

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

PAOLO GIORDANO ORSINI, BERNARDO MARCHESE

## Studio, mediante sonda elettronica delle fasi metalliche della meteorite Krasnojarsk

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 852–857.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_40\\_5\\_852\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_852_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

*SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Studio, mediante sonda elettronica, delle fasi metalliche della meteorite Krasnojarsk* (\*). Nota di PAOLO GIORDANO ORSINI (\*\*) e BERNARDO MARCHESE (\*\*\*), presentata (\*\*\*\*) dal Corrisp. G. MALQUORI.

SUMMARY. — Micro-analysis results concerning a metal specimen of Krasnojarsk meteorite (pallasite) are reported and referred to optical and electron micrographs.

Evidence is given for  $\alpha$  phase nucleation taking place at metal/silicate boundary resulting in poor Ni exchange between  $\alpha$  and  $\gamma$  phases; the consequent excess of Ni in taenite is consumed by large schreibersite grains formed around 400°C.

Le meteoriti sono corpi solidi caduti sulla terra, provenienti dagli spazi extra terrestri, costituiti da frammenti prodottisi in seguito a collisione di corpi celesti.

Le meteoriti conosciute sono circa 1700 [1]; di queste 61% sono di natura litoide (silicati), 35% di natura metallica (leghe Fe—Ni) e 4% di natura mista, costituite cioè da una mescolanza di metallo e di silicati in proporzione variabile caso per caso. Presumibilmente, quindi, i corpi celesti originali dovevano avere una struttura simile a quella della terra, costituita da un nucleo metallico e da un mantello esterno di silicati. Tra tutte le meteoriti, quelle metalliche sono state studiate più a fondo perché le loro caratteristiche morfologiche hanno attirato la attenzione di numerosi ricercatori. La loro struttura è il risultato di un raffreddamento estremamente lento, durato miliardi di anni; essa è caratterizzata dalla esistenza di cristalli singoli insolitamente grandi e, molto spesso, dalla presenza delle tipiche figure di Widmanstätten.

Le meteoriti miste, fino ad ora, sono state poco studiate; meriterebbero invece una più attenta considerazione perché, provenendo dalla zona di contatto tra nucleo e mantello sono quelle meglio localizzabili nel corpo celeste originale.

In questo lavoro si espongono i risultati di una ricerca eseguita sulle fasi metalliche della meteorite Krasnojarsk con l'intento di ricostruirne la storia termica.

La meteorite Krasnojarsk, classificata [2] tra le Pallasiti, meteoriti miste contenenti metallo e silicati in proporzioni quasi uguali, è stata trovata

(\*) Lavoro eseguito nell'ambito del XII gruppo di ricerca: «Chimica fisica applicata e fondamenti chimici delle tecnologie», del Comitato Nazionale delle Scienze Chimiche del C.N.R.

(\*\*) Cattedra di Chimica, Accademia Aeronautica, Pozzuoli (Napoli).

(\*\*\*) Istituto di Elettrochimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Napoli.

(\*\*\*\*) Nella seduta del 14 maggio 1966.

nel 1749 in Siberia, non lontano dalla località di cui porta il nome; la sua massa è stata valutata ca 700 kg. Essa presenta un interesse storico perché la così detta « struttura di Widmanstätten » pare [3] [4] sia stata scoperta nel 1804 dal mineralista inglese Thomson osservando questa meteorite.

Il campione da noi studiato appartiene al Museo dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Napoli; si presenta costituito da una spugna di materiale metallico in cui sono inclusi grani di materiale litoide, aventi dimensioni medie di ca 5 mm, forma abbastanza regolare con alcune facce cristallografiche ben sviluppate. Secondo le analisi riportate da Merrill [5] il materiale litoide è costituito da olivina praticamente pura ( $T_f \sim 1750^\circ\text{C}$ ) [6] mentre quello metallico è costituito essenzialmente da Fe con 9,52% Ni, 0,60% Co, e 0,085% P ( $T_f \sim 1500^\circ\text{C}$ ).

