

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина  
и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В. И.  
Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

*На правах рукописи*

**ТЕПЛЯКОВА Светлана Николаевна**

**ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ  
ГРУППЫ ПЕ С СИЛИКАТНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ НА  
ПРИМЕРЕ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА**

Специальность:

25.00.09 — геохимия, геохимические методы поисков  
полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
геолого-минералогических наук

Научный руководитель: к.г.-м.н., с.н.с. Лоренц К. А.

Москва - 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
АКТУАЛЬНОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	3
Цели и задачи исследования.....	4
ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ .....	5
НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ .....	8
ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ .....	10
ПУБЛИКАЦИИ И АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.....	10
СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ.....	11
БЛАГОДАРНОСТИ .....	11
СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ АББРЕВИАТУР И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	12
<b>ГЛАВА 1. ЖЕЛЕЗНЫЕ МЕТЕОРИТЫ – СОСТАВ, КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) .....</b>	<b>14</b>
1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	14
1.2. СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ.....	14
1.3. ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ .....	18
1.4. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВИДМАНШТЕТТЕНОВОЙ СТРУКТУРЫ В ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТАХ .....	20
1.5. СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТАХ .....	25
1.6. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА В СИЛИКАТАХ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ.....	28
1.7. ВОЗРАСТ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ .....	30
1.8. ИСТОРИЯ НАХОДКИ И КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА .....	32
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>34</b>
<b>ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЯ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛЕ МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ .....</b>	<b>39</b>
3.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛЕ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ.....	40
3.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕТЕОРИТОВ .....	46
3.3. ВЫВОДЫ.....	54
<b>ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МЕТАЛЛА МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ .....</b>	<b>55</b>
4.1. ПЕРВИЧНЫЕ (МАГМАТИЧЕСКИЕ) СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ .....	55
4.2. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ СТРУКТУР В МЕТЕОРИТАХ ГРУППЫ ПЕ .....	63
4.3. ВТОРИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛЕ МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ, СФОРМИРОВАВШИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Fe-Ni .....	67
4.4. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В МЕТАЛЛЕ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА .....	71
4.5. СКОРОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА .....	74
4.6. УДАРНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ.....	78
4.6.1. Деформации и двойникование .....	79
4.6.2. Структуры перекристаллизации.....	79
4.6.3. Области локального плавления.....	80
4.7. ОЦЕНКА СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПЛАВЛЕНИЯ В МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА .....	98
4.8. ВЫВОДЫ.....	99
<b>ГЛАВА 5. МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА .....</b>	<b>102</b>
5.1. МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА.....	102
5.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФАЗАХ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ .....	113
5.3. ВАЛОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ .....	115
5.4. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ .....	119
5.5. ИСТОЧНИК ВЕЩЕСТВА СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ.....	120
5.6. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ .....	122
5.7. ВЫВОДЫ.....	125
<b>ГЛАВА 6. СЦЕНАРИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТЕОРИТОВ ГРУППЫ ПЕ .....</b>	<b>126</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>132</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЯ.....</b>	<b>134</b>

## Введение

### Актуальность исследований

Установленное к настоящему времени разнообразие химических групп железных метеоритов указывает на множественность их родительских тел. Общепринятой является концепция, согласно которой железные метеориты представляют собой фрагменты ядер малых тел Солнечной системы – астероидов, испытавших плавление и магматическую дифференциацию вскоре после аккреции планетезималей. Плавление могло произойти за счет внутренних радиогенных источников тепла с последующей магматической дифференциацией части или всего объема тела, либо при крупномасштабных столкновениях астероидов, с последующей сегрегацией ограниченных объемов расплава на металлическую и силикатную составляющие (Mittlefehldt et al., 1998). При этом генетические связи железных метеоритов и метеоритов других типов не всегда известны. Часть фракционированного вещества, образовавшегося в недрах малых тел на ранних стадиях их эволюции, полностью преобразована последующими процессами или необратимо утрачена в ходе аккреции в более крупные тела и поэтому не представлена в виде метеоритов.

Железные метеориты химической группы ПЕ чрезвычайно интересны для исследования металл-силикатного фракционирования вещества на ранних этапах развития Солнечной системы, а также в процессах, сопровождавших эволюцию астероидов, поскольку некоторые из них содержат силикатные включения примитивного хондритового или фракционированного состава.

Железные метеориты могут также представлять собой аналоги недр крупных дифференцированных астероидов и рассматриваться, с определенными ограничениями на размер тела, как наиболее близкие геохимические аналоги вещества, слагающего ядра Земли и планет земной группы – Меркурия, Венеры и Марса, непосредственное изучение которых не представляется возможным.

Исследования железных метеоритов становятся все более актуальными в настоящее время в связи с развитием методов анализа химического и изотопного состава вещества, повышением точности и локальности этих методов, развитием методов геохронологического датирования. Применение современных методов изучения вещества к накопленному за почти 200 лет метеоритному материалу позволяет дополнить полученные предшественниками данные и по-новому осмыслить сформировавшиеся ранее представления в этой области знаний.

В отличие от силикатной поверхности небесных тел, некоторые из которых были изучены при помощи космических аппаратов (Луна, астероиды - Эрос, Матильда, Итокава, Веста, Лютеция, планеты земной группы – Меркурий, Венера, Марс, спутник Сатурна Феба), особенности

строения и состава астероидов, поверхность которых характеризуется большим содержанием металла (астероиды М-типа), не известны. Исключения составляют единичные радарные наблюдения, позволяющие предполагать наличие слоя металлических частиц по плотности близкого к лунному реголиту, на поверхности астероида М-типа 216 Клеопатра (Mitchell et al., 1995). Ряд М-астероидов в оптических спектрах отраженного излучения Солнца обнаруживают присутствие линий силикатов и гидратированных силикатов (Ostro et al., 1985; Lupishko and Belskaya, 1989; Feierberg et al., 1983; Jones et al., 1990; Rivkin et al., 1994; Hardersen, 2003; Hardersen et al., 2002).

Эти минералы на поверхности железных М-астероидов вероятнее всего представляют собой экзогенный материал, часть которого могла поступать на поверхность М-астероидов в результате высокоскоростных ударных событий. При этом могло происходить образование вещества аналогичного по строению железным метеоритам с силикатными включениями. Таким образом, получение новых данных о свойствах железных метеоритов, которые могут свидетельствовать о процессах преобразования вещества на поверхности их родительских тел, чрезвычайно актуально для интерпретации результатов наблюдений поверхности железных астероидов, как при помощи наземных инструментов, так и с использованием космических аппаратов.

Исследования железных метеоритов приобретают все больший интерес в связи с запланированным полетом в 2025 году космического аппарата к самому крупному астероиду М-типа в главном поясе – астероиду 16 Psyche (Психея 16), поверхность которого содержит большое количество металла (Shepard et al., 2008). Впрочем, необходимо отметить, что плотность астероида 16 Psyche весьма незначительна - около  $3.3 \pm 0.7$  г/см<sup>3</sup> (Lupishko, 2006) также, как и некоторых других М-астероидов, и что с учетом пористости 30-40% астероид может содержать только ~50% металла. Таким образом, нельзя исключить, что в составе 16 Psyche и некоторых других М-астероидов велика доля силикатного материала. В этом случае железные метеориты с силикатными включениями – один из возможных кандидатов на роль вещества-аналога для материала таких астероидов наряду с другими железокремнистыми метеоритами (мезосидеритами, палласитами, и богатыми металлом СВ-хондритами). В российских перспективных проектах космических исследований также поставлена задача посещения крупных астероидов главного пояса, в том числе и М-типа, знания о возможных особенностях строения поверхности которых необходимы для планирования состава полезной нагрузки и программы научных экспериментов.

## **Цели и задачи исследования**

Цель работы – определить источник вещества и условия образования силикатных включений в метеоритах группы ПЕ на примере метеорита Эльга и установить наиболее вероятный механизм образования железных метеоритов группы ПЕ.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Анализ минерального состава и структуры металла метеоритов группы ПЕ и силикатных включений в метеорите Эльга.
2. Установление валового химического состава и распределения редких элементов в металле метеоритов группы ПЕ и силикатных включениях метеорита Эльга.
3. Оценка скорости остывания железных метеоритов группы ПЕ на этапе кристаллизации и их термальной истории на посткристаллизационной стадии.
4. Моделирование кристаллизации железных метеоритов группы ПЕ и силикатных включений из Н-хондритовых расплавов.

Для решения этих задач был использован комплекс минералого-петрографических и геохимических методов, включающих микроскопические, электронно-зондовые, масс-спектрометрические и радиохимические методы исследования вещества.

## **Фактический материал**

В качестве фактического материала были использованы образцы метеоритов группы ПЕ из коллекции метеоритов Российской Академии Наук. Наиболее детально был изучен метеорит Эльга, первое исследование которого было выполнено более 50 лет назад и в настоящее время вновь приобрело актуальность в связи с развитием методов локального анализа состава и структуры вещества.

Всего в ходе выполнения работы были изучены 8 аншлифов метеорита Эльга и 7 аншлифов метеоритов группы ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Miles и Watson, общей площадью 30.47 см<sup>2</sup> и 22 прозрачно-полированных шлифа силикатных включений метеорита Эльга (табл. 1), пять из которых были изготовлены автором работы. В метеорите Эльга автором было обнаружено и впервые исследовано 35 новых силикатных включений, вскрытых 47-ю срезами на разных сторонах аншлифов площадью от 0.4 до 13 мм<sup>2</sup>. Содержание включений в метеорите ~ 12 об. %. Метеориты группы ПЕ весьма редки и представляют несомненную научную ценность, поэтому в интересах других исследователей каждый объект исследования был задокументирован и приведен в соответствие с инвентарным номером образца (аншлифа) в коллекции метеоритов РАН с указанием методов исследования каждого образца (табл. 1).

Основу диссертационной работы составили данные, полученные автором в ходе минералого-петрографических исследований и анализа химического состава вещества метеоритов группы ПЕ, в числе результатов которых 1300 электронно-зондовых анализов, 100 анализов методом лазерной абляционной масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы

Таблица 1. Общий вид и инвентарные номера изученных аншлифов метеорита Эльга, нумерация для силикатных включений и прожилков между силикатными включениями

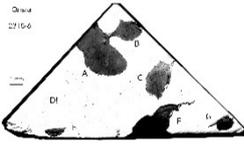
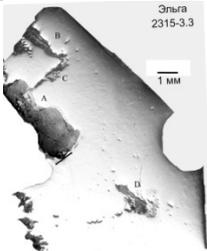
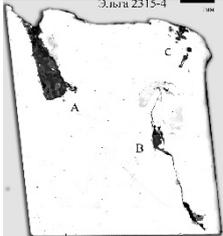
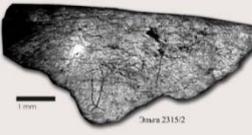
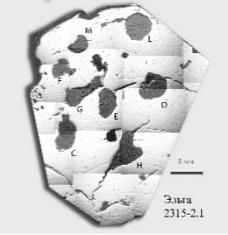
Инвентарный номер образца	Площадь образца, мм <sup>2</sup>	Фото образца	Нумерация силикатных включений, прожилков и ОЛП
Эльга 2315-6 (1.52 гр.)	104.5		Непротравленный металл; 2315-6A (SI); 2315-6B (SI); 2315-6C (SI); 2315-6D (Kam-Sch); 2315-6E (SI); 2315-6F (SI); 2315-6G (SI);
Эльга 2315-3.3 (0.93 гр.)	102		Непротравленный металл; 2315-3.3A (SI); 2315-3.3A (Sid-Sch); 2315-3.3B (SI); 2315-3.3C (Vein); 2315-3.3D (SI); 2315-3.3E (Kam-Tr-Sch);
Эльга 2315-4 (0.62 гр.)	30		Непротравленный металл; 2315-4A (SI); 2315-4B (Vein);
Эльга 2315/2 (1.48 г)	12.6		2315/2 SI;
Эльга 2315-2.1 (15.89 гр.)	598		Непротравленный металл; 2315-2.1C (SI); 2315-2.1D (SI); 2315-2.1E (SI); 2315-2.1F (SI); 2315-2.1G (SI); 2315-2.1H (SI); 2315-2.1L (SI); 2315-2.1M (SI); 2315-2.1O (Kam-Sch);
Эльга 2315-2.2 (5.7 гр.)	233.6		Непротравленный металл; 2315-2.2A (SI); 2315-2.2B (SI); 2315-2.2P (Kam-Sch);

Таблица 1 (продолжение)

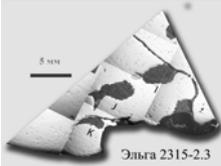
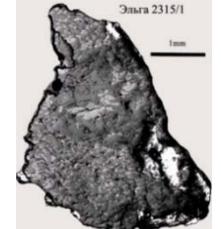
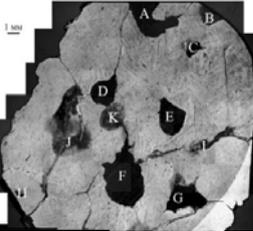
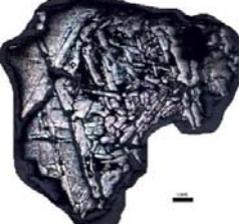
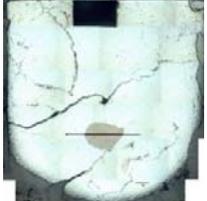
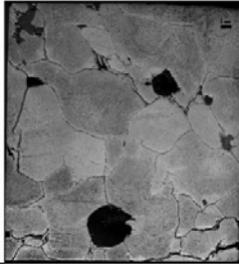
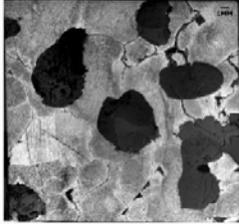
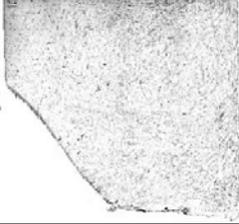
Эльга 2315-2.3 (3.56 гр.)	149.5		Непротравленный металл; 2315-2.3I (SI); 2315-2.3J (SI); 2315-2.3K (SI); 2315-2.3N (SI);
Эльга 2315/1 (1.53 гр.)	7.6		2315/1 (SI); 2315/1 (Mt(?)-Sch);
Эльга Br-1 (2.86 гр.)	333		Протравленный металл с участками видманштеттеновой структуры; Br-1A (SI); Br-1B (SI); Br-1C (SI); Br-1D (SI); Br-1E (SI); Br-1F (SI); Br-1G (SI); Br-1H (SI); Br-1I (Vein); Br-1J (Kam-Sch?); Br-1K (Kam-Sch?);
Верхнеднепровск 15876 (0.38 гр.)	99		Протравленный металл с участками видманштеттеновой структуры;
Тобычан 15071-3 (8.53 гр.)	225		Протравленный металл; Троилитовый нодуль; Треки и площадки лазерной абляции;
Тобычан 15071-4 (8.23 гр.)	180		Протравленный металл; Треки и площадки лазерной абляции;

Таблица 1 (продолжение)

Miles 15851-2 (14.74 гр.)	225		Протравленный металл; SI;
Miles 15851-1 (15.35 гр.)	272		Протравленный металл с участками; SI;
Watson 15826-2 (18.07 гр.)	186		Протравленный металл с участками вид- манштеттеновой структуры;
Watson 15826-1 (21.56 гр.)	289		Протравленный металл с участками вид- манштеттеновой структуры; 15826-1А (Kam-Tr-Sch); 15826-1С (Kam-Tr-Sch); Треки и площадки лазерной абляции.

Примечание: SI – силикатные включения, Vein – прожилок, Kam-Sch – камасит-шрейберзитовая ассоциация, Kam-Tr-Sch – камасит-троилит-шрейберзитовая ассоциация, Sid-Sch – сидерит-шрейберзитовая ассоциация; Mt(?) -Sch - магнетит-шрейберзитовая ассоциация. Образцы 2315-2.1, 2315-2.2, 2315-2.3 были изготовлены из образца 2315-2 (27.2 гр.).

(ЛА-ИСП-МС); 2 анализа методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА); 3 образца были изучены методом трансмиссионной электронной микроскопии, получено 40 Рамановских спектров.

## Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые получены актуальные данные о концентрациях 24 редких сидерофильных элементов в металле железных метеоритов группы ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга, Miles и Watson.

Впервые показано, что составы металла метеоритов группы ПЕ соответствуют продуктам последовательной кристаллизации металла, сегрегированного из полностью расплавленного Н-хондритового источника.

Описаны три генерации шрейберзита, форма выделения и состав которых могут служить индикаторами условий образования вмещающего металла метеоритов группы ПЕ.

На основе структуры и состава минералов в металле метеорита Эльга выполнена оценка скорости охлаждения и определены ключевые события в термальной истории метеорита.

Впервые показано, что метеорит Эльга, в отличие от всех известных железных метеоритов, содержит участки локального плавления не только на границах выделений шрейберзита и троилита в металле, но и внутри силикатных включений. На этих участках обнаружен ранее не встречавшийся минеральный парагенезис сидерит–шрейберзит, который по ряду признаков не может быть однозначно интерпретирован как результат земного выветривания метеорита.

На примере метеорита Эльга впервые убедительно показано, что фракционированные силикатные включения в метеоритах группы ПЕ представляют собой химически однотипные зональные объекты, видимое разнообразие структур которых обусловлено случайностью положения включений относительно плоскости шлифа.

На основе данных о структуре и составе 15 силикатных включений впервые определен валовый состав вещества силикатных включений метеорита Эльга. Впервые продемонстрировано, что по многим параметрам средневзвешенный валовый химический состав силикатных включений наиболее близок к составу остаточного расплава при 75% равновесной кристаллизации или к составу расплава при 25% частичном плавлении Н-хондритового источника.

Предложен непротиворечивый сценарий образования группы метеоритов ПЕ на едином родительском теле, в результате ударного события и смешения металлической и силикатной фракций на эродированной поверхности тела.

Вывод об универсальности состава зональных включений представляет практическую ценность для изучения других метеоритов с силикатными включениями и упрощения подхода к интерпретации их структур и составов. Сценарий образования силикатных включений в метеоритах группы ПЕ путем ударно-расплавного смешения, дифференцированного металлического и преобразованного в разной степени Н-хондритового вещества, дает основу для интерпретации результатов изучения расплавных металл-силикатных агрегатов в метеоритах других типов. Представленный в настоящей работе сценарий также применим для интерпретации дистанционных данных, которые будут получены при изучении астероидов М-типа и асимметричных металл-силикатных астероидов (например, астероид Эйномия (Eunomia), Zielenbach, 2010) при помощи космических аппаратов.

## **Защищаемые положения**

1. Железные метеориты группы ПЕ являются продуктами последовательной фракционной кристаллизации металлического расплава, сегрегированного из полностью расплавленного вещества Н хондрита. Металл метеорита Эльга соответствует 60% стадии фракционной кристаллизации.

2. Термальная история изученных метеоритов группы ПЕ включает 3 этапа: 1) быстрая неравновесная кристаллизация металлического и силикатного расплавов при  $T = 1511-1060^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $\sim 10-100^{\circ}\text{C}/\text{год}$ ; 2) медленное остывание со скоростью порядка  $100^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$  при  $T = 870-450^{\circ}\text{C}$ ; 3) ударно-индуцированный нагрев и локальное плавление при температуре  $\leq 1500^{\circ}\text{C}$  с последующей кристаллизацией при  $T = 1250-1350^{\circ}\text{C}$  со скоростью охлаждения  $\sim 7 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^6$   $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

3. Силикатные включения метеорита Эльга представляют собой химически однотипные объекты зонального строения. Распределение редкоземельных элементов в силикатных включениях наиболее соответствует Н-хондритовому источнику. Валовый средневзвешенный химический состав силикатных включений наиболее близок к составу остаточного расплава при 75% равновесной кристаллизации или к составу расплава при 25% частичном плавлении Н-хондритового источника.

4. Железные метеориты ПЕ наиболее вероятно образовались в результате ударного события на неполностью дифференцированном астероиде Н-хондритового состава, при котором произошло повторное плавление фракционированного металла и его смешение с веществом примитивной хондритовой и дифференцированной оболочек с последующим быстрым охлаждением.

## **Публикации и апробация работы**

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях: на конкурсе молодых ученых ИКИ РАН (2007, 2012), в Москве; на ежегодных конференциях международного метеоритного общества в 2006, 2009 и 2011 г; на 50-м международном микросимпозиуме Вернадский-Браун, Москва, 2009; на международной лунно-планетной конференции в 2009, 2010, 2011, 2012 г; на 10, 13 и 15 международной конференциях «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (г. Москва, 2009, 2012, 2014); на III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (г. Миасс, 2011); на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии (2016); на XII

Международной конференции "GeoRAMAN-2016" (г. Новосибирск, 2016). По теме диссертации опубликовано научных 22 работы (5 статей и 17 тезисов докладов).

## Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из одного тома, включает в себя введение, 6 глав, и заключение. Объем работы составляет 150 машинописных страниц, включая 48 иллюстраций и 15 таблиц. Библиографический список включает 212 наименований.

## Благодарности

Настоящая работа была выполнена в Институте Геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, в лаборатории метеоритики. С глубокой благодарностью автор вспоминает своих учителей академика РАН Н. П. Юшкина и к.г.-м.н. Г. Н. Лысюк. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю к.г.-м.н., К. А. Лоренцу, а также безвременно ушедшему из жизни научному руководителю д.г.-м.н., М. А. Назарову, который был идейным вдохновителем исследований метеорита Эльга, положенных в основу настоящей диссертации. Автор благодарит сотрудников лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН за множество полезных дискуссий, организацию аналитических исследований и помощь в работе с образцами метеоритов – д.г.-м.н. Н. Р. Хисину, к.г.-м.н. М. А. Иванову и А. Я. Скрипник. Чрезвычайно интересным оказался образец метеорита Эльга, любезно предоставленный на изучение д.г.-м.н. С. Н. Бритвиным (СПбГУ). Особенно ценны были консультации и советы к.г.-м.н. О. И. Яковлева, д.г.-м.н., профессора А. Т. Базилевского, д.г.-м.н., профессора А. А. Арискина. Работа во многом состоялась благодаря член-корр. РАН, д.г.-м.н. Ю. А. Костицину и сотрудникам лаборатории геохимии изотопов к.х.н. М. О. Аносовой, лаборатории методов исследования и анализа вещества и материалов к.ф.-м.н. Н. Н. Кононковой, д.г.-м.н. И. А. Рощиной, А. Л. Лоренцу, Д. Ю. Сапожникову. Автор глубоко признателен сотрудникам института Кристаллографии им. А. В. Шубникова и Института атомной энергии им. И. В. Курчатова – Васильеву А. В. и Артемову В. В. за бескорыстно предоставленную возможность проведения исследований состава и кристаллических структур минералов. Автор выражает глубочайшую благодарность доктору, профессору Муниру Хумаюну (Университет Флориды, США) за плодотворную совместную работу по анализу содержаний редких элементов в железных метеоритах, безвозмездно выделенное приборное время, и помощь в интерпретации результатов измерений.

## Список используемых аббревиатур и условных обозначений

### Символы минералов

Ab – альбит;  
 An – анортит;  
 Aug – авгит;  
 Br – бронзит;  
 Chr – хромит;  
 Cpx – клинопироксен;  
 Cr-di – хромдиопсид;  
 Di – диопсид;  
 En – энстатит;  
 Fo – форстерит;  
 Fs – ферросилит;  
 Gl – стекло;  
 Il – ильменит;  
 Kam – камасит;  
 Me – металл;  
 Mer – мерриллит;  
 Ms – мартенсит;  
 Mt – магнетит;  
 Ol – оливин;  
 Opx – ортопироксен;  
 Or – ортоклаз;  
 P – фаза, по составу соответствующая филосиликату;  
 Ph – фосфид;  
 Pht – фосфат;  
 Pig – пижонит;  
 Pl – плагиоклаз;  
 Px – пироксен;  
 Q – кварц;  
 Sch – шрейберзит;  
 Sil – фаза SiO<sub>2</sub>;  
 Sp – шпинель;  
 Tr – троилит;  
 Wo – волластонит;

### Условные обозначения

BF – режим светлопольного изображения;  
 BSE – изображение в обратно-рассеянных электронах;  
 DF – режим темнопольного изображения;  
 EDS – энерго-дисперсионная спектрометрия;  
 EELS – техника спектроскопии характеристических потерь энергии электронов;  
 FIB – сфокусированный ионный пучок галлия;  
 Kam-Sch\* – камасит-шрейберзит;  
 Kam-Tr-Sch\* – камасит-троилит-шрейберзит;  
 MG# - магнезиальность, ат. %x100;  
 Mt-Sch\* – магнетит-шрейберзит;  
 SEI – изображение во вторичных электронах;  
 SI – силикатное включение;

Sid-Sch\* – сидерит-шрейберзит;

Vein – прожилок;

ОЛП – область локального плавления;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

\* первая часть аббревиатуры – фаза которая выделяется в виде дендритных кристаллов, вторая и третья – обозначают фазу, которая заполняет интерстиции дендритов.

# Глава 1. Железные метеориты – состав, классификация и происхождение (литературный обзор)

## 1.1. Общие сведения

Железные метеориты представляют собой металлические фрагменты астероидов. Из общего числа наблюдаемых падений, железные метеориты составляют около 5% (Mittlefehldt et al., 1998). Несмотря на этот факт, доля по количеству железных метеоритов в коллекциях составляет около 30% (Grady, 2000), потому как они легко отличаются от земных горных пород. В существенно меньшей степени в коллекциях представлены железные метеориты, содержащие силикатные включения. Они составляют лишь 4% от общего числа (1146 шт.) железных метеоритов. Железные метеориты с силикатными включениями относятся к химическим группам IAB (35 шт. из 290, или 12%), PE (11 шт. из 22, или 50%), IVA (4 шт. из 83, или 5%). Также силикатные включения найдены в не сгруппированных железных метеоритах (8 шт.).

Главными минералами железных метеоритов являются камасит (объемно-центрированная кубическая решетка или  $\alpha$ -(Fe, Ni), 5-7% Ni), тэнит (гранцентрированная решетка или  $\gamma$ -(Fe, Ni), 7-30% Ni). Акцессорные минералы представлены шрейберзитом  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ , когенимом ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и троилитом ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). Редкие кислородсодержащие фазы представлены хромитом ( $\text{FeCr}_2\text{O}_3$ ), фосфатами и силикатами (Buchwald, 1975; Mittlefehldt et al., 1998). Полиминеральные силикатные включения, встречающиеся в железных метеоритах, имеют округлую или неправильную форму. Размер включений варьирует от десятых долей до нескольких сантиметров. На контактах силикатных включений и металла обычно наблюдаются прерывистые каймы шрейберзита. С силикатными включениями часто ассоциируют нодулы троилита ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) (Buchwald, 1975; Mittlefehldt et al., 1998; Ruzicka, 2014).

## 1.2. Структурная классификация железных метеоритов

Исследование железных метеоритов началось с обнаружения структуры металла более двухсот лет назад, в 1804 г. Англичанин Уильям Томсон, находившийся в то время в Неаполе, исследовал образец железного метеорита Красноярск (Палласово железо). С целью очистки ровной поверхности железного метеорита от окислов, Томсон протравил образец раствором кислоты и обнаружил, что металл имеет необычную структуру. Он опубликовал свои наблюдения с хорошими иллюстрациями в 1804 и 1806 году (Thomson, 1804, 1808). По причине общей напряженной обстановки в Европе, переживавшей в то время период наполеоновских войн, широкое обсуждение научных проблем между учеными было затруднено. Поэтому дальнейшие исследования Томсона были прерваны его ранней смертью, а его имя часто даже не упоминается в современных

обзорах. Независимо от него директор Имперской промышленной коллекции в Вене Алоис фон Видмаштетген, в 1808 году исследовал структуру железного метеорита Hraschina. Будучи родом из семьи печатников фон Видмаштетген имел опыт травления поверхностей и печати их на бумаге. Он показал свои оттиски структуры металла коллегам из Вены, и профессор Карл фон Шрейберз заинтересовался этими структурами. За вклад в науку, фон Шрейберз назвал их Видманштеттевыми фигурами в 1820 г. (Burke, 1986; Marvin, 2006).

Травление ниталом (5% раствор азотной кислоты в этиловом спирте) также, как и растворами других кислот, позволяет наблюдать на полированной поверхности метеоритов различные структуры, образованные агрегатами камасита и тэнита. Еще в 1907 г. Фаррингтон отметил, что от валового содержания Ni в металле зависит ширина удлиненно-таблитчатых выделений (балок) камасита (Farrington, 1907). Однако этого наблюдения оказалось недостаточно для развития классификационной системы. Классификация железных метеоритов, в основу которой был положен структурный принцип их разделения, была предложена Чермаком и Брезжиной в конце 19 века (Mittlefehldt et al., 1998) и впоследствии усовершенствована Бухвальдом (Buchwald, 1975).

В зависимости от валового содержания Ni и структуры, железные метеориты подразделяют на гексаэдриты, октаэдриты и атакситы (табл 2).

Метеориты с валовым содержанием Ni 6-16 мас. % имеют видманштеттену структуру (рис. 4) и называются октаэдритами. Они образованы пересекающимися пластинами камасита, ориентированными по плоскостям октаэдра (111) в тэните (Buchwald, 1975). Толщина камаситовых балок связана обратной зависимостью с валовым содержанием Ni и является основой для более детального подразделения октаэдритов на тонко-, средне- и грубо- и весьма грубоструктурные октаэдриты, Of, Om, Og, Ogg соответственно (табл. 2).

Метеориты, содержащие менее 6% Ni, состоят из кубических монокристаллов камасита и относятся к гексаэдритам. На полированных поверхностях гексаэдритов обычно видна очень тонкая штриховка, называемая неймановыми линиями, являющиеся проявлением деформационного двойникования параллельно плоскостям трапецоэдра в камасите. Экспериментально доказано (Uhlig, 1955), что неймановы линии - одна из характеристик, свидетельствующая о явлении ударного метаморфизма.

Железные метеориты, содержащие более 16% Ni, называются атакситами, они состоят из тэнита и микроскопических вростков камасита. Часто атакситы имеют, видимую под микроскопом, микровидманштеттену структуру, поэтому термин «атаксит» или бесструктурный, является неудачным для этого класса метеоритов.

Таблица 2. Структурная и химическая классификация железных метеоритов (Buchwald, 1975; Додд, 1986)

Класс	Обозначение	Ширина камаситовых пластин, мм.	Ni, %	Химические группы
<b>Гексаэдриты</b>	H	-	4.5-6.5	IIAB, IIG
<b>Октаэдриты:</b>	O			
<b>Весьма грубоструктурные</b>	Ogg	3.3	6.5-7.2	IIAB, IIG
<b>Грубоструктурные</b>	Og	1.3-3.3	6.5-8.5	IIAB, IC, IIE, IIIAB, IIIE
<b>Среднеструктурные</b>	O <sub>m</sub>	0.5-1.3	7.4-10.3	IIAB, IID, IIE, IIIAB, IIIF
<b>Тонкоструктурные</b>	Of	0.2-0.6	7.8-12.7	IID, IIICD, IIIF, IVA
<b>Весьма тонкоструктурные</b>	Off	<0.2	7.8-12.7	IIC, IIICD
<b>Плесситовые</b>	Opl	0.2	иглы кам	IIC, IIIF
<b>Атакситы</b>	D		> 16.0	IIIF, IVB
<b>Аномальные</b>	An	разные	4.0-30	разные

Вторичные процессы такие, как отжиг, повторное плавление и закалка расплава, хрупкие и пластические деформации, в основном, являющиеся результатом ударного метаморфизма, приводят к искажениям и видоизменению первичных структур железных метеоритов. Поскольку связь между такими процессами и соответствующими им метаморфическими структурами к настоящему времени не приведена в четкую систему классификации, метеориты с искаженными структурами часто относятся к аномальным, например, металл метеоритов Mejillones, Bingera, Forsyth County (Buchwald, 1975) или NWA 6369 (рис. 1а) с поликристаллическим строением зерен камасита. К аномальным структурам также относят дендритные, ячеистые структуры в сульфид-металлических закаленных сплавах в метеоритах Mundrubilla (Mittlefehldt et al., 1998), Sahara 03505 (D'Orazio et al., 2009) и Lovina (рис. 1б).

В метеорите Tishomingo наблюдается классическая мартенситная структура Fe-Ni-C сплава (рис. 1г), вероятно, подобные структуры в метеоритах следовало бы выделять в отдельный структурный класс метеоритов. С точки зрения металловедения, это типичный сплав с мартенситной перистой структурой, наблюдаемый в углеродистых сталях, образующийся в результате закалки (атермический тип преобразования). Мартенсит в метеорите Tishomingo отличается по структуре

от мартенсита, который встречается во многих октаэдритах вследствие разного исходного состава металла и типа мартенситного преобразования. Однако данный метеорит был также отнесен к классу аномальных метеоритов с пометкой «мартенситовый атаксит» (Buchwald, 1975).

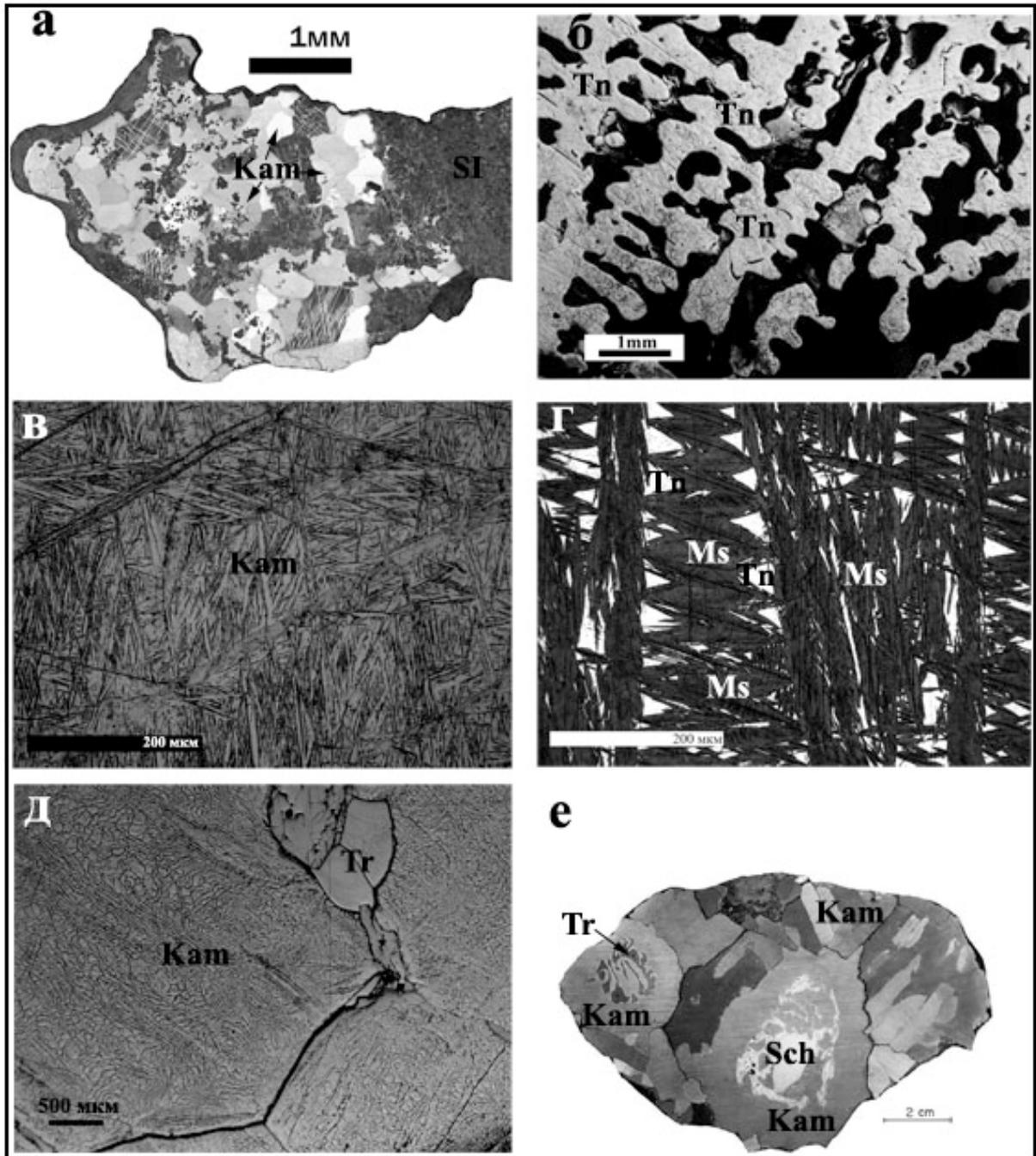


Рис. 1. Примеры аномальных структур в железных метеоритах (пояснения в тексте): а) поликристаллические зерна камасита в метеорите NWA 6369 (IAB). Зерна камасита имеют различную ориентацию, в некоторых прослеживаются нейманновы линии. Темный объект в правой части изображения – силикатное включение; б) дендритная структура метеорита Lovina; в) “hatched” камасит в метеорите Великони Николаевский прииск; г) мартенситная структура в метеорите Tishomingo; д) структура камасита в виде «отпечатков пальцев» в метеорите Тобычан; е) ленточный камасит или «swathing kamacite» вокруг включения, состоящего из троилита и шрейберзита в метеорите Santa Lucia (Buchwald, 1975).

Необычное строение металла было отмечено в виде штрихованного камасита или «hatched kamacite» из метеорита Великониколаевский прииск (рис. 1в), в виде «отпечатков пальцев» в камасите в метеорите Тобычан (рис. 1д). К аномальным структурным характеристикам можно отнести ленточный камасит (swathing kamacite по Buchwald, 1975), который часто образует слои на поверхности неметаллических (троилитовых и силикатных) включений (рис. 1е).

### 1.3. Химическая классификация железных метеоритов

Железные метеориты в основном состоят из Fe и Ni (4 - 62 мас. % Ni, Buchwald, 1975) с сильно варьирующими содержаниями второстепенных (Co, S, P, Cr суммарно до 4 мас. %) и редких рассеянных элементов: Ga (0.1-100 мкг/г), Ge (0.005-520 мкг/г), Ir (0.01-65 мкг/г), Os (1-55 мкг/г), Au (0.02-3.4 мкг/г) (Wasson, 1967, 1969, 1970; Wasson and Kimberlin, 1967; Wasson and Schaudy 1972; Wasson et al., 1989, 1998; Schaudy et al., 1972; Scott et al., 1973; Scott and Wasson, 1976; Kracher et al., 1980; Malvin et al., 1984, Wasson, 2017; Campbell and Humayun, 2005).

Химическая классификация железных метеоритов базируется на распространенности никеля и некоторых рассеянных элементов, особенно германия, галлия и иридия. Основу современной химической классификации железных метеоритов заложил Голдберг (Goldberg et al., 1951), обнаруживший, что распространенность Ga изменяется систематически в зависимости от толщины балок камасита и, следовательно, от валового содержания Ni в метеорите. Подобные исследования для Ga и Ge провели также и Ловеринг с соавторами (Lovering et al., 1957). На основании анализов 88 железных метеоритов они установили четыре Ga-Ge группы, обозначив их цифрами I — IV по мере увеличения распространенности рассеянных элементов. Лишь 11 из проанализированных образцов оказались аномальными, т. е. не связанными явно ни с одной из четырех Ga-Ge-групп. Используя методику нейтронно-активационного анализа, Вассон с коллегами, начиная с 1967 г. (Wasson, 1967, 1969, 1970; Wasson and Kimberlin, 1967; Wasson and Schaudy 1972; Wasson et al., 1989, 1998; Schaudy et al., 1972; Scott et al., 1973; Scott and Wasson, 1976; Kracher et al., 1980; Malvin et al., 1984), проанализировали более 700 железных метеоритов на содержание Ni, Ga, Ge и Ir и позднее - Cr, Co, Cu, As, Sb, W, Re, Pt и Au. Оказалось, что вся совокупность железных метеоритов подразделяется на 13 групп, четко выделяющихся по содержанию в них Ni, Ga, Ge и Ir, и дополнительно к римским цифрам I – IV, химическим группам железных метеоритов были присвоены буквенные обозначения от A до G (рис. 2). Поскольку 73 метеорита оказались аномальными, представляется вероятным, наличие и других химических групп - возможно более 50. Позднее Вассоном (Wasson, 1999) было показано, что группа IAB разделяется на пять подгрупп по содержанию Au (рис. 3), включая небольшую группу III CD (Wasson and Kallemeyn 2002). Как видно из таблицы 2, строгого соответствия между структурной



К магматическим группам метеоритов относят группы: IAB, IIIAB, IVAB, IC, IIC, ID, IIE, IIF, IIIF (Mittlefehldt et al., 1998). В них сидерофильные элементы образуют четкие кристаллизационные тренды, которые формируются при фракционной кристаллизации в недрах астероидов. В метеоритах группы IAB и IIE были обнаружены нечеткие корреляции для некоторых пар совместимый-несовместимый элемент: Ga-Au, Ir-Au (Wasson, 2017) и небольшие вариации содержания Ir в металле. Предполагается, что металл этих метеоритов был образован «немагматическим» путем, то есть кристаллизовался не в ядрах астероидов при фракционной кристаллизации расплава, а на поверхности в виде небольших металлических бассейнов расплава при ударном событии (Scott and Wasson, 1976; Wasson and Wang, 1986; Ebihara et al., 1997; Wasson, 2017).

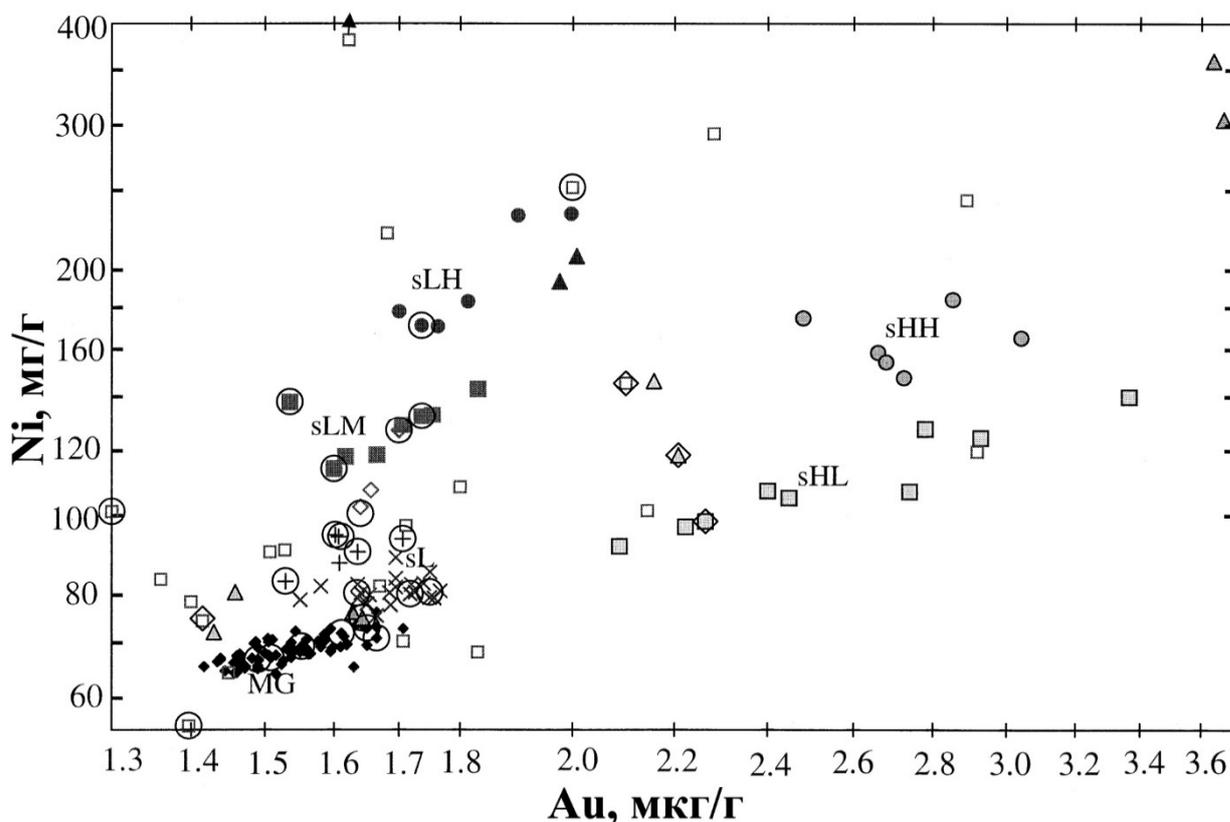


Рис. 3. График логарифмов содержания Au относительно содержания Ni в группе железных метеоритов IAB. Поля 5 подгрупп (MG, sLM, sLH, sHH, sHL) показаны условными обозначениями (Wasson and Kallemeyn, 2002).

#### 1.4. Механизмы образования видманштеттеновой структуры в железных метеоритах

Известно, что видманштеттенова структура формируется в процессе диффузии Ni и других элементов в металле, нуклеации и роста камасита ( $\alpha$ -фаза) из тэнита ( $\gamma$ -фазы) при распаде твердого раствора Fe-Ni металла при крайне медленном охлаждении родительского тела метеорита

(первые градусы за млн. лет). Для описания формирования видманштеттеновой структуры в железных метеоритах был предложен механизм:  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ , в основе которого были положены фазовые отношения в системе Fe-Ni (Owen, 1939). Предполагается, что центры кристаллизации камасита образуются непосредственно из тэнита в двухфазной области ( $\alpha + \gamma$ ) фазовой диаграммы Fe-Ni (рис. 6), при температурах ниже 912°C. Зародыши новой  $\alpha$ -фазы начинают расти в наиболее энергетически выгодном состоянии - по плоскости (111) тэнита (рис. 4). По мере роста балок камасита, никель накапливается в тэните. Области на фазовой диаграмме Fe-Ni с содержанием Ni более 6% соответствуют тэниту. При более детальном изучении Fe,Ni метеоритного металла методом ТЭМ установлено (Goldstein et al., 2009), что области родительского тэнита состоят из чередующихся слоев аваруита ( $\text{FeNi}_3$ ), тетратэнита ( $\text{FeNi}$ ), плессита (или мартенсита), образуя «М-образный» профиль распределения Ni (рис. 5аб). Последовательное чередование слоев образуется в результате распада родительского кристалла тэнита на фазы по мере диффузии и накопления никеля в области, контактирующие с балками камасита, в которых концентрация Ni понижена.

По современным данным, существенное влияние на образование видманштеттеновой структуры могут оказывать второстепенные элементы (P, C, Co и S), остающиеся растворенными в металле после его кристаллизации. В экспериментальных работах (Allen et al., 1950; Narayan and Goldstein, 1984; Reisener et al., 2003) было показано, что нуклеация и рост камасита непосредственно из кристалла тэнита невозможны до формирования фосфидов или мартенсита.

Мартенсит – это метастабильный твердый раствор, образующийся в результате сдвигового бездиффузионного (мартенситного) полиморфного превращения при атермических и изотермических реакциях (Билби и Христиан, 1960). Значение слова «мартенсит» в металловедении, в большей степени, нацелено на описание процесса трансформации, чем на описание структуры и состава продуктов, получаемых в результате этого процесса. Мартенситное превращение может образовываться двумя путями: в результате атермического процесса, имеющего «взрывной» характер, при котором мартенситное превращение происходит в результате сильного переохлаждения сплава (закалке) или изотермическое мартенситное превращение, которое происходит при постоянной температуре (различной для разных сплавов).

В метеоритном Fe-Ni сплаве мартенсит ( $\alpha_2$ -фаза) является метастабильной фазой в области фазовой диаграммы ниже 650°C (рис. 6), имеет объемно-центрированную кубическую решетку, но наследует тэнитовый состав. В условиях крайне медленного охлаждения метеоритного металла (изотермический тип превращения) мартенсит образуется по механизму 4 и 5 (см. ниже, (Yang et al., 1996)).

Известны обобщения (Yang et al., 1996) экспериментальных наблюдений, в которых на основе фазовых диаграмм состояния систем Fe-Ni (рис. 6) и Fe-Ni-P (Doan and Goldstein, 1970) описано 5 механизмов образования видманштеттеновой структуры в зависимости от разных содержаний элементов примесей (рис. 7).

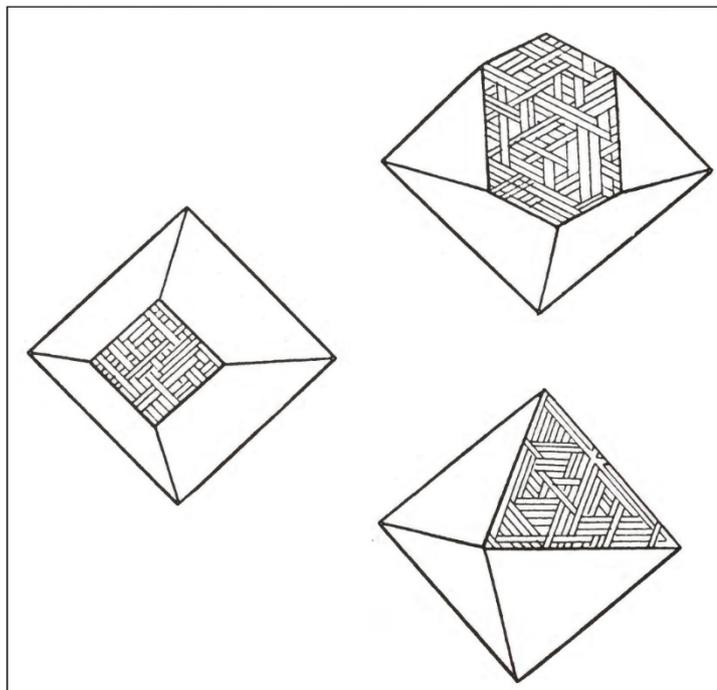


Рис. 4. Зарисовки Чермака (1894) видманштеттеновой структуры в родительском кристалле тэнита ( $\gamma$ ), плоскости параллельны  $(100)_\gamma$ ,  $(110)_\gamma$ ,  $(111)_\gamma$ . Опубликовано в работе Buchwald (1975).

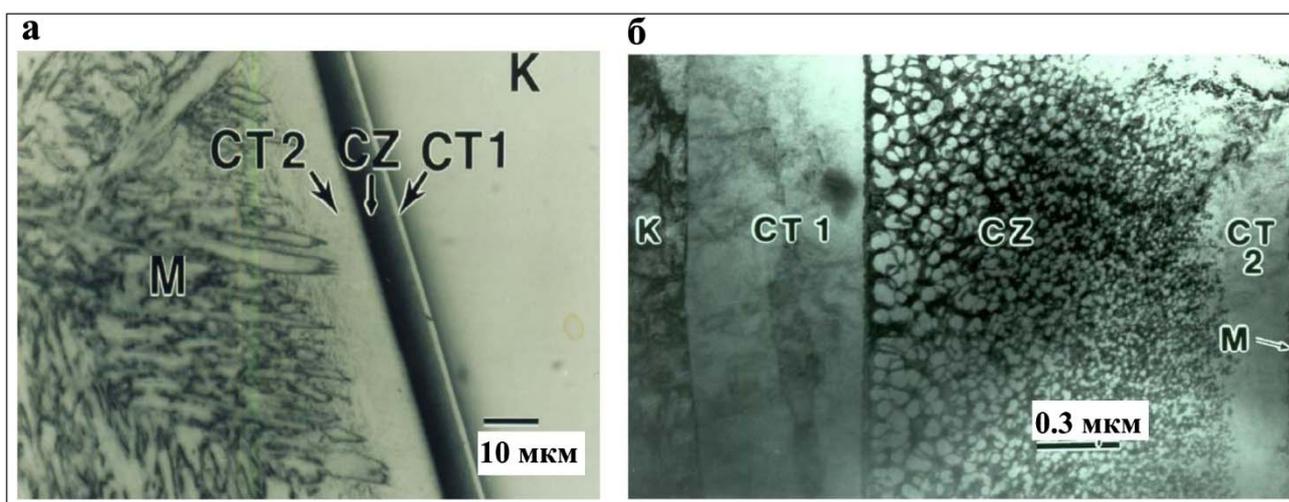


Рис. 5. а) Микроструктура распавшегося тэнита на границе с камаситом в метеорите Dayton ПСД (Yang et al. 1997); б) светлопольное изображение в ТЭМ на границе камасита и тэнита в метеорите Tazewell ПСД (Reuter et al., 1988). К - камасит, СТ1 – внешняя область тэнита (аваруит  $\text{FeNi}_3$ ), СТ2 – т. н. чистый тэнит, CZ – облачный тэнит, М – мартенсит или высоко-Ni плессит.

Механизм I:  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ , при котором камасит ( $\alpha$ -фаза) будет расти на границах зерен тэнита и, следовательно, не будет формировать октаэдритовую структуру. Механизм I может объяснять формирование зонального тэнита часто наблюдаемого в хондритовом металле с низкими содержаниями фосфора.

Механизм II:  $\gamma \rightarrow \gamma + \text{Ph} \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Ph}$ , при котором первым из родительского кристалла тэнита формируется фосфид, кристаллы которого становятся центрами нуклеации  $\alpha$  фазы. Механизмом II (рис. 7а) объясняется образование видманштеттеновой структуры в железных метеоритах, имеющих высокие содержания P (от 0.4 мас. %) (Yang et al., 1996).

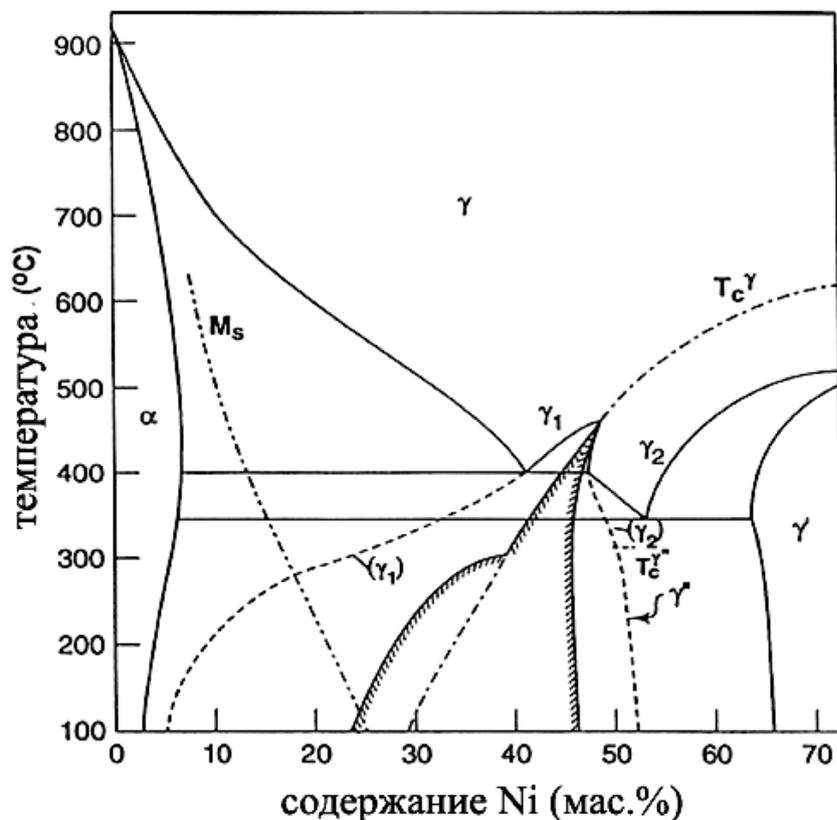


Рис. 6. Бинарная фазовая диаграмма Fe-Ni.  $\alpha$  – камасит (объемно-центрированная решетка, низко-Ni фаза);  $\gamma$  – тэнит (гранецентрированная решетка, высоко-Ni фаза);  $\gamma_1$  - (гранецентрированная решетка, низко-Ni фаза, парамагнитная);  $\gamma_2$  - (гранецентрированная решетка, низко-Ni фаза, магнитная);  $\gamma'$  - аваруит FeNi<sub>3</sub>;  $\gamma''$  - тетратэнит FeNi; Ms – начало мартенситного превращения.  $T_{c\gamma}$  – точка Кюри (магнитного превращения) для  $\gamma$ .  $T_{c\gamma''}$  точка Кюри для тетратэнита (Goldstein, 2009).

