

МИКРОСТРУКТУРА, СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ШРЕЙБЕРЗИТА ИЗ МЕТЕОРИТА САН ЖУЛИАН ДИ МОРЕЙРА

В. А. Цельмович¹, Д. М. Печерский², А. В. Долотов¹

¹ – Геофизическая обсерватория «Борок» филиал ИФЗ РАН, п. Борок, *tselm@mail.ru*

² – Институт физики Земли РАН, г. Москва, *diamar1@front.ru*

Падающие на Землю метеориты дают нам много важной информации о ранних этапах эволюции Солнечной системы. Метеориты более чем на 2/3 состоят из минералов, являющихся аналогами земных видов. Однако исключительный интерес у исследователей вызывает и другая категория метеоритных минералов, указывавшая на отличие условий их образования от земных. Одним из таких минералов является шрейберзит. Этот минерал считается специфическим для космических внеземных образований. За исключением особых случаев, когда шрейберзит был обнаружен при природных угольных пожарах в Коммантри и Кранзаке во Франции. Этот факт говорит о том, что образование шрейберзита возможно только в исключительных анаэробных условиях.

Шрейберзит $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{P}$ часто встречается в метеоритах как акцессорный минерал [Clarke et al., 1978]. Сообщалось о находках шрейберзита в метеоритах Магура, Арва, метеоритах из Словацкой Республики, из Сихотэ-Алинского метеорита (Россия); в метеорите Виана-ду-Каштелу (Португалия), а также из многих других мест, включая Луну. Из приведенных описаний метеоритов, в 13 выпусках *Meteoritical Bulletin* (*Meteoritics and Planetary Science*, 2000–2009) за последние 10 лет, в 36 из 815 каменных метеоритов зафиксирован шрейберзит, из 112 железных метеоритов – в 29. Для сравнения отметим, что камасит присутствует в 328 каменных метеоритах из 815, и составляет основу 91 железного метеорита из 112. В рамках проводимых нами работ по поиску среди минералов осадочных пород минералов-индикаторов космогенных событий [Grachev (Ed.), 2009] изучение свойств шрейберзита представляет особый интерес, как однозначного минерала-индикатора космогенных событий. Нами была изучена россыпь кусочков шрейберзита из метеорита Сан Жулиан ди Мореира, гексаоктаэдрит, любезно предоставленного нам главным хранителем Геологического музея имени Вернадского РАН М. Н. Кандиновым, за что мы от души его благодарим. Изучение проводилось с использованием микрозонда «Tescan Vega II», оптического микроскопа «Olympus BX51» (с использованием методики 3d-микроскопии) и дифрактометра «СТОЕ», и магнитных весов конструкции Виноградова.

Результаты исследования на дифрактометре показали, что анализировалась практически чистая мономинеральная фракция шрейберзита, с небольшим количеством примесных фаз (не более 1 %). Изредка встречающиеся примесные фазы были идентифицированы на микрозонде как корунд, кварц, камасит и гидроокислы железа. В результате рентгенофазовых исследований было установлено, что кристаллическая решетка исследуемого минерала принадлежит пространственной группе I-4, тетрагональной сингонии, с параметрами: $a = 9.078$, $c = 4.464$, $V = 367.88$ (R-фактор = 3.16, $\text{ChiQ} = 1.54$).

На микрозонде «Tescan Vega II» было изучено 5 обломков шрейберзита. Зерна шрейберзита встречаются, как правило, бесструктурные размером от 5 до 250 мкм (рис. 1). Точки измерений, где количество кислорода меньше 10 %, относятся к практически неизменному шрейберзиту (рис. 1а). Точки, со значительным содержанием кислорода (30–40 %), относятся к участкам поверхностного окисления. Такие зерна имеют пористые поверхности с характерными структурами травления (0.3–2 мкм: поверхностное травление (рис. 1б), 10 мкм: сквозные дырки (рис. 1в)) или зона окисления образует сплошной слой гидроокислов железа (рис. 1г). Особенно хорошо зоны окисления