La presenza di facce ben sviluppate testimonia che questi cristalli di silicato si sono formati per solidificazione del fuso quando la fase metallica era ancora allo stato liquido, in accordo d'altronde con i valori delle rispettive temperature di fusione. Il fatto, comune ad altre pallasiti, che materiali di così diverso peso specifico non si siano smescolati allo stato fuso, lascia pensare ad un valore piuttosto basso della accelerazione di gravità attribuibile alle dimensioni modeste del pianeta originale [7].

Il materiale metallico della meteorite Krasnojarsk si presenta, in massima parte, come in Tav. I nella quale si possono distinguere le seguenti zone:

- (K): kamacite, soluzione solida di Ni in Fe con la struttura del Fe  $\alpha$ .
- (T): taenite, soluzione solida di Ni in Fe con la struttura del Fe  $\gamma$ , relativamente più ricca di Ni.
- (P): plessite, mescolanza più o meno intima di kamacite e taenite.

I confini kamacite/taenite presentano un andamento che rispecchia quella del contorno esterno. Non si notano tracce di granulazione.

Ora, una lega Fe-9,52% Ni come quella che costituisce la fase metallica della meteorite Krasnojarsk, appena solidificata è costituita esclusivamente da taenite. Facendo riferimento al diagramma di stato di Owen e Liu [8] si deduce che, dopo la solidificazione, durante il raffreddamento, quando la lega raggiunge la temperatura di circa  $700^\circ\text{C}$ , comincia a formarsi kamacite contenente il 3% Ni. Continuando il raffreddamento la kamacite aumenta a spese della taenite secondo la regola della leva con conseguente diffusione del Ni verso la taenite. Contemporaneamente la concentrazione di Ni aumenta tanto nella kamacite che nella taenite.

Quando la trasformazione taenite ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  kamacite ( $\alpha$ ), avviene in una grande massa di materiale metallico, la nucleazione della fase  $\alpha$  avviene solo lungo i piani  $\{111\}$  della fase  $\gamma$ , per cui il risultato della parziale trasformazione si presenta come una rete molto regolare di bande di kamacite e taenite costituente la struttura di Widmanstätten, presente sempre nelle ottaedriti, raramente nelle pallasiti.

Quando invece la stessa trasformazione avviene entro piccole masse metalliche a contatto con una fase litoide, come nel caso della Tav. I, la nucleazione della fase  $\alpha$  probabilmente avviene in corrispondenza della superficie limite tra metallo e silicato. Solo così si può spiegare la citata corrispondenza tra il confine  $\gamma/\alpha$  e quello metallo/silicato. Anche entro masse piccole, però, quando la trasformazione ha la possibilità di compiersi senza la influenza del contorno esterno, si producono cristalli  $\alpha$  disposti con una certa regolarità. Questo caso è riportato in Tav. II la quale rappresenta un ingrandimento della parte centrale della Tav. I. La plessite P della Tav. I risulta formata da un precipitato di aghi di kamacite visibilmente orientati in modo indipendente dal confine  $\gamma/\alpha$  esterno. Questa precipitazione avviene in condizioni molto particolari: durante il raffreddamento del sistema bifasico  $\alpha + \gamma$  si giunge ad una temperatura alla quale la velocità di diffusione del Ni nella taenite diventa molto bassa con conseguente accumulo di Ni in prossimità del confine  $\gamma/\alpha$  [9]. Questo accumulo inibisce la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Entro la taenite, lontano dal confine, dove la concentrazione di Ni si mantiene più bassa, si stabiliscono condizioni di sottoraffreddamento alle quali la trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$ , abbondantemente nucleata, avviene con bassa velocità di accrescimento.

La micrografia elettronica riportata in Tav. III mostra in dettaglio l'aspetto del precipitato il quale denuncia chiaramente la tendenza da parte del sistema a rendere massima la superficie di contatto  $\gamma/\alpha$  onde compensare la bassa diffusività del Ni. L'esame delle micrografie 2 e 3 indica che il sistema, a temperatura ambiente, non è in equilibrio. Esistono solo equilibri locali, limitati entro dimensioni ristrette, che possono essere studiati solo con un metodo di microanalisi quale la sonda elettronica.

