

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 изучению железосодержащих кристаллов внеземного вещества, а именно, кристаллов *недифференцированных* и *дифференцированных* метеоритов. Эта работа, безусловно, является актуальной и важной как с точки зрения развития в целом представлений об особенностях формирования и эволюции материи в солнечной системе, так и с точки зрения изучения конкретной структуры веществ, формируемых под действием экстремальных воздействий в условиях космического пространства. Эти фундаментальные знания могут быть использованы в технических приложениях.

Исследуемыми в работе объектами являлись недифференцированные (обыкновенные хондриты) и дифференцированные (палласит, говардит) метеориты, в состав которых входят такие железосодержащие фазы, как оливин $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, ортопироксен $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$, клинопироксен $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$, троилит FeS , сплав Fe-Ni-Co , хромит FeCr_2O_4 , ильменит FeTiO_3 , герцинит FeAl_2O_4 и другие.

В качестве основного метода исследования А.А. Максимовой выбран уникальный по своей природе метод ядерного гамма-резонанса – эффект Мессбауэра (на ядрах ^{57}Fe), позволяющий получать информацию о фазовом составе, структуре локального окружения и особенностях сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe с электрическими и магнитными полями в железосодержащих объектах. В данной работе использован метод мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением, т.е. с рекордно высокой дискретизацией опорного сигнала скорости и, соответственно, с рекордно малым шагом доплеровской модуляции энергии резонансных гамма-квантов. Последнее обеспечивает более точное измерение многокомпонентных мессбауэровских спектров и описание формы их линий. Это существенно повышает качество исследований и является важным преимуществом работы А.А. Максимовой, посвященной изучению метеоритов с присущей им сложной структурой мессбауэровских спектров. Последняя характеризуется

перекрытием компонент с разными интенсивностями и параметрами сверхтонкой структуры. В отличие от работы А.А. Максимовой в лабораториях мира аналогичные исследования проводятся с использованием обычных мессбауэровских спектрометров с существенно более низким скоростным разрешением. Дополнительно вещество метеоритов исследовалось с помощью метода рентгеновской дифракции и магнитными методами. Проводился также морфологический анализ вещества метеоритов с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Химический состав фаз определялся методом энергодисперсионной спектроскопии. Использование взаимодополняющих методов исследования обеспечивает высокую степень надежности полученных в работе оригинальных результатов.

В ходе проведения исследований А.А. Максимовой были решены следующие основные задачи:

- различными методами определен фазовый состав метеоритов, включая минорные фазы, которые ранее не выявлялись мессбауэровским методом;
- определены значения параметров решетки для кристаллов силикатных фаз;
- разработан упрощенный метод аппроксимации мессбауэровских спектров метеоритов, содержащих компоненту троилита, аппроксимация которой требует использования полного статического Гамильтониана;
- получены оценки параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe для железосодержащих кристаллов метеоритов;
- по данным двух независимых методов, а именно: рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, оценены соотношения заселенностей неэквивалентных позиций М1 и М2 в силикатных кристаллах ионами Fe^{2+} , которые для большинства случаев оказались близкими;
- для кристаллов оливина и ортопироксена в исследуемых метеоритах на основе этих же методов впервые проведены оценки температур катионного упорядочения;
- впервые методом мессбауэровской спектроскопии исследована кора плавления некоторых метеоритов.

В первой главе дан обзор опубликованных различными авторами данных о происхождении и отличии недифференцированных и дифференцированных метеоритов, особенностях структуры железосодержащих кристаллов внеземного происхождения и некоторых их земных аналогов; приведены данные об их химическом составе и структурном разнообразии, а также особенностях окисления в земных условиях.

Обсуждены конкретные результаты исследований различных метеоритов и входящих в их состав железосодержащих кристаллов, а также некоторых их земных аналогов методами мессбауэровской спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и магнитных измерений. Сделаны выводы о том, что при аппроксимации большинства мессбауэровских спектров метеоритов, содержащих троилит, ранее не использовался полный статический Гамильтониан. Это вносило ошибки в результаты аппроксимации и, вероятно, вследствие этого помимо оливина и ортопироксена в мессбауэровских спектрах каменных метеоритов не удавалось выявить такие минорные фазы, как клинопироксен, хромит, герцинит и ильменит. Автор отмечает, что методом мессбауэровской спектроскопии ранее не исследовалась кора плавления метеоритов. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования, методика приготовления образцов метеоритов. Описаны установки и методы изучения образцов с помощью оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, рентгеновской дифракции, магнитных измерений и проведения измерений мессбауэровских спектров с высоким скоростным разрешением. Приведены некоторые характеристики мессбауэровского спектрометра, спектры и значения ширины мессбауэровских линий эталонных поглотителей, свидетельствующие о высоком качестве спектрометра и измеряемых спектров. Описаны способы аппроксимации мессбауэровских спектров.

