

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В ПУСТОТАХ ТЕМНОЙ ЛИТОЛОГИИ МЕТЕОРИТА «ЧЕЛЯБИНСК» (ЧЕБАРКУЛЬСКИЙ ФРАГМЕНТ)

В.В. Шарыгин^{1,2}, Г.А. Яковлев³, Н.С. Карманов¹, В.И. Гроховский³, Н.М. Подгорных¹

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск sharygin@igm.nsc.ru*

² *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³ *Институт физики и технологий, Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

THE MINERAL ASSOCIATIONS IN VOIDS OF DARK LITHOLOGY OF «CHELYABINSK» METEORITE (CHEBARKUL FRAGMENT)

V.V. Sharygin^{1,2}, G.A. Yakovlev³, N.S. Karmanov¹, V.I. Grokhovsky³, N.M. Podgornykh¹

¹ *V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, sharygin@igm.nsc.ru*

² *Novosibirsk State University, Novosibirsk*

³ *Institute of Physics and Technology, B.N. Eltsin Ural Federal University, Ekaterinburg*

Введение

На территории России (Челябинская область) произошло очень редкое явление – падение крупного метеорита (15 февраля 2013 года с падением основного тела в озеро Чебаркуль). Предполагается, что масса болида до входа в атмосферу Земли составляла примерно 10000 тонн (Grokhovsky et al., 2013; и др.). Масса основного тела, упавшего в озеро Чебаркуль около 600 кг, а наибольшая часть массы болида была утеряна в процессе его прохождения в атмосфере Земли и выпала на поверхность в виде отдельных фрагментов разного размера (грубо около 1–1.5 т) и в виде пылевых частиц.

За последние два года вышло много работ, посвящённых изучению состава метеорита Челябинск (Анфилогов и др., 2013; Берзин и др., 2013; Галимов и др., 2013; Шарыгин и др., 2014а-б; Бадюков и др., 2015; Sharygin et al., 2013; Kohout et al., 2014; Ozawa et al., 2014; и др.). Однако все эти исследования проводились на фрагментах, выпавших на землю в результате метеоритного дождя. К сожалению, исследовательские работы по чебаркульскому фрагменту метеорита Челябинск пока ещё не столь интенсивны, но они могут принести существенный вклад в понимание генезиса, истории и структурных особенностей метеорита. Данная работа посвящена минералогии ассоциаций в газовых пустотах, присутствующих в тёмной литологии чебаркульского фрагмента метеорита Челябинск.

Методы исследования

Изучены образцы, переданные администрацией Челябинской области в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) и УрФУ (г. Екатеринбург). Полированные пластинки фрагментов метеорита и препараты в эпоксидной смоле использовались для выявления взаимоотношений и состава разных минералов. Оптические исследования проведены с использованием микроскопов Olympus BX51 (ИГМ СО РАН, Новосибирск) и Axiovert 40 MAT (УрФУ, Екатеринбург). Получены фотографии в обратно-рассеянных (BSE) и вторичных (SE) электронах (TESCAN MIRA 3MLU и FE SEM Sigma VP). Карты распределения элементов и большинство анализов минералов выполнены на микроскопе TESCAN MIRA 3MLU (ИГМ СО РАН) с использованием программы INCA Energy 450+ (Oxford Instrument Analytical Ltd.). В качестве стандартов использованы: SiO₂ (Si, O), Al₂O₃ (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), Ca₂P₂O₇ (P), BaF₂ (F), Cr₂O₃ (Cr), пирит (S), хлорapatит (Cl), Ti^o, Fe^o, Mn^o, Ni^o, Co^o и др. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда, калибровка спектрометра по энергии) применялся Co^o.

Диффракционные карты (EBSD) для металл-сульфидных ассоциаций получены на микроскопе FE SEM Sigma VP при помощи EBSD приставки (УрФУ). В качестве структурных стандартов сравнения использовались камасит, тэнит и троилит.

Краткие сведения о метеорите Челябинск

Результаты исследований последних лет показали, что метеорит относится к редкому классу обыкновенных хондритов – LL5 (S4-5, W0) (Анфилогов и др., 2013; Берзин и др., 2013; Галимов и др., 2013; Шарыгин и др., 2014а-б; Бадюков и др., 2015; и др.). Получены первые данные по возрасту метеорита и изотопному составу некоторых элементов (Богомолов и др., 2013; Галимов и др., 2013). По минеральному составу метеорит Челябинск – это ультраосновная оливин-ортопироксеновая порода с содержанием металлов и сульфидов менее 10 об. %), по облику похожая на земные ультраосновные породы, в частности, на мантийные ксенолиты. Петрографические исследования отдельных образцов метеоритного дождя выявили, что метеорит испытал ударный метаморфизм и последующее плавление в результате столкновения с другим космическим объектом. На всех фрагментах метеорита присутствует кора оплавления – результат плавления и абляции вещества с поверхности при прохождении атмосферы Земли.

Можно выделить три литологических типа во фрагментах метеорита Челябинск по внутренней структуре и цвету (Берзин и др., 2013; Галимов и др., 2013; Шарыгин и др., 2014а; Бадюков и др., 2015; и др.). **Светлый тип** (преобладающий) – светлый крупнозернистый агрегат и хондры – первичный хондритовый парагенезис, испытавший НРТ-воздействие (растрескивание первичных минералов), но не подвергшийся плавлению. **Тёмный тип** – тёмные реликты крупнозернистого хондритового агрегата в обильном тёмном мелко-криптозернистом агрегате, представляющем собой результат импактного плавления исходного хондрита и последующей быстрой кристаллизации. **Промежуточный тип** – светлые реликты крупнозернистого агрегата в обильном тёмном мелко-криптозернистом агрегате. Два последних типа представляют собой своеобразную брекчированную породу, называемую в метеоритике ударной брекчией. Цветовая разница для исходного хондритового материала в этих двух типах обусловлена лишь тем, что в тёмной литологии трещины в первичных фазах и интерстиции между ними заполнены импактным расплавом (силикатным или металл-сульфидным), тогда как в промежуточном и светлом типах новообразованный расплав не успевал проникнуть в исходный хондрит, образуя лишь микропрожилки.

Обильное присутствие мелко-криптокристаллического агрегата свидетельствует о том, что метеорит подвергся частичному плавлению при ударном НРТ-метаморфизме, при этом сброс давления, по видимому, происходил очень быстро и новообразованный расплав кристаллизовался уже при низких давлениях и резком снижении температуры.

Именно кратковременностью импактного события объясняется редкость и локальность находок высокобарических новообразованных фаз. К сожалению, все эти находки на данный момент пока немногочисленны и не очень убедительны по разным причинам. В интернете упоминались находки высокобарической модификации Mg_2SiO_4 (рингвудит) в первичном оливине, однако публикаций по этому поводу ещё не было. Ozawa et al. (2014) обнаружили пироксен жадеитового состава в микропрожилках импактного расплава в исходном хондритовом материале и оценили РТ-параметры его образования на пике ударного метаморфизма как 3–12 ГПа и 1700–2000 °С. Состав этого высоконатрового пироксена получен для расщеплённых кристаллов размером до 5 мкм, содержащих включения силикатного стекла, близкого по составу к жадеиту. Нами (Шарыгин и др., 2014а) обнаружена новообразованная фаза SiO_2 в одном из «проплавленных» фрагментов метеорита Челябинск, но из-за малых размеров не удалось определить её полиморфную модификацию. Для мерриллита на основании рамановских данных предположено, что он представлен высокобарической модификацией (Мороз и др., 2014), при этом РТ-оценки не приводятся.

Следует отметить, что большинство крупных фрагментов метеорита (более 1 кг), включая основное тело, поднятое со дна оз. Чебаркуль, относятся к промежуточному типу. Обзор всех собранных образцов метеорита (по структуре и месту падения) показывает, что количество образцов тёмной и промежуточной литологии постепенно возрастает по мере приближения к месту падения основного тела (оз. Чебаркуль).

