

Д. П. ГРИГОРЬЕВ, Н. С. РУДАШЕВСКИЙ

## АНТИПОДАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ТЭНИТЕ И КАМАСИТЕ, МЕТЕОРИТ LA CAILLE

(Представлено академиком А. Ш. Виноградовым 24 IV 1974)

Распределение Co и Ni в метеоритах и их минералах подчиняется неодинаковым закономерностям. В то время как содержание Co в железоникелевых фазах разных типов метеоритов почти одинаково колеблется около 0,5, концентрация Ni подвержена правильному изменению в пределах каждого метеоритного типа, а между крайними типами имеется резкий контраст, выражаемый величинами в среднем 5,6% Ni в атакситах и 19,6% Ni в оливново-гиперстеновых хондритах (новейшие подсчеты в <sup>(1)</sup>).

Вместе с тем, в минералах железных метеоритов чем больше Ni, тем меньше Co. Если в высоконикелистом тэните 0,44–0,147% Co, то в мало-никелистом камасите его 0,43–0,61% <sup>(2)</sup>. В пределах одного тэнитового (и плесситового) обособления — в метеоритах как с Земли <sup>(3, 4)</sup>, так и с Луны <sup>(5)</sup> — с повышением количества Ni содержание Co падает.

В данном сообщении более подробно выясняется антиподальное распределение Co и Ni в тэните и камасите на примере метеорита La Caille и предлагаются некоторые объяснения этой закономерности.

От-октаэдрит La Caille (находка, 1828 г., Грас, Приморские Альпы, Франция <sup>(6)</sup>) исследован из коллекции Горного музея в Ленинграде (фрагмент весом 29,1 г не упомянут в <sup>(6)</sup>). В образце отлично выражена видманштеттенова структура с липзовидным камаситом, облегающим тэнитом и тонким плесситом.

Химические исследования минералов выполнены на электронном микроанализаторе MS-46 «Самеса». Определения велись в шлифе по линиям поперек пластинок камасита и через прилегающие тэнит-плекситовые участки одновременно по трем каналам на Fe, Co и Ni. Количественные анализы делались на линиях в точках с шагом 20 мкм в пределах камасита и 5 мкм на участке тэнита и плессита. Пересчет данных выполнен по методу гипотетического состава <sup>(7)</sup> путем введения поправок на атомный номер элемента <sup>(8)</sup>, поглощение <sup>(9, 10)</sup> и флуоресценцию <sup>(11)</sup> с использованием массовых коэффициентов поглощения по <sup>(12)</sup>. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кв, ток образца 10 ма, диаметр зонда: 1–2 мкм, эталоны — чистые Fe, Co, Ni, ошибка анализа 2 отн. %.

Результаты количественных определений приведены в табл. 1 и на рис. 1. Для установления возможности распространения этих аналитических данных за точки и линии определений получены 15 концентрационных кривых по 5 параллельным линиям и на одном участке образца выполнено площадное скапирование в характеристическом рентгеновском излучении для Fe, Co Ni.

Тэнит и получившийся из него плессит очень неоднородны по составу. Ni в тэните имеет, как обычно, максимум концентрации возле контактов с камаситом, где отмечено ~30% Ni (на рис. 1 мы не изображаем, как принято в литературе, чисто теоретический пик у границы, высотой до 40, даже 50% Ni). Минимум зависит, естественно, от места среза тэнит-плекситового участка <sup>(4)</sup>; наше значение 15,3% Ni встречается и в анализах других метеоритов (ср., однако, <sup>(13, 14)</sup>). Co распределяется в тэните совершенно антиподально никелю. Содержание элемента у контакта с камаситом спускается до ~0,1%, а в середине участка паходит-

Химический состав камасита, тэпита и плессита (вес. %, 59 точек)