Механизм III:  $\gamma \rightarrow (\alpha + \gamma) \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Ph}$ . Поскольку в метеоритах с низким содержанием фосфора камасит образуется по плоскости (111) тэнитового кристалла (механизм I), механизм III предложен для объяснения роста видманштеттеновой структуры другим способом. Реакция  $\gamma \rightarrow (\alpha + \gamma) \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Ph}$  сопоставима с результатами компьютерного моделирования огромного количества метеоритов, претерпевших переохладение между фазовыми границами  $\gamma/(\alpha + \gamma)$  и

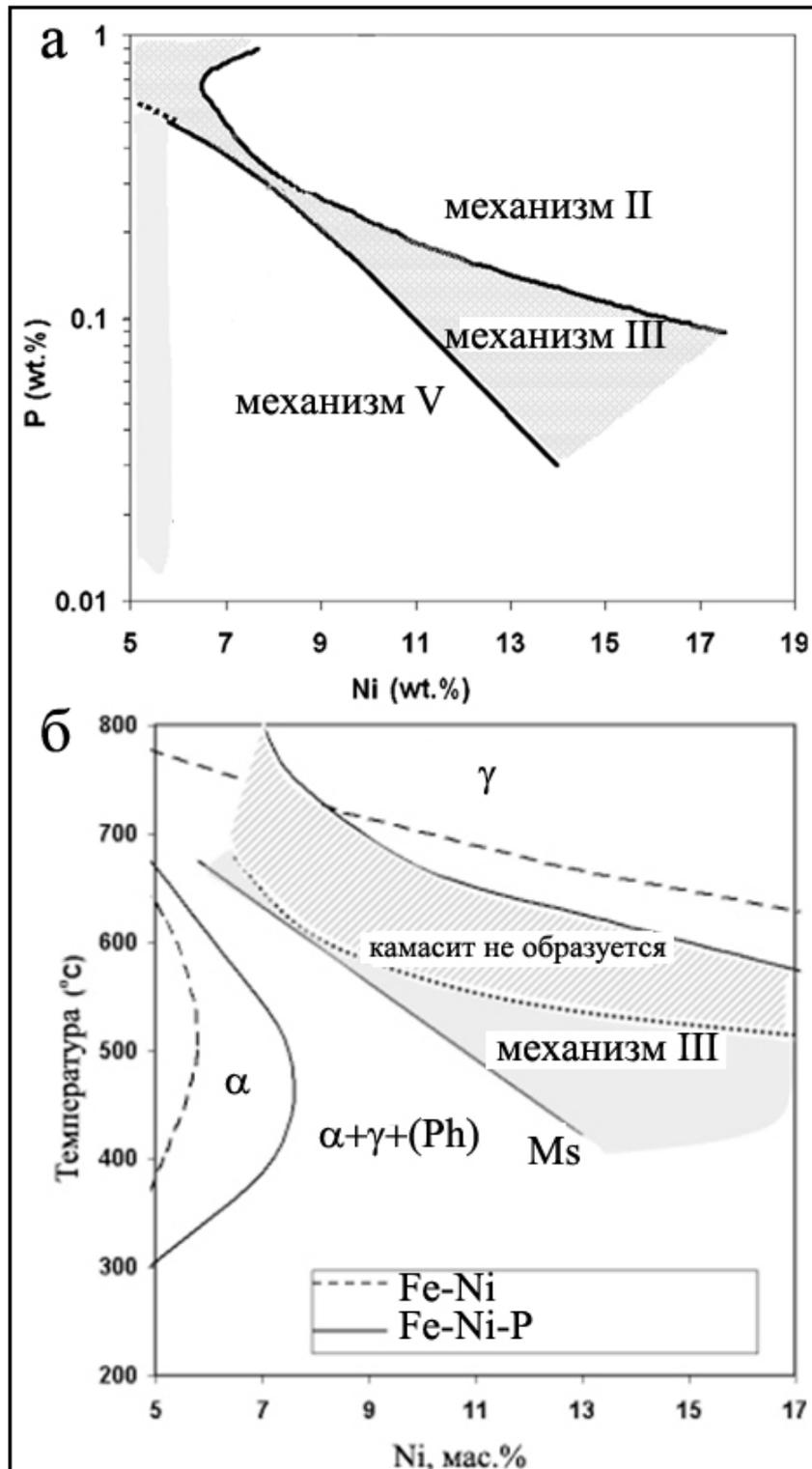


Рис. 7. а) Механизмы II, III и V показывающие формирование видманштеттеновой структуры в металле метеоритов в зависимости от содержания Ni и P; б) Механизмы II, III и V и температуры роста фаз при формировании видманштеттеновой структуры, с различным содержанием Ni. Пунктирные линии являются границами бинарной фазовой диаграммы Fe-Ni. Сплошные линии ограничивают трехфазную область образования  $\alpha + \gamma + Ph$  на фазовой диаграмме Fe-Ni-P. Ms – линия начала мартенситного превращения. Штриховкой обозначена область, где образование камасита невозможно непосредственно из тэнита (заимствовано из работы Yang and Goldstein (2006)).

$(\alpha+\gamma)/(\alpha+\gamma+Ph)$ . Температура нуклеации камасита будет тем меньше, чем меньше содержание P в Fe-Ni сплаве, т.е. ниже 550°C, т.к. в широком поле диаграммы (рис. 7б) камасит не образуется. Существует ряд проблем с применением данного механизма. Во-первых, рост камасита должен происходить при очень низких температурах, что не согласуется со скоростями диффузии Ni в Fe-Ni сплаве, и, во-вторых, рост  $\alpha_2$  мартенсита начинается раньше, чем формирование камасита. В этом случае процесс образования структуры будет происходить по механизму V, т.е. без образования видманштеттеновой структуры.

Механизм IV:  $\gamma \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha + \gamma$  является альтернативным механизму I для объяснения формирования октаэдритовой структуры в железных метеоритах. Оуэн (Owen, 1939) и Бухвальд (Buchwald, 1975) предположили, что  $\gamma$ -фаза (тэнит) может полностью трансформироваться в  $\alpha_2$  фазу (мартенсит), которая при более низких температурах распадется на камасит и тэнит. Этот механизм применим к объяснению развития субмикронного плессита - т. н. «черного плессита» (англ. - black plessite). Если локальное содержание Ni в металле выше, чем валовое содержание Ni, то тэнит преобразуется в мартенсит при очень низких температурах. В этом случае новообразованный камасит  $\alpha$  образуется в условиях очень замедленной диффузии. В образующейся по этому механизму микроструктуре не наблюдается кристаллографической ориентировки по плоскости (111) и видманштеттенова структура соответственно отсутствует.

Механизм V  $\gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ . Мартенсит начинает формироваться при относительно высоких температурах. При медленном охлаждении ниже мартенситной линии (рис. 6) начинается распад мартенсита с образованием  $\alpha_2$  и  $\gamma$ . Микровидманштеттеновая структура образуется в результате того, что новообразованные фазы сохраняют кристаллографическую ориентировку родительского кристалла тэнита по реакции Курдюмова-Закса (Yang and Goldstein 2006). Механизм V объясняет формирование видманштеттеновой структуры в железных метеоритах с низким содержанием фосфора, а также образования плессита, который формируется в центре оставшегося тэнита и, вероятно, имеет то же валовое содержание Ni, что и исходный первичный тэнит.

## 1.5. Состав и происхождение силикатных включений в железных метеоритах

Силикатные включения обнаружены в 3 группах железных метеоритов: IAB, IIIE, IVAB. Силикатные включения в метеоритах группы IAB представляют собой, в разной степени, термально-метаморфизованные обломки хондритов. В некоторых метеоритах группы IAB хондритовые силикатные включения содержат до 35 об% сульфидов железа и никеля (Mittlefehldt et al., 1998), в ряде случаев, ассоциирующихся с агрегатами графита и шрейберзита (Mittlefehldt et al.,

1998), когенимом и фосфатами (Buchwald, 1975; Mittlefehldt et al., 1998). В группе IVA силикатные включения представлены тридимитом (Buchwald, 1975; Ulff Møller et al., 1995) и агрегатами тридимита и пироксена (Mittlefehldt et al., 1998).

Силикатные включения в метеоритах группы IIIE разнообразны по минералогии, текстуре, химическому составу и имеют как хондритовый (примитивный), так и нехондритовый (фракционированный) состав: 1) хондритовые, иногда с реликтами хондритовой структуры, известны в метеоритах Нечаево и Robert Massif 04186, а также близкие по составу к полностью или частично переплавленным хондритам обнаружены в метеоритах Watson и Techado.; 2) грубозернистые (4 мм кристалл пироксена в метеорите Weekeroo Station (Ruzicka et al., 1999) и 11 см зерно санидина в метеорите Colomera (Wasserburg et al., 1968)); 3) «габброидные» плагиоклаз+пироксен в метеоритах Weekeroo Station, Miles, Colomera (Prinz et al., 1983; Ikeda et al., 1997; Ebihara et al., 1997; Ruzicka et al., 1999); 4) неполнокристаллические в метеоритах Weekeroo Station, Miles, Colomera, Kodaikanal, Эльга, Taylor Glacier 05181, Tarahumara (Mittlefehldt et al., 1998; Takeda et al., 2003) (>85 об. % стекла, пироксен+стекло или стекло+фосфат), 5) включения стекла (Osadchii et al., 1981; Prinz et al., 1983; Ikeda et al., 1997; Ebihara et al., 1997; Ruzicka et al., 1999; Hsu, 2003, 2004; Kurat et al., 2007). Нехондритовые силикатные включения варьируют по содержанию и химическому составу основных и второстепенных фаз, в числе которых стекло, пироксен, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, фосфаты кальция и ильменит.

Ранее отмечалось (Ruzicka et al., 2006; Takeda et al., 2003a; Kurat et al., 2007), что в ряде силикатных включений имело место химическое неравновесие между высококремнистым стеклом основной массы и микролитами магнезиального пироксена и фосфатов. В качестве признака химического неравновесия указывалось распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) между микролитами пироксена и фосфата (10-100xCI) и вмещающим стеклом (0.01-1xCI) (Bunch et al. 1970; Ruzicka et al. 1999, 2006; Hsu, 2003; Takeda et al., 2003a; Kurat et al., 2007). В предшествующих работах (Takeda et al., 2003a; Hsu, 2003; Ruzicka et al., 2006; Kurat et al., 2007) отмечались нерегулярные положительные и отрицательные Yb аномалии, обнаруженные в составе силикатных включений, практически во всех метеоритах группы IIIE. Происхождение этих аномалий оставалось неясным. Генетическая связь силикатных включений с примитивным веществом была предположена на основании сходства изотопного состава кислорода включений и обыкновенных хондритов H группы (Clayton et al., 1983; Rubin et al., 1986).

Для объяснения генезиса силикатных включений ранее было предложено несколько сценариев. Группа экзогенных сценариев базируется на ударном смешении металлического и силикатного расплавов на поверхности родительского тела и подразумевает образование существенных объемов металлического расплава, в результате при крупномасштабных ударных событиях на телах H хондритового состава (Scott et al., 1976; Osadchii et al., 1981; Olsen et al., 1994; Casanova

et al., 1995; Ikeda and Prinz, 1996; Ikeda et al., 1997; Ebihara et al., 1997). Этот процесс мог происходить по следующей схеме: импактное событие (столкновение двух астероидов: хондритовая мишень, хондритовый или металлический ударник) → плавление металла, сульфидов и частичное плавление силикатов Н хондрита → динамическое смешение силикатного и металлического расплавов → восстановление FeO из силикатного расплава и повышение магнезиальности остаточного силикатного расплава → быстрое остывание и кристаллизация смеси расплавов в поверхностных условиях. При этом видманштеттенова структура металла и структуры распада твердого раствора в пироксене, свидетельствующие об их медленном охлаждении в твердом состоянии, в близповерхностных условиях родительского тела могли сформироваться исключительно под мощным покровом ударных выбросов (Wasson et al., 1980). В качестве возможного источника металла предполагаются как металлический ударник, так и металл Н хондритовой мишени, где металл обычно находится в тесной ассоциации с сульфидом железа.

Сторонники эндогенной модели (Wasserburg et al., 1968; Prinz et al., 1980; McCoy, 1995) предполагают, что при разогреве центральной части хондритового астероида до температуры  $>940^{\circ}\text{C}$  за счет радиогенных источников тепла могла происходить неполная дифференциация астероида - сегрегация легкоплавкой металл-сульфидной жидкости, частичное плавление силикатов и фракционирование силикатного расплава внутри астероида, тогда как внешняя его оболочка оставалась недифференцированной. Направление трендов Au-Ni в металле, видманштеттенова структура метеоритов группы ПЕ могут указывать на его формирование в ядре астероида (Bogard et al., 2000; McCoy, 1995). Модель предполагает смешение металла с силикатами на границе ядро-мантия. Однако на основании этой модели не удастся объяснить, как в частично дифференцированном астероиде фракционированный материал силикатных включений, который должен был сформироваться в верхней мантии, мог смешаться с металлом из расплавленного ядра, а также почему среди включений отсутствует рестит перидотитового состава, и каким образом в недрах астероида могли образоваться поликристаллическая мелкозернистая структура металла и закалочные структуры силикатных включений.

Гибридные модели представляют собой комбинацию эндогенной и экзогенной моделей: смешение металлического ударника с остывшим или горячим дифференцированным, или недифференцированным астероидом. Среди наиболее современных гибридных моделей была предложена модель реаккреции (Ruzicka and Hutson; 2010; Ruzicka, 2014), по которой родительское тело ПЕ представляет собой дифференцированный астероид с частично жидким ядром и частично дифференцированной мантией, покрытый тонким недифференцированным хондритовым слоем. Столкновение с ударником привело к полному разрушению ударника и мишени, смешению жидкого металла ядра с дифференцированным и примитивным веществом мантии и внешней оболочки. И дальнейшей реаккреции фрагментов тела и продуктов удара в астероид, с последующим

медленным остыванием.

Конденсационно-метасоматическая гипотеза (Kurat et al., 2007) заключается в том, что формирование силикатных включений происходит в результате конденсации жидкости в околосолнечном протопланетном диске. Эта модель находится в противоречии с имеющимися химическими и термодинамическими моделями эволюции протопланетного облака и образования хондр (на пр. Grossman, 1973), которые базируются на изучении конденсатных образований в углистых хондритах.

## 1.6. Изотопный состав кислорода в силикатах железных метеоритов

Гетерогенность распределения трех стабильных изотопов кислорода проявляется во всех природных системах. Если тело претерпело плавление и гомогенизацию, то распределение изотопов кислорода будет подчиняться закону – правилу изотопных плеяд:  $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \cdot \delta^{18}\text{O}$ , где  $\delta$  – это относительное отклонение изотопного отношения от некоторой стандартной величины. Все земные образцы располагаются на линии -  $\delta^{17}\text{O}_{\text{Земля}} = 0.52 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Земля}}$ . Линии, параллельные тренду масс-фракционирования Земля-Луна, имеющие отклонение по  $\Delta^{17}\text{O}$  ( $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \cdot \delta^{18}\text{O}$ ), будут соответствовать уникальным изотопным резервуарам кислорода, в которых формировались планеты или астероиды (рис. 8). Тренд изотопного состава кислорода в веществе, образованном в небулярных процессах, отклоняется от линии масс-фракционирования Земли за счет изменения содержания изотопа  $^{16}\text{O}$  и расположен вдоль тренда ССАМ (carbonaceous chondrite anhydrous materials).

Вариации изотопного состава кислорода в хондритах отражают 2 источника: 1 – взаимодействия газа и пыли в солнечной небуле, 2 – взаимодействия минералов и флюидов на родительском теле. Это информация о ранней истории формирования метеоритов сохраняется благодаря тому, что хондриты не претерпели гомогенизации и плавления родительских тел. Примитивные ахондриты претерпели изменения на родительских телах, дифференцированные ахондриты образовались в результате магматической дифференциации их родительских тел и располагаются параллельно линии фракционирования Земля-Луна. Было установлено (Clayton et al., 1983), что силикатные включения в железных метеоритах группы IAB лежат на том же тренде масс-фракционирования, что и винонаиты (рис. 8).

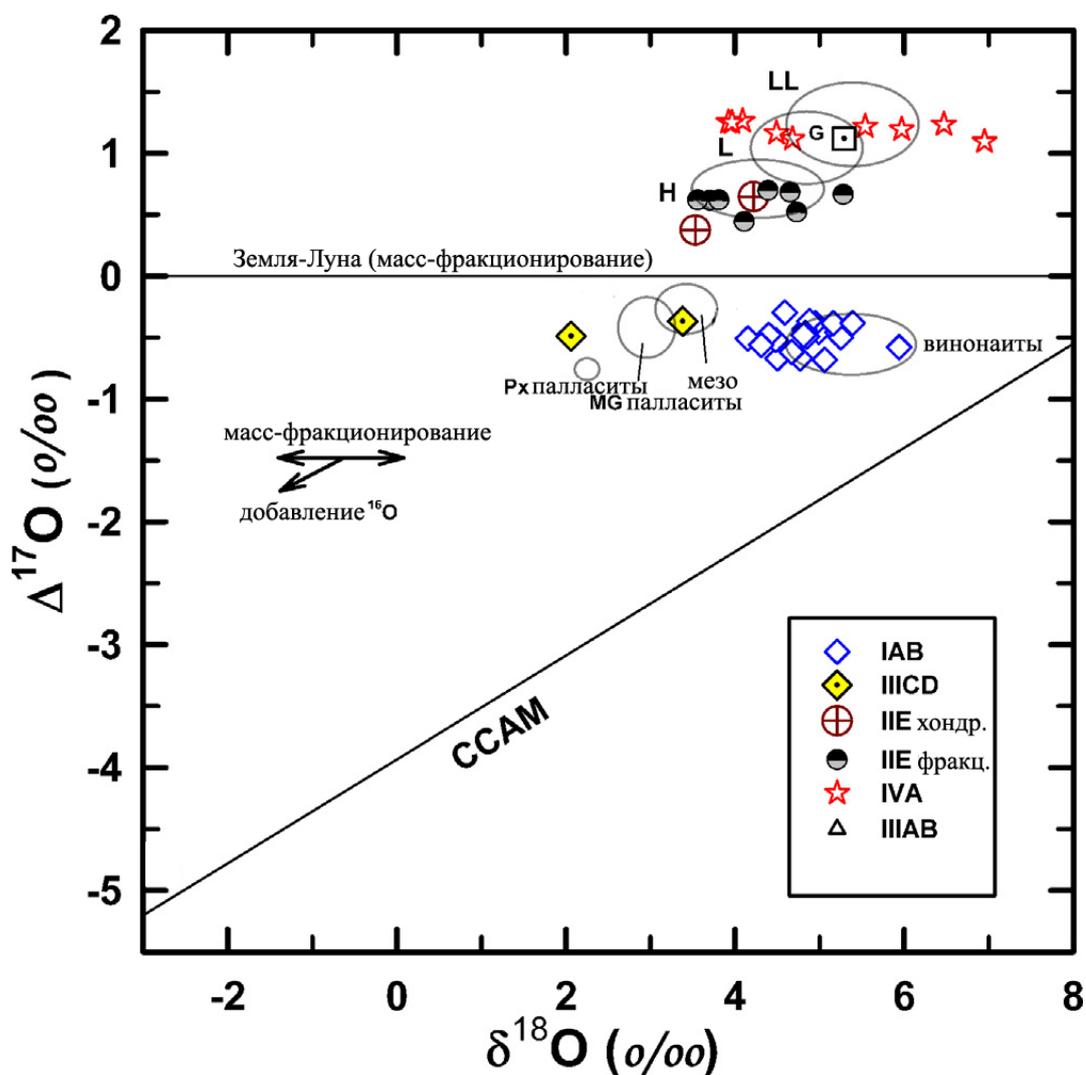


Рис. 8. Изотопный состав кислорода хондритов H, L, LL Clayton et al. (1991), палласитов основной (MG) и пироксеновой (Px) группы, мезосидеритов (Clayton and Mayeda 1978, Clayton et al., 1996; Boesenberg et al., 2000), силикатных включений железных метеоритов IAB и III CD, (Clayton et al., 1983) III AB, IIE Clayton et al. (1983), Olsen et al. (1994), IVA (Clayton et al., 1983), силикатов из мезосидеритов, палласитов (Clayton and Mayeda, 1978; Clayton et al., 1996; Boesenberg et al., 2000) и винонаитов (Clayton and Mayeda, 1978). Стрелки показывают тренды масс-фракционирования и смешения по  $^{16}\text{O}$  (Clayton et al., 1991; Ruzicka, 2014). ССАМ = линия изотопного состава кислорода безводных минералов углистых хондритов.

Данные по геохимии изотопов кислорода для включений типа IIE немногочисленны, но они позволяют предположить, что включения связаны с обыкновенными хондритами группы H (Clayton et al., 1983) (рис. 8). Возможна также их взаимосвязь с метеоритом Нечаево - брекчией, которая, как полагают Билд и Вассон (Додд, 1986), представляет собой богатую металлом разновидность обыкновенных хондритов. Характер этой связи не совсем ясен, поскольку метеорит Нечаево располагается ближе к линии разбавления  $^{16}\text{O}$  на трехизотопной диаграмме, нежели H и L + LL хондриты (Додд, 1986).

Простое предположение о механическом смешении, как в случае включений типа IAB, не

подходит для силикатных включений типа ПЕ. Первые являются обломками хондритов в хондрит-металлических брекчиях, тогда как вторые, по-видимому, представляют собой сильно дифференцированные силикатные расплавы, захваченные охлаждающимися массами металла.

Методом лазерного фторирования были определены изотопные составы кислорода в минералах и валовом составе силикатных включений для 11 метеоритов группы ПЕ (McDermott, 2016) и обнаружено существенное перекрытие с полями составов Н хондритов, за исключением метеорита Colomera.

## 1.7. Возраст железных метеоритов

Определения возраста радиологическим методом хондритов и их компонентов основаны на нескольких изотопных системах: U-Pb, Pb-Pb, Rb-Sr, Ar-Ar. Возраст наиболее древних объектов в Солнечной системе — CAIs (тугоплавких «белых» включений хондритов) составляет 4.567 млрд. лет (Connelly et al., 2012) - это рубеж, с которого началось образование твердого вещества из газа в околосолнечной области. Возраст большинства хондритов составляет около 4.55 млрд. лет. Для ахондритов имеется несколько датировок различными методами. Так, изотопный возраст базальтических эвкритов - Sm-Nd 4.52-4.56 (Brick and Allegre, 1978)  $^{182}\text{Hf}$ - $^{182}\text{W}$  - 4.56 млрд. лет (Srinivasan et al., 2006). Возраст ахондритов, сопоставимый с возрастaми хондритов, показывает раннюю дифференциацию астероидов и разделение металла и силикатов. Силикатные включения железных метеоритов группы IAB, датированные разными исследователями, имеют возраст 4.36–4.56 млрд. лет (Vogel et al., 2008) и 4.527-4.557 млрд. лет (Bogard et al., 2005), что соответствует периоду их формирования 7-207 млн. лет после формирования белых включений.

Для определения возраста металла железных метеоритов используют изотопные системы Re-Os и Hf-W (Markowski et al. 2006a, б; Cook et al.; 2004; Smoliar et al.; 1996). На основе данных Hf-W систематики, установлен возраст магматических железных метеоритов (IIAB, IIIAB, IVA, IID). Возраст сегрегации металла от силикатов, который составляет - 4.567 млрд. лет, соответствует возрасту формирования CAIs. Изотопная система Re-Os позволяет установить возраст кристаллизации металла в ядре. За счет разного коэффициента распределения Re и Os между твердым и жидким Fe,Ni металлом, в ходе кристаллизации расплава, отношение Re/Os в остаточном расплаве увеличивается. Для метеоритов магматической серии (IIAB, IIIAB, IVAB) этот возраст находится в диапазоне 4.456-4.530 (Cook et al.; 2004; Smoliar et al.; 1996).

В современных работах, рассматривающих комбинированные изотопные системы Ru, Mo, Pt и W (на пр. Fischer-Gödde et al. 2016) показано, что для металла метеоритов группы ПЕ существует 3 возрастные группы: 3.7-5.3 млн. лет после формирования: CAI, (Arlington, Barranca Blanca, Colomera and Mont Dieu), 10-15 млн. лет (Kodaikanal, Miles, Watson and Weekeroo Station)

и ~27 млн. лет –(Tarahumara) (Fischer-Gödde et al. 2016). Эти подразделения по возрасту могут указывать на 3 события, при которых происходила сегрегация металла из примитивного хондритового источника.

Таблица 3. Измеренные возраста для силикатных включений и металла метеоритов группы ПЕ

Метеорит	Силикаты, млн. лет	Ссылка	Металл, млн. лет	Ссылка
Arlington			4556.3±9.0	2, 3, 4, 5, 9
Colomera	4448±100	1, 6, 8–10, 11, 12-13		
Kodaikanal	3610±150		4562.1±2.4	2, 3, 4, 5, 9
Miles	4448±100	1, 6, 8–10, 11, 12-13	4556.3±9.0	2, 3, 4, 5, 9
Нечаево	3480±290	6, 21	4556.3±9.0	2, 3, 4, 5, 9
Taramuhara	4448±100	1, 18, 8–10, 11, 12-13		
Techado	4448±100	8		
Watson	3480±290	6, 7, 8, 9	4558.7– 4564.8	2, 3, 4, 5, 9
Weekeroo Station	4448±100	1, 6, 8–10, 11, 12-13	4556.3±9.0	2, 3, 4, 5, 9

1 – (Bogard et al., 1967), K–Ar метод; 2 - (Qin et al., 2008), Hf–W метод; 3 – (Markowski et al., 2006a), Hf–W метод; 4 – (Schulz et al., 2012), Hf–W метод; 5 - (Scherstén, et al., 2006), Hf–W метод; 6 – (Niemeyer, 1980), Ar–Ar, K–Ar и I–Xe методы; 7 - Olsen et al. (1994), K–Ar метод; 8 – (Bogard et al., 2000), Ar–Ar метод; 9 – (Snyder et al., 2001), Hf–W и Sm–Nd; 10 - Sanz et al. (1970), Rb–Sr метод; 11 - (Burnett and Wasserburg, 1967), Rb–Sr метод; 12 – (Takeda et al., 2003b) Ar–Ar метод; 13 – (Evensen et al., 1979), Rb–Sr метод.

Силикатные включения железных метеоритов были датированы Rb-Sr, K-Ar, I-Xe, Pb-Pb методами (табл. 3). Силикатные включения метеоритов группы ПЕ условно подразделяют на 2 группы по возрасту: «древнюю» группу, возраст которой составляет 4.41-4.53 млрд. лет, в которую входят включения метеоритов Colomera, Miles, NWA 5608, Taramuhara, Weekeroo Station, и «молодую» группу с возрастом 3.65-3.7 млрд. лет, которая объединяет включения метеоритов Нечаево, Kodaikanal, Watson 001 (Bogard et al., 1967; Bogard et al., 2000). Возраст включений «древней» подгруппы (37-157 млн. лет после формирования CAIs) близок к эпохе формирования хондр и частично совпадает с временем дифференциации астероидов. Меньший, по сравнению с металлом, возраст силикатных включений, вероятно, связан с нагревом и вторичным плавлением, при этом эти изменения не затронули металлическую матрицу. Для метеорита Эльга возраст не определялся.

## 1.8. История находки и краткое описание метеорита Эльга

Метеорит Эльга найден 28 августа 1959 года на прииске «Разведчик» в бассейне реки Эльга – крупного левого притока Индигирки в ее верхнем течении, на территории Якутской АССР. Метеорит Эльга был обнаружен при промывке золотоносных песков, выгруженных из эксплуатационной шахты, расположенной в долине ручья Промежуточный – правого притока Эльги. Метеорит располагался среди галечного материала, поднятого на поверхность с двадцатиметровой глубины. Ручей Промежуточный представляет небольшой водный поток, шириной 150-200 м. и протяженностью не более 3 км. В районе шахты мощность илистых отложений достигает 18 м. Под ними находится слой галечных аллювиальных отложений мощностью 2 – 3 м, залегающий на коренных породах. Анализируя окружающую геологическую обстановку, автор (Вронский, 1962) пришел к выводу, что много тысячелетий тому назад метеорит Эльга упал на аллювиальные отложения ручья Промежуточный и остался лежать среди галечного материала под постепенно накапливающимся вышележащим слоем.

В этом районе повсеместно развита вечная мерзлота, так что добыча «песков» - золотосодержащей породы россыпных месторождений, - производится при подземной отработке россыпей взрывным способом. 28 августа 1959 года у промывочного устройства стоял геолог управления Е. Н. Урусов, который увидел на транспортере крупный черный валун, цвет и странная форма которого привлекли его внимание. После тщательного осмотра он пришел к заключению, что перед ним необычный камень внеземного происхождения.

Метеорит имел неправильную, слегка угловатую уплощенную форму. Естественная поверхность метеорита сглаженная, неровная, ямчатая, местами имеющая мелкопластинчатую текстуру, на некоторых участках наблюдается регмаглиптовый рельеф (Вронский, 1962). Выступающие мелкоструйчатые участки имеют стально-серый цвет, а углубления покрыты черной пленкой и отдельными ржаво-бурыми участками сохранившейся корой плавления. Вес образца составил 28.8 кг. Часть метеорита Эльга, весом 887.5 г была передана в Комитет по метеоритам Академии наук СССР. Этот образец метеорита был затем распилен на несколько фрагментов, из которых были изготовлены аншлифы для последующего изучения.

Метеорит был классифицирован как тонкоструктурный октаэдрит со следами вторичного плавления (Пляшкевич, 1962). Дьяконова и др. (1979) определили валовый состав металла метеорита (в мас. %: Fe – 90.51; Ni – 8.38; Co – 0.64; Cu – 0.01; P – 0.46). На основе содержания Ga, Ge, Ir в металле метеорит был отнесен к химической группе IIIЕ (Wasson, 1970). Описание минералогии метеорита и эффектов ударного метаморфизма было дано в работе (Кваша и др., 1974). В стеклах силикатных включений были обнаружены треки облучения тяжелыми ядрами космиче-

ских лучей, характеристики которых указывают на приповерхностное залегание метеорита в родительском теле (Кашкаров и др., 1975). В работе Принза (Prinz et al., 1980) был определен модальный состав силикатных включений метеорита Эльга, и был сделан вывод о том, что глобулярные включения в метеоритах Эльга и Kodaikanal очень похожи по минералогии (Prinz et al., 1983).

По предположению Е. Г. Осадчего (Osadchii et al., 1981) плавление силикатных включений происходило *in situ* в ударном процессе, при котором металл не был расплавлен. Расплав исходных минералов силикатных включений (оливин, полевой шпат, фосфаты) мигрировал по системе трещин в металле, образуя в полостях глобулярные включения и прожилки, а затем быстро кристаллизовался при низких (постударных) давлениях в условиях повышенной активности кислорода с образованием высококремнистого, фельдшпатоидного стекла, авгита, шрейберзита и магнетита.

## Глава 2. Методы исследований

Для изучения структуры металла образцы были подготовлены по стандартной схеме для металлографического изучения: отшлифованы, отполированы и протравлены ниталом (5% раствор азотной кислоты в спирте) при экспозиции от 10 до 100 сек.

Предварительное исследование образцов железных метеоритов группы ПЕ было проведено методом оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете на микроскопе Leica DRMХ, оснащенный цифровой видеокамерой Leica DFC 320, в лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН.

Химический состав минералов силикатных включений и вмещающего металла определялся методом электронно-зондового микроанализа (ГЕОХИ РАН) на приборе Cameca SX 100 (ГЕОХИ РАН), при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 30 нА, диаметр зонда 1 мкм., с использованием PAP-коррекции. Нижняя граница определяемых концентраций для минералообразующих элементов – 0.02 мас. % для всех определяемых элементов. При анализе в качестве стандартов использовались: авгит NMNH 122142 для авгита и бронзита, стекло NMNH 113716 для стекла, хромит NMNH 117075 для хромита, фтор-апатит NMNH 104021 для фтор-апатита и мерриллита, троилит (из метеорита Сихотэ-Алинь) для сульфидов, ильменит 96189 для ильменита. При анализе металла и фосфида в качестве стандартов использовались синтетические – NiO, CoO и метеоритные стандарты – шрейберзит и троилит. Размер зерен в агрегатах Kam-Sch были настолько малы, что невозможно было проанализировать каждую фазу в отдельности, поэтому валовый состав включений определялся по среднему значению всех проанализированных точек в получаемой смеси. Составы минералов в ОЛП (агрегаты Kam-Sch, Kam-Tr-Sch) были рассчитаны как среднее арифметическое значение суммы точек. В качестве стандартов для анализа агрегатов Sid-Sch использовали: шрейберзит при определении железа, никеля и фосфора; металлический кобальт при определении Co; андрадит при определении кремния и алмаз при определении углерода. В качестве кристалла-анализатора при определении углерода использовали синтетический многослойный кристалл РС2. Анализ проводился расфокусированным пучком, диаметром 5 мкм. При анализе углерод-содержащих минеральных агрегатов и с учетом малого размера исследуемых объектов и их нахождения на контакте с электропроводящими фазами – Fe,Ni металлом и Fe,Ni-фосфидом, анализы проводились без напыления. Электронное изображение поверхности образца практически не имело искажений, что свидетельствовало о незначительной зарядке исследуемого участка и позволило пренебречь возможным влиянием отсутствия напыления на систематические ошибки количественного анализа. В силу изложенных причин, полученные данные о составе углеродсодержащих агрегатов следует рассматривать как полуколичественные.

Тем не менее, результаты позволили сделать определённые выводы об относительных содержаниях Fe, Ni и C в анализируемых объектах.

Метод лазерно-абляционной масспектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ЛА-ИСП-МС) использовался для определения концентраций сидерофильных элементов в металле метеоритов группы IIЕ (Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга, Miles и Watson) по методике (Campbell and Humayun, 1999; Campbell et al., 2002) в лаборатории National High Magnetic Field, Florida State University (NHMFL) (лаборатория сильного магнитного поля Университета Флориды). Для лазерной абляции был использован лазер New Wave Research UP 193 (Fremont, CA, USA). Продукты испарения анализировались на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Element XR™ ICP-MS (Germany). Главные и редкие элементы в валовом составе металла метеоритов определялись путем абляции кратеров, линий и прямоугольных площадок площадью 0.5-4 мм<sup>2</sup> пятном диаметром 20-100 мкм, частота импульсов лазерного излучения составляла 20 Гц, скорость сканирования - 25-50 мкм/сек. Такая методика позволяет получить достоверный валовый состав образца, содержащего относительно крупные включения минералов. Анализировались содержания 37 изотопов: <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P, <sup>34</sup>S, <sup>51</sup>V, <sup>53</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>69</sup>Ga, <sup>74</sup>Ge, <sup>75</sup>As, <sup>82</sup>Se, <sup>83</sup>Kr, <sup>93</sup>Nb, <sup>97</sup>Mo, <sup>102</sup>Ru, <sup>103</sup>Rh, <sup>106</sup>Pd, <sup>107</sup>Ag, <sup>109</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>115</sup>In, <sup>120</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb, <sup>125</sup>Te, <sup>184</sup>W, <sup>185</sup>Re, <sup>192</sup>Os, <sup>193</sup>Ir, <sup>195</sup>Pt, <sup>197</sup>Au, <sup>205</sup>Tl, <sup>208</sup>Pb, <sup>209</sup>Bi. В качестве стандартов были использованы силикатные стекла NIST SRM 610 (Si, P, S, Se, Nb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi; Jochum et al., 2006; Gao et al., 2009), железные метеориты Noba IVB (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt; Walker et al., 2008), Filomena (IIA) (Cu, Ga, Ge, As, W, Au; Wasson et al., 1989), а также синтетические стандарты - NIST SRM 1263a (V, Cr, Cu, As, Mo, Ag, W, Au; Campbell et al., 2002).

Концентрации редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) в минеральных фазах и стекле определялись в силикатных включениях 2315-6A, 2315-6B, 2315-6E методом ЛА-ИСП-МС (лазер NewWave UP-213) на масс-спектрометре высокого разрешения ThermoElement-XR с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ГЕОХИ РАН). Для анализа использовались следующие параметры измерений: диаметр кратера - 40 мкм, частота импульсов лазерного излучения - 4 Гц. Между сериями анализов проводились контрольные замеры калибровочных стандартов синтетических стекол NIST-610 с содержанием каждого редкого элемента на уровне 500 ppm. Правильность измерений контролировалась анализами синтетического стандарта NIST-612 (с содержанием каждого редкого элемента на уровне 40 ppm) и природного стекла ML3B. Составы стандартов были взяты из базы данных MPH GeoRem Database, 2009 (Jochum et al., 2009; Pearce et al., 1997). Измеренное содержание по каждому элементу отклонялось от стандартного табличного на 10-20%. В качестве внутренних стандартов для коррекции результатов анализа минеральных фаз были использованы элементы, наиболее гомогенно распределенные в изучаемых фазах и концентрации которых в изучаемых фазах существенно выше фоновых значений. Так, для пироксенов

применялись усредненные содержания Fe, полученные с помощью микронзондовых измерений. Для фосфатов, в качестве внутреннего стандарта, использованы содержания Mg, для стекла - Al. Данные были обработаны с использованием компьютерной программы Glitter (Van Achterbergh et al., 2001).

Серия исследований по распределению редких и редкоземельных элементов в силикатных включениях 2315-2.2А и 2315-2.2В проводилась методом лазерной абляции (лазер NewWave UP 193) на масс-спектрометре высокого разрешения ThermoElement XR с ионизацией в индуктивно-связанной плазме по методике (Campbell and Humayun, 1999) в Университете Флориды (NHMFL, США).

Содержания редких элементов для включения 2315-6F определялось в 20 мг навеске методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА, ГЕОХИ РАН). Облучение выполнялось на реакторе МИФИ (ИРТ-8). Плотность потока тепловых нейтронов составляла  $1 - 2 \cdot 10^{12}$  н см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>, время облучения — 15 — 25 часов. Флюенс —  $8.6 \cdot 10^{17}$  —  $12.0 \cdot 10^{17}$  н·см<sup>-2</sup>. Германиевый детектор ORTEC (США). Разрешение детектора 1.7 Кэв по линии 1333 Кэв (Co). Анализатор - многоканальный анализатор EMG NUC-8192.

Электронно-микроскопическое исследование сидерит-шрейберзитовой (Sid-Sch) ассоциации проводилось на приборной базе Геологического центра Потсдам (GeoForschungsZentrum Potsdam) в Германии и Курчатовского исследовательского центра в Москве с использованием просвечивающих электронных микроскопов Tescnai G230ST и Titan 80-300 при одинаковом рабочем напряжении - 300 keV. Использовались режимы светлопольного (BF) и темнопольного (DF) изображений, а также техника спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Химический анализ методом ТЭМ проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX (Phoenix System, EDAX, Mahwah, NJ, USA). Элементное картирование и получение изображений фазового контраста выполнялись с применением высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (HAADF). Препараты для исследования в просвечивающих электронных микроскопах готовились методом травления образца с помощью сфокусированного ионного пучка галлия (FIB) и представляли собой прямоугольные фольги площадью 10x5мкм, толщиной 20 – 100 нм. FIB-фольги вырезались из шлифа на глубину 5 мкм перпендикулярно его поверхности. После утонения фольги монтировались на специальные сетки и помещались в держатель микроскопа. Последовательная схема вырезания препарата изображена на рисунке 9.

Рамановская спектроскопия использовалась для определения структурных особенностей сидерита. Рамановские спектры снимались с полированных аншлифов и шлифов на приборе Sen-terra Dispersive Raman Microscope (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany), длина волны 532 нм, мощность аргонового лазера – 5 мВ, диаметр анализируемой области – 3 мкм.

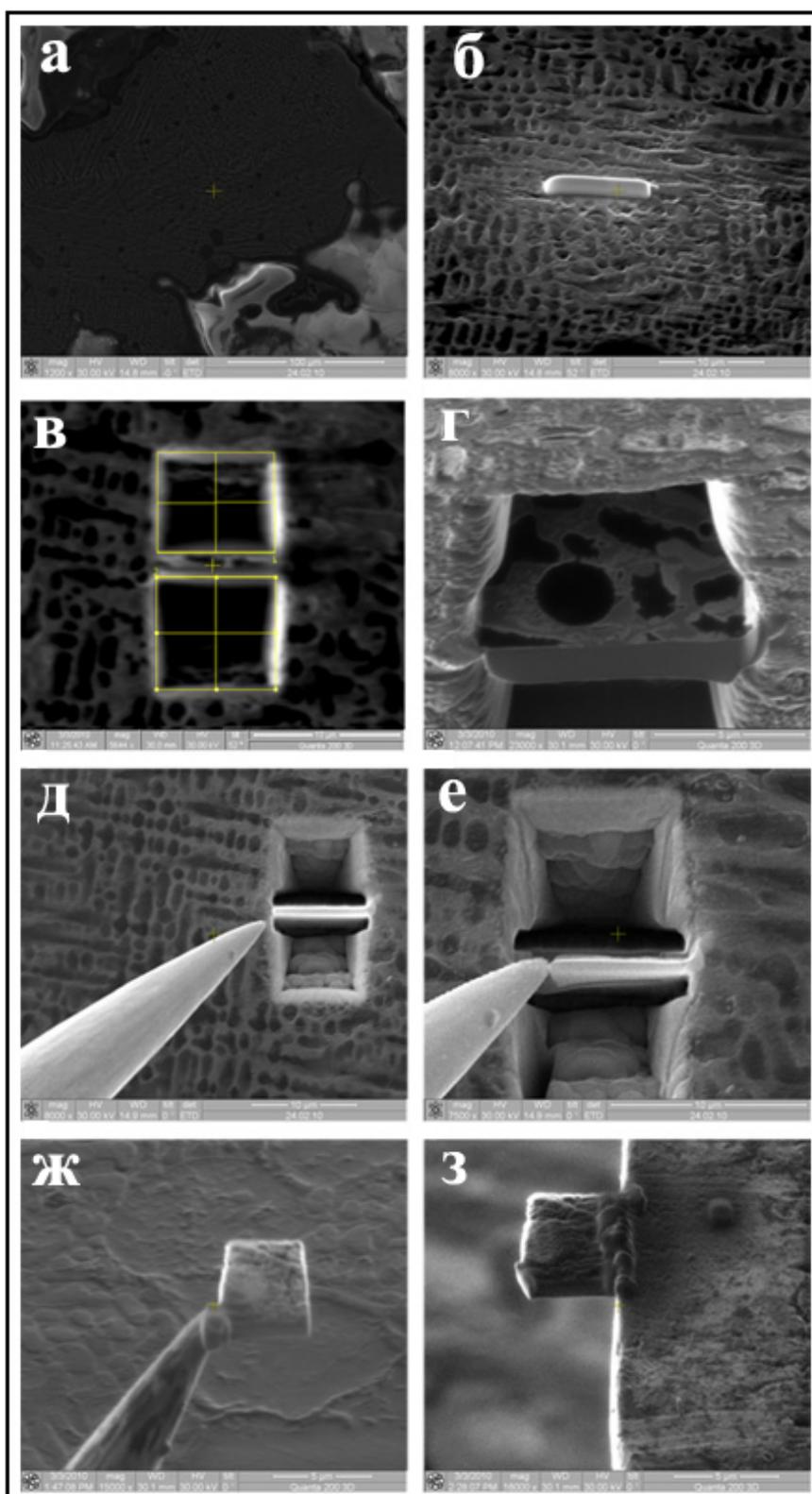


Рис. 9. Последовательность препарирования Sid-Sch агрегата, путем травления образца с помощью сфокусированного ионного пучка галлия (FIB); а, б – выбранная область при разных увеличениях, б – покрытие защитным вольфрамовым напылением, в – вырезание «канав», г – образец, образуемый после травления «канав» до выемки, д, е – действия манипулятора для прикрепления образца, ж – прикрепление образца к манипулятору с помощью вольфрамового покрытия, з – прикрепленный к медной сетке образец.

Модальный минеральный состав включений определен путем обработки цифровых микроскопических изображений в программе Photoshop CS 2. Для расчета среднего валового состава включений из модального минерального состава в качестве значений плотности минеральных фаз использованы справочные данные (Трегер, 1968), плотность стекла рассчитана по усредненной плотности нормативных миналов.

Средневзвешенное валовое содержание химического элемента  $C_{вз.вал}$  в силикатных включениях было рассчитано по формуле (1):

$$C_{вз.вал} = \sum (P_i \cdot C_i \cdot \rho_i) \quad (1)$$

где  $C$  - среднее содержание элемента в фазе  $i$  (авгит, стекло, бронзит, меррилит),  $P$  - средняя массовая доля фазы,  $\rho$  - плотность фазы.

Стандартная ошибка среднего значения содержания элемента  $n$  в каждой из главных фаз,  $S_{in}$ , определяется выражением (2):

$$S_{in} = P_i \cdot C_i \sqrt{(S_i/C_i)^2 + (M_i/P_i)^2} \quad (2)$$

где  $M_i$  - стандартная ошибка средней массовой доли фазы,  $S_n$  - стандартная ошибка среднего содержания элемента в фазе.

Стандартная ошибка среднего содержания химического элемента в средневзвешенном валовом составе равна сумме значений  $S_{in}$  в каждой из главных фаз:

$$S_{вз.вал} = \sqrt{\sum (S_{in})^2} \quad (3)$$

### Глава 3. Геохимия сидерофильных элементов в металле метеоритов группы ПЕ

При эволюции вещества ядер астероидов происходит формирование химической зональности, образующееся в ходе фракционной кристаллизации металла (Scott, 1972). Аналогичный процесс, вероятно, мог иметь место в гигантских ударных бассейнах на крупных астероидах, в которых могли образовываться большие объемы металлического расплава, при условии изоляции металла под обломочным слоем достаточной толщины, который способствовал его медленному охлаждению. Фракционирование элементов между твердыми фазами (кристаллами) и расплавом происходит по-разному в зависимости от состава исходного расплава и содержания главных неметаллических элементов-примесей. В магматических группах метеоритов (IIAB, IIIAB, IVAB) сидерофильные элементы образуют четкие кристаллизационные тренды, соответствующие тем, которые формируются при фракционной кристаллизации (рис. 2). Такие элементы, как W, Ir, Re, Os, Pt имеют высокие коэффициенты распределения между твердой и жидкой фазой, накапливаются в твердой фазе, образуя отрицательные корреляции с несовместимыми элементами - Au, As, Sn, имеющими тенденцию к накоплению в остаточной жидкости (Chabot and Drake, 2000; Chabot et al., 2003).

На сегодняшний день известно 22 железных метеорита группы ПЕ (табл. 6). Впервые 12 химически похожих железных метеоритов, имеющих концентрации Ge 62-75 мг/г, были выделены в группу ПЕ Скоттом и Вассоном (Scott and Wasson, 1970). Независимо от наличия силикатных включений и их состава, железные метеориты ПЕ имеют сходный химический состав металла ( $Ni - 8.27 \pm 0.54$  мас. %,  $Ga - 23.9 \pm 3.04$  мкг/г.,  $Ge - 88.3 \pm 78.0$  мкг/г,  $Ir - 5.02 \pm 1.6$  мкг/г, Wasson, 2017).

В метеоритах группы ПЕ, наряду с положительной корреляцией Au и As с коэффициентом корреляции  $R^2 \sim 1$  (рис. 11в), характерной для магматических метеоритов (Scott and Wasson, 1976; Wasson and Wang, 1986; Wasson, 2017; Teplyakova, 2012), были обнаружены нечеткие корреляции для некоторых пар совместимый-несовместимый элемент: Ga-Au, Ir-Au (рис. 11а, б) (Wasson, 2017). Для метеоритов группы ПЕ также характерны небольшие вариации содержания Ir в металле (1.12-7.95 мкг/г, Wasson, 2017) по сравнению с метеоритами магматических групп, в которых концентрации Ir меняются в широких пределах и различаются в 6000 раз в пределах группы. Так, например, метеориты группы IIAB содержат от 0.01 до 60 мкг/г Ir (рис. 2). Кроме того, в

металле метеоритов группы ПЕ обнаружены вариации изотопного состава Ge, которые объясняются испарением с потерей легких изотопов Ge и Ga (Luais, 2007) на поверхности тела, вероятно, вследствие ударного события. На основании этих фактов некоторые исследователи пришли к заключению о том, что металл метеоритов группы ПЕ был образован «немагматическим» путем, то есть кристаллизовался не в ядрах астероидов при фракционной кристаллизации расплава, а на поверхности в виде небольших металлических бассейнов расплава при ударном событии (Scott and Wasson, 1976; Wasson and Wang, 1986; Ebihara et al., 1997; Wasson, 2017). В пользу такой интерпретации свидетельствует мелкозернистая структура металла метеоритов группы ПЕ, в которых размер кристаллов  $\gamma$ -железа (от 1-11 см) невелик по сравнению с метровыми кристаллами в метеоритах ШАВ (до 2 м) (Wasson, 2017). Присутствие в метеоритах группы ПЕ силикатных включений, иногда риолитового состава, также сложно объяснить в эндогенных условиях астероидов.

### **3.1. Распределение сидерофильных микроэлементов в металле железных метеоритов группы ПЕ**

Результаты исследования микроэлементного состава в металле 5 метеоритов группы ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга, Miles и Watson методом ЛА-ИСП-МС приведены в таблице 4, и показаны в сравнении с литературными данными на рисунке 10.

Содержания редких сидерофильных элементов в исследованных методом ЛА-ИСП-МС метеоритах, в целом, сопоставимы с данными ИНАА (Scott et al., 1973; Wasson and Wang, 1986; Ebihara et al., 1997; Wasson and Scott, 2011; Wasson, 2017). Каждый метод анализа имеет собственные ограничения, в том числе по представительности аналитической пробы. Так, при измерении валового состава метеоритов ПЕ методом ИНАА, в соответствующих публикациях не отражен минеральный состав пробы, т.е. достоверно не известно каков был количественный вклад включений (троилита и шрейберзита), которые практически не содержат ряда тугоплавких сидерофильных элементов. Используемый в данной работе метод ЛА-ИСП-МС в достаточной степени обеспечивает возможность визуального контроля за минеральным составом анализируемой площади. Таким образом, несмотря на ограниченный объем (первые мкм<sup>3</sup>) каждой аналитической площадки, в пределах которой производилось определение валового состава метеорита, результирующий валовый состав образца находится в соответствии с его модальным минеральным составом. Данные для метеорита Эльга, полученные методом ЛА-ИСП-МС, их относительные отклонения ( $\rho$ ) от данных ИНАА, полученных в предыдущих исследованиях, на 10% выше для Ni, Co, Re, Ga, Ge, Au и на 15-20% выше для Cu, Ir. По данным средних значений 2 образцов для

метеорита Тобычан  $\rho$  Ir и Re на ~25% выше и для Ni на ~15% ниже, чем показано ранее (Wasson, 2017).

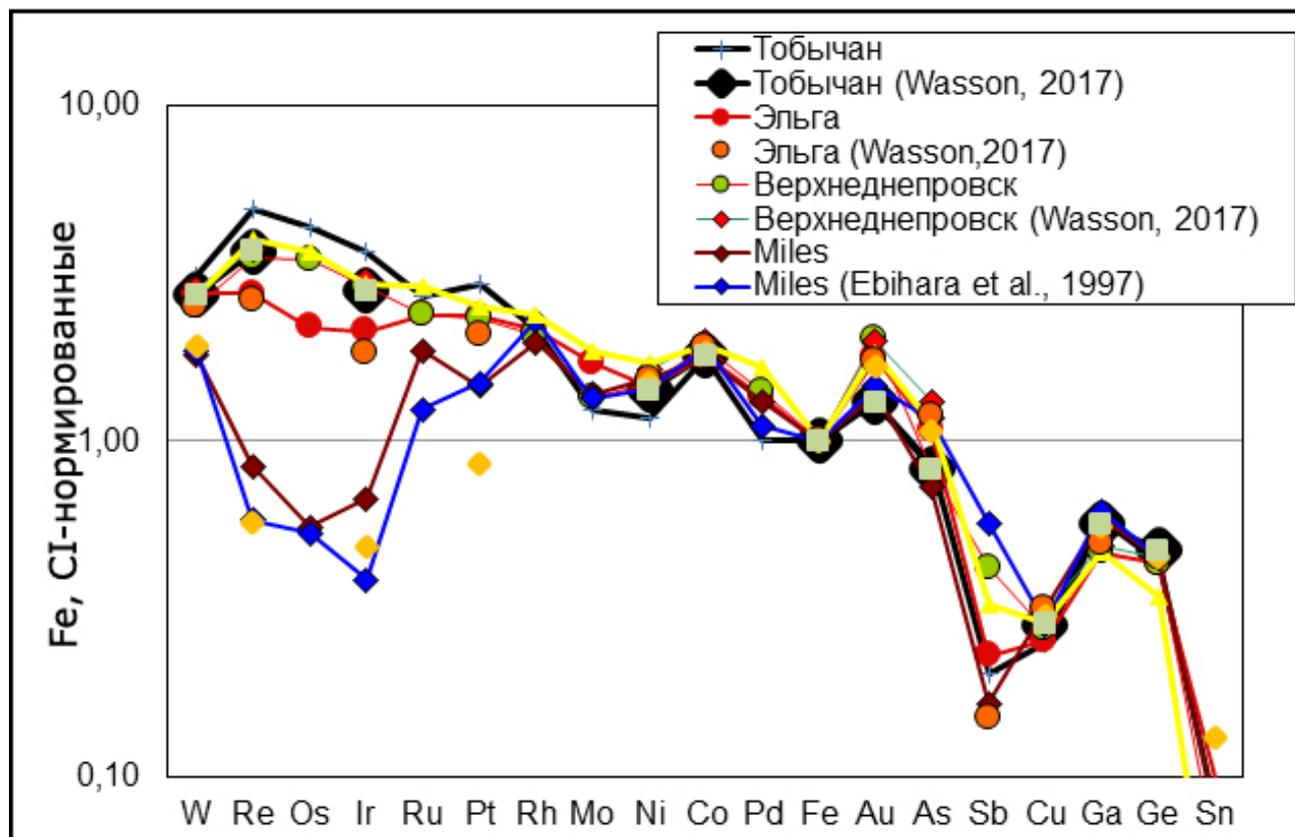


Рис. 10. Распределение редких сидерофильных элементов в метеоритах группы ПЕ по данным ЛА-ИСП-МС и сравнение их с литературными данными, полученные ИНАА. По оси ординат – содержания, нормированные на Fe-, CI- (элемент/Fe в образце/ элемент/Fe в CI).