Чебаркульский фрагмент метеорита Челябинск

Спилы чебаркульского фрагмента, включая образцы, выставленные в Челябинском краеведческом музее (г. Челябинск), показывают, что содержание новообразованных импактных ассоциаций может

достигать 30–50 % объёма. Обилие участков с тёмной литологией, по-видимому, и обусловило сохранение крупной массы чебаркульского фрагмента (более 500 кг) при прохождении в атмосфере Земли. В участках с тёмной литологией можно выделить как минимум две зоны, которые соответствуют разным степеням плавления исходного хондритового материала (рис. 1).

Первая зона – тёмная или тёмно-серая по цвету и мелкозернистая по структуре, иногда она образует своеобразные «теневые структуры» вокруг фрагментов светлой литологии, и в ней еще сохранились её мелкие реликты до 2–3 мм. Трещины в этой зоне частично или полностью заполнены металл-сульфидной ассоциацией и обычно располагаются вблизи светлых фрагментов или между ними. Округлые пустоты встречаются редко, их размер не превышает 0.5 мм. На стенках в незалеченных трещинках и пустотах иногда присутствуют кристаллы хромита, оливина и других фаз.

Вторая зона – серая или светло-серая по цвету и мелко-криптокристаллическая по структуре, с минимальным количеством фрагментов светлой литологии и обильными округлыми пустотами размером 0.1–0.5 мм, иногда до 1–1.5 см. Наиболее крупные пустоты концентрируются в центральных частях зоны и иногда соединятся между собой. Стенки большинства пустот выполнены мелкокристаллическим агрегатом оливина, иногда с октаэдрическими кристаллами хромита, а также с кубооктаэдрическими кристаллами металла в ассоциации с троилитом (рис. 2). В относительно мелких пустотах они частично или полностью заполняют их вплоть до формирования металл-сульфидных глобул (рис. 3). В крупных пустотах присутствует губчатый агрегат дендритно-скелетных кристаллов металла (до 0.5–1 мм), покрытых троилитом (см. рис. 1). Такой агрегат может заполнять до 50 % объёма пустоты. Идеальные кристаллы хромита, оливина и металла, а также металл-троилитовый агрегат со скульптурами быстрого роста были выявлены в пустотах некоторых «проплавленных» фрагментов (тёмная литология) метеорита Челябинск (Берзин и др., 2013; Шарыгин и др., 2014a); дендритно-скелетные кристаллы металла, выросшие в газовых пустотах, выявлены впервые в метеорите Челябинск.

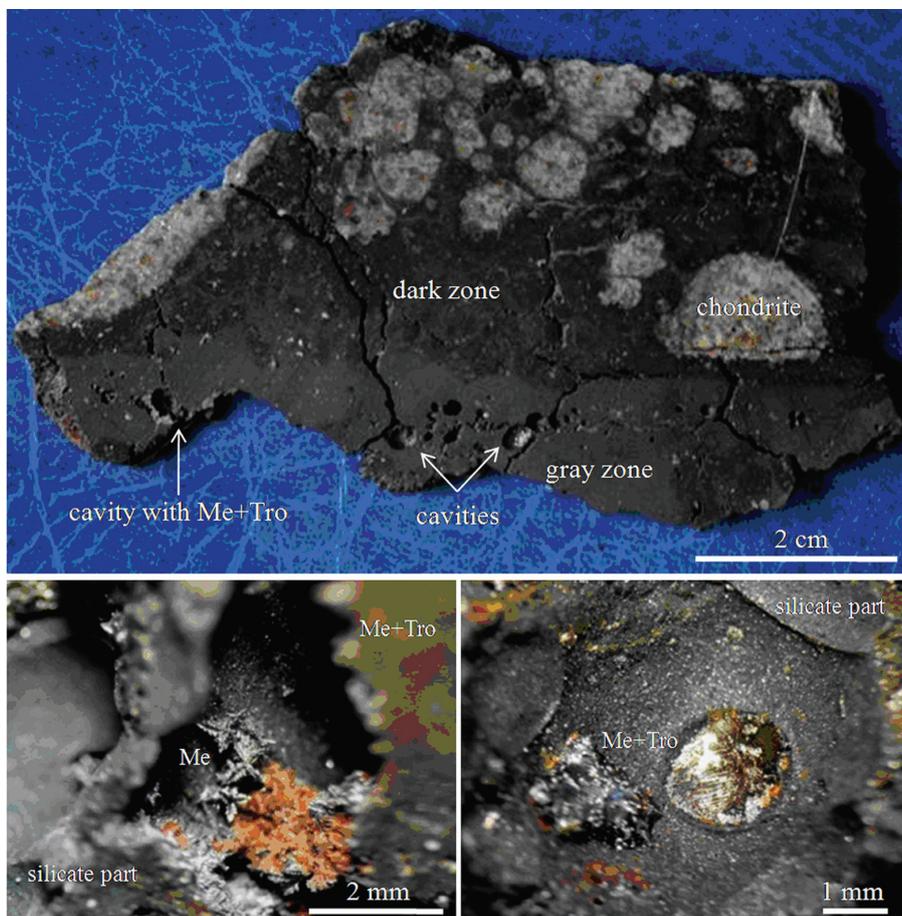


Рис. 1. Хондритовый парагенезис (Chondrite) с продуктами его плавления (тёмное) и крупные пустоты с агрегатом дендритных/скелетных кристаллов металла (Me) и каплями и пленками металл-троилитового состава (Me+Tro) в зоне тёмной литологии (спил от чебаркульского фрагмента метеорита Челябинск).

dark zone, gray zone – зоны тёмной литологии; cavities – пустоты; рыжее – Fe-Ni-гидроксиды; silicate part – силикаты.

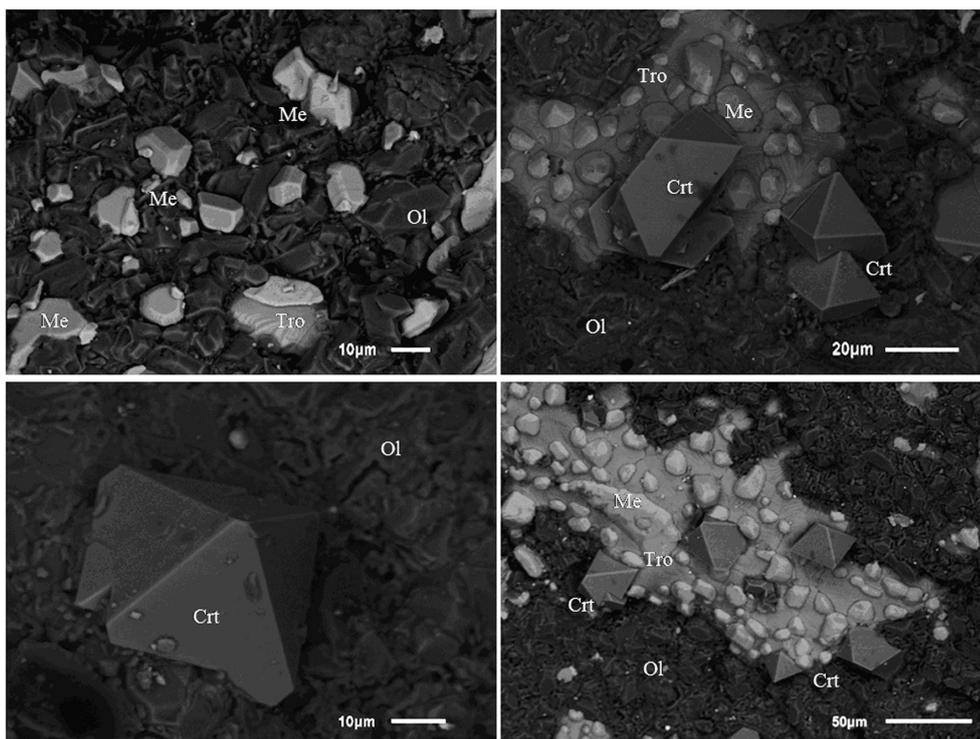


Рис. 2. Кристаллы хромита Crt, оливина, металла и троилит на стенках крупных пустот (BSE-фото).