Третья глава посвящена анализу структурных особенностей троилита, выделенного из метеорита Сихотэ-Алинь, и аппроксимации его мессбауэровских спектров без учета и с учетом полного статического Гамильтониана. Была показана необходимость использования полного статического Гамильтониана при аппроксимации мессбауэровских спектров троилита. В результате такой аппроксимации получены данные, удовлетворительно согласующиеся лишь с несколькими ранее проведенными исследованиями с использованием мессбауэровской спектроскопии с низким скоростным разрешением. Далее на основе полученных результатов были сделаны попытки аппроксимации мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов с учетом полного статического Гамильтониана. Эти попытки показали, что возможности такой аппроксимации ограничены из-за отсутствия устойчивой сходимости процедуры минимизации. Тем не менее, для серии спектров удалось с помощью фиксации

определенных параметров достичь сходимости. В таких случаях удалось показать, что параметры сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe для кристаллов троилита из разных метеоритов имеют отличия, связанные со структурными особенностями и термической историей троилита в этих метеоритах. Ввиду сложности в аппроксимации мессбауэровских спектров обыкновенных хондритов с использованием полного статического Гамильтониана для компоненты троилита, автором была предложена и апробирована новая упрощенная модель аппроксимации спектров троилита с использованием симуляции полного статического Гамильтониана. С помощью этого подхода были аппроксимированы все измеренные А.А. Максимовой мессбауэровские спектры метеоритов, содержащих кристаллы троилита, а также спектры обыкновенных хондритов, полученные ранее ее коллегами. Результаты показали, что определенные с помощью данного метода параметры аппроксимации спектров близки к аналогичным параметрам, извлеченным с использованием полного статического Гамильтониана.

В четвертой главе представлено детальное изучение различными методами преимущественно новых метеоритов, которые еще не были исследованы с помощью мессбауэровской спектроскопии. Предварительно были проведены морфологические исследования шлифов метеоритов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, определены параметры решетки для силикатных кристаллов метеоритов, проведен химический анализ выявленных железосодержащих фаз. Выполнены исследования магнитных свойств вещества метеоритов, выявлены фазовые переходы для хромита и герцинита, оценены магнитные моменты насыщения для разных метеоритов. Измерены с высоким качеством и аппроксимированы по новой модели мессбауэровские спектры каменных и железокристаллических метеоритов, выявлены минорные компоненты, соответствующие таким железосодержащим кристаллам, как клинопироксен, хромит, герцинит, ильменит и парамагнитная $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ фаза, которые ранее не выявлялись в мессбауэровских спектрах, хотя химический и фазовый анализы свидетельствовали о присутствии этих фаз в веществе метеоритов. Получены интересные данные о сходстве и отличии параметров сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров для одинаковых железосодержащих кристаллов в различных недифференцированных и дифференцированных метеоритах. Наблюдаемые отличия связываются с различиями в структуре локального окружения ядер ^{57}Fe в соответствующих кристаллах. В частности, отличия параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 кристаллов оливина,

ортопироксена и клинопироксена объясняются отличиями в содержании катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} и в заселенности ими позиций M1 и M2 в одинаковых силикатных фазах разных метеоритов. Далее, в четвертой главе, А.А. Максимовой было проведено комплексное исследование коры плавления нескольких метеоритов методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии и установлен факт образования в коре плавления обыкновенных хондритов магнезиоферрита, имеющего структуру шпинели.

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, которое связано с термической историей внеземного вещества. Важно отметить, что большинство оценок, полученных двумя независимыми методами, оказались близкими, что является хорошим свидетельством достоверности полученных в работе результатов. Более того, А.А. Максимовой были впервые получены оценки температур равновесного катионного упорядочения ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} по позициям M1 и M2 в оливине и ортопироксене в исследованных недифференцированных и дифференцированных метеоритах с использованием результатов рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Для большинства метеоритов полученные оценки этих температур двумя методами оказались близкими, в то же время для разных метеоритов эти температуры оказались различными, что свидетельствует о различиях их термической истории.

В заключении А.А. Максимова кратко обобщает полученные результаты и показывает, как по некоторым параметрам мессбауэровских спектров можно проводить классификацию обыкновенных хондритов по группам H, L и LL. Далее сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что А.А. Максимовой выполнено оригинальное, весьма трудоемкое и важное научное исследование с использованием комплекса аналитических методов, включая метод мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением. Этот метод получил в рецензируемой работе свое развитие благодаря усилиям автора и его коллег. В результате А.А. Максимовой удалось получить принципиально новые результаты и предложить новые подходы к исследованию вещества метеоритов. Результаты, полученные с помощью различных методов исследования, достаточно хорошо согласуются между собой и дополняют друг друга, обеспечивая достоверность исследования в целом.

Новизна полученных результатов, а также их достоверность не вызывают каких-либо сомнений. Последняя обеспечена применением мессбауэровского спектрометра с высоким скоростным разрешением, большим числом современных взаимодополняющих методов и методик исследования, а также необходимым соответствием полученных и уже известных результатов.

