

Agnieszka GURDZIEL¹, Łukasz KARWOWSKI²

Wtórne zmiany w obrębie fosforków i węglików w meteorycie Morasko

The Secondary Changes of Phosphides and Carbides in Morasko Meteorite

Abstract: Weathering processes of minerals which are presented in the Morasko meteorite are characterized by different speed of the secondary changes. The most resistant minerals for the alternations are phosphites (schreibersite, rhabdite, nickielphosphide) and carbides (cohenite) but also the mentioned phases show secondary fluctuation. Phosphites are changing into metallic, phosphorus free phases, which are similar to native nickel or awaruitu with very well visible modification of its crystal morphology. All phosphorus amount is introduced to secondary phosphates like vivianite. The carbides alternation processes occur in a different way than in case of phosphates. Carbon is free to the environment up to time, when the new phase is totally decomposed and replaced by hydroxyoxide of iron. Sometimes, the high-nickel metallic phases are also noted as the products of the weathering. All described mineral phases, that are resistant for secondary alternation might be indicators for high evolved meteoritic material in the Earth's weathered rocks.

Keywords: Morasko meteorite, weathered iron meteorite, secondary minerals

Pomimo bardzo zaawansowanego stopnia zwiertzenia niektórych badanych okazów meteorytu Moraskich, można w nich napotkać fazy, które w sposób bardzo ograniczony uległy, jak dotąd, wtórnym przemianom. Należą do nich fosforki, które uważane są za wyjątkowo odporne na działanie ziemskich czynników wietrzeniowych i w sposób bardzo powolny poddają się wtórnym procesom. Są to odpowiednio schreibersyt $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{P}$ oraz jego odmiana morfologiczna rhabdyt i miejscami obecny nickielphosphide. Za równie odporne minerały uważane są węgliki reprezentowane tutaj przez cohenit $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{C}$. Ich obecność w wodro-rotlenkowych bryłach umożliwia identyfikację oraz określenie meteorytowego pochodzenia badanych próbek, znajdujących się w stanie silnego wtórnego przeobrażenia. Jednak i te fazy, po pewnym czasie, ulegają powolnym zmianom.

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, 41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60, v.agnieszka@interia.pl

² Ibidem, lkarwows@wnoz.us.edu.pl

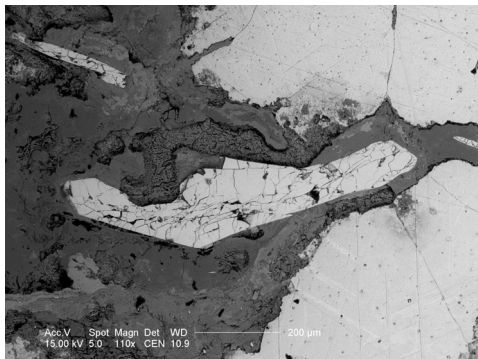
W meteorytach moraskich, schreibersyt przyjmuje różne postacie, od wydłużonych wydzielen, zorientowanych równolegle wzdłuż płaszczyzn wzrostu ziaren kamacytu, poprzez nieregularne wydzielania, bez określonej orientacji, aż do nieciągłych obwódek wokół polimineralnych nodulek. Jego zawartości nie przekraczają na ogół 1,5% obj. meteorytów (Dominik 1976).

Stopień zwietrzenia faz mineralnych uzależniony jest w dużym stopniu od ich położenia w obrębie brył meteorytów oraz dodatkowo, w przypadku omawianych fosforków, od stopnia ich spękania. Wzdłuż szczelin pęknięć, już we wcześniejszych badaniach obserwowano procesy utleniania, gdzie wtórne produkty cementowały masę spękanych ziaren fosforków (Dominik 1976). Te spostrzeżenia potwierdzają również obecne obserwacje, kolejnych fragmentów skał z tego spadku. W obrębie wietrzejących meteorytów, spękania pokruszonych ziaren schreibersytu wypełnione są wodorotlenkami żelaza, o różnym stopniu utlenienia (fot. 1, 2).

