

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



**Лукманов Рустам Абубакирович**

**Локальные спектроскопические исследования степени окисления железа  
в мантийных шпинелях**

Магистерская диссертация

«К ЗАЩИТЕ»

Научный руководитель:

к. г.-м. н., А. Г. Гончаров

\_\_\_\_\_ 2017  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой:

д.г.-м.н., проф. К. В. Титов

\_\_\_\_\_ 2017  
« \_\_\_ » \_\_\_\_\_

Санкт-Петербург 2017

## Содержание

Глава 1. Введение	
1.1 Литературный обзор .....	5
1.2 Образцы и аналитические методы .....	13
1.3 Актуальность работы.....	14
1.4 Структура шпинели .....	15
Глава 2. Физические основы применяемых методов .....	19
2.1 Электронный микрозондовый анализ.....	19
2.2 Ядерный гамма-резонанс .....	25
2.3 Синхротронное излучение .....	28
Глава 3. Результаты.....	43
3.1 Синтез шпинелей .....	43
3.2 Мессбауэровская спектроскопия.....	46
3.3 Микрозондовые исследования Flank методом.....	51
3.4 Спектроскопия рентгеновского поглощения в предкраевой области железа .....	58
Заключение .....	70
Литература .....	72
Приложения .....	74

## Глава 1. Введение

Железо - важнейший переходный элемент в минералах и силикатных расплавах. В зависимости от окислительно-восстановительных условий во время образования минеральных фаз, отношение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  может значительно меняться. Количественное определение окислительно-восстановительного состояния Fe является существенным параметром, который используется для определения термодинамических условий, при которых породы образовывались. Для оценки соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в минеральных монофракциях успешно применяется Мессбауэровская спектроскопия, которая получила широкое распространение в Науках о Земле. Однако, необходимо заметить, что этот метод теряет свою информативность в случае необходимости исследования малых образцов (например, единичных минеральных зерен размером в несколько десятков микрон) или при необходимости исследовать образцы *in situ* при больших давлениях и температурах. Менее распространенная спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy) также не состоятельна в обеспечении данных целей, в виду больших требований к качеству вакуума, в котором должны производиться исследования образца. Степень окисления железа в минералах, таких как гранат или шпинель имеет особое значение в геотермобарометрии, поскольку расчетные температуры и давления могут отличаться на 200 °C и 10-15 кбар, соответственно, в зависимости от процедуры и метода расчета  $Fe^{3+}$ . Электронный микрозонд с высоким пространственным разрешением является полезным инструментом для изучения отношений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в небольших или зональных кристаллах. Традиционно, содержание трехвалентного железа оценивается по результатам элементного анализа и последующего стехиометрического расчета. Однако, стехиометрически рассчитанное отношение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  характеризуется большой погрешностью определения, поскольку аналитические ошибки измерения всех других элементов суммируются.

В последние десятилетия многие исследования были посвящены определению  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  из пиков  $FeL\beta$  и  $FeL\alpha$ , получаемых при помощи электронного микрозонда и волнодисперсионной спектроскопии. Перспективным локальным методом является Flank метод (наименование метода основано на изучении интенсивностей рентгеновских эмиссионных линий на краях пиков  $FeL\alpha$  и  $FeL\beta$  - от английского «flank» – фланг, крыло) базирующийся на волнодисперсионных спектроскопических исследованиях, который показывает корреляцию измеренных отношений интенсивностей пиков  $LFe$  на определенных позициях  $L\beta$  и  $L\alpha$  со степенью окисления железа

в мантийных гранатах (Hofer, Brey, 1994), однако, применимость этого метода для мантийных шпинелей представляется слабо изученной.

Также слабоизученной в отношении мантийных шпинелей и природных шпинелей вообще, представляется спектроскопия рентгеновского поглощения в предкраевой структуре (XANES - X-ray absorption near edge structure). Преимущества метода Xanes включают возможность измерения *in situ* отношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в микро-масштабе, значительно меньшие времена накопления спектров (минимум 20-30 минут, в среднем – 40 - 50) по сравнению с Мёссбауэровской спектроскопией и возможность изучения других переходных элементов. Однако у метода есть и недостатки - количественная калибровка метода осложнена тем фактом, что изменения в координационной сфере Fe влияют как на энергию, так и на интенсивность спектральных характеристик, подобные трудности требуют использования композиционно подобных стандартов для количественной калибровки метода. Позиция Fe в структуре исследуемого минерала существенно влияет на точность и качество результатов. Регрессивные уравнения, рассчитанные для количественного определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , являются разумными и согласуются с данными Мессбауэровского метода только до тех пор, пока катионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  находятся в октаэдрической координации. Тем не менее, информативность метода и факт «нормального» распределения катионов в большинстве мантийных шпинелей открывает возможности разработать количественные калибровочные кривые для композиционно сходных наборов шпинелей. Несмотря на все преимущества XANES, достаточно большим ограничением является необходимость доступа к источникам синхротронного излучения.

**Цель данного исследования** – изучить возможности Flank и XANES методов для измерения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в природных и синтетических шпинелях. Оценить их применимость в изучении микрообъектов.

**Задачи** – получить Мессбауэровские, Flank и XANES спектры на коллекции природных и синтетических шпинелей. Определить соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для каждого образца. Построить калибровочные кривые для Flank и XANES методов и сопоставить полученные соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  с Мессбауэровскими данными.

## 1. 1 Литературный обзор

Шпинелиды относятся к группе минералов к которым приковано внимание исследователей, поскольку шпинелиды являются минералами с уникальной «генетической памятью». Более того, известно, что шпинелиды являются полигенетическими минералами в кимберлитах и щелочно-базальтоидных породах. Долгое время значения вариаций химизма и текстурных особенностей шпинелидов оставались не понятными для исследователей. Наиболее полное и представительное исследование шпинелидов из земных и лунных пород, метеоритов и хондритов было представлено группой исследователей под руководством С.С. Мацюка в монографии «Шпинелиды мантийных пород». Данная работа будет частично представлена как попытка проанализировать и дополнить результаты исследований, опубликованных в выше описанной коллективной монографии, в частности, путем изучения рентгеновских эмиссионных и адсорбционных спектральных моделей мантийных шпинелидов, которые в монографии не рассматривались.

Окислительно-восстановительные процессы играют критическую роль во многих геологических системах. Процессы на поверхности Земли неразрывно связаны со степенью окисления мантии через геохимические циклы таких элементов, как углерод, сера, кислород и водород. Термин «степень окисления» в контексте обсуждения свойств мантии имеет несколько значений – во-первых, термин определяет валентное состояние редокс (от английского Redox - reduction–oxidation: окислительно-восстановительные реакции) чувствительных элементов, таких как железо ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ). Во-вторых, термин используется для определения «активности» кислорода в среде через количественный параметр - фугитивность кислорода. Высокие (положительные) значения фугитивности кислорода означают, что среда является сильно окислительной, и низкие значения фугитивности кислорода (отрицательные) – среда находится в восстановительных условиях. Разброс показателей по профилю всей мантии и даже, к примеру в пределах верхней мантии - довольно велик, поэтому для удобства восприятия, значения пересчитывают в логарифмические единицы. Окислительные условия являются причиной формирования  $Fe^{3+}$  (к примеру, на поверхности железных элементов без защитных пленок), а восстановительные условия формируют  $Fe^{2+}$  и даже металлическое железо ( $Fe^0$ ). Исследования показывают, что фугитивность кислорода в пределах верхней мантии является достаточно высокой, несмотря на то, что общее количество трехвалентного железа остается относительно низким. Наблюдение достаточно противоречивое на первый взгляд, однако если рассмотреть вопрос ближе, можно выяснить, что

ответ кроется в особенностях кристаллической структуры оливина, который является преобладающим минералом в верхней мантии. Для структуры оливина энергетически не выгодны включения  $Fe^{3+}$ , что было подтверждено Мессбауэровскими исследованиями на коллекции оливиновой синтетики (O'Neill, 1993). Это свойство приводит к незначительным концентрациям  $Fe^{3+}$  в оливинах, даже при сравнительно сильной окислительной среде. Однако,  $Fe^{3+}$  относительно легко включается в структуры таких минералов как шпинель и гранат, при этом их общее соотношение с оливином в верхней мантии равно примерно 1/10, что незначительно, однако все же увеличивает общее содержание  $Fe^{3+}$  в верхней мантии (McCammon, 2005).

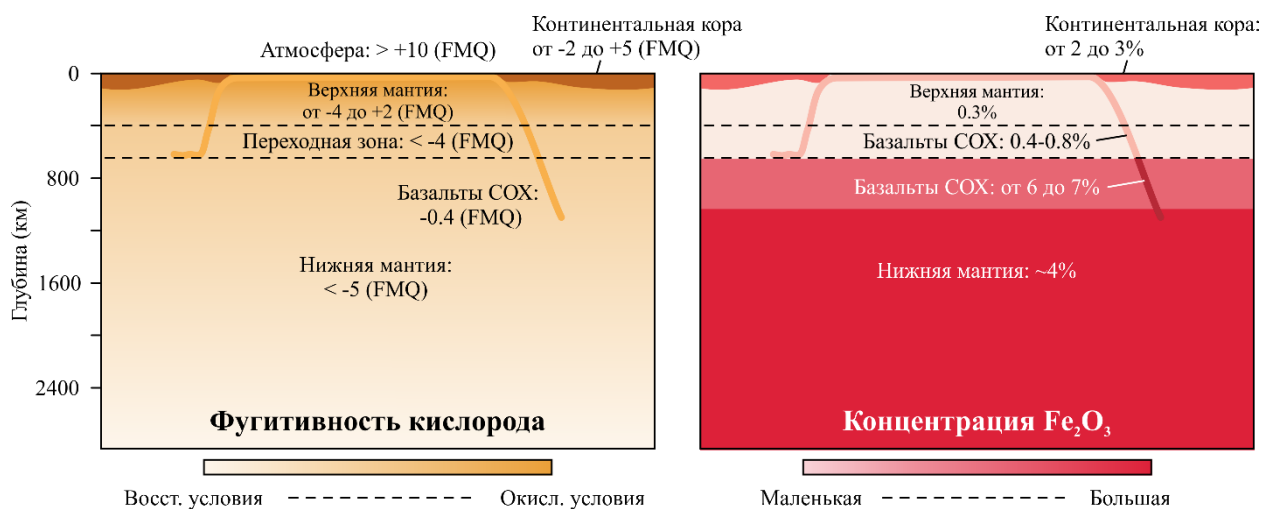


Рисунок (1). Степень окисления мантии. Концентрация  $Fe_2O_3$  указана в массовых долях. (McCammon, 2005)

Отношения между концентрацией  $Fe^{3+}$  и общей активностью кислорода в среде также противоречивы и в нижней мантии (рисунок 1). Долгое время доминировала точка зрения, которая утверждала, что в структуре перовскита, преобладающего в нижней мантии минерала, содержится главным образом  $Fe^{2+}$ . Однако, высокобарические эксперименты на перовскитах с небольшим содержанием алюминия (по современным представлениям в нижней мантии присутствует значимое количество этого элемента), показали, что комбинированное замещение  $Al^{3+}$  в структуре перовскитов стабилизирует  $Fe^{3+}$ . Несмотря на то, что в целом обстановка в нижней мантии является сильно восстановительной, общая концентрация  $Fe^{3+}$  для этого слоя является весьма существенной и достигает 4 весовых процентов от массы нижней мантии (McCammon, 2005).

В части особенностей соотношения разновалентных форм железа в мантийных условиях, необходимо пояснить и процессы замещения элементов. Разница между двухвалентным и трехвалентным железом заключается не

только в удалении электрона с орбиты. В общей своей массе железо в мантии представлено в основном как  $\text{Fe}^{2+}$ , и при необходимости формирования электронейтральной ячейки кристалла,  $\text{Fe}^{2+}$  может всегда быть замещено  $\text{Mg}^{2+}$ . Замещение трехвалентного железа, в противоположность двухвалентному, формирует зарядовый дисбаланс, который сложнее компенсировать. В мантийных условиях не хватает распространенных элементов с зарядом  $3+$ , что в свою очередь влечет парное замещение (к примеру,  $2\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ ) или формирование некомпенсированных дефектов в структуре и/или потере летучих элементов, таких как водород. Если рассматривать проблему с точки зрения воздействия на свойства вещества, подобные процессы могут приводить к существенным изменениям в электрической проводимости и упругости. Важным последствием наличия большого количества трехвалентного железа в нижней мантии, является то, что при окислении железа, должны параллельно идти и реакции восстановления. Наиболее вероятной реакцией в данном случае является самовосстановление железа до металлической формы:  $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0 + 2\text{Fe}^{3+}$ . Результатом таких реакций в процессе эволюции нижней мантии, является формирование до одного весового процента металлического железа. Подобные результаты ставят несколько важных для геохимии, геофизики и геологии в целом вопросов, в частности: до сих пор не совсем ясно как конкретно верхняя мантия стала сильно окисленной, по сравнению с нижней и почему концентрации сидерофильных элементов в мантии настолько велики.

Эволюция степени окисления мантии долгое время остается горячей темой для споров, по нескольким причинам: окислительно-восстановительные процессы в мантии связаны с ростом кислорода в атмосфере и вероятно были вовлечены в процессы происхождения жизни (McCammon, 2005). Анализ редокс чувствительных элементов в коматиитовых лавах Архейской эры показал, что степень окисления верхней мантии остается долгое время постоянной (как минимум последние 3.5 млрд. лет) (Canil, 1997) и была сильно окислена в ранний период эволюции Земли. Вероятным сценарием такого развития событий является частичное извлечение металлического железа из мантии в процессах гравитационного дифференцирования и формирования ядра. По оценкам Кэтрин МакКаммон примерно 10 процентов металлического железа, сформированного в процессе самовосстановления железа во время стабилизации перовскита было извлечено из мантии, что могло стать причиной формирования положительного дисбаланса в сторону тривалентного железа. Общая фугитивность кислорода в верхней мантии могла достаточно быстро возрасти до современных значений благодаря воздействию конвективных нижнемантийных потоков. Другой важный

момент, который воздействует на характер эволюции мантии, это то, что окислительно-восстановительные процессы могут быть причиной спецификации флюидов. Для верхней мантии, результаты оксибарометрии показывают, что доминирующей флюидной фазой, по крайней мере для части сибирского кратона, является вода в диапазоне от 100 до 175 километров. Доля воды во флюиде уменьшается с глубиной и постепенно увеличивает углекислую составляющую (Goncharov, 2012). Учитывая то, что общий объем мантийных флюидов вероятно в несколько раз превосходит объем свободной воды на поверхности планеты, важность редокс процессов трудно переоценить. Основная масса воды в мантийных условиях существует как включения в структурах минералов. По разным оценкам, для верхней мантии наиболее водонасыщенными являются пироксены, которые могут содержать от 200 до 500 ppm воды и наименее водонасыщенными представляются оливины и гранаты. По современным представлениям, в процессах деструкции мантийных минералов, может высвободиться весьма существенное количество воды. Стоит также отметить, что вода, представленная в виде включений в минеральные структуры, существуют как в верхней, так и в переходной зоне (Purevjav, 2016) достигая глубины 660 км и при этом значительно меняя морфологию этой фазовой границы (Gosh, 2013). Более того, появляются первые подтверждения наличия флюидов и в нижней мантии, свидетельства обнаружены во включениях ферропериклаза в нижнемантийных алмазах (Palot, 2016). Что касается верхнемантийных шпинелей – в этом отношении они являются весьма посредственными, для них наблюдаются значения от 10 до 110 ppm (Peslier, 2009).

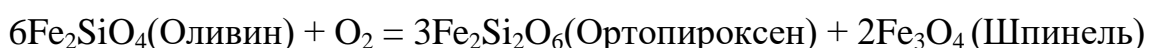
Фугитивность кислорода является ключевым параметром, необходимым для понимания широкого круга глобальных процессов, которые происходят в мантии.  $fO_2$  контролирует характер взаимодействия между расплавленными магматическими резервуарами в мантии и между мантией и корой, где воздействие флюидов на систему оказывает решающее действие. Степень окисления мантии, как было сказано выше, определяет специализацию C-O-N содержащих флюидов и расплавов, которые в свою очередь определяют положение мантийного солидуса и свойства ликвидуса. Помимо этого, степень окисления мантии играет важную роль в процессах генерации магмы ее дегазации и в процессах метасоматизма. Другая важная деталь – степень окисления мантии, в общем, контролирует распределение  $H_2O$  между флюидами-расплавами и минералами. Необходимо отметить, что редокс характеристика мантийной системы является главным параметром, характеризующим стабильность C-содержащих минеральных фаз, таких как карбонаты и алмазы. Регламентирующее действие степени окисления системы



влияет на распределение  $Fe^{3+}$ ,  $OH^-$  в минералах, что в свою очередь приводит к существенным изменениям их физических параметров (Frost & McCammon, 2008). Кимберлитовые расплавы, глубина возникновения которых больше 200 километров, богаты летучими элементами и характеризуются сильными окислительно-восстановительными процессами. Эти данные подтверждают результаты сейсмических наблюдений, которые указывают на то, что в мантии происходят процессы плавления, вызванные повышенными содержаниями летучих элементов (Revenaugh & Sipkin, 1994).

Что касается верхней мантии, в промежутке между 30-60 километрами, преимущественный состав представлен шпинелевыми перидотитами. Шпинель может быть устойчивой и на больших глубинах в субкратонных областях благодаря более высокому содержанию Cr. Шпинели можно найти в широком диапазоне тектонических областей, учитывая достаточно просторный диапазон устойчивости – шпинель является весьма привлекательным минералом для изучения редокс процессов в верхней мантии. Шпинелевые перидотиты содержат 0.1–0.3 wt%  $Fe_2O_3$  ( $Fe^{3+}/\Sigma Fe \sim 1\%–3\%$ ) во всей массе породы, которая довольно равномерно распределена между всеми минералами, за исключением оливина, который содержит очень маленькое количество  $Fe_2O_3$ . Мантийные шпинели имеют отношение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в диапазоне от 15% до 34%, которое может упасть до 5-15% в перидотитах, подвергшихся обширному извлечению расплава. Хотя шпинели имеют высокое содержание  $Fe_2O_3$ , они обычно составляют менее 3% породы, и их вклад в общее содержание  $Fe_2O_3$  в породе, значительно меньше, чем вклад орто- и клинопироксенов (Woodland, Kornprobst, & Tabit, 2006).

Окислительно восстановительное состояние верхней мантии, выражается количественно через параметр  $fO_2$ . Для расчета заданного параметра определяется, в первую очередь соотношение двухвалентного и трехвалентного железа в структуре минералов. Для пород литосферной мантии, где значения редокс состояния могут быть определены напрямую, оценки  $fO_2$  производятся методами оксидометрии, которые основаны на экспериментально калиброванных твердофазовых реакциях с участием кислорода и железосодержащих минералов. В окситермобарометрии перидотитовых шпинелей, широко применяется модель Нелла-Вуда:

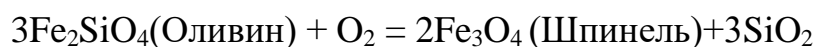


Где  $fO_2$  рассчитывается через соотношение:

$$\log fO_2 = \frac{\Delta G_{(2)}^0}{\ln(10)RT} + 3\log a_{Fe_2Si_2O_6}^{opx} + 2\log a_{Fe_3O_4}^{spinel} - 6\log a_{Fe_2SiO_4}^{Olivine}$$

Где  $R$  – газовая постоянная,  $a_{Fe_3O_4}^{spinel}$  – активность шпинели ( $Fe_3O_4$ ) и  $\Delta G_{(2)}^0$  – стандартное значение энергии Гиббса для модели Нелла-Вуда.

Также широко применяется модель Баллхауза (Ballhaus, 1991):



Обзор литературных материалов, показывает, что на данный момент накоплено большое количество данных по окислительно-восстановительному и термальному режиму верхней мантии. К примеру, существует несколько компилятивных работ, где описываются редокс состояния верхней мантии для различных геодинамических условий (Frost & McCammon, 2008), (Foley, 2011). На рисунке №2 представлены значения  $fO_2$  посчитанные по шпинелевым и гранатовым перидотитам из разных тектонических условий.

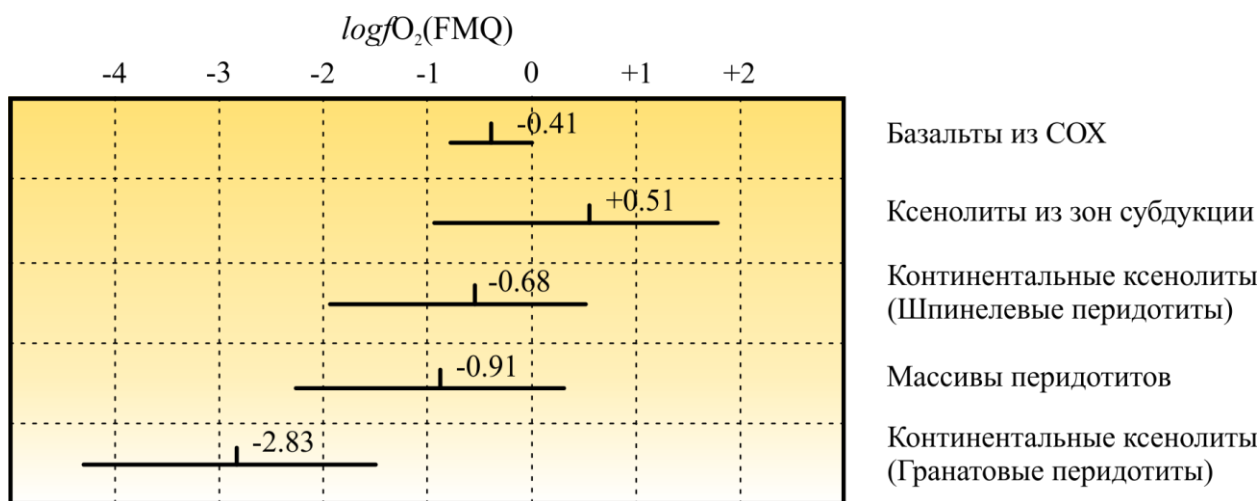


Рисунок (2). Вариации фугитивности кислорода относительно буфера FMQ в различных геодинамических обстановках. Черной линией обозначены средние значения и разброс в пределах исследованных объектов. (Frost & McCammon, 2008)

Исследователи сходятся в том, что окислительно-восстановительные условия различаются под разными по возрасту и строению участками Земной коры и меняются с глубиной в пределах нескольких порядков. Как уже было сказано ранее, шпинелевые перидотиты слагают верхнюю часть литосферной мантии. В зависимости от конкретной геодинамической обстановки, шпинелевые перидотиты находятся в области от +2 до -2 лог. ед. относительно FMQ. Обстановки субдукционных окраин представляются наиболее окисленными, а наиболее восстановительные условия показывает оксибарометрия шпинелевых перидотитов из офиолитовых комплексов. Широкие вариации редокс значений в пределах офиолитовых комплексов объясняются вторичными метасоматическими процессами, в ходе которых изначальные редокс значения могут быть сильно смещены (Frost &

McCammon, 2008; Goncharov, 2012). Анализ данных из офиолитовых комплексов на настоящий момент не показывает прямой корреляции между  $fO_2$  и повышенными содержаниями РЗЭ, однако необходимо понимать, что практически все литературные данные основываются на расчетах  $fO_2$  по навескам шпинелевых монофракций. В понимании очередности и особенностей каждого из вторичных процессов частичного плавления и метасоматоза могла бы помочь микромасштабная характеристика зерен. Локальные способы определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в гранатовых зёрнах показали наличие ювенильных и вторичных зон, различающихся на 0.1-0.15 по  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Фиксация метасоматических событий важна с точки зрения оценки стабильности алмазов, к примеру, при разработке кимберлитовых трубок, поскольку оценить локальную составляющую  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на краях зерен в пределах навески минеральной фракции не представляется возможным. При этом значения фугитивности кислорода будут неизбежно представлены как усредненное значение между изначальным состоянием (ядром зерна) и вторичным значением, которое фиксируется по  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на краях зерен (Berry et al., 2013). Оценки фугитивности кислорода в свою очередь также показывают драматическое различие -  $fO_2$  относительно FMQ в центральной части зерна и на его краях могут различаться на 1.8 лог. ед. Существенная разница в условиях  $fO_2$  при которых существовали минералы в разные периоды своей жизни, оставляют следы своего воздействия на различных участках зерен, что отображается на значениях  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Усреднение значений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  может приводить к большим ошибкам при определении температур и давлений. Что касается методов, неоднородность редокс условий и наличие вторичных метасоматических процессов можно выявить по данным микрондовых исследований. Для шпинелей и гранатов выявлена хорошо коррелируемая связь между распределением  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в пределах зерна и изображениями в отраженных электронах (BSE - Backscattered Electron Image). Для гранатов характерна связь между распределением Ca и  $Fe_{tot}$ . Элементное картирование зерен является доступным инструментом для широкого круга исследователей и позволяет регистрировать наличие реакционных кайм и делать качественные выводы о наличии дополнительных термодинамических условий в которых оказывались минералы. Несмотря на то, что разрешение съемки является не очень хорошим (в зависимости от ускоряющего напряжения размер пучка электронов может варьироваться от нескольких до одного десятка микрон), этого вполне достаточно для выявления границ воздействия вторичных процессов. Необходимо отметить, что для локального изучения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на зернах, как для Flank, так и для XANES методов следует использовать калибровочные модели, полученные на сходных по составу

коллекциях образцов, с представительной растяжкой по  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . В случае прямых оценок результатов XANES исследований для шпинелей по отношениям интенсивностей Гауссовских или Войгтовских пиков, оценка получается полуколичественной. Несмотря на это, результаты полуколичественной оценки достаточно близко коррелирует с результатами, полученными Мессбауэровской спектроскопией и отображают систематическую связь спектральных моделей со степенью окисления железа в природных шпинелях из перидотитовых ксенолитов. (Berry et al., 2013; Lukmanov, 2017). Важной деталью является применимость Мессбауэровской спектроскопии как эталона, при изучении термодинамически дифференцированных зерен гранатов и шпинелей. Как уже было сказано ранее, получение усредненных значений  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  на зональных зернах приводит к существенным ошибкам при подсчете температур. К примеру, для шпинелевых перидотитов из Шпицбергена разброс в определении  $f\text{O}_2$  по результатам Мессбауэровских исследований на шпинелях, мог выдавать неточность в определении температуры на 300 °C (Nimis, Goncharov, Ionov, & McCammon, 2015).

