

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра минералогии

Корзинова Анастасия Сергеевна

**Минералогия и генезис коры плавления
Челябинского метеорита**

Магистерская диссертация по направлению 020700 «Геология»

Научный руководитель:
д.г.-м.н., проф. В.Г. Кривовичев

Заведующий кафедрой: к.г.-
м.н., проф. А.А. Антонов

Санкт Петербург
2017

Оглавление	2
Введение	3
Глава 1. Общие сведения о метеорите Челябинск	6
Глава 2. Методы исследования	10
2.1. Сканирующая электронная микроскопия	10
2.2. Определение фазового состава с помощью порошковой рентгенографии при комнатной температуре и при нагревании	10
2.3. Термический анализ	11
2.5. Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния	12
2.6. Определение магнитных характеристик	13
Глава 3. Особенности строения коры плавления метеорита Челябинск	16
3.1. Образование коры плавления	16
3.2. Строение коры плавления	16
Глава 4. Минералы коры плавления метеорита Челябинск	25
4.1. Фазовый состав до нагрева	25
4.2. Фазы, образовавшиеся при нагреве	32
Глава 5. Магнитные свойства коры плавления	37
Выводы	43
Список литературы	45

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы. Метеориты, как объект изучения, представляет большой интерес благодаря тому, что условия образования минералов в космосе отличаются от условий их формирования на Земле. Например, тэнит (Fe, Ni) на Земле существует в виде фазы с кубической кристаллической решеткой, в которой атомы Fe и Ni расположены неупорядоченно, а в метеоритах присутствует фаза состава FeNi (тетратэнит L10), с послойным чередованием слоев этих атомов вдоль оси с, которое обуславливает резкую магнитную анизотропию. Тетратэнит является перспективным материалом для замещения редкоземельных постоянных магнитов (Taskaev et al., 2015).

Кора плавления метеорита Челябинск имеет более высокое содержание металлов и сульфидов, по сравнению с участками метеорита, не подвергшимся тепловому воздействию, и, вероятно, обладает большим разнообразием носителей намагниченности (Righer et al., 2015).

Сплавы Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Ni применяемые совместно с фазами магнетита и $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ являются перспективным конструкционным материалом для инновационных ядерных реакторов IV поколения. В связи с этим представляют интерес термическое поведение и фазовые переходы данных соединений, при совместном их существовании (Martinellia et al., 2008).

Цель работы – исследование минералов коры плавления и их фазовых переходов при нагреве.

Основные задачи работы:

- Описание строения и состава коры плавления, по результатам оптической и сканирующей электронной микроскопии;
- Исследование фазового состава коры плавления с помощью рентгенофазового анализа (измерение параметров кристаллической решетки) и определение химического состава минералов по энергодисперсионным спектрам, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа, романовской спектроскопии.
- Исследование магнитных свойств (получение термомагнитных кривых, петли гистерезиса и коэрцитивные спектры), а также изучение кривых NRM, TRM и SIRM.
- Изучение термического поведения минералов коры плавления, выявление фазовых переходов, сопоставление данных с термомагнитными кривыми и кривыми ДСК и ТГ.

Научная новизна:

– Среди фрагментов коры плавления метеорита Челябинск, редко встречались образцы, чья кора плавления превышала 2 мм, что не позволяло специалистам в полной мере исследовать магнитные свойства коры плавления. Максимальная толщина коры плавления, отмеченная исследователями (Таскаев, 2014) 7 мм. Именно такой образец с корой плавления 7 мм был предоставлен правительством Челябинской области для проведения данного исследования. В работе впервые приведены термомагнитные характеристики для коры плавления метеорита Челябинск.

– Многие исследователи (Безаева и др., 2014; Кузина, Нургалиев, 2013; Печерский и др., 2013) ранее получали значения точек Кюри и коэрцитивной силы фрагментов метеорита Челябинск, но носители намагниченности описаны в рамках предположений, не была отслежена динамика фазовых переходов. Впервые благодаря сопоставлению результатов терморентгенографии с термомагнитными данными можно с большой достоверностью описать фазовый состав носителей намагниченности и их изменения в ходе термомагнитного анализа.

Защищаемые положения:

1. На основании данных терморентгенографии выявлен фазовый переход FeS (троилит) → Fe₂O₃ (гематит) при 500-600 °С. Это опровергает предположения предыдущих исследователей (Кузина, Нургалиев, 2013) об образовании магнетита при разрушении троилита.
2. FeNi (тетратэнит) существует до температуры 600 °С, а не до 320 °С, как это описывалось ранее (Taskaev et al., 2015).

Исследования были проведены в нескольких лабораториях:

1. сканирующая электронная микроскопия, отжиг монолитов в печи до 700°С, рентгенография (излучение Co- α), термомагнитный анализ в лаборатории палеомагнетизма и физико-химических свойств горных пород геофизической обсерватории «Борок» (филиал Института Физики Земли РАН);
2. данные терморентгенографии в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» к.г.-м.н., доцентом М.Г. Кржижановской, термический анализ осуществлен там же О.Г. Бубновой.
3. обработка данных терморентгенографии в лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН.

4. романовская спектроскопия проводилась в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель».

Апробация работы. Результаты работы доложены на трех конференциях в виде стендовых сообщений: «Международная школа наук о Земле», (Москва, июнь, 2016 год); «Проблемы геокосмоса», (Петергоф, октябрь, 2016 год), «Метеориты, астероиды, кометы» (Екатеринбург, май, 2016 год).

Благодарности. Благодарю своего научного руководителя В.Г. Кривовичева и сотрудников ИХС РАН за предоставление консультаций: проф. Р.С. Бубнову, В. А. Смирнову, С. Н. Волкова. А также искренне благодарю сотрудников ГО «Борок» за обучение методам сканирующей электронной микроскопии и термомагнитного анализа, с использованием специализированных программ: В.А. Цельмовича, С.К. Грибова, В. П. Щербакова, Н. А. Афиногенову, Г. В. Жидкова. Благодарю сотрудников кафедры кристаллографии СПбГУ: М.Г. Кржижановскую и О.Г. Бубнову, за проведение экспериментов и консультации.

Глава 1. Общие сведения о метеорите Челябинск

15 февраля 2013 года, в районе г. Челябинск в атмосферу Земли вошло довольно крупное тело (метеороид), масса которого составляла около 104 тонн, диаметром 18 м. Оно вошло в атмосферу под углом 19 градусов к горизонту со скоростью приблизительно 19 километров в секунду (Галимов, 2013). На высоте 45-25 км произошёл взрыв, мощность которого оценивается величиной 300—500 килотонн в тротиловом эквиваленте, приведший к дефрагментации тела и выпадении через 8-10 минут после этого в виде метеоритного дождя. Распределение обломков метеоритов по массе подчиняется логнормальному закону. Эта форма распределения свидетельствует о том, что дефрагментация тела происходила случайным каскадным образом. Только около одного процента метеороида выпало на поверхность Земли (Таскаев, 2015). Большая же часть его превратилась в пыль. В течение четырех дней пыль облетала земной шар и образовала стратосферный пылевой пояс, который сохранялся как минимум три последующих месяца. Общая площадь выпадения метеорита составляет около 300 км². Распределение количества фрагментов метеоритного дождя по массе: 1—5 г — 57 %; 5—10 г — 40 %; 10—50 г — 2 %; 50—100 г — 1 %; 100—300 г — 0,1 % (Бадюков и др., 2014). Масса исследуемого в данной работе образца составила 78 г.

Пролет челябинского тела сопровождался плазменными, магнитными, электрическими, электромагнитными и акустическими эффектами. При движении метеороида образовалась баллистическая волна, которая расширяется в стороны от траектории полета тела, постепенно затухая (Черногор, 2013). Баллистическая и абляционная (разлет пыли, паров и газов) волны, сложившись, образуя ударную волну. Абляция сопровождалась испарением, плавлением и уносом вещества. Поверхность многих фрагментов покрыта вмятинами и трещинами от сверлящего действия давления (Таскаев, 2015).

По имеющимся к настоящему времени данным реконструкции орбиты Челябинского метеорита, он, вероятно, относится к тем 5—6 тысячам небесных тел, выделяемых как группа ААА (Аполлоны, Амуры, Атоны), эллиптическая орбита которых заходит внутрь орбиты Земли и, соответственно, вероятность столкновения которых с Землей повышена (Галимов, 2013).

Комитетом по метеоритам при Президиуме РАН метеорит Челябинск отнесен к обыкновенным хондритам, и описан формулой LL5/S4-WO (Галимов, 2013).

Среди всех собранных фрагмента метеорита установлены две компоненты: светлая, доминирующая (2/3 образцов), и темная – фрагменты ударно-расплавленной брекчии. Находясь в космосе хондритовое вещество частично переплавилось, частично

подверглось метаморфизму, а частично сохранилось – почти неизменным (Безаева, 2015). Этим и объясняется наличие в некоторых образцах двух компонент.

По содержанию железа и соотношению его окисленной и восстановленной форм обыкновенные хондриты делятся на три группы: Н — высокожелезистые, L — низкожелезистые и LL — очень низкожелезные. По содержанию железа и соотношению его окисленной восстановленной форм позволило отнести по компонентам светлых частей метеорит Челябинск к химическому типу LL, но существуют фрагменты, где в темной компоненте очень высокое значение $\lg\chi_0=5,24$ (Безаева, 2015), которое типично для Н хондритов, такое локальное обогащения железом можно связать с ударным метаморфизмом родительского тела.

Хондриты разделяются по петрологическим особенностям на 7 типов. Первый тип представлен наименее измененным веществом. Это углистые хондриты, богатые водой и углеродом. Второй тип содержит хорошо сохранившиеся хондры, гидротермально измененное вещество с достаточно высоким содержанием углерода. Более высокие типы, начиная с третьего, обнаруживают следы температурного метаморфизма: 400 — 600 °С — для третьего типа, 600 — 700 °С — для четвертого, 700 — 750 °С — для пятого, 750 — 950 °С — для шестого и свыше 950 °С — для седьмого. Петрологический анализ метеорита Челябинск приводит к выводу, что он относится к 5-му петрологическому типу температурного метаморфизма (700—750 °С).

Исследование систем Sm—Nd и Rb—Sr показало, что метеорит Челябинск претерпел в своей истории чувствительные ударные события. Изохрона $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ —Sm/Nd указывает на возраст ударного события, имевшего место приблизительно 300 млн лет назад. Вероятно, с этим событием связано появление обширных ударных расплавов (темной компоненты) в метеорите (Галимов, 2013). Система Rb—Sr метеорита нарушена. Это позволяет предположить, что в последующей космической истории метеорита было, по крайней мере, еще одно ударное событие, менее разрушительное. Оно привело к тому, что более чувствительная система $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ —Rb/Sr была нарушена, а более устойчивая система Sm—Nd сохранилась. Возможно, с этим последним ударным событием связана наблюдаемая высокая трещиноватость метеорита. При вхождении в атмосферу это привело к тому, что метеоритное тело фрагментировало.

По степени ударного метаморфизма хондриты делятся на шесть групп: от S1 — не несущих следов ударной нагрузки, до S5, S6 — высокоударных групп, содержащих ударное стекло, характеризующихся развитым мозаицизмом, появлением высокобарных минералов (рингвудита).

В этом ряду челябинский метеорит должен быть отнесен к группе S4 — умеренного ударного метаморфизма, при котором вещество испытало ударные нагрузки

порядка 25—35 ГПа. Фрагменты темной компоненты в некоторых случаях можно отнести к S3, в отдельных случаях к S5.

Метеорит оценивается еще по степени сохранности после выпадения. Вообще все метеориты делятся на падения (falls) и находки (finds). Падения — это те метеориты, падение которых наблюдалось или они были вскоре после этого собраны. Находки — это те метеориты, которые были обнаружены случайно, иногда много лет спустя после их падения. Они выветривались в приповерхностных условиях Земли под влиянием атмосферы, воды, а также микроорганизмов и других агентов. Конечно, наиболее ценными с научной точки зрения являются метеориты, которые были собраны сразу после их падения на поверхность Земли. Именно к таким метеоритам относится метеорит Челябинск, степень выветривания которого равна нулю (W0) (Галимов, 2013).

В целом по минеральному составу метеорит Челябинск — это ультраосновная оливин-ортопироксеновая порода (содержание металлов и сульфидов < 10 об. %), по облику очень сильно похожая на земные ультраосновные породы, в частности на мантийные ксенолиты. (Шарыгин и др., 2014).

По минеральному составу фрагменты светлой и темной компоненты метеоритов практически одинаковы (рис.1). Отмечается, лишь что темные компоненты содержат повышенные концентрации Ni, Fe и S по сравнению с образцами светлого типа, что связано с обилием прожилков и наличием мелкозернистого агрегата, обогащенных троилитом и сплавами Ni-Fe.

Кроме темной и светлой компоненты коры плавления некоторые исследователи в отдельный тип выделяют хондры (Берзин и др., 2013). Хондры — наиболее древние участки метеорита. По преимущественному минеральному составу хондры подразделяют оливиновые, пироксен-оливиновые и пироксеновые. Итерстинции в хондрах заполнены альбитом. Хондры обычно не имеют резких границ с вмещающей матрицей, как это свойственно типичным хондритам. Хондры имеют овально-округлую форму, их размер достигает 1 мм в диаметре (Анфилогов и др., 2013). Оливиновые хондры имеют балочное или колосниковое строение. Включения рудных минералов в них редкие и очень мелкие. Пироксен-оливиновые хондры имеют балочное, эксцентрично-лучистое и мелкозернистое строение (Берзин и др., 2013).

Минерал / фаза	Формула	К/з агрегат, хондры	М/з агрегат	Кора плавления	Вторичные фазы
Ортопироксен	$(Mg, Fe)_2Si_2O_6$	□	x	x	
Форстерит	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	□	□	x	
Фаялит	$(Fe, Mg)_2SiO_4$		x	□	
Клинопироксен	$CaMgSi_2O_6$	x	x	●	
Плагиоклаз (альбит)	$(Na, Ca)Al_2Si_2O_8$	□	□	x	
Полевошпатовое стекло		x	x	x	
Хромит	$FeCr_2O_4$	□	□	x	
Ильменит	$FeTiO_3$	□	x	x	
Хлорапатит	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	x	●		
Мерриллит	$Ca_9NaMg(PO_4)_7$	x	●		
Аморфный углерод	C	●			
Камасит	$\alpha-(Fe, Ni)$	□	□	x	
Тэнит	$\gamma-(Fe, Ni)$	□	□	x	
Троилит	FeS	□	□	x	
Пентландит	$(Ni, Fe)_9S_8$	x	x	x	
SiO ₂ (тридимит ?)	SiO ₂	●			
Медь	Cu	●	●		
Магнетит	$FeFe_2O_4$			□	
Вюстит	$(Fe, Ni)O$			●	
Хизлевудит	$(Ni, Fe)_3S_2$			□	
Годлевскит	$(Ni, Fe)_7S_6$			x	
Аваруит	Ni_2Fe-Ni_3Fe			□	
Тетратэнит	FeNi		●	x	
Никель	Ni			x	
Пирротин	$(Fe, Ni)_{1-x}S$			●	
Os-Ir-Pt-Ni-сплав				●	
Основное-ультра- основное стекло				□	
Сидерит	$Fe(CO_3)$		●		
Хиббингит	$(Fe, Ni)_2(OH)_3Cl$				□
Fe-Ni-гидроксиды	$(Fe, Ni)(OH)_2$				□

Рис. 1. Модальный состав метеорита Челябинск (Шарыгин и др., 2014).

Примечание: □ — главные фазы; x — второстепенные фазы; ● — акцессорные фазы.

Глава 2. Методы исследования

2.1. Сканирующая электронная микроскопия

Для проведения исследования был использован сканирующий электронный микроскоп TESKAN VEGA II. С его помощью были получены изображения и по энергодисперсионным спектрам (условия съемки $V=20$ кВ, $I=0.2$ нА, размер луча зонда ~ 3 мкм.) был определен химический (в весовых процентах или атомных). Для калибровок при количественном анализе использовались аттестованные эталонные образцы синтетических кристаллов и природных минералов. Обработка спектров производилась с помощью программного комплекса INCA (Oxford Instrument Analytical Ltd.).

Образцы приготавливались несколькими способами, для последующего их использования для проведения последующей сканирующей электронной микроскопии.

Первый способ. Отпиленные фрагменты разных зон коры плавления исследуемого образца, в том числе границы коры плавления и исходного вещества метеорита и запаивались с помощью сплава Вуда (Sn-Pb-Bi-Cd) в латунную шайбу, затем шлифовались и полировались.

Второй способ. Фрагменты коры плавления растирались в порошок в агатовой ступке. Затем полученный порошок наносился с помощью угольного скотча на столик, предназначенный для сканирующей электронной микроскопии.

Предварительно рассматривались в отраженном свете с использованием микроскопа «Olympus BX51M» с фотоприставкой, позволяющий изображения с 50, 200, 500 1000 кратным увеличением. После этого образцы, приготовленные первым способом, напылялись углеродом.

2.2. Определение фазового состава с помощью порошковой рентгенографии при комнатной температуре и при нагревании

Порошковая рентгенография при комнатной температуре осуществлялась с использованием дифрактометра STADI-MP (STOE, Германия) с первичным изогнутым германиевым монохроматором, излучением $\text{Co K}\alpha$ с длиной волны 1.788965 \AA , режимом работы рентгеновской трубки 40 кВ, 30 мА, геометрией съемки на прохождение, с позиционно-чувствительным детектором (LPSD), в интервале углов дифракции $2\theta = 5-90^\circ$, шаг счетчика $0.05^\circ 2\theta$, время в точке 40 с. Обработка полученных дифрактограмм производилась с использованием программного пакета STOE WinXPOW, Match-3, QualX, PDWin.

Следует отметить, что до проведения рентгенофазового анализа каждый образец предварительно вручную растирался с ацетоном в яшмовой ступке, затем диспергировался ультразвуком в водном растворе. В некоторых случаях вручную с помощью постоянного магнита вытягивалась ферромагнитная фракция. Для лучшей сепарации такая процедура проводилась несколько раз.