Il diagramma riportato nella fig. 1 si riferisce alla distribuzione del Ni, determinata mediante sonda elettronica, lungo il segmento AB della Tav. II. Alla frontiera kamacite/taenite la concentrazione del Ni si aggira intorno al 6% nella kamacite ed intorno al 40% nella taenite. Entrambi questi valori corrispondono, in base al già citato diagramma di Owen e Liu alla temperatura di 400°C, la più bassa temperatura alla quale si è avuto equilibrio tra kamacite e taenite.

La mancanza di simmetria del diagramma è dovuta molto probabilmente all'influenza da parte delle zone immediatamente sottostanti il piano di osservazione; a questo proposito si tenga presente che la superficie limite tra le fasi  $\alpha$  e  $\gamma$  non è né piana né perpendicolare alla superficie di osservazione.

La zona del diagramma compresa tra 100 e 300 micron, corrispondente sul campione alla plessite, mostra una lieve depressione rispetto ai valori asintotici della concentrazione del Ni nella adiacente taenite. Questa depressione può essere attribuita alla struttura bifasica della plessite. I relitti di taenite sono troppo piccoli per essere risolti dalla sonda ma sono capaci di influenzare la distribuzione angolare della radiazione X adoperata per il conteggio. Una simile influenza si manifesta sempre che due fasi hanno « rilievo » diverso sulla superficie di osservazione; nel caso attuale questa influenza è con

tenuta entro limiti molto modesti perché il provino analizzato mediante sonda elettronica non è stato attaccato ed è stato lucidato con pasta di diamante che, rispetto ad altri abrasivi, rende minimo il rilievo durante la lucidatura.

Nella Tav. IV, fig. *a* è riportato un altro dettaglio della fig. 1 il quale rispecchia una situazione abbastanza frequente nel campione di meteorite studiato: la presenza di un precipitato a grani irregolari in vicinanza del confine  $\gamma/\alpha$ . Nella Tav. IV, figg. *b*, *c*, *d* sono rispettivamente riportate le registrazioni delle radiazioni X caratteristiche del Fe, Ni e P emesse durante la esplorazione, con sonda elettronica, dell'area riportata in Tav. IV, fig. *a*. Dal confronto di queste immagini si deduce che il precipitato è costituito

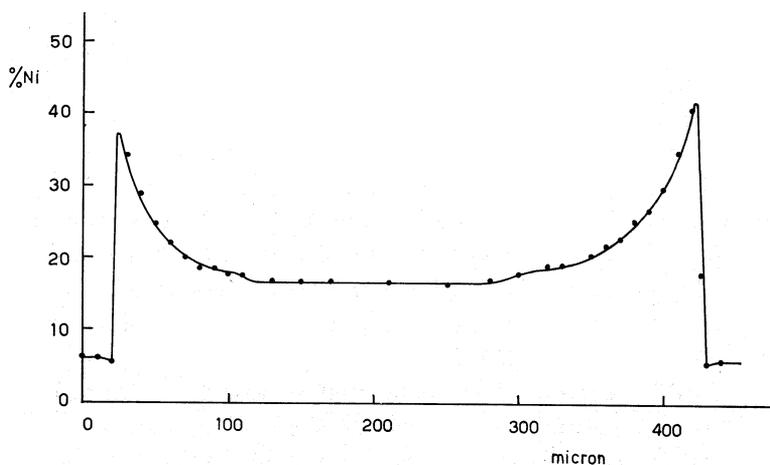


Fig. 1. - % Ni lungo AB (Tav. II) determinato con sonda elettronica.

da schreibersite, tipico precipitato delle leghe meteoriche, costituito da soluzione solida di fosforo di ferro e fosforo di nickel,  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ . In un recente lavoro sulla schreibersite, Reed [10] ha chiaramente messo in evidenza che in esso la concentrazione di Ni può variare entro ampi limiti in funzione delle condizioni di formazione, fino ad un limite massimo di circa 50% Ni.

