ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ, АЗОТА И УГЛЕРОДА В НОВОМ L-ХОНДРИТЕ ОЗЕРКИ

© 2020 г. Е. В. Корочанцева^{*a*, *}, А. Б. Верховский^{*b*}, А. И. Буйкин^{*a*}, К. А. Лоренц^{*a*}, А. В. Корочанцев^{*a*}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ул. Косыгина 19, Москва, 119991 Россия

^bSchool of Physical Sciences, The Open University, Milton Keynes, MK7 6AA, UK 6AA, UK

**e-mail: kpv-life@mail.ru* Поступила в редакцию 02.04.2020 г. После доработки 30.04.2020 г. Принята к публикации 02.05.2020 г.

В настоящей работе представлены результаты исследования изотопного состава благородных газов, азота и углерода в двух образцах L-хондрита Озерки, отличающихся по степени ударного метаморфизма, методами ступенчатого окисления и дробления. Полученные данные показывают, что метеорит содержит газы, захваченные на астероиде во время ударных событий. В изотопном составе захваченного аргона, определенном методом ступенчатого дробления, доминирует радиогенный 40 Ar (среднее значение 40 Ar/ 36 Ar = 846 в хондритовом материале и 1908 в расплаве с мелкими хон-дритовыми обломками). Большая часть захваченного 36 Ar находится в недоступных для дробления позициях. Изотопный состав Ne представляет собой смесь неона солнечного ветра, космогенного и, возможно, планетарного (Q) компонентов. Элементный состав захваченных благородных газов обусловлен смешением солнечного, планетарного (Q) и космогенного компонентов в разных пропорциях. Диффузионные процессы, вызванные ударными событиями, вероятно, также повлияли на элементную распространенность благородных газов, в первую очередь, гелия. Практически весь углерод и азот находятся в химически связанном состоянии в породе. В целом, их изотопный состав отвечает составу обыкновенных хондритов, однако в образце хондритового материала обнаружен нетипично легкий изотопный состав углерода с валовым значением $\delta^{13}C = -47.6 \pm 4.8$ (‰). Азот, выделенный при дроблении, изотопно более легкий, чем при окислении. Это может указывать на то, что в ходе ударных процессов солнечный азот легче мобилизуется и перераспределяется в пустоты, чем обогащенный тяжелым изотопом органический азот.

Ключевые слова: метеориты, L-хондрит, благородные газы, азот, углерод, ступенчатое дробление и окисление

DOI: 10.31857/S0016752520110072

введение

Хондрит Озерки выпал в виде метеоритного дождя 21 июня 2018 г. в Липецкой области, Россия. Найдено более 100 его обломков. Общая собранная масса метеорита превышает 10 кг. По результатам петрографического анализа метеорит классифицирован как обыкновенный хондрит (L6), ударная стадия S5, степень выветривания W0 (Meteoritical Bulletin, 2018). Метеорит Озерки сразу привлек к себе внимание и стал активно изучаться несколькими группами ученых (Алексеев и др., 2019; Efimov et al., 2019; Muftakhetdinova et al., 2019; Smith et al., 2019; Maksimova et al., 2020). Трековые исследования показали отсутствие треков, образующихся при облучении галактическими космическими лучами в зернах оливина, по-видимому, из-за низкого возраста космической экспозиции этого метеорита и/или глубокого расположения исследуемого образца (≥30 см) в доатмосферном теле с радиусом более 50 см (Алексеев и др., 2019).

Метеориты обычно содержат *in situ* образованные (радиогенные и космогенные) и захваченные благородные газы. Различают захваченные газы солнечного и планетарного типа. Первые наблюдаются в метеоритах, подвергшихся облучению солнечным ветром, частицы которого имплантируются в породу. Планетарные благородные газы представляют собой различные первичные компоненты (Q, P3, P6, HL и другие; Ott, 2002). Недавние исследования показали, что метеориты астероидного происхождения могут содержать значительные количества захваченных газов, представляющих смесь в разных пропорциях из вышеперечисленных компонентов, мобилизо-

ванных в ходе ударных событий и перераспределенных в пустоты (Korochantseva et al., 2007, 2018; Trieloff et al., 2018). Предварительные исследования благородных газов в материале хондрита Озерки, выполненные методом ступенчатого окисления небольших навесок (5.059 мг хондритового материала и 3.006 мг расплава с мелкими хондритовыми обломками), показали, что метеорит содержит (10.7–12.8) \times 10⁻⁸ см³ STP/г ³⁶Ar (Корочанцева и др., 2019). Количество этого изотопа в метеорите Озерки, подвергшемся сильному ударному воздействию, сопоставимы с таковыми в метеоритах, испытавших ударный метаморфизм высокой степени и содержащих захваченный аргон внеземного происхождения. Например, материал, представляющий собой темную разновидность хондритового вещества метеорита Челябинск (LL5), содержит ${}^{36}\text{Ar}_{3axB} = 1.86 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ STP/г}$, что составляет ~95% от общего выхода ³⁶Ar (Trieloff et al., 2018); в четырех образцах хондрита Губара (L5) было выделено от 7 до 33 (×10⁻⁸ STP/г) ³⁶Ar методом ступенчатого окисления и в трех образцах того же метеорита было выделено от 15 до 43 $(\times 10^{-8}$ см³ STP/г) ³⁶Ar методом ступенчатого дробления (Korochantseva et al., 2018). В связи с этим можно было ожидать, что новый L-хондрит Озерки, подобно метеориту Губара, также содержит газы, перераспределенные и захваченные во время ударного события на родительском астероиде. В настоящей работе мы представляем результаты изотопных исследований благородных газов, углерода и азота (в навесках с большей массой по сравнению с предыдущими), выполненных методами ступенчатого окисления и дробления, а также петрологическую информацию об этом хондрите.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Метеорит Озерки представляет собой грубообломочную брекчию - хондритовые обломки сцементированы ударным стеклом. Некоторые индивидуальные образцы имеют ненарушенное хондритовое строение, тогда как другие представляют собой фрагменты ударно-расплавных брекчий (рис. 1а). Эти две петрологические разновидности отличаются по степени ударного метаморфизма. В прозрачно-полированных шлифах хондритовых образцов вещество метеорита, сложенное зернами оливина, пироксена и второстепенного плагиоклаза, имеет неравномерно-зернистую перекристаллизованную структуру с редкими реликтами крупных (до 1.5 мм в диаметре) хондр (рис. 1б). Оливин показывает незначительно развитую неориентированную трещиноватость и имеет четкое оптическое погасание при скрещенных николях, что соответствует степени ударного метаморфизма S1 (<4-5 $\Gamma\Pi a$, Stöffler et al., 1991).

В образцах ударно-расплавных брекчий (степень ударного метаморфизма S6; Stöffler et al.,

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

1991) хондритовые обломки размером от десятков микрометров до нескольких сантиметров имеют сглаженные очертания и сцементированы ударным стеклом (рис. 1а, 1в). Хондритовые фрагменты в брекчии демонстрируют различную степень ударного потемнения, которое выражается в повышенном содержании изометричных включений и прожилков сульфида железа (троилита) субмикронных и микронных размеров. По мере удаления от контакта с ударным расплавом интенсивность потемнения хондритового вещества снижается. Оливин в этих фрагментах показывает слабое волнистое оптическое погасание в скрещенных поляризаторах и иногда планарную трещиноватость. Полевой шпат (альбит) также имеет слабовыраженное волнистое погасание. Эти признаки соответствуют ударной стадии S3 (15-20 ГПа, Stöffler et al., 1991). Крупные выделения троилита ассоциируются с прожилками металлтроилитового состава, что является результатом ударного плавления и также соответствует ударной стадии S3. Троилит в крупных выделениях имеет поликристаллическое строение, которое может быть результатом ударного давления 50-60 ГПа (Bennett and McSween, 1996). Но поскольку общая ударная нагрузка в хондритовых обломках 15-20 ГПа, то наиболее вероятно, что поликристаллическое строение выделений троилита связано с условиями кристаллизации расплава. Строение матрицы варьирует от неоднородного эмульсионного агрегата, образованного каплями никелистого железа, троилита и силикатного стекла субмикронных размеров, до крипто- и микрокристаллических (размер кристаллов 1-2 мкм) агрегатов полевошпатового стекла, оливина и пироксена с включениями мелких обломков силикатных минералов и глобулярными включениями сосуществующих троилита и никелистого железа диаметром 5-200 мкм. Соотношение троилита и металла в глобулах сильно варьирует. Мелкие глобулы предпочтительно концентрируются вдоль границ матрицы с фрагментами хондритового вещества (рис. 1г). Некоторые прожилки, сложенные металлом и троилитом, пересекают как хондритовые фрагменты брекчии, так и матрицу, и ассоциируются с зонами дробления, которые состоят из обломков вещества брекчии, сцементированных троилитом (рис. 1г, 1д). Очевидно, что эти объекты образовались позже расплавной брекчии при последующем ударном событии на родительском теле L-хондрита. Крупные металл-троилитовые глобулы неправильной формы имеют внутреннюю структуру, образованную сориентированными по направлениям октаэдра скелетными кристаллами никелистого железа в троилитовой матрице. В троилите некоторых глобул также содержатся полиминеральные глобулы, вероятно, сложенные силикатным стеклом и кристаллами хромита (рис. 1е).



