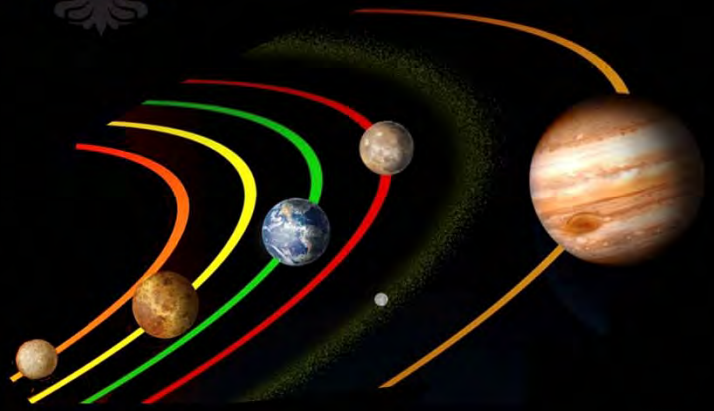
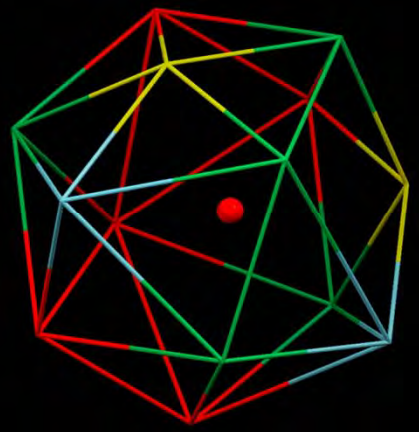
Природные фосфиды в эволюции вещества Солнечной Системы

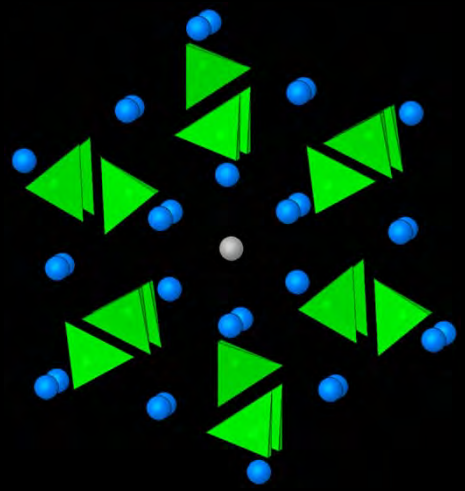
С.Н. Бритвин
СПбГУ

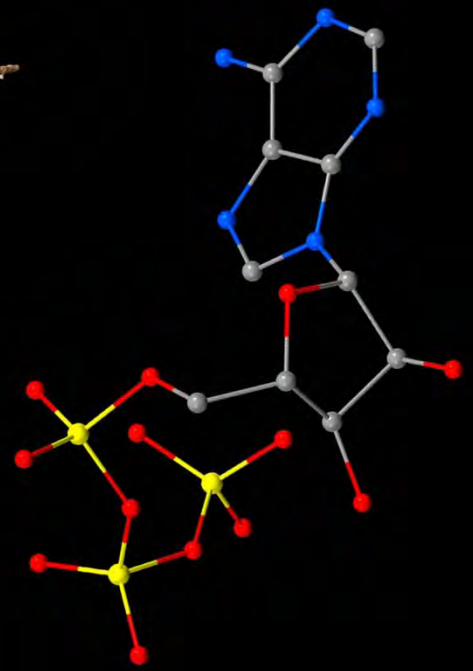




Фосфор – один из важнейших биогенных элементов, необходимый для формирования основных структурных блоков живых организмов

Аденозин-5’-трифосфат
органический компонент
переносчик энергии

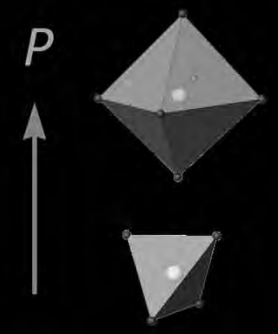




Гидроксил-апатит $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)$
неорганический компонент
основа костной ткани

Фосфор, кремний и алюминий: общие особенности кристаллохимии и геохимии

	Al 13 26.9816 АЛЮМИНИЙ	Si 14 28.0855 КРЕМНИЙ	P 15 30.9738 ФОСФОР
	8.4×10^4	$\equiv 1 \times 10^6$	8.4×10^3
r (окт)	0.54	0.40	0.38
r (тетр)	0.39	0.26	0.17



В кислородных соединениях все три элемента имеют сходную координацию и легко образуют твёрдые растворы (изоморфные серии). В литосфере имеют ярко выраженную литофильную специализацию

99 % всего фосфора в земной литосфере приходится на три минерала группы апатита

Карьер рудника «Центральный», плато Расвумчорр, Хибины

Фторапатит	**$Ca_5(PO_4)_3F$**
Гидроксилапатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$
Хлорапатит	$Ca_5(PO_4)_3Cl$

Фторапатит	$Ca_5(PO_4)_3F$
Гидроксилапатит	$\mathbf{Ca_5(PO_4)_3(OH)}$
Хлорапатит	$Ca_5(PO_4)_3Cl$

Фосфоритовые выработки о. Науру

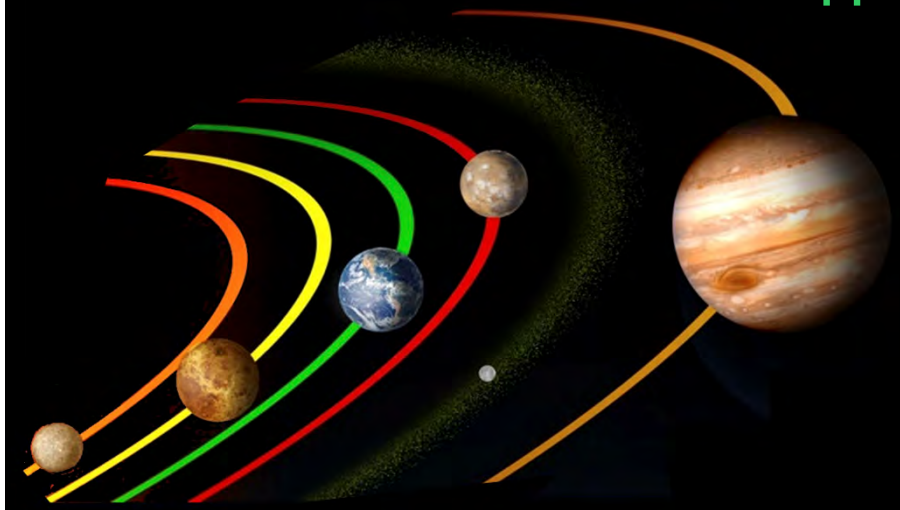
Хлорапатит $Ca_5(PO_4)_3Cl$ – типичный акцессорный минерал расслоенных ультраосновных комплексов, а также скарнов

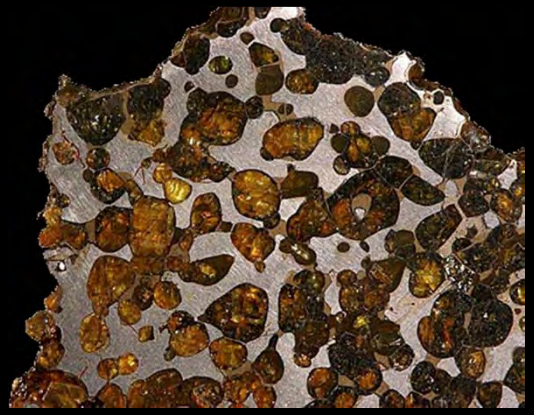
Монче-тундра, Кольский полуостров

Норильский рудный район

Комплекс Stillwater (Montana, USA)

Двойственная специализация фосфора в веществе Солнечной системы





В обыкновенных хондритах и марсианских метеоритах – *фосфаты*

мерриллит $Ca_9NaMg(PO_4)_7$

хлорапатит $Ca_5(PO_4)_3Cl$

В высокометальных метеоритах, примитивных ахондритах и примитивных углистых хондритах – *фосфаты и фосфиды*

