

OLSZTYŃSKIE PLANETARIUM I OBSERWATORIUM ASTRONOMICZNE
POLSKIE TOWARZYSTWO METEORYTOWE
II SEMINARIUM METEORYTOWE
24-26.04.2003 OLSZTYN

Karol SZLACHTA¹, Rafał SZCZYPIORSKI¹, Jolanta GAŁĄZKA-FRIEDMAN¹,
Wiesław TŁACZAŁA¹, Nonna BAKUN-CZUBAROW², Zygmunt GONTARZ³,
Miroslaw MILCZAREK³

MOESSBAUEROWSKIE BADANIA METEORYTÓW

Spektroskopia Moessbauerowska jest spektroskopią jądrową opartą na zjawisku bezdrutowej emisji i absorpcji promieniowania gamma odkrytym przez Rudolfa Moessbauera w 1957 r. Widmo moessbauerowskie przedstawia zmianę absorpcji kwantów gamma w funkcji prędkości z jaką porusza się źródło emitujące te kwanty. Zwiększenie absorpcji promieniowania zachodzi przy prędkościach, które odpowiadają poziomom energetycznym jądra stanowiącego próbnik moessbauerowski. Położenie poziomów energetycznych jądra jest modyfikowane przez wpływ otoczenia tak więc spektroskopia moessbauerowska będąca formalnie techniką jądrową dostarcza informacji o budowie krystalograficznej i własnościach magnetycznych związków chemicznych, w których skład wchodzi jądro moessbauerowskie.

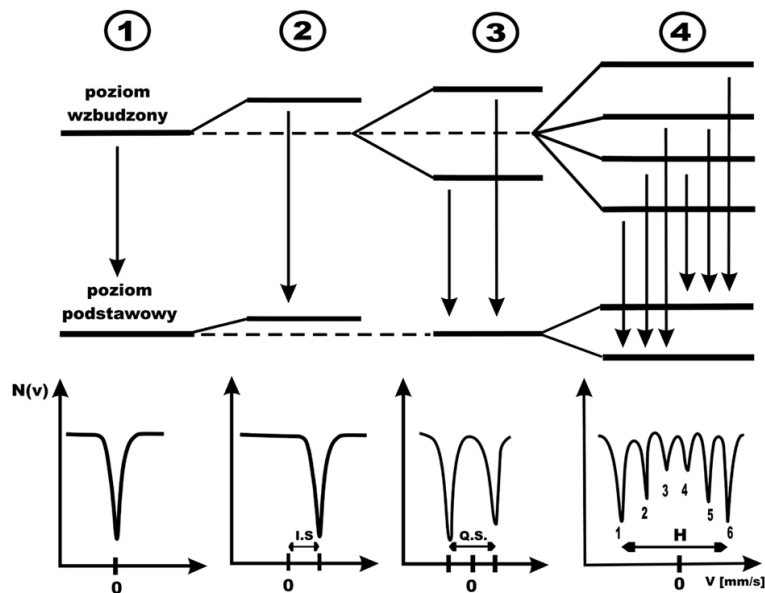
Najpopularniejszym nuklidem moessbauerowskim jest ⁵⁷Fe. Kwanty gamma o energii 14,4 keV emitowane z tego jądra stwarzają najkorzystniejsze warunki bezdrutowej emisji i absorpcji. Zmiana prędkości źródła o 1 mm/s odpowiada zmianie energii o $4,8 \cdot 10^{-8}$ eV. Maksymalny zakres prędkości zapewniający rejestrację występujących w przyrodzie związków żelaza to ± 15 mm/s. Aby opisać kształt widma moessbauerowskiego zostały wprowadzone trzy następujące parametry moessbauerowskie: przesunięcie izomeryczne (isomer shift – IS), rozszczepienie kwadrupolowe (quadropol splitting – QS) i H – wewnętrzne pole magnetyczne. Zgodnie z tradycją wartość dwóch pierwszych parametrów (IS i QS) podawana jest w mm/s a wartość pola magnetycznego w T lub kOe. Przesunięcie izomeryczne to przesunięcie linii emisji i absorpcji bezdrutowej spowodowane różnicą oddziaływań elektrostatycznych jądra z elektronami w atomie źródła i absorbenta. Oddziaływanie między elektrycznym momentem kwadrupolowym jądra a gradientem pola elektrycznego powoduje rozszczepienie linii na dwie. Odległość między tymi liniami rezonansowymi to właśnie rozszczepienie kwadrupolowe. W materiałach ferro-, ferri- i antyferro- magnetycznych ze względu na bardzo silne wewnętrzne pole magnetyczne pojawia się rozszczepienie linii widmowej na sześć ró-