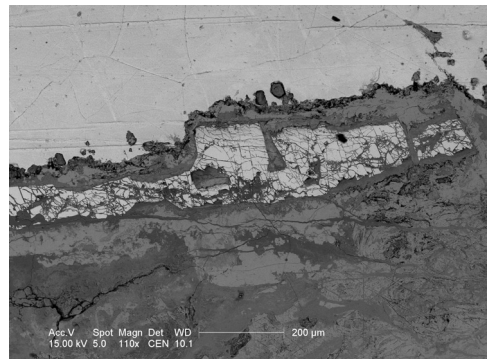
Powolny rozpad fosforków i węglików jest charakterystyczny głównie dla końcowego etapu rozkładu meteorytów, choć nie zawsze jest to regułą. Podczas rozpadu tych faz mineralnych, już stosunkowo rzadko spotyka się świeże fazy Fe-Ni. Z reguły są one zastąpione przez różnorodne formy wodorotlenków żelaza. Są to głównie goethyt i lepidokrokit, czasami akaganeit, zawierające domieszki Ni (Gurdziel i Karwowski 2007). Na tym etapie wietrzenia meteorytów, czasami udaje się jeszcze odnaleźć resztki troilitu, wcześniej izolowanego kamacytem i/lub tenitem.

Na szybkość wietrzenia faz poza ww. czynnikami wpływa również sąsiedztwo. W okolicach występowania nodulek troilitowych, wietrzenie zachodzi nieco efektywniej, ze względu na obecność jonu siarczanowego w środowisku (Karwowski i Gurdziel 2004) (fot. 3. i 4).

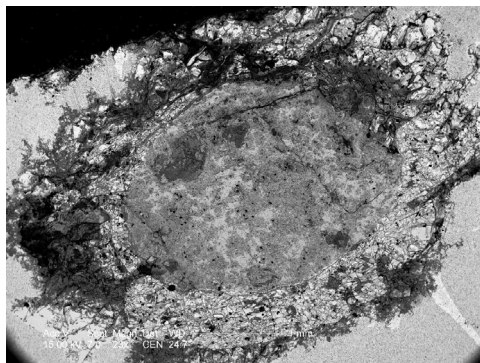
Pośród resztek wietrzejącego meteorytu, składającego się już prawie wyłącznie z różnorodnych form wodorotlenków żelaza, będących pozostałością po fazach metalicznych, często można napotkać zupełnie nienaruszone fazy fosforkowe. Obok pokruszonych wydzielen schreibersytu, spotyka się automorficzne kryształy



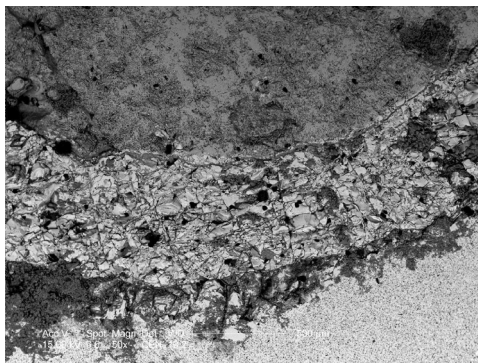
Fot. 1. Wydzielenia spękanego schreibersytu i kamacytu wśród w różnym stopniu utlenionych wodorotlenków żelaza. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



Fot. 2. Sąsiadujące ze sobą ziarna kamacytu oraz silnie spękanego schreibersytu, w otoczeniu wtórnych faz wodorotlenkowych. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



Fot. 3. Wietrzejąca nodule troilitowa w otoczeniu spękanej fazy schreibersytowej. Wokół kamacyt i wydzielenie taenitu (jaśniejsza, wydłużona faza). Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.

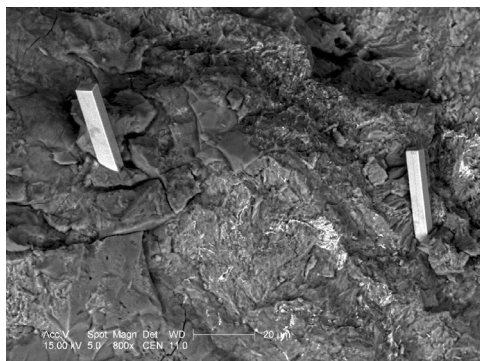


Fot. 4. Powiększony obraz z fot. 3 pokazujący obszar graniczny między wietrzejącą nodulą troilitową a pokruszoną fazą schreibersytową. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.