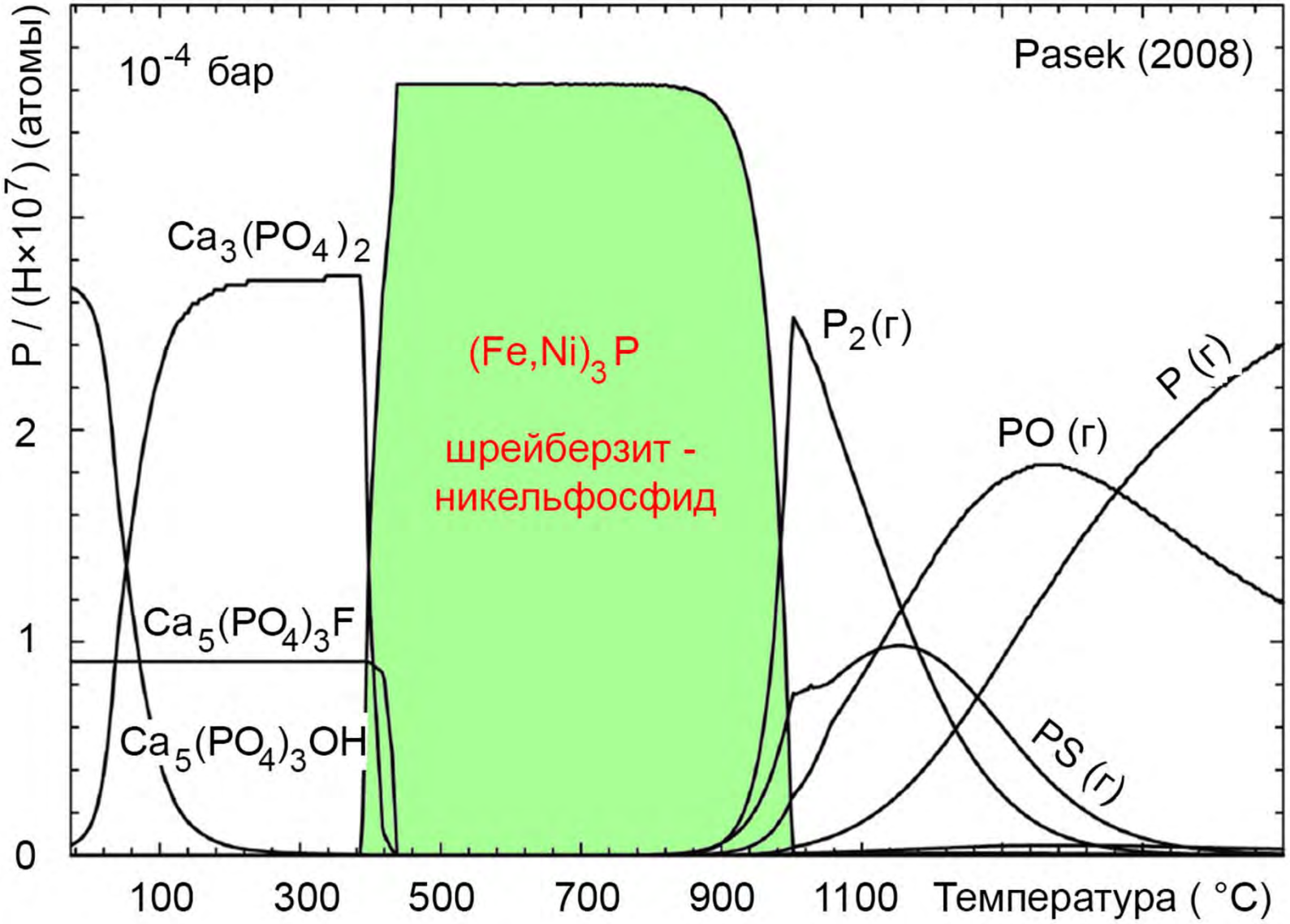
В отличие от земной литосферы, в веществе метеоритов фосфор находится в двух формах – в виде *фосфатов* и *фосфидов*

Фосфор, кремний и алюминий: дифференциация на стадии конденсации протопланетного облака

Минерал	Mineral	Формула	T_c (°C)	Ассоциация
Корунд	Corundum	Al_2O_3	1404	Кальций - алюминиевые включения
Ибонит	Hibonite	$CaAl_{12}O_{19}$	1386	
Гроссит	Grossite	$CaAl_4O_7$	1269	Calcium - aluminium inclusions (CAI)
Геленит	Gehlenite	$Ca_2Al_2SiO_7$	1256	
Шпинель	Spinel	$MgAl_2O_4$	1124	
Анортит	Anortite	$CaAl_2Si_2O_8$	1114	
Форстерит	Forsterite	Mg_2SiO_4	1081	Каменные хондриты и ахондриты
Диопсид	Diopside	$CaMgSi_2O_6$	1074	
Энстатит	Enstatite	$Mg_2Si_2O_6$	1043	
Шрейберзит	Schreibersite	Fe_3P	975	Металл Fe-Ni

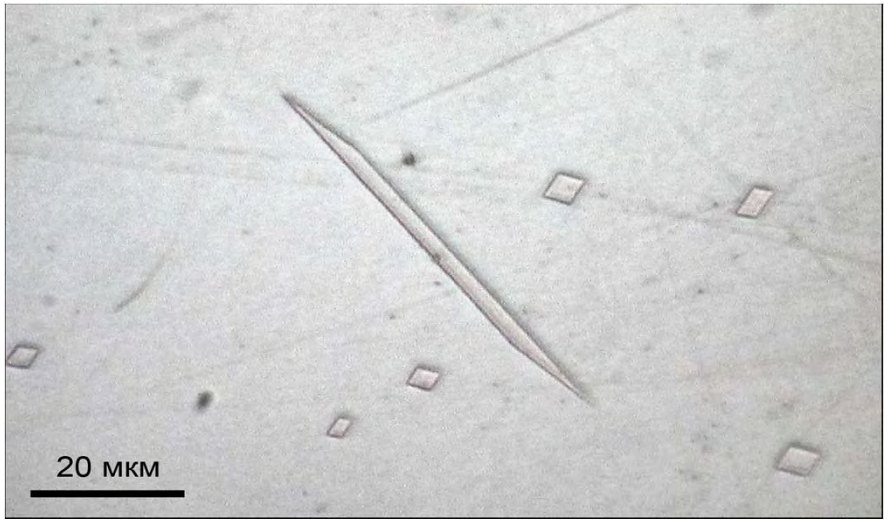
Lodders (2003)

Последовательность конденсации соединений фосфора при остывании протопланетного облака



Двойственная (сидерофильная и литофильная) специализация фосфора в веществе Солнечной системы

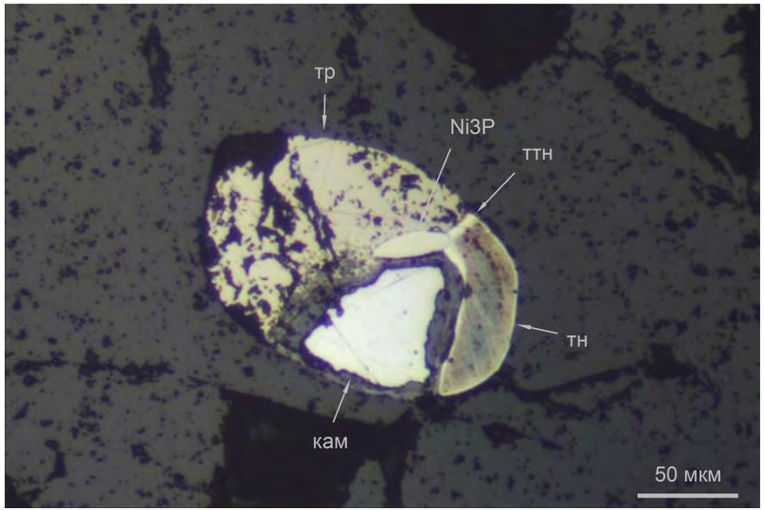
Фосфиды – минералы, содержащие фосфор в ***отрицательной*** степени окисления. Формально – производные фосфина PH_3, дифосфина P_2H_4 и их высших гомологов



Шрейберзит $(Fe,Ni)_3P$
(разновидность *рабдит*)
Cape York (IAB,Ogg)

