

## НОВЫЙ ТИП СИДЕРИТ-ШРЕЙБЕРЗИТОВЫХ ДЕНДРИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА

С. Н. Теплякова<sup>1</sup>, Н. Р. Хусина<sup>1</sup>, В. В. Артемов<sup>2</sup>, А. Л. Васильев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> – Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

<sup>2</sup> – Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН

<sup>3</sup> – Российский научный центр «Курчатовский институт»

Железные метеориты представляют собой системы, в основном состоящие из камасита или тэнита. Оба этих минерала – Fe-Ni индерметаллиды, причем камасит (К) представляет собой  $\alpha$ -Fe с низким содержанием Ni (5–7%), а тэнит (Т) –  $\gamma$ -Fe с высоким содержанием Ni (до 20–25 % Ni). Кроме Fe-Ni сплавов в разных метеоритах обнаружены фосфиды, а именно, шрейберзит –  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$  (Schr), карбиды ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), сульфиды – троилит – FeS (Tr). Доля последних, как правило, не превышает 10 %. Кислородсодержащие фазы в металле представлены исключительно хромитом ( $\text{FeCr}_2\text{O}_3$ ) и силикатами, существующими либо в виде одиночных кристаллов, либо мелких силикатных включений разной степени кристаллизации. Рядом авторов [Scott, 1982; Smith, Goldstein, 1977; Buchwald, 1966] было показано, что при ударных воздействиях на железные метеориты происходит локальная перекристаллизация железоникелевых интерметаллидов. При этом в субсолидусном состоянии происходит превращение  $\alpha$ -камасита и тэнита в полиморфную модификацию  $\alpha_2$ -(Fe,Ni) часто определяемую в метеоритах, как мартенсит. В областях контакта железоникелевые фаз со шрейберзитом или троилитом образуются четырехкомпонентные расплавы переменного состава Fe-Ni-S-P, в виде карманов расплава (melt pockets) [Bevan et al., 1979; Buchwald et al., 1987; Olsen et al., 1994; Osadchii et al., 1981]. В результате быстрой кристаллизации этих расплавов формируется дендритная микроструктура на основе Fe-Ni, близкая к тэниту [Chabot, Drake, 2000; Flemings et al., 1967]. В представленной работе была обнаружена дендритная микроструктура с комбинацией фаз, ранее не наблюдаемых в метеоритах и не укладывающаяся в современные представления минералообразования.

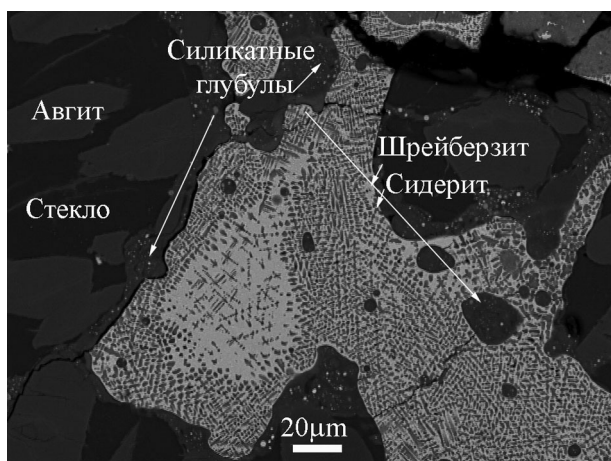


Рис. 1.

