

# ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ ФОСФИДОВ ИЗ МЕТЕОРИТА СИХОТЭ-АЛИНЬ

*М. Ю. Ларионов, В. И. Гроховский, М. И. Оштрах, В. А. Семенкин*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, lmur2000@rambler.ru*

Железоникелевый фосфид является минорной минеральной фазой многих железных метеоритов, среднее содержание которой достигает нескольких процентов. Известны несколько морфологических типов фосфидов, обусловленных различными видами фазовых превращений: «шрейберзит» – редкие массивные (от 500 мкм до нескольких сантиметров) выделения кристаллов  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$  в  $\alpha\text{-Fe(Ni,Co)}$  (камасит), гетерогенно сформировавшиеся при распаде пересыщенного твердого раствора  $\gamma\text{-Fe(Ni,Co)}$  (тэнит) с температурой выше 850 °С и «рабдит» – стержневидные микрокристаллы  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$  (размером  $\sim 5 \times 5$  мкм<sup>2</sup> в поперечном сечении и длиной до 100 мкм), образованные путем гомогенного зарождения в камасите при температурах ниже 600 °С [Clarke and Goldstein, 1978].

Образцы рабдита и шрейберзита были выделены из железного метеорита Сихотэ-Алинь ПАВ электрохимически путем растворения матрицы  $\alpha\text{-Fe(Ni,Co)}$ . Микрофотографии рабдита и шрейберзита, полученные на растровом электронном микроскопе Philips 30-XL, показаны на рисунке 1. Результаты химического анализа фосфидов на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с приставкой EDX приведены в таблице 1. Установлено, что химический состав выделенных фосфидных кристаллов

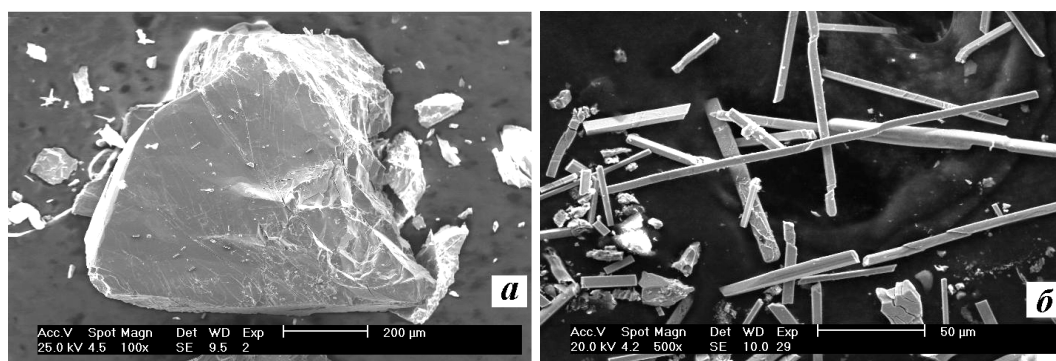


Рис. 1. Изображения шрейберзита (а) и рабдита (б), полученные на растровом электронном микроскопе Philips 30-XL.

Таблица 1

**Химический состав фосфидов, выделенных из метеорита Сихотэ-Алинь**

| №                       | Железо-никелевый фосфид | Fe, at % | Ni, at % | P, at % |
|-------------------------|-------------------------|----------|----------|---------|
| 1                       | Шрейберзит <sup>1</sup> | 51.3     | 23.8     | 25.0    |
| 2                       | Шрейберзит <sup>2</sup> | 53.0     | 21.1     | 25.9    |
| 3                       | рабдит                  | 37.4     | 37.4     | 25.2    |
| 4                       | рабдит                  | 36.4     | 38.9     | 24.7    |
| 5                       | рабдит                  | 35.0     | 38.6     | 26.4    |
| 6                       | рабдит                  | 36.0     | 38.6     | 25.4    |
| Среднее для шрейберзита |                         | 52.2     | 22.4     | 25.4    |
| Среднее для рабдита     |                         | 36.2     | 38.4     | 25.4    |

*Примечание.* <sup>1</sup> Среднее по 2 точкам. <sup>2</sup> Среднее по 3 точкам.

соответствует стехиометрическим формулам  $(\text{Fe}_{0.49}\text{Ni}_{0.51})_3\text{P}$  для рабдита и  $(\text{Fe}_{0.67}\text{Ni}_{0.33})_3\text{P}$  для шрейберзита.

Анализ кристаллической структуры фосфидов на дифрактометре STADI-P показал, что рабдит и шрейберзит имеют несколько различные тетрагональные кристаллические элементарные ячейки, относящиеся к типу *I*-4 с параметрами:  $a = 9.029(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.461(5) \text{ \AA}$  и  $a = 9.049(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.461(8) \text{ \AA}$ , соответственно. Дифрактограммы рабдита и шрейберзита, измеренные на дифрактометре STADI-P, приведены на рис. 2 с указанием индексов (*h*, *k*, *l*) дифракционных пиков.