Dalla Tav. IV, fig. *c* si può infatti osservare che la concentrazione di Ni nella schreibersite è superiore anche a quella corrispondente al bordo esterno della taenite (circa 40%). Oltre alla schreibersite precipitata a grani grossi ed irregolari in vicinanza dell'attuale confine  $\gamma/\alpha$ , ne esiste altra disseminata nella kamacite, sotto forma di una miriade di cristalli ben formati, di dimensioni ( $< 1$  micron) troppo piccole per essere analizzati con la sonda. La contemporanea presenza di schreibersite sotto due aspetti morfologicamente tanto diversi può essere spiegata servendosi della ipotesi, formulata da Reed, in base alla quale la schreibersite precipita dalla lega allo stato solido nucleandosi all'atto della transizione  $\gamma \rightarrow \alpha$ , proprio sul confine tra queste due fasi. I cristalli piccoli, disseminati nella kamacite, si sarebbero formati a temperature

relativamente più alte (700 — 400° C) mano a mano che il confine  $\gamma/\alpha$  arretrava fino alla posizione attuale. I grani in prossimità dell'attuale confine, riportati nella Tav. IV, fig. *a*, hanno assunto dimensioni molto maggiori perché il confine  $\gamma/\alpha$  è rimasto praticamente fisso nella posizione attuale, per un tempo molto lungo, non potendo la trasformazione procedere ulteriormente a causa del già citato accumulo di Ni. A questo proposito si può anzi aggiungere che la presenza di schreibersite, in prossimità del confine  $\gamma/\alpha$  bloccato, va considerata come un ultimo tentativo, da parte del sistema, di smaltire Ni, dalla taenite che lo contiene in eccesso, verso la schreibersite che come si è visto mostra grandi capacità ricettive nei riguardi di questo elemento.

#### DISCUSSIONE.

I risultati della microanalisi mediante sonda elettronica così come quelli della osservazione metallografica concordano nell'indicare che la pallasite Krasnojarsk, presenta le stesse fasi di una ottaedrite pur essendo morfologicamente molto diversa.

Nelle ottaedriti il prodursi della struttura di Widmanstätten, realizza una vasta superficie disponibile per la diffusione del Ni. Anzi, poiché è stato osservato che lo spessore delle lamine varia con la concentrazione totale del Ni [11] si può dire che il sistema compensa la scarsa diffusività del Ni nella taenite autoregolando la superficie di contatto.

Nelle pallasiti, la nucleazione della trasformazione  $\gamma \rightarrow \alpha$  sulla superficie silicato/metallo non permette alcuna regolazione di questo tipo. Nonostante ciò la distribuzione del Ni nella kamacite e nella taenite, come risulta dal diagramma della fig. 1, è molto simile a quello delle ottaedriti [6, 12]. Questo è possibile grazie alla formazione di grossi grani di schreibersite, come quelli riportati nella Tav. IV, fig. *a*, i quali, sottraendo Ni dalla taenite, come si è detto, compensano la scarsa superficie di scambio kamacite-taenite caratteristica delle pallasiti. L'efficacia di questa sottrazione può essere giudicata se si considera che in base al rapporto tra i contenuti di Ni nella kamacite e nella taenite, la pallasite Krasnojarsk corrisponde, secondo la Tabella 4 riportata da Reed [11] ad una ottaedrite media contenente in totale solo 8,3% Ni.

