

Физическая химия

УДК 544.01 + 552.63

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТЕОРИТА

Ю.Н. Гойхенберг, Г.Г. Михайлов, Д.М. Галимов, Н.Т. Карева

Установлено присутствие в метеорите следующих шести основных фаз: трёх Fe – Ni твёрдых растворов с разной кристаллической решёткой и различной концентрацией никеля (камасита- α с концентрацией Ni от 3,5 до 5,5 ат. %, тэнита- γ , содержащего от 38 до 43 ат. % Ni и упорядоченной Fe – Ni фазы с кубической решёткой), а также сульфидов железа $Fe_{1-x}S_x$, оливина $Mg_{1,727}Fe_{0,273}SiO_4$ и алюмосиликатов $Al_2Si_2O_5$. Обнаружены металлические частицы, состоящие из α - и γ -твёрдых растворов, которые отделены друг от друга чёткой границей раздела. Внутри каждой из этих фаз большеугловые границы не выявляются. В отличие от α и γ фаз, более твёрдые сульфиды представляют собой конгломераты зёрен с чётко выраженными большеугловыми границами.

Ключевые слова: метеорит, фазовый состав, кристаллическая решётка, металлические частицы, большеугловые границы, твёрдые растворы.

Введение

В базе данных по метеоритам Челябинский метеорит классифицируется как LL5: обыкновенный хондрит из группы LL, отличающийся низким содержанием железа и металлов и имеющий сравнительно крупные хондры [1]. В исследованиях, описанных в работах [2–5], изучен минеральный состав, минералогия зоны оплавления и состав хондр Челябинского метеорита.

В данной работе большее внимание было уделено фазам, содержащим железо, и изучена макро- и микроструктура, а также фазовый состав фрагментов метеорита различных размеров.

Материал и методика исследования

Все исследованные фрагменты метеорита имеют приблизительно один и тот же состав (см. таблицу). Химический состав определяли на шлифах с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, а также химическим растворением прокаленного при 900 °С порошка фракцией менее 40 мкм с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Optima-2100 DV. В таблице приведены усредненные значения по основным элементам, содержание которых превышает 0,1 масс. %. Содержание кислорода приведено по остатку.

Химический состав Челябинского метеорита

| Способ определения | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
| | Fe | Ni | Mg | Al | Si | S | Ca | Mn | Cr | Na | O |
| Оптико-эмиссионный спектрометр | 16,3–17,3 | 0,61–0,93 | 14,6–15,2 | 0,97–1,04 | 20,86–21,12 | не определяли | 1,27 – 1,34 | 0,24 – 0,25 | 0,32 – 0,33 | 0,11 – 0,13 | не определяли |
| Энергодисперсионный спектрометр | 16,5 | 0,5 | 14,3 | 1,8 | 20,3 | 1,3 | 1,5 | 0,3 | 0,2 | не определяли | 43,2 |

На исследуемых образцах размером 28×16×16 и 20×15×15 мм были изготовлены микрошлифы (рис. 1, а), которые изучали с помощью металлографического микроскопа Axio observer D1m как на нетравленных, так и на протравленных в различных реактивах шлифах, на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, а также на рентгеновском дифрактометре в излуче-

нии кобальтового анода. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-4, снабженном аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений, со шлифов и с порошка, который подвергался магнитной сепарации.

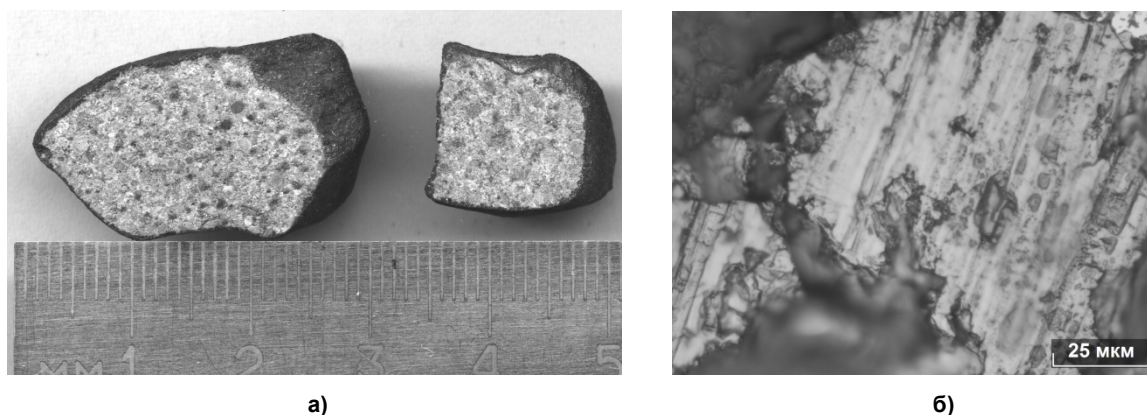


Рис. 1. Общий вид двух шлифов фрагментов Челябинского метеорита (а) и микроструктура металлической составляющей при $\times 1000$ (б)

