

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **МАКСИМОВОЙ Алевтины Андреевны** «Мессбауэровская спектроскопия железосодержащих кристаллов в недифференцированных и дифференцированных метеоритах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа А.А. Максимовой посвящена детальному исследованию фазового состава и особенностей структуры кристаллов недифференцированных и дифференцированных метеоритов. **Актуальность** данной работы связана с тем, что, будучи объектами внеземного происхождения, любые метеориты являются носителями важной информации о процессах формирования Солнечной системы и последующей эволюции материи космического пространства в виде астероидов и протопланет. Кроме того, изучение метеоритов имеет важный **прикладной аспект**, связанный с разработкой экстремальных условий синтеза (сверхвысокие или сверхнизкие температуры, ударные воздействия и т.д.) для создания новых материалов уже земного происхождения, обладающих важными функциональными характеристиками.

Основной акцент в работе сделан на исследовании большой группы железосодержащих фаз (оливин, ортопироксен, клинопироксен, троилит, хромит, ильменит, сплавы Fe-Ni-Co и др.), входящих в состав недифференцированных и дифференцированных метеоритов, отличающихся по условиям формирования и дальнейшей эволюции. Для исследования фазового состава метеоритов и структуры локального окружения атомов железа в обнаруженных в них фазах использовалась мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe . Благодаря своему рекордному разрешению по энергии ($\sim 10^{-8}$ эВ), мессбауэровская спектроскопия является одним из немногих методов, которые позволяют проследить на уровне отдельных атомов за их валентным, структурным и магнитным состоянием в исследуемом соединении. Несмотря на то, что ранее мессбауэровская спектроскопия неоднократно использовалась для исследования метеоритов, в диссертационной работе А.А. Максимовой можно выделить ряд аспектов, подчеркивающих **новизну и оригинальность** полученных результатов.

Во-первых, высокое качество полученных экспериментальных спектров позволило диссертанту провести детальный анализ их сложной структуры, представляющей собой суперпозицию большого числа перекрывающихся друг с другом парциальных компонент с близкими сверхтонкими параметрами. Следует подчеркнуть, что в большей части аналогичных исследований, проводимых другими научными группами, низкое качество экспе-

риментальных спектров вынуждало авторов ограничиться лишь качественной, при этом не всегда достоверной, информацией о фазовом состоянии исследуемых образцов метеоритов, оставляя открытыми вопросы о структурных особенностях сосуществующих фаз. Во-вторых, при аппроксимации всех экспериментальных мессбауэровских спектров, содержащих компоненты троилита, диссертант использовал полный гамильтониан (ПГ) комбинированных сверхтонких взаимодействий с использованием так называемых "инвариантов" или же апробированный им упрощенный подход, основанный на симуляции ПГ. Полученные с помощью этих модельных представлений результаты детально анализировались в сравнении с данными более "традиционного" подхода, основанного на теории возмущения первого порядка. Убедительно показано, что часто используемая в аналогичных исследованиях упрощенная теория возмущения первого порядка приводит не только к плохому описанию профиля экспериментального спектра, но и в ряде случаев выдает физически неразумные сверхтонкие параметры и парциальные вклады для составляющих его компонент. Наконец, при анализе фазового и гранулометрического состава образцов, а также структурных особенностей исследуемых соединений диссертант очень гармонично использовал различные методы диагностики, включая рентгеновскую дифракцию, магнитные измерения, оптическую и сканирующую электронную микроскопию и др. Использование этих взаимодополняющих методов существенно повышает степень **надежности** и **достоверности** полученных в работе новых результатов.

Диссертация, построенная традиционным образом, включает в себя введение, 5 основных глав, заключение и список цитируемой литературы.

Во **введении** четко обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** дан обзор работ о происхождении и отличии недифференцированных и дифференцированных метеоритов, особенностей структуры железосодержащих систем внеземного происхождения и некоторых их земных аналогов. Дан критический обзор результатов мессбауэровских исследований различных метеоритов и входящих в их состав железосодержащих соединений, а также некоторых их земных аналогов. Приводятся данные оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во **второй главе** описаны объекты исследования, методика приготовления исследуемых образцов метеоритов. Дано подробное описание применяемых в работе методов исследования, включая оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроско-

пию, энергодисперсионной спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, магнитные и мессбауэровские измерения. Представлены характеристики мессбауэровского спектрометра, параметры мессбауэровских спектров эталонных поглотителей. Описаны способы аппроксимации мессбауэровских спектров.

