагнитных фаз.

Изотермические кривые намагничивания при 5 и 295 К коры плавления обыкновенных хондритов Кетег L4 и Озерки L6 и говардита Sariçiçek показаны на рисунке 4.35. Величина М(Н) представляет собой сумму вкладов ферромагнитной и парамагнитной компонент и описывается формулой (4.1). Магнитные моменты насыщения коры плавления метеоритов Кетег L4, Озерки L6 и Sariçiçek при 5 К оказались 21.5 эме/г, 26 эме/г и 3.9 эме/г, соответственно. Значения М<sub>8</sub> при T=295–300 К для метеоритов Кетег L4, Озерки L6 и Sariçiçek составили 16.2 эме/г, 22 эме/г и 1.2 эме/г, соответственно.

Поскольку магнитный момент насыщения обусловлен магнитными фазами сплава Fe-Ni-Co, то уменьшение  $M_S$  для коры плавления метеорита Kemer L4 по сравнению с его внутренним веществом соответствует уменьшению содержания сплава Fe-Ni-Co в 1.5 раза (см. рисунок 4.17). Также уменьшение значения  $M_S$  в коре плавления метеорита Озерки L6 и Sariçiçek по сравнению с их внутренним веществом свидетельствует об уменьшении содержания сплава Fe-Ni-Co в коре
плавления в 2 и 3 раза, соответственно (см. рисунки 4.17 и 4.19). Полученные результаты согласуются с данными XRD об уменьшении содержания микрокристаллов сплава Fe-Ni-Co в коре плавления этих метеоритов (см. таблицу 4.14).



Рисунок 4.34 – Кривые намагничивания ZFC и FC коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4 и Озерки L6 и говардита Sariçiçek.



Рисунок 4.35 – Изотермические кривые намагничивания при 5 и 295 К коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4 и Озерки L6 и говардита Sariçiçek.

182

Таблица 4.14 – Сравнение значений Ms, полученных при 5 К для коры плавления и внутренней части метеоритов Kemer L4, Озерки L6 и Sariçiçek, а также содержание сплава Fe-Ni-Co в коре плавления и внутренней части этих метеоритов по данным XRD

Метеорит	<b>М</b> <sub>s</sub> , эме/г		Содержание сплава Fe-Ni-C по данным XRD, вес. %				
	Внутренняя	Кора	Внутренняя	Кора			
	часть	плавления	часть	плавления			
Kemer L4	33.9	21.5	5.6	2.8			
Озерки L6	51.1	26.0	2.2	1.2			
Sariçiçek	12.5	3.9	0.2	$0.0^{1)}$			
<sup>————————————————————————————————————</sup>							

Мессбауэровские спектры коры плавления обыкновенных хондритов Кетег L4, Озерки L6, Челябинск LL5 (фрагменты No 1a со светлой литологией и No 2a со смешанными светлой и темной литологиями), а также говардита Sariçiçek показаны на рисунке 4.36. Для коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4, Озерки L6 и Челябинск LL5 (фрагменты No 1a и No 2a) спектры имеют схожий вид и аппроксимированы с использованием компонент, относящихся к одинаковым фазам [9, 2, 13]. Параметры этих компонент приведены в таблице 4.15. Например, магнитные секстеты с H<sub>eff</sub> ~330–343 кЭ были связаны с α-Fe(Ni, Со) фазой, а секстеты с H<sub>eff</sub> ~309-312 кЭ и б~0.7-0.8 мм/с - с троилитом. Эти значения соответствуют параметрам этих фаз, полученным для вещества внутренней части обыкновенных хондритов, приведенных в таблице 4.12. Кроме этих магнитных компонент во всех спектрах коры плавления выявлено еще несколько магнитных секстетов, параметры сверхтонкой структуры которых можно соотнести с магнезиоферритом, который был выявлен с помощью XRD. Известно, что в мессбауэровских спектрах магнезиоферрита магнитные секстеты с меньшими и большими значениями изомерного сдвига связываются с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях А и В, соответственно (см. п. 1.4 и [49, 68, 210]). Поэтому магнитные секстеты в спектрах коры плавления с б~0.23-0.32 мм/с были связаны с позициями А, а магнитные секстеты с б~0.41-0.87 мм/с - с позициями В.

Оказалось, что для магнезиоферрита в коре плавления фрагмента метеорита Челябинск LL5 No 1а выявлены одна компонента, соответствующая позиции A, и четыре компоненты, относящиеся к позициям В (В1, В2, В3, В4), в то время как для фрагмента No 2a – одна компонента, соответствующая позиции A, и три компоненты, относящиеся к позициям В (В1, В2, В3). В спектре коры плавления метеорита Озерки L6 выявлены две компоненты, относящиеся к позиции A (A1, А2) и три компоненты, относящиеся к позиции В (В1, В2, В3). В то же время, в спектре коры плавления метеорита Kemer L4 обнаружены по две компоненты, относящиеся к позициям А (А1, А2) и В (В1, В2). Следует отметить, что в этом спектре выявлен относительно большой по интенсивности магнитный секстет, который был отнесен к гематиту ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), как результату земного выветривания. Разное количество магнитных секстетов магнезиоферрита, отнесенных к позициям A и B может быть обусловлено разным количеством ионов Fe и Mg в <sup>57</sup>Fe, ближайшем окружении ядер находящихся В тетраэдрических И октаэдрических позициях. Формула магнезиоферрита, как указывалось выше (п. 1.4),  $(Mg_{1-x}Fe_x)_A[Mg_xFe_{2-x}]_BO_4$ , поэтому изменение x может приводить к разным вероятностям различных локальных окружений для позиций А и В, вследствие чего в спектрах разных образцов коры плавления выявляется разное число магнитных секстетов, относящихся к этим позициям. Например, ранее в работе [278] по исследованию никелевого феррита NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что для ядер <sup>57</sup>Fe, находящихся в позициях как A, так и В, имеется соответствующий набор локальных окружений с разным числом ионов Ni<sup>2+</sup>, что приводит к появлению в спектре суперпозиции магнитных секстетов, соотнесенных с этими локальными окружениями.

По две пары квадрупольных дублетов в спектрах коры плавления обыкновенных хондритов Kemer L4, Озерки L6 и Челябинск LL5 (No 1a и No 2a) были ассоциированы с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в оливине и ортопироксене. Квадрупольные дублеты в спектрах коры плавления метеоритов Kemer L4 и Озерки L6 с параметрами  $\delta \sim 0.40$  мм/с и  $\Delta E_Q \sim 0.77 - 1.2$  соответствуют

соединениям Fe<sup>3+</sup>, которые могут быть результатом структурной модификации кристаллов силикатных фаз с их частичным окислением при сгорании в атмосфере, а для метеорита Kemer L4 эта компонента также может быть следствием земного выветривания, как и для внутреннего вещества (см. таблицу 4.12). Квадрупольные дублеты с параметрами δ~0.91 мм/с и ΔE<sub>0</sub>~1.71-1.77 в спектрах коры плавления метеоритов Kemer L4 и Озерки L6 были соотнесены с герцинитом. Однако квадрупольные дублеты с аналогичными параметрами, выявленные в спектрах коры плавления фрагментов метеорита Челябинск LL5, вряд ли можно связать с герцинитом в виду относительно большой доли этих компонент, превышающих содержание хромита, в котором обнаруживается герцинит. Поэтому эти компоненты были связаны с неизвестными соединениями Fe<sup>2+</sup>, которые могут перекрываться с существенно меньшими по площади компонентами герцинита [274–276, 279]. Парамагнитный синглет с параметрами, близкими к хромиту, был соотнесен с этой фазой в спектрах всех метеоритов. Относительные площади компонент спектров, относящихся к сплаву Fe-Ni-Co в коре плавления обыкновенных хондритов Kemer L4, Озерки L6 и фрагментов метеорита Челябинск LL5, обнаруженные методом мессбауэровской спектроскопии, почти в два раза меньше, чем относительные площади компонент спектров, относящихся к сплаву Fe-Ni-Co во внутреннем веществе этих метеоритов, что хорошо согласуется с данными XRD, а для метеоритов Kemer L4 и Озерки L6 еще и с уменьшением в значениях M<sub>S</sub> для коры плавления по сравнению с внутренним веществом этих метеоритов (таблица 4.14).

Спектр коры плавления говардита Sariçiçek был измерен в малом скоростном диапазоне поскольку в нем отсутствовали магнитные компоненты с интенсивностями, превышающими статистический разброс на нерезонансном участке спектра. В этом случае увеличилось скоростное разрешение в спектре и уменьшилось время его измерения. Величина эффекта оказалась очень малой (<1%) вследствие малого содержания железосодержащих фаз в коре плавления этого метеорита. Тем не менее, в результате длительного измерения удалось достичь



Рисунок 4.36 – Мессбауэровские спектры коры плавления недифференцированных и дифференцированных метеоритов, измеренные при T=295 К. Дифференциальные спектры приведены под мессбауэровскими спектрами.

соотношения сигнал-шум, которое позволило достоверно аппроксимировать спектр. Еще раз отметим, что в этом спектре не были обнаружены следы магнитных компонент, связанных с фазами сплава Fe-Ni-Co, троилитом, а также соединениями Fe<sup>3+</sup>. Этот мессбауэровский спектр был аппроксимирован девятью квадрупольными дублетами [260]. Два квадрупольных дублета были связаны с позициями M1 и M2 в ортопироксене. Остальные квадрупольные дублеты имели параметры сверхтонкой структуры, соответствующие соединениям Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Соотнести эти компоненты с какими-либо фазами пока не удалось. Компоненты 2, 3 и 4 для соединения Fe<sup>3+</sup> имеют параметры, близкие к полученным в работе [280] для соединений Fe<sup>3+</sup>, образовавшихся в процессе плавления оливина. С другой стороны, значения  $\delta$  и  $\Delta E_Q$  компоненты 3 для соединения  $Fe^{3+}$  оказались близки к параметрам компонент, связанных с Fe<sup>3+</sup> в природном клинопироксене, полученным в работе [281]. Компонент с параметрами, характерными для наночастиц трехвалентного оксида железа в суперпарамагнитном состоянии, обнаружено не было. Также не был выявлен парамагнитный синглет, соответствующий хромиту, возможно, вследствие низкого содержания этой фазы по сравнению с веществом внутренней части этого метеорита. Квадрупольный дублет, связанный с герцинитом, также не был обнаружен.

Образец	Г, мм/с	δ, мм/с	$\Delta E_Q/2\epsilon$ , MM/c	H <sub>eff</sub> , кЭ	A, %	Компонента
Kemer L4	$0.340 \pm 0.038$	0.287±0.019	$-0.015 \pm 0.019$	484.6±0.5	11.07	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	$0.340 \pm 0.038$	$0.305 \pm 0.019$	$-0.076 \pm 0.019$	469.2±0.5	3.25	$MgFe_2O_4(A1)$
	$0.340 \pm 0.038$	$0.318 \pm 0.019$	$-0.127 \pm 0.019$	449.5±0.5	3.84	$MgFe_2O_4$ (A2)
	$0.340 \pm 0.038$	$0.822 \pm 0.019$	$0.056 \pm 0.019$	465.7±0.5	3.53	$MgFe_2O_4$ (B1)
	$0.340 \pm 0.038$	$0.865 \pm 0.019$	$-0.084 \pm 0.019$	440.2±0.6	2.88	$MgFe_2O_4$ (B2)
	$0.340 \pm 0.038$	$0.029 \pm 0.019$	$-0.071\pm0.019$	343.2±0.5	5.64	α-Fe(Ni,Co)
	$0.340 \pm 0.038$	$0.025 \pm 0.019$	$-0.011\pm0.019$	334.6±0.5	10.52	α-Fe(Ni,Co)
	$0.340 \pm 0.038$	$0.778 \pm 0.019$	$-0.229\pm0.019$	311.3±0.5	2.90	Троилит
	$0.276 \pm 0.038$	$1.171 \pm 0.019$	$2.976 \pm 0.019$	—	22.74	Оливин М1
	$0.276 \pm 0.038$	$1.118 \pm 0.019$	$2.860 \pm 0.019$	—	14.86	Оливин М2
	$0.276 \pm 0.038$	$1.104 \pm 0.019$	2.161±0.019	—	0.87	Ортопироксен М1
	$0.276 \pm 0.038$	$1.159 \pm 0.019$	$2.066 \pm 0.019$	—	6.26	Ортопироксен М2
	$0.276 \pm 0.038$	$0.909 \pm 0.019$	1.761±0.019	—	1.28	Герцинит (Fe <sup>2+</sup> )
	$0.530 \pm 0.038$	$0.405 \pm 0.019$	$0.774 \pm 0.019$	—	6.35	Fe <sup>3+</sup>
	$0.667 \pm 0.060$	$1.253 \pm 0.026$	—	—	1.32	Хромит

Таблица 4.15 – Мессбауэровские параметры основных железосодержащих фаз в коре плавления недифференцированных и дифференцированных метеоритов

05		S	AE /20 sess/o	II	A 0/	ICorrection and
Ооразец	1, MM/C	0, MM/C	$\Delta E_Q/2\epsilon$ , MM/C	Heff, KJ	A, %	Komilohehta
Озерки L6	$0.329 \pm 0.030$	$0.27/\pm0.015$	$-0.026\pm0.015$	484.0±0.5	8.22	$MgFe_2O_4$ (A1)
	$0.317 \pm 0.043$	$0.271 \pm 0.015$	$-0.078\pm0.015$	469.4±1.0	3.56	$MgFe_2O_4$ (A2)
	$0.747 \pm 0.055$	$0.721 \pm 0.016$	$-0.188 \pm 0.023$	$467.0\pm0.9$	9.78	$MgFe_2O_4$ (B1)
	$0.318 \pm 0.067$	$0.538 \pm 0.020$	$0.373 \pm 0.036$	447.7±1.6	1.51	$MgFe_2O_4$ (B2)
	$0.776 \pm 0.078$	0.781±0.021	$0.089 \pm 0.045$	413.4±1.6	4.62	$MgFe_2O_4$ (B3)
	$0.348 \pm 0.030$	$0.041 \pm 0.015$	$0.003 \pm 0.015$	337.2±0.5	6.08	α-Fe(Ni,Co)
	$0.269 \pm 0.030$	0.773±0.015	Не определено	312.2±0.5	4.62	Троилит
	$0.262 \pm 0.030$	$1.183 \pm 0.015$	2.966±0.015	_	23.69	Оливин М1
	$0.262 \pm 0.030$	$1.104 \pm 0.015$	$2.887 \pm 0.015$	_	19.35	Оливин М2
	$0.262 \pm 0.030$	1.327±0.016	$2.689 \pm 0.035$	_	1.57	Ортопироксен М1
	$0.262 \pm 0.030$	$1.150 \pm 0.015$	$2.091 \pm 0.015$	_	7.36	Ортопироксен М2
	$0.495 \pm 0.071$	$0.927 \pm 0.038$	1.665+0.067	_	3.05	Гернинит ( $Fe^{2+}$ )
	0 656+0 058	$0.325\pm0.023$	1 269+0 051	_	5 23	$Fe^{3+}$
	$0.020\pm0.020$ 0.778+0.401	$0.323 \pm 0.023$ 0.748+0.065	-	_	1 37	Хромит
Иепабинск	$0.770\pm0.101$ 0.364+0.040	$0.710\pm0.000$	$0.008\pm0.020$	481 9+0 6	13 25	$M_{\alpha}E_{e_2}O_4(\Delta)$
LI 5 No 1a	$0.304\pm0.040$	$0.232\pm0.020$ 0.412 $\pm0.020$	$0.000\pm0.020$ $0.027\pm0.020$	$481.9\pm0.0$	5 20	$M_{g}E_{e_2}O_4(R_1)$
	$0.290\pm0.040$ 0.405±0.040	$0.412\pm0.020$ 0.650±0.020	$0.027\pm0.020$ $0.058\pm0.020$	$430.9\pm0.0$	5.20	$M_{g}Fe_{2}O_{4}(D1)$
(СВСТЛАЯ	$0.403\pm0.040$	$0.039\pm0.020$	$0.038\pm0.020$	$477.9\pm0.0$	5.50	$MgFc_2O_4$ (D2)
литология)	$0.470\pm0.040$	$0.392 \pm 0.020$	$-0.04/\pm0.020$	$443.0\pm0.0$	0.10	$M_{2}E_{2}O_{4}(D_{3})$
	$0.338\pm0.037$	$0.039 \pm 0.020$	$0.044 \pm 0.027$	$410.0\pm1.2$	3.03	$MgFe_2O_4$ (B4)
	$0.413 \pm 0.040$	$0.008 \pm 0.020$	$-0.051\pm0.020$	336.9±0.6	3./3	Fe-N1-Co
	$0.396 \pm 0.040$	$0.779\pm0.020$	$-0.165\pm0.020$	309.5±0.6	4.82	Гроилит
	$0.261\pm0.040$	$1.166 \pm 0.020$	$2.97/\pm0.020$	—	24.71	Оливин М1
	$0.261\pm0.040$	$1.075\pm0.020$	$2.921\pm0.020$	—	17.02	Оливин М2
	$0.261 \pm 0.040$	$1.193 \pm 0.020$	$2.537 \pm 0.020$	—	3.09	Ортопироксен М1
	$0.261 \pm 0.040$	$1.128 \pm 0.020$	$2.075 \pm 0.020$	—	6.13	Ортопироксен М2
	$0.776 \pm 0.090$	$0.720 \pm 0.023$	$1.568 \pm 0.075$	—	3.45	Соединение Fe <sup>2+</sup>
	$0.773 \pm 0.068$	$0.784 \pm 0.020$	_	—	4.10	Хромит
Челябинск	$0.414 \pm 0.040$	$0.242 \pm 0.020$	$-0.035 \pm 0.020$	$480.4 \pm 0.6$	8.18	$MgFe_2O_4(A)$
LL5 No 2a	$0.516 \pm 0.053$	$0.496 \pm 0.022$	$0.054{\pm}0.020$	$478.9 \pm 0.9$	7.24	$MgFe_2O_4$ (B1)
(смешанные	$0.534 \pm 0.073$	$0.495 \pm 0.020$	$-0.036 \pm 0.028$	$444.3 \pm 1.6$	4.45	$MgFe_2O_4$ (B2)
светлая и	$0.408 \pm 0.092$	$0.614 \pm 0.025$	$-0.017 \pm 0.048$	$410.9 \pm 1.8$	1.64	$MgFe_2O_4$ (B3)
темная	$0.438 \pm 0.050$	$0.004 \pm 0.020$	$-0.102 \pm 0.030$	330.9±1.1	2.92	Fe-Ni-Co
литологии)	$0.452 \pm 0.040$	$0.735 \pm 0.020$	$-0.146 \pm 0.020$	$309.5 \pm 0.6$	5.80	Троилит
,	0.311±0.040	$1.142 \pm 0.020$	$2.976 \pm 0.020$	_	31.21	Оливин М1
	$0.311 \pm 0.040$	$1.084 \pm 0.020$	$2.869 \pm 0.020$	_	21.87	Оливин М2
	$0.311 \pm 0.040$	$1.114 \pm 0.020$	$2.256\pm0.020$	_	2.32	Ортопироксен М1
	$0.311 \pm 0.040$	$1.102 \pm 0.020$	$2.013\pm0.020$	_	6.48	Ортопироксен М2
	$0.776 \pm 0.040$	$0.564 \pm 0.021$	$1.073 \pm 0.061$	_	6.47	Соелинение Fe <sup>2+</sup>
	0.530+0.138	$0.646\pm0.020$		_	1 41	Хромит
Saricicek	$0.353 \pm 0.016$	$1.088\pm0.009$	2 699+0 019	_	7 29	Ортопироксен М1
Buriçiyek	$0.353\pm0.010$ 0.353+0.016	$1.000\pm0.009$ 1 139+0 008	$2.099\pm0.019$ 2.099+0.008	_	21 70	Ортопироксен М?
	$0.353\pm0.010$ 0.352+0.048	$1.139\pm0.000$ 1 123+0 008	$1.674 \pm 0.000$	_	7 32	Соелинение $Fe^{2+}$ 1
	$0.352\pm0.040$ 0.353 $\pm0.016$	$0.895\pm0.000$	1.635+0.038		5.82	Соединение $Fe^{2+}$ ?
	$0.352\pm0.010$ 0.352 $\pm0.016$	$0.073\pm0.021$ 0.733 $\pm0.0021$	$1.033\pm0.030$ 1.288 $\pm$ 0.036		5.02	Coeпинение $Fe^{2+2}$
	$0.355\pm0.010$ 0.352 $\pm0.016$	$0.755\pm0.000$	$1.200\pm0.030$ 1.877 $\pm0.010$	_	0 15	Coefficience $\Gamma C = 3$
	$0.333 \pm 0.010$	$0.203 \pm 0.008$	$1.02/\pm0.010$	_	7.43	Сосдинение $\Gamma e^{-1}$
	$0.333 \pm 0.016$	$0.199 \pm 0.008$	$1.2/2\pm0.013$	—	17.22	Соединение $Fe^{3+2}$
	$0.333 \pm 0.016$	$0.431\pm0.008$	$1.11/\pm0.008$	—	1/.2/	COEDUHEHUE $Fe^{3+3}$
	$0.333 \pm 0.016$	$0.199 \pm 0.008$	0.901±0.018	—	8.77	Соединение Ге <sup>3+</sup> 4

Таблица 4.15 – Продолжение.