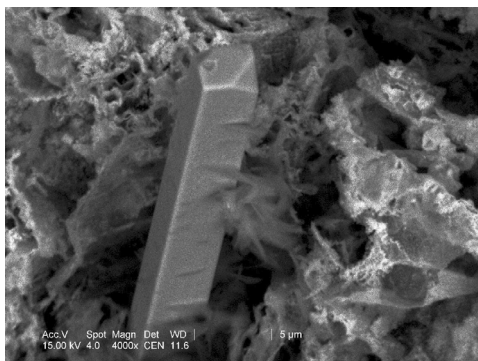
rhabdytu (fot. 5). Zawartość rhabdytów w meteorycie Morasko nie przekracza na ogół 1,0% obj. (Dominik 1976). Fosforki te krystalizują w układzie tetragonalnym. Ich idiomorficzne formy są wyraźnie widoczne wśród wtórnych faz powstałych po fazach Fe-Ni. Bardzo często w większych powiększeniach, wyraźnie zaznaczają się ich prawidłowo wykształcone kryształy (fot. 6).

Pomimo dużej odporności na czynniki wietrzeniowe rhabdytów, również i w ich obrębie, po pewnym czasie, rozpoczyna się proces wtórnych zmian. Jest to widoczne zarówno w morfologii kryształów jak i w ich chemizmie. Powierzchnie kryształów powoli zatracają swój gładki charakter i zaczynają zaznaczać się na nich pewne nierówności (fot. 7 i 8).

Wtórne zmiany lepiej uwidaczniają się w przekrojach poprzecznych ich słupów. Na zdjęciach wykonanych na mikroskopie elektronowym, pojawiają się wyraźne różnice w obrazie BSE w odcieniach, które wskazują na zmiany w składzie chemicznym, w różnych częściach kryształów. Zmiany barwy są dość charakterystyczne



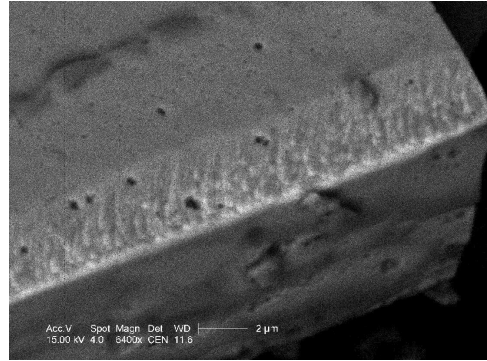
Fot. 5. Słupy rhabdytów wśród różnorodnych wydzieleni wodorotlenków żelaza. Jasne żyłkowe wydzielenia to wtórne fazy wysoko-niklowe. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



Fot. 6. Prawidłowo wykształcony kryształ rhabdytu, otoczony wodorotlenkami żelaza z wydzieleniami faz wysokoniklowych (jasne strefy). Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



Fot. 7. Kryształ rhabdytu wśród wodorotlenków żelaza i niklu. Silnie zwietrzały meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.

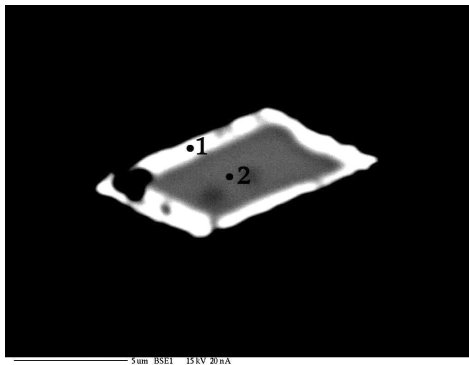


Fot. 8. Nierówności na powierzchni kryształu rhabdytu spowodowane powolnym wkraczaniem wtórnych zmian. Silnie zwietrzały meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.