Для характеристики  $f\text{O}_2$  условий в которых находились минералы на микромасштабном уровне, можно использовать профили локального распределения  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  на основе спектроскопии рентгеновского поглощения в предкраевой области, которая на данный момент требует методических разработок в области разработки калибрующих кривых. Определения  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  на площади в несколько микрон являются количественными для гранатов (Berry et al., 2013), для которых существуют калибровочные модели, однако для шпинели, оливина или пироксена – спектры Xanes будут отличными и требующими ровно такого же подхода и разработки собственных калибровочных моделей. Еще одним преимуществом локальных методов является то, что в отличии от Мессбауэровской спектроскопии – для оценки  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  на сходных по составу шпинелях нет необходимости измерять полные спектры поглощения рентгеновского излучения. Вместо этого можно задавать конкретные позиции в энергетической шкале поглощения рентгеновского излучения, которые соответствуют положениям центроидов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Такой подход позволяет значительно уменьшить время эксперимента на зачастую, труднодоступных источниках синхротронного излучения. Ровно такой же метод реализуется для микронных исследований - для оценки  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , в энергетической шкале рентгеновского излучения выбираются определённые Flank-позиции, на которых производится измерение интенсивностей линий  $\text{L}\alpha$  и  $\text{L}\beta$ .

Исходя из выше представленных сведений автором настоящего исследования, представляется исключительно важной задача изучения локальных спектральных моделей рентгеновского поглощения в предкраевой области железа, и рентгеновской эмиссии в энергетической области железа для мантийных и синтетических шпинелей, что в свою очередь может стать отправной точкой для понимания окислительно-восстановительных верхнемантийных процессов на качественно новом уровне, в контексте ее эволюции и современного состояния.

В виду широкой распространенности в верхней мантии, малой изученности спектральных моделей и локального распределения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , автором были выбраны в качестве объекта исследований мантийные и сходные им по составу синтетические шпинели.

## 1.2 Образцы и аналитические методы

При проведении настоящего исследования были выбраны шпинелевые монофракции из ксенолитов мантийных пород - из щелочных базальтов Тариатской впадины (Южно-Хангайская вулканическая область, Центральная Монголия) и Витимского вулканического поля (Западное Забайкалье, Южная Сибирь) и тонкие срезы перидотитовых ксенолитов из щелочных базальтов архипелага Шпицберген. В дополнение к коллекции природных шпинелей, были изготовлены синтетические образцы шпинелей совместно со специалистами из Института химии силикатов РАН. Синтетические шпинели были синтезированы при контролируемой фугитивности кислорода методом «золь-гель». Коллекция природных шпинелей из мантийных ксенолитов была предоставлена Гончаровым А.Г. (ИГГД РАН, СПбГУ). Коллекция образцов мантийных шпинелей состоит из 8 групп зерен, в каждой группе от 4 до 40 зерен, залитых в эпоксидную шайбу и покрытые слоем углеродной пленки. Коллекция природных шпинелей из мантийных ксенолитов в щелочных базальтах острова Шпицберген состоит из 4 тонких срезов пород (шлифов), в каждом, было выделено по два зерна для исследований. Данные образцы, также были предоставлены Гончаровым А.Г.

Образцы, представленные в виде шпинелевых монофракций были предварительно исследованы Гончаровым А.Г. в его кандидатской диссертации, где был проведен анализ химических составов минералов и пород, изучены их изотопно-геохимические характеристики.

В настоящей работе приводятся только новые данные по результатам исследований, которые раньше для этой коллекции не производились. Для

всех образцов шпинелей приводятся расчетные значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Степень окисления железа в синтетических и мантийных образцах изучались методами – Мессбауэровской спектроскопии, волнодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Erma-Flank), и спектроскопией рентгеновского поглощения в пред-краевой области (XANES). Мессбауэровская спектроскопия образцов производилась в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН при комнатной температуре на установке "СМ- 1201" с электродинамическим вибратором и постоянном ускорении. Анализ химического состава шпинелевых зерен, а также оценки валентного состояние железа в зернах были определены методами SEM-EDS и SEM-WDS в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного Университета на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитическими приставками для количественного энерго-дисперсионного микроанализа EDX - AzTec Energy 350 и количественного волнового дисперсионного анализа WDS - INCA 500. Дублирующие и дополнительные работы Erma-Flank производились в Свободном университете Берлина на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энерго-дисперсионной приставкой JED-2200 и в Токийском университете на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4500. Спектры рентгеновского поглощения в пред-краевой области (Xanes) были получены в научно-исследовательском центре высоких энергий (КЕК) в городе Тцукуба, на линии вывода синхротронного излучения BL4-A.

### 1.3 Актуальность работы

В диссертации впервые представлены данные по степени окисления железа в мантийных шпинелях определенными методом Flank (рентгеновская волно-дисперсионная спектроскопия) и Xanes (спектроскопия рентгеновского поглощения в пред-краевой области). Представлены методические особенности проведения исследований, определены пороговые характеристики результатов микронзондовых исследований для применения Flank метода. На основании результатов изучения спектров рентгеновского поглощения в предкраевой области железа на природных образцах, выявлена неоднородность зерен по  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Показана возможность применения метода микро-XANES и Erma-Flank для проведения локальных исследований. Установлено, что данные методы позволяют вывести на качественно новый уровень аналитику  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в шпинелях, что позволяет значительно конкретизировать оценки T-P-fO<sub>2</sub>. Данное исследование позволяет в

последующих работах изучать характеристики термального и редокс состояния изучаемых образцов на микромасштабном уровне.

Актуальность работы также связана со значением шпинелей как важных петрогенетических индикаторов. Корректные локальные определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  имеют первостепенное значение для геотермобарометрии, петрологии и геохимии. Факт полигенетичности шпинелей и их широкий композиционный изоморфизм обозначили проблему генетической информативности состава шпинелей (Мацюк, 1984). Корректные оценки термодинамических условий формирования шпинелей являются основой для разграничения полигенетических шпинелей. Такой подход мог бы стать ядром для селективного и корректного использования гранат-шпинелевых и оливин-шпинелевых геотермометров. Известно, что некоторые результаты Мессбауэровской спектроскопии по валу минеральной фракции не всегда дают адекватные оценки распределения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , что в свою очередь влечет тождественные пересчеты фугитивности кислорода отличающиеся на несколько порядков даже в пределах одного геологического объекта. Очевидно, что подобные расхождения существуют по причине неоднородности и полигенетичности зерен шпинелей.

Результаты работы будут также полезны для построения геодинамических моделей, интерпретации геофизических данных, моделировании магматических систем, и при оценках зон стабильности алмазов. Более того, экспериментальный характер работы обуславливает применимость результатов для широкого круга исследователей, поскольку шпинель, как распространенное соединение с относительно простым составом и чрезвычайно широкими возможностями изоморфного замещения могут формировать соединения с обширно меняющимися физическими параметрами такими как тепло- и электропроводность, плотность, магнитная восприимчивость, окраска, коэффициент отражения и т.д., что обуславливает широкое применение синтетических аналогов и натуральных шпинелей в технике, различных областях материаловедения, физики и химии.

## 1.4 Структура шпинели

Структура шпинели (соединений типа –  $[AB_2O_4]$ ) относится к кубической сингонии, пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  (или  $O_h^7$ ) (рисунок 3). Ионы кислорода образуют близкую к кубической плотнейшую упаковку. Кубическая элементарная упаковка содержит 64 тетраэдрические (Т) и 32 октаэдрические (М) пустоты. Из их числа катионы занимают восемь Т-узлов и

шестнадцать М-узлов. Ряды заполненных ими октаэдров, вытянуты вдоль одной из диагоналей куба и связаны друг с другом тетраэдрами. Каждый тетраэдр окружен 12 октаэдрами, каждый октаэдр окружен 6 тетраэдрами и 6 октаэдрами. На кубическую элементарную ячейку приходится 8 формульных единиц. В простейшей ячейке присутствует 32 аниона кислорода. Точечная симметрия кислородных позиций равна  $3m$ . Координационные номера для атомов в решетке: А – 4 (Тетраэдрическая координация); В – 6 (октаэдрическая координация); О – 4 (искаженная тетраэдрическая координация). В группу шпинели всего входит несколько типов соединений:

- 1) Оксиды (104) – ( $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{Zn}_{2.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_4$ ), 2)
- 2) Селениды (3) – ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ),
- 3) Сульфиды (32) – ( $\text{Ag}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{S}_4$ ,  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ )
- 4) Теллуриды (1) – ( $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$ ).

Шпинели могут быть классифицированы как нормальные или инверсные (обратные), в зависимости от распределения катионов. Нормальные шпинели содержат катионы А в тетраэдрических и В катионы в октаэдрических позициях. В обратной шпинели, тетраэдрические участки заняты В катионами, а октаэдрические позиции заняты 50/50 катионами А и В. В нормальной шпинели  $\text{Fe}^{2+}$  занимает тетраэдрические позиции, а  $\text{Fe}^{3+}$  распределяется по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям.

Для большинства природных шпинелей реализуется случай, когда  ${}^4(\text{A}_{1-\delta}\text{B}_\delta)$   ${}^6(\text{A}_\delta\text{B}_{2-\delta})\text{O}_4$ , где А- Mg, Fe и другие двухвалентные катионы, В – Cr, Al и другие трехвалентные катионы). Где,  $\delta$  – параметр обращенности шпинели, численно равный количеству катионов А в октаэдрических (М) позициях структуры. Величина  $\delta$  зависит как от состава минерала, так и от термодинамических условий его кристаллизации. Основными факторами кристаллохимического контроля фактора  $\delta$  являются размеры катионов, их электронное строение (в первую очередь строение d-оболочки и расщепление электронных уровней переходных металлов кристаллическим полем) (Чащухин, 2007). Значение  $\delta=0$  соответствует структуре нормальной шпинели,  $\delta=1$  структуре обращенной шпинели. Оба типа структур стабильны при нормальных условиях. При увеличении температуры увеличивается степень разупорядочения структуры, увеличивается межпозиционный обмен катионов (А и В) между тетраэдром и двумя октаэдрами, приходящимися на одну формульную единицу. Полностью случайное распределение А и В катионов между тремя позициями достигается при значении  $\delta=2/3$  (Чащухин, 2007), которое для шпинелей различного состава реализуется при высоких температурах.



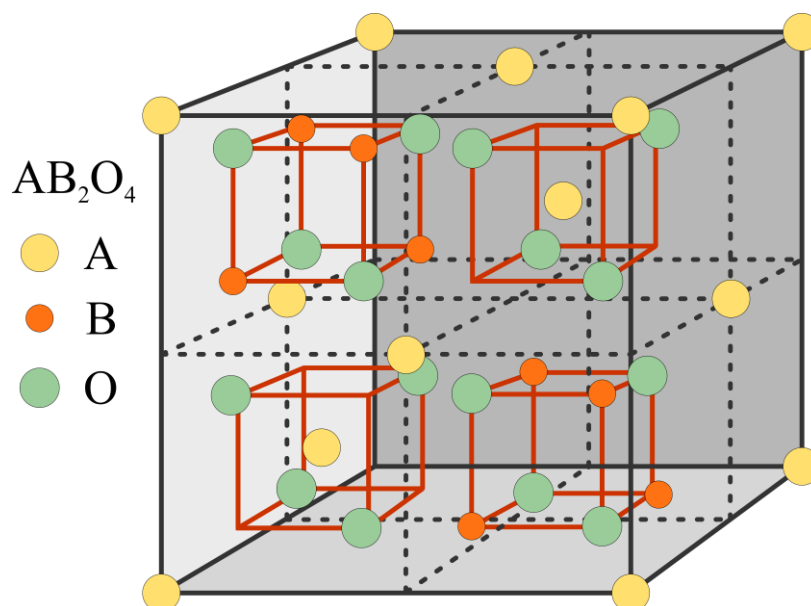


Рисунок (3). Структура шпинели. Зелеными кружками отмечены атомы кислорода. Оранжевыми - атомы В находящиеся в октаэдрической позиции. Желтыми кружками отмечены атомы А находящиеся в тетраэдрической позиции. (Дополнено, оригинал: Чашухин, 2007)

Широкая изменчивость состава особенно внутри серий создает трудности для номенклатурного описания минеральных фаз (таблица 1), в связи с этим, определенные разновидности натуральных шпинелидов в виду широкого изоморфизма появляются в литературе под разными названиями. В алюмошпинелях, к которым относят собственно шпинель, ганит, галаксит и герцинит широко представлен изоморфизм А катионов. При замещении В катионов формируются соединения композиционно построенные ближе к  $Fe^{3+}$  и Cr содержащим сериям. Необходимо отметить, что прикрепление специальных названий к промежуточным фазам носит довольно условный характер и в научной литературе такие названия не закрепились (Мацюк, 1984).

В магнезиально-алюминиевой шпинели наиболее распространены примеси  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и Zn, иногда в следовых концентрациях (десятые и доли процента) отмечается содержание Co и Ni. Al может замещаться  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . От наличия ионов хромофоров и от их концентрации в решетке шпинели зависит окраска. Алюмо- и хром содержащие шпинели из мантийных ксенолитов чаще всего представлены черной окраской, иногда доходя до бурой. В целом, шпинели могут также быть окрашены в розовые, красные, зеленые и синие цвета.

Среди ферришпинелей крайние члены наблюдаются редко, поэтому видовое выделение также весьма условно. Наиболее распространенные разновидности по составу наиболее близки к магнетиту  $FeFe_2O_4$  – главному

минералу многих железных руд на месторождениях разных генетических типов. Практически все шпинелиды из этой серии обладают сильным металлическим блеском и зачастую непрозрачны в тонких срезах.

Натуральные шпинелиды в хромовой серии (хромшпинелиды) представляют собой твердые растворы промежуточного состава между пикрохромитом и хромитом и могут быть выражены обобщенной формулой -  $(\text{Mg, Fe}) (\text{Cr, Al, Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ . Необходимо отметить, что крайние члены, как и вышеописанном случае встречаются крайне редко. Однако, в отличие от ферришпинелей, шпинель состава  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (собственно хромит) обнаружена в метеоритах. Окраска хромшпинелидов в первую очередь зависит от содержания Cr и Fe и соответственно может варьироваться как от практически черного в тонких срезах до буро зеленоватого.

Таблица 1. Свойства природных шпинелидов. (Мацюк, 1984)

Серия	Минеральный вид	n	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	a, нм	Позиция	
					A	B
Al-содержащая	Шпинель	1,719	3,55	0,8084	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
	Герцинит	1,835	4,40	0,8153	Fe <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
	Ганит	1,805	4,62	0,8086	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
	Галаксит	1,920	4,04	--	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Fe <sup>3+</sup> - содержащая	Магнезиоферрит	2,380	4,52	0,8391	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
	Магнетит	2,420	5,20	0,8397	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
	Франклинит	2,360	5,34	0,8420	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
	Якобсит	2,300	4,87	0,851	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
	Треворит	2,300	5,2	0,843	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Cr-содержащая	Пикрохромит	2,000	4,43	0,8337	Mg <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
	Хромит	2,160	5,09	0,8381	Fe <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
	Цинкохромит	--	--	0,8352	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Ti <sup>4+</sup> - содержащая	Ульвошпинель	--	4,78	0,853	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup>
	Кандилит	--	4,03	0,8403	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup>
V-содержащая	Кульсонит	--	5,18	0,8462	Fe <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>

Природные шпинелиды Ti<sup>4+</sup> и V – содержащих серий встречаются крайне редко. Ульвошпинель ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) и кульсонит ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ) наблюдаются зачастую как продукты распада твердого раствора в магнетите. Также наблюдались единичные случаи нахождения кандилита ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ) в метаморфических породах Кала-Дизе (Ирак) и цинкохромита  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  в слюдистых метасоматитах южной Карелии (Мацюк, 1984).

Большинство природных шпинелей из ультрамафитов можно представить в виде суперпозиции шести основных миналов:  $MgAl_2O_4$  -  $MgCr_2O_4$  -  $MgFe_2O_4$  -  $FeAl_2O_4$  -  $FeCr_2O_4$  -  $FeFe_2O_4$  (Чашухин, 2007; o'Neill et al., 1992). Из вышеописанных сведений, нетрудно обратить внимание на то, что в непрерывных изоморфных рядах, практически обязательным в составе шпинелидов присутствует двухвалентное и трехвалентное железо. В виду широкой распространенности железа в верхней мантии, его значимые содержания присутствуют практически во всех образцах, что является очевидным преимуществом шпинелей как объектов термобарометрических исследований.

## **Глава 2. Физические основы применяемых методов**

### **2.1 Электронный микрондовый анализ**

Электронные микрондовые исследования применяются для определения химического состава вещества на относительно малой площади (в пределах нескольких квадратных микрон). Исследуемый образец подвергается воздействию фокусированного пучка электронов и как следствие данного воздействия регистрируется характеристическое рентгеновское излучение, по параметрам которого можно делать выводы о составе исследуемого вещества.

Распространенным излучателем электронов является катодная трубка, изготовленная из вольфрамовой нити (примерно 0.1 мм в диаметре). В качестве зондирующего пучка используются электроны с  $E=10-30$  кэВ. При такой энергии, электроны проникают в вещество приблизительно на 1 мкм, при этом глубина проникновения пучка электронов зависит от ускоряющего напряжения. Обычно микронды комплектуются 5 спектрометрами нескольких типов: WDS (Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр) и EDS (Энергодисперсионный спектрометр). Стандартная компоновка микронда необходимая для основных исследовательских требований может быть покрыта установкой до 5 WDS и одного EDS спектрометра.

Волнодисперсионные спектрометры используют Брэгговское отражение кристаллом и могут измерять одну длины волны за раз. Таким образом, необходимо использовать параллельно несколько кристаллов для того, чтобы покрывать весь диапазон длин волн. Каждый анализируемый элемент в образце соответствует линии на заданной длине волны в зарегистрированном рентгеновском спектре. Количественный анализ использует сравнение

наблюденного спектра со спектром стандарта (это образцы с заранее заданным составом). Электронные микронзондовые исследования позволяют достичь достаточно большой точности в исследованиях (приблизительно  $\pm 1\%$ ). Предел обнаружения варьирует, однако, может достигать значения 10 ppm (по весу). В нормальных условиях, пространственное разрешение ограничено нижним пределом в 1  $\mu\text{m}$ .

### *Спектр рентгеновского излучения*

Рентгеновское излучение возникает как следствие воздействия пучка электронов на исследуемую поверхность образца. Электроны взаимодействуют с ядрами элементов, производя при этом гладкий «непрерывный» спектр излучения. В то же время, «характеристическое» излучение возникает как результат электронных переходов между энергетическими уровнями, строго определенными для каждого элемента. Электроны, испускаемые из электронной «пушки» соударяясь с электронами в окружении атома могут выбивать эти электроны, приводя при этом сам атом в нестабильное энергетическое положение. Для стабилизации, электроны с внешних энергетических орбиталей переходят на внутреннюю, испуская при этом рентгеновский фотон. Электронные оболочки атомов имеют дискретные значения энергий, как следствие рентгеновские фотоны так же имеют дискретный спектр. Собственно, на самом спектре рентгеновского излучения «характеристическая» часть выделяется по острым пикам, которые хорошо контрастируют с «континуумом» (или непрерывной частью спектра). Характеристические пики при этом образуют серии, соответствующие оболочкам с которых был удален электрон. Таким образом, энергия рентгеновского фотона соответствует разнице энергии основного и возбужденного состояний, вовлеченных в электронный переход. Энергии электронных переходов между орбиталями, регламентированы в основном квантовым числом  $n$ . Эти оболочки соответствуют определенным квантовым числам: К ( $n=1$ ), L ( $n=2$ ), М ( $n=3$ ) и т.д. Количество электронов на каждой оболочке зависит от квантового числа и углового момента. Согласно правилу Хунда, для оболочки К на орбите могут находиться всего 2 электрона, для оболочки L-8 электронов, М-18 и т.д. Каждая оболочка дополнительно поделена на суборбитали, которые соответствуют определенной квантовой конфигурации.

В случае L оболочки, которая используется во Flank методе, представлено 3 дополнительных подуровня ( $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$ ). Всякий раз, когда электрон, занимающий одну из внутренних оболочек, удаляется, атом ионизируется и образуется характеристический рентгеновский фотон. Чтобы создать характеристическую линию рентгеновского излучения (рис. 4),  $E_0$  (энергия падающего электрона) должна превышать «критическую энергию возбуждения» ( $E_c$ ), необходимую для ионизации соответствующей оболочки соответствующего элемента. Линии, обозначенные для каждой оболочки, упорядочены по интенсивности и обозначены греческими буквами, так что  $\alpha$  относится к самой интенсивной линии,  $\beta$  к следующей самой интенсивной линии и т. д. В каждой группе линии могут быть дополнительно подразделены и пронумерованы в порядке интенсивности (например,  $L\alpha_1$  для первого порядка). Энергия каждой данной линии изменяется по закону Мозли как квадрат атомного номера излучающего элемента.

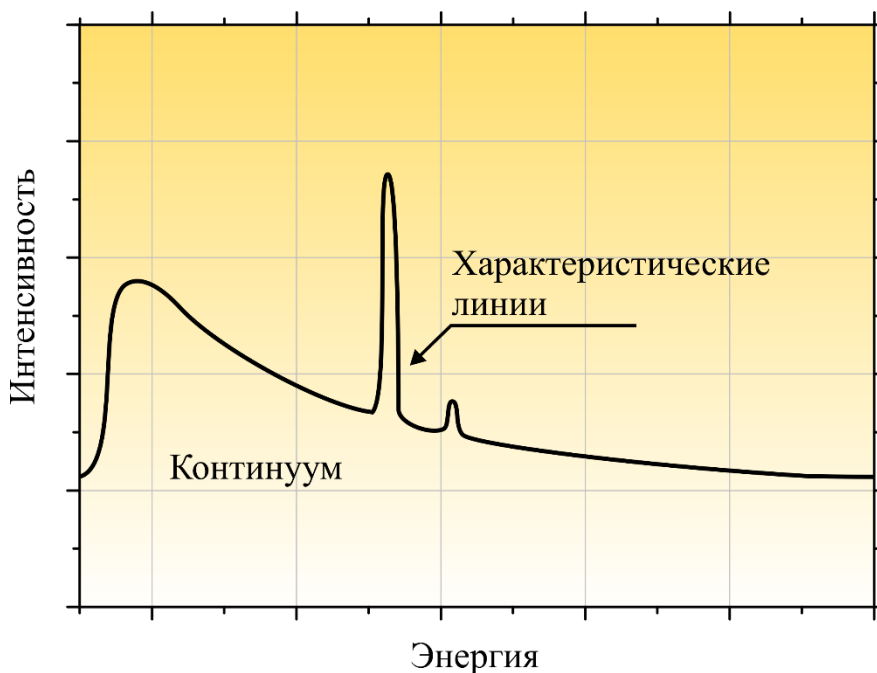


Рисунок (4). Типичный спектр рентгеновского излучения. (Дополнено, оригинал - Reed, 2005);

Интенсивность спектра, ассоциированная с непрерывной частью спектра (континуумом) связана законом Крамера:

$$I = c * \frac{Z(E_0 - E)}{E},$$

Где:  $c$  – константа,  $E$  – энергия рентгеновского фотона [ $E = \frac{12.398}{\lambda}$ , где  $E$  измеряется в [keV] и  $\lambda$  в (Å)],  $Z$  – атомный номер элемента (или средний атомный номер для соединения).

## Интенсивность Рентгеновского излучения

Когда электроны соударяются с исследуемым веществом, часть характеристического излучения может быть поглощена самим образцом, в пропорциях, которые зависят от элементного состава исследуемого образца (рис. 5). Как следствие, наблюдаемая интенсивность характеристического излучения может быть значительно затронута процессами поглощения. Общая интенсивность излучения может быть оценена следующим выражением:

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho x),$$

Где  $I_0$  - начальная интенсивность,  $I$  - скорректированная по поглощению интенсивность,  $\mu$  - коэффициент поглощения ( $\text{см}^2\text{г}^{-1}$ ),  $\rho$  - плотность ( $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ),  $x$  - длина пути (см).

Массовый коэффициент поглощения  $\mu$  составляет от менее 100 для рентгеновских лучей с высокой энергией для поглотителей с низким атомным номером и до более чем 10000 для рентгеновских лучей с низкой энергией для поглотителей с большим атомным номером. В последнем случае, сильное поглощение может произойти уже при значениях  $x$  менее 1  $\mu\text{м}$ .

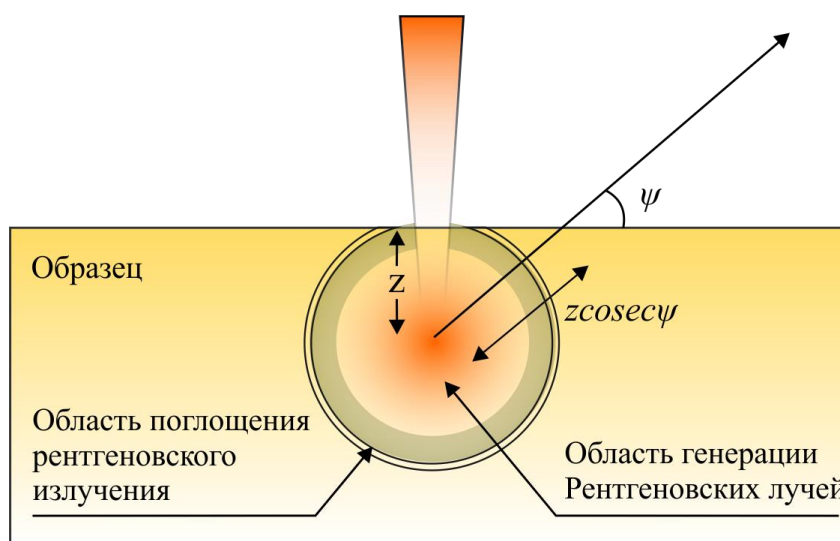


Рисунок (5). Генерация Рентгеновских лучей на глубине  $z$ . (Дополнено, оригинал - Reed, 2005)

Поглощение также зависит от фактора  $\chi$ , который определяется как  $z \cdot \text{cosec} \cdot \psi$ , где  $\psi$  - это угол испускания рентгеновского фотона. Если мы рассмотрим рентгеновское излучение, созданное на некоторой глубине  $z$  внутри образца, интенсивность рентгеновского излучения будет уменьшаться соизмеримо  $\exp(-\chi \rho z)$ , где  $\rho$  - плотность образца.

Существует несколько широко применяемых методов коррекции, это метод ZAF (атомный номер, поглощение, флуоресценция) и метод  $\Phi(\rho z)$ . Оба метода

учитывают самопоглощение и эффект-матрицы. Измеренная пиковая интенсивность также частично зависит от фонового вклада (главным образом, исходя из рентгеновского континуума).

### *Волнодисперсионная спектроскопия*

В волнодисперсионных спектрометрах (WD), рентгеновские лучи рассеиваются согласно их длине волны с помощью Брэгговского отражения. Высокое спектральное разрешение может быть достигнуто, но по сравнению с энергодисперсионными спектрометрами, интенсивности оказываются ниже. Максимальные по интенсивности отражения получаются для первого порядка дифракционного максимума ( $n=1$ ), для всех последующих в спектре появляются дополнительные пики, которые в свою очередь труднее различить. Брэгговская дифракция в общем виде описывается следующим уравнением:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где:  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\theta$  — угол скольжения (Брэгговский угол),  $n$  — порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  — длина волны.