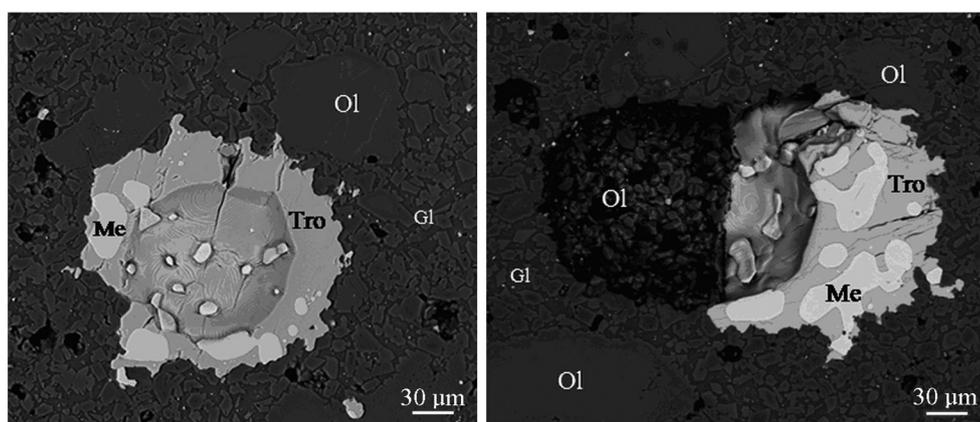


Рис. 3. Мелкие пустоты, частично заполненные металл-троилитовым агрегатом (Me+Tro) в серой зоне хондритового парагенезиса (BSE-фото).
Ol – оливин; Gl – интерстиционный девитрифицированный агрегат (бывшее стекло).

Минералогия силикатной части вокруг газовых пустот

Изучение минерального состава силикатной части светло-серой зоны тёмной литологии показало, что в ней более 50 об. % оливина, остальное представлено закалённым тонкодевитрифицированным интерстиционным агрегатом (бывшее стекло) (рис. 3–5).

Огранённые кристаллы оливина размером до 20–30 мкм на стенках газовых пустот и вблизи них имеют зональное строение. Центральная часть их имеет составы $Fo_{70-84}Fa_{16-30}$, краевые зоны – $Fo_{41-69}Fa_{31-59}$, причем фаялит $Fa_{>50}$ характерен для самых краевых зон (табл. 1). Крупные зональные зёрна (>100 мкм) вблизи пустот, по-видимому, являются реликтами первичного оливина (светлая литология, $Fo_{68-73}Fa_{27-32}$), которые частично были растворены и затем обросли новообразованным оливином. Это хорошо фиксируется на BSE-фото (см. рис. 3 и 5), где видны центральные зоны неправильной или округлой формы (реликты первичного оливина), промежуточная зона с многочисленными включениями расплава (стадия растворения и дорастания) и краевая зона (новообразованный оливин). В отличие от центра, для срединных и краевых зон характерно появление примесей Cr_2O_3 и CaO (до 0.5–0.6 мас. %).

Интерстиционный агрегат (бывшее стекло) между кристаллами оливина имеет криптокристаллическую структуру, иногда в нём выявляются «спинифекс»-структуры (рис. 4) Mg-Fe-силикатов, что

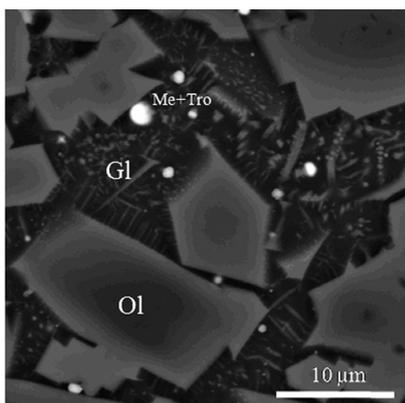


Рис. 4. Силикатная часть вблизи пустот: зональные кристаллы оливи-на и резко закалённый интерстиционный агрегат (Gl). BSE-фото.

Рис. 5. Силикатная часть на контакте с крупной пустотой с металл-троилитовым агрегатом. BSE- фото.

PG – фосфатные глобулы; Merr – мерриллит?; Ph – недиагностированный Na-Ca-Mg-Fe-фосфат. Прочие символы см. рис. 1–4.

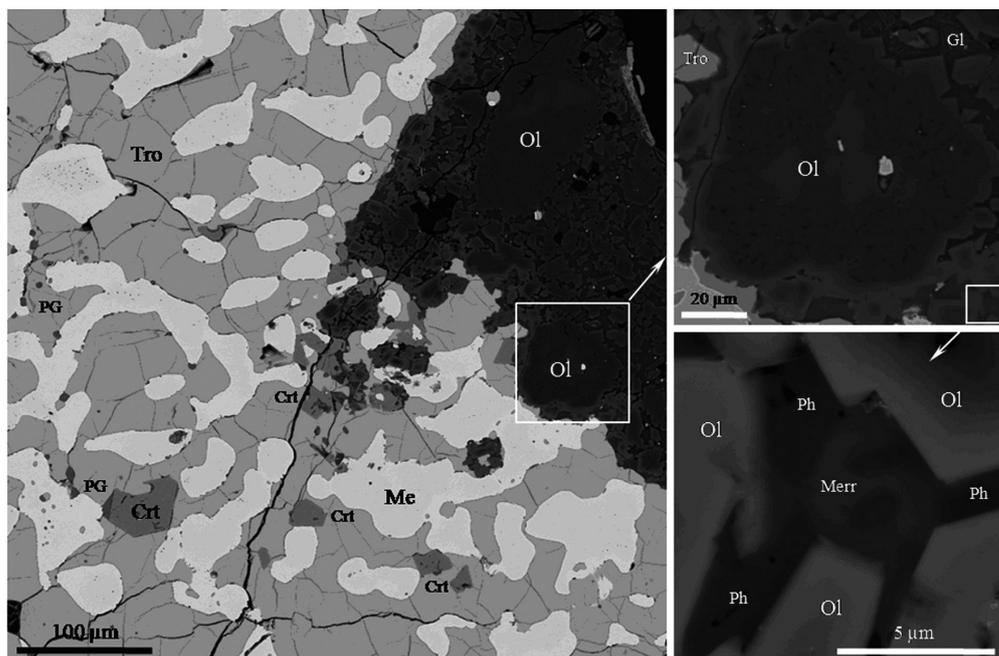


Таблица 1

Химический состав оливина из силикатной части вблизи пустот (мас.%)

Sample	Grain		SiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Sum	Fo	Fa	Lar
Me-2	large	c	37.64	0.00	25.94	0.44	35.79	0.00	99.81	70.74	29.26	0.00
		m	38.24	0.28	24.52	0.39	35.92	0.56	99.91	71.41	27.79	0.80
Me-2	large	c	37.63	0.00	26.93	0.41	35.33	0.00	100.30	69.72	30.28	0.00
		m	38.25	0.38	22.47	0.39	38.34	0.13	99.96	74.79	25.03	0.18
Me-2-2	small	c	39.70	0.38	14.63	0.18	44.93	0.00	99.82	84.39	15.61	0.00
		r	37.52	0.47	26.18	0.46	34.22	0.15	99.00	69.44	30.34	0.22
Me-12	small	c	39.23	0.31	19.88	0.46	39.85	0.21	99.94	77.50	22.21	0.29
		r	37.24	0.50	27.77	0.68	33.52	0.13	99.84	67.60	32.21	0.19
Me-25-1	large	c	37.28	0.00	26.51	0.48	35.13	0.00	99.40	69.87	30.13	0.00
		m	38.48	0.28	19.85	0.43	40.48	0.17	99.69	77.87	21.90	0.24
		r	37.43	0.41	25.56	0.48	35.24	0.00	99.12	70.68	29.32	0.00
Me-25-3	small	r	33.58	0.38	46.85	0.50	18.64	0.00	99.95	41.23	58.77	0.00
Me-25-4	small	c	36.71	0.25	28.94	0.40	33.00	0.24	99.54	66.48	33.17	0.35

Примечание: large – зёрна >80–100 мкм; small – зёрна менее 50 мкм; c, m, r – центр, середина, край кристалла. Содержания Ni <0.05. Fo – форстерит; Fa – фаялит (+тефроит); Lar – ларнит (мол. %).