Рис. 1. (а) Макрофотография двух разновидностей вещества, слагающего хондрит Озерки: хондритовое вещество (слева) и брекчия с расплавным цементом (справа); (б) структура небрекчированного хондритового вещества метеорита Озерки. В центре изображения реликт оливиновой, вероятно, исходно балочной хондры в окружении неравномернозернистой перекристаллизованной массы силикатных зерен. Проходящий свет, скрещенные поляризаторы; (в) структура брекчии с ударно-расплавным цементом в метеорите Озерки. Светлые обломки хондритового вещества цементируются темной матрицей. Проходящий свет; (г) металл-троилитовые глобулы (светло-серые изометричные объекты) в матрице ударно-расплавленной брекчии, сконцентрированные вдоль границы с обломком хондритового вещества. Вертикальные прожилки металл-троилитового состава пересекают контакт обломка и матрицы и свидетельствуют об еще одном, более позднем ударном событии. Отраженный свет; (д) зона дробления в образце ударно-расплавной регалл. Вортой трещины заполнены металл-троилитовым агрегатом второй генерации, образовавшимся при боплаве хондрита Озерки. Металл (белый) образует ориентированные дендритовые выделения в троилитовой матрице, содержащей включения силикатного стекла. Отраженный свет.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изотопный анализ благородных газов, азота и углерода в образцах метеорита Озерки (хондритового материала и образца расплава с мелкими обломками хондритового материала) проводился на высокочувствительном масс-спектрометрическом комплексе Finesse (единая система выделения и очистки газов, соединенная с тремя масс-спектрометрами, работающими в статическом режиме) в Открытом Университете (г. Милтон Кинс, Англия; Wright et al., 1988; Wright and Pillinger, 1989; Verchovsky et al., 1998; Верховский, 2017). Образцы хондритового материала (449 мг) и расплава с мелкими обломками хондритового материала (далее расплав; 302 мг) были изучены методом ступенчатого дробления с кумулятивным числом ударов 19000. Пробы хондритового материала (15.939 мг) и расплава (12.739 мг), завернутые в высокочистую платиновую фольгу, нагревались в атмосфере кислорода в кварцевой печи с двойными стенками в температурном интервале от 200 до 1400°С с шагом 100°С (13 ступеней). Время выдержки при температуре на каждой ступени составляло 30 мин. После этого в течение 15 мин кислород сорбировался обратно на CuO, прежде чем выделенные из образца газы направлялись в систему разделения и очистки. Не и Ne анализировались на квадрупольном масс-спектрометре, тогда как N₂ и Ar – на секторном магнитном массспектрометре в статическом режиме. Количество и изотопный состав углерода были измерены на отдельном секторном магнитном масс-спектрометре также в статическом режиме. Содержание углерода (СО₂) в ступенях дробления было близко к фоновому, поэтому его количество и изотопный состав удалось измерить только в образце хондритового материала при его ступенчатом окислении.

Процедура очистки газов, выделенных ступенчатым дроблением и окислением, была одинакова (Verchovsky et al., 1998, 2002). Сначала газы криогенно разделялись с помощью ловушек при температуре жидкого азота, одна из которых была выполнена из стекла (для CO_2), а другая, металлическая, заполнена молекулярным ситом с размером ячейки 5 Å (для азота и аргона). Для дальнейшей очистки и изотопного анализа азота и аргона их смесь делилась на две примерно одинаковых по объему части. Гелий, неон и аргон проходили очистку на Ti–Al геттерах, а азот – на окиси меди при разных температурных режимах для окисления CO до CO_2 , который отделялся от азота на холодном пальце при температуре жидкого азота.

Содержание выделенного из образца углерода определялось по давлению CO₂, определенному по калиброванному емкостному манометру MKS Вагаtron[™]. Концентрации азота и аргона определялись методом высоты пика с использованием калибровки масс-спектрометра с помощью известного количества стандартных газов. Весь процесс анализа комплекса Finesse полностью автоматизирован, включая пневматические вентили вакуумной системы.

Для того чтобы уменьшить вклад дважды ионизированных масс (CO_2^{++} и $^{40}Ar^{++}$) на ^{20}Ne и ^{22}Ne , в источнике ионов квадрупольного массспектрометра было использовано низкое ионизационное напряжение (~40 V). Кроме того, в ходе изотопного анализа неона статический вакуумный режим поддерживался с помощью Ti–Al геттера.

Изотопные отношения выражены в промилле относительно стандартов (Vienna Peedee Belemnite (VPDB) для C, и земной атмосферы (AIR) для N). Системные бланки для ступенчатого окисления определялись перед каждым образцом путем анализа пустой чистой платиновой фольги при тех же температурах, что и образцы. Значения бланка

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

при ступенчатом окислении были <10 нг для C, <1 нг для N, <1 × 10⁻⁸ см³ для ⁴He, <6.5 × 10⁻¹⁰ см³ для ²⁰Ne, <8 × 10⁻⁹ см³ для ⁴⁰Ar и <1.2 × 10⁻¹⁰ см³ для ³⁶Ar. При ступенчатом дроблении бланк системы контролировался несколько раз: перед началом дробления, затем после ступени, соответствующей больше 1000 кумулятивных ударов по образцу, и по окончании последней ступени дробления — путем закрытия соответствующих вентилей и выдержки закрытой системы с вакуумной ступкой в течение времени, соответствующего продолжительности дробления на каждом этапе. Значения бланка при ступенчатом дроблении были <0.5 нг для C, <0.76 нг для N, <8.5 × 10⁻⁶ см³ для ⁴⁰Ar и <3.7 × 10⁻¹⁰ см³ для ³⁶Ar.

Ошибки абсолютных концентраций газов составляют 5-10%, элементных отношений благородных газов -5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализов по легким благородным газам, углероду и азоту, полученные методами ступенчатого дробления и окисления исследованных образцов, приведены в табл. 1, 2.

Спектры выделения благородных газов

В хондритовом материале главный выход всех газов при ступенчатом окислении происходит при температуре 600-700°С (рис. 2а). Практически одновременное выделение He, Ne и Ar, скорости диффузии которых различаются, не совсем понятно. Поскольку, как будет показано ниже, в образце имеются газы, содержащиеся как в решетке разных минералов, так и в газовых включениях/пустотах, их одновременное выделение, скорее всего, является совпадением, как следствие низкого разрешения наших экспериментов по температуре. В образце расплава с мелкими хондритовыми обломками наблюдается различие в температурах дегазации He, Ne и Ar согласно их диффузионным свойствам (рис. 2б). Сложная структура выделения газов из этой пробы может объясняться их дегазацией из вещества разных петрологических типов, претерпевших разную степень ударного метаморфизма. Замечено, что в породах, испытавших ударный/термальный метаморфизм, наблюдается изменение диффузионных свойств аргона, выделение которого при термальном отжиге происходит при значительно более высоких температурах, чем из неизмененных/слабоизмененных метаморфизмом минералов, и как следствие, К-Аг система становится более устойчивой к воздействию последующих термальных событий (например, Kunz et al., 1997; Trieloff et al., 1994а, 2018). С этим могут быть сопряжены разные температуры дегазации ⁴⁰Ar в исследованных