По другим элементам  $\rho$  не превышает 6%. Данные ЛА-ИСП-МС для металла метеорита Miles совпадают с данными ИНАА ( $\rho$  - не более 7% для всех элементов, за исключением Rh, Pd, Au, их  $\rho$  на 20% выше, для As, Sn ( $\rho$  на 30-40% ниже), для Ru, Re, Ir ( $\rho$  на 50-70% выше), чем показано ранее (Ebihara et al., 1997; Wasson, 2017). Содержания Os (1.29 ppm) и Pt (6.92 ppm) в металле метеорита Miles совпадают с данными по Os (1.24 ppm) и Pt (7.06 ppm), полученными в работе (Scott et al., 1973). Содержание Sb (0.11 ppm) такое же по данным ИНАА (Wasson and Wang, 1986; Wasson and Scott, 2011), но в 4 раза меньше, чем содержание Sb (Scott et al., 1973). Для изученного в настоящей работе метеорита Верхнеднепровск характерна высокая степень земного окисления и малые размеры по сравнению с другими метеоритами группы ПЕ, что повлияло на результаты анализа для ряда элементов. Вероятно, образец метеорита Верхнеднепровск, использованный при исследовании методом ИНАА (Wasson, 2017) был менее окисленным. Однако результаты анализа, полученные методом ЛА-ИСП-МС, согласуются с результатами, полученными ИНАА (Wasson, 2017) по всем элементам, за исключением W, Re, Ir, которые

отличаются на 10-20%, а для Cu, Ga, Ge, Au на 30-40%. Сопоставление результатов показывает, что данные, полученные методом ЛА-ИСП-МС, в основном близки к данным ИНАА, несмотря на различие методик.

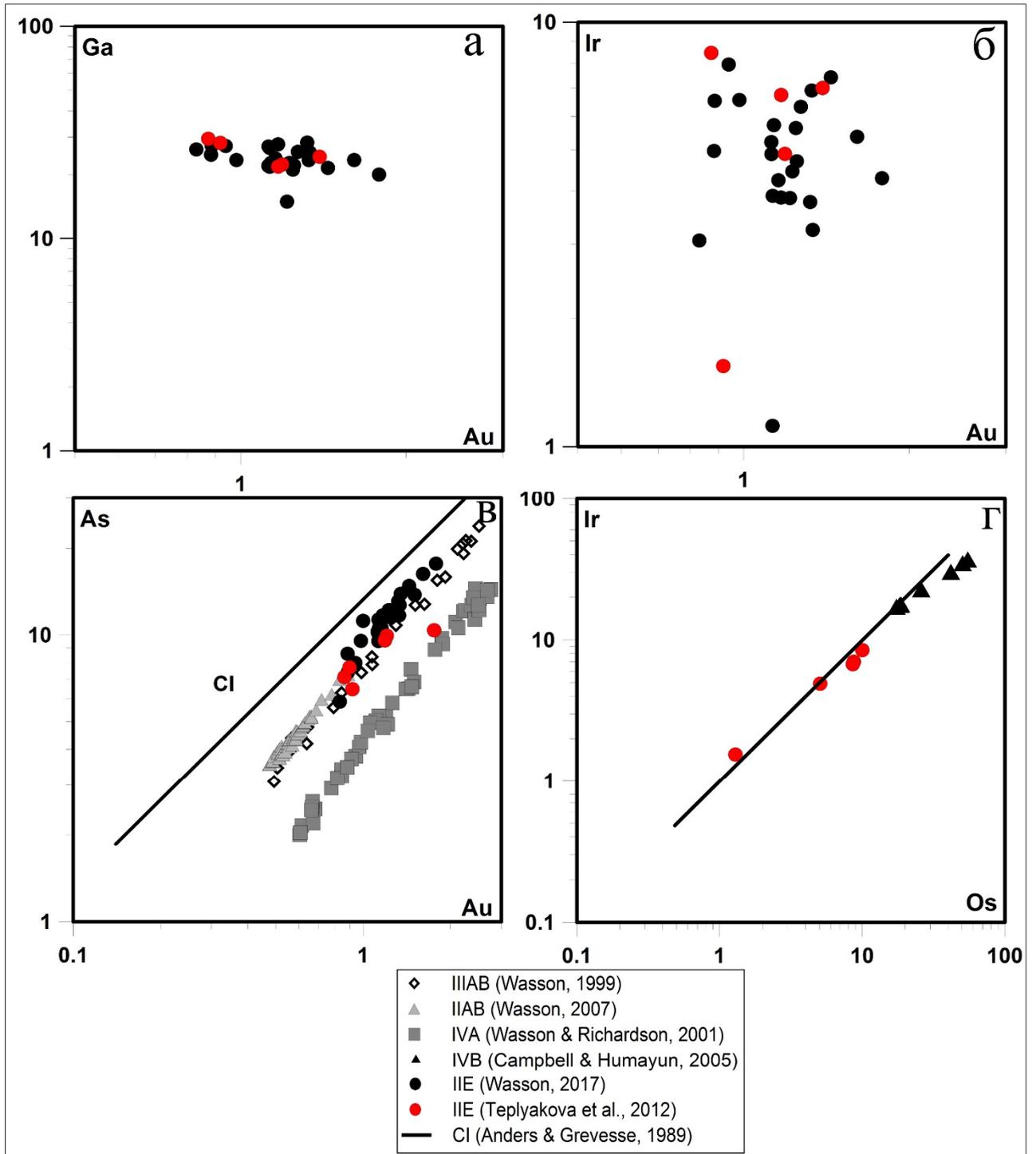


Рис. 11. Корреляции Au-Ga (а) и Au-Ir (б) для железных метеоритов группы IIE по данным ЛА-ИСП-МС и ИНАА; в) положительные корреляции Au-As в метеоритах групп IIAB, IIIAB, IVAB, IIE; г) положительная корреляция Os-Ir в метеоритах групп IVAB и IIE.

Таблица 4. Валовые значения (мкг/г) и их стандартные отклонения ( $\sigma$ ) 24 элементов в металле 5 железных метеоритов группы ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга, Miles и Watson по данным ЛА-ИСП-МС анализа

V*	Верхнеднепровск		Тобычан		Эльга		Miles		Watson	
	4		130		58		192		64	
	среднее	$\sigma$	Среднее	$\sigma$	среднее	$\sigma$	среднее	$\sigma$	среднее	$\sigma$
Si	120	33.15	145	154	115	11	368	36	322	152
P	677	121	895	128	5282	2026	3432	3320	7167	1502
S	488	214	221	192	190	65	129	101	430	134
Cr	19.81	7.63	3.42	1.37	12.75	2.25	4.46	0.28	19.74	1.40
Fe	917385	12264	927332	4645	913274	3433	910196	10833	900795	3677
Co	4849	196	4376	47.29	4316	37	4269	131	4493	115
Ni	76126	12043	66687	4594	76507	1477	81268	8209	86461	2816
Cu	169	57	167	25	153	5.32	191	29	166	8
Zn	2.88	2.23	6.44	9.45	2.52	1.31	2.36	0.69	4.73	1.36
Ga	24.24	5.80	29.46	1.69	22.34	0.63	28.21	1.51	21.82	0.78
Ge	74.82	10.56	70.73	2.79	67.60	1.19	71.17	1.87	52.50	1.74
As	8.68	1.28	7.33	1.29	9.58	0.55	6.48	1.00	9.41	0.97
Mo	6.74	1.61	5.63	0.16	7.62	0.54	6.11	1.23	8.16	0.48
Ru	8.49	1.68	9.64	0.46	8.13	0.15	6.36	0.37	9.67	0.26
Rh	1.45	0.26	1.45	0.06	1.37	0.03	1.26	0.04	1.50	0.03
Pd	3.65	0.88	2.93	0.31	3.63	0.09	3.52	0.22	4.32	0.16
Sn	1.25	0.75	0.72	0.07	0.83	0.03	0.66	0.06	0.22	0.03
Sb	0.32	0.28	0.12	0.02	0.15	0.00	0.11	0.02	0.23	0.04
W	1.28	0.18	1.34	0.06	1.22	0.01	0.80	0.02	1.20	0.05
Re	0.59	0.05	0.85	0.03	0.48	0.01	0.15	0.01	0.70	0.04
Os	8.75	1.57	10.03	0.38	5.08	0.09	1.29	0.08	8.60	0.44
Ir	7.00	1.14	8.46	0.23	4.89	0.08	1.55	0.06	6.73	0.27
Pt	11.86	1.68	13.45	1.07	11.24	0.19	6.92	0.16	11.88	0.40
Au	1.39	0.25	0.87	0.10	1.19	0.03	0.92	0.06	1.17	0.08
<b>Cl, Fe нормированные значения</b>										
W	2.87	0.44	2.96	0.13	2.75	0.03	1.80	0.03	2.75	0.13
Re	3.37	0.29	4.79	0.15	2.75	0.06	0.84	0.04	4.04	0.21
Os	3.74	0.72	4.24	0.15	2.18	0.04	0.56	0.03	3.74	0.19
Ir	3.02	0.53	3.61	0.09	2.12	0.03	0.67	0.03	2.96	0.12
Ru	2.48	0.53	2.78	0.15	2.38	0.04	1.87	0.13	2.87	0.08
Pt	2.49	0.38	2.79	0.22	2.37	0.04	1.46	0.03	2.54	0.09
Rh	2.25	0.43	2.22	0.10	2.14	0.04	1.97	0.07	2.36	0.04
Mo	1.51	0.38	1.24	0.04	1.71	0.13	1.38	0.30	1.86	0.11
Ni	1.44	0.25	1.25	0.09	1.45	0.03	1.55	0.18	1.66	0.06
Co	2.01	0.08	1.79	0.02	1.79	0.01	1.78	0.04	1.89	0.05
Pd	1.36	0.35	1.08	0.12	1.35	0.03	1.31	0.09	1.63	0.06
Fe	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00
Au	2.07	0.40	1.28	0.15	1.77	0.05	1.37	0.10	1.77	0.12
As	0.97	0.15	0.81	0.14	1.07	0.06	0.73	0.11	1.07	0.11
Sb	0.47	0.43	0.18	0.03	0.23	0.00	0.17	0.04	0.35	0.06
Cu	0.28	0.10	0.27	0.04	0.25	0.01	0.32	0.05	0.28	0.01
Ga	0.50	0.13	0.61	0.04	0.47	0.01	0.59	0.03	0.46	0.02
Ge	0.48	0.07	0.44	0.02	0.43	0.01	0.46	0.01	0.34	0.01
Sn	0.15	0.09	0.09	0.01	0.10	0.00	0.08	0.01	0.03	0.00

\*V - объем испаренного лазером вещества в мкм<sup>3</sup>

По результатам исследования состава металла пяти метеоритов группы ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга, Miles и Watson была обнаружена слабовыраженная корреляция Ga-Au и еще менее выраженная корреляция Ir-Au, что не согласуется с «магматическими» кристаллизационными трендами. В тоже время, для изученных метеоритов группы ПЕ характерна положительная корреляция Au и As ( $R^2 \sim 1$ ) также, как и для других метеоритов этой группы. Впервые полученные данные по концентрации Os методом ЛА-ИСП-МС и соотношения Re, Os, Ir в метеоритах группы ПЕ указывают на фракционирование, подобное наблюдаемому в магматических группах метеоритов (рис. 11г). В изученных метеоритах отношение Os/Ir  $> 1$ , что вероятно является следствием последовательной кристаллизации твердого металла в процессе фракционирования расплава. Поскольку оба элемента совместимы с твердой фазой, но Os предпочтительнее распределяется в твердый металл ( $D_{Os} > D_{Ir}$ , где D - коэффициент распределения элемента кристалл/жидкость), то положительный линейный тренд для отношения Os/Ir имеет меньший угол наклона по сравнению с этим трендом в хондритах, где отношение Os/Ir составляет  $\sim 1$  (Campbell et al., 2002; Anders and Grevesse, 1989). Разделение Os и Ir в метеоритном металле связано исключительно с фракционированием в магматическом процессе, так как фракционирование Os от других элементов платиновой группы не характерно при конденсации вещества в протопланетном диске.

### **Связь металла ПЕ с хондритовым источником**

Изотопный состав кислорода силикатных включений метеоритов группы ПЕ указывает на генетическое родство с Н-хондритами (Clayton and Mayeda, 1996). Металл метеоритов ПЕ по изотопному составу Cu и Mo близок к Н-хондритам (Burkhardt et al., 2011; Bishop et al., 2012; McDermott et al., 2016). Однако связь метеоритов группы ПЕ и Н-хондритов подвергалась сомнению в следствие различия трендов Ga-Au и Ir-Au для ПЕ и Н-хондритового металла (Wasson and Wang, 1986; Wasson and Scott, 2011). Силикаты в метеоритах ПЕ более магнезиальны по сравнению с Н-хондритами, а состав металла метеоритов группы ПЕ отличается от состава металла в Н-хондритах по ряду элементов. На основании этих фактов Вассон (Wasson, 2017) предположил, что металл метеоритов группы ПЕ был сформирован на сходном с Н-хондритовым, но более восстановленном и богатом металлом астероиде НН-типа, который может продолжить ряд известных химических групп хондритов LL-L-Н. На сегодняшний день известно 4 метеорита НН группы. Первый метеорит из этой группы (падение) Burnwell, был описан в 1998 г. (Russell et al., 1998). Метеориты НН группы имеют более магнезиальные ( $Fa_{15.8}$ ,  $Fs_{13.4}$ ) по сравнению с Н-хондритами силикаты ( $Fa_{16.9-20.4}$ ,  $Fs_{15.7-18.1}$ ), содержат большую долю металла (21.7 мас. %) по сравнению с Н хондритами (14.2-19.8 мас. %). НН-хондриты имеют меньшее содержание Co  $\sim 0.36$

мас. % в камасите по сравнению с Н хондритами ( $Co \sim 0.44-0.51$  мас. %), а также отличаются по изотопному составу кислорода  $\Delta^{17}O = 0.51 \pm 0.02$  (‰). По магниальности силикатов метеорит Нечаево совпадает с НН хондритами, однако, по изотопному составу кислорода соответствует полю Н хондритов и других метеоритов группы ПЕ.

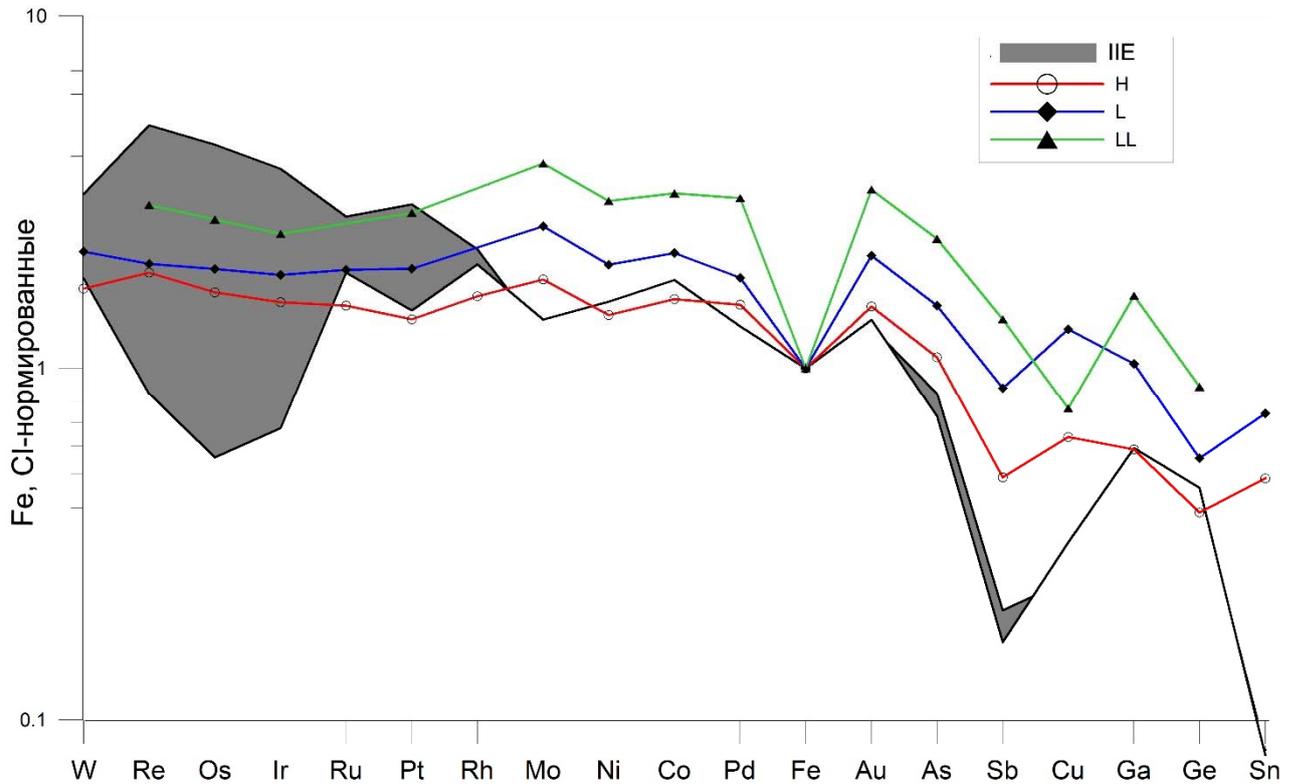


Рис. 12. Средний состав металла метеоритов группы ПЕ и матричный металл обыкновенных хондритов H, L, LL групп (Kong and Ebihara, 1997).

Полученные нами данные о концентрациях сидерофильных элементов в метеоритах ПЕ показывают, что все изученные метеориты (кроме метеорита Miles) обогащены тугоплавкими элементами, по сравнению с металлом Н хондритов (рис. 12; Kong and Ebihara, 1997). Металл метеоритов группы ПЕ близок к составу металла Н хондритов по элементам, коэффициент распределения которых между металлом и жидкостью  $\sim 1$ , такими как Ni, Co, Ge и Ga, а также Pd, Au, As. Металл метеоритов группы ПЕ близок по содержаниям тугоплавких элементов с металлом L хондритов (Kong and Ebihara, 1997), но обеднен элементами с коэффициентом  $\sim 1$  и несовместимыми летучими элементами (рис. 12). Металл LL хондритов (Kong and Ebihara, 1997) сильно обогащен всеми элементами по сравнению с металлом ПЕ, кроме Mo и Ga (рис. 12). Таким образом, по химическому составу металл Н хондритов является наиболее вероятным источником металла метеоритов группы ПЕ, что в комплексе с изотопными индикаторами указывают на генетическую связь металла метеоритов ПЕ с Н-хондритами.

Спектры распределения совместимых с твердой металлической фазой тугоплавких сидерофильных элементов и галлия в метеоритах Тобычан, Эльга, Верхнеднепровск, Watson (рис. 10) закономерно располагаются выше линии спектра, отражающего состав металла Н-хондритов, а металл метеорита Miles обеднен совместимыми сидерофильными элементами относительно металла Н-хондритов. Относительные содержания несовместимых элементов Pd, Au, As и частично Sb, Cu и Sn понижены в металле всех метеоритов ПЕ относительно металла Н-хондрита (рис. 12). Отношение Os/Ir, как и Au-As корреляция в метеоритах группы ПЕ (рис. 11в, г) указывает на их образование путем последовательного осаждения кристаллов из металлического расплава.

Однако металл Н-хондритов существенно обеднен Ga по сравнению с металлом метеоритов группы ПЕ. Поскольку Ga предпочтительнее распределяется в твердую фазу при фракционной кристаллизации, то для того, чтобы получить составы металла ПЕ необходимо добавить Ga из силикатной фракции при их совместном плавлении и восстановлении. Коэффициент распределения Ga между силикатами и металлом зависит от фугитивности кислорода (Schmitt, 1989) от 10 для  $f_{O_2}=10^{-12}$  атм. до 1.8 для  $f_{O_2}=10^{-11}$  при 1300°C. Коэффициент распределения Ga  $D_{\text{металл/силикат}}=0.5$  для наиболее метаморфизованных хондритов. Это означает, что его распределение в хондритах происходило при высокooksислительных условиях. Обогащение метеоритов группы ПЕ галлием может быть результатом его восстановления в металл при полном плавлении хондритового источника.

Таким образом, металл метеоритов группы ПЕ может быть получен из вещества Н-хондрита при его полном плавлении, восстановлении сидерофилов и Ga, сегрегации металлической жидкости и ее последующей фракционной кристаллизации.

### **3.2. Моделирование кристаллизации железных метеоритов**

Для проверки гипотезы происхождения металла ПЕ из Н хондритов была построена модель фракционной кристаллизации металлической выплавки из полностью расплавленного Н-хондритового источника. Модель подразумевает, что при полном плавлении Н-хондритового вещества в металл-сульфидный расплав распределяются все главные и редкие сидерофильные и халькофильные элементы.

Валовые составы восстановленной металлической выплавки из Н хондрита, в состав которой входит также S, были скомпилированы из средних валовых составов хондритов: Wasson and Kallemeyn (1988) - для W, Mo, Cu, Ge, Sb, Sn, Se, Jarosewich (1990) - для S, Fischer-Gödde et al. (2010) - для Re, Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd. Валовый состав восстановленной хондритовой металлической выплавки был получен из среднего валового состава хондрита, путем умножения

на соответствующий коэффициент:  $100\% / (\text{Fe металлическое}\% + \text{FeS}\% + \text{Ni}\%)$  ( $H=4.3$ ,  $L=7.1$ ,  $LL=10.7$ ); поскольку часть железа находится в оксидной форме, содержание железа в выплавке дополнительно умножается на коэффициент, равный отношению  $\text{Fe общее} / (\text{Fe металлическое} + \text{Fe сульфидное})$  ( $H=0.58$ ,  $L=0.49$ ,  $LL=0.32$ ), по данным химических анализов валовых составов хондритов (Jarosewich, 1990). Модельная выплавка богаче тугоплавкими элементами и Ga, Ge по сравнению с металлом Н-хондритов и более близка к металлу метеоритов группы ПЕ.

### *Принципы моделирования*

В процессе фракционной кристаллизации металлического расплава несовместимые элементы S, C и P постепенно накапливаются в остаточной жидкости, за счет чего, по мере кристаллизации, происходит последовательное изменение коэффициентов распределения сидерофильных элементов ( $D$ ) между твердыми фазами и металлической жидкостью (Willis and Goldstein, 1982; Jones and Drake, 1983). Экспериментально установлено, что увеличение концентрации серы (от 0 до эвтектического значения - 31 мас. %) в металлическом расплаве способствует распределению сидерофильных элементов в твердую фазу. Соответствующие коэффициенты распределения при этом увеличиваются, например,  $D(\text{Ge})$  от 0.6-120 (Jones and Malvin, 1990). В меньшей степени, в 3 раза, меняется  $D(\text{Ge})$  при увеличении концентрации фосфора от 0 до 10 мас. % P в системе Fe-Ni-P (Corrigan et al., 2009) и в 5 раз при увеличении концентрации углерода до 4.3 мас. % C в системе Fe-Ni-C (Chabot and Haack, 2006). В таком случае, когда коэффициенты распределения не постоянны, уравнение Рэлея, описывающее фракционную кристаллизацию при постоянных  $D$ , не может быть использовано для описания поведения системы. Таким образом, модель фракционной кристаллизации метеоритов ПЕ была построена на основе уравнения равновесной кристаллизации, с использованием метода локальных равновесий, иначе называемого методом последовательных конечных приращений. Суть метода состоит в разбиении процесса равновесной кристаллизации на конечное число стадий (ступеней температуры), для каждой из которых экспериментально устанавливаются зависимости  $D$  сидерофильных элементов примесей от текущего содержания неметаллической примеси (-сей) в расплаве.

Джонс и Малвин (Jones and Malvin, 1990) показали, что в ходе кристаллизации, в системах Fe-Ni-S и Fe-Ni-P, на конкретном этапе процесса, коэффициенты распределения  $D_{\text{кристалл/жидкость}}$  для некоторых редких сидерофильных элементов в большей степени зависят от текущего состава жидкости (от состава жидкости на рассматриваемой фазе кристаллизации), нежели от температуры и свойств твердой фазы. По этой причине в своей модели Джонс и Малвин (1990) условно разделили исходную металлическую жидкость на металлическую и неметаллическую порции, или, так называемые, железный и сульфидный «домены». Сидерофильные элементы сегрегируют

в металлическую порцию, тогда как элементы, проявляющие халькофильные свойства - в неметаллическую, начальное количество которой определяется мольной долей неметаллической примеси в описываемой системе. В процессе кристаллизации количество неметалла в остаточной металлической жидкости растет, а коэффициент распределения редких элементов-примесей меняется в зависимости от их химического сродства к металлу. Джонс и Малвин (1990) показали, что в этой модели коэффициенты распределения соответствующих элементов-примесей могут быть выражены через объемы доменов, которые, в свою очередь, определяются мольными долями компонентов в жидкой фазе. Основываясь на этой модели и результатах экспериментов, Джонс и Малвин (Jones and Malvin, 1990) представили уравнение для параметризации  $D_{\text{твердое/жидкость}}$  как функцию мольной доли легкого элемента (S, P, C) в системе Fe-Ni (S, P, C). В уравнении принимается, что коэффициент активности редкого элемента ( $\gamma_E$ ) должен коррелировать линейно с выражением  $(1 - \alpha \cdot n \cdot X_N)$ , где  $X_N$  – мольная доля неметалла в металлической жидкости,  $\alpha$  – эмпирическая константа,  $n$  – стехиометрический фактор, который зависит от вида неметалла в жидкости: для S  $n = 2$ ,  $\alpha = 1.09$ ; для P  $n = 4$ ,  $\alpha = 1.36$ . Стехиометрический фактор – общее число позиций, с которыми сидерофильный элемент-примесь не может взаимодействовать в расплаве. Для серы этот фактор равен 2, поскольку сера не только занимает часть объема расплава (первая позиция), но еще и связывает соответствующую долю Fe в FeS (вторая позиция), пропорционально изменяя долю Fe, с которой может взаимодействовать нехалькофильный элемент-примесь.

В дальнейшем Chabot and Jones (2003) модифицировали уравнение (Jones and Malvin, 1990). В модели Chabot and Jones (2003) аналогичным образом предполагается, что коэффициент распределения элемента-примеси является степенной функцией от состава жидкого металла.

$$\frac{1}{D} = \frac{Fe(domains)^\beta}{D_0}, \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент распределения кристалл/жидкость,  $D_0$  – коэффициент распределения редкого элемента между твердым и жидким Fe-Ni металлом, не содержащим неметаллов,  $\beta$  – специфическая константа для элемента, вычисленная при параметризации,  $Fe(domains)$  представляет собой мольную фракцию свободного, не связанного с серой, металла в жидкости.

В этой системе объем металлического домена рассчитывается как функция мольной доли серы в металлической жидкости ( $X_S$ ):

$$Fe (domains) = \frac{(1-2 \cdot Xs)}{(1-Xs)}, \quad (2)$$

Коэффициенты распределения для сидерофильных элементов, меняющиеся в некотором заданном интервале при кристаллизации расплава Fe-Ni-S, были рассчитаны как функции мольной фракции серы ( $Xs$ ) в соответствии с моделью (Chabot and Jones, 2003), уравнениями (1) и (2) и их постоянными  $D_0$  и  $\beta$  (табл. 5) (Chabot et al., 2003, Chabot et al., 2009) по формуле:

$$D = \frac{D_0(1-Xs)}{(1-2 \cdot Xs)\beta}, \quad (3)$$

Поскольку (Jones and Malvin, 1990; Chabot et al. 2003) коэффициент распределения ( $D$ ) выражается через степенную функцию состава жидкого металла, а кристаллизация многокомпонентного расплава, даже в условиях, далеких от равновесия, происходит в виде цепочки фазовых реакций, определяемых равновесной фазовой диаграммой Fe-S (Massalski et al. 1990), можно рассчитать содержание микроэлемента в остаточной жидкости  $C_L$  и в твердой фазе  $C_S$  на каждом этапе кристаллизации по формулам (4, 5):

$$C_L = \frac{C_i}{F+D-F \cdot D}, \quad (4)$$

$$C_S = D \cdot C_L, \quad (5)$$

где  $C_i$  – валовый состав жидкости до кристаллизации;  $F$  – доля остаточного расплава, который кристаллизуется через определенный заданный интервал,  $D$  - коэффициент распределения микроэлемента твердая фаза/жидкость на данном этапе кристаллизации.

Процесс кристаллизации исходной металлической жидкости Н-хондритового состава был разделен на несколько стадий по количеству остаточного расплава ( $F$ ) с шагом 10%, от 100% до 30% (табл. 5). Последний интервал соответствует состоянию системы непосредственно перед достижением эвтектического состава в системе Fe-S. На каждом интервале рассчитывалась равновесная кристаллизация жидкости. На первом этапе это был валовый состав жидкости  $C_i$ , на каждом следующем этапе - это доля жидкости, которая осталась по завершении предыдущего этапа. В модели принято, что твердая фаза удаляется из расплава и, соответственно, весь процесс в целом отражает процесс фракционной кристаллизации. Последний этап кристаллизации завершается в точке эвтектики, где результирующим составом остаточной жидкости будет жидкость с наиболее низким содержанием сидерофильных микроэлементов в жидкости (табл. 5).

Результаты моделирования показывают, что от первого этапа к последнему наблюдается последовательное обеднение кристаллизующегося металла тугоплавкими сидерофильными элементами и, соответственно, обогащение остаточной жидкости несовместимыми элементами. Результаты моделирования хорошо совпадают с распределением сидерофильных элементов в метеоритах ПЕ (рис. 13). Также, как и в метеоритах этой группы, составы модельных жидкостей на разных этапах кристаллизации в различной степени обогащены Re, Os, Ir, Pt, Ru и обеднены несовместимыми элементами Pd, Au, As, Sb, Cu, и Sn, по сравнению с исходной Н хондритовой металлической жидкостью. Составы метеоритов Верхнеднепровск, Тобычан, Watson и Эльга сопоставимы с составами твердой фазы, кристаллизующейся при ~30, ~30, ~40 и ~60% фракционной кристаллизации исходной металлической жидкости (рис. 13). Состав металла метеорита Miles аномален по сравнению со всеми изученными метеоритами группы ПЕ, т.к. сильно обеднен, как тугоплавкими совместимыми с твердой фазой элементами Re, Os, Ir, Pt, Ru, что характерно для остаточных жидкостей, так и несовместимыми элементами Pd, Au, As, Sb, Cu, и Sn, что является свойством твердой фазы при фракционной кристаллизации. Если рассматривать Miles, как твердую фракцию, образованную в результате 70% кристаллизации исходного расплава, то его состав обеднен Re, Os, Ir по сравнению с модельной кривой. Кристаллизация металла метеорита Miles происходила из жидкости с содержанием S порядка 20%. При этом концентрация Re, Os, Ir была в 300-500 раз ниже, чем в исходном расплаве. В этих условиях, возможно, имело место рылеевского исчерпания этих элементов-примесей, при котором коэффициенты распределения не были постоянными. Кроме того, возможно, при таком экстремальном увеличении концентрации серы в расплаве, зависимость между размером неметаллического домена и коэффициента распределения элемента-примеси, могли отличаться, от принятой в модели, линейной зависимости. Это могло привести к уменьшению концентрации по 3 тугоплавким элементам Re, Os, Ir, тогда как по остальным элементам этого сдвига не наблюдается. Отличие состава модельного расчета менее выражено, относительно состава Miles. Если допустить, что Miles - это результат кристаллизации остаточной жидкости, как предполагали ранее (Ebihara and Prinz, 1997), то после 30-40% фракционной кристаллизации расплава содержание серы в этой жидкости должно быть порядка 14 мас. % (табл. 5), что соответствует 5 мас. % троилита в металле. Однако метеорит Miles содержит менее 1 об. % троилита (табл. 6), а также сильно обеднен несовместимыми летучими элементами, что сложно объяснить в рамках данной модели.







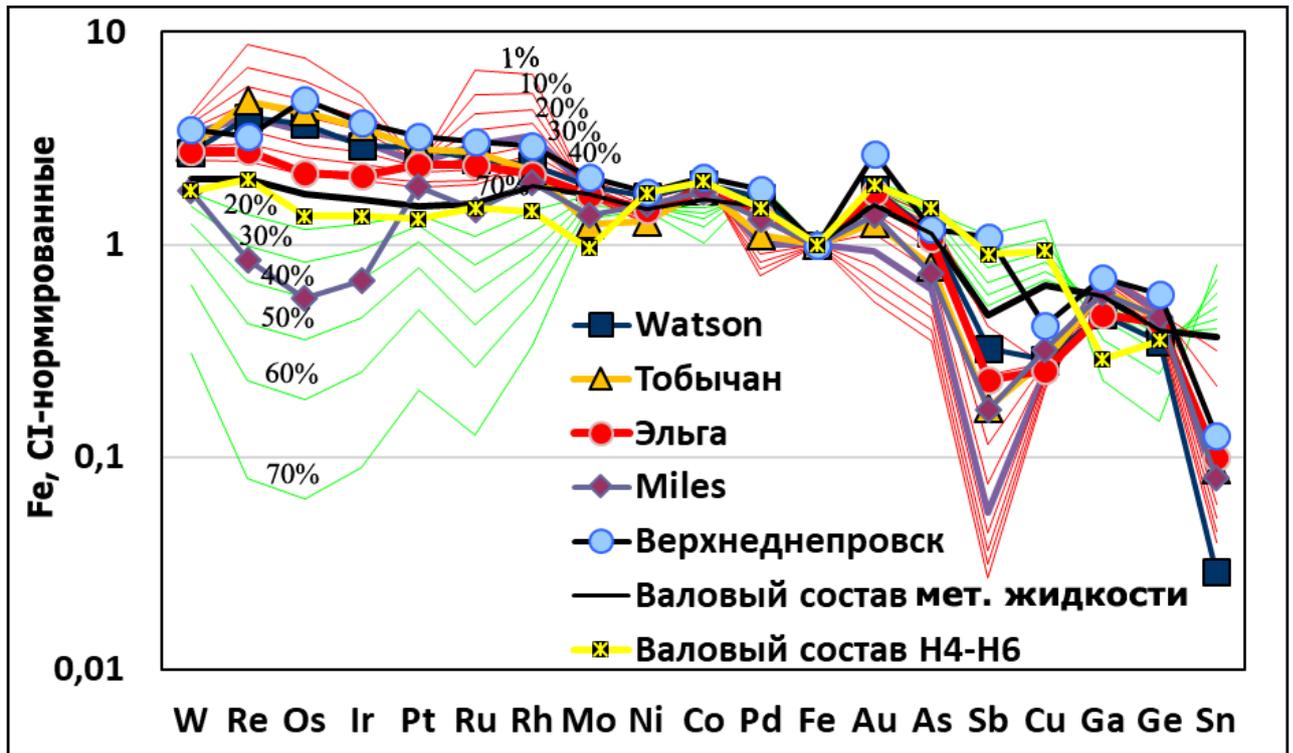


Рис. 13. Модельные составы жидкого металла (зеленые линии) и твердого металла (красные линии), формирующиеся при фракционной кристаллизации (%)  $N$  хондритовой модельной металлической жидкости (черная линия) по сравнению с метеоритами группы ПЕ и валовым составом металла равновесных Н4-6 хондритов. По вертикальной оси – содержания элементов, нормированные на Fe-, CI- (элемент/Fe в образце/ элемент/Fe в CI).

### 3.3. Выводы

В изученных метеоритах отношение  $Os/Ir$  больше 1, что также, как и корреляция  $Au/As$ , является следствием последовательной кристаллизации твердого металла в процессе фракционирования расплава. Распределение 24 сидерофильных элементов в металле изученных метеоритов группы ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга Miles и Watson указывает на то, что эти метеориты образовались на средних и поздних стадиях фракционной кристаллизации металлической выплавки из расплава Н-хондритового состава.

## **ГЛАВА 4. Структура и минеральный состав металла метеоритов группы ПЕ**

На сегодняшний день известно 22 железных метеорита группы ПЕ (табл. 6). Содержание никеля в них находится в интервале 7.16-9.5 мас.%. Для многих метеоритов характерна октаэдритовая или реликтовая октаэдритовая структуры. Структура металла нескольких метеоритов группы ПЕ описана как аномальная. Такие метеориты имеют поликристаллическое мелкозернистое строение с размерами зерен до нескольких см (Wasson, 2017). Однако не для всех метеоритов группы ПЕ, для которых в литературе дается описание видманштеттеновой структуры, имеется информация о размере зерен родительских кристаллов тэнита.

Типичные акцессорные минералы — шрейберзит и троилит. Одиннадцать метеоритов ПЕ содержат силикатные включения (см. гл. 5).

В изученных автором метеоритах группы ПЕ (Верхнеднепровск, Тобычан, Эльга, Miles, Watson) было выделено 3 типа структур, соответствующих разным этапам истории метеоритов 1) первичные (магматические), формирующиеся при кристаллизации из расплава; 2) вторичные — результат субсолидусных превращений в металле; 3) ударно-метаморфические структуры, образовавшиеся в результате ударных событий.

### **4.1. Первичные (магматические) структуры металла метеоритов группы ПЕ**

Первичная магматическая структура метеорита Эльга выражена в поликристаллическом строении металла. От исходных родительских кристаллов тэнита ( $\gamma$ -железа) в металле сохранились реликтовые полигональные участки, в каждом из которых в дальнейшем произошло твердофазное превращение тэнита в смесь тэнита и камасита с образованием метаморфической октаэдритовой структуры. Размер полигональных родительских кристаллов  $\gamma$ -железа (тэнита) в метеорите Эльга достигает 1 см (рис. 14). На границах кристаллов тэнита располагаются округлые или амёбовидные силикатные включения, троилитовые нодули (рис. 15б) и крупные ксеноморфные выделения шрейберзита, образующие также прерывистые каймы на контактах силикатных и троилитовых включений и вмещающего металла (рис. 14, рис. 15а и б). Относительно крупные ксеноморфные выделения шрейберзита образуют прерывистые каймы шириной до 100 мкм на границах силикатных и троилитовых включений с вмещающим металлом. Границы шрейберзитовых кайм с силикатными включениями гладкие, с металлом — неровные (рис. 15а). Прожилковидные выделения шрейберзита вдоль границ родительских зерен тэнита имеют ширину от 50 до

300 мкм и протяженность до 1 см (рис. 15а). Также, как и шрейберзитовые каймы вокруг силикатных включений и троилитовых нодулей, шрейберзитовые прожилки оторочены ленточным камаситом. Этот шрейберзит отличается наименьшим содержанием Ni – 16.7 ат. % по сравнению с шрейберзитом, образующимся вдоль камаситовых балок при распаде твердого раствора (табл. 8). Структура металла на контакте с шрейберзитовыми каймами соответствует ленточному камаситу. Ленточный камасит, известен в иностранной литературе как “swathing kamasite”, имеет тенденцию к нуклеации на поверхности троилитовых, силикатных и других включений (Buchwald, 1975).

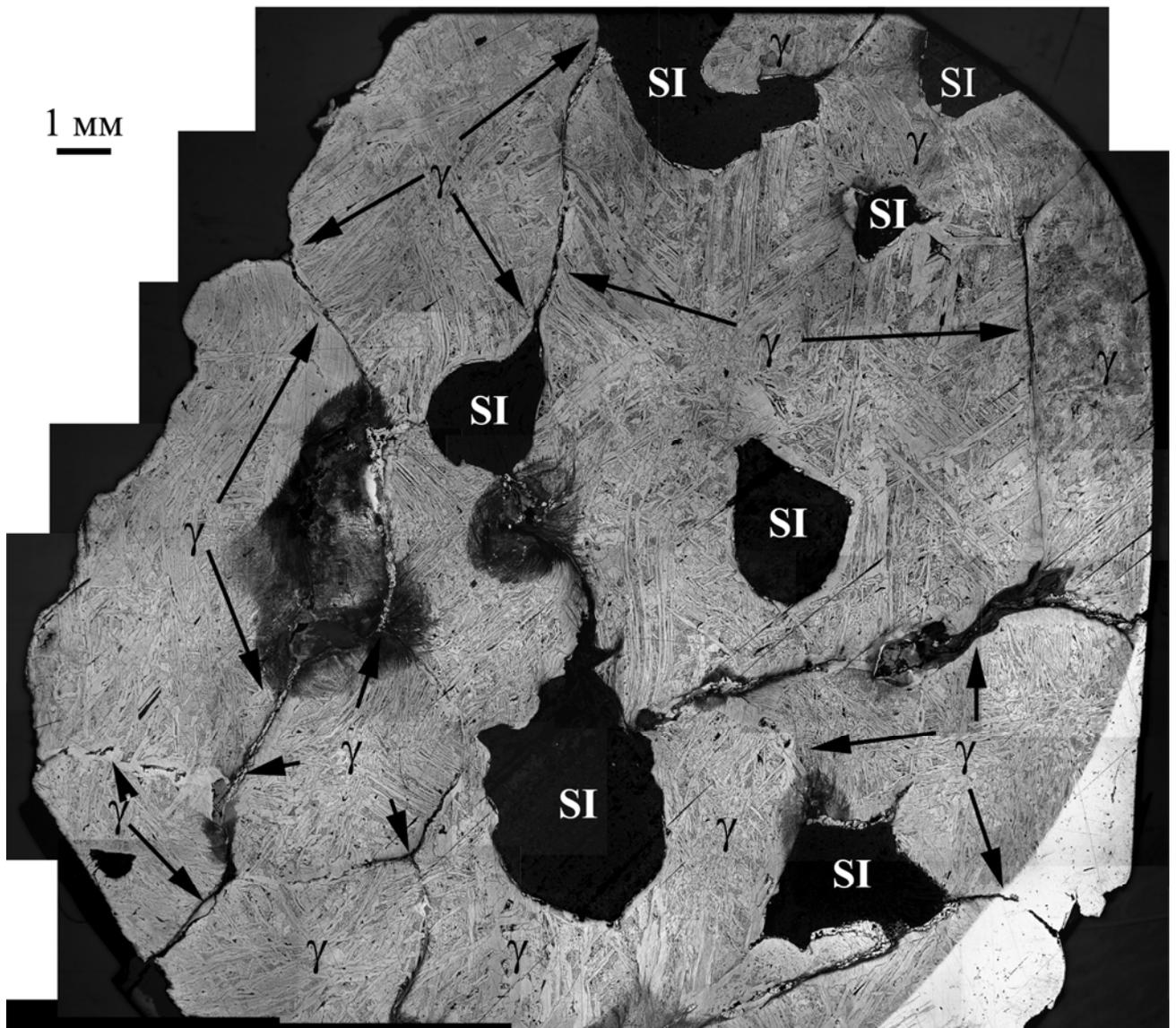


Рис. 14. Панорама аншлифа образца (№ Вr-1) (отраженный свет) метеорита Эльга. На протравленной ниталом полированной поверхности образца видны реликтовые границы зерен исходных кристаллов  $\gamma$  – железа, стрелками показаны их границы. К стыкам границ зерен металла приурочены округлые силикатные включения (SI). Октаэдритовая внутренняя структура металлических зерен местами искажена областями локального плавления (ОЛП).

Таблица 6. Структурные и химические характеристики метеоритов группы ПЕ

Название	Структура, размер родительский $\gamma$ кри- сталлов	Ширина балок (кам), мм.	Кайм ы sch	ОЛП	силикат, об. %	Sch, об. %	Tr, об. %	Ni, мас. %	P, мас. %	ссылки
Arlington	Om; $\gamma=2-3$ см	0.8			-			8.42		5; 10
Barranca Blanca	An; $\gamma=2-5$ мм	2			-	1	3	8.07		2; 5
Colomera	Om; $\gamma=10$ см	0.7			3	2	1	7.16		2; 5; 10
Elephant Moraine 83390	An-Om	1.1			-	1		8.3		5
Garhi Yasin	Om	1.05			1-2	3	3	8.3	0.15	5
Kavapura	Of				-					5
Kodaikanal	Off	0.05	+		15	2	3	8.42		4
Leshan	Of реликты	0.5			-			9.5		5
Miles	Of; $\gamma=2$ см	2	+		10-20	1	1	7.96		7; 10; 14
Нечаево	Om реликты	1.35		+	25	3	3	8.29	0.15	9
NWA 5608					-					5
NWA 6716	An; $\gamma=2$ мм				-	2	3			5
Robert Massif 04186	An; $\gamma=3$ мм				-					5
Tarahumara	$\gamma=5$ см	0.1			2			7.91		5; 10
Taylor Glacier 05181		0.8			3		3			5; 10
Techado	Om	0.6			2		1	8.9		5; 10
Тобычан	Og; $\gamma=1$ см	2.45	+		-	2.4	0.06	7.71	0.3	12; 14
Watson 001	Off; $\gamma=6$ см	0.07	+	+	3	2.1	3	8.2	0.5	6; 14
Weekeroo Station	An; $\gamma=2-4$ см	2.5			3.77	0.5	3	7.5		2; 8
Yamato 791093					-					5
Верхнеднепровск	Off; $\gamma=2$ см	0.05	+	+	-	2	1	8.78		1; 2; 3
Эльга	Off; $\gamma=1$ см	0.05	+	+	18			8.38	0.47	11; 13; 14

Ссылки: 1-Bevan, 1979; 2-Buchwald, 1975; 3-Buchwald, 1987; 4-Kurat et al., 2007; 5-Meteoritical Bull. (<http://www.lpi.usra.edu/meteor/>); 6-Olsen et al., 1994; 7-Ruzicka and Hutson, 2010; 8-Ruzicka et al., 1999; 9-Van Roosbroek et al., 2017; 10-Wasson, 2017; 11-Дьяконова и др., 1979; 12-Иванова и др., 1976; 13-Теплякова и др., 2018; 14-в наст. работе.

Таблица 7. Модальный и рассчитанный валовый химический состав в различных структурных типах железного метеорита Эльга

Минерал/ агрегат	Модальный состав					Валовый состав			
	образец в целом, об. %	без сили- катных включе- ний, об. %	Структурный тип металла	модальные соотношения структур	Sch об. %	(Fe,Ni) об. %	Ni, мас.%	P, мас. %	S, мас. %
<b>Металл</b>	85.4	97.2	Ленточная (камасит)	3	0.0	100	6.2	0.22	
			Октаэдритовая	91	4.6	95.4	8.48	0.86	
			Гранулярная	2	5.3	94.7	8.81	0.95	
			Микрозернистая	4	6	94	8.27	1.24	
			Всего	100			8.41	0.86	
<b>Силикатные включения</b>	12.1	0.0							
<b>Шрейберзит</b>	1.7	1.9							
Троилит	0.3	0.4							
<b>ОЛП</b>	0.4	0.5							
<b>Всего</b>	100	100					8.6	1.3	0.1

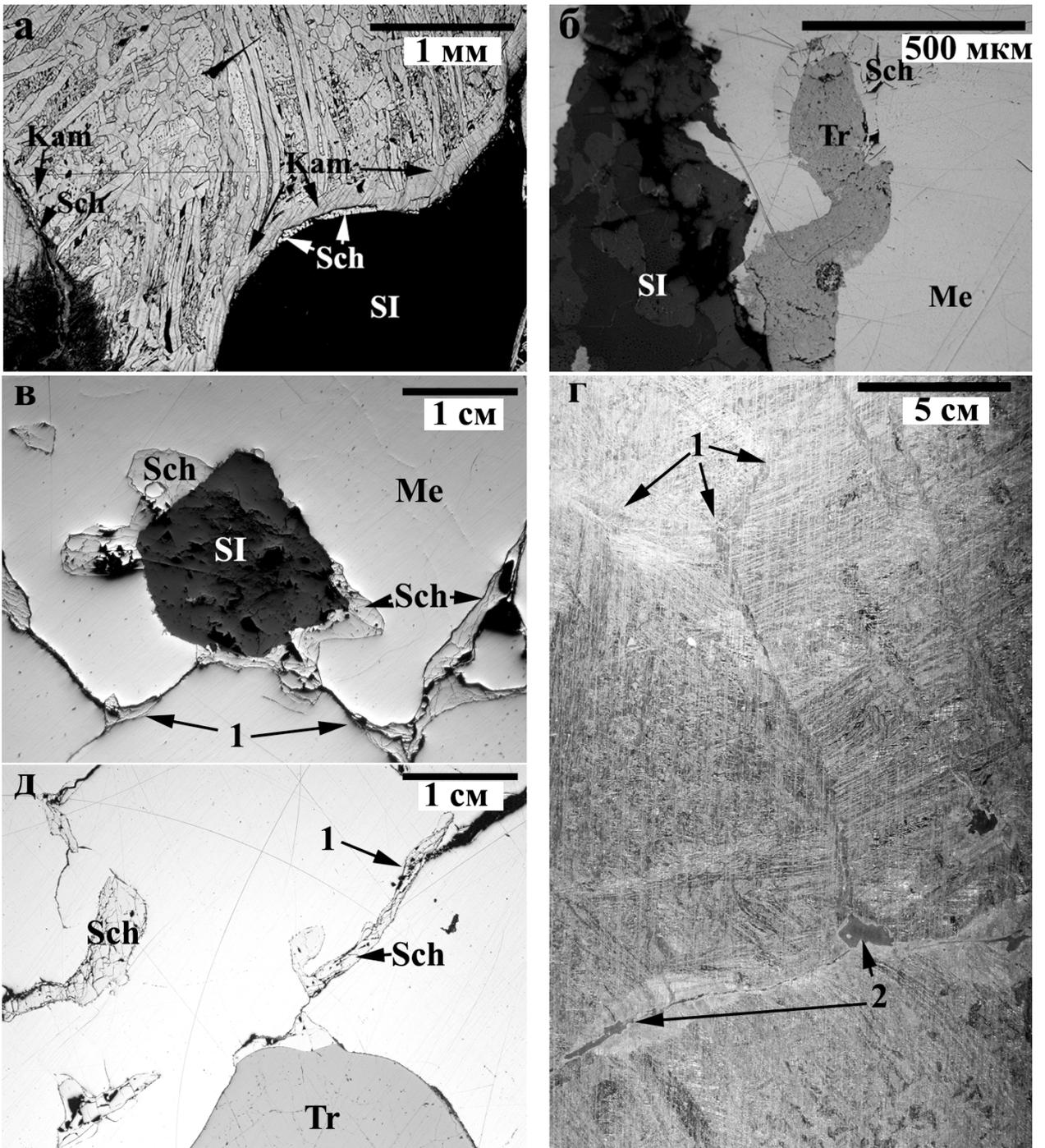


Рис. 15. Первичные (магматические) структуры метеоритов группы ПЕ – строение родительских кристаллов тэнита и выделения ксеноморфного шрейберзита на их контактах а) каймы шрейберзита, обрамляющие силикатное включение (SI) и декорирующие границу включения и вмещающего металла. Вмещающий металл имеет частично деформированную видманштеттенову структуру, шрейберзит окаймлен ленточным камаситом (отраженный свет, метеорит Эльга, протравленный образец Br-1); б) троилитовый нодуль в металле на контакте с силикатным включением окружен прерывистой каймой шрейберзита (отраженный свет, метеорит Эльга, образец 2315-4); в) метеорит Miles; вдоль границ зерен (1) расположены выделения шрейберзита и силикатное включение (SI) (отраженный свет); г) в метеорите Watson вдоль границ зерен (1) встречается шрейберзит, отороченный лентами камасита; (2) область локального плавления; д) в метеорите Тобычан вдоль границ зерен (1) расположены зерна шрейберзита, внизу изображения наблюдается троилитовый нодуль (отраженный свет).

Так как шрейберзит всегда декорирован ленточным камаситом, в тех местах, где ленточный камасит присутствует без шрейберзита, то возможно, что или мы наблюдаем лишь часть этой пары – то есть шрейберзит не попал на поверхность шлифа, или ленточный камасит может присутствовать без шрейберзита на любой поверхности включения. Вероятно, шрейберзит и ленточный камасит связаны генетически. Троилит образует округлые изометричные выделения, т.н. нодули, которые часто ассоциируют с силикатными включениями в металле, располагаясь по близости от включений.

Для изучения распределения элементов между фазами, на границе шрейберзит-ленточный камасит и в шрейберзитовых прожилках по границам зерен, окаймленные ленточным камаситом были построены профили содержаний Ni и P (рис. 21). Наибольшие содержания Ni и P отмечены в ленточном камасите, декорирующем шрейберзитовые каймы на неметаллических включениях и на прожилковидных выделениях шрейберзита на границах зерен родительского тэнита (0.21 – 0.3 мас. % P; 4.19 – 6.2 мас. % Ni). Валовый химический состав метеорита был рассчитан на основе модального состава (табл. 7) и химического состава фаз (табл. 8).

В дополнение к метеориту Эльга автором были изучены аншлифы железных метеоритов ПЕ: Верхнеднепровск, Тобычан, Miles и Watson. В этих метеоритах были обнаружены первичные магматические структуры, аналогичные наблюдаемым в металле метеорита Эльга (рис. 14, 15).

Образец метеорита Верхнеднепровск, хранящийся в КМЕТ, представляет собой часть родительского зерна тэнита, которое не дает полного представления о первичной структуре метеорита в целом. Работа Бухвальда (Buchwald, 1987), посвященная метеориту Верхнеднепровск, содержит описание родительских кристаллов тэнита, размер которых около 2 см.

Металл метеорита Тобычан имеет поликристаллическое строение, размер камаситовых зерен до 1 см. Иногда встречаются крупные нодули троилита размером до 3 см. На контактах родительских зерен тэнита наблюдаются ксеноморфные выделения шрейберзита (рис. 15д) аналогичные наблюдаемым в метеорите Эльга.