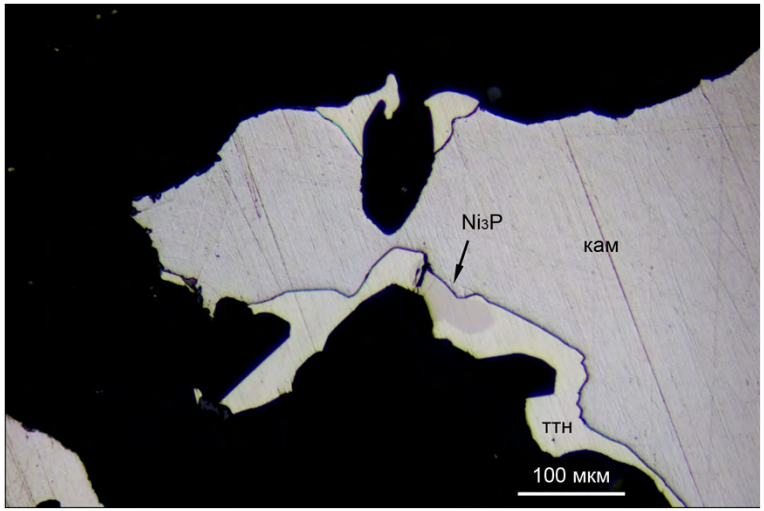
Jacob Berzelius (1832)

Изоморфный ряд шрейберзит - никельфосфид
Fe_3P - Ni_3P (Britvin et al. 1999)

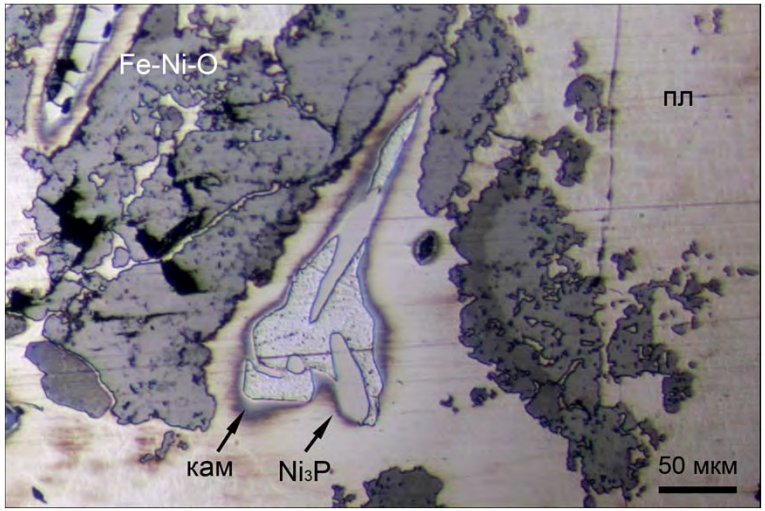


Finmarken (палласит)

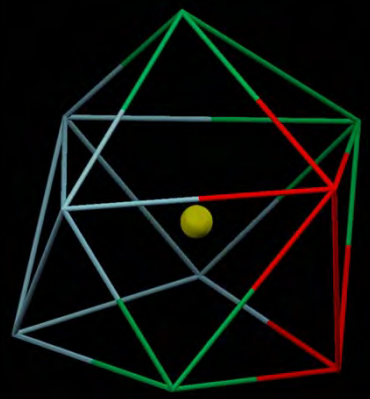
Butler (плесситовый октаэдрит)



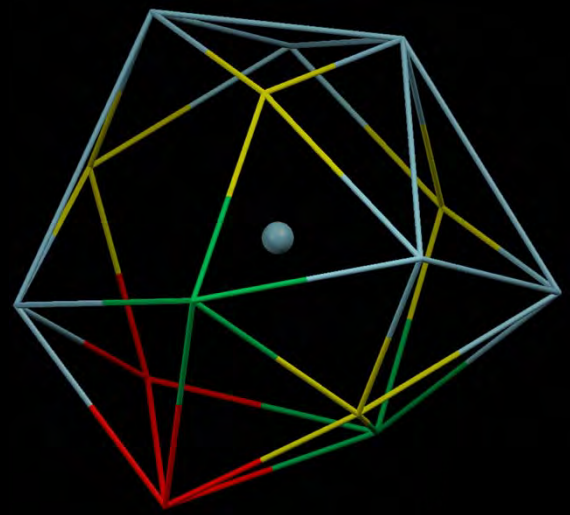
Будулан (мезосидерит)



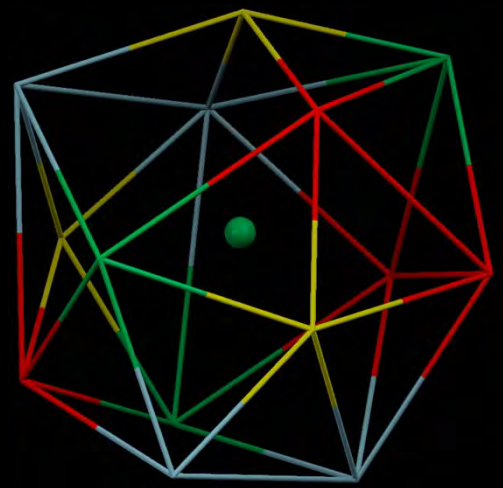
Barbianbello (атаксит)

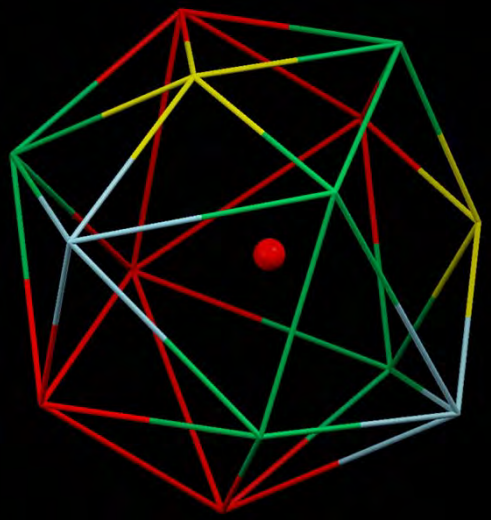


P (8*g*)
[9]



*M*2 (8*g*)
[14]
~ $Fe_{2/3}Ni_{1/3}$



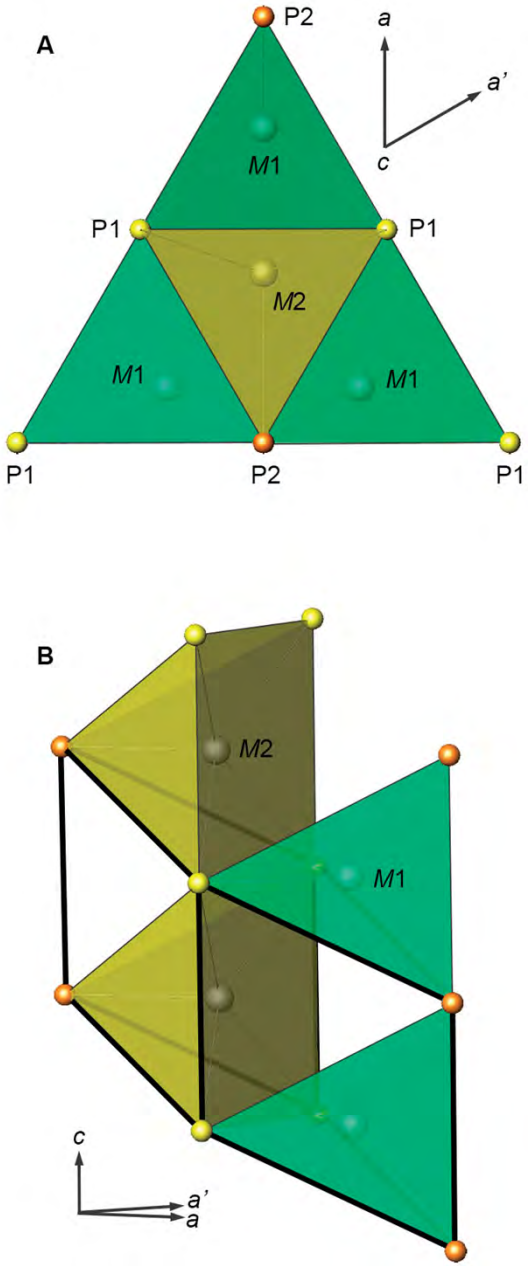


M1 (8*g*)
[15]
~ Fe

*M*3 (8*g*)
[14]
~ $Ni_{2/3}Fe_{1/3}$

Баррингерит $(Fe,Ni)_2P$

Peter Buseck



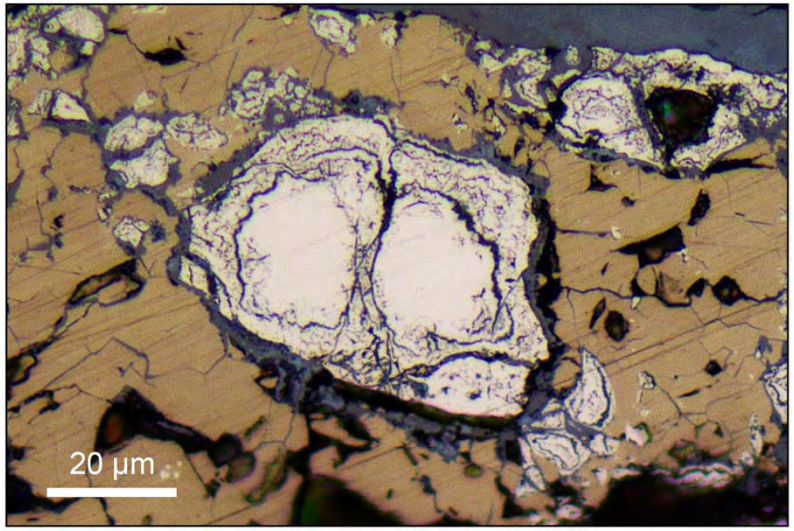
Phosphide from Metorites:

Barringerite, a New Iron-Nickel Mineral

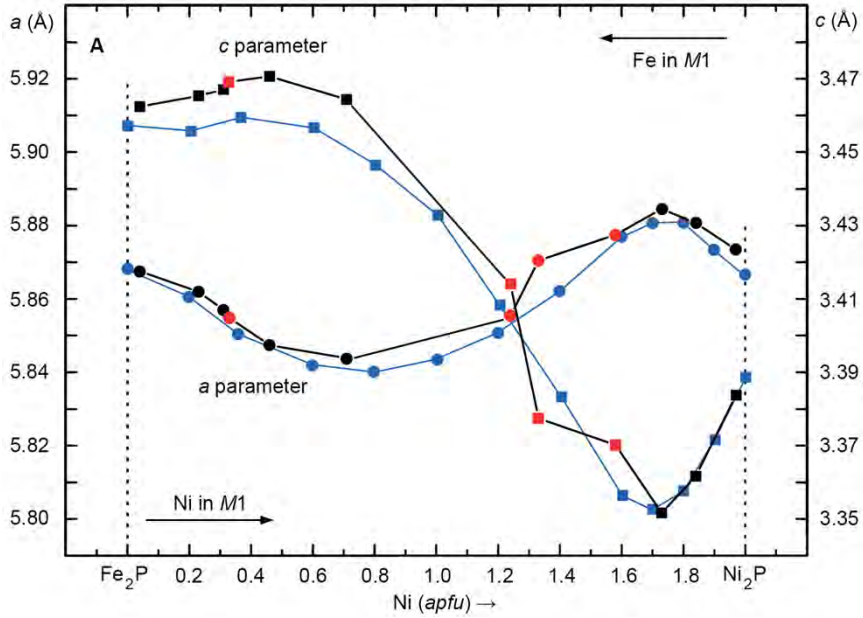
1969

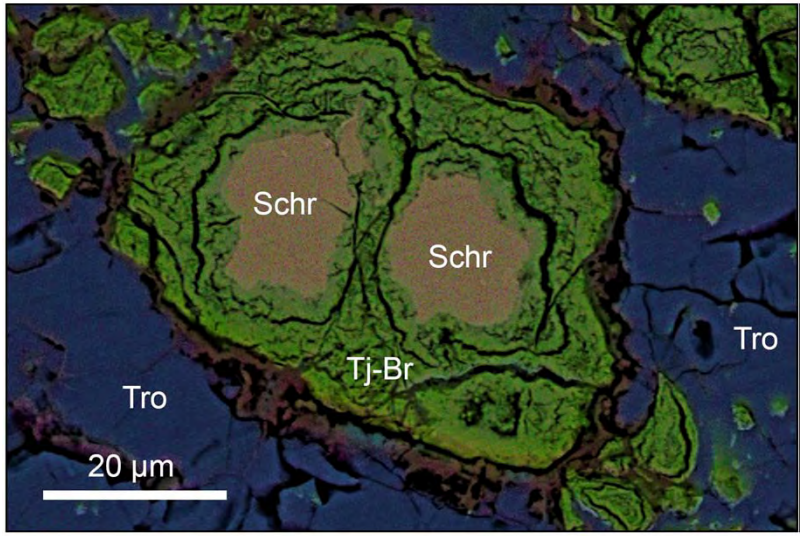
Изоморфный ряд баррингерит - трансиорданит
Fe_2P – Ni_2P (Britvin et al. 2019)

Трансиорданское плато



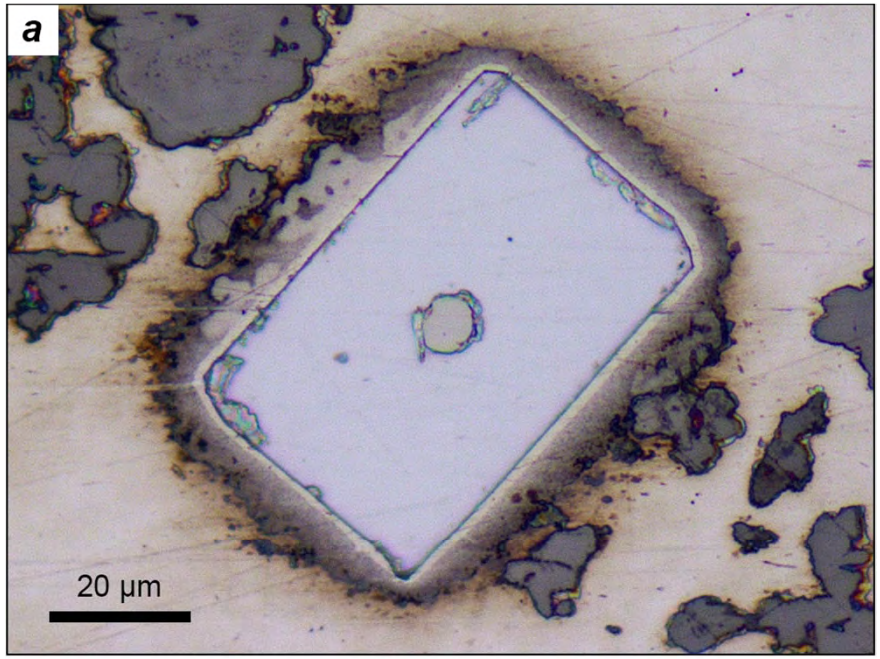
Трансиорданит (Cambria, Om)

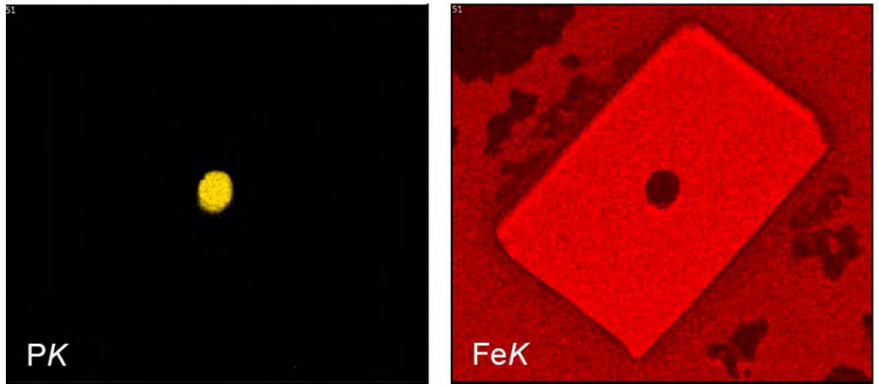




Аллабогданит $(Fe,Ni)_2P$ – высокобарический полиморф баррингерита (Britvin et al. 2002, 2019)

Santa Catharina (Ni-атаксит), tkw 7 тонн: один из 15 крупнейших метеоритов, найденных на Земле





Barbianello (Ni-атаксит)

Аллабогданит – *P-T* аналог стишовита, индикатор импактных процессов в системе Fe-Ni-P

Куда исчезли земные фосфиды ?

THE MINERALOGICAL MAGAZINE

AND

JOURNAL

OF THE

MINERALOGICAL SOCIETY OF GREAT BRITAIN AND IRELAND.