Таблица 1. Дані а) хондритовый	ные по благ материал (·	ородным газ 449 мг)	am (He, Ne ₁	и Ar), выдел	енным с по	мощью мето	ода ступенч	атого дроб	ления			
Кумулятивное число ударов	$^4\mathrm{He} imes 10^{-8}$	$^{20}\mathrm{Ne} imes 10^{-10}$	$^{21}\mathrm{Ne} imes 10^{-10}$	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne	$^{40}\mathrm{Ar} imes10^{-8}$	$^{36}\mathrm{Ar} imes 10^{-10}$	$^{40}\mathrm{Ar}/^{36}\mathrm{Ar}$	³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	⁴ He/ ²⁰ Ne	²⁰ Ne/ ³⁶ Ar	⁴ He/ ³⁶ Ar
10	10.5	н.а.	0.8	н.а.	0.3530	30.2	5.6	540(27)	5.44 (27)	I	I	188
30	18.2	н.а.	0.5	н.а.	0.2697	43.6	5.6	775(39)	5.16 (26)	I	Ι	323
80	30.2	н.а.	1.5	н.а.	0.4687	70.0	6.8	1027(51)	н.а.	I	I	444
200	45.7	н.а.	0.6	н.а.	0.1164	109.2	11.1	986(49)	5.07 (25)	I	Ι	412
400	62.3	53.1	1.5	6.87(1.13)	0.1949	197.3	23.4	842(42)	н.а.	117	2	266
006	79.4	87.1	1.7	9.01(98)	0.1804	261.6	29.0	903(45)	н.а.	91	3	274
1900	80.6	6.69	3.7	7.54(97)	0.3994	226.1	24.9	908(45)	н.а.	115	3	323
3900	92.6	52.8	5.2	6.10(66)	0.6058	290.1	37.1	782(39)	н.а.	181	1	258
8900	139.3	н.у.о.	9.7	н.а.	н.а.	471.1	61.6	764(38)	4.97 (25)	I	Ι	226
18900	100.1	н.у.о.	9.6	н.а.	0.5078	467.0	50.6	923(46)	5.35 (27)	I	Ι	198
Сумма	662.0	262.9	34.8	7.60(94)	0.5292	2166.2	255.7	846(42)	5.15(26)	121	2	259
б) расплав с мел	цими хонд	ритовыми об	бломками (3	02 MF)								
Кумулятивное число ударов	4 He × 10 ⁻⁸	$^{20}\mathrm{Ne} imes 10^{-10}$	$^{40}\mathrm{Ar} imes 10^{-8}$	$^{36}\mathrm{Ar} imes 10^{-10}$	$^{40}\mathrm{Ar}/^{36}\mathrm{Ar}$	$^{36}\mathrm{Ar}/^{38}\mathrm{Ar}$	⁴ He/ ²⁰ Ne	²⁰ Ne/ ³⁶ Ar	⁴ He/ ³⁶ Ar	U	z	δ ¹⁵ N
10	5.4	н.а.	218.9	13.0	1680(84)	3.82 (19)	1	I	41	13	3	-18.3(1.4)
30	9.2	н.а.	296.0	14.3	2064(103)	4.89 (24)	I	Ι	64	7	4	-14.3(1.0)
80	21.5	н.а.	612.3	26.1	2349(117)	3.31 (17)	I	Ι	82	10	6	-9.0(0.6)
200	35.7	н.а.	864.5	32.2	2681(134)	3.18 (16)	I	Ι	111	14	10	-5.7(0.5)
500	40.7	97.6	846.5	32.6	2595(130)	5.38 (27)	42	б	125	17	10	-6.8(0.4)
1000	30.2	34.4	671.3	32.4	2072(104)	3.59 (18)	88	1	93	19	9	-8.7(0.6)
2000	42.1	128.3	674.9	38.4	1758(88)	3.84(19)	33	б	110	10	9	-9.8(0.6)
4000	45.3	143.5	739.1	43.0	1717(86)	4.64(23)	32	б	105	6	5	-14.0(0.7)
0006	48.6	91.9	952.4	56.6	1682(84)	4.48(22)	53	2	86	64	5	-13.7(0.7)
19 000	68.1	241.0	1074.2	75.5	1424(71)	4.55(23)	28	б	90	63	5	-9.4(0.6)
Сумма	346.7	736.9	6950.2	364.2	1908(95)	4.14(21)	37	з	95	225	63	-9.8(0.6)

ГЕОХИМИЯ

том 65

Содержания благородных газов даны в см³ STP/r, содержания углерода и азота – в ppb. Числа в скобках относятся к последним цифрам и являются аналитическими ошибками в пределах 10. Ошибка абсолютных концентраций газов составляет 5–10%.

Ошибка отношения ²¹Ne/²²Ne составляет 10%. Из-за технических проблем изотопный состав неона в образце расплава не был проанализирован. н. а. – не анализировалось.

2020

н. у. о. – ниже уровня определения.

1096

КОРОЧАНЦЕВА и др.

№ 11

$\begin{array}{c c} T, \ C \\ \hline 200 \\ 200 \\ \hline 200 \\ 500 \\ \hline 500 \\ \hline 500 \\ \hline 7, \ C \\ \hline 1100 \\ \hline $	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	²⁰ Ne/ ²² Ne н.а. н.а. н.а. н.а. 12.80 10.80 5.30 5.30 5.30 6.70 6.70 6.70 9.20 н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а	²¹ Ne/ ²² Ne H.a. H.a. H.a. H.a. 0.0480 0.6450 0.6450 0.6450 0.6450 0.6450 0.6450 0.6450 0.6510 0.5510 0.5510 0.5510 0.5510 0.3360 0.3360 H.a. H.a. H.a. H.a. H.a. H.a. H.a. H.a	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar 384(7) 384(7) H.a. 586(6) 4499(152) 3830(13) 586(6) 3830(13) 3830(13) 5498(80) 3810(64) 5498(80) 3434(15) 1796(4) 866(2) 265(1) H.a. 265(1) H.a. 265(1) H.a. 3302(4) 265(1) H.a. 367(5) 1159(7) 307(5) 106(7) 547(13) 804(23) 804(23) 804(23) 804(23) 804(23) 8775(64)	³⁶ Ar/ ³⁸ Ar 3.30(36) 5.65(83) 5.65(83) 5.65(86) 4.35(15) 4.35(15) 4.93(17) 3.58(22) 3.04(25) 4.07(15) 4.15(12) 5.38(32) 4.15(12) 5.38(32) 4.15(12) 5.38(32) 4.15(12) 4.42(51) H.a. H.a. H.a. H.a. H.a. H.a. H.a. H.a	$\begin{array}{c c} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & &$	²⁰ Ne/ ³⁶ Ar 13 - 27 16 7 7 2 2 4 3 6 1 1 1 1 0.5 0.3 8 8 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13	⁴ He/ ³⁶ Ar 1434 1434 1652 1340 538 538 556 561 131 573 261 131 131 52 261 131 52 34 261 131 52 541 131 131 52 541 131 53 56 57 57 57 57 57 57 57 57 57 57	C 50.4 50.4 50.4 53.6 8840.5 937.0 751.0 440.1 330.5 23.3 13.4 88.5 13.4 88.5 169.9 37.6 26.2 37.6 26.2 169.9 37.6 596.2 114.5 114.5 114.5 114.5 114.5 116.3 37.6 21.7 114.5 114.5 116.3 37.6 21.7 114.5 116.3 37.6 21.7 114.5 116.3 37.6 21.7 114.5 116.5 37.6 21.7 114.5 21.7 114.5 21.7 114.5 21.7 114.5 21.7 21.7 21.7 21.7 21.7 21.7 21.7 21.7	$\delta^{13}C$ $-51.5(1.0)$ $-33.4(9)$ $-60.0(9)$ $-55.6(3.8)$ $-50.3(4.6)$ $-55.6(3.8)$ $-50.4(9.4)$ $-48.3(5.6)$ $-47.4(4.9)$ $-27.8(8)$ $-33.0(2.9)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-33.0(2.9)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.8(8)$ $-27.7(1.8)$ $-$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
1300 1400	3.9 н.а.	н.а. 32.4	н.а. н.а.	0.6650 н.а.	230.0 47.7	61.5 15.5	374(2) 307(2)	5.52(21) 5.21(14)		- 2	9	9.3 10.4	-51.3(2.0) -51.1(1.5)	0.9 6.2(3 0.8 6.4(4
Сумм	a 3109.4	4310.1	7.68	0.4730	16694.2	2208.8	755(15)	4.26(24)	78	2	144	2806.3	-24.9(9.8)	15.3 4.2(3

Таблица 2. Данные по благородным газам (He, Ne и Ar), углероду и азоту, выделенным с помощью метода ступенчатого окисления.