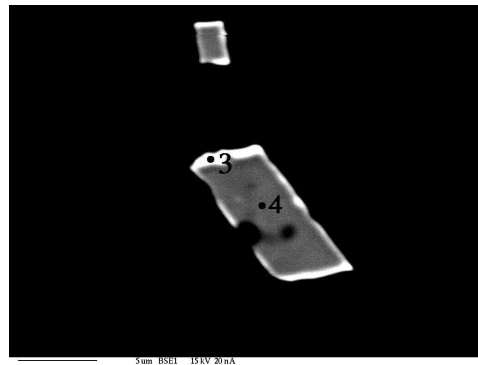
dla tej wietrzejącej fazy fosforkowej. Podczas gdy środek kryształu zachowuje swój pierwotny skład, jego zewnętrzne strefy ulegają wyraźnemu rozjaśnieniu (fot. 9 i 10).

Taka zmiana odcienia szarości w obrębie przekrojów kryształów ma również swoje odzwierciedlenie w ich składzie chemicznym. Potwierdzają to badania wykonane w mikroobszarze (tabela 1.). Analizy, wykonane w różnych punktach, na przekrojach słupów rhabdytów, wykazały znaczne różnice w ich składzie, co wskazuje na powolne wietrzenie tej fazy.

Dla porównania wykonano również analizy „zdrowych” kryształów schreibersytów i rhabdytów oraz miejscami spotykanej fazy nikielfosfide (tabela 2). Różnice w stosunkach zawartości żelaza do niklu wynikają z tego iż, zawartość tych pierwiastków jest tutaj funkcją wielkości inkluzji (Dominik 1976). Schreibersyt ma wyraźnie większe zawartości Fe w stosunku do Ni niż analogicznie w rhabdy-



Fot. 9. Przekrój poprzeczny słupa rhabdytu z wyraźną widoczną jaśniejszą obwódką wokół kryształu. Oznaczone punkty to miejsca analiz umieszczone w tabeli 1 – objaśnienie w tekście. Silnie zwietrzały meteoryt Morasko. Obraz BSE.



Fot. 10. Wietrzenie kryształów rhabdytów, objawiające się zmianami odcienia w ich przekrojach. Oznaczone punkty to miejsca analiz umieszczone w tabeli 1 – objaśnienie w tekście. Silnie zwietrzały meteoryt Morasko. Obraz BSE.

cie, gdzie zawartości obu tych składników są dość wyrównane. Im większe ziarna, tym większe zawartości Fe (kosztem Ni) (Dominik 1976).

Spotykane kryształy rhabdytu, najczęściej osiągają rozmiary 5–10 μm (w przekroju słupa), przy wysokości słupa dochodzącej do około 15–20 μm , natomiast rozmiary ziaren schreibersytu, tworzące nieregularne wydzielienia przyjmują znacznie większe wartości. Najczęściej spotykane osiągają wielkości (w przekroju), przy szerokości wydzielienia 100–500 μm do 1000 μm długości i więcej.

Tabela 1. Skład chemiczny wietrzejących ziaren rhabdytu wykonane w strefach środkowych oraz zewnętrznych przekrojów kryształów rhabdytów w punktach oznaczonych na Fot. 9. i 10 (% at.).

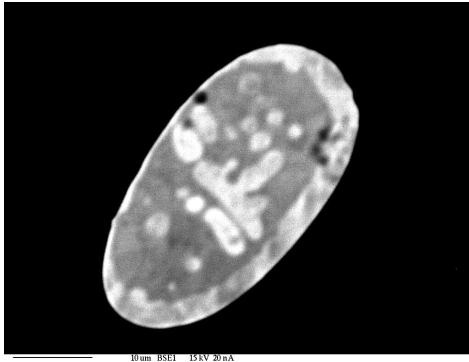
Pierwiastek	Środkowe strefy przekroju kryształu		Jasna obwódka wokół przekroju kryształu	
	2	4	1	3
P	21,97	21,33	4,02	5,05
Fe	38,20	37,19	19,53	20,77
Ni	39,72	41,36	76,18	73,90
Co	0,11	0,11	0,27	0,28
	(Ni, Fe, Co) _{3,5} P	(Ni, Fe, Co) ₇ P	(Ni, Fe, Co) _{23,9} P	(Ni, Fe, Co) ₁₉ P

Tabela 2. Skład chemiczny niezwiędzłych fosforków żelaza i niklu w różnych fragmentach meteorytu Morasko (% at.).