Элем.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	93,1	93,3	83,2	69,1	70,8	72,0	73,4	74,9	76,7	77,9	78,3	79,9	80,9	80,8	81,3
Ni	6,79	6,62	16,7	30,1	28,3	27,5	26,5	24,6	22,9	21,5	20,8	19,9	19,1	18,3	17,7
Co	0,93	0,88	0,62	0,14	0,30	0,28	0,26	0,45	0,41	0,44	0,57	0,49	0,59	0,65	0,66
Сумма	100,83	100,80	100,52	99,34	99,40	99,78	100,16	99,95	100,01	99,84	99,67	100,29	100,59	99,75	99,66
Элем.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Fe	80,6	81,7	83,0	82,4	82,7	83,5	83,6	83,1	83,5	83,0	83,6	82,7	84,7	84,3	83,6
Ni	17,5	17,2	16,8	16,4	16,0	15,9	15,8	15,5	15,4	15,3	15,4	15,7	15,8	15,7	16,4
Co	0,64	0,64	0,64	0,69	0,73	0,72	0,86	0,81	0,74	0,76	0,65	0,86	0,81	0,75	0,76
Сумма	98,74	99,54	100,44	99,49	99,43	100,12	100,26	99,41	99,64	99,06	99,65	99,26	101,31	100,75	100,76
Элем.	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	
Fe	81,7	81,7	80,7	80,2	80,3	79,8	79,4	77,9	78,0	77,1	76,0	74,9	73,4	70,9	
Ni	16,5	17,0	17,3	17,5	18,0	18,8	19,1	19,5	20,2	21,2	21,8	23,2	24,5	26,3	
Co	0,60	0,76	0,71	0,70	0,73	0,66	0,60	0,67	0,55	0,64	0,55	0,54	0,43	0,43	
Сумма	98,80	99,46	98,71	98,40	99,03	99,26	99,10	98,07	98,75	98,94	98,35	98,64	98,33	98,23	
Элем.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	
Fe	69,4	67,7	68,0	70,3	77,8	87,9	89,5	90,1	89,8	89,2	87,8	89,2	89,0	90,5	
Ni	28,0	30,2	30,7	27,1	20,2	9,21	7,01	6,90	7,40	7,36	8,64	7,27	7,24	7,02	
Co	0,37	0,33	0,19	0,29	0,52	1,01	0,90	0,89	0,95	0,88	0,92	0,98	0,84	0,98	
Сумма	97,77	98,23	98,89	97,69	98,52	98,12	97,41	97,89	98,15	97,44	97,36	97,45	97,08	98,50	

Примечание. Точки 1, 2 и 51—59 — камасит; 3—50 — тэпит и плессит.

ся на уровне возле 0,7%. Не разрешаемые на рис. 1 для Ni из-за мелкого масштаба, колебания для Co в соседних срединных точках 26 и 27 имеют диапазон от 0,65 до 0,86%, что свидетельствует о некоторой гетерогенности плессита. Последний на исследованном участке и срезе все же очень тонок, почему не нашлось таких резких скачков в определениях, как для плессита из метеорита Canyon Diablo<sup>(4)</sup>, и можно считать, что у нас плессит получился почти по мартенситному способу<sup>(15)</sup>.

Камасит содержит Ni на уровне ~7% с незначительными колебаниями от 6,62 до 7,40%, что выше обычно указываемой «нормы» в 5,5%<sup>(16, 17)</sup>, а одно значение еще больше: 8,64% Ni. (Следует отметить, что новые определения, выполненные с электронным микроанализатором, наиболее часто дают >7%<sup>(4)</sup>.) При некотором разбросе цифр, нельзя заметить какой-либо регулярности в их распределении по объему камасита, и в общем этот минерал приближенно однороден по распределению главного примесного компонента\*. Со в камасите размещается также достаточно равномерно возле уровня 0,95%, с колебаниями от 0,88 до 1,01%; концентрация его заметно выше, чем обычно (около 0,5%, в метеорите Canyon Diablo<sup>(4)</sup>), около 0,6% Co).