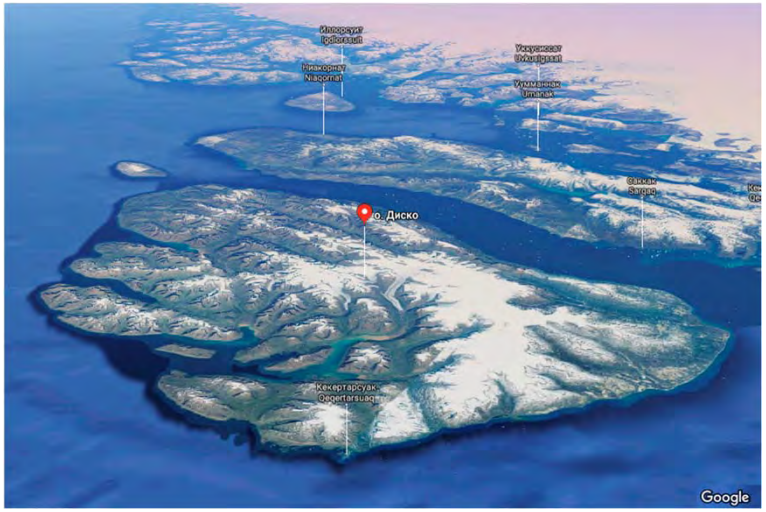
No. 5. JULY, 1877. Vol. 1.

I.—*On the Non-Meteoric Origin of the Masses of Metallic Iron in the Basalt of Disko in Greenland. Selected and translated from the original Danish paper of K. J. V. Steenstrup,*

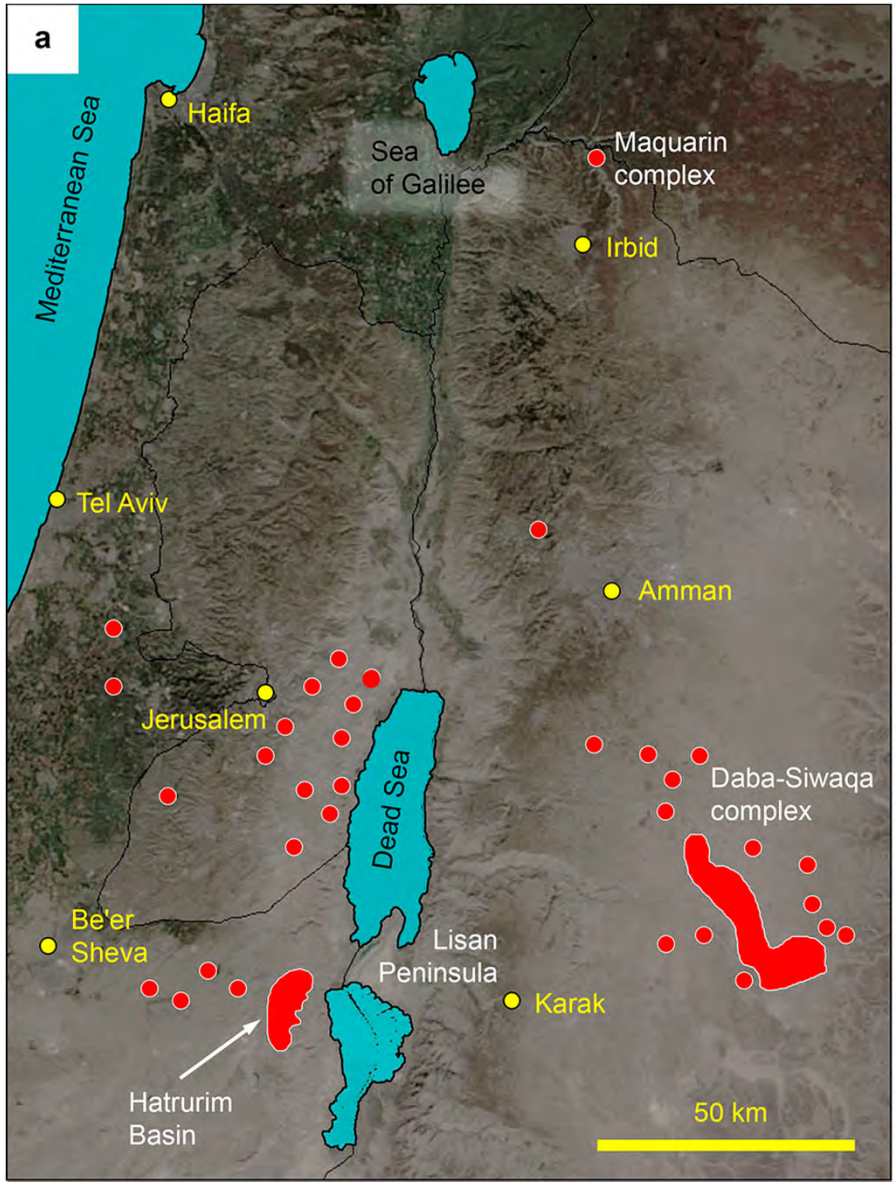
By J. G. Rohde, *Travelling Companion to the author on his expedition in* 1872.

Проявления шрейберзита в теллурическом железе из базальтов о. Диско (Гренландия)

Наиболее вероятная причина исчезновения фосфидов – их окисление. Введение в химическую систему воды и кислорода привело к увеличению разнообразия минеральных видов фосфора. Однако параллельно из процессов полностью исключился сидерофильный (фосфидный) фосфор.



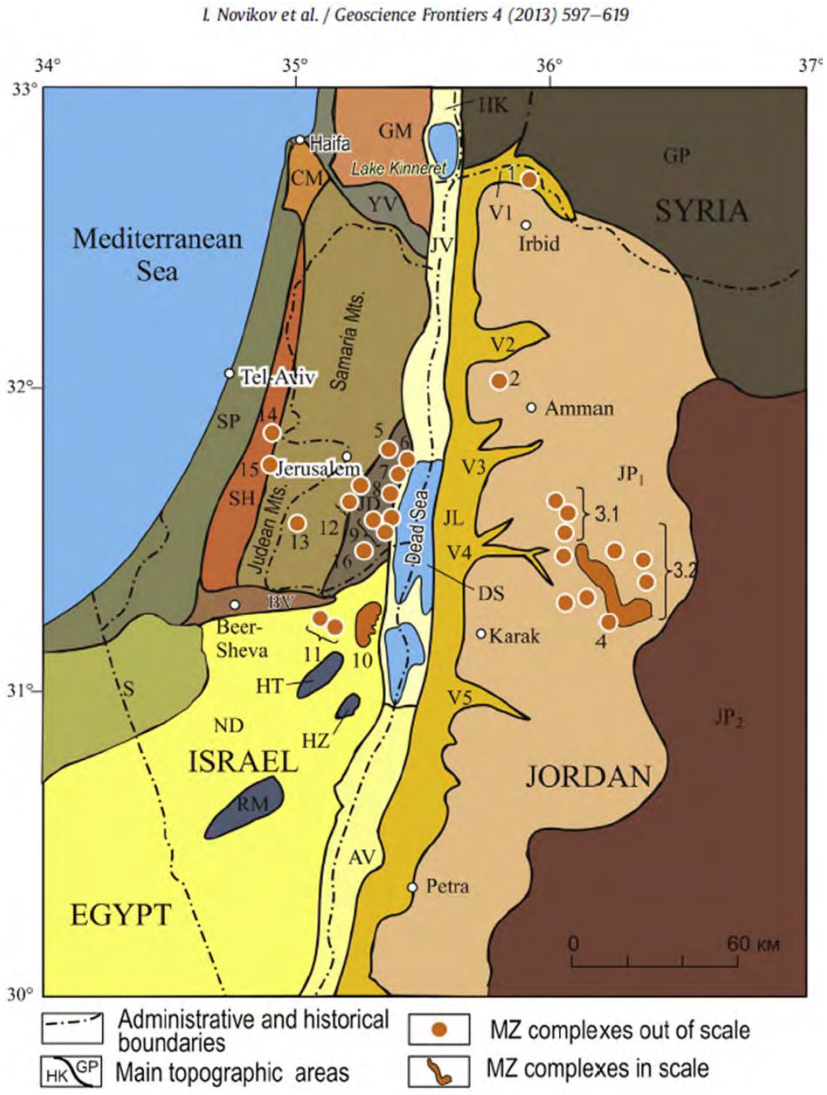
Земные фосфиды из окрестностей Мёртвого Моря
(Britvin et al. 2015 - 2019)



Формация Хатрурим (Пёстрая зона) (Израиль и Иордания)

География: историческая область Левант. Иудейская пустыня, северная часть пустыни Негев, Трансиорданское плато

Геология: зона разлома Мёртвого моря. Осадочные породы мелового возраста.
В неогеновом периоде (4 - 2 Ma) осадки подверглись процессам пирометаморфизма - природного отжига при высокой температуре (до 1350 градусов). Площадь выходов пород - 600 км^2