¹ Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska 00-662 Warszawa, ul. Koszykowa 75

² Instytut Nauk Geologicznych, Polska Akademia Nauk, 00-818 Warszawa, ul. Twarda 51/55

³ Wydział Chemii, Politechnika Warszawska 00-662 Warszawa, ul. Noakowskiego 3

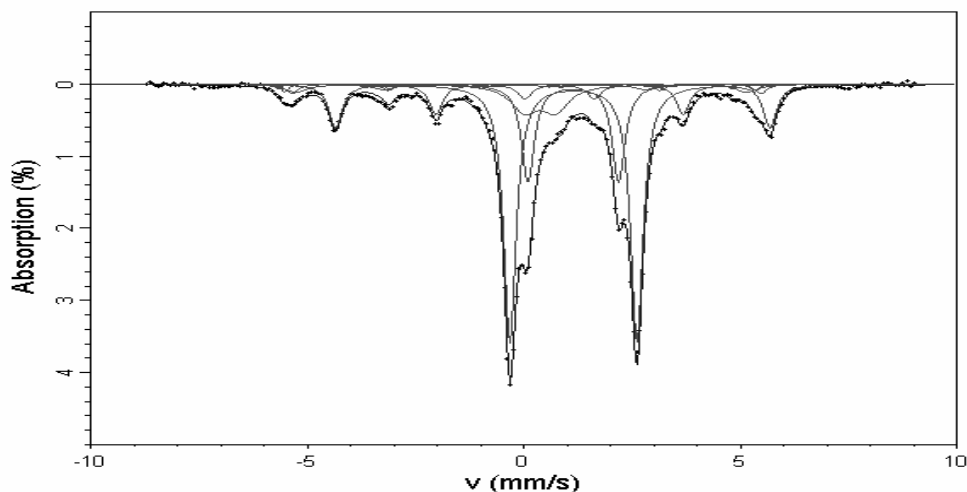
żnych linii. Tak więc w minerałach na ogół obserwuje się dwa typy podwład moessbauerowskich: dublety (dla związków paramagnetycznych) i sekstety (dla związków w których występuje uporządkowanie magnetyczne) – rys.1.



Rys. 1. Rodzaje widm moessbauerowskich.

Technika moessbauerowska została zastosowana do badania meteorytów zaraz po odkryciu zjawiska. Pierwsza praca została opublikowana w roku 1964.

Pomiary moessbauerowskie zostały wykorzystane do identyfikacji różnych faz mineralnych zawierających żelazo i określenia ich względnej zawartości (Hryniewicz i in. 1979) - rys 2.



Rys. 2. Widmo moessbauerowskie meteorytu Tjerebon.

Spektroskopia moessbauerowska jest bardzo wygodną techniką do badania problemu wietrzenia meteorytów (Bland at. al. 2002; Bland at.al. 1997). Wiele prac poświęcono typowemu kosmicznemu minerałowi kamacytowi (przegląd w Scorzelli, 1991). W przeciwieństwie do kamacytu inny typowy dla meteorytów minerał – troilit nie doczekał się zbyt wielu opracowań moessbauerowskich. Parametry moessbauerowskie troilitu wyznaczone przy okazji opracowania widm różnych meteorytów wykazują bardzo duży rozrzut (Gałązka-Friedman at. al. 2001). Nasze własne badania wyizolowanego troilitu z Baszkówki wykazały iż jedną z przyczyn złego dopasowania krzywych teoretycznych do punktów doświadczalnych może być nieuwzględnienie dodatkowych parametrów takich jak: kąt θ (kąt między główną osią gradientu pola elektrycznego i kierunkiem pola elektrycznego).