Параметры кристаллической решетки всех исследуемых фаз уточнялись с использованием программ Fullprof и PDWin. Программа «Предварительная обработка» предназначена для определения характеристик отражений дифрактограммы. Обработка результатов проходит в два этапа: вначале определяется фон и положение дифракционных максимумов по методу первой и второй сглаженных производных. На следующем этапе полученные пики уточняются пользователем, форма пика аппроксимируется ассиметричной дублетной функцией псевдо-Фойгта. Ошибка считается по нелинейному методу наименьших квадратов. Получаемые и сохраняемые параметры: углы 2θ ($^\circ$), интенсивности в максимумах пиков и межплоскостные расстояния d (Å). С использованием программы «Уточнение параметров элементарной ячейки».

Терморентгенография. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha_{1+2}$, 40 кВ, 40 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Образец готовили на платиновой подложке осаждением из спиртовой суспензии. Средняя скорость нагревания $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Диапазон температур съемки: $25\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$

2.3. Термический анализ

Эксперимент проведен на приборе STA 429 CD NETZSCH в режиме нагревания со скоростью изменения температуры $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Эксперимент включал дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Температура тепловых эффектов на кривых ДСК определялась по началу изгиба температурной кривой, и, соответственно, по изменению ее первой производной по температуре.

ДСК позволяет измерять энтальпию тепловых эффектов, которые происходят в образце с изменением температуры, иными словами имеется возможность регистрировать процессы плавления, протекание тех или иных химических реакций и фазовых переходов. Посредством ТГ имеется возможность следить за изменением массы пробы с температурой, что позволяет расшифровать протекание процессов разложения пробы с образованием газовой фазы и процессами плавления пробы, когда начинается интенсивное испарение вещества. Вначале проба растиралась до тонкодисперсного

состояния, затем из нее прессовалась таблетка массой около 10–30 мг. Прибор имеет вертикальную схему, проба помещается в специальный держатель, который устанавливается на вертикальный керамической стрежень; стержень, в свою очередь, установлен на микровесах. Ко дну держателя таблетки с обратной стороны припаяна термопара; рядом с пробой находится кювета с таблеткой (порошком) из Al_2O_3 , к ней также припаяна термопара. Эти две термопары соединены одноименными концами, в ходе нагрева проводится измерение напряжения на двух других концах этих двух термопар. Измеряя это напряжение, можем судить о тепловых эффектах, происходящих в пробе с ростом температуры.

2.4. Рамановская спектроскопия комбинационного рассеяния

При облучении какого-либо вещества монохроматическим светом лазера в спектре света, рассеянного молекулами вещества, обнаруживается не только линия источника света (называемая возбуждающей), но и другие линии, имеющие частоты, смещенные по сравнению с возбуждающей на величину, равную частоте каких-либо энергетических возбуждений в веществе: колебательных, вращательных, электронных, магнитных и др. Эти линии называются линиями КРС.

Частоты этих колебаний зависят от масс колеблющихся атомов или ионов и величины упругих сил взаимодействия между ними и могут проявляться в широком интервале частот: от 20 до 4000 см^{-1} (Багданова и др, 1997). Пики рассеяния в спектре КРС всегда расположены рядом с линией возбуждения и смещаются по шкале частот вместе с частотой возбуждающего света. В отличие от люминесценции наличие спектра КРС присуще всем без исключения веществам в кристаллическом и аморфном состоянии. Спектральное положение линий, их ширина, интенсивность и число полос в спектре КРС, как и в ИК-спектре, обусловлены вещественным составом и кристаллической структурой рассеивающего объекта.

Важное значение для идентификации минерала имеет тот факт, что его спектр КРС определяется в основном структурой его анионного каркаса (т.е. слабо зависит от изоморфных замещений в его анионной подрешетке и еще слабее - от катионных замещений). В пределах одного минерального вида (колебания химического состава в несколько процентов) частоты линий КРС, как правило, смещаются не более чем на 1-2 %.

Образец для исследования может представлять собой отдельный кристалл с зеркальной или шероховатой поверхностью, мелкокристаллический порошок, природное выделение на поверхности образца практически любого размера или

включение в минерале. Благодаря высокой когерентности лазерное излучение фокусируется в пятно диаметром в несколько микрометров. Спектроскопия КРС широко применяется для изучения разупорядочения кристаллической решетки. По своей чувствительности к нарушению кристаллической решетки спектроскопия КРС занимает промежуточное положение между ИКС, менее чувствительной к нарушению порядка, и рентгеновской дифракцией, дающей для стекол лишь радиальные функции распределения. Уширение колебательных линий, связанное с нарушением порядка, отчетливо проявляется в спектрах КРС, линии которой по своей природе уже, чем линии ИКС. Часто спектроскопию КРС используют для изучения упорядоченного расположения атомов в кристаллах смешанного состава, а также структур политипов. Плохо полированную поверхность небольших (менее 2 мм²) фрагментов целесообразно проводить с помощью КРС (Багданова и др, 1997).

Эксперимент проводился в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» на спектрометре Nicolet 6700, Horiba LabRam HR800. Получение колебательно-вращательного спектры с помощью измерения рассеяния от этих образцов лазерного монохроматического излучения. Предварительно был подобран возбуждающий лазер (от 325 нм до 1064 нм), который позволил, избежать явлений нагрева или люминесценции.

Образец представлял собой пришлифованный фрагмент коры плавления метеорита Челябинск с плоскостью 3x5 мм. С помощью подсоединенному к спектрометру оптического микроскопа выделены два каплевидных образования, на которых измерены несколько точек и получены романовские спектры.

2.5. Определение магнитных характеристик

Идентификация магнитных минералов в исходных и отоженных образцах достигалась благодаря изучению определению максимумов вторых производных значений намагниченности насыщения от температуры $M_s(T)$ (рис. 2).

Образец в виде порошка помещался в кювету магнитных весов с чувствительностью по магнитному моменту $8 \cdot 10^{-10} \text{ Am}^2$ (установка ГАФ-1 конструкции Виноградова; ОРИОН, Россия) при дискретных нагревах ($v = 4 \text{ }^\circ\text{C/сек}$) до последовательно возрастающих температур в интервале 20–725 $^\circ\text{C}$ в постоянном внешнем магнитном поле напряженностью 0.65 Тл (рис. 21). Температурная калибровка магнитных весов осуществлялась на основе максимумов вторых производных кривой $M_s(T)$ для трехкомпонентного эталона, содержащего никель, магнетит и гематит.

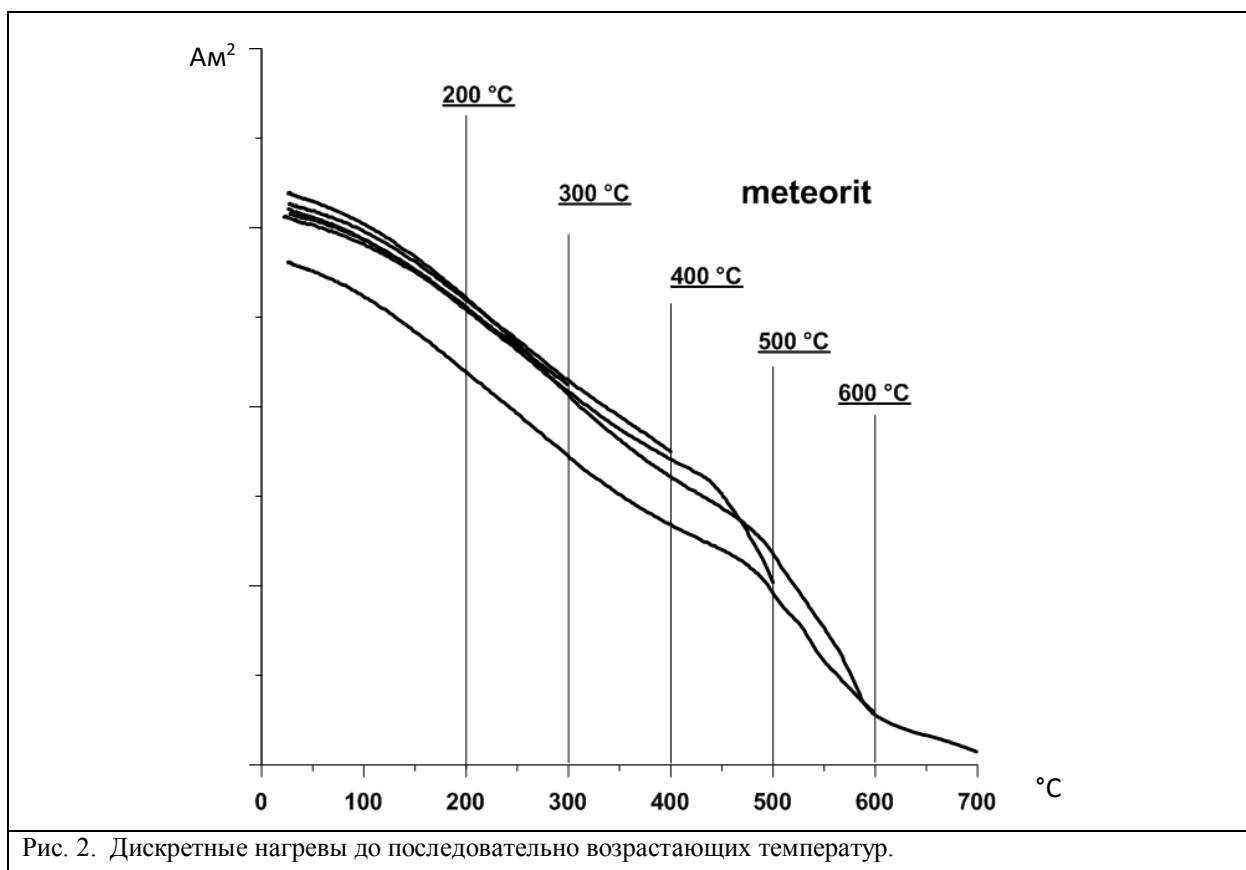
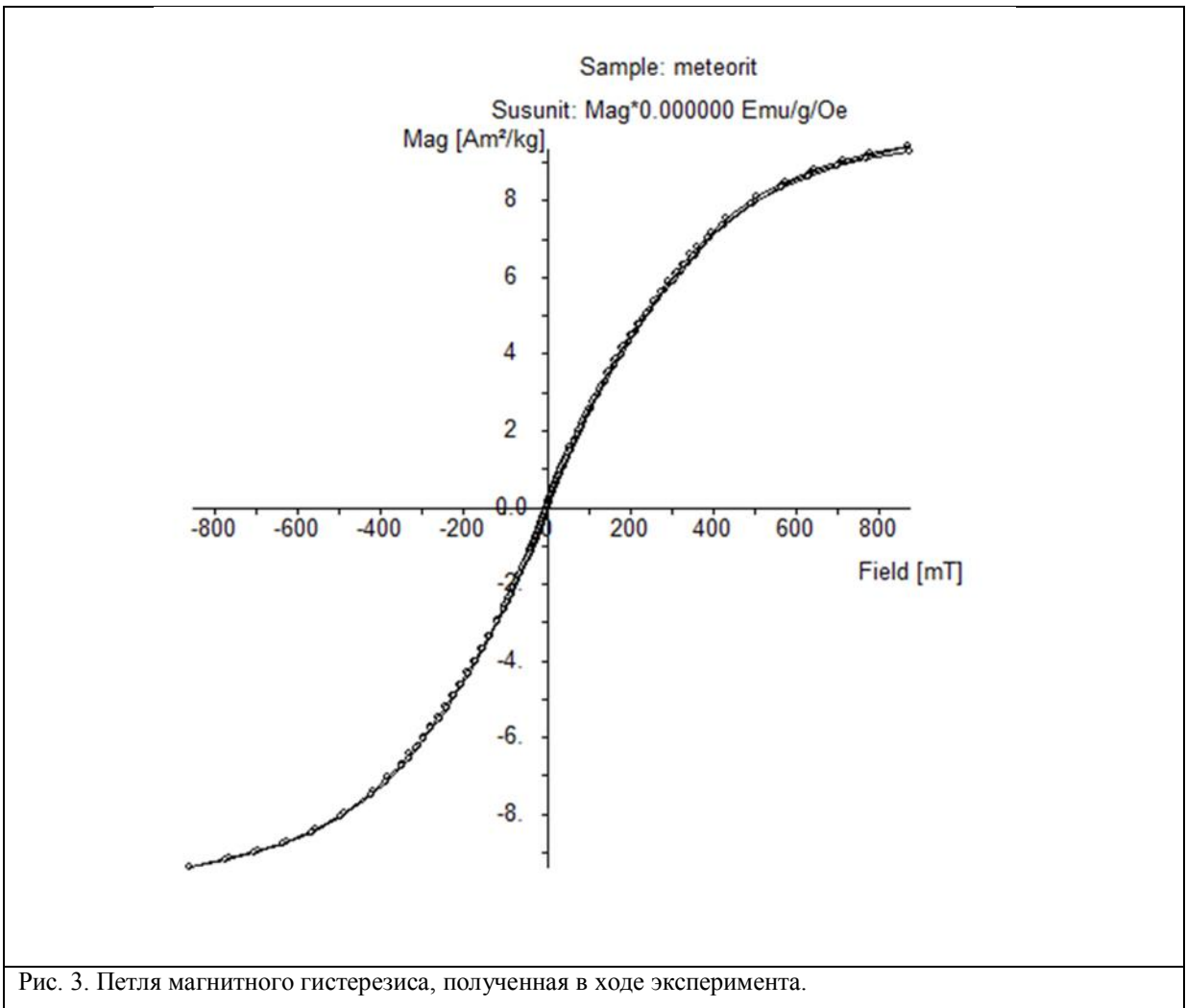


Рис. 2. Дискретные нагревы до последовательно возрастающих температур.

Параметры петли гистерезиса (намагниченность насыщения M_s , остаточная намагниченность насыщения M_{rs} , коэрцитивная сила B_c и остаточная коэрцитивная сила B_{cr}) получены при комнатной температуре, а затем образец нагревался до $775^{\circ}C$, со скоростью $80^{\circ}C/мин$ во внешних магнитных полях (напряженностью до ± 0.9 Тл) на приборе VFTB – Variable Field Translation Balance (рис.3).



Палеомагнитные исследования и обработка полученных результатов проводится по общепринятой методике (Храмов, 1982). Кривые естественной остаточной намагниченности (NRM) и остаточной намагниченности насыщения (SIRM) сняты в режиме непрерывного нагрева исходных кубических (7 мм³) образцов от комнатной температуры до 725 °С со скоростью $v = 4$ °С/сек в скомпенсированном внешнем магнитном поле в пермалловых экранах ротационного двухкомпонентного термомагнитометра конструкции Буракова-Виноградова (ИФЗ РАН, Россия) с чувствительностью по намагниченности 10^{-8} Ам², в лабораторном поле 0,5 Тл.

Глава 3. Особенности строения коры плавления метеорита Челябинск

3.1. Образование коры плавления

Кора плавления – результат взаимодействия космического тела и атмосферы Земли. Наименьшая скорость входа метеороида в атмосферу планеты близка ко второй космической скорости. Большинство атомов и молекул в атмосфере планеты имеет тепловую скорость значительно меньше второй космической скорости, поэтому метеороид вторгается в атмосферу с гиперзвуковой скоростью и на столкновительном участке траектории порождает систему сильных ударных волн. На головной ударной волне воздух превращается в горячую плазму и, обтекая метеороид, нагревает его путём лучистого теплообмена и теплопроводности (Замоздра, 2014). В большинстве случаев космические тела, порождающие метеориты, затормаживаются в атмосфере на расстоянии 20—10 км от поверхности Земли. При этом тонкий расплавленный слой частично затвердевает, частично сдувается и, таким образом внутри коры плавления образуются структуры течения и капли, а на поверхности образуются так называемые регмаглипты - оплавленные углубления и выступы (Таскаев, 2015).

3.2. Строение коры плавления

Почти весь исследуемый фрагмент состоит из светлых компонентов (серых), лишь на небольших участках, граничащих с корой плавления и нескольких в залеченных трещинах присутствуют темные компоненты (черные) исходного вещества. Образец был весь покрыт корой плавления, но толщина ее варьировала от 2 до 7 мм. Цвет коры плавления тёмно-серый (рис.4).

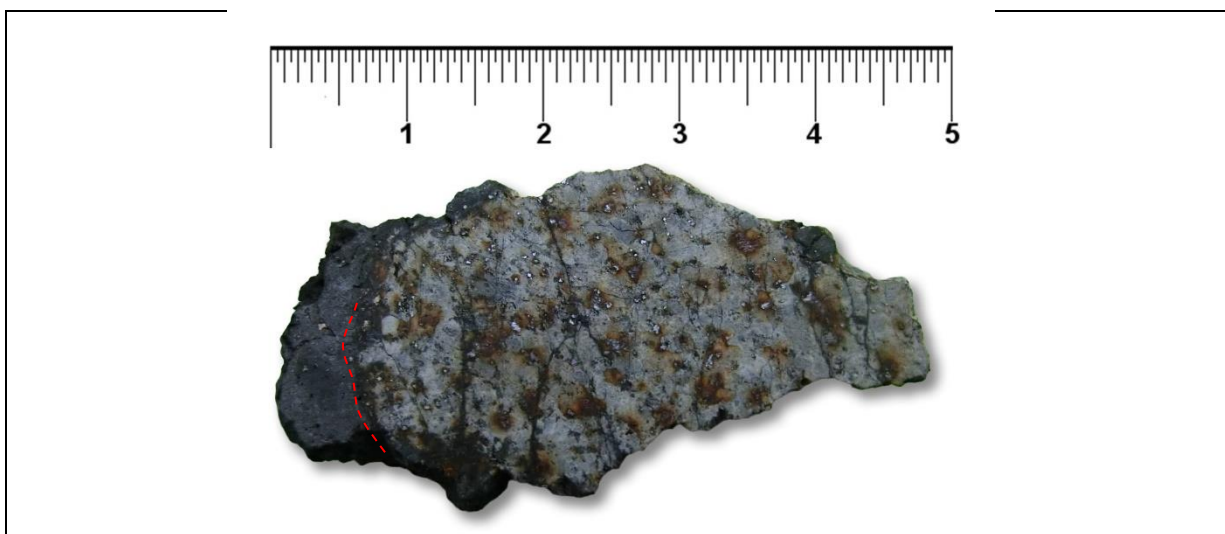


Рис. 4. Изучаемый фрагмент метеорита Челябинск. Красным пунктиром отмечена часть участка границы коры плавления (темно-серый) и исходного вещества метеорита (светло-серый).

Структура коры плавления неоднородная и при детальном изучении можно выделить три зоны (рис.5). Во всех зонах присутствуют оплавленные реликтовые фрагменты метеорита, представляющие собой кристаллы оливина, пироксена и хондры, преимущественно оливинового состава (рис.6).