Исследование магнитных свойств рабдита и шрейберзита на магнетометре MPMS-5XL в диапазоне температур 2–400 К показало, что шрейберзит и рабдит являются сильными ферромагнетиками. Зависимости намагниченности насыщения кристаллов шрейберзита и рабдита из метеорита Сихотэ-Алинь от температуры показаны на рис. 3. В данном диапазоне температур точка перегиба зависимости намагниченности насыщения от температуры, по которой определяется температура Кюри ( $T_C$ ), наблюдается только для рабдита. Оценка температуры Кюри для рабдита составила порядка 345 К [Oshtrakh et al., 2008]. Сравнение известных данных о влиянии концентрации Ni на  $T_C$  соединений ряда  $\text{Fe}_3\text{P}$ – $\text{Ni}_3\text{P}$  свидетельствует о линейной зависимости  $T_C$  от концентрации Ni (рис. 4). Полученные нами значения  $T_C$  и концентрации Ni для рабдита фактически совпадают с приведенной линейной зависимостью  $T_C$  от концентрации Ni. Поэтому  $T_C$  для шрейберзита была оценена по приведенной на рис. 4 зависимости и составила порядка 460 К. Оценка  $T_C$  для рабдита была также проведена методом мессбауэровской

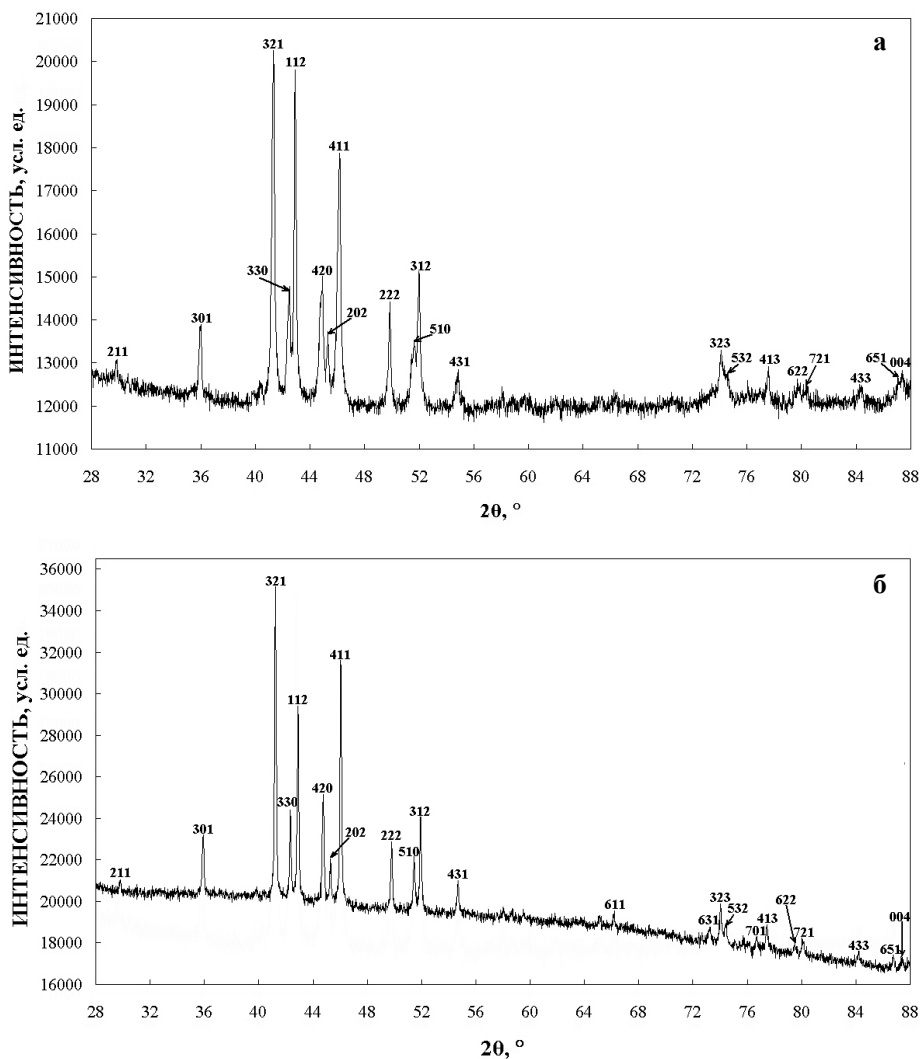


Рис. 2. Дифрактограммы рабдита (а) и шрейберзита (б) из метеорита Сихотэ-Алинь.

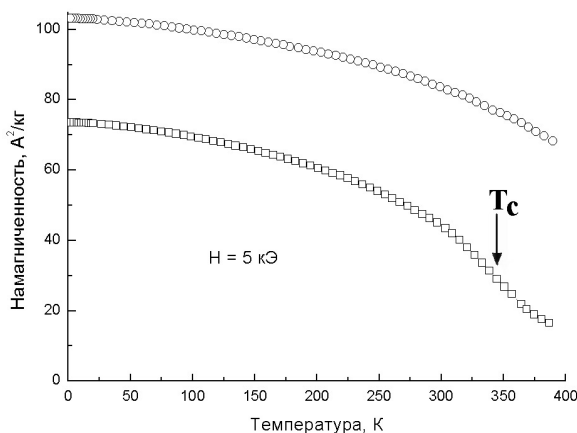


Рис. 3. Зависимости намагниченности насыщения шрейберзита (○) и рабдита (□) от температуры.