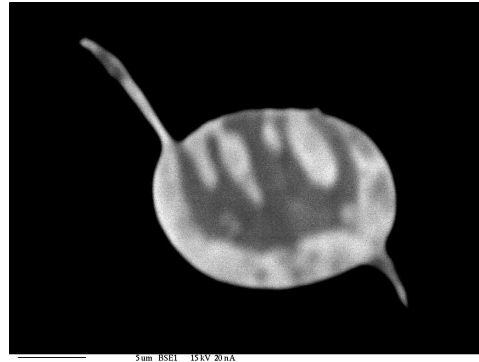
Pierwiastek	Schreibersyt		Rhabdyt	Nickelphosphide
P	25,01	24,88	24,19	25,07
Fe	54,65	55,00	45,05	34,47
Ni	20,07	19,85	26,80	40,36
Co	0,20	0,17	0,26	0,10
	(Fe, Ni, Co) _{3,0} P	(Fe, Ni, Co) _{3,0} P	(Fe, Ni, Co) _{3,07} P	(Ni, Fe, Co) _{2,98} P

Badania wietrzejących kryształów rhabdytów wskazują na to, iż strefy środkowe (punkty: 2 i 4 na fot.: 9 i 10) mają skład nieco zbliżony do pierwotnego: (Ni, Fe, Co)_{3,5}P i (Ni, Fe, Co)₇P (tabela 1) z zauważalnym ubytkiem fosforu. Strefa zewnętrzna (punkty 1 i 2 na fot.: 9 i 10) natomiast wyraźnie odróżnia się od niej składem chemicznym i swym składem zbliża się do taenitu lub awaruitu. Badając zawartości P oraz zawartości Fe, Ni, Co w wietrzejących rhabdytach, można stwierdzić, iż w strefach zewnętrznych następuje bardzo wyraźny jego ubytek, natomiast znacząco wzrasta zawartość Ni. Podsumowując, jasna obwódka wokół kryształu nie ma już składu fosorku, co wyraźnie widać: (Ni, Fe, Co)_{23,9}P i (Ni, Fe, Co)₁₉P (tabela 1). Stanowi zapewne fazę przejściową o charakterze stopu Ni-Fe-P. Obserwujemy tutaj zjawisko powolnego przejścia od fazy fosorku do fazy metalicznej.

Dalszym etapem poza zmianą barwy, która jest odzwierciedleniem zmian w składzie chemicznym jest zmiana morfologii ziaren rhabdytu (fot. 11 i 12). Przekroje (zapewne pierwotnie słupów) tej fazy ulegają powolnemu prze-



Fot. 11. Przekrój reliktu rhabdytu z plamistą budową, odzwierciedlającą różnice w składzie chemicznym. Silnie zwietrzały meteoryt Morasko. Obraz BSE.



Fot. 12. Jasna obwódka oraz „plamki” wewnątrz zmienionego rhabdytu to miejsca ubytku P przy jednoczesnym wzroście zawartości Ni. Silnie zwietrzały meteoryt Morasko. Obraz BSE.

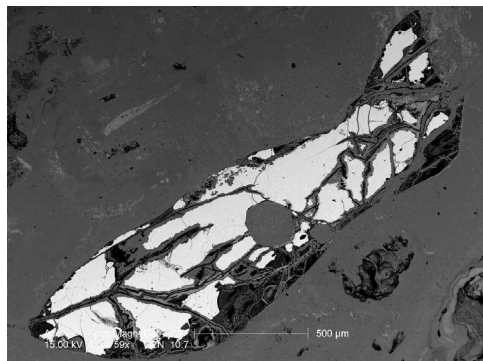
kształceniu w formy zaokrąglone. Towarzyszy temu coraz głębiej posuwający się proces wtórnych zmian w obrębie fosforu.