Итак, в изученном примере антиподальность распределения Со и Ni видна как в том, что в пределах тэнита (и плессита) есть обратная пропорциональность между содержанием этих элементов, так и в том, что

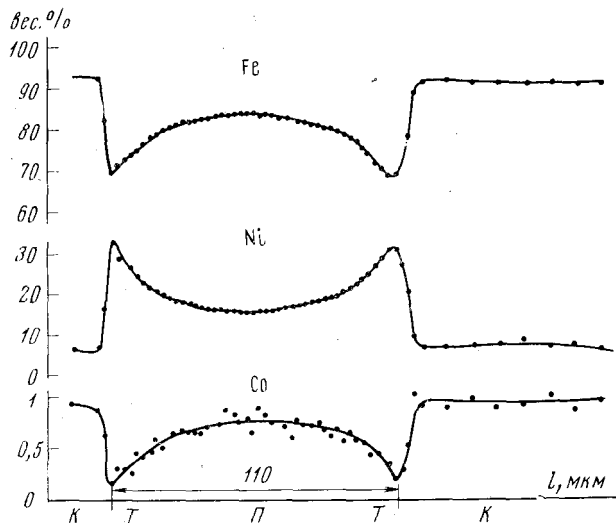


Рис. 1. Распределение Со, Ni и Fe в тэните (Т), плессите (П) и камасите (К)

концентрация Со в малоникелистом камасите превышает таковую в высоконикелистом тэните (и плессите).

При попытке объяснить противоположность в количестве Со и Ni в составе рассматриваемых металлических минералов кажется полезным использовать представления о различном соотношении электронной структуры атомов этих двух элементов и атомов главной составной части тэнита и камасита — Fe. С такой целью нужно обратиться к представлениям об электронном строении сплавов железа и легированных сталей, основанным на анализе валентных связей<sup>(19)</sup>.

Обладая в основном состоянии электронами  $3d^6 4s^2$ , атомы железа, строя кристалл, выделяют для металлической связи  $2e^-$ , которые образуют коллективизированный вырожденный электронный газ. Оставшиеся

\* На первой нашей концентрационной кривой, полученной до количественных определений, было видно незначительное понижение у контакта с тэнитом, как, например, на кривых в<sup>(4)</sup>, но после лучшей полировки образца этот эффект устранился. Понижений нет на кривых в<sup>(3, 18)</sup>.

при  $Fe^{2+}$   $d^6$ -электроны в одних условиях, при  $t > 910^\circ$ , составляют псевдосферическую оболочку. В таком случае атомы, сближаясь, укладываются, как равновеликие «шары», по закону координации плотнейшим способом (но не упорядочиваясь магнитными осями — кристалл оказывается парамагнитным), т. е. образуют гранецентрированную структуру  $\gamma$ -железа с межатомным расстоянием  $d = 2,572 \text{ \AA}$  (при  $900^\circ$ ).

В других условиях, при  $t < 910^\circ$ , имеет место спиновое расщепление  $d^6$ -электронов и, возможно, перекрывание орбиталей со сближением атомов до  $d = 2,478 \text{ \AA}$  (возникает обменное магнитное взаимодействие — кристалл будет ферромагнитным). Ортогональное (как у  $p^6$ -электронов) расположение орбиталей предусматривает октаэдрическую связь и построение объемноцентрированной структуры  $\alpha$ -железа ( $t < 768^\circ$ ). В такой структуре связь по [111] с 8 атомами первой координационной сферы осуществляется через электронный газ, а ковалентная компонента связи направляется по [100] к 6 атомам второй координационной сферы.