1097

Числа в скобках относятся к последним цифрам и являются аналитическими ошибками в пределах 1σ. Ошибка абсолютных концентраций газов составляет 5–10%. Ошибка изотопных отношений неона составляет 10%. н. а. – не анализировалось.

Содержания благородных газов даны в см³ STP/г, содержания углерода и азота – в ррт.



Рис. 2. Спектры выделения изотопов благородных газов при ступенчатом окислении из хондритового материала (а) и образца расплава с мелкими хондритовыми обломками (б), углерода и азота при ступенчатом окислении из хондритового материала (в) и образца расплава (г).

образцах. При этом ³⁶Ar выделяется при одной и той же температуре (700°С) в обеих пробах.

Выделение ³⁶Аг и ⁴⁰Аг при разных температурах из образца расплава указывает на то, что эти изотопы находятся в разных фазах-носителях и имеют преимущественно разное происхождение. В хондритовом веществе углерод выделяется при той же температуре, что и благородные газы (рис. 2в). За исключением низкотемпературного пика (300°С), вероятно, отвечающего за разложение земной органики, кинетика выделения азота близка к таковым для выделения других летучих из этого образца. В расплаве пик выхода углерода наблюдается при более высокой температуре (900°С), чем в хондритовом материале (рис. 2г). Кинетика выделения азота и углерода из расплава различается (рис. 2г).

Удельный выход газов, определяемый как количество выделенного газа за один удар, резко снижается по мере дробления (рис. 3), как это обычно и происходит при ступенчатом дроблении (например, Korochantseva et al., 2018).

Содержание, изотопный состав и элементные отношения благородных газов

При окислении из хондритового материала было выделено ⁴He = 3856, ²⁰Ne = 99, ³⁶Ar = 8.7 и ⁴⁰Ar = 22332 (×10⁻⁸ см³ STP/г), а из образца расплава с мелкими хондритовыми обломками ⁴He = 3109, ²⁰Ne = 43, ³⁶Ar = 22.1 и ⁴⁰Ar = 16694 $(\times 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ STP/r})$. При дроблении содержания этих изотопов следующие (×10⁻⁸ см³ STP/г): ${}^{4}\text{He} = 662 (17.2\%), {}^{20}\text{Ne} = 2.63 (2.6\%), {}^{36}\text{Ar} = 2.53$ (29.3%) и ⁴⁰Ar = 2166.2 (9.7%) в хондритовом материале и ⁴He = 347 (11.2%), ²⁰Ne = 7.4 (17.1%), ³⁶Ar = = 3.6 (16.5%) и ⁴⁰Ar = 6950 (41.6%) в образце расплава с мелкими хондритовыми обломками (в скобках дан процент от содержания, полученного методом ступенчатого окисления). К сожалению, содержания ²⁰Ne в первых четырех ступенях каждого образца не удалось проанализировать, поэтому приведенные выше концентрации Ne занижены. При дроблении выделилось от 3 до 42% благородных газов от содержаний, полученных методом ступенчатого окисления. Для сравнения, соответствующие значения для хондритового материала L-хондрита Губара составили 71-82% (Korochantseva et al., 2018), а в лунном метеорите Dhofar 1436 – еще выше (наши неопубликованные данные).

Отношение 20 Ne/ 22 Ne в температурных ступенях образцов варьирует от 1 до 11–13 (рис. 4; табл. 16, 2а, 26), что говорит о значительном вкладе газов солнечного ветра. По аналогии с данными по неону для L-хондрита Губара (Korochantseva et al., 2018) мы считаем, что наблюдаемые вариации изотопного состава неона в ступе-



Рис. 3. Удельный выход ⁴Не и ⁴⁰Аг при дроблении образцов метеорита Озерки.

нях дробления и окисления образцов метеорита Озерки (рис. 4) связаны со смешением в разной пропорции неона солнечного ветра (или фракционированного солнечного ветра) и космогенного компонента. Нельзя исключить и некоторый вклад планетарного компонента (например, Q-фазы; Matsuda et al., 2010, 2016; Fisenko et al., 2018) в изотопный состав неона L-хондрита Озерки (рис. 4).

Вариации отношения ⁴⁰Ar/³⁶Ar в образцах, изученных ступенчатым дроблением, относительно небольшие, особенно по сравнению с таковыми в образцах, изученных ступенчатым окислением (рис. 5; табл. 1, 2). В первых ступенях дробления наблюдается увеличение отношения ⁴⁰Ar/³⁶Ar, а затем выравнивание (в хондритовом материале) или возвращение к примерно исходному значению (в образце расплава). При этом в пробе расплава, в которой был померен также изотопный состав азота при дроблении, изменения отношения ⁴⁰Ar/³⁶Ar коррелируют с вариациями изотопного состава азота (см. "Углерод и азот"). Валовые отношения в хондритовом материале и расплаве составляют 846 и 1908, соответственно. Следовательно, в изотопном составе захваченного аргона преобладает ⁴⁰Ar радиогенного происхождения. Захваченный аргон с составом, близким к изотопному составу аргона в образцах метеорита Озерки, был ранее определен в темном хондритовом веществе метеорита Челябинск: $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{_{3axb}} = 1869 \pm 214$ в температурных ступенях 1210–1500°С и $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{_{3axb}} = 1163 \pm 124$ в температурных ступенях 880-1000°С (Trieloff et al., 2018). Количество ³⁶Ar, выделенного при дроблении из образцов метеорита Озерки, составляет $(2.6-3.6) \times 10^{-8}$ см³STP/г ($\leq 30\%$ от содержаний,

полученных методом ступенчатого окисления) и примерно сравнимо с содержанием захваченного ³⁶Аг в образцах метеорита Челябинск (LL5), равным (0.7–1.9) × 10⁻⁸ см ³STP/г и составляющим 95% от общего выхода ³⁶Аг (Trieloff et al., 2018). При дроблении образцов реголитовой брекчии Губара (L5) выделилось на порядок больше ³⁶Аг: (15–43) × 10⁻⁸ см³STP/г (Korochantseva et al., 2018).

Образцы метеорита Озерки, проанализированные методом ступенчатого окисления, показывают высокие отношения ³⁶Ar/³⁸Ar (валовое отношение в хондритовом материале равно 4.42, в расплаве – 4.26; табл. 2а, б). При расчете вклада космогенного и захваченного компонентов, исходя из $({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar})_{\text{косм}} = 0.65$ (Eugster et al., 1991) и планетарного (${}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar}$) = 5.34 (Ott, 2002) или солнечного $({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar}) = 5.47$ (Heber et al., 2009), получается высокая доля захваченного ³⁶Ar – более 96% от общего количества ³⁶Ar. Однако количество ³⁶Ar, выделенного при дроблении, составляет только 29.3 и 16.5% от общего содержания ³⁶Ar, выделенного при ступенчатом окислении из образцов хондритового материала и расплава, соответственно. Следовательно, значительная часть захваченного аргона в Озерках находится в позициях, недоступных для дробления (например, Q-фазе). В отличие от этого, в метеорите Губара количество ³⁶Ar, выделенного при ступенчатом дроблении и окислении, были сопоставимы (Korochantseva et al., 2018).

Рис. 6 демонстрирует элементные отношения благородных газов индивидуальных ступеней, полученные дроблением образцов метеорита Озерки, и валовых значений, полученные окисле-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

КОРОЧАНЦЕВА и др.



Рис. 4. Вариации изотопного состава неона при ступенчатом окислении и дроблении образцов метеорита Озерки. Нанесены составы солнечного ветра (SW; Heber et al., 2009), Земной атмосферы (EA; Eberhardt et al., 1965) и Q-компонента (Ott, 2002). Диапазон значений отношений космогенных изотопов неона, образованных в веществе при облучении галактическими космическими лучами (GCR) дан согласно работе (Korochantseva et al., 2018). Состав солнечного ветра, фракционированный при имплантации изотопов с разной массой на различную глубину (FSW), показан согласно работе (Grimberg et al., 2006).



Рис. 5. Вариации отношений ⁴⁰Ar/³⁶Ar в ступенях дробления образцов метеорита Озерки.