Интересно отметить, что сравнение относительного содержания ионов Fe в

железосодержащих фазах образцов коры плавления и внутренней части фрагментов метеорита Челябинск LL5 No 1a и No 2a на основе относительных площадей компонент мессбауэровских спектров (рисунок 4.37) показывает отличия как в уменьшении содержания основных железосодержащих фаз в коре плавления по сравнению с внутренним веществом этих фрагментов, так и в содержании в коре плавения продуктов сгорания (окисления) вещества метеорита. Например, уменьшение содержания троилита оказалось ~74 % и ~45 %, оливина ~25 % и ~14 %, ортопироксена ~39 % и ~52 % в фрагментах No 1a и No 2a, соответственно. В то же время уменьшение содержания сплава Fe-Ni-Co было одинаковым (~56 %). Относительное содержание магнезиоферрита, как продукта окисления вещества метеорита, в коре плавления фрагмента No 2a оказалось примерно на 10 % меньше, чем в коре плавления фрагмента No 1a, в то время как относительное содержание оливина было больше в коре плавления фрагмента No 2a. Относительное содержание остальных железосодержащих фаз в коре плавления обоих фрагментов оказалось примерно одинаковым.



Рисунок 4.37 – Гистограммы относительных площадей компонент мессбауэровских спектров внутренней части и коры плавления (FC) фрагментов метеорита Челябинск LL5 No 1a и No 2a.

Если предположить, что большее содержание магнезиоферрита в коре плавления связано с большим временем горения фрагмента No 1a в атмосфере, чем фрагмента No 2a, то следует, что фрагмент No 1a отделился от тела метеороида Челябинск, которое по оценкам работы [282] имело размер порядка 20 м в диаметре и весило около 20 тонн, раньше, чем фрагмент No 2a. Например, это могло быть следствием того, что вещество, к которому относится фрагмент No 2a, а это смешанные светлая и темная литологии, находилось глубже в теле метеороида, в то время как вещество фрагмента No 1a (светлая литология) было ближе к его поверхности (см. [239]). В этом случае в процессе дефрагментации метеороида в атмосфере фрагмент No 1a отделился раньше фрагмента No 2a.

### 4.6 Выводы

1. Особенности на кривых ZFC/FC исследованных метеоритов в области температур ~40–60 К связаны с магнитным фазовым переходом в хромите. В двух случаях выявлены особенности на кривых ZFC/FC в области температур ~15–25 К, которые связаны с магнитным фазовым переходом в герцините.

2. Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии показано отличие в содержании одинаковых фаз в исследованных обыкновенных хондритах, относящихся к одной группе (H, L, LL).

3. Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии в коре плавления обыкновенных хондритов обнаружен магнезиоферрит вместо магнетита.

4. Обнаружено уменьшение магнитного момента насыщения в коре плавления исследованных метеоритов по сравнению с внутренним веществом, которое обусловлено уменьшением содержания сплава Fe-Ni-Co. Последнее подтверждается данными рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

5. Обнаруженные отличия параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe для одинаковых фаз сплава Fe-Ni-Co в исследованных метеоритах связаны с вариациями в содержании Ni и Co в пределах одной фазы.

6. Выявленные отличия в величине сверхтонкого магнитного поля на ядре <sup>57</sup>Fe в микрокристаллах троилита в исследованных метеоритах связаны с отличиями в дефиците железа, обусловленном термической предысторией метеоритов.

7. Параметры сверхтонкой структуры ядер  ${}^{57}$ Fe в кристаллах одинаковых силикатных фаз отличаются для разных метеоритов и коры плавления некоторых из них вследствие различий в структуре локального окружения, обусловленного, в частности, отличиями в соотношении катионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в силикатных кристаллах и в заселенностях ими позиций M1 и M2, а также отличиями в термической истории этих метеоритов.

## 5 КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ НЕДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ И ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ МЕТЕОРИТОВ

## 5.1 Оценка заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене недифференцированных и дифференцированных метеоритов по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии

Как упоминалось в главе 1, распределение ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> между структурно неэквивалентными позициями M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене зависит ОТ содержания ЭТИХ катионов и термической предыстории кристаллов силикатных фаз. Кристаллографические отличия двух позиций и отличия ионных радиусов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> обуславливают разные энергии этих ионов в структурно неэквивалентных позициях кристаллов силикатов. Следствием этого являются разные «предпочтения» ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> к заселению позиций M1 и M2 в различных силикатных фазах. Кроме того, нагрев кристаллов силикатных фаз и последующее охлаждение с различной скоростью влияет на перераспределение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  между позициями M1 и M2, что позволяет оценить температуру равновесного катионного упорядочения (при очень медленном охлаждении) или, возможно, ту температуру, до которой были нагреты кристаллы силикатных фаз в случае повторного нагрева (при быстром охлаждении).

Заселенности ионами  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  позиций M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене могут быть определены непосредственно из данных рентгеновской дифракции следующим образом. В картотеке PDF-2 ICDD для ряда синтетических оливинов с известными значениями содержания ионов железа (*x*) имеются соответствующие значения параметров решетки *a*, *b*, *c*. Эти параметры решетки зависят фактически линейно от содержания ионов  $Fe^{2+}$  в этих оливинах (на рисунке 5.1 для примера показана зависимость параметра решетки *a* от *x*).



Рисунок 5.1 – Зависимость параметра решетки *а* в оливине от *x* – содержания ионов Fe<sup>2+</sup>. Данные взяты из картотеки PDF-2 ICDD.

Для этих параметров решетки оливина были получены следующие линейные зависимости: a = 0.1498x + 10.195 ( $R^2 = 0.995$ ), b = 0.0597x + 5.9795 ( $R^2 = 0.9917$ ), c = 0.0334x + 4.7545 ( $R^2 = 0.9883$ ), где  $R^2$  – коэффициент достоверности аппроксимации. Затем по этим зависимостям и значениям параметров решетки для оливина исследуемых метеоритов было оценено содержание ионов Fe<sup>2+</sup> в них. Далее с помощью метода Ритвельда была проведена оценка распределения ионов Fe<sup>2+</sup> между позициями M1 ( $X_{Fe}^{M1}$ ) и M2 ( $X_{Fe}^{M2}$ ) в оливине путем уточнения модели при вариации заселенностей в ручном режиме.

Значения X<sup>M1</sup><sub>Fe</sub> и X<sup>M2</sup><sub>Fe</sub> в ортопироксене были получены с помощью зависимостей параметров элементарной ячейки ортопироксена от заселенностей

ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 на основе данных работы [283]. После этого проводилось уточнение полученных значений по методу Ритвельда. Значения  $X_{Mg}^{M1}$  и  $X_{Mg}^{M2}$  в оливине и ортопироксене определялись как  $1-X_{Fe}^{M1}$  и  $1-X_{Fe}^{M2}$ , соответственно. Полученные значения заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в оливине и ортопироксене исследуемых недифференцированных и дифференцированных метеоритов приведены в таблице 5.1.

Оценка содержания ионов Fe<sup>2+</sup> в низкокальциевом клинопироксене была 14 исследованию выполнена на основе ланных по синтетических низкокальциевых клинопироксенов в работе [29]. Авторы этой работы получили следующие зависимости параметров элементарной ячейки исследуемых клинопироксенов от содержания Fs (фактически ионов  $Fe^{2+}$ ):  $a=9.6100+0.105X_{Fs}$ ,  $b=8.8156+0.218X_{Fs}+0.0481(X_{Fs})^2$ ,  $c=5.1702+0.0879X_{Fs}\pm0.0214(X_{Fs})^2$ ,  $\beta=108.345+$ 0.947X<sub>Fs</sub>-0.805(X<sub>Fs</sub>)<sup>2</sup>. После оценки содержания ионов Fe<sup>2+</sup> в низкокальциевом клинопироксене по этим формулам было получено распределение ионов Fe<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 по методу Ритвельда путем уточнения модели при вариации заселенностей в ручном режиме.

Значения  $X_{Fe}^{M1}$  и  $X_{Fe}^{M2}$  в высококальциевом клинопироксене были получены на основе данных работы [284] о зависимостях некоторых межатомных расстояний в элементарной ячейке от заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2. Затем распределение ионов Fe<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 в высококальциевом клинопироксене оценивалось методом Ритвельда путем уточнения модели при вариации заселенностей в ручном режиме. Полученные значения заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в низкокальциевом и высококальциевом клинопироксене исследуемых недифференцированных и дифференцированных метеоритов приведены в таблице 5.1.

В отличие от рентгеновской дифракции мессбауэровская спектроскопия не позволяет определить заселенности  $X_{Fe}^{M1}$ ,  $X_{Mg}^{M1}$ ,  $X_{Fe}^{M2}$  и  $X_{Mg}^{M2}$ . Однако если предположить, что вероятность эффекта Мессбауэра для ядер <sup>57</sup>Fe во всех фазах, выявляемых в мессбауэровских спектрах исследуемых метеоритов, одинакова, то

по соотношениям относительных площадей компонент спектров, относящихся к позициям M1 и M2 оливина, ортопироксена и клинопироксена (A<sup>M1</sup> и A<sup>M2</sup>, см. таблицу 4.12), можно оценить относительные доли ионов  $Fe^{2+}$ , находящихся в M1 позициях M2 кристаллах силикатных фаз И В исследуемых недифференцированных и дифференцированных метеоритов. Распределение ионов Fe<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 в оливине различных метеоритов, показанное на рисунке 5.2, оказалось практически одинаковым (в диапазонах ~52.7-60.8 % и ~47.3-39.2 %, соответственно). В то же время распределение ионов Fe<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 в ортопироксене оказалось различным для разных метеоритов (рисунок 5.2). Сравнение относительных долей Fe<sup>2+</sup>, M1 И M2 В клинопироксене исследуемых находящихся В позициях недифференцированных и дифференцированных метеоритов, показано на рисунке 5.3. Клинопироксен в метеоритах Kemer L4, Царев L5-2, Bjurböle L/LL4, Челябинск LL5 (5 фрагментов), NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6 и Сеймчан РМG В Sariçiçek является высококальциевым. метеорите обнаружено два клинопироксена: высококальциевый и низкокальциевый. Распределение ионов Fe<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 в высококальциевом клинопироксене этих метеоритов варьируется в пределах ~57-83 % и ~43-17 %, соответственно. Для низкокальциевого клинопироксена метеорита Sariçiçek относительные доли ионов Fe<sup>2+</sup> составляют 40 % (М1) и 60 % (М2). Это связано с тем, что ион Ca<sup>2+</sup> имеет больший ионный радиус по сравнению с Fe<sup>2+</sup>, поэтому катионы Ca<sup>2+</sup> предпочтительнее занимают более искаженные позиции М2 в клинопироксене,  $Fe^{2+}$ в катионов этих позициях. Таким уменьшая долю образом, В клинопироксенах с высоким содержанием кальция относительная доля ионов железа в позициях М1 оказывается больше, чем в позициях М2, а в низкокальциевых клинопироксенах относительная доля ионов железа в позициях М2 больше, чем в позициях М1.



Рисунок 5.2 – Гистограммы относительных долей ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в оливине и ортопироксене. Обозначения: 1 – Аннама H5, 2 – Gandom Beryan 008 H5, 3 – Kemer L4, 4 – Царев L5-2, 5 – Озерки L6, 6 – Bursa L6, 7 – Bjurböle L/LL4, 8 – Челябинск LL5 No 1, 9 – Челябинск LL5 No 1a, 10 – Челябинск LL5 No 2, 11 – Челябинск LL5 No 2a, 12 – Челябинск LL5 No 3, 13 – NWA 6286 LL6, 14 – NWA 7857 LL6, 15a – Сеймчан РМG, 156 – говардит Sariçiçek.

196



Рисунок 5.3 – Гистограммы относительных долей ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в клинопироксене.

Несмотря на то, что мессбауэровская спектроскопия не позволяет определить заселенности позиций М1 и М2 ионами  $Fe^{2+}$  в соответствующих кристаллах силикатных фаз, по значениям  $A^{M1}$  и  $A^{M2}$  можно оценить не только относительные доли ионов  $Fe^{2+}$  в позициях М1 и М2, но и отношение заселенностей этих позиций ионами  $Fe^{2+}$  (в предположении равенства вероятности эффекта Мессбауэра во всех фазах). Таким образом, можно сравнить отношение заселенностей позиций М1 и М2 ионами  $Fe^{2+}$ , полученными из данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Отношения значений  $X_{Fe}^{M1}$  и  $X_{Fe}^{M2}$  в оливине, ортопироксене и клинопироксене исследуемых метеоритов, оцененные методом рентгеновской дифракции, и отношения  $A^{M1}/A^{M2}$  для кристаллов тех же силикатных фаз, оцененные из данных мессбауэровской спектроскопии, представлены в таблице 5.1 [226, 229, 233, 235, 247, 254, 257, 260, 285–294]. Видно, что отношения заселенностей, полученные двумя независимыми методами, хорошо согласуются

197

собой. Небольшие заселенностей между отличия В отношениях для ортопироксена и высококальциевого клинопироксена для некоторых метеоритов могут быть связаны некоторыми сложностями аппроксимации с В мессбауэровских многокомпонентных спектров перекрывающимися с компонентами с разными относительными площадями.

Таблица 5.1 – Оценка соотношения заселенностей позиций М1 и М2 ионами Fe<sup>2+</sup> в оливине, ортопироксене и клинопироксене исследуемых недифференцированных и дифференцированных метеоритов по данным XRD и мессбауэровской спектроскопии

	Метод оценки					
Силикатные фазы	Рентгено	эвская дифр	Мессбауэровская спектроскопия			
•	$X_{Fe}^{M1}$	$X_{\rm Fe}^{\rm M2}$	$X_{Fe}^{\rm M1}/X_{Fe}^{\rm M2}$	A <sup>M1</sup> /A <sup>M2</sup>		
	·					
Аннама Н5	0.21	0.17	1.24	1.42		
Gandom Beryan 008 H5	0.20	0.14	1.43	1.12		
Kemer L4	0.28	0.18	1.56	1.55		
Царев L5-2	0.30	0.22	1.36	1.44		
Озерки L6	0.27	0.19	1.42	1.48		
Bursa L6	0.30	0.19	1.58	1.37		
Bjurböle L/LL4	0.29	0.24	1.21	1.24		
Челябинск LL5 No 1	0.34	0.26	1.31	1.34		
Челябинск LL5 No 1a	0.29	0.24	1.21	1.21		
Челябинск LL5 No 2	0.27	0.23	1.17	1.18		
Челябинск LL5 No 2a	0.33	0.25	1.32	1.37		
Челябинск LL5 No 3	0.30	0.25	1.20	1.17		
NWA 6286 LL6	0.32	0.26	1.23	1.19		
NWA 7857 LL6	0.33	0.28	1.18	1.22		
Сеймчан РМС	0.15	0.11	1.36	1.31		
	Ортопи	роксен				
Аннама Н5	0.06	0.48	0.13	0.23		
Gandom Beryan 008 H5	0.06	0.44	0.14	0.21		
Kemer L4	0.06	0.40	0.15	0.13		
Царев L5-2	0.08	0.40	0.20	0.19		
Озерки L6	0.11	0.34	0.32	0.31		
Bursa L6	0.10	0.38	0.26	0.59		
Bjurböle L/LL4	0.09	0.40	0.23	0.28		
Челябинск LL5 No 1	0.08	0.42	0.19	0.19		
Челябинск LL5 No 1a	0.09	0.41	0.18	0.33		
Челябинск LL5 No 2	0.08	0.40	0.20	0.25		
Челябинск LL5 No 2a	0.10	0.38	0.26	0.40		
Челябинск LL5 No 3	0.11	0.38	0.29	0.30		
NWA 6286 LL6	0.10	0.40	0.25	0.26		
NWA 7857 LL6	0.13	0.40	0.33	0.34		
Sariçiçek	0.07	0.38	0.18	0.20		

	Метод оценки					
Силикатные фазы	Рентгено	Мессбауэровская спектроскопия				
	${ m X}_{ m Fe}^{ m M1}$	$\mathrm{X}_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{M2}}$	$X_{Fe}^{M1}/X_{Fe}^{M2}$	$A^{M1}/A^{M2}$		
Высо	кокальциевы	й клинопир	оксен			
Kemer L4	0.18	0.06	3.00	3.02		
Царев L5-2	0.23	0.18	1.28	1.50		
Bjurböle L/LL4	0.28	0.09	3.11	3.13		
Челябинск LL5 No 1	0.33	0.13	2.54	_		
Челябинск LL5 No 1a	0.34	0.09	3.78	4.78		
Челябинск LL5 No 2	0.32	0.18	1.78	1.90		
Челябинск LL5 No 2a	0.33	0.13	2.54	2.31		
Челябинск LL5 No 3	0.34	0.14	2.43	2.33		
NWA 6286 LL6	0.24	0.18	1.33	1.30		
NWA 7857 LL6	0.16	0.08	2.00	2.43		
Сеймчан PMG	0.24	0.15	1.60	1.67		
Sariçiçek	0.20	0.11	1.82	2.40		
Низкокальциевый клинопироксен						
Gandom Beryan 008 H5	0.17 0.33 0.52 -					
Sariçiçek	0.53	0.80	0.66	0.66		

Таблица 5.1–Продолжение.

