

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЗЕРЕН КАЛЬЦИТА В МЕТЕОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2013 г. С. А. Воропаев*, В. С. Севастьянов*, А. А. Елисеев**, Д. И. Петухов**

* *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

e-mail: voropaev@geokhi.ru

** *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова*

119991 Москва, Ленинские Горы

Поступила в редакцию 20.03.2013 г.

Принята к печати 23.03.2013 г.

С помощью методов Рамановской спектроскопии исследованы образцы метеорита Челябинск, падение 15 Февраля 2013 г. возле г. Челябинск, Россия. Выделены такие минеральные фазы как оливин (форстерит), ортопироксены (энстатит), плагиоклазы (альбит), оксиды и сульфиды железа, а также кальцит и, возможно, паразит. Результаты анализа проверены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, совмещенным со сканирующей электронной микроскопией (SEM-EDX). Проведено сравнение с известными находками кальцитов в каменных метеоритах.

Ключевые слова: хондриты, метеориты, рамановская спектроскопия, астероиды, карбонаты.

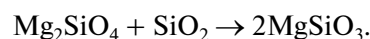
DOI: 10.7868/S0016752513070157

ОБЩИЙ АНАЛИЗ

В последнее десятилетие, приложения спектроскопии комбинационного (Раман) рассеяния света для анализа минерального состава метеоритов вызывают значительный интерес в связи с возможностью определения *In Situ* отдельных зерен, изучения фазовых превращений и влияния эффектов замещения [1–3]. Продолжается развитие небольших Раман-спектрометров в качестве аналитических инструментов на борту межпланетных исследовательских посадочных модулей для будущих полетов на Луну, Марс и астероиды [4]. Замещение катионов, фазовые переходы, связанные с изменением группы симметрии, и иные деформации кристаллической структуры минерала, влияющие на локальные внутренние колебания анионных групп, имеют существенное влияние на Рамановский спектр. Установление корреляций между параметрами комбинационного спектра и химического состава минералов, представляет собой важную цель для точной кристаллохимической характеристики состава метеоритов на микро-уровне, и, в то же время, делает возможным непосредственный анализ состава поверхности планетных тел в космических исследованиях.

Рамановская спектроскопия в целом подтвердила, что метеорит Челябинск может быть описан как обогащенный силикатами обыкновенный хондрит, типа type LL5-S4 W0, состоящий в ос-

новном из форстерита (Mg_2SiO_4) и энстатита ($MgSiO_3$), см. рис. 1. Оба минерала являются конечными членами серии твердых расплавов магнезиально-железистых силикатов различных структурных типов. Например, энстатит является конечным членом ряда пироксенов, энстатит ($MgSiO_3$)—ферросилит ($FeSiO_3$), и может быть получен из форстерита при избытке оксида кремния в следующей реакции



Выше упомянутые силикаты являются типичными компонентами метеоритов и межзвездной пыли. Так, в 2005 году форстерит был найден в кометной пыли, возвращенной с зонда Stardust [5]. В 2011 году мелкие кристаллы форстерита наблюдались инфракрасным спектрографом космического телескопа Spitzer в облаках газа и пыли вокруг прото-звезды HOPS-68 созвездия Orion A [6].

Показано, что помимо силикатов, одной из основных минеральных фаз метеорита Челябинск является альбит ($NaAlSi_3O_8$) — натриевый полевой шпат, алюмосиликат группы плагиоклазов, рис. 2. Это конечный член ряда твердых расплавов, с содержанием менее 10% анортита ($CaAl_2Si_2O_8$). Присутствуют в большом количестве сульфиды железа, пирротиты, с переменным содержанием железа $Fe_{1-x}S$ (для x от 0 до 0.2), где