В третьей главе рассматриваются структурные особенности троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь. Сопоставляются результаты аппроксимации мессбауэровских спектров с учетом возмущения первого порядка (электрические сверхтонкие взаимодействия) и путем решения полного гамильтониана комбинированных сверхтонких взаимодействий. Учитывая сложность аппроксимации в рамках полного гамильтониана, автором предложено использовать упрощенный подход аппроксимации компоненты троилита, названный "методом 3Д-симуляции". С помощью данного подхода были аппроксимированы все измеренные диссертантом мессбауэровские спектры метеоритов, содержащих в своем составе кристаллы троилита, а также спектры обыкновенных хондритов, ранее измеренные ее коллегами. Анализ результатов показал, что полученные с помощью предложенного подхода параметры спектров близки к результатам обработки в рамках полного гамильтониана. Кроме того, было показано, что в мессбауэровских спектрах удастся обнаружить новые компоненты, соответствующие минорным железосодержащим фазам в метеоритах. Далее этот подход был использован диссертантом для аппроксимации мессбауэровских спектров исследуемых в работе метеоритов.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования различными методами новых метеоритов, которые не изучались с помощью мессбауэровской спектроскопии. В частности, речь идет о результатах морфологического исследования аншлифов метеоритов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, химического анализа, а также данные фазового анализа методом рентгеновской дифракции и параметры решетки для силикатных кристаллов метеоритов. Представлены результаты магнитных измерений метеоритов, на основании которых были зафиксированы фазовые переходы для хромита и герцинита. Высокое качество мессбауэровских спектров каменных и железокристаллических метеоритов, а также применяемые диссертантом подходы к их аппроксимации позволили выявить минорные компоненты, соответствующие таким железосодержащим кристаллам, как клинопироксен, хромит, герцинит, ильменит и парамагнитная $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фаза. Сопоставляются параметров сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров для одинаковых железосодержащих кристаллов в различных недифференцированных и дифференцированных метеоритах. Рассмотрены возможные причины наблюдаемых отличий, связанные с разной структурой локального окружения ядер ^{57}Fe в соответствующих кристаллах. Представлены результаты комплексного исследования коры плавления несколь-

ких метеоритов методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

В пятой главе на основе данных рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии представлены оценки соотношения заселенностей ионами Fe^{2+} позиций M1 и M2 в кристаллах оливина, ортопироксена и клинопироксена в исследованных недифференцированных и дифференцированных метеоритах. Для анализа полученных значений заселенностей использовались данные рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Диссертация завершается разделом **заключение**, в котором обобщены полученные результаты и предложен вариант классификации обыкновенных хондритов, основанный на параметрах экспериментальных мессбауэровских спектров. Сформулированы основные выводы диссертационной работы, вытекающие из анализа полученных результатов.

Среди наиболее значимых, на мой взгляд, из полученных в работе А.А. Максимовой результатов можно отметить следующие.

- Впервые на основании детального анализа мессбауэровских спектров с привлечением данных энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской дифракции недифференцированных и дифференцированных метеоритов были идентифицированы и охарактеризованы микроколичества фаз клинопироксена, хромита, герцинита и ильменита.
- Показано, что локальное окружение ядер ^{57}Fe в структурах одинаковых силикатных фаз отличаются для разных метеоритов. Установлено, что подобное различие может быть связано с разным относительным содержанием катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} , а также с неодинаковой заселенностью этими катионами позиций M1 и M2 в рассматриваемых силикатах.
- Комбинированный анализ данных мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгеновской дифракции позволил определить соотношения заселенностей ионами Fe^{2+} позиций M1 и M2 в кристаллах оливина, ортопироксена и клинопироксена недифференцированных и дифференцированных метеоритов.
- Установлено, что кора плавления обыкновенных хондритов содержит магнезиоферрит, образующийся в результате сгорания силикатных фаз после вхождения метеорита в атмосферу Земли на большой скорости.
- Предложен метод систематизации обыкновенных хондритов на основе сравнения параметров и парциальных вкладов компонент мессбауэровских спектров.

Диссертационная работа написана последовательно на хорошем научном языке, содержит минимальное количество опечаток. Основные утверждения и выводы диссертации

хорошо аргументированы. Тем не менее, к диссертационной работе А.А. Максимовой имеется ряд замечаний.