Для металла метеорита Miles также характерно поликристаллическое строение. Кристаллы камасита имеют форму полигональных зерен размерами до 2 см, в которых наблюдаются нейманновы линии. Силикатные включения, располагающиеся на границах зерен металла, имеют неправильную форму, тогда как силикатные включения, заключенные внутри зерен — изометричные (рис. 16). Вдоль границ зерен металла наблюдаются силикатные прожилки и/или ксеноморфный шрейберзит (рис 15в). Внутри камаситовых зерен наблюдается микрозернистый рабдит. Представления о структуре метеорита Miles, сформировавшиеся на основе микроскопических наблюдений, находятся в полном соответствии с недавними исследованиями метеорита

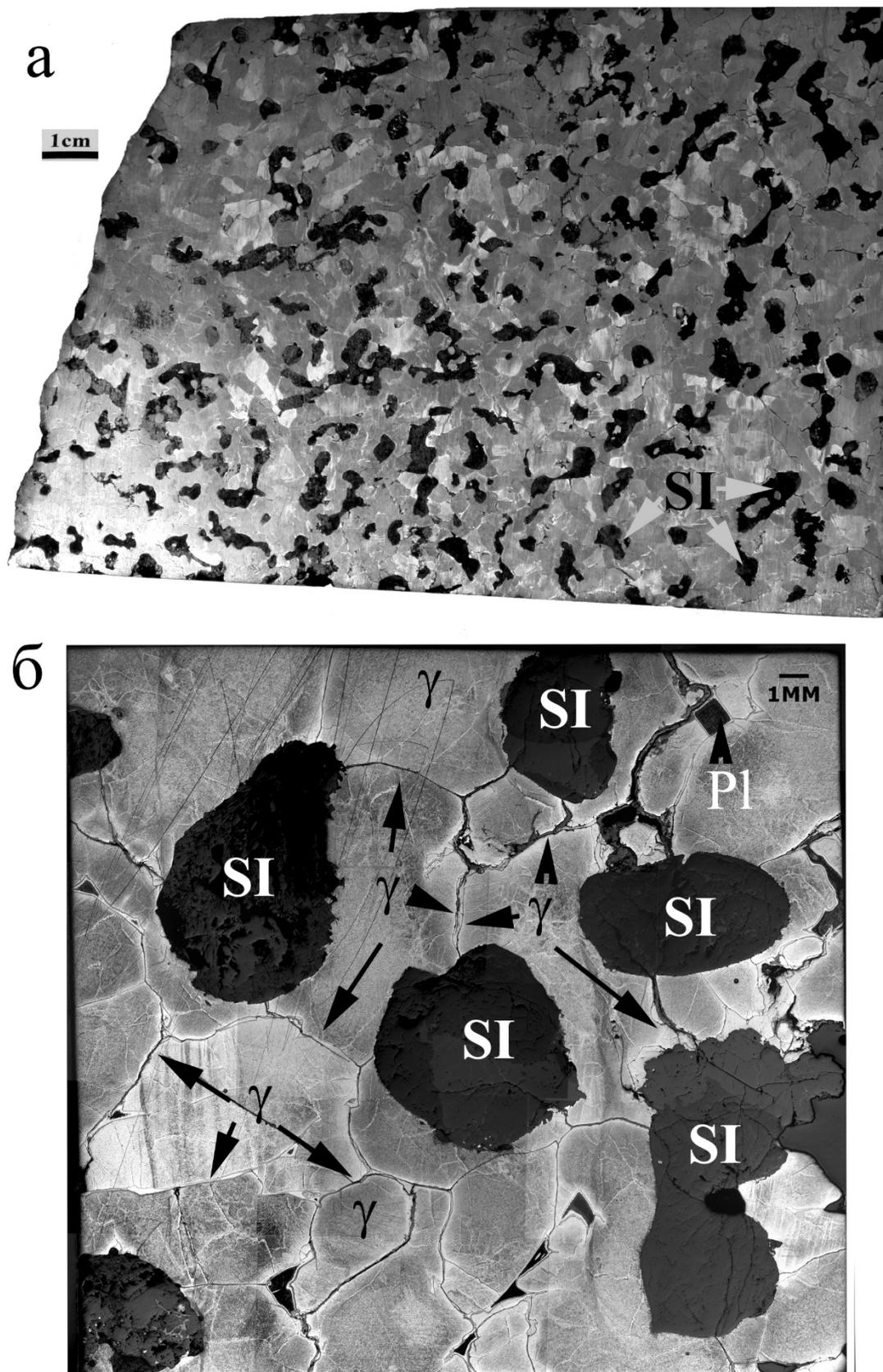


Рис. 16. Структура металла метеорита Miles. а) на поверхности пластины хорошо прослеживается мелкозернистое строение металла с силикатными включениями (SI), которые располагаются по границам зерен. Фото А. Я. Скрипник; б) стрелками показаны некоторые границы родительских кристаллов  $\gamma$ -железа. Между зернами металла наблюдаются силикатные включения (SI).

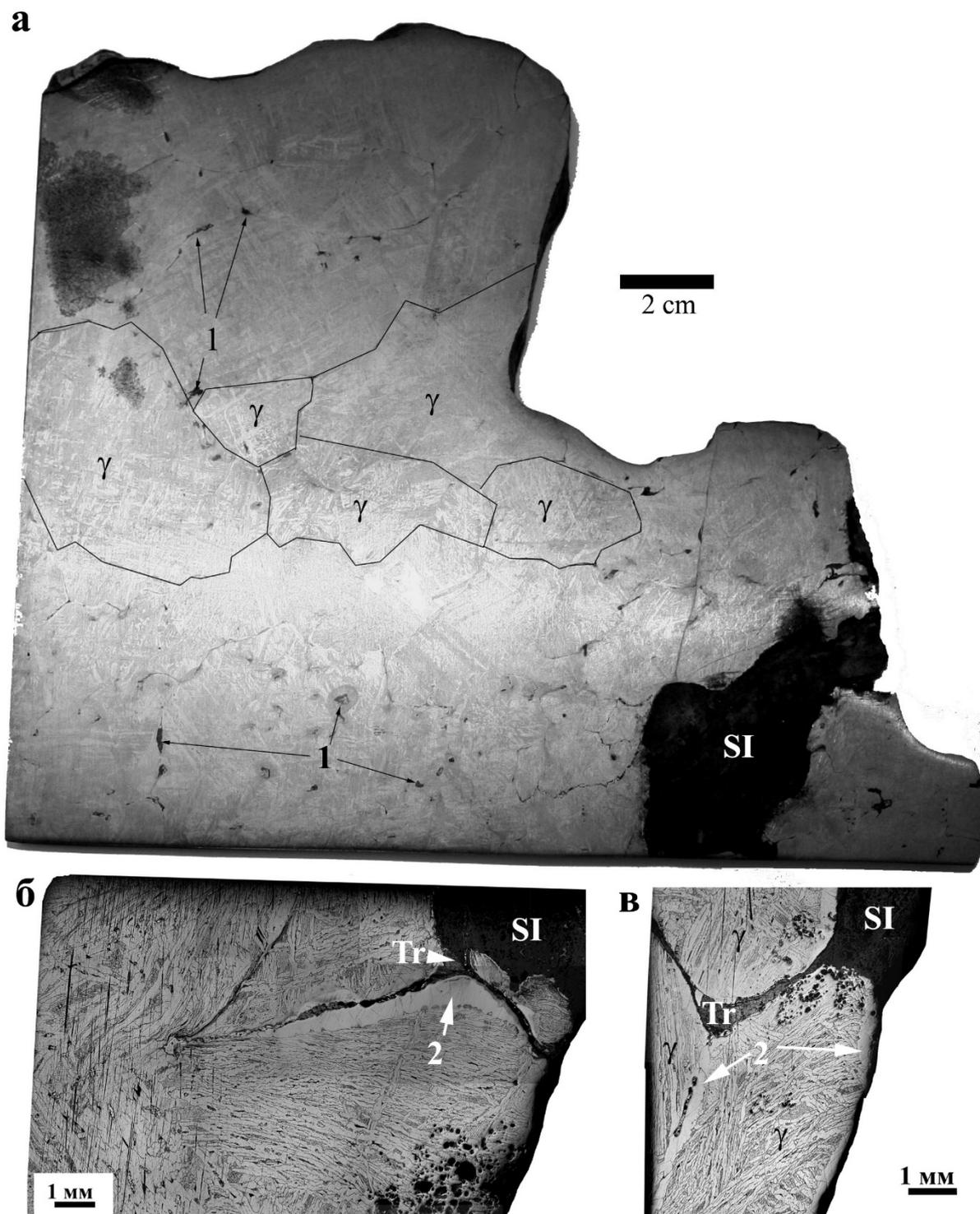


Рис. 17. Структура металла метеорита Watson. а) черными линиями в качестве иллюстрации показаны некоторые границы родительских кристаллов  $\gamma$ -железа, в каждом кристалле тэнита наблюдается собственная ориентировка видманштетеновой структуры, на границах кристаллов наблюдаются ОЛП (1) (Фото А. Я. Скрипник); б, в) между зёрнами металла наблюдаются силикатные включения (SI), ленточные структуры камасита (2) и троилит.

методом трехмерной рентгеновской микротомографии. На полученных трехмерных изображениях (Kirby, 2016) наблюдалась вышеописанная структура агрегата кристаллов размерами до 1 см, на границах которых локализованы силикатные включения и шрейберзит.

Метеорит Watson сложен крупными полигональными кристаллами тэнита, размерами до 6 см (рис. 17а). В межзерновом пространстве наблюдаются нодулы троилита (рис. 17б, в) и крупный ксеноморфный шрейберзит с лентами камасита подобные тем, что наблюдались в металле метеорита Эльга (рис. 15г). Единственное силикатное включение, оказавшееся на плоскости образца, располагается между кристаллами металла. Форма силикатного включения округлая, границы с металлом – гладкие, на поверхности включения наблюдаются прерывистые каймы шрейберзита и ленточный камасит.

Сравнительное изучение первичных магматических структур метеорита Эльга и других метеоритов группы ПЕ выявляет следующие закономерности их строения: поликристаллическое строение металла, относительно небольшой размер зерен родительских кристаллов тэнита (первые см), локализация ксеноморфного шрейберзита, троилита и силикатных включений на границах родительских кристаллов тэнита. Установлено, что в метеорите Эльга ксеноморфный шрейберзит имеет более железистый состав в сравнении с шрейберзитом других генетических типов (табл. 8).

## **4.2. Механизм формирования первичных структур в метеоритах группы ПЕ**

Метеориты группы ПЕ имеют схожие структуры металла, указывающие на единый механизм их формирования. Небольшой размер (1-6 см) зерен  $\gamma$ -железа указывает на существенно более высокую скорость кристаллизации металла Эльги (Wasson, 2017) и других метеоритов группы ПЕ (первые см), в сравнении с железными метеоритами магматических групп, размеры кристаллов никелистого железа в которых достигают 2 м. Морфология силикатных включений и их взаимоотношения с зернами тэнита свидетельствуют о том, что исходно они представляли собой частицы силикатного расплава, обособленные от вмещающего металла за счет несмесимости жидкостей. При кристаллизации глобулярные обособления несмесимых силикатной, сульфидной и фосфидной жидкостей должны были сегрегироваться в пространстве между гранями растущих кристаллов  $\gamma$ -железа. На последних стадиях роста кристаллов тэнита их смыкающиеся грани деформировали капли силикатного, фосфидного и сульфидного расплава, признаком чего является то, что некоторые включения отчасти наследуют кристаллографические черты реликтовых кристаллов тэнита. Например, некоторые силикатные включения имеют линейные границы с вмещающим металлом, отчасти приобретая полигональные очертания. Отдельные порции

несмешиваемых расплавов были сдавлены растущими кристаллами тэнита настолько, что сформировали линейные или дугообразные прожилковидные тела, некоторые из которых соединяют силикатные включения.

Из экспериментальных работ (Raghavan, 1988a) известно, что кристаллизация металлического расплава валового состава металла метеорита Эльга в системе Fe-Ni-P начинается с  $\sim 1511^\circ\text{C}$ , при этом кристаллизуется  $\gamma_1$  фаза. По достижении перитектической кривой в системе происходят параллельно 2 реакции: 1) частичное растворение фазы  $\gamma_1$  и 2) образование фазы  $\gamma_2$ , по реакции  $\alpha + \text{жидкость} \leftrightarrow \gamma_2$  (рис. 18). В точке U (рис. 18) при  $1000^\circ\text{C}$  перитектическая реакция завершается исчерпанием  $\alpha$  фазы и жидкости и финальной кристаллизацией тэнита и шрейберзита:  $\alpha + \text{жидкость} \leftrightarrow \gamma(\gamma_1 + \gamma_2) + \text{фосфид}$ . Аналогичным образом, при быстром охлаждении металла метеорита Эльга в системе Fe-Ni-P при температуре  $1511^\circ\text{C}$  начинается кристаллизация первых кристаллов тэнита (или  $\gamma$ -железо), содержащих  $\sim 0.2$  мас. % P из расплава (Narayan and Goldstein, 1981), обогащенного фосфором и никелем.

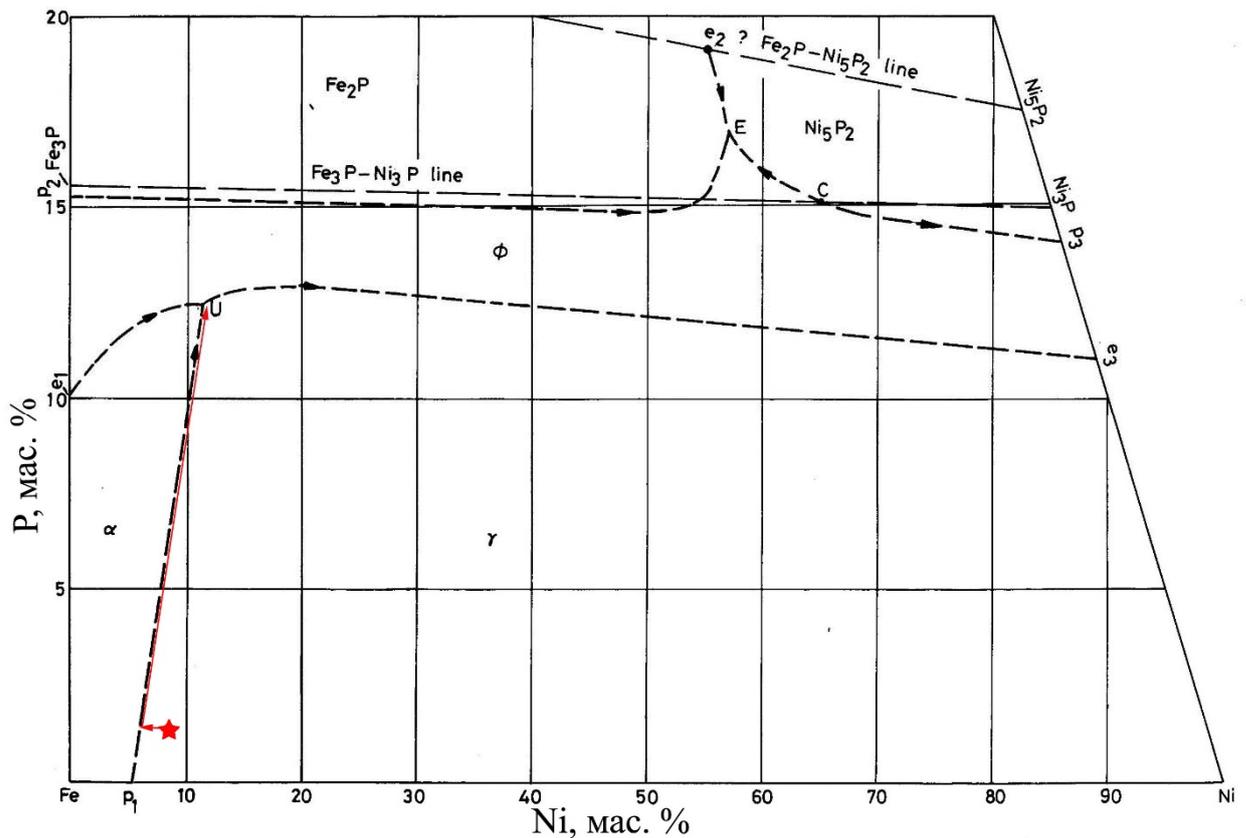


Рис. 18. Ликвидусная поверхность на псевдодиаграмме Fe-Ni-P (Raghavan, 1988a) и поля первичной кристаллизации фаз. Красной звездой показан валовый состав металла метеорита Эльга, красными стрелками показаны пути его кристаллизации. Пунктирная линия P1 соответствует перитектической реакции  $\alpha + \text{жидкость} \leftrightarrow \gamma$ , точка U соответствует перитектической реакции  $\alpha + \text{жидкость} \leftrightarrow \gamma + \text{фосфид}$ .

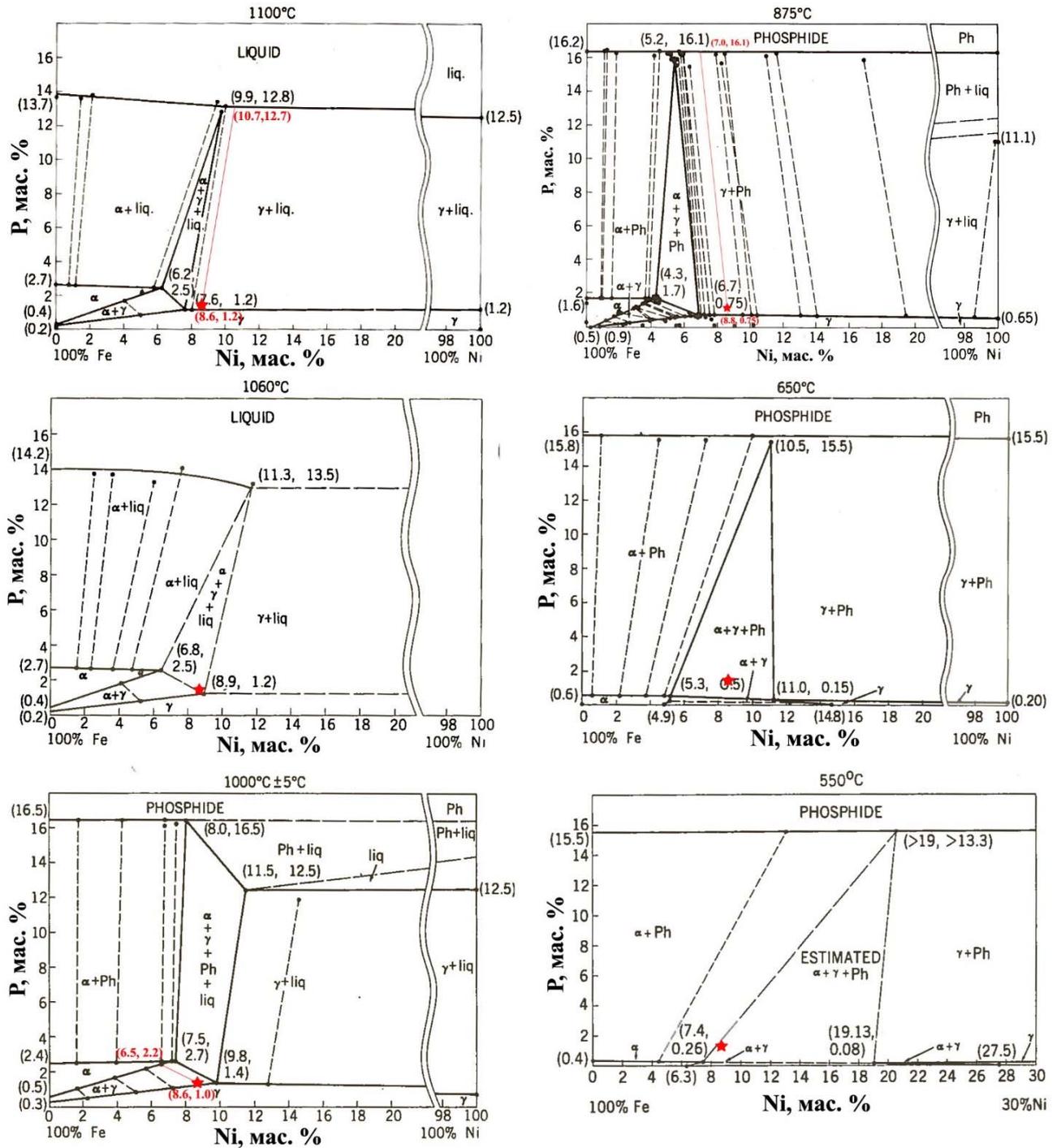


Рис. 19. фазовая диаграмма Fe-Ni-P (Doan and Goldstein, 1970) при различных температурах. Красной звездой показан валовый состав металла метеорита Эльга, красными конодами показаны фазы в метеорите Эльга при данных температурах, в скобках (Ni, P) показаны составы этих фаз.

Серией экспериментов была изучена система Fe-Ni-P в диапазоне температур 1100-550°C (Doan and Goldstein, 1970), различные температурные сечения в этой системе и валовый состав металла Эльга показаны на рис.18. Исходя из валового состава металла метеорита Эльга можно оценить возможные фазовые равновесия на конодах при различных температурах (рис. 19). При

температуре 1060-1100°C составы  $\gamma$  фазы близки к составу октаэдритовых и гранулярных участков металла родительских кристаллов тэнита (исходная  $\gamma$  фаза), а остаточной жидкости (10.7 мас. % Ni, 12.7 мас. % P) – к составу ксеноморфного железистого шрейберзита в метеорите Эльга, что может указывать на закалку при данной температуре. При температурах ниже 1060°C в равновесии находятся фазы такого состава, которые не наблюдаются в метеорите Эльга. Отсюда следует, что кристаллизация металла метеорита Эльга, начавшаяся при температурах ~1511°C, завершилась кристаллизацией тэнита и шрейберзита при температуре 1060-1100°C (рис. 19), вследствие внезапного быстрого охлаждения.

Аналогичные структуры, отвечающие процессу совместной кристаллизации тэнита и шрейберзита из расплава, наблюдались экспериментально. При закалке металлического расплава (73.6 мас. % Fe, 23.7 мас. % Ni, 2.7 мас. % P) было установлено (Chai et al., 2016), что при температурах (950-1025°C) формируется три фазы:  $\alpha$ -Fe(Ni, P),  $\gamma$ -Fe(Ni, P) и шрейберзит (Fe, Ni)<sub>3</sub>P (рис. 20), локализующийся по границам зерен тэнита. Было обнаружено, что чем выше была температура закалки расплава (от 925 до 1025°C), тем больше был размер зерна  $\gamma$ -фаза (от 9 до 106 мкм).

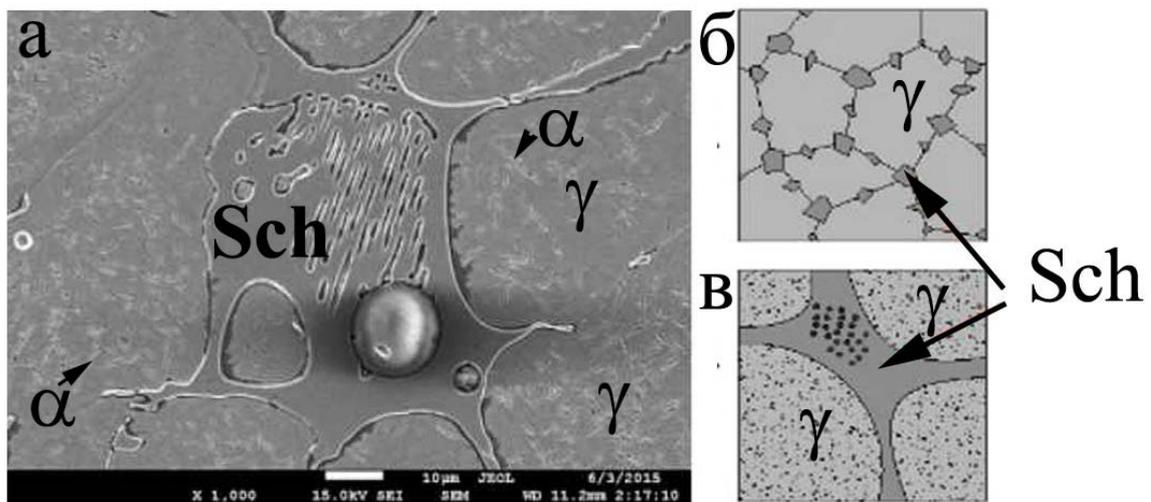


Рис. 20. Структура стали (Fe, 23.7 мас. % Ni, 2.7мас. % P), закаленная при температуре 1000°C; а) в микроструктуре стали прослеживается 3 фазы: зерна  $\gamma$ -Fe(Ni, P) с микроворостками  $\alpha$ -Fe(Ni, P) и (Fe, Ni)<sub>3</sub>P по границам зерен металла (изображение в отраженных электронах); б) и в) схематическое изображение взаимоотношений фаз в стали. Сфера – в центре снимка является артефактом.

Образование крупных ксеноморфных выделений шрейберзита, ассоциирующих с ленточным камаситом, для разных типов железных метеоритов традиционно рассматривается как результат субсолидусных превращений в металле при температурах выше 850°C (на пр. Clarke and Goldstein, 1978). Однако морфология ксеноморфного шрейберзита в метеоритах группы ПЕ не соответствует той, которая возникает при субсолидусном превращении. В работах (Ikeda and Prinz,

1996; Ikeda et al., 1997; Ruzicka, 1999; Ruzicka and Hutson, 2010) предполагается, что каймы шрейберзита на силикатных включениях образуются при восстановлении фосфора из силикатов. Однако основная масса ксеноморфного шрейберзита структурно не связана с силикатными включениями. По составу ксеноморфный шрейберзит на границах зерен металла аналогичен шрейберзиту в каймах вокруг силикатных включений и, следовательно, имеет аналогичное происхождение. Очевидно также, что и морфология, и состав ксеноморфного шрейберзита не соответствуют тем, которые возникают при субсолидусных реакциях. Вероятнее всего, ксеноморфный шрейберзит в метеоритах группы ПЕ кристаллизовался непосредственно из металлического расплава, как было предположено (Buchwald, 1975; Hofmann et al., 2009) по результатам исследования метеоритов Santa Luzia (IIAB) и Twannberg (IIIG).

### **4.3. Вторичные структуры в металле метеоритов группы ПЕ, сформировавшиеся в результате распада твердого раствора Fe-Ni**

В большинстве зерен металла метеорита Эльга наблюдается видманштеттенова структура. Каждое реликтовое зерно тэнита (родительского кристалла) имеет собственную ориентировку видманштеттеновой структуры (рис. 14). Участки металла с ненарушенной видманштеттеновой структурой состоят из "балок"- видимых в поперечном разрезе ламелей камасита, окаймленных тонкими полосами или ламелями тэнита, формирующимися по граням октаэдра (рис. 14). Пространство между балками сложено плесситом – тонкозернистой смесью камасита и тэнита. Выделяется зернистый плессит, представленный смесью тэнита и мартенсита, и «черный» микрокристаллический плессит, состоящий из мартенсита. Ширина камаситовых балок 30-400 мкм, ламели тэнита имеют ширину 3-10 мкм, что по структурной классификации соотносится с классом весьма тонкоструктурных (Off) - тонкоструктурных (Of) октаэдритов. Шрейберзит, встречающийся на участках с октаэдритовой структурой, имеет форму вытянутых веретенообразных кристаллов длиной до 500 мкм, шириной до 50 мкм, ориентированных вдоль камаситовых балок или внутри них.

Содержание никеля в тэнитовых ламелях от 7 до 32 мас. %. В центре ламели содержание никеля наибольшее, профиль концентраций никеля в тэнитовых ламелях имеет лямбда-образную конфигурацию ( $\Lambda$ ) (рис. 21). Содержание фосфора уменьшается от краев к центру внутри тэнитовых ламелей (рис. 21). Содержание никеля в камасите 6.56 – 7.2 мас. %. Минимальное содержание никеля 6.5 мас. % отмечено на контакте с тэнитом. Камасит в октаэдрите имеет различное содержание фосфора, вариации в пределах 0.08-0.17 мас. % (рис. 21). На профилях наблюдаются редкие флуктуации с высоким содержанием фосфора (0.34 мас. %) и никеля в камасите, которые можно связать с присутствием субмикронных выделений рабдита.

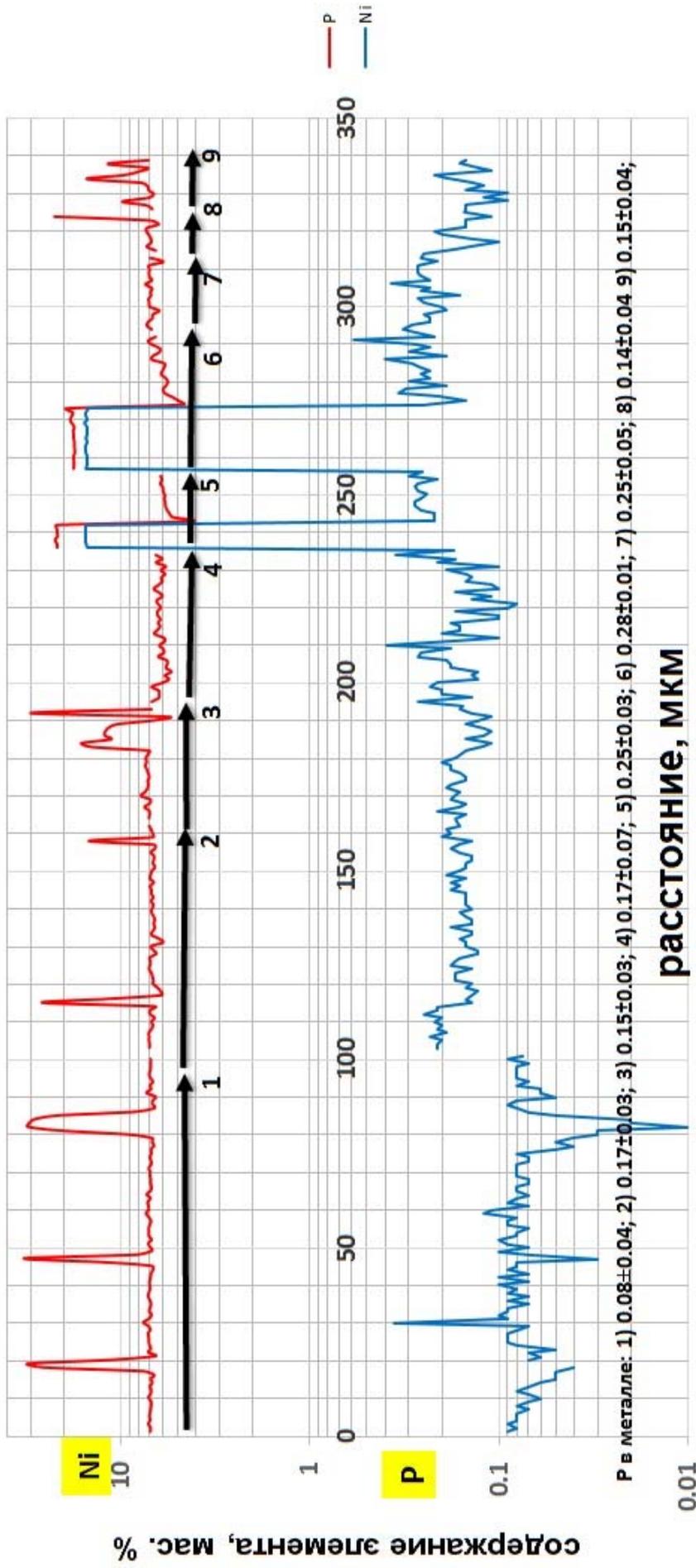


Рис. 21. Профили содержания Ni и P в камасите и тэните, вкрест простирания ламелей: 1, 2, шагом 1 мкм - октаэдриковый тип; 3, 4 - на контакте с силикатным включением без sch каймы, шагом 1.25 и 6 мкм; 5, 6 - контакт sch каймы и металла, шагом 5 мкм; 7 - микророзернистый металл вокруг Sch-Kam агрегатов 2315-6D, шаг 10 мкм; 8 - микророзернистый металл около прожилка 2315-4 (без sch кайм), шаг 5 мкм; 9 - микророзернистый металл около прожилка 2315-6F (без sch), шаг 15 мкм.

Таблица 8. Средние химические составы главных и второстепенных минералов и их стандартные отклонения ( $\sigma$ ) в металле метеорита Эльги (N – число анализов)

Минерал располо- жение	Камасит в металле разных типов	Тэнит в металле раз- ных типов	Троилит троилитовые нодулы	Шрейберзит кайма на силикат- ных вклю- чениях		Шрейберзит кайма на троилитовых нодулах		Шрейберзит кристаллы шрейберзита в видман- штеттеновой структуре		Шрейберзит изометрич- ные зерна в гранулярной структуре металла		Шрейберзит глобулы и дендриты в областях плавления в Sid-Sch	
				N=30	N=2	N=5	N=5	N=3	N=4				
количество анализов	N=303	N=88	N=5	N=2		N=5		N=3		N=4			
Элемент	сред- нее	сред- нее	сред- нее	сред- нее	σ	сред- нее	σ	сред- нее	σ	сред- нее	σ		
Fe	93.3	82.8	63.6	66.6	1.86	59.7	4.0	53.7	1.0	46.0	1.4	70.0	1.5
P	0.13	0.06	0.08	15.2	0.13	15.0	0.1	14.2	0.2	14.2	0.2	14.3	1.1
Ni	6.81	17.3	0.08	19.0	1.77	25.2	4.0	31.8	0.9	39.5	1.6	14.4	0.6
Co	0.55	0.42	0.08	0.2	0.04	0.3	0.05	0.2	0.1	0.1	0.0	0.4	0.0
Cr	0.02	0.03	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	0.02	0.02	36.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	100.9	100.5	100.0	101.1	1.86	100.2	0.04	100.0	0.01	100.0	0.01	98.9	0.8
ат. % Ni				16.7		21.6		27.6		34.4		12.5	
Формула	$Fe_{0.93}Ni_{0.06}Co_{0.01}$	$Fe_{0.83}Ni_{0.17}$	$Fe_{0.50}S_{0.50}$	$Fe_{2.40}Ni_{0.60}P$		$Fe_{2.10}Ni_{0.93}P$		$Fe_{1.9}Ni_{1.1}P_{0.9}$		$Fe_{1.7}Ni_{1.4}P_{0.9}$		$Fe_{2.6}Ni_{0.5}P_{0.9}$	

Небольшой образец метеорита Верхнеднепровск (рис. 22) имеет видманштеттенову структуру, соответствующую тонкозернистому октаэдриту. Внутри балок камасита наблюдаются вытянутые веретенообразные кристаллы шрейберзита. Структура метеорита Верхнеднепровск аналогична структуре октаэдритовых участков металла в метеорите Эльга.

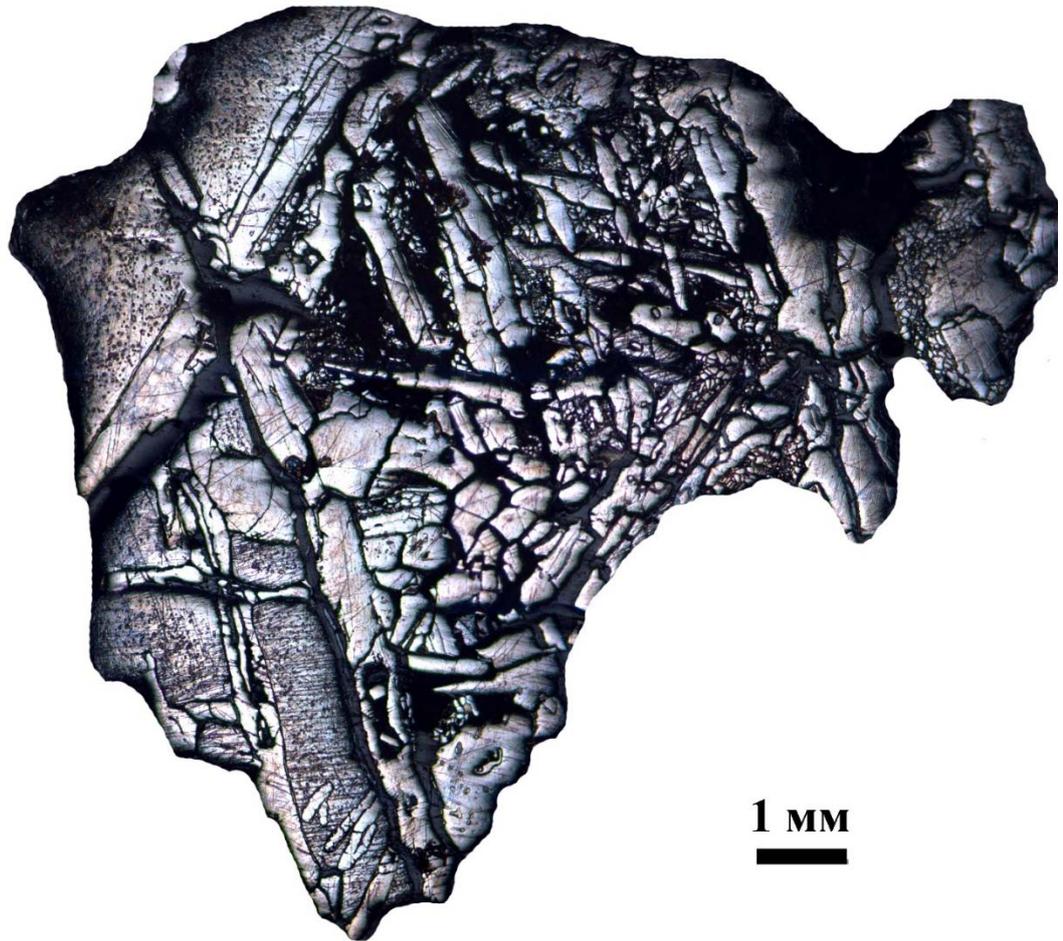


Рис. 22. Аншлиф метеорита Верхнеднепровск. На протравленной поверхности наблюдается видманштеттенова структура (тонкозернистый октаэдрит).

В метеорите Тобычан встречаются редкие ламели тэнита, соотносящиеся по структурной классификации с грубозернистым октаэдритом. В камаситовых зернах наблюдаются нейманновы линии и необычные структуры: волнистые, закрученные волнообразно, более похожие на розы или папиллярный узор (рис. 1д). Необычную структуру в металле связывают (Иванова и др., 1976) с длительной нагрузкой в уже сформировавшемся камасите, который претерпевал пластичекую деформацию. Предполагается (Иванова и др., 1976), что процессы перекристаллизации могли вызвать стрессовую нагрузку за счет изменения объемов, которые привели к развитию

папиллярного рисунка в камасите. Однако такой процесс должен иметь место во многих железных метеоритах, поскольку эта структура является действительно уникальной для железных метеоритов, в том числе для группы метеоритов ПЕ.

Для металла метеорита **Miles** характерно поликристаллическое строение. Реликтовые кристаллы тэнита в результате субсолидусных превращений преобразовались в камасит. Крайне редко встречаются области между зернами камасита, сложенные плесситом. Редкие зерна камасита содержат тэнитовые ламели. В изученном образце метеорита Miles структуры распада не схожи со структурами в металле метеорита Эльги. Однако по структурной классификации метеорит Miles был отнесен к тонкозернистому октаэдриту (Ruzicka and Hutson, 2010).

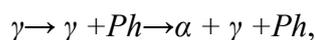
В метеорите **Watson** в каждом родительском кристалле тэнита имеется собственная ориентировка видманштеттеновой структуры (рис. 17), строение которой соответствует тонкозернистому октаэдриту. Структура распада металла крайне схожа с таковой в металле метеоритов Верхнеднепровск и Эльга, и обладает характерными чертами - тонкозернистым октаэдритовым строением и высоким содержанием шрейберзита разной формы.

Таким образом, для изученных метеоритов группы ПЕ характерны вторичные структуры распада твердого раствора (видманштеттеновы структуры), образованные в родительских кристаллах тэнита. Все изученные метеориты группы ПЕ относятся, в основном, к классу тонкоструктурных октаэдритов, либо имеют реликтовую тонкозернистую октаэдритовую структуру.

#### 4.4. Механизм формирования структур распада твердого раствора в металле метеорита Эльга

После того, как металл полностью кристаллизовался при температуре 1060-1100°C (температура кристаллизации шрейберзита, рис. 18, 19), вещество метеорита должно было находиться в условиях, при которых могло происходить медленное остывание в интервале температур 870 – 450°C, необходимое для формирования наблюдаемой октаэдритовой структуры металла.

Основываясь на среднем содержании Ni-8.48 мас.% и P-0.86 в металле октаэдритовых участков металла метеорита Эльги, можно предполагать, что видманштеттенова структура могла сформироваться по механизму II (рис. 7а), описанному в работе (Yang and Goldstein, 2006):



где  $\gamma$  - тэнит,  $\alpha$  - камасит,  $Ph$  – фосфид.

При температуре ниже 875°C из тэнита начинает формироваться фосфид, как можно видеть на фазовой диаграмме (рис. 23). Рост кристаллов камасита начинается при температуре 700°C из исходной фазы – тэнита, структура которого определяет ориентировку новообразуемой фазы.

Медленное охлаждение способствует дальнейшему росту камаситовых балок и накоплению никеля в тэните. Шрейберзит, формирующийся по этому механизму, отличается определенной спецификой – морфология и ориентировка кристаллов подчинена структуре тэнита, а по химическому составу эта генерация шрейберзита более никелистая (27 ат.% Ni), по сравнению с ксеноморфным железистым шрейберзитом, растущий вдоль границ реликтовых зерен тэнита и в виде кайма на включениях троилита и силикатов (табл. 8).

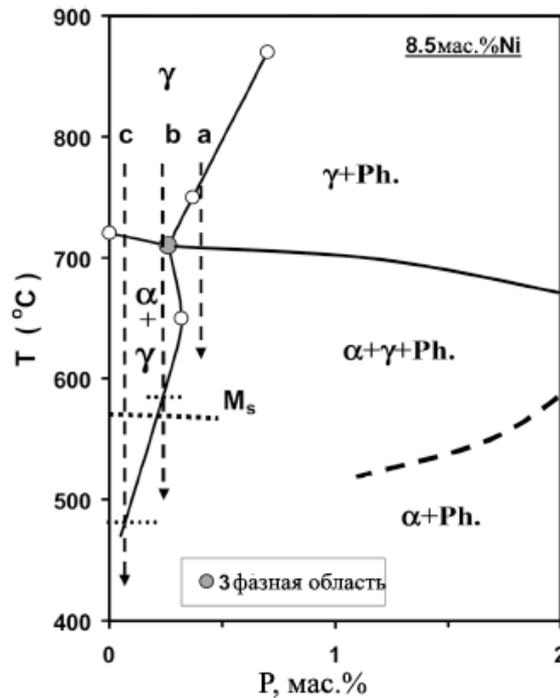


Рис. 23. Фазовая диаграмма состояния Fe-Ni-P с постоянным содержанием Ni (8.5 мас.%). Ms – начало мартенситного превращения. Вертикальные пунктирные линии a, b, c представляют сплавы с различным содержанием P. Сплавы a, b, c образуют структуры по механизмам II, III, V соответственно; образование видманштеттеновой структуры (белые кружки – экспериментальные данные из работы Doan and Goldstein, 1970).

Как отмечалось выше, ассоциация ксеноморфного шрейберзита и ленточного камасита прослеживается во всех изученных образцах метеоритов ПЕ. Ленты камасита в 2-3 раза шире, чем балки камасита внутри видманштеттеновой структуры. Предполагается что, нуклеация ленточного камасита на готовой поверхности ксеноморфного шрейберзита, начинается при более высоких температурах, чем камасита, образующего видманштеттенову структуру (выше 870°C). Подобные представления о формировании ленточного камасита были высказаны ранее на примере метеорита Watson (Olsen et al., 1994) и других железных метеоритах (Buchwald, 1975).

Наличие плесситовых областей в октаэдрите метеорита Эльга указывает на то, что часть тэнитовых областей претерпела мартенситное превращение при низких температурах по меха-

низму IV (Yang and Goldstein, 2006),  $\gamma \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha + \gamma$ . Предполагается, что  $\gamma$ -фаза полностью трансформируется в мартенсит ( $\alpha_2$ -фаза) с тем же содержанием Ni, что и в тэните, который с понижением температуры распадется на камасит и тэнит. Мартенсит кристаллографически соотносится с тэнитом по реакции Курдюмова-Закса плоскостями (111)//(110) (Kaufman and Cohen, 1958). При последующем остывании большая часть тэнита трансформируется в  $\alpha_2$ -фазу. При температуре ниже мартенситной линии - Ms (рис. 24) начинается распад  $\alpha_2$ -фазы и рост новообразованной  $\gamma$ -фазы, которая может приобрести ориентировку в соответствии с реакцией Курдюмова-Закса. Структура будет отличаться от октаэдритовой, т.к. будет формироваться зернистый плессит. Октаэдритовый металл метеорита Эльга содержит зернистый плессит с концентрациями Ni в тэните 27-32 мас. % и мартенсите 9-11 мас.%, что указывает на равновесие системы при температуре 490-550°C (рис. 24). Если бы происходило дальнейшее медленное охлаждение металла, то весь оставшийся мартенсит трансформировался бы в камасит в виде зернистого плессита.

В октаэдритовом типе содержатся треугольные области, ограниченные балками камасита, которые отвечают за развитие криптокристаллического плессита (так называемого «черного плессита») с содержанием Ni выше, чем в валовом составе металла. Вследствие того, что в этом типе мартенсита большее содержание Ni, его формирование происходит при очень низких температурах, а отсутствие в нем островков облачного тэнита (рис. 25) может указывать на то, что при температурах до ~400°C (400–250°C диапазон образования облачного тэнита, Yang et al., 1997) происходит более быстрое охлаждение, предотвращающее образование облачного тэнита.

На основе данных о распределении Ni и P по направлениям вкрест простирания ламелей камасит-тэнит и фосфид-камасит, в металле метеорита Эльга установлены их температуры равновесного сосуществования.

В минеральной паре шрейберзит-камасит для определения температуры равновесия между минералами-соседями содержания Ni и P измеряются в центре их зерен (1 пара: sch (Ni – 21.7 мас.%, P – 15.2 мас.%) - kam (Ni – 6.1 мас.%, P – 0.27 мас.%), 2 пара: sch (Ni – 17.7 мас.%, P – 15.1 мас.%) - kam (Ni – 6.2 мас.%, P – 0.29 мас.%), что соответствуют равновесию системы при температурах около 550°C (рис. 19).

На границах зерен шрейберзита и камасита (профиль 5, 6, рис. 21) и камасита и тэнита (профиль 1, 2, рис. 21) наблюдается узкая область с пониженным содержанием никеля в камасите и повышенным содержанием никеля в тэните (и/или шрейберзите), известная как эффект Агрелла (профиль 5, 6, рис. 21). Эффект Агрелла возникает при миграции никеля из камасита в тэнит (шрейберзит) при температурах ниже 450°C, когда диффузия Ni замедлена и равновесие (по никелю) между минералами-соседями не достигается, вследствие чего избыточный никель накапливается в тэните (или шрейберзите) и имеет минимальные концентрации в камасите на границе зерен (Wood, 1964; Powell, 1969).

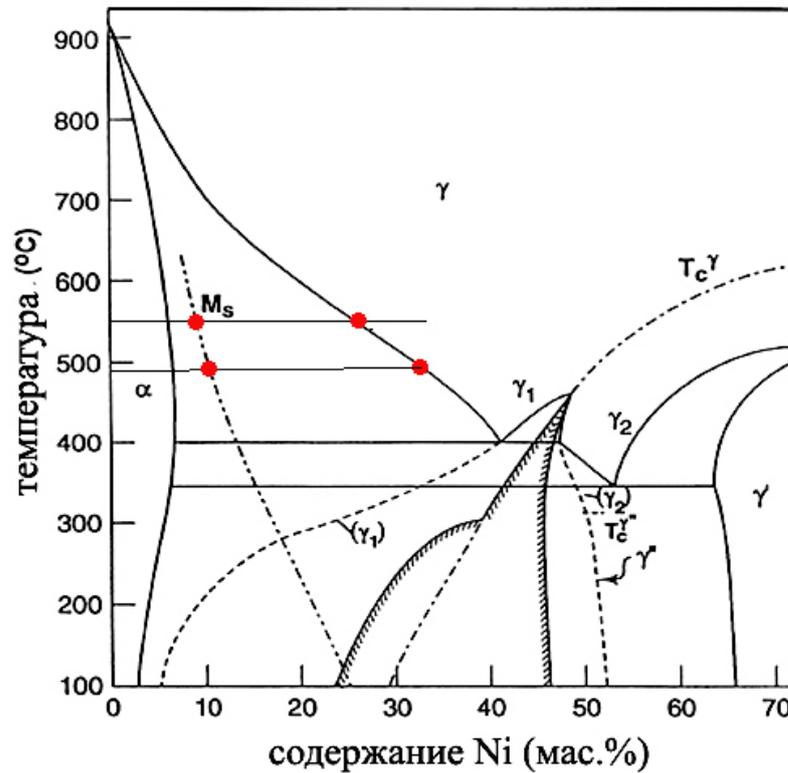


Рис. 24. Бинарная фазовая диаграмма Fe-Ni.  $\alpha$  – камасит;  $\gamma$  – тэнит);  $\gamma_1$  - (гранецентрированная решетка, бедная Ni парамагнитная фаза);  $\gamma_2$  - (гранецентрированная решетка, бедная Ni магнитная фаза);  $\gamma'$  – аваруит FeNi<sub>3</sub>;  $\gamma''$  – тетратэнит FeNi; Ms – линия мартенситного превращения. T<sub>cγ</sub> – точка Кюри (магнитного превращения) для  $\gamma$ . T<sub>cγ''</sub> – точка Кюри для тетратэнита. Красные точки соответствуют равновесным парам тэнит-мартенсит из зернистого плессита метеорита Эльга, образованного по механизму IV (Yang and Goldstein, 2006).

#### 4.5. Скорость охлаждения металла метеорита Эльга

Для построения сценариев образования метеоритов группы ПЕ представляется целесообразным попытаться оценить скорость остывания металла, которая может служить качественным индикатором расположения региона образования вещества метеоритов по отношению к поверхности родительского тела. На основе фазовых диаграмм Fe-Ni (Fe-Ni-P), используемых для металлургических сплавов, были разработаны методики, позволяющие оценить скорость охлаждения метеоритного металла, в диапазоне температур 910°- 500°С для октаэдритов (Wood, 1964; Goldstein, 1967). Два фактора влияют на скорость формирования видманштеттеновой структуры – валовое содержание никеля в металле и скорость его охлаждения: 1) чем выше содержание никеля в металле, тем при более низкой температуре начинается нуклеация камасита, 2) чем выше скорость охлаждения, тем меньше времени для роста балок камасита. Соответственно, высокое содержание никеля в металле и относительно быстрая скорость охлаждения приводят к

формированию тонкоструктурных октаэдритов и, наоборот, меньшее содержание никеля и низкая скорость охлаждения приводит к укрупнению октаэдритовой структуры, или формированию гексаэдритов.

В основе металлургического определения скоростей охлаждения лежит тот факт, что диффузия никеля в металле заметно замедляется при температурах ниже  $500^{\circ}\text{C}$ . При этом по мере падения температуры, края тэнитовых зон продолжают получать никель из камасита, однако, полученный никель не может диффундировать внутрь, где сохраняется содержания никеля, соответствующее более высоким температурам. В результате чего в тэните формируется М-образный профиль. Если другие факторы — валовое содержание Ni и степень переохлаждения до начала выделения камасита из твердого раствора Fe-Ni сплава — постоянны, то толщина тэнитовых зон изменяется прямо пропорционально скорости охлаждения, а содержание никеля в центральной части зоны — обратно пропорционально. Эти зависимости были использованы в нескольких способах оценки охлаждения металла.

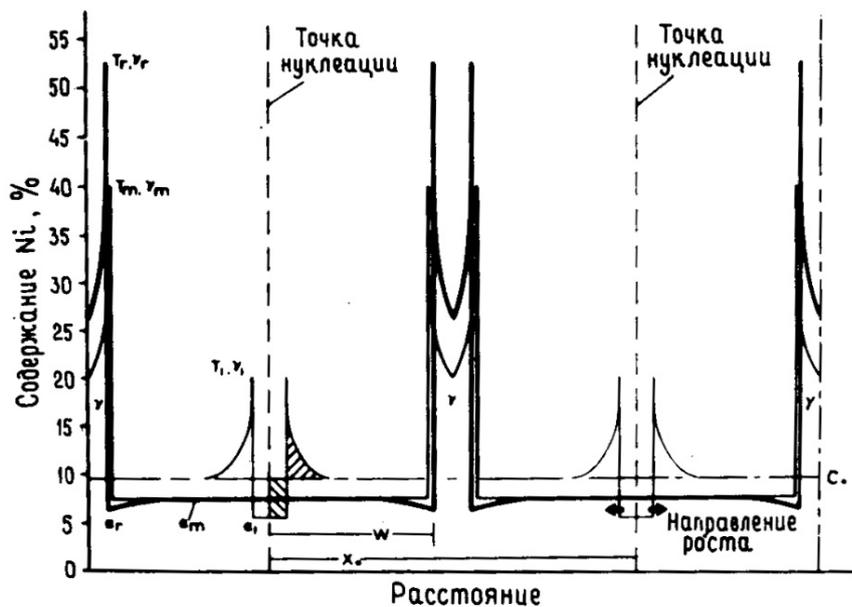


Рис. 25. Образование градиента концентраций никеля в камасите ( $\alpha$ ) и тэните ( $\gamma$ ).  $c_0$  — начальная концентрация никеля в гомогенном тэните. Градиенты и составы в камасите ( $\alpha$ ) и тэните ( $\gamma$ ) показаны для температур  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  ( $T_i$ ),  $450^{\circ}\text{C}$  ( $T_m$ ),  $350^{\circ}\text{C}$  ( $T_r$ ). (Додд, 1986).

Вуд (Wood, 1964) предложил компьютерную модель процессов охлаждения, распада твердого раствора и диффузии в Fe-Ni сплавах, согласно которой достаточно близко воспроизводится М-образный профиль в тэнитовых зонах (рис. 25). Он построил кривые, которые связывают толщину тэнитовых пластинок и содержание никеля в их центральных частях с валовым содержанием никеля в металле, скоростью охлаждения и степенью переохлаждения до начала выделения камасита из твердого раствора. Эти данные были использованы им для расчета скоростей охлаждения октаэдритов. На основе кривых Вуда возможно оценить скорость охлаждения железного

метеорита, в котором проанализированы содержания никеля в металле по М-образным профилям, пересекающим тэнитовые зоны.

Для тэнитовых зон в октаэдритовом типе металла метеорита Эльга метод Вуда неприменим, поскольку ширина тэнитовых лент не превышает 15 мкм. В методе расчета Вуда тэнитовые ленты должны иметь размеры более чем 20 мкм. В металле метеорита Эльга балки камасита чередуются с тэнитовыми зонами, при этом плессит часто отсутствует, из-за длительного роста балок камасита. Такая структура наблюдается в метеоритах с содержанием никеля <10 мас. %, в которых, вероятно, при крайне медленном охлаждении происходит длительный рост камаситовых балок, а их «столкновение» (Powell, 1969) способствует вытеснению никеля в тэнит. По этой причине в тэните метеорита Эльга нет М-образных профилей по Ni, а присутствуют Λ-профили по Ni (рис. 21).

Существует и другая зависимость, которую обнаружил Голдштейн (Goldstein and Short, 1967) – валовое содержание металла связывается уравнением с содержанием никеля в центре балки камасита и ее шириной. Эти параметры находятся в зависимости от скорости охлаждения. Метод Гольдштейна также неприменим к октаэдриту металла Эльги, поскольку эффект «столкновения» балок приводит к ошибке определения по данному методу.