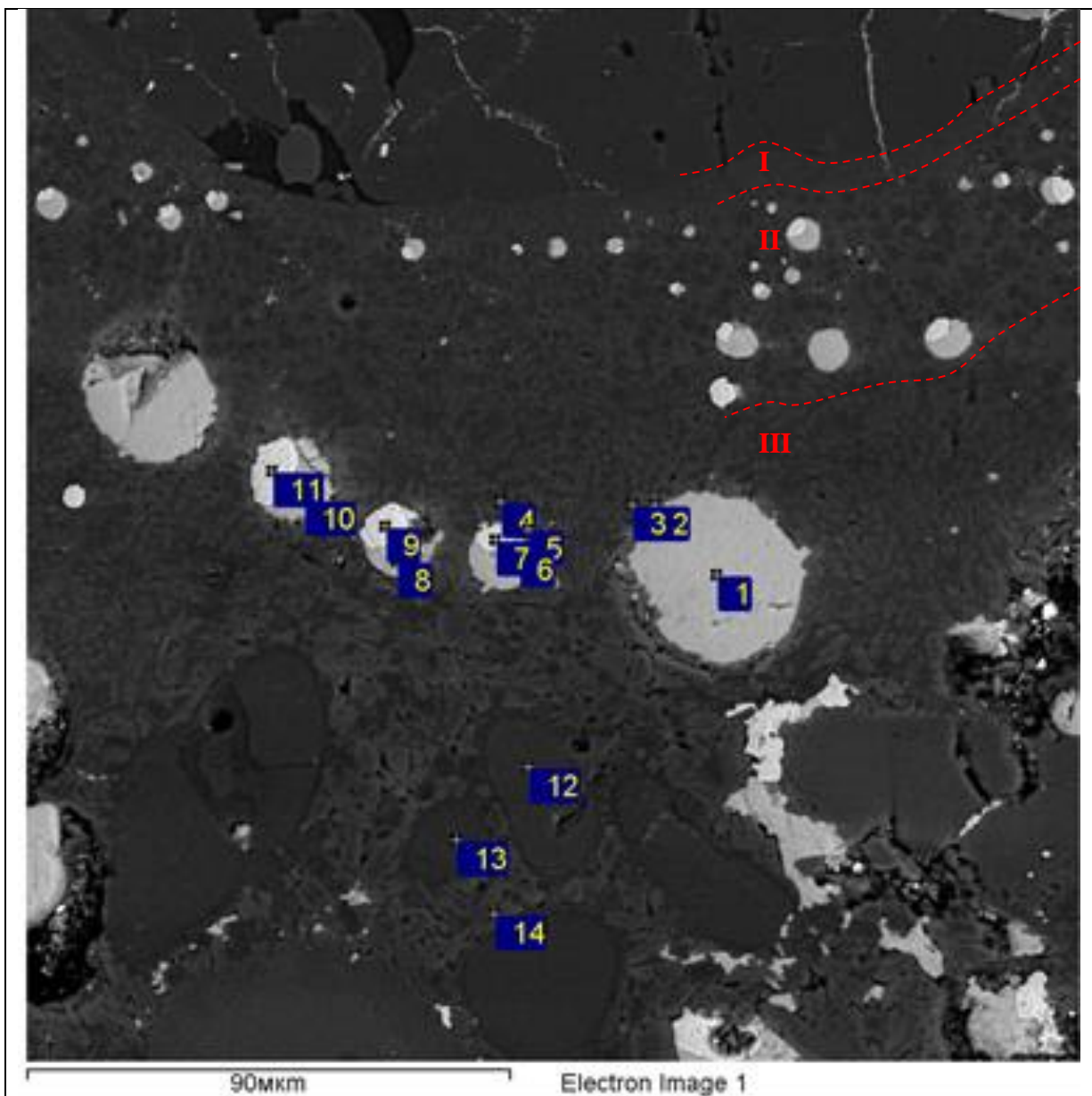


Рис.5. Строение коры плавления.

Красным пунктиром выделены границы зон коры плавления, красными римскими цифрами обозначены их номера.

Составы минералов в точках к рис.5.	
1	FeS –троилит
2	(Mg _{1.88} Fe _{1.82})(Si _{1.86} Al _{0.08})O ₆ -энстатит
3	(Mg _{1.56} Fe _{0.54})(Si _{2.45} Al _{0.19})O ₆ -энстатит
4	(Mg _{1.65} Fe _{0.48})(Si _{2.42} Al _{0.24})O ₆ -энстатит
5	(Mg _{1.65} Fe _{0.48})(Si _{2.42} Al _{0.24})O ₆ -энстатит
6	FeS –троилит
7	Fe _{1.46} Ni _{0.54} - тетратэнит (54 ат. % Ni)
8	FeS –троилит
9	Fe _{1.48} Ni _{0.52} - тетратэнит (52 ат. % Ni)
10	FeS –троилит
11	Fe _{1.52} Ni _{0.48} - тетратэнит (48 ат. % Ni)
12	(Mg _{1.23} Fe _{0.23} Ca _{1.1})Si _{2.57} O ₆ -энстатит
13	(Mg _{1.87} Fe _{0.5} Ca _{0.03})Si _{2.54} O ₆ -энстатит
14	(Mg _{1.9} Fe _{0.9} Ca _{0.14})Si _{2.17} O ₆ -энстатит

В зоне пограничной с корой плавления исходное вещество метеорита представляет собой крупные кристаллы оливина и пироксена, с многочисленными трещинами, залеченными скрытокристаллическим веществом и троилитом. Граница между корой плавления и исходной частью метеорита ясно различима.

Первая зона представляет собой однородное стекло с округлыми каплевидными включениями, состоящими из троилита, камасита и тэнита. Её толщина 10 микрон (рис.7). Переход из первой зоны во вторую плавный.

Текстуру второй зоны можно описать как пятнистую. Эти образования неправильной формы (местами округлые) по составу близки к энстатиту. Они расположены в скрытокристаллической матрице по составу близкой к форстериту (рис.8). Образование округлых зерен энстатита можно объяснить сверхбыстрым процессом плавления и закалки, когда порции расплава, образующиеся в разных участках метеорита, сложенных различающимися по минеральному составу ассоциациями, не успевают смешаться между собой и прийти в равновесие. Во второй зоне так же присутствуют каплевидные включения, такого же состава, как в первой зоне, но они в большинстве своем на порядок крупнее, чем в первой зоне. Так же во второй зоне есть включения оплавленных реликтов. Отметим также, что во второй зоне присутствуют структуры течения. Толщина зоны до 40 микрон. Переход из второй зоны в третью плавный.

Структура третьей зоны порфириовидная (рис. 9). Основная масса здесь представлена хорошо раскристаллизованным форстеритом, размер кристаллов которого увеличивается в направлении от внутренних зон коры плавления к периферии. Рудные вкрапленники в этой зоне в основном выполняют интерстиции и уже реже имеют форму

округлых капель. Присутствуют относительно крупные реликты (до 50 микрон) исходного метеорита, оплавленные по краям и образующие каймы и оторочки.

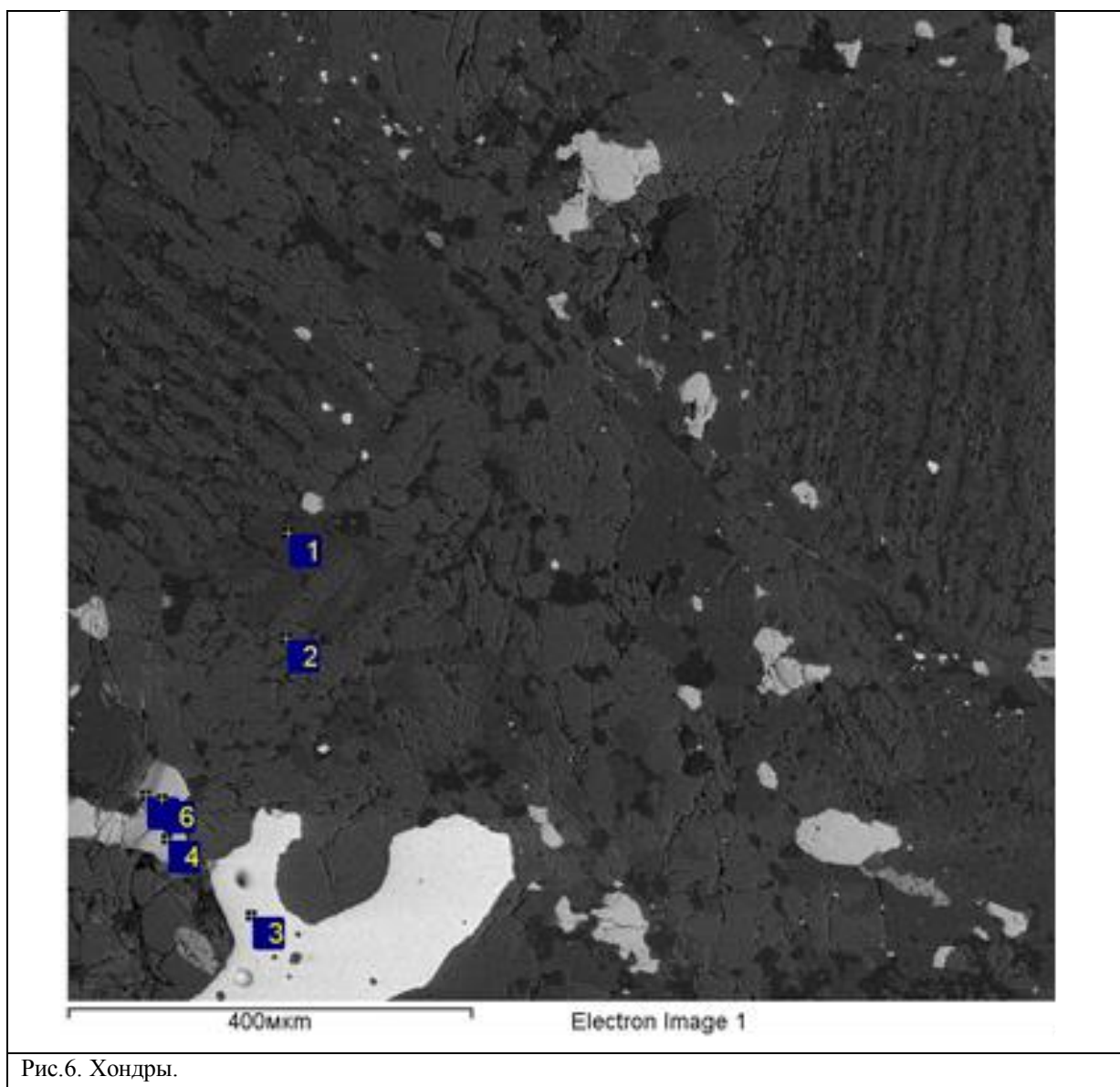


Рис.6. Хондры.

Составы минералов в точках к рис.6.	
1	$(Mg_{1.62}Fe_{0.57})Si_{2.43}O_6$ -энстатит
2	$(Mg_{1.83}Fe_{0.72})Si_{1.25}O_4$ -форстерит
3	$Fe_{1.37}Ni_{0.63}$ - тетратэнит (63 ат. % Ni)
4	FeS –троилит
5	FeS –троилит
6	FeS –троилит

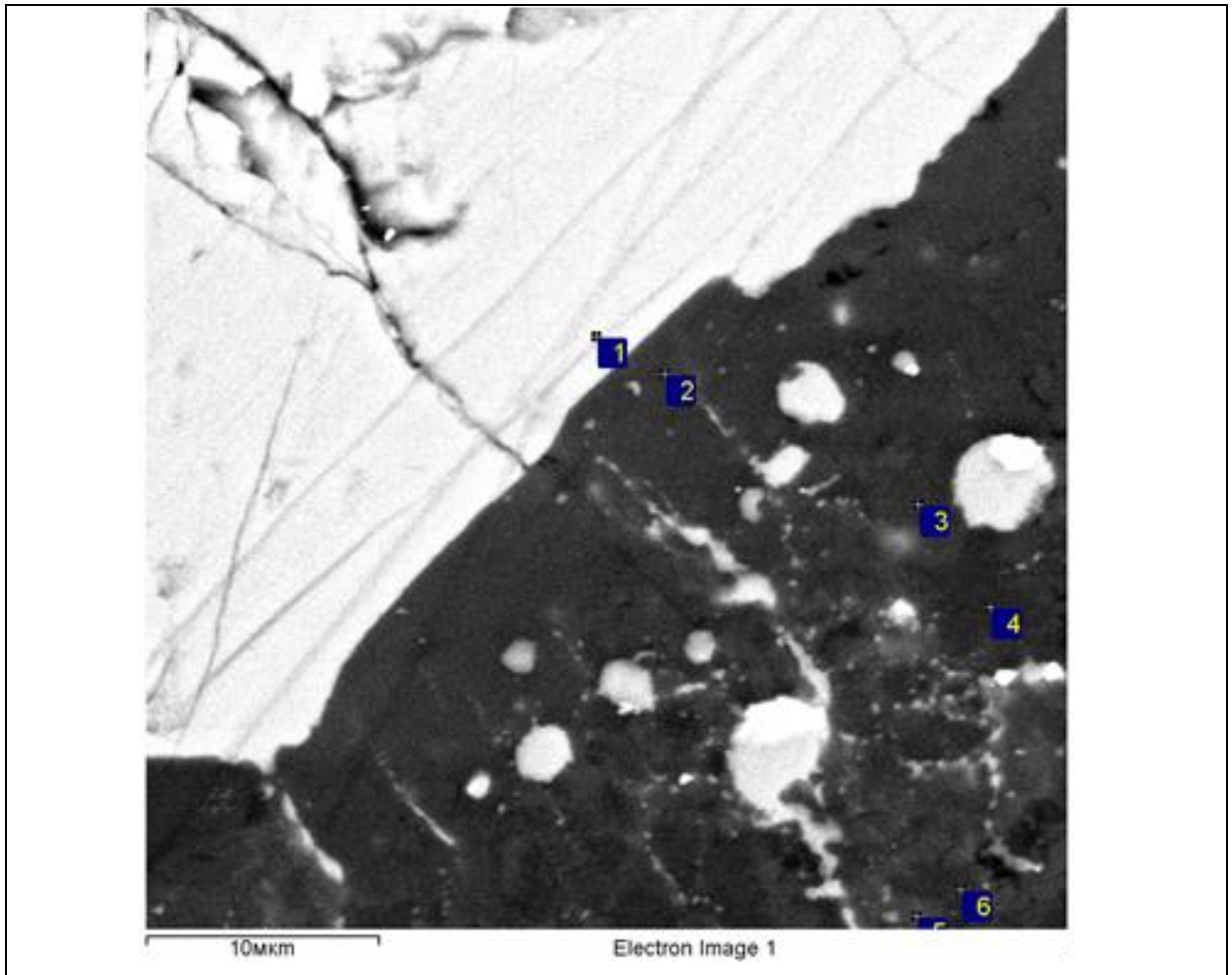


Рис.7. Первая зона коры плавления

Составы минералов в точках к рис.7.	
1	FeS -троилит
2	(Mg _{0.96} Fe _{0.46})SiO ₄ - форстерит
3	(Mg _{1.11} Fe _{0.5})SiO ₄ - форстерит
4	(Mg _{1.08} Fe _{0.36})SiO ₄ - форстерит
5	(Mg _{1.12} Fe _{0.79})SiO ₄ - форстерит
6	(Mg _{1.73} Fe _{0.79})SiO ₄ - форстерит

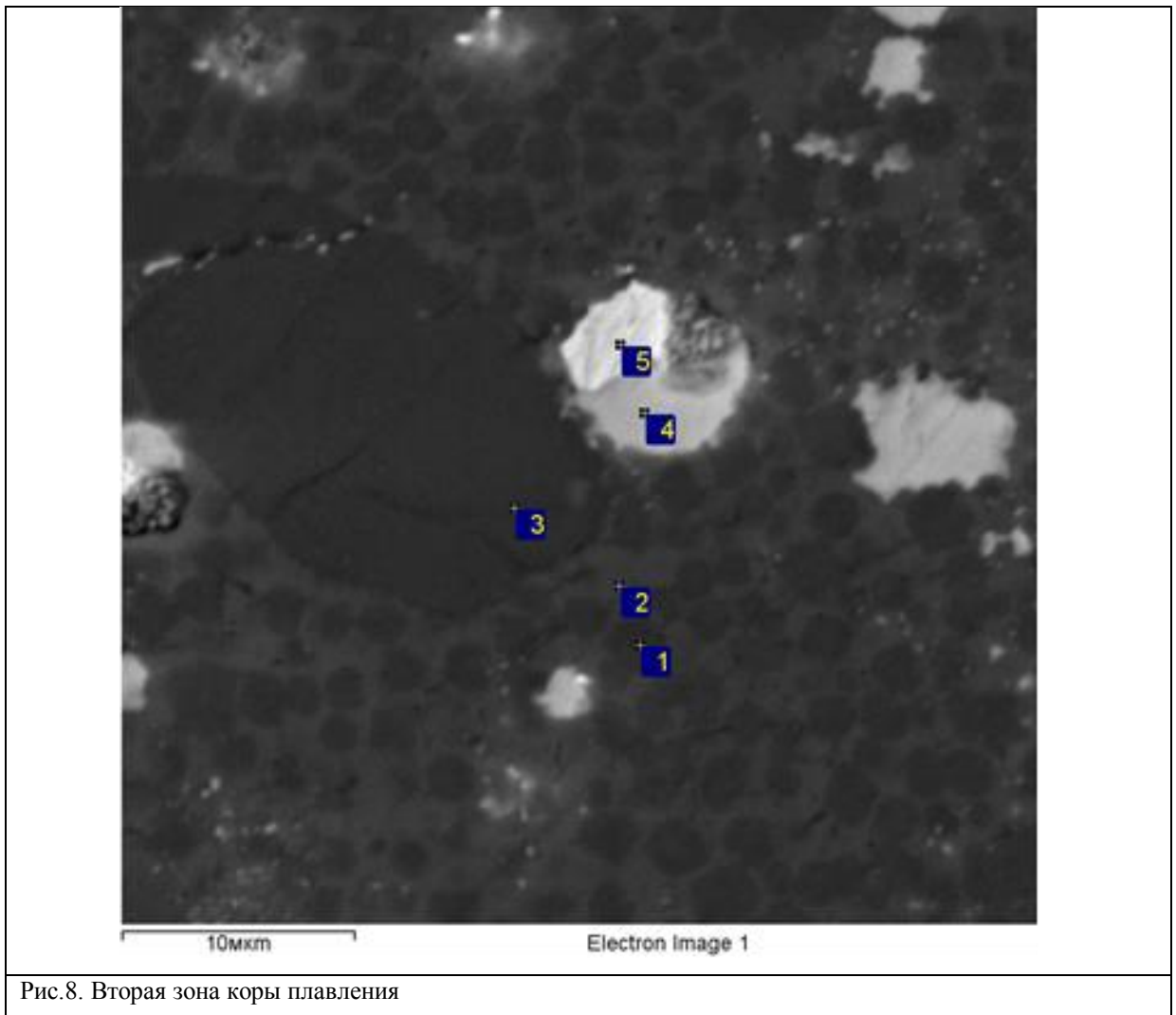


Рис.8. Вторая зона коры плавления

Составы минералов в точках к рис.8.	
1	$(Mg_{1.49}Fe_{0.42}Ca_{0.07})(Si_{1.86}Al_{0.2})O_6$ -энстатит
2	$(Mg_{1.18}Fe_{0.48}Ca_{0.05})(Si_{1.1}Al_{0.08})O_4$ -форстерит
3	$(Mg_{1.66}Fe_{0.57})Si_2O_6$ -энстатит
4	FeS -троилит
5	$Fe_{1.53}Ni_{0.47}$ - тетратэнит (47 ат.% Ni)