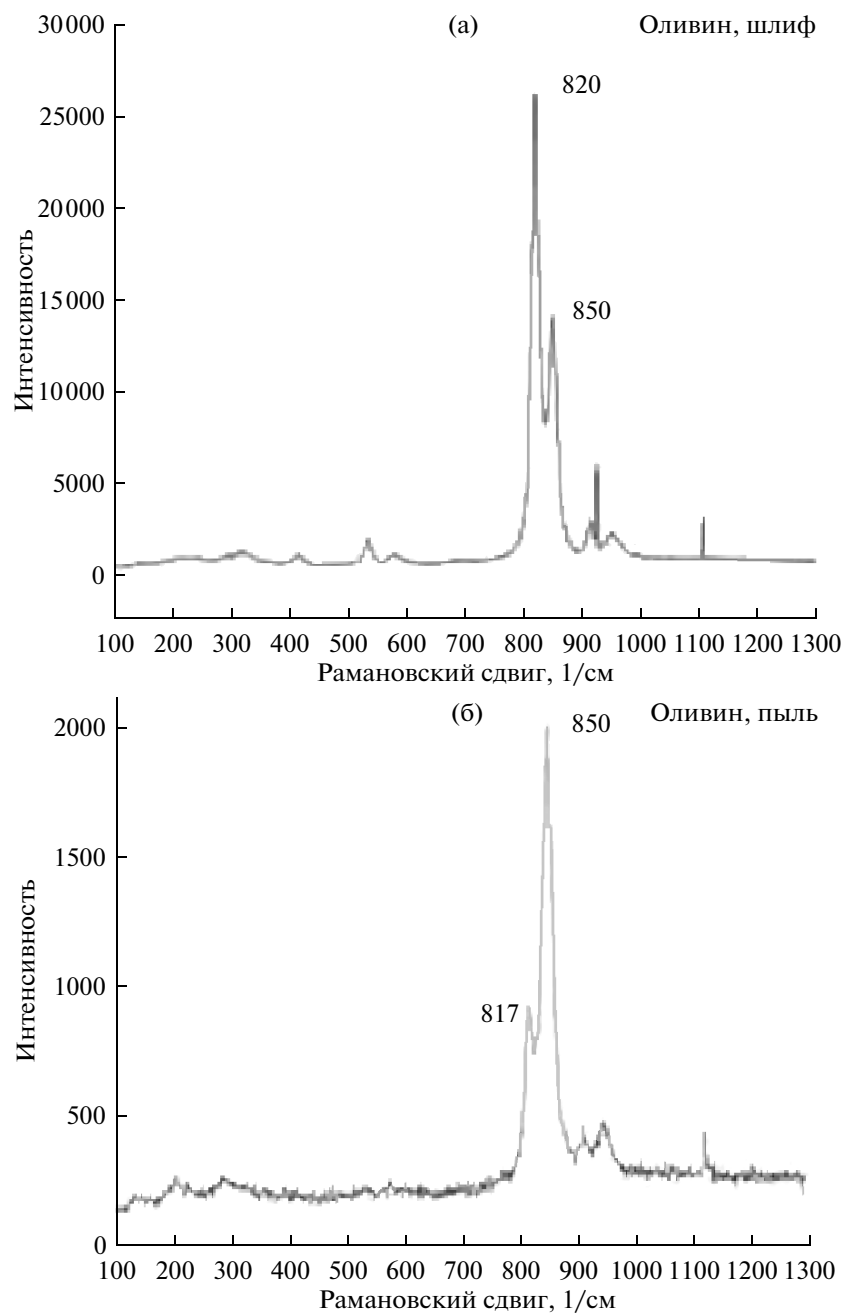


Рис. 1. Рамановский спектр: форстерит шлиф (а); микрочастицы (б).