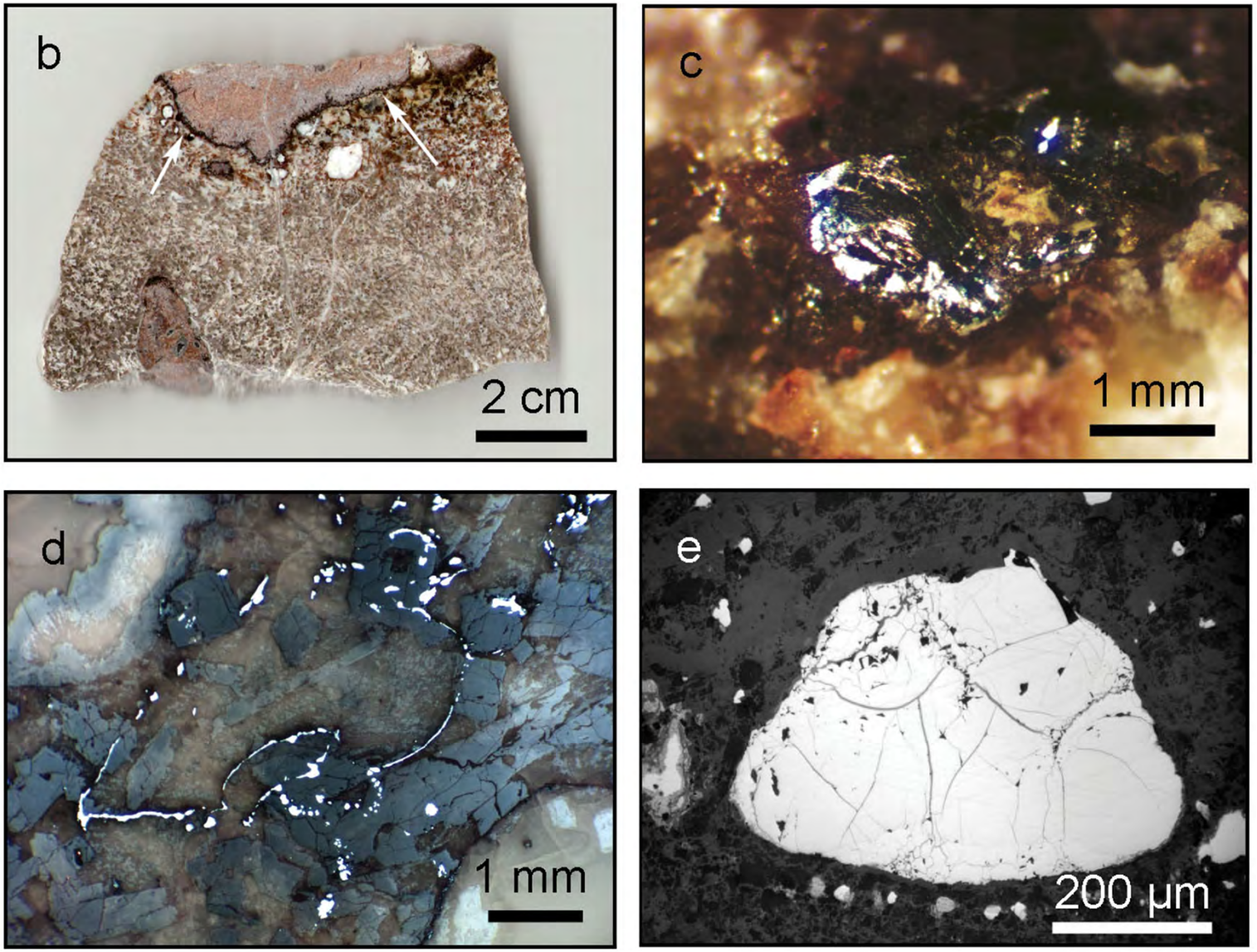


Формация Хатрурим (пёстрая зона)

Петрология: роговики и мрамора санидинитовой фации пирометаморфизма. Паралавы – переплавленные осадочные породы. Мощность до сотен метров.

Минералогия: ассоциации, характерные для цементного клинкера. Гидротермальные и гипергенные минералы. Более 200 минеральных видов.

Фосфиды формации Хатрурим

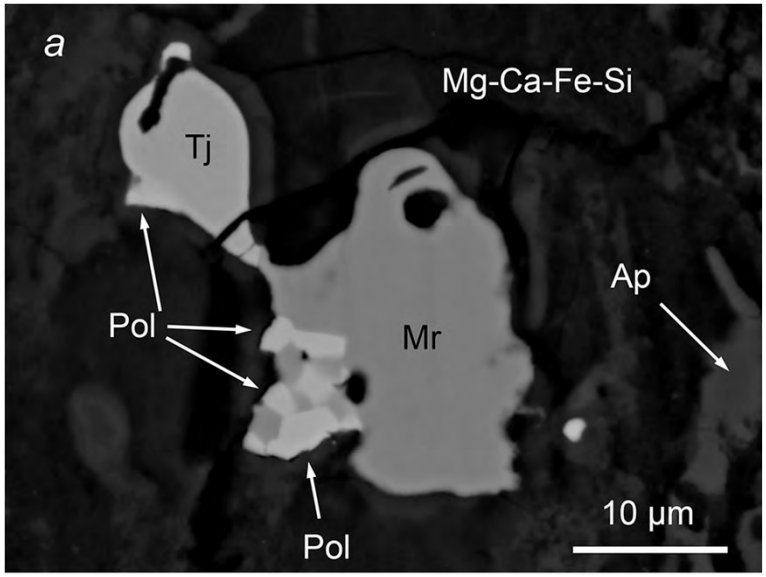


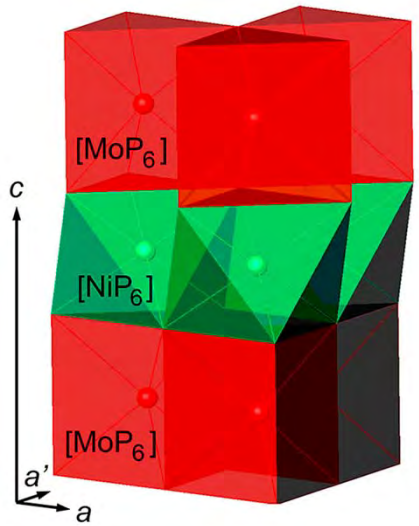
Природные фосфиды системы Fe-Ni-P

Минерал	Формула	Структура	Нахождение	Ссылка
Шрейберзит	Fe_3P	Fe_3P ($\bar{I}4$)	М З	Berzelius (1832)
Баррингерит	Fe_2P	Fe_2P ($\bar{P}62m$)	М З	Buseck (1969)
Аллабогданит	Fe_2P	Co_2Si (*Pnma*)	М	Britvin et al. (2002)
Мурашкоит	FeP	MnP (*Pnma*)	З	Britvin et al. (2019)
Зуктамрурит	FeP_2	Марказит (*Pnnm*)	З	Britvin et al. (2019)
Меллиниит	Ni_4P	Au_4Al ($P2_13$)	М	Pratesi et al. (2006)
Никельфосфид	Ni_3P	Fe_3P ($\bar{I}4$)	М	Бритвин и др. (1999)
Назаровит	$Ni_{12}P_5$	$Ni_{12}P_5$ ($I4/m$)	М З	Britvin et al. (2019)
Трансиорданит	Ni_2P	Fe_2P ($\bar{P}62m$)	М З	Britvin et al. (2019)
Орищинит	Ni_2P	Co_2Si (*Pnma*)	З	Britvin et al. (2019)
Халамишит	Ni_5P_4	Ni_5P_4 ($P6_3mc$)	З	Britvin et al. (2019)
Негевит	NiP_2	Пирит ($P\bar{a}3$)	З	Britvin et al. (2019)

Полеховскиит $MoNiP_2$

Юрий Степанович
Полеховский
(1947 – 2018)





Фосфиды формации Хатрурим

Открытие фосфидов Мёртвого моря – это первая их находка в значительных количествах на нашей планете. По химическому составу метеоритные и земные фосфиды существенно различаются.