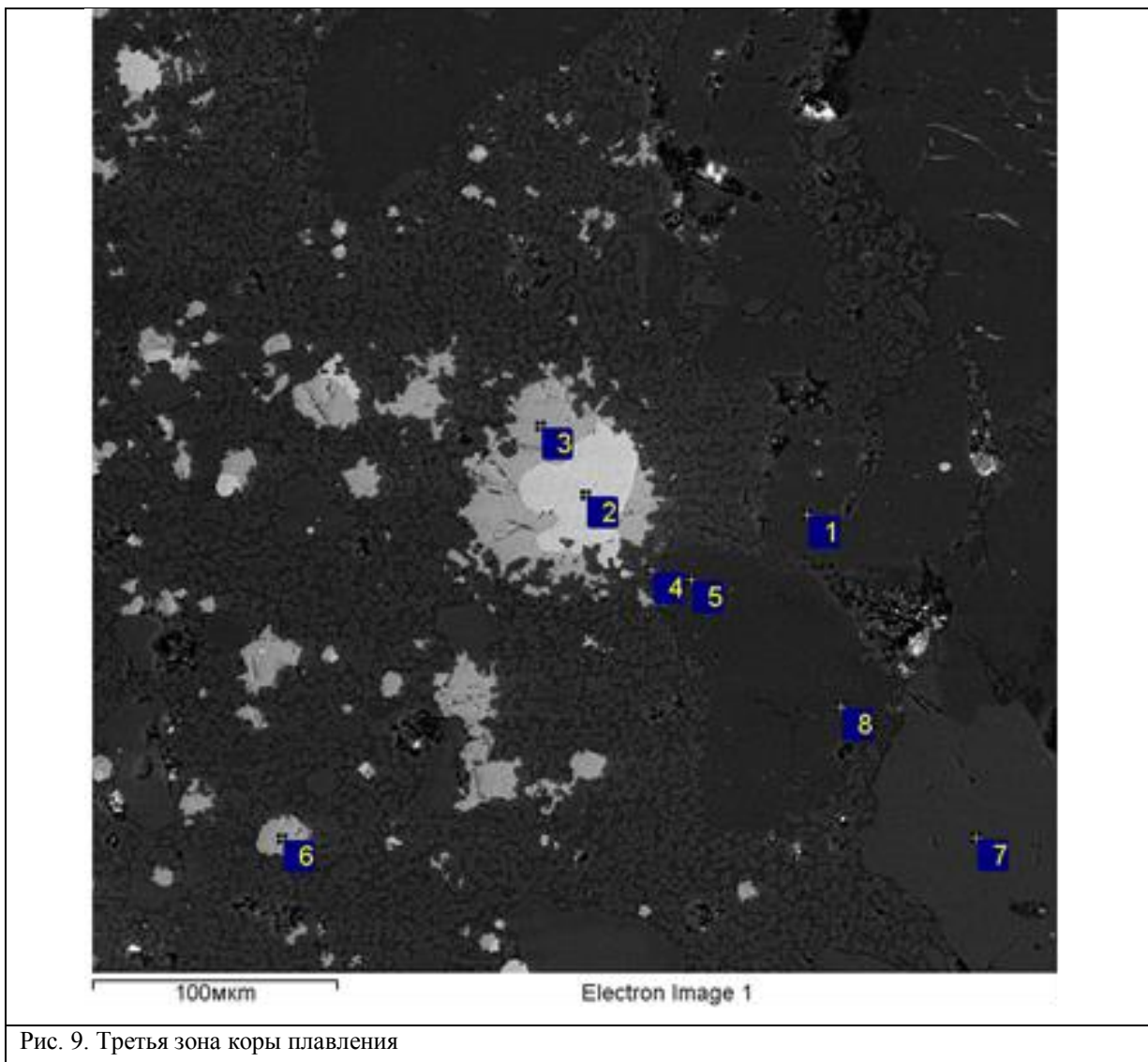


Рис. 9. Третья зона коры плавления

Составы минералов в точках к рис.9.	
1	$(Mg_{1.76}Fe_{0.66})Si_{2.47}O_6$ -энстатит
2	$Fe_{1.73}Ni_{0.27}$ - тетратэнит (27 ат. % Ni)
3	FeS -троилит
4	$(Mg_{1.76}Fe_{0.61})Si_{1.25}O_4$ -форстерит
5	$(Mg_{1.78}Fe_{0.59})Si_{2.45}O_6$ -энстатит
6	FeS -троилит
7	$(Mg_{1.81}Fe_{0.72})Si_{1.29}O_4$ -форстерит
8	$(Mg_{1.85}Fe_{0.55})Si_{2.48}O_6$ -энстатит

В процессе полета метеорита в атмосфере Земли на поверхности его обломков произошло полное плавление всех минералов. Расплав рудно-силикатного состава при охлаждении распался на две несмешивающихся жидкости – рудную и силикатную. Сернистые металлы растворимы в силикатном расплаве только при температуре более 1500 °С, при температурах ниже 1500 °С они кристаллизуются в виде сульфидов. Присутствие железа в силикатном расплаве повышает растворимость сульфидов в десятки раз. При кристаллизации силикатов железо накапливается в остаточном расплаве, что приводит к образованию каплевидных выделений сульфидного расплава. Когда железо связывается кристаллизующимся при 1800 °С форстеритом, а при понижении температуры энстатитом, то абсолютное его содержание в жидкой части системы падает и происходит интенсивное отделение сульфидного расплава. При ликвации сульфидная часть расплава обособляется в капли, которые вследствие их более высокой плотности начинают погружаться в вязком силикатном расплаве по направлению к внутренним участкам расплавленной массы метеорита. Анализ по фазовой диаграмме системы Fe-O-S (Рис. 10) показывает, что далее при высокой концентрации кислорода, при нарастающем парциальном давлении сероводорода в интервале температур 900-1025 °С может образовываться ассоциация: магнетит Fe_3O_4 + троилит FeS + расплав. В интервале температур 580 – 900 °С в системе к этим двум фазам добавляется фаза вюстита FeO . Распадается вюстит по эвтектоидной реакции: вюстит \leftrightarrow α -Fe + магнетит при 580 °С. Образование оксидов и сульфидов идет совместно с образованием никелистого железа (камасита) и тэнита. Таким образом при температуре 580 °С можно наблюдать фазы α -Fe, Fe_3O_4 , FeS , сплавы Fe-Ni и форстерит, энстатит.

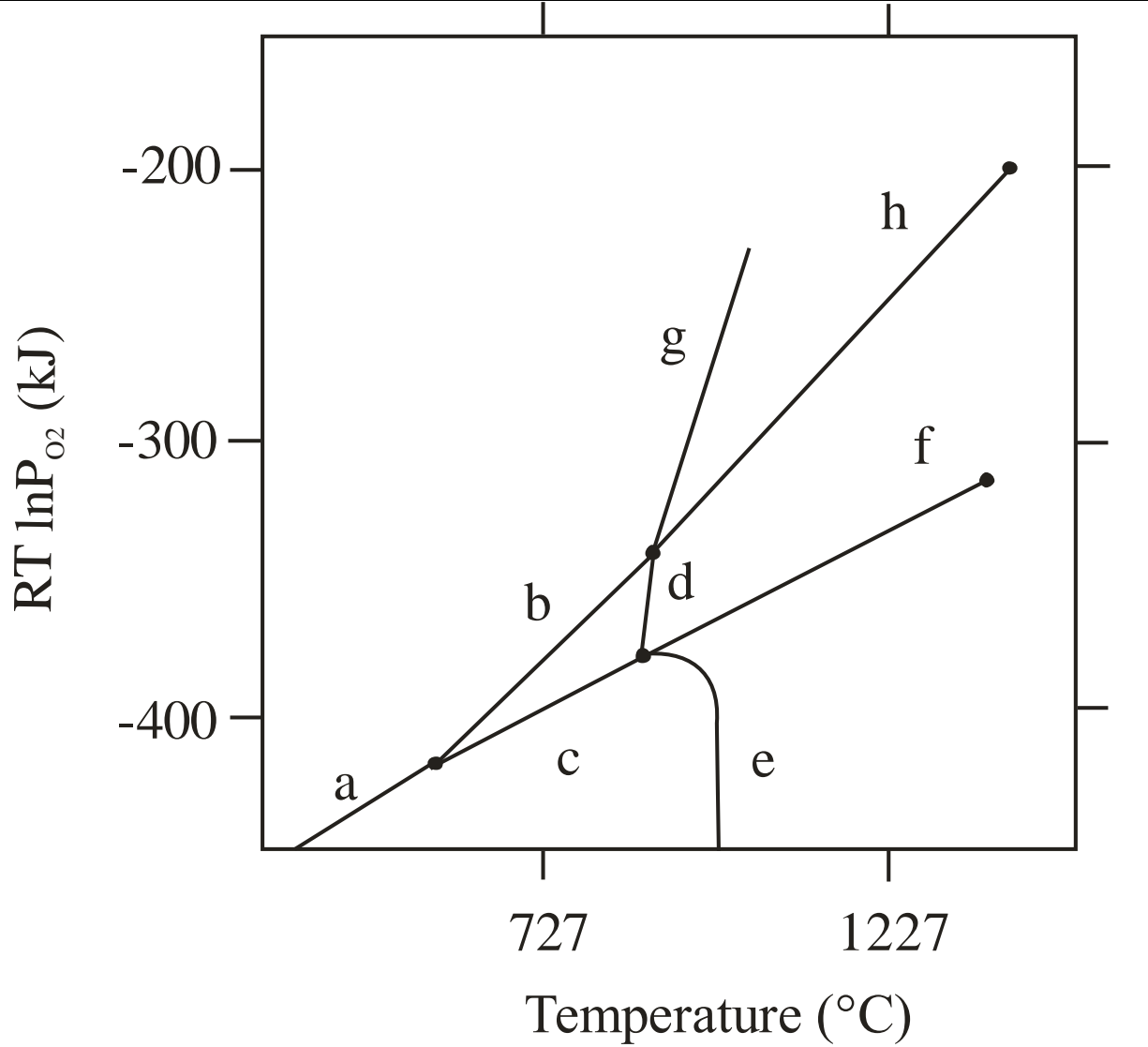


Рис. 10. Фазовая диаграмма Fe-O-S. (a) Fe + Fe₃O₄ + FeS; (b) FeO + Fe₃O₄ + FeS; (c) Fe + FeO + FeS; (d) FeO + FeS + L; (e) Fe + FeS + L; (f) Fe + FeO + L; (g) Fe₃O₄ + FeS + L; (h) FeO + Fe₃O₄ + L. (Hillert M, 2007)

Глава 4. Минералы коры плавления метеорита Челябинск

4.1. Фазовый состав до нагрева

В коре плавления метеорита Челябинск до нагрева методами рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии установлены самородные элементы (железо, никель), интерметаллиды (тетратэнит), сульфиды (троилит), оксиды (магнетит) и силикаты (форстерит, энстатит). Описание минералов приводится в последовательности, отвечающей их распространенности в метеорите Челябинск.

Форстерит $Mg_2[SiO_4]$ – основной минерал коры плавления. Встречается как в виде крупных таблитчатых кристаллов, так и сплошных масс.

Форстерит является чистым магниальным членом изоморфного ряда: форстерит $Mg_2[SiO_4]$ — фаялит $Fe_2[SiO_4]$. Точки составов форстерита приведены на рис. 6, 7, 8, 9.

Сингония ромбическая; пр. гр. Pbnm; $a = 4.773(1) \text{ \AA}$; $b = 10.267(1) \text{ \AA}$; $c = 6.01(1) \text{ \AA}$; $V=294 \text{ \AA}^3$; $z=4$ (ICSD № 39796).

По данным терморентгенографии количество форстерита уменьшается приблизительно вдвое к 1100 °С, а параметры его кристаллической решетки увеличиваются до $a=4,79 \text{ \AA}$; $b=10,34 \text{ \AA}$; $c=6,05 \text{ \AA}$; $V=300 \text{ \AA}^3$

Энстатит $Mg_2 [Si_2O_6]$ является вторым по распространенности минералом в коре плавления метеорита Челябинск. Относится к группе ромбических пироксенов. Является членом изоморфного ряда энстатит $Mg_2 [Si_2O_6]$ – ферросилит $Fe_2[Si_2O_6]$.

Составы, рассчитанные по результатам сканирующей электронной микроскопии приведены на рис. 5, 6, 8, 9.

Сингония ромбическая; пр. гр. Pbca. Уточненные параметры: $a=18,280(1) \text{ \AA}$; $b=8.870(2) \text{ \AA}$; $c=5.200(1) \text{ \AA}$; $V=842,5(5) \text{ \AA}^3$; $z=8$ (ICSD № 40647).

На рентгенограммах заметно, что его количество также (как и форстерита) к 1100 °С уменьшается приблизительно вдвое, а параметры его кристаллической решетки увеличиваются до $a=18,380(1) \text{ \AA}$; $b=8.95(2) \text{ \AA}$; $c=5.24(2) \text{ \AA}$; $V=863 \text{ \AA}^3$; $z=8$.

Троилит – третий по распространенности минерал в образце метеорита Челябинск. Троилит является стехиометрическим FeS. Относится к семейству пирротина.

В коре плавления изученного метеорита троилит представлен преимущественно каплевидными образованиями, в которых кроме троилита присутствует тэнит и магнетит. Составы троилита приведены в примечаниях к рис. 5, 6, 7, 8, 9.

Фазовые переходы в системе Fe-S представлены на рис. 11.

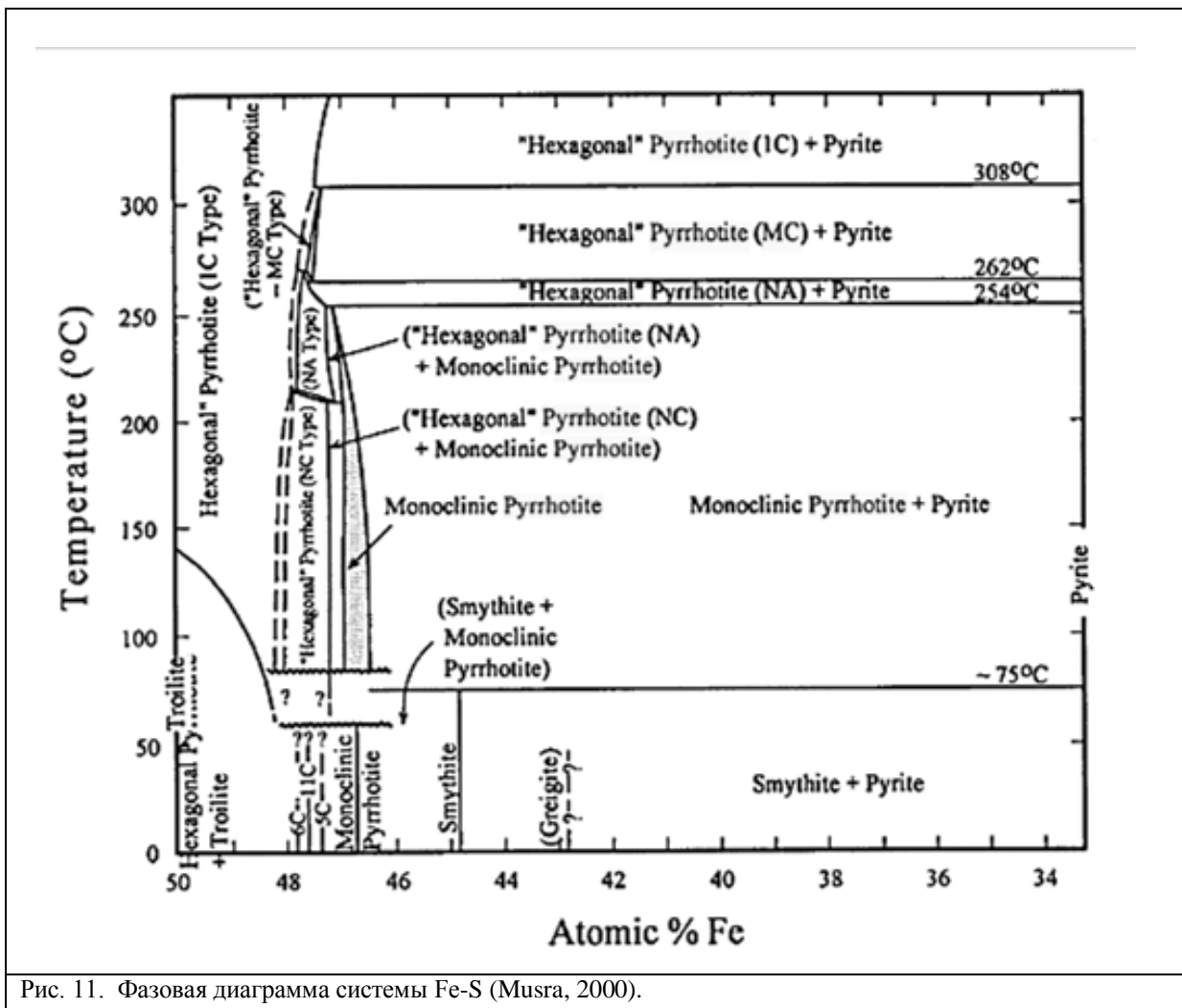


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы Fe-S (Musra, 2000).