конечным членом ряда является FeS (троилит). Данные минералы могут быть найдены на Земле, но являются более распространенными в метеоритах, в частности в составе выходцев с Луны и Марса. Также, в спектрах комбинационного рассеяния были обнаружены оксиды железа — магнетит (Fe_3O_4) и титаномагнетит (Fe_2TiO_4). Особый интерес представляют карбонаты, в силу слабого присутствия углерода в обычных хондритах. Детальному анализу их минерального состава и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для метеорита Челябинск спектры комбинационного были сняты с предварительно полированного шлифа, неподготовленных поверхностей свежих разломов и размолотого порошка, состоящего из частиц размерами около 20–100 микрон, рис. 3. Образцы были любезно представлены М.А. Назаровым и К.А. Лоренцом, сотрудниками Лаборатории Метеоритики, ГЕОХИ РАН. Образцы отличались по фактуре, минеральному составу

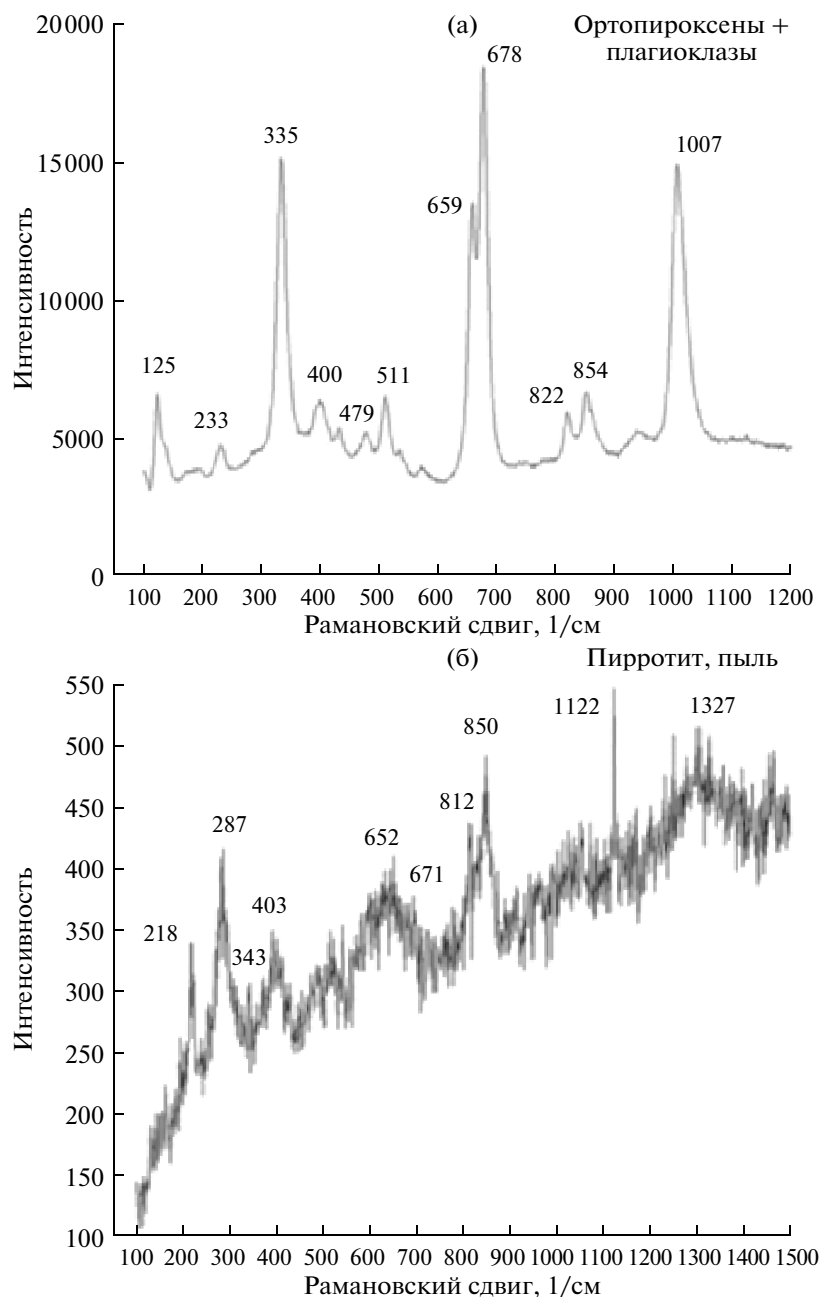


Рис. 2. Рамановский спектр: энстатит и альбит (а); пирротит (б).