Янг с коллегами (Yang и et al., 1996, 1997) разработал еще один метод для оценки скорости охлаждения металла при температурах ниже 400°C - метод облачного тэнита. Области облачного тэнита располагаются в родительском кристалле тэнита и представляют собой ячеистую матрицу, состоящую из низконикелевого металла - мартенсита с островками высоконикелистой упорядоченной фазы - тэтратэнита. Была обнаружена зависимость между размерами островков тэтратэнита и скоростью охлаждения металла в диапазоне температур от 400 – 250°C (Yang et al., 1997). Исследование микроструктуры (рис. 26) в области остаточных тэнитовых зон в октаэдрите Эльга показало, что на границе с камаситом выделяются тонкие пластинки аваруита толщиной до 100 нм, далее наблюдается область тэтратэнита размером до 1 мкм и область (до 1.2 мкм), сложенная мартенситом, а не облачным тэнитом. В центре тэнитовая зона сложена плесситом – смесью камасита и тэнита. Таким образом, отсутствие облачного тэнита не позволяет использовать метод Янга для исследования термальной истории металла метеорита Эльга в области низких температур.

Для мезосидеритов (железокаменных ахондритов, состоящих из силикатов и никелистого железа), как и для металла метеорита Эльга, характерен эффект «столкновения» балок камасита и минимальная ширина тэнитовых лент (обычно менее 20 мкм), что делает невозможным использование методов Вуда и Голдштейна. По этой причине для металла мезосидеритов был предложен другой метод оценки скорости охлаждения, по которому установлена линейная зависимость между максимальным содержанием никеля в тэните и скоростью охлаждения.

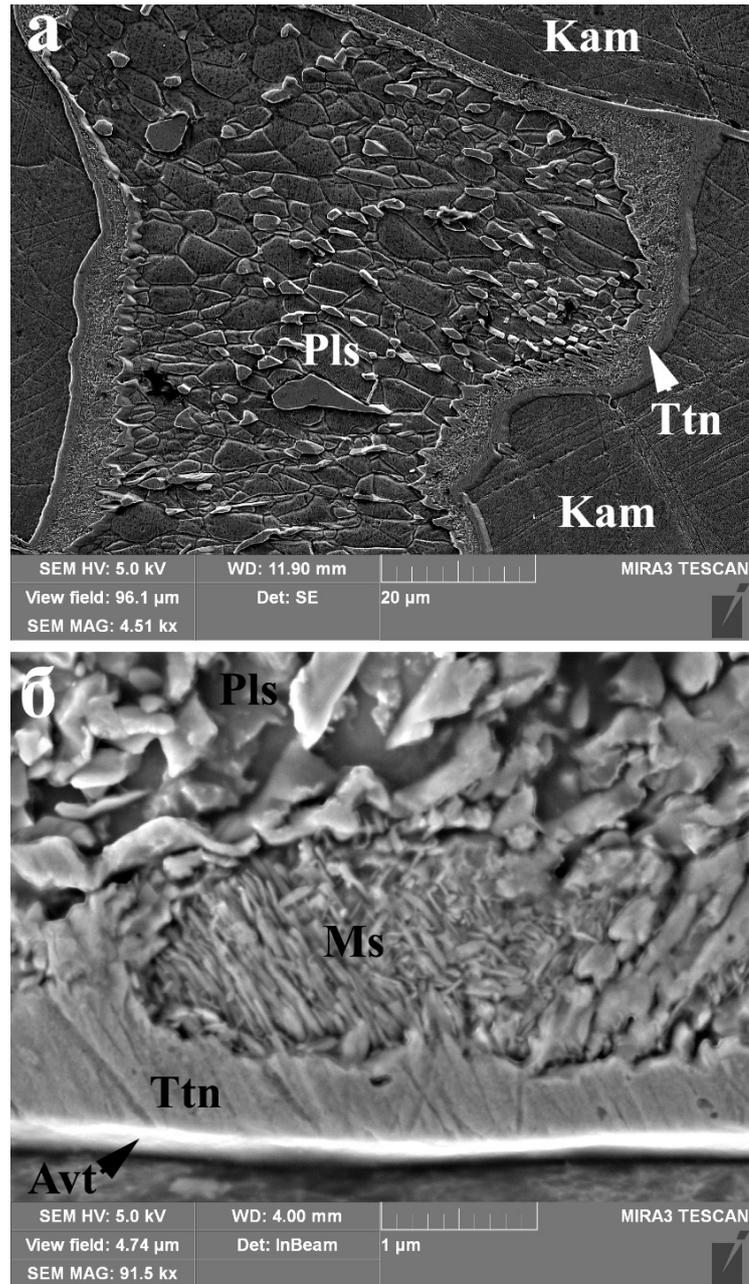


Рис. 26. Микроструктура тэнитовых зон в метеорите Эльга, а) остаточная тэнитовая зона в камасите в центре сложена плесситом – смесью камасита и тэнита и тэтратэнитом; б) крупным планом показана часть тэнитовой зоны на границе с камаситом, которая состоит из: (снизу вверх) аваруит (avt), тэтратэнит (ttn), мартенсит (ms), плессит (pls). Электронно-микроскопические изображения во вторичных электронах.

Такой же подход для определения скорости охлаждения был использован для метеоритного металла Эльга. В соответствии с линейной зависимостью (рис. 27), в октаэдритовом структурном типе матрицы метеорита Эльга определена скорость охлаждения металла -  $100^{\circ}\text{C}$  на млн. лет в интервале температур  $870 - 450^{\circ}\text{C}$ . Отсутствие облачного тэнита может указывать на то, что охлаждение металла ниже  $450^{\circ}\text{C}$  было быстрым.

Таким образом, на основе использованной методики для мезосидеритов, мы предполагаем, что скорость охлаждения металла на температурном этапе 870 – 450°C метеорита Эльга – 100°C на млн. лет.

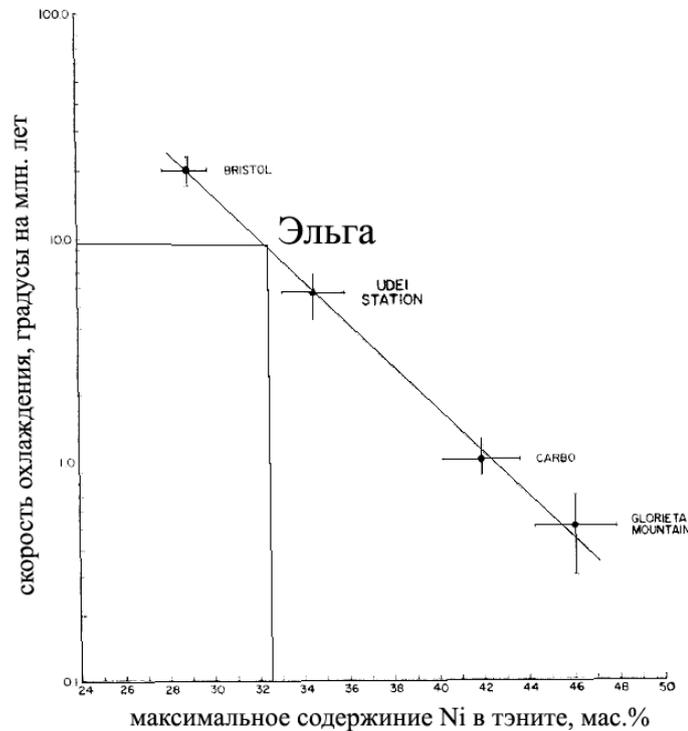


Рис. 27. График зависимости скорости охлаждения мезосидеритов от максимального содержания никеля в тэните из работы (Powell, 1969).

#### 4.6. Ударно-метаморфические структуры метеоритов группы IIЕ

Ударно-метаморфические структуры в железных метеоритах проявлены в виде пластических деформаций на изгиб и сдвиг, разупорядочивания (перекристаллизации, грануляции) видманштеттеновой структуры, механического двойникования в камасите, а также наличие областей локального плавления (ОЛП).

В настоящей работе были детально исследованы ударно-метаморфические структуры в метеоритах IIЕ, наиболее ярко выраженные в метеоритах Эльга и Watson. К ним относятся структура перекристаллизации (гранулярная структура) металла в метеорите Эльга, сдвиговые деформации в металле, также проявленные в силикатных включениях, и области локального плавления.

#### 4.6.1. Деформации и двойникование

Зоны деформации металла в метеорите Эльга проявлены в виде пластических деформаций на изгиб и сдвиг, а также механического двойникования в камасите. Некоторые силикатные включения в метеорите Эльга имеют признаки сдвиговой хрупкой деформации, при которой часть силикатного включения и каймы шрейберзита сдвинуты относительно друг друга (табл. 9, № п.п. 1) за счет деформаций вмещающего металла. В камаситовых балках обнаружены нейманновы линии – механические двойники, образующиеся в камасите за счет кратковременной стрессовой нагрузки при температуре не выше 600°C (Uhlig, 1955).

#### 4.6.2. Структуры перекристаллизации

Как было показано (Buchwald, 1966; Wood, 1967; Scott, 1982; Smith et al., 1977; Bennet, 1996), в результате нагревания при ударных воздействиях в железных метеоритах происходит локальная перекристаллизация металлических фаз: камасита и тэнита с образованием участков среднезернистой гранулярной структуры и разупорядочиванием видманштеттеновой структуры, некоторые из которых образуют ореолы вокруг областей локального плавления.

Участки гранулярной структуры в образцах метеорита Эльга занимают около 2 % площади металла. Грануляция зерен камасита и шрейберзита наблюдается внутри балок октаэдрита или наблюдается в ленточном камасите тэнита. Часто эти области контактируют с ореолами. В гранулярных областях изометричные округлые зерна камасита, размерами от 0.2 до 1.5 мм, разделены тонкими пластинами тэнита. В редких случаях сохраняется «черный» плессит (табл. 9, № п.п. - 3). Зерна или кристаллы шрейберзита на гранулярных участках имеют изометричную или неправильную форму, размер его выделений достигает 250 мкм. Цепочки выделений шрейберзита разной морфологии сохраняют ориентировку относительно плоскостей октаэдра. В отличие от других вышеописанных типов шрейберзита, эта разновидность шрейберзита имеет самый никелистый состав (34.4 ат. % Ni), возможно за счет диффузии Ni при грануляции. Таким образом, гранулярная структура представляет собой рекристаллизованную октаэдритовую структуру метеорита Эльга и является признаком повторного нагрева до температуры выше 700°C – выше температуры при которой формируется камасит в видманштеттеновой структуре.

Структура перекристаллизации металла также наблюдается вокруг областей локального плавления в виде т.н. ореолов (табл. 9, № п.п. 4). В отраженном свете ореол характеризуется меньшей отражательной способностью, чем вмещающий металл и хорошо диагностируется в травленном образце. Если локальная постударная температура превышает ~1100°C, то одновременно с полным плавлением агрегата троилита и/или шрейберзита плавится небольшая

порция примыкающего к нему вмещающего металла, образуя ОЛП, а окружающий металл перекристаллизовывается в виде ореолов. Металл в ореолах претерпевает полиморфные превращения  $\alpha$ -(Fe,Ni) (камасит)  $\rightarrow$   $\gamma$ -(Fe,Ni) (тэнит)  $\rightarrow$   $\alpha_2$ -(Fe,Ni) часто описываемую в метеоритах, как мартенсит (Smith, 1977; Buchwald, 1975). Подобные структуры образуются в железных метеоритах при отжиге выше температуры образования видманштеттеновой структуры (Buchwald, 1975). Для металла ореолов характерно самое высокое, по сравнению с металлом во всех других структурных разновидностях метеорита Эльга, содержание P (0.15 – 0.36 мас. %) и Ni – 6.9 – 7.44 мас. %, что косвенно указывает на то, что это мартенсит. Как отмечал Смит (Smith, 1977), повышенные содержание фосфора и никеля в металле характерны для мартенсита – ( $\alpha_2$ -фаза), который образуется при быстром остывании  $\gamma$ -фазы от температур выше 750-800°C.

К структурам перекристаллизации также относится и наблюдаемое в троилитовых нодулях метеорита Эльга мозаичное погасание в поляризованном отраженном свете, что является следствием его поликристаллического строения. Экспериментально изучено (Bennet, 1996), двойникование в троилите, которое возникает в результате ударных нагрузок порядка 10-20 гПа, а поликристаллическое строение (с углами зерен 120°) может свидетельствовать о нагрузках порядка 35-60 гПа (табл. 9, № п.п. 2). Следовательно, вещество метеорита Эльга подверглось ударному давлению величиной порядка 35-60 гПа в один из моментов своей истории.

#### **4.6.3. Области локального плавления**

Области локального плавления, состоящие из дендритных сростков шрейберзита и металла, впервые были описаны в метеоритах группы ПЕ - Верхнеднепровск (Bevan et al., 1979; Buchwald, 1987) и Watson (Olsen et al., 1994). Локальное переплавление металла и шрейберзита наблюдалось экспериментально при нагревании железного метеорита Billinoo, что привело к образованию металл-шрейберзитовых включений эвтектического состава (Buchwald, 1975). В англоязычной литературе для обозначения продуктов локального плавления в метеоритах любого типа используется термин «melt pockets» (Bevan et al., 1979; Buchwald, 1987), в дословном русском переводе - карманы расплава. Однако поскольку данное обозначение является слишком общим, в настоящей работе используется обозначение «области локального плавления» (ОЛП).

Ударно-индуцированное локальное плавление минеральных агрегатов в хондритах рассмотрели (Wood, 1967; Smith et al., 1977; Scott, 1982; Bennet, 1996), представив подробное описание образующихся металлографических структур и условий их образования. При движении фронта ударной волны в неоднородной среде давление вдоль фронта становится неодинаковым (Stoffler et al., 1991).

Таблица 9. Ударно-метаморфические структуры в метеоритах группы ПЕ: Эльга и Watson

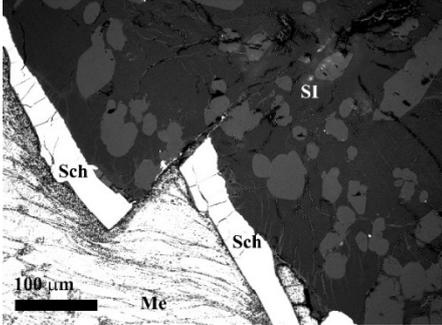
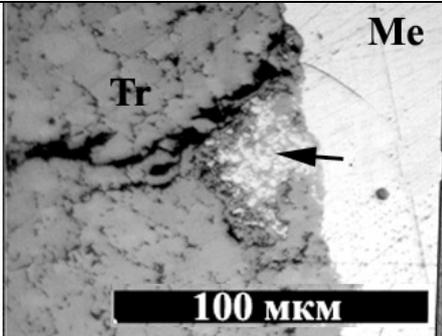
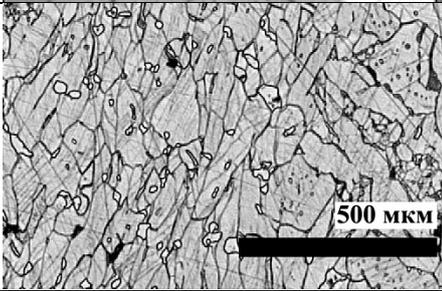
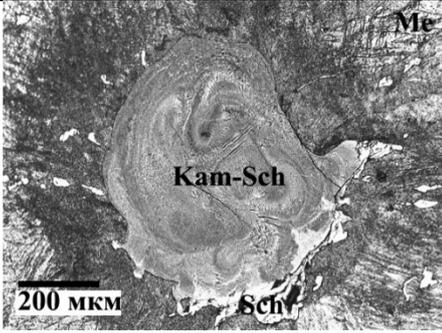
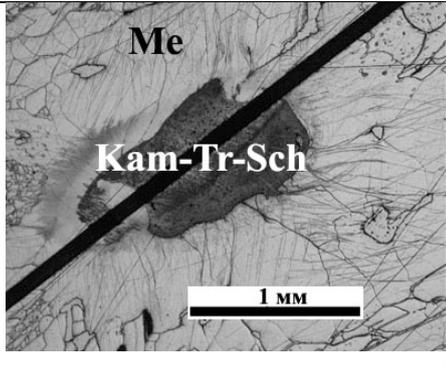
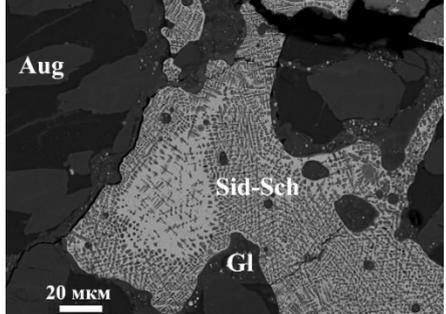
№ п.п.	Фотографии ударно-метаморфических структур	Описание	Размер, мм	Минералогия и модальный состав (об. %)	Наличие в других метеоритах
1		Сдвиговые деформации в силикатном включении в металле; неймановы линии в камсците			+
2		Кам-Tr ОЛП ячейчатые структуры на границе троилита с металлом или "Fizzed Tr". Поликристаллическое строение Tr	0.01 - 1	Tr – 30 Me – 70	+
3		Участки металла с гранулярной структурой		Tn – 9.5 Kam – 85 Sch – 5.5	В железных метеоритах
4		Кам-Sch ОЛП	Эльга: 0.7 - 1.2 Watson: до 1.5	Эльга: Kam – 70 Sch – 30  Watson: Kam – 80 Sch – 20	Верхнеднепровск (Buhwald and Clarke, 1987) Watson (Olsen et al., 1994)

Таблица 9 (продолжение)

5		Kam-Tr-Sch ОЛП	1 - 1.9 Watson: до 11	Эльга: Kam – 82-38 Sch – 12-45 Tr – 6-18 Watson: Kam – 69-53 Sch – 3-16 Tr – 28-31	Watson (в настоящей работе; Olsen et al., 1994)
6		Sid-Sch ОЛП	до 10	Sid – 35 Sch – 55 Glass – 10	Эльга в данной работе

В результате неодинаково сжатые объемы вещества нагреваются до разной температуры после снятия ударной нагрузки. При нагреве вещества до температур выше температур плавления эвтектических смесей, на границах соответствующих фаз, происходит локальное плавление с образованием расплавов переменного состава в системе Fe-Ni-S-P.

Области локального плавления (ОЛП) в железных метеоритах представляют собой миллиметровые объекты различных форм: сферические, прожилковидные или вытянутые неправильные, обычно приуроченные к границам раздела фаз. В результате неравновесной кристаллизации Fe-Ni-S-P расплавов переменного состава в ОЛП формируются дендритные или ячеистые структуры (Flemings, 1967). Из экспериментальных работ известно, что дендритные кристаллы в расплавах Fe-Ni-S-P состава часто имеют тэнитовый состав, а интерстициальное пространство заполняется микрозернистыми P, S-содержащими фазами (Chabot and Drake, 2000).

Объекты в метеорите Эльга, представляющие собой области локального плавления, ранее были отмечены в работе Пляшкевич (1962) как ассоциации троилита с металлом. Также, Пляшкевич (1962) было отмечено, что в ряде случаев троилит имеет губчато-дендритную структуру с включениями недиагностированного минерала, возможно, стекла. Осадчий (1981) интерпретировал такие образования, как Fe-Ni-P(S) сплавы с микрографической структурой (Osadchii et al., 1981). Железный метеорит Эльга содержит области локального плавления не только на границе

металла и включений шрейберзита, но и на границе металла и силикатных включений (Osadchii et al., 1981; Теплякова и др., 2012).

### **Минералогия камасит-троилитовых, камасит-шрейберзитовых, камасит-троилит-шрейберзитовых ассоциации в ОЛП в метеоритах Эльга и Watson**

Области локального плавления в метеоритах Эльга и Watson наблюдаются на границах зерен металла (рис. 15г и 17а). Отмечается, что изометричные округлые образования встречаются на стыках границ трех зерен, тогда как образования вытянутой и неправильной формы чаще встречаются на границах двух зерен. Реже области локального плавления наблюдаются внутри самого родительского кристалла тэнита, однако, всегда на границе раздела фаз шрейберзита и металла.

По минералогическому составу областей локального плавления в метеорите Эльга выделено четыре типа минеральных ассоциаций: камасит-троилитовые (Kam-Tr), камасит-шрейберзитовые (Kam-Sch), камасит-троилит-шрейберзитовые (Kam-Tr-Sch) и сидерит-шрейберзитовые (Sid-Sch).

Камасит-троилитовые (Kam-Tr) ОЛП, широко распространенные в метеорите Эльга на контактах троилитовых нодулей с металлом, представляют собой участки микрозернистых ячеистых структур – “Fizzed troilite” (табл. 9. № п.п. – 2). Иногда внешние зоны троилитовых нодулей обогащены микронными изометричными включениями никелистого железа и имеют структуру близкую к структуре эвтектической смеси троилит-металл (~60-70 Tr, об%). Исходя из этого Вуд предположил (Wood, 1967), что такая структура является следствием плавления при температуре выше 988°C.

Троилит, образующий нодули в метеорите Эльга, имеет существенное содержание хрома. Тем ни менее в троилите отсутствуют ламеллярные выделения добреелита, обычно наблюдаемые в троилите железных метеоритов при такой же концентрации хрома (Buchwald, 1975) (табл. 8). При медленном охлаждении растворимость CrS в троилите падает и, при температуре ниже 640°C, в зернах троилита образуются ламели добреилита, ориентированные по граням пинакоида (0001) (Балабин, 1986). Гомогенизация хромистого троилита происходит при температуре выше 900°C. Вследствие быстрого охлаждения хромистый троилит распадается на тонкую смесь троилита и добреилита, не разрешаемую микрондовым методом. По этой причине, отсутствие добреилита в троилитовых нодулях метеорита Эльга также, как и наличие Kam-Tr ОЛП, вероятно, свидетельствует о нагреве вещества до температуры выше 900°C и быстром охлаждении. Камасит-шрейберзитовые и камасит-троилит-шрейберзитовые (Kam-Sch и Kam-Tr-Sch) области локального плавления,

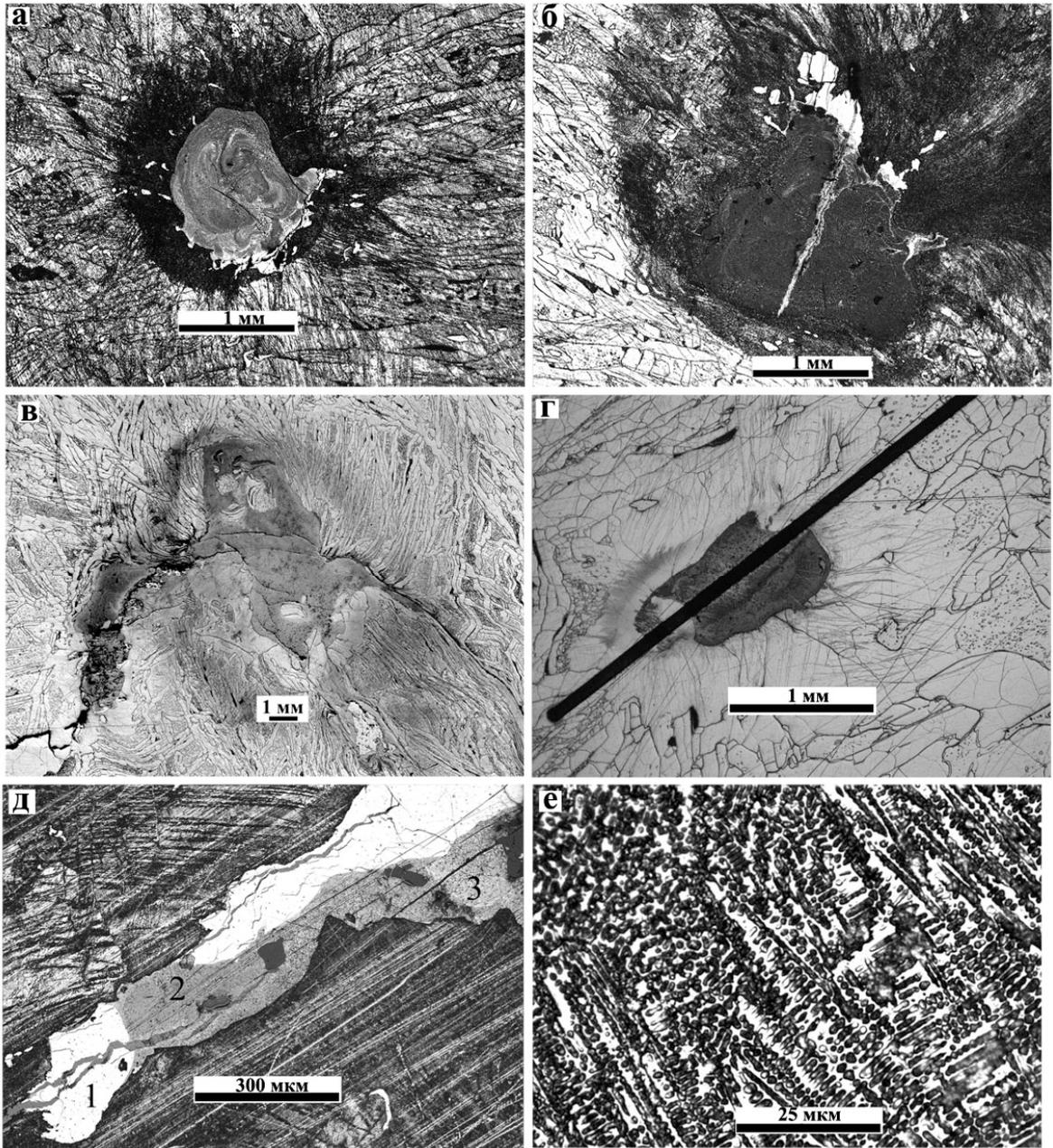


Рис. 28. а) Kam-Sch минеральный агрегат в области локального плавления (№2315-2.10) округлой формы, имеет струйчатую структуру «течения», окружен ореолом (мартенсит?). На контакте Kam-Sch агрегата и ореола выделяется шрейберзит (отраженный свет, протравленный образец №2315-2.1, метеорит Эльга); б) Kam-Sch агрегаты в области локального плавления (№2315-2.2P) округлой формы, которая контактирует с шрейберзитом и рассечена не успевшим раствориться шрейберзитовым прожилком. Включение окружено мартенситовым (?) ореолом. (отраженный свет, протравленный образец №2315-2.2, метеорит Эльга); в) Kam-Tr-Sch область локального плавления (№15826-1A) амёбовидной формы на границе зерен металла (отраженный свет, протравленный образец №15826-1, метеорит Watson); г) Kam-Tr-Sch область локального плавления (№15826-1C) округлой формы, прямая линия - борозда образовавшаяся при лазерной абляции в ходе ЛА-ИСП-МС анализа (отраженный свет, протравленный образец №15826-1, метеорит Watson); д) Частично расплавленное зерно шрейберзита (1), в котором наблюдаются дендритные Kam-Tr-Sch агрегаты (2). Область локального плавления (3) состоит из Kam-Tr агрегата (отраженный свет, протравленный образец Kam-Tr-Sch №2315-3.3D); е) дендритная структура Kam-Sch образований при увеличении, наблюдаются микронные темные дендриты (Kam) в более светлой матрице (Sch) (отраженный свет, протравленный образец Kam-Sch №2315-6D).

как правило, имеют округлую или вытянутую амебовидную форму с размерами от 0.7 до 1.9 мм в метеорите Эльга и до 11 мм в метеорите Watson (рис. 28а-г).

Все ОЛП контактируют с шрейберзитом и/или троилитом и часто окружены микрокристаллическим ореолом перекристаллизованного металла. Некоторые ОЛП достигают размеров нескольких сотен микрон, но при этом не охватывают кристаллический агрегат исходных фаз полностью (на пр. рис. 28д), что наиболее ярко иллюстрирует узколокальный характер плавления, который наиболее вероятен при ударных процессах (Smith, 1977).

Kam-Sch и Kam-Tr-Sch образования состоят из выделений камасита (размером до 1.5 мкм), которые формируют кластеры упорядоченно расположенных зерен, объединяющиеся в дендритовидные структуры, погруженные в шрейберзитовую или шрейберзит-троилитовую матрицу (рис. 28е). В одной из ОЛП выделения металла, троилита и шрейберзита образуют вихревые структуры, схожие с формами течения (рис. 28а).

Данные по химическому (валовому) и нормативному составу Kam-Sch и Kam-Tr-Sch представлены в таблице 10. Как следует из нормативных составов, отношение шрейберзита к камаситу в Kam-Sch образованиях представлено в следующих пропорциях: 1:2.5 - 1:2.7 (Эльга), 1:4 (Watson (Olsen et al., 1994)), 1:6-1:30 (Верхнеднепровск (Buchwald, 1987)) и отношение троилит: шрейберзит: камасит в Kam-Tr-Sch образованиях: 1 : 2.5 : 2 – 1 : 2 : 14 (Эльга), 1:0.1:2.5-1:0.5:1.7 (Watson). Валовый химический состав камасит-шрейберзитовых агрегатов в локальных областях плавления в метеоритах Верхнеднепровск и Watson представлены в таблице 10.

Области локального плавления **Kam-Sch** наблюдаемые в Эльге (Теплякова, 2011) и Watson, как следует из их нормативных составов, могли образоваться при частичном плавлении шрейберзита и металлических фаз в различных пропорциях. Структуры и состав вмещающего металла и Kam-Sch образований в метеорите Эльга весьма похожи на структуру металла и Kam-Sch образований метеоритов Watson и Верхнеднепровск, что предполагает их одинаковый механизм образования. В соответствии с фазовой диаграммой Fe-P (Raghavan, 1988a), области локального плавления Kam-Sch образований в метеорите Эльга образуются при температуре около 1450°C, а в метеоритах Верхнеднепровск и Watson около 1500°C.

В системе Fe-P эвтектическое плавление начинается при температуре 1048°C (рис. 29). При температуре выше 1450°C образуется гомогенный расплав. При понижении температуры до 1450°C на ликвидусе начинают кристаллизоваться первые фазы тэнита (рис. 18, рис. 29). Как следует из фазовой диаграммы системы Fe-Ni-P (рис. 19), при понижении температуры до 1100-1000°C в этом поле сосуществуют тэнит и остаточная жидкость, обогащенная фосфором. При

Таблица 10. Валовые химические составы (мас.%) Кам-Sch и Кам-Tr-Sch агрегатов в областях локального плавления и их нормативный минеральный состав (мас. %) в метеоритах Эльга и Watson

Тип и номер объекта	Эльга				Watson				Верхнеднепровск	
	Кам-Sch (2315-6D)	Кам-Sch (2315-2.2O)	Кам-Tr-Sch (2315-3.3E)	Кам-Tr-Sch (2315-3.3D)	Кам-Tr-Sch (15826-1A)	Кам-Tr-Sch (15826-1C)	Кам-Sch (Olsen et al., 1994)	Кам-Sch (Buchwald, 1987)		
Количество анализов (N) или площадь* (S)	N=22	S=0.6 x 0.3мм	N=6	N=7	S=8мм x 50мкм	S=2мм x 50мкм	-	-	-	-
Элемент	среднее	σ	среднее	σ	среднее	σ	среднее	σ	среднее	σ
Fe	84.78	1.31	88.01	78.24	76.7	81.9	86.8	88.3	86.55	89.3
Ni	12.17	0.61	8.45	11.04	7.8	5.1	10.2	10.05	10.15	9.65
Co	0.43	0.07	0.45	0.29	0.3	0.3	-	0.55	0.55	0.55
P	4.15	0.79	2.09	5.31	2.3	0.4	3	1.9	2.05	0.5
S	0.04	0.02	2.08	5.18	11.1	9.9	0.1			
Сумма	101.5	0.3	101.15	100.1	98.2	97.7	100	100	100	100
<b>Нормативный состав</b>										
Tr	0		5.7	18.0	30.7	27.4	0	0	0	0
Sch	27.6		13.9	37.9	15.3	2.7	19.9	12.6	13.6	3.3
Кам(Fe <sub>0.93</sub> Ni <sub>0.07</sub> )	73.4		80.4	44.8	52.2	67.7	80.1	87.4	86.4	96.7

\* площадь участка на котором была сделана лазерная абляция при ЛА-ИСП-МС

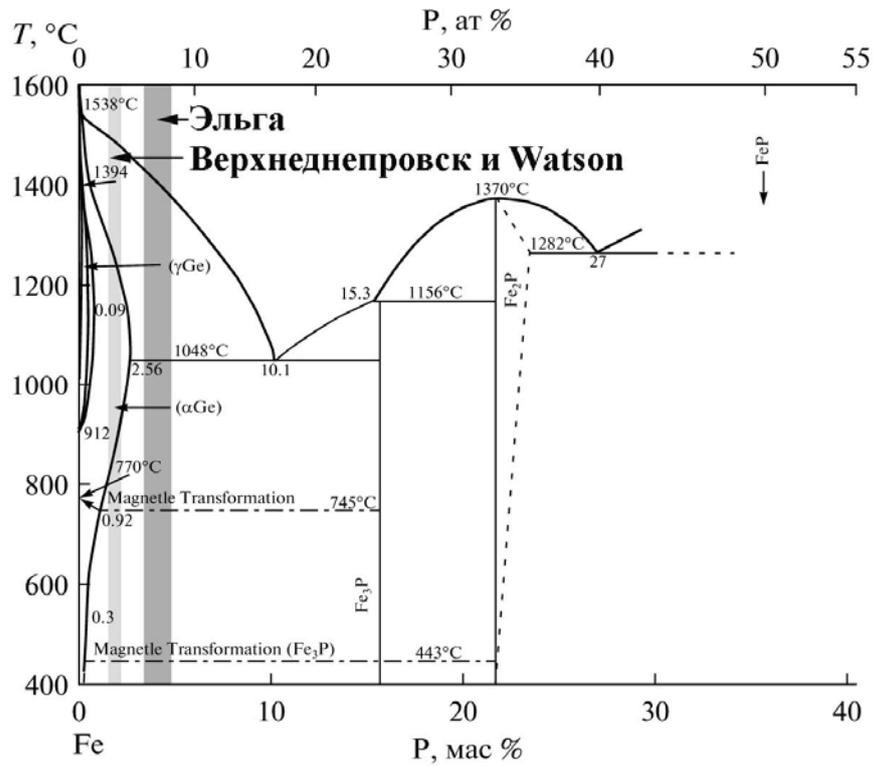


Рис. 29. Положение составов Кам-Sch агрегатов ОЛП на фазовой диаграмме Fe-P (Raghavan, 1988a) для метеорита Эльга (темно-серая область) и метеоритов Верхнеднепровск и Watson (светло-серая область).

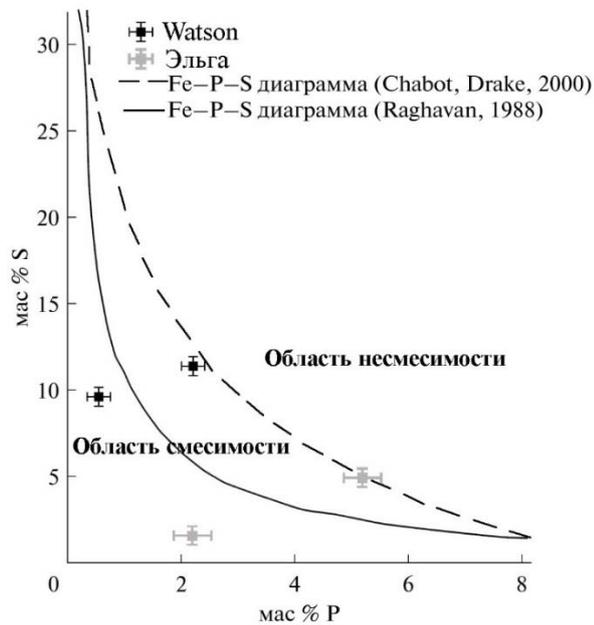


Рис. 30. Положение составов Кам-Tr-Sch агрегатов из метеорита Эльга и Watson на диаграмме Fe-P-S. Пунктирная линия отделяет область смесимости от области сосуществования несмешиваемых жидкостей по данным (Chabot and Drake, 2000) при 1250°C IW, 1250°C QFI, 1350°C IW; черная линия – граница между областями смесимости и несмешиваемых жидкостей по данным (Raghavan, 1988b). Серые квадраты – составы Кам-Tr-Sch агрегатов метеорита Эльга, черные квадраты – из метеорита Watson.

Нормативные соотношения для Кам-Tr-Sch образований свидетельствуют о соотношении троилита, шрейберзита и металлических фаз в пропорциях: 1:2.5:2-1:2:14 (Эльга), 1:0.1:2.5-1:0.5:1.7 (Watson). В обобщающей работе Рагхавана (Raghavan, 1988б) была изучена фазовая диаграмма состояния Fe-S-P (рис. 30). Диаграмма была уточнена экспериментально (Chabot and Drake, 2000) в условиях различной фугитивности кислорода на буферах Fe+FeO (IW) и SiO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+Fe (QFI). В результате были установлены более широкие пределы жидкостной несмесимости. Валовые составы Кам-Tr-Sch агрегатов метеорита Эльга показаны на диаграмме Fe-S-P, они располагаются в области смесимости и образуют кристаллизационные структуры – дендритную структуру. Температура кристаллизации этих агрегатов ~1250-1350°C (рис. 30).

### Минералогия сидерит-шрейберзитовых (Sid-Sch) ассоциации в ОЛП в метеоритах Эльга и Watson

На всей изученной поверхности метеорита Эльга лишь в 3 силикатных включениях обнаружены области локального плавления, содержащие объекты дендритной структуры, в составе которых присутствуют кислородсодержащие фазы. Детально было изучено включение 2315-3.3А, где была обнаружена необычная минеральная ассоциация Sid-Sch в области локального плавления, захватывающей внешнюю часть силикатного включения и часть шрейберзитовой каймы (рис. 31, 32а) (Теплякова и др., 2012).

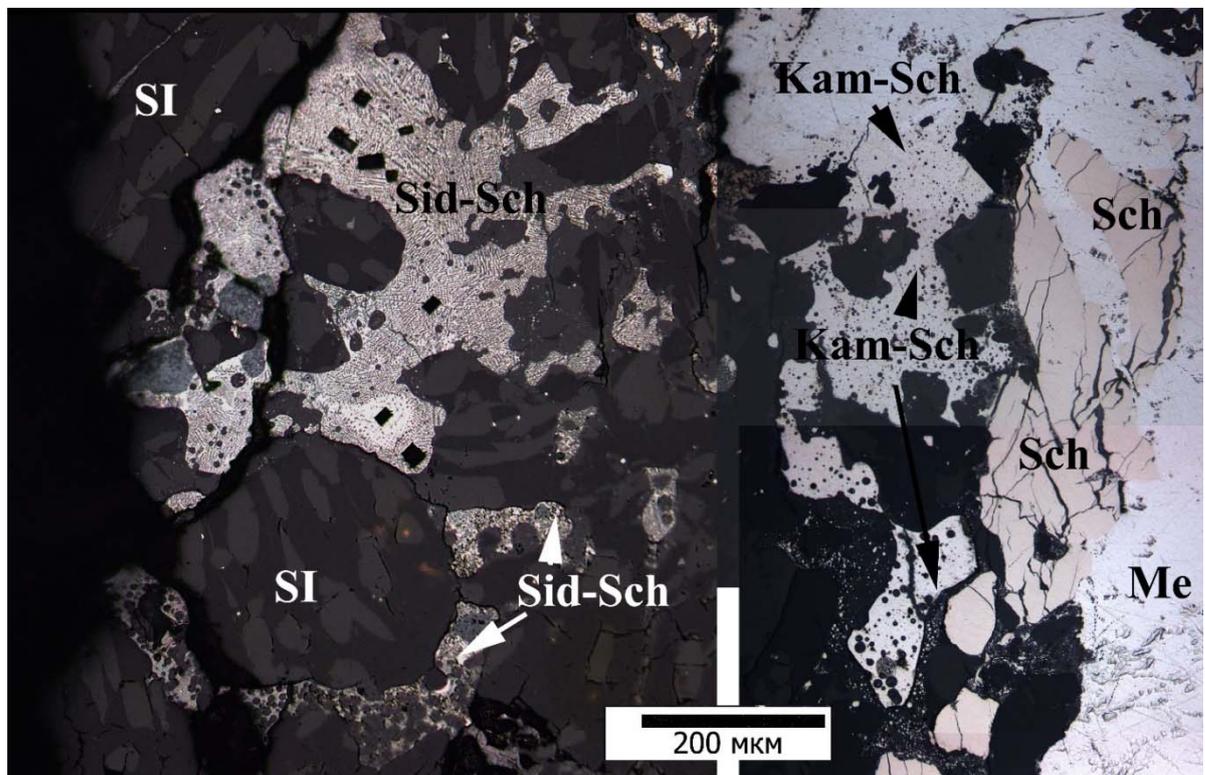


Рис. 31. Область локального плавления в силикатном включении №2315-3.3А

температуре 875°C в области твердофазовых превращений в данном поле стабильны тэнит и фосфид, и при температуре 600°C существует три фазы – тэнит, камасит и фосфид, а при температуре ниже 550°C – камасит и фосфид. Эти фазы наблюдаются в ОЛП подтверждая их расплавный генезис и последующие превращения в субсолидусной области.

Область локального плавления в силикатном включении №2315-3.3А состоит из нескольких агрегатов: неправильных амебовидных Sid-Sch агрегатов, которые располагаются только внутри силикатных включений и Kam-Sch агрегатов, расположенных в металле (рис. 31).

Sid-Sch агрегаты окружены гало силикатного расплава, в котором располагается множество (рис. 32б) микронных глобул шрейберзита, внутри которых встречаются силикатные глобулы (табл. 11). Внутри Kam-Sch агрегатов встречаются многочисленные силикатные глобулы, в свою очередь, содержащие глобулы шрейберзита.

При изучении Sid-Sch в оптическом микроскопе наблюдается, что в шрейберзитовой матрице присутствует фаза, выделяющаяся в виде дендритоподобных агрегатов зерен размерами около 1 мкм, с более низкой отражательной способностью, чем шрейберзит (рис. 32в). Морфологически эти дендриты имеют сходство с Kam-Sch образованиями в металле, однако, результаты химического анализа, выполненного методом электронного зонда (табл. 11), не рассчитываются на смесь шрейберзита и камасита.

Таблица 11. Химический состав минералов и валовый химический состав Sid-Sch образований (мас. %)

	O	S	P	C	Fe	Ni	Total
Валовый состав Sid-Sch образования*	21.9±0.14	0.04±0.02	9.73±0.28	н.о.	56.27±1.52	11.7±0.19	100±1.57
Шрейберзит* (Fe <sub>2.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> )P	н.о.	-	16.1	н.о.	68.9	13.5	100
Шрейберзит** (Fe <sub>2.6</sub> Ni <sub>0.5</sub> )P <sub>0.9</sub>	н.о.	-	13.5	-	72.00	14.5	100
Шрейберзит (глобула) * (Fe <sub>2.6</sub> Ni <sub>0.5</sub> )P <sub>0.9</sub>	н.о.	-	13.3		70.9	14.4	98.6
Сидерит** FeCO <sub>3</sub>	43.1	-	-	15.6	41.3	-	100

\* Состав, полученный методом электронно-зондового анализа, \*\*Состав, полученный методом EDS н.о. – не определялся.

Матрица Sid-Sch агрегата во включении №2315-3.3А, по данным микрозондового анализа, SEM и ТЭМ (табл. 11) образована шрейберзитом (Fe<sub>2.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>P. Шрейберзитовая матрица в сидерит-содержащих ОЛП отличается минимальным содержанием никеля - 12.5 ат. % по

сравнению с другими генерациями шрейберзита в метеорите Эльга. Валовый химический состав областей с дендритной микроструктурой представлен Fe, Ni, P и O, но при пересчете на минералы шрейберзита и оксидов железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), кислород остается в избытке.

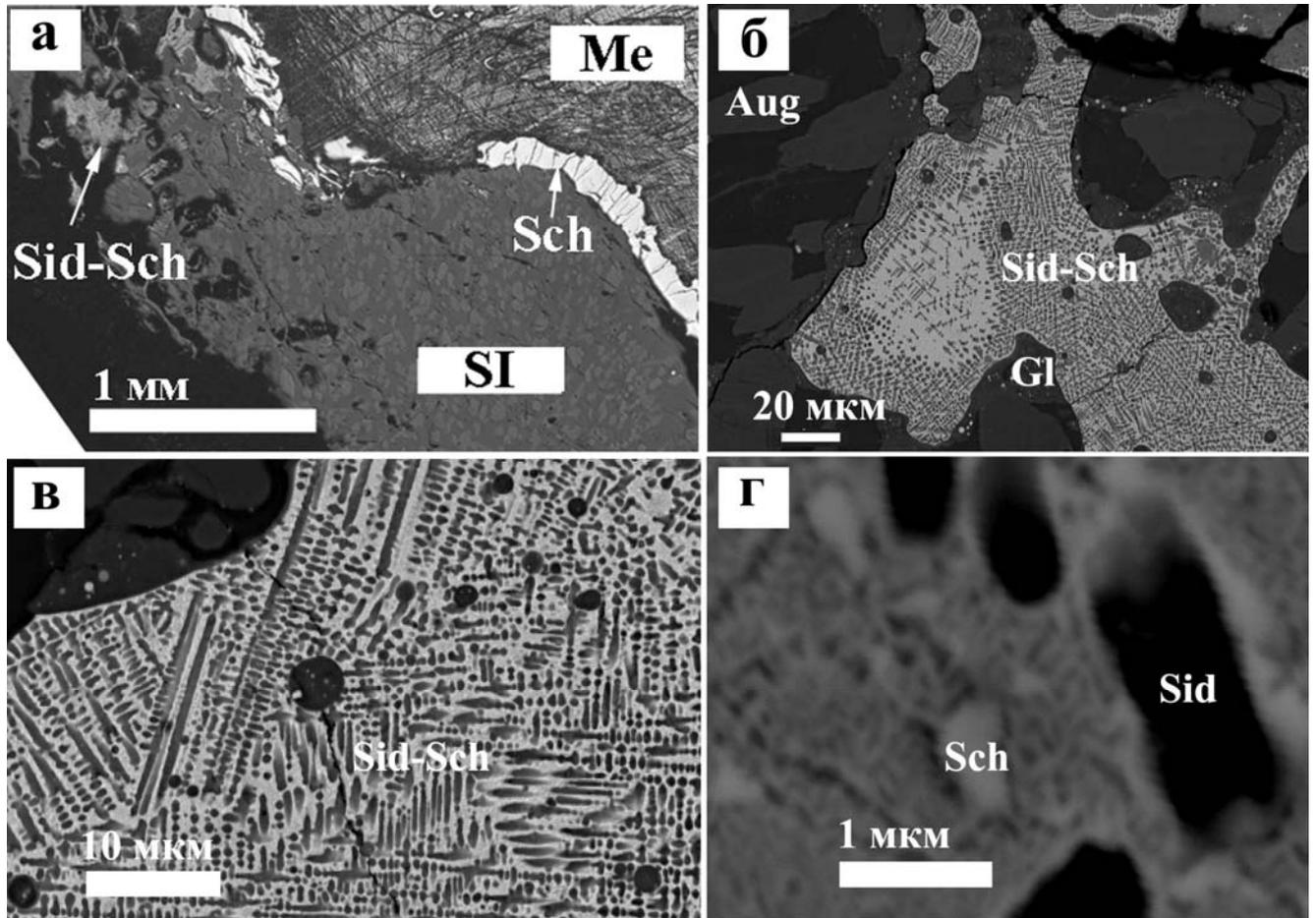


Рис. 32. Дендритный агрегат Sid-Sch ассоциации в силикатном включении № 2315-3.3А метеорита Эльга. а) обзорная оптическая микрофотография включения № 2315-3.3А; стрелками обозначены фосфидная кайма (sch) на границе силикатного включения с вмещающим металлом и дендритное образование внутри силикатного включения; б) электронно-микроскопическое изображение включения Sid-Sch № 2315-3.3А в обратно-рассеянных электронах. Микроструктура включения образована дендритами (темная фаза) в шрейберзите (светлая фаза); в) микроструктура Sid-Sch агрегата, внутри которого наблюдаются силикатные глобулы (SEM – изображение в обратно-рассеянных электронах); д) Sid-Sch в большом увеличении, наблюдаются срезы сидеритовых ветвей в сидерит-шрейберзитовой матрице (SEM – изображение в обратно-рассеянных электронах).

Кристаллическая структура фаз в дендритных агрегатах Sid-Sch изучена методом ТЭМ при нескольких ориентировках кристаллических решеток фаз относительно электронного пучка.

Таким образом, исключаются наиболее вероятные кандидаты в качестве фазы, образующей дендриты - Fe,Ni (тэнит или камасит) и вюстит  $\text{FeO}$ . Микронный размер дендритных кристаллов

не позволил определить методом электронно-зондового анализа их количественный химический состав фазы.

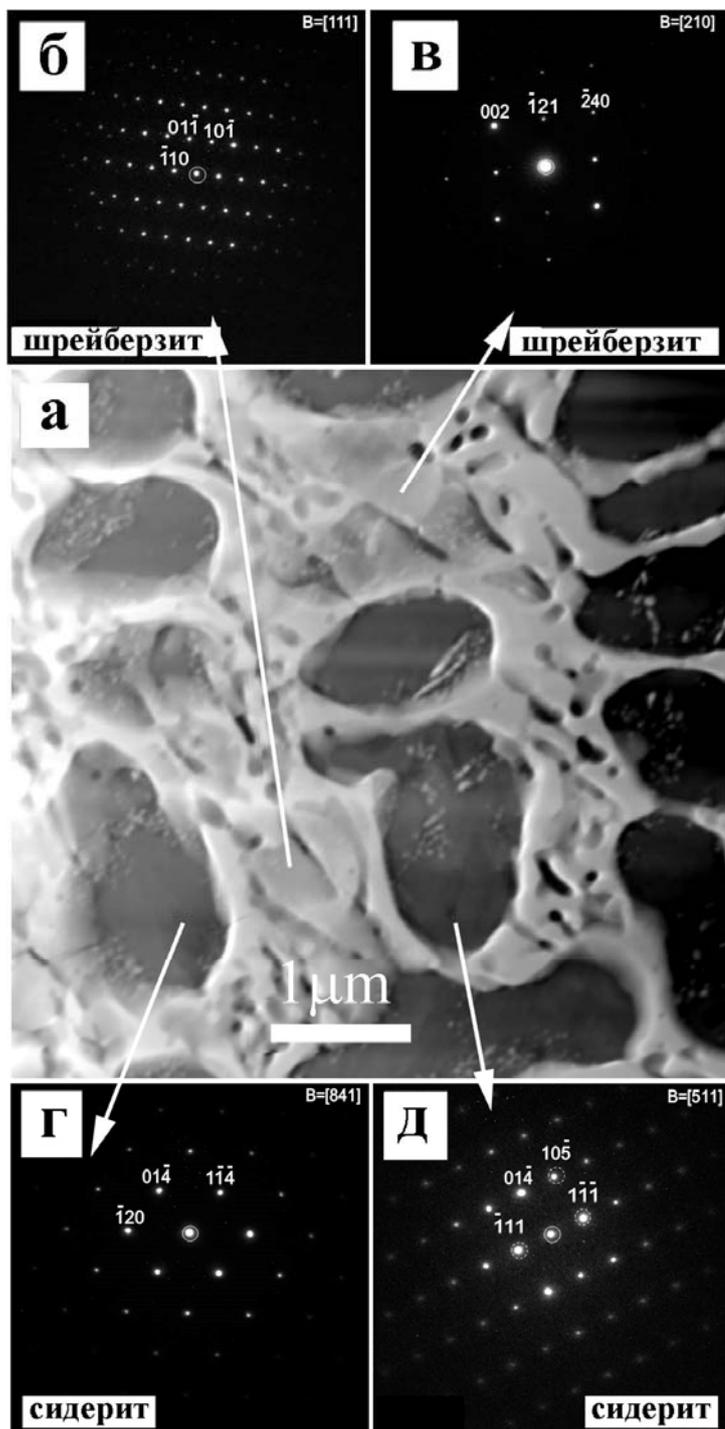


Рис. 33. а – Общий вид тонкой пленки Sid-Sch (STEM режим) и их дифракционные картины. Дифракционные картины сидерита с тригональной структурой и шрейберзита с тетрагональной структурой обнаружены в плоскостях соответственно: б - [111], в - [210], г - [841], д - [541] и показаны стрелками. Пунктирным кружком помечены рефлекссы, возникающие от двойной дифракции.

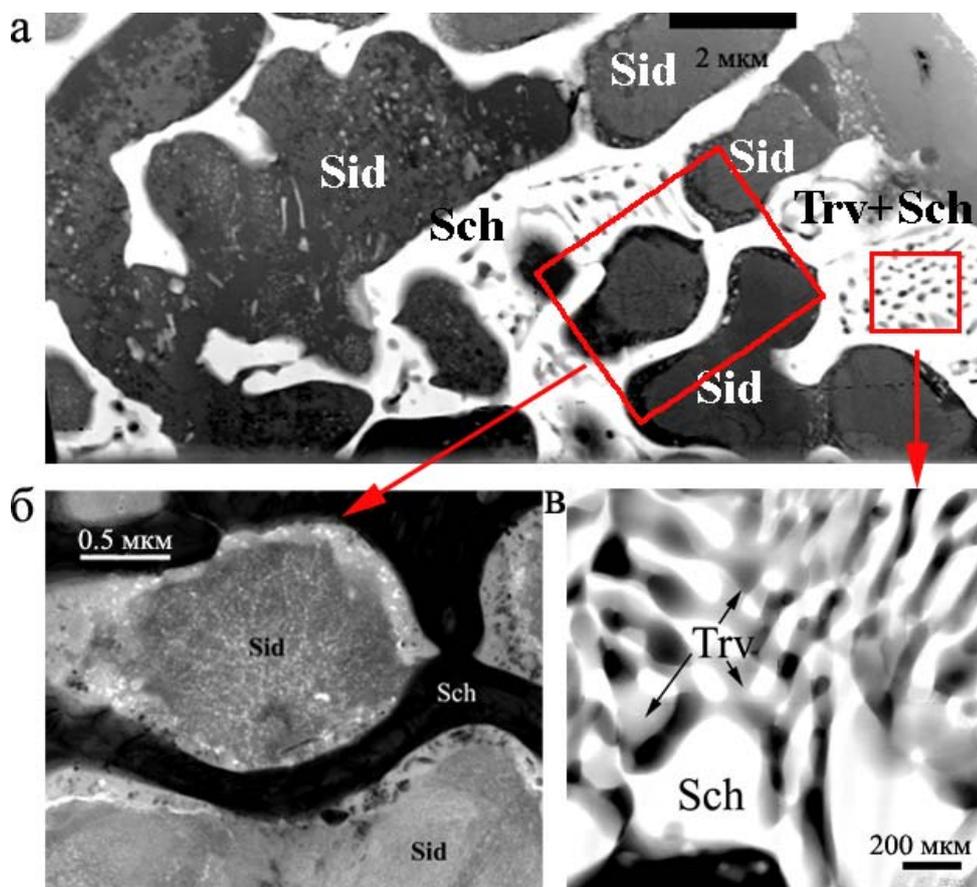


Рис. 34. STEM изображения дендритового агрегата сидерита в шрейберзитовой матрице; а) участок шрейберзитовой матрицы (белое) с крупными выделениями сидерита (Sid) и с областями вермикулярных выделений треворита (Trv). Области выделения треворита маркированы квадратом, соответствующим изображению на рис 31в; области выделения сидерита маркированы прямоугольником, соответствующем изображению 31б; б) SiO<sub>2</sub>-каймы (светлое) вокруг сидерита и мелкая сыпь выделений аморфного углерода (белые точки) и Ni-фосфида (черные вкрапления) в сидерите и внутри кайм (ТЕМ, светлопольное изображение); в) Увеличенное изображение области выделения треворита (Trv).