5.2 Оценки значений коэффициентов распределения и температур равновесного катионного упорядочения в кристаллах оливина и ортопироксена недифференцированных и дифференцированных метеоритов на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской

### спектроскопии

Если оливин и ортопироксен в космосе не подвергались повторному нагреву с последующим быстрым охлаждением или другим воздействиям, влияющим на распределение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , то с помощью термодинамических подходов можно рассчитать значения коэффициентов распределения ( $K_D$ ) ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  между позициями М1 и М2 и получить оценки температур равновесного катионного упорядочения ( $T_{eq}$ ) для позиций М1 и М2 в кристаллах оливина и ортопироксена. Коэффициенты распределения  $K_D$ 

рассчитываются по формуле (1.1)  $K_{D} = \frac{X_{Fe}^{M1} \times X_{Mg}^{M2}}{X_{Fe}^{M2} \times X_{Mg}^{M1}}$  [21, 26], при этом

$$X_{Fe}^{M1} + X_{Mg}^{M1} = X_{Fe}^{M2} + X_{Mg}^{M2} = 1$$
(5.1)

Сначала оценки  $K_D$  были получены с использованием значений  $X_{Fe}^{M1}$ ,  $X_{Fe}^{M2}$ ,  $X_{Mg}^{M1}$  и  $X_{Mg}^{M2}$ в оливине и ортопироксене, определенных методом рентгеновской дифракции. Однако непосредственно из данных мессбауэровской спектроскопии значения  $X_{Mg}^{M1}$  и  $X_{Mg}^{M2}$  не могут быть получены. Поэтому мы использовали значения фаялита (Fa, молярная доля  $Fe_2SiO_4$  в твердом растворе  $Fe_2SiO_4$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> оливина) и ферросилита (Fs, молярная доля FeSiO<sub>3</sub> в твердом растворе FeSiO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub> ортопироксена). Значения Fa и Fs для метеоритов Аннама H5, Gandom Beryan 008 H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bjurböle L/LL4, Челябинск LL5, NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6, Сеймчан РМG и Sariçiçek были определены ранее (см. таблицу 2.1). Значения Fa и Fs для метеорита Bursa L6 определялись на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, оснащенном пятью волновыми спектрометрами с кристалл-анализаторами ТАР, LPET, LLIF. Измерение элементного состава было выполнено при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка электронов 40 нА, в качестве стандартных образцов использовались: диопсид (Ca, Si), MgO (Mg), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe), жадеит (Na, Al), ортоклаз (K), родонит (Mn), TiO<sub>2</sub> (Ti), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), ZnS (Zn), FeNiCo (Ni), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V), апатит (P), NaCl (Cl). Концентрация кислорода рассчитывалась из условия стехиометричности состава силикатных минералов (см. [295]). В результате для метеорита Bursa L6 получены следующие значения: Fa=25.2 мол. %, Fs=21.6 мол. %. Отношения А<sup>M1</sup> и А<sup>M2</sup> эквивалентны соответствующим отношениям молярных долей Fe<sup>2+</sup> ( X<sup>M1</sup><sub>Fe</sub> и X<sup>M2</sup><sub>Fe</sub> ) в оливине и ортопироксене. Если считать, что вероятность эффекта Мессбауэра одинакова для ядер <sup>57</sup>Fe во всех фазах исследуемых метеоритов, то, следуя работе [211], можно использовать следующие соотношения для термодинамических оценок:

$$\frac{X_{\rm Fe}^{\rm M1}}{X_{\rm Fe}^{\rm M2}} = \frac{A^{\rm M1}}{A^{\rm M2}} = r$$
(5.2)

где А<sup>M1</sup> и А<sup>M2</sup>- относительные площади компонент мессбауэровских спектров

метеоритов, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях М1 и М2 в оливине или ортопироксене. Мольная доля железа Y<sub>Fe</sub> равна

$$Y_{Fe} = X_{Fe}^{M1} + X_{Fe}^{M2}$$
(5.3)

Поэтому  $X_{Fe}^{M1}$  можно выразить как  $X_{Fe}^{M1} = Y_{Fe} - X_{Fe}^{M2}$ . Подставляя значение  $X_{Fe}^{M1}$  в (5.2), получаем:

$$\frac{Y_{Fe}}{X_{Fe}^{M2}} = r + 1$$
 (5.4)

И

$$X_{Fe}^{M1} = \frac{r \times Y_{Fe}}{1+r}$$
(5.5)

Для кристаллов оливина значение Fa определяет мольную долю фаялита  $Fe_2SiO_4$  в оливине и рассчитывается из данных химического анализа как отношение Fa=FeO/(FeO+MgO). Отсюда  $X_{Fa}$  – мольная доля  $Fe^{2+}$  в оливине запишется:

$$X_{Fa} = \frac{X_{Fe}^{M1} + X_{Fe}^{M2}}{X_{Fe}^{M1} + X_{Fe}^{M2} + X_{Mg}^{M1} + X_{Mg}^{M2}} = \frac{Y_{Fe}}{1+1} = \frac{1}{2}Y_{Fe}$$
(5.6)

Соответственно

$$Y_{Fe} = 2X_{Fa} \tag{5.7}$$

Используя (5.1), (5.4) и (5.5), можно записать:

$$X_{Mg}^{M1} = 1 - \frac{r \times Y_{Fe}}{1 + r}$$
(5.8)

И

$$X_{Mg}^{M2} = 1 - \frac{Y_{Fe}}{1+r}$$
(5.9)

Следовательно, с учетом (5.8) и (5.9), формула (1.1) для К<sub>D</sub> для оливина примет вид:

$$K_{\rm D} = \frac{r(r+1-2X_{\rm Fa})}{1+r-2rX_{\rm Fa}}$$
(5.10)

Таким образом, формула (1.1.) для K<sub>D</sub> приведена к виду (5.10), позволяющему

202

определить  $K_D$  по значениям относительных площадей компонент мессбауэровских спектров, соответствующих ядрам <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в оливине, и известным значениям Fa. Для оценки значений  $T_{eq}$  использовалась формула (1.2) для оливина из работы [30], которая была описана в главе 1 настоящей работы.

Для кристаллов ортопироксена значение Fs определяет мольную долю форстерита FeSiO<sub>3</sub> в ортопироксене и рассчитывается из данных химического анализа как отношение Fs=FeO/(FeO+MgO). Отсюда X<sub>Fs</sub> – мольная доля Fe<sup>2+</sup> в ортопироксене запишется:

$$X_{Fs} = Y_{Fe}/2 \tag{5.11}$$

Соответственно, Y<sub>Fe</sub> = 2X<sub>Fs</sub>. Аналогично оливину, формула (1.1) для K<sub>D</sub> для ортопироксена будет иметь вид:

$$K_{\rm D} = \frac{r(r+1-2X_{\rm Fs})}{1+r-2rX_{\rm Fs}}$$
(5.12)

Таким образом, пользуясь известными данными о значении величины Fs и значениями относительных площадей компонент мессбауэровских спектров, связанных с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 и M2 в ортопироксене, можно определить значение коэффициента распределения. Для оценки значений Т<sub>еq</sub> использовалась формула (1.3) для ортопироксена из работы [26], которая была описана в главе 1 настоящей работы. Значения K<sub>D</sub> и T<sub>eq</sub> для оливина и ортопироксена исследуемых метеоритов, рассчитанные по формулам (5.10), (1.1) и (5.12). (1.3),соответственно, приведены в таблице 5.2 [167, 226, 254, 257, 285, 292, 293, 296]. Температуры равновесного катионного упорядочения для катионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии для исследуемых метеоритов варьируются в пределах: 418–1180 К для оливина и 720–1248 К для ортопироксена. Следует отметить, что для части значений Т<sub>ед</sub> наблюдается хорошее согласие результатов, полученных двумя независимыми методами. Для оливина в метеорите Gandom Beryan 008 H5 и ортопироксена в метеоритах Bursa L6 и Челябинск LL5 No 2a значения T<sub>eq</sub>, определенные из данных

Таблица 5.2 – Коэффициенты распределения K<sub>D</sub> и температуры равновесного катионного упорядочения T<sub>eq</sub> в оливине и ортопироксене, оцененные для исследуемых недифференцированных и дифференцированных метеоритов методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии

	Метод оценки					
Метеорит	Рентгеновская дифракция		Мессбауз спектро	ровская скопия		
	KD	T <sub>eq</sub> , K	KD	T <sub>eq</sub> , K		
	(	Эливин				
Аннама Н5	1.30	966	1.53	592		
Gandom Beryan 008 H5	1.53	592	1.14	$1888^{1)}$		
Kemer L4	1.77	441	1.77	439		
Царев L5-2	1.52	602	1.59	542		
Озерки L6	1.47	553	1.69	479		
Bursa L6	1.83	418	1.52	598		
Bjurböle L/LL4	1.46	666	—	—		
Челябинск LL5 No 1	1.47	658	1.49	628		
Челябинск LL5 No 1a	1.29	979	1.30	964		
Челябинск LL5 No 2	1.24	1179	1.25	1115		
Челябинск LL5 No 2a	1.48	645	1.55	573		
Челябинск LL5 No 3	1.29	1002	1.25	1144		
NWA 6286 LL6	1.34	862	1.28	1006		
NWA 7857 LL6	1.24	1180	1.34	855		
Сеймчан PMG	1.45	683	1.40	744 <sup>2)</sup>		
	Орт	опироксен				
Аннама Н5	0.07	720	0.18	1035		
Gandom Beryan 008 H5	0.08	756	0.17	1006		
Kemer L4	0.10	806	0.09	787		
Царев L5-2	0.13	907	0.14	932		
Озерки L6	0.12	1213	0.24	1202		
Bursa L6	0.18	1047	0.51	2058		
Bjurböle L/LL4	0.15	958	_	_		
Челябинск LL5 No 1	0.12	878	0.13	905		
Челябинск LL5 No 1a	0.14	942	0.25	1233		
Челябинск LL5 No 2	0.13	908	0.17	1025		
Челябинск LL5 No 2a	0.18	1051	0.31	1416		
Челябинск LL5 No 3	0.20	1107	0.22	1147		
NWA 6286 LL6	0.17	1010	0.18	1052		
NWA 7857 LL6	0.22	1169	0.25	1248		
Sariçiçek	0.12	886	0.12	878		

<sup>1</sup>Аномально высокое значение T<sub>eq</sub> связано с тем, что часть ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях М1 и М2 оливина была окислена, а учесть их вклады невозможно. <sup>2</sup> Площадь компоненты М2 оливина была скорректирована с учетом площади компоненты, связываемой с наличием ионов Fe<sup>3+</sup> в позициях М2 оливина (см. п. 4.4). мессбауэровской спектроскопии, оказались аномально высокими. Скорее всего, для неокисленных метеоритов это может быть связано с недостаточным соотношением сигнал-шум в спектрах для более точного определения относительных площадей компонент в сложных суперпозиционных спектрах. Отметим, что согласно работе [297] для ортопироксена обыкновенных хондритов петрологического типа 6  $T_{eq}$  находится в пределах 1147–1218 К. Этот диапазон хорошо согласуется с полученными нами значениями  $T_{eq}$  для ортопироксена обыкновенных хондритов NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6 и Озерки L6, которые варьируются в пределах ~1000–1250 К.

# 5.3 Оценка заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах силикатных фаз в коре плавления и температуры их нагрева

Подобно оценкам заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в силикатных фазах внутреннего вещества исследуемых метеоритов, определенных методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, были получены оценки заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в оливине и ортопироксене коры плавления метеоритов Kemer L4, Озерки L6, Челябинск LL5 No 1a, Челябинск LL5 No 2a и Sariçiçek. Результаты этих оценок приведены в таблице 5.3. Соотношения заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в оливине и ортопироксене коры плавления метеоритов, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой. Эти значения, за исключением двух случаев, немного отличаются от заселенностей ионами  $Fe^{2+}$  позиций M1 и M2 в оливине и ортопироксене внутреннего вещества этих метеоритов (значения, указанные в скобках). Известно, что отжиг микрокристаллов силикатных фаз с последующим быстрым охлаждением приводит к перераспределению ионов  $Fe^{2+}$  и Mg<sup>2+</sup> между позициями M1 и M2 (см., например, [22, 283, 298]). Предположим, что можно использовать формулы расчета K<sub>D</sub> и T<sub>eq</sub> для кристаллов оливина и ортопироксена

внутреннего вещества метеоритов для оценки температуры нагрева этих силикатов в процессе формирования коры плавления. В этом случае по полученным значениям заселенностей позиций М1 и М2 ионами  $Fe^{2+}$  в кристаллах силикатов коры плавления будет рассчитана предполагаемая температура нагрева силикатных кристаллов коры плавления ( $T_{FC}$ ), после которой началось их быстрое охлаждение. В качестве примеров в таблице 5.4 приведены значения  $K_D$  и  $T_{FC}$  для оливина и ортопироксена коры плавления метеоритов Кетег L4 и Озерки L6, полученные методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Для коры плавления метеоритов Челябинск LL5 No 1a, Челябинск LL5 No 2a и Sariçiçek эти оценки из данных рентгеновской дифракции получить не удалось вследствие большого гало на дифрактограммах. Поэтому использовались только данные мессбауэровской спектроскпии.

Таблица 5.3 – Оценка соотношения заселенностей позиций M1 и M2 ионами Fe<sup>2+</sup> недифференцированных оливине ортопироксене плавления В И коры И дифференцированных мессбауэровской метеоритов XRD ПО данным И спектроскопии<sup>1</sup>

	Метод оценки							
Силикатные фазы	Рентген	Мессбауэровская спектроскопия						
	${ m X}_{ m Fe}^{ m M1}$	$\mathrm{X}_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{M2}}$	$X_{Fe}^{M1}/X_{Fe}^{M2}$	$A^{M1}/A^{M2}$				
Оливин								
Kemer L4	0.28(0.28)	0.19(0.18)	1.47(1.56)	1.53(1.55)				
Озерки L6	0.25(0.27)	0.21(0.19)	1.19(1.42)	1.22(1.48)				
Челябинск LL5 No 1a	0.33(0.29)	0.24(0.24)	1.38(1.21)	1.45(1.21)				
Челябинск LL5 No 2a	0.30(0.33)	0.28(0.25)	1.07(1.32)	1.43(1.37)				
	Ортопироксен							
Kemer L4	0.07(0.06)	0.37(0.40)	0.19(0.15)	0.14(0.13)				
Озерки L6	0.08(0.11)	0.36(0.34)	0.22(0.32)	0.21(0.31)				
Челябинск LL5 No 1a	0.13(0.09)	0.37(0.41)	0.35(0.18)	0.50(0.33)				
Челябинск LL5 No 2a	0.11(0.10)	0.39(0.38)	0.28(0.26)	0.36(0.40)				
Sariçiçek	_	_	_	0.34(0.20)				
<sup>1</sup> В скобках для сравнения указаны значения для внутреннего вещества метеоритов из таблицы 5.1.								

Таблица 5.4 – Коэффициенты распределения K<sub>D</sub> и температуры нагрева T<sub>FC</sub> оливина и ортопироксена, оцененные для коры плавления недифференцированных и дифференцированных метеоритов методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии в сравнении с T<sub>eq</sub>

	Метод оценки							
Метеорит	Рентгеновская дифракция		Мессбауэровская спектроскопия					
	KD	TFC (Teq), K	KD	T <sub>FC</sub> (T <sub>eq</sub> ), K				
		Оливин						
Kemer L4	1.66	498 (441)	1.75	451 (439)				
Озерки L6	1.25	1113 (553)	1.31	927 (479)				
Челябинск LL5 No 1a	—	_	1.68	488 (964)				
Челябинск LL5 No 2a			1.64	511 (573)				
	Ортопироксен							
Kemer L4	0.13	901 (806)	0.09	803 (787)				
Озерки L6	0.16	978 (1213)	0.15	962 (1202)				
Челябинск LL5 No 1a	—	_	0.41	1731 (1233)				
Челябинск LL5 No 2a	—	—	0.27	1295 (1416)				
Sariçiçek	—	—	0.23	1177 (878)				

Интересно отметить, что для обоих силикатных кристаллов метеорита Kemer L4 и ортопироксена фрагмента No 2a метеорита Челябинск LL5 не обнаружено изменение заселенностей позиций М1 и М2 по сравнению с внутренним веществом этих метеоритов. В остальных случаях наблюдается изменение заселенностей позиций М1 и М2. Очевидно, поэтому Т<sub>FC</sub> для оливина и ортопироксена метеорита Kemer L4 фактически не отличается от T<sub>eq</sub>. Схожая ситуация наблюдается для коры плавления фрагмента No 2a метеорита Челябинск LL5. Однако полученные значения T<sub>FC</sub> для оливина и ортопироксена фрагмента No 1a метеорита Челябинск LL5 вызывают вопросы, на которые в данный момент еще нет ответа. В то же время, для коры плавления метеорита Озерки L6 температура нагрева оливина и ортопироксена оказалась практически одинаковой порядка 1000 К, а T<sub>FC</sub> для ортопироксена коры плавления метеорита Sariçiçek еще выше и составляет ~1200 К. Поскольку исследовано всего лишь пять образцов коры плавления разных метеоритов, сложно сделать какие-то выводы о причинах различий в оценках температуры нагрева. Здесь могут играть роль различные факторы, например, сторона фрагмента метеорита, с которой снимался образец коры плавления. Так, для фрагмента метеорита Sariçiçek было показано, что на разных сторонах фрагмента имеются отличия в структуре коры плавления (см. рисунок 4.29). Поэтому в дальнейшем, по меньшей мере, следует проводить исследования коры плавления с разных сторон одного фрагмента и увеличить количество образцов коры плавления разных метеоритов.

### 5.4 Выводы

1. Получены соотношения заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах силикатных фаз из данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, которые демонстрируют хорошее согласие.

2. Рассчитаны температуры равновесного катионного упорядочения ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> по позициям M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, значения которых для исследованных метеоритов варьируются в пределах 418–1180 К для оливина и 720–1248 К для ортопироксена.

3. На нескольких примерах коры плавления показано, что заселенности позиций М1 и М2 ионами Fe<sup>2+</sup> могут как изменяться, так и оставаться такими же, как и для внутреннего вещества метеорита, что может быть связано с условиями нагрева при формировании коры плавления.