Поскольку закон Брэгга ограничивает для каждой длины волны только некоторое значение  $2d$ , для охвата всего диапазона волн необходимо использовать несколько кристаллов (рис. 6, 7). Ниже представлены кристаллы, наиболее часто используемые в спектрометрах WD с соответствующими значениями  $2d$  (Å):

- 1) LIF – 4.026
- 2) PET - 8.742
- 3) TAP - 25.9

Кристаллы специально изготавливаются изогнутыми, чтобы получить большую отражающую область. Кристаллы и сам источник спроектированы так, чтобы они находились на круге Роуланда (рис. 6), такая геометрия системы позволяет сохранять угол Брэгга одинаковым во всех точках.

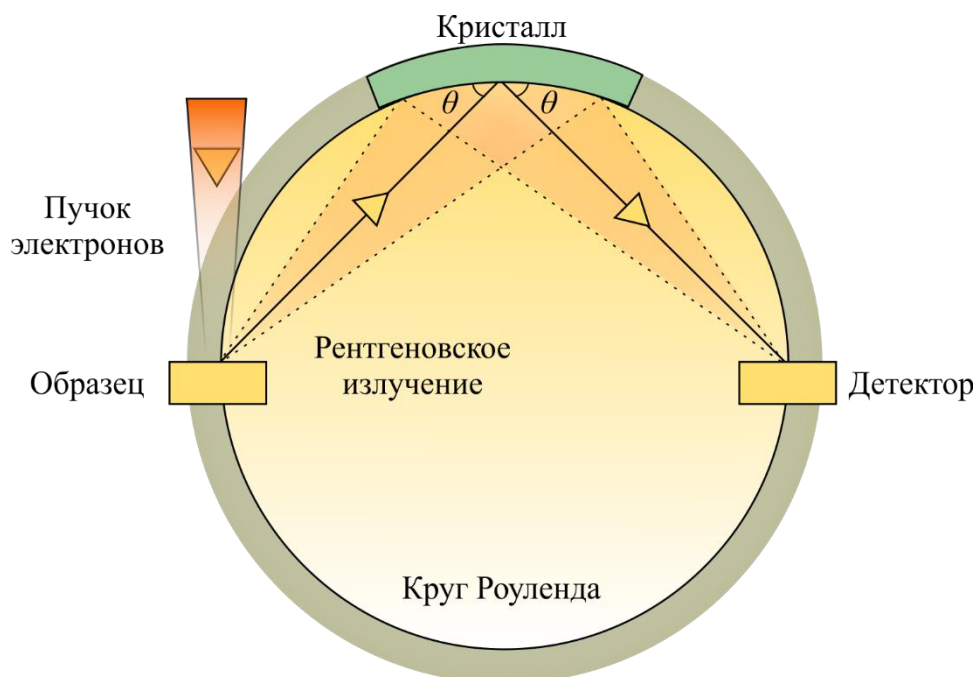


Рисунок (6). Расположение образца, аналитического кристалла и детектора на круге Роуланда внутри волнодисперсионного спектрометра.

Диафрагма может быть размещена перед регистрирующей системой в случаях, когда необходимо получить более высокое разрешение. В результате сужения диафрагмы, регистрируемые пики станут более резкими. Однако, использовать узкую диафрагму для количественного анализа необходимо весьма осмотрительно, поскольку более высокое разрешение пика также связано с наращиванием ошибки.

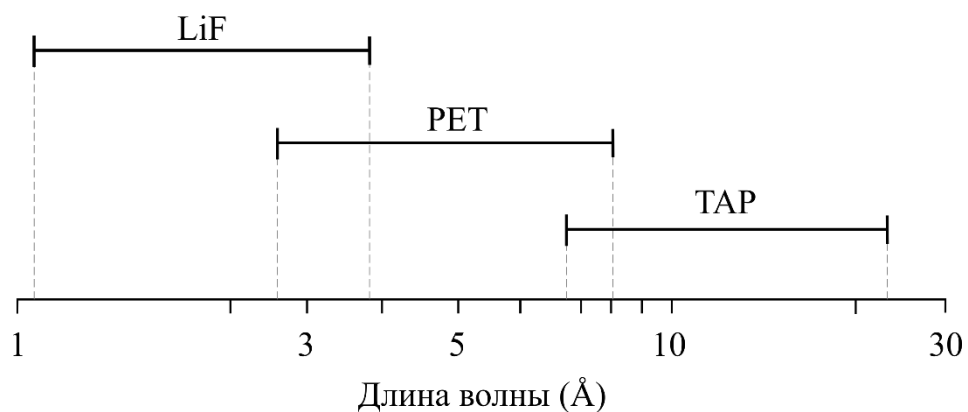


Рисунок (7) Диапазон длин волн, покрываемых различными видами кристаллов.



## 2.2 Ядерный гамма-резонанс

Метод ядерного гамма-резонанса основан на эффекте Мессбауэра, который был открыт молодым немецким аспирантом Рудольфом Людвигом Мессбауэром в 1958 году во время его работы над докторской диссертацией в Институте медицинских исследований Макса Планка. Явление ядерного гамма-резонанса стало большим открытием и уже в 1959 году помогло подтвердить предсказанное Альбертом Эйнштейном гравитационное изменение частоты электромагнитного излучения (Пуанд Р. В., Ребка Г.А., 1959) и двумя годами позже было отмечено Нобелевской премией за 1961 год.

Эффект Мессбауэра применяется в различных дисциплинах, однако в этой главе мы ограничимся рассмотрением самого явления и его применением в науках о Земле.

Физическая суть эффекта ядерного гамма-резонанса заключается в резонансном излучении и поглощении  $\gamma$ -лучей без отдачи, другими словами расходование энергии ядерного перехода на отдачу при поглощении и излучении гама-кванта не происходит при их нахождении в твердых телах. В 2000 году в журнале *Hyperfine Interactions* Рудольф Мессбауэр дал наглядную интерпретацию открытого им эффекта. Пересказывая его слова - эффект ядерного гамма-резонанса можно сравнить с человеком, который прицельно бросает камни в озеро из лодки. Летом лодка приобретет определенное количество движения, которое соответствует отдаче, и лодка отплывет в обратном направлении, но зимой ситуация будет принципиально другой – лодка будет жестко связана с замерзшим озером и кинетическая энергия отдачи броска будет передаваться всему озеру, в таком случае можно говорить о том, что бросок произошел «без отдачи». Похожим образом происходит переход ядер в возбужденное состояние и обратно без отдачи в телах с кристаллической решеткой, благодаря чему появляется возможность регистрировать эффект ядерного гамма-резонанса. Критерием для резонансного поглощения выступает равенство излучаемой ( $E_0$ ) и поглощаемой ( $E_1$ ) энергий:  $E_0 = E_1$ . Иллюстрация энергетического баланса изображена на рисунке (8).

Из выше сказанного понятно, что для достижения резонансного поглощения энергия перехода ядра из возбужденного состояния в основное у источника должна быть равна энергии перехода от основного состояния в возбужденное у поглотителя:  $|E_e - E_g| = |E_g - E_e|$ .

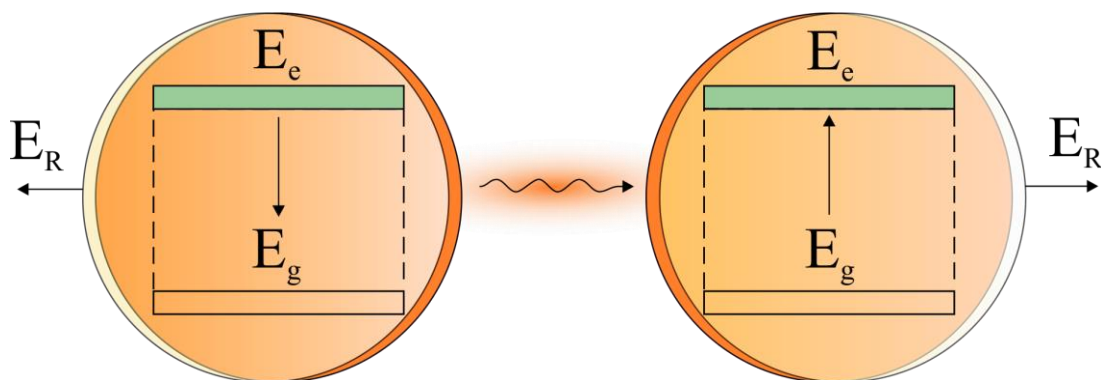


Рисунок (8). Переходы атомных ядер из возбужденного ( $E_e$ ) состояния в основное ( $E_g$ ) с излучением гамма-кванта и обозначением векторов отдачи ( $E_R$ ). (Дополнено, оригинал - Никитина, Гончаров, 2009);

Однако, при испускании гамма-кванта ядро излучателя будет испытывать силу отдачи ( $E_R$ ), поскольку гамма-квант обладает большой энергией. За счет энергии отдачи ( $E_R$ ) суммарная энергия перехода в излучателе уменьшится: ( $E_0 - E_R$ ). По аналогии, в ядре поглотителя энергия перехода увеличится на ( $E_R$ ). В итоге, при достаточно больших значениях ( $E_R$ ) резонансное поглощение не произойдет, поскольку  $E_0 - E_R \neq E_1 + E_R$ . Энергия отдачи соотносится с количеством излучаемой энергии по формуле:

$$E_R = E_0 / 2mc^2$$

Где:  $m$  – масса ядра,  $c$  – скорость света. Понятие отдачи применительно к ядрам атомов интуитивно понятно нам из классической механики, чем тяжелее будет ядро, тем сложнее будет его сдвинуть с места и тем меньше будет энергия отдачи. По формуле энергии отдачи ясно, что чем больше  $E_0$ , тем больше энергия отдачи.

Если вспомнить вывод о том, что в веществах с кристаллической структурой атомы достаточно жестко закреплены и, как следствие, поглощение и излучение гамма-квантов выполняется без отдачи, можно сделать предположение, что для получения спектральной линии можно воспользоваться эффектом Доплера, что собственно и сделал Рудольф Мессбауэр в 1958 году. С того момента принципиальная схема эксперимента остается прежней.

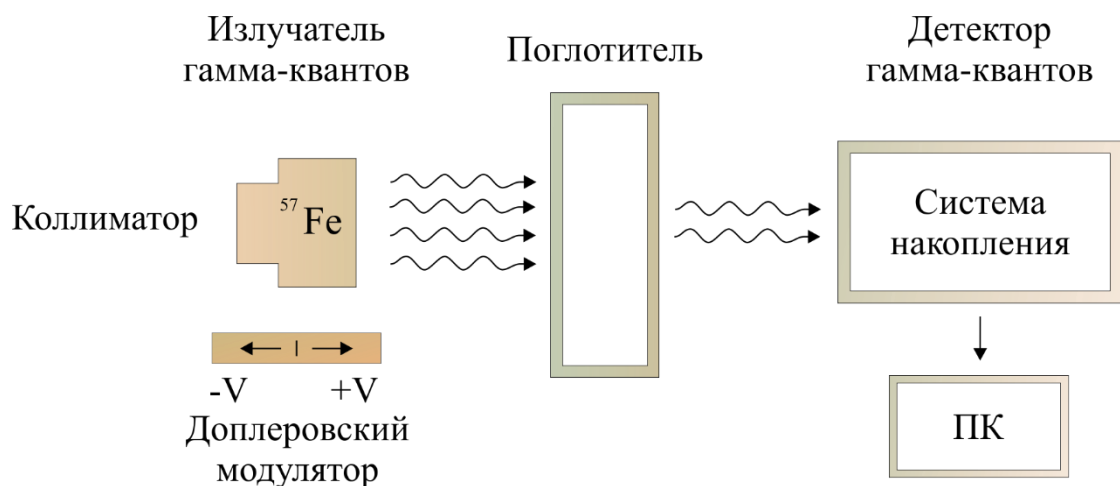


Рисунок (9). Упрощенная схема устройства Мессбауровского спектрометра. (Дополнено, оригинал - Никитина, Гончаров, 2009)

Доплеровский модулятор, двигая излучатель попеременно в противоположных направлениях с разной скоростью позволяет снимать спектр поглощения гамма-квантов. Энергия гамма-квантов на выходе из излучателя будет меняться за счет эффекта Доплера пропорционально формуле:

$$\Delta E = \pm E_0 V/c$$

Где  $E_0$  – разность энергий возбужденного и основного состояний ядра или энергия изомерного перехода,  $c$  – скорость света.

Таким образом, некоторое количество гамма-квантов, энергия изомерного перехода которых будет одинакова как в источнике, так и в поглотителе попадая на ядра будут их возбуждать. Остальные кванты будут пролетать мимо и попадать на детектор.

В качестве источника гамма-квантов используют Мессбауэровские изотопы. Число таких изотопов достаточно велико (в настоящее время известно более 90), однако число реально используемых элементов ограничено: Fe, Sn, Sb, Te, I, Kr, Xe, Ta, W, Ir, Pt, Au, почти все REE и Np.

В данной работе использовался изотоп  $^{57}\text{Co}$  который является материнским ядром для изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Схема распада  $^{57}\text{Co}$  показана на рис. 10. Важно отметить, что в веществе поглотителя должны содержаться те же изотопы что и в излучателе.

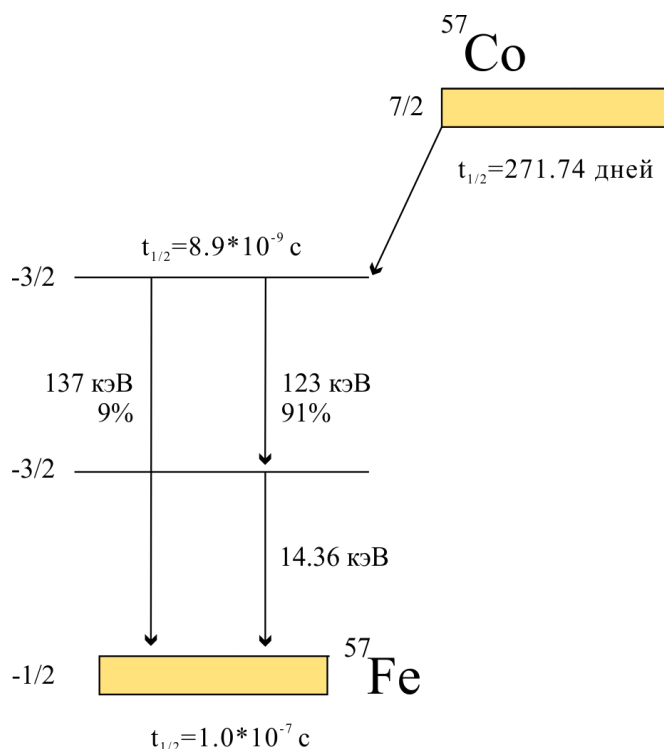


Рисунок (10). Схема распада изотопа  $^{57}\text{Co}$ . (Никитина, Гончаров, 2012)

### 2.3 Синхротронное излучение

Синхротронное излучение – электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися по круговой орбите. Такое излучение генерируется на специальных источниках синхротронного (магнитотормозного) излучения при помощи искривляющих направление пучка электронов магнитов, ундуляторов и вигглеров. Особенностью синхротронного излучения является то, что для генерации излучения применяются релятивистские (движущиеся со скоростью близкой к скорости света) частицы, в случае, если применяются нерелятивистские частицы – излучение называется циклотронным. Искусственное синхротронное излучение может быть достигнуто на специальных круговых ускорителях частиц, в которых пучок ускоренных частиц может циркулировать достаточно долгое время. Для производства синхротронного излучения используют ускорители электронов. В природе такое излучение встречается, при движении быстрых электронов через сильные магнитные поля. Впервые синхротронное излучение в природе было зарегистрировано в 1956 году в джете (относительно тонком пучке) галактики Мессье 87 в созвездии Девы. В центре сверхгигантской эллиптической галактики был замечен необычный поток, позднее названный релятивистским джетом. Заметил этот джет английский астрофизик Джеффри Р. Бурбридж, который смог соотнести открытие с теоретическими работами Иосифа Шкловского, советского астронома и астрофизика. Согласно представлениям Шкловского

супермассивные черные дыры могли производить синхротронное излучение, путем выброса струй плазмы в полярных областях, где структура магнитных полей имеет особую структуру. Собственно, именно этот феномен был зарегистрирован и подтвержден позже телескопом Хаббла.

Теоретические расчеты, подтверждающие существование синхротронного излучения, были опубликованы еще в 1944 году советскими физиками Д.Д. Иваненко и И.Я. Померанчуком. Первый коротковолновый источник синхротронного излучения генерируемый релятивистскими электронами в круговом ускорителе появился немногим позже после конца второй мировой войны. Первое непосредственное наблюдение синхротронного излучения было зарегистрировано 24 апреля 1947 года, в исследовательской лаборатории компании Дженерал Электрик, в городе Скенектади, в штате Нью-Йорк.

Изначально, синхротронное излучение считалось нежелательным сопутствующим излучением, которое снижает энергию электронов в ускорителях, которые по иронии были построены для производства рентгеновского излучения. Потенциал синхротронного излучения впервые был подробно рассмотрен Полом Хартманом и Дираном Тумболианом в их совместной статье «Спектральное и угловое распределение ультрафиолетового излучения в 300 MeV синхротроне Корнелл».

Источники синхротронного излучения за период своей эволюции претерпели несколько стадий модернизации (рис. 11):

- 1) Источники СИ первого поколения – ускорители электронов которые были построены для экспериментов и изучения физики высоких энергий. СИ изначально открыли на таких установках. Производилась отработка методик использования СИ.
- 2) Источники СИ второго поколения – источники, специально построенные для экспериментов с использованием СИ. В основе методики лежали поворотные магниты. Первым генератором СИ второго поколения стал источник Танталус, построенный в США в 1968 году.
- 3) Источники СИ третьего поколения – современные источники СИ. Данные источники изначально проектировались с возможностью использования вигглеров и ондуляторов. Такие станции характеризуются большими значениями энергоэффективности по сравнению с источниками СИ предыдущих поколений.

Источники СИ четвертого поколения – проекты, которые фактически синхротронами уже не являются. Дальнейшая модернизация накопителей (повышение плотности электронов в пучке, увеличение яркости источника) столкнулась с пределом, связанным с критическим фазовым объемом электронов в пучке (эмиттанс). Для уменьшения этого эффекта проектируются источники на основе лазеров на свободных электронах и линейные ускорители на основе многооборотного ускорителя-рекуператора.

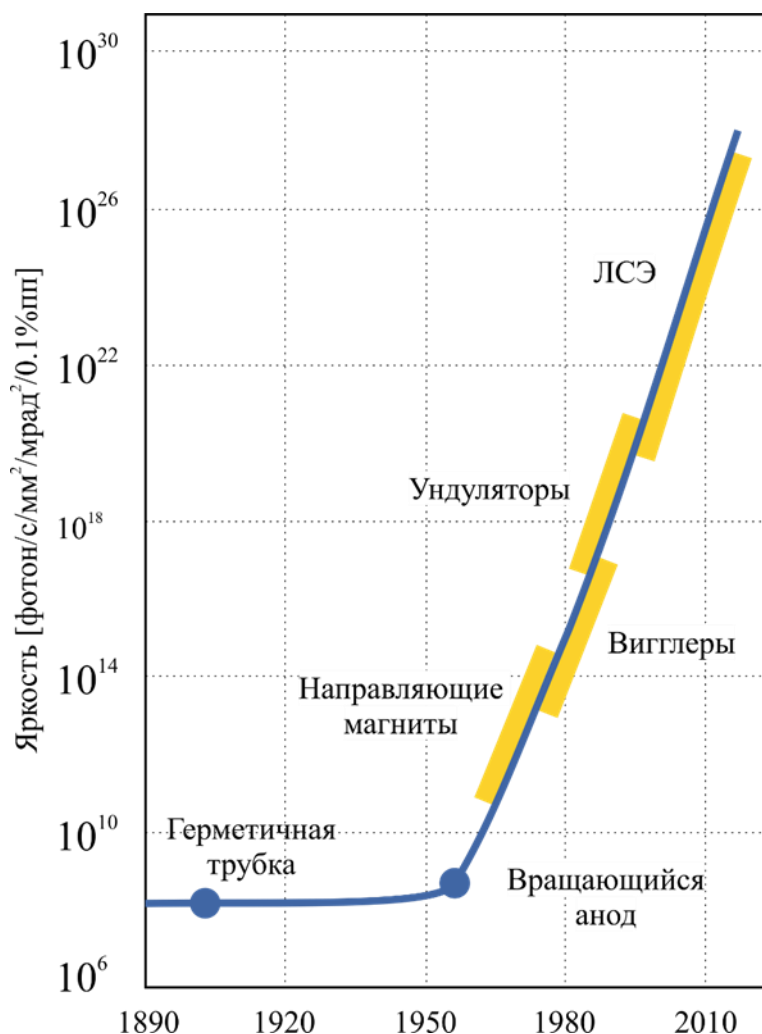


Рисунок (11). Яркость источников синхротронного излучения.

К преимуществам рентгеновской адсорбционной спектроскопии можно отнести несколько пунктов: Во-первых, рентгеновская спектроскопия относится к неразрушающим методам исследования вещества. Степень проникновения в структуру вещества зависит от энергии и от плотности пучка электронов. Также есть определенная зависимость от угла падения рентгеновского излучения на поверхность образца. При малых значениях этого угла, глубина проникновения может характеризоваться значениями в

несколько нанометров. Во-вторых, фотоны рентгеновского излучения, с энергиями в несколько килоэлектронвольт (КэВ) имеют длины волн сопоставимые с межатомными расстояниями в твердых веществах (измеряются в Ангстремах [ $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ]). Благодаря этому, атомы в кристаллической решетке вещества могут выступать как центры дифракции для рентгеновского излучения.

Синхротронные накопительные кольца на сегодняшний день являются мощными источниками рентгеновского излучения. Установки спроектированы специально для того, чтобы была возможность получать электромагнитное излучение в диапазоне от инфракрасного до жесткого рентгеновского излучения с большими интенсивностями, которые характеризуются как «яркость» этих источников. При этом прогресс в увеличении яркости источников за последние несколько десятков лет характеризуется ростом значения яркости на десятки порядков. Дальнейший рост «яркости» источников СИ связывают с прогрессом в строительстве рентгеновских лазеров на свободных электронах.

### *Электромагнитный спектр*

Использование света в качестве инструмента для исследования структуры и свойств вещества уходит далеко назад в прошлое. В конце 19 века, практически единственным доступным инструментом для подобных целей был видимый свет. Видимый свет, конечно, является всего лишь узкой частью электромагнитного спектра, который помимо видимого света содержит: длинные радиоволны, микроволны, инфракрасное излучение, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение и гамма лучи (рис. 12) Разница энергий в спектре различается на 23 порядка. Для примера: энергия фотона гамма излучения, испущенного при аннигиляции протона примерно равна 1 ГэВ, что примерно в  $10^{18}$  раз больше, чем энергия фотона, испущенного длинноволновой радиоантенной.

Энергия фотона определяется следующим выражением:

$$E = h \nu = hc / \lambda ,$$

Где:  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  [ Дж\*с ] – Постоянная Планка;  $\nu$  – частота излучения, [ Гц ];  $c = 2.9979 \times 10^8$  [ м\*с<sup>-1</sup> ] – скорость света в вакууме. Удобным способом отображения этого уравнения является вариант пересчета энергий в длину волны:

$$\lambda [\text{\AA}] = \frac{12.3984}{E [\text{КэВ}]},$$

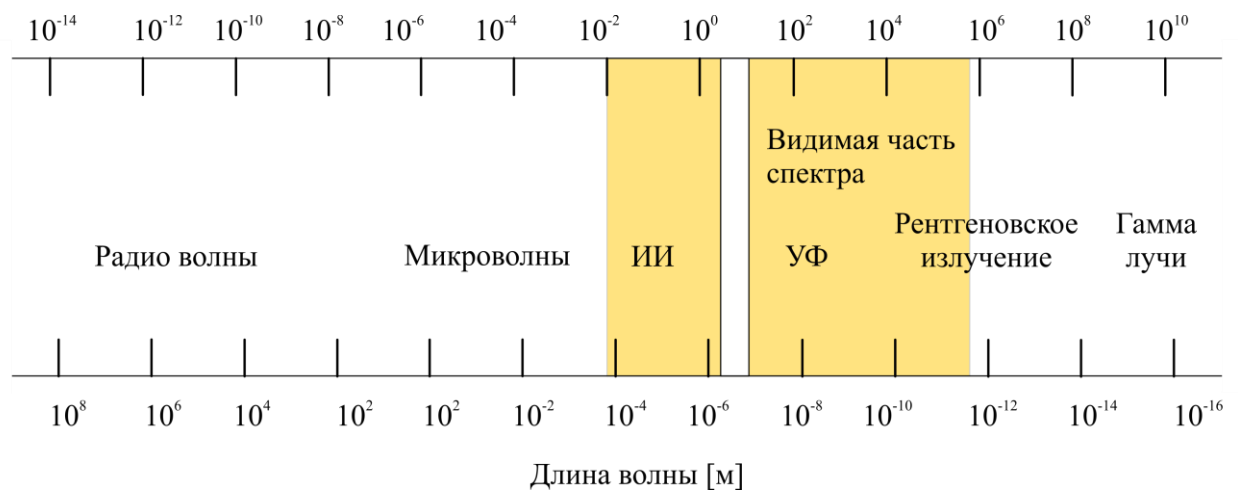


Рисунок (12). Электромагнитный спектр. Желтым показано покрытие энергий на синхротронах по всему миру (от 0.01 эВ до жесткого рентгеновского излучения при  $5 \cdot 10^5$  эВ). (Willmot, 2011)

Следовательно, рентгеновское излучение с длиной волны в  $1 \text{ \AA}$  будет обладать энергией в 12 398,4 эВ.

### *Источник синхротронного излучения*

Источники синхротронного излучения имеют разные спецификации генерируемого излучения и для того, чтобы подобрать подходящую установку для эксперимента, исследователям необходимо понимать устройство и как минимум разбираться в основных параметрах излучения, производимого источником СИ. Источники СИ на данный момент являются труднодоступными лабораторными комплексами (в России всего два центра генерации СИ) и отбор исследовательских проектов производится по итогам конкурса портфолио и заявке, в которой достаточно подробно должны быть описаны спецификации требуемого для исследований излучения. Понимание основных характеристик СИ и самих установок, являются базовыми знаниями на которых основывается качественная интерпретация результатов работ.