Результаты исследования

Невооруженным глазом в плоскости шлифа видно, что внешняя «оболочка» образцов темнее внутренней части, при этом в той и другой области наблюдаются металлические блестки разных размеров, часто в виде строчечных выделений. Эта металлическая светлая составляющая наблюдается в виде капель или более крупных участков неправильной формы, в которых различаются системы параллельных полос практически одной ориентировки (рис. 1, б).

Результаты комплексных исследований, включающие рентгеноструктурный фазовый анализ в сочетании с анализом химического состава в микрообъемах отдельных структурных составляющих, свидетельствуют о присутствии в метеорите следующих основных фаз:

1) оливин ($Mg_{1,727}Fe_{0,273}SiO_4$); 2) алюмосиликаты ($Al_2Si_2O_5$); 3) сульфид железа ($Fe_{1-x}S_x$), а также твердые Fe – Ni растворы с различной концентрацией никеля;

4) α -твердый раствор с ОЦК решеткой Im3m;

5) γ -твердый раствор с ГЦК решеткой Fm3m;

6) Fe – Ni твердый раствор с кубической решеткой P4132.

Дифрактограмма, снятая со шлифа метеорита, представлена на рис. 2.

Идентификацию фаз осуществляли с помощью программного обеспечения «X-ray» путем сравнения экспериментальных рентгенограмм, перестроенных по программе на медное излучение, со стандартными штрих-рентгенограммами различных фаз базы данных международной картотеки PDF-2 [6].

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что в темной внешней оболочке толщиной от 300 до 800 мкм неметаллическая составляющая более плотная, чем во внутренней части образцов, а области, содержащие металл, наблюдаются в виде сетки тонких сплошных прослоек или в виде капель по границам неметаллических зерен, либо в виде крупных участков неправильной формы (рис. 3, а). На ещё меньшем по размерам фрагменте по сравнению с приведёнными на рис. 1, а, тёмная плотная неметаллическая составляющая распространяется по всему сечению шлифа, что, по-видимому, обусловлено его разогревом «насквозь» при прохождении через атмосферу, оплавлением некоторых фаз и возникновением ярко выраженной хондритной структуры (рис. 3, б). В этом случае отсутствует сетка металлических фаз по границам неметаллических зерен, видны металлические участки неправильной формы разных размеров, а химический и фазовый состав аналогичен составу светлой внутренней части более крупных фрагментов.

Анализ фаз, содержащих железо, показывает, что они представляют собой твердые растворы никеля в железе или сульфиды железа. При этом в α -твердом растворе с ОЦК решеткой концентрация никеля колеблется от 3,5 до 5,5 ат. % (3,8–5,8 масс. %) и дополнительно может содержать до 3 % кобальта. В γ -твердом растворе с ГЦК решеткой никеля больше (от 38 до 43 ат. %).