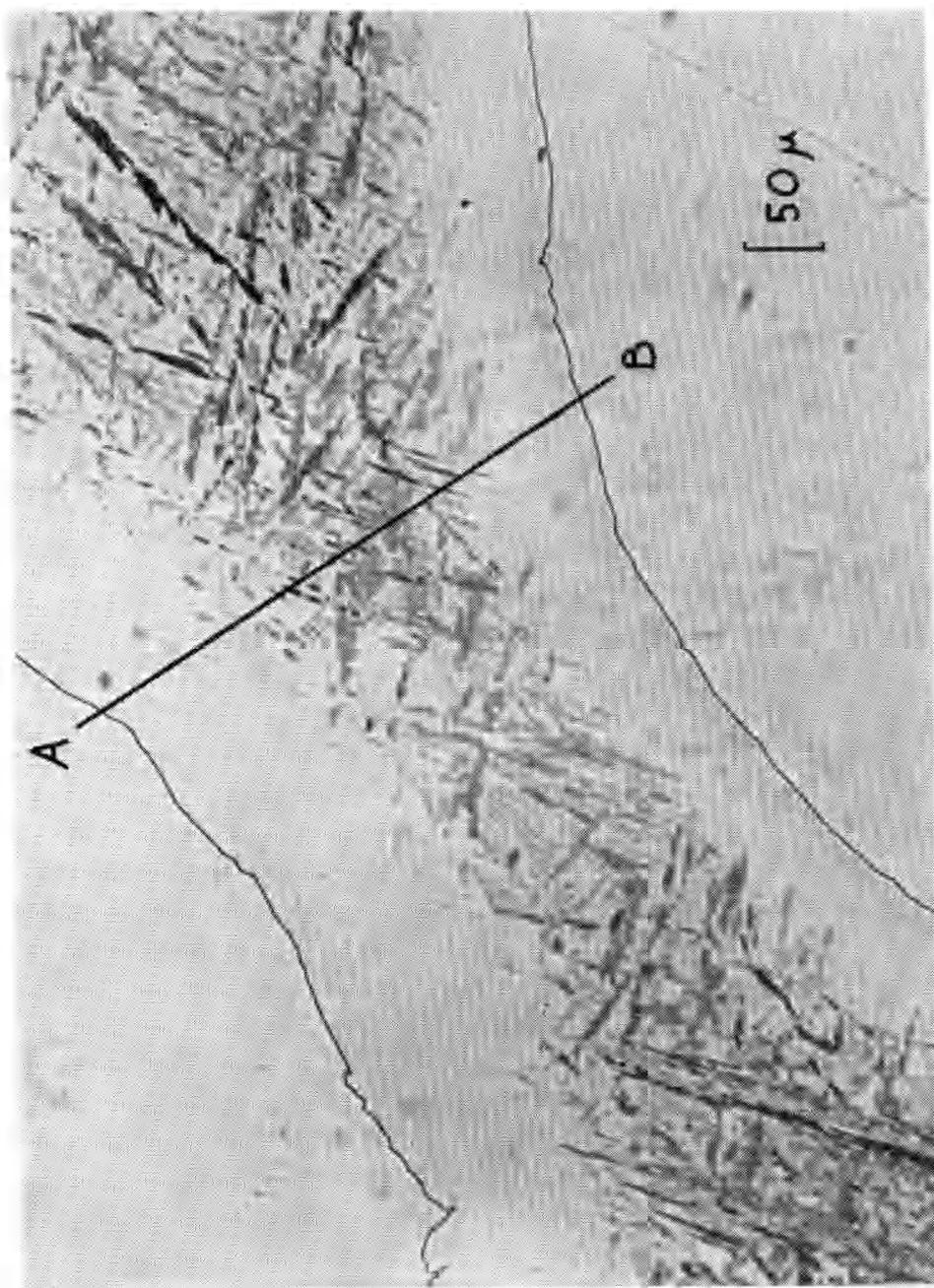
Per quanto riguarda la velocità di raffreddamento del corpo celeste originale, in assenza di figure di Widmanstätten, non si possono fare deduzioni attendibili, come per le ottaedriti [9]. Se però si confronta la plessite riportata in Tav. III con quella relativa ad ottaedriti [13] sembra lecito ammettere che queste ultime si siano raffreddate più lentamente.

Ci è gradito ringraziare il prof. A. Scherillo che, oltre ad avere messo a disposizione il campione studiato, è stato prodigo di consigli e di incoraggiamento.