4. Для силикатных кристаллов коры плавления метеоритов Озерки L6 и Sariçiçek рассчитанные температуры нагрева при формировании коры плавления составили 1000–1200 К.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена изучению особенностей микроструктуры железосодержащих кристаллов в недифференцированных и дифференцированных метеоритах. Были исследованы следующие недифференцированные метеориты: обыкновенные хондриты Аннама H5, Gandom Beryan 008 H5, Kemer L4, Царев L5-2, Озерки L6, Bursa L6, Bjurböle L/LL4, Челябинск LL5 (5 фрагментов с различной литологией), NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6, а также такие дифференцированные метеориты, как палласит Сеймчан РМG (каменная часть) и говардит (ахондрит) Sariçiçek. Основной метод исследования этих метеоритов мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением. Дополнительные методы исследования – оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией, рентгеновская дифракция и магнитные измерения. Проведенные исследования выявили наличие в метеоритах кристаллов таких железосодержащих фаз, как оливин (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ортопироксен (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub>, клинопироксен (Fe, Mg, Ca)SiO<sub>3</sub>, α-Fe(Ni, Co), α<sub>2</sub>-Fe(Ni, Co), γ-Fe(Ni, Co) и γ-FeNi сплава Fe-Ni-Co, троилит FeS, хромит FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ильменит  $FeTiO_3$ , герцинит  $FeAl_2O_4$ , а также фазы, содержащие  $Fe^{3+}$ , образовавшиеся при формировании коры плавления или в результате земного выветривания метеоритов (например, магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггемит у-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксигидроокиси железа и др.). Исследование троилита как железного метеорита Сихотэ-Алинь, выделенного из так И В составе обыкновенных хондритов методом мессбауэровской спектроскопии показало отличие градиента электрического поля и сверхтонкого магнитного поля на ядрах <sup>57</sup>Fe в троилите разных метеоритов. Показана необходимость использования полного статического Гамильтониана при аппроксимации компоненты троилита в сложных мессбауэровских спектрах метеоритов для корректного описания компонент. Однако силу большого минорных В числа компонент В

мессбауэровских спектрах метеоритов аппроксимация большинства спектров с использованием полного статического Гамильтониана для компоненты троилита не достигала сходимости. Поэтому разработан упрощенный метод аппроксимации многокомпонентных мессбауэровских спектров метеоритов с симуляцией полного статического Гамильтониана, позволивший корректно описывать не только компоненту троилита, но и минорные компоненты спектров. Этот подход был применен для новой аппроксимации ранее измеренных спектров обыкновенных хондритов Оханск Н4, Richardton H5, Венгерово Н5, Звонков Н6, Capatob L4, Farmington L5, Mbale L5/6, Mount Tazerzait L5, Царев L5-1 и Кунашак L6, в результате чего были получены более точные значения их мессбауэровских параметров. Аппроксимация мессбауэровских спектров недифференцированных и дифференцированных метеоритов, измеренных с высоким скоростным разрешением, позволила выявить компоненты спектров, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене (компоненты последнего удавалось выявить в спектрах тех метеоритов, в которых методом рентгеновской дифракции выявлялось не менее 4 вес. % клинопироксена). Кроме этого, были выявлены компоненты спектров таких железосодержащих фаз, как  $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -FeNi, троилит, хромит, ильменит и герцинит. В метеоритах, подвергшихся земному выветриванию, выявлены компоненты спектров, связанные с вероятным образованием гематита α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и соединений FeOOH. Сравнение оценок параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в кристаллах одинаковых фаз в различных метеоритах показало разброс параметров, свидетельствующий как о сходстве, так и об отличиях в структуре локального микроокружения ядер <sup>57</sup>Fe в этих кристаллах. В частности, отличия параметров сверхтонкой структуры для ядер <sup>57</sup>Fe и структуры его локального окружения в кристаллах оливина, ортопироксена и клинопироксена могут быть обусловлены различиями в содержании ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , а также в их распределении между позициями M1 и M2 в этих силикатных кристаллах. Проведенная оценка

соотношения заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах фаз методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской силикатных спектроскопии показала хорошее согласие результатов, полученных на основе данных двух независимых методов. Поскольку распределение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ по позициям М1 и М2 в кристаллах силикатов связано с их термической историей, на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии были рассчитаны коэффициенты распределения и температуры равновесного катионного упорядочения для кристаллов оливина и ортопироксена недифференцированных и дифференцированных метеоритов. Кроме этого, у фрагментов метеоритов Челябинск LL5 (фрагменты No 1a и No 2a), Kemer L4, Озерки L6 и Sariçiçek была исследована кора плавления. Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии в коре плавления обыкновенных хондритов выявлено присутствие магнезиоферрита. Показано, что в некоторых случаях термический эффект приводит к перераспределению заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций М1 и М2 в кристаллах силикатных фаз.

В заключение следует показать, как с параметров помощью мессбауэровской спектроскопии проводить можно систематизацию (или классификацию) обыкновенных хондритов по группам H, L и LL. С этой целью были выбраны параметры спектров следующих метеоритов: Царев L5-2, Озерки L6, Bjurböle L/LL4, Челябинск LL5 (5 фрагментов с различной литологией), NWA 6286 LL6, NWA 7857 LL6, а также десяти ранее измеренных обыкновенных хондритов Оханск H4, Richardton H5, Венгерово H5, Звонков H6, Саратов L4, Farmington L5, Mbale L5/6, Mount Tazerzait L5, Царев L5-1 и Кунашак L6, аппроксимированных по новой модели (см. [225-228]). В качестве базовых параметров для систематизации были выбраны: (1) суммарная относительная площадь компонент мессбауэровских спектров, связанных с позициями М1 и М2 в оливине и (2) суммарная относительная площадь компонент, связанных с фазами сплава Fe-Ni-Co и соединениями Fe<sup>3+</sup> для случаев не очень высокой степени земного выветривания (в рамках приближения равенства вероятностей эффекта Мессбауэра в разных фазах так можно учесть исходное содержание сплава Fe-Ni-Co) (см. [167, 226, 228, 254, 286, 299]). Результаты систематизации обыкновенных хондритов в координатах вышеуказанных базовых параметров представлены на рисунке 5.4.



Рисунок 5.4 – Возможность систематизации обыкновенных хондритов из групп H, L и LL на основе относительных площадей компонент мессбауэровских спектров, связанных с позициями M1 и M2 в оливине и сплавом Fe-Ni-Co и соединениями Fe<sup>3+</sup>. Обозначения: **Чел** – Челябинск LL5 с указанием номера фрагмента.

Из рисунка 5.4 видно, что параметры обыкновенных хондритов из групп H, L и LL распределяются по трем областям, которые могут быть основой для систематизации обыкновенных хондритов. Следует отметить, что параметры для фрагмента No 2 метеорита Челябинск LL5 оказались в области значений для обыкновенных хондритов группы L. В главе 4 (см. таблицу 4.12) было показано, что в этом фрагменте аномально высокое содержание сплава Fe-Ni-Co для обыкновенных хондритов группы LL (см. [7]). Также по данным мессбауэровской спектроскопии оказалось необычно высокое содержание сплава Fe-Ni-Co для фрагментов метеоритов Аннама H5, Kemer L4 и Bursa L6, поэтому их параметры не были приведены на рисунке 5.4, поскольку они существенно превышают показанные диапазоны изменения базовых параметров. Эта проблема требует специального анализа и исследования, поскольку в данной работе было выявлено еще одно отличие при систематизации обыкновенных хондритов, а именно: в п. 4.3 показано, что значение магнитного момента насыщения для метеорита Озерки L6 выходит за пределы диапазона значений  $M_S$  для обыкновенных хондритов группы L и попадает в диапазон значений  $M_S$  для обыкновенных хондритов группы H, полученный в работе [31].

Дальнейшее развитие темы исследования будет связано с изучением особенностей микроструктуры, фазового и химического состава, магнитных <sup>57</sup>Fe свойств И параметров сверхтонкой структуры ядер новых недифференцированных и дифференцированных метеоритов (например, других фрагментов метеорита Челябинск LL5, обыкновенного хондрита Didim H3-5 с различными литологиями, а также новых ахондритов), с получением оценок заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций М1 и М2 в кристаллах силикатных фаз и температур равновесного катионного упорядочения для ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в позициях M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена, а также с увеличением числа исследованных обыкновенных хондритов, относящихся к группам H, L и LL, для уточнения предложенного метода систематизации. Также необходимо продолжить исследование коры плавления различных метеоритов и, возможно, начать исследование термических эффектов на вещество метеоритов. Еще представляет интерес изучение выделенных кристаллов фаз вещества метеоритов и его сравнение с земными природными и синтетическими аналогами.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие основные выводы.

1. Градиент электрического поля и сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}$ Fe, а также инварианты S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> отличаются для кристаллов троилита в

метеоритах Сихотэ-Алинь, Farmington L5, Царев L5-1 и двух фрагментах обыкновенного хондрита Челябинск LL5, что может отражать структурные отличия в троилите в этих метеоритах. Эти структурные отличия могут быть связаны с возможным отличием в дефиците железа в кристаллах троилита и с разной термической историей исследованных метеоритов.

2. Разработан упрощенный метод аппроксимации многокомпонентных мессбауэровских спектров метеоритов на основе симуляции полного статического Гамильтониана для компоненты троилита, позволяющий более достоверно оценивать параметры спектров минорных фаз ( $\alpha$ -Fe(Ni, Co),  $\alpha_2$ -Fe(Ni, Co),  $\gamma$ -Fe(Ni, Co) и  $\gamma$ -FeNi фазы, включая парамагнитную фазу  $\gamma$ -Fe(Ni, Co), клинопироксен, хромит, герцинит и ильменит), как и в случае использования полного статического Гамильтониана.

3. Впервые мессбауэровских В многокомпонентных спектрах недифференцированных (обыкновенных хондритах) и дифференцированных (палласит и говардит) метеоритов выявлены компоненты, связанные с кристаллами таких минорных фаз, как клинопироксен, хромит, герцинит и ильменит, получены оценки параметров сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в них. Присутствие фаз подтверждено данными энергодисперсионной этих спектроскопии, рентгеновской дифракции и магнитных измерений.

4. Аппроксимация всех мессбауэровских спектров недифференцированных и дифференцированных метеоритов, измеренных с высоким скоростным разрешением, позволяет выявить компоненты, связанные с ядрами <sup>57</sup>Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 кристаллов оливина, ортопироксена и клинопироксена.

5. Параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в кристаллах одинаковых силикатных фаз отличаются как для недифференцированных, так и для дифференцированных метеоритов вследствие различий в структуре локального окружения ядер <sup>57</sup>Fe, обусловленного, в частности, отличиями в соотношении ионов Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в силикатных кристаллах и в заселенностях ими позиций M1 и

213

М2, а также отличиями в термической истории этих метеоритов.

6. Получены соотношения заселенностей ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в кристаллах оливина, ортопироксена и клинопироксена недифференцированных и дифференцированных метеоритов по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, которые демонстрируют хорошее согласие для двух независимых методов.

7. Рассчитаны температуры равновесного катионного упорядочения ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  по позициям M1 и M2 в кристаллах оливина и ортопироксена недифференцированных и дифференцированных метеоритов на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Эти температуры варьируются в пределах 418–1180 К для оливина и 720–1248 К для ортопироксена, что характеризует отличия в термической истории метеоритов.

8. Обнаружено, что кора плавления обыкновенных хондритов содержит магнезиоферрит, который образуется в результате сгорания силикатных фаз после вхождения метеорита в атмосферу Земли на большой скорости. Высвобождающиеся в процессе сгорания фаз вещества метеорита ионы Fe и Mg образуют магнезиоферрит.

9. Предложен метод систематизации (классификации) обыкновенных хондритов из групп H, L и LL на основе параметров мессбауэровских спектров.

B проф., В.И. заключение автор выражает благодарность к.т.н. Гроховскому, Dr. T. Kohout, Dr. O. Unsalan и Dr. Y. Mehmet за предоставление образцов метеоритов для исследования; к.ф.-м.н. Е.В. Петровой за помощь в подготовке образцов метеоритов и проведении оптической микроскопии; к.ф.-м.н. В.А. Семенкину, д.ф.-м.н. М.И. Оштраху, Е.Г. Новикову, М.В. Горюнову, к.ф.м.н. М.В. Ушакову за помощь в проведении непрерывных долговременных измерений мессбауэровских спектров; Prof., Dr. I. Felner за помощь в проведении магнитных измерений; к.ф.-м.н. А.В. Чукину за помощь в проведении измерений рентгеновской дифракции; Г.А. Яковлеву, к.т.н. М.С. Карабаналову, Prof., Dr.Sc. Cs. Szabo и Z. Bendő за помощь в проведении сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии изучаемых образцов; к.г.м.н. Д.А. Замятину за помощь в проведении электронно-зондового микроанализа; Prof., Dr.Sc. E. Kuzmann, Dr. Z. Klencsár, Prof., Dr.Sc. Z. Homonnay, Prof., Dr. I. Felner, Dr. P. Jenniskens, Dr. T. Kohout, проф., к.т.н. В.И. Гроховскому и к.ф.-м.н. E.B. Петровой за полезное участие в анализе и обсуждении полученных результатов.

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

SEM – scanning electron microscopy (сканирующая электронная микроскопия);

XRD – X-ray diffraction (рентгеновская дифракция);

2 — угол сканирования при измерении рентгеновской дифракции;

*а, b, c,* β – параметры решетки;

r – ионный радиус;

d – межплоскостное расстояние;

ZFC- zero-field-cooled (охлаждение в нулевом поле);

FC – field-cooled (охлаждение в поле);

Т – температура;

T<sub>C</sub> – температура Кюри;

Т<sub>N</sub> – температура Нееля;

T<sub>eq</sub> – температура равновесного катионного упорядочения;

X<sup>M1</sup><sub>Fe</sub> – молярная доля ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M1 силикатных фаз;

 $X_{_{Fe}}^{_{M2}}$  – молярная доля ионов Fe<sup>2+</sup> в позициях M2 силикатных фаз;

 $X_{M_{\sigma}}^{M1}$  – молярная доля ионов  $Mg^{2+}$  в позициях M1 силикатных фаз;

 $X_{M_{\sigma}}^{M_{2}}$  – молярная доля ионов  $Mg^{2+}$  в позициях M2 силикатных фаз;

Fa – фаялит, молярная доля Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в твердом растворе Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> оливина;

Fs – ферросилит, молярная доля FeSiO<sub>3</sub> в твердом растворе FeSiO<sub>3</sub>–MgSiO<sub>3</sub> ортопироксена;

К<sub>D</sub> – коэффициент катионного упорядочения;

ΔG – энергия Гиббса;

R – газовая постоянная (R=8.31 Дж·К<sup>-1</sup>·моль);

Параметры мессбауэровских спектров:

Г – ширина линии;
δ-изомерный сдвиг;

 $\Delta E_Q$  – квадрупольное расщепление;

ε – квадрупольный сдвиг для магнитно-расщепленных компонент;

H<sub>eff</sub> – сверхтонкое магнитное поле;

А – относительная площадь компонент;

А<sup>M1</sup> – относительная площадь компонент мессбауэровских спектров метеоритов, связанная с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M1 в оливине или ортопироксене;

А<sup>M2</sup>– относительная площадь компонент мессбауэровских спектров метеоритов, связанная с ядрами <sup>57</sup>Fe в позициях M2 в оливине или ортопироксене;

 $\chi^2 -$ статистический критерий;

ПСГ – полный статический Гамильтониан;

ППП – приближение первого порядка;

ГЭП – градиент электрического поля;

 $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  – компоненты тензора ГЭП;

V<sub>zz</sub> – главная компонента тензора ГЭП;

α – азимутальный угол между проекцией вектора сверхтонкого магнитного поля на плоскость ХҮ и V<sub>xx</sub>;

β – полярный угол между вектором сверхтонкого магнитного поля и V<sub>zz</sub>;

η – параметр асимметрии;

 $S_0$ ,  $S_1$  и  $S_2$  – инварианты;

Q – ядерный квадрупольный момент;

е – элементарный заряд;

с – скорость света;

Е<sub>γ</sub> – энергия между основным и возбужденным состояниями ядра;

**В** – вектор индукции сверхтонкого магнитного поля;

m – единичный вектор, параллельный В;

I-интенсивность линий;

χ – магнитная восприимчивость;

M<sub>S</sub> – магнитный момент насыщения;

- H<sub>C</sub> коэрцитивная сила;
- С постоянная Кюри;
- $\Theta$  температура Кюри-Вейса;
- R<sup>2</sup> коэффициент достоверности аппроксимации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weisberg, M. K. Systematics and evaluation of meteorite classification / M. K. Weisberg, T. J. McCoy, A. N. Krot // Meteorites and the Early Solar System II. – University of Arizona Press, Arizona. – 2006. – P. 19–52.

2. Grady, M. Atlas of meteorites / M. Grady, G. Pratesi, V. M. Cecchi. – Cambridge University Press. – 2014. – P. 373.

3. Rubin, A. Mineralogy of meteorite groups / A. Rubin // Meteoritics & Planetary Science. – 1997. – V. 32. – P. 231–247.

4. Rubin, A. Meteoritic minerals and their origins / A. Rubin, C. Ma // Chemie der Erde - Geochemistry. – 2017. – V. 77. – № 3. – P. 325–385.

5. Dodd, R. T. Metamorphism of the ordinary chondrites: A review / R. T. Dodd // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1969. –V. 33. – P. 161–208.

6. Van Schmus, W. R. A chemical-petrological classification for the chondritic meteorites / W. R. Van Schmus, J. A. Wood // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1967. – V. 31. – P. 747–765.

7. Dodd, R. T. Meteorites: a petrologic-chemical synthesis / R. T. Dodd. – Cambridge University Press. – 1981. – P. 377.

Юдин, И. А. Минералогия метеоритов / И. А. Юдин, В. Д. Коломенский.
 Свердловск, 1987. – 200 с.

9. Левин, Б. Ю. Происхождение метеоритов / Б. Ю. Левин // Успехи физических наук. – 1965. – Вып. 86. – С. 41–69.

10. Mittlefehldt, D. W. Asteroid (4) Vesta: I. The howardite-eucrite-diogenite (HED) clan of meteorites / D. W. Mittlefehldt // Chemie der Erde. – 2015. – V. 75. – P. 155–183.

11. Burbine, T. H. Can formulas derived from pyroxenes and/or HEDs be used to determine the mineralogies of V-type asteroids? / T. H. Burbine, P. C. Buchanan, R. L. Klima, R. P. Binzel // Journal of Geophysical Research: Planets. – 2018. – V. 123. –  $\mathbb{N}^{\circ}$  7. – P. 1791–1803.

12. Lunning, N. G. Olivine and pyroxene from the mantle of asteroid 4 Vesta / N.

G. Lunning, H. Y. McSween Jr., T. J. Tenner, N. T. Kita, R. J. Bodnar // Earth and Planetary Science Letters. – 2015. – V. 418. – P. 126–135.

13. Beck, A. W. Petrologic and textural diversity among the PCA 02 howardite group, one of the largest pieces of the Vestan surface / A. W. Beck, K. C. Welten, H. Y. McSween Jr., C. E. Viviano, M. W. Caffee // Meteoritics & Planetary Science. -2012. -V.47. -P.947-969.

14. Janots, E. Jiddat al Harasis 556: A howardite impact melt breccia with an H chondrite component / E. Janots, E. Gnos., B. A. Hofmann, R. C. Greenwood, I. A. Franchi, K. Bermingham, V. Netwing // Meteoritics & Planetary Science. – 2012. – V. 47. – P. 1558–1574.

15. Boesenberg, J. S. A petrological and chemical reexamination of Main Group pallasite formation / J. S. Boesenberg, J. S. Delaney, R. H. Hewins // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 89. – P. 134–158.

16. Yang, J. Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin / J. Yang, J. I. Goldstein, E. R. D. Scott // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – V. 74. – P. 4471–4492.

17. Buchwald, V. F. The mineralogy of iron meteorites / V. F. Buchwald // Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences. – 1977. – V. 286. – P. 453–491.

18. Shinno, I. A Mössbauer study of ferric iron in olivine / I. Shinno // Physics and Chemistry of Minerals. -1981. - V. 7. - P. 91-95.

19. Domeneghetti, M. C. Crystal-chemical implications of the  $Mg^{2+}$ -Fe<sup>2+</sup> distribution in orthopyroxenes / M. C. Domeneghetti, G. M. Molin, V. Tazzoli // American Mineralogist. – 1985. – V. 70. – P. 987–995.