Карманы расплава с дендритной микроструктурой обнаружены в силикатном веществе метеорита Эльга (рис. 1). Наличие в силикатном веществе метеоритов группы ПЕ карманов плавления с дендритной микроструктурой известно [Osadchii et al., 1981], однако минералогический состав фаз не был диагностирован. Эти карманы размером 1–1.5 мм имеют неправильную форму и располагаются внутри силикатных включений, вблизи контактов с металлом и каймами шрейберзита, которые отделяют силикатное вещество от вмещающего металла. Дендритные ветви исследуемой фазы в шрейберзите имеют размеры около 1 мкм и четко проявляются низкой отражательной способностью на фоне яркой матрицы. Морфологически эти дендриты имеют сходство с шрейберзит-тэнитовыми дендритами в металле, однако результаты химического анализа, выполненного методом электронно-зондового анализа, не рассчитываются на смесь шрейберзита и тэнита. Валовый химический состав областей с дендритной микроструктурой по данным ЕМРА представлен Fe, Ni, P и O, но

при пересчете на шрейберзит и оксиды железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), кислород остается в избытке. Таким образом, исключаются наиболее вероятные кандидаты в качестве фазы, образующей дендриты –  $\text{FeNi}$  (тэнит или камасит), вюстит  $\text{FeO}$  и троилит  $\text{FeS}$ . Малый размер дендритных кристаллов не позволил определить методом электронно-зондового анализа химический состав фазы, образующей дендриты.

С целью идентификации вещества дендритов использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Исследование проводилось с использованием просвечивающих электронных микроскопов Теснаі G<sub>2</sub>30ST и Titan 80-300 и рамановского спектрометра фирмы Bruker. Химический анализ методами SEM и ТЕМ проводился с использованием энергодисперсионных спектрометров (EDS). Элементное картирование выполнялось на приборе Titan 80-300 с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (HAADF). Исследование методом ТЕМ проводилось с применением техники светлопольных (BF) и темнопольных (DF) изображений, микродифракции электронов (SAED), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Препараты для исследования в просвечивающих электронных микроскопах готовились методом фокусированного ионного пучка (FIB).

Исследование методом ТЕМ выявляет более сложную картину неоднородности в областях с дендритной структурой. Фаза, образующая дендрит и имеющая темный контраст на темнопольном изображении, обнаружена в двух формах: (1) округлые вытянутые кристаллы диаметром 1–2 мкм, образующие собственно дендрит; (2) мелкие округлые зерна неправильной формы размером 50–150 нм, находящиеся внутри вмещающего шрейберзита. В свою очередь, шрейберзит наблюдается как в форме вмещающего минерала-матрицы, так и в виде вытянутых ориентированных частиц размером ~70×70 и ~30×500 нм внутри зерен дендрита. Элементное картирование дендритных участков демонстрирует, что фаза, имеющая темный контраст в обратно рассеянных электронах, содержит углерод и кислород при полном отсутствии фосфора. Химический состав фазы с дендритной морфологией по данным аналитической электронной микроскопии близок к кристаллохимической формуле  $\text{FeCO}_3$ .

Кристаллическая структура фаз в дендритных сростаниях изучена методом электронной дифракции при нескольких ориентировках кристаллических решеток фаз относительно электронного пучка. Электронограммы от кристаллов с ярким контрастом соответствуют плоскостям (111)\* и (210)\* обратной решетки тетрагональной структуры шрейберзита (I4,  $a = 0.9013$  нм,  $c = 0.4424$  нм). Электронограммы, полученные для фазы, образующей дендрит, соответствуют плоскостям (841)\* и (511)\* обратной решетки тригональной структуры сидерита ( $R\bar{3}c$ ,  $a = 0.472$  нм,  $c = 1.546$  нм). Наличие на электронограмме (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 от тригональных кристаллов.