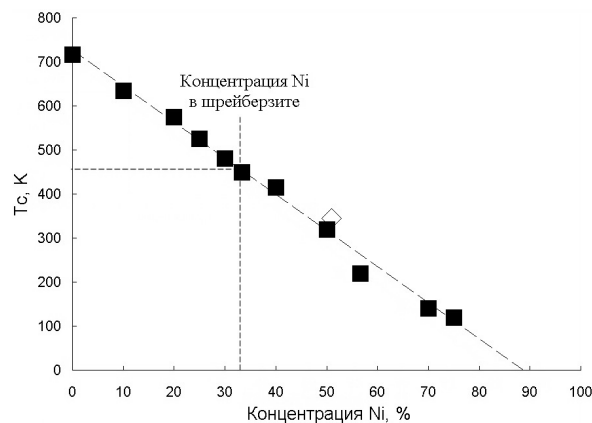


Рис. 4. Зависимость  $T_C$  фосфидов ряда  $Fe_3P-Ni_3P$  (■) [Gambino et al., 1967; Тикадзуми, 1987; Goto et al., 1977] и рабдита (◇) из настоящей работы от концентрации Ni.

спектроскопии в температурном диапазоне 338–388 К. Оказалось, что значение  $T_C$  для рабдита из метеорита Сихотэ-Алинь находится в пределах 345–355 К и согласуется с данным магнитных измерений.

Для более детального изучения шрейберзита и рабдита был использован прецизионный мессбауэровский спектрометрический комплекс с высоким скоростным разрешением [Semionkin et al., 2010]. Мессбауэровские спектры шрейберзита и рабдита, измеренные в температурном диапазоне 295–90 К с высоким скоростным разрешением оказались различны [Oshtrakh et al., 2011a, b]. При 295 К мессбауэровский спектр шрейберзита представляет собой суперпозицию нескольких секстетов, в то время как спектр рабдита имеет вид, характерный для суперпарамагнитного состояния. В соответствии с моделью, предложенной в работе [Lisher et al., 1974], мессбауэровские спектры рабдита и шрейберзита были аппроксимированы набором компонент, которые были соотнесены с ядрами  $^{57}Fe$  в неэквивалентных позициях M1, M2 и M3 тетрагональной решетки  $(Fe,Ni)_3P$ .

Проведенное исследование различными физическими методами рабдита и шрейберзита, выделенных из железного метеорита Сихотэ-Алинь, показывает отличие параметров кристаллической ячейки и магнитных свойств двух фосфидов. Эти отличия могут быть следствием различных условий формирования шрейберзита и рабдита, их размеров, разных концентраций атомов Fe и Ni в них и различного распределения атомов Fe и Ni по кристаллографически неэквивалентным позициям M1, M2 и M3.

*Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Кадры» НК-605П\_19 № П1154.*

### Литература

- Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. М.: Мир, 1987.  
 Clarke R. S. Jr., Goldstein J. I. Schreibersite Growth and Its Influence on the Metallography of Coarse-Structured Iron Meteorites. Smithsonian Institution press, Washington. № 21. 1978.  
 Gambino R. J., McGuire T. R., Nakamura Y. Magnetic Properties of the Iron-Group Metal Phosphides. J. Appl. Phys. 1967. 38. 1253.  
 Goto M., Tange H., Tokunaga T., Fujii H., Okamoto T. Magnetic Properties of the  $(Fe_{1-x}M_x)_3P$  Compounds. Jap. J. Appl. Phys. 1977. 16. 2175.

*Lisher E. J., Wilkinson C., Ericsson T., Haggstrom L., Lundgren L., Wappling R.* Studies of the magnetic structure of Fe<sub>3</sub>P. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1974. 1344.

*Oshtrakh M. I., Larionov M. Yu., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A.* Study of iron meteorite Sikhote-Alin and extracted iron–nickel phosphides using Mössbauer spectroscopy with high velocity resolution. *Hyperfine Interact.* 2008.186. 53.

*Oshtrakh M. I., Larionov M. Yu., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A.* Temperature Dependent High Velocity Resolution Mössbauer Spectroscopic Study of Iron Nickel Phosphide Microcrystals (Rhabdites) Extracted from Sikhote-Alin Iron Meteorite. *J. Alloys Comp.* 2011. 509. 1781.

*Oshtrakh M. I., Larionov M. Yu., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A.* An Analysis of Fe and Ni Distribution in M1, M2 and M3 Sites of Iron Nickel Phosphides Extracted from Sikhote-Alin Meteorite Using Mössbauer Spectroscopy with a High Velocity Resolution. *J. Mol. Struct.* 2011. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.09.041.

*Semionkin V. A., Oshtrakh M. I., Milder O. B., Novikov E. G.* A High Velocity Resolution Mössbauer Spectrometric System for Biomedical Research. *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 2010. 74 416.