Сингония троилита гексагональная, пространственная группа (P -6 2 c), параметры элементарной ячейки $a = b = 5.963(0) \text{ \AA}$; $c = 11.754(0) \text{ \AA}$; $V = 361.95(3) \text{ \AA}^3$ (ICSD-35005). Троилит – антиферромагнетик с очень низкой намагниченностью (Печерский, 2012).

По данным терморентгенографии можно заметить, что количество троилита при нагревании постепенно уменьшается и приблизительно к 550 °C фазы полностью исчезает.

Тетратэнит FeNi, относится к интерметаллидам. Содержит 10-60 % Ni (Печерский, 2012). Составы представлены на рис. 5, 6, 8, 9. В коре плавления наблюдались составы от 27 до 63 атомных % Ni. Он кристаллизуется в тетрагональной сингонии (Пр. гр. P4/mmm). Нами были уточнены параметры элементарной ячейки тетратэнита: $a = 2,550(1) \text{ \AA}$; $c = 3.554(3) \text{ \AA}$; $V = 23.127 \text{ \AA}^3$. Фаза тетратэнита должна была перейти в кубическую модификацию выше 320 °C, но по данным терморентгенографии кубическая модификация не образовалась. Тетратэнит существовал в интервале

температур от 25 до 600 °С. Возможные следы этой фазы обнаруживаются и при 900 °С. Тетратэнит ферромагнетик. Столообразная форма кривой $M_s(T)$ в диапазоне 500 – 700 °С характерна для тетратэнита (Печерский, 2012). По другим данным температура Кюри, а тетратэнита $T_c=550$ °С (Безаева, 2015). Выше 600-700 °С тетратэнит переходит в камасит. (Nagata et al., 1986,1987). Существует еще одна модификация, которая отвечает составам в точках, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии – антитэнит, который представляет собой сплав, состоящий из железа и никеля, (20-40% никеля), имеющий такие же параметры элементарной ячейки, что и тэнит, но отличающийся магнитными свойствами. Пара минералов антитэнит и тэнит, представляют собой первый пример в природе двух минералов, которые имеют одинаковую кристаллическую структуру и может иметь одинаковый состав (одинаковые пропорции Fe и Ni), но различаются по их электронные структуры: тэнит имеет высокий магнитный момент, тогда как низкий имеет низкий магнитный момент (Rancourt, 1999). В настоящее время антитэнит не рассматривается Международной Минералогической ассоциацией как самостоятельный минеральный вид (<https://www.mindat.org/min-6804.html>).

Магнетит не был обнаружен в образце методом сканирующей электронной микроскопии, но его включения были идентифицированы на романовских спектрах (рис. 12) в каплевидных образованиях, состоящих из троилита и тэнита, а также установлены по результатам терморентгенографии.

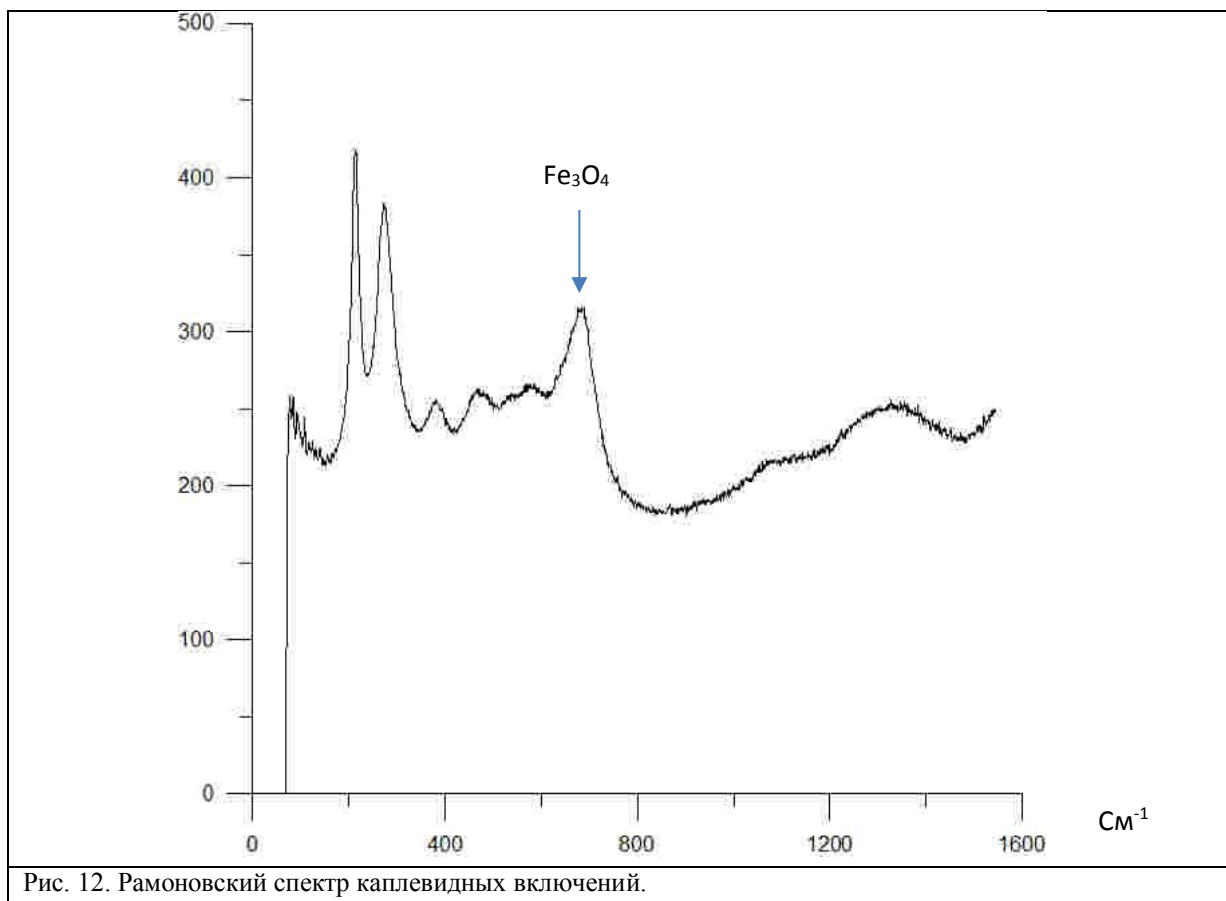
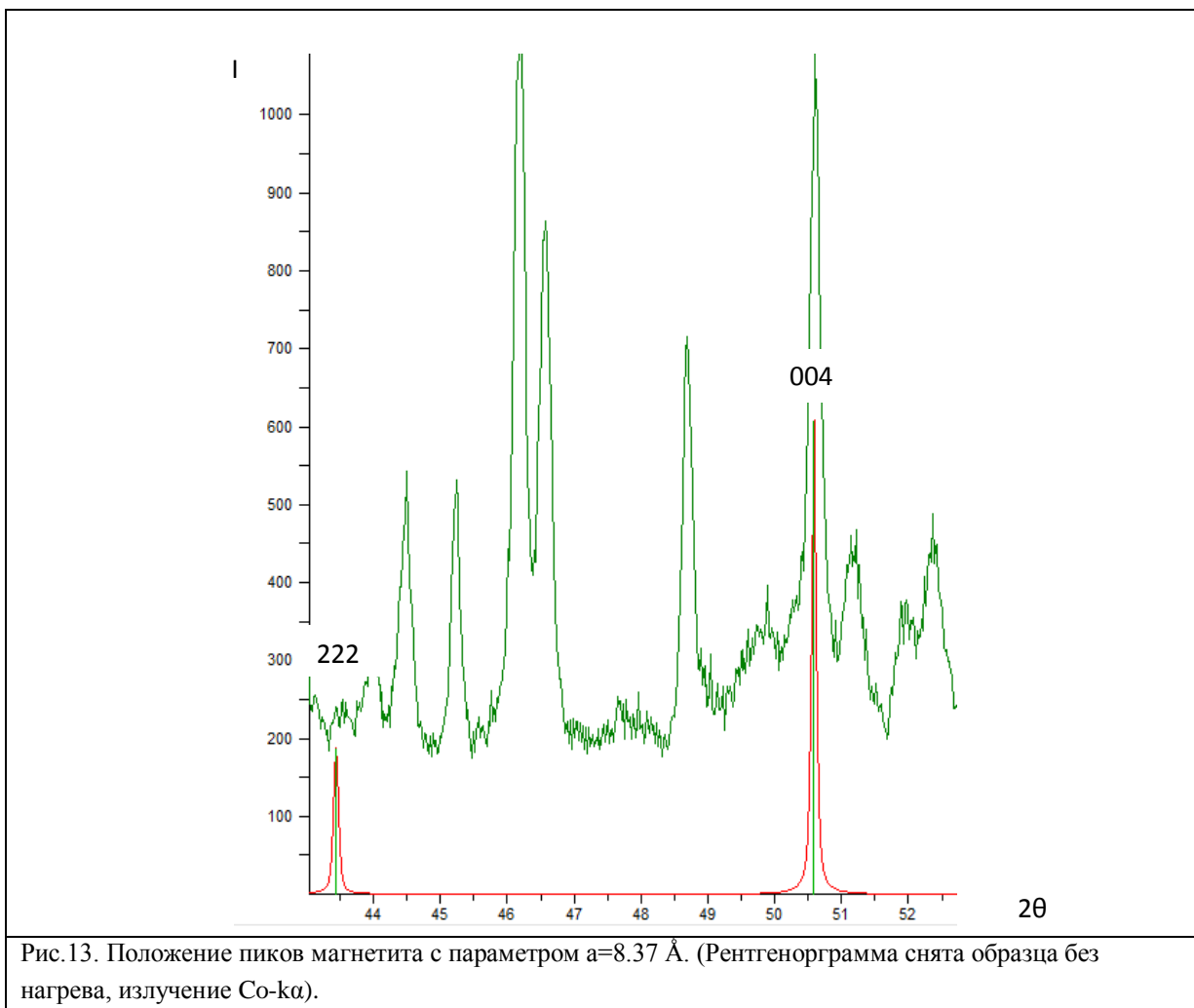


Рис. 12. Рамоновский спектр каплевидных включений.

На дифрактограммах при комнатной температуре (рис.13) отчетливо различим магнетит, параметр элементарной ячейки которого ($a=8.37 \text{ \AA}$; $V=586.38 \text{ \AA}^3$) отвечает эталонным структурным данным (ICSD-158742) и магнетит с параметром ($a=8.18 \text{ \AA}$; $V=550.3 \text{ \AA}^3$). Такой маленький параметр решетки возможен при высоком давлении порядка 19,4 GPa (Наавік, 2000) или благодаря примесям. Параметры обеих фаз при нагреве до 1100 °С уменьшается (соответственно 8.35 \AA и 8.14 \AA), но количество вещества при этом возросло, приблизительно в 3 раза.



Самородный никель (Ni) присутствовал в образце без нагрева в виде 2х фаз близких по параметрам элементарной ячейки.

1. Модификация $\gamma\text{-Ni}$. Кубической сингонии, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = b = c = 3.523(2) \text{ \AA}$; $V = 43.7 \text{ \AA}^3$; $Z=4$ (ICSD № 646092).
2. Кубической сингонии, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ $a = b = c = 3.580(1) \text{ \AA}$; $V = 45.9 \text{ \AA}^3$; $Z=4$ (ICSD № 163354).

Вторая модификация существует в незначительном количестве на всем диапазоне температур 25-1100 °С (рис. 14), а первая фаза разрушилась к 550 °С.

Температура Кюри самородного Ni 365 °С (Bose,2013).

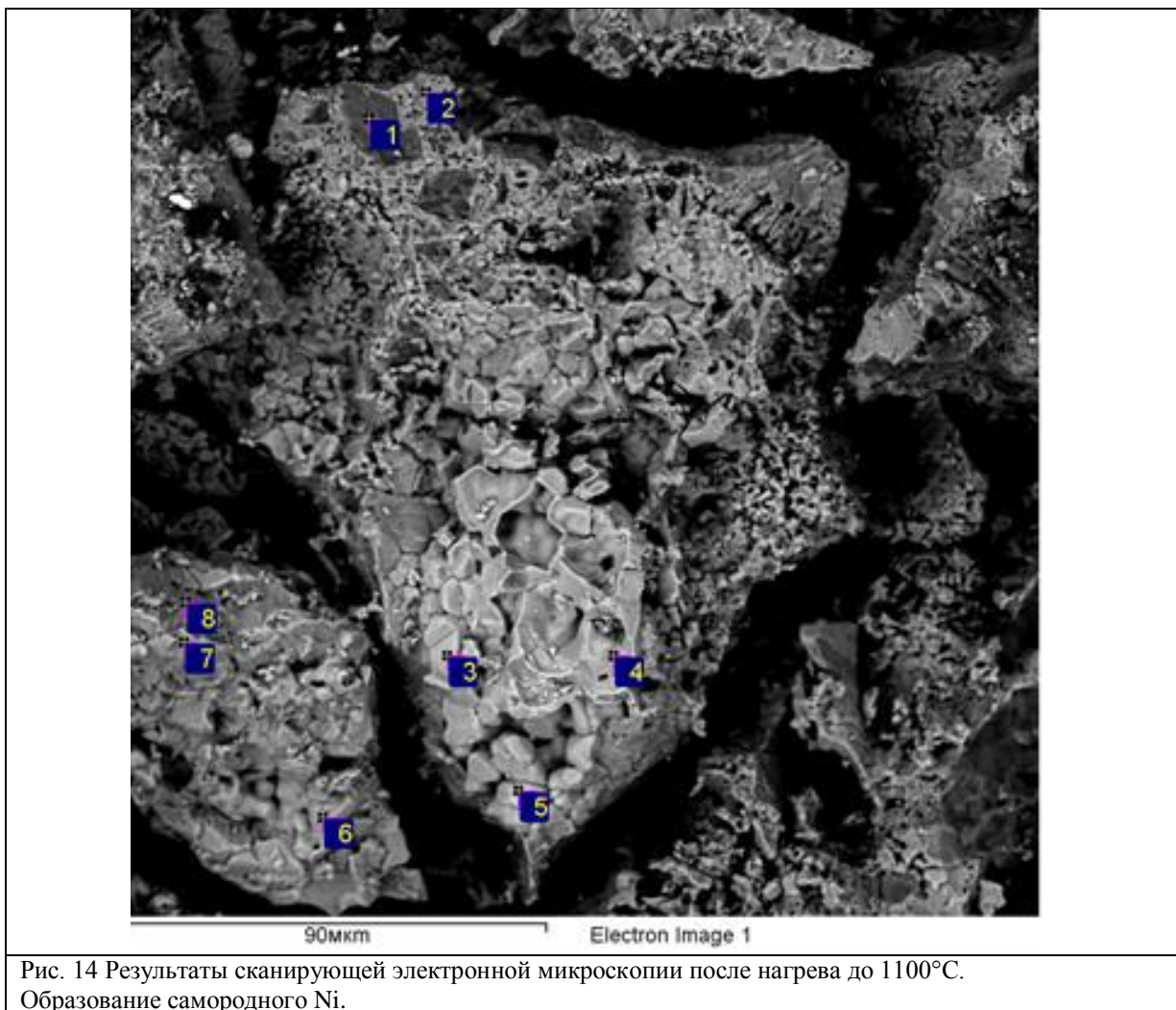


Рис. 14 Результаты сканирующей электронной микроскопии после нагрева до 1100°C. Образование самородного Ni.

Составы минералов в точках к рис.16 по данным микрозондового анализа.	
1	Fe - самородное железо
2	FeO - вюстит
3	(Ni _{0.94} Fe _{0.06}) – самородный никель
4	(Ni _{0.86} Fe _{0.14})– самородный никель
5	(Ni _{0.89} Fe _{0.11})– самородный никель
6	Fe _{0.98} Ni ₂ – аварунит (FeNi ₂)
7	(Fe _{0.87} Ni _{0.13})O – вюстит
8	(Fe _{0.84} Ni _{0.16})O – вюстит

Самородное железо (Fe) в незначительном количестве присутствовало в коре плавления метеорита Челябинск. Не обнаруживалось с помощью сканирующей электронной микроскопии, но выявлялось по данным рентгенографии (сингония кубическая, $a=3.65 \text{ \AA}$; $V =49.2 \text{ \AA}^3$, (ICSD № 631733). Эта фаза существует на всем

интервале изучаемых температур. В результате нагрева к параметр этой фазы увеличился до 3.69 Å и количество ее значительно увеличилось. Состав приведен на рис. 16 и 17.