1. При анализе мессбауэровского спектра троилита (§ 3.1.2) восстанавливается распределение $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей (H_{hf}) на ядрах ^{57}Fe . Однако в диссертационной работе отсутствует информация о том, какие были заданы параметры распределения (ширина линий и параметр гладкости). Кроме того, на рисунке 3.6, где представлены функции $p(H_{hf})$, не указан доверительный интервал, по которому можно судить о значимости тех или иных пиков в распределении. Удивляет так же положительный коэффициент корреляции между значением поля и изомерным сдвигом (рис. 3.6). Обычно наблюдаемая и физически обоснованная корреляция должна быть отрицательной: большему полю должен соответствовать меньший изомерный сдвиг.

2. Диссертантом делается утверждение (стр. 90) о том, что после вычитания из экспериментального спектра составляющей, описываемой распределением $p(H_{hf})$, результирующий спектр соответствует стехиометрической фазе троилита FeS . Однако, где гарантия, что исходный спектр не относится к одной единственной фазе нестехиометрического троилита Fe_{1-x}S , в котором вакансии V_{Fe} приводят к образованию нескольких состояний атомов железа. В этом случае вычитание какой-либо компоненты служит лишь "искусственным" приемом и не является физически обоснованным.

3. В том же разделе (§ 3.1.2) диссертант обходит стороной проблему зарядовой компенсации в нестехиометрической фазе троилита Fe_{1-x}S , вызванной образованием вакансий (V_{Fe}) в подрешетке железа. В качестве одного из возможных механизмов зарядовой компенсации можно предложить образование эквивалентного количества ионов трехвалентного железа: $3(\text{Fe}^{2+})_{\text{Fe}} + 3(\text{S}^{2-})_{\text{S}} \leftrightarrow V_{\text{Fe}} + 2(\text{Fe}^{3+})_{\text{Fe}} + 3(\text{S}^{2-})_{\text{S}}$. Однако возникает вопрос, почему компонента Fe^{3+} не проявляются в мессбауэровском спектре? Обсуждение этих вопросов представляется весьма важным, поскольку именно различие в степени нестехиометрии (x) диссертант выдвигает в качестве основной причины наблюдаемых расхождений сверхтонких параметров троилитов в метеоритах разного происхождения.

4. В работе никак не комментируются аномально широкие линии некоторых компонент спектров (табл. 3.6 - $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni},\text{Co})$, хромит; табл. 3.7 - $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni},\text{Co})$; хромит; табл. 3.8 и 3.9 - Fe^{3+} и т.д.). При наличии в экспериментальном спектре большого числа других компонент подобное "искусственное" уширение линий может служить указанием на неправильно подобранные параметры других компонент или же иметь под собой какое-то физическое объяснение. В любом случае требуются дополнительные комментарии и разъяснения.

5. При анализе экспериментальных спектров диссертантом используется симуляция

полного гамильтониана комбинированных сверхтонких взаимодействий. Поскольку в рассматриваемой диссертационной работе данный подход позиционируется, как "новый метод аппроксимации многокомпонентных мессбауэровских спектров метеоритов" (см. 2-ой вывод стр. 20 автореферата), требуется более детальное освещение некоторых вопросов. Например, почему не использовался более традиционный подход с учетом возмущения (по квадрупольным взаимодействиям) второго порядка, который довольно часто с успехом применяется для описания зеемановских сверхтонких структур с большими вкладами квадрупольных расщеплений (см. например, Phys. Rev. B25, 4256 (1982))? Каким образом, при аппроксимации магнитного спектра в виде суперпозиции трех квадрупольных дублетов, извлекались значения сверхтонких магнитных полей и главных компонент тензора ГЭП (V_{zz})? Следует отметить, что в случае сопоставимых по величине магнитных и квадрупольных взаимодействий, расстояние между внешними шестой и первой линиями (Δv_{16}) в спектре линейно не пропорционально величине сверхтонкого поля (H_{hf}):

$$\Delta v_{16} = (|g_g| + 3|g_c|) H_{hf} \pm 2a_+ \{eQV_{zz}, H_{hf}, \theta, \phi\},$$

где a_+ - поправка во втором порядке теории возмущения, которая сама зависит от соотношения сверхтонкого поля и квадрупольного расщепления (eQV_{zz}). Учитывалось ли это обстоятельство? Какие связи накладывались на параметры дублетов? В чем необходимость использования так называемых "инвариантов" (см. текст диссертации), если приводятся данные разложения спектров лишь для одной температуры? Комментарии по этим и, возможно, другим вопросам могут оказаться крайне полезными для тех, кто в дальнейшем будет использовать аналогичные подходы при анализе спектров в своих исследованиях.