нием. Точки данных попадают в поле смешения трех компонентов: солнечного ветра, космогенного и Q-компонента. Наши предыдущие исследования изотопного состава благородных газов L-хондрита Губара и лунного метеорита Dhofar 1436 (Когосhantseva et al. 2017; 2018) показали, что при дроблении доминируют газы солнечного ветра, космогенные изотопы, и радиогенный ⁴⁰Ar. Вероятно, в хондрите Озерки в составе благородных газов, выделенных дроблением, присутствует значительное количество планетарного Q-компонента (Matsuda et al., 2010, 2016; Fisenko et al., 2018). При дроблении различие в отношениях ⁴He/³⁶Ar изученных образцов может быть объяснено смешением между планетарным (Q) и солнечным компонентами в разной пропорции. Однако, мы не можем исключить, что определенную роль здесь могли играть и диффузионные потери благородных газов – преимущественно гелия – в ходе ударных событий, что особенно относится к образцу расплава, испытавшему сильный нагрев во время ударного метаморфизма.



Рис. 6. Диаграмма элементных отношений в координатах 20 Ne/ 36 Ar— 4 He/ 36 Ar по данным ступенчатого дробления и валовых значений ступенчатого окисления образцов метеорита Озерки. Показаны составы солнечного ветра (SW; Heber et al., 2009), планетарного компонента (Q; Ott, 2002) и космогенного компонента, образующегося под воздействием галактических космических лучей (GCR; серыми квадратами показаны вариации значений изотопного состава в L-хондритовом метеороиде радиусом 150 см в зависимости от глубины экранирования согласно модели Leya and Masarik, 2009).



Рис. 7. Трехизотопная диаграмма в координатах ⁴He/³⁶Ar-⁴⁰Ar/³⁶Ar по данным ступенчатого дробления образцов метеорита Озерки.

Точки данных ступенчатого дробления образуют две разных области на трехизотопной диаграмме в координатах 40 Ar/ 36 Ar— 4 He/ 36 Ar (рис. 7) и показывают, что образец расплава существенно обеднен гелием, но обогащен радиогенным 40 Ar по отношению к 36 Ar, если сравнивать с хондритовым материалом. При этом из образца расплава выделяется, в целом, заметно больше 40 Ar, но меньше ⁴He, чем из хондритового материала (рис. 3). Более низкие отношения ⁴He/³⁶Ar в образце расплава с мелкими обломками хондритового материала по сравнению с основным хондритовым материалом, как отмечено выше, связаны с большим вкладом планетарного Q-компонента и/или с постударной диффузионной потерей гелия из расплава. Поскольку метод ступенчатого дробления

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

используется для преимущественного выделения газов, находящихся в пустотах/дефектах минералов, то полученные отношения ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$, вероятно, отражают разный изотопный состав захваченного аргона в исследованных образцах. Наши предылушие исследования (например. Корочанцева и др., 2017; Korochantseva et al., 2017, 2018, 2019; Trieloff et al., 2018) указывают на то, что генезис внеземных захваченных газов в метеоритах разных типов связан с мобилизацией газов во время термальных процессов, которые в большинстве изученных случаев являются следствием ударных процессов. Захват аргона происходит либо из окружающих пород, содержащих определенную пропорцию разных компонентов аргона (радиогенного, солнечного, космогенного, планетарного, а для лунных образцов и реимплантированного ⁴⁰Ar), мобилизующихся во время термального процесса, либо в результате диффузионного перераспределения накопленных газов внутри породы. Возможно, различие в изотопном составе захваченного аргона изученных образцов метеорита Озерки связано с процессами перераспределения ранее аккумулированных газов и/или с глубиной залегания материала до ударного события, от чего зависит содержание накопленного солнечного ³⁶Ar до перераспределения газов. Например, вещество геномиктовой брекчии Челябинск гетерогенно по распределению имплантированных солнечных газов. Авторы работы (Busemann et al., 2014) не обнаружили следов гелия и неона солнечного ветра в образцах брекчии Челябинск и исключили нахождение вещества метеорита на поверхности реголита астероида. Между тем, другая группа исследователей (Haba et al., 2014) обнаружила, что изотопный состав гелия (³He/⁴He) в двух исследованных пробах этого хондрита попадает в диапазон значений гелия солнечного ветра. Результаты трекового исследования указывают на присутствие в брекчии Челябинск заметной доли (~5%) вещества, сохранившего следы прямого облучения солнечным ветром, и часть вещества могла находиться на поверхности родительского тела (Галимов и др., 2013). Как и в метеорите Челябинск (Trieloff et al., 2018), разные петрологические типы метеорита Озерки содержат захваченный аргон разного состава. Одной из видимых причин этого может быть то, что материал этих хондритов в разной степени был подвержен облучению солнечным ветром до литификации породы и солнечный ³⁶Ar накапливался неравномерно. В отличие от изученных нами хондритовых брекчий метеоритов Челябинск и Озерки, лунные зрелые брекчии содержат в высокой степени гомогенизированный захваченный аргон (Korochantseva et al., 2009, 2017). Таким образом, можно предположить, что степень гомогенизации внеземных захваченных газов в брекчиях может зависеть от степени ударной переработки и перемешивания вещества на поверхности родительского тела ("зрелости" по аналогии с лунным грунтом) до его литификации (т.е., собственно, образования брекчии).

Углерод и азот

Количество углерода, выделенного в виде СО₂ при дроблении хондритового материала, оценить не удалось. Из образца расплава при дроблении выделилось измеримое количество углерода (СО₂), но надежно определить его изотопный состав не получилось. Содержание углерода в ступенях при дроблении и окислении образцов метеорита Озерки показаны на рис. 8. Количество углерода (225 ppb), выделенного при дроблении расплава, составляет менее 0.01% от количества углерода (2806 ррт), выделенного при окислении этого образца. Очевидно, практически весь углерод находится в химически связанном состоянии в породе. Как отмечалось выше, при окислении углерод по-разному выделяется из исследованных образцов: в расплаве пик выхода углерода наблюдается при более высокой температуре (900°С), чем в хондритовом материале (рис. 8). В хондритовом материале δ^{13} С варьирует от -60.0 до -21.6%, а в расплаве от -60.4 до -5.6% (рис. 9, табл. 2а, б; данный диапазон вариаций условный, поскольку в некоторых ступенях значение $\delta^{13}C$ измерено с большими ошибками). Изотопный состав углерода хондритового материала, в целом, легче, чем расплава. Подобно другому недавно выпавшему и быстро собранному хондриту Челябинск (Пиллинджер и др., 2013), валовое значение $\delta^{13}C = -47.6 \pm 4.8$ (‰) не попадает в диапазон вариаций изотопного состава углерода обыкновенных хондритов, представленный в работе (Grady and Wright, 2003). Ранее нами был измерен изотопный состав углерода в материале метеорита Губара (L6), который также не попал в упомянутый диапазон, оказавшись, наоборот, изотопно более тяжелым (Korochantseva et al., 2018). Возможно, изотопный состав углерода в обыкновенных хондритах варьирует сильнее, чем установлено в работе (Grady and Wright, 2003).

Оценить концентрацию азота, выделенного из хондритового материала методом ступенчатого дробления, не удалось из-за его предельно низкого содержания. Количество азота (63 ppb), выделенного при дроблении образца расплава составляет лишь 0.4% от количества азота (15.33 ppm), выделенного при окислении этого образца. Как и в случае с углеродом, практически весь азот должен находиться в породе в химически связанном состоянии. При окислении азот выделяется из исследованных образцов схожим образом, за исключением трех последних ступеней (рис. 10). Содержания азота и углерода, выделенных методом окисления из образцов, характерны для обыкно-



Рис. 8. Содержание углерода в ступенях при окислении (сверху) и дроблении (снизу) образцов метеорита Озерки.



Рис. 9. Вариации изотопного состава углерода в образцах метеорита Озерки.

венных хондритов (Grady and Wright, 2003). Изотопный состав азота, выделенного дроблением из образца расплава метеорита Озерки, варьирует по величине δ^{15} N от –18.3 до –5.7‰ (рис. 11; табл. 16). Изотопный состав азота образцов при выделении методом ступенчатого окисления тяжелее, чем при дроблении, и варьирует по величине δ^{15} N в диапазоне от +0.8 до +8.6‰ в расплаве и от +7.4 до +16.5‰ в хондритовом материале (рис. 11; табл. 2а, б). Мы предполагаем, что в изотопном составе азота, выделенном из пустот во время дробления, преобладает изотопно легкий солнечный азот, который при ударном воздействии лег-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

че мобилизуется из треков, чем химически связанный изотопно-тяжелый азот органического происхождения. Подобная картина наблюдается и для азота лунной брекчии Dhofar 1436 (наши неопубликованные данные). Это согласуется и с тем, что азот хондритового материала обогащен тяжелым изотопом ¹⁵N в сравнении с образцом расплава, в котором ожидается больший вклад газов, перераспределенных в результате ударного события. В образце расплава есть тенденция увеличения значений δ^{15} N с увеличением температуры, при которой происходит окисление, что может быть связано с увеличением доли космоген-

КОРОЧАНЦЕВА и др.