Электроннограммы от матрицы, имеющей яркий контраст на изображении в темнопольном режиме (рис. 33а), соответствуют плоскостям (111)\* и (210)\* (рис. 33б, в) обратной решетки тетрагональной структуры шрейберзита ( $I\bar{4}$ ,  $a = 0.901$  нм,  $c = 0.442$  нм).

Электроннограммы, полученные для фазы, образующей дендрит, соответствуют плоскостям (841)\* и (511)\* (рис. 33г, д) обратной решетки тригональной структуры сидерита ( $R\bar{3}c$ ,  $a=0.472$  нм,  $c = 1.546$  нм). Наличие на электроннограмме (511)\* рефлексов типа  $\pm(0-kl)$  где  $k=2n+1$ ,  $l=2n+1$  и рефлексов  $\pm(h0-l)$  где  $h=2n+1$ ,  $l=2n+1$ , которые запрещены в пространственной группе  $R\bar{3}c$  сидерита, вызвано эффектами двойной дифракции, характерной для дифракции электронов на тригональных кристаллах (Хирш, 1968). Установлено, что состав фазы с дендритной морфологией близок к кристаллохимической формуле FeCO<sub>3</sub> (табл. 11).

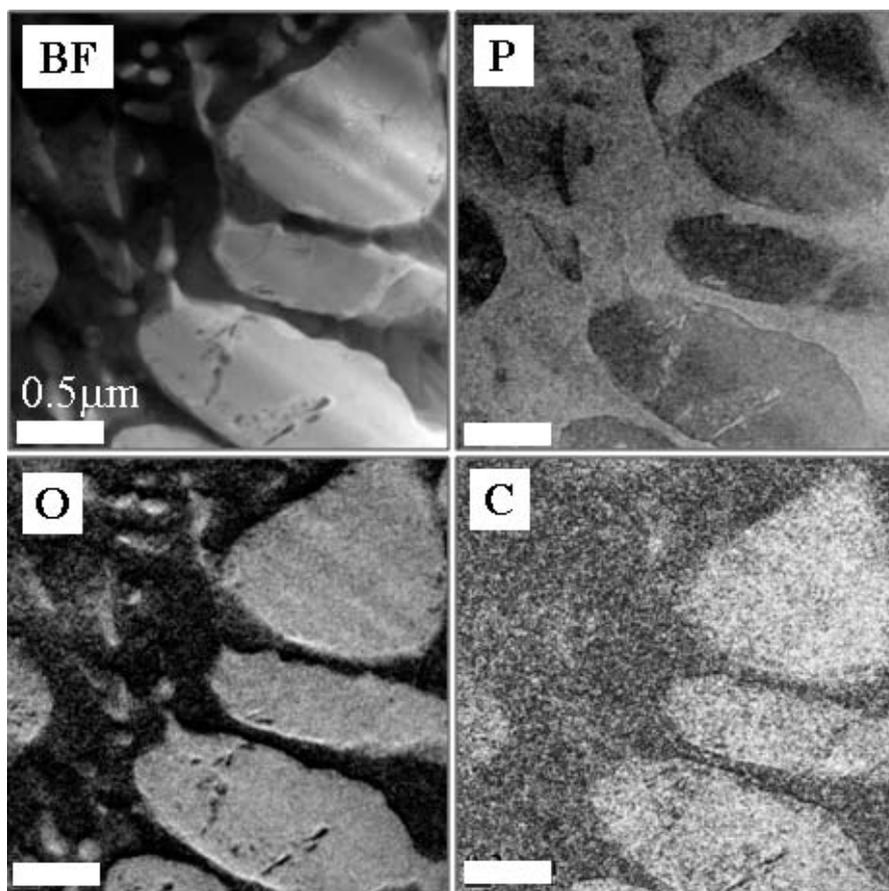


Рис. 35. Светлопольное изображение Sid-Sch (BF) и элементное картирование EELS: P - фосфор; O – кислород; C – углерод; на всех изображениях масштаб одинаковый.

В спектрах энергетических потерь электронов (EELS) наблюдаются полосы при  $290\text{ см}^{-1}$  и  $301\text{ см}^{-1}$ , соответствующие сидериту (Garvie and Craven, 1994). Выделения сидерита представляют собой нанокристаллические агрегаты и часто имеют каймы, в составе которых присутствуют аморфный  $\text{SiO}_2$ , кристаллы Ni-фосфидов и вкрапления аморфного углерода (рис. 34б). Изолированные нанокристаллы фосфида никеля, в ассоциации с аморфным  $\text{SiO}_2$  и аморфным углеродом, наблюдаются также и внутри наиболее крупных по площади выделений сидерита (рис. 34б).

Наряду с выделениями сидерита, в шрейберзитовой матрице наблюдается сеть прожилков серой фазы (рис. 34а-в). В EDS спектрах от этих участков регистрируется присутствие кислорода, а также понижение содержаний Fe и фосфора по сравнению с EDS спектрами шрейберзита. Очевидно, что в EDS спектры серой фазы дает вклад шрейберзитовая матрица по Fe, Ni, P, а серая фаза является оксидом железа с более низким, чем в шрейберзите, отношением Fe/Ni.

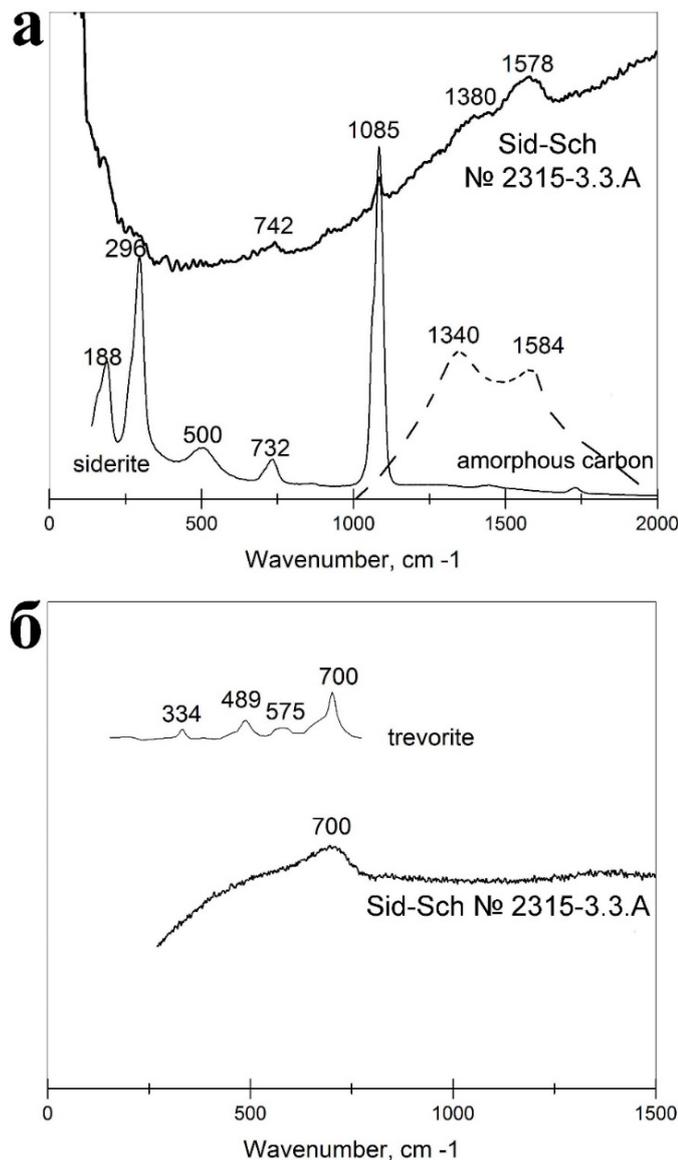


Рис. 36. Рамановские спектры от нано-включений минералов, ассоциирующих с сидеритом, образующим дендритные прорастания в шрейберзите а) спектр фазы в сравнении со спектром сидерита (Buzgar and Aporei, 2009) и аморфным углеродом (Larsen and Nielson, 2006); б) спектр фазы в сравнении со спектром треворита (Ahlawat and Sathe, 2011).

Для подтверждения присутствия углерода в дендритных агрегатах использовалась техника спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Элементное картирование дендритных образований (рис. 35б-г) показывает, что дендритная фаза содержит углерод и кислород, тогда как фосфор присутствует только в шрейберзитовой матрице.

Наличие сидерита подтверждается рамановскими спектрами от участков с дендритной микроструктурой (рис. 36а), в которой регистрируются полосы сидерита при 182 см<sup>-1</sup>, 735 см<sup>-1</sup> и 1085 см<sup>-1</sup> и слабые по интенсивности полосы аморфного углерода при 1380 см<sup>-1</sup> и 1576 см<sup>-1</sup> (рис. 36а).

В рамановских спектрах от участков, на которых развита сеть прожилков оксидной серой фазы присутствует полоса треворита ( $700 \text{ см}^{-1}$ , рис. 366).

### **Природа сидерит-фосфидной ассоциации**

Сидерит-шрейберзитовая ассоциация структурно приурочена к областям локального плавления только к ОЛП внутри силикатных включений. Присутствие карбонатного минерала – сидерита, в фосфидной матрице кристаллизовавшейся из расплава, ровно как и некоторые структурно-минералогические особенности ассоциации сидерит-шрейберзит, не могут быть удовлетворительно объяснены ни одним из двух предложенных сценариев образования на данном этапе исследований.

### **Сценарий А. Формирование Sid-Sch образований при выветривании**

Под выветриванием метеоритов понимаются вторичные изменения, которые возникают в результате нахождения метеорита в экзогенных условиях после падения. В настоящее время имеются обширные данные об изменениях минерального и химического состава метеоритов в результате земного выветривания в разных климатических зонах. Теоретически, явление выветривания метеоритов должно иметь место и на других планетах земного типа, обладающей атмосферой. Например, на Марсе, на поверхности которого, в частности, при помощи марсоходов были обнаружены несколько метеоритов, предположительно железных.

Основным процессом физико-химического выветривания железных метеоритов на Земле является окисление за счет реакции металла с атмосферным воздухом и водой, содержащей растворенную углекислоту и кислород. Сидерит является типичным продуктом земного выветривания железных метеоритов (Goryunov et al., 2016; Gomez and Marquina, 2016).

Помимо сидерита, в метеорите Эльга были обнаружены другие, указывающие на возможные вторичные изменения в силикатных включениях фазы, при которых мог образоваться и сидерит: присутствие в силикатных включениях фазы похожей на филлосиликат, которая могла образоваться путем замещения оливина, формирование магнетита и сидерита по ослабленным зонам - трещинам вдоль границ зерен металла и силикатных включений, описанных ранее (Хисина и др., 2017), а также сеть оксидной серой фазы в силикатных включениях.

Можно предполагать, что Sid-Sch агрегаты исходно представляли собой Kam-Sch агрегаты, в которых под действием окисляющих агентов дендритные кристаллы камасита были замещены сидеритом. Однако при исследовании на микроуровне было обнаружено полное отсутствие реликтовой фазы (камасита, вюститита или троилита) внутри дендритов сидерита. Молярные объемы по сравнению с молярным объемом сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{FeNi}$  -  $29.38 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $12.05$

см<sup>3</sup>/ моль, 18.20 см<sup>3</sup>/моль и 5.9 см<sup>3</sup>/моль, соответственно). Насколько могла сохраниться дендритная структура с четкими границами при таком замещении, до конца не понятно. Важно отметить, что сидерит представлен нанокристаллическим агрегатом зерен, что может косвенно указывать на замещение исходной фазы типа тэнита или камасита.

### **Б. Формирование Sid-Sch образований из расплава**

Объяснить сосуществование сидеритовых дендритов в шрейберзитовой матрице, при совместной кристаллизации из областей локального расплава, без привлечения экзотических условий проблематично, поскольку температура кристаллизации сидерита ниже, чем шрейберзита - 470°C (Ikornikova and Sheptunov, 1973; Tonui et al., 2002), и 1050°C (Raghavan, 1988a), соответственно. Если предполагать кристаллизацию сидерита из расплава, то текстурные взаимоотношения между дендритными агрегатами кристаллов сидерита и матрицей должны указывать на быструю кристаллизацию вещества. При этом микроструктура, химический состав и фазовая гетерогенность Sid-Sch образований свидетельствуют о сложных процессах фазового и химического разделения в результате жидкостной несмесимости фосфид-оксид-силикат-карбонатного расплава. На это указывает пространственное разделение сидерита и треворита в шрейберзитовой матрице, морфология выделений, наличие вокруг сидерита кайм SiO<sub>2</sub>, присутствие нанокристаллов никелистого шрейберзита и вкраплений неупорядоченного sp<sup>2</sup>-углерода внутри образований сидерита и в SiO<sub>2</sub>-каймах.

На основании представленных данных можно предположить, что образование углеродсодержащих агрегатов и шрейберзита могло произойти в результате ударного смешения расплавов разной химической природы, т.е. в процессе «сплавления» компонентов шрейберзитовой каймы с углеродным и силикатным веществом. О кратковременном пребывании этих областей в расплавленном состоянии свидетельствует и присутствие в них силикатных глобул. Множественные силикатные глобулы в шрейберзите, как и глобулы шрейберзита в силикатном стекле, являются следствием жидкостной силикат-фосфидной несмесимости в ударном расплаве, образующей ЛОП. Остается неясным вопрос об источнике углерода и CO<sub>2</sub> для образования сидерита в Sid-Sch агрегатах, поскольку в остальном изученном веществе метеорита не отмечается следов внедрения экзогенного неземного вещества. Маловероятно также, что сидерит мог образоваться на стадии смешения металлического и силикатного расплава включений, которое должно было происходить при высоких температурах порядка 1200-1500°C (при этих температурах сидерит испаряется).

Известно также о находках сидерита, который рассматривается как вторичный минерал внеземного происхождения и образуется в различных процессах в лунных (Korotev, 1994), углеродистых CR1 (Weisberg et al. 1993) и марсианских ALH84001 метеоритах (McKay et al., 1996;

McCollom, 2003; Gleason et al., 1997). Сидерит диагностирован в марсианских метеоритах Nakhla, Lafayette, Governador Valadares из группы наклитов (Hicks et al., 2014) и в метеорите ALH 84001 (Gleason et al., 1997; Golden et al, 2001; Steele et al, 2007; 2012). В наклитах сидерит выполняет стенки трещин, образованных или в оливине, или между оливином и пироксеном, и образует прожилки, обычно в ассоциации с силикатным гелем и иногда с филосиликатами. В марсианском метеорите ALH84001 сидерит, в ассоциации с магнетитом, наблюдается в форме пятнистых выделений размером до 100 мкм, отдельных кристаллов или глобулярных образований, находящихся в зонах трещиноватости ортопироксенитовой породы (Thomas-Kerpta et al., 2009; Gleason et al., 1997). В настоящее время большинство исследователей рассматривает взеземное неорганическое происхождение сидерита в марсианских метеоритах как наиболее вероятное. Хикс и др. (Hicks et al., 2014) обосновали вероятность образования сидерита в наклитах путем осаждения из гидротермальных рассолов (насыщенных CO<sub>2</sub>-содержащих флюидов). Глисон и др (Gleason et al., 1997) рассматривают сидерит в ALH 84001 как вторичный карбонат взеземного происхождения, образование которого предположительно связано с реакциями растворения и замещения, протекавшими между водным CO<sub>2</sub>-содержащим флюидом и полевошпатовым стеклом метеорита в марсианских условиях. Скотт (Scott et al., 1997) предложил модель образования сидеритовых глобул в ALH84001 в результате ударного плавления. В контексте взеземного происхождения сидерита следует упомянуть об экзотической находке сидерита в ассоциации с оксигидроксидом FeOOH в импактной брекчии 65903, 16-7 из лунной коллекции Apollo-16 (Zeigler et al, 2001). Происхождение сидерита в этом случае интерпретируется как процесс карбонатизации, который происходил на Луне под воздействием флюидов, образовавшихся в результате испарения ударника, насыщенного летучими элементами.

Микронные выделения сидерита, ассоциирующие с треворитом и углеродом, недиагностируемый рутинными методами исследования, представляют собой сложные объекты для широкого поиска. Единичные сидерит-содержащие агрегаты были обнаружены при детальном исследовании силикатных включений. Таким образом, идентификация сидерита и определение его распространенности и структурной приуроченности в метеорите представляется весьма трудной задачей, выходящей за рамки данной работы. Наноминералогия продуктов выветривания в железных метеоритах на сегодняшний день является практически неисследованной областью. Данных об изотопном составе кислорода в сидерите и других оксидных фазах железа в метеорите Эльга на данном этапе исследований отсутствуют. Таким образом, автор не располагает исчерпывающей информацией, необходимой для сравнительного анализа и построения обоснованных выводов о генезисе сидерита в метеорите Эльга.

#### 4.7. Оценка скорости охлаждения локальных областей плавления в метеорите Эльга

Дендриты - это древовидноподобные объекты, формирующиеся из металлических расплавов. Они состоят из первичных «стволов» и вторичных «ветвей». Согласно теоретической модели (Scott, 1982), основанной на экспериментальных данных Флемингса (Flemings, 1967), можно определить скорость охлаждения дендритных кристаллов. Скорость охлаждения является функцией расстояния между осевыми линиями «ветвей» дендритов второго порядка и рассчитывается по формуле:

$$R = 530,000 \cdot d^{-2.9},$$

где  $R$  – скорость охлаждения,  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $d$  (мкм) – расстояние между соседними ветками дендритового кристалла.

На основе исследования структуры закаленных сплавов была оценена скорость остывания сплавов, имеющих дендритные структуры, которая составила порядка  $10^4$ - $10^5$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$  (Blau, 1973; Scott, 1982; Chen et al., 1995). Для метеорита Верхнеднепровск была оценена их скорость охлаждения -  $10^4$ - $10^5$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$ , при размере дендритов  $\sim 2$  мкм (Buchwald, 1987).

Используя модель Скотта (Scott, 1982), было рассчитано расстояние между центрами вторичных осей «ветвей» дендритов в метеорите Kam-Sch, Kam-Tr-Sch и Sid-Sch агрегатов метеорита Эльга, которое варьирует от 0.5 до 2 мкм, что соответствует скорости охлаждения порядка  $7 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^6$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

В экспериментах Шабо (Chabot and Drake, 2000) при охлаждении из несмешивающихся расплавов Fe-Ni-P-S кристаллизовались дендриты тэнита (размерами до 2 мкм). Микронные дендриты тэнита образовывались при разных скоростях охлаждения в опытах продолжительностью от нескольких часов до 19 суток, при охлаждении в температурном интервале 1500-1200 $^{\circ}\text{C}$ , что соответствует скоростям охлаждения от  $10^{-2}$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$  (Chabot and Drake, 2000).

Несмотря на разброс оценочных значений скоростей остывания расплавов, при которых формируются дендритные структуры, на основе этих экспериментальных данных, по методике Скотта, можно заключить что дендритные структуры в ОЛП Эльги остывали с высокой скоростью порядка  $7 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^6$   $^{\circ}\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Это подтверждает локальность нагрева, при которой основная масса метеорита имела относительно низкую постударную температуру.

## 4.8. Выводы

Общность изученных метеоритов группы ПЕ заключается в том, что для них характерно поликристаллическое строение металла, а сантиметровой размер зерен родительских кристаллов тэнита может указывать на кристаллизацию в условиях достаточно быстрого охлаждения. Также во всех метеоритах этой группы отмечено наличие видманштеттеновых структур, указывающих на медленное охлаждение на определенном этапе их формирования. В четырех метеоритах группы ПЕ (Верхнеднепровск, Нечаево, Эльга, Watson) зафиксированы признаки интенсивного ударного события, которые также могут указывать на схожий механизм образования этих структур.

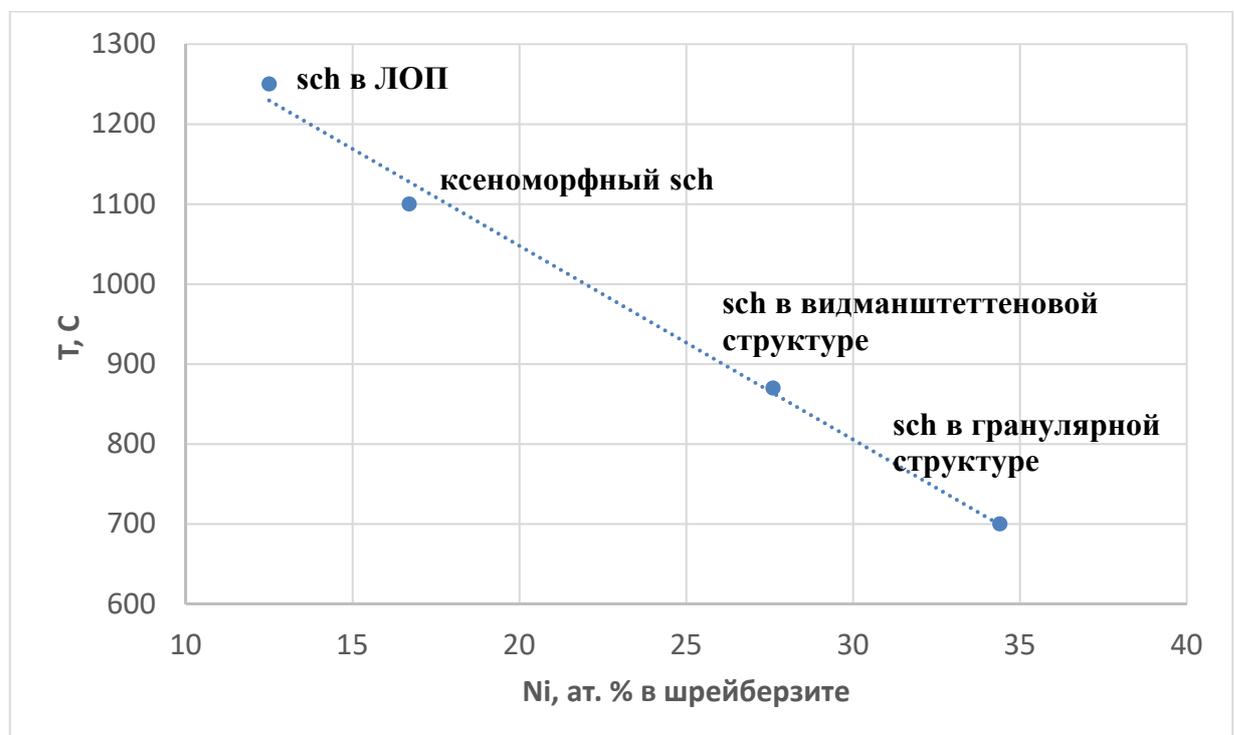


Рис. 37. Зависимость состава шрейберзита от температуры его образования при кристаллизации из расплавов и субсолидусных реакциях.

Каждый из трех генетических типов структур металла в метеорите Эльга (рис. 37) определяется взаимосвязью определенных генераций металла и шрейберзита (табл. 12): 1) каймы шрейберзита и ксеноморфные зерна вдоль границ металла в магматическом типе структур. Это наиболее железистый по составу шрейберзит, образующийся в результате быстрой неравновесной кристаллизации; 2) идиоморфные удлиненно-призматические кристаллы шрейберзита в видманштеттеновой структуре металла, кристаллизующиеся при субсолидусных превращениях; 3)

наиболее никелистый шрейберзит образующий изометричные кристаллы в гранулярной структуре металла является одним из признаков повторного нагрева метеорита в результате ударного события, в следствие чего произошла перекристаллизация металла. Кристаллы шрейберзита в ОЛП, формирующиеся при крайне быстрой кристаллизации расплава (табл. 12). По составу шрейберзит в ОЛП отличается от составов от других выделений шрейберзитов самыми низкими содержаниями Ni, P и более высокими содержаниями Co (табл. 8), но наиболее близок к составу шрейберзита из магматического типа структур, что также является подтверждением того, что высокожелезистые шрейберзиты могут формироваться из расплава при быстром охлаждении. Обнаружена следующая зависимость - чем выше температура кристаллизация шрейберзита, тем меньше никеля содержится в нем (рис. 37).

Поскольку метеорит Эльга был ударно деформирован и претерпел процессы перекристаллизации, первичные формы выделения фаз частично нарушены. Однако эти изменения не препятствуют установлению последовательности кристаллизации фаз из FeNi расплава на основе, которой в термальной истории железного метеорита Эльга было выделено 3 этапа:

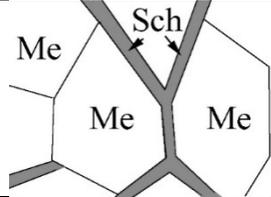
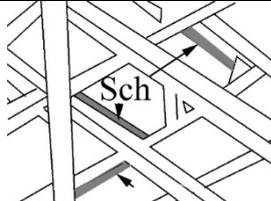
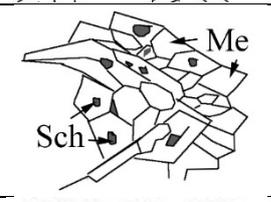
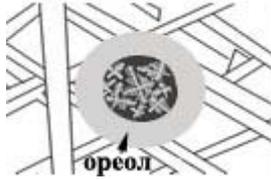
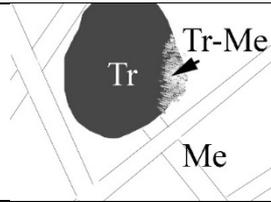
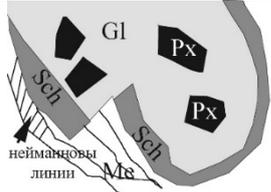
1) магматический этап характеризовался быстрым охлаждением на ликвидусе и неравновесной кристаллизацией, с образованием мелкозернистой полигональной структуры металла. Начиная с  $\sim 1511^\circ\text{C}$  (температура кристаллизации металла в системе Fe-Ni) в результате быстрой неравновесной кристаллизации, никель и все несовместимые элементы, такие как фосфор, сера и др. накапливаются в межзерновом пространстве в остаточном расплаве. При дальнейшем охлаждении при температурах  $1511-1060^\circ\text{C}$  из этого расплава кристаллизуются шрейберзит.

2) Дальнейшее охлаждение металла в диапазоне температур  $870-450^\circ\text{C}$  со скоростью охлаждения около  $100^\circ\text{C}$  за 1 млн. лет, привело к образованию видманштеттеновой структуры.

3) Первый ударно-метаморфический этап проявлен в локальном нагреве и плавлении металла до температуры, достигавшей  $1500^\circ\text{C}$ . При этом происходило локальное плавление минеральных агрегатов шрейберзита и/или троилтовых нодулей, с быстрой закалкой расплава с образованием дендритных и ячеистых структур в Kam-Tr, Kam-Sch, Kam-Tr-Sch, Sid-Sch агрегатов, со скоростью охлаждения  $\sim 7 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^6^\circ\text{C} \cdot \text{сек}^{-1}$ . При температуре выше  $900^\circ\text{C}$  произошло растворение хрома в троилите и образование двойников при ударных нагрузках порядка 35-60 ГПа (табл. 12). Также на этой стадии локально происходило плавление силикатных включений и смешение с металл-фосфидным расплавом ОЛП. На этой же стадии в менее нагретых участках метеорита, при температурах около  $750-800^\circ\text{C}$ , металл был частично перекристаллизован, с образованием ореолов мартенсита вокруг ОЛП. Гранулярные структуры в основной массе метеорита формировались при температурах выше  $700^\circ\text{C}$ . Следующее ударное событие (по крайней мере одно) меньшей интенсивности привело к сдвиговым деформациям,

двойникованию (образованию нейманновых линий в камасите) и образованию многочисленных трещин. Наиболее вероятно, что все описанные этапы формирования метеоритов группы III-E согласуются с формированием на поверхности родительского тела, нежели внутри его недр (см. главу 6.).

Таблица 12. Этапы образования различных структур в металле метеорита Эльга

Изображение структуры	Структура	Морфология шрейберзита	Состав шрейберзита	Структурный тип	Параметры образования
	Полигональная	Ксеноморфный, размер до 1 см	$\text{Fe}_{2.40}\text{Ni}_{10.60}\text{P}$ Ni - 16.7 ат.%	Магматический	1510-1060°C
	Видманштеттенова	Ламели, размер до 50x500 мкм	$\text{Fe}_{1.9}\text{Ni}_{1.1}\text{P}_{0.9}$ Ni - 27.6 ат.%	Субсолидусный	870-450°C V-скорость, охлаждения V=100°C/млн. лет
	Гранулярная	Изометричный, размер 250 мкм-1.5 мм	$\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{1.4}\text{P}_{0.9}$ Ni - 34.4 ат.%	Ударно-метаморфический	> 700°C
	Дендритная; ОЛП Кам-Sch, Кам-Tr-Sch	В интерстициях дендритов, размер ~1-2 мкм	$\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_{0.9}$ Ni - 12.5 ат.%	Ударно-метаморфический	Кам-Sch, Кам-Tr-Sch, 1250-1500°C V~7·10 <sup>4</sup> - 4·10 <sup>6</sup> °C/сек
	Ячеистая ОЛП Кам-Tr			Ударно-метаморфический	~900°C P=10-20 гПа.
	Механическая деформационная			Ударно-метаморфический	< 600°C

## **Глава 5. Минералогия и геохимия силикатных включений в железном метеорите Эльга**

### **5.1. Минералогия и петрография силикатных включений метеорита Эльга**

Силикатные включения в метеорите Эльга в плоскости аншлифа чаще всего имеют форму деформированных или слипшихся капель. Реже встречаются изометричные включения, некоторые включения имеют угловатые очертания (рис. 38а, б). Силикатные включения приурочены к границам реликтовых (родительских) кристаллов тэнита. Многие силикатные включения соединены между собой прожилковидными выделениями силикатного материала, простирающимися вдоль границ родительских кристаллов тэнита аналогично включениям ксеноморфного шрейберзита и троилита, с которыми ассоциируют силикатные прожилки. Ширина силикатных прожилков - 50 до 300 мкм, длина - до 1 см (рис. 38а). Прерывистая шрейберзитовая кайма, шириной до 100 мкм, часто встречается вокруг силикатных включений. Границы шрейберзитовой каймы с силикатными включениями гладкие, с металлом – неровные.

Силикатные включения часто ассоциируют с сульфидными включениями (нодулями) в металле, которые, располагаясь поблизости от включений, не имеют с ними непосредственного контакта, однако, также приурочены к границам зерен родительских кристаллов тэнита.

Основные слагающие фазы силикатных включений - высококальциевый пироксен и стекло; низкокальциевый пироксен и фосфат – второстепенные минералы, но в некоторых срезах включений являются акцессорными (табл. 13). Акцессорными минералами силикатных включений являются фаза кремнезема, хромит, ильменит, троилит, пентландит и филлосиликато-подобный минерал. Отмеченные ранее оливин и плагиоклаз (Кваша и др., 1974; Пляшкевич, 1962; Osadchii et al., 1981) в изученных силикатных включениях не обнаружены.

Нами выделено 5 типов текстур силикатных включений (рис. 39а-д, 40а-д), которые различаются по модальному составу (табл. 13). К I типу (рис. 39а) относятся немногочисленные включения угловатой формы, с порфировой структурой, состоящие из стекла и погруженных в него фенокристов пироксена. Кристаллы пироксенов средних размеров (от 200 до 700 мкм) имеют футляровидную форму. Пироксен, в основном, представлен Ст-диопсидом, реже - магнезиальным авгитом, зерна которых не зональны, но варьируют по составу (табл. 2). Иногда в центре кристаллов пироксена содержатся округлые зерна троилита (рис. 41а). Наиболее крупные (размером до 1.3 мм) зерна мерриллита часто находятся на контакте с шрейберзитовой каймой или на тех участках, где от включений отходят прожилки.

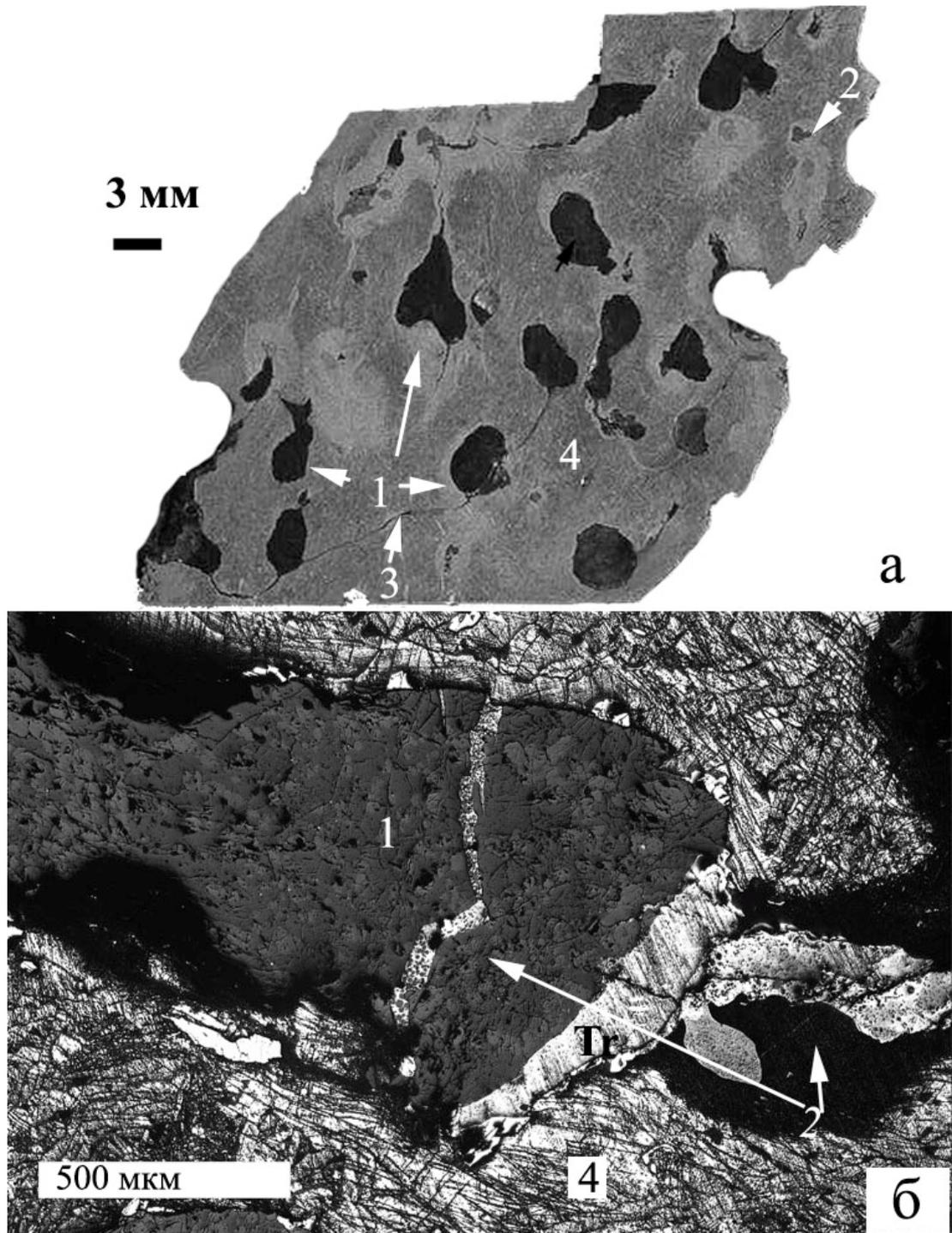


Рис. 38. а) Общий вид аншлифа образца 2315-2 метеорита Эльга (оптическое изображение, отраженный свет). На протравленной полированной поверхности металла (4) наблюдаются силикатные включения (1), соединённые прожилками (3) и шрейберзит-металлические ОЛП (2); б) силикатное включение (1) с секущим его ударным прожилком и ОЛП (2), состоящим из фосфида и металла с микронными силикатными глобулами в металлической матрице (4).

Таблица 13. Модальный состав силикатных включений метеорита Эльга, об. %

№ п. п.	Тип	S (мм <sup>2</sup> )	№ включения	Стекло	Авгит	Бронзит	Фосфат	Ме-галл+сульфид	Сумма
1	I	5.2	2315-2.2B	81.6	14.2	3.6	0.1	0.5	100
2	I	1.4	2315-4A	67.7	29.1	1.4	0	1.8	100
3	II	2.4	2315-6B	75	23	0	1	1	100
4	II	4.4	slice 2315-2a	71.5	22.4	3.4	1.7	1	100
5	II	3	slice 2115	75.5	21.1	3.4	0	0	100
6	II	12.6	2315/2	72.5	25.4	1.6	0	0.5	100
7	III	3.8	2315-6C	68	27.2	3.8	0	1	100
8	III	2.2	2315-3.3A	62.3	30	3.2	1.5	3	100
9	III	0.4	2315-3.3D	71.6	28.4	0	0	0	100
10	III	8.6	2315-6A	77	16.4	2.6	2	2	100
11	III	9	2315-2.2A	63.5	26	8	1.5	1	100
12	III (I)	7.6	2315/1b	74.6	16.6	1.8	0	7	100
	III (II)		2315/1a	74	25	0	0	1	100
13	IV	0.7	2315-6E	100	0	0	0	0	100
14	IV	1.1	2315-6G	100	0	0	0	0	100
15	V	1.8	2315-6F	27.6	0	0	72.4	0	100

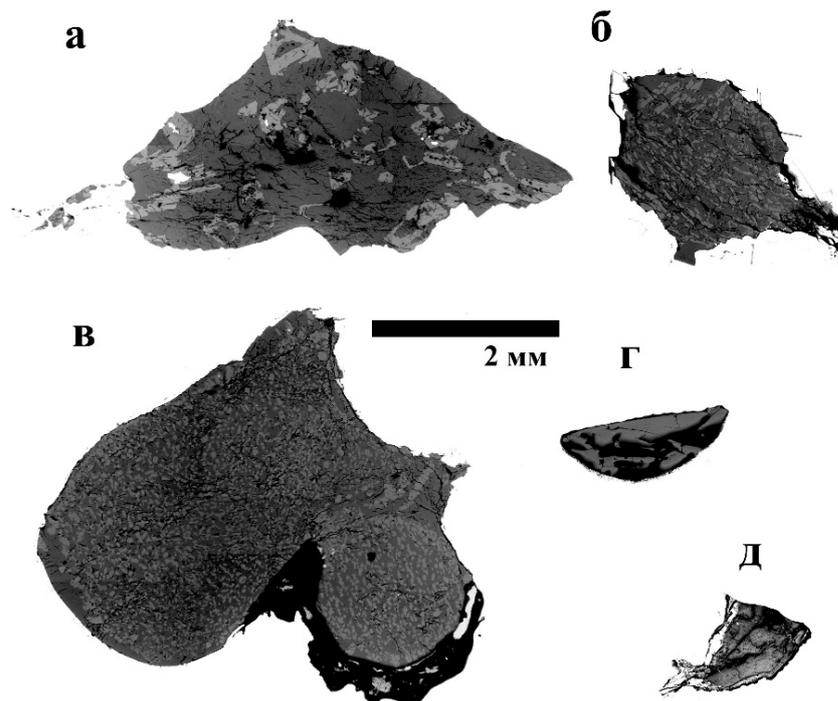


Рис. 39. Структурные типы силикатных включений (отраженный свет): а) - I тип содержит футляровидные кристаллы пироксена размером 200 - 700 мкм в стекле; б) - включения II типа состоят из стекла с микролитами удлиненно-призматических кристаллов пироксена (40x150 мкм), ориентированными в одном направлении; в) - включения III типа содержат участки со структурой I и II типа; г) - включения типа IV состоят полностью из стекла, из-за неравномерной полировки видны черные области; д) - V тип представлен единственным включением (2315-6F),

состоящим из стекла и крупного зерна мерриллита.

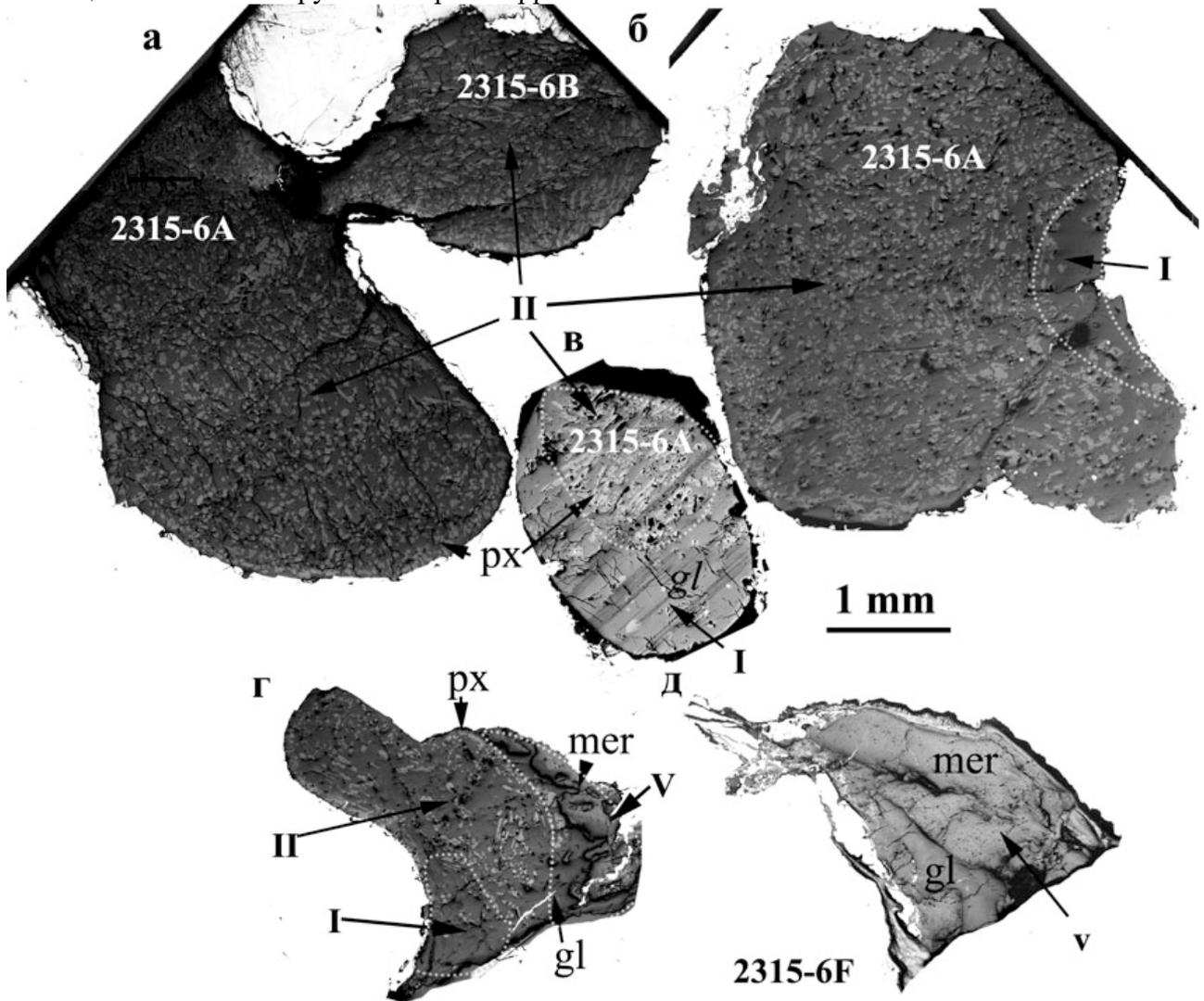


Рис. 40. Включение №2315-6А (а, б, в) и №2315-6F (г, д), последовательно вскрытые тремя и двумя плоскостями аншлифов: а) плоскость аншлифа проходит через включения 2315-6А и 2315-6В - II типа; б) во включении 2315-6А видна узкая внешняя зона типа I с высоким содержанием стекла и относительно крупными микролитами пироксена; основная часть включения имеет структуру типа II; в) в данном сечении вдоль внешней границы включения расположена зона с высоким содержанием стекла (структура типа I); центральная часть включения имеет структуру типа II; включения такого строения, с 2 типами структур, отнесены к III типу; г) на срезе включения (2315-6F) неравномерно распределены стекло, пироксены и фосфат, сочетания которых соответствуют структурам I, II и V типа; д) на данном срезе включение 2315-6F структура соответствует типу V; границы типов оконтурены пунктирными линиями, масштаб одинаковый для всех включений.

Стекловатая или девитрифицированная основная масса включений (~75 об%) (табл. 13) во многих случаях насыщена микронными зернами минералов. Участки раскристаллизованного стекла чаще встречаются у краев включений, на границе с металлом. Акцессорными минералами в I типе включений являются хромит, ильменит, сульфид железа, фаза кремнезема. Хромит, в виде идиоморфных кристаллов микронных размеров, встречается по границам микролитов пи-

роксена (рис. 41а). Более крупные зерна хромита (до 100 мкм) обнаружены на границах силикатных включений и вмещающего металла. Микронные кристаллы хромита находятся в срастании с зернами пироксена (рис. 41а). Отношение  $Cr/(Cr+Al) = 0.6-0.65$  (ат. %) в хромитах постоянное. Сульфид Fe и Ni сосуществует с пироксенами в виде микронных зерен. Качественный анализ состава мелких выделений сульфида показал, что они могут состоять из сростков троилита и пентландита. Ильменит встречается в виде идиоморфных таблитчатых кристаллов, погруженных в прозрачное изотропное стекло. Кристаллы ильменита часто срастаются с кристаллами пироксена под углом  $90^\circ$  к длинной оси пироксена (рис. 41в). Отдельные зерна фазы  $SiO_2$  наблюдались в стекле на участках, обычно приуроченных к границе силикатного включения с металлом.

Включения II типа (рис. 39б), часто окруженные шрейберзитовыми каймами, состоят из раскристаллизованного, реже изотропного прозрачного стекла (65 - 70 об. %, табл. 13) с микролитами пироксена и включениями рудных минералов. Раскристаллизованное стекло представлено радиально-лучистыми криптокристаллическими агрегатами с волнистым веерообразным погасанием, белыми и серыми интерференционными окрасками первого порядка. Стекла II включений имеют вариации составов по содержанию  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  (рис. 42а, б). На границе с шрейберзитом выделяются участки стекла с экстремальным обогащением  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Сноповидные агрегаты клинопироксена сложены идиоморфными удлинено-призматическими кристаллами клинопироксена размерами около  $40 \times 150$  мкм. В пределах одного включения наблюдается до пяти различно ориентированных сноповидных агрегатов, углы между которыми составляют около  $30^\circ$ . Клинопироксен представлен химически-гомогенными кристаллами авгита (табл. 14), магнезиальность которого меняется в широких пределах (табл. 14). Ортопироксен и фосфаты, в качестве второстепенных минералов, обычно встречаются в массе удлинено-призматических зерен авгита. Бронзит (табл. 14) наблюдается в виде удлинено-призматических кристаллов, образующих сростки с кристаллами авгита, а также в виде ламелей распада твердого раствора в авгите. Ширина бронзитовых ламелей ( $< 1$  мкм) недостаточна для микрозондового анализа. Фосфат присутствует в виде ксеноморфных зерен (более 100 мкм, рис. 41б), которые приурочены к контактам включений со шрейберзитовыми каймами, или удлинено-призматических кристаллов (до 150 мкм в длину, рис. 41в), которые находятся в срастании с кристаллами пироксена (рис. 41в). Часто мерриллит образует футляровидные кристаллы, заполненные стеклом. Помимо мерриллита, в одном из включений (2315-2а) обнаружен хлорфторапатит (табл. 14), который образует ксеноморфные выделения размером 1-2 мкм на контактах с кристаллами пироксена. Мерриллит во включениях II типа является аксессуарным минералом, за исключением силикатного включения 2315-2а (табл. 14), где этот минерал составляет 1.7 об. % (табл. 13).

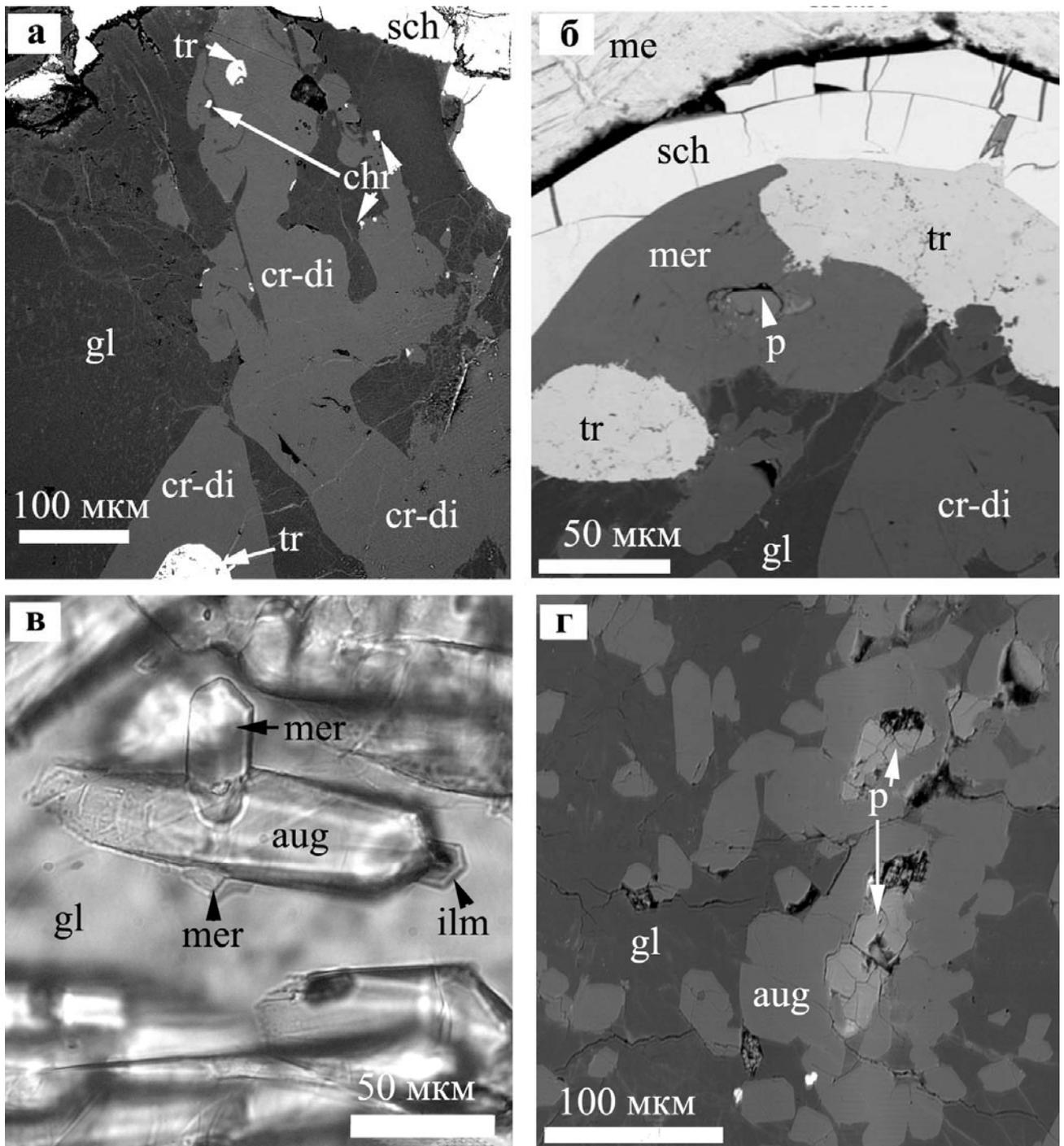


Рис. 41. Минералогия силикатных включений в метеорите Эльга: а) кристаллы авгита с троилитом в центре и хромитом на контактах кристаллов со стеклом, на внешней границе включения наблюдается шрейберзитовая кайма (отраженный свет); б) ксеноморфное выделение мерриллита на границе с шрейберзитовой каймой и троилитом, в центре кристалла мерриллита располагается фаза (р), по составу соответствующая филлосиликату; в) удлинённо-призматические кристаллы пироксена в изотропном стекле находятся в срастании с мерриллитом и ильменитом (проходящий свет); г) включения фазы филлосиликатного состава в кристаллах авгита. Изображения б) и г) - в обратно-рассеянных электронах.



Таблица 14 (продолжение)

<b>Zn</b>	-	-	13.6	75.1	10	30.9	0.32	2	1.52	0.95	12	-	-	-	-	-	-
<b>Ga</b>	13.9	2.11	6	2.76	2.24	10	1.15	0.1	2	17.2	3.14	12	-	-	-	-	-
<b>Ge</b>	2.42	0.19	6	0.16	1.5	9	-	-	-	0.34	0.08	7	-	-	-	-	-
<b>Rb</b>	0.3	0.05	6	-	0.28	-	-	-	-	67.7	21.08	35	-	-	3.07	1.82	3
<b>Sr</b>	0.11	1.02	6	25.4	-	23	1.67	0.32	2	17.1	10.5	35	-	-	488.6	44.14	3
<b>Y</b>	36.5	3.52	6	15.8	7.96	23	4.93	1.58	2	6.05	3.7	35	-	-	31.3	9.38	3
<b>Zr</b>	21.4	2.18	6	7.15	3.77	23	2.8	0.03	2	39.6	13.7	35	-	-	3.47	2.02	3
<b>Nb</b>	5.88	0.4	6	0.48	4.97	23	0.47	0.01	2	7.63	1.67	35	-	-	0.5	0.38	3
<b>Cs</b>	2.36	1.52	6	-	1.06	-	-	-	-	12.4	11.1	12	-	-	-	-	-
<b>Ba</b>	0.26	0.11	6	1.02	-	10	1.24	0.2	2	16.7	6.14	35	-	-	2.2	1.65	3
<b>La</b>	0.87	0.07	6	0.78	2.09	23	0.32	0.14	2	0.93	0.46	35	-	-	14.87	4.76	3
<b>Ce</b>	3.36	0.25	6	2.88	0.14	23	0.61	0.3	2	2.38	1.19	35	-	-	30.3	10.93	3
<b>Pr</b>	0.76	0.06	6	0.57	0.46	23	0.08	0.04	2	0.29	0.16	35	-	-	3.58	1.47	3
<b>Nd</b>	5.01	0.32	6	3.95	0.14	23	0.4	0.26	2	1.36	0.87	35	-	-	14.3	5.99	3
<b>Sm</b>	2.17	0.2	6	1.72	0.93	13	0.16	0.09	2	0.41	0.12	12	-	-	6.45	2.54	3
<b>Eu</b>	0.35	0.03	6	0.29	0.48	10	0	0	2	0.04	0.02	12	-	-	6.86	0.43	3
<b>Gd</b>	3.3	0.29	6	2.57	0.09	23	0.36	0.1	2	0.58	0.18	12	-	-	4.13	1.69	3
<b>Tb</b>	0.58	0.05	6	0.44	0.8	23	0.07	0.03	2	0.12	0.03	12	-	-	0.81	0.33	3
<b>Dy</b>	3.86	0.34	6	2.9	0.11	23	0.53	0.22	2	0.84	0.21	12	-	-	5.85	2.34	3
<b>Ho</b>	0.82	0.07	6	0.62	0.14	23	0.13	0.03	2	0.2	0.05	12	-	-	1.18	0.47	3
<b>Er</b>	2.29	0.21	6	1.7	0.46	23	0.6	0.07	2	0.64	0.16	12	-	-	3.66	1.13	3
<b>Tm</b>	0.32	0.03	6	0.24	0.08	23	0.08	0.03	2	0.1	0.02	12	-	-	0.61	0.18	3
<b>Yb</b>	2.06	0.18	6	1.63	0.38	23	0.7	0.27	2	0.7	0.2	12	-	-	7.55	1.71	3
<b>Lu</b>	0.34	0.03	6	0.24	0.07	23	0.12	0.01	2	0.12	0.03	12	-	-	0.69	0.17	3
<b>Hf</b>	0.21	0.03	6	0.25	0.11	10	0.08	0.01	2	1.21	0.2	12	-	-	0.18	0.14	3
<b>W</b>	0.03	0.01	6	0.03	0.03	10	0.02	0.03	2	0.01	0.01	12	-	-	-	-	3
<b>Pb</b>	0.13	0.1	6	0.29	0.1	10	-	-	-	0.22	0.13	12	-	-	3.91	6.04	3

Таблица 14 (продолжение)

<b>Th</b>	53.8	0.46	6	-	-	-	0.02	0.01	2	0.31	0.09	27	-	-	0.59	0.08	3	-	-
<b>U</b>	0.63	0.21	6	-	-	-	-	-	-	0.1	0.03	12	-	-	0.08	0.03	3	-	-

Примечания. Оксиды главных элементов – в мас. %, остальные элементы – мкг/г, прочерк – компонент не определялся, н.п.о. - ниже предела обнаружения элемента, Ep, Fs, Wo, Ab, An, Or в мол. %, MG# в %.