Со с  $3d^7 4s^2$ -электронами и Ni с  $3d^8 4s^2$ -электронами в основном состоянии могут иметь в металлических соединениях разную электронную конфигурацию (см. табл. 2). В двухвалентном состоянии оба элемента дают с  $\gamma$ -железом полные серии твердых растворов. Оставаясь двухвалентным при растворении в  $\alpha$ -железе, Ni резко ограничивает область этой фазы, входя в состав только до 10%. Однако Со, вступая в структуру  $\alpha$ -железа и подчиняясь ей, переходит в трехвалентное состояние с  $d^6$ -электронами и приобретает возможность растворяться до 80%.

В метеоритном железе (что допустимо с излагаемой точки зрения) Ni находится в форме с  $d^6 s^2$ -электронами, а Со — с  $d^6$ -электронами. Это различие ведет к преимущественному накоплению Со в  $\alpha$ -модификации природного сплава — камасите и к тому, что в  $\gamma$ -модификации — тэните Ni ограничивает растворимость кобальта.

Использованный в данном сообщении подход с привлечением электронной конфигурации атомов и межатомных связей может быть полезен при дальнейшем анализе генезиса видманштетеновой структуры метеоритов как в виде  $\gamma$  —  $\alpha$ -инверсии железо-никелевого сплава, — подробно разобрана С. Перри (20); Дж. Гольдштейн и Р. Э. Огильви придали ей обратный ход при охлаждении ниже  $450^\circ$  (21), — так и в виде кристаллизации тэнита и камасита из газовой фазы протопланетного облака, по А. П. Виноградову (1).

Ленинградский горный институт  
им. Г. В. Плеханова

Поступило  
19 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Виноградов, Геохимия, № 11, 1283 (1971). <sup>2</sup> W. Nichiporuk, Geochim. et cosmochim. acta, v. 13, № 4, 233 (1958). <sup>3</sup> А. А. Явнель, И. Б. Боровский и др., ДАН, т. 123, № 2, 256 (1958). <sup>4</sup> J. M. Short, Ch. A. Andersen, J. Geophys. Res., v. 70, № 15, 3745 (1965). <sup>5</sup> А. В. Иванов, Н. П. Ильин и др. Геохимия, № 12, 1782 (1973). <sup>6</sup> M. N. Heu, Catalogue of Meteorites, London, 1966. <sup>7</sup> А. Ф. Сидоров, С. Г. Кошкинов, Е. М. Лукьяненко, Аппаратура и методы рентгеновского анализа, в. 7, 5 (1970). <sup>8</sup> P. Duncumb, P. K. Shields, Electron Microprobe, № 7, 284 (1966). <sup>9</sup> I. W. Colby, Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., № 944 (1965). <sup>10</sup> I. W. Colby, Electron Microprobe, № 7, 95 (1966). <sup>11</sup> D. B. Wittri, USCEC, Repprt 82-204, Un'v. South. Calif. Engineering Center, 1962. <sup>12</sup> K. F. I. Heinrich, Electron Microprobe, № 7, 296 (1966). <sup>13</sup> D. Ackermann, P. Raase, Contr. Mineral. Petrol., v. 39, № 4, 289 (1973). <sup>14</sup> G. I. Taylor, D. Neymann, Geochim. et cosmochim. acta, № 2, 175 (1971). <sup>15</sup> L. Kaufman, M. Cohen, Trans. AIME, v. 206, 1393 (1956). <sup>16</sup> Е. Л. Кривов, Основы метеоритики, М., 1955. <sup>17</sup> Б. Мэйсон, Метеориты, М., 1965. <sup>18</sup> Д. П. Григорьев, Л. Г. Негода, Р. Л. Бродская, ДАН, т. 202, № 3, 677 (1972). <sup>19</sup> В. К. Григорович, Электронное строение и термодинамика сплавов железа, М., 1970. <sup>20</sup> S. H. Perry, U. S. Nat. Museum Bull., v. 184 (1944). <sup>21</sup> J. I. Goldstein, R. E. Ogilvie, Trans. AIME, v. 233, № 12, 2083 (1965).