

ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 523.681, 537.533.35

ЧЕЛЯБИНСКИЙ МЕТЕОРИТ: НАНОКРИСТАЛЛЫ ИЗ КОСМОСА?

© 2013 г.

*А.И. Бобров¹, А.В. Горшков², И.В. Гребнев¹,
Н.В. Малехонова¹, Д.А. Павлов¹, А.В. Пирогов¹*

¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

²Южно-Уральский госуниверситет, Челябинск

Pavlov@unn.ru

Поступила в редакцию 12.04.2013

Методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии произведено исследование атомной структуры на поперечном срезе одного из осколков челябинского метеорита. Элементный и фазовый анализ объекта, проведенный при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифракции электронов, выявил наличие кристаллической фазы оливина, характерной для метеоритов класса LL5 (S4, W0). Помимо кристаллических включений впервые обнаружены весьма обширные области, в которых присутствуют нанокристаллы размерами от 3 до 15 нм.

Ключевые слова: челябинский метеорит, оливин, нанокристаллы, ВРПЭМ.

Введение

На сегодняшний день внимание исследователей по всему миру привлекает проблематика, связанная с созданием различного рода наноструктурированных материалов. Это обусловлено проявлением такого рода объектами физических свойств, отличных от свойств объёмных кристаллов.

Современные методы получения таких материалов основываются на создании искусственных условий, приводящих к изменению структуры исходного материала. Исследование структуры осколка метеорита «Челябинск», выполненное нами с применением метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ), даёт основания предполагать, что воздействие, оказываемое на кристаллический материал метеороида при вхождении его в атмосферу (кратковременный разогрев, взрыв и резкое охлаждение), может привести к формированию нанокристаллической фазы.

Исследованный нами метеорит получил название по месту своего падения 15.02.2013 г. вблизи города Челябинск. Через 32.5 секунды после вхождения в атмосферу Земли данный космический объект взорвался на высоте 23.3 км, в результате чего распался на множество мелких осколков. При этом температура максимального разогрева составила примерно 2500°C.

На рисунке 1 представлена фотография одного из осколков, которые были собраны одним

из соавторов (А.В. Горшковым) на снежном поле между пос. Еманжелинка и пос. Зауральский Челябинской обл. в ходе экспедиции с участием школьников. Для надежной идентификации именно метеоритных осколков находилось отверстие в снегу, продолжавшееся каналом размером «в палец», с наклоном 70–80 градусов в сторону пос. Первомайский и пос. Депутатский, заканчивавшееся смёрзшимся снегом-«сосулькой», на конце которой и располагался камень.

Атомная структура, элементный и фазовый состав осколка метеорита «Челябинск» были исследованы сотрудниками лаборатории высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии Научно-образовательного центра «Физика твёрдотельных наноструктур» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Методика эксперимента

Исследование метеорита производилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония). Анализ фазового состава выполнялся на основании картин электронной дифракции. Элементный анализ осуществлялся при помощи энергодисперсионного рентгеновского детектора X-Max (Oxford Instruments, Великобритания), смонтированного на просвечивающем электронном микроскопе.



Рис. 1. Исследованный осколок метеорита

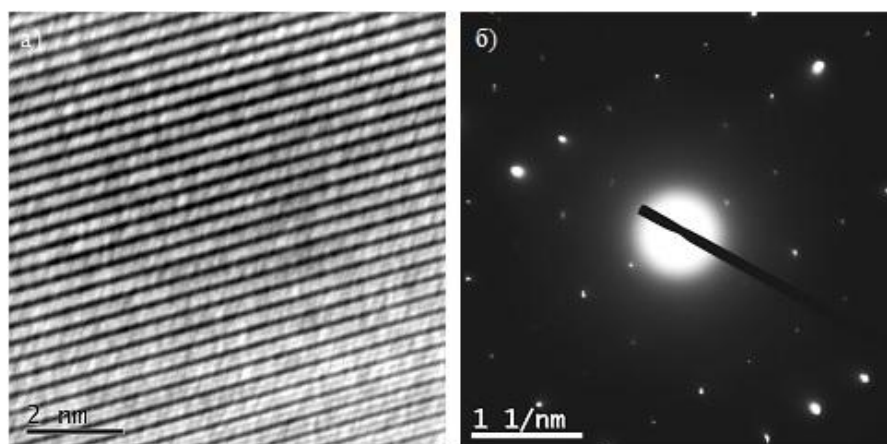


Рис. 2. а) Снимок высокого разрешения кристаллического оливина в ориентации [211] и б) его электронограмма

Объектом исследования была выбрана сердцевина осколка метеорита, исходя из чего и производилось его препарирование. Приготовление препарата было реализовано при помощи специальной оснастки (Gatan, США) по стандартной технологии [1]. При осуществлении финального этапа препарирования – прецизионного ионного травления – применялись энергии ионов, варьировавшиеся в диапазоне от 5 до 2 кэВ, и углы – от 7° до 3° .