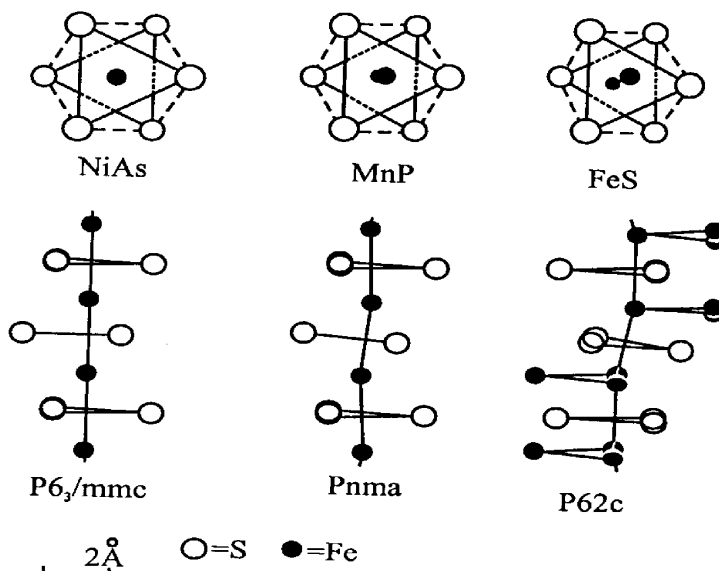
Monosiarczek żelaza występuje w trzech polimorficznych modyfikacjach strukturalnych (Kruse i in. 1998; Kruse 1990, 1993). W temperaturze pokojowej FeS krystalizuje w układzie heksagonalnym, tworząc strukturę typu troilitu, w grupie przestrzennej P6₂c. W strukturze tej atomy żelaza tworzą motyw trójkątów równobocznych w płaszczyznach prostopadłych do osi c. Poszczególne atomy żelaza znajdują się w otoczeniu atomów siarki, które obsadzają naroża zdeformowanych ośmiościanów.

W wyniku wzrostu temperatury bądź ciśnienia, a także w wyniku pojawienia się wakansów w pozycjach zajmowanych w sieci krystalicznej przez żelazo, struktura troilitu staje się niestabilna. Ze wzrostem temperatury, całkowita transformacja fazowa FeS ze struktury troilitu w strukturę rombowego fosforu manganu, krystalizującego w grupie przestrzennej Pnma, zachodzi w temperaturze 140 °C. Transformacja ta nie jest jednak w meteorytach w pełni odwracalna, ponieważ przy wolnym stygnięciu do temperatury 7 °C, około 20 % atomów Fe pozostaje w strukturze typu MnP. Przy ogrzewaniu FeS pozostającego w warunkach stabilności struktury fosforu manganu, w temperaturze 225 °C zachodzi kolejna transformacja fazowa ze struktury typu MnP w strukturę nikielinu krystalizującego w grupie przestrzennej P6₃/mmc.

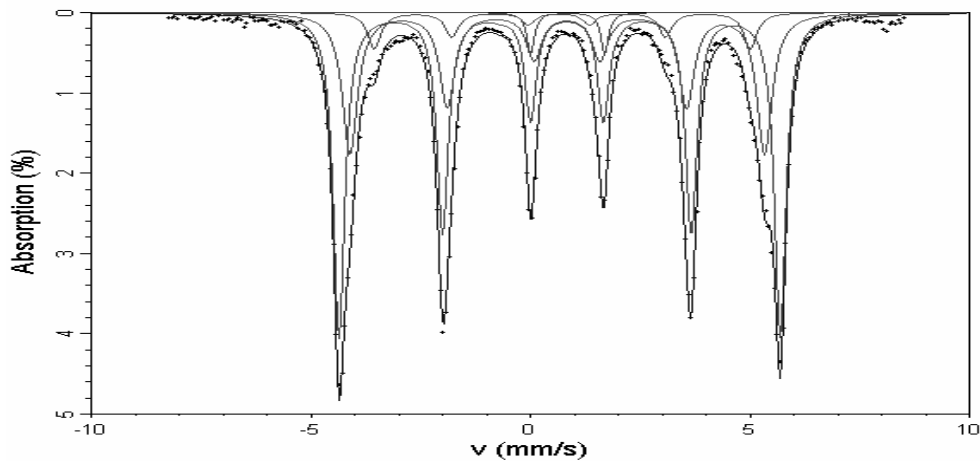
Celem naszych badań moessbauerowskich było sformułowanie kryterium identyfikacji ciała macierzystego meteorytu. Przypuszczenie, iż takim wskaźnikiem mógłby być rozkład żelaza w poszczególnych fazach okazało się błędne. Badając wspomniany wcześniej minerał – troilit, wysunięto hipotezę o możliwości użycia jego parametrów moessbauerowskich w udzieleniu odpowiedzi na postawione powyżej pytanie. Sugestia ta została wysunięta z powodu czułości parametrów moessbauerowskich troilitu na warunki krystalizacji (tj.: koncentracje defektów, poziom i rodzaj domieszek oraz tempo krystalizacji). W pracy (Gałązka-Friedman at al. 2001) przebadano siedem chondrytów zwyczajnych z których trzy (Songuyan, Mt. Tazerzait, Baszkówka) pochodzą prawdopodobnie z tego samego ciała macierzystego i należą do tzw. rodziny Baszkówki. Za poszukiwane kryterium posłużył kąt θ □ który dla rodziny Baszkówki miał on wartość około 60°, a dla pozostałych około 90°.