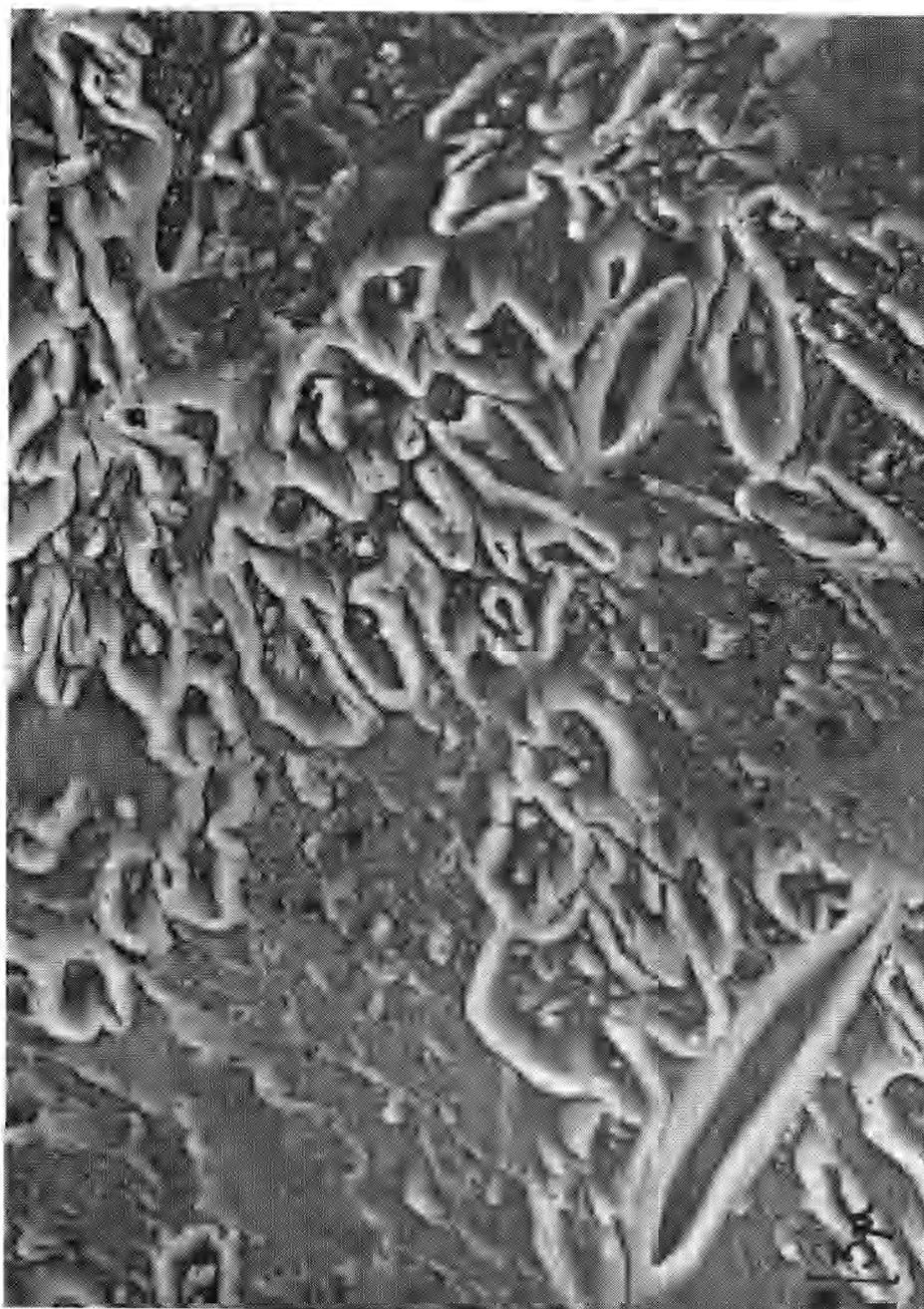
Ringraziamo anche l'Istituto di Ricerche Breda, sezione di Bari, presso il quale sono state eseguite le microanalisi mediante sonda elettronica.