свидетельствуют о его относительно быстрой закалке. Из-за субмикронных размеров фаз не всегда удаётся выяснить минеральный состав этого агрегата. В проходящем и отражённом свете фиксируются отдельные субмикронные зёрна оливина, хромита и мелкие глобулы металл-сульфидного или сульфидного состава. По ЭДС и элементным картам также выявлены микрозёрна Mg-Fe-силикатов (пироксены-амфиболы?), стекла, щелочного полевого шпата и двух фосфатов. Два последних минерала располагаются вблизи пустоты, частично заполненной агрегатом дендритно-скелетных кристаллов металла и троилитом (см. рис. 5). Первый фосфат, возможно, соответствует мерриллиту $\text{NaCa}_9(\text{Mg,Fe})(\text{PO}_4)_7$; второй диагностировать не удалось, но он содержит больше Fe, Mg и Na и значительно меньше Ca, чем мерриллит, при примерно равных концентрациях фосфора.

Относительно крупные (до 30 мкм) октаэдрические кристаллы хромита встречаются на стенках газовых пустот (см. рис. 2). Этот хромит состава $(\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})(\text{Cr}_{1.89-1.94}\text{Fe}_{0.04-0.09}\text{V}_{0.02-0.03})\text{O}_4$ (табл. 2) практически не содержит Mg, Ti и Al, что резко отличает его от хромита первичной ассоциации с составом $(\text{Fe}_{0.87-0.90}\text{Mg}_{0.10-0.13}\text{Mn}_{0.02})(\text{Cr}_{1.55-1.65}\text{Al}_{0.22-0.28}\text{Fe}_{0.09-0.15}\text{Ti}_{0.06-0.10}\text{V}_{0.01-0.02})\text{O}_4$ (Анфилогов и др., 2013; Берзин и др., 2013; Галимов и др., 2013; и др.). В центральных зонах крупных зёрен оливина вблизи пустот иногда встречаются кристаллиты хромита, по составу соответствующие первичному хромиту (см. табл. 2).

Металл-троилитовый скелетный агрегат в пустотах

Помимо кубооктаэдрических кристаллов металла (по ЭДС – тэнит), для некоторых пустот характерно присутствие агрегата дендритно-скелетных кристаллов металла в ассоциации с троилитом. Скелетная форма кристаллов металла и специфические ступенчатые формы роста на металле и троилите свидетельствуют о достаточно быстрой кристаллизации таких агрегатов. К сожалению, нам не удалось получить идеальные срезы по центру для скелетных кристаллов металла. Индивидуальные скелетные кристаллы металла хаотично располагаются в троилитовой матрице (рис. 6). Помимо металла и троилита, в этих агрегатах выявлены одиночные кристаллы хромита, фосфатные глобулы и пентландит.

Дендритно-скелетные кристаллы металла имеют зональное строение, которое наиболее чётко проявляется на картах по распределению элементов и структуре (рис. 7–8). От центра к краю кристаллов выявлено повышение концентраций Ni и снижение Fe. Центральная часть представлена высоконикелевой разновидностью камасита (Fe 77.4–85.2, Ni 13.5–19.6, Co 1.2–1.6 мас. %). Несмотря на высокие концентрации Ni, эта фаза оптически однородна и не является плесситовым агрегатом (тонким срастанием камасита и тэнита); она имеет структуру камасита (см. рис. 8) и в терминах металлургии может быть охарактеризована как мартенсит, т.е. фаза, образующаяся при резкой закалке стали. Внешняя часть скелетных кристаллов соответствует тэниту (Fe 64.7–70.1; Ni 28.1–33.6; Co 1.2–1.6 мас. %). Вершины отдельных ветвей дендрита (скелета) всегда представлены тэнитом. Химический состав камасита и тэнита из агрегатов из разных пустот приведен в таблице 3. В некоторых кристаллах металла есть субмикронные округлые выделения троилита, очень редко – троилит + фосфат. Камасит из металл-троилитовых агрегатов существенно отличается по высокому содержанию Ni от камасита из первичных металл-сульфидных ассоциаций (Анфилогов и др., 2013; Берзин и др., 2013; Галимов и др., 2013; и др.).

Таблица 2

Химический состав хромита из пустот и вблизи них (мас.%)

Sample		TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Sum
Me-2	in Ol	2.40	55.15	0.84	6.22	33.02	0.49	1.53	99.65
Me-2	с	0.00	64.14	0.71	0.00	33.75	0.74	0.20	99.54
Me-7-2	с	0.00	64.91	0.85	0.00	33.28	0.44	0.00	99.48
	г	0.00	64.36	0.50	0.23	33.64	0.75	0.00	99.48
Me-12	с	0.00	63.53	0.65	0.00	34.71	0.52	0.00	99.41
	с	0.00	64.39	0.88	0.00	33.70	0.77	0.00	99.74
Me-25	с	0.00	64.29	0.68	0.00	33.86	0.61	0.00	99.44
	г	0.00	63.74	0.74	0.00	34.39	0.59	0.00	99.46
	г	0.00	63.57	0.51	0.00	34.65	0.68	0.00	99.41

Примечание: in Ol – включение в крупном оливине; с, г – центр, край кристалла; Ni <0.05 мас. %).

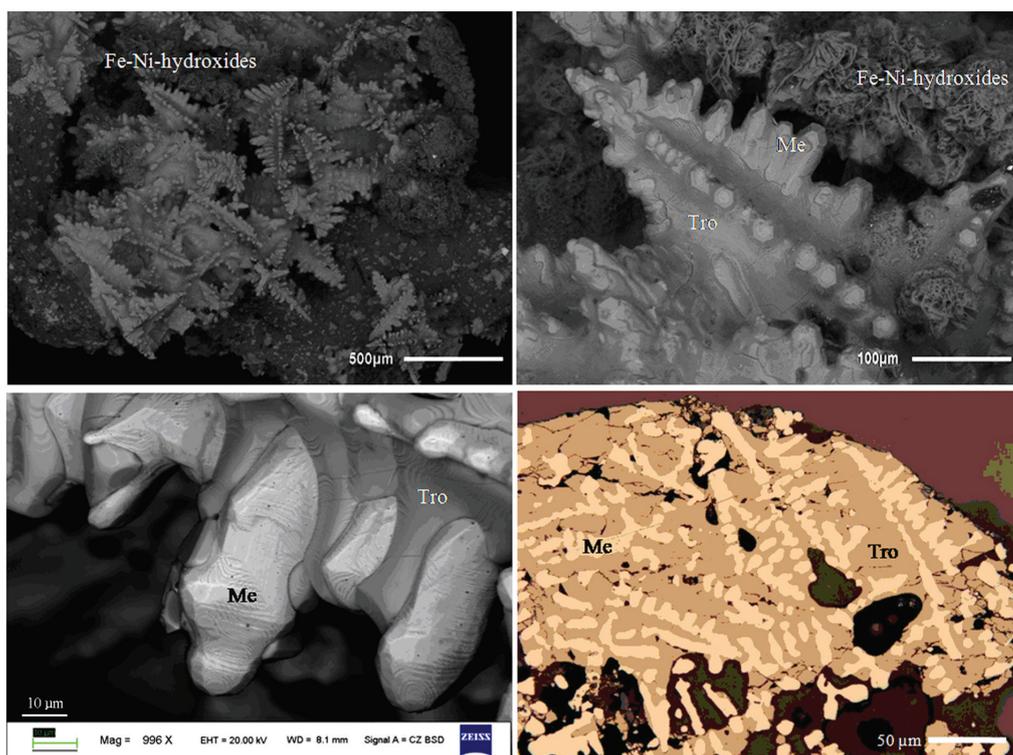


Рис. 6. Морфология дендритных/скелетных кристаллов металла из крупных пустот, фото BSE и отражённом свете.