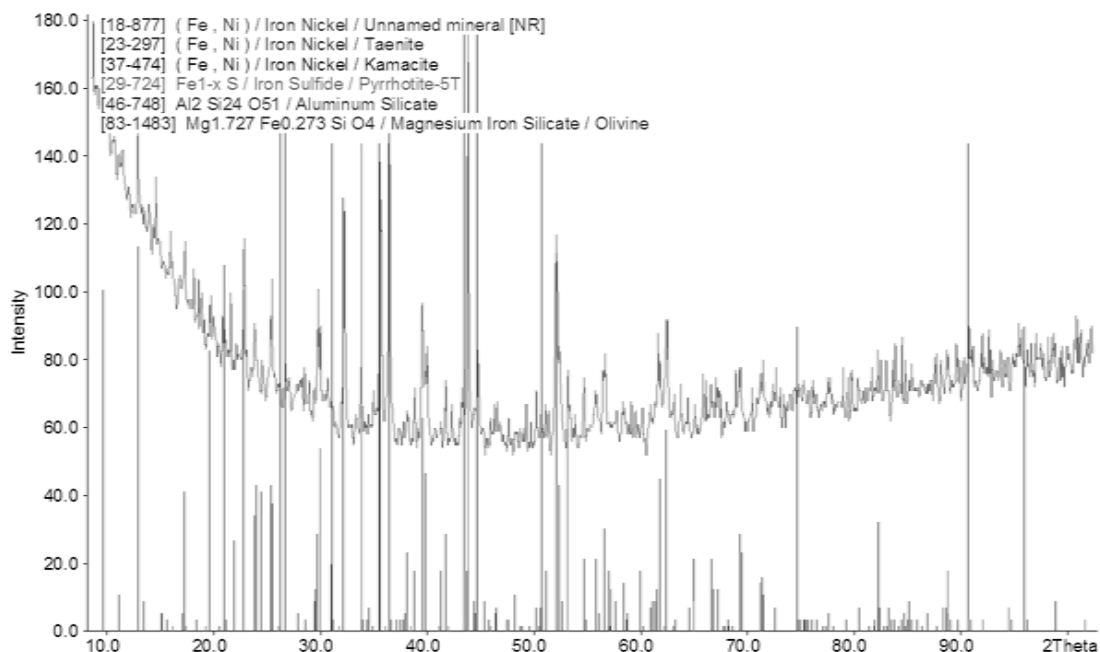
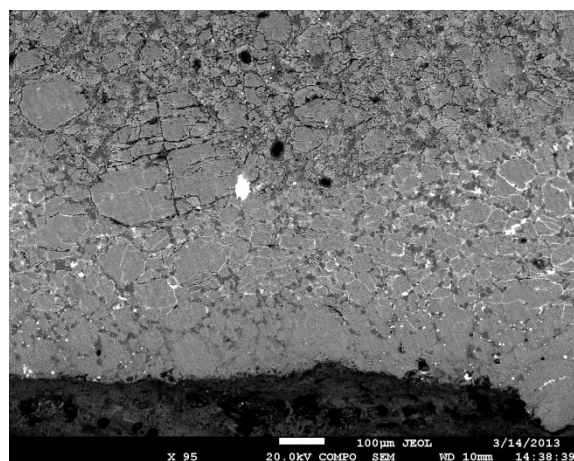
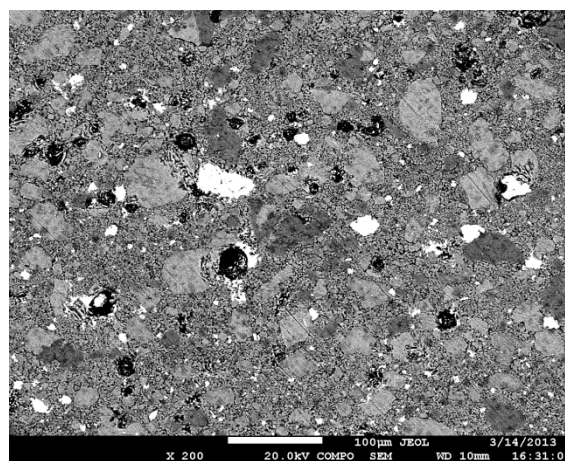


Рис. 2. Дифрактограмма фрагмента метеорита в кобальтовом излучении



а)



б)

Рис. 3. Микрофотография внешней оболочки и внутренней части крупного (а) и маленького (б) фрагментов метеорита: а – РЭМ, $\times 95$, б – РЭМ, $\times 200$

Существуют также зерна с промежуточной концентрацией никеля (14–26 ат. %), которые, по-видимому, представляют собой упорядоченную фазу с кубической решеткой P4132. При этом составляющие с разной концентрацией никеля отделены друг от друга извилистой границей раздела (рис. 4, а), а в α - и γ - фазах находятся неметаллические включения либо оливина или алюмосиликатов. Иногда выявляются системы параллельных пересекающихся «полос – балок» (рис. 4, б), что характеризует видманштеттову структуру метеоритов [7]. Кроме того, по границе α -твердого раствора встречается тонкая прослойка, состоящая из 76 % Fe + 17,5 % Ni + 6,5 % S (рис. 5, а).

Сера может входить в состав α - или γ - твердых растворов, но чаще она образует изолированные сульфиды железа, располагающиеся отдельно или рядом с Fe – Ni твердыми растворами в виде конгломератов зерен (рис. 6). Следует отметить, что сульфиды присутствуют также и в виде отдельных капель без большеугловых границ (рис. 5, б). В то же время, железоникелевые твердые растворы только друг от друга отделены большеугловыми границами, а внутри каждой Fe – Ni фазы зеренная структура не обнаруживается даже при травлении в сильных реактивах. Кроме того, в фрагментах наблюдаются скопления сульфидов, разделенные Fe – Ni фазой (рис. 7, а) или являющиеся её продолжением (рис. 7, б).