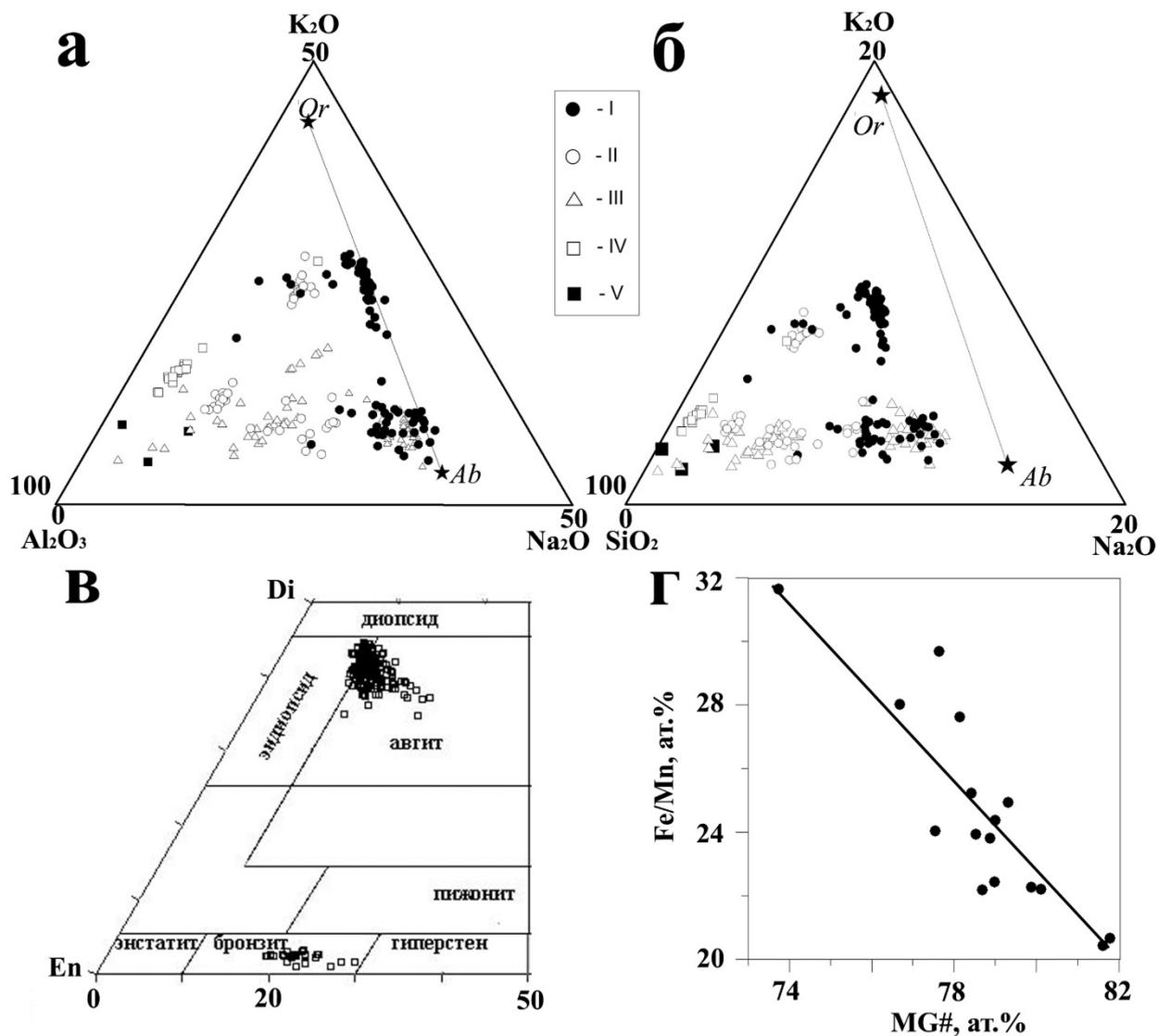


Рис. 42. а), б) Химические составы (мас. %) стекол разных типов силикатных включений, в треугольниках  $Al_2O_3$ - $Na_2O$ - $K_2O$  и  $SiO_2$ - $Na_2O$ - $K_2O$ , соответственно. Для сравнения приведен состав альбита и ортоклаза из метеорита Colomega (группа ПЕ); в) - составы пироксенов из силикатных включений метеорита Эльга; г) – корреляция  $MG\#$  -  $Fe/Mn$  в бронзитах силикатных включений.

Включения III типа (табл. 13) наиболее распространены. Вдоль внешней поверхности этих включений часто наблюдаются более крупные футляровидные пироксены (200x500 мкм) и относительно крупные обособления свободного от микролитов стекла (рис. 39в), характерные для включений I типа, тогда как в центральных частях включений, в стекловатой основной массе, располагаются агрегаты сноповидных удлиненно-призматических кристаллов, ориентированных в одном направлении, аналогичны по строению описанным во включениях II типа. Редкие, изометричные, сильно трещиноватые зерна размерами до 100 мкм, по химическому составу соответствующие филлосиликату, встречаются внутри более крупных зерен авгита или мерриллита (рис.

41а, г) или в краевых частях силикатных включений I типа, на границе с вмещающим металлом. Минерал имеет постоянный состав ( $\text{SiO}_2 = 35$  мас. %,  $\text{FeO} = 38$  мас. %, табл. 14), а низкая аналитическая сумма указывает на присутствие структурной воды. По составу эта минеральная фаза соответствует кроншттетиту или гриналиту.

Два включения, отнесенные к IV типу (рис. 39г) имеют округлую форму и состоят полностью из стекла (табл. 13). Высококремнистые стекла включений наиболее обогащены  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , по сравнению с другими стеклами (табл. 14, рис. 42а, б). Каймы шрейберзита вокруг этих включений отсутствуют.

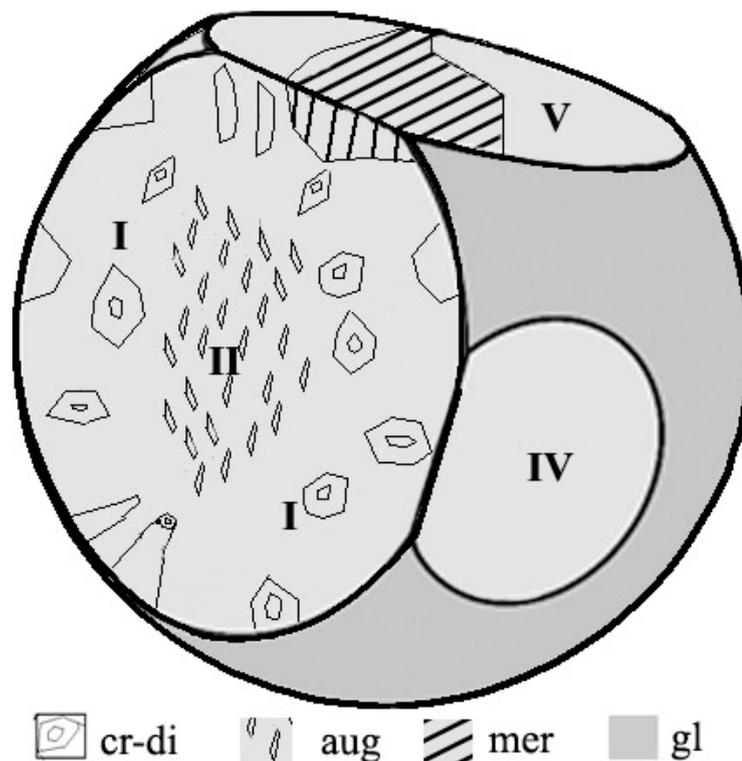


Рис. 43. Схематическое строение зонального силикатного включения в объеме. В зависимости от сечения в плоскости аншлифа можно наблюдать разные типы структур (римские цифры).

Уникальное по строению включение 2315-6F, выделенное в V тип, (рис. 39д, 40д) состоит из стекла и крупного (900 мкм) зерна фосфата (табл. 13). Зерно фосфата расположено на контакте включения и шрейберзитовой каймы.

Включение 2315-6А, вскрытое тремя параллельными плоскостями аншлифов (рис. 40а-в) от сечения, пересекающего центр включения, к сечению, проходящему через краевую зону, демонстрирует изменчивость структуры от типа III до типа I. На двух параллельных срезах другого включения, 2315-6F, с одной стороны среза - V тип включения меняется на другом срезе на сочетание структур I, II и V типа (рис. 40г, д).

Таким образом, наблюдения показывают, что выделенные структурные типы силикатных включений представляют собой различные срезы однотипных округлых или амебовидных объектов зонального строения (рис. 43), внешние зоны которых соответствуют I структурному типу и содержат относительно крупнозернистые (500 - 1300 мкм) фазы, приуроченные к стенкам включений, и большую объемную долю стекла, а внутренние - II типу (микролиты 50-150 мкм в стекловатой основной массе). Типы IV и V являются частными случаями I типа, когда небольшие по площади (табл. 13) срезы случайно захватывают участки с высоким содержанием стекла.

## 5.2. Распределение редких и редкоземельных элементов в фазах силикатных включений

Во включениях I, II, III типов распределение редкоземельных элементов в стеклах имеет широкие вариации, относительно спектра РЗЭ в CI хондритах –  $0.2-12 \times CI$ . Спектры относительных содержаний РЗЭ имеют плоскую форму от La до Lu, с глубоким Eu минимумом (рис. 44), величина европиевой аномалии -  $Eu/Eu^*=0.1-0.3$ ; величина европиевой аномалии рассчитывалась, как отношение нормированной на CI-хондриты (Wasson and Kallemeyn, 1988) концентрации европия к среднему геометрическому из нормированных концентраций Sm и Gd:  $Eu/Eu^* = Eu_n/\sqrt{(Sm_n \cdot Gd_n)}$ . Стекла обогащены Rb ( $30 \times CI$ ) и Nb ( $33 \times CI$ ) и очень бедны Cr ( $0.02 \times CI$ ) по сравнению с CI хондритами (табл. 14). В стеклах II и III типа наблюдается негативная Yb аномалия, зеркально симметричная положительным Yb аномалиям в мерриллите силикатных включений. Стекла включений IV типа (рис. 44д) более обогащены РЗЭ и имеют меньшие вариации их относительных содержаний, чем стекла, содержащие пироксены (I, II, III тип). Для стекол IV типа характерно экстремальное обогащение Rb ( $700 \times CI$ ), высокие концентрации Nb ( $37 \times CI$ ) и глубокая негативная Eu аномалия (содержание Eu ниже предела обнаружения).

*Cr-диоксид и авгит* обогащены РЗЭ  $3-16 \times CI$  относительно хондритов. Для них характерно обогащение тяжелыми РЗЭ по отношению к легким, наличие негативной европиевой аномалии и небольшие Yb положительные и отрицательные аномалии (рис. 44а).

*Бронзит* обогащен тяжелыми РЗЭ, по сравнению с легкими, которые имеют почти хондритовые концентрации. Для бронзита также характерна глубокая Eu аномалия  $Eu/Eu^*=0.03$  (рис. 44г).

*Мерриллит* имеет обогащение легкими РЗЭ ( $100 \times CI$ ) по сравнению с тяжелыми ( $30 \times CI$ ). В нем наблюдается позитивная Eu аномалия -  $120 \times CI$ ,  $Eu/Eu^*=0.03$ , а также небольшая позитивная Yb

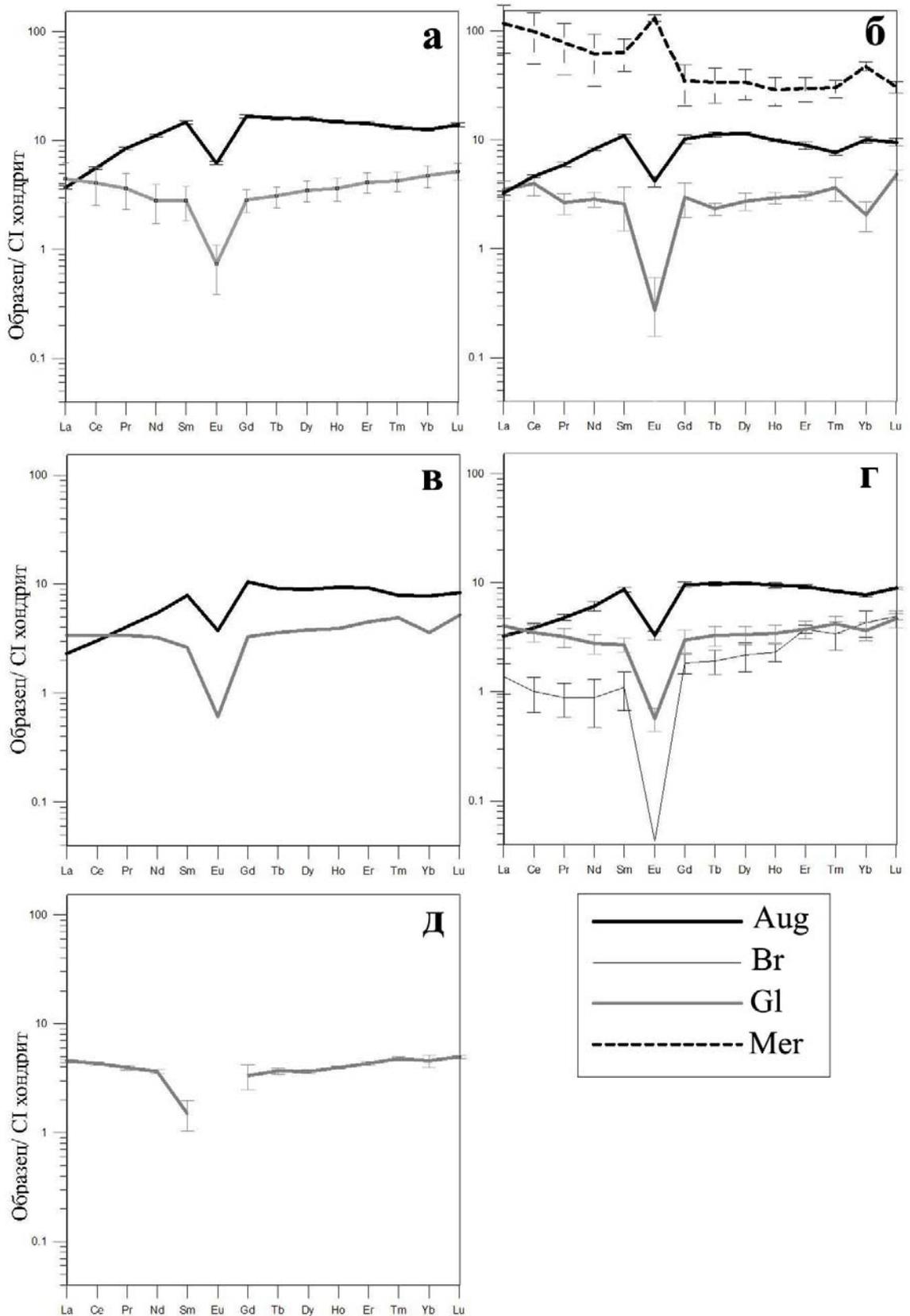


Рис. 44. Распределение нормированных относительно СІ-хондритов (Anders and Grevesse, 1989) редкоземельных элементов, их средние значения и стандартные ошибки среднего значения в авгите, стекле, бронзите, мерриллите, в различных структурных типах силикатных включений: а) - в I типе; б) - II тип; в) - III тип с участком структуры I типа; г) - III тип с участком структуры II типа; д) - IV тип.

аномалия, зеркально симметричная отрицательным Yb аномалиям в стеклах силикатных включений (рис. 44б).

### 5.3. Валовый химический состав силикатных включений

Валовые составы силикатных включений, рассчитанные из модального состава и химического состава фаз, представлены в табл. 15. Вариации содержаний как главных, так и редких элементов в силикатных включениях I, II, III, IV типа (мас. %: SiO<sub>2</sub> 65-79; MgO 0-6.9; K<sub>2</sub>O 1.4-5.1; Na<sub>2</sub>O 0.8-7.1), вероятно, обусловлены модальным соотношением пироксен-стекло и гетерогенностью составов стекол (рис. 45а, б). Обращает на себя внимание плоский спектр от La до Lu, с небольшим обеднением легких РЗЭ относительно тяжелых и отношение нормированных на CI-хондриты (Wasson and Kallemeyn, 1988) содержаний La/Lu=0.7-0.8. Наблюдаются различия в величине Eu аномалии, Eu/Eu\*=0.03-0.8, что также является отражением вариаций модального состава фаз во включениях. На фоне отрицательной Eu аномалии обеднение Sr отсутствует, следовательно, европиевая аномалия не является результатом фракционирования плагиоклаза. По сравнению с хондритами отмечается обогащение крупноионными литофильными элементами – Cs, Rb и высокозарядными литофильными элементами - Zr, Hf, Th (5-10 × CI), Nb (25 × CI), U (14-10 × CI) на фоне более низких (3-8 × CI) концентраций РЗЭ. Заметное обеднение сидерофильными элементами W, Mo, Ni, Co, Fe, Ge по сравнению с хондритами, прослеживается, независимо от их летучести (табл. 15). Обнаружено крайне высокое отношение Nb/Ta = 41-79 в сравнении со всеми известными Nb/Ta отношениями в космических и земных породах (17 - 22).

Мерриллит-содержащее включение V типа (рис. 45а) по спектру распределения РЗЭ отличается от включений типов I - IV повышенными концентрациями РЗЭ (4 - 24 × CI), преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (La/Lu)<sub>n</sub>=6, и отсутствием европиевой аномалии (Eu/Eu\*=1). Распределение РЗЭ в валовых составах включений разных структурных типов является отражением вариаций модального содержания пироксена, стекла и мерриллита. Поскольку нами было показано, что силикатные включения — это однотипные объекты зонального строения, рассчитан теоретический средневзвешенный (на площадь среза включения) валовый химический состав вещества силикатных включений (рис. 45а). В отличие от спектров распределения РЗЭ во включениях разных структурных типов, средневзвешенный состав включений демонстрирует плоский спектр (La/Lu)<sub>n</sub>=1, обогащение РЗЭ относительно хондритов до 7 × CI, с небольшим европиевым минимумом (Eu/Eu\*=0.9).

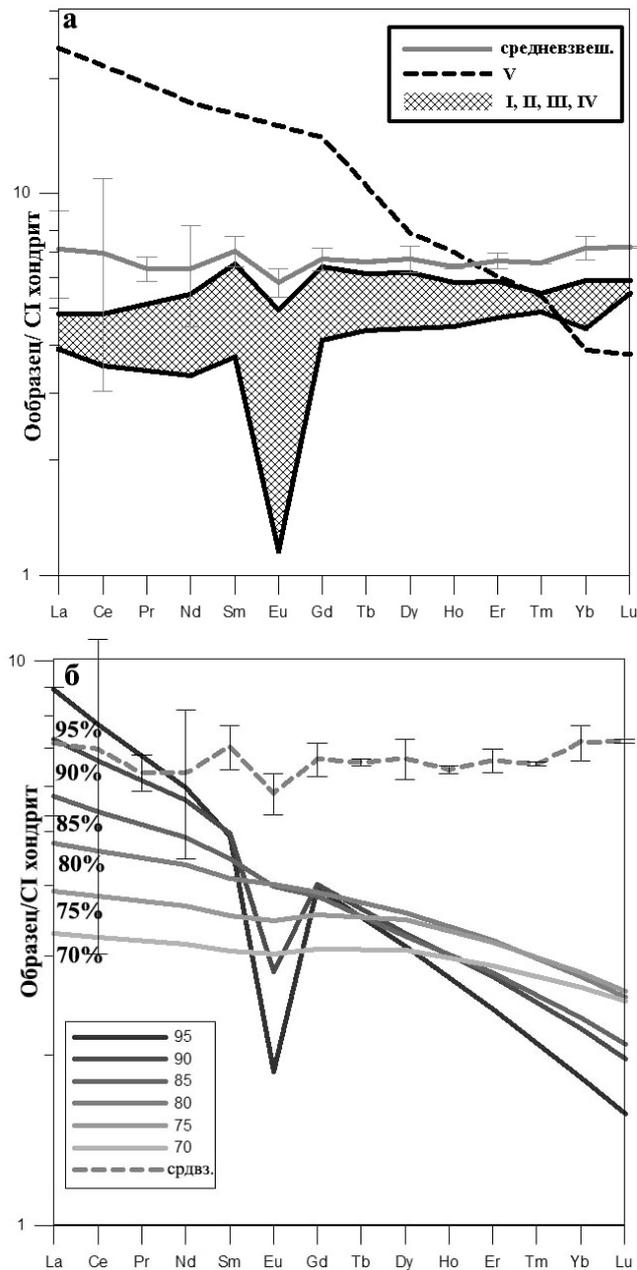


Рис. 45. а) Распределение РЗЭ нормированных по С1 хондритам (Anders and Grevesse, 1989) в валовых составах силикатных включений I, II, III, IV типов (заштрихованная область), V типа (пунктир), средневзвешенном составе - серая линия. На графике показаны ошибки среднего значения содержаний элементов в средневзвешенном составе; б) распределение РЗЭ в валовом средневзвешенном составе силикатных включений метеорита Эльга (пунктирная линия) и в остаточных расплавах при моделировании равновесной кристаллизации (% - степень кристаллизации) N хондритового расплава.

Таблица 15. Валовые химические составы 15 силикатных включений метеорита Эльга и рассчитанный валовый средневзвешенный (на площадь) состав ( $C_{\text{вз.вал}}$ ) и стандартная ошибка среднего содержания химического элемента в средневзвешенном валовом составе ( $S_{\text{вз.вал}}$ )

Компоненты	2315/1	2315/2	2315-4A	2315-6A	2315-6B	2315-6C	2315-6E	2315-6F	231-6G	2315-3.3A	2315-3.3D	sl 2315-2a	sl 2315	2315-2.2A	2315-2.2B	$C_{\text{вз.вал}}$	$S_{\text{вз.вал}}$
	SiO <sub>2</sub>	65.5	65.6	66.9	66.4	66.6	70.1	78.6	52.1	79	66.8	68.6	63.4	68.1	64.3	68.8	65
TiO <sub>2</sub>	0.4	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.5	0.7	0.5	0.5	0.7	0.5	0.4	0.4	0.4	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.4	11.6	10.7	12.6	12.3	12.3	16.3	12.2	16.1	10.8	11.9	10.9	13.1	10.2	13.3	11.7	1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.3	0	0	0	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.3	0.4	0.1
FeO	3	2.8	2.8	2.5	2.4	2.7	0.3	1.3	0	3.6	2.4	2.5	2.8	3.8	2.4	2.8	0.3
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0
MgO	4.3	5.5	6.1	4.5	4.6	5.1	0	1.3	0.2	8	5.9	5.5	5.2	7	3.8	5.4	0.8
CaO	4.8	6.3	6.6	5.3	6.1	4.9	0	14.6	0	6.3	6.6	6.3	5.2	6.7	3.4	6.6	3.1
Na <sub>2</sub> O	6.4	5.9	2.1	4.1	4	2.5	1	1.7	0.8	2	1.7	3.3	3.3	3.5	4.3	3.8	0.4
K <sub>2</sub> O	1.7	1.6	3.9	2.7	2.6	1.3	3.1	1	2.7	1.3	1.7	4.6	1.3	2.2	2.9	2.5	0.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	1	0.5	0	0	15.4	0	0	0	0.9	0	1	0.1	1.4	3
Сумма	99.98	100	100	100.4	100.3	100	100.2	101	99.6	99.9	99.9	100	100	100.4	100.3	100.4	9.9
Sc	-	-	-	24.6	28.4	-	4.39	16.3	-	-	-	-	-	31.7	21.8	27.8	3.68
V	-	-	-	59.2	73	-	н.п.о.	-	-	-	-	-	-	86.3	50.2	70.7	11.5
Co	-	-	-	50.4	47.7	-	н.п.о.	259.5	-	-	-	-	-	52.3	42.1	54.3	28.7
Ni	-	-	-	287	202	-	н.п.о.	9 720	-	-	-	-	-	272.4	132.1	343.3	524.7
Cu	-	-	-	1.09	0.55	-	н.п.о.	-	-	-	-	-	-	1.06	0.06	1.48	3.28
Zn	-	-	-	4.98	4.83	-	н.п.о.	20	-	-	-	-	-	7.88	5	5.61	0.74
Ga	-	-	-	13.3	13	-	н.п.о.	-	-	-	-	-	-	11	14	12.4	1.2
Ge	-	-	-	0.29	0.29	-	н.п.о.	-	-	-	-	-	-	0.25	0.3	0.27	0.04
Rb	-	-	-	49.8	48.3	-	1 683	46	-	-	-	-	-	39.5	52.8	46	4.69

Таблица 15 (продолжение)

<b>Sr</b>	-	-	-	-	28.3	24.4	-	5.5	-	-	-	-	-	-	27.9	18.3	32.3	31
<b>Y</b>	-	-	-	-	8.82	9.11	-	10.1	-	-	-	-	-	-	9.62	7.69	9.53	2.78
<b>Zr</b>	-	-	-	-	30.7	30.2	-	53.3	165	-	-	-	-	-	25.5	32.2	28.8	2.87
<b>Nb</b>	-	-	-	-	5.73	5.58	-	9.27	-	-	-	-	-	-	4.64	6.06	5.32	0.49
<b>Cs</b>	-	-	-	-	9.13	8.86	-	н.п.о.	9.5	-	-	-	-	-	7.24	9.7	8.42	0
<b>Ba</b>	-	-	-	-	12.6	12.2	-	10.54	66	-	-	-	-	-	10.2	13.3	11.7	1.24
<b>La</b>	-	-	-	-	1.48	1.1	-	1.67	5.62	-	-	-	-	-	1.14	0.92	1.68	1.84
<b>Ce</b>	-	-	-	-	3.73	3.15	-	4.13	13	-	-	-	-	-	2.91	2.14	4.18	3.97
<b>Pr</b>	-	-	-	-	0.48	0.39	-	0.54	1.72	-	-	-	-	-	0.46	0.31	0.56	0.47
<b>Nd</b>	-	-	-	-	2.41	2.26	-	2.6	7.79	-	-	-	-	-	2.46	1.51	2.8	1.88
<b>Sm</b>	-	-	-	-	0.54	1.02	-	0.52	2.37	-	-	-	-	-	0.96	0.55	1.01	0.63
<b>Eu</b>	-	-	-	-	0.18	0.22	-	н.п.о.	0.84	-	-	-	-	-	0.28	0.06	0.32	0.49
<b>Gd</b>	-	-	-	-	1.16	1.21	-	1.23	2.75	-	-	-	-	-	1.26	0.81	1.27	0.47
<b>Tb</b>	-	-	-	-	0.21	0.19	-	0.21	0.38	-	-	-	-	-	0.22	0.16	0.23	0.08
<b>Dy</b>	-	-	-	-	1.45	1.33	-	1.39	1.91	-	-	-	-	-	1.5	1.07	1.58	0.57
<b>Ho</b>	-	-	-	-	0.31	0.29	-	0.34	0.39	-	-	-	-	-	0.33	0.25	0.35	0.11
<b>Er</b>	-	-	-	-	0.96	0.79	-	1.08	0.96	-	-	-	-	-	0.93	0.75	1.04	0.33
<b>Tm</b>	-	-	-	-	0.13	0.13	-	0.17	0.13	-	-	-	-	-	0.13	0.12	0.16	0.05
<b>Yb</b>	-	-	-	-	0.94	0.81	-	1.13	0.63	-	-	-	-	-	0.96	0.72	1.15	0.52
<b>Lu</b>	-	-	-	-	0.12	0.16	-	0.19	0.09	-	-	-	-	-	0.14	0.13	0.17	0.05
<b>Hf</b>	-	-	-	-	0.95	0.93	-	1.27	1.06	-	-	-	-	-	0.79	0.99	0.89	0.08
<b>Ta</b>	-	-	-	-	0.14	0.14	-	0.21	-	-	-	-	-	-	0.11	0.15	0.13	0.01
<b>W</b>	-	-	-	-	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.02	0.02	0.003
<b>Pb</b>	-	-	-	-	0.31	0.28	-	0.23	-	-	-	-	-	-	0.3	0.22	0.34	0.29
<b>Th</b>	-	-	-	-	0.25	0.23	-	0.45	-	-	-	-	-	-	0.2	0.25	0.23	0.05
<b>U</b>	-	-	-	-	0.07	0.07	-	0.2	0.68	-	-	-	-	-	0.06	0.08	0.07	0.01

Примечания. Оксиды главных элементов – в мас. %, остальные элементы – мкг/г, прочерк – компонент не определялся; н.п.о. – ниже предела обнаружения элемента; S – ошибка средневзвешенного значения.

## 5.4. Механизм формирования силикатных включений

В предшествующей литературе доминировала тенденция рассматривать различные по структуре силикатные включения в метеоритах группы ПЕ как отдельные, генетически различные объекты: грубозернистые, «габброидные», неполнокристаллические и полностью стеклянные включения (раздел 1.5). Это приводило к неоднозначности в интерпретации результатов и построению сложнейших, во многом противоречивых, генетических сценариев для дифференцированных силикатных включений, выделенных в группу Weakeroo Station (Mittlefehldt et al., 1998). Такой подход был следствием отсутствия данных о строении включений в трех измерениях. Некоторые исследователи (Ebihara et al., 1997; Ruzicka, 2014) подчеркивали важность минералогического контроля при пробоподготовке и анализе валового состава силикатных включений. Было отмечено (Ikeda et al., 1997; Ebihara et al., 1997), что при извлечении силикатного включения из металла в целях анализа, возможна потеря фосфата, локализуемого на границе силикатного включения с металлом. Ruzicka (2014) обращал внимание на то, что существуют представительные полиминеральные включения с большой площадью и менее представительные неполнокристаллические включения с небольшой площадью, но для расчета валового состава следует использовать данные по наиболее представительным включениям.

В настоящей работе представлены результаты наблюдений 35 включений в метеорите Эльга. Каждое включение разрезано по нескольким параллельным плоскостям, благодаря чему показано, что разные зоны одного и того же включения соответствуют всем, наблюдавшимся ранее, типам включений, в том числе полностью стеклянным и содержащим мерриллит в стекле, отмеченные ранее (Osadchii et al., 1981). Это наблюдение позволило реконструировать модальный минеральный состав вещества силикатных включений, который совпадает с данными (Prinz et al., 1983) (табл. 13). Таким образом, полученный в работе средневзвешенный валовый состав силикатных включений следует считать представительным.

Морфология включений свидетельствует о том, что исходно они представляли собой частицы силикатного расплава, обособленные от вмещающего металла за счет несмесимости силикатного и металлического расплавов. При кристаллизации Fe-Ni металла некоторые силикатные глобулы были деформированы растущими зернами тэнита, при этом включения отчасти унаследовали их кристаллографические черты, а отдельные порции силикатного расплава были сдавлены растущими кристаллами тэнита настолько, что сформировали прожилковидные перемычки (прожилки) между силикатными включениями.

Зональность включений, выражающаяся в общем уменьшении размера зерен и пропорции стекла и микролитов от границ к центру, отражает, вероятно, начало кристаллизации расплава

включений на контакте с металлом, а затем - резкое ускорение кристаллизации, вызванное быстрым охлаждением. Мерриллит в силикатных включениях содержит до 0.17 мас. %  $K_2O$  и 2.7 мас. %  $Na_2O$  и сильно обогащен РЗЭ (до  $300 \times CI$ ), что соответствует кристаллизации этой фазы из расплава в виде высокотемпературного  $\alpha$ -мерриллита при температуре 1300 - 1700° С (Ando, 1958; Jolliff et al., 1993; Sha, 2000). Приуроченность крупных зерен мерриллита к границам включений и взаимоотношения мерриллита с авгитом (рис. 41в) также указывают на то, что мерриллит — первая фаза, кристаллизующаяся из силикатного расплава включений. Футляровидная форма микролитов пироксена и фосфата и стекловатая структура основной массы включений указывают на скорость охлаждения расплава порядка  $10^\circ \text{сек}^{-1}$ , и до  $100^\circ \text{сек}^{-1}$  для центральных частей включений со сноповидной формой агрегатов кристаллов пироксена (Walker et al., 1978). Закалка происходила при температуре выше температуры кристаллизации плагиоклаза (1095°С).

Для мерриллита характерна положительная  $Yb$  аномалия, для стекла – отрицательная. Следовательно, вариации модальных содержаний этих фаз, в различных случайных срезах зональных силикатных включений будут приводить к появлению случайных положительных или отрицательных  $Yb$  аномалий на спектрах РЗЭ. Это, по-видимому, наиболее простое объяснение  $Yb$  аномалий, наблюдавшихся ранее во включениях других метеоритов группы ПЕ (Takeda et al., 2003а, б; Hsu, 2003; Ruzicka et al., 2006; Kurat et al., 2007).

Отрицательная корреляция отношений  $Fe/Mn$  и  $Fe/Mg$  в ортопироксенах силикатных включений метеорита Эльга (рис. 42г) на фоне слабовыраженных корреляций  $Mn$  и  $Mg$ ,  $Fe$  и  $Mg$ , вероятно, связана с частичным перераспределением железа в форме  $Fe^0$  из силикатного расплава в металлический за счет его высокого коэффициента распределения металл<sub>ж</sub>/силикат<sub>ж</sub>.

## 5.5. Источник вещества силикатных включений

Отношения щелочных элементов  $Rb$  и  $K$  (рис. 46а) в силикатных включениях железных метеоритов группы ПЕ Эльга и Miles близки к таковым в продуктах интенсивного магматического фракционирования — в земных гранитах и лунных гранофирах. Однако одновременно с обогащением щелочными элементами силикатных включений метеорита Эльга, также, как и включений в метеорите Miles, не прослеживается обогащения редкими элементами и РЗЭ, характерного

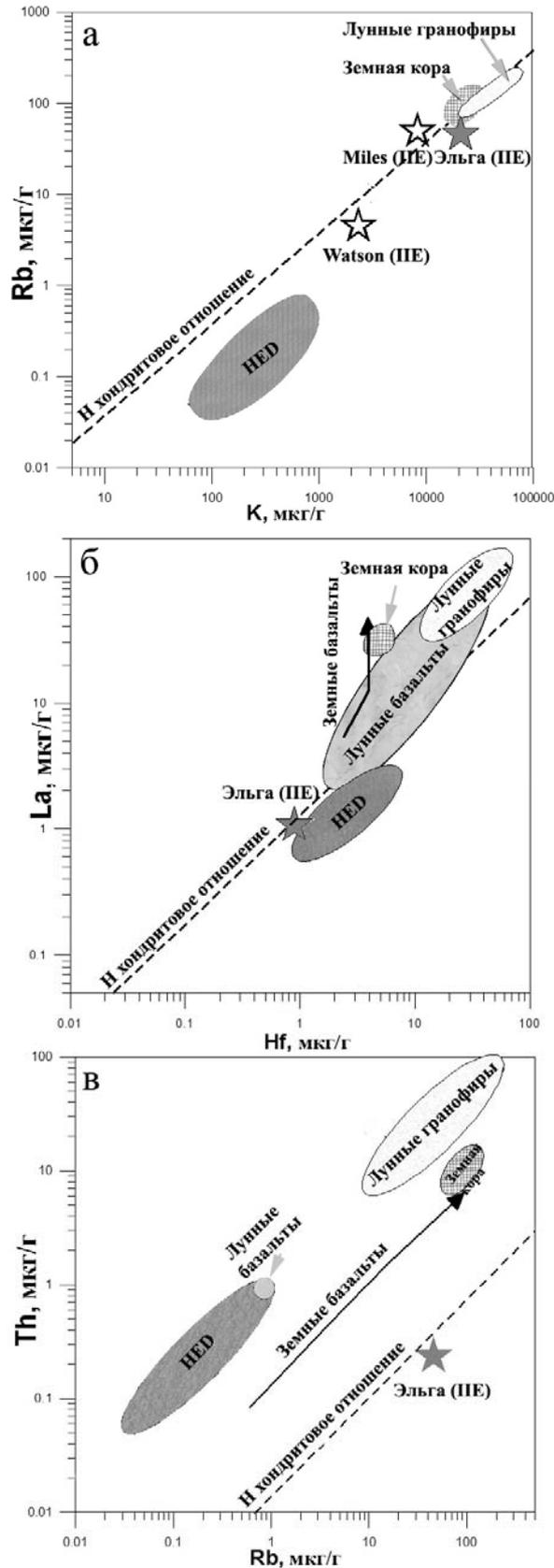


Рис. 46. Межэлементные корреляции: а) K-Rb; б) Hf-La; в) Rb-Th в валовом средневзвешенном составе силикатных включений метеорита Эльга, среднем составе силикатных включений в метеорите IE Miles (Ruzicka and Hutson, 2010), IE Watson (Olsen et al., 1994), метеоритов группы HED (Kitts et al., 1998), лунных метеоритов (Quick et al., 1977; Warren et al., 1983, 1987; Morris et al., 1990; Snyder et al., 1992; Jolliff et al., 1991; Blanchard et al. 1977, 1979) и H хондритов (Wasson and Kallemayn, 1988).

для пород Земли и Луны (рис. 46б). Литофильные элементы Rb и Th имеют разную степень летучести и являются несовместимыми элементами в ходе магматической кристаллизации. Таким образом, отношение Rb/Th позволяет классифицировать космические тела по степени испарения исходного примитивного вещества (рис. 46в) и может служить индикатором направления кристаллизации расплавов. Для Луны и родительского тела метеоритов группы HED, в процессе эволюции которых имело место интенсивное испарение (Davis, 2006), характерно обеднение летучими элементами, в частности Rb по отношению к Th.

Земной Rb/Th тренд, на котором располагаются средние составы земных базальтов и земной коры, располагается параллельно трендам лунных пород и метеоритов группы HED и имеет большее обогащение Rb по сравнению с ними. Несмотря на высокие содержания щелочных металлов, валовый средневзвешенный состав силикатных включений метеорита Эльга на графиках K/Rb, La/Hf, Rb, Th находится на H хондритовом тренде, что служит подтверждением единства источника силикатных включений и H хондритов.

## **5.6. Компьютерное моделирование кристаллизации силикатных включений**

Ранние исследования силикатных включений в железных метеоритах группы ПЕ показали, что они происходят из общего изотопного кислородного резервуара с H хондритами. Детальное исследование химического состава силикатных включений, выполненное в данной работе, также указывает на сходство силикатных включений и вещества H-хондритов. В связи с этим, в качестве исходного состава для компьютерного моделирования процессов кристаллизации силикатных включений, с использованием программы Melting (Ariskin et al., 1997), был принят средний состав силикатной фракции H хондрита (Olsen et al., 1994) при  $fO_2 = IW$  (железо-вюститовый буфер) и давлении 1 бар.

Средневзвешенный валовый состав силикатных включений совпадает с составом расплава, который должен образоваться при 75-80% равновесной кристаллизации расплава H хондрита. Однако избыток калия в средневзвешенном валовом составе силикатных включений не соответствует его расчетной концентрации в расплаве (рис. 47г, д). На графике FeO-MgO (рис. 47е) валовый средневзвешенный состав Эльги смещен и не располагается ни на одном из трендов. Однако, если принять во внимание показанные выше признаки восстановления железа в силикатном расплаве, можно увидеть, что смещение валового состава силикатных включений возможно за счет удаления 2 мас. % Fe из состава жидкости, образуемая при 75 % равновесной кристаллизации H хондрита (MgO – 3.48 мас. % FeO – 4.48 мас. %). Таким образом, можно заключить, что

по главным элементам, за исключением калия, составы силикатных включений совпадают с составом расплава, который должен образоваться при приблизительно 75% равновесной кристаллизации Н хондрита.

Распределение РЗЭ в средневзвешенном валовом составе вещества силикатных включений также, в целом, наиболее близко к модельному расплаву при 75% равновесной кристаллизации Н хондрита (рис. 45б), для которого, однако, характерно меньшее, чем у силикатных включений обогащение РЗЭ относительно CI хондрита ( $4$  против  $7 \times CI$ ) и большее обеднение тяжелыми РЗЭ по сравнению с легкими.

Поскольку в валовом составе силикатных включений на фоне отрицательной Eu аномалии обеднение Sr отсутствует, следовательно, европиевая аномалия не является результатом фракционирования плагиоклаза. Наиболее вероятно, что силикатные включения образовались в результате 20-25% частичного плавления Н хондрита, при котором состав расплава должен быть эквивалентен остаточному расплаву, образованному при равновесной кристаллизации 70-75% Н хондритового расплава. Повышенные концентрации РЗЭ в силикатных включениях, по сравнению с моделями можно объяснить присутствием в их источнике фосфатов с повышенным содержанием РЗЭ, по сравнению со средним их содержанием для хондритовых фосфатов. Значительный разброс содержаний РЗЭ в фосфатах обыкновенных хондритов ( $100-200 \times CI$ , Ward, 2016) допускает такую возможность. Повышенные концентрации К и Rb в валовом составе силикатных включений могут отражать локальное повышенное содержание минералов-носителей в источнике включений. В качестве минералов, содержащих К и Rb, могли выступить калиевый полевой шпат, реддерит  $((Na,K)_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_{12}O_{30})$ , флогопит или джерфишерит  $(K_6(Cu,Fe,Ni)_{24}S_{26}Cl)$ , которые в качестве аксессуарных фаз присутствуют в обыкновенных хондритах (Dodd, 1970; Mittlefehldt et al., 1998; Rubin, 1997; Krot et al., 1994). Высокое нехондритовое отношение Nb/Ta в силикатных включениях, наблюдаемое систематически, на данный момент не может быть удовлетворительно объяснено в рамках природных процессов. Существует ряд технологических приемов для разделения Nb и Ta, например, путем избирательной перекристаллизации фтористых солей Nb и Ta, имеющих разную растворимость (Маслов и др., 2010). Однако минералогия силикатных включений не указывает на высокую активность F в процессе их образования.

На следующем этапе компьютерного моделирования (Ariskin et al., 1999) была воспроизведена кристаллизация расплава, состав которого соответствовал средневзвешенному валовому составу силикатных включений. Из данного расплава предварительно был удален нормативный мерриллит, поскольку мы предполагаем, что это первая кристаллизующаяся фаза, а программа не рассчитывает кристаллизацию высокотемпературного мерриллита. Модель равновесной кристаллизации

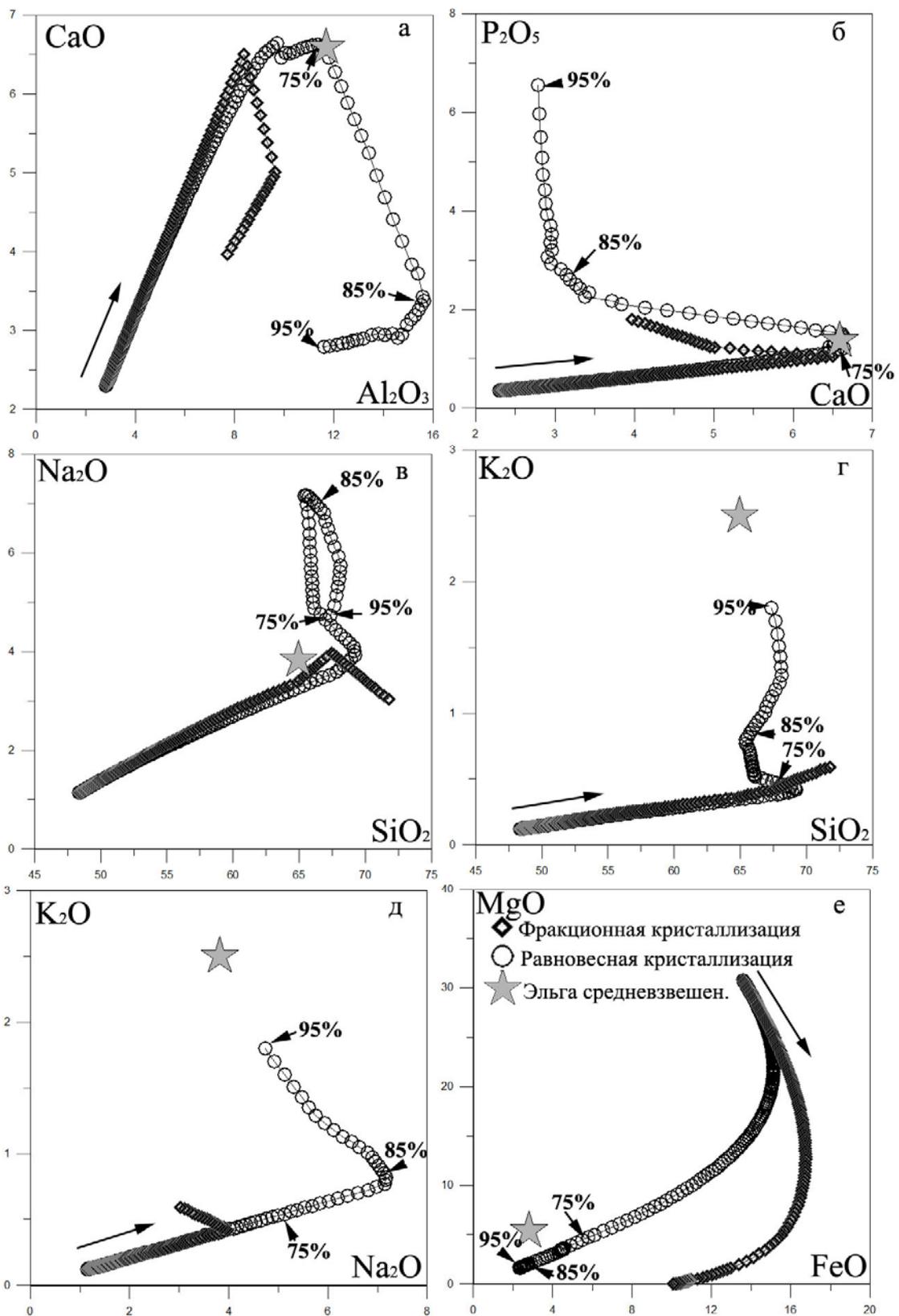


Рис. 47. Отношения главных элементов (в оксидах) в остаточных расплавах при моделировании фракционной и равновесной кристаллизации из расплава силикатной фракции Н хондрита (мас. %) в сравнении со средневзвешенным валовым составом силикатных включений метеорита Эльга. Стрелками показаны направления пути кристаллизации расплавов от ранних фаз к поздним и в % - степень кристаллизации.

такого обедненного фосфатным компонентом расплава хорошо воспроизводит минеральный состав и химические составы фаз, присутствующих в силикатных включениях. На ликвидусе при температуре 1285°C появляется оливин и исчезает при температуре 1135°C, реагируя с расплавом с образованием пироксена. Клинопироксен и пижонит кристаллизуются при температурах 1200°C и 1140°C, соответственно. При температуре 1088°C из остаточного расплава начинается кристаллизация плагиоклаза, который в изученных включениях отсутствует. Следовательно, система была закалена при температуре выше ~1090°C.

Таким образом, результаты моделирования продемонстрировали, что валовый средневзвешенный химический состав силикатных включений наиболее близок к составу остаточного расплава при 75% равновесной кристаллизации или к составу расплава при 25% частичном плавлении Н-хондритового источника.

## 5.7. Выводы

На основе данных о петрографии, минеральном составе и распределении главных и редких элементов в 15 силикатных включениях железного метеорита Эльга показано, что они представляют собой химически однотипные зональные объекты, разнообразие структур которых отражает последовательность кристаллизации силикатного расплава при понижении температуры вмещающего металла. Во внешних зонах силикатных включений на ликвидусе первым появляется мерриллит. Содержание Na и редкоземельных элементов в мерриллите внешних зон включений указывает на возможную его кристаллизацию, как  $\alpha$ -мерриллита, в интервале температур 1300-1700°C. Мерриллит, как первая кристаллизующаяся фаза из расплава, характеризуется накоплением Eu и Yb без Sr, что приводило к обеднению остаточного расплава по этим элементам. Таким образом, глубокое фракционирование РЗЭ в стеклах силикатных включений не связано с длительной дифференциацией первоисточника силикатного вещества, а определяется особенностями кристаллизации капель Н-хондрита в металлической матрице. Структура и валовый состав силикатных включений указывает на то, что силикатная жидкость испытала быстрое охлаждение порядка 10 - 100°C сек<sup>-1</sup> в интервале температур 1285°C - 1095°C. Систематическое уменьшение MG#, с увеличением Fe/Mn в бронзите, может указывать на частичное восстановление железа при кристаллизации расплава включений. Несмотря на высокие содержания щелочных металлов в средневзвешенном валовом составе включений метеорита Эльга отношения La/Hf, Rb/Th находится в поле Н хондритов, что указывает на их генетическую связь.

Химический состав фаз, модальный и валовый средневзвешенный химический состав силикатных включений наиболее близок к составу остаточного расплава при 75% равновесной кристаллизации или к составу расплава при 25% частичном плавлении Н-хондритового источника.

## Глава 6. Сценарий образования метеоритов группы ПЕ

Как было показано, состав силикатных включений в метеорите Эльга наиболее близок к составу остаточного расплава при 75% стадии равновесной кристаллизации или к составу расплава при 25% частичном плавлении Н-хондритового источника. Метеориты группы ПЕ содержат или в разной степени фракционированные включения («габброидные», Weekeroo Station тип), или примитивные (Н-хондритовые в метеоритах Нечаево, Mont Dieu). Металл метеоритов ПЕ образовался на средних и поздних стадиях фракционной кристаллизации металлической жидкости, сегрегированной из металлического расплава Н-хондритового состава. При этом структуры металла и силикатных включений указывают на быструю кристаллизацию в поверхностных условиях. Принимая во внимание установленную генетическую связь между метеоритами группы ПЕ и Н-хондритами, очевидно, что метеориты группы ПЕ образовались по единому сценарию. Сценарий образования метеоритов группы ПЕ должен объяснять все минералогические и текстурные особенности силикатных включений от примитивных, содержащих реликты хондр, до включений, имеющих состав близкий к риолитовому, а также особенности строения вмещающего металла и его геохимические характеристики.

Всё множество предложенных ранее сценариев, в рамках которых рассматривается образование железных метеоритов группы ПЕ, было поделено на 3 группы моделей: эндогенная, экзогенная и гибридная (раздел 1.5.).

*Эндогенная группа моделей* (раздел 1.5.). В рамках данных моделей можно объяснить магматические тренды Au-As и Os-Ir, а также распределение сидерофильных элементов в метеоритах группы ПЕ, которые указывают на полное плавление хондритового источника с последующей сегрегацией металлической жидкости и ее фракционной кристаллизацией в недрах тел. Однако эти модели не способны объяснить высокую скорость остывания металла и силикатных включений. Кроме этого, неясны причина и механизм смешения Н-хондритовых обломков и частичных Н-хондритовых расплавов с разными по составу порциями материала в недрах родительского тела.

В рамках *экзогенной группы моделей* объяснимы неявные корреляции некоторых сидерофильных элементов в металле ПЕ, что совместно с высокими скоростями кристаллизации позволяет рассматривать их в качестве продуктов поверхностного ударного плавления хондритов. Поскольку вещество ударника полностью испаряется (Мелощ, 1994) при высокоскоростном ударе (при котором происходит крупномасштабное плавление мишени), гипотеза об экзогенном происхождении металла или силикатов метеоритов ПЕ не работоспособна. По всей видимости, и металл, и силикаты должны происходить из одного родительского тела.

В хондритовых расплавах, поступающих в закристаллизованном виде в метеоритном веществе на Землю, металл-сульфидная жидкость обычно ликвирует и образует взвесь в силикатном расплаве. Метеориты, которые представляли бы собой переплавленное хондритовое вещество, лишенное металлической составляющей, также пока не известны. Если процесс сегрегации металлической и силикатной жидкостей в ударном расплаве мог иметь место на родительском теле Н-хондритов, то по какой-либо из причин в настоящее время продукты этого процесса на Землю не поступали.

Однако теоретически, в крупном бассейне ударного хондритового расплава, на поверхности астероида, могло бы произойти гравитационное разделение металлической и силикатной жидкостей, с последующей фракционной кристаллизацией металла за счет потери тепла через кровлю бассейна. Если в исходном металлическом расплаве содержались бы капли силикатного расплава, то они должны были всплыть в верхний горизонт, за счет, действующей на них, архимедовой силы. При очень быстрой кристаллизации расплава, силикаты могли бы распределиться в верхних горизонтах расслоенного (по тугоплавким сидерофилам) металлического массива. Однако представляется маловероятным, чтобы силикатная хондритовая жидкость в верхних горизонтах такого расслоенного бассейна смогла кристаллизироваться в виде фракционированных грубозернистых пород магматического облика, которые наблюдаются в составе силикатных включений (например, 11 см кристалл санидина в метеорите Colomera, «габбродины» включения в метеоритах Miles и Weekeroo Station, фракционированные включения в метеорите Эльга). Скорее всего, силикатная фракция хондритового расплава в таком случае будет близка по составу к исходному хондритовому веществу. Кроме того, состав и тип силикатных включений никак не коррелируют с содержанием тугоплавких элементов в металле метеоритов группы ПЕ.