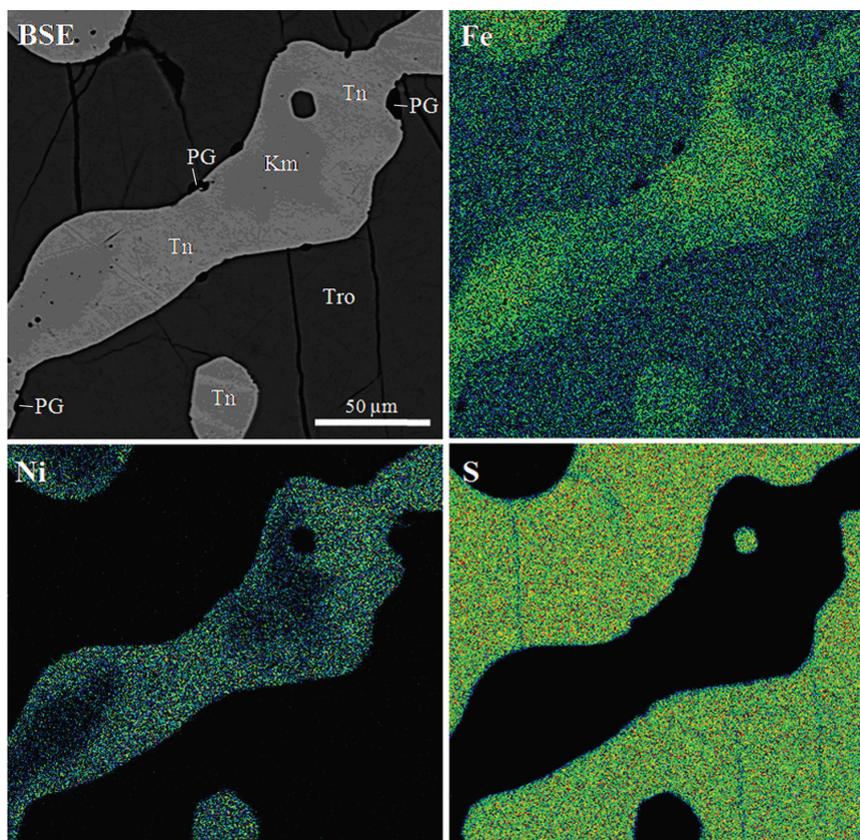


Рис. 7. BSE-фото и элементные карты фрагмента дендритно-скелетного кристалла металла. Tn – тэнит, Km – камасит.

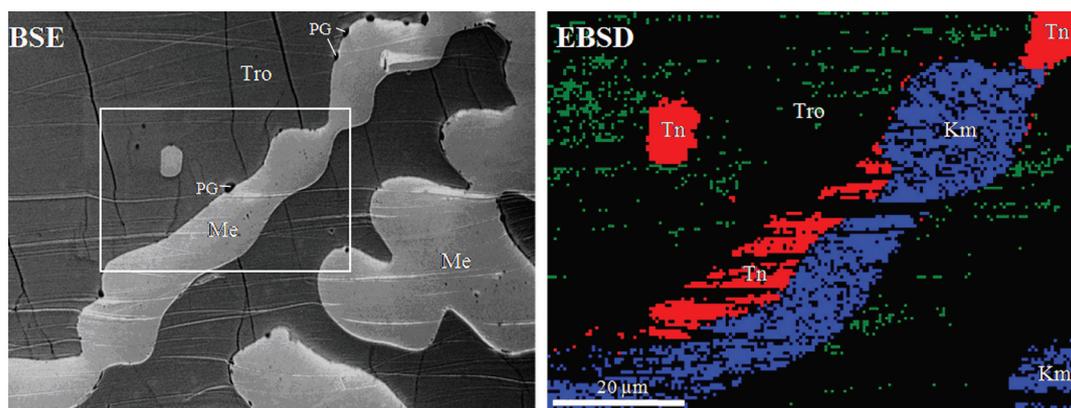


Рис. 8. BSE и EBSD карты фрагмента дендритно-скелетного кристалла металла. Стандарты сравнения – камасит, тэнит и троилит.

Химический состав камасита и тэнита из дендритных/скелетных кристаллов в металл-троилитовом агрегате (мас. %)

Sample	Mineral	Fe	Co	Ni	Sum
Me-4-1	Kamacite	85.07	1.45	13.30	99.82
	Taenite	67.19	1.35	31.63	100.17
Me-4-2	Kamacite	83.15	1.39	14.80	99.34
	Kamacite	79.66	1.39	18.73	99.78
	Taenite	69.55	1.04	28.92	99.51
	Taenite	64.87	1.16	33.78	99.81
Me-5-1	Kamacite	84.38	1.30	13.98	99.66
	Taenite	66.14	1.25	32.40	99.79
Me-25-1	Kamacite	83.21	1.28	15.15	99.64
Me-25-5	Taenite	70.06	1.47	28.06	99.59
Me-25-8	Taenite	69.32	1.43	28.78	99.53
Me-25-11	Kamacite	79.26	1.48	18.92	99.66
Me-30	Kamacite	83.94	1.47	14.16	99.57
	Kamacite	82.07	1.33	16.61	100.01

Таблица 3

Троилит не образует ограненных зёрен в агрегатах. Его состав близок к идеальному FeS с незначительным количеством Ni и Co (до 0.5 мас. %). Пентландит имеет состав (мас. %): Fe 44.5; Ni 18.7; Co 0.6; Cu 2.7; S 33.0 и формирует мелкие зёрна (до 10 мкм) в троилите и на границе металл-троилит, иногда – около фосфатных глобул.

Поскольку чебаркульский фрагмент метеорита был поднят со дна озера, то на поверхности некоторых металл-троилитовых агрегатов из пустот иногда присутствуют Fe-Ni-гидроксиды. Состав их сильно варьирует по содержанию FeO и NiO, при этом фазы с низкими концентрациями NiO (< 2 мас. %) больше тяготеют к троилиту, тогда как высоконикелиевые разновидности (до 18 мас. % NiO) находятся в непосредственном контакте с тэнитом.

Фазовый и химический состав фосфатных глобул в металл-троилитовом агрегате

Фосфатные глобулы (до 10–20 мкм) обычно располагаются в троилите и на границе металл-троилит (рис. 9–11). Глобулы содержат три фосфатных фазы: галилеит, минерал группы филловита, $\text{Na}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_4(\text{PO}_4)_3$ или $\{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{Na}_8\} \{\text{Fe}^{2+}_4 \text{Na}_4\} \{\text{Fe}^{2+}_{43}\} (\text{PO}_4)_{36}$; саркопсид/графтонит, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Na})_3(\text{PO}_4)_2$; недиагностированный Na-Fe-фосфат (NFP) с предполагаемой формулой $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_5(\text{PO}_4)_4$. Последняя фаза по содержанию Na имеет состав, промежуточный между галилеитом и ксенофиллитом $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}_7(\text{PO}_4)_6$, и, по-видимому, является новым фосфатным минералом в метеоритах. Идентификация этих фосфатов требует подтверждения структурными данными, в частности, Fe-фосфата (саркопсид или графтонит?). Однако мы предполагаем, что это всё-таки саркопсид. В большинстве случаев графтонит рассматривается как полиморф повышенных давлений (Grew et al., 2010), тогда как минералообразование в пустотах метеорита Челябинск происходило уже при низких давлениях. Кроме того, графтонит обычно содержит значительное количество Ca, а минералы серии саркопсид-шопенит в метеоритах практически стерильны в отношении Ca (Olsen et al., 1999; Grew et al., 2010).