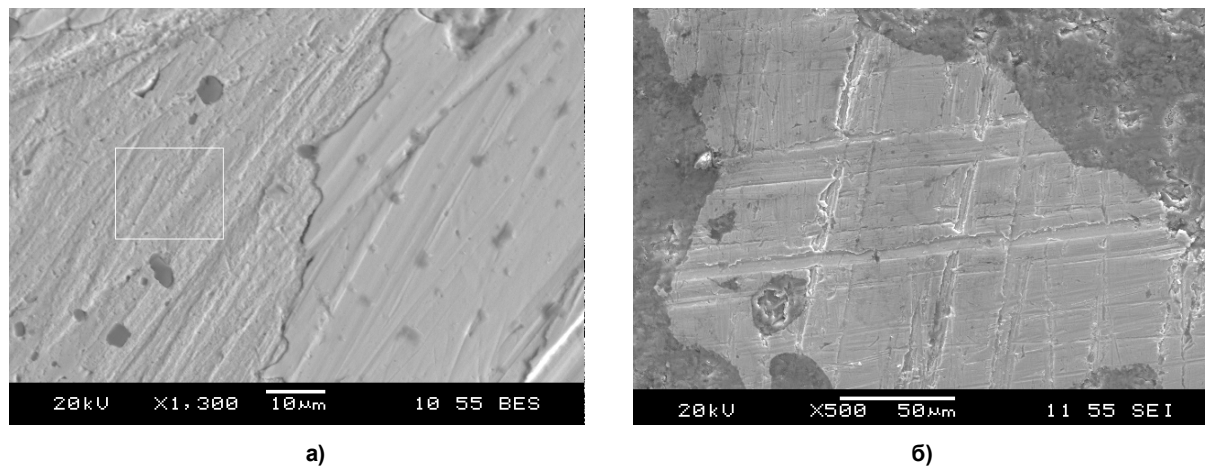


Рис. 4. Изображения РЭМ границы раздела между α (слева) и γ (справа) Fe – Ni твердыми растворами (а), содержащими включения оливина или алюмосиликатов и видманштеттовой структуры в металлической Fe – Ni фазе (б)

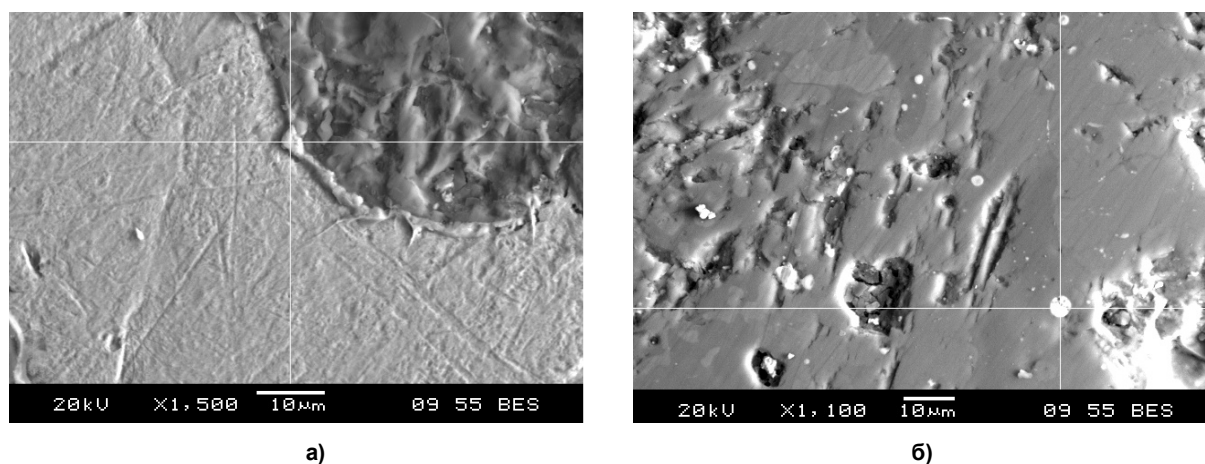


Рис. 5. Изображения РЭМ α - твердого раствора с прослойкой по границе соединения состава 76 ат. % Fe + 17,5 ат. % Ni + 6,5 ат. % S (а) и капли сульфида $Fe_{1-x}S_x$ в перекрестии (б)