Наличие сидерита подтверждается рамановскими спектрами от участков с дендритной микроструктурой. Наблюдаемая в спектрах интенсивная полоса при  $1085\text{ см}^{-1}$  соответствует фундаментальной полосе  $\nu_1$  сидерита ( $1089\text{ см}^{-1}$ ), а слабые максимумы вблизи  $740\text{ см}^{-1}$  соотносятся с полосой  $\nu_{4b}$  ( $737\text{ см}^{-1}$ ) сидерита. Присутствие в спектрах дополнительных к сидериту полос при  $1580\text{ см}^{-1}$ ,  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $1275\text{ см}^{-1}$  и  $554\text{ см}^{-1}$  не удалось соотнести ни с одной минеральной фазой. В то же время, полоса при  $1340\text{ см}^{-1}$  близко соответствует неупорядоченному углероду ( $1350\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $1385\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CO}$  ( $1385\text{ см}^{-1}$ ); полосы при  $1580\text{ см}^{-1}$  и  $554\text{ см}^{-1}$  могут быть соотнесены с и полосами при  $1598\text{ см}^{-1}$  и  $520\text{ см}^{-1}$  от  $\text{CO}$  (газ). Появление в рамановских спектрах полос твердого углерода и газообразных оксидов углерода может быть связано или с загрязнением поверхности шлифа, или с контаминацией в земных условиях, или же с присутствием

этих форм углерода в исследуемом веществе. Этот вопрос заслуживает в дальнейшем специального рассмотрения.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что дендриты в шрейберзите образованы сидеритом. Столь необычная ассоциация сидерита и шрейберзита не была описана ни в метеоритах группы ПЕ, ни в других типах метеоритного вещества. Происхождение и физико-химические параметры условий образования, при которых возможно сосуществование сидерита и шрейберзита, неизвестны. Участие наложенных процессов в образовании сидерита исключается, по ряду причин: 1 – отсутствие реликтовой фазы в сидерите; 2 – замещение сидеритом любой фазы из числа возможных кандидатов (троилит FeS, вюстит FeO) должно было бы происходить с участием растворов и сопровождаться значительным увеличением объема при этом дендритная морфология не могла бы наследоваться в таком процессе; 3 – селективное замещение сидеритом какой-либо первичной фазы дендритов требует участия растворов или газов, и поэтому замещение должно было бы развиваться вдоль трещин, которые не наблюдались при извлечении фольги.

Сидерит является первичной фазой, образующей дендритные выделения в шрейберзите. Присутствие второй генерации шрейберзита и сидерита в форме наноразмерных выделений внутри первой генерации сидерита и шрейберзита, соответственно, может свидетельствовать о высоких скоростях остывания с образованием неравновесных по составу эвтектических фаз первой генерации. Как известно, дендритная микроструктура образуется при быстром затвердевании расплавов эвтектического состава. Термодинамические данные для этой системы отсутствуют, и возможность существования эвтектики в этой системе на первый взгляд кажется маловероятной.

### Литература

- Bevan A. W. R., Kinder J., and Axon H. J.* 1979. A metallographic study of the iron meteorite Verkhne Dnieprovsk (BM 51183). *Mineralogical magazine* 43:149–54.
- Buchwald V. F.* 1966. Iron-nickel-phosphorous system and the structure of iron meteorites. *Acta Polytechnica Scandinavica* 51:1–45.
- Buchwald V. F. and Clarke Jr.* 1987. The Verkhne Dnieprovsk iron meteorite specimens in the Vienna collection and the confusion of Verkhne Dnieprovsk with Augustinovka. *Meteoritics* 22: 121–135.
- Chabot N. L. and Drake. M. J.* 2000. Crystallization of magmatic iron meteorites: The effects of phosphorus and liquid immiscibility. *Meteoritics* 35:4: 807–816.
- Flemings M. C., Barone R. V., and 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.
- Olsen E., Davis A., Clarke R. J. Jr., Schultz L., and Weber H. W.* 1994. Watson: A new link in the ПЕ iron chain. *Meteoritics* 29: 200–213.
- Osadchii Eu. G., Baryshnikova G. V., Novikov G. V.* 1981. The Elga meteorite: Silicate inclusion and shock metamorphism. *Lunar Planet Science* 12th. 1049–1068.
- Scott E. R. D.* 1982. Origin of rapidly solidified metal-troilite grains in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 813–823.
- Smith B. A. and Goldstein J. A.* 1977. The metallic microstructures and thermal histories of severely reheated chondrites. *Geochimica et Cosmochemica Acta*. V. 41. P. 1061–1072.