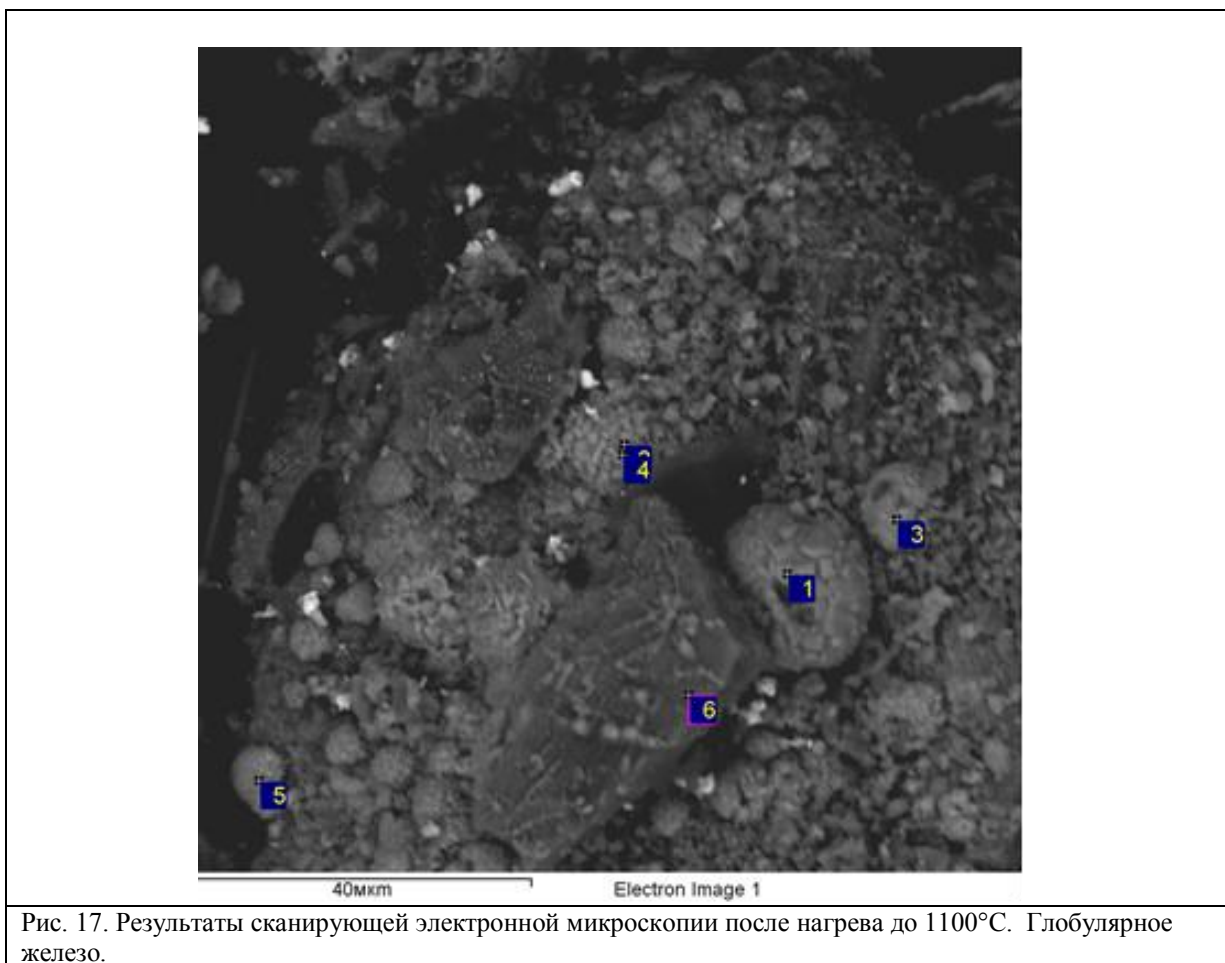


Рис. 17. Результаты сканирующей электронной микроскопии после нагрева до 1100°C. Глобулярное железо.

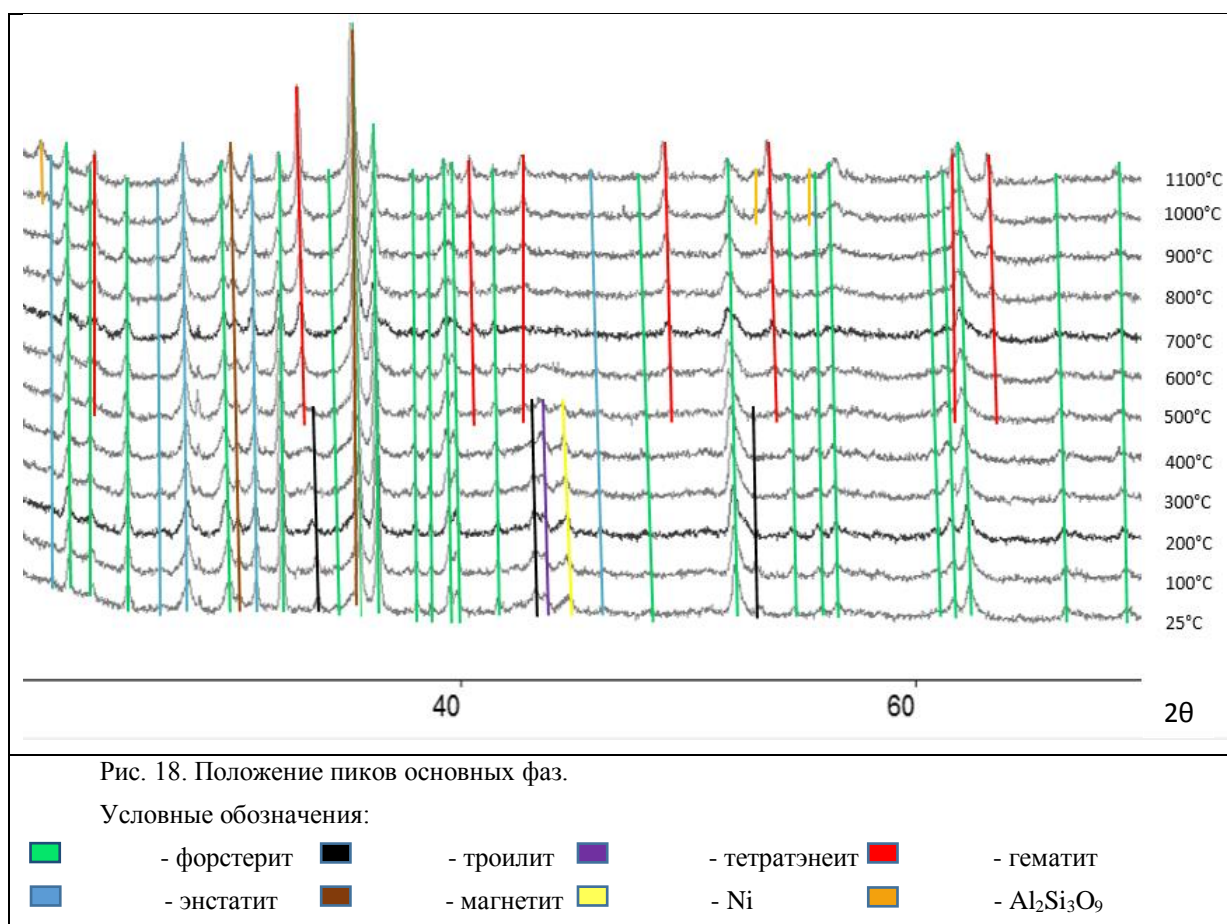
Составы минералов в точках к рис.17 по данным микрозондового анализа.

1	FeO - вюстит
2	Fe - самородное железо
3	FeO - вюстит
4	Fe - самородное железо
5	(Fe _{0.97} Ni _{0.03}) - камасит
6	Fe _{1.17} SiO ₄

4.2. Фазы, образовавшиеся при нагреве

При нагреве образца от 25 до 1100 °С некоторые минералы коры плавления метеорита Челябинск сохранились, но уменьшилась их количество (форстерит, энстатит), количество некоторых фаз в образце возросло (самородное железо, никель, магнетит). Некоторые фазы разрушились (троилит, тетратэнеит, одна из модификаций никеля) и образовались другие минералы (гематит, вюстит, камасит, аваруйт, гексагональные пирротины политип 1С и МС, $Al_2Si_3O_9$).

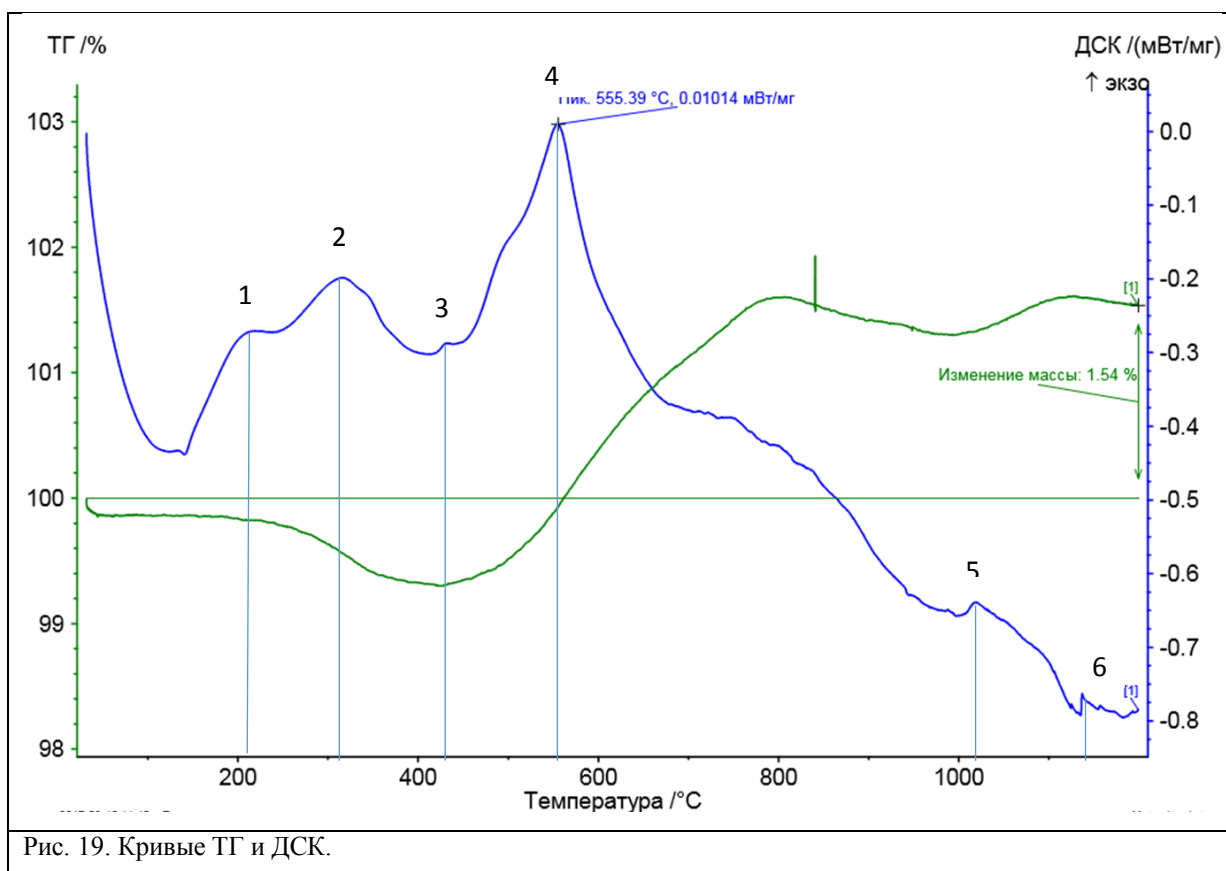
Положение пиков основных фаз, отслеженных по результатам терморентгенографии приведены на рис. 18.



На кривой ТГ можно наблюдать 2 эффекта (рис. 19).

- 1) В интервале температур 400-800 °С происходит увеличение массы образца. Это связано с окислением железа, что подтверждается результатами терморентгенографии, которые указывают на образование в этом интервале оксидов железа FeO , Fe_2O_3 .

- 2) Потеря массы образца в интервале температур 800-1000 °С, по-видимому, обусловлена разложением троилита с выделением серы.



На кривых ДСК обнаружены 6 эффектов, связанных с кристаллизацией новых фаз.

Начало кристаллизации соответствует началу перегиба, при котором выделяется тепло, а заканчивается в точке максимума.

1. Температурный интервал 150-205 °С возможно интерпретировать, как образование гексагонального пирротина 1С.
2. С интервалом 250-310 °С можно связать образование гексагонального пирротина МС.
3. Температурный диапазон 390-420 °С соотносится с кристаллизацией вюстита.
4. Температурный диапазон 450-550 °С можно соотнести с кристаллизацией гематита,
5. Температурный диапазон 998-1100 °С возможно связан с кристаллизацией $Al_3Si_3O_9$.
6. Для интерпретации не хватает данных.

По данным терморентгенографии можно заметить, что количество троилита постепенно уменьшается и приблизительно к 550 °С она полностью исчезает. Можно предположить по данным ДСК, Ms(T) и фазовой диаграмме на рис 11, что троилит разрушается в несколько этапов:

- 1) При температуре 150-205 °С часть троилита переходит в гексагональный *пирротин (политип 1С)*.
- 2) При температуре 250-310 °С часть троилита (или часть пирротина 1С) переходит в гексагональный *пирротин (политип МС)*.

Из-за малого количества образованного гексагонального пирротина 1С и пирротин МС нельзя достоверно его определить на рентгенограммах.

Гексагональный пирротин - антиферромагнетик точка Нееля $T_c = 325$ °С (Безаева, 2015).

Выше температуры 550 °С зачёт высвободившихся за счет разрушения троилита компонентов (не задействованных в кристаллизации других фаз), растет фаза гематита Fe_2O_3 , сразу минуя промежуточные фазы FeS_2 и Fe_3O_4 . Часть серы, оставшейся после разрушения троилита по данным ТГ с 800 °С серы улетучивается, о чем свидетельствуют полости на рис. 20. Другая часть серы, железа и никеля (возникшего при разрушении тэтратенита и одной из кубических модификаций никеля) при температуре 550 °С образовала небольшое по количеству петландита $Fe_{4.005}Ni_{4.9995}S_8$. (ICSD №61021). Сингония кубическая; пр. гр. Fm-3m. Параметры элементарной ячейки: $a = b = c = 10.038$ (1) Å; $V = 1011.44$ Å³; $Z = 4$. Эта фаза прослеживается до 1100 °С.

Камасит является разновидностью самородного железа с содержанием никеля до 10 атомных % (Безаева, 2015). Встречается в небольшом количестве в образце после нагрева (рис. 17, 20). Кристаллизуется в кубической сингонии (Пр.гр. Im-3m, ICSD № 632935) с параметрами элементарной ячейки: $a = 2.86(2)$ Å; $V = 23.48$ Å³.

Камасит установлен по данным терморентгенографии и по результатам сканирующей электронной микроскопии. Переход из α -Fe \rightarrow γ -Fe происходит при 910 °С.

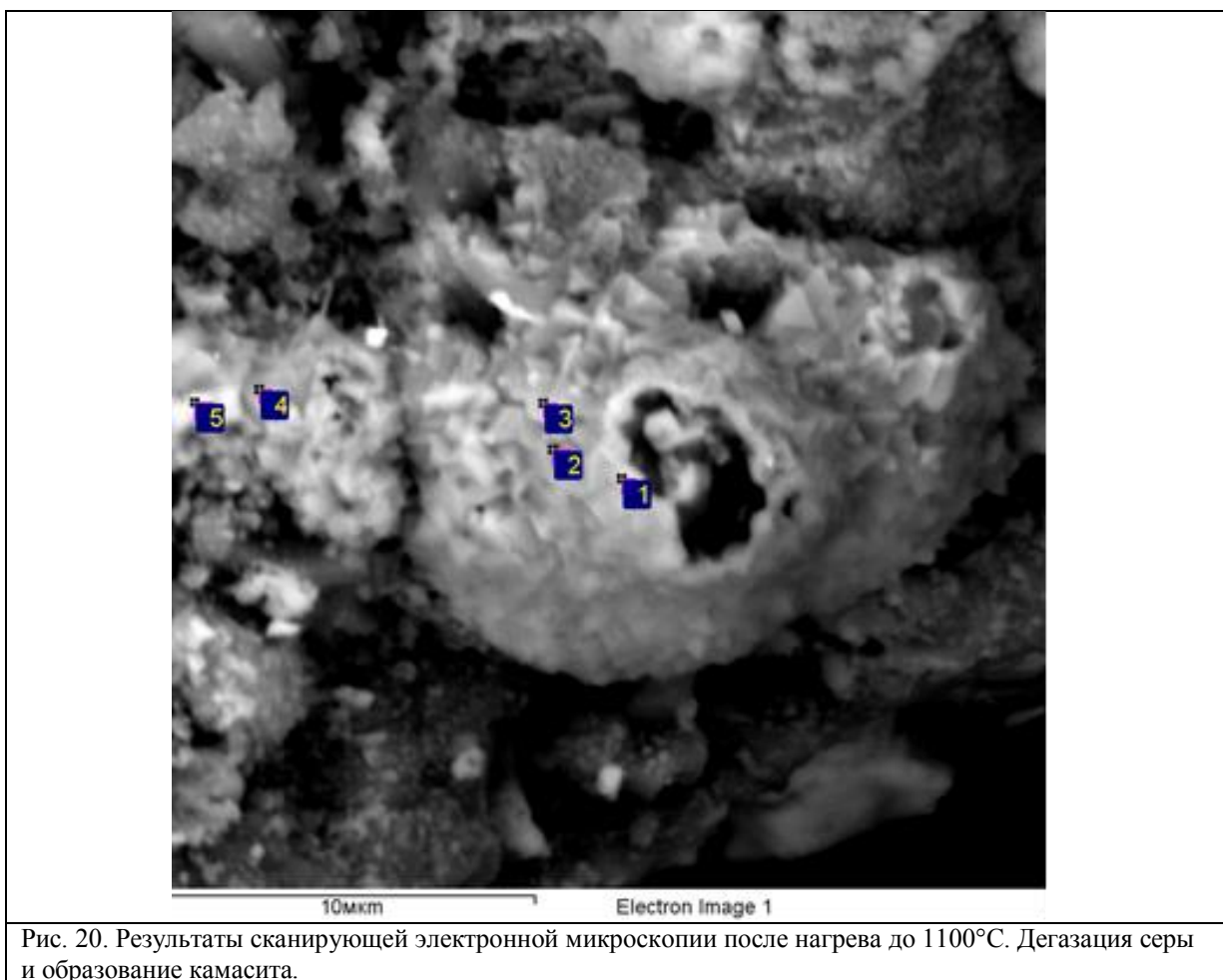


Рис. 20. Результаты сканирующей электронной микроскопии после нагрева до 1100°C. Дегазация серы и образование камасита.

Составы минералов в точках к рис.20 по данным микрозондового анализа.	
1	(Fe _{0.89} Ni _{0.11}) - камасит
2	(Fe _{0.91} Ni _{0.09}) - камасит
3	(Fe _{0.99} Ni _{0.01}) - камасит
4	(FeO) – вюстит
5	(Fe _{0.97} Ni _{0.03}) - камасит

Гематит, α -Fe₂O₃, образовался при нагреве коры плавления выше 500 °С. Нами были уточнены параметры элементарной ячейки гематита челябинского метеорита: $a=5.034(1)$ Å; $c=13.73(8)$ Å; $V =301.1$ Å³.

Al₂Si₃O₉. Выше температуры нагрева 1000 °С на дифрактограмме появились пики неизвестной фазы, которые приблизительно соответствовали данным карточки ISDD № 37-1460, но в этой карточке хватало данных о параметрах элементарной ячейки. Попытки уточнить структуру по ближайшему по составу веществу: муллиту или цеолиту, дало очень большое значение R фактора. Составы этого вещества приведены на рис. 21.