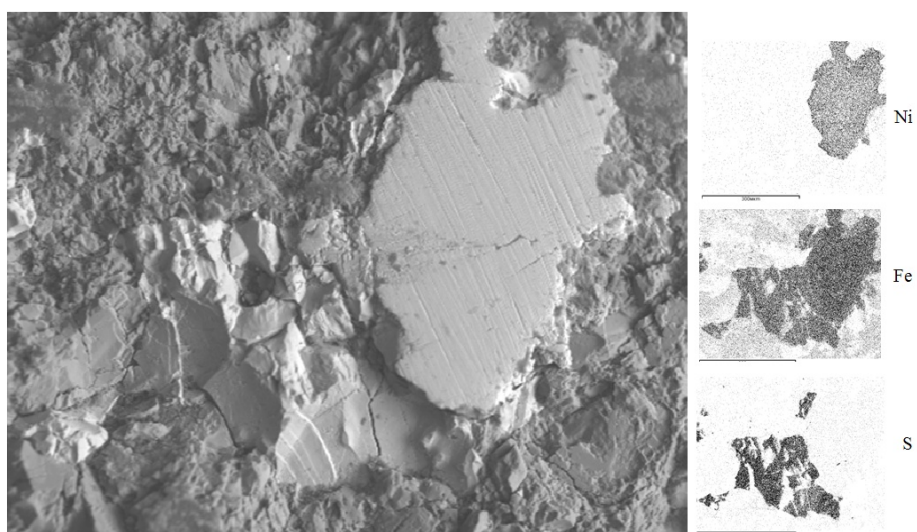
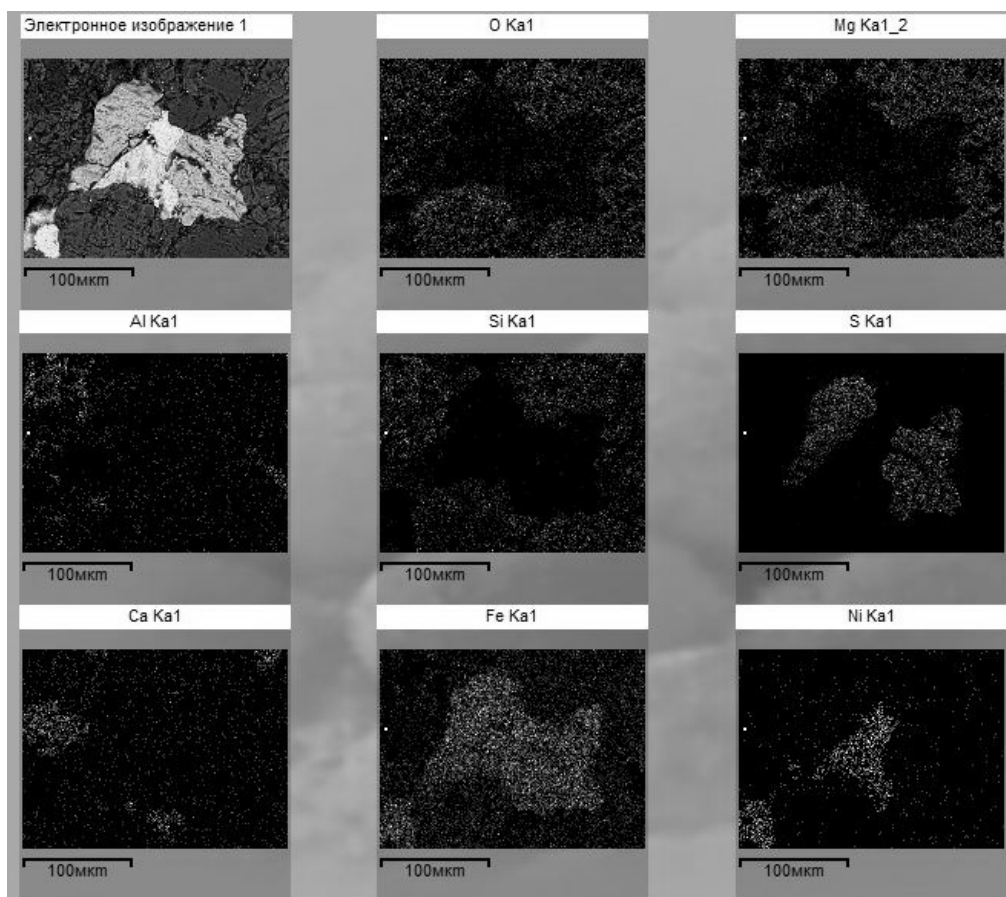
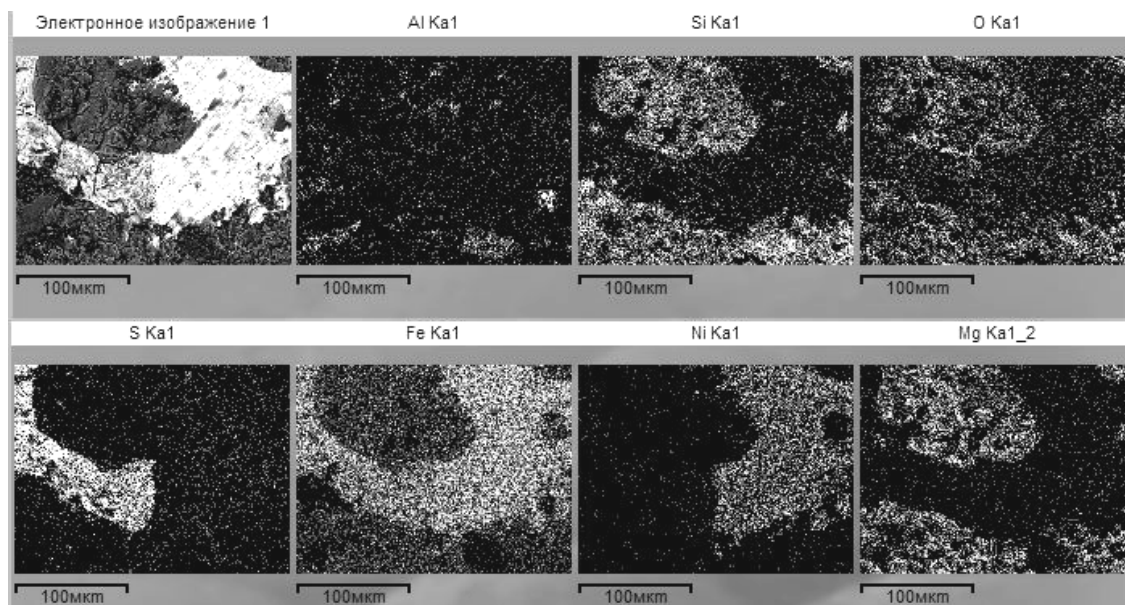