Источники СИ третьего поколения характеризуются тем, что способны производить стабильный и узкий поток рентгеновского излучения высокой интенсивности. Интенсивность, как было ранее отмечено на источниках СИ называется «яркостью». Другим важным параметром является энергия электронов в накопительном кольце.

Синхротрон состоит из 5 *основных* элементов:

*Источник электронов.* Обычно, в качестве источника электронов используют вольфрамовую нить накала (термоэмиссионный способ получения электронов). Далее, электроны попадают в линейный ускоритель, где «ускоряются» до 100 МэВ. Генерация электронов происходит практически



бесперывно, поскольку в накопительном кольце, происходит постоянная потеря электронов.

*Ускорительное кольцо.* Электроны попадают в ускорительное кольцо прямым из линейного ускорителя и ускоряются до энергий соответствующих энергиям электронов в накопительном кольце. Для некоторых современных установок, энергия электронов в УК специально делается чуть ниже, чем в НК. Затем, электроны периодически инжектируются в накопительное кольцо. Традиционно, инжекция каждой новой партии происходит при падении тока в кольце до 70 процентов от начального. В случае, если в накопительное кольцо попадают электроны, не соответствующие по энергиям, электронам, которые уже находятся в накопительном кольце, эксперименты, идущие на установке должны быть приостановлены, до момента стабилизации. В современных синхротронах устанавливается режим «Top-up», при котором электроны инжектируются в накопительное кольцо из кольцевого ускорителя маленькими порциями через меньшие промежутки времени, что позволяет пользователям синхротрона производить исследования практически без перерывов. Особенность такого бесперебойного режима обусловлена тем, что электроны в кольцевом ускорителе разгоняются до тех же энергий, что и в основном накопительном кольце. Такой подход позволяет установкам принимать исследователей круглые сутки, что позволяет повысить доступность исследований для большого количества пользователей.

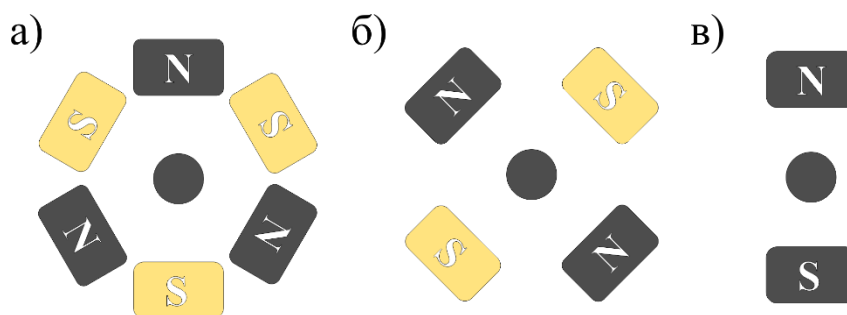


Рисунок (13). Конфигурация магнитов в линии ускорителя. а)

Секстипольный магнит; б) квадрупольный магнит; в) дипольный магнит для установки на направляющих секциях (Дополнено, оригинал: Willmott, 2011);

*Накопительное кольцо.* В нем циркулируют электроны, разогнанные до скорости близкой к скорости света. Направление движения электронов регламентировано установленными магнитами. Наиболее часто устанавливают магниты трех типов: дипольные магниты, помогающие искривлять направление движения электронов; квадрупольные магниты, помогающие фокусировать пучок и компенсировать Кулоновское отталкивание электронов в пучке; секстипольные магниты – помогающие

компенсировать хроматические аберрации, возникающие при фокусировке квадрупольями (рис. 13).

Электроны в основном накопительном кольце имеют энергию, измеряемую в ГэВ, и релятивистские скорости, которые немного меньше скорости света. Накопительное кольцо представляет из себя конструкцию из прямолинейных и загнутых частей с установленными на них направляющими магнитами. Прямолинейные участки используются для установки на них генерирующие синхротронное излучение блоки. На направляющих магнитах, также генерируется излучение, однако яркость этого излучения намного меньше, чем яркость излучения на прямолинейных блоках.

*Радиочастотный усилитель.* Электроны в накопительном кольце теряют энергию на каждом участке, где установлены направляющие магниты, собственно энергия этих электронов переходит в синхротронное излучение. Для всех установок, количество энергии, теряемой на каждом круге в накопительном кольце известно и для того, чтобы своевременно компенсировать потерю, устанавливаются радиочастотные усилители, которые «заряжают» электроны ровно на необходимую величину. Устройство позволяет на выходных люках синхротрона выдавать стабильный поток излучения.

*Люк вывода излучения и оптическая секция.* Каждая секция вывода излучения располагается тангенциально к основному накопительному кольцу. Передняя часть секции, которая располагается ближе всего к накопительному кольцу несет функции ограничения. Она изолирует вакуум в основном кольце от вакуума в самой секции вывода. Также, там происходит фокусирование излучения на оптической системе. При необходимости, участок системы, расположенный перед оптической секцией и люком вывода излучения может блокировать рентгеновское и тормозное излучение. Низкоэнергетический «хвост» синхротронного спектра может поглощаться оптической системой, что в свою очередь может привести к негодности установленного оборудования. Экспериментальный люк вывода излучения прикрывается специальным контейнером с толстыми свинцовыми стенами для защиты исследователей не только от рентгеновского излучения, но еще и от  $\gamma$ -излучения, и от высокоэнергетических нейтронов, которые могут быть сгенерированы при взаимодействии электронов в накопительном кольце на атомах рассеянного газа. Максимальная энергия подобного рода излучения равна энергии электронов в накопительном кольце и может достигать нескольких ГэВ. Гамма-лучи с такой энергией могут проникать довольно глубоко внутрь вещества, поэтому эффективные радиационные экраны могут

состоять из десятков сантиметров свинцовых пластин. В целях безопасности, эксперименты в люке осуществляются дистанционно, вне зоны излучения.

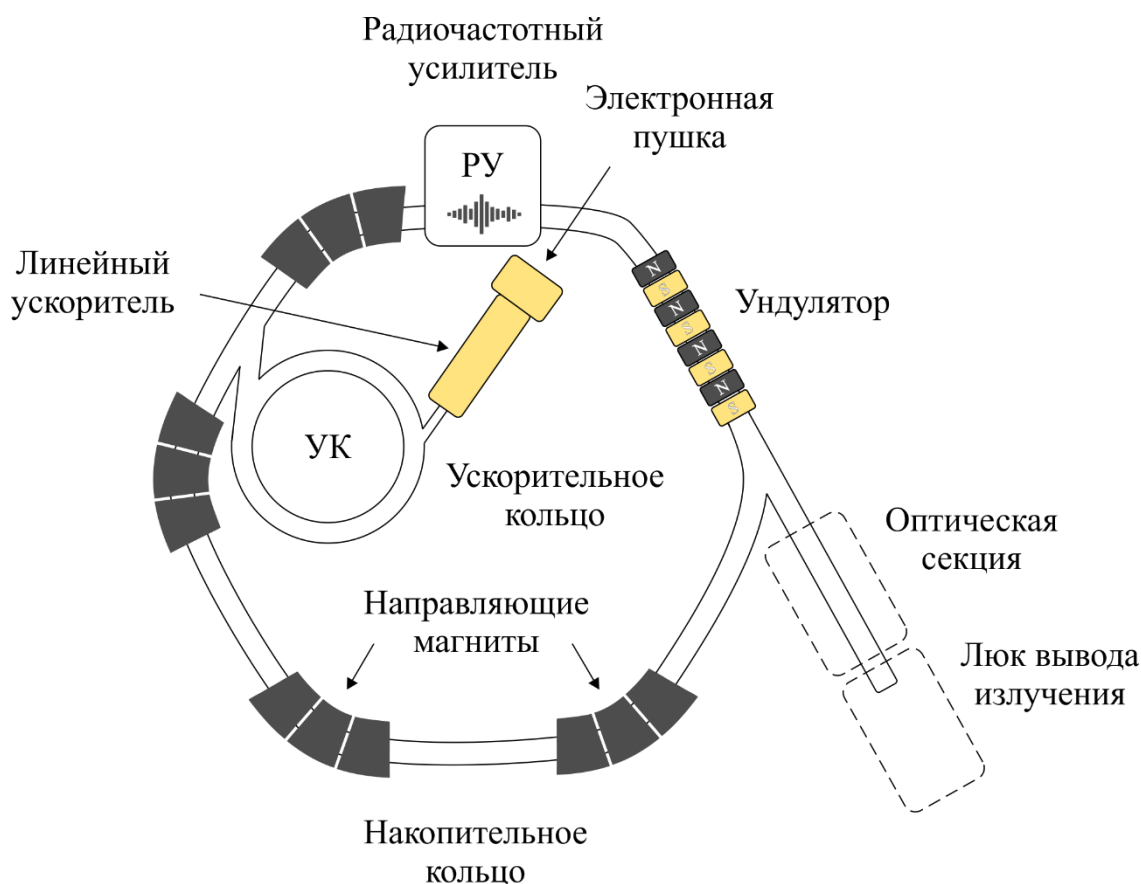


Рисунок (14). Схема источника синхротронного излучения с основными элементами. (Willmott, 2011)

### *Излучение релятивистских электронов*

Излучение электронов, движущихся со скоростью существенно малой от скорости света, излучают практически равномерно без выделений главным направлением. Излучение от релятивистского электрона, движущегося по дуге окружности, подобно широкому прожектору, светящему через барьер с узкой полосой. Узкий поток излучения генерируется в том же направлении, что и направление движения электрона. Характеристика излучения зависит от двух параметров: от угловой частоты  $\omega_0$  (что равно количеству радиан на которые повернул электрон за одну секунду), и от энергии электронов на накопительном кольце. Поскольку частица движущаяся по орбите накопительного кольца обретает скорость, которая приближается к скорости света, она получает массу и энергию соответствующую фактору Лоренца  $\gamma$ . Другими словами,  $\gamma$  можно охарактеризовать как монотонно возрастающую функцию скорости.

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{mc^2},$$

где  $mc^2$  – это энергия покоя электрона, равная 511 КэВ. Уравнение может быть переписано в более представительном виде:

$$\gamma = 1957\varepsilon \text{ [ГэВ]},$$

Естественный угол раскрытия (или расходимости) узкого конуса излучения в плоскости, перпендикулярной накопительному кольцу, составляет  $\theta \sim \gamma^{-1}$ , что для типичных энергий в накопительных кольцах (1-8 ГэВ) равно 0,5-0,06 миллирадиан (мрад), соответственно (1 мрад приблизительно равен 0,057 °).

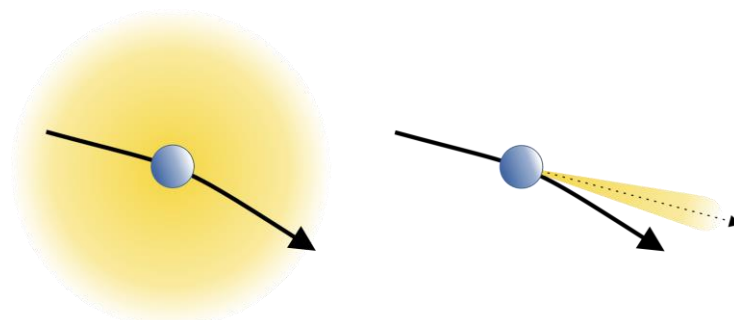


Рисунок (15). Слева - электромагнитное излучение, возникающее при ускорении заряженной частицы, движущейся со скоростями, малыми по сравнению со скоростью света. Справа - релятивистские частицы, испускающие излучение в виде пучка в направлении собственного движения. (Van Bokhoven, 2016)

При вычислении угловой частоты  $\omega_0$  важно помнить, что только часть пути накопительного кольца изогнута. К примеру, накопительное кольцо с 300-метровой окружностью, из которых 50 метров являются прямыми участками, имеет угловую частоту  $2\pi \times c / (300 - 50) = 7.53 \text{ мрад} \cdot \text{с}^{-1}$ . Испускаемый спектр, возникающий на направляющих магнитах электронов очень широк. Однако, для частот фотонов выше, чем  $\gamma^3\omega_0$ , спектральная интенсивность резко падает. Как упоминалось выше, излучение, генерируемое релятивистскими электронами, направлено вдоль касательной к их траектории. Люки вывода СИ располагают тангенциально к геометрии накопительного кольца, поскольку такая конфигурация позволяет выводить максимально интенсивное излучение. Качественно, этот релятивистский эффект объясняется существованием огромного доплеровского сдвига. Расстояние между волновыми фронтами излучения становится сильно сжатым и на таких участках яркость излучения становится ощутимо больше.

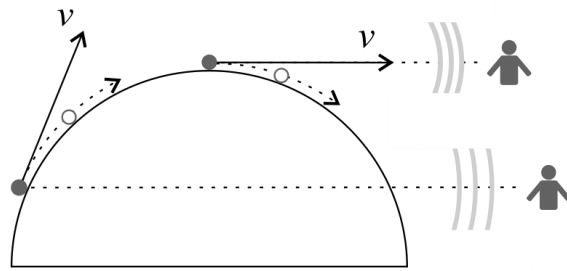


Рисунок (16). Компрессия фронта излучения при разной геометрии вывода. Регистрация более интенсивного излучения наблюдается на тангенциальной линии (Willmott, 2011).

### Радиочастотный усилитель

Кинетическая энергия электронов, рассеивается на каждом этапе прохода через направляющие магниты. Для поддержания уровня энергии электронов на накопительном кольце используют радиочастотный усилитель, который при каждом проходе электронов через секцию с услителем «заряжает» электроны на определенную величину. Такие устройства модуляции скоростей электронов получили название клистронов. Принцип действия устройства показан на рис. (17).

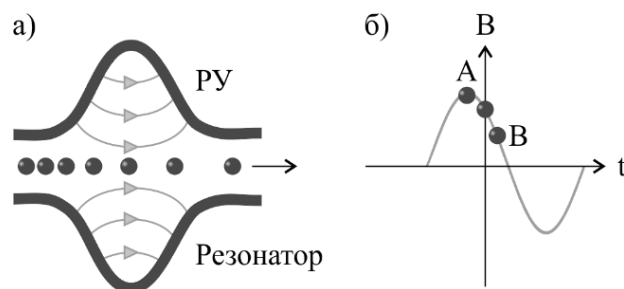


Рисунок (17). Пополнение энергии электронов в накопительном кольце. (А) Электроны, входящие в резонатор в нужный момент его цикла напряжения, ускоряется электрическим полем внутри резонатора, генерируемого клистроном (модулятор скоростей электронов электрическим полем СВЧ). (Б) «Медленные» электроны (А), входящие в РЧ-резонатор будут ускорены, в то время как «быстрые» электроны (В) получают меньше энергии (Фетисов, 2007).

На рис.17, б изображен график, на котором отображены электроны, поступающие в резонаторную емкость клистрона. По середине находится положение электрона с опорным напряжением. Поступающие электроны с напряжением чуть выше и чуть ниже опорного, будут получать соответствующие порции ускорения. Для тех электронов, чьи энергии сильно ниже опорного уровня, акселерация производится не будет.

За каждый пролет электронов в накопительном кольце, общее падение энергии кольца приблизительно составляет от 0.2 до 1 МэВ или 0.05% от номинальной энергии на кольце с энергией в 2 ГэВ. Типичные клистроны на источниках синхротронного излучения имеют пиковые напряжения в 3 мВ.

Также стоит отметить, что циркуляция электронов в накопительном кольце осуществляется «пачками». Наиболее типовое расположение пачек представляет из себя равнопромежуточную конфигурацию. Однако, в зависимости от требований исследователей, на экспериментальные люки иногда выводят излучение, сгенерированное единичными пачками или пачками, которые расположены в определенной последовательности (рис. 18).

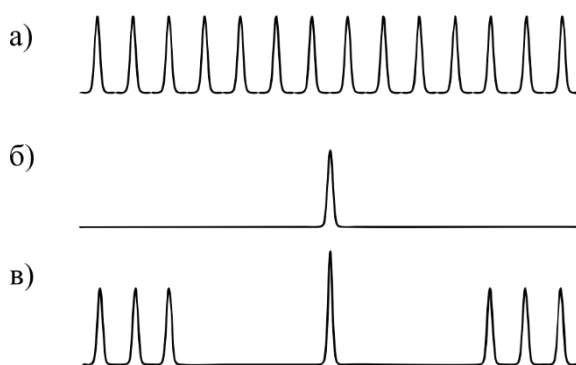


Рисунок (18). Различные режимы заполнения в синхротронном накопителе. (а) Обычное кольцо заполненные пучками электронов, равноотстоящих друг от друга. (б) Единичный пучок электронов (в) Гибридный режим, когда некоторые пучки сбрасываются, для регистрации единичного пучка. (Willmott, 2011)

### «Яркость» источников СИ

При сравнении рентгеновских источников важным показателем качества источника СИ называют его «яркость». «Яркость» рассчитывается из параметров:

- 1) Количество фотонов в секунду
- 2) Угловая расходимость фотонов или скорость расползания пучка
- 3) Площадь поперечного сечения излучения в пучке
- 4) Фотоны, попадающие в полосу пропускания (ПП). Стандартное значение - 0,1%.

$$\text{Яркость} = \text{Фотоны/с} * \text{мрад}^2 * \text{мм}^2 * 0,1\% \text{ПП};$$

«Яркость» ондуляторов применяемых в синхротронах третьего поколения достигает  $10^{20}$  Фотонов/с \*  $\text{мрад}^2 * \text{мм}^2 * 0,1\% \text{ПП}$ .

### *Направляющие магниты*

Основная цель направляющих (поворотных) магнитов – осуществлять циркуляцию электронов на накопителе по замкнутой траектории. Направляющие магниты имеют типовую напряженность магнитного поля около одной Теслы. Они производят направляющее магнитное поле, равное угловому изменению траектории движения электронов. Из-за относительно большого угла наклона изгибающего магнита, измеряемого в градусах (рис. 19), можно поместить более одного так называемого «луча изгибающего магнита» на одном изгибающем магните с использованием двух или более апертур.

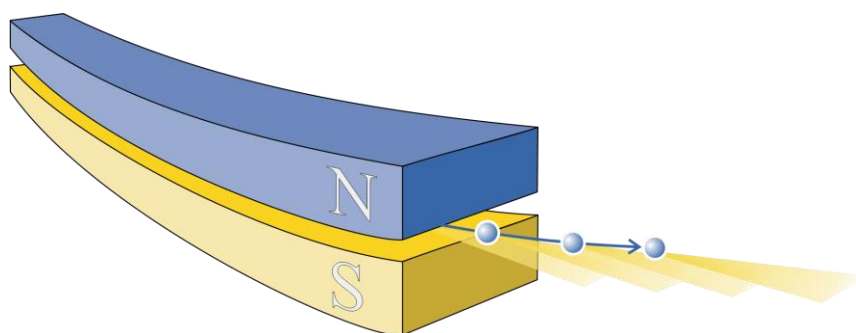


Рисунок (19). Схема «веера» излучения, получаемого на направляющих магнитах. (Дополнено, оригинал: Фетисов, 2007)

Для постоянных магнитов, предельное значение поля примерно равно одной Тесле. Суперпроводящие магниты, работающие при отрицательных температурах, могут достигать мощности магнитного поля до 5 Тесла. Для установки на ускорители третьего поколения применяют охлаждаемые жидким гелием суперпроводящие ниобиевые сплавы. Однако, на таких установках эмитируемая радиация на направляющих магнитах может быть больше в 20-25 раз, по сравнению с обычными.

Понятно, что не для всех исследований требуется излучение высокой яркости и поляризации. В частности, для XANES исследований, вполне достаточно средних энергий на кольце (около 2 ГэВ) и поляризованного монохроматического излучения. Однако, для получения монохроматического излучения можно использовать и отдельные люки вывода, с предустановленной системой фильтрации излучения. Такой подход позволяет устанавливать на накопительном кольце всего несколько люков с необходимыми параметрами поляризации. Установка монохроматоров производится в конце линии вывода излучения. Такая компоновка способствует гибкости линии вывода под требования и в особых случаях,

всегда может быть подобрана монохроматическая цепь, удовлетворяющая потребности исследователей.

### Устройства вывода излучения

Синхротроны третьего поколения характеризуются тем, что на них устанавливаются различные устройства генерации и вывода излучения. В отличие от синхротронов предыдущих поколений, устройства вывода устанавливаются на прямых отрезках в геометрии накопительного кольца. Такой подход позволяет генерировать излучение, значения «яркости» которого, может отличаться на порядки в сравнении с обычными направляющими магнитами.

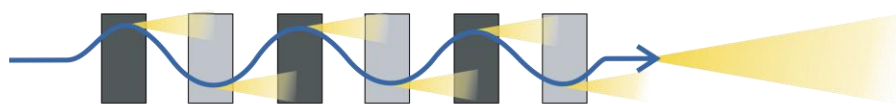
Устройства вывода излучения в наиболее простом случае, направляют пучок электронов по криволинейной траектории, про помощи большого количества магнитов с различными значениями поля. Под действием сил линии магнитов, пучок электронов начинает «прыгать» вверх и вниз, поэтапно, на каждом участке генерируя синхротронное излучение.

Всего выделяют два вида устройств, которые можно разделить на два типа, по степени отклонения пучка электронов на каждой секции. Характеризация этих типов осуществляется через режим работы выводящего устройства, который зависит от параметра  $k$ :

$$k = \frac{eBl}{2\pi mc},$$

Где  $e$  – заряд электрона,  $B$  – магнитное поле,  $l$  – период изменения магнитного поля вдоль оси,  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света.

#### а) Вигглер



#### б) Ондулятор

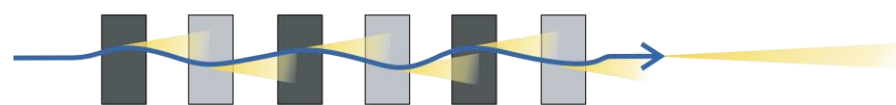


Рисунок (20). Принципиальная схема различий между вигглерами и ондуляторами. Масштаб отклонений сильно преувеличен для наглядности. (Willmott, 2011)



В случае, если параметр  $k \ll 1$ , амплитуда колебаний электрона мала, генерируемое излучение начинает интерферировать, и выходной спектр излучения получается узкий. Устройства с таким параметром получили название ондуляторы (рисунок 20). В случае, если параметр  $k \gg 1$ , спектр излучения становится гораздо шире, по сравнению с ондулятором. Излучение из каждого колебательного участка складывается не когерентно. Такого рода выводные устройства называются вигглерами.

Для вигглеров, параметр  $k$  приблизительно лежит в промежутке между 10 и 20. А для ондуляторов, близко к единице. Горизонтальный разброс излучения рассчитывается по формуле:

$$\theta_h = \frac{2K}{\gamma},$$

Для примера, вигглер с параметром  $k=10$ , с энергией электронов на накопительном кольце в 4 ГэВ. Имеет горизонтальное отклонение равное 2,6 мрад, что равно 0,15 градуса. Как можно себе представить, отклонения не очень большие. И тут необходимо еще раз подчеркнуть, что иллюстрация, представленная выше, сильно завышает этот показатель.

Для вигглеров, максимальное отклонение от оси больше, чем естественный угол раскрытия излучения. Для каждой осцилляции электроны дважды проходят параллельно оси вигглера. Для полной секции вигглера, суммарная радиация увеличивается в  $2N$  раз, где  $N$  – общее число периодов колебаний в вигглере. Что касается спектра излучения, из вигглеров генерируется практически тот же самый спектр, что и на направляющих магнитах. Формула, описывающая количество выделенного излучения, представлена ниже:

$$P_v [\text{kW}] = 0.633 E^2 [\text{ГэВ}] B_0^2 [\text{T}] L [\text{m}] I [\text{A}],$$

Где,  $B_0$ - максимальная сила магнитного поля.  $E$  – энергия, поступающих к вигглеру электронов.  $L$  – длина вигглера.  $I$  – сила тока.

В направляющих магнитах сила магнитного поля постоянная. В вигглерах, сила магнитного поля осциллирует по линии оси выводного устройства. Магнитное поле падает до 0 ровно между магнитной парой. Среднее значение поля равно  $B_0^2/2$ . Длина вигглеров может сильно варьироваться, однако типовое значение длины установки составляет в среднем два метра. Горизонтальное расхождение пучка излучения остается таким же, как и для направляющих магнитов. Вертикальное расхождение остается примерно одинаковым и равным:  $\sigma'_y = 1/\gamma$ .

Вигглеры производят высокоинтенсивное рентгеновское излучение, с широким спектральным составом. Для оптической системы, это может стать проблемой, поскольку, рентгеновские зеркала могут абсорбировать часть излучения, особенно часть ниже 5 КэВ. Для предотвращения подобных инцидентов на оптической линии устанавливают низкоэнергетические углеродные фильтры (угольные или алмазные), которые поглощают часть излучения, которая могла бы повредить фокусирующие зеркала. Алмазные фильтры имеют отличные параметры теплопроводности, в добавок, углерод в алмазе трудно повредить, что делает алмазные фильтры безопасными и широко применяемыми. Проблема мягкого рентгеновского излучения, которая весьма хорошо абсорбируется веществом, была ярко представлена на источнике SLS (Swiss Light Source). Часть диафрагмы, которая должна была находиться чуть выше линии вывода пучка излучения в начале оптической секции немного опустилась и захватила на себя полную часть спектра. За время работы источника, вольфрамовая часть блока была расплавлена, а железные болты испарились. По подсчетам специалистов, блок смог поглотить более 8 кВт энергии. Точка плавления вольфрама составляет  $3422^{\circ}\text{C}$ , а точка кипения железа -  $2862^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, аварии на оптической линии, особенно на участках до поглощения мягкого рентгеновского спектра могут иметь далеко идущие последствия. Немного по-другому проблему с низкоэнергетическим излучением решают устройства, смещающие энергетический спектр в более высокоэнергетическую часть. Принципиально, такой аппарат представляет из себя единичный вигглер, где электрон имеет только одну осцилляцию. Обычно, на волновые сместители устанавливают от 3 до 5 магнитов, где центральный магнит, наиболее сильный (суперпроводящий) диполь, генерирует синхротронное излучение. Генерация излучения происходит на высокой критической частоте. На выходе излучения в экспериментальный люк, регистрируется только безопасное излучение, лишённое низкоэнергетической части спектра.