Рис. 10. Содержание азота в ступенях при окислении (сверху) и дроблении (снизу) образцов метеорита Озерки.



Рис. 11. Вариации изотопного состава азота в образцах метеорита Озерки.

ного азота, обогащенного изотопом ^{15}N (рис. 11). Изотопный состав азота, выделенного методами ступенчатого дробления и окисления из образцов хондрита Озерки, типичен для обыкновенных хондритов (Grady and Wright, 2003).

В первых ступенях дробления образца расплава с мелкими хондритовыми обломками аргон и азот показывают четкие положительные корреляции между их концентрациями, изотопными отношениями, а также между концентрациями и изотопным составом (рис. 12, табл. 16). В последующих ступенях содержание ³⁶Ar продолжает расти, а содержание азота, δ^{15} N и отношение ⁴⁰Ar/³⁶Ar уменьшаются (рис. 12, табл. 16). Эти вариации в изотопном составе и концентрациях азота и аргона, по всей видимости, отражают выделение газов из двух популяций пустот, находящихся в разных минеральных фазах-носителях. Возможно, на начальных ступенях газы преимущественно выделя-



Puc. 12. Вариации концентраций (a) и изотопного состава (б) аргона и азота в ступенях дробления образца расплава с мелкими хондритовыми обломками. Данные образуют два кластера. В первых ступенях дробления образца расплава с мелкими хондритовыми обломками содержание азота и ³⁶Ar коррелированно увеличиваются (a), также с увеличением значений δ^{15} N растут отношения ⁴⁰Ar/³⁶Ar (б). В последующих ступенях содержание ³⁶Ar увеличивается, тогда как содержание азота, резко понизившись почти в 2 раза, далее практически не меняется (a), а δ^{15} N и отношение ⁴⁰Ar/³⁶Ar уменьшаются.

ются из включений/пустот в расплаве, а затем — из пустот хондритовых обломков, в том числе, таких прочных минералов, как оливин и пироксен.

Изотопный состав углерода в обоих образцах при ступенчатом окислении варьирует примерно в одинаковом интервале, в то время как по изотопному составу азота они систематически отличаются: образец расплава содержит изотопно более легкий азот, чем хондритовый материал (рис. 13). Возможно, в образце расплава в изотопном составе азота вклад захваченных изотопно-легких газов больше, чем в хондритовом материале, а углерода

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

в виде свободного CO₂ практически нет в обоих образцах, так как он обычно химически связан.

К-Аг возраст и захваченный аргон

В метеорите Озерки концентрация 40 Ar, измеренная методом ступенчатого окисления в образцах хондритового материала и брекчии, может быть использована для расчета возраста удержания радиогенного аргона, образованного из изотопа 40 K при *k*-захвате. Следует отметить, что использование K—Ar возрастов для датирования ме-



Рис. 13. Вариации изотопного состава углерода и азота в образцах, исследованных методом ступенчатого окисления.

теоритов часто является неинформативным, так как присутствие унаследованного, избыточного ⁴⁰Ar или частичная потеря радиогенного ⁴⁰Ar во вторичных событиях значительно искажают хронологическую информацию. Тем не менее, мы посчитали K-Ar возраста, чтобы проверить наличие/отсутствие захваченного аргона внеземного происхождения с составом, отличающимся от солнечного/первичного. Если предположить, что весь захваченный аргон первичный с составом $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{3axB} = 1 \pm 1$, то рассчитанный возраст закрытия K-Ar системы образцов метеорита Озерки выше возраста Солнечной системы (6.6 Ga для хондритового материала и 6.1 Ga для расплава). Отсюда следует, что метеорит содержит захваченный аргон с составом отличным от первичного/солнечного. Для расчета мы использовали опубликованные данные по концентрации калия в L-хондритах (825 ppm по Wasson and Kallemeyn, 1988). Заметим, что в образце расплава с мелкими обломками хондритового вещества содержание калия может быть существенно выше, так как обогащение калием отмечается в веществе, измененном ударным метаморфизмом: в темной разновидности хондритового вещества (например, в LL-метеорите Челябинск; Trieloff et al., 2018), в ахондритовых включениях ударного происхождения, найденных в обыкновенных хондритах (Kempe and Müller, 1969; Fodor et al., 1974; Dodd and Jarosewich, 1976; Wlotzka et al., 1983, 1992; Trieloff et al., 1994b; Ruzicka et al., 1998, 2000; Korochantseva et al., 2007; Armstrong and Ruzicka, 2015) и в метеорите NWA 6486, представляющем собой ударный расплав L-хондритового состава (Lorenz et al., 2018). В предположении, что в земных условиях мог быть захвачен атмосферный аргон с 40 Ar/ 36 Ar равным 295.5 \pm 0.5 (значение по конвенции, Steiger and Jäger, 1977) или 298.56 ± 0.31 (обновленное значение, но пока не являюшееся общепринятым, Lee et al., 2006), рассчитанный возраст сохранности радиогенного аргона также выше возраста Солнечной системы (6.4 Ga для хондритового материала и 5.3 Ga для расплава). Таким образом, вещество метеорита Озерки содержит захваченный аргон астероидного происхождения с отношением 40 Ar/ 36 Ar выше значения для земной атмосферы. Поскольку состав внеземного захваченного аргона в образцах метеорита Озерки может сильно варьировать от образца к образцу (см. "Содержание, изотопный состав и элементные отношения благородных газов"), то в итоге не представляется возможным рассчитать К–Ar возраст метеорита. В дальнейшем для получения значимой хронологической информации о термальной истории метеорита Озерки и для определения точного изотопного состава захваченного аргона необходимо провести Ar-Ar датирование этого хондрита.

Возраст экспозиции

Содержание космогенного ²¹Ne в образце хондритового материала, изученного методом ступенчатого окисления, составляет 5.21×10^{-8} см³ STP/г и рассчитано, исходя из отношений ²⁰Ne/²²Ne = 13.78 и ²¹Ne/²²Ne = 0.0329 в солнечном ветре (Heber et al., 2009) и ²⁰Ne/²²Ne = 0.8 (Eugster and Michel, 1995) и ²¹Ne/²²Ne = 0.86 [среднее значение для диапазона (²¹Ne/²²Ne)_{косм.} (Koгосhantseva et al., 2018)] для космогенного компо-

нента. Содержание космогенного ³⁸Ar в образце хондритового материала, изученного методом ступенчатого окисления, составляет 0.39[0.43] × $\times 10^{-8}$ см³ STP/г и рассчитано, исходя из отношений $({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar})_{\text{косм}} = 0.65$ (Eugster et al., 1991) и $({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar})_{\text{планет}} = 5.34$ (Ott, 2002) $[({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar})_{\text{солн}} = 5.47$ (Heber et al., 2009)]. Диапазоны скоростей образования ${}^{21}Ne_{косм}$ (P₂₁) и ${}^{38}Ar_{косм}$ (P₃₈) взяты согласно методу (Leva and Masarik, 2009) для 4π облучения химического состава L-хондритов и допущению о доатмосферном размере тела с радиусом 65-85 см [с учетом оценки радиуса по (Алексеев и др. 2019)]. Полученные нами радиационные возраста составляют ~13-16 млн лет и ~8-10 млн лет, определенные по валовому содержанию космогенных неона и аргона в хондрит материале, соответственно. Присутствие газов, захваченных в пустоты в результате перераспределения ранее накопленных компонентов (радиогенного, солнечного, космогенного, планетарного), подразумевает сложную радиационную историю этого хондрита. Часть космогенных газов могла быть образована во время облучения вещества на астероиде с меньшей скоростью образования ²¹Ne_{косм} и ³⁸Ar_{косм}, чем при 4π облучении в ходе доставке метеороида на Землю. Кроме того, изотопный состав неона в первых четырех фракциях окисления хондритового материала не удалось проанализировать, поэтому содержание космогенного неона, а значит, и возраст экспозиции могут быть несколько занижены. Таким образом, представленные возраста экспозиции являются очень приблизительными. Для уточнения радиационной истории, включая время доставки с астероида на Землю, требуются дополнительные

выводы

исследования, в том числе, другими методами.