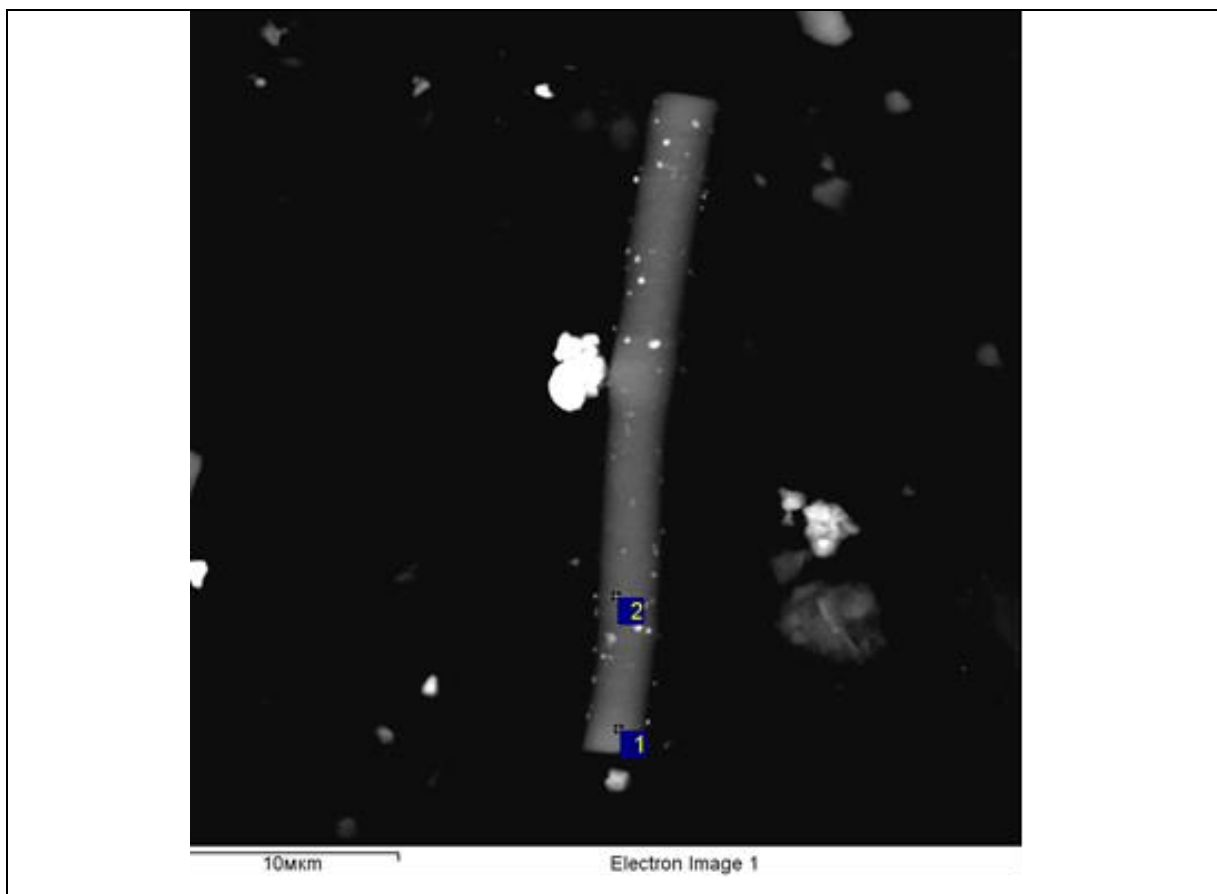


Рис. 21. Неизвестная фаза.

Составы минералов в точках к рис.21 по данным микрозондового анализа .

1	$\text{Al}_{2.1}\text{Si}_{3.1}\text{O}_9$
2	$\text{Al}_2\text{Si}_{3.1}\text{O}_9$

Вюстит, Fe_{1-x}O , минерал группы периклаза. Вюстит является типичным примером нестехиометрических соединений. Недостаток атомов железа в структуре минерала обусловлен вхождением трехвалентного железа по схеме: $3\text{Fe}^{2+} \leftarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$ Антиферромагнетик, точка Нееля 198 К (Hazen, 1984). Составы вюстита челябинского метеорита приведены в примечаниях к рис. 14, 20. Вюстит начинает образовываться при температурах выше 400 °С. Уточненные параметры элементарной ячейки ($a=4.28(1) \text{ \AA}$; $V=301.1 \text{ \AA}^3$) отвечают эталонным данным (ICSD № 180972).

Глава 5. Магнитные свойства коры плавления

Точка Кюри — температура фазового перехода II рода, связанного со скачкообразным изменением свойств симметрии вещества (например, магнитной — в ферромагнетиках, электрической — в сегнетоэлектриках, кристаллохимической — в упорядоченных сплавах).

При температуре ниже точки Кюри ферромагнетики обладают самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью и определённой магнитно-кристаллической симметрией. В точке Кюри интенсивность теплового движения атомов ферромагнетика оказывается достаточной для разрушения его самопроизвольной намагниченности («магнитного порядка») и изменения симметрии, в результате ферромагнетик становится парамагнетиком.

Аналогично у антиферромагнетиков в так называемой антиферромагнитной точке Кюри или точке Нееля происходит разрушение характерной для них магнитной структуры (магнитных подрешёток), и антиферромагнетики становятся парамагнетиками.

В сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках в точке Кюри тепловое движение атомов сводит к нулю самопроизвольную упорядоченную ориентацию электрических диполей элементарных ячеек кристаллической решётки. В упорядоченных сплавах в точке Кюри (её называют в случае сплавов также точкой Курнакова) степень дальнего порядка в расположении атомов (ионов) компонентов сплава становится равной нулю.

Можно отметить несколько значений точек максимумов второй производной значений $M_s(T)$, соответствующие температурам Кюри: 220, 312, 385, 525, 600 °C (рис. 22).

Значение 600 °C можно отнести к точке Кюри магнетита. Значение температуры Кюри беспримесного магнетита 570 °C. Повышение значения T_c до 600 °C можно связать с его окислением, что соотносится с кривой ТГ.

При предыдущем нагреве (рис. 23) близкое значение максимума воспроизводится с приблизительно той же интенсивностью, что соответствует данными терморентгенографии, показывающих, что в этом температурном интервале 25-1100 °C магнетит не разрушается, не претерпевает фазовых переходов первого рода.

Значение $T_c=312$ °C соотносится с Ni, фаза которого так же стабильно существует в 25-1100 °C. Количество этой фазы незначительно увеличивается к 1100 °C. При отжиге

до 600 °С максимум для этой фазы равен 340 °С. Чистого никеля $T_c=365$ °С. Ранее Ni не указывался как магнитный минерал для метеорита Челябинск.

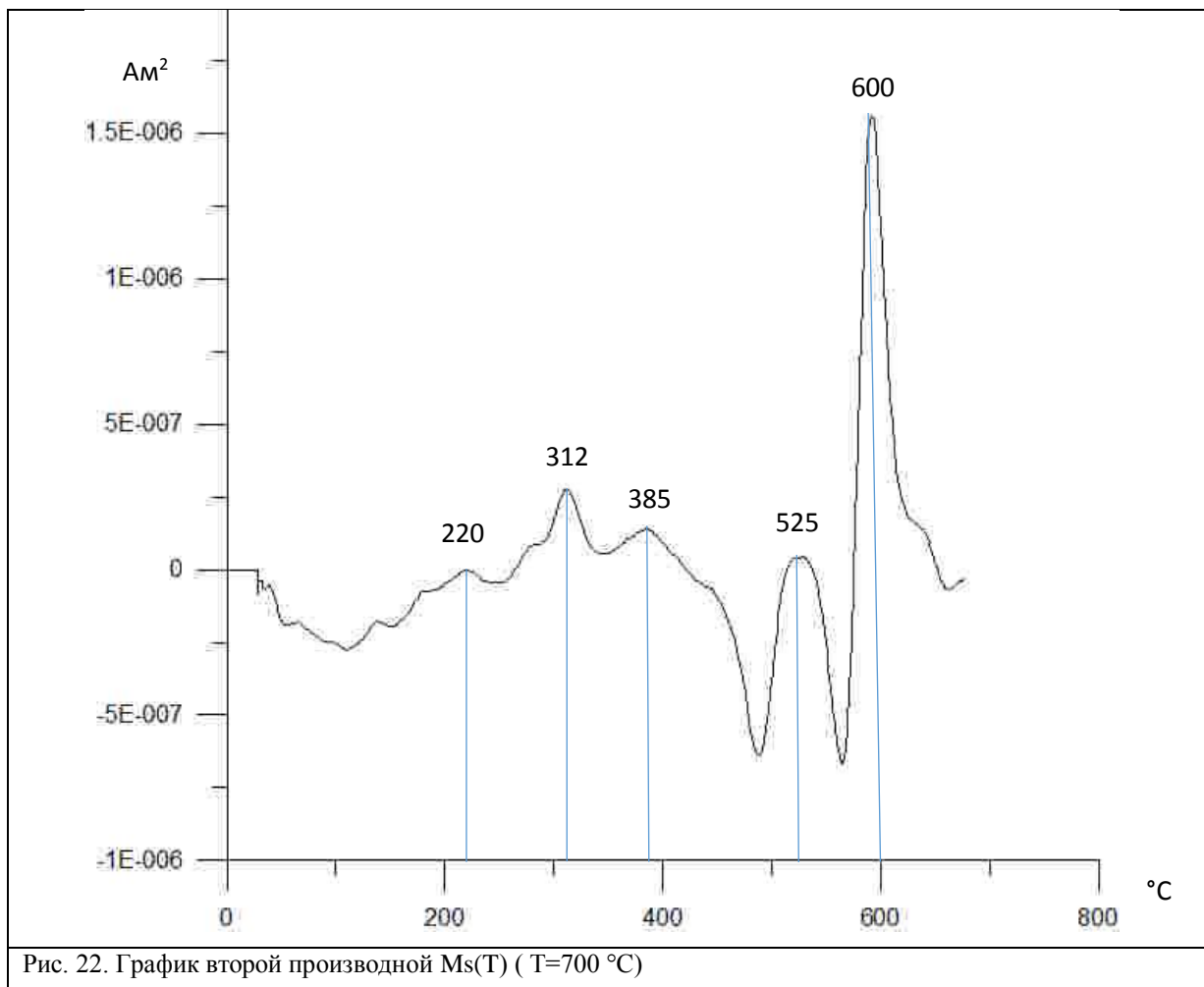


Рис. 22. График второй производной Ms(T) (T=700 °C)

Значение $T_c=525$ °С можно отнести к тетраээниту. Интенсивность пика стала меньше при нагреве до 700 °С по сравнению с результатом нагрева до 600 °С, это согласуется с тем, что фаза тетраээнита почти полностью разрушается к 700 °С по данным терморентгенографии. Д.М. Кузина и Д.К. Нургалиев так же получили это значение максимума, но отнесли его к камаситу, но камасит существует стабильно не уменьшая концентрацию в интервале 25-700 °С и значение точки перегиба должно воспроизводиться при повторных нагревах. Камасит – это α -Fe с примесью Ni (до 10%). T_c чистого железа 770 °С, поэтому к нему можно отнести 750 °С, которую можно наблюдать по «хвостам» кривых Ms(T).

Точки $T_c=220$ °С и $T_c=385$ °С можно связать с двумя гексагональными модификациями пирротина.

Форма петли гистерезиса, указывает, но то, что основным носителем намагниченности является магнетит (рис. 3).

По значению $M_{rs}/M_s=0,01$ $V_{cr}/V_c=11,6$, с помощью диаграммы Дзя (Day, 1977) можно определить, что образцы содержат многодоменные зерна магнитных минералов, которые являются магнитомягкими. Что соответствует свойствам основных носителей намагниченности – магнетиту и тетраэнтиту.

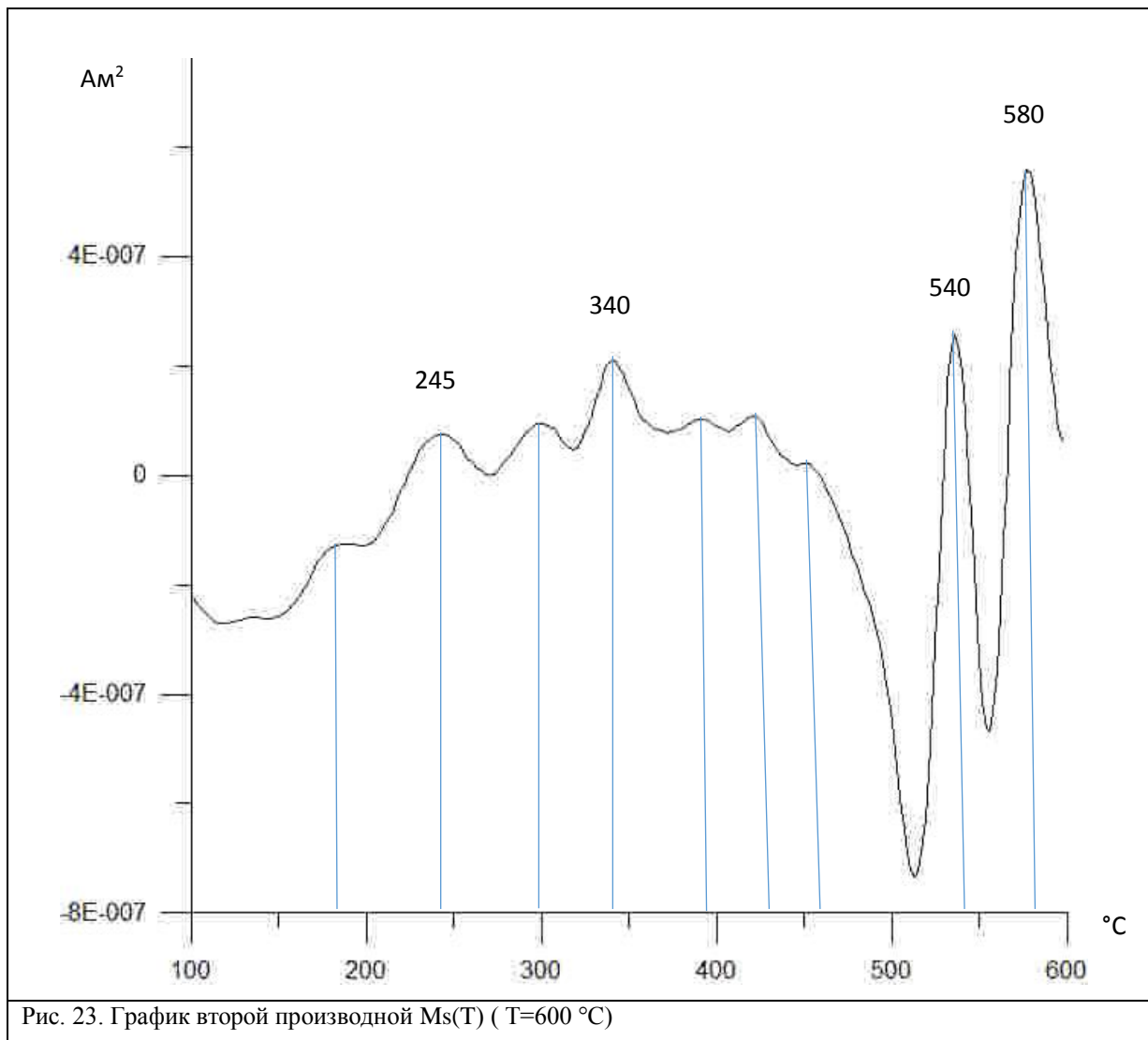


Рис. 23. График второй производной $M_s(T)$ ($T=600$ °C)

Терромагнитный анализ намагниченности насыщения показал, что существенное изменений магнитных свойств образцов не происходит до температуры 400 °C. Поэтому была сделана попытка определить напряженность древнего геомагнитного поля двумя методами.

Методы Вильсона и Телье (Thellier, Thellier, 1959), применяемые в палеомагнетизме, позволяют определять напряженность древнего магнитного поля. Тетраэнтит, как раз является одним из таких носителей. Считается, что упорядоченное расположение атомов в структуре тетраэнтита связано с очень медленным его синтезом во время холодной акреции (Таскаев, 2015).

Суть метода Телье состоит в том, что образец с естественной остаточной намагниченностью (терромагнитной природы) подвергается серии последовательных двойных нагревов с определенным температурным шагом и охлаждению в известном магнитном поле. Положение образца по отношению к полю не изменяется. При этом каждый первый цикл нагрев-охлаждение осуществляется в скомпенсированном магнитном поле (в идеальном случае, $H_{\text{лаб}}=0$). Следовательно, при нагреве до T_i , измеряемая величина – остаток NRM (T_K, T_i). Второй цикл осуществляется в известном лабораторном магнитном поле, измеренная величина включает остаток NRM(T_K, T_i) и созданную pTRM (T_i, T_0). Получив коэффициент K и зная величину $H_{\text{лаб}}$, определяется Ндр: $H_{\text{др}} = K \times H_{\text{лаб}}$.

Метод Вилсона предусматривает непрерывные нагревы до 700 °С. При этом первый нагрев осуществляется в нулевом поле и, соответственно, измеряется естественная остаточная намагниченность от температуры (зеленая кривая на рис. 24). Затем, при охлаждении образца от конечной температуры создается термоостаточная намагниченность в известном лабораторном поле, которая впоследствии разрушается при нагреве до 700 °С (красная кривая на рис. 24).

Форма кривой естественной остаточной намагниченности показывает, что намагниченность не несет компоненты древнего поля (Рис. 24). Таким образом, тетраэрит, присутствующий в составе минералов коры плавления по данным рентгенофазового анализа, вероятнее всего является образованным в результате входа метеороида в атмосферу, а не захваченном как другие реликтовые составляющие коры плавления.