20. De Grave, J. Mineralogical and Mössbauer spectroscopic study of a diopside occurring in the marbles of Andranondambo, southern Madagascar / J. De Grave, P. DePaepe, E. De Grave, R. Vochten, S. G. Eeckhout // American Mineralogist. – 2002. – V. 87. – P. 132–141.

21. Abdu Y. A. Local structure in C2/c clinopyroxenes on the hedenbergite (CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)-ferrosilite (Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) join: A new interpretation for the Mössbauer spectra

of Ca-rich C2/c clinopyroxenes and implications for pyroxene exsolution / Y. A. Abdu, F. C. Hawthorne // American Mineralogist. – 2013. – V. 98. – P. 1227–1234.

22. Nord, A. G. The cation distribution in synthetic Mg-Fe-Ni olivines / A. G. Nord // American Mineralogist. – 1982. – V. 67. – P. 1206–1211.

23. Morozov, M. Octahedral cation partitioning in Mg,  $Fe^{2+}$ -olivine. Mössbauer spectroscopic study of synthetic  $(Mg_{0.5}Fe^{2+}_{0.5})_2SiO_4 (Fa_{50}) / M.$  Morozov, C. Brinkmann, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, H. Kroll // European Journal on Mineralogy. -2005. - V. 17. - P. 495-500.

24. Dyar, M. D. Spectroscopic characteristics of synthetic olivine: An integrated multi-wavelength and multi-technique approach / M. D. Dyar, E. C. Sklute, O. N. Menzies, P. A. Bland, D. Lindsley, T. Glotch, M. D. Lane, M. W. Schaefer, B. Wopenka, R. Klima, J. L. Bishop, T. Hiroi, C. Pieters, J. Sunshine // American Mineralogist. – 2009. – V. 94. – P. 883–898.

25. Yang, H. A transitional structural state and anomalous Fe-Mg order-disorder in Mg-rich orthopyroxene,  $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})_2Si_2O_6$  / H. Yang, S. Ghose // American Mineralogist. – 1995. – V. 80. – P. 9–20.

26. Klima, R. L. Characterization of the 1.2 μm M1 pyroxene band: Extracting cooling history from near-IR spectra of pyroxenes and pyroxene-dominated rocks / R. L. Klima, C. M. Pieters, M. D. Dyar // Meteoritics & Planetary Science. – 2008. – V. 43. – P. 1591–1604.

27. Wang, L. Fe-Mg order-disorder in orthopyroxenes / L. Wang, N. Moon, Y. Zhang, W. R. Dunham, E. J. Essene // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. –V.
69. – P. 5777–5788.

28. Dyar, M. D. Fundamental Mössbauer parameters of synthetic Ca-Mg-Fe pyroxenes / M. D. Dyar, R. L. Klima, A. Fleagle, S. E. Peel // American Mineralogist. – 2013. – V. 98. – P. 1172–1186.

29. Angel, R. J. Structure, ordering and cation interactions in Ca-free *P2*<sub>1</sub>/c clinopyroxenes / R. J. Angel, C. McCammon, A. B. Woodland // Physics and Chemistry of Minerals. – 1998. – V. 25. – P. 249–258.

30. Малышева, Т. В. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии / Т. В.

Малышева. – М. Наука, 1975. – 166 с.

31. Gattacceca, J. Metal phases in ordinary chondrites: Magnetic hysteresis properties and implications for thermal history / J. Gattacceca, C. Suavet, P. Rochette, B. P. Weiss, M. Winklhofer, M. Uehara, J. M. Friedrich // Meteoritics & Planetary Science. - 2014. - V. 49. - P. 652-676.

32. Leroux, H. Microstructures of metal grains in ordinary chondrites: Implications for their thermal histories / H. Leroux, J.-C. Doukhan, C. Perron // Meteoritics & Planetary Science. – 2000. – V. 35. – P. 569–580.

33. Takele, S. Electrical transport, magnetism, and spin-state configurations of high-pressure phases of FeS / S. Takele, G. R. Hearne // Physical Review B. – 1999. – V. 60. – P. 4401–4403.

34. Skála, R. Inversion twinning in troilite / R. Skála, I. Císařová, M. Drábek // American Mineralogist. – 2006. – V. 91. – P. 917–921.

35. Hafner, S. The Mössbauer resonance of Fe<sup>57</sup> in troilite (FeS) and pyrrhotite (Fe<sub>0.88</sub>S) / S. Hafner, M. Kalvius // Zeitschrift für Kristallographie. – 1966. – V. 123. – P. 443–458.

36. Kruse, O. Mössbauer investigation of natural troilite from the Agpalilik meteorite / O. Kruse, T. Ericsson // Physics and Chemistry of Minerals. – 1988. – V. 15. – P. 509–513.

37. Kruse, O. Mössbauer and X-ray study of the effects of vacancy concentration in synthetic hexagonal pyrritites / O. Kruse //American Mineralogist. – 1990. – V. 75. – P. 755–763.

38. Kruse, O. Phase transitions and kinetics in natural FeS measured by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy at elevated temperatures / O. Kruse // American Mineralogist. – 1992. – V. 77. – P. 391–398.

39. Duda, P. Mössbauer studies of iron sulphides present in ordinary chondrites type LL / P. Duda, P. Rzepecka, M. Jakubowska, M. Woźniak, Ł. Karwowski, J. Gałązka-Friedman // Acta Societatis Metheoriticae Polonorum. – 2017. – V. 8. – P. 30–39.

40. Morup, S. Influence of cation disorder on the magnetic properties of ball-

milled ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) / S. Mørup, H. K. Rasmussen, E. Brok, L. Keller, C. Frandsen // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 136. – P. 184–189.

41. Wu, X. Iron oxidation state of FeTiO<sub>3</sub> under high pressure / X. Wu, G.
Steinle-Neumann, O. Narygina, I. Kantor, C. McCammon, S. Pascarelli, G. Aquilanti,
V. Prakapenka, L. Dubrovinsky // Physical Review B. – 2009. – V. 79. – № 094106.

42. Seda, T. Pressure induced  $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$  intervalence charge transfer and the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ratio in natural ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) minerals / T. Seda, G. R. Hearne // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – P. 2707–2718.

43. Osborne, M. D.  $Fe^{2+}$ – $Fe^{3+}$  ordering in chromite and Cr-bearing spinels / M. D. Osborne, M. E. Fleet, G. M. Bancroft // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1981. – V. 77. – P. 251–255.

44. Lenaz, D. Determination of Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe ratios in chrome spinels using a combined Mössbauer and single-crystal X-ray approach: application to chromitites from the mantle section of the Oman ophiolite / D. Lenaz, J. Adetunji, H. Rollinson // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2014. – V. 167. – No 958.

45. Quintiliani, M. Synthesis and Mössbauer characterization of  $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$  ( $0 \le x \le 2/3$ ) spinel single crystals / M. Quintiliani, G. B. Andreozzi, H. Skogby // Periodico di Mineralogia. – 2011. – V. 80. – P. 39–55.

46. Lenaz, D. Structural changes and valence states in the  $MgCr_2O_4$ –Fe $Cr_2O_4$  solid solution series / D. Lenaz, H. Skogby, F. Princivalle, U. Hålenius // Physics and Chemistry of Minerals. – 2004. – V. 31. – P. 633–642.

47. Jastrzębska, I. Crystal structure and Mössbauer study of  $FeAl_2O_4$  / I. Jastrzębska, J. Szczerba, P. Stoch, A. Błachowski, K. Ruebenbauer, R. Prorok, E. Śnieżek // Nukleonika. – 2015. – V. 60. – P. 47–49.

48. Hyun, S.W. Synthesis and size dependent properties of magnesium ferrites / S. W. Hyun, H. J. Kim, C. S. Park, K.-S. Kang, C. S. Kim // IEEE Transactions on Magnetics. – 2009. – V. 45. – P. 2551–2553.

49. Kulkarni, R. G. Comparison of magnetic properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by wet-chemical and ceramic methods / R. G. Kulkarni, H. H. Joshi // Journal of Solid

State Chemistry. - 1986. - V. 64. - P. 141-147.

50. Ounnunkad, S. Cation distribution and magnetic behavior of  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ceramics monitored by Mössbauer spectroscopy / S. Ounnunkad, P. Winotai, S. Phanichphant // Journal of Electroceramics. – 2006. – V. 16. – P. 363–368.

51. Sugiura, N. Magnetic studies of meteorites / N. Sugiura, D. W. Strangway // Meteoritics and the Early Solar System. – University of Arizona Press, Arizona. – 1988.
– P. 595–615.

52. Wasilewski, P. 433 Eros: Problems with the meteorite magnetism record in attempting an asteroid match / P. Wasilewski, M. H. Acuna, G. Kletetschka // Meteoritics & Planetary Science. – 2002. – V. 37. – P. 937–950.

53. Goldstein, J. I. Determining cooling rates of iron and stony-iron meteorites from measurements of Ni and Co at kamacite–taenite interfaces / J. I. Goldstein, J. Yang, E. R. D. Scott // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 140. – P. 297–320.

54. Massalski, T. B. Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski // American Society for Metals. – 1986. – P. 1100.

55. Baldokhin, Yu. V. Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe–Ni alloys / Yu. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Yu. A. Pustov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 203. – P. 313–315.

56. Kaloshkin, S. D. Mechanically alloyed low-nickel austenite Fe–Ni phase:
evidence of single-phase paramagnetic state / S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, Yu.
V. Baldockin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov // Journal of Non-Crystalline Solids. –
2001. – V. 287. – P. 329–333.

57. Cuda, J. Low-temperature magnetic transition in troilite: A simple marker for highly stoichiometric FeS systems / J. Cuda, T. Kohout, J. Tucek, J. Haloda, J. Filip, R. Prucek, R. Zboril // Journal of Geophysical Research. – 2011. – V. 116. – № B11205.

58. Kobayashi, H. Phonon density of states and compression behavior in iron sulfide under pressure/ H. Kobayashi, T. Kamimura, D. Alfe, W. Sturhahn, J. Zhao, E. E. Alp // Physical Review Letters. – 2004. – V. 93. – № 195503.

59. Horwood, J. L. Magnetic susceptibility of single-crystal  $Fe_{I-x}S$  / J. L. Horwood, M. G. Townsend, A. H. Webster // Journal of Solid State Chemistry. – 1976. – V. 17. – P. 35–42.

60. Rancourt, D. G. Magnetism of Earth, planetary, and environmental nanomaterials / D. G. Rancourt // Rewiews in Mineralogy and Geochemistry. -2001. - V.44. - P.217-293.

61. Aronson, M. C. Magnetic excitations and heat capacity of fayalite, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> / M. C. Aronson, L. Stixrude, M. K. Davis, W. Gannon, K. Ahilan // American Mineralogist. – 2007. – V. 92. – P. 481–490.

62. Zherebetskyy, D. Electronic and magnetic structure of pyroxenes: II. Orthoferrosilite / D. Zherebetskyy, G. Amthauer, M. Grodzicki // Physics and Chemistry of Minerals.  $-2010. - V.37. - N_{2}7. - P. 455-464.$ 

63. Eeckhout, S. G. <sup>57</sup>Fe Mössbauer-effect studies of Ca-rich, Fe-bearing clinopyroxenes: Part I. Paramagnetic spectra of magnesian hedenbergite / S. G. Eeckhout, E. De Grave // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 1129–1137.

64. Grodzicki, M. Electronic and magnetic structure of pyroxenes: I. Hedenbergite / M. Grodzicki, G. Redhammer, M. Reissner, W. Steiner, G. Amthauer // Physics and Chemistry of Minerals. – 2010. – V.37. – P. 11–23.

65. Schmidbauer, E. <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and magnetization of cation deficient  $Fe_2TiO_4$  and  $FeCr_2O_4$ . Part II: Magnetization data / E. Schmidbauer // Physics and Chemistry of Minerals. – 1987. – V.15. – P. 201–207.

66. Gattacceca, J. Low temperature magnetic transition of chromite in ordinary chondrites / J. Gattacceca, P. Rochette, F. Lagroix, P.-E. Mathé, B. Zanda // Geophysical Research Letters. – 2011. – V.38. – № L10203.

67. Bezaeva, N. S. Magnetic properties of the Chelyabinsk meteorite: Preliminary results / N. S. Bezaeva, D. D. Badyukov, M. A. Nazarov, P. Rochette, J. Feinberg // Geochemistry International. – 2013. – V.51. – P. 568–574.

68. De Grave, E. A Mössbauer effect study of  $MgFe_2O_4$  / E. De Grave, A. Govaert, D. Chambaere, G. Robbrecht // Physica B. -1979. - V. 96. - P. 103-110.

69. Cuda, J. Mössbauer study and macroscopic/global magnetic behavior of

powdered ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) sample / J. Cuda, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Tucek, V. Prochazka, M. Maslan, P. Tucek // AIP Conference Proceedings. – 2010. – V.1258. – P. 55–67.

70. Dos Santos, E. Magnetic hysteresis properties and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy of iron and stony-iron meteorites: Implications for mineralogy and thermal history / E. Dos Santos, J. Gattacceca, P. Rochette, R. B. Scorzelli, G. Fillion // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2015. – V. 242. – P. 50–64.

71. Valenzuela, M. Fe-bearing minerals in weathered ordinary chondrites from the Atacama desert / M. Valenzuela, P. Munayco, Y. A. Abdu, R. B. Scorzelli, E. dos Santos, D. Morata // Meteoritics & Planetary Science (70<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2007. – V. 42. – P. A152.

72. Ludwig, A. The investigations of chondritic meteorites by X-ray diffraction and Mössbauer effect Methods / A. Ludwig, W. Zarek, E. Popiel // Acta Physica Polonica A. -2001. - V. 100. - P. 761-765.

73. Sitek, J. Phase analysis of Košice meteorite: preliminary results. In: Proceedings of the International Conference «Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2012» / J. Sitek, J. Dekan, J. Degmová, K. Sedlačková // AIP Conference Proceedings. – 2012. –V. 1489. – P. 164–168.

74. Bland, P. A. Artificial weathering of an ordinary chondrite fall, Allegan: Implications for the presence of Cl– as a structural component in akaganéite / P. A. Bland, S. J. Kelley, F. J. Berry, J. Cadogan, C. T. Pillinger // American Mineralogist. – 1997. – V. 82. – P. 1187–1197.

75. Paliwal, B. S. Bhawad L(LL)6 chondrite: petrography and Mössbauer study /
B. S. Paliwal, M. S. Sisodia, R. P. Tripathi // Current Science. – 2002. – V. 83. – P. 1071–1072.

76. Lipka, J. First Mössbauer study of the Slovak meteorite Rumanova / J. Lipka,
I. Rojkovič, I. Tóth, M. Seberíni // Czechoslovak Journal of Physics. – 1997. – V. 47. –
P. 529–532.

77. Zucolotto, M. E. Lavras do Sul: a new equilibrated ordinary L5 chondrite from Rio Grande do Sul, Brazil / M. E. Zucolotto, L. L. Antonello, M. E. Varela, R. B.

Scorzelli, Isabel P. Ludka, P. Munayco, E. dos Santos // Earth Moon Planets. – 2012. – V. 108. – P. 139–150.

78. Zucolotto, M. E. Varre-Sai: the recent Brazilian fall / M. E. Zucolotto, L. L. Antonello, M. E. Varela, R. B. Scorzelli, P. Munayco, E. dos Santos, Isabel P. Ludka // Earth Moon Planets. – 2012. – V. 109. – P. 43–53.

79. Munayco, P. The new Peruvian meteorite Carancas: Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies / P. Munayco, J. Munayco, M. E. Varela, R. B. Scorzelli // Earth Moon Planets. – 2013. – V. 110. – P. 1–9.

80. Kong, P. Chemical characteristics of metal phases of the Richardton H5 chondrite / P. Kong, M. Ebihara, H. Nakahara, K. Endo // Earth and Planetary Science Letters. – 1995. – V. 136. – P. 407–419.

81. Bland, P. A. The flux of meteorites to the Earth and weathering in hot desert ordinary chondrite finds / P. A. Bland, F. Berry, T. B. Smith, S. Skinner, C. T. Pillinger // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – V. 60. – P. 2053–2059.

82. Bland, P. A. Climate and rock weathering: A study of terrestrial age dated ordinary chondritic meteorites from hot desert regions / P. A. Bland, A. Sexton, A. J. T. Jull, A. W. R. Bevan, F. J. Berry, D. Thornley, T. Astin, C. T. Pillinger // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – V. 62. – P. 3169–3184.

83. Kong, P. Metal phases of L chondrites: Their formation and evolution in the nebula and in the parent body / P. Kong, M. Ebihara // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – V. 60. – P. 2667–2680.

84. Al-Rawas, A. D. Characterization of Maghsail meteorite from Oman by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and petrographic microscopy / A. D. Al-Rawas, A. M. Gismelseed, A. F. Al-Kathiri, M. E. Elzain, A. A. Yousif, S. B. Al-Kathiri, H. M. Widatallah, S. B. Abdalla // Hyperfine Interactions. – 2008. – V.186. – P. 105–111.

85. Bland, P. A. <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy studies of meteorites: implications for weathering rates, meteorite flux, and early Solar system processes / P. A. Bland, F. J. Berry, J. T. Jull, T. B. Smith, A. W. R. Bevan, J. M. Cadogan, A. S. Sexton, L. A. Franchi, C. T. Pillinger // Hyperfine Interactions. – 2002. – V. 142. – P. 481–494.

86. Bonazzi, Mössbauer, X-rays and SEM analysis of meteorites from the mineralogy museum of the university of Parma (Italy) / A. Bonazzi, I. Ortalli, G. Pedrazzi, K. Jiang, X. Zhang // Hyperfine Interactions. – 1992. – V. 70. – P. 953–956.

87. Cadogan, J. M. Mössbauer study of the ordinary-chondrite meteorite Thylacine Hole–001 / J. M. Cadogan, E. J. Devlin // Hyperfine Interactions. – 2012. – V. 208. – P. 91–94.

88. Cadogan, J. M. An <sup>57</sup>Fe Mössbauer Study of three Australian L5 ordinarychondrite meteorites: dating Kinclaven–001 / J. M. Cadogan, L. Rebbouh, J. V. J. Mills, P. A. Bland // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 222. – P. 91–98.

89. Cadogan, J. M. <sup>57</sup>Fe Mössbauer Study of the Nurina–003 Ordinary Chondrite Meteorite / J. M. Cadogan, E. J. Devlin // Hyperfine Interactions. – 2014. – V. 226. – P. 553–558.

90. Gałazka-Friedman, J. Comparative Mössbauer studies of the Baszkówka ordinary chondrite and some other meteorites / J. Gałazka-Friedman, E. R. Bauminger, I. Nowik, N. Bakun-Czubarow, M. Stepniewski, J. Siemiatkowski // Geological Quarterly. – 2001. – V. 45. – P. 319–326.

91. Gałazka-Friedman, J. Moessbauer studies of Shisr 176 meteorite – preliminary results / J. Gałazka-Friedman, K. Szlachta, M. Woźniak // Acta Societatis Metheoriticae Polonorum. – 2013. – V. 4. – P. 39–45.

92. Jakubowska, M. Mössbauer measurements of ordinary chondrites type H confirm their level of weathering determined by scale W / M. Jakubowska, P. Rzepecka,
P. Duda, M. Woźniak, J. Gałązka-Friedman // Acta Societatis Metheoriticae Polonorum.
2017. - V. 8. - P. 63-72.