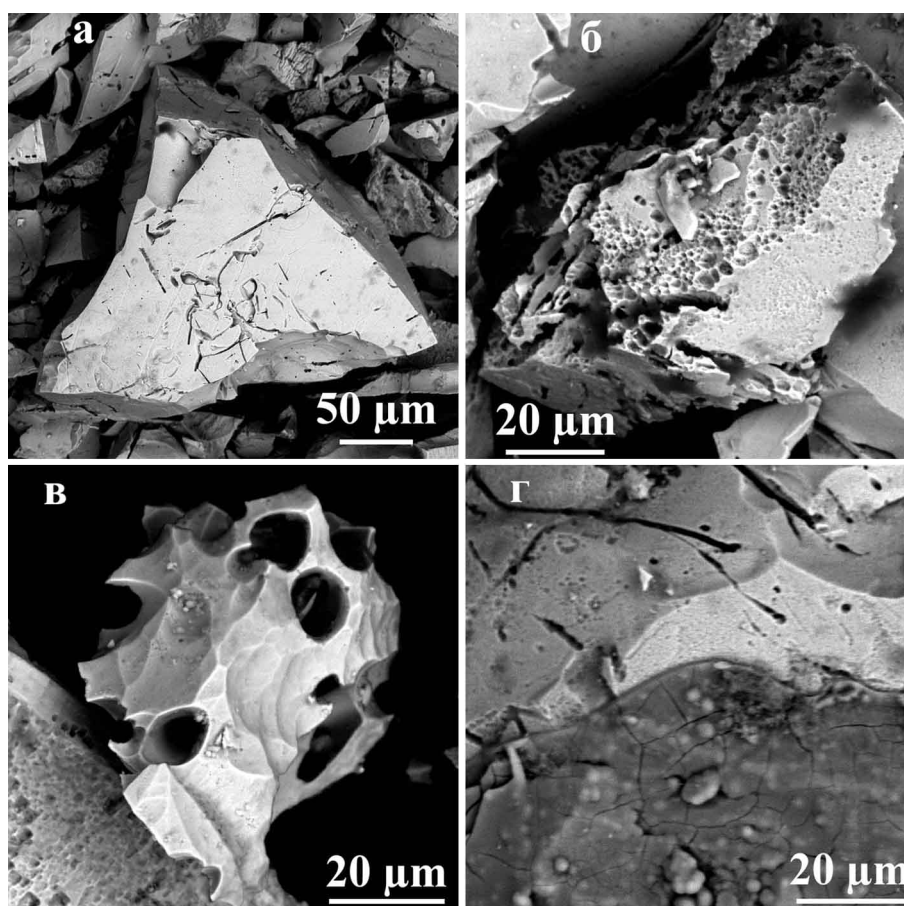


Рис. 1. Микрофотографии кусочков шрейберзита: а) почти не окисленный минерал, б) структуры травления в результате окисления зерен шрейберзита: мелкая структура 0.3–2 мкм, в) крупная структура, дырки (треки) до 10 мкм, г) зона окисления образует сплошной слой гидроокислов железа.

заметны в оптическом микроскопе. Но и в таких случаях заметно присутствие фосфора: либо это остатки от шрейберзита, либо зона окисления имеет небольшую толщину, сравнимую с глубиной проникновения луча микрозонда. Судя по фото (оптика и СЭМ), пленка окисления состоит в основном из гидрооксида железа типа гидрогетита. Об этом свидетельствует содержание железа в пленке 43–58 %, кислорода – 43–29 %. В зоне окисления появляется, как правило, хлор, видимо, бывший FeCl_2 , который встречается в метеоритах по трещинкам и легко окисляется до FeCl_3 . В редких случаях отмечены включения камасита. Их размер нередко меньше зонда, что видно по «примеси» фосфора в таких точках измерений. В единичных редких зернах зафиксирован почти чистый камасит, содержащий 4–5 % никеля, примесь фосфора в камасите составляет 0.5–0.8 %. Если исключить точки измерений с заметно окисленным материалом (высоким содержанием кислорода, заметно более 10 %), то остаются 27 изученных точек. с высокой однородностью состава зерен шрейберзита. Средний состав зерен: 13.88 ± 1.47 % P, 69.16 ± 2.36 % Fe, 11.55 ± 0.68 % Ni и 5.33 % O. Повсеместное однообразное присутствие кислорода, очевидно, связано с тонкой пленкой гидроокислов железа на шрейберзите. Она хорошо выделяется буроватым цветом на оптических микрофотографиях, но не видна на рентгенограмме. Это свидетельствует о её крайне маленькой толщине (0.01–0.3 мкм).

Результаты ТМА. Минерал шрейберзит является ферромагнетиком. Соответственно, представляет большой интерес изучить его термомагнитные свойства, что фактически