## Глава 3. Результаты

### 3.1 Синтез шпинелей

Синтез образцов производился совместно со специалистами из Института химии силикатов РАН Збойновой А.М. и Синельщиковой О.Ю. Целью работы являлся синтез гомогенных аналогов природной шпинели кристаллизующихся в системе  $MgAl_2O_4 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3(FeO)$  с использованием метода соосаждения. В качестве исходных компонентов были использованы водные растворы нитратов железа —  $Fe(NO_3)_3 \times 6H_2O$ , хрома  $Cr(NO_3)_3 \times 9H_2O$  и алюминия  $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ , а также сульфата магния  $MgSO_4 \times 7H_2O$  и сульфат железа  $FeSO_4 \times 7H_2O$ . Из указанных солей готовились водные растворы, концентрация которых выбиралась близкой к предельной растворимости соответствующей соли при комнатной температуре. Растворы солей смешивались в соотношениях, отвечающих составу синтезируемой композиции, в полученную смесь в качестве восстановителя-комплексобразователя вносилась лимонная кислота  $C_6H_8O_7 \times H_2O$ . Ее количество рассчитывалось по формуле:

$$N = (6 \times M_1 + M_2) / 4$$

где: N – количество лимонной кислоты на 1 моль синтезируемой шпинели;  $M_1$  – мольная доля 3-х валентных оксидов в синтезируемом составе;  $M_2$  – мольная доля 2-х валентных оксидов;

Смесь перемешивалась на магнитной мешалке до полного растворения лимонной кислоты, после чего в нее по каплям вносился разбавленный раствор аммиака до достижения  $pH=6.5-7$ . Полученный золь разливался по силиконовым формам и выпаривался при  $80^\circ C$ , до превращения в твердый гель. Гель нагревался в закрытых фарфоровых тиглях до температуры  $670^\circ C$ , с дальнейшей выдержкой при ней в течении 30 минут. При этом происходило его сгорание с образованием пористого объемного спека (для всех составов черного, черно-коричневого цвета). Спек перетирался и из него формировались таблетки, подвергавшиеся второму обжигу, который осуществляли в корундовых тиглях при  $1300^\circ C$  в течение 5 часов. Для ограничения окисления присутствующего в шихте железа, данный обжиг осуществляли в засыпке техническим графитом.

Использование лимонной кислоты в качестве восстановителя-комплексобразователя является нетрадиционной методикой. В практике изготовления синтетических образцов при контролируемой фугитивности принято использовать газосмесительный аппараты, через которые подается контролируемое количество водорода и углекислого газа. Сам процесс обжига

производится непосредственно при контролируемой газовой обстановке. В нашем же случае, было принято решение использовать лимонную кислоту для контроля редокс процессов. В качестве восстановителя можно использовать кроме лимонной кислоты другие карбоновые кислоты: поливиниловый спирт, глицин и т.д. Лимонная кислота выбрана как наиболее сильный восстановитель, при сгорании которого реализуется температура 900-1000°С. Необходимо отметить, что для других восстановителей формула расчета количества необходимого реагента будет другой. Для каждого восстановителя расчет строится на основании окислительно-восстановительных реакций.

Проверка фазового состава на различных стадиях термообработки контролировался с помощью РФА (ДРОН – 3М,  $\text{CuK}\alpha$ ), валентное состояние и позиции, занимаемые ионами железа в кристаллической решетке, оценивались с применением Мессбауэровской спектроскопии. По полученным данным РФА удалось подтвердить, что синтезированные образцы – шпинель (однофазная).

Всего было приготовлено две партии шпинелей с представительной растяжкой по  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . Элементный состав приготовленных образцов проверялся микрондовыми исследованиями в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель», который также подтвердил незначительное присутствие примесей и соответствие составам шпинелей (рис. 21).

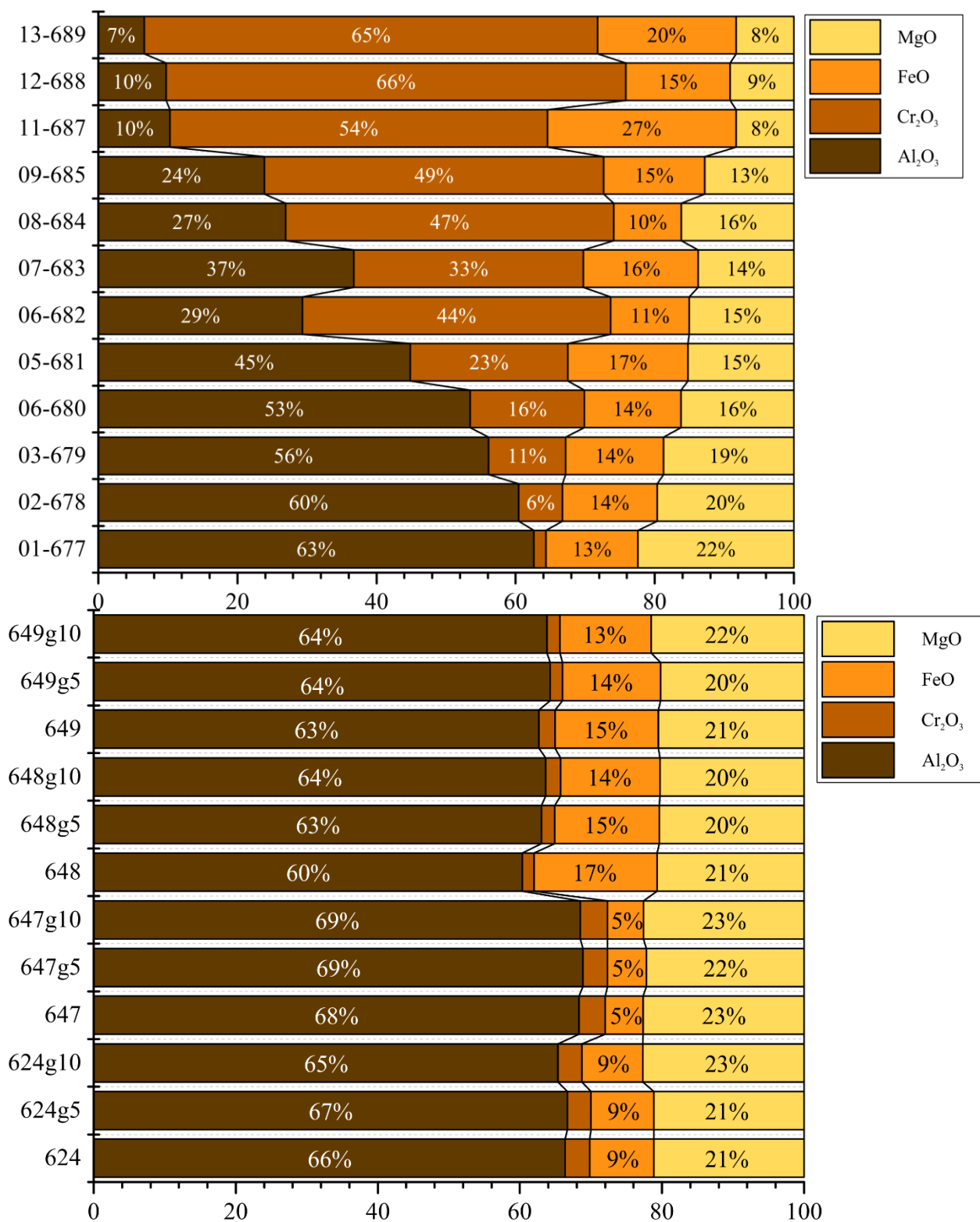


Рисунок (21). Состав синтетических шпинелей, приведенный к 100%

### 3.2 Мессбауэровская спектроскопия

Степень окисления железа и его распределение в структуре минералов изучалось методом Мессбауэровской спектроскопии в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД РАН). Накопление Мессбауэровских спектров велось на спектрометре «СМ-1201», разработанным Институтом аналитического приборостроения РАН. В качестве источника гамма излучения использовался радионуклид  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома. Активность источника по заявленным спецификациям составляла от 30 до 50 мКи. Поскольку работа с радиоактивными элементами несет потенциальную опасность облучения сотрудников, установка вместе с источником гамма излучения была смонтирована в специально оборудованном кабинете с отдельной вентиляцией и удаленным пультом управления. Рабочее место оператора располагалось в соседнем кабинете. Накопление спектров велось при комнатной температуре. Перед рабочей сессией, производилась съемка спектра металлического железа (рис. 22), которая использовалась для калибровки спектрометра.

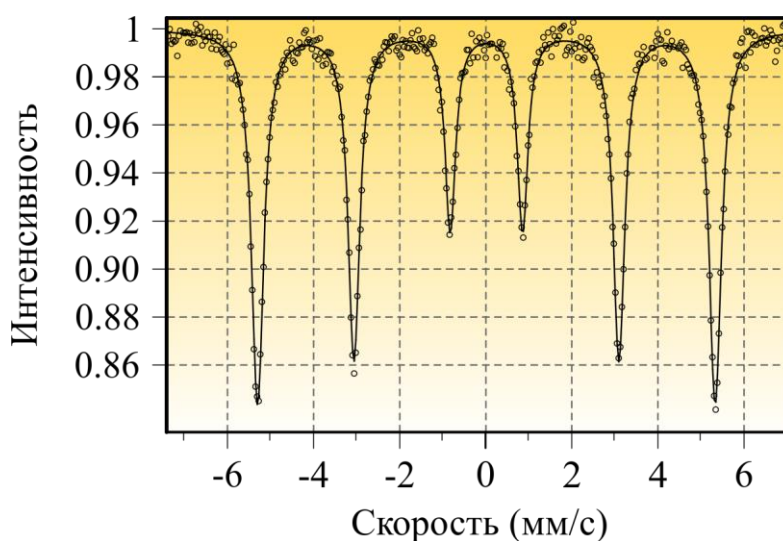


Рисунок (22). Мессбауэровский спектр металлического железа.

Подготовка коллекции образцов шпинелей для Мессбауэровских исследований велась путем отбора из минеральной фракции приблизительно 50 мг зерен, которые первично оценивались под биноклем. Далее, образцы растирались в агатовой капсуле с ацетоном, в безвоздушной среде в целях ограждения растертых образцов от окисления. Следующий этап подготовки – смешивание и опрессовывание образцов в конусной форме. Установка конуса выполнялась таким образом, что нормаль к образующей конуса составляла с направлением гамма-излучателя угол в 54,7 градуса. Такая конфигурация установки образца в конструкцию спектрометра позволяла копить

симметричные спектры и редуцировать негативное влияние преимущественного ориентирования зерен. Значения плотности, для поглотителя составляло 5 мг/см<sup>2</sup>.

Процесс накопления спектров занимал в зависимости от общего содержания железа приблизительно от 3 до 5 часов на образец. Всего, методом Мессбауэровской спектроскопии было накоплено 24 спектра по синтетическим образцам и 5 по природным шпинелям из смешанных источников.

Расчет  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , разложение спектров на дублеты квадрупольного расщепления двух- и трехвалентного железа выполнялось в специализированной программе Mossfit (v3.7) для обработки Мессбауэровских спектров. После запуска программы, проводилась предварительная калибровка значений скорости с использованием спектров металлического железа.

Интерпретация спектров природных и синтетических образцов велась путем подбора трех и иногда четырех пар симметричных дублетов, соответствующих одному дублету трехвалентного железа и двум-трем структурно дифференцированным дублетам двухвалентного железа. После выбора стартовых позиций дублетов в спектре и их интенсивностей выполнялась итерационная оптимизация параметров дублетов, таких как значения интегральных интенсивностей дублетов, квадрупольного расщепления (QS), химического сдвига (IS), и полуширин линий (HW). Основным параметром качества подбора кривой, аппроксимирующей экспериментальные данные, являлся параметр  $\chi^2$  (квадрат суммы разностей остатков регрессии). Общее количество итераций для подбора значений дублетов выставлялось равным 3000. При достижении минимального  $\chi^2$ , процесс подбора останавливался вручную. В единичных случаях, при достижении минимального  $\chi^2$  и формировании значений QS и IS сильно отличающиеся от стандартных значений в спектральных моделях природных шпинелей, производилась ручная корректировка параметров дублетов.

Спектральные модели природных и синтетических шпинелей характеризуются наличием двух дублетов QS закисного железа с вариацией QS в интервале 1.71- 2.04 и 0.99-0.77 [мм/с] (рис. 23), которые соответствуют тетраэдрической позиции железа в структуре минерала и одним дублетом окисного железа со значениями QS в диапазоне от 0.16 до 0.27 [мм/с] соотносящегося с октаэдрической позицией. Такого рода характер заселения ионами железа позиций в структуре шпинелей называют «нормальным». В тетраэдрической позиции железа появление нескольких дублетов (двух или

трех) вероятнее всего связано с влиянием на локальную симметрию тетраэдрических позиций и соответственно на величину QS дублетов. Использование трех дублетов в спектральных моделях шпинелей, соответствующих двухвалентному железу в тетраэдрической позиции, не влечет за собой влияния на определение величины  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

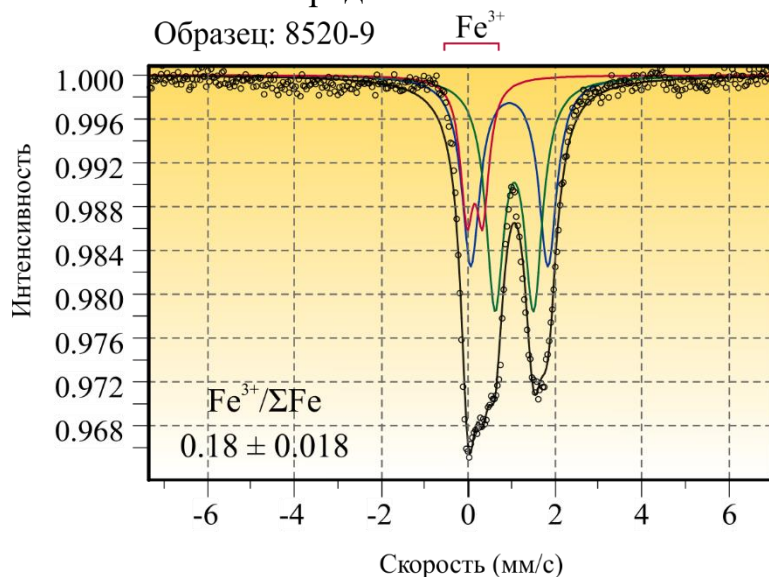


Рисунок (23). Проинтерпретированная спектральная модель мантийной шпинели.

По всем накопленным и проинтерпретированным спектрам (информация по параметрам спектральных моделей отображена в приложении) были рассчитаны ошибки определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Процедура расчета абсолютной ошибки по  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  проводилась на основе суммирования ошибок определения содержания Fe для каждого дублета. Для коллекции образцов, представленных синтетическими и природными шпинелями, наблюдалась практически линейная зависимость роста ошибки определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  от  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Для наиболее окисленных образцов значения вариации  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в пределах погрешности составляли до 0.1 (рис. 24). Наиболее узкими интервалами погрешности  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  характеризуются природные шпинели, что связано с тем, что вариации  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в них меняются в пределах первых долей. Наиболее широкой дисперсией значений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  характеризуются синтетические шпинели с  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в диапазоне 0.4 – 0.8, что хорошо согласуется с общим трендом на увеличение дисперсии определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  с ростом  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Высокое общее содержание железа и значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  выше 0.5 при определении методом Мессбауэровской спектроскопии формировали значения погрешности в среднем около 0.05-0.06.



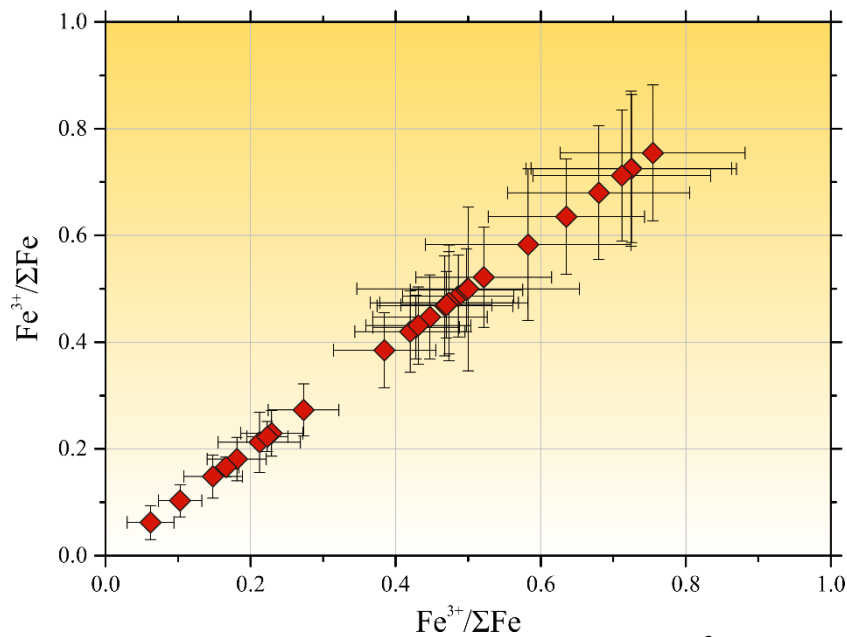


Рисунок (24). Погрешности определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в коллекции синтетических и натуральных образцов.

Разложение Мессбауэровских спектров на дублеты двух- и трехвалентного железа позволило оценить значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в образцах (навесках мономинеральных фракций), результаты расчетов отражены на рис. 25, 26 и 27. Первая партия синтетических шпинелей (рис. 25) характеризуется значениями степени окисления железа в интервале 0.43-0.73. При этом, образцы из этой серии имеют усложненное спектральное строение, по сравнению с природными шпинелями и синтетическими шпинелями из второй партии. «Усложненность» обусловлена наличием третьего дублета двухвалентного железа, о природе которого говорилось выше. Спектральная позиция дублетов трехвалентного железа в этой партии характеризуется значениями квадрупольного расщепления (QS) в диапазоне 0.66 – 0.7 и значениями химического сдвига (IS) в диапазоне 0.23-0.31. Подобные параметры являются не совсем обычными для мантийных шпинелей, однако структурное соответствие шпинелям было подтверждено рентгенофазовым анализом. Вторая партия синтетических шпинелей характеризуется (рис. 26) значениями QS в интервале 0.47 - 0.86 и IS – 0.28.

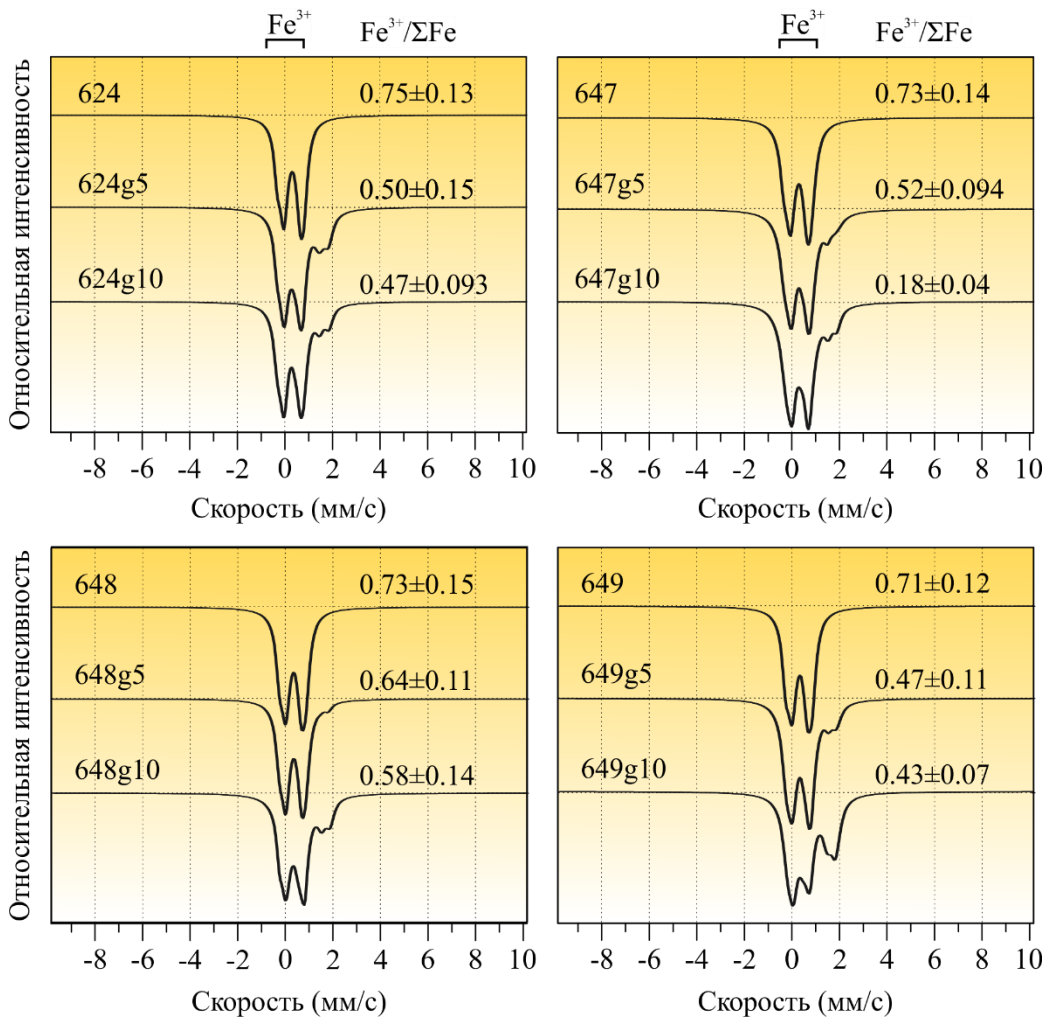


Рисунок (25). Результаты Мессбауэровских исследований первой партии синтетических шпинелей.

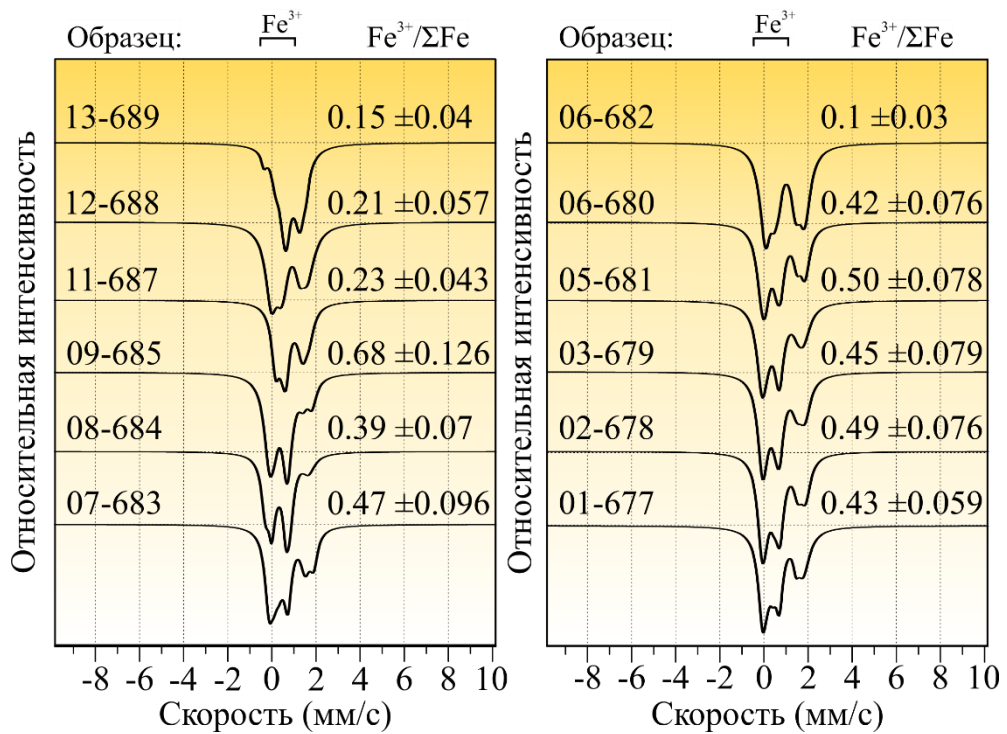


Рисунок (26). Результаты Мессбауэровских исследований второй партии синтетических шпинелей.

Также, были проведены Мессбауэровские исследования на коллекции образцов природных шпинелей из мантийных ксенолитов (рис. 27).

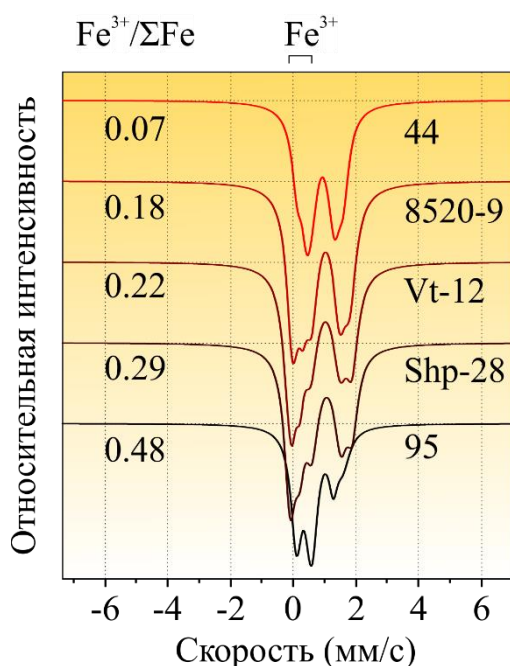


Рисунок (27). Результаты Мессбауэровских исследований партии мантийных шпинелей.

Несмотря на развитие методик и появление способов локальных измерений, Мессбауэровская спектроскопия остается по-прежнему одним из наиболее надежных методов для определений значений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Относительная простота работы со спектрометром и точность измеряемых данных обусловила ее широкую распространенность. В настоящей работе, данные по степени окисления железа, определенные методом Мессбауэровской спектроскопии, использовались как стандартные значения, на которые ориентировались расчеты по двум другим методам.

### 3.3 Микрондвовые исследования Flank методом

В рамках настоящего исследования была разработана методика и локального и прецизионного определения степени окисления железа в единичных зернах минералов группы шпинели. Технология измерения степени окисления железа была калибрована на коллекции синтетических шпинелей - стандартов, изготовленных под контролируемые окислительно-восстановительными условиями и апробирована на коллекции шпинелей из мантийных ксенолитов.