Метеорит Озерки (падение в виде дождя, L6) – ударно-расплавная грубообломочная брекчия. Одна часть обломков этого метеорита имеет ненарушенное хондритовое строение, другая представляет собой фрагменты грубообломочных ударно-расплавных брекчий. Изотопный анализ благородных газов, азота и углерода был проведен методами ступенчатого окисления и дробления в двух петрологических типах метеорита, отличающихся по степени ударного метаморфизма: в хондритовом материале (S1) и в расплаве с мелкими обломками хондритового материала (S6).

При ступенчатом дроблении образца расплава было выделено лишь незначительное количество углерода (225 ppb) и азота (63 ppb). При этом из пустот хондритового материала этих газов выделилось еще меньше. Содержание благородных газов, выделенных дроблением, также оказалось невысоким и составило 3–42% от их содержания, полученного

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

методом ступенчатого окисления в соответствующих образцах. В ранее исследованных нами образцах L-хондрита Губара (L5) и лунной брекчии Dhofar 1436 доля выделенных при дроблении (т.е. захваченных) газов была существенно выше.

При ступенчатом окислении выделение благородных газов из хондритового материала и расплава с мелкими хондритовыми обломками происходит по-разному, что, вероятно, обусловлено разной степенью ударного метаморфизма образцов, спектр ударных преобразований которых варьирует от S1 до S6.

Метеорит Озерки содержит благородные газы солнечного ветра, на что указывают высокие отношения 20 Ne/ 22 Ne. Вариации изотопного состава неона в ступенях дробления и окисления проб могут быть объяснены смешением в разной пропорции неона солнечного ветра (или фракционированного солнечного ветра), космогенного компонента и, возможно, планетарного Q-компонента.

Высокие отношения ³⁶Ar/³⁸Ar соответствуют высокой доле захваченного ³⁶Ar от его общего содержания. Однако количество ³⁶Ar, выделенного при дроблении, составляет менее 30% от его количества, полученного методом ступенчатого окисления. По-видимому, значительная часть захваченного аргона в Озерках находится в позициях, недоступных для дробления (в О фазе). Хондрит содержит захваченный аргон астероидного происхождения с отношением ${}^{40}Ar/{}^{36}Ar$ выше атмосферного значения. Вариации отношения ⁴⁰Ar/³⁶Ar в образцах, полученные при ступенчатом дроблении, относительно небольшие, в среднем 846 в хондритовом материале и 1908 в расплаве. Различие в изотопном составе захваченного аргона изученных образцов метеорита Озерки, возможно, связано с процессами перераспределения ранее накопленных газов и/или с глубиной залегания материала до ударного события.

Элементная распространенность благородных газов в образцах обусловлена смешением солнечных, планетарных (Q) и космогенных газов. Также на нее могли повлиять диффузионные процессы, инициированные ударными событиями. Более низкие отношения ⁴He/³⁶Ar в образце расплава по сравнению с хондритовым материалом могут быть связаны с большим вкладом планетарного компонента и/или с постударной диффузионной потерей Не из расплава.

Практически весь углерод и азот находятся в химически связанном состоянии в породе. Содержание и изотопный состав азота и углерода, полученные методом окисления образцов, характерны для обыкновенных хондритов (Grady and Wright, 2003). Исключением является нетипично легкий изотопный состав углерода с валовым значением $\delta^{13}C = -47.6 \pm 4.8$ (%*o*), определенный в

образце хондритового материала. Углерод хондритового материала, в целом, изотопно более легкий. чем углерол расплава. Но лиапазон вариаций изотопного состава углерода в обоих образцах близок. Азот, выделенный из пустот хондритового материала методом дробления, обогащен легким изотопом в сравнении с азотом, выделенным при окислении образцов. Это может быть обусловлено тем, что в пустотах в составе азота доля солнечных газов, накопленных до ударного события и перераспределенных в результате ударного метаморфизма, выше, чем в породе в целом, что, в свою очередь, свидетельствует о более высокой мобильности изотопно-легкого солнечного азота из треков, по сравнению с химически связанным изотопно-тяжелым азотом органического происхождения.

Авторы выражают благодарность рецензентам М.А. Ивановой и А.А. Ширяеву за ценные комментарии, которые помогли улучшить статью.

Работа выполнена в рамках бюджетного госзадания № 137-2020-15 и частично поддержана грантом РФФИ № 17-05-01078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.А., Калинина Г.В., Лоренц К.А., Павлова Т.А. (2019) Трековые исследования метеоритных падений 2018 года, обыкновенных хондритов Ablaketka (H5) и Озерки (L6). Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (*BECЭМПГ-2019*), Москва, 16–17 апреля 2019 г., ГЕОХИ РАН, 251-254.

Верховский А.Б. (2017) Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах. *Геохимия*. (11), 969-983.

Verchovsky A.B. (2017) Origin of isotopically light nitrogen in meteorites. *Geochem. Int.* **55**(11), 957-970.

Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. (2013) Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. *Геохимия.* (7), 579-597. Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A., Kostitsyn Yu.A, Kubrakova I.V., Kononkova N.N., Roshchina I.A., Alexeev V.A., Kashkarov L.L., Badyukov D.D., Sevast'yanov V.S. (2013) Analytical results for the material of the Chelyabinsk meteorite. *Geochem. Int.* **51**(7), 522-539.

Корочанцева Е.В., Верховский А.Б., Лоренц К.А., Буйкин А.И., Корочанцев А.В. (2019) Первые данные по благородным газам и азоту, полученные методами ступенчатого окисления и дробления в хондрите Озерки. *Тезисы докладов: XXII симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова, 29–31 октября* 2019 г., Москва, 48.

Корочанцева Е.В., Буйкин А.И., Trieloff M. (2017) Захваченный внеземной аргон в метеоритах. *Геохимия*. (11), 984-990.

Korochantseva E.V., Buikin A.I., Trieloff M. (2017) Trapped extraterrestrial argon in meteorites. *Geochem. Int.* **55**(11), 971-976.

Пиллинджер К.Т., Гринвуд Р.С., Джонсон Д., Гибсон Дж.М., Тиндл А.Г., Верховский А.Б., Буйкин А.И., Франки И.А., Грэди М.М. (2013) Геохимия легких элементов метеорита Челябинск. *Геохимия* (7), 599-608.

Pillinger C.T., Greenwood R.C., Johnson D., Gibson D.M., Tindle A.G., Verchovsky A.B., Buikin A.I., Franchi I.A., Grady M.M. (2013) Light element geochemistry of the Chelyabinsk meteorite. *Geochem. Int.* **51**(7), 540-548.

Armstrong K., Ruzicka A.M. (2015) Major-Element Geochemistry of Large, Igneous-Textured Inclusions in Ordinary Chondrites 46th Lunar and Planetary Science Conference, held March 16-20, 2015 in The Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1832: 1572.

Bennett M. III, McSween H., Jr. (1996) Shock features in iron-nickel metal and troilite of L-group ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 255-264.

Busemann H., Toth E.R., Clay P.L., Gilmour J.D., Nottingham M., Strashnov I., Wieler R., Nishiizumi K., Jones R.H. (2014) Noble gases in the LL5 chondrite Chelyabinsk (abstract #2805). 45th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Dodd R.T., Jarosewich E. (1976) Olivine microporphyry in the St. Mesmin chondrite. *Meteoritics*. **11**, 1-20.

Eberhardt P., Eugster O., Marti K. (1965) A redetermination of the isotopic composition of atmospheric neon. *Z. Naturforsch. Teil A.* 20, 623–624.

Efimov A.V., Kartashova A.P., Murtazov A.K. (2019) Visual spectrum of chondrite L6 meteorite Ozerki. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**(S2): #6334.

Eugster O., Michel Th. (1995) Common asteroid break-up events of eucrites, diogenites, and howardites and cosmic-ray production rates for noble gases in achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 177-199.

Eugster O., Beer J., Burger M., Finkel R.C., Hofmann H.J., Krähenbühl U., Michel Th., Synal H.A., Wölfli W. (1991) History of the paired lunar meteorites MAC88104 and MAC88105 derived from noble gas isotopes, radionuclides, and some chemical abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3139–3148.