и композициям фаз. В основном, различие касалось степени переработки исходного вещества метеорита ударным воздействием, произошедшим в далеком прошлом с родительским астероидом, из группы Аполлоны. Тем не менее, оливин, пироксен и полевой шпат были основными минералами во всех исследованных образцах.

Для снятия спектров комбинационного рассеяния использовался прибор Renishaw InVia Reflect Spectrometer System. Возбуждение колебаний решетки осуществлялось с помощью лазерного излучения мощностью 300 мВт с длиной

волны 785 нм. В отдельных случаях также использовался лазер мощностью 100 мВт с длиной волны 532 нм. Рамановский спектрометр имел разрешение $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Точность волнового числа составляла не менее 0.5 см^{-1} и калибровалась с помощью кремниевого стандарта каждый рабочий день. Для получения спектров использовался высокоэффективный спектрограф с фокальной длиной 250 мм ($>30\%$ поступления рассеянного света). Диаметр лазерного пятна варьировался от 1 до 300 микронов в фокальной плоскости в зависимости от объектива и длины излучения.

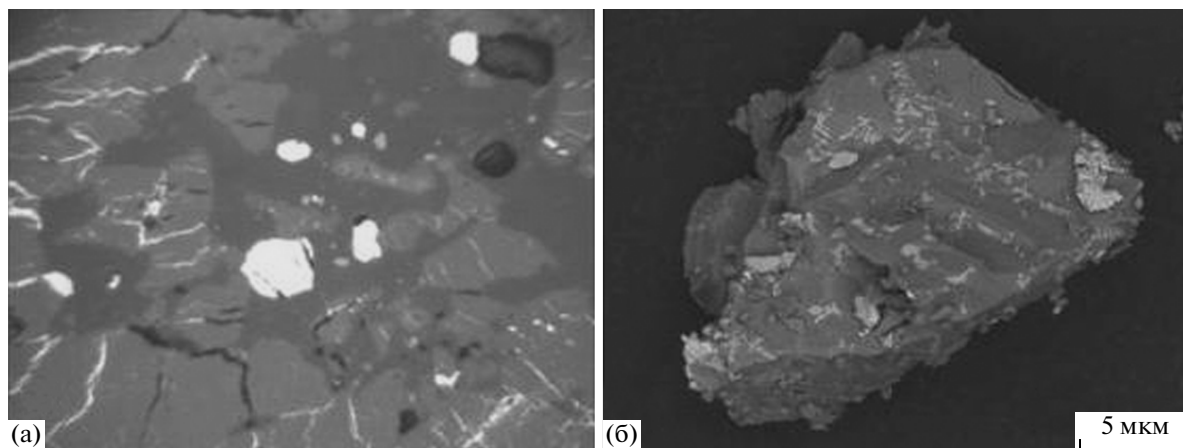


Рис. 3. Образцы метеорита: полированный шлиф (а); микрочастица (б).

Для сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) образцов использовался Leo Supra 50VP микроскоп, совмещенный с Oxford-Instruments X-Max детектором. Рабочие параметры микроскопа при проведении измерений были следующие: низкий вакуум (N_2 , 40 Па), 15 кВ энергия электронного пучка, рабочее расстояние 7 нм. Использовался VPSE детектор с увеличением от $200\times$ до $2500\times$. Был применен X-Ray микроанализ для получения EDX спектров с последующей привязкой к изображению поверхности образца. Разрешение по энергии EDX детектора достигало 129 эВ для линии K-alpha Mn (5898.8 эВ).