93. Szlachta, K. Mössbauer comparative studies of the Sołtmany (L6), Chelyabinsk (LL5) and Grzempach (H5) meteorites / K. Szlachta, M. Woźniak, J. Gałazka-Friedman // Acta Societatis Metheoriticae Polonorum. – 2014. – V. 5. – P. 115–120.

94. Elewa, N. N. <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of the chainpur meteorite / N. N. Elewa,
R. Cobas, J. M. Cadogan // Hyperfine Interactions. – 2016. – V. 237. – № 107.

95. Elewa, N. N. An <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of the ordinary chondrite meteorite

Lynch 001 / N. N. Elewa, J. M. Cadogan // Hyperfine Interactions. – 2017. – V. 238. – Nº 4.

96. Gałazka-Friedman, J. Mössbauer studies of Soltmany and Shisr 176 meteorites – comparison with other ordinary chondrites / J. Gałazka-Friedman, K. Szlachta, Ł. Karwowski, M Wozniak // Hyperfine Interactions. – 2014. – V. 226. – P. 593–600.

97. Gismelseed, A. M. Studies on AI Kidirate and Kapoeta meteorites / A. M. Gismelseed, F. Khangi, A. Ibrahim, A. A. Yousif, M. A. Worthing, A. Rais, M. E. Elzain, C. K. Brooks, H. H. Sutherland // Hyperfine Interactions. – 1994. – V. 91. – P. 551–555.

98. Lipka, J. Mössbauer Study of Slovak Meteorites / J. Lipka, J. Sitek, J. Dekan,
J. Degmová, V. Porubcan // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 218. – P. 107–111.

99. Lipka, J. Analyses of Rumanová Meteorite / J. Lipka, J. Sitek, J. Dekan, K. Sedlacková // Hyperfine Interactions. – 2014. – V. 226. – P. 565–569.

100. Loayza, M. L. C. Analyses of Rumanová Meteorite / M. L. C. Loayza, J. A.
B. Cabrejos // Hyperfine Interactions. - 2011. - V. 203. - P. 17–23.

101. Munayco, P. <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy Studies of Chondritic Meteorites from the Atacama Desert, Chile: Implications for Weathering Processes / P. Munayco, J. Munayco, M. Valenzuela, P. Rochette, J. Gattacceca, R. B. Scorzelli // Hyperfine Interactions. – 2014. – V. 224. – P. 257–262.

102. Ortalli, I. Study of the Torino meteorite / I. Ortalli, G. Pedrazzi // Hyperfine Interactions. – 1990. – V. 57. – P. 2275–2278.

103. Sato, W. Mössbauer spectroscopic study on the composition of Fecontaining minerals in ordinary chondrites, Miller Range 07710 and Yamato 790272 / W. Sato, M. Nakagawa, N. Shirai, M. Ebihara // Hyperfine Interactions. – 2018. – V. 239. –  $N_{2}$  13.

104. Scorzelli, R. B. Iron-nickel superstructure in metal particles of Alfianello meteorite / R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo, I. Ortalli, G. Pedrazzi, A. Bonazzi // Hyperfine Interactions. – 1994. – V. 83. – P. 479–482.

105. Valenzuela, M. Room temperature <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy of ordinary

chondrites from the Atacama Desert (Chile): constraining the weathering processes on desert meteorites / M. Valenzuela, Y. Abdu, R. B. Scorzelli, M. Duttine, D. Morata, P. Munayco // Hyperfine Interactions. – 2007. – V. 175. – P. 9–14.

106. Verma, H. C. Mössbauer spectroscopic studies of an oxidized ordinary chondrite fallen at Itawa-Bhopji, India / H. C. Verma, A. Rawat, B. S. Paliwal, R. P. Tripathi // Hyperfine Interactions. – 2002. – V. 142. – P. 643–652.

107. Verma, H. C. A Mössbauer spectroscopic study of simulated weathering of Didwana ordinary chondrites / H. C. Verma, N. Bijlani, A. Tripathi, R. P. Tripathi // Hyperfine Interactions. – 2008. – V. 186. – P. 141–145.

108. Zhang, Y. Mössbauer study of the Jilin and Xinyang meteorites / Y. Zhang,
J. G. Stevens, Y. Li, Z. Li // Hyperfine Interactions. – 1994. – V. 91. – P. 547–550.

109. Grandjean, F. A Mössbauer spectral study of the Jilin meteorite / F. Grandjean, G. J. Long, D. Hautot, D. L. Whitney // Hyperfine Interactions. – 1998. – V. 116. – P. 105–115.

110. Scorzelli, R. B. Application of the Mössbauer effect to the study of meteorites-a review / R. B. Scorzelli // Hyperfine Interactions. – 1991. – V. 66. – P. 249–258.

111. Benoit, P. Mössbauer and thermoluminescence studies of meteorites from Frontier Mountain, Antarctica / P. Benoit, S. Calogero, L. Stievano // Journal of Geophysical Research. – 1999. – V. 104. – P. 30817–30823.

112. Dos Santos, E. Kinetics of tetrataenite disordering / E. dos Santos, J. Gattacceca, P. Rochette, G. Fillion, R. B. Scorzelli // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V. 375. – P. 234–241.

113. Rancourt, D. G. Low-spin  $\gamma$ -Fe-Ni ( $\gamma_{LS}$ ) proposed as a new mineral in Fe-Nibearing meteorites: epitaxial intergrowth of  $\gamma_{LS}$  and tetrataenite as a possible equilibrium state at ~20–40 at% Ni / D. G Rancourt, R. B. Scorzelli // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – V. 150. – P. 30–36.

114. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution in the study of ordinary chondrites / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A.

Semionkin // Hyperfine Interactions. - 2008. - V. 186. - P. 61-69.

115. Oshtrakh, M. I. Variations in quadrupole splitting of the <sup>57</sup>Fe in the M1 and M2 sites of meteoritic olivines with different origin / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 222. – P. 61–66.

116. Oshtrakh, M. I. Characterization of a Chelyabinsk LL5 meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2014. – V. 226. – P. 559–564.

117. Zhiganova, E. V. Mössabuer spectroscopy of ordinary chondrites: an analysis of the metal phases / E. V. Zhiganova, M. I. Oshtrakh, O. B. Milder, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin, A. V. Mezentsev. Hyperfine Interactions. – 2005. – V. 166. – P. 665–670.

118. Oshtrakh, M. I. Determination of quadrupole splitting for <sup>57</sup>Fe in M1 and M2 sites of both olivine and pyroxene in ordinary chondrites using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2007. – V. 177. – P. 65–71.

119. Petrova, E. V. Study of metal grains extracted from chondrite Tzarev L5 using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2007. – V. 177. – P. 81–87.

120. Oshtrakh, M. I. Study of meteorites using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, E. V. Petrova, M. Yu. Larionov, K. A. Uymina, V. A. Semionkin, N. V. Abramova // AIP Conference Proceedings. – 2008. – V. 1070. – P. 131–139.

121. Grokhovsky, V. I. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution in the study of iron-bearing minerals in meteorites / V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, M. Yu. Larionov, K. A. Uymina, V. A. Semionkin // European Journal of Mineralogy. – 2009. – V. 21. – P. 51–63.

122. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution applied for the study of meteoritic iron-bearing minerals / M. I. Oshtrakh, V. I.

Grokhovsky, E. V. Petrova, M. Yu. Larionov, M. V. Goryunov, V. A. Semionkin // Journal of Molecular Structure. – 2013. – V. 1044. – P. 268–278.

123. Rusanov, V. Mössbauer study of the Pavel and Gumoschnik meteorites, and some meteorwrongs / V. Rusanov, V. Gushterov, P. Nedialkov // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2007. – V. 9. – P. 406–408.

124. Petrova, E. V. Hyperfine interactions in metal extracted from ordinary chondrite Tsarev L5: a study using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution / E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky // Journal of Physics and Chemistry of Solids. -2008. - V. 69. - P. 1790-1795.

125. Bahgat, A. A. Mössbauer study of El-Bahrain meteorite / A. A. Bahgat, M.
A. Ahmed, A. A. Barakat, T. M. Ramadan // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2000. – V. 245. – P. 615–618.

126. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: New possibilities of chemical analysis in material science and biomedical research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, V. I. Grokhovsky, O. B. Milder, E. G. Novikov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2009. – V. 279. – P. 833–846.

127. Fisher, D. S. Mössbauer spectra of H-5 chondrites from Antarctica / D. S. Fisher, R. G. Burns // Book of Abstracts of the 23<sup>rd</sup> Lunar and Planetary Science Conference. –1992. – № 1183.

128. Burbine, T. H. Analysis of weathering in Antarctic H5 and CR chondrites using Mössbauer spectroscopy / T. H. Burbine, R. G. Burns, D. S. Fisher, R. P. Binzel // Book of Abstracts of the 26<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference. – 1995. – № 1056.

129. Malysheva, T. V. Redox fractionation among chondrites: Mössbauer study /
T. V. Malysheva // Book of Abstracts of the 26<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference. – 1995. – № 1445.

130. Menzies, O. N. An <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of the olivine solid solution series: implications for meteorite classification and deconvolution of unequilibrated chondrite spectra / O. N. Menzies, P. A. Bland, F. J. Berry // Book of Abstracts of the  $32^{nd}$  Lunar and Planetary Science Conference. – 2001. – No 1622.

131. Benoit, P. H. The non-trivial problem of meteorite pairing / P. H. Benoit, D.
W. G. Sears, J. M. C. Akridge, P. A. Bland, F. J. Berry, C. T. Pillinger // Meteoritics & Planetary Science. - 2000. - V. 35. - P. 393-417.

132. Bland, P. A. Aqueous alteration without a pronounced oxygen isotope shift: Implications for the asteroidal processing of chondritic materials / P. A. Bland, M. R. Lee, A. S. Sexton, I. A. Franchi, A. E. T. Fallick, M. F. Miller, J. M. Cadogan, F. J. Berry, C. T. Pillinger // Meteoritics & Planetary Science. – 2000. – V. 35. – P. 1387– 1395.

133. Jull, A. J. T. Terrestrial ages of meteorites from the Nullarbor region, Australia, based on <sup>14</sup>C and <sup>14</sup>C–<sup>10</sup>Be measurements / A. J. T. Jull, L. R. McHargue, P. A. Bland, R. C. Greenwood, A. W. R. Bevan, K. J. Kim, S. E. LaMotta, J. A. Johnson // Meteoritics & Planetary Science. – 2010. – V. 45. – P. 1271–1283.

134. Llorca, J. The Villalbeto de la Peña meteorite fall: III. Bulk chemistry, porosity, magnetic properties, <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy, and Raman spectroscopy / J. Llorca, M. Gich, E. Molins // Meteoritics & Planetary Science. – 2007. – V. 42. – P. 177–182.

135. Oshtrakh, M. I. A Study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high-velocity resolution / M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Meteoritics & Planetary Science. – 2008. – V. 43. – P. 941–958.

136. Berry, F. Mössbauer spectra of weathered H5 ordinary chondrites from Reg el Acfer, Algeria / F. Berry, G. Oates, P. Bland, C. T. Pillinger // Meteoritics & Planetary Science (27<sup>th</sup> Annual Meteoritical Society Meeting). – 1992. – P. 202.

137. Lipschutz, M. E. Consortium study of the unusual H chondrite regolith breccia, Noblesville / M. E. Lipschutz, S. F. Wolf, S. V. Vogt, E. Michlovich, M. M. Lindstrom, M. E. Zolensky, D. W. Mittlefehldt, C. Satterwhite, L. Schultz, T. Loeken, P. Scherer, R. T. Dodd, D. W. G. Sears, P. H. Benoit, D. S. Fisher // Meteoritics & Planetary Science. – 1993. – V. 28. – P. 528–537.

138. Abdu, Y. Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, and electron microprobe analysis of the New Halfa meteorite / Y. Abdu, T. Ericsson // Meteoritics & Planetary Science. – 1997. – V. 32. – P. 373–375.

139. Bezaeva, N. S. Experimental shock metamorphism of the L4 ordinary chondrite Saratov induced by spherical shock waves up to 400 GPa / N. S. Bezaeva, D. D. Badjukov, P. Rochette, J. Gattacceca, V. I. Trukhin, E. A. Kozlov, M. Uehara // Meteoritics & Planetary Science. – 2010. – V. 45. – P. 1007–1020.

140. Bhandari, N. Ararki (L5) chondrite: The first meteorite find in Thar Desert of India / N. Bhandari, S. V. S. Murty, P. N. Shukla, R. R. Mahajan, A. D. Shukla, G. Lashkari, M. S. Sisodia, R. P. Tripathi, G. Parthasarathy, H. C. Verma, I. A. Franchi // Meteoritics & Planetary Science. – 2008. – V. 43. – P. 761–770.

141. Bland, P. A. Rapid weathering in Holbrook: An <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy study / P. A. Bland, F. J. Berry, C. T. Pillinger // Meteoritics & Planetary Science. – 1998. – V. 33. – P. 127–129.

142. Gismelseed, A. M. Studies and characterizations of the Al Zarnkh meteorite / A. M. Gismelseed, S. Bashir, M. A. Worthing, A. A. Yousif, M. E. Elzain, A. D. Al Rawas, H. M. Widatallah // Meteoritics & Planetary Science. – 2005. – V. 40. – P. 255– 259.

143. Kring, D. A. Gold Basin meteorite strewn field, Mojave Desert, northwestern Arizona: Relic of a small late Pleistocine impact event / D. A. Kring, A. J. T. Jull, L. R. McHargue, P. A. Bland, D. H. Hill, F. J. Berry // Meteoritics & Planetary Science. – 2001. – V. 36. – P. 1057–1066.

144. Paliwal, B. S. Classification of the Didwana-Rajod meteorite: A Mössbauer spectroscopic study / B. S. Paliwal, R.P. Tripathi, H. C. Verma, S. K. Sharma // Meteoritics & Planetary Science. – 2000. – V. 35. – P. 639–642.

145. Scorzelli, R. B. The Campos Sales meteorite from Brazil: A lightly shocked L5 chondrite fall / R. B. Scorzelli, M. C. Michel-Lévy, E. Gilabert, B. Lavielle, I. S. Azevedo, V. W. Vieira, T. V. V. Costa, M. A. B. Araújo // Meteoritics & Planetary Science. – 1998. – V. 33. – P. 1335–1337.

146. Verma, H. C. Systematics of Mössbauer absorbtion areas in ordinary chondrites and applications to a newly fallen meteorite in Jodhpur, India / H. C. Verma, R. P. Tripathi // Meteoritics & Planetary Science. – 2003. – V. 38. – P. 963–967.

147. Verma, H. C. Anomalous Mössbauer parameters in the second generation

regolith Ghubara meteorite / H. C. Verma, R. P. Tripathi // Meteoritics & Planetary Science. – 2004. – V. 39. – P. 1755–1759.

148. Righter, K. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body / K. Righter, P. Abell, D. Agresti, E. L. Berger, A. S. Burton, J. S. Delaney, M. D. Fries, E. K. Gibson, M. K. Haba, R. Harrington, G. F. Herzog, L. P. Keller, D. Locke, F. N. Lindsay, T. J. Mccoy, R. V. Morris, K. Nagao, K. Nakamura-Messenger, P. B. Niles, L. E. Nyquist, J. Park, Z. X. Peng, C.-Y. Shih, J. I. Simon, C. C. Swisher III, M. J. Tappa, B. D. Turrin, R. A. Zeigler // Meteoritics & Planetary Science. – 2015. – V. 50. – P. 1790–1819.

149. Menzies, O. N. An <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of the metamorphic sequence in unequilibrated ordinary chondrites / O. N. Menzies, P. A. Bland, F. J. Berry // Meteoritics & Planetary Science (64<sup>th</sup> Annual Meteoritical Society Meeting). – 2001. – № 5294.

150. Menzies, O. N. A Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction study of ordinary chondrites: Quantification of modal mineralogy and implications for redox conditions during metamorphism / O. N. Menzies, P. A. Bland, F. J. Berry, G. Cressey // Meteoritics & Planetary Science. – 2005. – V. 40. – P. 1023–1042.

151. Zarek, W. Mössbauer study of the El Hammami olivine-bronzite meteorite /
W. Zarek, E. S. Popiel, M. Tuszyński // Nukleonika. – 2004. – V. 49. – P. S59–S62.

152. Grokhovsky, V. I. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution in the meteorites study / V. I. Grokhovsky, E. V. Zhiganova, M. Yu. Larionov, K. A. Uimina, M. I. Oshtrakh // The Physics of Metals and Metallography. – 2008. – V. 105. – P. 177–187.

153. Gismelseed, A. M. Mineralogical and Mössbauer studies on the paramagnetic separate of Al-Kidirate meteorite / A. M. Gismelseed, M. A. Worthing, A. A. Yousif, M. E. Elzain, A. D. Al-Rawas, H. M. Kamal // Physica Status Solidi (a). – 2004. – V. 201. – P. 482–485.

154. Zhiganova, E. V. Study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: identification of M1 and M2 sites in silicate phases / E. V. Zhiganova, V. I. Grokhovsky, M. I. Oshtrakh // Physica Status Solidi (a). – 2007. – V.

204. – P. 1185–1191.

155. Al-Rawas, A. D. Studies on Uruq al Hadd meteorite / A. D. Al-Rawas, A. M. Gismelseed, A. A. Yousif, M. E. Elzain, M. A. Worthing, A. Al-Kathiri, E. Gnos, B. A. Hofmann, D. A. Steele // Planetary and Space Science. – 2007. – V.55. – P. 859–863.

156. Kong, P. Element distributions in metallic fractions of an Antarctic ordinary chondrite ALH-77231 (L6) / P. Kong, M. Ebihara, K. Endo, H. Nakahara // Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites. – 1995. – V. 8. – P. 237–249.

157. Scorzelli, R. B. Mössbauer spectroscopy study of the metallic particles extracted from the Antarctic chondrite Allan Hills-769 / R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo, R. A. Pereira, C. A. C. Perez, A. A. R. Fernandes // Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites. – 1994. – V. 7. – P. 299–303.

158. Kuzmann, E. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples / E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vértes // Pure and Applied Chemistry. – 2003. – V. 75. – P. 801–858.

159. Bland, P. A. Ancient meteorite finds and the Earth's surface environment / P. A. Bland, A. W. R. Bevan, A. J. T. Jull // Quaternary Research. – 2000. – V. 53. – P. 131–142.

160. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: advances in the study of meteoritic iron-bearing minerals / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, G. A. Yakovlev, E. V. Petrova, M. Yu. Larionov, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Book of Abstract of the Workshop on the Modern Analytical Methods Applied to Earth and Planetary Sciences. – Sopron, 2014. – P. 17–18.

161. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: advances in the study of meteoritic iron-bearing minerals / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, G. A. Yakovlev, E. V. Petrova, M. Yu. Larionov, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Proceedings of the Workshop on The Modern Analytical Methods Applied to Earth and Planetary Sciences. – Sopron, 2015. – P. 43– 86. 162. Оштрах, М. И. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением в изучении железосодержащих фаз метеоритов / М. И. Оштрах, А. А. Максимова, М. В. Горюнов, Г. А. Яковлев, Е. В. Петрова, М. Ю. Ларионов, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин // Материалы III Международной конференции «Метеориты, астероиды, кометы» и школы молодых ученых «Чебаркуль 2015». – Челябинск: ТЕТА. – 2015. – С. 138–140.