Рис. 6. Микрофотография участка метеорита с изображением распределения элементов (Ni, Fe, S) в сульфиде и Fe – Ni твердом растворе (РЭМ)



а



б

Рис. 7. Поэлементное картирование двух участков метеорита, приведённых на электронных изображениях

В некоторых случаях видна Fe – Ni фаза, частично покрытая пленкой сульфида железа (рис. 8), что свидетельствует об имевшем место плавлении сульфида и последующей его кристаллизации на Fe – Ni подложке.

Заметим, что микротвердость Fe – Ni фаз, измеренная на цифровом микротвердомере FM–800, низкая (в пределах 160–195 HV), в то время как сульфид железа значительно тверже (его среднее значение микротвердости составляет 370 HV) и в процессе измерения при нагрузке

100 г из-за хрупкости он часто разрушается. Состав зерен сульфидов, в основном, соответствует формуле $Fe_{1-x}S_x$, но присутствуют и такие зёрна, которые дополнительно содержат другие элементы, а сама сера может входить в состав всех остальных обнаруженных в метеорите фаз. В оливин также, кроме основных элементов (Mg – Si – Fe – O), могут входить кальций, натрий, марганец, которые могут присутствовать и в алюмосиликатах.

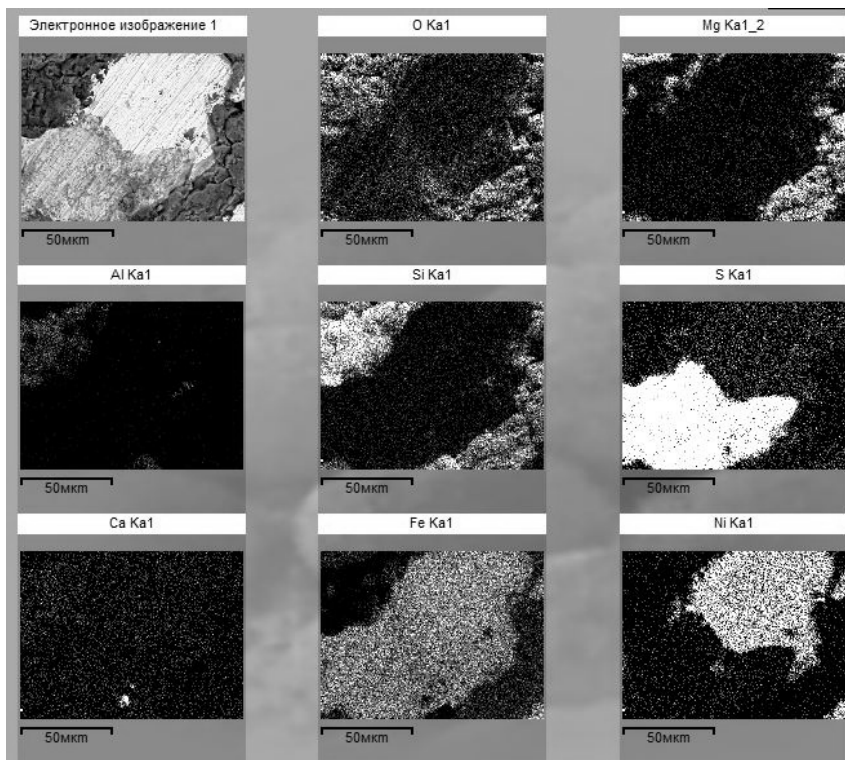


Рис. 8. Серая плёнка сульфида на светлой α -фазе и распределение элементов на данном участке фрагмента