Dalsze przeobrażenia chemiczne doprowadzają do tego, iż resztkowo zachowana faza fosforu o innej niż rhabdyt stechiometrii (strefy środkowe – kolor szary) ma skład wyraźnie odbiegający od pierwotnego: $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3 \text{P}$. Natomiast wtórne fazy ze stref zewnętrznych oraz środkowych (jasne – patrz fot. 9 i 10.), ztracających swoją morfologiczną postać kryształów rhabdytów, mają już skład: $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_{57,5} \text{P}$. Obserwujemy wyraźny ubytek fosforu przy wzroście zawartości Ni, czyli przejście z fazy fosforu do fazy metalicznej. Końcowym etapem jest całkowite odprowadzenie P do środowiska oraz przekształcenie rhabdytu w fazę metaliczną bogatą w Ni.

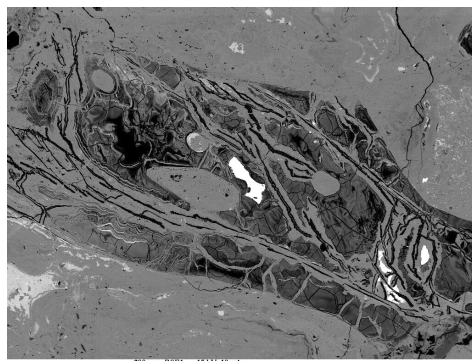
Odprowadzony na zewnątrz fosfor najprawdopodobniej wchodzi w skład wtórnych fosforanów żelaza, i dalej uwodnionych fosforanów typu: wiwianit (vivianit) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$.

Oprócz fosforków, w silnie zwietrzałych odłamkach meteorytu Morasko, w sąsiedztwie różnie zachowanych faz kamacytu i tenitu, można napotkać węgliki reprezentowane przez cohenit.

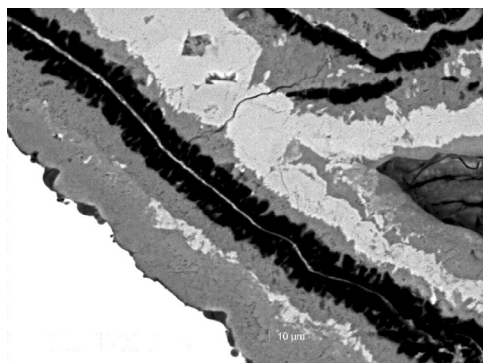
Trudno jednoznacznie określić, co dzieje się z wietrzejącym cohenitem (fot. 13 i 14). Obserwacje spękań wewnątrz fazy tego węglika wskazały obecność nienaruszonej fazy Fe-Ni (niskoniklowego kamacytu) i grafitu, zanim cohenit zaczął ulegać wtórnym przeobrażeniom. Wydaje się więc, że w dalszym etapie wietrzenia węgiel ten ulega całkowitemu rozpadowi przechodząc w wodorotlenki żelaza. Powstanie grafitu może wiązać się z przelotem w atmosferze badanych skał lub z wcześniejszymi etapami, którym towarzyszył wzrost temperatury. Sam grafit przybiera najróżniejsze formy, od wydzieleni żyłowych – dendrytycznych, w spękania grafitu, wśród faz metalicznych (fot. 15 i 16), aż po wydzielenia pokrywowe, zajmujące stosunkowo duże powierzchnie (fot. 17 i 18). Co dalej, w warunkach ziemskich dzieje się z grafitem, dokładnie nie udało się stwierdzić. Wydaje się, iż



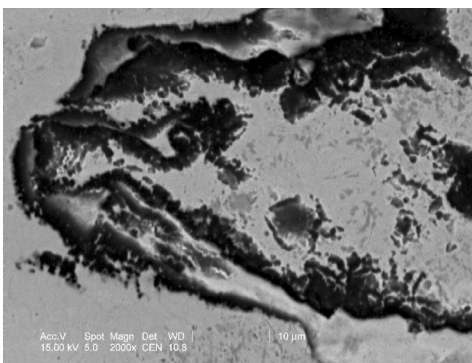
Fot. 13. Wietrzejący cohenit wśród wodorotlenków Fe. W spękaniach wydzielenia grafitu (czarne żyłki). Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