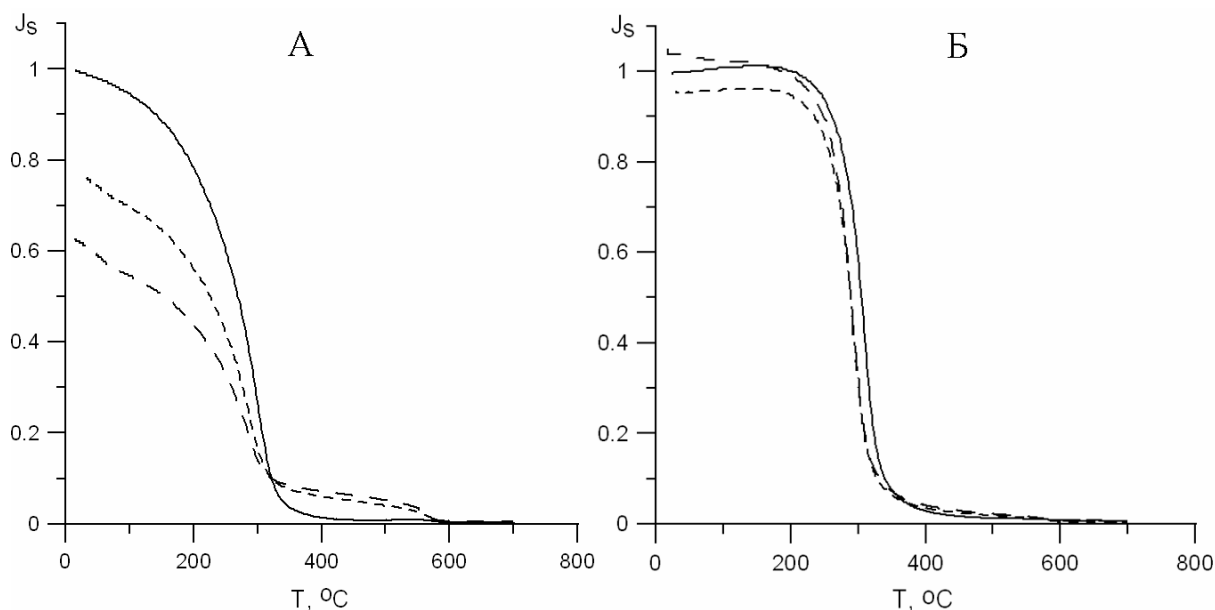


Рис. 2. Кривые ТМА: а) – кусочек А (левый график), б) – кусочек Б (правый график). Три нагрева до 700 °С: 1 – сплошная тонкая линия, 2 – тонкая штриховая линия, 3 – жирная штриховая линия.

не сделано до сих пор. Термомагнитный анализ выполнен на двух кусочках весом ~1 мг каждый. **Кусочек А** (рис. 2А): $T_c = 330$ °С, в ходе нагрева, начиная с 490 °С появляется магнетит, горб на кривой $M_s(T)$, его $T_c = 585$ °С. Доля в M_s около 3 %. После второго нагрева $T_c = 315$ °С, M_s заметно уменьшается и составляет 78 % от исходной величины. Доля новообразованного магнетита в намагниченности 17 %. Появляется магнитная фаза с T_c около 80 °С. Уменьшение намагниченности, очевидно, связано с появлением этой магнитной фазы и магнетита, намагниченность которых меньше, чем у шрейберзита. С уменьшением железа в шрейберзите (из-за его окисления и перехода в магнетит), растет относительная доля никеля и фосфора, что ведет к уменьшению точки Кюри. При третьем нагреве идет дальнейшее уменьшение намагниченности (63 % от исходной величины), сопровождающееся ростом доли магнитной фазы с T_c около 80 °С и магнетита. **Кусочек Б** (рис. 2Б). $T_c = 340$ °С, 595 °С (менее 1 %). После второго и третьего нагревов величина намагниченности меняется незначительно, доля новообразованного магнетита ($T_c = 590$ °С) в намагниченности достигает 5 % после третьего нагрева. Точка Кюри уменьшается до 320 °С и сохраняется при третьем нагреве. Колебания точки Кюри в интервале 320–340 °С, очевидно, отражает, прежде всего, небольшие колебания состава шрейберзита.

Таким образом, мы получили оценку точки Кюри (330 °С) шрейберзита, имеющего средний состав 13.88 ± 1.47 % Р, 69.16 ± 2.36 % Fe, 11.55 ± 0.68 % Ni и 5.33 % О. Формула шрейберзита: $(Fe, Ni)_3P$. Соотношение Fe/Ni = 6 в нашем шрейберзите, что соответствует формуле $(Fe_{0.83}Ni_{0.17})_3P$ или $(Fe+Ni)/P = 5.45$, а у нашего природного шрейберзита отношение $(Fe+Ni)/P = 5.81$. Очевидно, часть железа «чужая», относится к пленке гидроокислов железа, которые, видимо, не только результат окисления шрейберзита. Если принять отношение $(Fe+Ni)/P = 5.45$ и для нашего шрейберзита, то, считая неизменными содержания фосфора и никеля, потребуется для этого 64 % железа, остальные 5 % железа «чужие». Часть его может быть связана с присутствующим хлором (2–5 %) виде $FeCl_2$.

В результате наших исследований определены состав, структура и некоторые магнитные свойства (точки Кюри и изменения в процессе нагрева) шрейберзита косми-

ческого происхождения, что может быть использовано при идентификации новых находок этого минерала. Исследование морфологии частиц шрейберзита с внешней части метеорита показало наличие большого количества дырок (треков) микронного размера, происхождение которых неизвестно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-05-00117.

Литература

Clarke Roy S., Goldstein Jr. And Joseph I. Schreibersite Growth and Its Influence on the Metallography of Coarse-Structured Iron Meteorites. Smithsonian institution press. Smithsonian contributions to the earth sciences, number 21. City of Washington, 1978.

Grachev A. F. (Ed.) The K/T boundary of Gams (Eastern Alps, Austria) and the nature of terminal Cretaceous mass extinction // Abhandlungen der geologischen Bundesanstalt. Bd. 63. 2009. 199 p.