163. Оштрах, М. И. Изучение метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии / М. И. Оштрах, А. А. Максимова, М. В. Горюнов, Г. А. Яковлев, Е. В. Петрова, М. Ю. Ларионов, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин // Материалы V конференции молодых ученых с международным участием «Метеориты. Астероиды. Кометы». – Екатеринбург: Форт-Диалог. – 2017. – С. 127–131.

164. Oshtrakh, M. I. Ordinary chondrites: what can we learn using Mössbauer spectroscopy? / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova // Book of Abstracts of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. – Saint-Petersburg, 2017. – P. 88.

165. Maksimova, A. A. Study of meteorites using Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the XVI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. – Santiago, 2018. – P. T03.

166. Maksimova, A. A. Ordinary chondrites: what can we learn using Mössbauer spectroscopy? / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the XXXIV European Congress on Molecular Spectroscopy. – Coimbra, 2018. – P. 83.

167. Maksimova, A. A. Ordinary chondrites: what can we learn using Mössbauer spectroscopy? / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // Journal of Molecular Structure. – 2019. – V. 1186. – P. 104–117.

168. Oshtrakh, M. I. Application of Mössbauer spectroscopy in the study of meteorites // M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, E. V. Petrova. Meteoritics & Planetary Science ( $81^{st}$  Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2018. – V. 53. – Nº 6092.

169. Maksimova, A. A. Spinels in meteorites: observation using Mössbauer

spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, I. Felner, M. I. Oshtrakh // Minerals. – 2019. – V. 9. – P. 1–16.

170. Costa, T. V. V. Low temperature Mössbauer spectra of the Ibitira meteorite (achondrite) / T. V. V. Costa, V. W. Vieira, M. A. B. de Araujo // Physica Scripta. – 1989. – V. 40. – P. 702–704.

171. Costa, T. V. V. Analysis of impact-induced  $Fe^{2+}$  disorder in the pyroxene of the Ibitira meteorite / T. V. V. Costa, V. W. Vieira, M. A. B. de Araujo // Hyperfine Interactions. – 1991. – V.67. – P. 463–466.

172. Tripathi, R. P. Mössbauer spectroscopic studies of the Piplia Kalan (eucrite) and Lohawat (howardite) meteorites / R. P. Tripathi, S. K. Sharmai, K. L. Shrivastava, H. C. Verma // Meteoritics & Planetary Science. – 2000. – V. 35. – P. 201–204.

173. Verma, H. C. Preferential occupation of pyroxene sites by iron in diogenite meteorites / H. C. Verma, V. C. Tewari, B. S. Paliwal, R. P. Tripathi // Hyperfine Interactions. – 2008. – V. 186. – P. 181–186.

174. Abdu, Y. A. Study of  $Fe^{2+}$ -Mg<sup>2+</sup> order-disorder in pyroxene from the Cachari meteorite / Y. A. Abdu, R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo, M. E. Varela // Meteoritics & Planetary Science (70<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2007. – P. 5114.

175. Abdu, Y. A. Mössbauer spectroscopy of pyroxene in the light-dark structure of the Kapoeta meteorite: implications for thermal history of the Kapoeta parent body / Y. A. Abdu, F. C. Hawthorne // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 869. –  $N_{0}$  012096.

176. Chandra, U. X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopic and electrical resistivity studies on Lohawat meteorite under high-pressure up to 9 GPa / U. Chandra, G. Parthasarathy, Sh. N. V. Chandra, P. Ch. Sahu // Chemie der Erde. – 2013. – V. 73. – P. 197–203.

177. Chandra, U. High-pressure investigations on Piplia Kalan eucrite meteorite using in-situ X-ray diffraction and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic technique up to 16 GPa / U. Chandra, K. K. Pandey, G. Parthasarathy, S. M. Sharma // Geoscience Frontiers. – 2016. – V. 7. – P. 265–271.

178. Bhatia, B. Implication of Mössbauer spectra on the mixing model of eucrites and diogenites (resulting in howardites) / B. Bhatia, K. R. Patel, R. P. Tripathi, S. Layek, H. C. Verma // Current Science. – 2015. – V. 109. – P. 331–337.

179. Zema, M. Cooling rates of diogenites: a study of Fe<sup>2+</sup>–Mg ordering in orthopyroxene by X-ray single-crystal diffraction / M. Zema, M. C. Domeneghetti, G. M. Molin, V. Tazzoli // Meteoritics & Planetary Science. – 1997. – V. 32. – P. 855–862.

180. Patrusheva, D. G. <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in M1 and M2 sites of olivine from Omolon meteorite: study using Mössbauer spectroscopy / D. G. Patrusheva, M.I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2010. – V. 197. – P. 295–300.

181. Oshtrakh, M. I. Study of Olivines from Omolon and Seymchan Meteorites
Using X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution
/ M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, A. V. Chukin, A. K. Shtoltz, V. A.
Semionkin // AIP Conference Proceedings. – 2012. – V. 1489 – P. 154–163.

182. Dos Santos, E. Order-disorder reaction in olivines from pallasites: a proxy for thermal history study / E. Dos Santos, R. B. Scorzelli, M. E. Zucolotto, A. A. Tosi, S. Letichevsky, R. R. de Avillez // Meteoritics & Planetary Science ( $81^{st}$  Annual Meeting of The Meteoritical Society). – 2018. – Nº 6177.

183. Genge, M. J. The fusion crusts of stony meteorites: Implications for the atmospheric reprocessing of extraterrestrial materials / M. J. Genge, M. M. Grady // Meteoritics & Planetary Science. – 1999. – V. 34. – P. 341–356.

184. Thaisen, K. G. Meteorite fusion crust variability / K. G. Thaisen, L. A. Taylor // Meteoritics & Planetary Science. – 2009. – V. 44. – P. 871–878.

185. Marvin, U. B. Mineralogy of the oxidation products of the Sputnik 4 fragment and of iron meteorites / U. B. Marvin // Journal of Geophysical Research. – 1963. – V. 68 – P. 5059–5068.

186. Gooding, J. L. Mineralogical aspects of terrestrial weathering effects in chondrites from Allan Hills, Antarctica / J. L. Gooding // Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference. – 1981. – P. 1105–1122.

187. Gooding, J. L. Weathering of stony meteorites in Antarctica / J. L. Gooding

// Book of Abstracts of the International Workshop on Antarctic Meteorites. – Houston, 1986. – P. 48–54.

188. Bland, P. A. Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / P. A. Bland, G. Cressey, O. N. Menzies // Meteoritics & Planetary Science. – 2004. – V. 39. – P. 3–16.

189. Bland, P. A. Weathering of chondritic meteorites / P. A. Bland, M. E.
Zolensky, G. K. Benedix, M. A. Sephton // Meteorites and the Early Solar System II. –
University of Arizona Press, Arizona. – 2006. – P. 853–867.

190. Murad, E. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents / E. Murad // Clay Minerals. – 2010. – V. 45. – P.413–430.

191. Cuda, J. Mössbauer study and magnetic measurement of troilite extract from Natan iron meteorite / J. Cuda, T. Kohout, J. Tucek, J. Filip, I. Medrík, M. Mashlan, R. Zboril // AIP Conference Proceedings. – 2012. – V. 1489 – P. 145–153.

192. Cuda, J. In-field <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy below spin-flop transition in powdered troilite (FeS) mineral / J. Cuda, T. Kohout, J. Tucek, J. Filip, O. Malina, M. Krizek, R. Zboril // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1622 – P. 8–11.

193. Satuła, D. Mössbauer data analysis based on invariants and application to UFe<sub>5</sub>Sn / D. Satuła, K. Szymański, L. Dobrzyński, V. H. Tran, R. Troc // Physical Review. – 2008. – V. 78. – № 014411.

194. Szymański. K. The method of invariants in <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy on selected examples / K. Szymański, D. Satuła, L. Dobrzyński, K. Rećko, W. Olszewski, K. Brzózka, J. Jankowska-Kisielińska // Journal of Physics: Conference Series. – 2010.
– V. 217. – № 012010.

195. Klencsár, Z. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis / Z.
Klencsár, E. Kuzmann, A. Vertes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.
– 1996. – V. 210. – P. 105–118.

196. Grant, R. W. Mössbauer spectroscopy in magnetism characterization of magnetically-ordered compounds / R. W. Grant // Topics in Applied Physics. Mössbauer Spectroscopy. – 1975. – P. 97–137.

197. Kim, W. Mössbauer study of magnetic structure of cation-deficient iron

sulfide Fe<sub>0.92</sub>S / W. Kim, I. J. Park, C. S. Kim // Journal of Applied Physics. – 2009 – V. 105. – № 07D535.

198. Hoffman, E. Axtell and Allende: A Mössbauer spectroscopic study / E. Hoffman, D. Seifu, F. W. Oliver // Meteoritics & Planetary Science. – 2000. – V. 35. – P. 431–434.

199. Morozov, M. Octahedral cation partitioning in Mg,Fe<sup>2+</sup>-olivine. Mössbauer spectroscopic study of synthetic  $(Mg_{0.5}Fe^{2+}_{0.5})_2SiO_4 (Fa_{50}) / M.$  Morozov, C. Brinkmann, M. Grodzicki, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, H. Kroll // Hyperfine Interactions. – 2005. – V. 166. – P. 573–578.

200. Sklute, E. C. Temperature dependence and recoil-free fraction effects in olivines across the Mg-Fe solid solution / E. C. Sklute, Y. Rothstein, M. D. Dyar, M. W. Schaefer, O. N. Menzies, P. A. Bland, F. J. Berry // Book of Abstracts of the 36<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference. – 2005. – № 1888.

201. Dyar, M. D. Effects of differential recoil-free fraction on ordering and site occupancies in Mössbauer spectroscopy of orthopyroxenes / M. D. Dyar, R. L. Klima, D. Lindsley, C. M. Pieters // American Mineralogist. – 2007. – V. 92. – P. 424–428.

202. Pasternak, M. P. Magnetic ordering transition in Mg<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>SiO<sub>3</sub> orthopyroxene / M. P. Pasternak, R. D. Taylor, R. Jeanloz, S. R. Bohlen // American Mineralogist. – 1992. – V. 77. – P. 901–903.

203. Domeneghetti, M. C. M1, M2 site populations and distortion parameters in synthetic Mg-Fe orthopyroxenes from Mössbauer spectra and X-ray structure refinements / M. C. Domeneghetti, G. Steffen // Physics and Chemistry of Minerals. – 1992. – V. 19. – P. 298–306.

204. Van Alboom, A. Study of the temperature dependence of the hyperfine parameters in two orthopyroxenes by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy / A. Van Alboom, E. De Grave, R. E. Vandenberghe // Physics and Chemistry of Minerals. – 1993. – V. 20. – P. 263–275.

205. Eeckhout, S. G. Temperature dependence of the hyperfine parameters of synthetic *P*2<sub>1</sub>/*c* Mg-Fe clinopyroxenes along the MgSiO<sub>3</sub>–FeSiO<sub>3</sub> join / S. G. Eeckhout, E. De Grave, C. A. McCammon, R. Vochten // American Mineralogist. – 2000. – V. 85.

– P. 943–952.

206. De Grave, E. <sup>57</sup>Fe Mössbauer-effect studies of Ca-rich, Fe-bearing clinopyroxenes: Part III. Diopside / E. De Grave, S. G. Eeckhout // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 1145–1152.

207. Biedermann, A. R. Magnetic anisotropy in clinopyroxene and orthopyroxene single crystals / A. R. Biedermann, T. Pettke, C. B. Koch, A. M. Hirt // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2015. – V. 120. – P. 1431–1451.

208. Dezsi, I. Mössbauer spectroscopy of spinels / I. Dezsi, I. Szucs, E, Svab // Journal of Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 2000. – V. 246. – № 1 – P. 15–19.

209. Schmidbauer, E. <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy and magnetization of cationdeficient  $Fe_2TiO_4$  and  $FeCr_2O_4$ . Part I: <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy / E. Schmidbauer // Physics and Chemistry of Minerals. – 1987. – V. 14. – P. 533–541.

210. Antic, B. Magnetization enhancement in nanostructured random type  $MgFe_2O_4$  spinel prepared by soft mechanochemical route / B. Antic, N. Jovic, M.B. Pavlovic, A. Kremenovic, D. Manojlovi, M. Vucinic-Vasic, A. S. Nikolic // Journal of Applied Physics. – 2010 – V. 107. – Nº 043525.

211. Петрова, Е. В. Мессбауэровская спектроскопия железосодержащих кристаллов в обыкновенных хондритах: диссертация канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Петрова Евгения Викторовна. – Екатеринбург, 2009. – 139 с.

212. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution: an increase of analytical possibilities in biomedical research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin, O. B. Milder, E. G Novikov // Journal of Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 2009. – V. 281. – P. 63–67.

213. Семенкин, В. А. Мессбауэровский спектрометрический комплекс с высоким скоростным разрешением для биомедицинских исследований / В. А. Семенкин, М. И. Оштрах, О. Б. Мильдер, Е. Г. Новиков // Известия РАН, серия Физическая. – 2010. – Т. 74(№ 3). – С. 475–479.

214. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: Advances in biomedical, pharmaceutical, cosmochemical and nanotechnological research / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2013. - V. 100. - P. 78-87.

215. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution: principles and applications / M. I. Oshtrakh, V. A. Semionkin // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1781. – № 020019.

216. Klencsár, Z. MossWinn – methodological advances in the field of Mössbauer data analysis / Z. Klencsár // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 217. – P. 117–126.

217. Oshtrakh, M. I. Iron sulfide (troilite) inclusion extracted from Sikhote-Alin iron meteorite: composition, structure and magnetic properties / M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, A. V. Chukin, A. K. Shtoltz, A. A. Maksimova, I. Felner, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 174. – P. 100–111.

218. Maksimova, A. A. A comparative study of troilite in bulk ordinary chondrites Farmington L5, Tsarev L5 and Chelyabinsk LL5 using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Journal of Molecular Structure. – 2014. – V. 1073. – P. 196–201.

219. Maksimova, A. A. Study of troilite in bulk samples of Farmington L5, Tsarev L5 and Chelyabinsk LL5 ordinary chondrites using Mössbauer spectroscopy: application of the full static Hamiltonian / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, A. V. Chukin, E. Kuzmann, Z. Homonnay // Meteoritics & Planetary Science (77<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2014. – V. 49. – P. A256.

220. Maksimova, A. A. Mössbauer spectroscopy of Chelyabinsk LL5 ordinary chondrite fragments with different lithology / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Сборник материалов XIII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». – М: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 113.

221. Oshtrakh, M. I. Study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragments with

different lithology using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, Z. Klencsár, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – V. 308. – P. 1103–1111.

222. Maksimova, A. A. Mössbauer parameters of ordinary chondrites influenced by the fit accuracy of the troilite component: An example of Chelyabinsk LL5 meteorite / A. A. Maksimova, Z. Klencsár, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. – Hamburg, 2015. – P. 303.

223. Maksimova, A. A. Mössbauer parameters of ordinary chondrites influenced by the fit accuracy of the troilite component: An example of Chelyabinsk LL5 meteorite
/ A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2016. – V. 237.
– № 33.

224. Park, J. Y. Magnetotransport and magnetic properties of sulfospinels  $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$  / J. Y. Park, K. J. Kim // Hyperfine Interactions. – 2006. –V. 169 – P. 267–1272.

225. Maksimova, A. A. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the XXXIX Colloquium Spectroscopicum Internationale. – Figueira da Foz, 2015. – P. 115.

226. Maksimova, A. A. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017. – V. 172. – P. 65–76.

227. Maksimova, A. A. Mössbauer spectroscopy of H, L and LL ordinary chondrites / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the 2<sup>nd</sup> Mediterranean Conference on the

Applications of the Mössbauer Effect. – Zagreb, 2016. – P. 35.

228. Maksimova, A. A. Mössbauer spectroscopy of H, L and LL ordinary chondrites / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, V. I. Grokhovsky, E. V. Petrova, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2016. – V. 237. – № 134.

229. Kohout, T. Annama H chondrite – mineralogy, physical properties, cosmic ray exposure, and parent body history / T. Kohout, J. Haloda, P. Halodová, M. M. M. Meier, C. Maden, H. Busemann, M. Laubenstein, M. W. Caffee, K. C. Welten, J. Hopp, M. Trieloff, R. R. Mahajan, S. Naik, J. M. Trigo-Rodriguez, C. E. Moyano-Cambero, M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, A. V. Chukin, V. A. Semionkin, M. S. Karabanalov, I. Felner, E. V. Petrova, E. V. Brusnitsyna, V. I. Grokhovsky, G. A. Yakovlev, M. Gritsevich, E. Lyytinen, J. Moilanen, N. A. Kruglikov, A. V. Ishchenko // Meteoritics & Planetary Science. – 2017. – V. 52. – P. 1525–1541.

230. Maksimova, A. A. Characterization of Annama H5 ordinary chondrite using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, E. V. Petrova, I. Felner, T. Kohout, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (81<sup>st</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2018. – V. 53. –  $N_{2}$  6093.

231. Hontsova, S. S. The first characterization of a newly found Iranian meteorite Gandom Beryan 008 / S. S. Hontsova, E. V. Petrova, A. V. Chukin, A. A. Maksimova, E. M. Maksimova, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (81<sup>st</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2018. – V. 53. – № 6111.

232. Petrova, E. V. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of Gandom Beryan 008 ordinary chondrite / E. V. Petrova, A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications. – Goa, 2019. – P. 70.

233. Petrova, E. V. X-Ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of Gandom
Beryan 008 ordinary chondrite // E. V. Petrova, A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I.
Oshtrakh // Hyperfine Interactions. – 2019. – V. 240. – № 42.

234. Maksimova, A. A. An analysis of orthopyroxene from Tsarev L5 meteorite using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, R. V. Kamalov, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the III International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy. – Bodrum, 2017. – P. 166.

235. Maksimova, A. A. An analysis of orthopyroxene from Tsarev L5 meteorite using X-ray diffraction, magnetization measurement and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, R. V. Kamalov, A. V. Chukin, I. Felner, M. I. Oshtrakh // Journal of Molecular Structure. – 2018. – V. 1174. – P. 6–11.

236. Bezaeva, N. S. Magnetic properties of the LL5 ordinary chondrite Chelyabinsk (fall of February 15, 2013) / N. S. Bezaeva, D. D. Badyukov, M. A. Nazarov, P. Rochette, J. M. Feinberg, G. P. Markov, D. Borschneck, F. Demory, J. Gattacceca, S. E. Borisovskiy, A. Ya Skripnik // Meteoritics & Planetary Science. – 2014. – V. 49. – P. 958–977.

237. Kohout, T. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the Chelyabinsk LL5 chondrite – Insight into shock-induced changes in asteroid regoliths / T. Kohout, M. Gritsevich, V. I. Grokhovsky, G. A. Yakovlev, J. Haloda, P. Halodova, R. M. Michallik, A. Penttilä, K. Muinonen. // Icarus. – 2014. – V. 228. – P. 78–85.

238. Morlok, A. Chelyabinsk – a rock with many different (stony) faces: An infrared study / A. Morlok, A. Bischoff, M. Patzek, M. Sohn, H. Hiesinger // Icarus. – 2017. – V. 284. – P. 431–442.