Сепарация частичного расплава, рестила и исходного хондритового вещества в ударном процессе, при котором часть мишени полностью расплавляется, не представляется возможной. Следовательно, логично предположить, что процесс смешения силикатов и металла не является причиной фракционирования хондритового вещества, и оно произошло до ударного события.

Если допустить, что силикатные включения были смешаны с фракционированными металлическими расплавами за счет последующих ударных событий, также неясно, где и за счет чего происходила предварительная сепарация вещества силикатных включений на хондритовые и в разной степени фракционированные включения. А также, каким образом специфические по составу металла и включений метеориты ПЕ в дальнейшем отделялись от сложного по составу и строению тела.

*Гибридная группа моделей* объединяет эндогенные источники и экзогенные (удар и реаккреция фрагментов) процессы смешения металла и силикатов ПЕ. В одной из гибридных моделей реаккреции предполагается (Ruzicka, 2014), что при катастрофическом разрушении частично-

дифференцированного астероида жидкий металл ядра смешивался с разными Н хондритовыми фрагментами. Однако исследования показывают, что металлические составляющие метеоритов ПЕ представляют собой продукты фракционной кристаллизации расплава, но ни один образец металла метеоритов группы ПЕ, изученных предшественниками и в настоящей работе, не соответствует по составу металлической нефракционированной жидкости Н-хондритового состава. Это явление имело бы место при смешении силикатов с жидким металлом ядра. Иными словами, силикатные включения были добавлены в уже фракционированный металл, что возможно только при повторном плавлении пространственно обособленных его порций. Гибридная модель также не может объяснить наблюдаемую специфику метеоритов группы ПЕ по составу металла и силикатных включений.

Таким образом, автор приходит к заключению, что ни один из предложенных в разное время сценариев образования ПЕ не учитывает всех особенностей строения и состава металла и силикатных включений. Наиболее вероятным представляется предположение, что и металл, и силикаты произошли из одного родительского твердого остывшего тела. Металл должен был фракционировать по составу и кристаллизоваться в ядре, тогда как в различной степени фракционированные силикатные компоненты, вероятно, представляют собой различные горизонты силикатной оболочки тела. Родительское тело могло представлять собой относительно крупный (сотни км) астероид с дифференцированной внутренней частью и хондритовой оболочкой. Были высказаны предположения о том, что родительским телом метеоритов группы ПЕ может являться астероид Hebe 6 (Gaffey and Gilbert, 1998). Плавление металла и смешение металлического расплава с твердыми или расплавленными силикатными включениями происходило на поверхности в ударном процессе.

На основании полученных данных и результатах анализа возможных астероидных обстановок автор пришел к заключению о наиболее вероятном сценарии образовании метеоритов группы ПЕ (рис. 48), который включает в себя 3 этапа: 1) аккреция родительского тела метеоритов группы ПЕ из Н-хондритового источника и его неполная внутренняя дифференциация с образованием металлического ядра и силикатной мантии с сохранением внешнего недифференцированного слоя; 2) катастрофическое ударное событие, в результате которого произошло частичное разрушение астероида с обнажением части ядра; 3) смешение вещества ядра с хондритовым веществом в результате ударного плавления металлической мишени; кристаллизация и постмагматические изменения структуры металла с силикатными включениями.

*Этап 1.* Данные по распределению 24 сидерофильных элементов в метеоритах группы ПЕ Тобычан, Watson, Верхнеднепровск, Эльга, Miles хорошо совпадают с моделью кристаллизации металлической жидкости, полученной при полном плавлении Н хондрита. Для этого ряда метеоритов характерно последовательное обеднение тугоплавкими сидерофильными элементами Re,

Os, Ir, Pt, Ru и несовместимыми с твердой металлической фазой элементами Pd, Au, As, Sb, Cu и Sn. Такое распределение сидерофильных элементов в металле указывает на то, что метеориты группы ПЕ образовались последовательно на средних и поздних стадиях кристаллизации металла. Таким образом, металл метеоритов группы ПЕ мог кристаллизоваться в ядре, сформировавшемся из полностью расплавленного вещества Н хондрита. При этом ядро астероида должно было приобрести концентрически-зональное распределение сидерофильных элементов, определяемое последовательной кристаллизацией металлического расплава от границы ядра к центру, что находит отражение в составах железных метеоритов группы ПЕ (рис. 44). Изученные метеориты группы ПЕ не отличаются по концентрациям легколетучих элементов – Ga и Ge, что может указывать на их формирование в закрытой системе — в ядре родительского тела.

*Этап 2.* В результате катастрофического столкновения с другим астероидом, гипотетический астероид метеоритов группы ПЕ теряет существенную часть массы, в том числе и ядра (рис. 48а). Датировки силикатных включений показывают 2 максимума – ориентировочно 3.7 и 4.4 млрд. лет. Таким образом, самое позднее, к 4.4 млрд. лет родительское тело ПЕ должно было дифференцировать и испытать катастрофическое разрушение. Такая продолжительность процесса дифференциации предполагаемого родительского тела метеоритов ПЕ соотносится с возрастными дифференцированными ахондритовых метеоритов и соответствует ранней модели дифференциации крупных астероидов в Солнечной системе.

*Этап 3.* За счет постоянной метеоритной переработки поверхности, интенсивность которой на ранних стадиях развития Солнечной системы была очень высока, частично разрушенный астероид ПЕ должен был быть покрыт слоем реголита (рис. 48). Реголит мог включать в себя хондритовое вещество внешней оболочки, продукты частичного и полного плавления хондритового вещества. Этот реголит был источником ксенолитов примитивных силикатных включений. В результате ударных событий металлический фундамент и, в разной степени преобразованный реголит, смешивались. В ударных кратерах формировался металлический расплав с погруженными в него частицами силикатного реголита определенного состава (рис. 48б, в). Специфика метеоритов группы ПЕ по составу силикатных включений могла быть результатом крупномасштабной латеральной неоднородности реголита, покрывавшего металлический фундамент. Неоднородность могла иметь место за счет крупных глыб примитивных или частично фракционированных хондритовых пород или, например, специфических по составу линзовидных отложений кратерных выбросов из участков поверхности сложенных породами одного состава.

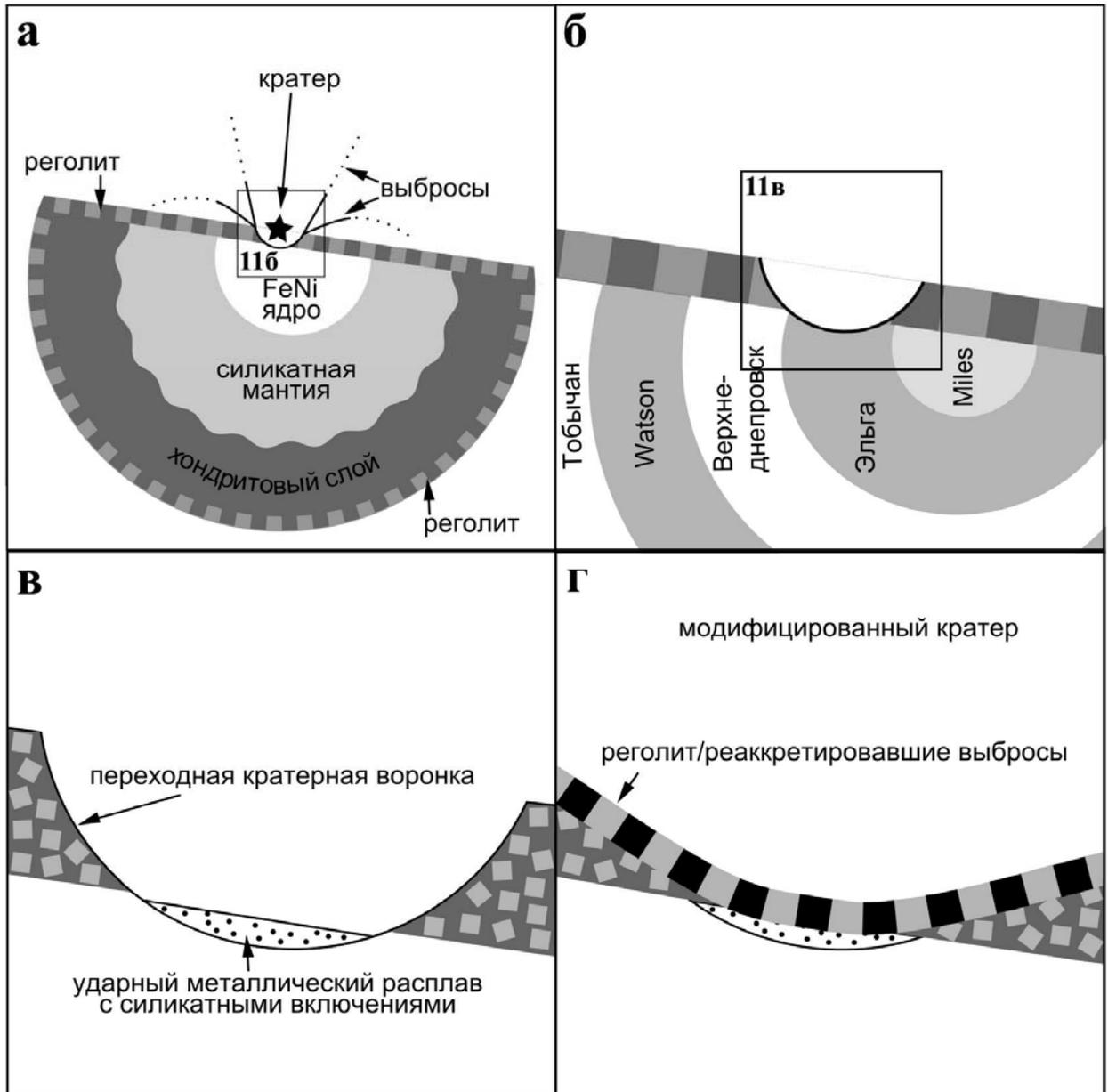


Рис. 48. Сценарий образования метеоритов группы IIIE а) частично дифференцированное разрушенное родительское тело метеоритов группы IIIE, включающее металлическое ядро и силикатную мантию, образовавшиеся при полном плавлении исходного H-хондритового вещества; внешний недифференцированный H-хондритовый слой и поверхностный слой реголита, в основном, хондритового состава, который образован в результате реаккреции обломков на поверхность родительского тела после катастрофического ударного события и дальнейшей ударной переработки этого слоя; звездой условно показан ударник, сформировавший кратер, глубина экскавации которого превышает толщину реголитового слоя; б) концентрически-зональное металлическое ядро астероида, внешние зоны которого соответствуют по составу наиболее, а внутренние - наименее богатым тугоплавкими сидерофильными элементами метеоритам IIIE; показан кратер, образовавшийся в металле, по положению слоев соответствующем металлу метеорита Эльга; в) переходная воронка ударного кратера непосредственно после образования; стенки воронки сложены преимущественно обломочным материалом реголитового слоя, в придонной части кратера локализована область ударно-расплавленного металла с включениями силикатного расплава; г) модифицированный кратер, дно которого перекрыто материалом оползших стенок переходной воронки и реаккретировавшими ударными выбросами.

На начальном этапе постударной модификации кратера смесь металлического и силикатного расплава охлаждалась с высокой скоростью в поверхностных условиях на границе с космическим пространством, результатом чего явились частичная потеря металлом легколетучих элементов Ga и Ge, образование поликристаллических структур металла и закалочных структур силикатных включений. Аргон-аргоновые и калий-аргоновый датировки силикатных включений, по-видимому, маркируют именно эти этапы истории метеоритов ПЕ с силикатными включениями. Вероятно, в некоторых случаях, при кристаллизации ударного металлического расплава, могли образовываться поликристаллические метеориты ПЕ, не содержащие силикатных включений (например, Arlington, Barranca Blanca, NWA 6716, Robert Massif 04186, Тобычан, Верхнеднепровск).

Расплав металла с силикатными включениями был захоронен под покровом материала, оползающего на дно кратера при модификации переходной воронки (осыпание стенок) или под покровом ударных выбросов, реаккретирующих на поверхность астероида (рис. 48г). Низкая теплопроводность обломочного покрова была причиной медленного остывания закристаллизованного металла, что, в результате, привело к образованию видманштеттеновой структуры в металле метеорита Эльга и других метеоритов группы ПЕ при температурах в интервале 870-450°C со скоростью охлаждения около 100°C на 1 млн. лет.

В дальнейшем поверхность родительского тела ПЕ подвергалась ударной переработке – столкновениям с относительно небольшими телами, результатом которой явились области локального нагрева и плавления металла до температуры, достигавшей 1450°C-1500°C в метеоритах Эльга и Watson, а также Верхнеднепровск (Bevan, 1979; Buchwald, 1987) и Нечаево (Van Roosbroek et al., 2017). А также частичному разупорядочиванию видманштеттеновой структуры. Ударные события меньшей интенсивности привели к многочисленным трещинам, сдвиговым деформациям и образованиям нейманновых линий в камасите и, в конечном счете, к отделению и выбросу с поверхности родительского тела ПЕ фрагментов металла с силикатными включениями, некоторые из которых достигли поверхности Земли.

## Заключение

Полученные данные по геохимии сидерофильных элементов указывают на то, что металл метеоритов группы ПЕ образовался последовательно на разных стадиях фракционной кристаллизации металлической жидкости, сегрегированной из полностью расплавленного хондритового источника. Фракционная кристаллизация металлического расплава наиболее вероятно происходила в ядре астероида, исходно имевшего Н-хондритовый состав.

В результате комплексного исследования и сравнительного анализа свойств ряда метеоритов группы ПЕ, в данной работе показано, что метеориты, объединяемые в химическую группу ПЕ, сходны не только по распределению сидерофильных элементов, но также обладают сходными структурами металла, возникшими в результате быстрой кристаллизации расплава, относительно медленного охлаждения в твердом состоянии и, в ряде случаев, повторного быстрого ударно-индуцированного нагрева, сменившегося быстрым охлаждением.

В настоящем исследовании, на основе впервые выполненного обобщающего анализа собственных наблюдений и экспериментальных данных других исследователей, показано, что форма выделения и состав шрейберзита (типичного второстепенного минерала железных метеоритов) могут служить индикаторами условий образования вмещающего металла.

Важным результатом исследования является вывод об универсальности состава и строения силикатных включений в метеорите Эльга, который привел к построению непротиворечивой модели их образования в результате кристаллизации остаточной жидкости после 75% равновесной кристаллизации или расплава при 25% частичном плавлении Н-хондритового источника.

Железные метеориты группы ПЕ с силикатными включениями, вероятно, являются продуктами смешения ударного металлического расплава с хондритовым, в разной степени фракционированным веществом, на поверхности общего родительского тела. Родительское тело метеоритов ПЕ с силикатными включениями представляло собой неполностью дифференцированный исходно Н-хондритовый астероид диаметром сотни километров, который был катастрофически разрушен при столкновении с телом, вероятно, сопоставимых размеров, за счет чего на поверхности астероида оказались обнаженными участки металлического ядра и силикатных оболочек, покрытых хондритовым реголитом.

Механизмы образования структур металла (и силикатных включений), изученных в метеоритах ПЕ, являются универсальными и должны были иметь место при образовании некоторых железных метеоритов других химических групп, которые обладают аномальным металлографическим строением.

Кроме того, в метеоритах других типов – в обыкновенных хондритах и мезосидеритах (железокаменных ахондритах) имеются аналогии, очень близкие механизмам образования структур и последовательностям процессов формирования, описанным в работе. При подготовке работы к публикации было обнаружено, что в продуктах ударного плавления обыкновенных хондритов (H5 Ravan 002) и мезосидеритов (NWA 8471), существуют дендритные микроструктуры, подобные областям локального плавления в металле ряда метеоритов ПЕ. Сформулированный в работе механизм образования метеоритов ПЕ с силикатными включениями, по-видимому, применим также и к образованию крупных металлических нодулей с силикатными включениями в мезосидерите Будулан. Таким образом, результаты исследования процессов образования метеоритов ПЕ, полученные в данной работе, открывают путь к пониманию процессов на родительских телах метеоритов других типов и являются основой для целого ряда перспективных исследований.

## Библиография

1. Балабин А. И., Осадчий Е. Г., Урусов В. С., Сенин В. Г. (1986) Фазовые отношения с участием добреелита в системах Fe-Cr-S, Mn-Fe-Cr-S и Mg-Fe-Cr-S при температурах 840, 745, 660 и 550°C. *Геохимия* 1, 35-47.
2. Билби Б. А. и Христиан И. В. (1960) Мартенситные превращения. *Успехи физических наук* 3, 515-564.
3. Вронский В. И. (1962) О находке железного метеорита Эльга. *Метеоритика* 22, 47-50.
4. Додд Р. Т. (1986) Метеориты. Петрология и геохимия. М.:Мир, 384 с.
5. Дьяконова М. И., Харитоновна В. Я., Явнель А. А. (1979) Химический состав метеоритов М.:Наука, 48 с.
6. Иванова Г. М., Кузнецова И. К. Железный метеорит Тобычан. *Метеоритика* 35, 47-58.
7. Кашкаров Л. Л., Короткова Н. Н., Лаврухина А. К. (1975) Реликтовое облучение низкоэнергетичными тяжелыми ядрами космических лучей вещества железного метеорита. *ДАН* 221, 198-200.
8. Кваша Л. Г., Лаврентьев Ю. Г., Соболев Н. В. (1974) О силикатных включениях и признаках ударного метаморфизма в октаэдрите Эльга. *Метеоритика* 33, 143-147.
9. Маслов А. А., Оствальд Р. В., Шагалов В. В., Маслова Е. С., Горенюк Ю. С. (2010) Химическая технология ниобия и тантала: учебное пособие. *Издан. ТПУ*, 97 с.
10. Мелош Г. Дж. (1994) Образование ударных кратеров: геологический процесс. М: Мир, 336 с.
11. Пляшкевич Л. Н. (1962) Некоторые данные о составе и структуре железного метеорита Эльга. *Метеоритика* 22, 51-60.
12. Теплякова С. Н. (2011) Эволюция расплавов в железных ядрах малых планет. *Астрономический Вестник* 45, 529-536.
13. Теплякова С. Н., Кононкова Н. Н. (2012) Оценка скорости охлаждения металла железного метеорита Эльга (ШЕ). *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле* 13, 258-261.

14. Теплякова С. Н., Лоренц К. А., Иванова М. А., Кононкова Н. Н., Аносова М. О., Рязанцев К. М., Костицын Ю. А. (2018) Минералогия силикатных включений в железном метеорите группы ПЕ Эльга. *Геохимия* 1, 1-25.
15. Теплякова С. Н., Хисина Н. Р., Артемов В. В., Васильев А. Л. (2012) Наноминералогия дендритных включений в железном метеорите Эльга. *Записки Рос. Мин. Общества* 141, 42-52.
16. Трегер В. Е. (1968) Оптическое определение породообразующих минералов. М.:Недра, 197 с.
17. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. (1968) Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.:Мир, 574 с.
18. Хисина Н. Р., Теплякова С. Н., Сенин В. Г., Ширяев А. А., Аверин А. А. (2017) Углеродсодержащие фазы в зонах ударного плавления метеорита Эльга. *Геохимия* 4, 1-15.
19. Ahlawat A., Sathe V. G. (2011) Raman study of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, bulk and films: effect of laser power. *J. Raman Spectroscopy* 42, 1087-1094.
20. Allen N. P. and Earley C. C. (1950) The transformations  $\alpha \rightarrow \gamma$  and  $\gamma \rightarrow \alpha$  in iron-rich binary iron-nickel alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* 166, 281-288.
21. Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197-214.
22. Ando J. (1958) Phase diagrams of Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CaNaPO<sub>4</sub> systems. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 31, 201-205.
23. Ariskin L. L. (1999) Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt. *J. of Volcanology and Geothermal Res.* 90, 115-162.
24. Ariskin L. L., Petaev M. I., Borisov A. A., Barmina G. S. (1997) METEOMOD: A numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems. *Meteorit. & Planet. Sci.* 32, 123-133.
25. Bennet M. E. and McSween H. Y. (1996) Shock features in iron-nickel metal and troilite of L-group ordinary chondrites. *Meteorit. & Planet. Sci.* 31, 255-264.
26. Bevan A. W. R., Kinder J. and Axon H. J. (1979) A metallographic study of the iron meteorite Verkhne Dnieprovsk (BM 51183). *Mineralog. magazine* 43, 149-54.

27. Blanchard D. P., Budahn J. R. (1979) Remnants from the ancient crust: Clasts from Consortium breccia 73255. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 10,803-816.
28. Blanchard D. P., Jacobs J. W., Brannon J. C. (1977) Chemistry of ANT-suite and felsite clasts from consortium breccia 73215 and of gabbroic anorthosite 79215. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 8, 2507-2524.
29. Bishop M. C., Moynier F., Wenstein C., Fraboulet J. – G., Wang K., Foriel J. (2012). The Cu isotopic composition of iron meteorite. *Meteoritics & Planet. Sci.* 47, 268-276.
30. Blau P. J., Axon H. J. and Goldstein J. I. (1973) An investigation of the Canyon Diablo metallic spheroids and their relationship to the break-up of the Canyon Diablo meteorite. *J. of Geophysical Research.* 78, 363-374.
31. Bogard D. D., Garrison D. H., McCoy T. J. (2000) Chronology and petrology of silicates from IIE iron meteorites: evidence of a complex parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2133–2154.
32. Bogard D. D., Garrison D. H., Takeda H. (2005) Ar–Ar and I–Xe ages and the thermal history of IAB meteorites. *Meteorit. & Planet. Sci.* 40, 207–224.
33. Bogard D., Burnett D., Eberhardt P., Wasserburg G. J. (1967)  $^{40}\text{Ar}$ – $^{40}\text{K}$  ages of silicate inclusions in iron meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 3, 275–283.
34. Brick J. L. and Allègre C. J. (1978) Chronology and chemical history of the parent body of basaltic achondrites studied by the  $^{87}\text{Rb}$ – $^{87}\text{Sr}$  method. *Earth Planet. Sci. Lett.* 39, 37-51.
35. Buchwald V. F. (1966) Iron-nickel-phosphorous system and the structure of iron meteorites. *Acta Polytechnica Scandinavica* 51,1-45.
36. Buchwald V. F. (1975) Handbook of Iron Meteorites. Their History, Distribution, Composition and Structure. *Berkeley: University of California Press* 262 p.
37. Buchwald V.F. and Clarke Jr. (1987) The Verkhne Dnieprovk iron meteorite specimens in the Vienna collection and the confusion of Verkhne Dnieprovk with Augustinovka. *Meteoritics* 22, 121-135.
38. Burkhardt C., Kleine T., Oberli F., Pack A., Bourdon B., Wieler R. (2011). Molybdenum isotope anomalies in meteorite: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth and Planet. Sci. Letters* 312, 390-400.

39. Burke J. G. (1986) *Cosmic Debris: Meteorites in History*. University of California Press, ISBN 0-520-05651-5.
40. Burnett D. S. and Wasserburg G. J. (1967) Evidence for the formation of an iron meteorite at  $3.8 \times 10^9$  years. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2, 137-147.
41. Buzgar N., Apopei A. I. (2009) The Raman study of certain carbonates. *Analele Stiintifice Ale Universitatii, Al. I. Cuza Iasi Geologie* 55, 97-112.
42. Campbell A. J. and Humayun M. (1999) Trace Element Microanalysis in Iron Meteorites by Laser Ablation ICPMS. *Anal. Chem.* 71, 939-946.
43. Campbell A. J. and Humayun M. (2005) Compositions of group IVB iron meteorites and their parent melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4733–4744.
44. Campbell A. J., Humayun M. and Weisberg M. K. (2002) Siderophile element constraints on the formation of metal in the metal-rich chondrites Bencubbin, Weatherford, and Gujba. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 647–660.
45. Casanova L., Graf T., Marti K. (1995) Discovery of an unmelted H-chondrite inclusion in an iron meteorite. *Science* 268, 540-542.
46. Chabot N. L. and Drake M. J. (2000) Crystallization of magmatic iron meteorites: The effects of phosphorus and liquid immiscibility. *Meteorit. & Planet. Sci.* 35, (4), 807-816.
47. Chabot N. L. and Haack H. (2006) Evolution of asteroidal cores. In *Meteorites and the early solar system II*, edited by Lauretta D. S. and McSween Jr. H. Y. Tucson: *The University of Arizona Press.*, 747–771.
48. Chabot N. L. and Jones J. H. (2003) The parameterization of solid metal-liquid metal partitioning of siderophile elements. *Meteorit. & Planet. Sci.* 38, 1425–1436.
49. Chabot N. L., Campbell A. J., Jones J. H., Humayun M., and Agee C. B. (2003) An experimental test of Henry's Law in solid metal liquid metal systems with implications for iron meteorites. *Meteorit. & Planet. Sci.* 38, 181–196.
50. Chabot N. L., Saslow S. A., McDonough W. F., Jones J. H. (2009). An investigation of the behavior of Cu and Cr during iron meteorite crystallization. *Meteorit. & Planet. Sci.* 44, 505–519.
51. Chai W., German R. M., Olevsky E. A., Wei X., Jiang R., Cui G. (2016) Preparation and properties of high strength Fe-Ni-P ternary alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1-8.

52. Chen M, Xie X, El Goresy A. (1995) Nonequilibrium solidification and microstructures of metal phases in the shock-induced melt of the Yanzhuang (H6) chondrite. *Meteoritics* 30, 28-32.
53. Clarke R. S. and Goldstein J. I. (1978) Schreibersite growth and its influence on the metallography of coarse-structured iron meteorites. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 21, 1-81.
54. Clayton R. N., Mayeda T. K. (1978) Genetic relations between iron and stony meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40, 168–174.
55. Clayton R. N., Mayeda T. K. (1996) Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1999–2018.
56. Clayton R. N., Mayeda T. K., Goswami J. N., Olsen E. J. (1991) Oxygen isotope studies of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2317–2337.
57. Clayton R. N., Mayeda T. K., Olsen E., Prinz M. (1983) Oxygen isotope relationships in iron meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 65, 229-232.
58. Connelly J. N., Bizzaro M., Krot A. N., Nordlund A., Wielandt D., Ivanova M. (2012) The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 338,651-655.
59. Cook D. L., Walker R. J., Horan M. F., Wasson J. T., Morgan J. W. (2004) Pt–Re–Os systematics of group IIAB and IIIAB iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1413–1431.
60. Corrigan C. M., Chabot N. L., McCoy T. J., McDonough W. F., Watson H. C., Saslow S. A., Ash R. D. (2009) The iron-nickel-phosphorus system: Effects on the distribution of trace elements during the evolution of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2674–2691.
61. D’Orazio M., Folco L, Chaussidon M., Rochette P. (2009) Sahara 03505 sulfide-rich iron meteorite: Evidence for efficient segregation of sulfide-rich metallic melt during high-degree impact melting of an ordinary chondrite. *Meteorit. & Planet. Sci.* 44, 221–231.
62. Davis A. M. (2006) Volatile Evolution and Loss. *Meteorites and the Early Solar System II*, 295–307.
63. Doan A. S., Goldstein J. I. (1970) The ternary phase diagram, Fe-Ni-P. *Metallurgical Transactions* 1, 1759-1767.
64. Ebihara M., Ikeda Y., Prinz M. (1997) Petrology and chemistry of the Miles IIE iron II: chemical characteristics of the Miles silicate inclusions. *Antarc. Meteorite Res.* 10, 373–388.

65. Evensen N. M., Hamilton P. J., Harlow G. E., Klimentidis R., O’Nions R. K., Prinz M. (1979) Silicate inclusions in Weekeroo Station: planetary differentiates. *Lunar and Planet. Sci.* 10, 376–378.
66. Farrington O. C. (1907) Analysis of iron meteorites, compiled and classified. *Field Columbian Museum Pub. 120, Geol. Ser.* 3, 59–110.
67. Feierberg M. A., Witteborn F. C., Lebofsky L. A. (1983) Detection of silicate emission features in the 8- to 13-micron spectra of main belt asteroids. *Icarus* 56, 393-397.
68. Fischer-Gödde M., Becker H., Wombacher F. R. (2010) Rhodium, gold and other highly Siderophile Element Abundances in Chondritic Meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 356-379.
69. Fischer-Gödde M., Kruijer T. S., Kleine T., Wasson J. T. (2016) W, Pt, Mo and Ru isotope systematics of IIE iron meteorite. *Lunar and Planet. Sci. Conf.*47, 2704p.
70. Flemings M. C., Barone R. V., Brody H. D. (1967) Investigation of Solidification of High-Strength Steel Castings. M.I.T. Interim Report. Contract № DA-19-020-AMC-5443 (X). Army Materials Research Agency.
71. Gaboardi M., Humayun M. (2009) Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: Implications for matrix-independent standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 1188–1197.
72. Gaffey M. J., Gilbert S. L. (1998) Asteroid 6 Hebe: The probable parent body of the H-type ordinary chondrites and the IIE iron meteorites. *Meteoritics & Planet. Sci.*, 33, 1281–1295.
73. Garvie L., Craven A. J. (1994) Use of electron-energy loss near-edge structure in the study of minerals. *Am. Miner.* 79, 411-425.
74. Gleason J. G., Kring D. A., Hill D. H., Boynton W.V. (1977) Petrography and bulk chemistry of Martian orthopyroxenite ALH 84001: implications for the origin of secondary carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3503-3512.
75. Goldberg E., Uchiyama A., Brown H. (1951) The distribution of nickel, cobalt, gallium, palladium, and gold in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, 1–25.
76. Golden D. C., Ming D. W., Schwandt C. S., Lauer Jr. H. V., Socki R. A., Morris R. V., Lofgren G. E., McKey C. A. (2001) A simple inorganic process for formation of carbonates, magnetite, and sulfides in Martian meteorite ALH 840001. *Am. Miner.* 86, 370-375.
77. Goldstein J. I. and Short J. M. (1967) The iron meteorites, their thermal history and parent bodies.

- Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1733-1770.
78. Goldstein J. I., Scott E. R. D., Chabot N. L. (2009) Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies and origin. *Chemie der Erde* 69, 293–325.
  79. Gomez R. W. and Marquina V. (2016) Scattering Mossbauer studies of weathered and unweathered Mexican iron meteorites. *Meteorites* 4, 5–10.
  80. Goryunov M. V., Yakovlev G. A., Chukin A. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A., Oshtrakh M. I. (2016) Iron meteorites and their weathering products: high-velocity-resolution Mössbauer spectroscopy of the iron-bearing minerals. *Eur. J. Mineral.* 3, 601-611.
  81. Grady M. (2000) Catalogue of Meteorites (5th edition). *Cambridge University Press*, 689 p.
  82. Grossman L. (1973) Refractory trace elements in Ca-Al-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1119-1140.
  83. Hardersen P. S. (2003) Near-IR reflectance spectroscopy of asteroids and study of the thermal history of the main asteroid belt. *PhD Thesis. Rensselaer Polytechnic Inst. Source DAI-B 64/04. P.1765 p.*
  84. Hardersen P. S., Gaffey M. J., Abell P. A. (2002) M-Asteroids: Searching for Weak Silicate Features on Potentially Differentiated Objects. *Lunar Planet. Sci.* 33, 1148 p.
  85. Hicks L. J., Bridges J. C., Gurman S. J. (2014) Ferric saponite in the nakhlite martian meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 136, 194-210.
  86. Hofmann B. A. Lorenzetti S., Eugster O., Krahenbuhl U., Herzog G., Serefiddin F., Gnos E., Eggimann M., Wasson J. T. (2009) The Twannberg (Switzerland) IIG iron meteorites: mineralogy, chemistry, and CRE ages. *Meteorics & Planet. Sci.* 44, 187-199.
  87. Hsu W. (2003) Rare earth element geochemistry and petrogenesis of Miles (IIE) silicate inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4807-4821.
  88. Hsu W. (2004) Ion probe study of silicate inclusions from Colomera (IIE) iron Meteorite: the rare earth element perspective. *Acta Geologica Sinica* 78, 1060-1074.
  89. Ikeda Y., Prinz M. (1996) Petrology of silicate inclusions in the Miles IIE iron. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* 9, 143-173.
  90. Ikeda Y., Ebihara M., Prinz M. (1997) Petrology and chemistry of the Miles IIE iron. Description and petrology of twenty new silicate inclusions. *Antarct. Meteorite Res.* 10, 355-372.

91. Ikornikova A., Sheptunov D. (1973) In dissociation curves of trigonal carbonates. Crystallization processes under hydrothermal conditions (ed. A. N. Lobachev). *New York, Consultants Bureau*, 113–123.
92. Jarosewich E. (1990) Chemical Analyses of Meteorite: A Compilation of Stony and Iron Meteorite analyses. *Meteoritics* 25, 323-337.
93. Jochum K. P. and 52 coauthors (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: new reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochem. Geophys. Geosyst* 7, 44 p.
94. Jochum K. P., Stoll B., Friedrich J. M., Amini M., Becker St., Dücking M., Ebel D. S., Enzweiler J., Hu Ming-Yue, Kuzmin D., Mertz-Kraus R., Müller W.E.G., Regnery J., Sobolev A.V., Wang Xiao-hong, Zhan Xiu-Chun. (2009) Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and its application in geochemistry, cosmochemistry and environmental research. *Rock and Mineral Analysis* 28, 53-68.
95. Jolliff B. L., Haskin L. A., Colson R. O., Wadhwa M. (1993) Partitioning in REE-saturating minerals: Theory, experiment, and modelling of whitlockite, apatite, and evolution of lunar residual magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4069-4094.
96. Jolliff B. L., Korotev R. L., Haskin L. A. (1991) Geochemistry of 2-4 mm particles from Apollo 14 soil (14161) and implications regarding igneous components and soil-forming processes. *Proc. of the Lunar and Planet. Sci. Conf.* 21, 193-219.
97. Jones J. H., Drake M. J. (1983) Experimental investigations of trace element fractionation in iron meteorites, II: The influence of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1199–1209.
98. Jones J. H. and Malvin D. J. (1990) A nonmetal interaction model for the segregation of trace metals during solidification of Fe-Ni-S, Fe-Ni-P, and Fe-Ni-S-P alloys. *Metallurgical and Materials Transactions* B21, 697–706.
99. Jones T. D. Lebofsky L. A., Lewis J. S., Marley M. S. (1990) The composition and origin of the C, P, and D asteroids - Water as a tracer of thermal evolution in the outer belt. *Icarus* 88, 172-192.
100. Kaufman L., Cohen M. (1958) Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. *Progress in Metal Physics*. 7, 165-246.
101. Kirby R. S., King P. L., Henley R. W., Troitzsch U., Ireland T. R., Turner M. (2016). A new hypothesis for the evolution of IIE iron meteorites based on geochronology and petrology of the Miles meteorite. *Lunar and Planet. Sci. Conf.* 47, 1938p.

102. Kitts K., Lodders K. (1998) Survey and evaluation of eucrite bulk compositions. *Meteorit & Planet Sci.* 33, 197-213.
103. Kong P., Ebihara M. (1997) The Origin and Nebular History of the Metal Phase of Ordinary Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2517-2529.
104. Korotev R. L. (1994) Compositional variation in Apollo 16 impact-melt breccias and inferences for the geology and bombardment history of the Central Highlands of the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3931-3969.
105. Kracher A., Willis J., Wasson J. T. (1980) Chemical classification of iron meteorites – IX. A new group (IIF), revision of IAB and III CD, and data on 57 additional irons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 773-787.
106. Krot A. N., Wasson J. T. (1994) Silica-merrihueite/roedderite-bearing chondrules and clasts in ordinary chondrites: New occurrences and possible origin. *Meteoritics* 29, 707-718.
107. Kurat G., Zinner E., Varela M. E. (2007) Trace element studies of silicate-rich inclusions in the Guin (UNGR) and Kodaikanal (IIE) iron meteorites. *Meteorit. & Planet Sci.* 42, 1441-1463.
108. Larsen K. L., Nielsen O. F. (2006) Micro-Raman spectroscopic investigations on the carbonaceous meteorites Allende, Axtell and Murchison. *J. of raman spectroscopy* 37, 217-222.
109. Lindsley D. H., Andersen D. J. (1983). Two pyroxene thermometer. *Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. in J. of Geoph. Research* 88, A887-A906.
110. Lovering J. F., Nichiporuk W., Chodos A., Brown H. (1957) The distribution of gallium, germanium, cobalt, chromium, and copper in iron and stony-iron meteorites in relation to nickel content and structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 11, 263–278.
111. Luais B. (2007) Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites: Significance for nebular condensation, core formation and impact processes. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 262, 21-36.
112. Lupishko D. F. (2006) On the bulk density of the M-type asteroid 16 Psyche. *Sol. Sys. Res.* 40, 214-218.
113. Lupishko D. F., Belskaya I. N. (1989) On the surface composition of the M-type asteroids. *Icarus* 78, 395-401.
114. Malvin D. J., Wang D., Wasson J. T. (1984) Chemical classification of iron meteorites – X. Multi-element studies of 43 irons, resolution of group III E from III AB, and evaluation of Cu as a taxonomic parameter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 785–804.

115. Markowski A., Leya I., Quitter G., Ammon K., Halliday A. N., Wieler R. (2006). Correlated helium-3 and tungsten isotopes in iron meteorites: quantitative cosmogenic corrections and planetary formation times. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 104–115.
116. Markowski A., Quitter G., Halliday A.N., Kleine T. (2006a). Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: chronological constraints vs. cosmogenic effects. *Earth Planet. Sci. Lett.* 242, 1–15.
117. Marvin U. B. (2006) Meteorites in History: An Overview from the Renaissance to the 20th Century in McCall G. J. H., Bowden A. J., Howarth R. J. (eds.) *The History of Meteoritics and Key Meteorite Collections: Fireballs, Falls and Finds. Geologic Society, London, Special Publications* 256, 15-71.
118. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L., editors. (1990) Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. Materials Park, Ohio: *ASM International* 3.
119. McCollom T. M. (2003) Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO<sub>3</sub>). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 311-317.
120. McCoy T. J. (1995) Silicate-bearing IIE irons: Early mixing and differentiation in a core-mantle environment and shock resetting of ages. *Meteoritics* 30, 542-543.
121. McDermott K. H., Greenwood R. C., Scott E. R. D., Franchi I. A., Anand M. (2016) Oxygen isotope and petrological study of silicate inclusions in IIE iron meteorites and their relationship with H chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 173, 97–113.
122. McKay D. S., Gibson Jr. E. K., Thomas-Keprta K. L., Vali H., Romanek C. S., Clemett S. J., Chillier X. D. F., Maechling C. R., Zare R. N. (1996) Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001. *Science* 273, 924-930.
123. Mitchell D. L., Ostro S. J., Rosema K. D., Hudson R. S., Campbell D. B., Chandler J. F., Shapiro I. I. (1995) Radar observations of asteroids 7 Iris, 9 Metis, 12 Victoria, 216 Kleopatra, and 654 Zelinda. *Icarus*, 118, 105-131.
124. Mittlefehldt D., McCoy T., Goodrich C., Kracher A. (1998) Non-Chondritic Meteorites from Asteroidal Bodies. Ed J. J. Papike. *In Planetary Materials*. 4-7.
125. Morris R. W., Taylor G. J., Newsom H. E., Keil K., Garcia S. R. (1990) Highly evolved and ultramafic lithologies from Apollo 14 soils. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* 20, 61-75.

126. Narayan C., Goldstein J.I. (1981) A dendritic solidification model to explain Ge-Ni variations in iron meteorite chemical groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 259-268.
127. Narayan C., Goldstein J.I. (1984) Nucleation of intragranular ferrite in Fe-Ni-P alloys. *Metallurgical Transactions A* 15, 861-865.
128. Niemeyer S. (1980) I-Xe and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating of silicate from Weekeroo Station and Netschaëvo IIE iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 33-44.
129. Olsen E., Davis A., Clarke R. J., Jr., Schultz L., Weber H. W. (1994) Watson: A new link in the IIE iron chain. *Meteoritics* 29, 200-213.
130. Osadchii Eu. G., Baryshnikova G. V., Novikov G. V. (1981) The Elga meteorite: Silicate inclusion and shock metamorphism. *Lunar Planet. Sci.* 12, 1049-1068.
131. Ostro S. J., Campbell D.B., Shapiro I.I. (1985) Mainbelt asteroids - Dual-polarization radar observations. *Science*, 229, 442-446.
132. Owen E. A., Burns B. D. (1939) X-ray study of some meteoric irons. *The Philosophical Magazine* 28, 497-512.
133. Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Neal C. R., Chenery S. P. (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter: The J. of Geostandards and Geoanalysis* 21, 115-144.
134. Powell B. (1969) Petrology and chemistry of mesosiderites – I. Textures and composition of nickel-iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 789-810.
135. Prinz M., Nehru C. E., Delaney J. S., Weisberg M., Olsen E. (1983) Globular silicate inclusions in IIE irons and Sombroere: Highly fractionated minimum melts. *Lunar Planet. Sci.* 14, 618-619.
136. Prinz Z. M, Nehru C. E, Delaney J. S., Harlow G. E., Bedell R. L. (1980) Modal studies of mesosiderites and related achondrites, including the new mesosiderite ALHA 77219. *Proc. Lunar Sci. Conf.* 11, 1055-1071.
137. Qin L., Dauphas N., Wadhwa M., Masarik J., Janney P. E. (2008) Rapid accretion and differentiation of iron meteorite parent bodies inferred from  $^{182}\text{Hf}$ - $^{182}\text{W}$  chronometry and thermal modeling. *Earth Planet. Sci. Lett.* 273, 94-104.
138. Quick J. E., Albee A. L., Ma M.-S., Murali A. V., Schmitt R. A. (1977) Chemical composition and possible immiscibility of two silicate melts in 12013. *Proc. Lunar Sci. Conf.* 8, 2153-2189.

139. Raghavan V. (1988a) The Fe–Ni–P (Iron–Nickel–Phosphorus) System. *Phase Diagrams Ternary Iron Alloys* 3, 121–137.
140. Raghavan V. (1988b) The Fe–P–S system. *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloy* 2, 209–217.
141. Reisener R. J., Goldstein J. I. (2003) Ordinary chondrite metallography: Part 1. Fe-Ni taenite cooling experiments. *Meteorit & Planet Sci.* 38, 1669–1678.
142. Reuter K.B., Williams D.B., Goldstein J.I. (1988) Low temperature phase transformations in the metallic phases of iron and stony-iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 617–626.
143. Rivkin A. S., Britt D. T., Howell E. S., Lebofsky L. A. (1994) Hydrated E-class and M-class asteroids. *Lunar Planet. Sci.* 25, 1135.
144. Rubin A. E. (1997) Mineralogy of meteorite groups *Meteoritics* 32, 231–247.
145. Rubin, A. E., Jerde E. A., Zong, P., Wasson, J. T. (1986) Properties of the Guin ungrouped iron meteorite: The origin of Guin and of group-IIE irons. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 76, 209–226.
146. Russell S. S. McCoy T. J., Jarosewich E., Ash R. D. (1998) The Bunwell, Kentucky, low iron oxide chondrite fall: Description, classification and origin. *Meteorit. & Planet. Sci.* 33, 853–856.
147. Ruzicka A. (2014) Silicate-bearing iron meteorites and their implications for the evolution of asteroidal parent bodies. *Chemie der Erde* 74, 3–48.
148. Ruzicka A., Hutson M. (2010) Comparative petrology of silicates in the Udei Station (IAB) and Miles (IIE) iron meteorites: Implications for the origin of silicate-bearing irons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 394–434.
149. Ruzicka A., Fowler G. W., Snyder G. A., Prinz M., Papike J. J., Taylor L. A. (1999) Petrogenesis of silicate inclusions in the Weekeroo Station IIE iron meteorite: Differentiation, remelting and dynamic mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2123–2143.
150. Ruzicka A., Hutson M., Floss C. (2006) Petrology of silicate inclusions in the Sombererete ungrouped iron meteorite: Implications for the origins of IIE-type silicate-bearing irons. *Meteorit. & Planet. Sci.* 41, 1797–1831.
151. Sanz H. G., Burnett D. S., Wasserburg G. J. (1970) A precise  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  age and initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  for the Colomera iron meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 1227–1228.
152. Schaudy R., Wasson J. T., Buchwald V. F. (1972) The chemical classification of iron meteorites-VI. A reinvestigation of irons with Ge concentrations lower than 1 ppm. *Icarus* 17, 174–192.

153. Scherstén A., Elliott T., Hawkesworth C., Russell S., Masarik J. (2006) Hf–W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 241, 530–542.
154. Schulz T., Upadhyay D., Münker C., Mezger K. (2012) Formation and exposure history of non-magmatic iron meteorites and winonaites: clues from Sm and W isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 85, 200–212.
155. Scott E. R. D. (1982) Origin of rapidly solidified metal-troilite grains in chondrites and iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 813-823.
156. Scott E. R. D., Wasson J. T. (1976) Chemical Classification of Iron Meteorites. VIII. Groups IC, IIE, IIIF and 97 other irons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 103-115.
157. Scott E. R. D., Krot A. N., Yamaguchi A. (1997) Formation of carbonates in martian meteorite ALH84001 from shock melts. *Meteoritics & Planet. Sci.* 32, A117.
158. Scott E. R. D., Wasson J. T., Buchwald V. F. (1973) The chemical classification of iron meteorites VII. A reinvestigation of irons with e concentrations between 25 and 80 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1957-1983.
159. Scott E.R.D. (1972) Chemical fractionation in iron meteorites and its interpretation. *Geochim Cosmochim Acta* 36, 1205-1236.
160. Sha L.- K. (2000) Whitlockite solubility in silicate melts: Some insights into lunar and planetary evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3217-3236.
161. Shepard M. K., Clark B. E., Nolan M. C., Howell E. S., Magri C., Giorgini J. D., Benner L. A. M., Ostro S. J., Harris A. W., Warner B., Pray D., Pravec P., Fauerbach M., Bennett T., Klotz A., Behrend R., Correia H., Coloma J., Casulli S., Rivkin A. A (2008) Radar survey of M- and X-class asteroids. *Icarus* 195, 184-205.
162. Smith B. A., Goldstein J. I. (1977) The metallic microstructures and thermal histories of severely reheated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1061 -1072.
163. Schmitt W. Palme H., Wanke H. (1989) Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge and W and some implications for the early evolution of the earth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 173-185.
164. Smoliar M. I., Walker R. J., Morgan J. W. (1996) Re–Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science* 271, 1099-1102.

165. Snyder G. A., Lee D.-C., Ruzicka A. M., Prinz M., Taylor L. A., Halliday A. N. (2001). Hf–W, Sm–Nd, and Rb–Sr isotopic evidence of late impact fractionation and mixing of silicates on iron meteorite parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186, 311–324.
166. Snyder G. A., Taylor L. A., Liu Y.-G., Schmitt R. A. (1992) Petrogenesis of the western highlands of the Moon: Evidence from a diverse group of whitlockite-rich rocks from the Fra Mauro Formation. *Proc. Lunar Planet. Sci.* 22, 399-416.
167. Srinivasan G., Whitehouse M. J., Weber I., Yamaguchi A. (2006) Crystallization ages of zircons on eucrite parent body from Hf-W systematics. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 37, 2042.
168. Steele A., Fries M. D., Amundsen H. E. F., Mysen B. O., Fogel M. L., Schweizer M., Boctor N. Z. (2007) Comprehensive imaging and Raman spectroscopy of carbonate globules from martian meteorite ALH 84001 and a terrestrial analogue from Svalbard. *Meteoritics & Planet. Sci.* 42, 1549-1566.
169. Steele A., McCubbin F.M., Fries M.D., Golden D.C., Ming D., Benning L.G. (2012) Graphite in the martian meteorite Allan Hills 84001. *Amer. Mineralogist* 97, 1256-1259.
170. Stoffler D., Keil K., Scott E. R. D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3845-3868.
171. Takeda H., Bogard D. D., Otsuki M., Ishii T., (2003b). Mineralogy and Ar–Ar age of the Tarahumara IIE iron, with reference to the origin of alkali-rich materials. *NIPR Annual Meeting* 16.
172. Takeda H., Hsu W., Huss G. R., (2003a). Mineralogy of silicate inclusions of the Colomera IIE iron and crystallization of Cr-diopside and alkali feldspar from a partial melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2269–2287.
173. Teplyakova S. N., Humayun M., Lorenz C. A., Ivanova M. A. (2012) A Common Parent for IIE Iron Meteorites and H Chondrites. *Lunar and Planet. Sci. Conf.* 43, 1130p.
174. Thomas-Kerpta K. L., Clemett S. I., McKay D. S., Gibsen E. K., Wentworth S. J. (2009) Origin of magnetite nanocrystals in martian meteorite ALH84001. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6631-6677.
175. Thomson G. (1804) On the Malleable Iron, etc: Essai sur le fer malleable trouvé en Sibérie par le Prof. Pallas. *Bibliothèque Britannique* 27, 135-154.
176. Thomson G. (1808) Sur ferro malleabile trovato da Pallas in Siberie. *Atti Accademia delle Scienze di Siena* 9, 37-57.
177. Tonui E. K., Zolensky M. E., Lipschutz M. E. (2002) Petrography, mineralogy and trace element

- chemistry of Y- 86029, LEW-85332 and Y-793321: aqueous alteration and heating events. *Antarct. Meteorit. Res.* 15, 38–58.
178. Uhlig H.H. (1955) Contribution of metallurgy to the origin of meteorites. Part II—The significance of Neumann bands in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 34-42.
179. Ulf Møller F., Rasmussen K. L., Prinz M., Palm H., Spettel B. (1995) Magmatic activity on the IVA parent body: Evidence from silicate-bearing iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4713-47-28.
180. Van Achterbergh E., Ryan C. G., Jackson S. E., Griffin W. L. (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix; In Sylvester, P.J. (ed.), *Laser Ablation – ICP-Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications, Mineralogical Association of Canada Short Course Series* 29, 239-243.
181. Van Roosbroek N., Hamann C., McKibbin S., Greshake A., Wirth R., Pittarello L., Hecht L., Claeys P., Debaille V. (2017). Immiscible silicate liquids and phosphoran olivine in Netscaevo IIE silicate: Analogue for planetesimal cor-mantle boundaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 378-395.
182. Vogel N., Renne P. R. (2008)  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  dating of plagioclase grain size separates from silicate inclusions in IAB iron meteorites and implications for the thermochronological evolution of the IAB parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1231-1255.
183. Walker D. Powell M. A., Lofgren D. E., Hays J. F. (1978) Dynamic crystallization of a eucrite basalt. *Proc. Lunar Planet. Sci Conf.* 1369, 13-91.
184. Walker R. J., McDonough W. F., Honesto J., Chabot N. L., McCoy T. J., Ash R. D., Bellucci, J. J. (2008) Modeling Fractional Crystallization of Group IVB Iron Meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2198-2216.
185. Ward D. Bischoff A., Roszjar J., Whitehouse M. J. (2016) Trace element inventory of meteoritic of Ca-phosphates. *Lunar and Planet. Sci. Conf.* 47, 1456p.
186. Warren P. H., Jerde E. A., Kallemeyn G. W. (1987) Pristine Moon rocks: A "large" felsite and a metal-rich ferroan anorthosite. *Proc. Lunar. Planet. Sci. Conf. in J. Geophys. Res.* 92, E303-E313.
187. Warren P. H., Taylor G. J., Keil K., Shirley D. N., Wasson J. T. (1983) Petrology and chemistry of two "large" granite clasts from the Moon. *Earth & Planet. Sci. Lett.* 64, 175-185.
188. Wasserburg G. J., Sanz H. G., Bence A. E. (1968) Potassium feldspar phenocrysts in the surface of Colomera, and iron meteorite. *Science* 161, 684–687.

189. Wasson J. T. (1967) The chemical classification of iron meteorites: I. A study of iron meteorites with low concentrations of gallium and germanium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 161-180.
190. Wasson J. T. (1969) The chemical classification of iron meteorites - III. Hexahedrites and other irons with germanium concentrations between 80 and 200 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 859-876.
191. Wasson J. T. (1970) Ni, Ga, Ge and Ir in the metal of iron meteorites with silicate inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 957-964.
192. Wasson J. T. (1970) The chemical classification of iron meteorites - IV. Irons with Ge concentrations greater than 190 ppm and other meteorites associated with group I. *Icarus* 12, 407-423.
193. Wasson J. T. (1999) Trapped melt in IIIAB irons: solid/liquid elemental partitioning during the fractionation of the IIIAB magma. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2875-2889.
194. Wasson J. T. (2017) Formation of non-magmatic iron-meteorite group IIE. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 396-416.
195. Wasson J. T., Kallemayn G. W. (1988) Composition of chondrites. *Phil. Trans. R.S. London. A* 328, 535-544.
196. Wasson J. T., Scott E. R. D. (2011) Group II iron meteorites; metal composition, formation, relationship to ordinary chondrites. *Lunar and Planet Sci Conf.* 42, 2813 p.
197. Wasson J. T., Choi B. G., Ulff-Møller F., Jerde E. (1998) Chemical classification of iron meteorites: XII. New members of the magmatic groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 715-724.
198. Wasson J. T., Kallemeyn G. W. (2002) The IAB iron-meteorite complex: A group, five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2445-2473.
199. Wasson J. T., Kimberlin J. (1967) The chemical classification of iron meteorites - II. Irons and pallasites with germanium concentrations between 8 and 100 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2065-2093.
200. Wasson J. T., Ouyang X., Wang J., Jerde E. (1989) Chemical classification of iron meteorites: XI. Multi-element studies of 38 new irons and the high abundance of ungrouped irons from Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 735-744.
201. Wasson J. T., Schaudy R. (1971) The chemical classification of iron meteorites-V. Groups IIIC and IIID and other irons with germanium concentrations between 1 and 25 ppm. *Icarus* 14, 59-70.

202. Wasson J. T., Wang J. (1986) A nonmagmatic origin of group-IIE iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 725-732.
203. Wasson J. T., Willis J., Wai C. M., Kracher A. (1980). Origin of iron meteorite groups IAB and III CD. *Lunar and Planet. Sci. Conf.* 11, 25–26.
204. Weisberg M. K., Prinz M, Clayton R. N., Mayeda T. K. (1993) The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1567-1586.
205. Willis J., Goldstein J. I. (1982) The effects of C, P, and S on trace element partitioning during solidification in Fe-Ni alloys. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf., Part I. Journal of Geoph. Res.* 87, A435–A445.
206. Wood J. A. (1964) The Cooling rates and parent bodies of several iron meteorites. *Icarus* 3, 429-459.
207. Wood J. A. (1967) Chondrites: their metallic minerals, thermal histories, and parent planets. *Icarus* 6, 1-49.
208. Yang C. W., Williams D. B., Goldstein J. I. (1997) Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2943-2956.
209. Yang C. W., Williams D. B., Goldstein J. I. (1996) A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperature. *J. of Phase Equilibria* 17, 522-531.
210. Yang J., Goldstein J. I. (2006) Metallographic cooling rates of the IIIAB iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3197-3215.
211. Zeigler B.L., Jolliff A., Wang R.L., Korotev D.T., Kremser D.T., Haskin L.A. (2001) Formation of carbonate and oxyhydroxide minerals by impact of a volatile-rich body. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 32, abstract 1243 p.
212. Zielenbach W. (2010) The mass of (15) Eunomia from 923 test bodies. *The Astronomical Journal* 139, 816–824.