Фазовый состав глобул существенно варьирует (см. рис. 10–11). Наиболее обычна ассоциация саркопсид + галилеит; реже встречаются мономинеральные глобулы (галилеит, саркопсид, NFP) и парагенезисы саркопсид + NFP, галилеит + хромит и NFP + Fe-сульфат; ассоциация галилеит + NFP пока не выявлена в глобулах.

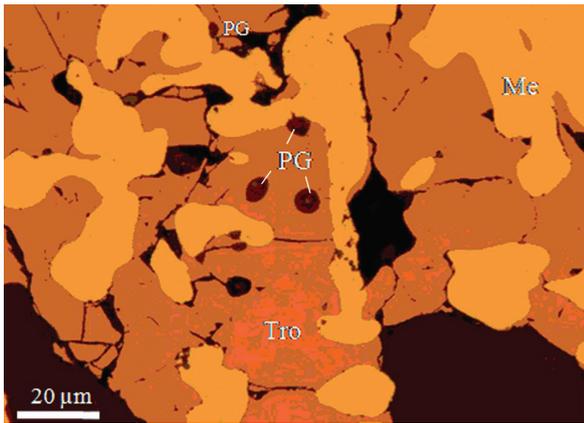
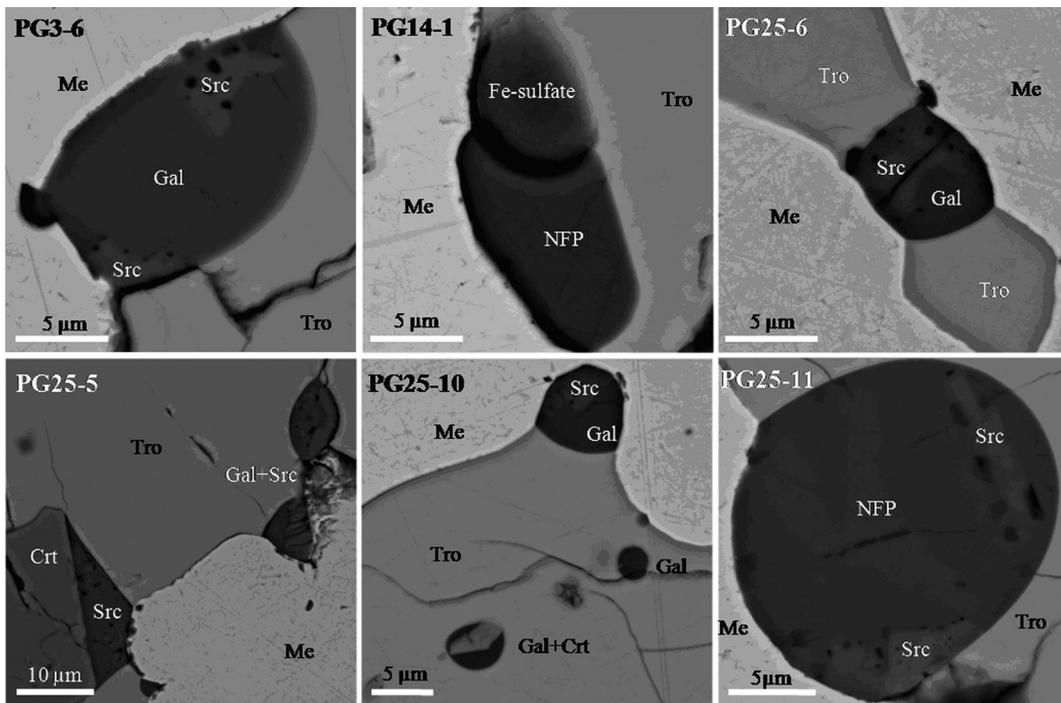


Рис. 9. Позиция фосфатных глобул (PG) в металл-троилитовом агрегате (отражённый свет).

Рис. 10. Фазовый состав фосфатных глобул в металл-троилитовом агрегате (BSE-фото).

Src – саркопсид; Gal – галилеит; NFP – недиагностированный Na-Fe-фосфат.



Различие химического состава фосфатных минералов (табл. 4) в глобулах хорошо фиксируется на BSE фотографиях, а также по элементным картам (см. рис. 11). На границе минералов в глобулах постоянно фиксируется присутствие субмикронных обособлений, обогащённых хлором (газовая фаза). Для всех фосфатных фаз характерны примеси SO_3 (до 1 мас. %), иногда SiO_2 , NiO , Cr_2O_3 и Cl и варьирующие концентрации MnO . Галилеит и NFP также содержат K_2O (до 0.2 мас. %). В одной из мономинеральных NFP глобул вблизи силикатной части были выявлены примеси (мас. %): SiO_2 0.7; MgO 1.5; CaO 0.8. Меняется ли фазовый состав глобул и химический состав отдельных минералов в зависимости от позиции глобул в пустотах (близость к стенкам, сложенных оливином), покажут дальнейшие исследования.

Для саркопсида характерно постоянное присутствие Na_2O до 0.8 мас. % (см. табл. 4), возможно, обусловленное незначительным захватом соседних Na-Fe-фосфатов при анализе. Однако мы не исключаем возможность изоморфного вхождения Na в структуру этого минерала. Исследования кристаллической структуры минералов группы саркопсида показало, что для них характерно присутствие одной вакантной позиции (Grew et al., 2007); их обобщённая формула $[(\text{M}^{2+})_3\Box](\text{PO}_4)_2$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca}$. Натрий и калий, по-видимому, могут частично заполнять октаэдрическую вакансию, а избыток положительного заряда может компенсироваться по схемам: $\Box + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$, $2\Box + \text{P}^{5+} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ и $\Box + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na}^+$ (Шарыгин, 2011). Гипотетическое вхождение щелочных металлов в октаэдрическую позицию было показано на сопоставлении структур саркопсида и трифилина: $\Box\text{FeFe}_2(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{LiLiFe}_2(\text{PO}_4)_2$ (Moore, 1972).

Таблица 4

Химический состав фосфатных минералов из глобул в металл-троилитовом агрегате

Globula	n	Phase	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Sum
PG3-1	3	Gal		38.10	0.54	0.00	49.68	4.72	0.98	6.27	0.07		100.37
PG3-2	3	NFP		39.96	0.51	0.31	42.34	7.69		8.83	0.20	0.45	100.28
PG3-3	1	Gal		39.62	0.57	0.00	48.93	5.16	0.00	6.17	0.12		100.57
PG3-4	3	Src		38.59	0.52	0.05	51.33	7.93	0.09	0.41	0.00	0.17	99.11
	3	Gal		38.81	0.54	0.00	48.71	5.10	0.34	6.11	0.00	0.00	99.61
PG3-5	2	Src		39.34	0.70	0.00	50.94	8.42	0.00	0.39	0.00		99.78
	5	Gal		38.88	0.47	0.00	48.49	4.71	0.00	6.10	0.15		98.80
PG3-6	3	Gal		38.99	0.34	0.00	49.30	4.67	0.00	6.39	0.10	0.19	99.99
PG14-1	4	NFP		40.10	0.50	0.00	46.74	3.87	0.00	8.09	0.06	0.00	99.35
PG25-6	1	Gal		38.49	0.87		47.84	5.71	0.36	6.34	0.00		99.61
	1	Src		38.69	0.51		55.63	3.95	0.38	0.82	0.00		99.98
PG25-10	1	Gal		38.65	0.65		50.52	4.21	0.28	6.19			100.50
	1	Src		38.82	0.52		52.94	5.46	0.53	0.78			99.05
PG-25-11	4	NFP	0.26	39.75	0.43		47.21	3.86	0.00	8.28	0.12	0.24	99.81
	1	Src	0.34	38.56	0.95		53.24	5.55	0.32	0.61	0.00	0.10	100.15
PG-25-9*	4	NFP	0.74	38.55	0.98	0.00	43.38	6.63	0.32	7.38	0.14	0.38	100.73

Примечание: Src – саркопсид; Gal – галилеит; NFP – недиагностированный Na-Fe-фосфат; Ca и Mg – менее 0.1 мас. %. Номера глобул смотри рис. 10–11. * – в сумму включены 1.48 мас. % MgO и 0.75 мас. % CaO.