239. Oshtrakh, M. I. Variability of Chelyabinsk meteoroid stones studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, A.
V. Chukin, E. V. Petrova, P. Jenniskens, E. Kuzmann, V. I. Grokhovsky, Z. Homonnay,
V. A. Semionkin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2019. – V. 219. – P. 206–224.

240. Maksimova, A. A. The <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in the iron bearing phases in different fragments of Chelyabinsk LL5 meteorite: a comparative study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the Joint International Conference on Nuclear Quadrupole Interactions 2014. – Canberra. 2014. – P. 39.

241. Maksimova, A. A. The <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in the iron bearing phases

in different fragments of Chelyabinsk LL5 meteorite: a comparative study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2015. – V. 230. – P. 79–87.

242. Maksimova, A. A. Comparative study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragments with light and mixed light and dark lithology using Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the 32<sup>th</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy. – Düsseldorf, 2014. – P. 163.

243. Maksimova, A. A. Spectroscopic study of Chelyabinsk LL5 meteorite: structural peculiarities of iron-bearing minerals in different fragments / A. A. Maksimova, E. A. Petrova, A. V. Chukin, A. S. Vokhmintsev, V. I. Grokhovsky, I. A. Weinstein, V. A. Semionkin, M. I. Oshtrakh // Periodico di Mineralogia (8<sup>th</sup> European Conference on Mineralogy and Spectroscopy). – 2015. – P. 115–116.

244. Максимова, А. А. Сравнительное исследование двух фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различной литологией методом мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением / А. А. Максимова, М. И. Оштрах // Сборник Материалов VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург, 2014. – С. 56–57.

245. Максимова, А. А. Хромит, герцинит и ильменит в фрагменте метеорита Челябинск LL5: исследование методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии / А. А. Максимова, А. В. Чукин, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин, М. И. Оштрах // Сборник материалов VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург, 2016. – С. 110–111.

246. Maksimova, A. A. Revealing of the minor iron-bearing phases in the Mössbauer spectra of Chelyabinsk LL5 ordinary chondrite fragments / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the International Conference «Mössbauer Spectroscopy in Materials Science». – Liptovsky Jan, 2016. –

P. 46.

247. Maksimova, A. A. Revealing of the minor iron-bearing phases in the Mössbauer spectra of Chelyabinsk LL5 ordinary chondrite fragment / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1781. – № 020016.

248. Maksimova, A. A. Observation of ilmenite and hercynite-like phases in the fragment of Chelyabinsk LL5 meteorite using SEM, XRD and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (79<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2016. – V. 51. – P. A442.

249. Oshtrakh, M. I. The <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in the iron-bearing phases in some LL ordinary chondrites / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, V. I. Grokhovsky, E. V. Petrova, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications. – Leuven, 2016. – P. 2A36.

250. Oshtrakh, M. I. The <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in the iron-bearing phases in some LL ordinary chondrites / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, V. I. Grokhovsky, E. V. Petrova, V. A. Semionkin // Hyperfine Interactions. – 2016. – V. 237. – № 138.

251. Maksimova, A. A. Mössbauer spectroscopy of NWA 6286 and NWA 7857 ordinary chondrites / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, I. Felner, A. V. Chukin, M. S. Karabanalov, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the 33<sup>rd</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy. – Szeged, 2016. – P. 40.

252. Maksimova, A. A. Mössbauer spectroscopy of NWA 6286 and NWA 7857 ordinary chondrites / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, I. Felner, A. V. Chukin, M. S. Karabanalov, V. A. Semionkin // Journal of Molecular Structure. – 2017. – V. 1140. – P. 122–126.

253. Maksimova, A. A. Characterization of NWA 6286 and NWA 7857 ordinary chondrites using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin, I. Felner, G. A. Yakovlev, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the 40<sup>th</sup> Colloquium Spectroscopicum Internationale and the 9th Euro-Mediterranean Symposium on LIBS. – Pisa, 2017. – P. OL186.

254. Maksimova, A. A. Characterization of Northwest Africa 6286 and 7857 ordinary chondrites using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, A. V. Chukin, I. Felner, G. A. Yakovlev, V. A. Semionkin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V. 192. – P. 275–284.

255. Oshtrakh, M. I. A study of metallic Fe-Ni-Co alloy and stony part isolated from Seymchan meteorite using X-ray diffraction, magnetization measurement and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, E. V. Petrova, I. Felner, A. V. Chukin, V. I. Grokhovsky // Book of Abstracts of the III International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy. – Bodrum, 2017. – P. 83.

256. Maksimova, A. A. Study of stony (non-metallic) part from Seymchan PMG meteorite using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (80<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2017. – V. 52. – P. A220.

257. Oshtrakh M. I. Study of metallic Fe-Ni-Co alloy and stony part isolated from Seymchan meteorite using X-ray diffraction, magnetization measurement and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. V. Goryunov, E. V. Petrova, I. Felner, A. V. Chukin, V. I Grokhovsky // Journal of Molecular Structure. – 2018. – V. 1174. – P. 112–121.

258. Unsalan, O. The Sariçiçek Howardite fall in Turkey: Source crater of HED meteorites on Vesta and impact risk of Vestoids / O. Unsalan, P. Jenniskens, Q.-Z. Yin, E. Kaygisiz, J. Albers, D. L. Clark, M. Granvik, I. Demirkol, I. Y. Erdogan, A. S. Bengu, M. E. Özel, Z. Terzioglu, N. Gi, P. Brown, E. Yalcinkaya, T. Temel, D. K. Prabhu, D. K. Robertson, M. Boslough, D. R. Ostrowski, J. Kimberley, S. Er, D. J. Rowland, K. L. Bryson, C. Altunayar-Unsalan, B. Ranguelov, A. Karamanov, D. Taztchev, Ö. Kocahan, M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, M. S. Karabanalov, K. L. Verosub, E. Levin, I. Uysal, V. Hoffmann, T. Hiroi, V. Reddy, G. O. Ildiz, O. Bolukbasi, M. E. Zolensky, R. Hochleitner, M. Kaliwoda, S. Öngen, R. Fausto, B. A. Nogueira, A. V. Chukin, D. Karashanova, V. A. Semionkin, M. Yeşiltaş, T. Glotch, A. Yilmaz, J. M. Friedrich, M. E. Sanborn, M. Huyskens, K. Ziegler, C. D. Williams, M.

Schönbächler, K. Bauer, M. M. M. Meier, C. Maden, H. Busemann, K. C. Welten, M. W. Caffee, M. Laubenstein, Q. Zhou, Q.-L. Li, X.-H. Li, Y. Liu, G.-Q. Tang, D. W. G. Sears, H. L. Mclain, J. P. Dworkin, J. E. Elsila, D. P. Glavin, P. Schmitt-Kopplin, A. Ruf, L. Le Corre, N. Schmedemann // Meteoritics & Planetary Science. – 2019. – V. 54. – P. 953–1008.

259. Maksimova, A. A. Comparison of the <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in silicate phases in Sariçiçek howardite and some ordinary chondrites / A. A. Maksimova, O. Unsalan, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications. – Goa, 2019. – P. 44.

260. Maksimova, A. A. Comparison of the <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in silicate phases in Sariçiçek howardite and some ordinary chondrites / A. A. Maksimova, O. Unsalan, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Hyperfine Interactions. – 2019. – V. 240. – № 47.

261. Maksimova, A. A. Variability in the phase composition in Chelyabinsk LL5 fragments with different lithologies: study using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science ( $82^{nd}$  Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2019. – V. 54. – Nº 6504.

262. Klemme, S Thermodynamic properties of hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) based on adiabatic calorimetry at low temperatures / S. Klemme, J. C. Van Miltenburg // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 68–72.

263. Sack, R. O. An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe–Mg-titanomagnetite-aluminate spinels / R. O. Sack, M. S. Ghiorso // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1991. – V. 106. – P. 474–505.

264. Dutta, D. P. Synthesis and magnetic behavior of spinel  $FeAl_2O_4$  nanoparticles / D. P. Dutta, G. Sharma // Materials Science and Engineering B. – 2011. – V. 176. – P. 177–180.

265. Maksimova, A. A. Northwest Africa 6286 and NWA 7857 meteorites: study using magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, I. Felner, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (80<sup>th</sup> Annual Meeting of the

Meteoritical Society). – 2017. – V. 52. – P. A221.

266. Zboril, R. Iron(III) oxides from thermal processess – synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications / R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis // Chemistry of Materials. – 2002. – V. 14. – P. 969–982.

267. Максимова, А. А. Микроструктурные особенности локального окружения и параметры сверхтонкой структуры ядер <sup>57</sup>Fe в железосодержащих фазах трех обыкновенных хондритов группы LL / А. А. Максимова, А. В. Чукин, М. И. Оштрах // Материалы V конференции молодых ученых с международным участием «Метеориты. Астероиды. Кометы». – Екатеринбург: Форт-Диалог. – 2017. – С. 110–116.

268. Максимова, А. А. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением фрагмента метеорита Челябинск LL5 / А. А. Максимова // Тезисы I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания ФТИ. – Екатеринбург, УрФУ. – 2014. – С. 52-53.

269. Maksimova, A. A. Variation of the iron-bearing mineral content and the <sup>57</sup>Fe hyperfine parameters in Chelyabinsk LL5 meteorite fragments revealed using the high velocity resolution Mössbauer spectroscopy // A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, A. V. Chukin, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, E. Kuzmann, Z. Homonnay, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the II International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy. – Antalya, 2015. – P. 52.

270. Максимова, А. А. Сравнительное исследование фрагментов метеорита Челябинск LL5 с различной литологией методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением / А. А. Максимова, Е. В. Петрова, А. В. Чукин, М. И. Оштрах, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин // Материалы III Международной конференции «Метеориты, астероиды, кометы» и школы молодых ученых «Чебаркуль 2015». – Челябинск: TETA. – 2015. – С. 133–137.

271. Oshtrakh, M. I. Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction probing of variability among Chelyabinsk meteoroid fragments / M. I. Oshtrakh, A. A.

Maksimova, A. V. Chukin, E. V. Petrova, P. Jenniskens, E. Kuzmann, V. I. Grokhovsky, Z. Homonnay, V. A. Semionkin / Book of Abstracts of the 5<sup>th</sup> Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect and 41<sup>st</sup> Workshop of the French speaking Group of Mössbauer Spectroscopy. – Montpellier, 2019. – P. 35.

272. Sherman, D. M. Molecular orbital (SCF-X $\alpha$ -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals II. Application to Fe<sup>2+</sup> $\rightarrow$ Ti<sup>4+</sup> charge transfer transitions in oxides and silicates / D. M. Sherman // Physics and Chemistry of Minerals. – 1987. – V. 14. – P. 364–367.

273. Dunlap, R. A. A Mössbauer effect investigation of the enstatite chondrite from Abee, Canada / R. A. Dunlap // Hyperfine Interactions. – 1997. – V. 110. – P. 209–215.

274. Maksimova, A. A. Study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragment with light lithology and its fusion crust using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // Book of Abstracts of the International Conference «Mössbauer Spectroscopy in Materials Science». – Hlochovec u Břeclavi, 2014. – P. 20.

275. Maksimova, A. A. Study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragment with light lithology and its fusion crust using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, V. I. Grokhovsky, V. A. Semionkin // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1622. – P. 24–29.

276. Oshtrakh, M. I. Study of the fusion crust in Chelyabinsk LL5 fragments using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. A. Maksimova, A.V. Chukin, E.V. Petrova // Meteoritics & Planetary Science ( $82^{nd}$  Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2019. – V. 54. – Nº 6507.

277. Юдин, И. А. Исследование минералов коры плавления метеорита Саратов / И. А. Юдин, Ю. Д. Козманов, И. М. Ременникова // Метеоритика. – 1968. – Вып. 28. – С. 156–157.

278. Ushakov, M. V. Mössbauer spectroscopy of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: the
effect of Ni<sup>2+</sup> in the Fe<sup>3+</sup> local microenvironment in both tetrahedral and octahedral sites / M. V. Ushakov, B. Senthilkumar, R. Kalai Selvan, I. Felner, M. I. Oshtrakh // Materials Chemistry and Physics. -2017. - V. 202. - P. 159-168.

279. Maksimova, A. A. Comparative study of two Chelyabinsk LL5 ordinary chondrite fragments with light lithology and the fusion crust using Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh, E. V. Petrova, A. V. Chukin, V. I. Grokhovsky, V.A. Semionkin // Meteoritics & Planetary Science (77<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). -2014. - V. 49. - P. A257.

280. Mysen, B. O. Redox equilibria of iron and silicate melt structure: Implications for olivine/melt element partitioning / B. O. Mysen // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 3121–3138.

281. Ulrych, J. Clinopyroxene from an alkali pyroxenite xenolith, Louèná-Oberwiesenthal Volcanic Centre, Bohemian Massif: crystal chemistry and structure / J. Ulrych, D. Niznanský, F. Pertlik, G. Giester, A. Ertl, F. Brandstätter // Geological Quarterly. – 2006. – V. 50. – P. 257–264.

282. Popova, O. P. Chelyabinsk airburst, damage assessment, meteorite recovery, and characterization / O. P. Popova, P. Jenniskens, V. Emel'yanenko, A. Kartashova, E. Biryukov, S. Khaibrakhmanov, V. Shuvalov, Y. Rybnov, A. Dudorov, V. I. Grokhovsky, D. D. Badyukov, Q.-Z. Yin, P. S. Gural, J. Albers, M. Granvik, L. G. Evers, J. Kuiper, V. Kharlamov, A. Solovyov, Y. S. Rusakov, S. Korotkiy, I. Serdyuk, A. V. Korochantsev, M. Y. Larionov, D. Glazachev, A. E. Mayer, G. Gisler, S. V. Gladkovsky, J. Wimpenny, M. E. Sanborn, A. Yamakawa, K. L. Verosub, D. J. Rowland, S. Roeske, N. W. Botto, J. M. Friedrich, M. E. Zolensky, L. Le, D. Ross, K. Ziegler, T. Nakamura, I. Ahn, J. I. Lee, Q. Zhou, X.-H. Li, Q.-L. Li, Y. Liu, G.-Q. Tang, T. Hiroi, D. Sears, I. A. Weinstein, A. S. Vokhmintsev, A. V. Ishchenko, P. Schmitt-Kopplin, N. Hertkorn, K. Nagao, M. K. Haba, M. Komatsu, T. Mikouchi // Science. – 2013. – V. 342. – P. 1069–1073.

283. Zema, M. Order-disorder kinetics in orthopyroxene with exsolution products
/ M. Zema, M. C. Domeneghetti, V. Tazzoli // American Mineralogist. – 1999. – V. 84.
- P. 1895–1901.

284. Carbonin, C. Influence of magma composition and oxygen fugacity on the crystal-structure of C2/c clinopyroxenes from a basalt-pantellerite suite / C. Carbonin, A. Dal Negro, S. Ganeo, E. M. Piccirillo // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1991. – V. 108. – P. 34–42.

285. Maksimova, A. A. The Fe<sup>2+</sup> occupancies in the silicates M1 and M2 sites in Chelyabinsk LL5 meteorite determined using XRD and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, V. A. Semionkin, M. I. Oshtrakh // Сборник материалов XIV Международой конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». – Казань, 2016. – С. 153.

286. Максимова, А. А. Определение заселенности ионами Fe<sup>2+</sup> позиций M1 и M2 в силикатах метеорита Челябинск LL5 методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии / А. А. Максимова, А. В. Чукин, В. А. Семенкин, М. И. Оштрах // Известия РАН, серия Физическая. – 2017. – Т. 81(№ 7). – С. 933–938.

287. Maksimova, A. A. Iron distribution between the M1 and M2 sites in silicates in Northwest Africa 6286 and NWA 7857 meteorites evaluated using XRD data and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science ( $80^{th}$  Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2017. – V. 52. – P. A219.

288. Maksimova, A. A.  $Fe^{2+}$  partitioning between the M1 and M2 sites in silicate phases from some stony and stony-iron meteorites studied using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh // Book of Abstract of the Workshop on the Modern Analytical Methods Applied to Earth and Planetary Sciences (LPI Contrib. No. 2021). – Budapest, 2017. – Nº 6009.

289. Максимова, А. А. Распределение ионов Fe<sup>2+</sup> по позициям М1 и М2 в силикатных фазах каменных и железокаменных метеоритов: оценка методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии / А. А. Максимова, А. В. Чукин, Е. В. Петрова, М. И. Оштрах // Сборник материалов IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение,

свойства, методы исследования». – Екатеринбург, 2018. – С. 122–123.

290. Maksimova, A. A. Study of some stony and stony-iron meteorites using Xray diffraction and Mössbauer spectroscopy: Fe<sup>2+</sup> partitioning between the M1 and M2 sites in silicate phases / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, E. V. Petrova, M. I. Oshtrakh // Book of Abstracts of the 4<sup>th</sup> Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. – Zadar, 2018. – P. 19.

291. Petrova, E. V. Variations in olivine extracted from two different fragments of Seymchan Main Group Pallasite / E. V. Petrova, A. A. Maksimova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (81<sup>st</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2018. – V. 53. – № 6094.

292. Maksimova, A. A.  $Fe^{2+}$  occupancies in the M1 and M2 sites in silicate crystals in Chelyabinsk LL5 fragments with different lithologies analyzed using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, E. V. Petrova, A. V. Chukin, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (82<sup>nd</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2019. – V. 54. – Nº 6505.

293. Maksimova, A. Nondifferentiated and differentiated stony meteorites: comparative analysis using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. Maksimova, O. Unsalan, A. Chukin, I. Felner, E. Petrova, M. Oshtrakh // Book of Abstracts of the 4<sup>th</sup> International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy. – Kusadasi, 2019. – P. 25.

294. Maksimova, A. A. Comparative study of some stony and stony-iron meteorites using X-ray diffraction, magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy / A. A. Maksimova, A. V. Chukin, I. Felner, E. V. Petrova, V. A. Semionkin, M. I. Oshtrakh // Conference Program of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. – Dalian, 2019. – P. 210.

295. Finger, L. W. The uncertainty of the calculated ferric iron content of a microprobe analysis / L. W. Finger // Carnegie Institution Year Books. – 1972. – V. 71. – P. 600–603.

296. Maksimova, A. A. Temperature of the equilibrium cations distribution in olivine and pyroxene in ordinary chondrites evaluated using Mössbauer spectroscopy /

A. A. Maksimova, M. I. Oshtrakh // Meteoritics & Planetary Science (79<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2016. – V. 51. – P. A441.

297. Slater-Reynolds, V. Peak metamorphic temperatures in type 6 ordinary chondrites: an evaluation of pyroxene and plagioclase geothermometry / V. Slater-Reynolds, H. Y. McSween Jr. // Meteoritics & Planetary Science. – 2005. – V. 40. – P. 745–754.

298. Heinemann, R. Temperature dependence of Fe,Mg partitioning in Acapulco olivine / R. Heinemann, V. Staack, A. Fischer, H. Kroll, T. Vad, A. Kirfel // American Mineralogist. – 1999. – V. 84. – P. 1400–1405.

299. Oshtrakh, M. I. The possibility of ordinary chondrites systematics using Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, A. A Maksimova // Meteoritics & Planetary Science (79<sup>th</sup> Annual Meeting of the Meteoritical Society). – 2016. – V. 51. – P. A495.