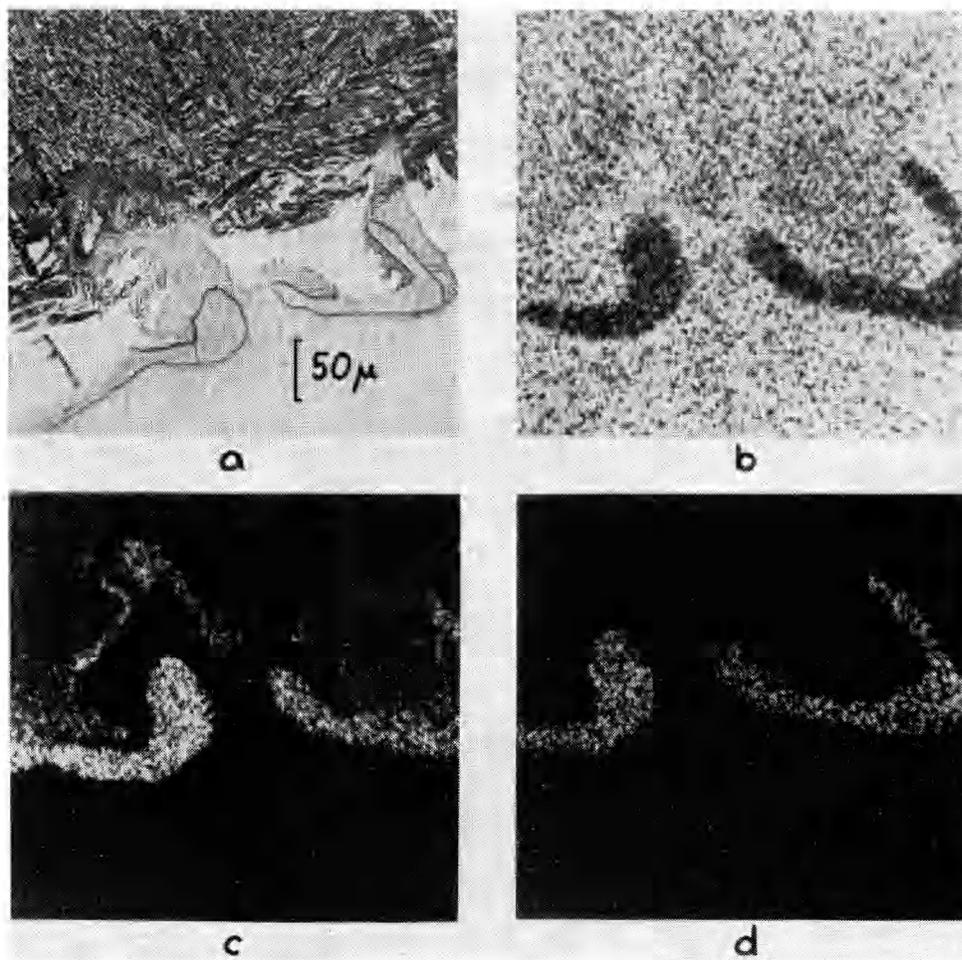
Macrofotografia di insieme (K = kamacite; T = taenite; P = plessite).



Micrografia ottica (la microanalisi riportata in fig. 1 è stata eseguita lungo AB).



Micrografia elettronica.



a) micrografia ottica; b) distribuzione del Fe; c) distribuzione del Ni; d) distribuzione del P.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] B. MASON, *Meteorites*, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1962)
- [2] G. T. PRIOR e M. H. HEY, *Catalogue of meteorites*, British Museum London (1953).
- [3] F. A. PANETH, «*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 18, 176 (1960).
- [4] C. S. SMITH, «*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 26, 971 (1962).
- [5] G. P. MERRILL, *Handbook and descriptive catalogue of the meteorite collections in the U.S. national museum*, «U.S. natl. Museum bull.», 94 (1916).
- [6] T. B. MASSALSKI e F. R. PARK, «*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 28, 1165 (1964).
- [7] E. ANDERS, «*Space Science Reviews*», 3, 583 (1964).
- [8] M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [9] J. I. GOLDSTEIN e R. E. OGILVIE, «*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 29, 893 (1965).
- [10] S. J. B. REED, «*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 29, 513 (1965).
- [11] S. J. B. REED, «*Geochim. et Cosmochim. Acta*», 29, 535 (1965).
- [12] T. B. MASSALSKI e F. R. PARK, «*J. Geophys. Res.*», 67, 2925 (1962).
- [13] P. GIORDANO ORSINI e B. MARCHESE, «*Rend. Soc. Min. Ital.*», XVII, 393 (1961).