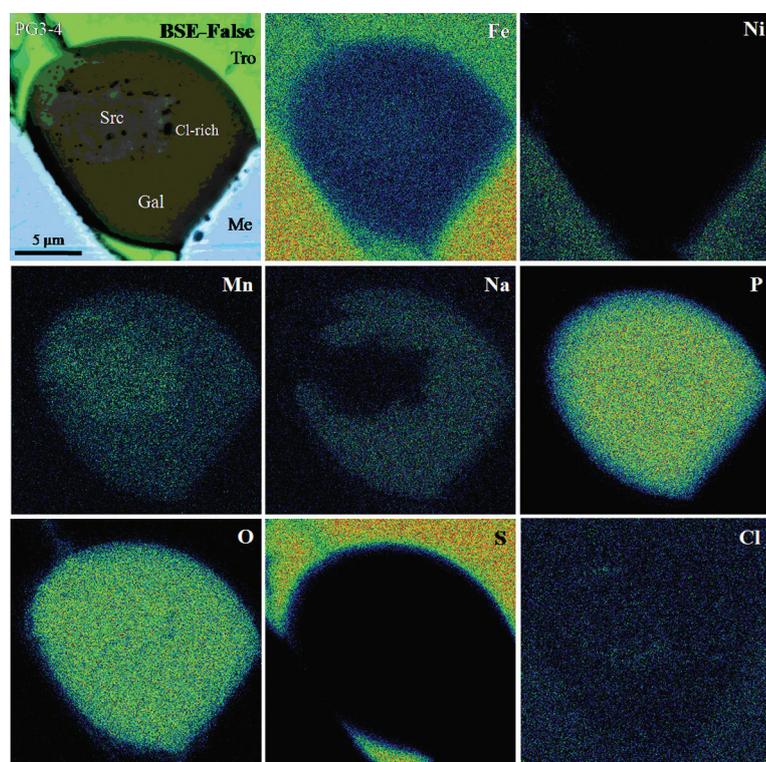


Рис. 11. Элементные карты фосфатной глобулы в металл-троилитовом агрегате.

Na-Fe-фосфаты в метеорите Челябинск выявлены только в губчатом металл-троилитовом агрегате из пустот (серая зона, тёмная литология). Для силикатной части этой литологии характерны интерстиционные мерриллит и другие Na-Ca-Mg-Fe-фосфаты, а в исходном хондритовом парагенезисе (светлая литология) выявлены хлорапатит и мерриллит, что типично для LL хондритов (Jones et al., 2014).

Саркопсид, $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, а также изоструктурные Fe-Mg-Mn-ортофосфаты (фаррингтонит, шопенит, графтонит, беусит) являются достаточно редкими фазами для метеоритных ассоциаций. Их распространённость ограничивается железными метеоритами ШАВ и паласситами (Grew et al., 2007; 2010; и др.).

До недавнего времени Na-Fe-фосфаты группы филловита (галилеит, хладниит, джонсомервиллит и др.) в ассоциации с саркопсидом/графтонитом и другими Fe-Mn-Mg-ортофосфатами наблюдались только в железных метеоритах ШАВ и, реже, в переходных ахондритах (Floss, 1999; Olsen, Steele, 1993; Grew et al., 2010; и др.). С середины 90-х годов прошлого столетия начали появляться сведения о находках Na-Fe-

фосфатов в металл-троилитовых агрегатах обыкновенных хондритов (Yanzhuang H6, Krymka LL3.1) в участках их полного импактного плавления (Chen, Xie, 1996; Semenenko, Perron, 2005). В хондрите Yanzhuang в фосфатных глобулах были выявлены графтонит, галилеит и фаза состава $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_{17}(\text{PO}_4)_{12}$ (Xie et al., 2014); Na-Fe-фосфатные ассоциации, выявленные в чебаркульском фрагменте метеорита Челябинск, близки вышеупомянутым. Галилеит в земных условиях также был обнаружен в ассоциации с саркопсидом и самородным железом в качестве включений (до 20 мкм) в когените из высокотемпературных «чёрных блоков» горелого террикона угольной шахты № 45 г. Копейска (Шарыгин, 2011).

Обсуждение результатов и выводы

В истории метеорита Челябинск (как впрочем, и других метеоритов; Rubin, 1985) можно выделить три главных события: 1) кристаллизация и возможная перекристаллизация в родительском космическом теле (образование хондр и квазиравновесной хондритовой ассоциации); 2) импактный процесс (столкновение с другим космическим телом), приведший к частичному плавлению исходного хондритового материала при высоких РТ-параметрах и последующей низкобарической кристаллизации новообразованного расплава; 3) прохождение атмосферы Земли, приведшее к разрушению общего тела на отдельные фрагменты и оплавлению поверхности фрагментов.

Обилие минеральных ассоциаций в чебаркульском фрагменте метеорита, которые возникли за счёт импактного плавления, позволяет уже уверенно говорить о степени ударного метаморфизма категории S5 и, возможно, даже S6. Намечаются некоторые существенные различия по химическому составу минералов из различных ассоциаций. Так, плавление первичного хондритового материала при импактном процессе и последующая кристаллизация приводят к исчезновению ортопироксена; состав оливина меняется в сторону резкого повышения фаялитового минала; хромит приобретает более хромистый состав, освобождаясь от примесей Mg, Ti и Al; появляются новые фосфаты вместо хлорапатита и мерриллита; по-видимому, также изменяется состав металлов (Шарыгин и др., 2014 а; данная работа). Ассоциации в коре оплавления также резко отличаются от двух предыдущих парагенезисов благодаря воздействию атмосферы Земли и, соответственно, повышению фугитивности кислорода в расплаве. Это приводит к появлению магнетита, металлы и сульфиды становятся высоконикелевыми (тетрагэнит, аварунит, никель, годлевскит, хизлевудит), а новообразованные силикаты имеют высокожелезистый состав (Анфилов и др., 2013; Шарыгин и др., 2014 б; Sharygin et al., 2013).

Объяснение процесса роста идеальных кристаллов в газовых пустотах, по-видимому, невозможно без привлечения газо-транспортных реакций. Если нуклеацию и кристаллизацию оливина и хромита ещё можно проинтерпретировать за счёт роста в свободном пространстве из силикатной части, то формирование дендритно-скелетных кристаллов металла пока труднообъяснимо. Взаимоотношения минералов на стенках пустот и в губчатом металл-троилитовом агрегате предполагают такую последовательность их кристаллизации: оливин → хромит → Fe-Ni-металл (камасит, тэнит) → троилит, пентландит → Na-Fe-фосфаты (саркопсид, галилеит, NFP).

Локальное, практически полное, переплавление исходного хондрита (серая зона тёмной литологии) приводило к появлению двух несмесимых расплавов – силикатного и металл-сульфидного, а также газовых пустот. В процессе остывания капли металл-сульфидного расплава заполняли часть пустот, формируя затем относительно крупные металл-троилитовые глобулы. При этом большая часть мелких капель при быстрой кристаллизации силикатного расплава формировала мелкие глобулы в силикатной матрице. Формирование агрегата дендритно-скелетных кристаллов металла, покрытых троилитом, вполне могло происходить из крупных капель металл-сульфидного расплава в пустотах. Тем не менее, мы не отрицаем возможность их конденсации непосредственно из газовой фазы.