Результаты и их обсуждение

Первым этапом исследований стал общий анализ элементного состава объекта с целью подтверждения метеоритной природы образца. Полученные нами результаты сравнивались с данными, опубликованными на официальном сайте Института геологии и минералогии СО РАН [2] и других интернет-ресурсах [3]. Как можно видеть из таблицы 1, имеет место корреляция химического состава исследованного нами объекта с составом метеорита, изученного в

Сибирском отделении РАН. Необходимо отметить, что состав метеорита неоднороден и соотношение элементов в значительной степени варьируется в зависимости от местоположения, в котором производятся наблюдения. Однако список основных химических элементов един для всех актов измерений, производимых при изучении этого объекта. Таким образом, исследованный нами осколок метеорита также можно отнести к классу «обыкновенных хондритов» – LL5 (S4, W0).

Дальнейшие исследования были направлены на изучение метеорита методами ВРПЭМ. В результате в объеме осколка среди прочих включений были обнаружены характерные для большинства метеоритов крупные кристаллические зерна оливина $((\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4])$. Это подтверждается как по анализу химического состава, так и по набору межплоскостных расстояний (рис. 2). Также в объеме материала были обнаружены обширные области с нанокристаллами размером от 3 до 15 нм в аморфной матрице (рис. 3). Эти области примыкают к областям с

Таблица 1
Сопоставление элементного состава исследованного в этой работе объекта (I) с данными, полученными в Институте геологии и минералогии СО РАН (II) [2, 3]

Элемент	I ат. %	II ат. %
Si	18.3	20.5
Al	1.12	1.3
Cr	0.4	0.45
Fe	19.8	16.1
Ni	1.06	0.3
S	1.7	3.4

Таблица 2
Элементный состав областей кристаллического оливина и фазы с нанокристаллами сферической формы в аморфной матрице (рис. 2)

Хим. элемент	В обл. с наночастицами, ат. %	В крист. оливине, ат. %
O	55.2±1.3	55.5±1.4
Mg	19.8±0.9	20.2±0.6
Si	14.9±0.4	15.5±1.0
Fe	8.4±0.4	8.7±0.2
Cu	1.2±0.3	0
Zn	0.5±0.1	0

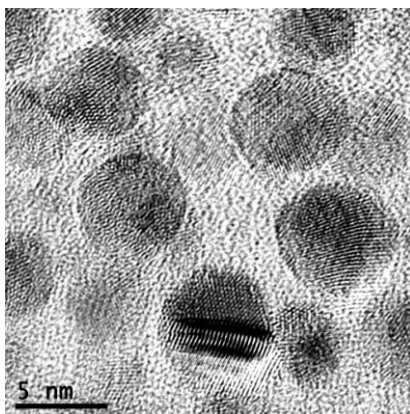


Рис. 3. Область с нанокристаллами в аморфной матрице

кристаллическим оливином и практически совпадают с ними по усредненному химическому составу. Единственным выявленным нами различием в химическом составе этих двух фаз было наличие примеси меди и цинка (1.2 ± 0.3 и 0.5 ± 0.1 ат. % соответственно) в области с нанокристаллами (табл. 2). Можно предположить, что именно эти элементы в сочетании с мощным разогревом и взрывом в атмосфере Земли сыграли роль катализатора при формировании нанокристаллов.

Индицирование электронограммы (рис. 2б) от кристаллического оливина помогло установить с высокой точностью его стехиометрический состав. Он описывается следующей химической формулой $(Mg_{1.4}Fe_{0.6})SiO_4$. В таблице 3

сопоставлены определённые из дифракционного эксперимента параметры кристаллической решётки оливина с соответствующими параметрами, опубликованными в работе [4]. Также на это стехиометрическое соотношение указывают результаты элементного анализа, проведённого при помощи энергодисперсионной спектроскопии (табл. 2).

В структуре сердцевины образца метеорита также был проведён общий анализ фазовых включений. Так, на рис. 4 представлены обзорный снимок, полученный в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа, и соответствующие ему карты распределения элементов. В таблице показан общий химический состав данной области метеорита (рис. 4).

Таблица 3

Результаты индирования электронограмм от кристаллического оливина и сопоставление с опубликованными ранее данными из работы [4]

Оливин	Система плоскостей типа	Параметры кр. решётки согласно работе [4] $d, \text{Å}$	Результаты расшифровки электронограмм $d, \text{Å}$
$(\text{Mg}_{1.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_4$	(01-1)	5.19	5.15 ± 0.14
	(111)	3.52	3.48 ± 0.09
	(0-22)	2.6	2.48 ± 0.07
	(1-13)	1.86	1.93 ± 0.06