Необходимым условием для количественного определения соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  Flank методом в мантийных шпинелях является определение Flank

позиций, на соответствующих пиках  $L\beta$  и  $L\alpha$ . Подобные измерения проводятся один раз, для каждого спектрометра, поскольку положение Flank позиций  $L\beta$  и  $L\alpha$  является индивидуальной характеристикой ТАР кристалла-детектора. Проведение исследований на разных спектрометрах при одинаковых Flank позициях, определённых для конкретного спектрометра может привести к смещению интенсивности и энергий в существенной мере, что может сказаться на точности определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

Определение Flank позиций производилось на базе JEOL Superprobe JXA-8200 в Свободном Университете Берлина на ТАР детекторе, накоплением FeL рентгеновских спектров граната (альмандина) с преимущественной  $Fe^{2+}$  составляющей, и граната (андрадита) с  $Fe^{3+}$  составляющей. Несмотря на то, что работа нацелена на исследования шпинелей нами были выбраны гранаты, для определения Flank позиций, поскольку шпинели, также, как и гранаты являются кубическими минералами и спектральные модели для двух типов минералов являются схожими. Более того, применение пары альмандин-андрадит было обосновано предыдущими исследованиями (к примеру, Höfer & Brey, 2007; Hofer, Brey, Schulz-Dobrick, 1994; Weinbruch, McCammon, 2000)

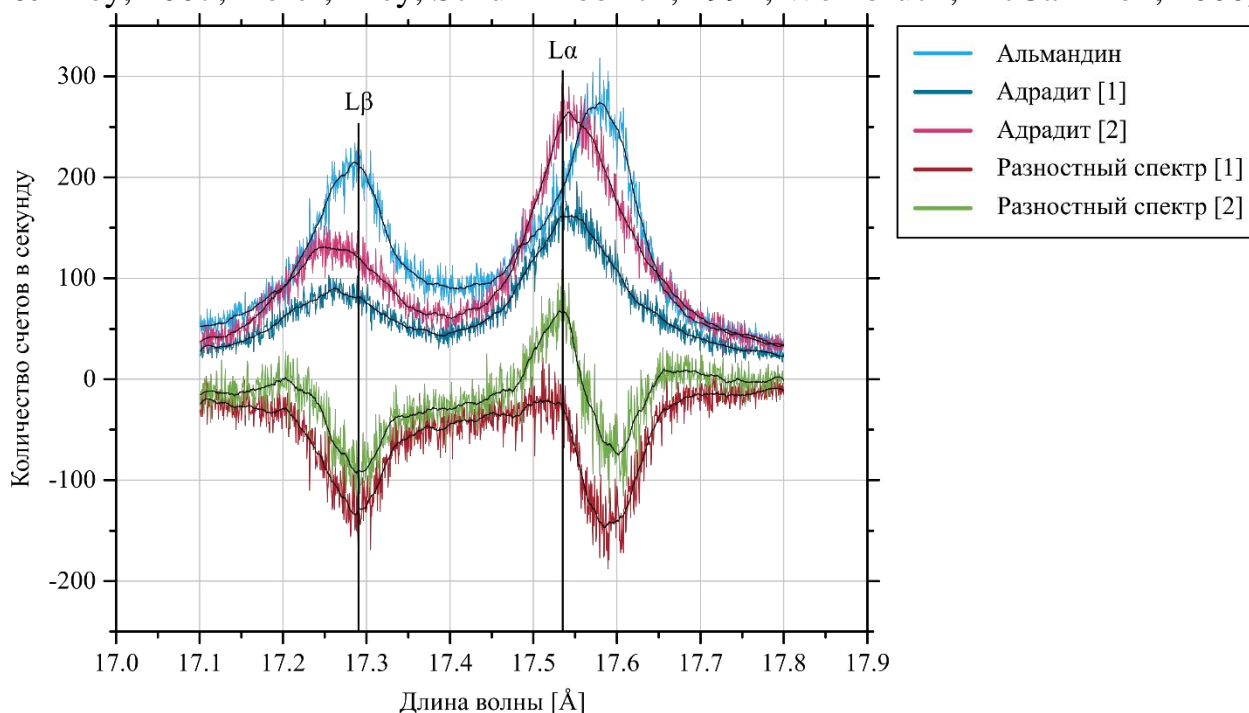


Рисунок (28). FeL рентгеновские и разностные спектры альмандина и андрадита.

Для андрадита основные пики  $L\beta$  и  $L\alpha$  смещены в сторону меньших энергий (или длин волн) при сравнении с альмандином, в добавок, данная пара минералов представляет наиболее полный разностный спектр. Изучение соотношения  $L\beta/L\alpha$  на экстремумах разностного спектра позволяет достичь наибольшей точности в определении  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

На рис. 28, отображены измерения на паре альмандин андрадит. Для получения наиболее точных результатов, необходимо производить измерения на обогащенных железом участках, поскольку общая интенсивность  $L\beta$  и  $L\alpha$  пиков зависит от содержания железа. Зерна гранатов могут быть зональными и крайне неоднородными, визуальную нужную область для исследования можно выбрать по наиболее яркой области на изображении, полученном при съемке обратно отраженными электронами (BSE), где содержание железа является наибольшим.

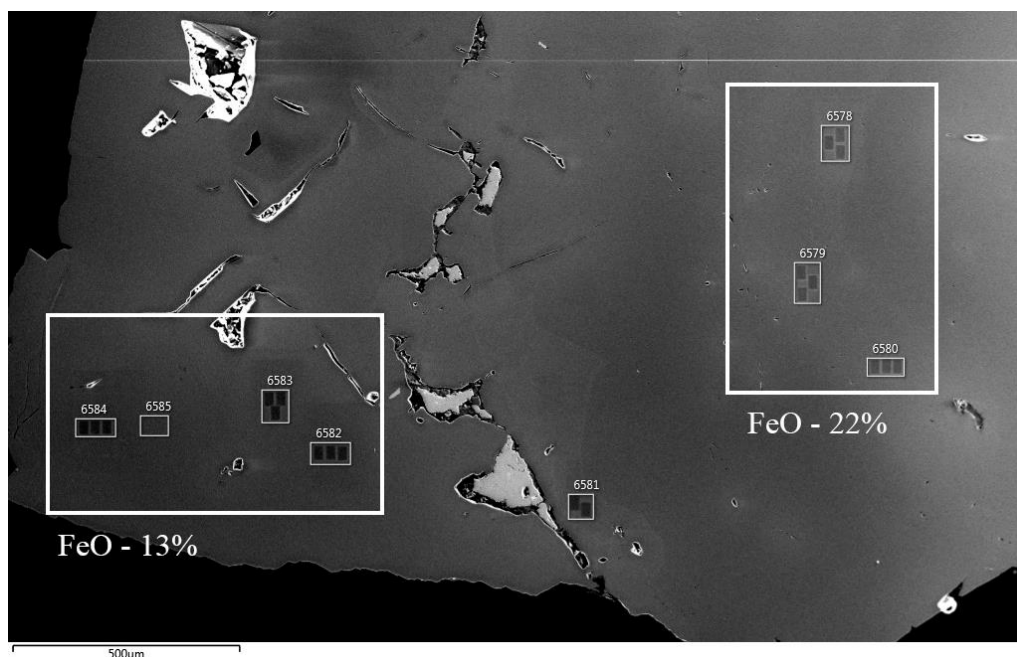


Рисунок (29). Изображение зерна андрадита, полученное сканирующей электронной микроскопией.

Также на качество съемки спектров имеет влияние ускоряющее напряжение, при больших ускоряющих напряжениях, общая интенсивность спектров значительно увеличивается, однако, вместе с тем растет и проникающая способность пучка электронов внутрь образца, что влечет увеличение поглощения вторичного характеристического рентгеновского излучения образцом (Höfer & Vrey, 2007). В связи с этим, необходимо выбирать уровень ускоряющего напряжения исходя из влияния на отношение  $L\beta/L\alpha$ . После 15 кВ разница в определении  $L\beta/L\alpha$  в альмандине и андрадите практически не меняется, в этой связи значение ускоряющего напряжения в 15 кВ является оптимальным вариантом, который позволяет получать максимальные значения  $L\beta/L\alpha$  и избежать излишнего самопоглощения рентгеновского излучения образцом. Также, необходимо отметить, что глубина проникновения пучка электронов в глубь образца достигает всего 1,5 микрона при ускоряющем напряжении в 15 кВ и 2.5 микрона при 20 кВ. Такие значения проникновения конечно не несут угрозы для целостности образца и

метод в целом, можно охарактеризовать как неразрушающий. Однако, при съемке на значениях ускоряющего напряжения от 20 кВ на поверхности образца остаются следы от воздействия пучка электронов, что изображено на рис. 29. В равной степени, на качество съемки влияет и размер электронной диафрагмы на спектрометре. При наибольших значениях (раскрытой диафрагме) существенно увеличивается и размер пучка электронов, что влечет увеличение общей интенсивности получаемых спектров, однако, вместе с тем, и уменьшается разрешение съемки.

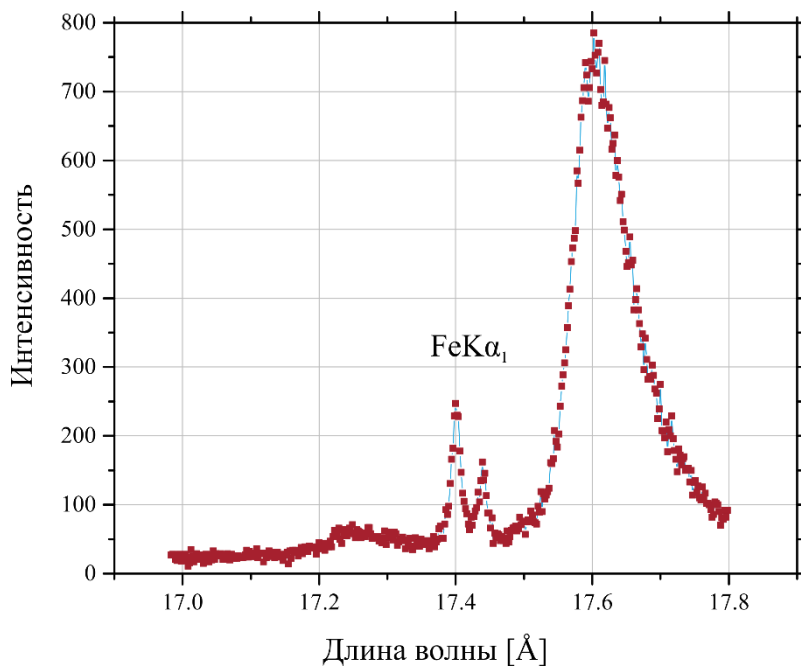


Рисунок (30). Положение пика FeK $\alpha_1$  в спектре металлического железа.

Точность Flank метода критически зависит от воспроизводимости исследований на спектрометре. Изменение соотношения  $L\beta/L\alpha$  в  $Fe^{3+}$  - содержащих образцах при проведении повторных исследований проявлено не так сильно, как в образцах с преобладающей долей  $Fe^{2+}$  (Hofer et al., 2000). Так как изменение положения пиков на спектре носит довольно постоянный характер в силу особенностей работы шагового механизма спектрометра, необходимо при каждой новой рабочей сессии проводить калибровку спектрометра. Отсчет положения шагового механизма спектрометра измеряется в  $\sin \theta$  (значения, пропорциональные длине волны) и для каждой рабочей сессии требуется точная настройка положения механизма на определенное положение пика. Для этого используются наборы стандартных образцов, которые характеризуются высокими значениями композиционной однородности. Процесс калибровки Flank метода проводится на пике FeK $\alpha_1$  (рис. 30) девятого порядка. Этот пик характеризуется тем, что он имеет острую

и ассиметричную форму, находится ближе к основным пикам L линии, по сравнению, к примеру, с пиком  $FeK\alpha_2$ , на котором тоже возможна калибровка.

Процедура калибровки выглядит следующим образом: старт рабочей сессии начинается с поиска пика  $FeK\alpha_1$  в режиме быстрого сканирования. На зафиксированном пике (который на данный момент определен не точно) отмечается его начальное положение - «ноль» спектрометра, и оценивается количество счетов по левую и правую сторону от центра пика (отходя на  $\pm 25 \cdot 10^{-5} \sin \theta$ ). Эти точки отмечаются как позиции Fe1 и Fe2. Далее, от каждой точки Fe [1,2] на плечах пика  $FeK\alpha_1$  делается отступ на  $\pm 5 \cdot 10^{-5} \sin \theta$  ( $\pm 0.0013 \text{ \AA}$ ) и замеряется количество счетов. Затем, для каждой из трех пар измерений, высчитывается усредненное значение интенсивности рентгеновского излучения (по результатам пяти повторений). Значения измеренных интенсивностей позиций Fe1 и Fe2 нормируются на значения силы тока, зарегистрированные во время измерений. Далее, рассчитываются соотношения Fe1/Fe2 и на основе линейной регрессии уточняются истинное положение пика  $FeK\alpha_1$ , на который и выставляется «ноль». Таким образом, достигается достаточно точная калибровка спектрометра на стандарте металлического железа. Также необходимо отметить, что важно выбирать на измерение пика  $FeK\alpha_1$  максимально разрешающий TAP спектрометр в случае наличия нескольких. Опыт работы на 4 спектрометрах показал, что разрешение спектрометра имеет решающее значение, поскольку в двух из четырех опробованных спектрометров наличие пика  $FeK\alpha_1$  обнаружить не удалось, поскольку соотношение шума по амплитуде оказывалось примерно на уровне амплитуды самого пика девятого порядка. Регистрацию смещения можно фиксировать и на других пиках (к примеру, на пиках  $LF\alpha$ ), однако общее разрешение все равно должно быть на уровне регистрации пика девятого порядка. Также для увеличения точности, некоторые исследователи (Longo, 2009) предлагают завершать рабочую сессию аналогичной процедурой калибровки спектрометра и нормировкой результатов измерений, поскольку за продолжительное время работы на спектрометре может наблюдаться дополнительное смещение.

После завершения процедуры калибровки, можно приступать к самим Flank исследованиям. На этой стадии, при наличии специального программного обеспечения, задаются координаты точек или линий (профилей) с определенным количеством измерений на линии, на которых необходимо провести замер интенсивностей  $L\beta$  и  $L\alpha$  линий. Такой подход позволяет за довольно короткий промежуток времени запрограммировать двигательный механизм сканирующего электронного микроскопа на съемку образцов.



Измерения интенсивностей  $L\beta$  и  $L\alpha$  производилось при 15 кВ ускоряющего напряжения и значениях силы тока – 80 нА. Рутинные исследования состава исследуемых образцов, обычно выполняются при 20 нА, однако, такие значения силы тока при единовременном элементном анализе и Flank измерениях не позволяют копить большое количество счетов на  $L\beta$  и  $L\alpha$  позициях. На каждой точке измерения выполнялись по 150 секунд на каждый пик и 300 секунд соответственно для каждой точки. В целом, с каждого образца снималось 6 спектров, результаты для зерен усреднялись. С целью параллельного Flank измерениям элементного анализа, были откалиброваны дополнительные спектрометры для определения Fe, Mg, Cr и Al. Диафрагма детектора на кристалле ТАР была установлена на минимальное значение (300  $\mu\text{m}$ ) с целью изолирования фоновых воздействий на значения интенсивностей  $L\beta$  и  $L\alpha$ .

#### *Калибровка Flank метода для мантийных шпинелей*

После определения позиций  $\text{Fe}L\beta$  и  $\text{Fe}L\alpha$  для коллекции натуральных и синтетических шпинелей были замерены значения интенсивностей  $L\alpha$ ,  $L\beta$  и рассчитаны для них соответствующие  $L\beta/L\alpha$ . На основе данных по содержаниям FeO, Мессбауэровским определениям  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  и с учетом корреляции  $\text{FeO}-L\beta/L\alpha-\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (рис. 32) была произведена множественная регрессия с целью высчитать калибровочное уравнение.

Расчет производился в программе Surfer 13. В качестве аппроксимирующей поверхности значений  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  была выбрана полиномиальная функция типа:

$$Z(X, Y) = A_{00} + A_{01} Y + A_{10} X + A_{11} XY$$

Для данного уравнения были высчитаны фиксированные значения коэффициентов, вместе с которыми уравнение выглядит в следующем виде:

$$\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} (\text{Flank}) = 1.656 - 2.269 * L\beta/L\alpha + 0.017 * \text{FeO} + 0.012 * \text{FeO} * L\beta/L\alpha;$$

На основе данного уравнения были высчитаны значения  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (Flank) (рис. 31). Характер распределения значений  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (Flank), показывает, что наблюдается значительная дисперсия для образцов со степенью окисления в интервале 0.1-0.3. Для диапазона 0.3-0.7 значения  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (Flank) преимущественно лежат в пределах погрешности. Подобного рода распределение значений  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (Flank) в значительной степени контролируется успешной аппроксимацией зависимости  $\text{FeO}-L\beta/L\alpha-\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ .



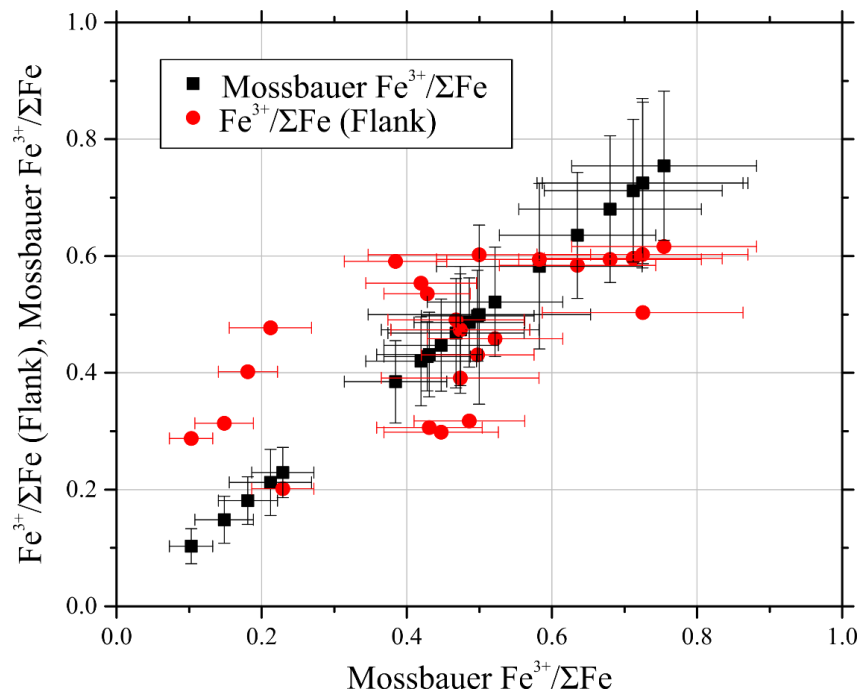


Рисунок (31). Значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (Flink) в сравнении с линией 1:1 (Мессбауэр к Мессбауэру).

В данном случае, лучший результат по подбору поверхности был получен билинейной функцией, значение коэффициента множественного определения ( $R^2$ ) для которого равно – 0.45. Очевидно, что значения параметра  $R^2$  ниже 0.5 свидетельствует о значительной дисперсии  $L\beta/L\alpha$ , и по существу, данное уравнение может применяться для полуколичественных определений.

Однако, характер распределения в зависимости от  $FeO$  и  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  показывает, что связь между этими данными есть (рис. 32). И судя по всему, разброс значений контролируется прежде всего корректными оценками спектральных позиций  $L\beta$  и  $L\alpha$ . Исключительно важной представляется техника изготовления композиционно однородных стандартов. В данном случае, на разброс  $L\beta/L\alpha$  могло оказать свое влияние значительная неоднородность содержания  $FeO$  в синтетических образцах. Также, оценки положения позиций  $L\beta$  и  $L\alpha$  планируется определять с помощью пары синтетических шпинелей с преимущественной  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  составляющей. Воспроизводимость результатов измерений  $L\beta/L\alpha$  в данной работе производилась только частично, что тоже могло оказать свое влияние. По рис. 32 видно, что значения  $L\beta/L\alpha$  в целом хорошо коррелируют со значениями  $FeO$  и  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Однако, в интервале значений  $L\beta/L\alpha$  0.6-0.8 наблюдается несколько образцов со сходными значениями  $FeO$  и  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , что является свидетельством наличия погрешностей в определении  $L\beta/L\alpha$ .

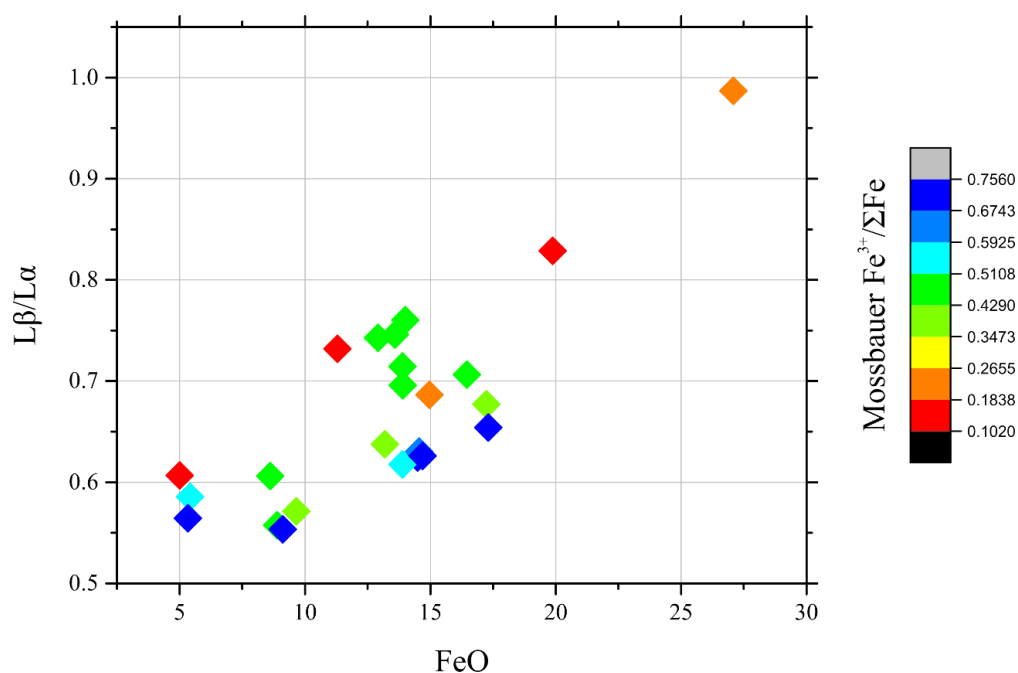


Рисунок (32). Зависимость  $L\beta/L\alpha$  – FeO -  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для коллекции синтетических шпинелей.

Подводя первые итоги, можно сказать, что исследования рентгеновских эмиссионных спектров мантийных и синтетических шпинелей требует дальнейших усилий. Установленная зависимость  $L\beta/L\alpha$  – FeO -  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  открывает широкие возможности определения степени окисления железа используя результаты только микронзондовых исследований. Результаты калибровки могут увеличить доступность, экспрессность и локальность проводимых в настоящее время работ по оценке  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Необходимо отметить, что, учитывая результаты калибровки метода Xanes описанных в следующей главе, открывается возможность калибровки Flank измерений путем проведения локальных измерений спектров рентгеновского поглощения в предкраевой области.

### 3.4 Спектроскопия рентгеновского поглощения в предкраевой области железа

Исследования степени окисления железа на образцах мантийных шпинелей выполнялись на источнике синхротронного излучения PF КЕК BL4A в Исследовательском Центре Высоких Энергий в городе Цукуба, Япония. Исследования были поддержаны грантом от Токийского Университета в рамках программы межвузовского обмена «STEPS» для студентов и молодых исследователей между Санкт-Петербургским Университетом и Токийским Университетом. В рамках исследовательской программы были накоплены 32 спектра поглощения рентгеновского излучения на образцах мантийных шпинелей. По итогам обработки и интерпретации спектров были рассчитаны

отношения интенсивностей Гауссовских пиков  $A\text{Fe}^{3+}/A\Sigma\text{Fe}$  для предкраевой структуры, установлена зависимость формы спектра поглощения в предкраевой области от степени окисления железа и проведена калибровка метода для определения  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  на мантийных шпинелях. Также на коллекции природных шпинелей из мантийных ксенолитов была установлена вариация степени окисления железа на позициях центр-край. Итогом работы стала модель регрессивного уравнения для расчета  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  на основе общего содержания железа в точке и соотношения  $A\text{Fe}^{3+}/A\Sigma\text{Fe}$ , а также количественные локальные определения  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  в единичных зернах шпинелей.

Спектры поглощения рентгеновского излучения были получены на люке вывода излучения BL4A, при комнатной температуре, в режиме флюоресценции. Значение тока в накопительном кольце во время эксперимента оставалось на стабильном уровне в 350 мА, энергия пучка на накопительном кольце – 2.5 ГэВ. Общий дизайн люка вывода излучения BL4A был изначально спроектирован под проведение микроаналитических исследований, в связи с чем, на люке была установлена дополнительная коллимационная секция для вывода фокусированного излучения. Выходное рентгеновское излучение, благодаря коллимирующей установке с зеркалами Киркпатрика – Баеза (КБ зеркала) было сфокусировано на участок размерами в  $6 \times 4 \mu\text{m}$ . Установка образцов, смонтированных на стандартных дюймовых эпоксидных шайбах, производилась креплением на специальные пластиковые держатели под углом в  $45^\circ$  относительно падающего рентгеновского излучения. Флуоресцентное рентгеновское излучение генерируемое образцом регистрировалось на твердотельном Si-Li детекторе. Калибровка спектрометра выполнялась на предкраевом пике стандартного плагиоклаза. Спектральное разрешение было установлено в исследуемом энергетическом окне для области предкраевого пика FeK и в области основного плеча поглощения в следующем порядке: в диапазоне от 7050 до 7105 эВ спектральное разрешение составило 10 эВ, с временем накопления сигнала в 1 секунду. В диапазоне от 7105 до 7120 эВ - спектральное разрешение было установлено равным 1 эВ и в диапазоне от 7120 – 7300 эВ съемка велась с разрешением в 10 эВ с временами накопления 9 и 1 секунда соответственно. Таким образом, участок с наибольшим разрешением был установлен в энергетическом диапазоне предкраевой структуры. Во время измерений выполнялась съемка всего энергетического спектра с целью

изучения полных спектральных моделей природных шпинелей из мантийных ксенолитов.

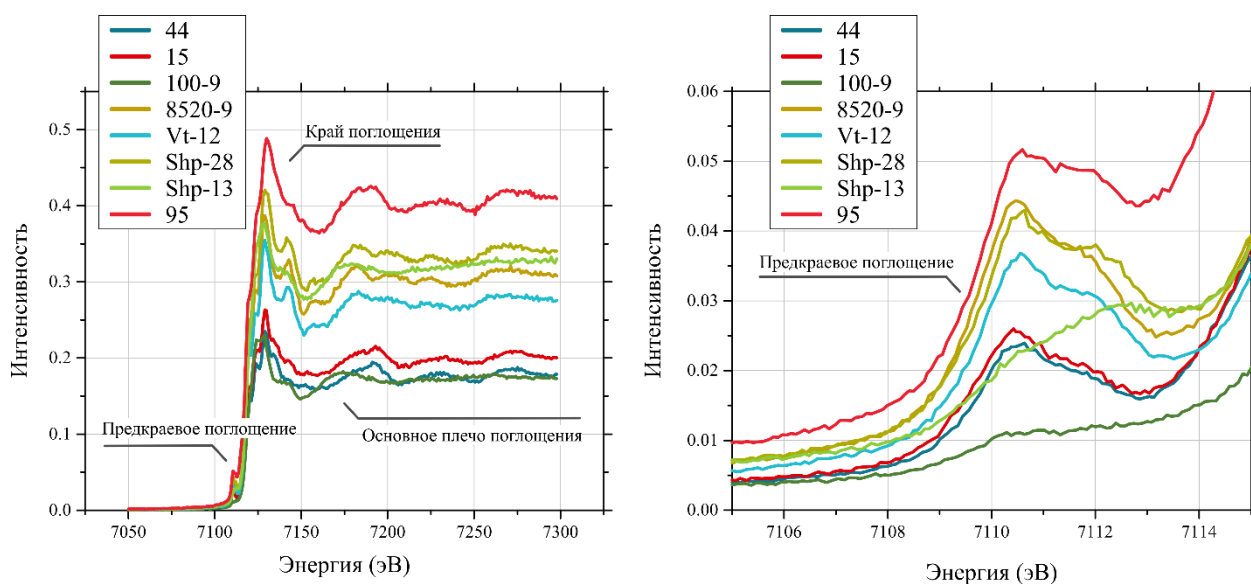


Рисунок (33). Спектры рентгеновского поглощения вблизи краевой структуры (справа) и полные спектры поглощения FeK (слева).