Особое внимание хотелось бы обратить на генезис фосфатных глобул в металл-троилитовом агрегате метеорита Челябинск. Для Yanzhuang метеорита предположено (Xie et al., 2014), что кристаллизация металла, троилита, Na-Fe-фосфатов и хромита происходила непосредственно из исходного Fe-Ni-S-O расплава. В случае метеорита Челябинск мы не увидели какой-либо генетической связи между хромитом и металл-троилитовым агрегатом в пределах пустот. На стенках пустот хромит может образовывать индивидуальные кристаллы без тесной ассоциации с металлом и троилитом (см. рис. 2), и выявляется

временной разрыв между формированием хромита и металла-троилита. Кристаллизация хромита могла происходить непосредственно из газовой фазы или за счёт диффузии вещества из силикатной части. Округлые формы фосфатных глобул свидетельствуют о том, что их образование происходило за счёт отделения капель Na-Fe-фосфатного расплава от жидкости состава Fe-Ni-S-O, скорее всего, на конечных стадиях кристаллизации металла. При этом раскристаллизация фосфатной жидкости с образованием фосфатов (саркопсид, галилеит, NFP), по-видимому, начиналась после солидификации троилита. С нашей точки зрения, такой же механизм формирования фосфатных глобул характерен и для хондритов Yanzhuang H6 и Kgyrnka LL3.1.

Таким образом, минералообразование в пустотах метеорита Челябинск происходило при участии газовой фазы; возможно, это был вакуум, с другой стороны, она могла содержать C, O, Cl и другие летучие компоненты, переходившие в газовую фазу при плавлении первичного хондритового парагенезиса. В частности, присутствие углерода фиксируется в валовых составах хондрита (Галимов и др., 2013), где он реализуется в качестве возможной примеси в металле, в виде аморфного углерода во включениях в первичном оливине (Шарыгин и др., 2014а), а также в виде хаксонита $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$ в первичных металл-сульфидных ассоциациях (Grokhovsky et al., 2015). В импактных ассоциациях он иногда фиксируется в виде Fe-карбоната в пустотах (Шарыгин и др., 2014а).

Авторы крайне признательны администрации Челябинской области за предоставление образцов чебаркульского фрагмента метеорита Челябинск для исследований.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 15-35-21164 mol_a_ved) и компании «ОРТЕС».

Литература

- Анфилогов В.Н., Белогуб Е.В., Блинов И.А., Еремашев В.Е., Кабанова Л.Я., Лебедева С.М., Лонцакова Г.Ф., Хворов П.В. Петрография, минералогия и строение метеорита «Челябинск» // Литосфера. 2013. № 3. С. 118–129.
- Бадюков Д.Д., Райтала Й., Костама П., Игнатьев А.В. Метеорит Челябинск: ударный метаморфизм, импактный расплав и ударная адиабата // Петрология. 2015. Т. 23. № 2. С. 115–128.
- Берзин С.В., Ерохин Ю. В., Иванов К.С., Хиллер В.В. Особенности минерального и геохимического состава метеорита «Челябинск» // Литосфера. 2013. № 3. С. 106–117.
- Богомоллов Е.С., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Степанов С.Ю., Антонов А.В., Галанкина О.Л. Sm–Nd возраст и изотопная геохимия минералов метеорита Челябинск // ДАН. 2013. Т. 452. № 5. С. 548–553.
- Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Н.Н. Кононова, Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // Геохимия. 2013. № 7. С. 580–598.
- Мороз Т.Н., Горяинов С.В., Похиленко Н.П., Подгорных Н.М. Кристаллическое и аморфное вещество в Челябинском метеорите по данным КР-спектроскопии // ДАН. 2014. Т. 457. № 1. С. 81–84.
- Шарыгин В.В. Саркопсид из «черных блоков» террикона шахты 45 г. Копейска, Челябинский угольный бассейн // Минералогия Урала-2011. Миасс-Екатеринбург: УРО РАН, 2011. С. 183–186.
- Шарыгин В.В., Карманов Н.С., Подгорных Н.М., Томиленко А.А. Минералогия и петрография «проплавленного» фрагмента метеорита Челябинск // Матер. Всеросс. науч. конфер. «Метеорит Челябинск – год на Земле». Челябинск: ЧГКМ, 2014а. С. 637–653.
- Шарыгин В.В., Тимина Т.Ю., Карманов Н.С., Томиленко А.А., Подгорных Н.М. Минеральные ассоциации в коре оплавления фрагментов метеорита Челябинск // Матер. Всеросс. науч. конфер. «Метеорит Челябинск – год на Земле». Челябинск: ЧГКМ, 2014б. С. 654–666.
- Chen M., Xie X. Na behavior in shock-induced melt phase of the Yanzhuang (H6) chondrite // Europ. J. Mineralogy. 1996. V. 8. P. 325–333.
- Floss C. Fe, Mg, Mn-bearing phosphates in the GRA95209 meteorite: Occurrences and mineral chemistry // Am. Min. 1999. V. 84. P. 1354–1359.
- Grew E.S., Armbruster T., Medenbach O., Yates M.G., Carson C.J. Chopinite, $[(\text{Mg,Fe})_3\text{□}](\text{PO}_4)_2$, a new mineral isostructural with sarcopside, from a fluorapatite segregation in granulite-facies paragneiss, Larsemann Hills, Prydz Bay, East Antarctica // Europ. J. Mineralogy. 2007. V. 19. P. 229–245
- Grew E.S., Yates M.G., Beane R.J., Floss C., Gerbi C. Chopinite-sarcopside solid solution, $[(\text{Mg,Fe})_3\text{□}](\text{PO}_4)_2$,

in GRA95209, a transitional acapulcoite: Implications for phosphate genesis in meteorites // *Am. Min.* 2010. V. 95. P. 260–272.

Grokhovsky V.I., Gladkovsky S.V., Ryzhkov M.A., Ishchenko A.V. Mechanical and thermal properties of the Chelyabinsk meteorite // *Meteoritics and Planetary Science*. 2013. V. 48. P. A147–A147.

Jones R.H., McCubbin F.M., Dreeland L., Guan Y., Burger P.V., Shearer C.K. Phosphate minerals in LL chondrites: A record of the action of fluids during metamorphism on ordinary chondrite parent bodies // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2014. V. 132. P. 120–140.

Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V.I., Yakovlev, G.A., Haloda J., Halodova P., Michallik R.M., Penttila A., Muinonen K. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the Chelyabinsk LL5 chondrite – insight into shock-induced changes in asteroid regoliths // *Icarus*. 2014. V. 228. P. 78–85.

Moore P.B. Sarcopside: Its atomic arrangement // *Am. Min.* 1972. V. 57. P. 24–35.

Olsen E.J., Steele I.M. New alkali phosphates and their associations in the IIIAB iron meteorites // *Meteoritics*. 1993. V. 28. P. 415–415.

Ozawa S., Miyahara, M., Ohtani E., Koroleva O.N., Ito Y., Litasov K.D., Pokhilenko N.P. Jadeite in Chelyabinsk meteorite and the nature of an impact event on its parent body // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. Article 5033.

Rubin A.E. Impact melt products of chondritic material // *Reviews of Geophysics*. 1985. V. 23. P. 277–300.

Semenenko V.P., Perron C. Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals // *Meteoritics and Planetary Science*. 2005. V. 40. P. 173–185.

Sharygin V.V., Timina T.Yu., Karmanov N.S., Tomilenko A.A., Podgornykh N.M. Mineralogy of the Chelyabinsk meteorite, Russia // *Min. Magaz.* 2013. V. 77. No. 5. P. 2189.

Xie X., Chen M., Zhai S.-M., Wang F. Eutectic metal + troilite + Fe-Mn-Na phosphate + Al-free chromite assemblage in shock-produced chondritic melt of the Yanzhuang chondrite // *Meteoritics and Planetary Science*. 2014. V. 49. P. 2290–2304.