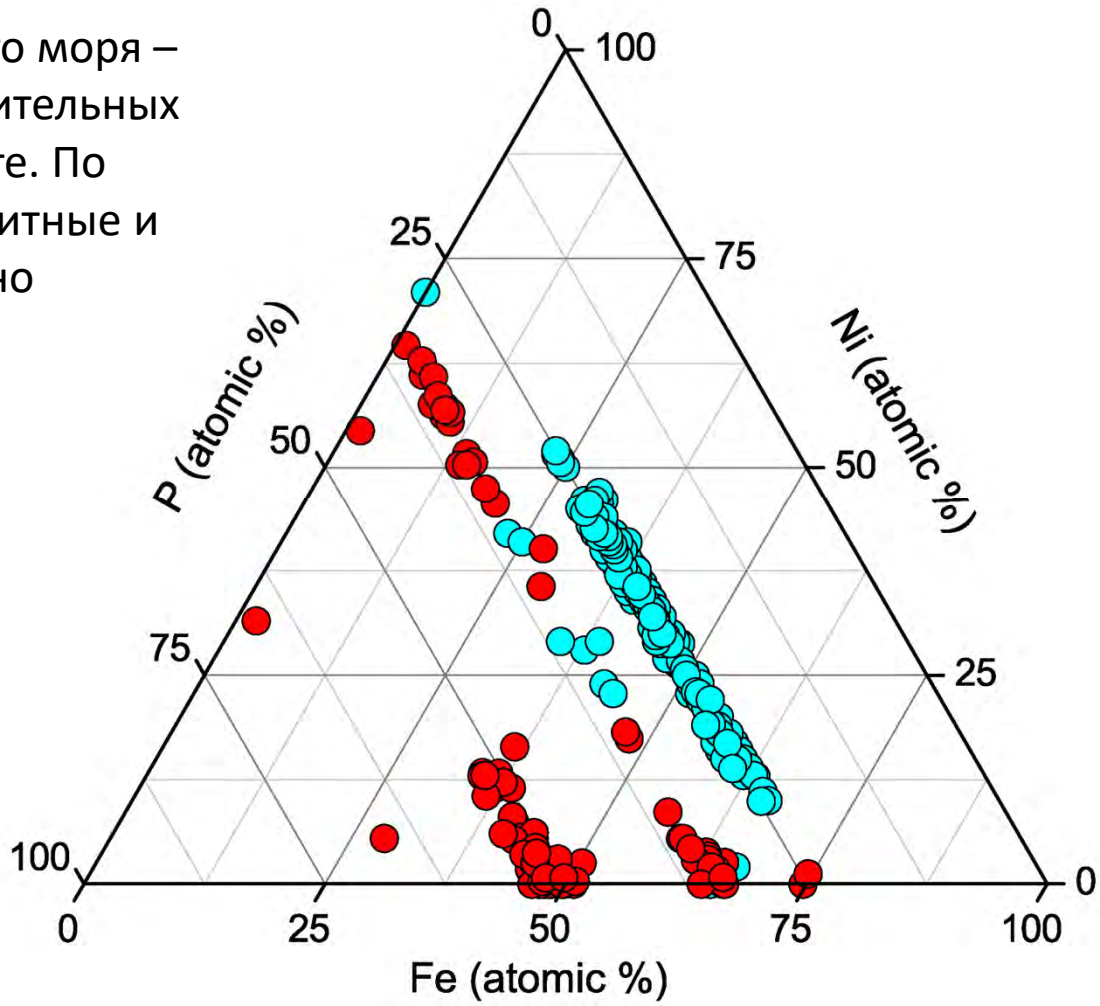
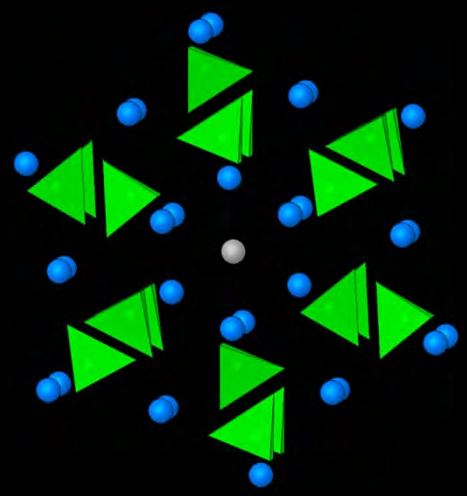


Диаграмма системы Fe-Ni-P, иллюстрирующая химический состав метеоритных фосфидов (голубые кружки) и фосфидов из формации Хатрурим (красные кружки) (Britvin et al. 2015).

Фосфор – один из важнейших биогенных элементов, необходимый для формирования основных структурных блоков живых организмов

Аденозин-5’-трифосфат
органический компонент
переносчик энергии

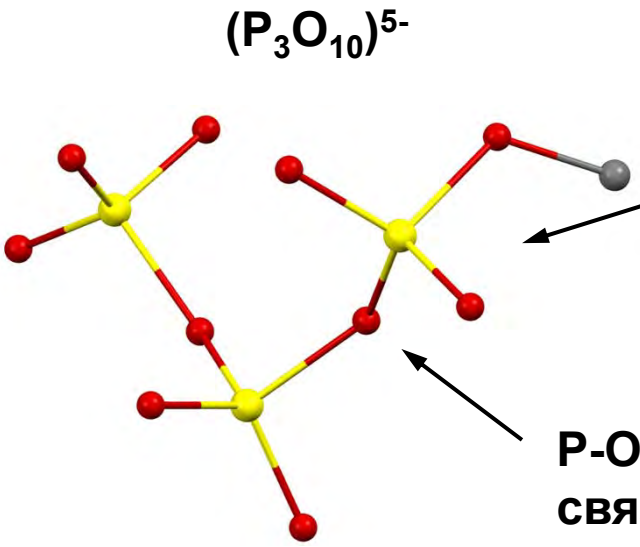


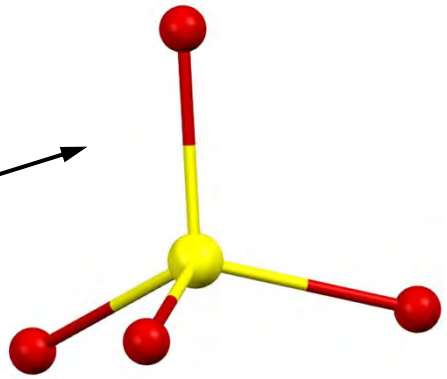
Гидроксил-апатит $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)$
неорганический компонент
основа костной ткани

4.0 – 2.5 миллиарда лет назад

Какие природные соединения (минералы) могли являться источником активного пребиотического фосфора в Архейскую эру ?

Аденозин-5’-трифосфат – эфир *трифосфорной* кислоты





Фосфиды – источники пребиотического фосфора

COMMUNICATION www.rsc.org/chemcomm | ChemComm

Direct evidence for the availability of reactive, water soluble phosphorus on the early Earth. H-Phosphinic acid from the Nantan meteorite†

David E. Bryant and Terence P. Kee*

Received (in Cambridge, UK) 23rd February 2006, Accepted 11th April 2006
First published as an Advance Article on the web 5th May 2006
DOI: 10.1039/b602651f

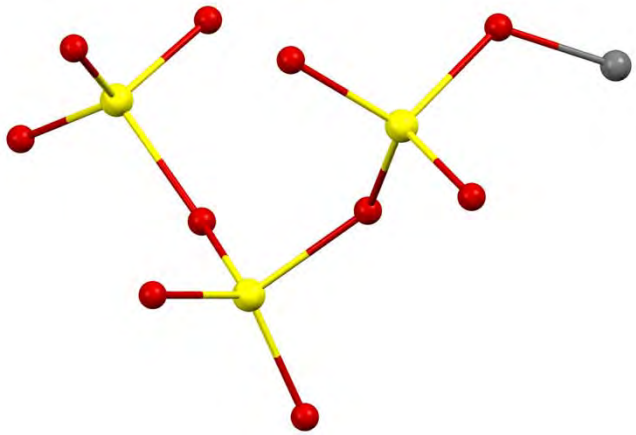
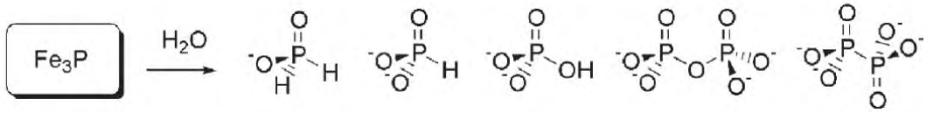


Table 1 Composition of soluble phosphorus derived from the hydrolysis of Fe_3P under thermal (System A: 0.5 g Fe_3P; 25 cm^3, 0.1 M H_2SO_4; 7 d; 298 K) and photochemical (System B: 0.5 g Fe_3P, 10 cm^3 H_2O; UV; 3 h; 77 K) conditions; (System C: 19.1 g Nantan, 20 cm^3 EtOH : H_2O 1 : 1 v/v; UV; 15 h; 77 K). Determined by ^{31}P-NMR spectroscopy (101 MHz, 300 K, D_2O). * Not detected below *ca.* 0.5%. ** 8% unidentified P. *** 2% unidentified P