Внутри фрагментов метеорита встречаются металлические частицы, состоящие из Fe – Ni твердого раствора и сульфидов, которые окружены оксидами хрома с алюминием с одной стороны и оливином с другой (рис. 9). Наблюдаются также участки, где все присутствующие в образцах фазы контактируют и четко разделяются (рис. 7, б) Виден оливин, разделенный сульфидом и твердым раствором железа с никелем и небольшие участки алюмосиликатов.

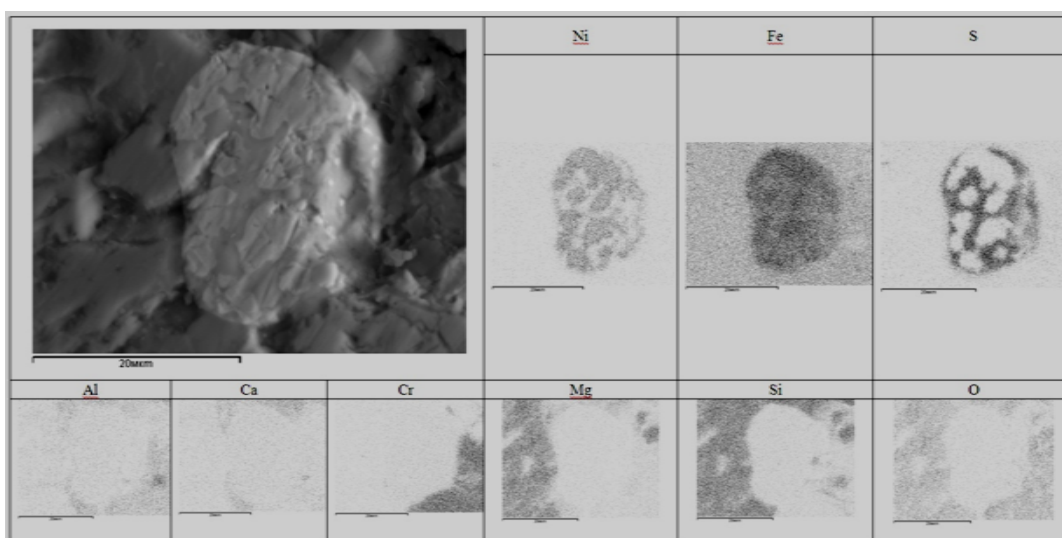


Рис. 9. Микроструктура металлической частицы и карта распределения элементов в ней и вокруг неё

Заключение

Таким образом, изученные фрагменты Челябинского метеорита состоят из тёмной плотной внешней оболочки, что является следствием температурно-ударного воздействия, и более рыхлой светлой неметаллической составляющей внутри. При малых размерах фрагментов заметно температурно-ударное воздействие по всему сечению образцов.

Изучена структура и распределение основных элементов, содержание которых превышает 0,1 %, по фазам, идентифицированным по дифрактограммам, в различных участках фрагментов. Результаты комплексных исследований свидетельствуют о присутствии в метеорите следующих основных фаз: трёх Fe – Ni твердых растворов с разной кристаллической решёткой и различной концентрацией никеля (камасита- α с концентрацией Ni от 3,5 до 5,5 ат. %, тэнита- γ , содержащего от 38 до 43 ат. % Ni и упорядоченной Fe – Ni фазы с кубической решёткой), а также сульфидов железа $Fe_{1-x}S_x$, оливина $Mg_{1,727}Fe_{0,273}SiO_4$ и алюмосиликатов $Al_2Si_2O_5$. Фазы, содержащие примеси, присутствующие в незначительных количествах (Ti, V, P, Cu и т. д.), не идентифицировали, хотя на дифрактограмме ещё существуют интерференционные линии, не относящиеся к какой-либо из шести обнаруженных фаз.

Проведён анализ фаз, содержащих железо. Большой интерес представляют металлические частицы, состоящие из α - и γ - твёрдых растворов, которые отделены друг от друга чёткой границей раздела. Внутри каждой из этих фаз зёрнистая структура и большеугловые границы не выявляются, а могут наблюдаться системы параллельных пересекающихся “полос – балок”, характеризующих видманштеттову структуру метеоритов. В отличие от α и γ фаз более твёрдые сульфиды представляют собой конгломераты зёрен с чётко выраженными большеугловыми границами и часто контактирующие с Fe – Ni частицами.