В EDX анализе существует известная проблема, связанная с определением свинца и серы. Для свинца линия $M\alpha_1$, имеющая 100% относительную интенсивность соответствует энергии 2345.5 эВ, а линия $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ серы, имеющие 100% и 50% относительные интенсивности, соответственно имеют энергии 2307.8 эВ и 2306.6 эВ. Таким образом, свинец, вполне можно принять за серу, поскольку линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ серы и $M\alpha_1$ свинца лежат достаточно близко по энергии. В случае же, например, висмута энергия $M\alpha_1$ линии, которая также имеет 100% интенсивность, составляет 2422.6 эВ и висмут вполне можно отличить от серы. В силу неизбежного присутствия паров масел в любом приборе, существует проблема “нагара” на поверхности образца, что значительно затрудняет точное определение содержания углерода. В настоящее время вышеупомянутые проблемы тщательно оцениваются с целью нахождения путей их решения для последующего детального анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В химии, под карбонатами понимаются соли угольной кислоты, характеризующиеся присутствием карбонатных радикалов, $(CO_3)^{2-}$. В гео-

логии и минералогии, термин карбонат может относиться как к карбонатным минералам так и карбонатным породам (которые сложены преимущественно из карбонатных минералов), и в обоих случаях в составе доминируют карбонатные радикалы. Карбонаты чрезвычайно разнообразны и многочисленны в осадочных и метаморфических горных породах. Наиболее распространенным минералом является кальцит или карбонат кальция, $CaCO_3$, как наиболее стабильный полиморф. Другими полиморфными модификациями являются минералы арагонит и фатерит. Кальцит начинает превращаться в арагонит при температуре около $600^\circ C$ и давлении около 12 кбар и, наоборот, арагонит переходит в кальцит при охлаждении и уменьшении давления [7]. Кальцит и арагонит наблюдались ранее в образцах метеорита Vaca Muerta (предполагается, что он выходец с Марса), в виде небольших глобул 5–10 микрон в диаметре, как правило, связанными с эвкритовыми включениями [8]. Детальный анализ методами Рамановской спектроскопии был выполнен в другом исследовании образцов Vaca Muerta, в которых также были найдены несколько глобул кальцита, и проанализированы спектры комбинационного рассеяния [9].

Хотя кальцит обладает тригональной сингонией (группа пространственной симметрии $R-3c$), а арагонит ромбической сингонии (группа пространственной симметрии $Rcmm$), оба показывают схожие спектральные пики, 1086 и 1084 см^{-1} , обусловленные симметрией связей карбонатного радикала. Тем не менее, их спектры комбинационного рассеяния существенно отличаются для низко-волновых мод, которые более чувствительны к структурным изменениям. Для целей однозначной идентификации полезны колебательные моды карбонатных связей возле 282 см^{-1} в кальците и возле 207 см^{-1} в арагоните. Минеральная фаза кальцит была найдена по Рамановским спек-