Fisenko A.V., Verchovsky A.B., Shiryaev A.A., Semjonova L.F., Averin A.A., Vasiliev A.L., Nickolsky M.S. (2018) On the carrier phase of the "planetary" noble gases: TEM, Raman, and stepped combustion data for acid-resistant residues from the Saratov (L4) meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 2343-2356.

Fodor R., Prinz M., Keil K. (1974) Implications of K-rich lithic fragments and chondrules in the Bhola brecciated chondrite. *Program of the 1974 Annual Meeting, Geological Society of America*: 739-740.

Grady M.M., Wright I.P. (2003) Elemental and isotopic abundances of carbon and nitrogen in meteorites. *Space Sci. Rev.* **106**, 231-248.

Grimberg A., Baur H., Bochsler P., Bühler F., Burnett D.S., Hays C.C., Heber V.S., Jurewicz A.J.G., Wieler R. (2006) Solar wind neon from Genesis: Implications for the lunar noble gas record. *Science.* **314**, 1133-1135.

Haba M.K., Sumino H., Nagao K., Mikouchi T., Komatsu M., Zolensky M.E. (2014) Noble gases in the Chelyabinsk meteorite (abstract #1732). 45th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Heber V.S., Wieler R., Baur H., Olinger C., Friedmann T.A., Burnett D.S. (2009) Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 7414-7432.

Kempe W., Müller O. (1969) The stone meteorite Kraechenberg. Its chemical composition and the Rb/Sr age of the

ГЕОХИМИЯ том 65 № 11 2020

light and dark portions. In "*Meteorite Research*", P.M. Millman, ed., Reidel, Dordrecht, Holland, 721-737.

Korochantseva E.V., Trieloff M., Lorenz C.A., Buykin A.I., Ivanova M.A., Schwarz W.H., Hopp J., Jessberger E.K. (2007) L-chondrite asteroid breakup tied to Ordovician meteorite shower by multiple isochron ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 113-130.

Korochantseva E.V., Trieloff M., Hopp J., Buykin A.I., Korochantsev A.V. (2009) ⁴⁰Ar–³⁹Ar dating of solar gas-rich lunar meteorite Dhofar 1436. *Meteorit. Planet. Sci.* **44** (Supplement): A113.

Korochantseva E.V., Buikin A.I., Verchovsky A.B., Hopp J., Korochantsev A.V., Anand M., Trieloff M. (2017) Noble Gas, N and C Stepwise Heating and Crushing Data for the Lunar Meteorite Dhofar 1436 (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.* **52**: #6258.

Korochantseva E.V., Buikin A.I., Verchovsky A.B., Lorenz C.A., Korochantsev A.V. (2018) Noble gases, nitrogen and carbon isotopic compositions of the Ghubara meteorite, revealed by stepwise combustion and crushing methods. *Geochem. Int.* **56**, 1384–1397.

Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Verchovsky A.B., Korochantsev A.V., Anand M., Trieloff M. 2019. Noble gas elemental ratios revealed by stepwise combustion and crushing methods in the lunar Dhofar 1436 meteorite (abstract #2319). 50th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM

Kunz J., Falter M., Jessberger E. (1997) Shocked meteorites: Argon-40-argon-39 evidence for multiple impacts. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 647-670.

Lee J.-Y., Marti K., Severinghaus J.P., Kawamura K., Yoo H.-S., Lee J.B., Kim J.S. (2006) A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**, 4507-4512.

Leya I., Masarik J. (2009) Cosmogenic nuclides in stony meteorites revisited. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, 1061-1086.

Lorenz C.A., Korochantseva E.V., Hopp J., Franchi I., Humayun M., Teplyakova S.N., Kononkova N.N. (2018) Northwest Africa 6486. A Melt Rock from the L-Chondrite Asteroid (abstract #2406). 49th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Maksimova A.A., Petrova E.V., Chukin A.V., Karabanalov M.S., Felner I., Gritsevich M., Oshtrakh M.I. (2020) Characterization of the matrix and fusion crust of the recent meteorite fall Ozerki L6. *Meteorit. Planet. Sci.* **55**, 231-244.

Matsuda J., Tsukamoto H., Miyakawa C., Amari S. (2010) Noble gas study of the Saratov L4 chondirte. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 361-372.

Matsuda J., Morishita K., Nara M., Amari S. (2016) Noble gases in oxidized residue prepared from the Saratov L4 chondrite and Raman spectroscopic study of residues to characterize phase Q. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 70-79.

Meteoritical Bulletin No. 107. (2018) Ozerki // https:// www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?sea=Ozerki&sfor= names&ants=&nwas=&falls=&valids=&stype=contains& lrec=50&map=ge&browse=&country=All&srt=name& categ=All&mblist=All&rect=&phot=&strewn=&snew=0& pnt=Normal%20table&code=67709

Muftakhetdinova R.F., Pastukhovich A.Yu., Yakovlev G.A., Grokhovsky V.I. (2019) Structural features of the impact melt of the ordinary chondrite Ozerki L6: Preliminary data. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**(S2), 6159.

Ott U. 2002. Noble Gases in Meteorites – Trapped Components. In *Noble gases in geochemistry and cosmochemistry*, edited by Porcelli D., Ballentine C.J., Wieler R. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 47. Washington. D.C.: Mineralogical Society of America, 71-100.

Ruzicka A., Snyder G., Taylor L. (1998) Mega-chondrules and large, igneous-textured clasts in Julesberg (L3) and other ordinary chondrites: Vapor-fractionation, shock-melting, and chondrule formation *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**, 1419-1442.

Ruzicka A., Snyder G.A., Taylor L.A. (2000) Geochemical and isotopic evidence bearing on the origin of large igneous-textured inclusions in ordinary chondrites. 13th Antarctic Meteorite Research. NIPR Symposium, 19-38.

Smith T.M., Li. S., Ranjith P.M., Su F., Gattacceca J., ASTER Team, He H. (2019) Cosmic-ray exposure age and pre-atmospheric size of three recent falls (L6). *Meteorit. Planet. Sci.* **54**(S2), 6155.

Steiger R.H., Jäger E. 1977. Subcommission on Geochronology: convention on the use of decay constants in geoand cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 359-362.

Stőffler D., Keil K., Scott E.R.D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3845-3867.

Trieloff M., Deutsch A., Kunz J., Jessberger E.K. (1994a) Redistribution of potassium and radiogenic argon by moderate shock pressures in experimentally shocked gabbro (abstract). *Meteoritics*. **29**, 541.

Trieloff M., Kunz J., Jessberger E.K. (1994b) High-resolution ${}^{40}\text{Ar}-{}^{39}\text{Ar}$ dating of K-rich chondritic inclusions (abstract). *Meteoritics*. **29**, 541-542.

Trieloff M., Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Ivanova M.A., Korochantsev A.V. (2018) The Chelyabinsk meteorite: Thermal history and variable shock effects recorded by the ⁴⁰Ar–³⁹Ar system. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 343-358.

Verchovsky A.B., Fisenko A.V., Semjonova L.F., Pillinger C.T. (1997) Heterogeneous distribution of xenon-HL within presolar diamonds. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, A131-A132.

Verchovsky A.B., Fisenko A.V., Semjonova L.F., Wright I.P., Lee M.R., Pillinger C.T. (1998) C, N, and noble gas isotopes in grain size separates of presolar diamonds from Efremovka. *Science*. **281**, 1165-1168.

Verchovsky A.B., Sephton M.A., Wright I.P., Pillinger C.T. (2002) Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **199**, 243-255.

Wasson J.T., Kallemeyn G.W. (1988) Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **325**, 535-544.

Wlotzka F., Palme H., Spettel B., Waenke W. (1983) Alkali differentiation in LL-chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **47**, 743-757.

Wlotzka F., Spettel B., Pedroni A. (1992) K-rich lithic clasts in the Acfer 111 H-chondrite. *Meteoritics*. **27**, 308.

Wright I.P., Boyd S.R., Franchi I.A., Pillinger C.T. (1988) High precision determination of nitrogen stable isotope ratios at the sub-nanomole level. *J. Phys. E.* **21**, 865-875.

Wright I.P., Pillinger C.T. (1989) Carbon isotopic analysis of small samples by use of stepped-heating extraction and static mass spectrometry. *U.S. Geol. Bul.* **7890**, 9-34.