В литературе, спектры шпинелей изучались в первую очередь в синтетических минералах, поскольку важность исследований на синтетике обусловлена применимостью минералов группы шпинелей для физики и материаловедения. О необходимости расширения XANES исследований на мантийных шпинелях писал А.Берри в связи с проблемами локального определения степени окисления железа (Berry, Yaxley, Woodland, & Foran, 2010). Его группой была разработана калибровочная линия для гранатов, однако, изучение спектральных моделей рентгеновского поглощения природных шпинелей в литературе описано крайне слабо, несмотря на то, что распространенные геобарометры работают в связке со шпинелью.

Общая интенсивность спектров (рис. 33) хорошо коррелирует с содержанием железа в измеряемой точке. Форма основного плеча поглощения которая характеризуется наличием большого количества пиков и сложной морфологией, особенно в интервале 7115-7150 свидетельствует о характере структурного положения Fe в решетке минерала.

Анализ спектров и дальнейший расчет  $A_{Fe^{3+}}/A_{\Sigma Fe}$  основан на разложении предкраевого пика на две Гауссовские составляющие и две аппроксимирующие фон линии (Berry et al., 2010). В этой связи, была произведена нормировка спектров на средние значения интенсивности в интервале 7200-7300 эВ. По предварительному рассмотрению формы кривой поглощения рентгеновского излучения было установлено, что зафиксировано две группы: первая и преобладающая группа с характерной «обычной»

формой пика, меняющая правый уклон в зависимости от содержания трехвалентного железа. И группа с выделяющейся малоинтенсивной формой пика предкраевого поглощения, которая состояла из шести спектров, снятых по двум зернам на образцах: 15, Shp-13 и 100-09. На основании электронных микронных исследований было установлено, что спектры по данным минералам были сняты по пироксенам, которые были залиты вместе со шпинелями в эпоксидную шайбу. Съемка зерен пироксенов производилась с целью оценить наличие или отсутствие зависимости формы предкраевого пика от степени окисления железа, поскольку пироксены тоже являются важными минералами для геотермических исследований. Результат разложения спектров на Гауссовские составляющие показал, что и в пироксенах наблюдается систематическая вариация формы предкраевого пика от  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

Процесс разложения и интерпретации спектров был основан на поэтапном подборе параметров (рис. 34) для одной прямой линии компенсирующей фон, для экспоненциальной кривой, которая компенсировала воздействие высокоинтенсивного краевого поглощения и подбором значений положения центра, полуширин и площади двух Гауссовских кривых, соответствующих  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Процесс подбора параметров был полуавтоматизирован при помощи дополнительного модуля для программы Excel – Solver. Solver является частью набора команд, иногда называемых инструментами анализа «что-если». В модуль программы записывается модель проблемы и задаются вариативные и фиксированные параметры. Вариативная часть является оптимизируемой относительно параметра  $\Psi$  - суммы остатков регрессии, в частности, вариативной частью в данной работе были заданы параметры всех четырех линий. В программу также задавались граничные условия для оптимизации – значения параметров кривых не должны были быть отрицательными. Подбор значений производился итерационным способом для каждой отдельно взятой кривой. При выборе более 3 оптимизируемых значений, решение становилось не стабильным и плохо аппроксимирующим экспериментальную кривую. Количество итераций для подбора экспериментальной кривой в среднем составляло от 10 до 15 для каждой из оптимизируемых линий и в сумме около 40 итераций для полного подбора и для оптимизации  $\Psi$  до значения 0.0009 и меньше.

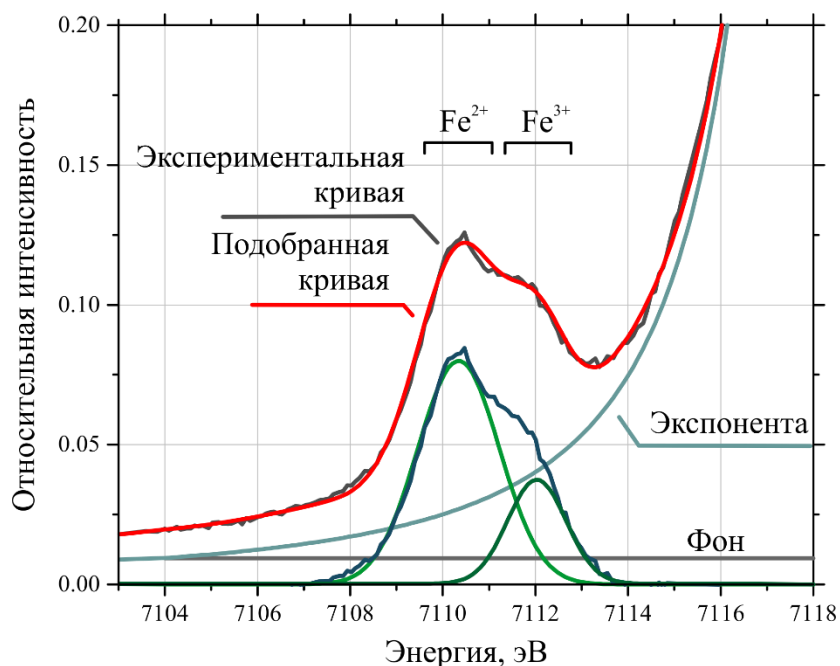


Рисунок (34). Модель экспериментальной и теоретической кривой поглощения рентгеновского излучения в предкраевой области железа.

Основными анализируемыми параметрами после интерпретации спектров являлись положение центроидов и отношение амплитуд Гауссовских пиков. Было установлено, что на образцах природных шпинелей наблюдается значительная корреляция ( $R^2 \approx 0.8$ ) соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  установленного Мессбауэровской спектроскопией и  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  рассчитанного через разложение экспериментальных спектров на Гауссовские составляющие (рис. 35, 36). На основании данной корреляции был произведен расчет калибрующей линии для определения содержания  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в

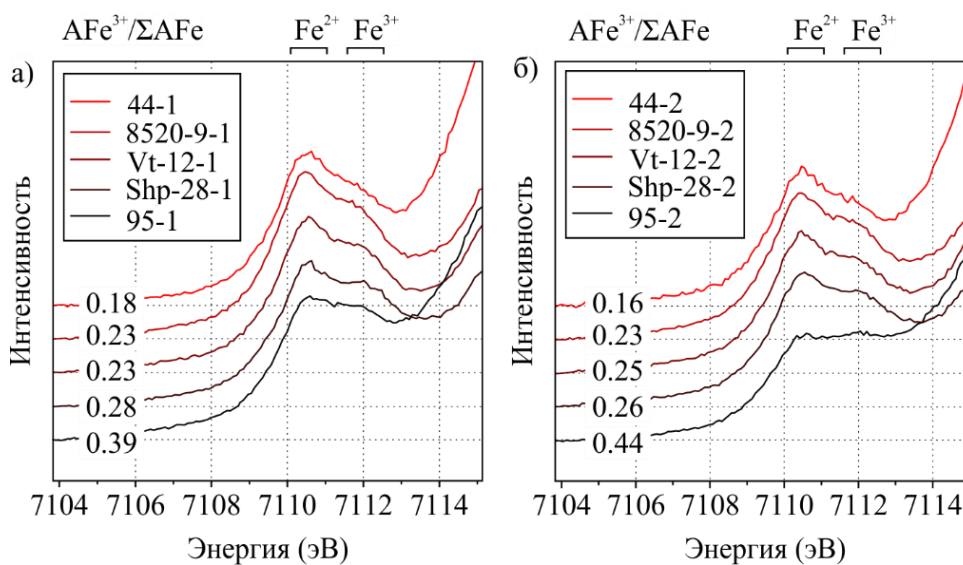


Рисунок (35). Спектры рентгеновского поглощения в предкраевой области, скомпонованные в зависимости от  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ .

мантйных шпинелях для источника синхротронного излучения РФ КЕК - BL4A с вышеописанными параметрами.

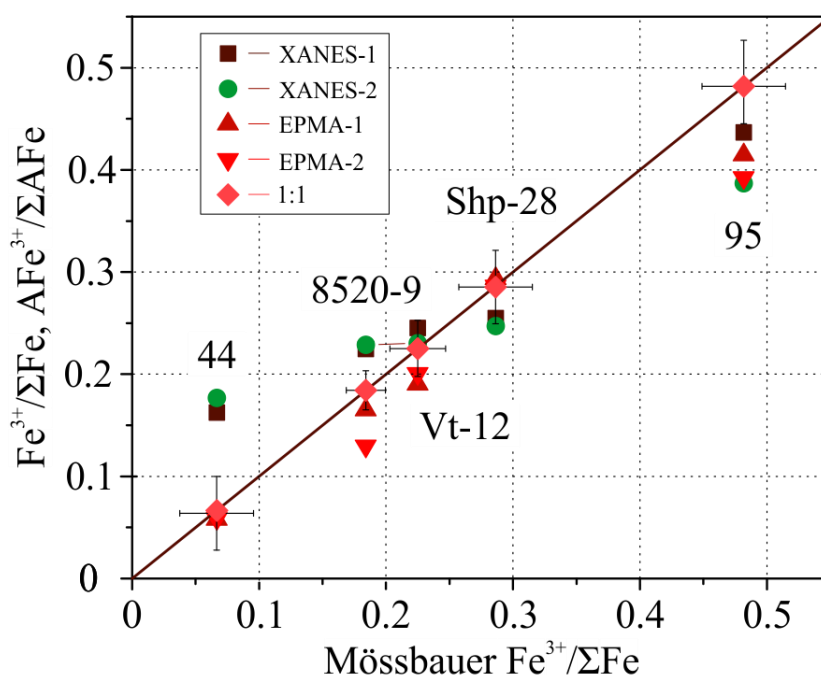


Рисунок (36). Корреляция содержания  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  и  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ .

Треугольниками показаны стехиометрические расчеты  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на тех же позициях измерения. Красная линия (1:1) – соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  по Мессбауэру.

Для расчета калибровочной кривой соотношения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  определенные на двух разных зернах из одного образца были усреднены с целью приблизить значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  к результатам определения степени окисления железа Мессбауэровской спектроскопией. Расчет модели регрессии производился в программе Surfer 13. Аппроксимирующая функция была выбрана путем анализа корреляции  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  -  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ , подбором функций с разными полиномиальными степенями и сравнением методов регрессии. Оценка качества аппроксимации разных моделей контролировалось коэффициентом множественного определения -  $R^2$ . Наилучший результат дала билинейная полиномиальная функция первого рода со значением коэффициента  $R^2$  - 0.99. Для этой функции была определено уравнение:

$$Z(X, Y) = A_{00} + A_{01} Y + A_{10} X + A_{11} XY,$$

Где,  $Z$  –  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (Xanes);  $X$  -  $FeO$ ;  $Y$  -  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ ; Для которого, были рассчитаны фиксированные коэффициенты -  $A_{00}$ ,  $A_{01}$ ,  $A_{10}$ ,  $A_{11}$ .

Полученное уравнение, можно переписать в общем виде с высчитанными коэффициентами:

$$Fe^{3+}/\Sigma Fe (Xanes) = -0.3947 + 2.5609 * AFe^{3+}/\Sigma AFe + 0.0057 * FeO - 0.0283 * FeO * AFe^{3+}/\Sigma AFe;$$

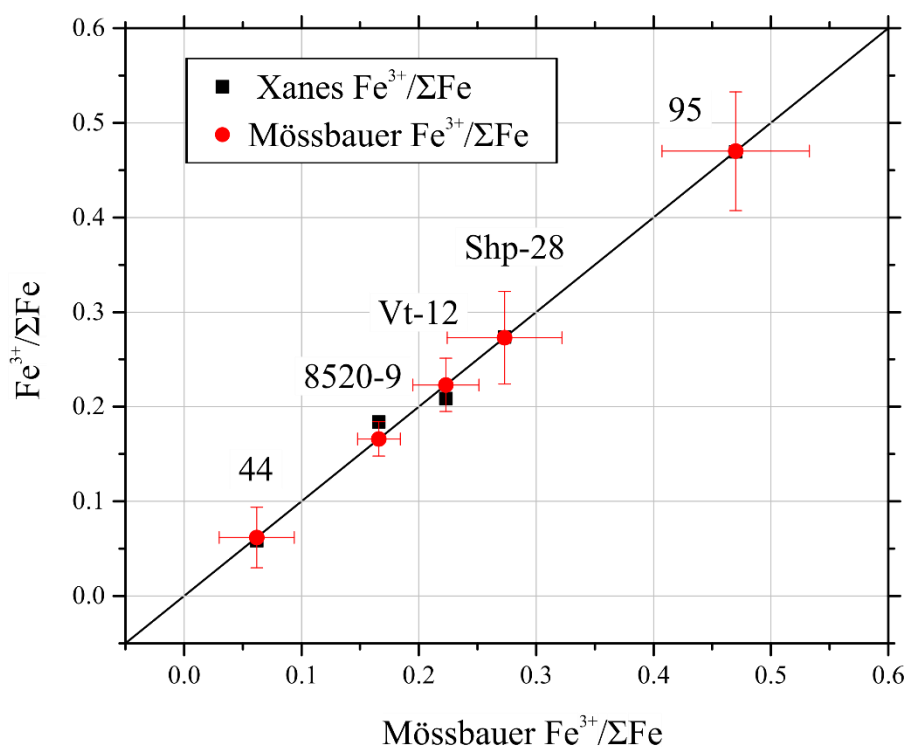


Рисунок (37). Результаты калибровки метода Xanes для источника синхротронного излучения PF КЕК - BL4A.

На рис. 37 изображен результат калибровки метода на группе натуральных шпинелей. Точность калибровочной модели, как видно из рисунка, лежит в пределах погрешности Мессбауэровской спектроскопии. Необходимо отметить, что в силу ограниченного доступа к установке PF КЕК - BL4A были получены спектры только на 10 зернах, с общим разбросом степени окисления железа на образцах не более 0.5. Соответственно, результаты калибровки релевантны только в промежутке  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  от 0.05 до 0.47. Вероятно, общий тренд за порогом 0.47 до  $Fe^{3+}/\Sigma Fe=0.55$  такой же, и модель может работать за пределами этого значения, однако полной уверенности в этом нет, хотя о применимости модели до значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe=0.55$  указывает диапазон ошибки Мессбауэровского метода. Как итог, можно утверждать, что модель может корректно рассчитывать значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в интервале 0.05 – 0.55, что касается диапазона 0.55-1.0, рассуждения без конкретных данных являются необоснованными.

Общая точность модели, как видно по рис. 35 и 36, существенно выше результатов стехиометрического расчета и по точности определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  спектроскопия рентгеновского поглощения предкраевой области соотносима с Мессбауэровской спектроскопией. Необходимо отметить, что для работы с образцами с неизвестными  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  требуется расширение калибровочной модели и исследование зависимости воздействия содержания хрома на спектральные модели, что планируется изучить в дальнейшей работе.



На основании результатов калибровки, были рассчитаны значения степени окисления железа на образцах природных шпинелей из мантийных ксенолитов архипелага Шпицберген. В отличие от предыдущих работ, съемка спектров выполнялась в двух различных позициях – центр и край. Логика расположения измеряемых точек в пределах изучаемых зерен показана на рис. 38.

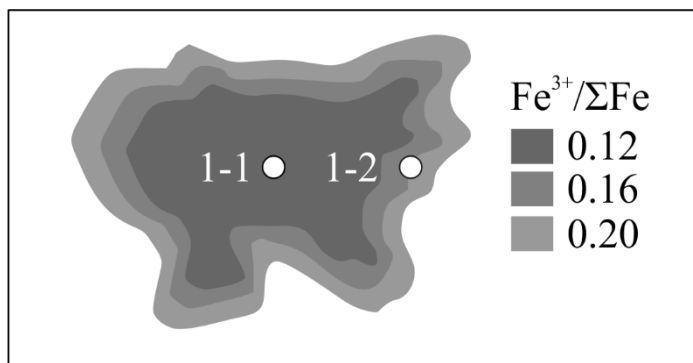


Рисунок (38). Схематическая зарисовка зональной по  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  шпинели. Значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  даны в иллюстративных целях.

Такого рода расположение точек измерения позволило оценить разброс значений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  в пределах единичных зерен шпинелей. Всего по такой схеме было накоплено 15 спектров и израсходовано приблизительно 13 часов машинного времени. Образцы мантийных ксенолитов, вынесенных на поверхность глубинными расплавами, были подготовлены в виде тонких срезов, на которых были выделены шпинели, претерпевшие длительную эксгумацию. Идея эксперимента состояла в попытке зафиксировать изменение термодинамических обстановок в процессе эксгумации на краях шпинелевых зерен через отношение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

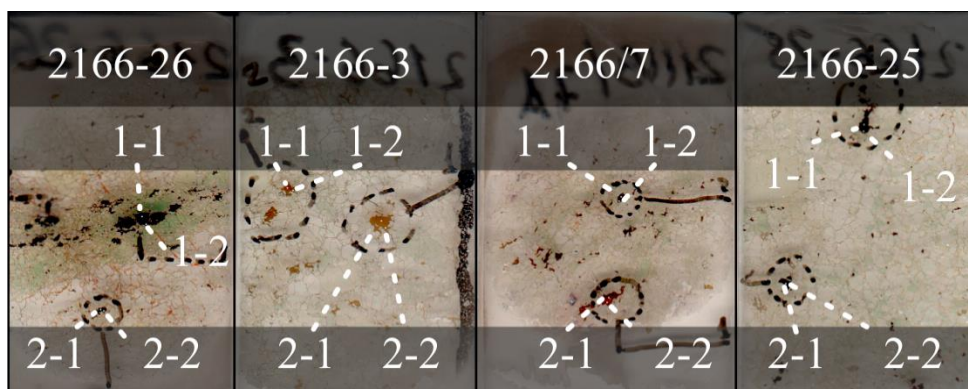


Рисунок (39). Фотографии образцов мантийных шпинелей с отмеченными позициями накопления спектров.

Коллекция образцов для проведения исследований была предоставлена Гончаровым А.Г. (СПбГУ, ИГГД РАН). Химический состав и Мессбауэровские спектры по шпинелям были предварительно изучены также Гончаровым А.Г., однако результаты как химических анализов, так и определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  были произведены для шпинелевых монофракций

(Goncharov, Nikitina, Borovkov, Babushkina, & Sirotkin, 2015). В данной работе приводятся дополняющие данные по локальным определениям  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ ,  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$

Накопленные спектры, как и в предыдущем случае были предварительно нормированы к средним значениям интенсивности поглощения рентгеновского излучения в энергетическом интервале от 7200 до 7300 эВ. После нормировки, спектры аналогичным образом (см. выше) были проинтерпретированы и разложены на Гауссовские составляющие.

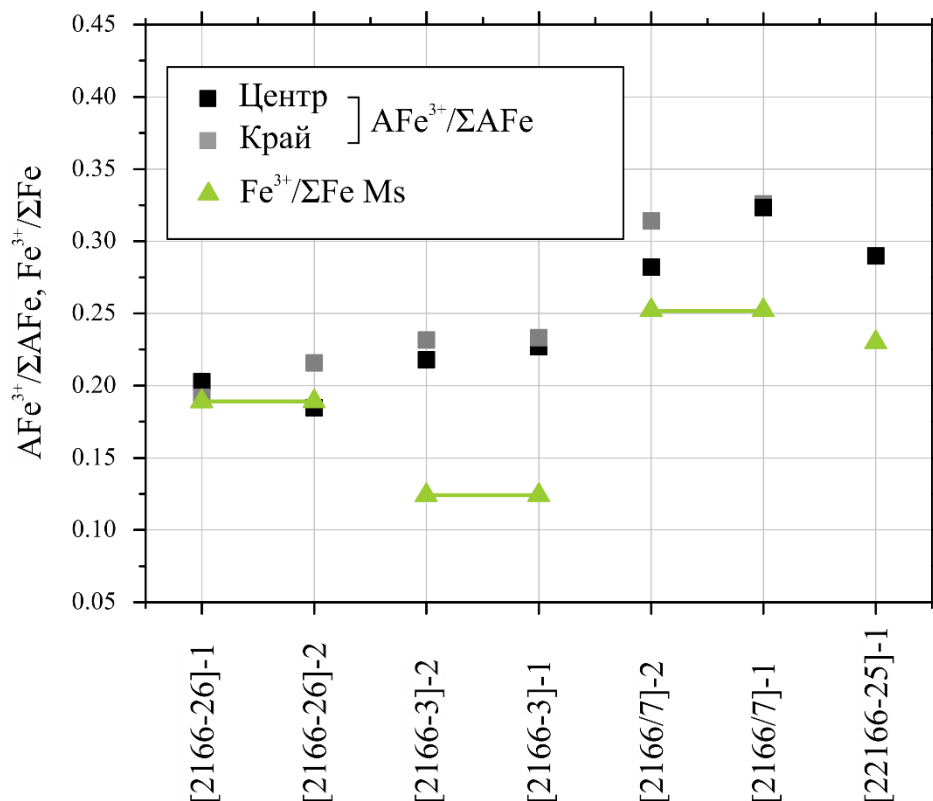


Рисунок (40). Значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  на позициях центр-край.

Полученные отношения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ , представленные на рис. 40, показывают, что в целом, значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  на краях зерен выше – учитывая практически линейную положительную корреляцию  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  со степенью окисления железа, можно сделать вывод, что для исследованных зерен, края являются более окисленными. Однако, необходимо заметить, что один образец выпадает из общего тренда значений  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  на краях зерен. Для зерна [2166-26]-1, значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  указывают, что его крайняя часть является более восстановленной в сравнении с центральной частью, что конечно мало вероятно. Такое значение можно интерпретировать как отклонение в пределах погрешности и скорее всего это свидетельство того, что следов окисления на краях зерна нет и уровень  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  примерно одинаковый на всем профиле зерна. Другой важный момент, что на интенсивность спектра

сильно влияет общее содержание железа в точке, возможен вариант, что в точке исследования на крае зерна концентрация железа была ниже. При пересчете в  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , содержание железа, определенное ЕРМА исследованиями будет нормировать и нивелировать такого рода погрешности. Более того, вариации  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  в пределах 0.02 вполне могут проявляться как артефакты интерпретации спектров. Подробно пара спектров (положения центр-край) для зерна [2166-26]-1 приведена на рис. 41. Из спектров видно, что спектр более восстановленного края по морфологии предкраевого пика практически не отличается от формы пика в ядре зерна, что говорит о том, что степень окисления железа по профилю зерна не меняется, и то, что для нивелирования сходных негативных эффектов перед разложением на Гауссовские кривые, экспериментальные данные надо сглаживать и копить по несколько спектров на точке. В отсутствии возможности копить дополнительные спектры на точке, для корректировки результатов Гауссовского разложения использовался фильтр Свазитского-Голая, который характеризуется весьма аккуратной процедурой сглаживания и увеличением отношения сигнал/шум. При этом важно помнить, что процедура сглаживания может вносить существенные искажения в случае отсутствия контроля за ее коэффициентами. Использование фильтра Свазитского-Голая велось

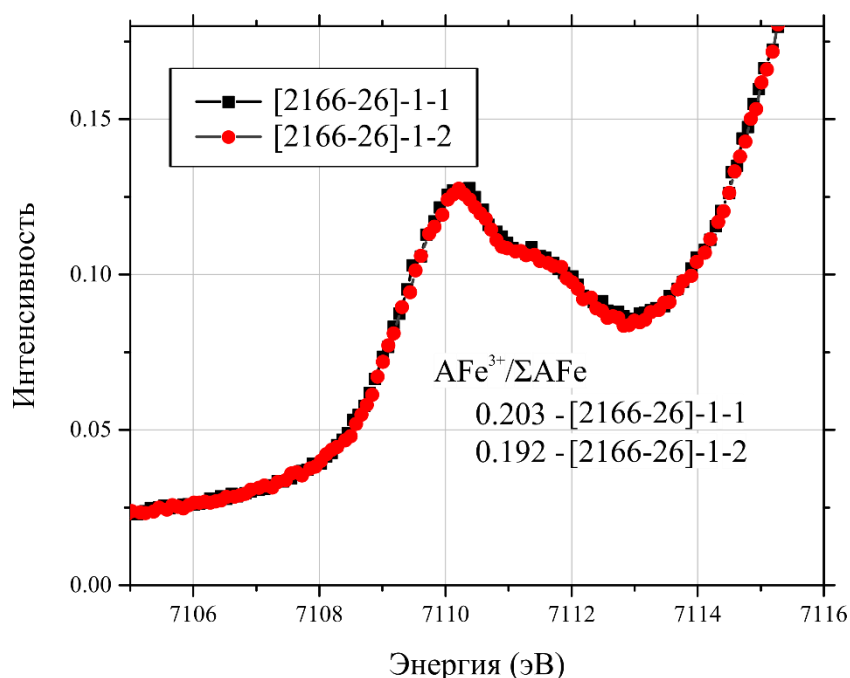


Рисунок (41). Спектры поглощения рентгеновского излучения на зерне [2166-26]-1. Замеры производились на позициях центр (1) и край (2).

поочередно по 5 точкам спектра, полиномом 2 порядка. Результаты позволили немного подкорректировать значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  для зерна [2166-26]-1.  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  на крае зерна было пересчитано и получено значение для края

зерна – 0,193 (в случае несглаженной кривой – 0.192). Значения для центра зерна без обработки – 0.203, с применением фильтра – 0.202.

Таким образом, полиномиальное сглаживание по 5 точкам позволило уточнить значение  $A_{Fe^{3+}}/\Sigma A_{Fe}$  в третьем знаке после запятой. В случае необходимости проведения прецизионных работ, сглаживание спектров может оказать не очень существенное, но все же положительное влияние.