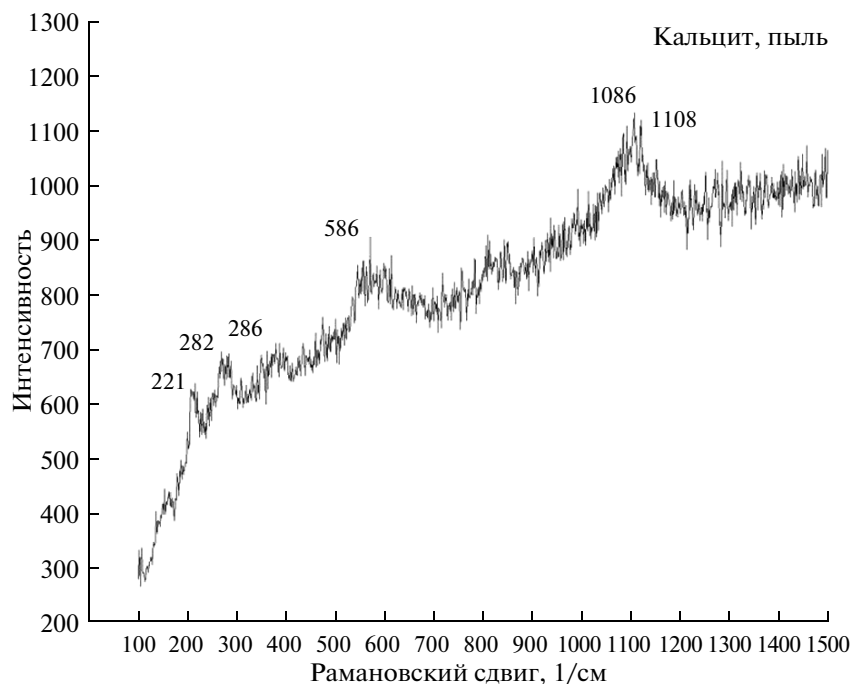


Рис. 4. Рамановский спектр карбонатов: кальцит; паризит (предположительно).

трам, снятых для нескольких частиц порошка, см. рис. 4. Спектры комбинационного содержат характерные пики вблизи 1086 см^{-1} и 282 см^{-1} , что указывает на присутствие кальцита, при отсутствии арагонита. В дополнение к линиям, характерным для кальцита, снятый спектр содержит серию спектральных пиков около 286 , 586 и 1108 см^{-1} . Поиск по базам данных спектров комбинационного рассеяния неорганических соединений показал наилучшее совпадение для редкого минерала — паризит.

Дополнительным косвенным доказательством присутствия карбонатов в породах метеорита Че-

лябинск могут служить масс-спектрометрические данные по содержанию углерода в отходящих газах при последовательном отжиге образцов, полученные А.Б. Верховским и любезно предоставленные одному из авторов, В.С. Севастьянову. График «Содержание углерода—Температура нагрева», показывает наличие двух пиков, при 800 – 900°C и 1200 – 1300°C . Первый пик может быть объяснен присутствием кальцита, имеющего температуру термического разложения около 850°C , а второй — некой дополнительной углерод-содержащей минеральной фазой. EDX данные также подтверждают наличие зерен с повышенным содержанием кальция, см. рис. 5.

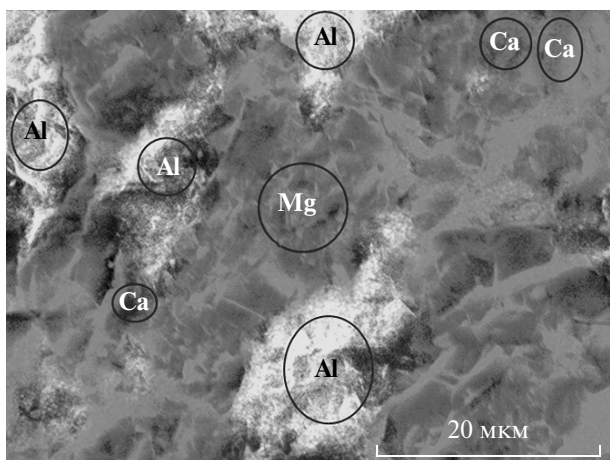
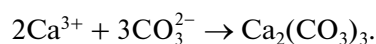
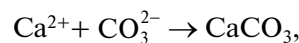


Рис. 5. EDX анализ карбонатных включений.

Паризит представляет собой фтор-карбонат редких земель, состоящий в основном из церия, лантана и кальция, $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$. Это в основном цериевый минерал, но иногда в его структуре присутствует и неодим. Паризит формируется в виде кристаллов, которые принадлежат к тригональной или моноклинной псевдо-гексагональной системе. Точное происхождение обнаруженных карбонатов нам не ясно. Известно, что соли угольной кислоты формируются, когда положительно заряженные ионы кальция, Ca^+ , взаимодействуют с отрицательно заряженными ионами кислорода в ходе следующих реакций:



Поскольку температура плавления Се и La низка, около 800°C и 920°C, соответственно, то, пары этих редкоземельных металлов могут быть подхвачены потоками горячих газов вблизи прото-Солнца. При наличии оксидов углерода CO, CO₂ и CO₃ и переноса газами компонентов в холодную зону (3–4 AU) возможны вышеупомянутые химические реакции с последующей кристаллизацией минеральных зерен.