Литература

1. «Chelyabinsk». Meteoritical Bulletin Database. The Meteoritical Society. – <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php.code=57165>
2. Ученые УрФУ провели исследования метеорита «Чебаркуль». – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – <http://urfu.ru/home/press/news/article/uchenye-urfu-proveli-predvaritelnye-issledovaniya-met/>
3. Челябинский метеорит: минеральный состав: на рус. яз. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. – Режим доступа: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=45>
4. Челябинский метеорит: состав хондр: на рус. яз. / В.В. Шарыгин, Н.С. Карманов, Т.Ю. Тимина и др. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. – <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=50>
5. Челябинский метеорит: минералогия зоны оплавления: на рус. яз. / В.В. Шарыгин, Н.С. Карманов, Т.Ю. Тимина и др. – Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2013. – <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=47>
6. Порошковая дифракционная картотека (PDF-2) Объединённого комитета по порошковым дифракционным стандартам “International Centre For Diffraction Data” (ICPDS) // Swarthmore: Pennsylvania USA.
7. Кринов, Е.А. Метеориты / Е.А. Кринов // Большая Советская энциклопедия: в 30 т. Т. 16. – М.: Совет. энцикл., 1974. – С. 149–151.

Гойхенберг Юрий Нафтулович – доктор технических наук, профессор кафедры физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76. E-mail: main@physmet.susu.ac.ru

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76. E-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Галимов Дамир Муратович – заместитель директора Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» по НИОКР, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76. E-mail: galimovdm@ya.ru

Карева Надежда Титовна – кандидат технических наук, доцент кафедры физического металловедения и физики твердого тела, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76. E-mail: main@physmet.susu.ac.ru

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE CHELYABINSK METEORITE

Yu.N. Goykhenberg, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, main@physmet.susu.ac.ru.

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, vic@fizchim.susu.ac.ru.

D.M. Galimov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, galimovdm@ya.ru.

N.T. Kareva, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, main@physmet.susu.ac.ru.

Six principal phases are found in the meteorite: three Fe – Ni solid solutions with different crystal lattices and nickel concentrations (α -kamacite with 3.5–5.5 at. % Ni, γ -taenite with 38–43 at. % Ni and ordered Fe – Ni phase with the cubic lattice), iron sulphides $Fe_{1-x}S_x$, olivine $Mg_{1.727}Fe_{0.273}SiO_4$ and aluminum silicates $Al_2Si_2O_5$. Metallic particles contain α and γ solid solutions separated by distinct interfaces. High-angle boundaries within both phases are not revealed. Unlike α and γ phases harder sulphides are present as aggregates of grains with well-defined high-angle boundaries.

Keywords: meteorite, phase composition, crystal lattice, metallic particles, high-angle boundaries, solid solutions.

References

1. «Chelyabinsk». Meteoritical Bulletin Database, The Meteoritical Society. Available at: <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php.code=57165>
2. Uchenye UrFU proveli issledovaniya meteorita «Chebarkul» [UrFU Scientists investigate meteorite «Chebarkul»]. Available at: <http://urfu.ru/home/press/news/article/uchenye-urfu-proveli-predvaritelnye-issledovaniya-met/>
3. Chelyabinskiy meteorit: mineral'nyy sostav: na rus. yaz. [Chelyabinsk meteorite: mineral composition: in Russian language]. Available at: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=45>
4. Sharygin V.V., Karmanov N.S., Timina T.Yu., Tomilenko A.A., Podgornyy N.M. Chelyabinskiy meteorit: sostav hondr: na rus. yaz. [Chelyabinsk meteorite: composition of chondrules: in Russian language]. Available at: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=50>
5. Sharygin V.V., Karmanov N.S., Timina T.Yu., Tomilenko A.A., Podgornyy N.M., Smirnov S.Z. Chelyabinskiy meteorit: mineralogiya zony oplavleniya: na rus. yaz. [Chelyabinsk meteorite: melt area mineralogy: in Russian language]. Available at: <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx.newsid=47>
6. Powder Diffraction File Database «PDF-2», International Centre For Diffraction Data (ICPDS) //Swarthmore: Pennsylvania, USA. Available to purchase at <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
7. Krinov E.A. Meteority. Bol'shaya Sovetskaya entsiklopediya: in 30 t. T.16 [Meteorites. Big Soviet encyclopedia, v.16] Moscow: Sovet. entsikl., 1974, pp. 149–151.

Поступила в редакцию 14 июня 2013 г.