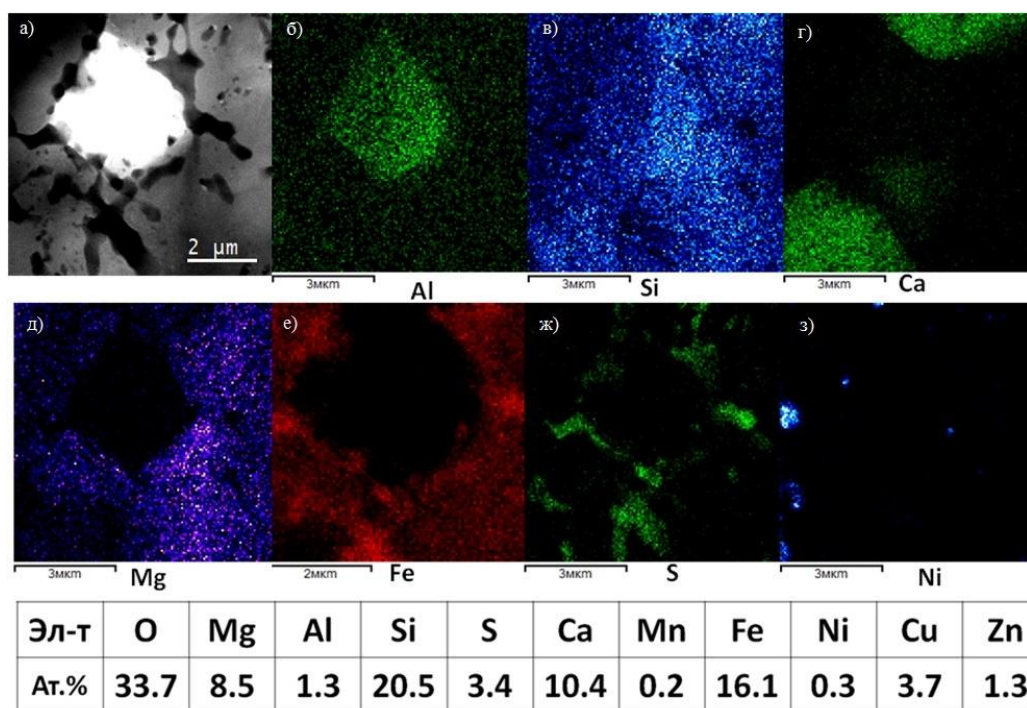


Рис. 4. а) СПЭМ-снимок области, содержащей разнообразные фазовые включения микронных размеров; б–з) карты распределения элементов. Внизу приведена таблица с результатами анализа химического состава представленной области метеорита

Как следует из карт распределения химических элементов, центральная область снимка, полученного методом сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ), отличающаяся предельно светлым контрастом, представляет собой алюмосиликатное стекло. Включения, имеющие предельно темный контраст, являются сплавами FeS или $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_2$. Промежуточный контраст соответствует оливину $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, выполняющему роль матрицы. Эти результаты согласуются с опубликованными ранее данными о структурных исследованиях метеоритов методами просвечивающей электронной микроскопии [5].

Заключение

Методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии проведено исследование фрагмента челябинского

метеорита. Получены снимки высокого разрешения его структуры, и проведен элементный анализ. Химический состав метеорита позволяет отнести его к классу «обыкновенных хондритов» – LL5 (S4, W0). Помимо областей кристаллического оливина $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, обнаружены также обширные включения нанокристаллической фазы, характеризующейся сходным химическим составом. Размер нанокристаллов, сформировавшихся в аморфной матрице, варьируется в пределах 3–15 нм. Единственное отличие в элементном составе, выявленное в рамках данной работы, между кристаллическим оливином и нанокристаллической фазой заключается в присутствии малой концентрации примеси меди и цинка в области с нанокристаллами. Предполагается, что именно эти примеси являются катализаторами, приводящими к распаду кристаллической фазы оливина на отдельные нанокристаллы.

Список литературы

1. User's Guide: Precision Ion Polishing System// Gatan inc., 1998. Revision 3. 11. P. 118.
2. Челябинский метеорит: минеральный состав [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx?newsid=45>
3. The Meteoritical Society: Chelyabinsk [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?code=57165>
4. Motoyama T., Matsumoto T.// Mineralogical Journal (Japan). 1989. V. 14. P. 338–350.
5. Weber I., Semenenko V.P., Stephan T., Jessberger E.K.// Meteoritics & Planetary Science. 2006. V. 41. № 4. P. 571–580.

CHELYABINSK METEORITE: NANOCRYSTALS FROM SPACE?

A.I. Bobrov, A.V. Gorshkov, I.V. Grebenev, N.V. Malekhonova, D.A. Pavlov, A.V. Pirogov

The cross-section atomic structure of one of the fragments of the Chelyabinsk meteorite has been studied by high-resolution transmission electron microscopy. The object elemental and phase analysis made by energy-dispersive X-ray spectroscopy reveals the presence of crystalline olivine, which is typical of LL5 (S4, W0) meteorites. In addition to the crystalline inclusions, for the first time vast zones with nanocrystals sized from 3 to 15 nm have been found.

Keywords: Chelyabinsk meteorite, olivine, nanocrystals, high-resolution transmission electron microscopy.