Compound	$[H_2PO_2]^-$	$[HPO_3]^{2-}$	$[HPO_4]^{2-}$	$[P_2O_7]^{4-}$	$[P_2O_6]^{4-}$
System A (%)**	0*	59	31	1	2
System B (%)**	61	26	5	0*	0*
System C (%)***	87	11	0*	0*	0*

Фосфиды – источники пребиотического фосфора

Evidence for reactive reduced phosphorus species in the early Archean ocean

Matthew A. Pasek[a,1], Jelte P. Harnmeijer[b,c], Roger Buick[b], Maheen Gull[a], and Zachary Atlas[a]

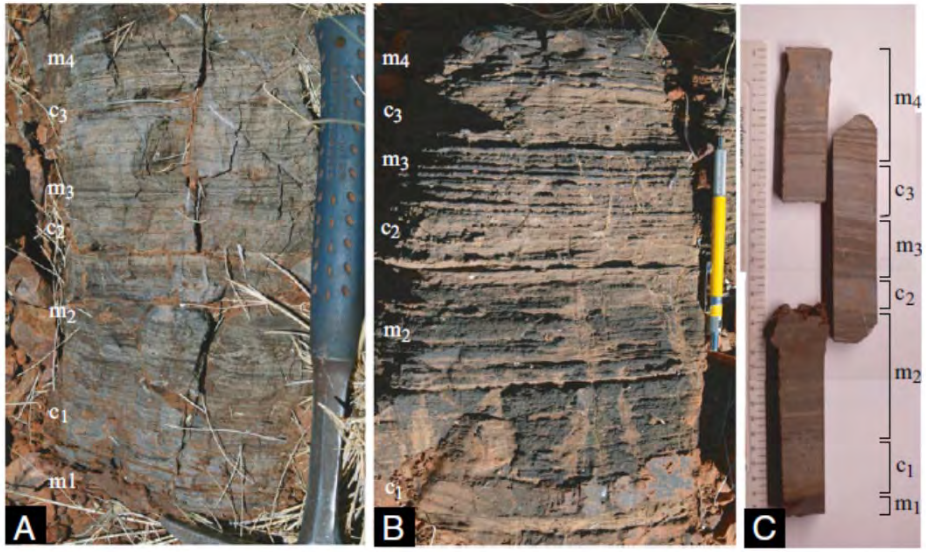
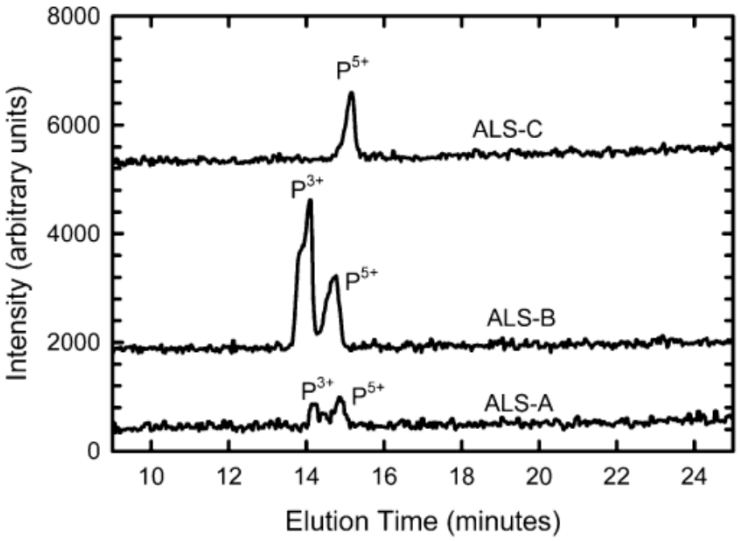
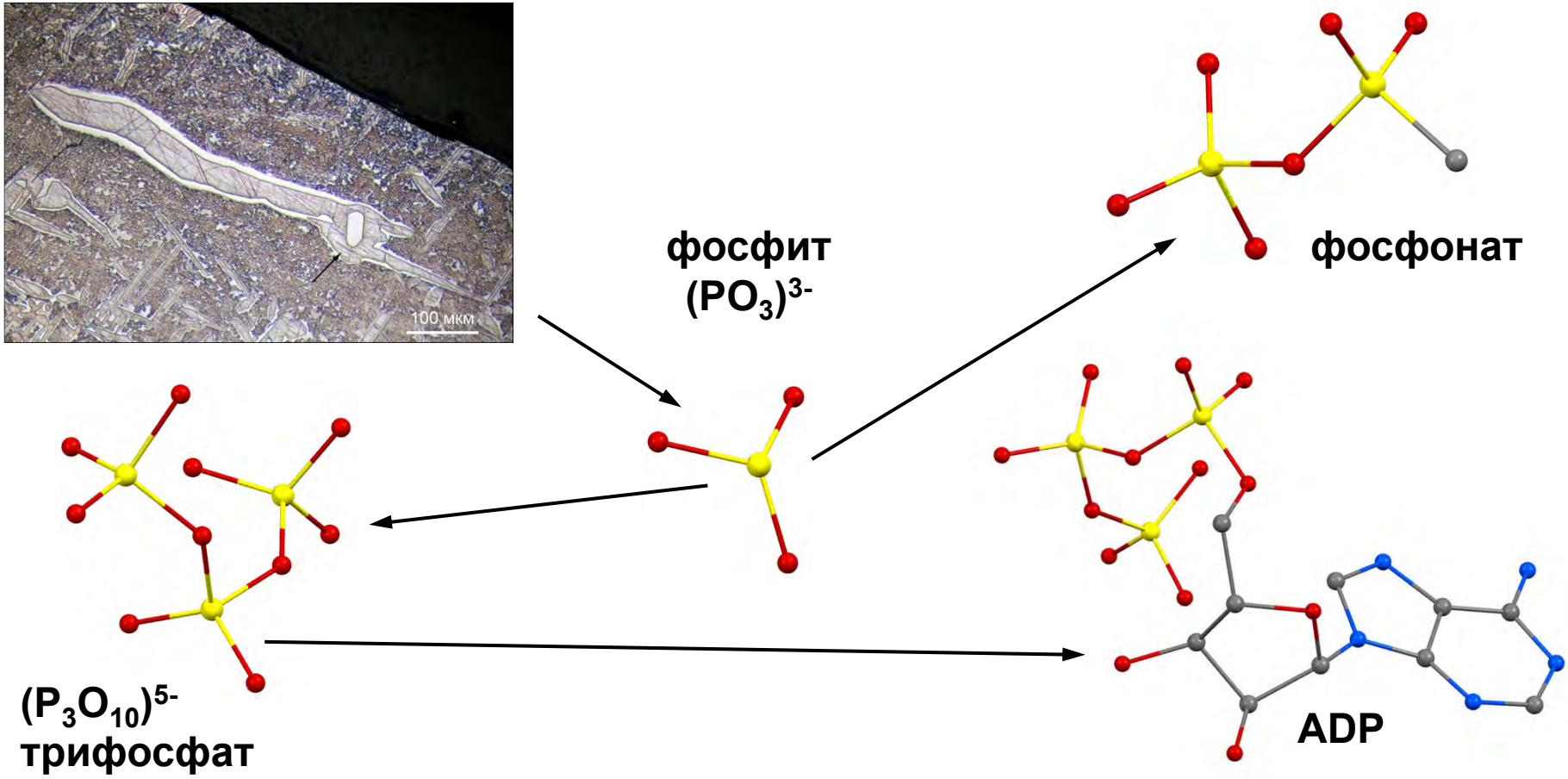


Fig. 3. Outcrop photographs of Coonterunah carbonate



Фосфиды – источники пребиотического фосфора



Фосфиды легко окисляются с образованием соединений трёхвалентного фосфора (фосфитов), которые участвуют в реакциях абиогенного фосфорилирования – образования простейших органических молекул

Земные фосфиды – источник пребиотического фосфора на ранней Земле ?

(1) Источник фосфатного фосфора

(2) Источник железа и никеля

(3) Восстановительная геохимическая среда

(4) Высокая температура

Открытие фосфидов земного, а не метеоритного происхождения позволяет по-новому рассмотреть возможные источники активного пребиотического фосфора на древней Земле. Собственные земные фосфиды могли служить поставщиками этого элемента, необходимого для зарождения жизни на нашей планете.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, грант 18-17-00079. Благодарим руководство и сотрудников Научного парка СПбГУ за поддержку в проведении исследований.