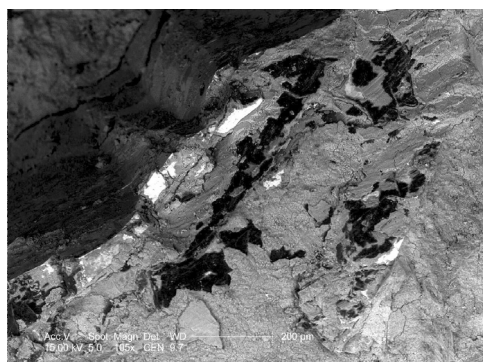
Fot. 14. Relikt cohenitu wśród wodorotlenków żelaza. W spękaniach wydzielenia grafitu (czarne żyłki). Meteoryt Morasko. Obraz BSE.



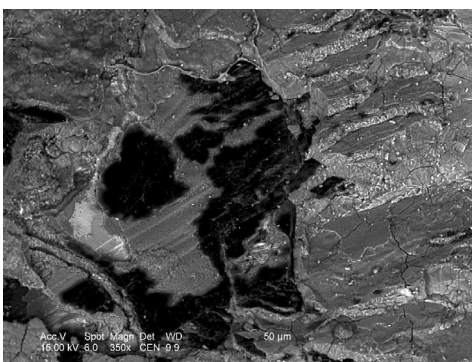
Fot. 15. Dendrytowe wydzielenia grafitu wśród wodorotlenków żelaza, obecnych w spękaniach wietrzejącego cohenitu. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



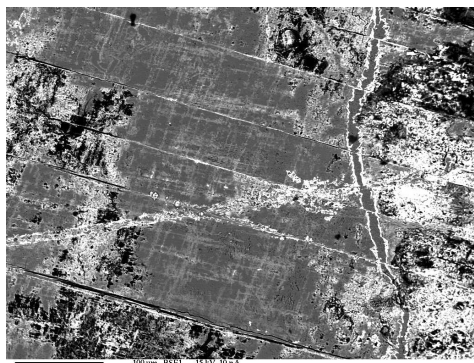
Fot. 16. Duże ilości wydzieliń grafitu wśród wodorotlenków żelaza. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



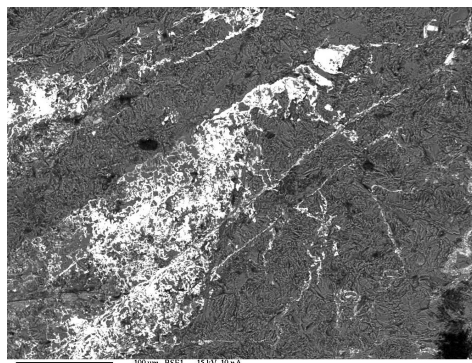
Fot. 17. Wydzielenia grafitu (czarne) wśród wodorotlenków Fe (szare) z resztkowo zachowaną fazą Fe-Ni (jasne). Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



Fot. 18. Grafit (czarne) wśród wydzieliń wodorotlenków żelaza. Meteoryt Morasko. Mikroskop skaningowy.



Fot. 19. Żyłkowe wydzielenia faz wysokoniklowych (jasne żyłki). Silnie zwiertzały meteoryt Morasko. Obraz BSE



Fot. 20. Beładne wydzielenia faz wysokoniklowych wśród wodorotlenków Fe (jasne żyłki). Silnie zwiertzały meteoryt Morasko. Obraz BSE.

pod wpływem działania ziemskich czynników wietrzeniowych, ulega on całkowitemu rozproszeniu w środowisku. Obserwuje się, iż generalnie wraz ze wzrostem stopnia zwiertzenia sugestywnie go ubywa.