6. В пятой главе диссертации обсуждается вопрос о "температуре равновесного распределения (T_{eq}) катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} по позициям M1 и M2 в силикатных фазах метеоритов. Однако из текста диссертации неясно, о каких равновесных условиях идет речь? Если о температуре, при которой образовались силикаты, то возникает вопрос о кинетике охлаждения образцов. Если охлаждение происходило очень быстро (закалка), то при комнатной температуре мы имеем дело с *неравновесным распределением* катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} . Если же охлаждение происходило очень медленно, то при комнатной температуре будут достигнуты *равновесные условия* (или максимально близкие к ним), но тогда ничего нельзя сказать о том, что происходило при образовании силиката. В любом случае, в подобных исследованиях необходимо учитывать не только термодинамические, но и кинетические факторы. Кроме того, возникает вопрос по поводу используемого в расчетах T_{eq} выражения для константы распределения K_D (формулы 1.1 - диссерт. и 3 - автореф.), содержащего стандартную свободную энергию Гиббса ΔG^0 (почему то в формуле отсутству-

ет "ноль" ...?). Учитывалась ли в расчетах температурная зависимость энергии Гиббса: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$? Из каких литературных источников и для каких составов брались значения для изменений энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0)? Учитывались (и каким образом) зависимость величин $\Delta H^0(T)$ и $\Delta S^0(T)$ от температуры (которая может оказаться существенной именно для высоких температур)?

В работе также встречаются неудачные формулировки или же неудачно используемая терминология. Так, на стр. 88 (первый абзац) написано "... пик на кривой $M(T)$ возможно связан с *частичной переориентацией ферромагнитной структуры* добреелита". По-видимому, речь все же идет о переориентации магнитных моментов атомов (или намагниченности)? На стр. 88 говорится о "насыщении магнитного момента". В данном случае правильнее говорить о насыщении намагниченности (подрешеток). На 146 странице диссертации при анализе данных магнитных измерений говорится о температуре "блокировки" - термин, который обычно используют применительно к суперпарамагнитным частицам, однако, в тексте диссертации никаких пояснений по этому поводу нет. По-видимому, речь идет о температуре магнитного упорядочения одного из соединений?

Высказанные замечания ни в коей мере не снижают высокого уровня данной диссертационной работы и не затрагивают значимости сделанных в ней основных выводов. Диссертант проделал большую и очень важную в научном и методологическом аспектах работу. Нет никаких сомнений, что результаты этой работы будут востребованы многими специалистами, использующими мессбауэровскую спектроскопию для изучения фазового состава, структуры и свойств таких сложных локально-неоднородных систем, как железосодержащие метеориты. Для самого же диссертанта полученные им интересные результаты и отработанные методологические подходы к их анализу послужат хорошей стартовой площадкой для продолжения исследований в этой области на новых объектах, что позволит в будущем продвинуться в понимании процессов формирования Солнечной системы и эволюции материи космического пространства.

По материалам диссертации опубликовано 22 статьи в российских и международных рецензируемых журналах. Диссертация прошла всестороннюю апробацию на многих научных мероприятиях, включая крупные тематические международные конференции; по материалам диссертации представлено 46 докладов. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Решающий авторский вклад А.А. Максимовой в основные результаты и выводы диссертационной работы не вызывает сомнений. В диссертации и автореферате отсутствуют некорректные заимствования без правильно оформленной ссылки на первоисточник.

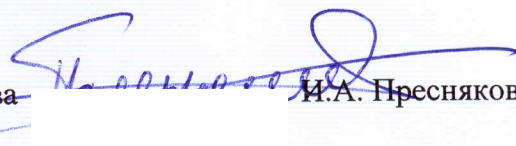
Считаю, что рецензируемая работа по объему выполненных исследований, их высокому качеству, научной значимости, новизны и достоверности, а также практической

ценности полностью соответствует требованиям п. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Максимова Алевтина Андреевна, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

ПРЕСНЯКОВ Игорь Александрович

Доктор физико-математических наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного состояния,
ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии
Химического факультет МГУ имени М.В. Ломоносова



И.А. Пресняков

11 ноября 2019 г.

Контактные данные:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Тел.: 8(495)9393217
E-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Подпись д.ф.-м.н. И.А. Преснякова заверяю

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
член-корр. РАН, профессор



С.Н. Калмыков