Присутствие фтора, F, может служить подтверждением этой гипотезы. С точки зрения космологии, фтор относительно редок во Вселенной, со средним содержанием 400 мкг/кг. Внутри звезды вновь создаваемый фтор будет быстро ликвидироваться в силу ядерного синтеза: либо с водородом с продуктами в форме кислорода и гелия, либо с гелием, с продуктами синтеза в виде неона и водорода. Присутствие фтора вне звезд – это своего рода загадка, так как необходимо, чтобы он избежал фтор-уничтожающих ядерных реакций. В звездах типа Вольфа–Райе (голубая звезда в 40 раз тяжелее Солнца), сильный звездный ветер уносит фтор от звезды и водород или гелий не успевают его уничтожить. В асимптотической ветви звезд-гигантов (тип красные гиганты), термоядерные реакции происходят в виде импульсов и конвекции, поднимающей фтор из внутренних областей звезды. В настоящее время есть наблюдательные данные, подтверждающие указанный механизм у красных гигантов. В космическом пространстве, фтор обычно существует в форме фтористого водорода, HF. (Это соединение было предложено в качестве шаблона, для поиска хранилищ водорода во Вселенной). В дополнение к HF, одноатомный фтор также наблюдается в межзвездной среде. Катионы фтора были обнаружены в планетарных туманностях и звездах, включая наше Солнце [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные минералогические наблюдения, анализ химического и изотопных составов, изучение абсолютной (²⁰⁷Pb–²⁰⁶Pb) и относительной (²⁶Al–²⁶Mg) хронологий вещества обычных хондритов, показали, что их происхождение совместимо с моделью ударных волн и внешним, звездным, происхождением ²⁶Al [11]. Убедительно доказано, что хондры и вещество матриц примитивных хондритов, образовались в результате ряда волн нагрева, проходивших через все внутреннее пространство прото-планетного диска (1–4 AU) в интервале 1–3 млн. лет после формирования тугоплавких Кальций–Алюминий включений (CAI) в присутствии обедненного изотопом ¹⁶O газа. Аккреция хондритов, закончилась около 2–4 млн. лет после образования хондр. Также, было обнаружено, что хондриты различных петрологических

классов формировались последовательно во времени. Имеющиеся данные показывают, что существует ряд временных интервалов, по крайней мере, 1–2 млн. лет между образованием CAI, хондр и самих хондритов. Эти интервалы могут отражать природу механизмов формирования хондр и хондритов, которые непонятны до настоящего времени. Есть ряд других фундаментальных открытых вопросов по динамике солнечного протопланетного диска, например, возможность формирования системы Земля–Луна из общего газо-пылевого облака [12], или генезис металлических астероидов [13].

Анализ минеральных фаз метеорита Челябинск предоставляет дополнительные данные для лучшего понимания газо- и гидродинамики солнечного прото-планетного облака. Основная фаза – это оливин (форстерит), с преимущественно магнезиальным составом Mg₂SiO₄. Кроме того, метеорит Челябинск содержит ортопироксен (энстатит), с присутствием натриевого полевого шпата (альбит). Их парагенезис и текстурные соотношения согласуются с моделью образования в зоне горячего края аккреционного диска, расположенной близко к прото-Солнцу, с последующим переносом в зоны повышенного содержания оксида кремния и пониженной температуры, что позволяет сформироваться кристаллам пироксенов [11]. Хотя в целом минеральная матрица оказалась довольно однородной, можно было наблюдать включения зерен сульфидов железа (пирротит) и оксидов железа (магнетит и титаномагнетит). Кроме того, методы Рамановской спектроскопии позволили выявить редкие минеральные фазы, которые трудно обнаружить стандартными оптическими способами. В частицах перемолотых пород были обнаружены включения карбонатов, причем способ подготовки образцов исключает возможность их поступления из земных источников. Приведены доказательства наличия кальцита, причем никаких следов арагонита (высокотемпературный полиморф) не было найдено. Присутствие карбонатов нетипично для LL хондритов, в отличие от углистых хондритов, что выделяет метеорит Челябинск из общего ряда. Сочетание всех вышеперечисленных минеральных фаз в родительском теле астероида было возможно только в случае значительной турбулентности в зоне формирования околоземных объектов, таких как астероидная группа Аполлон и система Земля–Луна. В настоящее время проводятся детальные исследования поставленных вопросов.