W środowisku redukcyjnym, w miejscach gdzie nie zachowały się już praktycznie żadne pierwotne fazy meteorytowe, a obecne są tylko wodorotlenki żelaza z ewentualnymi domieszkami Ni, powszechna jest obecność żyłkowych wydzieleni faz wysokoniklowych, do niklu rodzimego włącznie (Karwowski i Gurdziel 2004). Żyłki układają się w najróżniejszy sposób, czasami zgodnie z, jak się wydaje, pierwotnym ułożeniem linii Neumanna w kryształach kamacytu, lub przyjmując beładne formy (fot. 19 i 20).

Wnioski

Fosforiki ulegają zwiertzeniu jako jedne z ostatnich faz mineralnych, obecnych w okazach meteorytu Morasko (poza fazami krzemianowymi). Jest to szczególnie widoczne w miejscach, gdzie są one dobrze izolowane od wpływów otoczenia. Nieco szybsze ich wietrzenie obserwuje się natomiast w strefach brzeżnych meteorytów oraz w sąsiedztwie nodul troilitowych.

W przekrojach wietrzących rhabdytów zaznaczają się wyraźne strefy odzwierciedlające różnice w składzie chemicznym. Podczas gdy środkowe partie zachowują podobieństwo do pierwotnej budowy, to ze stref zewnętrznych obserwuje się ubytek P przy jednoczesnym znacznym wzbogaceniu w Ni. Fosfor zostaje odprowadzony na zewnątrz, wchodząc następnie w skład innych wtórnych faz, m.in. uwodnionych fosforanów żelaza – typu wiwianit.

Cohenit wietrząc, najprawdopodobniej przekształca się w wodorotlenki żelaza. Na miejscu pozostaje obecny w jego spękaniach grafit, który otoczony wodorotlenkami żelaza, może utrzymać się jeszcze przez długi czas po rozpadzie węglika. Następnie faza grafitu zanika wskutek rozproszenia wśród wodorotlenków żelaza.

Jednymi z ostatnich faz, które można dostrzec wśród wodorotlenków żelaza są fazy wysokoniklowe, które już jako fazy wtórne, mogą wskazywać na meteorytowe pochodzenie badanych skał.

Streszczenie

Wietrzenie poszczególnych faz mineralnych, obecnych we fragmentach meteorytu Morasko, przebiega w różnym tempie. Za najbardziej odporne uznaje się fosforki (schreibersyt, rhabdyt, nickielphosphide) oraz węgliki (cohenit). Jednak po pewnym czasie również i te fazy ulegają rozpadowi. Z fosforków wyraźnie ubywa fosforu i przekształcają się one stopniowo w fazy metaliczne, zbliżone do taenitu lub awaruitu. Towarzyszy temu zmiana morfologii kryształów. Uwolniony fosfor wchodzi w skład wtórnych fosforanów typu wiwianit (vivianit). Węgliki zachowują się nieco odmiennie. Węgiel zostaje stopniowo uwalniany do środowiska a w dalszym etapie faza ta ulega całkowitemu rozpadowi przechodząc w wodorotlenki żelaza. Jednymi z ostatnich faz, które można dostrzec wśród wodorotlenków żelaza są wtórne fazy wysokoniklowe. Powyższe odporne na wietrzenie fazy, jako nieobecne na powierzchni Ziemi (z wyjątkiem krzemianów), mogą służyć identyfikacji meteorytowego pochodzenia silnie zwiertzałych skał.

Podziękowania

Autorzy dziękują Panom: K. Socha i Ł. Smuła za udostępnienie okazów meteorytu Morasko do badań.

Literatura

- Dominik B., 1976. *Mineralogical and chemical study of coarse octahedrite Morasko (Poland)*. Prace Mineralogiczne 47. PAN Oddz. Kraków.
- Gurdziel A., Karwowski Ł., 2007. *Wtórne przemiany w meteorycie Morasko*. Materiały III Seminarium Meteorytowego Olsztyn 2005. 24–29.
- Karwowski Ł., Gurdziel A., 2004. *Wietrzenie meteorytu Morasko*. III Konferencja Meteorytowa. Poznań 2004. Streszczenia referatów. 15–21.