Dopasowując podwidmo troilitu meteorytu Tjerebon otrzymano dwa zestawy parametrów z tą samą wartością χ^2 (opisującą 'jakość' fitu): dodatnią wartość QS i kąt θ około 62° oraz ujemną wartość QS i kąt θ około 46°.

Dla poznania zależności między podanymi powyżej warunkami krystalizacji a widmem moessbauerowskim troilitu dokonano próby syntezy tego minerału. Widmo otrzymanej próbki przedstawia rys 4.



Rys. 3. Typy struktur w troilicie.



Rys. 4. Widmo zsyntetyzowanej próbki.

Do dopasowania użyto trzech sekstetów i jednego dubletu, co zidentyfikowano odpowiednio jako: troilit (parametry najbardziej podobne do troilitu naturalnego), dwa miejsca pirytynu i piryt. Również znaleziono dwa jednakowo dobre dopasowania z różniące się znakiem QS.

Rozstrzygnięcie które z rozwiązań jest poprawne z punktu widzenia krystalografii wymaga dodatkowych pomiarów moessbauerowskich i neutronografii.

Analiza większej liczby wyników moessbauerowskich troilitu sugeruje że to być może QS jest bardziej obiecującym parametrem który może stanowić kryterium identyfikacji ciała macierzystego danego meteorytu.

Praca została częściowo sfinansowana z grantu dziekańskiego Wydziału Fizyki PW nr. 503 G 0062.

LITERATURA

- HRYNKIEWICZ A., KULGAWCZUK D., 1979: Metody badań minerałów, Wydawnictwa Geologiczne, Spektroskopia Moessbauerowska, Warszawa, 443.
- BLAND P. A., at. al., 2002: ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy studies of meteorites: implications for weathering rates, meteorites flux and early solar systems processes. *Hyperfine Interactions* 142; 481-494.
- BLAND P. A., at. al., 1997: Artificial weathering of the ordinary chondrite Allegan: implications for the presence of Cl^- as a structural component in akaganeite. *American Mineralogist*, Volume 82, 1187-1197.
- SCORZELLI R. B., 1991: Application of the Mossbauer effect to the study of meteorites – a review. *Hyperfine Interactions* 66; 249-258.
- GALĄŻKA-FRIEDMAN J., at. al., 2001: Comparative studies of the Baszkówka ordinary chondrite and some other meteorites. *Geological Quarterly*, 45 (3): 319-326.
- KRUSE O., ERICSSON T., 1998: A Moessbauer investigation of natural troilitu from the Agpalilik meteorite. *Phys Chem. Miner.* 15:509-763.
- KRUSE O., 1990: Moessbauer and X-ray study of the effects of vacancy concentration in synthetic hexagonal pyrrhotite. 75:755-763.
- KRUSE O., 1993: Spin flip and troilitu MnP structure transition in FeS as studied by Moessbauer spectroscopy. 11:1593-159.