Авторы благодарят сотрудника ГЕОХИ РАН, А.А. Бурмистрова за помощь в получении SEM изображений микрочастиц метеорита и сотрудника компании ReniShaw, К.А. Понкратова, за информацию об аналитических возможностях прибора In-Via Reflect Spectrometer System.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 16.552.11.7081.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caracas R., Cohen E.* Theoretical determination of the Raman spectra of MgSiO₃ perovskite and post-perovskite at high pressure // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33. L 12. P. 155–159.
2. *Mernagh T.P., Hoatson D.M.* Raman Spectroscopic Study of Pyroxene Structures from the Munni Munni Layered Intrusion, Western Australia // *J. Raman Spectrosc.* 1997. V. 28. P. 647–658.
3. *Voropaev S.A., Lorenz C.A., Aronin A.S., Skrypnik A.Ya., Shkinev V.M.* Mineralogy and In Situ micro-Raman studies of carbon phases in ureilite JAH 054 // *Proc. 44th Lunar and Planetary Science Conference.* 2013. A1140.
4. *Wang A., Kuebler K., Jolliff B., Haskin L.* Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2004. V. 35. P. 504–514.
5. *Lauretta D., Keller L.P., Messenger S.* Interstellar dust and its analysis // *Science.* 2005. V. 309. P. 737–740.
6. *Poteet C.A., Megeath S.T., Watson D.M.* Spitzer Space Telescope Infrared Spectrograph observations // *The Astrophysical Journal Letters.* 2011. V. 32. P. 733–736.
7. *Bagdassarov N., Slutskiy A.* Phase transformations of calcite at high pressure and temperature // *Phase Transitions.* 2003. V. 76. P. 1015–1021.
8. *Rull F., Martinez-Frias J.* Identification of calcite grains in the Vaca Muerta mesosiderite by Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2003. V. 34. P. 367–371.
9. *Rull F., Martinez-Frias J., Sansano A., Medina J., Edwards H.* Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites // *J. Raman Spectrosc.* 2004. V. 35. P. 497–503.
10. *Zhang Y., Liu X.* Fluorine cations in planetary nebulae and stars // *The Astrophysical Journal.* 2005. V. 631. P. 61–64.
11. *Krot A.N., Amelin Y., Bland P.* Origin and chronology of chondritic components // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 4963–4997.
12. *Галимов Э.М.* Образование Луны и Земли из общего супрапланетного газо-пылевого сгущения // *Геохимия.* 2011. № 6. P. 563–580.
13. *Слюта Е.Н.* Физико-механические свойства и гравитационная деформация металлических астероидов // *Астрономический Вестник.* 2013. V. 47. № 2. P. 122–140.

Сдано в набор 25.04.2013 г. Подписано к печати 27.06.2013 г. Дата выхода в свет 13 еж. Формат 60 × 88¹/₈
 Цифровая печать Усл. печ. л. 10.5 + вкл. Усл. кр.-отт. 1.5 тыс. Уч.-изд. л. 10.5 Бум. л. 5.25
 Тираж 137 экз. Зак. 1375 Цена свободная

Учредители: Российская академия наук,
 Институт геохимии им. В.И. Вернадского РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
 Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
 Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6