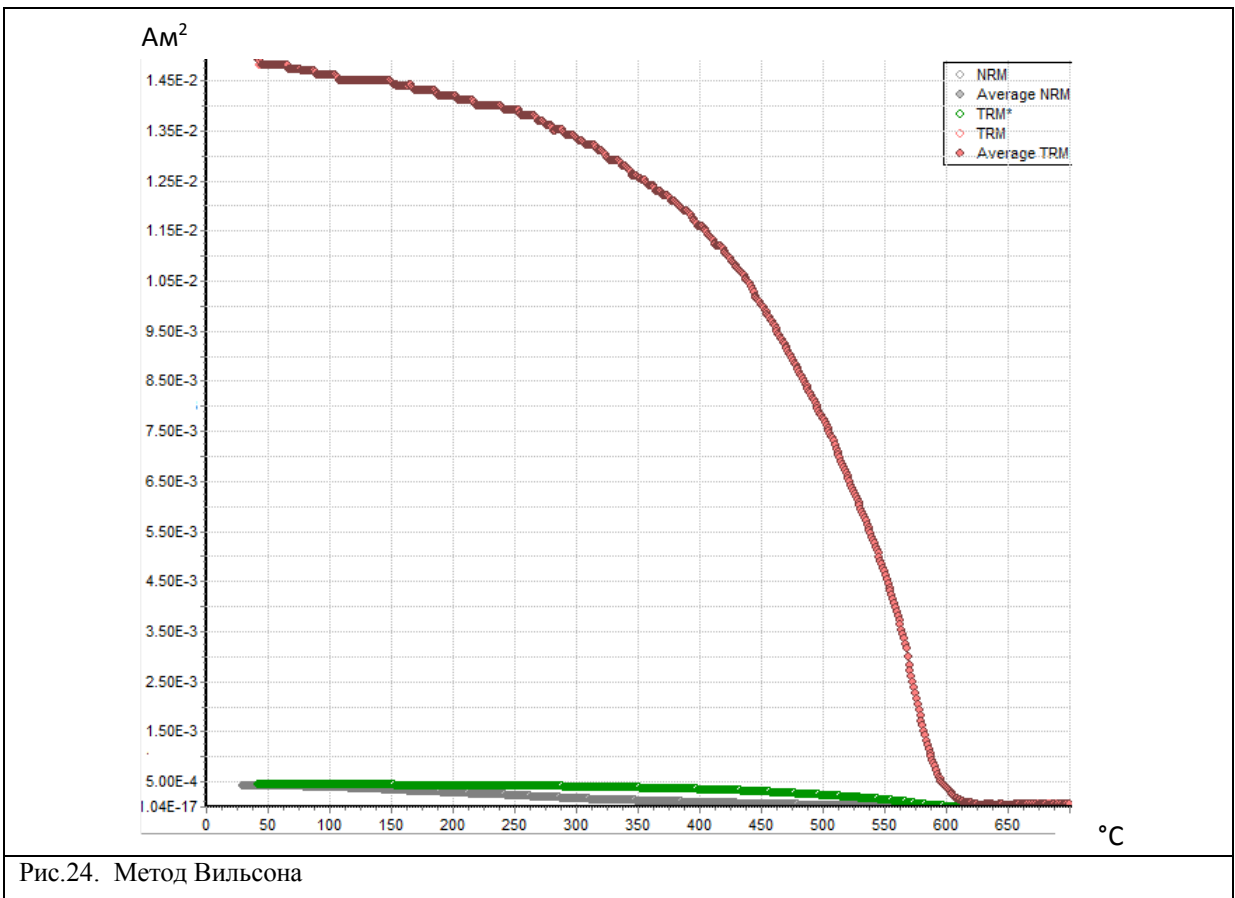
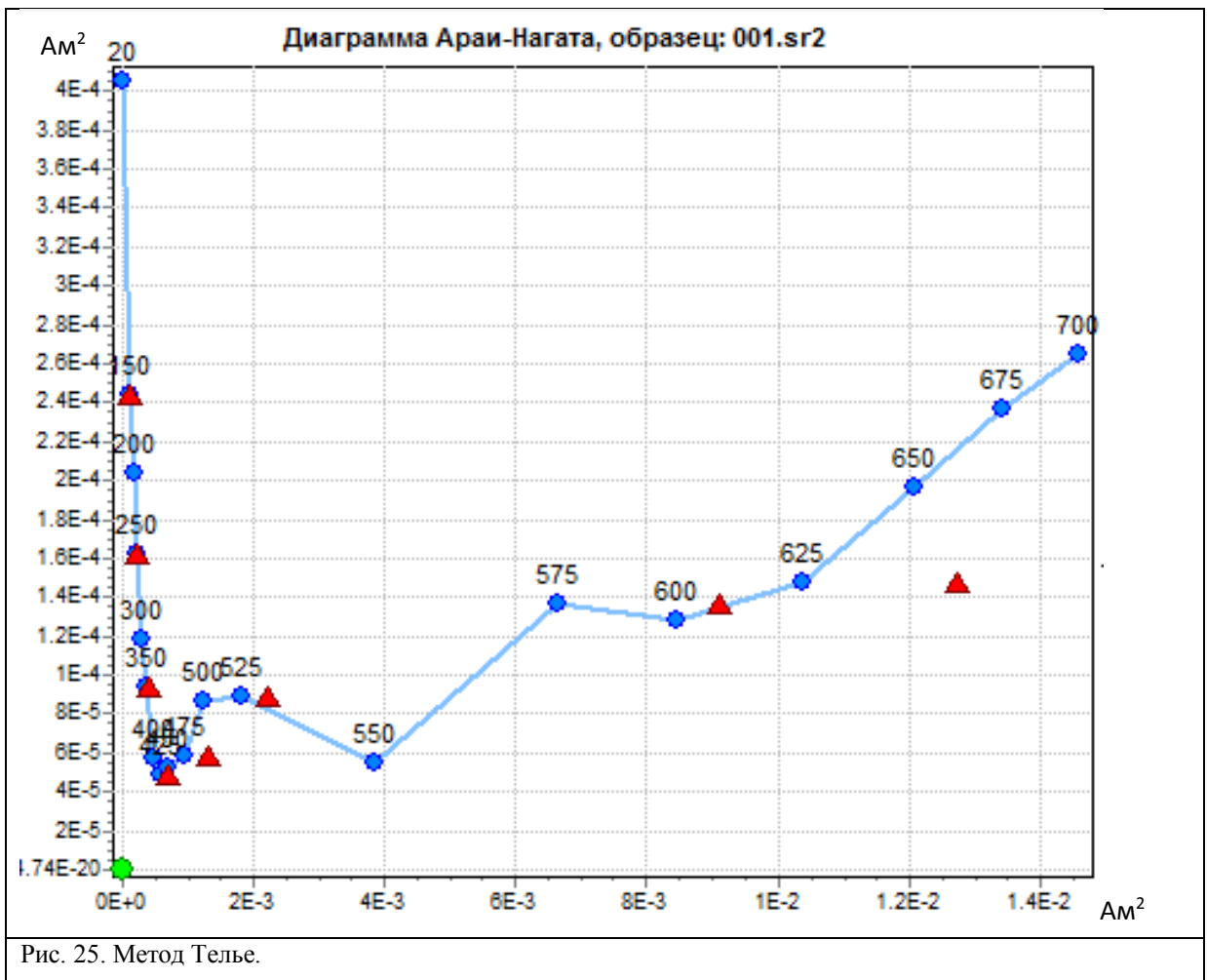


Рис.24. Метод Вильсона

Получено значение $N_{др}$, равное 0,28 Тл (рис. 25). Оно ниже значения 0.5 Тл современного магнитного поля. Однако, этот результат нельзя считать корректным, поскольку качественно определить напряженность магнитного поля возможно на одно и псевдооднородных зернах (Щербаков, Щербакова, 2001). При анализе гистерезисных параметров зерна оказались многодоменными.



Выводы

1. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучено строение коры плавления и выделено 3 зоны по степени раскристаллизованности и текстурным особенностям. Первая зона представляет собой однородное стекло с округлыми каплевидными включениями, состоящими из троилита, камасита и тэнита. Текстуру второй зоны можно описать как пятнистую. Эти образования неправильной формы (местами округлые) по составу близки к энстатиту. Они расположены в скрытокристаллической матрице по составу близкой к форстериту. Образование округлых зерен энстатита мы связываем с сверхбыстрым процессом плавления и закалки, когда порции расплава, образующиеся в разных участках метеорита, сложенных различающимися по минеральному составу ассоциациями, не успевают смешаться между собой и прийти в равновесие. Структура третьей зоны порфировидная. Основная масса здесь представлена хорошо раскристаллизованным форстеритом, размер кристаллов которого увеличивается в направлении от внутренних зон коры плавления к периферии. Рудные вкрапления в этой зоне в основном выполняют интерстиции и уже реже имеют форму округлых капель.

2. С помощью порошковой рентгенографии определен фазовый состав коры плавления. В коре плавления метеорита Челябинск до нагрева методами рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии установлены самородные элементы (железо, никель), интерметаллиды (тетратэнит), сульфиды (троилит), оксиды (магнетит) и силикаты (форстерит, энстатит). Описание минералов приводится в последовательности, отвечающей их распространенности в метеорите Челябинск. Состав фаз измерен с помощью сканирующего электронного микроскопа.

3. Методом терморентгенографии определен фазовый переход FeS (троилит) → Fe₂O₃ (гематит) при 500-600 °С, минуя промежуточные FeS₂ и Fe₃O₄. Уточнен температурный интервал существования тетратэнита (до температуры 600 °С, а не до 320 °С, как это описывалось ранее). Выяснено, что при нагреве образца от 25 до 1100 °С некоторые минералы коры плавления метеорита Челябинск сохранились, но уменьшилась их количество (форстерит, энстатит), количество некоторых фаз в образце возросло (самородное железо, никель, магнетит). Некоторые фазы разрушились (троилит, тетратэнит, одна из модификаций никеля) и образовались другие минералы (гематит, вюстит, камасит, аваруйт, гексагональные пирротины политип 1С и МС, Al₂Si₃O₉).

4. Данные терморентгенографии хорошо согласуются и дополняют результаты термического анализа (ДСК и ТГ), рамоновской спектроскопией каплевидных образований и термомагнитного анализа. На кривой ТГ можно наблюдать 2 эффекта

(рис. 19). Так в интервале температур 400-800 °С происходит увеличение массы образца. Это связано с окислением железа, что подтверждается результатами терморентгенографии, которые указывают на образование в этом интервале оксидов железа FeO, Fe₂O₃. Потеря массы образца в интервале температур 800-1000 °С, по-видимому, обусловлена разложением троилита с выделением серы. Температурный интервал 150-205 °С возможно интерпретировать, как образование гексагонального пирротина 1С. С интервалом 250-310 °С можно связать образование гексагонального пирротина МС. Температурный диапазон 390-420 °С соотносится с кристаллизацией вюстита, 450-550 °С – с кристаллизацией гематита, 998-1100 °С - с кристаллизацией Al₃Si₃O₉.

5. Впервые получены термомагнитные характеристики коры плавления метеорита Челябинск. Значение 600 °С можно отнести к точке Кюри магнетита. Значение температуры Кюри беспримесного магнетита 570 °С. Повышение значения T_c до 600 °С можно связать с его окислением, что соотносится с кривой ТГ. Значение T_c=312 °С соотносится с Ni₁ фаза. Ранее Ni₁ не указывался как магнитный минерал для метеорита Челябинск. Значение T_c=525 °С можно отнести к тетратэнилу. К камаситу относится T_c=750 °С, которую можно наблюдать по «хвостам» кривых M_s(T). Точки T_c=220 °С и T_c=385 °С можно связать с двумя гексагональными модификациями пирротина. Форма петли гистерезиса, указывает, но то, что основным носителем намагниченности является магнетит. По значению M_{rs}/M_s=0,01 B_{cr}/B_c= 11,6, с помощью диаграммы Дэя (Day, 1977) можно определить, что образцы содержат многодоменные зерна магнитных минералов, которые являются магнитомягкими. Что соответствует свойствам основных носителей намагниченности – магнетиту и тетратэнилу. Форма кривой естественной остаточной намагниченности показывает, что намагниченность не несет компоненты древнего поля. Таким образом, тетратэнит, присутствующий в составе минералов коры плавления по данным рентгенофазового анализа, вероятнее всего является образованным в результате входа метеороида в атмосферу, а не захваченном как другие реликтовые составляющие коры плавления.

Список литературы

1. Анфилогов В. Н., Белогуб Е. В., Блинов И. А. и др. Петрография, минералогия и строение метеорита Челябинск. Вестник Челябинского государственного университета. № 1 (330). Физика. Вып. 19. 2014, с. 6–15.
2. Багданова, Г. Н., Бродская Р. Л., Гавриленко В. В., Гайдамако И. М., Глазов Л. И., Доливо-Добровольский В. В., Морозова М. В., Романов В. А., Смоленский В. В., Сухаржевский С. М., Третьякова Л. И., Чащинов Ю. М. Эшкин. В. Ю. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд/ Санкт-Петербургский горный ин-т. Спб., 1997, с. 78-83.
3. Бадюков, Д. Д., Дудоров А. Е., Хайбрахманов С. А, Распределение фрагментов Челябинского метеорита по массам. Вестник Челябинского государственного университета № 1 (330). Физика. Вып. 19, 2014, с. 40-46.
4. Безаева Н. С., Бадюков Д. Д., Назаров М. А., Рошетт П., Фейнберг Дж. Магнитные свойства метеорита Челябинск: предварительные результаты. Геохимия, № 7, 2013, с. 629-635.
5. Базаева Н. С. Магнитные свойства внеземного вещества и Земных аналогов и их зависимость от облучений, температуры, ударных воздействий и статических давлений. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Москва. 2015, с. 29-47.
6. Берзин С. В., Ерохин Ю. В., Иванов К. С., Коротеев В. А., Хиллер В. В. Особенности минерального и геохимического состава метеорита «Челябинск». Литосфера, №3, 2013, с. 106-117.
7. Галимов, Э. М. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск / Э. М. Галимов, В. П. Колотов, М. А. Назаров и др. // Геохимия, № 7, 2013, с. 580-598.
8. Замоздра С. Н Характеристика Челябинского суперболида. Вестник Челябинского государственного университета, № 1 (330). Физика. Вып. 19, 2014, с. 6–15.
9. Кузина Д.М., Нургалиев Д.К. О магнитных свойствах Челябинского метеорита. Материалы V Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», посвященной 100-летию со дня рождения Л.Н. Овчинникова. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, Номер НИСО 40 (13), 2013, с. 105-107.
10. Печерский Д. М., Марков Г. П., Цельмович В. А. Магнитные минералы и некоторые свойства метеорита Челябинск. Материалы международной шеолы-семинара «Проблемы

палеомагнетизма и магнетизма горных пород». Под ред. Щербакова В.П., Казань, 2013, с. 178-185.

11. Печерский Д.М., Марков Г.П., Цельмович В.А., Шаронова З.В. Внеземные магнитные минералы. *Физика Земли*, № 7-8, 2012, с. 103-120.

12. Таскаев С. В., Галимов Д. М., Жеребцов Д. А., Ховайло В. В., Горшенков М. В., Кочеров А. В. Мультиспектральный анализ фрагментов челябинского метеорита. Метеорит Челябинск — год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции / [редкол.: Н. А. Антипин и др. ; сост. Н. А. Антипин]. — Челябинск, 2014, с. 474-496.

13. Храмов А. Н., Гончаров Г.И, Комиссарова Р.А.и др. Палеомагнитология. Под ред. А.Н.Храмова. - Л.: Недра, 1982, с. 1-30.

14. Черногор, Л. Ф. Плазменные, электромагнитные и акустические эффекты метеорита Челябинск / Л. Ф. Черногор // *Инженер. физика*. №8, 2013, с. 23-40.

15. Шарыгин В. В., Карманов Н. С., Подгорных Н. М., Томиленко А. А. Минералогия и петрография «проплавленного» фрагмента метеорита Челябинск. Метеорит Челябинск — год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции / [редкол.: Н. А. Антипин и др. ; сост. Н. А. Антипин]. — Челябинск, 2014, с. 637-653.

16. Шарыгин В. В., Карманов Н. С., Тимина Т. Ю., Томиленко А. А., Подгорных Н. М. Минеральные ассоциации в коре оплавления фрагментов метеорита Челябинск. Метеорит Челябинск — год на Земле: материалы Всероссийской научной конференции / [редкол.: Н. А. Антипин и др. ; сост. Н. А. Антипин]. — Челябинск, 2014, с. 654-667.

17. Щербаков В.П., Щербакова В.В., Виноградов Ю.К., О термомагнитном критерии идентификации доменной структуры//*Физика Земли* №3, М.: Наука, 2001. с.58-62.

18. Bose, S. K.; Kudrnovský, J.; Drchal, V.; Turek, I. «Pressure dependence of Curie temperature and resistivity in complex Heusler alloys». *Physical Review B* 84 (17), 2011, p. 4.

19. Day R. Fuller M. Schmidt V. A. Hysteresis properties of titanomagnetites grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 13. 1977, p. 260-267.

20. Haavik C, Stolen S, Fjellvag H, Hanfland M, Hausermann D Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure Sample at P = 19.4 GPa. *American Mineralogist*, 85. 2000, p 514-523.

21. Hillert M. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations Their Thermodynamic Basis*. 2nd Edition. Cambridge University Press, 2007, p. 210.

22. Martinellia L., Balbaud-Célériera F., Terlaina A., Bosonnetta S., Picardb G. Santarinic Corrosion Science Volume 50, Issue 9, 2008, p. 2537–2548.

23. Musra K. *Understanding Mineral Deposits*. Springer-science-business media, B.V., 2000, p. 200.

24. Nagata T., Danon J., Funaki M., Magnetic properties of Ni-rich iron meteorites // Mem. National Inst. Polar Res., Spec. Issue..V. 46, 1987, p. 263-282.
25. Nagata T., M. Funaki, and J. Danon, Magnetic properties of tetrataenite-rich iron meteorites // Mem. National Inst. Polar Res., Spec. Issue. 1986.
26. Rancourt D.G., Scorzelli R.B.. Low Spin γ -Fe-Ni (γ LS) Proposed as a New Mineral in Fe-Ni-Bearing Meteorites: Epitaxial Intergrowth of γ LS and Tetrataenite as Possible Equilibrium State at ~20-40 at % Ni. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 150, 1995, p 30-36.
27. Righter K., Zeigler R. A. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body. Meteoritics & Planetary Science 50, Nr 10, 2015, p. 1790–1819.
28. Taskaev S., Skokov.K., Karpenkov D., Semenova E., Khovaylo V., d, Dudorov A., Kocherov A. Search the Hard Magnetic Tetrataenite Phase in the Fragments of Chelyabinsk Meteorite. Materials Science Forum, Vol. 845, 2015, p. 265-268.
29. Thellier E., Thellier O. Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé, historique et géologique. Ann. Geophys. 15, 1959, p. 285-376.
30. <https://www.mindat.org/min-6804.html>.