Научная и практическая ценность полученных результатов состоит в следующем. Во-первых, в работе А.А. Максимовой дано развитие вопросов методики мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением для изучения железосодержащих кристаллов, присутствующих в составе метеоритов. В результате выявлены минорные фазы, которые не были обнаружены методом мессбауэровской спектроскопии учеными других лабораторий мира. Во-вторых, вновь (в подтверждение ранее проведенных коллегами исследований) на примере оливина и ортопироксена, а также клинопироксена показана необходимость учета компонент спектров, связанных с ядрами ^{57}Fe в структурно неэквивалентных позициях M1 и M2 в этих силикатных кристаллах. Этот подход, судя по недавним публикациям, уже начал применяться некоторыми зарубежными исследователями. В-третьих, в работе предложен упрощенный метод аппроксимации мессбауэровских спектров метеоритов с симуляцией полного статического Гамильтониана при описании компоненты троилита, который позволил существенно улучшить качество аппроксимации спектров и получить более реалистичные оценки параметров для минорных компонент спектров. В-четвертых, в работе предложен метод сравнения оценок соотношения заселенностей ионами Fe^{2+} позиций M1 и M2 в силикатных кристаллах по данным двух независимых методов – рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, который может служить хорошим критерием корректности аппроксимации как рентгенограмм, так и мессбауэровских спектров с очень большим числом компонент. В-пятых, в работе А.А. Максимовой развит подход к классификации обыкновенных хондритов по группам H, L и LL на основе относительных площадей некоторых компонент мессбауэровских спектров этих метеоритов, который заслуживает внимания, хотя и требует увеличения числа исследований различных обыкновенных хондритов для статистического обоснования этого подхода.

В силу сказанного полученные в работе результаты могут быть использованы в отечественных и зарубежных лабораториях, в которых проводятся исследования метеоритов методом мессбауэровской спектроскопии. Другими словами, рецензируемая

работа является во многих отношениях практической, если вообще практично изучение вселенной и космических объектов.

Апробация. Результаты диссертационной работы А.А. Максимовой доложены на трех профильных российских, а также более чем на тридцати международных научных конференциях и получили высокую оценку специалистов. Они в достаточной мере опубликованы в ведущих российских и зарубежных рецензируемых изданиях, в том числе в 22 статьях в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science и входящих в список изданий, рекомендованных ВАК РФ.

По тексту диссертационной работы А.А. Максимовой имеются следующие вопросы и замечания.

1. В главе 2 в параграфе 2.2.5 автор приводит краткое описание измерения мессбауэровских спектров. В ней указано, что в спектрометре используется опорный сигнал скорости пилообразной формы и геометрия пропускания с движущимся поглотителем. В то же время во всех известных исследованиях метеоритов используются спектрометры с опорным сигналом скорости треугольной или синусоидальной формы и геометрией пропускания с движущимся источником. С какой целью использовалась такая методика измерения мессбауэровских спектров, и в чем ее преимущества?

2. Автор диссертации обосновывает применимость новой упрощенной модели аппроксимации спектров близостью значений полученных параметров к аналогичным параметрам, полученным с использованием полного статического Гамильтониана. Вряд ли этого достаточно для обоснования корректности процедуры выявления новых компонент, соответствующих минорным железосодержащим фазам в метеоритах.

3. Почему все мессбауэровские спектры метеоритов за исключением спектра выделенного троилита измерялись только при комнатной температуре?

4. В таблице 3.4 приведено сравнение мессбауэровских параметров для метеорита Челябинск LL5 (фрагмент No 2), полученных двумя подходами к аппроксимации спектров. Есть ли объяснение тому, что ширина линии хромита, полученная для случая использования полного статического Гамильтониана для компоненты троилита, в три раза больше, чем в случае приближения первого порядка?

5. Имеется ли корреляция между отличиями в параметрах решетки и в параметрах сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe в кристаллах силикатов?

Указанные вопросы и замечания не снижают общую положительную оценку работы.

Работа свидетельствует о высокой научной квалификации автора. Диссертация написана хорошим языком с привлечением большого числа литературных источников. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Считаю, что рецензируемая работа по объему выполненных исследований, их качеству, научной значимости, новизне, степени достоверности результатов, 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

Овчинников Владимир Владимирович,

заведующий лабораторией пучковых воздействий

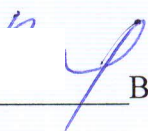
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института электрофизики Уральского отделения

Российской академии наук,

профессор, д.ф.-м.н.

«14» ноября 2019 г.


В.В. Овчинников

Служебный адрес и телефон:

620016, г. Екатеринбург,

ул. Амундсена, 106;

+7(343)267-87-74, +7(343)267-87-84

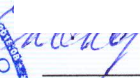
E-Mail: vladimir@iep.uran.ru; viae05@rambler.ru

Подпись Овчинникова Владимира Владимировича

заверяю, ученый секретарь института,

кандидат физико-математических наук




Е.Е. Кокорина