Возвращаясь к результатам, можно сказать, что итоги изучения спектров поглощения рентгеновского излучения шпинелей из мантийных ксенолитов архипелага Шпицберген, подтвердили наличие ярко выраженной корреляции между формой предкраевого пика FeK и степенью окисления железа (рис. 42). Расчет значений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для этих образцов с использованием опубликованных данных по химическому составу и калибровочному уравнению, показывает наличие более окисленных краев, следовательно, наличие дополнительных термодинамических и окислительно-восстановительных условий в которых находились данные минералы. Важно отметить, что эти условия воздействовали на изучаемые образцы продолжительное время, поскольку краевые части шпинелей успели скорректировать значения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

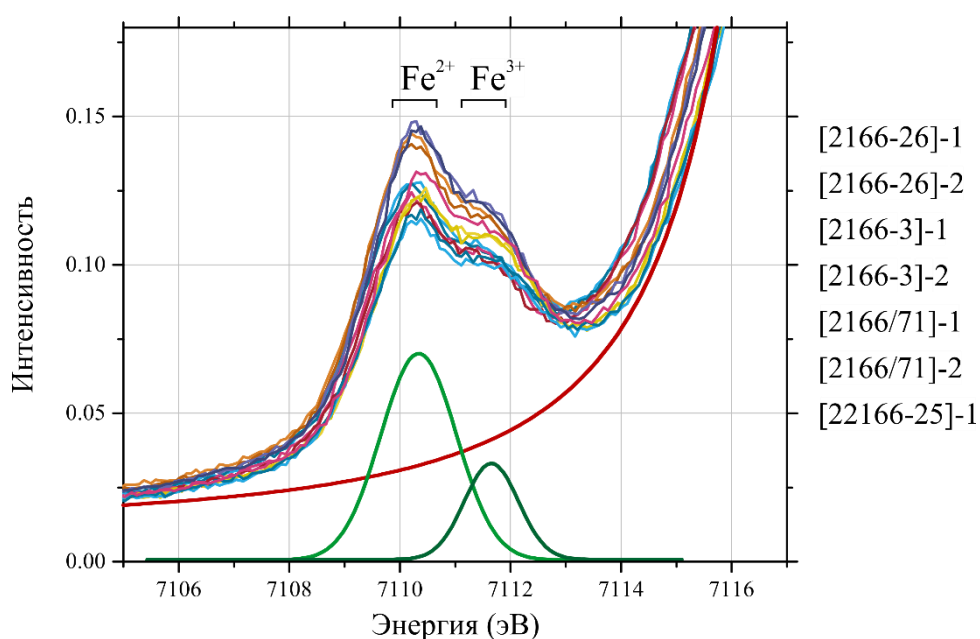


Рисунок (42). Спектры поглощения рентгеновского излучения мантийных шпинелей.

Расчеты  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для мантийных шпинелей из архипелага Шпицберген на данный момент носят довольно условный характер, поскольку они выполнялись по средним содержаниям железа для вала минеральной фракции. Для корректных оценок  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , необходимо провести анализ химического

состава непосредственно в тех же точках, в которых проводились Xanes измерения.

Необходимо отметить, что приблизительные расчеты  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  по средним значениям FeO для образцов (т.е. для четырех Xanes позиций на двух зернах использовалось одно и то же значение FeO), дают оценки степени окисления железа, достаточно сильно отличающиеся от опубликованных оценок  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  по Мессбауэру, что свидетельствует о значительной неоднородности зерен (рис. 43).

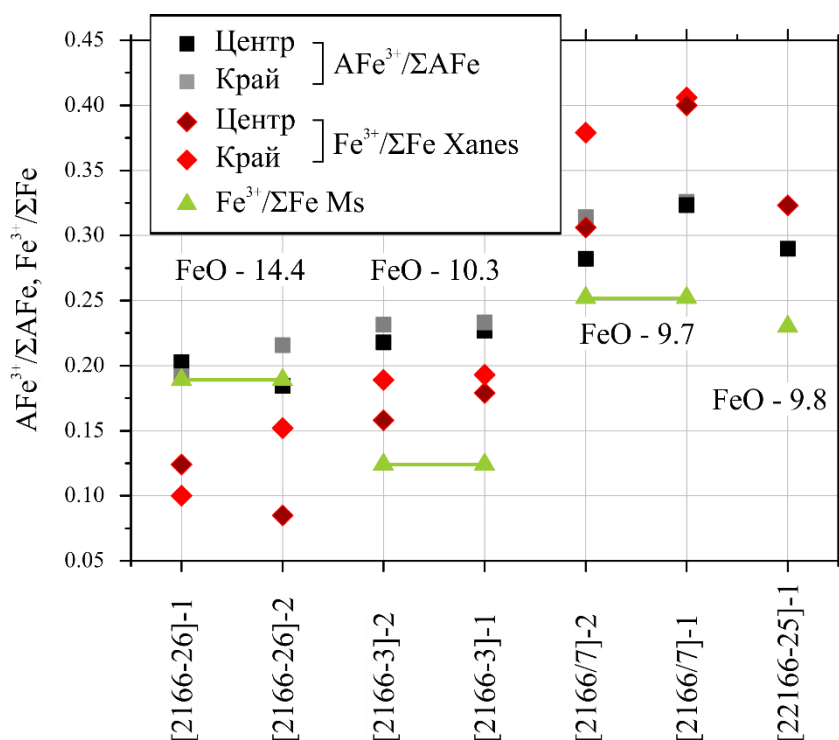


Рисунок (43). Сравнение значений  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ ,  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  рассчитанных по результатам Мессбауэровской спектроскопии и  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  по данным Xanes.

В виду, того, что анализируемые образцы находятся в доверительном интервале для калибровочной модели как по FeO (на основе средних содержаний), так и по  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (на основе Мессбауэровской спектроскопии), отличия от значений степени окисления железа, определенных Мессбауэровской спектроскопией трактуются в пользу гетерогенности образцов. В добавок, анализ значений  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ , определенных непосредственно экспериментальным путем, аналогично выступает в пользу неоднородности измеряемых зерен, поскольку значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$  в пределах образцов варьируют в допустимых границах. Дискуссионные значения степени окисления железа, определённые на калибровочной модели в ближайшее время, будут пересчитаны на действительных содержаниях FeO.

Спектроскопия рентгеновского поглощения в предкраевой области FeK, по результатам настоящей работы показала свою применимость в исследованиях степени окисления железа в мантийных шпинелях, более того, метод характеризуется как наиболее чувствительный к изменениям  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на микромасштабном уровне. В дальнейших исследованиях результаты локального определения степени окисления железа на единичных зернах планируется дополнить микромасштабными геохронологическими исследованиями. В такой связке возможно крайне точное восстановление хронологии существования физико-химических параметров, таких как температура, давление, фугитивность кислорода, и спецификация флюидов. Такая информация в своей совокупности может существенно дополнить сведения о физико-химическом состоянии верхней мантии и ее эволюции.

### **Заключение**

В рамках работы над диссертацией были поэтапно решены все поставленные задачи, а именно:

- 1) Получены Мессбауровские, Flank и Xanes спектры на коллекции мантийных и синтетических шпинелей.
- 2) Построены калибровочные кривые для измерения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на шпинелях для Flank и Xanes методов.
- 3) Вычислены соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для каждого образца и всех анализируемых единичных зерен.
- 4) Построены графики корреляции значений  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  локальных методов с результатами оценок  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  полученных методом Мессбауэровской спектроскопии.

Также были достигнуты все поставленные цели настоящего исследования:

- 1) Исследован потенциал Flank метода для определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на шпинелевых зернах, посредством анализа спектральных значений  $L\beta$  и  $L\alpha$  и их отношений.
- 2) Исследован потенциал Xanes метода для определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  на шпинелевых зернах, посредством разложения адсорбционных рентгеновских спектров на Гауссовские составляющие.

Было установлено, что наиболее чувствительным методом для определения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  является спектроскопия рентгеновского поглощения железа в предкраевой области. Метод Xanes, характеризуется высоким

пространственным разрешением и показал наиболее четкую связь между формой предкраевого поглощения и степенью окисления железа.

Метод Flank также показал наличие связи между значениями  $L\beta/L\alpha$  и степенью окисления железа. Было выявлено, что метод является чувствительным к качеству стандартных минералов и требует наличия представительной выборки с высокими значениями композиционной однородности.

В ходе работы над диссертацией было изготовлено 24 образца синтетических шпинелей и отобраны 12 образцов натуральных шпинелей из мантийных ксенолитов. За время работы над исследованием было снято и проанализировано: 32 Мессбауэровских спектра, 32 спектра рентгеновского поглощения в предкраевой области и получены значения  $L\beta/L\alpha$  для 32 образцов. Подготовлено 43 графических приложения и иллюстраций.

По результатам исследований были опубликованы тезисы в двух международных конференциях:

- 1) European Geosciences Union General Assembly 2017
- 2) Goldsmith – 2017

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю Гончарову А.Г. за помощь в работе над диссертацией, сотрудникам ресурсного центра «Геомодель», международному отделу СПбГУ и специалистам Института химии силикатов РАН Збойновой А.М. и Синельщиковой О.Ю.

## Литература

1. Ballhaus, C. B., Berry, R. F., Green, D. H., (1991). High-pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen barometer - implications for redox conditions in the Upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Volume-107, 27-40.
2. Berry, A. J., Yaxley, G. M., Hanger, B. J., Woodland, A. B., de Jonge, M. D., Howard, D. L., Kamenetsky, V. S. (2013). Quantitative mapping of the oxidative effects of mantle metasomatism. *Geology*, 41(6), 683–686.
3. Berry, A. J., Yaxley, G. M., Woodland, A. B., & Foran, G. J. (2010). A XANES calibration for determining the oxidation state of iron in mantle garnet. *Chemical Geology*, 278(1–2), 31–37.
4. Canil, D. (1997). Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. *Nature*, 389 (23 October), 842–845.
5. Frost, D. J., & McCammon, C. A. (2008). The Redox State of Earth's Mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Science*, 36, 389–420.
6. Goncharov, A. G. Redox - pressure - temperature conditions in the continental upper mantle in relation to C-O-H fluid speciation - PhD Thesis, IPGG RAS, Université Jean Monnet, 2012
7. Goncharov, A. G., Nikitina, L. P., Borovkov, N. V, Babushkina, M. S., & Sirotkin, A. N. (2015). Thermal and redox conditions of formation of upper-mantle xenoliths in Cenozoic basalts of northwestern Spitsbergen. *Russian geology and geophysics*. 56, 1559–1583.
8. Ghosh, S. (2013); Effect of water in depleted mantle on post-spinel transition and implication for 660 km seismic discontinuity. *Earth and Planetary Science Letters*.
9. Grant S. H., Daniel R. N., Robert T. D. (2014); *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences*.
10. Hidenori Terasaki, Rebecca A. Fischer. (2016). *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core*. Wiley publishing.
11. Höfer, H. E., & Brey, G. P. (2007). The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis. *American Mineralogist*, 92(5–6), 873–885.
12. Hofer, H. E., Brey, G. P., Schulz-Dobrick, B., & Oberhansli, R. (1994). The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. *European Journal of Geology*, 6, 407–418.
13. Hofer, H. E., Weinbruch, S., McCammon, C. A., & Brey, G. P. (2000). Comparison of two electron probe microanalysis techniques to determine ferric iron in synthetic wustite samples. *European Journal of Mineralogy*, 12(1), 63–71.
14. Longo, M. (2009). Iron oxidation state in (Mg,Fe)O: calibration of the flank method on synthetic samples and applications on natural inclusions from lower mantle diamonds. Phd Thesis, Bayreuth University.
15. Lukmanov, R. (2017). A XANES studies of the iron oxidation state in upper mantle spinel, Goldsmith-2017 conference abstracts.



16. McCammon, C. (2005). The Paradox of Mantle Redox. *Science*, 308.
17. Nimis, P., Goncharov, A., Ionov, D. A., & McCammon, C. (2015). Fe<sup>3+</sup> partitioning systematics between orthopyroxene and garnet in mantle peridotite xenoliths and implications for thermobarometry of oxidized and reduced mantle rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(1).
18. O'Neil, J. (1993). Mossbauer spectroscopy of mantle transition zone phases and determination of minimum Fe<sup>3+</sup> content. *American Mineralogist*, 78, 456–460.
19. Palot, M. (2016). Evidence for H<sub>2</sub>O-bearing fluids in the lower mantle from diamond inclusion. *Lithos*;
20. Peslier, A. H. (2009). A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.
21. Purevjav, N. (2016); Quantitative analysis of hydrogen sites and occupancy in deep mantle hydrous wadsleyite using single crystal neutron diffraction. *Nature*.
22. Revenaugh, J., & Sipkin, S. a. (1994). Seismic evidence for silicate melt atop the 410-km mantle discontinuity. *Nature*, 369, 474–476.
23. Reed, S.J.B. (2005). *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press.
24. Van Bokhoven, Jeroen A.; Lamberti, C. (2016). *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy. Theory and applications*.
25. William M. W. (2013). *Geochemistry*. Wiley Publishing.
26. Willmott, P. (2011). *An Introduction to Synchrotron Radiation*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
27. Woodland, A. B., Kornprobst, J., & Tabit, A. (2006). Ferric iron in orogenic lherzolite massifs and controls of oxygen fugacity in the upper mantle. *Lithos*.
28. Мацюк С.С. (1989). Шпинелиды мантийных пород. Киев.
29. Никитина Л.П., Гончаров А.Г. – Метод Мессбауэровской спектроскопии и его применение в минералогии и петрологии. Санкт-Петербург, 2009
30. Чашухин И.С. (2007). Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей - Институт геологии и геохимии УрО РАН.
31. Фетисов Г.В. (2007); Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. Физматлит, ISBN 978-5-9221-0805-8

## Приложения

Таблица 2. Химический состав синтетических шпинелей

Образец	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Total
624	66.86	3.49	9.11	21.31	100.77
624g5	66.86	3.36	8.89	21.19	100.30
624g10	65.61	3.42	8.61	22.78	100.41
647	68.16	3.68	5.34	22.59	99.76
647g5	68.47	3.44	5.42	22.08	99.40
647g10	68.01	3.80	5.01	22.46	99.27
648	60.36	1.67	17.30	20.71	100.04
648g5	62.43	1.88	14.56	20.18	99.04
648g10	63.11	2.06	13.88	20.10	99.16
649	63.24	2.27	14.69	20.69	100.88
649g5	64.50	1.71	13.89	20.24	100.34
649g10	63.98	1.79	12.91	21.55	100.23
01-677	62.451	1.713	13.189	22.355	99.708
02-678	60.295	6.279	13.592	19.597	99.763
03-679	55.913	11.076	14.004	18.688	99.681
06-680	53.327	16.345	13.9	16.162	99.734
05-681	44.693	22.605	17.228	15.167	99.693
06-682	29.297	44.188	11.293	14.996	99.774
07-683	36.65	32.905	16.455	13.718	99.728
08-684	26.883	47.033	9.658	16.154	99.728
09-685	23.798	48.626	14.485	12.748	99.657
11-687	10.286	54.078	27.076	8.252	99.692
12-688	9.732	65.9	14.966	9.122	99.72
13-689	6.58	64.989	19.875	8.249	99.693

Таблица 3. Химический состав природных шпинелей и пироксенов.

Образец	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
100-09-1	2.2869	2.2832	20.1805	59.0952	3.0742	2.3461	4.9672	0.0616	n.d.	n.d.	3.9125	98.2074
100-09-2	0.8955	27.6105	7.8565	45.5758	1.3743	1.4007	4.3043	0.1134	0.1973	0.0559	6.8114	96.1956
8520-9(1)	n.d.	21.3575	58.2372	n.d.	n.d.	0.0767	n.d.	0.1108	0.3652	10.0928	9.8495	100.0897
8520-9(2)	n.d.	20.896	57.5204	n.d.	n.d.	0.0851	n.d.	0.1056	0.361	10.9998	10.1617	100.1296
15-(1)	n.d.	21.5874	9.6705	18.1206	n.d.	n.d.	n.d.	0.2673	n.d.	29.6431	14.629	93.9179
15-(2)	n.d.	14.1984	15.6688	3.8453	n.d.	n.d.	n.d.	0.2889	n.d.	47.4385	16.5185	97.9584
044-(1)	n.d.	9.3658	8.1659	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.3696	n.d.	62.1126	19.7639	99.7778
044(2)	n.d.	9.3273	8.4011	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.3852	n.d.	61.7711	19.8525	99.7372
95-(1)	0.0689	7.8851	6.48	0.2015	0.1757	0.2832	n.d.	0.3313	0.0827	47.6625	33.1788	96.3497
95-(2)	n.d.	8.8664	8.2051	n.d.	n.d.	0.2781	n.d.	0.3343	0.0795	48.4542	31.5234	97.741
Shp-13(1)	3.0882	2.9592	16.707	43.9059	2.2143	3.241	9.4262	0.1424	n.d.	n.d.	7.5366	89.2208
Shp-13(2)	1.6411	19.2429	8.2101	39.1644	1.0558	1.9516	6.2992	0.2028	0.08	n.d.	13.1592	91.0071
Vt12-(1)	n.d.	21.053	54.1844	0.0827	n.d.	0.1888	0.0803	0.1136	0.3153	13.693	9.9928	99.7039
Vt12-(2)	n.d.	21.1303	54.1684	0.0709	n.d.	0.1933	0.0453	0.1072	0.3495	13.9062	10.1491	100.1202
Shp28-(1)	n.d.	20.8574	54.1709	0.064	n.d.	0.1758	n.d.	0.1103	0.3795	12.2283	12.0905	100.0767
Shp28-(2)	n.d.	20.6397	54.0794	0.0569	n.d.	0.1696	n.d.	0.1079	0.3591	12.0966	12.3011	99.8103

\* n.d. – не обнаружено (not detected)

Таблица 4. Амплитуда (имп.), сверхтонкие параметры (мм/с) и доля Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> в процентах для синтетических шпинелей.

№ дублета	A(имп.)	HW(мм/с)	IS(мм/с)	QS(мм/с)	%
624					
1	-0.029	0.321	0.224	1.151	24.54
2	-0.068	0.428	0.275	0.709	75.46
624g5					
1	-0.021	0.292	0.214	1.13	11.55
2	-0.059	0.442	0.303	0.68	49.99
3	-0.019	0.444	0.811	1.995	16.14
4	-0.021	0.555	0.907	1.04	22.32
624g10					
1	-0.028	0.391	0.228	1.13	26.85
2	-0.013	0.396	1.109	1.43	12.23
3	-0.047	0.402	0.289	0.68	46.79
4	-0.013	0.432	0.648	-1.563	14.13
647					
1	-0.032	0.411	0.217	1.18	27.49
2	-0.073	0.478	0.264	0.714	72.51
647g5					
1	-0.009	0.711	0.837	1.93	13.97
2	-0.009	0.329	0.917	1.073	6.49
3	-0.027	0.484	0.224	1.149	27.39
4	-0.051	0.482	0.298	0.703	52.15
647g10					
1	-0.032	0.608	0.235	0.945	60.12
2	-0.017	0.343	0.313	0.65	18.09
3	-0.008	0.389	0.914	1.883	9.78
4	-0.009	0.422	0.912	1.163	12.01
648					
1	-0.071	0.346	0.235	1.132	27.52
2	-0.144	0.451	0.266	0.672	72.48
648g5					
1	-0.067	0.369	0.237	1.124	30.49
2	-0.123	0.416	0.275	0.669	63.53
3	-0.01	0.36	0.789	1.861	4.3
4	-0.004	0.354	0.877	0.992	1.68

Продолжение таблицы №4

648g10					
1	-0.021	0.257	0.205	1.078	11.69
2	-0.048	0.558	0.282	0.743	58.26
3	-0.017	0.407	0.874	1.843	14.63
4	-0.016	0.444	0.942	1	15.42
649					
1	-0.062	0.342	0.232	1.136	28.8
2	-0.114	0.463	0.264	0.664	71.2
649g5					
1	-0.078	0.492	0.289	0.689	47.36
2	-0.023	0.488	0.869	1.849	14.04
3	-0.059	0.431	0.218	1.059	31.03
4	-0.016	0.375	0.935	1.049	7.58
649g10					
1	-0.027	0.48	0.758	2.013	32.49
2	-0.037	0.456	0.331	0.683	43.11
3	-0.019	0.505	0.897	1.026	24.4
01-677					
1	-0.04	0.429	0.286	0.763	42.81
2	-0.028	0.716	0.924	1.647	49.19
3	-0.012	0.278	0.909	1.045	8
02-678					
1	-0.038	0.477	0.286	0.819	48.63
2	-0.022	0.555	0.952	1.818	32.57
3	-0.015	0.454	0.963	1.092	18.8
03-679					
1	-0.035	0.479	0.284	0.789	44.72
2	-0.021	0.619	0.93	1.812	34.87
3	-0.014	0.544	0.971	0.995	20.41
05-681					
1	-0.03	0.522	0.271	0.789	49.76
2	-0.017	0.735	0.906	1.722	40.61
3	-0.006	0.508	1.087	0.826	9.64
06-680					
1	-0.021	0.547	0.233	0.728	41.98
2	-0.021	0.532	0.939	1.798	40.41
3	-0.012	0.4	1.12	0.711	17.61
06-682					
1	-0.009	0.373	0.376	0.564	10.28
2	-0.031	0.632	0.916	1.822	57.8
3	-0.022	0.503	0.931	0.969	31.92

Продолжение таблицы №4  
07-683

1	-0.031	0.435	0.277	0.857	47.36
2	-0.015	0.431	0.977	1.807	22.41
3	-0.017	0.517	0.904	1.179	30.23
08-684					
1	-0.01	0.671	0.936	1.43	21.95
2	-0.029	0.423	0.248	1.121	39.58
3	-0.033	0.359	0.299	0.655	38.46
09-685					
1	-0.044	0.576	0.28	0.814	68.01
2	-0.015	0.501	0.956	1.688	20.03
3	-0.01	0.447	1.028	0.739	11.96
11-687					
1	-0.009	0.468	0.884	1.602	17.08
2	-0.025	0.612	0.926	0.892	60.01
3	-0.017	0.341	0.389	0.465	22.92
12-688					
1	-0.014	0.796	0.787	1.551	61.18
2	-0.007	0.452	0.789	0.85	17.61
3	-0.008	0.486	0.226	0.608	21.22
13-689					
1	-0.006	0.28	0.576	1.914	6.61
2	-0.034	0.624	0.907	0.679	78.56
3	-0.009	0.42	0.389	0.499	14.83

\*серым помечены дублеты трехвалентного железа

Таблица 5. Амплитуда (имп.), сверхтонкие параметры (мм/с) и доля Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> в процентах для природных шпинелей.

№ дублета	A(имп.)	HW (мм/с)	IS (мм/с)	QS (мм/с)	%
44					
1	-0.005 +/- 0.001	0.406+/-0.023	0.891+/-0.018	1.483+/-0.038	27.51
2	-0.010 +/- 0.001	0.531+/-0.019	0.921+/-0.005	0.836+/-0.017	65.82
3	-0.002 +/- 0.001	0.325+/-0.017	0.562+/-0.018	0.273+/-0.034	6.67
95					
1	-0.004 +/- 0.002	0.537+/-0.023	0.895+/-0.018	-1.473+/-0.038	25.75
2	-0.005 +/- 0.001	0.359+/-0.019	0.924+/-0.005	0.773+/-0.017	26.08
3	-0.009 +/- 0.001	0.403+/-0.017	0.394+/-0.018	0.542+/-0.034	48.17
8520-9					
1	-0.017	0.505+/-0.023	0.933+/-0.018	1.775+/-0.038	37.54
2	-0.02	0.505+/-0.019	1.046+/-0.005	0.887+/-0.017	44.04
3	-0.012	0.360+/-0.017	0.138+/-0.018	0.362+/-0.034	18.42

Продолжение таблицы №5  
Shp-28

1	-0.011 +/- 0.001	0.453+/-0.023	0.928+/-0.018	1.984+/-0.038	29.12
2	-0.014	0.528+/-0.019	1.085+/-0.005	0.928+/-0.017	42.23
3	-0.012	0.419+/-0.017	0.066+/-0.018	0.321+/-0.034	28.65
Vt-12					
1	-0.012	0.489+/-0.023	0.894+/-0.018	2.040+/-0.039	34.94
2	-0.013	0.568+/-0.019	1.055+/-0.005	0.942+/-0.017	42.56
3	-0.011	0.355+/-0.017	0.109+/-0.018	0.245+/-0.034	22.5

\*серым помечены дублеты трехвалентного железа.

Таблица 6. Значения  $L\beta/L\alpha$ ,  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  Mössbauer,  $\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe$  для синтетических и мантийных шпинелей.

Образец	$L\beta/L\alpha$	Möss. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$	$\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe$
01-677	0.638	0.428	0.059
02-678	0.746	0.486	0.076
03-679	0.760	0.447	0.079
06-680	0.696	0.498	0.078
05-681	0.677	0.42	0.076
06-682	0.732	0.103	0.03
07-683	0.706	0.474	0.096
08-684	0.571	0.385	0.07
09-685	0.625	0.680	0.126
11-687	0.987	0.229	0.043
12-688	0.687	0.212	0.057
13-689	0.829	0.148	0.04
624g10	0.606	0.468	0.094
647g10	0.607	0.181	0.041
648g10	0.618	0.583	0.142
649g10	0.743	0.431	0.073
624g5	0.558	0.5	0.153
647g5	0.586	0.522	0.093
648g5	0.630	0.635	0.108
649g5	0.714	0.474	0.109
624	0.553	0.755	0.127
647	0.564	0.725	0.138
648	0.654	0.725	0.145
649	0.626	0.712	0.122
15	0.87	0.062	--
8520-9	0.77	0.055	0.018
100-09	0.78	0.153	--
44	0.89	0.166	0.032
95	1.00	0.223	0.063
shp13	1.01	0.273	--
vt12	0.77	0.309	0.028
shp28	0.79	0.47	0.049

Таблица 7. Значения  $AFe^{3+}/\Sigma AFe$ ,  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  Mössbauer для мантийных шпинелей

Образец	$AFe^{3+}/\Sigma AFe$	Möss. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$
44-1	0.16	0.062
8520-9-1	0.23	0.166
Vt-12-1	0.25	0.223
Shp28-1	0.26	0.273
95-1	0.44	0.470
44-2	0.18	0.062
8520-9-2	0.23	0.166
Vt-12-2	0.23	0.223
Shp28-2	0.28	0.273
95-2	0.39	0.470
2166-26-1-1	0.203	0.189
2166-26-1-2	0.192	0.189
2166-26-2-1	0.185	0.189
2166-26-2-2	0.216	0.189
2166-3-2	0.218	0.124
2166-3-2	0.231	0.124
2166-3-1	0.227	0.124
2166-3-1	0.233	0.124
2166/71 2-1	0.282	0.142
2166/71 2-2	0.314	0.142
2166/71 1-1	0.326	0.142
2166/71 1-2	0.323	0.142
22166-25 1-1	0.290	0.230